

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA – CAMPUS I
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – BACHARELADO**

Jéssica Maria Luis Rosa

**NOVOS COMPOSTOS DE ÍONS LANTANÍDEOS COM LIGANTES β -
DICETONATOS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES
LUMINESCENTES**

João Pessoa - PB

2017

Jéssica Maria Luis Rosa

**NOVOS COMPOSTOS DE ÍONS LANTANÍDEOS COM LIGANTES β -
DICETONATOS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES
LUMINESCENTES**

Trabalho de Conclusão de Curso,
requisito parcial para obtenção do grau
de Bacharel em Química, submetido ao
Curso de Graduação em Química –
Bacharelado, da Universidade Federal
da Paraíba.

Orientador(a): Prof(a). Ercules E. S. Teotônio

João Pessoa - PB

2017

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

R789n Rosa, Jéssica Maria Luis.

Novos compostos de íons lantanídeos com ligantes
B-dicetonatos : síntese, caracterização e propriedades
luminescentes / Jéssica Maria Luis Rosa. - João Pessoa,
2017.

25 f. : il.

Orientação: Ercules E S Teotônio.
Monografia (Graduação) - UFPB/CCEN.

1. Lantanídeos. 2. B-dicetonas. 3. Luminescência. I.
Teotônio, Ercules E S. II. Título.

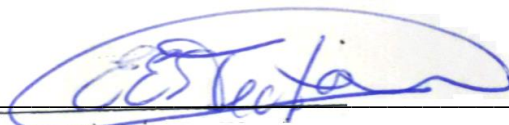
UFPB/BC

Jéssica Maria Luis Rosa

**NOVOS COMPOSTOS DE ÍONS LANTANÍDEOS COM LIGANTES β -
DICETONATOS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES
LUMINESCENTES**

Trabalho de Conclusão de Curso,
requisito parcial para obtenção do grau
de Bacharel em Química, submetido ao
Curso de Graduação em Química –
Bacharelado, da Universidade Federal
da Paraíba.

Data de aprovação: 16 / 12 / 2017



Prof(a). Ercules E. S. Teotônio (Presidente/Orientador)



Prof(a). Gabriela Fehn Fiss (UFPB)



Prof(a). Wagner de Mendonça Faustino (UFPB)

RESUMO

Um mecanismo de transferência de energia intramolecular via absorção da radiação na região do ultravioleta por parte do ligante, de forma não radiativa para o íon Ln^{3+} , foi estabelecido, ocorrendo, em seguida, a emissão de radiação na região do visível. Este processo é, hoje em dia, conhecido como efeito antena. Portanto, o presente trabalho teve por objetivo fornecer um melhor entendimento sobre as estruturas dos complexos e interações entre os ligantes antenas e o centro metálico Ln^{3+} . Os complexos $[\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{NO}_3)(\text{phen})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+}) foram sintetizados e caracterizados por espectroscopia no infravermelho, confirmando a presença dos ligantes utilizados na síntese do composto. O estudo fotoluminescente realizado a partir de seus espectros de excitação e emissão mostra que são apresentadas as bandas finas características das transições interconfiguracionais dos íons lantanídeos, sendo exibidas as cores vermelha para o Európio e verde para o Tébrio. Também é observado que os espectros de emissão não apresentaram a banda larga referente ao ligante acac, indicando que os processos de transferência de energia do estado tripleto do ligante para os níveis excitados do íon lantanídeo são eficientes. O valor de eficiência quântica do complexo contendo Eu^{3+} foi de 64,25%, ou seja, um resultado muito satisfatório.

Palavras-chave: lantanídeos; β -dicetonas; efeito antena; complexos; luminescência.

ABSTRACT

A mechanism of intramolecular energy transfer via absorption of the radiation in the ultraviolet region by the ligand, non-radiatively for the Ln^{3+} ion, was established, and then the emission of radiation in the region of the visible. This process is antenna effect. Therefore, this work aimed to provide a better understanding of the structures of the complexes and interactions between the antenna ligands and the Ln^{3+} metal center. The complexes $[\text{Ln}(\text{acac})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ and Tb^{3+}) were synthesized and characterized by infrared spectroscopy, confirming the presence of the ligands used in the synthesis of the compound. The photoluminescent study carried out from its excitation and emission spectra shows that the thin bands characteristic of the interconfiguration transitions of the lanthanide ions are presented, with the colors red for Europium and green for the Terbium. The emission spectra did not show the broadband related to the acac binder, indicating that the processes of energy transfer from the triplet state of the binder to the excited levels of the lanthanide ion are efficient. The quantum efficiency value of the complex containing Eu^{3+} was of 64.25%, a very satisfactory result.

Keywords: lanthanides; β -diketones; antenna effect; complexes; luminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Dieke para íons Lantanídeos dopados em matrizes cristalinas de LaF ₃	09
Figura 2. Diagrama de Jablonski: mecanismos de transferências de energia intra- e intermoleculares.....	10
Figura 3. Fórmula estrutural geral das β-dicetonas.....	12
Figura 4. Fórmula estrutural da 1,10-fenantrolina.....	13
Figura 5. (a) complexos [Ln(NO ₃) ₃ (phen) ₂] em luz natural e ultravioleta (b) complexos [Ln(acac)(NO ₃) ₂ (phen) ₂] em luz natural e ultravioleta.....	16
Figura 6. Espectros de Absorção no Infravermelho: a) 1,10-fenantrolina; b) pentano-2,4-diona; c) [Eu(acac)(NO ₃) ₂ (phen) ₂]	17
Figura 7. Espectro de excitação do [Eu(acac)(NO ₃) ₂ (phen) ₂]	18
Figura 8. Espectro de emissão [Eu(acac)(NO ₃) ₂ (phen) ₂]	19
Figura 9. Espectro de excitação do [Tb(acac)(NO ₃) ₂ (phen) ₂]	20
Figura 10. Espectro de emissão do [Tb(acac)(NO ₃) ₂ (phen) ₂]	21
Figura 11. Curva de decaimento do [Eu(acac)(NO ₃) ₂ (phen) ₂]	21

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	07
2 DESENVOLVIMENTO.....	08
2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	08
2.1.1 Íons Lantanídeos.....	08
2.1.2 Transferência de Energia.....	10
2.1.3 β-Dicetonas.....	11
2.1.4 Fenantrolina.....	13
2.1.5 Propriedades Luminescentes	13
2.2 METODOLOGIA.....	14
2.2.1 Síntese dos Nitratos de Ln(III) com 1,10-Fenantrolina.....	15
2.2.2 Síntese do [Ln(acac)₂(NO₃)(phen)₂]	15
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	15
2.3.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho – IV.....	16
2.3.2 Fotoluminescência do Eu³⁺.....	18
2.3.3 Fotoluminescência do Tb³⁺.....	20
2.3.4 Eficiência quântica.....	21
3 CONCLUSÃO.....	23
REFERÊNCIAS.....	24

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a química de coordenação de compostos de íons lantanídeos trivalentes tem mostrado grande interesse em lantanídeos que emitem radiação na região do infravermelho próximo e visível, devido ao grande número de aplicações, como dispositivos eletroluminescentes, sistemas a laser, ensaios imunológicos, amplificação óptica, telecomunicações, sensores analíticos, sondas luminescentes e camadas emissoras em diodos orgânicos emissores de luz (*OLEDs*) (BÜNZLI; FIGUET, 2005).

As aplicações se utilizam das propriedades intrínsecas das estruturas de níveis de energia dos íons Ln^{3+} , que são as bandas de emissão muito finas (que surgem das transições intraconfiguracionais $4f-4f$) e longos tempos de vida de luminescência, além de muitos de seus complexos apresentarem alta eficiência de emissão. Essas características espectroscópicas dependem bastante do íon metálico e dos ligantes orgânicos escolhidos. Além disso, suas propriedades luminescentes também podem ser influenciadas pelos processos de síntese e por fatores estruturais, como as interações intra- e intermoleculares (BRITO et al., 2009)

Os objetivos deste trabalho visam fornecer um melhor entendimento sobre as estruturas dos complexos e interações entre os ligantes antenas e o centro metálico Ln^{3+} , permitindo a obtenção de compostos com elevada luminescência nas regiões do visível e NIR (near infrared). Outro ponto a ser estudado será a possibilidade de transferência de energia intraligante, uma vez que as classes de antenas utilizadas apresentam estados eletrônicos excitados com diferentes energias, característica que pode ser utilizada para fornecer caminhos adequados de transferência de energia para o íon Ln^{3+} .

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.1 Íons Lantanídeos

Metais lantanídeos (Ln^{3+}) são todos os elementos com número atômico de 57 a 71 (do Lantânio ao Lutécio), em um total de 15 elementos. A configuração eletrônica destes elementos baseia-se na configuração do Xenônio $[\text{Xe}]4f^n5s^2$, com n variando entre 1 a 14. O estado trivalente é observado em todos os Ln^{3+} , embora alguns lantanídeos como o Ce, Pr, Tb, Eu e Yb apresentem os estados de oxidação 2+ e 4+, mas estes estados são menos estáveis comparados aos trivalentes. Os íons lantanídeos que não apresentam elétrons 4f ou que apresentam esta camada completa (La^{3+} e Lu^{3+}) não possuem níveis de energia eletrônicos que possam induzir aos processos de excitação e de emissão de luminescência. Já os íons do Ce^{3+} ao Yb^{3+} possuem orbitais 4f parcialmente preenchidos e, assim, apresentam níveis de energia característicos, exibindo uma variedade de propriedades luminescentes na região do UV-Vis e infravermelho (SILVA JÚNIOR, 2011).

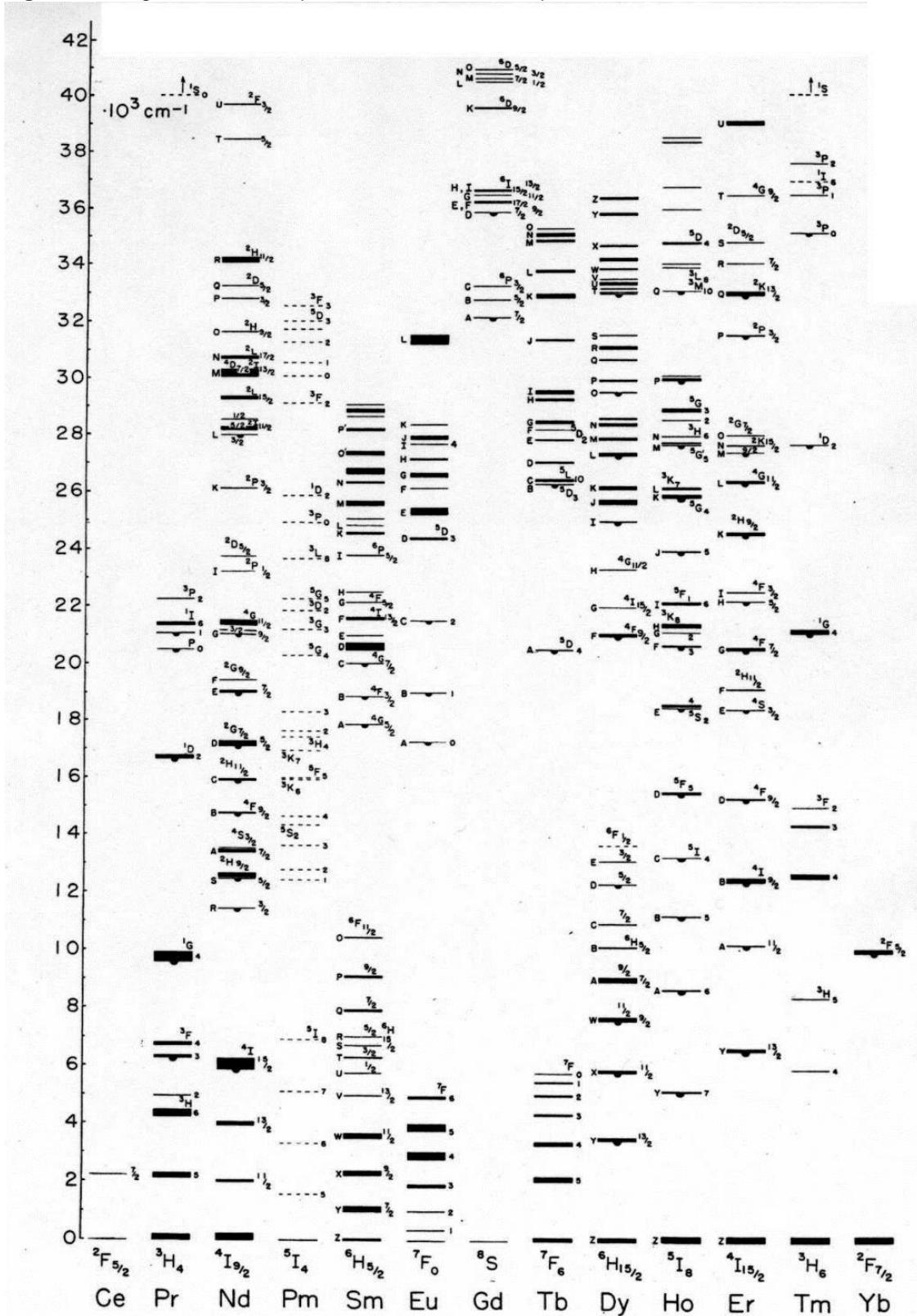
O desdobramento dos níveis de energia não são muito afetados pelo ambiente químico em torno do íon lantanídeo, devido à blindagem que as subcamadas $5s^2$ e $5p^6$ mais externas proporcionam em relação aos elétrons 4f. Diferentemente dos íons de metais de transição, cujos elétrons 3d, localizados na camada mais externa, são bastante afetados pelo ambiente químico ou devido à interação do campo ligante (BATISTA, 2011).

Os íons Ln^{3+} possuem coeficientes de absorvidade molar extremamente baixos e, conseqüentemente, apresentam baixas intensidades de absorção e emissão, devido às transições intraconfiguracionais $4f-4f$ serem proibidas por paridade (regra de Laporte). Por isso, a excitação direta do íon se torna pouco atrativa para aplicações que visam obter altas intensidades de luminescência, problema este que pode ser contornado através da sensibilização do íon metálico pela adição de certos ligantes orgânicos na sua primeira esfera de coordenação (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

Com isso, a estrutura dos níveis de energia dos íons Ln^{3+} , também conhecida como diagrama de Dieke (Figura 1), foi obtida experimentalmente a partir do espectro

óptico de cada um dos íons dopados em matrizes cristalinas de LaF₃. Este diagrama é tomado como referência em quase todos os ambientes químicos (CARNALL, 1988).

Figura 1 - Diagrama de Dieke para íons lantanídeos dopados em matrizes cristalinas de LaF₃.

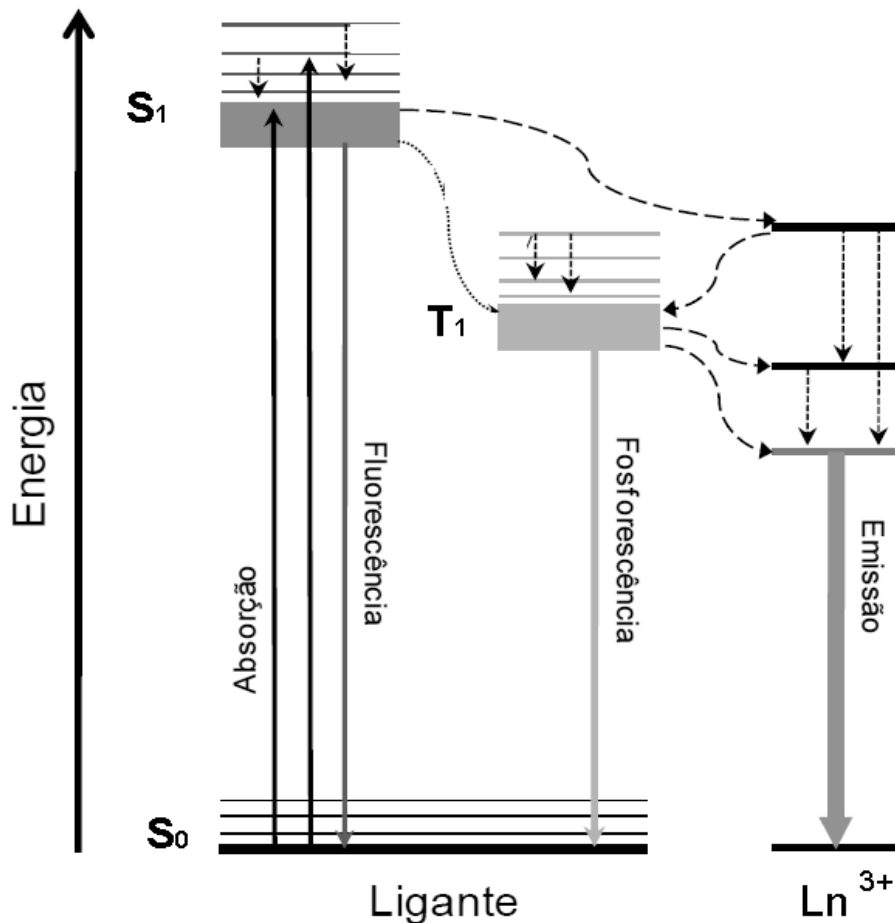


Fonte: CARNALL, 1988.

2.1.2 Transferência De Energia

O processo de emissão envolve, inicialmente, a absorção de energia pela parte orgânica do complexo, excitando os elétrons do estado singlete fundamental S_0 para um estado eletrônico de maior energia (estado excitado), emitindo radiação eletromagnética ao retornar para o estado fundamental, podendo ocorrer os seguintes processos demonstrados no Diagrama de Jablonski, na Figura 2 (BINNEMANS, 2009):

Figura 2 - Diagrama de Jablonski: mecanismos de transferências de energia intra- e intermoleculares



- Na fluorescência, as transições eletrônicas envolvem estados com os mesmos números quânticos de spin total (transição eletrônica $S_1 \rightarrow S_0$). Neste caso, a emissão da transição do nível emissor S_1 para algum dos níveis vibracionais do estado eletrônico S_0 apresenta tempos de vida de aproximadamente 10^{-9} s.

- O estado excitado singleto S_1 pode sofrer um decaimento não radiativo (perda de energia por emissão de calor), chamado de cruzamento intersistema (*ISC-Intersystem crossing*), para o estado tripleto T_1 .
- A fosforescência ocorre entre estados que apresentam mudança no número quântico de spin total, ou seja, em transições proibidas por spin (transição eletrônica $T_1 \rightarrow S_0$). O tempo de vida da radiação emitida neste caso é da ordem de 10^{-3} s. (DIAS et al., 2008).
- O estado S_1 do ligante pode transferir energia para um estado excitado 4f, o qual pode decair não radiativamente até um estado 4f excitado de menor energia.
- O estado excitado 4f pode, também, transferir energia para o estado excitado tripleto T_1 do ligante.
- Pode ocorrer transferência de energia do estado excitado T_1 do ligante para um estado excitado 4f do íon Ln^{3+} .
- O estado excitado 4f do íon Ln^{3+} , por fim, decai radiativamente até seu estado fundamental.

Em 1942, foi observado por Weissman que, ao excitar complexos de íons Eu^{3+} coordenados com certos ligantes que apresentavam forte absorção na região do ultravioleta, havia um grande aumento na intensidade de luminescência localizada no íon metálico central.

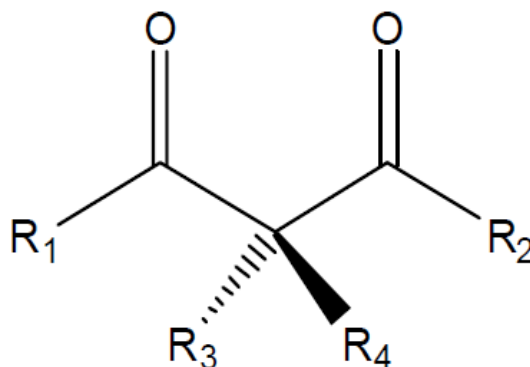
Assim, um mecanismo de transferência de energia intramolecular via absorção da radiação na região do ultravioleta por parte do ligante de forma não radiativa à energia para o íon Ln^{3+} foi estabelecido, ocorrendo em seguida a depopulação dos seus estados excitados ${}^{2S+1}L_J$ através de emissão de radiação na região do visível. Este processo é, hoje em dia, conhecido como efeito antena (TEOTÔNIO et al., 2006).

2.1.3 β -Dicetonas

Dentre os ligantes que apresentam potencial para atuar como boas antenas, podem ser destacados os β -dicetonatos alifáticos, uma das classes mais estudadas por apresentarem os principais requisitos necessários para que possam agir como

sensibilizadores para íons Ln^{3+} , obtendo-se em geral, compostos altamente luminescentes (SILVA JÚNIOR, 2011).

Figura 3 - Fórmula estrutural geral das β -dicetonas



A acetilacetona (Hacac) é a β -dicetona que possui a estrutura mais simples e de menor massa molecular, na qual os substituintes (R_3 e R_4) são hidrogênios e os substituintes (R_1 e R_2) são grupos metila. As demais β -dicetonas são derivadas da acetilacetona (Hacac) pela substituição desses grupos.

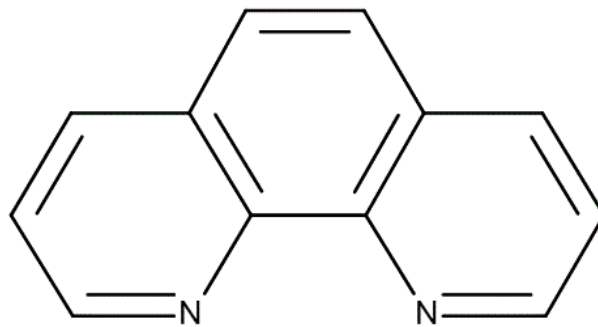
Os grupos substituintes nas estruturas dos ligantes β -dicetonatos têm significativa influência nas posições energéticas dos estados tripletos, de forma que é possível, através da mudança destes grupos, sintonizar a posição dos estados excitados dos ligantes, otimizando, assim, os processos de transferência de energia ligante- Ln^{3+} . Além disso, as energias dos estados tripletos dos ligantes β -dicetonatos podem sofrer alterações através da mudança do número destes ligantes coordenados ao centro metálico (SILVA JÚNIOR, 2011).

A presença de diferentes ligantes sensibilizadores coordenados ao centro metálico possibilita a existência de diferentes caminhos de transferência de energia intramolecular, o que pode favorecer o aumento da luminescência do íon Ln^{3+} . Essas alterações evidenciam que complexos tetraquis-, tris-, bis- e mono-dicetonatos, mesmo apresentando um único tipo de ligante β -dicetonato, podem apresentar características luminescentes muito diferentes (TEOTONIO, 2004; XI-LI LI 2013).

2.1.4 Fenantrolina

A 1,10-fenantrolina apresenta dois sítios de coordenação (dois átomos de nitrogênio) em posições que favorecem a ligação com vários íons metálicos, sendo um excelente quelante. Apresenta alta absorvidade molar, sendo por este motivo, usada frequentemente como antena para a excitação indireta de íons de metal que possui uma baixa absorvidade molar, ou seja, quando a excitação direta deste metal é ineficiente (BENCINI, 2010).

Figura 4 - Fórmula estrutural da 1,10-fenantrolina (BENCINI, 2010)



2.1.5 Propriedades Luminescentes

O coeficiente A_{01} associado à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é quase insensível ao ambiente químico e seu valor é aproximadamente $0,31 \times 10^{-11} \cdot \eta^3 \cdot \sigma^3$. Assim, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ pode ser considerada como um padrão interno na determinação dos coeficientes de emissão espontânea das transições que apresentam caráter de dipolo-elétrico puro (transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$ ou 6) (de SÁ et al., 2000). Como essas transições são provenientes do mesmo nível emissor, a dependência das intensidades com a população deste nível é a mesma, ou seja, $N = (I_{0J} / \hbar \omega_{0J} A_{0J}) = (I_{01} / \hbar \omega_{01} A_{01})$. Rearranjando, tem-se uma expressão mais geral para determinar os coeficientes A_{0J} :

$$A_{0J} = A_{01} \left(\frac{B_{0J}}{B_{01}} \right) \quad (\text{Equação 1})$$

Em que B_{01} e B_{0J} são as intensidades de luminescência integradas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=2, 4$ e 6), cujas energias dos baricentros são u_{01} e u_{0J} , respectivamente. Com todos os valores de A_{0J} , podemos calcular o coeficiente de emissão espontânea total do nível emissor 5D_0 , para o caso do íon Eu^{3+} que é dado por: $A_{rad} = \sum_{J=1,2,4,6} A_{0J}$. Os valores de A_{rad} , podem ser utilizados para a determinação dos valores de eficiência quântica do nível emissor 5D_0 (η) do íon Eu^{3+} , usando a relação abaixo:

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (\text{Equação 2})$$

Na equação acima, o valor da taxa não-radiativa (A_{nrad}) para cada complexo pode ser determinada pela subtração da taxa radiativa a partir da taxa total, sendo a taxa total determinada a partir de ajustes das curvas de decaimentos de luminescência do estado emissor à uma função exponencial ($A_{total} = 1/\tau$).

2.2 METODOLOGIA

Geralmente a síntese dos complexos de íons lantanídeos são feitas em uma única etapa, adicionando-se todos os ligantes ao mesmo tempo. A rota de síntese adotada neste trabalho foi dividida em duas etapas, onde o ligante acac só é adicionado na segunda etapa. Essa rota foi escolhida devido ao fato de que, ao colocar o ligante acac diretamente com o nitrato de íon lantanídeo, o acac remove todos os nitratos, coordenando-se no lugar destes, independentemente da presença ou não da fenantrolina. Assim, ao adicionar primeiramente o ligante neutro fenantrolina, este impede estericamente a remoção de todos os nitratos na adição do ligante acac na segunda etapa, evitando a formação de um complexo tris-dicetonado.

2.2.1 Síntese dos Nitratos de Ln(III) com 1,10-Fenantrolina

Para a síntese do $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$, foi preparada uma solução etanólica de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$, e adicionado na proporção 1:2 em uma solução etanólica contendo 1,10-fenantrolina de forma lenta, sob agitação. A precipitação do complexo ocorre imediatamente. As condições foram mantidas por 10 minutos. Em seguida, o sistema foi mantido em repouso à temperatura ambiente, e o complexo obtido foi lavado com etanol, recolhido e seco sob pressão reduzida. Este procedimento foi adotado para a síntese do complexo análogo de $\text{Eu}(\text{III})$.

2.2.2 Síntese do $[\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{NO}_3)(\text{phen})_2]$

Foi preparada inicialmente uma solução metanólica de acetilacetona (pentano-2,4-diona ou acac) na proporção 2:1 com pH ajustado para aproximadamente 7 (para promover a desprotonação do ligante) e uma solução metanólica do complexo produzido anteriormente. Esta última solução apresentou-se turva, devido a sua baixa solubilidade. De forma lenta, o acac foi vertido sobre a solução do complexo, mantendo sob agitação e aquecimento em 50°C para total solubilização. Após aproximadamente 15 minutos, a solução, que era inicialmente turva, tornou-se límpida e não apresentou luminescência. Depois de solubilizado completamente, o sistema foi mantido em repouso à temperatura ambiente até sua completa cristalização, observada pela forte luminescência no ultravioleta. O complexo obtido foi lavado com etanol, recolhido e seco sob pressão reduzida.

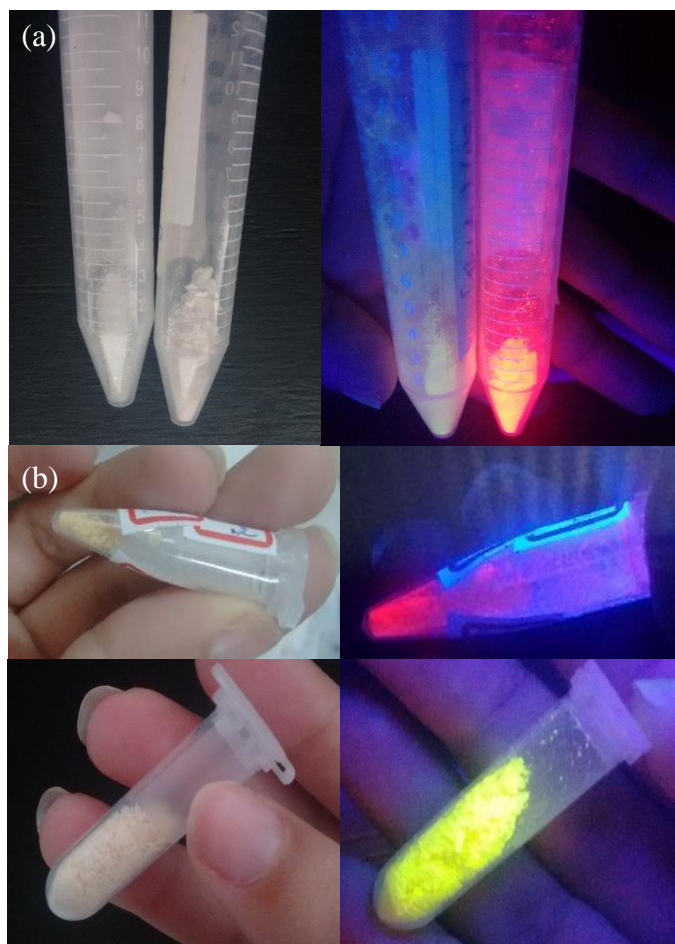
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os complexos $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$ foram obtidos instantaneamente após a adição do ligante, formando um pó branco muito fino. Apresenta luminescência na respectiva cor do íon presente, mas com aparência leitosa/esbranquiçada, como apresentado na Figura 5(a).

Os complexos $[\text{Ln}(\text{acac})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+}), mostrados na Figura 5(b), foram isolados na forma sólida de aparência amarelo-pálido, estáveis em condições ambiente. São insolúveis em água, etanol e acetona. Os sólidos obtidos

(figura 6) apresentam forte luminescência de cor vívida, vermelha para o complexo de Európio e verde para o complexo de Térbio.

Figura 5 – (a) complexos $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2]$ em luz natural e em ultravioleta (b) complexos $[\text{Ln}(\text{acac})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ em luz natural e ultra violeta

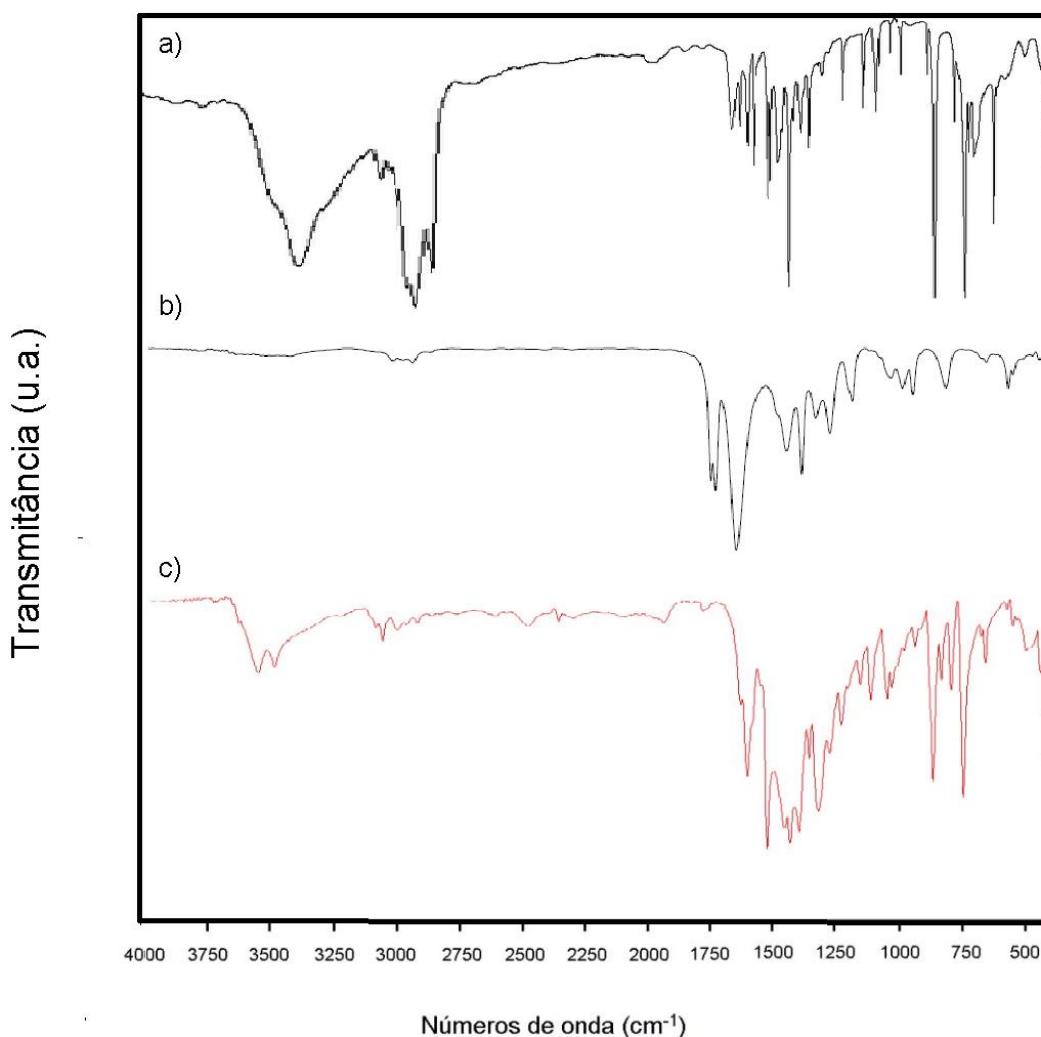


2.3.1 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho – IV

Devido ao elevado número de átomos nos complexos obtidos, tem-se uma elevada complexidade na interpretação dos seus espectros vibracionais.

A Figura 6 apresenta os espectros de absorção no infravermelho para 1,10-fenantrolina, Hacac, e o complexo $[\text{Eu}(\text{acac})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$.

Figura 6 - Espectros de absorção no infravermelho: a) 1,10-fenantrolina; b) pentano-2,4-diona; c) [Eu(acac)(NO₃)₂(phen)₂].



Em relação ao espectro de absorção no infravermelho do composto 1,10-fenantrolina (Fig. 6.a), o complexo apresenta diminuição na intensidade dos modos vibracionais angulares referentes ao grupo C=N do anel, em ~ 700 e 850 cm^{-1} , indicando a coordenação com o centro metálico.

Já o espectro de absorção no infravermelho do composto Hacac na figura 6.b apresenta uma banda intensa em 1709 e 1728 cm^{-1} , atribuída ao modo de estiramento C=O simétrico das formas S-cis e S-trans do composto, e uma banda larga em 1624 cm^{-1} resultante do estiramento assimétrico das ligações conjugadas C-C e C-O da forma enólica e a deformação angular das ligações O-H. No espectro do complexo (Fig. 6.c), a banda do estiramento do grupo carbonil da dicetona não é observada e a banda da forma enólica está deslocada para a região de menor energia ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$), indicando a presença do anel quelato.

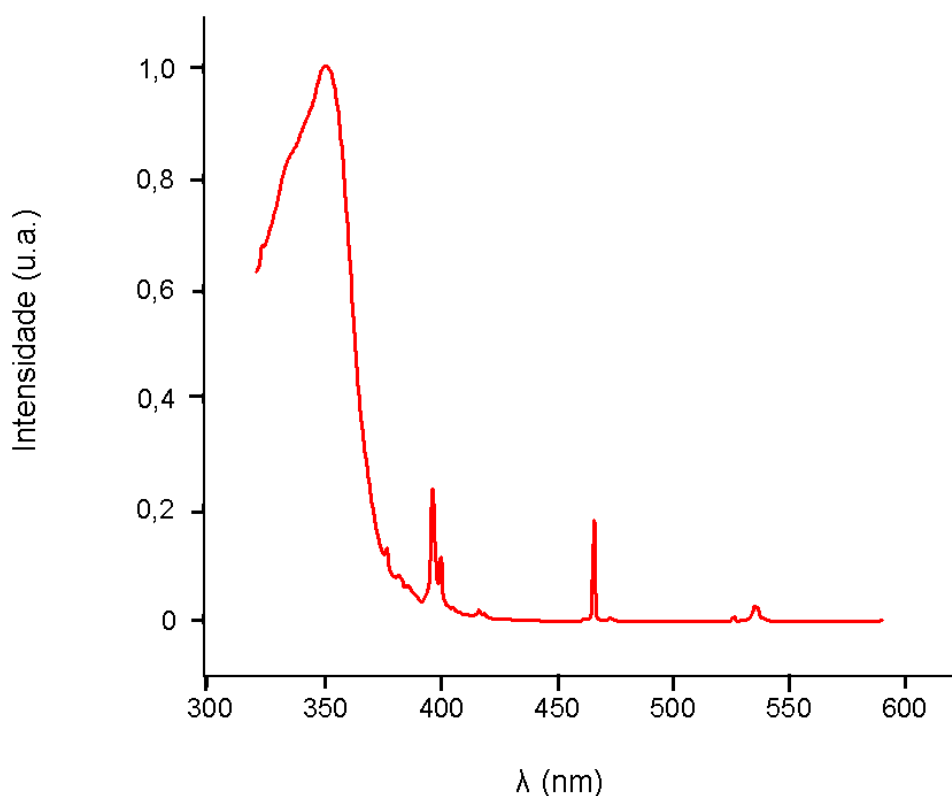
O íon nitrato (NO_3^-) pode se coordenar ao centro metálico de modo monodentado, bidentado ou em ponte. A presença do íon nitrato no complexo pode ser inferida a partir do surgimento de três sinais atribuídos aos modos vibracionais $\nu(\text{N}=\text{O})$, $\nu_\alpha(\text{NO}_2)$ e $\nu_s(\text{NO}_2)$, os quais surgem em aproximadamente 1480, 1310 e 1025 cm^{-1} , respectivamente. A presença desses modos vibracionais sugerem que o ânion atua como um ligante bidentado coordenando-se ao Ln^{3+} de modo quelante.

2.3.2 Fotoluminescência do Eu^{3+}

O estudo da fotoluminescência dos complexos $[\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{NO}_3)(\text{phen})_2]$ foi realizado a partir de seus espectros de emissão e excitação, registrados em temperatura ambiente.

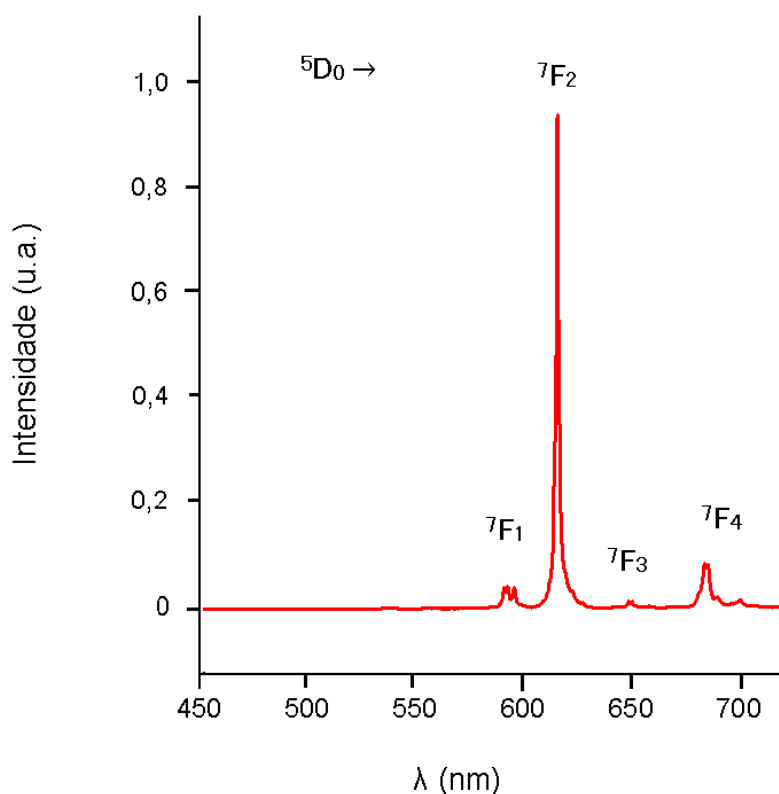
A Figura 7 mostra o espectro de excitação do complexo contendo Eu^{3+} , registrado no intervalo de 300 a 600 nm, com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, em 616 nm. As bandas finas são referentes às transições eletrônicas $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_J$ ($J = 0-6$), e a banda larga em até 390 nm é referente à transição $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ do ligante.

Figura 7 - Espectro de excitação do $[\text{Eu}(\text{acac})_2(\text{NO}_3)(\text{phen})_2]$



O espectro de emissão do complexo de Eu^{3+} (Fig. 8) foi obtido com excitação na transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_6$ do íon, em 30 nm. Desta forma, foi registrado o espectro no intervalo de 450 a 720 nm, região onde é mostrada as bandas finas correspondentes às transições intraconfiguracionais ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-6$).

Figura 8 - Espectro de emissão $[\text{Eu}(\text{acac})_2(\text{NO}_3)(\text{phen})_2]$

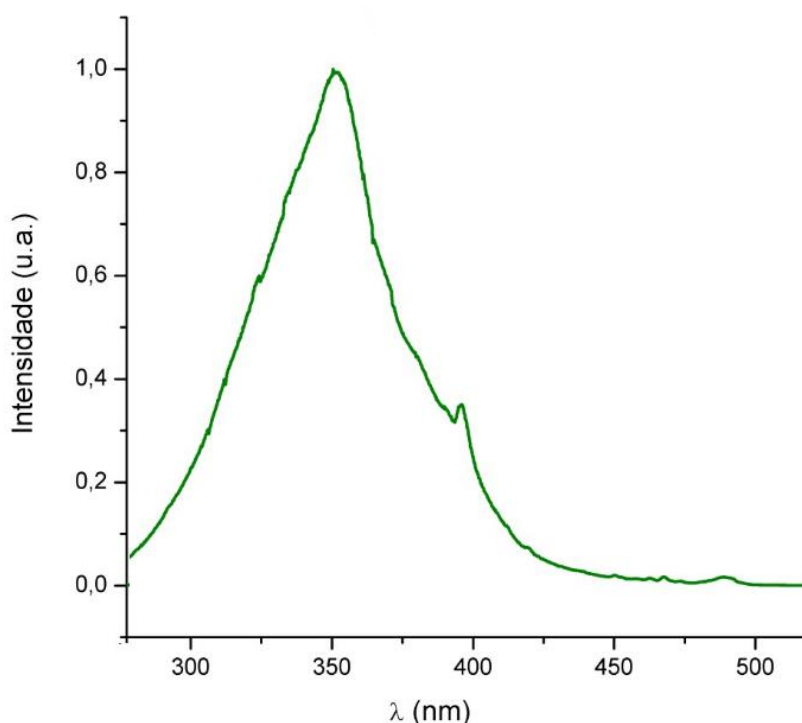


Lembrando que as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,3,5}$ são proibidas, essa regra pode ser “relaxada” pelo campo ligante. Essas bandas apresentam intensidades muito baixas. Também é observado que o ligante acac não apresenta banda larga resultante da fosforescência no intervalo de até 550 nm, indicando que os processos de transferência de energia do estado tripleto do ligante para os níveis excitados do európio são eficientes.

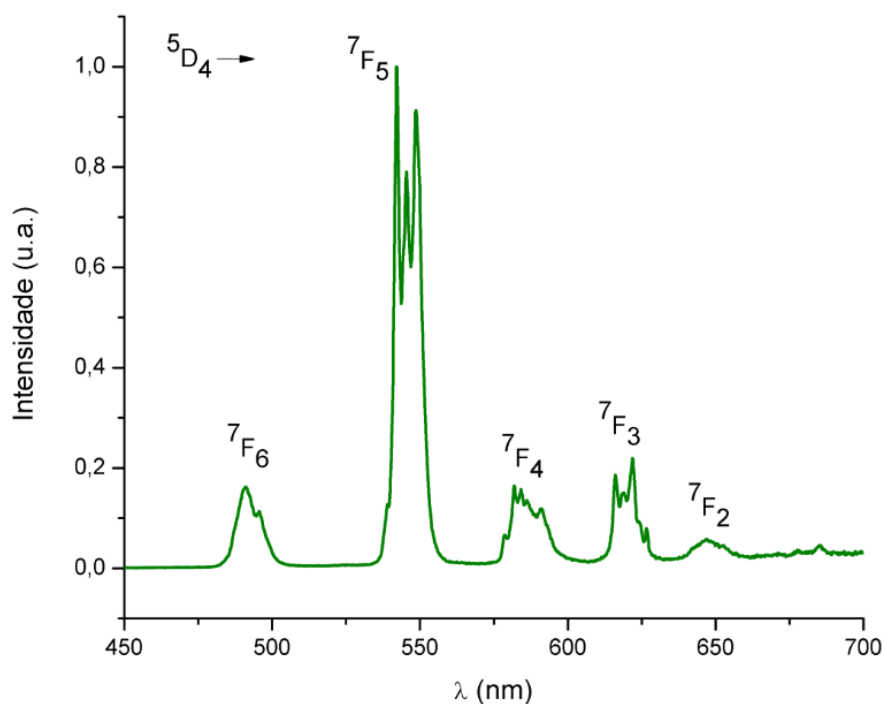
2.3.3 Fotoluminescência do Tb³⁺

A Figura 9 mostra o espectro de excitação do complexo contendo Tb³⁺, registrado no intervalo de 275 a 500 nm, com emissão monitorada na transição ⁵D₄ → ⁷F₅, em 545 nm. As bandas mais finas são referentes às transições eletrônicas ⁷F₆ → ⁵G₆ e ⁵D₄ (400 e 490 nm, respectivamente) do íon térbio, e a banda larga na faixa de até 420 nm é atribuída à transição S₀ → S₁ do ligante β-dicetonado.

Figura 9. Espectro de excitação do [Tb(acac)₂(NO₃)(phen)₂].

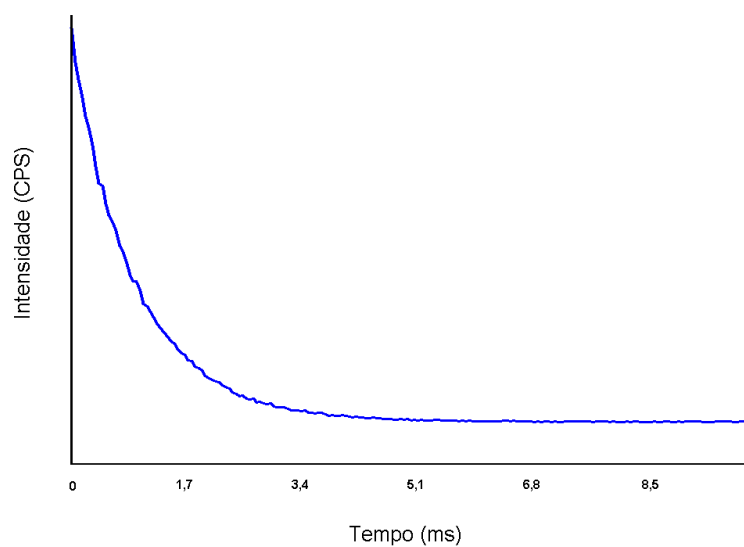


O espectro de emissão do complexo de Tb³⁺ (Fig. 10) foi obtido com excitação monitorada na banda de maior energia (relativa às transições S₀ → S₁ do acac), em 370 nm. Desta forma, foi registrado o espectro no intervalo de 450 a 700 nm, região correspondente às transições intraconfiguracionais ⁵D₄ → ⁷F_J (J = 0-6), e não apresenta emissões oriundas de ligante, indicando que a transferência de energia intramolecular do ligante para o íon é eficiente.

Figura 10 - Espectro de emissão do $[\text{Tb}(\text{acac})_2(\text{NO}_3)(\text{phen})_2]$ 

2.3.4 Eficiência Quântica

Os valores de rendimento quântico das amostras sólidas (q), foram determinados utilizando a esfera integradora acoplada a um espectrofluorímetro. Foi feita a curva de decaimento para o complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_2(\text{NO}_3)(\text{phen})_2]$, apresentada na Figura 11.

Figura 11 - Curva de decaimento do $[\text{Eu}(\text{acac})_2(\text{NO}_3)(\text{phen})_2]$ 

A partir desta curva de decaimento, foi calculado a eficiência quântica do complexo sintetizado, cujos resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores do cálculo da eficiência quântica de emissão

Tempo de vida (τ)	0,92007
Taxa radiativa (A_{rad})	~698,34
Taxa não-radiativa (A_{nrad})	~388,53
Taxa total (A_{total})	$1,087 \times 10^{-3}$
Eficiência quântica (η)	64,25%

A eficiência quântica apresentada pelo nível emissor do íon Eu^{3+} presente no complexo sintetizado neste trabalho é de 64,25%.

3 CONCLUSÃO

Neste trabalho, os complexos $[\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{NO}_3)(\text{phen})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+}) foram sintetizados, sendo obtidos na forma sólida de aparência cristalina amarelo-pálida, estáveis em condições ambiente. Mostraram-se insolúveis em água e pouco solúveis em solventes orgânicos, sendo necessário aquecimento.

Os complexos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho confirmando a presença dos ligantes utilizados na síntese do composto. O estudo fotoluminescente realizado a partir de seus espectros de excitação e emissão mostra que são apresentadas as bandas finas características das transições interconfiguracionais dos íons lantanídeos, sendo exibidas as cores vermelha para o Európio e verde para o Têrbio. Também foi observado que os espectros de emissão não apresentaram a banda larga referente ao ligante acac, indicando que os processos de transferência de energia do estado tripleto do ligante para os níveis excitados do íon lantanídeo são eficientes.

A partir de dados espectrais foram determinados os coeficientes de emissão radiativa e não-radiativa, resultando no valor de eficiência quântica do complexo contendo Eu^{3+} de 64,25%, ou seja, um resultado muito satisfatório.

Com isso, tem-se que o presente trabalho cumpriu com o objetivo de sintetizar complexos β -dicetonatos mistos, contendo o íon nitrato como ligante. Também foi realizada a caracterização e um breve estudo sobre processos de transferência de energia intramoleculares ligante-metal e ligante-ligante-metal dos compostos sintetizados.

REFERÊNCIAS

- BATISTA, P. K. **Desenvolvimento de β -dicetonas e estudo das propriedades luminescentes de complexos com íons lantanídeos**. Dissertação de mestrado em química. João Pessoa. 2011.
- BENCINI, A. Lippolis, V. **1,10-phenanthroline: A Versatile Building Block for the Construction of Ligands for Various Purposes**. *Coordination Chemistry Reviews*, Vol 254, n. 17-18, p. 2096-2180. 2010.
- BINNEMANS, K. **Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Material**. *Chemical Reviews* 109, p. 4283-4374, 2009.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C., *Luminescent materials*, Berlin: Springer, 1994.
- BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; FELINTO, M. C. F. C.; TEOTONIO E. E. S.; **Luminescence phenomena involving metal enolates in The Chemistry of Metal Enolates**, John Willey & Sons Ltd., 2009.
- BÜNZLI, J-C.G.; PIGUET, C., *Chem. Soc. Rev.*, 34, 12, 1048–77, 2005.
- BUKVETSKII, B. V. SHISHOV, A. S. MIROCHNIK, A. G. **Triboluminescence And Crystal Structure Of The Centrosymmetric Complex [Tb(NO₃)₂(Acac)(Phen)₂]-H₂O**. *Luminescence*, 2016.
- CARNALL, W. T. et al. **A Sitematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Cristal LaF₃**. Argonne National Laboratory, Report, ANL 88/8. 1988.
- FUKUDA, Y. NAKAO, A. HAYASHI, K. **Syntheses And Specific Structures Of Higher-Order Mixed Chelate Lanthanide Complexes Containing Terpyridine, Acetylacetonate, And Nitrate Ligands**. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 527–533. 2002.
- NAKAMOTO, K.; **Infrared and Raman Spectroscopy of Inorganic and Coordination Compounds**, 4th ed., Wiley Interscience: New York, 1986.
- SÁ, G.F. MALTA, O.L.; DONEGÁ, C.M.; SIMAS, A.M.; LONGO, R.; SANTA-CRUZ, P.A. da SILVA JR, E.F.; *Coord. Chem. Rev.*, 196, 165–195, 2000.
- SILVA JÚNIOR, F. A. **Sínteses e propriedades fotoluminescentes e complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes fosfinóxidos**. 2011. 140 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2011.
- TEOTONIO, E.E.S.; Brito, H.F.; VIERTLER, H.; FAUSTINO, W.M.; MALTA, O.L.; de SÁ, G.F.; FELINTO, M.C.F.C.; SANTOS, R.H.A. CREMONA, M., *Polyhedron*, 25, 18, 3488–3494, 2006.
- TEOTONIO, E. E. S. **Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas**. 2004. 268 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2004.