



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

Tese de Doutorado

Éteres Coroa Com Íons Lantanídeos: De Compostos de Coordenação a Novos Materiais Nanoestruturados de Sílica

Mônica Freire Belian

Recife-PE Brasil
Janeiro / 2008



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

Éteres Coroa Com Íons Lantanídeos: De Compostos de Coordenação a Novos Materiais Nanoestruturados de Sílica

Mônica Freire Belian*

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

Orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior

Co-Orientadores: Prof. Dr. André Galembeck

Prof. Dr. Gilberto Fernandes de Sá

Prof. Dr. Hélcio Batista

Prof. Dr. Robson Fernandes de Farias

***Bolsista CNPq**

**Recife-PE Brasil
Janeiro / 2008**

Belian, Mônica Freire

Éteres coroa com íons lantanídeos: de compostos de coordenação a novos materiais nanoestruturados de sílica / Mônica Freire Belian . – Recife : O Autor, 2008.

vii, 200 folhas : il., fig., tab.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. Departamento de Química Fundamental, 2008.

Inclui bibliografia e apêndices.

1. Química inorgânica 2. Campos de coordenação. 3. Éteres coroa. 4. Matrizes de sílica. 5. Lantanídeos. I. Título.

**“A meu marido *Wagner* por tudo que
convivemos, aprendemos, conquistamos,
e principalmente, pelo Amor, Carinho e
Compreensão mútuos em nossa vida”.**

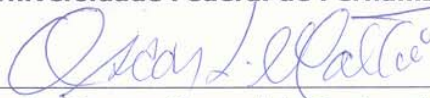
Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada:



Prof. Severino Alves Junior
(Orientador)

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



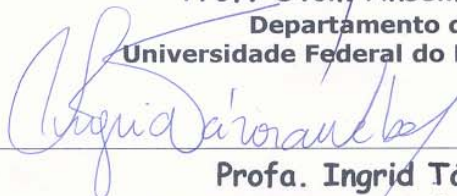
Prof. Oscar Manoel Loureiro Malta
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Paulo Henrique Menezes da Silva
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Otom Anselmo de Oliveira
Departamento de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Norte



Prof. Ingrid Távora Weber
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

**"Éteres Coroa com Íons Lantanídeos: De Compostos de Coordenação a
Novos Materiais Nanoestruturados de Sílica."**

por

Mônica Freire Belian

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

Agradecimentos

- A minha FAMÍLIA!
- Prof. Júnior pela amizade e incentivo dado por todos esses anos;
- Prof. Gilberto pela amizade e lição de vida;
- Prof. André Galembeck pelos ensinamentos e convivência;
- Prof. Robson pela iniciação a pesquisa científica;
- A minha grande amiga Ana Paula;
- Aos meus amigos conquistados no BSTR: Albano, Ana Rosa, Andreza, Audrey, Denise, Fauston, Kaline, Michelle's, Natália, Patrícia, Rafael, Yuri, Viviane, Zohio;
- A Débora, Fernanda, Fred, Gilvaldo, Gilson, Juliana, Sidicleia, Zinha, por todos os momentos de descontração;
- Ao Prof. Gerd Rocha, Hércio e Ricardo Freire pelas instruções na parte teórica;
- Aos amigos do DQF: Joacy (Zé), Jefferson, Rogério, Sidney, Silvânia;
- Ao Prof. Oscar Malta por todas as valiosas aulas de espectroscopia;
- Aos professores do DQF: Antônio Pavão, Daniela Navarro, Ivani, Joachim, Lothar, Marcelo Navarro, Paulo Henrique, Ricardo Longo, Walter Azevedo, por todos os ensinamentos;
- A Prof. Beate por toda a amizade e carinho;
- Aos amigos e funcionários: Celso, Clécio, Chico, Conceição, “coisinhas”, Dayse, Eliete, Elizabete, Érida, Gustavo, Lúcio, Marta, Maurílio, Norma, Ricardo, Severino;
- Aos amigos e professores da UFRPE: Bezerra, Cláudia Cristina, Cristiano, Davi, Elinaldo, Hércio, Luciano, Marcelo, Taperoá, Valberes;
- Aos queridos alunos: Adriana, Aline, Dilmo, Franciana, Gelson, Jadielson, Leonardo;
- Ao CNPq pela bolsa concedida e RENAMI pelo financiamento.

Índice Analítico

Índice.....	i
Índice de Figuras.....	ii
Índice de Esquemas.....	iii
Índice de Tabelas.....	iv
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Apresentação Geral.....	vii

CAPÍTULO I: Síntese, caracterização, estudo espectroscópico e teórico de novos complexos de lantanídeos usando como ligantes o 12-coroa-4 e 15-coroa-5.

Resumo.....	1
I.1 Introdução.....	2
I.1.1 Íons Lantanídeos.....	2
I.1.2 Algumas características dos íons lantanídeos.....	6
I.1.3 O Campo Ligante.....	8
I.1.4 Intensidades f-f.....	12
I.1.5 Taxas Radiativas e Não-Radiativas.....	17
I.1.6 Determinação Experimental dos Parâmetros de Intensidades.....	18
I.1.7 O Parâmetro R02.....	19
I.1.8 Compostos de Coordenação de Íons Lantanídeos.....	20
I.1.9 Ligantes Utilizados.....	21
I.1.9.1 Éteres Coroa.....	21
I.1.9.2 Ligantes Heterobiaris e Heterotriaris.....	24
I.1.10 Transferência de Energia Ligante/Metal.....	25
I.1.11 O Modelo Sparkle.....	30
I.1.11.1 Espectros Eletrônicos Teóricos.....	32
I.2 Objetivos.....	33
I.3 Parte Experimental.....	34

I.3.1 Materiais Utilizados: Solventes e Reagentes.....	34
I.3.2 Síntese dos Sais de Lantanídeos.....	34
I.3.2.1 Síntese do Cloreto de Európio.....	34
I.3.2.2 Síntese do Tiocianato de Európio.....	35
I.3.2.3 Síntese do Cloreto de Tébrio.....	35
I.3.3 Síntese dos Compostos de Coordenação.....	36
I.3.3.1 Série de Ânions.....	36
I.3.3.2 Série 12-coroa-4 e 15-coroa-5.....	37
I.3.4 Caracterização dos Compostos de Coordenação.....	38
I.3.4.1 Ponto de Fusão.....	38
I.3.4.2 Análise Elementar.....	38
I.3.4.3 Análise Termogravimétrica.....	38
I.3.4.4 Espectroscopia de Absorção Eletrônica UV/Visível.....	38
I.3.4.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	38
I.3.4.6 Espectroscopia Eletrônica de Luminescência.....	39
I.3.4.6.1 Espectroscopia de Excitação.....	39
I.3.4.6.2 Espectroscopia de Emissão.....	39
I.4 Resultados e Discussão.....	40
I.4.1 Estudo de Ânions.....	40
I.4.1.1 Ponto de Fusão.....	40
I.4.1.2 Análise Elementar.....	40
I.4.1.3 Análise Termogravimétrica.....	41
I.4.1.4 Espectroscopia Eletrônica UV/Visível.....	42
I.4.1.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	44
I.4.1.5 Espectroscopia Eletrônica de Luminescência.....	47
I.4.1.5.1 Espectroscopia de Excitação.....	47
I.4.1.5.2 Espectroscopia de Emissão.....	50
I.4.1.6 Substituição do ânion.....	51
I.4.1.7 Medidas de Tempo de Vida e Determinação Experimental dos Parâmetros de Intensidades.....	52
I.4.2 Série 12-coroa-4 e 15-coroa-5.....	54
I.4.2.1 Síntese.....	54
I.4.2.1.1 Análise Elementar.....	54
I.4.2.1.2 Ponto de Fusão.....	55

I.4.2.1.3 Espectroscopia de Absorção Eletrônica.....	56
I.4.2.1.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	59
I.4.2.1.5 Espectroscopia Eletrônica de Luminescência.....	61
I.4.2.1.6 Determinação Experimental dos Parâmetros R02 e de Intensidades, e Medidas de Tempo de Vida.....	81
I.4.2.1 Parte Teórica.....	83
I.4.2.1.1 Geometria de Coordenação.....	83
I.4.2.1.2 Espectros de Absorção Teóricos	85
I.5 Considerações Finais.....	88
CAPÍTULO II: Síntese e Caracterização de Novos Materiais de Sílica	
Contendo Íons Lantanídeos.	
Resumo.....	91
II.1 Introdução.....	92
II.1.1 Sílica.....	92
II.1.2 Métodos de Obtenção da Sílica.....	95
II.1.3 Sílica de Stöber.....	96
II.1.4 Funcionalização da Sílica.....	99
II.1.5 Estado da Arte.....	103
II.2 Objetivos.....	106
II.3 Parte Experimental.....	107
II.3.1 Materiais Utilizados: Solventes e Reagentes.....	107
II.3.2 Síntese de Nanopartículas de Sílica Funcionalizada com Éteres Coroa....	107
II.3.2.1 Síntese das Nanopartículas de Sílica.....	107
II.3.2.2 Reação de Recobrimento em Condições Não Anidras da Sílica Com 3- Cloropropil-Trimetoxisilano (CPTS)	108
II.3.2.3 Reação da Sílica Modificada (Sil-CPTS) com Iodeto de Potássio.....	109
II.3.2.4 Reação da Sil-I com o 2,4-pentanodiona (Acac)	110
II.3.2.5 Redução dos grupos dicetonatos utilizando NaBH ₄	111
II.3.2.6 Reação da Sil-OH com o trietilenoglicol tosilado.....	112
II.3.2.6.1 Tosilação do Trietilenoglicol.....	112
II.3.2.6.2 Reação da Sil-OH com o trietilenoglicol tosilado (TRI-Tos).....	112
II.3.2.7 Síntese dos compostos de coordenação com o NanoSil.....	113

II.3.3 Síntese da Matriz de Sílica utilizando o Tetraetilenoglicol e Hexaetilenoglicol com Tetraetilortosilicato.....	113
II.3.3.1 Síntese Utilizando o Tetraetilenoglicol (SilTEG).....	113
II.3.3.2 Síntese Utilizando o Hexaetilenoglicol (SilHEG).....	114
II.3.3.3 Síntese dos Compostos de Coordenação utilizando os Sistemas SilTEG e SilHEG.....	115
II.3.4 Caracterização das Matrizes.....	115
II.3.4.1 Medidas de Ressonância Magnética Nuclear.....	115
II.3.4.2 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS).....	115
II.3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	116
II.4 Resultados e Discussão.....	117
II.4.1 NanoSil.....	117
II.4.1.1 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) das Amostras de Sílica.....	117
II.4.1.2 Análise Elementar.....	119
II.4.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	120
II.4.1.4 Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C	123
II.4.1.5 Espectroscopia de Luminescência.....	124
II.4.1.5.1 Espectroscopia de Excitação.....	124
II.4.1.5.2 Espectroscopia de Emissão.....	125
II.4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	127
II.4.2 SilTEG e SilHEG.....	128
II.4.2.1 RMN ^1H e ^{13}C	129
II.4.2.2 Análise Elementar.....	133
II.4.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	135
II.4.2.4 Análise Termogravimétrica.....	136
II.4.2.5 Espectroscopia de Emissão.....	138
II.4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	140
II.5 Considerações Finais.....	142
CAPÍTULO III: Síntese, Caracterização e Estudo Espectroscópico de Novos Complexos Binucleares de Lantanídeos Usando Como Ligantes os Éteres Coroa.	
Resumo.....	144
III.1 Introdução.....	145

III.1.1 Sistemas Binucleares.....	145
III.2 Objetivos.....	147
III.3 Parte Experimental.....	148
III.3.1 Materiais Utilizados: Reagentes e Solventes.....	148
III.3.2 Síntese do Complexo [Eu(12-coroa-4).(H ₂ O) ₃ .(4,4'-bip).Tb(18-coroa-6).H ₂ O]Cl ₆	148
III.3.2.1 Síntese do Complexo [Ln(18-coroa-6)(H ₂ O) ₂]Cl ₃	148
III.3.2.2 Síntese do Complexo [Ln(12-coroa-4)(4,4-bip)(H ₂ O) ₂]Cl ₃	148
III.3.2.3 Síntese do Complexo Binuclear.....	149
III.3.3 Síntese do 3-(2-etoxi-1,3,6,9,12-pentaoxa-2-silaciclotetradecan-2-il)propano-1-amino (SIL15NH)	150
III.3.3.1 Síntese dos Complexos de Európio e Térbio (III)	150
III.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	152
III.4.1 Complexo [Eu(12-coroa-4).(H₂O)₃.(4,4'-bip).Tb(18-coroa-6).H₂O]Cl₆....	152
III.4.1.1 Análise Elementar.....	152
III.4.1.2 Parte Teórica.....	152
III.4.1.3 Espectroscopia na Região do Ultravioleta (Experimental x Teórico)....	154
III.4.1.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	155
III.4.1.5 Espectroscopia de Luminescência.....	157
III.4.2 Síntese do 3-(2-etoxi-1,3,6,9,12-pentaoxa-2-silaciclotetradecan-2-il)propano-1-amino (SIL15NH), e dos complexos SIL15NHEu, SIL15NHEuBP, SIL15NHTb e SIL15NHTbTerp.....	161
III.4.2.1 Análise Elementar.....	162
III.4.2.2 Espectroscopia na região do Infravermelho.....	163
III.4.2.3 Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H e ¹³ C.....	165
III.4.2.4 Espectroscopia de Luminescência.....	166
III.4.2.4.1 Espectroscopia de Excitação.....	166
III.4.2.4.2 Espectroscopia de Emissão.....	169
III.4.2.3 Fosforescência do complexo SIL15NHGd.....	172
II.5 Considerações Finais.....	175
CAPÍTULO IV: Conclusões.....	177
CAPÍTULO V: Perspectivas.....	178

Apêndice I.....	179
Apêndice II.....	184
Apêndice III.....	194
Apêndice IV.....	199
Apêndice V.....	199

Índice de Figuras

	Pág.
Figura 1 – Gráfico da densidade eletrônica em função da distância ao núcleo para orbitais 4f, 5s e 5p.	03
Figura 2 – Estados eletrônicos dos íons lantanídeos definidos pelos termos espectroscópicos ^{2S+1}L .	04
Figura 3 – Excitação e emissão do íon Eu^{3+} .	05
Figura 4 - Interações dos potenciais H_O , H_C , e $H_{SO'}$ com níveis de energia de configuração $4f^N$.	08
Figura 5 – Representação esquemática e ordem de grandezas dos efeitos das interações interatômicas e das interações de campo ligante sobre a configuração $\{\text{Xe}\}4f^7 5d^0$ do íon Eu^{3+} .	12
Figura 6 – Esquema simplificado do mecanismo de acoplamento dinâmico.	16
Figura 7 – Classes de Ionóforos.	22
Figura 8 – Representação da nuvem eletrônica do 12-coroa-4.	23
Figura 9 – Decaimentos não-radiativos através dos modos vibracionais do grupo O-H, devido a estados ressonantes ao íon.	24
Figura 10 – Os ligantes 2,2'-bipiridina (a), 1,10-fenantrolina (b) e a 2,2':6',2''-terpiridina (c).	25
Figura 11 – Níveis de energia de uma molécula orgânica.	26
Figura 12 – Mecanismo de transferência de energia do ligante (T_1) para o nível de baixa energia do íon lantanídeo.	27
Figura 13 – Mecanismo de transferência de energia do ligante (S_1) para o nível (N_1) do lantanídeo.	28
Figura 14 – Mecanismo de transferência de energia do ligante (S_1) para o nível (N_2) do lantanídeo.	28
Figura 15 – Esquema dos níveis de energia envolvidos no processo de transferência de energia ligante-metal.	29
Figura 16 – Termogramas dos complexos $[\text{Eu}(12\text{-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{F})]\text{F}_2$, $[\text{Eu}(12\text{-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{Cl})]\text{Cl}_2$ e $[\text{Eu}(12\text{-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{Br})]\text{Br}_2$.	41
Figura 17 – Termogramas dos complexos $[\text{Eu}(12\text{-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)_2$,	42

[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (SCN)](SCN) ₂ e [Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (NO ₃)](NO ₃) ₂ .	
Figura 18 - Espectros de UV/Vis da 1,10-fenantrolina monohidratada, [Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (F)]F ₂ , [Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (Cl)]Cl ₂ e [Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (Br)]Br ₂ sobrepostos.	43
Figura 19 - Espectros de UV-Vis: 1,10-fenantrolina monohidratada, [Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (ClO ₄)](ClO ₄) ₂ , [Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (SCN)](SCN) ₂ e [Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (NO ₃)](NO ₃) ₂ .	44
Figura 20 – Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (F)]F ₂ .	45
Figura 21 – Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (Cl)]Cl ₂ .	46
Figura 22 – Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (Br)]Br ₂ .	46
Figura 23 – Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (SCN)](SCN) ₂ .	46
Figura 24 – Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (ClO ₄)](ClO ₄) ₂ .	47
Figura 25 – Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (NO ₃)](NO ₃) ₂ .	47
Figura 26 – Possíveis excitações diretas referentes ao íon Eu(III).	48
Figura 27 – Espectro de excitação dos complexos [Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (X)]X ₂ : (a) X = F, (b) X = Cl, (c) X = Br, (d) X = ClO ₄ , (e) X = SCN and (f) X = NO ₃ .	49
Figura 28 – Espectro de Emissão para os complexos [Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (X)]X ₂ : (a) X = F, (b) X = Cl, (c) X = Br, (d) X = SCN, (e) X = NO ₃ and (f) X = ClO ₄ .	51
Figura 29 – Espectro de Emissão dos complexos: (a) [Eu(12-coroa-4)(fen) ₂]Cl ₃ , (b) [Eu(12-coroa-4)(fen) ₂]Cl ₃ + NaNO ₃ , (c) [Eu(12-coroa-4)(fen) ₂]Cl ₃ + 2NaNO ₃ , (d) [Eu(12-coroa-4)(fen) ₂]Cl ₃ + 3NaNO ₃ e (e)[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂](NO ₃) ₃ .	52
Figura 30 - Espectros de UV-Vis da 1,10-fenantrolina e dos complexos [Ln(12-coroa-4)(fen) ₂]Cl ₃ .	56
Figura 31 - Espectros de UV-Vis da 2,2':6',2''-terpiridina e dos complexos [Ln(12-coroa-4)(terp)(H ₂ O)]Cl ₃ .	58
Figura 32 – Espectro de IV do 12-coroa-4 e [Eu(12-coroa-4)(H ₂ O) ₄]Cl ₃ .	59

Figura 33 – Espectro de infravermelho da 1,10-fenantrolina monohidratada e do complexo [Eu(12-coroa-4)(fen) ₂] ₃ Cl.	60
Figura 34 – Espectro de infravermelho da 4,4'-bipiridina e do complexo [Eu(12-coroa-4)(bip)(H ₂ O) ₂] ₃ Cl.	60
Figura 35 – Espectro de excitação do complexo [Eu(12-coroa-4)(H ₂ O) ₄] ₃ Cl.	61
Figura 36 – Espectro de excitação do complexo [Eu(15-coroa-5)(H ₂ O) ₄] ₃ Cl.	62
Figura 37 – Espectros de excitação dos complexos [Eu(12-coroa-4)(bip)(H ₂ O) ₂] ₃ Cl e [Eu(12-coroa-4)(fen)(bip)] ₃ Cl.	62
Figura 38 – Espectros de excitação dos complexos [Eu(15-coroa-5)(fen) ₂] ₃ Cl e [Eu(15-coroa-5)(bip)(H ₂ O)] ₃ Cl.	63
Figura 39 – Espectro de excitação do complexo [Eu(12-coroa-4)(terp)(H ₂ O)] ₃ Cl.	63
Figura 40 – Espectros de excitação dos complexos [Eu(15-coroa-5)(fen)(bip)] ₃ Cl e [Eu(15-coroa-5)(terp)] ₃ Cl.	64
Figura 41 – Espectro de excitação do complexo [Tb(12-coroa-4)(H ₂ O) ₄] ₃ Cl.	65
Figura 42 – Espectro de excitação do complexo [Tb(15-coroa-5)(H ₂ O) ₄] ₃ Cl.	65
Figura 43 – Espectros de excitação dos complexos [Tb(12-coroa-4)(fen) ₂] ₃ Cl e [Tb(12-coroa-4)(fen)(bip)] ₃ Cl.	66
Figura 44 – Espectros de excitação dos complexos [Tb(15-coroa-5)(fen) ₂] ₃ Cl e [Tb(15-coroa-5)(bip)(fen)] ₃ Cl.	66
Figura 45 – Espectro de excitação do complexo [Tb(12-coroa-4)(bip)(H ₂ O) ₂] ₃ Cl.	66
Figura 46 – Espectro de excitação do complexo [Tb(15-coroa-5)(bip)(H ₂ O)] ₃ Cl.	67
Figura 47 – Espectro de excitação do complexo [Tb(12-coroa-4)(terp)(H ₂ O)] ₃ Cl.	67
Figura 48 – Espectro de excitação do complexo [Tb(15-coroa-5)(terp)] ₃ Cl.	67
Figura 49 – Espectros de excitação dos complexos (a) [Gd(12-coroa-4)(fen) ₂] ₃ Cl e (b) [Gd(12-coroa-4)(H ₂ O) ₄] ₃ Cl.	68
Figura 50 – Espectros de excitação dos complexos (a) [Gd(12-coroa-4)(fen)(bip)] ₃ Cl e (b) [Gd(12-coroa-4)(bip)(H ₂ O) ₂] ₃ Cl.	69
Figura 51 – Espectro de excitação do complexo [Gd(12-coroa-4)(terp)(H ₂ O) ₂] ₃ Cl.	69
Figura 52 - Espectros de emissão dos complexos [Eu(12-coroa-4)(H ₂ O) ₄] ₃ Cl e [Eu(15-coroa-5)(H ₂ O) ₄] ₃ Cl.	71
Figura 53 - Espectros dos complexos [Eu(12-coroa-4)(bip)(H ₂ O) ₂] ₃ Cl e [Eu(15-coroa-5)(bip)(H ₂ O)] ₃ Cl.	71
Figura 54 - Espectros dos complexos [Eu(12-coroa-4)(bip)(fen)] ₃ Cl e [Eu(15-	72

coroa-5)(bip)(fen)]Cl₃.

Figura 55 - Espectros dos complexos [Eu(12-coroa-4)(fen)₂]Cl₃ e [Eu(15-coroa-5)(fen)₂]Cl₃. 72

Figura 57 – Espectros de emissão do complexo [Eu(12-coroa-4)(terp)(H₂O)]Cl₃, em solução aquosa e no estado sólido, a 298K. 73

Figura 58 – Espectros de emissão do complexo [Eu(15-coroa-5)(terp)]Cl₃, em água e no estado sólido, a 298K. 73

Figura 59 – Espectros de emissão dos complexos [Tb(12-coroa-4)(H₂O)₄]Cl₃ e [Tb(15-coroa-5)(H₂O)₄]Cl₃. 74

Figura 60 – Espectros de emissão dos complexos [Tb(12-coroa-4)(fen)₂]Cl₃ e [Tb(15-coroa-5)(fen)₂]Cl₃. 75

Figura 61 – Espectro de emissão do complexo [Tb(12-coroa-4)(bip)(H₂O)₂]Cl₃. 75

Figura 62 – Espectro de emissão do complexo [Tb(15-coroa-5)(bip)(H₂O)]Cl₃. 76

Figura 63 – Espectro de emissão do complexo [Tb(12-coroa-4)(bip)(fen)]Cl₃. 76

Figura 64 – Espectro de emissão do complexo [Tb(15-coroa-5)(bip)(fen)]Cl₃. 76

Figura 65 – Espectros de emissão do complexo [Tb(12-coroa-4)(terp)(H₂O)]Cl₃, em solução aquosa e no estado sólido, a 298K. 77

Figura 66 – Espectros de emissão do complexo [Tb(15-coroa-5)(terp)]Cl₃, em água e no estado sólido, a 298K. 77

Figura 67 – Espectro de emissão do complexo [Gd(12-coroa-4)(terp)(H₂O)]Cl₃. 78

Figura 68 – Espectro de emissão do complexo [Gd(15-coroa-5)(terp)]Cl₃. 78

Figura 69 – Esquema dos níveis de energia dos complexos de gadolínio da série 12-coroa-4, e dos íons Eu³⁺ e Tb³⁺. 79

Figura 70 - Esquema dos níveis de energia dos complexos de gadolínio da série 15-coroa-5, e dos íons Eu³⁺ e Tb³⁺. 80

Figura 71 - Geometrias otimizadas dos compostos (a) [Eu(12-coroa-4)(H₂O)₄]Cl₃, (b) [Eu(12-coroa-4)(bip)(H₂O)₂]Cl₃, (c) [Eu(12-coroa-4)(bip)(fen)]Cl₃ e (d) [Eu(12-coroa-4)(terp)(H₂O)]Cl₃. 84

Figura 72 – Espectro Teórico X Experimental do complexo [Eu(12-coroa-4)(bip)(H₂O)₂]Cl₃. 85

Figura 73 – Espectro Teórico X Experimental do complexo [Eu(12-coroa-4)(bip)(fen)]Cl₃. 86

Figura 74 – Espectro Teórico X Experimental do complexo [Eu(12-coroa- 86

4)(bip)(terp)(H₂O)]Cl₃.

Figura 75 – Representação das unidades tetraédricas da sílica amorfa, ausência de ordenamento à longa distância.	93
Figura 76 – Representação da superfície da sílica com grupos silanóis.	94
Figura 77 – Partículas esféricas monodispersas de sílica.	97
Figura 78 – Tamanhos das partículas de sílica controladas a partir da adição de NH ₄ OH.	97
Figura 79 – Reatividade dos alcóxidos de silício.	100
Figura 80 - Esquema genérico para a sililação de superfície em condições anidras.	101
Figura 81 – Esquema para a sililação de superfície em condições não anidras.	102
Figura 82 – Funcionalização da sílica com o sililante CPTS.	108
Figura 83 – Esquema da reação da sílica modificada com iodeto de potássio.	110
Figura 84 – Reação de formação do Sal Na/Acac.	110
Figura 85 – Esquema reacional da preparação da sílica modificada com o grupo Acac (SiC=O).	111
Figura 86 – Reação de redução dos grupos dicetonatos do SiC=O.	111
Figura 87 – Reação de tosilação do trietilenoglicol.	112
Figura 88 – Reação de síntese do NanoSil.	112
Figura 89 – Síntese dos compostos de coordenação com NanoSil.	113
Figura 90 – Síntese do SilTEG.	114
Figura 91 – Sistema utilizado na reação de obtenção do SilTEG, onde o etanol é recolhido durante a destilação.	114
Figura 92 – Reação de obtenção do SilHEG.	115
Figura 93 – Medida de espalhamento de luz dinâmica da amostra de sílica sintetizada a partir de 0,25 ml de hidróxido de amônio.	117
Figura 94 – Medida de espalhamento de luz dinâmica da amostra de sílica sintetizada a partir de 2,25 ml de hidróxido de amônio.	118
Figura 95 – Tamanhos de partícula (nm) X quantidade de hidróxido de amônio adicionado (ml).	118
Figura 96 – Espectro de infravermelho dos compostos: (a) sílica; (b) Sil-I e (c) SiC=O.	120
Figura 97 – Espectro de infravermelho das amostras (a) Sil-OH e (b) SiC=O.	121

Figura 98 – Espectro de infravermelho do composto NanoSil.	122
Figura 99 – Espectro de infravermelho do composto NanoSilEu.	122
Figura 100 – Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido da amostra Sil-OH.	123
Figura 101 – Espectro de excitação do complexo NanoSilEu, emissão fixa em 620 nm.	124
Figura 102– Espectro de excitação do complexo NanoSilTb, emissão fixa em 540 nm.	125
Figura 103 – Espectro de emissão do complexo NanoSilEu em estado sólido, 298 K e $\lambda_{\text{exc.}}$ = nm.	125
Figura 104– Espectro de emissão do complexo NanoSilTb em estado sólido, 298 K e $\lambda_{\text{exc.}}$ = nm.	126
Figura 105 – Microscopia das (a) Nanopartículas de Sílica e (b) Sil-OH.	127
Figura 106 – Histograma da amostra Sil-OH, com tamanho médio de 176,0 nm.	128
Figura 107 – Sililante desejado a partir da rota sintética utilizada.	129
Figura 108 – Espectro de RMN ^1H (300MHz) em CDCl_3 , do composto SilTEG.	130
Figura 109 – Estrutura proposta na síntese do TEOS + TEG.	130
Figura 110 – Espectro de ^{13}C (60 MHz) em CDCl_3 da amostra SilTEG.	131
Figura 111 – Espectro de RMN ^1H (300MHz) em CDCl_3 , do composto SilHEG.	132
Figura 112 – Espectro de RMN ^{13}C (60MHz) em CDCl_3 , do composto SilHEG.	133
Figura 113 – Estrutura proposta para a síntese SilTEG, a partir dos dados de RMN e análise elementar (5Si : 24C).	134
Figura 114 – Espectro de infravermelho da amostra SilTEG.	135
Figura 115 – Espectro de infravermelho da amostra SilTEGTb.	136
Figura 116 – Termograma do composto SilTEG.	136
Figura 117 – Esquema simplificado da primeira perda de massa.	137
Figura 118 – Perda de massa de 41%, saída de grupos terminais.	137
Figura 119 – A estrutura proposta para a perda de massa total (63%).	138
Figura 120 – Espectro de emissão da Matriz SilTEG com $\lambda_{\text{excitação}}$ =360nm.	139
Figura 121 – Espectro de emissão do complexo SilTEGTb.	139
Figura 122 – Espectro de emissão do complexo SilHEGTb ($\lambda_{\text{exc.}}$ =370nm).	140
Figura 123 – Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra SilTEG.	141
Figura 124 – Sistema binuclear sintetizado neste trabalho.	145
Figura 125 – Reação de obtenção do 3-(2-etoxi-1,3,6,9,12-pentaoxa-2-	150

silaciclotetradecan-2-il)propano-1-amino.

Figura 126 – Geometria calculada para o estado fundamental do complexo [Eu(12-coroa-4).(H₂O)₃.(4,4'-bip).Tb(18-coroa-6).H₂O]Cl₆ a partir do modelo Sparkle/AM1. 153

Figura 127 – Espectro de absorção do complexo [Eu(12-coroa-4).(H₂O)₃.(4,4'-bip).Tb(18-coroa-6).H₂O]Cl₆. 155

Figura 128 – Espectro de infravermelho do complexo [Tb(18-coroa-6)(H₂O)₂]Cl₃ sobreposto ao 18-coroa-6. 156

Figura 129 – Espectro de infravermelho do complexo [Eu(12-coroa-4).(H₂O)₃.(4,4'-bip)]Cl₃. 156

Figura 130 – Espectro de infravermelho do complexo [Eu(12-coroa-4)(H₂O)₃(4,4'-bip)Tb(18-coroa-6)(H₂O)]Cl₆ sobreposto ao ligante 4,4'-bipy. 157

Figura 131 – Espectros de emissão para os complexos (a) [Eu(12-coroa-4)(H₂O)₄]Cl₃, (b) [Eu(18-coroa-6)(H₂O)₂]Cl₃ e (c) Eu(12-coroa-4)(4,4'-bip)(H₂O)₃]Cl₃, com λ_{exc} = 350 nm. 158

Figura 132 – Espectro de emissão dos complexos [Tb(12-coroa-4)(H₂O)₄]Cl₃ e [Tb(18-coroa-6)(H₂O)₂]Cl₃. 159

Figura 133 – Espectro de emissão do complexo [Eu(12-coroa-4).(H₂O)₃.(4,4'-bip).Tb(18-coroa-6).H₂O]Cl₆ em (a) solução etanólica e (b) estado sólido. 160

Figura 134 – Estados eletrônicos referentes aos complexos de gadolínio (ligantes) comparados com os estados do íon európio e térbio. 161

Figura 135 – Estrutura proposta na síntese do SIL15NH. 162

Figura 136 - Espectro de infravermelho do 3-(2-etoxi-1,3,6,9,12-pentaoxa-2-silaciclotetradecan-2-il)propano-1-amino. 164

Figura 137 – Espectro de infravermelho do complexo SIL15NHEu. 164

Figura 138 – Espectro de RMN ¹H (300MHz) em D₂O, do composto SIL15NH. 165

Figura 139 – Espectro de ¹³C (60 MHz) em D₂O da amostra SIL15NH. 166

Figura 140 – Espectro de Excitação do complexo SIL15NHEu. 167

Figura 141 – Espectro de excitação do complexo SIL15NHEuBP. 167

Figura 142 – Espectro de excitação do complexo SIL15NHTb. 168

Figura 143 – Espectro de excitação do complexo SIL15NHTbTerp. 168

Figura 144 – Espectro de emissão do complexo SIL15NHEu com λ_{exc} = 396 e 466 nm. 169

Figura 145 – Ampliação da região entre 500-575 nm do espectro de emissão do complexo SIL15NHEu ($\lambda_{\text{exc}} = 396$ nm).	170
Figura 146 – Espectro de emissão para o complexo SIL15NHEuBP em $\lambda_{\text{exc}} = 316, 396, 416$ e 466 nm.	170
Figura 147 – Espectro de emissão do complexo mononuclear Eu(coroa)BipFen.	171
Figura 148 – Espectro de emissão dos complexos SIL15NHTb e SIL15NHTbTerp.	172
Figura 149 – Espectro de fosforescência do complexo SIL15NHGd.	173
Figura 150 – Diagrama de energia do complexo SIL15NHGd, e dos íons Eu(III) e Tb(III).	173

Índice de Esquemas

	Pág.
Esquema 1 – Mecanismo da reação do Tetraetilortosilicato em meio básico.	98
Esquema 2 – Reações de hidrólise e condensação em agentes sililantes.	101
Esquema 3 – Mecanismo da reação de formação da sílica funcionalizada com CPTS.	109
Esquema 4 – Rota sintética para o complexo [Eu(12-coroa-4)(H ₂ O) ₃ .(4,4'-bip).Tb(18-coroa-6)(H ₂ O)]Cl ₆ .	149

Índice de Tabelas

	Pág.
Tabela 1 – Características das transições eletrônicas típicas para os níveis 7F_J indicados por $J^{9,11}$ para o íon Eu^{3+} .	05
Tabela 2 – Características das transições eletrônicas típicas para os níveis 7F_J indicados por $J^{9,11}$ para o íon Tb^{3+} .	06
Tabela 3 – Número de níveis Stark segundo valores de J inteiro para diferentes sistemas e grupos de simetria.	10
Tabela 4 – Ajustes entre os diâmetros das cavidades hidrofílicas de alguns éteres com alguns cátions metálicos.	23
Tabela 5 – Reagentes e solventes utilizados na síntese e caracterização dos compostos.	34
Tabela 6 – Razões estequiométricas na síntese dos complexos.	37
Tabela 7 – Dados de ponto de fusão.	40
Tabela 8 – Dados de análise elementar dos complexos sintetizados.	41
Tabela 9 – Dados dos espectros da série dos contra-íons.	44
Tabela 10 – Complexos do estudo de ânions com seus máximos de excitação observados.	49
Tabela 11 - Volume do ânion e as transições intraconfiguracionais $4f^6$ (cm^{-1}) para os complexos sintetizados.	50
Tabela 12 – Complexos do estudo de contra-íons com seus tempos de vida observados.	53
Tabela 13 – Valores experimentais de taxas radiativas e não-radiativas; eficiência quântica e parâmetros de intensidade, dos complexos da série de ânions.	53
Tabela 14 – Dados de análise elementar dos complexos sintetizados.	54
Tabela 15– Dados de ponto de fusão/decomposição dos complexos sintetizados.	55
Tabela 16 – Dados referentes ao ligante e complexos (Figura 30).	57
Tabela 17 – Dados referentes ao ligante e complexos (Figura 31).	58
Tabela 18 – Principais bandas de absorção no IV dos ligantes e complexos.	60
Tabela 19 – Complexos de európio da série 12-coroa-4 com seus máximos de excitação observados.	64

Tabela 20 – Complexos de térbio da série coroa e seus máximos de excitação.	68
Tabela 21 – Complexos de gadolínio com seus respectivos máximos de excitação.	69
Tabela 22 – Complexos de gadolínio com seus níveis tripleto determinados.	79
Tabela 23 – Tempos de vida (τ) dos complexos das séries 12-coroa-4 e 15-coroa-5.	81
Tabela 24 – Valores experimentais de taxas radiativas e não-radiativas; eficiência quântica e parâmetros de intensidade, dos complexos.	82
Tabela 25 - Coordenadas esféricas do poliedro de coordenação das geometrias otimizadas dos compostos da série 12-coroa-4.	84
Tabela 26 – Posições dos estados singleto e tripleto teóricos e experimentais dos complexos.	87
Tabela 27 – Reagentes e solventes utilizados na síntese e caracterização dos compostos.	107
Tabela 28 – Dados de análise elementar da síntese do NanoSil.	119
Tabela 29 – Dados de análise elementar dos compostos SilTEG, SilHEG e seus complexos de térbio (III).	134
Tabela 30 – Reagentes e solventes utilizados na síntese e caracterização dos compostos binucleares.	148
Tabela 31 – Dados de análise elementar dos complexos.	152
Tabela 32 – Coordenadas cartesianas dos átomos do poliedro de coordenação, a partir do modelo Sparkle/AM1, do complexo [Eu(12-coroa-4).(H ₂ O) ₃ .(4,4'-bip).Tb(18-coroa-6).H ₂ O]Cl ₆ .	153
Tabela 33 – Dado de análise elementar obtido na síntese do SIL15NH.	162
Tabela 34 – Dados de análise elementar dos complexos sintetizados, com suas respectivas estruturas.	162
Tabela 35 – Principais bandas de absorção no IV do SILCROWN.	164

Resumo

Com o objetivo de desenvolver novos materiais e ligantes, baseados em éteres coroa, capazes de coordenarem um ou mais íons lantanídeos, o presente trabalho mostra a síntese de compostos de coordenação mono e binucleares, livres ou ligados às matrizes de sílica. As caracterizações foram realizadas via análise elementar, análise termogravimétrica, espectroscopia na região do infravermelho e ultravioleta, ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C . Um estudo minucioso, acerca dos compostos inéditos sintetizados, mostrou a necessidade da substituição das moléculas de água (1^{a} esfera de coordenação) por ligantes heterobi(tri)aris (bipiridina, fenantrolina e terpiridina); esses bem descritos na literatura, geralmente otimizam o processo de luminescência. Os dados de análise elementar (experimentais e teóricos) dos compostos sintetizados apresentaram boa concordância; confirmando assim, as fórmulas mínimas propostas. Os dados da espectroscopia na região do ultravioleta e infravermelho corroboraram para intuir que os ligantes encontram-se coordenados aos íons lantanídeos. A espectroscopia de luminescência, para os compostos de coordenação, mostrou que os sistemas mononucleares apresentam maior intensidade de luminescência quando comparados aos binucleares e às matrizes de sílica. Apenas o sistema NanoSilTb apresentou intensa luminescência, podendo ser aplicado como dispositivo molecular conversor de luz. Para os complexos de gadolínio (III), foram determinados os estados tripletos, oriundos dos ligantes, através de medidas de fosforescência. A partir de um diagrama de níveis de energia, o qual possui valores de tripletos, pode-se entender alguns fenômenos observados experimentalmente, como a baixa luminescência apresentada pelos complexos binucleares (sem ligantes heterocíclicos), bem como a emissão dos ligantes nos complexos de térbio. Os parâmetros R_{02} mostraram que o complexo $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})(\text{bip})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ apresentou o maior valor, indicando que este apresenta um campo ligante forte (maior mistura nos J 's), os maiores valores apresentados dos parâmetros de intensidades (Ω_λ) foi do complexo $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})(\text{fen})_2]\text{Cl}_3$, mostrando que neste caso o íon encontra-se em um ambiente mais polarizável. Apesar dos complexos apresentarem em sua estrutura os éteres cora, os valores de eficiência quântica variaram de 71% a 13,6 %, indicando que esses podem ser utilizados na geração de sistemas luminescentes.

Palavras-chave: éter coroa, íons lantanídeos, sistemas binucleares, matrizes de sílica.

Abstract

The main objective of this thesis is the development of new materials and ligands based on crown ethers, capable to coordinate to one or more lanthanide ions. This work also shows the synthesis of mono and binuclear coordination compounds, free or bonded to a silica matrix. The characterizations were performed by elemental analysis, thermogravimetry analysis, and spectroscopic methods (infrared, electronic absorption and ^1H and ^{13}C NMR). A particular study about the new synthesized compounds shows that the substitution of water molecules from the first coordination sphere by heterobi(tri)aryl ligands (bipyridine, phenanthroline and terpyridine) improved their spectroscopy properties. The elemental analysis of the synthesized compounds are in agreement with the proposed structures; confirming the minimal formula proposed. The electronic absorption and infrared spectra suggest that the ligands are coordinated to the lanthanide ions. The luminescence spectroscopy for the coordination compounds shows greater luminescence intensity for mononuclear systems when compared to binuclear systems and silica matrix. Only the system NanoSilTB shown high luminescence, and it could be applied as a light conversion molecular device. The triplet states for Gd^{3+} complexes were determined by phosphorescence measurements. From the energy diagram, that estimate the triplets levels, it was possible to understand some observed experimental phenomena, like the weak luminescence for binuclear complexes (without heterocyclic ligands), as well as the ligands emission in terbium complexes. The R02 parameters shown the complex $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})(\text{bip})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ having the biggest value, indicating the strong ligand field (major blend on J's). The complex $[\text{Eu}(\text{15-cora-5})(\text{fen})_2]\text{Cl}_3$ shown the biggest intensity parameters (Ω_λ) values showing that the chemical environment around the ion is more polarizable. Despite the presence of a crown ether in their structures, the values of quantum efficiency ranged from 71% to 13,6 %, indicating that these compounds could be used to build luminescent systems.

Keywords: crown ether, lanthanide ion, binuclear system, sílica matrix.

Apresentação Geral

A síntese de novos compostos de coordenação, envolvendo íons lantanídeos, e o interesse de produção de novos materiais contribuem concomitantemente para o surgimento de uma área da atualidade, capaz de desenvolver propriedades multivariadas contidas em um só material. Os recursos financeiros e intelectuais por parte dos pesquisadores que trabalham dentro de uma perspectiva nanométrica da química molecular (Dispositivos Moleculares Conversores de Luz), óptoeletrônica (Lasers e Displays), e até mesmo telecomunicações (amplificadores ópticos), se voltam para garantir a produção racional de tecnologia (equipamentos e dispositivos) com essas características aditivas.

Diante desse contexto, os materiais contendo sílica podem ser utilizados como promissores hospedeiros de moléculas, sejam ligadas a sua estrutura ou simplesmente adsorvidas. No que concerne às modificações realizadas na superfície da sílica, a partir de sililantes, diversas moléculas orgânicas podem ser adicionadas a essa matriz, garantindo novas propriedades.

Os ligantes macrocíclicos, amplamente estudados devido a sua capacidade de encapsular íons metálicos, vêm sendo utilizados juntamente com essas matrizes hospedeiras,¹ sendo assim, os éteres coroa constituem fortes candidatos devido a sua capacidade coordenativa. Esses ligantes possuem, em sua estrutura, átomos de oxigênio que agem como base de Lewis, o que facilita a coordenação com íons lantanídeos. Segundo artigo elaborado por *Bünzli* e colaboradores,² o interesse em utilizar os éteres coroa como ligante para íons lantanídeos, deixa clara a necessidade da realização de um estudo mais aprofundado e contínua observação minuciosa acerca desses complexos.

Neste trabalho, sintetizou-se 37 novos compostos de coordenação com íons lantanídeos usando como ligantes os éteres coroa (1 binuclear e 36 mononucleares), 2 matrizes de sílica funcionalizadas com grupos glicóis e seus respectivos complexos; e 1 molécula baseada no sililante 3-aminopropiltrimetoxisilano, cuja peculiaridade foi coordenar dois íons simultaneamente.

¹ a) T. G. Waddell, D. E. Leyden, J. Org. Chem., 46 (1981) 2406-2407; b) M. G. Hankins, T. Hayashita, S. P. Kasprzyk, R. A. Bartsch, Anal. Chem., 68 (1996) 2811-2817.

² J.-C. G. Bünzli, D. Wessner, Coord. Chem. Rev., 60 (1984) 191-253.

Esta tese está subdividida em três capítulos que abordam:

- Capítulo 1 – Síntese, caracterização, estudo espectroscópico e teórico de novos complexos de lantanídeos usando como ligantes o 12-coroa-4 e 15-coroa-5: neste serão abordados os temas relevantes para a compreensão do assunto, parte experimental, resultados e algumas considerações finais sobre o estudo proposto;
- Capítulo 2 - Síntese e Caracterização de Novos Materiais de Sílica Contendo Íons Lantanídeos: onde serão tratados todos os aspectos fundamentais, a síntese de duas novas matrizes de sílica e sua caracterização, e por fim a comparação entre os complexos de lantanídeos sintetizados e os descritos no capítulo I;
- Capítulo 3 - Síntese, caracterização e estudo espectroscópico de novos complexos binucleares de lantanídeos usando como ligantes os éteres coroa: serão abordadas as rotas sintéticas para os sistemas binucleares e uma breve discussão sobre o efeito gerado por 2 íons metálicos na luminescência;
- Por último, nos capítulos 4 e 5 apresentaremos as conclusões acerca do presente trabalho e perspectivas dentro desta mesma linha de pesquisa.

Capítulo I

“Síntese, caracterização, estudo espectroscópico e teórico de novos complexos de lantanídeos usando como ligantes o 12-coroa-4 e 15-coroa-5”.

Resumo

Neste primeiro capítulo aborda-se principalmente a síntese, caracterização e o estudo espectroscópico de complexos de lantanídeos com éteres coroa. Na parte inicial da introdução, alguns conceitos fundamentais sobre os íons lantanídeos serão destacados. Esta segue descrevendo as propriedades fotofísicas desses íons, bem como, dos seus respectivos compostos de coordenação. Destacaremos também neste item, uma descrição dos ligantes utilizados na síntese dos complexos e o formalismo teórico acerca dos compostos de coordenação contendo íons lantanídeos. A metodologia consta da síntese de novos complexos de lantanídeos contendo os ligantes 12-coroa-4 e 15-coroa-5, onde foram avaliados os ânions utilizados e os ligantes, que substituiriam as águas da primeira esfera de coordenação, tudo com a finalidade de propor um sistema com maior intensidade e eficiência de luminescência. Em seguida, a caracterização é apresentada englobando-se as técnicas de análise elementar, espectroscopia na região do ultravioleta e infravermelho, espectroscopia de luminescência e medidas de tempo de vida dos estados excitados, sendo esta última fundamental na descrição da eficiência quântica dos complexos sintetizados. No final, apresentam-se as conclusões parciais, mostrando a eficiência dos sistemas propostos, para posterior funcionalização das matrizes de sílica.

I.1 INTRODUÇÃO

I.1.1 Íons Lantanídeos

As primeiras terras raras foram descobertas graças às pesquisas feitas em 1794 por Johan Gadolin, quando investigava o minério iterbita encontrado em Ytterby na Suécia em 1788. Mais tarde, ao pesquisar a cerita, Jöns Jacob Berzelius supôs ter descoberto um elemento, que seria a terra de cerita. Entre 1839 e 1843, Carl Gustav Mosander, colaborador e o discípulo de Berzelius conseguiram separar a terra ítria que por desagregação deu origem aos óxidos de térbio, de érbio e do próprio ítrio.¹

Em 1789, o francês Paul-Émile Lecoq de Boisdran separou por precipitação o samário do “didímio”. Em 1880, o sueco Per Teodor Cleve conseguiu desdobrar o óxido de érbio nos óxidos de túlio, de hólmio e de érbio propriamente dito. Cinco anos depois, o austríaco Karl Auer, barão Von Welsbach, separou também do “didímio” os óxidos de praseodímio e de neodímio com base em métodos de diferenças de solubilidade e basicidade. Trabalhos posteriores levaram outros pesquisadores à descoberta dos lantanídeos restantes, que compreendiam elementos químicos de características peculiares.²

A história das terras-raras aponta para a dificuldade de separação dos diversos elementos por meio de processos químicos.³ O desenvolvimento de procedimentos radioativos e dos métodos de espectroscopia de massa, baseados na separação de átomos em função de seu peso, fornece um meio eficaz para a determinação da abundância de cada um desses elementos.

Segundo a comissão de nomenclatura em química inorgânica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), os metais terras raras compreendem os elementos da série do lantânio (La e Lu), incluindo o Sc (escândio) e Y (ítrio), enquanto que lantanídeos (Ln) são reservados aos elementos do cério ao lutécio.^{4,5} Apesar do Sc e Y apresentarem estruturas eletrônicas diferentes dos

¹ N. Kaltsoyannis, P. Scott, *The f elements*, Oxford University Press. Inc. (1999).

² N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press. Oxford (1984).

³ Dissertação de Mestrado de F. R. G. Silva (1995), do Departamento de Química Fundamental, da UFPE

⁴ A. Abraão, *Química e Tecnologia das Terras Raras, Série Tecnológica Mineral*, 66, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro (1994).

⁵ “Comission on Nomenclature of Inorganic Chemistry”, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960), 5523.

elementos da série do La, suas propriedades químicas são semelhantes aos elementos desta série, justificando suas inclusões na classe dos elementos terras raras. Os lantanídeos que apresentam geralmente número de oxidação 3+ possuem uma configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^N$ tanto no estado sólido quanto em solução.⁶

Os estados eletrônicos dos terras-raras são fracamente afetados por seus vizinhos mais próximos, minimizando interações com o campo de ligantes, devido ao efeito de blindagem oriundo dos elétrons situados nos subníveis 5s e 5p (Figura 1). Portanto, estes estados energéticos permanecem praticamente invariáveis para um dado íon em vários compostos e em diferentes meios. Os espectros de absorção e emissão são constituídos de bandas espectralmente estreitas, característica importante para diversas aplicações. Sua variedade e caráter complexo ocorrem em função do grande número de níveis eletrônicos (Figura 2).

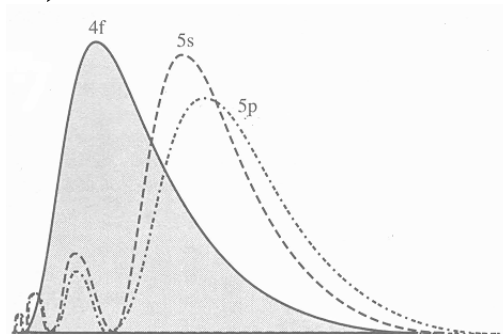


Figura 1 – Gráfico da densidade eletrônica em função da distância ao núcleo para orbitais 4f, 5s e 5p.

Os estados eletrônicos destes íons são representados por termos espectroscópicos $^{2S+1}L_J$, como podemos observar através do diagrama da Figura 2 para os íons lantanídeos, onde **L** corresponde ao momento angular orbital total (0,1,2,3,...ou equivalentes à S,P,D,F,...), **S** é o número quântico de momento angular de spin total, e, **J** o número quântico que descreve o momento angular total ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$).⁷ Os diversos estados são originados devido à quebra de degenerescência da configuração eletrônica $4f^N$ em virtude da interação intereletrônica, do acoplamento spin-órbita e do campo ligante. Comparativamente, os grandes valores das constantes de acoplamento spin-órbita (1000 cm^{-1}) causam a quebra da degenerescência dos estados associados ao número quântico “J”, tornando-os bem separados e discretos. Essa quebra de

⁶ Luminescent Materials, G. Blasse, B. C. Grabmaier Heidelberg, Spring-Verlag (1994).

⁷ O. L. Malta, L. D. Carlos, Quim. Nova, 26 (2003), 889-895.

degenerescência origina $2J+1$ estados, podendo ser chamada de Efeito *Zeeman* ou *Stark*, para casos de campos magnéticos ou elétricos, respectivamente. A partir desta interação os “*Js*” deixam de ser bons números quânticos e os estados do íon podem ser descritos pelas representações irredutíveis do grupo pontual ao qual este pertence.⁷

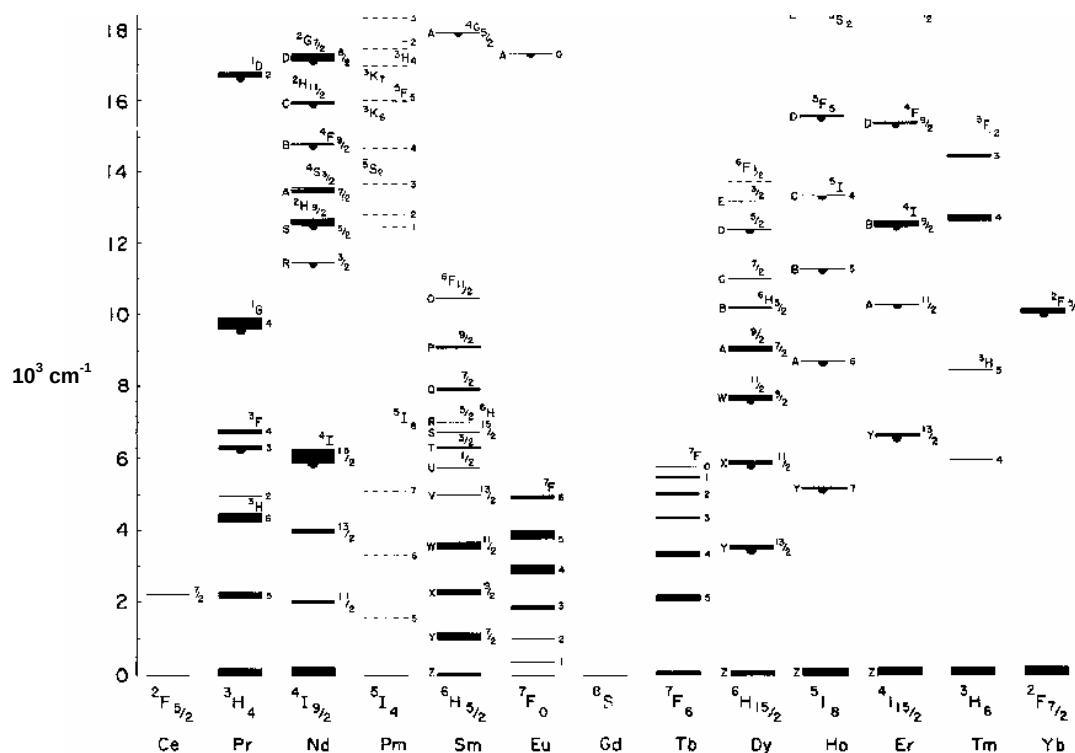


Figura 2 – Estados eletrônicos dos íons lantanídeos definidos pelos termos espectroscópicos ^{2S+1}L .

A luminescência dos íons lantanídeos decorre de transições $4f-4f$ que são proibidas pela regra de *Laporte* (mecanismo de dipolo elétrico), porém é relaxada em complexos sem centro de inversão, pois neste caso a paridade não é bem definida.⁸ O relaxamento das regras de seleção gera transições do tipo dipolo elétrico forçado. Para essas transições, a intensidade depende do ambiente químico em que o íon encontra-se, sendo algumas delas chamadas de hipersensíveis.⁹

No caso do íon Eu^{3+} cuja configuração é $[\text{Xe}]4f^6$, os estados excitados em ordem crescente de energia são 5D_0 ($\sim 17000 \text{ cm}^{-1}$), 5D_1 ($\sim 19000 \text{ cm}^{-1}$), 5D_2 ($\sim 21000 \text{ cm}^{-1}$), 5D_3

⁸ B. R. Judd, Phys. Rev., 127(1962), 750-761.

⁹ Blasse, G. e Grabmaier, B. C.; “Luminescent Material”, Ed. Springer Verlag Berlin Heidelberg, Almemanha (19994).

($\sim 24000 \text{ cm}^{-1}$), $^5\text{L}_6$ ($\sim 25000 \text{ cm}^{-1}$) e $^5\text{D}_4$ ($\sim 27000 \text{ cm}^{-1}$) (Figura 3).¹⁰ A luminescência é observada na região do vermelho na (Tabela 1) devido a transições do estado excitado de menor energia $^5\text{D}_0$ aos multipletos $^7\text{F}_J$, sendo a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ considera a transição hipersensível.

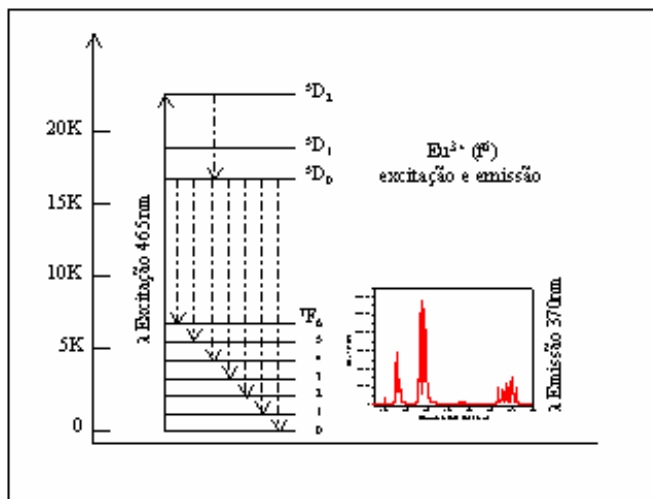


Figura 3 – Excitação e emissão do íon Eu^{3+} .

Tabela 1 – Características das transições eletrônicas típicas para os níveis $^7\text{F}_J$ indicados por J para o íon Eu^{3+} .^{9,11}

Nível emissor	J	Tipo de mecanismo	Intensidade	Comentários
$^5\text{D}_0$	0	DEF – AD	Fraca	Transição proibida não degenerada aumenta pela mistura dos J.
	1	DM	Forte	Permitida, independente da vizinhança.
	2	DEF – AD	Forte-muito forte	Hipersensível.
	3	DEF – AD	Fraca	Proibida, sempre muito fraca.
	4	DEF – AD	Forte	Sensível ao ambiente químico.
	5	DEF – AD	Fraca	Proibida, raramente observada.
$^5\text{D}_1$	6	DEF – AD	Fraca	Raramente observada.
	0	DM	Fraca	Raramente detectada.
	1	DEF – AD	Fraca	Sensível ao meio.
	2	DEF – AD	Fraca	Raramente medida.

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

¹⁰ Samelson, H.; Brecher, C. e Lempicki, A.; J. Chem. Phys., 64, 10 (1967).

No íon térbio cuja configuração é $[\text{Xe}]4f^8$, os estados excitados são: 5D_4 ($\sim 21000 \text{ cm}^{-1}$) e 5D_3 ($\sim 26000 \text{ cm}^{-1}$). A transição responsável pela emissão na região do verde parte do nível excitado 5D_4 para o estado fundamental 7F_5 . Todas as transições que partem do 5D_4 são geralmente observadas, e a de maior intensidade é a $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ sendo às 7F_0 e 7F_1 de baixa intensidade.

Assim como no caso do íon európio, o térbio também apresenta transições sensíveis ao ambiente químico, especialmente para as $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,4,2}$. As transições do íon Tb^{3+} estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – Características das transições eletrônicas típicas para os níveis 7F_J indicados por J para o íon Tb^{3+} .^{9,11}

Nível emissor	J	Tipo de mecanismo	Intensidade	Comentários
5D_4	6	DEF – AD	Forte	Sensível ao ambiente químico.
	5	DM – AD	Forte	Independente da vizinhança.
	4	DEF – AD	Forte	Sensível ao ambiente químico.
	3	DEF – AD	Média	Pouco intensa.
	2	DEF – AD	Fraca	Sensível ao ambiente químico.
	1	DEF – AD	Fraca	Sempre fraca.
	0	DEF – AD	Fraca	Sempre fraca.

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

I.1.2 Algumas Características dos Íons Lantanídeos

Os estados de um íon livre, de forma geral, devem satisfazer a equação de Schrödinger,

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Soluções exatas para esta equação podem apenas ser obtidas quando se trata de sistemas monoelétrônicos (hidrogenóides) e para osciladores harmônicos. Portanto, para sistemas multieletrônicos utiliza-se a aproximação do campo central, ou seja, cada elétron pertencente ao subnível 4f sofre independentemente a influência do núcleo e dos N-1 elétrons. Nesta aproximação são usadas funções de onda hidrogenóides.

O Hamiltoniano do íon livre, H_{IL} , para os íons lantanídeos pode ser descrito por uma parcela relativa ao campo central H_0 , e por diversas outras interações, as quais de uma forma geral são tratadas como perturbações. Dentre essas, a repulsão intereletrônica, H_C , e a interação spin-órbita, H_{SO} , destacam-se por serem as mais relevantes.

$$H_{IL} = H_0 + H_C + H_{SO} \quad (2)$$

O Hamiltoniano do campo central H_0 estabelece a energia das diferentes configurações eletrônicas possíveis. A degenerescência de uma configuração será igual ao número de determinantes de Slater possíveis de escrever. O Hamiltoniano do campo central pode ser descrito como:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i) \right] \quad (3)$$

Onde o potencial $U(r_i)$ representa um operador efetivo que considera a atração elétron núcleo e um potencial médio criado pelos outros elétrons.¹¹

O Hamiltoniano que descreve a repulsão coulômbica, H_C , quebra a degenerescência das configurações nos termos ^{2S+1}L , que são escritos em função dos parâmetros de Racah ou a partir das integrais de Slater. H_C pode ser escrito como,

$$H_C = \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (4)$$

H_{SO} é o operador de interação entre os momentos angulares de spin e orbital do elétron. A degenerescência dos termos ^{2S+1}L , que é dado por $(2S+1)(2L+1)$, é quebrada nos níveis $^{2S+1}L_J$ que por sua vez possui degenerescência $(2J+1)$. O Hamiltoniano de interação spin-órbita é dado por,

$$H_{SO} = \sum_i \xi(r_i) (\vec{s}_i \cdot \vec{l}_i) \quad (5)$$

Onde ξ descreve a magnitude da interação spin-órbita.

¹¹ B. G. Wibourne, *Spectroscopy properties of rare earths*, New York: Interscience, 1965.

O Hamiltoniano do íon livre pode então ser dividido em três parcelas em ordem crescente de magnitude (Figura 4): campo central (H_O), repulsão coulombiana (H_C) e interação spin-órbita (H_{SO}).

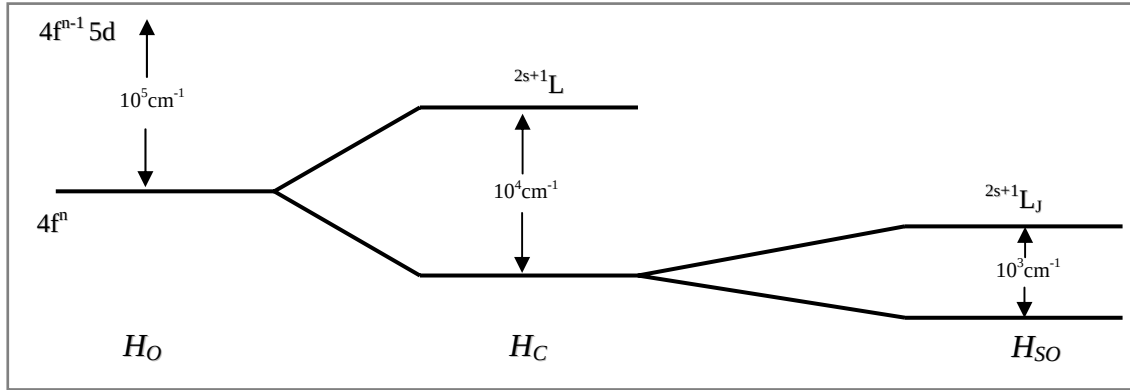


Figura 4 - Interações dos potenciais H_O , H_C , e H_{SO} com níveis de energia de configuração $4f^N$.

As autofunções de H_{IL} podem ser determinadas a partir das autofunções dos operadores de momento angular, L^2 (orbital), S^2 (total de spin), J^2 (total) e J_z (componente em z de J), com $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$ e $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$, sendo l o momento angular orbital e s o momento angular de spin. O número quântico J deve satisfazer a seguinte condição $|L - S| \leq J \leq L + S$. Para os íons lantanídeos um esquema adequado para representar as autofunções de base no acoplamento spin-órbita é dada por $\left| (4f^N) \alpha SLJM_J \right\rangle$. Essa notação implica que os auto-estados são estados puros da configuração $4f^N$; nesse caso é desprezada ainda a interação de configuração. Na construção desses auto-estados não podemos levar em conta apenas os números quânticos $(SLJM_J)$, devemos ter uma base de dados (α) que representa um conjunto de números quânticos adicionais, necessários para especificar cada um dos auto-estados.

I.1.3 O Campo Ligante

Na literatura podemos encontrar diferentes maneiras de se referir à chamada **teoria do campo ligante**. Considerada como intermediária entre a teoria do campo cristalino, bases lançadas com o conhecido modelo das cargas pontuais introduzido em 1929 por

Bethe,¹² e a teoria dos orbitais moleculares. Alguns autores a consideram como uma aplicação da teoria dos orbitais moleculares aos compostos com elementos d e f.

A teoria dos orbitais moleculares nos permite compreender de forma qualitativa, a formação de ligações químicas e de estados moleculares que justifiquem, do ponto de vista energético, a existência de compostos de íons lantanídeos com números de coordenação que podem variar de 6 até 9. Por outro lado, constata-se que cálculos detalhados de orbitais moleculares envolvendo orbitais 4f são de enorme complexidade. Por essa razão, e também pelo fato da interação dos orbitais 4f com o ambiente químico ser muito fraca, a teoria do campo cristalino e a teoria do campo ligante têm sido adotadas na descrição das propriedades espectroscópicas desses compostos. A mistura de orbitais dos ligantes com orbitais do íon lantanídeo é muito pequena.

Quando o íon lantanídeo está em um campo ligante, sua simetria esférica com degenerescência $(2J+1)$ é perdida e, a nova simetria é imposta pelo composto final formado. Embora as interações entre os elétrons 4f e o ambiente químico sejam fracas, essas são responsáveis pelas mudanças espectroscópicas verificadas nos íons. A parcela não esférica de paridade par é responsável pelo desdobramento *Stark* dos níveis 4f e pode ser escrita como,

$$H_{CL} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^{(k)}(i) \quad (6)$$

Onde os B_q^k ($k = 2, 4$ e 6) são chamado de parâmetros de campo ligante de parte par, e $C^{(k)}$ é o operador tensorial de *Racah* de posto k .¹³ Os valores de q dependem da simetria do campo ligante ao redor do íon, e os valores de k são restritos pelas regras de paridade e triangularidade dos orbitais f. Portanto, os parâmetros B_q^k serão definidos pela simetria do grupo pontual, quanto mais baixa a simetria maior o número de B_q^k com valores diferentes de zero. Os valores de B_q^k para uma dada simetria podem ser calculados a partir de modelos teóricos como, por exemplo, os modelos de cargas pontuais (Bethe) e o modelo simples de recobrimento.¹⁴ Estes parâmetros também podem ser ajustados aos dados experimentais.

¹²

¹³ B. R. Judd, Phys. Rev., 127(1962), 750-761.

¹⁴ O. L. Malta, Chem. Phys. Lett., 88 (353-356) 3, 1982.

O número máximo dos níveis de energia oriundos dos desdobramentos *Stark*, com J inteiro, em diferentes sistemas e grupos pontuais é dado na Tabela 3.

Tabela 3 – Número de níveis *Stark* segundo valores de J inteiro para diferentes sistemas e grupos de simetria.¹⁵

Simetria	J						
	0	1	2	3	4	5	6
Icosaédro	1	1	1	2	2	3	4
Cúbico ¹	1	1	2	3	4	4	6
Hexagonal ²	1	2	3	5	6	7	9
Pentagonal ³	1	2	3	4	5	7	8
Tetragonal ⁴	1	2	4	5	7	8	10
Baixa ⁵	1	3	5	7	9	11	13

¹ O_h , O , T_d , T_h , T .

² D_{6h} , D_6 , C_{6v} , C_6 , D_{3h} , C_{3h} , D_{3d} , D_3 , C_{3v} , S_6 , C_3 .

³ D_{5h} , C_{5h} , C_{5v} , C_5 , D_5 .

⁴ D_{4h} , D_4 , C_{4h} , C_4 , D_{2d} , S_4 .

⁵ D_{2h} , D_2 , C_{2v} , C_{2h} , C_2 , C_s , S_2 , C_1 .

Considerando a parcela ímpar do campo ligante, o Hamiltoniano do campo ligante pode ser escrito como,

$$H_{CL} = H_{CL(par)} + H_{CL(ímpar)} \quad (7)$$

E o Hamiltoniano total pode ser escrito como,

$$H_T = H_{IL} + H_{CL} \quad (8)$$

A interação de campo ligante é fundamentalmente importante para as intensidades das transições 4f-4f que, em princípio, são proibidas pela regra de *Laporte* (dipolo elétrico). Enquanto a parcela par do Hamiltoniano do campo ligante promove os desdobramentos em J , a parcela ímpar, por sua vez, promove a mistura de funções com paridades opostas ($4f^N$ e $4f^{N-1}5d$), quando o sítio ocupado pelo íon lantanídeo não possuir centro de inversão ($H_{CL(ímpar)} \neq 0$). Desta forma, as novas funções não possuem paridade definida, por conseguinte há um relaxamento da regra de *Laporte*.

A parte ímpar do Hamiltoniano de campo ligante pode ser escrito da seguinte forma,

$$H_{CL(impar)} = \sum_{t,p,i} \gamma_p^t r_i^t C_p^{(t)}(i) \quad (9)$$

Onde r_i é a coordenada radial do i -ésimo elétron e os γ_p^t ($t=1, 3, 5$ e 7) são os parâmetros de campo ligante da parte ímpar. Os valores de p dependem da simetria do campo ligante ao redor do íon e os valores de t são restritos pelas regras de paridade e triangularidade envolvendo os orbitais f , d e g .

Como anteriormente mencionado, os valores de q e p nas equações 6 e 9 respectivamente, possuem valores restritos em função da simetria do sítio ocupado pelo íon lantanídeo. Essa restrição é consequência do fato dos parâmetros de campo ligante serem, na verdade, um somatório sobre todas as contribuições dos átomos vizinhos. Cada contribuição mencionada comporta-se como harmônicos esféricos e seu somatório torna-se nulo para uma dada simetria e certos valores de q e p . Uma das consequências da parcela par do hamiltoniano de campo ligante é que o número quântico J passa a não ser um bom número quântico. A ação do $H_{CL(par)}$ produz a mistura de J , um pequeno efeito devido à fraca interação entre os orbitais e o ambiente químico, e como resultado final os auto-estados têm a seguinte forma geral,

$$\left| (4f^N) \Gamma \right\rangle = \sum_{\alpha SLJM_J} A(\alpha, S, L, J, M_J; \Gamma) \left| (4f^N) \alpha SLM_J \right\rangle \quad (10)$$

Com a condição,

$$\sum_{\alpha SLJM_J} |A(\alpha, S, L, J, M_J; \Gamma)|^2 = 1 \quad (11)$$

Cada auto-estado dado pela equação 11 é rotulado pela representação irreduzível, Γ , do grupo pontual de simetria. Um diagrama esquemático para o Eu^{3+} pode ser representado pela Figura 5.

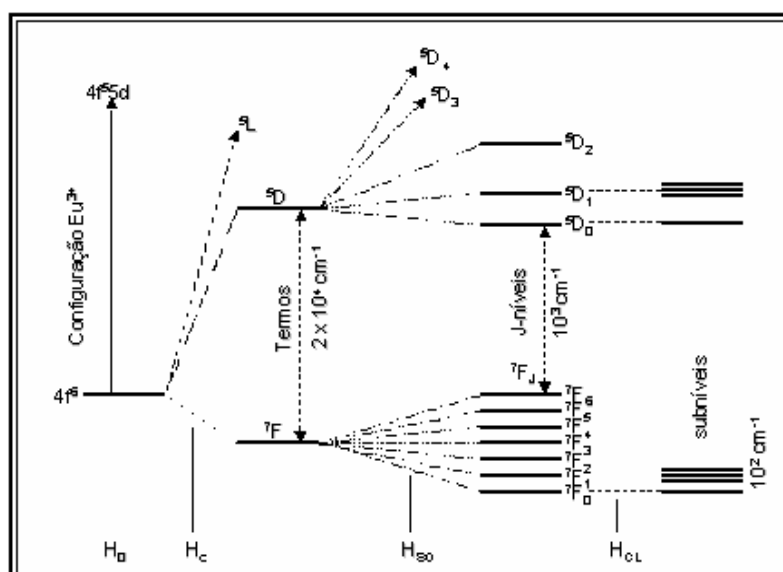


Figura 5 – Representação esquemática e ordem de grandezas dos efeitos das interações interatômicas e das interações de campo ligante sobre a configuração $\{Xe\}4f^7 5d^0$ do íon Eu^{3+} .¹⁶

I.1.4 Intensidades f-f

As características dos espectros de absorção e emissão dos compostos contendo terras-raras na região do ultravioleta próximo, do visível e do infravermelho próximo, são atribuídas as transições entre os níveis 4f em função do fato dos espectros apresentarem linhas estreitas, principalmente a baixas temperaturas, com forças de osciladores na ordem de 10^{-6} . Estas transições são proibidas por dipolo elétrico, porém permitidas por mecanismos de quadrupolo elétrico, dipolo magnético, acoplamento vibrônico e dipolo elétrico forçado. Entre os mecanismos proposto, o dipolo magnético ($\Delta J = 2, 4$ e 6) podem contribuir para as intensidades observadas.¹⁷ O caráter desse mecanismo na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ do íon európio foi demonstrada em 1939 por *Deutschbein*. O coeficiente de emissão espontânea entre dois estados J e J' em função do mecanismo é dado por,

$$A_{J-J'} = \frac{4e^2 \omega^3}{3\hbar c^3} n^3 S_{DM} \quad (12)$$

¹⁶ J. C. Bünzli; Lanthanides probes in life: medical and enviromental science, Amsterdam: Elsevier, 1989.

¹⁷ Broer, L. J. F.; Gorter, C. J.; Hoorcschagen, J., Physica, 11(1945) 231-250.

Onde S_{DM} é força do dipolo magnético dado por,

$$S_{DM} = \frac{\hbar^2}{4m_e c^2} \left| \left\langle (4f^N) \Psi' J' \left\| L + 2S \right\| (4f^N) \Psi J \right\rangle \right|^2 \frac{1}{2J+1} \quad (13)$$

Nas equações 12 e 13 ω é a frequência angular da transição, n é o índice de refração e L e S são os operadores dos momentos angulares orbitais e de spin, respectivamente. Os auto-estados na equação 13 são dados pelo acoplamento intermediário. Várias transições 4f-4f na série dos íons lantanídeos não podem ser consideradas pelo mecanismo de dipolo magnético, não somente em função da força de osciladores, que em geral são menores que 10^{-6} , mas também devido às regras de seleção sobre o número quântico $J(\Delta J = 0, \pm 1)$ à medida que J é considerado um bom número quântico.

O mecanismo de dipolo elétrico foi tratado em detalhes pela primeira vez por Judd¹⁸, 1962 e Ofelt¹⁹, 1962 através dos operadores tensoriais irredutíveis. Dois anos mais tarde Jørgensen e Judd²⁰, 1964 propuseram um mecanismo adicional para as transições 4f-4f, denominado inicialmente como mecanismo pseudoquadrupolar.

A força do dipolo elétrico, S_{DE} , de uma transição entre dois estados Φ e Φ' é dada por,

$$S_{DE} = \left| \left\langle \Phi' \left| \sum_i r_i \right| \Phi \right\rangle \right|^2 \quad (14)$$

Se os estados Φ e Φ' forem puros $4f^N$ a força do dipolo elétrico, S_{DE} , será nula. Entretanto, quando o íon ocupa um sítio, que não possua inversão, há um relaxamento da regra de seleção pela componente ímpar do Hamiltoniano do campo ligante, $H_{CL(impar)}$ o qual, mistura os estados provenientes de configurações eletrônicas de paridades opostas. As configurações que podem ser misturadas com a configuração $4f^N$ são aquelas do tipo $4f^{N-1}nd$, $4f^{N-1}ng$ ($n \geq 5$) e $n'd^{4d+1}4f^{N+1}$ ($d=2$ e $n'=3$ e 4). Na teoria de

¹⁸ B. R. Judd, Phys. Rev. 127 (3) (1962) 750.

¹⁹ G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. 37 (3) (1962) 511.

²⁰ C. K. Jørgensen, B. R. Judd, Mol. Phys., 8 (1964) 281.

Judd-Ofelt o ponto inicial é utilizar a teoria das perturbações na mistura de configurações. Se a perturbação for dada sobre os auto-estados, dados pela equação 10, então pode ser escrita,

$$|\Phi\rangle = |(4f^N)\Gamma\rangle + \sum_{B\beta} \frac{\langle B\beta | H_{CL(impar)} | (4f^N)\Gamma \rangle}{E(\Gamma) - E(B\beta)} |B\beta\rangle \quad (15)$$

Onde B designa a configuração excitada de paridade oposta e β seus estados. O estado $|\Phi\rangle$ possui uma expressão similar. O momento de dipolo elétrico μ_{DE} , representado pelo elemento de matriz na equação 14, agora pode ser escrito como,

$$\mu_{DE} = \sum_{B\beta} \left[\frac{\langle (4f^N)\Gamma | \sum_i r_i | B\beta \rangle \langle B\beta | H_{CL(impar)} | (4f^N)\Gamma \rangle}{E(\Gamma) - E(B\beta)} + \frac{\langle (4f^N)\Gamma | \sum_i r_i | B\beta \rangle \langle B\beta | H_{CL(impar)} | (4f^N)\Gamma \rangle}{E(\Gamma') - E(B\beta)} \right] \quad (16)$$

Para transições permitidas por dipolo elétrico, a força do oscilador pode atingir valores próximos de um. No caso dos íons lantanídeos a interação de campo ligante é da ordem de 100 cm^{-1} e a diferença de energia intraconfiguracional para o menor estado excitado de paridade oposta ($4f^{N-1}5d$) é tipicamente da ordem de 10^5 cm^{-1} . Esta diferença colocada na equação 16 produz um fator de 10^{-3} que elevado ao quadrado na equação 14 gera valores de força do oscilador na ordem de 10^{-6} típicos das transições $4f-4f$. Considerando que a diferença de energia intraconfiguracional seja menor do que as diferenças entre os baricentros das configurações excitadas e fundamentais (aproximação de *Judd* e *Ofelt*) o momento de dipolo magnético pode então ser re-escrito da seguinte forma:

$$\vec{\mu}_{de} = \sum_{\lambda, t, Q, p, q} (-1)^Q (2\lambda + 1) \begin{pmatrix} 1 & t & \lambda \\ q & p - Q & \end{pmatrix} B_{\lambda, t, p}^{de} \langle (4f^N)\Gamma | U_Q^{(\lambda)} | (4f^N)\Gamma \rangle e_q^* \quad (17)$$

Considerando que não haja interesse nas intensidades das transições entre níveis *Stark* (Γ e Γ'), mas sim nas intensidades integradas das transições entre J e J' , os

efeitos de mistura de J podem ser negligenciados e os auto-estados da configuração $4f^N$ podem ser definidos como os auto-estados encontrados no acoplamento intermediário. Então a força do dipolo elétrico será a soma sobre M_J e $M_{J'}$ dividido por $2J+1$, o qual assume que as componentes do estado inicial J são igualmente populados termicamente. A força do dipolo elétrico pode ser escrita como,

$$S_{DE} = \frac{1}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda}^{DE} \left\langle (4f^N) \Psi J \middle| U^{(\lambda)} \middle| (4f^N) \Psi J \right\rangle^2 \quad (18)$$

onde,

$$\Omega_{\lambda}^{DE} = (2\lambda+1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda,t,p}^{DE}|^2}{(2t+1)} \quad (19)$$

Assim o coeficiente de emissão espontânea, levando-se em conta os mecanismos de dipolo elétrico forçado e dipolo magnético pode ser escrito da seguinte maneira,

$$A_{JJ'} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{DE} + n^3 S_{DM} \right] \quad (20)$$

A equação 20 é válida somente quando a mistura de J for negligenciada, caso contrário, um termo entre os momentos de transição por dipolo elétrico e magnético deve aparecer.

Um outro mecanismo que coopera para a variação das intensidades de transição $4f-4f$ é o mecanismo de acoplamento dinâmico (AD). Este mecanismo foi originalmente proposto por *Jørgensen* e *Judd*, numa tentativa de explicar a variação incomum para certas transições $4f-4f$ denominadas de transições hipersensíveis ($\Delta J = 0, \pm 2$ e $\Delta L \leq 2$). A Figura 6 mostra um esquema simplificado para visualização deste mecanismo:

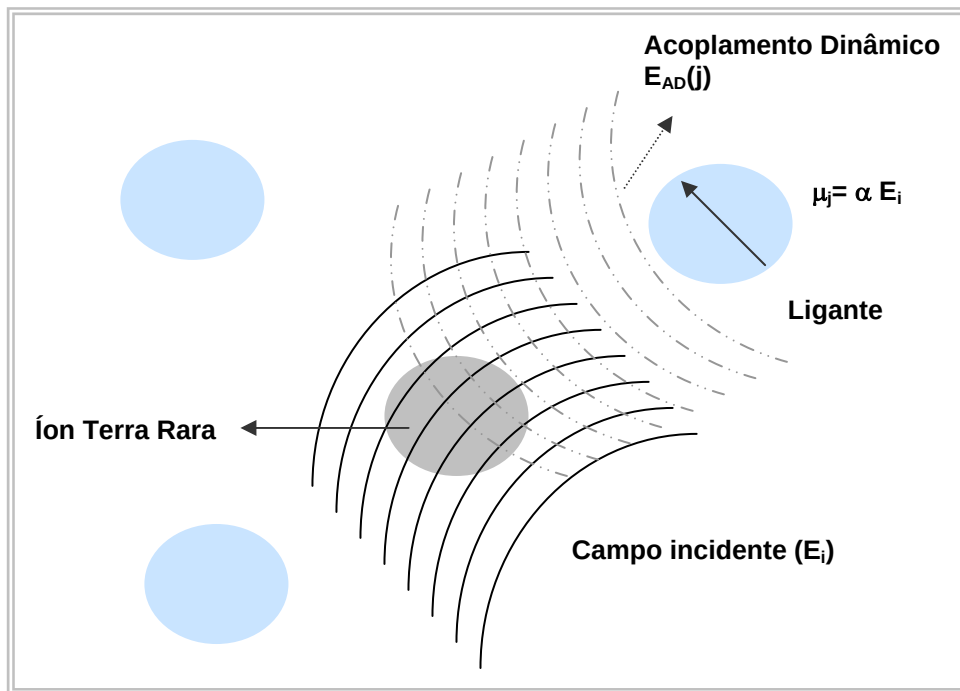


Figura 6 – Esquema simplificado do mecanismo de acoplamento dinâmico.

O campo da radiação incidente induz dipolos oscilantes (fonte de radiação) nos átomos vizinhos ao íon terra-rara e, como consequência, gera-se um campo elétrico oscilante adicional. Este campo elétrico, sendo produzido nas proximidades do íon, possui um alto gradiente local, e pode induzir as transições 4f-4f com força do oscilador na ordem ou maior que 10^{-6} . Numa primeira aproximação pode-se considerar que o dipolo oscilante induzido depende da polarizabilidade dipolar isotrópica (α) dos átomos vizinhos, como indicado na Figura 6.

A energia de interação com os elétrons 4f, H_{AD} é dada por,

$$H_{AD} = e \sum_{ij} \vec{\mu}_j \cdot \frac{(\vec{r}_i - \vec{R}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|^3} \quad (21)$$

A qual deve ser adicionada à interação com o campo incidente para levar ao mecanismo de dipolo elétrico forçado. Quando expandido em termos de operadores tensoriais irreduzíveis chega-se a um momento de transição que tem a mesma forma do dado na equação 17,

$$\vec{\mu}_{AD} = \sum_{\lambda, t, Q, p, q} (-1)^Q (2\lambda + 1) \begin{pmatrix} 1 & t & \lambda \\ q & p - Q & \end{pmatrix} B_{\lambda tp}^{AD} \langle (4f^N) \Gamma | U_Q^{(\lambda)} | (4f^N) \Gamma \rangle \vec{e}_q^* \quad (22)$$

onde,

$$B_{\lambda tp}^{AD} = - \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{2\lambda+1} \right]^{1/2} \langle 4f | r^\lambda | (1-\sigma_\lambda) \rangle \langle f | C^{(\lambda)} | f \rangle \Gamma_p \delta_{t,\lambda+1} \quad (23)$$

e,

$$\Gamma_p = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} \sum_J \frac{\alpha_J}{R_J^{t+1}} Y_p^{t*}(\Omega_J)$$

Y_p^t é um harmônico esférico e $(1-\sigma_\lambda)$ na equação 23 é um fator de blindagem. O parâmetro total de intensidade pode ser escrito agora como $B_{\lambda tp} = B_{\lambda tp}^{DE} + B_{\lambda tp}^{AD}$, o qual deve ser usado na equação 17 para se obter os parâmetros de intensidade total, Ω .

I.1.5 Taxas Radiativas e Não-Radiativas

O tempo de vida (τ) é constituído de componentes radiativas e não-radiativas, e, obtido usando-se uma aproximação de um sistema de dois níveis.²¹ A variação da população do nível emissor (N), 5D_0 e 5D_4 , para os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} respectivamente, é dada por:

$$\frac{dN_{emissor}}{dt} = -K_T N_{emissor} \quad (24)$$

Onde K_T é definido pela soma da taxa radiativa (A_{RAD}) com a taxa não-radiativa (W_{NR}). Integrando-se a equação (24), obtêm-se um decaimento exponencial da luminescência de cada complexo, cujo tempo de vida é definido como, o tempo necessário para a população do estado emissor decair de $1/e$ da população inicial. Podemos determinar a taxas radiativas e não-radiativas a partir da taxa total que é dada pela seguinte equação:

$$A_{total} = \frac{1}{\tau} = A_{RAD} + W_{NR} \quad (25)$$

A eficiência quântica (η) é expressa pela razão entre número de fótons emitidos e de fótons totais (A_{RAD} e W_{NR}),²² correspondendo a seguinte equação:

²¹ M. D. Lumb; Luminescent Spectroscopic, Academic Press Inc., london, 109 (1978).

²² A. Bril; Absolute efficiencies of phosphors with ultraviolet and cathode-ray excitation, in: Luminescence of organic and Inorganic Materials, Ed. Kallman and Spruch John Wiley, New York, 479-493 (1962).

$$\eta = \frac{A_{RAD}}{A_{rad} + W_{NR}} \quad (26)$$

I.1.6 Determinação Experimental dos Parâmetros de Intensidades

Os parâmetros de intensidades experimentais (Ω_λ) do íon európio trivalente, são determinados a partir da seguinte expressão:

$$I_{J-J'} = \hbar \omega_{J-J'} A_{J-J'} N_J \quad (27)$$

Onde; N_J é a população do nível emissor (J); $\hbar$ é a energia da transição $J-J'$; e, $A_{J-J'}$ é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein. A transição $^5D_0 - ^7F_1$, cuja sua natureza é dipolo magnético, não depende de valores de Ω_λ ,²³ é utilizada como referência na determinação dos parâmetros Ω_2 e Ω_4 (Equação 28), neste caso pode-se eliminar as populações dos estados envolvidos.

$$A_{0-J'} = \frac{S_{0-J'}}{S_{0-1}} \frac{\omega_{0-1}}{\omega_{0-J'}} A_{0-1} \quad (28)$$

Na equação acima são correlacionadas as frequências das transições ($\omega_{0-1}/\omega_{J-J'}$), as áreas sob as curvas ($S_{J-J'}/S_{0-1}$), determinadas a partir do espectro de emissão do complexo; e a taxa de emissão da referência, A_{0-1} ,²⁴ que é definida pela equação 29:

$$A_{0-1} = 0,31 \cdot 10^{-11} (n)^3 (\tilde{\nu})^3 \quad (29)$$

Onde n é o índice de refração (valor médio utilizado de 1.5) e, $\tilde{\nu}$ refere-se ao número de onda da transição 0-1. A partir da equação 28 torna-se possível a

²³ M. C. F. C. Felinto, C. S. Tomiyama, H. F. Brito, E. E. S. Teotonio, O. L. Malta, J. of Sol. State Chem., 171 (2003), 189-194.

²⁴

determinação dos parâmetros de intensidades experimentais,²⁵ que são dados pela equação 30:

$$\Omega_{\lambda} = \frac{3\hbar c^3 A_{0-\lambda}}{4e^2 \omega^3 \chi \langle {}^7F_{\lambda} \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2} \quad (30)$$

O fator de correção de Lorentz (χ) é dado pela equação 31:

$$\chi = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \quad (31)$$

Os elementos de matriz reduzido $\langle {}^7F_{\lambda} \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2$, estão estabelecidos, por *Carnall et al.*²⁶, cujos valores são: $\langle {}^7F_2 \| U^{(2)} \| {}^5D_0 \rangle^2 = 0,0032$ e $\langle {}^7F_4 \| U^{(4)} \| {}^5D_0 \rangle^2 = 0,0023$.

A partir da determinação dos parâmetros de intensidades fenomenológicos avalia-se o ambiente químico ao redor do íon európio, podendo este ser mais ou menos polarizável, cuja dependência são os ligantes envolvidos; para grandes valores de Ω_{λ} temos predominantemente as transições ocorrendo pelo mecanismo de acoplamento dinâmico.²⁷

I.1.7 Parâmetro R02

A presença da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ do íon európio, bastante discutida na literatura²⁸, não deveria ocorrer dentro da configuração $4f^N$ pelos mecanismos de dipolo elétrico, quadrupolo elétrico e vibrônico, pois seu elemento de matriz reduzido do operador $U^{(0)}$ é igual à zero. O mecanismo pseudomultipolar determina que esta transição possa ocorrer, devido à mistura dos J 's, que descreve a participação dos estados 7F_2 , 7F_4 e 7F_6 na formação do 7F_0 , havendo neste caso, maior participação do estado 7F_2 . Esta mistura deve-se pela representação dos termos pares $B_q^k C_q^{(k)}$ do hamiltoniano campo ligante

²⁵ O. L. Malta, Mol. Phys., 42 (1981), 65-72.

²⁶ W. T. Carnall, H. Crosswhite; Energy Levels Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃, Argonne National Laboratory.

²⁷ O. L. Malta, L. D. Carlos, Quim. Nova, 26 (2003) 6.

²⁸ a) G. Blasse, A. Bril, Philips Res. Repts, 21 (1996) 368-378; b) O. L. Malta, Mol. Phys., 42 (1981) 65-72.

mostrado anteriormente. Descrevemos o estado 7F_0 como uma combinação linear dos estados com $J = 0, 2, 4$ e 6 .

$$|{}^7F_0\rangle = \sum_{JM_J} C_{JM_J} |{}^7FJM_J\rangle \quad (32)$$

Podemos assumir duas condições, a mistura dos J 's ocorre dentro do termo 7F e apenas o termo com $J = 2$ é considerado. A equação 32 pode então ser reescrita como:

$$|{}^7F_0\rangle = C_{00} |{}^7F00\rangle + \sum_{M_J} C_{2M_J} |{}^7F2M_J\rangle \quad (33)$$

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ pode ser considerada pseudo-hipersensível, uma vez que existe dependência com a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. O parâmetro obtido a partir da equação 34 pode ser utilizado na análise da intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e na avaliação do efeito de mistura dos J 's.

$$R_{02} = \frac{I(0,0)}{I(0,2)} = \frac{S(0,0)}{S(0,2)} = \frac{\sigma_{0,0}A(0,0)}{\sigma_{0,2}A(0,2)} \cong \frac{A(0,0)}{A(0,2)} \quad (34)$$

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

I.1.8 Compostos Coordenação de Íons Lantanídeos

Na teoria de coordenação desenvolvida por *Alfred Werner*, em 1900, postulou-se que o íon metálico é rodeado por vários ligantes e que as propriedades do composto resultante são determinadas pela natureza da ligação e geometria dos ligantes ao redor do íon.²⁹ Estudos dos compostos de coordenação com íons lantanídeos começaram durante a década de 40, no intuito de melhorar os processos de separação dos elementos.³⁰ Em 1961 iniciou-se um novo capítulo na química inorgânica, onde complexos de lantanídeos (Ln^{3+}) com ligante β -dicetonas são estudados intensivamente (transferência de energia intramolecular, excitação do íon metálico e eficiência

²⁹ A. Werner, Zeitschr. Inorg. Chem., 3 (1893), 276.

³⁰ D. F. Peppard. Separation of Rare Earths, John Wiley and Sons, new York, 38 (1961).

quântica),³¹ visando principalmente aplicações analíticas. Tais estudos levaram a descoberta da ação laser do complexo por benzoilacetato de európio em 1962.³² Os íons lantanídeos apresentam uma tendência a ligar-se a moléculas de água e recebem a classificação de ácidos duros. Íons nesta classificação se ligam a bases duras contendo oxigênio e/ou nitrogênio como átomos ligantes. A pequena razão carga/raio influencia o caráter iônico da ligação metal-ligante, além do número de coordenação, que pode variar desde três até doze, sendo os NCs = 8 e 9 os mais comuns.³³

Alguns destes compostos apresentam alto rendimento quântico de emissão e são denominados Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL).^{34,35} Esses compostos possuem diversas aplicações práticas como, por exemplo: em análises biomédicas como sondas luminescentes extremamente sensíveis,³⁶ agentes de contraste em imagem de ressonância magnética,^{37,38} e também aplicados como dispositivos eletroluminescentes³⁹ e dosímetros para radiação ultravioleta.⁴⁰

I.1.9 Ligantes Utilizados

I.1.9.1 Éteres Coroa

Os agentes complexantes também chamados de **ionóforos**, que significa transportadores de íons, podem ser classificados em éteres coroa, coronantes, criptandos e podantes (Figura 7).⁴¹ Podendo ser substâncias orgânicas cíclicas ou acíclicas,

³¹ G. A. Grosby, R. E. Whan, R. M. Aline, J. Chem. Phys., 34 (1961) 743.

³² H. M. Samelso, A. Lampic, V. A. Brophy, C. Breecher, J. Chem. Phys., 40 (1964), 2545.

³³ Tese de Doutorado de F. R. G. Silva (1999), Departamento de Química Fundamental, UFPE.

³⁴ Sabbatini, N., Guardigli, M., Lehn, J. M. Coord. Chem. Rev., 123, 201-228 (1993).

³⁵ G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. Santa-Cruz, E. F. da Silva Jr., Coord. Chem. Rev., 196 (2000), 165-195.

³⁶ G. Imbuch, Phys. Rev., 153 (1967).

³⁷ P. Wang, M. Saadioui, C. Schmidt, V. Böhmer, V. Host, J. F. Desreux, J-F. Dozol, Tetrahedron, 60 (2004) 11, 2509-2515.

³⁸ J. Tianzhu, W. Xiangyun, V. Comblin, J. F. Desreux, J. of Inorg. Biochem., 43(1991) 2-3, 637.

³⁹ R. Reyes, M. Cremona, E.E.S. Teotonio, H.F. Brito, O.L. Malta, Chem. Phys. Lett., 396 (2004), 1-3, 54-58.

⁴⁰ C. G. Gameiro, C. A. Achete, R. A. Simão, E. F. da Silva, Jr., P. A. Santa-Cruz, J. of Alloy.Comp., 344 (2002) 1-2, 385-388.

⁴¹ W. O. Lin, J. T. X. Brito Neto, Quím. Nova, 21(1998) 5.

hospedeiros, contém em sua estrutura a fórmula genérica $(X-CH_2-CH_2)_n$, onde $X = O$, N e/ou S . A classificação é distinta para os casos supracitados; os coronantes são monocíclicos ligados a qualquer átomo doador; criptandos são compostos oligocíclicos esféricos contendo heteroátomos; podantes são coronantes e criptandos acíclicos com heteroátomos; e o termo éter coroa é reservado para os oligoéteres cíclicos que contêm exclusivamente oxigênios como átomo doador.

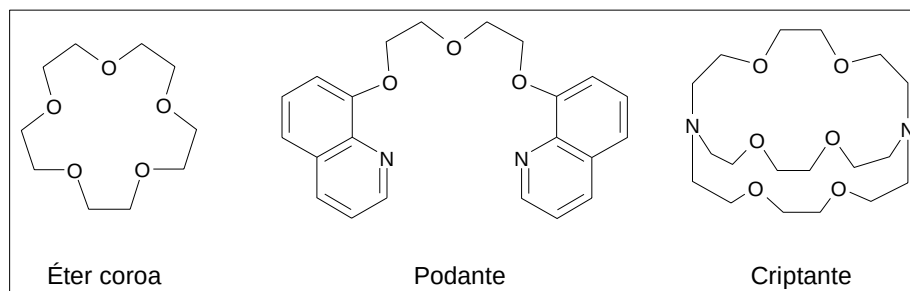


Figura 7 – Classes de Ionóforos.

Em 1987, os éteres coroa foram descritos por *Charles Pedersen*, *Donald Cram* e *J. M. Lehn*, os quais posteriormente receberam o Nobel de Química. Dentre suas aplicações destacam-se a capacidade de catalisar reações entre duas fases de pouca afinidade como uma fase iônica e uma orgânica.⁴²

Os éteres coroa são nomeados da forma X-coroa-Y, sendo X o número total de átomos no anel, e Y o número de átomos de oxigênio. O [1,4,7,10,13,16] hexaoxaciclooctadecano, ou dibenzo-18-coroa-6 foi o primeiro éter sintético, o qual foi obtido em forma de cristais brancos fibrosos, que apresentaram pouca solubilidade em metanol, porém tornaram-se solúveis com a adição de um sal de sódio.

Esta descoberta abriu fronteiras na química de coordenação, pois tais compostos formam complexos de inclusão, que são semelhantes em muitos aspectos à de antibióticos macrocíclicos responsáveis pelo transporte iônico, através de membranas naturais e sintéticas.

A propriedade mais marcante nos éteres coroa é a sua habilidade de formar complexos estáveis com cátions de metais alcalinos, alcalinos terrosos e lantanídeos (Tabela 4). Esses complexos apresentam ligações íon-dipolo e sua geometria determina-se pelo ajuste da cavidade do éter ao diâmetro do cátion (Figura 8).

⁴² G. W. Gokel, W. M. Leevy, M. E. Weber, Chem. Rev., 104 (2004), 2723-2750.

Tabela 4 – Ajustes entre os diâmetros das cavidades hidrofílicas de alguns éteres com alguns cátions metálicos.

Cátion	Diâmetro do cátion (Å)	Éter coroa	Diâmetro da cavidade (Å)
Li ⁺	1,36	12-coroa-4	1,2-1,5
Na ⁺	1,90	15-coroa-5	1,7-2,2
K ⁺	2,66	18-coroa-6	2,6-3,2
Cs ⁺	3,38	21-coroa-7	3,4-4,3
Eu ³⁺ _(n.c.=8)	1,066	12-coroa-4	1,2-1,5
		15-coroa-5	1,7-2,2
		18-coroa-6	2,6-3,2
Gd ³⁺ _(n.c.=8)	1,053	12-coroa-4	1,2-1,5
		15-coroa-5	1,7-2,2
		18-coroa-6	2,6-3,2

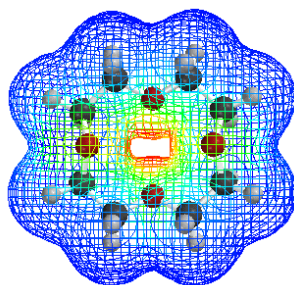


Figura 8 – Representação da nuvem eletrônica do 12-coroa-4.

A estabilidade destes compostos é dependente dos seguintes fatores: relação diâmetro do cátion e o diâmetro da cavidade; número adequado de oxigênios capazes de coordenar; alta densidade de carga no cátion; baixa polaridade do solvente; ânion polarizável e lipofílico.

A partir de dados de raio atômico, relação diâmetro e alta densidade do cátion são possíveis determinar qual íon seria “ideal” para o uso de um determinado éter coroa. Trabalhos na literatura mostram a síntese de complexos de lantanídeos com éteres coroa, com finalidade de estudar propriedades espectroscópicas;⁴³ e aplicados como sensores para capturar íons.^{44,45} Estes complexos possuem, além dos éteres como ligantes, β-dicetonas para completar a esfera de coordenação dos íons. Em nenhum dos

⁴³ 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.

⁴⁴ G. W. Gokel, W. M. Leevy, M. E. Weber, Chem. Rev., 104 (2004), 2723-2750.

⁴⁵ J. Montenegro, E. Perez-Inestrosa, D. Collado, Y. Vida, R. Suau, Org. Lett., 6 (2004), 2353-2355.

trabalhos da literatura é reportado a síntese utilizando ligantes heterobiaris e heterotriaris. Neste trabalho foram sintetizados 35 complexos inéditos, utilizando bipyridina, fenantrolina e terpiridina, para a substituição de moléculas de água da primeira esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} , 2 matrizes de sílica com seus respectivos complexos e 2 complexos binucleares.

I.1.9.2 Ligantes Heterobiaris e Heterotriaris

Como dito anteriormente, os números de coordenação mais comuns em compostos de coordenação com íons lantanídeos é de 8 ou 9, portanto além de acomodar uma molécula do éter coroa, o mesmo ainda comporta 2-4 moléculas de água.^{46,47} As moléculas de água diminuem a intensidade de emissão dos íons, propiciando o decaimento não-radiativo pelo acoplamento vibrônico O-H, o que podemos observar pela Figura 9, portanto torna-se imprescindível o uso de heteroligantes⁴⁸ neutros como a 2,2'-bipyridina, 1,10-fenantrolina e a 2,2':6',2''-terpiridina (Figura 10).

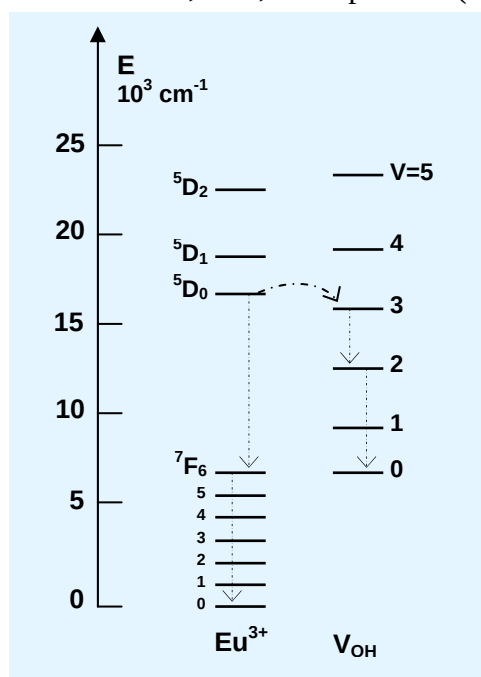


Figura 9 – Decaimentos não-radiativos através dos modos vibracionais do grupo O-H, devido a estados ressonantes ao íon.

⁴⁶ Cheng, M. T. e Rinehart, K. L.; JACS, 100, 7411 (1978).

⁴⁷ a) Napier, G. D. R.; Neilson, J. D. e Sherpherd, T. M.; J.C.S. Faraday 2, 71, 1487 (1975). b) Neilson, J. D. e Shepherd, T.M.; J.C.S. Faraday 2, 72, 557 (1976).

⁴⁸ G. F. de Sá, L. H. A. Nunes, J. Alloys Comp., 196 (1993), 17-23.

Estes ligantes são bi e tri-dentados, e coordenam-se através do nitrogênio. O uso de ligantes heterobiariis já foi muito descrito na literatura e sua síntese é bastante conhecida, pois favorecem a formação de complexos devido a sua forte interação com outros ligantes aromáticos e/ou eletronegativos.⁴⁹

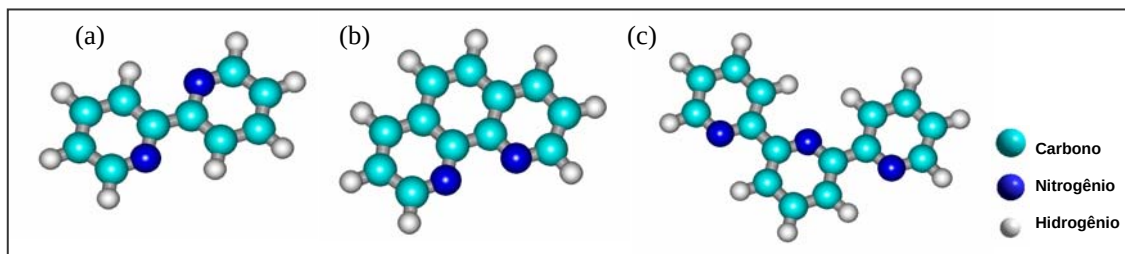


Figura 10 – Os ligantes 2,2'-bipiridina (a), 1,10-fenantrolina (b) e a 2,2':6',2''-terpiridina (c).

I.1.10 Transferência de Energia Ligante/Metal

O termo luminescência estabelecido em 1888 pelo físico alemão *Eihard Wiedemann*, “para todos os fenômenos de luz não condicionados ao aumento da temperatura”,⁵⁰ posteriormente foi relacionado com a diferença de energia entre dois estados quânticos, o emissor e o estado fundamental. Em 1942, foi descrito por *Weissman* o processo de sensibilização da luminescência dos complexos de íons lantanídeos,⁵¹ demonstrando que sob excitação na região dos ligantes, estes sistemas exibem emissões características do íon metálico central. Notou-se que um ligante orgânico apresentando alto coeficiente de absorvidade molar, ϵ , quando coordenado ao íon metálico é capaz de transferir energia eficientemente para o íon lantanídeo, intensificando assim sua luminescência. Além disso, o ligante pode ser escolhido no sentido de fornecer ao sistema uma funcionalidade com desejadas propriedades, como: solubilidade e afinidade de ligação.

A luminescência em compostos de coordenação com íons lantanídeos, envolve alguns mecanismos de transferência de energia que descrevemos abaixo:

1. Emissão por parte do ligante, que se deve à transferência de energia do metal para o ligante ou por característica intrínseca do ligante;

⁴⁹ Frey, S. T.; Gong, M. L. e De W., W. Horrocks Jr.; *Inorg. Chem.*, 33 (15), 3229 (1994).

⁵⁰ Bünzli, J-C e Choppin, G. R.; “Lanthanides Probes In Life, Medical and Environmental Science”, Ed. Elsevier, Amsterdam (1989).

⁵¹ S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.*, 214 (1942) 10.

2. Emissão do íon metálico pela própria absorção dentro de sua configuração $4f^N$, que pode ocorrer via dipolo elétrico forçado, acoplamento dinâmico e vibrônico, e dipolo magnético;
3. Emissão do íon lantanídeo através de uma transferência intramolecular do ligante excitado, resultando em transições radiativas dentro do nível f do íon.

Os níveis de energia localizados no ligante podem ser representados a partir das possibilidades de decaimentos da energia absorvida (Figura 11). As setas sólidas indicam absorção e emissão da radiação, e as pontilhadas indicam transições não-radiativas (sem emissão de fóton).

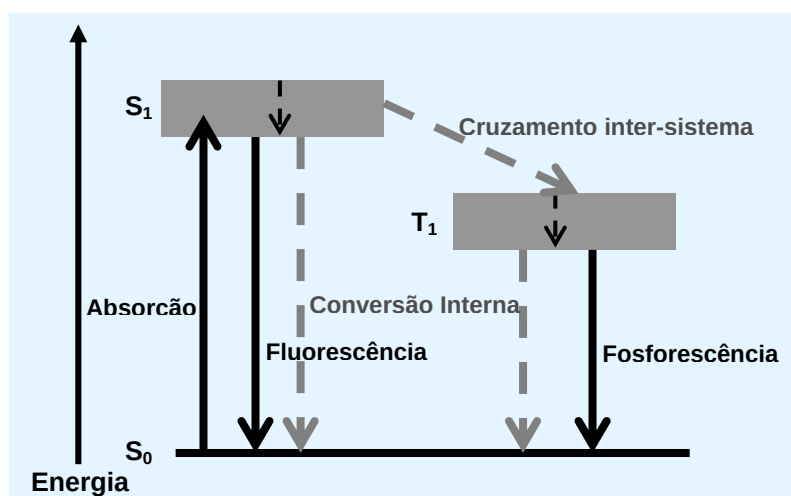


Figura 11 – Níveis de energia de uma molécula orgânica.

O processo de fluorescência refere-se à transição radiativa entre estados de mesma multiplicidade (ex. $S_1 \rightarrow S_0$). O tempo de vida deste processo é da ordem de 10ns.⁵² A fosforescência é uma transição radiativa que envolve mudança no número quântico de spin total S , ocasionando uma transição proibida por spin (ex.: $T_1 \rightarrow S_0$) e, conseqüentemente, o tempo de vida para tal transição aumenta, ficando da ordem de microsegundos ou maior.

Existem três mecanismos⁵³ pelos quais se pode descrever os processos de transferência de energia intramolecular:

- Mecanismo I – Após o cruzamento intersistema entre o estado singlete (S_1) e o tripleto (T_1) localizados no ligante, ocorre uma transferência de energia de T_1 para

⁵² J. N. Demas. J. Chem. Educ., 60(1983) 803.

⁵³ G. A. Crosby, R.E. Whan, R. M. Alire, J. Chem. Phys., 34 (1961), 223.

um estado ressonante de baixa energia (N_1), localizado no íon lantanídeo (Figura 12). Posteriormente, ocorre emissão de luz através das transições intraconfiguracionais $4f^N$ características do íon Ln ;

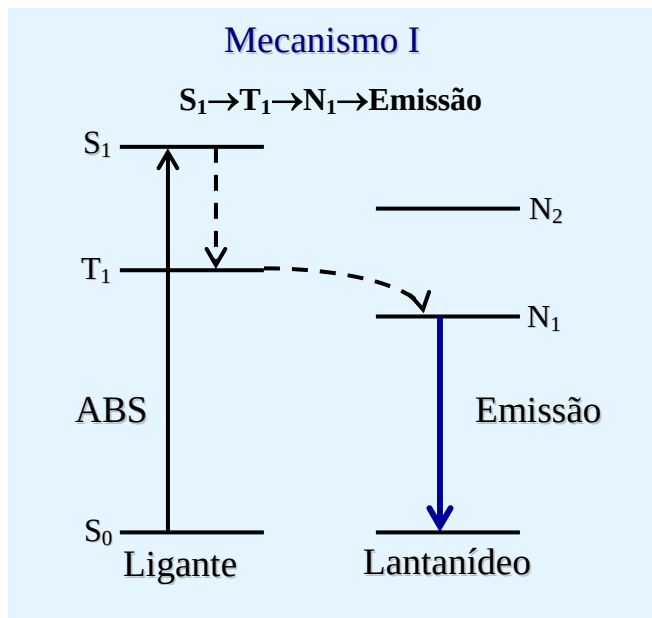


Figura 12 – Mecanismo de transferência de energia do ligante (T_1) para o nível de baixa energia do íon lantanídeo.

- Mecanismo II – Neste caso, o estado T não participa do processo de transferência de energia, sendo considerado apenas a transferência direta do estado excitado S_1 para um estado de baixa energia (N_1) do íon lantanídeo (Figura 13).

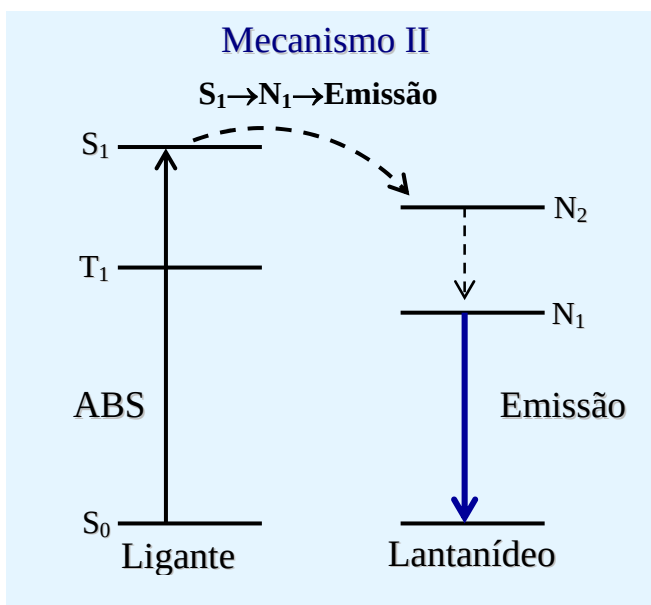


Figura 13 – Mecanismo de transferência de energia do ligante (S_1) para o nível (N_1) do lantanídeo.

- Mecanismo III – O processo de transferência de energia é descrito pelas seguintes etapas: i) transferência de energia do estado S_1 para um nível excitado do íon metálico (N_2); ii) transferência de energia do nível N_2 (Ln^{3+}) para o estado tripleto de ligante; iii) transferência de energia do estado T para o nível N_1 do íon Ln (III) (Figura 14).

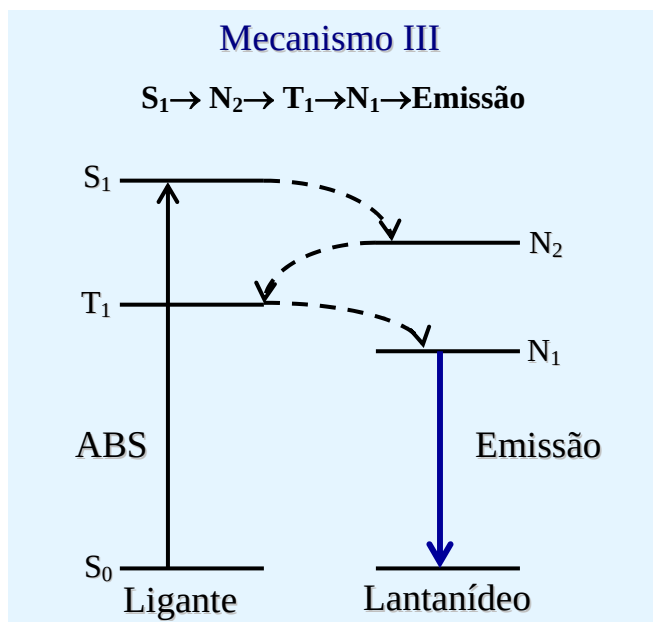


Figura 14 – Mecanismo de transferência de energia do ligante (S_1) para o nível (N_2) do lantanídeo.

A Figura 15 ilustra os principais processos fotofísicos envolvendo mecanismos de transferência de energia intramolecular em compostos de coordenação contendo íons Ln^{3+} . Podem-se descrever esses processos da seguinte forma:

- Absorção de energia na região do UV pelos ligantes, levando a excitação para o estado singleto (S_1), a partir de uma taxa de excitação ($A_{exc.}$);
- O estado S_1 pode sofrer um decaimento não-radiativo (W_{NR}) para o estado tripleto (T_1), ou transferir energia por uma taxa de W_{TE} para um estado ressonante excitado do íon lantanídeo (N_3);
- O estado tripleto pode transferir energia de forma não-radiativa para o nível (N_2) do lantanídeo, a partir de uma taxa de transferência de energia (W_{TE*}).
- O nível N_2 pode perder energia de forma não-radiativa (relaxação) para um nível de mais baixa energia excitado do íon (N_1), sendo este o responsável pela emissão de luz.

Os canais de supressão da luminescência podem ser os mecanismos de retro-transferência (W_{RT}) e bandas de transferência de carga (TC) que tenham baixa energia.

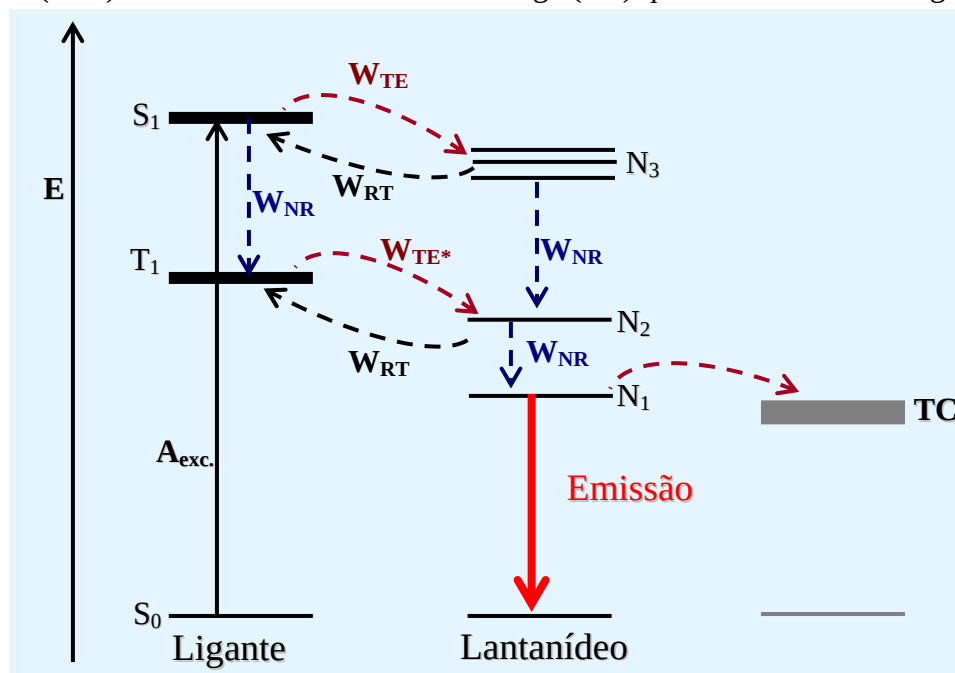


Figura 15 – Esquema dos níveis de energia envolvidos no processo de transferência de energia ligante-metal.

Medidas de tempo de vida elucidam os processos que envolvem os complexos sintetizados, e a partir destes dados é possível conhecer algumas propriedades importantes, como: eficiência quântica, taxas radiativas e não radiativas. O balanceamento entre absorção, decaimentos não-radiativos, transferência de energia e taxas de emissão, fornecem a intensidade de emissão do íon envolvido.

1.1.11 O Modelo Sparkle

O *design* de novos ligantes capazes de formar complexos estáveis e luminescentes com íons lantanídeos é uma área de grande interesse na química computacional. Muitos desses compostos demonstram boa eficiência no processo de transferência de energia, e devido à dificuldade de se obter dados cristalográficos, por causa da problemática de obtenção de cristais desses complexos, tornam-se fundamentais cálculos teóricos que elucidem suas geometrias proporcionando a previsão dessas propriedades. A partir da modelagem é possível também obter dados sobre a estrutura eletrônica dos ligantes e estabilidade dos compostos formados (calor de formação: ΔH_f).

O Departamento de Química Fundamental, da Universidade Federal de Pernambuco, tem demonstrado interesse nas propriedades desses compostos de coordenação, e, numa cooperação entre teoria e experimento, Andrade e colaboradores,⁵⁴ desenvolveram um modelo semi-empírico, o *Sparkle Model for the Calculations of Lanthanide Complexes* (SMLC).

O SMLC é o primeiro tratamento químico-quântico para complexos de lantanídeos, formados através de ligantes orgânicos volumosos. O modelo inicialmente considera que em tais compostos, a ligação entre o lantanídeo (Ln) e o ligante tem predominantemente um caráter eletrostático, onde o Ln é uma espécie iônica sem orbitais e com carga de +3e. Neste primeiro modelo foram incluídos alguns parâmetros como o calor de formação do íon Eu(III) obtido a partir da soma do calor de atomização do európio com os três primeiros potenciais de ionização,⁵⁵ e por fim um ajuste de modo a minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre as distâncias dos átomos que compõe o poliedro de coordenação do complexo de Eu(acac)₃fen, onde: acac=acetilacetato e fen=1,10-fenantrolina, parametrizando o método AM1 incluso no programa MOPAC 6.0. Apenas o poliedro de coordenação é envolvido na parametrização, pois os métodos semi-empíricos descrevem com clareza a geometria dos ligantes.

Na segunda versão do modelo, chamado de SMCL II,¹⁵ foi incluída a massa atômica do európio (151.965 u.m.a.), e adicionaram-se funções gaussianas esféricas nas integrais de repulsão caroço-caróço, modificação da função resposta usada na parametrização, re-parametrização para o método AM1, e novas parametrizações para os métodos PM3 e MNDO, além de sua implementação no programa MOPAC 93.00.⁵⁶

O SMLC III inclui o desenvolvimento de uma melhor função resposta no SMLC/AM1, utilizando um conjunto maior de parâmetros para o íon európio, além de escolher um conjunto de parametrizações representativas para os demais íons lantanídeos.

Os objetivos gerais do novo modelo consistem: incluir um grupo mais representativo de estruturas para o universo dos complexos e escolher uma função

⁵⁴ A. V. M. de Andrade, N. B. da Costa Jr., A. M. Simas, G. F. de Sá, J. All. and Comp., 225 (1995), 55-59.

⁵⁵ J. A. Deam, et al., eds, "Lange's Handbook of Chemistry", Mc Graw-Hill, new York (1985).

⁵⁶ Dissertação de Mestrado de G. B. Rocha (1998), Departamento de Química Fundamental, UFPE.

resposta capaz de reproduzir propriedades de interesse, ajustando parâmetros como comprimentos e ângulos de ligação envolvendo o íon metálico. Para isto, incluiu-se um conjunto de estruturas cristalográficas de um banco de dados, o *Cambridge Structural Database 2003* (CSD). Os parâmetros para a classificação de estruturas foram divididos em sete grupos capazes de representar qualquer tipo de complexo.

Na outra etapa adotou-se uma função resposta relacionada para cada íon lantanídeo. Esta foi composta de duas parcelas; a primeira foi o quadrado das diferenças iteratômicas experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}), que envolvem o íon metálico multiplicado por um peso (W_i). A segunda parcela é a diferença entre os ângulos experimentais (θ_i^{exp}) e os calculados (θ_i^{calc}), multiplicado por um peso (W_j).⁵⁷

O avanço do modelo SMLC/AM1 nos permite calcular com erros menores que 2%⁵⁸ as distâncias entre o íon e os átomos ligantes, como também entre os átomos do poliedro de coordenação.

I.1.11.1 Espectros Eletrônicos Teóricos.

Obtendo-se a modelagem através do SMLC/AM1, dos complexos estudados foi possível à determinação dos espectros eletrônicos teóricos. Para este cálculo foi utilizado o método INDO/S-CI “Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopic-Configuration Interaction”,⁵⁹ que permite a obtenção dos níveis de energia e das forças de osciladores das transições localizados nos ligantes.

Os estados excitados singletos e tripletos, e as forças dos osciladores das transições $S_0 \rightarrow S_1$ são obtidos através de uma interação de configuração, levando-se em conta todas as excitações simples (CIS), que são geradas dentro de uma matriz, que representa um conjunto de orbitais moleculares virtuais. Esta matriz é aumentada até que não possam ser observadas mudanças significativas nos espectros teóricos de absorção. Com os valores dos estados singletos e seus respectivos valores de força de oscilados é feito um ajuste da curva *lorentziana* possuindo largura de banda compatível com a dos espectros de absorção experimentais.

⁵⁷ Dissertação de Mestrado de R. O. Freire (2004), Departamento de Química Fundamental, UFPE.

⁵⁸ Tese de Doutorado de R. O. Freire (2007), Departamento de Química Fundamental, UFPE.

⁵⁹ (a) J. E. Ridley, M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta*, 32 (1973) 11; (b) M. C. Zerner, *Zindo Manual*, QTP, University of Florida, Gainesville, FL, 1990.

I.2 OBJETIVOS

Este capítulo tem como objetivo geral a síntese, caracterização e estudo espectroscópico de novos complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} utilizando como ligantes o 12-coroa-4 e 15-coroa-5. Os objetivos específicos foram:

- Escolher o melhor sistema em termos do éter coroa, ânions e do ligante substituinte das moléculas de água do sistema precursor, com a finalidade de aplicá-lo como uma sonda luminescente;
- Realizar o estudo espectroscópico dos sistemas a partir de medidas de espectroscopia de luminescência, parâmetros R02 e de intensidades, e tempo de vida;
- Determinar os estados tripletos e singletos usando para isto os complexos de Gd^{3+} ; com o intuito de determinar os possíveis mecanismos de transferência de energia;
- Realizar o estudo teórico das estruturas sintetizadas a partir da modelagem, espectro eletrônico, singletos e tripletos, bem como, comparar os resultados com os experimentais obtidos, para assim avaliar o método utilizado nestas previsões.

I.3 PARTE EXPERIMENTAL

I.3.1 Materiais Utilizados: Solventes e Reagentes

Os reagentes e solventes utilizados na síntese dos complexos e nas medidas experimentais estão apresentados na Tabela 5. Para todas as sínteses não foi feita nenhuma purificação prévia dos reagentes e solventes.

Tabela 5 – Reagentes e solventes utilizados na síntese e caracterização dos compostos.

Reagentes/Solventes	Procedência
Eu ₂ O ₃ (99,99%)	Aldrich
Gd ₂ O ₃ (99,99%)	Aldrich
Tb ₂ O ₃ (99,99%)	Aldrich
HCl PA	Merck
EuF ₃ (99,99+%)	Aldrich
TbCl ₃ .6H ₂ O (98%)	Aldrich
Solução padrão EDTA 0,01M	Merck
Etanol PA	Carlo Erba
Acetona PA	Vetec
12-Coroa-4 (98%)	Aldrich
15-Coroa-5 (98%)	Aldrich
2,2'-Bipiridina (98%)	Fluka
1,10-Fenantrolina Monohidratada (99+%)	Aldrich
2,2':6',2''-Terpiridina (98%)	Aldrich

I.3.2 Síntese dos Sais de Lantanídeos

I.3.2.1 Cloreto de Európio

Pesou-se 0,258g (1 mmol) de óxido de európio, em um béquer de 100 ml; em seguida, adicionou-se 0,5 ml (6 mmol) de ácido clorídrico concentrado e 20 ml de água destilada, deixando o sistema sob agitação magnética e aquecimento (110-150 °C). Deixou-se a solução chegar quase em ponto de secura; e, neste momento, adicionou-se mais água destilada e aferiu-se o pH. Verificando que o mesmo encontrou-se entre a

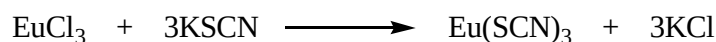
faixa 5-6, deixou-se evaporar todo o solvente e adicionou-se um pouco de álcool etílico absoluto. Por último, fez-se uma titulação complexométrica, utilizando uma bureta de pistão com o padrão EDTA (0,01mol/L) e solução tampão de ácido acético/acetato de sódio (com indicador alaranjado de xilenol). Em seguida, calculou-se a concentração molar da solução etanólica de cloreto de európio. Utilizou-se da mesma metodologia para sintetizar o cloreto de gadolínio e os demais sais de európio (perclorato, nitrato e brometo), utilizando os seguintes ácidos inorgânicos: HClO₄, HNO₃ e HBr.

Abaixo segue equação estequiométrica geral utilizada como base dos cálculos (para óxidos de európio e gadolínio), onde A⁻ = Cl, Br, NO₃, ClO₄:



I.3.2.2 Tiocianato de Európio

Em um béquer de 50mL, colocou-se 7,4 ml (1,0 mmol) de uma solução etanólica de cloreto de európio (0,135 mol/l); em seguida, adicionou-se 0,29g de KSCN (3,0 mmol). Deixou-se o sistema sob agitação magnética durante 10 minutos; em seguida, filtrou-se para retirar o KCl precipitado, lavou-se com etanol absoluto. Por último, fez-se o mesmo processo de titulação complexométrica, já mencionado anteriormente, e calculou-se a concentração molar da solução etanólica final.



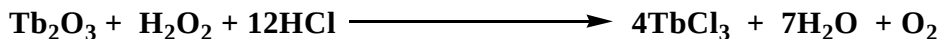
I.3.2.3 Cloreto de Térbio

Pesou-se 0,748g (1 mmol) de óxido misto de térbio (III e VI), em um béquer de 100mL; em seguida, adicionou-se 1 ml (12 mmol) de ácido clorídrico(37%) e 20ml de água destilada, deixando o sistema sob agitação magnética. Adicionou-se peróxido de hidrogênio à mistura, até a solução ficar incolor.

Após completa dissolução, deixou-se o sistema sob agitação e aquecimento (110-150 °C). Quando a solução chegou quase em ponto de secura, adicionou-se mais água destilada e aferiu-se o pH. Verificando que o mesmo encontrou-se entre a faixa 5-6, deixou-se evaporar todo o solvente e adicionou-se um pouco de álcool etílico absoluto. Por último, fez-se uma titulação complexométrica, utilizando uma bureta de pistão com o padrão EDTA (0,01 mol/l) e solução tampão de Buffer (com indicador alaranjado de

xilenol). Em seguida, calculou-se a concentração molar da solução etanólica de cloreto de térbio (III).

Abaixo segue equação estequiométrica utilizada como base dos cálculos:



I.3.3 Síntese dos Compostos de Coordenação

Dividiu-se a síntese dos complexos em duas partes; na primeira, estudou-se a influência de ânions; no que se refere à otimização de algumas propriedades, como intensidade de emissão, e a seletividade do complexo na detecção de grupos NO_3^- . Na segunda parte, foram sintetizados complexos com ligantes heterobiaris e heterotriaris substituindo moléculas de água existentes na primeira esfera de coordenação dos complexos de éteres coroa. O intuito foi aumentar a intensidade de luminescência, bem como avaliar o efeito supressor dessas moléculas de água frente ao ligante em estudo (éter coroa).

Após essas modificações foi selecionado um sistema que apresentasse maior eficiência quântica e intensidade de emissão; já que o precursor (complexo de Ln-coroa) não apresenta tais propriedades, para seu uso como sonda luminescente.

I.3.3.1 Série de Ânions

O sistema escolhido para o estudo de ânions foi $[\text{Eu}(12\text{-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{A})].\text{A}_2$, onde $\text{A} = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{ClO}_4, \text{NO}_3$ e SCN , devido apresentar alta intensidade de luminescência. A síntese foi feita em um balão de fundo redondo, onde foram adicionados $5,0 \times 10^{-4}$ mol de EuA_3 e $5,0 \times 10^{-4}$ mol de 12-coroa-4, a uma mistura 1:3 de acetona/etanol, e deixou-se sob agitação constante. Após precipitação completa ($\cong 3\text{hs}$), adicionou-se $1,0 \times 10^{-3}$ mol de 1,10-fenantrolina monohidratada (fen). O solvente foi evaporado, e o complexo foi lavado com acetona a frio, posteriormente seco sob vácuo e armazenado em dessecador.

Foi realizado teste de substituição de ânions, para determinar se os ânions estão na primeira ou segunda esfera de coordenação. Para este teste usaram-se misturas estequiométricas de 1:1; 1:2 e 1:3 do complexo $[\text{Eu}(12\text{-coroa})(\text{fen})_2(\text{Cl})].\text{Cl}_2 : \text{NaNO}_3$ em etanol, depois foram realizadas medidas de espectroscopia de emissão. As medidas foram comparativas entre os complexos analisados (Cl e NO_3), e as misturas

estequiométricas entre o complexo-Cl e o NaNO_3 , avaliando-se, portanto, a capacidade do complexo em trocar o ânion de forma seletiva.

I.3.3.2 Série 12-coroa-4 e 15-coroa-5

Síntese do $[\text{Eu}(12\text{-coroa-4})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{Cl}_3$

Em um balão de fundo redondo, adicionou-se 129,23 mg (5×10^{-4} mol) de EuCl_3 e 81 μl (5×10^{-4} mol) de éter 12-coroa-4, a uma mistura acetona/etanol (1:3; v:v), e deixou-se sob agitação constante, por cerca de 4 horas. O solvente foi então evaporado, e o complexo resultante foi lavado com acetona a frio, e, posteriormente seco sob vácuo. Utilizou-se a mesma metodologia para sintetizar todos os complexos precursores com 12-coroa-4 e 15-coroa-5.

A partir dos complexos precursores, devidamente caracterizados, foram substituídas as moléculas de água utilizando como ligantes a bipyridina (bip), fenantrolina (fen) e terpiridina (terp). Neste caso dissolveu-se o complexo precursor em etanol e adicionaram-se os ligantes bip, fen e terp nas razões estabelecidas. O sistema foi mantido sob agitação por 24 horas, e posteriormente lavado com acetona a frio e seco sob vácuo. A Tabela 6 mostra as estequiometrias utilizadas na síntese dos complexos.

Tabela 6 – Razões estequiométricas na síntese dos complexos.

Fórmula	LnCl_3 (10^{-3} mol)	Éter coroa (10^{-3} mol)	Bipiridina (10^{-3} mol)	Fenantrolina (10^{-3} mol)	Terpiridina (10^{-3} mol)
$[\text{Ln}(12\text{-coroa-4})(\text{fen})_2]\text{Cl}_3$	0,5	0,5	-	1,0	-
$[\text{Ln}(15\text{-coroa-5})(\text{fen})_2]\text{Cl}_3$	0,5	0,5	-	1,0	-
$[\text{Ln}(12\text{-coroa-4})(\text{bip})_2]\text{Cl}_3$	0,5	0,5	1,0	-	-
$[\text{Ln}(15\text{-coroa-5})(\text{bip})_2]\text{Cl}_3$	0,5	0,5	1,0	-	-
$[\text{Ln}(12\text{-coroa-4})(\text{bip})(\text{fen})]\text{Cl}_3$	0,5	0,5	0,5	0,5	-
$[\text{Ln}(15\text{-coroa-5})(\text{bip})(\text{fen})]\text{Cl}_3$	0,5	0,5	0,5	0,5	-
$[\text{Ln}(12\text{-coroa-4})(\text{terp})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$	0,5	0,5	-	-	0,5
$[\text{Ln}(15\text{-coroa-5})(\text{terp})]\text{Cl}_3$	0,5	0,5	-	-	0,5

* $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+} .

Todos os complexos foram caracterizados por ponto de fusão, análise termogravimétrica, espectroscopia na região do ultravioleta e infravermelho, análise elementar e espectroscopia de luminescência. Foram feitas além das caracterizações, à

determinação experimental dos parâmetros R02 e de intensidade, e medidas de tempo de vida.

I.3.4 Caracterização dos Compostos de Coordenação

I.3.4.1 Ponto de Fusão

Os pontos de fusão dos complexos sintetizados neste trabalho foram medidos utilizando o equipamento Isothermal 9100, com temperatura de até 300°C.

I.3.4.2 Análise Elementar

As análises elementares de C, H e N foram obtidas em um equipamento modelo EA 1110 da Carlo Erba (CE Instruments) utilizando gás hélio como arraste. Estas medidas foram realizadas no Laboratório Microanalítico da Universidade de São Paulo (USP) e pela Central Analítica, da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

I.3.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas dos complexos foram obtidas 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°/min. Para obtenção dos termogramas, utilizou-se uma taxa de 10°/min, até 900°C.

I.3.4.4 Espectroscopia de Absorção Eletrônica UV/Visível

Os espectros de absorção dos ligantes e complexos foram obtidos em solução etanólica, com concentrações em torno de 10^{-5} mol/L. O espectrofotômetro utilizado foi o Perkin Elmer modelo Lambda 6, operando com lâmpada de tungstênio, faixa de 800-340nm, e com lâmpada de deutério, faixa 350-190nm.

I.3.4.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais dos ligantes e complexos foram obtidos a partir da técnica de pastilha de KBr. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro com transformada de Fourier Bruker modelo IF66, abrangendo a região de 4000 à 400 cm^{-1} . A resolução espectral foi de 4 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos na Central Analítica do

Departamento de Química Fundamental (UFPE) e no Laboratório de Química do Departamento de Física (UFPE).

I.3.4.6 Espectroscopia Eletrônica de Luminescência

I.3.4.6.1 Espectroscopia de Excitação

Os espectros de excitação dos complexos foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia I, do Departamento de Química Fundamental, e, registrados pelo equipamento ISS K2 Multifrequency Phase Fluorometer. As medidas foram feitas com as amostras no estado sólido, usando uma janela de 200-500 nm.

I.3.4.6.2 Espectroscopia de Emissão

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

I.3.4.7 Medidas de Tempo de Vida

As medidas de tempo de vida dos níveis dos complexos de európio (5D_0 - 7F_2) e térbio (5D_4 - 7F_5) foram realizadas no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP). Todas as medidas foram feitas com amostras sólidas à temperatura ambiente para os complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} .

As curvas de decaimento dos níveis emissores foram registradas em um espectrofluorímetro SPEX Fluorog F212 acoplado com um fosforímetro modelo 1934 D, com lâmpada pulsada de Xenônio 150W.

Os dados de emissão foram coletados a um ângulo de 22,5° “front face” referente a luz incidente, em um espectrofluorímetro (SPEX Fluorog 2) com monocromadores duplos 0,22m do tipo SPEX 1680 utilizando-se uma lâmpada de Xenônio contínua de 450W como fonte de excitação.

I.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

I.4.1 Estudo de Ânions

Os compostos sintetizados foram obtidos na forma de um pó policristalino, onde as estruturas que contém halogênios e perclorato apresentam coloração levemente rosada, o complexo com SCN apresenta coloração marrom pálido e com NO₃ apresenta cor branca. O rendimento das reações foram para todos os complexos entre 85-89%, tendo como exceção o complexo com ânion fluoreto com rendimento de 72%, isto devido à dificuldade reacional, pois o EuF₃ apresenta baixa solubilidade em meio etanólico.

I.4.1.1 Ponto de Fusão

Para os casos nos quais as amostras não apresentaram fusão, decompondo-se a uma determinada temperatura, adotou-se esta como sendo o ponto de decomposição (d). Os pontos de fusão dos complexos da série de ânions são apresentados na Tabela 7. Estas medidas foram utilizadas para uma completa caracterização dos complexos sintetizados, pois se tratam de espécies ainda não descritas na literatura.

Tabela 7 – Dados de ponto de fusão.

Complexos	PF (°C)
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (F)]F ₂	97,1
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (Cl)]Cl ₂	*
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (Br)]Br ₂	d140
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (ClO ₄)](ClO ₄) ₂	d171
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (SCN)](SCN) ₂	d240
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (NO ₃)](NO ₃) ₂	d259,3

* temperatura de fusão não observada

I.4.1.2 Análise Elementar

As amostras foram previamente secas sob vácuo, devido apresentarem-se muito higroscópicas. Os dados de análise elementar (Tabela 8) apresentaram boas concordâncias com as fórmulas mínimas propostas, apresentando um erro de 1-2% em relação ao percentual de carbono.

Tabela 8 – Dados de análise elementar dos complexos sintetizados.

Complexos	%C		%H		%N	
	Exper.	Teórico	Exper.	Teórico	Exper.	Teórico
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (F)]F ₂	52,3	52,0	4,0	4,2	8,0	7,5
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (Cl)]Cl ₂	48,2	48,0	3,3	4,0	7,1	7,1
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (Br)]Br ₂	40,6	41,0	3,1	3,4	6,6	6,1
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (ClO ₄)](ClO ₄) ₂	38,6	38,9	3,8	3,3	6,0	5,7
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (SCN)](SCN) ₂	49,4	49,0	3,6	3,7	11,9	11,4
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (NO ₃)](NO ₃) ₂	44,0	43,9	3,7	3,7	11,1	11,2

I.4.1.3 Análise Termogravimétrica

Para uma melhor visualização de dados, os termogramas foram divididos em dois grupos: (i) No primeiro estão agrupados os complexos [Eu(12-coroa-4)(fen)₂(F)]F₂, [Eu(12-coroa-4)(fen)₂(Cl)]Cl₂ e [Eu(12-coroa-4)(fen)₂(Br)]Br₂, que são mostrados na Figura 16. (ii) No segundo grupo estão dispostos os compostos [Eu(12-coroa-4)(fen)₂(ClO₄)](ClO₄)₂, [Eu(12-coroa-4)(fen)₂(SCN)](SCN)₂ e [Eu(12-coroa-4)(fen)₂(NO₃)](NO₃)₂ (Figura 17).

Levando-se em conta apenas a perda de massa total dos compostos, os dados foram analisados, tomando como premissa a fórmula proposta. Em todos os termogramas observou-se perda de água adsorvida, portanto para calcularmos a perda de massa total, desconsiderou-se a primeira queda, em torno de 100-150°C.

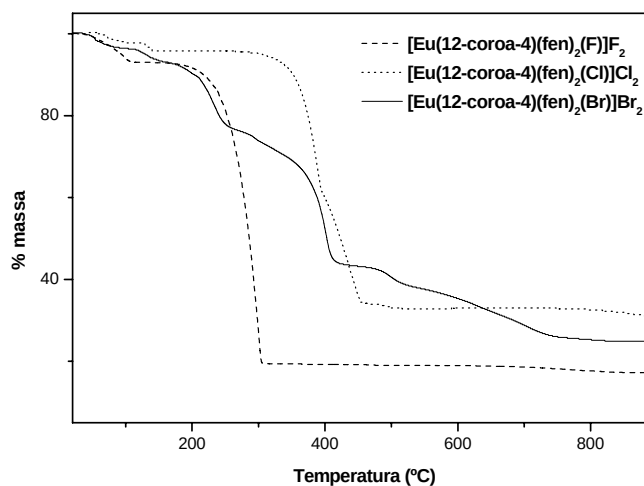


Figura 16 – Termogramas dos complexos [Eu(12-coroa-4)(fen)₂(F)]F₂, [Eu(12-coroa-4)(fen)₂(Cl)]Cl₂ e [Eu(12-coroa-4)(fen)₂(Br)]Br₂.

O complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{F})]\text{F}_2$ mostrou uma perda de massa total de 73,4%, restando apenas 26,6% de produto final (residual); a isto, atribuiu-se a formação do EuF_3 (%teórico calculado=27,8%). Ao analisarmos a curva termogravimétrica do complexo com fluoreto, pode-se observar sua completa degradação.

A perda de massa total para do complexo com íons Cl foi de 67,85%, restando apenas EuCl_3 (%exper.=32,15 - %teórico=32,4); relacionou-se ao evento de perda de massa primeiro a saída de duas moléculas de fenantrolina (cerca de 44% de perda de massa), e depois a saída do 12-coroa-4 (33% de perda).

Para o complexo com íons Br, observou-se como produto residual o óxido de európio (%exper.=34,2 - %teórico=36), neste caso não foi possível atribuir a perda gradual dos ligantes.

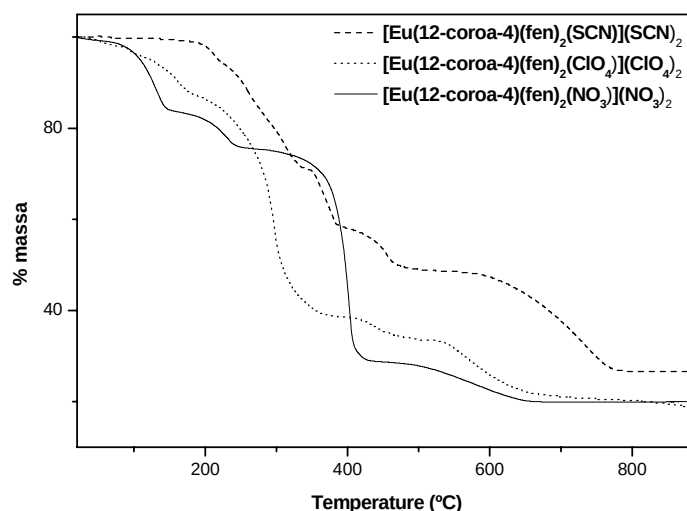


Figura 17 – Termogramas dos complexos $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{SCN})](\text{SCN})_2$ e $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$.

Para os complexos $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{SCN})](\text{SCN})_2$ e $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ foi atribuída à perda total, levando a formação do Eu_2O_3 , cujo erro (%exper - %teórico) ficou entre 2-10%. Para estes complexos não foi possível relacionar ao evento de perda aos ligantes coordenados.

I.4.1.4 Espectroscopia Eletrônica UV/Visível

Para as medidas de UV/Visível foram utilizadas amostras em solução etanólica cuja concentração foi 10^{-5} mol/L. A espectroscopia UV/VIS foi utilizada com o intuito de observar alterações na estrutura eletrônica dos ligantes, através de deslocamentos de bandas ou mudanças nas intensidades. A técnica sugere a formação ou não dos compostos de coordenação, logo, não pode ser considerada uma técnica de caracterização dos complexos sintetizados. A determinação do coeficiente de extinção molar (ϵ) referente a cada banda observada, indica a origem da transição ($\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$).

Na Figura 18 e 19 são apresentados os espectros de UV/VIS da série de ânions, sobrepostos com o espectro da fenantrolina, já que o éter coroa não apresenta absorção nesta região do ultravioleta.

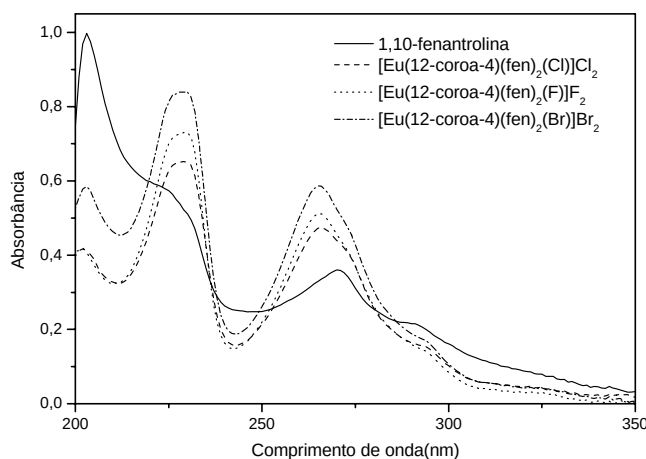


Figura 18 - Espectros de UV/Vis da 1,10-fenantrolina monohidratada, [Eu(12-coroa-4)(fen)₂(F)]F₂, [Eu(12-coroa-4)(fen)₂(Cl)]Cl₂ e [Eu(12-coroa-4)(fen)₂(Br)]Br₂ sobrepostos.

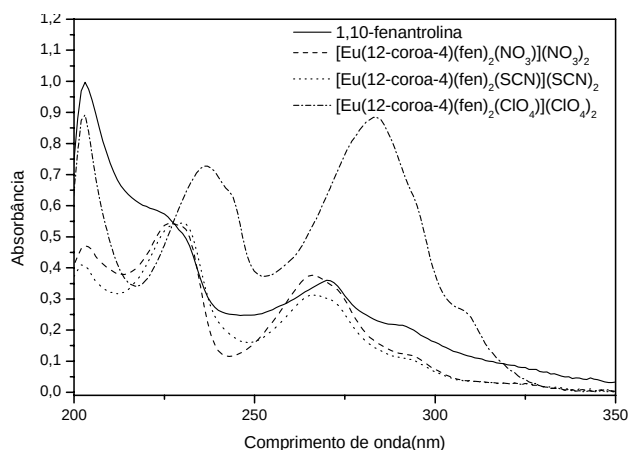


Figura 19 - Espectros de UV-Vis: 1,10-fenantrolina monohidratada, $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{SCN})](\text{SCN})_2$ e $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$.

A partir do espectro é possível observar uma mudança significativa dos complexos quando comparado ao espectro do ligante livre, as bandas aparecem deslocadas e de intensidades diferentes, sugerindo que houve coordenação por parte do ligante (fen).

Pode-se também verificar que para toda a série não houve mudanças na forma do espectro, indicado que para todos os casos a estrutura eletrônica dos ligantes não é afetada pela presença dos ânions.

Na Tabela 9 estão apresentados os coeficientes de extinção molar referentes às bandas apresentadas nos espectros da série de complexos.

Tabela 9 – Dados dos espectros da série dos contra-íons.

Complexos	Comprimento de onda (nm)	ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$)
1,10-fenantrolina	203*	658.980
	226	372.737
	270	238.007
	291	142.527
$[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{F})]\text{F}_2$	202	17.346
	229*	27.154
	266	19.771
	294	6.388
$[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{Cl})]\text{Cl}_2$	202	16.780
	230*	29.228
	266	20.440
	294	5.632
$[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{Br})]\text{Br}_2$	203	27.102
	228*	38.870
	265	27.139
	294	7.815

[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (ClO ₄)](ClO ₄) ₂	203*	22.854
	237	18.644
	283	22.695
	307	6.882
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (SCN)](SCN) ₂	202	17.659
	230*	23.470
	266	13.362
	293	4.582
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (NO ₃)](NO ₃) ₂	203	14.261
	227*	16.415
	266	11.403
	294	3.557

*máximo de absorção observado.

Analisando os dados da tabela é possível verificar que todas as transições apresentadas são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ referentes à fenantrolina.

I.4.1.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica de caracterização dos grupos funcionais presentes nos ligantes orgânicos estudados. Neste caso observamos deslocamentos ou mudanças de intensidade, para inferir a formação de uma ligação coordenativa. Ao coordena-se, os íons lantanídeos limitam os graus de liberdade do ligante deixando o sistema mais rígido, conseqüentemente aumentando a sua constante de força e diminuindo a frequência de vibração. As frequências analisadas neste caso foram a $\nu\text{C-O-C}$ e $\nu\text{C-N}$.

Nas Figuras 20, 21, 22, 23, 24 e 25 são mostrados os espectros de infravermelho referentes aos complexos da série de ânions.

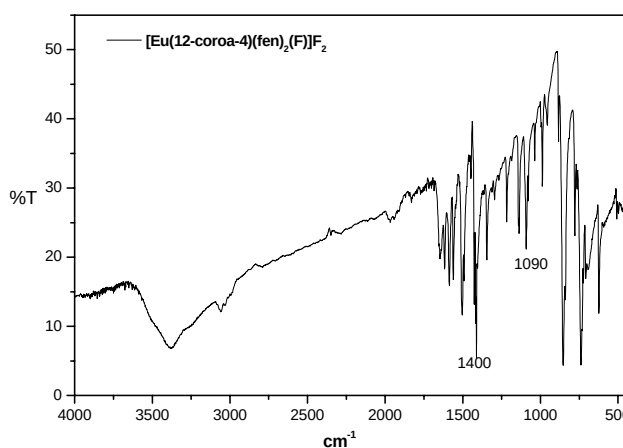


Figura 20 – Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(12-coroa-4)(fen)₂(F)]F₂.

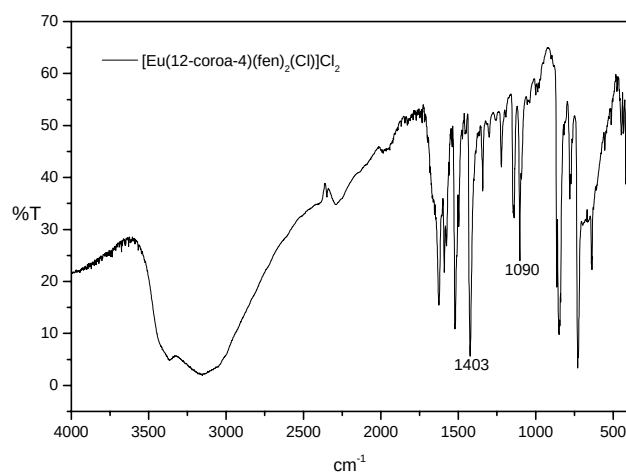


Figura 21 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{Cl})]\text{Cl}_2$.

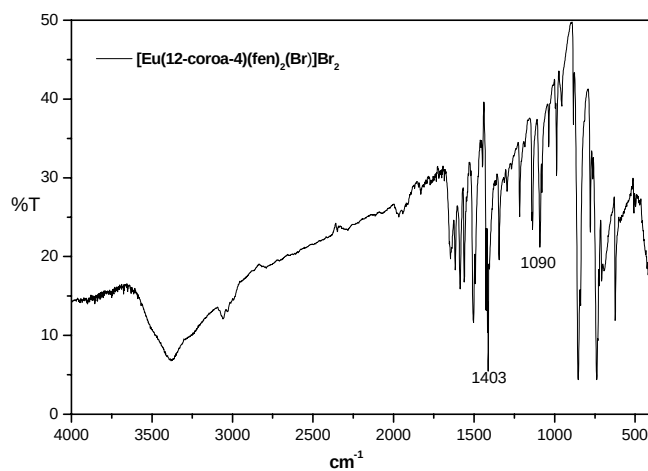


Figura 22 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{Br})]\text{Br}_2$.

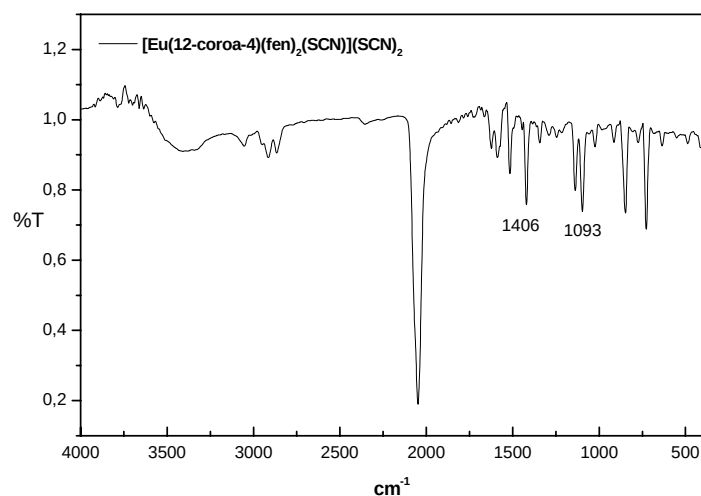


Figura 23 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{SCN})](\text{SCN})_2$.

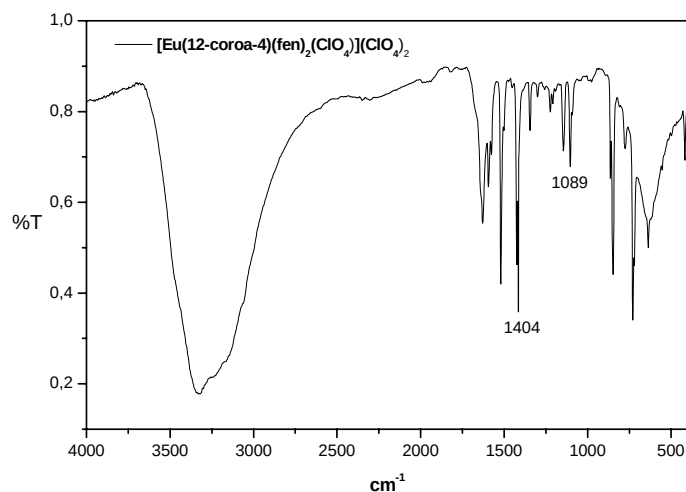


Figura 24 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)_2$.

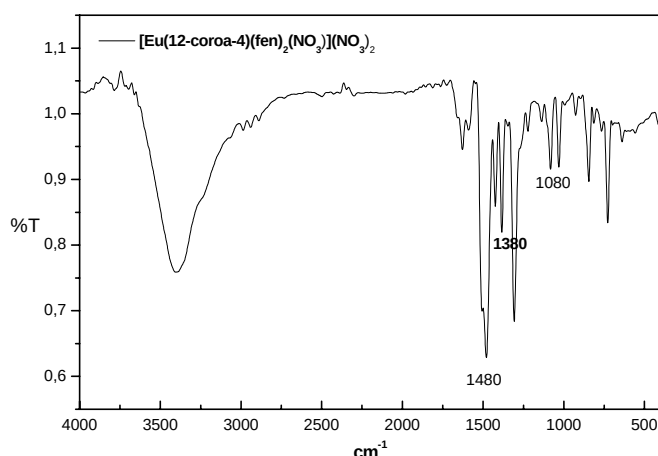
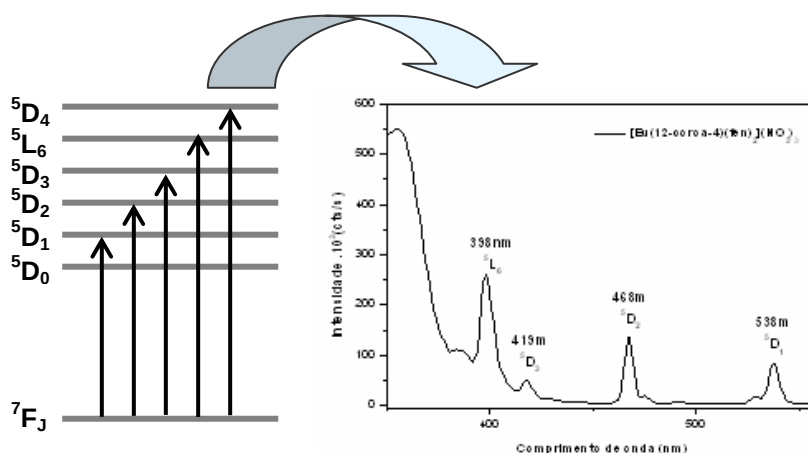


Figura 25 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$.

Para todos complexos foram observados deslocamentos para menores frequências das bandas $\nu\text{C-O-C}$ em 1090 cm^{-1} , e $\nu\text{C-N}$ em 1400 cm^{-1} , sugerindo que houve coordenação de ambos os ligantes ao íon európio. No caso do SCN é possível também observar a presença da banda νSCN em 2046 cm^{-1} livre indicando que neste caso o ânion não se encontra coordenado pelo átomo de S, corroborando com a teoria acerca de ácidos duros ligam-se a bases duras. O espectro do ânion nitrato é possível observar uma banda referente νNO em 1480 cm^{-1} , esta apresenta um deslocamento (60 cm^{-1}) com relação à banda livre sugerindo que o ânion se coordena ao cátion metálico.

I.4.1.6.1 Espectroscopia de Excitação

O espectro de excitação fornece os estados singletos associados a tripletos que são responsáveis pela taxa de população do estado emissor do európio. A partir do deslocamento das bandas de excitação direta do íon Eu^{3+} (Figura 26) pode-se avaliar o ambiente químico ao redor do mesmo, sugerindo portanto, se este é mais ou menos polarizável (Figura 26).



Na Figura 27 estão os espectros de excitação dos complexos da série de ânions sobrepostos.

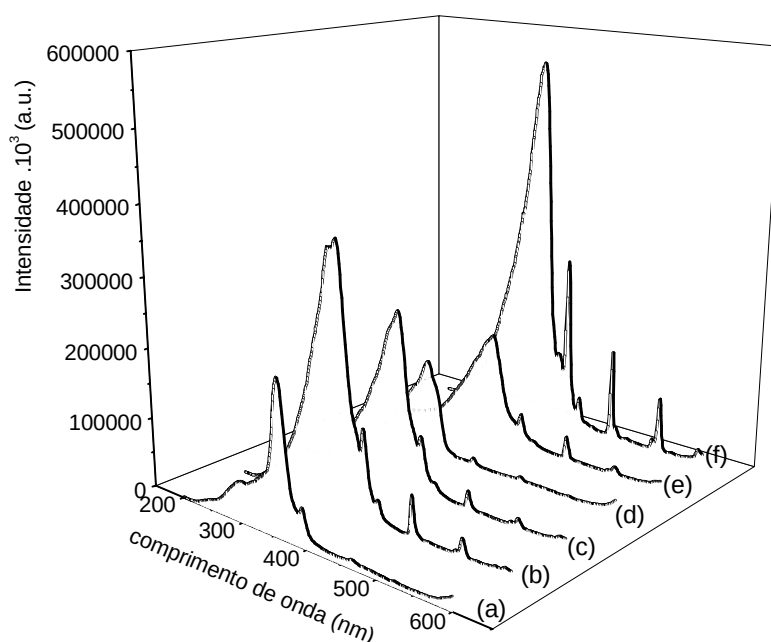


Figura 27 – Espectro de excitação dos complexos $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{X})]\text{X}_2$: (a) $\text{X} = \text{F}$, (b) $\text{X} = \text{Cl}$, (c) $\text{X} = \text{Br}$, (d) $\text{X} = \text{ClO}_4$, (e) $\text{X} = \text{SCN}$ and (f) $\text{X} = \text{NO}_3$.

Na região de 250 a 410 nm, os espectros apresentam uma banda larga com máximos em torno de 358 nm associada à transição $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$, pertencente aos ligantes fenantrolina e 12-coroa-4. Nos espectros foi possível também observar a excitação direta do íon európio, através dos níveis $^5\text{D}_1$ ($\sim 19000 \text{ cm}^{-1}$), $^5\text{D}_2$ ($\sim 21000 \text{ cm}^{-1}$), $^5\text{D}_3$ ($\sim 24000 \text{ cm}^{-1}$), $^5\text{L}_6$ ($\sim 25000 \text{ cm}^{-1}$) e $^5\text{D}_4$ ($\sim 27000 \text{ cm}^{-1}$). Os máximos de excitação dos complexos foram usados com a finalidade de se obter os espectros de emissão. Na Tabela 10 estão os complexos com seus respectivos máximos observados.

Tabela 10 – Complexos do estudo de ânions com seus máximos de excitação observados.

Complexos	Máximo de excitação (nm)
$[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{F})]\text{F}_2$	362
$[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{Cl})]\text{Cl}_2$	358
$[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{Br})]\text{Br}_2$	358
$[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)_2$	326
$[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{SCN})](\text{SCN})_2$	352
$[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$	356

Segundo dados da Tabela 10, verificamos que para toda a série de ânions (exceto o ClO_4) foram observados máximos próximos, porém com intensidades distintas. Nos espectros de excitação de ânions F, Cl e Br, foi possível observar um deslocamento nas linhas referentes à excitação do íon (Tabela 11), isto se deve a uma mudança no ambiente químico ao redor do íon (mais polarizável no caso do Br), que desloca esta posição para comprimentos de onda maiores (menor energia). De uma forma geral, altos comprimentos de onda associados às transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ indicam maior volume do ânion, logo alta polarizabilidade. Podemos observar um aumento no volume na série de ânions dos halogênios indicando que o brometo tem maior volume, corroborando com a teoria ($\text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$). O que apresenta maior volume é o ânion nitrato e o menor o fluoreto. A determinação dos Ω_2 e Ω_4 corrobora também com os resultados obtidos para polarizabilidade dos ânions, uma vez que tais parâmetros indicam um ambiente mais ou menos polarizável (ver I.4.1.7).

Tabela 11 - Volume do ânion e as transições intraconfiguracionais $4f^6$ (cm^{-1}) para os complexos sintetizados.

Volume do ânion	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$
$[\text{Eu}(12\text{-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{F})]\text{F}_2$	25400	21565	19022
$[\text{Eu}(12\text{-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{Cl})]\text{Cl}_2$	25297	21496	18688
$[\text{Eu}(12\text{-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{Br})]\text{Br}_2$	25272	21473	18664
$[\text{Eu}(12\text{-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)_2$	25208	21372	18602
$[\text{Eu}(12\text{-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{SCN})](\text{SCN})_2$	25214	21459	18632
$[\text{Eu}(12\text{-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$	25069	21399	18580

I.4.1.6.1 Espectroscopia de Emissão

As medidas de emissão foram realizadas com o máximo de excitação de cada complexo, varrendo de 570-720 nm, com fendas de 1 mm e mesmo alinhamento para todos os complexos. As amostras foram previamente secas sob vácuo; e para as medidas foram utilizadas as amostras em estado sólido.

Os complexos $[\text{Eu}(12\text{-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{X})]\text{X}_2$ onde $\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{SCN}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4$, são mostrados na Figura 28. O espectro com o ânion perclorato encontra-se separado, pois a intensidade de emissão deste é muito inferior aos demais.

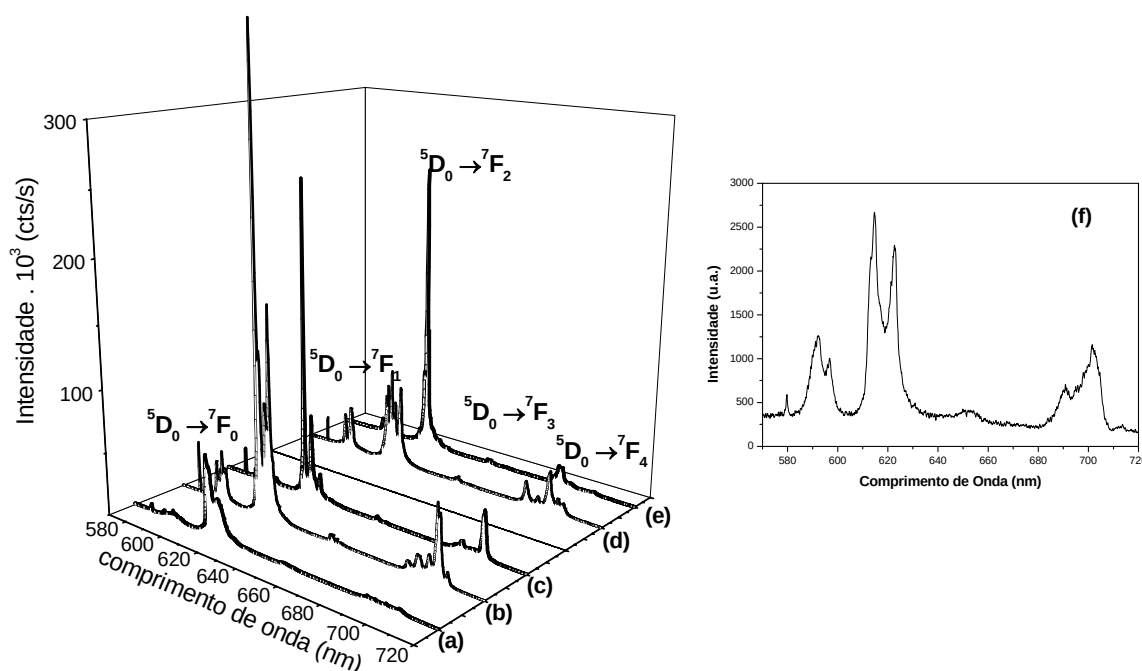


Figura 28 – Espectro de Emissão para os complexos $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{X})]\text{X}_2$: (a) $\text{X} = \text{F}$, (b) $\text{X} = \text{Cl}$, (c) $\text{X} = \text{Br}$, (d) $\text{X} = \text{SCN}$, (e) $\text{X} = \text{NO}_3$ and (f) $\text{X} = \text{ClO}_4$.

A partir dos espectros é possível observar uma mudança na transição hipersensível do íon európio ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), devido ao mecanismo de acoplamento dinâmico, onde o ligante sofre polarização do ânion que se encontra na primeira esfera de coordenação.

Para todos os complexos observa-se uma única linha referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ indicando ausência de isômeros. A relação entre as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é menor que 1, sugerindo que o ambiente ao redor do íon é de baixa simetria. O complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)_2$ apresenta uma alta relação intensidade / ruído, a isto se atribuiu uma grande polarização do ânion brometo. Todos os complexos apresentam as transições referentes ao íon európio $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$.

I.4.1.6 Substituição do ânion

Para o ensaio de substituição do ânion foram utilizadas as amostras em solução, cuja concentração foi de 10^{-5} mol/L. O complexo escolhido foi $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2]\text{Cl}_3$ que apresentou maior intensidade de luminescência. A Figura 29 mostra os espectros de emissão sobrepostos, das amostras em solução, do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2]\text{Cl}_3$ com NaNO_3 nas proporções 1:1, 1:2 e 1:3; e do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2](\text{NO}_3)_3$.

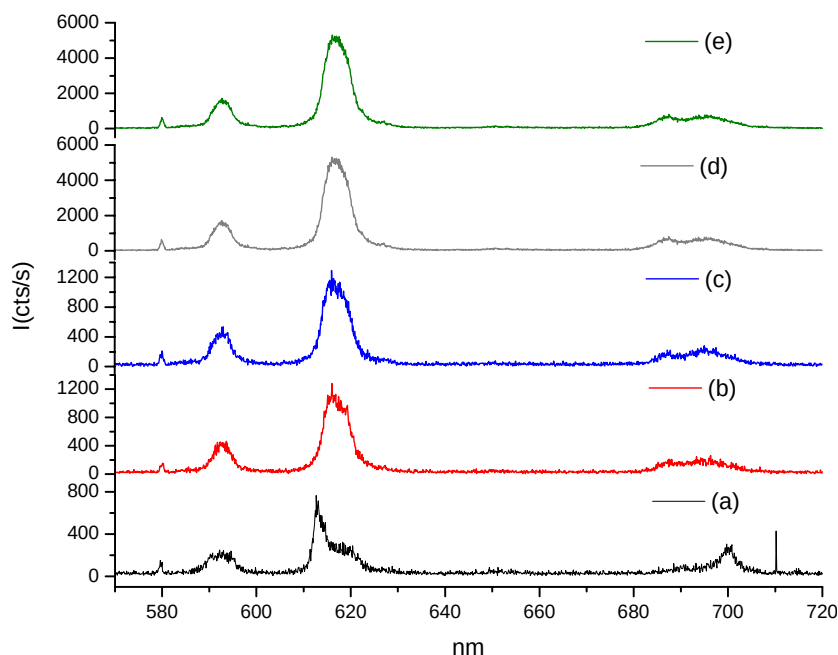


Figura 29 – Espectro de Emissão dos complexos: (a) $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2]\text{Cl}_3$, (b) $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2]\text{Cl}_3 + \text{NaNO}_3$, (c) $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2]\text{Cl}_3 + 2\text{NaNO}_3$, (d) $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2]\text{Cl}_3 + 3\text{NaNO}_3$ e (e) $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2](\text{NO}_3)_3$.

A partir do espectro é possível verificar que na proporção 1:1 o espectro já assume características diferentes, e na proporção de 1:3 o espectro torna-se idêntico ao com ânion nitrato. Pode-se afirmar com base nos resultados obtidos, que pelo menos um ânion encontra-se na primeira esfera de coordenação, corroborando com as fórmulas propostas para a série dos ânions $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2(\text{X})]\text{X}_2$.

O ensaio realizado abre perspectivas de aplicação do sistema como sensor específico do ânion nitrato, uma vez que o ensaio foi repetido com todos os outros complexos, e foi obtido o mesmo resultado, ou seja, a troca dos ânions pelo nitrato.

I.4.1.7 Medidas de Tempo de Vida e Determinação Experimental dos Parâmetros de Intensidades.

As curvas de decaimento da emissão dos estados excitados dos complexos da série de ânions foram obtidas a 300K, monitorando-se em 612 nm. A Tabela 12 apresenta os valores de tempos de vida dos complexos. Para o complexo com ânion perclorato não foi possível realizar a medida, pois a amostra é muito higroscópica.

Tabela 12 – Complexos do estudo de contra-íons com seus tempos de vida observados.

Complexos	Tempo de Vida (ms)
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (F)]F ₂	0,56
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (Cl)]Cl ₂	0,55
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (Br)]Br ₂	0,54
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (SCN)](SCN) ₂	0,95
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (NO ₃)](NO ₃) ₂	1,07

Os decaimentos foram ajustados em primeira ordem (erro de 0,002%), não havendo necessidade de uma média entre curvas. A partir dos espectros de emissão e valores de tempo de vida, determinaram-se taxas radiativas (W_{RAD}) e não-radiativas (W_{NR}); eficiência quântica (η) e parâmetros de intensidades experimentais, para os complexos com íon európio trivalente. A Tabela 13 mostra os valores experimentais para cada complexo.

Tabela 13 – Valores experimentais de taxas radiativas e não-radiativas; eficiência quântica e parâmetros de intensidade, dos complexos da série de ânions.

Complexos	W_{RAD} (s ⁻¹)	W_{NR} (s ⁻¹)	η (%)	Ω_2 (10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω_4 (10 ⁻²⁰ cm ²)
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (F)]F ₂	457,6	1793,6	25,5	3,9	3,4
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (Cl)]Cl ₂	434,9	1381,0	24,0	8,7	4,5
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (Br)]Br ₂	292,0	1544,0	15,9	9,7	6,4
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (SCN)](SCN) ₂	319,6	728,4	30,5	6,1	6,0
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (NO ₃)](NO ₃) ₂	555,3	374,7	59,7	13,8	6,1

Os dados da tabela acima corroboram com os expostos na análise do espectro de excitação, onde na série dos halogênios temos a ordem crescente de polarizabilidade do F<Cl<Br; e o complexo que apresenta o ambiente mais polarizável é o do ânion nitrato.

Com base nos dados de taxas radiativas, não-radiativas e eficiência quântica, o complexo com nitrato é o que apresenta maior eficiência e o com o ânion brometo apresenta menor eficiência. O complexo com cloreto apesar de sua alta intensidade de luminescência, apresenta baixa eficiência o que é reflexo de sua alta taxa não-radiativa, porém devido sua primeira característica, foram utilizados os cloretos de lantanídeos.

As altas taxas não-radiativas observadas se podem inferir o caráter higroscópico das amostras.

I.4.2 Série 12-coroa-4 e 15-coroa-5

I.4.2.1 Síntese

Os complexos analisados neste trabalho foram obtidos sob a forma de pó, observando-se característica higroscópica, a qual dificultou a obtenção de cristais com dimensões apropriadas para posteriores análises de difratometria de Raios-X. Para os complexos precursores foi observada uma coloração branca. Os complexos contendo bipyridina e fenantrolina apresentaram coloração rosa pálido, porém os com terpiridina apresentaram uma coloração amarelo pálido. Na síntese dos precursores o rendimento foi de 92%, para os de mais complexos os rendimentos foram de 87%.

A síntese dos complexos procedeu de forma reprodutível, desde que mantido o tempo reacional e a mistura de solventes utilizada. Na série dos complexos contendo bipyridina, apesar da estequiometria sintética ter sido 1:2 (precursor: bipyridina), não foi possível a obtenção desta, provavelmente por fatores estéricos.

I.4.2.1.1 Análise Elementar

Com base nos dados de análise elementar confirmaram-se as fórmulas propostas, observando-se uma ótima concordância com os valores esperados teoricamente, cujo erro foi de 2-3%. Na Tabela 14 estão descritos os percentuais de C, H e N experimentais e teóricos (calculados). Os complexos foram agrupados segundo substituição das moléculas de água, pelos demais ligantes.

Tabela 14 – Dados de análise elementar dos complexos sintetizados.

Complexos	%C		%H		%N	
	Exper.	Teórico	Exper.	Teórico	Exper.	Teórico
[Eu(12-coroa-4)(H ₂ O) ₄]Cl ₃	19,0	18,9	5,02	4,7	0	0
[Eu(15-coroa-5)(H ₂ O) ₄]Cl ₃	21,5	21,8	5,05	5,1	0	0
[Tb(12-coroa-4)(H ₂ O) ₄]Cl ₃	18,3	18,69	5,04	4,7	0	0
[Tb(15-coroa-5)(H ₂ O) ₄]Cl ₃	21,3	21,5	5,4	5,0	0	0
[Gd(12-coroa-4)(H ₂ O) ₄]Cl ₃	18,68	18,77	5,0	4,69	0	0
[Gd(15-coroa-5)(H ₂ O) ₄]Cl ₃	21,7	21,6	5,2	5,04	0	0
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ (Cl)]Cl ₂	48,2	48,0	3,28	4,0	7,04	7,1
[Eu(15-coroa-5)(fen) ₂]Cl ₃	48,3	48,6	4,2	4,3	7,2	7,0
[Tb(12-coroa-4)(fen) ₂]Cl ₃	48,5	48,0	3,89	3,4	7,7	7,0
[Tb(15-coroa-5)(fen) ₂]Cl ₃	44,5	45,0	3,78	3,8	7,48	7,0

Capítulo I: Resultados e Discussão – Série 12-coroa-4 e 15-coroa-5

[Gd(12-coroa-4)(fen) ₂] ₂ Cl ₃	47,8	48,0	3,5	3,9	7,5	7,0
[Gd(15-coroa-5)(fen) ₂] ₂ Cl ₃	44,8	45,0	4,0	3,8	6,7	6,6
[Eu(12-coroa-4)(bip)(H ₂ O) ₂] ₂ Cl ₃	35,0	34,56	3,7	3,2	4,8	4,5
[Eu(15-coroa-5)(bip)(H ₂ O)]Cl ₃	37,0	36,8	4,0	4,6	4,3	4,2
[Tb(12-coroa-4)(bip)(H ₂ O) ₂] ₂ Cl ₃	33,9	34,0	5,7	5,9	4,2	4,4
[Tb(15-coroa-5)(bip)(H ₂ O)]Cl ₃	36,0	36,4	4,0	4,5	4,0	4,2
[Gd(12-coroa-4)(bip)(H ₂ O) ₂] ₂ Cl ₃	33,8	34,0	3,6	3,8	4,1	4,5
[Gd(15-coroa-5)(bip)(H ₂ O)]Cl ₃	44,8	45,0	4,52	4,5	7,0	7,1
[Eu(12-coroa-4)(bip)(fen)]Cl ₃	47,4	47,0	4,5	4,1	7,6	7,3
[Eu(15-coroa-5)(bip)(fen)]Cl ₃	43,7	44,0	4,8	4,4	6,5	6,9
[Tb(12-coroa-4)(bip)(fen)]Cl ₃	45,6	46,0	4,03	4,1	7,23	7,2
[Tb(15-coroa-5)(bip)(fen)]Cl ₃	46,5	46,7	4,2	4,4	6,7	6,8
[Gd(12-coroa-4)(bip)(fen)]Cl ₃	45,8	46,0	3,82	4,1	7,01	7,2
[Gd(15-coroa-5)(bip)(fen)]Cl ₃	43,8	44,0	3,73	3,9	6,5	6,8
[Eu(12-coroa-4)(terp)(H ₂ O)]Cl ₃	38,8	39,0	3,91	4,0	5,9	6,0
[Eu(15-coroa-5)(terp)]Cl ₃	40,7	41,0	4,05	4,2	5,6	6,7
[Tb(12-coroa-4)(terp)(H ₂ O)]Cl ₃	37,6	38,0	4,07	4,1	5,8	5,9
[Tb(15-coroa-5)(terp)]Cl ₃	39,8	40,0	4,6	4,2	5,5	5,7
[Gd(12-coroa-4)(terp)(H ₂ O)]Cl ₃	38,5	38,9	4,3	4,0	5,9	6,0
[Gd(15-coroa-5)(terp)]Cl ₃	39,4	40,0	4,44	4,2	5,72	5,7

I.4.2.1.2 Ponto de Fusão

Os pontos de decomposição (d) dos compostos sintetizados estão descritos na Tabela 15. Não foi possível verificar o ponto de fusão das amostras, pois o equipamento utilizado atinge temperatura máxima de 400 °C.

Tabela 15– Dados de ponto de fusão/decomposição dos complexos sintetizados.

Complexos	PF (°C)	Complexos	PF (°C)
[Eu(12-coroa-4)(H ₂ O) ₄] ₂ Cl ₃	d223	[Tb(15-coroa-5)(bip)(H ₂ O)]Cl ₃	d219,4
[Eu(15-coroa-5)(H ₂ O) ₄] ₂ Cl ₃	d269	[Gd(12-coroa-4)(bip)(H ₂ O) ₂] ₂ Cl ₃	d283,9
[Tb(12-coroa-4)(H ₂ O) ₄] ₂ Cl ₃	d290	[Gd(15-coroa-5)(bip)(H ₂ O)]Cl ₃	d216
[Tb(15-coroa-5)(H ₂ O) ₄] ₂ Cl ₃	d278	[Eu(12-coroa-4)(bip)(fen)]Cl ₃	d288,6
[Gd(12-coroa-4)(H ₂ O) ₄] ₂ Cl ₃	d288	[Eu(15-coroa-5)(bip)(fen)]Cl ₃	d254,7
[Gd(15-coroa-5)(H ₂ O) ₄] ₂ Cl ₃	d282,5	[Tb(12-coroa-4)(bip)(fen)]Cl ₃	d291,1
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂] ₂ Cl ₃	*	[Tb(15-coroa-5)(bip)(fen)]Cl ₃	d216
[Eu(15-coroa-5)(fen) ₂] ₂ Cl ₃	d290,1	[Gd(12-coroa-4)(bip)(fen)]Cl ₃	d224,8
[Tb(12-coroa-4)(fen) ₂] ₂ Cl ₃	d192,4	[Gd(15-coroa-5)(bip)(fen)]Cl ₃	d179
[Tb(15-coroa-5)(fen) ₂] ₂ Cl ₃	d287,3	[Eu(12-coroa-4)(terp)(H ₂ O)]Cl ₃	d298,1
[Gd(12-coroa-4)(fen) ₂] ₂ Cl ₃	d257,9	[Eu(15-coroa-5)(terp)]Cl ₃	d224
[Gd(15-coroa-5)(fen) ₂] ₂ Cl ₃	*	[Tb(12-coroa-4)(terp)(H ₂ O)]Cl ₃	*
[Eu(12-coroa-4)(bip)(H ₂ O) ₂] ₂ Cl ₃	*	[Tb(15-coroa-5)(terp)]Cl ₃	d230
[Eu(15-coroa-5)(bip)(H ₂ O)]Cl ₃	d221	[Gd(12-coroa-4)(terp)(H ₂ O)]Cl ₃	*
[Tb(12-coroa-4)(bip)(H ₂ O) ₂] ₂ Cl ₃	d207,8	[Gd(15-coroa-5)(terp)]Cl ₃	*

* não apresentou fusão, nem decomposição até 400°C.

I.4.2.1.3 Espectroscopia de Absorção Eletrônica

Complexos com 1,10-fenantrolina

Todos os espectros de absorção, para o ligante livre e para os complexos, foram obtidos em solução etanólica, numa faixa de concentração entre 10^{-5} - 10^{-6} mol/L. A Figura 30 refere-se a um espectro de absorção do sistema com a fenantrolina (sobrepostos $\rightarrow$ ligante livre + complexos), os demais espectros apresentaram o mesmo comportamento, estando dispostos no Apêndice 1. Os éteres coroa não apresentam absorção no ultravioleta próximo, portanto, comparou-se apenas com a fenantrolina, que apresenta forte absorção. De acordo com os espectros, observou-se um deslocamento das bandas características do ligante, além de uma inversão entre os picos em 203 e 226nm. A esses fatos, pode-se atribuir uma coordenação dos íons lantanídeos ao ligante, que modifica a estrutura eletrônica dos ligantes, devido à interação lantanídeo – par eletrônico do N.

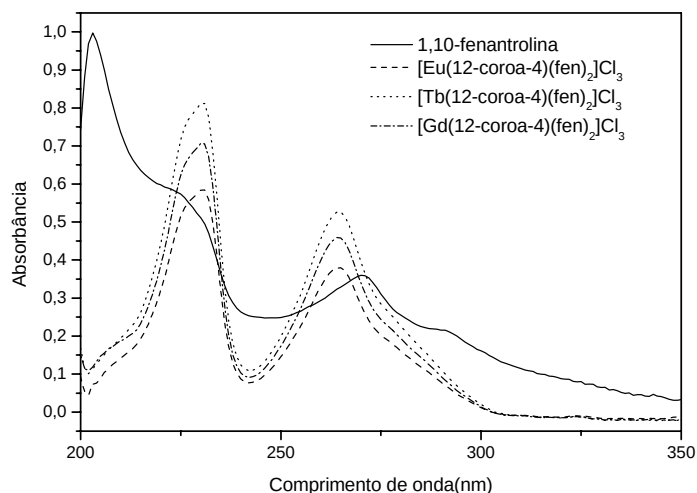


Figura 30 - Espectros de UV-Vis da 1,10-fenantrolina e dos complexos $[Ln(12-coroa-4)(fen)_2]Cl_3$.

Na Tabela 16 estão descritos os dados referentes aos comprimentos de onda com os valores do coeficiente de extinção molar (ϵ), todas as transições observadas foram do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

Tabela 16 – Dados referentes ao ligante e complexos (Figura 30).

Complexos	Comprimento de onda (nm)	ϵ (mol ⁻¹ .dm ³ .cm ⁻¹)
1,10-fenantrolina	203*	658.980
	226	372.737
	270	238.007
	291	142.527
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂ Cl ₃	192	13.917
	230*	34.780
	265	22.589
	276	11.512
[Tb(12-coroa-4)(fen) ₂ Cl ₃	192	36.995
	230*	97.632
	264	63.209
[Gd(12-coroa-4)(fen) ₂ Cl ₃	192	76.865
	230*	196.361
	264	124.027

*máximo de absorção observado.

Os complexos com fórmula [Ln(coroa)(bip)(H₂O)_n]Cl₃ e [Ln(coroa)(bip)(fen)]Cl₃, também encontram-se no Apêndice 1, pois apresentaram o mesmo comportamento do sistema da fenantrolina.

Complexos com 2,2':6',2''-Terpiridina

Nos complexos com terpiridina, não foi possível observar mudanças nas bandas do ligante livre e dos complexos, pois os espectros mostraram-se similares. Concluindo-se que não é possível atribuir, a partir da espectroscopia de absorção eletrônica, nenhuma interação do ligante com o íon lantanídeo.

Na Figura 31, estão expostos os complexos de fórmula [Ln(12-coroa-4)(terp)(H₂O)]Cl₃, onde Ln=Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺. O espectro com 15-coroa-5 apresentou o mesmo comportamento, e por este motivo foi exposto no Apêndice 1.

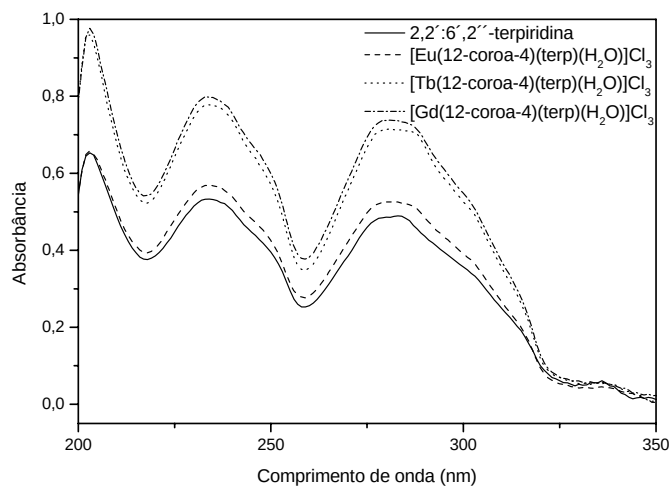


Figura 31 - Espectros de UV-Vis da 2,2':6',2''-terpiridina e dos complexos $[\text{Ln}(12\text{-coroa-4})(\text{terp})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$.

Na Tabela 17 estão descritos os comprimentos de onda com seus respectivos coeficientes de extinção molar.

Tabela 17 – Dados referentes ao ligante e complexos (Figura 31).

Complexos	Comprimento de onda (nm)	ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$)
2,2':6',2''-terpiridina	203*	28.383
	234	23.169
	279	21.065
	283	21.274
	336	2.674
	366	1.032
$[\text{Eu}(12\text{-coroa-4})(\text{terp})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$	203*	23.500
	234	20.325
	246	16.900
	282	18.793
	336	1.625
$[\text{Tb}(12\text{-coroa-4})(\text{terp})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$	203*	19.575
	234	15.873
	244	13.608
	281	14.589
	286	14.502
	337	1.124
$[\text{Gd}(12\text{-coroa-4})(\text{terp})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$	203*	17.448
	233	14.268
	246	11.823
	281	13.177
	285	13.075

*máximo de absorção observado.

Foi possível caracterizar a coordenação do íon lantanídeo ao ligante a partir da espectroscopia na região do infravermelho, que nos permite observar um deslocamento da banda característica do ligante para menores frequências.

I.4.2.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada como método de caracterização complementar com a identificação de grupos funcionais pertencentes à estrutura dos ligantes. Estes dados foram comparados aos complexos, com o intuito de atribuir a deslocamentos uma provável complexação.

As bandas características de estiramentos (ν) no espectro vibracional dos ligantes livres com os respectivos complexos (Figura 32, 33 e 34), são mostradas na Tabela 18. Os espectros dos ligantes 12-coroa-4 e 15-coroa-5, tiveram as mesmas bandas de absorção no infravermelho, portanto foram mostrados apenas um dos espectros. Devido à similaridade dos espectros de infravermelho para cada série de complexos, analisou-se apenas o complexo onde $\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$. No caso dos complexos de ânions diferentes, todos foram detalhados. Os demais espectros encontram-se disponíveis no Apêndice 02.

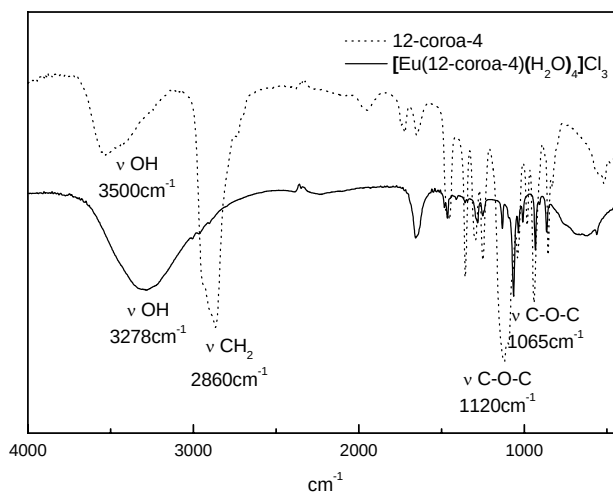


Figura 32 – Espectro de IV do 12-coroa-4 e $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$.

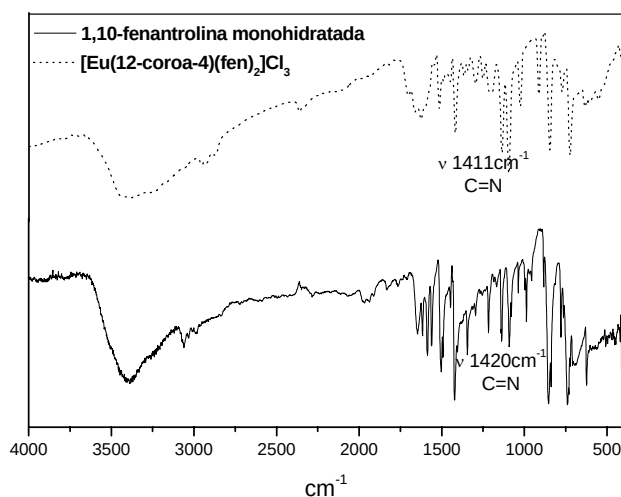


Figura 33 – Espectro de infravermelho da 1,10-fenantrolina monohidratada e do complexo $[\text{Eu}(12\text{-coroa-4})(\text{fen})_2]\text{Cl}_3$.

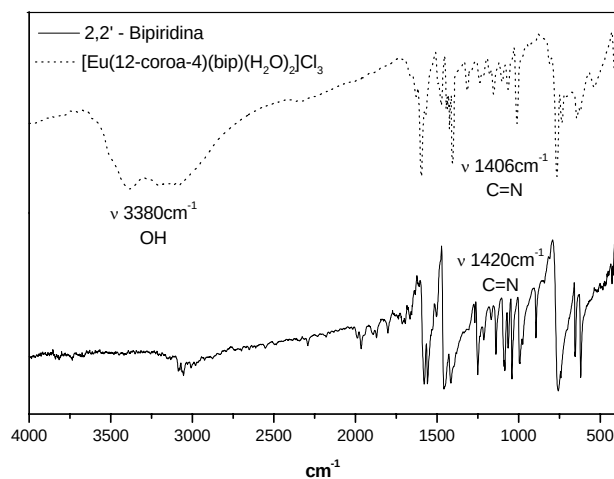


Figura 34 – Espectro de infravermelho da 4,4'-bipiridina e do complexo $[\text{Eu}(12\text{-coroa-4})(\text{bip})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$.

Tabela 18 – Principais bandas de absorção no IV dos ligantes e complexos.

Ligantes / Complexos	ν C-O-C	ν C=N	ν OH
12-coroa-4	1120cm^{-1} (F)*	-	3500cm^{-1} (M)*
1,10-fenantrolina monohidratada	-	$1420\text{-}30\text{cm}^{-1}$ (F)*	3380cm^{-1} (F)*
2,2'-bipiridina	-	$1420\text{-}30\text{cm}^{-1}$ (F)*	3380cm^{-1} (F)*
$[\text{Eu}(12\text{-coroa-4})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$	1065cm^{-1} (Fr)*	-	3278cm^{-1} (F)*
$[\text{Eu}(12\text{-coroa-4})(\text{fen})_2]\text{Cl}_3$	1096cm^{-1} (Fr)*	1411cm^{-1} (M)*	3300cm^{-1} (M)*
$[\text{Eu}(12\text{-coroa-4})(\text{bip})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$	1095cm^{-1} (Fr)*	1406cm^{-1} (M)*	3380cm^{-1} (F)*

* F = Forte; M = Média e Fr = Fraca.

As bandas atribuídas aos estiramentos C-O-C e C=N dos ligantes livres são deslocadas para frequências menores em todos os complexos, sendo, portanto, um indicativo da coordenação do oxigênio (éteres coroa) e nitrogênio (bipiridina, fenantrolina e terpiridina) aos íons metálicos. Todos os espectros apresentaram bandas referentes ao vOH da água, isto se deve ao fato das amostras serem higroscópicas.

I.4.2.1.4 Espectroscopia Eletrônica de Luminescência

Espectroscopia de Excitação – Compostos de Eu^{3+}

Na espectroscopia de excitação foram utilizadas as amostras em estado sólido, com mesmo alinhamento e fendas de 1 mm. As curvas foram obtidas com emissão fixa em 612 nm (máximo de emissão observado para os complexos de európio). As Figuras 35 e 36 mostram os espectros de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$, onde observou-se que o máximo de excitação destes complexos referem-se ao nível excitado do íon európio $^5\text{L}_6$. Concluiu-se, portanto que a luminescência observada deve-se por a contribuição do nível excitado do íon.

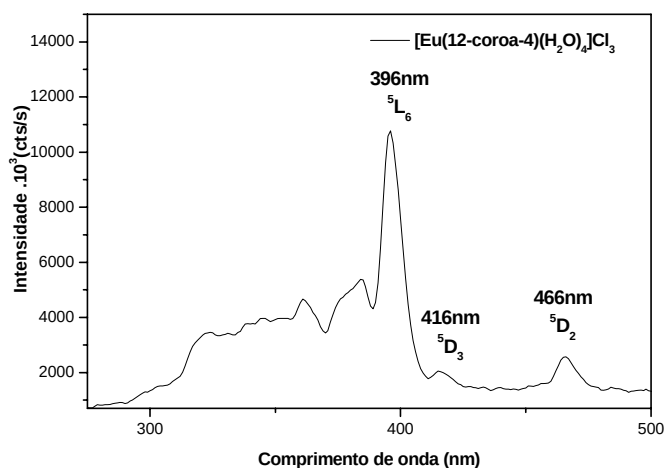


Figura 35 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$.

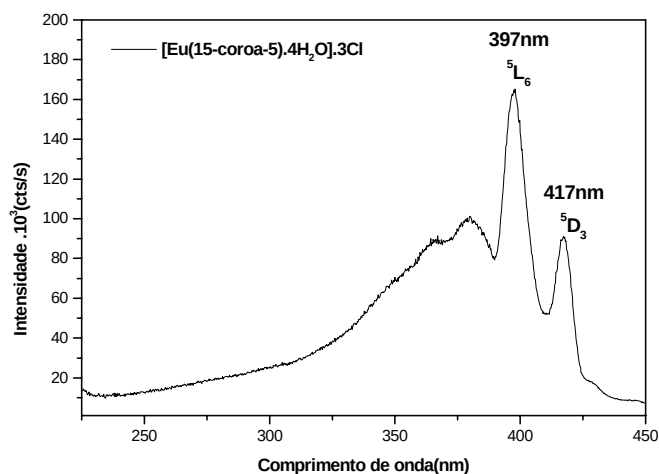


Figura 36 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$.

Os espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{bip})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ e $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})(\text{bip})]\text{Cl}_3$ encontram-se sobrepostos na Figura 37.

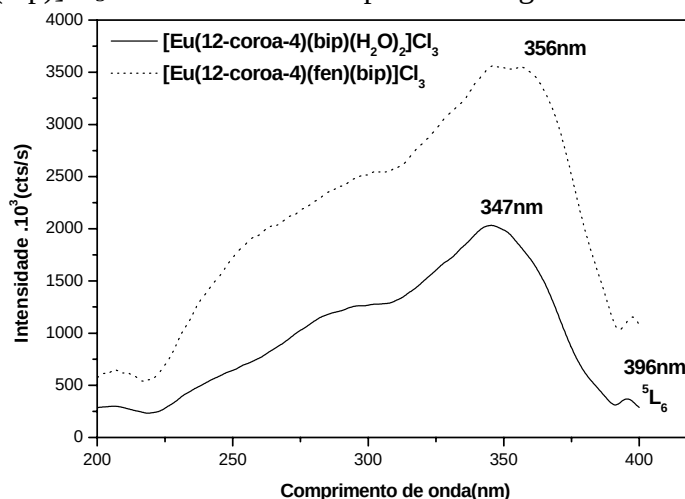


Figura 37 – Espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{bip})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ e $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})(\text{bip})]\text{Cl}_3$.

A partir dos dados da figura acima, pode-se observar além do máximo de excitação, o nível $^5\text{L}_6$, que se refere ao nível excitado do íon európio. Na Figura 38 estão os espectros dos complexos de $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})(\text{bip})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ e $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})(\text{fen})_2]\text{Cl}_3$.

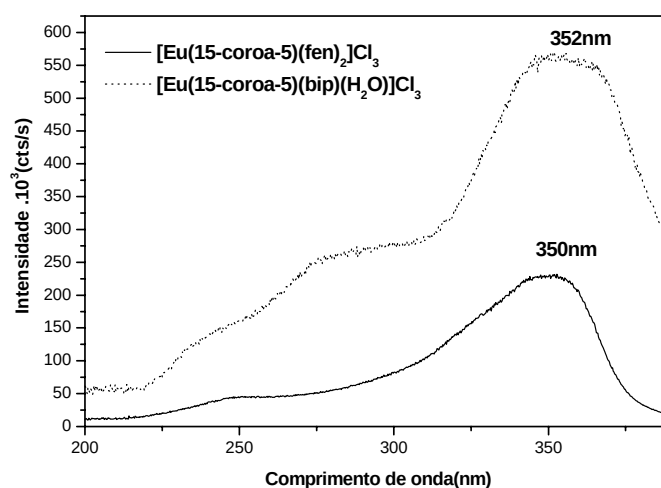


Figura 38 – Espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})(\text{fen})_2]\text{Cl}_3$ e $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})(\text{bip})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$.

A Figura 39 mostra o espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{terp})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$.

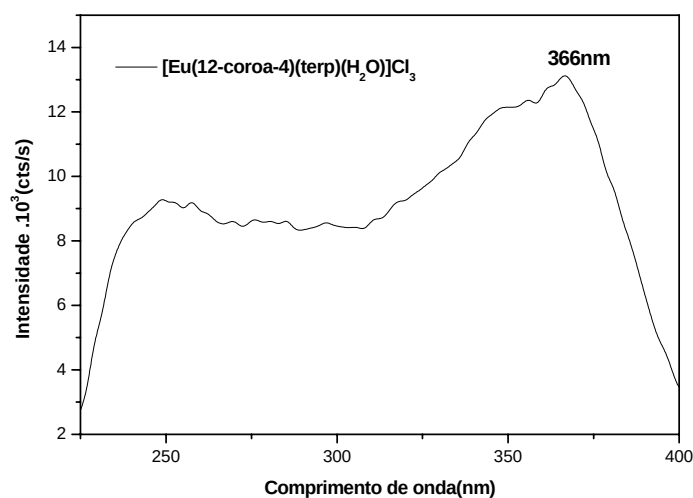


Figura 39 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{terp})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$.

A Figura 40 mostra os espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})(\text{fen})(\text{bip})]\text{Cl}_3$ e $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})(\text{terp})]\text{Cl}_3$, com seus respectivos máximos.

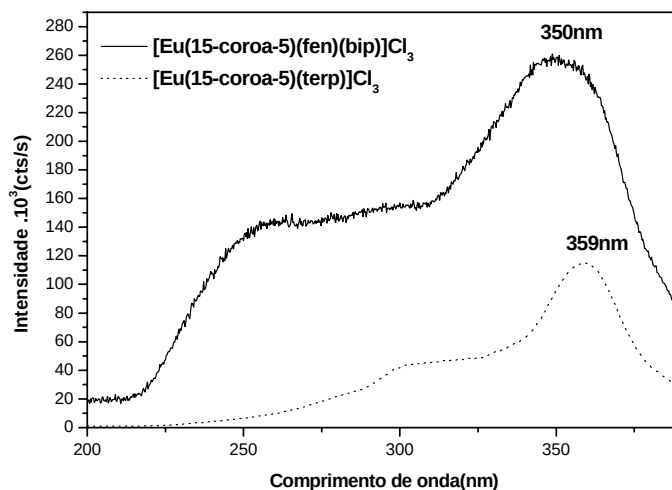


Figura 40 – Espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})(\text{fen})(\text{bip})]\text{Cl}_3$ e $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})(\text{terp})]\text{Cl}_3$.

Nos espectros de excitação acima, não foi possível observar níveis excitados do íon Eu^{3+} , devido a sua banda recobrir a região de observação dos níveis. Na Tabela 19 estão descritos os complexos com seus respectivos máximos de excitação observados.

Tabela 19 – Complexos de európio da série 12-coroa-4 com seus máximos de excitação observados.

Complexos	Máximo de excitação (nm)
$[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$	396 ($^5\text{L}_6$)
$[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$	397 ($^5\text{L}_6$)
$[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{bip})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$	356
$[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})(\text{bip})]\text{Cl}_3$	347
$[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})(\text{fen})_2]\text{Cl}_3$	350
$[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})(\text{bip})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$	352
$[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{terp})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$	366
$[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})(\text{fen})(\text{bip})]\text{Cl}_3$	350
$[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})(\text{terp})]\text{Cl}_3$	359

Espectroscopia de Excitação – Compostos de Tb^{3+}

Todos os espectros de excitação dos complexos de térbio foram feitos com emissão fixa em 540nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$), pois neste comprimento temos o seu máximo. A partir dos dados de excitação foi possível saber em que comprimento de onda terá o máximo de

emissão dos complexos de térbio. Nas Figuras 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47 e 48 estão os espectros de excitação dos complexos de térbio da série 12-coroa-4 e 15-coroa-5.

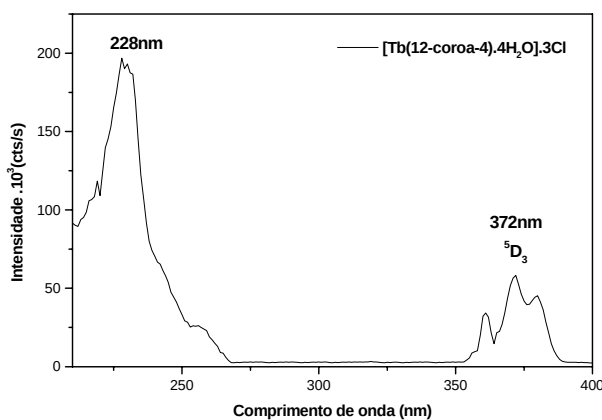


Figura 41 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}(\text{12-coroa-4})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$.

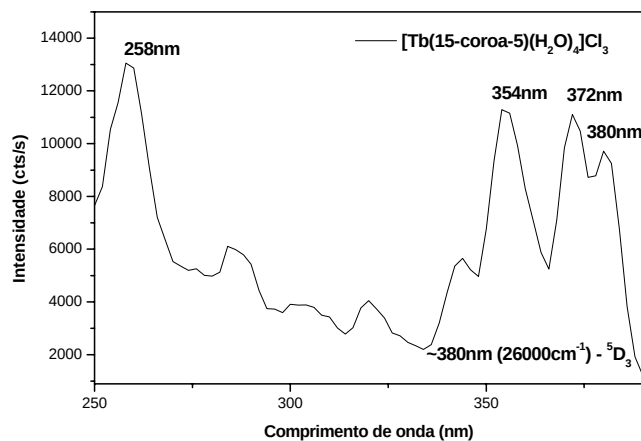


Figura 42 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}(\text{15-coroa-5})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$.

Nos espectros dos complexos de térbio com os éteres coroa, observou-se o nível excitado do íon térbio em torno de 26000 cm^{-1} referente ao $^5\text{D}_3$.

Os demais complexos não apresentaram níveis referentes ao íon, portanto foram detalhados apenas os máximos de excitação observados para cada complexo.

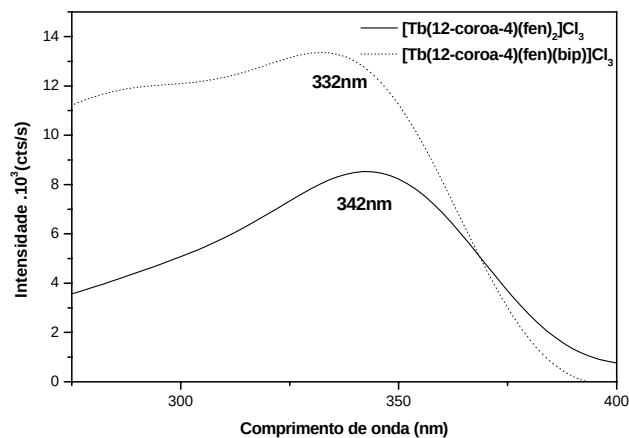


Figura 43 – Espectros de excitação dos complexos $[\text{Tb}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2]\text{Cl}_3$ e $[\text{Tb}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})(\text{bip})]\text{Cl}_3$.

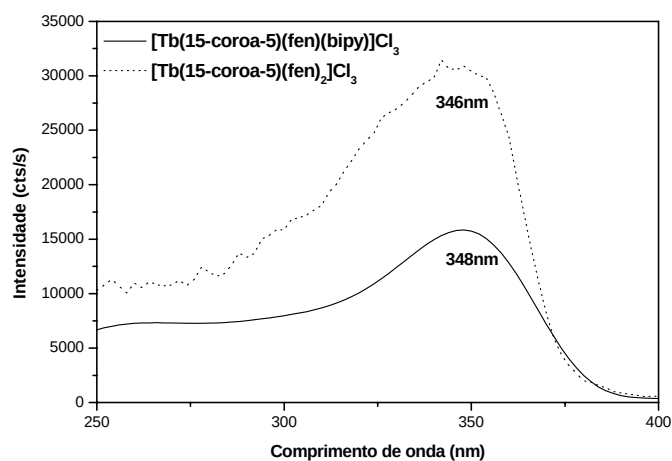


Figura 44 – Espectros de excitação dos complexos $[\text{Tb}(\text{15-coroa-5})(\text{fen})_2]\text{Cl}_3$ e $[\text{Tb}(\text{15-coroa-5})(\text{bip})(\text{fen})]\text{Cl}_3$.

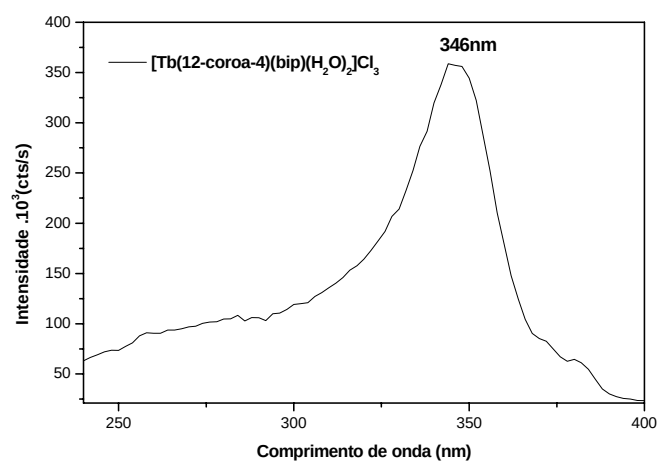


Figura 45 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}(\text{12-coroa-4})(\text{bip})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$.

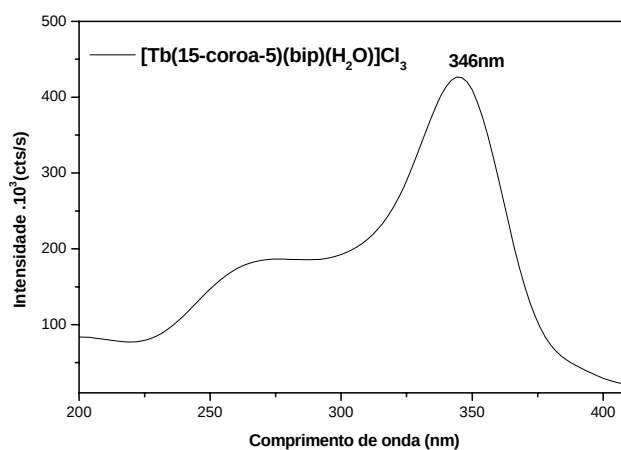


Figura 46 – Espectro de excitação do complexo $[Tb(15\text{-coroa-5})(bip)(H_2O)]Cl_3$.

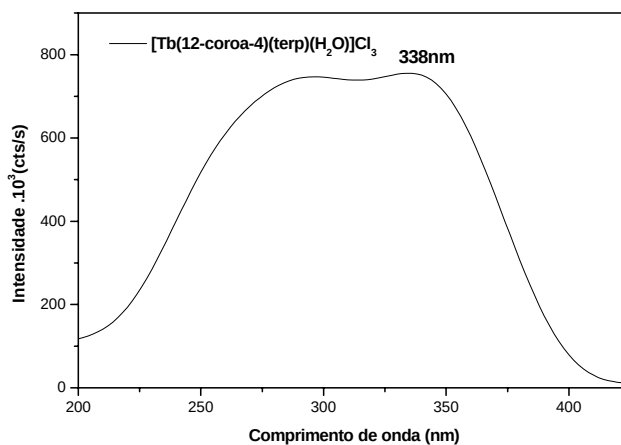


Figura 47 – Espectro de excitação do complexo $[Tb(12\text{-coroa-4})(terp)(H_2O)]Cl_3$.

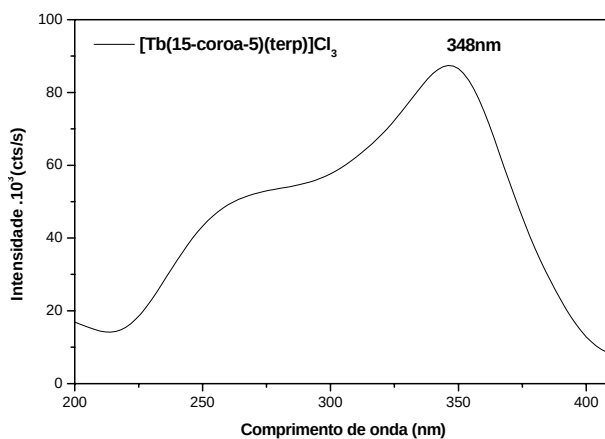


Figura 48 – Espectro de excitação do complexo $[Tb(15\text{-coroa-5})(terp)]Cl_3$.

Na Tabela 20 estão descritos os máximos de excitação com seus respectivos complexos.

Tabela 20 – Complexos de térbio da série coroa e seus máximos de excitação.

Complexos	Máximo de excitação (nm)
[Tb(12-coroa-4)(H ₂ O) ₄]Cl ₃	228
[Tb(15-coroa-5)(H ₂ O) ₄]Cl ₃	258
[Tb(12-coroa-4)(fen) ₂]Cl ₃	332
[Tb(15-coroa-5)(fen) ₂]Cl ₃	348
[Tb(12-coroa-4)(bip)(H ₂ O) ₂]Cl ₃	346
[Tb(15-coroa-5)(bip)(H ₂ O)]Cl ₃	346
[Tb(12-coroa-4)(bip)(fen)]Cl ₃	342
[Tb(15-coroa-5)(bip)(fen)]Cl ₃	346
[Tb(12-coroa-4)(terp)(H ₂ O)]Cl ₃	338
[Tb(15-coroa-5)(terp)]Cl ₃	348

Espectroscopia de Excitação – Compostos de Gd³⁺

Os espectros de excitação dos complexos de gadolínio foram feitos a 77K, com emissão fixa em 540nm, pois nesta região foi possível observar a fosforescência dos ligantes. Essa medida foi realizada para determinação dos estados tripletos referentes a cada sistema eletrônico.

Nas Figuras 49, 50 e 51, estão os espectros de excitação dos complexos de gadolínio da série 12-coroa-4.

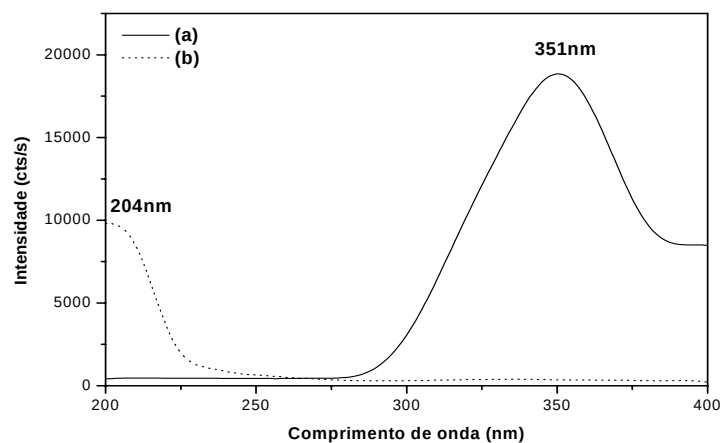


Figura 49 – Espectros de excitação dos complexos (a) [Gd(12-coroa-4)(fen)₂]Cl₃ e (b) [Gd(12-coroa-4)(H₂O)₄]Cl₃.

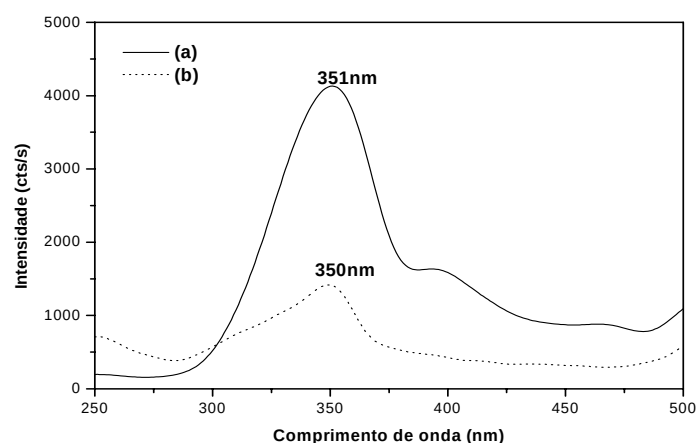


Figura 50 – Espectros de excitação dos complexos (a) $[\text{Gd}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})(\text{bip})]\text{Cl}_3$ e (b) $[\text{Gd}(\text{12-coroa-4})(\text{bip})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$.

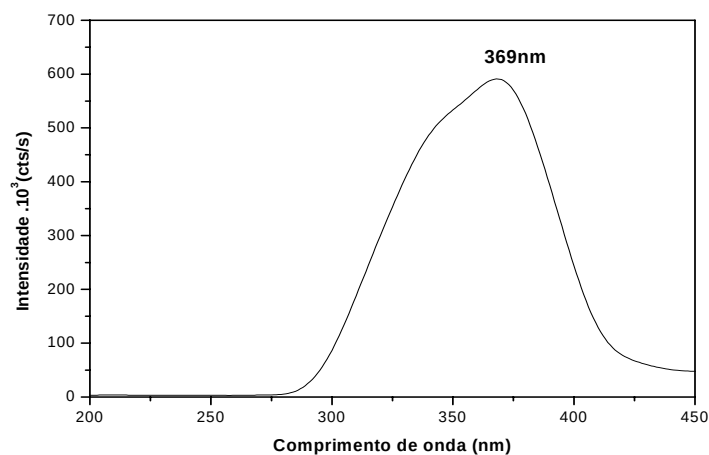


Figura 51 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Gd}(\text{12-coroa-4})(\text{terp})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$.

Na Tabela 21 estão descritos os máximos de excitação com seus respectivos complexos.

Tabela 21 – Complexos de gadolínio com seus respectivos máximos de excitação.

Complexos	Máximo de excitação (nm)
$[\text{Gd}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2]\text{Cl}_3$	351
$[\text{Gd}(\text{12-coroa-4})(\text{bip})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$	350
$[\text{Gd}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})(\text{bip})]\text{Cl}_3$	351
$[\text{Gd}(\text{12-coroa-4})(\text{terp})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$	369
$[\text{Gd}(\text{15-coroa-5})(\text{fen})_2]\text{Cl}_3$	349
$[\text{Gd}(\text{15-coroa-5})(\text{bip})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$	351
$[\text{Gd}(\text{15-coroa-5})(\text{fen})(\text{bip})]\text{Cl}_3$	353
$[\text{Gd}(\text{15-coroa-5})(\text{terp})]\text{Cl}_3$	372

Espectroscopia de Emissão

Os espectros de emissão dos complexos de íons lantanídeos são caracterizados por linhas finas, isto devido à fraca interação com o campo ligante e ao efeito blindagem das camadas mais externas 5s e 5p. Na análise dos espectros de Eu^{3+} e Tb^{3+} , os quais emitem na região do vermelho e verde respectivamente, foram observadas transições características de cada íon.

O európio trivalente apresenta transições do nível excitado $^5\text{D}_0$, que é um estado degenerado, para níveis $^7\text{F}_J$, onde $J = 0, 1, 2, 3$ e 4. Para o térbio trivalente, as transições são do nível $^5\text{D}_4$ para níveis $^7\text{F}_J$, onde $J = 4, 3, 2$ e 1.

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

Íon Európio

Os espectros de emissão foram obtidos em estado sólido para todos os complexos. Todas as amostras tiveram o mesmo alinhamento, onde se utilizando no monocromador de emissão e excitação fendas de 0.5mm.

A Figura 52 mostra os espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}(12\text{-coroa-4})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ e $[\text{Eu}(15\text{-coroa-5})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$, onde observamos a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ que indica um ambiente de baixa simetria (C_n , C_{nv} ou C_s) e com ausência de isômeros, pois a transição apresenta apenas uma linha $(2J+1)^{60,61,62}$.

⁶⁰ M. C. F. C. Felinto, C. S. Tomiyama, H. F. Brito, E. S. Teotônio, O. L. Malta, Sol. State Chem., 171 (2003), 189-194.

⁶¹ C. Galaup, M.-C. Carrié, P. Tisnès, C. Picard, Eur. J. Org. Chem., 2165-2175 (2001).

⁶² G. Blasse, G. J. Dirksen, D. Van Der Voort, N. Sabbatini, S. Perathoner, J.-M. Lehn, B. Alpha, Chem. Phys. Lett., 146 (1988), 3-4.

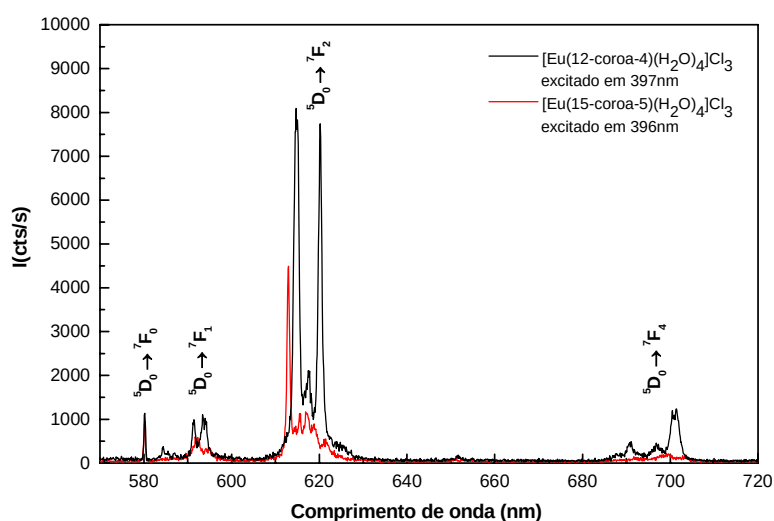


Figura 52 - Espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ e $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$.

Na Figura 53 estão os espectros dos complexos $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{bip})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ e $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})(\text{bip})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$.

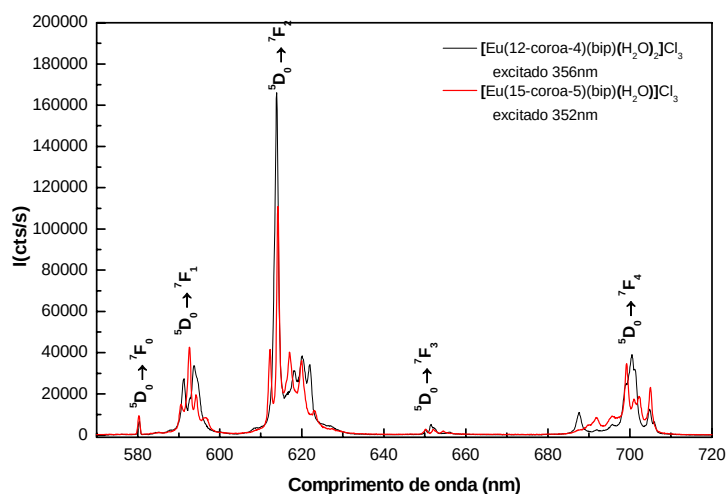


Figura 53 - Espectros dos complexos $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{bip})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ e $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})(\text{bip})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$.

Os espectros dos complexos de bipyridina mostram um comportamento similar, onde se observou a transição $0 \rightarrow 0$ com baixa intensidade, e, desdobrada em 4 linhas a transição $0 \rightarrow 2$. Estes complexos apresentam uma baixa simetria (C_n , C_{nv} , C_s), onde o íon encontra-se em apenas um sítio de simetria.

Os complexos de fórmula $[\text{Eu}(\text{N-coroa-M})(\text{bip})(\text{fen})]\text{Cl}_3$, onde $\text{N} = 12 - \text{M} = 4$ e $\text{N} = 15 - \text{M} = 5$, apresentou mesmo espectro de emissão, indicando portanto, um ambiente

químico semelhante (Figura 54). Os complexos mostram um ambiente de baixa simetria (C_n , C_{nv} , C_s), apresentando apenas um isômero (transição $0 \rightarrow 0$).

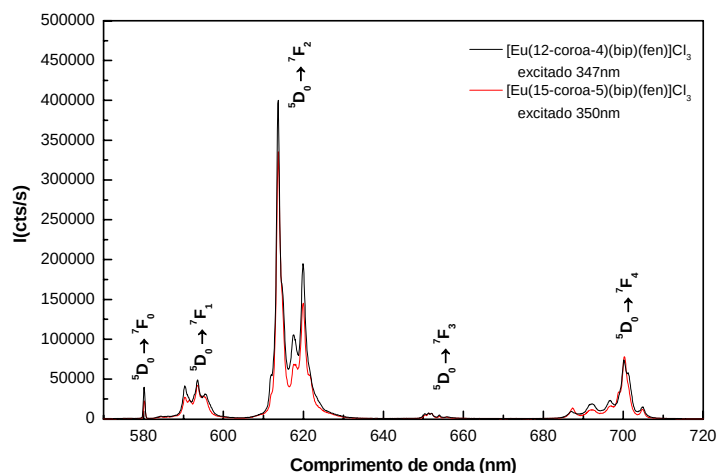


Figura 54 - Espectros dos complexos $[Eu(12\text{-coroa-4})(bip)(fen)]Cl_3$ e $[Eu(15\text{-coroa-5})(bip)(fen)]Cl_3$.

Na Figura 55 estão dispostos os espectros de emissão dos complexos de fórmula $[Eu(12\text{-coroa-4})(fen)_2]Cl_3$ e $[Eu(15\text{-coroa-5})(fen)_2]Cl_3$.

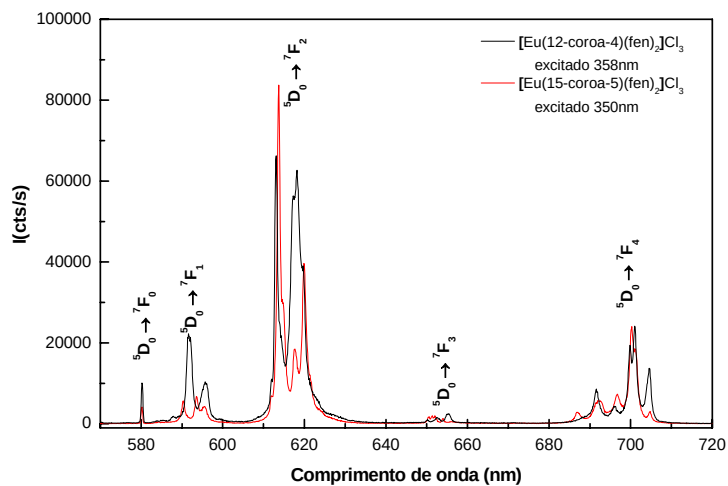


Figura 55 - Espectros dos complexos $[Eu(12\text{-coroa-4})(fen)_2]Cl_3$ e $[Eu(15\text{-coroa-5})(fen)_2]Cl_3$.

O complexo com o 12-coroa-4 foi discutido anteriormente, portanto analisou-se o complexo com 15-coroa-5, que apresentou a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ com baixa intensidade, indicando um ambiente de baixa simetria e apenas um sítio, devido a apresentar apenas uma linha.

Nas Figuras 56 e 57 encontram-se sobrepostos os espectros de emissão dos complexos, em estado sólido e água, já que os mesmos apresentaram-se solúveis e luminescentes em meio aquoso.

No estado sólido, pode-se observar a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ nos complexos de $[Eu(12\text{-coroa-4})(terp)(H_2O)]Cl_3$ e $[Eu(15\text{-coroa-5})(terp)]Cl_3$, indicando um ambiente de baixa simetria (C_n , C_{nv} , C_s). Para ambos os complexos em solução aquosa são possíveis verificar uma diminuição na intensidade de emissão, devido à perda não-radiativa de energia por modos vibracionais da água.

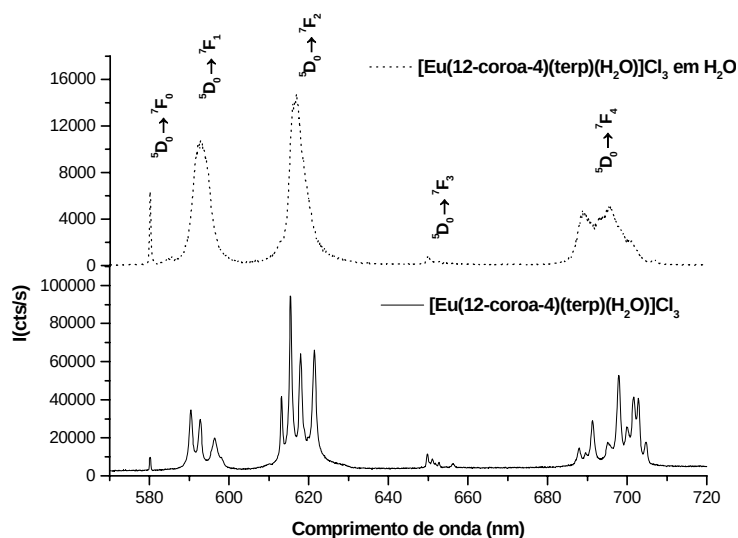


Figura 57 – Espectros de emissão do complexo $[Eu(12\text{-coroa-4})(terp)(H_2O)]Cl_3$, em solução aquosa e no estado sólido, a 298K.

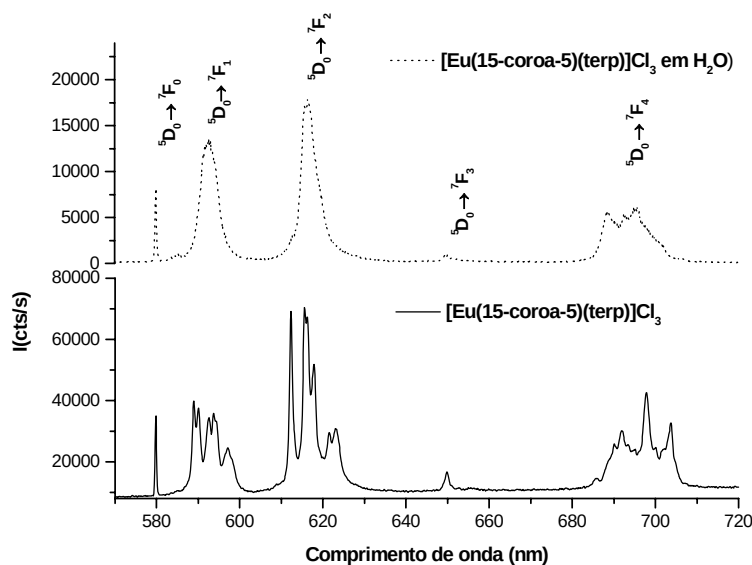


Figura 58 – Espectros de emissão do complexo $[Eu(15\text{-coroa-5})(terp)]Cl_3$, em água e no estado sólido, a 298K.

Para todos os complexos da série 12-coroa-4 foi observada uma maior intensidade de luminescência quando comparado à série 15-coroa-5, exceto para os complexos com terpiridina observou-se uma maior intensificação. O complexo selecionado para sua inclusão nas matrizes foi o $[\text{Eu}(12\text{-coroa-4})(\text{bip})(\text{fen})]\text{Cl}_3$, pois apresentou maior intensidade de emissão.

Íon Térbio

Os espectros de emissão foram obtidos em estado sólido para todos os complexos, apenas os solúveis em água foram obtidos em solução e à 77K. Todas as amostras tiveram o mesmo alinhamento, onde se utilizou no monocromador de emissão e excitação fendas de 1 mm.

Os complexos $[\text{Tb}(12\text{-coroa-4})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ e $[\text{Tb}(15\text{-coroa-5})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ são mostrados na Figura 59.

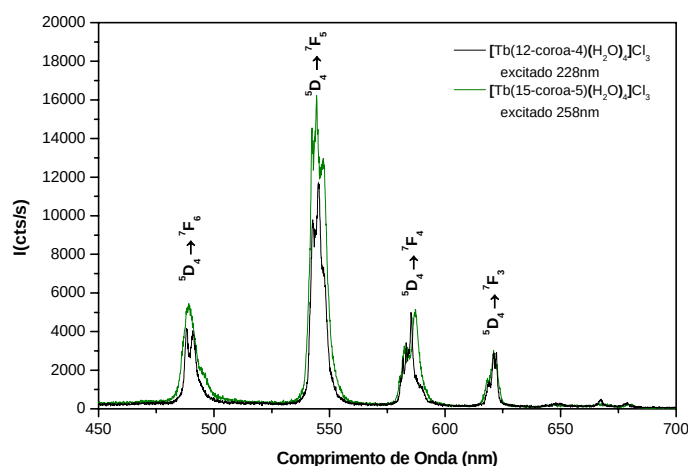


Figura 59 – Espectros de emissão dos complexos $[\text{Tb}(12\text{-coroa-4})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ e $[\text{Tb}(15\text{-coroa-5})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$.

Os complexos apresentaram transições entre níveis $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$, onde $J = 6, 5, 4, 3$, referentes ao íon térbio. O complexo com o éter 15-coroa-5 apresentou uma maior intensidade de emissão. Nas Figuras 60, 61, 62, 63 e 64 estão os espectros de emissão dos complexos $[\text{Tb}(\text{coroa})(\text{fen})_2]\text{Cl}_3$, $[\text{Tb}(\text{coroa})(\text{bip})(\text{H}_2\text{O})_n]\text{Cl}_3$, $[\text{Tb}(\text{coroa})(\text{bip})(\text{fen})]\text{Cl}_3$ e $[\text{Tb}(\text{coroa})(\text{terp})]\text{Cl}_3$.

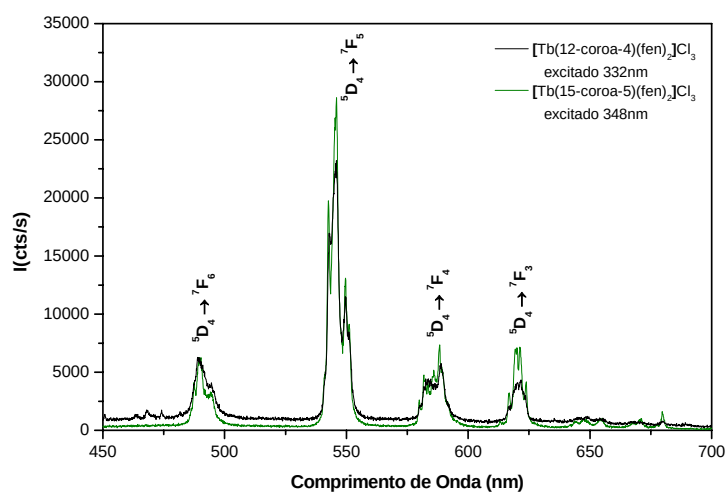


Figura 60 – Espectros de emissão dos complexos $[\text{Tb}(\text{12-coroa-4})(\text{fen})_2]\text{Cl}_3$ e $[\text{Tb}(\text{15-coroa-5})(\text{fen})_2]\text{Cl}_3$.

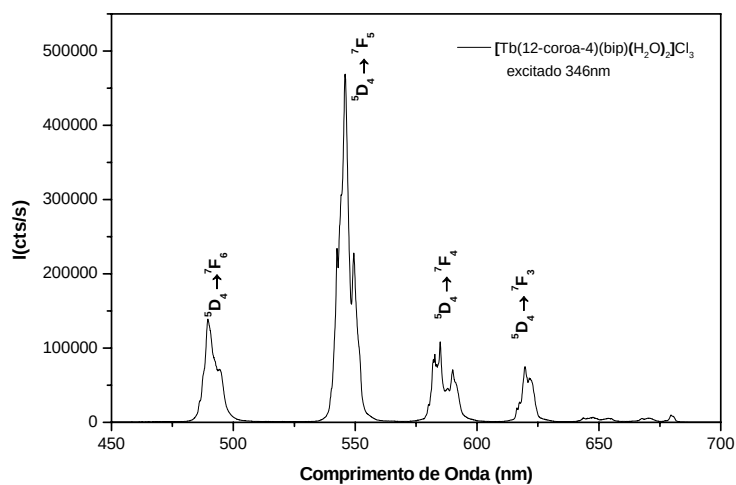


Figura 61 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}(\text{12-coroa-4})(\text{bip})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$.

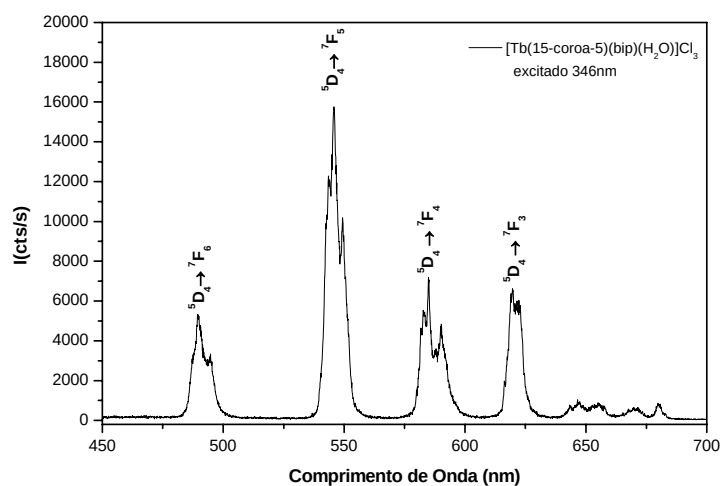


Figura 62 – Espectro de emissão do complexo $[Tb(15\text{-coroa-5})(bip)(H_2O)]Cl_3$.

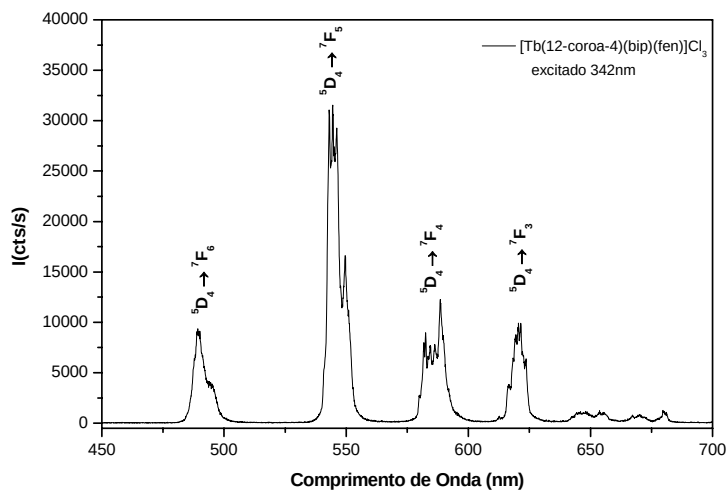


Figura 63 – Espectro de emissão do complexo $[Tb(12\text{-coroa-4})(bip)(fen)]Cl_3$.

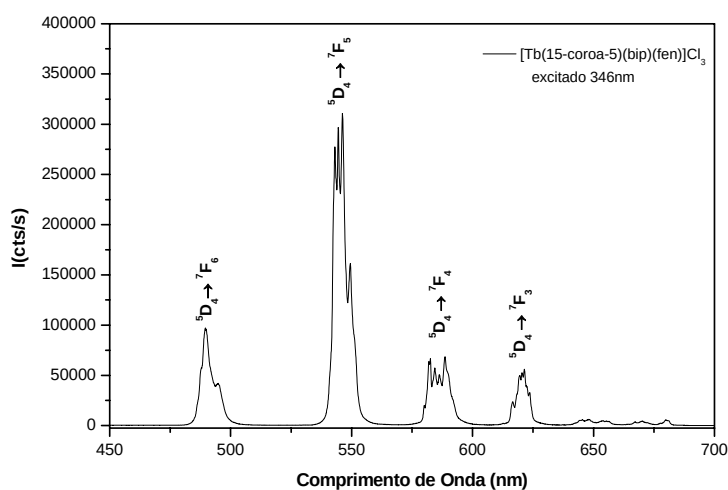


Figura 64 – Espectro de emissão do complexo $[Tb(15\text{-coroa-5})(bip)(fen)]Cl_3$.

Para os complexos $[\text{Tb}(12\text{-coroa-4})(\text{terp})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ e $[\text{Tb}(15\text{-coroa-5})(\text{terp})]\text{Cl}_3$ foram realizadas medidas em solução aquosa e no estado sólido, já que para esses casos o mesmo apresenta boa solubilidade e luminescência neste meio.

Nas Figuras 65 e 66 estão dispostos os complexos de térbio em solução e estado sólido.

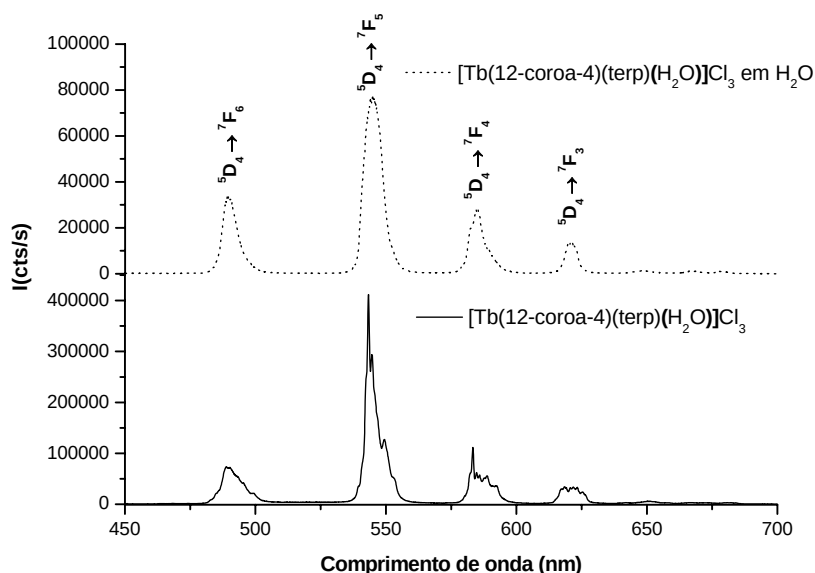


Figura 65 – Espectros de emissão do complexo $[\text{Tb}(12\text{-coroa-4})(\text{terp})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$, em solução aquosa e no estado sólido, a 298K.

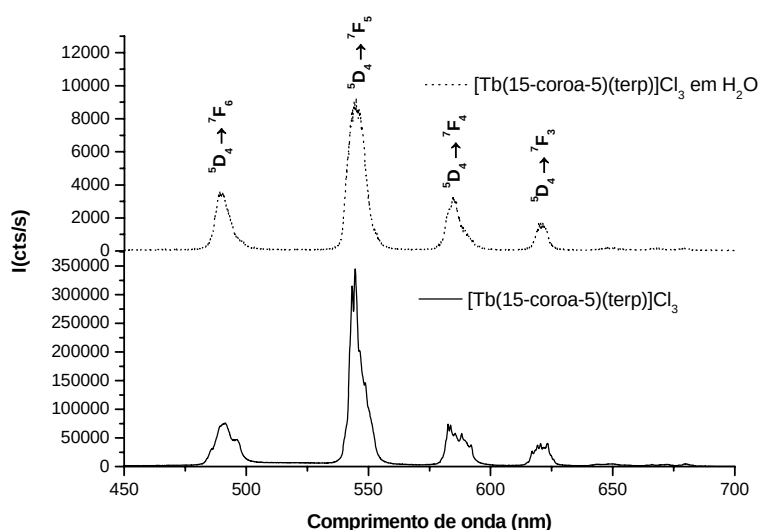


Figura 66 – Espectros de emissão do complexo $[\text{Tb}(15\text{-coroa-5})(\text{terp})]\text{Cl}_3$, em água e no estado sólido, a 298K.

Os complexos de térbio com terpiridina apresentaram as transições características deste íon, mostraram-se eficientes em meio aquoso (intensidade de emissão).

Para os sistemas com o íon térbio é possível perceber que para a série 15-coroa-5 ocorre um aumento na intensidade de emissão quando comparada à série 12-coroa-4 (comportamento contrário ao observado nos complexos de európio), exceto para o complexo com a bipyridina. O complexo selecionado para a síntese das matrizes foi $[\text{Tb}(\text{12-coroa-4})(\text{terp})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ que apresentou maior intensidade de emissão.

Fosforescência dos Complexos de Gd^{3+}

Os espectros de emissão foram obtidos para todos os complexos sólidos e a uma temperatura de 77K. A partir dos dados de emissão dos complexos de gadolínio é possível determinar o nível tripleto dos ligantes, responsáveis pelo processo de transferência de energia. A partir de medidas de tempo vida, atribuímos aos estados de transferência, níveis tripleto. As demais fosforescências dos complexos estão disponíveis no Apêndice 2.

Nas Figuras 67 e 68 estão os espectros de emissão dos complexos $[\text{Gd}(\text{12-coroa-4})(\text{terp})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ e $[\text{Gd}(\text{15-coroa-5})(\text{terp})]\text{Cl}_3$, respectivamente.

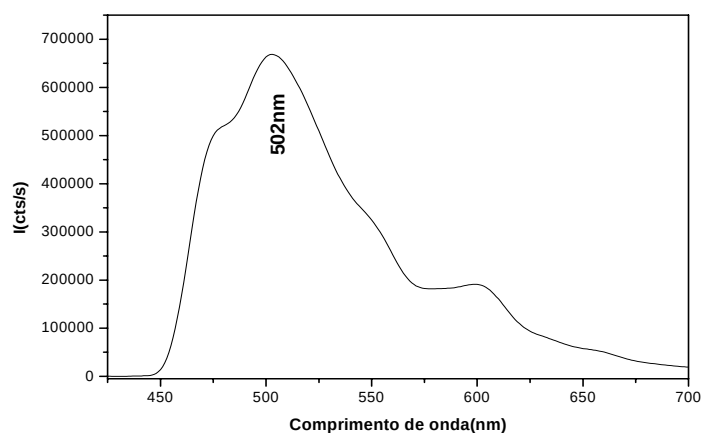


Figura 67 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{12-coroa-4})(\text{terp})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$.

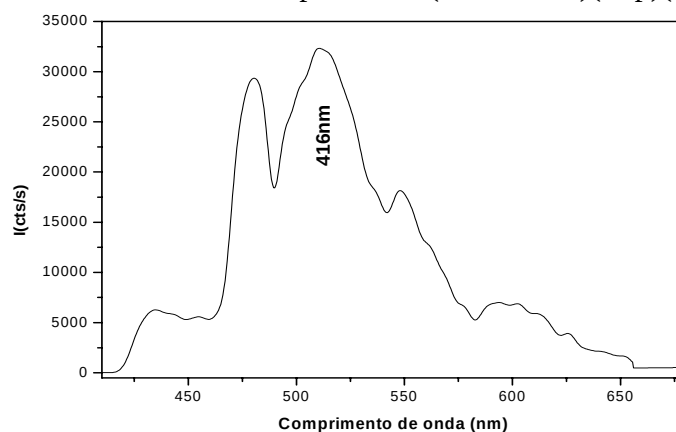


Figura 68 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{15-coroa-5})(\text{terp})]\text{Cl}_3$.

Os níveis tripleto dos complexos das séries estão descritos na Tabela 22, para esta determinação utilizamos o baricentro das curvas obtidas.

Tabela 22 – Complexos de gadolínio com seus níveis tripleto determinados.

Complexos	Nível Tripleto (cm ⁻¹)
[Gd(12-coroa-4)(bip)(H ₂ O) ₂]Cl ₃	21413
[Gd(15-coroa-5)(bip)(H ₂ O)]Cl ₃	19417
[Gd(12-coroa-4)(bip)(fen)]Cl ₃	17746
[Gd(15-coroa-5)(bip)(fen)]Cl ₃	22002
[Gd(12-coroa-4)(fen) ₂]Cl ₃	19762
[Gd(15-coroa-5)(fen) ₂]Cl ₃	19474
[Gd(12-coroa-4)(terp)(H ₂ O)]Cl ₃	23041
[Gd(15-coroa-5)(terp)]Cl ₃	24038

A representação dos níveis tripletos referentes à série 12-coroa-4 encontra-se na Figura 69, bem como os estados emissores dos íons Eu(III) e Tb(III).

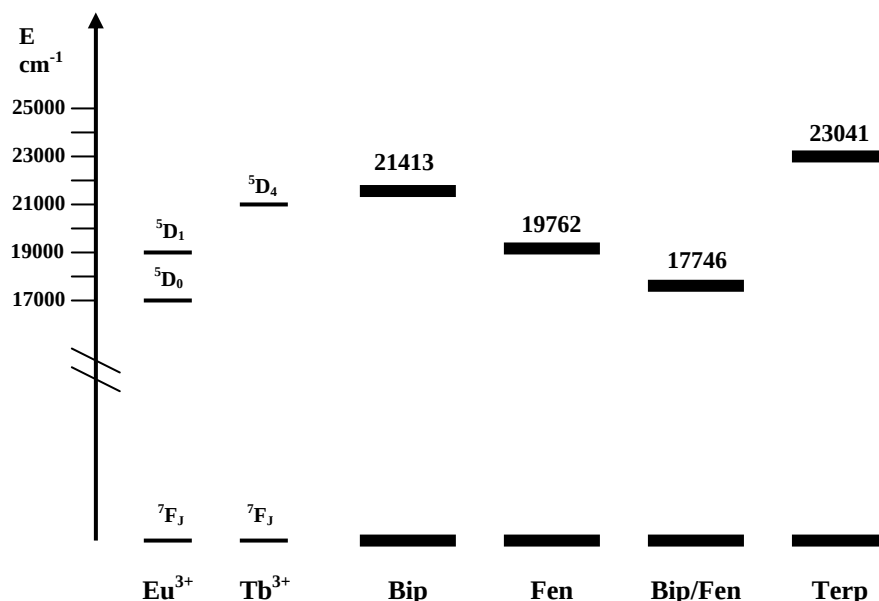


Figura 69 – Esquema dos níveis de energia dos complexos de gadolínio da série 12-coroa-4, e dos íons Eu³⁺ e Tb³⁺.

A partir do esquema de níveis é possível observar que a inclusão do ligante fenantrolina para os complexos da série 12-coroa-4 gera uma diminuição da energia do estado tripleto (comparação entre os complexos bip e bip/fen), consequentemente estes complexos deixam de ter uma boa transferência de energia para o íon térbio, que

apresenta seu estado emissor em 21000 cm^{-1} . O estado tripleto referente ao complexo de fenantrolina se apresenta em 19762 cm^{-1} , explicando a forte luminescência apresentada pelo complexo de európio e a fraca luminescência do complexo de térbio. A maior intensidade observada para os complexos de térbio pode ser explicada através do estado tripleto referente ao complexo contendo a terpiridina, que apresenta um estado em 23041 cm^{-1} . O complexo de bipyridina apresenta forte luminescência para ambos os casos, isto devido ao estado tripleto estar ressonante aos íons térbio e európio (5D_1).

A representação dos níveis tripletos referentes à série 15-coroa-5 encontra-se na Figura 70.

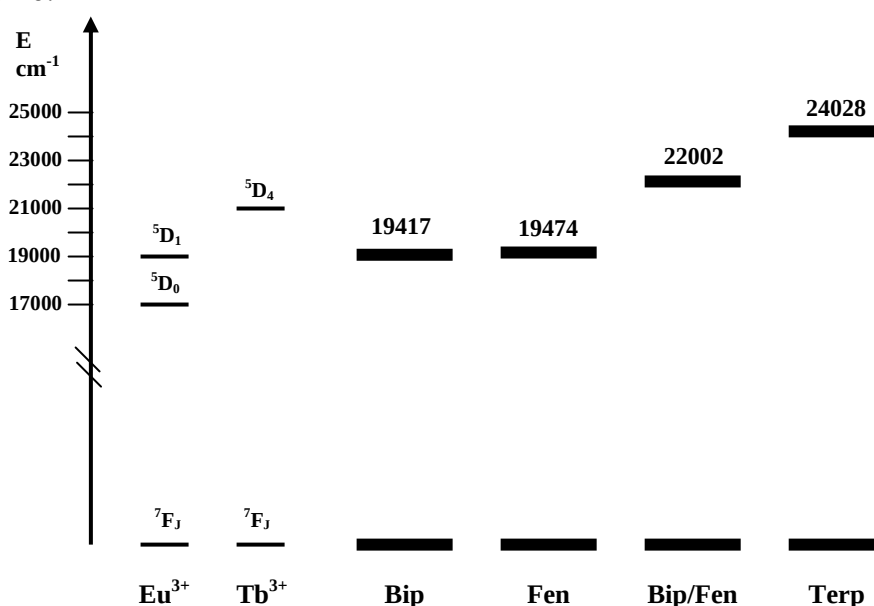


Figura 70 - Esquema dos níveis de energia dos complexos de gadolínio da série 15-coroa-5, e dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Para os complexos da série 15-coroa-5 é possível observar um comportamento inverso, onde à medida que troca-se o ligante bipyridina pela fenantrolina, ocorre um aumento energético do estado tripleto. Através do esquema de níveis pode-se inferir a forte intensidade de luminescência observada pelos complexos bip/fen (22002 cm^{-1}) e terp (24028 cm^{-1}) contendo o íon térbio, isto devido a ressonância entre os estados. Os complexos de európio também apresentam luminescência para os casos bip/fen e terp, porém observa-se uma maior intensificação para os casos dos complexos contendo bipyridina (19417 cm^{-1}). Os complexos (Eu e Tb) contendo fenantrolina da série 15-coroa-5 apresentam luminescência, isto devido ao estado está ressonante ao íon európio

e pouco abaixo de estado do térbio, permitindo mesmo assim uma transferência de energia.

1.4.2.1.6 Determinação Experimental dos Parâmetros R02 e de Intensidades, e Medidas de Tempo de Vida

As curvas de decaimento da emissão dos estados excitados dos ligantes e íons Eu^{3+} e Tb^{3+} foram obtidas a 300K, monitorando-se em 612 e 540nm, respectivamente. A Tabela 23 apresenta os valores de tempos de vida dos complexos.

Tabela 23 – Tempos de vida (τ) dos complexos das séries 12-coroa-4 e 15-coroa-5.

Complexos	τ (ms)	Complexos	τ (ms)
[Eu(12-coroa-4)(H ₂ O) ₄]Cl ₃	0,37	[Tb(15-coroa-5)(bip)(H ₂ O)]Cl ₃	---
[Eu(15-coroa-5)(H ₂ O) ₄]Cl ₃	1,22	[Gd(12-coroa-4)(bip)(H ₂ O) ₂]Cl ₃	1,70
[Tb(12-coroa-4)(H ₂ O) ₄]Cl ₃	1,31	[Gd(15-coroa-5)(bip)(H ₂ O)]Cl ₃	1,67
[Tb(15-coroa-5)(H ₂ O) ₄]Cl ₃	1,30	[Eu(12-coroa-4)(bip)(fen)]Cl ₃	0,53
[Gd(12-coroa-4)(H ₂ O) ₄]Cl ₃	1,69	[Eu(15-coroa-5)(bip)(fen)]Cl ₃	0,38
[Gd(15-coroa-5)(H ₂ O) ₄]Cl ₃	1,57	[Tb(12-coroa-4)(bip)(fen)]Cl ₃	0,93
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂]Cl ₃	0,55	[Tb(15-coroa-5)(bip)(fen)]Cl ₃	0,88
[Eu(15-coroa-5)(fen) ₂]Cl ₃	0,96	[Gd(12-coroa-4)(bip)(fen)]Cl ₃	2,46
[Tb(12-coroa-4)(fen) ₂]Cl ₃	1,26	[Gd(15-coroa-5)(bip)(fen)]Cl ₃	2,65
[Tb(15-coroa-5)(fen) ₂]Cl ₃	1,46	[Eu(12-coroa-4)(terp)(H ₂ O)]Cl ₃	0,64
[Gd(12-coroa-4)(fen) ₂]Cl ₃	1,98	[Eu(15-coroa-5)(terp)]Cl ₃	0,38
[Gd(15-coroa-5)(fen) ₂]Cl ₃	2,02	[Tb(12-coroa-4)(terp)(H ₂ O)]Cl ₃	0,65
[Eu(12-coroa-4)(bip)(H ₂ O) ₂]Cl ₃	0,45	[Tb(15-coroa-5)(terp)]Cl ₃	0,70
[Eu(15-coroa-5)(bip)(H ₂ O)]Cl ₃	0,58	[Gd(12-coroa-4)(terp)(H ₂ O)]Cl ₃	0,83
[Tb(12-coroa-4)(bip)(H ₂ O) ₂]Cl ₃	---	[Gd(15-coroa-5)(terp)]Cl ₃	1,90

Segundo a tabela acima, verificou-se que os tempos de vida dos complexos de európio apresentaram-se menores, quando comparados com os complexos de térbio. Os decaimentos foram ajustados em primeira ordem (erro de 0,002%), não havendo necessidade de uma média entre curvas. Não foi possível a obtenção dos tempos de vida para os complexos de Tb com a bipyridina, devido a sua alta higroscopicidade. Os tempos de vida dos complexos contendo gadolínio evidenciaram que os estados referentes aos ligantes determinados pelo espectro de luminescência, tratam-se realmente de tripletos.

A partir dos espectros de emissão e valores de tempo de vida, determinaram-se taxas radiativas (W_{RAD}) e não-radiativas (W_{NR}); eficiência quântica (η) e parâmetros de

intensidades experimentais, para os complexos com íon európio trivalente. A Tabela 24 mostra os valores experimentais para cada complexo.

Tabela 24 – Valores experimentais de taxas radiativas e não-radiativas; eficiência quântica e parâmetros de intensidade, dos complexos.

Complexos	R02	$W_{\text{RAD.}}$ (s^{-1})	W_{NR} (s^{-1})	η (%)	Ω_2 (10^{-20}cm^2)	Ω_4 (10^{-20}cm^2)
[Eu(12-coroa-4)(H ₂ O) ₄]Cl ₃	0.0240	424.5	2278.2	15.7	9.88	5.13
[Eu(15-coroa-5)(H ₂ O) ₄]Cl ₃	0.0467	303.6	516.1	37.0	6.33	2.70
[Eu(12-coroa-4)(fen) ₂]Cl ₃	0.0105	387.9	1430.3	21.3	8.11	6.27
[Eu(15-coroa-5)(fen) ₂]Cl ₃	0.0078	746.3	295.4	71,6	13.87	15.64
[Eu(12-coroa-4)(bip)(H ₂ O) ₂]Cl ₃	0.0163	383.8	1838,4	17,2	4.93	12.60
[Eu(15-coroa-5)(bip)(H ₂ O)]Cl ₃	0.0082	298.0	1426,1	17,3	5.62	5.30
[Eu(12-coroa-4)(bip)(fen)]Cl ₃	0.0148	420.8	1465,9	22,3	9.32	6.05
[Eu(15-coroa-5)(bip)(fen)]Cl ₃	0.0109	413.8	2631,6	13,6	9.06	5.76
[Eu(12-coroa-4)(terp)(H ₂ O)]Cl ₃	0.0467	339.5	1225.2	22	4.80	1.10
[Eu(15-coroa-5)(terp)]Cl ₃	0.0500	221.2	2410.4	8.4	3.00	5.50

As altas taxas não-radiativas apresentadas pelos complexos (exceto no caso do complexo [Eu(15-coroa-5)(fen)₂]Cl₃), sugere que os ligantes éteres coroa não atuam como boas antenas (transferência de energia). Os complexos da série 15-coroa-5 apresentam melhor eficiência quântica quando comparados com os da série 12-coroa-4 (exceto para os da série bip/fen e terp), sugerindo que o éter de maior cavidade (15-coroa-5) protege melhor o íon do ambiente químico, minimizando as perdas não-radiativas. O complexo [Eu(15-coroa-5)(fen)₂]Cl₃ apresenta eficiência quântica, isto devido a ausência de águas de coordenação, melhor encapsulamento por parte do éter e maior taxa radiativa observada. A partir dos dados da tabela acima, é possível atribuir aos complexos uma baixa polarizabilidade (Ω_2 e Ω_4), quando comparados a complexos de éteres coroa descritos na literatura.⁶³ O complexo [Eu(15-coroa-5)(fen)₂]Cl₃ apresenta maior polarizabilidade quando comparado aos demais complexos. O complexo com 12-coroa-4, mostrou uma taxa não radiativa bem maior que radiativa, tendo uma eficiência quântica inferior ao complexo de 15-coroa-5. O complexo [Eu(15-coroa-5)(terp)]Cl₃ apresenta o R02 maior, indicando que neste caso ocorre maior

⁶³ 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.

mistura dos J's (campo ligante mais forte), sendo o menor valor atribuído ao complexo [Eu(15-coroa-5)(bip)(H₂O)]Cl₃.

I.4.2.1 Parte Teórica

As modelagens foram calculadas apenas para os compostos com európio das séries 12-coroa-4. 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 .

I.4.2.1.1 Geometria de Coordenação

A geometria de coordenação inicial foi otimizada usando o programa *HyperChem*, a partir da mecânica molecular usando o método MM+. As coordenadas geradas foram à entrada no programa Mopac93_RM1, com o método SMLC/AM1 implementado. As palavras-chave utilizadas foram AM1(Hamiltoniano), XYZ (coordenadas de entrada), GNORM=0.25 (gradiente padrão), GEO-OK (distâncias interatômicas) e CHARGE=+3.0.

A Figura 71 mostra os compostos da série 12-coroa-4, onde o poliedro de coordenação do complexo [Eu(12-coroa-4)(H₂O)₄]Cl₃ é formado por 8 oxigênios referentes ao éter coroa e a água; [Eu(12-coroa-4)(bip)(H₂O)₂]Cl₃ é formado por 6 oxigênios referentes ao éter coroa e a água, e 2 nitrogênios da molécula da bipyridina; [Eu(12-coroa-4)(bip)(fen)]Cl₃ é formado por 4 oxigênios referentes ao éter coroa e a 4 nitrogênios referentes as moléculas da bipyridina e fenantrolina; [Eu(12-coroa-4)(terp)(H₂O)]Cl₃ é formado por 5 oxigênios referentes ao éter coroa e a água, e 3 nitrogênios referentes a molécula da terpiridina. As geometrias, de simetria C₁, otimizadas pelo modelo SMCL, são consistentes com um ambiente de baixa simetria como foi observado nos espectros de emissão, os quais apresentaram a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.

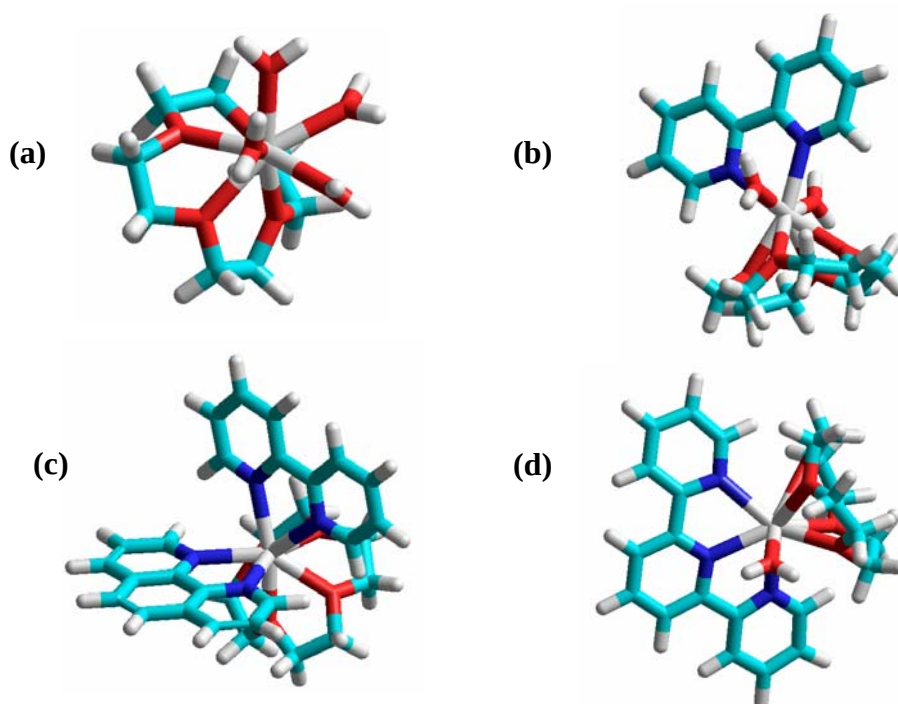


Figura 71 - Geometrias otimizadas dos compostos (a) $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$, (b) $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{bip})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$, (c) $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{bip})(\text{fen})]\text{Cl}_3$ e (d) $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{terp})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$.

Na Tabela 25 estão os valores das coordenadas esféricas de coordenação das geometrias otimizadas, que serão utilizadas nos cálculos dos espectros teóricos obtidos a partir do modelo INDO/CI, implementado no programa ZINDO.

Tabela 25 - Coordenadas esféricas do poliedro de coordenação das geometrias otimizadas dos compostos da série 12-coroa-4.

Complexo	Átomo	R(Å)	$\theta(\text{grau})$	$\phi(\text{grau})$
$[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$	O (coroa)	2.44200	90.00000	0.00000
		2.44145	120.22452	55.33061
		2.44238	178.98441	186.63251
		2.44147	119.95301	304.65918
	O (água)	2.43263	77.24698	224.12910
		2.43204	44.11726	107.46103
		2.43256	20.66844	272.13592
		2.43203	88.60989	160.43970
$[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{bip})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$	O (coroa)	2.45000	90.00000	0.00000
		2.45305	120.47244	54.72380
		2.45045	178.03151	156.17574
		2.45376	121.52505	306.05356
	O (água)	2.43354	75.67771	97.26065
		2.43523	80.37900	259.27040
	N (bipiridina)	2.47881	16.72070	186.19824

		2.47692	84.06766	178.67427
[Eu(12-coroa-4)(bip)(fen)]Cl ₃	O (coroa)	2.45900	90.00000	0.00000
		2.45053	99.08649	60.78671
		2.45503	156.59300	85.29490
	N (bipiridina)	2.45716	135.84793	320.83307
		2.48611	69.81103	260.90099
		2.48766	113.67716	208.29735
[Eu(12-coroa-4)(terp)(H ₂ O)]Cl ₃	N (fenantrolina)	2.48619	62.62974	141.71305
		2.48808	15.97461	39.54845
	O (coroa)	2.46000	90.00000	0.00000
		2.45325	108.12049	57.43457
		2.45855	168.83243	78.73726
	O (água)	2.46095	131.07628	310.10215
		2.43807	33.58807	42.08509
	N (terpiridina)	2.49711	95.95341	142.78868
		2.48221	44.97344	188.52269
		2.49669	61.24687	271.59696

I.4.2.1.1 Espectros de Absorção Teóricos

Os espectros de absorção teóricos dos complexos (Figuras 72, 73 e 74) 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 estrutura no vácuo. Pretende-se modificar o poliedro de coordenação incluindo moléculas de solvente e um ânion na primeira esfera, com a finalidade de aprimorar os resultados obtidos.

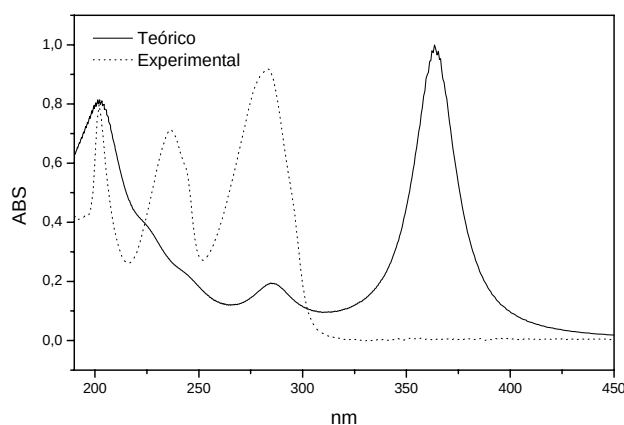


Figura 72 – Espectro Teórico X Experimental do complexo [Eu(12-coroa-4)(bip)(H₂O)₂]Cl₃.

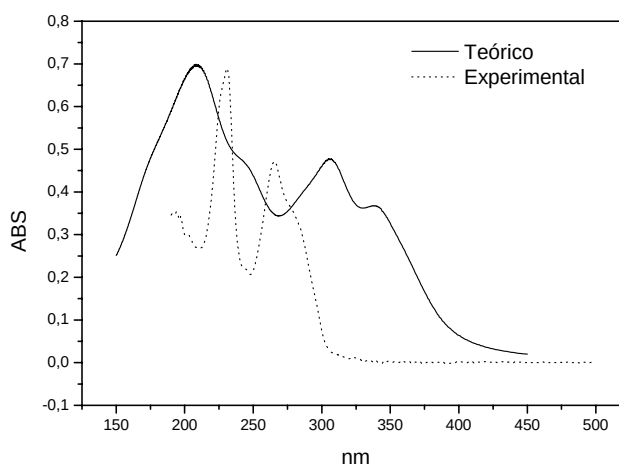


Figura 73 – Espectro Teórico X Experimental do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{bip})(\text{fen})]\text{Cl}_3$.

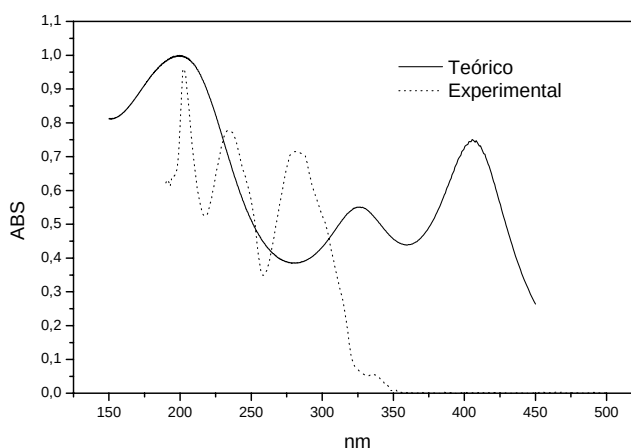


Figura 74 – Espectro Teórico X Experimental do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{bip})(\text{terp})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$.

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 12-coroa-4 (Tabela 26) os estados singletos e tripletos calculados não estão em boa concordância com os valores experimentais.

Tabela 26 – Posições dos estados singlete e tripleto teóricos e experimentais dos complexos.

Complexo	Singlete	Singlete	Tripleto	Tripleto
	Experimental (cm ⁻¹)	Teórico (cm ⁻¹)	Experimental (cm ⁻¹)	Teórico (cm ⁻¹)
[Eu(12-coroa-4)(bip)(H ₂ O) ₂]Cl ₃	35.336	34.786	21.413	20.035
[Eu(12-coroa-4)(bip)(fen)]Cl ₃	43.290	39.459	17.746	20.383
[Eu(12-coroa-4)(terp)(H ₂ O)]Cl ₃	49.261	43.122	23.041	21.240

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. Devem-se mencionar ainda os erros oriundos das medidas experimentais dos estados excitados.

I.5 Considerações Finais

Os complexos estudados neste capítulo apresentaram boa eficiência quântica, um resultado inesperado, uma vez que os éteres coroa não atuam como boas antenas, devido a ausência de grupos cromóforos. O estudo por estes ligantes foi motivado por não haver trabalhos na literatura descrevendo a síntese e aplicações como dispositivos luminescentes. O ligante 12-coroa-4 apesar da pequena cavidade, mostrou uma certa estabilidade na formação do complexo com os íons lantanídeos, onde mesmo após a substituição por ligantes mais fortes, não provocou a quebra da ligação do Ln-coroa (evidenciado no IV). A escolha do solvente apropriado baseou-se na exposição dos oxigênios doadores de elétrons, sem a perda da cavidade do éter; para isso, utilizou-se um meio com certa polaridade (etanol 3:1 acetona). Os complexos de térbio apresentaram uma maior intensidade de emissão na maioria dos casos, isto provavelmente deve-se ao fato desses compostos apresentarem menor afinidade por moléculas de água (menor caráter higroscópico). Como considerações finais têm:

- Foram sintetizados 35 complexos de lantanídeos inéditos, que apresentam síntese reprodutível e com rendimentos superiores a 80%;
- Os resultados de análise elementar confirmaram as fórmulas moleculares propostas, com erro de 2%;
- Com base nos dados obtidos dos espectros de absorção eletrônica dos complexos estudados, pode-se sugerir a coordenação do íon lantanídeo com os ligantes 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina e terpiridina, a partir de deslocamentos e mudanças nas bandas de absorção. Os complexos de Ln-coroa, e a substituição das moléculas de água destes, foram indicadas através dos espectros vibracionais na região do Infravermelho, que tiveram bandas deslocadas características dos ligantes (C-O-C e C=N), quando comparados aos complexos.
- No estudo de ânions foi possível prever a coordenação de um ânion, em cada estrutura, na primeira esfera de coordenação;
- Os espectros de excitação da série de contra-íons mostram uma correlação entre as bandas de absorção e o volume molecular do ânion. No sistema onde o contra-íon

apresenta alta polarizabilidade ocorre um deslocamento das bandas de excitação referentes ao íon lantanídeo (5L_6 , 5D_2 , 5D_1) para maiores comprimentos de onda;

- A determinação fenomenológica dos parâmetros de intensidade corroborou com os resultados obtidos nos espectros de excitação da série de ânions, onde o complexo com nitrato tem seu ambiente mais polarizável, e na série de halogênios o Br foi o mais polarizável;
- O ânion selecionado para os demais estudos foi o cloreto por apresentar maior intensidade de emissão, apesar do complexo com ânion nitrato apresentar maior eficiência quântica;
- Os complexos de európio da série 12-coroa-4 foram mais luminescentes quando comparados ao da série 15-coroa-5, foi observado um comportamento contrário para os complexos de térbio;
- Os complexos de térbio para ambas as séries apresentaram-se mais luminescentes quando comparados aos de európio, isto devido ao estado tripleto dos sistemas mostrarem-se mais ressonante ao íon térbio;
- Os espectros obtidos para a fosforescência (evidenciada no tempo de vida) dos complexos de gadolínio, mostraram que na série 12-coroa-4 o ligante fenantrolina e a inclusão do mesmo para a síntese dos complexos bip/fen diminuem a energia do estado tripleto, e para o caso do 15-coroa-5 acontece o contrário;
- Os complexos contendo a terpiridina apresentaram seus estados tripletos entre $23000\text{-}25000\text{ cm}^{-1}$, corroborando com a forte luminescência apresentada pelos compostos contendo o íon térbio;
- Os valores determinados para o R02 mostrou que no complexo $[\text{Eu}(15\text{-coroa-5})(\text{bip})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ temos o maior efeito de mistura dos J's (campo ligante mais forte);
- O complexo $[\text{Eu}(15\text{-coroa-5})(\text{fen})_2]\text{Cl}_3$ apresentou o maior valor de Ω_2 e Ω_4 , sugerindo que neste caso o ambiente é mais polarizável;
- As taxas não-radiativas dos complexos (exceto para o $[\text{Eu}(15\text{-coroa-5})(\text{fen})_2]\text{Cl}_3$) foram bem maiores que as taxas radiativas, proporcionando uma baixa eficiência quântica observada;

-
- O complexo $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})(\text{fen})_2]\text{Cl}_3$ apresentou maior eficiência quântica, isto devido a sua menor higroscopicidade e ao fato do ligante 15-coroa-5 proteger melhor o íon do ambiente químico.

Capítulo II

“Síntese e Caracterização de Novos Materiais de Sílica Contendo Íons Lantanídeos”.

Resumo

O Segundo capítulo trata da síntese e caracterização de matrizes de sílica e seus respectivos complexos com íons lantanídeos. Na introdução aborda-se sobre a sílica e suas propriedades gerais. Pode-se destacar também na introdução, as sínteses utilizadas no trabalho com suas vantagens e desvantagens.

A parte experimental descreve dois sistemas inéditos a base de sílica, sintetizados por metodologias ainda não descritas na literatura. A caracterização é apresentada englobando-se as técnicas de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C , análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica e espectroscopia de luminescência. No final, apresentam-se as conclusões parciais, mostrando a eficiência dos sistemas propostos, comparando-os aos sistemas estudados anteriormente.

II.1 INTRODUÇÃO

II.1.1 Sílica

O termo sílica refere-se aos compostos de óxido de silício, SiO_2 , nas suas várias formas cristalinas ou amorfa. O dióxido de silício é o composto binário de oxigênio e silício mais comum, formado pelos dois elementos mais abundantes na crosta da Terra. A sílica e seus compostos constituem cerca de 60% em peso de toda a crosta terrestre, sendo, portanto, o principal constituinte de rochas, areia e seus produtos de decomposição. O silício elementar possui a mesma estrutura cristalina do diamante.⁶⁴

Os primeiros haletos de silício a serem sintetizados foram o SiCl_4 (Berzelius, 1823) e SiF_4 (Sheele, 1771), sendo estes obtidos pela dissolução de SiO_2 em ácido inorgânicos (HCl e HF). O primeiro organossilano, o tetraetilsilano SiEt_4 foi sintetizado em 1863 por C. Friedel e J. M. Crafts.⁶⁵ O silício encontra-se nos mais variados materiais de importância atualmente tais como concreto, argilas cerâmicas, vidros, dispositivos eletrônicos e materiais para uso médico. Do ponto de vista químico, o silício apresenta diferenças em termos comportamentais em relação ao carbono, podendo-se perceber dentre os numerosos silico compostos penta ou hexacoordenados, fenômeno geralmente explicado como consequência da participação dos orbitais 3d, além disso, o silício comporta-se como semicondutor.¹

O SiO_2 é um composto cujas unidades estruturais são tetraedros de SiO_4 .⁶⁶ Existem pelo menos nove maneiras diferentes de arranjar os tetraedros de modo a compartilhar todos os oxigênios, estes modos de arranjo geométrico correspondem aos nove polimorfos conhecidos de SiO_2 , dos quais alguns são conhecidos apenas como substâncias sintéticas.

Cada um destes polimorfos⁶⁷ tem sua morfologia, dimensões de cela unitária e energia reticular características. Os polimorfos de alta temperatura possuem estruturas abertas e com menor energia reticular. Das variedades de baixa pressão (quartzo α e β , tridimita de alta e baixa temperatura e cristobalita de alta e baixa temperatura) é o

⁶⁴ R. K. Iller. The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons, New York, 1979.

⁶⁵ E. D. Degen, in Topics in Current Chemistry vol. 64, Inorganic Biochemistry, Springer-Verlag, New York, 1976.

⁶⁶ C. Airolti, R. F. de Farias, Quím. Nova, 24 (2000), 4.

⁶⁷ Dissertação de Mestrado de Cesar R. da Silva (1998), do Instituto de Química, da UNICAMP.

quartzo que exibe simetria mais baixa e o retículo mais compacto; a cristobalita que exibe a maior simetria e o retículo mais dilatado. Cada uma dessas variedades pode transformar-se em outra mediante o rompimento das ligações silício-oxigênio e o rearranjo dos tetraedros em outro padrão.

Uma orientação aleatória das unidades SiO_4 resulta em materiais amorfos, como mostra a Figura 75. Sílicas amorfas são utilizadas como dessecante, adsorvente e catalisador.^{68,69} Na sua forma vítrea é muito utilizada na indústria de vidro e como componentes óticos. A sílica é um material essencial às indústrias de vidros, cerâmicas e refratários, e é uma importante matéria prima na produção de silicatos solúveis, silício e seus derivados carbeto de silício e silicones.

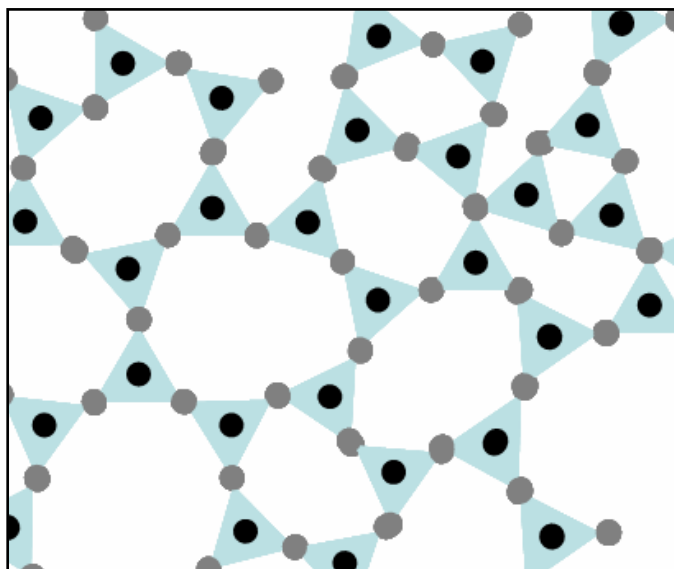


Figura 75 – Representação das unidades tetraédricas da sílica amorfa, ausência de ordenamento à longa distância.

O conhecimento sobre propriedades da sílica amorfa torna-se relevante na preparação de suportes químicos, devido a sua estabilidade mecânica e térmica, rigidez, grande área superficial e propriedades superficiais (hidrofóbica/hidrofílica).^{70,71}

⁶⁸ J. A. A. Sales, C. Airoidi; J. of Non-Cryst. Solids, 330 (2003), 142-149.

⁶⁹ Dissertação de Mestrado de José D. R. dos Santos (1999), do Instituto de Química, da UNICAMP.

⁷⁰ J. Nawrocki, J. of Chromat. A, 779(1997) 29-71.

⁷¹ F. A. Pavan, L. Franken, C. A. Moreira, T. M. H. Costa, E. V. Benvenutti, Y. Gushikem, J. Colloid Interf. Sci., 243 (2001), 413-416.

A sílica gel, considerada um polímero inorgânico, é formada por unidades tetraédricas, onde os átomos de silício internos tendem a manter esta conformação, devido ao oxigênio que forma ligações siloxano (Si-O-Si). Os átomos de silício superficiais completam sua esfera de coordenação através de ligações com grupos hidroxilas, formando os chamados grupos silanóis (Si-OH). Na camada externa da sílica podem existir grupos siloxanos expostos. Os silanóis podem existir nas formas: livre (ou isolado), geminal e vicinal (ou ligado). Um par de silanóis vicinal pode ser chamado de um par ligado (Figura 76).

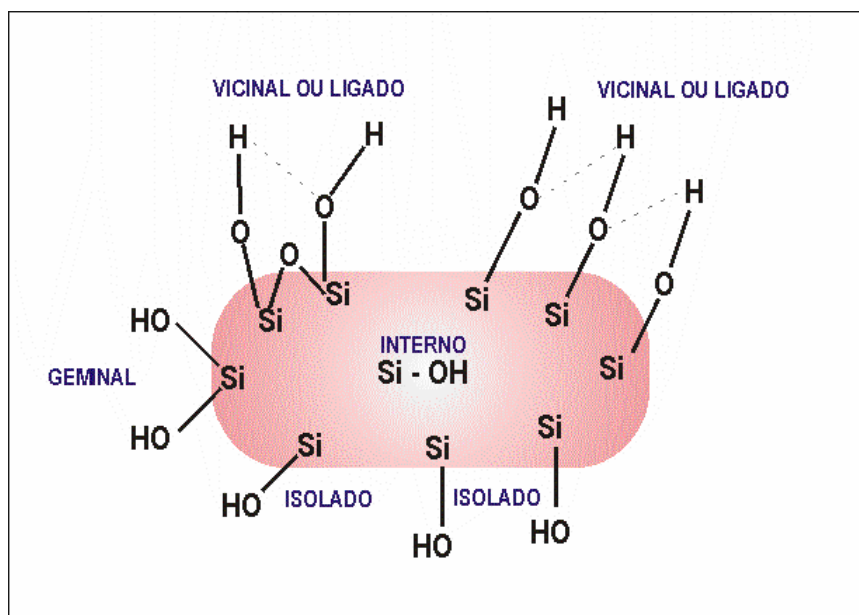


Figura 76 – Representação da superfície da sílica com grupos silanóis.

Os sítios reacionais para processos de adsorção ou modificação química⁷² são os silanóis,⁷³ os quais são espécies hidrofílicas que apresentam alta reatividade devido à sua fraca acidez (ácido de Bronsted ≈ 7)⁷⁴ e estabilidade da ligação Si-O; sendo esta última consequência da retrodoação eletrônica do par de elétrons do oxigênio para o orbital d vazio do átomo de silício; estas características garantem à estes compostos vantagens na síntese de novos materiais. Os grupos siloxanos são bastante estáveis devido à sua hidrofobicidade, porém podem participar de reações como, por exemplo,

⁷² A. R. Cestari, E. F. S. Vieira, J. de A. Simoni, C. Airolti; Thermo. Acta, 348 (2000), 25-31.

⁷³ A. Gambero, L. T. Kubota, Y. Gushikem, C. Airolti, J. M. Granjeiro, E. M. Tagia, E. F. C. Alcântaras, J. Colloid Interf. Sci., 185 (1997), 313-316.

⁷⁴ B. C. Gates, Catalytic Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1992.

na adsorção dissociativa de B_2H_6 ,⁷⁵ sendo que, após uma adsorção dissociativa do diborano nos grupos siloxano, o borano reage com os grupos hidroxila da sílica, liberando hidrogênio.

A sílica-gel pode ser sintetizada pura,⁷⁶ dopada⁷⁷ ou funcionalizada,⁷⁸ podendo-se inclusive controlar o diâmetro das esferas e a área superficial obtida. Pode-se ainda preparar sílica a partir de soluções supersaturadas de ácido silícico⁷⁹ ou reações entre silicato de sódio e ácido sulfúrico. Nessa reação observa-se a formação de um hidrosol, que lentamente se contrai para formar uma estrutura sólida de sílica gel, chamada hidrogel. O gel sólido é quebrado e lavado para remover o subproduto da reação, o sulfato de sódio, que pode modificar com as propriedades do material formado,⁸⁰ criando estruturas porosas.

II.1.2 Métodos de Obtenção da Sílica

As sílicas são materiais amorfos altamente porosos, e consequentemente, apresentam área superficial bastante grande, podendo ser obtidas por diferentes rotas sintéticas, como:

i) Hidrólise e polimerização de silicatos inorgânicos – Neste método empregam-se geralmente soluções de silicato de sódio em meio ácido, onde no final do processo obtém partículas de tamanhos irregulares. Devido à fonte de obtenção destes silicatos, que provém da dissolução de areia de sílica com hidróxido de sódio, a sílica obtida através dessa rota pode apresentar contaminantes como ferro e alumínio.⁸¹

ii) Hidrólise e polimerização de alcoxissilanos – Na utilização de alcoxissilanos como reagente precursor se obtém materiais com alto grau de pureza, uma vez que estes tipos de reagentes são produzidos em larga escala pela reação de esterificação de tetracloreto

⁷⁵ I. Gillis-D'Hamers, J. Philippaerts, P. Van Der Voort, E. Vansant, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86 (1990) 3747.

⁷⁶ H. Izutsu, F. Mizukami, P. K. Nair, Y. Kiyozumi, K. Maeda, J. Mater. Chem., 7 (1997), 767.

⁷⁷ D. C. M. Dutoit, M. Schneider, P. Fabrizioli, A. Baiker, J. Mater. Chem., 7 (1997), 271.

⁷⁸ Z. Ahmad, M. I. Sarwar, J. E. Mark, J. Mater. Chem., 7 (1997), 259.

⁷⁹ A. C. Makrides, M. Turner, J. Slaughter, J. Colloid Interf. Sci., 73 (1980), 345.

⁸⁰ W. K. Lowen, E. C. Broge, J. Phys. Chem., 65 (1961), 16.

⁸¹ R. Arshady, J. Chromatogr., 586 (1991) 181.

de silício e o respectivo álcool. A purificação dos produtos da reação é então feita através de uma simples destilação. Nesta síntese se emprega a rota sol-gel, que consiste na hidrólise do alcoxissilano, que deve ser catalisada pela adição de ácido ou base.⁸² Paralelamente à reação de hidrólise ocorre a polimerização, formando o gel propriamente dito, que apresenta muita instabilidade, e rapidamente pode ser envelhecido, formando um sólido. Este é triturado e calcinado a fim de eliminar as impurezas orgânicas, que eventualmente ficam sobre o sólido. Para a obtenção de partículas esféricas podem ser utilizados dois métodos: Emulsão e Stöber, sendo este último utilizado em nosso trabalho e descrito posteriormente.

iii) Hidrólise térmica de SiCl_4 – As sílicas pirogênicas são obtidas pela hidrólise de SiCl_4 em altas temperaturas. Essas são partículas extremamente pequenas, não porosas, apresentam formato esférico e possuem baixa densidade. Por esse motivo, estas sílicas não são usadas em cromatografia, sendo que sua maior aplicação é como agente tixotrópico em formulação de tintas e cremes, e do ponto de vista acadêmico, é bastante estudada por várias técnicas espectroscópicas.⁸³

II.1.3 Sílica de Stöber

A preparação de nanopartículas de sílica tem se mostrado um modelo de sistema para estudos em adsorção, funcionalização e catálise.^{84,85} Em 1968, Stöber et al.,⁸⁶ apresentaram um método eficaz de preparação de partículas esféricas monodispersas de sílica (Figura 77), por hidrólise de tetraetilortossilicato (TEOS), em meio etanólico, na presença de amônia. As partículas sintetizadas pelo **método de Stöber** têm distribuição uniforme de tamanho e são usadas como modelos de partículas coloidais em um grande número de experimentos.⁸⁷

⁸² a) U. Schubert, N. Husing, A. Lorenz, Chem. Mater., 7 (1995) 2010; b) J. E. Mark, Heterogeneous Chem. Rev., 3 (1996) 307.

⁸³ J. Nawrocki, J. Chromatogr. A., 779 (1997) 29.

⁸⁴ W. Yang, C. G. Zhang, H. Y. Qu, H. H. Yang, J. G. Xu, Anal. Chim. Acta, 503 (2004), 163-169.

⁸⁵ C. A. R. Costa, A. P. Leite, F. Galembeck, J. Phys. Chem., 107 (2003), 4747-4755.

⁸⁶ W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, J. Colloid Interf. Sci., 26 (1968), 62.

⁸⁷ E. Matijevic, Chem. Mater., 5 (1993), 426.

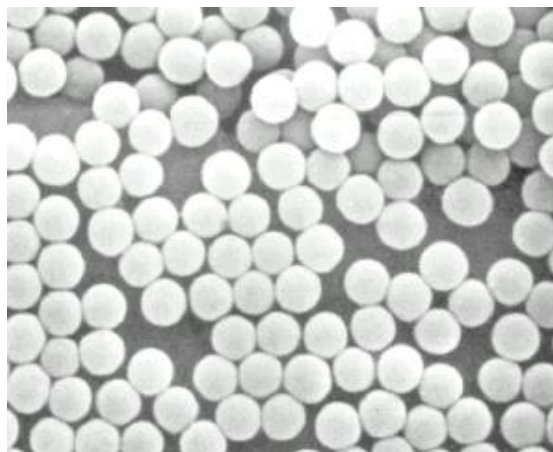


Figura 77 – Partículas esféricas monodispersas de sílica.⁸⁸

O diâmetro efetivo das partículas pode ser medido por espectroscopia de correlação de fótons e microscopia eletrônica. Os tamanhos de partículas podem variar de 60 a 310 nm (Figura 78), dependendo da quantidade de hidróxido utilizado. Devido a este processo ter uma hidrólise controlada, a policondensação ocorre de forma lenta favorecendo a formação de grupos silanóis na superfície, tornando as bordas das partículas mais fortemente hidratadas. Segundo Iller,⁸⁹ apenas os átomos de Si da superfície das partículas de sílica estariam ligados a grupos OH.

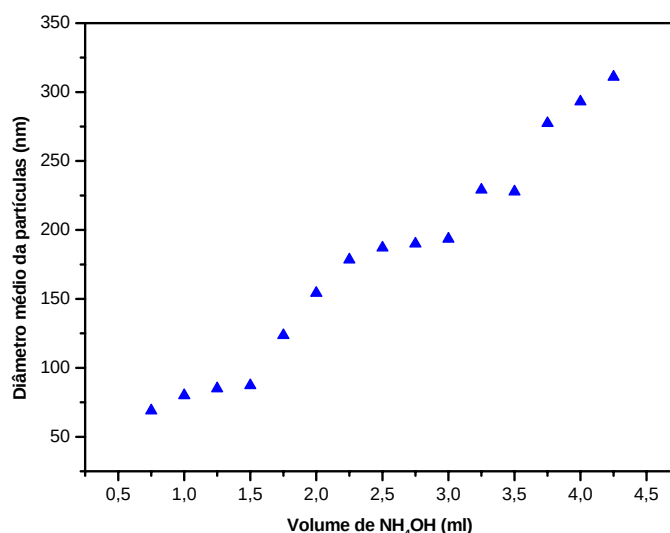


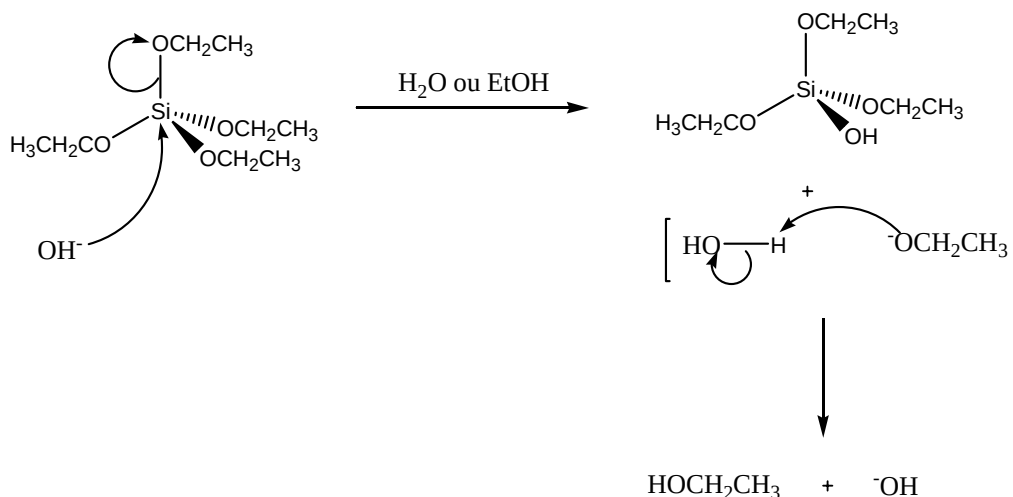
Figura 78 – Tamanhos das partículas de sílica controladas a partir da adição de NH₄OH.

A heterogeneidade das partículas da ordem de 60-80 nm indica que o processo de crescimento das partículas é iniciado pela formação de cadeias pouco ramificadas de

⁸⁸ L. I. Hench, J. K. West, Chem. Rev., 90 (1990), 33-72.

⁸⁹ R. K. Iller, The Chemistry of Silica, Wiley, New York, 1979, p. 7-10.

siloxanos, que se agregam gerando partículas pequenas com composição química heterogênea. Nas partículas maiores, as cadeias hidrofílicas movem-se em direção ao seu exterior, de forma a reduzir a tensão interfacial. As reações de formação da sílica partindo do tetraetilortosilicato na presença de uma base está descrito no Esquema 1.



Esquema 1 – Mecanismo da reação do Tetraetilortosilicato em meio básico.

O mecanismo apresentado no esquema 1, trata de uma reação de substituição nucleofílica do tipo 2 ($\text{S}_\text{N}2$), onde o nucleófilo é a base utilizada (OH^-). Neste mecanismo, a base ataca o silício eliminando o grupo etóxido, que regenera a base no meio pelo ataque ao próton pertencente à água. Esta reação pode acontecer também em meio ácido, porém o produto final obtido apresenta cadeias mais ramificadas, o que dificulta a preparação de nanopartículas. Ácidos fracos, com o acético são também utilizados na síntese de partículas cuja dimensão é da ordem de μm , as chamadas sílicas micrométricas,⁹⁰ e não são consideradas sílicas de Stöber.

A reatividade das unidades silanóis permite modificação química da superfície da sílica, possibilitando diversas aplicações. Amplamente usada em equipamentos de cromatografia líquida e gasosa, as sílicas modificadas são usadas como agentes quelantes para a complexação de metais em solução,^{91,92,93} suportes para catálise

⁹⁰ Sakka S.; Kamiya, K. J. Non-Cryst. Solids, 48 (1982) 31.

⁹¹ C. Airoidi, A. S. Gonçalves, Colloids Surf., 28(1997), 199.

⁹² C. M. M. Costa, C. Pesco, Quím. Nova, 16(1993), 18.

⁹³ A. M. Lazarim, C. A. Borgo, Y. Gushikem; Quím. Nova, 25, 3 (2002), 499-501.

química,^{94,95} sensores eletroquímicos,^{96,97} imobilização de enzimas em suportes sólidos e adsorção de proteínas do sangue.⁹⁸

O deslocamento de um hidrogênio ativo, usualmente em um grupo silanol, é a chamada sililação, que ocorre a partir de um agente sililante. Este age como intermediário capaz de promover a ligação de um material orgânico a um inorgânico à superfície, obtendo-se com isso vantagens da presença de um substrato insolúvel, que são os grupos siloxanos no interior da sílica.

II.1.4 Funcionalização da Sílica

Como comentado anteriormente, uma maneira de explorar a reatividade de grupos silanóis na superfície da sílica consiste na reação de sililação, onde um alcoxissilano passa a ser quimicamente ligado à superfície, cuja operação é denominada de organofuncionalização. Os alcoxissilanos, chamados de compostos sililantes, são alcóxidos de silício que apresentam ao menos uma unidade do tipo alquila.⁹⁹ Os agentes sililantes são classificados de acordo com o número de grupos alcóxidos ligados ao átomo de silício, representado por F (Figura 79); e, N é o número de ligações Si-C, determinando, portanto, a sua reatividade em reações de condensação. Quanto maior o número de grupos alcóxidos maior será a reatividade do silicato à superfície da sílica. Os compostos formados a partir de reações entre a sílica e agentes sililantes podem apresentar propriedades como rigidez e estabilidade térmica semelhante a do óxido inorgânico, sendo considerados promissores na confecção de suportes para ensaios biológicos.¹⁰⁰

⁹⁴ J. P. Collman, J. A. Belmont, J. I. Brauman, J. Am. Chem. Soc., 105(1983), 7288.

⁹⁵ P. V. der Vort, K. Possemiers, E. Vansant, J. Chem. Soc. Farad. Trans., 92(1996), 843.

⁹⁶ L. A. Kurihara, S. T. Fujiwara, R. V. S. Alfaya, Y. Gushikem, A. A. S. Alfaya, S. C. de Castro; J. Colloid Interf. Sci., 274 (2004), 579-586.

⁹⁷ A. M. S. Lucho, F. L. Pisseti, Y. Gushikem; J. Colloid Interf. Sci., 275 (2004), 251-256.

⁹⁸ B. Arkles, R. Lyndziski, W. Brinigar, T. Chao, In silano, Surfaces and Interfaces, New York, 1986.

⁹⁹ E. J. Nassar, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro; Quím. Nova, 25(2002), 27-31.

¹⁰⁰ W. Yang, C. G. Zhang, H. Y. Qu, H. H. Yang, J. G. Xu, Anal. Chim. Acta, 503 (2004), 163-169.

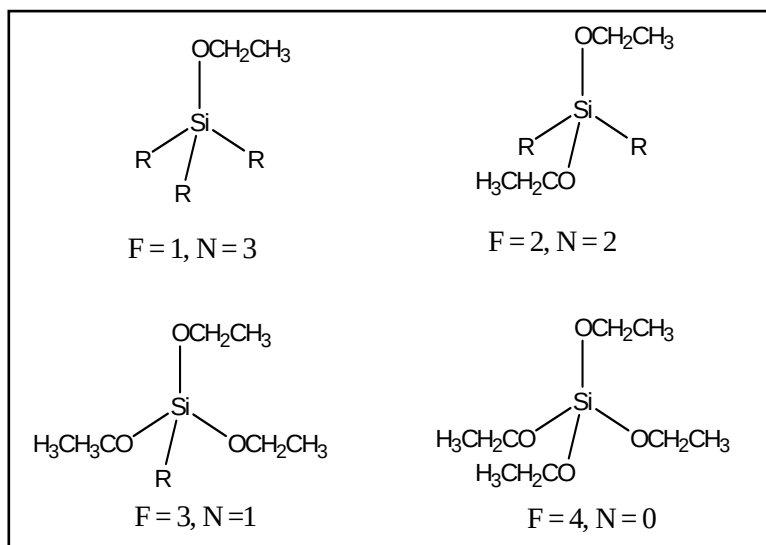


Figura 79 – Reatividade dos alcóxidos de silício.

Os agentes sililantes mais comuns podem ser representados pela fórmula geral (Y)₃–Si–R–X, onde X é o grupo funcional relativo a molécula orgânica, R é a cadeia carbônica; já o Y pode ser um cloro ou um alcóxido (OR'), sendo o segundo centro, mais reativo, pois é sensível a reações de hidrólise.¹⁰¹

A ligação ≡Si–C é extremamente estável, devido a propriedades específicas do átomo de silício, que devido sua baixa acidez de Lewis, forma uma ligação apolar que é responsável pelo sucesso destes reagentes, assim é estabelecida a ligação química efetiva. A obtenção de sílicas modificada depende do tipo de material final proposto, neste trabalho utilizaram-se três técnicas de preparação destes materiais.

1. MÉTODO DE FUNCIONALIZAÇÃO EM CONDIÇÕES ANIDRAS

Consiste na ativação dos grupos silanóis da superfície da sílica através de tratamento térmico e sob vácuo, com a finalidade de retirar água adsorvida por ligações de hidrogênio. Em seguida, a modificação da superfície é feita através de reações dos grupos silanóis com cloro ou alcoxissilanos (Figura 80).¹⁰²

Nessas reações necessita-se de um controle rigoroso de umidade, evitando todo tipo de água, pois esta pode hidrolisar o agente sililante. Este processo é bastante

¹⁰¹ C. Airolidi, R. F. de Farias, Quím. Nova, 27(2004) 1, 84-88.

¹⁰² Nassar, E. J., Serra, O. A.; Quím. Nova, 23 (1), 16-19 (2000).

reprodutível devido à formação de uma fase do tipo monocamada sobre toda a superfície do sólido. Dependendo do tipo do agente que se deseja ligar a rede inorgânica, principalmente os clorossilanos, é necessário o uso de catalisadores para facilitar o processo de condensação.

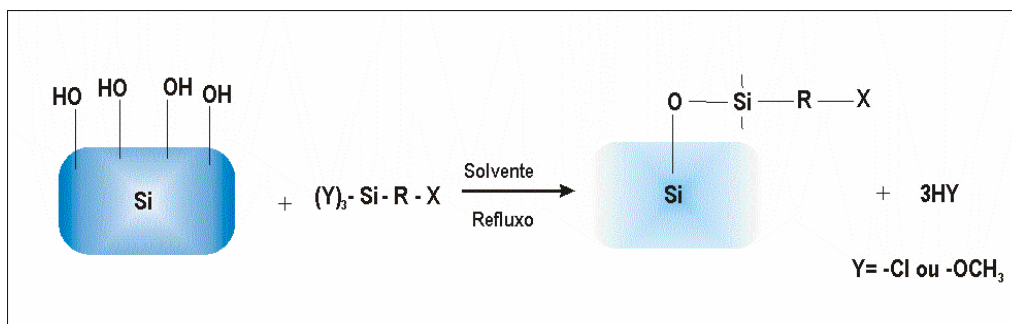
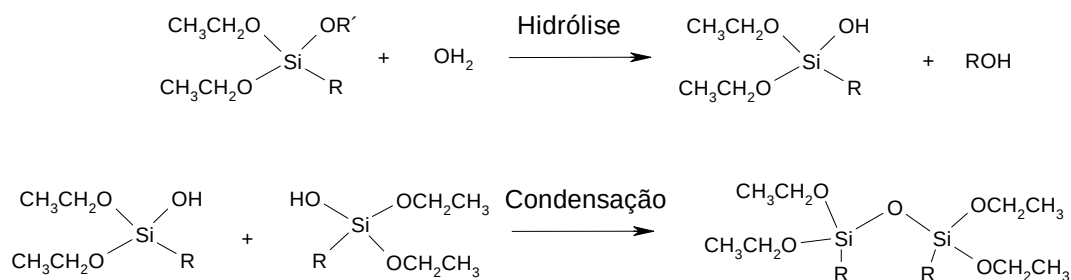


Figura 80 - Esquema genérico para a sililação de superfície em condições anídras.

Os processos de hidrólise e condensação, dos agentes sililantes (Esquema 2), são similares às reações de precursores de formação da cadeia de sílica, como por exemplo: Tetraetilortosilicato (TEOS) e Tetrametilortosilicato (TMOS).



Esquema 2 – Reações de hidrólise e condensação em agentes sililantes.¹⁰³

¹⁰³ C. J. Brinker, J. Non-Cryst. Solids, 100 (1988), 31-50.

2. FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA SÍLICA EM CONDIÇÕES NÃO ANIDRAS

Basicamente consiste de uma pré-hidrólise do agente sililante formando os grupos silanóis, os quais reagem com os silanóis da superfície da sílica. Neste método são formados siloxanos do substrato inorgânico com o orgânico (Figura 81). O solvente utilizado geralmente é álcool/água ou acetonitrila/água, objetivando uma melhoria na solubilização do clorossilano ou alcoxissilano. Entretanto, a formação da ligação covalente entre a superfície da sílica (1) e o agente sililante não é imediata, pois com a condensação em todas as direções do agente sililante (2) faz com que ocorram ramificações tridimensionais, o que dificulta a ligação siloxano do composto organossilano.

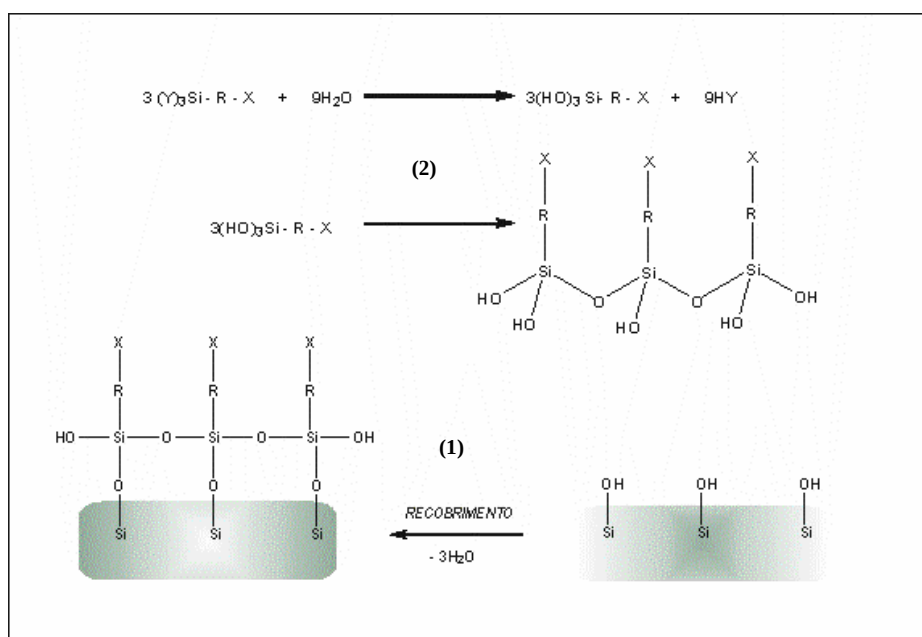


Figura 81 – Esquema para a sililação de superfície em condições não anidras.

Há o interesse de modificar a superfície da sílica-gel com grupos éteres coroa para síntese dos complexos de lantanídeos na matriz, fazendo com que o sistema final possa ser comparado, em termos de intensidade de luminescência, com as espécies livres estudadas no capítulo I.

II.1.5 Estado da arte

Muitos dos processos de adsorção, adesão e catálise da sílica dependem da química e geometria das superfícies. Por causa da importância dessas propriedades, determinar as aplicações práticas da sílica é um dos mais intensivos estudos da química de superfícies. Consideráveis progressos foram feitos entre os anos de 1960-1970 na determinação da estrutura da superfície da sílica, através de uma combinação da análise termogravimétrica e a espectroscopia na região do infravermelho com reações químicas de superfície. O estado da arte neste período foi edição de livros texto e monografias por Hair,¹⁰⁴ Kiselev e Lygin,¹⁰⁵ e Little.¹⁰⁶ Informações sobre a estrutura da superfície da sílica foram obtidas essencialmente por espectroscopia de infravermelho depois dos anos 80, e foram resumidas por Hair.¹⁰⁷

A demanda sobre estes materiais gerando novas tecnologias se deu na mesma década, significativos avanços na instrumentação de computadores e o desenvolvimento de novas técnicas para análises de superfície desencadearam a elucidação da superfície da sílica. Discussões sobre o uso de antigas e novas técnicas foram feitas para a determinação da superfície da sílica, incluindo reflectância difusa com transformada de Fourier (DRIFT), espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética nuclear de ²⁹Si, introduzida por Maciel and Sindorf e outros,¹⁰⁸ e o método de troca por deutério, estudada por Unger¹⁰⁹ e discutida nos artigos de Legrand¹¹⁰ e Kohler.¹¹¹

A Aplicação da ressonância magnética nuclear foi discutida por Gallegos e colaboradores.¹¹² Exemplos de aplicações da sílica a partir da química de superfícies foram inclusas em monografias, como Legrand¹⁰⁷ e no livro de *Brinker and*

¹⁰⁴ Hair, M. L. *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*; Dekker: New York, 1967.

¹⁰⁵ Kiselev, A. V.; Lygin, V. I. *In Infrared Spectra of Surface Compounds*; Wiley: New York, 1975.

¹⁰⁶ Little, L. H. *Infrared Spectra of Adsorbed Species*; Academic: New York, 1966.

¹⁰⁷ Hair, M. L. *In Vibrational Spectroscopies for Adsorbed Species*; Bell, A. T.; Hair, M. L., Eds.; ACS Symposium Series 137; American Chemical Society: Washington, DC, 1980.

¹⁰⁸ . Maciel, G. E.; Sindorf, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 7606–7607.

¹⁰⁹ Unger, K. D. *Porous Silica*; J. Chromatogr. Library; Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 1979, p. 16.

¹¹⁰ Legrand, A. P. et al. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1990, 33, 91–330.

¹¹¹ Kohler, J.; Chase, D. B.; Farlee, R. D.; Vega, A. J.; Kirkland, J. J. *J. Chromatogr.* 1986, 352, 275–305.

¹¹² Gallegos, D. P.; Smith, D. M.; Brinker, C. J. *J. Colloid Interface Sci.* 1988, 124, 186–198.

Scherer's.¹¹³ Em 1934, Hofman¹¹⁴ postulou a existência dos grupos silanóis e siloxanos na superfície da sílica, atualmente aceito e caracterizado por diversas técnicas analíticas. A partir da descoberta dos grupos silanóis a funcionalização da superfície da sílica iniciou, a partir de diversos trabalhos utilizando à química desses grupos.

A sua mais vasta aplicação é a cromatografia,¹¹⁵ descrita inicialmente por Unger¹¹⁶ em seus trabalhos e por Iller,¹¹⁷ em seu livro sobre a química da sílica. A aplicação da sílica em cromatografia é mostrada em artigos para o avanço de colunas para cromatografia líquida de alta eficiência^{118,119} e na síntese de colunas a base de biopolímeros.^{120,121}

Atualmente a sílica está sendo aplicada em imunoenaios heterogêneos, atuando como suporte sólido.¹²² Nestes trabalhos é possível verificar a presença da química de superfícies, que utiliza os grupos silanóis como centros de modificação da sílica.

Trabalhos sobre complexos de lantanídeos adsorvidos¹²³ ou ligados covalentemente¹²⁴ à sílica abrem perspectivas novas para esta área, uma vez que se podem unir a vantagem da matriz hospedeira, quanto as suas propriedades térmicas e mecânicas, com as propriedades espectroscópicas comuns a alguns íons. As sílicas luminescentes apresentam algumas vantagens quando comparadas aos complexos livres, uma delas é a quantidade de composto adsorvido ou ligado, que pode ter a propriedade da luminescência intensificada, devido à minimização das perdas não-radiativas. Outra propriedade relevante é sua estabilidade química que é aumentada, por conta da

¹¹³ Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science*; Academic: San Diego, CA, 1990.

¹¹⁴ Hofman, V.; Endell, K.; Wilm, D. *Angewan. Chem.* 1934, 30, 539–558.

¹¹⁵ K.K. Unger (Ed.), *Packings and Stationary Phases in Chromatography: A fundamental study*, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1993.

¹¹⁶ K. K. Unger, *Porous Silica*, Elsevier, Amsterdam, 1979.

¹¹⁷ R. Iller, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.

¹¹⁸ L. C. Sander, S. A. Wise, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 18 (6) (1987) 289.

¹¹⁹ J. Nawrocki, B. Buszewski, *J. Chromatogr.*, 449 (1989) 1.

¹²⁰ M. P. Henry, *J. Chromatogr.*, 554 (1991) 413.

¹²¹ H. H. Freizer, K. M. Gooding, *J. Chromatogr.*, 544 (1991) 125.

¹²² L. Kokko, K. Dandberg, T. Lövgren, T. Soukka, *Analyt. Chim. Acta*, 503 (2004) 155-162.

¹²³ a) B. Yan, *Mater. Letters*, 57 (2003) 2535-2539; b) J. Guo, L. Fu, H. Li, Y. Zheng, Q. Meng, S. Wang, F. Liu, J. Wang, H. Zhang, *Mater. Letters*, 57 (2003) 3899-3903; c) M. Schem, M. Bredol, *Thin Solid Films*, 474 (2005) 31-35.

¹²⁴ H. R. Li, J. Lin, H. J. Zhang, H. C. Li, L. S. Fu, Q. G. Meng, *Chem. Commun.*, 1212-1213 (2001).

natureza estável da matriz hospedeira. Com isso este trabalho enfoca a reprodução de alguns complexos estudados na sua forma livre, em matrizes de sílica funcionalizadas com os ligantes éteres coroa.

II.2 Objetivos

Nesta etapa do trabalho objetiva-se a funcionalização de sílica coloidal com éteres coroa visando a síntese dos compostos de coordenação com íons lantanídeos. Para isto temos os objetivos específicos:

- Sintetizar e caracterizar novas matrizes de sílica funcionalizadas;
- Sintetizar, caracterizar e estudar espectroscopicamente os complexos formados nessas matrizes hospedeiras (selecionados no capítulo I);
- Avaliar os sistemas sintetizados com o estudo dos complexos livres.

II.3 PARTE EXPERIMENTAL

II.3.1 Materiais Utilizados: Solventes e Reagentes

Os reagentes e solventes utilizados na síntese das matrizes de sílica e nas medidas experimentais estão apresentados na Tabela 27. Os reagentes utilizados na síntese dos complexos e os sais de lantanídeos já foram anteriormente descritos.

Tabela 27 – Reagentes e solventes utilizados na síntese e caracterização dos compostos.

Reagentes/Solventes	Procedência
etanol PA	Carlo Erba
acetona PA	Vetec
dioxano PA	Vetec
sódio metálico	Vetec
t-butóxido de potássio	Aldrich
tetraetilortosilicato (98%)	Aldrich
3-cloropropil-trimetoxisilano (98%)	Aldrich
3-aminopropil-trietoxisilano (98%)	Aldrich
tetraetilenoglicol (98%)	Aldrich
2,4-pentanodiona 98%	Aldrich
hexaetilenoglicol	Aldrich
hidróxido de amônio PA	Aldrich

II.3.2 Síntese das Nanopartículas de Sílica Funcionalizadas com Éteres Coroa

II.3.2.1 Síntese das Nanopartículas de Sílica

A síntese das nanopartículas de sílica foi feita de acordo com a metodologia proposta por Stöber¹²⁵. Utilizou-se cerca de 2ml de tetraetilortosilicato (TEOS) em 25ml de etanol. Foram utilizados 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0, 2.25 e 2.5 ml de hidróxido de amônio, com o intuito de variar o tamanho de partícula, pois o hidróxido atua como catalisador nas reações de hidrólise e condensação da rede de sílica. Após

¹²⁵ W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, J. Colloid Interf. Sci., 26 (1968), 62.

adicionar-se o hidróxido de amônio a mistura foi levada ao ultra-som à 40°C por 2 horas.

O solvente foi parcialmente evaporado e posteriormente foi adicionado mais etanol; este processo repetiu-se por 5 vezes, para evitar a coalescência das nanopartículas. Na última evaporação o solvente foi removido por inteiro, e o sólido resultante foi seco em estufa a vácuo (60 °C) por 48 horas. O rendimento da reação foi 89% (calculado a partir da quantidade de TEOS utilizado). O tamanho de partícula foi determinado com o espalhamento dinâmico de luz.

II.3.2.2 Reação de Funcionalização em Condições Anidras da Sílica com 3-cloropropil-trimetoxissilano (CPTS) (Figura 82)

No processo de modificação com o CPTS foram utilizados 30,00 g da sílica de Stöber e 20,00 cm³ (0,083 mol) de CPTS em 150 ml de tolueno. A suspensão foi aquecida e mantida sob refluxo durante 72 horas. A sílica modificada foi lavada várias vezes com tolueno até a remoção do excesso de CPTS adicionado. Utilizou-se etanol para promover a saída mais rápida do solvente, e, por fim, éter etílico para auxiliar na secagem. A seguir, as partículas de sílica foram secas em estufa a 333 K.

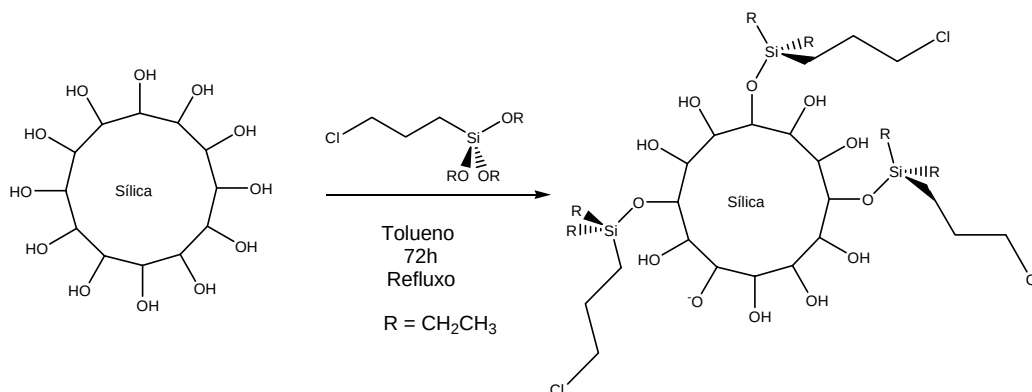
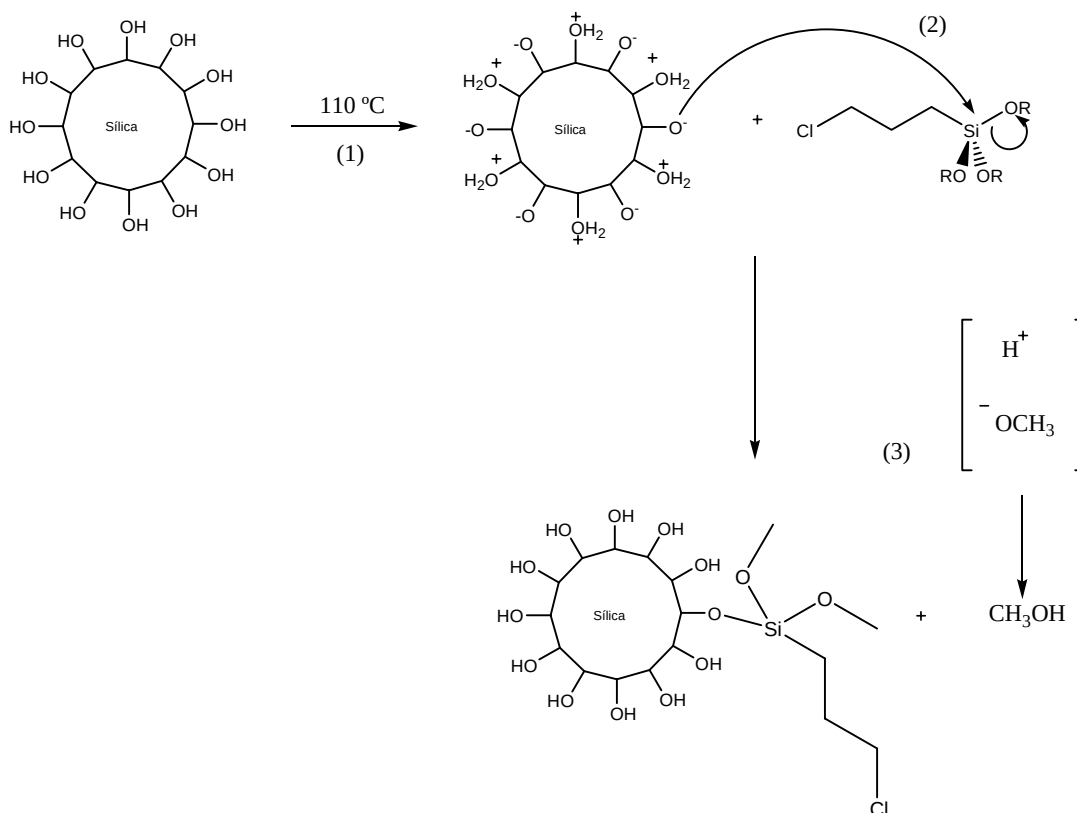


Figura 82 – Funcionalização da sílica com o sililante CPTS.

As sílicas modificadas foram caracterizadas por análise elementar e espectroscopia na região do infravermelho. Foi realizada também a microscopia eletrônica de varredura para determinar o tamanho da partícula, bem como verificar a morfologia da sílica após sua modificação. O mecanismo para a reação é mostrado no Esquema 3.



Esquema 3 – Mecanismo da reação de formação da sílica funcionalizada com CPTS.

Para elucidação do mecanismo, faz-se necessário a discussão sobre o efeito da temperatura na estrutura da sílica. Os grupos silanóis presentes na superfície da sílica podem ser facilmente removidos por aquecimento¹²⁶ (1). Neste processo de aquecimento ocorrem os processos de condensação da estrutura. Inicialmente, gera-se o grupo O^- e a protonação de outro grupo OH na superfície (2). Esta espécie em presença do sililante CPTS reage (reação SN_2) gerando uma ligação siloxano e metanol (3).

II.3.2.3 Reação da Sílica modificada (Sil-CPTS) com Iodeto de Potássio (Figura 83)

Em um balão de fundo redondo foram adicionados 1mmol da sílica modificada com CPTS e 1mmol do KI em acetronitrila. O sistema permaneceu em agitação por 24 horas. Depois de percorrido o tempo reacional o material resultante foi lavado 3 vezes com água, para remoção do excesso de iodeto de potássio, e 2 vezes com etanol para facilitar o processo de secagem do material. O material foi colocado em estufa a vácuo por 48

¹²⁶ J. Nawrocki, J. Chromatogr. A., 779 (1997) 29.

horas a uma temperatura de 80 °C. A sílica modificada com o iodo foi denominada Sil-I. Esta síntese foi realizada para inclusão de um melhor grupo de saída.

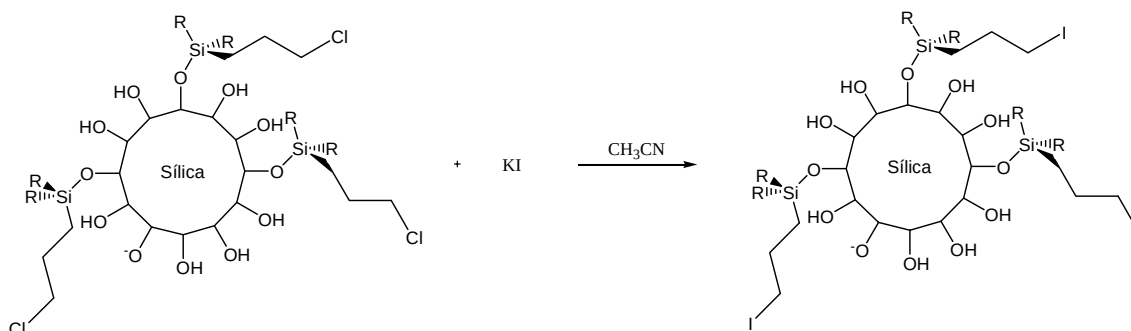


Figura 83 – Esquema da reação da sílica modificada com iodeto de potássio.

II.3.2.4 Reação da Sil-I com o 2,4-pentanodiona (Acac)

A síntese do Sil-I com o Acac procedeu por 2 etapas. A primeira foi à síntese do sal de sódio do acac (Figura 84). Em um balão de fundo redondo foi adicionado 1mmol do sódio metálico sob agitação em meio etanólico (50 ml). Depois de completada a reação, com formação do alcóxido respectivo, foi adicionado 1mmol do 2,4-pentanodiona e a mistura permaneceu sob agitação vigorosa durante 2 horas. Adicionou-se cerca de 20 ml de éter etílico e levou-se a reação para um refrigerador por uma noite. No dia seguinte o sal desejado, já precipitado, foi filtrado a vácuo e lavado com éter etílico por 5 vezes (até o sólido mudar a coloração de amarelo para branco)¹²⁷. O sólido resultante foi seco sob vácuo e utilizado para a etapa posterior de síntese.

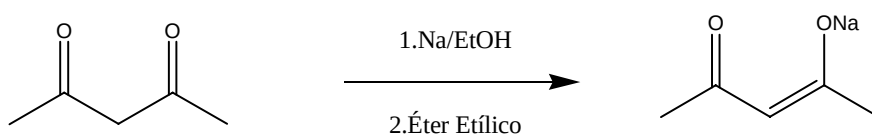


Figura 84 – Reação de formação do Sal Na/Acac.

Para síntese da sílica modificada com o grupo Acac (Figura 85), foi utilizado um balão de fundo redondo, onde foram adicionados 1,2 mmol do sal preparado anteriormente e 1mmol da Sil-I em 100 ml de etanol. O sistema permaneceu sob agitação por 48 horas.

¹²⁷ E. J. Nassar, O. A. Serra, I. L. V. Rosa, J. Alloys and Comp., 250 (1997) 380-382.

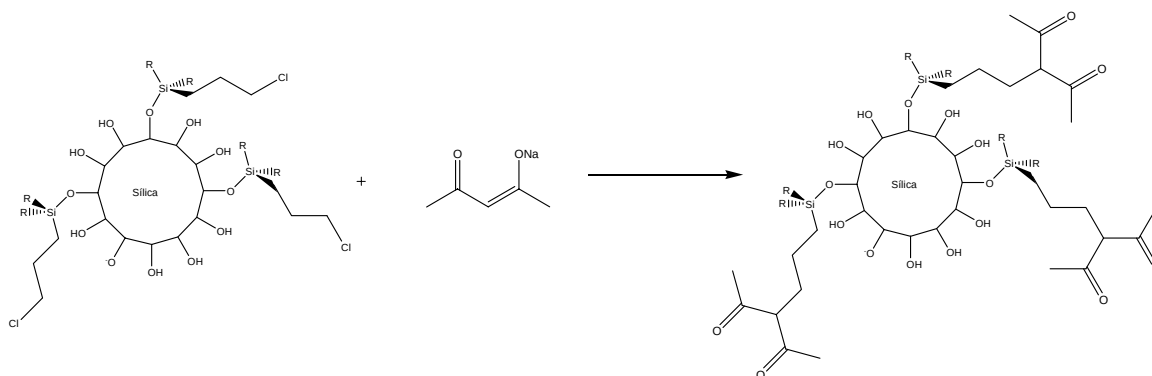


Figura 85 – Esquema reacional da preparação da sílica modificada com o grupo Acac ($\text{SiC}=\text{O}$).

Depois de percorrido o tempo, o $\text{SiC}=\text{O}$ foi seca e lavada 5 vezes com etanol, para a remoção do excesso de sal de acac utilizado. A sílica modificada foi então seca por 48 horas a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, e, caracterizada por análise elementar, infravermelho e ressonância magnética nuclear de ^{13}C (sólidos).

II.3.2.5 Redução dos grupos dicetonatos utilizando NaBH_4

Depois de caracterizada a etapa anteriormente descrita, em um balão de fundo redondo foram adicionados 1 mmol de $\text{SiC}=\text{O}$ e 2,2 mmol de NaBH_4 em 50 ml de etanol, sob agitação por 24 horas. O borohidreto utilizado em excesso foi para garantir a completa redução dos grupos cetônicos. Depois do tempo reacional a mistura foi evaporada e lavada 5 vezes com etanol para a remoção do excesso de borohidreto utilizado na redução. A sílica reduzida $\text{Si}-\text{OH}$ (Figura 86) foi caracterizada por análise elementar, infravermelho e ressonância magnética nuclear de ^{13}C (sólidos).

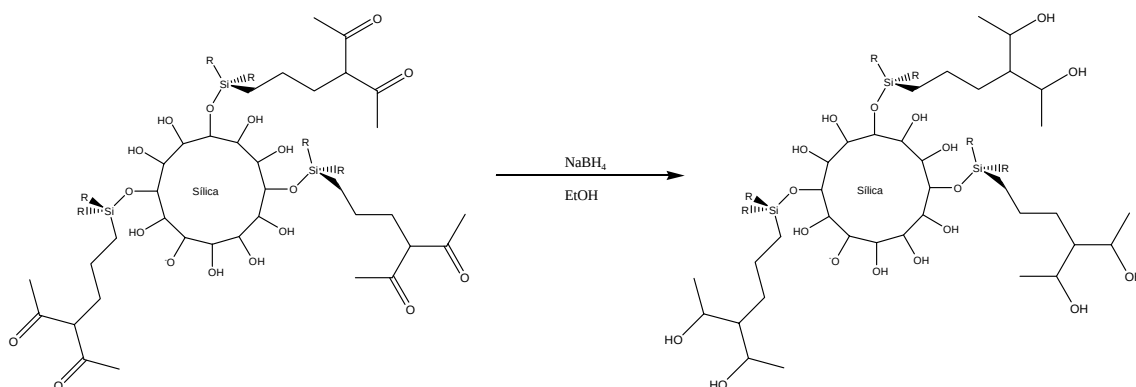


Figura 86 – Reação de redução dos grupos dicetonatos do $\text{SiC}=\text{O}$.

II.3.2.6 Reação da Sil-OH com o trietilenoglicol tosilado (NanoSil)

II.3.2.6.1 Tosilação do Trietilenoglicol (Figura 87)

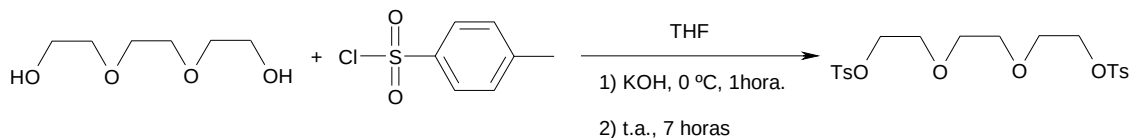


Figura 87 – Reação de tosilção do trietilenoglicol.

Em um balão de 100 ml foram adicionados 20 mmol (~3 g) do trietileno glicol e 60 mmol (11,44 g) do cloreto de p-tolueno sufônico em 25 ml de tetrahidrofurano. A mistura foi agitada e resfriada em um banho de gelo durante 10 minutos. Foi acoplado um funil de adição contendo 132 mmol (7,41 g) de KOH dissolvido em 10 ml de água. A solução foi adicionada lentamente por 1 hora. Após completa adição o banho de gelo foi removido e a reação ficou sob agitação por 7 horas.

O composto desejado foi extraído em CH_2Cl_2 e H_2O , à fase orgânica foi adicionado como agente secante MgSO_4 e deixado em repouso por 30 minutos. A mistura foi filtrada, lavada com CH_2Cl_2 e seca sob vácuo. O sólido resultante foi então recrystalizado em metanol por 2 vezes. O composto foi caracterizado por RMN ^1H e ^{13}C (Apêndice 4).

II.3.2.6.2 Reação da Sil-OH com o trietilenoglicol tosilado (Tri-Tos) (Figura 88)

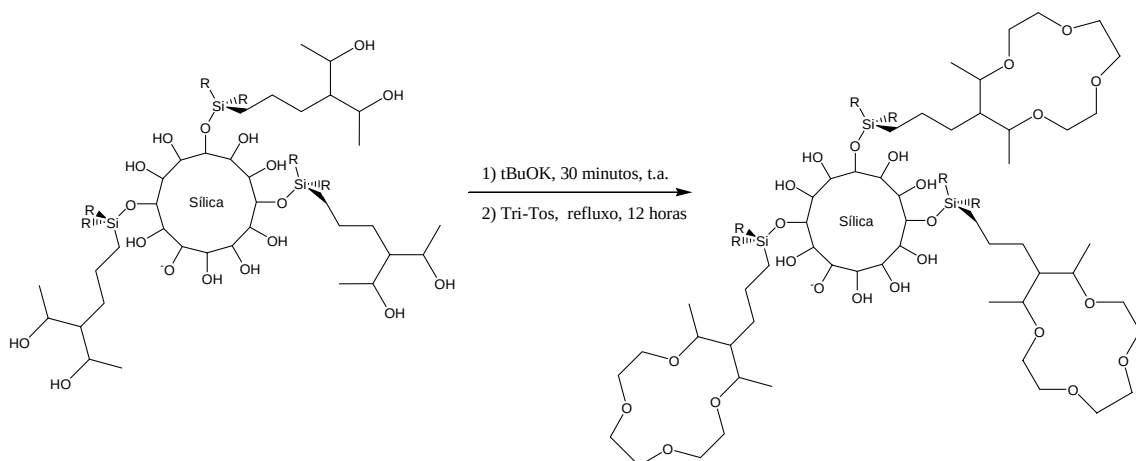


Figura 88 – Reação de síntese do NanoSil.

Para a síntese do composto NanoSil, foi realizado um tratamento térmico na amostra SiCOH. O composto foi colocado em uma estufa a vácuo por 24 horas a temperatura de

80 °C, para remoção de moléculas de água da superfície. Em um balão de duas bocas foram adicionados 1 mmol de Sil-OH (previamente tratado) e 2mmol t-butóxido de potássio em 50 ml tolueno sob agitação constante. Depois de 30 minutos foi adicionado 1 mmol de trietilenoglicol tosilado. A mistura foi mantida sob agitação e refluxo por 12 horas. Após completa reação o sólido resultante foi decantado, lavado com etanol a quente e seco sob vácuo a uma temperatura de 80 °C. O composto resultante foi caracterizado por análise elementar e infravermelho.

II.3.2.7 Síntese dos compostos de coordenação com o NanoSil

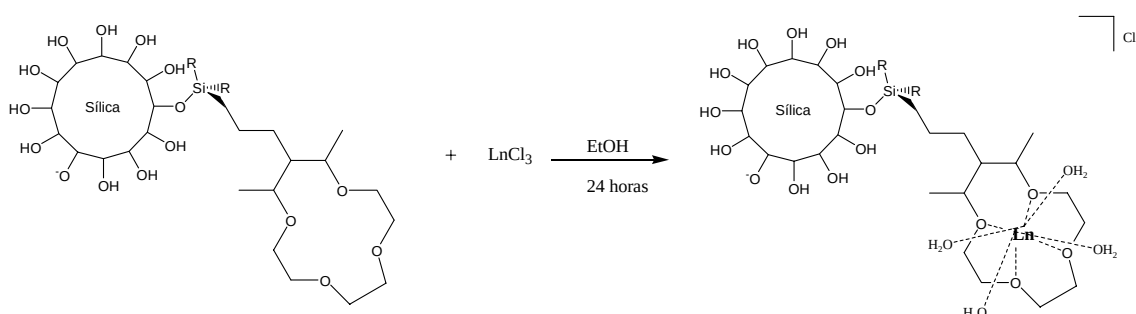


Figura 89 – Síntese dos compostos de coordenação com NanoSil.

Em um balão de 100 ml foram adicionados 0,1 mmol do NanoSil e um excesso de LnCl_3 , cerca de 1 mmol ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+}) em 60 ml de etanol. A reação foi mantida sob agitação vigorosa durante 24 horas. Depois o sólido resultante foi decantado, lavado com etanol e seco sob vácuo. Os complexos obtidos (Figura 89) foram caracterizados por análise elementar, infravermelho e espectroscopia de luminescência. Para o complexo de európio foi chamado de NanoSilEu e o térbio de NanoSilTb.

II.3.3 Síntese da Matriz de Sílica utilizando o Tetraetilenoglicol e Hexaetilenoglicol com Tetraetilortosilicato (Figura 90)

II.3.3.1 Síntese utilizando o Tetraetilenoglicol (SilTEG)

Em um balão de 100ml, equipado com um sistema de destilação (Figura 91), foi adicionado sob agitação uma mistura de tetraetilenoglicol (11 mmol) (II), 1,4-dioxano (20 ml) e tetraetilortosilicato (TEOS) (I) (15.6 mmol). O sistema então foi aquecido a 120 °C, e foi adicionado o catalisador (tert-butoxido de potássio em EtOH). Depois, a

mistura foi deixada sob agitação e aquecimento por 4 horas. A proporção utilizada 11:15,6 mmol foi com a finalidade de promover um maior esqueleto de siloxanos na estrutura, para que o composto final tivesse mais propriedades inerentes a sílica.

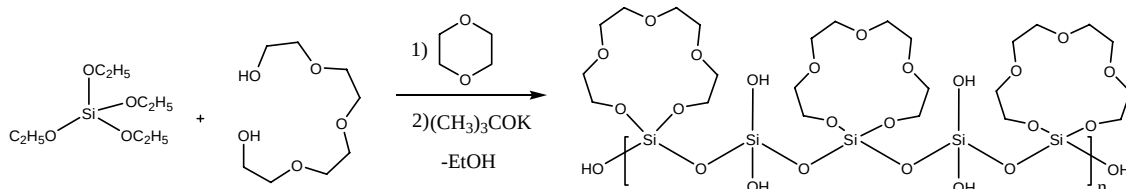


Figura 90 – Síntese do SilTEG.

Depois a mistura foi evaporada, lavada com etanol 3 vezes, seca sob vácuo e caracterizada por análise elementar, infravermelho, análise termogravimétrica e ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C .

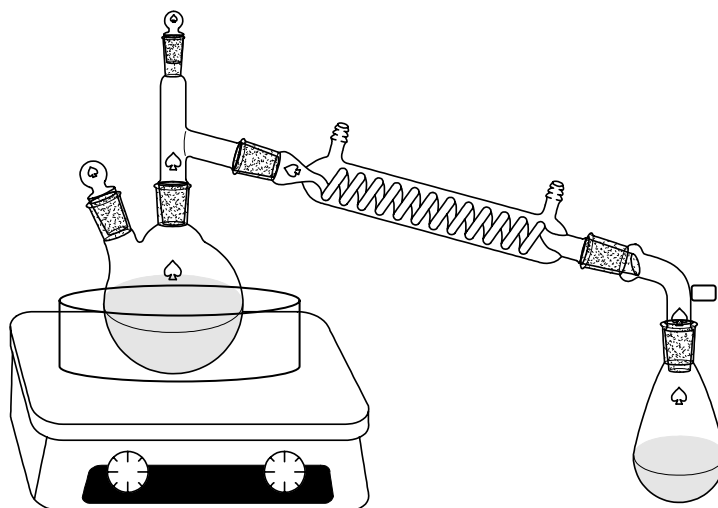


Figura 91 – Sistema utilizado na reação de obtenção do SilTEG, onde o etanol é recolhido durante a destilação.

II.3.3.2 Síntese utilizando o Hexaetilenoglicol (SilHEG)

Na síntese do SilHEG (Figura 92) utilizou-se um balão de 100 ml acoplado a um sistema de destilação (mostrado na Figura 91), foi adicionado sob agitação uma mistura de Hexaetilenoglicol (11 mmol) (I), 1,4-dioxano (20 ml) e sódio metálico (22 mmol). O sistema então foi aquecido a 120 °C por 1 hora, e foi adicionado o tetraetilortosilicato (15,6 mmol) (II). Depois, a mistura foi deixada sob agitação e aquecimento por 4 horas.

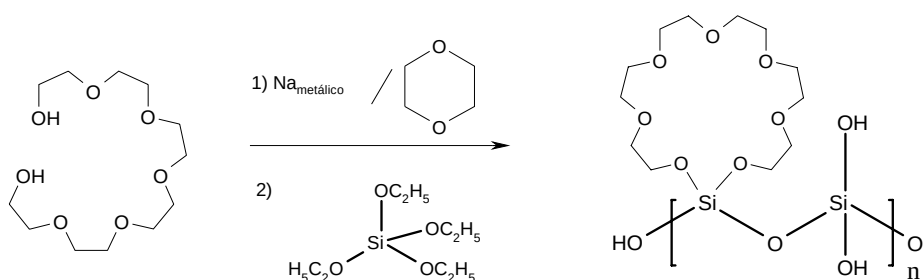


Figura 92 – Reação de obtenção do SilHEG.

Depois a mistura foi evaporada, lavada com etanol 3 vezes, seca sob vácuo e caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C .

II.3.3.3 Síntese dos compostos de coordenação utilizando os sistemas SilTEG e SilHEG

Em um balão de 50 ml foi adicionado 1×10^{-4} mols ($\text{MM}_{\text{SilTEG}} = 882 \text{ g/mol}$ e $\text{MM}_{\text{SilHEG}} = 419 \text{ g/mol}$) da matriz sintetizada com 3×10^{-4} mols de TbCl_3 em meio etanólico. A reação foi mantida sob agitação por 24 horas. A mistura foi evaporada e seca sob vácuo por 48 horas a uma temperatura de 80°C . Os complexos foram caracterizados por análise elementar, infravermelho e espectroscopia de luminescência.

II.3.4 Caracterização das Matrizes

As demais técnicas usadas na caracterização dos materiais estão descritas no capítulo I.

II.3.4.1 Medidas de Ressonância Magnética Nuclear

As análises de RMN foram feitas no equipamento VARIAN Unity Plus 300, com frequência de 300MHz para ^1H e 60 MHz para ^{13}C . Os deslocamentos químicos estão expressos em partes por milhão (ppm) em relação aos picos residuais de D_2O e CDCl_3 .

II.3.4.2 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

O espalhamento dinâmico de luz está baseado no comportamento de um feixe de luz emitido por uma lâmpada de laser de hélio-neon, principalmente produzido por

partículas menores do que 1 µm suspensas em um meio, neste caso, etanólico. A intensidade de espalhamento é tempo dependente, e, em parte, função do tamanho das partículas, bem como de outros fatores físicos. Uma vez determinado o raio de espalhamento ou difusividade, o raio da partícula esférica pode ser calculado a partir da equação de *Stokes-Einstein*:

$$R = \frac{kt}{6\pi\eta D} \quad (35)$$

Onde: R = raio (cm);

k = constante de Boltzmann;

t = temperatura absoluta (Kelvin – mantida constante);

η = viscosidade do eluente (poise – constante);

D = difusividade.

As medidas foram realizadas em solução etanólica, no equipamento ZetaPlus Particle Sizing, Brookhaven Instruments, que utiliza como fonte uma lâmpada de laser hélio-neon, software de análise integrado e cubeta de acrílico. As amostras analisadas foram da síntese de Stöber para verificação do tamanho de partículas obtidas.

II.3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a realização das medidas foram utilizados suportes de alumínio e fita de carbono para fixação das amostras. As metalizações (*sputtering*) foram realizadas sob vácuo, em atmosfera inerte de argônio, a 45 mA de corrente, 10^{-5} torr de pressão por um tempo de 70 s. Nestas condições é depositada sob a amostra, uma fina camada de ouro (cerca de 20 nm). O equipamento utilizado foi Bal-Tec modelo SCD 050 *Sputter Coater*, no Laboratório de Microscopia, do Departamento de Física da UFPE.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas utilizando-se um equipamento da JEOL JSM-5900 *Noran Instrument*, do Laboratório de Microscopia, do Departamento de Física da UFPE. Para aquisição das imagens foram utilizados os seguintes parâmetros: distância de trabalho de 12 nm, *spot size* (abertura do feixe de elétrons) de 37 a 40 nm, e tensão de 6kV.

II.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

II.4.1 NanoSil (Nanopartículas de Sílica funcionalizadas com Éteres Coroa)

II.4.1.1 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) das Amostras de Sílica

As amostras sintetizadas, a partir do método de Stöber, tiveram seus tamanhos médios obtidos pela técnica de espalhamento dinâmico de luz. As medidas foram realizadas através da dispersão sintetizada em solução etanólica. A partir desta medida, que durou 5 minutos por análise, foi possível obter a distribuição média dos tamanhos, onde foi selecionada a síntese com melhor distribuição, ou seja, uniformidade de tamanho.

As Figuras 93 e 94 mostram dois exemplos das análises realizadas. As demais análises encontram-se no apêndice 3. O primeiro exemplo trata-se da síntese onde foi utilizado 0,25 ml de hidróxido de amônio, se pode observar que o tamanho médio das partículas foi de 65,4 nm, porém com uma distribuição irregular de tamanhos.

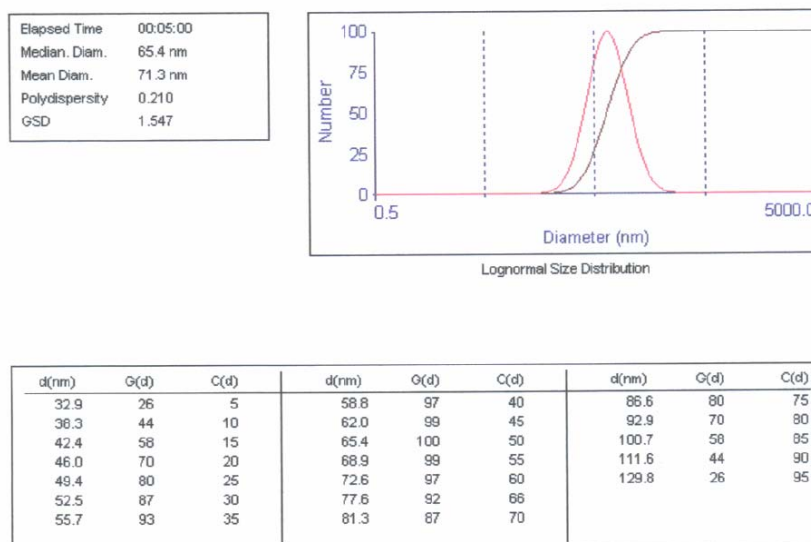


Figura 93 – Medida de espalhamento de luz dinâmica da amostra de sílica sintetizada a partir de 0,25 ml de hidróxido de amônio.

Na Figura 94 está disposta a medida de espalhamento para a amostra cuja quantidade de NH_4OH adicionado foi de 2,25 ml, nesta observa-se uma distribuição de

tamanhos, cuja variação é de 132,6-167,3 nm, com tamanho médio de 148,9 nm. Esta amostra devido a apresentar o melhor comportamento, quanto a reprodutibilidade da síntese, portanto, foi utilizada na síntese do composto NanoSil.

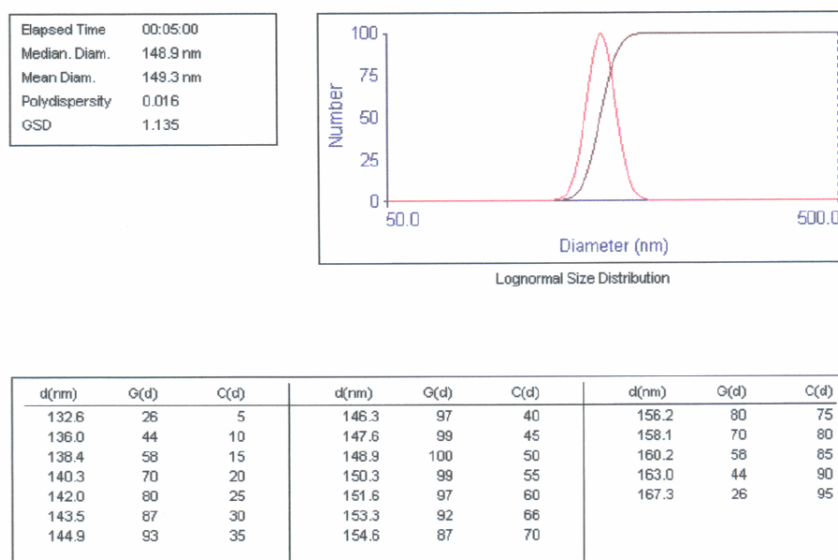


Figura 94 – Medida de espalhamento de luz dinâmica da amostra de sílica sintetizada a partir de 2,25 ml de hidróxido de amônio.

Com base em todas as análises foi possível traçar um gráfico (Figura 95) onde correlacionamos os tamanhos observados com as quantidades de hidróxido de amônio adicionado, uma vez na síntese é fixado a quantidade de TEOS e etanol.

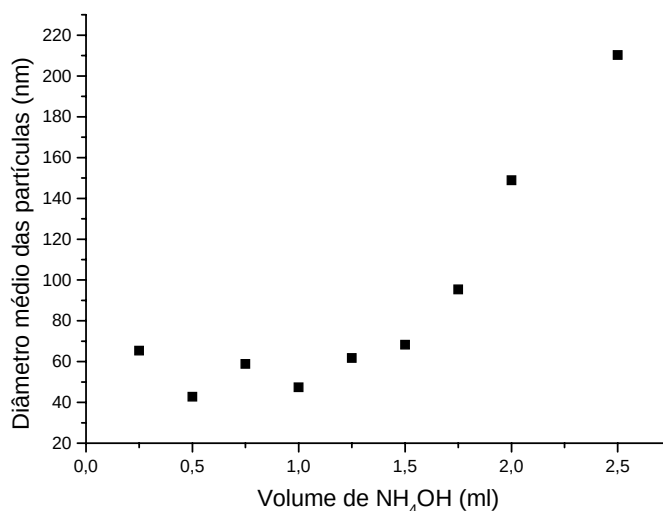


Figura 95 – Tamanhos de partícula (nm) X quantidade de hidróxido de amônio adicionado (ml).

As partículas tiveram dimensões que variaram de 65,4 – 210,3 nm, cujo comportamento foi reproduzido várias vezes. Esta variação de tamanhos esta intimamente correlacionada ao processo de hidrólise, que a medida que adiciona-se mais base (OH^-) o processo é acelerado, gerando cadeias maiores, logo a formação de nanopartículas de maiores dimensões.

II.4.1.2 Análise Elementar

Os dados de análise elementar de toda a rota sintética do NanoSil encontra-se descrito na Tabela 28.

Tabela 28 – Dados de análise elementar da síntese do NanoSil.

Compostos	%C		%H	
	Exper.	Teórico	Exper.	Teórico
Sil-CPTS ($\text{Si}_5\text{O}_{15}\text{H}_{17}\text{C}_3\text{Cl}$)	7,57	7,68	3,60	3,63
Sil-I ($\text{Si}_5\text{O}_{15}\text{H}_{17}\text{C}_3\text{I}$)	6,39	6,43	2,98	3,03
SiC=O ($\text{Si}_5\text{O}_{17}\text{H}_{24}\text{C}_8$)	18,01	18,04	4,48	4,51
Sil-OH ($\text{Si}_5\text{O}_{17}\text{H}_{26}\text{C}_8$)	17,90	17,98	4,93	4,87
NanoSil ($\text{Si}_5\text{O}_{19}\text{H}_{36}\text{C}_{14}$)	24,98	25,00	5,30	5,36
NanoSilTb ($\text{Si}_5\text{O}_{23}\text{H}_{46}\text{C}_{14}\text{TbCl}_3$)	16,65	16,67	4,56	4,60
NanoSilEu ($\text{Si}_5\text{O}_{23}\text{H}_{46}\text{C}_{14}\text{EuCl}_3$)	16,70	16,79	4,59	4,56

Os dados de análise elementar sugerem a formação dos compostos supracitados, com erros de aproximadamente 5%. O cálculo foi baseado numa fórmula molecular mínima, onde se levou em conta a proporção de carbono em relação aos silícios da estrutura de sílica.

II.4.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram de grande importância na identificação dos grupos funcionais presentes em cada etapa da rota sintética do NanoSil e na formação dos complexos. A Figura 96 mostra os espectros de infravermelho da sílica, Sil-I e SiC=O sobrepostos.

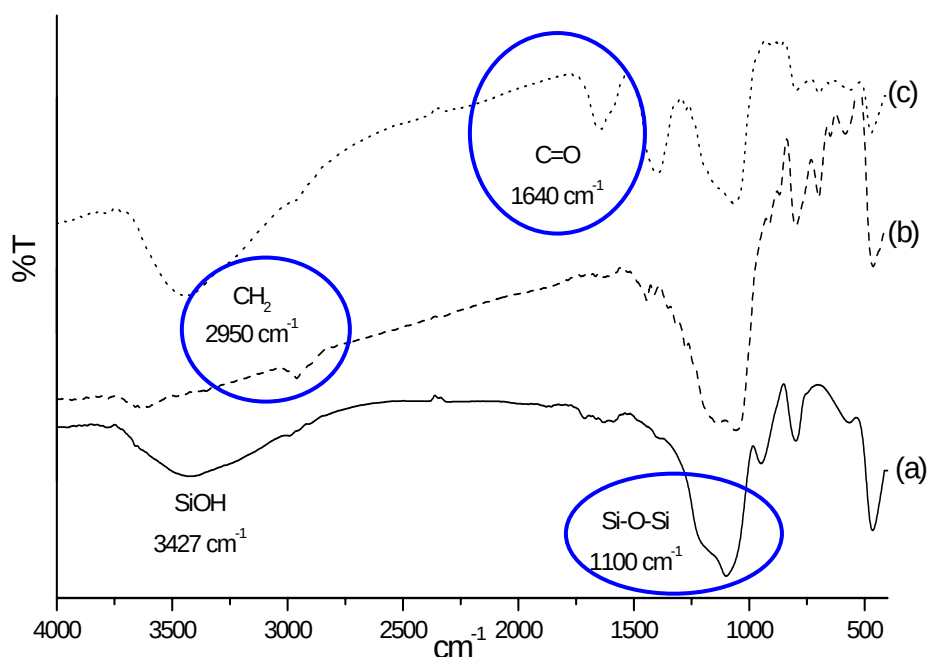


Figura 96 – Espectro de infravermelho dos compostos: (a) sílica; (b) Sil-I e (c) SiC=O.

O espectro acima mostra em todos os casos a presença da νSiOH em 3427 cm^{-1} referente aos grupos silanóis da estrutura da sílica, também se pode observar a banda 1100 cm^{-1} referente a $\nu\text{Si-O-Si}$ do grupo siloxano. Em destaque o composto Sil-I mostra a transição referente ao grupo νCH_2 (2950 cm^{-1}), e no espectro (c) a banda referente ao grupo carbonílico ($\nu\text{C=O}$) em 1640 cm^{-1} , essas vibrações não aparecem na sílica, evidenciando o processo de funcionalização da matriz.

Na Figura 97 estão sobrepostos os espectros dos compostos SiC=O (sílica modificada com acac) e Sil-OH (redução do grupo carbonílico), com a finalidade de observar a ausência do grupo carbonila. O espectro mostra a ausência da transição $\nu\text{C=O}$ em 1640 cm^{-1} na amostra do produto de redução SiCOH, confirmando o sucesso

reacional. A partir dos dados dos espectros observa-se a presença da banda νSiOH em 3430 cm^{-1} , é possível observar ainda uma banda referente a νCH_2 em 2950 cm^{-1} .

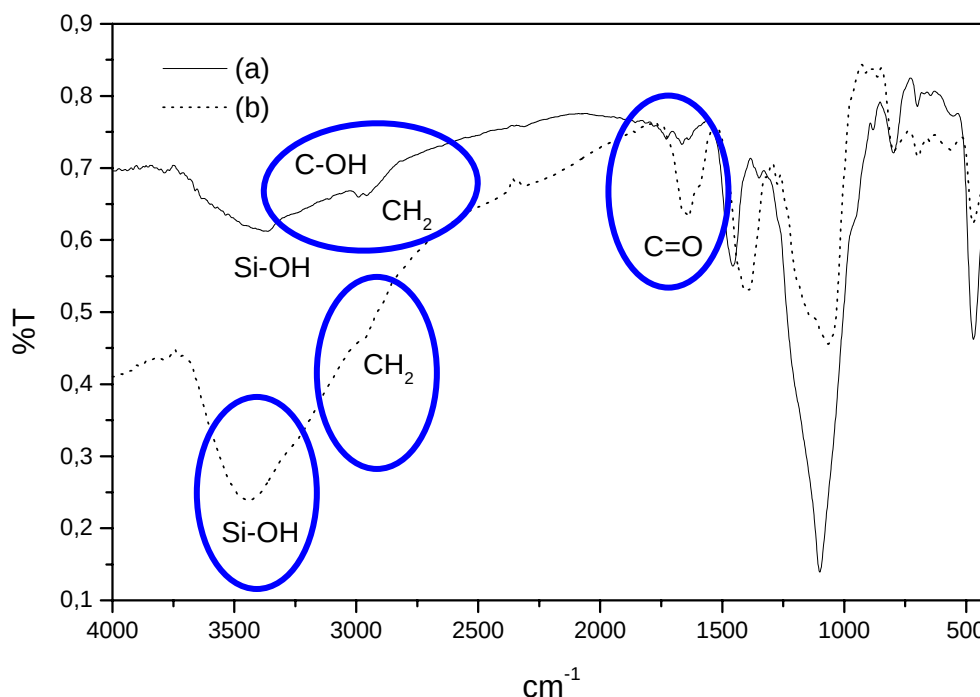


Figura 97 – Espectro de infravermelho das amostras (a) Si-OH e (b) SiC=O.

Na Figura 98 está o produto NanoSil, com seus grupos destacados. Analisando o espectro do composto NanoSil, observa-se a presença de suas principais bandas, em 3370 cm^{-1} referente ao estiramento Si-OH, 1440 cm^{-1} referente a transição dos grupos C-C (que compõe a cadeia propil e os carbonos do éter), e em 1100 cm^{-1} e 1090 cm^{-1} os grupos C-O-C e Si-O-Si evidenciando a formação do composto desejado.

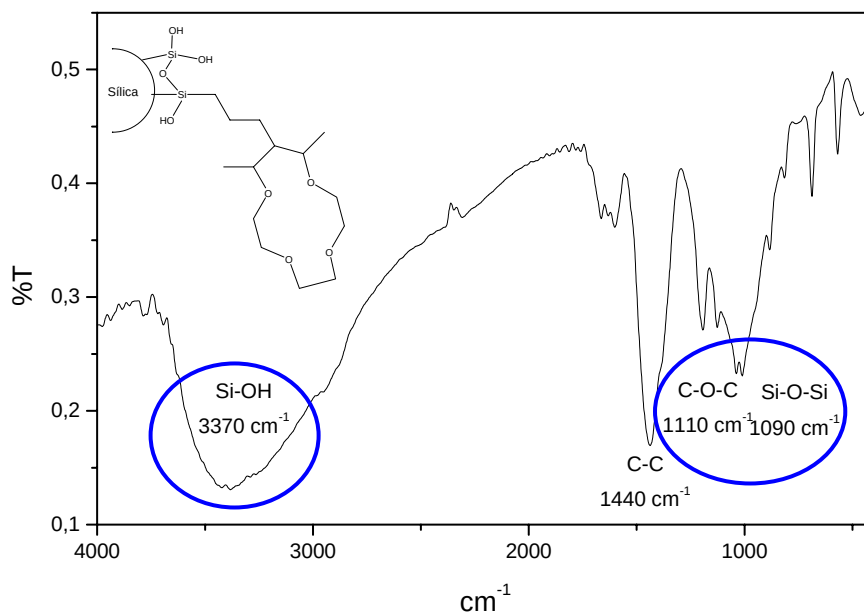


Figura 98 – Espectro de infravermelho do composto NanoSil.

O espectro de infravermelho do complexo sintetizado a partir do Nanosil é mostrado na Figura 99.

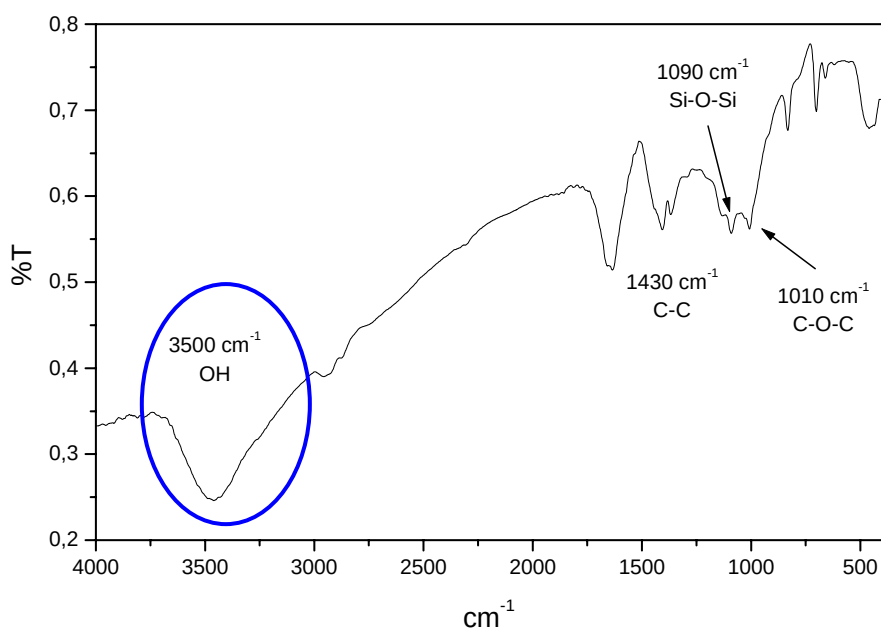


Figura 99 – Espectro de infravermelho do composto NanoSilEu.

A partir dos dados de infravermelho é possível observar uma banda em 1090 cm^{-1} (observada no ligante livre) referente ao grupo Si-O-Si e outra em 1010 cm^{-1} referente ao grupo C-O-C, que se encontra deslocada para menores frequências, sugerindo a

coordenação desse grupo ao íon európio. O espectro também mostra uma maior intensificação dos grupos OH, na região de 3500 cm^{-1} , isto provavelmente devido as águas de coordenação obtidas na formação do complexo NanoSilEu. Com base nos dados observados se pode sugerir a formação de todos os compostos sintetizados do NanoSil, inclusive o respectivo complexo.

II.4.1.4 Ressonância nuclear magnética ^{13}C

Os ensaios de ressonância de sólidos foram realizados apenas para o composto SilCOH. Na Figura 100 está o espectro de ^{13}C da amostra Sil-OH realizada em estado sólido. O espectro de ressonância indica a formação do composto desejado, sendo possível observar todos os sinais presentes no produto sintetizado.

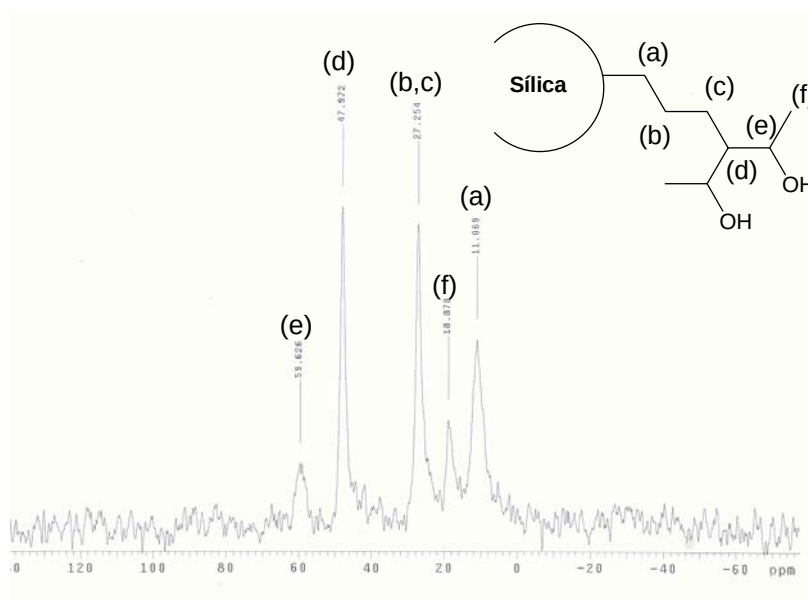


Figura 100 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz, estado sólido) da amostra Sil-OH.

Segundo análise dos dados referentes ao espectro de RMN ^{13}C , atribuiu-se os picos aos seguintes C:

Ca → δ 11,0: carbono ligado ao silício sofre um deslocamento para a direita, devido de blindagem do silício, apresentando um deslocamento de 0-15 ppm¹²⁸.

Cb e c → δ 27,2: os carbonos encontram-se na região característica de alquílicos, cujo deslocamento é 22-30 ppm¹²⁹.

¹²⁸ H. E. Bergna, W. O. Roberts, Colloidal Silica: Fundamentals and Applications, Taylor & Francis Group, 2006.

Cd → δ 47,8: carbono terciário, próximo a grupos OH, apresenta maior efeito de desblindagem, portanto deslocamento para a esquerda (30-50 ppm¹²⁶).

Ce → δ 59,6: carbono ligado a grupo álcool apresenta deslocamento químico maior (desblindagem), sendo comumente encontrado nesta região.

Cf → δ 18,6: grupos metila apresentam deslocamento químico menor, aparecendo geralmente na faixa de 11-20 ppm¹²⁶.

II.4.1.5 Espectroscopia de Luminescência

II.4.1.5.1 Espectroscopia de Excitação

A espectroscopia de excitação foi realizada para os complexos NanoSilEu e NanoSilTb, para a determinação do máximo de excitação. As medidas foram realizadas com as amostras em estado sólido, fendas de 1 mm e temperatura de 298 K. Para a amostra contendo o íon európio utilizou-se emissão fixa em 620 nm e janela de 200 – 550 nm; no caso do complexo de térbio a emissão fixa foi de 540 nm e janela de 200 – 400 nm. Na Figura 101 está disposto o espectro de excitação do complexo NanoSilEu, com seus respectivos máximos.

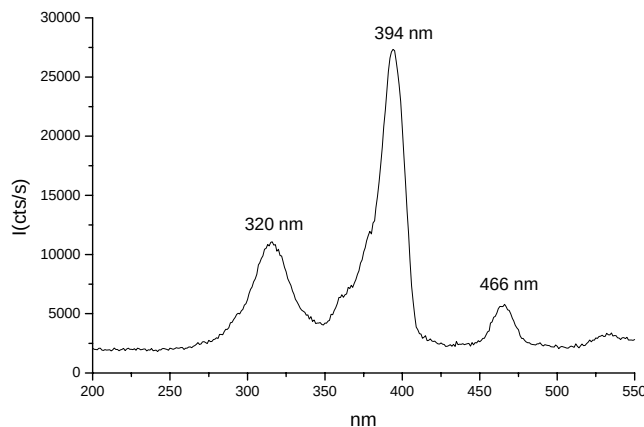


Figura 101 – Espectro de excitação do complexo NanoSilEu, emissão fixa em 620 nm.

Analisando o espectro de excitação do composto NanoSilEu observou-se que o máximo refere-se a excitação direta do íon európio em 394 nm, referente ao estado

¹²⁹ R. M. Silverstein, F. X. Webster, Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 6ª Edição, 2000.

excitado 5L_6 , também pode-se observar a presença de 2 outras bandas, em 320 nm referente a matriz sintetizada e em 466 nm referente ao estado 5D_2 .

O espectro de excitação do complexo NanoSilTb está apresentado na Figura 102, com seus respectivos máximos observados. Para a obtenção do espectro de emissão dessa amostra utilizou-se o máximo em 276 nm.

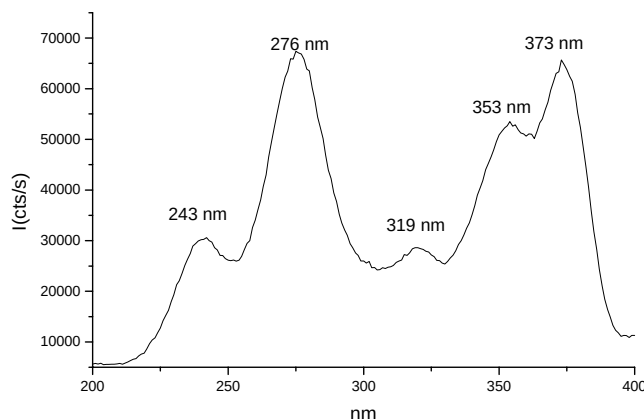


Figura 102– Espectro de excitação do complexo NanoSilTb, emissão fixa em 540 nm.

II.4.1.5.2 Espectroscopia de Emissão

As medidas foram realizadas com as amostras em estado sólido, fendas de 1 mm e temperatura de 298 K, para a amostra de NanoSilEu foi utilizado como $\lambda_{exc.} = 394$ nm e janela espectral de 500-720 nm; e para o complexo NanoSilTb o $\lambda_{exc.} = 276$ nm e janela de 450 – 700 nm. Na Figura 103 está o espectro de emissão do complexo

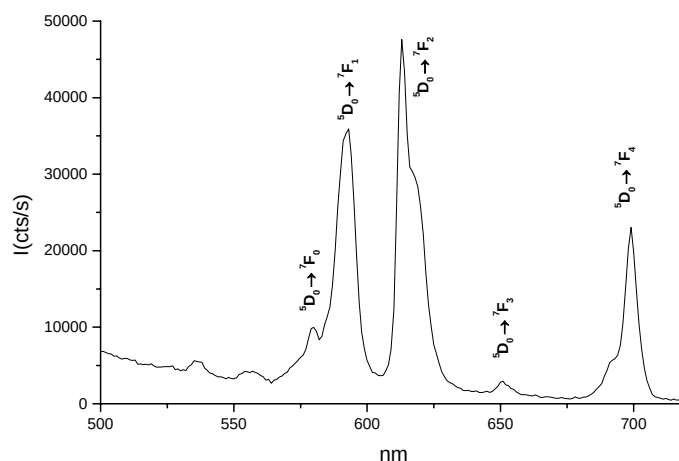


Figura 103 – Espectro de emissão do complexo NanoSilEu em estado sólido, 298 K e $\lambda_{exc.} = 394$ nm.

O espectro de emissão do complexo NanoSilEu apresenta todas as transições referentes ao íon európio ($^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2,3,4}$), porém a relação entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ / $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é muito próximo de 1 indicando que neste caso a simetria ao redor do íon não é baixa. O comportamento anômalo também é observado na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ que apresenta forte intensidade, corroborando com o ambiente de alta simetria.

Quando comparado ao espectro de emissão do complexo $[Eu(12\text{-coroa-4})(H_2O)_4]Cl_3$ o complexo NanoSilEu apresenta uma alta intensidade de luminescência, indicando que neste caso a matriz hospedeira atuou como intensificador de suas propriedades.

Na Figura 104 está apresentado o espectro de emissão do complexo NanoSilTb.

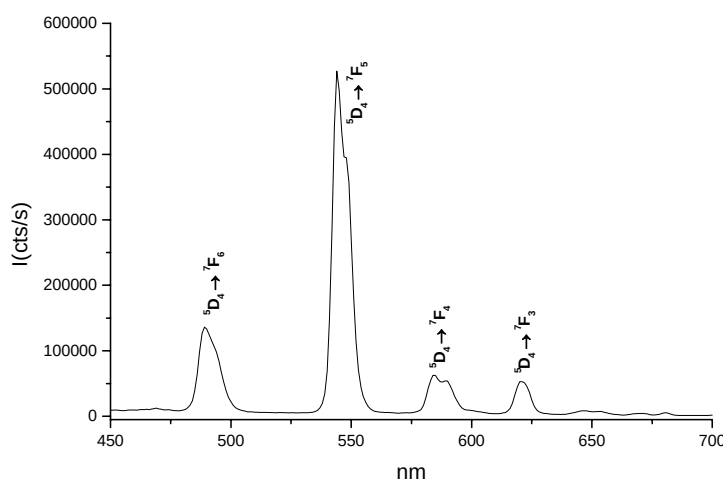


Figura 104– Espectro de emissão do complexo NanoSilTb em estado sólido, 298 K e $\lambda_{exc.} = 276$ nm.

O espectro de emissão do complexo NanoSilTb apresenta todas as transições características do íon térbio ($^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3}$). Neste caso quando comparamos a intensidade de luminescência com o complexo apresentado no capítulo I, $[Tb(12\text{-coroa-4})(H_2O)_4]Cl_3$, observa-se um aumento de 34 vezes na intensidade, sugerindo que para este caso a matriz comportou-se como um intensificador da luminescência.

O comportamento observado para as matrizes sugere que o estado tripleto referente às mesmas apresenta valores ressonantes ao estado excitado do íon térbio, para confirmar faz-se necessário a síntese do complexo similar de gadolínio.

II.4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi feita com a finalidade de definir forma das partículas sintetizadas. Nas Figura 105 estão as microscopias realizadas em duas etapas sintéticas do NanoSil.

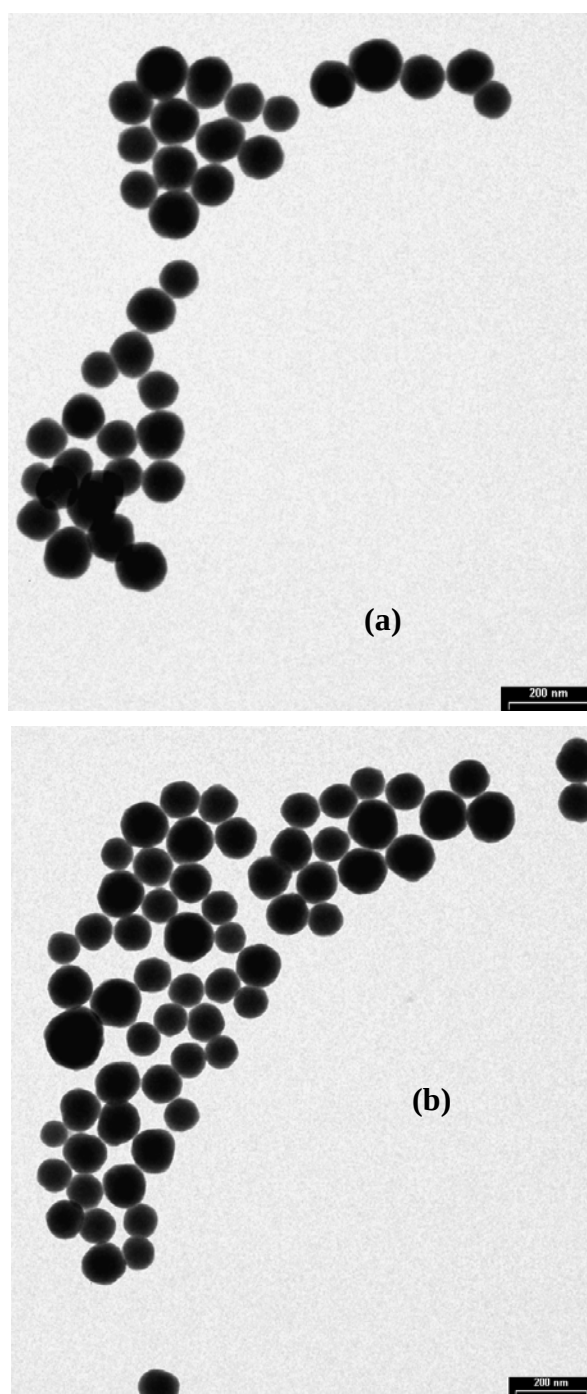


Figura 105 – Microscopia das (a) Nanopartículas de Sílica e (b) Sil-OH.

Para essas amostras realizou-se um espalhamento de luz dinâmico, cujos histogramas estão apresentados na Figura 94 e 106. A sílica sintetizada a partir do método de Stöber (a), onde o tamanho médio das partículas foi de 148,9 nm foi discutida no resultado I.4.1.1.

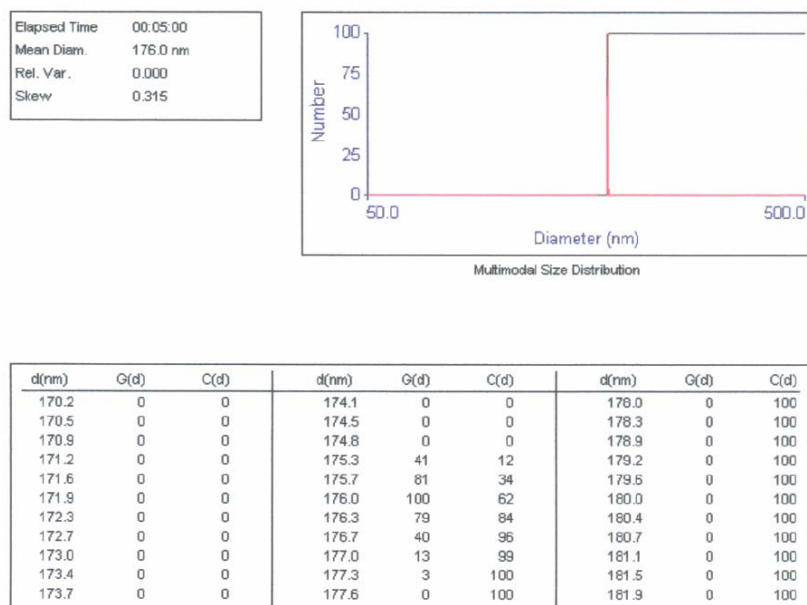


Figura 106 – Histograma da amostra Sil-OH, com tamanho médio de 176,0 nm.

O histograma da amostra Sil-OH mostra uma maior uniformidade nos tamanhos de partículas, com um aumento médio (com relação à sílica de partida) de 20 nm devido às sucessivas rotas sintéticas até o produto Sil-OH. Foi observado também, que a forma obtida em todos os processos é similar, isto por causa das sucessivas lavagens e secagens dos materiais em todas as etapas sintéticas (purificação da sílica obtida).

II.4.2 SilTEG e SilHEG

As amostras SilTEG e SilHEG se apresentaram na forma de um sólido transparente amarelado. Observou-se um caráter higroscópico para as amostras, e foi realizado um ensaio de umidade. As amostras foram pesadas e secas por 2 dias à 80 °C, em estufa à vácuo, após não obterem variações em sua massa estas foram colocadas ao ambiente e tiveram sua massa pesada por dias, após 24 horas $m = 400$ mg, após 48 horas $m = 410$ mg, 72 horas $m = 425$ mg e 96 horas $m = 468$ mg, ou seja, apresentaram cerca de 17%

de umidade após 72 horas de exposição. Depois deste ensaio as amostras foram mantidas em estufa a vácuo em temperatura de 80 °C, para posterior caracterização.

A síntese realizada entre o TEOS e TEG teve como objetivo a formação do sililante mostrado na Figura 107. Esta síntese descrita na literatura¹³⁰ se dá a partir de um sililante e o tetraetilenoglicol com a formação de um silicone contendo o grupo éter ligado, entre as evidências reacionais tem a eliminação do etanol na reação, observado também para o nosso caso. O sililante utilizado na síntese descrita apresenta apenas 2 grupos alcóxidos em sua estrutura, tornando este menos reativo, no nosso caso tratou-se do tetraetilortosilicato que apresenta 4 grupos alcóxidos aumentando bastante a reatividade do composto, principalmente em meio básico (t-butóxido de potássio).

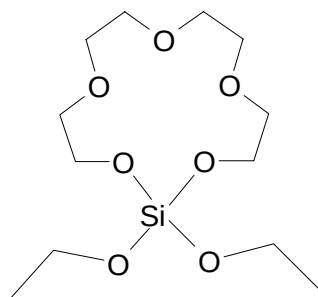


Figura 107 – Sililante desejado a partir da rota sintética utilizada.

II.4.2.1 RMN ^1H e ^{13}C .

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear foi a primeira realizada com a tentativa de propor alguma estrutura baseada nos materiais de partida da rota sintética. A Figura 108 mostra o espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H , realizado em CDCl_3 cujos picos foram identificados segundo literatura.¹²⁶

¹³⁰ S. Chandra, H. Lang, *Sensors and Actuators B*, 114 (2006) 849–854.

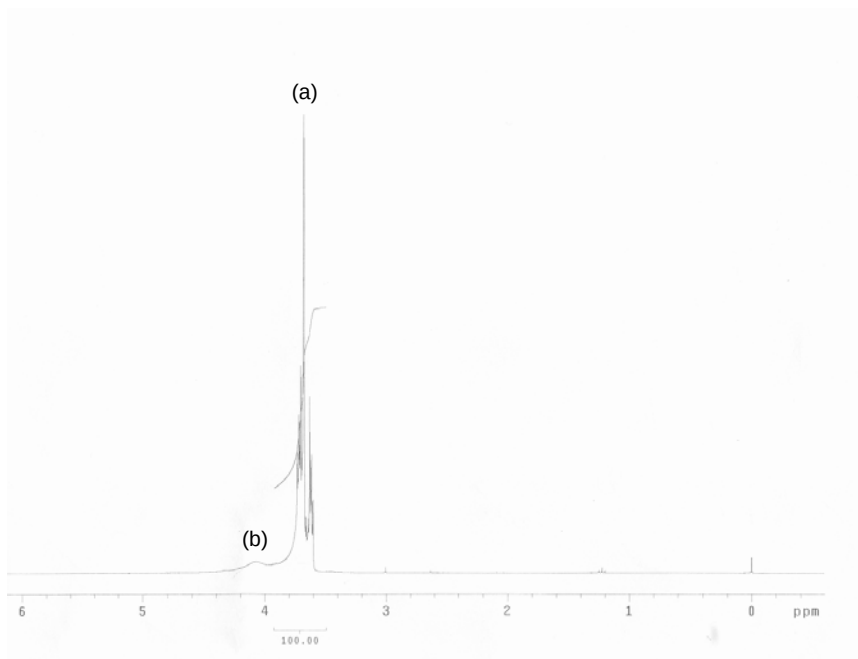


Figura 108 – Espectro de RMN ^1H (300MHz) em CDCl_3 , do composto SilTEG.

A partir dos dados analisados no espectro de RMN ^1H , não foi possível atribuir a formação do sililante desejado, pois o espectro não apresenta sinais referentes ao grupo alcóxido ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$). Portanto, foram sugeridas estruturas baseadas nos materiais de partida, sendo a mais indicada neste caso, mostrada na Figura 109.

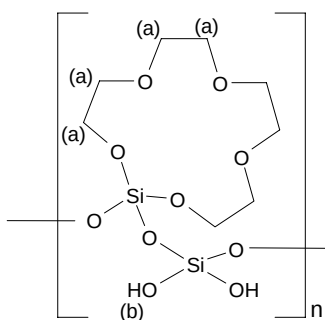


Figura 109 – Estrutura proposta na síntese do TEOS + TEG.

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

Ha $\rightarrow$ δ 3,7 (16H): referente a grupos glicóis, segundo a literatura¹²⁶ estes sinais são apresentados na faixa de 3,2-3,6; portanto corroboram com a atribuição proposta.

Hb: δ 4,1 (banda de troca rápida $\rightarrow$ OH).

A Figura 110 mostra o espectro de ^{13}C do ligante sintetizado, no qual se encontram os picos esperados, em regiões características a partir da estrutura proposta no espectro de ^1H .

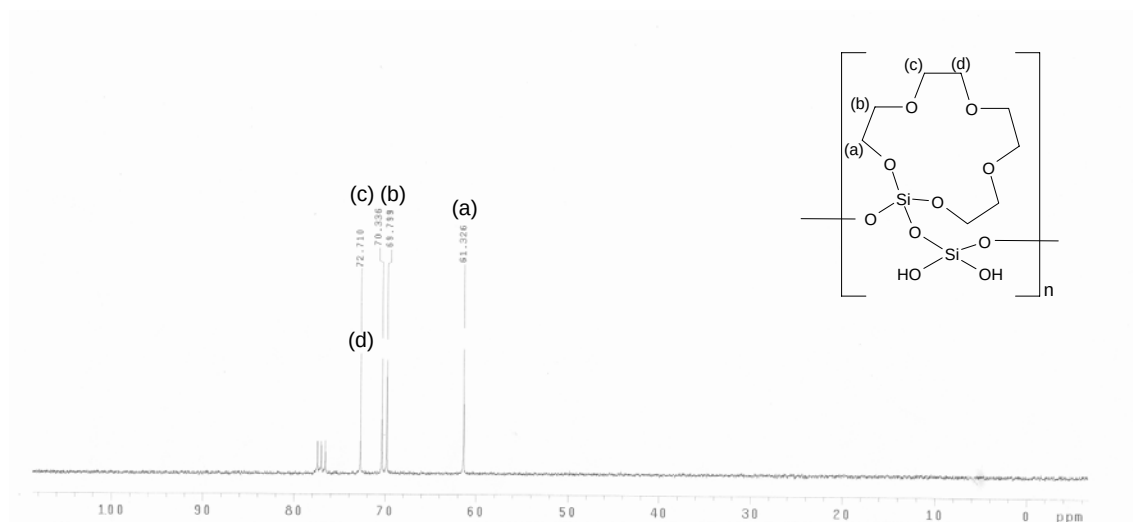


Figura 110 – Espectro de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 da amostra SilTEG.

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

Ca → δ 61,326; 2C: referentes aos carbonos próximos ao silício, que apresentam maior blindagem sendo deslocado para a direita (minimizando o efeito do oxigênio próximo ao carbono em questão).

Os demais carbonos apresentam na região de éteres, entre 60-80 ppm¹²⁶.

Cb: δ 69,799; 2C.

Cc: δ 70,336; 2C.

Cd: δ 72,710; 2C.

Analisando os dados de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C referentes a síntese do TEOS com o hexaetilenoglicol, foi observado o mesmo comportamento dos espectros apresentados anteriormente. A Figura 111 mostra o espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H e a estrutura proposta a partir da rota sintética utilizada, cujos picos foram caracterizados segundo dados obtidos da literatura¹²⁶.

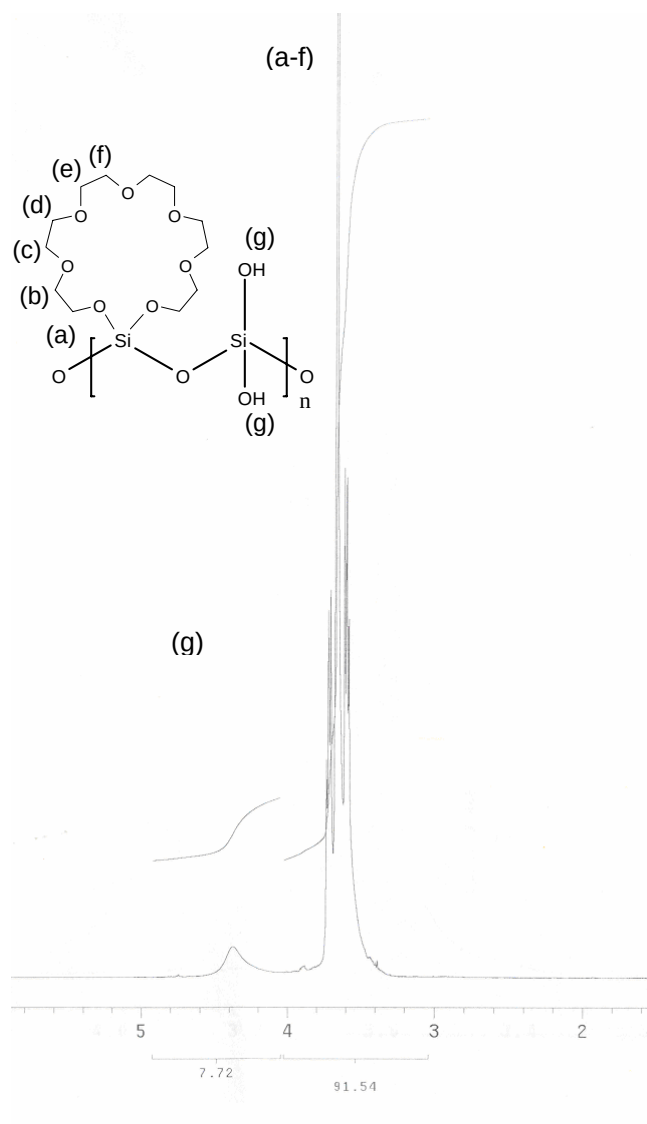


Figura 111 – Espectro de RMN ^1H (300MHz) em CDCl_3 , do composto SilHEG.

Segundo análise do espectro de RMN ^1H , atribuiu-se os picos aos seguintes H:

Ha $\rightarrow$ δ 3,6 (24H), referentes aos grupos glicóis.

Hb: δ 4,4 (banda de troca rápida $\rightarrow$ OH).

As integrações mostradas foram divididas pelo menor valor obtendo uma relação de 1 (grupos OH) : 12,11 (grupos $\text{CH}_2\text{-O}$). Segundo a estrutura proposta temos a relação de 1:12 entre os sinais, neste caso a integração apresentou um erro de 0,93%, corroborando portanto com o proposto. Na Figura 112 está apresentado o espectro de RMN ^{13}C do composto SilHEG, cujos picos encontrados confirmaram a estrutura proposta.

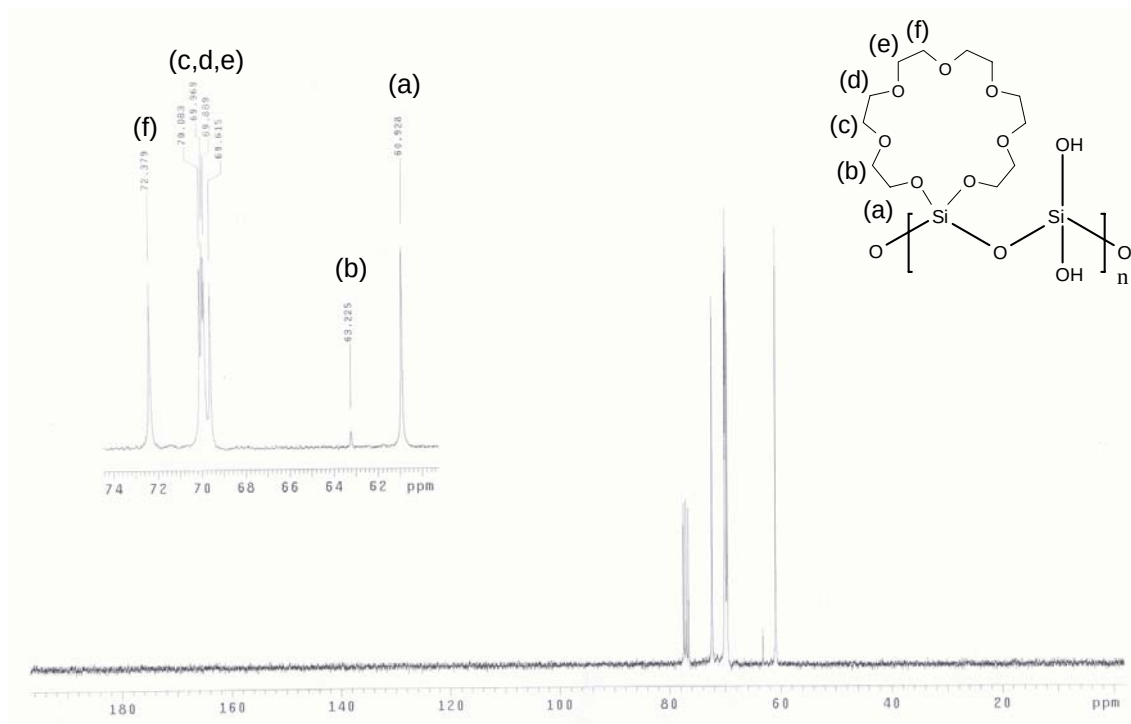


Figura 112 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) em CDCl_3 , do composto SilHEG.

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

Ca $\rightarrow$ δ 60,928; 2C: referentes aos carbonos próximos ao silício, que apresentam maior blindagem sendo deslocado para a direita (minimizando o efeito do oxigênio próximo ao carbono em questão).

Os demais carbonos apresentam na região de éteres, entre 60-80 ppm¹²⁶.

Cb: δ 63,225; 2C.

Cc,d,e: δ 69,615-70,083; 6C.

Cf: δ 72,379; 2C.

Com base nos dados expostos foi realizada a análise elementar na tentativa de estimar a proporção existente entre unidades de Si e C.

II.4.2.2 Análise Elementar

Na Tabela 28 estão os resultados de análise elementar das amostras SilTEG, SilHEG e seus respectivos complexos. A determinação da fórmula mínima foi realizada a partir de tentativas da estrutura proposta a partir do espectro de RMN. As primeiras estruturas

calculadas foram às apresentadas nas Figuras 109 e 111. A estrutura proposta do SilHEG apresentou boa concordância entre os valores experimentais e teóricos, cujo erro foi de 0,3 %, sendo portanto admitida a mesma fórmula mínima apresentada na espectroscopia de ressonância magnética nuclear. A estrutura presente na Figura 109 apresentou um erro maior que 10%, sendo, portanto, realizado um estudo de proporcionalidade entre o Si e C. A proporção escolhida como fórmula mínima está apresentada na Figura 113, onde temos seus dados expostos na Tabela 29.

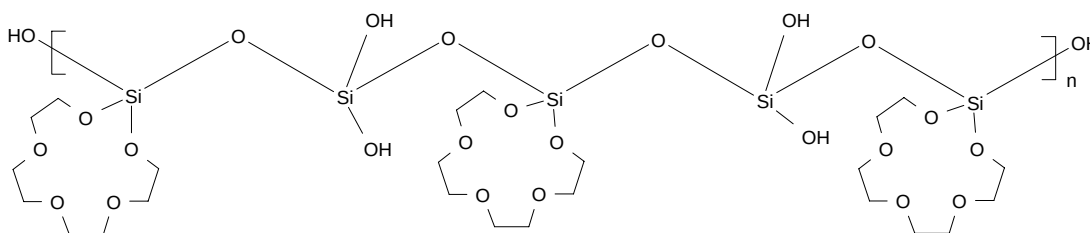


Figura 113 – Estrutura proposta para a síntese SilTEG, a partir dos dados de RMN e análise elementar (5Si : 24C).

Os dados propostos para a síntese do SilTEG, e dos complexos SilTEGTb e SilHEGTb, corroboraram com as fórmulas moleculares mínimas apresentando um erro inferior a 2%. Os dados referentes aos complexos foram analisados com a inclusão de 1 centro metálico na estrutura SilHEG e 3 íons na estrutura SilTEG.

Tabela 29 – Dados de análise elementar dos compostos SilTEG, SilHEG e seus complexos de térbio (III).

Compostos	%C		%H	
	Exper.	Teórico	Exper.	Teórico
SilTEG ($\text{Si}_5\text{O}_{25}\text{H}_{54}\text{C}_{24}$)	32,65	32,61	6,11	6,12
SilHEG ($\text{Si}_2\text{O}_{10}\text{H}_{26}\text{C}_{12}$)	37,28	37,30	6,71	6,73
SilTEGTb ($\text{Si}_5\text{O}_{37}\text{H}_{78}\text{C}_{24}\text{Tb}_3\text{Cl}_9$)	15,13	15,20	4,08	4,12
SilHEGTb ($\text{Si}_2\text{O}_{12}\text{H}_{30}\text{C}_{12}\text{TbCl}_3$)	20,89	20,94	4,34	4,36

II.4.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi uma técnica auxiliar na caracterização das matrizes e seus complexos, onde admitimos as fórmulas propostas nas caracterizações por RMN e análise elementar. A Figura 114 mostra o espectro de infravermelho da amostra SilTEG; a amostra SilHEG apresentou o espectro idêntico.

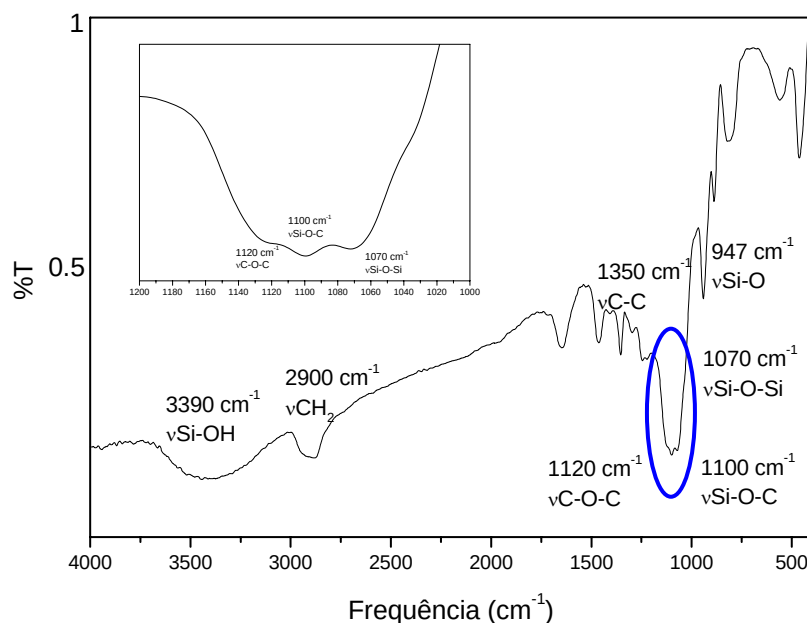


Figura 114 – Espectro de infravermelho da amostra SilTEG.

A partir dos dados de infravermelho é possível destacar 3 bandas de absorção na região de 1120-1070 cm^{-1} , referentes aos grupos $\nu\text{C-O-C}$; $\nu\text{Si-O-C}$ e $\nu\text{Si-O-Si}$, sugerindo a formação do composto desejado. Também é possível verificar a banda νOH bastante intensa referente a moléculas de água, devido à alta higroscopicidade da amostra. Na Figura 115 está disposto o espectro da amostra SilTEGTb.

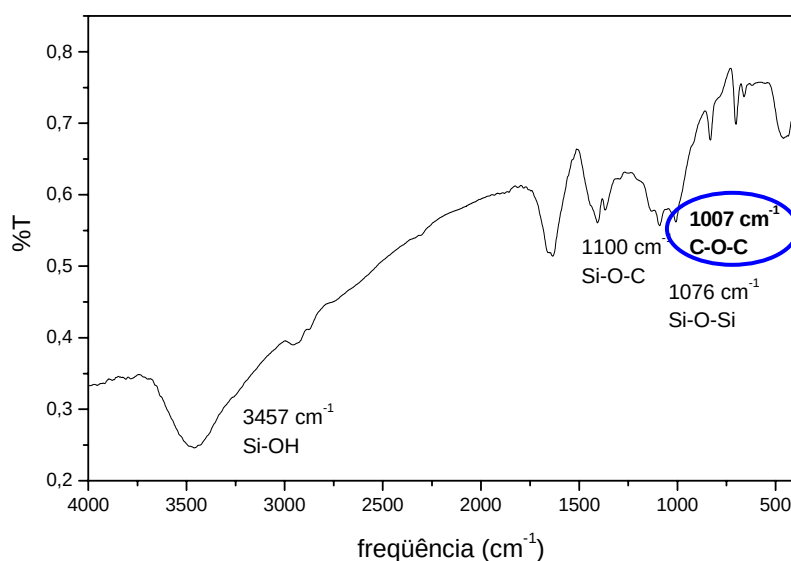


Figura 115 – Espectro de infravermelho da amostra SilTEGTb.

A partir do espectro de infravermelho da amostra SilTEGTb é possível observar uma banda deslocada para menores frequências (1007 cm^{-1}) referentes aos grupos C-O-C, após coordenação com o íon térbio. Também se pode observar a banda em torno de 3457 cm^{-1} referentes a grupos OH (grupos Si-OH e água coordenada).

II.4.2.4 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica mostrou o comportamento da amostra sintetizada frente ao aquecimento controlado (10 °C/min). Com base na estrutura proposta analisou-se na Figura 116 o termograma da amostra SilTEG com suas respectivas perdas de massa.

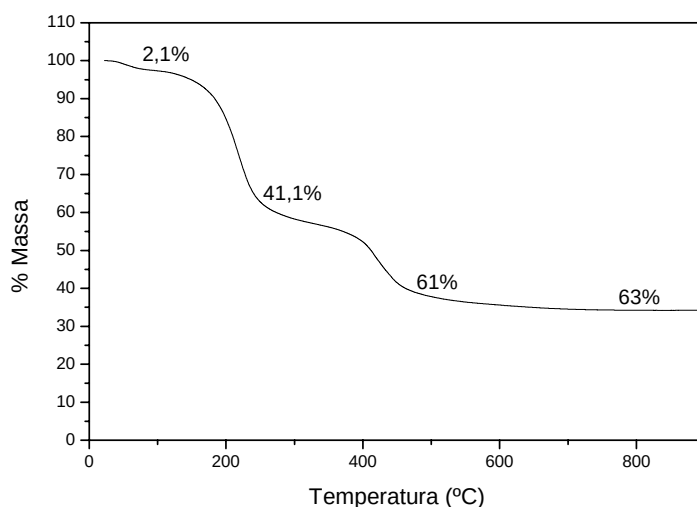


Figura 116 – Termograma do composto SilTEG.

Analisando os valores de perda de massa, indicamos uma estrutura mínima para este composto. A primeira perda de 2,1% em torno de 100 °C atribuiu-se a perda de duas moléculas de água, como vemos na Figura 117.

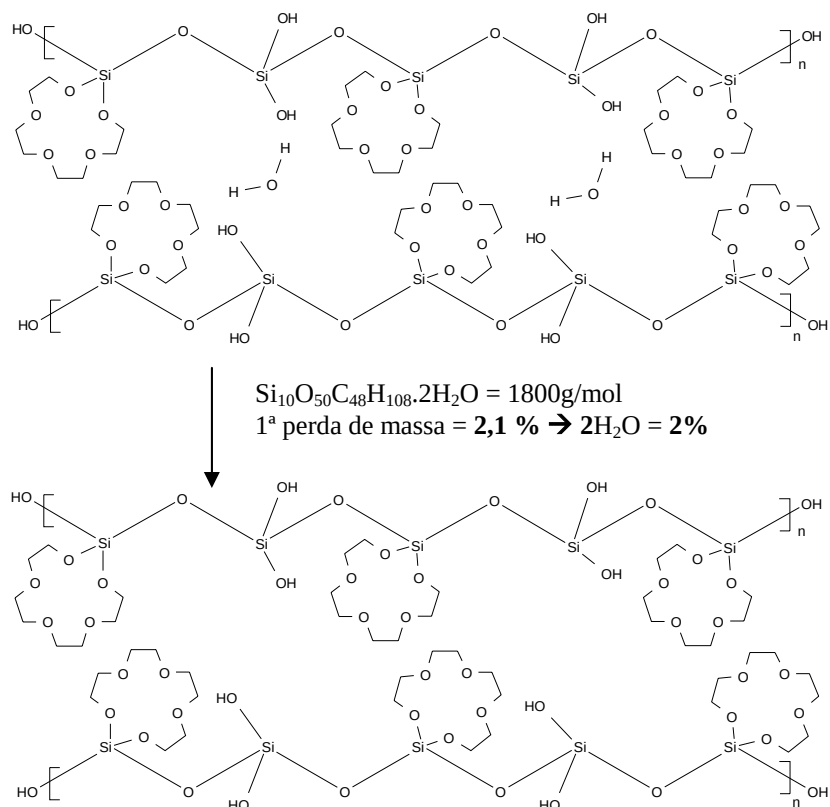


Figura 117 – Esquema simplificado da primeira perda de massa.

Na segunda perda de massa estima-se a saída das moléculas dos éteres dispostos nas extremidades da rede de sílica, conforme mostra a Figura 118. Perda de 41,1% (2% de água) em massa, cálculo teórico de 39%.

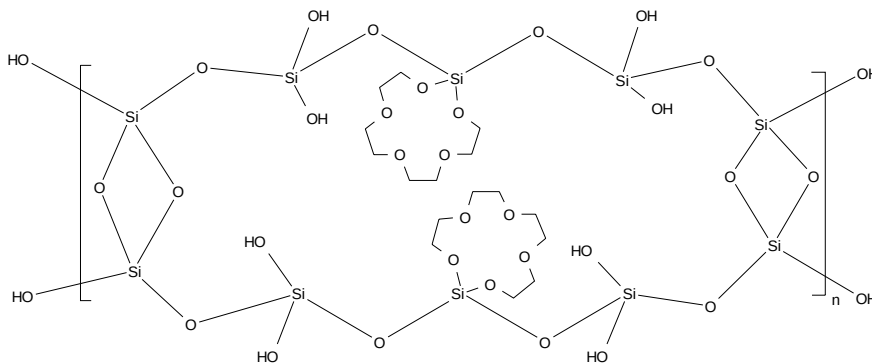


Figura 118 – Perda de massa de 41%, saída de grupos terminais.

Na Figura 119 mostra a estrutura final de sílica, ocorrendo à contração de sua rede. A perda de massa total foi de 63%, sendo o valor teórico calculado de 62,6% (erro de 0,63%).

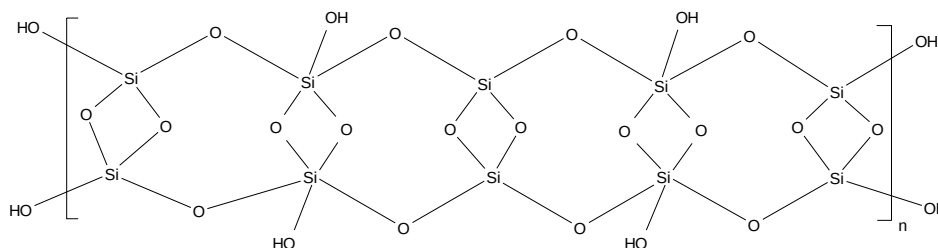


Figura 119 – A estrutura proposta para a perda de massa total (63%).

Com os dados expostos podemos sugerir a formação do composto desejado, pois a perda de massa observada encontra-se em boa concordância com os valores calculados segundo a estrutura representada. Para confirmação estrutural pretende-se fazer o ensaio de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si em estado sólido

II.4.2.5 Espectroscopia de Emissão

A espectroscopia de emissão foi realizada com os complexos de térbio, uma vez que os complexos contendo európio não apresentaram emissão, nem mesmo com ensaios a baixa temperatura. A este fato atribui-se a forte luminescência da matriz na região do visível com excitação no ultravioleta, como vemos na Figura 120. A emissão da matriz pode ser explicada, através dos defeitos causados nos domínios siliciosos pela inclusão da molécula orgânica.¹³¹

¹³¹ R.A. Ferreira, L.D. Carlos, V. de Zea Bermudez, Thin Solid Film, 343-344 (1999) 476-480.

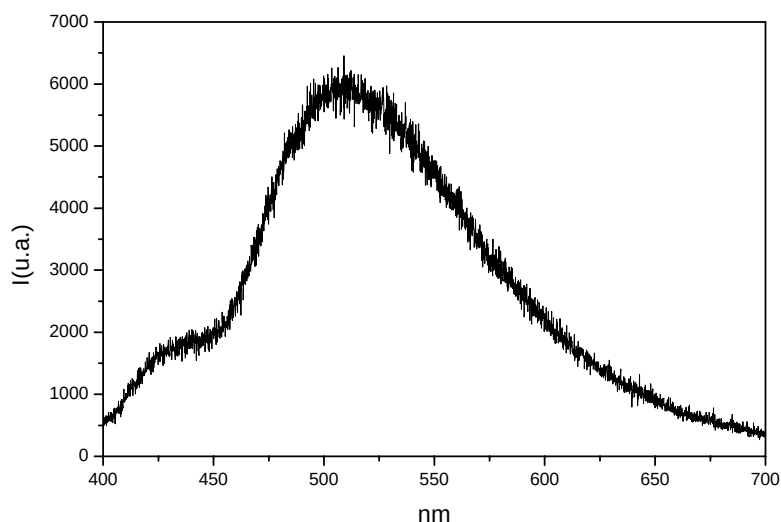


Figura 120 – Espectro de emissão da Matriz SilTEG com $\lambda_{\text{excitação}}=360\text{nm}$.

A banda referente à matriz também é observada no espectro de emissão do complexo de térbio (Figura 121).

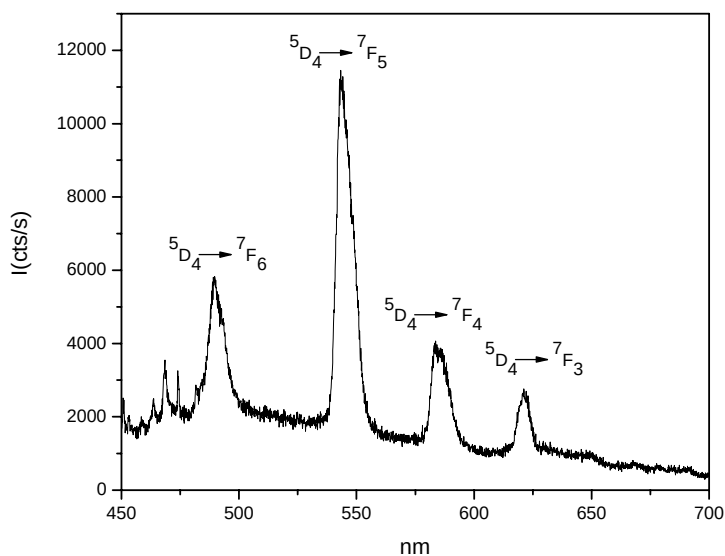


Figura 121 – Espectro de emissão do complexo SilTEGTb.

Ao compararmos o complexo sintetizado na matriz com o similar $[\text{Tb}(\text{15-coroa-5})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ observamos uma diminuição na intensidade de emissão ($16000 \rightarrow 12000$ cts/s), isto provavelmente devido ao forte caráter higroscópico apresentado pela matriz sintetizada. Porém o espectro de emissão apresenta todas as transições características do íon térbio que vão do $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6,5,4,3}$. Na Figura 122 é mostrado o espectro de emissão do

complexo SilHEGTb, que também apresenta o mesmo comportamento, porém com maior intensidade.

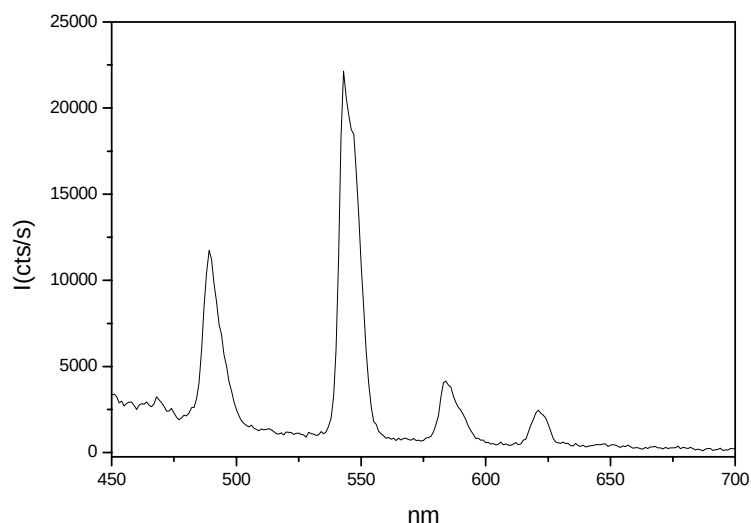


Figura 122 – Espectro de emissão do complexo SilHEGTb ($\lambda_{exc.}=370nm$).

Comparando os espectros obtidos, é possível verificar uma maior intensidade de emissão para o complexo SilHEGTb, isto provavelmente devido, a uma redução das perdas não-radiativas por modos vibracionais da água, uma vez que a estrutura do SilHEGTb apresenta apenas 2 águas de coordenação, enquanto o complexo SilTEGTb apresenta 4 moléculas de água por cada íon térbio. Também é possível observar (para os complexos do capítulo I), que o aumento da cavidade do éter propicia um aumento na intensidade luminosa, uma vez que o íon encontra-se mais protegido do ambiente químico.

II.4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A amostra apresentou dificuldades para realização da microscopia eletrônica devido o seu caráter higroscópico. Previamente colocou-se a amostra em uma estufa a vácuo por 48 horas a uma temperatura de 80 °C. As microscopias da amostra SilTEG são mostradas na Figura 123. Pode-se observar uma superfície rugosa com algumas fraturas, similares ao observado em estruturas lamelares.

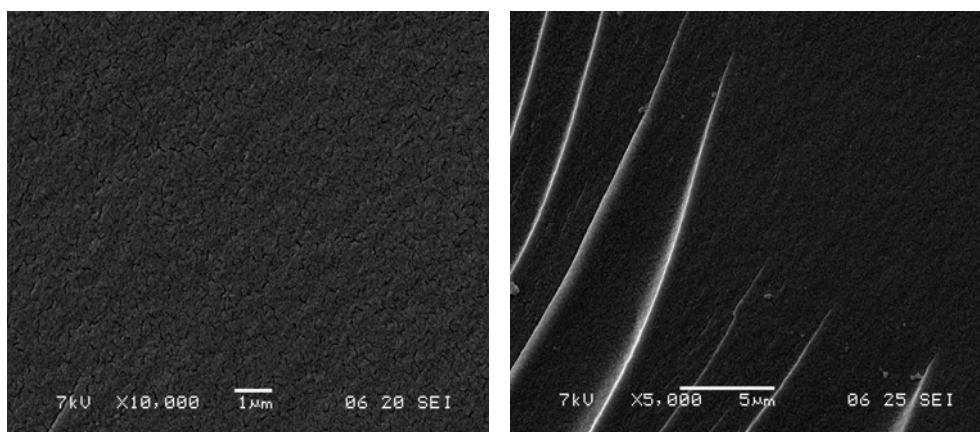


Figura 123 – Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra SilTEG.

II.5 Considerações Finais

Os compostos sintetizados neste capítulo tiveram bons rendimentos e sua síntese foi reprodutível. A sílica sintetizada pelo método de Stöber teve sua forma e tamanho preservados após todas as etapas sintéticas, como mostrou a microscopia eletrônica de varredura e o espalhamento de luz dinâmica. O composto SilTEG e SilHEG tiveram em sua síntese, testadas diversas bases (NaOMe, NaH, NaOH, KOH, sódio metálico, Na₂CO₃, K₂CO₃, Cs₂CO₃ e t-but-K), porém para o caso do composto com o tetraetilenoglicol funcionaram apenas o Na, NaOMe e t-but-K, sendo este último utilizado, pois quando usou-se o metóxido de sódio ou o sódio metálico, não foi possível a coordenação do composto ao íon lantanídeo, uma vez que a cavidade sintetizada é ideal ao íon sódio, podendo atuar até mesmo como um sensor para este íon. Para a síntese do hexaetilenoglicol apenas o Na apresentou sucesso reacional, isto provavelmente a dificuldade de retirada do próton do grupo OH pertencente ao glicol, o que desencadeava o processo de hidrólise no tetraetilortosilicato impedindo a reação entre os dois. No caso do sódio, o mesmo foi destruído no meio reacional produzindo o sal correspondente de sódio do HEG, e posteriormente foi adicionado o TEOS. Como outras considerações destacam-se:

- Foram sintetizadas e caracterizadas duas matrizes de sílica inéditas contendo grupos éteres coroa em sua estrutura;
- As sínteses das matrizes tiveram bons rendimentos, cerca de 80%, e de seus respectivos complexos também, cerca de 98%;
- A análise elementar encontra-se em boa concordância com as fórmulas mínimas propostas para as matrizes e seus complexos, com erro de aproximadamente 5%;
- Os resultados da espectroscopia na região do infravermelho corroboraram com os resultados, sugerindo que todas as sínteses aconteceram de forma bem sucedida, destacando a síntese do Nanosil que foi acompanhada todas as etapas por espectroscopia na região do infravermelho;
- O complexo NanoSilEu apresentou alta intensidade de luminescência quando comparado ao complexo [Eu(12-coroa-4)(H₂O)₄]Cl₃, isto provavelmente devido ao estado tripleto associado ao ligante está ressonante aos estados excitados referentes ao íon európio;

- O complexo de térbio sintetizado na matriz NanoSil, o NanoSilTb, apresentou a intensidade de luminescência 34 vezes maior quando comparado ao sistema similar de complexo livre, apresentado no capítulo I;
- O estudo termogravimétrico da amostra SilTEG, sugeriu a formação do compostos desejado, com todas as perdas de massa calculadas e com erros inferiores a 1%;
- Os dados de ressonância magnética nuclear para os compostos Sil-OH, SilTEG e SilHEG confirmaram as estruturas propostas;
- Os compostos de coordenação sintetizados apresentam todas as transições referentes ao íon európio e térbio;
- Os complexos de Tb(III), SilTEGTb e SilHEGTb tiveram intensidades de luminescência muito baixa, sendo possível observar a banda referente ao ligante, sugerindo que neste caso o mecanismo de retrotransferência pode ser favorecido;
- Os complexos sintetizados (SilTEGTb e SilHEGTb) não apresentaram melhor intensidade de luminescência quando comparados às séries de complexos livres no capítulo I, a isto se deve o fato das matrizes apresentar muitos grupos OH ou caráter higroscópico.

Capítulo III

“Síntese, caracterização e estudo espectroscópico de novos complexos binucleares de lantanídeos usando como ligantes os éteres coroa”.

Resumo

No terceiro capítulo enfoca-se principalmente a síntese, caracterização e o estudo espectroscópico de complexos binucleares de lantanídeos. Na introdução falaremos de sistemas binucleares e sua importância na geração de cor luz. Na parte experimental fala-se dos sistemas binucleares, onde se destaca a síntese de um composto a partir de um sililante, cujo produto reacional é um siléter coroa (éter coroa + Si). A caracterização é apresentada englobando-se as técnicas de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C , análise elementar, espectroscopia na região do ultravioleta e infravermelho, e espectroscopia de luminescência. No final, apresentam-se as conclusões parciais, mostrando a eficiência dos sistemas propostos em termos de luminescência comparando-os os sistemas estudados no capítulo I.

III.1 INTRODUÇÃO

III.1.1 Sistemas Binucleares

Os sistemas Binucleares¹³² são compostos de coordenação contendo ao longo de uma mesma estrutura molecular dois centros de íons metálicos (Figura 123).¹³³ Dentro do âmbito DMCL, têm-se os lantanídeos como esses centros, os quais são pesquisados quanto aos aspectos luminescentes intrínsecos. Esses sistemas são bastante estudados devido à possibilidade de intensificação de algumas propriedades, no caso do nosso trabalho, a luminescência.

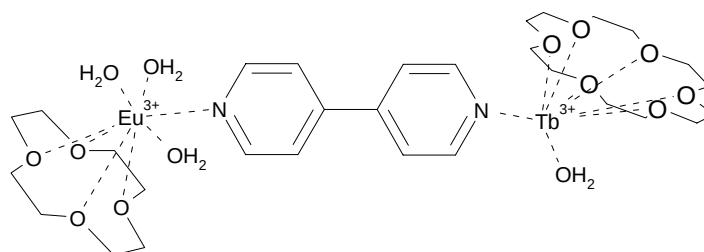


Figura 123 – Sistema binuclear sintetizado neste trabalho.

A geração das cores luz primárias em materiais é uma das áreas mais importantes no desenvolvimento de dispositivos da óptoeletrônica.¹³⁴ Materiais diferentes têm sido investigados para seu uso no controle da cromaticidade, como: vidros dopados,¹³⁵ compostos de coordenação,¹³⁶ polímeros¹³⁷ e materiais sintetizados por sol-gel.¹³⁸

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

¹³³ Y. Wang, C.-Y. Sun, X.-J. Zheng, S. Gao, S.-Z. Lu, L.-P. Jin; *Polyhedron*, 24 (2005) 823–830.

¹³⁴ (a) Erwann Guillet, Daniel Imbert, Rosario Scopelliti, and Jean-Claude G. Bünzli, *Chem. Mater.* 2004, 16, 4063–4070; (b) David Parker, *Coordination Chemistry Reviews*, 205 (2000) 109–130; e (c) J.M. de Souza, S. Alves Jr., G. F. de Sá, W. M. de Azevedo, *J. Alloys and Compd.* 344 (2002) 320.

¹³⁵ (a) Y. Li, P. Niu, C. Tang, L. Hu, *Journal of Luminescence*, 128 (2) (2008) 273–276; (b) J. E. C. da Silva, G. F. de Sá, P. A. Santa-Cruz, *Journal of Alloys and Compounds*, 344 (2002) 260; e (c) M. Dejneka, E. Snitzer and R. E. Riman, *J. Lumin.* 65 (1995) 227.

¹³⁶ M. Dejneka, E. Snitzer and R. E. Riman, *J. Lumin.* 65 (1995) 227.

¹³⁷ Z. Tan, R. Tang, Q. Sun, C. Yang, F. Xi, Y. Li, *Thin Solid Films* 516 (1) (2007) 47–51.

¹³⁸ M. A. Zaitoun, T. Kim, Q. M. Jaradat, K. Momani, H. A. Qaseer, A. K. El-Qisairi, A. Qudah, N.E. Radwan, *Journal of Luminescence* 128 (2) (2008) 227–231.

Um relato na literatura,¹³⁹ descreve com sucesso a síntese de um vidro baseado em fluoretos dopados com íons lantanídeos, em particular o uso de Tm(III), Tb (III) e Eu(III), cujas emissões são na região do azul, verde e vermelho respectivamente; para geração de cor luz branca (*full-color glass*). Materiais Binucleares moleculares contendo íons lantanídeos são descritos muito recentemente na literatura, isto devido a sua aplicação como dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs).¹⁴⁰ Os compostos de coordenação contendo íons lantanídeos possuem propriedades fotofísicas interessantes (descritas no capítulo I), e isso motiva sua inclusão na síntese de compostos binucleares, com o objetivo de aperfeiçoar suas propriedades luminescentes.

¹³⁹ J. E. C. da Silva, G. F. de Sá, P. A. Santa-Cruz, *Journal of Alloys and Compounds*, 344 (2002) 260.

¹⁴⁰ W.G. Quirino, C. Legnani, M. Cremona, P.P. Lima, S.A. Junior, O.L. Malta, *Thin Solid Films* 494 (2006) 23.

III.2 Objetivos

Este capítulo teve como objetivos a síntese de sistemas binucleares contendo em sua estrutura grupos glicol para coordenação a íons lantanídeos, como objetivos específicos têm:

- Sintetizar sistemas binucleares a partir de ligantes éteres coroa, com a finalidade da geração de cor luz primária e secundária;
- Sintetizar e caracterizar uma molécula a partir de um sililante (3-Aminopropil trimetoxisilano) e um etileno glicol, que tenha a capacidade de coordenar dois íons metálicos (sistema homobinuclear);
- Sintetizar, caracterizar e estudar espectroscopicamente um sistema heterobinuclear utilizando com ligante a 4,4'-bipiridina;
- Estudar teoricamente o complexo heterobinuclear a partir do cálculo da geometria do estado fundamental e seu respectivo espectro eletrônico;
- Comparar os sistemas homobinucleares sintetizados com os complexos apresentados no capítulo I.

III.3 PARTE EXPERIMENTAL

III.3.1 Materiais Utilizados: Reagentes e Solventes

Os materiais utilizados nas sínteses dos sistemas binucleares encontram-se listados na Tabela 30. Os solventes e reagentes não passaram por nenhum processo de purificação prévia. Os demais reagentes utilizados estão descritos nos capítulos anteriores.

Tabela 30 – Reagentes e solventes utilizados na síntese e caracterização dos compostos binucleares.

Reagentes/Solventes	Procedência
3-Aminopropil-trimetoxissilano 98%	Aldrich
4,4'-Bipiridina 98% (bip)	Aldrich
18-coroa-6 98%	Aldrich

III.3.2 Síntese do Complexo [Eu(12-coroa-4).(H₂O)₃.(4,4'-bip).Tb(18-coroa-6).H₂O]Cl₆

III.3.2.1 Síntese do Complexo [Ln(18-coroa-6)(H₂O)₂]Cl₃

Em um balão de 100ml foram adicionados 0,5 mmol do LnCl₃ (onde Ln = Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺) e 0,5 mmol do 18-coroa-6, numa mistura de 1:3 acetona/etanol. O sistema reacional foi mantido sob agitação durante 24 horas. Depois do tempo percorrido o complexo já precipitado foi decantado, lavado 3 vezes com acetona a frio para a remoção do excesso do ligante e seco sob vácuo.

III.3.2.2 Síntese do Complexo [Ln(12-coroa-4)(4,4-bip)(H₂O)₂]Cl₃ (Figura 124)

Em um balão de 250 ml foram adicionados 0,1 mmol do complexo precursor [Ln(12-coroa-4)(H₂O)₄]Cl₃ (onde Ln = Eu³⁺ e Gd³⁺), síntese e caracterização descrita no capítulo 1; em 150 ml de etanol, para manter o meio altamente diluído. Depois de completa dissolução foi adicionado lentamente com o auxílio de um funil de adição 0,1

mmol do ligante 4,4'-bipiridina em 30 ml de etanol. A reação foi mantida sob agitação constante e temperatura ambiente por 24 horas. O resultado da síntese então foi evaporado, lavada com acetona a frio e seca sob vácuo.

III.3.2.3 Síntese do Complexo Binuclear (Figura 124)

Em um balão de 250 ml foram adicionados 0,1 mmol do complexo $[\text{Ln}(12\text{-coroa-4})(4,4\text{-bip})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ (onde $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+}) em 150 ml de etanol, a esta mistura adicionou-se vagarosamente (com auxílio de um funil de adição) 0,1 mmol do complexo $[\text{Ln}(18\text{-coroa-6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ (onde $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+}), e deixou-se a mistura a temperatura ambiente por 24 horas. O sólido resultante foi lavado com acetona a frio e seco sob vácuo.

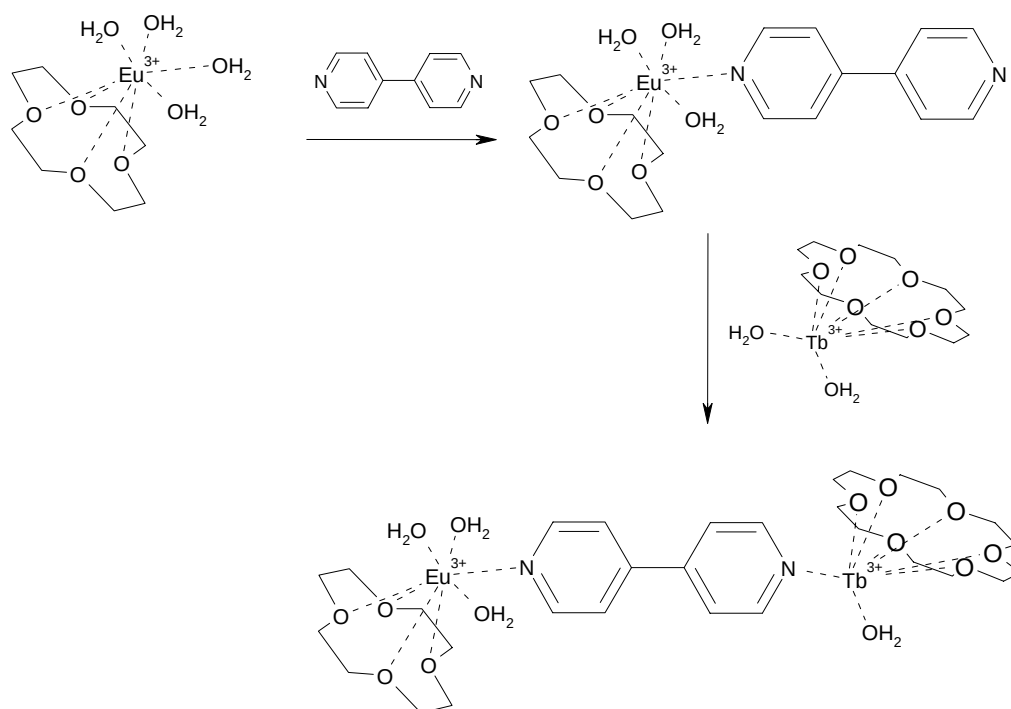


Figura 124 – Rota sintética para o complexo $[\text{Eu}(12\text{-coroa-4})(\text{H}_2\text{O})_3(4,4'\text{-bip}).\text{Tb}(18\text{-coroa-6})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_6$.

Todos os complexos do item III.3.2 foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e ultravioleta, e espectroscopia de emissão.

Chemical reaction scheme showing the synthesis of a macrocyclic siloxane. The reaction involves 3-(diethoxyamino)propylamine and 1,3,6,8-tetraoxa-2,5-dioxocane reacting in the presence of *t*ButOK in 1,4-dioxane, with the elimination of ethanol (-EtOH). The product is a macrocyclic siloxane containing two 1,3,6,8-tetraoxa-2,5-dioxocane rings linked by a siloxane bridge, with two 3-(diethoxyamino)propylamine chains attached to the silicon atoms.

Em um balão de duas bocas foram adicionados 36,7ml (15,6 mmol) de 3-aminopropil trietoxissilano (APTS) e 19ml (11mmol) de tetraetilenoglicol (TEG) em 20ml de dioxano. Após agitação por cerca de 10 minutos, é adicionado cerca de 22 mmol t-butóxido de potássio. A reação é mantida sob agitação e aquecimento (120°C), segundo o esquema mostrado na síntese do SilTEG no capítulo II. À reação foram adicionadas pedaços de gelo seco, com a finalidade de ajustar o pH para 5 e remover o excesso de íons K^+ , depois a amostra foi filtrada, lavada com dioxano 3 vezes e evaporada todo o seu solvente. O produto obtido foi caracterizado por análise elementar, infravermelho, RMN 1H e ^{13}C .

III.3.3.1 Síntese dos Complexos de Európio e Térbio (III)

149

Ln₂SIL15NH em 100 ml de etanol, e foram adicionados para o complexo de európio 0.1 mmol de fenantrolina e após 30 minutos 0.1 mmol de 2,2'-bipiridina, e para o complexo de térbio foi adicionado 0.1 mmol de terpiridina. Os complexos foram evaporados, lavados com acetona e secos sob vácuo.

Todos os complexos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia de luminescência.

III.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.4.1 Complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})_3(\text{H}_2\text{O})_3(4,4'\text{-bip})\text{.Tb}(\text{18-coroa-6})\text{.H}_2\text{O}]\text{Cl}_6$

Todos os complexos sintetizados apresentaram-se na forma de um pó, cuja coloração variou de branco a rosa pálido. Os rendimentos para as etapas de reação foram: $[\text{Tb}(\text{18-coroa-6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ 97%, $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(4,4'\text{-bip})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ 89% e para o complexo binuclear foi de 88%. O uso do ligante 18-coroa-6 foi devido à utilização de um éter coroa que apresentasse melhor intensidade de luminescência para o íon térbio, seus resultados de síntese serão discutidos mais adiante.

III.4.1.1 Análise Elementar

Os resultados de análise elementar estão em boa concordância com as fórmulas mínimas propostas, onde seu erro ficou em 0,2 % com relação ao C (Tabela 31).

Tabela 31 – Dados de análise elementar dos complexos.

Complexo	%C		%H		%N	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
$[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$	18,92	18,90	4,78	4,70	0	0
$[\text{Eu}(\text{18-coroa-6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$	25,80	25,77	5,01	4,98	0	0
$[\text{Tb}(\text{18-coroa-6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$	25,50	25,46	4,95	4,90	0	0
$[\text{Gd}(\text{12-coroa-4})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$	18,78	18,77	4,71	4,69	0	0
$[\text{Gd}(\text{18-coroa-6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$	25,55	25,51	4,97	4,96	0	0
$[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{H}_2\text{O})_3(4,4'\text{-bip})]\text{Cl}_3$	33,50	33,51	4,80	4,65	4,09	4,34
$[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{H}_2\text{O})_3(4,4'\text{-bip})\text{Tb}(\text{18C6})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_6$	27,83	27,82	4,30	4,33	2,14	2,16
$[\text{Gd}(\text{12C4})(\text{H}_2\text{O})_3(4,4'\text{-bip})\text{Gd}(\text{18C6})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_6$	30,05	30,09	4,65	4,62	2,35	2,33

III.4.1.2 Parte Teórica

Geometria de Coordenação

A geometria de coordenação para o complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})_3(\text{H}_2\text{O})_3(4,4'\text{-bip})\text{.Tb}(\text{18-coroa-6})\text{.H}_2\text{O}]\text{Cl}_6$ foi realizada como descrito no capítulo I. A Figura 126

mostra a geometria otimizada pelo modelo SMLC/AM1, onde o íon európio encontra-se coordenado a 7 átomos de oxigênio (4 referentes ao 12-coroa-4 e 3 referentes as moléculas de água) e 1 átomo de nitrogênio (referente a 4,4'-bip); o íon térbio encontra-se coordenado a 7 átomos de oxigênio (6 referentes ao 18-coroa-6 e 1 referente a molécula de água) e 1 átomo de nitrogênio (referente a 4,4'-bip).

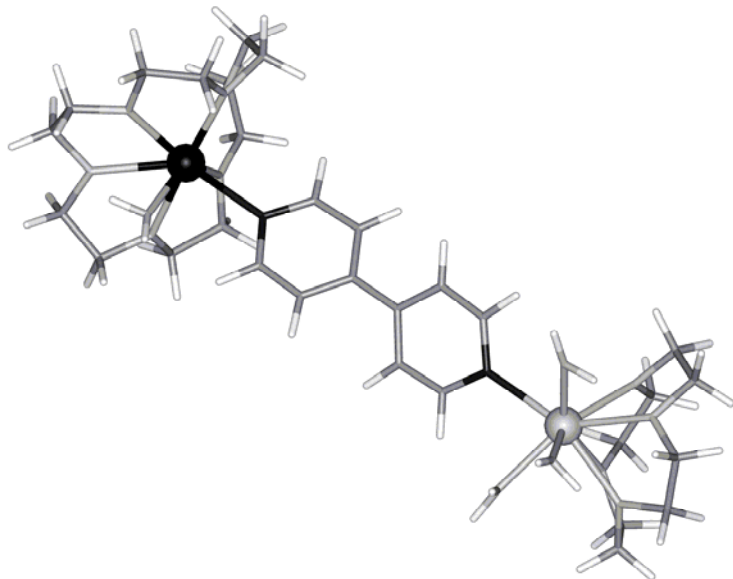


Figura 126 – Geometria calculada para o estado fundamental do complexo $[Eu(12\text{-coroa-4}).(H_2O)_3.(4,4'\text{-bip}).Tb(18\text{-coroa-6}).H_2O]Cl_6$ a partir do modelo Sparkle/AM1.

A Tabela 32 apresenta as coordenadas cartesianas dos átomos que compõe o poliedro de coordenação da estrutura proposta. O sítio de simetria dos centros metálicos foi C_1 .

Tabela 32 – Coordenadas cartesianas dos átomos do poliedro de coordenação, a partir do modelo Sparkle/AM1, do complexo $[Eu(12\text{-coroa-4}).(H_2O)_3.(4,4'\text{-bip}).Tb(18\text{-coroa-6}).H_2O]Cl_6$.

Átomo	X	Y	Z
Eu ³⁺	0.000	0.000	0.000
O (12-coroa-4)	1.132	2.178	-0.172
O (12-coroa-4)	0.510	0.964	-2.201
O (12-coroa-4)	1.741	-1.003	-1.415
O (12-coroa-4)	2.376	0.207	0.604

O (água)	-10.541	-5.933	-0.195
O (água)	0.194	0.654	2.280
O (água)	-1.422	1.767	0.714
Tb ³⁺	-10.692	-5.675	-2.563
O (18-coroa-6)	-9.615	-6.552	-4.574
O (18-coroa-6)	-9.672	-7.899	-2.496
O (18-coroa-6)	-12.031	-7.569	-1.781
O (18-coroa-6)	-12.836	-5.215	-1.470
O (18-coroa-6)	-11.608	-3.405	-2.640
O (18-coroa-6)	-11.340	-4.764	-4.737
O (água)	0.184	-1.884	1.439

III.4.1.3 Espectroscopia na Região do Ultravioleta (Experimental x Teórico)

Uma comparação entre o espectro eletrônico teórico e experimental para o complexo binuclear $[Eu(12\text{-coroa-4})(H_2O)_3(4,4'\text{-bip})Tb(18\text{-coroa-6})(H_2O)]Cl_6$ é apresentado na Figura 127. O espectro experimental UV-Vis deste complexo exibe 3 picos de absorção, com ordem decrescente na intensidades, em 204, 237 e 329 nm, respectivamente. Os valores de ϵ são 191.780, 196.560 e 17.000 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹, respectivamente, indicando que as transições tem caráter $\pi \rightarrow \pi^*$, referente ao sistema eletrônico da 4,4'-bip. O espectro de absorção do sistema $[Eu(12C4)(H_2O)_3(4,4'\text{-bip})]Cl_3$ foi semelhante ao comportamento apresentado pelo da série 12-coroa-4 com a bipyridina, mostrado no capítulo 1.

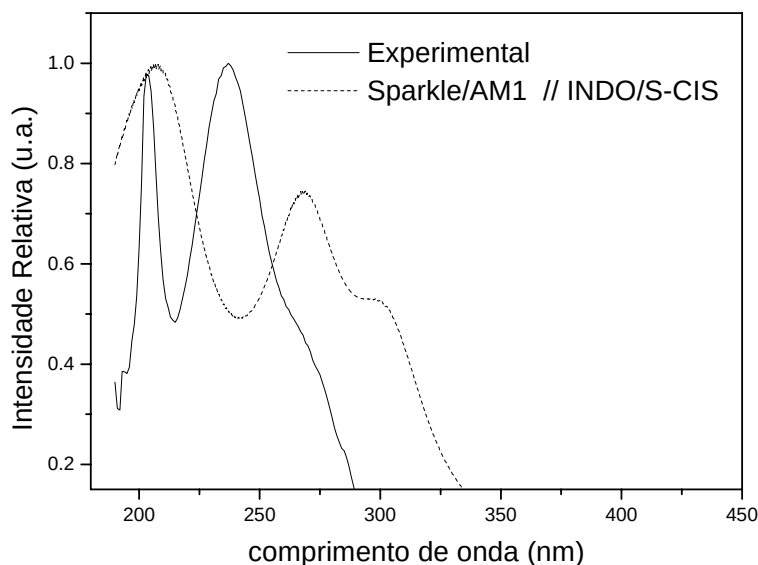


Figura 127 – Espectro de absorção do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})_3(\text{H}_2\text{O})_3(4,4'\text{-bip})\text{.Tb}(\text{18-coroa-6})\text{.H}_2\text{O}]\text{Cl}_6$.

O espectro teórico encontra-se satisfatoriamente semelhante ao experimental, quanto ao número de bandas. É possível verificar um deslocamento das bandas entre os dois espectros, isto provavelmente devido ao espectro experimental ter sido feito em etanol, enquanto que o cálculo teórico considera a molécula isolada sob vácuo, logo o efeito solvente não é considerado.

III.4.1.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho caracterizou cada etapa de síntese do sistema binuclear. A complexação do 18-coroa-6 ao íon térbio pode ser evidenciada a partir da Figura 128, onde ocorre um deslocamento da absorção $\nu\text{C-O-C}$ de 1100 cm^{-1} para 1064 cm^{-1} .

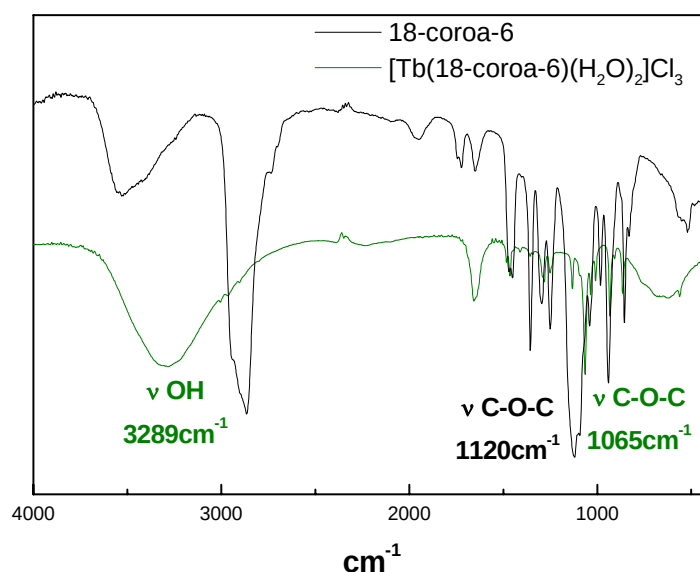


Figura 128 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Tb}(\text{18-coroa-6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ sobreposto ao 18-coroa-6.

A complexação do ligante 4,4'-bip é observada devido a um deslocamento na banda $\nu\text{C}=\text{N}$ do anel piridínico para menores frequências no complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot(\text{H}_2\text{O})_3\cdot(4,4'\text{-bip})]\text{Cl}_3$. A evidência da coordenação de apenas um dos grupos $\text{C}=\text{N}$ do ligante 4,4'-bip é a presença da transição típica desses grupos livres em 1420 cm^{-1} (Figura 129). O modo OH aparece em 3300 cm^{-1} , indicando a presença de água coordenada na primeira esfera de coordenação do íon metálico.

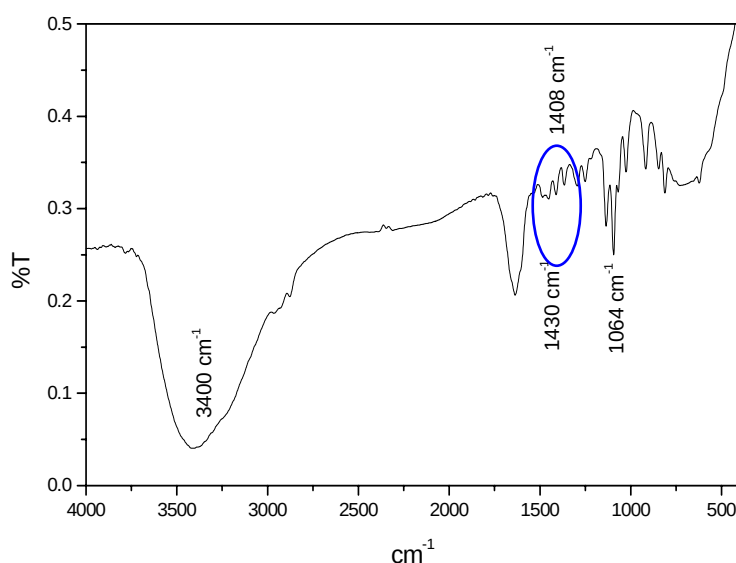


Figura 129 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot(\text{H}_2\text{O})_3\cdot(4,4'\text{-bip})]\text{Cl}_3$.

A Figura 130 mostra o espectro de infravermelho do complexo binuclear sobreposto ao ligante 4,4'-bip. A partir dos dados espectrais é possível destacar o deslocamento das bandas de absorção dos grupo $\nu\text{C-O-C}$ e $\nu\text{C=N}$ para menores frequências quando comparadas as bandas dos ligantes livres, sugerindo a coordenação desses ligantes aos íons európio e térbio. Também destaca-se a presença da banda νOH em 3380 cm^{-1} , indicando a presença de águas coordenadas aos íons metálicos.

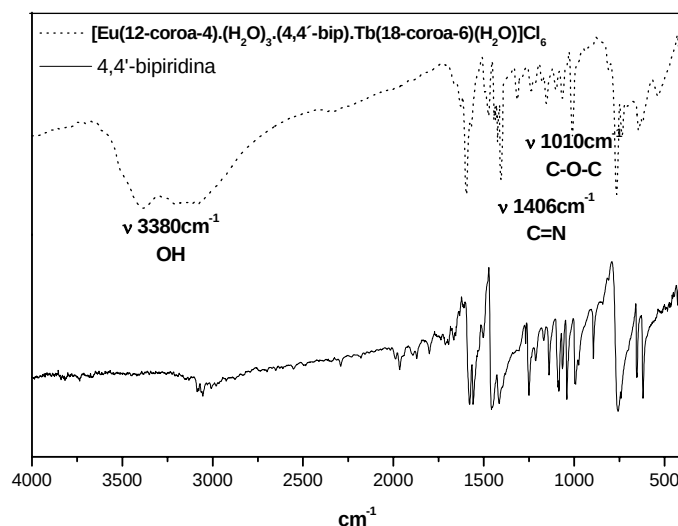


Figura 130 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{H}_2\text{O})_3(4,4'\text{-bip})\text{Tb}(\text{18-coroa-6})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_6$ sobreposto ao ligante 4,4'-bipy.

III.4.1.5 Espectroscopia de Luminescência

Os espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$, $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})(\text{H}_2\text{O})_3(4,4'\text{-bip})]\text{Cl}_3$ e $[\text{Eu}(\text{18-coroa-6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ são apresentados na Figura 131. Pode-se observar uma mudança na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com a mudança da vizinhança química ao redor do íon, sugerindo a formação dos complexos sintetizados. Todos os espectros apresentados mostram uma relação entre as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 < 1$, sugerindo que o íon európio ocupa um sítio de baixa simetria.

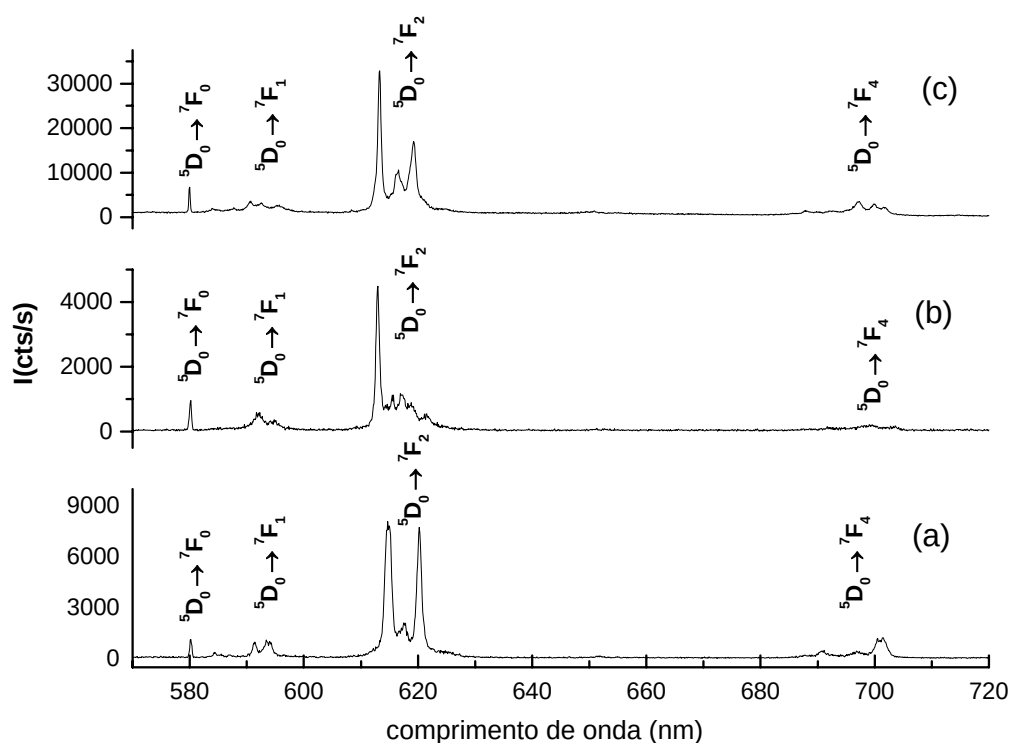


Figura 131 – Espectros de emissão para os complexos (a) $[Eu(12\text{-coroa-4})(H_2O)_4]Cl_3$, (b) $[Eu(18\text{-coroa-6})(H_2O)_2]Cl_3$ e (c) $[Eu(12\text{-coroa-4})(4,4'\text{-bip})(H_2O)_3]Cl_3$, com $\lambda_{exc} = 350$ nm.

Devido a intensidade de luminescência do complexo $Eu(12\text{-coroa-4})$ ser maior que a do 18-coroa-6 , utilizou-se este primeiro complexo para a síntese do binuclear. Os espectros de emissão dos complexos $[Tb(12\text{-coroa-4})(H_2O)_4]Cl_3$ e $[Tb(18\text{-coroa-6})(H_2O)_2]Cl_3$ são mostrados na Figura 132.

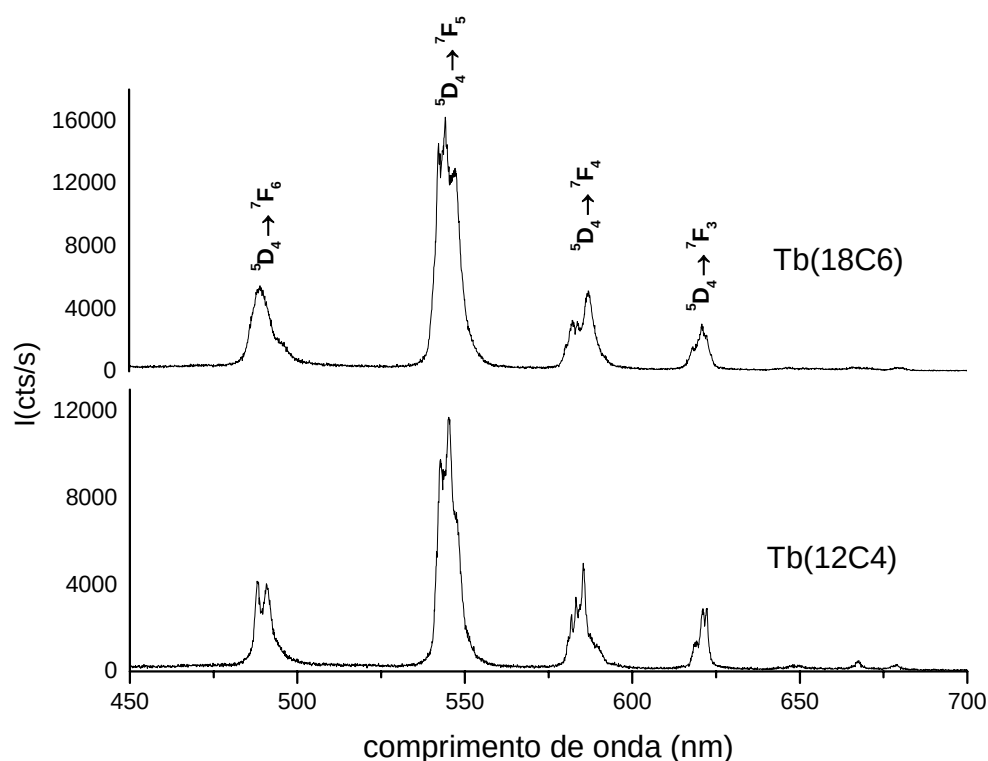


Figura 132 – Espectro de emissão dos complexos $[Tb(12\text{-coroa-4})(H_2O)_4]Cl_3$ e $[Tb(18\text{-coroa-6})(H_2O)_2]Cl_3$.

Os espectros apresentam todas as transições características do íon térbio que vão do $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3}$. A partir dos dados do espectro de emissão é possível observar uma maior intensidade de emissão no complexo Tb(18-coroa-6), portanto este complexo foi selecionado para a síntese do binuclear.

O espectro de emissão do complexo binuclear Eu/Tb em estado sólido e em solução etanólica são mostrados na Figura 133. A emissão dos íons európio e térbio podem ser evidenciadas no espectro em solução, porém no estado sólido observa-se as transições características do íon európio e a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ referente ao íon térbio. Este complexo quando irradiado com luz UV (370 nm) apresenta forte emissão na região do amarelo.

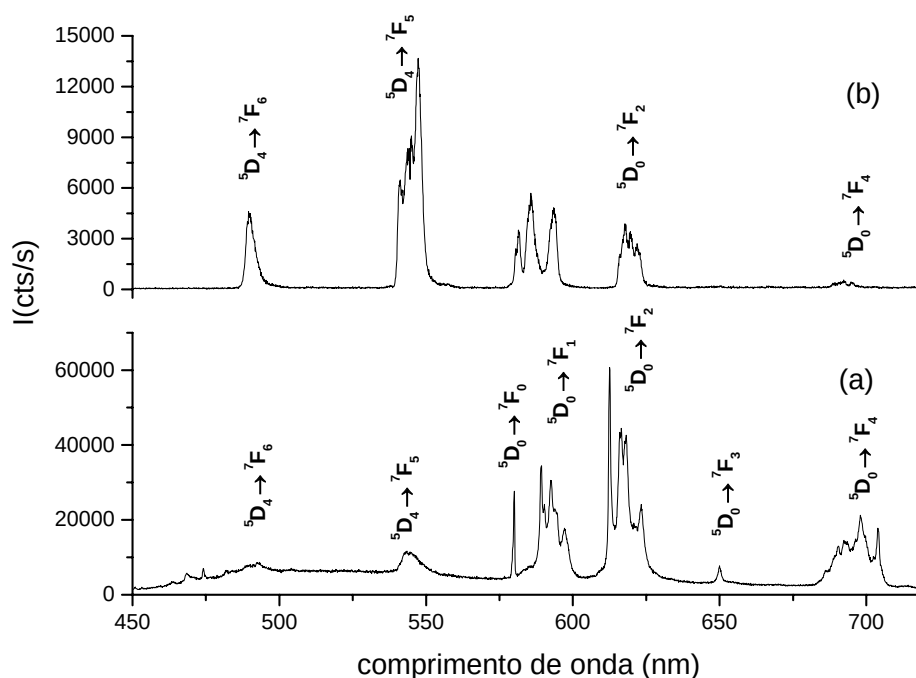


Figura 133 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot(\text{H}_2\text{O})_3\cdot(4,4'\text{-bip})\cdot\text{Tb}(\text{18-coroa-6})\cdot\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_6$ em (a) solução etanólica e (b) estado sólido.

Os espectros de fosforescência dos complexos de gadolínio foram realizados a 77K com as amostras em estado sólido, e a partir de seus baricentros contruiu-se um diagrama de energia (Figura 134) para estimar os prováveis processos de transferência de energia entre os sistemas estudados e os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} .

A fosforescência do complexo de Gd-12-coroa-4 apresenta um baricentro em $19,627\text{ cm}^{-1}$; e o complexo Gd-18-coroa-6 em $21,276\text{ cm}^{-1}$. Estes valores estão em boa concordância com o observado, sugerindo que o processo de transferência de energia é mais facilitado (devido a ressonância entre os estados) a partir do 12-coroa-4 para o íon Eu^{3+} , e do 18-coroa-6 para o Tb^{3+} . O complexo binuclear Gd/Gd apresenta um baricentro em torno de $21,450\text{ cm}^{-1}$. O estado tripleto sugere que o processo de transferência de energia é mais facilitado (como vemos na Figura 134) no caso do íon térbio.

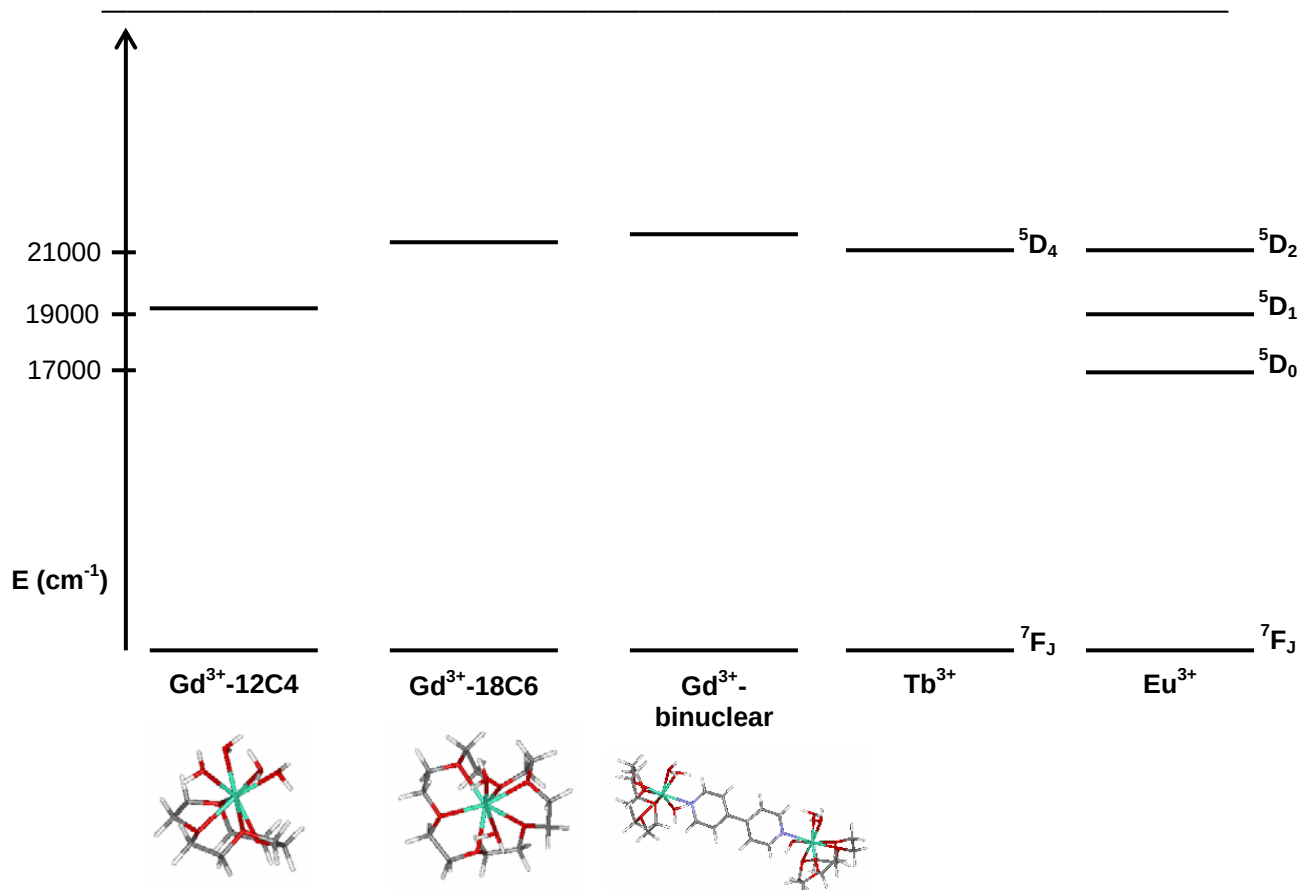


Figura 134 – Estados eletrônicos referentes aos complexos de gadolínio (ligantes) comparados com os estados do íon európio e térbio.

III.4.2 Síntese do 3-(2-etoxi-1,3,6,9,12-pentaoxa-2-silaciclotetradecan-2-il)propano-1-amino (SIL15NH), e dos complexos SIL15NHEu, SIL15NHEuBP, SIL15NHTb e SIL15NHTbTerp

O material obtido se apresentou na forma de um óleo viscoso, de coloração amarelo pálido. O rendimento da reação foi cerca de 64% (baseado no sililante de partida). Os complexos sintetizados se apresentaram na forma de um sólido com as seguintes colorações: SIL15NHEu amarelo pálido, SIL15NHEuBP branco, SIL15NHTb laranja e SIL15NHTbTerp castanho. Para os complexos sintetizados os rendimentos das reações foram entre 84-86 %. A estrutura proposta (Figura 135) neste caso foi baseada no estudo realizado no capítulo II, com o SilTEG e SilHEG. Partindo do mesmo princípio reacional, onde o sililante utilizado apresenta maior reatividade quando comparado a literatura¹²⁷.

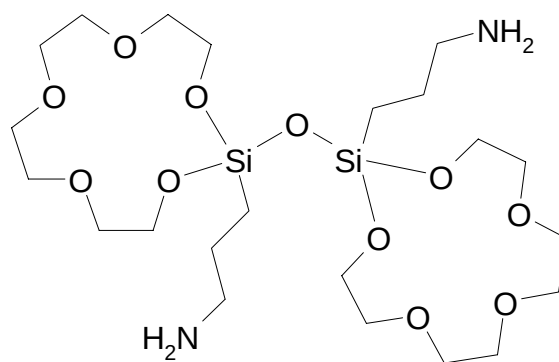


Figura 135 – Estrutura proposta na síntese do SIL15NH.

III.4.2.1 Análise Elementar

Os dados de análise elementar da síntese do SIL15NH corroboram com a fórmula mínima proposta ($C_{22}H_{48}Si_2O_{11}N_2$), sugerindo que a síntese a princípio foi bem sucedida (Tabela 33). O erro da análise foi de 1% em relação ao carbono.

Tabela 33 – Dado de análise elementar obtido na síntese do SIL15NH.

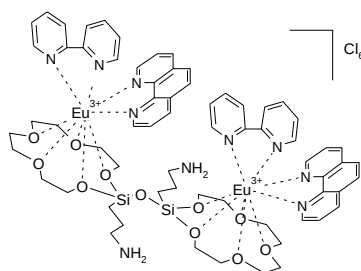
%C		%H		%N	
Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
46,61	46,15	8,83	8,39	4,95	4,89

Os dados de análise elementar (Tabela 34) dos complexos sintetizados sugerem as fórmulas mínimas proposta, cujo erro não ultrapassa 2%.

Tabela 34 – Dados de análise elementar dos complexos sintetizados, com suas respectivas estruturas.

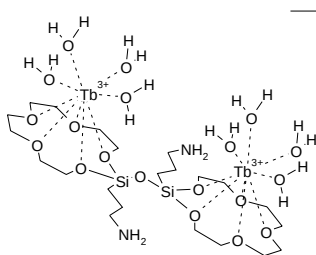
Complexo	Estrutura	%C		%H		%N	
		Exp.	Teo.	Exp	Teo	Exp	Teo
SIL15NHEu		29,19	29,25	6,18	6,20	3,08	3,10

SIL15NHEuBP



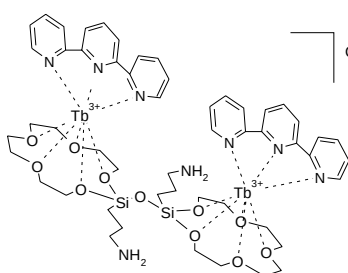
52,67 52,71 5,29 5,34 9,31 9,32

SIL15NHTb



29,00 29,03 6,11 6,16 3,05 3,08

SIL15NHTbTerp



47,84 47,87 5,36 5,37 8,55 8,59

III.4.2.2 Espectroscopia na região do Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada como método de caracterização complementar com a identificação de grupos funcionais pertencentes à estrutura do sililante. As bandas características de estiramentos (ν) no espectro vibracional (Figura 136) são mostradas na Tabela 35. No espectro do SIL15NH é possível observar todas as bandas de absorção no infravermelho. As bandas atribuídas aos estiramentos C-O-C, Si-O-C, C-N e Si-C, sugerem a formação do composto.

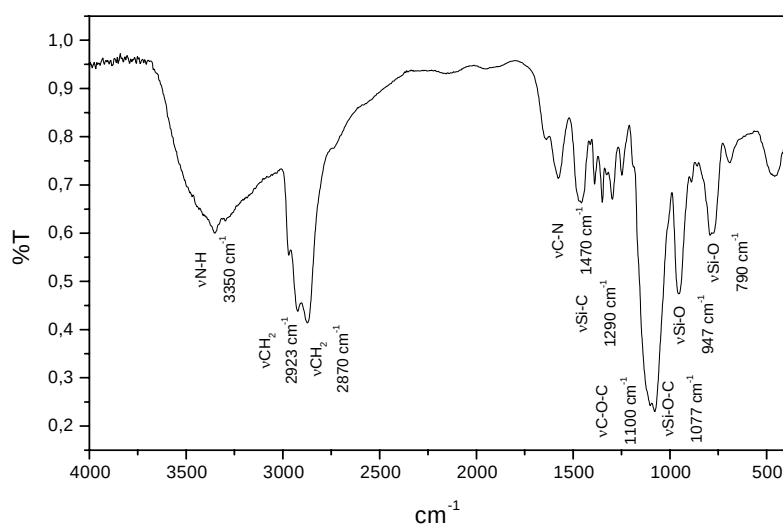


Figura 136 - Espectro de infravermelho do 3-(2-etoxi-1,3,6,9,12-pentaoxa-2-silaciclotetradecan-2-il)propano-1-amino.

Tabela 35 – Principais bandas de absorção no IV do SILCROWN.

ν Si-O-C	ν C-O-C	ν Si-O	ν Si-C	ν N-H	ν CH ₂
1077 cm ⁻¹ (F)	1100 cm ⁻¹ (F)	947 cm ⁻¹ (M)	1290 cm ⁻¹ (Fr)	3350 cm ⁻¹ (F)	2923 cm ⁻¹ (F)
		790 cm ⁻¹ (Fr)			2870 cm ⁻¹ (F)

* F = Forte; M = Média e Fr = Fraca.

O espectro de infravermelho do complexo SIL15NHEu é mostrado na Figura 137.

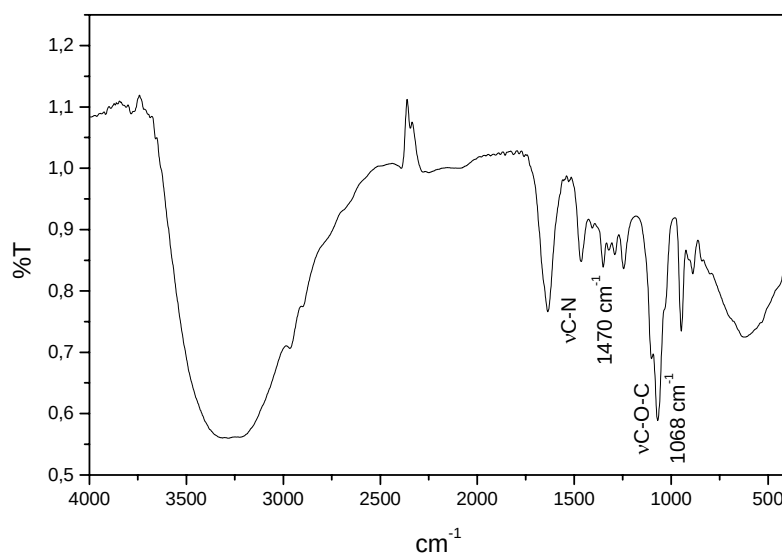


Figura 137 – Espectro de infravermelho do complexo SIL15NHEu.

A partir dos dados do espectro de infravermelho destaca-se a banda em 1470 cm⁻¹, referente ao νC-N (aminopropil), que se encontra na mesma frequência do ligante livre,

sugerindo que não ocorre coordenação do grupo amino ao íon európio. Porém, a banda referente ao grupo C-O-C encontra-se deslocada para menores frequências indicando a coordenação do íon ao pseudo-éter coroa.

III.4.2.3 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C .

A Figura 138 mostra o espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H , cujos picos foram caracterizados como o composto desejado SIL15NH.

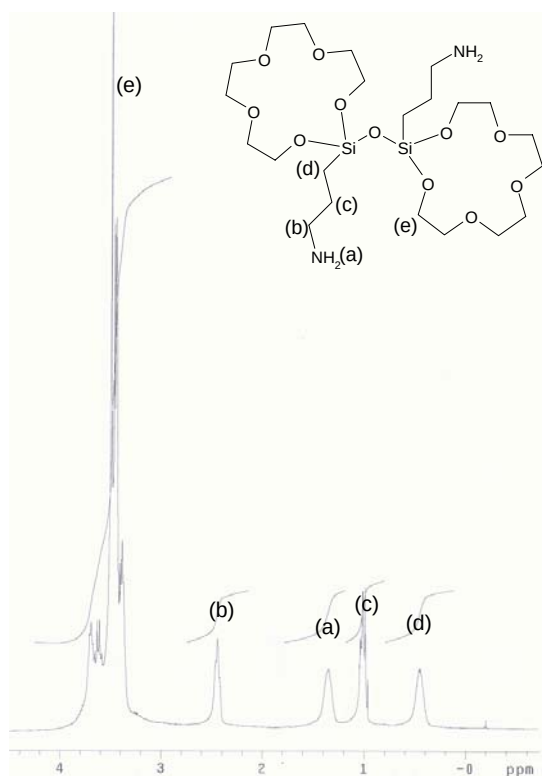


Figura 138 – Espectro de RMN ^1H (300MHz) em D_2O , do composto SIL15NH .

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

Ha: δ 1,7 (4H).

Hb: δ 2,8 (4H).

Hc: δ 1,5 (4H).

Hd: δ 0,8 (4H).

He: δ 3,7-4,2 (32H).

A Figura 139 mostra o espectro de ^{13}C do ligante sintetizado, no qual se encontram os picos esperados, em regiões características.

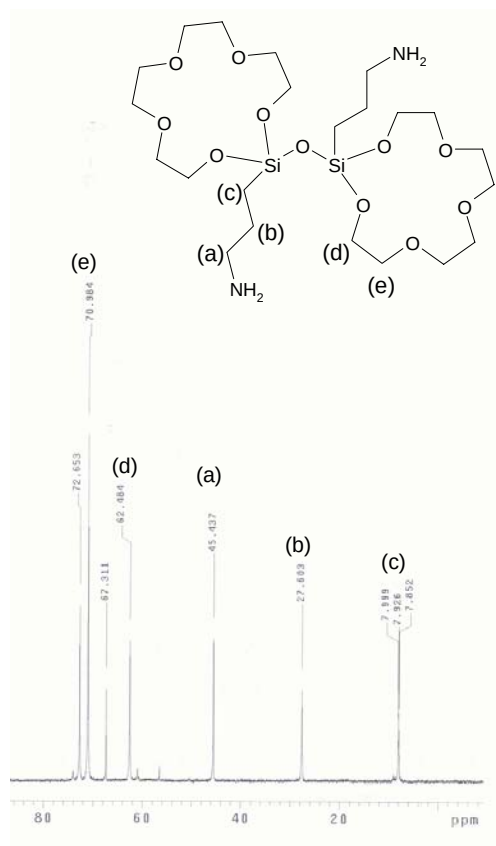


Figura 139 – Espectro de ^{13}C (60 MHz) em D_2O da amostra SIL15NH.

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

Ca: δ 45,437; 2C.

Cb: δ 27,603; 2C.

Cc: δ 7,926; 2C.

Cd: δ 62,484; 4C.

Ce: δ 67,311; 70,984; 72,653; 12C.

III.4.2.4 Espectroscopia de Luminescência

III.4.2.4.1 Espectroscopia de Excitação

Os espectros de excitação dos complexos de európio (SIL15NHEu e SIL15NHEuBP) foram realizados em solução etanólica (10^{-5} mol/l) com emissão fixa

em 620 nm e fendas de 1 mm. O espectro de excitação, com seus máximos, do complexo SIL15NHEu está apresentado na Figura 140.

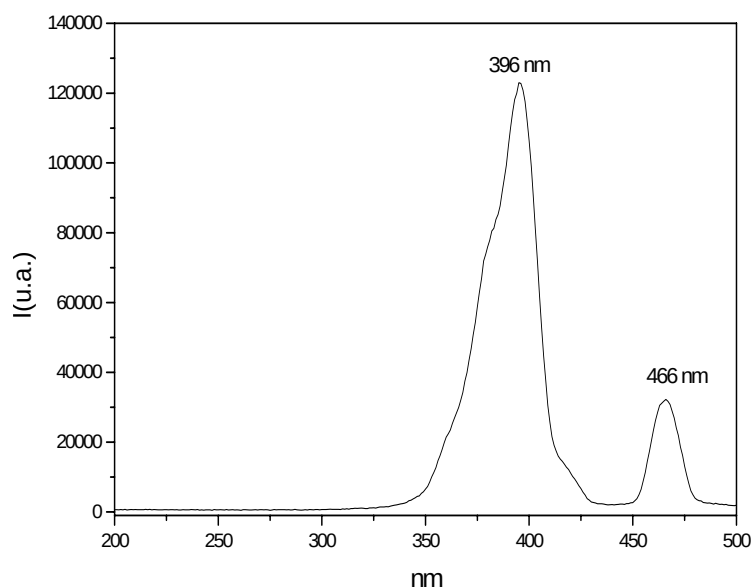


Figura 140 – Espectro de Excitação do complexo SIL15NHEu.

A partir do espectro é possível perceber a excitação direta do íon európio, com linhas estreitas referentes aos estados 5L_6 (396 nm) e 5D_2 (466 nm). Na Figura 141 está disposto o espectro de excitação da amostra SIL15NHEuBP, que observamos uma banda referente aos ligantes em 357 nm e outras quatro referentes à excitação direta do íon európio (394 nm $\rightarrow$ 5L_6 , 414 nm $\rightarrow$ 5D_3 , 463 nm $\rightarrow$ 5D_2).

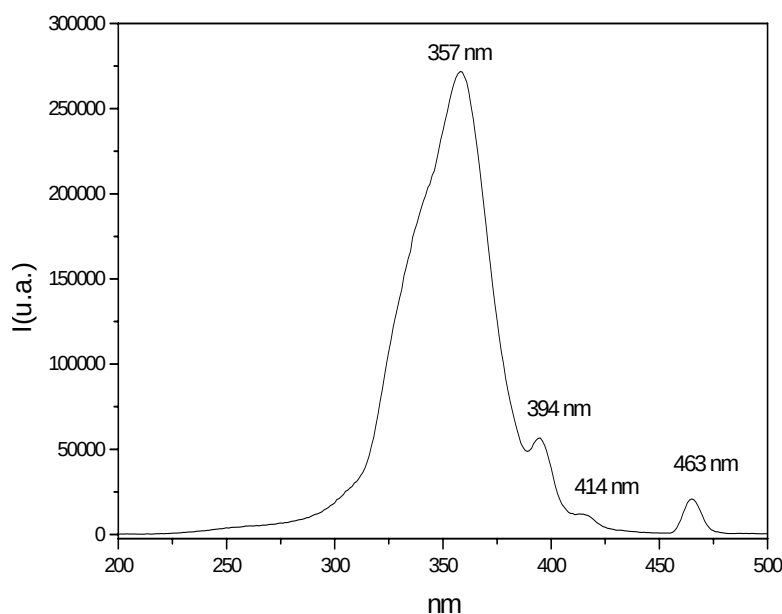


Figura 141 – Espectro de excitação do complexo SIL15NHEuBP.

Nas Figuras 142 e 143 estão os espectros de excitação, com seus respectivos máximos, dos complexos SIL15NHTb e SIL15NHTbterp. Para a realização dessas medidas foram utilizadas as amostras em solução etanólica 10^{-5} mol/l, fendas de 1mm, temperatura de 298 K e emissão fixa em 540 nm.

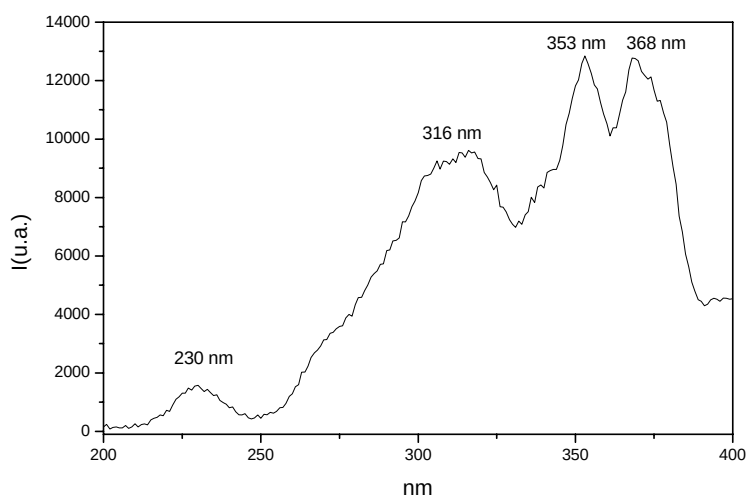


Figura 142 – Espectro de excitação do complexo SIL15NHTb.

O espectro de excitação do complexo SIL15NHTb mostra 4 bandas, sendo uma delas referente a excitação direta do íon térbio ($^5D_3 \rightarrow ^7F_6$). No espectro de excitação do complexo SIL15NHTbTerp é possível observar apenas uma banda oriunda dos ligantes em 351 nm.

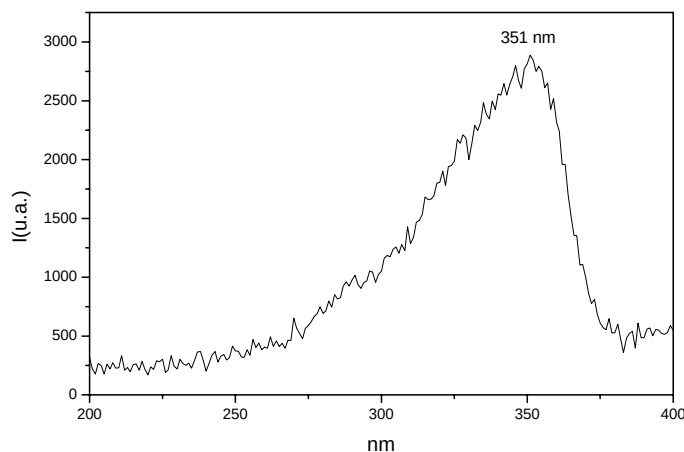


Figura 143 – Espectro de excitação do complexo SIL15NHTbTerp.

A partir dos espectros de excitação foram feitas as medidas de emissão das amostras em todos os máximos observados.

III.4.2.4.2 Espectroscopia de Emissão

Os espectros de emissão foram obtidos a partir das amostras em estado sólido, cujas fendas utilizadas forma de 1mm e temperatura de 298K. A janela espectral observada foi de 500-720 nm, para o íon európio, e 450-700 nm no caso dos complexos de térbio. Na Figura 144 são mostrados os espectros de emissão do complexo SIL15NHEu em todos os comprimentos de excitação observados.

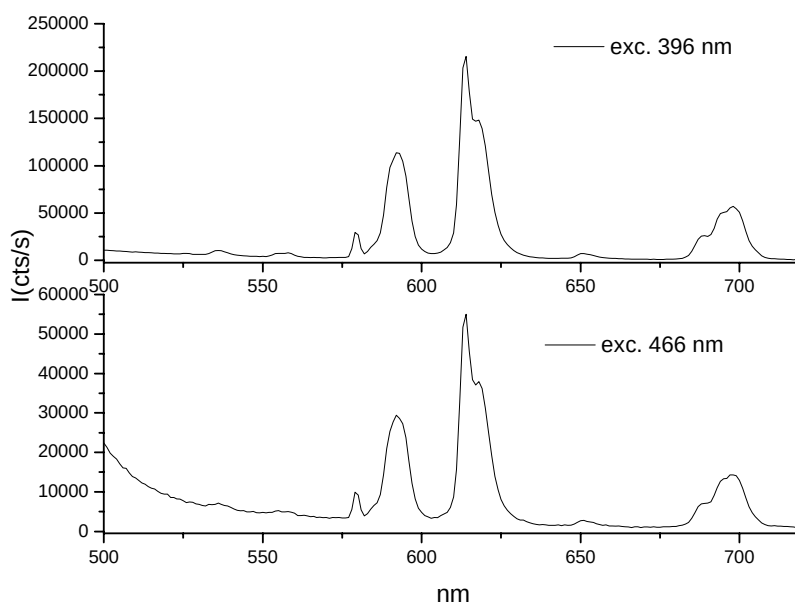


Figura 144 – Espectro de emissão do complexo SIL15NHEu com $\lambda_{\text{exc}} = 396$ e 466 nm.

No espectro cuja excitação foi realizada em 466 nm podemos observar uma banda entre 500-575 nm oriunda do sistema eletrônico do ligante, sugerindo que neste caso o sistema de retrotransferência pode ser favorecido. Para o espectro excitado em 396 nm podemos observar na região de 500-575 nm a presença de 3 bandas estreitas (ampliado na Figura 145) indicado o processo de emissão oriundo de estados mais energéticos (5D_1).

Para ambos os casos é possível observar todas as transições referentes ao íon európio, e uma relação menor que 1 entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ / $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ indicando um ambiente de baixa simetria ao redor do íon európio.

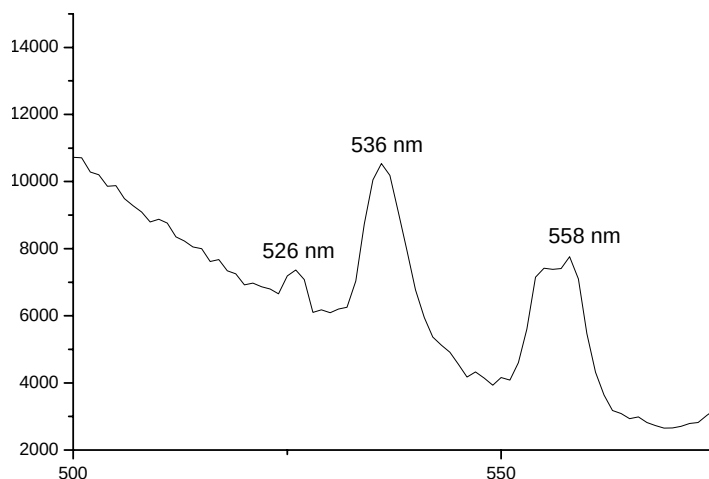


Figura 145 – Ampliação da região entre 500-575 nm do espectro de emissão do complexo SIL15NHEu ($\lambda_{\text{exc}} = 396$ nm).

Na Figura 146 estão dispostos os espectros de emissão do complexo SIL15NHEuBP, em diversos comprimentos de excitação. O espectro mostra o mesmo perfil de bandas para todos os casos, porém com intensidades diferentes, sugerindo que o complexo pode ser aplicado como sondas que necessitem de excitação na região do visível.

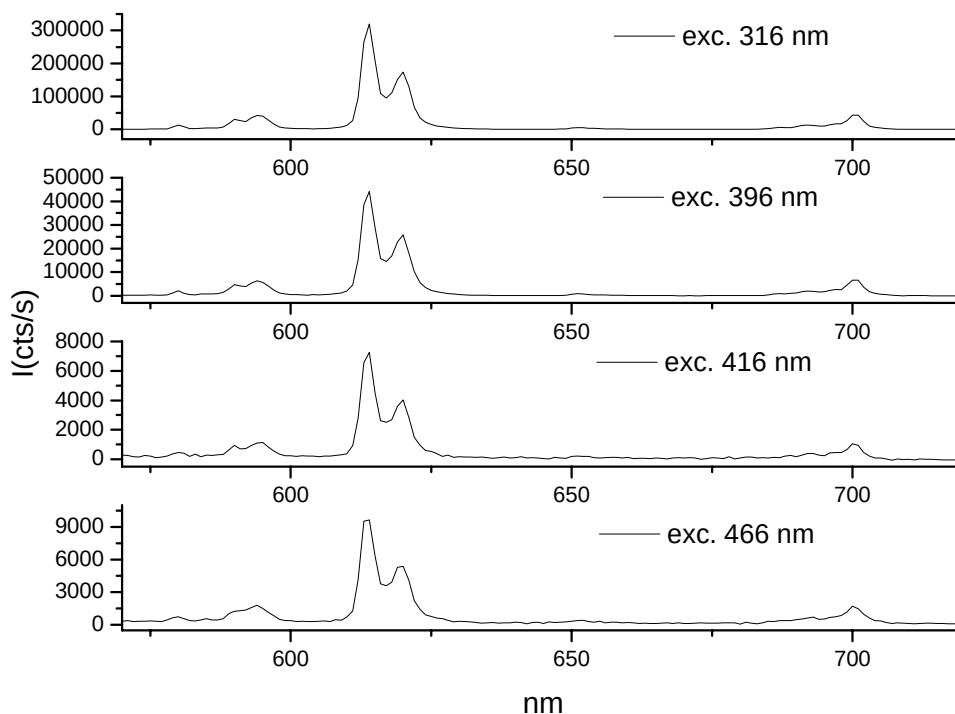


Figura 146 – Espectro de emissão para o complexo SIL15NHEuBP em $\lambda_{\text{exc}} = 316, 396, 416$ e 466 nm.

Os espectros apresentados para os complexos contendo o íon európio apresentam a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (hipersensível) com desdobramentos diferentes, sugerindo que o ambiente químico ao redor do íon foi modificado com a inclusão dos ligantes bip e fen. Fazendo uma comparação entre os complexos mononucleares com os binucleares sintetizados, temos que a intensidade de luminescência nos complexos binucleares é maior quando comparados aos mononucleares respectivos (Figura 147), sugerindo que o processo de luminescência deve ser otimizado com a presença de outro íon metálico.

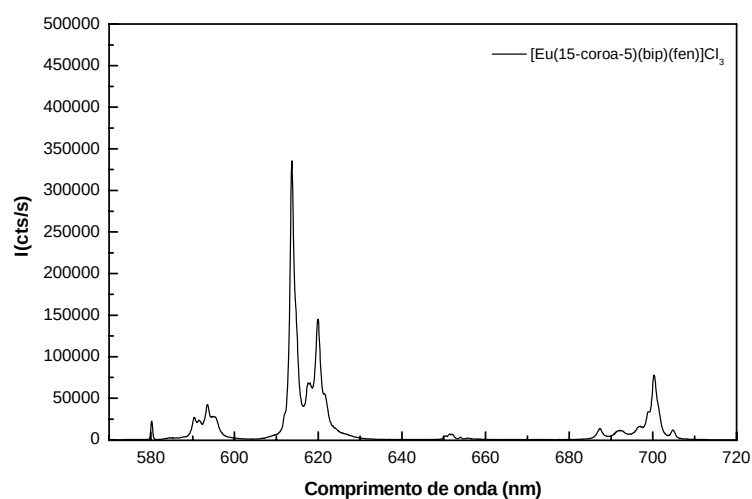


Figura 147 – Espectro de emissão do complexo mononuclear $Eu(coroa)BipFen$.

Na Figura 148 são mostrados os espectros de emissão dos complexos SIL15NHTb e SIL15NHTbTerp.

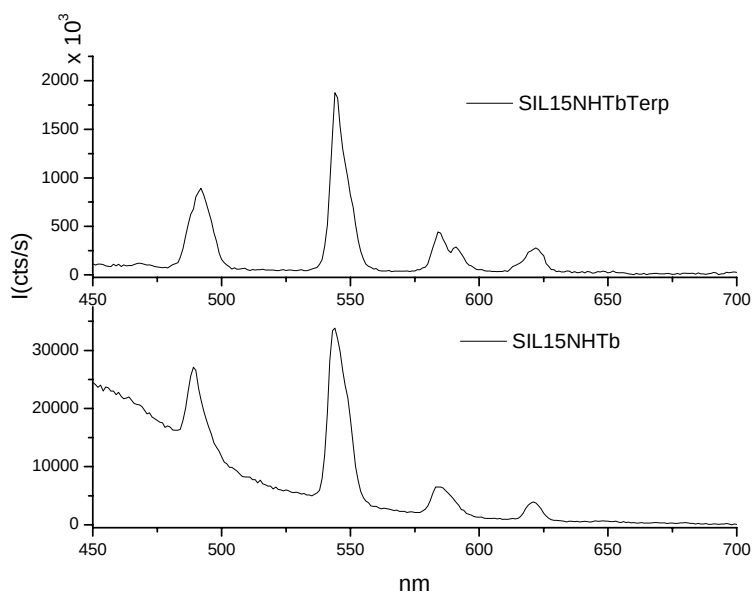


Figura 148 – Espectro de emissão dos complexos SIL15NHTb e SIL15NHTbTerp.

No espectro de emissão do complexo SIL15NHTb é possível observar uma banda entre 450-550 nm referente à emissão do ligante sintetizado, sugerindo que neste caso o processo de retrotransferência é favorecido. Para ambos os complexos é possível observar todas as transições referentes ao íon térbio $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3}$. Comparando o espectro do complexo SIL15NHTbTerp com o mononuclear respectivos observa-se uma diminuição da intensidade de emissão.

III.4.2.5 Fosforescência do complexo SIL15NHGd

A medida de fosforescência do ligante a partir do complexo de gadolínio foi realizada com a amostra em solução etanólica 10-5 mol/l, temperatura de 77 K (N_2 líquido) e janela espectral de 400-700 nm com $\lambda_{exc.} = 352$ nm. Na Figura 149 está disposto o espectro de fosforescência com seus respectivos máximos encontrados.

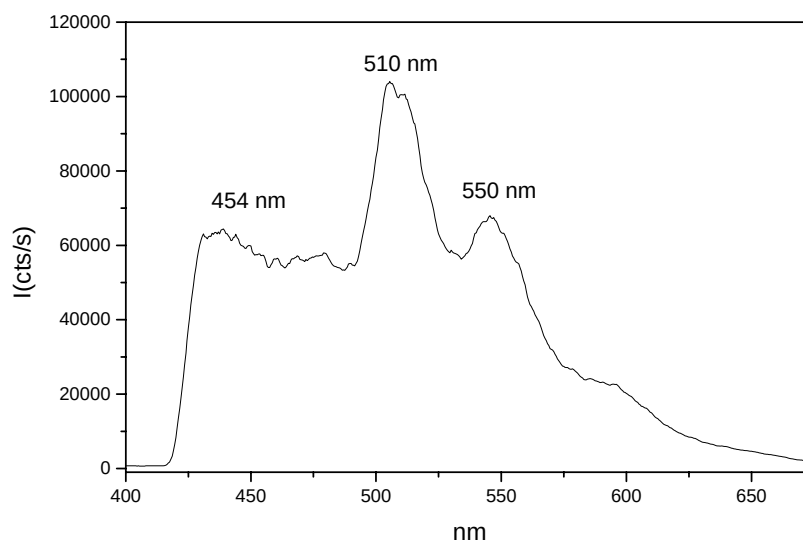


Figura 149 – Espectro de fosforescência do complexo SIL15NHGd.

A partir dos dados do espectro foi montado um diagrama de energia (Figura 150) entre os estados oriundos dos ligantes e dos íons Eu(III) e Tb(III), para prever os possíveis processos de transferência de energia e estados supressores.

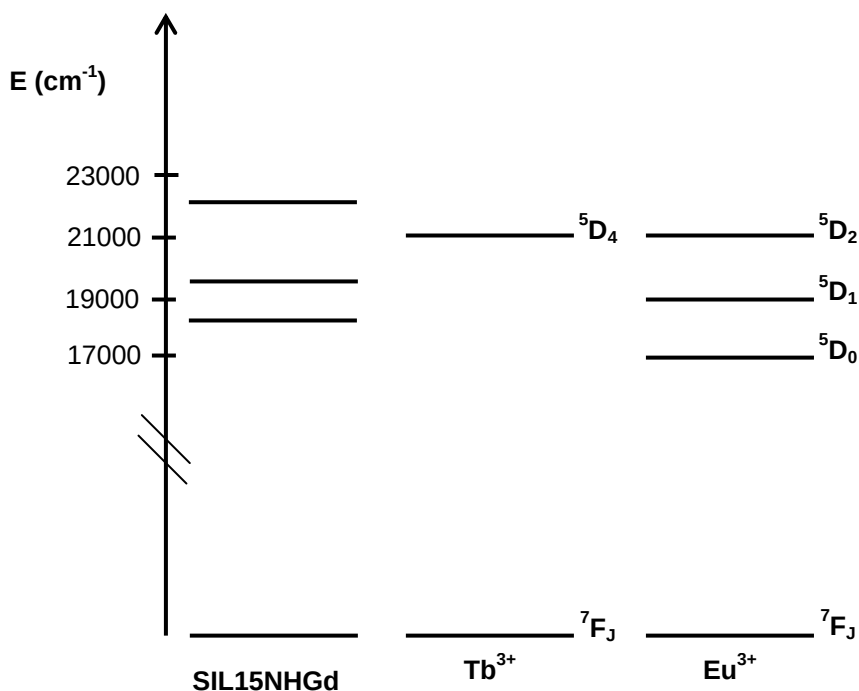


Figura 150 – Diagrama de níveis de energia do complexo SIL15NHGd (estados tripletos oriundos do sistema eletrônico), e dos íons Eu(III) e Tb(III).

O diagrama mostra 3 estados oriundos do ligante que podem transferir energia para os íons, no caso do íon térbio, os estados de mais baixa energia são favorecidos através de mecanismos de retrotransferência com sucessiva emissão do ligante SIL15NH; para o íon európio os estados apresentam a mesma magnitude energética de seus estados excitados, o que também deixaria favorável mecanismos supressores da emissão. Portanto, a excitação direta no caso do európio foi favorecida para uma intensificação da luminescência. Isto explica a baixa intensidade de emissão observada para os complexos SIL15NHEu e SIL15NHTb. Para os casos onde houve substituição das moléculas de água, serão realizados novos estudos com a síntese dos complexos similares de gadolínio.

III.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os complexos binucleares sintetizados apresentaram bons rendimentos (>90%) e reprodutibilidade. Na síntese do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot(\text{H}_2\text{O})_3\cdot(4,4'\text{-bip})\cdot\text{Tb}(\text{18-coroa-6})\cdot\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_6$ realizou-se um estudo da diluição (0,1 mmol em 50, 75, 100 e 150 ml) necessária para a obtenção do composto $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot(\text{H}_2\text{O})_3\cdot(4,4'\text{-bip})]\text{Cl}_3$, isto devido a 4,4'-bip gerar a possibilidade de um complexo homobinuclear. Após sua completa caracterização a síntese do heterobinuclear foi feita admitindo a mesma diluição. Para a síntese do ligante SIL15NH não foi realizado teste das bases, isto devido ao composto sintetizado no capítulo II ter características semelhantes. Para purificação do ligante SIL15NH foi preciso a adição de pedras de gelo seco, pois o meio encontrava-se em $\text{pH} = 11$, o que impediu nas primeiras tentativas sintéticas a coordenação aos íons lantanídeos, pois precipitavam suas bases respectivas. Após ajustadas algumas condições, os complexos apresentaram uma fraca intensidade de luminescência quando comparados aos respectivos complexos mononucleares, sugerindo que os centros metálicos próximos de alguma forma suprimem a luminescência dos íons. Outras considerações finais são:

- Foram sintetizados cinco novos sistemas binucleares baseados em éteres coroa;
- Os dados de análise elementar sugerem a formação dos complexos e do ligante SIL15NH, com erros menores de 2%;
- O espectro de absorção eletrônica teórico obtido para o complexo heterobinuclear está em boa concordância com o experimental, no que diz respeito ao número de bandas;
- Os resultados da espectroscopia na região do infravermelho mostram todas as bandas características no processo de síntese do ligante SIL15NH e de todos os complexos sintetizados;
- A ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C do composto SIL15NH mostra todos os sinais característicos, indicando a formação do composto desejado;
- A espectroscopia de luminescência mostrou para o complexo heterobinuclear, em solução, uma sobreposição dos espectros referentes aos íons európio e térbio, indicando que a emissão observada neste caso é região do amarelo; e para o mesmo no estado sólido, observa-se uma maior intensificação do íon európio;

- Para os complexos SIL15NH sintetizados observou-se que a intensidade de emissão foi maior do que os complexos mononucleares similares, podendo haver uma otimização da luminescência pela presença do outro sítio metálico;
- A partir dos dados referentes à fosforescência do complexo SIL15NHGd sugere-se o mecanismo de retrotransferência é favorecido uma vez que os estados oriundos do ligante estão muito próximos do íon európio, e existem estados de mais baixa energia com relação os íon térbio;

Capítulo IV

Conclusões gerais

O estudo de compostos de coordenação contendo éteres coroa mostrou uma perspectiva promissora para sua utilização como sondas luminescentes, uma vez que tais compostos apresentaram solubilidade e luminescência em meio aquoso. Segundo uma análise prévia e racional acerca da contribuição eletrônica para o efeito antena, os éteres apesar de serem fracos candidatos a ligantes, por não apresentarem grupos cromóforos fortes, atuaram concomitantemente com os heterocíclicos gerando complexos luminescentes. Foi possível observar que os compostos sintetizados pelos éteres com maior cavidade (15-coroa-5 e 18-coroa-6), tiveram maior intensidade de luminescência, uma vez que tal característica se deve ao efeito macrocíclico, já observado em alguns desses compostos. Os materiais sintetizados a partir da sílica tiveram as propriedades modificadas, uma maior resistência térmica e estabilidade na formação dos compostos de coordenação foram observadas, além da propriedade luminescente, que para o caso do sistema NanoSil, apresentou-se promissora. Os sistemas binucleares sintetizados mostraram eficiência na geração de cor luz secundária e primária.

As matrizes de sílica e os sistemas binucleares, quando comparados aos compostos do capítulo I, apresentaram uma menor intensidade de emissão, porém ainda faltam conclusões mais objetivas a serem tomadas e modificações propostas para minimizar os canais supressores (descritas nas perspectivas).

Capítulo V

Perspectivas

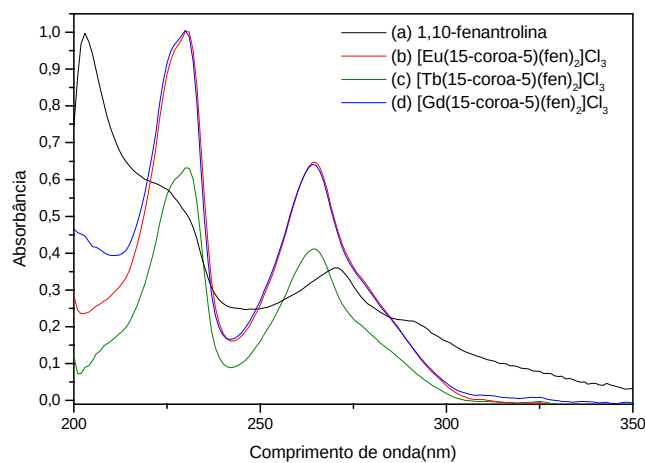
A continuidade deste trabalho, visando um melhor aproveitamento das potencialidades destes sistemas sintetizados, inclui as seguintes perspectivas:

- Determinar os rendimentos quânticos em solução dos sistemas livres, uma vez que não houve a possibilidade da determinação em estado sólido (higroscopicidade);
- Realizar o estudo teórico para os demais complexos, inclusive repetir os cálculos para os sistemas já modelados propondo mudanças na sua esfera de coordenação;
- Repetir a síntese do ligante SilTEG e SilHEG modificando a quantidade de TEOS adicionado, na tentativa de melhorar suas propriedades, principalmente o caráter higroscópico;
- Analisar termicamente as etapas de síntese do NanoSil (TGA, DSC e DTA);
- Fazer medidas de ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{29}Si para todas as etapas sintéticas do composto NanoSil, e, para os compostos SilTEG, SilHEG e Sil15NH apenas de ^{29}Si , para a determinação estrutural;
- Sintetizar o complexo de gadolínio do sistema NanoSil e realizar as medidas de fosforescência para verificar o esquema proposto para os processos de transferência de energia;
- Determinar os tempos de vida dos estados excitados das matrizes de sílica e dos sistemas binucleares, bem como o seu rendimento quântico;

ESPECTROS NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA

Apêndice 1

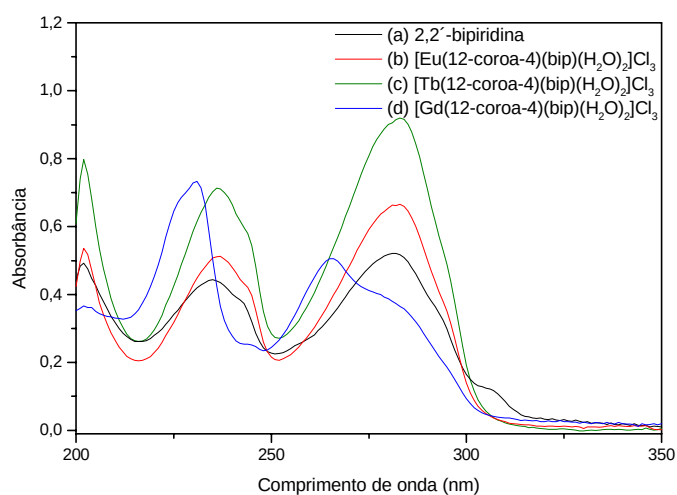
SÉRIE DA FENANTROLINA - Complexos 15-coroa-5



Complexos	Comprimento de onda (nm)	ϵ (mol ⁻¹ .dm ³ .cm ⁻¹)
1,10-fenantrolina	203*	658.980
	226	372.737
	270	238.007
	291	142.527
[Eu(15-coroa-5)(fen) ₂]Cl ₃	192	13.917
	230*	34.780
	265	22.589
	276	11.512
[Tb(15-coroa-5)(fen) ₂]Cl ₃	192	36.995
	230*	97.632
	264	63.209
	264	124.027

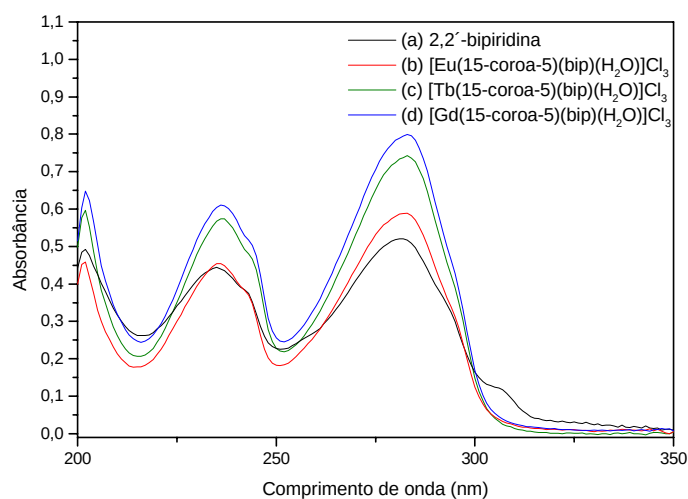
*máximo de absorção observado.

SÉRIE DA BIPIRIDINA - Complexos 12-coroa-4 e 15-coroa-5



Complexos	Comprimento de onda (nm)	ϵ (mol ⁻¹ .dm ³ .cm ⁻¹)
2,2'-bipiridina	202	18.946
	235	16.938
	243	14.388
	282*	20.038
[Eu(12-coroa-4)(bip)(H ₂ O) ₂].Cl ₃	202	26.945
	237	25.744
	243	21.719
	283*	33.477
[Tb(12-coroa-4)(bip)(H ₂ O) ₂].Cl ₃	202	12.927
	236	11.561
	243	9.671
	283*	14.901
[Gd(12-coroa-4)(bip)(H ₂ O) ₂].Cl ₃	231*	30.958
	244	10.692
	265	21.325
	278	16.840

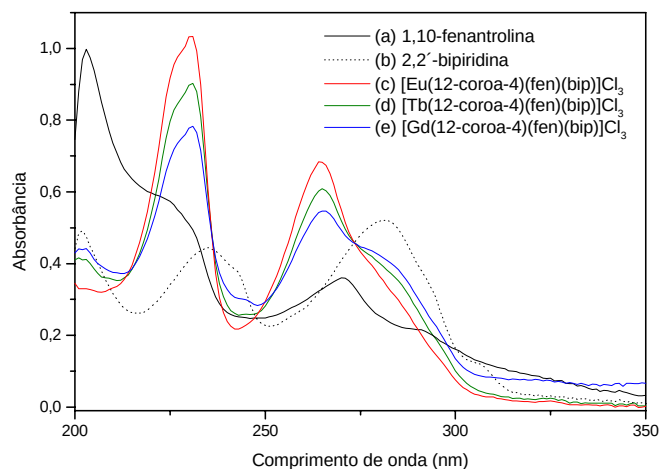
*máximo de absorção observado.



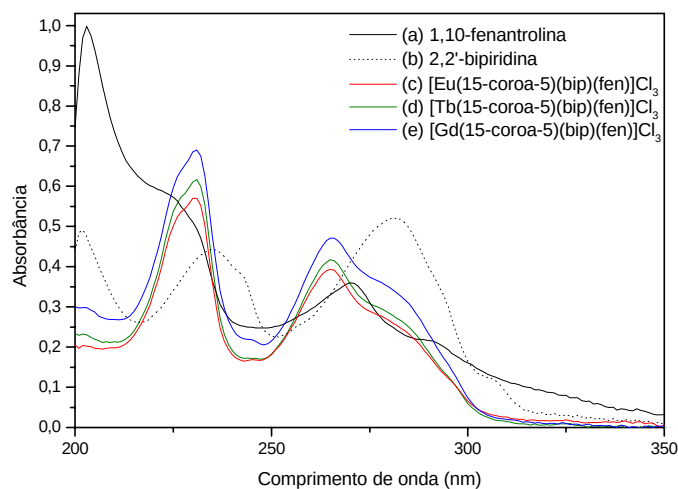
Complexos	Comprimento de onda (nm)	ϵ (mol ⁻¹ .dm ³ .cm ⁻¹)
2,2'-bipiridina	202	18.946
	235	16.938
	243	14.388
	282*	20.038
[Eu(12-coroa-4)(bip)(H ₂ O)].Cl ₃	202	18.348
	236	18.168
	283*	23.544
[Tb(12-coroa-4)(bip)(H ₂ O)].Cl ₃	202	18.125
	236	17.444
	283*	22.577
[Gd(12-coroa-4)(bip)(H ₂ O)].Cl ₃	202	17.196
	237	16.154
	283*	21.194

*máximo de absorção observado.

SÉRIE DA FENANTROLINA E BIPIRIDINA - Complexos 12-coroa-4 e 15-coroa-5



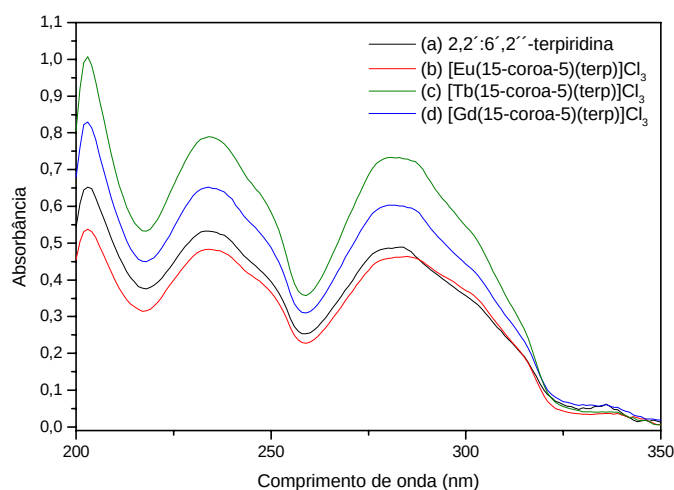
Complexos	Comprimento de onda (nm)	ϵ (mol ⁻¹ .dm ³ .cm ⁻¹)
1,10-fenantrolina	203*	658.980
	226	372.737
	270	238.007
	291	142.527
2,2'-bipiridina	202	18.946
	235	16.938
	243	14.388
	282*	20.038
[Eu(12-coroa-4)(bip)(fen)]Cl ₃	194	80.213
	231*	183.879
[Tb(12-coroa-4)(bip)(fen)]Cl ₃	264	121.619
	192	27.862
	231*	56.425
[Gd(12-coroa-4)(bip)(fen)]Cl ₃	265	38.069
	278	26.250
	193	28.344
	231*	48.937
	244	18.863
	265	34.194
	277	27.519



Complexos	Comprimento de onda (nm)	ϵ (mol ⁻¹ .dm ³ .cm ⁻¹)
1,10-fenantrolina	203*	658.980
	226	372.737
	270	238.007
	291	142.527
2,2'-bipiridina	202	18.946
	235	16.938
	243	14.388
	282*	20.038
[Eu(15-coroa-5)(bip)(fen)]Cl ₃	231*	38.020
	265	26.233
	284	16.040
[Tb(15-coroa-5)(bip)(fen)]Cl ₃	231*	38.562
	265	26.062
	284	16.087
[Gd(15-coroa-5)(bip)(fen)]Cl ₃	231*	57.493
	265	39.258
	284	27.175

*máximo de absorção observado.

SÉRIE DA TERPIRIDINA - Complexos 15-coroa-5



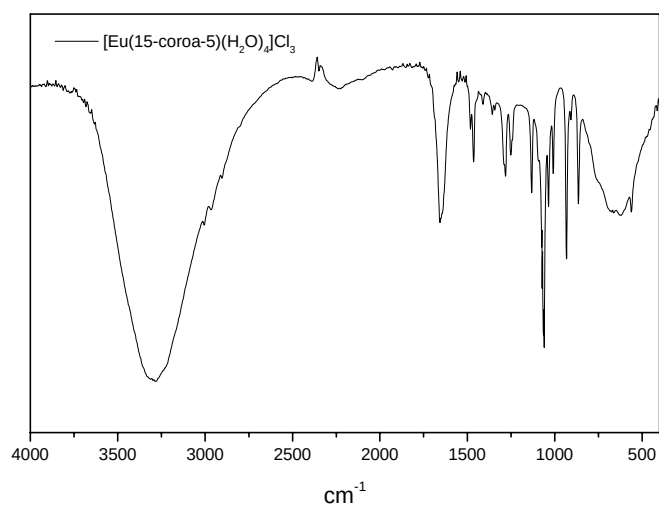
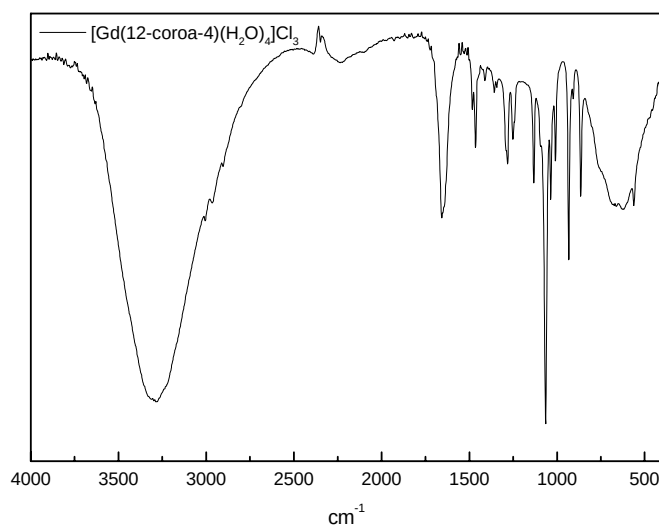
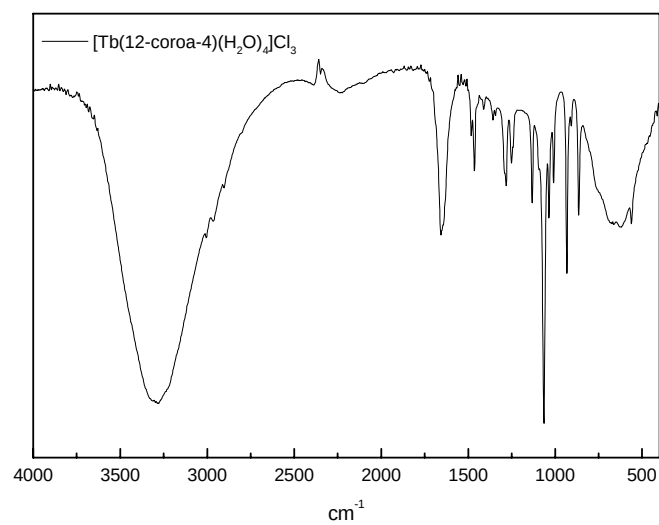
Complexos	Comprimento de onda (nm)	ϵ (mol ⁻¹ .dm ³ .cm ⁻¹)
2,2':6',2''-terpiridina	203*	28.383
	234	23.169
	279	21.065
	283	21.274
	336	2.674
[Eu(15-coroa-5)(terp)]Cl ₃	203*	9.271
	234	8.315
	246	6.684
	282	7.977
[Tb(15-coroa-5)(terp)]Cl ₃	203*	19.365
	234	15.179
	244	12.990
	281	14.075
[Gd(15-coroa-5)(terp)]Cl ₃	203*	29.742
	233	23.387
	246	19.426
	281	21.272

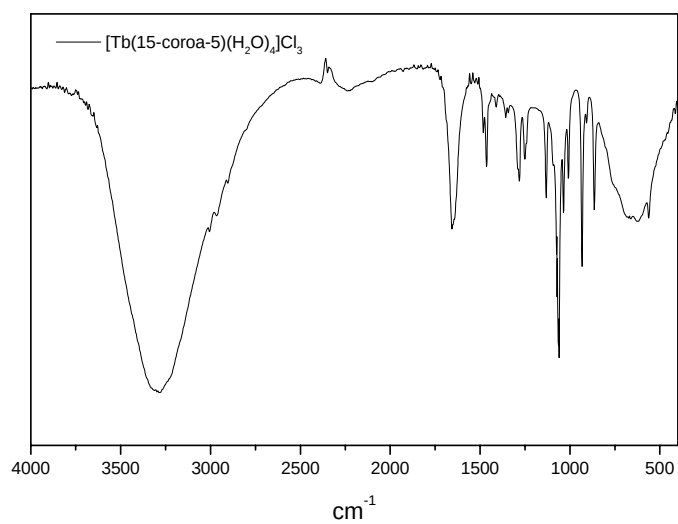
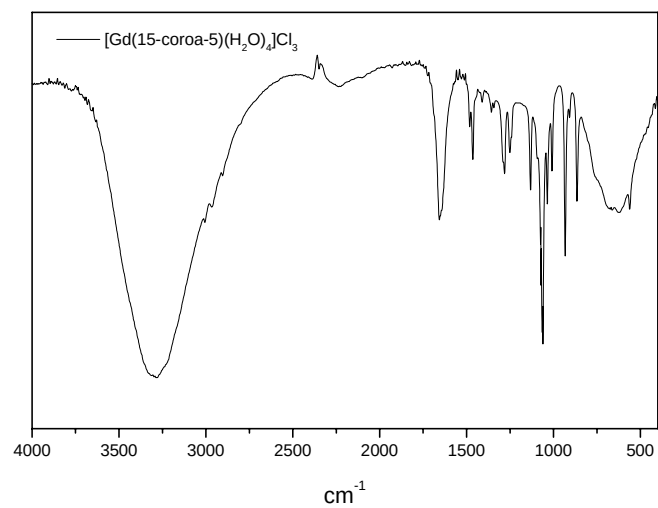
*máximo de absorção observado.

ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

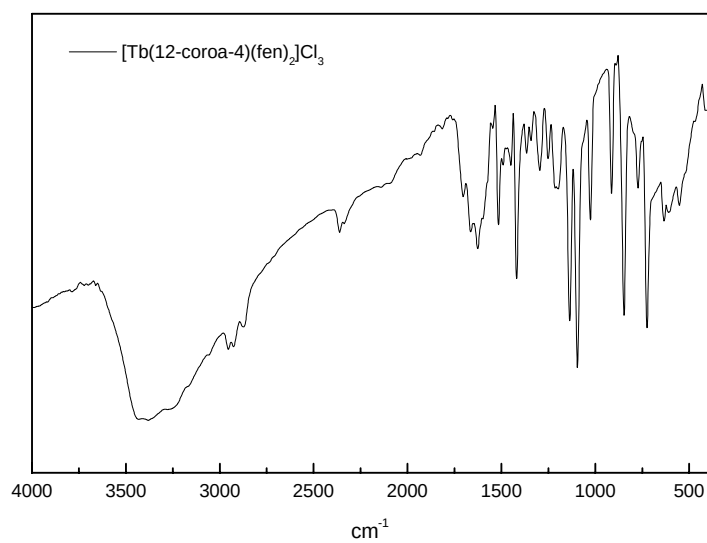
Apêndice 2

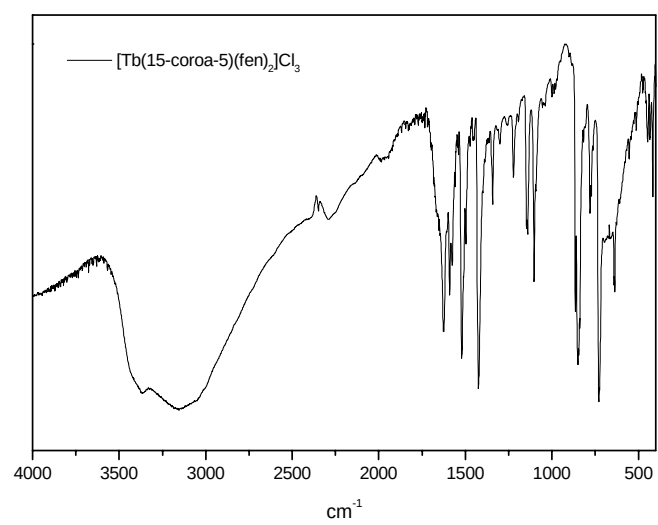
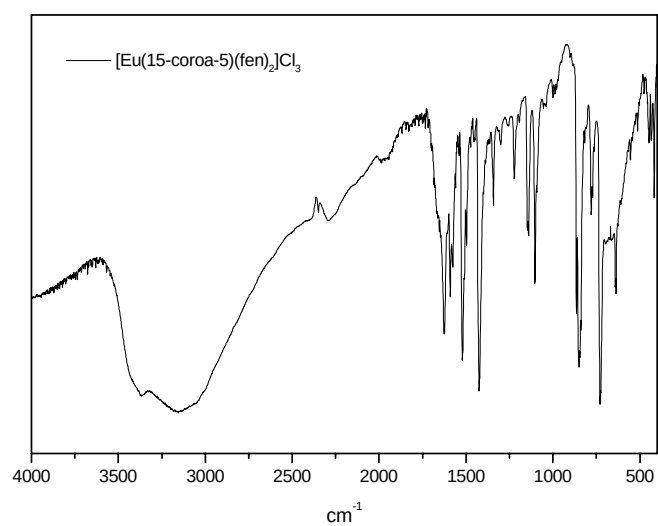
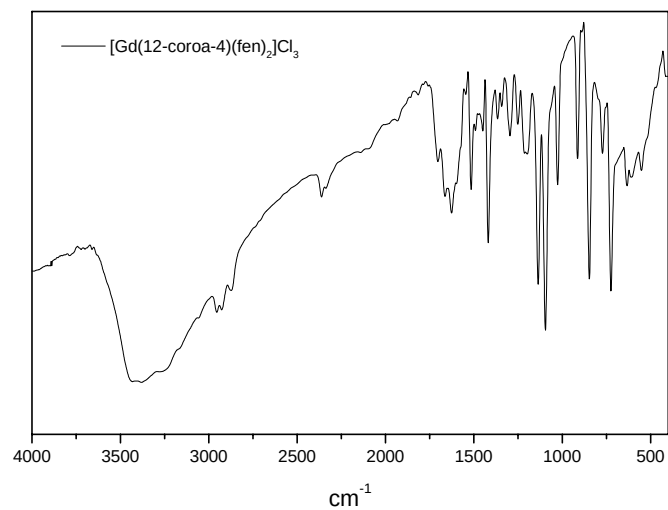
COMPLEXOS DE 12-COROA-4 E 15-COROA-5

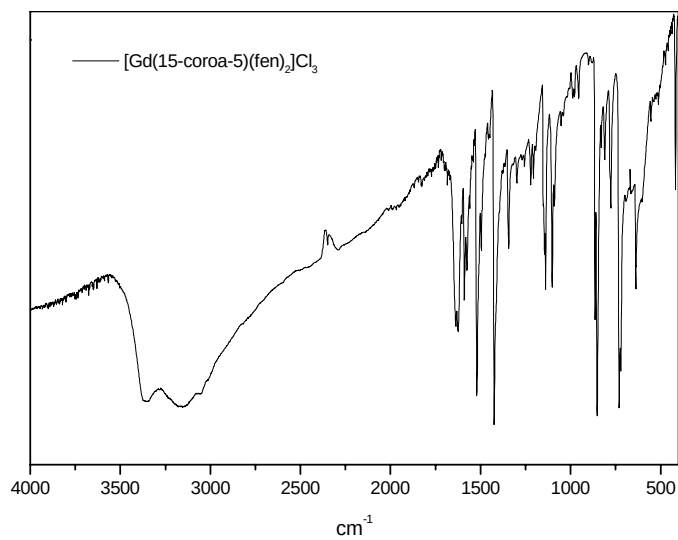




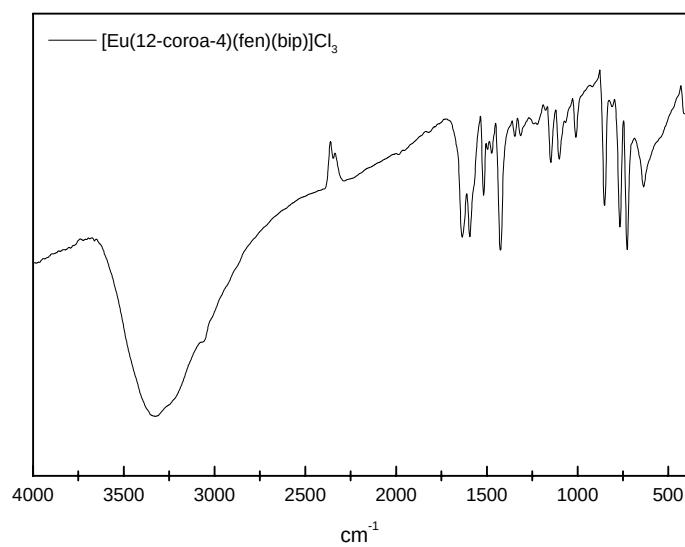
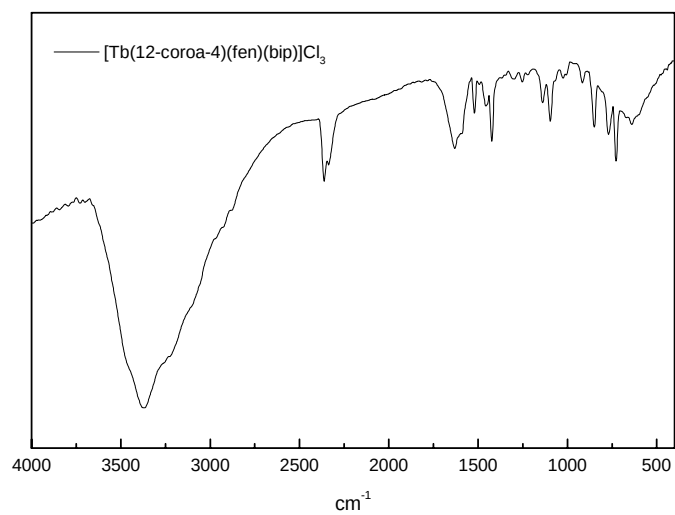
COMPLEXOS COM FENANTROLINA (12-COROA-4 E 15-COROA-5)

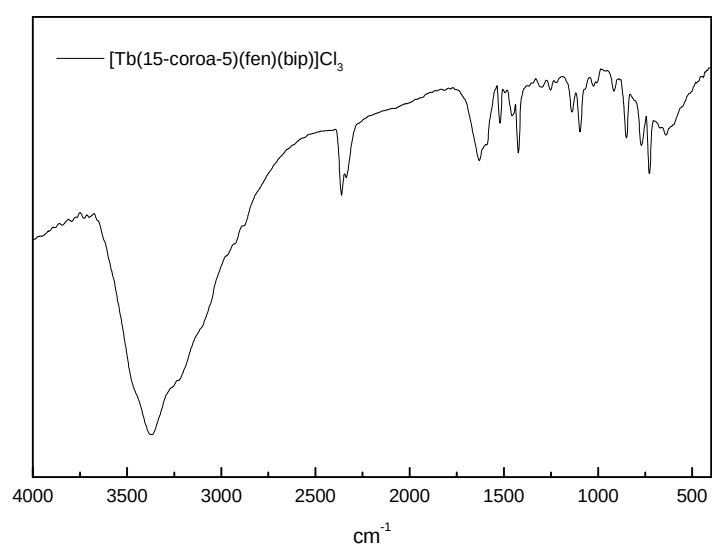
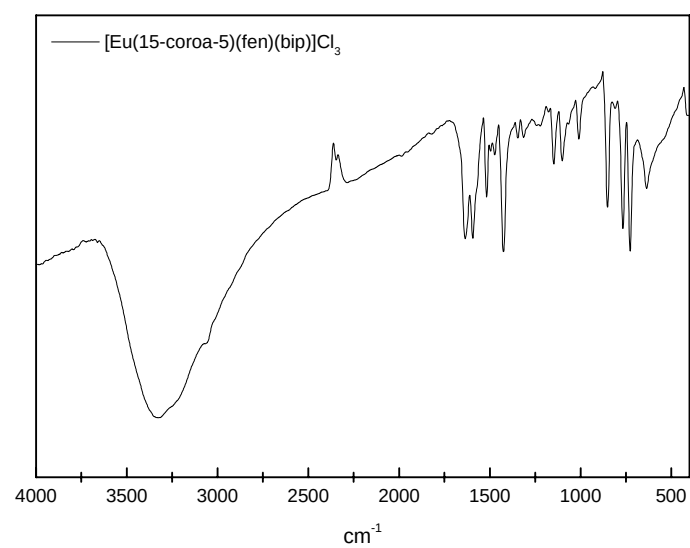
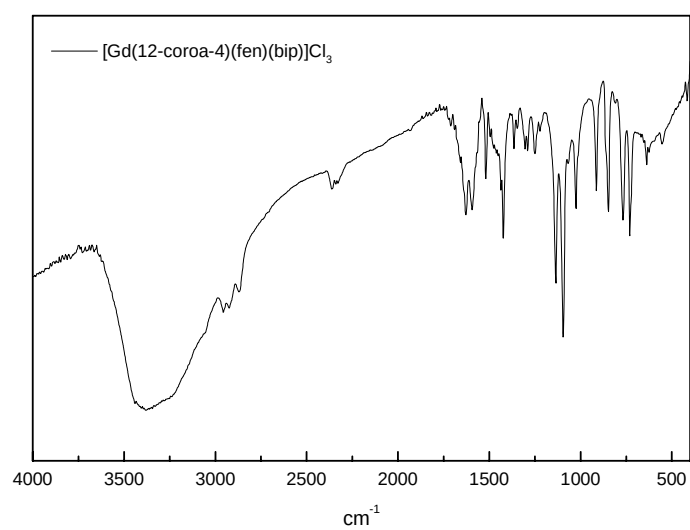


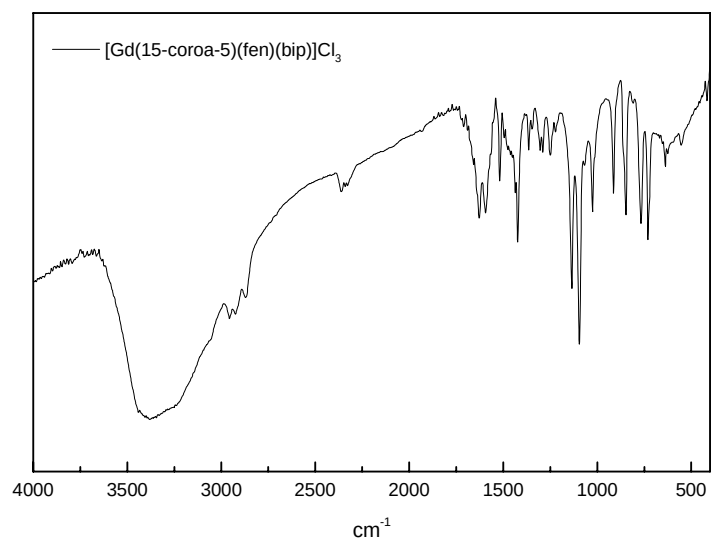




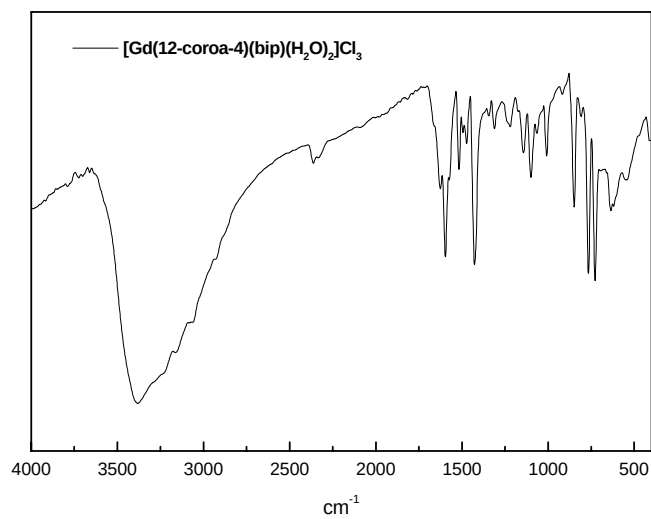
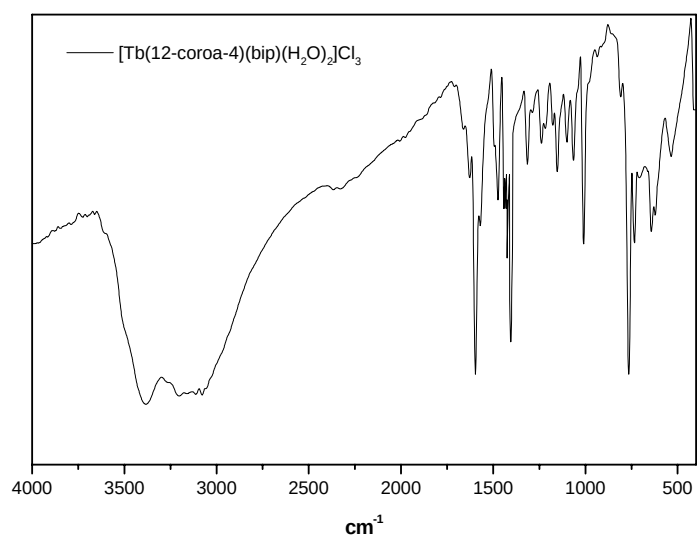
COMPLEXOS COM FENANTROLINA E BIPIRIDINA (12-COROA-4 E 15-COROA-5)

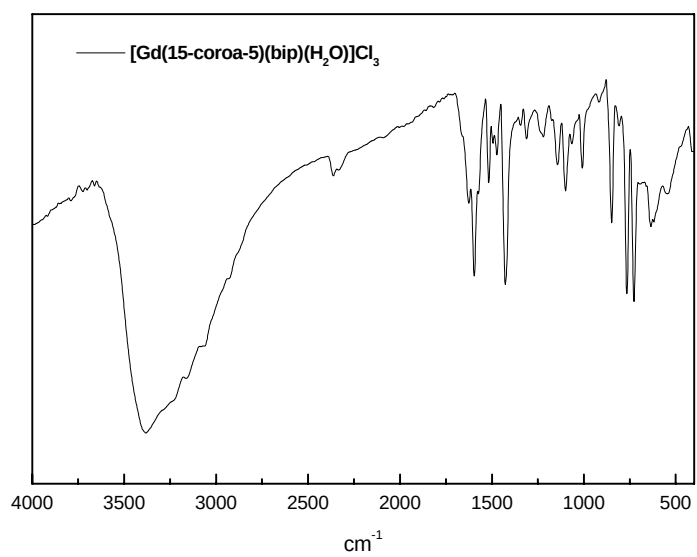
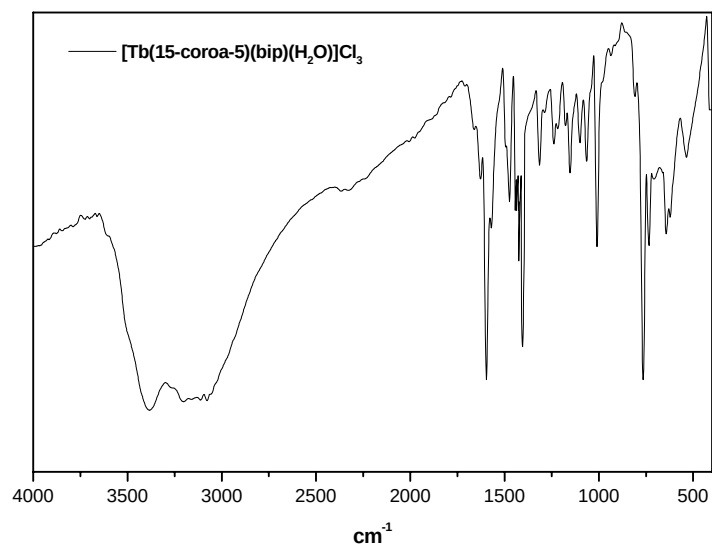
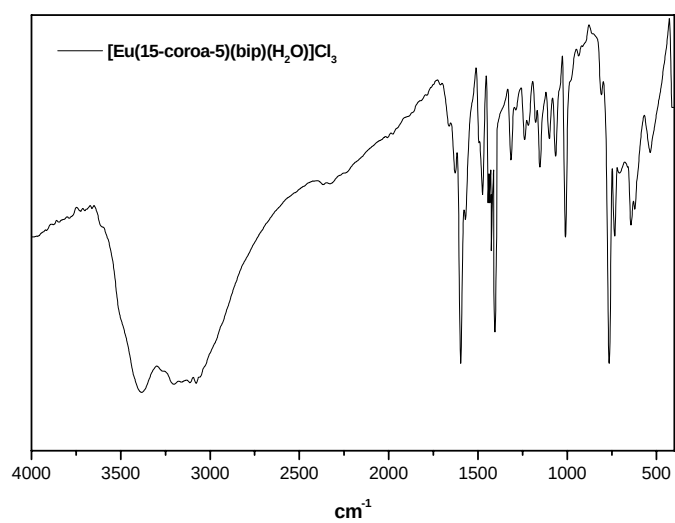




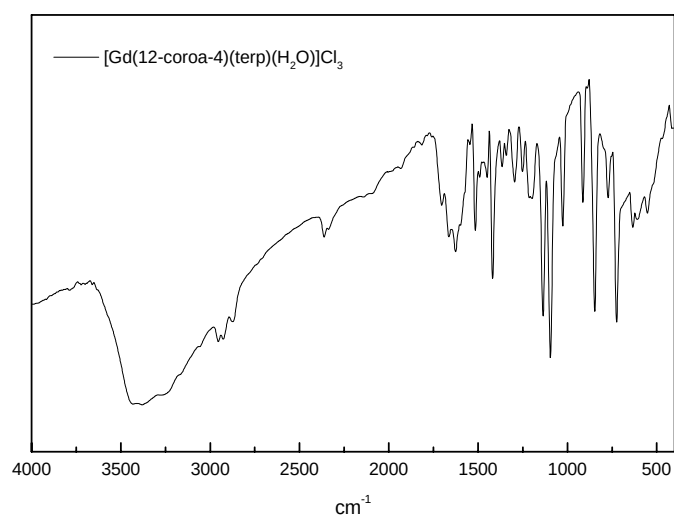
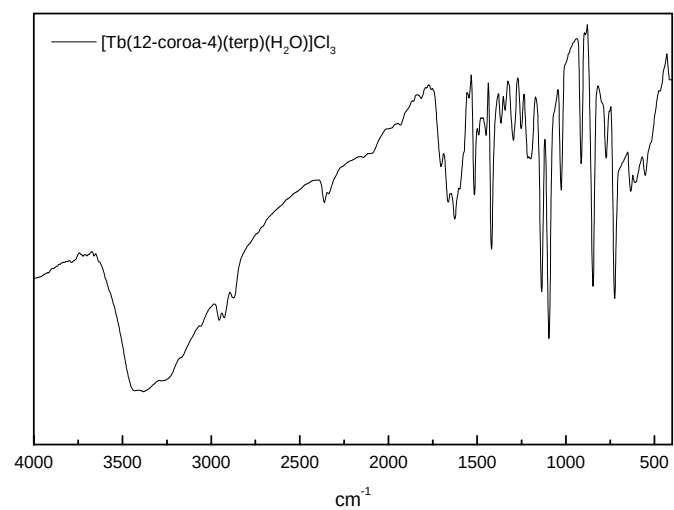
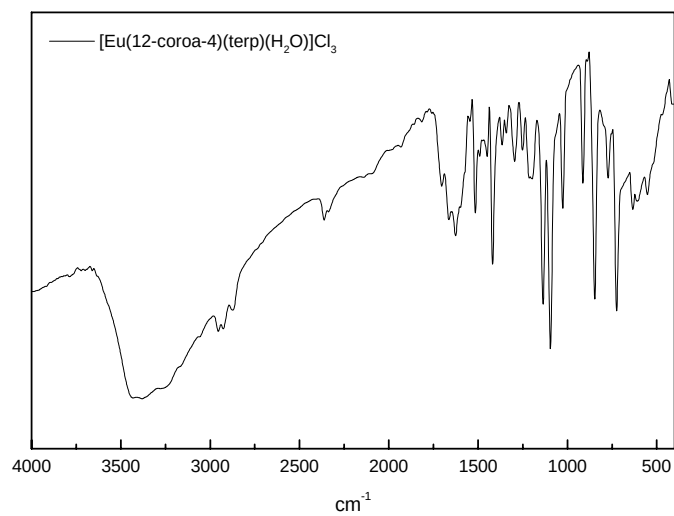


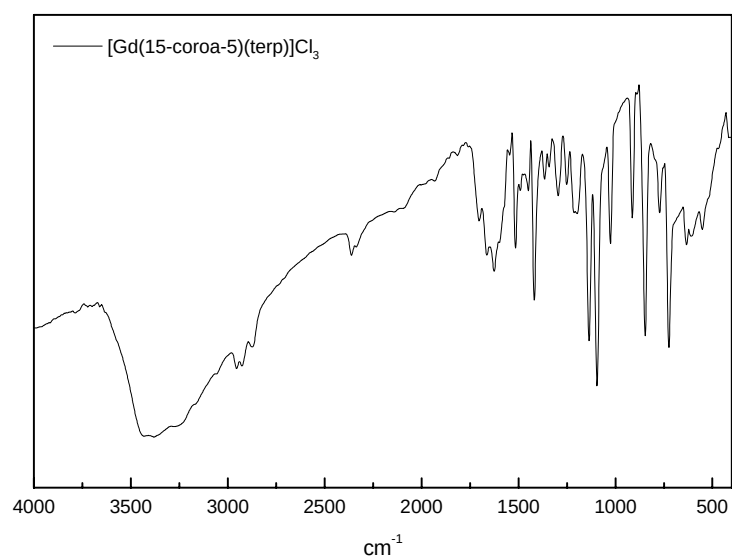
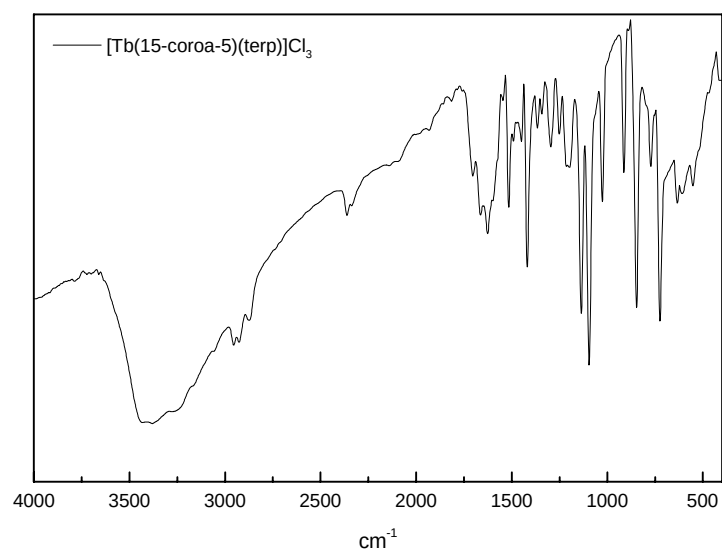
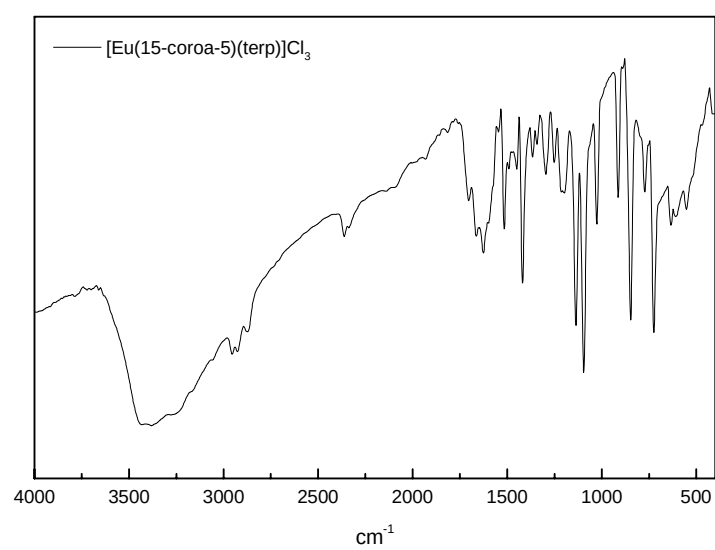
COMPLEXOS COM BIPIRIDINA (12-COROA-4 E 15-COROA-5)





COMPLEXOS COM TERPIRIDINA (12-COROA-4 E 15-COROA-5)





ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO

Apêndice 3



Brookhaven Instruments Corp.

Brookhaven Instruments - ZetaPlus Particle Sizing Software Ver. 2.27

Date: Mar 3, 2005

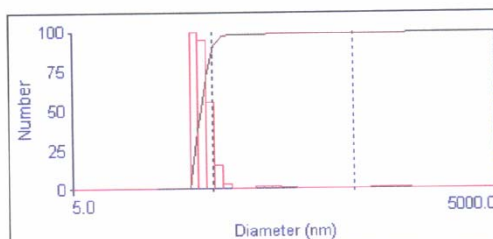
Time: 12:22:53

Batch: 0

Sample I.D. **Amostra 0.5 (Combined)**Operator I.D. **Ana**

Notes

Elapsed Time 00:05:00
 Mean Diam. 42.6 nm
 Rel. Var. 0.072
 Skew 11.105



Multimodal Size Distribution

d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
21.3	0	0	92.0	0	99	397.7	0	100
24.3	0	0	105.0	1	99	454.4	0	100
27.7	0	0	120.0	1	100	519.1	0	100
31.7	0	0	137.1	1	100	593.0	0	100
36.2	100	37	156.6	0	100	677.4	0	100
41.4	95	72	178.9	0	100	773.9	0	100
47.3	56	92	204.4	0	100	884.1	0	100
54.0	15	98	233.5	0	100	1010.0	0	100
61.7	2	99	266.8	0	100	1153.8	0	100
70.5	0	99	304.7	0	100	1318.1	0	100
80.5	0	99	348.1	0	100	1505.8	0	100



Brookhaven Instruments Corp.

Brookhaven Instruments - ZetaPlus Particle Sizing Software Ver. 2.27

Date: Mar 3, 2005

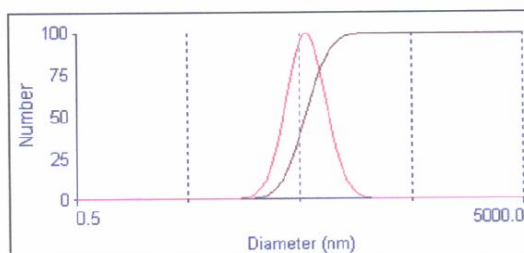
Time: 12:14:07

Batch: 0

Sample I.D. **Amostra 0.75 (Combined)**Operator I.D. **Ana**

Notes

Elapsed Time 00:05:00
 Median Diam. 56.9 nm
 Mean Diam. 61.7 nm
 Polydispersity 0.193
 GSD 1.521



Lognormal Size Distribution

d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
29.5	26	5	51.5	97	40	74.5	80	75
34.1	44	10	54.1	99	45	79.7	70	80
37.7	58	15	56.9	100	50	86.1	58	85
40.7	70	20	59.9	99	55	95.0	44	90
43.5	80	25	63.0	97	60	109.8	26	95
46.2	87	30	67.1	92	66			
48.8	93	35	70.2	87	70			



Brookhaven Instruments Corp.
Brookhaven Instruments - ZetaPlus Particle Sizing Software Ver. 2.27

Date: Mar 3, 2005

Time: 11:01:04

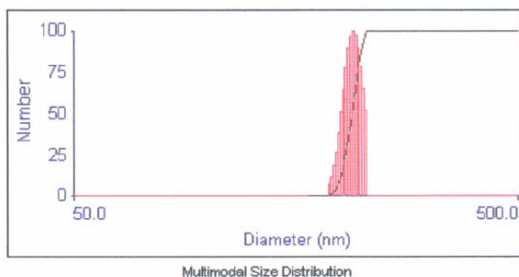
Batch: 0

Sample I.D. **Amostra 2.50 (Combined)**

Operator I.D. **Ana**

Notes

Elapsed Time 00:05:00
Mean Diam. 210.3 nm
Rel. Var. 0.002
Skew -0.264



d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
169.6	0	0	194.4	26	6	222.8	86	95
171.7	0	0	196.8	38	10	225.6	52	100
173.9	0	0	199.3	51	16	227.9	0	100
176.0	0	0	201.8	65	22	230.8	0	100
178.2	0	0	204.3	78	30	233.9	0	100
180.5	0	0	206.9	90	40	236.9	0	100
182.7	0	0	209.4	97	50	240.0	0	100
185.0	0	0	212.1	100	60	243.1	0	100
187.3	7	1	214.7	98	70	246.3	0	100
189.6	11	2	217.4	90	80	249.5	0	100
192.0	18	4	220.1	79	88	252.8	0	100



Brookhaven Instruments Corp.
Brookhaven Instruments - ZetaPlus Particle Sizing Software Ver. 2.27

Date: Mar 3, 2005

Time: 11:54:37

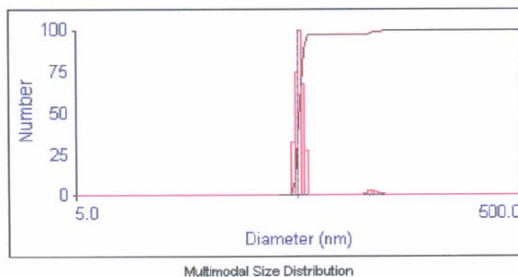
Batch: 0

Sample I.D. **Amostra 1.25 (Combined)**

Operator I.D. **Ana**

Notes

Elapsed Time 00:05:00
Mean Diam. 51.8 nm
Rel. Var. 0.026
Skew 6.141



d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
42.4	0	0	62.8	0	98	93.0	0	98
43.9	0	0	65.1	0	98	96.3	0	98
45.5	0	0	67.4	0	98	99.9	1	98
47.2	31	10	69.9	0	98	103.5	2	99
48.9	75	35	72.4	0	98	107.2	2	99
50.7	100	67	75.0	0	98	111.1	1	100
52.5	67	89	77.8	0	98	115.2	1	100
54.4	27	98	80.6	0	98	119.4	0	100
56.4	0	98	83.5	0	98	123.7	0	100
58.5	0	98	86.6	0	98	128.2	0	100
60.6	0	98	89.7	0	98	132.8	0	100



Brookhaven Instruments Corp.

Brookhaven Instruments - ZetaPlus Particle Sizing Software Ver. 2.27

Date: Mar 3, 2005

Time: 11:41:10

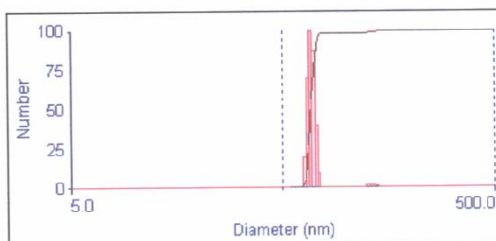
Sample I.D. **Amostra 1.5 2 (Combined)**

Batch: 0

Operator I.D. **Ana**

Notes

Elapsed Time 00:05:00
 Mean Diam. 68.3 nm
 Rel. Var. 0.010
 Skew 7.822



Multimodal Size Distribution

d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
55.5	0	0	78.5	0	99	110.9	0	99
57.3	0	0	81.0	0	99	114.4	0	99
59.1	0	0	83.6	0	99	118.1	0	99
61.0	0	0	86.2	0	99	121.9	0	99
62.9	19	6	89.0	0	99	125.8	1	99
65.0	70	27	91.8	0	99	129.8	1	100
67.0	100	58	94.8	0	99	133.9	1	100
69.2	86	84	97.8	0	99	138.2	0	100
71.4	39	96	100.9	0	99	142.6	0	100
73.7	8	99	104.1	0	99	147.2	0	100
76.0	0	99	107.5	0	99	151.9	0	100



Brookhaven Instruments Corp.

Brookhaven Instruments - ZetaPlus Particle Sizing Software Ver. 2.27

Date: Mar 3, 2005

Time: 11:41:10

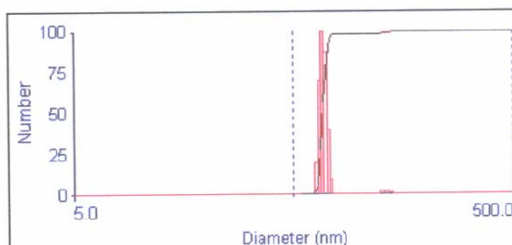
Sample I.D. **Amostra 1.5 2 (Combined)**

Batch: 0

Operator I.D. **Ana**

Notes

Elapsed Time 00:05:00
 Mean Diam. 68.3 nm
 Rel. Var. 0.010
 Skew 7.822



Multimodal Size Distribution

d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
55.5	0	0	78.5	0	99	110.9	0	99
57.3	0	0	81.0	0	99	114.4	0	99
59.1	0	0	83.6	0	99	118.1	0	99
61.0	0	0	86.2	0	99	121.9	0	99
62.9	19	6	89.0	0	99	125.8	1	99
65.0	70	27	91.8	0	99	129.8	1	100
67.0	100	58	94.8	0	99	133.9	1	100
69.2	86	84	97.8	0	99	138.2	0	100
71.4	39	96	100.9	0	99	142.6	0	100
73.7	8	99	104.1	0	99	147.2	0	100
76.0	0	99	107.5	0	99	151.9	0	100



Brookhaven Instruments Corp.
Brookhaven Instruments - ZetaPlus Particle Sizing Software Ver. 2.27

Date: Mar 3, 2005

Time: 11:13:18

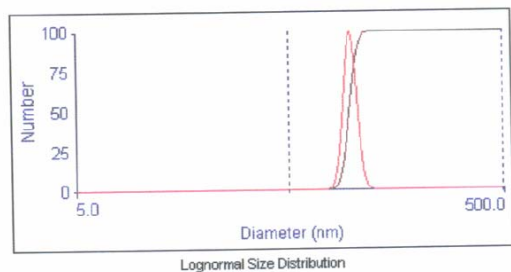
Batch: 0

Sample I.D. **Amostra 1.75 (Combined)**

Operator I.D. **Ana**

Notes

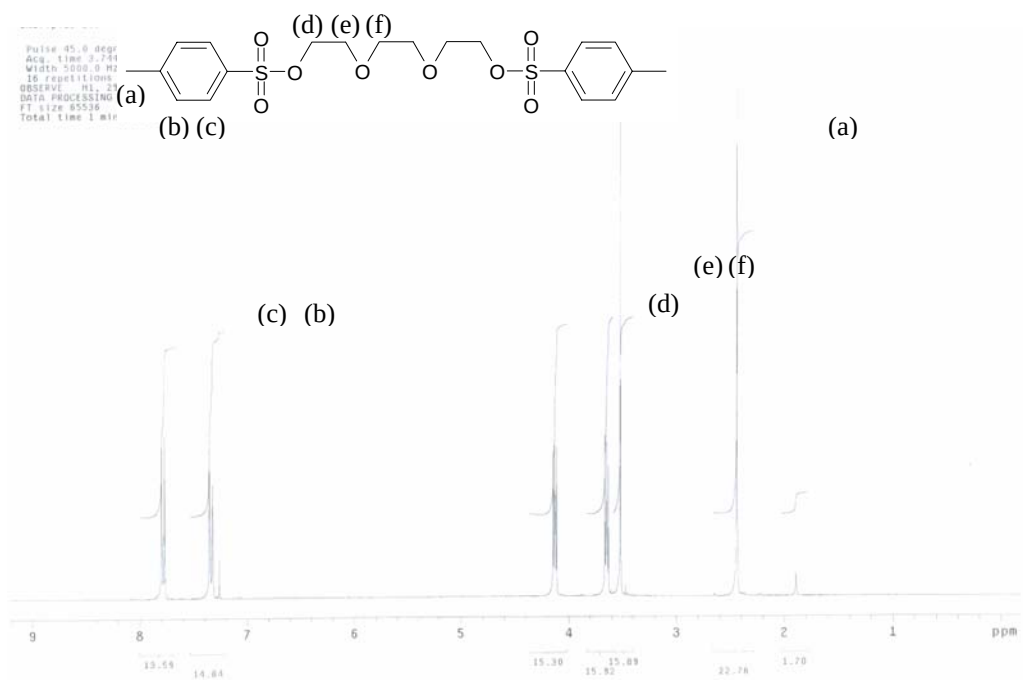
Elapsed Time 00:05:00
Median Diam. 95.4 nm
Mean Diam. 95.6 nm
Polydispersity 0.010
GSD 1.104



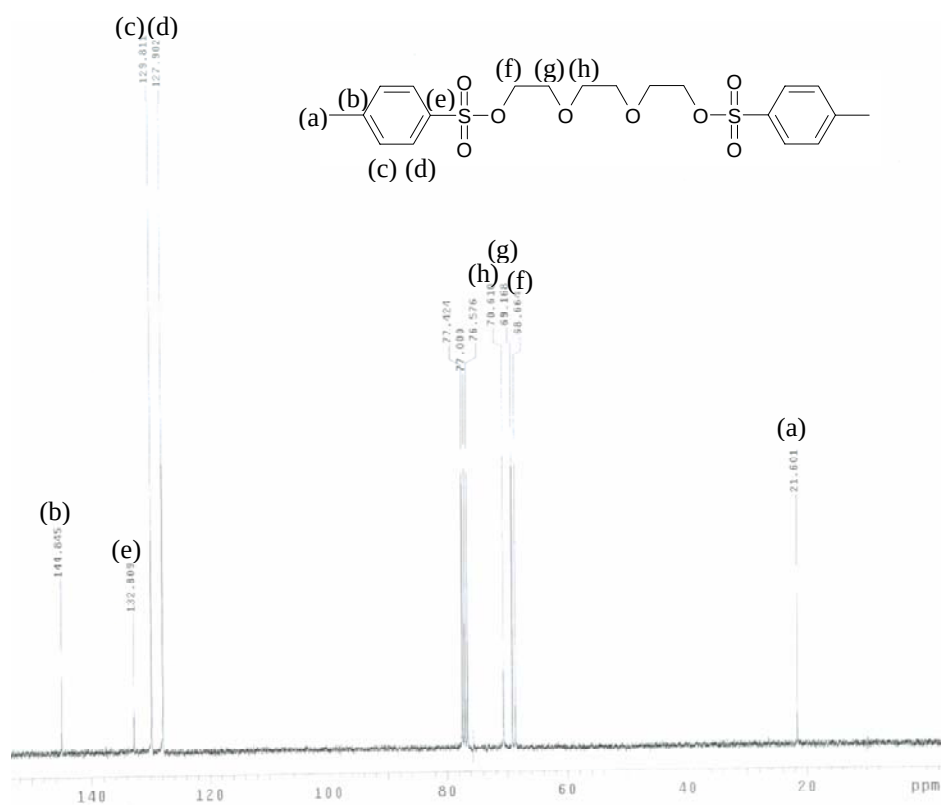
d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
64.9	26	5	93.7	97	40	100.1	80	75
67.1	44	10	94.6	99	45	101.2	70	80
68.7	58	15	95.4	100	50	102.6	58	85
69.9	70	20	96.3	99	55	104.4	44	90
91.0	80	25	97.1	97	60	107.2	26	95
91.9	87	30	98.2	92	66			
92.8	93	35	99.0	87	70			

RMN ^1H e ^{13}C do Trietilenoglicol Tosilado

Apêndice 4

RMN ^1H 

A proporção entre as espécies são 8 H (aromáticos entre 7-8 ppm) : 12 H (glicóis entre 3.5-4.5 ppm) : 6 H (metilênicos 2.5 ppm), analisando a integração do espectro acima temos 2.1 : 3.35 : 1.6 (teórico 2 : 3 : 1.5), erro de 11,67%.

RMN ^{13}C 

ARTIGOS PUBLICADOS NO PERÍODO

Apêndice 4



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

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

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

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

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

Abstract

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

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

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

1. Introduction

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

2. Experimental

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

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

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

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

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

3. Results and discussion

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

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

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

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

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

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

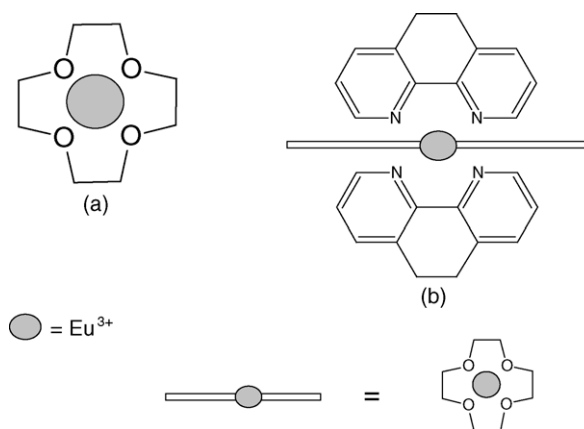


Fig. 1. Schematic representation for the supposed structure of the 12-crown-4/phen prepared complexes. The Eu(III) cation is coordinated to the four O atoms in the crown ether ring, as shown in (a) as well as to four N atoms of two phen molecules, as shown in (b).

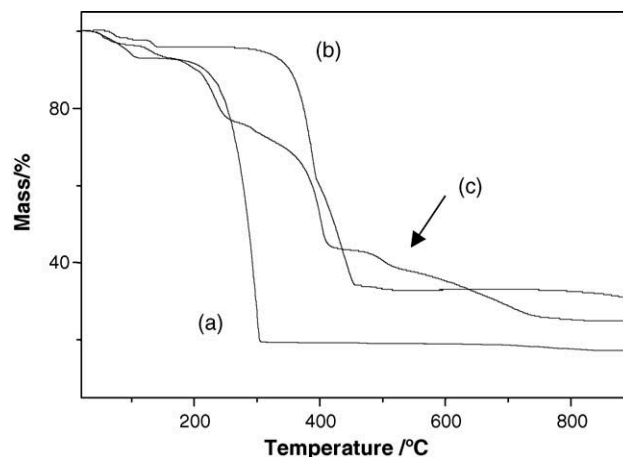


Fig. 2. Thermogravimetric curves for the complexes: (a) [Eu(12-crown-4)·phen $_2$] F_3 , (b) [Eu(12-crown-4)·phen $_2$] Cl_3 and (c) [Eu(12-crown-4)·phen $_2$] Br_3 .

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

Table 1

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

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

^a The complex degrades at the reported temperature.

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

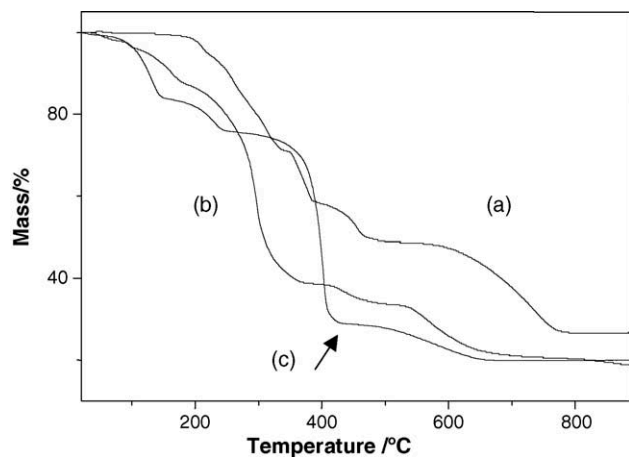


Fig. 3. Thermogravimetric curves for the complexes: (a) $[\text{Eu}(\text{12-crown-4})\cdot\text{phen}_2](\text{SCN})_3$, (b) $[\text{Eu}(\text{12-crown-4})\cdot\text{phen}_2](\text{ClO}_4)_3$ and (c) $[\text{Eu}(\text{12-crown-4})\cdot\text{phen}_2](\text{NO}_3)_3$.

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

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

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

Acknowledgement

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

Reference

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



Synthesis, characterization and fluorescence study of Eu(III) tungstates and molybdates

Robson F. de Farias^{a,*}, Claudio Airoidi^b, Mônica F. Belian^c, Severino Alvres Jr.^c

^a Departamento de Química, Universidade Federal de Roraima, Cx. Postal 167, 69301-970 Boa Vista, Roraima, Brazil

^b Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Cx. Postal 6154, 13084-971 Campinas, São Paulo, Brazil

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

Received 31 August 2005; received in revised form 12 October 2005; accepted 13 October 2005

Abstract

A new tungstate $\text{Na}_8\text{WO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and molybdate compound $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ are used, respectively, as precursors to the preparation (in aqueous solutions and at room temperature) of $\text{Eu}_8(\text{WO}_7)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Eu}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, respectively. It is verified that the emission intensity of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ bands is higher (about three times) to $\text{Eu}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in comparison to with $\text{Eu}_8(\text{WO}_7)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. From the obtained X-ray powders' diffraction patterns is concluded that $\text{Na}_8\text{WO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Eu}_8(\text{WO}_7)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ are isomorphs. Furthermore, it is inferred that $\text{Eu}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ exhibits a structure similar to that of $\text{Eu}_8(\text{WO}_7)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Furthermore, it is verified that the anhydrous Na_8WO_7 is stable in the 105–550 °C range, $\text{Eu}_8(\text{WO}_7)_3$ in the 110–350 °C range and $\text{Eu}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ in the 350–720 °C range.

© 2005 Published by Elsevier B.V.

Keywords: Tungstates; Molybdates; Europium; Luminescence

1. Introduction

It has been demonstrated that tungstates can act as suitable corrosion inhibitors in low-level carbon stainless steel [1]. Furthermore, mainly due to their possible applications as catalysts [2], molybdates have attracted a lot of interest in the last decades. On the other hand, in order to produce new light conversion molecular devices LCMDs [3] with high thermal stability and processability in comparison with traditional lanthanide complexes, new strategies have been adopted. One attempts to adsorb the complex on amorphous inorganic–organic hybrid surfaces [4,5], on lamellar silica [6] or insert them into polysiloxane tridimensional networks [7]. The present work is to be placed in the above-mentioned context and is dedicated to the investigation of entirely inorganic (with no organic ligand molecules) LCMDs with a high thermal stability. It is prepared in an aqueous medium at room temperature (in contrast with the well studied rare earth doped glasses). In order to achieve such purpose, the well-

known ammonium molybdate $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and a new sodium tungstate, $\text{Na}_8\text{WO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, were employed as precursors.

2. Experimental

All reagents were of analytical grade and were employed without further purification.

Sodium tungstate, Na_8WO_3 was prepared by grinding in a mortar stoichiometric amounts of $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and WO_3 for 30 min. Then, the obtained mixture was heated at 700 °C and the obtained liquid product was cooled to room temperature, turning solid. This final solid was, then, ground in a mortar. As far as the authors have checked the literature, this is a new tungstate.

The europium tungstate and molybdate were obtained by mixing stoichiometric amounts of aqueous solutions of Na_8WO_7 or $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ with aqueous solutions of EuCl_3 . In both cases, with precipitates were obtained, which were filtered off and dried under in a fume hood at room temperature for 8 h.

The X-ray diffraction patterns were obtained in a Shimadzu XD-3A equipment, using $\text{Cu-K}\alpha$ radiation (35 kV, 25 mA). The infrared spectra were obtained in a Bomem apparatus in the range 4000–400 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} , by dispersing the samples in KBr discs. Thermogravimetric curves were obtained in a Shimadzu TGA 50 apparatus under nitrogen atmosphere at a heating rate of 10 °C min^{-1} . The sodium/tungsten ratio from which the sodium tungstate formula was established was measured by EDX analysis in a Jeol equipment, model JSM T-300, with an accelerating voltage of 15 kV. The reliability of such analysis was previously verified by using a Pd (80%)/Au (20%) standard disc, and the obtained ratio was the expected one. The spectral analyses (emission

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

spectra) were performed at room temperature and 77 K (N₂) with a Jobin Yvon Ramanor U-1000 spectrometer, using a 450 W Xe lamp. The employed detector was a RCA C31034 photomultiplier tube or an intensified diode array. Excitation spectra of the compounds were registered in a ISS K2 Multifrequency Phase Fluorometer.

3. Results and discussion

The obtained thermogravimetric curves are shown in Fig. 1. Based on the experimental mass loss percentages, the formula Na₈WO₇·2H₂O can be proposed to the new synthesized tungstate. For this compound, the first mass loss step, started at 65 °C can be associated with the process: Na₈WO₇·2H₂O (s) → Na₈WO₇ (s) + 2H₂O (g) (experimental value: 7.2%; calculated value: 7.0%). After this mass loss, a large plateau, in

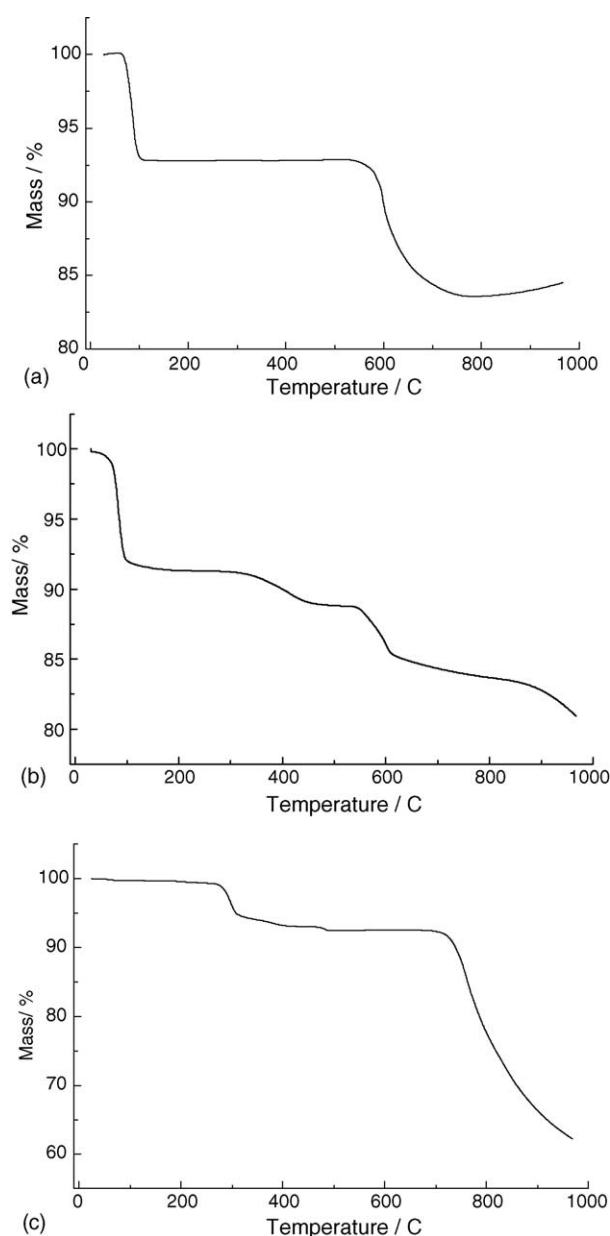


Fig. 1. Thermogravimetric curves for: (a) Na₈WO₇·2H₂O, (b) Eu₈(WO₇)₃·5H₂O, and (c) Eu₂Mo₇O₂₄·4H₂O.

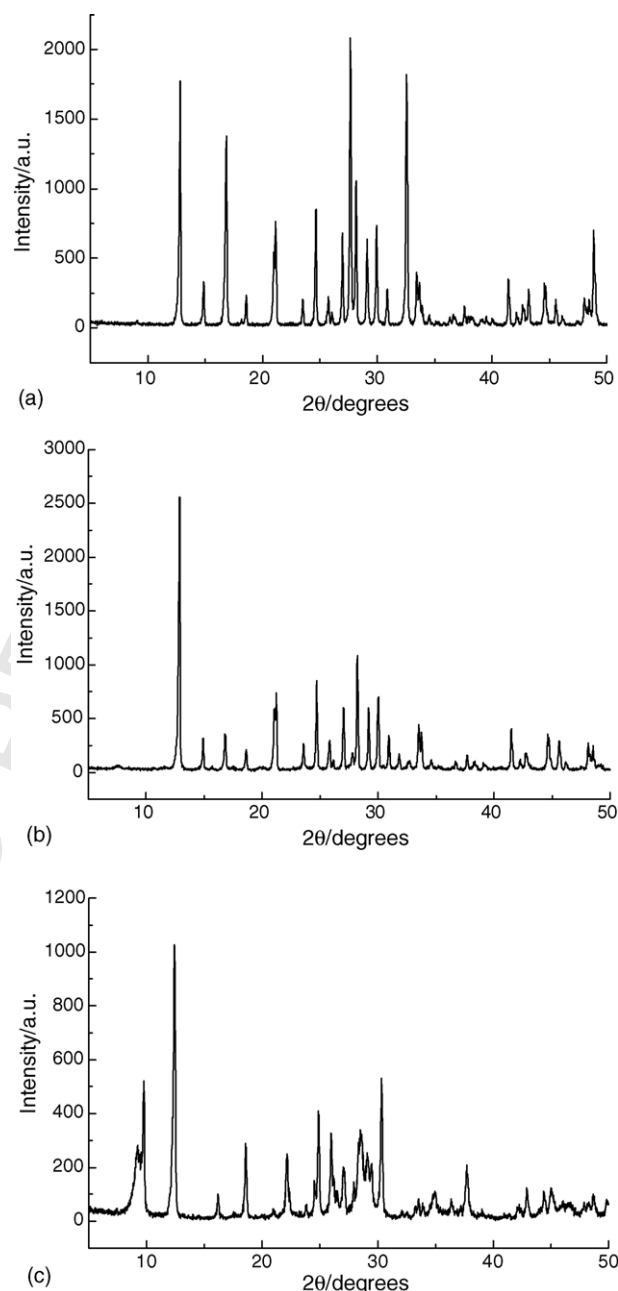


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for: (a) Na₈WO₇·2H₂O, (b) Eu₈(WO₇)₃·5H₂O, and (c) Eu₂Mo₇O₂₄·4H₂O.

the range 105–550 °C is observed. That is, the anhydrous compound is stable (from a thermal point of view) in this temperature interval. At 600 °C, a large mass loss is observed. However, as we know from the synthetic procedure, the anhydrous Na₈WO₇ melts at this temperature. Hence, the observed mass loss is associated with the evaporation of the liquid tungstate. The mass loss gain observed from 800 °C on could be attributed to a measuring error provoked by the “swinging” of the sample container due to the quick evaporation of the compound.

Based on the experimental mass loss of 8.0% observed for the first mass loss step for europium tungstate, Fig. 1(b), the formula Eu₈(WO₇)₃·5H₂O can be proposed, with the release of water molecules occurring as follows: Eu₈(WO₇)₃·5H₂O

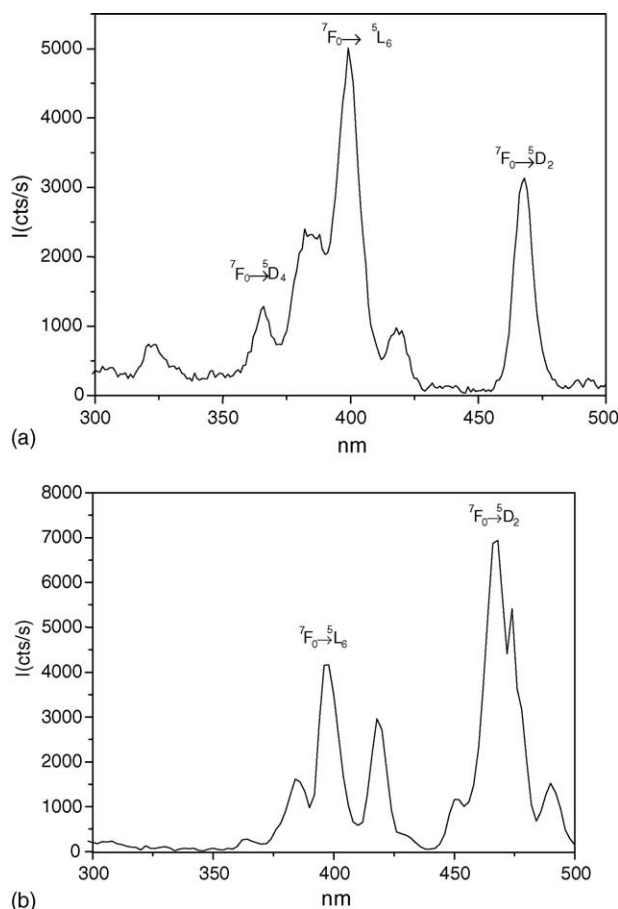


Fig. 3. Excitation spectra for: (a) $\text{Eu}_8(\text{WO}_7)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and (b) $\text{Eu}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

(s) $\rightarrow \text{Eu}_8(\text{WO}_7)_3$ (s) + $5\text{H}_2\text{O}$ (g) (calculated value: 8.0%). The anhydrous $\text{Eu}_8(\text{WO}_7)_3$ is stable in the 110–350°C range.

Based on the experimental value obtained to the first mass loss step for the europium molybdate (5.2%), the formula $\text{Eu}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ can be proposed (calculated water content = 5.0%), for which the water molecule release process is: $\text{Eu}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (s) $\rightarrow \text{Eu}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (s) + $4\text{H}_2\text{O}$ (g). So, an interchange of six NH_4^+ cations by two Eu^{3+} cations in the molybdate network has not provoked the introduction of an extra water molecule into the network. This is interesting from a structural and thermodynamic point of view. The anhydrous compound is stable up to 720 °C.

The X-ray powder diffraction patterns for the new tungstate, $\text{Na}_8\text{WO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, the europium tungstate and molybdate are shown in Fig. 2. By comparison of Fig. 2(a) and (b), it can be verified that $\text{Na}_8\text{WO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Eu}_8(\text{WO}_7)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ are isomorphs. Furthermore, from the $\text{Eu}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ diffraction pattern, Fig. 1(c), it can be inferred that this compound exhibits a structure similar to that exhibited by $\text{Eu}_8(\text{WO}_7)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

The obtained excitation spectra are shown in Fig. 3. These spectra were recorded in the 300–500 nm range and the emission was monitored at ~ 612 nm (the hypersensitive $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition of Eu^{3+}). Large bands associated with the allowed transitions ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$) from ligands are not observed. Only the bands due to the low intensity transitions ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$; $^5\text{L}_6$; $^5\text{D}_2$) schematically shown in Fig. 4, are observed.

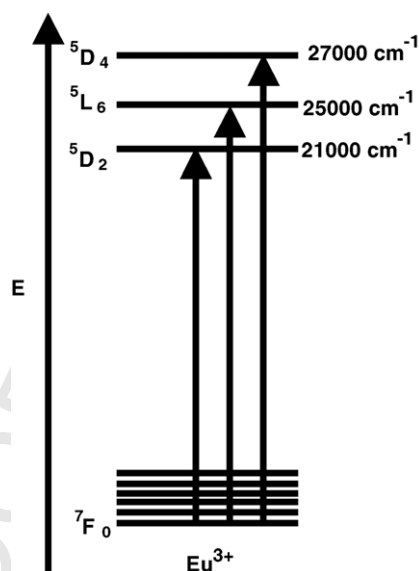


Fig. 4. The Eu^{3+} transitions of the tungstate and molybdate compounds.

The obtained emission spectra are shown in Fig. 5. In both spectra, the characteristic $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ bands are observed, with exception of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ band. By comparison of both spectra, it can be verified that the most intense band ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), due to the characteristic red emission of europium complexes, is most intense (about three times) with $\text{Eu}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in

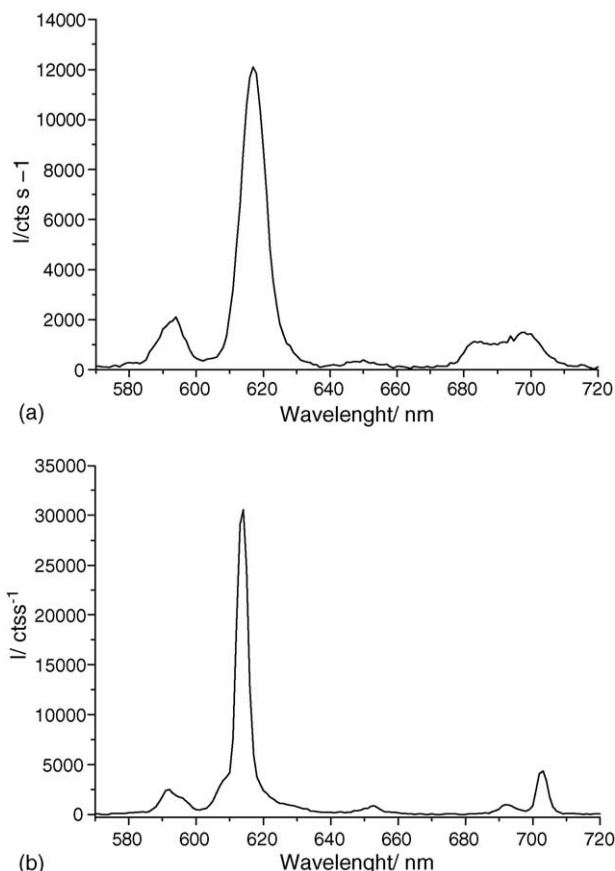


Fig. 5. Emission spectra for: (a) $\text{Eu}_8(\text{WO}_7)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and (b) $\text{Eu}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

comparison with $\text{Eu}_8(\text{WO}_7)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. The presence of five water molecules in the tungstate structure, that is, an “extra” molecule in comparison with the molybdate, can be pointed out as the main factor leading to such quenching phenomena. Furthermore, the presence of a larger number of oxygen atoms into the molybdate structure (24 for molybdate and 21 for tungstate) can promote a most efficient energy absorption and transfer to the europium cation since the oxygen atoms act as chromophors.

Acknowledgements

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

References

- [1] C.R. Alentejano, I.V. Aoki, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 2779.
- [2] D. Carson, M. Forissier, J.C. Vedrine, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* (1984) 1017.
- [3] G.F. de Sá, O.L. Malta, C. de, M. Donegá, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. da Silva Jr., *Coord. Chem. Ver.* 196 (2000) 165.
- [4] R.F. de Farias, S. Alves Jr., M.F. Belian, G.F. de Sá, *Optical Mater.* 18 (2002) 431.
- [5] R.F. de Farias, S. Alves Jr., M.F. Belian, M.R.S. Vieira, J.M. de Souza, G.G. Pedrosa, G.F. de Sá, *J. Serb. Chem. Soc.* 69 (2004) 387.
- [6] R.F. de Farias, S. Alves Jr., M.F. Belian, G.F. de Sá, *Bull. Chem. Technol. Macedônia* 23 (2004) 7.
- [7] J.M. de Souza, G.F. de Sá, W.M. de Azevedo, S. Alves Jr., F. Robson, de Farias, *Optical Mater.* 27 (2005) 1187.

Synthesis, characterization, solid state and aqueous solution fluorescence study for lanthanide-crown ether-terpyridine complexes

MÔNICA F. BELIAN†, GILBERTO F. DE SÁ†,
SEVERINO ALVES JR† and ROBSON F. DE FARIAS*‡

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

‡Departamento de Química, Universidade Federal de Roraima, Cx. Postal 167,
69301-970 Boa Vista, Roraima, Brazil

(Received ■ ■ ■ ■)

1

The complexes [Eu(12-crown-4)(terpy)(H₂O)]3Cl, [Eu(15-crown-5)(terpy)]3Cl, [Tb(12-crown-4)(terpy)(H₂O)]3Cl, [Tb(15-crown-5)(terpy)]3Cl, [Gd(12-crown-4)(terpy)(H₂O)]3Cl and [Gd(15-crown-5)(terpy)]3Cl (terpy = 2,2',6',2''-terpyridine) were synthesized and characterized by CHN elemental analysis, infrared spectroscopy and fluorescence spectroscopy. Emission spectra were obtained on both, solid state and aqueous solutions for europium and terbium complexes. The complexes exhibit good emission, even in aqueous solution, enhancing their potential for biological applications. The reduction of emission intensity, from solid state to aqueous solution, is lower for europium complexes, in comparison to terbium complexes. The [Eu(12-crown-4)(terpy)(H₂O)] · 3Cl complex exhibits an emission lifetime of 0.64 ms while [Eu(15-crown-5)(terpy)] · 3Cl exhibits a value of 0.38 ms. Furthermore, the 15-crown-5 complex emission intensity is about 3.8 times larger than the emission intensity of the 12-crown-4 complex. This ratio (3.8) is the same as observed for the A_{RAD} and A_{NRAD} for the aqueous solutions: $1225.5/339.5 = 3.6$. The aqueous solution quantum yield is higher for [Eu(12-crown-4)(terpy)(H₂O)]3Cl in comparison with [Eu(15-crown-5)(terpy)]3Cl, suggesting that 12-crown-4 exhibits a more suitable ratio than 15-crown-5.

Keywords: Luminescence; Lanthanides; Crown ether

1. Introduction

Lanthanide complexes with organic ligands are efficient Light Conversion Molecular Devices (LCMD), are an important theme in coordination chemistry and have been investigated by several research groups [1–3]. Efficient LCMDs have potential applications such as luminescent probes, in photosensitive bioinorganic compounds [4], fluoroimmunoassays [5], fluorescent lighting [6], luminescent sensors for chemical species [7] and electroluminescent devices [8].

Since the biological medium is mainly aqueous, water soluble luminescent probes could be very useful as biological chemical sensors. However, in order to penetrate the

*Corresponding author. Email: robdefarias@yahoo.com.br

cells, a compound must penetrate a “fatty” layer around the cells. In this connection, crown ethers could be very useful ligands, since they exhibit oxygen atoms that are pointing “inward”, providing very stable bonds with metal cations, e.g. alkali metals, as well as methylene groups pointing “outward”, making them liposoluble compounds.

This article reports the synthesis, characterization and photoluminescence properties of six new trivalent lanthanide complexes ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}, \text{Tb}$ and Gd) with 12-crown-4 or 15-crown-5 and 2,2':6',2''-terpyridine (terpy). Based on the experimental data for $[\text{Eu}(12\text{-crown-4})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{Cl}$ and $[\text{Eu}(15\text{-crown-5})(\text{terpy})] \cdot 3\text{Cl}$, the intensity parameters Ω_2 and Ω_4 were calculated. The energy transfer process from the triplet state (T) of ligands to the Eu^{3+} ion, lifetime, radiative and non-radiative rates and quantum efficiency were also investigated.

2. Experimental

2.1. Synthesis

The starting chemicals were $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2,2', 6',2''-terpyridine (terpy), 12-crown-4 and 15-crown-5 (Aldrich). The lanthanide compounds were synthesized from a mixture of 1:1 (mol:mol) of LnCl_3 and the crown ether (12-crown-4 or 15-crown-5) dissolved in 20 cm^3 of a 1:1 (v:v) ethanol/acetone solution. After precipitation of the complex (24 h) 2,2':6',2''-terpyridine was added (1:1). A light yellow precipitate was formed, which was filtered off, washed with cold acetone and dried under vacuum at room temperature.

2.2. Measurements

Carbon, nitrogen and hydrogen percentages in the complexes were determined from elemental analyses, using a Perkin-Elmer Model 240 microanalyzer. The spectral analyses (emission spectra) and quantum yield were performed at room temperature and 77 K (N_2) with a Jobin Yvon Ramanor U-1000 spectrometer, using a 450 W Xe lamp. The detector was a RCA C31034 photomultiplier tube or an intensified diode array. Excitation spectra of the complexes were recorded on an ISS K2 Multifrequency Phase Fluorometer. The IR vibrational spectra were obtained on a Bruker IF 566 FTIR spectrophotometer (KBr discs). The emission lifetime measurements were obtained in a SPEX Fluorog F212 spectrofluorimeter with a 150 W Xe lamp.

3. Theoretical

3.1. Intensities parameters

From the spectra shown in figure 1, it is possible to calculate the Ω_λ ($\lambda = 2$ and 4) intensity parameters by using the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ transitions. As usual, the procedure is to express the emission intensity as:

$$I_{J-J'} = \hbar\omega_{J-J'} A_{J-J'} N_J \quad (1)$$

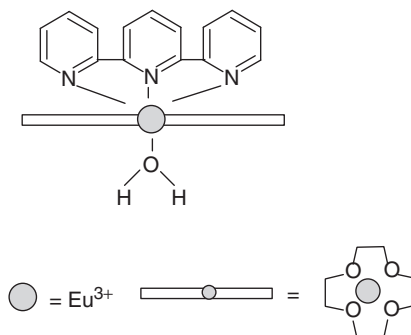


Figure 1. Schematic structure (out of scale) of the complex cation [Eu(12-crown-4)(terpy)(H₂O)].

where $\hbar\omega_{J-J'}$ is the transition energy ($J-J'$), $A_{J-J'}$ is the corresponding coefficient of spontaneous emission and N_J is the population of the emitting level (the area under the emission curve). In practice, relative intensities are measured and for the Eu(III) ion, the reference is the magnetic dipole $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition.

The experimental intensity parameter Ω_λ is determined according to equation [9]:

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

In this procedure, J -mixing is the appropriate reduced matrix element taken from ref. [10]. An average index of refraction equal to 1.5 has been used in the Lorentz local field, which is present in the expressions for the coefficients of spontaneous emission:

$$\chi = \frac{\eta(\eta^2 + 2)^2}{9} \quad (3)$$

The experimental radiative rate of spontaneous emission, A_{RAD} (table 2) was determined by summing the A_{0-J} (where $J = 1, 2$ and 4) values, obtained by the relation:

$$A_{0-J} = A_{01} \left(\frac{S_{0J}}{S_{01}} \right) \left(\frac{\nu_{01}}{\nu_{0J}} \right) \quad (4)$$

where S_{01} and S_{0J} are the integrated intensities of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ transitions ($J=2$ and 4). In this equation, ν_{01} and ν_{0J} are the energy barycenters. This relation gives the coefficient of spontaneous emission, A_{01} in equation (2), $A_{01} = 0.31 \cdot 10^{-11}(\eta)^3(\nu_{01})^3$, and its value is estimated to be around 50 s^{-1} [11]. The obtained results are summarized in table 2.

The Ω_2 and Ω_4 values indicate that the dynamic coupling mechanism is operative and possibly dominant with respect to the forced electric dipole mechanism. This may be explained by the fact that the atoms, or groups of atoms, to which the Eu^{3+} ion is coordinated, are highly polarizable [12].

Based on the emission spectrum and lifetime of the 5D_0 emitting level ($\tau = 0.64$ and 0.38 ms , for the 12-crown-4 and 15-crown-5 complexes, respectively) the emission quantum efficiency (η) of the europium ion in the compounds was calculated. First, the coefficients A_{02} and A_{04} of the forced electric dipole transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, respectively, were calculated taking the magnetic dipole of the

$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition. By the relation between the lifetime of the emitting state and the total decay rate, $A_{\text{total}} = 1/\tau = A_{\text{RAD}} + A_{\text{NRAD}}$, where A_{RAD} and A_{NRAD} are the radiative and non-radiative rates, respectively, the η value can be calculated by the following equation:

$$\eta = \frac{A_{\text{RAD}}}{A_{\text{total}}}. \quad (5)$$

3.2. Quantum yield

The quantum yields are determined according to equation 6 [ref. ■■■]

$$\Phi_x = \Phi_{\text{ref}} \left(\frac{S_x}{S_{\text{ref}}} \right) \left(\frac{A_{\text{ref}}(\lambda_{\text{ref}})}{A_x(\lambda_x)} \right) \left(\frac{I^{\text{exc}}(\lambda_{\text{ref}})}{I^{\text{exc}}(\lambda_x)} \right) \left(\frac{\eta_x^2}{\eta_{\text{ref}}^2} \right) \quad (6)$$

where Φ_{ref} is the quantum yield of the reference (tris(2,2'-bipyridyl)dichlororuthenium(II)=2.8%), S corresponds to the area under the emission spectra curve (reference or sample), $A(\lambda)$ is the absorption maximum in λ , $I(\lambda)$ is maximum excitation in λ , and η is the refraction index.

The quantum yield measurements were performed with samples in aqueous solution ($3.3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$).

4. Results and discussion

The CHN elemental analysis results, in good agreement with the proposed formulas, are summarized in table 1.

Coordination of the ligands to the lanthanide ions was investigated comparing infrared spectra of the complexes with the spectra of the free ligands. The infrared spectra of the crown ethers have a strong band around 1120 cm^{-1} attributed to the

Table 1. Elemental analysis results for the synthesized Ln-crown ether complexes. Calculated values are in parenthesis.

Complex	C (%)	H (%)	N (%)
[Eu(12-crown-4)(terpy)(H ₂ O)] · 3Cl	38.8 (39.0)	3.9 (4.0)	5.9 (6.0)
[Eu(15-crown-5)(terpy)] · 3Cl	40.7 (41.0)	4.1 (4.2)	6.5 (6.7)
[Tb(12-crown-4)(terpy)(H ₂ O)] · 3Cl	37.6 (38.0)	4.1 (4.1)	5.8 (5.9)
[Tb(15-crown-5)(terpy)] · 3Cl	39.8 (40.0)	4.6 (4.2)	5.5 (5.7)
[Gd(12-crown-4)(terpy)(H ₂ O)] · 3Cl	38.5 (38.9)	4.3 (4.0)	5.9 (6.0)
[Gd(15-crown-5)(terpy)] · 3Cl	39.4 (40.0)	4.4 (4.2)	5.7 (5.7)

Table 2. Experimental value for the radiative (A_{RAD}) and non-radiative (A_{NRAD}) rates, quantum efficiency (η), intensities parameters (Ω_2 and Ω_4), lifetime (τ) and quantum yield (Φ) for the europium-crown ether complexes.

Complex	A_{RAD} (s ⁻¹)	A_{NRAD} (s ⁻¹)	η (%)	Ω_2 (10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω_4 (10 ⁻²⁰ cm ²)	τ (ms)	Φ (%)*
[Eu(12-crown-4)(terpy)(H ₂ O)] · 3Cl	339.5	1225.2	22	4.8	1.1	0.64	7.4
[Eu(15-crown-5)(terpy)] · 3Cl	221.2	44.3	83	3.0	5.5	0.38	4.3

*Quantum yields in water ($3.3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$).

$\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ vibrational modes. In infrared spectra of the Ln^{3+} complexes this band is shifted to 1065 cm^{-1} , indicating that the oxygen atoms of the ether ring are involved in coordination. The infrared spectrum of terpyridine exhibits a strong band around 1420 cm^{-1} attributed to the $\nu_s(\text{C}=\text{N})$ vibrational modes. In the complexes this band is shifted to 1406 cm^{-1} , indicating that terpyridine is coordinated to the lanthanide ion as a chelate through the nitrogen atom. The infrared spectra of the 12-crown-4 complexes exhibit a very broad band around 3300 cm^{-1} assigned to $\nu(\text{O}-\text{H})$, in agreement with the presence of a water molecule in the coordination sphere. As an illustrative example of the proposed general coordination features of the synthesized compounds, a schematic structure of the complex cation $[\text{Eu}(\text{12-crown-4})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]$ is shown in figure 1.

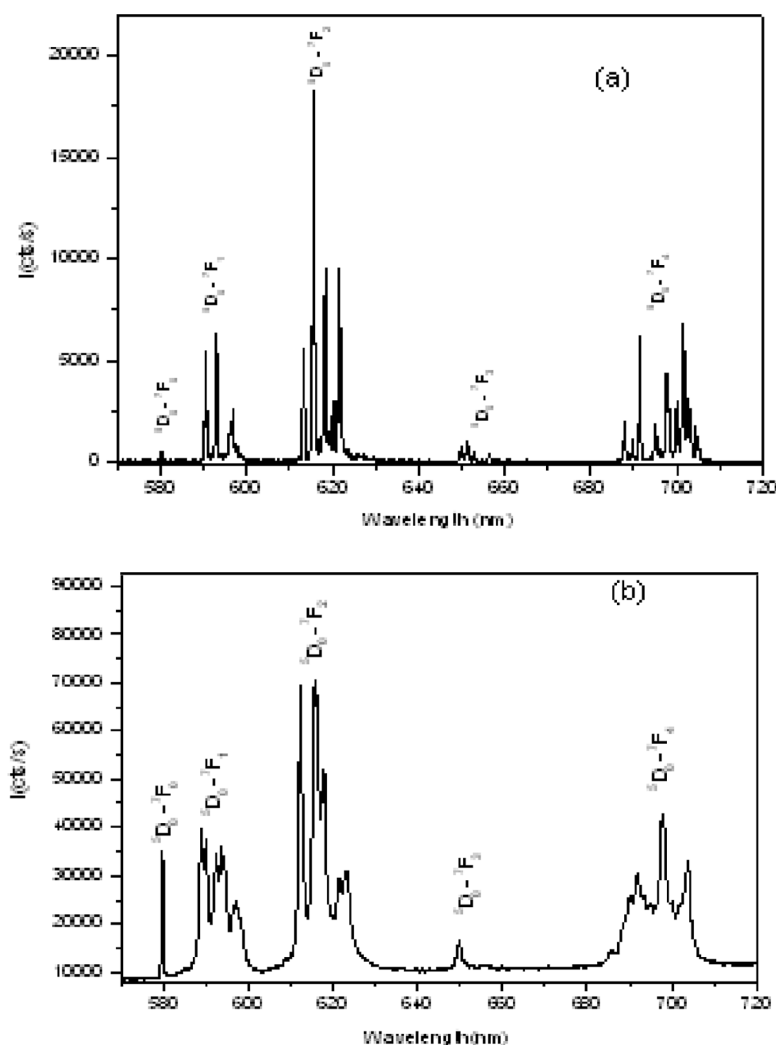


Figure 2. Emission spectra for $[\text{Eu}(\text{12-crown-4})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{Cl}$ (a) and $[\text{Eu}(\text{15-crown-5})(\text{terpy})] \cdot 3\text{Cl}$ (b).

The emission spectra were recorded in the range 570–720 nm and 450–700 nm for terbium and europium complexes respectively, at 298 and 77 K (liquid N₂), with a excitation wavelength of 350 nm. The emission spectra for solid gadolinium complexes were obtained at 77 K. Such spectra are shown in figures 2–4.

The spectrum of the europium complexes shows the $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ transitions ($J=0, 1, 2, 3$ or 4) containing $(2J+1)$ -components, suggesting the presence of only one site symmetry for the Eu(III) ion (figure 2). Also we observe in the spectrum the presence of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition, indicating low symmetry, C_n , C_{nv} or C_s .

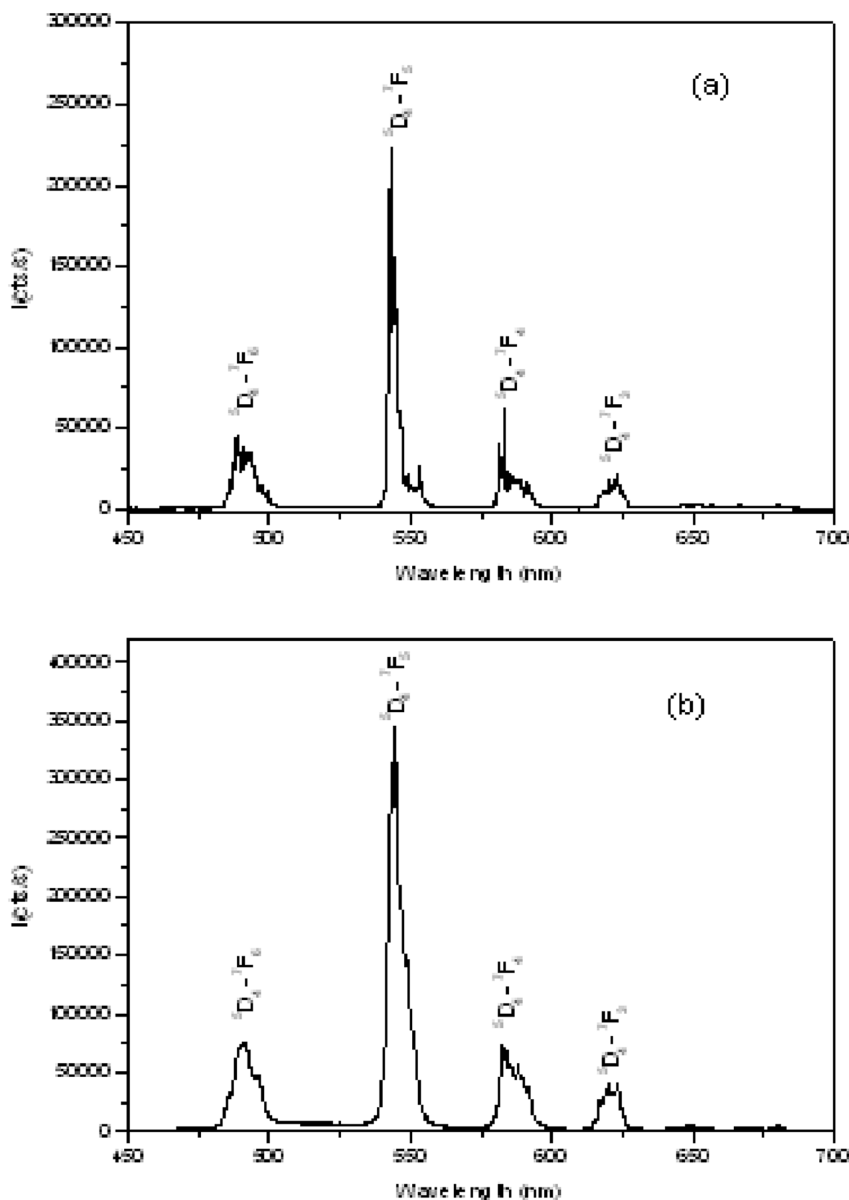


Figure 3. Emission spectra for [Tb(12-crown-4)(terpy)(H₂O)] · 3Cl (a) and [Tb(15-crown-5)(terpy)] · 3Cl (b).

Spectra of the terbium complexes are shown in figure 3 with $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ transitions, where $J=6, 5, 4$ or 3 . All the complexes had solubility and luminescence in water. A bigger intensity of emission in the terbium complexes indicates applicability in immunoassays.

145

The zero-phonon lines of the higher energy emission bands are observed at 445 nm ($22,472\text{ cm}^{-1}$) and 417 nm ($23,981\text{ cm}^{-1}$) for $[\text{Gd}(\text{12-crown-4})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{Cl}$ and

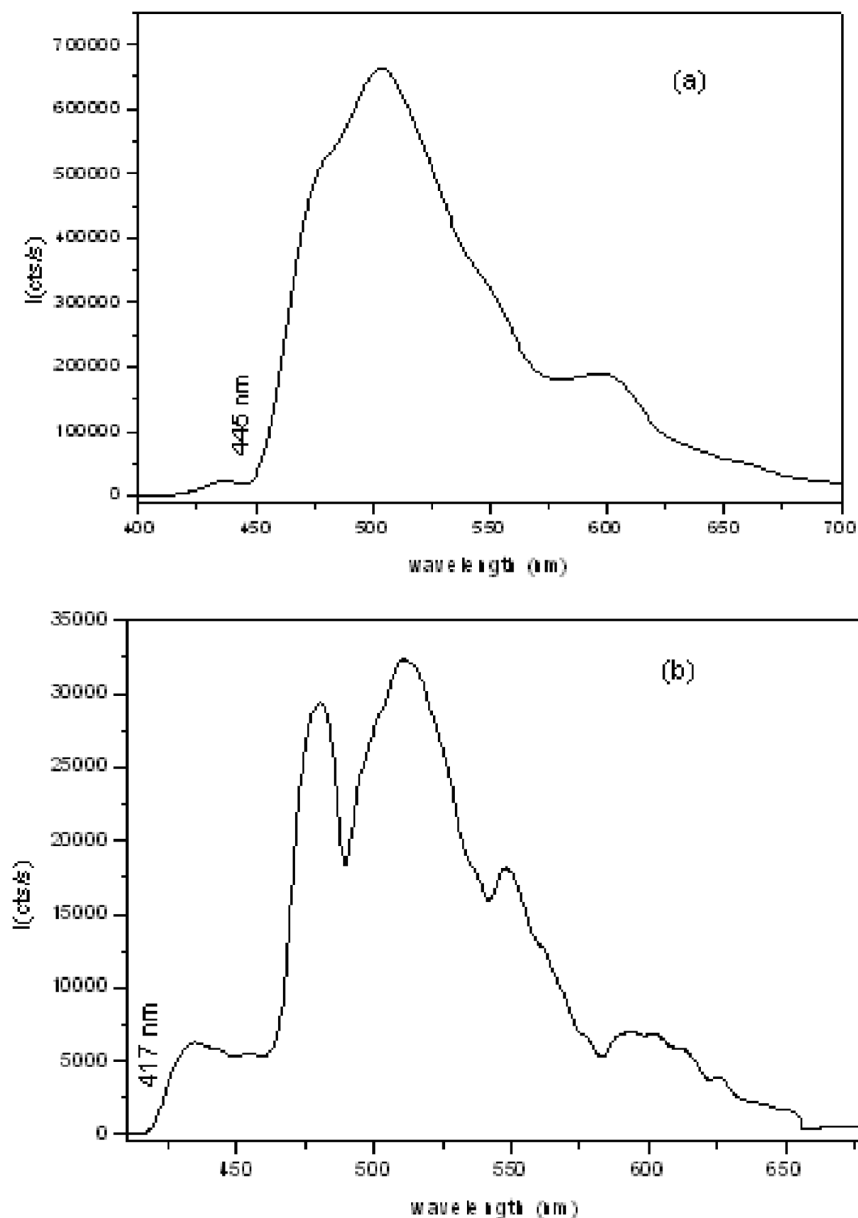


Figure 4. Emission spectra for $[\text{Gd}(\text{12-crown-4})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{Cl}$ (a) and $[\text{Gd}(\text{15-crown-5})(\text{terpy})] \cdot 3\text{Cl}$ (b).

[Gd(15-crown-5)(terpy)] · 3Cl, respectively (figure 4), suggesting that the energy transfer process is more effective in terbium complexes ($^5D_4 \rightarrow ^7F_J$; $E = 21,000 \text{ cm}^{-1}$). Decay time measurements for Gd(III) complexes provide evidence for the existence of emitting state triplets. For all the gadolinium complexes, the triplet level is resonant with 5D_4 of the terbium ion, giving an increase of the luminescence intensity.

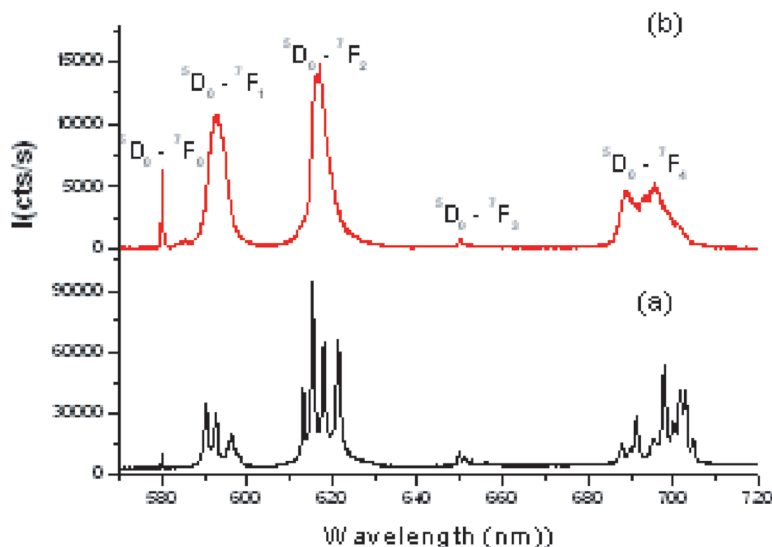


Figure 5. Emission spectra for [Eu(12-crown-4)(terpy)H₂O] · 3Cl in the solid state (a) and aqueous solution (b).

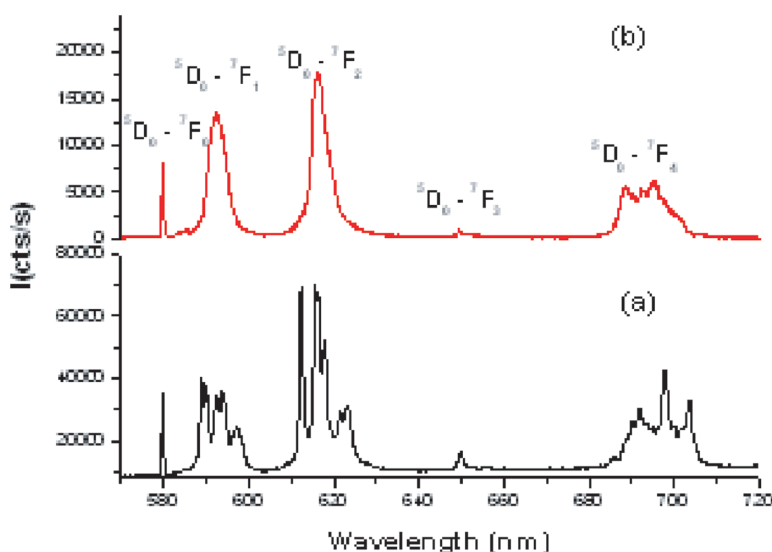


Figure 6. Emission spectra for [Eu(15-crown-5)(terpy)] · 3Cl in the solid state (a) and aqueous solution (b).

155

The solid state and aqueous solution emission spectra for europium and terbium complexes are shown in figures 5–8. The complexes exhibit good emission, even in aqueous solutions (the crown ether-Ln and terpyridine-Ln bonds are very stable. So, it is inferred that the complex cations still remain in aqueous solution) enhancing their potential for possible biological applications. Reduction of the emission intensity for solid state to aqueous solution, is lower for europium complexes, in comparison with terbium complexes.

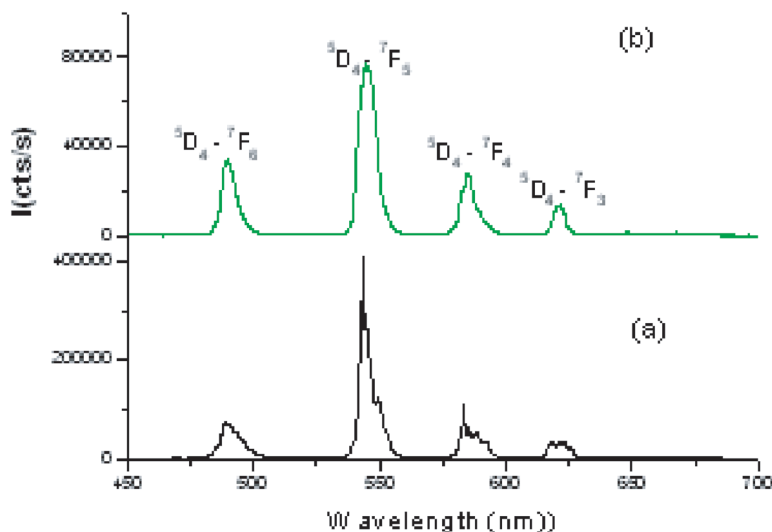


Figure 7. Emission spectra for [Tb(12-crown-4)(terpy)(H₂O)]·3Cl in the solid state (a) and aqueous solution (b).

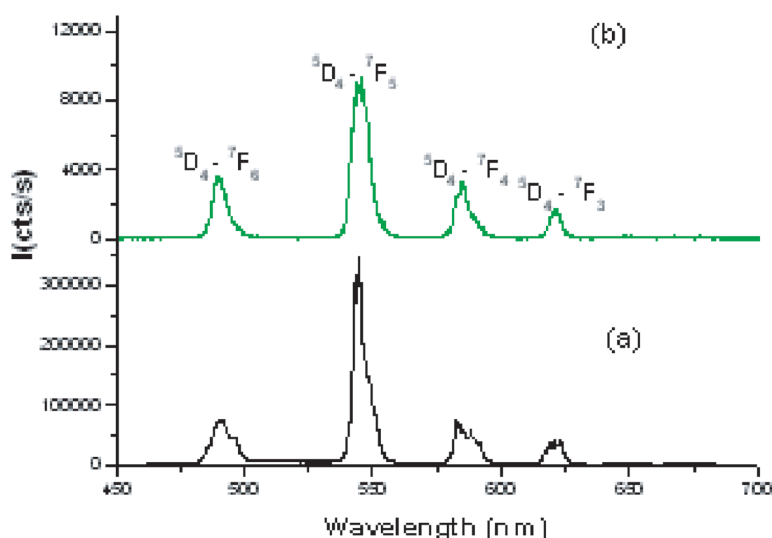


Figure 8. Emission spectra for [Tb(15-crown-5)(terpy)]·3Cl in the solid state (a) and aqueous solution (b).

The obtained intensity parameters, quantum efficiency and quantum yields are summarized in table 2. The Ω_2 and Ω_4 values of the $[\text{Eu}(\text{12-crown-4})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{Cl}$ complex, suggest that the environment is more polarizable compared with $[\text{Eu}(\text{15-crown-5})(\text{terpy})] \cdot 3\text{Cl}$.

The $[\text{Eu}(\text{12-crown-4})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{Cl}$ complex exhibits an emission lifetime of 0.64 ms while the $[\text{Eu}(\text{15-crown-5})(\text{terpy})] \cdot 3\text{Cl}$ exhibits a value of 0.38 ms. Despite the longer lifetime exhibited by 12-crown-4 it exhibits a low quantum efficiency due to the larger values of non-radioactive rate, compared with the radioactive rate (about four times larger). Furthermore, comparing the spectra shown in figure 2 and the data in table 2, 15-crown-5 complex emission intensity is about 3.8 times larger than the emission intensity of the 12-crown-4 complex. This ratio (3.8) is also observed for the A_{RAD} and A_{NRAD} for the aqueous solution complexes: $1225.5/339.5 = 3.6$. Such facts are probably related with the presence of one water molecule in the coordination sphere of the 12-crown-4 complex, resulting in a low quantum efficiency. Furthermore, the quantum efficiency relation for such compounds is $83/22 = 3.8$.

Inspection of table 2 data, show that the aqueous solution quantum yield is higher for $[\text{Eu}(\text{12-crown-4})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{Cl}$ than $[\text{Eu}(\text{15-crown-5})(\text{terpy})] \cdot 3\text{Cl}$, probably related to the crown ether ratio; 12-crown-4 exhibits a more suitable ratio in comparison with 15-crown-5.

5. Conclusions

- (a) The water-soluble Eu^{3+} and Tb^{3+} crown ether-terpyridine complexes (Eu^{3+} , mainly) are possible chemical probes for biological applications, taking into account their luminescent properties.
- (b) For possible biological applications, and taking into account the water solution quantum yields for europium complexes, 12-crown-4 exhibits a more suitable ratio in comparison with 15-crown-5.

Acknowledgements

The authors are grateful to CNPq for fellowships and CNPq, RENAMI and Instituto do Milênio for financial support.

References

- [1] J.-M. Lehn. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 1304 (1990).
- [2] J.-C.G. Buzli. In *Lanthanides Probes in Life, Chemical and Earth Sciences. Theory and Practice*, Ch. 7, J.-C.G. Buzli, G.R. Choppin (Eds), Elsevier, Amsterdam (1989).
- [3] N. Sabbatine, M. Guardigli, I. Manet, et al. *Pure Appl. Chem.*, **67**, 135 (1995).
- [4] W.M. de Azevedo, P.N. dos Anjos, O.L. Malta, G.F. de Sá. *J. Lumin.*, **60/61**, 493 (1994).
- [5] L.A. Hemmilä. *Application of Fluorescence in Immunoassays*, Wiley, New York (1989).
- [6] C.R. Ronda. *J. Alloys Compd.*, **225**, 534 (1995).

- [7] N. Sabbatine, M. Guardigli, J.-M. Lehn. *Coord. Chem. Rev.*, **123**, 201 (1993).
- [8] C.G.C. Gameiro, E.F. da Silva Jr, S. Alves Jr, G.F. de Sá, P.A. Santa-Cruz. *Mater. Fórum*, **315**, 249 (1999).
- [9] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R. Gonçalves e Silva, S. Alves Jr, F.S. Farias Jr, A.V.M. de Andrade. *J. Lumin.*, **75**, 255 (1997).
- [10] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite. Energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF₃, Report, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, unpublished.
- [11] G.F. de Sá, O.L. Malta, C.M. Donegá, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. da Silva Jr. *Coord. Chem. Rev.*, **196**, 165 (2000).
- [12] R.D. Peacock. *Struct. Bonding*, **22**, 83 (1975).