

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**Síntese de complexos benzenotricarboxilatos  
de terras raras e estudo de suas propriedades  
fotoluminescentes**

**Ernesto Rezende Souza**

São Paulo

*15.05.2008*

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Ernesto Rezende Souza**

**Síntese de complexos benzenotricarboxilatos  
de terras raras e estudo de suas propriedades  
fotoluminescentes**

*Dissertação de Mestrado submetida ao  
Instituto de Química da Universidade  
de São Paulo como parte dos requisitos  
necessários à obtenção do grau de  
Mestre em Química Inorgânica.*

*Orientador: Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito*

São Paulo

15.05.2008

Ernesto Rezende Souza  
Síntese de complexos benzenotricarboxilatos de terras raras e estudo de suas  
propriedades fotoluminescentes.

*Dissertação apresentada ao Instituto  
de Química da Universidade de São  
Paulo para obtenção do Título de  
Mestre em Química Inorgânica.*

Aprovado em: \_\_\_\_\_

**Banca Examinadora**

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

*A meus pais, que abdicaram de  
muitos de seus planos pessoais  
para que eu e meus irmãos  
pudéssemos realizar os nossos.*

## **Agradecimentos**

Ao CNPq, Capes e RENAMI pelo suporte financeiro.

Ao IQ-USP pela oportunidade oferecida.

Ao Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito pela orientação, amizade sincera e exemplo marcante de profissionalismo e de humanismo.

Aos técnicos da Central Analítica do Instituto de Química da USP-São Paulo pelas análises realizadas.

Aos profs. Drs. Henrique E. Toma, Koiti Araki, Vera R. L. Constantino, Denise O. Silva e Maria Encarnación V. S. Iha, por cederem equipamentos e laboratórios para realização de análises apresentadas neste trabalho.

Aos profs. Drs. Flávio M. Vichi e Márcia L. A. Temperini, pelas importantes indicações e sugestões no exame de qualificação.

Aos professores doutores Carlos Alberto, Maria Cláudia Felinto e Wanda de Oliveira, pela ajuda e preocupação para com o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os membros do Laboratório dos Elementos do Bloco f: Ana, Cláudia, Gerson, Ivan, Kai, Zé, Kátia, Lucas, Marco, Roberval e Tiago, pela amizade, ajuda e companhia indispensáveis para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos e familiares em Brasília, que sempre me ajudaram, apesar da distância, e especialmente aos meus pais.

Aos amigos do IQ: Sidnei, Vitor, Marcelo, Tiago, Otávio, Fernando, Luis, Bruno e a todos aqueles que contribuíram para meu crescimento pessoal e profissional durante este período.

## RESUMO

Souza, E. R. **Síntese de complexos benzenotricarboxilatos de terras raras e estudo de suas propriedades fotoluminescentes**. 2008. 128 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

O presente trabalho aborda a síntese e caracterização de complexos benzenotricarboxilatos de íons  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , com o intuito de investigar suas características químicas e estruturais e correlacioná-las com as propriedades fotoluminescentes.

Os complexos benzenotricarboxilato  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  foram sintetizados em solução aquosa, e apresentaram-se na forma de pós brancos, não-higroscópicos e insolúveis em solventes polares ou apolares. Os complexos com o ligante EMA se mostraram isomórficos e com grau de hidratação igual a dois. Os complexos com o ligante TLA também apresentaram isomorfismo, mas com estrutura cristalina diferente da dos complexos com os outros ligantes. Os complexos  $[\text{Eu}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_6]$  e  $[\text{Gd}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_6]$  apresentaram a mesma estrutura cristalina; entretanto, o complexo  $[\text{Tb}(\text{TMA})]$  se mostrou anidro, o que foi confirmado pela termoanálise. Os espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos evidenciaram que os ligantes  $\text{BTC}^{3-}$  se coordenam aos íons  $\text{TR}^{3+}$  através dos grupos carboxilato desprotonados.

Os espectros de fosforescência dos complexos  $[\text{Gd}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  exibem uma banda larga característica da emissão de cor azul dos ligantes  $\text{BTC}^{3-}$  (c.a. 450 nm); as medidas das energias dos estados tripleto  $T_1$  dos ligantes mostraram que as energias dos estados variam de 25100 a 25700  $\text{cm}^{-1}$ , energia que é superior às dos níveis emissores  $^5\text{D}_0$  e  $^5\text{D}_4$  dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , respectivamente. A eficiente transferência de energia ligante- $\text{TR}^{3+}$  ( $\text{TR}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ ) nos complexos é comprovada pelos seus espectros de excitação (a banda de excitação do ligante apresenta alta intensidade, com máximo em c.a. 295 nm) e de emissão (não apresentam a banda de fosforescência do ligante, mas sim as transições características dos

íons  $\text{TR}^{3+}$ ). Os espectros de emissão dos complexos  $[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  evidenciaram a intensa luminescência de cor verde destes complexos, especialmente do complexo anidro  $[\text{Tb}(\text{TMA})]$ , que apresenta a grande vantagem de não sofrer supressão de luminescência causada pelos níveis vibracionais intermediários da água. Os espectros de luminescência dos complexos  $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  apresentam bandas desdobradas em picos finos bem definidos, o que significa que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  nos complexos se encontram em sítios de simetria bem definida, corroborando o caráter cristalino indicados pelos difratogramas de raios X.

Dentre os complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$ , os maiores tempos de vida dos estados emissores correspondem aos estados  $T_1$  dos ligantes  $\text{BTC}^{3-}$  nos complexos com o íon  $\text{Gd}^{3+}$  (entre 7,386 e 12,025 ms), seguidos pelo nível  $^5\text{D}_4$  do íon  $\text{Tb}^{3+}$  (entre 0,712 e 1,265) e por fim pelo nível  $^5\text{D}_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  (entre 0,253 e 0,630). Os complexos  $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  ainda apresentaram valores de eficiência quântica entre 12 e 24%. Este valor decresce com o aumento do número de moléculas de água do sistema, evidenciando o seu caráter supressor de luminescência.

Os complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  mostram-se promissores para serem aplicados como marcadores ópticos, camadas emissoras em dispositivos eletroluminescentes e no desenvolvimento de fluoroimunoensaios, devido: i) ao caráter monocromático das emissões dos complexos com  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ ; ii) à elevada intensidade luminescente dos complexos  $[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$ ; e iii) às emissões nas três cores primárias apresentadas por estes complexos, dentre os quais os complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  se mostraram bons Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs).

**Palavras-chave:** *complexos benzenotricarboxilato, fotoluminescência, terras raras; európio, gadolínio, térbio.*



## ABSTRACT

Souza, E. R. **Synthesis of rare earths benzenetricarboxylate complexes and study of their photoluminescent properties.** 2008. 128 p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This work reports the synthesis and characterization of  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  benzenetricarboxylate complexes and the correlation of their structural and chemical characteristics with their photoluminescent properties.

The benzenetricarboxylate complexes  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  were prepared in aqueous solution, and were obtained in the form of white, insoluble and non-hygroscopic powders. The  $[\text{TR}(\text{EMA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  complexes presents isomorphism among them as as the  $[\text{TR}(\text{TLA})(\text{H}_2\text{O})_4]$  complexes. The thermoanalysis curves showed that the  $[\text{Eu}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_6]$  and  $[\text{Gd}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_6]$  complexes have the same crystalline structure. However, the  $[\text{Tb}(\text{TMA})]$  complex is anhydrous. The IR spectra of the  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  complexes confirm that the  $\text{BTC}^{3-}$  ligands are coordinated to the  $\text{TR}^{3+}$  ions through the carboxylate groups.

The phosphorescence spectra of  $[\text{Gd}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  complexes exhibit a broad and characteristic emission band of the  $\text{BTC}^{3-}$  ligands (c.a. 450 nm); the measure of the ligands  $T_1$  states indicated that the  $T_1$  state energies varies between 25100 and 25700  $\text{cm}^{-1}$ , which is highest than  $^5\text{D}_0$  and  $^5\text{D}_4$  states of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  ions, respectively. The efficiency of the ligand- $\text{TR}^{3+}$  energy transfer in the  $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  and  $[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  complexes is confirmed by their spectra of excitation (high intensity of the ligand excitation band, c.a. 295 nm) and emission (they have no ligand phosphorescence band, but the characteristics emission bands of  $\text{TR}^{3+}$  ions). The emission spectra of the  $[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  complexes exhibit their highly intense green luminescence, specially to the anhydrous  $[\text{Tb}(\text{TMA})]$  complex, that present the advantage of not undergoing the luminescence suppression effect

caused by coupling with the intermediary vibrational levels of the water molecules. The luminescence spectra of  $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  complexes presents non-degenerated emission bands in thin and well defined peaks, indicating that the  $\text{Eu}^{3+}$  ions are in chemical environment with well defined symmetry, confirming the crystalline character indicated by the X-rays diffractograms.

The longest emission lifetimes (between 7,386 and 12,025 ms) of the  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  complexes were found with the  $\text{Gd}^{3+}$  complexes, followed by the  $\text{Tb}^{3+}$  complexes (0,712 to 1,265 ms), and the  $\text{Eu}^{3+}$  complexes (0,253 to 0,630 ms). The  $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  complexes presented quantum efficiencies between 12 and 24%. This value decreases with the growth of the hydration degree of the complex.

The  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  complexes are promising candidates for applications such as optical markers, emission layers in electroluminescent devices and in the developing of fluoroimmunoassays due to: i) the monochromatic character of the  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  complexes emissions; ii) the high luminescence intensities of the  $[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  complexes; and iii) the emissions in the three primary colors presented by this complexes. Moreover, the  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  complexes are efficient light conversion molecular devices (LCMDs).

**Keywords:** *benzenetricarboxylate complexes, photoluminescence, rare earths, europium, gadolinium, terbium.*

# Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Gráficos das quatro primeiras energias de ionização dos elementos TR [3].	25
<b>Figura 2.2:</b> Distribuição radial da densidade eletrônica dos orbitais 4f, 5s e 5p em um íon $TR^{3+}$ .	26
<b>Figura 2.3:</b> diminuição dos raios iônicos dos íons $TR^{3+}$ ao longo da série lantanídica.	27
<b>Figura 2.4:</b> Diagrama parcial das energias dos níveis espectroscópicos dos íons $TR^{3+}$ , tomados de monocristais de $LaF_3$ dopados [7].	29
<b>Figura 2.5:</b> Diagrama dos níveis de energia par a configuração $4f^2$ do íon $Pr^{3+}$ .	34
<b>Figura 2.6:</b> Mecanismos de transferência de energia em complexos com íons $TR^{3+}$ .	40
<b>Figura 2.7:</b> Ácidos benzenotricarboxílicos utilizados na síntese dos complexos. Os valores do pKa de cada ácido carboxílico são apresentados em ordem decrescente de acidez [62]. O ácido trimelítico foi obtido pela solubilização do anidrido 1,2,4-benzenotricarboxílico em água.	45
<b>Figura 3.1:</b> Fluxograma da síntese dos complexos $[TR(BTC)(H_2O)_n]$ .	57
<b>Figura 4.1:</b> Difrátogramas de raios X (pó) do ácido $H_3EMA$ e dos complexos $[TR(EMA)(H_2O)_2]$ .	68
<b>Figura 4.2:</b> Difrátogramas de raios X (pó) do ácido $H_3TLA$ e dos complexos $[TR(TLA)(H_2O)_4]$ .	68
<b>Figura 4.3:</b> Difrátogramas de raios X (pó) do ácido $H_3TMA$ e dos complexos $[TR(TMA)(H_2O)_n]$ .	69
<b>Figura 4.4:</b> Curvas termogravimétricas e derivadas do ácido $H_3EMA$ e dos complexos $[TR(EMA)(H_2O)_2]$ , obtidas no intervalo de 30 a 900 °C sob atmosfera de ar sintético.	71
<b>Figura 4.5:</b> Curvas termogravimétricas e derivadas do ácido $H_3TLA$ e dos complexos $[TR(TLA)(H_2O)_4]$ , obtidas no intervalo de 30 a 900 °C sob atmosfera de ar sintético.	72

<b>Figura 4.6:</b> Curvas termogravimétricas e derivadas do ácido H <sub>3</sub> TMA e dos complexos [TR(TMA)(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ], obtidas no intervalo de 30 a 900 °C sob atmosfera de ar sintético.....	73
<b>Figura 4.7:</b> Gráfico da energia de ligação <i>E</i> em função da deformação <i>x</i> , onde o mínimo de energia ocorre em <i>x</i> = 0. ....	76
<b>Figura 4. 8:</b> principais modos de coordenação encontrados em complexos de carboxilato....	77
<b>Figura 4.9:</b> Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante H <sub>3</sub> EMA, do seu composto iônico Na <sub>3</sub> EMA e de seus complexos com Eu <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup> e Tb <sup>3+</sup> , obtidos em pastilha de KBr e à temperatura ambiente. ....	79
<b>Figura 4.10:</b> Espectros de absorção na região do infravermelho do precursor anidrido 1, 2, 4-benzenotricarboxílico, do ligante H <sub>3</sub> TLA, do seu composto iônico Na <sub>3</sub> TLA e de seus complexos com Eu <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup> e Tb <sup>3+</sup> , obtidos em pastilha de KBr e à temperatura ambiente. ....	80
<b>Figura 4.11:</b> Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante H <sub>3</sub> TMA, do seu composto iônico Na <sub>3</sub> TMA e de seus complexos com Eu <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup> e Tb <sup>3+</sup> , obtidos em pastilha de KBr e à temperatura ambiente. ....	81
<b>Figura 4.12:</b> Modos de coordenação possíveis dos complexos [TR(EMA)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] segundo as frequências de estiramento dos grupos carboxilato. ....	85
<b>Figura 4.13:</b> Modos de coordenação possíveis dos complexos [TR(TLA)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] segundo as frequências de estiramento dos grupos carboxilato. ....	86
<b>Figura 4.14:</b> Modos de coordenação dos complexos [TR(TMA)(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] com európio e gadolínio (a) e térbio (b), de acordo com os espectros de absorção no infravermelho.....	87
<b>Figura 5.1:</b> Fotografias de três complexos [TR(BTC)(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] sob radiação ultravioleta ( $\lambda_{exc.} = 254$ nm).....	92
<b>Figura 5.2:</b> Espectros de excitação (a) e emissão (b) dos complexos [Gd(BTC)(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] a 77 K. ....	95
<b>Figura 5.3:</b> Espectros de excitação (a) e emissão (b) dos complexos [Gd(BTC)(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] a 298K. ....	95

<b>Figura 5.4:</b> Espectros de emissão resolvidos no tempo dos complexos [Gd(BTC)(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] a 77 K. Os comprimentos de onda de excitação e o retardo utilizados são (respectivamente): [Gd(EMA)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]: 296 nm e 1 ms; [Gd(TLA)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]: 303 nm e 5 ms; [Gd(TMA)(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]: 310 nm e 0,1 ms.....	97
<b>Figura 5.5:</b> Fotografia do complexo [Tb(TMA)] sob radiação visível (a) e ultravioleta (b)...	99
<b>Figura 5.6:</b> Espectros de excitação dos complexos [Tb(BTC)(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] a 298 K.....	100
<b>Figura 5.7:</b> Espectros de excitação dos complexos [Tb(BTC)(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] a 77 K.....	101
<b>Figura 5.8:</b> Espectros de emissão dos complexos [Tb(BTC)(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] a 298 K.....	102
<b>Figura 5.9:</b> Espectros de emissão dos complexos [Tb(BTC)(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] a 77 K.....	103
<b>Figura 5.10:</b> Espectros de emissão dos complexos [Eu(BTC)(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] a 298 K.....	107
<b>Figura 5.11:</b> Espectros de emissão dos complexos [Eu(BTC)(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] a 77 K . Os espectros em detalhe são ampliações das emissões oriundas do nível <sup>5</sup> D <sub>1</sub> no intervalo de 510 a 590 nm. ....	108
<b>Figura 5.12:</b> Espectros de excitação dos complexos [Eu(BTC)(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] a 298 K.....	110
<b>Figura 5.13:</b> Espectros de excitação dos complexos [Eu(BTC)(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] a 77 K.....	111
<b>Figura 5.14:</b> Diagrama do mecanismo de transferência de energia mais provável para os complexos [Eu(BTC)(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] e [Tb(BTC)(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ]. Os tempos dos processos foram obtidos da referência [4]. ....	113
<b>Figura 5.15:</b> curvas de decaimento das luminescências dos complexos [Eu(BTC)(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] e [Tb(BTC)(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] a 77 K, onde BTC = EMA, TLA E TMA. ....	115
<b>Figura 5.16:</b> Diagrama de cromaticidade dos complexos [TR(BTC)(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ]. ....	121

## Lista de tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Configurações eletrônicas e níveis espectroscópicos fundamentais dos elementos TR, de seus íons $TR^{3+}$ [2] e valores dos raios iônicos dos íons $TR^{3+}$ .....	28
<b>Tabela 2.2:</b> Combinações possíveis de $M_L$ e $M_S$ para arranjar os dois elétrons equivalentes da configuração $4f^2$ . Os microestados para os valores de $M_S$ de -1 a -6 são análogos aos de $M_S$ de 1 a 6. ....	32
<b>Tabela 2.3:</b> Termos espectroscópicos e números de níveis e microestados possíveis para as configurações contendo elétrons $f$ equivalentes. ....	35
<b>Tabela 4.1:</b> Resultados de CHN e de titulação complexométrica para os complexos $[TR(BTC)(H_2O)_n]$ . ....	65
<b>Tabela 4.2:</b> Freqüências das bandas relativas ao grupo COOH nos espectros de infravermelho dos ligantes $H_3BTC$ e de seus complexos de $Eu^{3+}$ , $Gd^{3+}$ e $Tb^{3+}$ .....	83
<b>Tabela 4.3:</b> Freqüências das bandas nos espectros de infravermelho dos ligantes $H_3BTC$ e de seus complexos. ....	84
<b>Tabela 5.1:</b> Comparação entre as medidas das energias (em $cm^{-1}$ ) dos estados $T_1$ dos complexos $[Gd(BTC)(H_2O)_n]$ a 77 K tomadas em tempos de detecção diferentes .....	98
<b>Tabela 5.2:</b> Comparação entre as medidas das energias (em $cm^{-1}$ ) dos estados $T_1$ dos complexos $[Gd(BTC)(H_2O)_n]$ tomadas em temperaturas e tempos de detecção diferentes. ....	98
<b>Tabela 5.3:</b> Energias (em $cm^{-1}$ ) dos picos das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{0-6}$ do íon $Tb^{3+}$ nos complexos $[Tb(BTC)(H_2O)_n]$ a 77 K, onde BTC = EMA, TLA, TMA. ....	104
<b>Tabela 5.4:</b> Energias (em $cm^{-1}$ ) dos picos das transições $^5D_{0,1} \rightarrow ^7F_{0-4}$ do íon $Eu^{3+}$ nos complexos $[Eu(BTC)(H_2O)_n]$ a 77 K, onde BTC = EMA, TLA, TMA. ....	109
<b>Tabela 5.5:</b> Tempos de vida $\tau$ (em ms) dos estados emissores dos complexos $[TR(BTC)(H_2O)_n]$ a 77 e 298 K. ....	116
<b>Tabela 5.6:</b> Parâmetros de intensidade $\Omega_{2,4}$ , tempos de vida $\tau$ , coeficientes de emissão $A$ , razões $R$ entre as intensidades das bandas $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,2}$ e eficiências quânticas $\eta$ dos complexos $[Eu(BTC)(H_2O)_n]$ . ....	119
<b>Tabela 5.7:</b> Coordenadas das emissões dos complexos $[TR(BTC)(H_2O)_n]$ . ....	121

# SUMÁRIO

1.1. Introdução.....	17
1.2. Objetivos .....	20
1.3. Referências .....	21
2.1. Terras raras .....	24
2.1.1. Algumas características eletrônicas dos íons terras raras.....	24
2.1.2 Níveis de energia do íon $\text{Pr}^{3+}$ .....	30
2.2. Luminescência de íons $\text{TR}^{3+}$ .....	36
2.2.1. Aplicações dos íons $\text{TR}^{3+}$ .....	41
2.3. Complexos benzenotricarboxilatos de terras raras.....	43
2.4. Referências .....	47
3.1. Preparação de cloretos de terras raras .....	56
3.2. Síntese dos complexos benzenotricarboxilatos de terras raras .....	56
3.3. Medidas instrumentais.....	58
3.3.1. Análise Elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) .....	58
3.3.2. Titulação complexométrica .....	58
3.3.3. Difractometria de raios X .....	59

3.3.4. Análise termogravimétrica .....	59
3.3.5. Espectroscopia de absorção no infravermelho .....	60
3.3.6. Espectroscopia de fotoluminescência .....	60
3.4. Referências .....	61
4.1. Propriedades gerais dos complexos [TR(BTC)(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] .....	63
4.2. Caracterização estequiométrica dos complexos [TR(BTC)(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] .....	64
4.3. Difração de raios X.....	66
4.3.1. Difração de raios X pelo método do pó.....	67
4.4. Análise termogravimétrica .....	69
4.5. Espectroscopia de absorção no infravermelho .....	75
4.6. Referências .....	89
5.1. Espectroscopia de fosforescência dos complexos de Gd <sup>3+</sup> .....	92
5.2.1. Determinação experimental das energias dos estados tripleto dos ligantes BTC <sup>3-</sup> .....	96
5.2. Fotoluminescência dos complexos [Tb(BTC)(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ].....	99
5.3. Fotoluminescência dos complexos [Eu(BTC)(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ].....	105
5.4. Tempos de vida das emissões dos complexos [TR(BTC)(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] .....	113
5.5.1. Parâmetros de intensidade experimentais dos complexos Eu <sup>3+</sup> .....	116



5.5. Cromaticidade das emissões dos $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$ .....	119
5.6. Referências .....	122
6.1. Conclusão .....	125
6.2. Perspectivas futuras .....	127

# Capítulo 1

## Introdução e Objetivos

1.1. Introdução

1.2. Objetivos

1.3. Referências

---

## 1.1. Introdução

A família das terras raras compreende os elementos Sc, Y, La e os quatorze elementos lantanídeos (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu), perfazendo um total de dezessete elementos, todos pertencentes à família III B da Tabela Periódica. Devido ao fato de os elementos terras raras (especialmente os elementos lantanídeos, Ln) apresentarem propriedades químicas muito semelhantes entre si, sua obtenção como elementos puros é muito recente. A separação destes metais é bastante dispendiosa, e alguns modos de obtê-los são por cristalização fracionada, precipitação e reações térmicas [1, 2].

O nome terras raras (TR) não é muito adequado, visto que o metal TR não-radioativo menos abundante na crosta terrestre, Tm (0,5 ppm), é mais abundante do que os elementos ouro, platina selênio, cádmio, prata e iodo. Minérios contendo  $TR^{n+}$  são encontrados em várias partes do mundo, principalmente na China, Índia, EUA e Austrália. Apesar de serem encontrados em mais de trinta minerais diferentes, apenas dois são comercialmente interessantes: a monazita e a bastnaesita [3].

Os elementos lantanídeos são caracterizados por apresentarem uma configuração eletrônica onde a subcamada 4f, que contém os elétrons opticamente ativos, não é a mais externa. As subcamadas  $5s^2$  e  $5p^6$  apresentam distribuição radial mais externa que a dos orbitais 4f [4]. Assim, os elétrons  $4f^n$  são eficientemente blindados das influências do ambiente químico pelas subcamadas  $5s^2$  e  $5p^6$ . Desta forma, as transições intraconfiguracionais  $4f^n-4f^n$  apresentam caráter atômico e, conseqüentemente, bandas finas são observadas nos seus espectros de absorção e emissão, revelando que os níveis eletrônicos dos íons  $TR^{3+}$  apresentam energias bem definidas [5]. Como as transições 4f sofrem pequeno efeito nefelauxético sob a influência do ambiente químico, os baricentros das transições apresentam pequenos deslocamentos, facilitando assim a interpretação de seus dados

espectrais. Por outro lado, os desdobramentos das transições dos íons  $TR^{3+}$  são sensíveis ao ambiente químico em torno do íon metálico [6].

A pesquisa na área de compostos de coordenação contendo íons terras raras tem se desenvolvido rapidamente nas últimas décadas devido, entre outros fatores, à variedade de aplicações para suas propriedades ópticas. Deve-se salientar que estes sistemas apresentam altas intensidades luminescentes em comprimentos de onda específicos, gerando cores puras, o que os tornam comercialmente atraentes para aplicações em áreas como: marcadores ópticos, camadas emissoras em *displays* [7, 8], dispositivos eletroluminescentes [9], fluoroimunoensaios [10] etc. O maior interesse no estudo fotoluminescente de compostos de íons terras raras é no sentido de se obter Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs), ou seja, compostos que apresentem intensa absorção e emissão de radiação. A compreensão dos mecanismos de transferência de energia intramolecular ligante-íon  $TR^{3+}$  possibilita projetar complexos comercialmente aplicáveis em função de suas propriedades luminescentes [11].

Entre os íons que apresentam alta luminescência na região espectral do visível ( $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$ ), destacam-se os estudos sobre o íon európio trivalente  $Eu^{3+}$ , entre outros motivos por apresentar: i) a intensidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  praticamente insensível ao campo ligante; e ii) os níveis emissor  ${}^5D_0$  e fundamental  ${}^7F_0$  não degenerados. Por isso, este íon funciona como uma potente sonda espectroscópica [12]. É observado na literatura uma grande variedade de trabalhos sobre o íon európio trivalente, abordando os estudos sobre as propriedades espectroscópicas em níveis teórico e experimental [13, 14]. Por exemplo, estudos da fotoluminescência de complexos de  $TR^{3+}$  com uma ampla gama de ligantes orgânicos, especialmente com ligantes  $\beta$ -dicetonatos, têm sido relatados na literatura [15 – 18].

Alguns ligantes, devido às energias dos seus estados tripleto  $T_1$ , promovem uma maior luminescência de certos íons  $TR^{3+}$ , como é o caso dos ligantes carboxilato com o íon  $Tb^{3+}$ .

Especificamente, as energias dos estados  $T_1$  dos ligantes benzenotricarboxilato ( $\text{BTC}^{3-}$ ), entre  $25100$  e  $25700 \text{ cm}^{-1}$ , favorecem a eficiente transferência de energia ligante  $\text{BTC}^{3-}$ - $\text{Tb}^{3+}$  [19], o que é observado pela elevada luminescência destes complexos.

Neste sentido, o presente trabalho trata da síntese, caracterização e estudo das propriedades fotoluminescentes de complexos benzenotricarboxilatos de európio, gadolínio e térbio,  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$ , que têm se mostrado eficientes DMCLs.

Os complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  sintetizados apresentam emissões correspondentes às cores vermelha ( $\text{Eu}^{3+}$ ), azul ( $\text{Gd}^{3+}$ ) e verde ( $\text{Tb}^{3+}$ ). No caso particular do complexo 1, 3, 5-benzenotricarboxilato de térbio, os resultados de microanálise e termogravimetria indicam caráter anidro, o que é particularmente interessante sob a perspectiva das suas propriedades fotoluminescentes. Como os espectros de emissão dos complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  evidenciam uma eficiente transferência de energia ligante-metal, estes compostos são potencialmente aplicáveis como camada emissora displays por exibirem emissões nas cores primárias e, especialmente no caso dos complexos  $[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$ , por apresentarem alta intensidade luminescente.

## 1.2. Objetivos

Os principais objetivos buscados com o desenvolvimento deste trabalho foram:

- Preparar complexos benzenotricarboxilatos de terras raras  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  que funcionem como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs) e que apresentem elevada luminescência;
- Caracterizar os complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  pelas técnicas de microanálise, titulação complexométrica, difração de raios X, espectroscopia de absorção no infravermelho, termogravimetria e espectroscopia eletrônica. A caracterização visa obter informações dos complexos sobre dados estequiométricos, estruturais, modos de coordenação, estabilidade térmica e estrutura eletrônica;
- Investigar as propriedades fotoluminescentes dos complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  através dos seus espectros de absorção e emissão e determinar experimentalmente os valores de tempo de vida, parâmetros de intensidade e de eficiência quântica. Estudar as propriedades fosforescentes dos ligantes  $\text{BTC}^{3-}$  a partir dos espectros de emissão dos complexos com o íon  $\text{Gd}^{3+}$ ;
- Estudar a relação entre a estrutura química dos complexos e seus diferentes graus de hidratação, e investigar a influência destas propriedades sobre a luminescência dos mesmos.

### 1.3. Referências

- [1] V. S. Sastri, J.-C. Bünzli, V. R. Rao, G. V. S. Rayudu, J. R. Perumareddi. *Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes*. Amsterdam : Elsevier B. V., 2003.
- [2] F. H. Spedding, H. A. Wilhelm, W. H. Keller, D. H. Ahmann, A. H. Daane, C. C. Hach, R. P. Ericson. Production of Pure Rare Earth Metals. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1952, Vol. 44, 3, pp. 553-556.
- [3] N. N. Greenwood, A. Esrnshaw. *Chemistry of the elements*. Oxford : Pergamon Press, 1990.
- [4] J. C. Krupa. Spectroscopic Properties of Tetravalent Actinide Ions in Solids. *Inorganica Chimica Acta*. 1987, Vol. 139, pp. 223-241.
- [5] L. C. Thompson. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. [ed.] L. R. Eyring K. A. Gschneidner Jr. Amsterdam : North-Holland, 1979. Vol. 3.
- [6] O. L. Malta, L. D. Carlos. Intensities of 4f-4f transitoons in glass materials. *Química Nova*. 2003, Vol. 26, 6, pp. 889-895.
- [7] N. Sabbatini, M. Guardigli, J.-M. Lenh. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. *Coordination Chemistry Reviews*. 1993, Vol. 123, pp. 201-228.
- [8] R. Reyes, E. N. Hering , M. Cremona, C. F. B. Silva , H. F. Brito, C. A. Achete. Growth and characterization of OLED with samarium complex as emitting and electron transporting layer. *Thin Solid Films*. 2002, Vol. 420 –421, pp. 23–29.
- [9] J. Kido, Y. Okamoto. Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials. *Chemical Reviews*. 2002, Vol. 102, 6, pp. 2357-2368.
- [10] A. Hemmilä. *Application of Fluorescence in Immunoassays*. New York : Wiley, 1991.
- [11] J.-C. G. Bünzli, C. Piguet. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chemical Society Reviews*. 2005, Vol. 34, pp. 1048–1077.
- [12] J.-C. G. Bünzli, G. R. Choppin. *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences*. New York : Elsevier Science Publishers, 1989.
- [13] O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. G. Silva, S. Alves Jr, F. S. Farias, A. V. M. Andrade. Spectroscopic properties of a new light-converting device  $\text{Eu}(\text{thenoyltrifluoroacetate})_3 \cdot 2(\text{dibenzyl sulfoxide})$ . A theoretical analysis based on

- structural data obtained from a sparkle model. *Journal of Luminescence*. 1997, Vol. 75, pp. 255-268.
- [14] G. F. Sa', O. L. Malta, C. M. Donega', A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. Silva Jr. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 2000, vol. 196, pp. 165–195.
- [15] K. Binnemans. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. [ed.] K.A. Gschneidner Jr., J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky. Amsterdam : Elsevier, 2004. Vol. 35.
- [16] E. E. S. Teotonio. Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas. *Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP*. 2004.
- [17] M. A. Guedes. Comportamento Fotoluminescente dos Ânions Complexos tetrakis( $\beta$ -dicetonatos) de Íons Terras Raras –  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ . *Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP*. 2007.
- [18] R. D. Adati, S. A. M. Lima, M. R. Davolos, M. Jafelicci Jr. A new  $\beta$ -diketone complex with high color purity. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006, Vol. 418, pp. 222–225.
- [19] M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mikkala, C. Mateshescuc, J. C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide (III) luminescence quantum yield. *Journal of Luminescence*. 1997, Vol. 75, pp. 149-179.



# **CAPÍTULO 2**

## **Terras raras e seus compostos de coordenação**

2.1. Terras raras

2.2. Luminescência de íons  $TR^{3+}$

2.3. Complexos benzenotricarboxilatos de terras raras

2.4. Referências

---

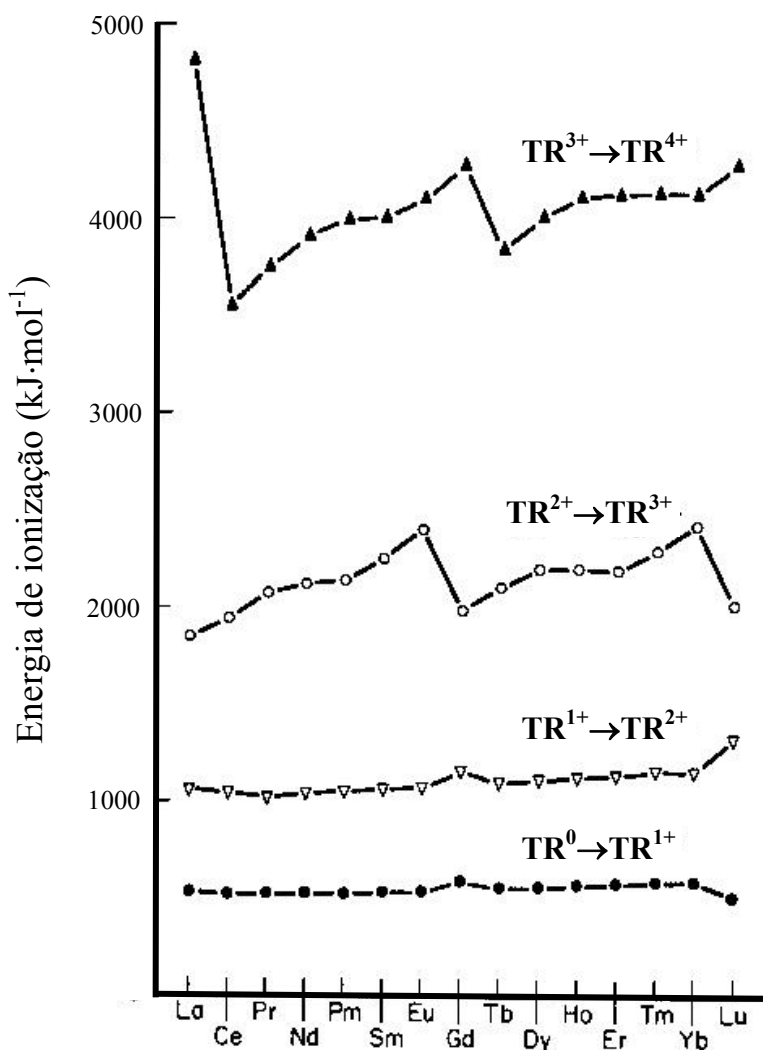
## 2.1. Terras raras

### 2.1.1. Algumas características eletrônicas dos íons terras raras

Os elementos TR apresentam configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^n6s^2$  ou  $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$ . Como a energia dos orbitais 5d e 4f é muito próxima [1], alguns elementos e íons TR apresentam configuração com ocupação de orbitais 5d, com por exemplo  $4f^75d^16s^2$  (Gd) ou  $4f^75d^16s^1$  ( $\text{Gd}^{1+}$ ) [2], visto que subcamadas preenchidas e semipreenchidas apresentam energias mais baixas.

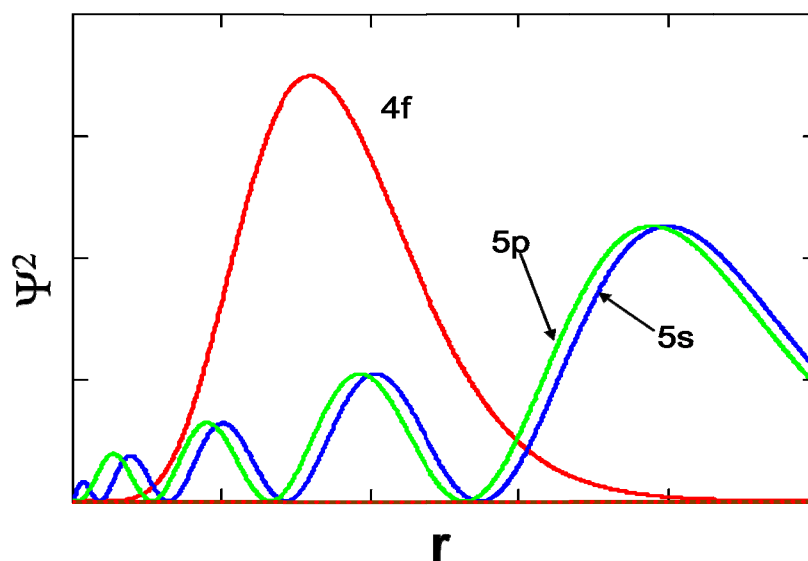
As energias de ionização podem ser usadas para estudar as variações das energias dos orbitais em função do aumento do número atômico (Figura 2.1). As duas primeiras energias de ionização da série lantanídica apresentam pouca variação ao longo de toda a série. Em contrapartida, há uma forte variação nas energias dos processos  $\text{TR}^{2+} \rightarrow \text{TR}^{3+}$  e  $\text{TR}^{3+} \rightarrow \text{TR}^{4+}$ . Isto se deve ao fato de que o terceiro elétron removido do íon  $\text{TR}^{2+}$  para formar o íon  $\text{TR}^{3+}$  parte da subcamada  $5d^1$ , o que revela que os orbitais 4f apresentam energia menor que os orbitais 5s e 5d.

O processo de ionização  $\text{TR}^{3+} \rightarrow \text{TR}^{4+}$  apresenta energia relativamente alta, considerando que há a quebra da estabilidade gerada pela configuração do gás nobre Xe, o que também explica a baixa energia do processo  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ , que gera subcamada 4f vazia. A estabilidade gerada pela configuração semipreenchida  $4f^7$  é observada na maior energia da ionização  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{4+}$  e na menor energia do processo  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ , o que confere certa estabilidade ao íon  $\text{Eu}^{2+}$  em solução aquosa. De modo análogo, a estabilidade da configuração totalmente preenchida  $4f^{14}$  é comprovada pela maior energia da ionização  $\text{Lu}^{3+} \rightarrow \text{Lu}^{4+}$  em comparação com as demais ionizações  $\text{TR}^{3+} \rightarrow \text{TR}^{4+}$  [3].



**Figura 2.1:** Gráficos das quatro primeiras energias de ionização dos elementos TR [3].

A primeira energia de ionização dos elementos TR é de cerca de  $500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , o que os torna tão reativos em água quanto os metais alcalinos. Como a quarta energia de ionização dos elementos TR (aproximadamente  $4000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) é cerca de duas vezes maior que a terceira, todos eles podem ser encontrados na sua forma trivalente  $\text{TR}^{3+}$ , que apresenta o orbital  $6s$  vazio. Além do mais, os orbitais  $5s^2$  e  $5p^6$  são os mais externos destes íons, pois apresentam distribuição radial mais extensa que a dos orbitais  $4f^n$  (Figura 2.2). Desta forma, os elétrons  $4f^n$  se encontram protegidos do ambiente químico devido ao eficiente efeito de blindagem exercido pelas subcamadas  $5s^2$  e  $5p^6$ .

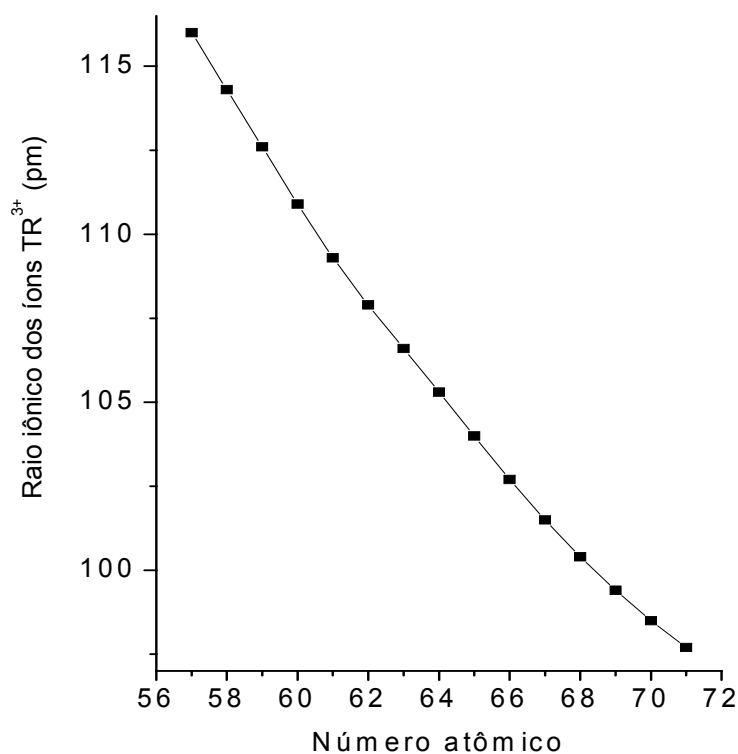


**Figura 2.2:** Distribuição radial da densidade eletrônica dos orbitais 4f, 5s e 5p em um íon  $TR^{3+}$ .

Elétrons de uma mesma subcamada, por se encontrarem equidistantes do núcleo, exercem um fraco efeito de blindagem uns sobre os outros. Como ao longo da série lantanídica os orbitais 4f vão sendo preenchidos da esquerda para a direita, a carga nuclear efetiva tende a aumentar numa razão maior que a repulsão intereletrônica; como consequência, dentro da série, o raio iônico tende a diminuir com o aumento do número atômico. Este efeito é conhecido como contração lantanídica e é responsável pela diminuição de aproximadamente 20% do raio iônico do  $La^{3+}$  ao  $Lu^{3+}$ , conforme pode ser observado na [Figura 2.3](#) e na [Tabela 2.1](#).

O efeito de blindagem dos elétrons  $5s^2$  e  $5p^6$  sobre os elétrons  $4f^n$  dificulta a sobreposição eficaz destes com os orbitais dos ligantes. A título de comparação, os complexos de metais de transição são formados por ligações metal-ligante de considerável caráter covalente, devido à eficiente sobreposição de orbitais metal-ligante. Por isso, em complexos, o número de átomos na primeira esfera de coordenação de metais de transição (normalmente entre quatro e seis) é limitado principalmente pelo número de orbitais disponíveis do metal. Em contrapartida, os íons  $TR^{3+}$  podem apresentar até doze átomos na sua primeira esfera de

coordenação, cujo número é limitado principalmente pela estereoquímica dos ligantes. Isto confere um forte caráter iônico a sistemas contendo íons  $TR^{3+}$  devido à formação de ligações não direcionais.



**Figura 2.3:** diminuição dos raios iônicos dos íons  $TR^{3+}$  ao longo da série lantanídica.

A blindagem dos orbitais  $5s^2$  e  $5p^6$  sobre os orbitais  $4f^n$  têm um efeito direto sobre a estrutura dos níveis de energia dos íons  $TR^{3+}$ . O desdobramento dos subníveis de energia provocado pelo campo ligante é uma ordem de grandeza menor que o provocado pelo acoplamento spin-órbita. Esta propriedade assemelha a estrutura dos níveis de energia dos íons  $TR^{3+}$  àquela encontrada em um íon livre (caráter atômico). Por outro lado, nos complexos de metais de transição, a energia associada ao hamiltoniano do campo cristalino é maior que a associada ao acoplamento spin-órbita [4].

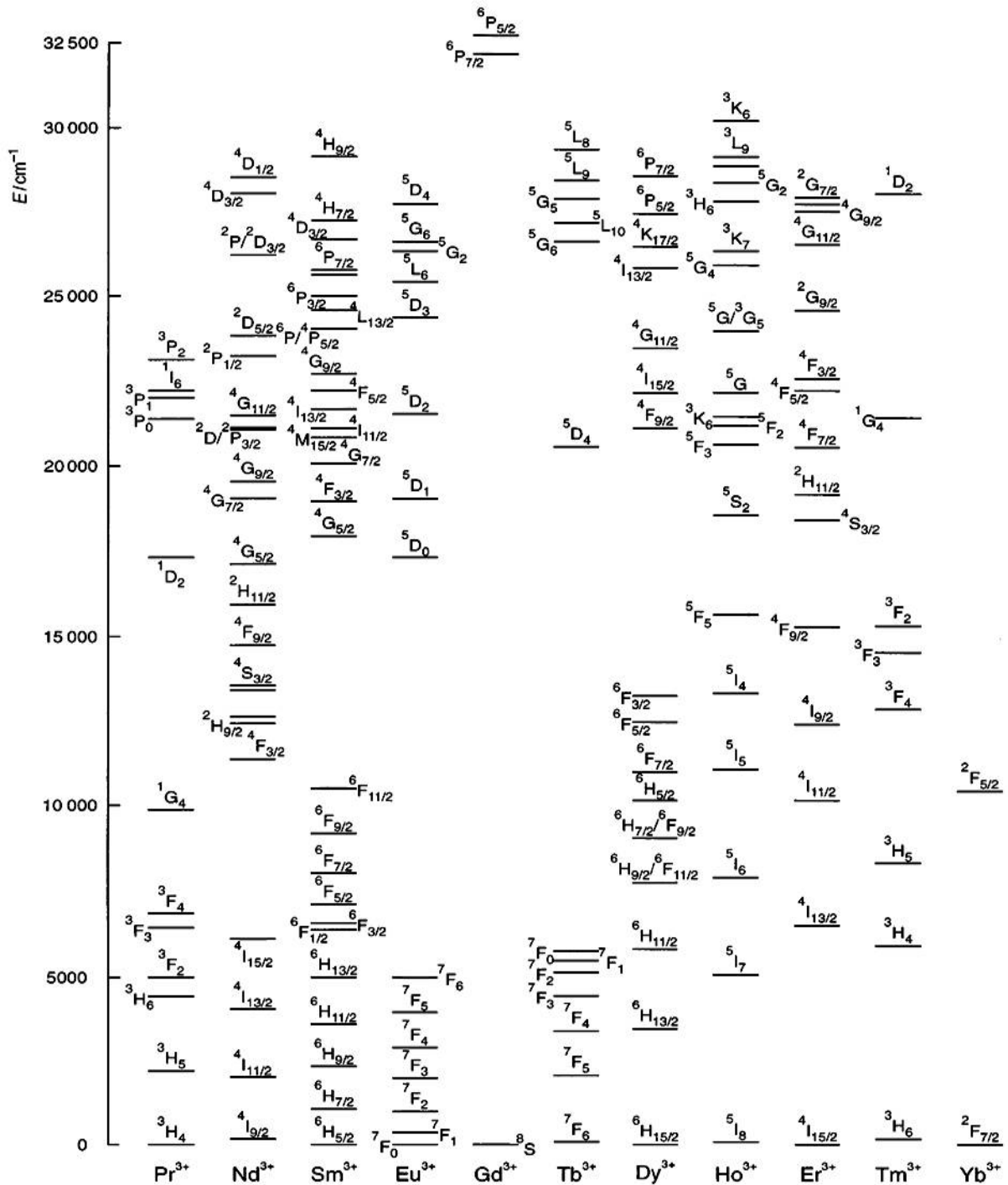
**Tabela 2.1:** Configurações eletrônicas e níveis espectroscópicos fundamentais dos elementos TR, de seus íons TR<sup>3+</sup> [2] e valores dos raios iônicos dos íons TR<sup>3+</sup> [5].

Elemento TR	Configuração do elemento TR	Configuração do íon TR <sup>3+</sup>	Raio iônico (pm)
La	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> ( <sup>2</sup> D <sub>3/2</sub> )	4f <sup>0</sup> ( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> )	116,0
Ce	4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> ( <sup>1</sup> G <sub>4</sub> )	4f <sup>1</sup> ( <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub> )	114,3
Pr	4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup> ( <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> )	4f <sup>2</sup> ( <sup>3</sup> H <sub>4</sub> )	112,6
Nd	4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> ( <sup>5</sup> I <sub>4</sub> )	4f <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> )	110,9
Pm	4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup> ( <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> )	4f <sup>4</sup> ( <sup>5</sup> I <sub>4</sub> )	109,3
Sm	4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> )	4f <sup>5</sup> ( <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> )	107,9
Eu	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> ( <sup>8</sup> S <sub>7/2</sub> )	4f <sup>6</sup> ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> )	106,6
Gd	4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> ( <sup>9</sup> D <sub>2</sub> )	4f <sup>7</sup> ( <sup>8</sup> S <sub>7/2</sub> )	105,3
Tb	4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup> ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> )	4f <sup>8</sup> ( <sup>7</sup> F <sub>6</sub> )	104,0
Dy	4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> ( <sup>5</sup> I <sub>8</sub> )	4f <sup>9</sup> ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> )	102,7
Ho	4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup> ( <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> )	4f <sup>10</sup> ( <sup>5</sup> I <sub>8</sub> )	101,5
Er	4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup> ( <sup>3</sup> H <sub>6</sub> )	4f <sup>11</sup> ( <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> )	100,4
Tm	4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup> ( <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub> )	4f <sup>12</sup> ( <sup>3</sup> H <sub>6</sub> )	99,4
Yb	4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup> ( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> )	4f <sup>13</sup> ( <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub> )	98,5
Lu	4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> ( <sup>2</sup> D <sub>3/2</sub> )	4f <sup>14</sup> ( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> )	97,7

O pequeno efeito do campo ligante, causado pela fraca perturbação do ambiente químico sobre os elétrons 4f dos íons TR<sup>3+</sup>, implica em bandas de absorção e emissão estreitas, características de seus níveis de energia, visto que as transições intraconfiguracionais 4f<sup>n</sup>-4f<sup>n</sup> se comportam como raias ou linhas observadas em espectros atômicos. Este efeito é evidenciado pelas transições eletrônicas 4f, que são estreitas e praticamente não se deslocam em função do ambiente químico.

A partir dos dados espectrais de compostos contendo íons TR<sup>3+</sup> é possível quantificar as energias dos níveis fundamentais e excitados destes íons (Figura 2.4). Desta forma, podem-se projetar complexos que apresentem elevada luminescência, levando em consideração as

diferenças entre as energias dos níveis excitados dos íons  $\text{TR}^{3+}$  e dos estados excitados dos ligantes [6].



**Figura 2.4:** Diagrama parcial das energias dos níveis espectroscópicos dos íons  $\text{TR}^{3+}$ , tomados de monocristais de  $\text{LaF}_3$  dopados [7].

### 2.1.2 Níveis de energia do íon Pr<sup>3+</sup>

Para o estudo da espectroscopia eletrônica de íons TR<sup>3+</sup> em compostos de coordenação é de fundamental importância o conhecimento dos termos espectroscópicos, níveis de energia e microestados. Para tanto, faz-se necessário introduzir novos números quânticos que descrevam a disposição eletrônica de um átomo ou íon.

Os momentos angulares de um sistema multieletrônico são dados pelo somatório dos momentos angulares de seus respectivos elétrons. Nos íons TR<sup>3+</sup>, a interação spin-órbita de cada elétron 4f<sup>n</sup> é tão pequena que apenas é relevante após a combinação dos números quânticos eletrônicos  $l$  e  $s$  em seus respectivos números quânticos resultantes,  $L$  e  $S$ . Deste modo, a interação coulômbica nestes sistemas é preponderante, dando origem a um acoplamento do tipo Russell-Saunders [8].

Nos íons TR<sup>3+</sup>, o momento angular orbital total é dado por  $L = \sum l_i$  (onde  $l_i$  é o momento angular de cada elétron). Sabendo-se que  $M_L = \sum ml_i$ , então  $M_L$  assume valor igual a zero ou a um número inteiro variando de  $-L$  a  $+L$ . O momento angular de spin total é dado por  $S = \sum s_i$  (onde  $s_i$  é o momento de spin de cada elétron), e  $S$  assume valores zero, inteiro ou semi-inteiro positivo. A partir da definição de  $S$  nota-se que, analogamente,  $M_S$  pode assumir os valores inteiros de  $-S$  a  $S$ .

O número quântico  $L$  é representado por letras maiúsculas do alfabeto (de modo análogo ao número quântico  $l_i$ ), conforme se segue: S (0), P (1), D (2), F (3), G (4), H (5), I (6), K (7)... Para representar um termo espectroscópico, utiliza-se a nomenclatura  $^{2S+1}L$ , onde  $2S+1$  é a multiplicidade de spin. Um nível (ou estado) é descrito especificando-se o momento angular orbital total  $J$  na forma  $^{2S+1}L_J$ , onde  $J$  assume os valores:  $L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$ .

Como  $L$  e  $S$  se acoplam de modo a fornecer uma descrição acurada do momento angular total, diz-se que são bons números quânticos [3]. Em contrapartida, como nos



elementos da série dos actínideos a subcamada  $5f^n$  se encontra menos blindada do ambiente químico (menor contribuição do hamiltoniano oriundo da repulsão intereletrônica), o acoplamento nestes elementos apresenta uma maior contribuição do tipo j-j.

O estado fundamental de um átomo ou íon pode ser identificado com o auxílio das regras de Hund, que enunciam: i) o termo fundamental sempre apresenta máxima multiplicidade de spin, ou seja, o maior número possível de elétrons desemparelhados; ii) se dois estados apresentam a mesma multiplicidade de spin, o estado de menor energia é aquele com mais alto valor de  $L$ .

Para configurações com número de elétrons inferior ao da subcamada semipreenchida, o valor de  $J$  para o subnível de menor energia será igual a  $|L - S|$ ; para configurações com número de elétrons superior ao da subcamada semipreenchida, o valor de  $J$  para o subnível de menor energia será igual a  $L + S$ . O número de microestados possíveis para um átomo ou íon com  $N$  elétrons equivalentes na subcamada  $l$  é dado por:

$$C = \frac{(4l + 2)!}{N! (4l + 2 - N)!} \quad (1)$$

Tomando como exemplo o íon  $\text{Pr}^{3+}$ , que apresenta a configuração eletrônica  $[\text{Xe}] 4f^2$ , pode-se obter o momento angular orbital de cada um dos elétrons adicionado vetorialmente. Como  $l = 3$  para um elétron  $f$ , tem-se que  $L = \sum l_i = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$  e  $S = \sum s_i = 1, 0$ .

Por análise combinatória verifica-se que os dois elétrons  $4f$  podem formar os termos  $^3S, ^1S, ^3P, ^1P, ^3D, ^1D, ^3F, ^1F, ^3G, ^1G, ^3H, ^1H, ^3I$  e  $^1I$ . Os termos  $^3S, ^3D, ^3G$  e  $^3I$  não são contabilizados, pois são proibidos pelo princípio de exclusão de Pauli. O conjunto completo dos números quânticos  $M_L$  e  $M_S$  possíveis para o sistema em questão é:  $M_L = \pm 6, \pm 5, \pm 4, \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$  e  $M_S = \pm 1$ . O universo de combinações possíveis para os dois elétrons na configuração  $4f^2$  formam o conjunto total de microestados que podem ser observados nesta configuração (Tabela 2.2).

**Tabela 2.2:** Combinações possíveis de  $M_L$  e  $M_S$  para arranjar os dois elétrons equivalentes da configuração  $4f^2$ . Os microestados para os valores de  $M_S$  de -1 a -6 são análogos aos de  $M_S$  de 1 a 6.

$M_L$	$M_S$		
	1	0	-1
6		$\begin{matrix} + - \\ (3, 3) \end{matrix}$	
5	$\begin{matrix} ++ \\ (3, 2) \end{matrix}$	$\begin{matrix} + - & - + \\ (3, 2) & (3, 2) \end{matrix}$	$\begin{matrix} - - \\ (3, 2) \end{matrix}$
4	$\begin{matrix} ++ \\ (3, 1) \end{matrix}$	$\begin{matrix} + - & - + & + - \\ (3, 1) & (3, 1) & (2, 2) \end{matrix}$	$\begin{matrix} - - \\ (3, 1) \end{matrix}$
3	$\begin{matrix} ++ & ++ \\ (3, 0) & (2, 1) \end{matrix}$	$\begin{matrix} + - & - + & + - & - + \\ (3, 0) & (3, 0) & (2, 1) & (2, 1) \end{matrix}$	$\begin{matrix} - - & - - \\ (3, 0) & (2, 1) \end{matrix}$
2	$\begin{matrix} + + & ++ \\ (3, -1) & (2, 0) \end{matrix}$	$\begin{matrix} + - & - + & + - & - + & + - \\ (3, 1) & (3, 1) & (2, 0) & (2, 0) & (1, 1) \end{matrix}$	$\begin{matrix} - - & - - \\ (3, -1) & (2, 0) \end{matrix}$
1	$\begin{matrix} + + & + + & + + \\ (3, -2) & (2, -1) & (1, 0) \end{matrix}$	$\begin{matrix} + - & - + & + - & - + & + - & - + \\ (3, -2) & (3, -2) & (2, -1) & (2, -1) & (1, 0) & (1, 0) \end{matrix}$	$\begin{matrix} - - & - - & - - & - - \\ (3, -2) & (2, -1) & (1, 0) & (1, 0) \end{matrix}$
0	$\begin{matrix} + + & + + & + + \\ (3, -3) & (2, -1) & (1, -1) \end{matrix}$	$\begin{matrix} + - & - + & + - & - + & + - & - + & + - \\ (3, -3) & (3, -3) & (2, -2) & (2, -2) & (1, -1) & (1, -1) & (0, 0) \end{matrix}$	$\begin{matrix} - - & - - & - - & - - \\ (3, -3) & (2, -1) & (1, -1) & (1, -1) \end{matrix}$

O número de microestados possíveis para um termo espectroscópico é dado pela expressão  $[(2S + 1)(2L + 1)]$ . Com o objetivo de visualizar o número de microestados para cada valor de  $M_L$ , a [Tabela 2.2](#) pode ser rearranjada da seguinte forma:

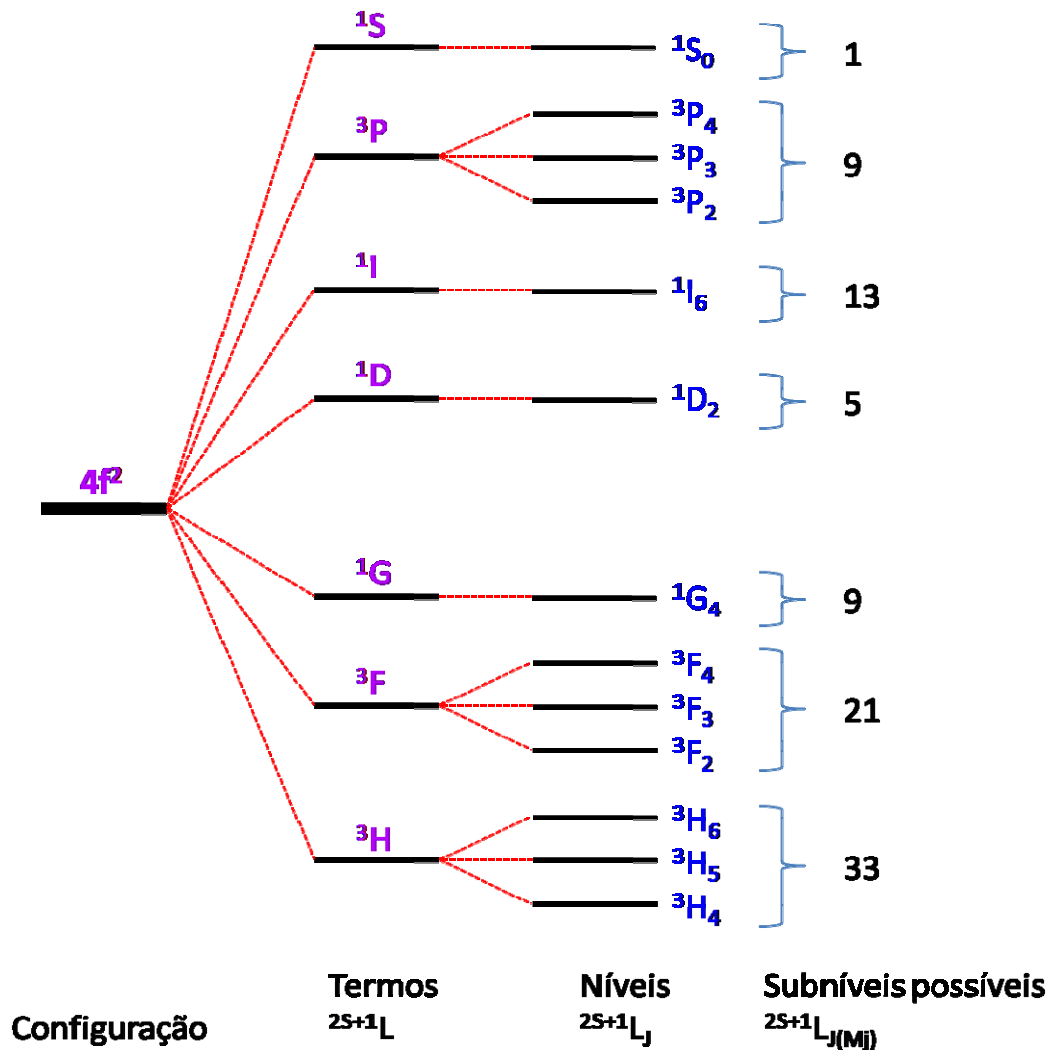
$M_L$	Número de Eventos	$L = M_{L(\max)}$
$\pm 6$	1 vez cada (x2)	6
$\pm 5$	4 vezes cada (x2)	5
$\pm 4$	5 vezes cada (x2)	4
$\pm 3$	8 vezes cada (x2)	3
$\pm 2$	9 vezes cada (x2)	2
$\pm 1$	12 vezes cada (x2)	1
0	13 vezes cada (x1)	0
Total	91 vezes	7 termos

Assim, o número de microestados do termo  ${}^1I$ , que apresenta  $L = 6$  e  $M_S = 0$ , é igual a  $[(2 \times 0 + 1)(2 \times 6 + 1)] = 13$ , onde cada um destes é a combinação linear dos microestados em cada um dos treze arranjos da coluna onde  $M_S = 0$ . Como  $M_L$  varia de +6 a -6, subtrai-se 1 de cada  $M_L$  na coluna com  $M_S = 0$  da [Tabela 2.2](#), gerando a seguinte disposição:

$M_L$	Número de Eventos	$L = M_{L(\max.)}$
$\pm 5$	3 vezes cada (x2)	5
$\pm 4$	4 vezes cada (x2)	4
$\pm 3$	7 vezes cada (x2)	3
$\pm 2$	8 vezes cada (x2)	2
$\pm 1$	11 vezes cada (x2)	1
0	12 vezes cada (x1)	0
Total	78 vezes	6 termos

Seguindo o mesmo procedimento executado acima, é possível identificar agora os  $[(2 \times 3 + 1)(2 \times 5 + 1)] = 33$  microestados para o termo  ${}^3H$ , com  $M_L$  variando de +5 a -5, e  $M_S$  de +1 a -1. Em seguida, identifica-se 9 microestados para o termo  ${}^1G$ , 21 microestados para o termo  ${}^3F$ , 5 para o termo  ${}^1D$ , 9 para  ${}^3P$  e 1 para  ${}^1S$ , totalizando os 91 microestados possíveis para a configuração  $4f^2$ .

Levando em consideração a interação Coulômbica ( $10^3 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), a configuração  $f^2$  é desdobrada em sete termos espectroscópicos:  ${}^1S$ ,  ${}^3P$ ,  ${}^1D$ ,  ${}^3F$ ,  ${}^1G$ ,  ${}^3H$  e  ${}^1I$ , que por sua vez se desdobram em um total de 13 níveis ([Figura 2.5](#)).



**Figura 2.5:** Diagrama dos níveis de energia para a configuração  $4f^2$  do íon  $\text{Pr}^{3+}$ .

O mesmo procedimento pode ser aplicado às outras configurações  $4f^n$  ( $1 < n < 13$ ), o que permite encontrar os microestados possíveis para esta dada configuração. A [Tabela 2.3](#) apresenta os termos e números de níveis e subníveis das configurações eletrônicas  $4f^n$ .

A determinação dos termos espectroscópicos de configurações com mais de dois ou três elétrons equivalentes é bastante dispendiosa se utilizado o método acima, que é mais didático. Guofan e Ellzey [9] desenvolveram um método mais simples e rápido, regido por quatro regras, chamado *Método de Partição de Spin Total*.

**Tabela 2.3:** Termos espectroscópicos e números de níveis e microestados possíveis para as configurações contendo elétrons f equivalentes.

Configuração	TR <sup>3+</sup>	Termos ( <sup>2S+1</sup> L)	Nº. de termos	Nº. de níveis	Nº de microestados ( <sup>2S+1</sup> L <sub>JM<sub>j</sub></sub> )
f <sup>1</sup> e f <sup>13</sup>	Ce <sup>3+</sup> e Yb <sup>3+</sup>	<sup>2</sup> F	1	2	14
f <sup>2</sup> e f <sup>12</sup>	Pr <sup>3+</sup> e Tm <sup>3+</sup>	<sup>1</sup> (SDGI) <sup>3</sup> (PFH)	7	13	91
f <sup>3</sup> e f <sup>11</sup>	Nd <sup>3+</sup> e Er <sup>3+</sup>	<sup>2</sup> (PDFGHIKL) <sup>4</sup> (SDFGI) 2 2 2 2	17	41	364
f <sup>4</sup> e f <sup>10</sup>	Pm <sup>3+</sup> e Ho <sup>3+</sup>	<sup>1</sup> (SDFGHIKLMN) <sup>3</sup> (PDFGHIKLM) <sup>5</sup> (SDFGI) 2 4 4 2 2            3 2 4 3 4 2 2	47	107	1001
f <sup>5</sup> e f <sup>9</sup>	Sm <sup>3+</sup> e Dy <sup>3+</sup>	<sup>2</sup> (PDFGHIKLMNO) <sup>4</sup> (SPDFGHIKLM) <sup>6</sup> (PFH) 4 5 7 6 7 5 5 3 2            2 3 4 4 3 3 2	73	198	2002
f <sup>6</sup> e f <sup>8</sup>	Eu <sup>3+</sup> e Tb <sup>3+</sup>	<sup>1</sup> (SPDFGHIKLMNQ) <sup>3</sup> (PDFGHIKLMNO) <sup>5</sup> (SPDFGHIKL) <sup>7</sup> F 4 6 4 8 4 7 3 4 2 2            6 5 9 7 9 6 6 3 3            3 2 3 2 2	119	195	3003
f <sup>7</sup>	Gd <sup>3+</sup>	<sup>2</sup> (SPD F G HIKLMNOQ) <sup>4</sup> (SPDFGHIKLMN) <sup>6</sup> (SPDFGHI) <sup>8</sup> S 2 5 7 1 0 1 0 9 9 7 5 4 2            2 2 6 5 7 5 5 3 3	119	327	3432

## 2.2. Luminescência de íons TR<sup>3+</sup>

Em função de suas propriedades luminescentes, os íons TR<sup>3+</sup> podem ser divididos em quatro grupos [10]:

1. Sc<sup>3+</sup> (3d<sup>0</sup>), Y<sup>3+</sup> (4d<sup>0</sup>), La<sup>3+</sup> (4f<sup>0</sup>) e Lu<sup>3+</sup> (4f<sup>14</sup>): não exibem luminescência por não apresentarem elétrons opticamente ativos; são íons que apresentam configuração com subcamada 4f cheia ou vazia.
2. Gd<sup>3+</sup> (4f<sup>7</sup>): por apresentar a subcamada 4f<sup>7</sup> semipreenchida e por isso mais estável, seu primeiro nível excitado, <sup>6</sup>P<sub>7/2</sub>, apresenta energia cerca de 32000 cm<sup>-1</sup> (312 nm) acima de seu nível fundamental, <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>, fazendo com que este íon apresente luminescência apenas na região do ultravioleta.
3. Sm<sup>3+</sup> (4f<sup>5</sup>), Eu<sup>3+</sup> (4f<sup>6</sup>), Tb<sup>3+</sup> (4f<sup>8</sup>) e Dy<sup>3+</sup> (4f<sup>9</sup>): a diferença de energia entre os níveis eletrônicos excitados e fundamentais destes íons corresponde à energia da radiação visível, podendo assim apresentar luminescência na faixa do visível.
4. Ce<sup>3+</sup> (4f<sup>1</sup>), Pr<sup>3+</sup> (4f<sup>2</sup>), Nd<sup>3+</sup> (4f<sup>3</sup>), Ho<sup>3+</sup> (4f<sup>10</sup>), Er<sup>3+</sup> (4f<sup>11</sup>), Tm<sup>3+</sup> (4f<sup>12</sup>) e Yb<sup>3+</sup> (4f<sup>13</sup>): seus complexos apresentam fraca luminescência, pois as pequenas diferenças de energia entre seus níveis eletrônicos favorecem processos de decaimentos não-radiativos através de acoplamentos com os modos vibracionais dos ligantes.

Dentre os íons TR<sup>3+</sup> que apresentam as mais intensas luminescências na região do visível estão os íons Eu<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup>. Devido ao fato de o principal nível emissor do íon Eu<sup>3+</sup>

(nível  $^5D_0$ ) não ser degenerado, interpretações dos desdobramentos de suas bandas de emissão em função do ambiente químico são mais encontradas na literatura do que para os complexos de térbio [11, 12].

No caso do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  envolve dois níveis não degenerados, apresentando um único pico não desdobrado; vale ressaltar que se esta transição é observada é possível inferir que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  está contido em um sítio cuja simetria pertence aos grupos pontuais  $S_n$ ,  $C_n$ ,  $C_{nh}$  ou  $C_{nv}$ . A transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , por ser permitida por mecanismo de dipolo magnético, é utilizada como referência na análise de dados espectrais de complexos com  $\text{Eu}^{3+}$ , visto que sua intensidade varia pouco em função do ambiente químico. A transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  apresenta caráter hipersensível, podendo variar sua intensidade em até 200 vezes em função da simetria ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Por outro lado, esta transição é estritamente proibida pela regra de Laporte para sistemas com centro de inversão. As transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ , por serem proibidas, apresentam baixas intensidades quando observadas. A transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  normalmente é observada e apresenta uma considerável sensibilidade ao ambiente químico, embora menor que a apresentada pela transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ .

Em comparação com o  $\text{Eu}^{3+}$ , o íon  $\text{Tb}^{3+}$  apresenta uma maior diferença de energia entre o nível emissor de mais baixa energia  $^5D_4$  e os níveis fundamentais  $^7F_{0-6}$ . Isto diminui a probabilidade de transição não-radiativa através de acoplamento com modos vibracionais intermediários. Como o nível emissor  $^5D_4$  apresenta degenerescência (pode desdobrar-se em até 9 subníveis), as bandas de emissão  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0$  a  $6$ ) apresentam um maior número de picos em comparação com as bandas observadas nos espectros de  $\text{Eu}^{3+}$ . Isto dificulta a interpretação da estrutura de seus níveis de energia a partir dos desdobramentos de suas bandas de emissão. A transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , na faixa espectral de  $545$  a  $555 \text{ cm}^{-1}$ , é freqüentemente a mais intensa, sendo a responsável pela emissão de cor verde característica

deste íon. As bandas  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{0-2}$  são normalmente observadas, mas apresentam baixa intensidade.

O íon  $Gd^{3+}$  é especial no estudo de complexos por não apresentar emissões de energia menores que  $32000 \text{ cm}^{-1}$ . É utilizado como “branco” no estudo das propriedades luminescentes de complexos com outros íons  $TR^{3+}$ . Complexos com o íon  $Gd^{3+}$  dificilmente apresentam transferência de energia ligante-íon  $Gd^{3+}$ , pois as energias dos estados excitados dos ligantes normalmente se encontram abaixo do seu nível emissor de menor energia  ${}^6P_{7/2}$ ; desta forma, os complexos de  $Gd^{3+}$  são utilizados para estudar as propriedades luminescentes dos ligantes através de suas bandas de excitação e emissão. A proximidade entre os raios iônicos dos íons  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$  em relação ao íon  $Gd^{3+}$  o torna um bom mimetizador desses íons. Complexos com  $Gd^{3+}$  podem ainda ser dopados com  $Eu^{3+}$  e/ou  $Tb^{3+}$  com o intuito de aumentar a razão molar ligante : íon emissor, intensificando assim a emissão do íon dopante.

As principais interações que governam as estruturas dos níveis de energia dos íons  $TR^{3+}$  são principalmente a intrínseca ao íon livre ( $H_{IL}$ ) e a perturbação do campo ligante ( $H_{CL}$ ), que apresenta pequena amplitude. O hamiltoniano total de um íon  $TR^{3+}$  é dado por

$$H_{tot} = H_{IL} + H_{CL} \quad (2)$$

onde  $H_{IL} = H_{Conf} + H_{re} + H_{so}$ , e  $H_{Conf}$  corresponde à energia da configuração,  $H_{re}$  à energia relativa à repulsão intereletrônica e  $H_{so}$  provem da interação spin-órbita. A interação dos elétrons 4f com o ambiente químico, apesar de fraca, é responsável pelo desdobramento dos subníveis  ${}^{2S+1}L_{J(Mj)}$  em função da simetria ao redor do íon [13]. O termo  $H_{CL}$  é descrito na forma de operadores tensoriais de Racah [14-17].

As transições intraconfiguracionais  $4f^n-4f^n$  dos íons  $TR^{3+}$  são proibidas por mecanismo de dipolo elétrico (regra de Laporte), pois apresentam  $\Delta l=0$ . Apesar disso, se a simetria ao redor do íon  $TR^{3+}$  não apresenta centro de inversão, estas transições são observadas graças a



relaxações da regra de seleção de paridade devido a outros mecanismos, como misturas com paridades opostas, acoplamentos vibrônico etc. [13]. Por outro lado, se o íon  $\text{TR}^{3+}$  está inserido em um sítio que apresenta centro de inversão, a regra de Laporte não é relaxada, e as transições 4f-4f permanecem estritamente proibidas por este mecanismo.

A influência do mecanismo de dipolo elétrico forçado sobre a luminescência dos íons  $\text{TR}^{3+}$  foi descrito simultaneamente por Judd [18] e Ofelt [19] em 1962. Dois anos mais tarde, Jørgensen e Judd [20] estudaram o efeito do mecanismo de acoplamento dinâmico sobre a intensidade das transições hipersensíveis.

Perturbações de natureza elétrica e magnética provocadas pelo ambiente químico sobre o íon  $\text{TR}^{3+}$ , tal como o mecanismo de acoplamento dinâmico, favorecem a relaxação das regras de seleção, intensificando as emissões das transições  $4f^n-4f^n$ . Em 1942, Weissman [21] observou que o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , em complexos com certos ligantes orgânicos, apresenta uma emissão bem mais intensa quando o sistema é excitado na transição do ligante. Nestes sistemas a energia absorvida pelo ligante é transferida ao íon  $\text{Eu}^{3+}$ , e a emissão apresentada é característica das transições  $4f^n-4f^n$  do íon terra rara. A intensificação da emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  se deve principalmente a dois fatores: i) as regras de transição são mais relaxadas em sistemas deste tipo, graças ao aumento das contribuições, por exemplo, de tipo acoplamento dinâmico; ii) os níveis emissores  $^5D_J$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  são melhor populados por transferência de energia do que por irradiação direta, pois o ligante é mais eficientemente excitado que o íon  $\text{TR}^{3+}$ .

Na literatura [22 – 26] são propostos alguns mecanismos que expõem as etapas intermediárias do processo de transferência de energia intramolecular (Figura 2.6). Partindo das observações de que o ligante é excitado pela radiação incidente e que o íon  $\text{TR}^{3+}$  emite radiativamente esta energia, os mecanismos propostos visam elucidar as etapas intermediárias. O processo de transferência de energia nos complexos de terras raras ocorre de três maneiras:

- a) O estado excitado  $S_1$  do ligante transfere energia não-radiativa para um estado excitado  $|4\rangle$  de maior energia do íon  $TR^{3+}$ , que decai não radiativamente populando o estado emissor de menor energia  $|2\rangle$ , que então decai radiativamente para o estado fundamental;
- b) O estado excitado  $S_1$  do ligante transfere energia não-radiativamente para um estado excitado  $|4\rangle$  de maior energia do íon  $TR^{3+}$ , que retro-transfere energia (transferência de energia metal-ligante) para o estado tripelto de menor energia do ligante  $T_1$ , o qual transfere energia para os estados excitados  $|3\rangle$  ou  $|2\rangle$  de mais baixas energias do íon  $TR^{3+}$ , que então decaem radiativamente para o estado fundamental;
- c) O estado excitado  $S_1$  do ligante, por mecanismo de cruzamento intersistemas decai não radiativamente para o estado excitado de menor energia  $T_1$ , que por sua vez transfere energia para os estados  $|3\rangle$  ou  $|2\rangle$  de mais baixas energias do íon  $TR^{3+}$ , que então decaem radiativamente para o estado fundamental.

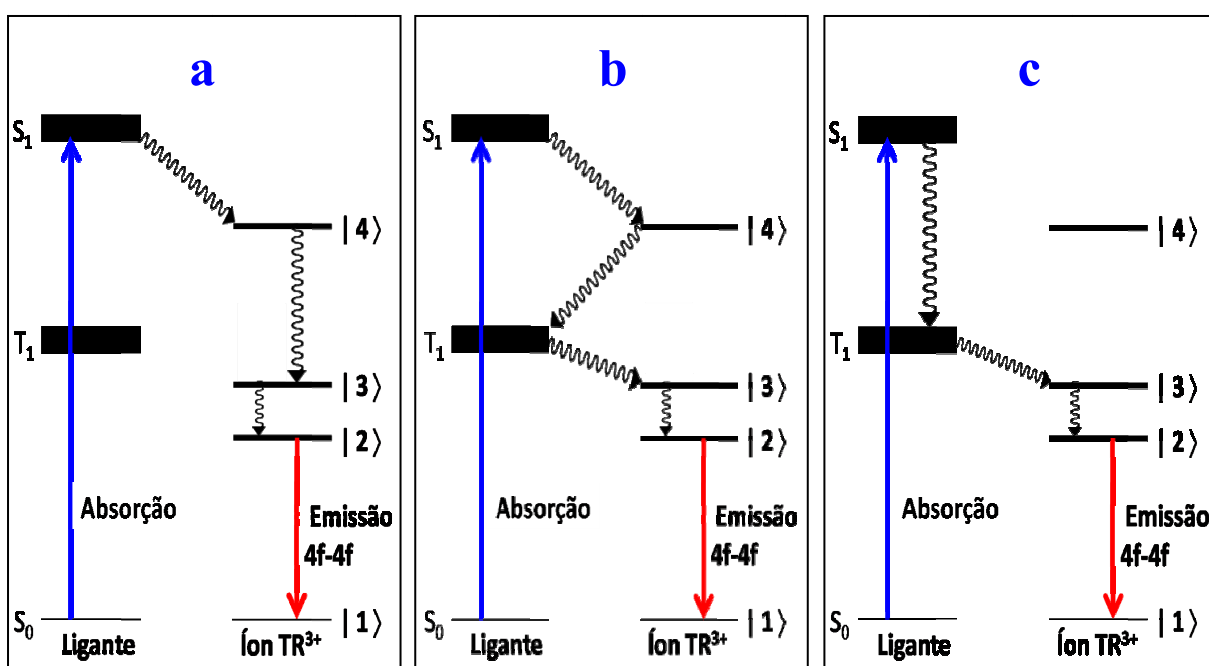


Figura 2.6: Mecanismos de transferência de energia em complexos com íons  $TR^{3+}$ .

Constata-se experimentalmente que o mecanismo (c) é o mais comumente encontrado em compostos de coordenação com os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  [27, 28]. No entanto, certas moléculas apresentam luminescência oriunda de estados excitados singletos  $S_n$  [29], de modo que o mecanismo (a) é predominante para alguns sistemas contendo íons  $\text{TR}^{3+}$  [30].

Desde a década de 40, a transferência de energia intramolecular ligante-metal em complexos contendo íons  $\text{TR}^{3+}$  tem sido estudada com maior profundidade, o que se expressa pelo desenvolvimento recente de compostos com alta intensidade luminescente, dentre os quais se destacam os complexos  $\beta$ -dicetonatos de európio [10, 31, 32]. Outro exemplo são os complexos carboxilatos com o íon  $\text{Tb}^{3+}$ , que normalmente apresentam alta intensidade luminescente entre outros fatores graças à energia do estado tripleto destes ligantes [33, 34].

### 2.2.1. Aplicações dos íons $\text{TR}^{3+}$

Nas últimas décadas, o consumo mundial de terras raras cresceu rapidamente, seguindo o número e a extensão de suas aplicações [35]. O desenvolvimento de técnicas de purificação de TR tem contribuído para a diminuição de seu preço, incentivando a demanda por seus compostos.

Ligas à base de Nd-Fe-B e Sm-Co geram campos magnéticos várias vezes mais intensos que os gerados por ímãs comuns; por isso são largamente aplicados em relógios, caixas de som, motores, geradores elétricos e equipamentos para ressonância magnética nuclear (complexos macrocíclicos de  $\text{Gd}^{3+}$  são utilizados como agentes para contraste [36]). Os óxidos, sais e complexos de terras raras ( $\text{Sr}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$ ) são aplicados na área de catálise, especificamente no craqueamento do petróleo, em catalisadores de automóveis [37] e em catálise homogênea [38] (em catálise heterogênea, líquidos iônicos ainda são mais eficazes [39]). Em ligas metálicas, Sc, Y, La, Ce, Nd, Gd, Tb e Er são

utilizados na fabricação de aço, pedras de isqueiro e ligas resistentes à oxidação e ao calor [40, 41].

Os íons terras raras trivalentes  $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  são incorporados em vidros e cristais para fabricação de lasers nas regiões do visível e do infravermelho; lasers de neodímio, hólmio e érbio são aplicados em fibras óticas [42]. Algumas matrizes cerâmicas contendo os íons  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$  e  $Gd^{3+}$  dopadas com  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Tm^{3+}$  apresentam propriedades supercondutoras [43, 44].

Em lâmpadas fluorescentes e em tubos de TV, a emissão de cor vermelha é proveniente de  $Y_2O_3$  ou um aluminato dopados com  $Eu^{3+}$ , enquanto que a emissão verde provém de um borato ou aluminato dopados com  $Ce^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  e  $Tb^{3+}$  [35].

Complexos e nanopartículas luminescentes de  $TR^{3+}$  são utilizados para fluoroimunoensaios no diagnóstico e identificação de doenças como AIDS, malária e tuberculose. O material luminescente pode ser encapsulado em nanopartículas de sílica que, graças à propriedade fotoluminescente do composto de  $TR^{3+}$ , dá a conhecer a extensão e o tipo de inflamação em tecidos específicos [45]. Estas nanopartículas podem ainda ser utilizadas para transportar anticorpos, auxiliando na localização de doenças como câncer [46]. Além disso, ensaios luminescentes resolvidos no tempo também vêm sendo desenvolvidos com estes objetivos [47].

Dispositivos eletroluminescentes à base de complexos com íons  $TR^{3+}$  vêm sendo desenvolvidos com o intuito de se obter *displays* de cores mais puras [48, 49], visando uma variedade maior de cores oriundas das emissões de dois ou três compostos que apresentem luminescência nas cores primárias vermelho, verde e azul [32]. Uma vez que suas emissões apresentam caráter monocromático, as cores emitidas são mais puras. Utilizando-se de um diagrama de cromaticidade CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*) é possível verificar a pureza das cores emitidas em função das coordenadas de cores para a emissão de

um dado composto. Quanto mais próxima da borda do diagrama estiver localizado o ponto que representa a emissão do composto, maior será o caráter monocromático de sua emissão.

Triboluminescência é a emissão de luz provocada pela quebra ou fricção de um cristal [50]. A triboluminescência de certos compostos  $TR^{3+}$  tem sido reportada na literatura [32, 51], e teorias buscam correlacioná-la com a simetria ou outra característica do cristal [52 -54], como com a presença ou ausência de centro de inversão.

O desenvolvimento de compostos fotoluminescentes à base de íons  $TR^{3+}$  é fortemente impulsionado pelas suas aplicações como marcadores ópticos [55] ou como sondas espectroscópicas [56]. A título de exemplo, as cédulas de 50,00 euros apresentam, sob radiação ultravioleta, desenhos com luminescência vermelha proveniente de complexos de  $Eu^{3+}$  adicionados para inibir falsificações. Os avanços no estudo destes compostos têm permitido elucidar mecanismos e desenvolver teorias sobre suas propriedades luminescentes, o que permite sintetizar compostos que apresentam alta luminescência [57, 58].

### 2.3. Complexos benzenotricarboxilatos de terras raras

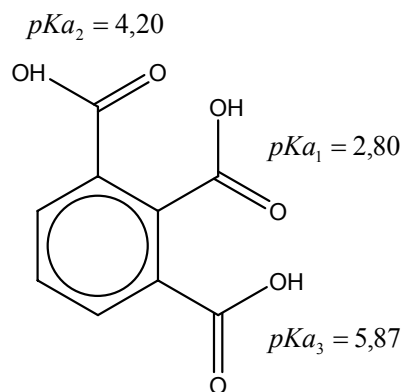
O grupo carboxilato,  $R-COO^-$ , é gerado pela desprotonação de um ácido carboxílico,  $R-COOH$ . Quando não coordenado a um centro metálico em complexos, as ligações C-O do grupo carboxilato são equivalentes, ou seja, a carga negativa é estabilizada pela sua deslocalização entre os dois átomos de oxigênio. O grupo carboxilato normalmente forma complexos de forte caráter iônico, especialmente com os íons  $TR^{3+}$ . Desta forma, estes sistemas  $R-COO^-TR^{3+}$  tendem a apresentar grande estabilidade, mesmo em solução.

Os ácidos benzenotricarboxílicos  $H_3BTC$  cujos complexos com os íons  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  e  $Tb^{3+}$  são estudados neste trabalho constituem um grupo de três triácidos, que são isômeros

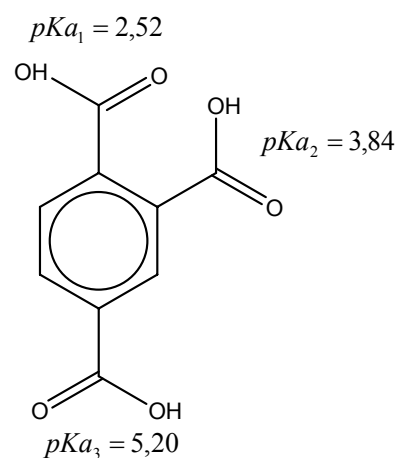
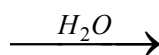
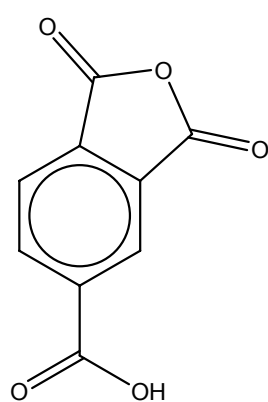
geométricos entre si, de forma molecular  $C_9H_6O_6$  (Figura 2.7). Suas estruturas moleculares diferem entre si apenas pelas posições dos substituintes COOH, o que provoca diferenças relevantes nas suas propriedades químicas, tais como: solubilidade, valores de  $pK_a$ , ponto de fusão [59, 60] e constantes de complexação etc. [61].

Os ligantes  $BTC^{3-}$  podem apresentar uma conformação geométrica planar (com os grupos carboxilato no mesmo plano do anel aromático), mas que apresenta uma energia mais alta devido à repulsão entre os grupos carboxilato, que possuem rotação livre. Esta repulsão é mais acentuada nos ligantes com grupos carboxilato na posição  $\alpha$ . Um fator que compensa esta repulsão é a formação de pontes de hidrogênio intramoleculares, que tendem a manter os grupos COOH no mesmo plano do anel benzênico.

Em comparação com o ácido 1, 3, 5- benzenotricarboxílico,  $H_3TMA$ , o primeiro  $pK_a$  dos ácidos  $\alpha$ -carboxílicos  $H_3EMA$  (1, 2, 3- benzenotricarboxílico) e  $H_3TLA$  (1, 2, 4- benzenotricarboxílico) são menores devido à maior estabilização, pelo anel benzênico, da carga negativa deslocalizada do respectivo carboxilato e por pontes de hidrogênio com os grupos carboxilato vizinhos. O segundo  $pK_a$  destes ácidos  $\alpha$ -carboxílicos é consideravelmente mais elevado devido à estabilização do próton pela carga negativa adjacente por ponte de hidrogênio intramolecular. O ácido  $H_3TMA$  apresenta valores dos dois primeiros  $pK_a$ s mais próximos devido aos seus grupos ácidos se localizarem em posições *meta*, o que aumenta a esfera de solvatação e, conseqüentemente, a estabilização dos grupos  $COO^-$ .

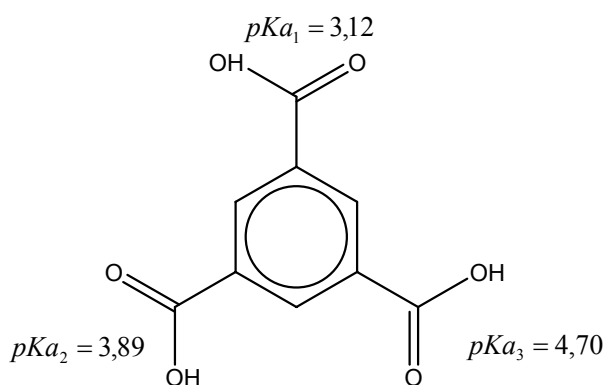


Ácido hemimelítico  
 ou 1,2,3-benzenotricarboxílico (H<sub>3</sub>EMA)



Anidrido 1,2,4-benzenotricarboxílico

Ácido trimelítico  
 ou 1,2,4-benzenotricarboxílico (H<sub>3</sub>TLA)



Ácido trimésico ou  
 1,3,5-benzenotricarboxílico (H<sub>3</sub>TMA)

**Figura 2.7:** Ácidos benzenotricarboxílicos utilizados na síntese dos complexos. Os valores do pKa de cada ácido carboxílico são apresentados em ordem decrescente de acidez [62]. O ácido trimelítico foi obtido pela solubilização do anidrido 1,2,4-benzenotricarboxílico em água.

O grupo carboxilato pode se coordenar a um íon metálico de vários modos possíveis, entre eles ponte, monodentado e bidentado [63], além de combinações entre estes [64, 65]. Os ácidos  $H_3BTC$  possuem três grupos ácidos, fazendo com que seus compostos apresentem uma infinidade de estruturas possíveis, mesmo considerando apenas seus complexos com íons terras raras. Entre estas estruturas, podem ser encontrados arranjos mono, bi e tridimensionais de tipo escada, favo de mel [66], hélice [67 – 70], estruturas intercaladas [71] ou em camadas [72, 73] e estruturas porosas [74, 75] etc.

Complexos metálicos com ligantes  $BTC^{3-}$  podem ser sintetizados por diversos métodos, tais como síntese hidrotérmica [72, 76] e de difusão por gel [77]. Além disso, complexos de metais de transição com estes ligantes também podem apresentar ligações metal-metal [78].

As energias dos estados tripleto  $T_1$  da maioria dos ligantes carboxilato aromáticos se encontram entre 18500 e 27000  $cm^{-1}$  [6]. O fato dos complexos  $[Tb(BTC)]$  apresentarem as energias dos estados  $T_1$  dos ligantes  $BTC^{3-}$  entre 25100 e 25700  $cm^{-1}$  favorece fortemente a transferência de energia intramolecular ligante  $BTC^{3-}$ -íon  $Tb^{3+}$ .

Algumas propriedades de complexos benzenotricarboxilato de terras raras já são descritas na literatura, como por exemplo seus comportamentos magnético [67, 79, 80] e térmico [59, 81 – 84], bem como suas propriedades luminescentes em solução [60, 85 – 88]. No entanto, suas propriedades fotoluminescentes no estado sólido ainda não foram sistematicamente estudadas nem correlacionadas com suas respectivas estruturas espaciais ou com seus graus de hidratação. Em vista disto, este estudo apresenta a caracterização e a investigação das propriedades fotoluminescentes de complexos benzenotricarboxilatos de európio, gadolínio e térbio.



## 2.4. Referências

- [1] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. New York : HarperCollins College Publishers, 1993.
- [2] B. G. Wybourne. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. New York : John Wiley & Sons, 1965.
- [3] J.-C. G. Bünzli, G. R. Choppin. *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences*. New York : Elsevier Science Publishers, 1989.
- [4] A. B. Nascimento. Algumas Considerações sobre Orbitais Atômicos e Teoria do Campo Cristalino. João Pessoa : s.n., 1985, pp. 51-54.
- [5] R. D. Shannon. Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. *Acta Crystallografica, Section A*. 1976, Vol. 32, 5, pp. 751-767.
- [6] M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mikkala, C. Matachescu, J. C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *Journal of Luminescence*. 1997, Vol. 75, pp. 149-179.
- [7] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystals of LaF<sub>3</sub>. *Journal of Chemical Physics*. 1989, Vol. 90, 7, pp. 3443-3457.
- [8] P. W. Atkins. *Quanta: a handbook of concepts*. Second Edition. New York : Oxford University Press, 1991.
- [9] L. Guofan, M. L. Ellzey Jr. Finding the Terms of Configurations of Equivalent Electrons by Partitioning Total Spins. *Journal of Chemical Education*. 1987, Vol. 64, 9, pp. 771, 772.
- [10] H. F. Brito, O. M. L. Malta, M. C. F. C. Felinto, E. E. S. Teotonio. Luminescence phenomena involving metal enolates. [book auth.] J. Zabicki. *The Chemistry of Metal Enolates*. s.l. : John Willey & Sons, No prelo.
- [11] W. M. Faustino, O. L. Malta, E. E. S. Teotonio, H. F. Brito, A. M. Simas, G. F. Sa'. Photoluminescence of Europium(III) Dithiocarbamate Complexes: Electronic Structure, Charge Transfer and Energy Transfer. *Journal of Physical Chemistry A*. 2006, Vol. 110, pp. 2510-2516.
- [12] E. E. S. Teotonio, H. F. Brito, H. Viertler, W. M. Faustino, O. L. Malta, G. F. Sa', M. C. F. C. Felinto, R. H. A. Santos, M. Cremona. Synthesis and luminescent properties of Eu<sup>3+</sup>-

- complexes with 2-acyl-1,3-indandionates (ACIND) and TPPO ligands: The first X-ray structure of Eu-ACIND complex. *Polyhedron*. 2006, Vol. 25, pp. 3488-3494.
- [13] O. L. Malta, L. D. Carlos. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. *Química Nova*. 2003, Vol. 26, 6, pp. 889-895.
- [14] G. Racah. Theory of complex spectra I. *Physical Review*. 1942, Vol. 61, pp. 186-197.
- [15] G. Racah. Theory of complex spectra II. *Physical Review*. 1942, Vol. 62, pp. 438-462.
- [16] G. Racah. Theory of complex spectra III. *Physical Review*. 1943, Vol. 63, pp. 367-382.
- [17] G. Racah. Theory of complex spectra IV. *Physical Review*. 1949, Vol. 76, pp. 1352-1365.
- [18] B. R. Judd. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Physical Review*. 1962, Vol. 127, 3, pp. 750-761.
- [19] G. S. Ofelt. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *The Journal of Chemical Physics*. 1962, Vol. 37, 3, pp. 511-520.
- [20] C. K. Jørgensen, B. R. Judd. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. *Molecular Physics*. 1964, Vol. 8, 3, pp. 281 - 290.
- [21] S. I. Weissman. Intramolecular Energy Transfer. The Fluorescence of Complexes of Europium. *Journal of Chemical Physics*. 1942, Vol. 10, pp. 214-217.
- [22] G. A. Crosby, R. E. Whan, R. M. Alire. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state. *The Journal of Chemical Physics*. 1961, Vol. 34, 3, pp. 743-748.
- [23] M. L. Bhaumik, M. A. El-Sayed. Mechanism in rate of the intramolecular energy transfer process in Rare-Earth Chelates. *The Journal of Chemical Physics*. 1963, Vol. 42, 2, pp. 787-788.
- [24] R. E. Whan, G. A. Crosby. Luminescence Studies of Rare Earth Complexes: Benzoylacetate and Dibenzoylmethide Chelates. *Journal of Molecular Spectroscopy*. 1962, Vol. 8, pp. 315-327.
- [25] F. R. G. Silva, O. L. Malta, C. Reinhard, H.-U. Güdel, C. Piguet, J. E. Moser, J.-C. G. Bünzli. Visible and Near-Infrared Luminescence of Lanthanide-Containing Dimetallic Triple-Stranded Helicates: Energy Transfer Mechanisms in the SmIII and YbIII Molecular Edifices. *Journal of Physical Chemistry A*. 2002, Vol. 106, pp. 1670-1677.
- [26] M. Kleinerman. Energy migration in lanthanide Chelates. *The Journal of Chemical Physics*. 1969, Vol. 51, 6, pp. 2370-2381.
- [27] G. A. Crosby. Luminescent Organic Complexes of the Rare Earths. *Molecular Crystals*. 1966, Vol. 1, 1, pp. 37-81.

- [28] G. E. Buono-Core, H. Li, B. Marciniak. Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution. *Coordination Chemistry Reviews*. 1990, Vol. 99, pp. 55-87.
- [29] Y. Zhang, K. Aslan, M. J. R. Previte, C. D. Geddes. Metal-enhanced S<sub>2</sub> fluorescence from azulene. *Chemical Physics Letters*. 2006, Vol. 432, pp. 528–532.
- [30] I. M. Alaoui. Nonparticipation of the Ligand's First Triplet State in Intramolecular Energy Transfer in Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> Ruhemann's Purple Complexes. *Journal of Physical Chemistry*. 1995, Vol. 99, 35, pp. 13280-13282.
- [31] E. E. S. Teotonio. Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas. *Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP*. 2004.
- [32] Guedes, M. A. Comportamento Fotoluminescente dos Ânions Complexos tetrakis(β-dicetonatos) de Íons Terras Raras – Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> e Tm<sup>3+</sup>. *Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP*. 2007.
- [33] S. Maji, K. Sundararajan, K. S. Viswanathan. Effect of ligand structure on synergism in Tb<sup>3+</sup>-aromatic acid complexes: fluorescence lifetime studies. *Spectrochimica Acta Part A*. 2003, Vol. 59, pp. 455-461.
- [34] M. A. C. Torre, A. Gómez-Hens. Evaluation of the terbium(III)-sensitized luminescence with benzenepolycarboxylic acids Determination of terephthalic acid in drink samples. *Analytica Chimica Acta*. 2000, Vol. 407, pp. 53–60.
- [35] V. S. Sastri, J.-C. Bünzli, V. R. Rao, G. V. S. Rayudu, J. R. Perumareddi. *Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes*. Amsterdam : Elsevier B. V., 2003.
- [36] P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry, R. B. Lauffer. Gadolinium(III) Chelates as MRI Contrast Agents: Structure, Dynamics, and Applications. *Chemical Reviews*. 1999, Vol. 99, 9, pp. 2293-2352.
- [37] G. Kim. Ceria-Promoted Three-way Catalysts for Auto Exhaust Emission Control. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. 1982, Vol. 21, 2, pp. 267-274.
- [38] H. Schaper, E. B. M. Doesburg, L. L. van Reijen. The influence of lanthanum oxide on the thermal stability of alumina catalyst supports. *Applied Catalysis*. 1983, Vol. 7, pp. 211-220.
- [39] V. C. D. Soares, M. B. Alves, E. R. Souza, I. O. Pinto, J. C. Rubim, C. K. Z. Andrade, P. A. Z. Suarez. Organo-niobate Ionic Liquids: Synthesis, Characterization and Application

- as Acid Catalyst in Pechmann Reactions. *International Journal of Molecular Sciences*. 2007, Vol. 8, pp. 392-398.
- [40] A. M. Huntz. Influence of Active Elements on the Oxidation Mechanism of M-Cr-Al Alloys. *Materials Science and Engineering*. 1987, Vol. 87, pp. 251-260.
- [41] J. G. Smeggil. Adherence, Some Comments on the Role of Yttrium in Protective Oxide Scale. *Materials Science and Engineering*. 1987, Vol. 87, pp. 261-265.
- [42] R. Reisfeld. Industrial Applications of Rare Earths in Fiber Optics, Luminescent Solar Concentrators and Lasers. *Inorganica Chimica Acta*. 1987, Vol. 140, pp. 345-350.
- [43] H. Eisaki, H. Takagi, R. J. Cava, K. Mizuhashi, J. O. Lee, S. Uchida, B. Batlogg, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr. Competition between magnetism and superconductivity in the new rare earth nickel boride carbides. *Physica C*. 1994, Vol. 235-240, pp. 2539-2540.
- [44] R. J. Cava, H. Takagi, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr, T. Siegrist, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. J. Felder, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, S. Uchida. Superconductivity in the quaternary intermetallic compounds  $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$ . *Nature*. 1994, Vol. 367, pp. 252-253.
- [45] B. J. Battersby, M. Trau. Optically Encoded Particles and Their Applications in Multiplexed Biomedical Assays. *Australian Journal of Chemistry*. 2007, Vol. 60, pp. 343-353.
- [46] I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, H. Mattoussi. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. *Nature Materials*. 2005, Vol. 4, pp. 435-446.
- [47] Y. Chen, Y. Chi, H. Wen, Z. Lu. Sensitized Luminescent Terbium Nanoparticles: Preparation and Time-Resolved Fluorescence Assay for DNA. *Analytical Chemistry*. 2007, Vol. 79, 3, pp. 960-965.
- [48] R. Reyes, E. N. Hering, M. Cremona, C. F. B. da Silva, H. F. Brito, C. A. Achete. Growth and characterization of OLED with samarium complex as emitting and electron transporting layer. *Thin Solid Films*. 2002, Vol. 420-421, pp. 23-29.
- [49] R. Reyes, C. F. B. da Silva, H. F. de Brito, M. Cremona. Growth and Characterization of OLEDs with Europium Complex as Emission Layer. *Brazilian Journal of Physics*. 2002, Vol. 32, 2B, pp. 535-539.
- [50] K. Binnemans. *Rare-earth beta-diketonates*. [ed.] J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky K.A. Gschneidner Jr. Amsterdam : Elsevier, 2005. Vol. 35.
- [51] E. E. S. Teotonio, G. M. Fett, H. F. Brito, W. M. Faustino, G. F. de Sa', M. C. F. C. Felinto, R. H. A. Santos. Evaluation of intramolecular energy transfer process in the

- lanthanide(III) bis- and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior. *Journal of Luminescence*. 2008, Vol. 128, pp. 190–198.
- [52] T. Ishihara, K. Tanaka, K. Fujita, K. Hirao, N. Soga. Full color triboluminescence of rare-earth-doped hehacelsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ). *Solid State Communications*. 1998, Vol. 107, 12, pp. 763-767.
- [53] M. B. Hocking, F. W. VandervoortMaarschalk, J. McKiernan. Acetone-induced triboluminescence of triphenylphosphine. *Journal of Luminescence*. 1992, Vol. 51, pp. 323—334.
- [54] J. C. Ronfard-Haret, P. Valat, V. Wintgens, J. Kossanyi. Triboluminescence of trivalent rare earth ions inserted in polycrystalline zinc oxide. *Journal of Luminescence*. 2000, Vol. 91, pp. 71-77.
- [55] D. F. Parra, H. F. Brito, A. B. Lugao. Influence of the gamma irradiation on photoluminescence properties of DGMA doped with  $\text{Eu}^{3+}$ -diketonate complex. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2005, Vol. 236, pp. 235-240.
- [56] M. A. F. Monteiro, H. F. Brito, M. C. F. C. M. Felinto, G. E. S. Brito, E. E. S. Teotonio, F. M. Vichi, R. Stefani. Photoluminescence behavior of  $\text{Eu}^{3+}$  ion doped into c- and a-alumina systems prepared by combustion, ceramic and Pechini methods. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2007, Vol. 102, pp. 86-94.
- [57] E. Niyama, H. F. Brito, M. Cremona, E. E. S. Teotonio, R. Reyes, G. E. S. Brito, M. C. F. C. Felinto. Synthesis and spectroscopic behavior of highly luminescent  $\text{Eu}^{3+}$ -dibenzoylmethanate (DBM) complexes with sulfoxide ligands. *Spectrochimica Acta Part A*. 2005, Vol. 61, pp. 2643–2649.
- [58] H. F. Brito, O. L. Malta, J. F. S. Menezes. Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethyl sulfoxide. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000, Vol. 303-304, pp. 336–339.
- [59] Z. Rzączyńska, A. Ostasz, S. Pikus. Thermal properties of rare earth elements complexes with 1,3,5-benzenetricarboxylic acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2005, Vol. 82, pp. 347–351.
- [60] Z.-M. Wang, L. J. van de Burgt, G. R. Choppin. Spectroscopic study of lanthanide(III) complexes with carboxylic acids. *Inorganica Chimica Acta*. 1999, Vol. 293, pp. 167–177.
- [61] G. R. Choppin, E. N. Rizkalla, T. A. El-ansi, A. Dadgar. Complexation thermodynamics of lanthanide ions by benzenetepolycarboxylate ligands. *Journal of Coordination Chemistry*. 1994, Vol. 31, pp. 297-304.

- [62] H. C. Brown, D. H. McDaniel, O. Häfligler. [book auth.] F. C. Nachod E. A. Braude. *Determination of organic structures by physical methods*. New York : Academic Press, 1962.
- [63] G. B. Deacon, R. J. Phillips. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews*. 1980, Vol. 33, pp. 227-250.
- [64] P. Kopel, J. Kameníček, V. Petříček, A. Kurečka, B. Kalinska, J. Mrozinski. Syntheses and study on nickel and copper complexes with 1,3,5-benzenetricarboxylic acid. Crystal and molecular structure of  $[\text{Cu}_3(\text{mdpta})_3(\text{btc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *Polyhedron*. 2007, Vol. 26, pp. 535–542.
- [65] N. Hao, F. Liu, E. Wang, R. Huang, Y. Li, C. Hu. A novel two-dimensional organic–inorganic hybrid compound with a (4,6)-lattice-type network:  $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}_2(\text{phen})_2(\text{btc})_2]\}_n$  (btc = -benzene-1,2,4-tricarboxylate). *Inorganic Chemistry Communications*. 2003, Vol. 6, pp. 728–732.
- [66] C. Daiguebonne, O. Guillou, K. Boubekour. A new family of Er(III) complexes: from chains to nanotubes. *Inorganica Chimica Acta*. 2000, Vol. 304, pp. 161-169.
- [67] J. Yang, Q. Yue, G. D. Li, J. J. Cao, G. H. Li, J. S. Chen. Structures, Photoluminescence, Up-Conversion, and Magnetism of 2D and 3D Rare-Earth Coordination Polymers with Multicarboxylate Linkages. *Inorganic Chemistry*. 2006, Vol. 7, pp. 2857-2865.
- [68] C. Ma, Y. Han, R. Zhang, D. Wang. Self-Assembled Triorganotin(IV) Moieties with 1,3,5-Benzenetricarboxylic Acid: Syntheses and Crystal Structures of Monomeric, Helical, and Network Triorganotin(IV) Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2005, pp. 3024–3033.
- [69] H. L. Gao, L. Yi, B. Ding, H. S. Wang, P. Cheng, D. Z. Liao, S. P. Yan. First 3D Pr(III)-Ni(II)-Na(I) Polymer and A 3D Pr(III) Open Network Based on Pyridine-2,4,6-tricarboxylic Acid. *Inorganic Chemistry*. 2006, Vol. 45, pp. 481-483.
- [70] Y. B. Wang, W. J. Zhuang, L. P. Jin, S. Z. Lu. New lanthanide coordination polymers of 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid and 4,4'-bipyridine with 1D channels. *Journal of Molecular Structure*. 2005, Vol. 737, pp. 165–172.
- [71] S. M. Ying, J. G. Mao. Novel Layered Lead(II) Aminodiphosphonates with Carboxylate-Sulfonate and 1,3,5-Benzenetricarboxylate Ligands as Pendant Groups or Intercalated. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2004, pp. 1270-1276.

- [72] Z.-M. Sun, J.-G. Mao, B.-P. Yang, S.-M. Ying. Two new layered inorganic–organic hybrids: intercalation of 1,3,5-benzenetricarboxylate in lead bisphosphonate. *Solid State Sciences*. 2004, Vol. 6, pp. 295–300.
- [73] J. Yang, J.-F. Ma, Y.-Y. Liu, J.-C. Ma, H.-Q. Jia, N.-H. Hu. Two New CuII Coordination Polymers: Studies of Topological Networks and Water Clusters. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2006, pp. 1208–1215.
- [74] H. J. Choi, T. S. Lee, M. P. Suh. Self-Assembly of a Molecular Floral Lace with One-Dimensional Channels and Inclusion of Glucose.
- [75] J.-L. Song, J.-G. Mao, Y.-Q. Sun, A. Clearfield. Novel Hybrid Porous 3D Networks of Lead(II) Diphosphonate and Triphosphonate Containing 1, 3,5-Benzenetricarboxylate. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2003, pp. 4218-4226.
- [76] Y. Yan, C. D. Wu, C. Z. Lu. Hydrothermal Synthesis of Two New Transition Metal Coordination Polymers with Mixed Ligands. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*. 2003, Vol. 629, pp. 1991-1995.
- [77] C. Daiguebonne, A. Deluzet, M. Camara, K. Boubekur, N. Audebrand, Y. Ge'rault, C Baux, O. Guillou. Lanthanide-Based Molecular Materials: Gel Medium Induced Polymorphism. *Crystal Growth & Design*. 2003, Vol. 3, pp. 1015-1020.
- [78] B. Modec, J. V. Brenčič. Anions of 1,3,5- Benzenetricarboxylic and Heptanedioic Acids Serving as Bridges between Dimolybdenum(V) Metal–Metal Bonded Units: Preparation and Structural Characterization of Dinuclear and Tetranuclear Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2005, pp. 4325–4334.
- [79] Z.-H. Zhang, G.-X. Liu, T. Okamura, W.-Y. Sun, N. Ueyama. Syntheses, structures, and magnetic properties of new rare earth coordination polymers constructed by 1,3,5-benzenetriacetic acid. *Structural Chemistry*. 2006, Vol. 17, 1, pp. 3-11.
- [80] Q. L. Wang, M. Liang, D. Z. Liao, S. P Yana, Z. H. Jiang, P. Cheng. Structure and Magnetic Properties of a Novel Two-Dimensional Complex from 1,3,5-Benzenetricarboxylate and Neodymium(III) -  $\{[\text{Nd}(1,3,5\text{-benzenetricarboxylate})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ . *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*. 2004, Vol. 630, pp. 613 - 616.
- [81] R. Łyszczek. Synthesis, characterization and thermal behaviour of hemimellitic acid complexes with lanthanides (III). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007, Vol. 91, pp. 595–599.

- [82] R. Łyszczyk. Thermal and spectroscopic investigations of new lanthanide complexes with 1,2,4-benzenetricarboxylic acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007, Vol. 90, pp. 533–539.
- [83] M. Iwan, R. Łyszczyk, A. Ostasz, Z. Rzączyńska. Influence of preparation conditions on thermal properties of lanthanide benzenepolycarboxylates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007, Vol. 88, pp. 157–162.
- [84] S. Surblé, C. Serre, F. Millange, G. Férey. Structural changes upon dehydration of Pr(III)(H<sub>2</sub>O){C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>–(CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>} or MIL-81: A new three-dimensional praseodymium 1,2,4-benzenetricarboxylate with a one dimensional inorganic sub-network. *Solid State Sciences*. 2006, Vol. 8, pp. 413–417.
- [85] Z. Xuehu, H. Kelong, J. Feipeng, L. Zhiaojian, P. Xiahui. Fluorescence enhancement and cofluorescence in complexes of terbium(III) with trimellitic acid. *Rare Metals*. 2006, Vol. 25, pp. 144 - 149.
- [86] H. O. Brittain, Intermolecular energy transfer between lanthanide complexes in aqueous solution. 1979, Vol. 41, pp. 567-569.
- [87] B. S. Panigrahi, S. Peter, K. S. Viswanathan, C. K. Mathews. Fluorescence enhancement and cofluorescence in complexes of terbium, dysprosium and europium with trimesic acid. *Analytica Chimica Acta*. 1993, Vol. 282, pp. 117-124.
- [88] J. Gao, G. Zhao, J. Kang. The application of trimesic acid to the determination of terbium by spectrofluorimetry. *Talanta*. 1995, Vol. 42, pp. 1497-1503.



# Capítulo 3.

## Parte experimental

3.1. Preparação de cloretos de terras raras

3.2. Síntese dos complexos benzenotricarboxilatos de terras raras

3.3. Medidas instrumentais

3.4. Referências

---

### 3.1. Preparação de cloretos de terras raras

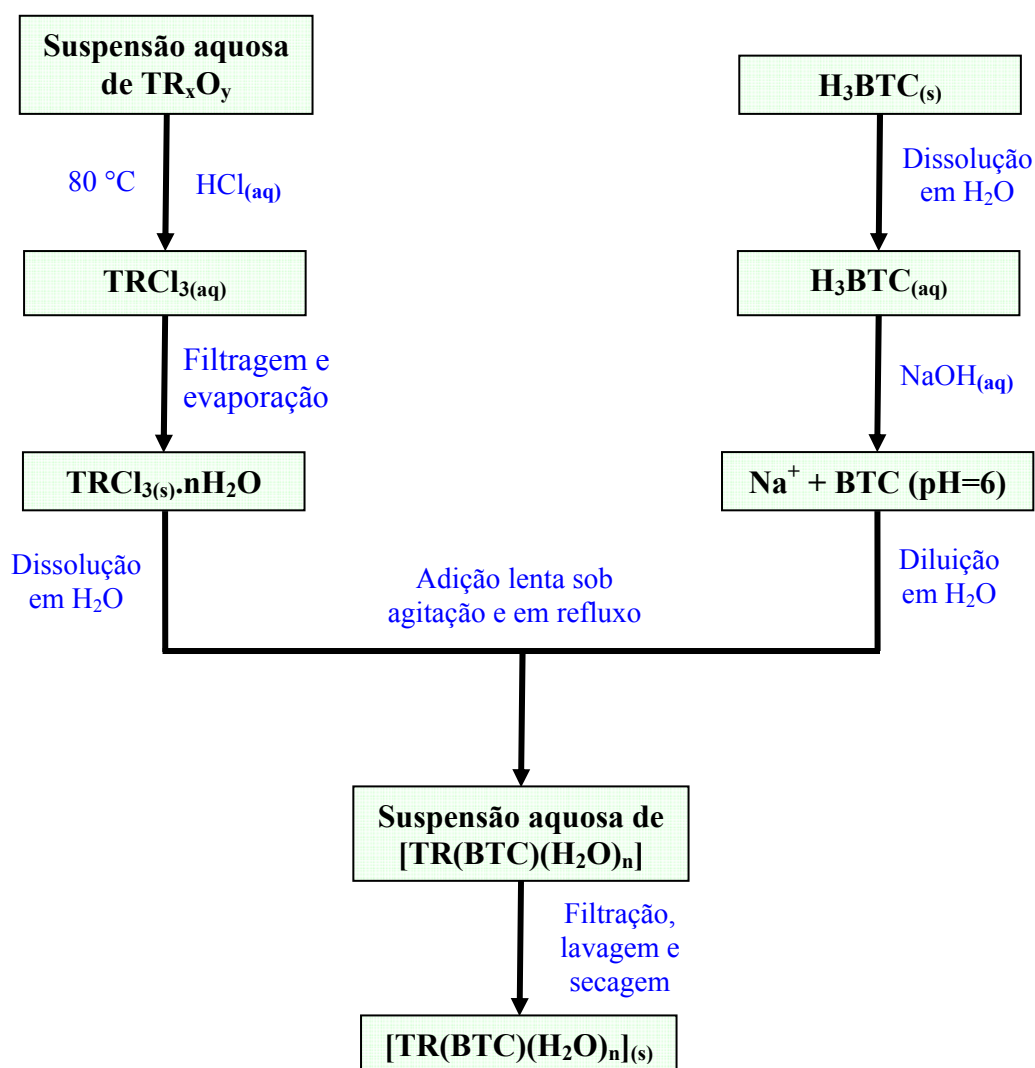
Os cloretos de terras raras ( $\text{TRCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) empregados na síntese dos complexos benzenotricarboxilatos de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  foram obtidos a partir da reação entre os óxidos de terras raras  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  e  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  (procedência Rhodia) em suspensão aquosa e ácido clorídrico concentrado (procedência Vetec). O sistema foi mantido sob aquecimento ( $80\text{ }^\circ\text{C}$ ) e agitação até que todo o ácido fosse consumido e restasse uma pequena quantidade de óxido de terra rara em suspensão. A mistura, de pH aproximadamente igual a 6, foi filtrada e titulada com EDTA para determinação da concentração. A preparação dos sais de partida  $\text{TRCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  é necessária pois a reação direta dos ligantes com os óxidos é extremamente lenta, além do que estes óxidos e os produtos são insolúveis, o que dificulta a reação e a posterior separação.

### 3.2. Síntese dos complexos benzenotricarboxilatos de terras raras

Na preparação dos complexos benzenotricarboxilatos de terras raras trivalentes  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  ( $\text{TR}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ ) foram utilizados três ligantes diferentes a partir de seus respectivos ácidos: a) ácido 1,2,3-benzenotricarboxílico (procedência Alfa Aesar); b) ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (procedência: Fluka); e c) o ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico (procedência Alfa Aesar), sendo que este último foi obtido pela dissolução em água de seu precursor anidrido. Vale ressaltar que todos os ligantes benzenotricarboxilatos  $\text{BTC}^{3-}$  são isômeros geométricos entre si de fórmula molecular  $\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6$  (Figura 2.7) e massa molecular  $207,1164\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Cada uma das soluções-estoque dos ligantes foi preparada a partir da dissolução em água de seus respectivos ácidos benzenotricarboxílicos  $\text{H}_3\text{BTC}$ . Adicionou-se  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  a estas soluções até  $\text{pH} = 6$ , com o intuito de aumentar o rendimento das reações, deslocando o equilíbrio no sentido da formação dos complexos.

A rota sintética utilizada para preparação dos complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  (Figura 3.1) foi adaptada de procedimentos semelhantes descritos na literatura [1, 2], utilizados para a obtenção de complexos semelhantes.



**Figura 3.1:** Fluxograma da síntese dos complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$ .

Na síntese dos complexos, 7,5 mmols de ligante da solução-estoque de  $\text{BTC}^{3-}$  foram diluídos até 200 mL. À solução do ligante foram adicionados, gota a gota, 50 mL de uma solução aquosa equimolar de  $\text{TRCl}_3$  sob agitação vigorosa e em sistema de refluxo. Depois que a solução de terra rara foi adicionada à de ligante, o sistema ainda foi mantido em refluxo por mais duas horas. Após este período, a solução foi filtrada a vácuo e a quente; o produto formado foi lavado com 100 mL de água em ebulição e mantido em dessecador a vácuo por 48h. As reações apresentaram rendimentos entre 90 e 95%.

### **3.3. Medidas instrumentais**

#### **3.3.1. Análise Elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)**

As medidas das massas percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos complexos obtidos foram realizadas em um equipamento Perkin-Elmer CHN 2400, pertencente ao Laboratório de Análise Elementar da Central Analítica do Instituto de Química da USP - São Paulo.

#### **3.3.2. Titulação complexométrica**

As porcentagens em massa dos íons  $\text{TR}^{3+}$  nas amostras foram obtidas por titulação complexométrica, utilizando uma microbureta com solução de EDTA 10 mmol/L como complexante e com alaranjado de xilenol como indicador. Uma massa de aproximadamente 10 mg de complexo foi pesada e dissolvida com  $\text{HNO}_3$ , que então foi aquecida para eliminar o excesso de ácido. À solução resultante, foram acrescentados 5 mL de solução tampão ácido

acético/acetato (pH = 4,5), uma gota de piridina e cerca de 10 mg de indicador, conforme descrito na literatura [3 – 5]. Para a análise de cada complexo foi feita uma quintuplicata, com o intuito de diminuir o erro aleatório da análise, seguindo este mesmo procedimento. As análises de titulação complexométrica foram realizadas utilizando os equipamentos e reagentes pertencentes ao Laboratório dos Elementos do Bloco f do Instituto de Química da USP - São Paulo.

### **3.3.3. Difractometria de raios X**

Os dados de difração de raios X pelo método do pó foram obtidos em um difratômetro Rigaku Miniflex, utilizando tubo de Cu, com radiação  $\text{CuK}_\alpha$  de  $\lambda = 1,5425 \text{ \AA}$ . O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Raios X da Central Analítica do Instituto de Química da USP - São Paulo.

### **3.3.4. Análise termogravimétrica**

As curvas de decomposição termogravimétricas (TG) e de termogravimetria diferencial (DTG) foram obtidas em uma termobalança TGA-50 Shimadzu, pertencente ao Bloco 2 inferior do Instituto de Química da USP - São Paulo. As massas iniciais de amostra (aproximadamente 9 mg) foram aquecidas em cadinho de platina a uma taxa de  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  sob atmosfera dinâmica de ar sintético a  $50 \text{ mL}/\text{min}$ .

### 3.3.5. Espectroscopia de absorção no infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho (de 4000 a 350  $\text{cm}^{-1}$ ) foram obtidos utilizando um aparelho FTIR Bomem MB100, pertencente ao Laboratório de Espectrofotometria da Central Analítica do Instituto de Química da USP - São Paulo. As amostras foram analisadas em pastilhas de KBr.

### 3.3.6. Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de luminescência (excitação e emissão) foram obtidos às temperaturas ambiente e do nitrogênio líquido (77K) em um espectrofluorímetro SPEX-FLUOROLOG 2 (controlado pelo programa computacional DM3000F) com monocromadores duplos de excitação e emissão SPEX 1680 utilizando uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação. Os dados espectrais foram coletados em um ângulo de 22,5°. (face frontal). As fendas de excitação e de emissão foram utilizadas com aberturas entre 0,1 e 2,0 mm.

Os dados de decaimento radiativo das emissões dos complexos e os espectros de luminescência resolvidos no tempo foram obtidos com retardo (*delay*) entre 0,04 e 10 ms em um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro. Como fonte, foi utilizada uma lâmpada pulsada de xenônio de 50 W. As fendas de excitação e de emissão foram utilizadas com aberturas entre 0,5 e 2,0 mm.

Todas as medidas de espectrofotometria (espectros de excitação, emissão e curvas de decaimento de luminescência) foram obtidas nos equipamentos pertencentes ao Laboratório dos Elementos do Bloco f do Instituto de Química da USP - São Paulo.

### 3.4. Referências

- [1] Z. Rzączyńska, A. Ostasz, S. Pikus. Thermal properties of rare earth elements complexes with 1,3,5-benzenetricarboxylic acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2005, Vol. 82, pp. 347–351.
- [2] R. Łyszczek. Synthesis, characterization and thermal behaviour of hemimellitic acid complexes with lanthanides (III). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007, Vol. 91, pp. 595–599.
- [3] S. J. Lyle, A. D. Witts. A Critical Examination of Some Methods for the Preparation of Tris and Tetrakis Diketonates of Europium(III). *Inorganica Chimica Acta*. 1971, Vol. 5, pp. 481-484.
- [4] S. J. Lyle, M. M. Rahman. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons - I. *Talanta*. 1963, Vol. 10, pp. 1177-1182.
- [5] S. J. Lyle, M. M. Rahman. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons - II. *Talanta*. 1963, Vol. 10, pp. 1183-1187.

# Capítulo 4

## Caracterização dos complexos

4.1. Propriedades gerais dos complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$

4.2. Caracterização estequiométrica dos complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$

4.3. Difração de raios X

4.4. Análise termogravimétrica

4.5. Espectroscopia de absorção no infravermelho

4.6. Referências

---



## 4.1. Propriedades gerais dos complexos [TR(BTC)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]

As sínteses dos complexos [TR(BTC)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>] foram todas realizadas sob as mesmas condições experimentais, com o intuito de se avaliar com maior precisão as diferenças entre os complexos. A rota sintética seguida para a preparação dos complexos [TR(BTC)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>] apresenta as vantagens de ser relativamente simples e rápida e de apresentar altos rendimentos, quando comparada com outros métodos descritos na literatura para síntese de complexos semelhantes, como o método de difusão por gel [1] e o método de síntese hidrotérmica [2, 3]. Em contrapartida, devido à grande velocidade das reações, outros produtos podem ser formados. Este problema foi contornado pela otimização do método com detalhes como: diluição das soluções de ligante e de TRCl<sub>3</sub>, gotejamento lento, agitação vigorosa da solução e tempo de refluxagem relativamente longo (2 horas).

O aquecimento das misturas reacionais contendo [TR(BTC)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>] tem por fim aumentar os rendimentos das reações, visto que as entalpias das formações destes complexos são todas positivas [4]. A formação dos precipitados é acompanhada pelo abaixamento do pH das soluções, evidenciando que os grupos carboxilato se ligam aos íons TR<sup>3+</sup>, deslocando os prótons das carboxilas.

Diferenças foram observadas entre as reações de sínteses dos complexos. Os complexos com o ligante EMA só começaram a precipitar quando a solução contendo os íons terra rara já havia sido praticamente toda gotejada; os complexos com o ligante TLA começaram a precipitar depois que alguns mililitros de solução foram gotejados; e os complexos com TMA começaram a precipitar imediatamente depois de iniciado o gotejamento. Esta diferença entre as cinéticas das reações com diferentes ligantes pode ser explicada pelas diferentes posições dos grupos COO<sup>-</sup> nos ligantes, o que varia a tendência de se formar redes cristalinas extensas, que tendem a precipitar. O maior espaçamento entre os

grupos carboxilato em um ligante (grupos  $\text{COO}^-$  em posições meta) diminui a possibilidade de complexação em ponte intramolecular e favorece a aproximação de um número maior de ligantes, tornando mais rápido o processo de precipitação.

Os complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  se apresentaram sob a forma de pós brancos, não higroscópicos e insolúveis em todos os solventes testados [5, 6], polares e apolares, entre eles: água, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, metanol, etanol, isopropanol, acetona, clorofórmio, tetracloreto de carbono, tolueno, nitrometano etc. A insolubilidade dos complexos reflete a força das ligações entre os grupos  $\text{COO}^-$  e os íons  $\text{TR}^{3+}$ , que são bases e ácidos duros, respectivamente. Desta forma, a única maneira encontrada de solubilizar os complexos para realizar sua titulação complexométrica com EDTA foi por meio do abaixamento do pH até aproximadamente 1, de tal forma que os grupos  $\text{COO}^-$  são então protonados, destruindo assim o complexo.

## 4.2. Caracterização estequiométrica dos complexos $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$

Os dados de microanálise e de titulação complexométrica (Tabela 4.1) mostraram que os complexos sintetizados possuem estequiometria  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$ , onde  $\text{TR} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  ou  $\text{Tb}^{3+}$  e  $n = 0, 2, 4$  ou  $6$ . O fato de os complexos obtidos apresentarem razão molar ligante/ $\text{TR}^{3+} = 1$  evidencia que os ligantes benzenotricarboxilato se apresentam na sua forma trivalente,  $\text{BTC}^{3-}$ , comprovando que todos os grupos ácidos estão desprotonados e, conseqüentemente, que os íons  $\text{TR}^{3+}$  se apresentam coordenados a todos os grupos  $\text{COO}^-$ .

O número variável de moléculas de água de coordenação nos complexos com os ligantes benzenotricarboxilatos  $\text{EMA}^{3-}$ ,  $\text{TLA}^{3-}$  e  $\text{TMA}^{3-}$  é um efeito das posições dos grupos

carboxilato nestes ligantes. O ligante  $\text{TMA}^{3-}$  é o que apresenta os grupos  $\text{COO}^-$  mais espaçados, o que faz com que os centros metálicos a ele coordenados se mantenham mais distantes, permitindo assim a aproximação de um número maior de moléculas de água.

**Tabela 4.1:** Resultados de CHN e de titulação complexométrica para os complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$ .

Complexo	%C		%H		%TR	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
$[\text{Eu}(\text{EMA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	27,36	27,44	1,79	2,07	38,46	37,93
$[\text{Gd}(\text{EMA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	27,00	26,82	1,76	2,00	39,27	38,97
$[\text{Tb}(\text{EMA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	26,88	26,93	1,75	2,12	39,53	39,19
$[\text{Eu}(\text{TLA})(\text{H}_2\text{O})_4]$	25,07	25,37	2,57	2,75	35,25	35,29
$[\text{Gd}(\text{TLA})(\text{H}_2\text{O})_4]$	24,77	24,79	2,54	2,57	36,03	36,24
$[\text{Tb}(\text{TLA})(\text{H}_2\text{O})_4]$	24,67	24,60	2,53	2,49	36,28	36,69
$[\text{Eu}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_6]$	23,14	23,24	3,24	3,23	32,53	32,75
$[\text{Gd}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_6]$	22,88	23,08	3,20	3,24	33,28	33,60
$[\text{Tb}(\text{TMA})]$	29,53	29,30	0,83	0,95	43,42	42,86

Os dados de análise elementar dos complexos obtidos diferem, em sua maioria, dos obtidos por Rzączyńska [6] e Łyszczek [7] por rota sintética semelhante. A diferença nos resultados se deve a valores de pH de reação diferentes, visto que estes autores partem da dissolução de  $(\text{NH}_4)_3\text{BTC}$  em água.

O fato de o complexo  $[\text{Tb}(\text{TMA})]$  se apresentar na forma anidra se deve à pequena diminuição do raio iônico do íon  $\text{Tb}^{3+}$ , o que gerou uma instabilidade estérica na conformação hexahidratada encontrada nos complexos análogos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ . Isto levou à mudança do modo de coordenação do ligante e à expulsão das moléculas de água da estrutura cristalina e

da esfera de coordenação do íon  $Tb^{3+}$ . A hipótese da diferença entre estes graus de hidratação nos complexos com TMA ser causada pela diminuição do raio iônico foi confirmada pela síntese dos complexos anidros  $[Dy(TMA)]$  e  $[Tm(TMA)]$  (os íons  $Dy^{3+}$  e  $Tm^{3+}$  apresentam raios iônicos menores que o do íon  $Tb^{3+}$ ), segundo o mesmo procedimento de síntese descrito na Parte Experimental.

### 4.3. Difração de raios X

A difratometria de raios X é bastante utilizada para obtenção de dados sobre a cristalinidade de sólidos. Por seus comprimentos de onda (de 0,1 a 100 Å) serem próximos das dimensões dos átomos, os raios X são difratados por estes segundo um certo padrão em função do arranjo cristalino do composto, dando a conhecer valores como distâncias e ângulos interatômicos, comprimentos de ligação e planos cristalinos. Para a utilização da técnica de difração de raios X de monocristal é necessário que este possua dimensões de cerca de 1 ou 2 mm.

Os raios X são gerados bombardeando-se uma placa metálica (normalmente são utilizados Fe ou Cu) com um feixe de elétrons de elevada energia (cerca de 35 keV), que expulsam os elétrons da camada mais interna (K) dos átomos do metal. Quando um dos elétrons da camada L preenche a vacância na camada K, libera energia na forma de raios X. A energia desta transição eletrônica é conhecida como  $K_{\alpha}$ , e as ondas de raios X são emitidas em fase [8]. Assim, quando as ondas são difratadas pelos átomos de planos paralelos do cristal, sofrem interferência construtiva ou destrutiva, em função da distância (d) entre os planos cristalinos, do comprimento de onda ( $\lambda$ ) dos raios difratados e do seu ângulo de incidência ( $\theta$ ). Estas variáveis estão relacionadas de acordo com a lei de Bragg:

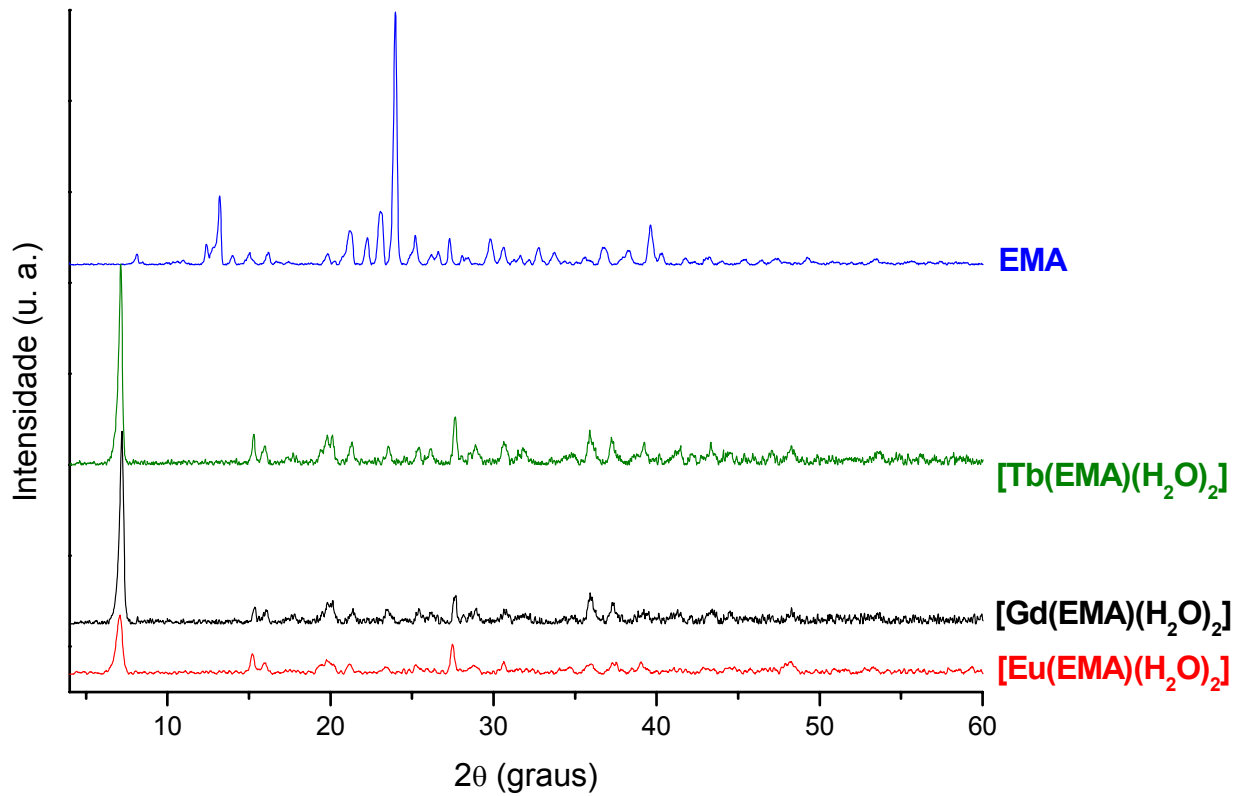
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Como o comprimento de onda dos raios X emitidos é uma constante conhecida ( $\text{Cu}_{K\alpha}: \lambda = 1,5425 \text{ \AA}$ ), é possível calcular a distância entre os planos de difração em um cristal, uma vez que se conhecem os ângulos onde a interferência entre as ondas de raios X é construtiva, ou seja, onde são difratados em fase.

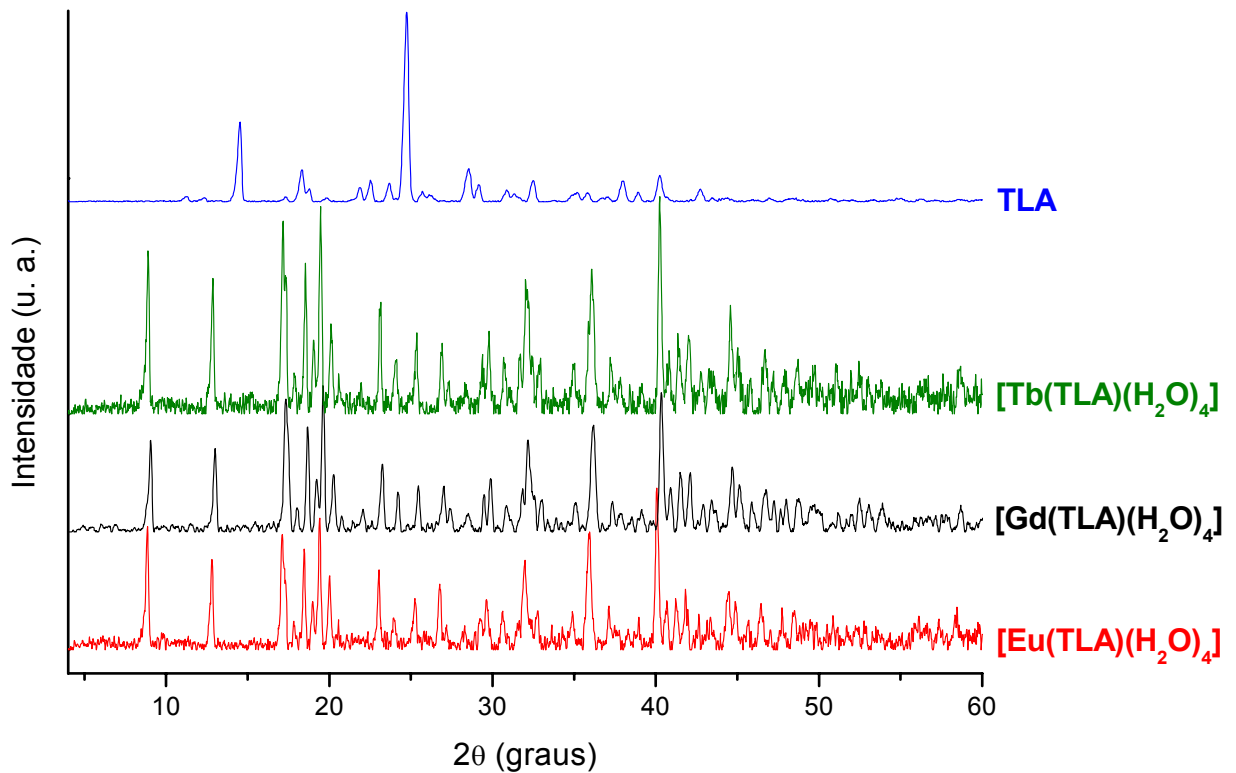
#### 4.3.1. Difração de raios X pelo método do pó

Por meio da técnica de difração de raios X pelo método do pó é possível obter informações sobre isomorfismo e sobre o grau de cristalinidade e, eventualmente, é possível identificar os planos cristalinos em sistemas simples ou de estrutura já resolvida. A partir destes dados, pode-se calcular o volume da célula unitária e as distâncias interatômicas.

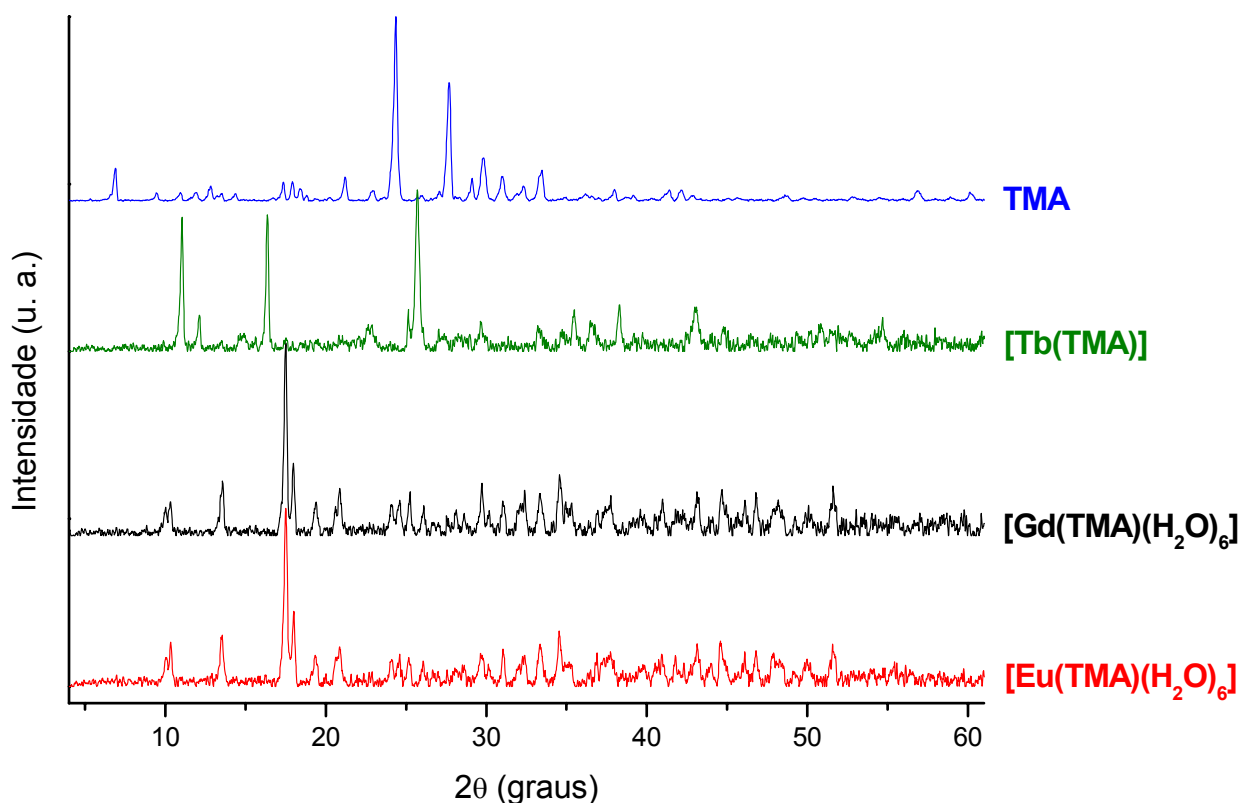
Os difratogramas dos complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  (Figuras 4.1 a 4.3) mostraram que os complexos com o mesmo ligante são isomórficos, com exceção do complexo  $[\text{Tb}(\text{TMA})]$ . Porém, comparando-se os difratogramas dos complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  isomorfos, verifica-se que seus picos de difração apresentam pequenos deslocamentos ( $\cong 0,1^\circ$ ), em consequência das diferenças entre os raios dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , que formam cristais com diferentes valores de volumes das células cristalinas e de distâncias interatômicas. Em relação aos picos dos complexos de  $\text{Tb}^{3+}$ , os picos de difração dos complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  com os ligantes  $\text{BTC}^{3-}$  aparecem ligeiramente deslocados para ângulos menores, enquanto que os picos dos complexos de  $\text{Gd}^{3+}$  aparecem ligeiramente deslocados para ângulos maiores (Figuras 4.1 a 4.3). Isto significa que, para os complexos benzenotricarboxilatos analisados, as distâncias entre dois planos cristalinos de diferentes complexos isomórficos crescem na seguinte ordem  $\text{Gd}^{3+} < \text{Tb}^{3+} < \text{Eu}^{3+}$ .



**Figura 4.1:** Difratogramas de raios X (pó) do ácido H<sub>3</sub>EMA e dos complexos [TR(EMA)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].



**Figura 4.2:** Difratogramas de raios X (pó) do ácido H<sub>3</sub>TLA e dos complexos [TR(TLA)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].



**Figura 4.3:** Difratogramas de raios X (pó) do ácido H<sub>3</sub>TMA e dos complexos [TR(TMA)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>].

#### 4.4. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica à qual foram submetidos os complexos sintetizados consiste na medida da variação da massa de amostra em função de uma rampa de aquecimento controlada, fornecendo dados sobre a estabilidade térmica da amostra. Para um estudo mais detalhado, pode ser acoplado à saída do gás da termobalança um espectrômetro de massa ou um espectrofotômetro de absorção no infravermelho, para análise dos produtos da combustão da amostra. Desse modo é possível determinar e identificar, por exemplo, as etapas de decomposição da amostra [9, 10].

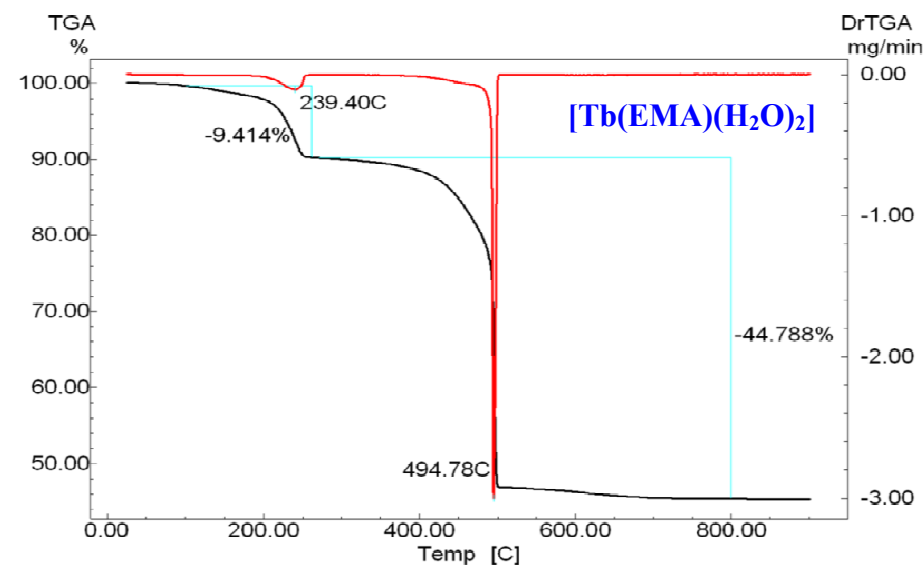
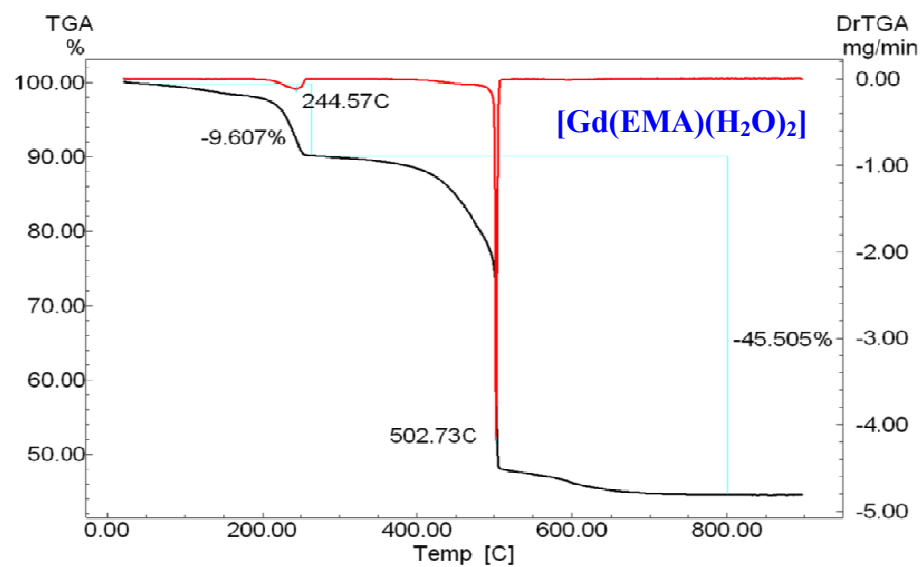
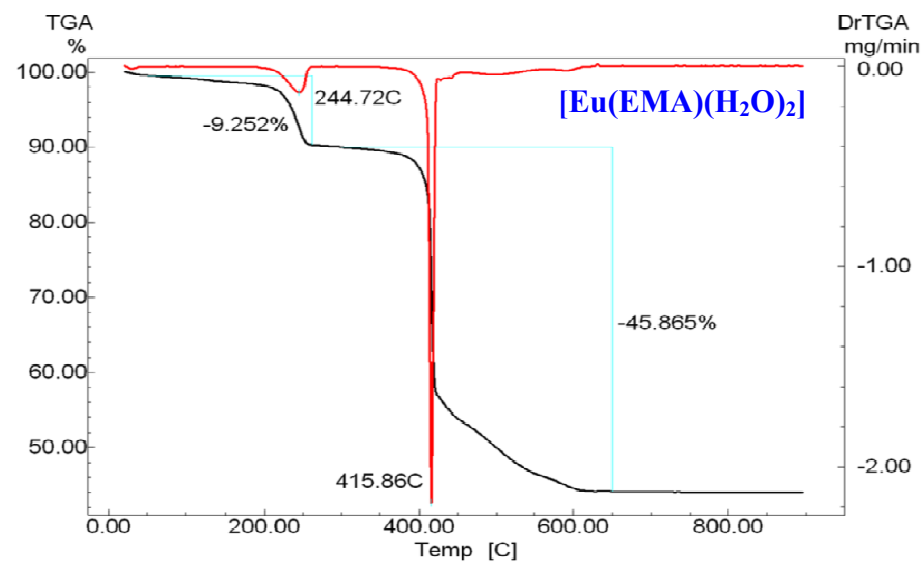
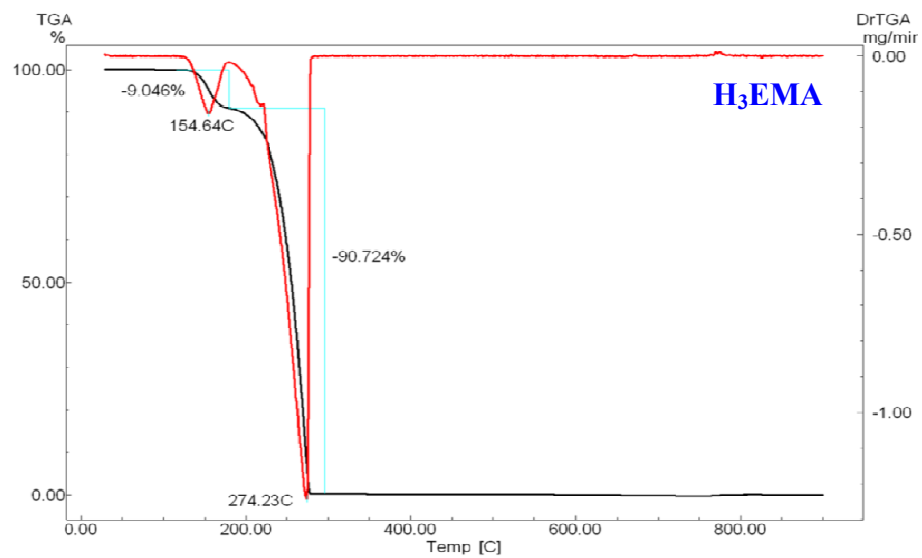
As curvas termogravimétricas (TG) e suas curvas derivadas (DTG) dos ácidos H<sub>3</sub>BTC e dos complexos [TR(BTC)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>], obtidas no intervalo de 30 a 900 °C em atmosfera de ar sintético (atmosfera oxidante), são mostradas nas Figuras 4.4 a 4.6. Os processos de

desidratação dos complexos e do ácido H<sub>3</sub>EMA podem ser identificados nas curvas TG e DTG dos complexos em temperaturas de até 350 °C. Perdas de massa em temperaturas abaixo de 50 °C são atribuídas à evaporação de água fisicamente adsorvida. Os eventos de desidratação dos complexos [TR(BTC)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>] confirmaram os graus de hidratação indicados pela microanálise.

Os complexos com o ligante EMA (Figura 4.4) apresentaram perda das duas moléculas de água da estequiometria em um único evento entre 50 e 260 °C. Os complexos com o ligante TLA (Figura 4.5) perdem água em três eventos: o primeiro (correspondente à perda de uma molécula de água), entre 40 e 90 °C; o segundo (correspondente à perda de duas moléculas de água), entre 110 e 170 °C; e o terceiro (correspondente à perda de uma molécula de água), muito mais tênue que os outros dois, entre 170 e 410 °C.

Os complexos [Eu(TMA)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>] e [Gd(TMA)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>] apresentam curvas termogravimétricas muito semelhantes entre si (Figura 4.6) até aproximadamente 380 °C (faixa de temperatura correspondente aos eventos de perda de água), mas diferem quanto às temperaturas de decomposição do complexo, que variam de 400 a 550 °C. Estes complexos apresentam dois eventos de desidratação, entre 60 e 150 °C: o primeiro correspondente à saída de quatro moléculas de água da estequiometria, e o segundo, de duas. Estes eventos são distinguíveis entre si apenas pela curva derivada (DTG). O complexo [Tb(TMA)] não apresenta eventos de desidratação (o que corrobora com os dados das análises elementares), mas apenas um único e agudo evento de decomposição, entre 430 e 490 °C, correspondente à perda de 49% da massa inicial.





**Figura 4.4:** Curvas termogravimétricas e derivadas do ácido H<sub>3</sub>EMA e dos complexos [TR(EMA)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], obtidas no intervalo de 30 a 900 °C sob atmosfera de ar sintético.

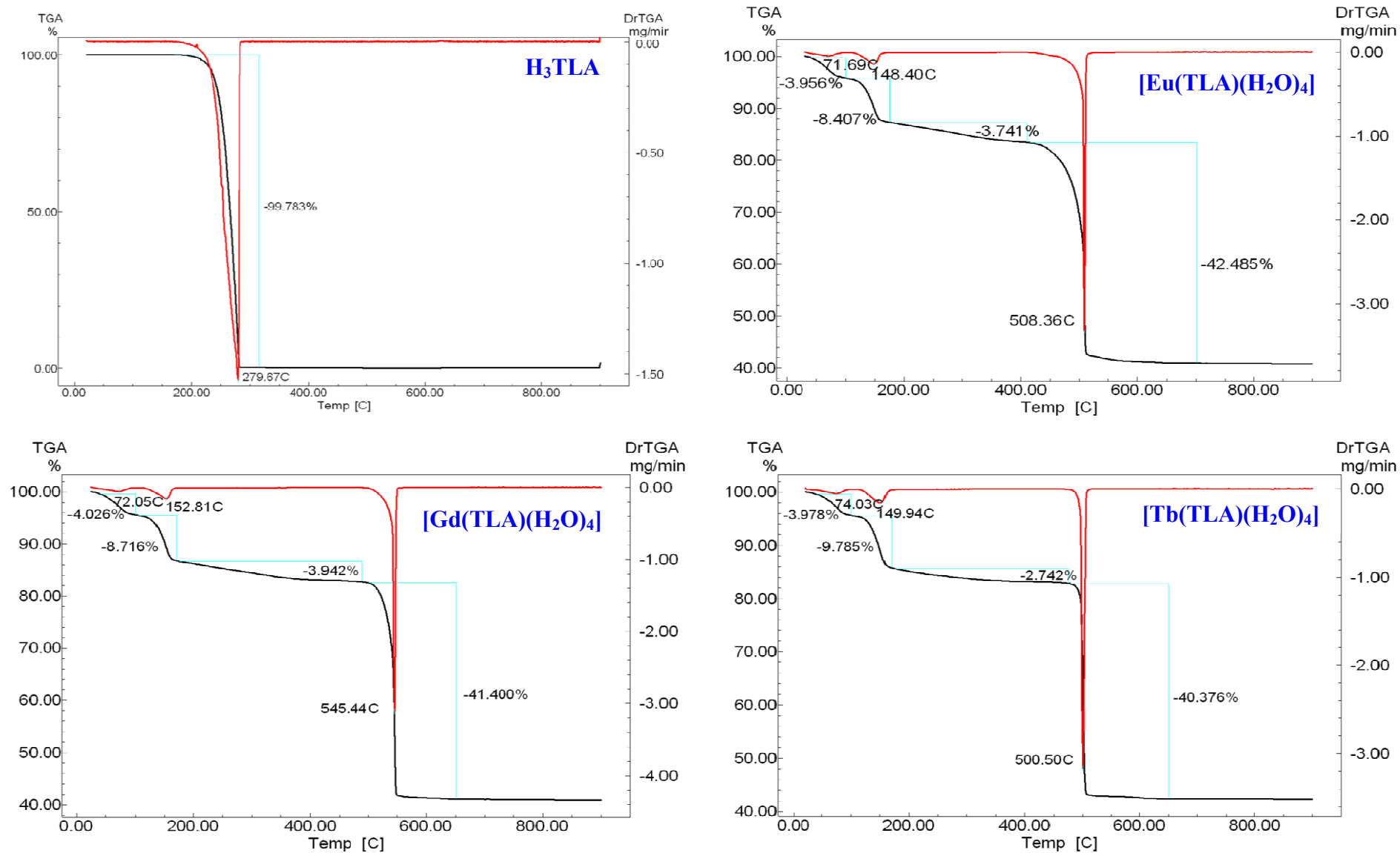


Figura 4.5: Curvas termogravimétricas e derivadas do ácido  $H_3TLA$  e dos complexos  $[TR(TLA)(H_2O)_4]$ , obtidas no intervalo de 30 a 900 °C sob atmosfera de ar sintético.

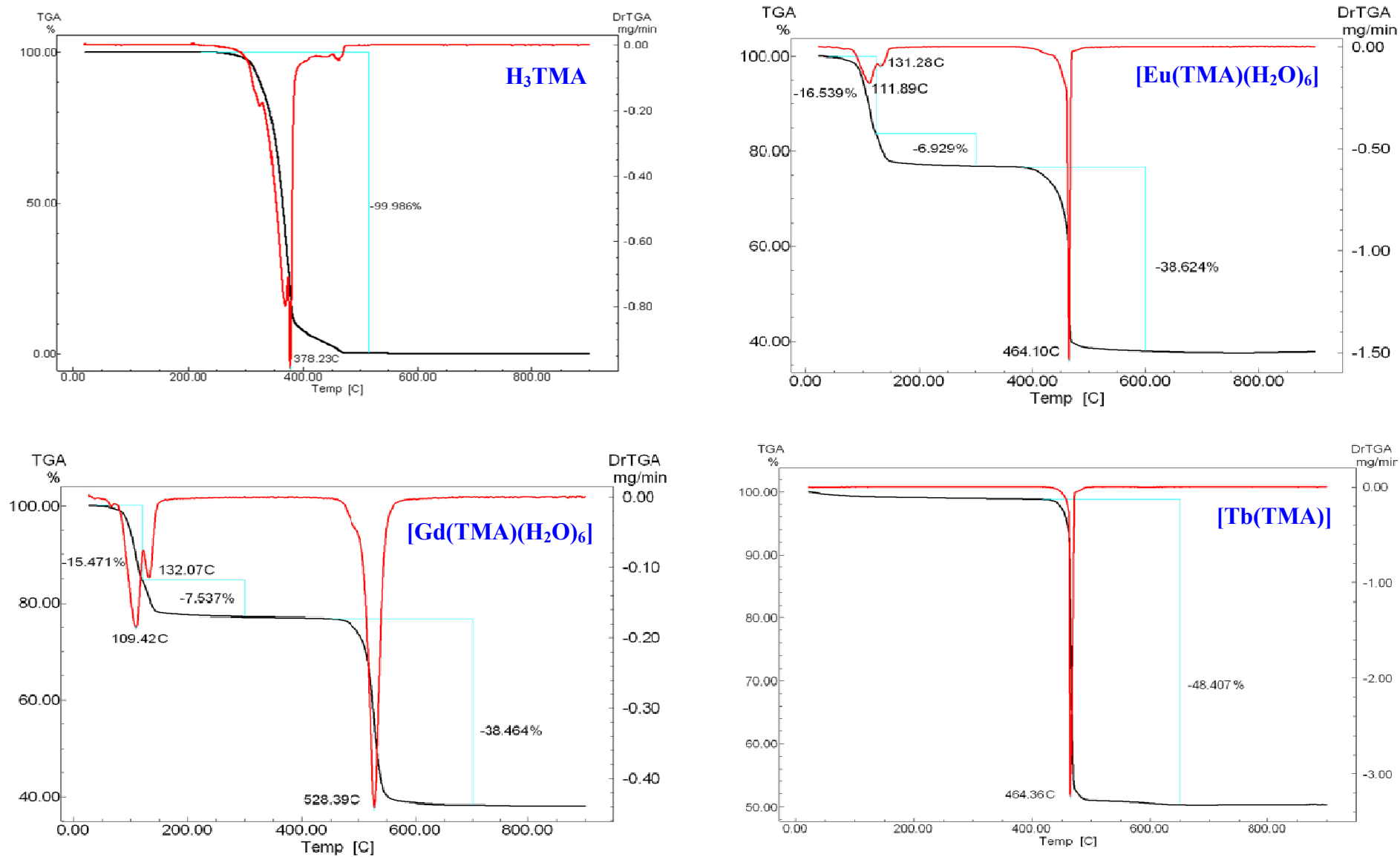


Figura 4.6: Curvas termogravimétricas e derivadas do ácido  $H_3TMA$  e dos complexos  $[TR(TMA)(H_2O)_n]$ , obtidas no intervalo de 30 a 900 °C sob atmosfera de ar sintético.

Os ácidos H<sub>3</sub>TLA e H<sub>3</sub>TMA puros se encontram na forma anidra, enquanto que o ácido H<sub>3</sub>EMA.H<sub>2</sub>O se encontra monohidratado, como evidencia sua curva termogravimétrica, que exibe um evento de perda de massa no intervalo de 125 a 175 °C, equivalente a uma molécula de água (9% em massa). As curvas termogravimétricas dos ácidos H<sub>3</sub>BTC apresentam perda de 100% de massa em temperaturas de 90 a 250 °C menores que as de decomposição dos seus respectivos complexos. Em parte, isto ocorre porque os ligantes nos complexos se mantêm isolados do oxigênio atmosférico, aumentando enormemente sua estabilidade térmica, e porque as ligações iônicas com os íons TR<sup>3+</sup> são muito mais fortes que as interações intermoleculares presentes nos ligantes puros.

Com base nas curvas termogravimétricas dos complexos [TR(EMA)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] verifica-se que as duas moléculas de água da estequiometria são equivalentes e que certamente estão coordenadas ao íon metálico central devido à elevada temperatura de desidratação destes complexos. No caso dos complexos [TR(TLA)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>], das quatro moléculas de água da estequiometria duas são equivalentes, pois são eliminadas em um único evento, e pelo menos uma delas está coordenada ao íon TR<sup>3+</sup>, fato que também é evidenciado pela elevada temperatura da última etapa de desidratação. Nos complexos [Eu(TMA)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] e [Gd(TMA)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] as moléculas de água se distribuem em dois grupos, um de quatro e o outro de duas moléculas para cada unidade de ligante. Além disso, pelas temperaturas dos estágios de desidratação, é possível afirmar que, no caso dos complexos [TR(TLA)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] e [TR(TMA)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>], nem todas as moléculas de água estão coordenadas ao centro metálico. Outro motivo para esta afirmação é que o número de coordenação do íon central seria de até 12 átomos de oxigênio (o que é raramente observado em complexos de íons TR<sup>3+</sup>), o que contradiria as informações sobre os modos de coordenação indicados pelos espectros de absorção no infravermelho. Desta forma, sabe-se que, nestes complexos, há moléculas de água não coordenadas ao íon central, mas retidas na sua estrutura cristalina [11].

## 4.5. Espectroscopia de absorção no infravermelho

O estudo da absorção de radiação infravermelha por moléculas é uma ferramenta útil para a compreensão do comportamento vibracional molecular. A baixa energia da radiação infravermelha não é capaz de fornecer energia suficiente aos sistemas moleculares a ponto de romper suas ligações; no entanto, a absorção de radiação infravermelha se dá por ressonância entre a ligação molecular e a radiação eletromagnética, aumentando assim a contribuição vibrônica do sistema e, conseqüentemente, a sua temperatura. As ligações químicas, por sua natureza vibracional, podem ser aproximadas a sistemas massa-mola, cuja frequência natural  $\nu$  de vibração pode ser descrita como

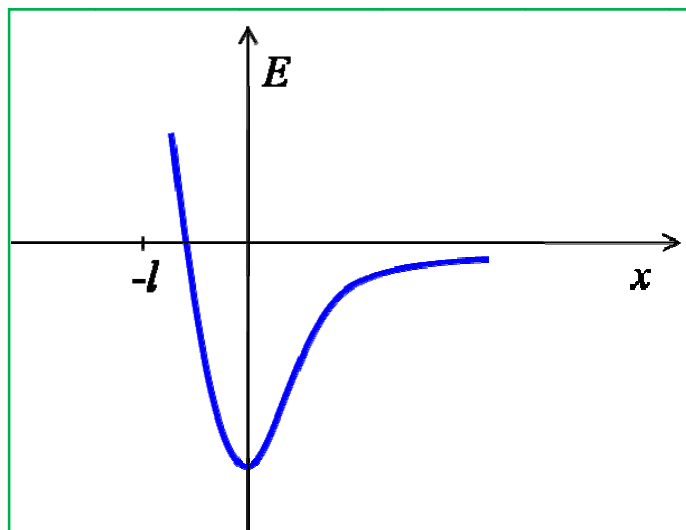
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2)$$

onde  $k$  é a constante de elasticidade da mola e  $m$  é a massa a ela presa. A Equação 2 mostra que  $k$  é diretamente proporcional a  $m$  e a  $\nu$ , e que  $\nu$  é inversamente proporcional a  $m$ . Assim, é possível atribuir variações de frequência a mudanças na energia da ligação ( $\nu$ ). No entanto, as ligações químicas não se comportam como um oscilador harmônico ideal. O gráfico da energia de ligação ( $E$ ) em função da deformação ( $x$ ) para estes sistemas apresenta duas assíntotas (Figura 4.7):

- Se  $x = -l$  (onde  $l$  é o comprimento da mola em repouso), então  $F = \infty$  (comprimento da ligação igual a zero);
- Se  $x = \infty$ , então  $F = 0$  (ruptura da ligação).

Não apenas as deformações lineares (estiramentos) apresentam  $k$  e  $\nu$  específicas, mas também os outros modos vibracionais, como as deformações angulares. Eventualmente,

freqüências harmônicas e combinações entre modos vibracionais são encontradas nos espectros, mas normalmente apresentam baixa intensidade.

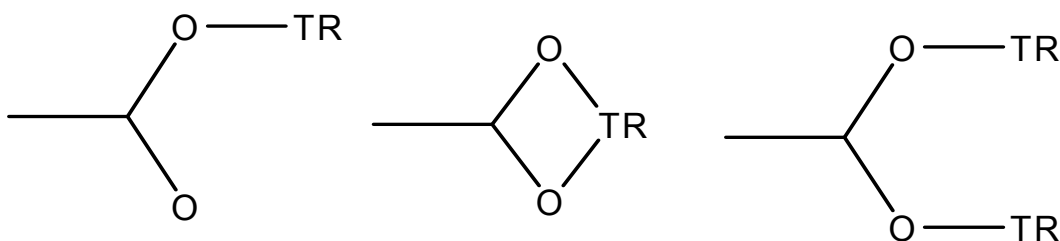


**Figura 4.7:** Gráfico da energia de ligação  $E$  em função da deformação  $x$ , onde o mínimo de energia ocorre em  $x = 0$ .

Sabendo-se que cada um dos  $n$  átomos em uma molécula apresenta três graus de liberdade, o número de modos de vibração de uma molécula é igual a  $3n - 6$  para moléculas não-lineares (onde  $6$  corresponde à soma das rotações e translações da molécula) e  $3n - 5$  para moléculas lineares (a rotação sobre o próprio eixo da molécula não apresenta uma energia intrínseca). Para que um modo de vibração molecular seja infravermelho-ativo, ou seja, que apresente absorção no infravermelho, a vibração em questão deve gerar uma variação de polarização na molécula, e este fator está intimamente relacionado com a simetria da própria molécula, que também permitirá avaliar a degenerescência entre modos vibracionais. No caso dos ligantes  $\text{BTC}^{3-}$ , prevê-se  $3 \times 3 - 6 = 3$  modos de vibração; no

entanto, alguns deles não são infravermelho-ativos e outros são degenerados, o que facilita a atribuição dos picos de absorção nos espectros.

O grupo carboxilato  $\text{COO}^-$ , considerado isoladamente, apresenta simetria  $C_{2v}$  visto que os átomos de oxigênio são equivalentes (as ligações C-O são indistinguíveis). Quando o grupo  $\text{COO}^-$  se coordena a um metal, esta simetria pode alterar (Figura 4.8), o que implica em variações nas frequências de vibração das ligações.



**Figura 4. 8:** principais modos de coordenação encontrados em complexos de carboxilato.

No caso dos ácidos  $\text{H}_3\text{BTC}$ , a posição dos grupos carboxilato (orto, meta e para) define a simetria da molécula. Além disso, os grupos carboxilato apresentam rotação livre, o que implica em um grau de liberdade maior da molécula e em uma possibilidade de quebra de sua simetria.

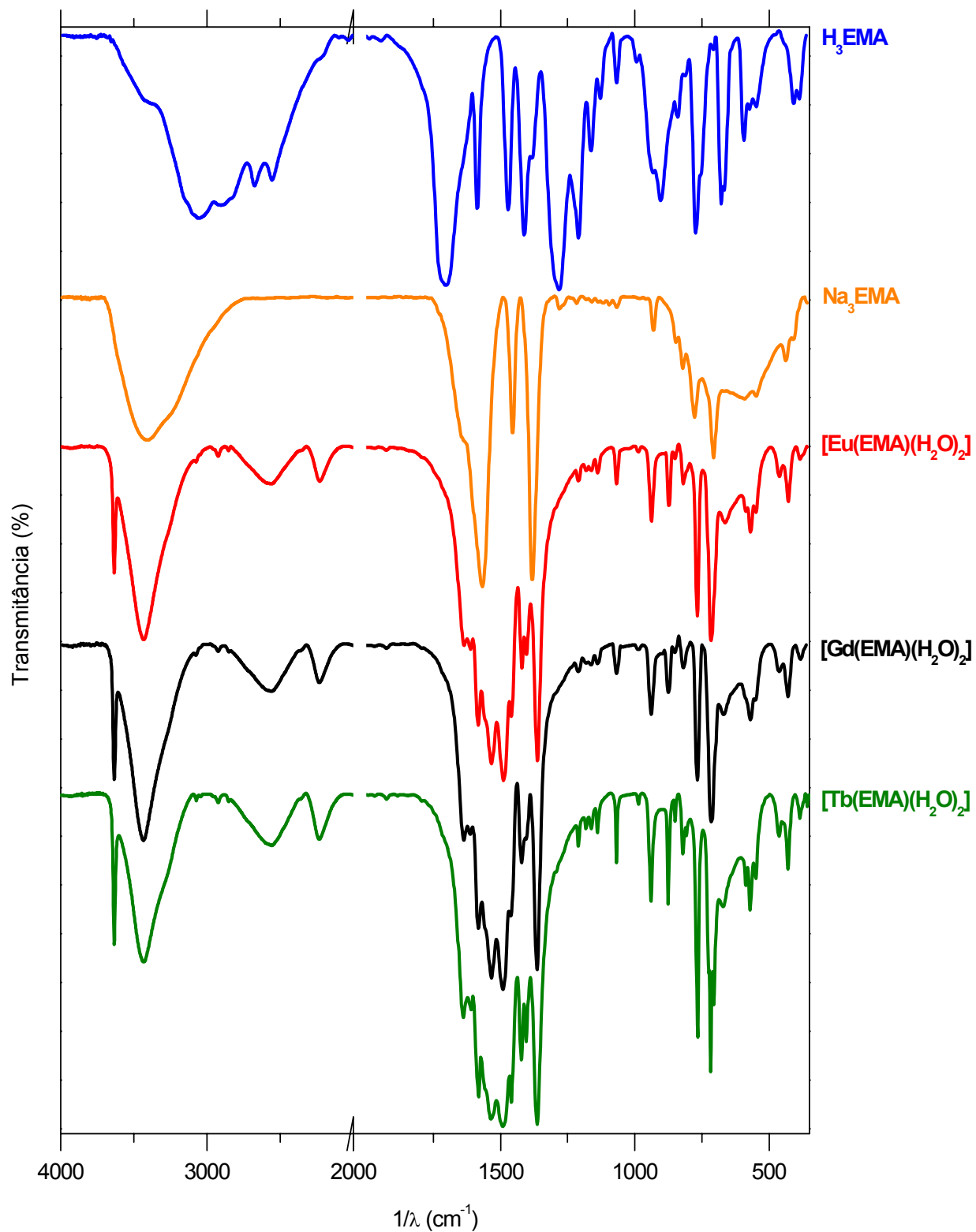
Os dados espectrais dos ácidos  $\text{H}_3\text{BTC}$  diferem dos espectros dos seus complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  principalmente no que diz respeito às bandas de absorção atribuídas ao grupo carboxilato (Figuras 4.9 a 4.11). As bandas de estiramento  $\nu$  relativas às ligações C-OH ( $1276 - 1292 \text{ cm}^{-1}$ ) e C=O ( $1695 - 1720 \text{ cm}^{-1}$ ) dos ácidos desaparecem nos espectros dos complexos, e nestes surgem as bandas de estiramento simétrico ( $\nu_s$ ) e assimétrico ( $\nu_{\text{ass}}$ ) do grupo  $\text{CO}_2^-$ , que apresentam valores de  $1363$  a  $1417 \text{ cm}^{-1}$  e de  $1491$  a  $1583 \text{ cm}^{-1}$ ,

respectivamente. Os dois picos em c.a. 2675 e 2535  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídos aos estiramentos  $\nu_s$  e  $\nu_{\text{ass}}$  O-H do dímero ácido, bem como os picos entre 1412 e 1404  $\text{cm}^{-1}$  (deformação do C-O-H no plano) e entre 917 e 904 (deformação do C-O-H fora do plano), não aparecem nos espectros dos complexos, o que também evidencia que a complexação dos ligantes  $\text{BTC}^{3-}$  ocorre via grupos  $\text{COO}^-$ . A banda intensa com máximo em c.a. 2950  $\text{cm}^{-1}$  registrada para o dímero ácido e atribuída ao estiramento da ligação O-H não é observada nos respectivos complexos de terras raras. Por outro lado, nos espectros dos complexos, é observada uma banda larga em c.a. 3425  $\text{cm}^{-1}$ , atribuído ao estiramento O-H da água de hidratação[12], indicando que os complexos sintetizados apresentam moléculas de água na sua estrutura.

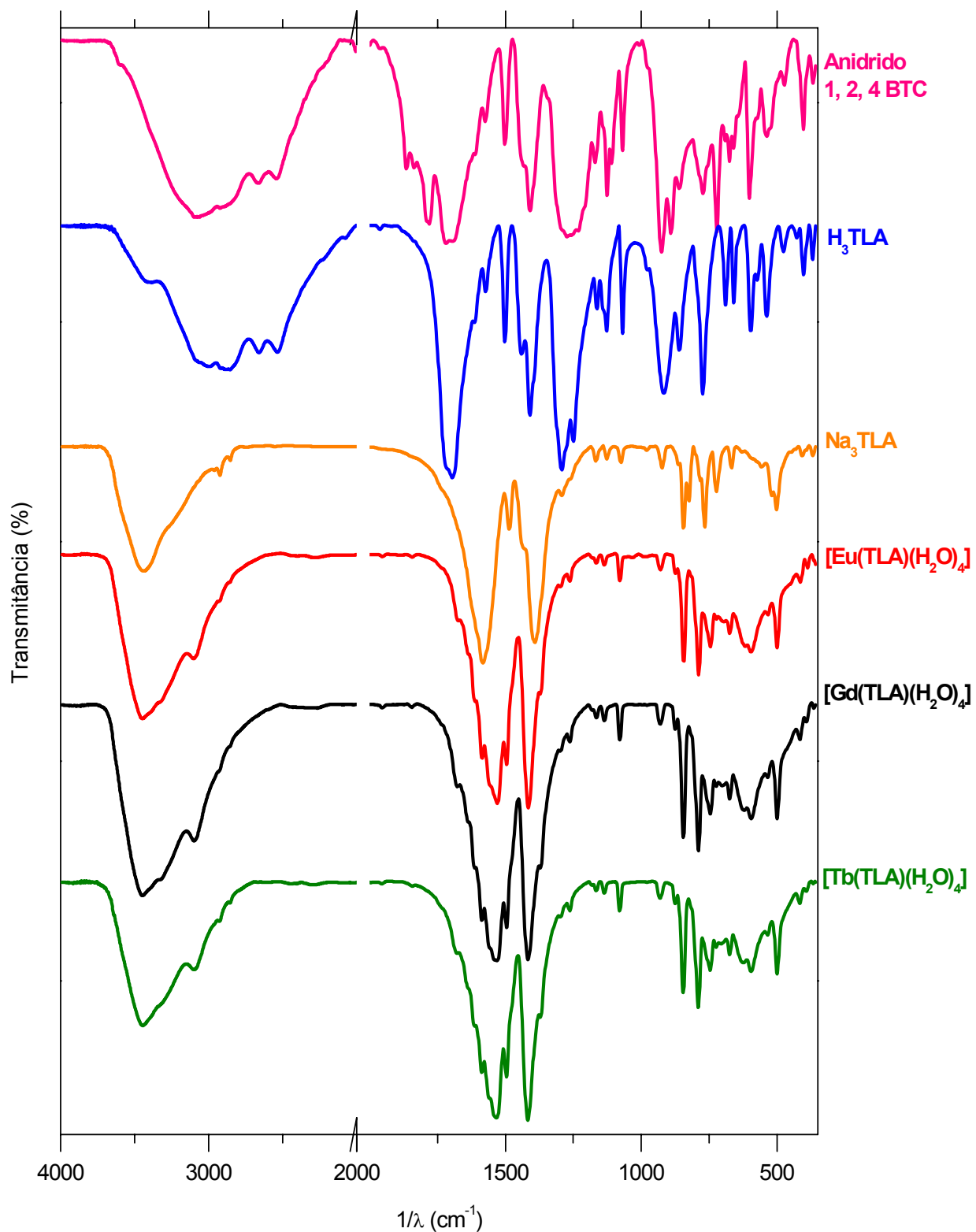
No caso dos complexos  $[\text{TR}(\text{EMA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (onde  $\text{TR}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ ) seus espectros IV apresentam um pico de absorção em 3634  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 4.9), atribuído ao estiramento O-H da molécula de água [95] coordenada ao íon metálico central (Tabelas 4.2 e 4.3). Este pico se assemelha, tanto por sua largura como por sua frequência, aos picos de estiramento O-H de compostos em fase gasosa, sugerindo que as moléculas de água nestes complexos não interagem com ligações intermoleculares do tipo pontes de hidrogênio. O espectro IV do ácido  $\text{H}_3\text{TMA}$  (Figura 4.10) difere do espectro do seu anidrido apenas pelos picos em 1780, 1836 e 1865  $\text{cm}^{-1}$ , relativos aos modos de vibração do grupo anidrido.

No espectro IV do complexo anidro  $[\text{Tb}(\text{TMA})]$  observa-se que banda em c.a. 3411  $\text{cm}^{-1}$ , relativa ao estiramento O-H da água (Figura 4.11), apresenta baixa intensidade quando comparada com os dados espectrais dos complexos hexahidratados  $[\text{Eu}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_6]$  e  $[\text{Gd}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_6]$ . Este resultado sugere que a presença desta banda no espectro do  $[\text{Tb}(\text{TMA})]$  é proveniente da pastilha de KBr, uma vez que os dados das análises de CHN (Tabela 4.1) e termogravimétricas (Figura 4.6) indicam que este composto de coordenação encontra-se na forma anidra.

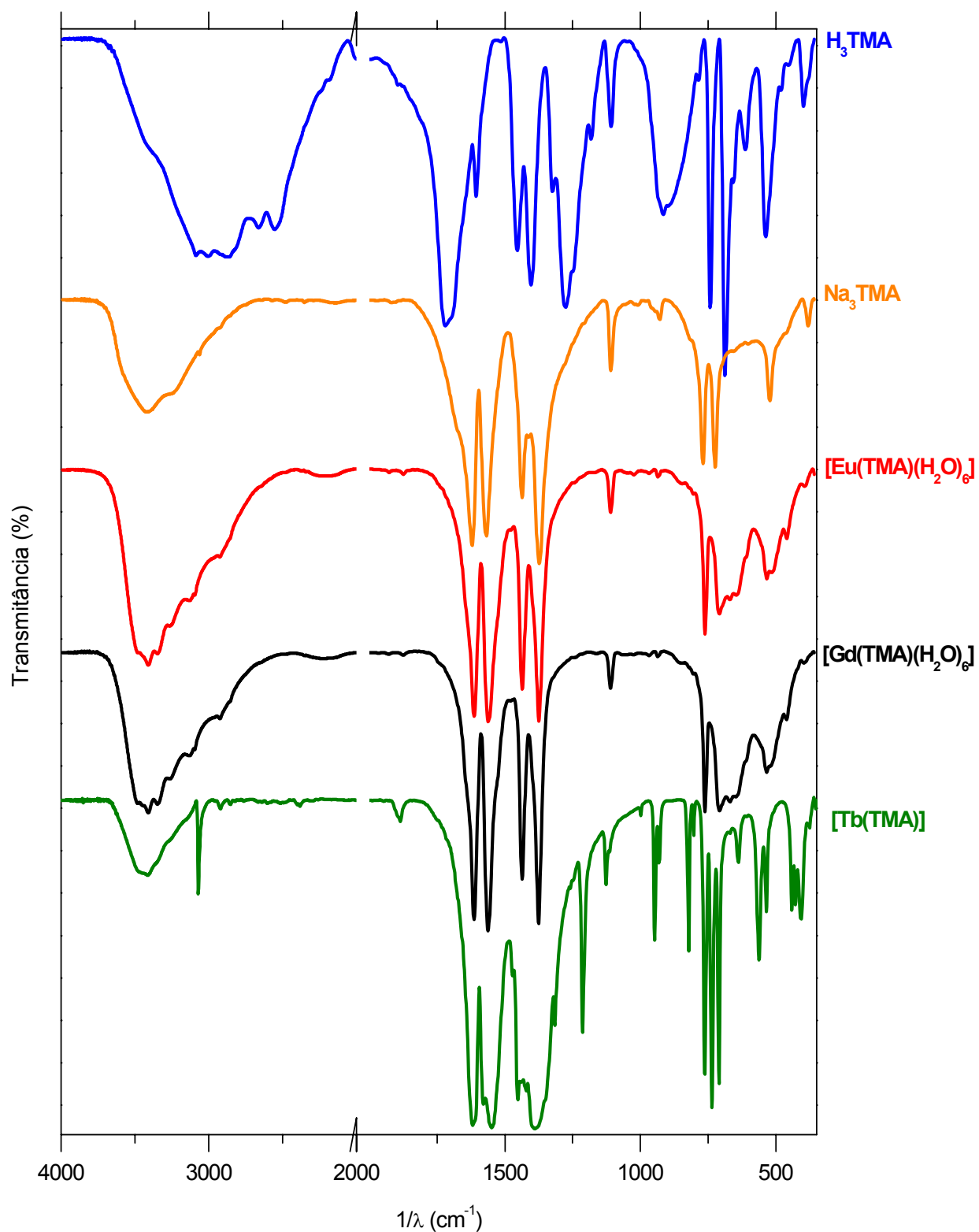




**Figura 4.9:** Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante H<sub>3</sub>EMA, do seu composto iônico Na<sub>3</sub>EMA e de seus complexos com Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup>, obtidos em pastilha de KBr e à temperatura ambiente.



**Figura 4.10:** Espectros de absorção na região do infravermelho do precursor anidrido 1, 2, 4-benzenotricarboxílico, do ligante  $\text{H}_3\text{TLA}$ , do seu composto iônico  $\text{Na}_3\text{TLA}$  e de seus complexos com  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , obtidos em pastilha de KBr e à temperatura ambiente.



**Figura 4.11:** Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante H<sub>3</sub>TMA, do seu composto iônico Na<sub>3</sub>TMA e de seus complexos com Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup>, obtidos em pastilha de KBr e à temperatura ambiente.

As atribuições dos modos de coordenação dos ligantes BTC aos íons terras raras via modos de estiramentos dos grupos carboxilato foram baseadas no trabalho de Phillips e Deacon [13]. Estes autores estudaram detalhadamente a diferença entre as frequências de estiramentos simétrico e assimétrico ( $\Delta\nu$ ) das ligações C=O e C-OH dos grupos carboxilato em função do seus modos de coordenação [14], tendo como referência para comparação os valores de  $\Delta\nu$  iônicos dos sais de sódio dos respectivos ácidos, indicando que [13]:

- *Complexos carboxilatos unidentados* exibem valores de  $\Delta\nu$  muito maiores ( $\Delta\nu > 250 \text{ cm}^{-1}$ ) do que os dos complexos iônicos ( $\Delta\nu \cong 150 \text{ cm}^{-1}$ ). Observa-se que a frequência banda do complexo coordenado tipo unidentado atribuída ao estiramento assimétrico  $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$  aumenta fortemente em relação à mesma banda do espectro do composto iônico, enquanto que a banda relativa ao estiramento simétrico  $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$  apresenta frequência praticamente inalterada.
- *Complexos carboxilato com coordenação tipo quelante bidentado* apresentam valores de  $\Delta\nu$  muito menores que os dos complexos iônicos; normalmente são caracterizados pela diminuição da frequência da banda  $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$  e aumento da frequência da banda  $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$  em relação ao composto iônico.
- *Complexos carboxilato tipo ponte bidentada* apresentam valores de  $\Delta\nu$  próximos aos dos complexos iônicos; um indício deste tipo de coordenação no complexo é o deslocamento das bandas de estiramentos simétrico  $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$  e assimétrico  $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$ , na mesma direção, tanto no sentido de maior ou menor energia.

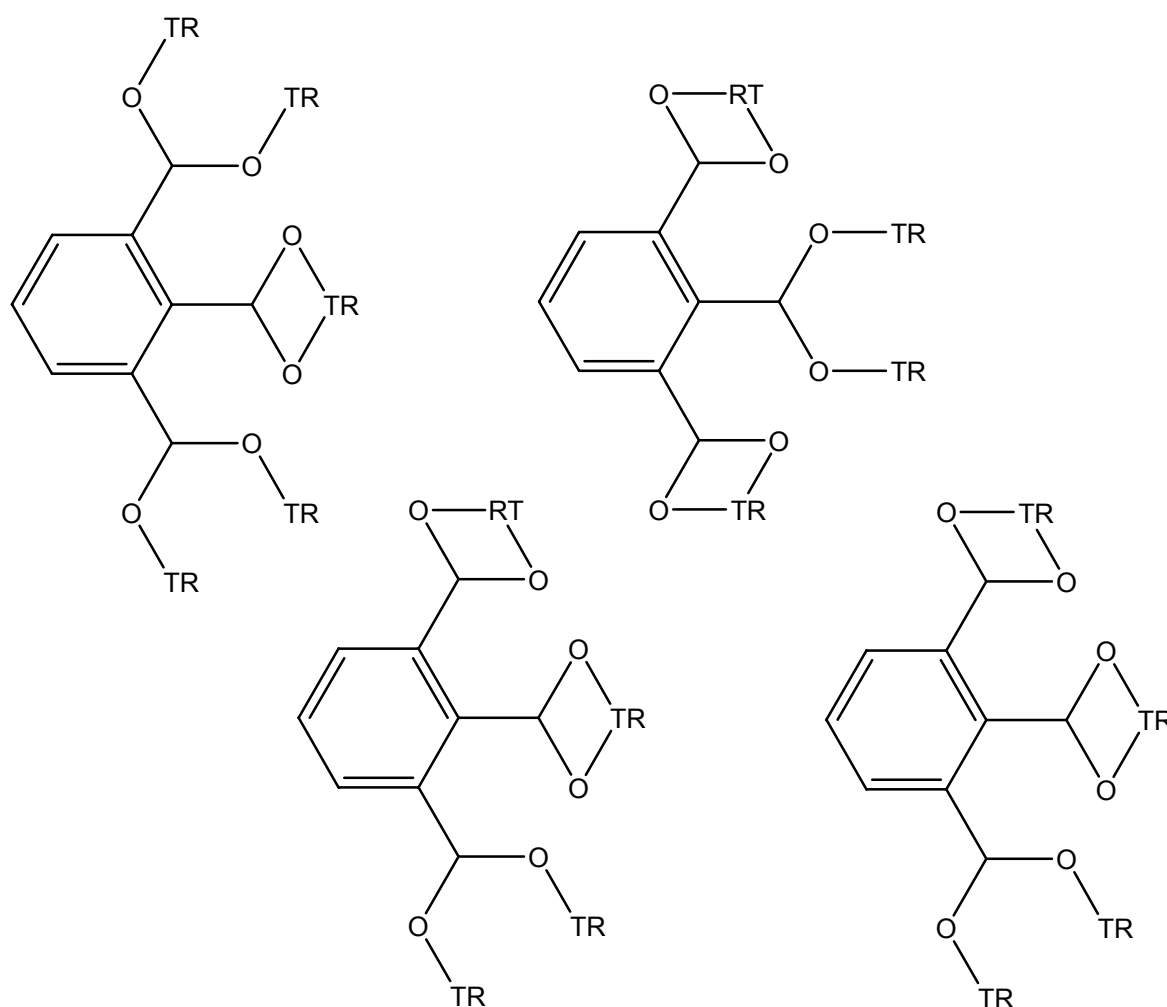
**Tabela 4.2:** Frequências das bandas relativas ao grupo COOH nos espectros de infravermelho dos ligantes H<sub>3</sub>BTC e de seus complexos de Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup>.

Vibrações	Dímero - ác.	$\nu_{C=O}$	$\gamma_{C-O-H}$ (no plano)	$\nu_{C-OH}$	$\gamma_{C-O-H}$ (fora do plano)	$\nu_{as}(COO^-)$	$\nu_s(COO^-)$	$\Delta\nu_{COO^-}$
EMA	2676, 2555	1704	1412	1282	904	-	-	-
Na <sub>3</sub> EMA	-	-	-	-	-	1568	1382	186
[Eu(EMA)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	-	-	-	-	-	1533, 1489	1363	170, 126
[Gd(EMA) (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	-	-	-	-	-	1533, 1491	1364	169, 127
[Tb(EMA) (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	-	-	-	-	-	1537, 1491	1364	173, 127
TLA	2660, 2535	1695	1410	1292	917	-	-	-
Na <sub>3</sub> TLA	-	-	-	-	-	1583	1392	191
[Eu(TLA) (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	-	-	-	-	-	1529	1416	113
[Gd(TLA) (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	-	-	-	-	-	1528	1417	111
[Tb(TLA) (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	-	-	-	-	-	1531	1417	114
TMA	2663, 2554	1720	1404	1276	916	-	-	-
Na <sub>3</sub> TMA	-	-	-	-	-	1568	1373	195
[Eu(TMA) (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]	-	-	-	-	-	1561	1375	186
[Gd(TMA) (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]	-	-	-	-	-	1562	1376	186
[Tb(TMA)]	-	-	-	-	-	1549	1389	160

**Tabela 4.3:** Frequências das bandas nos espectros de infravermelho dos ligantes H<sub>3</sub>BTC e de seus complexos.

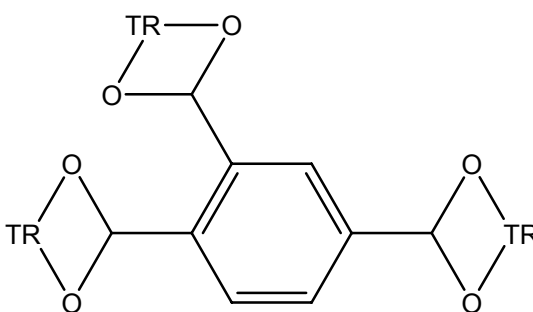
Vibrações	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}}$	$\beta_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}}$	$\beta_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$	Torção do anel	$\nu_{\text{O-H}}$ (livre)
EMA	3056	1586	1470	1068	773, 679	-
Na <sub>3</sub> EMA	3406	-	1455	-	777, 707	-
[Eu(EMA)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	3433	1583	1459	1068	768, 716	3634
[Gd(EMA) (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	3434	1583	1462	1068	768, 715	3634
[Tb(EMA) (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	3431	1582	1459	1068	766, 717	3634
TLA	2880	1614, 1573	1502, 1441	1068	860, 773	-
Na <sub>3</sub> TLA	3439	-	1486, 1431	1075	844, 766	-
[Eu(TLA) (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	3448	1586	1496	1079	844, 789	-
[Gd(TLA) (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	3446	1586	1496	1079	845, 790	-
[Tb(TLA) (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	3443	1586	1496	1079	846, 790	-
TMA	2865	1606	1454	1182, 1108	742, 688	-
Na <sub>3</sub> TMA	3417	1620	1437	1109	769, 724	-
[Eu(TMA) (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]	3410	1614	1435	1110	762, 709	-
[Gd(TMA) (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]	3409	1614	1437	1110	762, 709	-
[Tb(TMA)]	3411	1618	1453	1115, 1127	763, 737, 710	-

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos  $[\text{TR}(\text{EMA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  apresentam um desdobramento da banda atribuída aos estiramentos assimétricos dos grupos carboxilato (Figura 4.12), sugerindo a existência de dois modos de coordenação nestes complexos. A Tabela 4.2 apresenta dois valores de  $\Delta\nu$  para os complexos  $[\text{TR}(\text{EMA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ , em torno de 170 e 127  $\text{cm}^{-1}$ , indicando que o ligante  $\text{EMA}^{-3}$  se coordena aos íons  $\text{TR}^{3+}$  via ponte bibentada e quelante bidentado.



**Figura 4.12:** Modos de coordenação possíveis dos complexos  $[\text{TR}(\text{EMA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  segundo as frequências de estiramento dos grupos carboxilato.

A [Tabela 4.2](#) apresenta os valores de  $\Delta\nu$  dos complexos  $[\text{TR}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_4]$  que variam entre 111 e 114  $\text{cm}^{-1}$ . Nota-se uma diminuição na frequência de estiramento da banda  $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$  de 1583 para 1530  $\text{cm}^{-1}$  e aumento da frequência da banda  $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$  de 1392 para 1417  $\text{cm}^{-1}$  comparados com o respectivo composto iônico[15]. Este resultado sugere que os íons  $\text{TR}^{3+}$  estão coordenados ao ligante TMA na forma de quelante bidentado, conforme ilustrado na [Figura 4.13](#).



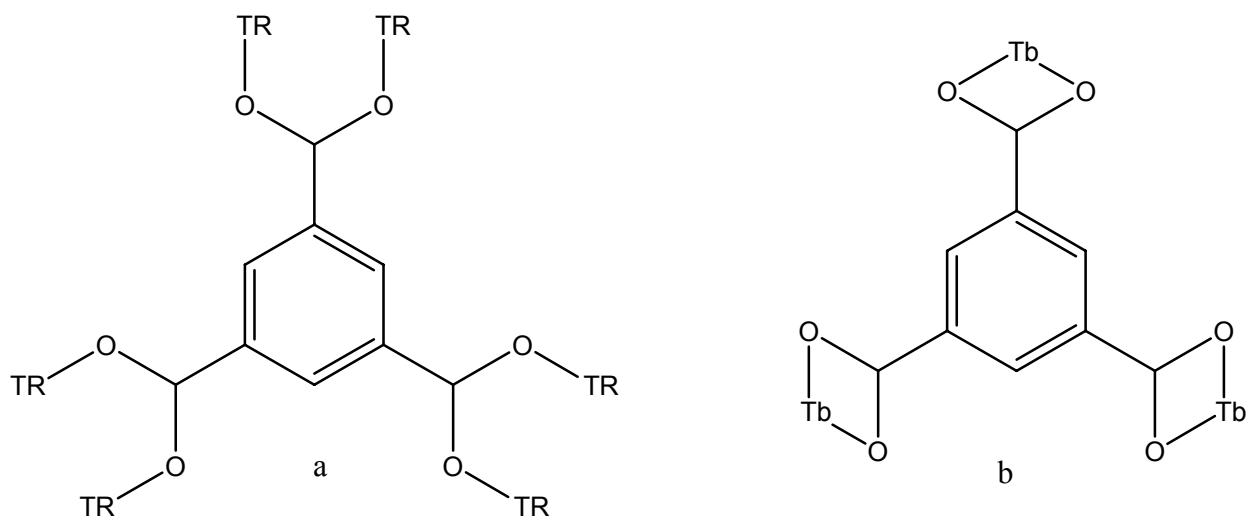
**Figura 4.13:** Modos de coordenação possíveis dos complexos  $[\text{TR}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_4]$  segundo as frequências de estiramento dos grupos carboxilato.

No caso dos complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  com o ligante  $\text{TMA}^{3-}$  observa-se que estes se encontram coordenados na forma hexahidratada  $[\text{Eu}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_6]$  e  $[\text{Gd}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_6]$  ([Tabela 4.2](#)). Estes complexos apresentam valores  $\Delta\nu$  iguais a 186  $\text{cm}^{-1}$  com as frequências dos estiramentos  $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$  e  $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$ , em cerca de 1562  $\text{cm}^{-1}$  e 1375  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Conseqüentemente, estes complexos apresentam valores semelhantes em relação às mesmas frequências do composto iônico.

Por outro lado, o complexo de térbio apresenta-se anidro  $[\text{Tb}(\text{TMA})]$  com valor de  $\Delta\nu$  igual a 160  $\text{cm}^{-1}$ , com diminuição da frequência da banda  $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$  e aumento da frequência da banda  $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$  em relação ao composto iônico. Isto indica que os complexos



[Eu(TMA)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] e [Gd(TMA)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] apresentam coordenação do tipo ponte bidentada [6], enquanto que o complexo [Tb(TMA)] apresenta coordenação do tipo quelante bidentado (Figura 4.14). Esta diferença de estrutura no complexo [Tb(TMA)] em relação aos complexos de Eu<sup>3+</sup> e Gd<sup>3+</sup> com o mesmo ligante é um dos fatores que explica a ausência de água em sua estrutura: cada centro metálico Tb<sup>3+</sup> apresenta esfera de coordenação igual a 6 (a coordenação do ligante no íon Tb<sup>3+</sup> é do tipo quelante bidentado), mas como seu raio iônico é menor, há um impedimento estérico que impede a aproximação de moléculas de água.



**Figura 4.14:** Modos de coordenação dos complexos [TR(TMA)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] com európio e gadolínio (a) e térbio (b), de acordo com os espectros de absorção no infravermelho.

De forma geral, os complexos de terras raras com ligantes BTC (EMA, TLA e TMA) com a mesma estequiometria apresentam espectros semelhantes (exceto o complexo [Tb(TMA)]), onde os picos diferem entre si por no máximo 3 cm<sup>-1</sup>, indicando modos de coordenação idênticos para estes complexos. Em contrapartida, os espectros de complexos com diferentes ligantes diferem entre si principalmente pelas bandas de absorção das ligações

C-C, devido às diferentes posições dos substituintes no anel [16, 17] e pelas variações nas frequências de absorção dos diferentes modos de coordenação COO-TR (Tabela 4.3).

As vibrações provenientes das moléculas de água também podem ser identificadas nos espectros dos complexos (Figuras 4.9 a 4.11). Além da banda intensa e larga por volta de  $3450\text{ cm}^{-1}$ , atribuída aos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação O-H, foi possível observar também o pico por volta de  $1600\text{ cm}^{-1}$  atribuído à deformação tipo *bending* da molécula de água (H-O-H).

As ligações metal-ligante, TR-O, em consequência da elevada massa dos íons  $\text{TR}^{3+}$ , apresentam baixas frequências de vibração, normalmente abaixo de  $400\text{ cm}^{-1}$  [14]. Como há, nesta região espectral, picos de absorção nos espectros dos ácidos  $\text{H}_3\text{BTC}$  e a faixa espectral analisada compreendeu apenas energias acima de  $350\text{ cm}^{-1}$  não foi possível atribuir os picos oriundos da ligação TR-O.

## 4.6. Referências

- [1] C. Daiguebonne, A. Deluzet, M. Camara, K. Boubekeur, N. Audebrand, Y. Ge'rault, C Baux, O. Guillou. Lanthanide-Based Molecular Materials: Gel Medium Induced Polymorphism. *Crystal Growth & Design*. 2003, Vol. 3, pp. 1015-1020.
- [2] J.-L. Song, C. Lei, J.-G Mao. Syntheses, Crystal Structures, and Luminescent Properties of Novel Layered Lanthanide Sulfonate-Phosphonates. *Inorganic Chemistry*. 2004, Vol. 43, pp. 5630-5634.
- [3] Z.-H. Zhang, Z.-L. Shen, T. Okamura, H.-F. Zhu, W.-Y Sun, N. Ueyama. Syntheses and Structures of Two Series of Coordination Frameworks Based on the Assembly of 1,3,5-Benzenetriacetic Acid with Lanthanide Metal Salts. *Crystal growth and design*. 2005, Vol. 5, pp. 1191-1197.
- [4] G. R. Choppin, E. N. Rizkalla, T. A. El-ansi, A. Dadgar. Complexation thermodynamics of lanthanide ions by benzenetepolycarboxylate ligands. *Journal of Coordination Chemistry*. 1994, Vol. 31, pp. 297-304.
- [5] Z.-M. Wang, L. J. van de Burgt, G. R. Choppin. Spectroscopic study of lanthanide(III) complexes with carboxylic acids. *Inorganica Chimica Acta*. 1999, Vol. 293, pp. 167–177.
- [6] Z. Rzączyńska, A. Ostasz, S. Pikus. Thermal properties of rare earth elements complexes with 1,3,5-benzenetricarboxylic acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2005, Vol. 82, pp. 347–351.
- [7] R. Łyszczek. Synthesis, characterization and thermal behaviour of hemimellitic acid complexes with lanthanides (III). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007, Vol. 91, pp. 595–599.
- [8] B. D. Cullity. *Elements of X-ray diffraction*. second edition. 1978.
- [9] Q. Wu, N. Pan, K. Deng, D. Pan. Thermogravimetry–mass spectrometry on the pyrolysis process of Lyocell fibers with and without catalyst. *Carbohydrate Polymers*. 2008, Vol. 72, pp. 222–228.
- [10] T. Aarii, S. Otake. Study on thermal Decomposition of polymers by evolved gas analysis using photoionization mass spectrometry (EGA-PIMS). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2008, Vol. 91, pp. 419–426.
- [11] A. O. Silva. Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos Nitrilotriacetatos de Terras Raras. *Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP*. 2000.

- [12] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. Quinta edição. Rio de Janeiro : Guanabara Koogan, 1994.
- [13] G. B. Deacon, R. J. Phillips. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews*. 1980, Vol. 33, pp. 227-250.
- [14] K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds*. New York : Wiley, 1968.
- [15] R. Łyszczek. Thermal and spectroscopic investigations of new lanthanide complexes with 1,2,4-benzenetricarboxylic acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007, Vol. 90, pp. 533–539.
- [16] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fatley, J. G. Grasselli. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. New York : Academic Press, 1991.
- [17] D. Pavia, G. Lampman, G. Kriz. *Introduction to Spectroscopy*. s.l. : Thomson Learning, 2001.

# Capítulo 5

## Espectroscopia fotoluminescente dos complexos [TR(BTC)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]

5.1. Espectroscopia de fosforescência dos complexos de Gd<sup>3+</sup>

5.2. Fotoluminescência dos complexos [Tb(BTC)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]

5.3. Fotoluminescência dos complexos [Eu(BTC)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]

5.4. Tempos de vida das emissões dos complexos [TR(BTC)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]

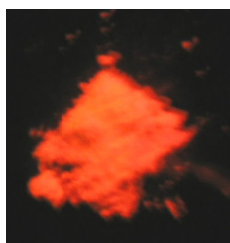
5.5. Cromaticidade das emissões dos complexos [TR(BTC)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]

5.6. Referências

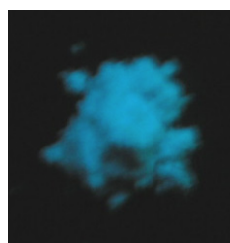
---

O estudo da estrutura eletrônica de moléculas e átomos envolve grande parte da espectroscopia usada como ferramenta química, e abrange desde as espectroscopias de absorção e emissão atômicas (que são as mais antigas) até fenômenos mais complexos, como o efeito SERS [1]. Este capítulo aborda o estudo dos processos de excitação e emissão de radiação na região do ultravioleta e do visível em complexos benzenotricarboxilato de terras raras  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$ , bem como seus mecanismos de transferência de energia intramolecular. Para tanto, foi empregada a técnica de espectroscopia de fotoluminescência.

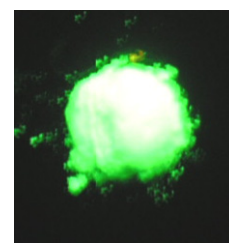
Os complexos obtidos apresentaram luminescência correspondente às cores primárias azul, verde e vermelha sob radiação ultravioleta. Vale ressaltar que os complexos de  $\text{Tb}^{3+}$  exibiram maiores intensidades luminescentes que os complexos contendo os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  (Figura 5.1).



$[\text{Eu}(\text{TLA})(\text{H}_2\text{O})_4]$



$[\text{Gd}(\text{TLA})(\text{H}_2\text{O})_4]$



$[\text{Tb}(\text{TLA})(\text{H}_2\text{O})_4]$

**Figura 5.1:** Fotografias de três complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  sob radiação ultravioleta ( $\lambda_{\text{exc.}} = 254 \text{ nm}$ ).

## 5.1. Espectroscopia de fosforescência dos complexos de $\text{Gd}^{3+}$

Complexos à base de íons  $\text{Gd}^{3+}$  são frequentemente utilizados para se obter informações sobre a espectroscopia eletrônica do ligante, visto que é praticamente impossível haver transferência de energia ligante-metal nestes sistemas, pois o nível emissor de mais

baixa energia do íon  $Gd^{3+}$ , o nível  ${}^6P_{7/2}$ , apresenta energia em torno de  $32000\text{ cm}^{-1}$ , que está localizado em energia mais elevada que o primeiro estado excitado tripleto ( $T_1$ ) da maioria dos ligantes orgânicos. Assim, os espectros de fosforescência dos complexos de  $Gd^{3+}$  exibem fundamentalmente as bandas largas de emissão, na região do visível, correspondentes aos ligantes. Os espectros de excitação dão informações sobre as frequências de absorção dos ligantes coordenados ao íon gadolínio.

A vantagem da utilização de íons  $Gd^{3+}$  como “branco” ao invés de íons como  $La^{3+}$ ,  $Y^{3+}$  ou  $Lu^{3+}$ , que não apresentam transições intraconfiguracionais 4f-4f por apresentarem configuração  $4f^0$  ou  $4f^{14}$ , está no fato de que o íon  $Gd^{3+}$  possui raio iônico muito semelhante aos dos íons  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$ , tornando-o um bom mimetizador dos compostos destes íons. Além do mais, o íon  $Gd^{3+}$  apresenta elevado paramagnetismo (apresenta sete elétrons desemparelhados na subcamada 4f), induzindo a um aumento no processo de cruzamento intersistemas dos estados singleto excitados para o estado tripleto, devido ao incremento na mistura entre os estados de diferentes multiplicidades (efeito do íon pesado [2, 3]) Outra vantagem para a utilização do íon  $Gd^{3+}$  em complexos tem sido a de atuar como matrizes dopadas com íons  $Eu^{3+}$  ou  $Tb^{3+}$ , com o intuito de aumentar a razão molar ligante- $Eu^{3+}$  ou ligante- $Tb^{3+}$ , intensificando assim a transferência de energia ligante-íon emissor.

Os espectros de emissão dos complexos  $[Gd(BTC)(H_2O)_n]$  foram registrados na região espectral de 240 a 420 nm com excitação monitorada em comprimento de onda em torno de 290 nm, e os espectros de excitação, no intervalo de 330 a 700 nm, com emissão monitorada em torno de 450 nm. Conforme esperado, os espectros exibiram bandas largas relativas aos processos de excitação e emissão dos ligantes  $BTC^{3-}$ .

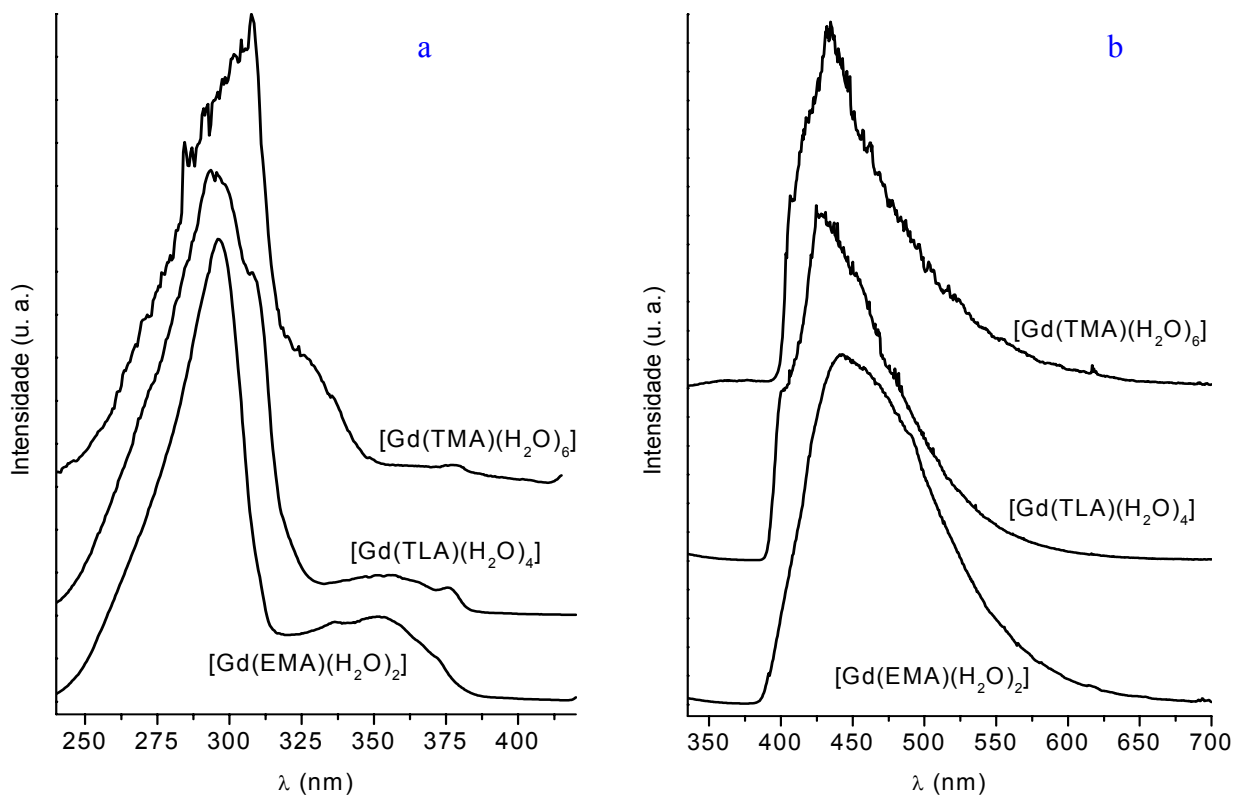
Os espectros de emissão obtidos à temperatura do nitrogênio líquido (Figura 5.2) evidenciam um eficiente cruzamento intersistemas (CIS) do estado singleto excitado de menor energia ( $S_1$ ) para o estado tripleto de menor energia ( $T_1$ ), pois a banda de emissão do estado

$T_1$  (fosforescência) é muito mais intensa do que a do estado  $S_1$  (fluorescência). Os mesmos espectros obtidos à temperatura ambiente (Figura 5.3) apresentam a banda de emissão do  $S_1$  consideravelmente maior, mas ainda assim pouco intensa em relação à emissão do  $T_1$ . O aumento da intensidade da fluorescência em relação à fosforescência em função da elevação da temperatura se deve ao fato de que a energia térmica facilita a população dos níveis vibracionais de mais alta energia do  $S_1$ , dificultando o cruzamento intersistemas  $S_1 \rightsquigarrow T_1$ ; ou seja, os níveis vibracionais do estado  $S_1$  populados termicamente têm uma menor sobreposição com os níveis do estado  $T_1$ .

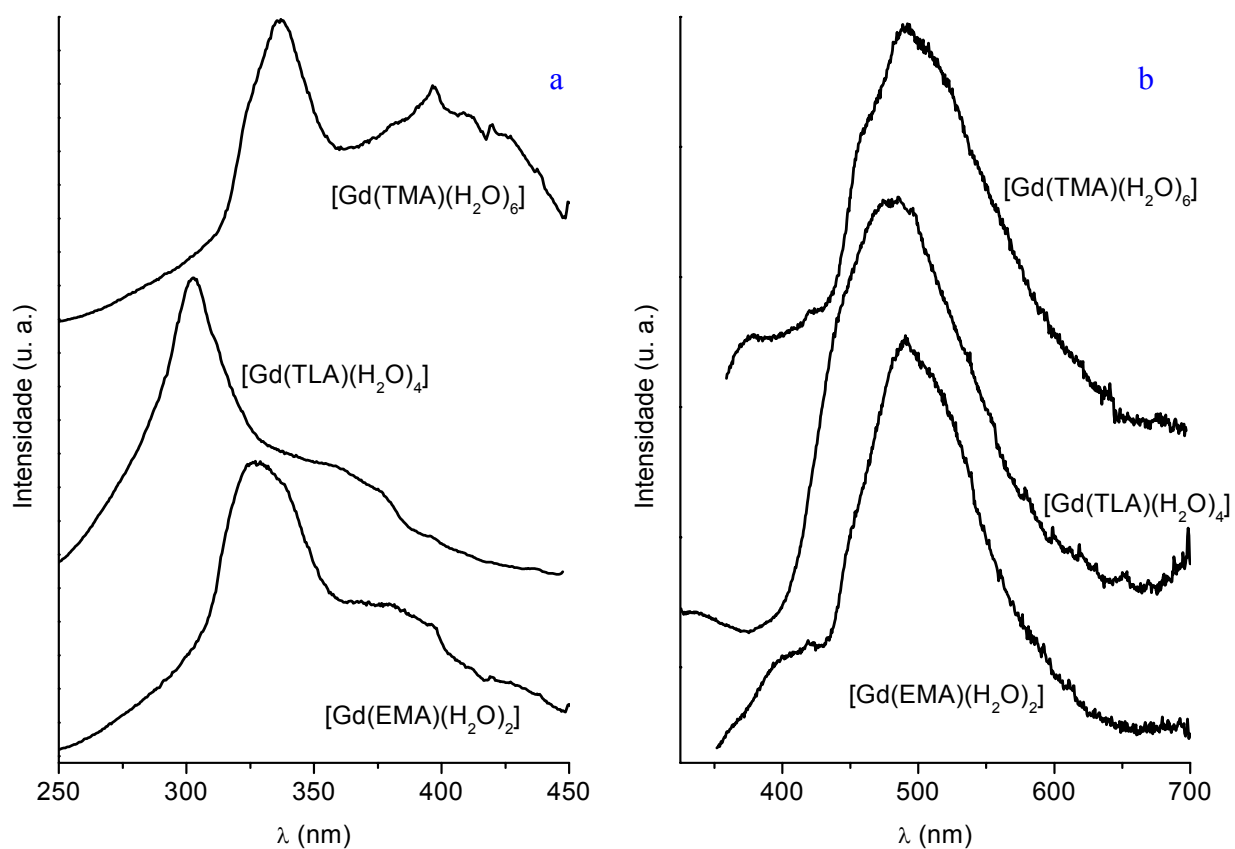
Outras diferenças observadas entre os espectros dos complexos  $[\text{Gd}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  obtidos a 77 e a 298 K são o alargamento e o deslocamento das bandas de emissão dos estados  $S_1$  e  $T_1$  para comprimentos de onda maiores em função do aumento da temperatura. Este efeito é causado pela emissão radiativa entre níveis vibracionais mais energéticos (transições n-n fonon), o que diminui a energia média da emissão e aumenta sua faixa espectral.

Nos espectros de excitação dos complexos  $[\text{Gd}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  registrado a 77 K (Figura 5.2), além da banda intensa de excitação por volta de 290 nm atribuída à transição  $S_0 \rightarrow S_1$ , pode-se observar outra banda de menor intensidade em 360 nm. Esta banda é atribuída à excitação  $S_0 \rightarrow T_1$  pois, por deslocamento de Stokes, se constata que a energia do seu nível vibracional de menor energia coincide com o início da banda de fosforescência  $T_1 \rightarrow S_0$  observada no respectivo espectro de emissão [4]. O nível  $T_1$  é melhor populado por transferência de energia proveniente do estado  $S_1$  do que por excitação direta; isto se deve principalmente à combinação de dois fatores: i) A transição  $S_0 \rightarrow T_1$  é proibida por multiplicidade de spin ( $\Delta S \neq 0$ ); e ii) a grande velocidade da absorção de radiação (entre  $10^{-16}$  e  $10^{-15}$  s) impede que esta transição proibida (mas relaxada) seja eficiente.





**Figura 5.2:** Espectros de excitação (a) e emissão (b) dos complexos  $[\text{Gd}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  a 77 K.



**Figura 5.3:** Espectros de excitação (a) e emissão (b) dos complexos  $[\text{Gd}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  a 298 K.

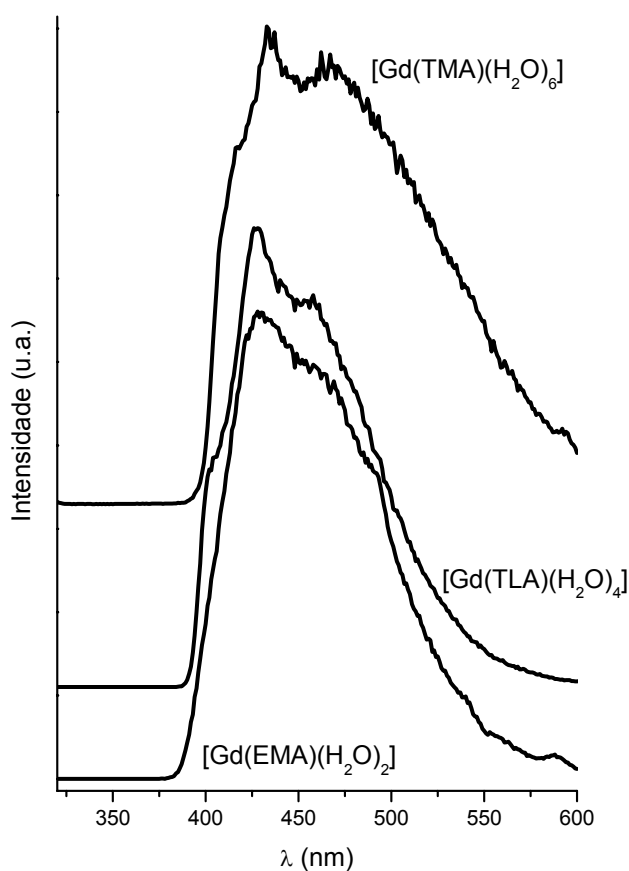
A transição  $S_0 \rightarrow T_1$ , apesar de proibida, é observada graças à mistura do estado  $T_1$  com os estados excitados  $S_n$ , o que provoca a relaxação da regra de seleção. Esta mistura de estados aumenta com a elevação da temperatura, o que é comprovado pela maior intensidade proporcional desta banda no espectro a 298 K. Estas evidências sugerem que a transferência de energia ligante-íon  $TR^{3+}$  se dá do estado  $T_1$  para algum nível excitado dos íons  $Eu^{3+}$  ou  $Tb^{3+}$ , que então luminescem.

Os espectros de emissão a 298 K dos complexos  $[Gd(BTC)(H_2O)_n]$  mostram que os ligantes continuam apresentando fosforescência, apesar do aumento de temperatura. O anel aromático dos ligantes faz com que estes apresentem uma considerável rigidez estrutural, o que diminui o acoplamento vibrônico e favorece a emissão  $T_1 \rightarrow S_0$ .

### **5.2.1. Determinação experimental das energias dos estados tripleto dos ligantes $BTC^{3-}$**

Conforme discutido acima, para que a transferência de energia do ligante para o íon  $TR^{3+}$  seja possível é necessário que o nível emissor de menor energia do ligante apresente uma energia maior e em ressonância com os níveis emissores do íon  $TR^{3+}$ . Em geral, o estado  $S_1$  dos ligantes transfere a energia preferencialmente para o estado  $T_1$  do que diretamente para o íon terras raras. A fosforescência de menor comprimento de onda no espectro obtido a 77 K corresponde à transição entre o nível vibracional mais baixo do estado  $T_1$  para o nível vibracional mais baixo do estado  $S_1$  (transição 0-0 fônons). Observa-se que a presença da banda de fluorescência  $S_1 \rightarrow S_0$  nos espectros de emissão pode interferir na medida da energia do estado  $T_1$ , mascarando o início da banda de fosforescência. Por outro lado, quando os espectros de emissão são resolvidos no tempo, ou seja, com um retardo entre a excitação e a detecção, a banda de fluorescência atribuída à transição  $S_n \rightarrow S_0$  é suprimida. Como a

fluorescência é um processo de  $10^2$  a  $10^6$  vezes mais rápido que a fosforescência, a defasagem da ordem de 0,1 a 1 ms entre a excitação e a detecção é capaz de eliminar do espectro de emissão a banda de fluorescência. Assim, para uma medida mais precisa das energias dos estados  $T_1$  dos ligantes faz-se necessária a obtenção dos espectros de emissão resolvidos no tempo para compostos de coordenação contendo o íon  $Gd^{3+}$  a 77 K (Figura 5.4).



**Figura 5.4:** Espectros de emissão resolvidos no tempo dos complexos  $[Gd(BTC)(H_2O)_n]$  a 77 K. Os comprimentos de onda de excitação e o retardo utilizados são (respectivamente):  $[Gd(EMA)(H_2O)_2]$ : 296 nm e 1 ms;  $[Gd(TLA)(H_2O)_4]$ : 303 nm e 5 ms;  $[Gd(TMA)(H_2O)_6]$ : 310 nm e 0,1 ms.

As diferenças de energia dos estados  $T_1$  tomados dos espectros obtidos no estado estacionário em relação aos espectros resolvidos no tempo a 77 K (Tabelas 5.1 e 5.2) refletem as diferentes contribuições da emissão oriunda do estado emissor excitado  $S_1$  do ligante e,

conseqüentemente, refletem parcialmente a perda na eficiência da transferência de energia  $T_1 \rightarrow$  íon  $TR^{3+}$  devido à fluorescência do ligante. Em outras palavras, quanto menor for a fluorescência do ligante nos complexos  $Gd^{3+}$  maior será a eficiência da transferência de energia ligante-metal ( $T_1 \rightarrow {}^{2S+1}L_J$ ) nos complexos com os íons  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$ .

**Tabela 5.1:** Comparação entre as medidas das energias (em  $cm^{-1}$ ) dos estados  $T_1$  dos complexos  $[Gd(BTC)(H_2O)_n]$  a 77 K tomadas em tempos de detecção diferentes

Complexo	Espectros resolvidos no tempo a 77 K	Espectros no estado estacionário a 77 K	Diferença de energia
$[Gd(EMA)(H_2O)_2]$	25694	25694	0
$[Gd(TLA)(H_2O)_4]$	25523	25543	20
$[Gd(TMA)(H_2O)_6]$	25100	24969	132

**Tabela 5.2:** Comparação entre as medidas das energias (em  $cm^{-1}$ ) dos estados  $T_1$  dos complexos  $[Gd(BTC)(H_2O)_n]$  tomadas em temperaturas e tempos de detecção diferentes.

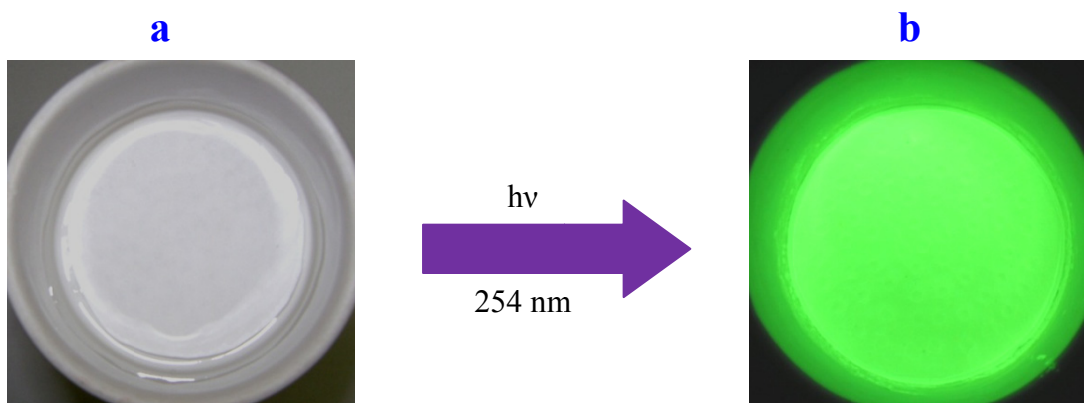
Complexo	Espectros resolvidos no tempo a 77 K	Espectros no estado estacionário a 298 K	Diferença de energia
$[Gd(EMA)(H_2O)_2]$	25694	24722	972
$[Gd(TLA)(H_2O)_4]$	25523	24876	648
$[Gd(TMA)(H_2O)_6]$	25100	23753	1347

Os dados da última coluna das [Tabelas 5.1 e 5.2](#) confirmam que a fluorescência do ligante  $BTC^{3-}$  nos complexos  $[Gd(BTC)(H_2O)_n]$  aumenta proporcionalmente com a temperatura, efeito que é comprovado pelo aumento da diferença energia em comparação com os espectros resolvidos no tempo a 77 K. Ou seja, o aumento de temperatura diminui a eficiência da luminescência dos íons  $Eu^{3+}$  e  $Gd^{3+}$  não só por perdas de energia por processos vibracionais, mas também por uma menor eficiência do processo de cruzamento intersistemas

$S_1 \rightarrow T_1$ , refletido pelo acréscimo da fluorescência dos ligantes, observadas nos espectros de emissão. Como o processo de cruzamento intersistemas nos ligantes benzenotricarboxilato é eficiente, pode-se assumir, segundo a regra empírica de Reinhoudt [5], que o estado singleto apresenta energia cerca de  $5000 \text{ cm}^{-1}$  acima do estado tripleto. Ou seja, os estados  $S_1$  dos ligantes  $\text{BTC}^{3-}$  apresentam energia por volta de  $30000 \text{ cm}^{-1}$ .

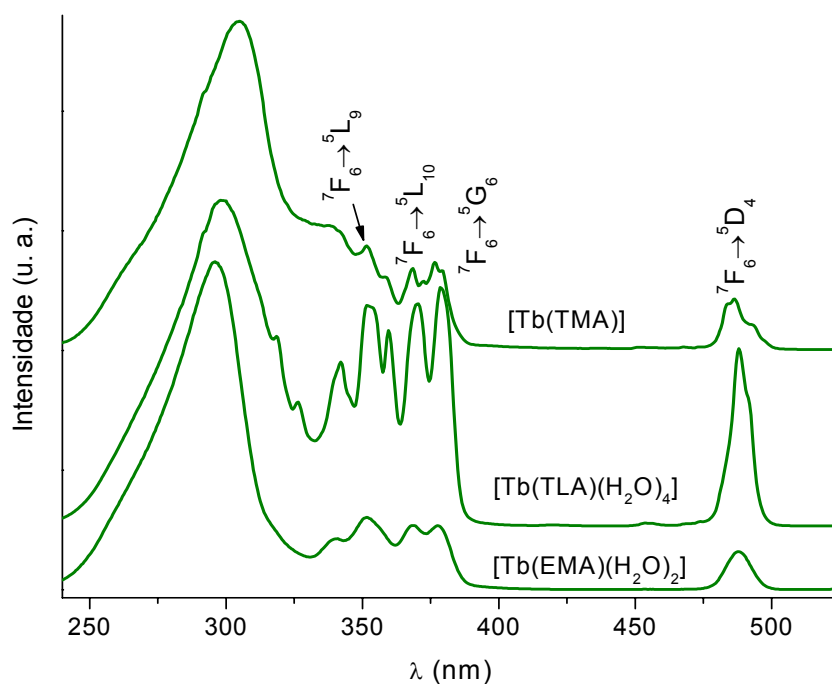
## 5.2. Fotoluminescência dos complexos $[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$

Os complexos  $[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  apresentaram luminescência mais intensa que os complexos análogos de európio quando irradiados com lâmpada ultravioleta (Figura 5.5). Um dos fatores que contribuem para este efeito é que a diferença de energia entre o estado excitado  $T_1$  dos ligantes  $\text{BTC}^{3-}$  e o nível emissor  $^5D_4$  do íon  $\text{Tb}^{3+}$  é menor que a diferença de energia entre o estado  $T_1$  dos ligantes  $\text{BTC}^{3-}$  e o nível emissor  $^5D_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , facilitando assim a transferência de energia  $\text{BTC}^{3-}-\text{Tb}^{3+}$ . Além disso, o complexo  $[\text{Tb}(\text{TMA})]$  não apresenta perda de energia por relaxação vibracional causada pelos osciladores OH da molécula da água, visto que o complexo, sintetizado em solução aquosa, apresenta a grande vantagem de ser anidro.

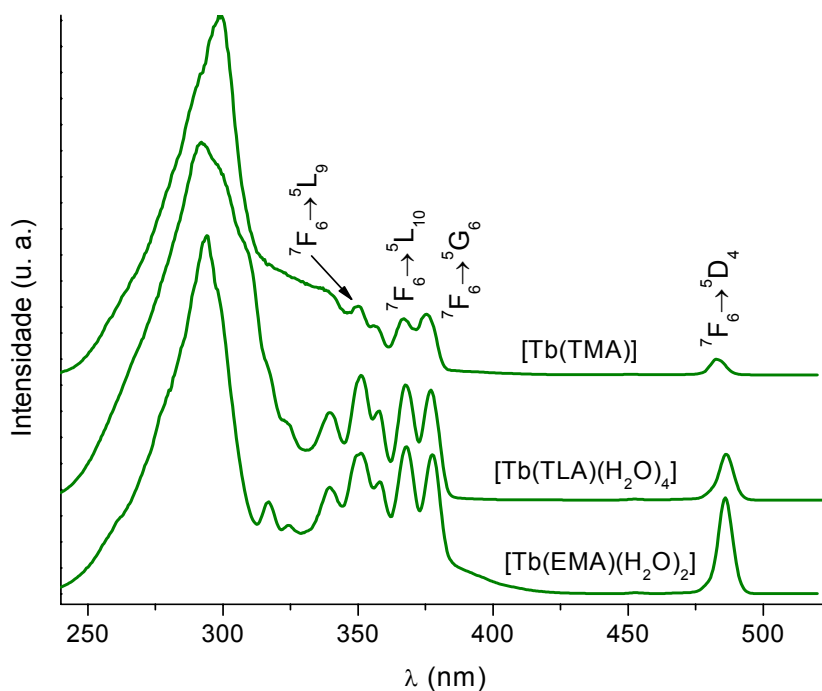


**Figura 5.5:** Fotografia do complexo  $[\text{Tb}(\text{TMA})]$  sob radiação visível (a) e ultravioleta (b).

Os espectros de excitação dos complexos  $[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  foram registrados no intervalo de 240 a 550 nm, a 298 e a 77K (Figuras 5.6 e 5.7), com emissão monitorada na transição  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  ( $\sim 545$  nm). Estes espectros exibem a banda larga de alta intensidade oriunda do ligante, com máximo em torno de 295 nm, e também os picos que correspondem às seguintes transições intraconfiguracionais:  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$  ( $20565 \text{ cm}^{-1}$ ),  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_6$  ( $26565 \text{ cm}^{-1}$ ),  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$  ( $27210 \text{ cm}^{-1}$ ),  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_5$  ( $27950 \text{ cm}^{-1}$ ),  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_9$  ( $28490 \text{ cm}^{-1}$ );  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_8$  ( $29455 \text{ cm}^{-1}$ ) [6]. Os picos de excitação do íon  $\text{Tb}^{3+}$  são mais alargados que os picos de excitação do íon  $\text{Eu}^{3+}$  porque tanto o nível fundamental  $^7\text{F}_6$  do íon  $\text{Tb}^{3+}$  (que pode desdobrar-se em até 13 subníveis  $M_J=2 \times 6+1=13$ ), quanto o nível excitado  $^5\text{D}_4$  ( $M_J=2 \times 4+1=9$ ) são degenerados. Além disso, os picos de excitação do íon  $\text{Tb}^{3+}$  nos complexos a 298 K apresentam energia cerca de  $150 \text{ cm}^{-1}$  menor que os mesmos picos a 77 K, pois a excitação em temperatura ambiente parte dos subníveis mais energéticos do nível  $^7\text{F}_6$ . Ao contrário do que é observado para o íon európio, os picos de excitação do íon  $\text{Tb}^{3+}$  são oriundos do nível  $^7\text{F}_6$ , pois o nível  $^7\text{F}_5$  não é populado termicamente ( $\Delta E [^7\text{F}_6 - ^7\text{F}_5] \cong 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 5.6:** Espectros de excitação dos complexos  $[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  a 298 K.



**Figura 5.7:** Espectros de excitação dos complexos  $[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  a 77 K.

Os espectros de emissão dos complexos  $[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  foram registrados no intervalo de 320 a 700 nm, a 298 e a 77K (Figura 5.8 e 5.9), com excitação na banda do ligante (~295 nm). Nestes espectros não são observadas as bandas de fosforescência dos ligantes  $\text{BTC}^{3-}$ , revelando a eficiente transferência de energia ligante- $\text{Tb}^{3+}$  o que evidencia que estes complexos funcionam como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMDL's).

A elevação de temperatura também revela uma diminuição da resolução dos picos de emissão dos complexos  $[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$ , causada pelo aumento das contribuições vibracionais, que provocam ligeiras modificações nas energias dos níveis emissores e fundamentais. As energias dos picos de emissão dos complexos  $[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  são mostrados na Tabela 5.3.

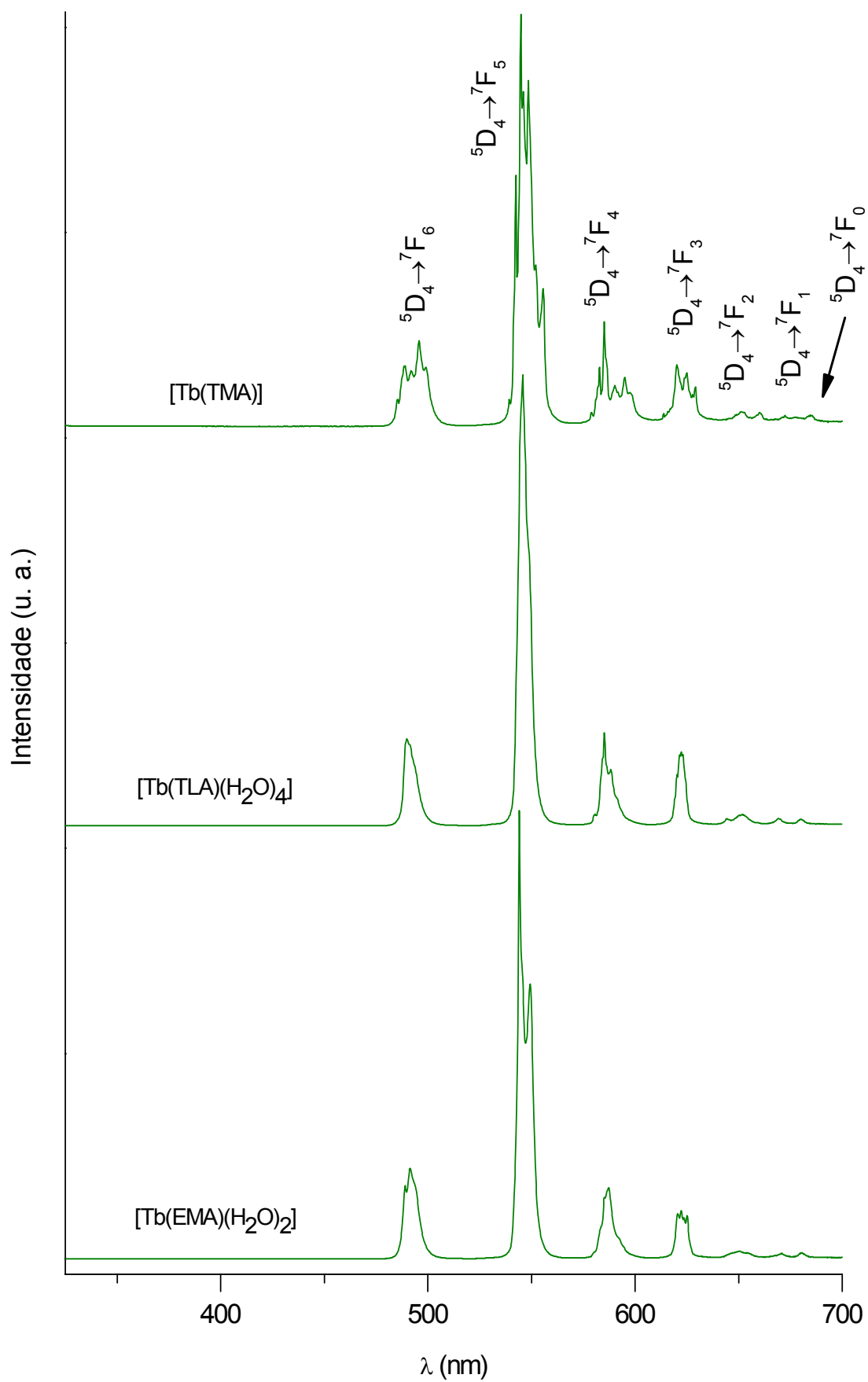


Figura 5.8: Espectros de emissão dos complexos [Tb(BTC)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>] a 298 K.



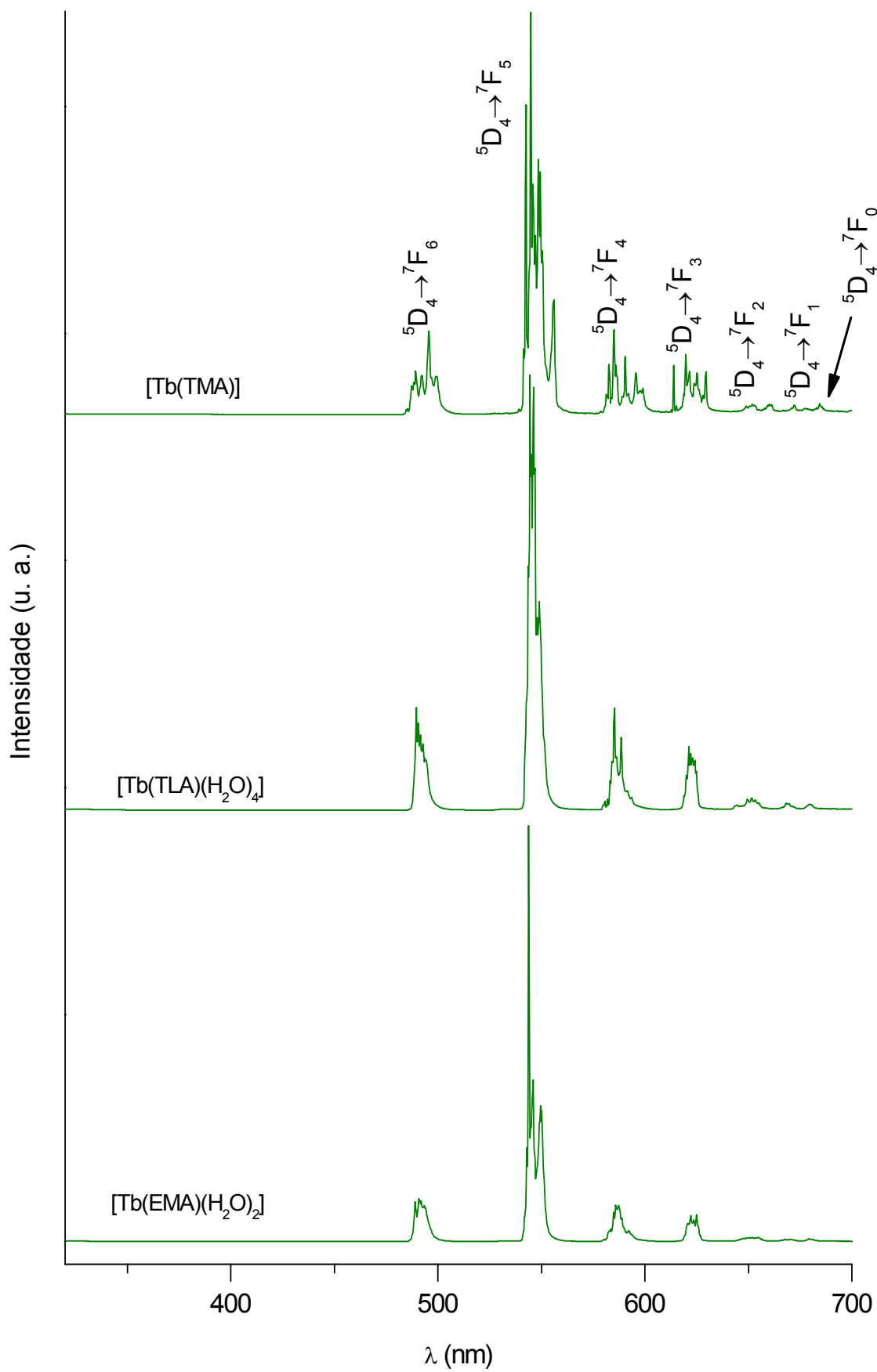


Figura 5.9: Espectros de emissão dos complexos [Tb(BTC)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>] a 77 K.

**Tabela 5.3:** Energias (em  $\text{cm}^{-1}$ ) dos picos das transições  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-6}$  do íon  $\text{Tb}^{3+}$  nos complexos  $[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  a 77 K, onde BTC = EMA, TLA, TMA.

Transições	EMA	TLA	TMA	Transições	EMA	TLA	TMA
${}^5\text{D}_4\text{-}{}^7\text{F}_6$	20500	20425	20606	${}^5\text{D}_4\text{-}{}^7\text{F}_3$	16111	16158	16319
	20375	20387	20517		16072	16126	16287
	20325	20338	20479		16033	16095	16255
	20263	20288	20442		16003	16075	16160
		20251	20317		15949	16049	16137
		20227	20169			16018	16090
			20121			16003	16028
			20024				15997
							15967
							15921
${}^5\text{D}_4\text{-}{}^7\text{F}_5$	18415	18396	18471	${}^5\text{D}_4\text{-}{}^7\text{F}_2$	15468	15511	15406
	18386	18365	18430		15425	15396	15373
	18315	18345	18349		15361	15347	15342
	18215	18305	18318		15333	15312	15314
	18195	18285	18278		15277	15263	15202
	18175	18250	18228		15235		15161
		18215	18198				15147
			18169				15119
			17982				
${}^5\text{D}_4\text{-}{}^7\text{F}_4$	17155	17244	17203	${}^5\text{D}_4\text{-}{}^7\text{F}_1$	14975	14995	14943
	17138	17218	17185		14921	14968	14910
	17094	17182	17159			14948	14877
	17068	17147	17132			14928	
	17050	17120	17088			14894	
	17024	17085	17062				
	16981	17059	16970				
	16920	17024	16932				
	16886	16989	16889				
		16903	16787				
	16852	16728	${}^5\text{D}_4\text{-}{}^7\text{F}_0$	14730	14717	14758	
		16694		14710	14697	14641	
				14684		14609	
						14584	

Ao contrário do que ocorre com o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , o íon  $\text{Tb}^{3+}$  não apresenta emissões oriundas de outros níveis além do nível  $^5\text{D}_4$ , pois a diferença de energia entre os dois níveis emissores de menor energia do  $\text{Tb}^{3+}$  é maior que a diferença de energia entre os respectivos níveis do  $\text{Eu}^{3+}$ . Devido ao fato de o nível emissor do  $\text{Tb}^{3+}$  ser degenerado, não é possível conhecer com precisão a simetria do íon metálico utilizando os espectros de luminescência, como no caso dos complexos com o íon  $\text{Eu}^{3+}$ . A degenerescência do nível emissor  $^5\text{D}_4$  do íon  $\text{Tb}^{3+}$  explica porque suas bandas de emissão são mais alargadas e apresentam mais desdobramentos que as do  $\text{Eu}^{3+}$ .

Além da eficiente transferência de energia ligante-metal, outro fator que contribui para a elevada luminescência observada nos complexos  $[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  é a diferença de energia entre o estado  $\text{T}_1$  do ligante e o nível emissor  $^5\text{D}_4$  do íon  $\text{Tb}^{3+}$ , que é da ordem de 4600 a 5200  $\text{cm}^{-1}$ , fato este que impede a retrotransferência de energia  $\text{Tb}^{3+}$ -ligante, que é observada em complexos onde a energia do estado  $\text{T}_1$  do ligante é menor do que 22500  $\text{cm}^{-1}$  [7].

### 5.3. Fotoluminescência dos complexos $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$

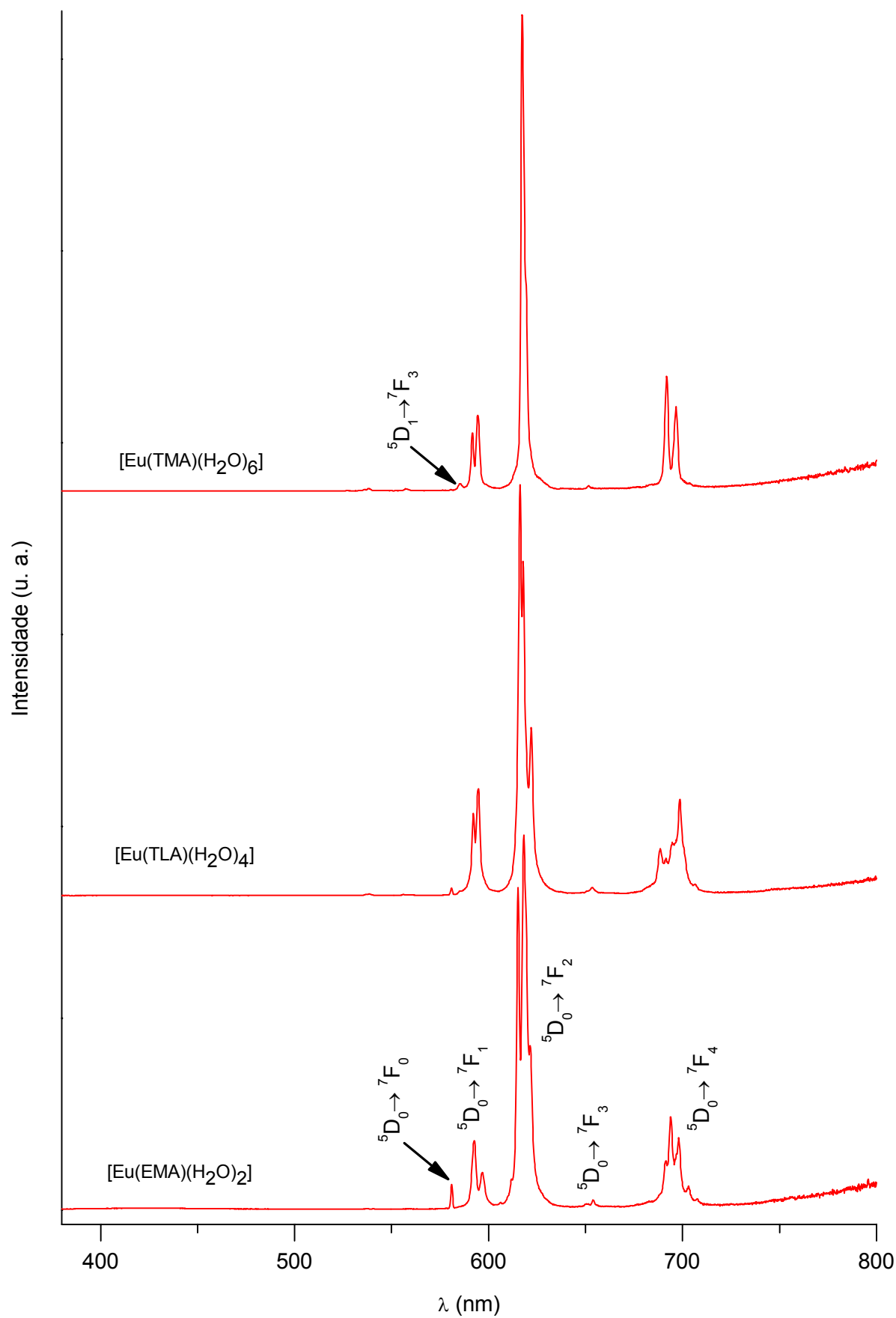
O íon  $\text{Eu}^{3+}$  apresenta particularidades que o tornam especialmente útil como sonda espectroscópica. O principal nível eletrônico emissor, o nível  $^5\text{D}_0$ , não é degenerado, o que torna possível o estudo da simetria ao redor do íon em função dos desdobramentos dos níveis  $^7\text{F}_J$  em subníveis  $^7\text{F}_{J(\text{MJ})}$ .

Os espectros de emissão dos complexos  $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  foram registrados no intervalo de 370 a 800 nm, a 298 e a 77K (Figura 5.10 e 5.11), com excitação na banda do ligante (~295 nm). Estes espectros exibem as emissões oriundas dos níveis emissores  $^5\text{D}_0$  e  $^5\text{D}_1$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , sendo que as emissões do nível  $^5\text{D}_1$  apresentam intensidade extremamente

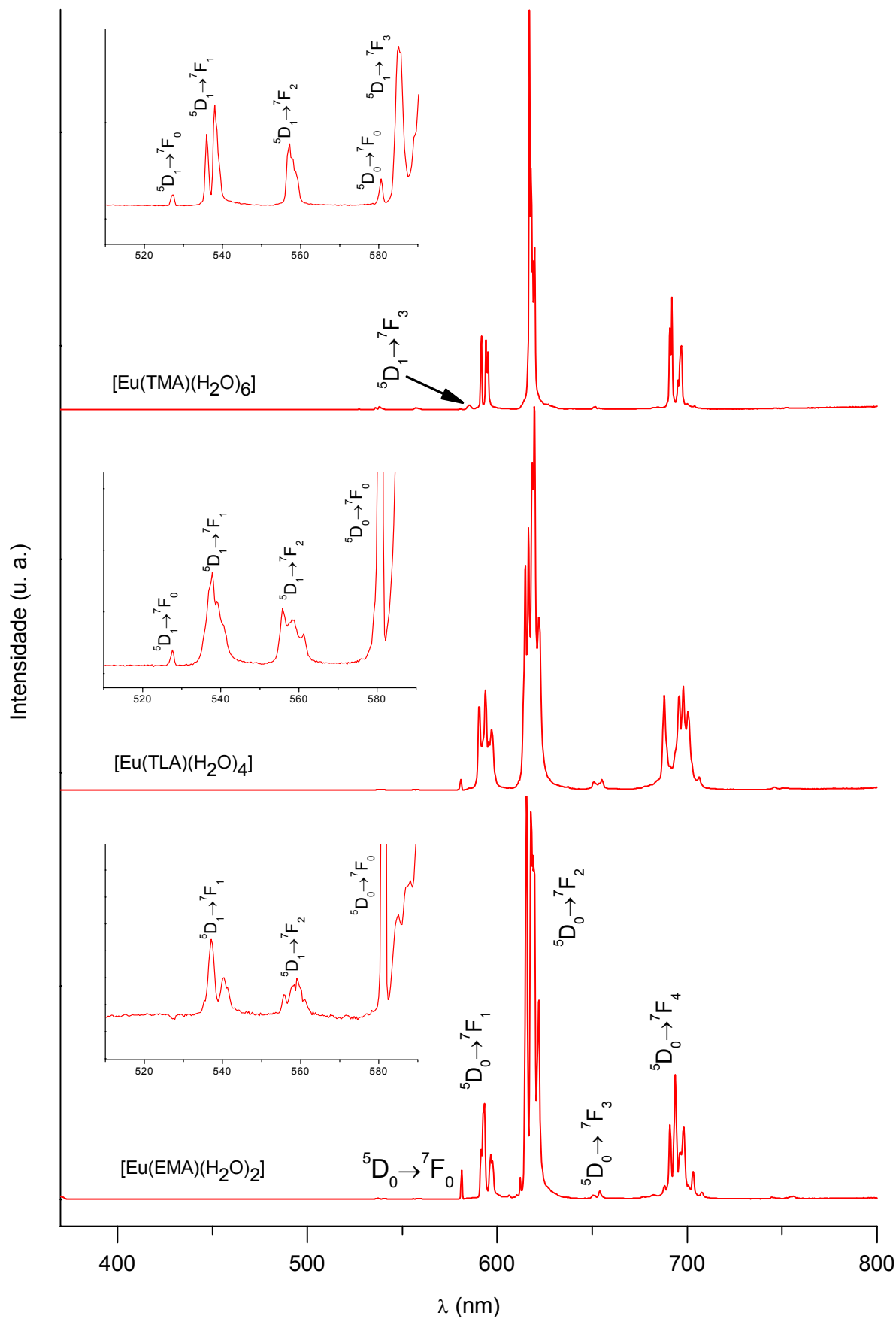
baixa. Isto acontece porque os níveis  $^5D_0$  e  $^5D_1$  são energeticamente próximos; por isso, a transferência de energia  $^5D_1 \rightarrow ^5D_0$  é preferencial em relação às transições eletrônicas  $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0-6$ ). A transferência de energia  $T_1$  (ligante BTC)  $\rightarrow ^5D_{0,4}$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ), nos complexos  $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  é eficiente, pois não se observa a banda larga atribuída a fosforescência do ligante (380 a 600 nm) nos espectros dos complexos a 77 ou 298 K, demonstrando assim sua potencial aplicação como (DMCL's).

A transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  é chamada hipersensível, pois sua intensidade pode aumentar de 100 a 200 vezes se o sítio onde o íon  $\text{Eu}^{3+}$  está inserido não apresentar de centro de inversão. Os espectros de emissão dos complexos  $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  apresentam a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  bastante mais intensa que as demais, indicando que nenhum destes compostos de coordenação de  $\text{Eu}^{3+}$  apresenta centro de inversão. Além disso, as bandas de emissão dos complexos são estreitas e desdobradas. Isto mostra que os complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  apresentam caráter cristalino, e não polimérico. Este dado confirma os resultados obtidos pelos difratogramas de raios X, que apontaram caráter cristalino para os compostos sintetizados. Comparando os espectros de emissão dos complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  registrados em temperatura ambiente (298K) e do nitrogênio líquido (77K) observam-se perfis espectrais semelhantes (Figuras 5.10 e 5.11), porém com melhor resolução espectral para os complexos registrados em baixa temperatura, devido à menor contribuição vibrônica.

As transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  do complexo  $[\text{Eu}(\text{EMA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  e a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  do complexo  $[\text{Eu}(\text{TLA})(\text{H}_2\text{O})_4]$  apresentam um desdobramento maior que o possível pelo acoplamento spin-órbita (Tabela 5.4). Isto sugere que, nestes complexos, os íons  $\text{Eu}^{3+}$  estão inseridos em pelo menos dois sítios de simetria diferentes. Como os complexos de  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  com os ligantes  $\text{EMA}^{3-}$  e  $\text{TLA}^{3-}$  são isomorfos dos complexos de  $\text{Eu}^{3+}$ , deduz-se que, nestes complexos, os íons  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  também se encontram em mais de um sítio.



**Figura 5.10:** Espectros de emissão dos complexos  $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  a 298 K.



**Figura 5.11:** Espectros de emissão dos complexos  $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  a 77 K. Os espectros em detalhe são ampliações das emissões oriundas do nível  $^5\text{D}_1$  no intervalo de 510 a 590 nm.

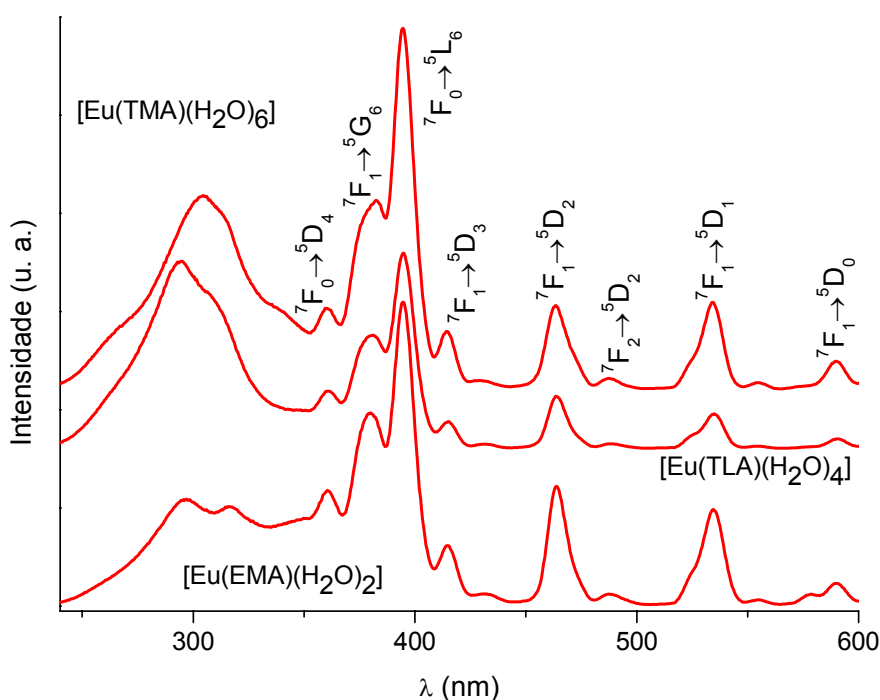
**Tabela 5.4:** Energias (em  $\text{cm}^{-1}$ ) dos picos das transições  ${}^5\text{D}_{0,1} \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  nos complexos  $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  a 77 K, onde BTC = EMA, TLA, TMA.

Transições	EMA	TLA	TMA	Transições	EMA	TLA	TMA
${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_0$		18954	18973		16337	16263	16210
					16250	16223	16186
${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	18681	18594	18660	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	16186	16168	16163
	18619	18553	18587		16163	16145	16139
	18505				16147	16078	
	18474				16080		
${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	17995	17992	17947		15373	15363	15366
	17928	17914	17918	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	15352	15293	15344
	17908	17895	17899		15288	15265	15302
	17889	17819					
17822					14767	14539	14472
${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	17091	17071	17091		14656	14470	14453
	17039		17074		14535	14370	14387
	17004				14472	14327	14347
				${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	14415	14278	14286
			14360		14159	14207	
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	17206	17217	17224			14323	
						14273	
	16909	16935	16900		14225		
	16875	16875	16832		14128		
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	16858	16838	16807				
	16764	16795					
	16739	15749					

O espectro de emissão do complexo  $[\text{Eu}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_6]$  apresenta a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  com uma intensidade extremamente baixa (bastante menos intensa que as emissões  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ), de modo que se deduz que a simetria do complexo não pertence aos grupos pontuais C ou S. Com base nos desdobramentos das outras transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  (onde  $J=1, 2$  e  $4$ ), é possível

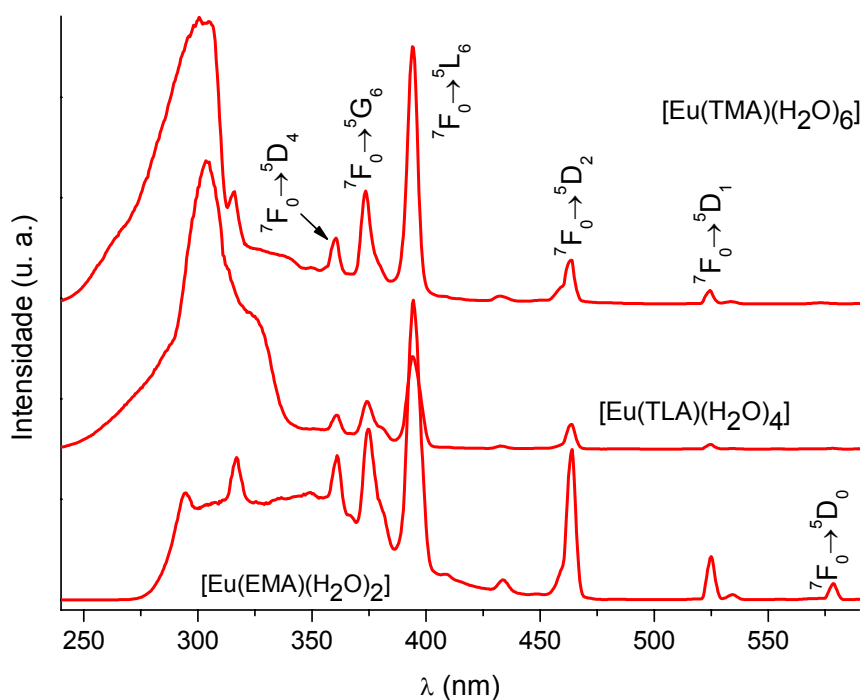
deduzir que este complexo apresenta simetria pertencente ao grupo pontual  $D_3$ , distorcido para o grupo  $C_{2v}$  [8]. O espectro de emissão deste composto em temperatura ambiente (Figura 5.10) exibe a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  sem desdobramentos e bastante fina, o que é uma característica bastante interessante para aplicação como marcador óptico.

Os espectros de excitação dos complexos  $[Eu(BTC)(H_2O)_n]$  foram registrados no intervalo de 240 a 600 nm, a 298 e a 77K (Figuras 5.12 e 5.13), com emissão monitorada na transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (~617 nm). Enquanto que os espectros de emissão dos complexos com európio não apresentam a banda de fosforescência dos ligantes  $BTC^{-3}$ , seus respectivos espectros de excitação, tanto a 77 quanto a 298 K, exibem as bandas intensas do ligante, em torno de 295 nm, evidenciando que o complexo pode ser excitado no próprio ligante para que o íon  $Eu^{3+}$  apresente luminescência. Este comportamento é consequência do fenômeno de transferência de energia intramolecular ligante-metal, onde a emissão observada de cor vermelha é oriunda apenas do íon  $Eu^{3+}$ , apesar de o ligante ser excitado pela radiação [9].



**Figura 5.12:** Espectros de excitação dos complexos  $[Eu(BTC)(H_2O)_n]$  a 298 K.





**Figura 5.13:** Espectros de excitação dos complexos  $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  a 77 K.

As bandas finas observadas nos espectros de excitação dos complexos  $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  que aparecem entre 240 e 350 nm (Figura 5.12) são sobrepostos com banda larga do ligante, demonstrando a elevada absorção de energia pelo ligante nesta região. É possível identificar, nestes espectros, os principais níveis de energia do íon  $\text{Eu}^{3+}$  através dos picos de excitação, atribuídos as transições:  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ ,  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_6$ ,  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  e  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  [10]. Os espectros de excitação dos complexos obtidos em temperatura ambiente exibem bandas mais alargadas relativas as transições  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_J$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , devido ao aumento das contribuições vibrônicas, e com energia 300 ou 1000  $\text{cm}^{-1}$  menor que as respectivas transições eletrônicas registradas em baixa temperatura, evidenciando que as absorções de energia do íon európio são oriundas do níveis  ${}^7\text{F}_0$ ,  ${}^7\text{F}_1$  e  ${}^7\text{F}_2$ , que são populados devido à contribuição térmica.

As propriedades fotoluminescentes dos complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  sofrem uma influência direta da temperatura, evidenciada pelos perfis de seus dados espectrais. Em comparação com os espectros de emissão dos complexos em baixa temperatura, as transições

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  nos espectros de emissão em temperatura ambiente são mais alargadas e seus picos não aparecem com desdobramentos bem definidos, devido a distorções na simetria local dos íons  $TR^{3+}$ , causadas pela maior agitação térmica.

A partir os dados espectrais da fotoluminescência dos complexos  $[TR(BTC)(H_2O)_n]$  observa-se, de forma qualitativa, o seguinte comportamento luminescente para estes sistemas (Figura 5.14):

i. O ligante absorve radiação ultravioleta e é excitado do estado fundamental  $S_0$  para um estado excitado de mesma multiplicidade  $S_n$  (provavelmente  $S_2$ );

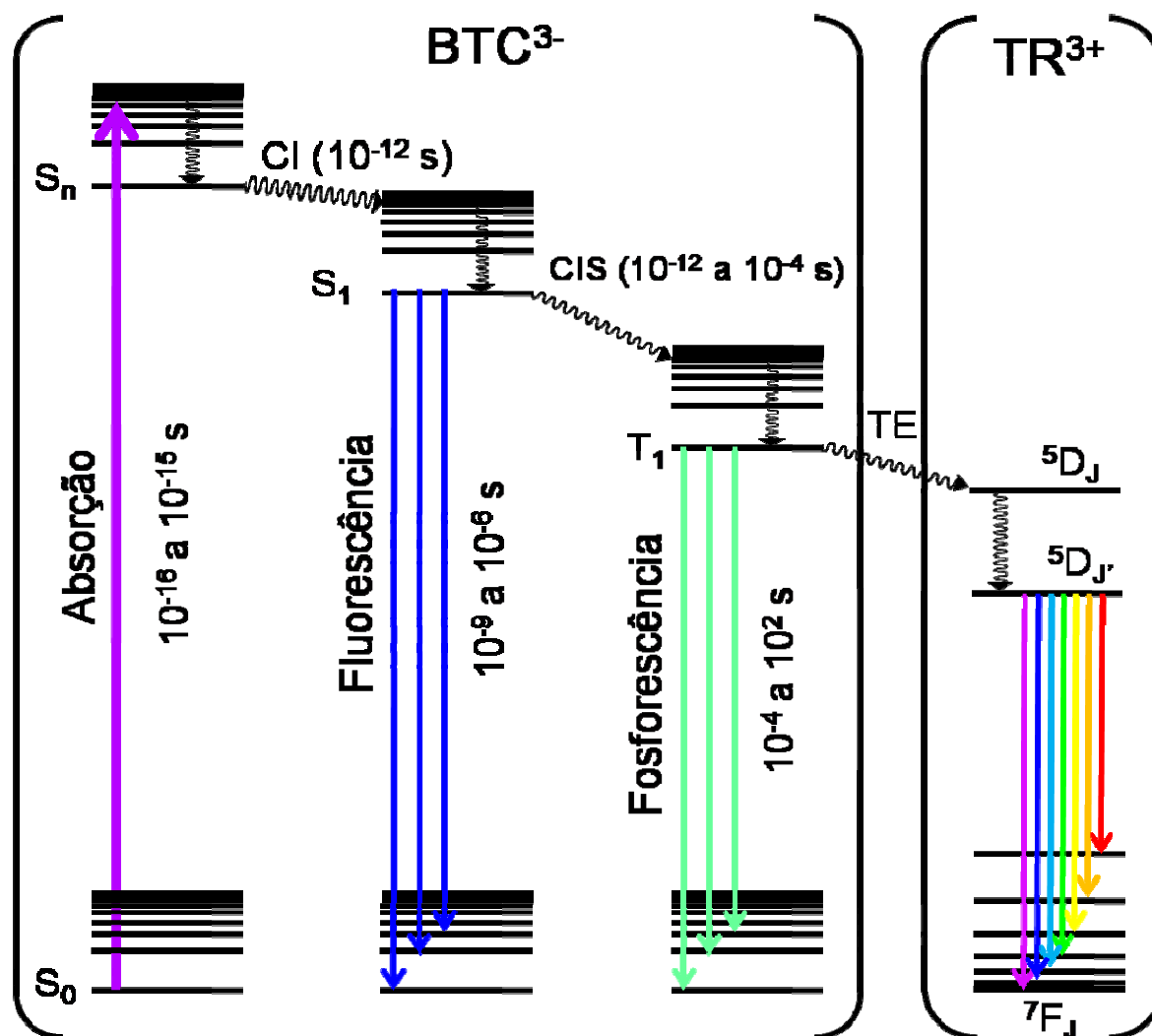
ii. Por mecanismos de relaxação vibracional e de conversão interna, o sistema decai não-radiativamente para o estado excitado singlete de mais baixa energia  $S_1$ ;

iii. Por cruzamento intersistemas, o nível  $S_1$  transfere energia não radiativamente para o estado excitado tripleto  $T_1$ ;

iv. A energia do estado  $T_1$  é transferida não-radiativamente a um nível excitado  ${}^5D_J$  dos íons  $Eu^{3+}$  ou  $Tb^{3+}$ ;

v. O nível emissor  ${}^5D_J$  do íon  $TR^{3+}$  ( $J=0$  para  $Eu^{3+}$  e  $J=4$  para  $Tb^{3+}$ ) decai radiativamente para os níveis do estado fundamentais  ${}^7F_J$ .

Cada etapa de decaimento não-radiativo implica em dois coeficientes intrínsecos, que regulam a transferência e a retrotransferência de energia entre os estados ou níveis envolvidos [11]. A luminescência do íon central  $TR^{3+}$  resulta do balanço entre as taxas envolvidas no processo.



**Figura 5.14:** Diagrama do mecanismo de transferência de energia mais provável para os complexos  $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  e  $[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$ . Os tempos dos processos foram obtidos da referência [4].

#### 5.4. Tempos de vida das emissões dos complexos $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$

Os processos de decaimento radiativo ocorrem no tempo e suas durações são governadas indiretamente por variáveis que determinam a população do nível emissor, como: regras de seleção das transições, diferença de energia entre os estados emissor e fundamental, supressão da emissão por processos não-radiativos, população do nível emissor etc. No caso

dos complexos de  $\text{Eu}^{3+}$ , a determinação dos tempos de vida do nível emissor é necessária, por exemplo, para a medida dos parâmetros de intensidade e da eficiência quântica experimentais.

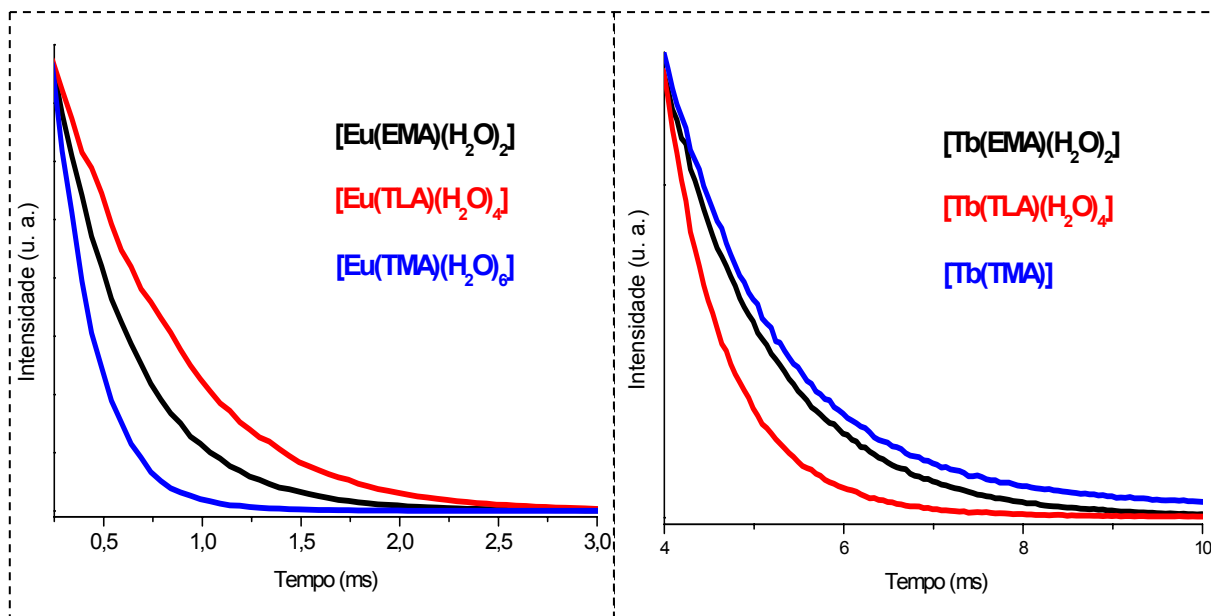
O tempo de vida da emissão de um íon  $\text{TR}^{3+}$  é definido como o tempo necessário para que a população do nível emissor seja reduzida à razão de  $1/e$  da população inicial. A população do nível emissor,  $N(t)$ , pode ser expressa em função do tempo como:

$$N(t) = N_i e^{-A_{tot}t} \quad (1)$$

onde  $N_i$  é população do nível emissor no tempo inicial e  $A_{rad}$  é o coeficiente de emissão de Einstein do complexo. Se  $t = 1/A_{tot}$ , então  $N(t) = 1/e$ . Logo,  $t = 1/A_{tot}$  é o tempo de vida do nível emissor.

Geralmente, o tempo de vida do nível emissor  ${}^5\text{D}_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  é menor que o do nível emissor  ${}^5\text{D}_4$  do íon  $\text{Tb}^{3+}$  [8]. Isto acontece porque a diferença entre os níveis emissor ( ${}^5\text{D}_0$ ) e fundamental ( ${}^7\text{F}_0$ ) para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  é menor do que para o íon  $\text{Tb}^{3+}$  ( ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ). Em se tratando da luminescência dos ligantes, o tempo de vida da transição proibida por spin  $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$  é maior que aqueles observados para os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ . Portanto, os tempos de vida das emissões dos complexos de  $\text{Gd}^{3+}$  são normalmente muito maiores do que de complexos com contendo os íons európio e térbio (Figura 5.15). Outro fator que influencia diretamente o tempo de vida dos complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  é a presença de moléculas de água coordenadas ao íon central, que podem promover a despopulação do nível emissor por acoplamento vibrônico com os osciladores OH, diminuindo assim o tempo das emissões.

As curvas de decaimentos luminescentes dos complexos registrados a temperatura ambiente implica em uma ligeira diminuição do tempo de vida das emissões da maioria dos complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$ . Isto é ocasionado pelo aumento das contribuições vibracionais que despopulam o nível emissor e diminuem as intensidades das emissões. Este efeito é bem mais pronunciado em complexos formados por ligantes de menor rigidez estrutural que os benzenotricarboxilatos e em complexos com elevado grau de hidratação.



**Figura 5.15:** curvas de decaimento das luminescências dos complexos  $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  e  $[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  a 77 K, onde BTC = EMA, TLA E TMA.

Para a determinação dos tempos de vida das emissões dos complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$ , os mesmos foram excitados em seus comprimentos de onda de máxima excitação (entre 290 e 300 nm) e suas emissões foram monitoradas no comprimento de onda de máxima emissão (Tabela 5.5).

Entre os complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , o que apresenta o maior tempo de vida de emissão (1,572 ms) é o complexo anidro  $[\text{Tb}(\text{TMA})]$ . Devido ao fato que este complexo não apresenta moléculas de água em sua estrutura, portanto a ausência da contribuição não-radiativa dos osciladores OH da molécula de água induz a maior tempo de vida. Em contrapartida, o complexo  $[\text{Eu}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_6]$  é o que apresenta o menor tempo de vida (0,230 ms) entre os complexos sintetizados, evidenciando o forte caráter supressor de luminescência das moléculas de água. A rigidez do anel aromático contribui positivamente para a eficiência da luminescência dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  nos complexos benzenotricarboxilato, no sentido de diminuir a perda de energia por processos vibracionais.

**Tabela 5.5:** Tempos de vida  $\tau$  (em ms) dos estados emissores dos complexos [TR(BTC)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>] a 77 e 298 K.

Complexo	Estado emissor	$\tau$ (77 K)	$\tau$ (298 K)
[Eu(EMA)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	<sup>5</sup> D <sub>0</sub>	0,399	0,379
[Gd(EMA)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	T <sub>1</sub>	8,351	7,1131
[Tb(EMA)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	<sup>5</sup> D <sub>4</sub>	1,192	1,135
[Eu(TLA)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	<sup>5</sup> D <sub>0</sub>	0,630	0,473
[Gd(TLA)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	T <sub>1</sub>	12,025	2,210
[Tb(TLA)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	<sup>5</sup> D <sub>4</sub>	0,712	0,782
[Eu(TMA)(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]	<sup>5</sup> D <sub>0</sub>	0,253	0,230
[Gd(TMA)(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]	T <sub>1</sub>	7,386	4,062
[Tb(TMA)]	<sup>5</sup> D <sub>4</sub>	1,265	1,572

### 5.5.1. Parâmetros de intensidade experimentais dos complexos Eu<sup>3+</sup>

A partir dos espectros de emissão dos complexos de Eu<sup>3+</sup> é possível obter os coeficientes de emissão espontânea de Einstein,  $A_{0 \rightarrow J}$  das transições <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub>. Como a transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> é permitida por dipolo magnético, sua intensidade é praticamente constante, não variando em função do ambiente químico [12]; por isto, os coeficientes radiativos das demais transições são determinados em função de sua intensidade:

$$A_{0 \rightarrow J} = A_{0 \rightarrow 1} \left( \frac{\sigma_{0 \rightarrow 1}}{S_{0 \rightarrow 1}} \right) \left( \frac{S_{0 \rightarrow J}}{\sigma_{0 \rightarrow J}} \right) \quad (1)$$

onde  $\sigma_{0 \rightarrow J}$  e  $S_{0 \rightarrow J}$  correspondem, respectivamente, ao baricentro e à área da banda relativa à transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub>. O coeficiente  $A_{0 \rightarrow 1}$  é dado por  $0,31 \cdot 10^{-11} n^3 \sigma^3$ ; para  $n = 1,5$  o

coeficiente  $A_{0 \rightarrow 1}$  é aproximadamente igual a  $50 \text{ s}^{-1}$ . O valor do coeficiente de emissão radiativa do composto é dado por

$$A_{rad} = \sum_J A_{0 \rightarrow J} \quad (2)$$

A teoria Judd-Ofelt [13, 14] é capaz de descrever com precisão a luminescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$  em um dado ambiente químico. Desta forma, o coeficiente de emissão espontânea de Einstein total,  $A_{tot}$ , é dado pela soma dos contribuições radiativa  $A_{rad}$  e não-radiativa  $A_{nrad}$ . O coeficiente  $A_{rad}$  é expresso como

$$A_{rad} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \left[ \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \right] \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle {}^7F_J \parallel U^{(\lambda)} \parallel {}^5D_0 \rangle^2 \quad (3)$$

onde  $e$  é a carga do elétron,  $\omega$  é a frequência angular da transição,  $n$  é o índice de refração do meio,  $n(n^2 + 2)^2/9$  é um fator de correção de Lorentz para o campo local e  $\Omega_{\lambda}$  são os parâmetros de intensidade das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{\lambda}$ , ( $\lambda = 2, 4$  e  $6$ ). O parâmetro de intensidade  $\Omega_6$  relativo a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$  não foi considerado, pois sua banda de emissão não foi observado para este sistema.

As propriedades fotoluminescentes de complexos contendo o íon  $\text{Eu}^{3+}$  podem ser avaliadas segundo algumas medidas, entre elas a eficiência quântica  $\eta$ , que consiste na razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos pelo nível emissor [11], e pode ser escrita como

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (4)$$

Onde coeficiente  $A_{tot}$  é inversamente proporcional ao tempo de vida  $\tau$  do nível emissor  ${}^5D_0$  do íon európio trivalente podendo ser dado por

$$A_{tot} = \frac{1}{\tau} \quad (5)$$

Substituindo a equação (5) na equação (4), tem-se que

$$\eta = \tau \times A_{rad} \quad (4)$$

onde  $\tau$  e  $A_{rad}$  são dados em s e  $s^{-1}$ , respectivamente.

Os parâmetros de intensidade  $\Omega_\lambda$  fornecem dados sobre o ambiente químico, tais como polarizabilidade do ligante e intensidade do mecanismo de acoplamento dinâmico, pois são dados pela soma de dois termos:  $\Omega_\lambda^{de}$ , oriundo do mecanismo de dipolo elétrico; e  $\Omega_\lambda^{ad}$ , oriundo do mecanismo de acoplamento dinâmico (que por sua vez está em função da polarizabilidade do ligante) [15]. Como  $\Omega_\lambda^{ad} > \Omega_\lambda^{de}$  no caso dos compostos  $\beta$ -dicetonatos de európio trivalente. Em ambiente centrossimétrico implica na ausência da transição hipersensível da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  devido a proibição pela regra de Laporte, e conseqüentemente, o parâmetro  $\Omega_2$  tende a zero [16].

Os altos valores do parâmetro  $\Omega_2$  para os complexos  $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  (Tabela 5.6) são conseqüência de dois fatores simultâneos: a) a simetria em torno do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , permitindo a ocorrência de todas as componentes de “posto ímpar” no campo ligante não-centrossimétrico e b) o caráter hipersensível da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , sugerindo que o ambiente químico dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  é mais polarizável no complexo  $[\text{Eu}(\text{EMA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  do que nos complexos  $[\text{Eu}(\text{TLA})(\text{H}_2\text{O})_4]$  e  $[\text{Eu}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_6]$ . Dentre os três complexos, o maior valor do parâmetro  $\Omega_2$  ( $14,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) é apresentado para o complexo com menor número de molécula de água coordenada,  $[\text{Eu}(\text{EMA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

O parâmetro  $\Omega_4$  apresenta valores consideráveis quando comparados com os valores de  $\Omega_2$ . A diferença entre estes parâmetros é bastante grande em sistemas de dicetonatos de európio, evidenciando o caráter sensível da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  refletido pelo parâmetro de intensidade experimental  $\Omega_4$  [17].

Os dados da Tabela 5.5 mostram que a eficiência ( $\eta$ ) do nível emissor do íon  $\text{Eu}^{3+}$  quântica dos complexos  $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  está intimamente relacionado com seus graus de



hidratação. A diferença entre os valores de  $\eta$  dos complexos  $[\text{Eu}(\text{EMA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  e  $[\text{Eu}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_6]$ , que apresentaram, respectivamente, o maior e o menor valores de  $\eta$ , se deve principalmente da contribuição do coeficiente  $A_{\text{nrad}}$ , visto que os valores de  $A_{\text{rad}}$  não variam bastante entre estes complexos com diferentes ligantes BTC.

**Tabela 5.6:** Parâmetros de intensidade  $\Omega_{2,4}$ , tempos de vida  $\tau$ , coeficientes de emissão  $A$ , razões  $R$  entre as intensidades das bandas  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,2}$  e eficiências quânticas  $\eta$  dos complexos  $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$ .

Complexo	$\Omega_2$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\Omega_4$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\tau$ (ms)	$A_{\text{rad}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$A_{\text{nrad}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$A_{\text{tot}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$R_{02}$ ( $10^{-3}$ )	$\eta$ (%)
$[\text{Eu}(\text{EMA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	14,3	10,1	0,379	623	2.015	2.637	12,00	24
$[\text{Eu}(\text{TLA})(\text{H}_2\text{O})_4]$	9,5	8,7	0,473	462	1.653	2.116	2,797	22
$[\text{Eu}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_6]$	10,8	10,4	0,230	522	3.820	4.345	0,269	12

Os valores do parâmetro  $R_{02}$  para os complexos de  $\text{Eu}^{3+}$ , que é definido como a razão entre a intensidade da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  pela intensidade da transição hipersensível  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ . Esse parâmetro é uma medida da mistura de estados de acoplamento intermediário  ${}^7\text{F}_0$  componentes do estado  ${}^7\text{F}_2$ . Como pode ser observado, o maior valor de  $R_{02}$  foi obtido para o complexo  $[\text{Eu}(\text{EMA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  evidenciando a maior intensidade da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  resultante da mistura dos  $J$ 's.

## 5.5. Cromaticidade das emissões dos $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$

A cor da emissão de um material luminescente pode ser avaliada utilizando-se o diagrama de cromaticidade CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*), no qual as cores

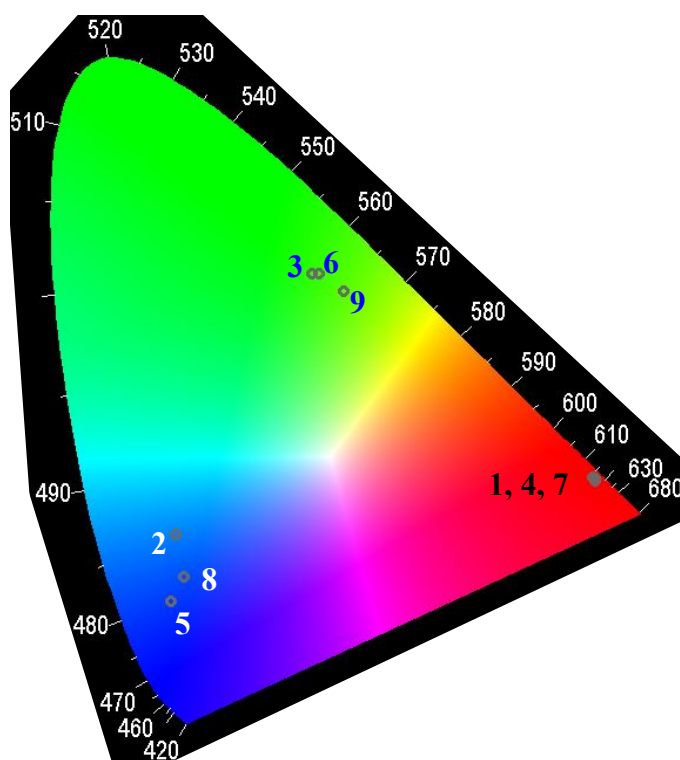
são apresentadas em coordenadas cartesianas, com o intuito de promover uma maior precisão na descrição e reprodução das cores do espectro no visível. As cores passíveis de ser geradas por um dispositivo luminescente dependem intrinsecamente das cores emitidas pelos compostos luminescentes nele utilizados.

A pureza (ou seja, a monocromaticidade) de uma emissão também pode ser avaliada pelo diagrama. Quanto mais pura for a emissão, mais próximo da borda do diagrama se encontrará seu ponto correspondente. As cores relativas às emissões dos nove complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  são mostradas na [Figura 5.13](#), e suas coordenadas, na [Tabela 5.3](#).

A análise da cromaticidade das emissões dos complexos  $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  mostrou que os três complexos apresentam praticamente as mesmas cores de emissão, de coordenadas  $x = 0,68$  e  $y = 0,31$ . Como estes pontos se localizam próximos do vértice vermelho do diagrama indicam que estes sistemas apresentam comportamento monocromático, sugerindo que estes complexos apresentam um bom perfil de luminescência para serem utilizados como marcadores óptico e em camadas emissoras em dispositivos eletroluminescentes [18].

Por outro lado os complexos  $[\text{Gd}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  apresentam luminescência de cor azul, e suas emissões no diagrama de cromaticidade se localizam mais afastados da borda, o que é causado pelo aumento faixa espectral da banda de fosforescência do ligante. Dentre estes, o complexo  $[\text{Gd}(\text{TLA})(\text{H}_2\text{O})_4]$  se destaca por apresentar a emissão com contribuição da cor azul.

Ademais, os complexos  $[\text{Tb}(\text{EMA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  e  $[\text{Tb}(\text{TLA})(\text{H}_2\text{O})_4]$  apresentam praticamente as mesmas emissões de cor verde. Já o complexo anidro  $[\text{Tb}(\text{TMA})]$  apresenta luminescência de cor verde amarelada devido à maior intensidade proporcional das bandas de emissão  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{4,3}$  em comparação com as bandas  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{5,6}$ .



**Figura 5.16:** Diagrama de cromaticidade dos complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$ .

**Tabela 5.7:** Coordenadas das emissões dos complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$ .

	Complexo	Coordenadas no Diagrama de Cromaticidade CIE	
		X	Y
1	$[\text{Eu}(\text{EMA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	0,67	0,31
2	$[\text{Gd}(\text{EMA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	0,16	0,24
3	$[\text{Tb}(\text{EMA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	0,33	0,56
4	$[\text{Eu}(\text{TLA})(\text{H}_2\text{O})_4]$	0,68	0,31
5	$[\text{Gd}(\text{TLA})(\text{H}_2\text{O})_4]$	0,15	0,16
6	$[\text{Tb}(\text{TLA})(\text{H}_2\text{O})_4]$	0,34	0,25
7	$[\text{Eu}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_6]$	0,68	0,31
8	$[\text{Gd}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_6]$	0,17	0,19
9	$[\text{Tb}(\text{TMA})]$	0,37	0,54

## 5.6. Referências

- [1] V. O. Santos Jr., M. B. Alves, M. S. Carvalho, P. A. Z. Suarez, J. C. Rubim. Surface-Enhanced Raman Scattering at the Silver Electrode/Ionic Liquid (BMIPF6) Interface. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006, Vol. 110, pp. 20379-20385.
- [2] S. Tobita, M. Arakawa, I. Tanaka. Electronic Relaxation Processes of Rare-Earth Chelates of Benzoyltrifluoroacetone. *Journal of Physical Chemistry*. 1984, Vol. 88, pp. 2697-2702.
- [3] S. Sato, M. Wada. Relations between Intramolecular Energy Transfer Efficiencies and Triplet State Energies in Rare Earth B-diketone Chelates. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1970, Vol. 43, pp. 1955-1962.
- [4] S. P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita. *Molecular spectroscopy of the triplet state*. New Jersey : Prentice-Hall, 1969.
- [5] F. J. Steemers, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, E. B. van der Tal, J. W. Verhoeven. New Sensitizer-Modified Calix[4]arenes Enabling Near-UV Excitation of Complexed Luminescent Lanthanide Ions. *Journal of the American Chemical Society*. 1995, Vol. 117, pp. 9408-9414.
- [6] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystals of LaF<sub>3</sub>. *Journal of Chemical Physics*. 1989, Vol. 90, 7, pp. 3443-3457.
- [7] M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mikkala, C. Matachescu, J. C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *Journal of Luminescence*. 1997, Vol. 75, pp. 149-179.
- [8] J.-C. G. Bünzli, G. R. Choppin. *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences*. New York : Elsevier Science Publishers, 1989.
- [9] S. I. Weissman. Intramolecular Energy Transfer. The Fluorescence of Complexes of Europium. *Journal of Chemical Physics*. 1942, Vol. 10, pp. 214-217.
- [10] O. L. Malta. Ligand-rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach. *Journal of Luminescence*. 97, Vol. 71, pp. 229-236.
- [11] F. R. G. Silva. Estudo dos processos de transferência de energia entre ligante e íon lantanídeo em compostos de coordenação. *Tese de doutorado apresentada ao departamento de Química Fundamental da UFPE, 1999*.

- [12] E. E. S. Teotonio. Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas. *Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP*. 2004.
- [13] B. R. Judd. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Physical Review*. 1962, Vol. 127, 3, pp. 750-761.
- [14] G. S. Ofelt. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *The Journal of Chemical Physics*. 1962, Vol. 37, 3, pp. 511-520.
- [15] O. L. Malta, L. D. Carlos. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. *Química Nova*. 2003, Vol. 26, 6, pp. 889-895.
- [16] G. F. Sa', O. L. Malta, C. M. Donega', A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. Silva Jr. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 2000, Vol. 196, pp. 165-195.
- [17] V. S. Sastri, J.-C. Bünzli, V. R. Rao, G. V. S. Rayudu, J. R. Perumareddi. *Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes*. 2003 Amsterdam Elsevier B. V.
- [18] M. A. Guedes. Comportamento Fotoluminescente dos Ânions Complexos tetrakis( $\beta$ -dicetonatos) de Íons Terras Raras –  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ . *Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP*. 2007.

# Capítulo 6

## Conclusão e perspectivas futuras

6.1. Conclusão

6.2. Perspectivas

---

## 6.1. Conclusão

Os complexos benzenotricarboxilatos de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  preparados apresentam resultados coerentes e satisfatórios, especialmente no que se refere à sua luminescência. Os complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  foram caracterizados de modo a correlacionar as suas estruturas e seus graus de hidratação com as suas propriedades fotoluminescentes.

As análises elementares C e H e titulação complexométrica dos complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  indicaram que os compostos com o mesmo ligante e diferentes íons  $\text{TR}^{3+}$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ ) apresentam a mesma estequiometria, exceto no caso do complexo  $[\text{Tb}(\text{TMA})]$ , para o qual esta análise apontou caráter anidro.

Os difratogramas de raios-X permitiram agrupar os complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  em três séries isomórficas; ou seja, os complexos contendo o mesmo ligante se mostraram isoestruturais, exceto o complexo  $[\text{Tb}(\text{TMA})]$  que apresentou uma estrutura diferente daquela apresentada pelos demais complexos, conforme indicado pela análise elementar.

As curvas termogravimétricas confirmaram os graus de hidratação dos complexos, e mostraram ainda que os complexos se decompõem em temperaturas muito mais elevadas comparados com os ligantes livres. Além disso, a curva termogravimétrica do complexo  $[\text{Tb}(\text{TMA})]$  apresentou um único e agudo evento de decomposição em torno de 460 °C, evidenciando assim seu caráter anidro.

Os espectros de absorção na região do infravermelho evidenciaram que os ligantes  $\text{BTC}^{3-}$  se coordenam aos íons  $\text{TR}^{3+}$  através dos grupos carboxilato. Através destes espectros ainda foi possível observar que as séries de complexos isomórficos apresentaram o mesmo modo de coordenação, dos tipos ponte bidentada e quelante.

O estudo da fotoluminescência dos complexos  $[\text{Gd}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  sintetizados evidenciou que os ligantes  $\text{BTC}^{3-}$  apresentam energia do estado tripleto  $T_1$  entre 25100 e

25700  $\text{cm}^{-1}$ . Esta energia é cerca de 4600 a 5200  $\text{cm}^{-1}$  mais elevada que o nível emissor  $^5\text{D}_4$  do íon  $\text{Tb}^{3+}$ , favorecendo assim a transferência intramolecular de energia para este íon, o que ficou evidenciado pela ausência da banda de emissão do ligante nos espectros de emissão dos complexos  $[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  e pela elevada intensidade da luminescência de cor verde destes complexos. Um fator que contribuiu para a elevada luminescência do complexo anidro  $[\text{Tb}(\text{TMA})]$  foi que este complexo não apresenta canais de supressão de luminescência causada por moléculas de água.

No caso dos complexos  $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  também apresentaram eficiente transferência de energia ligante  $\text{BTC-Eu}^{3+}$ , evidenciada pela ausência da banda de fosforescência do ligante em seus espectros de emissão. Em contrapartida, suas luminescências não foram tão intensas quanto às dos complexos análogos de térbio, o que se deve principalmente à grande diferença de energia (cerca de 8300  $\text{cm}^{-1}$ ) entre o estado  $\text{T}_1$  do ligante e o nível emissor  $^5\text{D}_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Estes complexos ainda apresentaram eficiência quântica entre 12 e 24%, valor este que decresce com o aumento do número de moléculas de água do sistema, evidenciando o seu caráter supressor de luminescência.

Os complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  exibiram praticamente as mesmas cores de emissão, segundo o diagrama de cromaticidade. O complexo  $[\text{Tb}(\text{TMA})]$  apresentou cor de emissão deslocada para o amarelo, em comparação com os complexos  $[\text{Tb}(\text{EMA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  e  $[\text{Tb}(\text{TLA})(\text{H}_2\text{O})_4]$ . Por outro lado, os complexos de  $\text{Gd}^{3+}$  apresentaram luminescência de cor azul, oriunda da fosforescência dos ligantes  $\text{BTC}^{3-}$ . As cores das emissões dos complexos  $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$  possibilita a sua utilização em sistemas *tricolor*, visto que suas emissões correspondem às cores primárias vermelho, azul e verde. Os complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  além de se comportarem como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs) também apresentam emissão de luz de caráter monocromático.



## 6.2. Perspectivas futuras

O presente trabalho produziu resultados interessantes sobre as propriedades químicas e fotoluminescentes dos complexos  $[\text{TR}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n]$ . Ademais, abriu um vasto campo de pesquisa sobre este sistema. Abaixo são mostrados alguns tópicos que serão explorados:

- Sintetizar complexos benzenotricarboxilatos de terras raras anídros com ligantes que substituam as moléculas de água coordenadas ao íon  $\text{TR}^{3+}$  e que intensifiquem as suas emissões. Investigar a influência dos novos ligantes coordenados ao íon  $\text{TR}^{3+}$  central sobre suas propriedades fotoluminescentes, tais como rendimento e eficiência quântica, parâmetros de intensidade e coeficientes de emissão;
- Sintetizar complexos benzenotricarboxilatos com outros íons  $\text{TR}^{3+}$  (por exemplo,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ ) e estudar suas propriedades fotoluminescentes;
- Preparar complexos benzenotricarboxilato dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  e/ou  $\text{Tb}^{3+}$  e, através de suas características estruturais e fotoluminescentes, verificar a eficiência da transferência de energia ligante -  $\text{TR}^{3+}$ ;
- Desenvolvimento de sensor UVA/ UVB/ UVC a partir de misturas entre os complexos benzenotricarboxilato, onde radiação incidente excite preferencialmente um dos complexos, prevalecendo uma cor específica de emissão;

- Comparar as propriedades estruturais e espectroscópicas dos complexos [TR(BTC)], [TR(BTC)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>] e [TR(BTC)(L)<sub>n</sub>] (onde L = DMSO, DBM etc.) obtidos por diferentes métodos de síntese, como por exemplo os métodos hidrotérmico, convencional e de difusão por gel;
- Sintetizar nanomateriais luminescentes a partir dos complexos benzenotricarboxilatos de terras raras através dos métodos cerâmico, Pechini e combustão;
- Verificar a aplicabilidade dos complexos benzenotricarboxilatos de terras raras como camada emissora em dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs).

# Curriculum Vitæ

## (Currículo Lattes)

### Dados pessoais

**Nome** Ernesto Rezende Souza

**Nome em citações bibliográficas** SOUZA, E. R.

**Sexo** Masculino

**Endereço profissional** Universidade de São Paulo, Instituto de Química.  
Avenida Professor Lineu Prestes, 748, Bloco 8 Inferior, sala 812  
Cidade Universitária  
05508-900 - Sao Paulo, SP - Brasil  
Telefone: (11) 30913708 Fax: (11) 30913146

**Endereço eletrônico** ernesto@iq.usp.br



### Formação acadêmica/Titulação

**2006** Mestrado em Química Inorgânica (Rp).  
Universidade de São Paulo, USP, Brasil.  
*Título:* Síntese e estudo fotoluminescente de complexos benzenotricarboxilato de terras-raras, *Orientador:* Hermi Felinto de Brito.  
*Bolsista do(a):* Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil.

**2002 - 2005** Graduação em Química: bacharelado. Universidade de Brasília, UNB, Brasil.



### Atuação profissional

#### Universidade de São Paulo, USP, Brasil.

##### Vínculo institucional

**2006 - Atual** Vínculo: Livre, Enquadramento Funcional: Aluno, Carga horária: 40, Regime: Dedicção exclusiva.

##### Atividades

**02/2006 - Atual** Pesquisa e desenvolvimento, Instituto de Química, .

Linhas de pesquisa

[Síntese de policarboxilatos de terras-raras como DMCL](#)

[Fotoluminescência de Terras raras](#)

[Espectroscopia de terras-raras](#)



### Linhas de Pesquisa

1. Síntese de policarboxilatos de terras-raras como DMCL
2. Fotoluminescência de Terras raras
3. Espectroscopia de terras-raras



### Áreas de atuação

1. *Grande área:* Ciências Exatas e da Terra / *Área:* Química / *Subárea:* Química Inorgânica.
2. *Grande área:* Ciências Exatas e da Terra / *Área:* Química / *Subárea:* Química Inorgânica / *Especialidade:* Fotoluminescência Inorgânica.
3. *Grande área:* Ciências Exatas e da Terra / *Área:* Química / *Subárea:* Química Inorgânica / *Especialidade:* Compostos de Coordenação.



### Idiomas

- Compreende** Espanhol (Bem), Inglês (Bem).
- Fala** Espanhol (Bem), Inglês (Razoavelmente).
- Lê** Espanhol (Bem), Inglês (Bem).
- Escreve** Espanhol (Razoavelmente), Inglês (Razoavelmente).



### Produção em C,T & A

[Produção bibliográfica](#)

#### Produção bibliográfica

##### Artigos completos publicados em periódicos

1. ★ Valerio C. D. Soares, ; ALVES, M. B. ; SOUZA, E. R. ; Ivana O. Pinto, ; RUBIM, J. C. ; Carlos Kleber Z. Andrade ; Paulo A. Z. Suarez . Organo-niobate Ionic Liquids: Synthesis, Characterization and Application as Acid Catalyst in Pechmann Reactions. International Journal of Molecular Sciences (Online), v. 8, p. 392-398, 2007.

##### Apresentações de Trabalho

1. ★ SOUZA, E. R. ; Ivan G. N. Silva ; Hermi F. Brito . Optical behavior of Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> and Gd<sup>3+</sup> complexes with benzenetricarboxylate ligand. 2007. (Apresentação de Trabalho/Congresso).



# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)