

JORGE HENRIQUE SANTOS Klier MONTEIRO

Foto e eletroluminescência de complexos de samário, európio e gadolínio trivalentes com a beta-dicetona tta e o fosfinóxido quelante dppmo.

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

Orientadora: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos

Araraquara
2010

JORGE HENRIQUE SANTOS Klier MONTEIRO

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 01 de junho de 2010.

BANCA EXAMINADORA



Prof.ª Dr.ª Marian Rosaly Davolos (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. André Luiz Barbosa Formiga
Instituto de Química – UNICAMP, Campinas



Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – UFS, Sergipe

DADOS CURRICULARES

Jorge Henrique Santos Klier Monteiro

1. Dados Pessoais

Nascimento: 22/06/1985

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Caçapava

Estado Civil: Solteiro

Filiação

Pai: José Mauro Klier Monteiro

Mãe: Eliana Alvarenga dos Santos

Profissão: Professor

Documento de identidade: 44.000.895-5

Cadastro de Pessoa Física: 336.615.608-24

Endereço Pessoal: Avenida Luis de Camões, 840 – Araraquara/SP. CEP: 14800-160

Endereço Profissional: Laboratório de Materiais Luminescentes (LML), Departamento de Química Geral e Inorgânica (DQGI), Instituto de Química de Araraquara – UNESP, Rua Professor Francisco Degni, s/n Bairro Quitandinha – Araraquara/SP.

2. Formação Acadêmica

Curso de Licenciatura em Química, pela Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Instituto de Química UNESP, concluído em dezembro de 2007.

2.1 Atividades de extensão

Bolsista de extensão universitária no projeto CUCA no período de 2005-2007.

3. Resumos Publicados em Anais de congressos

MONTEIRO, J. H. S. K.; Valli, M.; CASTRO-GAMBOA, I.; DAVOLOS, M. R. Síntese de um novo ligante para utilização em complexos luminescentes de Eu^{3+} . In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza. 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009.

MONTEIRO, J. H. S. K.; ADATI, R. D.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI JR, M. Estudo da isoterma de Langmuir do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza. 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009.

ADATI, R. D.; CAGNIN, F.; MONTEIRO, J. H. S. K.; LEITE, D. F.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI JR, M. Compostos de coordenação luminescentes contendo beta-dicetonas e ligantes do tipo heteroaromáticos e/ou fosfinóxidos. In: 17º Encontro da SBQ - Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti, 2009, Araraquara. Resumos do 17º Encontro da SBQ - Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti, 2009.

4. Resumos aceitos

MONTEIRO, J. H. S. K.; DAVOLOS, M. R. Parâmetros espectroscópicos de luminescência do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.

ADATI, R. D.; MONTEIRO, J. H. S. K.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI JR, M. Avaliação teórica da estrutura e dos parâmetros de intensidade de complexo beta-dicetonato de európio. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.

LEITE, D. F.; MONTEIRO, J. H. S. K.; ADATI, R. D.; DAVOLOS, M. R. Investigação da conformação do composto N-hexadecano-1,2-etilenodiamina em filmes de Langmuir. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.

MONTEIRO, J. H. S. K.; ADATI, R. D.; DAVOLOS, M. R.; VICENTI, J. R. M.; BURROW, R. A. Correlation between structural and spectroscopic studies of a new beta-diketonate complex. In: 4th Molecular Materials, 2010, Montpellier. 4th Molecular Materials, 2010.

ADATI, R. D.; MONTEIRO, J. H. S. K.; DAVOLOS, M. R. Synthesis and characterization of new beta-diketonate Samarium (III) complexes, semi empirical methods as tool to spectroscopy studies. In: 4th Molecular Materials, 2010, Montpellier. 4th Molecular Materials, 2010.

5. Apresentação de trabalhos

MONTEIRO, J. H. S. K.; Valli, M.; CASTRO-GAMBOA, I.; DAVOLOS, M. R. Síntese de um novo ligante para utilização em complexos luminescentes de Eu^{3+} . 2009. (Apresentação de trabalho/Congresso)

MONTEIRO, J. H. S. K.; ADATI, R. D.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI JR, M. Estudo da isoterma de Langmuir do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. 2009. (Apresentação de trabalho/Congresso)

ADATI, R. D.; CAGNIN, F.; MONTEIRO, J. H. S. K.; LEITE, D. F.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI JR, M. Compostos de coordenação luminescentes contendo beta-dicetonas e ligantes do tipo heteroaromáticos e/ou fosfinóxidos. 2009. (Apresentação de trabalho/Congresso)

6. Participação em eventos

32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Síntese de um novo ligante para utilização em complexos luminescentes de Eu^{3+} . 2009. (Congresso).

32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Estudo da isoterma de Langmuir do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. 2009. (Congresso).

V Evento de Ensino de Química – EVEQ – UNESP. 2007 (Encontro).

XXXVI Semana da Química – UNESP. 2006 (Encontro).

III Evento de Ensino de Química – EVEQ – UNESP. 2006 (Encontro).

XII Encontro Nacional de Ensino de Química – ENEQ – UFG. 2004 (Congresso).

II Evento de Ensino de Química – EVEQ – UNESP. 2004 (Encontro).

XXXIII Semana da Química – UNESP. 2003 (Encontro).

7. Títulos

Menção honrosa concedida pelo Instituto de Química de Araraquara-UNESP, por ter sido classificado como melhor aluno do curso de Licenciatura em Química da turma de 2007.

Prêmio Lavoisier concedido pelo CRQ 4^a Região ao melhor aluno do curso de Licenciatura em Química do Instituto de Química-UNESP da turma de 2007.

8. Atividades profissionais

Colégio e Curso Objetivo Araraquara

Atividade: Estagiário

Período: 2006-2007

Colégio e Curso COC Matão

Atividade: Professor

Período: 2008

Colégio e Curso Objetivo Taubaté

Atividade: Professor

Período: 2007-atual

Dedico esse trabalho a meus pais, parentes, amigos e a meu avô que não está mais fisicamente nesse mundo. E a todos os paulistas que contribuem para financiar o ensino superior de qualidade no estado.

AGRADECIMENTOS

A profa. Dra. Marian Rosaly Davolos pela orientação, liberdade no laboratório, por me passar conhecimentos químicos, humanos e por acreditar no trabalho.

Aos colegas de trabalho do laboratório de materiais luminescentes: Renata, Flávia, Sheila, Higor, Marco, Maíke, Mariana, João, Gustavo, Daniele e Daniel. Em especial ao pessoal de complexos: Renata e Flávia.

A todos que passaram pela república Xikerão durante a graduação e parte do mestrado: Markito, Paulo, Ray, Pós, Scrypa, Kauby, Sec, Téó, Mauro, Mun-há, Paulo Bayer, Ricardo, Gaúcho, André, Mateus, Zeca, Quézia, Toko, Luís e Hélder.

Aos amigos que sempre estiveram presente: Rosi, Alessandra, Patrícia, Daniara, Adriana, João, Ademar, Thayz, Carol, Jú e Viscoso.

Aos professores que tive durante a graduação e pós-graduação que contribuíram para a minha formação.

A todos os colegas da 44^a turma do IQ / UNESP

Aos técnicos Irene e Nivaldo pelos espectros vibracionais na região do infravermelho e de ressonância magnética nuclear, respectivamente.

A profa. Dra. Regina Célia G. F. di Nardo pelas discussões na qualificação.

Ao prof. Sérgio Antônio M. de Lima da FCT-UNESP / Presidente Prudente pelas discussões na qualificação e auxílio na montagem dos OLEDs na PUC-Rio.

Ao prof. Dr. Stanlei I. Klein pelas discussões nos compostos de fósforo, sínteses orgânicas e risadas.

Ao prof. Dr. Ian Castro-Gamboa, a mestrandia Marília Valli e o pessoal do NuBBE pela possibilidade das sínteses orgânicas e os inúmeros reagentes e equipamentos emprestados.

A RENAMI por possibilitar a viagem e estadia em Recife e no Rio de Janeiro.

Ao prof. Dr. Alfredo Mayall Simas e seu grupo pelos ensinamentos do modelo Sparkle.

Ao prof. Dr. Oscar M. L. Malta e a doutoranda Ana Paula Souza pela atenção e paciência no ensino da teoria das transições 4f-4f.

Ao Prof. Marco Cremona e seus alunos do LOEM da PUC-Rio pela ajuda na montagem dos OLEDs.

Ao IQ / UNICAMP pelas análises elementares.

A todos os colegas do colégio e curso Objetivo / Taubaté.

Aos meus pais, irmãs, primos, primas, tios, tias e avós.

Ao vô Mauro e ao vô Orlando que não estão mais neste mundo.

A todas as outras pessoas que passaram pela minha vida e contribuíram sempre de alguma forma para que mantivesse minhas qualidades e mudasse meus defeitos.

“No mundo não há nada mais interessante do que você mesmo.”
“Um poeta só é grande se sofrer.”

Resumo

A síntese e o estudo da luminescência dos complexos $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$, sendo $\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}$, Eu^{3+} e Gd^{3+} , $\text{tta} =$ tenoiltrifluoroacetato e $\text{dppmo} =$ bis(difenilfosfino)metano dióxido são descritos neste trabalho. O ligante (dppmo) foi obtido através da oxidação do bis(difenilfosfino)metano (dppm) e utilizado como reagente para substituição das moléculas de água do aquo complexo $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ precursor. A coordenação dos ligantes foi indicada pelo deslocamento para menores energias dos estiramentos dos grupos $\text{C}=\text{O}$ e $\text{P}=\text{O}$. A estequiometria foi confirmada por titulação complexométrica da Ln^{3+} e análise elementar de carbono e de hidrogênio. A análise termogravimétrica indicou que não há perda de massa relativa a água e que o composto sintetizado possui uma boa estabilidade térmica. Através do espectro de emissão do complexo de gadolínio foi determinado o tripleto mais intenso do sistema em $1,840 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. O espectro de emissão do complexo de európio apresenta transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0; 1; 2; 3$ e 4) sendo a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ uma única linha indicando somente um sítio emissor sem centro de inversão. Do espectro de emissão foram determinados os parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 , R_{02} e A_{rad} e a partir da curva de decaimento do estado emissor o tempo de vida (τ) de 0,52 ms. A taxa de emissão total foi calculada a partir do inverso do tempo de vida e a eficiência quântica pela relação entre a taxa de emissão radiativa e não radiativa obtendo-se $\eta = 47\%$. O espectro de emissão do complexo de samário apresentou as linhas características $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$ ($J = 5/2; 7/2; 9/2$ e $11/2$) sendo a transição $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ de maior intensidade no espectro. O aumento do tempo de vida do estado emissor indica que as perdas por processos não-radiativos são minimizadas em relação ao aquo complexo precursor. Foram determinadas: geometria teórica utilizando o modelo Sparkle / AM1 implementado no programa Mopac2009, espectro de absorção no UV-vis, taxas de transferência e retro-transferência de energia ligante-metal e população dos níveis singleto fundamental e excitado, tripleto, $^5\text{D}_4$, $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$. Como aplicação do complexo de európio obtido foi montado dois dispositivos *OLEDs*. No primeiro, bicamada, com camada transportadora de buracos a emissão de luz foi detectada com tensão mínima de 15 V. Visando otimizar o dispositivo um segundo com a inserção de camadas transportadora de elétrons apresentou tensão mínima de 14 V para emissão de luz.

Palavras-chave: Terras-raras. Luminescência. Transferência de energia.

Abstract

The synthesis and the luminescence study of complexes $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$, with $\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}$, Eu^{3+} and Gd^{3+} , $\text{tta} =$ thenoyltrifluoroacetate and $\text{dppmo} =$ bis(diphenylphosphine)methane dioxide are reported. The ligand (dppmo) was obtained by oxidation of bis(diphenylphosphine)methane and used as reagent to substitute the water molecules of aquo complex precursor $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. The ligand coordination was showed by the shift to low wavenumbers of $\text{C}=\text{O}$ and $\text{P}=\text{O}$ stretchings. The stoichiometry was confirmed by complexometric titration of Ln^{3+} and elemental analysis of carbon and hydrogen. The thermogravimetric analysis showed that there is no water molecules weight loss and that the complex has a good thermal stability. The most intense triplet of the system was determined in $1.804 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ through the gadolinium emission spectrum. The europium complex emission spectrum presented the transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0; 1; 2; 3$ and 4) with only one line for transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ showing that there is only one noncentrossymmetric site. The intensity parameters Ω_2 , Ω_4 , R_{02} and A_{rad} were determined from emission spectrum while the lifetime (τ) was determined from decay curve and its value is 0.53 ms. The total emission rate was calculated from the inverse of lifetime and the quantum efficiency by relation between radiative emission rate and total emission rate obtaining $\eta = 47\%$. The emission spectrum of samarium complex presented the transitions ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ ($J = 5/2; 7/2; 9/2$ and $11/2$) with the most intense transition ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ one. The lifetime increasing compared with that of aquo complex precursor shows that the non-radiative quenching is minimized. The ground state geometry and theoretical UV-vis absorption spectrum were determined using the Sparkle / AM1 implemented in Mopac2009 package. Transfer and back transfer energy rates from ligand to rare earth, the population of fundamental singlet, excited singlet, triplet, and ${}^5\text{D}_4$, ${}^5\text{D}_1$ e ${}^5\text{D}_0$ states were also determined. As an application of the europium complex it was built two *OLEDs devices*. The first one, a bilayer with a hole transport layer showed the turn on voltage of 15 V. The second one, an electron transport layer inserted caused the turn on voltage decrease to 14 V.

Keywords: Rare-earths. Luminescence. Energy transfer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Países com as maiores reservas de lantanídeos no mundo.	23
Figura 2 – Distribuição de probabilidade para os elétrons 4f, 5s e 5p. (WYBOURNE; SMENTEK, 2007)	24
Figura 3 – Desdobramentos para o íon európio. (1) Acoplamento Russel-Saunders. (2) Acoplamento spin-órbita. (3) Efeito do campo ligante.	25
Figura 4 – Termos espectroscópicos para alguns íons lantanídeos. (BLASSE, 1994)	25
Figura 5 – Diagrama esquemático mostrando a excitação, transferência e emissão.	27
Figura 6 – Diagrama de níveis de energia, processo 1: absorção, processo 2: transferência de energia ligante-metal e processo 3: emissão.	27
Figura 7 – Estrutura geral de uma de β -dicetona	29
Figura 8 – Formação do enolato e possíveis estruturas de ressonância.	29
Figura 9 – Fórmulas estruturais de algumas β -dicetonas.	30
Figura 10 – Estruturas tridimensionais de alguns complexos de lantanídeos. [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] (a). [Eu(acac) ₃ (phen)] (b). [Ho(dbm) ₃ (H ₂ O)] (c). [La(hfac) ₃ (bipy) ₂] (d). (BINEMANN, 2005)	30
Figura 11 – Organofósforos e suas classes. Organofósforos trissubstituídos (a). Organofósforos tetrasubstituídos (b). (MURPHY, 2004)	32
Figura 12 – Estrutura de alguns ligantes fosfinóxidos.	33
Figura 13 – Transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0; 1; 2; 3, 4, 5$ e 6) do íon Eu^{3+} .	35
Figura 14 – Espectro de emissão do complexo [Eu(bmdm) ₃ (tppo) ₂] mediante excitação de 369 nm e $T = 77\text{K}$. (QUIRINO, et al., 2006)	36
Figura 15 – Espectro de emissão de dois complexos a $T = 77\text{ K}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 394\text{ nm}$. [Eu(tta) ₃ (azt) ₂] (a). [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] (b). (ARAÚJO, et al., 2002)	37
Figura 16 – Fórmula estrutural do polímero PPV.	39
Figura 17 – Mecanismo da injeção. 1a: Injeção dos buracos (h^+). 1b: Injeção dos elétrons (e^-). 2a: movimento dos buracos através do HOMO do material. 2b: movimento dos elétrons através do LUMO do material.	40
Figura 18 – Excitação por impacto	40
Figura 19 - Dispositivos eletroluminescentes. Dispositivo com uma camada transportadora de buracos (a). Dispositivo com diversas camadas intermediárias para transporte de buracos e elétrons (b). (RONDA, 2008)	41
Figura 20 – Dispositivos eletroluminescentes e suas camadas intermediárias.	42
Figura 21 – Fórmulas estruturais das camadas auxiliares.	43
Figura 22 – Luminescência através do decaimento radiativo do nível excitônico.	44
Figura 23 – Decaimento radiativo do estado emissor para o estado fundamental, quando o dispositivo opera em campo alto.	44
Figura 24 – Modos de coordenação do ligante dppmo. Monodentado (a). Bidentado do tipo ponte (b). Bidentado do tipo quelato (c) (KANNAN; et al, 2004)	46
Figura 25 – Fórmula estrutural do ligante dppmo. Fórmula estrutural plana (a). Fórmula	47

Figura 26 - Espectros de ^1H -RMN. dppm (a). dppmo (b).	54
Figura 27 - Espectro de absorção na região do UV-vis do ligante tta.	55
Figura 28 - Diversas formas do ligante tta. Cetônica (a). Enólica (b). Enolato (c).	56
Figura 29 - Espectros de absorção teóricos do ligante tta. Espectros das formas: enolato (linha preta), enol (linha vermelha) e cetona (linha azul) (a). Soma dos espectros das formas enólica e enolato (b).	56
Figura 30 - Comparação entre os espectros do ligante tta teórico (linha vermelha) e experimental (linha preta).	57
Figura 31 – Espectro de absorção do ligante dppmo.	57
Figura 32 – Espectros de absorção do ligante dppmo. Espectro de absorção teórico (a). Espectro de absorção comparativo do teórico e experimental (b).	58
Figura 33 – Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do ligante tta.	58
Figura 34 – Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do ligante dppmo.	59
Figura 35 – Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho dos complexos $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.	61
Figura 36 - Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho dos complexos $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$.	61
Figura 37 - Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho comparando os aquo-complexos $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e os complexos $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$.	62
Figura 38 – Curva TG dos complexos. $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (a). $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ (b). $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (c). $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ (d). $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (e). $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ (f).	64
Figura 39 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, utilizando $\lambda_{\text{ex}} = 320$ nm, fenda excitação: 1,5 nm, fenda de emissão: 1,0 nm e $\Delta\lambda = 0,5$ nm.	65
Figura 40 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$, utilizando $\lambda_{\text{ex}} = 320$ nm, fenda excitação: 1,5 nm, fenda de emissão: 1,0 nm, $\Delta\lambda = 0,5$ nm e $T \sim 77$ K.	66
Figura 41 - Transferência de energia tripleto- Ln^{3+} . Os processos 1 e 2 ocorrem com alta eficiência. Os processos 4 e 5 possuem baixa eficiência e o processo 3 não se observa.	67
Figura 42 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 644$ nm, fenda excitação: 0,7 nm, fenda de emissão: 0,5 nm, $\Delta\lambda = 0,5$ nm e $T \sim 298$ K.	67
Figura 43 - Espectros de emissão a 298 K do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, utilizando fenda de excitação: 0,7 nm, fenda de emissão: 0,5 nm e $\Delta\lambda = 0,5$ nm. $\lambda_{\text{ex}} = 317$ nm (a). $\lambda_{\text{ex}} = 402$ nm (b). $\lambda_{\text{ex}} = 419$ nm (c). $\lambda_{\text{ex}} = 489,5$ nm (d).	68
Figura 44 - Espectro de emissão a ~ 77 K do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, utilizando fenda de excitação: 0,7 nm, fenda de emissão: 0,5 nm, $\Delta\lambda = 0,2$ nm e $\lambda_{\text{ex}} = 402$ nm.	69
Figura 45 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 643,3$ nm, fenda excitação: 0,7 nm, fenda de emissão: 0,5 nm, $\Delta\lambda = 0,5$ nm e $T \sim 298$ K.	70
Figura 46 - Espectros de emissão a 298 K do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$, utilizando fenda de excitação: 0,7 nm, fenda de emissão: 0,5 nm e $\Delta\lambda = 0,5$ nm. $\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm (a). $\lambda_{\text{ex}} = 317$ nm (b). $\lambda_{\text{ex}} = 385$ nm (c). $\lambda_{\text{ex}} = 418$ nm (d). $\lambda_{\text{ex}} = 480$ nm (e).	71
Figura 47 - Espectro de emissão a 77 K do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$, utilizando fenda de excitação: 0,7 nm, fenda de emissão: 0,5 nm, $\Delta\lambda = 0,2$ nm e $\lambda_{\text{ex}} = 385$ nm.	72

Figura 48 – Comparação entre os espectros de excitação dos complexos $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$.	74
Figura 49 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ utilizando $\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$, fenda de excitação: 0,5 nm, fenda de emissão: 0,5 nm, $\Delta\lambda = 0,5 \text{ nm}$ e $T \sim 298 \text{ K}$.	74
Figura 50 – Espectros de emissão a 298 K do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$, utilizando fenda de excitação: 0,7 nm, fenda de emissão: 0,5 nm e $\Delta\lambda = 0,5 \text{ nm}$. $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$ (a). $\lambda_{\text{ex}} = 317 \text{ nm}$ (b). $\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$ (c). $\lambda_{\text{ex}} = 464 \text{ nm}$ (d).	75
Figura 51 - Espectro de emissão a 77 K do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$, utilizando fenda de excitação: 0,5 nm, fenda de emissão: 0,2 nm e $\Delta\lambda = 0,2 \text{ nm}$. A inserção mostra a região da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$.	76
Figura 52 – Poliedro de coordenação dos complexos de európio. $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (a). $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ (b).	77
Figura 53 – Tempo de vida do estado emissor $^5\text{D}_0$ do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ com $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 613,3 \text{ nm}$. Curva de decaimento exponencial (a). Linearização da exponencial (b).	83
Figura 54 – Curva de decaimento para o complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$, com $\lambda_{\text{ex}} = 385 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 643,3 \text{ nm}$. Curva de decaimento (a). Linearização da curva (b).	84
Figura 55 – Diagrama de energia dos níveis S_0 , S_1 e T para o ligante. Também são representados os níveis $^5\text{D}_4$, $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_0$ e $^7\text{F}_J$ para o Eu^{3+} . k_1 , k_3 e k_5 representam as taxas de transferência ligante $\rightarrow$ metal; k_2 , k_4 e k_6 representam as taxas de retro-transferência.	85
Figura 56– Diagrama ilustrando os estados S_0 ; S_1 ; T; $^5\text{D}_4$; $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$. Bem como as taxas de transferência e retro-transferência.	88
Figura 57 - Espectro de luminescência em função da tensão aplicada no dispositivo ITO/MTCD/ $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ /Al. Na inserção é ampliado o espectro de emissão para tensão aplicada de 16 V. Para a medida utilizou-se fenda de emissão: 4 mm, tempo de integração: 0,2 s e $\Delta\lambda = 2 \text{ nm}$.	92
Figura 58 - Curvas do dispositivo ITO/MTCD/ $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ /Al. Corrente versus tensão (a). Intensidade versus tensão (b). Ampliação da curva (b) na região de 12 a 17 V (c).	93
Figura 59 - Espectro de emissão em função da tensão aplicada no dispositivo ITO/MTCD/ $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ /BCP/Alq ₃ /Al. Na inserção é ampliado o espectro de emissão para tensão aplicada de 14 V. Para a medida utilizou-se fenda de emissão: 4 mm, tempo de integração: 0,2 s e $\Delta\lambda = 2 \text{ nm}$.	94
Figura 60 - Curvas do dispositivo ITO/MTCD/ $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ /BCP/Alq ₃ /Al. Corrente versus tensão (a). Intensidade versus tensão (b). Ampliação da curva (b) na região de 7 a 14 V (c).	95
Figura 61 - Fotos do dispositivo ITO/MTCD/ $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ /BCP/Alq ₃ /Al. 26 V (a). 28 V (b). 30 V (c). 32 V (d). 34 V (e).	95
Figura 62 - Luminância versus densidade de corrente para o dispositivo ITO/MTCD/ $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ /BCP/Alq ₃ /Al.	96
Figura 63 – Eficiência extrínseca versus densidade de corrente para o dispositivo ITO/MTCD/ $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ /BCP/Alq ₃ /Al.	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Lantanídeos, pesquisador e ano em que foi isolado. (ROPP, 2004).	22
Tabela 2 – Elementos pertencentes ao grupo dos lantanídeos e seus respectivos símbolos, configurações eletrônicas e raio iônico, para complexos $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$. (HOUSECROFT; SHARPE, 2005)	23
Tabela 3 – Íons lantanídeos e sua respectiva cor de emissão mais comum.	26
Tabela 4 – Denominação de alguns dos fenômenos de luminescência em função da fonte de excitação.	26
Tabela 5 – Alguns íons lantanídeos, seu respectivo estado emissor e energia. (BINEMANN, 2009)	28
Tabela 6 – Complexos com β -dicetonas e o respectivo número de coordenação do lantanídeo.	30
Tabela 7 – Algumas β -dicetonas, suas abreviaturas e seus níveis tripleto em cm^{-1} . (Guedes, 2007)	31
Tabela 8 – Transições e os respectivos comprimentos de onda do íon Sm^{3+} . (CARNALL, et al. 1968)	34
Tabela 9 – Transições do íon Eu^{3+} , mecanismos que possibilitam a existência da transição e região espectral em que a transição ocorre.	36
Tabela 10 – Transições e os respectivos comprimentos de onda do íon Eu^{3+} .	38
Tabela 11 – Comparação entre dispositivos orgânicos e inorgânicos.	45
Tabela 12 – Complexos de európio com a respectiva luminância máxima.	45
Tabela 13 – Atribuição dos modos de vibração do ligante tta.	59
Tabela 14 – Atribuição dos modos de vibração do ligante dppmo.	60
Tabela 15 - Porcentagens de metal encontradas.	63
Tabela 16 - Porcentagens de carbono e hidrogênio determinadas.	63
Tabela 17 – Perda de massa calculada e experimental na região de 90 – 150 °C para os complexos $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.	65
Tabela 18 – Relação entre as intensidades da transição permitida por dipolo elétrico forçado e dipolo magnético.	73
Tabela 19 – Coordenadas polares do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Entre parênteses estão os dados obtidos através da difração de raios X do monocristal (WHITE, 1976).	77
Tabela 20 – Coordenadas polares do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$.	77
Tabela 21 – Parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 e parâmetro R_{02} dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$.	81
Tabela 22 - Alguns complexos e suas respectivas eficiências quânticas (η) e tempos de vida do estado emissor (τ).	82
Tabela 23 – Tabela com os valores das taxas de emissão: radiativa (A_{rad}), não-radiativa (A_{nrad}) e total (A_{tot}), tempo de vida (τ) e eficiência quântica (η).	83
Tabela 24 – Comparação dos parâmetros de intensidade teóricos e experimentais do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$.	87
Tabela 25 – Polarizabilidades e fatores de carga dos ligantes tta e dppmo.	88

Tabela 26 – Taxas de transferência e retro transferência: $S_1 \rightarrow {}^5D_4$; $T \rightarrow {}^5D_1$ e $T \rightarrow {}^5D_0$ para o complexo $[Eu(tta)_3(dppmo)]$.	89
Tabela 27 – Taxas de transferência e retro transferência: $S_1 \rightarrow {}^5D_4$; $T \rightarrow {}^5D_1$ e $T \rightarrow {}^5D_0$ para o complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ (MALTA; et al., 1997).	89
Tabela 28 – Populações dos estados S_0 ; S_1 ; T ; 5D_4 ; 5D_1 e 5D_0 .	89
Tabela 29 – Comparação dos parâmetros de intensidade dos complexos $[Eu(tta)_3(dppmo)]$ e $[Eu(tta)_3(tppo)_2]$, obtidos experimentalmente.	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

acac: acetilacetato
azt: 3'-azido-2,3'-dideoximidina
btfa: benziltrifluoroacetato
 β -dik: beta-dicetonato
bipy: bipyridina
dppm: bis(difenilfosfino) metano
dppmo: bis(difenilfosfino) metano dióxido
napo: 1,8-bis(difenilfosfino)naftaleno óxido
dpepo: bis(2-(difenilfosfino) fenil) éter óxido
dbm: dibenzilmetano
dbso: dibenzilsulfóxido
dipphen: 4,7-difenil-1,10-fenantrolina
dtp: 1,3-di(2-tienil)propane-1,3-diona
phen: fenantrolina
phenNO: fenantrolina *N*-óxido
FOLED: *Flexible Organic Lighter Emitter Diode*
pha: *N*-fenilacetamida
pbi: 3-fenil-4-benzil-5-isoxozolonato
hfac: hexafluoroacetato
HOMO: *highest occupied molecular orbital*
Ln: lantanídeo
L: ligante
LUMO: *lowest unoccupied molecular orbital*
NC: número de coordenação
OLED: *Organic Lighter Emitter Diode*
S₀: singleto fundamental
S₁: singleto excitado
tta: tenoiltrifluoroacetato
tppo: trifenilfosfinóxido
tan: 4,4,4-trifluoro-1-(2-naftil)-1,3-butenodiona
ptso: *p*-toluilsulfóxido
topo: trioctilfosfinóxido
T: tripleto

tfac: trifluoroacetato

SUMÁRIO

RESUMO	11
INTRODUÇÃO	22
1. <i>Lantanídeos</i>	22
2. <i>Complexos de lantanídeos</i>	26
3. <i>Estudo das transições dos íons Sm^{3+} e Eu^{3+}</i>	33
4. <i>Eletroluminescência</i>	38
JUSTIFICATIVA	46
OBJETIVOS	47
METODOLOGIA	47
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	48
1. <i>Obtenção dos compostos</i>	48
2. <i>Síntese do complexo $[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$</i>	48
3. <i>Oxidação do dppm a dppmo</i>	49
4. <i>Obtenção do complexo $[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$</i>	49
CARACTERIZAÇÃO	50
RESULTADOS	54
1. <i>Ressonância magnética nuclear de ^1H.</i>	54
2. <i>Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis</i>	55
3. <i>Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho</i>	58
3.1 <i>tta</i>	58
3.2 <i>dppmo</i>	59
3.3 <i>Complexos $[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$</i>	60
3.4 <i>Complexos $[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$</i>	61
4. <i>Titulação complexométrica</i>	62
5. <i>Análise elementar</i>	63
6. <i>Análise térmica</i>	63
7. <i>Espectroscopia de Luminescência</i>	65

7.1 [Gd(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	65
7.2 [Gd(tta) ₃ (dppmo)]	66
7.3 [Sm(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	67
7.3 [Sm(tta) ₃ (dppmo)]	69
7.4 [Eu(tta) ₃ (dppmo)]	74
8. Poliedro de coordenação dos complexos	76
9. Parâmetros de intensidade do complexo [Eu(tta)₃(dppmo)]	78
10. Tempo de vida de estado excitado	83
10.1 Európio	83
10.2 Samário	84
11. Utilização dos modelos teóricos para: cálculo dos parâmetros de intensidade teóricos, taxas de transferência, retro transferência de energia e população dos níveis energéticos.	85
12. Comparação entre os complexos [Eu(tta)₃(tppo)₂] e [Eu(tta)₃(dppmo)]	90
13. Eletroluminescência do complexo [Eu(tta)₃(dppmo)]	91
CONCLUSÕES	97
PERSPECTIVAS	99
REFERÊNCIAS	100

Introdução

1. Lantanídeos

O encanto dos lantanídeos e sua fascinação podem ser descritas pela frase dita por Sir William Crookes em 1902:

“Os lantanídeos nos deixaram perplexos em nossas pesquisas, nos deixaram perplexos em nossas especulações, e atormentou nossos sonhos. Elas estendem-se como um mar desconhecido diante de nós, gozando, deixando perplexo e murmurando estranhas revelações e possibilidades.” (RAYNER-CANHAM, 2010, p. 617)

Em 1794 Johann Gadolin obteve um óxido de um mineral, que mais tarde seria conhecido como a gadolinita, que chamou de ítria. Alguns anos depois M. H. Klaproth, J. J. Berzelius e W. Hisinger obtiveram a cérta da cerita. Entre 1839 – 1843 Carl Gustav Mosander separou estas misturas de óxidos em seus óxidos componentes; a cérta foi separada nos óxidos de cério, lantânio e em um óxido misto chamado “didímio”, e a ítria foi separada nos óxidos de érbio, térbio e ítrio. Em 1879 Paul-Émile Lecoq de Boisdran separou por precipitação o samário do didímio. Em 1880 Per Teodor Cleve conseguiu separar do óxido de érbio os óxidos de túlio, térbio e de érbio. Em 1885 Karl Auer, barão de Von Welsbach, separou do didímio os óxidos de praseodímio e de neodímio, na Tabela 1 estão os lantanídeos com ano em que foi isolado e os créditos ao pesquisador responsável.

Tabela 1 – Lantanídeos, pesquisador e ano em que foi isolado. (ROPP, 2004).

Elemento	Pesquisador e ano
Lantânio (La)	Mossander – 1839
Cério (Ce)	Berzelius – 1814
Praseodímio (Pr)	Welsbach – 1885
Neodímio (Nd)	Welsbach – 1885
Promécio (Pm)	Laboratório Fermi – 1969
Samário (Sm)	de Boisbandran – 1879
Európio (Eu)	Demarcy – 1869

Gadolínio (Gd)	de Marignac – 1881
Térbio (Tb)	Delafontaine - 1878
Disprósio (Dy)	de Boisbandran – 1886
Hôlmio (Ho)	Cleve – 1879
Érbio (Er)	Cleve – 1879
Túlio (Tm)	Cleve – 1879
Ítérbio (Yb)	de Marignac – 1878
Lutécio (Lu)	Urbain, Welsbach, James - 1907

Na Figura 1 estão os maiores produtores de lantanídeos do mundo.

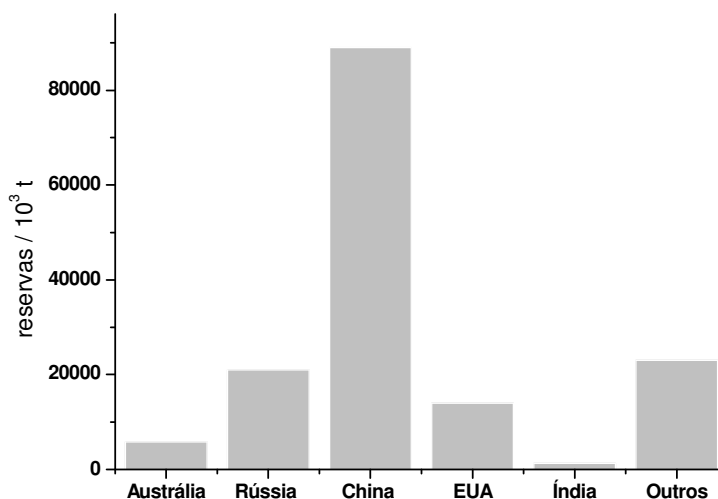


Figura 1 – Países com as maiores reservas de lantanídeos no mundo.

Fonte: *Mineral Commodities Summaries 2007 – United States Geological Survey (USGS)*

Os lantanídeos estão compreendidos entre os elementos de número atômico 57 e 71, estes elementos apresentam como característica o preenchimento do subnível 4f e estado de oxidação mais comum 3+. Na Tabela 2 estão os elementos pertencentes à família dos lantanídeos com suas respectivas configurações eletrônicas no estado de oxidação 3+ e raio iônico, com NC = 8.

Tabela 2 – Elementos pertencentes ao grupo dos lantanídeos e seus respectivos símbolos, configurações eletrônicas e raio iônico, para complexos $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$. (HOUSECROFT; SHARPE, 2005)

Elemento	Símbolo	Configuração	Raio iônico / pm
----------	---------	--------------	------------------

Lantânio	La	[Xe] 4f ⁰	116
Cério	Ce	[Xe] 4f ¹	114
Praseodímio	Pr	[Xe] 4f ²	113
Neodímio	Nd	[Xe] 4f ³	111
Promécio	Pm	[Xe] 4f ⁴	109
Samário	Sm	[Xe] 4f ⁵	108
Európio	Eu	[Xe] 4f ⁶	107
Gadolínio	Gd	[Xe] 4f ⁷	105
Térbio	Tb	[Xe] 4f ⁸	104
Disprósio	Dy	[Xe] 4f ⁹	103
Hólmio	Ho	[Xe] 4f ¹⁰	102
Érbio	Er	[Xe] 4f ¹¹	100
Túlio	Tm	[Xe] 4f ¹²	99
Itérbio	Yb	[Xe] 4f ¹³	99
Lutécio	Lu	[Xe] 4f ¹⁴	98

A Tabela 2 apresenta uma clara tendência na diminuição do raio iônico com o aumento do número atômico, é a chamada contração lantanídica, devido à baixa eficiência na blindagem quando são adicionados elétrons no mesmo subnível f.

Os elétrons mais externos dos orbitais 4f possuem blindagem do ambiente químico pelos elétrons mais externos 5s e 5p como representado na Figura 2.

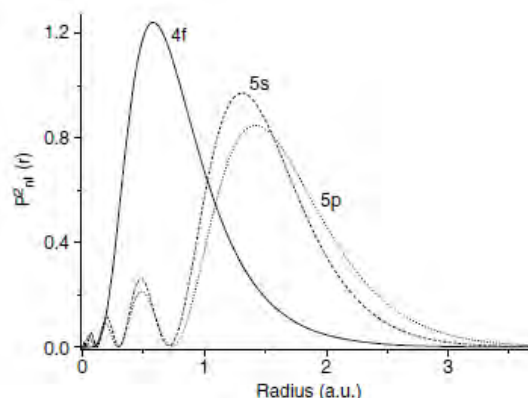


Figura 2 – Distribuição de probabilidade para os elétrons 4f, 5s e 5p. (WYBOURNE; SMENK, 2007)

O fato dos lantanídeos serem um sistema com muitos elétrons faz com que a repulsão intereletrônica, segundo o modelo de Russel-Saunders, seja da magnitude de $\sim 10.000 \text{ cm}^{-1}$ seguido do acoplamento do momento angular de spin com o momento angular orbital, segundo o modelo do acoplamento spin-órbita, com magnitude de $\sim 1.000 \text{ cm}^{-1}$, desta forma, os termos espectroscópicos tem forma geral $^{2S+1}L_J$, onde $J = L+S$. Pelo fato dos elétrons 4f estarem blindados do ambiente químico o desdobramento causado pelo campo ligante tem magnitude de $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$. O desdobramento promovido pelo campo ligante apesar de ser o menor

em magnitude é responsável pela quebra da degenerescência dos termos espectroscópicos gerando os chamados níveis Stark.

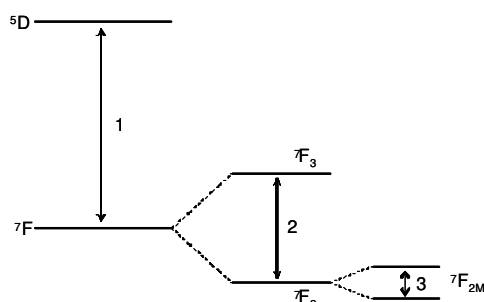


Figura 3 – Desdobramentos para o íon európio. (1) Acoplamento Russel-Saunders. (2) Acoplamento spin-órbita. (3) Efeito do campo ligante.

Na Figura 4 estão representados alguns termos espectroscópicos originários da configuração $4f^n$ para alguns íons lantanídeos.

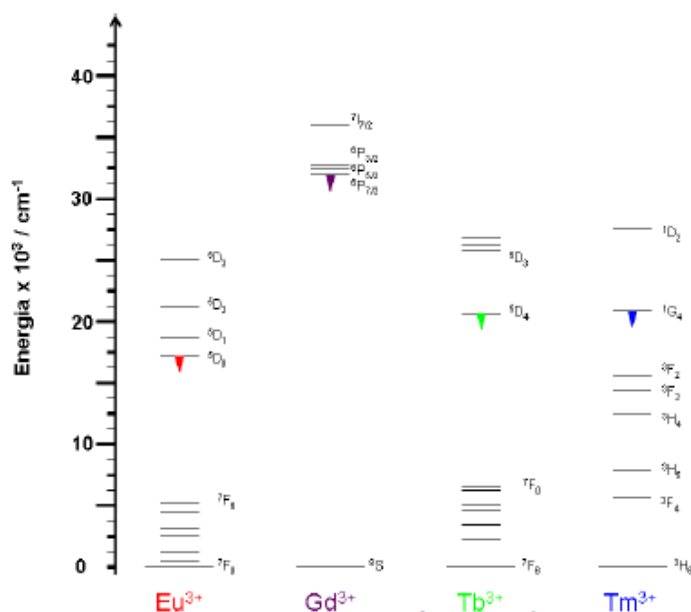


Figura 4 – Termos espectroscópicos para alguns íons lantanídeos. Os triângulos representam os níveis emissores. (BLASSE, 1994)

Os lantanídeos são sistemas bem interessantes, pois, os elétrons mais externos 5s e 5p não apresentam luminescência. Porém as transições intraconfiguracionais 4f-4f apresentam forte luminescência. Transições estas que são pouco influenciadas pelo campo externo, devido à blindagem do campo ligante pelos elétrons de valência 5s e 5p, e que são estritamente proibidas pela regra de Laporte e de spin. Na Tabela 3 são mostrados alguns lantanídeos com a respectiva cor da luminescência.

Tabela 3 – Íons lantanídeos e sua respectiva cor de emissão mais comum.

Íon	Cor da luminescência
Sm ³⁺	Laranja
Eu ³⁺	Vermelho
Tb ³⁺	Verde
Tm ³⁺	Azul

A luminescência consiste na emissão de luz a partir de uma fonte de excitação. Na Tabela 4 são representadas algumas das denominações dos fenômenos de luminescência em função da fonte de excitação.

Tabela 4 – Denominação de alguns dos fenômenos de luminescência em função da fonte de excitação.

Modo de excitação	Fenômeno
Absorção de fótons	Fotoluminescência
Aplicação de campo elétrico	Eletroluminescência
Atrito	Triboluminescência

A regra de Laporte permite transições entre diferentes subníveis, assim transições s-p e f-d são permitidas. Enquanto que transições dentro do mesmo subnível, p-p ou f-f são proibidas. A regra de spin permite transição entre estados de mesma multiplicidade. Assim a transição entre os estados ⁵D e ⁵L, por exemplo são permitidas. Enquanto que, transições entre os estados ⁵D e ⁷F, por exemplo são proibidas. Tanto o processo de excitação quanto o de emissão dos lantanídeos ocorrem devido a transições intraconfiguracionais f-f. Estas transições são proibidas pela regra de Laporte ($\Delta l = \pm 1$) e de spin ($\Delta S = 0$) e, portanto possuem baixa absortividade molar, $\sim 10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, e apresentam-se na forma de bandas finas devido ao pequeno deslocamento de Stokes. Uma vez que há baixa intensidade de absorção de energia a emissão também é de baixa intensidade.

2. Complexos de lantanídeos

Íons lantanídeos possuem os pré-requisitos para emissão de luz mediante excitação. Porém a absortividade molar é muito baixa devido às restrições impostas pelas regras de Laporte e de spin.

Moléculas orgânicas possuem intensas bandas de absorção resultante de transições do singlete fundamental (S_0) para o singlete excitado (S_1) e podem formar complexos com íons lantanídeos com intensa emissão (WEISSMAN, 1942). Em um complexo de lantanídeo a primeira etapa consiste na absorção da radiação UV pelo ligante, seguido da absorção ocorre à transferência de energia do ligante para o metal, este efeito é chamado de “efeito antena” e está representado na Figura 5.

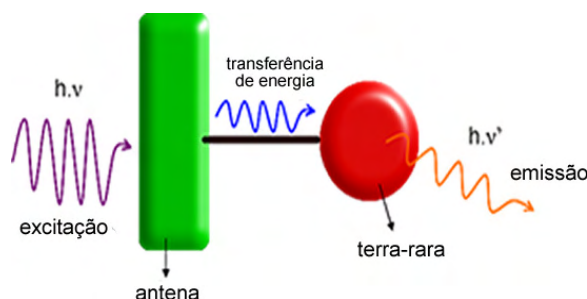


Figura 5 – Diagrama esquemático mostrando a excitação, transferência e emissão.

Portanto associar uma molécula orgânica a um lantanídeo resolve o problema da baixa absortividade molar, o mecanismo de transferência de energia é representado na Figura 6.

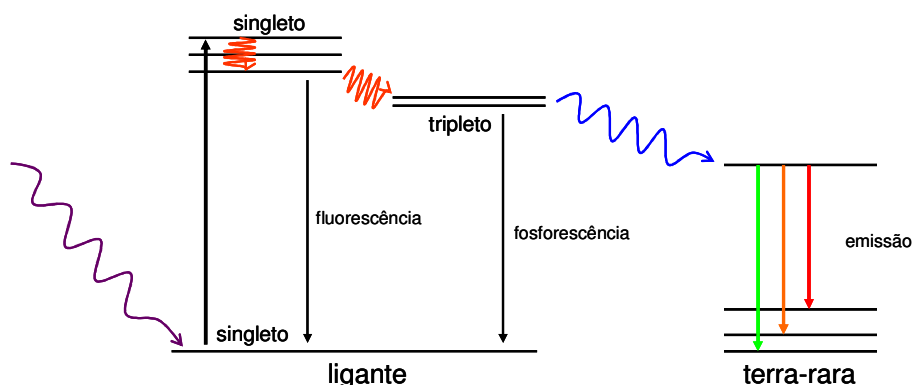


Figura 6 – Diagrama de níveis de energia, processo 1: absorção, processo 2: transferência de energia ligante-metal e processo 3: emissão.

A transferência de energia se dá na seguinte ordem:

Etapa 1: absorção de energia do ligante provocando uma transição do singlete fundamental (S_0) para o singlete excitado (S_1).

Etapa 2: decaimento vibracional no singleto excitado.

Etapa 3: decaimento do singleto excitado (S_1) para o singleto fundamental (S_0) - fluorescência.

Etapa 4: cruzamento inter-sistemas singleto excitado (S_1) – tripleto (T).

Etapa 5: Decaimento vibracional no tripleto.

Etapa 6: decaimento do tripleto (T) para o singleto fundamental (S_0) – fosforescência.

Etapa 7: transferência de energia ligante-metal (via tripleto).

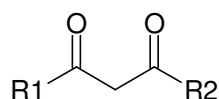
Etapa 8: decaimento radiativo $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$

Um detalhe muito importante que é primordial no processo de transferência de energia é a posição do nível tripleto do ligante. O nível tripleto deve estar ligeiramente acima do nível emissor do íon lantanóide, pois, se estiver abaixo não há possibilidade da transferência de energia. Se estiver muito próximo, em energia, a taxa de retro transferência é muito alta e, se estiver muito alto em energia a taxa de transferência não é eficiente. Na Tabela 5 estão representados os estados emissores e suas respectivas energias para alguns íons lantanídeos.

Tabela 5 – Alguns íons lantanídeos, seu respectivo estado emissor e energia. (BINEMANN, 2009)

Íon	Termo espectroscópico	Energia / cm^{-1}
Sm^{3+}	$^4G_{5/2}$	17800
Eu^{3+}	5D_0	17250
Tb^{3+}	5D_4	20430

Para que haja ligação metal-ligante é necessário interação química metal-ligante, ou seja, deve-se satisfazer a condição de que ácidos duros preferem bases duras e ácidos moles preferem bases moles. Os lantanídeos são ácidos duros, portanto preferem bases duras. Desta forma, ligantes com pontos de coordenação com átomos de oxigênio e nitrogênio são candidatos a formarem complexos de lantanídeos. Dentre os ligantes mais conhecidos e investigados encontram-se a classe das β -dicetonas. Sua estrutura geral é representada na Figura 7.



R1 e R2 são cadeias carbônicas

Figura 7 – Estrutura geral de uma de β -dicetona

Os complexos de β -dicetona possuem algumas vantagens como: processo de síntese muito bem conhecido (BAUER; et al., 1964 MELBY; et al., 1964), possibilidade de modificação estrutural através de sínteses orgânicas (CATIVIELA; et al., 1995) e disponíveis comercialmente a preços acessíveis.

Os grupos R1 e R2 são de extrema importância para a formação do complexo visto que, na síntese do complexo contendo o ligante β -dicetona deve-se trabalhar com o mesmo na forma desprotonada, Figura 8, assim os grupos R1 e R2 alteram significativamente a acidez do hidrogênio- α .

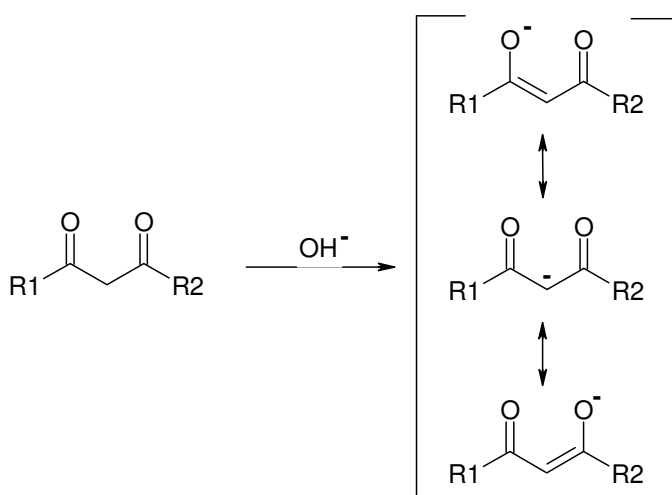


Figura 8 – Formação do enolato e possíveis estruturas de ressonância.

As β -dicetonas podem formar complexos *tris* de fórmula geral $[\text{Ln}(\beta\text{-dik})_3]$, com o número de coordenação do lantanóide igual a 6, porém o mais comum é a expansão do número de coordenação para 8 formando complexos de fórmula geral $[\text{Ln}(\beta\text{-dik})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ou $[\text{Ln}(\beta\text{-dik})_3(\text{L})_2]$. Há a possibilidade de se formarem complexos *tetrakis* de fórmula geral $[\text{Ln}(\beta\text{-dik})_4]$. A Figura 9 mostra algumas β -dicetonas e suas respectivas abreviaturas.

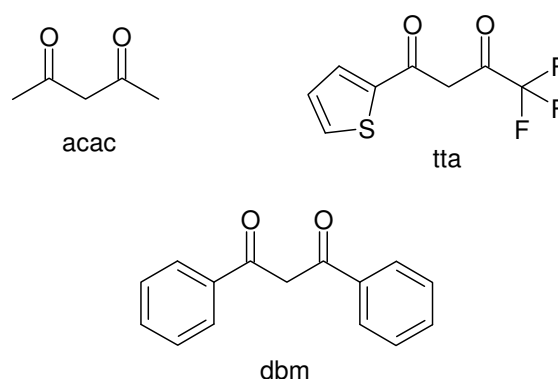


Figura 9 – Fórmulas estruturais de algumas β -dicetonas.

Tabela 6 – Complexos com β -dicetonas e o respectivo número de coordenação do lantanóide.

Complexo	Número de coordenação	Referência
[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	8	White, 1976
[Eu(acac) ₃ (phen)]	8	Watson, 1972
[Ho(dbm) ₃ (H ₂ O)]	7	Zalkin, et al., 1969
[La(hfac) ₃ (bipy) ₂]	10	Van Staveren, et al., 2001

Na Figura 10 são mostrados os poliedros de coordenação para os complexos citados na Tabela 6.

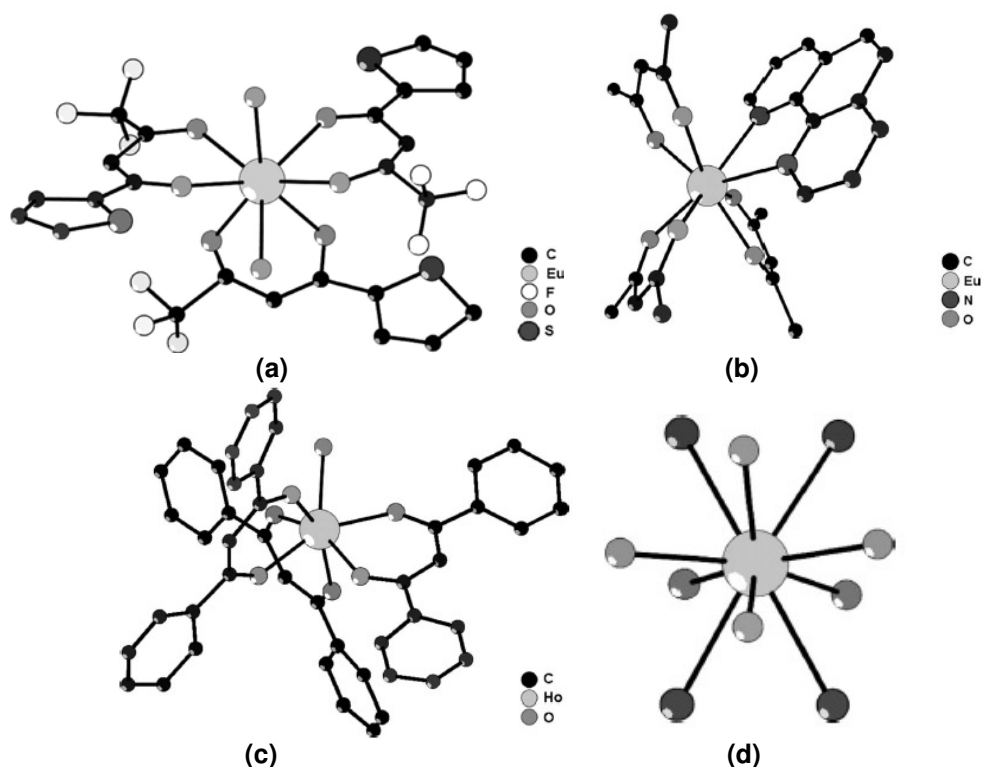


Figura 10 – Estruturas tridimensionais de alguns complexos de lantanídeos. [Eu(tta)₃(H₂O)₂] (a). [Eu(acac)₃(phen)] (b). [Ho(dbm)₃(H₂O)] (c). [La(hfac)₃(bipy)₂] (d). (BINEMANN, 2005)

Na Tabela 7 estão representadas as energias dos níveis tripleto para algumas β -dicetonas.

Tabela 7 – Algumas β -dicetonas, suas abreviaturas e seus níveis tripleto em cm^{-1} . (Guedes, 2007)

β -dicetona	Energia do tripleto / cm^{-1}
Acetilacetato (acac)	26.000
Tenoiltrifluoroacetato (tta)	20.300
Dibenzoilmetano (dbm)	20.660

Como mencionado acima as β -dicetonas podem formar complexos *tris* onde o lantanídeo possui número de coordenação 8 com fórmula geral $[\text{Ln}(\beta\text{-dik})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Neste tipo de complexo existem duas moléculas de água coordenadas diretamente, o que é uma vantagem e ao mesmo tempo uma desvantagem. A desvantagem consiste no fato de que há um forte acoplamento vibrônico das ligações O–H com o nível emissor do íon lantanóide causando supressão da luminescência o que se reflete em baixa intensidade de emissão e baixa eficiência quântica (ZHENG; et al., 2002). Mas a vantagem é que as moléculas de água podem ser substituídas por ligantes com características adequadas ao que se deseja, formando complexos do tipo $[\text{Ln}(\beta\text{-dik})_3(\text{L})_2]$. Por exemplo, se desejarmos maior organização de um filme de Langmuir substitui-se as águas por um ligante com longa cadeia alquílica (XIANG; et al., 2006), se desejarmos incrementar a intensidade de emissão substitui-se por ligantes bons absorvedores no UV como fenantrolina (PENG; et al., 2005) ou trifenilfosfinóxido (TEOTÔNIO; et al., 2008; SIGOLI, 2001; QUIRINO; et al., 2006), por exemplo.

Os ligantes do tipo fosfinóxidos pertencem à classe dos organofósforos. Segundo MURPHY, 2004 um organofósforo é um composto onde existe pelo menos uma ligação P–C. Na Figura 11a são mostrados compostos onde o átomo de fósforo está trissubstituído e na Figura 11b compostos onde o átomo de fósforo está tetrasubstituído.

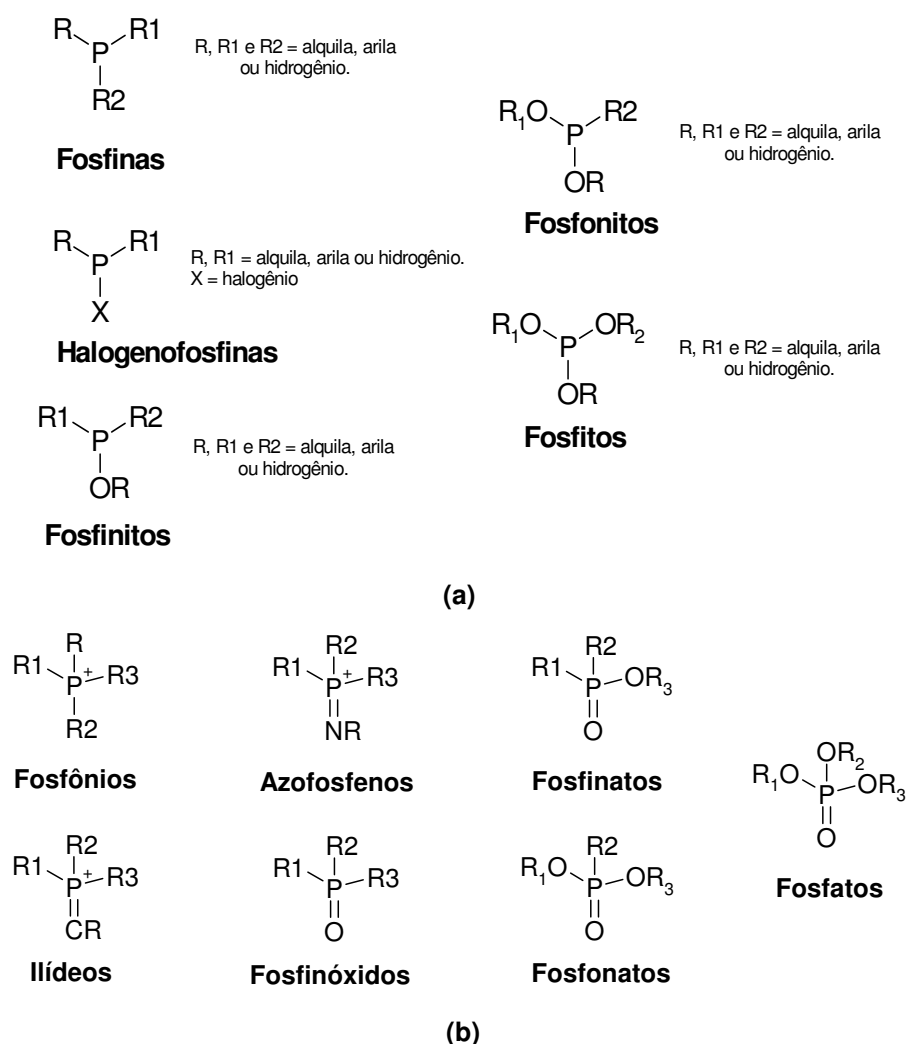


Figura 11 – Organofósforos e suas classes. Organofósforos trissubstituídos (a). Organofósforos tetrasubstituídos (b). (MURPHY, 2004)

Dentre os organofósforos mostrados na Figura 11b, podem ser utilizados para síntese de complexos com lantanídeos somente os que possuem pelo menos oxigênio ou nitrogênio para coordenação. Fosfinatos e fosfonatos possuem uma desvantagem em relação à instabilidade da ligação P–O–C, porém os fosfinóxidos apresentam estabilidade da ligação P=O e P–C. Dentre os mais utilizados estão o trioctilfosfinóxido (topo) (HALVERSON; et al., 1964), trifenilfosfinóxido (tppo) (TEOTÔNIO; et al., 2008; SIGOLI, 2001; QUIRINO; et al., 2006), mas, fosfinóxidos que atuam como ligantes bidentados quelatos são pouco relatados na literatura como o 1,8-bis(difenilfosfino)naftaleno óxido (napo) (XU; et al., 2008) e o bis(2-(difenilfosfino) fenil) éter óxido (dpepo) (XU; et al., 2006). As estruturas dos ligantes napo e dpepo são mostradas na Figura 12. A vantagem de se coordenar um

fosfinóxido bidentado quelato ao complexo é o incremento da estabilidade térmica melhorando a capacidade de resistir a diferenças de potencial.

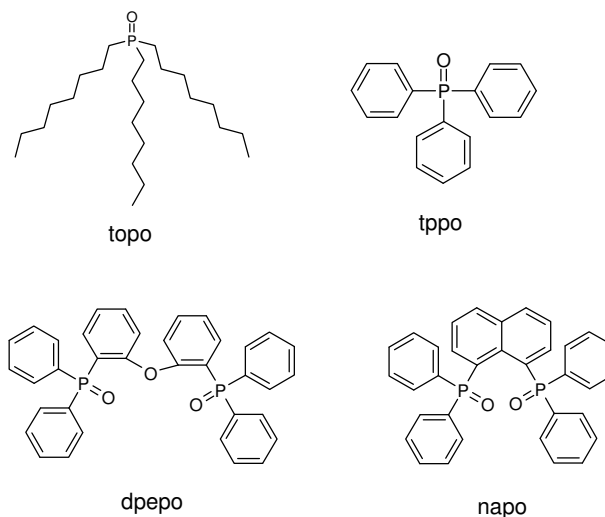


Figura 12 – Estrutura de alguns ligantes fosfinóxidos.

3. Estudo das transições dos íons Sm^{3+} e Eu^{3+}

O espectro de emissão dos íons lantanídeos apresenta-se na forma de linhas, características para cada elemento como citado anteriormente.

O íon Sm^{3+} possui emissão na região laranja do espectro eletromagnético, sendo características para esse íon as transições $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$ ($J = 5/2; 7/2; 9/2$ e $11/2$). Para cada uma destas transições o número máximo de desdobramentos devido à presença do campo ligante é de $J + 1/2$. A transição $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ é permitida por dipolo magnético ($\Delta J = 1$) e apresenta força de oscilador igual a $1,751 \cdot 10^{-7}$ (CARNALL, et al., 1968). Já a transição $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ é permitida por dipolo elétrico forçado ($\Delta J = 2$), sendo a chamada transição hipersensitiva.

Desta forma mudanças no ambiente químico refletirão em mudanças na transição $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ tanto em intensidade, como em forma e número de linhas. Na Tabela 8 são apresentadas as possíveis transições do íon Sm^{3+} a partir dos níveis de menor energia com a respectiva atribuição e o comprimento de onda da transição.

Tabela 8 – Transições e os respectivos comprimentos de onda do íon Sm^{3+} . (CARNALL, et al. 1968)

$\text{Sm}^{3+}(\text{aq})$					
Transição		λ / nm	Transição		λ / nm
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow$	${}^6\text{F}_{11/2}$	955,7	${}^6\text{H}_{9/2} \rightarrow$	${}^6\text{F}_{11/2}$	1217
	${}^4\text{G}_{5/2}$	559,8		${}^4\text{G}_{5/2}$	640,5
	${}^4\text{F}_{3/2}$	530,1		${}^4\text{F}_{3/2}$	601,9
	${}^4\text{G}_{7/2}$	499,7		${}^4\text{G}_{7/2}$	562,9
	${}^4\text{M}_{15/2}$	481,6		${}^4\text{M}_{15/2}$	540,1
	${}^4\text{I}_{11/2}$	474,7		${}^4\text{I}_{11/2}$	531,5
	${}^4\text{I}_{13/2}$	463,7		${}^4\text{I}_{13/2}$	517,8
	${}^4\text{F}_{5/2}$	451,2		${}^4\text{F}_{5/2}$	502,2
	${}^4\text{G}_{9/2}$	441,2		${}^4\text{G}_{9/2}$	489,9
	$({}^6\text{P}, {}^4\text{P})_{5/2}$	416,4		$({}^6\text{P}, {}^4\text{P})_{5/2}$	459,5
	${}^4\text{L}_{13/2}$	407,6		${}^4\text{L}_{13/2}$	448,8
	${}^6\text{P}_{8/2}$	401,4		${}^6\text{P}_{8/2}$	441,2
	${}^4\text{L}_{15/2}$	390,4		${}^4\text{L}_{15/2}$	428,0
	${}^6\text{P}_{7/2}$	374,3		${}^6\text{P}_{7/2}$	408,8
	${}^4\text{D}_{3/2}$	361,5		${}^4\text{D}_{3/2}$	393,5
	$({}^4\text{D}, {}^6\text{P})_{5/2}$	361,5		$({}^4\text{D}, {}^6\text{P})_{5/2}$	393,5
${}^6\text{H}_{7/2} \rightarrow$	${}^4\text{H}_{7/2}$	354,4		${}^4\text{H}_{7/2}$	385,1
	${}^6\text{F}_{11/2}$	1062	${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow$	${}^6\text{F}_{11/2}$	1451
	${}^4\text{G}_{5/2}$	594,5		${}^4\text{G}_{5/2}$	699,7
	${}^4\text{F}_{3/2}$	561,2		${}^4\text{F}_{3/2}$	653,9
	${}^4\text{G}_{7/2}$	527,1		${}^4\text{G}_{7/2}$	608,2
	${}^4\text{M}_{15/2}$	507,1		${}^4\text{M}_{15/2}$	581,7
	${}^4\text{I}_{11/2}$	499,5		${}^4\text{I}_{11/2}$	571,7
	${}^4\text{I}_{13/2}$	487,3		${}^4\text{I}_{13/2}$	555,8
	${}^4\text{F}_{5/2}$	473,5		${}^4\text{F}_{5/2}$	537,9
	${}^4\text{G}_{9/2}$	462,5		${}^4\text{G}_{9/2}$	523,8
	$({}^6\text{P}, {}^4\text{P})_{5/2}$	435,4		$({}^6\text{P}, {}^4\text{P})_{5/2}$	489,2
	${}^4\text{L}_{13/2}$	425,7		${}^4\text{L}_{13/2}$	477,1
	${}^6\text{P}_{8/2}$	418,9		${}^6\text{P}_{8/2}$	468,6
	${}^4\text{L}_{15/2}$	407,0		${}^4\text{L}_{15/2}$	453,7
	${}^6\text{P}_{7/2}$	389,6		${}^6\text{P}_{7/2}$	432,1
	${}^4\text{D}_{3/2}$	375,7		${}^4\text{D}_{3/2}$	415,1
	$({}^4\text{D}, {}^6\text{P})_{5/2}$	375,7		$({}^4\text{D}, {}^6\text{P})_{5/2}$	415,1
	${}^4\text{H}_{7/2}$	368,1		${}^4\text{H}_{7/2}$	405,8

Os valores da energia dos estados para o cálculo foram obtidos no trabalho de CARNALL, et al., 1968.

BRITO, et al., 2002 relata a síntese e caracterização de complexos do tipo $[\text{Sm}(\beta\text{-dik})(\text{L})_2]$ com $\beta\text{-dik}$ = tta e L = tppo, dbso, ptso e pha. Neste trabalho é possível observar um aumento da predominância da transição permitida por dipolo elétrico forçado e também aumento no tempo de vida do estado emissor. Outros trabalhos na literatura com complexos de samário são muito raros. Isto torna a investigação muito interessante.

O íon Gd^{3+} apresenta transições somente na região do ultravioleta, desta forma, ao se coordenar um ligante orgânico ao íon Gd^{3+} tem-se um sistema semelhante a outro íon lantanídeo, porém com a vantagem da emissão do íon não estar no visível. Desta forma, a emissão que se obtém decorre somente do decaimento radiativo tripleto-singlete fundamental do ligante. Destaca-se aqui que, para se observar a fosforescência do ligante a temperatura da medida deve ser de $\leq 77\text{ K}$, caso contrário a emissão é desativada não-radiativamente e não se observa a fosforescência do ligante.

O íon Eu^{3+} apresenta emissão concentrada na região do vermelho cujas transições características são $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0; 1; 2; 3; 4$), Figura 13.

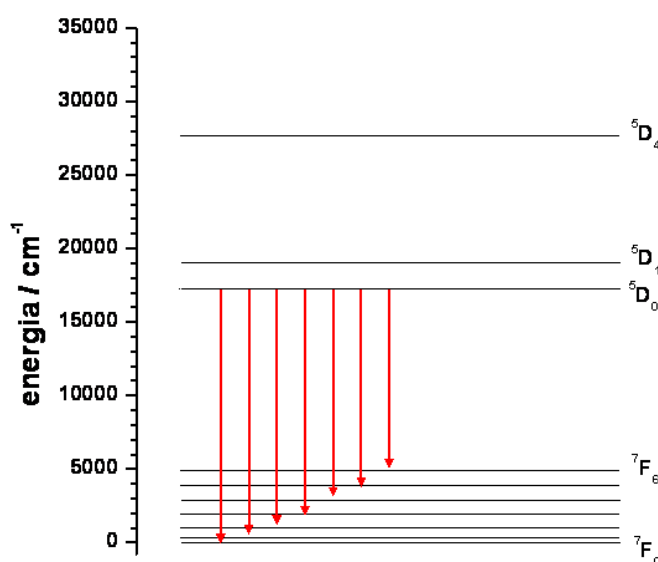


Figura 13 – Transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0; 1; 2; 3; 4, 5$ e 6) do íon Eu^{3+} .

Um típico espectro de emissão de um complexo de Eu^{3+} é mostrado na Figura 14.

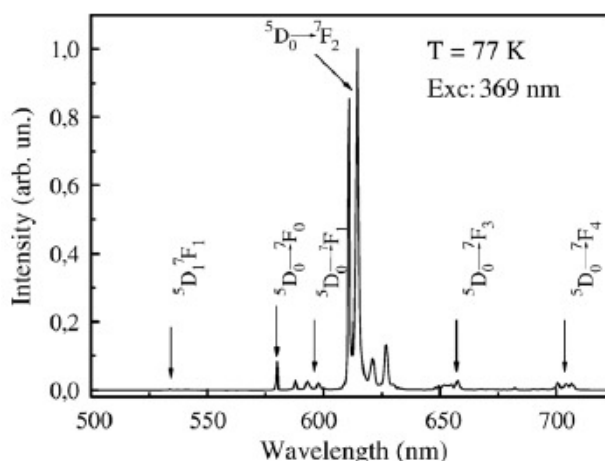


Figura 14 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2]$ mediante excitação de 369 nm e $T = 77\text{K}$. (QUIRINO, et al., 2006)

As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0; 1; 2; 3$ e 4) possuem mecanismos particulares e regiões determinadas, que são mostradas na Tabela 9.

Tabela 9 – Transições do íon Eu^{3+} , mecanismos que possibilitam a existência da transição e região espectral em que a transição ocorre.

Transição	Mecanismo	Região / nm
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	Dipolo elétrico	577 – 581
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	Dipolo magnético	585 – 600
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	Dipolo elétrico	610 – 625
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	Dipolo elétrico	640 – 655
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	Dipolo elétrico	680 – 710
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$	Dipolo elétrico	740 – 770
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$	Dipolo elétrico	810 – 840

O espectro de emissão do íon Eu^{3+} é riquíssimo e fornece muitas informações a respeito da simetria, ambiente químico e interações de longo alcance. As transições possuem algumas características particulares:

$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$: transição de baixa intensidade que aparece em compostos onde há pelo menos um sítio de simetria sem centro de inversão, o número máximo de linhas para esta transição é de 1. A intensidade desta transição aumenta quando se tem um elevado *J mixing effect*. Via de regra para complexos deve haver uma única linha para esta transição, porém existem algumas exceções como é o caso $[\text{Eu}(\text{tan})_3(\text{bipy})]$ onde o íon Eu^{3+} ocupa mais de um tipo de sítio de simetria (THOMPSON; et al., 1998). Esta transição também é afetada pela influência dos ligantes. Quanto maior o grau de covalência da ligação metal-ligante mais deslocada estará para o vermelho esta transição (FREY; HORROCKS Jr., 1995; MALTA; et al., 2002; CARLOS; et al., 2005)

$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$: transição com intensidade podendo variar de média a alta. Esta transição é permitida por dipolo magnético, portanto insensível ao ambiente químico. O número máximo de linhas desta transição é de 3. Esta transição ganha intensidade relativa em compostos com centro de inversão.

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$: transição com intensidade podendo variar de média a muito intensa. Esta transição tem sua intensidade e número de linhas afetado fortemente por mudanças no ambiente químico, sendo conhecida como hipersensitiva. O número máximo de linhas para esta transição é de 5. Esta transição ganha intensidade em compostos assimétricos. Na Figura 15 são mostrados dois espectros sendo que um dos complexos possui água coordenada e o outro há dois ligantes substituindo as moléculas de água, portanto, há uma mudança no ambiente químico sentida por esta transição hipersensível ao ambiente químico.

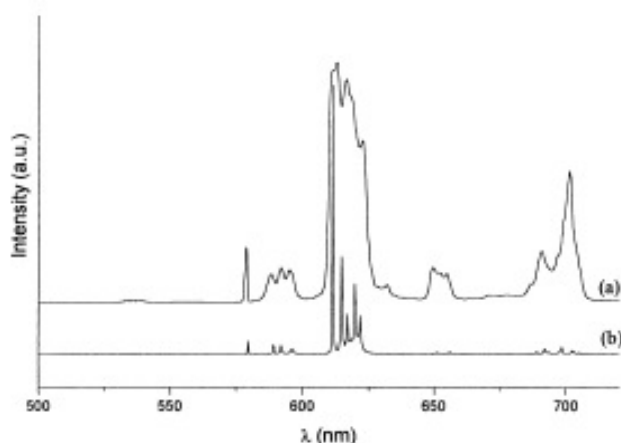


Figura 15 – Espectro de emissão de dois complexos a $T = 77\text{ K}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 394\text{ nm}$. $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{azt})_2]$ (a). $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (b). (ARAÚJO, et al., 2002)

$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$: transição com baixa intensidade, o número máximo de linhas para esta transição é de 7.

$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$: transição com intensidade média. Quanto mais simétrico o sítio em que o íon está inserido maior a intensidade desta transição (SÁ FERREIRA; et al., 2006) também pode ser elevada quando há a formação de estruturas na forma de dímeros, trímeros ou polímeros. O número máximo de linhas para esta transição é de 9.

Na Tabela 10 são mostradas algumas transições a partir dos níveis de menor energia para o íon Eu^{3+} com seus respectivos valores em comprimento de onda.

Tabela 10 – Transições e os respectivos comprimentos de onda do íon Eu^{3+} .

$\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$					
Transição		λ / nm	Transição		λ / nm
${}^7\text{F}_0 \rightarrow$	${}^5\text{D}_0$	575,9	${}^7\text{F}_1 \rightarrow$	${}^5\text{D}_0$	588,4
	${}^5\text{D}_1$	525,0		${}^5\text{D}_1$	535,4
	${}^5\text{D}_2$	466,0		${}^5\text{D}_2$	474,1
	${}^5\text{D}_3$	411,6		${}^5\text{D}_3$	417,9
	${}^5\text{L}_6$	395,5		${}^5\text{L}_6$	401,3
	${}^5\text{G}_2$	381,2		${}^5\text{G}_2$	386,7
	${}^5\text{L}_7$	379,6		${}^5\text{L}_7$	385,0
	${}^5\text{G}_3$	378,0		${}^5\text{G}_3$	383,3
	${}^5\text{G}_4$	376,2		${}^5\text{G}_4$	381,4
	${}^5\text{G}_5$	375,3		${}^5\text{G}_5$	380,6
	${}^5\text{G}_6$	374,9		${}^5\text{G}_6$	380,2
	${}^5\text{L}_8$	366,5		${}^5\text{L}_8$	371,5
	${}^5\text{D}_4$	363,7		${}^5\text{D}_4$	368,6
	${}^5\text{L}_9$	356,2		${}^5\text{L}_9$	360,9
${}^7\text{F}_2 \rightarrow$	${}^5\text{D}_0$	611,7	${}^7\text{F}_3 \rightarrow$	${}^5\text{D}_0$	644,9
	${}^5\text{D}_1$	554,6		${}^5\text{D}_1$	581,7
	${}^5\text{D}_2$	489,1		${}^5\text{D}_2$	510,1
	${}^5\text{D}_3$	429,5		${}^5\text{D}_3$	445,6
	${}^5\text{L}_6$	412,0		${}^5\text{L}_6$	426,8
	${}^5\text{G}_2$	396,6		${}^5\text{G}_2$	410,3
	${}^5\text{L}_7$	394,8		${}^5\text{L}_7$	408,4
	${}^5\text{G}_3$	393,1		${}^5\text{G}_3$	406,5
	${}^5\text{G}_4$	391,1		${}^5\text{G}_4$	404,4
	${}^5\text{G}_5$	390,2		${}^5\text{G}_5$	403,5
	${}^5\text{G}_6$	389,8		${}^5\text{G}_6$	403,0
	${}^5\text{L}_8$	380,7		${}^5\text{L}_8$	393,3
	${}^5\text{D}_4$	377,6		${}^5\text{D}_4$	390,0
	${}^5\text{L}_9$	369,6		${}^5\text{L}_9$	381,4
${}^7\text{F}_4 \rightarrow$	${}^5\text{D}_0$	687,7	${}^7\text{F}_4 \rightarrow$	${}^5\text{G}_3$	423,1
	${}^5\text{D}_1$	616,3		${}^5\text{G}_4$	420,8
	${}^5\text{D}_2$	536,5		${}^5\text{G}_5$	419,8
	${}^5\text{D}_3$	465,6		${}^5\text{G}_6$	419,3
	${}^5\text{L}_6$	445,1		${}^5\text{L}_8$	408,8
	${}^5\text{G}_2$	427,2		${}^5\text{D}_4$	405,2
	${}^5\text{L}_7$	425,1		${}^5\text{L}_9$	396,0

4. Eletroluminescência

A eletroluminescência consiste na emissão de luz a partir da aplicação de um campo elétrico. O fenômeno da eletroluminescência foi observado pela primeira vez por DESTRIAUX, 1939 quando operava uma célula eletrolítica contendo $\text{ZnS}:\text{Cu}$ submetida a uma tensão de 15.000 V.

POPE; et al., 1963 reporta o construção de um dispositivo eletroluminescente onde a camada emissora consistia em um monocristal de antraceno que operava a uma tensão de ~400 V. Esse dispositivo foi chamado de *organic light-emitting diodes (OLEDs)*, ou simplesmente diodos orgânicos emissores de luz. A alta tensão de operação comparada com a baixa eficiência do dispositivo construído por Pope fez com que não houvesse muitos pesquisadores e empresas interessados na tecnologia. Porém, TANG; VANSLYKER, 1987 desenvolveram um dispositivo multicamadas onde a camada emissora de luz era constituída do complexo *tris*(8-hidroxiquinolato)alumínio (Alq_3), o dispositivo apresentou eficiência quântica de 1% quando submetido a tensão de 10 V. Apesar da baixa eficiência quântica foi o primeiro passo para o desenvolvimento de dispositivos que pudessem operar à baixa tensão.

BURROUGHES; et al., 1990 desenvolveram o primeiro dispositivo eletroluminescente com camada emissora constituída pelo polímero PPV, cuja estrutura é mostrada na Figura 16, com emissão baseada nas transições $\pi \rightarrow \pi^*$. Obtendo eficiência quântica de 8% e tensão de operação igual a 14 V.

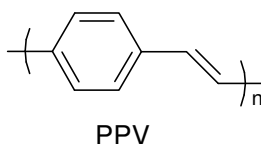


Figura 16 – Fórmula estrutural do polímero PPV.

Assim, o mecanismo da eletroluminescência consiste de duas etapas que são complementares. A primeira delas é o chamado mecanismo elétrico.

O mecanismo elétrico pode ocorrer de duas maneiras distintas: injeção (campo baixo) ou não-injeção (campo alto).

O mecanismo de injeção consiste na injeção de elétrons através do cátodo e injeção de buracos através do ânodo, como mostrado na Figura 17.

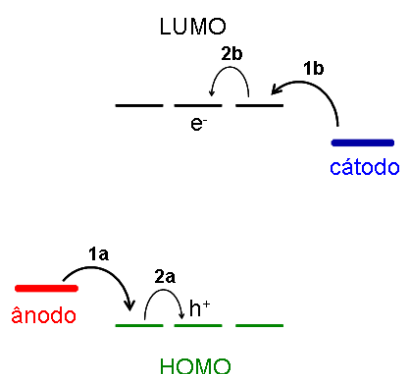


Figura 17 – Mecanismo da injeção. 1a: Injeção dos buracos (h^+). 1b: Injeção dos elétrons (e^-). 2a: movimento dos buracos através do HOMO do material. 2b: movimento dos elétrons através do LUMO do material.

Assim o mecanismo consiste das seguintes etapas:

- 1a: Injeção dos buracos (h^+) no HOMO do material através do ânodo;
- 1b: Injeção dos elétrons (e^-) no LUMO do material através do cátodo;
- 2a: Movimento dos buracos através do HOMO;
- 2b: Movimento dos elétrons através do LUMO;

O outro tipo de mecanismo, através da não-injeção consiste em aplicar uma tensão relativamente elevada para acelerar os elétrons aprisionados por meio de dielétricos e, estes colidem com os elétrons do material “promovendo-os” para níveis excitados, como mostrado na Figura 18.



Figura 18 – Excitação por impacto

Este tipo de excitação também é chamado de excitação por impacto. Os inconvenientes de dispositivos que operam desta forma são possíveis ionizações que podem ocorrer devido ao choque de elétrons com alta energia cinética, uma

vez que se opera em regime de ruptura elétrica. Este tipo de excitação é característico de materiais inorgânicos.

O que se pode notar na Figura 19a é que muitas vezes a energia do HOMO ou do LUMO não está tão próximo do ânodo e cátodo, respectivamente. Assim é necessária a inserção de camadas intermediárias que funcionam como “auxiliares” para o transporte dos elétrons e buracos; formando uma espécie de escada, como mostrado na Figura 19b.

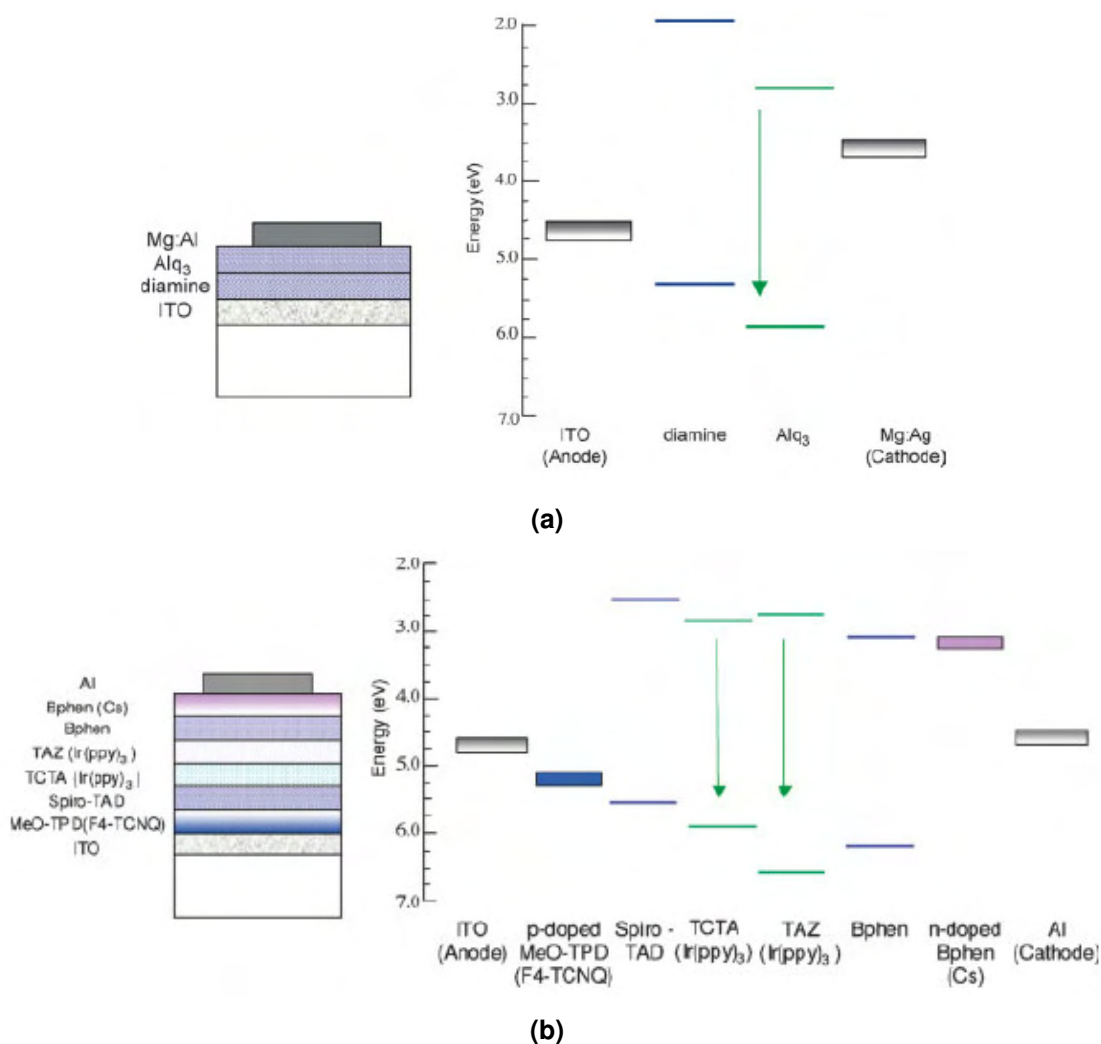


Figura 19 - Dispositivos eletroluminescentes. Dispositivo com uma camada transportadora de buracos (a). Dispositivo com diversas camadas intermediárias para transporte de buracos e elétrons (b). (RONDA, 2008)

Portanto um dispositivo eletroluminescente pode ser constituído de várias camadas visando melhorar a eficiência do dispositivo em função da posição energética do HOMO e LUMO do material emissor como mostrado na Figura 20.

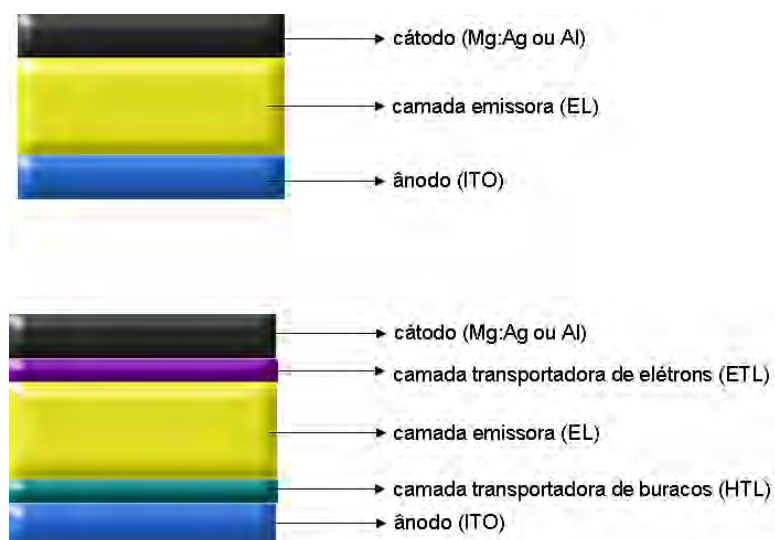


Figura 20 – Dispositivos eletroluminescentes e suas camadas intermediárias.

Como camadas auxiliares são usadas geralmente moléculas orgânicas, tais como: MTCD, BCP, NPB, diamina, spiro-TAD, F4-TCNQ, bphen, butil-PBD e MeO-TPD. É também usado o complexo metálico Alq₃. As fórmulas estruturais destas moléculas são mostradas na Figura 21.

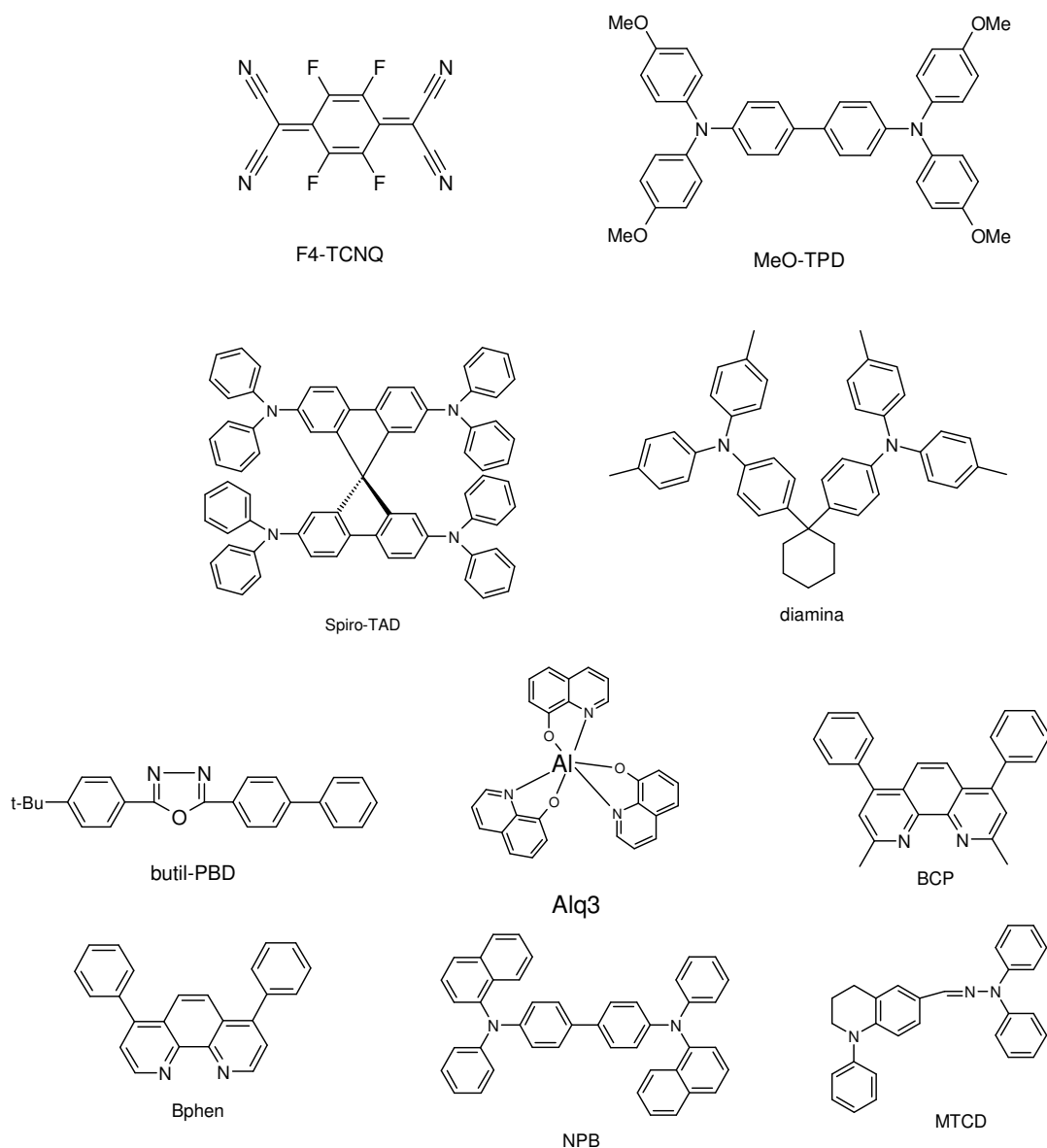


Figura 21 – Fórmulas estruturais das camadas auxiliares.

Vista a primeira parte cuja responsabilidade é de entrada de cargas ou acelerar as cargas no dispositivo, passamos a segunda parte que consiste da luminescência.

A luminescência pode ocorrer de duas formas: recombinação do par elétron-buraco ou decaimento radiativo dos elétrons excitados.

O primeiro tipo, recombinação do par elétron-buraco, se dá através do mecanismo de injeção. Os elétrons e buracos que foram injetados no dispositivo formam níveis virtuais excitônicos e a partir destes níveis excitônicos ocorre o decaimento radiativo com emissão de luz, o mecanismo é mostrado na Figura 22.

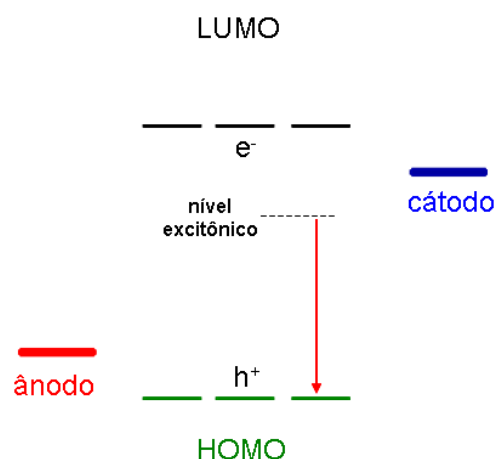


Figura 22 – Luminescência através do decaimento radiativo do nível excitônico.

Já o segundo tipo é devido ao decaimento dos elétrons que foram excitados por um alto campo elétrico. Como é mostrado na Figura 23.

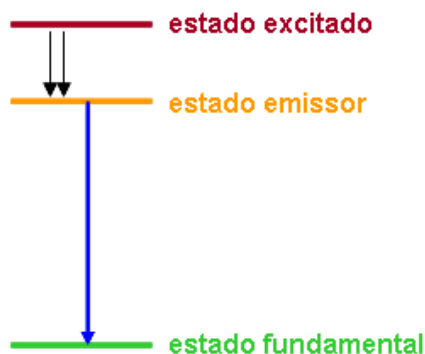


Figura 23 – Decaimento radiativo do estado emissor para o estado fundamental, quando o dispositivo opera em campo alto.

Quando se tem materiais orgânicos a eletroluminescência se dá através da injeção de elétrons e buracos, e a emissão ocorre devido a recombinação do par elétron-buraco. Já em dispositivos onde se tem materiais inorgânicos a eletroluminescência se dá através da excitação dos elétrons, e decaimento radiativo dos elétrons excitados. As principais vantagens e desvantagens destes dois tipos de materiais são mostradas na Tabela 11.

Tabela 11 – Comparação entre dispositivos orgânicos e inorgânicos.

Tipo de material	Vantagens	Desvantagens
Orgânico	Baixa tensão de operação, alta emissão e baixo custo.	Baixa durabilidade, sensível a temperatura e banda larga de emissão.
Inorgânico	Alta durabilidade e resistente as variações de temperatura e potencial	Alta tensão de operação e intensidade de emissão não tão elevada.

KIDO; et al., 1990 propôs a montagem de um dispositivo cuja camada emissora e transportadora foi constituída do complexo $[Tb(acac)_3]$. Em um dispositivo contendo um complexo de lantanídeo como camada emissora é possível unir as qualidades dos dispositivos orgânicos, como: baixa tensão de operação e elevada intensidade, e dos dispositivos inorgânicos, como: durabilidade. Frisando ainda que a emissão do lantanídeo é na forma de linhas finas, como consequência a pureza de cor do dispositivo se torna muito alta.

A Tabela 12 mostra alguns complexos de európio com a respectiva luminância (L) para um determinado valor de tensão (V).

Tabela 12 – Complexos de európio com a respectiva luminância máxima.

Complexo	L / (cd/m ²)	V / V	Referência
$[Eu(tta)_3(phen)]$	30	15	LEE; et al., 1999
$[Eu(dbm)_3(phen)]$	50	15	HEIL; et al., 2001
$[Eu(dbm)_3(tppo)]$	320	14,5	HU; et al., 2000
$[Eu(tfac)_3(bipy)]$	68	20	ZHENG; et al., 2002
$[Eu(dtp)_3(dipphen)]$	450	15	OKADA; et al., 1999

Porém o mecanismo de excitação e as transferências de energia na eletroluminescência ainda não foram totalmente estabelecidos e elucidados. O que torna difícil projetar materiais com características adequadas para eletroluminescência. Sabe-se que a posição energética do HOMO e LUMO do complexo são fundamentais para o funcionamento do dispositivo, bem como a intensidade da emissão no *bulk*.

Justificativa

A eletroluminescência já se consolidou como uma área muito promissora para o desenvolvimento de novas tecnologias de displays. Assim como a eletroluminescência a fotoluminescência possui muitas aplicações tecnológicas desde sondas estruturais até diagnósticos de tumores.

Nesse vasto campo de aplicação os lantanídeos levam vantagens sobre moléculas orgânicas pelo fato de terem fina banda de emissão, absorção em ampla região do espectro eletromagnético (desde o UV até o infravermelho) e também grande sensibilidade. Os complexos de lantanídeos com o ligante beta-dicetonato tta são muito explorados na literatura pela alta intensidade de emissão e facilidade de síntese. Porém o ligante fosfinóxido dppmo não é muito explorado em complexos de lantanídeos. Na literatura há relato do uso deste ligante em complexos de uranila com as beta-dicetonas tta e dbm (KANNAN; et al., 2004), é destacado neste trabalho a capacidade de coordenação do ligante dppmo, que pode ser do tipo monodentado, bidentado do tipo quelato e bidentado do tipo ponte, Figura 24.

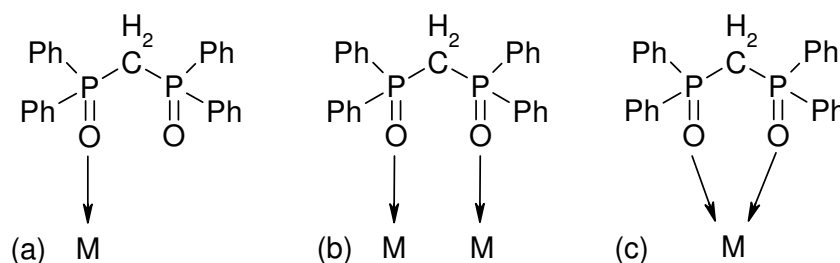


Figura 24 – Modos de coordenação do ligante dppmo. Monodentado (a). Bidentado do tipo ponte (b). Bidentado do tipo quelato (c) (KANNAN; et al, 2004)

O único relato que na literatura com o ligante dppmo em complexos contendo lantanídeos é o de LEES, PLATT; 2003. A estrutura por difração de raios X do monocristal do complexo de európio apresenta distância Eu-O (dppmo) igual a 2,350 Å, valor este bem próximo do determinado por FU, et al.; 2003 para a distância Eu-O (tppo) no complexo [Eu(tta)₃(tppo)₂].

Sendo o ligante dppmo bidentado, este pode formar um análogo ao complexo com tppo com maior estabilidade e rigidez favorecendo propriedades luminescentes e eletroluminescentes ainda não relatadas.

Objetivos

O objetivo deste trabalho é a obtenção e o estudo dos parâmetros de luminescência, traçando uma comparação com dados obtidos através de modelos teóricos e aplicação na construção de dispositivos eletroluminescente de complexos de samário e európio com os ligantes tta e ddpmo,

O ligante bis(difenilfosfino)metano dióxido (ddpmo), apresenta estrutura plana e espacial mostrada na Figura 25.

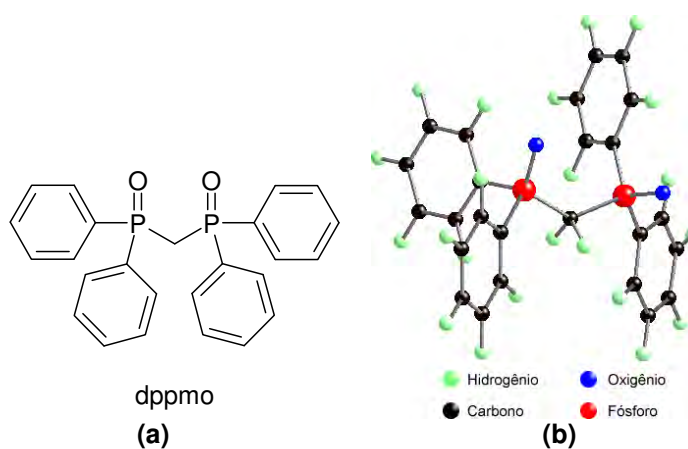


Figura 25 – Fórmula estrutural do ligante ddpmo. Fórmula estrutural plana (a). Fórmula estrutural tridimensional (b).

Metodologia

Reagentes utilizados

Nome	Fórmula molecular	Marca
Metanol anidro	CH ₃ OH	Synth
Etanol anidro	C ₂ H ₅ OH	Qhemis
Ácido clorídrico 37 % (m/v)	HCl	Qhemis
Hidróxido de amônio concentrado	NH ₄ OH	Qhemis
Hidróxido de sódio	NaOH	Synth
Peróxido de hidrogênio 30 % (v/v)	H ₂ O ₂	Synth
Óxido de samário 99,99 %	Sm ₂ O ₃	Aldrich
Óxido de európio 99,99 %	Eu ₂ O ₃	Aldrich
Óxido de gadolínio 99,99 %	Gd ₂ O ₃	Aldrich
Tenoiltrifluoroacetona 99 %	C ₈ H ₅ SO ₂ F ₃	Aldrich
Bis(difenilfosfino)metano 97 %	C ₂₅ H ₂₂ P ₂	Aldrich

Procedimento Experimental

1. Obtenção dos compostos

Inicialmente foram preparadas as soluções de cloretos de lantanídeos. Partiu-se do respectivo óxido de lantanídeo (Ln_2O_3 , $\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}$, Eu^{3+} e Gd^{3+}) adicionou-se pequena quantidade de água e em seguida ácido clorídrico concentrado em quantidade estequiométrica para conversão a cloreto de lantanídeo, segundo a Equação 1.



O pH da solução foi então ajustado com hidróxido de amônio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ para um valor entre 4,5 – 5,0.

2. Síntese do complexo $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

A síntese dos complexos precursores foi feita de acordo com MELBY; *et al.*, 1964.

667 mg (3 mmol) de tta foram dissolvidos em etanol e baseificados com 3 mL de uma solução aquosa 1 mol.L^{-1} de NaOH na proporção 1:1 (tta: OH^-). A adição de base é importantíssima para o sucesso da síntese, pois será a responsável por formar o íon enolato. É importante ressaltar que a base não pode estar em excesso, pois conduzirá a um pH da solução muito elevado podendo formar as espécies básicas dos lantanídeos que ficam como suspensão em solução.

A solução da β -dicetona baseificada é adicionada a solução de cloreto de lantanídeos na proporção 1:3 (metal:ligante) seguida da adição de 100 mL de água para forçar a precipitação do complexo formado. A solução é então mantida em agitação e aquecimento a 70°C por 45 min.

Em seguida a solução é mantida em repouso por 3 h. O sólido formado é filtrado à pressão reduzida e lavado com porções de água destilada para

eliminação dos íons em solução. O sólido é então mantido em dessecador contendo sílica.

3. Oxidação do dppm a dppmo

O processo de oxidação do dppm a dppmo foi feita de acordo com LEES; PLATT, 2003.

100 mg (0,26 mmol) de dppm foram dissolvidos em 2 mL de acetona. O sistema permaneceu em banho de gelo e adicionou-se 0,5 mL de peróxido de hidrogênio 30%. Foi mantida agitação durante 30 min, em seguida retirou-se o sistema do banho de gelo e manteve-se a agitação por mais 2 h. Deve-se salientar que pelo fato da acetona ser volátil é necessário que eventualmente se adicione acetona durante o processo de agitação para que o sistema permaneça com uma única fase.

A solução é então aquecida até a secura formando um sólido branco. O sólido é então colocado em dessecador a baixa pressão para eliminação de eventuais resíduos de peróxido de hidrogênio. O sólido branco é filtrado e lavado com uma solução de diclorometano:éter etílico (1:1) para retirada da fosfina na forma não oxidada.

4. Obtenção do complexo $[Ln(tta)_3(dppmo)]$

Os complexos foram obtidos através da substituição das moléculas de água do complexo $[Ln(tta)_3(H_2O)_2]$. 1 mmol do complexo foi dissolvido em metanol a quente. E a esta solução foi adicionado lentamente 1 mmol de solução metanólica do ligante dppmo.

A solução permanece em agitação e aquecimento a 75 °C durante aproximadamente 2 h com constante reposição de metanol ao sistema até que não haja mais formação de precipitado.

O sólido é mantido em repouso por 3 h e então filtrado e lavado com várias porções de metanol e armazenado em dessecador contendo sílica.

Caracterização

Análise elementar (AE)

Todos os compostos obtidos foram submetidos à análise elementar com a finalidade da inferência das proporções metal:ligante, buscando a melhor metodologia de preparação dos complexos. Os resultados foram obtidos através do aparelho *analisador elementar Perkin Elmer 2400*.

Análise Térmica (TG)

Nessa análise, as amostras foram submetidas ao aquecimento controlado, podendo ser utilizada temperatura constante ou rampa de aquecimento. Através dessa análise, podemos confirmar a presença ou não de água e as temperaturas de decomposição das diferentes etapas. A caracterização através de análise térmica foi realizada no instrumento de *TA Instruments, Modelo SDT2960 DSC-TGA*, em atmosfera de ar sintético ou de nitrogênio. Os complexos foram submetidos à análise térmica para determinação do perfil de decomposição dos mesmos. Foi utilizado ar sintético, sendo o aquecimento de 10 °C/min e cadinho de α -alumina na execução das análises.

Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Através da espectroscopia vibracional na região do infravermelho é possível verificar os grupamentos químicos presentes nas estruturas de uma determinada substância, e informações acerca dos pontos de coordenação dos ligantes aos íons metálicos nos complexos e a existência residual de matéria orgânica e/ou inorgânica provenientes do processo de síntese dos compostos ou de possíveis reações com gases presentes na atmosfera, verificando a melhor rota sintética para obtenção dos compostos desejados. Os espectros foram obtidos no espectrômetro Perkin Elmer FT-IR Spectrum 2000 na região 4.000-200 cm^{-1} , utilizando-se pastilhas de KBr seco (Merck P.A.), na proporção de 1 parte de amostra : 10 partes de KBr.

Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é uma técnica que permite a determinação estrutural de espécies químicas. Sob condições apropriadas em um campo magnético, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequência (rf) em uma frequência regida pelas características estruturais da amostra. A absorção é função de determinados núcleos da molécula. Um espectro de RMN é um registro gráfico das frequências dos picos de absorção contra suas intensidades. Os principais núcleos estudados por RMN são: ^1H , ^{13}C , ^{15}N e ^{31}P . Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H foram obtidos utilizando-se o equipamento Varian 500 MHz. As amostras foram analisadas em solução (clorofórmio deuterado – 99,9%D), utilizando TMS (tetrametilsilano) como padrão.

Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis

A espectroscopia eletrônica de absorção no ultravioleta e visível (UV-vis) envolve a espectroscopia de fótons (espectrofotometria). Ela utiliza luz na faixa do visível, do ultravioleta (UV) próximo e do infravermelho próximo. Nessas faixas de energia as moléculas sofrem transições eletrônicas moleculares. Os espectros de absorção foram obtidos no espectrofotômetro de absorção na região UV-vis *Perkin Elmer Lambda 14P*.

Espectroscopia de fotoluminescência (PLS)

Todos os compostos sintetizados contendo samário, európio e gadolínio foram estudados por espectroscopia de luminescência. A excitação foi feita na região do ultravioleta próximo ou do visível. Com os espectros de emissão foram determinados os parâmetros espectroscópicos dos materiais obtidos e suas propriedades luminescentes foram comparadas com outros descritos na literatura. As medidas de fotoluminescência foram realizadas à temperatura ambiente e a baixa temperatura (~77K) no espectrofluorímetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon. Modelo número: FL3-222, lâmpada contínua de Xenônio, não *ozone free*. O tempo de vida dos complexos foi obtido utilizando o *Fosforímetro Jobin Yvon, modelo FL-1040* e lâmpada pulsada. Os complexos obtidos foram pulverizados, compactados

em porta amostra adequado e submetidos a medidas de fotoluminescência no Instituto de Química UNESP Araraquara. As coordenadas de cor foram obtidas a partir do espectro de emissão utilizando o programa SpectraLux, cedido pelo professor Petrus D'Amorim Santa Cruz, da Universidade Federal do Pernambuco, UFPE.

Modelagem molecular teórica

A geometria do estado fundamental dos complexos de európio foram obtidas através de cálculos teóricos. A molécula ou complexo é inicialmente modelada no programa Hyperchem utilizando o método MM+. As coordenadas dos átomos obtidas no Hyperchem servem como dados de entrada para otimização da geometria através de cálculos semi-empíricos utilizando o modelo Sparkle / AM1 (FREIRE, et al.; 2005) implementado no programa mopac2009. Após estudos utilizando os modelos AM1 e PM3 foi escolhido o método AM1 por fornecer resultados mais concordantes, as *keywords* utilizadas foram: *BFGS*, *XYZ*, *SPARKLE*, *AM1*, *GNORM=0* e *PRECISE*. Após a otimização da geometria pelo mopac são gerados dois arquivos de saída: out - onde estão informações a respeito do número de ciclos, calor de formação energias do HOMO e LUMO e população dos orbitais; arc - onde está um resumo do arquivo out. A visualização da geometria otimizada é feita através do Hyperchem. A modelagem molecular teórica fornece informações muito importantes sobre o poliedro de coordenação como: disposição espacial dos ligantes, distâncias de ligação e ângulos.

Obtenção dos espectros de absorção dos ligantes

O espectro de absorção dos ligantes é obtido utilizando o método INDO/S-CIS (*Intermediate Neglect Differential Overlap/Screened – Configuration Interaction Simple*) (RIDLEY, ZERNER; 1976; ZERNER, et al.; 1980) implementado no programa zindo (ZERNER; 1990). O programa zindo foi gentilmente cedido pelo Prof. Dr. Alfredo Mayall Simas do DQF/CCEN – UFPE. O dado necessário de entrada para o programa zindo é a geometria obtida pelo mopac. O programa calcula as forças de oscilador para as transições entre os orbitais e com esses dados é possível a obtenção do espectro de absorção, foi utilizada a janela de 60 x 60.

Deposição dos filmes em substratos de ITO e quartzo

Os complexos foram depositados pelo método da evaporação a baixa pressão. Neste processo o complexo é colocado em uma barquinha de aço e esta é presa a dois contatos elétricos. Fecha-se o sistema e neste deve-se fazer vácuo da ordem de 10^{-6} Torr. Para obtenção do vácuo o sistema conta com uma bomba mecânica do tipo Pirani (vácuo de até 10^{-3} mbar) e outra turbo-molecular do tipo Penning (vácuo de até 10^{-8} mbar). Atingido o vácuo necessário a barquinha é atravessada por uma corrente elétrica que por Efeito Joule aquece o complexo. É possível acompanhar a temperatura do sistema através de um Termopar, o complexo se funde e evapora a uma temperatura de 230 °C até se condensar nos substratos de quartzo e ITO. Para monitorar a espessura do filme formado o sistema possui controladores de espessura Leybold modelo XTC-INFICON que permite a leitura da quantidade de material em Å / s.

Espectroscopia de Eletroluminescência

Os dispositivos foram submetidos a testes de eletroluminescência. Ao dispositivo conecta-se uma fonte de corrente direta Keithley modelo 2400, onde pode ser controlada a tensão aplicada. A emissão de luz do dispositivo em função da tensão aplicada é detectada por um fluorímetro Photon Technology International modelo 1469.

Medidas de Potência do *OLED*

Nestas medidas aplicam-se diferentes tensões ao dispositivo e mede-se a potência emitida. Para isto foi utilizado um medidor de potência da United Detector Technology modelo 350.

Resultados

1. Ressonância magnética nuclear de ^1H .

Para confirmar a oxidação dos dois átomos de fósforo do composto dppm foi feito ^1H -RMN. Os espectros são mostrados na Figura 26.

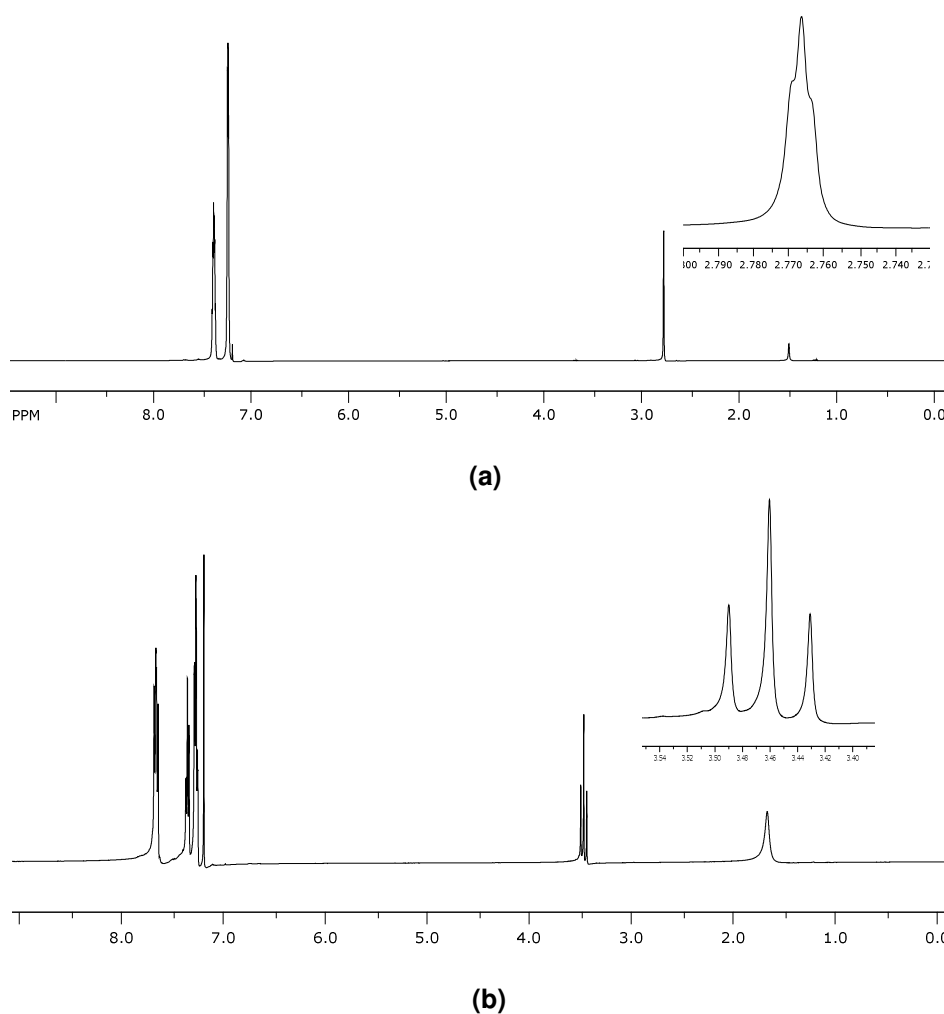


Figura 26 - Espectros de ^1H -RMN. dppm (a). dppmo (b). Em ambos os espectros é ampliada a região do triplete em campo alto.

Os sinais entre δ 7,0 e δ 8,0 são referentes ao sistema aromático. Já os sinais entre δ 2,0 e δ 3,0 (dppm) e δ 3,0 e δ 4,0 (dppmo) são referentes aos hidrogênios do grupo CH_2 entre os dois átomos de fósforo.

Podemos observar que o tripleto referente a estes hidrogênios, no dppmo, foram deslocados para região de campo baixo quando comparado ao dppm. Isto indica que o átomo de fósforo está oxidado. A presença de um único tripleto mostra que os dois átomos de fósforo estão oxidados. Caso somente um oxidasse e o outro não haveria a presença de dois dubletos. Pois, o acoplamento com o fósforo ligado ao oxigênio seria diferente ao acoplamento do fósforo não oxidado. Portanto, a oxidação foi realizada com sucesso.

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

Para o espectro do ligante tta, mostrado na Figura 27 estão presentes as transições $n \rightarrow \pi^*$ na região de 337 nm e as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ da carbonila em 264 e 289 nm (PAVIA, et al.; 2001).

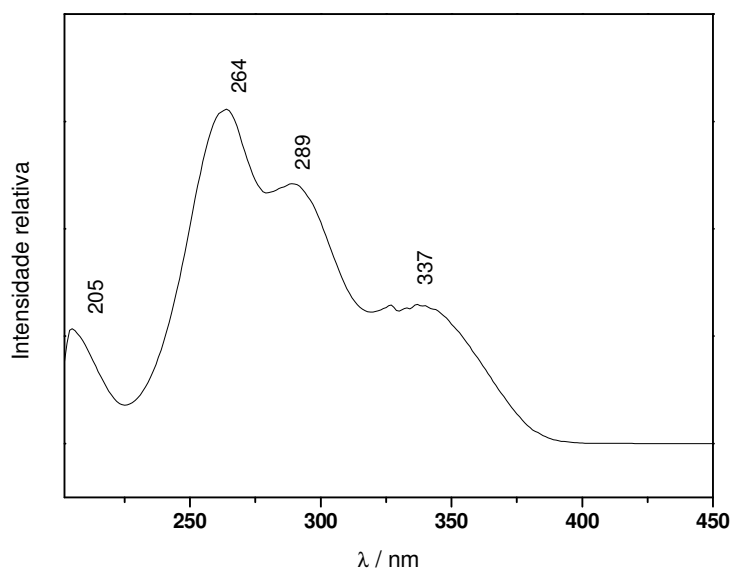


Figura 27 - Espectro de absorção na região do UV-vis do ligante tta.

Utilizando-se de métodos semi-empíricos é possível obter o espectro de absorção teórico deste ligante. Primeiro deve-se otimizar a geometria utilizando o modelo RM1 (ROCHA, et al.; 2006) implementado no mopac2009, feito isto o espectro de absorção é determinado utilizando INDO/S-CI (RIDLEY, ZERNER; 1976; ZERNER, et al.; 1980) implementado no programa Zindo.

Deve-se atentar que o ligante tta pode-se apresentar na forma cetônica, enólica ou como enolato, como é mostrado na Figura 28.

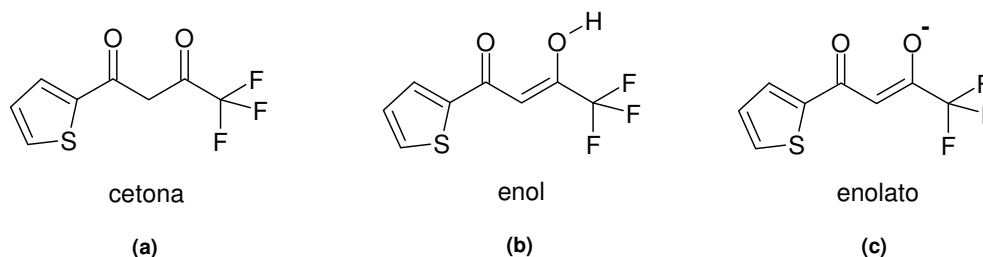


Figura 28 - Diversas formas do ligante tta. Cetônica (a). Enólica (b). Enolato (c).

Os espectros teóricos obtidos para estas três formas são mostrados na Figura 29.

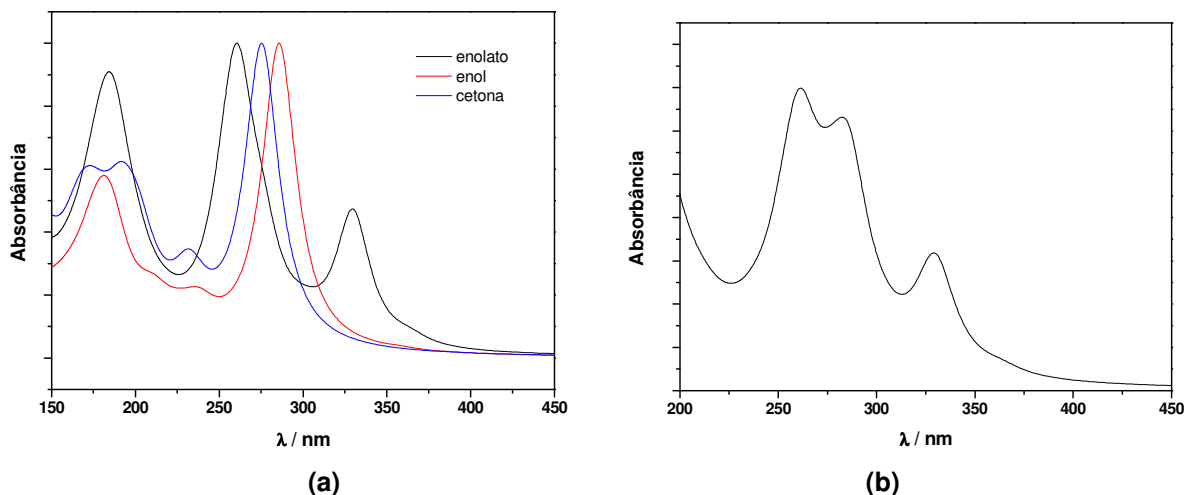


Figura 29 - Espectros de absorção teóricos do ligante tta. Espectros das formas: enolato (linha preta), enol (linha vermelha) e cetona (linha azul) (a). Soma dos espectros das formas enólica e enolato (b).

A soma do espectro teórico para a forma enol e enolato conduz a uma melhor aproximação do espectro obtido experimentalmente, Figura 27, quando se utiliza a ponderação 60% enolato + 40% enol. O que condiz com a expectativa para o resultado experimental, visto que o metanol é um solvente que favorece a forma enol em relação à forma cetônica e é um solvente que pode funcionar como aceptor. É importante salientar que o espectro teórico geralmente apresenta-se ligeiramente deslocado para regiões de menor comprimento de onda, devido a erros associados ao modelo teórico.

A comparação dos espectros teórico e experimental é mostrada na Figura 30.

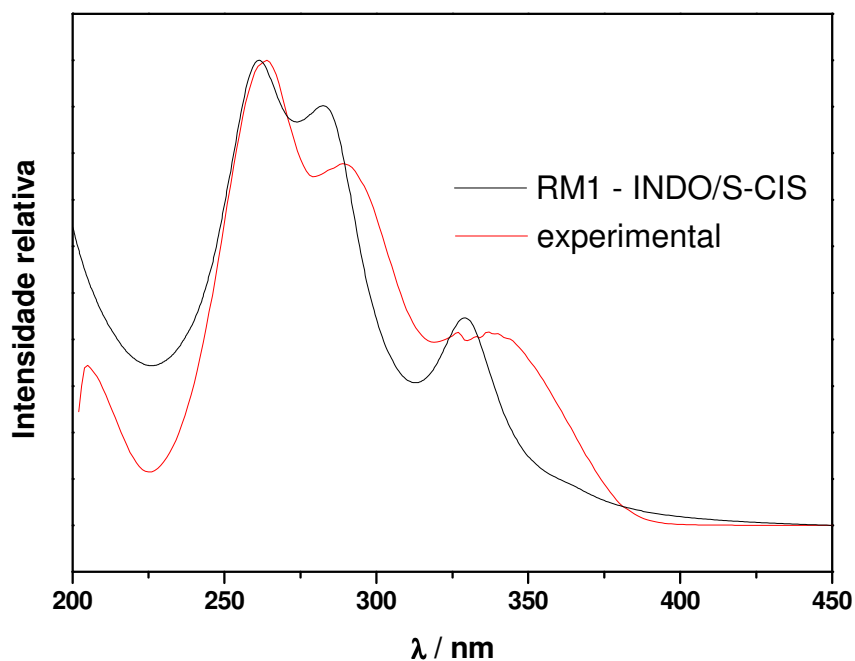


Figura 30 - Comparação entre os espectros do ligante tta teórico (linha vermelha) e experimental (linha preta).

Para o ligante dppmo o espectro de absorção é mostrado na Figura 31. Estão presentes as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ na região de 220 nm referentes ao anel aromático e $n \rightarrow \pi^*$ na região de 270 nm (PAVIA, et al.; 2001).

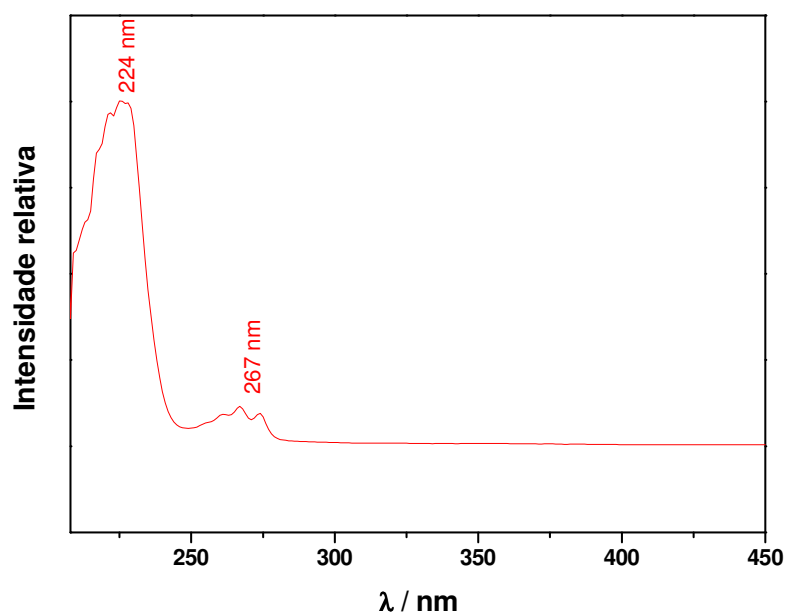


Figura 31 – Espectro de absorção do ligante dppmo.

De modo análogo ao que foi feito para o ligante tta foi calculado o espectro de absorção teórico para o ligante dppmo que é mostrado na Figura 32.

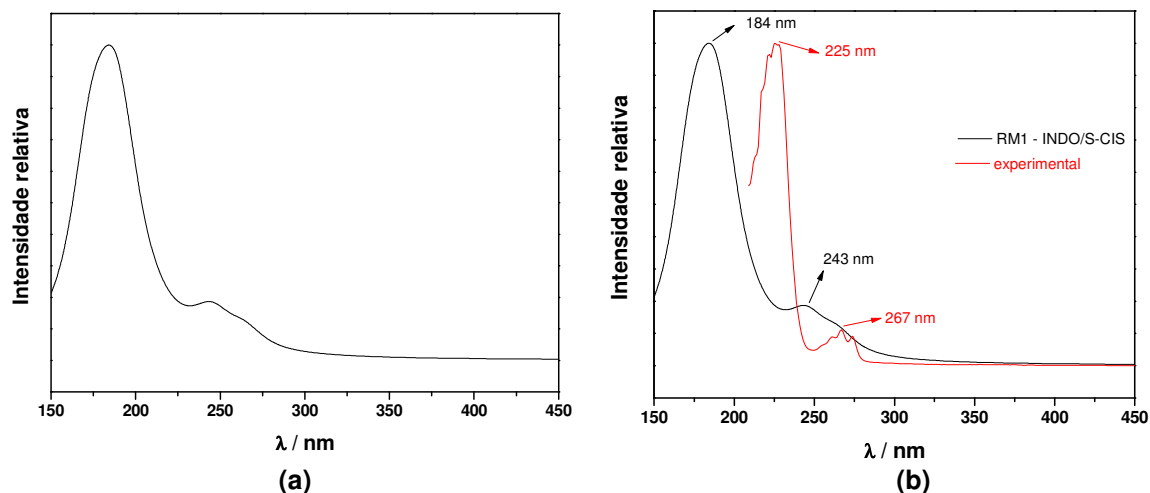


Figura 32 – Espectros de absorção do ligante dppmo. Espectro de absorção teórico (a). Espectro de absorção comparativo do teórico e experimental (b).

Desta forma, é possível concluir que os métodos semi-empíricos utilizados neste trabalho evoluíram de tal maneira que se podem obter informações preciosas a respeito da banda de absorção de ligantes. Deve-se ressaltar que os modelos teóricos fornecem uma boa aproximação do experimental, mas ainda existem erros associados ao método.

3. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

3.1 tta

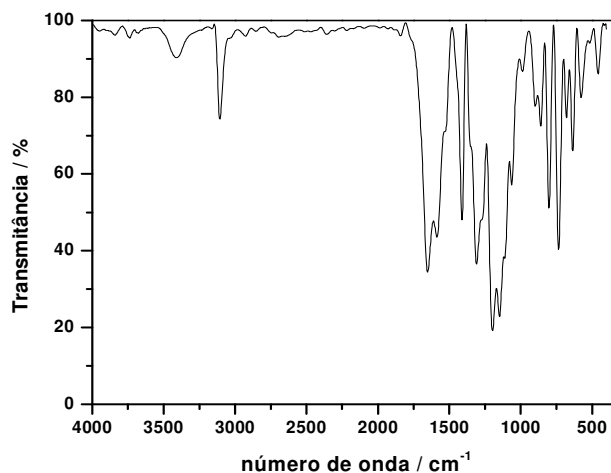


Figura 33 – Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do ligante tta.

Tabela 13 – Atribuição dos modos de vibração do ligante tta.

Número de onda / cm^{-1}		Tipo	Referência
3110 (m-f)	C=C – H	Estiramento	SOCRATES, 2001
1655 (m-F)	C=O	Estiramento	
1581 (m-F)	C=C	Vibração no plano	
1412 (m)	C=C	Estiramento	
1312 (m-F)	C=C	Estiramento	
1199 (F)	C – H	Deformação	
1199 (F)	C – F	Estiramento	
1140 (F)	C – F	Estiramento	
990 (f)	Tiofeno	Deformação fora do plano	
897 (m-f)	C – H	Deformação fora do plano	
854 (m-f)	C – H	Deformação fora do plano	
797 (m)	C – H	Deformação fora do plano	
734 (m-F)	C – F	Deformação	
677 (m-F)	CF ₃	Deformação assimétrica	
634 (m)	C – H	Deformação fora do plano	
579 (m-f)	Tiofeno	Deformação do anel	
455 (f)	C – C	Deformação angular	

3.2 dppmo

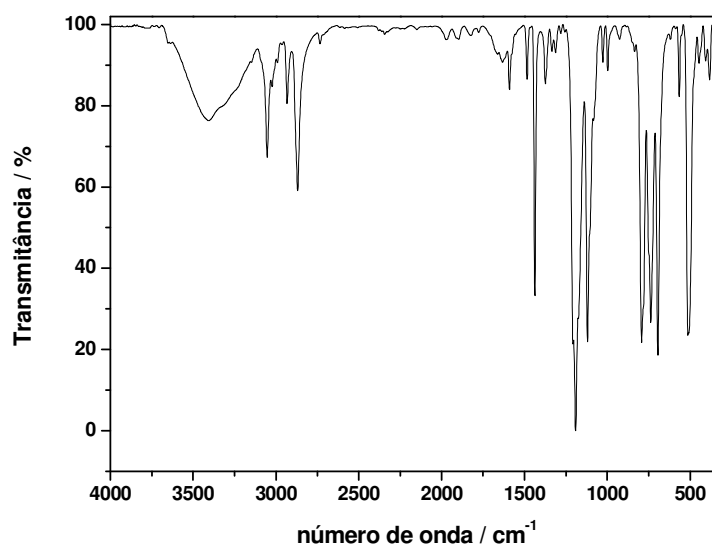
**Figura 34** – Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do ligante dppmo.

Tabela 14 – Atribuição dos modos de vibração do ligante dppmo.

Número de onda / cm^{-1}		Tipo	Referência
3058 (m)	C=C – H	Estiramento	SOCRATES, 2001
2935 (f)	C – H	Estiramento assimétrico	
2869 (m)	C – H	Estiramento simétrico	
1596 (f)	Ph	Estiramento no plano	
1483 (f)	C=C	Estiramento	
1436 (m-F)	C=C	Estiramento	
1191 (MF)	P=O	Estiramento	
1119 (F)	P – Ph	Estiramento	
1026 (f)	=C – H	Deformação no plano	
993 (f)		Interação entre a vibração do anel e estiramento P – C	
793 (F)	P – CH ₂ – P	Vibração assimétrica	
734 (F)	P – CH ₂ – P	Vibração simétrica	
694 (F)	C – C	Estiramento	
568 (m-F)		Interação entre a vibração do anel e estiramento P – C	
512 (m-F)	Ph	Deformação do anel fora do plano	
448 (f)	P – C	Deformação angular	
402 (f)	Ph	Vibração do esqueleto	

3.3 Complexos [Ln(tta)₃(H₂O)₂]

Através dos espectros vibracionais mostrados na Figura 35 é possível notar um comportamento bem semelhante para os lantanídeos Eu³⁺, Sm³⁺ e Gd³⁺, salvo a quantidade de água coordenada ao complexo de gadolínio. A banda referente à vibração do grupo carbonila está deslocada para menor valor de número de onda indicando o enfraquecimento desta ligação. Portanto, é possível concluir que a coordenação se dá através dos grupos carbonílicos. Há também o desaparecimento da banda em 455 cm^{-1} referente a deformação angular C – C. Mostrando que há uma menor liberdade no sistema enolato, o que mostra que a coordenação é do tipo bidentada quelato.

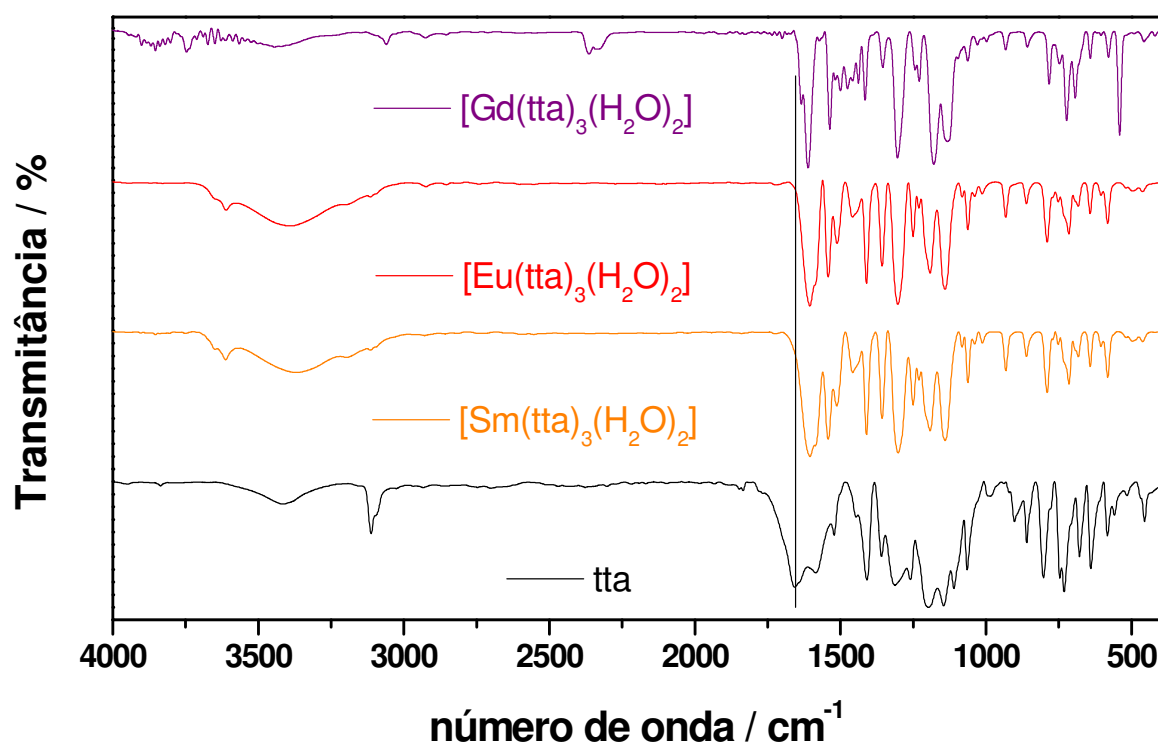


Figura 35 – Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho dos complexos $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

3.4 Complexos $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$

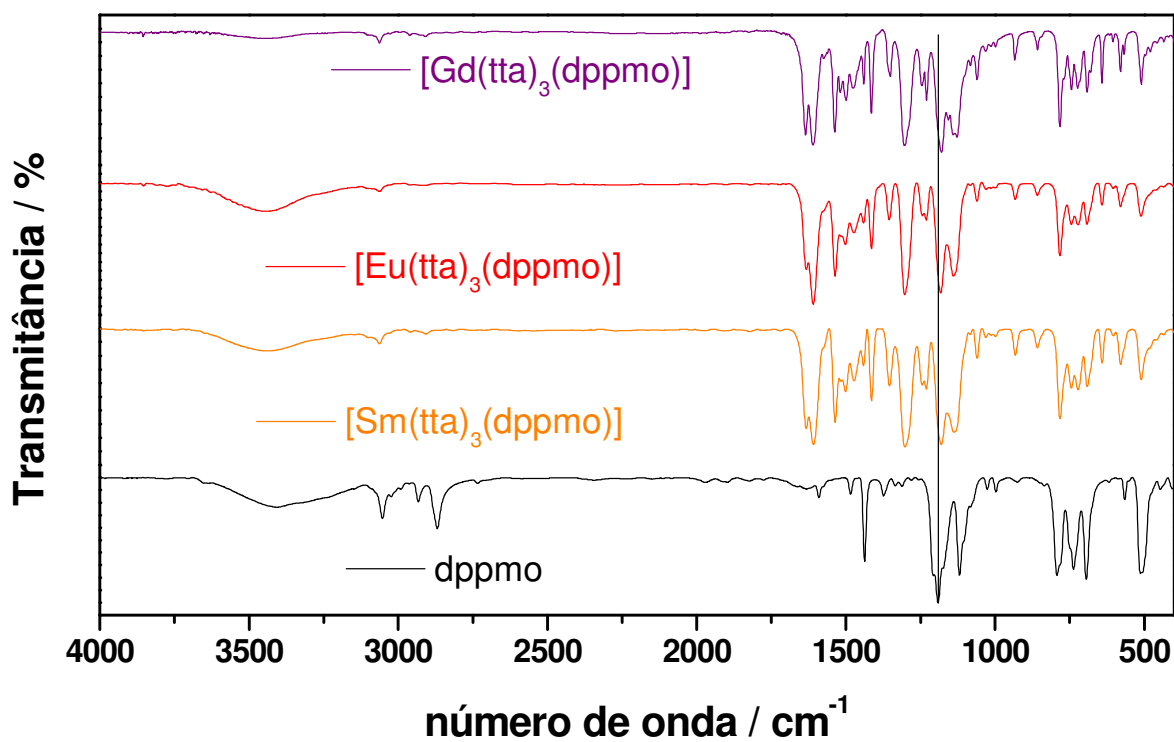


Figura 36 - Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho dos complexos $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$.

Para esta série de complexos o comportamento é análogo para os lantanídeos Eu^{3+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} . A banda referente à vibração $\text{P}=\text{O}$ aparece em $\sim 1171 \text{ cm}^{-1}$, ou seja, deslocada de aproximadamente 20 cm^{-1} para região de menor número de onda em relação ao ligante livre. Há também uma mudança muito sutil na vibração correspondente a vibração do grupo carbonila, em $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$, se observarmos o estiramento do complexo $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ em relação ao aquo-complexo vemos que há uma quebra da degenerescência desta vibração o que é atribuída a uma mudança na simetria do sistema.

Estas mudanças são melhores observadas na Figura 37.

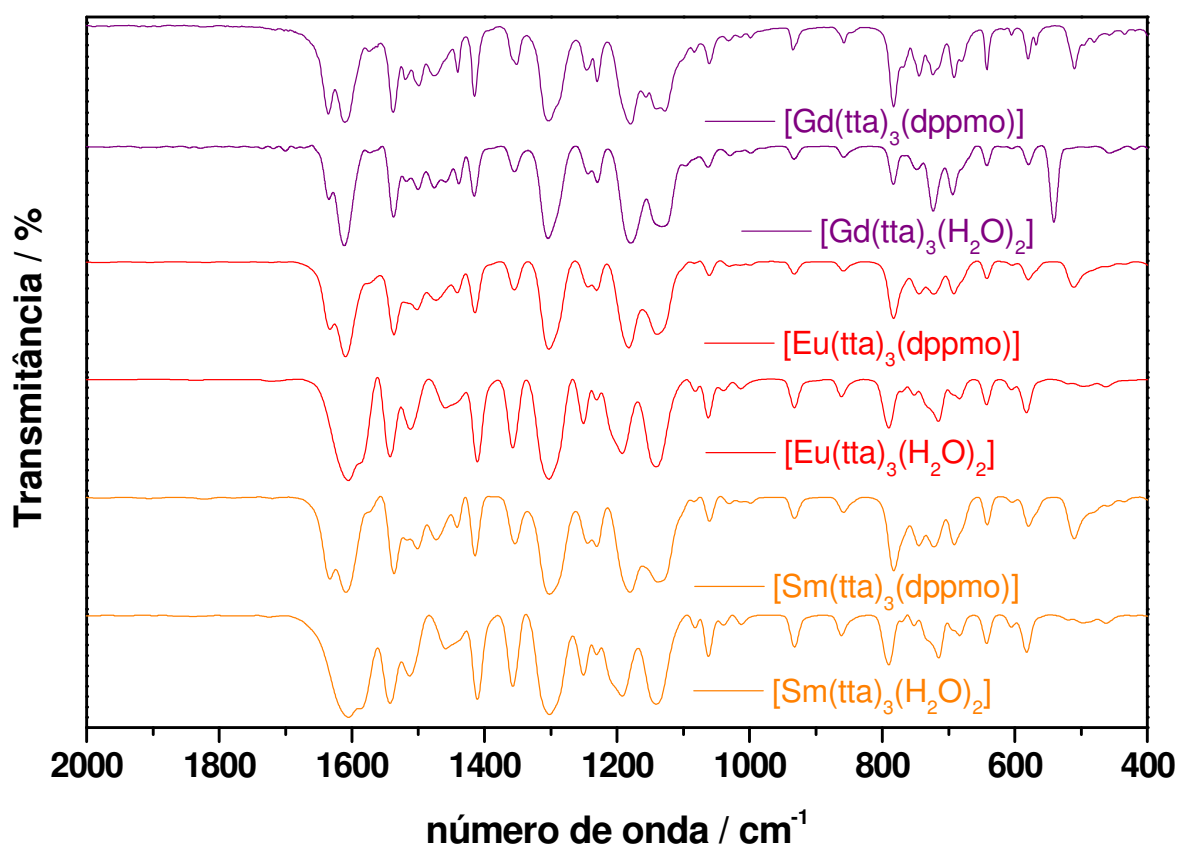


Figura 37 - Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho comparando os aquo-complexos $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e os complexos $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$.

4. Titulação complexométrica

O complexo foi dissolvido em etanol com algumas gotas de HCl diluído para decomposição do complexo. Adiciona-se 6 mL de tampão ácido acético / acetato de sódio e, em seguida algumas gotas de etanol para eliminar a turvação do

sistema. Como indicador utiliza-se o xilenol Orange 0,5 % em KBr. O metal é então titulado com solução padrão de EDTA 0,1 mol L⁻¹.

As porcentagens de metal calculadas a partir das determinações experimentais estão na Tabela 15.

Tabela 15 - Porcentagens de metal encontradas.

Complexo	% Ln calculada	% Ln experimental
[Sm(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	17,69	17,82
[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	17,84	17,40
[Gd(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	18,35	17,50
[Sm(tta) ₃ (dppmo)]	12,22	12,13
[Eu(tta) ₃ (dppmo)]	12,34	12,36
[Gd(tta) ₃ (dppmo)]	12,71	12,41

As porcentagens de metal estão em acordo com a estequiometria proposta para os complexos.

5. Análise elementar

Tabela 16 - Porcentagens de carbono e hidrogênio determinadas.

Complexo	% C calculada / experimental	% H calculada / experimental
[Sm(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	33,92 / 33,65	1,90 / 1,47
[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	33,85 / 33,61	1,89 / 1,55
[Gd(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	33,64 / 33,50	1,88 / 1,50
[Sm(tta) ₃ (dppmo)]	47,84 / 47,02	2,79 / 2,33
[Eu(tta) ₃ (dppmo)]	47,78 / 47,92	2,78 / 2,13
[Gd(tta) ₃ (dppmo)]	47,57 / 47,41	2,77 / 2,52

Os resultados de análise elementar corroboram com a estequiometria proposta para os complexos.

6. Análise térmica

As curvas de TG dos complexos obtidos são mostradas na Figura 38.

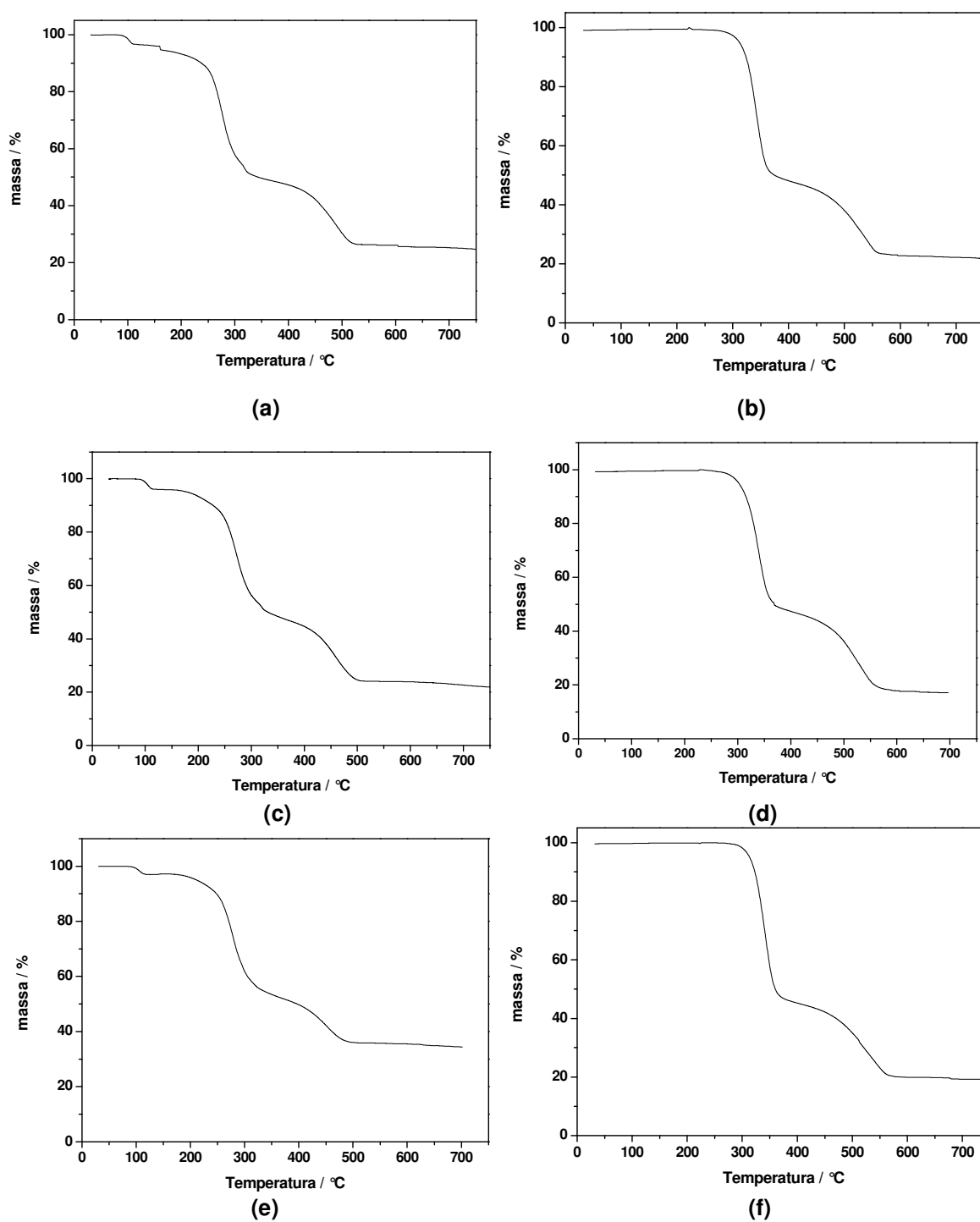


Figura 38 – Curva TG dos complexos. $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (a). $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ (b). $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (c). $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ (d). $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (e). $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ (f).

As curvas de TG dos complexos $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ mostram que há perda de massa na região de 90 – 150 °C correspondente as moléculas de água coordenadas. O valor da perda de massa experimental está de acordo com o calculado, como mostrado na Tabela 17.

Tabela 17 – Perda de massa calculada e experimental na região de 90 – 150 °C para os complexos $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Complexo	Δm calculado / %	Δm experimental / %
$[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	4,24	3,62
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	4,23	4,03
$[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	4,20	3,08

Já para os complexos $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ não há nenhuma perda de massa na região de 90 – 150 °C confirmando que as águas não estão mais presentes na esfera de coordenação e a temperatura de decomposição aumentou, revelando a estabilidade térmica promovida pelo sistema. Apesar dos resultados analíticos para o aquo complexo com gadolínio não terem sido satisfatórios quanto a estequiometria, chegou-se no produto desejado. A menor quantidade de água encontrada pode ter sido causada pelo tempo prolongado de armazenamento em dessecador contendo sílica.

7. Espectroscopia de Luminescência

7.1 $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

O espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ foi feito para a determinação da energia do tripleto deste sistema. A presença de linhas finas em ~625 nm e ~700 nm são atribuídas a transições do íon európio, que estão na forma de impurezas. Este fato revela a dificuldade na separação dos lantanídeos. A energia do tripleto deste sistema foi determinada em $1,918 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$

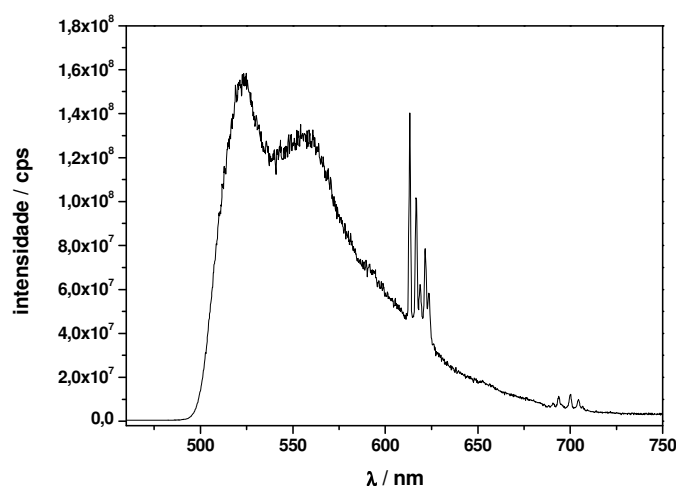


Figura 39 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, utilizando $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$, fenda excitação: 1,5 nm, fenda de emissão: 1,0 nm e $\Delta\lambda = 0,5 \text{ nm}$.

7.2 [Gd(tta)₃(dppmo)]

Como primeiro passo para investigação da transferência de energia foi feito o espectro de emissão do complexo [Gd(tta)₃(dppmo)]. O espectro de emissão é mostrado na Figura 40. Pode-se notar a presença de linhas finas em ~613,5 nm e em ~701 nm decorrentes da emissão de impurezas de európio presentes no gadolínio.

O tripleto de menor energia do sistema é determinado pelo baricentro da transição mais intensa no espectro Intensidade *versus* Número de onda (cm⁻¹). E para este sistema o valor determinado foi de $1,840 \cdot 10^4$ cm⁻¹. O abaixamento da energia do nível tripleto em relação ao aquo-complexo precursor indica uma estabilização dos níveis energéticos, que pode ser causada pela elevada conjugação deste novo sistema.

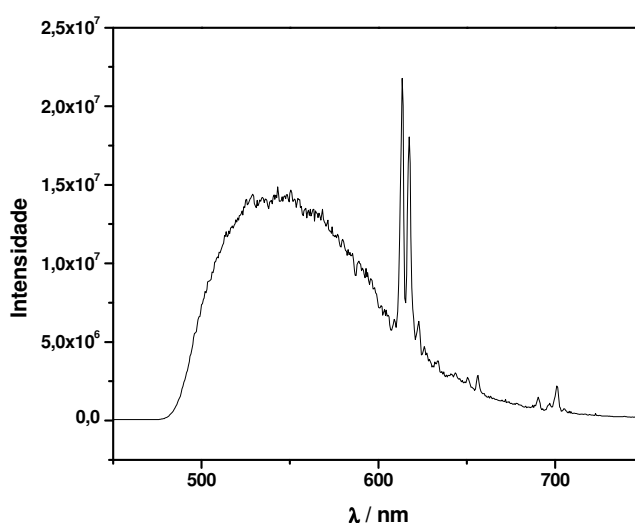


Figura 40 - Espectro de emissão do complexo [Gd(tta)₃(dppmo)], utilizando $\lambda_{\text{ex}} = 320$ nm, fenda excitação: 1,5 nm, fenda de emissão: 1,0 nm, $\Delta\lambda = 0,5$ nm e $T \sim 77$ K.

Obtido o valor do tripleto no sistema é possível concluir que a combinação dos ligantes tta e dppmo será eficiente para transferência de energia para o íon Eu^{3+} e para o íon Sm^{3+} , cujos níveis emissores estão abaixo do nível tripleto. Estes ligantes provavelmente não serão eficientes para transferir energia para os íons Tb^{3+} e Tm^{3+} , pois os estados emissores destes estão acima do tripleto do sistema.

Na Figura 41 é mostrado o diagrama energético com o tripleto do sistema contendo tta e dppmo e os estados emissores dos íons Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} .

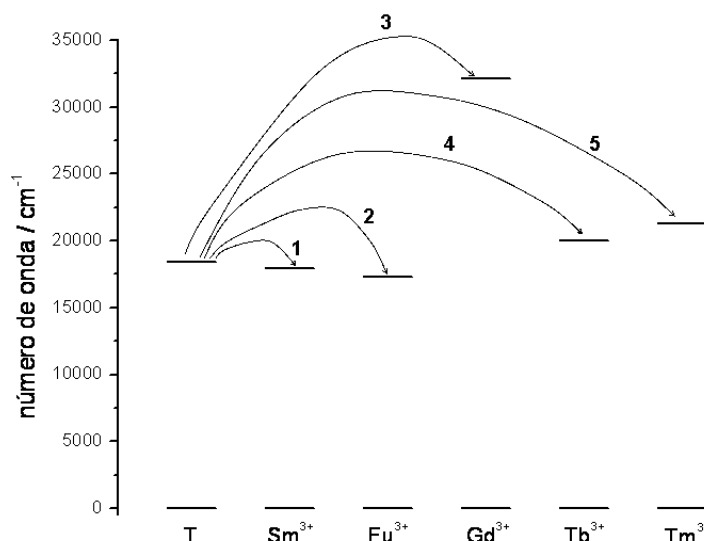


Figura 41 - Transferência de energia tripleto- Ln^{3+} . Os processos 1 e 2 ocorrem com alta eficiência. Os processos 4 e 5 possuem baixa eficiência e o processo 3 não se observa.

7.3 $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

Na Figura 42 é mostrado o espectro de excitação do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. É possível ver as transições intraconfiguracionais $^6\text{H}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{8/2}$ (419 nm) e $^6\text{H}_{7/2} \rightarrow (^6\text{P}, ^4\text{P})_{5/2}$ (489,5 nm). Além das transições atribuídas ao ligante com máximos em 402 nm e 317 nm.

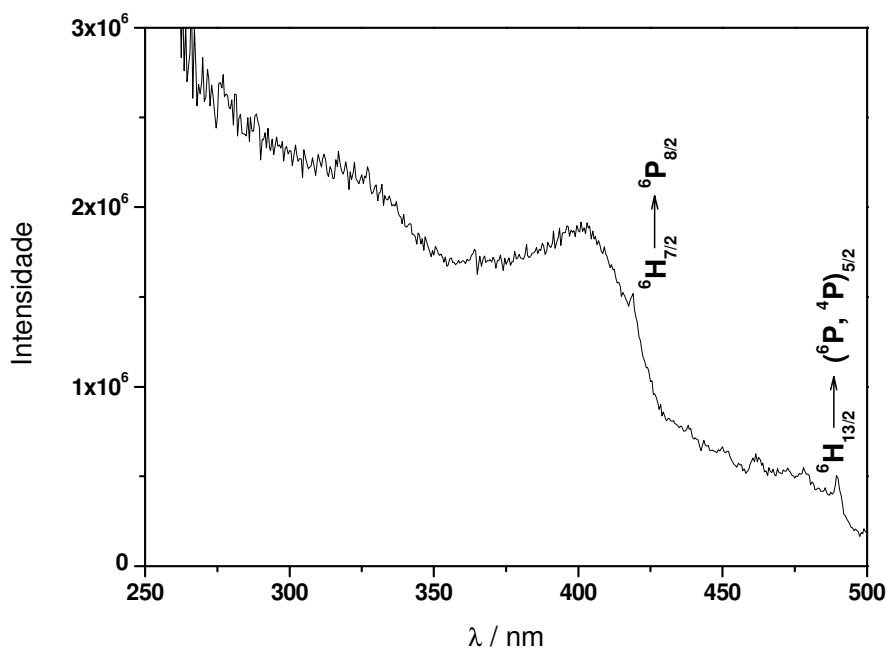


Figura 42 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 644$ nm, fenda excitação: 0,7 nm, fenda de emissão: 0,5 nm, $\Delta\lambda = 0,5$ nm e $T \sim 298$ K.

Determinados os comprimentos de onda de intensidade máxima de excitação, foram então feitos os espectros de emissão nos quais foram utilizados

para excitação os comprimentos de onda: 317 nm (Figura 43a), 402 nm (Figura 43b), 419 nm (Figura 43c) e 489,5 nm (Figura 43d).

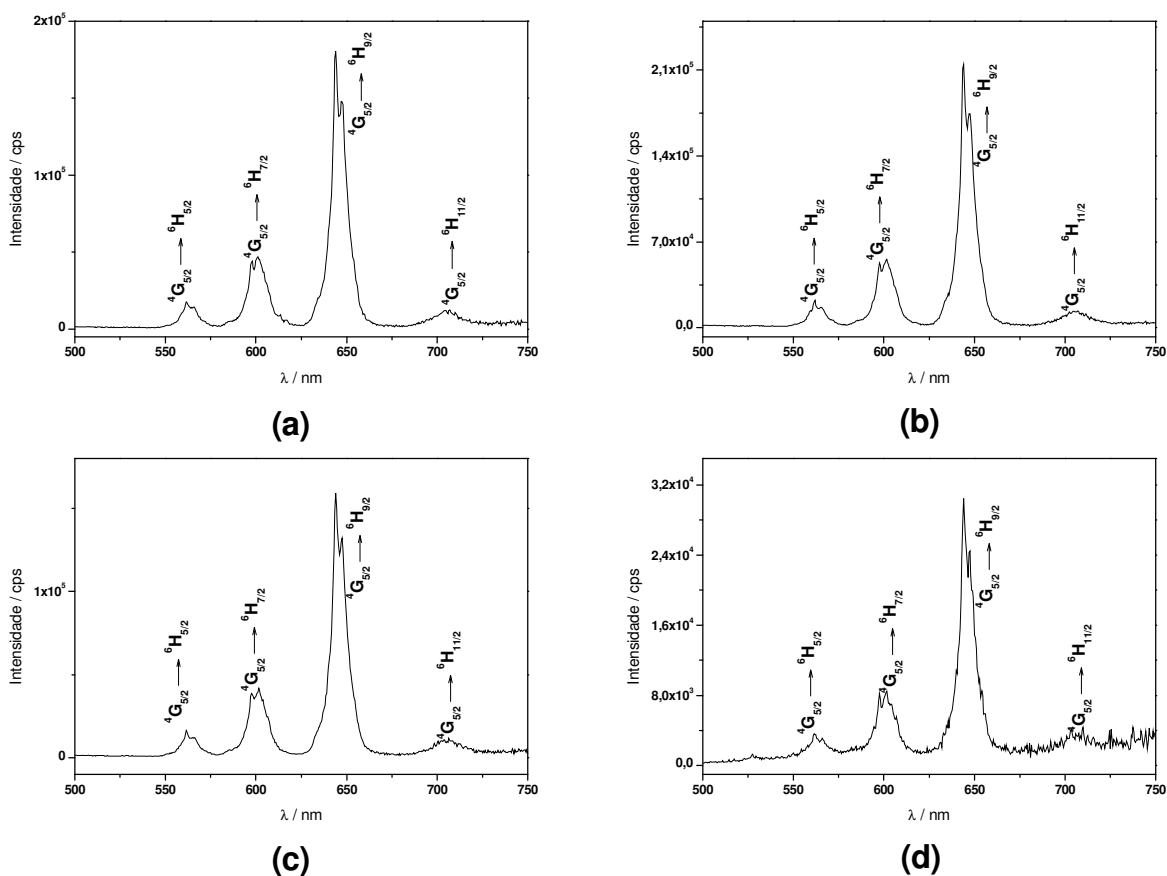


Figura 43 - Espectros de emissão a 298 K do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, utilizando fenda de excitação: 0,7 nm, fenda de emissão: 0,5 nm e $\Delta\lambda = 0,5$ nm. $\lambda_{\text{ex}} = 317$ nm (a). $\lambda_{\text{ex}} = 402$ nm (b). $\lambda_{\text{ex}} = 419$ nm (c). $\lambda_{\text{ex}} = 489,5$ nm (d).

Para a melhor definição das linhas foi feito o espectro a ~ 77 K selecionando a excitação que promoveu a emissão mais intensa.

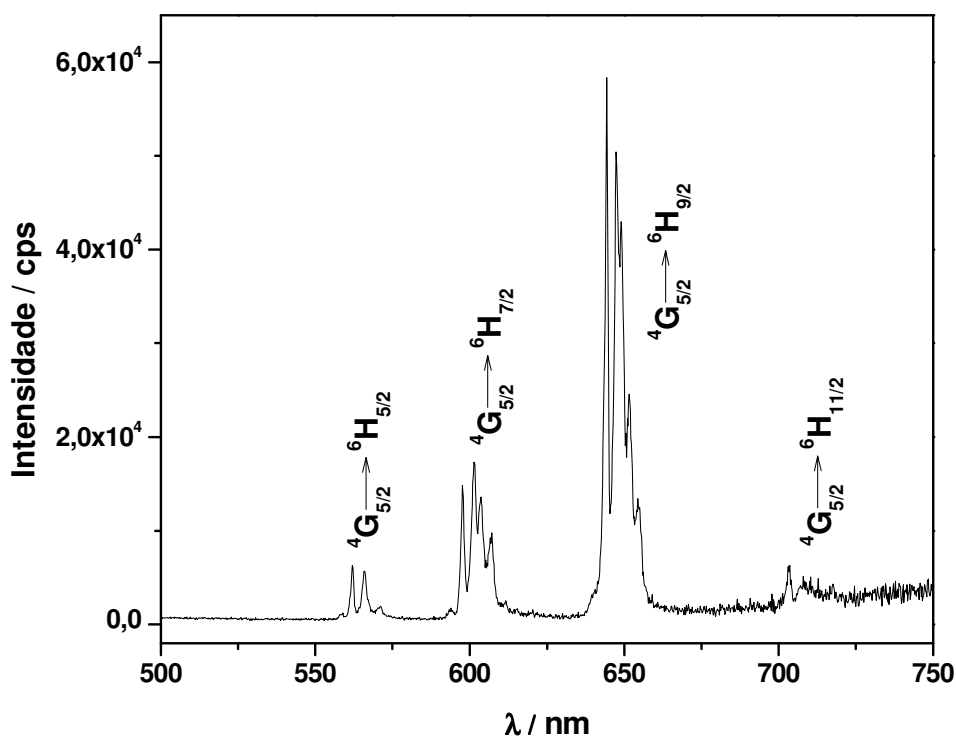


Figura 44 - Espectro de emissão a ~ 77 K do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, utilizando fenda de excitação: 0,7 nm, fenda de emissão: 0,5 nm, $\Delta\lambda = 0,2$ nm e $\lambda_{\text{ex}} = 402$ nm.

7.3 $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$

Na Figura 45 é mostrado o espectro de excitação do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$. É possível ver as transições intraconfiguracionais $^6\text{H}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{8/2}$ (418 nm) e $^6\text{H}_{7/2} \rightarrow (^6\text{P}, ^4\text{P})_{5/2}$ (490 nm). Além das transições atribuídas ao ligante com máximos em 280, 314 e 385 nm.

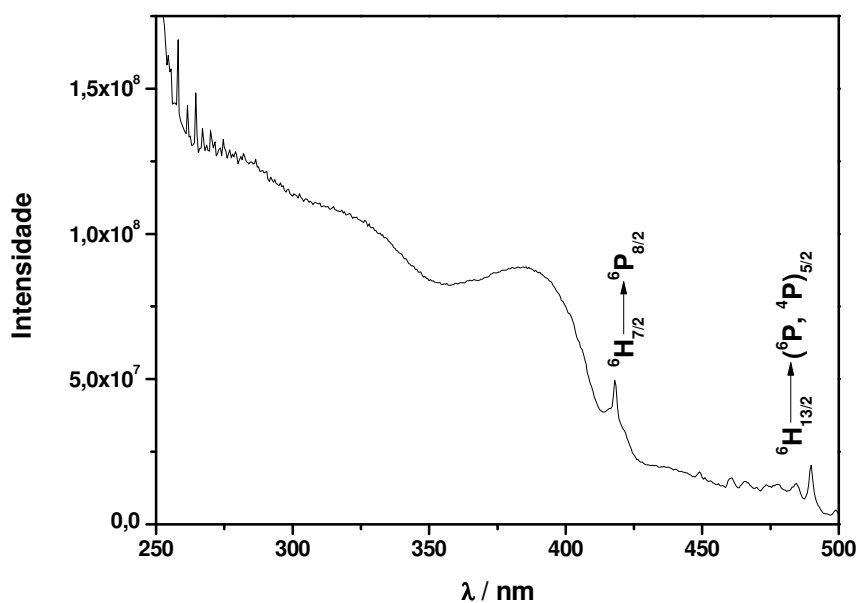


Figura 45 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 643,3 \text{ nm}$, fenda excitação: $0,7 \text{ nm}$, fenda de emissão: $0,5 \text{ nm}$, $\Delta\lambda = 0,5 \text{ nm}$ e $T \sim 298 \text{ K}$.

Determinados os comprimentos de onda de intensidade máxima de excitação, foram então feitos os espectros de emissão nos quais foram utilizados os comprimentos de onda: 280 nm (Figura 46a), 317 nm (Figura 46b), 385 nm (Figura 46c), 418 nm (Figura 46d) e 490 nm (Figura 46e).

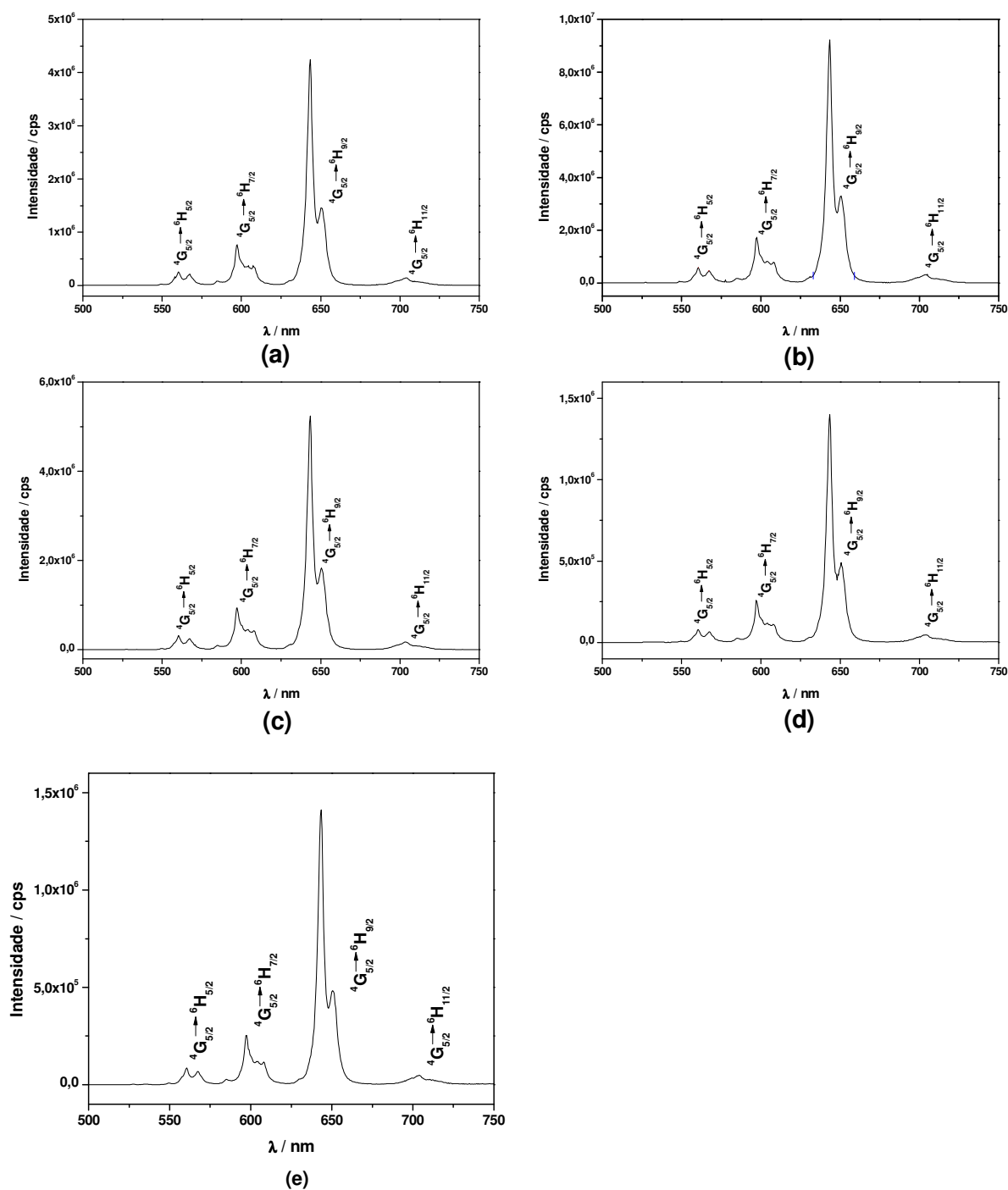


Figura 46 - Espectros de emissão a 298 K do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$, utilizando fenda de excitação: 0,7 nm, fenda de emissão: 0,5 nm e $\Delta\lambda = 0,5$ nm. $\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm (a). $\lambda_{\text{ex}} = 317$ nm (b). $\lambda_{\text{ex}} = 385$ nm (c). $\lambda_{\text{ex}} = 418$ nm (d). $\lambda_{\text{ex}} = 480$ nm (e).

Para a melhor definição das linhas de emissão foi feito o espectro a 77 K selecionando a excitação que promoveu a emissão mais intensa.

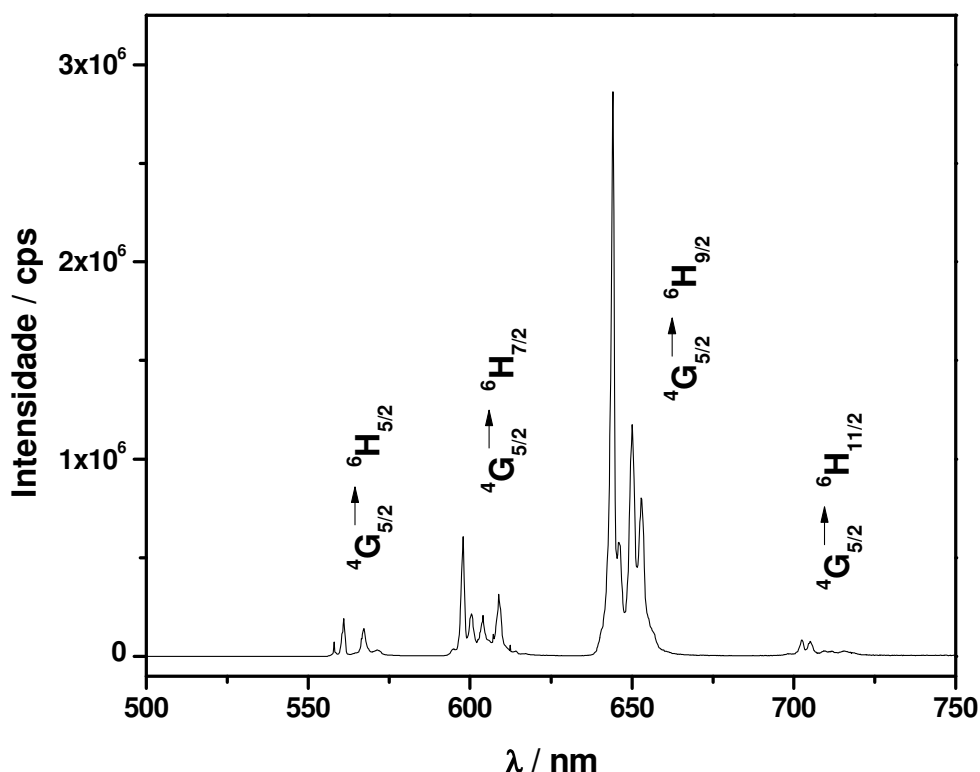


Figura 47 - Espectro de emissão a 77 K do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$, utilizando fenda de excitação: 0,7 nm, fenda de emissão: 0,5 nm, $\Delta\lambda = 0,2$ nm e $\lambda_{\text{ex}} = 317$ nm.

A transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ apresenta maior intensidade neste complexo revelando a predominância do mecanismo de dipolo elétrico forçado em relação ao mecanismo de dipolo magnético.

Os complexos de samário têm recebido pouca atenção dos pesquisadores, visto que não se encontra muita discussão na literatura, como já foi citado anteriormente, mas é possível calcular a relação entre as intensidades da transição permitida por dipolo elétrico forçado (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$) e a transição permitida por dipolo magnético (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$), utilizando a equação 21.

$$\frac{I({}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2})}{I({}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2})} \quad (21)$$

Esta relação mostra o quanto o mecanismo de dipolo elétrico forçado predomina sobre o mecanismo de dipolo magnético. Para valores grandes desta razão o ambiente ao redor do íon Sm^{3+} é altamente polarizável, predominando no espectro a transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ em relação às demais. Já para valores baixos desta relação há um ambiente de baixa polarizabilidade ao redor do íon Sm^{3+} ou

então uma elevada simetria. Predominando no espectro a transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ em relação às demais. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 18 e foram calculados para o aquo-complexo e o complexo substituído. É possível notar o aumento da relação entre as intensidades revelando um ambiente mais polarizável onde há predominância do mecanismo de dipolo elétrico forçado em relação ao mecanismo de dipolo magnético.

Tabela 18 – Relação entre as intensidades da transição permitida por dipolo elétrico forçado e dipolo magnético.

Complexo	[Sm(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	[Sm(tta) ₃ (dppmo)]
$\frac{I({}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2})}{I({}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2})}$	3,69	4,51

Ao se comparar os espectros de excitação, Figura 48, nota-se um deslocamento do pico para menor comprimento de onda. A quebra de degenerescência do estiramento correspondente a carbonila observada no espectro vibracional na região do infravermelho, Figura 37, e o deslocamento do pico referente a esta transição no espectro de excitação indicam que há uma mudança na simetria local bem como a perturbação do efeito quelato do ligante tta devido a inserção do grupo volumoso do dppmo. Estes fatos revelam que a interação do ligante tta com o metal foi afetada de maneira forte e pode indicar que o sistema está com um caráter iônico mais acentuado.

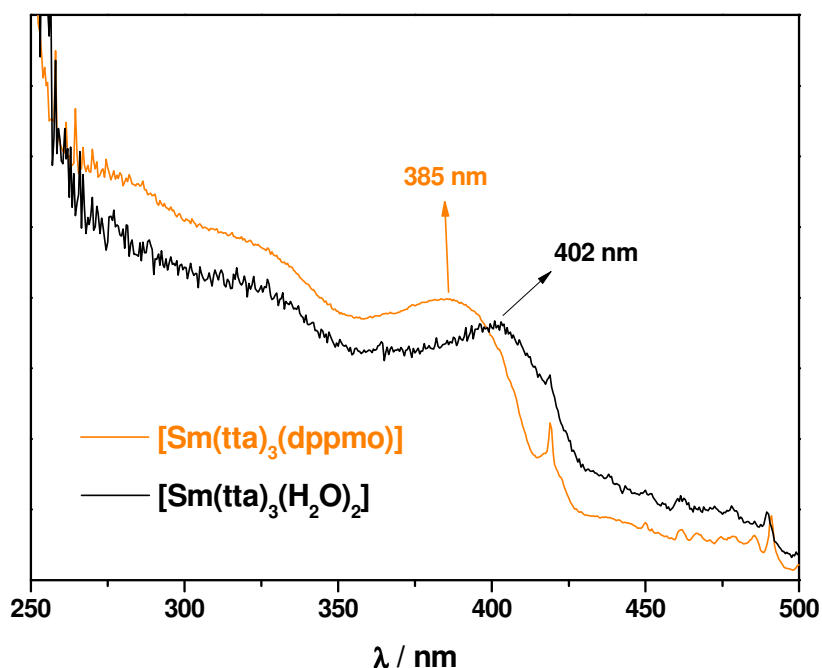


Figura 48 – Comparação entre os espectros de excitação dos complexos $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$.

7.4 $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$

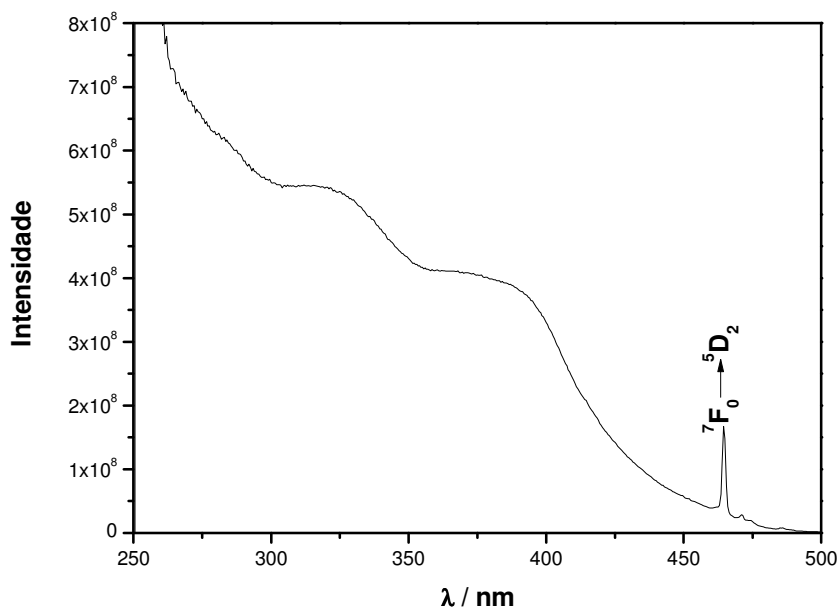


Figura 49 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ utilizando $\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$, fenda de excitação: 0,5 nm, fenda de emissão: 0,5 nm, $\Delta\lambda = 0,5 \text{ nm}$ e $T \sim 298 \text{ K}$.

Determinados os comprimentos de onda de intensidade máxima de excitação, foram então feitos os espectros de emissão nos quais foram utilizados para excitação os comprimentos de onda: 280 nm (Figura 50a), 317 nm (Figura 50b), 375 nm (Figura 50c) e 464 nm (Figura 50d).

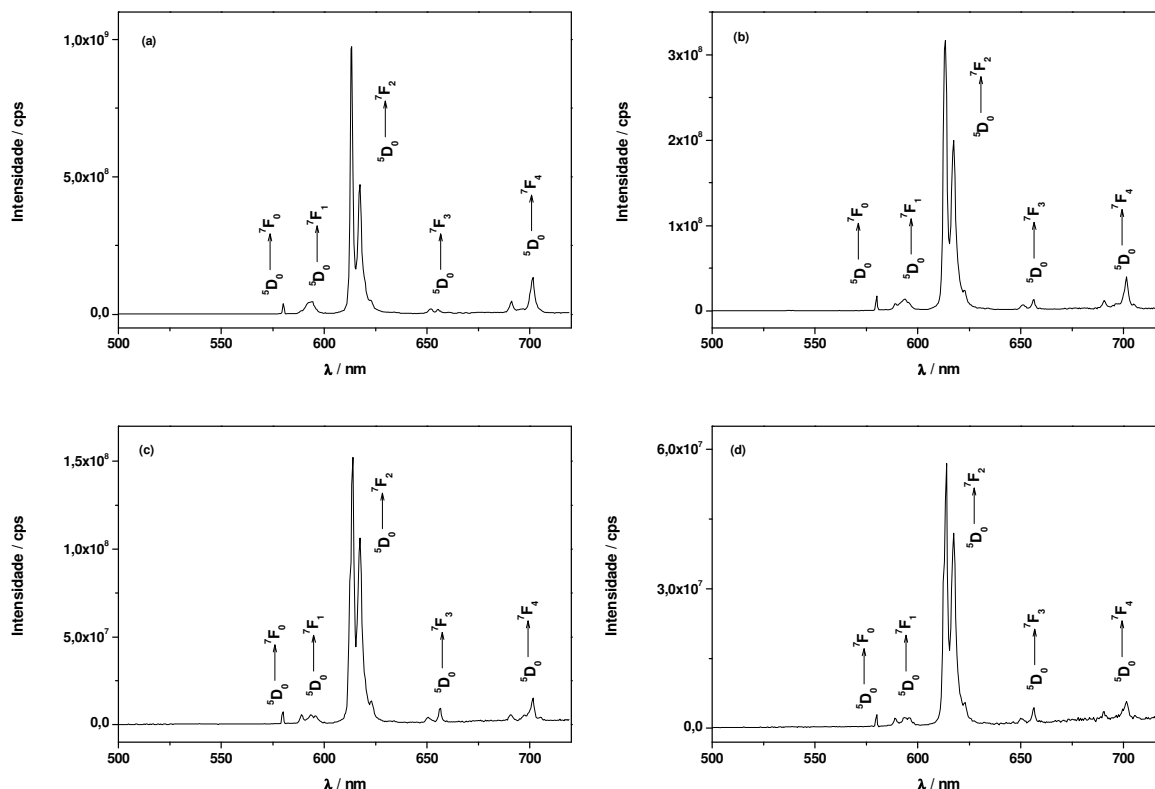


Figura 50 – Espectros de emissão a 298 K do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$, utilizando fenda de excitação: 0,7 nm, fenda de emissão: 0,5 nm e $\Delta\lambda = 0,5$ nm. $\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm (a). $\lambda_{\text{ex}} = 317$ nm (b). $\lambda_{\text{ex}} = 375$ nm (c). $\lambda_{\text{ex}} = 464$ nm (d).

Para a melhor resolução das linhas de emissão foi feito o espectro a 77 K selecionando a excitação que promoveu a emissão mais intensa.

A presença de uma única linha na região da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ indica que há pelo menos um sítio sem centro de inversão. A largura a meia altura (FWHM) para esta transição é proporcional ao número de sítios emissores. E para este complexo $\text{FWHM} = 9,3 \text{ cm}^{-1}$ o que indica a presença de um único sítio sem centro de inversão (BÜNZLI; CHOPPIN, 1989).

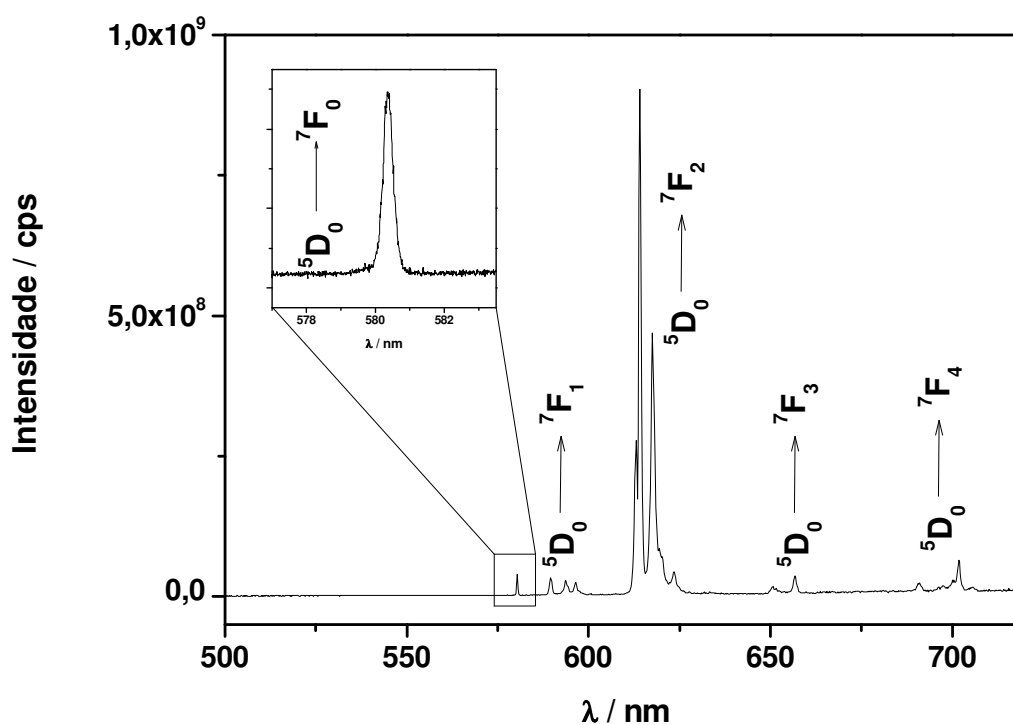


Figura 51 - Espectro de emissão a 77 K do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$, utilizando fenda de excitação: 0,5 nm, fenda de emissão: 0,2 nm, $\Delta\lambda = 0,2$ nm e $\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm. A inserção mostra a região da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$.

8. Poliedro de coordenação dos complexos

A geometria do estado fundamental dos complexos de európio foram obtidas através do modelo Sparkle / AM1 (FREIRE, et al.; 2005) implementado no programa mopac2009. Após estudos utilizando os modelos AM1 e PM3 foi escolhido o método AM1 por fornecer resultados mais concordantes com dados cristalográficos, as *keywords* utilizadas foram: *BFGS*, *XYZ*, *SPARKLE*, *AM1*, *GNORM=0* e *PRECISE*.

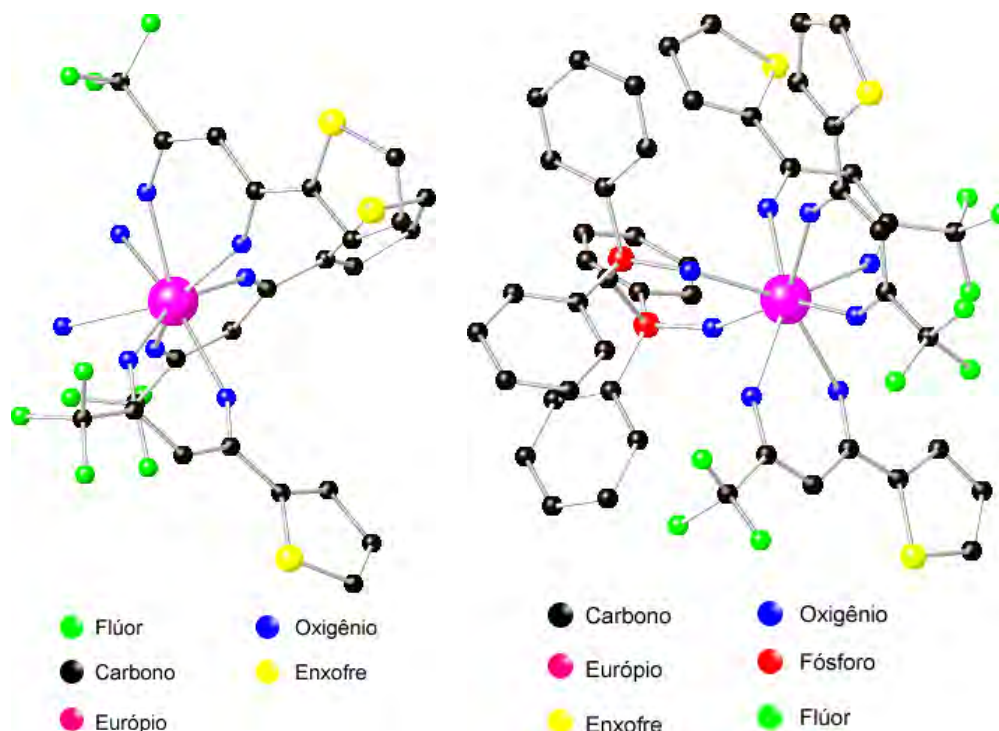


Figura 52 – Poliedro de coordenação dos complexos de európio. $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (a). $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ (b).

Tabela 19 – Coordenadas polares do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Entre parênteses estão os dados obtidos através da difração de raios X do monocristal (WHITE, 1976).

Átomo	R / Å	$\theta / ^\circ$	$\Phi / ^\circ$
O (tta)	2,3937 (2,381)	77,5267 (88,60)	211,0647 (282,37)
O (tta)	2,3897 (2,466)	30,8764 (28,18)	151,1360 (216,33)
O (tta)	2,3825 (2,378)	120,9696 (114,67)	170,1919 (35,46)
O (tta)	2,3815 (2,388)	164,5985 (118,96)	72,1380 (119,81)
O (tta)	2,3813 (2,490)	105,6902 (100,99)	276,6879 (208,32)
O (tta)	2,3844 (2,384)	44,0413 (28,18)	276,4776 (216,33)
O (H_2O)	2,3787 (2,545)	83,9428 (56,85)	9,3429 (352,27)
O (H_2O)	2,3806 (2,507)	73,4276 (164,47)	73,0025 (283,75)

Para a previsão da distância Eu-O (tta) o método é muito eficiente com erro menor que 3%. Porém a distância Eu-O (H_2O) está muito baixa quando o comparado pelo obtido por difração de raios X do monocristal (WHITE, 1972).

Tabela 20 – Coordenadas polares do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$.

Átomo	R / Å	$\theta / ^\circ$	$\Phi / ^\circ$
O (tta)	2.3940	109.2179	348.1035
O (tta)	2.3989	96.9675	50.6750
O (tta)	2.4054	58.2704	287.6999
O (tta)	2.3939	115.6171	260.5071
O (tta)	2.4058	97.9320	126.0716
O (tta)	2.3975	158.5852	148.4525
O (dppmo)	2.3401	23.6252	77.0603
O (dppmo)	2.3473	63.4831	193.0703

Neste complexo a distância média teórica Eu-O (tta) e Eu-O (dppmo) estão muito próximas dos valores determinados por difração de raios X do monocristal dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2]$ (FU, et al.; 2003) e $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{dppmo})_2]^+[\text{Eu}(\text{NO}_3)_4(\text{dppmo})]^-$ (LEES, PLATT; 2003) com erro menor que 3 %.

9. Parâmetros de intensidade do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$

A intensidade de uma dada transição no espectro de emissão é dada pela equação 2:

$$I = \hbar \cdot \omega \cdot A \cdot N \quad (2)$$

Onde: $\hbar \cdot \omega$ é a energia da transição; A : coeficiente de emissão espontânea de Einstein e N : população do nível emissor.

Desta forma a intensidade da transição depende basicamente da eficiência com que o estado emissor é populado e do coeficiente de emissão espontânea de Einstein. O coeficiente de emissão espontânea de Einstein é dado pela equação 3 (ARAÚJO; et al., 2002).

$$A_{0J} = \frac{4 \cdot e^2 \cdot \omega^3 \cdot \chi \cdot \langle {}^7F_J | U^{(J)} | {}^5D_0 \rangle \cdot \Omega_J}{3 \cdot \hbar \cdot c^3} \quad (3)$$

Onde: χ é a correção de Lorentz para o campo local dada por $\frac{n \cdot (n^2 + 2)^2}{9}$, assume-se índice de refração (n) igual a 1,5; $\langle {}^7F_J | U^{(J)} | {}^5D_0 \rangle^2$ são os elementos diagonalizados da matriz reduzida ao quadrado que valem 0,0032 e 0,0023 para $J = 2$ e $J = 4$, respectivamente e Ω_J é o parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt (OFELT, 1962, JUDD, 1962).

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ por ser insensível a mudanças no ambiente químico, pois é uma transição permitida por dipolo magnético ($\Delta J = 1$) tem valor do

coeficiente de emissão espontânea de Einstein constante e igual a 50 s^{-1} . E é tomada como referência para o cálculo do coeficiente de emissão espontânea de Einstein A_{02} e A_{04} de acordo com a equação 4 (DONEGÁ; et al., 1997).

$$A_{0J} = A_{01} \cdot \left(\frac{I_{0J}}{I_{01}} \right) \cdot \left(\frac{\sigma_{01}}{\sigma_{0J}} \right) \quad (4)$$

Onde: I_{0J} e I_{01} são as áreas integradas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J = 2; 4)$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, respectivamente; σ_{01} e σ_{0J} são os baricentros das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J = 2; 4)$, respectivamente e $A_{01} = 50 \text{ s}^{-1}$.

De acordo com a teoria das intensidades espectrais 4f-4f, o parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt, Ω_J , é dado pela equação 5:

$$\Omega_J = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{(2t + 1)} \quad (5)$$

Onde: $B_{\lambda tp}$ é uma função variável que contém as contribuições dos mecanismos de dipolo elétrico (de) e acoplamento dinâmico (ad), desta forma $B_{\lambda tp} = B_{\lambda tp}^{de} + B_{\lambda tp}^{ad}$. A função $B_{\lambda tp}$ é mostrada na equação 6 (SOUZA; et al., 2007).

$$B_{\lambda tp} = \frac{2}{\Delta E} \cdot \langle r^{t+1} \rangle \cdot \theta(t, \lambda) \cdot \gamma_p^t - \left[\frac{(\lambda - 1)(2\lambda + 3)}{(2\lambda + 1)} \right]^{1/2} \cdot \langle r^\lambda \rangle \cdot (1 - \sigma_\lambda) \cdot \langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle \cdot \Gamma_p^t \cdot \delta_{t, \lambda+1} \quad (6)$$

Onde: $\theta(t, \lambda)$ é um fator numérico característico de cada lantanídeo; σ_λ é o fator de blindagem; $C^{(\lambda)}$ é o operador tensorial de Racah e $\delta_{t, \lambda+1}$ é a função delta de Kronecker.

Na equação 5 aparecem duas outras funções γ_p^t (parâmetros do campo ligante de posto ímpar) e Γ_p^t (termo dependente da polarizabilidade do ligante). Estas funções estão definidas nas equações 7 e 8, respectivamente (MALTA; et al., 1996).

$$\gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t + 1} \right)^{1/2} \cdot e^2 \sum_j \rho_j \cdot (2\beta_j)^{t+1} g_j \cdot \frac{Y_{t,p}}{R_j^{t+1}} \quad (7)$$

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} \cdot \sum_j \alpha_j \cdot \frac{Y_{t,p}}{R_j^{t+1}} \quad (8)$$

Onde: $\rho_j \cdot (2\beta_j)^{t+1}$ vem do *simple overlap model* (MALTA, 1982; MALTA, 1982), neste modelo considera-se que o potencial é produzido por cargas pontuais distribuídas a meia distância da ligação metal-ligante e são proporcionais a integral de recobrimento das funções de onda dos orbitais do ligante e da função de onda dos orbitais 4f. Devido ao fato dos orbitais 4f serem internos a integral de recobrimento é muito pequena da ordem de 0,05.

Tanto o mecanismo por dipolo elétrico forçado como através do acoplamento dinâmico são responsáveis pelas relaxações das regras de seleção, induzindo assim as transições.

As cargas dos átomos ligantes localizadas ao redor do lantanídeo são responsáveis pelo mecanismo de dipolo elétrico, já a interação dos átomos ligantes com a radiação eletromagnética são os responsáveis pelo mecanismo de acoplamento dinâmico. Desta forma, quanto maior a polarizabilidade do átomo ligante maior será o acoplamento dinâmico induzindo a transição hipersensitiva do íon európio. Um exemplo da importância da polarizabilidade é quando se compara NdI_3 com NdF_3 . Sabe-se que a polarizabilidade do I^- é duas vezes maior que a polarizabilidade do F^- o que reflete em um parâmetro de intensidade Ω_2 duas vezes maior do I^- em relação ao F^- . Portanto o mecanismo de acoplamento dinâmico é responsável pela hipersensitividade e sua magnitude é muito maior que a magnitude do mecanismo de dipolo elétrico (SOUZA; et al., 2007).

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é proibida e só ocorre devido a mistura dos estados $^7\text{F}_0$ com os estados $^7\text{F}_{2M}$ promovido pelo campo ligante, de acordo com a equação 9 (MALTA; et al., 1996).

$$|(^7F_{00})\rangle = |^7F_{00}\rangle + \sum_M C_M |^7F_{2M}\rangle \quad (9)$$

$$C_M = \frac{\langle ^7F_{2M} | V | ^7F_{00} \rangle}{E(^7F_{00}) - E(^7F_{2M})} \quad (10)$$

Onde: V corresponde ao Hamiltoniano do campo ligante.

Os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 e o parâmetro R_{02} , obtidos experimentalmente para o complexo precursor e para o complexo sintetizado são mostrados na Tabela 21.

Tabela 21 – Parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 e parâmetro R_{02} dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$.

Complexo	$\Omega_2 / 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4 / 10^{-20} \text{ cm}^2$	R_{02}
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^*$	33,0	4,6	0,013
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$	26,7	3,6	0,014

* O.L. Malta, et al; 1997.

O parâmetro de intensidade Ω_2 indica o grau de covalência da ligação ligante-Eu³⁺ e também fornece informações a respeito da simetria ao redor do íon. Em relação ao complexo precursor há uma diminuição no parâmetro Ω_2 porém, ainda é um alto valor e pode indicar um ambiente altamente polarizável ao redor do íon európio. A diminuição deste parâmetro pode ser atribuída a inserção do volumoso ligante dppmo que gera como consequência a perturbação do efeito quelato do ligante tta. Já o parâmetro Ω_4 está relacionado com efeitos a longo alcance e também com a simetria local. A diminuição do parâmetro Ω_4 pode ser justificada pela substituição das moléculas de água da esfera de coordenação e, portanto a ausência das interações por ligação de hidrogênio entre o grupo CF₃ e as moléculas de água de unidades vizinhas.

O *J mixing effect* (ou efeito de mistura de J's) mostra o quão estão misturadas as funções de onda do estado 7F_2 com o estado 7F_0 . Como é descrito na equação 9 esta mistura é proporcionada pelo campo produzido pelo ligante. Como se pode observar não há uma variação considerável no valor deste parâmetro.

O tempo de vida do estado emissor é dado pela equação 11 (LAKOWICZ, 1999):

$$I = I_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad (11)$$

Assim, tempo de vida (τ) de um estado emissor é definido como o tempo necessário para que a população decaia a um valor de 1/e.

O tempo de vida do estado emissor está relacionado com as taxas de emissão radiativa e não radiativa pela equação 12 (DONEGÁ; et al., 1997).

$$\frac{1}{\tau} = A_{total} = A_{rad} + A_{nrad} \quad (12)$$

Desta forma a eficiência quântica (η) do estado emissor é dada pela equação 13:

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (13)$$

Na Tabela 22 são mostrados alguns complexos com seus respectivos tempos de vida (τ) e eficiência quântica (η).

Tabela 22 - Alguns complexos e suas respectivas eficiências quânticas (η) e tempos de vida do estado emissor (τ).

Complexo	tempo de vida (τ) / ms	eficiência quântica (η) / %	Referência
[Eu(pbi) ₃ (topo) ₂]	1,16	92	PAVITHRAN, et al.; 2006
[Eu(tta) ₃ (phen)]	0,70	31	PENG, et al.; 2005
[Eu(tta) ₃ (dbso) ₂]	0,71	70	MALTA, et al.; 1997
[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	0,26	29	MALTA, et al.; 1997
[Eu(btfa) ₃ (phenNO)]	0,67	56	DONEGA, et al.; 1997
[Eu(tta) ₃ (tppo) ₂]	0,50	72	TEOTONIO, et al.; 2008

10. Tempo de vida de estado excitado

10.1 Európio

O tempo de vida do estado emissor 5D_0 para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ foi obtido a partir da curva de decaimento apresentada na Figura 53, que apresentou ajuste de $R^2 = 0,9994$ para decaimento exponencial de primeira ordem.

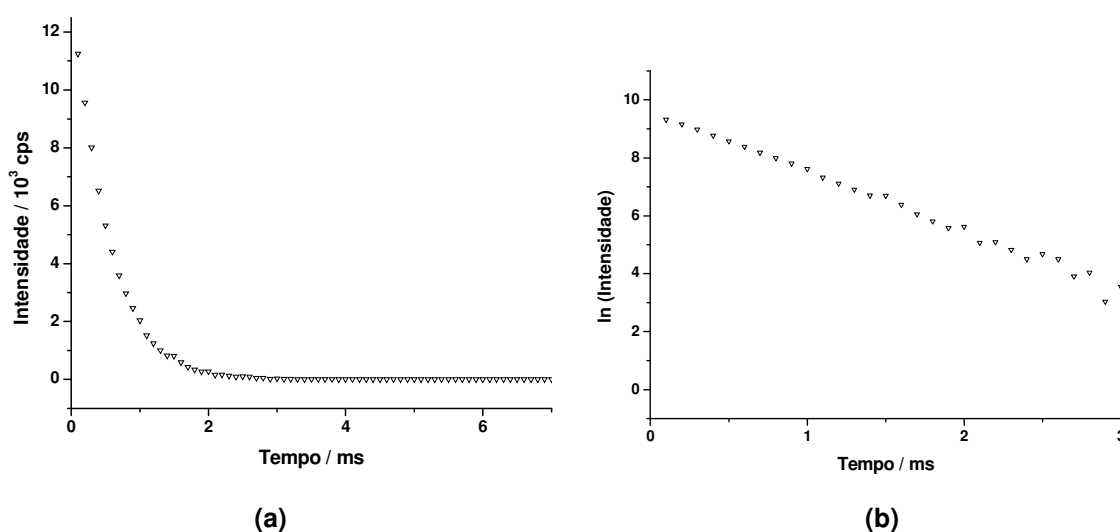


Figura 53 – Tempo de vida do estado emissor 5D_0 do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ com $\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm e $\lambda_{\text{em}} = 613,3$ nm. Curva de decaimento exponencial (a). Linearização da exponencial (b).

A curva teve um ótimo ajuste de 0,9991 fornecendo o tempo de vida igual a 0,52 ms. A linearização da exponencial mostra que há somente uma inclinação comprovando a presença de um único sítio emissor.

Tabela 23 – Tabela com os valores das taxas de emissão: radiativa (A_{rad}), não-radiativa (A_{nrad}) e total (A_{tot}), tempo de vida (τ) e eficiência quântica (η).

Complexo	$A_{\text{rad}} / \text{s}^{-1}$	$A_{\text{nrad}} / \text{s}^{-1}$	$A_{\text{tot}} / \text{s}^{-1}$	τ / ms	$\eta / \%$
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^*$	1110	2736	3846	0,26	29
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$	906,9	1016,2	1923,1	0,52	47

* O.L. Malta; et al., 1997

O aumento do tempo de vida em relação ao complexo precursor mostra que as perdas não-radiativas foram minimizadas devido a ausência do forte

acoplamento entre as vibrações O-H e a diferença de energia dos estados 5D_0 e 7F_J .

A diminuição das perdas não-radiativas se reflete em aumento da eficiência quântica. Porém a eficiência quântica deste complexo não é tão grande quando se comparado a outros complexos encontrados na literatura. Esta relativa baixa eficiência pode ser associada à presença do oscilador C-H localizado entre os dois átomos de fósforo no centro do anel quelato. A energia de vibração deste grupo CH_2 acopla fortemente com a diferença de energia dos estados 5D_0 e 7F_J , causando assim perdas por processos não-radiativos.

10.2 Samário

Para o complexo de samário também foram realizadas as medidas de tempo de vida e, estas estão mostradas na Figura 54.

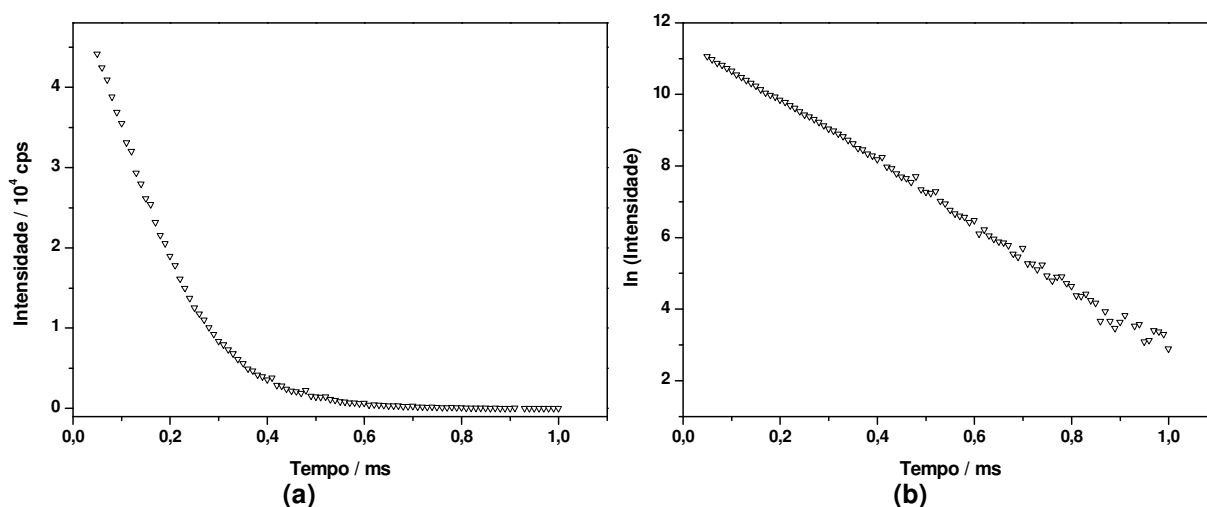


Figura 54 – Curva de decaimento para o complexo [Sm(tta)₃(dppmo)], com $\lambda_{ex} = 385$ nm e $\lambda_{em} = 643,3$ nm. Curva de decaimento (a). Linearização da curva (b).

O tempo de vida do estado emissor $^4G_{5/2}$ foi obtido pelo ajuste da exponencial de primeira ordem obtendo $R^2 = 0,99528$; e tempo de vida do estado emissor igual a 0,16 ms. Para complexos de samário há poucos relatos na literatura. Mas os valores de tempo de vida para este íon são relativamente baixos devido a predominância de processos não-radiativos. Novamente o tempo de vida deste complexo apresentou um aumento se comparado ao aquo-complexo.

Portanto, como era de se esperar há uma maior rigidez promovida pela presença do anel quelato.

11. Utilização dos modelos teóricos para: cálculo dos parâmetros de intensidade teóricos, taxas de transferência, retro transferência de energia e população dos níveis energéticos.

Um ligante deve ser capaz de transferir de forma eficiente a energia para o lantanídeo e ter uma baixa taxa de retro transferência de energia. Para que isto ocorra é muito importante que o nível tripleto deste ligante esteja localizado em uma posição energética favorável.

Neste trabalho utilizaremos modelos de equações desenvolvidas em outros trabalhos (MALTA, 1997; SILVA; MALTA, 1997) e, consideraremos como maiores contribuintes as transferências $S_1 \rightarrow {}^5D_4$, $T \rightarrow {}^5D_1$ e $T \rightarrow {}^5D_0$, bem como as taxas de retro-transferência, como mostrado na Figura 55.

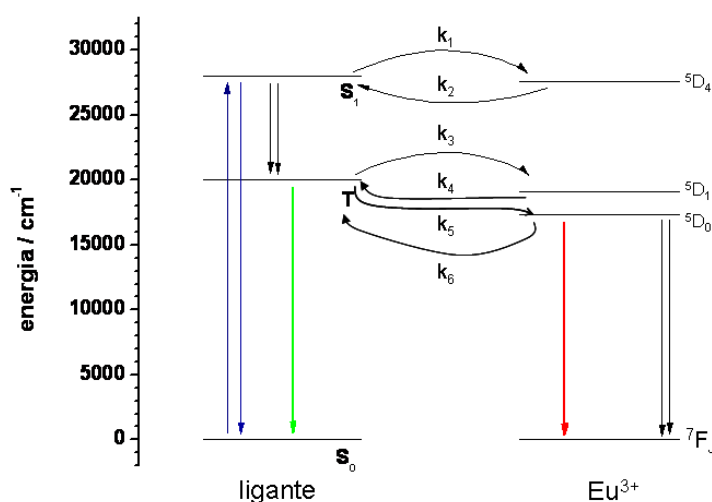


Figura 55 – Diagrama de energia dos níveis S₀, S₁ e T para o ligante. Também são representados os níveis ⁵D₄, ⁵D₁, ⁵D₀ e ⁷F_J para o Eu³⁺. k₁, k₃ e k₅ representam as taxas de transferência ligante → metal; k₂, k₄ e k₆ representam as taxas de retro-transferência.

A taxa de transferência de energia ligante-metal é dada pela equação 14.

$$W_{ET} = W_{ET}^{mm} + W_{ET}^{em} \quad (14)$$

Onde: W_{ET}^{em} corresponde ao mecanismo de troca e W_{ET}^{mm} corresponde ao mecanismo multipolar que é a soma dos mecanismos dipolo – multipolo (W_{ET}^{mp}) e dipolo – dipolo (W_{ET}^{dd}); desta forma o mecanismo multipolar é dado pela equação 15.

$$W_{ET}^{mm} = W_{ET}^{mp} + W_{ET}^{dd} \quad (15)$$

O mecanismo dipolo - 2^λ pólo ($\lambda = 2; 4 \text{ e } 6$) é definido pela equação 16.

$$W_{ET}^{mp} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \frac{e^2 \cdot S_L}{(2J+1) \cdot G} F \sum_{\lambda} \gamma_{\lambda} \left\langle \alpha' J' \left\| U^{(\lambda)} \right\| \alpha J \right\rangle^2 \quad (16)$$

O mecanismo de dipolo – dipolo é definido pela equação 17.

$$W_{ET}^{dd} = \frac{4\pi}{\hbar} \cdot \frac{e^2 \cdot S_L}{(2J+1) \cdot G \cdot R_L^6} F \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}^{de} \left\langle \alpha' J' \left\| U^{(\lambda)} \right\| \alpha J \right\rangle^2 \quad (17)$$

Onde: G representa a degenerescência do estado inicial do ligante; α representa um determinado termo espectroscópico do orbital 4f; S_L representa a força do dipolo elétrico associado com a transição $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante; R_L representa a distância entre o núcleo do íon lantanídeo e o ponto onde está localizado o estado doador.

O segundo termo na equação 14, o mecanismo de troca é dado pela equação 18.

$$W_{ET}^{em} = \frac{8\pi}{3\hbar} \cdot \frac{e^2 \cdot (1 - \sigma_0)^2}{(2J+1) \cdot R_L^4} F \cdot \left\langle \alpha' J' \left\| S \right\| \alpha J \right\rangle^2 \sum_m \left| \left\langle \phi \left| \sum_k \mu_z(k) s_m(k) \right| \phi' \right\rangle \right|^2 \quad (18)$$

Onde: S é o operador total de spin do íon lantanídeo; μ_z é a componente z do operador dipolo elétrico; s_m ($m = 0; \pm 1$) é a componente esférica do operador de spin; σ_0 é o fator de blindagem; F e γ_{λ} são funções dadas pelas equações 19 e 20, respectivamente.

$$F = \frac{1}{\hbar \cdot \gamma_L} \cdot \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \exp \left[- \left(\frac{\Delta}{\hbar \cdot \gamma_L} \right)^2 \ln 2 \right] \quad (19)$$

$$\gamma_{\lambda} = (\lambda + 1) \cdot \frac{\langle r^{\lambda} \rangle^2}{(R_L^{\lambda+2})^2} \cdot \langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle^2 (1 - \sigma_{\lambda})^2 \quad (20)$$

Onde: γ_L é a energia do baricentro do ligante; Δ é a diferença entre os níveis do acceptor e doador envolvidos no processo; $\langle r^{\lambda} \rangle$ é o valor radial esperado de r^{λ} para os elétrons 4f; $\langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle$ são os elementos da matriz reduzida do operador tensorial de Racah $C^{(\lambda)}$.

O rendimento quântico teórico pode ser calculado segundo a equação 21.

$$q_{THEO} = \frac{A_{rad} N(^5D_0)}{\phi_0 N(S_0)} \quad (21)$$

Onde A_{rad} é a taxa de emissão radiativa a partir do estado 5D_0 ; $N(^5D_0)$ é a população do estado 5D_0 ; Φ_0 é a taxa de absorção do singleto fundamental para o singleto excitado; $N(S_0)$ é a população do singleto fundamental.

Para obtenção do valor do parâmetro de intensidade teórico é necessário partir da estrutura calculada pelo mopac ou então, a estrutura obtida por difração de raios X do monocristal. Os parâmetros teóricos são obtidos utilizando as equações 5 a 8. Os dados de entrada são os valores das coordenadas polares (R, θ e Φ). Em seguida se faz um ajuste, dentro de valores aceitáveis fisicamente, do valor teórico com o experimental modulando os parâmetros: polarizabilidade (α) e fator de carga (g)

Os valores obtidos são mostrados na Tabela 24 e comparados com os obtidos experimentalmente.

Tabela 24 – Comparação dos parâmetros de intensidade teóricos e experimentais do complexo [Eu(tta)₃(dppmo)].

Parâmetro de intensidade	Teórico	Experimental
$\Omega_2 / 10^{-20} \text{ cm}^2$	21,5	26,7
$\Omega_4 / 10^{-20} \text{ cm}^2$	5,1	3,6
$\Omega_6 / 10^{-20} \text{ cm}^2$		-

Os resultados obtidos teoricamente não estão tão próximos dos valores experimentais, mas há uma boa aproximação. O valor da polarizabilidade dos

ligantes (α) e do fator de carga (g) são obtidos automaticamente quando se calculam os parâmetros teóricos. E para este sistema as polarizabilidades e os fatores de carga estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 – Polarizabilidades e fatores de carga dos ligantes tta e dppmo.

Átomos	$\alpha / \text{\AA}^3$	$g / \text{\AA}^3$
O (tta)	6,50	0,1
O (dppmo)	0,10	1,8

O nível tripleto e singleto do complexo foi determinado utilizando a método INDO/S-CIS implementado no programa zindo e foram obtidos os valores de 19924 e 31.706 cm^{-1} , respectivamente. O erro na determinação do estado singleto está dentro dos limites do método de 1500 cm^{-1} .

Para os cálculos das taxas de transferência e retro transferência de energia foram utilizadas as equações 14 a 20. E são consideradas aqui neste trabalho como possíveis transferências e retro transferências, aquelas relativas as transições: $S_1 \rightarrow {}^5D_4$; $T \rightarrow {}^5D_1$ e $T \rightarrow {}^5D_0$.

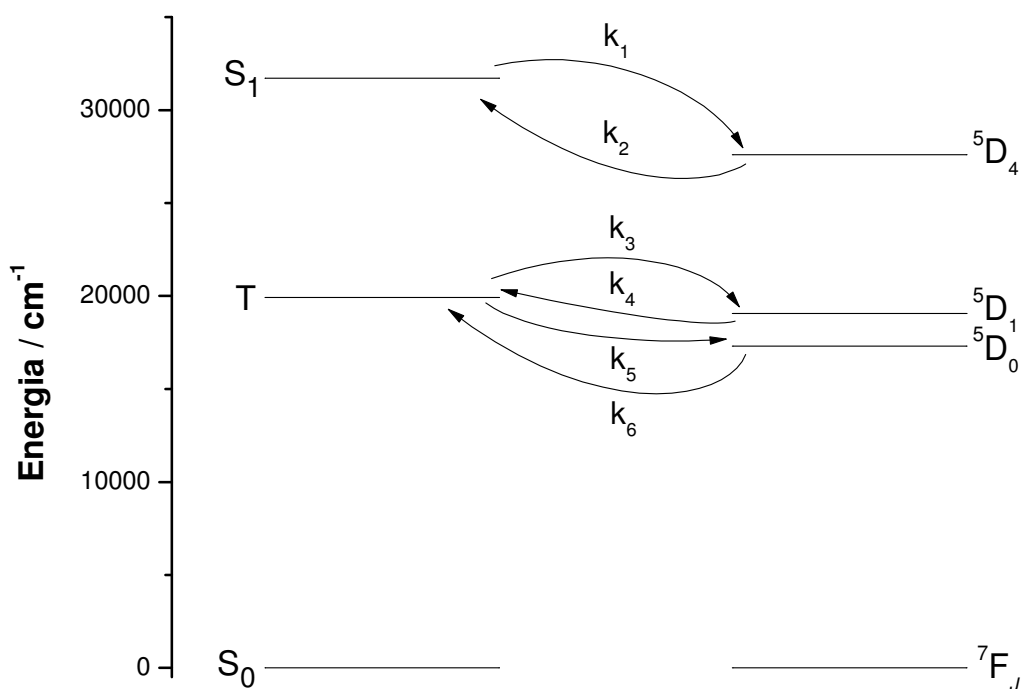


Figura 56– Diagrama ilustrando os estados S_0 ; S_1 ; T ; 5D_4 ; 5D_1 e 5D_0 . Bem como as taxas de transferência e retro-transferência.

Na Tabela 26 são apresentados os valores obtidos para as taxas de transferência (k_1 ; k_3 e k_5) bem como as taxas de retro transferência (k_2 ; k_4 e k_6) do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$.

Tabela 26 – Taxas de transferência e retro transferência: $S_1 \rightarrow {}^5D_4$; $T \rightarrow {}^5D_1$ e $T \rightarrow {}^5D_0$ para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$.

	k_1 / s^{-1}	k_2 / s^{-1}	k_3 / s^{-1}	k_4 / s^{-1}	k_5 / s^{-1}	k_6 / s^{-1}
Taxa	$2,6 \cdot 10^7$	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^9$	$6,2 \cdot 10^7$	$2,4 \cdot 10^9$	$8,8 \cdot 10^3$

Os valores das taxas $T \rightarrow {}^5D_1$ e $T \rightarrow {}^5D_0$ para este complexo são muito elevados, porém, as taxas de retro transferência são elevadas também. Isto mostra que parte da energia está sendo perdida na forma de processos não-radiativos o que leva a diminuição na eficiência quântica.

Na Tabela 27 são apresentados os valores obtidos para as taxas de transferência (k_1 ; k_3 e k_5) bem como as taxas de retro transferência (k_2 ; k_4 e k_6) do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (MALTA; et al., 1997).

Tabela 27 – Taxas de transferência e retro transferência: $S_1 \rightarrow {}^5D_4$; $T \rightarrow {}^5D_1$ e $T \rightarrow {}^5D_0$ para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (MALTA; et al., 1997).

	k_1 / s^{-1}	k_2 / s^{-1}	k_3 / s^{-1}	k_4 / s^{-1}	k_5 / s^{-1}	k_6 / s^{-1}
Taxa	$5,3 \cdot 10^7$	$1,8 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^9$	$3,1 \cdot 10^8$	$4,6 \cdot 10^7$	$2,6 \cdot 10^2$

Uma comparação dos valores apresentados nas Tabela 26 e 27 mostram que há uma maior taxa de transferência $T \rightarrow {}^5D_1$ e $T \rightarrow {}^5D_0$ o que também contribui para um aumento na eficiência quântica.

A partir dos dados obtidos de parâmetros de intensidade teóricos, taxas de transferência e retro transferência, taxa de emissão radiativa e não radiativa é possível calcular as populações dos níveis S_0 ; S_1 ; T ; 5D_4 ; 5D_1 e 5D_0 e também o rendimento quântico teórico. As populações dos níveis energéticos são apresentadas na Tabela 28.

Tabela 28 – Populações dos estados S_0 ; S_1 ; T ; 5D_4 ; 5D_1 e 5D_0 .

Estado	S_0	S_1	T	5D_4	5D_1	5D_0
População	0,153	$1,21 \cdot 10^{-5}$	$3,68 \cdot 10^{-6}$	$3,09 \cdot 10^{-4}$	$2,18 \cdot 10^{-4}$	0,847

O rendimento quântico teórico é calculado de acordo com a equação 21 e, para este complexo foi obtido $q_{\text{THEO}} = 42,6 \%$. O relativo baixo valor mostra que há muitas perdas por processos não-radiativos tais como: acoplamento com o oscilador C-H e perdas por vibração da rede.

12. Comparação entre os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tpo})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$

A princípio esperávamos que o anel quelato do ligante dppmo fosse efetivo na diminuição das perdas não-radiativas na luminescência em relação à presença de dois ligantes tpo. Porém, a presença do grupo CH_2 no anel quelato causa um aumento significativo nas perdas não-radiativas devido ao acoplamento da vibração C-H com o estado emissor do íon európio. O tempo de vida para os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ e $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ são praticamente iguais aos análogos com tpo. Isso mostra que o anel quelato realmente contribui para uma maior rigidez.

Em relação aos parâmetros de intensidade os resultados deste trabalho foram comparados com resultados do complexo com tpo apresentados anteriormente (SIGOLI, 2001) que estão na Tabela 29.

Tabela 29 – Comparação dos parâmetros de intensidade dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tpo})_2]$, obtidos experimentalmente.

Complexo	R_{02}	Ω_2 / 10^{-20} cm^2	Ω_4 / 10^{-20} cm^2	$A_{\text{rad}} / \text{s}^{-1}$	$A_{\text{nrad}} / \text{s}^{-1}$	$A_{\text{tot}} / \text{s}^{-1}$	$\eta / \%$
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$	0,014	26,7	3,8	906,9	1016,2	1923,1	47,0
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tpo})_2]^*$	0,001	27,5	6,5	972,2	813,5	1785,7	54,4

*SIGOLI, 2001.

Nota-se que o comportamento dos ligantes tpo e dppmo é praticamente igual. Exceto pela maior taxa de emissão não-radiativa do complexo com o ligante dppmo, resultando em uma menor eficiência quântica.

Porém a estabilidade térmica dos complexos é diferente, com dppmo é mais estável. O complexo com dppmo iniciou sua decomposição a temperatura de $\sim 303^\circ\text{C}$, enquanto que para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tpo})_2]$ é de 300°C (FU, et al.; 2003).

Aparentemente não há então diferença nas temperaturas de início de decomposição. Porém, na literatura a análise térmica foi feita em atmosfera de nitrogênio o que faz com que a temperatura de decomposição seja aumentada em aproximadamente 30 °C. Portanto, a temperatura de decomposição do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tpo})_2]$ obtida nas mesmas condições que o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ é de ~270 °C. Portanto, o anel quelato melhora sim a estabilidade térmica deste composto.

Na literatura são encontrados alguns outros fosfinóxidos quelantes como dpepo e napo. Para os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dpepo})]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{napo})]$ são obtidas temperaturas de decomposição de 317 e 349 °C. Porém, não pode ser estabelecida uma comparação direta, visto que o modo de obtenção das curvas foi em atmosfera de nitrogênio. Mas pode-se perceber que o anel quelato do ligante dppmo é mais eficiente que o anel quelato do ligante dpepo (onde as unidades estão conectadas por um oxigênio). Mas, menos eficiente que o anel quelato do ligante napo (onde as unidades estão conectadas por um anel naftaleno).

13. Eletroluminescência do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$

Como aplicação do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ foram montados os dispositivos eletroluminescentes com a colaboração do Prof. Dr. Marco Cremona no LOEM da PUC-Rio.

Como primeira tentativa de dispositivo foi proposta a arquitetura: ITO/MTCD (40 nm)/ $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ (45 nm)/Al (100 nm).

O resultado obtido foi muito bom visto que o dispositivo funcionou apesar de acender com uma tensão relativamente alta de 15 V. Foi possível verificar que o complexo tem potencialidade para ser usado como camada emissora em *OLED*. A Figura 57 mostra o espectro de emissão do dispositivo em função da tensão aplicada aos terminais, na inserção é mostrado o espectro para uma tensão aplicada de 16 V na qual é detectada pelo equipamento a primeira emissão.

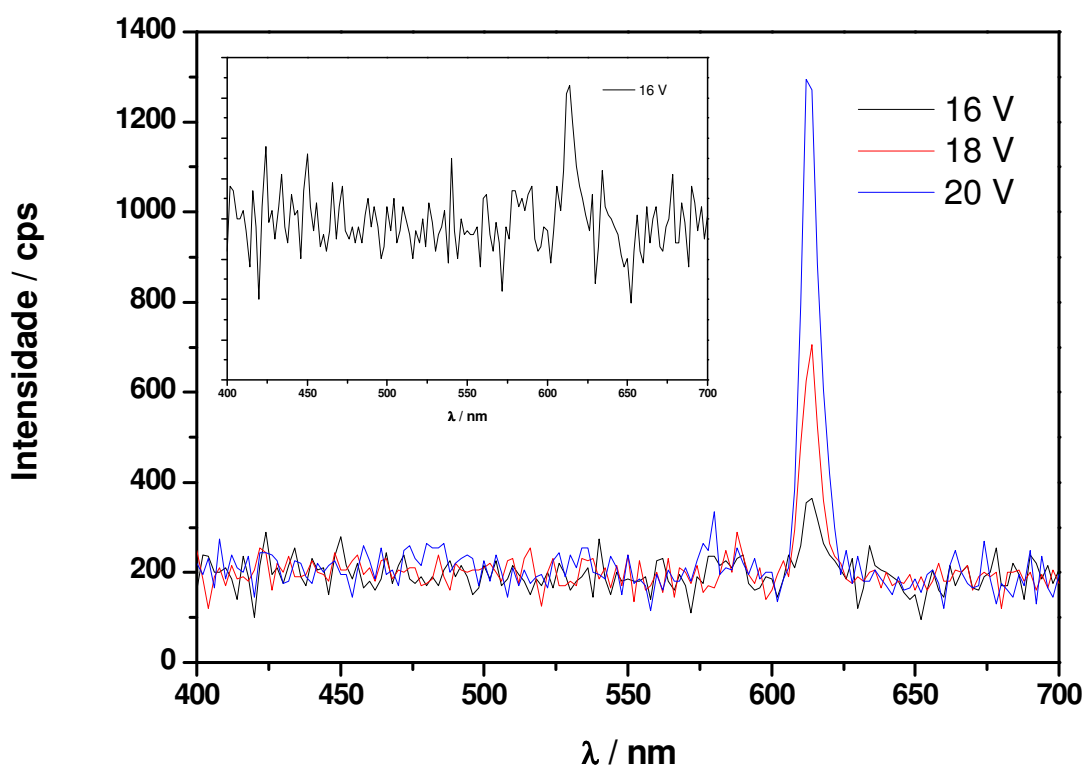
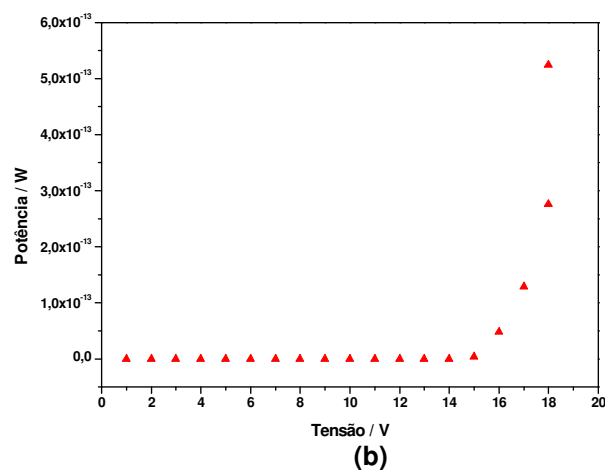
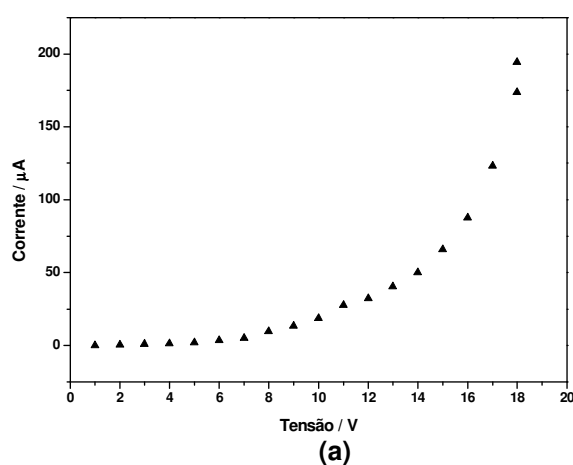


Figura 57 - Espectro de luminescência em função da tensão aplicada no dispositivo ITO/MTCD/[Eu(tta)₃(dppmo)]/Al. Na inserção é ampliado o espectro de emissão para tensão aplicada de 16 V. Para a medida utilizou-se fenda de emissão: 4 mm, tempo de integração: 0,2 s e $\Delta\lambda = 2$ nm.

As curvas das Figura 58a e Figura 58b mostram o comportamento da corrente em função da tensão e a potência do dispositivo em função da tensão, respectivamente.

A Figura 58c é uma ampliação da região entre 12 e 17 V da Figura 58b. Nesta ampliação é possível notar que o dispositivo começa a emitir luz quando a tensão aplicada é de 15 V.



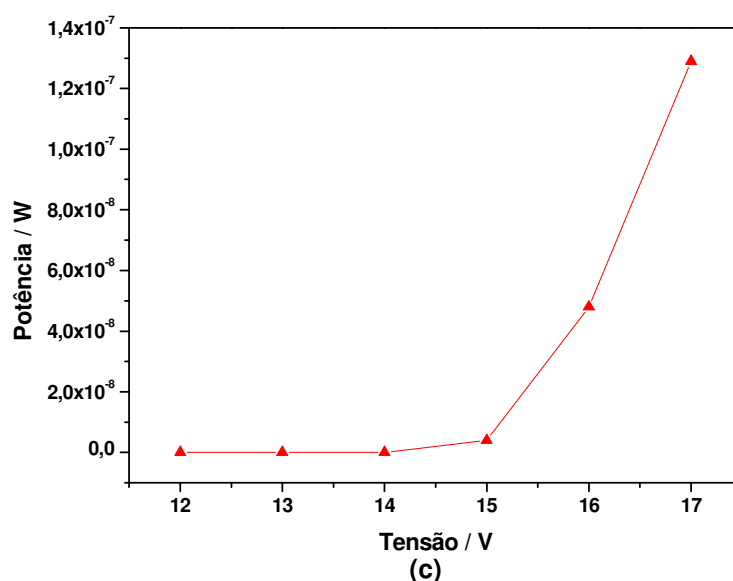


Figura 58 - Curvas do dispositivo ITO/MTCD/[Eu(tta)₃(dppmo)]/Al. Corrente *versus* tensão (a). Intensidade *versus* tensão (b). Ampliação da curva (b) na região de 12 a 17 V (c).

Buscando aperfeiçoar o dispositivo fez-se a proposta de montar a arquitetura ITO/MTCD (40 nm)/[Eu(tta)₃(dppmo)] (45 nm)/BCP (20 nm)/Alq₃ (30 nm)/Al (100 nm).

O uso do composto MTCD é justificado pela alta capacidade de injeção de buracos, já o composto Alq₃ tem alta capacidade de injeção de elétrons, porém, o composto Alq₃ possui emissão no verde. Desta forma, o composto BCP é usado para bloquear os buracos e impedir que estes cheguem até a camada de Alq₃, porém, este composto apresenta emissão no azul.

Houve uma grande melhora no dispositivo visto que a tensão mínima para que o fluorímetro detectasse a emissão diminuiu de 16 para 14 V.

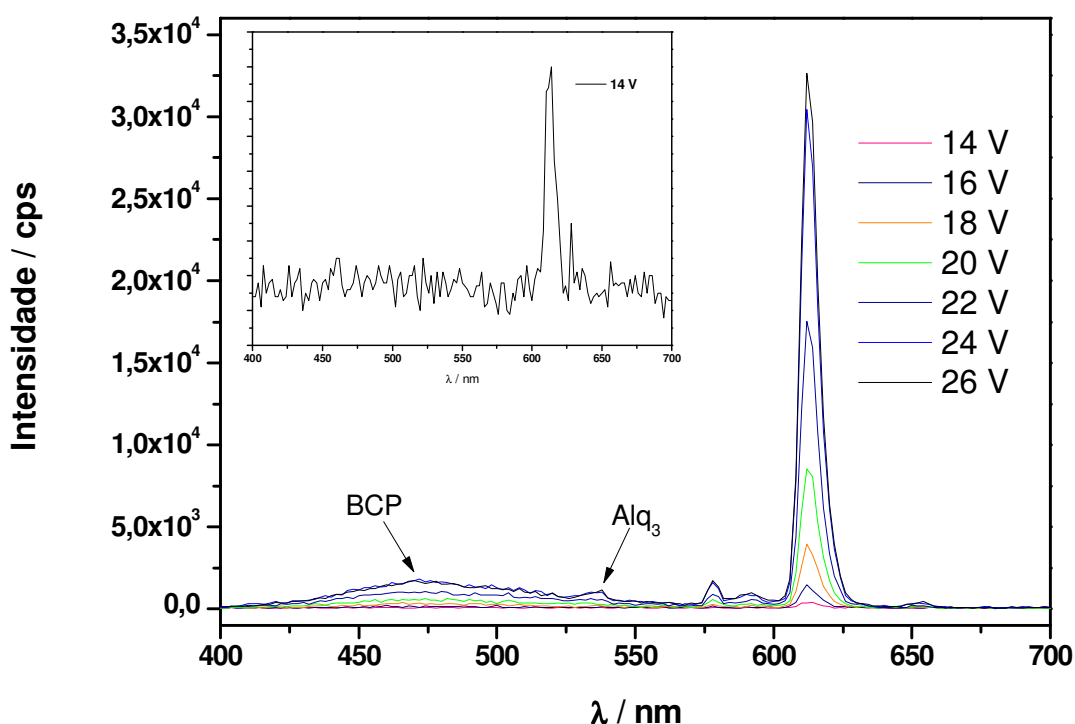
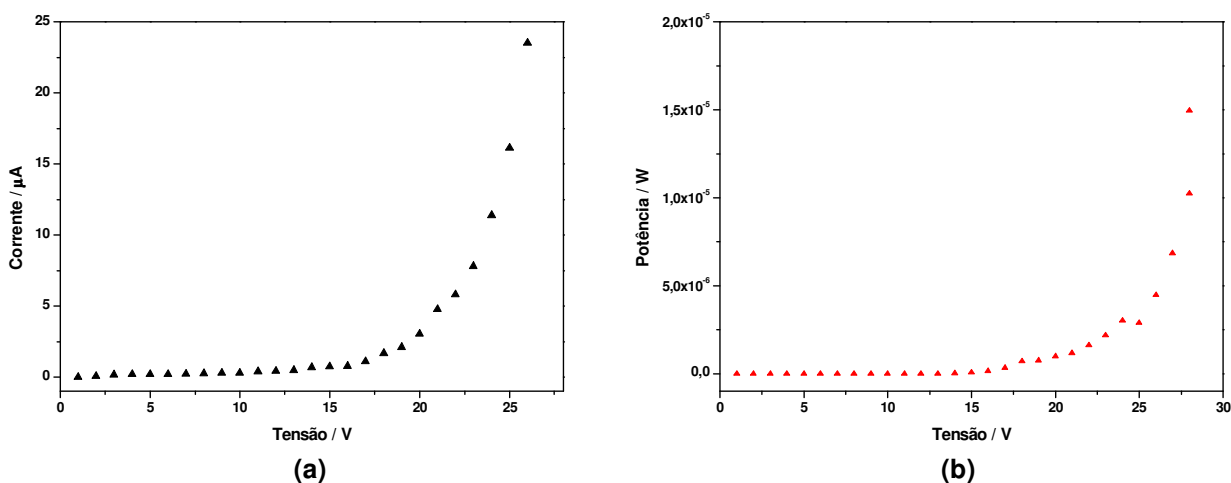


Figura 59 - Espectro de emissão em função da tensão aplicada no dispositivo ITO/MTCD/[Eu(tta)₃(dppmo)]/BCP/Alq₃/Al. Na inserção é ampliado o espectro de emissão para tensão aplicada de 14 V. Para a medida utilizou-se fenda de emissão: 4 mm, tempo de integração: 0,2 s e $\Delta\lambda = 2$ nm.

As curvas apresentadas nas Figura 60a e Figura 60b mostram o comportamento da corrente em função da tensão e a potência do dispositivo em função da tensão, respectivamente. A Figura 60c é uma ampliação da região entre 11 e 16 V da Figura 60b. Nesta ampliação é possível notar que o dispositivo começa a emitir luz quando a tensão aplicada é de 14 V.



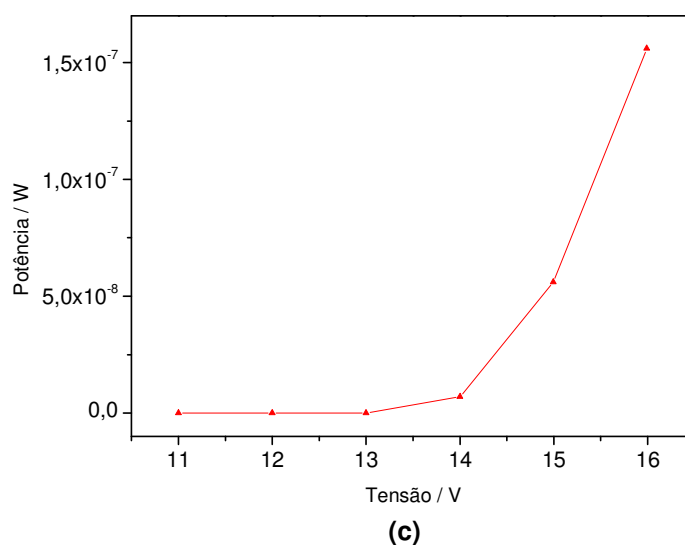


Figura 60 - Curvas do dispositivo ITO/MTCD/[Eu(tta)₃(dppmo)]/BCP/Alq₃/Al. Corrente *versus* tensão (a). Intensidade *versus* tensão (b). Ampliação da curva (b) na região de 7 a 14 V (c).

Na Figura 61 são mostradas fotos registradas do dispositivo em funcionamento para as diversas tensões aplicadas. Na Figura 61d e Figura 61e devido à alta tensão submetida o dispositivo começa a “queimar”.

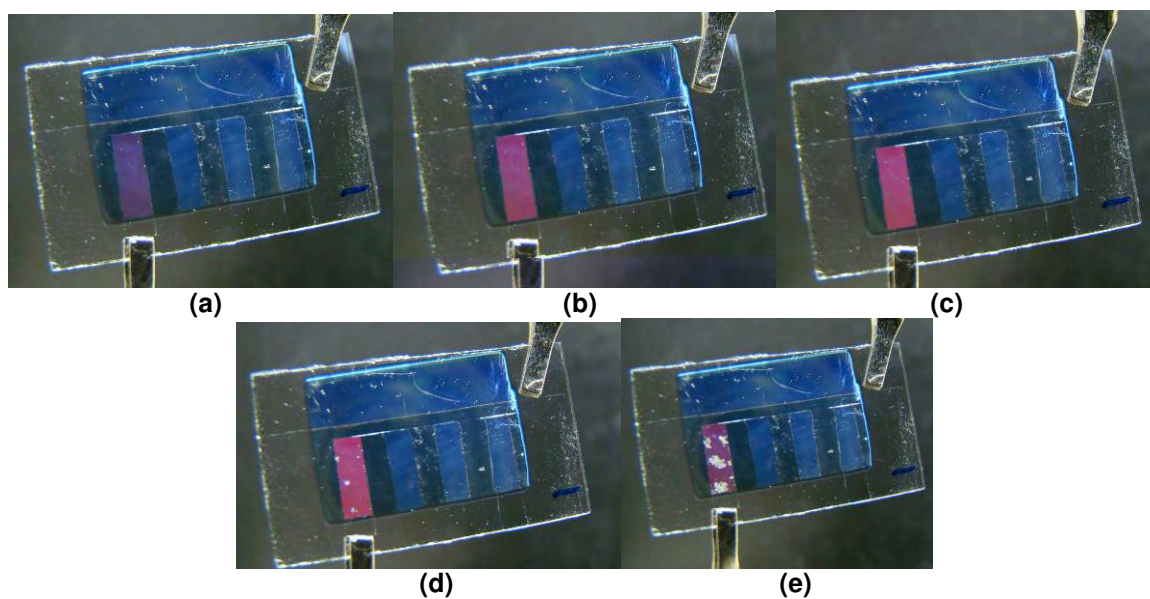


Figura 61 - Fotos do dispositivo ITO/MTCD/[Eu(tta)₃(dppmo)]/BCP/Alq₃/Al. 26 V (a). 28 V (b). 30 V (c). 32 V (d). 34 V (e).

A partir dos dados obtidos e apresentados na Figura 60a e Figura 60b é possível calcular a densidade de corrente e a densidade de potência através das equações 22 e 23, respectivamente.

$$dc = \frac{i}{A} \quad (22)$$

$$dp = \frac{P}{A} \quad (23)$$

Onde: A é a área do dispositivo que acendeu, i é a intensidade da corrente elétrica em A e P é a potência do dispositivo em W.

A luminância (L) em cd/m^2 é calculada através da equação 24.

$$L = dp \cdot f \cdot \pi \quad (24)$$

Onde: dp é a densidade de potência em W/m^2 e f é o fator de correção fotóptico. Para $\lambda = 612 \text{ nm}$; $f = 323,187376$.

A luminância em função da densidade de corrente é mostrada na Figura 62.

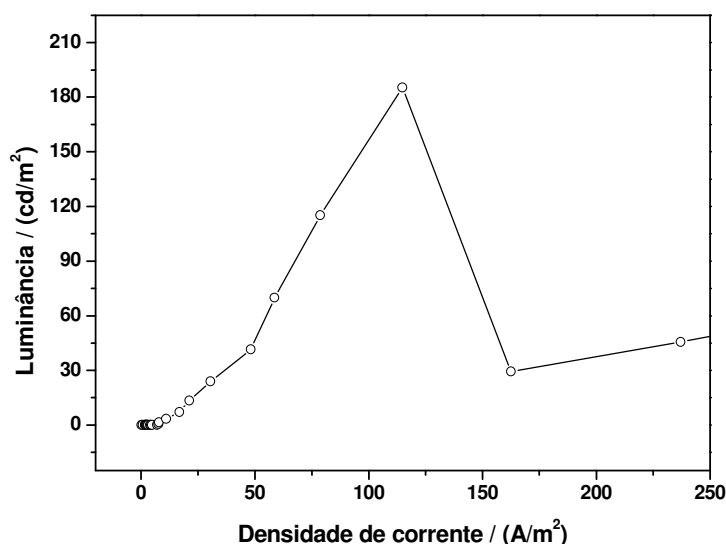


Figura 62 - Luminância *versus* densidade de corrente para o dispositivo ITO/MTCD/[Eu(tta)₃(dppmo)]/BCP/Alq₃/Al.

Foi obtida uma luminância máxima de $185,2 \text{ cd/m}^2$ para uma tensão aplicada de 24 V.

A eficiência extrínseca do dispositivo é determinada pela equação 25.

$$\Phi = \frac{L}{dc} \quad (25)$$

Onde: L é a luminância em cd/m^2 e dc é a densidade de corrente em A/m^2 .
A eficiência é mostrada na Figura 63.

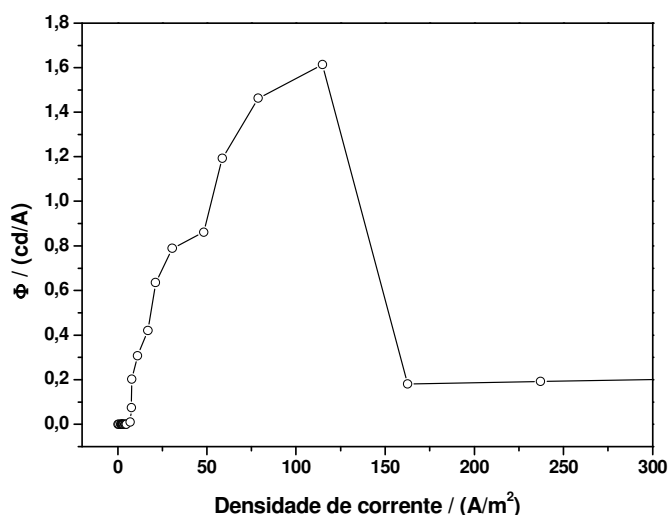


Figura 63 – Eficiência extrínseca *versus* densidade de corrente para o dispositivo ITO/MTCD/[Eu(tta)₃(dppmo)]/BCP/Alq₃/Al.

Para este dispositivo foi obtida eficiência de 1,61 cd/A que é um resultado muito bom visto que na literatura a eficiência para dispositivos contendo complexos de lantanídeos é por volta de 0,5 - 2,5 cd/A.

Conclusões

Os complexos [Sm(tta)₃(dppmo)], [Eu(tta)₃(dppmo)] e [Gd(tta)₃(dppmo)] com o ligante dppmo foram sintetizados e caracterizados. A coordenação da beta-dicetona é confirmada pelo deslocamento do estiramento da ligação C=O de 1650 cm^{-1} para 1600 cm^{-1} indicando que a coordenação ocorre através deste grupo. A coordenação do fosfinóxido é confirmada pelo deslocamento do estiramento da ligação P=O de 1191 cm^{-1} para 1172 cm^{-1} indicando que a coordenação ocorre através deste grupo. Mudanças sutis são observadas no espectro vibracional da região do infravermelho como o a quebra de degenerescência da vibração C=O atribuída à mudança da simetria local.

A titulação complexométrica com edta indica que a quantidade de metal nos complexos está de acordo com a estequiometria proposta, a análise elementar confirma as quantidades de carbono e hidrogênio propostas. A completa substituição de água da esfera de coordenação é confirmada através da análise térmica, na qual não foi observado perdas relativas à duas moléculas de água como nos complexos precursores, a análise térmica mostra também que há uma alta estabilidade do complexo formado, com temperatura de decomposição de ~ 305 °C em atmosfera de ar sintético. A maior estabilidade quando comparada ao complexo análogo contendo o ligante tppo é devido ao efeito do anel quelato no complexo.

A partir do espectro de emissão do complexo com Gd^{3+} foi determinado o tripleto do sistema. O espectro de emissão do íon Sm^{3+} apresenta suas transições características. Sendo transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ a mais intensa, o mecanismo de dipolo elétrico forçado é predominante em relação ao mecanismo de dipolo magnético e o íon samário ocupa um sítio não centro-simétrico. Para o íon Eu^{3+} o espectro de emissão apresenta todas as transições características. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é a mais intensa, característica de compostos de elevada assimetria. A partir do espectro de emissão foram calculados os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 e o parâmetro R_{02} . Para o parâmetro Ω_2 o valor obtido é $26,7 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ portanto, menor do que o do aquo complexo precursor. Esta diminuição é devido à perturbação do efeito quelato da β -dicetona pela presença do volumoso ligante dppmo. No entanto, ainda é um valor bem alto revelando um ambiente altamente polarizável ao redor do íon Eu^{3+} . Já para o parâmetro Ω_4 o valor obtido é $3,6 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ também menor em relação ao aquo complexo precursor. A diminuição é atribuída a eliminação das moléculas de água e, portanto a não existência de interações, por ligação de hidrogênio entre H-O-H e CF_3 . Os valores do tempo de vida para os estados emissores de samário e európio evidenciam uma maior rigidez do sistema, porém, não tão alta como se desejava devido ao forte acoplamento vibrônico do oscilador C-H com o nível emissor do metal. O cálculo da geometria do estado fundamental apresentou valores muito próximos de distâncias metal-ligante, relatadas na literatura para outros complexos contendo este tipo de ligante. O cálculo do espectro de absorção no UV-vis para os ligantes proporcionou uma ótima aproximação quanto à relação de intensidade e à forma do espectro. As

taxas de transferência, retro transferência ligante $\rightarrow$ metal mostram que há uma predominância da transferência via tripleto $\rightarrow {}^5D_0$.

A população dos níveis de energia para o complexo de Eu^{3+} calculada mostra que o estado emissor é eficientemente populado pelo ligante devido a proximidade, em energia, do nível tripleto com o estado 5D_0 . O rendimento quântico teórico obtido está bem próximo da eficiência quântica, mostrando que o principal “canal” de emissão é através do decaimento radiativo através do estado 5D_0 . Na eletroluminescência o complexo foi utilizado como camada emissora. Foi necessária a deposição de uma camada transportadora de buracos (MTCD) bem, como uma camada transportadora de elétrons (Alq_3) devido à posição energética dos orbitais HOMO e LUMO do complexo. Para otimizar o dispositivo foi necessária também uma camada bloqueadora entre a camada emissora e a transportadora de elétrons para evitar que os buracos se recombinassem na camada de Alq_3 . O rendimento quântico do dispositivo *OLED* foi de 1,61 % o que é excelente. Um estudo mais detalhado com os complexos de európio e samário já está em andamento.

Perspectivas

Como perspectiva deste trabalho está sendo dada a continuidade dos estudos em dispositivos eletroluminescentes que está sendo em colaboração com o Prof. Dr. Marco Cremona na PUC-Rio. Também é possível a aplicação deste complexo para obtenção de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett no Laboratório de Materiais Luminescentes dentro do projeto de filmes LB luminescentes.

Enfim, não posso prever todos os estudos e as aplicações que poderão ter os complexos obtidos neste trabalho, pois, isso depende única e exclusivamente da imaginação do ser humano. Nosso papel é contribuir com uma peça do quebra-cabeça e esperar que haja continuidade do trabalho.

Referências

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. **J. Inorg. Biochem.**, New York, v. 88, n. 1, p. 87-93, Jan. 2002.

BAUER, H.; BLANC, J.; ROSS, D. L. Octacoordinate chelates of lanthanides. 2 series of compounds. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, DC, v. 86, n. 23, p. 5125-5131, Dec. 1964.

BINEMANNS, K. Rare-earth beta-diketonates. In: GSCHNIDER, K. A. Jr.; BÜNZLI, J.-C. G.; PECHARSKY, V. K. (Ed.). **Handbook on the physics and chemistry of rare earths**. North-Holland: Elsevier, 2005. v. 35, cap. 225, p. 111-272.

BINEMANNS, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. **Chem. Rev.**, Washington, DC, v. 109, n. 9, p. 4283-4374, Sept. 2009

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Berlin: Springer, 1994. 230 p.

BÜNZLI, J. C. G.; CHOPPIN, G. R. **Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences** : theory and practice. Amsterdam: Elsevier, 1989. 432 p.

BURROUGHES, J. H.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R.; MARKS, R. N.; MacKAY, K.; FRIEND, R. H.; BURNS, P. L.; HOLMES, A. B. Light-emitting-diodes based on conjugated polymers. **Nature**, London, v. 347, n. 6293, p. 539-541, Oct. 1990.

CARLOS, L. D.; MALTA, O. L.; ALBUQUERQUE, R. Q. A covalent fraction model for lanthanide compounds. **Chem. Phys. Lett.**, Amsterdam, v. 415, n. 4-6, p. 238-242, Nov. 2005.

CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Spectral intensities of trivalent of trivalent lanthanides and actinides in solution. II. Pm^{3+} Sm^{3+} Eu^{3+} Gd^{3+} Tb^{3+} Dy^{3+} and Ho^{3+} . **J. Chem. Phys.**, Woodbury, v. 49, n. 10, p. 4412-4423, 1968a.

CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Electronic energy levels in trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} and Tm^{3+} . **J. Chem. Phys.**, Woodbury, v. 49, n. 10, p. 4424-4442, 1968b.

CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Electronic energy levels in trivalent lanthanide aquo ions. IV. Eu^{3+} . **J. Chem. Phys.**, Woodbury, v. 49, n. 10, p. 4450-4455, 1968c.

CATIVIELA, C.; SERRANO, J. L.; ZURBANO, M. M. Synthesis of 3-substituted pentane-2,4-diones – valuable intermediates for liquid-crystals. **J. Org. Chem.**, Washington, DC, v. 60, n. 10, p. 3074-3083, May 1995.

COTTON, S. **Lanthanide and actinide chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. 263 p.

DESTRIAU, G. Researches upon electro-photoluminescence. **Transactions of the Faraday Society**, Cambridge, v. 35, n.1, p. 227-232, 1939.

DONEGÁ, C. D.; ALVES JUNIOR, S.; SÁ, G. F. de. Synthesis, luminescence and quantum yields of Eu(III) mixed complexes with 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione and 1,10-phenanthroline-N-oxide. **J. Alloys Compd.**, Lausanne, v. 250, n. 1-2, p. 422-426, Mar. 1997.

FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes: AM1 parameters for Eu(III), Gd(III) and Tb(III). **Inorg. Chem.**, Washington, DC, v. 44, n. 9, p. 3299-3310, May, 2005.

FREY, S. T.; HORROCKS, W. D. Jr. On correlating the frequency of the ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ transition in Eu^{3+} complexes with the sum of nephelauxetic parameters' for all of the coordinating atoms. **Inorg. Chim. Acta**, Lausanne, v. 229, n. 1-2, p. 383-390, Feb. 1995.

FU, Y. J.; WONG, T. K. S.; YAN, Y. K.; HU, X. Syntheses, structures and luminescent properties of Sm (III) and Eu (III) chelates for organic electroluminescent device applications. **J. Alloys Compd.**, Lausanne, v. 358, n. 1-2, p. 235-244, Aug. 2003.

GUEDES, M. A. **Comportamento fotoluminescente dos ânions complexos tetrakis(β -dicetonatos) de íons terras-raras – Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+}** . 2007. 161 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

HALVERSON, F.; BRINEN, J. S.; LETO, J. R. Photoluminescence of lanthanide complexes .2. enhancement by insulating sheath. **J. Chem. Phys.**, Woodbury, v. 41, n. 1, p. 157-163, 1964.

HEIL, H.; STEIGER, J.; SCHMECHEL, R.; VON SEGGERN, H.
Tris(dibenzoylmethane)(monophenanthroline)europium(III) based red emitting organic light emitting diodes. **J. Appl. Phys.**, Melville, v. 90, n. 10, p. 5357-5362, Nov. 2001.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Inorganic chemistry**. 2nd ed. Harlow: Pearson Prentice Hall, 2005. 949 p.

HU, W. P.; MATSUMURA, M.; WANG, M. Z.; JIN, L. P. Efficient red electroluminescence from devices having multilayers of a europium complex. **J. Appl. Phys.**, Melville, v. 77, n. 26, p. 4271-4273, Dec. 2000.

JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Phys. Rev.**, College PK, v. 127, n. 3, p. 750-761, 1962.

KANNAN, S.; RAJALAKSHMI, N.; CHETTY, K. V.; VENUGOPAL, V.; DREW, M. G. B. Complexes of the uranyl ion with bis(diphenylphosphino)methane dioxide. **Polyhedron.**, Oxford, v. 23, n. 9, p. 1527-1533, May 2004.

KIDO, J.; OKAMOTO, Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. **Chem. Rev.**, Washington, DC, v. 102, n. 6, p. 2357-2368, June 2002.

KIDO, J.; NAGAI, K.; OHASHI, Y. Electroluminescence in a terbium complex. **Chem. Lett.**, Tokyo, n. 4, p. 657-660, Apr. 1990.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 2nd ed. New York: Kluwer Academic, 1999. 698 p.

LEE, M. H.; PYO, S. W.; LEE, H. S.; CHOI, J. S.; KIM, J. S.; KIM, Y. K.; LEE, S. H.; KIM, W. Y.; JU, S. H.; LEE, C. H. Electroluminescent characteristics of europium complex thin films prepared using a vacuum deposition technique. **J. Korean Phys. Soc.**, Seoul, v. 35, p. S436-S439, July 1999.

LEES, A. M. J.; PLATT, A. W. G. Complexes of lanthanide nitrates with bis(diphenylphosphino)methane dioxide. **Inorg. Chem.**, Washington, DC, v. 42, n. 15, p. 4673-4679, July 2003.

MALTA, O. L. Ligand-rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach. **J. Lumin.**, Amsterdam, v. 71, n. 3, p. 229-236, Apr. 1997.
MALTA, O. L. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. **J. Non-Cryst. Solids**, Amsterdam, v. 354, n. 42-44, p. 4770-4776, Nov. 2008.

MALTA, O. L.; BATISTA, H. J.; CARLOS, L. D. Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds. **Chem. Phys.**, Amsterdam, v. 282, n. 1, p. 21-30, Aug. 2002.

MALTA, O. L.; SANTOS, M. A. C. dos; THOMPSON, L. C.; ITO, N. K. Intensity parameters of 4f-4f transitions in the Eu(dipivaloylmethanate)(3) 1,10-phenanthroline complex. **J. Lumin.**, Amsterdam, v. 69, n. 2, p. 77-84, Dec. 1996.

MALTA, O. L.; BRITO, H. F.; MENEZES, J. F. S.; SILVA, F. R. G. E.; ALVES JUNIOR, S.; FARIAS, F. S.; ANDRADE, A. V. M. de. Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetate)(3) 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. **J. Lumin.**, Amsterdam, v. 75, n. 3, p. 255-268, Oct. 1997.

MELBY, L. R.; ROSE, N. J.; ABRAMSON, E.; CARIS, J. C. Synthesis and fluorescence of some trivalent lanthanide complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, DC, v. 86, n. 23, p. 5117-5125, Dec. 1964.

MURPHY, P. J. **Organophosphorus reagents**: a practical approach in chemistry. Oxford: Oxford University Press, 2004. 288 p.

OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earths ions. **J. Chem. Phys.**, Woodbury, v. 37, n. 3, p. 511-520, Aug. 1962.

OKADA, K.; WANG, Y. F.; CHEN, T. M.; KITAMURA, M.; NAKAYA, T.; INOUE, H. Bright red light-emitting organic electroluminescent devices based on a novel thiophene-containing europium complex as an emitting layer. **J. Mater. Chem.**, Cambridge, v. 9, n. 12, p. 3023-3026, 1999.

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, 579 p.

PAVITHRAN, R.; KUMAR, N. S. S.; BIJU, S.; REDDY, M. L. P.; ALVES JUNIOR, S.; FREIRE, R. O. 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolonate complex of Eu³⁺ with tri-n-octylphosphine oxide as a promising light-conversion molecular device. **Inorg. Chem.**, Washington, DC, v. 45, n. 5, p. 2184-2192, Mar. 2006.
 PENG, C.; ZHANG, H.; YU, J.; MENG, Q.; FU, L.; LI, H.; SUN, L.; GUO, X. Synthesis, characterization, and luminescence properties of the ternary europium complex covalently bonded to mesoporous SBA-15. **J. Phys. Chem. B**, Washington, DC, v. 109, n. 32, p. 15278-15287, July 2005.

POPE, M.; MAGNANTE, P.; KALLMANN, H. P. Electroluminescence in organic crystals. **J. Chem. Phys.**, Woodbury, v. 38, n. 8, p. 2042-2043, 1963.

RAYNER-CANHAM, G. **Descriptive inorganic chemistry**. 5th ed. New York: Freeman, 2010, 651 p.

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 -diketone with phosphine oxide complex. **Thin Solid Films.**, Lausanne, v. 515, n. 3, p. 927-931, Sept. 2006.

RIDLEY, J. E.; ZERNER, M. C. Triplet states via intermediate neglect of differential overlap – benzene, pyridine and diazines. **Theor. Chim. Acta.**, New York, v. 42, n. 3, p. 223-236, 1976.

ROCHA, G. B.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M.; STEWART, J. J. P. RM1: a reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. **J. Comp. Chem.**, Hoboken, v. 27, n. 10, p. 1101-1111, July 2006.

RONDA, C. **Luminescence-from theory to applications**. Weinheim: Willey-VCH, 2008, 277 p.

ROPP, R. C. **Luminescence and the solid state**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2004. 712 p. (Studies in Inorganic chemistry).

SÁ, G. F. de; MALTA, O. L.; DONEGÁ, 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. **Coord. Chem. Rev.**, Lausanne, v. 196, p. 165-195, Jan. 2000.

SÁ FERREIRA, R. A.; NOBRE, S. S.; GRANADEIRO, C. M.; NOGUEIRA, H. I. S.; CARLOS, L. D.; MALTA, O. L. A theoretical interpretation of the abnormal $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ intensity based on the Eu^{3+} local coordination in the $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ polyoxometalate. **J. Lumin.**, Amsterdam, v. 121, n. 2, p. 561-567, Dec. 2006.

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.

SILVA, F. R. G. E.; MALTA, O. L. Calculation of the ligand-lanthanide ion energy transfer rate in coordination compounds: contributions of exchange interactions. **J. Alloys Compd.**, Lausanne, v. 250, n. 1-2, p. 427-430, Mar. 1997.

SOUZA, A. P.; PAZ, F. A. A.; FREIRE, R. O.; CARLOS, L. D.; MALTA, O. L.; ALVES JUNIOR, S.; SÁ, G. F. de. Synthesis, crystal structure, and modelling of a new tetramer complex of europium. **J. Phys. Chem. B**, Washington, DC, v. 111, n. 31, p. 9228-9238, Aug. 2007.

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

TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. Organic electroluminescent diodes. **Appl. Phys. Lett.**, Woodbury, v. 51, n. 12, p. 913-915, Sept. 1987.

TEOTONIO, E. E. S.; FETT, G. M.; BRITO, H. F.; FAUSTINO, W. M.; SÁ, G. F. de; 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. **J. Lumin.**, Amsterdam, v. 128, n. 2, p. 190-198, Feb. 2008.

THOMPSON, L. C.; ATCHINSON, F. W.; YOUNG, V. G. Isomerism in the adduct of tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-naphthyl)-1,3-butanedionato)europium(III) with dipyrityl. **J. Alloys Compd.**, Lausanne, v. 275, p. 765-768, July 1998.

VAN STAVEREN, D. R.; VAN ALBADA, G. A.; HAASNOOT, J. G.; KOOIJMAN, H.; LANFREDI, A. M. M.; NIEUWENHUIZEN, P. J.; SPEK, A. L.; UGOZZOLI, F.; WEYHERMULLER, T.; REEDJIK, J. Increase in coordination number of lanthanide

complexes with 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline by using beta-diketonates with electron-withdrawing groups. **Inorg. Chim. Acta**, Lausanne, v. 315, n. 2, p. 163-171, Apr. 2001.

WATSON, W. H.; WILLIAMS, R. J.; STEMPLE, N. R. Crystal-structure of tris(acetylacetonato)(1,10-phenanthroline) europium (III). **J. Inorg. Nucl. Chem.**, Oxford, v. 34, n. 2, p. 501-508, Feb. 1972.

WEISSMAN, S. I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 10, n. 4, p. 214-217, Apr. 1942.

WHITE, J. G. Crystal-structure of europium tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butenodione] dehydrate. **Inorg. Chim. Acta**, Lausanne, v. 16, p. 159-162, Jan. 1976.

WYBOURNE, B. G.; SMENTEK, L. **Optical spectroscopy of lanthanides: magnetic and hyperfine interactions**. Boca Raton: CRC Press, 2007. 334 p.

XIANG, X. M.; 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 Surf., A**, Amsterdam, v. 273, n. 1-3, p. 29-34, Feb. 2006.

XU, H.; YIN, K.; WANG, L.; HUANG, W. Bright electroluminescence from a chelate phosphine oxide Eu-III complex with high thermal performance. **Thin Solid Films.**, Lausanne, v. 516, n. 23, p. 8487-8492, Oct. 2008.

XU, H.; WANG, L. H.; ZHU, X. H.; YIN, K.; ZHONG, G. Y.; HOU, X. Y.; HUANG, W. Application of chelate phosphine oxide ligand in Eu-III complex with mezzo triplet energy level, highly efficient photoluminescent, and electroluminescent performances. **J. Phys. Chem. B**, Washington, DC, v. 110, n. 7, p. 3023-3029, Feb. 2006.

ZALKIN, A.; TEMPLETO, D. H.; KARRAKER, D. G. Crystal and molecular structure of heptacoordinate complex tris(diphenylpropanedionato)aquoholmium, $\text{Ho}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\cdot\text{H}_2\text{O})_3$. **Inorg. Chem.**, Washington, DC, v. 8, n. 2, p. 2680-2684, Dec. 1969.

ZERNER, M. C. **ZINDO manual: quantum theory project**. Gainesville: University of Florida, 1990.

ZERNER, M. C.; LOEW, G. H.; KIRCHNER, R. F.; MUELLERWESTERHOFF, U. T. Intermediate neglect of differential-overlap technique for spectroscopy of transition-metal complexes-ferrocene. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, DC, v. 102, n. 2, p. 589-599, Feb. 1980.

ZHENG, Y.; LIN, J.; LIANG, Y.; YU, Y.; ZHOU, Y.; GUO, C.; WANG, S.; ZHANG, H. A novel way to enhance electroluminescence performance based on soluble binary and ternary europium 1,1,1-trifluoroacetylacetonate complexes. **J. Alloys Compd.**, Lausanne, v. 336, n. 1-2, p. 114-118, Apr. 2002.