

RENATA DANIELLE ADATI

Complexos aniônicos contendo európio ou gadolínio e β -dicetonas aplicados aos estudos foto e/ou eletroluminescentes de sólidos e filmes

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutorado
em Química

Orientadora: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos

Co-Orientador: Prof. Dr. Miguel Jafelicci Jr.

Araraquara 2010

FICHA CATALOGRÁFICA

A221c Adati, Renata Danielle
 Complexos aniônicos contendo európio ou gadolínio e
 beta-dicetonas aplicados aos estudos foto e/ou
 eletroluminescentes de sólidos e filmes / Renata Danielle
 Adati. – Araraquara : [s.n], 2010
 139 f. : il.

 Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
 Instituto de Química
 Orientador: Marian Rosaly Davolos
 Co-orientador: Miguel Jafelicci Júnior

1. Química inorgânica. 2. Complexos tetrakis beta-
 dicetonatos de lantanídeos. 3. OLEDs. 4. Filmes de Langmuir-
 Blodgett. I. Título.

Renata Danielle Adati

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Nome Renata Danielle Adati
Nome em citações bibliográficas ADATI, R. D.; Adati, Renata Danielle
Sexo feminino

Filiação José Akimi Adati e Vera Lúcia Paleologo Adati
Nascimento 20/03/1981 - Jaú/SP – Brasil
Estado Civil Casada
Carteira de Identidade 32887128X SSP - SP - 20/06/2001
CPF 21946149829

Endereço residencial Rua Coronel Spinola de Castro 4258
Redentora – São José do Rio Preto
15015-500, SP - Brasil
Telefone: 17 33013307

Endereço profissional Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Química Geral e Inorgânica
Rua Prof. Francisco Degni s/n
Quitandinha - Araraquara
14801-970, SP - Brasil
Telefone: 16 33019500

Endereço eletrônico
e-mail para contato: readati@hotmail.com
e-mail alternativo: renata.adati@yahoo.com

Formação Acadêmica/Titulação

2006 - Atual Doutorado em Química Inorgânica (Araraquara).
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Título: Complexos de terras-raras e luminescência de filmes organizados
Orientadora: Marian Rosaly Davolos
Bolsista da: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
Palavras-chave: beta-dicetona, Filmes de Langmuir-Blodgett
Áreas do conhecimento: Química, Físico Química, Inorgânica

2004 - 2006 Mestrado em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Título: Complexos de európio e filmes moleculares orientados, Ano de obtenção: 2006
Orientador: Miguel Jafelicci Jr
Bolsista da: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
Palavras-chave: beta-dicetona, luminescência, Filmes de Langmuir-Blodgett

1999 - 2003 Graduação.
Universidade Estadual Paulista - Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Araraquara, Brasil
Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Atuação profissional

1. **Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP**

Vínculo institucional

2006 - Atual Vínculo: Aluna, Enquadramento funcional: Aluna de doutorado

Atividades

2006 - Atual Pesquisa e Desenvolvimento, Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Química Geral e Inorgânica

*Linhas de Pesquisa:
Filmes luminescentes*

2004 - 2006 Pesquisa e Desenvolvimento, Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Físico-Química

*Linhas de Pesquisa:
Filmes luminescentes, complexos beta-dicetonatos*

2002 - 2003 Pesquisa e Desenvolvimento, INSTITUTO DE QUÍMICA / Departamento de Química Geral e Inorgânica

*Linhas de Pesquisa:
Desenvolvimento de Projeto de Iniciação Científica: Filmes e pós de óxido de ítrio contendo neodímio e/ou itérbio*

2001 - 2003 Extensão Universitária, INSTITUTO DE QUÍMICA UNESP ARARAQUARA/ EMPRESA JÚNIOR

*Especificação:
Empresa Júnior*

06/2000 - 02/2002 Pesquisa e Desenvolvimento, Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Físico-Química

*Linhas de Pesquisa:
Desenvolvimento do projeto de iniciação científica: Obtenção e caracterização de compósitos PVDF/HAP para fins ortopédicos*

04/2000 - 08/2000 Extensão Universitária, Instituto de Química de Araraquara, Centro de Ciências da UNESP de Araraquara

*Especificação:
Monitora*

Linhas de pesquisa

1. Complexos beta-dicetonatos
2. Desenvolvimento de Projeto de Iniciação Científica: Filmes e pós de óxido de ítrio contendo neodímio e/ou itérbio
3. Desenvolvimento do projeto de iniciação científica: Obtenção e caracterização de compósitos PVDF/HAP para fins ortopédicos
4. Filmes luminescentes

Áreas de atuação

1. Química Inorgânica

Idiomas

Inglês Compreende Bem, Fala Bem, Escreve Bem, Lê Bem

Espanhol Compreende Bem, Fala Razoavelmente, Escreve Razoavelmente, Lê Bem

Prêmios e títulos

- 2002** Obtenção e caracterização de compósitos PVDF/HAP para fins ortopédicos, Química Industrial da Pontifícia Universidade Católica do Paraná
- 2001** Menção honrosa melhor painel apresentado da seção da Química de materiais: Obtenção e caracterização de compósitos PVDF/HAP para fins ortopédicos, XIII Encontro Regional de Química e XXXI Semana da Química Instituto de Química Araraquara

Produção em C, T& A

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. ADATI, Renata Danielle, LIMA, Sergio Antonio Marques de, DAVOLOS, Marian Rosaly, JAFELICCI JR, Miguel
Langmuir-Blodgett films based on ionic complex. Journal of Alloys and Compounds. , v.488, p.595 - 598, 2009.
2. ADATI, Renata Danielle, LIMA, Sergio Antonio Marques de, DAVOLOS, Marian Rosaly, JAFELICCI JR, Miguel, VIEGAS JR, Claudio
New phosphinate ligand synthesis and its effect on optical properties of the europium beta-diketonate complex. Phys Status Solid C., v. 6, p. 42-45, 2009.
3. ADATI, Renata Danielle, LIMA, Sergio Antonio Marques de, DAVOLOS, Marian Rosaly, JAFELICCI JR, Miguel
A new beta-diketone complex with high color purity. Journal of Alloys and Compounds. , v.418, p.222 - 225, 2006.
4. ADATI, Renata Danielle, LIMA, Sergio Antonio Marques de, DAVOLOS, Marian Rosaly, JAFELICCI JR, Miguel, CREMONA, Marco, QUIRINO, Welber Gianini, LEGNANI, Cristiano
Electroluminescence of a device based on europium beta-diketonate with phosphine oxide complex. Thin Solid Films. , v.515, p.927 - 931, 2006.

Colaboração em projetos de iniciação científica

Complexos de Európio e luminescência de filmes orientados
Aluno: Daniel Fujimura Leite no período de 08/2009 - 03/2010.
Bolsista do CNPq/PIBIC

Complexos de Európio e luminescência de filmes orientados
Aluna: Susilaine Maira Savassa no período de 03/2007 - 12/2008.
Bolsista do CNPq/PIBIC

Filmes e pós de óxido de ítrio contendo neodímio e/ou itérbio no período de 2005-2006.
Aluno: Bruno César Diniz Brito dos Santos
Bolsista do CNPq/PIBIC

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. Monteiro, J. H. S. K., ADATI, R. D., DAVOLOS, M. R., JAFELICCI JR, Miguel
Estudo da isoterma de Langmuir do complexo $[Eu(bmdm)_3(H_2O)_2]$ In: XXII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza.
2. ADATI, R. D., Cagnin, F., DAVOLOS, M. R., JAFELICCI JR, Miguel
Evidências de um novo complexo b-dicetonato com luminescência intensa de Eu^{3+} com tenoiltrifluoracetona (tta) e ácido tiofeno-2-carboxílico (α -tpa) In: XXII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza.

3. ADATI, R. D., DAVOLOS, M. R., JAFELICCI JR, Miguel, LIMA, Sergio Antonio Marques de
LANGMUIR-BLODGETT FILMS BASED ON IONIC COMPLEX In: 25th Rare Earth Research Conference, 2008, Tuscaloosa.
4. ADATI, R. D., DAVOLOS, M. R., JAFELICCI JR, Miguel, LIMA, Sergio Antonio Marques de, VIEGAS JÚNIOR, Claudio
New phosphinate ligand synthesis and its effect on optical properties of the europium β -diketonate complex In: New phosphinate ligand synthesis and its effect on optical properties of the europium β -diketonate complex, Edmonton.
5. ADATI, R. D., LEGNANI, Cristiano, QUIRINO, Welber Gianini, JAFELICCI JR, Miguel, DAVOLOS, Marian Rosaly, CREMONA, Marco, LIMA, Sergio Antonio Marques de
Electroluminescence of a device based on europium β -diketone with phosphine oxide complex In: International conference on metallurgical coatings and thin films, 2006, San Diego.
6. ADATI, R. D., LIMA, Sergio Antonio Marques de, DAVOLOS, M. R., JAFELICCI JÚNIOR, Miguel
Filmes de complexo β -dicetonato de európio obtidos pela técnica de Langmuir-Blodgett In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia.
7. ADATI, R. D., LEGNANI, Cristiano, QUIRINO, Welber Gianini, LIMA, Sergio Antonio Marques de, DAVOLOS, Marian Rosaly, JAFELICCI JR, Miguel, CREMONA, Marco
High color purity oled base on Eu^{3+} complex with β -diketone and phosphine oxide ligands In: XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2006, São Lourenço.
8. ADATI, R. D., LIMA, Sergio Antonio Marques de, DAVOLOS, Marian Rosaly, JAFELICCI JÚNIOR, Miguel, VIEGAS JÚNIOR, Claudio
Síntese de ligante n -alquil-difenilfosfito visando a obtenção de filmes de Langmuir-Blodgett In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia.
9. ADATI, R. D., LIMA, Sergio Antonio Marques de, DAVOLOS, Marian Rosaly, JAFELICCI JR, Miguel
A new Eu^{3+} β -diketone complex with high color purity In: 24th Rare Earth Research Conference, 2005, Keystone.
10. ADATI, R. D., SANTOS, Bruno César Diniz Brito dos, STUCCHI, Elizabeth Berwerth, LIMA, Sergio Antonio Marques de, DAVOLOS, Marian Rosaly
Estudo comparativo das técnicas de spin coating e dip coating na obtenção de filmes de óxido de ítrio dopado com európio In: 15º Encontro Regional de Química, 2005, Ribeirão Preto.
11. ADATI, R. D., SANTOS, Bruno César Diniz Brito dos, LIMA, Sergio Antonio Marques de, STUCCHI, Elizabeth Berwerth, DAVOLOS, Marian Rosaly
Filmes e pós de óxido de ítrio dopado com európio In: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas.
12. ADATI, R. D., LIMA, Sergio Antonio Marques de, DAVOLOS, M. R., JAFELICCI JÚNIOR, Miguel, QUIRINO, Welber Gianini, LEGNANI, Cristiano, CREMONA, Marco
Fotoluminescência de β -dicetonas e eletroluminescência de dispositivos moleculares conversores de luz In: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas.
13. ADATI, R. D., LIMA, Sergio Antonio Marques de, JAFELICCI JÚNIOR, Miguel, LEGNANI, Cristiano, QUIRINO, Welber Gianini, CREMONA, Marco
Photoluminescence and electroluminescence of europium β -diketone with phosphine oxide complex. An oled display In: IV SBPMat, 2005, Recife.
14. ADATI, R. D., LIMA, Sergio Antonio Marques de, DAVOLOS, Marian Rosaly, STUCCHI, Elizabeth Berwerth
Synthesis and characterization of Nd^{3+} or Yb^{3+} doped Y_2O_3 thin films In: XII Brazilian Meeting non Inorganic Chemistry, 2004, São Carlos.
15. ADATI, R. D., FERREIRA, Érica, LIMA, Sergio Antonio Marques de, STUCCHI, Elizabeth Berwerth, DAVOLOS, Marian Rosaly
Caracterização estrutural de óxido de zinco contendo neodímio ou itérbio a partir do método Pechini In: XII ENEQUI Encontro Nacional dos Estudantes de Química, 2003, Viçosa.

16. ADATI, R. D., FERREIRA, Érica, LIMA, Sergio Antonio Marques de, STUCCHI, Elizabeth Berwerth, DAVOLOS, Marian Rosaly
Óxidos de zinco e neodímio ou itérbio a partir do método Pechini In: 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003, Poços de Caldas.

17. ADATI, R. D., AMARAL, Janaína Leme Do, CILENSE, Mário, SANTOS, Carlos de Oliveira Paiva, ZAGHETE, Maria Aparecida, GIMENEZ, Rossano, ANDRADE, André Vítor Chaves de
Obtenção e Caracterização de compósitos PVDF/HAP para fins ortopédicos In: XIII Encontro Regional de Química e XXXI Semana da Química, 2001, Araraquara.

18. ADATI, R. D., AMARAL, Janaína Leme Do, CILENSE, Mário, SANTOS, Carlos de Oliveira Paiva, ZAGHETE, Maria Aparecida, ANDRADE, André Vítor Chaves de, GIMENEZ, Rossano
Obtenção e caracterização de compósitos PVDF/HAP para fins ortopédicos In: XIII Encontro Regional de Química e XXXI Semana da Química, Araraquara.

19. ADATI, R. D., AMARAL, Janaína Leme Do, CILENSE, Mário, SANTOS, Carlos de Oliveira Paiva
Preparação e caracterização cristalina de compósitos PVDF/HAP com potenciais de aplicação em ortopedia In: XX Encontro Nacional dos Estudantes de Química, 2001, Fortaleza.

Apresentação de Trabalho

1. ADATI, R. D., LIMA, Sergio Antonio Marques de, VIEGAS JÚNIOR, Claudio, DAVOLOS, Marian Rosaly, JAFELICCI JR, Miguel

Síntese de ligante n-alkil-difenilfosfito visando obtenção de filmes Langmuir-Blodgett, 2006.

2. ADATI, R. D., AMARAL, Janaína Leme Do, CILENSE, Mário, SANTOS, Carlos de Oliveira Paiva, ZAGHETE, Maria Aparecida

Obtenção e Caracterização de compostos PVDF/HAP para fins ortopédicos, 2002.

Eventos

Participação em eventos

1. Apresentação de Pôster / Painel na **Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2010. (Congresso)

Avaliação teórica da estrutura e dos parâmetros de intensidade de complexo beta-dicetonato de európio.

2. Apresentação de Pôster / Painel na **Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2010. (Congresso)

Investigação da conformação de composto N-hexadecano-1,2-etilenodiamina em filmes de Langmuir.

3. Apresentação de Pôster / Painel na **Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2010. (Congresso)

Investigação das propriedades espectroscópicas de um novo complexo de Eu(III) contendo ligantes tenoiltrifluoracetona (tta) e ácido tiofeno-2-carboxílico.

4. Apresentação de Pôster / Painel no **XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry I Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry International School on Materials Chemistry**, 2008. (Congresso)

Amphiphilic complex for building up LB films.

5. Apresentação de Pôster / Painel no **25th Rare Earth Research Conference**, 2008. (Congresso)
LANGMUIR-BLODGETT FILMS BASED ON IONIC COMPLEX.

6. Apresentação de Pôster / Painel na **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2007. (Congresso)

Filmes de Langmuir de complexos beta-dicetonatos em subfase composta.

7. Apresentação de Pôster / Painel no **I Workshop Brasil-Reino Unido sobre Semicondutores Orgânicos Inmetro**, 2007. (Simpósio)

LUMINESCENT MATERIALS.

8. Apresentação de Pôster / Painel no **13th Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry**, 2006. (Congresso)
Comparison between double and triple-layer OLEDs based on europium beta-diketone complex.
9. Apresentação Oral na **Mini-Reunião de Terras-Raras/RENAMI**, 2006. (Encontro)
Materiais e Dispositivos luminescentes à base de terras raras.
10. Apresentação Oral na **29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2006. (Congresso)
Síntese de ligante n-alkuil-difenilfosfito visando obtenção de filmes Langmuir-Blodgett.
11. Apresentação de Pôster / Painel na **29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2006. (Congresso)
Síntese de ligante n-alkuil-difenilfosfito visando obtenção de filmes Langmuir-Blodgett.
12. Apresentação de Pôster / Painel na **28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2005. (Congresso)
Fotoluminescência de beta-dicetonas e eletroluminescência de Dispositivos Moleculares Conversores de Luz.
13. Apresentação de Pôster / Painel na **28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2005. (Congresso)
Síntese e caracterização de novos complexos beta-dicetonatos de európio.
14. Apresentação de Pôster / Painel no **XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry**, 2004. (Encontro)
Synthesis and characterization of Nd³⁺ or Yb³⁺ doped Y₂O₃ thin films.
15. Apresentação de Pôster / Painel no **XXII Encontro Nacional dos Estudantes de Química**, 2003. (Encontro)
Caracterização Estrutural de óxido de Zinco contendo Neodímio ou itérbio a partir do método Pechini.
16. Apresentação de Pôster / Painel no **XXII Encontro Nacional dos estudantes de química**, 2003. (Encontro)
CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE ÓXIDO DE ZINCO CONTENDO NEODÍMIO OU ITÉRBIO A PARTIR DO MÉTODO PECHINI.
17. Apresentação de Pôster / Painel no **26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2003. (Congresso)
Óxidos de zinco e neodímio ou itérbio a partir do método Pechini.
18. Apresentação (Outras Formas) na **Escola de Inverno**, 2003. (Outra)
Participação na IV Escola de inverno em Sistemas Nanoestruturados..
19. Apresentação de Pôster / Painel no **XV Congresso de Iniciação Científica**, 2003. (Congresso)
XV Congresso de Iniciação Científica.
20. **3º Encontro Nacional de Terras Raras**, 2003. (Encontro)
21. Apresentação de Pôster / Painel no(a) **XXI Encontro Nacional dos Estudantes de Química**, 2002. (Encontro)
Obtenção e Caracterização de compostos PVDF/HAP para fins ortopédicos.
22. Apresentação de Pôster / Painel no(a) **XXI ENEQUI 2002**, 2002. (Encontro)
Obtenção e caracterização de compostos PVDF/HAP para fins ortopédicos.
23. Apresentação de Pôster / Painel no **XIII Encontro Regional de Química da Sociedade Brasileira de Química XXXI Semana da Química**, 2001. (Encontro)
Obtenção e Caracterização de compostos PVDF/HAP para fins ortopédicos.

24. Apresentação de Pôster / Painel no **XX Encontro Nacional de Estudantes de Química**, 2001. (Encontro)

Preparação e caracterização cristalina de compósitos PVDF/HAP com potenciais de aplicação em ortopedia.

25. Apresentação de Pôster / Painel no **XIII Congresso de iniciação Científica da UNESP**, 2001. (Congresso)

XIII Congresso de iniciação Científica da UNESP.

26. **XXXI SEMANA DA QUÍMICA E XIII ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA**, 2001. (Outra)

XXXI SEMANA DA QUÍMICA E XIII ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA.

27. Apresentação de Pôster / Painel no(a) **XII Congresso de Iniciação Científica da UNESP**, 2000. (Congresso)

XII Congresso de iniciação Científica da UNESP.

Outras informações relevantes

1 Atuou como bolsista didático no Instituto de Química Unesp Araraquara no ano letivo de 2009. Disciplina: Elementos de Geologia e Mineralogia.

2 Apresentação de trabalhos por co-autores em eventos internacionais:

Molecular interactions in anionic europium complexes for obtaining Langmuir films

Renata D. Adati¹, Felipe J. Pavinatto², Marian R. Davolos¹, Miguel Jafelicci Jr¹, Osvaldo N. Oliveira Jr².

¹Unesp – São Paulo State University-Instituto de Química, Araraquara-SP, Brazil.

²USP - University of São Paulo, Physics Institute of São Carlos, São Carlos-SP, Brazil.

Apresentado por M. Jacelicci no 13th International Conference on Organized Molecular Films, 18-21 julho / 2010

Luminescent Langmuir-Blodgett films from a functionalized anionic europium complex

Renata D. Adati¹, Felipe J. Pavinatto², Marian R. Davolos¹, Miguel Jafelicci Jr¹, Osvaldo N. Oliveira Jr².

¹Unesp – São Paulo State University-Instituto de Química, Araraquara-SP, Brazil.

²USP - University of São Paulo, Physics Institute of São Carlos, São Carlos-SP, Brazil.

Apresentado por M. Jacelicci no 13th International Conference on Organized Molecular Films, 18-21 julho / 2010

Synthesis and characterization of new beta-diketonate Samarium (III) complexes, semi-empirical model as tool to spectroscopy studies

R. D. Adati*, J. H. S. K. Monteiro, M. R. Davolos

Instituto de Química, UNESP - Universidade Estadual Paulista, Campus de Araraquara, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Laboratório de Materiais Luminescentes

Apresentado por J. H. S. K. Monteiro em 2010 / MOLMAT 2010 Conference, July 5-8, 2010, Montpellier, France

Correlation between structural data and spectroscopic studies of a new beta-diketonate complex

J. H. S. K. Monteiro^{1,*}, R. D. Adati¹, M. R. Davolos¹, J. R. M. Vicenti², R. A. Burrow²

1 Instituto de Química, UNESP - Universidade Estadual Paulista, Campus de Araraquara, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Laboratório de Materiais Luminescentes.

2 Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, Departamento de Química, Campus Camobi, 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil.

Apresentado por J. H. S. K. Monteiro em 2010 / MOLMAT 2010 Conference, July 5-8, 2010, Montpellier, France

Spectroscopic studies of a new luminescent Eu(III) complex with 2- thenoyltrifluoracetone and thiophene 2-carboxylic acid

R. D. Adati, F. Cagnin, M. R. Davolos. São Paulo State University – UNESP – Luminescent Materials Laboratory / Araraquara, SP, Brazil

Apresentado por F. Cagnin em 2010 / MOLMAT 2010 Conference, July 5-8, 2010, Montpellier, France

A adversidade desperta em nós capacidades que, em circunstâncias favoráveis, teriam ficado adormecidas. (Horácio)

Dedicatória

A Deus por nortear a minha vida e preenchê-la com pessoas tão queridas.

Aos meus pais Vera e Akimi, pelo amor e dedicação. Obrigada pelo constante incentivo.

Ao meu irmão Adriano e cunhada Juliana, pelo carinho com que participam diariamente do convívio em família com meus pais. Obrigada por representarem os filhos que também sempre gostariam de estar por perto.

A minha sobrinha Maria Clara, que apesar da pouca idade ensina grandes lições de alegria a todos da minha família.

Ao meu irmão André pelas boas conversas e a cunhada Jéssyca, pela descontração animada no comando do vídeo game.

Ao Aduino, por nosso amor, pelo companheirismo e jornada que sonhamos em conquistar juntos.

A toda a minha família que acreditou em mim;

Aos meus Orientadores Professores: Marian e Miguel, pela Orientação na Pesquisa durante tantos anos. Obrigada pelo exemplo de harmonia na liderança de grupos que se tornam uma família científica.

Agradecimentos

Aos amigos do Grupo de Materiais Luminescentes: Marco, Higor, Sheila, Flávia, Mariana, João, Maike, Daniel, Gustavo, e Andressa. Obrigada pela troca de experiências, e pelo alegre convívio no laboratório.

Ao grupo de Materiais Magnéticos e Colóides.

Aos amigos Jorge e Flávia, obrigada por integrarem o time de complexos e fazerem do crescimento pessoal e profissional muito melhor. Ao Daniel, por dividir as perspectivas de organização dos filmes.

Ao professor Osvaldo Novais de Oliveira Jr. e Grupo de Polímeros "Prof. Bernhard Gross" USP - São Carlos pela disponibilidade do uso da cuba de LB, ao doutorando Felipe, pela ajuda com a técnica de LB.

Ao professor Marco Cremona e grupo de Optoeletrônica PUC - Rio.

Ao professor Adelino e pesquisadora Thatiane Morimoto pela participação no exame de qualificação e contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do IQ - UNESP Araraquara e as meninas da república.

Ao Instituto de Química - Araraquara, em nome de seus professores e funcionários, pela oportunidade e apoio constante.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização desta Tese.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho foram estudados complexos aniônicos contendo európio ou gadolínio e β -dicetonas com a finalidade de investigação das propriedades fotoluminescentes e/ou eletroluminescentes além da possibilidade de conformação destes em sistemas organizados através da técnica de Langmuir-Blodgett. Complexos do tipo $Q[Eu(\beta\text{-dic})_4]$, onde $Q = [(C_2H_5)_4N]^+$, $[(C_4H_9)_4N]^+$ e $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N]^+$, e $\beta\text{-dic} =$ tenoiltrifluoracetona (tta) ou butilmetoxidibenzoilmetano (bmdm) tiveram suas estequiometrias estabelecidas segundo as técnicas de microanálise e titulação complexométrica. A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho forneceu as principais frequências associadas ao estiramento C=O e evidenciam que as β -dicetonas se coordenam de modo bidentado quelante aos centros metálicos. Os valores do nível tripleto de complexos análogos de gadolínio confirmam que os ligantes selecionados atuam em potencial como eficientes antenas. Os espectros de fotoluminescência apresentam transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) características do íon Eu^{3+} . A vizinhança química do íon metálico foi investigada pela determinação dos parâmetros de intensidade. Para os complexos da série de tta, maiores valores dos parâmetros Ω_2 são justificados pela menor simetria com o aumento da cadeia do contra-íon Q^+ , devido a interações estabelecidas com grupos CF_3 . Os complexos contendo o ligante bmdm apresentam a diminuição dos parâmetros Ω_2 devido à maior simetria com o aumento da cadeia carbônica do contra-íon, promovidas pelas interações do grupo terc-butil dos ligantes bmdm e cadeia alquílica da espécie Q^+ . A eficiência quântica e tempos de vida do estado excitado diminuem em função da quantidade de átomos de carbono. Os diagramas de cromaticidade dos complexos indicam elevada pureza de cor, da ordem de aproximadamente 1,0 na região monocromática do vermelho. Dispositivos eletroluminescentes constituídos pela camada emissora do complexo $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ apresentam tensões de operação com máximo em 26 V. A partir dos respectivos espectros de eletroluminescência pôde-se determinar os valores de luminância e eficiência extrínseca. As monocamadas da série de complexos tetrakis β -dicetonatos de európio apresentam características distintas de acordo com o contra-íon e grupos substituintes das beta-dicetonas. O impedimento estérico do ligante bmdm é suficiente para provocar o colapso das monocamadas em baixas pressões de superfície. As interações inter/intramoleculares do complexo $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ propiciam a formação de filmes de Langmuir. A utilização do modelo semi-empírico como ferramenta para a obtenção da estrutura otimizada é de grande interesse para a interpretação dos resultados experimentais devido à compreensão da orientação dos grupos CF_3 em relação

à densidade positiva do complexo. Filmes LB do tipo Y contendo diferentes números de camadas, 19, 29 e 39 apresentam emissões características atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 615 nm. A dependência linear da área desta transição versus número de camadas revela que a deposição da monocamada do complexo $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ é homogênea e uniforme.

Palavras-chave: complexos tetrakis β -dicetonatos de lantanídeos, *OLEDs* e Filmes de Langmuir-Blodgett

Abstract

At this work tetrakis β -diketonate complexes of europium and gadolinium were studied to the aim of investigation the photoluminescent and/or electroluminescent properties, besides that, organized systems of these complexes using the Langmuir-Blodgett technique was studied. The stoichiometric determined by microanalysis and complexometric titration results, suggest the general formula $Q[Eu(\beta\text{-dik})_4]$, where Q presents a cation = $[(C_2H_5)_4]N^+$, $[(C_4H_9)_4]N^+$ and $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2]N^+$ e $\beta\text{-dic.}$ = thenoyltrifluoroacetone (tta) or butyl methoxy-dibenzoyl-methane (bmdm). FT-IR mainly indicates frequencies associated with $\nu(C=O)$, the results confirms that the β -diketone ligand were coordinated in chelante bidentated form. The triplet levels values obtained by analogous gadolinium complexes, confirm that both (tta and bmdm) ligands can act as efficient antennas. The photoluminescence spectra show $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) transitions characteristic of Eu^{3+} ion. The europium ion chemical environment's was investigated by intensity parameters. High Ω_2 parameters values calculated from tta complexes are attributed to lower symmetry according to counter ion chains enhancement. The opposite behavior is observed to bmdm complexes, in other words, the alkyl chains enhancement promotes the decrease of Ω_2 parameters values due to terc-butyl groups interacting with them. The efficiency and life times from excited state decrease according to carbon atoms amount. The complexes cromaticity diagrams show high red color purity of ~ 1 . Electroluminescence devices of $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ emission layer operate until 26 V voltage bias. The luminance and extrinsic efficiency were calculated from electroluminescence spectra. Tetrakis β -diketonate complexes monolayers show distinct characteristics according to counter ion species and beta-diketone groups. The steric effect from bmdm ligand is sufficient to promote monolayer's collapse at lower surface pressure. The $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ monolayer's is performed due to inter/intramolecular interactions from counter ion groups. The semi-empirical model is a great tool for optimizing structure. The CF_3 groups directions were pointed to interact with complexes positively density, represented by carbonyl groups and metal ions bonds and nitrogen atom from counter-ion. The emission spectra from LB films containing 19, 29, 39 layers exhibit a peak at 615 nm assigned to the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition. A linear dependence of the emission intensities ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition area) from $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ complex with the number of deposited layers shows that mass transferring are reproducible and uniform. Keywords: tetrakis β -dicetonates of lanthanide complex, *OLEDs* and Langmuir-Blodgett films.

Lista de Figuras

Capítulo 1

- Figura 1. 1 Representação gráfica da distribuição radial de probabilidade das funções de ondas hidrogenóides dos orbitais 4f, 5s e 5p do íon Ce^{3+} (CEBIM, 2008). 30
- Figura 1. 2 Desdobramentos dos níveis espectroscópicos a partir das interações dos orbitais f e d (MALTA, 2003). 31
- Figura 1. 3 Diagrama parcial de níveis de energia $^{2s+1}L_J$ de alguns íons Ln^{3+} (Eu, Tb e Gd). . 32
- Figura 1. 4 Representação esquemática do mecanismo de transferência de energia entre um ligante orgânico e o íon Eu^{3+} , onde A = absorção, F = fluorescência, P = fosforescência, CI = Conversão Interna, CIS = cruzamento intersistema e TE = transferência de energia. (Figura adaptada Crosby, 1961). 35
- Figura 1. 5 Equilíbrio ceto-enólico em β -dicetonas. 37
- Figura 1. 6 Fórmulas estruturais de algumas β -dicetonas tenoiltrifluoracetona (Htta), hexafluoracetilacetona (Hhfac), dibenzoilmetano (Hdbm) e a mais simples delas acetilacetona (Hacac)..... 40
- Figura 1. 7 Fórmulas estruturais dos ligantes β -dicetonas, tenoiltrifluoracetona (tta), $C_8H_5O_2SF_3$ (a) e butilmetoxidibenzoilmetano (bmdm), $C_{20}H_{21}O_3$ (b). 46
- Figura 1. 8 Fluxograma da síntese dos complexos $Q[Ln(\beta\text{-dic})_4]$, onde, Q^+ = tetraetilamônio, tetrabutilamônio ou didodecildimetilamônio e β -dicetona = tenoiltrifluoracetona (tta) ou butilmetoxidibenzoilmetano (bmdm). 46
- Figura 1. 9 Curvas de termogravimetria (TG) dos complexos (a) $[(C_2H_5)_4N][Eu(tta)_4]$ (b) $[(C_4H_9)_4N][Eu(tta)_4]$ e (c) $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ 50
- Figura 1. 10 Curvas de termogravimetria (TG) (a) $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$ (b) $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ e (c) $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$ 51
- Figura 1. 11 Espectros vibracionais na região do infravermelho: (a) Ligante tta e complexos de európio obtidos a partir destes, (b) Ampliação da região 1900 a 1100 cm^{-1} 53
- Figura 1. 12 Espectros vibracionais na região do infravermelho: (a) Ligante butilmetoxidibenzoilmetano (bmdm) e complexos de európio obtidos a partir deste, (b) Ampliação da região 1900 a 1100 cm^{-1} 55
- Figura 1. 13 Espectros de absorção na região do UV-vis dos β -dicetonatos e complexos: (a) tta e complexos da série, (b) bmdm e complexos da série, todos os espectros foram obtidos em solução etanólica, registrados no intervalo de 250-500 nm a temperatura ambiente. 56
- Figura 1. 14 Espectros de emissão dos complexos de gadolínio, registrados a temperatura de $\sim 77K$ monitorando λ_{exc} . 320 nm. (a) $[(C_2H_5)_4N][Gd(tta)_4]$ e (b) $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Gd(tta)_4]$. As fendas de excitação e emissão foram de 1,5 e 1,0 nm respectivamente, com incremento de 0,5 nm/s e tempos de integração de 0,5 s. 58
- Figura 1. 15 Espectros de emissão dos complexos de gadolínio, registrados a temperatura de $\sim 77K$ monitorando λ_{exc} . 320 nm. (a) $[(C_2H_5)_4N][Gd(bmdm)_4]$ e (b) $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Gd(bmdm)_4]$. As fendas de excitação e emissão foram de 1,5 e 1,0 nm respectivamente, com incremento de 0,5 nm/s e tempos de integração de 0,5 s. 58
- Figura 1. 16 Espectros de excitação dos complexos (a) $[(C_2H_5)_4N][Eu(tta)_4]$, (b) $[(C_4H_9)_4N][Eu(tta)_4]$ e (c) $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ obtidos no intervalo de 250 a 500 nm registrados a 298 K, obtidos com fendas de excitação e emissão de 0,5 nm. 59
- Figura 1. 17 Espectros de emissão dos complexos $[(C_2H_5)_4N][Eu(tta)_4]$, $[(C_4H_9)_4N][Eu(tta)_4]$ e $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ obtidos no intervalo de 500 a 750 nm registrados a 298 K (a) $\lambda_{ex.} = 465$ (b) $\lambda_{ex.} = 384$ e (c) $\lambda_{ex.} = 409$ nm. As fendas de excitação e emissão foram de 0,5 e 0,3 nm respectivamente. 60

- Figura 1. 18 Espectros de emissão dos complexos (a) $[(C_2H_5)_4N][Eu(tta)_4]$, (b) $[(C_4H_9)_4N][Eu(tta)_4]$ e (c) $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ monitorados em diferentes comprimentos de onda de excitação, indicados na figura. 61
- Figura 1. 19 Espectros de emissão dos $[(C_2H_5)_4N][Eu(tta)_4]$, $[(C_4H_9)_4N][Eu(tta)_4]$ e $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ obtidos no intervalo de 500 a 750 nm registrados a ~ 77 K (a) $\lambda_{ex.} = 465$ (b) $\lambda_{ex.} = 384$ e (c) $\lambda_{ex.} = 409$ nm, as fendas de excitação e emissão foram de 2,5 e 0,2 cm respectivamente. Em (a.1), (b.1) e (c.1) estão os respectivos espectros de emissão no intervalo da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ com fendas de excitação e emissão de 1,5 e 0,2 nm respectivamente, utilizou-se incremento de 0,03 nm/s com tempos de integração de 1,0s. 62
- Figura 1. 20 Espectros de fotoluminescência do complexo $[(C_2H_5)_4N][Eu(tta)_4]$ (a) Excitação com emissão seletiva (b) Emissão com excitação seletiva, ambos nos comprimentos de onda 580,2 e 580,7 nm. As condições para a aquisição dos espectros foram: fendas de excitação e emissão respectivamente de 0,5 e 0,2 nm, incremento de 0,2 nm/s com tempos de integração de 0,5s. 63
- Figura 1. 21 Espectros de fotoluminescência do complexo $[(C_4H_9)_4N][Eu(tta)_4]$ (a) Excitação com emissão seletiva (b) Emissão com excitação seletiva, ambos nos comprimentos de onda 580,2 e 580,7 nm. As condições para a aquisição dos espectros foram: fendas de excitação e emissão respectivamente de 0,5 e 0,2 nm, incremento de 0,2 nm/s com tempos de integração de 0,5s. 64
- Figura 1. 22 Espectros de fotoluminescência do complexo $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ (a) Excitação com emissão seletiva (b) Emissão com excitação seletiva, ambos nos comprimentos de onda 580,2 e 580,7 nm. As condições para a aquisição dos espectros foram: fendas de excitação e emissão respectivamente de 0,5 e 0,2 nm, incremento de 0,2 nm/s com tempos de integração de 0,5s. 64
- Figura 1. 23 Espectros de excitação dos complexos $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$, $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ e $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$ obtidos no intervalo de 250 a 500 nm registrados a 298 K ($\lambda_{em.} \sim 613$ nm), respectivamente apresentados em (a), (b) e (c). As fendas de excitação e emissão foram de 0,5 e 0,5 nm respectivamente. 65
- Figura 1. 24 Espectros de emissão dos complexos $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$, $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ e $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$ obtidos no intervalo de 500 a 750 nm registrados a 298 K (a) $\lambda_{ex.} = 400$, (b) $\lambda_{ex.} = 424$ e (c) $\lambda_{ex.} = 399$ nm. As fendas de excitação e emissão foram de 0,5 e 0,3 nm respectivamente. 66
- Figura 1. 25 Espectros de emissão dos complexos (a) $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$, (b) $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ e (c) $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$ monitorados em diferentes comprimentos de onda de excitação, indicados na figura. 67
- Figura 1. 26 Espectros de emissão dos $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$, $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ e $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$ obtidos no intervalo de 500 a 750 nm registrados a ~ 77 K (a) $\lambda_{ex.} = 465$ (b) $\lambda_{ex.} = 384$ e (c) $\lambda_{ex.} = 409$ nm, as fendas de excitação e emissão foram de 2,5 e 0,2 cm respectivamente. Em (a.1), (b.1) e (c.1) estão os respectivos espectros de emissão no intervalo da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ com fendas de excitação e emissão de 1,5 e 0,2 nm respectivamente, utilizou-se incremento de 0,03 nm/s com tempos de integração de 1,0 s. 68
- Figura 1. 27 Espectros de emissão do complexo $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$ com excitação seletiva monitorada em $\lambda_{exc.} = 580,2$ e 580,7 nm. As condições para a aquisição dos espectros foram: fendas de emissão e excitação respectivamente de 1,5 e 0,3 nm, incremento de 0,05 nm e tempos de integração de 3,0 s. 69
- Figura 1. 28 Curvas de decaimento de emissão à temperatura ambiente dos complexos (a) $[(C_2H_5)_4N][Eu(tta)_4]$, (b) $[(C_4H_9)_4N][Eu(tta)_4]$ e (c) $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$, a

| | |
|---|----|
| linearização das respectivas curvas de decaimento estão apresentadas em (a.1), (b.1) e (c.1). Em vermelho curva decaimento – fitting e ajuste linear..... | 73 |
| Figura 1. 29 Curvas de decaimento de emissão à temperatura ambiente dos complexos (a) $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$, (b) $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ e (c) $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$, a linearização das respectivas curvas de decaimento estão apresentadas em (a.1), (b.1) e (c.1). Em vermelho curva decaimento – fitting e ajuste linear..... | 74 |
| Figura 1. 30 Tempos de vida do estado excitado em função da cadeia do contra-íon $[(C_2H_5)_4N]^+$, $[(C_4H_9)_4N]^+$ e $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N]^+$ | 75 |
| Figura 1. 31 Valores de parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , e eficiência quântica em função dos contra-íons $[(C_2H_5)_4N]^+$, $[(C_4H_9)_4N]^+$ e $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N]^+$ respectivamente nos itens (a), (b) e (c). | 80 |
| Figura 1. 32 Geometria do estado fundamental dos complexos: (a) $[(C_2H_5)_4N][Eu(tta)_4]$, (b) $[(C_4H_9)_4N][Eu(tta)_4]$ e (c) $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ | 81 |
| Figura 1. 33 Geometria do estado fundamental dos complexos: (a) $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$, | 83 |
| Figura 1. 34 Mapas de densidade eletrônica dos ligantes (a) tta e (b) bmdm. | 84 |
| Figura 1. 35 Diagramas de cromaticidade CIE da série de complexos (a) $Q[Eu(tta)_4]$ e (b) $Q[Eu(bmdm)_4]$ | 86 |

Capítulo 2

| | |
|---|-----|
| Figura 2. 1 Esquema de um <i>OLED</i> , onde ITO é filme de óxido de índio dopado com estanho, CTB é a camada transportadora de buracos, CE é a camada emissora, BCP é a camada bloqueadora de buracos e CTE é a camada transportadora de elétrons..... | 91 |
| Figura 2. 2 Estrutura molecular do composto mtcd (1-(3-methylphenyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinoline-6-carboxyaldehyde-1,1'-diphenylhydrazone) que atua como camada transportadora de buracos, composto Alq ₃ que atua como camada transportadora de elétrons e BCP = 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina, que atua como camada bloqueadora de buracos. | 92 |
| Figura 2. 3 Esquema simplificado do mecanismo da eletroluminescência. Φ_A : função trabalho do ânodo, Φ_C : função trabalho do cátodo, Δ_e : barreira de potencial para a injeção de elétrons, Δ_h :barreira de potencial para a injeção de buracos. Adaptado KIDO, et al., 1993. | 93 |
| Figura 2. 4 Foto da câmara de sistema de alto vácuo utilizado para a deposição dos filmes... | 95 |
| Figura 2. 5 Esquema utilizado neste trabalho para obter as curvas corrente versus tensão dos <i>OLEDs</i> . Onde o amperímetro é designado por (A); voltímetro por (V); e (R) por resistência elétrica. | 97 |
| Figura 2. 6 Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$ na forma de filme e em solução etanólica. | 98 |
| Figura 2. 7 Espectros de fotoluminescência do filme obtido a partir do complexo $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$ registrados a 298 K com fendas de emissão e excitação de 4,0 mm. (a) Espectro de excitação, monitorando $\lambda_{em.} = 610$ nm e (b) Espectros de emissão do pó e filme monitorando $\lambda_{ex.} = 360$ nm. | 99 |
| Figura 2. 8 Espectros de eletroluminescência do dispositivo ITO / mtcd (300 Å) / BCP (200 Å) / $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ (350 Å) / Alq ₃ (150 Å) / Al (1200 Å) registrados em temperatura ambiente para diferentes tensões de operação..... | 100 |
| Figura 2. 9 Curva corrente versus tensão (a) e Curva potência versus tensão (b) do dispositivo obtido a partir da configuração ITO / mtcd (300 Å) / bcp (200 Å) / $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ (350 Å) / Alq ₃ (150 Å) / Al (1200 Å). | 101 |

| | |
|--|-----|
| Figura 2. 10 Dispositivo do complexo $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ em funcionamento com eletroluminescência na região do vermelho proveniente da transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon európio. | 102 |
| Figura 2. 11 Espectros de eletroluminescência do dispositivo ITO / mtcd (300 Å) / BCP (200 Å) / $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$ (350 Å) Alq ₃ (180 Å) / Al (1200 Å) registrados em temperatura ambiente para diferentes tensões de operação. | 103 |
| Figura 2. 12 Curva corrente versus tensão (a) e Curva potência versus tensão (b) do dispositivo obtido a partir da configuração ITO / mtcd (300 Å) / BCP (200 Å) / $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$ (350 Å) / Alq ₃ (180 Å) / Al (1200 Å). | 103 |
| Figura 2. 13 Curva da luminância versus tensão do dispositivo obtido a partir da ITO / mtcd (300 Å) / bcp (200 Å) / $(C_4H_9)_4N[Eu(bmdm)_4]$ (350 Å) / Alq ₃ (150 Å) / Al (1200 Å).. | 104 |
| Figura 2. 14 Diagrama de cromaticidade dos dispositivos obtidos a partir dos complexos $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$, e $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$, marcações (1) e (2) respectivamente. | 105 |

Lista de tabelas

Capítulo 1

| | |
|---|----|
| Tabela 1. 1 Procedência dos reagentes utilizados na síntese dos complexos..... | 44 |
| Tabela 1. 2 Porcentagens de C, H e lantanídeos, sendo $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$ ou Gd calculadas e experimentais dos complexos aniônicos β -dicetonatos..... | 48 |
| Tabela 1. 3 Valores de massa molar e massa residual (calculada e experimental) dos complexos estudados..... | 51 |
| Tabela 1. 4 Atribuições dos modos vibracionais (cm^{-1}) do ligante tta e complexos $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$ e $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$ | 54 |
| Tabela 1. 5 Atribuições dos modos vibracionais (cm^{-1}) do ligante bmdm e complexos $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$ e $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$ | 55 |
| Tabela 1. 6 Caráter das transições intra-configuracionais do íon európio (DE ou DM), intervalo espectral e baricentro das respectivas transições..... | 69 |
| Tabela 1. 7 Valores das áreas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ e respectivos baricentros dos complexos da série de tta e bmdm..... | 70 |
| Tabela 1. 8 Tempos de vida do estado excitado dos complexos da série de tta e bmdm..... | 74 |
| Tabela 1. 9 Valores do parâmetro R_{02} , taxa de emissão radiativa (A_{rad}), não-radiativa (A_{nrad}), tempo de vida do estado emissor (τ) e eficiência quântica (η) obtidos experimentalmente..... | 78 |
| Tabela 1. 10 Coordenadas de cores, pureza de cor e λ_d dos complexos β -dicetonatos..... | 85 |

Capítulo 2

| | |
|---|-----|
| Tabela 2. 1 Procedência dos compostos utilizados como camada para constituição dos dispositivos <i>OLEDs</i> | 95 |
| Tabela 2. 2 Valores de densidade e taxas de deposição empregadas na deposição dos filmes..... | 96 |
| Tabela 2. 3 Coordenadas de cores obtidas a partir de espectros de eletroluminescência dos dispositivos (1) $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$ e (2) $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$ | 105 |

Capítulo 3

| | |
|---|-----|
| Tabela 3. 1 Forças interiônicas / intermoleculares e energia típica existente entre as espécies que interagem. (ATKINS, JONES, 2006)..... | 114 |
| Tabela 3. 2 Área molecular, pressão de colapso e redução da área molecular da série de complexos $\text{Q}[\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$ | 120 |
| Tabela 3. 4 Coordenadas polares do complexo $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$ obtida através do Sparkle/AM1..... | 121 |

Lista de abreviaturas e siglas

β -dic. = beta-dicetona

bmdm = (1-(4-metoxifenil)-3-(4-terc-butilfenil)propano-1,3-diona), ou butilmetoxidibenzoilmetano

DM = Dipolo magnético

DE = Dipolo elétrico

fod = 6,6,7,7,8,8,8 heptafluoro -2,2-dimetil-3,5-octadieno

Ln = Lantanídeo

phen = 1,10-fenantrolina

RMN = Ressonância Magnética Nuclear

OLEDs = organic light emission display

T = tripleto

TG = termogravimetria

tta = 4,4,4 -Trifluoro-1-(2-tienil)-butano-1,3- diona ou tenoiltrifluoracetona

LCDs = Liquid Crystal Display

LEDs = Light Emitting Diode

OLEDs = Organic lighting emitting device

UV-vis = ultravioleta - visível

Hhfac = hexafluoracetilacetona

Hdbm = dibenzoilmetano

Hacac = acetilacetona

LB = Langmuir-Blodgett

LCMDs = Light Conversion Molecular Devices

Sumário

| | |
|---|----|
| Capítulo 1 – Complexos tetrakis β -dicetonatos de lantanídeos | 30 |
| 1.1. Introdução | 30 |
| 1.1.1. Propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos..... | 30 |
| 1.1.2. As regras de seleção dos íons lantanídeos..... | 31 |
| 1.1.3. Mecanismo de transferência de energia – Efeito antena | 34 |
| 1.1.4. A classe dos ligantes β -dicetonas..... | 37 |
| 1.1.6. Complexos β -dicetonatos de lantanídeos..... | 40 |
| 1.1.7. Complexos tetrakis β -dicetonatos | 42 |
| 1.2. Objetivo específico..... | 44 |
| 1.3. Experimental | 44 |
| 1.3.1. Obtenção dos complexos tetrakis β -dicetonatos de lantanídeos..... | 44 |
| 1.4. Caracterização dos complexos aniônicos β -dicetonatos | 46 |
| 1.4.1. Análise elementar e determinação quantitativa dos íons lantanídeos | 46 |
| 1.4.2. Análise térmica (curvas TG)..... | 47 |
| 1.4.3. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho | 47 |
| 1.4.4. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-vis | 47 |
| 1.4.5. Espectroscopia de fotoluminescência..... | 47 |
| 1.4.6. Cálculo dos parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 e R_{02} | 47 |
| 1.4.7. Diagramas de cor..... | 48 |
| 1.5. Resultados e discussão..... | 48 |
| 1.5.1. Análise elementar e determinação quantitativa do íon lantanídeo | 48 |
| 1.5.2. Análise térmica (curvas TG)..... | 49 |
| 1.5.3. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho | 51 |
| 1.5.4. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-vis | 55 |
| 1.5.5. Espectroscopia de Fotoluminescência | 56 |
| 1.5.6. Tempo de vida do estado excitado | 71 |
| 1.5.7. Cálculos dos parâmetros de intensidade experimentais | 75 |
| 1.5.8. Diagrama CIE dos complexos β -dicetonatos..... | 84 |
| 1.6. Conclusões parciais do Capítulo 1 | 86 |
| Capítulo 2 _ Eletroluminescência de complexos tetrakis β -dicetonatos | 89 |
| 2.1. Introdução | 89 |
| 2.1.1. A eletroluminescência..... | 89 |
| 2.1.2. <i>OLEDs</i> - dispositivos orgânicos emissores de luz | 89 |

| | |
|---|-----|
| 2.1.3. Dispositivos eletroluminescentes obtidos a partir de complexos β -dicetonatos de lantanídeos..... | 90 |
| 2.1.4. A estrutura dos dispositivos eletroluminescentes e o mecanismo da eletroluminescência. . | 91 |
| 2.1.5. Características do anodo/catodo e fotoluminescência das camadas transportadora de elétrons e buracos..... | 93 |
| 2.2. Justificativa e objetivo específico..... | 94 |
| 2.3. Experimental..... | 95 |
| 2.3.1. Materiais e métodos..... | 95 |
| 2.3.2. Caracterizações dos filmes e dispositivos <i>OLEDs</i> | 97 |
| 2.4. Resultados e discussão..... | 97 |
| 2.4.1. Caracterização do perfil de absorção e emissão do filme obtido a partir de complexo β -dicetonato..... | 97 |
| 2.4.2. Arquitetura dos <i>OLEDs</i> | 99 |
| 2.4.3. Caracterização dos <i>OLEDs</i> | 100 |
| 2.5. Conclusões parciais do Capítulo 2..... | 106 |
| Capítulo 3 _ Filmes de Langmuir-Blodgett (LB)..... | 108 |
| 3.1. Introdução..... | 108 |
| 3.1.1. Filmes organizados – Filmes de Langmuir..... | 108 |
| 3.1.1.1. Isoterma pressão de superfície versus área (π -A)..... | 109 |
| 3.1.2. Transferência do filme de Langmuir..... | 110 |
| 3.1.3. Filmes de Langmuir-Blodgett obtidos a partir de complexos β -dicetonatos..... | 111 |
| 3.1.4. Funcionalização de moléculas..... | 112 |
| 3.1.5. Filmes mistos de LB..... | 112 |
| 3.1.5.1. Interações intermoleculares..... | 114 |
| 3.2. Objetivo específico..... | 115 |
| 3.3. Experimental..... | 115 |
| 3.3.1. Obtenção das monocamadas e filmes de LB..... | 116 |
| 3.3.2. Processo de limpeza dos substratos..... | 116 |
| 3.3.3. Processo de hidrofilição do substratos..... | 117 |
| 3.4. Materiais e métodos..... | 117 |
| 3.5. Resultados e discussões..... | 117 |
| 3.5.1. Isotermas (π -A) dos complexos Q[Eu(bmdm) ₄]..... | 117 |
| 3.5.2. Proposta de estrutura do complexo [(C ₁₂ H ₂₅) ₂ (CH ₃) ₂ N][Eu(tta) ₄] com base em modelo teórico semi-empírico..... | 121 |

| | |
|--|-------------------------------------|
| 3.5.3. Filmes de Langmuir e de Langmuir-Blodgett obtidos a partir do complexo [(C ₁₂ H ₂₅) ₂ (CH ₃) ₂ N][Eu(tta) ₄]..... | 122 |
| 3.6. Conclusões parciais do Capítulo 3 | 127 |
| Referências | Error! Bookmark not defined. |

Objetivos gerais

- 1) Obter complexos tetrakis β -dicetonatos de lantanídeos representados por $Q[Eu(\beta\text{-dic})_4]$, onde $\beta\text{-dic}$ = tenoiltrifluoracetona (tta) ou bultilmetoxidibenzoilmetano (bmdm) e contra-íons Q^+ = tetraetilamônio, tetrabutílamônio ou didodecildimetilamônio.
- 2) Investigar a influência espectrocópica dos contra-íons na posição do nível tripleto (T) dos ligantes β -dicetonatos.
- 3) Estudar as propriedades fotoluminescentes dos compostos e estabelecer relações entre os parâmetros de intensidade em função da vizinhança química.
- 4) Avaliar a aplicabilidade dos compostos $Q[Eu(\beta\text{-dic})_4]$ como camadas emissoras em Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz (*OLED*).
- 5) Obter filmes organizados dos complexos tetrakis β -dicetonatos de európio utilizando a técnica de Langmuir-Blodgett.

Concepção da Tese

Frente aos distintos objetivos deste trabalho, procuramos facilitar a leitura e a interpretação dos resultados pela divisão da Tese em três capítulos, sendo:

Capítulo 1: Complexos tetrakis β -dicetonatos de lantanídeos.

Neste capítulo esta descrita a síntese e a caracterização de complexos tetrakis β -dicetonatos de lantanídeos representados por $Q[Eu(\beta\text{-dic})_4]$, onde $\beta\text{-dic}$ = tenoiltrifluoracetona (tta) ou bultilmetoxidibenzoilmetano (bmdm) e contra-íons Q^+ = tetraetilamônio, tetrabutílamônio ou didodecildimetilamônio. Sobretudo devido aos diferentes grupos substituintes da β -dicetona e contra-íons, a investigação das propriedades estruturais e fotoluminescentes são discutidas.

Capítulo 2: Eletroluminescência de complexos tetrakis β -dicetonatos.

O estudo apresentado no capítulo 2 inicia-se com ensaios da proposta de montagem e caracterização eletroluminescente de dispositivos contendo complexos da série do tipo $Q[Eu(bmdm)_4]$, onde Q = tetraetilamônio, tetrabutílamônio ou didodecildimetilamônio. Sobretudo devido ao baixo custo do ligante e também por outros estudos já realizados pelo grupo de Materiais Luminescentes.

Capítulo 3: Filmes de Langmuir e de Langmuir-Blodgett (LB).

A investigação das propriedades estruturais dos complexos tetrakis β -dicetonatos de európio aliada a proposta de organização de filmes utilizando a técnica Langmuir-Blodgett esta apresentada no último capítulo deste trabalho.

Capítulo 1

Complexos tetrakis β -dicetonatos de lantanídeos

Capítulo 1 – Complexos tetrakis β -dicetonatos de lantanídeos

1.1. Introdução

1.1.1. Propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos

O interesse nas propriedades espectroscópicas apresentadas por compostos de coordenação contendo lantanídeos (Ln^{3+}) vem crescendo consideravelmente desde que tais compostos puderam ser explorados como dispositivos moleculares conversores de luz (*LCMDs – Light Conversion Molecular Devices*). O estudo destes dispositivos abrange perspectivas para diversas aplicações, tais como sondas luminescentes em ensaios biológicos, iluminação fluorescente, sensores luminescentes, dosímetros, células solar, dispositivos eletroluminescentes, dentre outros, (BLASSE, 1994), (BUNZLI; FIGUET, 2005), (KIDO; OKAMOTO, 2002).

As propriedades espectroscópicas e magnéticas dos íons Ln^{3+} é tema de grande relevância, pois apresentam características notáveis que estão intrinsecamente contidas na peculiaridade da configuração $[\text{Xe}]4f^n$, na qual os elétrons 4f são blindados das perturbações do ambiente químico pelos elétrons das subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$ a exemplo do íon Ce^{3+} na Figura 1. 1, cujas propriedades eletrônicas são pouco afetadas pelo ambiente químico (COTTON, 2006). Tem-se por isso que os espectros eletrônicos destes elementos em compostos no estado sólido retêm suas características atômicas, as quais facilitam a interpretação das estruturas dos seus níveis de energia.

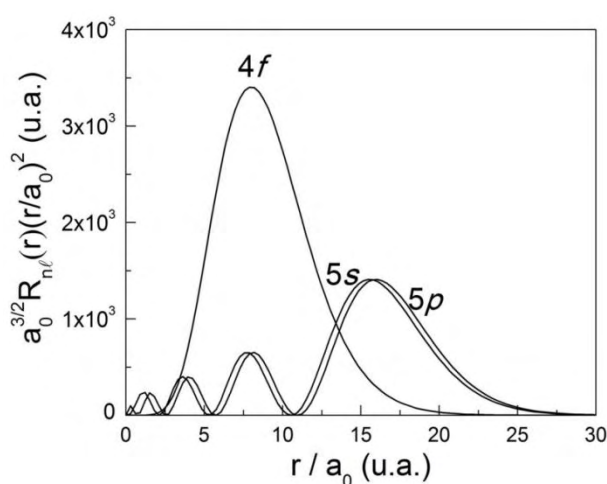


Figura 1. 1 Representação gráfica da distribuição radial de probabilidade das funções de ondas hidrogenóides dos orbitais 4f, 5s e 5p do íon Ce^{3+} (CEBIM, 2008).

A espectroscopia de absorção e emissão de fótons pode ser utilizada como uma técnica em potencial para investigar o ambiente químico ao redor do íon atuando como sonda espectroscópica, (BLASSE, 1994). Além disso, os espectros dos íons Ln^{3+} na região do ultravioleta próximo, do visível e do infravermelho próximo apresentam bandas discretas resultantes de transições eletrônicas intraconfiguracionais f-f da configuração $4f^n$.

As configurações eletrônicas do subnível $4f^n$ sofrem pequena influência dos efeitos do campo ligante e os acoplamentos são do tipo: campo central, acoplamento orbitais d e f (10^5 cm^{-1}), > repulsão intereletrônica (Russel – Saunders) (10^4 cm^{-1}) > acoplamento spin-órbita (10^3 cm^{-1}) > campo cristalino (10^2 cm^{-1}), Figura 1. 2. Apesar da pequena perturbação dos elétrons 4f, estes apresentam energias que são determinadas pela magnitude das interações spin-órbita nos íons, interação por combinação de repulsão inter-eletrônica com os ligantes, e também por interações com o campo cristalino (BLASSE, 1994).

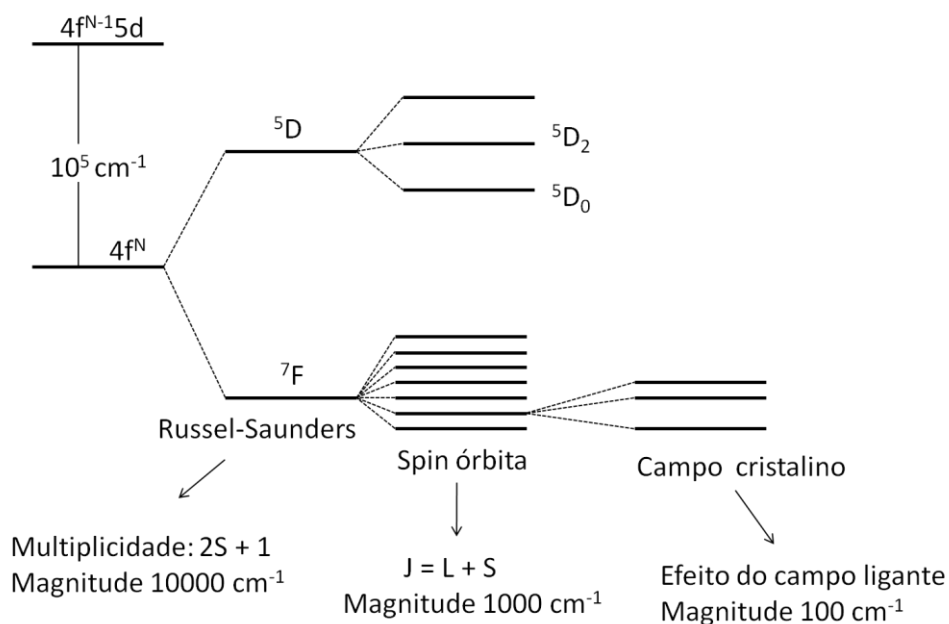


Figura 1. 2 Desdobramentos dos níveis espectroscópicos a partir das interações dos orbitais f e d (MALTA, 2003).

1.1.2. As regras de seleção dos íons lantanídeos

O campo ligante exerce efeito sobre os estados $^{2S+1}L_J$ dos íons Ln^{3+} que levam a diferentes níveis energéticos caracterizados pelo número quântico $L = (0, 1, 2, 3...$ Representados por: S, P, D, F...), momento angular total de spin S e momento angular total J, resultando nos termos espectroscópicos $^{2S+1}L_J$. Na Figura 1. 3 estão

representados os diagramas de energia dos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} , estes apresentam emissão respectivamente na região do vermelho, verde e ultravioleta.

A intensidade das transições entre os estados excitados e os de menor energia depende diretamente do mecanismo envolvido nestas transições, que podem ser basicamente de dois tipos: dipolo magnético (DM) e dipolo elétrico (DE). Se a probabilidade dependente deste mecanismo for grande, a transição é denominada permitida e é acompanhada de emissão intensa. Se a probabilidade da transição é muito pequena ou nula, esta é denominada proibida e apresenta menor intensidade (BLASSE, 1994).

As transições por dipolo magnético (DM) devem satisfazer as regras de seleção $\Delta J = 0$, $\Delta L = \pm 1$ e $\Delta S = 0$, sendo geralmente pouco perturbadas pelo campo cristalino. As transições do tipo dipolo elétrico entre orbitais $4f^n$ são proibidas pela regra de Laporte, porém, a presença de acoplamentos spin-órbita e a ação do campo cristalino fazem com que estas transições sejam permitidas por um mecanismo denominado dipolo elétrico forçado (relaxação da Regra de Laporte). As transições oriundas deste mecanismo devem satisfazer as regras $\Delta J \leq 2$; $\Delta L = \pm 1$ e $\Delta S = 0$ e apresentam-se como as mais intensas nos espectros de emissão dos complexos de Ln^{3+} assimétricos (COTTON, 2006).

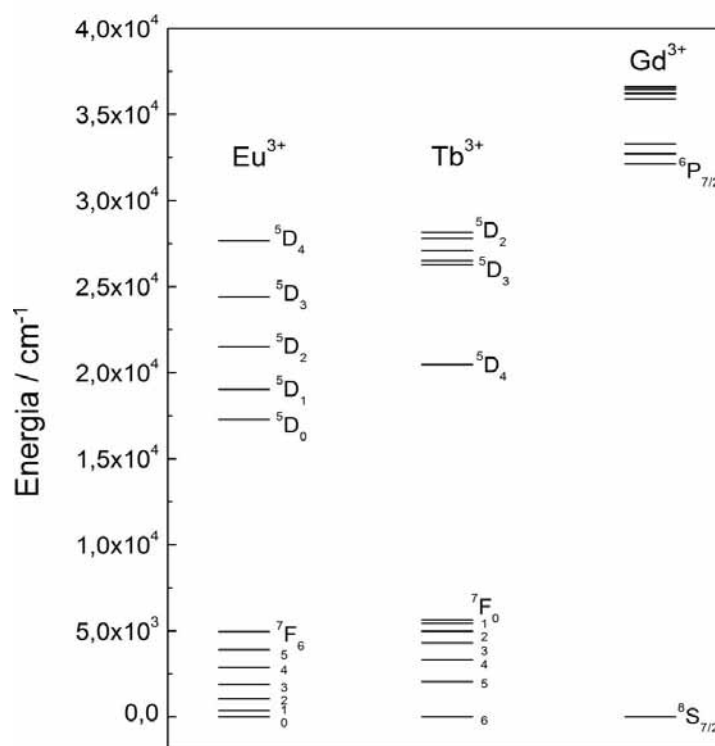


Figura 1. 3 Diagrama parcial de níveis de energia $^{2s+1}L_J$ de alguns íons Ln^{3+} (Eu, Tb e Gd).

Na investigação espectroscópica, os compostos contendo o íon Eu^{3+} (configuração $[\text{Xe}]4f^6$), por exemplo, recebem maior atenção em relação aos outros lantanídeos devido à emissão intensa monocromática de cor vermelha, elevados rendimentos quânticos, tempos de vida da ordem de 10^{-6} a 10^{-3} segundos e particularidades fascinantes dos seus espectros de emissão, principalmente por fornecer importantes informações sobre a influência do campo ligante, processos de transferência de energia e eficiência quântica do estado emissor. Tais características únicas são exploradas tanto no aspecto teórico, onde se pode tratar desde os conceitos de estrutura atômica até os mais elaborados tratamentos matemáticos utilizados principalmente no comportamento óptico, quanto da aplicação em áreas de conhecimento como química, física, bioquímica, medicina, dentre outras (BINNEMANS, 2005).

Os espectros exibidos pelos complexos de európio apresentam, principalmente, bandas discretas relativas às transições intraconfiguracionais ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ (onde $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6), sendo que as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ apresentam intensidade muito baixa e dificilmente são observadas nos espectros de compostos de coordenação. O principal nível emissor ${}^5\text{D}_0$ é não degenerado e não se desdobra em qualquer simetria em torno do íon metálico, (MALTA, et al., 1997). O número máximo das bandas resultantes de uma transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ é dado por $(2J+1)$ componentes, associado a cada transição depende da simetria pontual ao redor do íon Ln^{3+} e pode ser determinada usando a teoria de grupos, (COTTON, 2006).

Quando um espectro de emissão apresenta a quantidade de bandas maior que $(2J+1)$ componentes, evidencia-se a presença de mais de um sítio de simetria para o íon metálico ou que o composto está impuro, por exemplo, em sistemas dinucleares sem centro de inversão, ou mistura de isômeros, ou ainda devido ao aparecimento de transições vibrônicas devido à interação dos níveis eletrônicos.

A ocorrência ou não de uma transição pode ser associada diretamente com a sua probabilidade, assim as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,3,5}$ são proibidas pelas regras de seleção por dipolo-elétrico forçado e por dipolo-magnético. No entanto, a primeira regra pode ser relaxada pelo campo ligante conduzindo aos efeitos de mistura de J 's e, conseqüentemente, apesar de pequeno, existe um momento de transição diferente de zero. A intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ tem sido caracterizada como sendo, principalmente, devido à mistura das funções de onda do nível ${}^7\text{F}_2$ com as funções de onda do nível ${}^7\text{F}_0$ e essa mistura é expressa em termos do parâmetro R_{02} , definido como

a razão entre as intensidades das bandas oriundas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Por outro lado, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é permitida somente por dipolo-magnético e sua intensidade é praticamente insensível ao ambiente nas vizinhanças do íon Eu^{3+} , por conseguinte, essa transição tem sido tomada como uma referência interna.

As transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$ são permitidas por dipolo-elétrico forçado, sendo que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (~612 nm), hipersensível ao ambiente químico ao redor do íon central, é dominante em compostos não-centrossimétricos. Estas transições fornecem informações se o grupo pontual ao redor do íon európio apresenta centro de inversão, considerando que em compostos centrossimétricos as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$ são estritamente proibidas por mecanismos de dipolo elétrico.

Uma vez que as bandas de emissão do íon Eu^{3+} na região do visível funcionam como sondas espectroscópicas, devido à estrutura dos seus níveis de energia, este íon tem sido utilizado como sonda espectroscópica na obtenção de valiosas informações em sistemas bioinorgânicos, tais como: i) a determinação do número de ambientes químicos ao redor do íon Eu^{3+} através do número de bandas relativo à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$; ii) constante de ligação dos íons biomolécula- Eu^{3+} , determinada por curvas de titulação e iii) distância doador-receptor (R), normalmente assumindo o mecanismo de acoplamento dipolo-dipolo fraco, (RICHARDSON, 1982).

1.1.3. Mecanismo de transferência de energia – Efeito antena

Embora a particularidade do estudo espectroscópico dos íons lantanídeos, a baixa intensidade de emissão é citada como um problema associado com a baixa absorvidade molar destes íons, que é da ordem $\sim \epsilon = 10 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$. Os baixos valores estão relacionados às imposições geradas pelas proibições das regras de seleção utilizadas para as transições intraconfiguracionais f-f, que desfavorece o mecanismo de principal importância na espectroscopia da fotoluminescência, absorção / emissão de luz.

Para garantir tal mecanismo, ligantes orgânicos com grupos doares do tipo (oxigenados, nitrogenados, fosforados, etc) que apresentam altos valores de absorvidade molar, são empregados para atuarem como antenas na absorção de energia. A sensibilização da luminescência de compostos de coordenação ainda depende da seleção adequada dos ligantes, que nestes casos é feita a partir do conhecimento prévio do nível de energia tripleto (T) dos ligantes, o qual deve estar posicionado em

níveis de energia superior ao nível emissor do íon metálico. Lehn em 1990 utilizou o termo efeito antena para descrever o processo de absorção e transferência de energia intramolecular nos íons lantanídeos. Os mecanismos pelos quais a energia pode ser transferida para o Eu^{3+} têm sido mostrados conforme ilustração na Figura 1. 4 (CROSBY, 1961).

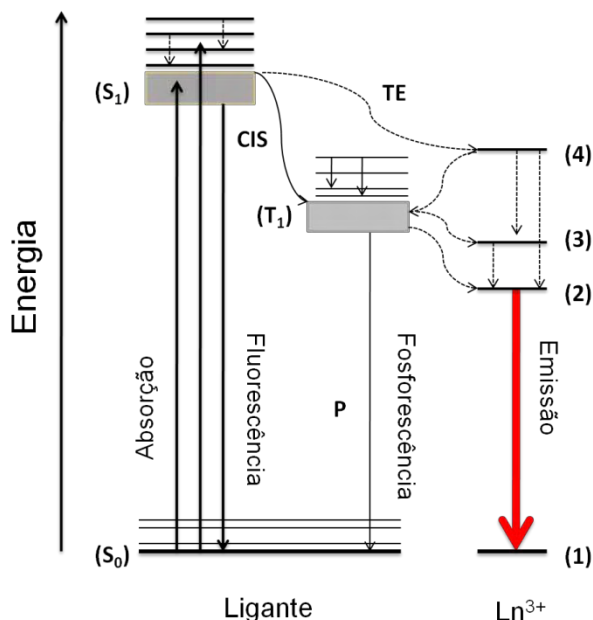


Figura 1. 4 Representação esquemática do mecanismo de transferência de energia entre um ligante orgânico e o íon Eu^{3+} , onde A = absorção, F = fluorescência, P = fosforescência, CI = Conversão Interna, CIS = cruzamento intersistema e TE = transferência de energia. (Figura adaptada Crosby, 1961).

Os fótons do estado S_0 (singleto fundamental) dos ligantes são promovidos através da absorção de energia (radiação ultravioleta) e passam para o primeiro estado excitado S_1 (singleto excitado). Neste estado excitado, os fótons podem sofrer rápida conversão interna entre seus níveis vibracionais (perdas por processos não radiativos). A partir do estado S_1 três mecanismos são favorecidos:

- i) O estado S_1 transfere a energia ao mais alto estado excitado (4) do íon lantanídeo que então decai não-radiativamente populando o estado emissor (2).
- ii) O estado emissor (4) transfere energia de volta ao estado T (triplete) do ligante orgânico que transfere energia aos estados (3) e (2) dos íons lantanídeos e
- iii) O estado S_1 decai não radiativamente para o estado T, que então transfere energia para os estados (3) e (2) dos íons lantanídeos.

Ressalta-se que para popular um nível emissor do íon lantanídeo é necessário que o estado T dos ligantes esteja localizado próximo, porém um pouco acima do nível 5D . Se o estado T for energeticamente muito próximo ou abaixo do estado emissor do

íon Ln^{3+} , a retro-transferência é favorecida, e assim podem ser observados os fenômenos de fosforescência (transição proibida pela regra de Laporte ($T \rightarrow S_0$)) e fluorescência (S_1 para S_0) ou ainda a energia pode dissipar-se por processos não-radiativos.

O fenômeno da fluorescência é definido pela perda de energia por emissão espontânea de radiação quando um luminóforo retorna de um estado excitado para outro estado com mesma multiplicidade de spin ($\Delta S = 0$). Por outro lado, na fosforescência subentende-se o processo citado, mas entre espécies de diferentes multiplicidades de spins ($\Delta S \neq 0$). Na prática, o processo onde a espécie emissora apresenta o estado excitado com um maior tempo de vida (τ) tipicamente $\tau = 10^{-6}$ a 1 segundo é denominado de fosforescência, e aquele da ordem de $\tau = 10^{-10}$ até 10^{-7} segundos é relativo ao processo de fluorescência.

Destaca-se que a intensidade da luminescência estudada a partir de espectros dos íons Ln^{3+} é resultado do balanço entre a absorvidade dos ligantes selecionados, taxas de transferência ligante-íon lantanídeo, decaimentos originados por processos não radiativos e taxas de emissão radiativa envolvidas. Na investigação destes processos, tem-se que o maior comprometimento é o de garantir que a transferência de energia entre lantanídeos e ligantes orgânicos ou compostos inorgânicos seja eficiente, assim os grupos de pesquisa se empenham para que o procedimento experimental e a formulação teórica se complementem na descrição dos sistemas investigados.

Observa-se que nos complexos com íons lantanídeos, a fosforescência dos ligantes sensibilizadores (antenas) é verificada quando os níveis excitados do íon metálico central estão localizados energeticamente acima do primeiro nível excitado T do ligante ou quando os íons Ln^{3+} não apresentam elétrons 4f que podem desativar radiativamente. No entanto, quando ligantes com nível T com energia acima dos níveis emissores dos íons Ln^{3+} a transferência de energia intramolecular (ligante-metal) é geralmente operante resultando na luminescência oriunda do íon lantanídeo.

Nos processos de transferência de energia intramolecular, para que o ligante seja considerado uma “antena eficiente” (bom sensibilizador luminescente) é necessário que ele contenha um grupo que contribua para sua alta absorvidade (grupo cromóforo) e apresente a condição de ressonância entre seus estados, e os níveis emissores do íon lantanídeo. Adicionalmente, o ligante não pode apresentar canais de supressão de

luminescência, tais como, modos vibracionais de alta frequência e estados eletrônicos com energia abaixo do nível emissor do íon Ln^{3+} .

Desde que a posição do nível tripleto apresenta papel fundamental nos processos de transferência de energia intramolecular nos complexos de íons lantanídeos, é de grande importância conhecer/determinar os estados excitados T dos ligantes, através da determinação do baricentro da transição mais intensa dos espectros de emissão de complexos análogos aos de interesse contendo o íon Gd^{3+} . Uma vez que o primeiro estado emissor do íon Gd^{3+} encontra-se posicionado em 32000 cm^{-1} , e não possui níveis ressonantes em energia com muitos ligantes absorvedores na região do ultravioleta (DAWSON, 1966).

1.1.4. A classe dos ligantes β -dicetonas

Em especial, na utilização da classe de ligantes orgânicos do tipo β -dicetonas, tema de estudo deste trabalho, têm-se as principais características desejáveis a um candidato para a intensificação da luminescência, somado a facilidade destas serem quelantes para íons de transição do bloco **d** e Ln^{3+} , já que o grupo 1,3-dicarbonila apresenta sítios de coordenação eficientes, bidentado do tipo quelante. Os ligantes β -dicetonas possuem dois grupos carbonila separados por um átomo de carbono designado carbono- α que, em geral, apresenta átomos de hidrogênio como substituintes.

Quando as β -dicetonas têm um átomo de hidrogênio ligado ao carbono- α (Figura 1. 5), exibem tautomerismo cetona-enólica. A forma co-enólica existe tanto na forma *cis*, quanto na forma *trans*-enólica, sendo que na forma *cis*-enólica ocorre a formação da ligação de hidrogênio intramolecular entre o átomo de hidrogênio da função enol e o oxigênio da cetona (BINNEMANS, 2005).

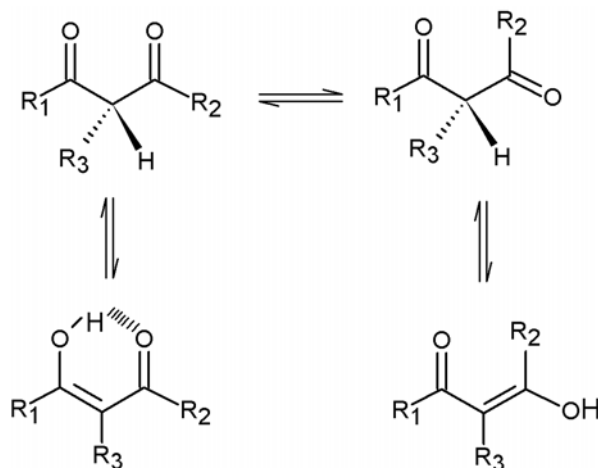


Figura 1. 5 Equilíbrio cetona-enólico em β -dicetonas.

A molécula de dibenzoilmetano (Hdbm), por exemplo, que apresenta átomo de hidrogênio no carbono- α , existe exclusivamente na forma de um tautômero ceto-enólico. O equilíbrio ceto-enólico depende de uma variedade de fatores como: i) substituintes do grupo carbonil, ii) solvente, iii) temperatura, iv) presença de outras espécies em solução capazes de formar ligações de hidrogênio. O equilíbrio ceto-enólico pode ser determinado a partir da integral dos sinais obtidos em espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio RMN ^1H .

1.1.5. A reatividade das β -dicetonas

Como exemplo de β -dicetonas contendo diferentes substituintes nas posições \mathbf{R}_1 e \mathbf{R}_2 , são apresentadas na Figura 1. 6 tenoiltrifluoracetona (Htta), hexafluoracetilacetona (Hhfac), dibenzoilmetano (Hdbm) e a mais simples delas acetilacetona (Hacac), todas comumente utilizadas na síntese de compostos de coordenação.

Na função carbonil pode-se ter substituintes do tipo: grupo alquil, grupo aromático ou heteroaromático. A mais simples das β -dicetonas, a acetilacetona (Hacac), é a que possui ambos os substituintes compostos por grupos metálicos.

A escolha do grupo substituinte influencia nas propriedades do complexo de Ln^{3+} correspondente. Por exemplo: cadeias alquílicas como as do grupo terc-butil aumentam a solubilidade da β -dicetona em solventes orgânicos assim como aumentam sua volatilidade. β -dicetonatos com substituintes aromáticos apresentam intensa absorção de luz na região do UV-vis quando comparado com outras β -dicetonas contendo substituintes alifáticos. Sobretudo, os substituintes têm efeito sobre a posição dos níveis de energia do ligante (singleto e tripleto), e esta relação está envolvida diretamente com a luminescência dos compostos.

Quando a β -dicetona é desprotonada, o próton é removido do C- α (se a β -dicetona estiver na forma ceto) ou do grupo álcool (se a β -dicetona estiver na forma enólica). A acidez das β -dicetonas também depende dos substituintes, e esta por sua vez será fator determinante na coordenação ao íon metálico (EMSLEY, 1984). Grupos aceptores de elétrons aumentam a acidez, ao contrário de grupos doadores de elétrons que a reduzem consideravelmente. Isto ocorre porque na presença de dois grupos carbonil o próton do carbono- α é pouco ácido e pode ser removido por uma base relativamente fraca, como por exemplo: amônia e piridina. (BINNEMANS, 2005).

Assim como o pH do meio reacional, os grupos substituintes das posições R_1 e R_2 influenciam diretamente no deslocamento do equilíbrio ceto-enólico; para acetilacetatos, tem-se 81% na forma enólica, este valor pode ser reduzido para 28% quando um grupo metil é substituído na posição α por exemplo (EMSLEY, 1984). Grupos tais como: isopropil e sec-butil diminuem ainda mais a quantidade da forma enol para quase 0% (EMSLEY, 1984). O tamanho do grupo substituinte não é o fator determinante, pois a presença de grupos doadores ou aceptores de elétrons também exerce influência no deslocamento do equilíbrio ceto-enólico. A presença do átomo de cloro como substituinte na posição α leva a um aumento da quantidade da forma enólica em 92%, por outro lado a presença do átomo de bromo nesta mesma posição reduz a quantidade da forma enol para 46% (KOSHIMURA, apud BINNEMANS).

É difícil correlacionar à posição do equilíbrio ceto-enólico quando a substituição se dá na posição- β embora KOSHIMIRA e colaboradores (1973), apud BINNEMANS tenham constatado que os grupos alquil e/ou CF_3 favorecem para maior quantidade da forma enólica, tem-se que quando quatro ou mais átomos de flúor estão presentes a enolização é completa; assim moléculas de hexafluoracetona estão 100% na forma enólica; a presença do grupo fenil também favorece este comportamento. Outros fatores, tais como a baixa polaridade do solvente ainda contribuem para o deslocamento para a forma enólica (HAMMOND; BORDUIN; GUTER, 1959).

Muitos parâmetros estão envolvidos com o estudo de diferentes β -dicetonas assim como a importância da compreensão do mecanismo das rotas sintéticas; este tema nos remete a investigação das propriedades físicas das β -dicetonas bem como a interpretação do equilíbrio ceto-enólico frente a diferentes substituintes.

Em geral as β -dicetonas são comercialmente obtidas por baixo custo, assim a síntese só se torna necessária quando casos peculiares são requeridos e neste caso o pesquisador precisa recorrer à síntese orgânica para a compreensão dos mecanismos envolvidos. O clássico método para a síntese de β -dicetona é a condensação de Claisen que ocorre entre um grupo metilcetona desprotonado e um etil ou metiléster (BINNEMANS, 2005).

Benzoiltrifluoracetona por exemplo, pode ser preparada pela reação entre etil trifluoracetato e acetofenona em solução de dietil éter absoluto, a reação deve ocorrer na presença de metóxido de sódio atuando como base para desprotonação do carbono.

No procedimento o éster é adicionado vagarosamente a suspensão de metóxido de sódio em dietil éter, seguida pela adição de cetona, esta deve ser adicionada por último para evitar a auto-condensação. A purificação do produto obtido é realizada por meio de recristalização no caso de β -dicetona sólida ou por destilação a vácuo quando forem líquidas.

Na Figura 1. 6 estão apresentadas algumas β -dicetonas utilizadas comumente nas sínteses de complexos de lantanídeos, tenoiltrifluoracetona (Htta), hexafluoracetilacetona (Hhfac), dibenzoilmetano (Hdbm) e a mais simples delas acetilacetona (Hacac).

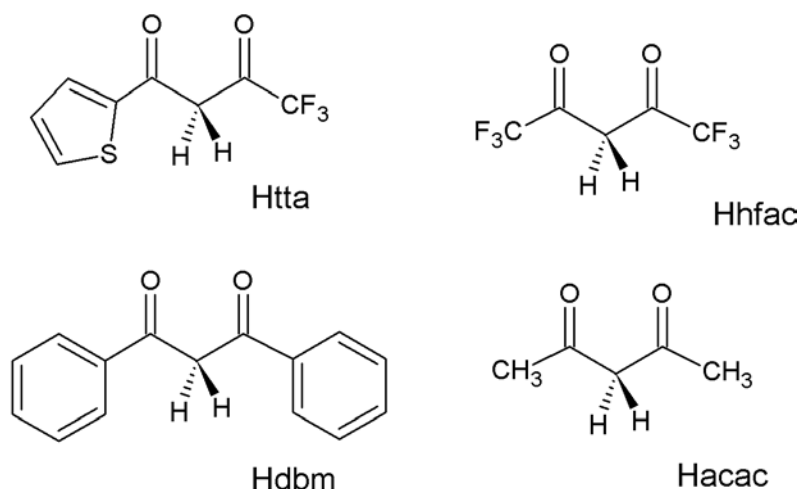


Figura 1. 6 Fórmulas estruturais de algumas β -dicetonas tenoiltrifluoracetona (Htta), hexafluoracetilacetona (Hhfac), dibenzoilmetano (Hdbm) e a mais simples delas acetilacetona (Hacac).

1.1.6. Complexos β -dicetonatos de lantanídeos

Como o tema de estudo deste trabalho, há anos a investigação de complexos β -dicetonatos de lantanídeos (Ln^{3+}) é de interesse para a compreensão dos mecanismos envolvidos com as propriedades fotoluminescentes. Os primeiros complexos β -dicetonatos do tipo, foram obtidos com ligantes acetilacetatos, reportados por Urbain no final do século XIX. Na década de 60, vários estudos foram realizados relatando os efeitos dos grupos substituintes e do tamanho do raio iônico sobre as estabilidades destes complexos em solução (URBAIN apud BINNEMANS, 2005). Urbain sintetizou complexos tetrakis-acetilacetatos de Ce (IV) e também aquo-complexos tris-acetilacetatos de La (III), Gd (III) e Y (III).

Ainda no início da década de 60, os complexos β -dicetonatos foram utilizados em processos de extração por solvente (BINNEMANS, 2005); e posteriormente, as propriedades espectroscópicas dos quelatos de íons lantanídeos foram investigadas por

Weissman,(1942); neste trabalho o autor publicou uma série de complexos β -dicetonatos que apresentam a absorção de luz na região do ultravioleta e atuam como antenas no mecanismo de transferência de energia aos centros luminescentes, resultando na obtenção de espectros com bandas discretas de emissão características de íons lantanídeos (III), (WEISSMAN, 1942).

Em função dos estudos realizados com os complexos β -dicetonatos, estes foram utilizados para a aplicação em potencial como laser líquido. Período de destaque para a utilização dos β -dicetonatos de Ln^{3+} se deu entre 1970-1985 com a utilização destes como reagentes de deslocamento estudados através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Sucessivamente em 1990 novas pesquisas demonstraram a aplicação de complexos β -dicetonatos na construção de *OLEDs* (*Organic Lighting emitting device*). As principais vantagens destes dispositivos usando complexos de Ln^{3+} são: i) a eficiência quântica de emissão intrínseca, cerca de quatro vezes maior do que nos dispositivos usando outros compostos orgânicos que não contenham lantanídeos e ii) bandas de emissão dos íons lantanídeos bastante estreitas (BINNEMANS, 2005).

Três principais tipos de complexos β -dicetonatos de Ln^{3+} são comumente obtidos: i) tris-complexos $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3]$; ii) tris-complexos contendo bases de Lewis (L) do tipo bipyridina (bipy) ou fenantrolina (phen), $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})]$ e iii) tetrakis-complexos $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_4]$. A maioria é obtida na forma de tris-complexos hidratados, no entanto, complexos anidros com fórmula $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonatos})_3]$ são sintetizados quando os grupos substituintes nos β -dicetonatos são relativamente grandes, como por exemplo o grupo t-butil (MELBY, et al.; 1964). Os complexos tris-acetonatos podem também ser obtidos sob condições controladas, usando solventes anidros e ânion com baixa habilidade coordenante (BAUER, et al.; 1964).

A estequiometria do complexo obtido pode variar segundo o ligante ou íon metálico, no caso do íon Ln^{3+} tem-se que pelo fato da esfera de coordenação ser insaturada em complexos com número de coordenação igual a 6 tais como: $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3]$, o íon pode expandir a esfera de coordenação pela formação de oligômeros (ligação das β -dicetonas em ponte), e também pela formação de adutos com bases de Lewis tal como água, 1,10-fenantrolina, 2,2'-bipyridina ou tri-n-octilfosfinóxido (BRUNO, et al., 2008; MOON; KIM, 2008).

Dentre os diversos complexos β -dicetonatos descritos na literatura, destaca-se que o complexo luminescente $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$, onde tta é a base conjugada de 2-

tenoiltrifluoroacetona (Htta) e phen representa 1,10-fenantrolina é um dos mais mencionados. Complexos β -dicetonatos de lantanídeos do tipo $[\text{Ln}(\text{fod})_3]$ onde fod = 6,6,7,7,8,8,8 heptafluoro -2,2-dimetil-3,5-octadieno também apresentam destaque no que abrange o desenvolvimento e aplicação em catalisadores de reações orgânicas (BINNEMANS, 2005).

Um dos aspectos importantes da química de coordenação dos complexos de lantanídeos está associado ao número de coordenação, que é uma consequência natural dos altos valores de raios dos íons Ln^{3+} e predominantemente do alto caráter iônico das ligações metal-ligante. O número de coordenação 8 é talvez o mais comum para complexos de lantanídeos. Os tetrakis e os tris-complexos contendo ligante mono e bidentados são os exemplos mais comuns dos sistemas octa-coordenados, (THOMPSON, 1979). Para este número de coordenação, as geometrias mais observadas experimentalmente são: dodecaedro (D_{2d}) e o antiprisma quadrado (D_{4d}). Outras geometrias tais como, cúbica (O_h), bipirâmide hexagonal (D_{6h}) foram formuladas, porém são muito menos estáveis.

A adição de um quarto ligante do tipo β -dicetona na primeira esfera de coordenação leva a formação dos sistemas tetrakis-derivados (THOMPSON, 1979) que geralmente, envolvem ligantes com substituintes pequenos o suficiente para minimizar as interações estéricas. Nestes casos, os complexos obtidos apresentam fórmulas $Q[\text{Ln}(\beta\text{-dic.})_4]$, onde Q^+ é geralmente um cátion Li^+ , Na^+ , K^+ ou um cátion orgânico. Trabalho recentemente estudado pelo grupo a partir do ligante butilmetoxidibenzoilmetano (bmdm), tendo o cátion amônio como contra íon para a obtenção do complexo aniônico $\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$ foram explorados quanto as propriedades fotoluminescentes (ADATI, et al.; 2006). Estes foram utilizados ainda como precursor a síntese do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2]$, cujas propriedades eletroluminescentes foram investigadas (QUIRINO, et al., 2006).

1.1.7. Complexos tetrakis β -dicetonatos

Muitos trabalhos relatados da literatura exploram o estudo da supressão da luminescência em complexos de íons Ln^{3+} , tanto no estado sólido quanto em solução; normalmente nestes casos os complexos tetrakis(β -dicetonatos) de Ln^{3+} oferecem vantagens em relação aos tris(β -dicetonatos), porque além de reduzirem o efeito de

supressão via acoplamento vibrônico, têm-se mais um ligante que atua como sensibilizador da luminescência.

Principalmente devido a simplicidade dos métodos de síntese e ao controle das proporções estequiométricas, os complexos tris(β -dicetonatos) são mais reportados que os complexos tetrakis β -dicetonatos. A química dos complexos $Q[Ln(\beta\text{-dic})_4]$ iniciou-se, por acaso, com um procedimento muito aplicado nas sínteses dos compostos $[Ln(\beta\text{-dic})_3]$, o “método da piperidina”. Este método consiste na síntese do complexo precursor contendo água e adição de excesso de 25% do ligante β -dicetona e piperidina, sendo parte do solvente evaporada para a precipitação do complexo, após caracterizações comprobatórias identificou-se então a formação dos compostos tetrakis. Pouco depois outras rotas sintéticas foram relatadas na literatura, onde a maioria delas descreve a síntese realizada através da dissolução do cloreto de Ln^{3+} e da β -dicetona em água ou etanol na proporção 1:4. Ressalta-se que a força da base empregada como contra-íon é requisito necessário para a desprotonação da β -dicetona, relevante para a obtenção de complexos.

O comportamento fotoluminescente de complexos tetrakis β -dicetonatos de lantanídeos foi investigado por Guedes, (2007) que utilizou de diferentes dicetonas tais como: acetilacetona, tenoiltrifluoracetona e dibenzoilmetano. A investigação de mecanismos envolvidos nos processos de transferência de energia foram explorados para os íons trivalentes Eu, Gd, Tb e Tm. Para este trabalho, além da determinação dos níveis tripleto dos ligantes foram investigadas as propriedades eletroluminescentes de dispositivos *OLEDs* com emissão no vermelho e verde obtidos a partir destes compostos.

Ressalta-se que as β -dicetonas com as variações dos grupos designados pelas posições **R₁**, **R₂** e **R₃** (Figura 1. 5 e Figura 1. 6), permite o estudo de fatores relacionados com a estrutura bem como dos mecanismos envolvidos na transferência de energia entre ligantes e centros metálicos. Em acréscimo, é possível ainda explorar as propriedades fotoluminescentes para a interpretação e contextualização desta classe de compostos em modelos teóricos (REYES, et al.; 2002).

Neste trabalho os diferentes substituintes das β -dicetonas, representados por grupos **R** assim como o tamanho da cadeia carbônica dos contra-íons apresentam relevância em relação ao estudo das propriedades estruturais e espectrocópicas. Neste sentido, o trabalho apresentado nesta tese está dividido em capítulos que tratam da

síntese e caracterização da série de complexos tetrakis β -dicetonatos de lantanídeos, Capítulo 1; montagem e caracterização de dispositivos ópticos do tipo *OLED*, Capítulo 2, e por fim o estudo da conformação destes complexos em sistemas organizados utilizando a técnica de Langmuir-Blodgett, Capítulo 3.

1.2. Objetivo específico

Explorar as propriedades estruturais e espectroscópicas dos complexos tetrakis β -dicetonatos de lantanídeos representados por $Q[Eu(\beta\text{-dic})_4]$, onde $\beta\text{-dic}$ = tenoiltrifluoracetona (tta) ou butilmetoxidibenzoilmetano (bmdm) e contra-íons Q^+ = tetraetilamônio, tetrabutilamônio ou didodecildimetilamônio.

1.3. Experimental

1.3.1. Obtenção dos complexos tetrakis β -dicetonatos de lantanídeos

Para a síntese dos complexos foram utilizados óxidos de lantanídeos, ligantes e sais de amônio cujas procedências e purezas estão especificadas na Tabela 1. 1.

Tabela 1. 1 Procedência dos reagentes utilizados na síntese dos complexos.

| Reagente | Fórmula / Símbolo | Procedência |
|--|---------------------------------|--------------|
| Óxido de európio 99,99% | Eu_2O_3 | Aldrich |
| Óxido de gadolínio 99,99% | Gd_2O_3 | Aldrich |
| Ácido clorídrico 37% m/v | HCl | Synth |
| Etanol 99,9% | CH_3CH_2OH | J. T. Baker |
| Acetona P.A. | CH_3COCH_3 | Merck |
| Hidróxido de amônio | NH_4OH | Synth |
| 4,4,4-Trifluoro-1-(2-tienil)-butano-1,3-diona ou tenoiltrifluoracetona 99% (tta) | $C_8H_5F_3O_2S$ | Aldrich |
| (1-(4-metoxifenil)-3-(4-terc-butilfenil)propano-1,3-diona), ou butilmetoxidibenzoilmetano 97% (bmdm) | $C_{20}H_{21}O_3$ | Neo-Heliopan |
| Cloreto de tetraetilamônio 97% | $[(C_2H_5)_4N]Cl \cdot 2H_2O$ | Aldrich |
| Brometo de tetrabutilamônio 98% | $[(C_4H_9)_4N]Br$ | Aldrich |
| Brometo de didodecildimetilamônio 98% | $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N]Br$ | Aldrich |

Embora os β -dicetonatos tenham sido primeiramente obtidos muitas décadas atrás, os primeiros procedimentos experimentais foram descritos satisfatoriamente somente em 1964 (BAUER et al. 1964, MELBY et al. 1964). Ressalta-se que métodos ineficientes levam a formação do composto hidroxibis(β -dicetonato) de lantanídeo, ou ainda mistura das espécies tris e tetrakis.

Para a síntese da série dos complexos aniônicos estudados neste trabalho inicialmente o óxido de lantanídeo (Ln_2O_3 99,99 %) foi solubilizado em ácido clorídrico (HCl) concentrado para a formação de 4,0 mmol do cloreto correspondente. A solução de cloreto de lantanídeo teve seu pH ajustado para 4,5-5,0 com adição de hidróxido de amônio (NH_4OH) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Separadamente 4,2 mmol da β -dicetona (Htta ou Hbmdm) foram solubilizadas em etanol e posteriormente foi adicionado hidróxido de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para desprotonação do carbono- α . Para a neutralização da espécie $[\text{Ln}(\beta\text{-dic.})_4]^-$ foram utilizados 4,0 mmol de diferentes sais de amônio: cloreto de tetraetilamônio ou brometo de tetrabutílamônio ou brometo de didoceldimetilamônio solubilizados em etanol. O pH desta solução foi novamente ajustado e após os 20 minutos iniciais de agitação foi observada a precipitação de sólido de coloração amarela, a solução ainda foi mantida por mais 3 horas sob agitação a temperatura de 60°C . Após este período o sólido foi separado por filtração e lavado com etanol gelado para remoção do possível excesso de ligantes ou contra-íon (BAUER, 1964). O rendimento das sínteses dos complexos foi de 75-80%. O fluxograma da síntese dos complexos está apresentado na Figura 1. 8.

Complexos análogos aos de európio, contendo o menor e maior tamanho de contra-íon, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Gd}(\beta\text{-dic})_4]$ e $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{Gd}(\beta\text{-dic})_4]$, onde considera-se $\beta\text{-dic} = \text{tta}$ ou bmbm foram sintetizados com a finalidade de se determinar o estado T (triplete) dos ligantes. As estequiometrias destes complexos foram confirmadas por titulação e análise elementar. Apenas a confirmação da estequiometria e os espectros de emissão destes complexos aniônicos contendo gadolínio serão apresentados.

Na Figura 1. 7 estão mostradas as estruturas moleculares dos ligantes β -dicetonatos utilizados neste trabalho.

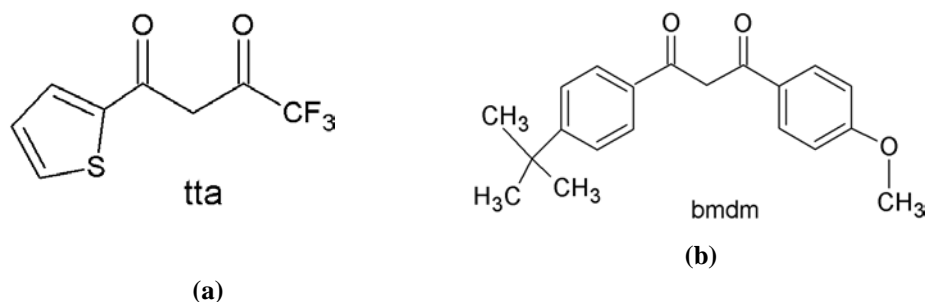


Figura 1. 7 Fórmulas estruturais dos ligantes β -dicetonas, tenoiltrifluoroacetona (tta), $C_8H_5O_2SF_3$ (a) e butilmetoxidibenzoilmetano (bmdm), $C_{20}H_{21}O_3$ (b).

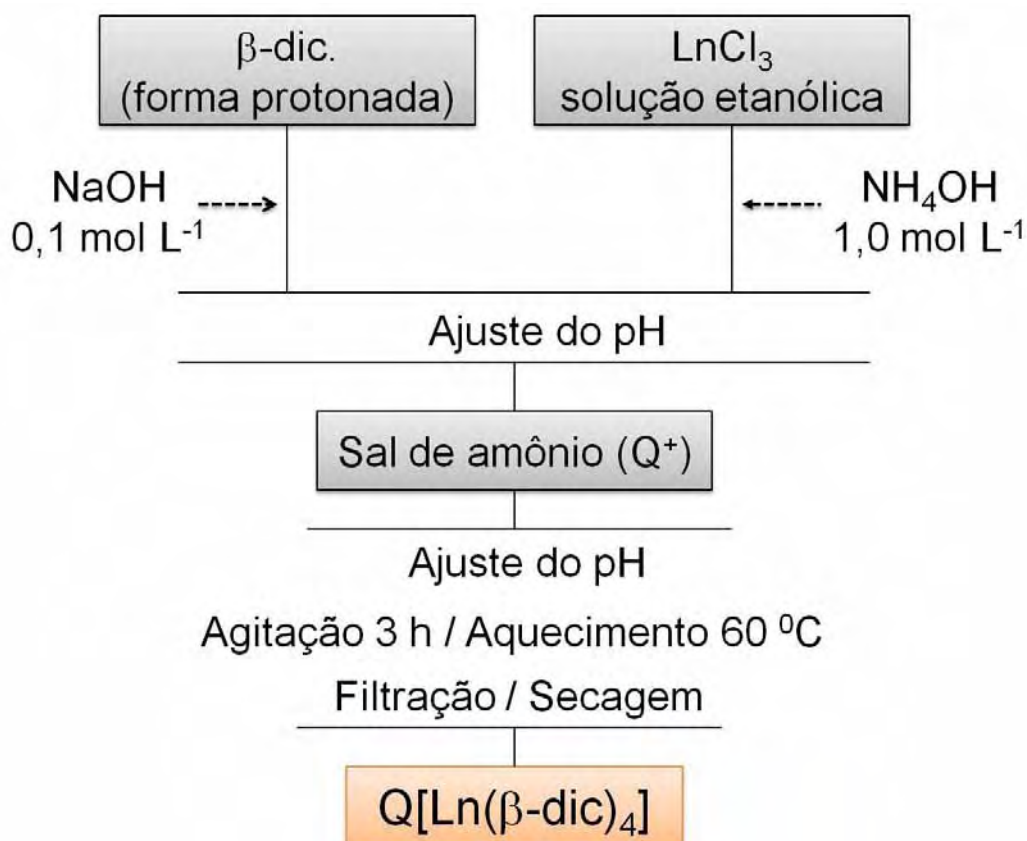


Figura 1. 8 Fluxograma da síntese dos complexos $Q[Ln(\beta\text{-dic})_4]$, onde, Q^+ = tetraetilamônio, tetrabutilamônio ou didodecildimetilamônio e β -dicetona = tenoiltrifluoroacetona (tta) ou butilmetoxidibenzoilmetano (bmdm).

1.4. Caracterização dos complexos aniônicos β -dicetonatos

1.4.1. Análise elementar e determinação quantitativa dos íons lantanídeos

A determinação quantitativa dos elementos C e H foi realizada em microanalisador modelo 2400 da Perkin Elmer do Instituto de Química da UNICAMP. A determinação quantitativa do íon lantanídeo (Eu^{3+} ou Gd^{3+}) foi realizada por titulação complexométrica em mistura de metanol/água utilizando solução de edta ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$), em meio tamponado com ácido acético/acetato de sódio ($\text{pH} = 5,8$), uma gota de

piridina e alaranjado de ortoxilenol como indicador, procedimento baseado no método de (LYLE; RAHAMAN, 1963).

1.4.2. Análise térmica (curvas TG)

Os complexos foram submetidos à termogravimetria utilizando-se o equipamento TA Instruments SDT 2960, cadinhos de α -alumina, termopares para a amostra e referência de Pt-Pt/Rh 13 %, com sensibilidade da balança de 0,1 μg e precisão de $\sim 1\%$, capacidade de peso de 200 mg, sensibilidade de 0,001°C. As medidas foram realizadas no intervalo de temperatura de 25 a 800-1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , sob fluxo de ar sintético.

1.4.3. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

Os espectros dos complexos e ligantes foram obtidos a partir de pastilhas de KBr e composto de interesse. O intervalo espectral registrado foi de 4000 – 400 cm^{-1} com resolução de 1 cm^{-1} , utilizando-se um espectrômetro FT-IR PERKIN ELMER 2000.

1.4.4. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-vis

Os espectros de absorção dos ligantes e dos complexos de európio foram obtidos a partir de solução etanólica em cubeta de quartzo. Os espectros foram registrados em um espectrofotômetro PERKIN ELMER UV/Vis Lambda 14P. O intervalo espectral foi registrado na região de 250 a 500 nm; com tempo de varredura de 30 nm/min.

1.4.5. Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de emissão e excitação dos complexos de gadolínio e európio foram caracterizados na forma de pó em espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon modelo FL3-222, utilizando fonte contínua de Xe, potência 450 w, como fonte de excitação, modo *front face*. As curvas de tempo de vida foram registradas a temperatura ambiente, usando fosforímetro Jobin Yvon, modelo FL-1040, acessório acoplado ao espectrofluorímetro.

1.4.6. Cálculo dos parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 e R_{02}

A partir dos espectros de emissão dos complexos contendo o íon Eu^{3+} obtidos a temperatura ambiente foi possível determinar os parâmetros de intensidades experimentais Ω_λ ($\lambda = 2$ e 4) das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{2,4}$ e o parâmetro de intensidade R_{02} , que fornece informações sobre o efeito da mistura de J (*J mixing effect*) associado com a

transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. As áreas sob as curvas assim como as energias das transições foram calculadas utilizando o software Origin[®] Pro 8.0.

1.4.7. Diagramas de cor

As coordenadas de cores da Comissão Internacional de Iluminação (CIE) foram calculadas utilizando-se o software Spectra LUX versão 2.0, gentilmente cedido pelo prof. Dr. Petrus Santa Cruz. A determinação das coordenadas foi importante para a identificação da pureza de cor dos complexos sintetizados.

1.5. Resultados e discussão

1.5.1. Análise elementar e determinação quantitativa do íon lantanídeo

Os resultados obtidos por análise elementar foram importantes para a confirmação das estequiometrias dos complexos Q[Eu(β -dic)₄]. Na Tabela 1. 2 estão apresentados os valores em porcentagem dos elementos C, H, e Ln³⁺ calculados e obtidos experimentalmente.

Tabela 1. 2 Porcentagens de C, H e lantanídeos, sendo Ln³⁺ = Eu ou Gd calculadas e experimentais dos complexos aniônicos β -dicetonatos.

| Complexos | %C | | %Ln ³⁺ | | %H | |
|---|-------|-------|-------------------|-------|-------|------|
| | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. |
| [(C ₂ H ₅) ₄ N][Eu(tta) ₄] | 39,94 | 39,56 | 12,63 | 12,69 | 3,35 | 4,53 |
| [(C ₂ H ₅) ₄ N][Gd(tta) ₄] | 39,76 | 39,38 | 13,01 | 12,97 | 3,34 | 4,56 |
| [(C ₄ H ₉) ₄ N][Eu(tta) ₄] | 45,07 | 44,98 | 11,88 | 11,46 | 4,10 | 4,37 |
| [(C ₁₂ H ₂₅) ₂ (CH ₃) ₂ N][Eu(tta) ₄] | 49,08 | 49,38 | 10,70 | 10,43 | 5,11 | 5,02 |
| [(C ₁₂ H ₂₅) ₂ (CH ₃) ₂ N][Gd(tta) ₄] | 48,90 | 48,73 | 11,04 | 11,07 | 5,09 | 4,48 |
| [(C ₂ H ₅) ₄ N][Eu(bmdm) ₄] | 68,11 | 67,89 | 9,79 | 9,57 | 6,75 | 5,98 |
| [(C ₂ H ₅) ₄ N][Gd(bmdm) ₄] | 67,88 | 67,04 | 10,01 | 9,98 | 6,73 | 5,67 |
| [(C ₄ H ₉) ₄ N][Eu(bmdm) ₄] | 70,83 | 69,94 | 9,33 | 9,28 | 7,18 | 9,95 |
| [(C ₁₂ H ₂₅) ₂ (CH ₃) ₂ N][Eu(bmdm) ₄] | 72,00 | 71,87 | 8,42 | 8,59 | 5,78 | 7,75 |
| [(C ₁₂ H ₂₅) ₂ (CH ₃) ₂ N][Gd(bmdm) ₄] | 71,78 | 70,93 | 8,86 | 8,48 | 7,73 | 6,03 |

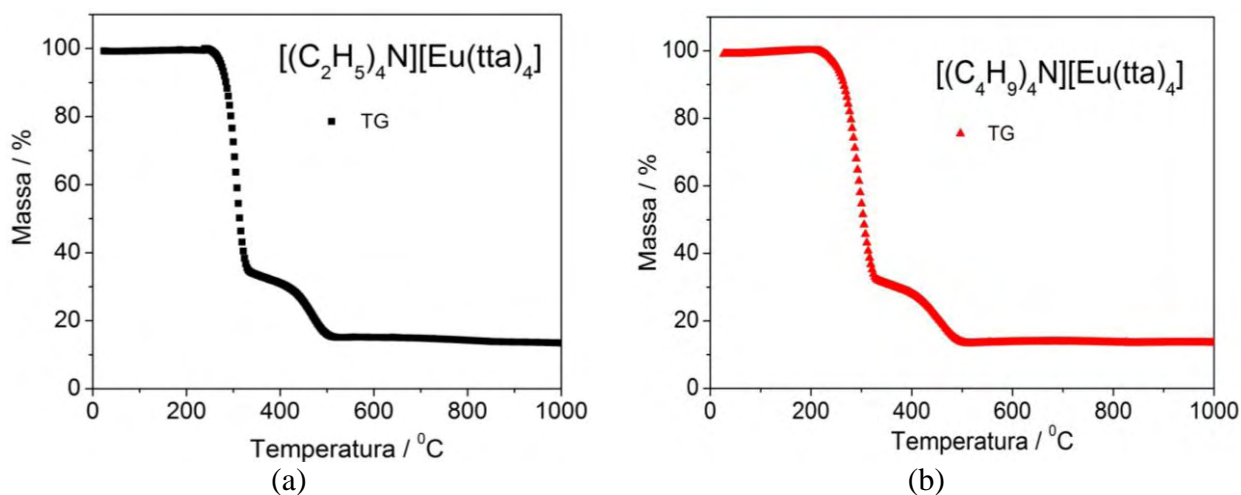
Observa-se que os valores calculados e experimentais relativos à porcentagem de carbono estão coerentes com as estequiometrias propostas e correspondem com os

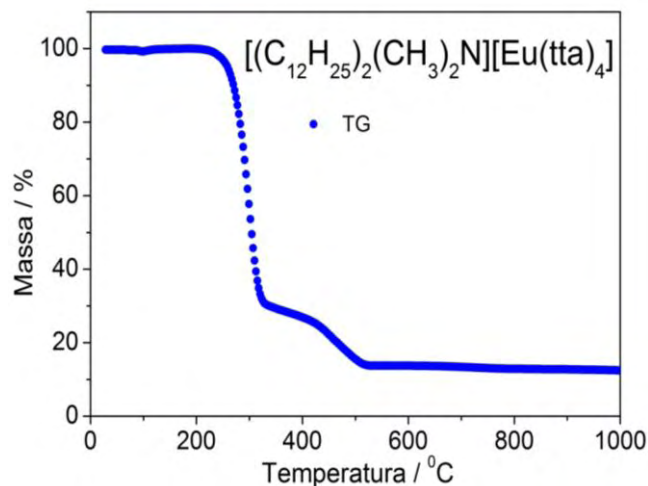
resultados obtidos pelas titulações complexométricas. As variações entre as porcentagens de hidrogênio calculadas e experimentais podem ser atribuídas à umidade relativa do ar durante a aquisição das medidas.

1.5.2. Análise térmica (curvas TG)

O estudo das curvas termoanalíticas TG, são de importância para a determinação da estequiometria de complexos do tipo $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, sobretudo devido a facilidade em se identificar a faixa de temperatura correspondente a saída das moléculas de água da esfera de coordenação do íon central; no entanto, para estes casos, pouco se discute sobre a atribuição da massa residual obtida experimentalmente (SIGOLI, 2001; BRITO et al., 2002).

Para este trabalho destaca-se que tanto o controle estequiométrico quanto a investigação da decomposição dos ligantes puderam ser estudadas. As curvas TG da série de complexos do ligante tta apresentam início da decomposição em temperaturas de aproximadamente $270\text{ }^\circ\text{C}$, a partir da qual se identifica em todas as curvas apenas outro intervalo de perda de massa que leva então a decomposição completa dos ligantes em $520\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 1. 9), na Tabela 1. 3 estão apresentados os dados termoanalíticos segundo os valores calculados e experimentais.

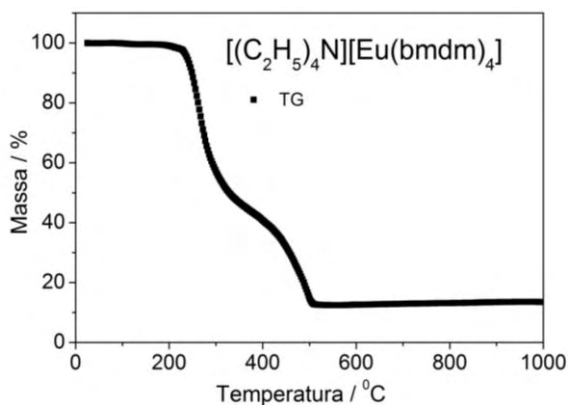




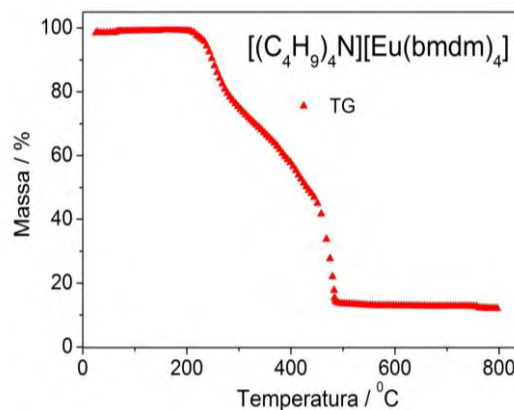
(c)

Figura 1. 9 Curvas de termogravimetria (TG) dos complexos (a) $[(C_2H_5)_4N][Eu(tta)_4]$ (b) $[(C_4H_9)_4N][Eu(tta)_4]$ e (c) $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$.

Na série dos complexos de bmdm (Figura 1. 10), verifica-se que os perfis das curvas apresentam duas etapas de decomposição distintas, exceto para $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$ que apresenta o início da decomposição em temperatura próxima de 90-110 °C, esta diferenciação pode ser atribuída a presença de moléculas de água de hidratação possivelmente adsorvidas na superfície do pó. Os valores de massa residual calculada e experimental equivalente a óxido de európio na forma $EuO_{3/2}$ estão apresentados na Tabela 1. 3.



(a)



(b)

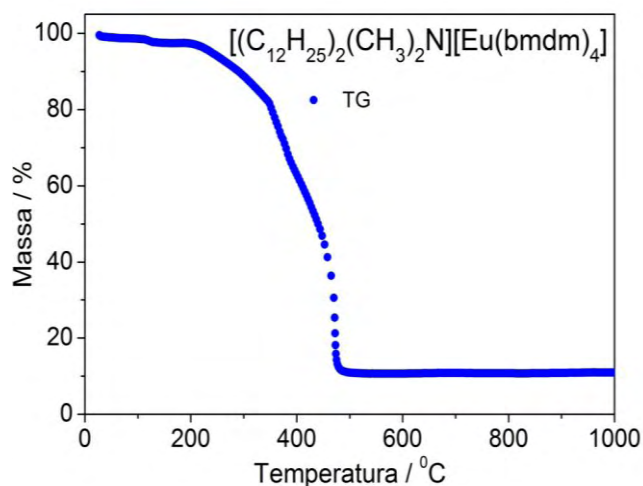


Figura 1. 10 Curvas de termogravimetria (TG) (a) $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$ (b) $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ e (c) $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$.

Tabela 1. 3 Valores de massa molar e massa residual (calculada e experimental) dos complexos estudados

| Complexos | Massa molar / $g\ mol^{-1}$ | Massa residual calculada / % | Massa residual experimental / % | Δm / % |
|---|-----------------------------------|------------------------------|---------------------------------|----------------|
| $[(C_2H_5)_4N][Eu(tta)_4]$ | 1202,96 | 14,63 | 14,18 | 0,45 |
| $[(C_4H_9)_4N][Eu(tta)_4]$ | 1279,124 | 13,76 | 13,09 | 0,67 |
| $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ | 1419,41 | 12,39 | 12,63 | 0,24 |
| $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$ | 1551,77 | 11,34 | 12,09 | 0,75 |
| $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ | 1627,96 | 10,80 | 11,40 | 0,60 |
| $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$ | 1768,23 + $2H_2O =$ 1804,23 | 9,75 | 10,36 | 0,61 |

Destaca-se que os resultados de termoanálise são promissores para a utilização destes complexos na montagem de dispositivos ópticos e investigação das propriedades eletroluminescentes, uma vez que o início da decomposição se dá entre 230-270 °C.

1.5.3. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

A técnica de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho é importante ferramenta para a verificação da coordenação do íon metálico ao ligante β -dicetona, além de possibilitar o estudo dos diferentes modos de coordenação dos ligantes.

Especialmente para o estudo das bandas de absorção na região do infravermelho para os complexos β -dicetonatos tem se observado na literatura contradições referentes às atribuições dos modos C=O e C=C. Bellamy e Branch (1954), por exemplo, atribuíram estas bandas respectivamente nas posições de 1580 e 1520 cm^{-1} ; estas designações foram consideradas invertidas e ainda muitas vezes acopladas por estudos realizados por Nakamoto e Martel (1960).

Pinchas et al. em 1967 e posteriormente Liang em 1970 propuseram com base em espectros de ^{13}C que certamente estas atribuições deveriam ser observadas em 1600 e 1515 cm^{-1} respectivamente para os modos C=O e C=C no espectro do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Destaca-se que na substituição dos grupos metil da β -dicetona por trifluorometil, por exemplo, deslocamentos para maiores números de onda freqüentemente são observados para os grupos C=O e C=C, entretanto, para o estiramento Eu-O sempre se observa o deslocamento para menores valores, de 420-432 na forma do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ por exemplo para 304-332 cm^{-1} na presença dos substituintes trifluorometil da β -dicetona.

Neste trabalho, comparativamente os espectros dos ligantes e complexos foram analisados quanto às variações e deslocamentos dos principais modos vibracionais. Na Figura 1. 11 estão os espectros do sal do ligante tta e complexos sintetizados a partir desta β -dicetona.

O espectro do ligante tta na forma de sal exibe a banda de maior intensidade desdobrada em 1690 e 1631 cm^{-1} , atribuída respectivamente ao modo de estiramento C=O simétrico das formas *cis* e *trans* da dicetona. Nos espectros dos complexos desta série, não se observa a banda do estiramento assimétrico do grupo carbonil da dicetona, a banda atribuída ao $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ é ainda deslocada para 1605 cm^{-1} ($\Delta = 26 \text{ cm}^{-1}$); resultado que indica a formação do anel quelato. A mudança para menor freqüência caracteriza a coordenação do íon metálico ao ligante tta devido ao enfraquecimento das ligações do grupo carbonil quando coordenado ao íon európio. Os resultados podem ainda ser demonstrados pela mudança nos perfis dos espectros devido ao alargamento e/ou desdobramentos dos modos de vibração.

As freqüências vibracionais relativas a ligações do íon európio com o oxigênio do ligante dicetonato são atribuídas a região de aproximadamente 450 cm^{-1} e se referem aos estiramentos da ligação $\nu_{\text{Eu-O}}$ e também à deformação angular no plano do anel quelato $\delta_{\text{O-Eu-O}}$.

Apenas modificações na região de $\sim 3100\text{-}2855\text{ cm}^{-1}$ dos estiramentos associados aos grupos C-H dos contra-íons tetraetilamônio, tetrabutilamônio e didodecildimetilamônio são observadas, estes deslocamentos estão indicados na Tabela 1. 4 e Figura 1. 11 (PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. 2001).

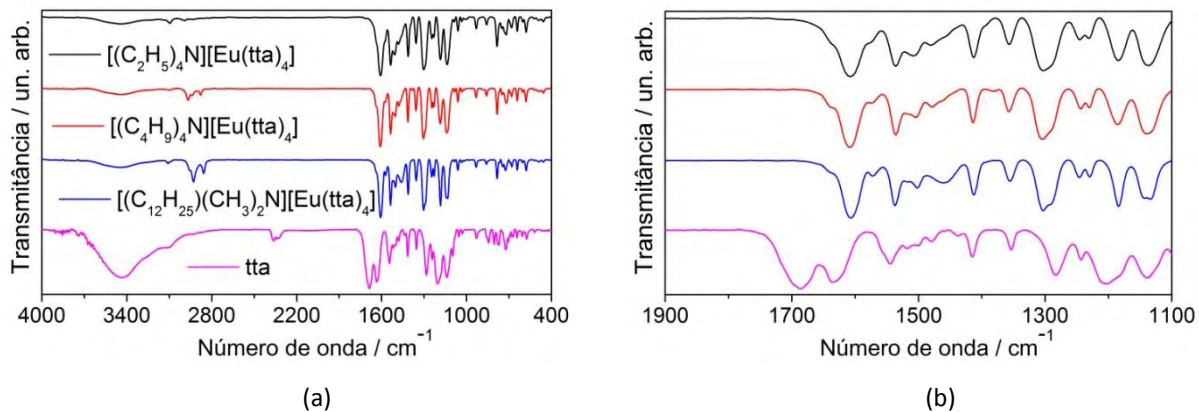


Figura 1. 11 Espectros vibracionais na região do infravermelho: (a) Ligante tta e complexos de európio obtidos a partir destes, (b) Ampliação da região 1900 a 1100 cm^{-1} .

Tabela 1. 4 Atribuições dos modos vibracionais (cm^{-1}) do ligante tta e complexos $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$ e $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$.

| Atribuições dos modos normais de vibração | | | | | | | |
|--|---------------------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------|--|---|-----------------|
| | $\nu(\text{O-H})$ νCH_2 | ν_{as} (C=O) | ν_{s} (C=O) | $\nu(\text{C=C})$ | $\nu(\text{C-C})$ $\nu(\text{C}\cdots\text{O})^-$ | $\nu_{\text{ass}}\text{CF}_3$ $\nu_{\text{s}}\text{C-F}$ | ν (Eu-O) |
| tta | 3720- 2289 | 1690 | 1631 | 1547 | 1413 1353 | 1286 1202 1235 | - |
| $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$ | 3098 2989 | - | 1605 | 1535 1507 1481 | 1455 1356 | 1305 1183 1133 | 458 |
| $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$ | 2967 2878 | - | 1606 | 1535 1504 1480 | 1460 1356 | 1305 1183 1133 | 458 |
| $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$ | 2926 2854 | - | 1606 | 1535 1502 | 1460 1356 | 1305 1183 1133 | 458 |

Na Figura 1. 12 estão apresentados os espectros vibracionais na região do infravermelho do sal do ligante bmdm e dos complexos desta série. O deslocamento do estiramento referente ao modo $\nu_{\text{s}}\text{C=O}$ de 1629 para 1612 cm^{-1} observado nos espectros dos complexos, sugerem que a coordenação do ânion β -dicetonato ao íon európio, ocorre via oxigênio devido ao enfraquecimento das ligações do grupo carbonil quando coordenado ao centro metálico.

Nos espectros dos complexos da série da bmdm próximo a região de 400 cm^{-1} , não foi possível identificar as bandas de baixa intensidade relativas aos estiramentos da ligação $\nu\text{Eu-O}$, este resultado é atribuído a somatória de modos vibracionais coincidentes aos do ligante bmdm na forma livre e quando na forma coordenada. As atribuições desta região correspondem à deformação angular no plano dos anéis substituintes nas posições R_1 e R_2 da β -dicetona butilmetoxidibenzoilmetano.

As principais atribuições dos modos vibracionais do ligante bmdm e complexos estão apresentadas na Tabela 1. 5, (PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. 2001).

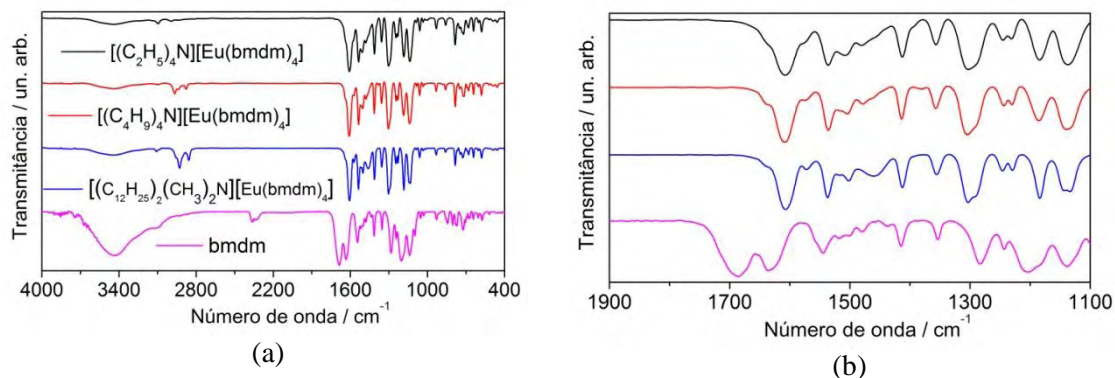


Figura 1.12 Espectros vibracionais na região do infravermelho: (a) Ligante butilmetoxidibenzoilmetano (bmdm) e complexos de európio obtidos a partir deste, (b) Ampliação da região 1900 a 1100 cm^{-1} .

Tabela 1.5 Atribuições dos modos vibracionais (cm^{-1}) do ligante bmdm e complexos $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$ e $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$.

| Atribuições dos modos normais de vibração | | | | | | |
|---|---------------------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------|--|-----------------------------|
| | $\nu(\text{O-H})$ νCH_2 | ν_{as} (C=O) | ν_{s} (C=O) | $\nu(\text{C=C})$ | $\nu(\text{C-C})$ $\nu(\text{C}\cdots\text{O})^-$ | ν_{a} (C-O-C) |
| bmdm | 3690-3178 2950 | 1688 | 1629 | 1545 | 1413 1353 | 1259 1182 |
| $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$ | 3709-3238 2960 | - | 1612 | 1540 1434 1461 | 1455 1356 | 1254 1171 |
| $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$ | 3709-3238 2960 | - | 1613 | 1542 1439 1458 | 1460 1356 | 1254 1171 |
| $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$ | 3709-3238 2960 | - | 1611 | 1541 1439 1458 | 1460 1356 | 1254 1171 |

1.5.4. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-vis

As características da absorção de moléculas orgânicas na região do ultravioleta dependem das transições eletrônicas e efeitos do ambiente em que estão os átomos. As principais características de uma banda de absorção são a sua posição e sua intensidade. A posição de absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual a necessária para que ocorra a transição eletrônica.

Os espectros de absorção das β -dicetonas tta e bmdm assim como dos seus complexos, foram obtidos a partir de solução etanólica, registrados no intervalo de 225 a 500 nm. Os espectros de absorção do ligante tta e série de complexos apresentam os mesmos perfis de intensidade normalizada e máximos de absorção na região de 340,4 nm referente à transição $n-\pi^*$ do grupo C=O e outras menos intensas em 268,7 nm associadas às transições $\pi-\pi^*$ referente ao anel tiofeno (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000), Figura 1. 13 (a).

Os espectros apresentados na Figura 1. 13 (b) são do ligante bmdm e respectiva série de complexos, estes apresentam máximos de absorção em 357,2 nm referente à transição $n-\pi^*$, e outras de menor intensidade em 233,4 e 276,3 nm associadas a transições $\pi-\pi^*$. Observa-se que os máximos de absorção dos espectros apresentados apresentam mínima variação em comprimento de onda, resultado que evidencia que não existem mudanças estruturais significativas dos ligantes e complexos estudados, ou que o limite de detecção do equipamento não permite a identificação destas variações.

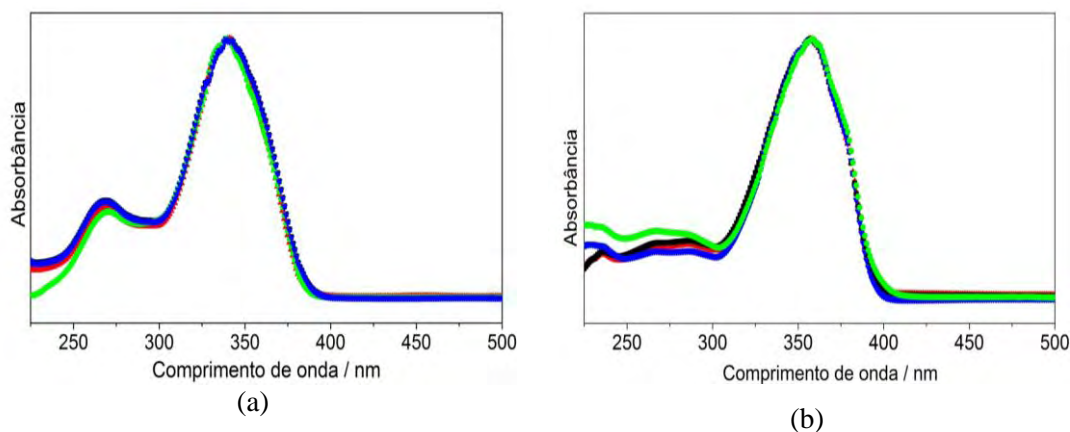


Figura 1. 13 Espectros de absorção na região do UV-vis dos β -dicetonatos e complexos: (a) tta e complexos da série, (b) bmdm e complexos da série, todos os espectros foram obtidos em solução etanólica, registrados no intervalo de 250-500 nm a temperatura ambiente.

1.5.5. Espectroscopia de Fotoluminescência

Para a determinação do nível tripleto dos ligantes β -dicetonatos, foram estudados os espectros de emissão de complexos de gadolínio registrados a baixa temperatura, aproximadamente 77K. Três métodos são citados na literatura para a determinação deste nível: i) calculado a partir do baricentro da banda de menor energia, ii) tangente a banda de maior energia e iii) baricentro das bandas de maior e menor energia. Pode-se ainda determinar o baricentro fazendo somente a emissão do ligante. No entanto é preferível fazer o complexo para que os ligantes estejam na mesma

conformação que no complexo de európio, assim pode-se estimar o nível de energia do tripleto no complexo de gadolínio e supor que esta energia é a mesma no complexo de Eu, já que os ligantes estão na mesma orientação e com interações similares. Neste trabalho, a determinação da energia do nível tripleto foi obtida a partir da energia do baricentro da banda de emissão do ligante.

Os complexos caracterizados foram: contendo o menor e maior tamanho de contra-íon, $[(C_2H_5)_4N][Gd(\beta\text{-dic})_4]$ e $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Gd(\beta\text{-dic})_4]$, onde considera-se $\beta\text{-dic} = \text{tta}$ ou bmbm (Figura 1. 14).

Conforme os dados obtidos para o ligante tta, já reportado em outros estudos mencionados na literatura (BINNEMANS, 2005), obteve-se valores de estado T = $1,86 \cdot 10^4$ e $1,91 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente para $[(C_2H_5)_4N][Gd(\text{tta})_4]$ e $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Gd(\text{tta})_4]$, Figura 1. 14; os resultados obtidos neste trabalho ainda indicam que existe pequena variação de energia em relação a posição do nível tripleto do ligante devido a mudança do contra-íon da espécie $[Gd(\text{tta})_4]^-$. Para os complexos contendo o ligante bmdm foram determinados valores em energia da ordem de $1,90 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ Figura 1. 15. Estes resultados também revelam pouca influência do contra-íon na mudança do nível energético do estado T, a qual depende exclusivamente dos ligantes que estão coordenados ao centro metálico.

Bandas atribuídas às transições intraconfiguracionais do íon európio foram observadas nos espectros de emissão de todos os complexos de gadolínio; ressalta-se que a detecção de qualquer traço de contaminação do óxido Gd_2O_3 (pureza 99,99%) com Eu^{3+} é revelada devido à favorável transferência de energia dos ligantes tta e bmdm para o nível emissor do íon európio.

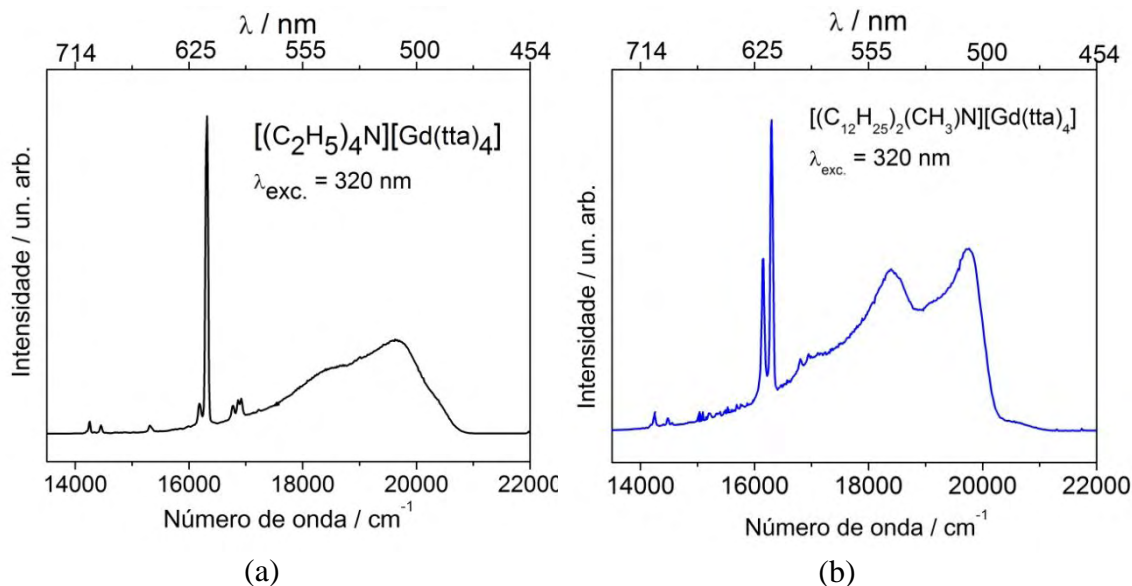


Figura 1. 14 Espectros de emissão dos complexos de gadolínio, registrados a temperatura de $\sim 77\text{K}$ monitorando $\lambda_{\text{exc.}}$ 320 nm. (a) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Gd}(\text{tta})_4]$ e (b) $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{Gd}(\text{tta})_4]$. As fendas de excitação e emissão foram de 1,5 e 1,0 nm respectivamente, com incremento de 0,5 nm/s e tempos de integração de 0,5 s.

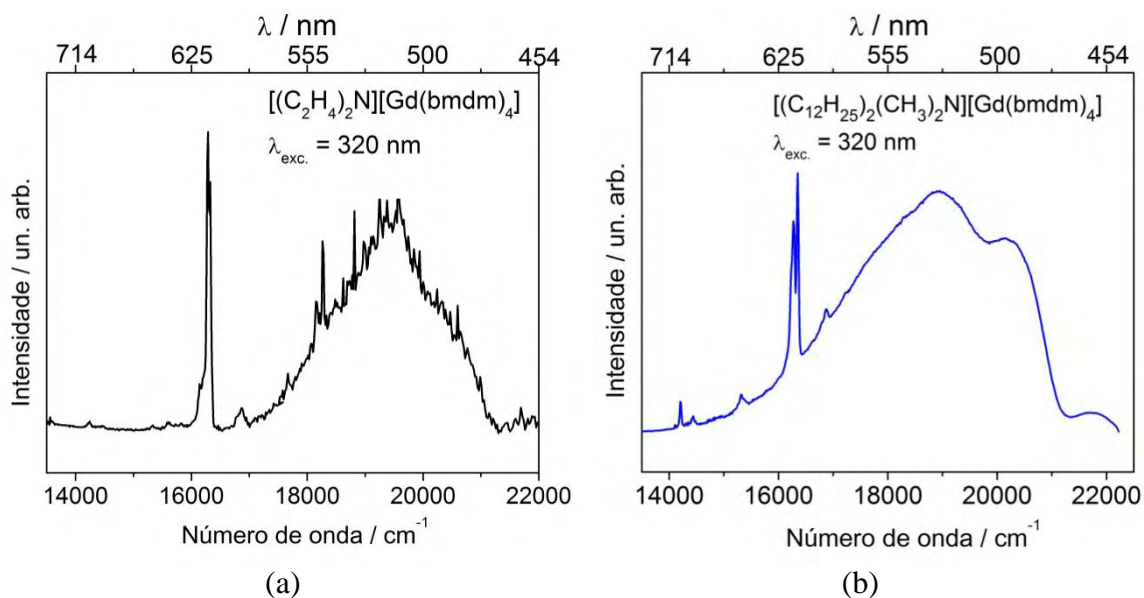


Figura 1. 15 Espectros de emissão dos complexos de gadolínio, registrados a temperatura de $\sim 77\text{K}$ monitorando $\lambda_{\text{exc.}}$ 320 nm. (a) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Gd}(\text{bmdm})_4]$ e (b) $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{Gd}(\text{bmdm})_4]$. As fendas de excitação e emissão foram de 1,5 e 1,0 nm respectivamente, com incremento de 0,5 nm/s e tempos de integração de 0,5 s.

Na Figura 1. 16 estão apresentados os espectros de excitação dos complexos $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$ e $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$ registrados no intervalo de 250 a 500 nm, obtidos com incremento de 0,5 nm e tempo de integração de 0,5 segundo. O comprimento de onda de emissão foi monitorado em todos os espectros de excitação na transição hipersensível do íon európio trivalente, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ($\sim 612,0$ nm).

Observa-se que todos os espectros de excitação exibem a banda referente à transição intraconfiguracional ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ do íon európio, além de bandas largas em (~316 a 380 nm) atribuídas a absorção do ligante tta; a presença destas bandas evidencia que o ligante atua em potencial como antena no processo de transferência de energia Ligante-Eu³⁺.

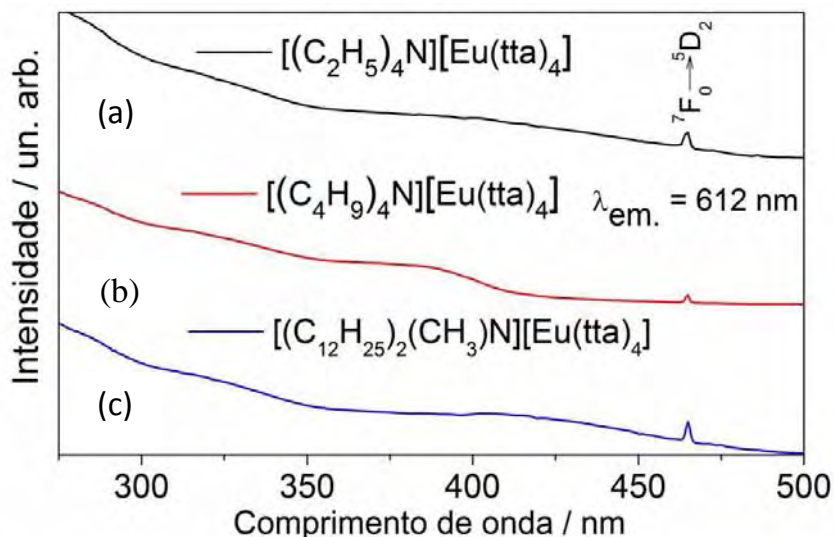


Figura 1. 16 Espectros de excitação dos complexos (a) $[(C_2H_5)_4N][Eu(tta)_4]$, (b) $[(C_4H_9)_4N][Eu(tta)_4]$ e (c) $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ obtidos no intervalo de 250 a 500 nm registrados a 298 K, obtidos com fendas de excitação e emissão de 0,5 nm.

Na Figura 1. 17 estão apresentados os espectros de emissão dos complexos $[(C_2H_5)_4N][Eu(tta)_4]$, $[(C_4H_9)_4N][Eu(tta)_4]$ e $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ registrados a 298K no intervalo de 500 a 750 nm com incremento de 0,5 nm e tempo de integração de 0,5 segundo. Os comprimentos de onda de excitação selecionados foram respectivamente de $\lambda_{ex.} = 465, 384$ e 409 nm, ressalta-se que outros comprimentos de onda de excitação foram monitorados, no entanto os mesmos perfis foram observados (Figura 1. 18). Nota-se que em todos os espectros a transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ apresenta-se como a banda mais intensa indicando que o sistema não apresenta comportamento centrossimétrico devido a esta transição ser estritamente proibida no caso do íon Eu³⁺ encontrar-se em um ambiente químico com centro de inversão.

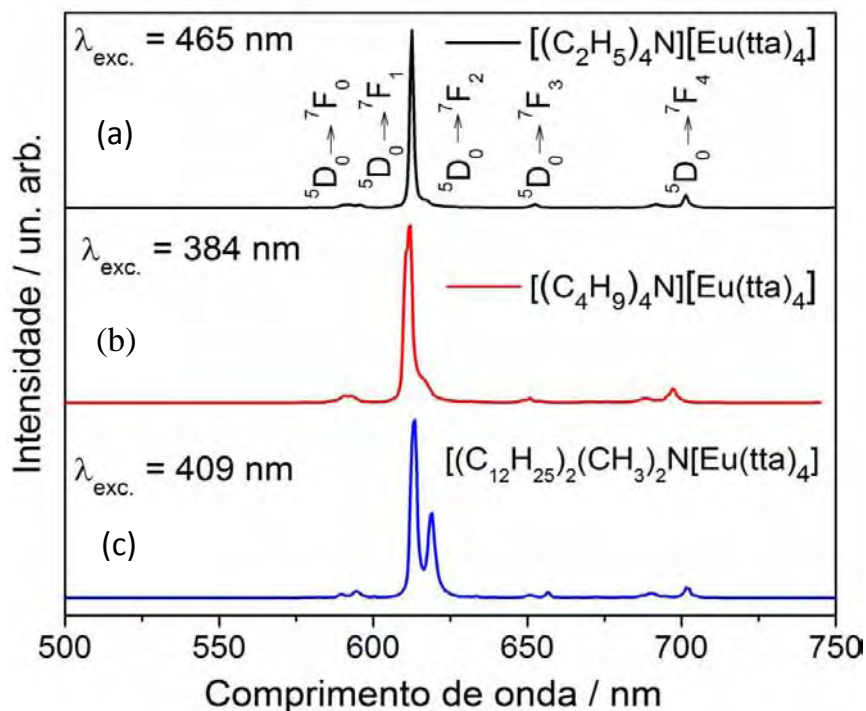
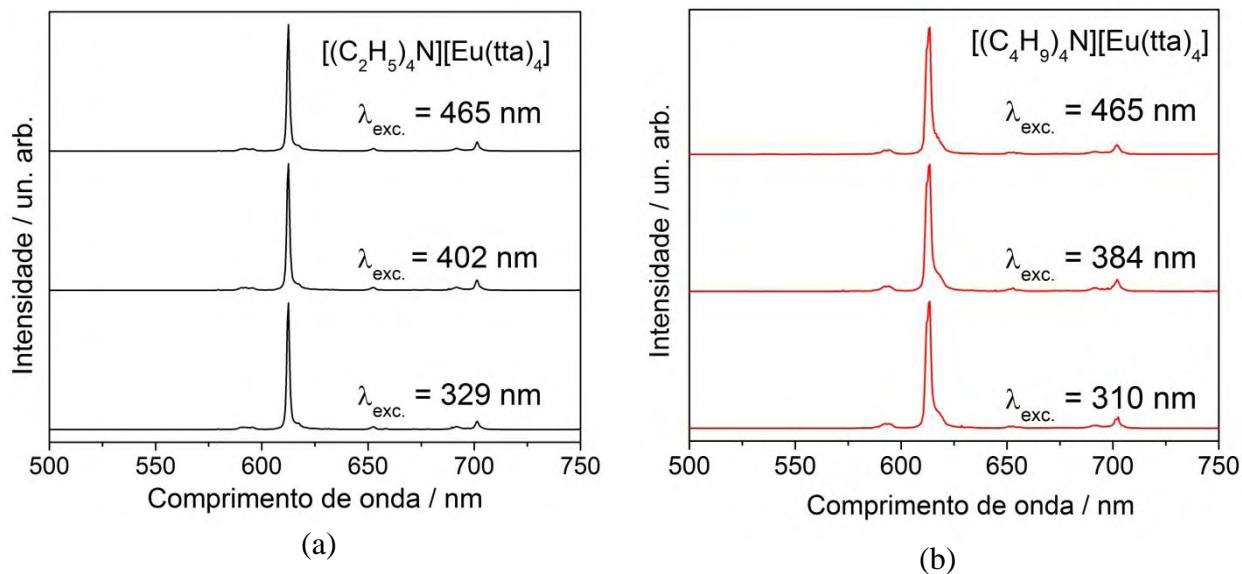
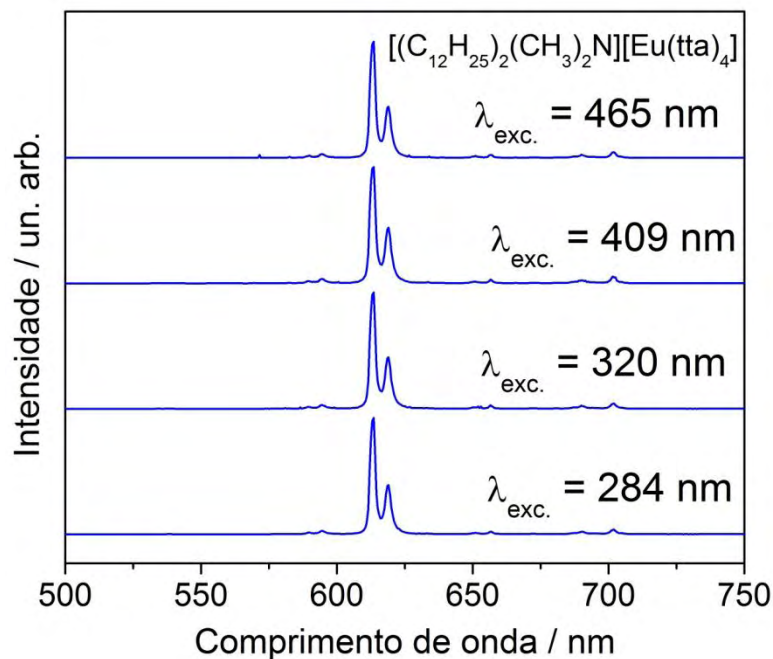


Figura 1. 17 Espectros de emissão dos complexos $[(C_2H_5)_4N][Eu(tta)_4]$, $[(C_4H_9)_4N][Eu(tta)_4]$ e $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ obtidos no intervalo de 500 a 750 nm registrados a 298 K (a) $\lambda_{exc.} = 465$ (b) $\lambda_{exc.} = 384$ e (c) $\lambda_{exc.} = 409$ nm. As fendas de excitação e emissão foram de 0,5 e 0,3 nm respectivamente





(c)

Figura 1. 18 Espectros de emissão dos complexos (a) $[(C_2H_5)_4N][Eu(tta)_4]$, (b) $[(C_4H_9)_4N][Eu(tta)_4]$ e (c) $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ monitorados em diferentes comprimentos de onda de excitação, indicados na figura.

Na aquisição dos espectros de emissão a baixas temperaturas (~ 77 K) as contribuições dos modos roto-vibracionais das moléculas são minimizadas devido ao menor acoplamento vibrônico, nestas condições os espectros apresentam melhor definição em relação aos desdobramentos das transições intraconfiguracionais. Espectros de emissão dos complexos $[(C_2H_5)_4N][Eu(tta)_4]$, $[(C_4H_9)_4N][Eu(tta)_4]$ e $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ registrados a ~ 77 K apresentados na Figura 1. 19 foram monitorados nos comprimentos de onda de excitação de 465, 384 e 409 nm respectivamente.

Em geral para a transição hipersensível observa-se o desdobramento das bandas atribuídas a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, no entanto, de acordo com a degenerescência dos níveis de energia, em nenhum dos espectros se observa o desdobramento máximo de cada estado dado por $2J+1$ componentes; este comportamento pode ser atribuído a sistemas que apresentam alta simetria.

Condições de aquisição diferenciadas foram utilizadas para o intervalo da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (Figura 1. 19 a.1, b.1 e c.1) com fendas de excitação e emissão de 1,5 e 0,2 nm respectivamente, e incremento de 0,03 nm/s com tempos de integração de 1,0 s. Os desdobramentos das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ observadas em todos os espectros desta série,

nos levaram a questionar a possibilidade da presença de diferentes sítios de simetria em um mesmo composto.

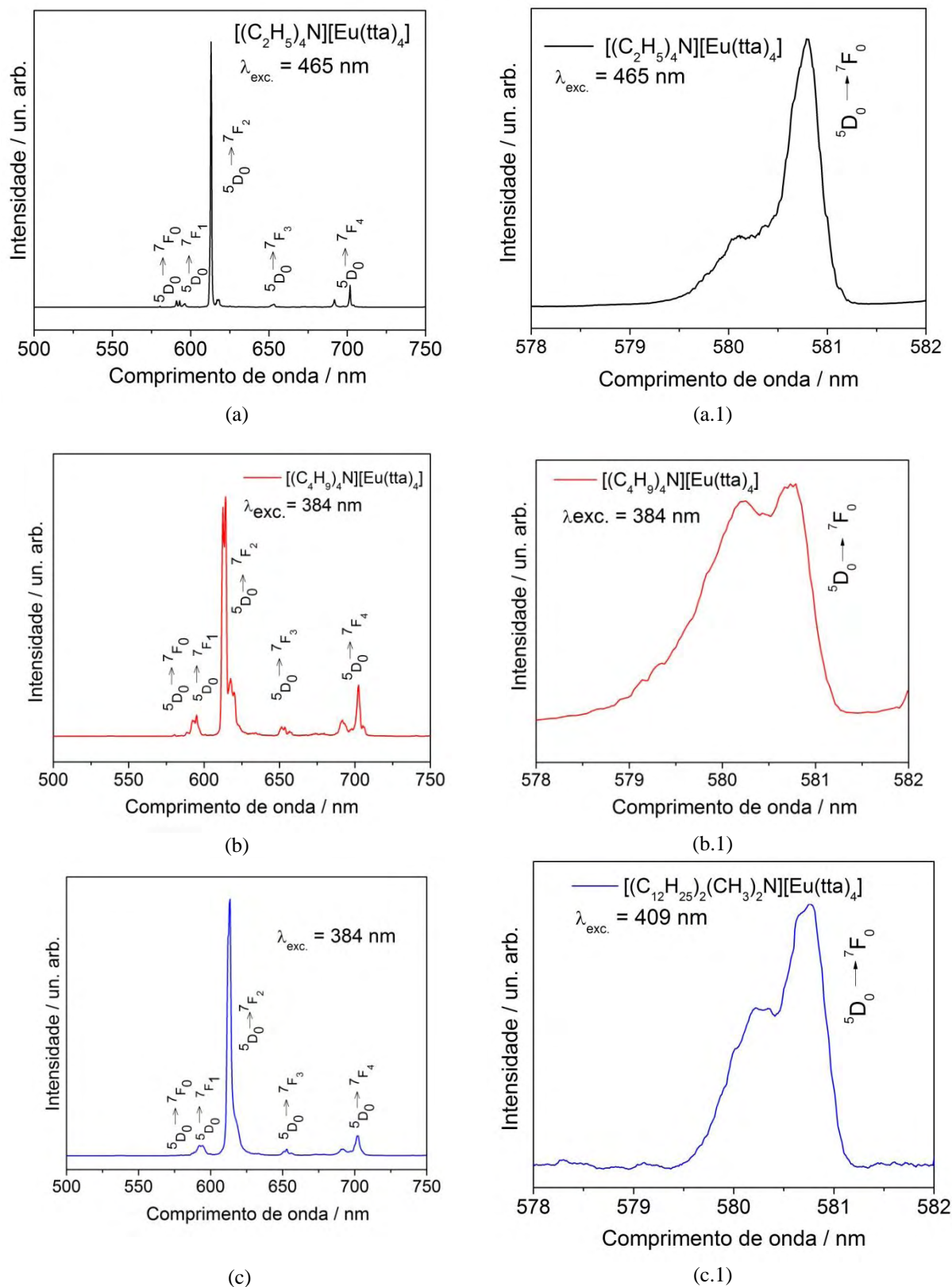


Figura 1. 19 Espectros de emissão dos $[(C_2H_5)_4N][Eu(tta)_4]$, $[(C_4H_9)_4N][Eu(tta)_4]$ e $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ obtidos no intervalo de 500 a 750 nm registrados a ~ 77 K (a) $\lambda_{exc} = 465$ (b) $\lambda_{exc} = 384$ e (c) $\lambda_{exc} = 409$ nm, as fendas de excitação e emissão foram de 2,5 e 0,2 cm respectivamente. Em (a.1), (b.1) e (c.1) estão os respectivos espectros de emissão no intervalo da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ com

fendas de excitação e emissão de 1,5 e 0,2 nm respectivamente, utilizou-se incremento de 0,03 nm/s com tempos de integração de 1,0s.

Para a identificação da contribuição de distintos sítios de simetria no perfil de absorção dos complexos, foram obtidos espectros de excitação com emissão seletiva monitorando os comprimentos de onda em 580,2 e 580,7 nm, como apresentados nas Figura 1. 20, Figura 1. 21 e Figura 1. 22 (a). Observa-se que os perfis destes espectros não apresentam deslocamento em comprimento de onda, possivelmente devido às condições de aquisição da medida, ineficientes para a separação dos diferentes sítios. Ressalta-se que a proximidade entre os valores de λ_{em} , 580,2 e 580,7 também pode ser o fator limitante, já que existe pequena diferença de apenas 0,5 nm.

Espectros de emissão com excitação seletiva em $\lambda_{exc} = 580,2$ e 580,7 nm estão apresentados nas Figura 1. 20, Figura 1. 21 e Figura 1. 22 (b). As condições para a aquisição destes espectros foram: fendas de excitação e emissão respectivamente de 0,5 e 0,2 nm, incremento de 0,2 nm/s com tempos de integração de 0,5s. Destaca-se que nenhum destes espectros apresentou deslocamento em comprimento de onda, desta forma, pode-se considerar que os perfis das bandas apresentadas nas Figura 1. 19, de maior intensidade quando monitoradas em 580,7 nm, estão relacionados a processos de transferência de energia. Monitorando a excitação em 580,2 nm, há energia suficiente para excitar o nível 5D_0 mais alto, este pode transferir para o de menor energia e a emissão é observada a partir do 5D_0 de menor energia, em 580,7 nm. A outra possibilidade pode estar atribuída à maior população de Eu^{3+} neste sítio.

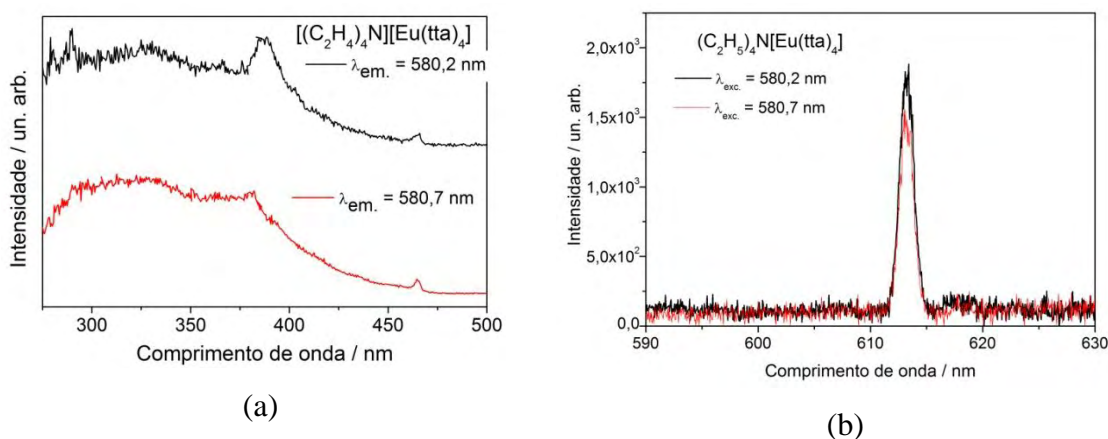


Figura 1. 20 Espectros de fotoluminescência do complexo $[(C_2H_5)_4N][Eu(tta)_4]$ (a) Excitação com emissão seletiva (b) Emissão com excitação seletiva, ambos nos comprimentos de onda 580,2 e 580,7 nm. As condições para a aquisição dos espectros foram: fendas de excitação e emissão respectivamente de 0,5 e 0,2 nm, incremento de 0,2 nm/s com tempos de integração de 0,5s.

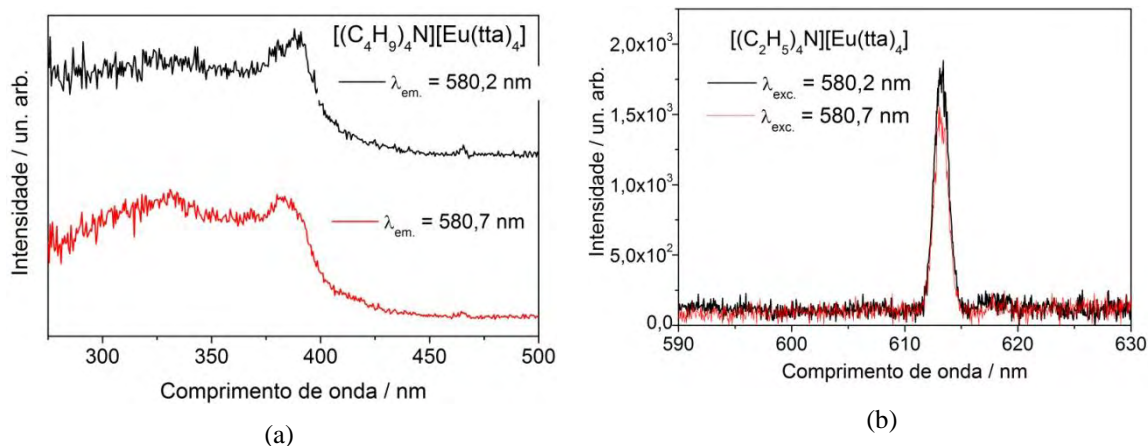


Figura 1. 21 Espectros de fotoluminescência do complexo $[(C_4H_9)_4N][Eu(tta)_4]$ (a) Excitação com emissão seletiva (b) Emissão com excitação seletiva, ambos nos comprimentos de onda 580,2 e 580,7 nm. As condições para a aquisição dos espectros foram: fendas de excitação e emissão respectivamente de 0,5 e 0,2 nm, incremento de 0,2 nm/s com tempos de integração de 0,5s.

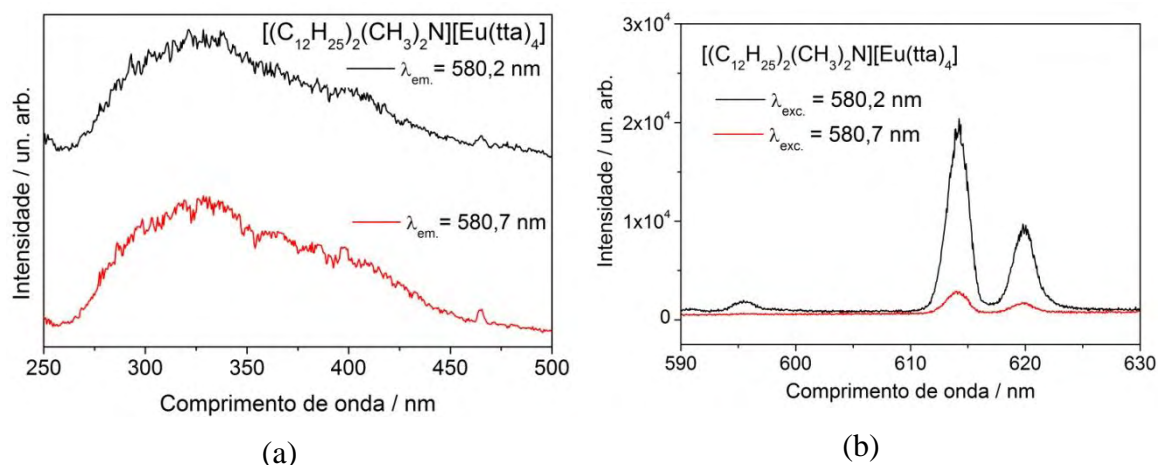


Figura 1. 22 Espectros de fotoluminescência do complexo $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ (a) Excitação com emissão seletiva (b) Emissão com excitação seletiva, ambos nos comprimentos de onda 580,2 e 580,7 nm. As condições para a aquisição dos espectros foram: fendas de excitação e emissão respectivamente de 0,5 e 0,2 nm, incremento de 0,2 nm/s com tempos de integração de 0,5s.

Na Figura 1. 23 estão apresentados os espectros de excitação dos complexos contendo a β -dicetona butilmetoxidibenzoilmetano (bmdm) registrados a 298 K monitorando os comprimentos de onda de emissão em aproximadamente 613 nm.

Assim como para os complexos de tta, o perfil espectral é composto por bandas largas, relativo a absorção das β -dicetonas entre 300-420 nm e a transição em 465 nm relativa a transição f-f intraconfiguracional ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$.

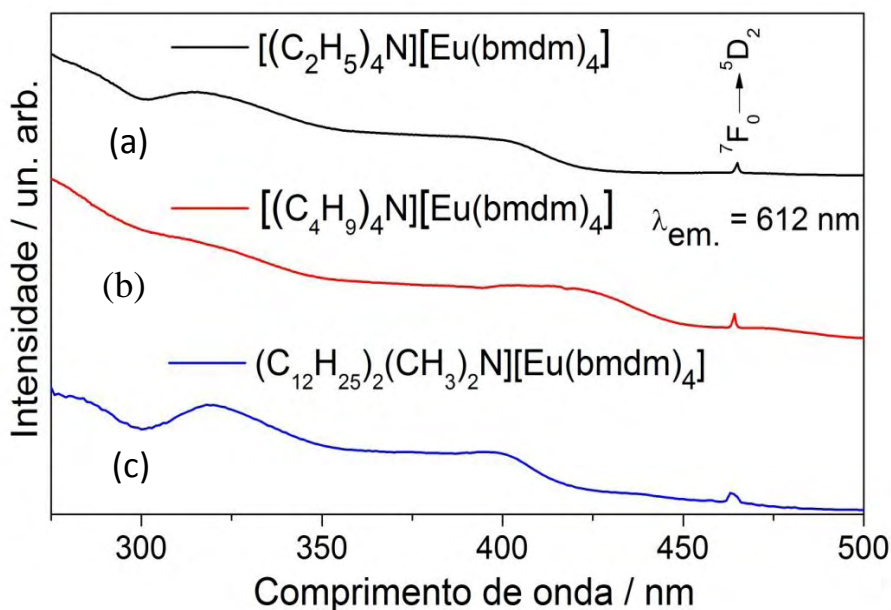


Figura 1. 23 Espectros de excitação dos complexos $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$, $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ e $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$ obtidos no intervalo de 250 a 500 nm registrados a 298 K ($\lambda_{em.} \sim 613$ nm), respectivamente apresentados em (a), (b) e (c). As fendas de excitação e emissão foram de 0,5 e 0,5 nm respectivamente.

Para a aquisição dos espectros de emissão dos complexos $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$, $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ e $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$ registrados a 298K (Figura 1. 24), foram utilizados $\lambda_{exc.} = 400, 424$ e 399 nm respectivamente. Espectros com diferentes comprimentos de onda de excitação (Figura 1. 25) foram obtidos e os mesmos perfis espectrais foram observados, resultado que indica a presença do mesmo sítio emissor. As atribuições das transições intraconfiguracionais estão apresentadas na Figura 1. 24.

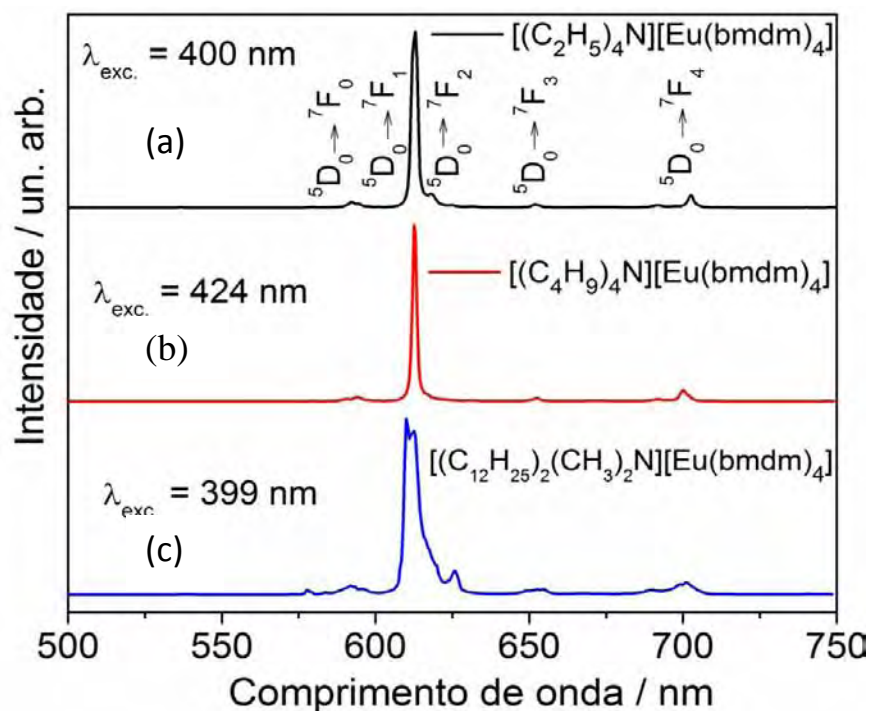
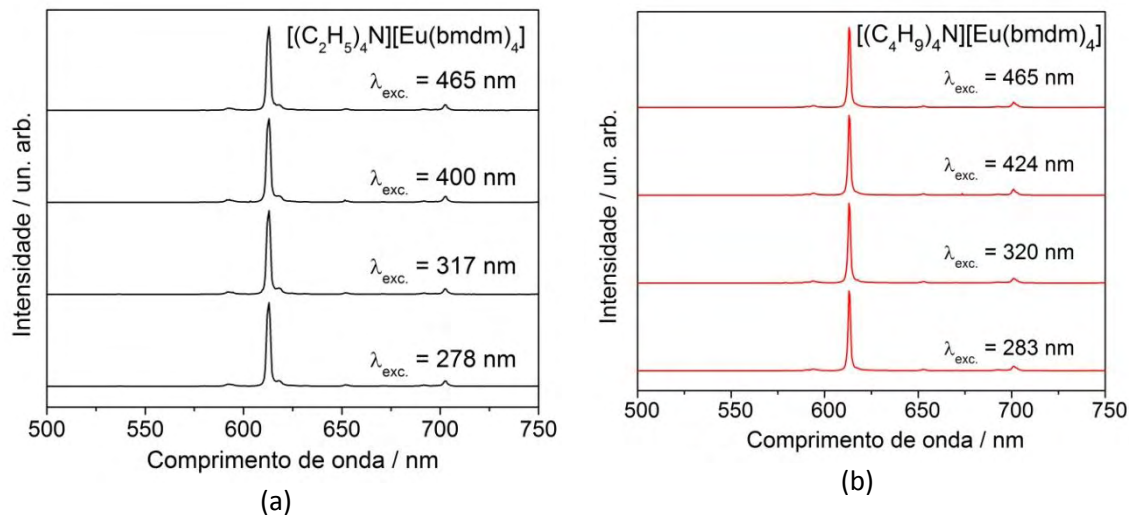


Figura 1. 24 Espectros de emissão dos complexos $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$, $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ e $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$ obtidos no intervalo de 500 a 750 nm registrados a 298 K (a) $\lambda_{exc.} = 400$, (b) $\lambda_{exc.} = 424$ e (c) $\lambda_{exc.} = 399$ nm. As fendas de excitação e emissão foram de 0,5 e 0,3 nm respectivamente.



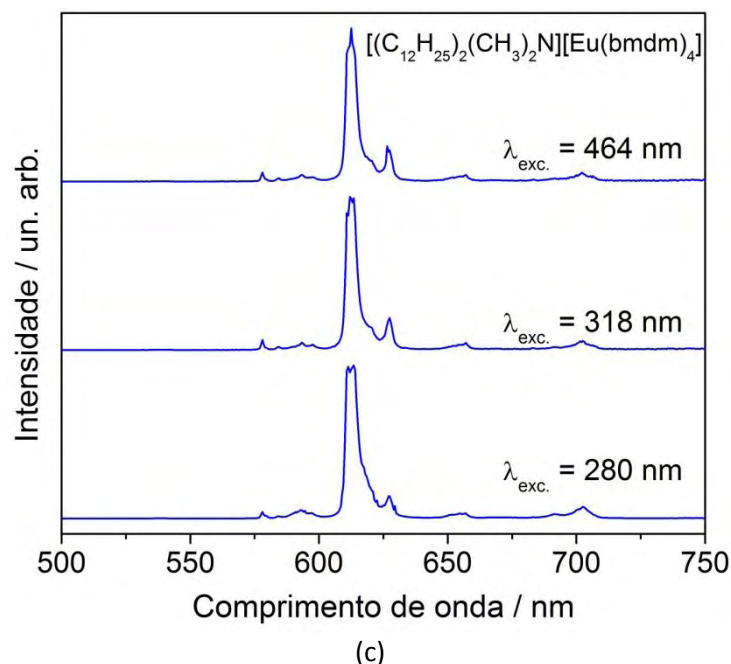
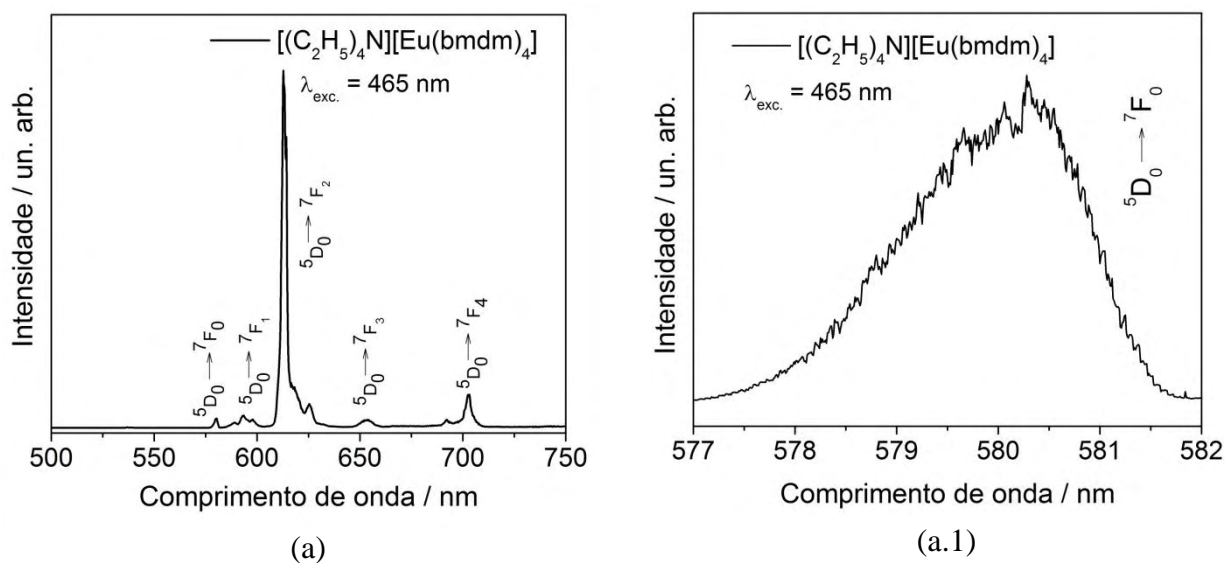


Figura 1. 25 Espectros de emissão dos complexos (a) $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$, (b) $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ e (c) $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$ monitorados em diferentes comprimentos de onda de excitação, indicados na figura.

Na Figura 1. 26 estão apresentados os espectros de emissão registrados a $\sim 77K$ dos complexos da série do ligante bmdm; os obtidos no intervalo da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ com as mesmas condições de aquisição utilizadas para os complexos da série de tta estão apresentados nos itens a.1, b.1 e c.1 da Figura 1. 26.

Para esta série de espectros observa-se que mesmo a baixa temperatura $\sim 77K$, poucos desdobramentos referente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ são identificados, esta constatação é atribuída especificamente a complexos tetrakis-dicetonados com alta simetria.



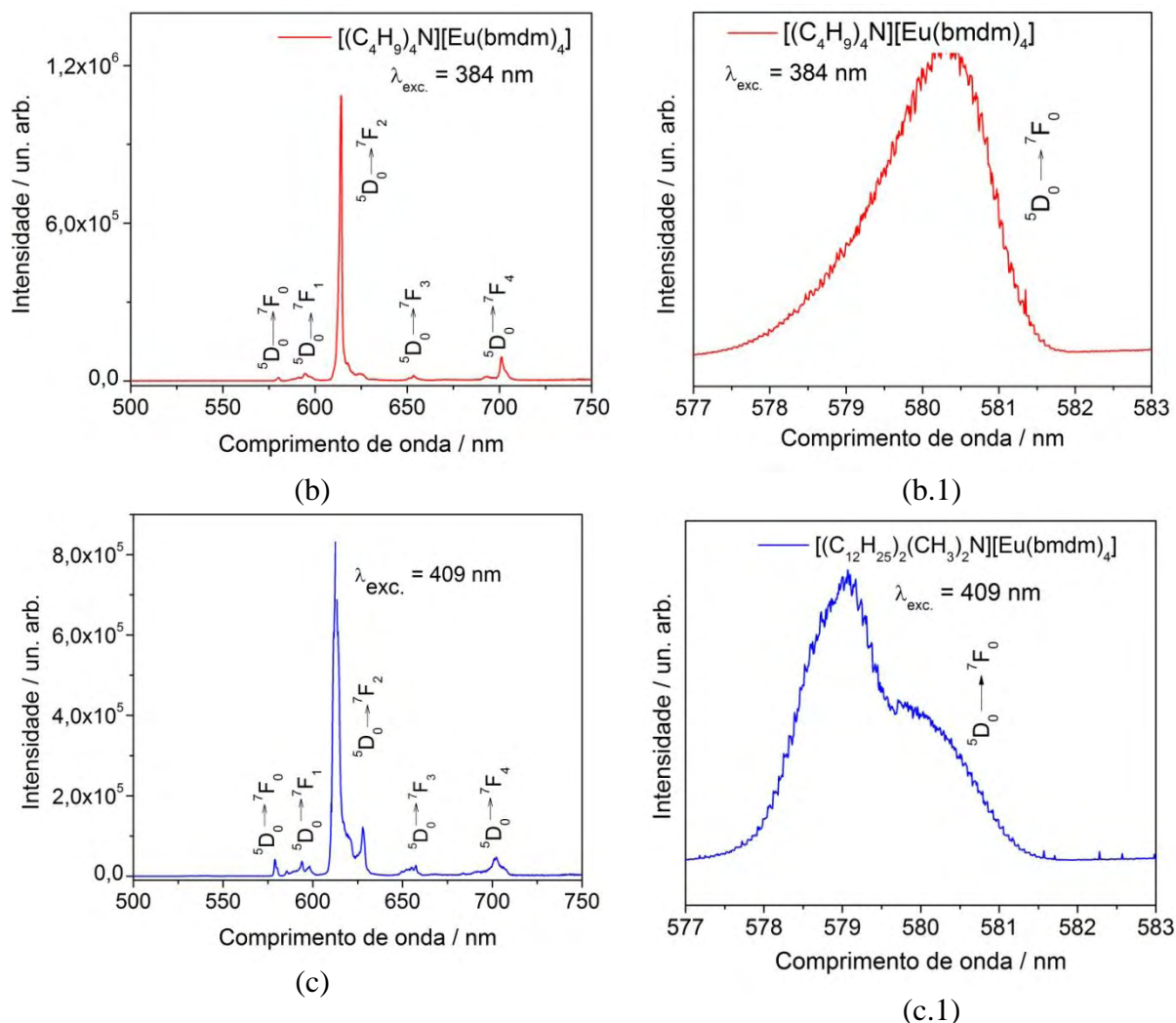


Figura 1. 26 Espectros de emissão dos $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$, $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ e $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$ obtidos no intervalo de 500 a 750 nm registrados a ~ 77 K (a) $\lambda_{exc.} = 465$ (b) $\lambda_{exc.} = 384$ e (c) $\lambda_{exc.} = 409$ nm, as fendas de excitação e emissão foram de 2,5 e 0,2 cm respectivamente. Em (a.1), (b.1) e (c.1) estão os respectivos espectros de emissão no intervalo da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ com fendas de excitação e emissão de 1,5 e 0,2 nm respectivamente, utilizou-se incremento de 0,03 nm/s com tempos de integração de 1,0 s.

Apenas no espectro de emissão do complexo $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$, Figura 1. 27 monitorado na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ foram observadas duas bandas que poderiam ser atribuídas à presença de dois sítios de emissão; para a confirmação da possível contribuição de cada sítio, foram obtidos espectros de emissão com excitação seletiva fixando $\lambda_{exc.}$ em 580,2 e 580,7 nm. As condições para a aquisição dos espectros foram: fendas de emissão e excitação respectivamente de 1,5 e 0,3 nm, incremento de 0,05 nm e tempos de integração de 3,0 s.

Os resultados obtidos indicam que além de se observar maior intensidade relativa ao espectro registrado com $\lambda_{exc.} = 580,2$ nm, como já verificado para os complexos da série do ligante tta, os espectros ainda apresentam diferentes relações de

intensidade entre os máximos de emissão. Este resultado revela o favorecimento da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em 617 nm quando monitorado o λ_{exc} em 580,7 nm.

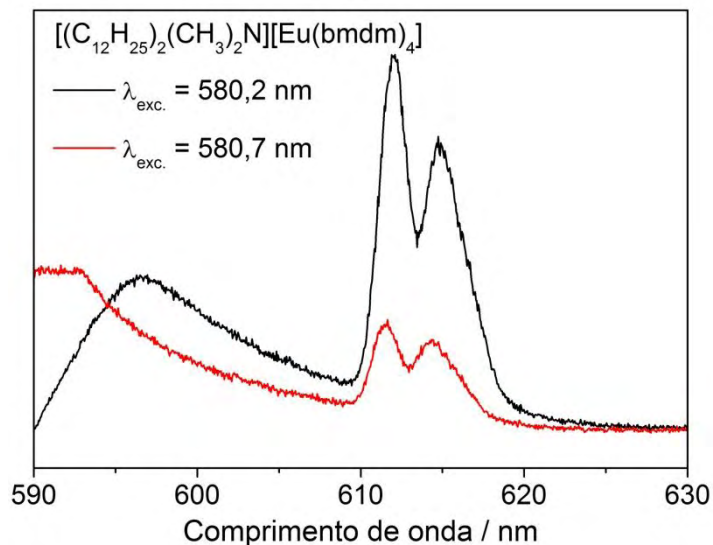


Figura 1. 27 Espectros de emissão do complexo $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$ com excitação seletiva monitorada em $\lambda_{exc} = 580,2$ e $580,7$ nm. As condições para a aquisição dos espectros foram: fendas de emissão e excitação respectivamente de 1,5 e 0,3 nm, incremento de 0,05 nm e tempos de integração de 3,0 s.

As características das transições obtidas nos espectros de emissão deste trabalho podem ser correlacionadas às faixas espectrais e baricentros segundo propostas de estudos feitas por Bunzli (2005), Tabela 1. 6.

Tabela 1. 6 Caráter das transições intra-configuracionais do íon európio (DE ou DM), intervalo espectral e baricentro das respectivas transições.

| Transição | Dipolo | Faixa / nm |
|-------------------------------|--------|------------|
| ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ | DE | 577 a 581 |
| ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ | DM | 585 a 600 |
| ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ | DE | 610 a 625 |
| ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ | DE | 640 a 655 |
| ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ | DE | 680 a 710 |

Comparativamente, os valores das áreas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ e respectivos baricentros estão apresentados na Tabela 1. 7. Estes dados serão os mesmos utilizados posteriormente para a determinação dos parâmetros de intensidade.

Tabela 1. 7 Valores das áreas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ e respectivos baricentros dos complexos da série de tta e bmdm.

| Complexos | (a) Área das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j / \text{cm}^2$ e (b) respectivos baricentros em $\text{cm}^{-1} / \text{nm}$ | | | | |
|---|---|---|--|---|--|
| | ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ | ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ | ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ | ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ | ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ |
| $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$ | (a) $2,0704 \cdot 10^7$ (b) 17241,38 / 580,0 | (a) $2,0606 \cdot 10^7$ (b) 16869,09 / 592,8 | (a) $2,6475 \cdot 10^8$ (b) 16318,54 / 612,8 | (a) $8,1098 \cdot 10^6$ (b) 15318,63 / 652,8 | (a) $3,5571 \cdot 10^7$ (b) 14253,14 / 701,6 |
| $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$ | (a) $2,8307 \cdot 10^5$ (b) 17301,04 / 578,0 | (a) $5,7276 \cdot 10^6$ (b) 16812,38 / 594,8 | (a) $8,4199 \cdot 10^7$ (b) 16297,26 / 613,6 | (a) $3,1769 \cdot 10^6$ (b) 15346,84 / 651,6 | (a) $1,0391 \cdot 10^7$ (b) 14232,85 / 702,6 |
| $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$ | (a) $3,1141 \cdot 10^6$ (b) 17152,66 / 583,0 | (a) $3,0344 \cdot 10^7$ (b) 16812,38 / 594,8 | (a) $6,9616 \cdot 10^8$ (b) 16297,26 / 613,6 | (a) $1,8024 \cdot 10^7$ (b) 15220,70 / 657,0 | (a) $4,1011 \cdot 10^7$ (b) 14240,95 / 702,2 |
| $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$ | (a) $4,4978 \cdot 10^5$ (b) 17135,85 / 583,6 | (a) $1,1224 \cdot 10^7$ (b) 16880,49 / 592,4 | (a) $1,8594 \cdot 10^8$ (b) 16302,58 / 613,4 | (a) $4,5655 \cdot 10^6$ (b) 15332,72 / 652,2 | (a) $1,4882 \cdot 10^7$ (b) 14224,75 / 703,0 |
| $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$ | (a) $1,2436 \cdot 10^6$ (b) 17253,28 / 579,6 | (a) $3,1278 \cdot 10^7$ (b) 16823,69 / 594,4 | (a) $4,4179 \cdot 10^8$ (b) 16297,262 / 613,6 | (a) $1,4120 \cdot 10^7$ (b) 15309,25 / 653,2 | (a) $4,4499 \cdot 10^7$ (b) 14257,20 / 701,4 |
| $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$ | (a) $6,7764 \cdot 10^5$ (b) 17295,05 / 578,2 | (a) $3,1081 \cdot 10^6$ (b) 16840,69 / 593,8 | (a) $4,1719 \cdot 10^7$ (b) 16286,64 / 614,0 | (a) $1,9070 \cdot 10^6$ (b) 15220,70 / 657,0 | (a) $4,2808 \cdot 10^6$ (b) 14208,58 ou 703,8 |

Para o estudo da simetria e caráter das transições, um método muito utilizado é calcular a razão entre a área sob a curva da emissão da transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ permitida por dipolo elétrico forçado e a transição permitida por dipolo magnético ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Quanto maior o valor da relação, mais intensa é a cor vermelha da emissão, e quanto menor o valor desta relação, maior o caráter centrossimétrico, indicando que possivelmente o complexo apresenta centro de inversão. Deve-se salientar que a intensidade da mesma também possui relação com a polarizabilidade do ambiente químico ao redor do íon metálico e também relação com a estrutura do complexo; neste trabalho optou-se por estimar estas correlações diretamente através da determinação dos parâmetros de intensidade, calculados a partir dos espectros de emissão.

1.5.6. Tempo de vida do estado excitado

Para os complexos de európio foram determinados os valores de tempo de vida do estado emissor (τ), a partir de curvas de decaimento obtidas à temperatura ambiente.

Considerando-se que N_{j0} é o número de espécies no estado excitado j no tempo $t=0$, e que por emissão espontânea de um fóton estas espécies decaem para o estado fundamental i , segundo um processo de primeira ordem, pode-se escrever:

Como a intensidade de luminescência é proporcional a N , a relação acima pode ser descrita como:

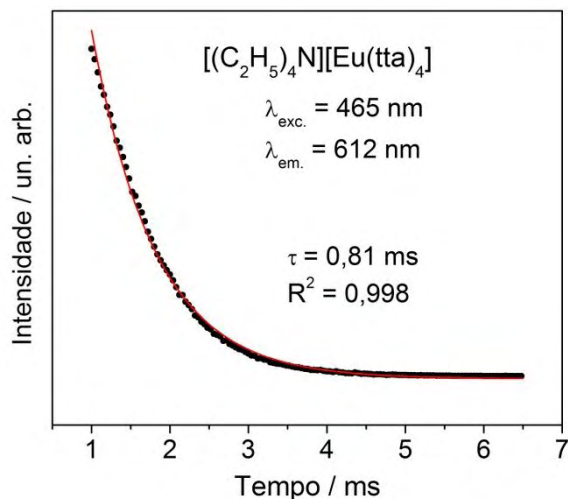
$$I_j(t) = N_{j0} \cdot e^{-k_j \cdot t} \quad (1)$$

Onde k é a constante de velocidade do decaimento j , t_0 o tempo de vida da transição radiativa, $I_j(t)$ é a intensidade de emissão no tempo t e $I_j(0)$ é a intensidade de emissão no tempo $t = 0$. A intensidade de emissão decai exponencialmente, e o tempo de vida do estado excitado pode ser representado como o tempo necessário para que a população de um estado excitado decair $1/e$ da população inicial.

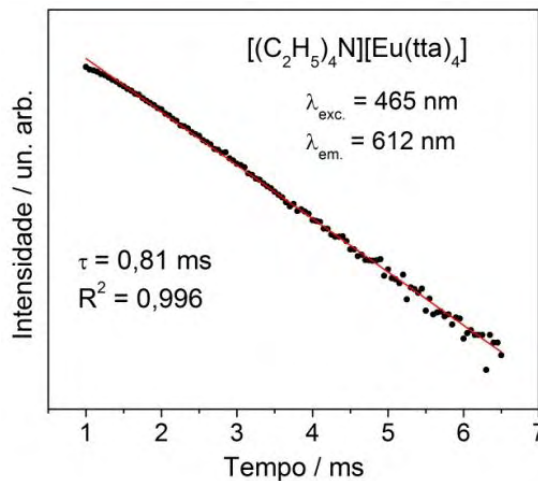
Nas Figuras 1. 28 (a-c) e 1.29 (a-c) estão apresentadas as curvas de decaimento de emissão à temperatura ambiente da série de complexos do ligante tta e bmdm, estas foram obtidas com comprimentos de onda de excitação e emissão fixados na máxima intensidade de 380-424 e 613 nm respectivamente. As condições para aquisição das curvas foram de fendas de excitação e emissão respectivamente fixadas em 0,5 e 2,0 nm. Outras condições utilizadas foram: Delay after flash (tempo depois do disparo da excitação decorrido antes do início da medida): 0,05 ms / Delay increment

(incremento): 0,05 ms / Number of flashes (número de vezes que a luz é pulsada por segundo): 30.

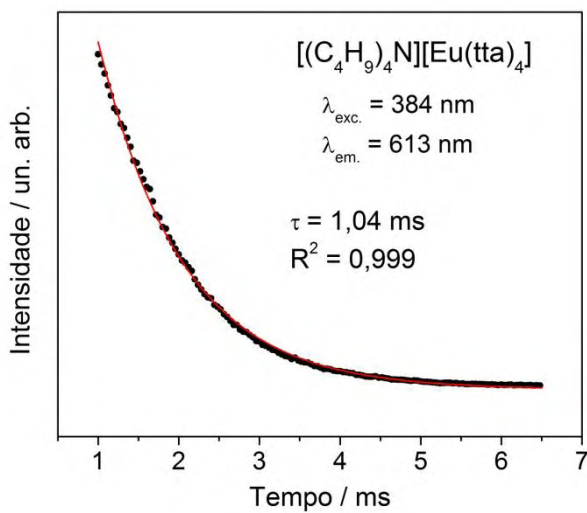
A linearização das curvas de decaimento de emissão Figura 1. 28 (a.1), (b.1) e (c.1) e Figura 1. 29 (a.1), (b.1) e (c.1) resultou em retas, que caracterizam decaimentos exponenciais simples de primeira ordem característicos de compostos que possuem apenas um sítio emissor. Na Tabela 1. 8, estão apresentados os valores de tempos de vida obtidos para os complexos da série de tta e bmdm.



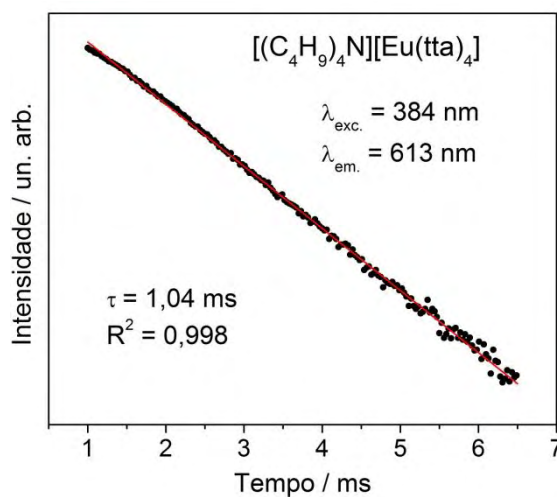
(a)



(a.1)



(b)



(b.1)

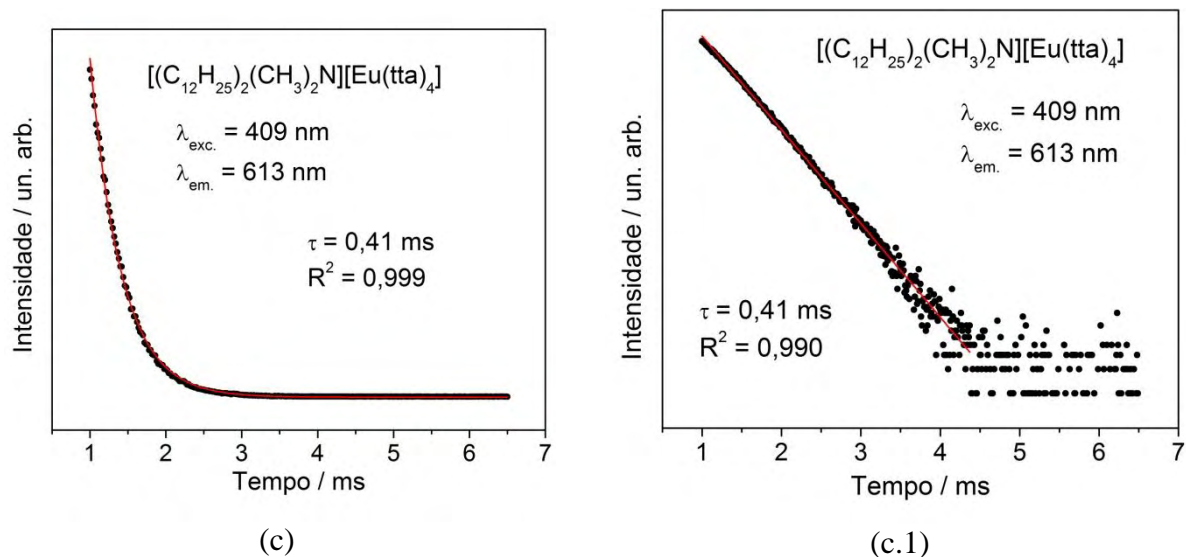
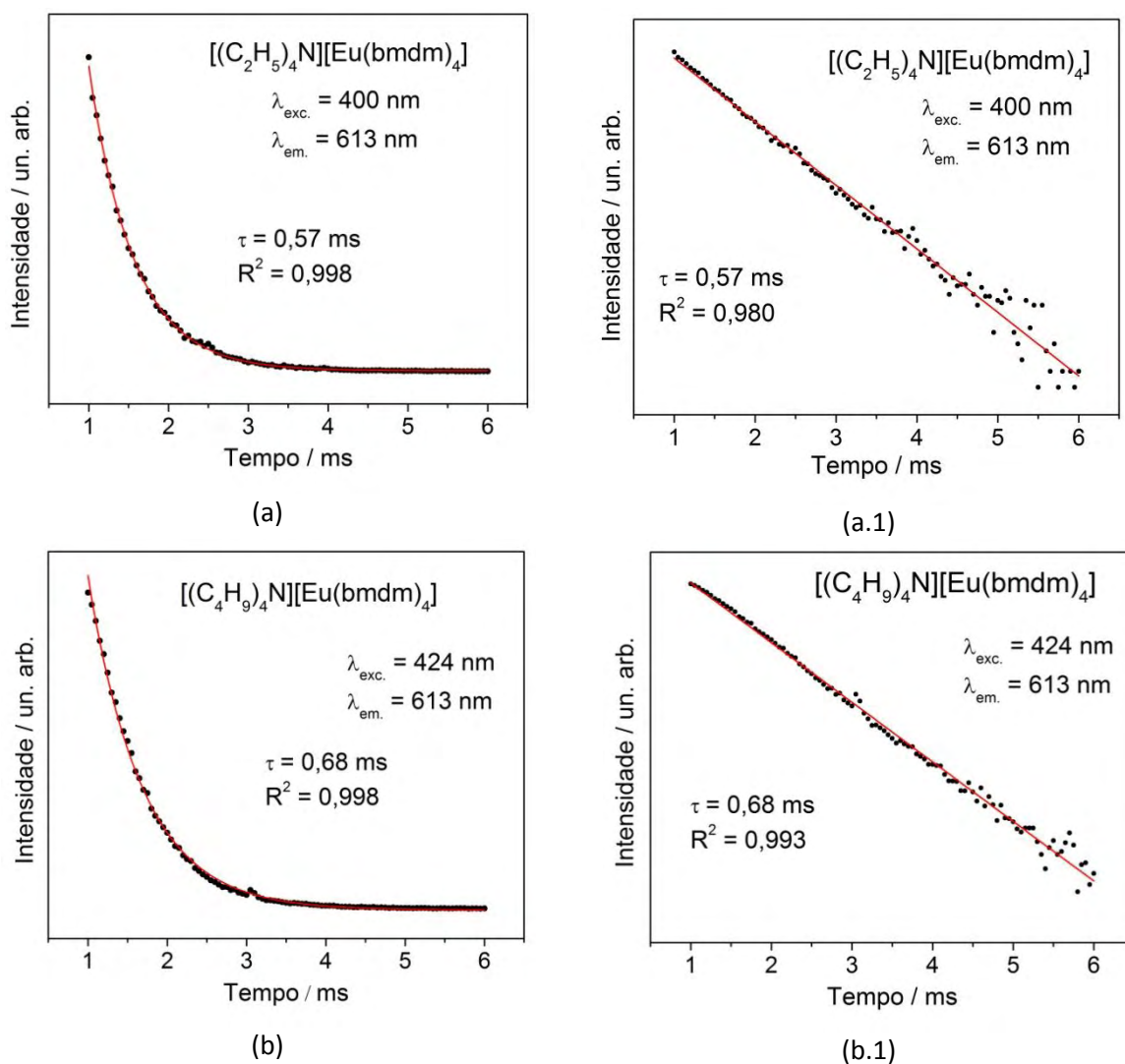


Figura 1. 28 Curvas de decaimento de emissão à temperatura ambiente dos complexos (a) $[(C_2H_5)_4N][Eu(tta)_4]$, (b) $[(C_4H_9)_4N][Eu(tta)_4]$ e (c) $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$, a linearização das respectivas curvas de decaimento estão apresentadas em (a.1), (b.1) e (c.1). Em vermelho curva decaimento – fitting e ajuste linear.



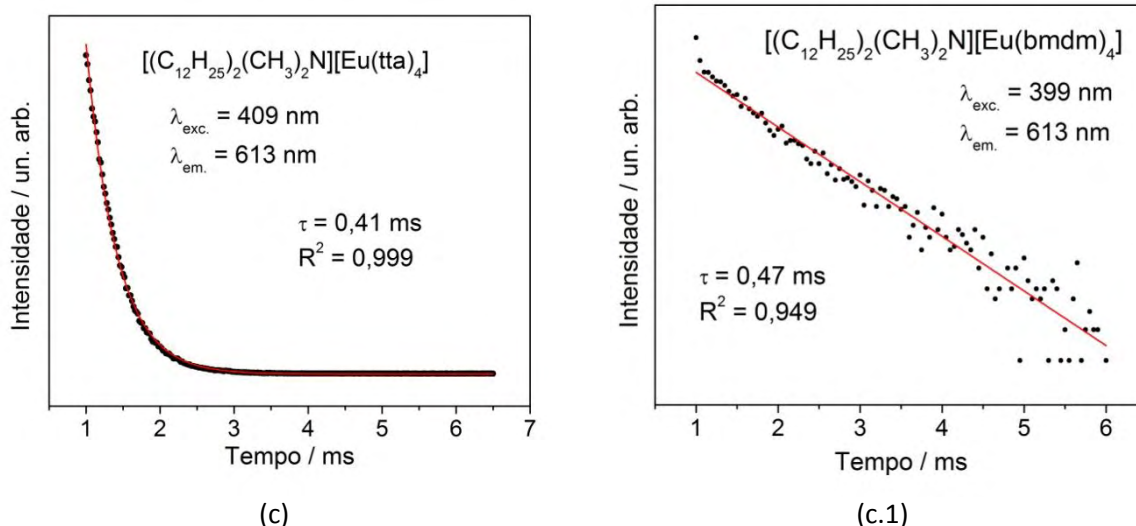


Figura 1. 29 Curvas de decaimento de emissão à temperatura ambiente dos complexos (a) $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$, (b) $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ e (c) $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$, a linearização das respectivas curvas de decaimento estão apresentadas em (a.1), (b.1) e (c.1). Em vermelho curva decaimento – fitting e ajuste linear.

Os resultados obtidos indicam que os tempos de vida do estado excitado diminuem em função da quantidade de átomos de carbono presentes nos contra-íons, estas espécies promovem processos não-radiativos (processo multi fônon) devido a vibrações dos grupos CH_2 . Verifica-se que os menores valores de tempos de vida são obtidos para os complexos da série de bmdm. Este resultado é justificado pelas interações de London entre os grupos C-H da terc-butila presentes na estrutura do ligante bmdm. Observa-se que apenas os tempos de vida dos complexos do tipo $[(C_4H_9)_4N][Eu(\beta\text{-dic})_4]$ apresentam valores anômalos em relação a quantidade de átomos de carbono, Figura 1. 30.

Mesmo com o desdobramento da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ em dois componentes, indicando a presença de dois sítios com simetrias diferentes, somente um tempo de vida foi observado para cada espécie, possivelmente devido a proximidade entre os valores de tempos de vida de um sítio e outro, condições de aquisição que limitam a seleção espectroscópica entre os sítios na medida do decaimento, ou ainda transferência de energia entre os sítios.

Tabela 1. 8 Tempos de vida do estado excitado dos complexos da série de tta e bmdm.

| Composto | Tempo / ms |
|----------------------------|------------|
| $[(C_2H_5)_4N][Eu(tta)_4]$ | 0,81 |
| $[(C_4H_9)_4N][Eu(tta)_4]$ | 1,04 |

| | |
|---|------|
| $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ | 0,41 |
| $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$ | 0,57 |
| $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ | 0,68 |
| $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$ | 0,47 |

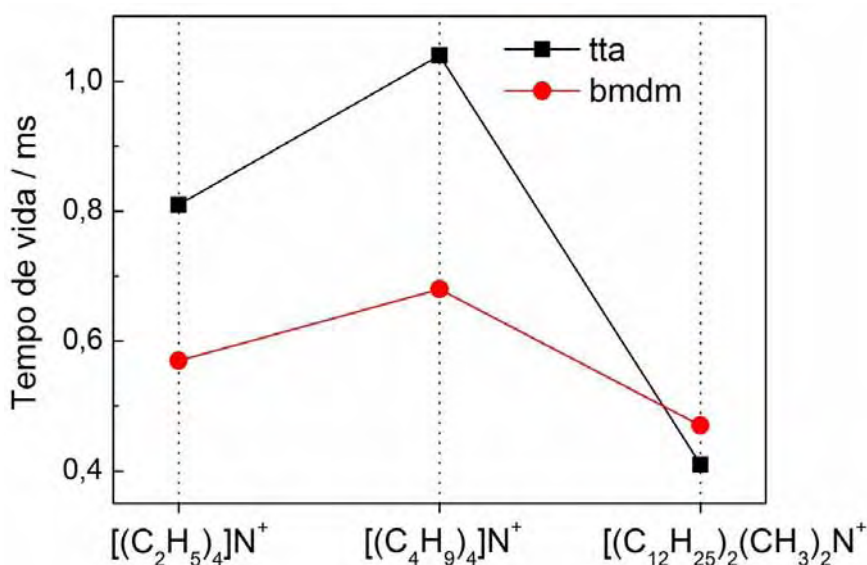


Figura 1. 30 Tempos de vida do estado excitado em função da cadeia do contra-íon $[(C_2H_5)_4]N^+$, $[(C_4H_9)_4]N^+$ e $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2]N^+$.

1.5.7. Cálculos dos parâmetros de intensidade experimentais

Os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 também chamados de parâmetros de Judd-Ofeldt, são determinados por meio das intensidades das respectivas transições 5D_0 para os níveis 7F_J , ($J= 2$ e 4). A intensidade de luminescência (I) das transições provenientes do nível emissor 5D_0 para os níveis 7F_J , ($J= 0, 1, 2, 3$ e 4) do íon európio trivalente pode ser expressa pela seguinte equação:

$$I_{0 \rightarrow J} = \hbar \varpi_{0 \rightarrow J} A_{0 \rightarrow J} N_o \quad (2)$$

onde $A_{0 \rightarrow J}$ é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein, N_o é a população do nível emissor (5D_0), (TEOTÔNIO, 2003) e $\hbar \varpi$ a energia da transição (σ_{ij} em cm^{-1}). Para determinar o coeficiente de emissão espontânea a partir dos dados experimentais deve-

se calcular as relações entre as áreas de cada uma das transições (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, $J = 0-4$) considerando-se a seguinte expressão:

$$A_{0 \rightarrow J} (\text{exp.}) = \frac{S_{0 \rightarrow J}}{S_{0 \rightarrow 1}} \frac{\sigma_{0 \rightarrow 1}}{\sigma_{0 \rightarrow J}} A_{0 \rightarrow 1} \quad (3)$$

onde: S_{i-j} representa a área sob a curva de emissão, A_{i-j} = coeficiente de emissão espontânea σ_{0-1} = energia em cm^{-1} referente ao baricentro da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

O coeficiente de emissão espontânea para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (A_{0-1}) poderá ser calculado com exatidão porque esta transição é permitida por dipolo magnético, conseqüentemente, a intensidade referente a esta transição é praticamente independente do campo ligante podendo ser usada como referência para a determinação do coeficiente de emissão espontânea das outras. Pode-se determinar $A_{0 \rightarrow 1}$ utilizando-se a seguinte expressão:

$$A_{0-1} = 0,31 \cdot 10^{-11} (\eta)^3 (\sigma_{0-1})^3 \quad (4)$$

onde A_{0-1} = probabilidade de emissão espontânea da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, η = índice de refração do composto (1,5).

Para a determinação dos parâmetros de intensidade Ω_λ experimental, utiliza-se a expressão:

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

χ é o fator de correção de Lorentz para o campo local, o qual é dado por

$\chi = \eta(\eta^2 + 2)^2/9$ e $\left\langle {}^7F_\lambda \left\| U^{(\lambda)} \right\| {}^5D_0 \right\rangle^2$ são os quadrados dos elementos reduzidos cujos

valores são 0,0032, 0,0023 para $\lambda = 2$ e 4 respectivamente.

O parâmetro de intensidade Ω_2 é calculado experimentalmente pela relação entre as intensidades das bandas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1}$ e 2 nos espectros de emissão dos complexos de európio registrados a 298 K, MALTA, 1997.

$$A_{0-2} = 2,33 \cdot 10^8 \cdot (\sigma_2)^3 \cdot [\eta(\eta^2 + 2)^2/9] \cdot \Omega_2 \quad (6)$$

O parâmetro Ω_2 pode ser correlacionado com a hipersensibilidade ao redor do íon Eu^{3+} , pois depende diretamente do grau de covalência do íon no campo ligante e da simetria local ao redor do íon. Maiores valores de Ω_2 são obtidos em vizinhanças mais

covalentes. O parâmetro Ω_4 é bastante influenciado pela distância da ligação formada entre o íon metálico e o ligante.

O parâmetro de intensidade Ω_4 é calculado pela mesma metodologia, utilizando-se a equação 08:

$$A_{0.4} = 2,4 \cdot 10^8 \cdot (\sigma_4)^3 \cdot [\eta(\eta^2+2)^2/9] \cdot \Omega_4 \quad (7)$$

O parâmetro R_{02} que fornece informações sobre o efeito da mistura de J (*J mixing effect*) está associado com a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ em relação à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Este valor é calculado pela relação:

$$\frac{I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0)}{I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)} \quad (8)$$

A Tabela 1. 9 apresenta os valores experimentais dos parâmetros de intensidade (Ω_2, Ω_4 e R_{02}) dos complexos β -dicetonatos. Através da medida do tempo vida do estado 5D_0 (τ) é possível ainda calcular a contribuição da taxa de decaimento não-radiativa (A_{nrad}) através da relação mostrada na equação 9. O cálculo da eficiência quântica (n / %) dos complexos foi feito através das equações 9 e 10. A taxa total das contribuições radiáticas (A_{rad}) é determinada pela somatória das contribuições $A_{0 \rightarrow J}$ de cada transição.

$$A_T = \frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nrad} \quad (9)$$

$$n = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (10)$$

Tabela 1. 9 Valores do parâmetro R_{02} , taxa de emissão radiativa (A_{rad}), não-radiativa (A_{nrad}), tempo de vida do estado emissor (τ) e eficiência quântica (η) obtidos experimentalmente.

| Composto | $\Omega_2 /$ (10^{-20} cm^2) | $\Omega_4 /$ (10^{-20} cm^2) | Arad (s^{-1}) | Anrad (s^{-1}) | A _{tot} (s^{-1}) | R_{02} | τ (ms) | η (%) |
|---|---|---|-----------------------------|------------------------------|---|----------------------|----------------|------------|
| $[(C_2H_5)_4N][Eu(tta)_4]$ | 21,8 | 7,04 | 816,3 | 421,5 | 1237,8 | $5,54 \cdot 10^{-3}$ | 0,81 | 65,94 |
| $[(C_4H_9)_4N][Eu(tta)_4]$ | 23,7 | 6,66 | 865,3 | 101,5 | 960,1 | $3,36 \cdot 10^{-3}$ | 1,04 | 90,12 |
| $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ | 38,7 | 5,49 | 1306,1 | 1120,0 | 2426,0 | $4,47 \cdot 10^{-3}$ | 0,41 | 53,83 |
| $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$ | 28,4 | 5,49 | 992,7 | 776,8 | 1769,5 | $2,42 \cdot 10^{-3}$ | 0,57 | 56,10 |
| $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ | 24,0 | 5,76 | 859,9 | 601,7 | 1461,5 | $2,81 \cdot 10^{-3}$ | 0,68 | 58,83 |
| $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$ | 22,9 | 6,38 | 835,2 | 1309,9 | 2145,0 | 0,016 | 0,47 | 38,93 |

Para melhor comparação das variações destes parâmetros apresentados na Tabela 1. 9 os resultados estão mostrados nas Figura 1. 31 (a) e (b). Os valores dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 apresentam comportamentos distintos para as séries de complexos contendo tta e bmdm.

Os resultados apresentados nas Figura 1. 31 (a) e (b) justificam que nos sistemas contendo a β -dicetona tta, existem interações entre o grupo CF_3 e a cadeia alquílica dos contra-íons, esta tendência é verificada pela menor simetria e maior covalência crescendo nesta ordem $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{N}^+$, $[(\text{C}_4\text{H}_9)]_4\text{N}^+$ e $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2]\text{N}^+$. Também para esta série, verifica-se a diminuição do parâmetro Ω_4 , que relaciona os efeitos de longo alcance em sistemas simétricos, observa-se que os valores para esta série decrescem devido à menor simetria ocasionada pela polarização dos grupos CF_3 e interações da cadeia alquílica com os mesmos.

Em comum com estes resultados, os tempos de vida do estado excitado para a série de complexos de tta apresentam valores que dependem de: i) processos não-radiativos gerados por vibrações de grupos CH_2 e ii) impedimento estérico dos contra-íons. No caso, observa-se que os complexos de tta contendo os contra-íons $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{N}^+$, $[(\text{C}_4\text{H}_9)]_4\text{N}^+$, apresentam tempos de vida respectivamente de 0,81 e 1,04 ms. Este resultado é justificado pelo distanciamento gerado pela estrutura do contra-íon (tetrabutyl), capaz de separar os centros metálicos Eu-Eu. Já para o complexo de tta contendo o contra-íon $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2]\text{N}^+$, o efeito que prevalece está associado com as interações de London das cadeias alquílicas dos grupos dodecil. Estas interações facilitam a aproximação das espécies Eu-Eu e por conseqüência o menor tempo de vida da série foi registrado, 0,41 ms.

Os valores dos parâmetros de intensidade para a série de complexos contendo a β -dicetona bmdm dependem de fatores que não estão sujeitos a efeitos polarizantes. Observa-se, por exemplo, que o aumento da cadeia alquílica do contra-íon proporciona o afastamento dos centros metálicos e por conseqüência a menor covalência dos sistemas evidenciada por valores decrescentes dos parâmetros Ω_2 respectivamente de 28,4, 24,0 e 22,9. 10^{-20} cm^2 . Em concordância, os parâmetros Ω_4 tendem a crescer na série devido à maior simetria dos sistemas contendo as maiores cadeias alquílicas.

Os mesmos critérios utilizados para descrever o comportamento da série de complexos de tta justificam os valores de tempos de vida dos complexos contendo o

ligante bmdm. Os gráficos dos tempos de vida em função do contra-íon estão apresentados na Figura 1. 30.

Assim como para os tempos de vida, os valores da eficiência quântica são justificados por processos não-radiativos, que dependem da quantidade de átomos de carbono dos contra-íons e beta-dicetonas (processo multi fônons dos grupos CH) e pelo impedimento estérico gerado pelas estruturas dos grupos Q^+ , observa-se que os complexos do tipo $[(C_4H_9)_4N][Eu(\beta\text{-dic})_4]$ são os que apresentam os maiores valores de eficiência, Figura 1. 31 c.

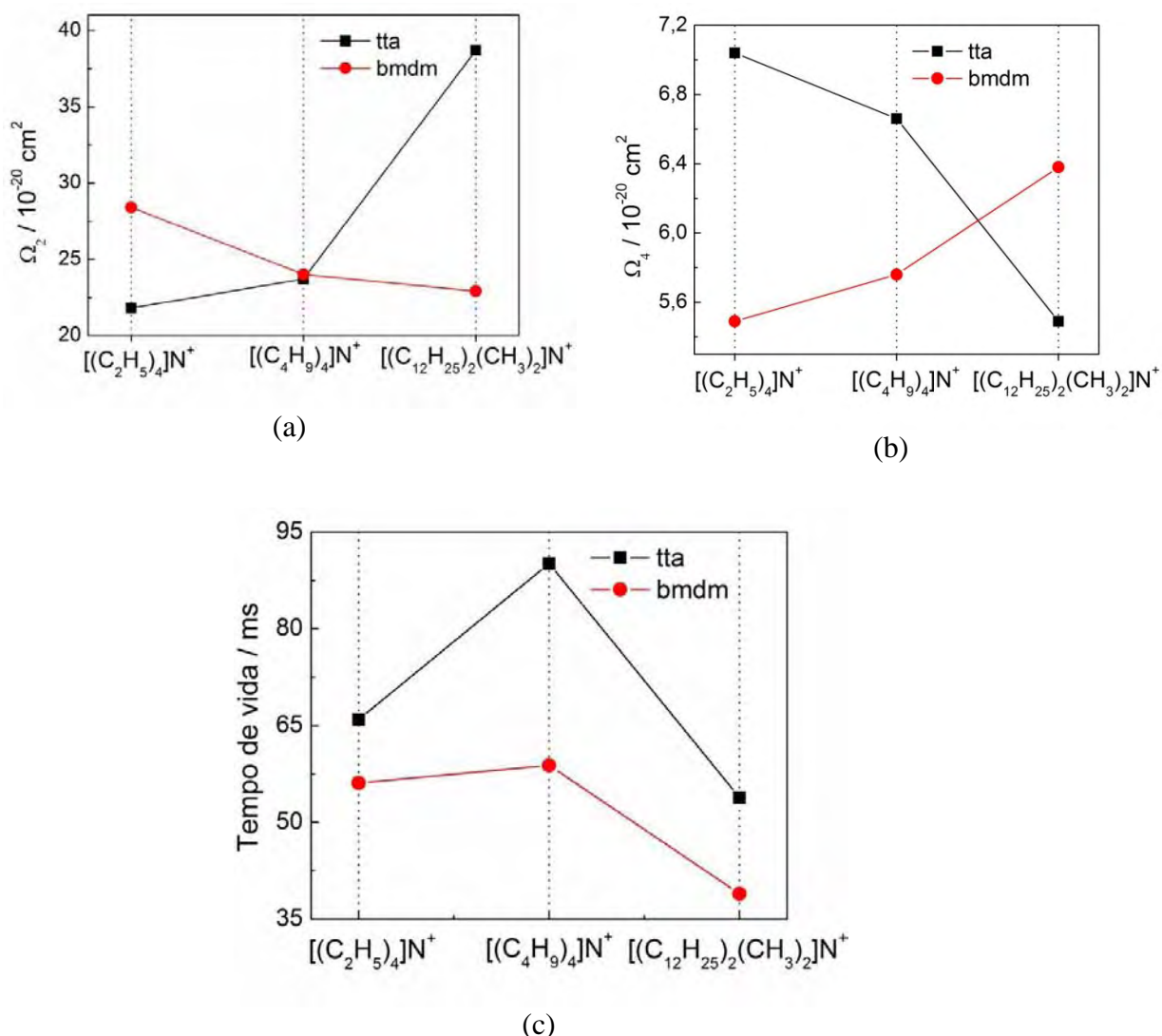


Figura 1. 31 Valores de parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , e eficiência quântica em função dos contra-íons $[(C_2H_5)_4]N^+$, $[(C_4H_9)_4]N^+$ e $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2]N^+$ respectivamente nos itens (a), (b) e (c).

Com a finalidade de explicar os resultados obtidos experimentalmente, foram utilizados modelos semi-empíricos Sparkle / AM1 (FREIRE, R.O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. 2005) implementado no programa Mopac2009 (STEWART, J. J. P. 2009).

A simulação basicamente propõe a substituição do íon lantanídeo por uma carga pontual 3e. Os cálculos efetuados pelo software buscam a situação de menor energia potencial do sistema e os ajustam para simular as estruturas. As geometrias obtidas para os complexos são mostradas nas Figura 1. 32 (a) $[(C_2H_5)_4N][Eu(tta)_4]$, (b) $[(C_4H_9)_4N][Eu(tta)_4]$ e (c) $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$.

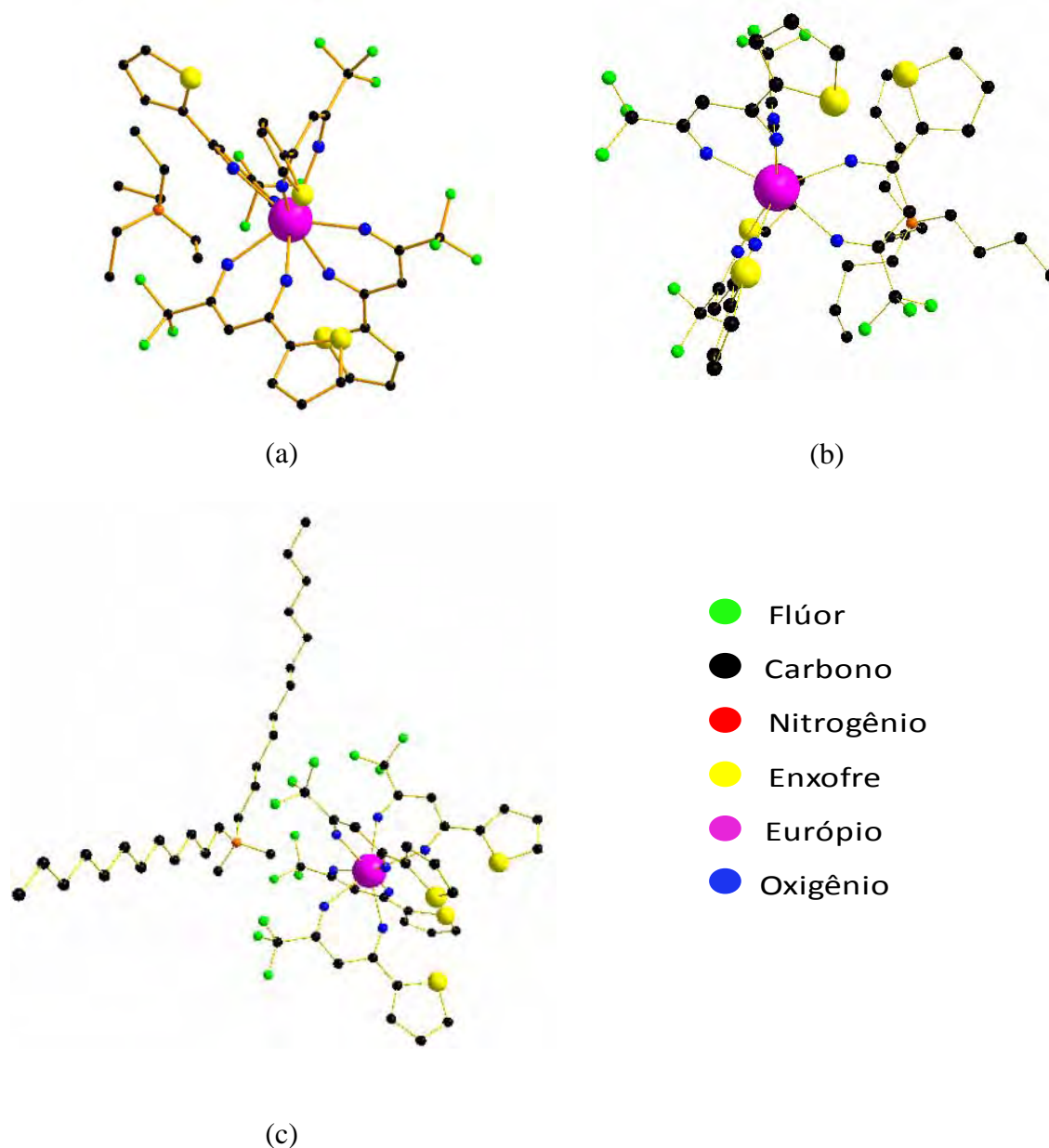
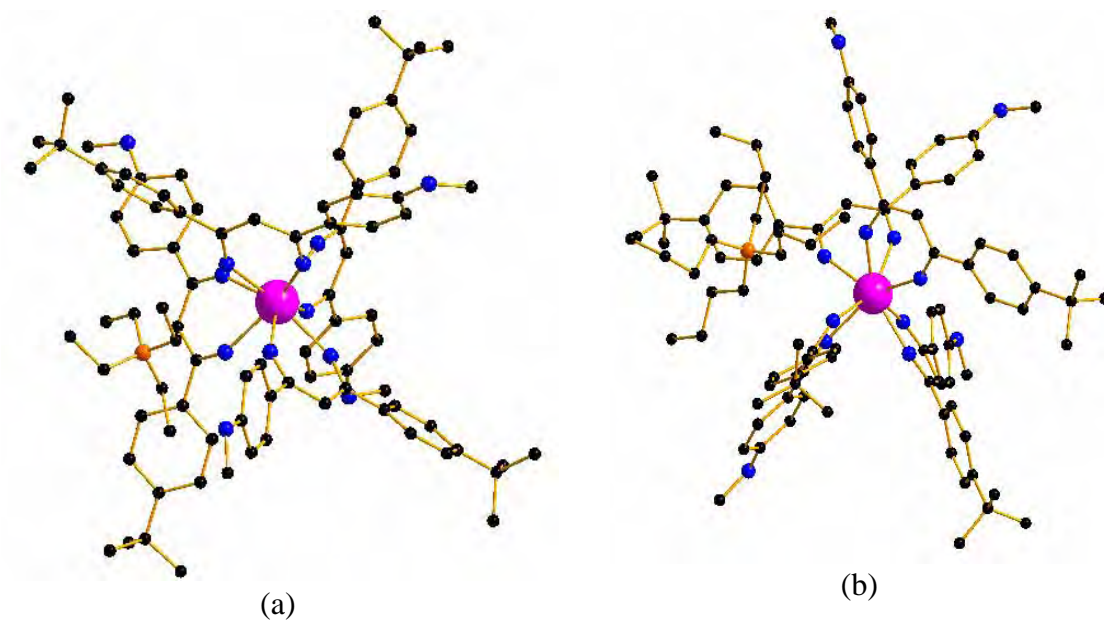


Figura 1. 32 Geometria do estado fundamental dos complexos: (a) $[(C_2H_5)_4N][Eu(tta)_4]$, (b) $[(C_4H_9)_4N][Eu(tta)_4]$ e (c) $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$.

Segundo as estruturas geradas, pode-se verificar que a orientação espacial dos grupos CF_3 é particularmente interessante quando a interação ocorre com o contra-íon didodecildimetilamônio, Figura 1. 32 (c), nesta situação observa-se que a maioria dos grupos CF_3 está disponível estericamente para o favorecimento das interações do tipo

ligações de hidrogênio entre átomos de flúor do grupo CF_3 e cadeias alquílicas do contra-íon.

Como a discussão do estudo teórico proposta por modelos semi-empíricos não cabe aos objetivos deste trabalho, foi estabelecido trabalho em colaboração com o mestre Jorge Henrique Santos Klier Monteiro – IQ Unesp Araraquara. Esta ferramenta foi especialmente utilizada na interpretação da estrutura apresentada na Figura 1. 32 (c), a qual será discutida no Capítulo 3. Na Figura 1. 33 estão representadas as estruturas da série de complexos de bmdm.



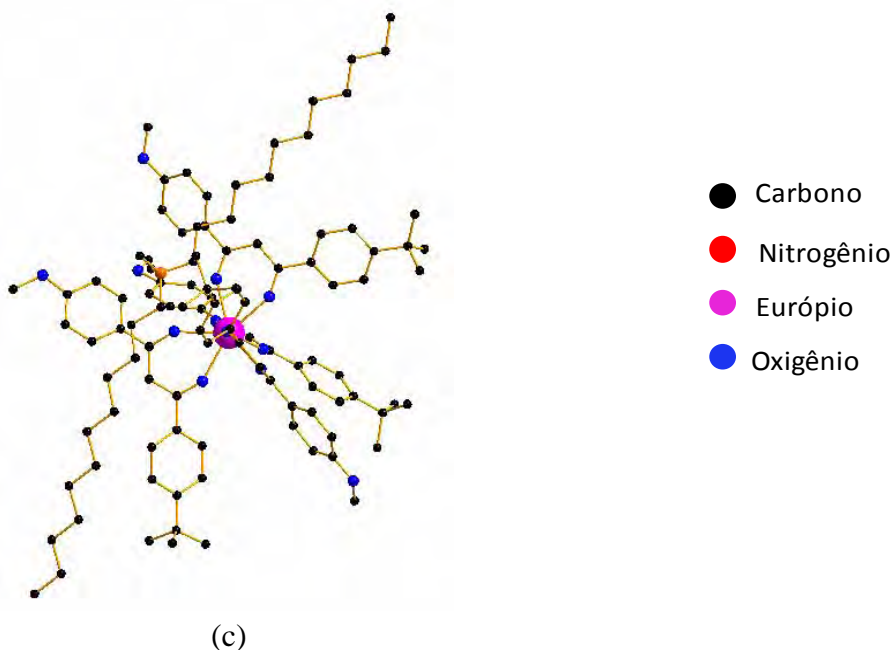


Figura 1. 33 Geometria do estado fundamental dos complexos: (a) $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$, (b) $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ e (c) $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$.

Ainda para corroborar com a interpretação das estruturas apresentadas pelos modelos semi-empíricos, foram obtidos mapas de densidade eletrônica dos ligantes tta e bmdm. Na Figura 1. 34 observa-se que em verde estão representadas as partes da estrutura com densidade eletrônica positiva, e em roxo, as que apresentam densidade eletrônica negativa.

No caso do ligante bmdm, a parte negativa está concentrada na posição do grupo dicetonato, no entanto observa-se distribuição homogênea da densidade eletrônica negativa devido à conjugação dos anéis em ressonância com a do grupo dicetonato.

Já para o ligante tta, observa-se que a distribuição de densidade negativa está localizada sobre os grupos dicetonato e CF_3 , favorecendo interações do tipo íon-dipolo entre $CF_3 - N^+$. Deve-se considerar ainda que a representação com a densidade localizada sobre o átomo de enxofre não está indicada devido à baixa reatividade com o íon metálico para a formação dos complexos em estudo.

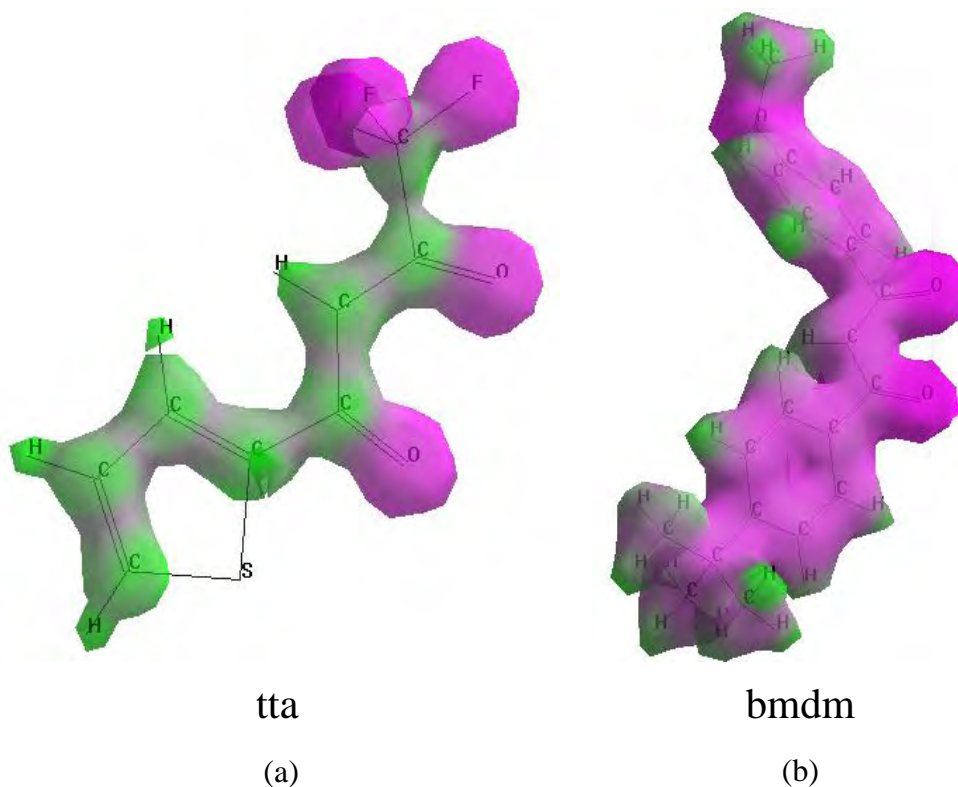


Figura 1. 34 Mapas de densidade eletrônica dos ligantes (a) tta e (b) bmdm.

1.5.8. Diagrama CIE dos complexos β -dicetonatos

Os parâmetros de cor dos complexos foram calculados segundo os respectivos espectros de emissão registrados a temperatura de 298 K. No gráfico de CIE as cores na região do espectro visível podem ser reproduzidas pela combinação criteriosa de três componentes monocromáticos. A Comissão Internacional de Iluminação (CIE) tem adotado um colorímetro padrão que representa os atributos de cor através de um diagrama tridimensional.

A pureza de cor é determinada pela relação entre o intervalo da reta traçada do ponto branco no diagrama CIE até o índice relativo a cada amostra, dividido pelo intervalo do ponto branco até a extremidade do diagrama; quanto mais próximo do valor 1,0 maior a pureza da cor. O valor de λ dominante (λ_d) é obtido no próprio diagrama pela interseção da reta traçada do ponto branco do diagrama passando pelo índice até as coordenadas de cromaticidade \bar{x}, \bar{y} .

Na Figura 1. 35 estão apresentados os diagramas de cromaticidade dos complexos da série dos compostos de tta (a) e dos compostos de bmdm (b). Pontos na região do vermelho próximos a borda do diagrama CIE, caracterizam que os compostos

apresentam emissão de cor monocromática com pureza de aproximadamente 1,0. Na Tabela 1. 10 estão apresentados os valores das coordenadas de cores pureza de cor e λ_d (comprimento de onda dominante) dos complexos β -dicetonatos.

Os resultados obtidos a partir da determinação das coordenadas de cores dos complexos β -dicetonatos indicam que estes complexos são bons candidatos para a obtenção de dispositivos com emissão monocromática na região do vermelho.

Tabela 1. 10 Coordenadas de cores, pureza de cor e λ_d dos complexos β -dicetonatos.

| Complexo | x | y | λ_d | Pureza de cor |
|---|------|------|-------------|---------------|
| $[(C_2H_5)_4N][Eu(tta)_4]$ | 0,67 | 0,32 | 613 | ~1,0 |
| $[(C_4H_9)_4N][Eu(tta)_4]$ | 0,68 | 0,32 | 613 | ~1,0 |
| $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ | 0,68 | 0,31 | 613 | ~1,0 |
| $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$ | 0,67 | 0,32 | 613 | ~1,0 |
| $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ | 0,68 | 0,32 | 613 | ~1,0 |
| $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$ | 0,67 | 0,30 | 613 | ~1,0 |

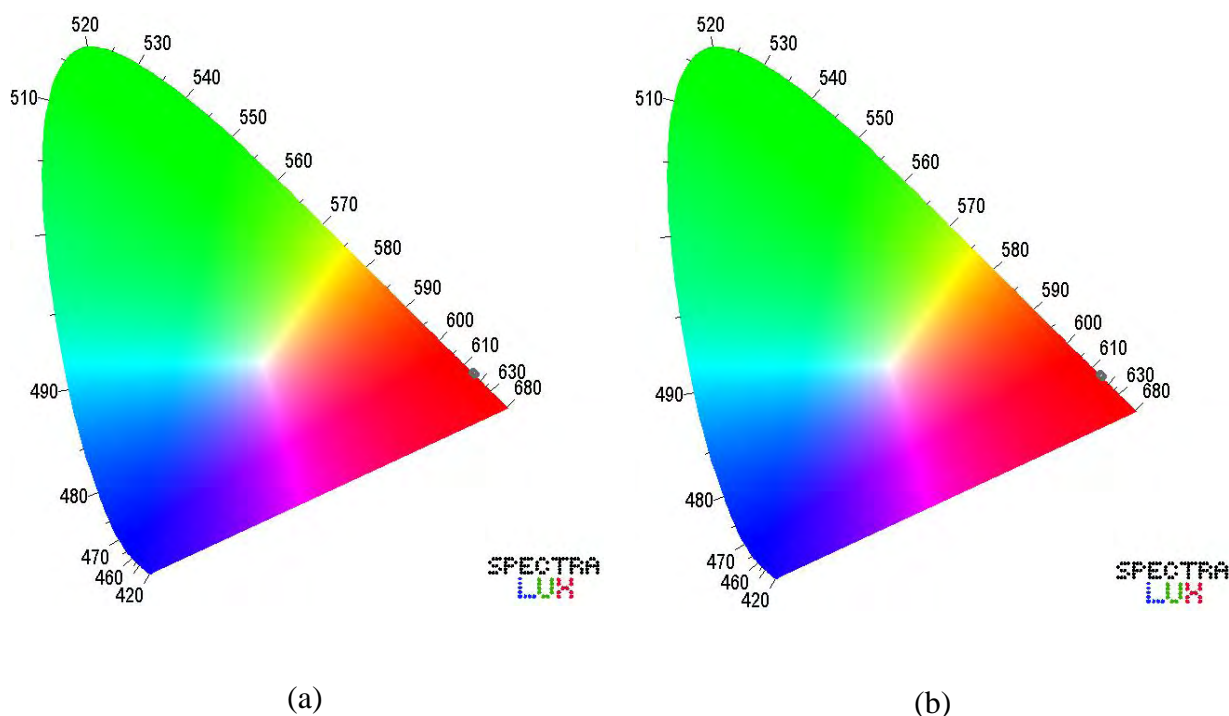


Figura 1. 35 Diagramas de cromaticidade CIE da série de complexos (a) $Q[Eu(tta)_4]$ e (b) $Q[Eu(bmdm)_4]$.

1.6. Conclusões parciais do Capítulo 1

Neste capítulo foi explorado o estudo da obtenção e da caracterização de complexos tetrakis a partir de sistemas contendo diferentes β -dicetonas (β -dic), e também uma série de contra-íons (Q^+) com características particulares. As estequiometrias dos complexos foram estabelecidas em $Q[Eu(\beta\text{-dic})_4]$ de acordo com as técnicas de microanálise e análise térmica, na qual pode-se identificar estabilidade em até aproximadamente $270\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nos espectros de absorção na região do infravermelho a substituição de contra-íons do tipo Q^+ não leva a modificações significativas, no entanto a coordenação dos ligantes foi confirmada pelo enfraquecimento das ligações $C=O$ devido à coordenação aos centros metálicos.

Os espectros de absorção na região do UV-vis revelam que os ligantes selecionados são bons absorvedores de energia nas regiões de 275 e 360 nm, portanto apresentam um dos requisitos necessários para atuarem como eficientes antenas no mecanismo de absorção e emissão de luz. Em corroboração, os valores do nível tripleto determinados a partir dos baricentros das transições de complexos análogos de gadolínio confirmam que os ligantes atuam eficientemente na transferência de energia para o nível emissor do íon európio.

Os espectros de fotoluminescência dos complexos apresentam bandas discretas de transições intraconfiguracionais características do íon európio. O estudo dos espectros de emissão e excitação com comprimentos de ondas seletivos revelam que a diferença de intensidade observada nos espectros da série de tta e bmdm, provêm da quantidade de fótons em diferentes níveis de energia quando monitorados diferentes comprimentos de onda. A correlação das duas bandas da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ não foi, portanto relacionada à presença de mais de um sítio de simetria dos complexos da série.

Os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 confirmam que a série de complexos de tta e bmdm apresentam tendências distintas. Para os complexos da série de tta ocorre o aumento dos valores dos parâmetros Ω_2 com o aumento da cadeia do contra-íon justificado pela menor simetria da série de complexos de tta. Para os complexos contendo o ligante bmdm verifica-se exatamente o inverso, ou seja, com o aumento da cadeia carbônica do contra-íon ocorre a diminuição do parâmetro Ω_2 devido a presença dos grupos terc-butil que promovem interações entre estes e os grupos alquil do contra-íon da classe Q^+ . Os efeitos de longo alcance determinados pelo parâmetro Ω_4 indicam que o sistema se torna mais simétrico com o aumento da cadeia carbônica do contra-íon para o caso da série de compostos do ligante bmdm. A eficiência quântica e tempos de vida do estado excitado diminuem em função da quantidade de átomos de carbono.

Os diagramas de cromaticidade dos complexos apresentam elevada pureza de cor da ordem de aproximadamente 1,0 na região monocromática do vermelho e revelam que além das características supracitadas estes possuem características desejáveis a construção de dispositivos ópticos.

Em geral, as características apresentadas pelos complexos estudados neste capítulo podem ser investigadas quanto às propriedades eletroluminescentes, e também segundo a conformação destes em sistemas organizados, uma vez que a orientação espacial demonstrada por modelos semi-empíricos evidencia que existem interações específicas entre os grupos das β -dicetonas e contra-íons.

Capítulo 2

Eletroluminescência de complexos tetrakis β -dicetonatos

Capítulo 2 _ Eletroluminescência de complexos tetrakis β -dicetonatos

2.1. Introdução

2.1.1. A eletroluminescência

A eletroluminescência (EL) é um fenômeno que converte a energia elétrica em energia luminosa. No contexto científico, este fenômeno tem despertado grande interesse devido à potencialidade da propriedade associada a construção de dispositivos emissores de luz, os quais dependem diretamente das características dos materiais estudados bem como da arquitetura dos dispositivos projetados (BLASSE, 1994; ARAUJO, et al., 2002 e KIDO, 2002).

No que diz respeito à demanda industrial, tem-se observado nas últimas décadas o crescente investimento no aperfeiçoamento da qualidade de telas, que são cada vez mais finas e que apresentam imagens de alto contraste, objetivando acima de tudo a combinação do baixo custo de produção e a qualidade necessária para prolongar a vida útil dos dispositivos.

Dentre os compostos que apresentam as propriedades eletroluminescentes cita-se a classe de semicondutores inorgânicos e orgânicos, sendo a primeira, constituída por óxidos nominalmente puros ou dopados e a segunda representada por polímeros conjugados e não-conjugados além de outros compostos orgânicos (LIMA, et al., 2005; OLIVEIRA, et al., 2005; REYES et al., 2004; MALTA, et al., 1997). Destaca-se que ambas as classes devem apresentar características fotofísicas que se combinam à estrutura e funcionalidades das moléculas para o bom desempenho do dispositivo óptico.

Os primeiros dispositivos projetados a partir de compostos orgânicos com propriedades semicondutoras foram citados por Adachi (1988), Kido, et al (1996). Este estudo precursor, hoje sustenta a promessa da construção de dispositivos de melhor eficiência empregada no mercado, chamados *OLEDs* (dispositivos orgânicos emissores de luz).

2.1.2. *OLEDs* - dispositivos orgânicos emissores de luz

Os dispositivos orgânicos emissores de luz – *OLEDs* do inglês como *Organic Light-Emitting Diodes* são de grande interesse científico e industrial devido às características de qualidade em imagem, devido ao maior ângulo de visão, tempo de

resposta mais rápido, maior brilho, além de não precisarem de fonte de iluminação auxiliar para funcionar, consumindo, assim, menos energia elétrica quando comparado as telas comercialmente utilizadas, tais como as telas de plasma, *LCDs (Liquid Crystal Display)* e *LEDs (Light Emitting Diode)* (PEI, et al., 2003; BURROWS, et al., 2002).

Com a tecnologia *OLED* tem-se ainda a vantagem da possibilidade de se construir displays sobre vários tipos de substratos, incluindo os flexíveis, resultado que revoluciona a reprodução de imagens em telas de computadores, TVs, celulares, mostradores luminosos, dentre outros dispositivos emissores de luz (PEI, et al., 2003; BURROWS, et al., 2002).

Grande variedade de materiais orgânicos apresenta eletroluminescência, dentre estes estão os: corantes fluorescentes (KIDO, et al., 1993), complexos metálicos (HAMADA, et al., 1993) e polímeros (KIDO, 1994). Para a aplicação mais abrangente destes compostos é necessário construir dispositivos que apresentem emissão “*full-color*” (luz branca), constituídas pelas cores luz primárias azul, verdes e vermelhas.

Para a obtenção de dispositivos com máxima eficiência e cores “*puras*” é preciso que os compostos apresentem bandas espectrais discretas na região do visível. Esta condição limita a construção de dispositivos obtidos a partir de corantes orgânicos, pois estes geralmente possuem espectros com bandas muito largas e consistem, portanto da contribuição das várias cores.

Por outro lado, os íons lantanídeos são adequados para esta finalidade, pois os respectivos espectros de emissão exibem bandas discretas em regiões do espectro visível podendo inclusive apresentar alta eficiência quântica de emissão além da monocromaticidade que depende do íon selecionado (UEKAWA, et al., 1998).

Na comunidade acadêmica o estudo de compostos orgânicos obtidos a partir de íons lantanídeos tem aumentado significativamente visando o aperfeiçoamento e a viabilização da produção em escala industrial, já que o mercado do segmento possui alta demanda de dispositivos com alta resolução de imagem.

2.1.3. Dispositivos eletroluminescentes obtidos a partir de complexos β -dicetonatos de lantanídeos

A grande vantagem em se utilizar complexos de Ln^{3+} contendo ligantes do tipo β -dicetonas é devido à ocorrência do mecanismo de efeito antena, já apresentado no Capítulo 1 deste trabalho. Os compostos que apresentam ligantes capazes de absorver energia na região do ultravioleta e visível (UV-vis) e que ainda possam transferir esta eficientemente ao íon lantanídeo, são candidatos que possuem algumas das

características necessárias para atuarem como camadas emissoras na construção de dispositivos ópticos (UEKAWA, et al., 1998), (DE SÁ, et al., 2000), (MALTA, et al., 1997).

A obtenção, caracterização, e elucidação das estruturas dos materiais eletroluminescentes assim como o estudo das propriedades luminescentes dos complexos são pré-requisitos necessários para que se possa avançar na tecnologia da construção de dispositivos ópticos. Os compostos que apresentam características foto e eletroluminescentes estão se tornando cada vez mais importantes por agregarem o conceito da qualidade na imagem e economia de energia.

2.1.4. A estrutura dos dispositivos eletroluminescentes e o mecanismo da eletroluminescência.

Os *OLEDs* são geralmente obtidos empregando-se a tecnologia de filmes finos, que são depositados sobre um substrato por evaporação térmica formando uma heterojunção entre os materiais moleculares orgânicos (TANG, et al., 1987).

As estruturas básicas dos dispositivos estudados neste trabalho apresentam a seguinte configuração, esquematizada na Figura 2. 1: 1) anodo que consiste de um eletrodo transparente, em geral um filme de óxido de índio dopado com estanho (ITO); 2) uma camada de um semiconductor orgânico molecular transportador de buracos, CTB, camada emissora (CE), constituída por complexo de lantanídeos, camada bloqueadora de buracos (BCP), constituída por 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina, camada transportadora de elétrons (CTE), em geral luminescentes; e 3) finalmente o catodo que é um filme metálico de alumínio (TANG, et al., 1987).

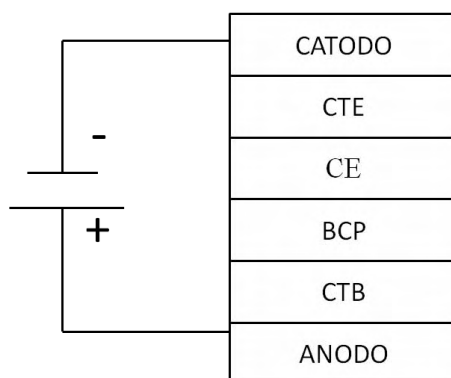


Figura 2. 1 Esquema de um *OLED*, onde ITO é filme de óxido de índio dopado com estanho, CTB é a camada transportadora de buracos, CE é a camada emissora, BCP é a camada bloqueadora de buracos e CTE é a camada transportadora de elétrons.

Neste trabalho, foi utilizado mtcd (1-(3-metilfenil)-1,2,3,4 tetrahydroquinolina-6-carboxialdeído-1,1'-difenilhidrazona), como camada transportadora de buracos, Alq₃

(tris-[8-hidroxiquinolina]alumínio) constituindo a camada transportadora de elétrons, e BCP = 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina, que atua como camada bloqueadora de buracos cujas estruturas estão apresentadas na Figura 2. 2.

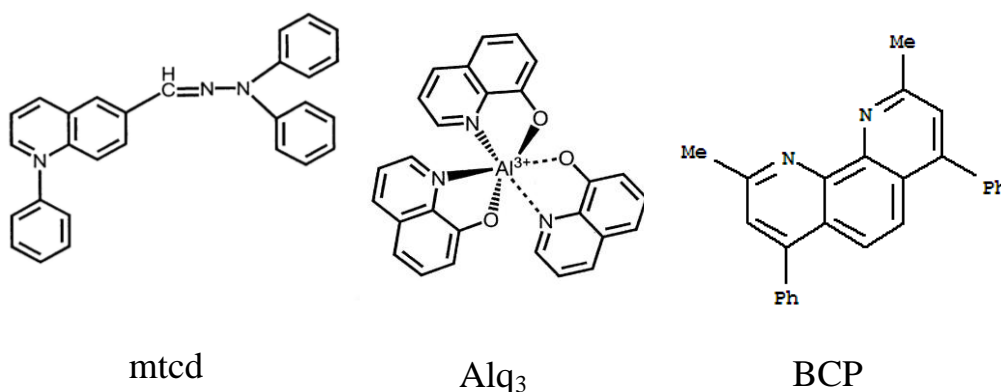


Figura 2. 2 Estrutura molecular do composto mtdc (1-(3-methylphenyl)-1,2,3,4 tetrahydroquinoline-6-carboxyaldehyde-1,1'-diphenylhydrazone) que atua como camada transportadora de buracos, composto Alq₃ que atua como camada transportadora de elétrons e BCP = 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina, que atua como camada bloqueadora de buracos.

Em termos gerais, o mecanismo da eletroluminescência depende da função trabalho dos materiais utilizados como eletrodos, do processo de injeção, transporte de carga e eletroluminescência. Este processo pode ser explicado segundo o esquema simplificado apresentado na Figura 2. 3. Os portadores positivos (buracos) são injetados pelo ânodo e essa injeção depende, em primeira aproximação, da diferença de energia (Δ_h) entre a função trabalho do ânodo (Φ_A) e a energia do nível HOMO (orbital molecular mais alto ocupado) (Φ_{HOMO}) do filme orgânico (polimérico ou molécula pequena).

Portadores de carga negativa (elétrons) são injetados pelo cátodo e uma melhor ou pior injeção depende da diferença de energia (Δ_e) entre a função trabalho do cátodo (Φ_c) e a energia do nível LUMO (orbital molecular mais baixo desocupado) (Φ_{LUMO}). Uma vez injetados no material, os portadores de carga dão origem a pólarons positivos e negativos que são transportados pelo efeito do campo elétrico até atingirem seu contra eletrodo, ou recombinarem em um único segmento formando um éxciton singleto, ou serem aprisionados em armadilhas de cargas dispostas no material. No caso da formação de éxcitons, estes podem decair radiativamente emitindo luz (KIDO; OKAMOTO, 2002).

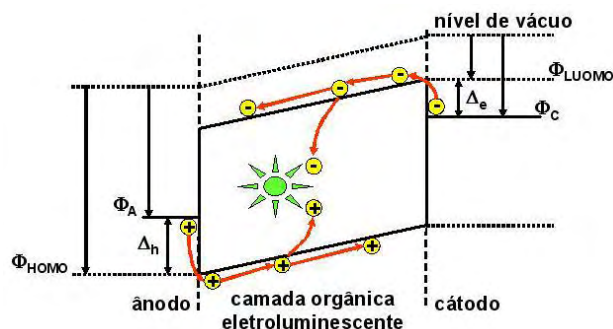


Figura 2. 3 Esquema simplificado do mecanismo da eletroluminescência. Φ_A : função trabalho do ânodo, Φ_C : função trabalho do cátodo, Δ_e : barreira de potencial para a injeção de elétrons, Δ_h : barreira de potencial para a injeção de buracos. Adaptado KIDO, et al., 1993.

2.1.5. Características do anodo/catodo e fotoluminescência das camadas transportadora de elétrons e buracos.

As características de cada camada que compõe os *OLEDs* apresentam importância, sobretudo por conferir a funcionalidade no processo da conversão da energia elétrica em energia luminosa. Os filmes de óxido de estanho dopado com índio (ITO), por exemplo, são utilizados como anodos para compor a denominada camada condutora e transparente dos dispositivos. Este anodo combina as propriedades de transparência com as propriedades de condução elétrica, e tem mostrado boa eficiência na injeção de buracos nos materiais orgânicos

O filme de ITO é um semicondutor tipo-n altamente degenerado o qual tem baixa resistividade elétrica, entre 2 e $4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ (KIM, et al., 1999). Este baixo valor é devido à alta concentração de portadores de carga já que o nível de Fermi (E_f) neste material está localizado acima do nível de condução (E_c). A degeneração é causada por vacâncias de oxigênio criadas durante a deposição do filme e à sucessiva substituição por átomos de estanho.

O ITO é um semicondutor com gap grande (eg: 3,5-4,3 eV), e portanto mostra alta transparência nas regiões visível e infravermelho próximo do espectro eletromagnético. No que se refere à produção de filmes de ITO, existem várias técnicas de deposição, incluindo a deposição de vapor químico (CVD) (MARUYAMA, et al., 1991), erosão catódica (WU, et al., 1994), evaporação, deposição por laser pulsado (PLD), entre outras (KIM, et al., 1999).

As propriedades ópticas e eletrônicas dos filmes de ITO são altamente dependentes dos parâmetros de deposição e da composição do material utilizado para a deposição. Em geral para ser um bom condutor o filme depositado deve conter uma

grande variedade de portadores de carga. A alta condutividade (ou baixa resistência elétrica) é balanceada pela alta transmissão no visível, ou seja, quanto mais transparente o filme mais resistivo ele fica.

Nos dispositivos moleculares orgânicos, a injeção de elétrons do catodo dentro das camadas orgânicas tem sido um tópico de interesse, devido ao fato de que as propriedades e características dos *OLEDs* são geralmente dependentes do processo de injeção de elétrons. Usando metais e ligas com baixa função de trabalho, ou seja, dispositivos capazes de operar com tensões reduzidas. Os catodos deste trabalho foram obtidos a partir da deposição por evaporação térmica resistiva de *pellets* de alumínio. A facilidade de depositar os filmes de alumínio se deve ao custo benefício da sua utilização em relação à dificuldade da deposição de outros filmes tais como ligas de Mg:Ag, faz com que este seja mais empregado para fins de pesquisa.

O interesse em se conhecer as características dos espectros de absorção e emissão das camadas transportadoras de elétrons e buracos também é importante. Por exemplo, se a emissão característica destes compostos for evidenciada, esta indica que a arquitetura do dispositivo ainda pode ser melhorada. O material utilizado como transportador de buracos, mtd, apresenta banda de absorção com máximo em 377 nm, e esta quando monitorada como comprimento de onda de excitação para a obtenção dos espectros de emissão, apresenta a transição característica do composto em 477 nm (região do azul).

Para o caso da camada transportadora de elétrons, constituída por Alq₃, obtém-se espectros de excitação com máximos em 270 e 397 nm, sendo que quando monitorado em ($\lambda_{exc.} = 377$ nm) obtém-se espectros de emissão com transições na região do verde do espectro eletromagnético (TANG, et al., 1987), (KIDO, et al., 1996).

2.2. Justificativa e objetivo específico

Neste estudo justifica-se o interesse destas propriedades, sobretudo devido ao baixo custo do ligante bmdm e também devido a outros estudos do grupo de Materiais Luminescentes (IQ-Unesp Araraquara) que revelaram tais propriedades eletroluminescentes em complexos do tipo [Eu(bmdm)₃(tppo)₂] (QUIRINO, et al., 2006).

O objetivo do estudo inicia-se com ensaios da proposta da montagem e caracterização eletroluminescente de complexos da série do tipo Q[Eu(bmdm)₄], onde Q = tetraetilamônio, tetrabutílamônio ou didodecildimetilamônio.

2.3. Experimental

2.3.1. Materiais e métodos

Para a composição das camadas dos dispositivos *OLEDs* foram utilizados os seguintes compostos cuja procedência esta apresentada na Tabela 2. 1.

Tabela 2. 1 Procedência dos compostos utilizados como camada para constituição dos dispositivos *OLEDs*.

| Composto | Função da Camada | Procedência |
|---------------------|-----------------------|---|
| Alq ₃ | Transportar elétrons | Sigma Aldrich |
| mtcd | Transportar buracos | Cedidos pelo prof. Sung Hoon Kim – Department of Dyeing and Finishing, Kyungpook National University, Korea |
| BCP | Bloqueador de buracos | - |
| ITO | Anodo | Asashi Glass Company – Japão |
| Complexos aniônicos | Emissão de luz | Obtidos neste trabalho |
| Alumínio | Catodo | Kert & Lesker pureza 99,99% |

As deposições dos filmes finos foram realizadas em sistema de alto vácuo que é mostrado na Figura 2. 4. Basicamente o sistema apresenta os seguintes componentes: câmara de alto vácuo, sistema de bombeio, aquecimento resistivo e medidor da espessura *in situ*, parâmetro de medida utilizado para acompanhar o processo de deposição.

O método da medição da deposição dos filmes baseia-se no incremento da frequência de oscilação de um cristal de quartzo, em função da massa depositada sobre o mesmo. Este sensor oferece possibilidades de se obter a taxa de deposição do filme que esta sendo utilizado desde que alguns parâmetros físicos tais como a densidade do material, sejam especificados no *software* para a operação do equipamento.



Figura 2. 4 Foto da câmara de sistema de alto vácuo utilizado para a deposição dos filmes.

Os valores típicos de vácuo são pré-estabelecidos de acordo com o material utilizado, tais como os já conhecidos para a deposição de alumínio assim como para as camadas transportadoras de buracos e elétrons. Para a deposição da camada emissora, tem-se a necessidade da realização de estudos da espessura e da corrente de trabalho empregada para que a determinação da taxa de deposição e vácuo da câmara seja estabelecida. Na Tabela 2. 2 estão apresentados os valores de densidade e taxas de deposição empregadas para a deposição dos filmes.

Outros parâmetros importantes tais como *Z-ratio*, que depende da densidade e modo de cisalhamento de cada material são geralmente tabelados para a maioria das substâncias. O parâmetro empírico *Tooling Factor* que corrige a indicação relativa à espessura do filme e o sensor de quartzo / substrato também depende de cada material empregado.

Tabela 2. 2 Valores de densidade e taxas de deposição empregadas na deposição dos filmes.

| Material | Densidade (g cm ³) | Taxa de deposição (Å ² s ⁻¹) |
|------------------------|--------------------------------|---|
| Alq ₃ (CTE) | 1,45 | 1-4 |
| mtcd (CTB) | 1,22 | 1-4 |
| Complexo aniônico (CE) | 1,33 | 1-4 |
| Alumínio | 2,7 | 6-9 |

Os *OLEDs* são fundamentalmente diodos de semicondutores orgânicos, por isso eles devem ser caracterizados, também de um ponto de vista elétrico. Neste trabalho, o interesse em se estudar as curvas corrente versus tensão (I-V) utilizou do esquema experimental apresentado na Figura 2. 5, onde a tensão contínua V foi aplicada ao dispositivo *OLED* enquanto um amperímetro digital fornecia a leitura de corrente absorvida.

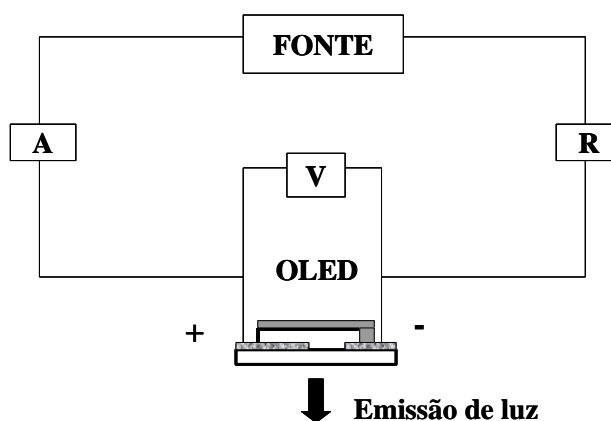


Figura 2. 5 Esquema utilizado neste trabalho para obter as curvas corrente versus tensão dos *OLEDs*. Onde o amperímetro é designado por (A); voltímetro por (V); e (R) por resistência elétrica.

2.3.2. Caracterizações dos filmes e dispositivos *OLEDs*

Os dispositivos eletroluminescentes foram preparados no Laboratório de Optoeletronica Molecular (LOEM) no Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica (PUC) do Rio de Janeiro sob coordenação do Prof. Dr. Marco Cremona. As medidas foram realizadas em colaboração com o mestrando Rafael dos Santos e a pesquisadora Yolanda Ângulo ambos do Departamento de Física (PUC-Rio).

Foi utilizado sistema de alto vácuo LEYBOLD, modelo UNIVEX 300. Basicamente o sistema consta de uma câmara de alto vácuo, sistema de bombeio, sistema de aquecimento resistivo e medidor de espessura *in situ*, que serve também para avaliar continuamente o processo de deposição.

As medidas elétricas do dispositivo foram realizadas com fonte de tensão contínua estabilizada marca MINIPA, modelo MPC-303DI. Os espectros de eletroluminescência do dispositivo e fotoluminescência de filmes depositados em lâminas de quartzo foram coletados em um espectrofluorímetro, modelo 1469 com fotomultiplicadora e software de aquisição de dados FELIX. Estas medidas foram todas realizadas nas dependências no Laboratório de Optoeletronica Molecular (LOEM) (PUC-Rio).

2.4. Resultados e discussão

2.4.1. Caracterização do perfil de absorção e emissão do filme obtido a partir de complexo β -dicetonato

Para o estudo dos dispositivos foi importante estabelecer as condições experimentais para a montagem dos mesmos; para tal, uma das condições é verificar a possibilidade de deposição do complexo.

É conhecido que as condições de pressão e temperatura empregadas para a deposição dos filmes podem comprometer as propriedades físicas / químicas dos compostos. Algumas caracterizações, tais como a espectroscopia de fotoluminescência e a espectroscopia de absorção na região do UV-vis são utilizadas para confirmar as semelhanças entre os espectros na forma de pó e filme.

Comparativamente foram obtidos espectros de absorção na região do UV-vis do complexo $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$ na forma de pó, disperso em solução etanólica e do filme depositado em substrato de quartzo. Na Figura 2. 6 observam-se os mesmos

valores de máximos de absorção em 359,6 nm tanto para o complexo em solução etanólica quanto para o mesmo depositado na forma de filme, destaca-se que o perfil das bandas largas ou estreitas pode estar associado às diferentes interações do solvente ou substrato e complexo. O resultado obtido é favorável a caracterização eletroluminescente uma vez que na construção do dispositivo operando em condições específicas da câmara, a estrutura do ligante mantém-se preservada.

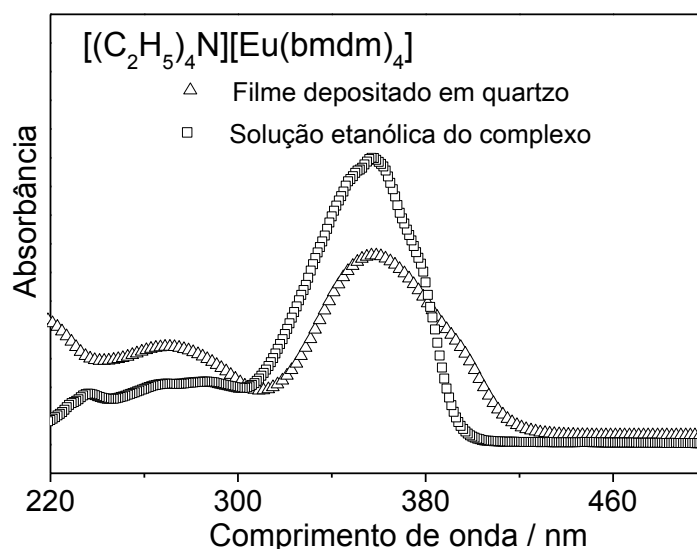


Figura 2. 6 Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$ na forma de filme e em solução etanólica.

Os espectros de excitação e emissão do filme obtido a partir do complexo $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$ estão apresentados na Figura 2. 7 (a) e Figura 2. 7 (b), as condições para a aquisição das medidas foram estabelecidas em 298 K com fendas de excitação e emissão de 4,0 mm e comprimentos de onda de emissão e excitação de 610 e 360 nm respectivamente.

No espectro de excitação observa-se bandas de absorção em 370 nm, região características de grupos β -dicetonatos. Os perfis dos espectros do complexo na forma de filme e pó apresentam semelhanças que indicam que não ocorre a decomposição do composto. No espectro de emissão apresentado na Figura 2. 7 (b), observa-se alteração do perfil em relação desdobramento relativo as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$, este resultado era esperado, uma vez que pouca quantidade de material foi utilizada na deposição do filme.

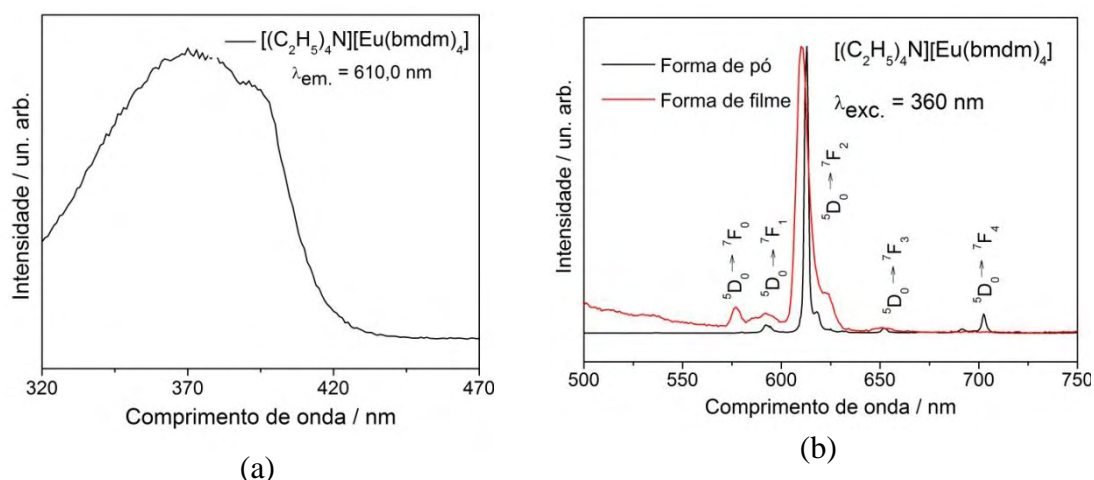


Figura 2. 7 Espectros de fotoluminescência do filme obtido a partir do complexo $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$ registrados a 298 K com fendas de emissão e excitação de 4,0 mm. (a) Espectro de excitação, monitorando $\lambda_{em.} = 610$ nm e (b) Espectros de emissão do pó e filme monitorando $\lambda_{exc.} = 360$ nm.

Devido às semelhanças entre os perfis dos espectros de excitação e emissão dos demais complexos e estes apresentados na Figura 2. 7, apenas foi ilustrado o típico comportamento dos espectros na forma de filme ou de pó do complexo $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$.

2.4.2. Arquitetura dos *OLEDs*

A proposta da montagem dos dispositivos foi feita a partir de testes preliminares dos filmes dos complexos $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ e $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$, as condições para a deposição estão apresentadas na Tabela 2. 2.

Os dispositivos *OLEDs* foram construídos usando-se heteroconjugação com camada transportadora de buracos 1-(3-metilfenil)-1,2,3,4-tetrahydroquinolina-6-carboxaldeído-1,1'-difenilhidrazona (mtcd), camada constituída por bloqueador de buraco – BCP, camada emissora dos complexos tetrakis β -dicetonatos, camada transportadora de elétrons constituída pelo complexo tris(hidroxiquinolinato) de alumínio (Alq_3), e por fim a camada de alumínio. Em resumo, a disposição da arquitetura das camadas e respectivas espessuras em angstroms podem ser apresentadas como:

Arquitetura dos dispositivos: ITO / mtcd (300Å) / BCP (200 Å) / Q[Eu(bmdm)₄] (350 Å) / Alq_3 (150 ou 180 Å)* / Al (1200 Å).

*A espessura da camada transportadora de elétrons de 150 e 180 Å respectivamente para os dispositivos obtidos dos complexos $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ e $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$.

2.4.3. Caracterização dos *OLEDs*

Embora fossem montados quatro dispositivos para as medidas da eletroluminescência do complexo $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$, estes não apresentaram resposta luminosa quando excitados mediante corrente elétrica. Nos espectros apenas foram observadas emissões da camada transportadora de elétrons - Alq_3 , possivelmente devido à baixa intensidade da eletroluminescência deste complexo e à ineficiente recombinação para a formação dos éxcitons; outros autores também verificam a baixa estabilidade de *OLEDs* contendo complexos tetrakis devido às condições de temperatura requeridas para a deposição das camadas dos dispositivos (LIANG, 1997; YU, 2000).

O comportamento eletroluminescente do dispositivo construído a partir do complexo $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ apresentado na Figura 2. 8, mostra espectros de maior intensidade em função da tensão aplicada a temperatura de 298 K. Além das bandas características das transições intraconfiguracionais do íon európio, bandas largas na região de 470 nm são atribuídas à emissão da camada transportadora de buracos-mtcd.

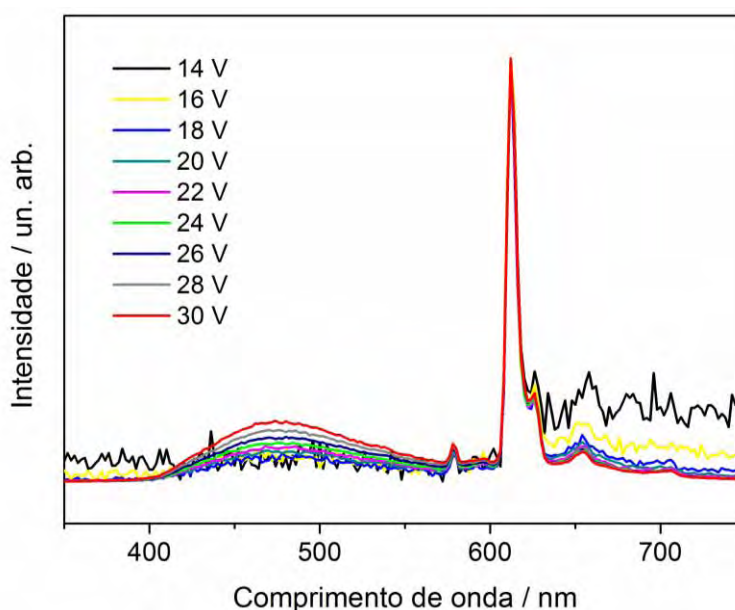


Figura 2. 8 Espectros de eletroluminescência do dispositivo ITO / mtcd (300 Å) / BCP (200 Å) / $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ (350 Å) / Alq_3 (150 Å) / Al (1200 Å) registrados em temperatura ambiente para diferentes tensões de operação.

Na Figura 2. 9 (a) está apresentada a curva de tensão versus corrente do dispositivo do complexo $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ que opera a partir de 14 V com máxima tensão de funcionamento em 26 V.

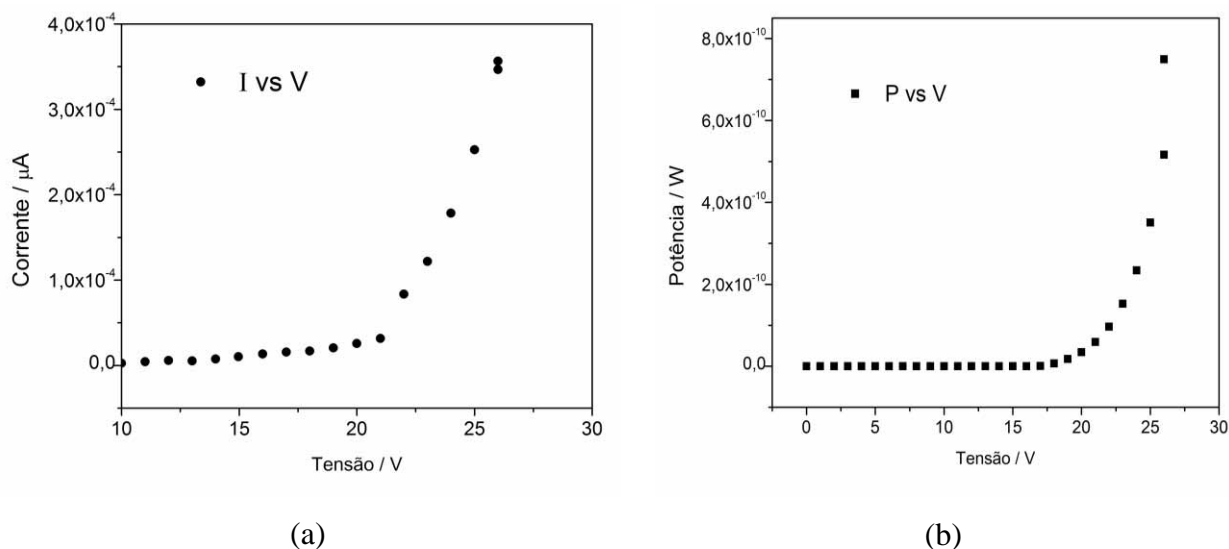


Figura 2. 9 Curva corrente versus tensão (a) e Curva potência versus tensão (b) do dispositivo obtido a partir da configuração ITO / mtd (300 Å) / bcp (200 Å) / $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ (350 Å) / Alq_3 (150 Å) / Al (1200 Å).

Na Figura 2. 10 estão as fotos da eletroluminescência do dispositivo do complexo $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ em funcionamento com diferentes tensões de operação. Observa-se que quando é aplicada a tensão de 30 V, o dispositivo começa a se degradar, verifica-se a presença de pontos brancos nas fotografias característicos da ruptura dielétrica do material.

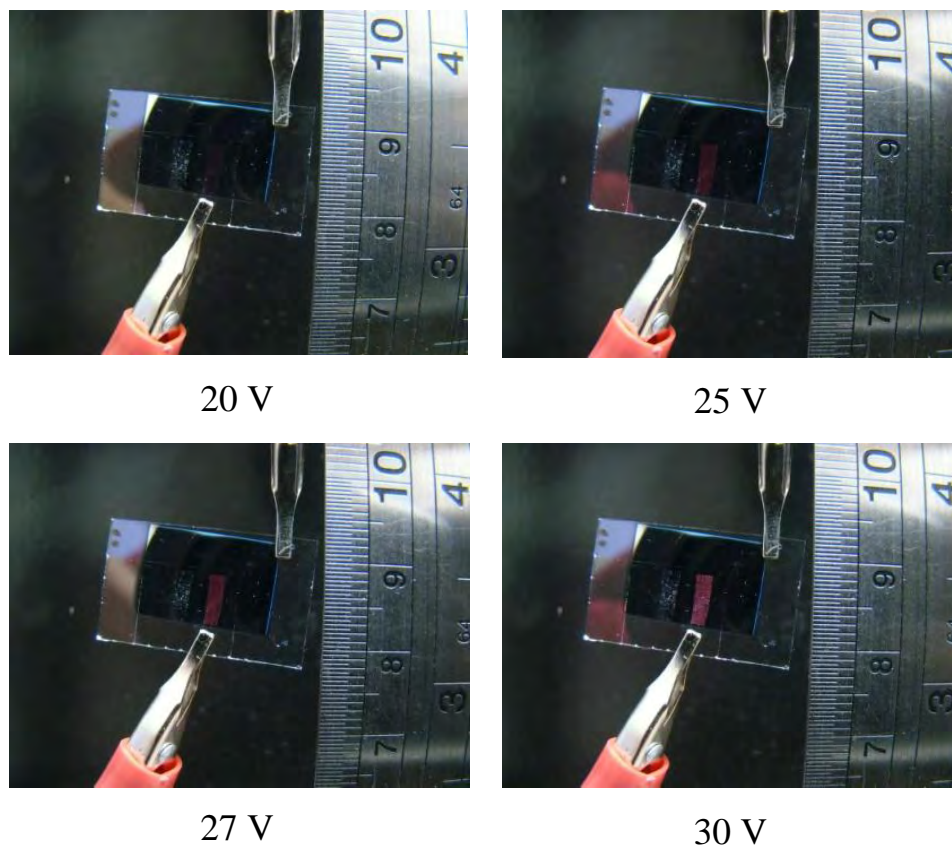


Figura 2. 10 Dispositivo do complexo $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ em funcionamento com eletroluminescência na região do vermelho proveniente da transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon európio.

Os espectros de eletroluminescência obtidos a partir do complexo $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$ apresentados na Figura 2. 11 apresentam emissões características do Alq_3 a partir de 650 nm ainda mais intensas quando comparadas ao do dispositivo obtido a partir do complexo $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$. Destaca-se que apenas a transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é observada nos espectros, resultado atribuído a baixa intensidade da eletroluminescência destes dispositivos. As bandas largas observadas na região de 700 nm estão associadas ao sistema de correção do detector.

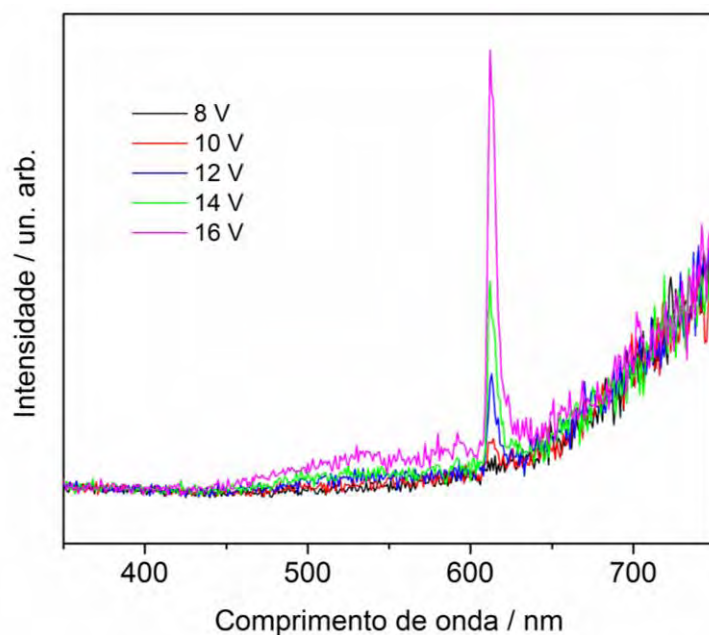


Figura 2. 11 Espectros de eletroluminescência do dispositivo ITO / mtdc (300 Å) / BCP (200 Å) / $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$ (350 Å) Alq_3 (180 Å) / Al (1200 Å) registrados em temperatura ambiente para diferentes tensões de operação.

As curvas de corrente versus tensão e potencial versus tensão do dispositivo obtido a partir do complexo $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$ estão apresentadas respectivamente na Figura 2. 12 (a) e Figura 2. 12 (b). Observa-se que este dispositivo opera com tensão inicial de 10 V, e permanece em funcionamento até aproximadamente 20 V.

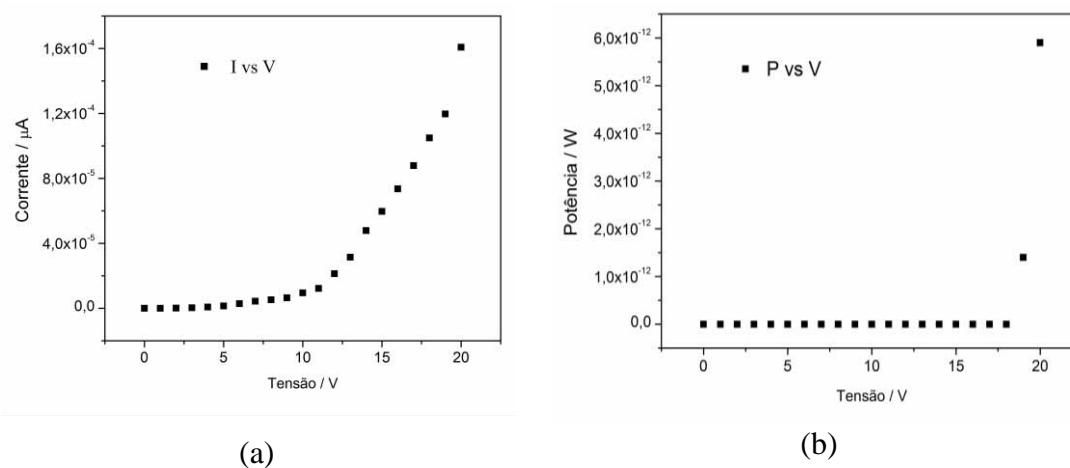


Figura 2. 12 Curva corrente versus tensão (a) e Curva potência versus tensão (b) do dispositivo obtido a partir da configuração ITO / mtdc (300 Å) / BCP (200 Å) / $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$ (350 Å) / Alq_3 (180 Å) / Al (1200 Å).

Infelizmente, devido à baixa intensidade da eletroluminescência apresentada para este dispositivo, não foi possível registrar as fotos do mesmo em funcionamento.

Para o dispositivo obtido a partir do complexo $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ pode-se determinar a densidade de potência, luminância e eficiência extrínseca. Na determinação destes parâmetros utilizam-se as relações a seguir:

A partir da potência e da área da região eletroluminescente do dispositivo pode-se obter a densidade de potência e sucessivamente a luminância, cujas relações são apresentadas:

$$D_p \text{ (densidade de potência)} = \text{Potência} / \text{área do dispositivo}$$

Sendo que a área do dispositivo pode ser calculada pelo programa **Image J**, utilizando-se a área total do dispositivo que eletroluminesce convertida para pixels e posteriormente para m^2 . Assim tem-se:

$$\begin{aligned} \text{Área do dispositivo que eletroluminesce obtido a partir} \\ \text{do complexo } [(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4] = 5,188 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \end{aligned}$$

Na determinação da luminância do dispositivo ainda é necessário recorrer a utilização da correção do fator foto-óptico (f), tabelado em 352,549 (RYER, 1988). A relação a seguir estabelece que a luminância do dispositivo é de:

$$\begin{aligned} L \text{ (luminância)} &= dp \cdot f \cdot 342,549 \cdot \pi \\ L &= 0,689 \text{ cd m}^{-2} \end{aligned}$$

O gráfico da luminância em função de tensão aplicada no dispositivo está apresentado na Figura 2. 13.

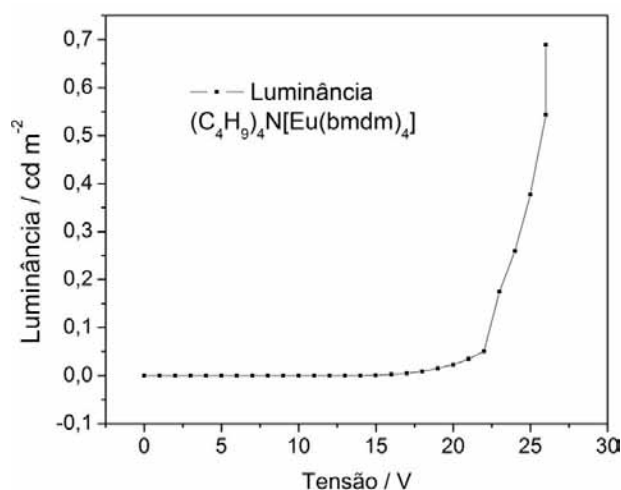


Figura 2. 13 Curva da luminância versus tensão do dispositivo obtido a partir da ITO / mtcd (300 Å) / bcp (200 Å) / $(C_4H_9)_4N[Eu(bmdm)_4]$ (350 Å) / Alq₃ (150 Å) / Al (1200 Å).

O cálculo da eficiência extrínseca (Φ) é determinado a partir de:

$$\text{Eficiência extrínseca } (\Phi) = L \text{ (luminância)} \times \text{densidade de corrente}$$

$$\Phi = 0,01 \text{ cd/A}$$

Valores da eficiência extrínseca calculados para outros dispositivos obtidos a partir de complexos tris- β -dicetonatos estão no intervalo de 0,5 a 2% (KIDO, J.; NAGAI, K.; OKAMOTO, Y. 1994).

O valor da baixa eficiência de 0,01 cd/A é atribuída possivelmente as espécies portadoras de carga do complexo aniônico, em competição com outras que deveriam realizar o mecanismo da recombinação elétron-buraco para a formação dos éxcitons na camada emissora. Além da cadeia alquílica do contra-íon que atua como isolante que dificulta a passagem de corrente pelo dispositivo.

Na

Figura 2. 14 está apresentado o diagrama de cromaticidade obtido a partir dos espectros de eletroluminescência dos dispositivos $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$ e $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$. Embora as coordenadas apresentadas na Tabela 2. 3 indiquem a emissão na região do vermelho, ainda verifica-se a dificuldade em estimar a pureza da cor destes *OLEDs*, devido à contribuição da emissão das outras camadas presentes na arquitetura dos dispositivos, tais como as constituídas por Alq_3 e *mtcd*.

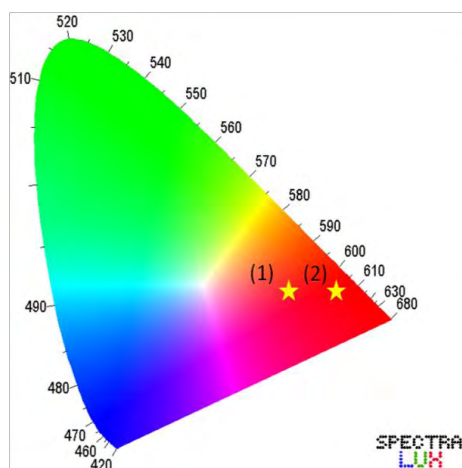


Figura 2. 14 Diagrama de cromaticidade dos dispositivos obtidos a partir dos complexos $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$, e $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$, marcações (1) e (2) respectivamente.

Tabela 2. 3 Coordenadas de cores obtidas a partir de espectros de eletroluminescência dos dispositivos (1) $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$ e (2) $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$.

| Dispositivo | x | y |
|---|------|------|
| (1) $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$ | 0,53 | 0,32 |
| (2) $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$ | 0,62 | 0,32 |

2.5. Conclusões parciais do Capítulo 2

Dispositivos eletroluminescentes dos complexos β -dicetonatos obtidos a partir do ligante bmdm, foram montados e caracterizados segundo as propriedades elétricas e luminescentes. Somente os dispositivos constituídos pela camada emissora do complexo $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ apresentaram tensões de operação de 14 V com máximo em 26 V. A partir da eletroluminescência deste dispositivo pode-se determinar os valores de luminância de $0,689 \text{ cd m}^{-2}$ e eficiência extrínseca de 0,01 cd/A. Os baixos valores estão associados aos grupos portadores de carga provenientes da espécie aniônica que compõem a camada emissora dos dispositivos assim como pelo caráter isolante da cadeia alquílica dos contra-íons.

Ressalta-se que o funcionamento dos dispositivos e a dificuldade em estabelecer as comparações entre as diferentes constituições da camada emissora, ainda dependem da parametrização da arquitetura das demais camadas; taxas de deposição, espessuras dos filmes e, sobretudo das condições do ambiente que devem ser extremamente controladas.

Capítulo 3

Filmes de Langmuir e de Langmuir-Blodgett (LB)

Capítulo 3 _ Filmes de Langmuir-Blodgett (LB)

3.1. Introdução

3.1.1. Filmes organizados – Filmes de Langmuir

Filmes organizados são temas de investigação devido às aplicações potenciais em eletrônica molecular, óptica não linear, filmes condutores, sensores, dentre outras (PETTY, 1996; ROBERTS, 1990; OHRING, 1992). Uma das técnicas que se destaca por apresentar a peculiaridade de controle estrutural na obtenção de filmes organizados é a técnica de Langmuir-Blodgett (LB), a qual permite a deposição de monocamadas do material de interesse, constituindo filmes moleculares (LANGMUIR, 1936; BLODGETT 1937, FERREIRA, et al., 2005).

Para a obtenção de filmes de Langmuir, moléculas anfifílicas solubilizadas em solvente volátil apolar são dispersas sobre a superfície da água e comprimidas por barreiras móveis até a organização do filme (LANGMUIR, 1936), experimento que é realizado em cuba de Langmuir-Blodgett, Figura 3. 1.



Figura 3. 1 Cuba de Langmuir-Blodgett KSV modelo 3000, utilizada para as medidas realizadas neste trabalho.

A pressão exercida pelas barreiras da cuba é monitorada por dispositivo piezoelétrico, através do qual se obtém a isoterma pressão superficial versus área (π -A), pela qual se pode estimar a área molecular e a pressão necessária para colapsar o filme na superfície da água.

A pressão superficial pode ser determinada pela medida das tensões superficiais da superfície líquida limpa e após a formação da monocamada. Neste caso o Método de Wilhelmy é comumente empregado para as medidas de tensão superficial (SCHWARTZ, et al., 1997).

Este método utiliza uma placa fina, usualmente mica, platina, ou mesmo papel de filtro, que é suspenso por uma balança sensível, tocando a superfície líquida. Assim uma medida absoluta é feita pela determinação da força que atua em todo o perímetro da placa, quando esta é parcialmente imersa (GAINES, 1966). Desta forma a tensão superficial pode ser conhecida através da pesagem da lamínula ou papel em contato com a superfície líquida.

3.1.1. Isoterma pressão de superfície versus área (π -A)

Na Figura 3. 2 está representada a isoterma π -A do ácido esteárico, molécula tradicionalmente empregada em filmes de Langmuir, devido ao caráter anfifílico que facilita interações em subfase aquosa que favorecem a organização da monocamada. A representação esquemática da estrutura da monocamada em diferentes estados varia em função da compressão exercida pelas barreiras.

Em analogia aos estados de agregação da matéria, propõe-se o sistema de organização da monocamada conforme ilustrado na Figura 3. 2. Nos estados G (G= gasoso) e LE (LE = líquido expandido), o grupo polar das moléculas comporta-se como se estivesse realmente dissolvido na subfase. A diferença é que no estado LE o filme já apresenta alguma coesão devido às interações entre as cadeias carbônicas, um pouco mais próximas umas das outras em função da compressão das barreiras.

Na fase observada após o início do patamar LE, evidencia-se que a área superficial diminui em função de contínua compressão, seguindo para o estado S, estágio de bastante proximidade entre as moléculas. Na fase seguinte, caracterizada pela ejeção de moléculas para o interior do líquido ou para o ar (LANGMUIR, 1937), tem-se o denominado colapso, única fase irreversível do filme.

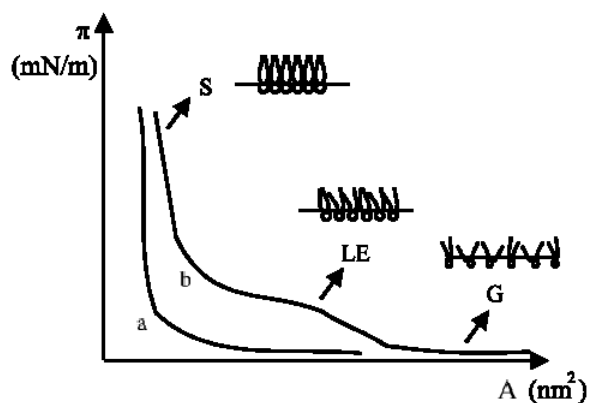


Figura 3. 2 Isoterma π -A de monocamada molecular de ácido esteárico e representação esquemática da estrutura do filme nos respectivos estados de superfície, S= sólido, LE = líquido-expandido e G = gasoso (PETTY, 1996).

3.1.2. Transferência do filme de Langmuir

Depois de obtido, o filme de Langmuir, pode ser transferido para um substrato por imersão e/ou emersão através da monocamada na interface ar-líquido, resultando na obtenção de um filme suportado em substrato e denominado filme de Langmuir-Blodgett (LB). A repetição destes processos permite a deposição de multicamadas, que podem ser altamente organizadas (BLODGETT, 1935, 1937).

Os filmes de LB podem ser transferidos segundo pressões de superfície contidas em valor intermediário ao intervalo da região condensada da monocamada. Para o ácido esteárico, por exemplo, pode-se empregar a pressão de 30 mN m^{-1} para a realização da transferência do material.

Os tipos de deposição dependem da interação estabelecida entre a monocamada e o substrato com caráter hidrofílico ou hidrofóbico. Na Figura 3. 3 estão apresentados os tipos de deposição X, Y e Z, denominadas em função dos grupos polares (cabeça) e apolares (cauda) respectivamente em: Z (cabeça-cauda), Y (cabeça-cauda cauda-cabeça) e X (cauda-cabeça).

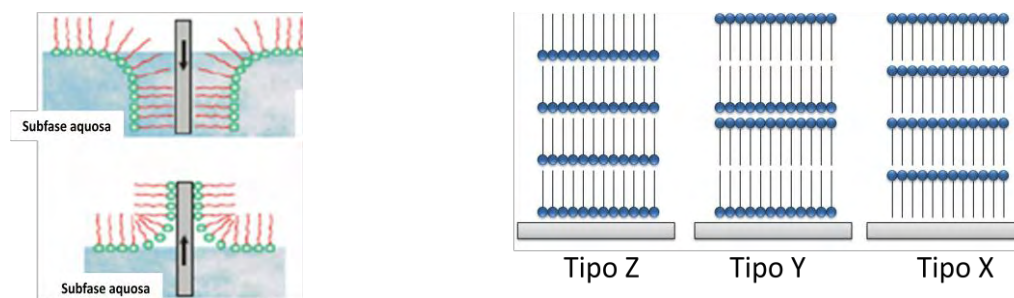


Figura 3. 3. Transferência da monocamada para substrato hidrofóbico ou hidrofílico e tipos de deposição: X, Y e Z para obtenção de filme de Langmuir-Blodgett, (adaptado de PETTY, 1996).

Um parâmetro importante no momento da deposição do filme de Langmuir é a taxa de transferência, que consiste na razão entre a área da monocamada transferida da interface ar-água e a área do substrato. A deposição é considerada com transferência eficiente quando esta taxa é igual a 1, ou seja, existe a mesma proporção entre as áreas da monocamada e substrato.

3.1.3. Filmes de Langmuir-Blodgett obtidos a partir de complexos β -dicetonatos

Os primeiros estudos realizados no país para a conformação dos complexos β -dicetonatos de európio em filmes LB apresentaram propriedades luminescentes mesmo quando na forma de filmes finos e organizados (MEDEIROS; SERRA; ZANIQUELLI, 1994). Posteriormente, o luminóforo [Eu(tta)₃(phen)], que apresenta o mecanismo de efeito antena já conhecido para sólidos, também foi investigado quanto as propriedades luminescentes de filmes organizados (GAO, et al., 1996). Para este caso, entretanto, foi necessária a utilização de diferentes subfases, uma vez que a estrutura molecular do complexo não apresenta grupos que promovem a organização na interface ar-água.

Em 1997 Dong-Jin Qian e colaboradores relataram sobre a síntese de complexo beta-dicetonato de európio na interface ar-água através da adição de solução de beta-dicetona tta em subfase de EuCl₃ na razão molar 4:1 (ligante:metal); o adequado controle do pH da subfase entre 5-7 foi determinante para a formação do complexo e estabilidade da monocamada. Medidas da fotoluminescência destes filmes evidenciaram emissões características do íon európio, indicando a formação do complexo de estequiometria Na⁺[Eu(tta)₄]⁻. Neste trabalho, as condições estabelecidas foram determinantes para a funcionalização do complexo Na⁺[Eu(tta)₄]⁻, devido ao equilíbrio das espécies presentes na subfase e monocamada.

Segundo a estratégia proposta por Xiang e colaboradores (1996) monocamadas de [Eu(tta)₃(phen)] obtidas em diferentes subfases: 1) contendo água, 2) saturada com [Eu(tta)₃(phen)] e 3) saturada com phen, tta e [Eu(tta)₃(phen)] resultaram em isotermas com perfis distintos. A presença de componentes na subfase levou a obtenção de filmes LB, possibilitando o estudo de filmes moleculares orientados desses complexos funcionalizados.

O interesse do comportamento das propriedades fotoluminescentes de complexos de lantanídeos tem sido largamente estudado devido às peculiaridades, tais como: elevado tempo de vida e bandas de emissões discretas que são dependentes da

transferência de energia intra ou intermoleculares dos ligantes para os íons metálicos (MALTA, et al., 1997). Destaca-se que a peculiaridade da técnica de LB para obtenção dos filmes permite a separação das moléculas e orientação dos compostos em sistemas organizados molecularmente. Devido aos objetivos desta tese, temos que as investigações das propriedades ópticas diferenciadas em sistema molecular organizado bem como a caracterização estrutural são de grande importância para que novos dispositivos ópticos sejam construídos. Em busca de diferentes artifícios empregados para garantir a formação da monocamada, e propriedades fotoluminescentes de filmes finos, neste trabalho exploramos a **funcionalização de moléculas** e a preparação de **filmes mistos**.

3.1.4. Funcionalização de moléculas

A funcionalização de moléculas consiste na seleção de ligantes e moléculas que possam reagir e que apresentem características desejadas à organização e/ou propriedade de interesse. A funcionalização de complexos, por exemplo, pode ocorrer em reação prévia à dispersão do filme ou até do mesmo na interface líquido-ar, pela dispersão em separado do complexo / ou ligantes contidos na subfase (PETTY, 1966).

Recentemente Gomes, et al., 2008, reportaram sobre a síntese e caracterização dos complexos $[\text{Eu}(\text{hdacac})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}(\text{hdacac})_6(\text{phen})]$ e $[\text{Eu}(\text{hdacac})_6(\text{tta})]$, onde hdacac = 3-hexadecilpentano-2,4-diona, phen = 1,10-fenantrolina e tta = tenoiltrifluoracetona. Neste trabalho, filmes de Langmuir foram obtidos em subfase contendo íons európio em diferentes concentrações. Apenas algumas transições características do íon európio foram observadas nos filmes LB contendo três camadas do complexo.

3.1.5. Filmes mistos de LB

O interesse na investigação de filmes moleculares constituídos por dois ou mais compostos é abordado em sistemas onde um dos compostos não se organiza separadamente. O procedimento usual para a formação de filmes mistos é partir de uma solução mista em solvente de espalhamento apropriado. As propriedades dessas monocamadas podem refletir exatamente a soma dos componentes quando em filmes separados; nestes casos os componentes são imiscíveis e obedece a equação:

$$\mathbf{A}_{12} = \mathbf{N}_1\mathbf{A}_1 + \mathbf{N}_2\mathbf{A}_2 \quad (11)$$

Com A_{12} igual a área molecular média do filme misto, N_1 e N_2 são as frações molares dos componentes 1 e 2 e A_1 e A_2 são as áreas moleculares obtidas dos filmes dos componentes puros.

Um desvio no comportamento da monocamada mista baseada nesta equação pode ser atribuído à miscibilidade do filme. Por exemplo, quando os componentes são imiscíveis, a monocamada mista colapsará na mesma pressão superficial independente da composição. Se os componentes forem miscíveis, a pressão de colapso variará com a composição (FERREIRA, et al., 2005).

A organização das moléculas em filmes LB (nanoestruturados) pode gerar propriedades bastante distintas daquelas observadas para o mesmo material ou em outras formas, como em filmes mais espessos ou pastilhas. No caso de filmes mistos, o contato das moléculas de componentes diferentes pode provocar interações que também não ocorrem em outros tipos de filmes mistos e diferem consideravelmente das propriedades do material em separado (FERREIRA, et al., 2005).

A interação ainda no filme de Langmuir, sobre subfase aquosa, pode ser identificada mesmo para compostos macromoleculares. Há duas possibilidades principalmente para filmes mistos com 2 componentes: i) separação de fases entre os componentes, caso em que a área por molécula varia linearmente com a concentração relativa dos componentes. Neste caso, não há interação em nível molecular entre os componentes; ii) com interação em nível molecular, e não havendo miscibilidade ideal, a área por molécula não varia linearmente com a concentração relativa.

Para a obtenção de filmes mistos, utiliza-se a molécula de interesse e um surfactante com longa cadeia alquílica. Neste caso, a adição do surfactante facilita o processo de deposição e orientação dos filmes (FERREIRA, et al., 2005). Em 1999, Huang e colaboradores estudaram monocamadas do complexo $[Eu(tta)_3(topo)_2]$, com subfase saturada contendo tri-n-octilfosfinóxido (topo) e ácido esteárico em variadas razões molares. Foram obtidos filmes de Langmuir miscíveis, principalmente para menores quantidades de ácido esteárico.

Muitos trabalhos encontrados na literatura exploram a possibilidade de obtenção de filmes de Langmuir utilizando diferentes artifícios tais como (i) incorporação de surfactantes e/ou cátions na subfase aquosa (QIAN, et al., 1998); (ii) modificação do pH da subfase (QIANG; NAKAHARA; FUKUDA, 1995) e (iii) otimização de fatores como concentração da solução do complexo, tempo necessário para evaporação do

solvente e/ou cinética reacional, velocidade de imersão do substrato e/ou compressão das barreiras, dentre outros (ROBERTS, G., 1990).

3.1.5. Interações intermoleculares

As interações entre as moléculas que compõem a monocamada são ditadas pelo caráter dos grupos constituintes de sua estrutura assim como pela constituição da subfase na qual está dispersa. A medida da rigidez desta monocamada tem origens nas mais importantes forças entre as moléculas, apresentadas na Tabela 3. 1 (ATKINS, JONES, 2006). Nesta estão indicadas os tipos de interação interiônicas / intermoleculares assim como a ordem de grandeza energética relativa às espécies participantes.

Tabela 3. 1 Forças interiônicas / intermoleculares e energia típica existente entre as espécies que interagem. (ATKINS, JONES, 2006)

| Tipo de interação | Energia típica em kJ mol⁻¹ | Espécies que interagem |
|--------------------------|--|--|
| Íon-íon | 250 | Somente íons |
| Íon-dipolo | 15 | Íons e moléculas polares |
| Dipolo-dipolo | 2 e 0,3 | Moléculas polares estacionárias ou não |
| London (dispersão) | 2 | Todos os tipos de moléculas |
| Ligação de hidrogênio | 20 | N, O, F e átomo de hidrogênio |

As interações entre íons e espécies portadoras de carga promovem as características comuns de íons dissolvidos em solventes polares, tais como as possíveis de acontecerem no sistema de estudo proposto: subfase aquosa e complexos β -dicetonatos. Apesar da baixa energia associada entre estas, o tamanho do íon e sua carga controlam a extensão do efeito de hidratação.

As atrações ocasionadas pelas diferentes densidades eletrônicas de moléculas polares resultam nas interações denominadas dipolo-dipolo, estas apresentam energia potencial que variam em função do meio gasoso ou líquido por exemplo. As moléculas que compõem a subfase estão mais próximas e a energia necessária para separá-las depende da competição entre as interações das próprias moléculas da subfase em relação ao caráter e reatividade da monocamada.

Em se tratando das possíveis interações entre as cadeias alquílicas das espécies dispersas em filmes mistos, as forças de London, que são geradas por momentos de dipolo induzido, são as mais notáveis delas. Para estes casos, o aumento das forças intermoleculares é favorecido pela habilidade da aproximação entre as moléculas de cadeia longa.

O outro tipo de interação importante para este estudo é a ligação de hidrogênio, esta é caracterizada pelos compostos de hidrogênio de não-metals eletronegativos com no mínimo um par isolado, tais como a de átomos de hidrogênio ligados a átomos de oxigênio, nitrogênio e flúor. Nesta ligação o hidrogênio com carga parcial positiva pode interagir com um par isolado do composto rico em elétrons.

Em especial para este trabalho não somente as ligações de hidrogênio, mas também as interações intermoleculares são as responsáveis pela estabilidade da monocamada e eficiência na transferência desta para o substrato. A revisão apresentada por Binnemans em 2005 relata sobre diversos estudos que utilizam ainda de grupos específicos para promover tais interações intermoleculares, tais como os complexos que utilizam grupos CF_3 .

3.2. Objetivo específico

Investigar as propriedades das estruturas dos complexos tetrakis β -dicetonatos de európio objetivando conformá-los em filmes organizados através da técnica de Langmuir-Blodgett. Estudar as propriedades fotoluminescentes dos filmes estruturados.

3.3. Experimental

Foram estudadas monocamadas da série de complexos do tipo $Q[Eu(bmdm)_4]$ cujo procedimento experimental está apresentado no Capítulo 1. Já para a série $Q[Eu(tta)_4]$ um sistema em especial foi investigado sobretudo devido as interações estabelecidas entre os grupos substituintes da β -dicetona tta e do contra-íon didodecildimetilamônio cuja estrutura é apresentada na Figura 3. 4 $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$.

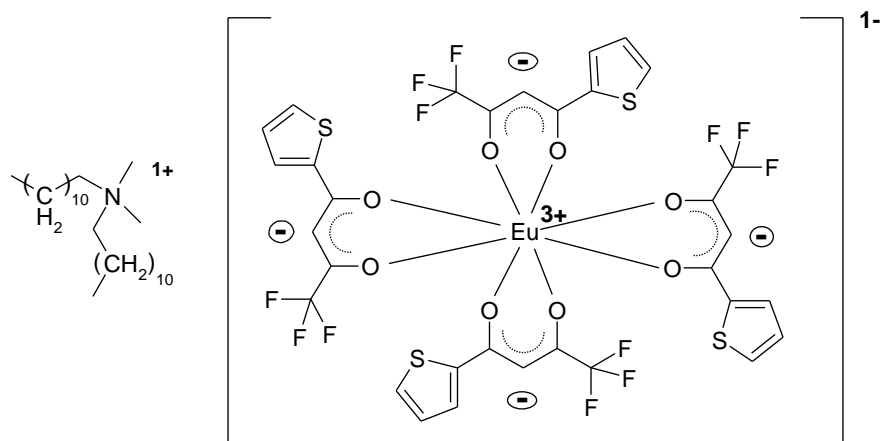


Figura 3. 4 Estrutura do complexo $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$.

3.3.1. Obtenção das monocamadas e filmes de LB

Para a investigação das monocamadas, soluções dos complexos aniônicos $Q[Eu(bmdm)_4]$ em clorofórmio foram preparadas em condições distintas: i) Filme puro: 200 μL de solução $0,65 \text{ mg mL}^{-1}$ espalhado em subfase aquosa ii) Filme misto: espalhamento de solução contendo ácido esteárico na razão molar (1:1) e (1:3), complexo:ácido esteárico. As monocamadas do complexo $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ foram estudadas a partir do espalhamento de 200 μL de solução $0,53 \text{ mg mL}^{-1}$.

Para o início da compressão das barreiras, sempre se esperava 10 minutos para a total evaporação do solvente CHCl_3 , a velocidade de compressão foi mantida constante em 10 mm min^{-1} . Os filmes de Langmuir do complexo $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ foram transferidos através do modo de deposição tipo Y para substratos de quartzo hidrofílicos, em pressão de superfície mantida a 19 mN m^{-1} , no intervalo de velocidade de $7,5\text{-}10 \text{ mm min}^{-1}$. Todos os experimentos foram realizados a temperatura de $(25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C})$.

3.3.2. Processo de limpeza dos substratos

Para limpeza dos substratos foi utilizada solução 5 % de extran, água deionizada, acetona e álcool isopropílico. O processo foi dividido em três etapas:

1) Os substratos foram aquecidos por 10 minutos em solução contendo água deionizada e solução 5 % de extran; para limpeza efetiva dos substratos, utilizou-se ultra-som por 10 minutos.

2) Foram realizadas imersões dos substratos em soluções de 2.1) acetona e 2.2) álcool isopropílico, seguido de aquecimento por 10 minutos;

3) Para finalizar o procedimento, os substratos foram mantidos em estufa a 100 °C durante 30 minutos.

3.3.3. Processo de hidrofilição do substratos

O processo de hidrofilição foi realizado através de três etapas de imersão:

1) Solução contendo 200 mL de peróxido de hidrogênio, 20 mL de hidróxido de amônio e 20 mL de água destilada. Esta mistura foi aquecida e mantida a 80 °C durante 10 minutos.

2) Solução de acetona seguido de aquecimento por 10 minutos a 80 °C.

3) Solução de álcool isopropílico, seguido de aquecimento por 10 minutos a 80 °C.

3.4. Materiais e métodos

As isotermas de pressão de superfície versus área (π -A) e filmes de Langmuir-Blodgett (LB) foram obtidas em cuba KSV modelo 3000. Para compor a subfase utilizou-se de um sistema Milli-Q para produção de água ultra pura com resistividade de 18,2 M Ω cm.

Para a interpretação e proposta do modelo estrutural do complexo β -dicetonato $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$, foi estabelecido um trabalho de colaboração com o mestre Jorge Henrique Santos Klier Monteiro – IQ Unesp Araraquara. Foram realizados cálculos para otimização da geometria do estado fundamental calculada a partir do programa MOPAC2009, usando as palavras chave: *AMI*, *SPARKLE*, *XYZ*, *BFGS*, *PRECISE*, *GNORM=0*, *CHARGE=0*.

Os espectros de fotoluminescência do filme de LB foram obtidos em espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon modelo FL3-222, utilizando fonte contínua de Xe, potência 450 W, como fonte de excitação, modo *front face*.

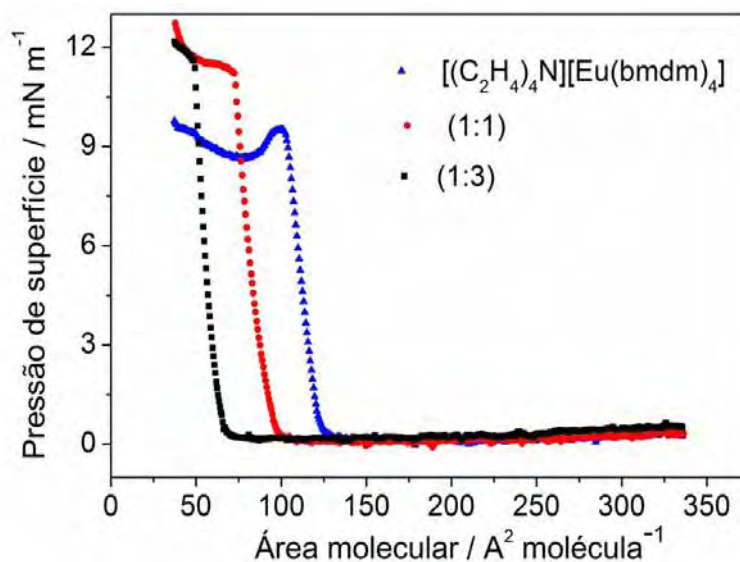
3.5. Resultados e discussões

3.5.1. Isotermas (π -A) dos complexos Q[Eu(bmdm)₄]

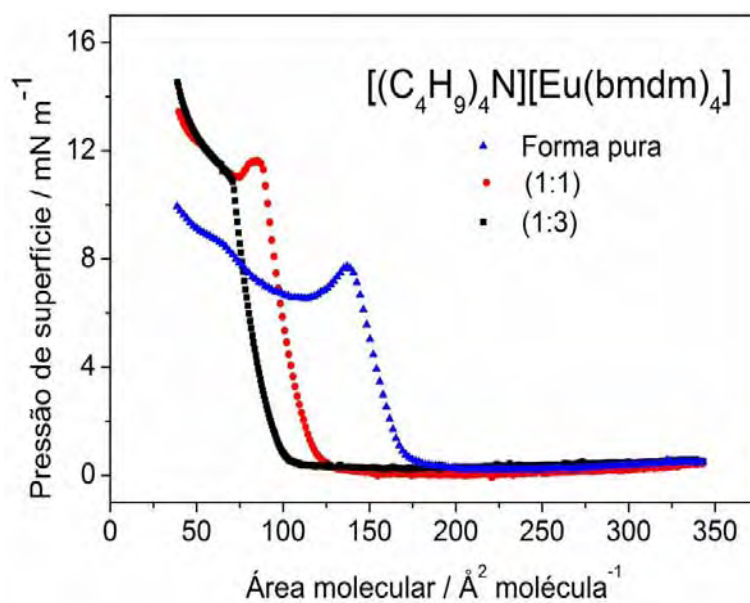
As isotermas (π -A) dos complexos obtidos a partir da β -dicetona bmdm e contra-íon Q⁺ = tetraetilamônio, tetrabutílamônio ou didodecildimetilamônio, Figura 3.5 apresentam pressões de colapso da ordem de 6 a 18 mN m⁻¹.

Os baixos valores obtidos para o colapso das monocamadas revelam que mesmo na presença de ácido esteárico, as pressões são equivalentes as estruturas que apresentam bastante impedimento estérico, associadas neste caso a presença dos grupos

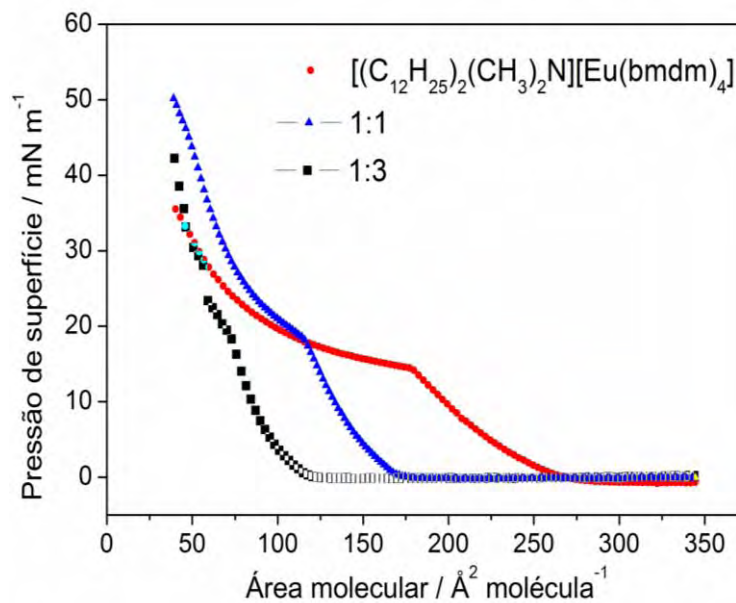
terc-butil e metoxi da estrutura da β -dicetona bmdm. O acréscimo de ácido esteárico favorece a formação de filmes mais condensados, já que as pressões de filmes mistos aumentam em até 4 mN m^{-1} . A Tabela 3 apresenta os valores da Área molecular, pressão de colapso e redução da área molecular da série de complexos $Q[\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$.



(a)



(b)



(c)

Figura 3. 5 Monocamadas dos complexos $[(C_2H_5)_4N][Eu(bmdm)_4]$, $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ e $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(bmdm)_4]$ obtidas em condições distintas: forma pura, e razões molares (1:1) e (1:3), complexo:ácido esteárico.

Os resultados apresentados na Tabela 3. 2 indicam a baixa estabilidade das monocamadas desta série de complexos que é atribuída aos valores de pressão de colapso e a perda de material para a subfase. A transferência destas monocamadas para o substrato torna-se, portanto inviável.

Tabela 3. 2 Área molecular, pressão de colapso e redução da área molecular da série de complexos Q[Eu(bmdm)₄].

| Monocamada | Área molecular / Å ² Molécula ⁻¹ | | | Pressão de colapso / mN m ⁻¹ | | | % Redução da área molecular a 5 mN m ⁻¹ durante 1 hora | | |
|---|--|--------|--------|---|-------|-------|---|-------|-------|
| | Puro | (1:1) | (1:3) | Puro | (1:1) | (1:3) | Puro | (1:1) | (1:3) |
| [(C ₂ H ₅) ₄ N][Eu(bmdm) ₄] | 125,81 | 97,55 | 65,15 | 9,54 | 11,29 | 11,02 | 8,57 | 14,14 | 6,45 |
| [(C ₄ H ₉) ₄ N][Eu(bmdm) ₄] | 169,02 | 114,53 | 94,66 | 8,03 | 12,72 | 12,34 | 9,23 | 13,31 | 7,43 |
| [(C ₁₂ H ₂₅) ₂ (CH ₃) ₂ N][Eu(bmdm) ₄] | 244,83 | 168,69 | 110,88 | 14,73 | 18,50 | 19,12 | 9,44 | 6,68 | 12,54 |

3.5.2. Proposta de estrutura do complexo $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ com base em modelo teórico semi-empírico

A geometria do estado fundamental, Figura 3. 6 (a) e Figura 3. 6 (b) foi calculada usando Sparkle/AM1 (FREIRE, R.O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. 2005) implementado no programa MOPAC2009 (STEWART, J. J. P. 2009).

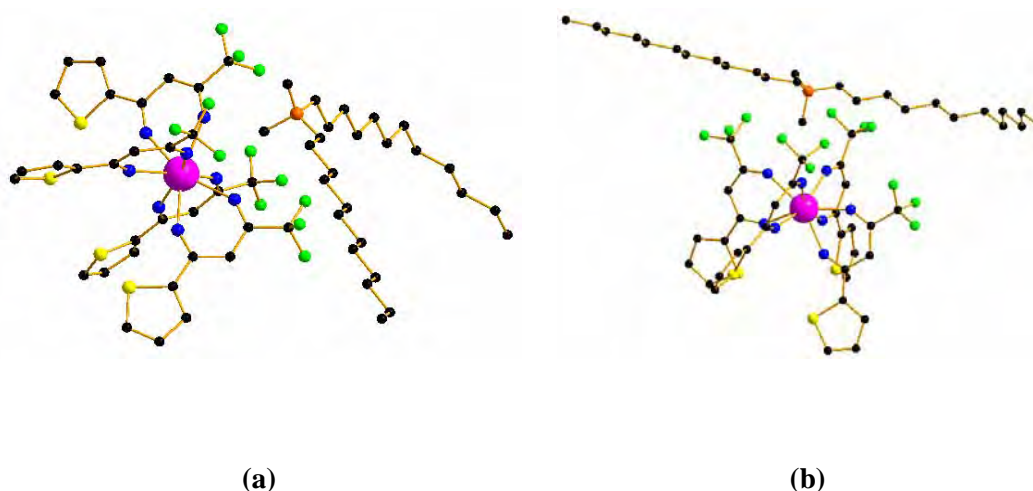


Figura 3. 6 Estrutura do complexo $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ obtida pelo modelo Sparkle/AM1 em diferentes orientações (a) e (b).

Os parâmetros de estrutura do poliedro de coordenação são dados pela distância entre o íon európio e ligantes, o ângulo entre o eixo z e o átomo ligante (θ) e o ângulo de projeção do vetor r no plano xy e eixo x (Φ). Estes parâmetros estão apresentados na Tabela 3. 3. A distância média obtida, através do Sparkle / AM1, para a ligação Eu-O (tta) é de 2,3926 Å enquanto que a obtida por difração de raios X do monocristal é de 2,3243 Å (WHITE, 1976).

Tabela 3. 3 Coordenadas polares do complexo $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ obtida através do Sparkle/AM1.

| Ligação | d / Å | $\theta / ^\circ$ | $\Phi / ^\circ$ |
|---------|--------|-------------------|-----------------|
| Eu – O | 2,3900 | 52,4067 | 12,7520 |
| Eu – O | 2,3985 | 110,1695 | 38,9062 |
| Eu – O | 2,3894 | 38,8837 | 129,9425 |
| Eu – O | 2,3992 | 100,7131 | 117,2390 |
| Eu – O | 2,3904 | 105,1817 | 197,3511 |
| Eu – O | 2,3865 | 59,2270 | 241,3851 |
| Eu – O | 2,3981 | 162,7340 | 286,9074 |
| Eu – O | 2,3884 | 101,2022 | 307,3688 |

A estrutura obtida pelo Sparkle/AM1 mostra que todos os grupos CF_3 , com caráter de densidade negativa estão direcionados para interagir com os átomos de nitrogênio (parte positiva, do contra-íon).

A distância entre o átomo de nitrogênio e grupos CF_3 , e entre N^+ e Eu^{3+} são mostradas na Figura 3. 7. A distância entre nitrogênio e flúor confirma que há forte interação do tipo íon-dipolo entre estas espécies.

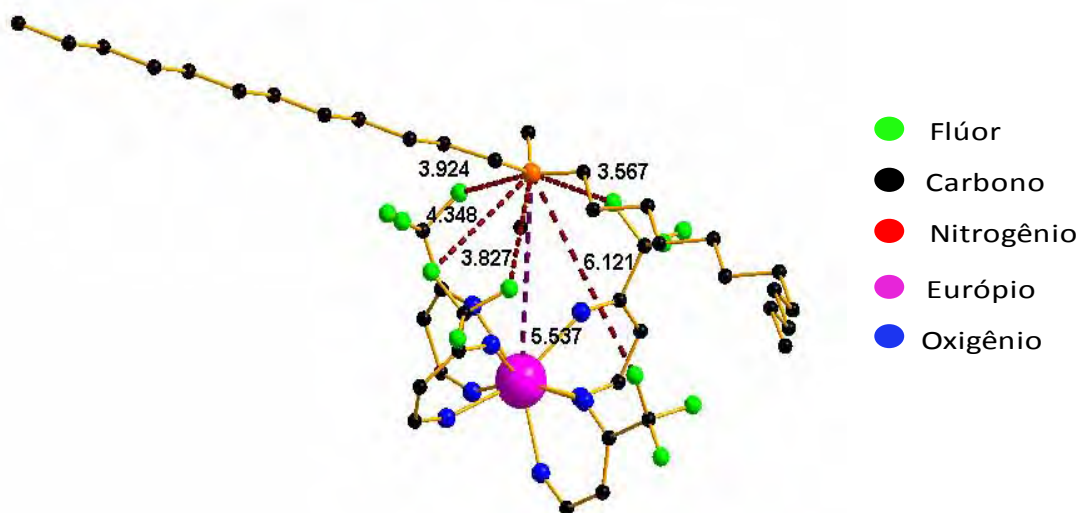


Figura 3. 7 Distâncias (Å) entre N^+ e grupos CF_3 , e entre N^+ e Eu^{3+} do complexo $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$ (Para melhor visualização da estrutura, os anéis tiofeno foram omitidos).

3.5.3. Filmes de Langmuir e de Langmuir-Blodgett obtidos a partir do complexo $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$

As interações elucidadas pelo modelo estrutural foram importantes para a motivação deste trabalho, sobretudo devido à possibilidade de organização das moléculas segundo as diferenças de densidade eletrônica dos grupos presentes. Em especial, o caráter anfifílico do contra-íon foi determinante para o estudo de monocamadas de Langmuir e filmes de LB.

A isoterma (π -A) do complexo $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$, Figura 3. 8, apresenta pressão de superfície próxima de 40 mN m^{-1} registrada no final da compressão das barreiras. Segundo o perfil da inclinação da isoterma, atribui-se que o filme é bastante compressível e apresenta a fase Líquido-Expandida (LE).

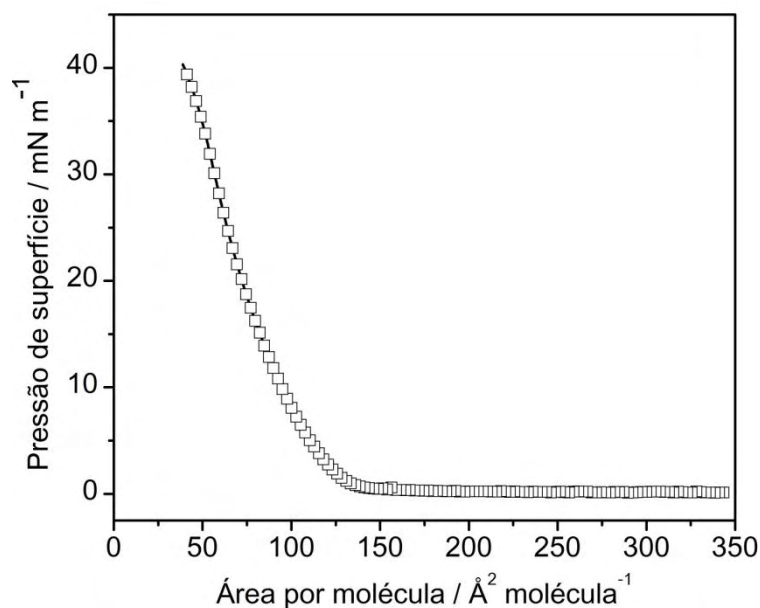


Figura 3. 8. Isoterma de pressão de superfície versus área da monocamada do complexo $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$.

A partir da estrutura do complexo, pode-se afirmar que a longa cadeia alquílica do grupo didodecil proveniente do contra-íon está posicionada para o ar e organizada de forma paralela uma com a outra. Além disso, a parte hidrofílica do complexo (grupos carbonil coordenados ao centro metálico, e grupo N^+) está posicionada para interagir como a subfase aquosa ou até mesmo pode estar imersa na mesma. Como a proposição do modelo teórico mostrado na seção anterior **3.5.1.**, os grupos CF_3 do ligante tta são entidades que interagem com o grupo didodecil do contra-íon. Outros grupos CF_3 ainda podem estabelecer ligações com a subfase aquosa, favorecendo a estabilidade do filme.

A área crítica extrapolada a partir da parte íngreme da isoterma de superfície foi de 125 \AA^2 . Este valor é consistente com áreas já estudadas para compostos beta-dicetonatos, da ordem de 110 \AA^2 relatados (HUANG, et al., 1994; LEON, et al. 2010). Observa-se que a quantidade de átomos de carbono presente na estrutura do contra-íon não é assumida como determinante para a organização, uma vez que a área calculada é da ordem de 125 \AA^2 , assim como já relatado em outros estudos que apresentam importantes interações do centro metálico com a subfase aquosa (HUANG, et al., 1990).

A proposição do empacotamento da monocamada é feito primeiramente segundo as interações do grupo carbonil e centro metálico e sucessivamente outros grupos que interagem até a formação da monocamada de Langmuir. Para a melhor compreensão do tipo de empacotamento e interações destes grupos depende da utilização de outras técnicas de caracterização, que ainda podem ser exploradas posteriormente.

Apesar de trabalhos citarem a utilização de moléculas coadjuvantes para a promoção do aumento da estabilidade e organização da monocamada de Langmuir; para este estudo com o complexo $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ esta prática não foi realizada, principalmente devido ao interesse na investigação das propriedades ópticas do filme LB, uma vez que a supressão da luminescência pode ser facilitada pela presença de outros grupos anfifílicos, tais como: moléculas de ácido esteárico, araquídico, dentre outros. Em especial os grupos presentes neste complexo foram suficientes para garantir a obtenção de filmes com pressão de superfície adequada à transferência para substrato.

Três ciclos de compressão e descompressão das barreiras foram realizados a velocidade de 10 mm min^{-1} até atingirem a pressão de 19 mN m^{-1} . Os resultados apresentados na Figura 3. 9 indicam que as interações intramoleculares durante estes processos de três ciclos sucessivos são reversíveis, já que não se observa qualquer alteração na área molecular da monocamada.

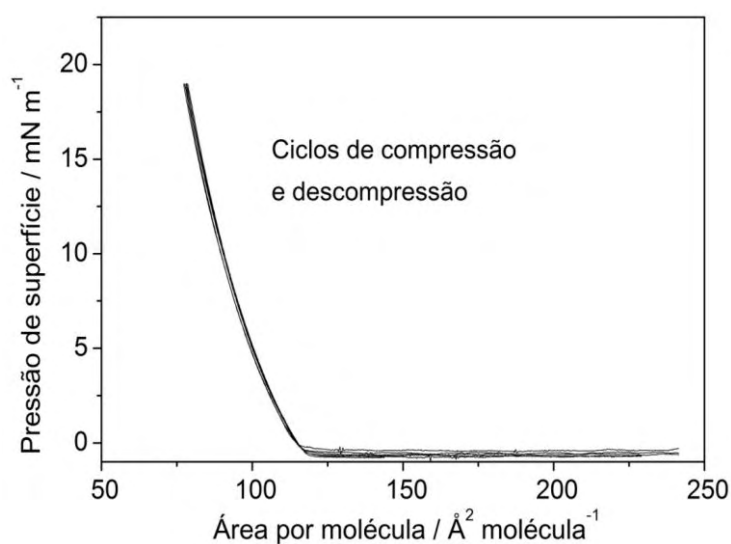


Figura 3. 9 Ciclos de compressão e descompressão da monocamada do filme do complexo $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$, realizada três vezes.

O experimento da compressão da monocamada até a pressão de superfície contida no intervalo de região líquido-condensada do filme ($\sim 20 \text{ mN m}^{-1}$) também foi investigado para o filme de Langmuir do complexo $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$, este designa-se por estabilidade do filme. Na Figura 3. 10 (a) observa-se que a monocamada é bastante estável em subfase aquosa, já que apenas 1,7 % do material é solubilizado na subfase ou sofre rearranjo da estrutura, Figura 3. 10 (b). Observa-se que no início do experimento existe a maior inclinação da curva, indicativa de maior perda relativa de massa.

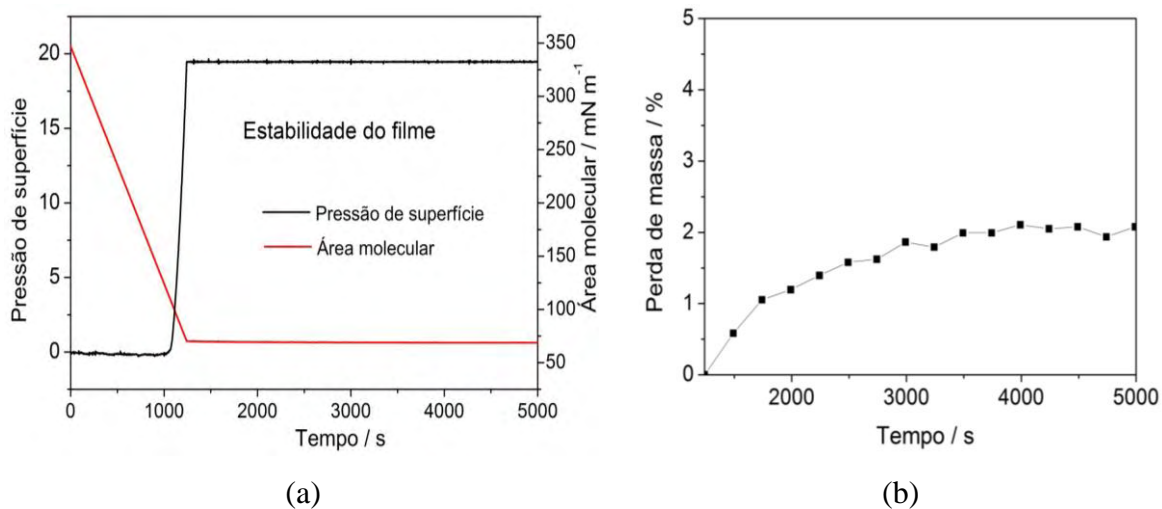


Figura 3. 10 Curva de estabilidade de pressão de superfície e área molecular versus tempo (a). Perda de massa em % em função do tempo em segundos (b).

Filmes de LB do tipo Y foram transferidos a pressão de superfície estabelecida em 19 mN m^{-1} para substratos hidrofílicos no intervalo de velocidade de imersão e emersão de $7,5\text{-}10 \text{ mm min}^{-1}$. As taxas de transferência foram da ordem de um, resultado que indica eficiente deposição da monocamada.

Para a obtenção dos espectros de emissão de filmes LB contendo diferentes números de camadas depositadas, foi monitorado a $\lambda_{\text{exc.}} = 307 \text{ nm}$. Na Figura 3. 11 estão apresentados os espectros de emissão de filmes LB contendo diferentes números de camadas, (19, 29 e 39 camadas). A transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ observada em 618 nm apresentam espectros de emissão com baixa intensidade quando comparada aos espectros do complexo na forma de pó, apresentadas no Capítulo 1.

A variação de intensidade é atribuída à menor quantidade de centros luminescentes e as diferentes condições experimentais utilizadas para a aquisição dos espectros, tais como: o incremento, o tempo de integração e as fendas de excitação e emissão também podem ser relacionadas ao alargamento da banda da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$.

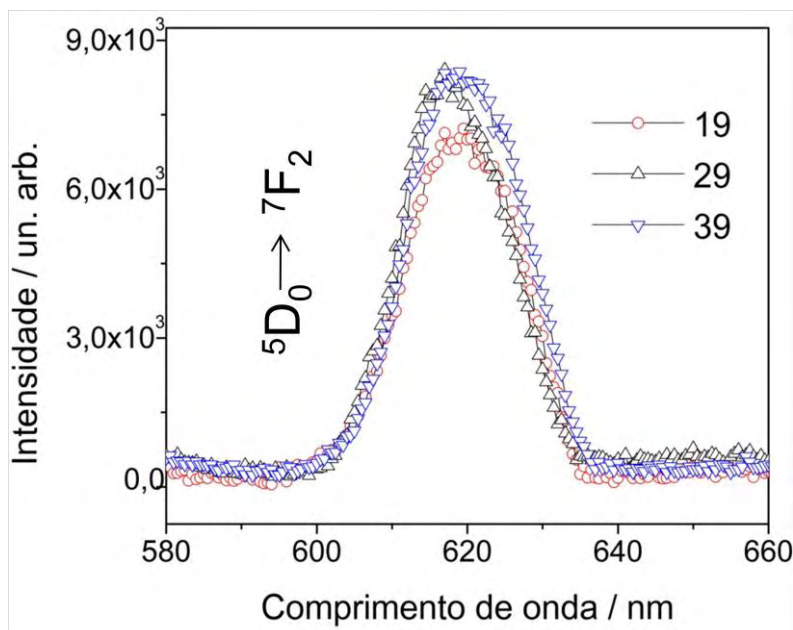


Figura 3. 11 Espectros de emissão dos filmes do complexo $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2]N[Eu(tta)_4]$ monitorados com $\lambda_{exc.} = 307$ nm. Os filmes caracterizados apresentam diferentes números de camadas: 19, 29 e 39.

A relação do número de camadas depositadas versus área da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ apresenta dependência linear confirmado pelo fator de correlação linear calculado em 0,996 conforme indicado pelo gráfico da Figura 3. 12.

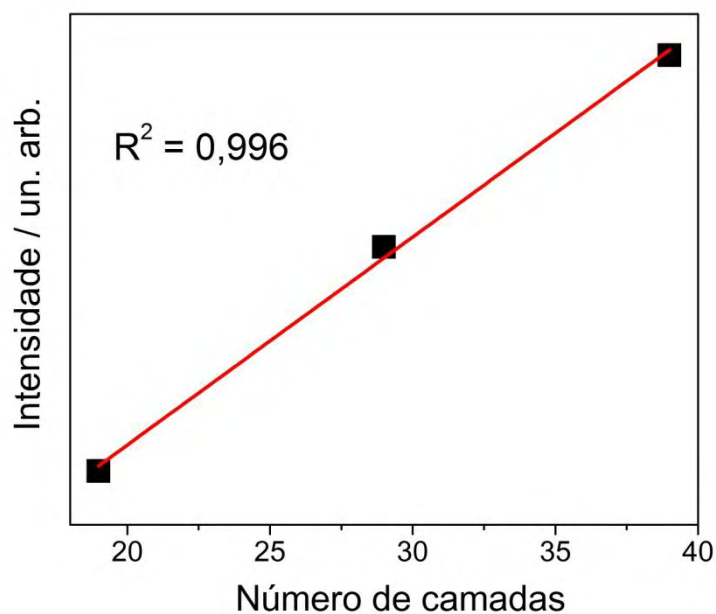


Figura 3. 12 Área da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ versus número de camadas.

3.6. Conclusões parciais do Capítulo 3

As monocamadas da série de complexos tetrakis β -dicetonatos de európio apresentam características distintas de acordo com o contra-íon e grupos substituintes das β -dicetonas.

O impedimento estérico dos grupos presentes no ligante bmdm (terc-butil e metoxi) é suficiente para provocar o colapso das monocamadas no intervalo de (8-18 mN m⁻¹). Até mesmo os filmes mistos obtidos com a adição de ácido esteárico não apresentam isotermas com duas regiões de colapso distintas.

As interações inter/intramoleculares provenientes da estrutura do contra-íon e ligante β -dicetona (tta) propiciam a facilidade da conformação do complexo [(C₁₂H₂₅)₂(CH₃)₂N][Eu(tta)₄]. A utilização do modelo semi-empírico como ferramenta para a obtenção da estrutura otimizada é de grande interesse para a interpretação dos resultados experimentais devido a compreensão da orientação dos grupos CF₃ em relação a densidade positiva do complexo (grupos carbonil coordenados ao centro metálico e átomo de nitrogênio do contra-íon).

Altas pressões de superfície da ordem de 40 mN.m⁻¹ revelam que os filmes do complexo [(C₁₂H₂₅)₂(CH₃)₂N][Eu(tta)₄] são estáveis e dependem preferencialmente de interações do grupo carbonil e centro metálico, devido a área molecular calculada em 125 Å².

Filmes LB do tipo Y contendo diferentes números de camadas apresentam emissões características atribuída à transição ⁵D₀ → ⁷F₂. A dependência linear da área desta transição versus número de camadas revela que a deposição da monocamada do complexo [(C₁₂H₂₅)₂(CH₃)₂N][Eu(tta)₄] é homogênea e uniforme.

Considerações finais e perspectivas

Considerações finais e perspectivas

O estudo tratado nesta tese relata sobre a importância da substituição de grupos β -dicetonatos aliada às propriedades espectroscópicas de lantanídeos. O planejamento da síntese dos compostos contendo diferentes contra-ions e β -dicetonas pode ser fundamentado em adaptações de procedimento experimental já descrito na literatura. Os complexos apresentaram estequiometrias estabelecidas em: $Q[Eu(\beta\text{-dic.})_4]$ onde Q^+ = tetraetilamônio, tetrabutílamônio ou didodecildimetilamônio, e $\beta\text{-dic}$ = tenoiltrifluoracetona ou butulmetoxidibenzoilmentano. Os valores de nível tripleto determinados para os ligantes demonstram que estes podem transferir energia eficientemente para o nível emissor do íon európio.

Os complexos de európio foram estudados quanto às propriedades fotoluminescentes, e cálculos de parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 . Os parâmetros confirmam que as séries de complexos de tta e bmdm apresentam tendências distintas. Para os complexos da série de tta ocorre o aumento dos valores dos parâmetros Ω_2 com o aumento da cadeia do contra-íon justificado em função da menor simetria da série de complexos de tta. Para os complexos contendo o ligante bmdm verifica-se exatamente o inverso, ou seja, com o aumento da cadeia carbônica do contra-íon ocorre a diminuição do parâmetro Ω_2 devido à presença dos grupos terc-butil que promovem interações entre estes e os grupos alquil do contra-íon da classe Q^+ , interação que leva ao aumento da simetria dos sistemas. Os efeitos de longo alcance determinados pelo parâmetro Ω_4 indicam que o sistema se torna mais simétrico com o aumento da cadeia carbônica do contra-íon para o caso da série de compostos do ligante bmdm. A eficiência quântica e tempos de vida do estado excitado diminuem em função da quantidade de átomos de carbonos.

Dispositivos eletroluminescentes de complexos β -dicetonatos obtidos a partir do ligante bmdm, foram montados e caracterizados segundo as propriedades elétricas e luminescentes. Os dispositivos constituídos pela camada emissora do complexo $[(C_4H_9)_4N][Eu(bmdm)_4]$ apresentaram tensões de operação de 14 V com máximo em 26 V. A partir da eletroluminescência deste dispositivo pode-se determinar os valores de luminância de $0,689 \text{ cd m}^{-2}$ e eficiência extrínseca de $0,01 \text{ cd/A}$, os baixos valores foram neste trabalho associados aos grupos portadores de carga provenientes da espécie aniônica que compõe a camada emissora dos dispositivos.

A iniciativa de estudar complexos na forma de filmes nos encorajou a optar pela escolha de uma técnica que permitisse a obtenção de filmes organizados; como já conhecida, a técnica de Langmuir-Blodgett oferece a possibilidade de organização de filme em subfase aquosa através da interação entre as moléculas na superfície da água e surfactantes. As monocamadas da série de complexos tetrakis β -dicetonatos de európio apresentam características distintas de acordo com o contra-íon e grupos substituintes das β -dicetonas, o impedimento estérico dos grupos presentes no ligante bmdm_(terc-butil e metoxi) por exemplo, são suficientes para provocar o colapso das monocamadas no intervalo de (8-18 mN m⁻¹), até mesmo os filmes mistos obtidos com a adição de ácido esteárico não apresentam isotermas com duas regiões de colapso distintas.

As interações inter/intramoleculares provenientes da estrutura do contra-íon e ligante β -dicetona (tta) propiciam a facilidade da conformação do complexo [(C₁₂H₂₅)₂(CH₃)₂N][Eu(tta)₄]. A utilização do modelo semi-empírico como ferramenta para a obtenção da estrutura otimizada é de grande interesse para a interpretação dos resultados experimentais devido a compreensão da orientação dos grupos CF₃ em relação a densidade positiva do complexo_(grupos carbonil coordenados ao centro metálico e átomo de nitrogênio do contra-íon). Altas pressões de superfície revelam que os filmes do complexo [(C₁₂H₂₅)₂(CH₃)₂N][Eu(tta)₄] são estáveis e dependem preferencialmente de interações do grupo carbonil e centro metálico. Filmes LB do tipo Y contendo diferentes números de camadas apresentam emissões características atribuída à transição ⁵D₀→⁷F₂. A dependência linear da área desta transição versus número de camadas revela que a deposição da monocamada do complexo [(C₁₂H₂₅)₂(CH₃)₂N][Eu(tta)₄] é homogênea e uniforme.

Os resultados deste trabalho nos motivam a investigação de diferentes sistemas de medida que traduzam os mecanismos envolvidos com as propriedades fotoluminescentes de filmes organizados. O monitoramento das propriedades luminescentes de filmes de Langmuir de compostos de coordenação em função da pressão exercida pelas barreiras para a confecção dos filmes é interessante para elucidar a dependência das propriedades luminescentes e dos mecanismos de transferência com as interações moleculares e o grau de organização do filme. Tais medidas podem ser realizadas pelo monitoramento *in situ* da luminescência dos filmes de Langmuir de compostos de coordenação luminescentes, quando excitados na região UV-vis do espectro eletromagnético. Esta proposta de trabalho do Laboratório de Materiais

Luminescentes IQ-Araraquara já conta com subsídio alcançado por PROJETO DE PESQUISA EDITAL MCT/CNPq N°. 14/2009 – UNIVERSAL.

Referências

- ADACHI, C.; TOKITO, S.; TSUTSUI, T.; SAITO, S. Electroluminescence in organic films with 3-layer structure. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 27, p. 269-271, 1998.
- ADATI, R. D.; LIMA, S. A. M.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI JÚNIOR, M. A new beta-diketone complex with high color purity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 418, p. 222-225, 2006.
- ARAÚJO, 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**, v. 88, p. 87-93, 2002.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 914 p.
- BAUER, H.; BLANC, J.; ROSS, D. L. Octacoordinate chelates of lanthanides, series of compounds. **Journal of American Chemical Society**, v. 86, p. 5125-536, 1964.
- BELLAMY, L. J.; BRANCH, R. F. The infra-red spectra of chelate compounds. Metal chelate compounds of beta-diketones and of salicylaldehyde. **Journal of the Chemical Society**, v. 76, p. 4491-4494, 1954.
- BINNEMANS, K. Rare-Earths beta-diketonates. In: _____. GSCHMEIDNER, K. Jr.; BÜNZLI, J.-C. G.; PECHARSKY, V. K. **Handbook on the physics and chemistry of Rare Earths**. Amsterdam: Elsevier, 2005. v. 35, cap. 225, p. 111-272.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. New York: Springer-Verlag Telos, 1994. 232 p.
- BLODGETT, K. B. Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface. **Journal of the American Chemical Society**, v. 57, p. 1007-1022, 1935.
- BLODGETT, K. B. ; LANGMUIR, I. Build-up films of barium stearate and their optical properties. **Physical Review**, v. 51, p. 964-982, 1937.

BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; CARVALHO, C. A. A.; MENEZES, J. F. S.; SOUZA, L. R.; FERRAZ, R. Luminescence investigation of Sm(III)-beta-diketones with sulfoxides, phosphine oxides and amides ligands. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, p. 293-297, 2002.

BRUNO, S. M. Synthesis, characterization and luminescence properties of MCM-41 impregnated with and Eu³⁺ β-diketonate complex. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 113, p. 453-462, 2008.

BUNZLI, J-C, G.; PIGUET, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. **Chemical Society Reviews**, v. 34, p. 1048-1077, 2005.

BURROWS, H. D.; MELO, J. S.; SERPA, C.; ARNAUT, L. G.; MIGUEL, M. G.; MONKMAN, A. P.; HAMBLETT, I.; NAVARATNAM, S. Triplet state dynamics on isolated conjugated polymer chains. **Chemical Physics**, v. 285, p. 3-11, 2002.

CEBIM, M. A. **Parâmetros espectroscópicos teóricos e experimentais do cintilador Gd₂O₂S:Ce³⁺,Pr³⁺**. 2008. 265 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

COTTON, S. The lanthanides: principles and energetics. In: _____. **Lanthanide and actinide chemistry**. 2nd ed. Hoboken: Wiley, 2006. Cap. 2, p. 9-22.

CROSBY, G. A.; WHAN, R. E.; ALIRE, R. M. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates - role of triplet state. **Journal of Chemical Physics**, v. 34, p. 743-748, 1961.

DAWSON, W. R.; KROPP, J. L.; WINDSOR, M. W. Internal-energy-transfer efficiencies in Eu³⁺ and Tb³⁺ chelates using excitation to selected ion levels. **Journal of Chemical Physics**, v. 45, p. 2410-2418, 1966.

DONG, J.; KONG, Z. Y.; HIROO, N.; KIOSHIGE, F. Monolayers of europium complex with different long chains and β-Diketonate ligands and their emission properties in Langmuir-Blodgett Films. **Langmuir**, v. 13, p. 5925-5932, 1997.

EMSLEY, J. The composition, structure and hydrogen-bonding of the beta-diketones. **Structure and Bonding**, v. 57, p. 147-199, 1984.

FERREIRA, M.; CAETANO, W.; ITRI, R.; TABAK, M.; OLIVEIRA JÚNIOR, O. N. Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). **Química Nova**, v. 28, p. 502-510, 2005.

FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle model for calculation of lanthanide complexes: AM1 parameters for Eu(III), Gd(III) and Tb(III). **Inorganic Chemistry**, v. 44, p. 3299-3310, 2005.

GAINES, G. L. Jr. **Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces**. New York: Interscience, 1966. 381 p.

GAO, X.; LIU, H. G.; ZHANG, K. Z.; YANG, Y. Crystallization in europium complex monolayers on a composite subphase. **Thin Solid Films**, v. 39, p. 39-42, 1996.

GOMES, L. F.; OLIVEIRA, K. T.; NERI, C. R.; SOUSA, P. C.; DA BIANCO, M. J.; RAMOS, A. P.; ZANIQUELLI, M. E. D.; SERRA, O. A. Luminescent Langmuir-Blodgett film of a new amphiphilic Eu^{3+} β -diketonate. **Journal of Luminescence**, v. 128, p. 1339-1347, 2008.

GUEDES, M. A. **Comportamento fotoluminescente dos ânions complexos tetrakis(β -dicetonatos) de íons terras-raras – Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+}** . 2007. 148 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

HAMADA, Y.; SANO, T.; FUJITA, M.; FUJII, T.; NISHIO, Y.; SHIBATA, K. Blue electroluminescence in thin-films of azomethin-zinc complexes. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 32, p. 511-513, 1993.

HAMMOND, G. S.; BORDUIN, W. G.; GUTER, G. A. Chelates of beta-diketones. enolization, ionization and spectra. **Journal of the American Chemical Society**, v. 81, p. 4682-4695, 1959.

HUANG, C. H.; WANG, K. Z.; ZHU, X. Y.; WU, N. Z.; XU, G. X.; XU, Y.; LIU, Y. Q.; ZHU, D. B.; LIU, Y. W.; XUE, Z. Q. Optical and electrical properties of the Langmuir-Blodgett films prepared from a rare earth coordination compound. **Solid State Communications**, v. 90, p. 151-154, 1994.

KIDO, J.; NAGAI, K.; OKAMOTO, Y. Organic electroluminescent devices using lanthanide complexes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 192, p. 30-33, 1993.

KIDO, J. J. Recent advances in organic electroluminescent devices. **Bulletin of Electrochemistry**, v. 10, p.1-13, 1994.

KIDO, J.; OKAMOTO, Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. *Chemical Reviews*, v. 102, p. 2357-2368, 2002.

KIM, H.; GILMORE, C. M. Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices. **Journal of Applied Physics**, v. 86, p. 6451-6461, 1999.

LANGMUIR, I. Two dimensional gases, liquids and solids. **Science**, v. 84, p. 379-383, 1936.

LEHN, J. M. Perspectives in supramolecular chemistry – from molecular recognition towards molecular information-processing and self-organization. **Angewandte Chemie-International Edition in English**, v. 29, p. 1304-1319, 1990.

LEON, M. C.; CORONADO, E.; LOPEZ, A. M.; REPETTO, D.; TAKERU, I.; KONYA, T.; YAMASE, G. Y.; CONSTABLE, E. C.; HOUSECROFT, C. E.; DOYLE, K.; GRABER, S. Dual-Emissive photoluminescent Langmuir-Blodgett films of decatungstoeuropate and an amphiphilic Iridium complex. **Langmuir**, v. 26, p. 1316-1324, 2010.

LIANG, C. J.; LI, W.; HONG, Z.; LIU, X.; LIU, L.; ZHAO, D.; LIU, Z.; PENG, J.; YU, J.; XIE, M. Energy transfer-process from polymer to rare earth complexes. **Synthetic Metals**, v. 91, p. 151-154, 1997.

LIMA, S. A. M.; LEGNANI, W. G.; DAVOLOS, M. R.; CREMONA, M. Low voltage electroluminescence of terbium-and thulium doped zinc oxide films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 418, p. 35-38, 2006.

LYLE, S. J.; RAHMAN, M. M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons—I: a comparison of direct methods. **Talanta**, v. 10, p. 1177-1182, 1963.

MALTA, O. L.; BRITO, H. F.; MENEZES, J. F. S.; GONÇALVES E SILVA, F. R.; ALVES JÚNIOR, S.; FARIAS JÚNIOR, F. S.; ANDRADE, A. V. M. Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetate), 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. **Journal of Luminescence**, v. 75, p. 255-268, 1997.

- MARUYAMA, T.; FUKUI, K. Indium tin oxide thin-films prepared by chemical vapordeposition. **Thin Solid Films**, v. 203, p. 297-302, 1991.
- MEDEIROS, C. L.; SERRA, O. A.; ZANIQUELLI, M. E. D. Europium dihexadecyl phosphate Langmuir-Blodgett films. **Thin Solid Films**, v. 248, p. 115-117, 1994.
- MELBY, L. R.; ROSE, N. J.; ABRAMSON, E.; CARIS, J. C. Synthesis and fluorecence of some trivalent lanthanide complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, p. 5117-5124, 1964.
- MOON, I. K.; KIM, N. The synthesis and luminescence of p-conjugated polymers derived from 3,30-dicarbazoles. **Dyes and Pigments**, v. 78, p. 207-212, 2008.
- NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. New York: Willey, 1997. 384 p.
- OHRING, M. **The materials science of thin films**. Sandiego: Academic Press, 1992. 704 p.
- OLIVEIRA, H. P. M.; COSSIELLO, R. F.; ATVARIS, T. D. Z. Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. **Química Nova**, v. 29, p. 277-286, 2006.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry**. 3rd ed. South Melbourne: Thomson Learning, 2001. 680 p.
- PEI, J.; LIU, X.; CHEN, Z.; ZHANG, X.; LAI, Y.; HUANG, W. **Macromolecules**, v. 36, p. 323-327, 2003.
- PETTY, M. C. **Langmuir-Blodgett films: an introduction**. New York: Cambridge University Press, 1996. 234 p.
- PINCHAS, S.; BRIAN, L.; SILVER, B.; LAULICHT, I. Infrared absorption spectra of the acetylacetonates of Cr(III) and Mn(III). **Journal of Chemical Physics**, v. 46, p. 1506-1510, 1967.

QIAN, D. J.; HONG, G. L.; JIE, M.; KONG, Z. Y.; HIROO, N.; KIYISHIGE, F. Fabrication of europium complex nanoparticles at charged monolayers and Eu complex subphase interface and their optical properties. **Colloids Surface A-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 142, p. 91-98, 1998.

QIANG, D. J.; NAKAHARA, H.; FUKUDA, K. Emission behavior of lanthanoid complexes in monolayer assemblies. **Langmuir**, v. 11, p. 4491-4494, 1995.

QUIRINO, W. G.; ADATI, R. D.; LIMA, S. A. M.; LEGNANI, C.; JAFELICCI JÚNIOR, M.; DAVOLOS, M. R.; CREMONA, M. Electroluminescence of a device based on europium β -diketonate with phosphine oxide complex. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 927-931, 2006.

REYES, R.; CREMONA, M.; TEOTONIO, E. E. S.; BRITO, H. F.; MALTA, O. L. Electrophosphorescence in organic LEDs with (Sm+Eu) complexes. **Thin Solids Films**, v. 469-470, p. 59-64, 2004.

REYES, R.; HERING, E. N.; CREMONA, C.; SILVA, C. F. B.; BRITO, H. F.; ACHETE, C. A. Growth and characterization of OLED with samarium complex as emitting and electron transporting layer. **Thin Solid Films**, v. 420, p. 23-29, 2002.

RICHARDSON, F. S. Terbium(III) and europium(III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems. **Chemical Reviews**, v. 82, p. 541-552, 1982.

ROBERTS, G. **Langmuir-Blodgett films**. New York: Plenum Press, 1990. 424 p.

RYER, A. **Light measurement handbook**. 2nd ed. Massachusetts: Newburyport, 1998. 64 p.

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

SANTA-CRUZ, P. A.; TELES, F. S. **Spectra lux software**: Rename v. 2.0. Recife: Ponto Quântico Nanodispositivos, 2005. 1 CD-ROM.

SCHARTZ, D. K. Langmuir-Blodgett film structure. **Surface Science Reports**, v. 27, p. 245-334, 1997.

SHRIVER, D. F. **Química inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. 848 p.

SIGOLI, F. A. **Compostos luminescentes em matrizes macroporosas de sílica obtidas por tratamento hidrotérmico a partir de vidro pyrex**. 2001. 182 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 2000. 460 p.

STEWART, J. J. P. **MOPAC 2009**: manual. Colorado Springs: Stewart Computational Chemistry, 2009.

TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. Organic electroluminescent diodes. **Applied Physics Letters**, v. 51, p. 913-915, 1987.

TEOTONIO, E. E. S.; FETT, G. M.; BRITO, H. F.; FAUSTINO, W. M.; GILBERTO, 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**, v. 128, p. 190-198, 2008.

THOMPSON, L. C.; GSCHEIDNER, K. A.; EYRING, L. **Handbook of the physics and chemistry of rare earths**. 2nd ed. Amsterdam: North-Holland Physics, 1991. 484 p.

UEKAWA, M.; MIYAMOTO, Y.; IKEDA, H.; KIFU, K. Synthesis and properties of europium complexes with beta-diketone ligands for organic electroluminescent devices. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 71, p. 2253-2258, 1998.

WHITE, J. G. Crystal-structure of europium tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione] dihydrate. **Inorganica Chimica Acta**, v. 16, p. 159-162, 1976.

WU, W. F.; CHIOU, B. S.; HSIEH, S. T. Effect of sputtering power on the structural and optical properties of rf magnetron-sputtered ito films. **Semiconductor Science and Technology**, v. 9, p. 1242-1249, 1994.

XIANG-MING, X.; QIAN, D. J.; LI, F. Y.; CHEN, H. T.; LIU, H. G.; HUANG, W.; FENG, X. S. Fabrication of europium complexes with 4'-(4-methylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine and 4,4'-dinonyl-2,2'-dipyridyl at the air-water interface and their emission properties in Langmuir-Blodgett films. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 273, p. 29-34, 2006.

YU, G.; LIU, Y.; WU, X.; ZHU, D.; LI, H.; JIN, L.; WANG, M. Soluble europium complexes for light-emitting diodes. **Chemistry of Materials**, v. 12, p. 2537-2541, 2000.