

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo Comparativo da Fotoluminescência dos Picratos de
Európio (III) com a 2-aza-ciclooctanona e
N-metil-2-aza-cicloheptanona**

Clebson de Jesus Macrino

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2013**

Clebson de Jesus Macrino

Estudo Comparativo da Fotoluminescência dos Picratos de
Európio (III) com a 2-aza-ciclooctanona e
N-metil-2-aza-cicloheptanona

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Elias Meira da Silva

VITÓRIA
2013

**Estudo Comparativo da Fotoluminescência dos Picratos de
Európio (III) com a 2-aza-ciclooctanona e
N-metil-2-azacicloheptanona**

Clebson de Jesus Macrino

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do
grau de Mestre em Química.**

Aprovado(a) em 11/03/2013 por:

**Prof. Dr. Elias Meira da Silva
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador**

**Prof. Dr. Francisco José Santos Lima
Universidade Federal do Rio Grande do Norte**

**Prof. Dr. Milton Koiti Morigaki
Universidade Federal do Espírito Santo**

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, março de 2013

Dedico este trabalho a toda minha família que sempre esteve ao meu lado me apoiando e que sempre foi meu alicerce.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, por que sem ele em nossas vidas, não seríamos nada.
- Aos meus pais, minhas irmãs e irmão e a toda minha família que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida;
- Ao meu professor e orientador Prof. Dr. Elias Meira da Silva pelo incentivo e apoio dado;
- Ao professor Prof. Dr. Milton Koiti Morigaki e ao Prof. Dr. Francisco José Santos Lima, por comporem a banca de avaliação desta dissertação;
- Aos amigos e colegas, pelo incentivo e apoio constantes;
- Aos amigos de curso: André, Layla, Flávio, Armando, Karla, Maicon, Cristiano, Talita e Brenner;
- A secretária do PPGQUI-UFES Dirce Fraga pela amizade;
- Ao DQUI-UFES, pela disponibilidade do espaço e materiais para a realização dos experimentos;
- A Capes pelas bolsas concedidas;
- Ao Laboratório de Pesquisa de Petróleo da UFES, pelas análises das amostras;
- Ao Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista - Unesp em Araraquara-SP, por disponibilizar o uso do equipamento para realização das medidas de luminescência;
- Ao Marcelo Galindo Lahoud e ao Sergio Luis Scarpari, do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista - Unesp em Araraquara-SP, por terem me auxiliado durante as medidas de luminescência;
- Ao Laboratório de Cristalografia (LabCri) da UFMG.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”

“A curiosidade é mais importante do que o conhecimento.”

(Albert Einstein)

“O maior inimigo do conhecimento não é a ignorância, mas sim a ilusão do conhecimento”.

(Stephen Hawkin)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diminuição dos raios iônicos dos Ln ³⁺ ao longo da série.....	19
Figura 2. Distribuição radial da densidade eletrônica do íon Eu ³⁺	20
Figura 3. Possíveis caminhos de desexcitação.....	23
Figura 4. Diagrama de Jablonskin.....	24
Figura 5. Diagrama de energia para os íons lantanídeos trivalentes.....	26
Figura 6. Sistema representativo de um complexo conversor molecular de luz.....	27
Figura 7. Principais processos fotofísicos envolvendo mecanismos de transferência de energia intramolecular.	28
Figura 8. Acoplamento vibrônico do oscilador O-H com o nível emissor do íon Eu ³⁺	29
Figura 9. Fórmula estrutural do ácido pícrico.	32
Figura 10. Estruturas de ressonância do ânion picrato.....	32
Figura 11. Estrutura da Oenanolactama	33
Figura 12. Representação dos ligantes (a) 2-aza-ciclooctanona, C ₇ H ₁₃ NO e (b) N-metil-2-azacicloheptanona, C ₆ H ₁₀ NO(CH ₃)	34
Figura 13. Espectro vibracional na região do infravermelho do Ácido pícrico, [Eu(pic) ₃ .(H ₂ O) ₁₁] e [Gd(pic) ₃ .(H ₂ O) ₁₁].....	50
Figura 14. Espectro vibracional na região do infravermelho da OEN, [Eu(pic) ₃ .(OEN) ₃] e [Gd(pic) ₃ .(OEN) ₃].....	51
Figura 15. Espectro vibracional na região do infravermelho da NMK, [Eu(pic) ₃ .(NMK) ₃] e [Gd(pic) ₃ .(NMK) ₃].....	51
Figura 16. Espectro de excitação do [Eu(pic) ₃ .(H ₂ O) ₁₁] a 77k com λ _{abs.} = 617nm.....	52
Figura 17. Espectro de excitação do [Eu(pic) ₃ .(OEN) ₃] a 77k com λ _{abs.} = 617nm.....	53
Figura 18. Espectro de excitação do [Eu(pic) ₃ .(NMK) ₃] a 77k com λ _{abs.} = 617nm	53
Figura 19. Espectro de emissão do [Eu(pic) ₃ .(H ₂ O) ₁₁] à temperatura ambiente com excitação na região do ligante (430 nm) e na do íon európio trivalente (533nm)	54
Figura 20. Espectro de emissão do [Eu(pic) ₃ .(OEN) ₃] à temperatura ambiente com excitação na região do ligante (430 nm) e na do íon európio trivalente (533nm).....	55
Figura 21. Espectro de emissão do [Eu(pic) ₃ .(NMK) ₃] à temperatura ambiente com excitação na região	

do ligante (430 nm) e na do íon európio trivalente (533nm).....	56
Figura 22. Espectro de emissão do $[\text{Eu}(\text{pic})_3(\text{H}_2\text{O})_{11}]$ à (a) temperatura ambiente e (b) 77K com $\lambda_{\text{exc.}} = 430\text{nm}$	57
Figura 23. Espectro de emissão do $[\text{Eu}(\text{pic})_3(\text{OEN})_3]$ à (c) temperatura ambiente e (d) 77K com $\lambda_{\text{exc.}} = 430\text{nm}$	57
Figura 24. Espectro de emissão do $[\text{Eu}(\text{pic})_3(\text{NMK})_3]$ à (e) temperatura ambiente e (f) 77K com $\lambda_{\text{exc.}} = 430\text{nm}$	57
Figura 25. Curvas de decaimento da luminescência do nível emissor $^5\text{D}_0$ dos compostos de Eu (III) com $\lambda_{\text{exc.}} = 430\text{nm}$ e $\lambda_{\text{em.}} = 616\text{nm}$	58
Figura 26. Fosforescência do composto $[\text{Gd}(\text{pic})_3(\text{H}_2\text{O})_{11}]$	62
Figura 27. Fosforescência do composto $[\text{Gd}(\text{pic})_3(\text{OEN})_3]$	62
Figura 28. Fosforescência do composto $[\text{Gd}(\text{pic})_3(\text{NMK})_3]$	63
Figura 29. Níveis de energia dos ligantes e do íon Eu (III).	63
Figura 30. Diagrama de cromaticidade dos compostos sintetizados.....	65
Figura 31. Diagrama ORTEP da unidade assimétrica de $[\text{Eu}(\text{pic})_3(\text{OEN})_3]$	69
Figura 32. Representação da geometria de coordenação do composto.....	69
Figura 33. Esquema da fórmula estrutural do complexo $[\text{Eu}(\text{pic})_3(\text{OEN})_3]$	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Configuração eletrônica dos elementos e íons lantanídeos trivalentes.....	21
Tabela 2. Tipos de luminescência e seus tipos de excitação	23
Tabela 3. Características das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do íon Eu^{3+}	30
Tabela 4. Desdobramentos dos níveis de energia do Eu^{3+} em função da simetria.....	31
Tabela 5. Reagentes e solventes utilizados na síntese dos compostos.	41
Tabela 6. Dados analíticos para os compostos de Eu (III) e Gd (III) preparados	49
Tabela 7. Frequências (cm^{-1}) observadas nos espectros de IV dos compostos estudados	50
Tabela 8. Tempos de vida do estado emissor 5D_0 dos compostos de Eu (III).....	58
Tabela 9. Taxas de emissão radiativas (A_{rad}), não radiativas (A_{nrad}), total (A_{total}) e eficiência quântica (η) do nível emissor 5D_0 do íon Eu (III)	59
Tabela 10. Valores experimentais dos parâmetros de intensidades (Ω_2 e Ω_4)e R_{02}	60
Tabela 11. Valores experimentais dos estados tripletos encontrados para os ligantes	61
Tabela 12. Coordenadas das emissões dos complexos sintetizados no diagrama de cromaticidade CIE.	66
Tabela 13. Dados cristalográficos e parâmetros de determinação da estrutura do $[Eu(pic)_3.(OEN)_3]$...	67
Tabela 14. Comprimentos de ligação (Å) e principais ângulos ($^\circ$) ao redor do íon Eu (III).....	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ln: Lantanídeo

Pic: picrato

OEN: 2-aza-ciclooctanona

NMK: N-metil-2-aza-cicloheptanona

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

DMCLs: dispositivos moleculares conversores de luz

IV: infravermelho

AD: acoplamento dinâmico

DM: dipolo magnético

DEF: dipolo elétrico forçado

Rad: radiativa

Nrad: não radiativa

LISTA DE SÍMBOLOS

S_0 - estado fundamental singleto

S_1 - estado singleto excitado

T_1 - tripleto

τ - tempo de vida

η - eficiência quântica

Ω_λ - parâmetros de intensidades fenomenológicos

ν_{ass} - frequência de estiramento assimétrico

ν_s - frequência de estiramento simétrico

RESUMO

Neste trabalho é descrito a síntese e caracterização dos compostos de picratos de lantanídeos (III), $[\text{Ln}(\text{pic})_3]$, $\text{pic} = \text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$ e ($\text{Ln} = \text{Eu}$ e Gd) com a 2-azaciclooctanona, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}$, (OEN), e N-metil-2-aza-cicloheptanona, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}(\text{CH}_3)$, (NMK). Os compostos de estequiometria $[\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{11}]$, $[\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot (\text{OEN})_3]$, $[\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot (\text{NMK})_3]$, $[\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{11}]$, $[\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot (\text{OEN})_3]$ e $[\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot (\text{NMK})_3]$ foram sintetizados e caracterizados por procedimentos microanalíticos, infravermelho e medidas de luminescência. A presença das bandas $\nu_{\text{ass}}\text{NO}_2$ e $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$ devida aos íons picratos e o deslocamento da frequência de estiramento ν_{CO} das lactamas apresentadas no espectro vibracional dos compostos para regiões de menores energia indicam a coordenação dos ligantes ao centro metálico lantanídico. O efeito da substituição dos respectivos ligantes 2-aza-ciclooctanona e N-metil-2-aza-cicloheptanona no composto picrato de európio (III) hidratado, foi investigado a fim de verificar a influência destes ligantes nas propriedades luminescentes dos respectivos complexos. Foram observadas nos respectivos espectros de emissão as transições características do íon Eu^{3+} . Os estados tripleto dos ligantes foram obtidos por meio dos espectros de emissão dos compostos de gadolínio, permitindo dessa forma correlacioná-los com o nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} . Os parâmetros de intensidades experimentais de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4) e o R_{02} foram determinados a fim de se avaliar o grau de covalência dos compostos e o efeito da força do campo ligante sobre o íon Eu^{3+} . A taxa de decaimento espontâneo radiativo (A_{rad}), não radiativo (A_{nrad}), tempo de vida (τ) e a eficiência quântica (η) foram calculados e correlacionados entre os compostos preparados com o objetivo de se avaliar a eficiência de emissão de cada composto. O diagrama de cromaticidade foi usado para avaliar o grau de pureza da emissão de cada composto. A estrutura do composto $[\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot (\text{OEN})_3]$ foi determinada através da técnica de difração de raios-X pelo método do monocristal, a qual permitiu fazer uma correlação da estrutura com o respectivo espectro de emissão do composto.

Palavras-chave: Picratos de európio (III), Lactamas, Luminescência.

ABSTRACT

This paper describes the synthesis and characterization of compounds of lanthanide (III) picrates, $\text{Ln}(\text{pic})_3$, $\text{pic} = \text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$ (Ln = Eu e Gd) with 2-azacyclooctanone, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}$, (OEN), e N-methyl-2-aza-cycloheptanone, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}(\text{CH}_3)$, (NMK). The compounds of stoichiometry $[\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{11}]$, $[\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot (\text{OEN})_3]$, $[\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot (\text{NMK})_3]$, $[\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{11}]$, $[\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot (\text{OEN})_3]$ and $[\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot (\text{NMK})_3]$ have been synthesized and characterized by microanalytical procedures, infrared and measures luminescence.

The presence of bands $\nu_{\text{ass}}\text{NO}_2$ and $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$ due to picrates ions and the frequency shift of ν_{CO} stretching lactams presented in the vibrational spectrum of compounds to lower energy regions indicate the coordination of the ligands to the metal center lanthanide. The effect of replacing binders respective 2-aza-cyclooctanone and N-methyl-2-aza-cycloheptanone the compound of europium (III) picrate hydrate was investigated to verify the influence luminescent properties of these ligands on their respective complexes. Were observed in their emission spectra transitions characteristic of Eu^{3+} ion. The triplet states of the ligands were obtained through the emission spectra of gadolinium compounds, thus allowing to correlate them with the emitter ${}^5\text{D}_0$ level of Eu^{3+} ion. The experimental intensities parameters of the Judd-Ofelt (Ω_2 and Ω_4) and R_{02} were determined in order to evaluate the degree of covalency of the compounds and the effect of field strength on the binder Eu^{3+} ion. The spontaneous radiative decay rate (A_{rad}), non radiative (A_{nrad}), lifetime (τ) and quantum efficiency (η) were calculated and correlated with the compounds prepared in order to evaluate the efficiency of emission of each compound. The chromaticity diagram was used to assess the purity of the emission of each compound. The structure of the compound $[\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot (\text{OEN})_3]$ was determined using the technique of X-ray diffraction by the method of monocrystal which allowed the structure to make a correlation with the respective emission spectrum of the compound.

Keywords:Europium (III) picrates, Lactams, Luminescence.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1 Consideração Gerais sobre Lantanídeos	18
1.2 Considerações Gerais sobre a Luminescência	22
1.3 Propriedades Fotoluminescentes dos íons Lantanídeos.....	24
1.4 Considerações Gerais sobre Ácido Pícrico e do Ânion Picrato.....	32
1.5 Considerações Gerais sobre as Lactamas	33
1.6 Tempo de Vida (τ) e Eficiência Quântica (η)	35
1.7 Parâmetros de Intensidades de Judd-Ofelt (Ω_λ)	37
1.8 Parâmetro R_{02}	38
2. OBJETIVOS	39
2.1 Objetivos Gerais	39
2.2 Objetivos Específicos.....	39
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	41
3.1 Materiais Utilizados.....	41
3.2 Síntese dos Carbonatos Básicos de Lantanídeos (III) Hidratados: $\text{Ln}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	42
3.3 Síntese dos Picratos de Lantanídeos (III) Hidratados: $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	44
3.4 Síntese dos Complexos de Picratos de Lantanídeos (III) com a 2-aza- ciclooctanona e N-metil-2-aza-cicloheptanona.....	45
3.4.1 Síntese dos Sais de Picratos de Lantanídeos (III) Hidratados com a 2-aza-ciclooctanona	46
3.4.2 Síntese dos Sais de Picratos de Lantanídeos (III) Hidratados com a N- metil-2-aza-ciclooctanona.....	46
4. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS	47
4.1 Complexometria com EDTA.....	47
4.2 Análise Quantitativa dos teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio	47

4.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho	47
4.4 Espectroscopia de Emissão e de Excitação	47
4.5 Medidas de Tempo de Vida	48
4.6 Cromaticidade das Emissões dos Compostos de Lantanídeos (III) (Ln = Eu e Gd)	48
4.7 Difratomia de Raios-X pelo Método do Monocristal	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1 Análises Quantitativas do íon Európio (III) e dos Teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio	49
5.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho	49
5.3 Fotoluminescência dos Compostos de Európio (III)	52
5.3.1 Espectros de excitação	52
5.3.2 Espectros de emissão	54
5.3.3 Tempo de vida de luminescência (τ) e eficiência quântica de emissão (η)..	58
5.3.4 Parâmetros de intensidades de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4) e R_{02}	60
5.4 Fosforescência dos Compostos de Gadolínio (III).....	61
5.5 Cromaticidade das Emissões dos Compostos de Lantanídeos (III) (Ln = Eu e Gd)	65
5.6 Determinação da Estrutura do Composto [Eu(pic) ₃ .(OEN) ₃]	66
6. CONCLUSÃO.....	71
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

1. INTRODUÇÃO

O número de publicações relacionadas aos íons de lantanídeos (III) e seus complexos mostram grande interesse em se obter informações em relação às suas propriedades físicas e químicas, uma vez que, essas propriedades podem permitir uma seleção desses compostos para aplicação, por exemplo, nas áreas de marcadores luminescentes em fluoroimuno-ensaios, mini lasers, fósforos para lâmpadas fluorescentes, detectores solares e micro dispositivos eletroluminescentes^{1,2}. Diante das várias possibilidades de aplicações onde se pode viabilizar a utilização desses compostos, é que se faz necessário desenvolver rotas de sínteses para obtenção de novos compostos de coordenação envolvendo os íons lantanídeos (III) e ligantes orgânicos como por exemplo: picratos^{3,4}, carboxilatos⁵, percloratos⁶, entre outros.

Considerando as características específicas desses ligantes, como por exemplo, a estereoquímica e a reatividade frente aos íons lantanídeos (III), em condições apropriadas, podem-se obter complexos estáveis, os quais permitem investigar suas propriedades físicas e químicas, utilizando para isto várias técnicas de caracterização.

1.1 Considerações Gerais Sobre Lantanídeos

Os elementos químicos da série dos lantanídeos, conhecidos inicialmente como terras raras, correspondem aos elementos do lantânio (La, Z = 57) ao elemento de lutécio (Lu, Z = 71)⁷.

A expressão terras raras é imprópria para designar estes elementos, que receberam esta denominação porque foram inicialmente conhecidos em forma de seus óxidos, que se assemelham aos materiais conhecidos como terras. Além da expressão “terras” não ser apropriada à denominação de tais elementos, a expressão “raras” também não está de acordo, pois alguns lantanídeos são mais abundantes, do que muitos elementos, como por exemplo, o Túlio (Tm, Z= 69) é mais abundante do que o arsênio, cádmio e mercúrio.

Segundo recomendação da IUPAC (International Union of Pure and Applied

Chemistry), usam-se os termos lantanídeos para designar os quinze elementos do bloco f, que vão do La ao Lu e terras raras quando aos lantanídeos estiverem incluído os elementos químicos, escândio, Sc ($Z = 21$) e o ítrio, Y ($Z = 39$)¹.

As inúmeras aplicações das terras raras são devidas às suas propriedades ímpares, principalmente as espectroscópicas e magnéticas. Além disso, as propriedades químicas e físicas dos elementos lantanídeos são muito semelhantes; isto é uma consequência da sua configuração eletrônica.

O preenchimento gradativo dos orbitais 4f aumenta o potencial iônico, conduzindo ao decréscimo do raio atômico dos elementos, do mais leve, La, ao mais pesado, Lu. Este efeito é chamado de contração lantanídica, sendo o resultado da blindagem imperfeita da atração nuclear de um elétron 4f por outro elétron 4f. A contração lantanídica consiste numa significativa diminuição de tamanho dos átomos e dos íons com o aumento do número atômico⁸, conforme é mostrado na Figura 1⁹.

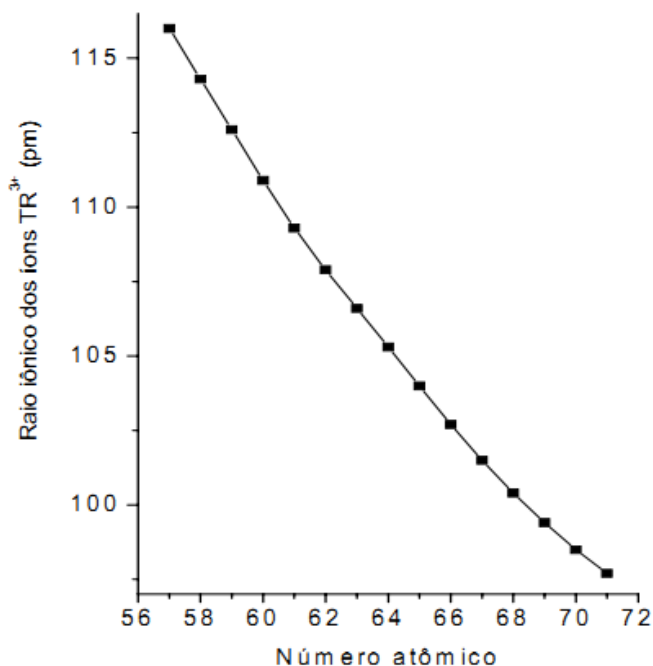


Figura 1. Diminuição dos raios iônicos dos Ln³⁺ ao longo da série.

Todos os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível $4f$, com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental, por ser energeticamente mais favorável. Porém, para os íons trivalentes este efeito desaparece e é observado um aumento regular na configuração $4f^n$ ($n = 1 - 14$). A configuração eletrônica desses elementos pode ser resumida em: (La : [Xe] $4f^0 5d^1 6s^2$), (Ce – Eu : [Xe] $4f^n 6s^2$), (Gd – Lu : [Xe] $4f^{n-1} 5d^1 6s^2$) e através desta, pode-se observar que os orbitais $4f$ estão protegidos do ambiente químico pelos orbitais $5s$, $5p$ conforme mostra a Figura 2 ¹⁰ e ainda $5d 6s$, Tabela 1 ¹¹.

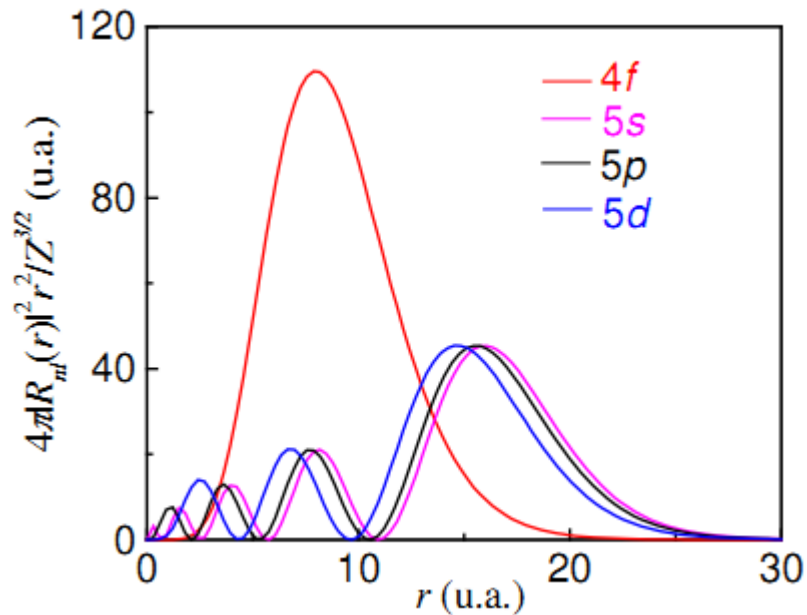


Figura 2. Distribuição radial da densidade eletrônica do íon Eu^{3+} .

Tabela 1. Configurações eletrônicas dos elementos e íons lantanídicos trivalentes.

Ln	Ln ⁰ (estado fundamental)	Ln ³⁺ (íon tripolitivo)
La	[Xe]5d ¹ 6s ²	4f ⁰
Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹
Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	4f ²
Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	4f ³
Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	4f ⁴
Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	4f ⁵
Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	4f ⁶
Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷
Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	4f ⁸
Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹
Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰
Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	4f ¹¹
Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	4f ¹²
Yb	[Xe]4f ¹³ 6s ²	4f ¹³
Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴

Dos estados de oxidação, o íon trivalente é o mais comum e característico da grande maioria dos compostos de terras raras, sendo ainda o mais estável termodinamicamente. O estado de oxidação (+II), embora notado para todos os elementos nos haletos binários, é pouco comum em solução e em complexos, devido à fácil oxidação para o estado de oxidação (+III). O único lantanídeo no estado de oxidação (+IV), que é suficientemente estável em solução aquosa é o íon Ce⁴⁺, podendo ser encontrado neste estado tetravalente em alguns compostos com alto poder oxidante ^{1,7}.

O campo ligante exerce um pequeno efeito sobre o íon lantanídico, devido à fraca perturbação do ambiente químico sobre os elétrons 4f dos íons trivalentes. Isso resulta em bandas de absorção e emissão estreitas, características de seus níveis de energia, uma vez que, as transições intraconfiguracionais 4fⁿ- 4fⁿ se comportam como raias ou linhas observadas em espectros atômicos ¹², fato evidenciado pelas transições eletrônicas 4f, que são estreitas e praticamente não se deslocam em função do ambiente químico.

Quando se compara os complexos formados por metais do bloco *d* com o *f*, é observado que os complexos de metais do bloco *d* são formados por ligações metal-ligantes de considerável caráter covalente, devido à eficiente sobreposição dos orbitais metal-ligante, que são direcionais. Por isso, que o número de coordenação para esses complexos são normalmente quatro ou seis, sendo limitado pelo número de orbitais disponíveis do metal ¹³.

Já para complexos formados com íons lantanídeos, a natureza da ligação é essencialmente eletrostática, devido à formação de ligação não direcionais, o que explica o elevado número de coordenação, de 6 até 12, sendo que os números de coordenação mais comuns são 8 e 9 ¹⁴. A ausência de direcionalidade nas interações metal-ligante faz com que o número de coordenação e a geometria dos complexos sejam determinadas pelo tamanho do íon central; pela natureza dos ligantes; pela interação de grupos doadores; pela competição de grupo doadores e moléculas de solvente ¹⁵.

De acordo com Pearson, os lantanídeos são classificados como ácidos duros. Por isso, coordenam-se preferencialmente com bases duras, especialmente àquelas que contem oxigênio ou nitrogênio como átomos doadores. Os lantanídeos são considerados oxofílicos, já que as maiorias dos ligantes utilizados na formação de complexos contem pelo menos um átomo de oxigênio ¹⁶.

1.2 Considerações Gerais Sobre a Luminescência

A luminescência molecular é a emissão de radiação eletromagnética, na região do ultravioleta, visível ou do infravermelho, proveniente de moléculas que foram excitadas, retornando ao seu estado fundamental.

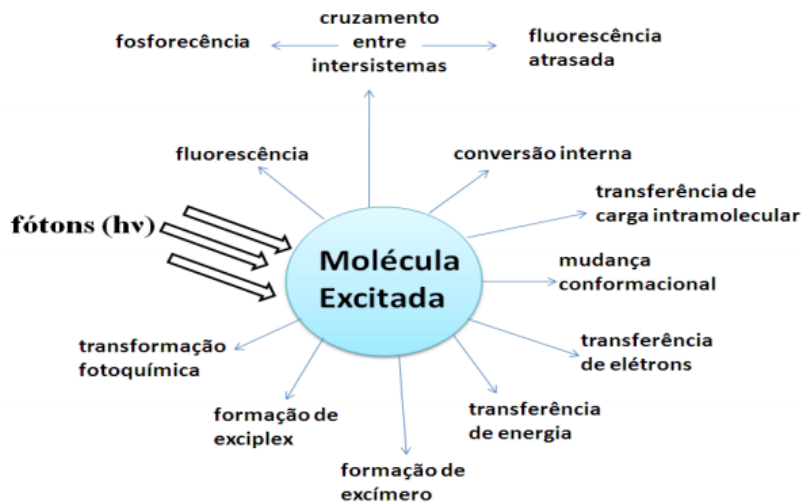
Inicialmente a luminescência foi descrita por EilhardtWiedemann, como todo fenômeno luminoso que não depende da temperatura para ocorrer, como é observado na incandescência.

A luminescência foi denominada como uma “luz fria” enquanto a incandescência uma “luz quente”. E pode ser classificada de acordo com o tipo de excitação, conforme mostrado na Tabela 2 ¹⁷.

Tabela 2. Tipos de luminescência e seus tipos de excitação.

Tipo de luminescência	Modo de excitação
Fotoluminescência	Absorção de fótons (luz)
Catodoluminescência	Radiação (raios-X, partículas α , β e γ)
Eletroluminescência	Campo elétrico
Quimioluminescência	Reação química
Bioluminescência	Processo bioquímico
Triboluminescência	Fricção e forças eletroestáticas
Sonoluminescência	Ultra-som

Uma vez que é excitada por absorção de fóton, a molécula pode retornar para seu estado fundamental com emissão fluorescente, entretanto outros caminhos de desexcitação podem ocorrer conforme mostra a Figura 3¹⁸.

**Figura 3.** Possíveis caminhos de desexcitação.

O caminho de desexcitação como, transferência de energia ou de carga, formação excímeros e excíplex estão associados com interações intermoleculares no estado excitado.

Os excímeros são dímeros no estado excitado. Eles são formados pela colisão de uma molécula excitada com uma molécula idêntica não excitada. Os exciplex são complexos no estado excitado. Eles são formados pela colisão de uma molécula excitada (doador ou receptor de elétrons) com uma molécula diferente não excitada (doadora ou receptora de elétrons).

A fotoluminescência é dividida em dois processos, fosforescência e fluorescência, os quais podem se entendidos por meio do diagrama de Perrin-Jablonskin Figura 4¹⁹.

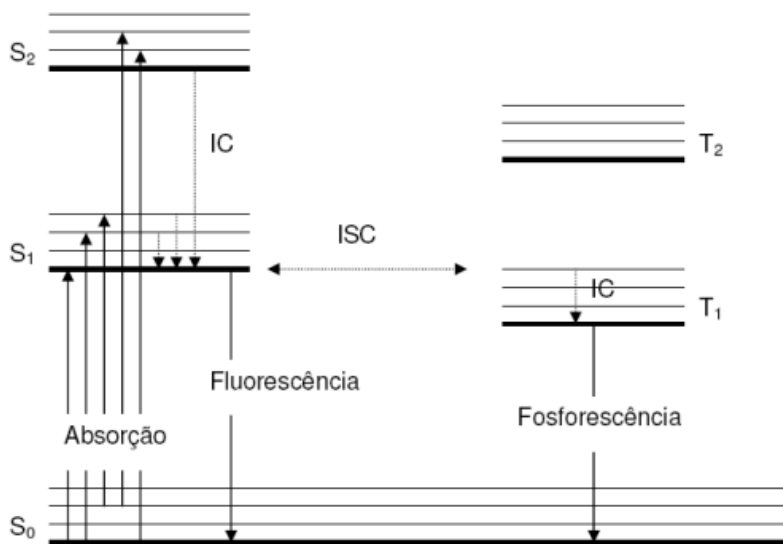


Figura 4. Diagrama de Jablonskin.

A fluorescência ocorre entre os estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin (S_1-S_0) e sendo transições permitidas possuem um tempo curto de duração. A fosforescência é a emissão de fótons que ocorre através das transições proibidas (T_1-S_0) por meio do cruzamento inter-sistema, no qual se dá inversão de spin, e possuem um tempo de duração longo²⁰.

1.3 Propriedades Fotoluminescentes dos Íons Lantanídeos

A luminescência dos íons lantanídeos é, principalmente, originada de transições envolvendo os orbitais parcialmente ocupados $4f$, que são em princípio proibidas por mecanismo de dipolo elétrico (regra de Laporte), pois apresentam $\Delta l = 0$. Contudo se a simetria ao redor do íon Ln^{3+} não apresentar centro de inversão, as transições ocorrem graças às relaxações da regra de seleção de paridade, devidas à diminuição de simetria pela presença de campo cristalino, misturas interconfiguracionais, efeitos de acoplamento spin-órbita, populações ativadas termicamente, dentre outros efeitos que fazem com que as emissões $f-f$ sejam intensas^{20, 21}. Porém, se o íon Ln^{3+} estiver inserido em um sítio que apresenta centro de inversão, a regra de Laporte não é relaxada, e as transições $4f-4f$ permanecem proibidas por este mecanismo, mas podem ser permitidos pelos mecanismos de dipolo magnético, quadrupolo elétrico, acoplamento dinâmico e dipolo elétrico forçado, sendo o mecanismo de dipolo elétrico forçado^{22, 23} e acoplamento dinâmico²⁴ dominantes em complexos de lantanídeos.

O espectro de luminescência de alguns íons lantanídeos apresenta bandas espectrais finas, que estão relacionadas à blindagem dos elétrons $4f$. Porém, nem todas as transições eletrônicas que ocorrem acarretarão emissão de luz visível. Também as transições $5d \rightarrow 4f$ podem ocorrer, as quais originam bandas de emissão largas, pois o subnível $5d$ é desdobrado pelo campo ligante. Estas transições normalmente aparecem nos compostos de Ce^{3+} , Pr^{3+} e Tb^{3+} .

Nos íons lantanídeos a interação spin-órbita é representada pelo número quântico J que é chamado de momento angular total²¹. A componente do momento angular é dada por: $m_J = J, J-1, \dots, -J$, e o valor de J é adquirido pelo acoplamento de L e S , isto é, J é o vetor da soma $S+L$, onde L é o número quântico total e S representa o número quântico de spin eletrônico total. Os valores de J podem ser $L+S, L+S-1, \dots, L-S$, para $L > S$ ou $S+L, S+L-1, \dots, S-L$, para $S > L$ ²⁵. Assim o número quântico J assume valores inteiros para configurações com número par de elétrons e valores fracionários para configurações com número ímpar de elétrons²⁶.

Os íons lantanídeos podem ser classificados em três grupos, em virtude de suas faixas de emissão:

- Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} são emissores fortes, por possuírem níveis do estado excitado próximo do estado tripleto do ligante.

- Er^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} são emissores fracos na região do infravermelho próximo. A fraca luminescência desses íons é atribuída ao fato de que eles têm níveis eletrônicos muito próximos uns dos outros, fazendo com que as transições não radiativas sejam favorecidas.

- La^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+} não exibem fluorescência. Pois, La^{3+} e o Lu^{3+} possuem configurações $4f^0$ e $4f^{14}$ respectivamente, não sendo possíveis transições $4f$. Já o Gd^{3+} possui configuração $4f^7$, o nível excitado de mais baixa energia é mais alto que o estado tripleto do ligante, impossibilitando de ser um receptor de energia, portanto não fluoresce¹⁶.

A luminescência por excitação direta do íon lantanídeo é pouco eficiente, porque os íons lantanídeos não têm absortividades molares altas. Então, usa-se um ligante que absorve luz e este transfere energia para o íon lantanídeo, que emite sua luminescência, oriunda de transições intraconfiguracionais da camada $4f$, geralmente observada na região do visível²⁹. Deste modo, ocorre uma transferência de energia intramolecular do ligante ao íon metálico central. Na linguagem dos espectroscopistas este efeito é conhecido como “efeito antena”, que é ilustrado pela Figura 6³⁰.

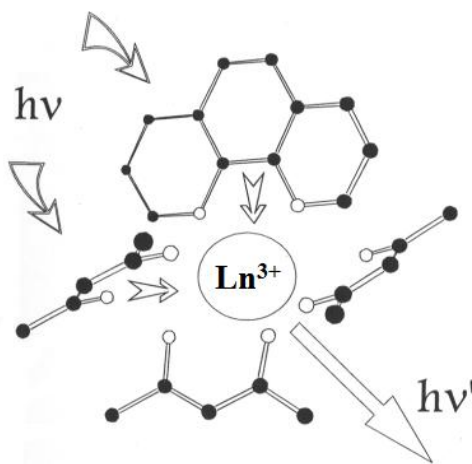


Figura 6. Sistema representativo de um complexo conversor molecular de luz.

Essa capacidade que os complexos luminescentes de lantanídeos têm de absorver radiação com frequência característica do ligante e emitir com frequência característica do íon metálico, faz com que estes sejam denominados de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs). E a eficiência da transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo depende da natureza química do ligante coordenado ¹.

O processo de luminescência observado nos complexos pode ser explicado a partir do mecanismo de transferência de energia ligante-metal, conforme observado na Figura 7²⁵. Onde a transferência de energia pode ocorrer de várias formas:

- a absorção de energia na região do ultravioleta pelos ligantes, leva a promoção de um elétron do estado fundamental singlete (S_0) para um estado singlete excitado (S_1);
- o estado S_1 pode retornar ao estado fundamental de forma não-radiativa, ocorrendo à fluorescência do ligante $S_1 \rightarrow S_0$;
- o estado tripleto (T_1) pode retornar para o estado fundamental de forma radiativa, e este por sua vez pode fosforescer ou ainda transferir energia de forma não-radiativa para um nível excitado do Ln^{3+} ;
- o íon Ln^{3+} pode sofrer decaimentos para estado excitado de mais baixa energia e posteriormente emitir luz, em regiões características de cada íon: laranja (Sm^{3+}), vermelha (Eu^{3+}), verde (Tb^{3+}) ou azul (Tm^{3+}).

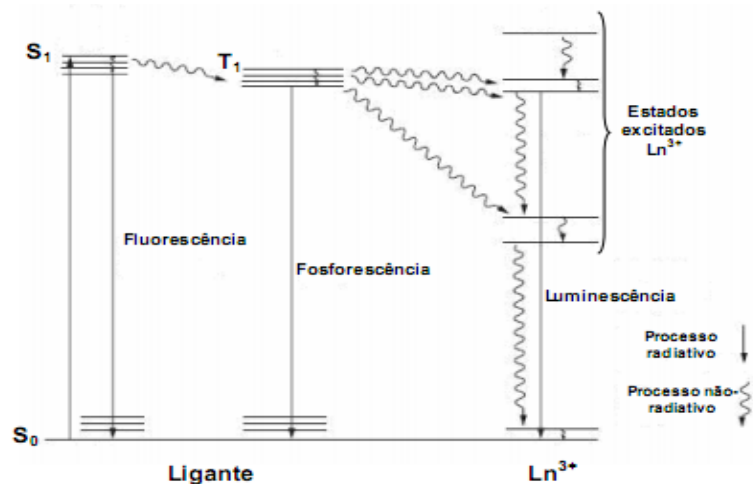


Figura 7. Principais processos fotofísicos envolvendo mecanismos de transferência de energia intramolecular.

É descrito na literatura, que os compostos contendo os íons lantanídeos, apresentam suas propriedades luminescentes afetadas por moléculas de água coordenadas, as quais diminuem a intensidade de emissão devido a ressonância entre os seus estados vibracionais e os estados emissores do íon metálico, tornando possível o favorecimento de processos não-radiativos, via mecanismo de acoplamento vibrônico com o oscilador O-H^{31, 32}, conforme ilustrado na Figura 8, podendo ainda ocorrer acoplamentos com os osciladores NH e CH, os quais agem como osciladores menos eficientes³³⁻³⁵.

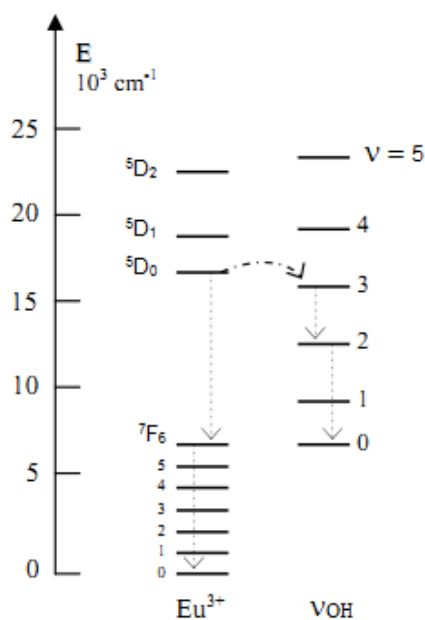


Figura 8. Acoplamento vibrônico do oscilador O-H com o nível emissor do íon Eu^{3+} .

Dentre os íons lantanídeos, que emitem luminescência na região do visível, os que apresentam as mais intensas luminescências são o Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Pelo fato do nível $^5\text{D}_0$, não degenerado, ser o principal nível emissor do íon Eu^{3+} , as interpretações dos desdobramentos de suas bandas de emissão com relação ao ambiente químico em que o íon está envolvido são mais encontrados na literatura do que para complexos de térbio.

As bandas de emissão do íon Eu^{3+} são originárias entre o nível de menor energia, $^5\text{D}_0$, os níveis $^7\text{F}_J$ ($J= 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6).

A Tabela 3 mostra as transições possíveis para os compostos de európio trivalente ⁸.

Tabela 3. Características das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ do íon Eu^{3+} .

J	Região (nm)	Tipo de mecanismo	Intensidade	Observações
0	577-581	DEF-AD	Fraca	Ausente em compostos de alta simetria
1	585-600	DM	Forte	Grande intensidade que independe do ambiente químico
2	610-625	DEF-AD	Fraca a forte	Ausente se o íon estiver em um ambiente com centro de inversão
3	640-655	DEF-AD	Fraca	Proibida
4	680-710	DEF-AD	Média a forte	Sensível ao ambiente

AD: acoplamento dinâmico; DM: dipolo magnético; DEF: dipolo elétrico forçado

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ envolve a presença de dois níveis degenerados, apresentando um único pico não desdobrado. Quando esta transição é observada é possível sugerir que o íon Eu^{3+} está contido em um ambiente que pode pertencer aos grupos pontuais S_n , C_n , C_{nh} ou C_{nv} , isto é, indica um ambiente de baixa simetria, uma vez que esta transição é proibida para ambientes com centro de inversão ³⁶⁻³⁸. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, permitida por dipolo magnético, é utilizada como referência na análise de dados espectrais de complexo de európio (III), visto que a intensidade dessa, varia pouco com relação ao ambiente químico ^{39, 40}. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, apresenta caráter hipersensível, podendo variar sua intensidade muito em função da simetria ao redor do íon Eu^{3+} . Caso haja sistemas com centro de inversão, esta transição se torna

estritamente proibida por Laporte^{9, 41}. As transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$, por serem proibidas, apresentam baixas intensidades quando observadas. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ quando é observada, apresenta uma considerável sensibilidade ao ambiente químico, entretanto menor do que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Existe uma relação entre o número de picos apresentados em cada uma das transições do Eu^{3+} e a simetria do íon. Por meio, do número de componentes de uma transição $(2J+1)$, pode-se sugerir o tipo de simetria do sítio ao redor do Eu^{3+} . A tabela 4 a seguir mostra a relação entre o desdobramento dos níveis de energia do Eu^{3+} em função do tipo de simetria⁴².

Tabela 4. Desdobramentos dos níveis de energia do Eu^{3+} em função da simetria.

J	Cúbica	Hexagonal	Tetragonal	Desdobramentos (2J+1)
0	1	1	1	1
1	1	2	2	3
2	2	3	4	5
3	3	5	5	7
4	4	6	7	9
5	4	7	8	11

O íon Gd^{3+} é bastante utilizado como uma espécie de “branco” no estudo das propriedades luminescentes de complexos de íons Ln^{3+} . Visto que este não apresenta emissões de energia menores que 32000 cm^{-143} . Os complexos formados pelos íons Gd^{3+} normalmente não apresentam transferência de energia, ligante-metal, pois as energias dos estados excitados dos ligantes se encontram abaixo do nível emissor de menor energia, ${}^6P_{7/2}$, do íon gadolínio trivalente⁴⁴. Dessa forma os complexos de Gd^{3+} são utilizados na determinação dos estados tripletos dos ligantes por meio de seus espectros de emissão, visto que na região do visível haverá apenas emissão do ligante.

E a proximidade entre os raios iônicos dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} em relação ao íon Gd^{3+} , o torna um bom padrão para determinação dos níveis tripletos dos ligantes ligados a estes íons.

1.4 Considerações Gerais sobre Ácido Pítrico edo Ânion Picrato

O ácido pítrico ou 2,4,6- trinitrofenol, que é representado pela fórmula molecular $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ foi descoberto em 1799 e pode ser preparado pela nitração sobre o fenol. É um ácido forte ($\text{pK}_a = 0,25$), cuja acidez é diminuída quando substituintes doadores de elétrons entram nas posições 3 ou 5 do anel de sua estrutura, que é representada na Figura 9. O ácido pítrico funde a $122\text{ }^\circ\text{C}$ e os compostos derivados do seu ácido são indistintamente chamados de picratos. Cristalizam na forma de lâminas ou prismas nos mais variados solventes, apresentando cores diversas que podem ser relacionadas à natureza da interação envolvida, quando da formação do composto.

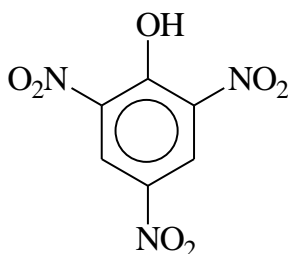


Figura 9. Fórmula estrutura do ácido pítrico.

É sugerido na literatura a existência de dois tipos de compostos. Duas formas diferentes de coordenação do íon picrato, possibilitando a representação de duas diferentes estruturas de ressonância, mostradas na Figura 10.

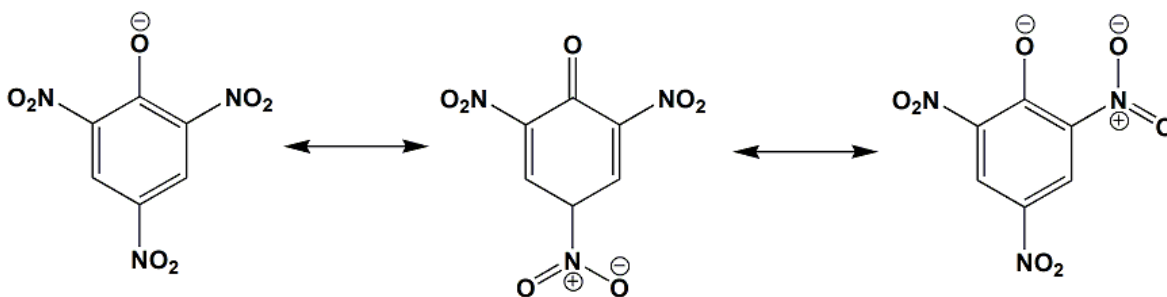


Figura 10. Estruturas de ressonância do ânion picrato.

Estudos de determinação de estrutura através de raios-X revelaram que íons picratos, em compostos onde ligantes orgânicos e íons metálicos estão envolvidos,

podem estar ligados a essas espécies das seguintes maneiras: através do átomo de oxigênio do grupo fenólico; através dos átomos de oxigênio do grupo para-nitro, unindo as moléculas do composto entre si, formando desta maneira dímeros; ou de forma bidentada por meio do átomo de oxigênio fenólico e um dos átomos de oxigênio do grupo orto-nitro.

Entretanto, a razão exata que leva os íons picratos a se comportarem dessa forma, ainda não tenha sido encontrada, o alto impedimento estérico apresentado pelos trinitro compostos aromáticos e a natureza do íon metálico envolvido quando da formação do composto, parecem contribuir para os modos de coordenação do íon picrato ⁴.

1.5 Considerações Gerais Sobre as Lactamas

As amidas são caracterizadas como bases de Lewis frente aos ácidos, como por exemplo, os íons metálicos. As amidas cíclicas são denominadas de lactamas, as quais são chamadas de 2-aza-cicloalcanonas, na nomenclatura sistemática, onde o termo “aza” é usado para designar o átomo de nitrogênio ⁴⁵.

Nos compostos de coordenação observa-se que o oxigênio carbonílico da amida é o principal ponto de ligação e que este apresenta propriedades doadoras mais intensas. Esse comportamento é atribuído a deslocalização do par de elétrons não ligante do nitrogênio para um orbital molecular π , envolvendo o O, C e N. Pode-se descrever a estrutura do grupo amídico através de híbridos de ressonância, o qual é representado na Figura 11 para a amida cíclica 2-aza-ciclooctanona.

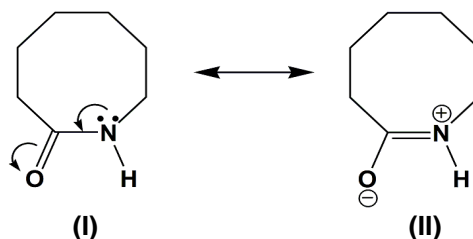


Figura 11. Estruturas de ressonância da 2-aza-ciclooctanona.

O grupo funcional da carbonila é formado por uma ligação σ e uma ligação π . A ligação π carbonílica é sempre fortemente polarizada, com densidade de carga acentuada em que se situa no oxigênio, cuja eletronegatividade é consideravelmente maior do que a do carbono. O par de elétrons deslocalizado do nitrogênio, ocupando um orbital molecular π , intensifica a polarização no átomo de oxigênio, possibilitando uma interação eficiente com centros metálicos deficientes de elétrons. A coordenação através do átomo de oxigênio da estrutura (II) de ressonância é preferida por íons metálicos capazes de formar compostos de adição com ligantes fortemente polarizados⁴⁶. Sendo descritos em trabalhos envolvendo complexos de lantanídeos e lactamas a coordenação preferencial pelo átomo de oxigênio do que o átomo de nitrogênio.

A literatura descreve estudos envolvendo lactamas com anel de baixo membro, como: pirrolidonas (5 membros), piperidonas (6 membros) e caprolactamas (7 membros). E a habilidade dessas em formar complexos estáveis foi bastante investigada por Madan e colaboradores⁴⁷. Além desses, complexos formados por lantanídeos e lactama com anel de alto membro foi investigado, a fim de se determinar suas propriedades físicas e químicas, como a exemplo da 2-azaciclononona⁴⁸.

Neste trabalho, foram usadas as lactamas isoméricas, 2-aza-ciclooctanona, $C_7H_{13}NO$, e a N-metil-2-aza-cicloheptanona, $C_6H_{10}NO(CH_3)$, que são usualmente conhecidas como oenanolactama (OEN) e N-metil- ϵ -caprolactama (NMK) respectivamente, as quais são representadas na Figura 12.

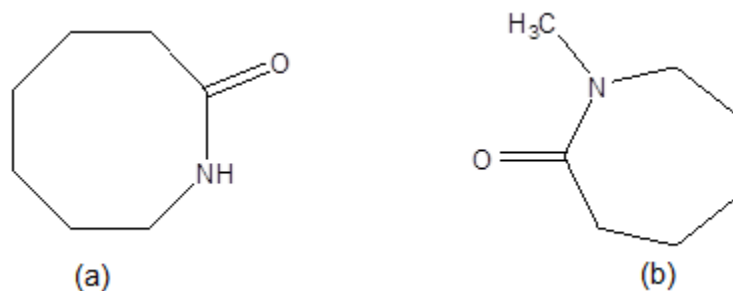


Figura 12. Representação dos ligantes (a) 2-aza-ciclooctanona, $C_7H_{13}NO$ e (b) N-metil-2-aza-cicloheptanona, $C_6H_{10}NO(CH_3)$.

1.6 Tempo de Vida (τ) e Eficiência Quântica (η)

Ao ser excitado a um estado de alta energia, uma espécie tende a retornar ao seu estado de mais baixa energia, seja, de forma radiativa como emissão de fótons ou não radiativamente como relaxação multifônon, cruzamento intersistema, conversão interna ou transferência de energia.

O decaimento do nível emissor obedece a um decaimento exponencial. Para compostos de lantanídeos, o processo de transferência de energia envolve vários estados. O tempo de vida da luminescência dos complexos é dado como:

$$\frac{dN_{\text{emissor}}}{dt} = -K_T N_{\text{emissor}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde K_T é a soma das taxas radiativas e não radiativas, e N é a variação do nível emissor.

Integrando a equação 2, obtêm-se o decaimento exponencial do complexo.

$$N_{\text{emissor}} = N_{\text{emissor}}^0 \cdot e^{-K_T T} \quad (\text{Eq. 2})$$

O tempo de vida de um íon Ln^{3+} é definido como o tempo necessário para que a população de um estado excitado decaia a $1/e$ da população inicial.

Sendo, $T = \tau$

$$\frac{N_{\text{emissor}}}{N_{\text{emissor}}^0} = \frac{1}{e} \therefore \frac{1}{e} = e^{-K_T \tau} \Leftrightarrow \tau = 1/K_T \quad (\text{Eq. 3})$$

Dessa forma, podem-se relacionar as taxas de decaimento radiativos (A_{rad}) e não radiativos (A_{nrad}) pela equação 4⁴⁹, onde $K_T = A_{\text{total}}$:

$$A_{\text{total}} = \frac{1}{\tau} = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}} \quad (\text{Eq.4})$$

A taxa de emissão espontânea radiativa (A_{rad}), é a soma de todas as taxas radiativas A_{0J} ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) de cada transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4), foi obtida a partir da expressão⁴⁰:

$$A_{\text{rad}} = \sum_J A_{0J} \quad (\text{Eq.5})$$

As taxas de emissão espontânea individuais de cada transição A_{0J} são calculadas a partir da expressão:

$$A_{0J} = A_{01} \left(\frac{S_{0J}}{S_{01}} \right) \left(\frac{\sigma_{01}}{\sigma_{0J}} \right) \quad (\text{Eq.6})$$

Onde S_{0J} é a área sob a curva relativa à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 2$ e 4) e σ_{0J} é a energia do baricentro da transição (cm^{-1}).

Como a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é uma transição permitida por dipolo magnético, sua taxa de contribuição é praticamente independente do ambiente químico que envolve o íon Eu(III), sendo o seu valor estimado para $A_{01} = 50 \text{ s}^{-1}$, dessa maneira esta transição é utilizada como padrão interno³³.

A partir dos parâmetros de taxas radiativas e não radiativas, pode-se determinar a eficiência quântica de emissão, que é a razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons totais, conforme representado na equação⁴¹:

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} \quad (\text{Eq. 7})$$

1.7 Parâmetros de Intensidades de Judd-Ofelt (Ω_λ)

Os parâmetros de intensidades podem ser calculados a partir da teoria de Judd-Ofelt, que utilizam a técnica de operadores tensoriais irredutíveis.

Os parâmetros de intensidade do campo ligante são dados por Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6) e

são obtidos por meio da equação:

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

Onde, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , c é velocidade da luz, e é a carga do elétron, ω é a frequência de transição, $\chi = n(n^2 + 2)^2/9$ é o fator de correção de Lorentz, o índice de refração do meio é usado como $n = 1,5$; os elementos de matriz reduzidos ao quadrado são representados como $\langle {}^7F_{\lambda} || U^{(\lambda)} || {}^5D_0 \rangle^2$ e $A_{0-\lambda}$ é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein das transições eletrônicas de estados dos íons lantanídeos⁵⁰.

Os parâmetros de intensidades são dependentes do ambiente químico e do íon lantanídeo. Para os compostos de európio trivalente, os valores para λ experimentais podem ser 2 e 4, pois a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ é dificilmente detectada. E os elementos de matriz reduzido quadráticos para as respectivas transições são: $\langle {}^5D_0 || U^{(2)} || {}^7F_2 \rangle^2 = 0,0032$ e $\langle {}^5D_0 || U^{(4)} || {}^7F_4 \rangle^2 = 0,0023$ para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ respectivamente⁵¹.

Os parâmetros Ω_{λ} fornecem dados com relação ao ambiente químico em que o íon lantanídeo está envolvido, como por exemplo a polarizabilidade do ligante, grau de covalência das ligações nos complexos e intensidade de acoplamento dinâmico, uma vez que estes parâmetros são resultantes da soma de dois termos:

Ω_{λ}^{de} : mecanismo de dipolo elétrico

Ω_{λ}^{ad} : mecanismo de acoplamento dinâmico

Quando os parâmetros de intensidade são obtidos fenomenologicamente por meio dos espectros de emissão, as duas contribuições (mecanismo de dipolo elétrico e mecanismo de acoplamento dinâmico) são absorvidas, dessa forma não é possível distingui-las. Contudo, evidências empíricas fazem com que esses parâmetros sejam determinados.

O parâmetro Ω_2 indica o grau de covalência da ligação ligante-Eu³⁺, além de fornecer informações a respeito da simetria ao redor do íon lantanídico. O parâmetro Ω_4 está relacionado com efeitos a longo alcance, rigidez do sistema e também com a simetria local²¹.

1.8 Parâmetro R_{02}

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ não deveria aparecer no espectro de emissão do íon Eu³⁺, devido às proibições advindas dos formalismos matemáticos: mecanismos de dipolo elétrico, quadrupolo elétrico e vibrônico.

A ocorrência dessa transição é explicada por meio do mecanismo pseudomultipolar, que considera uma mistura dos J's. A mistura ocorre através dos termos pares do hamiltoniano do campo ligante. Dessa maneira ocorre a participação dos estados 7F_J (J= 2, 4 e 6) na composição do aparecimento da transição 7F_0 , onde o maior percentual de contribuição advém do estado 7F_2 ⁵².

Assim, o estado 7F_0 pode ser descrito como uma combinação linear de estados J = 0, 2, 4 e 6.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ pode ser considerada como pseudo-hipersensível, visto que há uma relação de dependência entre a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Dessa forma, surge o parâmetro R_{02} (equação 10), que é uma relação entre a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ pela $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, a qual pode ser obtida por meio da relação⁵³:

$$R_{02} = \frac{I_{00}}{I_{02}} = \frac{S_{00}}{S_{02}} = \frac{\sigma_{00}A_{00}}{\sigma_{02}A_{02}} \cong \frac{A_{00}}{A_{02}} \quad (\text{Eq. 8})$$

Isso determina a magnitude da mistura do J's, que influenciam no aparecimento da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, além de avaliar o efeito do campo ligante nos compostos de lantanídeos, sugerindo, quanto maior for o parâmetro, maior é o efeito do campo ligante^{37, 54, 55}.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral estudar as propriedades fotoluminescentes dos complexos de picratos de európio (III) com as lactamas isoméricas 2-aza-ciclooctanona: $C_7H_{13}NO$, (OEN) e N-metil-2-aza-cicloheptanona: $C_6H_{10}NO(CH_3)$, (NMK).

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar os carbonatos básicos hidratados de lantanídeos (III);
- Sintetizar os picratos de lantanídeos (III) hidratados;
- Através de uma reação química envolvendo um meio de interação adequado promover a substituição das moléculas de água dos sais picratos de európio (III) pelos ligantes 2-aza-ciclooctanona e N-metil-2-aza-cicloheptanona, para investigar a influência destes ligantes na luminescência dos complexos formados;
- Sintetizar e caracterizar os complexos com as lactamas obtidos utilizando métodos analíticos como análise complexométrica com o ácido etilenodiamintetracético, (EDTA), e análise elementar para a determinação dos teores de C, H e N e as técnicas instrumentais tais como: espectroscopia na região do infravermelho, raios - X e espectroscopia de emissão na região do UV – VISÍVEL;
- Estudar os parâmetros espectroscópicos dos complexos de Eu^{3+} e Gd^{3+} formados com as lactamas, por meio da espectroscopia de excitação e emissão.

- Obter o tempo de vida (τ), a eficiência quântica (η), os coeficientes de emissão espontânea ($A_{J-J'}$), e os parâmetros de intensidades (Ω_2 e Ω_4) e R_{02} .

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais Utilizados

Os reagentes e solventes utilizados para a síntese dos compostos estudados se encontram listados na Tabela 5.

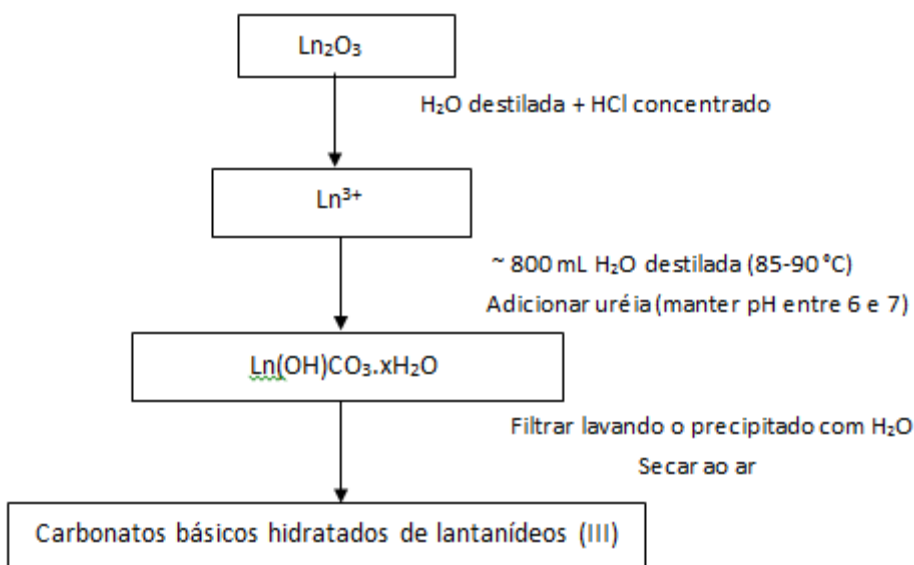
Tabela 5. Reagentes e solventes utilizados na síntese dos compostos.

Reagentes e solventes	Procedência
Eu_2O_3	Sigma
Gd_2O_3	Sigma
Uréia P.A.	Vetec
HCl	Vetec
Ácido pícrico	BA Quality
Trietilortoformiato	Sigma
Álcool etílico	Neon
Éter etílico	Vetec
N-metil-2-azacicloheptanona	Sigma
2-aza-ciclooctanona	Sigma
EDTA	Nuclear
Alaranjado de orto-xilenol	Nuclear
Ácido acético	Cinética
Acetato de sódio	Nuclear

3.2 Síntese dos Carbonatos Básicos de Lantanídeos (III) Hidratados: $\text{Ln}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

A preparação dos carbonatos básicos de lantanídeos (III) hidratados consistiu inicialmente da abertura dos óxidos lantanídicos com ácido clorídrico concentrado, seguida da adição de uréia a uma solução quente dos óxidos abertos até pH entre 6,0 e 7,0.

Fluxograma representativo para a síntese dos carbonatos básicos de lantanídeos (III) hidratados.



Pesou-se, em béquer de 50 mL, cerca de 5 gramas de óxido de lantanídeo e transferiu-se para um béquer de 1 L. Em seguida, realizou-se uma suspensão aquosa com esse óxido, e com cuidado, e sobre leve agitação, foram adicionadas gotas de HCl concentrado, controlando o pH entre 1 e 3, até que a dissolução do óxido ocorresse completamente, fato este visualizado devido a perda de turvação da solução. Fez-se então a diluição da solução mediante a adição de água destilada até um volume de aproximadamente 800 mL. A solução foi levada a aquecimento até a ebulição, em chapa de aquecimento, por durante uma hora e meia até que a solução alcançasse a

temperatura de cerca de 85-90 °C. Em seguida adicionou-se lentamente uréia, tomando-se o cuidado, de controlar o pH, e evitando que este ultrapassasse o valor entre 6,0 e 7,0.

A solução obtida foi deixada em repouso por duas horas para que o precipitado decantasse. Retirou-se cerca de 5 gotas do sobrenadante com auxílio de um conta-gotas, transferindo-as para um tubo de ensaio, e adicionando-se gotas de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 mol/L. Caso não houvesse formação de precipitado, poderia se considerar que a precipitação dos íons Ln (III) foi quantitativa.

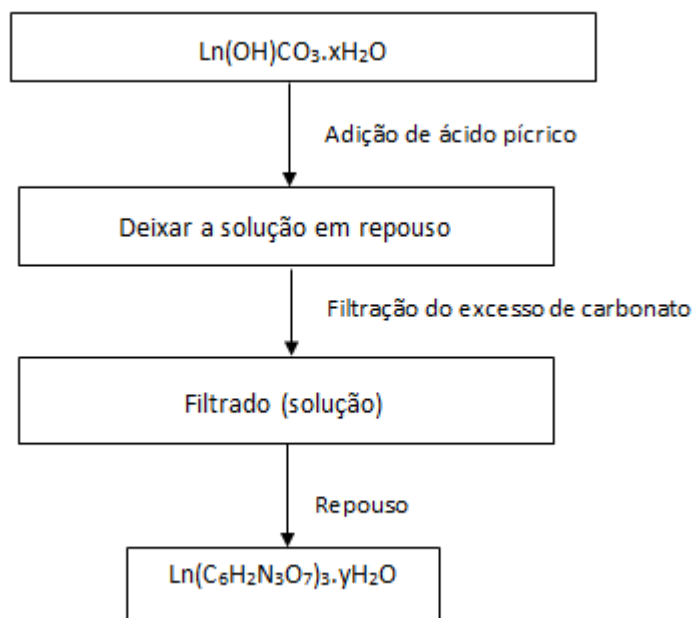
O carbonato básico obtido foi filtrado e lavado com água destilada por diversas vezes, até que o teste desse negativo para os íons Cl^- , fato este verificado pela adição de gotas de AgNO_3 0,1 mol/L à uma alíquota recolhida em tubo de ensaio do líquido filtrado. Verificada a ausência de íons Cl^- , o precipitado então foi colocado para secagem ao ar.

Terminada todas as sínteses, pesou-se a massa de carbonato básico de lantanídeos (III) hidratado obtida. Sendo o rendimento médio da reação para todos os compostos sintetizados foi de 88%.

3.3 Síntese dos Picratos de Lantanídeos (III) Hidratados: $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

A síntese dos sais de picratos de lantanídeos (III) hidratados foi realizada de acordo com Nakagawa⁵⁶. O fluxograma abaixo apresenta a rota de síntese para a preparação desses sais.

Fluxograma representativo para a síntese dos picratos de lantanídeos (III) hidratados



Em dois béqueres distintos de 250 mL foi adicionado cerca de 2,0 gramas de cada um dos respectivos carbonatos básicos de lantanídeos (III) hidratados, ($\text{Ln} = \text{Eu}$ e Gd). Realizou-se então a adição de água destilada o suficiente para fazer uma suspensão aquosa desses carbonatos. A suspensão aquosa, foi aquecida em banho-maria e com o auxílio de um bastão de vidro, sob agitação constante, foram adicionados, lentamente, cristais de ácido pícrico. A adição de ácido pícrico se deu até se obter uma pequena quantidade do respectivo carbonato básico de lantanídeo (III) hidratado sem reagir na solução resultante. A solução resultante foi filtrada à quente

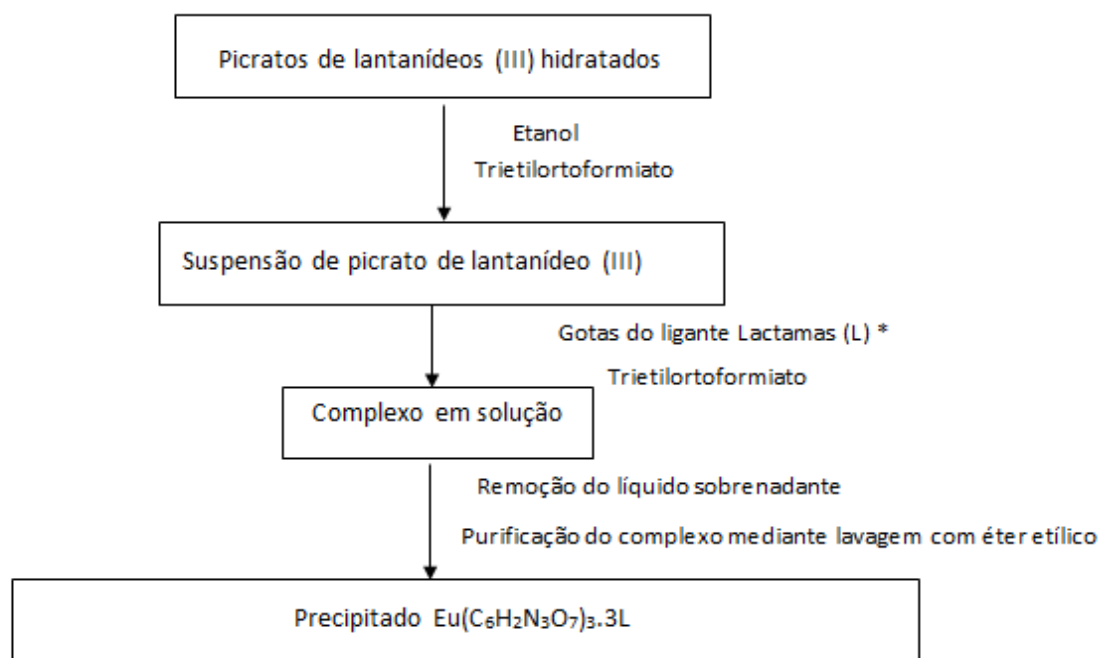
para remoção do excesso de carbonato, e o filtrado foi recolhido em cápsula de porcelana. A cápsula de porcelana foi deixada em repouso, por 24 horas à temperatura ambiente.

Os cristais obtidos foram extraídos da cápsula de porcelana, foram secados ao ar e armazenados fora do dessecador em frascos âmbar. O rendimento médio da reação para os respectivos sais sintetizados foi de aproximadamente 88%.

3.4 Síntese dos Complexos de Picratos de Lantanídeos (III) com a 2-aza-ciclooctanona e N- metil-2-azacicloheptanona

A síntese dos sais de picratos de lantanídeos (III) hidratados com as respectivas lactamas estão representadas através do fluxograma abaixo.

Fluxograma representativo para a síntese dos complexos de picratos de lantanídeos com as lactamas



*L = $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}$ ou $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}(\text{CH}_3)$.

3.4.1 Síntese dos Sais de Picratos de Lantanídeos (III) Hidratados com a 2-aza-ciclooctanona

Mantendo – se a relação molar 1:3 (sal – ligante), foi adicionado em um béquer de 50 mL a massa do respectivo sal de picrato de lantanídeo (III) hidratado. Em seguida, com auxílio de um conta gotas, foi adicionado álcool etílico o suficiente para solubilizar o respectivo sal. Mantendo o sistema sob agitação, foram adicionadas algumas gotas de uma solução alcoólica do ligante 2-aza-ciclooctanona. Em seguida, foi adicionado ao sistema algumas gotas de trietilortoformiato até o aparecimento de uma turvação na solução, que sob agitação, desapareceu. A solução foi levada ao aquecimento lento em banho – Maria, e, com o auxílio de um bastão de vidro, o sistema foi agitado algumas vezes, até a evaporação completa do solvente. Em seguida, o sistema foi levado ao freezer por 72 horas. O sólido obtido foi triturado com o auxílio de um bastão de vidro, até a formação de um pó, extremamente fino, de coloração amarela, que foi purificado, através de três lavagens consecutivas, com éter etílico. O sólido obtido foi secado ao ar e armazenado à temperatura ambiente em frasco âmbar. O rendimento médio para essa reação foi de 72%.

3.4.2 Síntese dos Complexos dos Sais Picratos de Lantanídeos (III) Hidratados com a N-metil-2-aza-cicloheptanona

Mantendo – se a relação molar 1:3 (sal – ligante), foi adicionado em um béquer de 50 mL a massa do respectivo sal de picrato de lantanídeo (III) hidratado. Em seguida, com auxílio de conta-gotas, foi adicionado gota a gota álcool etílico suficiente para solubilizar o respectivo sal de picrato de lantanídeo (III) hidratado, em seguida, foi adicionado ao sistema algumas gotas do ligante N-metil-2-aza-cicloheptanona dissolvidos em trietilortoformiato. Com o auxílio de um bastão de vidro o sistema foi agitado constantemente até a formação de um precipitado finamente dividido de coloração amarela. A separação do precipitado do sistema foi realizada com o auxílio de um conta gotas. O precipitado obtido foi purificado, através de três lavagens consecutivas, com éter etílico. O precipitado obtido foi secado ao are armazenadoà temperatura ambiente em frasco âmbar. O rendimento para essa reação foi de 83%.

4. Caracterização dos Compostos Sintetizados

4.1 Complexometria com EDTA

Pesaram-se, em erlenmeyer de 50 mL, aproximadamente 30 miligramas dos compostos sintetizados, que foram dissolvidos em aproximadamente 10 mL de água destilada. Em seguida, com auxílio de pipeta graduada, adicionou-se 3mL de solução tampão ácido acético / acetato de sódio, (pH = 5,6), seguida foi adicionado 1 gota de piridina e 4 gotas de indicador alaranjado de orto-xilenol. A titulação complexométrica foi realizada com uma solução de EDTA 0,01 mol.L⁻¹.

4.2 Análises Quantitativa dos Teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio, nos compostos obtidos, foram quantificados, por meio de procedimentos microanalíticos no Departamento de Química da UFES, utilizando o equipamento Flash 1112- CHNS-O da Thermo.

4.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho, do ligante e dos compostos de coordenação preparados, foram obtidos pela técnica de dispersão em pastilhas de KBr na região de 4000 a 400 cm⁻¹, à temperatura ambiente, utilizando um espectrômetro Perkin Elmer FT-IR 1725-X, pertencente ao Departamento de Química da UFES.

4.4 Espectroscopia de Emissão e de Excitação

Os espectros de excitação foram obtidos a partir dos compostos que estavam no estado sólido ea temperatura ambiente, na faixa de 250 – 550 nm monitorando a intensidade da banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 616 nm, enquanto os espectros de emissão, para os compostos que estavam no estado sólido, foram obtidos na faixa de 500 – 750 nm, a temperatura ambiente e a 77 K com excitação em 430 nm utilizando um

espectrofluorímetro Jobin-Yvon Model Fluorolog FL3-22 equipado com uma lâmpada contínua de xenônio de 450 W como fonte de excitação. Os respectivos espectros de emissão e excitação dos compostos preparados foram obtidos nos equipamentos existentes no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista - Unesp em Araraquara-SP.

4.5 Medidas de Tempo de Vida de Luminescência

As curvas de decaimento da luminescência do nível emissor 5D_0 foram obtidas a temperatura ambiente por meio do espectrofluorímetro Jobin-Yvon Model Fluorolog FL3-22 acoplado com uma lâmpada de luz pulsada de xenônio 150 W que está instalado no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista - Unesp em Araraquara-SP.

4.6 Cromaticidade das Emissões dos Compostos de Lantanídeos (III)

(Ln = Eu e Gd)

A cromaticidade e coordenadas de emissão dos compostos foram obtidos por meio do software Spectra Lux 2.0 a partir dos respectivos espectros de emissão a temperatura ambiente.

4.7 Difractometria de Raios-X pelo Método do Monocristal

As medidas de difração de raios-X foram conduzidas a temperatura ambiente em um difratômetro Gemini A-Ultra com detector de área usando radiação $MoK\alpha$. E a estrutura foi resolvida utilizando métodos diretos e refinada por meio de mínimos quadrados de matriz completa, sendo o equipamento utilizado, pertence ao Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física-UFMG.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análises Quantitativas do Íon Európio (III) e dos Teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

A análise dos teores lantanídeos (III) para os compostos de Eu (III) e Gd (III), e dos respectivos teores de C, H e N dos compostos preparados são apresentados na Tabela 6. Os valores entre os parênteses são os valores teóricos encontrados para os compostos preparados nesse trabalho.

Tabela 6. Dados analíticos para os compostos de Eu (III) e Gd (III) preparados.

Complexo	Experimental (calculado)			
	%Ln	%C	%H	%N
[Eu(pic) ₃ .(H ₂ O) ₁₁]	15,50 (14,70)	20,60 (20,90)	2,50 (2,73)	11,83 (12,19)
[Eu(pic) ₃ .(OEN) ₃]	12,40 (12,48)	38,46 (38,43)	3,70 (3,69)	13,80 (13,79)
[Eu(pic) ₃ .(NMK) ₃]	12,53 (12,48)	38,41 (38,43)	3,57 (3,69)	13,53 (13,79)
[Gd(pic) ₃ .(H ₂ O) ₁₁]	15,20 (15,10)	20,49 (20,79)	2,42 (2,71)	11,89 (12,12)
[Gd(pic) ₃ .(OEN) ₃]	13,17 (12,86)	31,15 (38,26)	2,88 (3,68)	12,73 (13,74)
[Gd(pic) ₃ .(NMK) ₃]	12,89 (12,86)	38,73 (38,30)	3,54 (3,71)	13,54 (13,75)

5.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Na análise dos espectros dos complexos obtidos, na região do infravermelho (Figuras 13-15), foram observadas a presença das frequências de estiramento assimétrica ($\nu_{\text{ass}}\text{NO}_2$) e simétrica ($\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$) para o íon picrato evidenciando a coordenação desse íon ao centro metálico lantanídico. Os desdobramentos e deslocamentos observados para o $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$ sugerem que os íons picratos estão coordenados ao centro metálico lantanídico de forma bidentada⁵⁷⁻⁵⁹.

Foi observado nos espectros vibracionais dos complexos preparados o deslocamento da frequência de estiramento, $\nu_{\text{C=O}}$ da lactama para região de menor energia em relação ao espectro vibracional do ligante livre, sugerindo a coordenação dessas lactamas ao centro metálico lantanídico por meio dos átomos de oxigênio das respectivas carbonilas.

A Tabela 7 apresenta as principais atribuições feitas para as frequências

observadas nos espectros vibracionais dos compostos estudados e as Figuras 13 a 15, apresentam os espectros vibracionais dos compostos preparados.

Tabela 7. Frequências (cm^{-1}) observadas nos espectros de IV dos compostos estudados.

Ln	$\nu_{\text{C=O}}$	ν_{assNO_2}	ν_{sNO_2}	γ_{CH}
[Eu(pic) ₃ ·(H ₂ O) ₁₁]	-	1558 _(F)	1335 _(F)	797 _(m)
[Eu(pic) ₃ ·(OEN) ₃]	1628 _(F)	1554 _(F)	1335 _(F)	783 _(m)
[Eu(pic) ₃ ·(NMK) ₃]	1613 _(F)	1551 _(F)	1332 _(F)	790 _(m)
[Gd(pic) ₃ ·H ₂ O) ₁₁]	-	1558 _(F)	1332 _(F)	798 _(m)
[Gd(pic) ₃ ·(OEN) ₃]	1615 _(F)	1554 _(F)	1329 _(F)	789 _(m)
[Gd(pic) ₃ ·(NMK) ₃]	1613 _(F)	1559 _(F)	1335 _(F)	784 _(m)
Ácido pícrico	-	1526 _(F)	1339 _(F)	782 _(m)
OEN	1649 _(F)	-	-	-
NMK	1636 _(F)	-	-	-

F: forte **m:** média

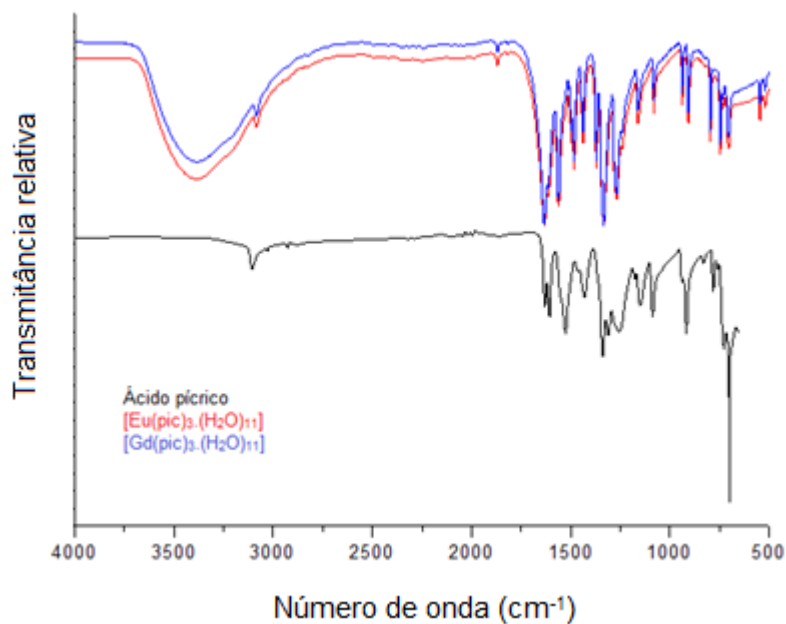


Figura 13. Espectro vibracional na região do infravermelho do Ácido pícrico, [Eu(pic)₃·(H₂O)₁₁] e [Gd(pic)₃·(H₂O)₁₁].

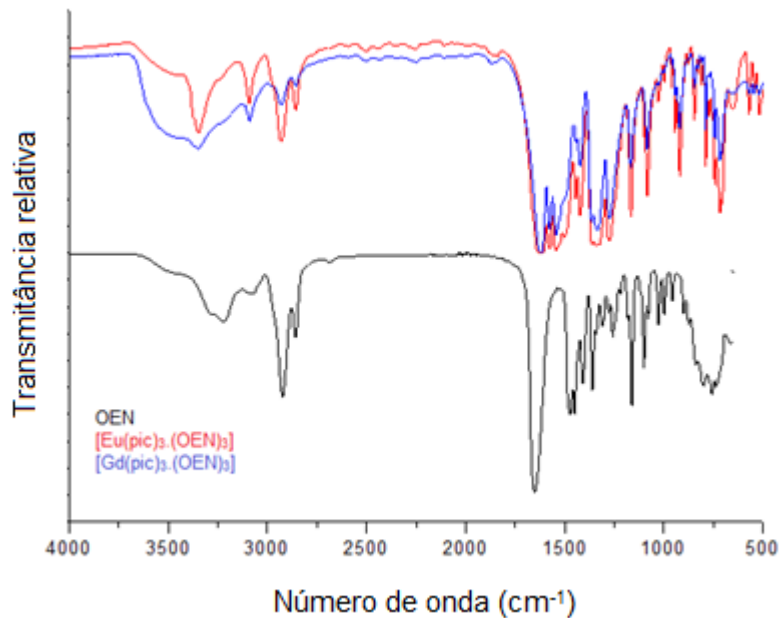


Figura 14. Espectro vibracional na região do infravermelho da OEN, [Eu(pic)₃.(OEN)₃] e [Gd(pic)₃.(OEN)₃].

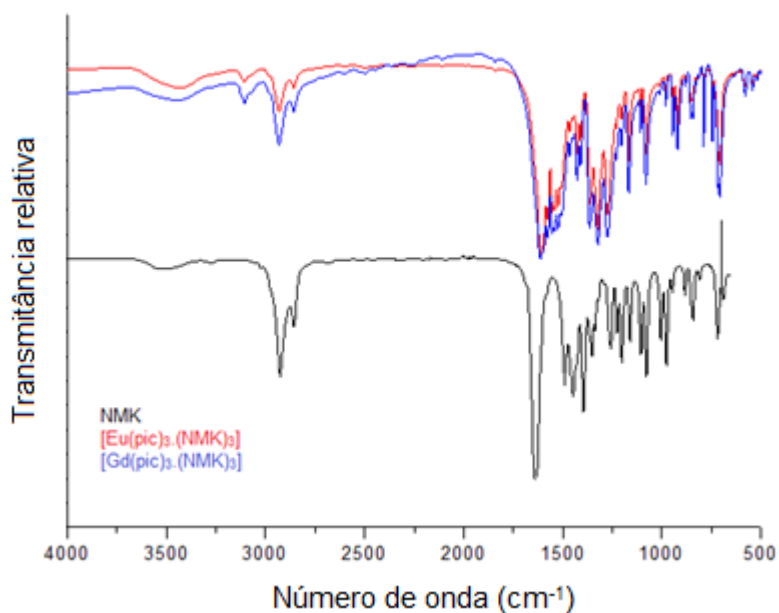


Figura 15. Espectro vibracional na região do infravermelho da NMK, [Eu(pic)₃.(NMK)₃] e [Gd(pic)₃.(NMK)₃].

5.3 Fotoluminescência dos Compostos de Európio (III)

5.3.1 Espectros de excitação

Os espectros de excitação (Figuras 16-18) apresentaram uma banda larga e intensa na faixa de 250 – 500 nm, sendo caracterizada como a banda de transição dos ligantes presentes nos compostos. Apresentaram também as transições dos estados excitados do íon Eu (III), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (525 nm) e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ (533 nm)^{60, 61}. A transição ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ foi mais intensa quando comparada com a ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$, demonstrando que o nível 7F_1 apresenta maior população eletrônica. A presença das transições ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_1$, sugerem a participação do nível emissor 5D_1 no processo de transferência de energia. As Figuras 16 a 18 mostram os espectros de excitação dos compostos preparados.

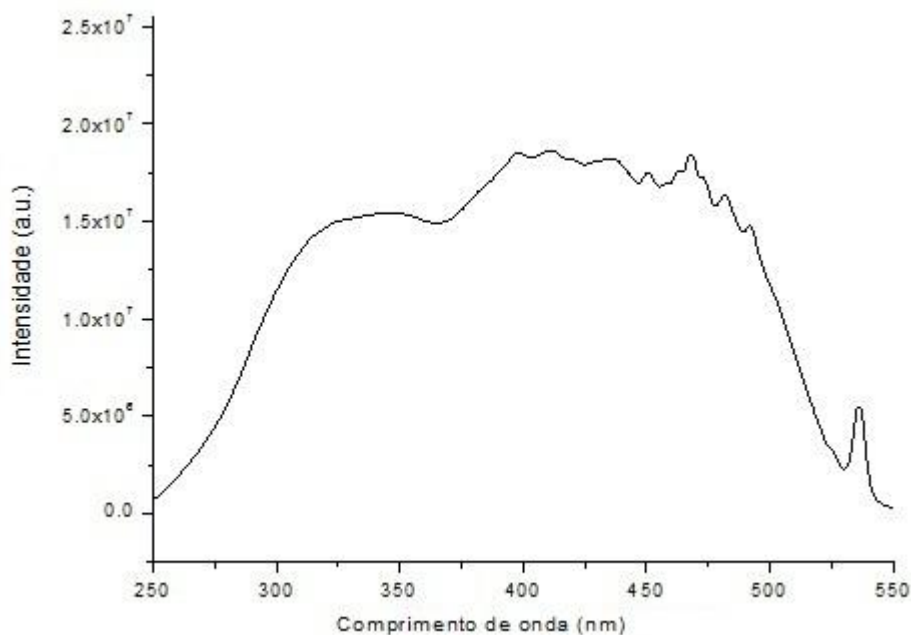


Figura 16. Espectro de excitação do $[Eu(pic)_3.(H_2O)_{11}]$ a 77K com $\lambda_{abs.} = 617nm$.

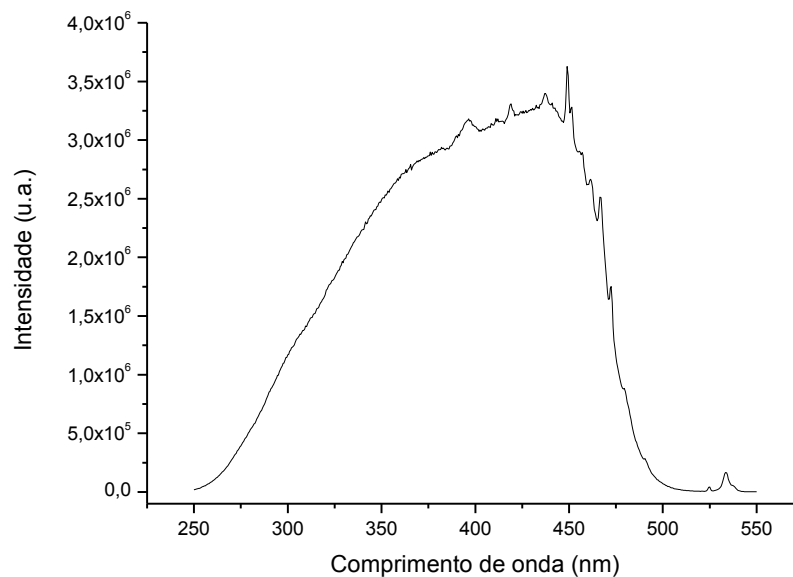


Figura 17. Espectro de excitação do [Eu(pic)₃.(OEN)₃] a 77K com $\lambda_{\text{abs.}} = 617\text{nm}$.

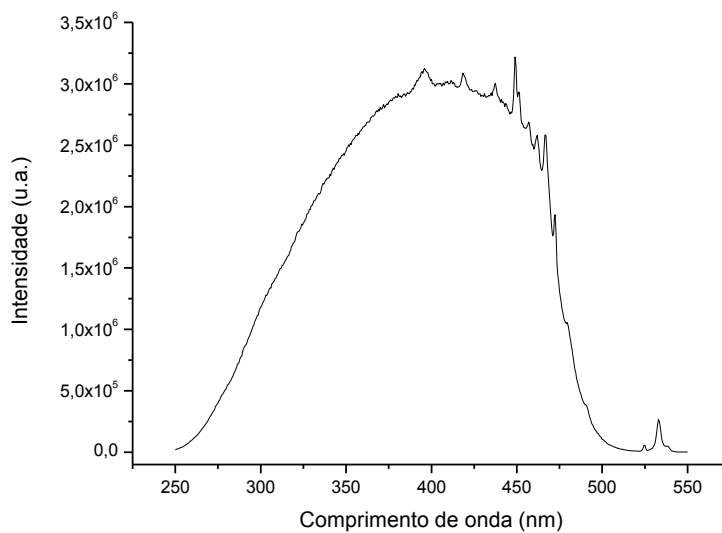


Figura 18. Espectro de excitação do [Eu(pic)₃.(NMK)₃] a 77K com $\lambda_{\text{abs.}} = 617\text{nm}$.

5.3.2 Espectros de emissão

A partir dos espectros de excitação do íon európio (III) foi obtido o comprimento de onda de excitação máxima na região do ligante (430 nm) e na região do íon Eu (III) (533 nm). Foi observado que as intensidades das transições nos espectros de emissão (Figuras 19-21) aumentaram significativamente quando foi utilizada a excitação no comprimento de onda na região do ligante, indicando que a transferência de carga ligante-Eu (III) foi eficiente. Além de evidenciar que os níveis emissores 5D_J do íon Eu^{3+} são melhores populados por transferência de energia do que por irradiação direta, pois o ligante é mais facilmente excitado que o íon lantanídico. As Figuras 19 a 21 mostram os espectros de emissão dos compostos estudados.

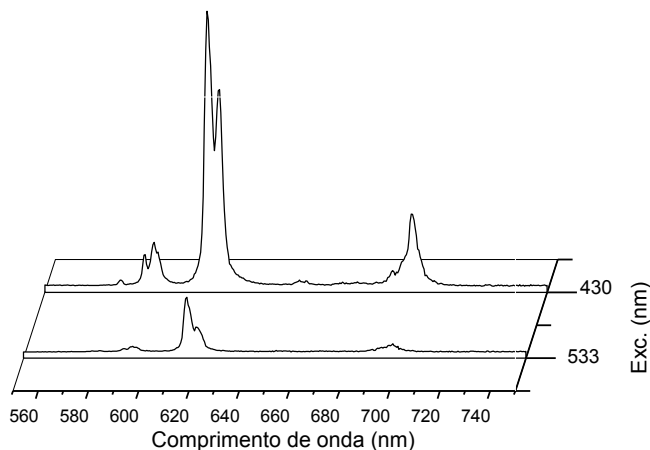


Figura 19. Espectro de emissão do $[\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{11}]$ à temperatura ambiente com excitação na região do ligante (430 nm) e na do íon európio trivalente (533 nm).

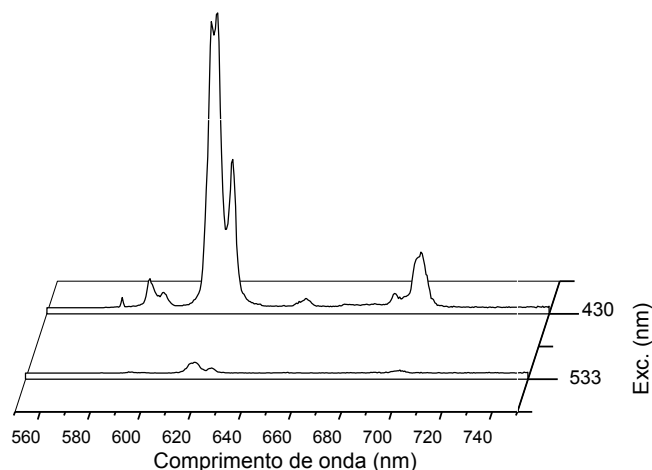


Figura 20. Espectro de emissão do [Eu(pic)₃.(OEN)₃] à temperatura ambiente com excitação na região do ligante (430 nm) e na do íon európio trivalente (533 nm).

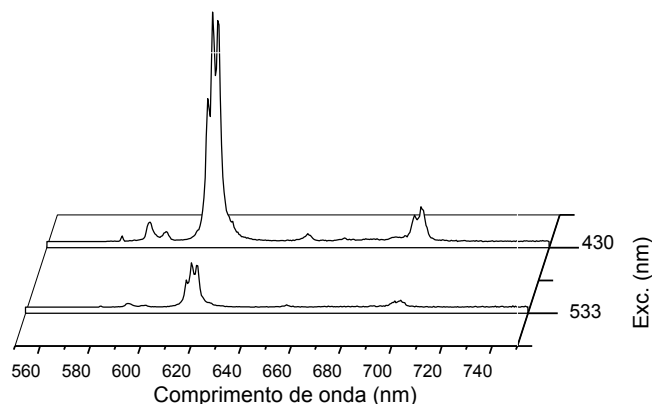


Figura 21. Espectro de emissão do [Eu(pic)₃.(NMK)₃] à temperatura ambiente com excitação na região do ligante (430 nm) e na do íon európio trivalente (533 nm).

Foram obtidos os espectros de emissão dos compostos de európio (III) a temperatura ambiente (Figuras 22-a, 23-c, 24-e) e a 77K (Figuras 22-b, 23-d, 24-f). Foi observado que os espectros obtidos a 77 K apresentaram maior resolução espectral, com emissões mais definidas em relação aos desdobramentos das transições intraconfiguracionais, quando comparados com os obtidos à temperatura ambiente. Isso ocorre devido à diminuição das contribuições vibrônicas serem minimizadas por

menor acoplamento vibrônico e dos elétrons térmicos que populam os níveis excitados de menor energia acima do multiplete (${}^7F_J=0-4$) do íon európio (III) [63].

A partir dos espectros de emissão dos compostos, foi possível avaliar as regiões das transições provenientes do nível excitado ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0, 1, 2, 3$ e 4). Foi observada a banda correspondente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, que se apresentou de com uma intensidade fraca, a presença desta transição sugere que o íon Eu (III) está envolvido em um ambiente químico de baixa simetria, que pode ser do tipo C_n , C_s ou C_{nv} ⁶². A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é uma transição hipersensitiva apresentando um caráter predominantemente de dipolo elétrico e quando sua intensidade é maior do que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, é um indicativo que os compostos não possuem centro de inversão. A baixa intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ associada com intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ apresentada, pode ser interpretada em termos de parâmetros de intensidades Ω_λ e do sítio simétrico do ambiente químico que o íon Eu (III) está envolvido, sugerindo que o íon se encontra num ambiente químico altamente polarizável com simetria distorcida⁶³.

As transições referentes ao nível 5D_1 não foram observadas nos espectros de emissão, isso pode estar associado à possibilidade deste nível estar populando o nível 5D_0 emissor por meio de processos não radiativos, visto que os níveis 5D_0 e 5D_1 são energeticamente próximos, o que favorece a transferência ${}^5D_1 \rightarrow {}^5D_0$ do que a ocorrência das transições ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0 - 6$)⁶⁴. As Figuras 22 a 24 mostram os espectros de emissão dos compostos estudados.

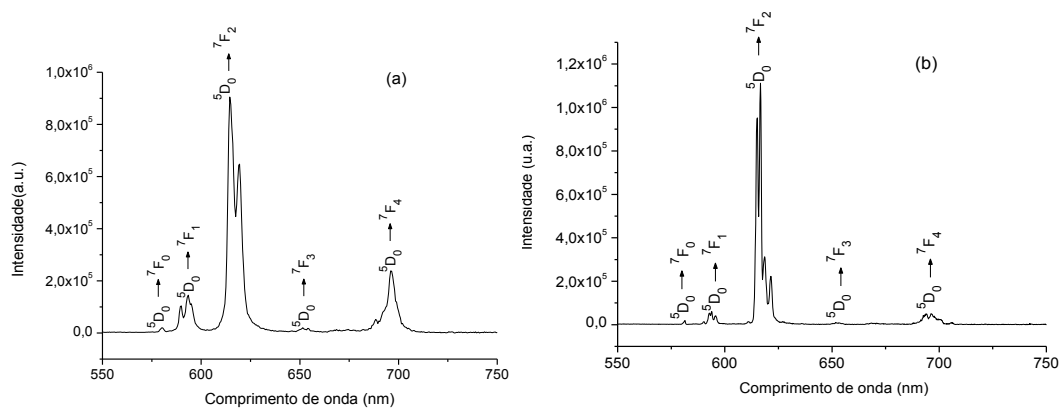


Figura 22. Espectro de emissão do $[\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{11}]$ à (a) temperatura ambiente e (b) 77K com $\lambda_{\text{exc.}} = 430\text{nm}$.

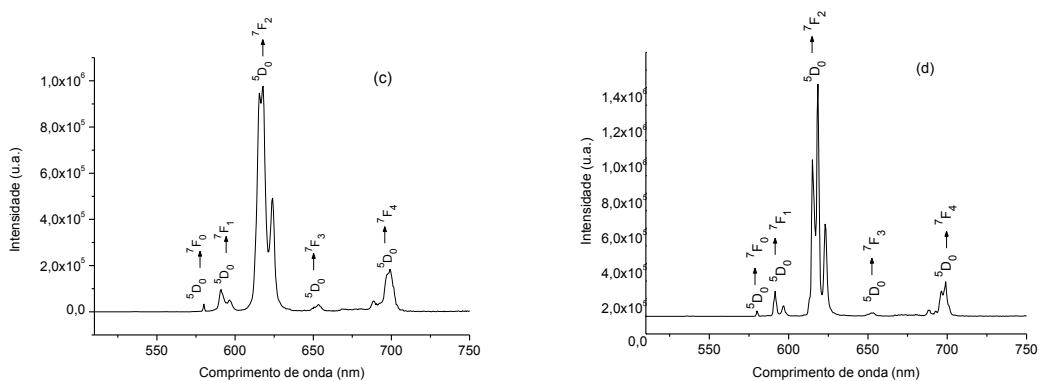


Figura 23. Espectro de emissão do $[\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot (\text{OEN})_3]$ à (c) temperatura ambiente e (d) 77 K com $\lambda_{\text{exc.}} = 430\text{nm}$.

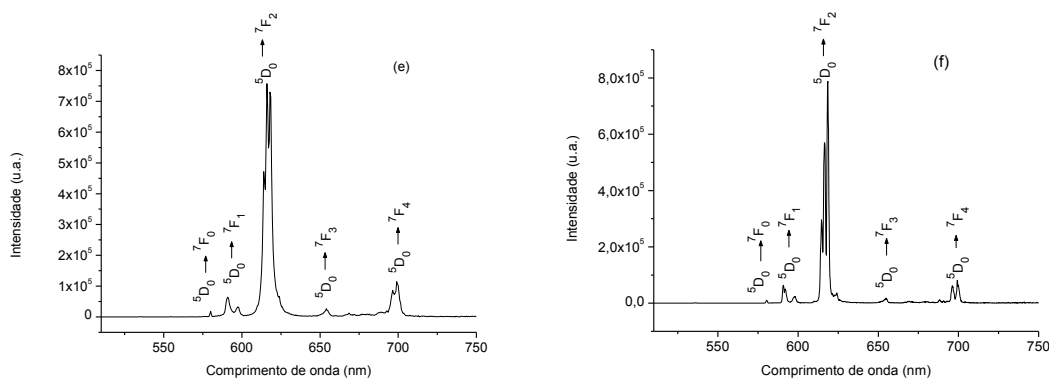


Figura 24. Espectro de emissão do $[\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot (\text{NMK})_3]$ à (e) temperatura ambiente e (f) 77K com $\lambda_{\text{exc.}} = 430\text{nm}$.

5.3.3 Tempo de vida de luminescência (τ) e eficiência quântica de emissão (η)

Os tempos de vida experimentais de luminescência do nível emissor (5D_0) do Eu (III) para os compostos em estudo, foram obtidos por meio das curvas de decaimento (Figura 25), as quais foram ajustadas em primeira ordem. A Tabela 8 apresenta os tempos de vida do nível emissor 5D_0 do íon Eu(III) dos compostos sintetizados, e a Figura 25 as curvas de decaimento da luminescência do nível emissor 5D_0 dos compostos de Eu (III).

Tabela 8: Tempos de vida do estado emissor 5D_0 dos compostos de Eu (III).

Compostos	τ (ms)
[Eu(pic) ₃ .(H ₂ O) ₁₁]	0,020
[Eu(pic) ₃ .(OEN) ₃]	0,450
[Eu(pic) ₃ .(NMK) ₃]	0,701

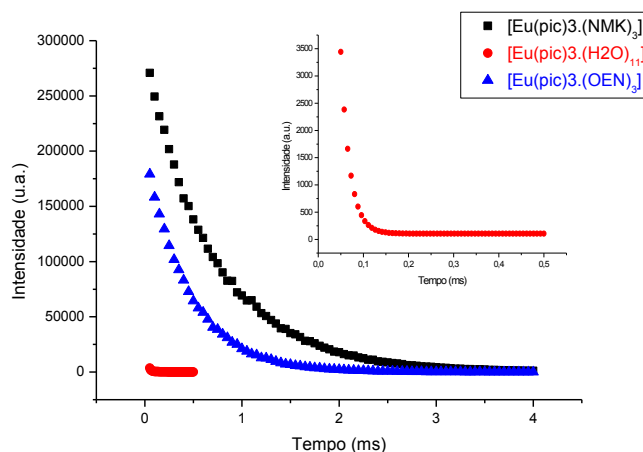


Figura 25. Curvas de decaimento da luminescência do nível estado emissor 5D_0 dos compostos de Eu (III) com $\lambda_{exc.} = 430\text{nm}$ e $\lambda_{em.} = 616\text{nm}$.

Por meio dos tempos de vida obtidos experimentalmente foi possível calcular as taxas de emissões totais A_{total} e, por conseguinte puderam-se obter as taxas de emissões não radiativas A_{nrad} , a partir das taxas de emissões radiativas A_{rad} . Dessa maneira pode-se determinar a eficiência quântica de emissão do nível emissor 5D_0 do íon Eu (III). A Tabela 9 apresenta os valores determinados para as taxas radiativas total, não radiativas, radiativas e eficiência quântica de emissão do íon Eu (III).

Tabela 9. Taxas de emissão radiativas (A_{rad}), não radiativas (A_{nrad}), total (A_{total}) e eficiência quântica (η) do nível emissor 5D_0 do íon Eu (III).

Compostos	$A_{rad}(s^{-1})$	$A_{nrad}(s^{-1})$	$A_{total}(s^{-1})$	η (%)
[Eu(pic) ₃ .(H ₂ O) ₁₁]	449	49526	49975	1
[Eu(pic) ₃ .(OEN) ₃]	846	1375	2221	38
[Eu(pic) ₃ .(NMK) ₃]	789	638	1427	55

Foi observado que a substituição das moléculas de água pelas respectivas lactamas levou a um aumento da eficiência quântica dos compostos, fato verificado pela grande diminuição da taxa de emissão não radiativa do composto hidratado com relação ao dos compostos com lactamas.

O baixo valor encontrado para o composto [Eu(pic)₃.(H₂O)₁₁] foi atribuído ao fato das moléculas de águas atuarem como supressores de luminescência via processo não radiativo de acoplamento entre o estado emissor 5D_0 com o oscilador O-H ⁶⁵. Isso é observado no elevado valor encontrado para $A_{nrad} = 49526 s^{-1}$.

O menor valor de eficiência quântica encontrado para o composto [Eu(pic)₃.(OEN)₃] quando comparado ao do composto [Eu(pic)₃.(NMK)₃], deve-se a supressão da luminescência que pode ocorrer pelo oscilador N-H presente na 2-azaciclooctanona. A diminuição da eficiência quântica de emissão, pode estar também associada a maior probabilidade de processos de mudança conformacional da molécula da 2-azaciclooctanona (anel de 8 membros) quando comparado com a da N-metil-2-azaciloheptanona (anel de 7 membros), o que aumenta a probabilidade de perdas por processos não-radiativos.

Foi observado que a menor diferença entre as taxas radiativas e não radiativas colaboram para um aumento na eficiência quântica de emissão, fato verificado para o composto [Eu(pic)₃.(NMK)₃], que possuiu maior luminescência.

5.3.4 Parâmetros de intensidades fenomenológicos (Ω_2 e Ω_4) e R_{02}

Por meio dos espectro emissões a temperatura ambiente foi possível calcular os parâmetros de intensidades (Ω_2 e Ω_4) e R_{02} os quais são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10: Valores experimentais dos parâmetros de intensidades (Ω_2 e Ω_4) e R_{02} .

Compostos	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$R_{02} (10^{-3})$
[Eu(pic) ₃ .(H ₂ O) ₁₁]	10,3	5,2	10,79
[Eu(pic) ₃ .(OEN) ₃]	24,6	8,1	5,92
[Eu(pic) ₃ .(NMK) ₃]	21,3	6,2	6,25

A Tabela 10 apresenta um alto valor para Ω_2 e um baixo valor para Ω_4 . O parâmetro Ω_2 está associado ao grau de covalência entre o ligante e o metal, e também a simetria ao redor do íon. O alto valor de Ω_2 obtido para os compostos [Eu(pic)₃.(OEN)₃] e [Eu(pic)₃.(NMK)₃] em relação ao sal de picrato de Eu (III) hidratado, [Eu(pic)₃.(H₂O)₁₁], sugerem que o Eu(III) está em um ambiente de alta polarizabilidade, que pode estar associado com a alta polarizabilidade do oxigênio carbonílico das lactamas quando comparado ao oxigênio das moléculas de água. O resultado encontrado sugere que o metal está envolvido em um ambiente químico de baixa simetria¹² o que é indicado pela predominância do Ω_2 sobre Ω_4 ($\Omega_2 > \Omega_4$)⁶⁶. Já o maior valor encontrado do parâmetro Ω_4 para o [Eu(pic)₃.(OEN)₃] pode estar associado à perturbação do sistema quelato bidentado do ânion picrato por fatores estéricos⁶⁷, visto que, a 2-azaciclooctanona é mais volumosa.

Os valores encontrados para R_{02} (Tabela 10) sugerem que os compostos com as lactamas quando comparados ao sal de picrato de Eu (III) hidratado, possuem uma baixa magnitude na mistura do J's (J= 2, 4 e 6).

Como o campo ligante possui uma relação direta com a mistura dos J's⁶⁸, logo, sugere-se que o composto hidratado possui um campo ligante mais forte do que os compostos com as lactamas.

5.4 Fosforescência dos Compostos de Gadolínio (III)

Com o intuito de investigar a transferência de energia, foi feito os espectros de emissão dos compostos de gadolínio (Figuras 26-28). Os espectros de emissão dos compostos de gadolínio (III) apresentaram bandas provenientes dos ligantes, pois os níveis de energia do íon Gd (III) são geralmente mais altos em energia do que os níveis tripletos dos ligantes. Dessa forma não ocorre transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo

Foi observada nos espectros das Figuras 26-28 a presença de uma emissão na região de comprimento de onda de 616 nm, a qual foi atribuída a impurezas de európio presentes no óxido de gadolínio, o qual foi o material de partida para toda a síntese. No espectro do composto hidratado não se observou a presença dessa emissão, muito provavelmente, pelo fato do íon európio está em resquícios, o qual pôde ter sua emissão totalmente suprimida pelas moléculas de água.

O estado tripleto de menor energia do sistema (T_1) do sistema foi determinado pela obtenção da 0-0 fônnon, que é o início da banda de emissão do composto. A Tabela 11 mostra os valores de energia encontrados para o estado tripleto dos ligantes e as Figuras 26 a 28 mostram os espectros de fosforescência do sal hidratado e dos compostos de Gd (III).

Tabela 11. Valores experimentais dos estados tripletos encontrados para os ligantes.

Compostos	Energia (cm^{-1})
$[\text{Gd}(\text{pic})_3(\text{H}_2\text{O})_{11}]$	18832
$[\text{Gd}(\text{pic})_3(\text{OEN})_3]$	20202
$[\text{Gd}(\text{pic})_3(\text{NMK})_3]$	21413

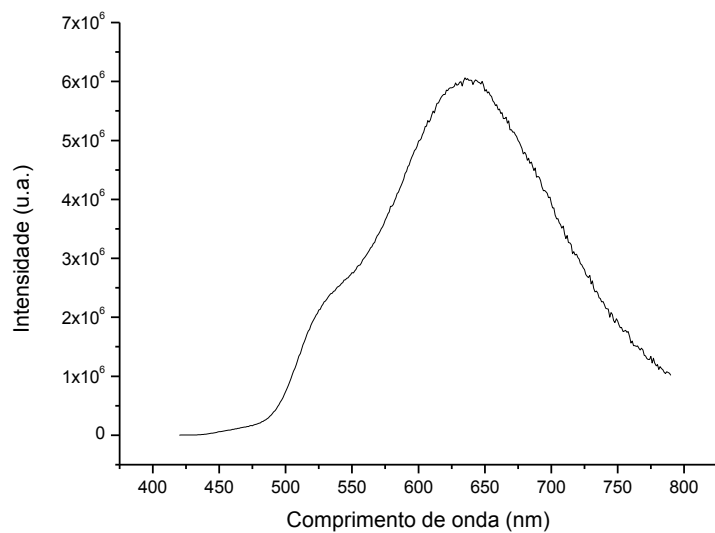


Figura 26. Fosforescência do composto [Gd(pic)₃·(H₂O)₁₁].

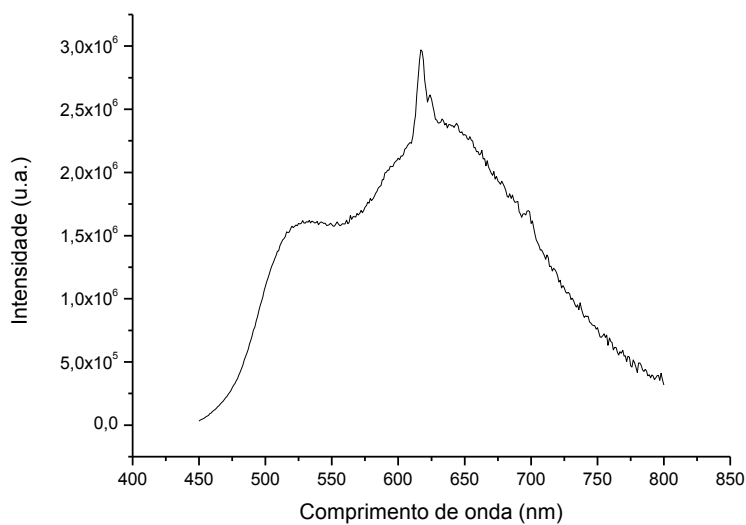


Figura 27. Fosforescência do composto [Gd(pic)₃·(OEN)₃].

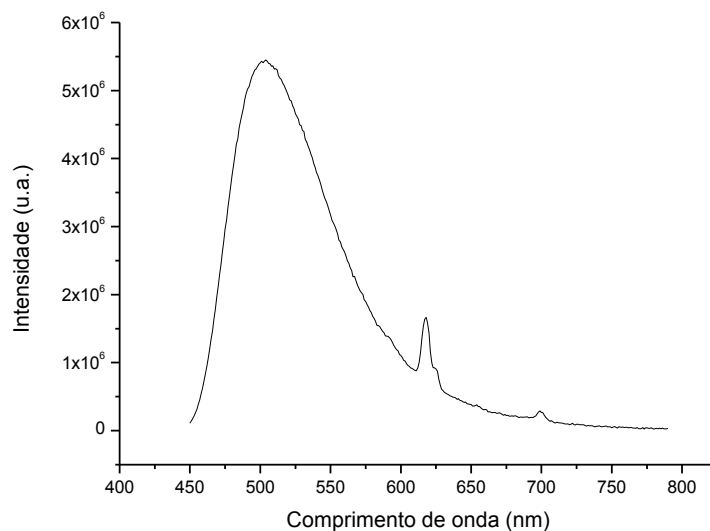


Figura 28. Espectro de excitação do $[\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot (\text{NMK})_3]$.

A Figura 29 mostra os níveis de energia encontrados para os ligantes e os níveis emissores do íon $\text{Eu}(\text{III})$ ².

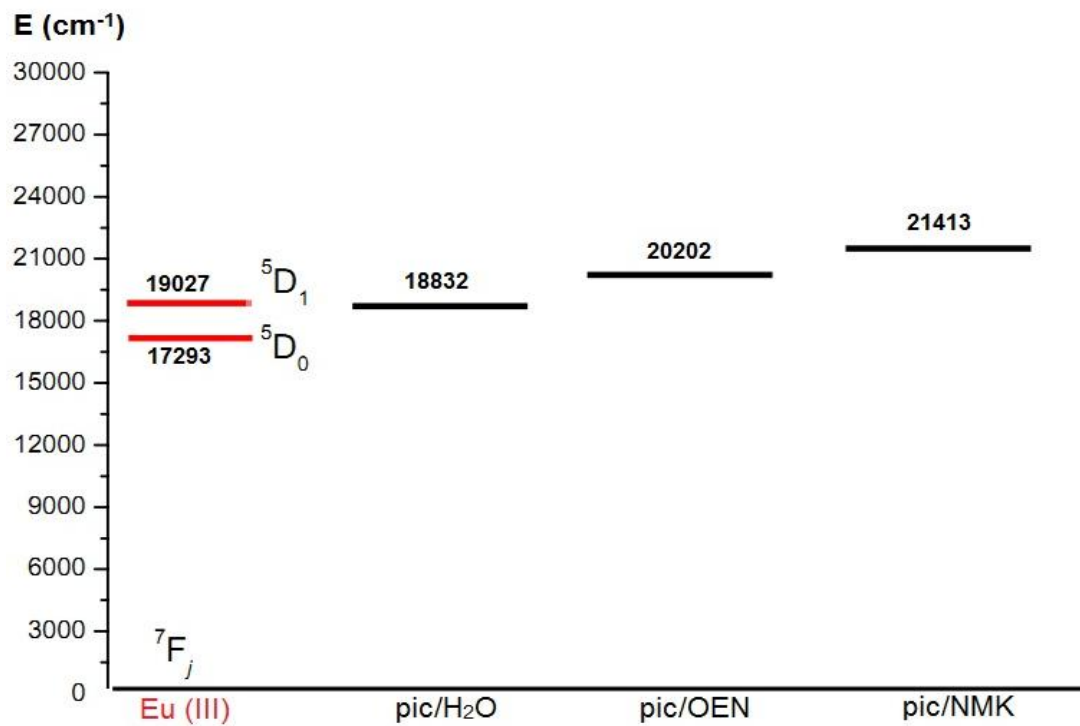


Figura 29. Níveis de energia dos ligantes e do íon $\text{Eu}(\text{III})$.

O diagrama sugerido na Figura 29 mostra uma boa correlação energética entre os estados tripletos dos ligantes e o íon Eu (III).

Para os compostos [Eu(pic)₃.(OEN)₃] e [Eu(pic)₃.(NMK)₃] foi observado que os estados tripletos dos ligantes estão acima dos níveis emissores do Eu (III), dessa forma, sugere-se que pode ocorrer transferência energética entre o $T_1 \rightarrow {}^5D_1$ e $T_1 \rightarrow {}^5D_0$.

O estado tripleto do composto [Eu(pic)₃.(H₂O)₁₁] se encontra ressonante com nível emissor 5D_0 do íon európio, o que explica a ocorrência da luminescência, porém com uma eficiência quântica de emissão muito baixa, devido a supressão ocorrida pelos osciladores O-H das moléculas de água.

Já para os compostos que ocorreu a substituição das moléculas de água pelas lactamas, os níveis emissores do íon európio (5D_0 e 5D_1) estão mais ressonantes com os níveis tripletos dos ligantes, o que favorecem uma melhor transferência de energia entre esses e os estados emissores do íon Eu (III), fato evidenciado na alta eficiência quântica encontrada experimentalmente para estes compostos, quando comparada ao do composto hidratado.

O processo de retrotransferência (${}^5D_1 \rightarrow T_1$) para os compostos [Eu(pic)₃.(OEN)₃] e [Eu(pic)₃.(NMK)₃] pode ser sugerido devido a proximidade energética entre o nível emissor 5D_1 e os estados tripletos dos ligantes, além da possibilidade de ocorrência da transferência ${}^5D_1 \rightarrow {}^5D_0$ por meio de processos não-radiativos⁶⁹, fato que pode ser correlacionando pela não ocorrência das transições ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ (J=0 – 6) nos espectros de emissões dos compostos de európio.

5.5 Cromaticidade das Emissões dos Compostos de Lantanídeos (III) ($\text{Ln} = \text{Eu e Gd}$)

Com a finalidade de se avaliar a pureza das emissões dos compostos sintetizados, utilizou-se o diagrama de cromaticidade. As cores relativas às emissões dos complexos sintetizados estão presentes na Figura 30 e suas respectivas coordenadas na Tabela 12, as quais foram obtidos por meio do software Spectra Lux 2.0⁷⁰ a partir dos respectivos espectros de emissão dos compostos a temperatura ambiente.

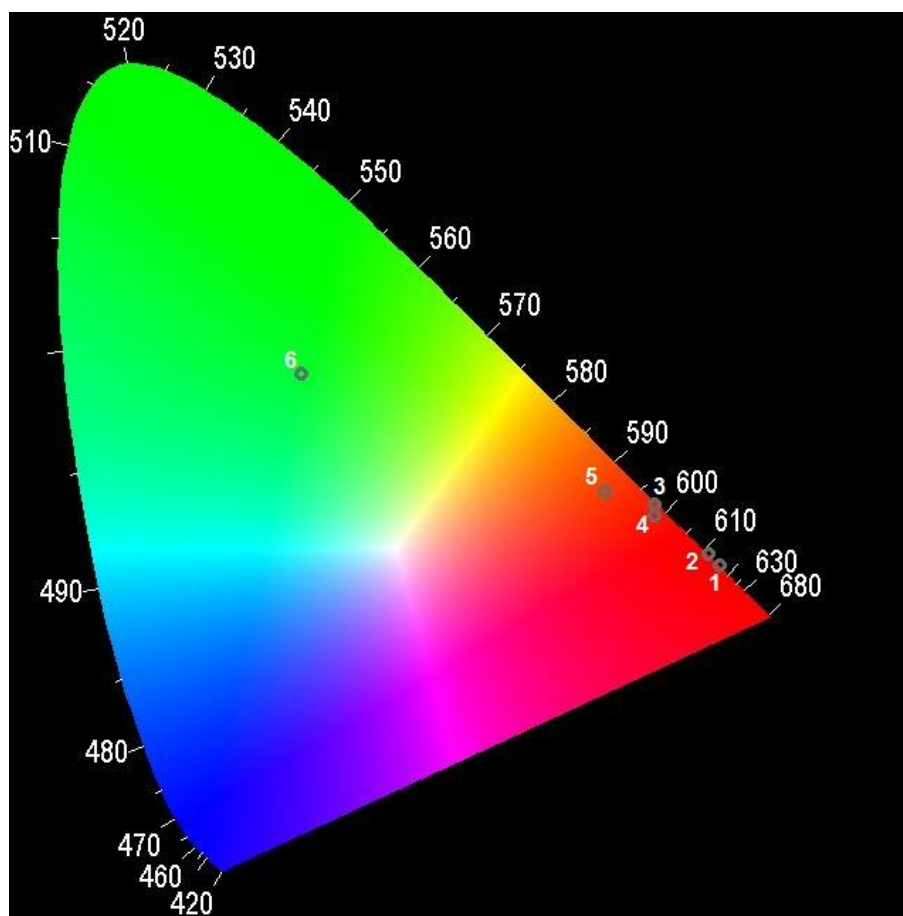


Figura 30. Diagrama de cromaticidade dos compostos sintetizados.

Tabela 12. Coordenadas das emissões dos complexos sintetizados no diagrama de cromaticidade CIE.

Complexo	Coordenadas	
	x	y
(1) [Eu(pic) ₃ .(H ₂ O) ₁₁]	0,67	0,33
(2) [Eu(pic) ₃ .(OEN) ₃]	0,68	0,32
(3) [Eu(pic) ₃ .(NMK) ₃]	0,61	0,38
(4) [Gd(pic) ₃ .(H ₂ O) ₁₁]	0,61	0,37
(5) [Gd(pic) ₃ .(OEN) ₃]	0,56	0,39
(6) [Gd(pic) ₃ .(NMK) ₃]	0,25	0,51

Foi observado que os valores encontrados para as coordenadas de cromaticidade para os compostos de európio se aproximaram dos valores requeridos como padrões dos luminóforos vermelho ($x = 0,64$; $y = 0,33$)⁷¹. Já para os compostos de gadolínio foi observado que as coordenadas de cromaticidade se encontram afastados dos valores requeridos para os luminóforos padrões para o azul ($x = 0,15$; $y = 0,06$)⁷¹, o que está associado com a presença de íon európio (III) como impurezas, conforme foi observado nos espectros de fosforescência.

5.6 Determinação da Estrutura do Composto [Eu(pic)₃(OEN)₃]

Tendo como referencial a estrutura do composto [Eu(pic)₃(OEN)₃] obtida por meio da medida de difração de raios-X, foi possível obter os dados cristalográficos. Os parâmetros da estrutura, os valores dos comprimentos de ligação e dos principais ângulos ao redor do íon metálico lantanídico, estão nas Tabelas 13 e 14 respectivamente.

Tabela 13. Dados cristalográficos e parâmetros da determinação da estrutura do [Eu(pic)₃(OEN)₃].

Fórmula empírica	EuC ₃₉ H ₄₅ N ₁₂ O ₂₄
Massa molar	1217,81 g·mol ⁻¹
Temperatura	270 (2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Dimensões do cristal	0,28 x 0,23 x 0,19 mm ⁻³
Sistemacristalino	Hexagonal
Grupo especial	R-3
a = b	20,9261 (1) Å
c	18,7146 (1) Å
α = β	90,00 °
γ	120,00 °
Volume de cela	7097,21 (8) Å ³
Z	6
Z'	1/3
Densidade (calculada)	1,710 mg·m ⁻³
Coefficiente de absorção	1,426 mm ⁻¹
F (000)	3708
Intervalo de θ coletado	1.95 – 29.13 °
Intervalo dos índices	-28 ≤ h ≤ 28, -28 ≤ k ≤ 28, -25 ≤ l ≤ 25
Nº de reflexes coletadas	4247
Nº de reflexes independentes	3949
Completeza a θ _{max} = 29,13°	99,8 %

Tabela 14. Comprimentos de ligação (Å) e principais ângulos (°) ao redor do íon Eu (III).

Comprimento de ligação (Å)		Principais ângulos (°)	
Eu - O8	2,394(3)	O8 - Eu - O6 ⁱ	68,71(9)
Eu - O6	2,583(3)	O8 ⁱⁱ - Eu - O5 ⁱⁱ	84,59(8)
Eu - O5	2,360(3)	O8 - Eu - O8 ⁱⁱ	81,8(1)
Eu - O8 ⁱ	2,393(2)	O8 - Eu - O5 ⁱⁱ	133,86(9)
Eu - O6 ⁱ	2,581(4)	O8 ⁱⁱ - Eu - O6	140,35(9)
Eu - O5 ⁱ	2,360(2)	O8 - Eu - O5 ⁱ	139,13(9)
Eu - O8 ⁱⁱ	2,392(3)	O6 - Eu - O5	65,28(8)
Eu - O6 ⁱⁱ	2,581(3)	O6 - Eu - O6 ⁱ	119,92(9)
Eu - O5 ⁱⁱ	2,359(2)	O6 ⁱⁱ - Eu - O5	134,97(9)
		O6 ⁱ - Eu - O5	70,43(8)
		O5 - Eu - O5 ⁱ	77,64(9)

A Figura 31 mostra a representação do diagrama ORTEP da unidade assimétrica do composto com o ligante íon picrato, (*pic*) e a esfera de coordenação do metal completada. Os átomos de hidrogênio são representados como esferas de raio arbitrário e os átomos não-hidrogenóides são exibidos como elipsóides a 30% de probabilidade. Operações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:

i (-x+y, -x+1, z) e ii (-y+1, x-y+1, z).

Foi observado que o íon Eu (III) apresentou número de coordenação igual a nove, sendo três aza-ciclooctanonas coordenadas por meio dos oxigênios carbonílicos (O8, O8ⁱ e O8ⁱⁱ), como sugerido de acordo com a análise do espectro na região do infravermelho, e três picratos bidentados, cada um coordenado de forma quelante por meio do oxigênio fenólico (O5, O5ⁱ e O5ⁱⁱ) e de um oxigênio de um grupo o-nitro (O6, O6ⁱ e O6ⁱⁱ). E foi observado que as moléculas da estrutura do composto se apresentaram na forma de monômeros.

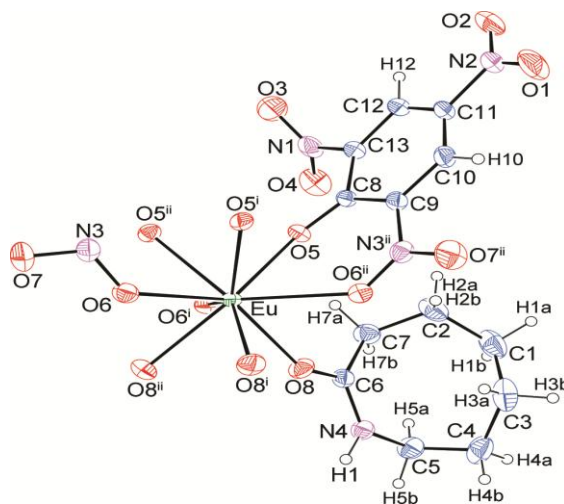


Figura 31. Diagrama ORTEP da unidade assimétrica de $[\text{Eu}(\text{pic})_3(\text{OEN})_3]$ com o ligante pic e a esfera de coordenação do metal completados.

A figura 32 mostra a esfera de coordenação ao redor do metal. O poliedro de coordenação pode ser descrito como um antiprisma trigonal triencapuçado sendo que suas duas faces trigonais são formadas pelos oxigênios $\text{O5-O5}^i\text{-O5}^{ii}$ e $\text{O8-O8}^i\text{-O8}^{ii}$ e os oxigênios $\text{O6-O6}^i\text{-O6}^{ii}$ formam o capuz. Além disso, foi observado que os planos $\text{O5-O5}^i\text{-O5}^{ii}$ e $\text{O8-O8}^i\text{-O8}^{ii}$ distam, respectivamente, 1,593 Å e 1,603 Å do plano $\text{O6-O6}^i\text{-O6}^{ii}$.

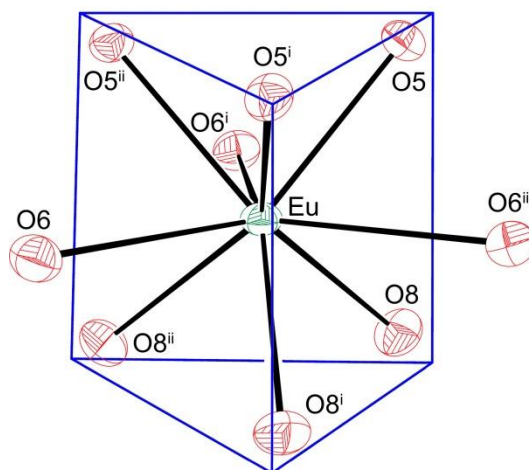


Figura 32. Representação da geometria de coordenação do composto.

Foi observado que o íon európio (III) está sobre posição especial, por onde passa um eixo de simetria de ordem três. Aliando a análise do espectro de emissão do composto com a estrutura cristalina determinada, pode-se sugerir a interpretação de uma simetria D_{3h} ligeiramente distorcida para C_{3v} . Dessa forma, o poliedro de coordenação pode ser descrito como um antiprisma trigonal triencapuçado ligeiramente distorcido. A estrutura encontrada para o picrato de európio (III) com a OEN se assemelha com a do picrato de európio (III) com a 2-azaciclononona⁴⁸ com relação ao número de coordenação e com a formação do poliedro de coordenação. Como o diagrama Ortep (Figura não mostrada) não permitiu uma nítida visualização da estrutura do composto, foi realizado um esquema da estrutura conforme mostra a Figura 33, onde estão representados a disposição dos ligantes ao redor do íon Eu (III), de acordo com o diagrama Ortep obtido.

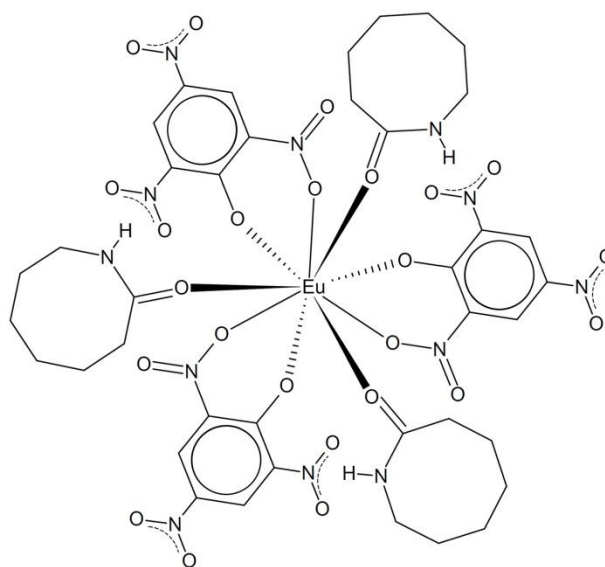


Figura 33. Esquema da fórmula estrutural do complexo $[Eu(pic)_3(OEN)_3]$.

6. CONCLUSÃO

Os complexos lantanídicos obtidos a partir dos sais de picratos de lantanídeos (III) hidratados apresentaram-se sob a forma de pó e possuem coloração amarelada atribuída pela presença do ânion picrato nos complexos.

A determinação dos teores de lantanídeos Eu (III) e Gd (III) via complexometria com EDTA e a obtenção dos teores de C, H e N por procedimentos microanalíticos, permitiram sugerir como estequiometria para todos os complexos preparados: $[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{11}]$, $[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_3 \cdot (\text{OEN})_3]$, $[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_3 \cdot (\text{NMK})_3]$, $[\text{Gd}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{11}]$, $[\text{Gd}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_3 \cdot (\text{OEN})_3]$ e $[\text{Gd}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_3 \cdot (\text{NMK})_3]$,

As informações obtidas através dos espectros vibracionais na região do infravermelho indicaram que a coordenação das lactamas, ocorreu através do átomo do oxigênio carbonílico ao centro metálico lantanídico, e que os íons picratos estão coordenados de forma bidentada ao centro metálico através do átomo de oxigênio fenólico e por um dos átomos de oxigênio do grupo nitro na posição orto.

A presença das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, no espectro de emissão dos compostos estudados permitiram sugerir que o íon Eu(III) se encontra em um ambiente de baixa simetria, C_n , C_s ou C_{nv} . O alto valor para o Ω_2 obtido para os compostos com lactamas indicou que o Eu(III) está em um ambiente de alta polarizabilidade.

O baixo valor da eficiência quântica para o picrato de Eu(III) hidratado: $[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}]$ ($\eta = 1\%$), permitiu sugerir uma supressão da luminescência devido ao acoplamento do oscilador O-He o alto valor de eficiência quântica encontrado ($\eta = 55\%$), permite sugerir que o composto $[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_3 \cdot (\text{NMK})_3]$ apresenta condições em potencial para ser um promissor DMCLs.

Os valores encontrados para R_{02} sugerem que os compostos com as lactamas quando comparados ao sal de picrato de Eu (III) hidratado, possuem uma baixa magnitude na mistura do J's.

Por meio dos espectros de fosforescência do Gd (III) obteve-se os estados

tripletos dos ligantes e pode-se correlacioná-los com o nível emissor do Eu (III), afim de explicar as intensidades de luminescência de cada composto.

O diagrama de cromaticidade mostrou que as emissões para os compostos de Eu (III) estavam dentro da região esperada, enquanto os compostos de Gd (III) se encontraram totalmente fora da região esperada, fato que está associado à presença de íons Eu (III) como impurezas.

A estrutura determinada para o complexo $[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_3 \cdot (\text{OEN})_3]$ mostrou que o complexo é monomérico, o íon Eu(III) apresentou número de coordenação igual a nove. O poliedro de coordenação é descrito como um antiprisma trigonal triencapuçado ligeiramente distorcido, que correlacionado com o espectro de emissão do composto aponta uma distorção de simetria D_{3h} para C_{3v} .

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas, Quim. Nova **28**, 111-117, 2005.
2. LIMA, P.P.; MALTA, O.L.; JÚNIOR, S. A.; Estudo espectroscópico de complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos, Quim. Nova, **28**, 805-808, 2005.
3. UMEDA, K.; ISOLANI, P.C.; ZAIM, M.H.; VICENTINI, G.; Synthesis, characterization and spectroscopy of lanthanide picrate complexes with o-(benzylsulfinyl)methylbenzoate, Journal of Alloys and Compounds, **344**, 80–82, 2002.
4. SILVA, E. M.; **Síntese e caracterização de complexos de picratos de lantanídeos (III) com a 4-picolina-N-óxido (4-picNO)**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química-USP, São Paulo, 1991.
5. MARQUES-NETTO, A.; CARVALHO, C.F.; ALVES DE CARVALHO, C.A.; SINISTERRA, R.D.; BRITO, H.F.; MACHADO, J.C.; Positronium formation in lanthanide (III) trifluoroacetate with 3-picoline-N-oxide compounds, Chemical Physics Letters, **333**, 371-374, 2001.
6. BORGES, A. S.; **Síntese, Caracterização e Estudo do Comportamento Térmico dos Sais dos Perclorato de Lantanídeos(III) com a N-Metil- ϵ -Caprolactama**; Dissertação de mestrado, Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, 2008.
7. LEE, J. D.; Química Inorgânica não tão Concisa; Tradução da 5ª ed. inglesa: Toma, H. E.; Rocha, R. C.; Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, 479-484, 1999,.

8. Cotton, S.; Lanthanide and Actinide Chemistry, John Wiley & Sons Ltd, England, 1991.
9. SOUZA, E.R. **Síntese de complexos benzenotricarboxilatos de terras raras e estudo de suas propriedades fotoluminescentes**, Dissertação de mestrado, Instituto de Química – USP, São Paulo, 2008.
10. DOCHI, R. S.; **Complexos de európio e/ou de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico**; Dissertação de Mestrado, Instituto de Química de Araraquara-UNESP, São Paulo, 2007.
11. MOELLER, T.; The Chemistry of the lanthanides, Pergamon.
12. OLIVEIRA, G.M.; MACHADO, A.; GOMES, G.W.; MONTEIRO, J.H.S.K.; DAVOLOS, M.R.; ABRAM, U.; JAGST, A.; Integrated X-ray crystallography, optical and computational methods in studies of structure and luminescence of new synthesized complexes of lanthanides with ligands derived from 2,6-diformylpyridine, Polyhedron, **30**, 851-859, 2011.
13. KARRAKER, D.G., Coordination of Trivalent Lanthanide Ions, Journal of Chemical Education, **47**, 424-430, 1970.
14. JONES, C.J.; A Química dos Elementos dos Blocos d e f, Tradução Maria Domingues Vargas, Brookman, 62-70, Porto Alegre, 2002.
15. NOVA, S.P.V.; **Novos Macrociclos de Lantanídeos: Marcadores Fotônicos Projetados para Aplicações Biotecnológicas**, Tese de Doutorado, Departamento de Química Fundamental- UFPE, Pernambuco, 2003.
16. CARVALHO, C.A.A.; **Síntese dos compostos Ln(F₃C-COO)₃.2(3-picolina-N-óxido).xH₂O Caracterização por técnicas espectroscópicas e termoanalíticas**, Tese

de Doutorado, Instituto de Química-USP, São Paulo, 1992.

17.VALEUR,B.; Molecular Fluorescence Principles and Applications; Wiley-VCH, 2001.

18.GIROTTO, E.; **Síntese, caracterização e estudo de novos complexos de Európio(III) e Térbio(III), contendo como ligantes a [1,2,5]tiadiazolo[3,4-f][1,10]fenantrolina e derivados de pirazonas**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

19.XAVIER,C.S., **Estudo das Propriedades Fotoluminescentes de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Obtidos a Partir do Método Hidrotermal-Microondas**, Tese de doutorado, Instituto de Química- UNESP, São Paulo, 2010.

20.ATKINS, P.; DE PAULA, J., Physical Chemistry, Oxford, 8^a ed., 2006.

21.MALTA,O.L.;CARLOS, L.D.; Intensities of 4f-4f transitions in glass materials, Quim. Nova, **26**, 6, 889-895, 2003.

22.JUDD ,B.R.; Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, Physical Review, **127**, 3, 750-761, 1962.

23.OFELT, G.S.; Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions, The Journal of Chemical Physics, **37**, 3, 511-520, 1962.

24.JÖRGENSEN,C.K.;JUDD, B.R.; Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides, Molecular Physics, 8, 3, 281-290, 1964.

25. TAVARES, A.R.; **Estudo Espectroscópico de Sistemas Homonucleares de Íons lantanídeos com os Ligantes 18-coroa-6 e 2,3-bis(2-piridil)pirazina**, Dissertação de Mestrado, Departamento de Química-UFPE, Recife, 2008.

26. NASCIMENTO, A.B.; BRITO, W.N.; Elementos da Teoria do Grupo, João Pessoa, 138-143, 1981.
27. ROMA, A. C.; **Técnicas computacionais aplicadas a complexos de lantanídeos luminescentes**, Dissertação de mestrado, Departamento de Química Fundamental-UFPE, Pernambuco, 2004.
28. BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; ALVES DE CARVALHO, C.A.; MENEZES, J.F.S.; SOUZA, L.R.; FERRAZ, R.; Luminescence behavior of Eu with thenoyltrifluoroacetate, sulfoxides and macrocyclics, *Journal of Alloys and Compounds*, 275–277, 1998.
29. WEISSMAN, S.J.; Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium, *J. Chem. Phys.*, **10**, 214, 1942.
30. ANDRADE, A.V. M.; COSTA JR., N.B.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; MALTA, O.L.; SÁ, G. F.; Methodology for the theoretical design of light conversion molecular devices, *Quim. Nova*, **21**, 51-59, 1998.
31. RODRIGUES, M. O.; COSTA JÚNIOR, N.B.; SIMONE, C. A.; ARAÚJO, A.A.S.; SILVA, A.M.B.; PAZ, F.A.A.; MESQUITA, M.E.; JÚNIOR, S.A.; FREIRE, R.O.; Theoretical and experimental studies of the photoluminescent properties of the coordination polymer [Eu(DPA)(HDP A)(H₂O)₂].4(H₂O), *J. Phys. Chem. B*, **112**, 4204 - 4212, 2008.
32. SOUZA, E.R.; SILVA, I.G.N.; TEOTONIO, E.E.S.; FELINTO, M.C.F.C.; BRITO, H.F.; Optical properties of red, green and blue emitting rare earth benzene tricarboxylate compounds, *Journal of Luminescence*, **130**, 283–291, 2010.
33. TEOTONIO, E.E.S.; BRITO, H.F.; FELINTO, M.C.F.C.; KODAIRA, C.A.; MALTA, O.L.; Luminescence investigations on Eu(III) thenoyltrifluoroacetate complexes with amide ligands, *J. Coord. Chem.*, **56**, 913-921, 2003.

34. LIS, S.; Luminescence spectroscopy of lanthanide(III) ions in solution, *Journal of Alloys and Compounds*, **341**, 45–50, 2002.
35. FREUND, C.; PORZIO, W.; GIOVANELLA, U.; VIGNALI, F.; PASINI, M. C.; DESTRI, S.; DI PIETRO, S.; DI BARI, L.; MECH, A.; MINEO, P.; Thiophene Based Europium β -Diketonate Complexes: Effect of the Ligand Structure on the Emission Quantum Yield, *Inorg. Chem.*, **50**, 5417–5429, 2011.
36. ZINNER, L. B.; BRITO, H. F.; Synthesis and Properties of Complexes between Lanthanide Trifluoro- Acetates and 2-picoline-N-oxide (2-picNO); *Inorganica Chimica Acta*, **110**, 175-179, 1985.
37. THIM, G. P.; BRITO, H. F.; SILVA, S. A.; OLIVEIRA, M. A. S.; FELINTO, M. C. F. C.; Preparation and optical properties of trivalent europium doped into cordierite using the sol–gel process, *Journal of Solid State Chemistry*, **171**, 375–381, 2003.
38. TEOTONIO, E. E. S.; BRITO, H. F.; FELINTO, M. C. F. C.; THOMPSON, L. C.; YOUNG, V. G.; MALTA, O. L.; Preparation, crystal structure and optical spectroscopy of the rare earth complexes ($RE^{3+} = Sm, Eu, Gd$ and Tb) with 2-thiopheneacetate anion, *Journal of Molecular Structure*, **751**, 93–102, 2005.
39. LAVÍN, V.; RODRÍGUEZ-MENDOZA, Martín, U. R.; I. R.; RODRÍGUEZ, V. D.; Optical spectroscopy analysis of the Eu^{3+} ions local structure in calcium diborate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **319**, 200–216, 2003.
40. BONZANINI, R.; DIAS, D. T.; GIROTTO, E. M.; MUNIZ, E. C.; BAESSO, M. L.; CAIUT, J. M. A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; BENTO, A. C.; RUBIRA, A. F. ; Spectroscopic properties of Polycarbonate and poly(methyl methacrylate) blends doped with europium (III) acetylacetonate, *Journal of Luminescence*, **117**, 61 – 67, 2006.

41. KAI, J.; PARRA, D.F.; BRITO, H.F.; Polymer matrix sensitizing effect on photoluminescence properties of Eu^{3+} β -diketonate complex doped into poly- β -hydroxybutyrate (PHB) in film form, *J. Mater. Chem.*, **18**, 4549–4554, 2008.
42. SILVA, R.R.C., **A luminescência do Eu^{3+} para elucidação estrutural: Apropriação e utilização de conceitos e linguagens por estudantes de iniciação científica**, Dissertação de Mestrado, Universidade de Franca, 2010.
43. TEOTONIO, E.E.S.; FELINTO, M.C.F.C.; BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; TRINDADE, A.C.; NAJJAR, R.; STREK, W.; Synthesis, crystalline structure and photoluminescence investigations of the new trivalent rare earth complexes (Sm^{3+} , Eu^{3+} and Tb^{3+}) containing 2-thiophenecarboxylate as sensitizer, *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 452-460, 2004.
44. SOUZA, E. R.; SILVA, I.G.N.; TEOTONIO, E.E.S., FELINTO, M.C.F.C.; BRITO, H.F.; Optical properties of red, green and blue emitting rare earth benzene tricarboxylate compounds, *Journal of Luminescence*, **130**, 283–291, 2010.
45. BRUCE, P.Y.; *Química Orgânica*, 4ª ed., **2**, Pearson Prentice Hall, 2006.
46. AMORIM, B.N.; **Síntese e Caracterização dos Cloroacetatos de Lantanídeos (III) com o Ligante Amídico Oenantolactama**, Monografia, Departamento de Química-UFES, 2004.
47. MADAN, S.K.; DENK, H.H.; Metallic complexes of ϵ -caprolactam, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1049-1058, 1965.
48. MARINHO, E.P.; MELO, D.M.A.; ZINNER, L.B.; ZINNER, K.; CASTELLANO, E.E.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.; ISOLANI, P.C.; VICENTINI, G.; Neodymium (III) and europium (III) picrate complexes with 2-azacyclononanone: spectroscopy and structure, *Polyhedron*, **16** (20), 3519-3523, 1997.

49. TEOTONIO, E.E.S.; FETT, G.M.; BRITO, H.F.; FAUSTINO, W.M.; SA´, G.F.; FELINTO, M. C.F.C.; SANTOS, R.H.A.; Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis- and tris -(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior, *Journal of Luminescence*, **128**, 190 – 198, 2008.

50. KAI, J.; FELINTO, M.C. F. C.; NUNES, L. A.O.; MALTA, O.L.; BRITO, H.F.; Intermolecular energy transfer and photostability of luminescence-tuneable multicolour PMMA films doped with lanthanide- β -diketonate complexes, *Journal of Materials Chemistry*, on line, 2011.

51. FELINTO, M.C.F.C.; TOMIYAMA, C.S.; BRITO, H.F.; TEOTONIO, E.E.S.; MALTA, O.L.; Synthesis and luminescent properties of supramolecules of β -diketonate of Eu(III) and crown ethers as ligands, *Journal of Solid State Chemistry*, **171**, 189–194, 2003.

52. MONTEIRO, J. H. S. K.; **Foto e eletroluminescência de complexos de samário, európio e gadolínio trivalentes com a beta-dicetonata e o fosfinóxido quelante dppmo**, Dissertação, Instituto de Química- Unesp, Araraquara, 2010.

53. SILVA, W. E.; **Sistemas Trinucleares Contendo Íons Lantanídeos**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2006.

54. SOUZA, A.P.; RODRIGUES, L.C.V.; BRITO, H.F.; ALVES Jr, S.; MALTA, O.L.; Photoluminescence study of new lanthanide complexes with benzene seleninic acids, *Journal of Luminescence*, **130**, 181 – 183, 2010.

55. BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; MENEZES, J.F.S.; Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethylsulfoxide, *Journal of Alloys and Compounds*, **303–304**, 336–339, 2000.

56. NAKAGAWA, K.; AMITA, K.; MIZUNO, H.; INOUE, Y.; HAKUSHI, T.; Preparation of some lanthanoid picrates and the behavior of their water of hydration, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 2037- 2040, 1987.
57. YONGCHI, T.; YINGQIU, L.; Infrared and raman spectra of rare earth picrate hydrates, *J. Mol. Sci.*, **5**, 1, 83-92, 1987.
58. FERNANDES, L.C.; MATOS, J.R.; ZINNER, L.B.; VICENTINI, G.; ZUKERMAN-SCHPECTOR J.; Crystal structures, spectroscopic, TG and DSC studies of lanthanide picrate complexes with 4-methylmorpholine N-oxide (MMNO), *Polyhedron*, **19**, 2313 – 2318, 2000.
59. MIRANDA Jr., P.; CARVALHO, C.C.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.; ISOLANI, P.C.; VICENTINI, G.; ZINNER, L.B.; Synthesis and structure of lanthanide(III) picrate complexes with 1,3-dithiane-1-oxide, *Journal of Alloys and Compounds*, **303–304**, 162–167, 2000.
60. MELO, C.V.P.; VICENTINI, G.; ISOLANI, P.C.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.; CASTELLANO, E.E.; Complexes between lanthanide picrates and N,N-dimethylacetamide (DM A)- synthesis, characterization and structure of the samarium compound, *Journal of Alloys and Compounds*, 242-245, 1998.
61. CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. ; Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV. Eu^{3+} , *Journal Of Chemical Physics*, **49**(10), 1968.
62. FORSBERG, J.H.; Complexes of lanthanides (III) ions, *Coord. Chem. Rev.*, **10**, 195-226, 1973.
63. FERREIRA, R.A. S.; NOBRE, S.S.; GRANADEIRO, C.M.; NOGUEIRA, H.I.S.; CARLOS, L.D.; MALTA, O.L.; A theoretical interpretation of the abnormal ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ intensity based on the Eu^{3+} local coordination in the $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

polyoxometalate, *Journal of Luminescence*, **121**, 561 – 567, 2006.

64.FAUSTINO, W. M.;MALTA, O. L.;SA´, G. F.; Intramolecular Energy Transfer Through Charge Transfer States in Lanthanide Compounds, *The Journal Of Chemical Physics*, **122**, 054109, 2005.

65.TEOTONIO, E.E.S.;ESPÍNOLA, J.G.P.;BRITO, H.F.;MALTA, O.L.; OLIVEIRA,S.F.; FARIA, D. L.A.;IZUMIBAL,C.M.S.;Influence of the N-[methylpyridyl]acetamide ligands on the photoluminescent properties of Eu(III)-perchlorate complexes, *Polyhedron*, **21**, 1837-1844, 2002.

66.MARTINS, R.F.;NERI, C.R.;FILHO, P.C.S.;SERRA, O.A.;OLIVEIRA,K.T.; Estudos fotoluminescentes em compostos de íons terras raras coordenados por um derivado carbazólico, *Quim. Nova*, **33**, 2118 – 2123, 2010.

67.ARAUJO, A.A.S.; BRITO, H.F.;MALTA, O.L.;MATOS, J.R.;TEOTONIO, E.E.S.;STORPIRTIS, S.;IZUMI, C.M.S.;Synthesis and photophysical study of highly luminescent coordination compounds of rare earth ions with thenoyltrifluoroacetate and AZT, *Journal of Inorganic Biochemistry*,**88**, 87–93, 2002.

68.MALTA, O.L.;ANTIE-FINDACEV,E.;LEMAITRE-BLAISE, M.;MILICIC-TANG, A.;TAIBI, M.;The Crystal Field Strength Parameter and the Maximum Splitting of the 7F_1 Manifold of the Eu^{3+} Ion in Oxides, *J. Alloys Compound*, **228**, 41, 1995.

69. SÁ, G.F.; MALTA, O.L.;DONEGÁ, C.M.;SIMAS, A.M.;LONGO, R.L.;SANTA-CRUZ, P.A.;SILVAJr, E.F.; Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes, *Coordination Chemistry Reviews*,**196**, 165 – 195, 2000.

70.SANTA-CRUZ, P.A.; TELES, F.S.; Spectra Lux Software v.2.0; Ponto Quântico Nanodispositivos.

71.MARTINS, R.F.;NERI, C.R.;FILHO,P.C.S.;SERRA,O.A.;OLIVEIRA,K.T.; Estudos fotoluminescentes em compostos de íons terras raras coordenados por um derivado carbazólico, *Quim. Nova*, **33** (10), 2118-2123, 2010.