

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA

LUÍS FELIPE BRICKS BIM

**ESTRUTURA E ALGUMAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE DIFENILFOSFINATOS
DE TERRAS-RARAS**

ARARAQUARA-SP

2015

LUÍS FELIPE BRICKS BIM

**ESTRUTURA E ALGUMAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE DIFENILFOSFINATOS
DE TERRAS-RARAS**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho”, como requisito parcial para
obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Elizabeth Berwerth Stucchi

ARARAQUARA-SP

2015

FICHA CATALOGRÁFICA

B611e Bim, Luís Felipe Bricks
Estrutura e algumas propriedades ópticas de difenilfosfinatos
de terras-raras / Luís Felipe Bricks Bim – Araraquara : [s.n], 2015
43 f. : il.

Trabalho de conclusão (bacharelado) (trabalho de conclusão
de curso (bacharelado)) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Marco Aurélio Cebim
Coorientador: Elizabeth Berwerth Stucchi

1. Compostos de coordenação. 2. Terras-raras. 3. Polímeros de
coordenação. 4. Propriedades ópticas. 5. Luminescência. I. Título.

LUÍS FELIPE BRICKS BIM

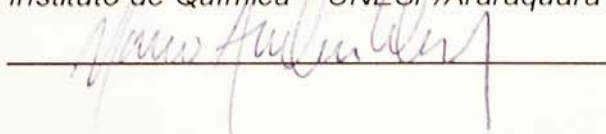
**ESTRUTURA E ALGUMAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE DIFENILFOSFINATOS
DE TERRAS-RARAS**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade Estadual Paulista "Júlio de
Mesquita Filho", como requisito parcial para
obtenção do grau de Bacharel em Química.

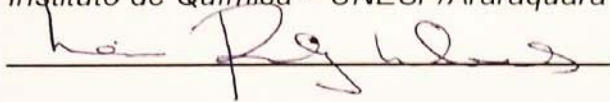
Aprovado em 17 de dezembro de 2015.

BANCA EXAMINADORA:

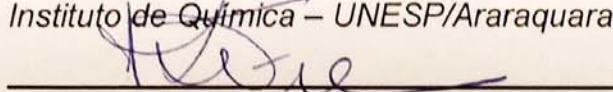
Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim (Orientador)
Instituto de Química – UNESP/Araraquara



Prof.^a Dr.^a Marian Rosaly Davolos
Instituto de Química – UNESP/Araraquara



Prof.^a Dr.^a Regina Célia Galvão Frem
Instituto de Química – UNESP/Araraquara



“É preciso sair da ilha para ver a ilha”

- José Saramago

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado forças e coragem durante essa caminhada.

À minha família por ter estado sempre do meu lado, me incentivando e dando condições para o meu crescimento.

À minha mãe, Sandra Valéria Bricks Bim, e ao meu pai, Odair Bim, por não medirem esforços para me ver feliz, por estarem sempre presentes na minha vida, me aconselhando e guiando. A eles, todo meu amor e gratidão.

Aos meus avós, Myrtes Zanin Bricks e Eurico Bricks, por serem os exemplos que eu sigo com tanto carinho.

Ao meu irmão, Odair Bim Júnior, de quem tenho orgulho e me espelho.

Aos meus tios, Ladislau Martin Neto e Mitze Bricks Martin, e à minha prima, Ana Flávia Bricks Martin, por participarem de todos os momentos da minha vida.

Ao Jovan Duran Alonso, por ter estado sempre do meu lado, me motivando nos momentos de desânimo.

Ao Professor Dr. Marco Aurélio Cebim por ter acreditado e investido em mim. Obrigado pela orientação, paciência, apoio e amizade.

À Professora Dr.^a Elizabeth Berwerth Stucchi por ter dado a mim e ao professor Marco a oportunidade de trabalhar com compostos tão intrigantes como esses difenilfosfinatos de terras-raras.

À Professora Dr.^a Marian Rosaly Davolos por todas as lições e conhecimento compartilhado; pelos conselhos e palavras de força nos momentos de insegurança.

Ao grupo de Materiais Luminescentes pelas discussões que colaboraram para a elaboração deste trabalho.

Aos meus amigos, Flávia Braga Farinelli, Adrielle Carneiro Machado, Douglas Philip Martinez Saraiva, Rodrigo César Costa, Renan Diego Zanetti, Naira Buzzo Anhesine, Weslei Bruno Botero, Raphael Belletti Faglioni e Ingrid Stein Ambiel. Obrigado por terem feito desses anos únicos. Sem vocês, o caminho teria sido muito mais penoso.

À Carine Gonçalves Távora, Paulo Nunes Neto e Márcio Mata por fazerem da amizade algo que realmente valha a pena.

E a todos os demais professores, amigos, colegas, técnicos e funcionários que participaram direta ou indiretamente da minha formação e no desenvolvimento desta monografia.

RESUMO

Compostos de coordenação entre cátions trivalentes de lantanídeos com difenilfosfinato são provenientes da reação direta entre um sal de lantanídeo e o ácido difenilfosfínico. Esses complexos possuem características peculiares e intrigantes, como rápida obtenção através de precipitação em via úmida, estabilidade térmica apreciável semelhante à de fosfatos inorgânicos, estrutura polimérica e, como consequência, baixa solubilidade em solventes, tanto de caráter polar quanto apolar. Atualmente, pode-se classificar esses polímeros de coordenação em redes de coordenação e, no caso de materiais porosos, em “*metal-organic frameworks*”. Com o presente estudo, deseja-se determinar algumas propriedades ópticas dos difenilfosfinatos de terras-raras (TR = La^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+}) e realizar uma classificação atualizada destes compostos, trazendo maior elucidação para sua estrutura e a possível proposição de novos materiais com aplicações em iluminação, detecção de radiações ionizantes e magnetismo. Os complexos de cátions trivalentes de terra-raras com difenilfosfinatos foram preparados pela mistura direta de soluções etanólicas do ácido difenilfosfínico (Hdpp) com soluções etanólicas de cloreto do metal TR. A solução do ácido difenilfosfínico foi mantida em um béquer sob agitação constante com medidas do pH da solução e a solução de cloreto de metal de interesse foi, então, gotejada lentamente com auxílio de uma bureta até sua completa adição; Foram testadas as proporções molares metal:ligante de 1:1, 1:2, 1:3, 2:1 e 3:1. Os complexos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e estruturais. Pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR), verificou-se, nos complexos sintetizados, o desaparecimento das bandas tipo “A,B,C” referentes aos estiramentos da hidroxila do Hdpp: (2663 cm^{-1} , 2168 cm^{-1} , 1684 cm^{-1}), da mesma maneira que os $\nu(\text{P-OH})$ em 961 cm^{-1} , indicando que houve a ionização total do ácido. Além disso, deslocamentos das bandas dos estiramentos $\nu(\text{POO}^-)_{\text{assimétrico}}$ e $\nu(\text{POO}^-)_{\text{simétrico}}$ dos complexos em relação aos estiramentos $\nu(\text{P=O})$ e $\nu(\text{P-OH})$ do ligante, de 1180 cm^{-1} para 1146 cm^{-1} , e de 1070 cm^{-1} para 1054 cm^{-1} , respectivamente, confirmam que o oxigênio do grupo fosfinato tenha se coordenado ao íon terra-rara trivalente e que, provavelmente, os modos de coordenação do ligante difenilfosfinato ao íon metálico se dão na forma de ponte e na forma quelato. A espectroscopia eletrônica de absorção no UV-Vis por reflectância difusa permitiu determinar a borda de absorção óptica do ligante e analisar aspectos importantes referentes à absorção de radiação eletromagnética na região UV pelas amostras. A análise termogravimétrica (TG-DTA) apontou dois eventos de perda de massa relacionados com a decomposição dos complexos em $\text{TR}(\text{P}_3\text{O}_9)$ e em $\text{TR}(\text{PO}_4)$, respectivamente, um em $\sim 700^\circ\text{C}$ e outro em $\sim 900^\circ\text{C}$. Os complexos de európio foram submetidos a análises de ressonância magnética nuclear de fósforo-31 (NMR- ^{31}P) e de luminescência com excitação por radiação ultravioleta (EFL). Os dados obtidos pela espectroscopia (NMR- ^{31}P) sugerem a existência de um ambiente químico de alta simetria ao redor do íon európio, enquanto a espectroscopia (EFL) evidencia a existência de mais de um sítio de simetria, levando a conclusão da existência de dois sítios cristalográficos distintos de terras-raras, sendo um centro simétrico e outro não centro simétrico.

Palavras-chave: compostos de coordenação, terras-raras, polímeros de coordenação, propriedades ópticas, luminescência.

ABSTRACT

Coordination compounds of trivalent lanthanides cations with diphenylphosphinate are originated from direct reaction between a lanthanide salt and diphenylphosphinic acid. These complexes have peculiar and intriguing features, as (i) quickly obtainment through wet process precipitation, (ii) appreciable thermal stability, similar to inorganic phosphates, (iii) polymeric structure, and consequently, (iv) low solubility in both polar and non-polar solvents. Nowadays, coordination polymers are classified as coordination networks or, in case of porous materials, as "metal-organic frameworks" (MOFs). By this study, we aim to determine some optical properties of rare-earth diphenylphosphinate ($\text{RE} = \text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$) and conduct an updated classification of these compounds, bringing more details of its structure and the possible proposal of new materials with applications in lighting, detection of ionizing radiation and magnetism. The complexes of trivalent rare-earth cation with diphenylphosphinate were prepared by direct mixture of diphenylphosphinic acid with rare-earth metal chloride, both in ethanolic solution. The solution of diphenylphosphinic acid was kept in a beaker under constant stirring with pH measurements of the solution and gadolinium chloride solution was then dripped slowly with the aid of a burette until its complete addition; the following metal:ligand molar ratios were tested: 1:1, 1:2, 1:3, 2:1 e 3:1. The compounds were characterized by spectroscopic and structural techniques. By Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), it was possible to check the total ionization of diphenylphosphinic acid in synthesized complexes, confirmed by the absence of the band type "A, B, C" related to $\nu(\text{O-H})$ of the acid (2663 cm^{-1} , 2168 cm^{-1} , 1684 cm^{-1}), as well as the disappearance of $\nu(\text{P-OH})=961 \text{ cm}^{-1}$. Furthermore, the occurrence of bands shifts of $\nu(\text{POO}^-)$ [symmetrical and asymmetrical] of complexes ($\Delta\nu(\text{POO}^-)=92 \text{ cm}^{-1}$) and ligand ($\nu(\text{P=O})-\nu(\text{P-OH})=110 \text{ cm}^{-1}$) confirms that the oxygen of phosphinate group, in fact, it is coordinated to the rare-earth ion. This analysis suggests that the coordination modes of the ligand to the metal occur in the form of bridge and in the form of chelate. The electronic absorption spectroscopy in the UV-Vis region by diffuse reflectance allowed to determine the optical absorption edge of ligand and to analyze important aspects related to electromagnetic radiation absorption in the UV region by the sample. Thermogravimetric analysis (TG-DTA) pointed out two mass loss events related to the decomposition of complex to form $\text{RE}(\text{P}_3\text{O}_9)$ at $\sim 700^\circ\text{C}$ and $\text{RE}(\text{PO}_4)$ at $\sim 900^\circ\text{C}$. Europium complexes were submitted to ^{31}P nuclear magnetic resonance analysis and luminescence analysis with excitation by ultraviolet radiation (EFL). Data obtained by ^{31}P -NMR suggest the existence of a chemical environment of high symmetry around the europium ion, while EFL spectroscopy shows the existence of more than one. This shows that there are two distinct crystallographic sites of rare-earths in compounds synthesized, one center-symmetrical site and another with lower symmetry.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	JUSTIFICATIVA	12
3	OBJETIVOS	14
3.1	Objetivos Específicos	14
4	METODOLOGIA	15
4.1	Preparação dos complexos de terras-raras trivalentes e difenilfosfinatos (Síntese por via úmida)	15
4.2	Caracterizações estruturais e espectroscópicas	15
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
5.1	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR)	18
5.2	RMN – ^{31}P	24
5.3	Análise Térmica (TG/DTA)	25
5.4	Análise de área superficial específica	27
5.5	Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis por reflectância difusa	28
5.6	Espectroscopia de luminescência com excitação por radiação ultravioleta (EFL)	33
6	CONCLUSÃO	40
7	REFERÊNCIAS	41

1. INTRODUÇÃO

Compostos de coordenação entre cátions trivalentes de lantanídeos com ligantes orgânicos podem ser vistos como dispositivos moleculares de conversão de luz¹. Nos últimos anos é crescente o interesse neste tipo de composto inorgânico, no qual busca-se maximizar o chamado “efeito antena”, que remete a absorção de radiação pelo ligante, seguido da transferência de energia para o cátion metálico sua emissão². O pequeno coeficiente de absorção do lantanídeo é então compensado, pela grande capacidade de absorção do ligante. Se o processo todo ocorrer com poucas perdas, tem-se então um composto inorgânico de alta eficiência para a luminescência.

Esses compostos encontram uma vasta gama de aplicações³ nos dias de hoje, tais como luminóforos em lâmpadas fluorescentes, LEDs e OLEDs, em marcadores para imunoensaios, na produção de magnetos aplicados às turbinas de aerogeradores, em ligas para baterias do tipo Níquel/Hidreto-metálico, dentro outras.

Nos complexos de lantanídeos trivalentes com ligantes orgânicos, a utilização de β -dicetonatos⁴ é bastante visada, bem como a presença de carbolixatos^{5; 6}, sendo a utilização de fosfinatos pouco reportada na literatura⁷. Stucchi e colaboradores tem um longo histórico de estudos de complexos de lantanídeos trivalentes e Y^{3+} com difenilfosfinato, ligante este, derivado do ácido difenilfosfínico⁸.

Como todo composto polifenólico, o ácido difenilfosfínico apresenta alta absorção de radiação ultravioleta e dependendo do cátion trivalente de lantanídeo no qual o difenilfosfinato se coordenará, esta energia absorvida pode ser eficientemente transferida para o centro metálico, seguida de emissão. Sendo assim, este ligante sempre foi candidato em potencial para exploração do efeito antena e produção de dispositivos moleculares conversores de luz.

De todos os trabalhos^{8; 9; 10} que relataram a preparação, propriedades estruturais e espectroscópicas, os complexos de difenilfosfinatos e lantanídeos trivalentes (terras-raras, considerando o cátion Y^{3+}) apresentam características intrigantes que podem ser sumarizadas a seguir como:

- i. Obtidos rapidamente por precipitação em via úmida;
- ii. Baixíssima solubilidade em praticamente todos solventes comumente utilizados em laboratório;

- iii. Alta estabilidade térmica, próxima a 450 °C, que os tornam semelhantes a fosfatos inorgânicos;
- iv. Estrutura polimérica, na qual devem existir pelo menos dois sítios cristalográficos de íons trivalentes de lantanídeos;
- v. Presença de domínios cristalinos e não-cristalinos, com observação de discreta transição vítrea;
- vi. Obtenção de diferentes polifosfatos e metapolifosfatos na decomposição térmica dependendo do cátion metálico que forma o complexo.

Historicamente, os difenilfosfinatos de lantanídeos trivalentes foram preparados por Dustan e Vicentini¹¹, sendo obtidos complexos de fórmula geral $[Ln(ddp)_3H_2O]$, na qual ddp representa os ligantes difenilfosfinatos. Neste trabalho, os autores analisaram os compostos por difração de raios X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR), e foram motivados por Almeida e Paulino¹² que descreveram a extração por solvente de lantanídeos trivalentes com ácido difenilfosfínico, sem se preocupar em caracterizar os complexos extratores. Como os compostos baseados em lantanídeos apresentam propriedades espectroscópicas de interesse na busca por novos materiais luminescentes, grande parte dos trabalhos voltados a este complexos basearam-se em estudos espectroscópicos^{8; 9; 10}. Vale ressaltar que propriedades magnéticas em compostos contendo lantanídeos também foram recentemente exploradas, mas sem utilização de fosfinatos como ligantes.

Os primeiros estudos espectroscópicos de difenilfosfinatos de európio(III), além de outros fosfinatos, foram realizados por Bel'Tyukova¹³ e mais tarde por Innocentini e colaboradores¹⁴, mas ambos não descreveram detalhes sobre a composição e a esfera de coordenação dos complexos. A partir destes trabalhos, complexos de lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) com difenilfosfinatos (dpp) sempre foram preparados na proporção 1:3 (Ln^{3+} :dpp).

Scarpari et al¹⁵. realizaram o estudo mais detalhado sobre os complexos de lantanídeos com difenilfosfinatos., com destaque para as propriedades estruturais e espectroscópicas de lantânio(III), neodímio(III), gadolínio(III), európio(III) e térbio(III), além de soluções sólidas de gadolínio(III) e európio(III). Foi verificada uma elevada estabilidade térmica, natureza provavelmente polimérica e grande sensibilidade da simetria da esfera de coordenação em relação ao cátion metálico que forma o

complexo, mas sem da simetria pontual e número de coordenação dos cátions metálicos.

Francisco e colaboradores¹⁶ estudaram complexos de difenilfosfinatos de ítrio(III) e európio(III), baseando a preparação no método solvotérmico. Neste trabalho foi observada uma maior porcentagem de sítios não-centrossimétricos quando comparados a complexos de lantânio(III) e európio(III) e gadolínio(III) e európio(III). Além disso, os autores obtiveram estruturas unidimensionais na forma de fios nanométricos (nanofios, diâmetro nanométrico e comprimento micrométrico), apesar de não relatarem seu comportamento térmico e características da esfera de coordenação dos cátions Ln^{3+} (simetria pontual e número de coordenação).

O estudo mais abrangente envolvendo complexos de lantanídeos trivalentes e difenilfosfinatos foi realizado por Abreu e colaboradores¹⁷. Além dos estudos espectroscópicos voltados para a determinação da dependência do rendimento quântico dos complexos em função da composição dos complexos, os autores teorizaram o sistema e propuseram a partir de cálculos estruturais envolvendo o método Sparckle e parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, como se tratando de um sistema binuclear polimérico, o que corrobora com as observações obtidas por espectroscopia de fotoluminescência. No entanto, não foram discutidas as formas de coordenação dos ligantes difenilfosfinatos aos cátions metálicos e o comportamento térmico dos complexos foi pouco explorado.

Souza et al.¹⁸ e Rosa et al.¹⁹ estudaram sistemas de difenilfosfinatos contendo cério(III) voltados para possíveis aplicações em absorvedores de radiação UV (filtros solares) e materiais luminescentes com emissão branca.

Recentemente Rosa et al.²⁰ estudou sistemas ternários de difenilfosfinatos contendo lantânio(III)-cério(III)-európio(III) e lantânio(III)-cério(III)-térbio(III). Entre as principais proposições, Rosa et al. estabeleceram complexos com proporção metal-ligante de 1:3, com difenilfosfinatos ligados em ponte e coordenados na forma de quelato. No campo espectroscópico verificaram que o aumento da concentração de cério(III) aumenta a supressão por concentração da luminescência e observando grande potencial de aplicação do material como um detector de radiações ionizantes através da espectroscopia de luminescência com excitação por raios X. Por fim, os autores determinaram produtos de decomposição térmica dos difenilfosfinatos de lantanídeos como sendo vários polifosfatos e metapolifosfatos dependendo do cátion metálico que forma o complexo. Para este último trabalho, algumas lacunas ainda

são observadas, como a utilização dos dados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR) e exploração de simplificação do método de preparação e tentativa de variação da proporção metal-ligante.

2. JUSTIFICATIVA

A natureza polimérica dos complexos de difenilfosfinatos de lantanídeos trivalentes (formação de polímeros de coordenação) deve ser a razão da baixa solubilidade destes materiais nos solventes comumente utilizados em laboratório, sejam polares ou apolares (etanol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, tolueno, entre outros).

Atualmente, polímeros de coordenação podem ser classificados como redes de coordenação e no caso de materiais porosos conseguem formar “*metal-organic frameworks*” (MOFs). Conforme recomendação da União Internacional de Química Pura e Aplicada²¹ (IUPAC), a relação entre esses compostos é guiada por uma terminologia hierárquica; deve-se entender que polímeros de coordenação originam uma grande classe, na qual estão inseridas as redes de coordenação e, como subclasse dessas redes, surgem as MOFs. Estas últimas estruturas são compostos que se estendem infinitamente em uma, duas ou três dimensões (1D, 2D ou 3D) pela formação de ligações de covalência variável entre os cátions metálicos e os ligantes orgânicos, e que possuem vazios potenciais. MOFs são particularmente insolúveis e complexos de lantanídeos trivalente com difenilfosfinatos podem formar tais estruturas. Uma classificação atualizada destes compostos pode trazer maior elucidação para sua estrutura e proposição de novos materiais com aplicações iluminação, detecção de radiações ionizantes e magnetismo^{22; 23; 24}.

O Laboratório de Materiais Luminescentes tem grande experiência na preparação de complexos de lantanídeos trivalentes e difenilfosfinatos, sendo que ao longo dos últimos anos diversos sistemas baseados em praticamente todos os cátions trivalentes de lantanídeos foram testados¹⁵. Por outro lado, a variação da proporção Ln:Hdpp ($\text{Ln}^{3+}:\text{dpp}^-$) na preparação pode sugerir a formação de redes de coordenação ou MOFs.

A imediata precipitação em via úmida torna a obtenção de monocristais uma tarefa difícil e de poucas perspectivas. Um monocristal possibilitaria a determinação da estrutura dos complexos, no entanto, todas as tentativas realizadas de preparação do cristal não foram bem sucedidas. Refinamento dos dados de difração dos raios X de pós policristalinos pelo método de Rietveld também não chegaram a proposições consistentes^{16; 17}. Sob esta perspectiva, a utilização de dados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR) e de espalhamento

Raman é fundamental para a elucidação estrutural desta classe de complexos. É de particular o interesse a elucidação dos modos de coordenação dos ligantes difenilfosfinatos – sejam estes em monodentados, na forma de quelato ou ponte – aos cátions metálicos.

Os dados obtidos por FT-IR podem ser corroborados pela espectroscopia de ressonância magnética nuclear de fósforo-31 (RMN-³¹P). Scarpari et al. obtiveram apenas um sinal de fósforo em complexos de lantânio(III), mas não aprofundaram os estudos, o que torna a estrutura destes compostos ainda mais intrigante. O RMN-³¹P torna-se fundamental no presente projeto e medidas cuidadosas podem fornecer dados estruturais ainda desconhecidos nestes complexos. Smith et al. relataram o comportamento de polímeros de coordenação, com ênfase para complexos de crômio(III)²⁵. Complexos de metais de transição trivalente com difenilfosfinatos^{26; 27} podem ser um indicativo para a determinação dos modos de coordenação, sendo que ligações em ponte e coordenação do tipo quelato já foram relatadas²⁸.

Rosa et al.²⁰ fez contribuições importante para a elucidação da estrutura dos complexos, combinando na fórmula molecular a presença de um sistema binuclear (dois sítios cristalográficos de lantanídeos trivalentes) a estrutura polimérica, sendo proposta a formula geral $[Ln_2(dpp)_6]_n$. Toda esta análise foi baseada em dados extraídos das análises termogravimétrica e termogravimétrica diferencial, no qual foi observada a formação de polimetafosfatos de lantanídeos numa primeira decomposição, seguido da formação de ortofosfato de lantanídeo ($LnPO_4$) pela eliminação de P_4O_{10} . No entanto, pouco foi discutido sobre a decomposição térmica de difenilfosfinatos de cério(III) e os produtos deste processo. Além disso, a proporção $Ln^{3+}:dpp^-$ pode sofrer variações dependendo da composição do complexo e estes efeitos foram praticamente inexplorados.

Finalmente, os dados de reflectância difusa podem ser utilizados para a localização dos estados energéticos eletrônicos excitado do ligante nos complexos. A posição dos estados excitados é primordial para a projeção e engenharia de novos materiais baseados em difenilfosfinatos. Ademais, esta técnica nunca foi explorada na literatura destes complexos utilizando a aproximação de Kubelka-Munk para a localização dos estados singleto e tripleto.

3. OBJETIVOS

Determinação da estrutura e algumas propriedades espectroscópicas de compostos de coordenação envolvendo cátions trivalentes de terras-raras (La^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+}) e difenilfosfinatos.

3.1. Objetivos Específicos

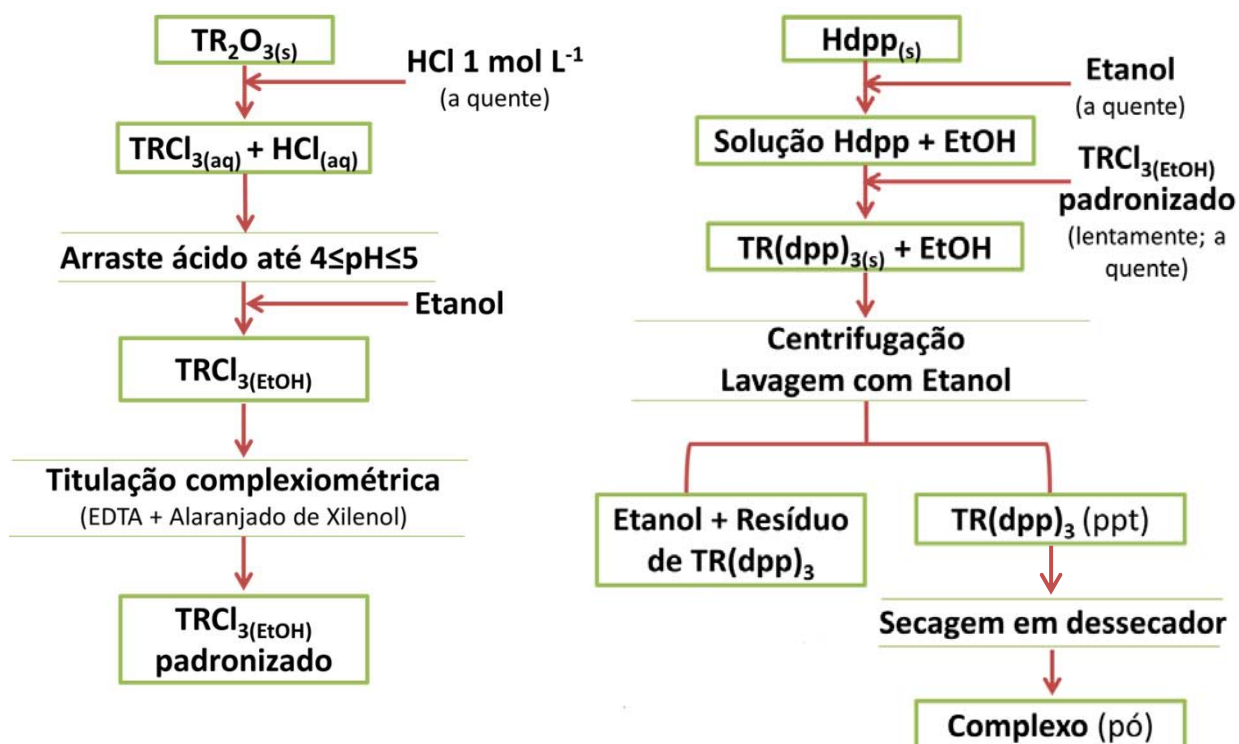
- i. Determinação da proporção metal (cátions trivalentes de terras-raras)-ligante (difenilfosfinatos);
- ii. Determinação dos modos de coordenação dos ligantes difenilfosfinatos ao cátion (TR^{3+});
- iii. Análise do comportamento térmico dos complexos e determinação dos produtos de decomposição térmica;
- iv. Localização dos estados energéticos eletrônicos dos ligantes difenilfosfinatos.
- v. Obtenção das áreas superficiais específicas dos complexos por curvas BET para diferenciar uma possível estrutura de polímero de coordenação tipo MOF (metal-organic framework) ou rede de coordenação.

4. METODOLOGIA

4.1. Preparação dos complexos de terras-raras trivalentes e difenilfosfinatos (Síntese por via úmida)

Os complexos de cátions trivalentes de terra-raras com difenilfosfinatos foram preparados pela mistura direta de soluções etanólicas do ácido difenilfosfínico (Hdpp) com soluções etanólicas de cloreto do metal TR^{3+} . A solução do ácido difenilfosfínico foi mantida em um béquer sob agitação constante com medidas do pH da solução e a solução de cloreto de metal de interesse foi, então, gotejada lentamente com auxílio de uma bureta até sua completa adição; foram testadas as proporções molares metal:ligante de 1:1, 1:2, 1:3, 2:1 e 3:1.

Figura 1. Fluxograma geral da síntese.



Fonte: obra do autor (2015)

4.2. Caracterizações estruturais e espectroscópicas

- i. *Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)*

Os espectros foram obtidos no Espectrômetro Perkin Elmer FT-IR Spectrum 2000 em pastilhas de KBr entre a região de 400 – 4000 cm^{-1} e registrados com resolução de 1,0 cm^{-1} .

ii. *Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de fósforo-31 (NMR- ^{31}P)*

Os espectros foram coletados em um espectrômetro Bruker Avance III HD 400 WB (9,4 T), com sonda CP/MAS DVT Triple/Double Resonance: sonda de 4 mm; dupla ressonância BB/ ^1H , com intervalo de frequências (BB) de ^{15}N (41 MHz) a ^{31}P (162 MHz); tripla ressonância BB/BB/ ^1H , otimizado para ^{31}P /BB (^{23}Na - ^{29}Si)/ ^1H ; com 3 inserts intercambiáveis para experimentos de correlação BB: $^{13}\text{C}/(^{15}\text{N}$ - $^2\text{H})$, $^{27}\text{Al}/(^{15}\text{N}$ - $^{29}\text{Si})$ e $^{31}\text{P}/(^{29}\text{Si}$ - $^{65}\text{Cu})$; frequência de rotação máxima de 15 KHz; temperatura de análise de -140 °C a 150 °C.

iii. *Análise termogravimétrica e análise termogravimétrica diferencial (TG e DTA)*

Para a análise térmica das amostras, foi utilizado o equipamento SDT Q600 da TA instruments. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1100 °C, utilizando taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar (N_2/O_2) com vazão de 10 mL/min. Tanto o cadinho da amostra como o de referência foram de alumina.

iv. *Área superficial específica*

A área superficial específica foi avaliada em um equipamento de adsorção de gases (analisador de fisissorção), marca Micromeritics, modelo 2020, ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry System), instalado no Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UNESP de Araraquara. Tal equipamento conta com seis entradas de gás e um transdutor de 1000 mmHg padrão para a análise da maioria das amostras de rotina.

v. *Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)*

As medidas de reflectância difusa foram realizadas em espectrofotômetro CARY, modelo 500 Scan, UV-Vis-NIR, da VARIAN, com acessório HARRICK para reflectância difusa. Os espectros foram obtidos na região entre 200 nm e 800 nm.

vi. *Espectroscopia de luminescência com excitação por radiação ultravioleta (EFL)*

Os espectros de emissão e de excitação foram obtidos utilizando-se um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon, modelo Fluorolog – 3. Os espectros foram registrados na região UV-Vis utilizando fotomultiplicadora Horiba Jobin Yvon R928, e lâmpada de xenônio (livre de ozônio).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

Inicialmente, os complexos sintetizados foram submetidos à análises de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR) para determinar se houve a formação dos compostos de coordenação de interesse.

Com o auxílio dos espectros de infravermelho do ácido difenilfosfínico (Hdpp) e dos difenilfosfinatos de gadolínio 1:3 (figura 2a), pode-se perceber o desaparecimento das bandas tipo “A,B,C” referentes aos estiramentos da hidroxila do Hdpp: (2663 cm^{-1} , 2168 cm^{-1} , 1684 cm^{-1}) (figura 2b), da mesma maneira que os $\nu(\text{P-OH})$ em 961 cm^{-1} , indicando que houve a ionização total do ácido (figura 2c).

Figura 2a: Espectros de infravermelho do ácido difenilfosfínico (Hdpp) e do $\text{Gd}(\text{dpp})_3$.

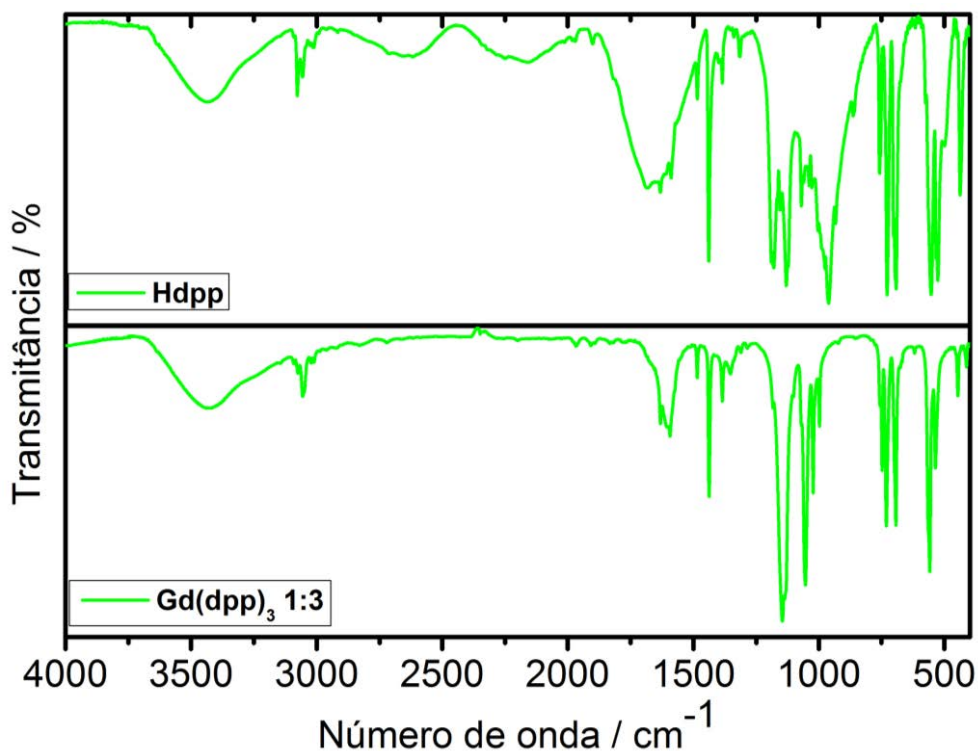


Figura 2b: Destaque na região de 3000 – 1500 cm^{-1} dos espectros da figura 1a.

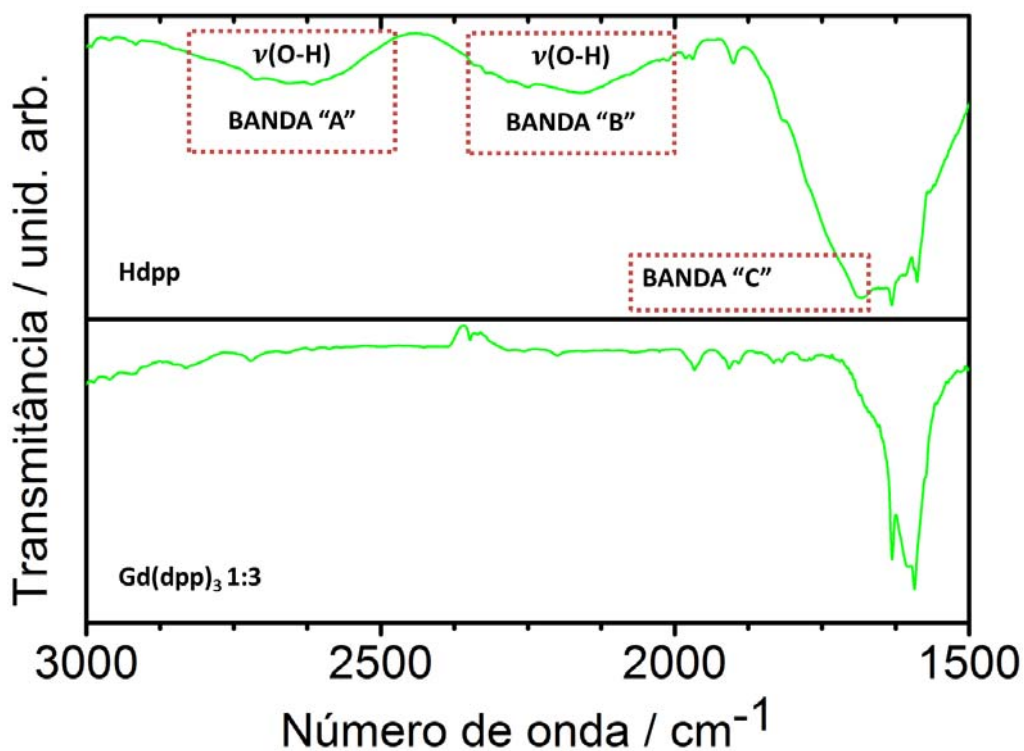
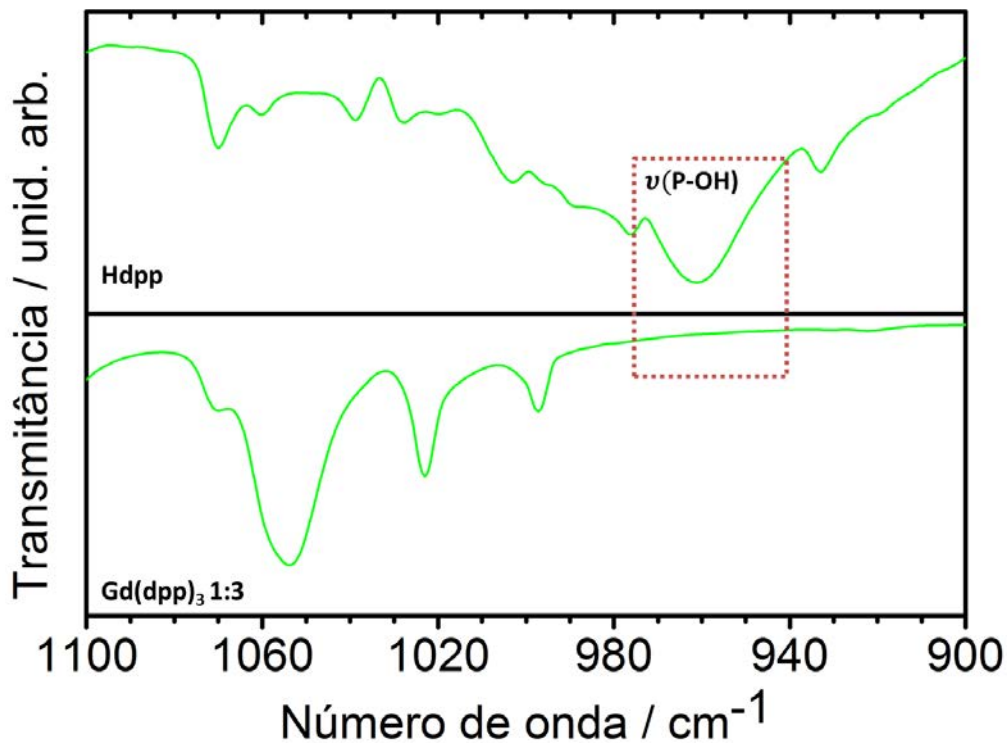


Figura 2c: Destaque na região de 1100 – 900 cm^{-1} dos espectros da figura 1a.

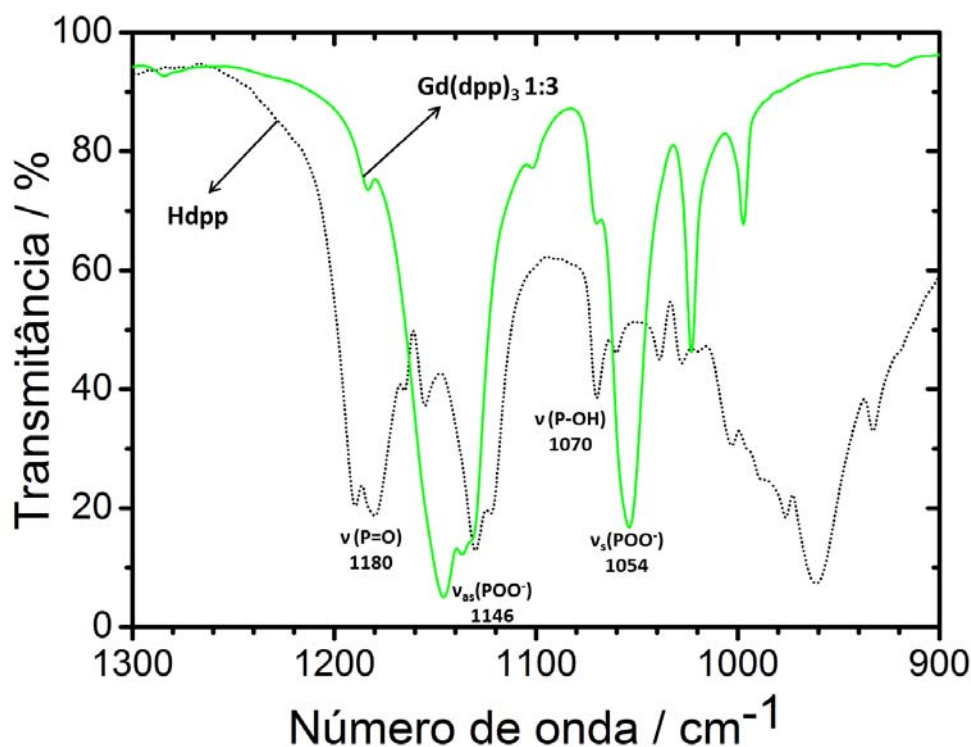


Fonte: obra do autor (2015)

Além disso, deslocamentos das bandas dos estiramentos $\nu(\text{POO}^-)_{\text{assimétrico}}$ e $\nu(\text{POO}^-)_{\text{simétrico}}$ dos complexos em relação aos estiramentos $\nu(\text{P=O})$ e $\nu(\text{P-OH})$ do

ligante, de 1180 cm^{-1} para 1146 cm^{-1} , e de 1070 cm^{-1} para 1054 cm^{-1} , respectivamente, confirmam que o oxigênio do grupo fosfinato tenha se coordenado ao íon terra-rara trivalente (figura 3).

Figura 3: Deslocamentos das bandas dos $\nu(\text{P=O})$ e $\nu(\text{P-OH})$ do ligante e $\nu(\text{POO}^-)_{\text{assimétrico}}$ e $\nu(\text{POO}^-)_{\text{simétrico}}$ dos complexos



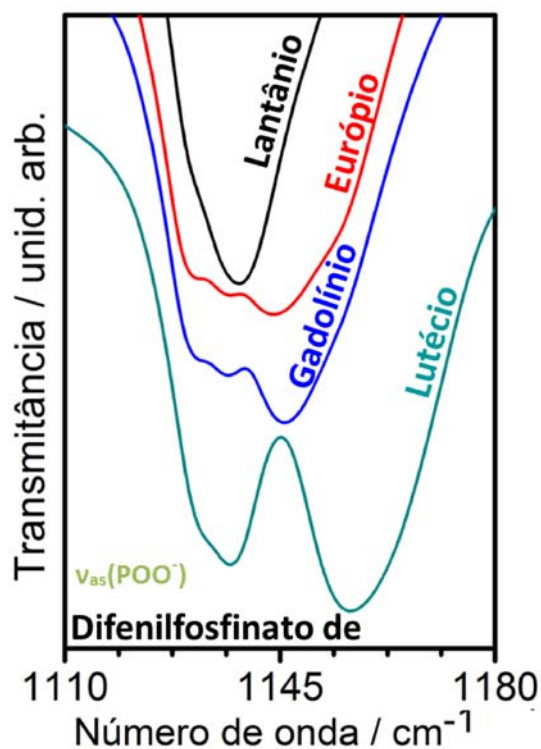
Fonte: obra do autor (2015)

A verificação dos modos de coordenação se deu principalmente pela análise dos estiramentos $\nu(\text{POO}^-)_{\text{assimétrico}}$ e $\nu(\text{POO}^-)_{\text{simétrico}}$ e comparação destes modos vibracionais nos fosfinatos presentes em compostos iônicos, no caso, difenilfosfinato de sódio e difenilfosfinato de amônio. Recentemente, a sistemática de coordenação de ácidos fosforilados foi associada a deslocamentos dos estiramentos $\nu(\text{POO}^-)$ e segue tendências semelhantes aos modos de coordenação de carboxilatos em cátions metálicos⁷.

Segundo Monteiro⁷, se o valor de $\Delta\nu(\text{POO}^-) = \nu(\text{POO}^-)_{\text{assimétrico}} - \nu(\text{POO}^-)_{\text{simétrico}}$ dos complexos for muito maior que o apresentado pelos compostos iônicos de referência, o modo de coordenação do ligante ao metal será monodentado. Já se $\Delta\nu(\text{POO}^-)$ assumir valores muito menores que os dos sais, a coordenação se dará na forma de quelato. E caso o valor de $\Delta\nu(\text{POO}^-)$ for igual ou próximo ao dos compostos de referência, a coordenação ligante-metal ocorrerá na forma de ponte.

Quando da análise dos $\nu(\text{POO}^-)_{\text{assimétrico}}$ dos difenilfosfinatos sintetizados, verificou-se um desdobramento das bandas relativas a este estiramento, como apresentado na figura 4.

Figura 4: Destaque para a região dos $\nu(\text{POO}^-)_{\text{assimétrico}}$.



Fonte: obra do autor (2015)

Nas tabelas 1 e 2, respectivamente, estão apresentados os valores dos deslocamentos das bandas dos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação (O-P-O⁻) nos complexos sintetizados em relação aos sais de sódio e de amônio.

Tabela 1: Deslocamentos das $\nu(\text{POO}^-)_{\text{simétrico}}$ e $\nu(\text{POO}^-)_{\text{assimétrico}}$ dos complexos.

Complexo	$\nu_{\text{ass.}}(\text{POO}^-)$			$\nu_{\text{s.}}(\text{POO}^-)$	$\Delta_{\nu}(\text{POO}^-)$		
	cm^{-1}			cm^{-1}	cm^{-1}		
La(dpp) ₃ 1:3	1137	1132	---	1048	89	84	---
La(dpp) ₃ 1:2	1138	1132	---	1049	89	83	---
La(dpp) ₃ 1:1	1137	1132	---	1048	89	84	---
La(dpp) ₃ 2:1	1136	1132	---	1048	88	84	---
La(dpp) ₃ 3:1	1137	1132	---	1049	88	83	---
Eu(dpp) ₃ 1:3	1144	1137	1132	1053	91	84	79
Eu(dpp) ₃ 1:2	1145	1137	1132	1052	93	85	80
Eu(dpp) ₃ 1:1	1144	1137	1132	1053	91	84	79
Eu(dpp) ₃ 2:1	1144	1137	1132	1053	91	84	79
Eu(dpp) ₃ 3:1	1144	1137	1132	1052	92	85	80
Gd(dpp) ₃ 1:3	1146	1137	1132	1054	92	83	78
Gd(dpp) ₃ 1:2	1146	1137	1132	1055	91	82	77
Gd(dpp) ₃ 1:1	1146	1137	1132	1054	92	83	78
Gd(dpp) ₃ 2:1	1146	1137	1132	1054	92	83	78
Gd(dpp) ₃ 3:1	1146	1137	1132	1054	92	83	78
Lu(dpp) ₃ 1:3	1158	1138	1133	1061	97	77	72
Lu(dpp) ₃ 1:2	1157	1138	1133	1061	96	77	72
Lu(dpp) ₃ 1:1	1156	1137	1133	1061	95	76	72
Lu(dpp) ₃ 2:1	1157	1137	1133	1061	96	76	72
Lu(dpp) ₃ 3:1	1157	1138	1133	1061	96	77	72

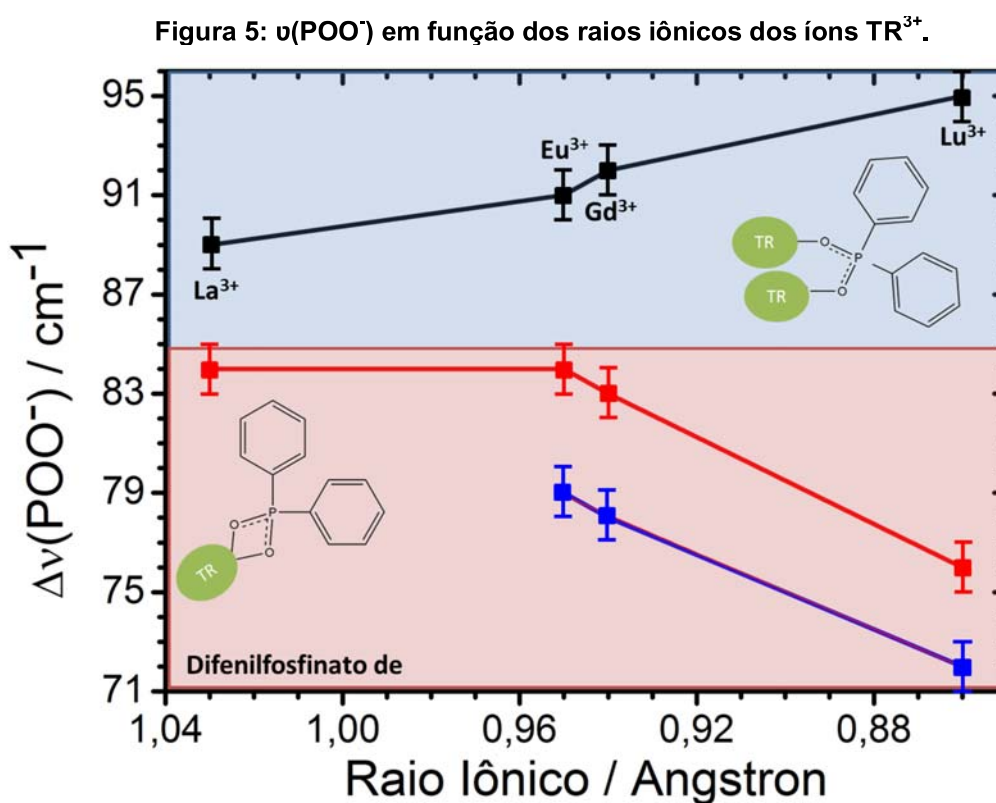
Fonte: obra do autor (2015)

Tabela 2: Deslocamentos das $\nu(\text{POO}^-)_{\text{simétrico}}$ e $\nu(\text{POO}^-)_{\text{assimétrico}}$ dos compostos iônicos de referência.

Composto iônico	$\nu_{\text{ass.}}(\text{POO}^-)$ cm^{-1}	$\nu_{\text{s.}}(\text{POO}^-)$ cm^{-1}	$\Delta\nu(\text{POO}^-)$ cm^{-1}
Na(dpp)	1163	1070	93
NH ₄ (dpp)	1163	1069	94

Fonte: obra do autor (2015)

Os dados contidos na tabela 1 e 2 referentes aos complexos com proporção metal:ligante 1:3 foram convertidos em um gráfico de $\nu(\text{POO}^-)$ em função dos raios iônicos²⁹ dos íons lantanídeos trivalentes (figura 5). Os valores de $\Delta\nu(\text{POO}^-)$ para os compostos iônicos de referência giram em torno de 94 cm^{-1} ; uma margem de 10% deste valor foi utilizada para se determinar as faixas relativas aos modos de coordenação. A área azulada representa a coordenação na forma de ponte enquanto a área rósea, na forma de quelato.



Fonte: obra do autor (2015)

Percebe-se que os difenilfosfinatos de terras-raras sintetizados possuem componentes em ambas as áreas delimitadas no gráfico, o que indica a presença de duas formas de coordenação ligante-metal distintas: em ponte e em quelato.

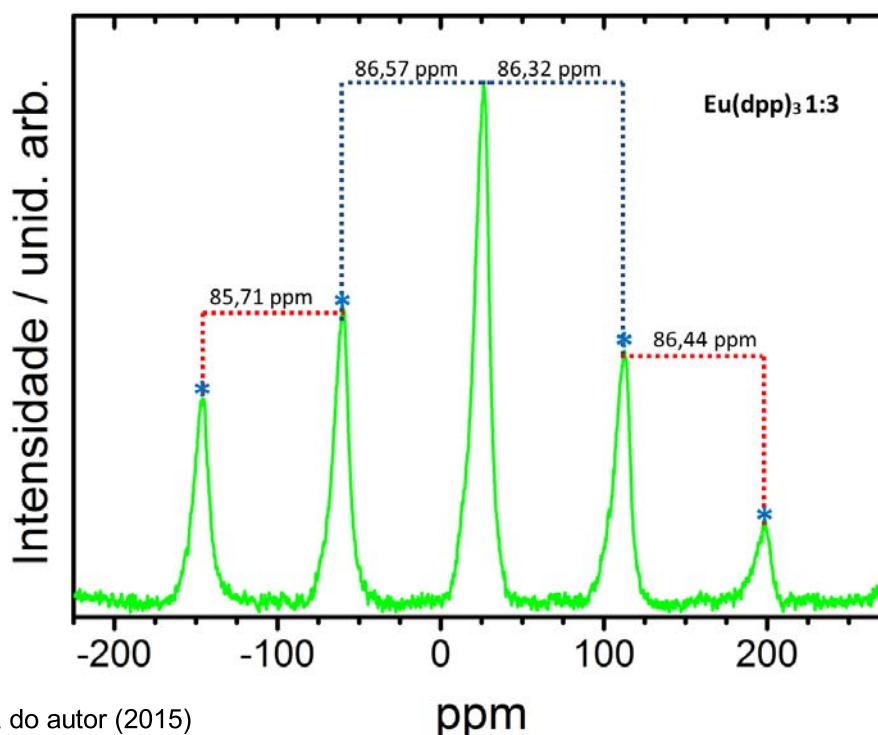
Esses resultados confirmam aqueles obtidos por Rosa²⁰. Em seu trabalho, descreve os difenilfosfinatos de terras-raras como um sistema binuclear, isto é, com dois sítios cristalográficos de lantanídeos trivalentes, de estrutura polimérica, sendo proposta a formula geral $[Ln_2(dpp)_6]_n$, na qual pode-se resumir uma das esferas de coordenação desses cátions a $[Ln(dpp)_3]$. Na estrutura proposta, cada unidade binuclear exibe um ligante coordenado com o íon metálico na forma de quelato e entre os cátions de lantanídeos trivalentes, dois difenilfosfinatos ligados em ponte.

5.2. RMN – ^{31}P

Todos os complexos sintetizados de proporção metal:ligante 1:3 foram submetidos a análises de ressonância magnética nuclear de ^{31}P no estado sólido. Desejava-se avaliar os diferentes ambientes químicos ao redor do átomo de fósforo da fosforila, a fim de se verificar a existência de algum indicativo dos modos de coordenação ligante-metal.

Entretanto, o único complexo que apresentou sinal passível de ser detectado foi o complexo de európio, $Eu(dpp)_3$ 1:3. O espectro obtido está apresentado na figura abaixo.

Figura 6: Espectro de RMN. ^{31}P no estado sólido do $Eu(dpp)_3$ 1:3



Fonte: obra do autor (2015)

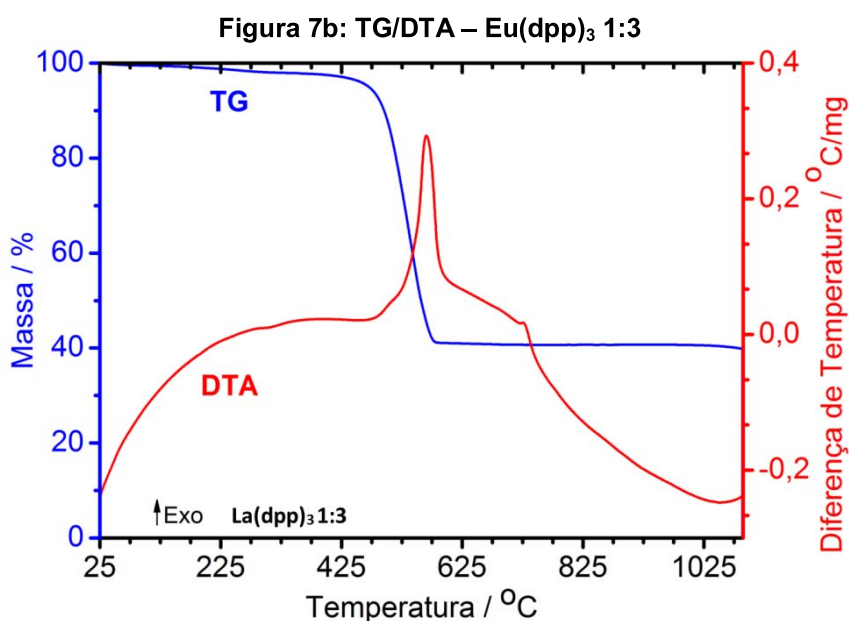
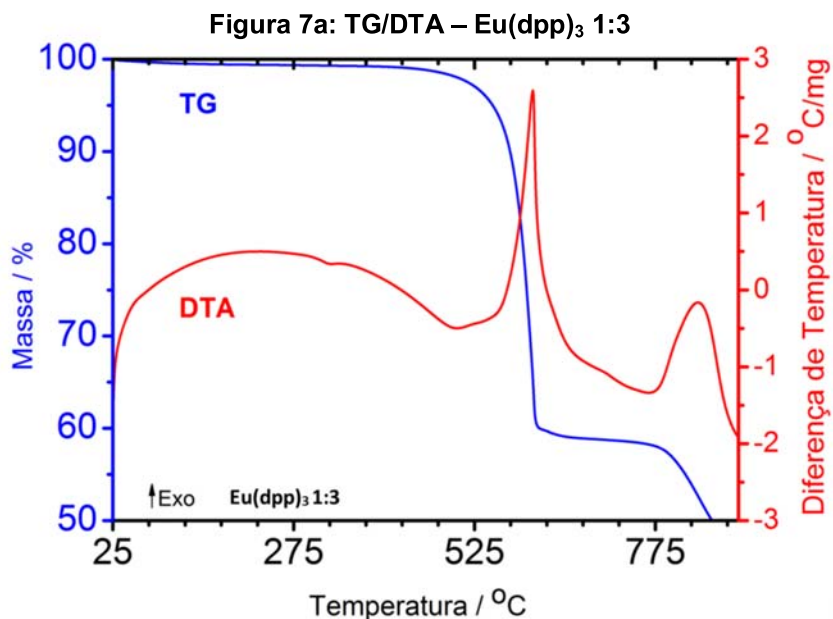
Através do espectro, verifica-se um sinal central, intenso e que aparece rodeado de quatro sinais laterais, dois à direita e dois à esquerda, separados de aproximadamente 86 ppm. Para confirmar se trata-se de bandas laterais, a frequência de rotação no ângulo mágico foi variada. Em baixas rotações, as bandas laterais continuaram presentes no espectro, ao passo que em frequências maiores as bandas laterais diminuíram e se distanciaram do sinal central. Isso permite atestar a presença de apenas um sinal verdadeiro no espectro e é um indício de que o ambiente químico em que o fósforo está inserido é de alta simetria.

5.3. Análise Térmica (TG/DTA)

Através de análises termogravimétrica e termogravimétrica diferencial dos difenilfosfinatos de európio e de lantânio, ambos na proporção metal:ligante 1:3, foram determinadas as temperaturas de decomposição dos complexos.

Resultados anteriores^{15; 20} apontam que o início da decomposição térmica do ácido difenilfosfínico está próximo a 250 °C. Essa temperatura, entretanto, nos difenilfosfinatos sintetizados encontra-se em torno de 475 °C, assemelhando-se à de fosfatos inorgânicos. O aumento na estabilidade térmica, aliada ao fato dos complexos de difenilfosfinatos de lantanídeos trivalentes apresentarem baixíssima solubilidade em praticamente todos solventes comumente utilizados em laboratório é um indicativo de que a estrutura desses compostos seja polimérica.

As figuras 7a e 7b são as curvas termogravimétrica e termogravimétrica diferencial do Eu(dpp)_3 1:3 e do La(dpp)_3 1:3, respectivamente.



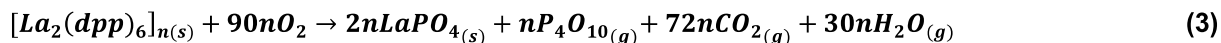
Fonte: obra do autor (2015)

Com os valores das perdas de massa, foi proposto o mecanismo de decomposição térmica dos compostos de coordenação estudados.

Para o caso dos difenilfosfinatos de európio, a curva termogravimétrica apresenta dois eventos de perda de massa distintos, um iniciando-se próximo a temperatura de 475 °C e outro, não concluído, em 775 °C.



Já para os complexos de lantânio, apenas um evento exotérmico, próximo a 475 °C, é notado nos termogramas.



É importante perceber que, apesar de no primeiro caso a decomposição térmica do complexo passar pela formação de um intermediário (metafosfato de európio), ambos os compostos sofrem decomposição para ortofosfato de terra-rara. Estas proposições estão em concordância com o que fora descrito por Rosa²⁰. Além disso, através das propostas de mecanismo de decomposição térmica, a proporção metal-ligante pôde ser confirmada com sendo, de fato, 1:3.

5.4. Análise de área superficial específica

As áreas superficiais específicas foram obtidas pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (curvas de BET), pelo qual se verificou a capacidade de adsorção física de moléculas de gás nitrogênio sobre a superfície dos La(dpp)₃, Eu(dpp)₃, Gd(dpp)₃ e Lu(dpp)₃.

Tabela 3: Área superficial específica (BET) e diâmetro médio de poros dos complexos com proporção metal:ligante 1:3.

COMPLEXO	Área Superficial (BET)	Diâmetro Médio do Poro (Adsorção)
	m ² . g ⁻¹	Å
La(dpp) ₃ [1:3]	54, 5437	47, 0461
Eu(dpp) ₃ [1:3]	107, 0248	77, 2127
Gd(dpp) ₃ [1:3]	88, 4926	67, 4399
Lu(dpp) ₃ [1:3]	63, 8605	68, 3213

Fonte: obra do autor (2015)

Através dos valores presentes na tabela acima, percebemos que as áreas superficiais dos compostos variam de 54 a 108 m²/g. Apesar desse valor não ser expressivo quando comparado à MOFs clássicas^{30; 31}, o fato dos complexos apresentarem elevada estabilidade térmica, similares ao da MOF-5, por exemplo, que conta com uma área superficial próxima a 3800 m²/g e início de decomposição térmica em temperaturas acima de 400 °C, e apresentarem baixíssima solubilidade

em praticamente todos solventes comumente utilizados em laboratório, é plausível considerar que a estrutura desses compostos seja polimérica.

Uma vez que os difenilfosfinatos analisados possuem poros largos, com diâmetros médios de 6,01 nm, gases adsorvidos, umidade e resíduos da síntese podem ocupar os poros dos materiais, o que forneceria um valor não fiel de área superficial específica.

Dessa forma, faz-se necessário análises futuras com novas condições de preparação da amostra, tais como aplicação de vácuo e temperatura por um determinado período de tempo, a fim de se retirar impurezas adsorvidas fisicamente na superfície dos complexos.

5.5. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis por reflectância difusa

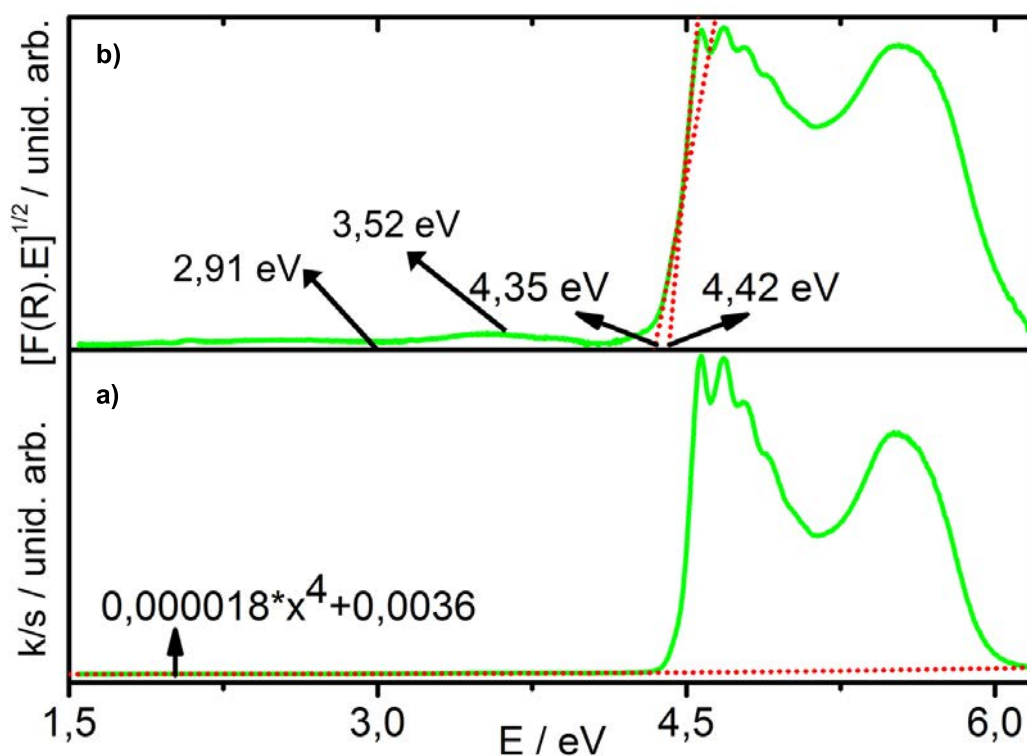
A espectroscopia eletrônica de absorção no UV-Vis por reflectância difusa foi utilizada para se determinar as posições dos estados excitados dos ligantes difenilfosfinatos, convertendo-se os espectros de reflectância difusa em absorção utilizando a aproximação de Kubelka-Munk.

A função de Kubelka-Munk, muitas vezes denominada por função remissão, relaciona a reflectância de uma camada infinitamente espessa de um dado material com os coeficientes de absorção e de espalhamento da radiação incidida por unidade de comprimento. É expressa por:

$$\frac{k}{s} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{4R_{\infty}} = F(R_{\infty}) \quad (4)$$

O espalhamento da radiação nos complexos de difenilfosfinatos de terras-raras foi determinado como sendo dependente de uma função do tipo $ax^4 + b$ (figura 8a). Essa função foi subtraída da curva $\frac{k}{s}$ versus E (eV), permitindo a determinação das bordas de absorção óptica do ligante difenilfosfinato pelo método de Wood-Tauc, uma vez que o *band-gap* óptico pode ser associado com a absorbância e a energia do fóton³² (figura 8b).

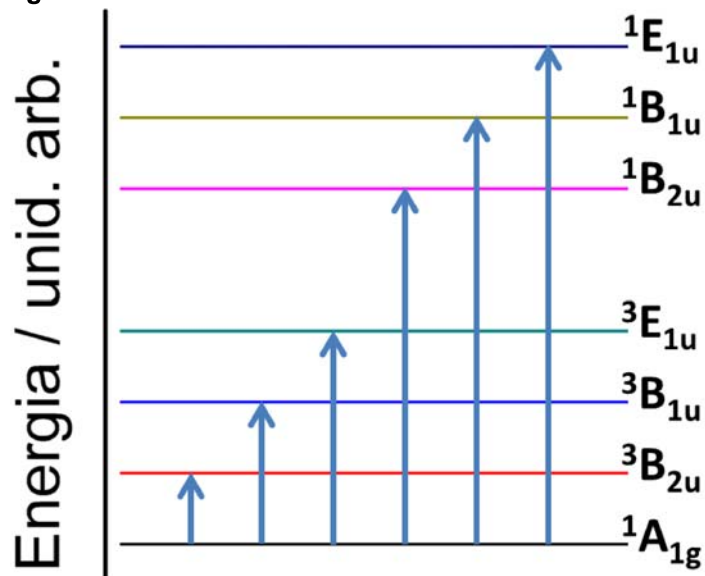
Figura 8: a) Função remissão e função espalhamento – Eu(dpp)_3 1:3. b) Determinação das bordas de absorção óptica pelo Método de Wood-Tauc – Eu(dpp)_3 1:3.



Fonte: obra do autor (2015)

Também pela figura 8, percebe-se um espectro com dois conjuntos de bandas largas e intensas. Essas bandas estão relacionadas com absorções dos anéis aromáticos do ligante difenilfosfinato. Numa primeira simplificação, considera-se que os anéis apresentam configuração eletrônica $(e_{1g})^4(e_{2u})^0$ no estado fundamental. Seu primeiro estado excitado é representado pela configuração $(e_{1g})^3(e_{2u})^1$ que, por repulsão intereletrônica e pela perturbação gerada pelo acoplamento de Russel-Saunders, se desdobra em termos, representados esquematicamente por:

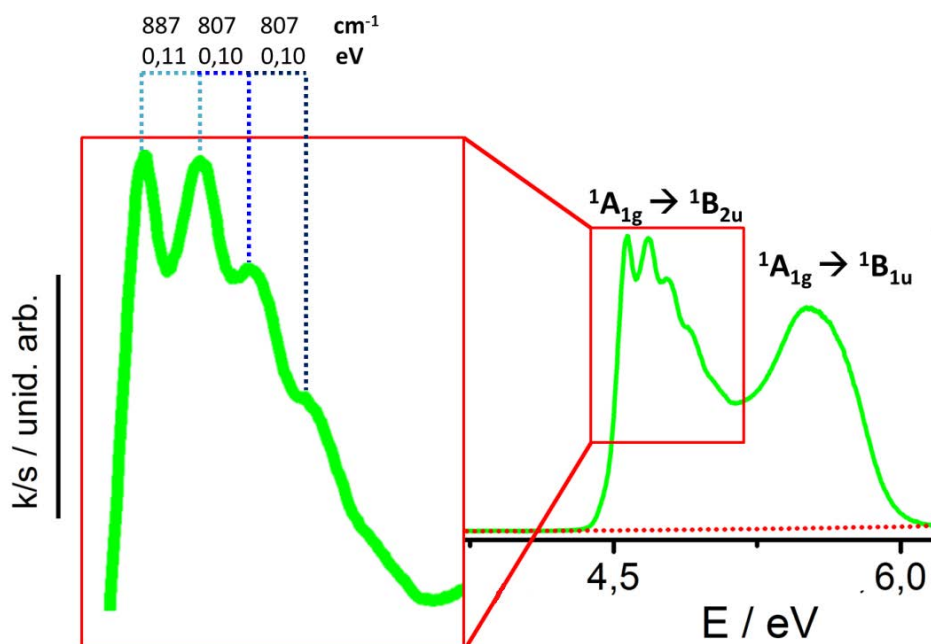
Figura 9: Representação esquemática dos desdobramentos da configuração $(e_{1g})^3(e_{2u})^1$ do anel aromático do ligante.



Fonte: obra do autor (2015)

A transição de maior energia $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$ não é detectada no espectro apresentado, uma vez que encontra-se em comprimentos de onda inferiores a 200 nm. A transição $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$ está localizada em torno de 5,54 eV (223,80 nm), sucedida de uma banda com 4 componentes vibrônicas ($\Delta\nu \cong 10 \text{ cm}^{-1}$) que se estende de 5,11 eV até 4,15 eV, relativa a transição $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$. Essas transições são permitidas por spin e originam os níveis singleto do ligante (figura 10).

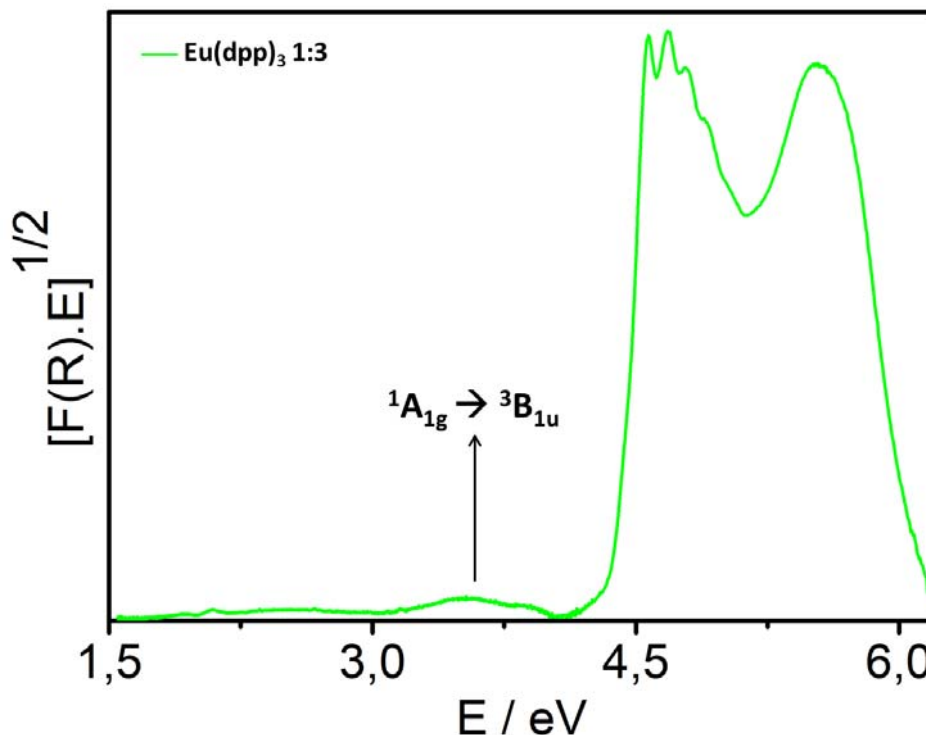
Figura 10: Destaque para as transições $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$ e $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ do anel aromático do ligante.



Fonte: obra do autor (2015)

Outra banda, de intensidade inúmeras vezes menor que as anteriores e melhor visualizada pela figura 11, é notada para os complexos de lantânio e de európio próxima a 3,54 eV e 3,52 eV, respectivamente. Esta transição, com atribuição $^1A_{1g} \rightarrow ^3B_{1u}$, estabelece o nível tripleto do ligante.

Figura 11: Destaque para a transição $^1A_{1g} \rightarrow ^3B_{1u}$ do anel aromático do ligante.



Fonte: obra do autor (2015)

Os valores das bordas de absorção e dos máximos de absorção óptica dos ligantes estão apresentados a seguir.

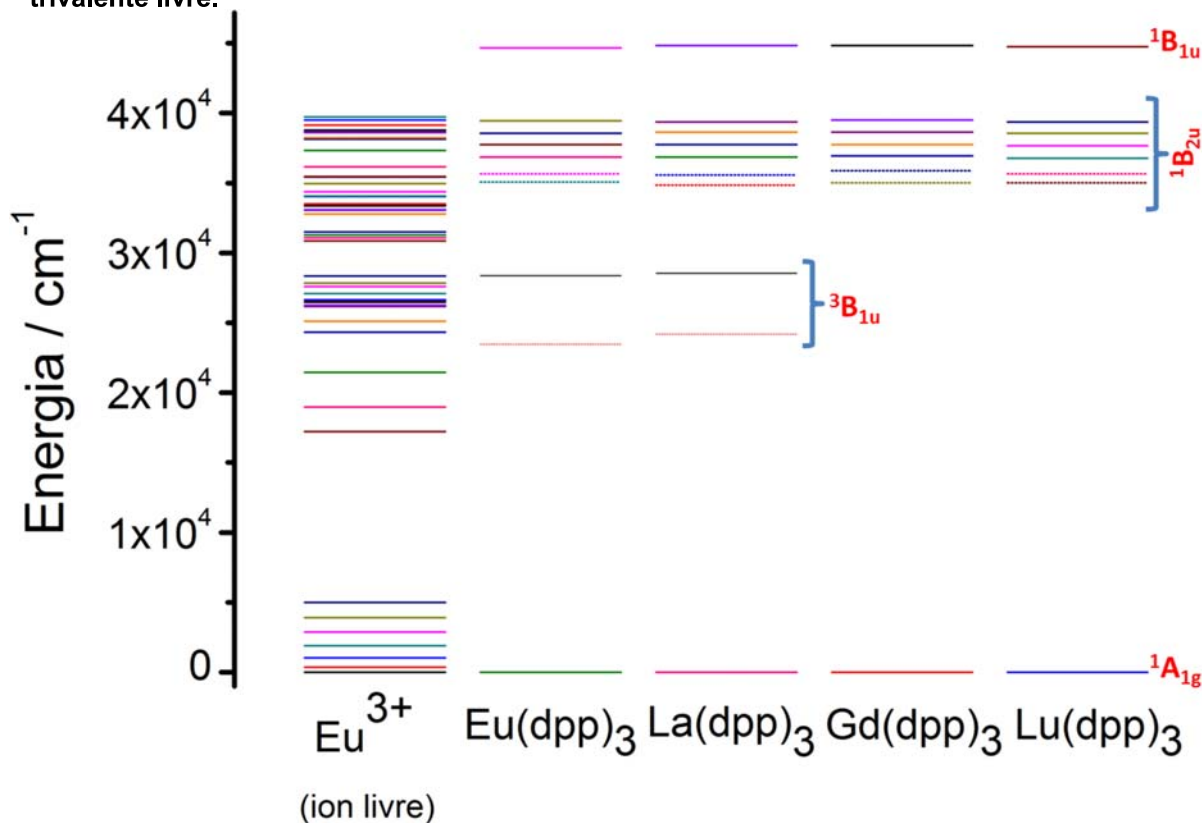
Tabela 4: Bordas e máximos de absorção óptica dos ligantes nos difenilfosfinatos sintetizados.

COMPLEXO	$\pi \rightarrow \pi^*$								
	Borda de absorção Óptica – Ligante			Máximos de Absorção Óptica – Ligante					
				cm ⁻¹					
La(dpp) ₃ 1:3	34843	35569	24197	36860	37747	38634	39360	44844	28552
Eu(dpp) ₃ 1:3	35085	35650	23471	44683	39441	38553	37747	36860	28391
Gd(dpp) ₃ 1:3	35004	35892	ND	36940	37747	38634	39521	44844	ND
Lu(dpp) ₃ 1:3	35004	35650	ND	36779	37666	38553	39360	44764	ND

Fonte: obra do autor (2015)

Esses valores foram utilizados na construção do seguinte diagrama de níveis de energia (figura 12).

Figura 12: Diagrama de níveis de energia do ligante nos difenilfosfinatos e do íon európio trivalente livre.



Fonte: obra do autor (2015)

O diagrama permite verificar que o posicionamento dos níveis de energia do ligante difenilfosfinato não varia de forma significativa de complexo para complexo, independentemente do metal terra-rara trivalente presente na esfera de coordenação.

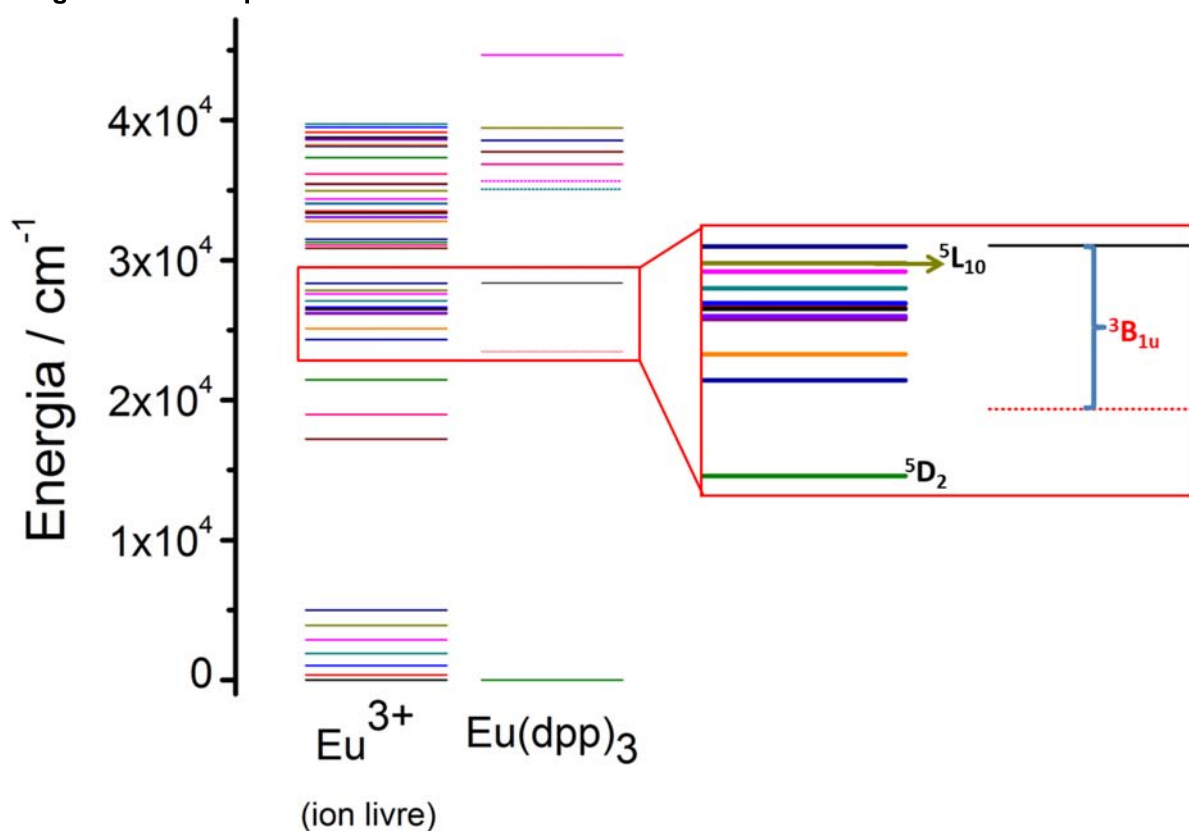
Além disso, comparando-se os níveis energéticos do íon európio trivalente livre³³ com os do ligante no complexo Eu(dpp)_3 , é possível verificar se a distância energética entre eles permite um efeito antena eficiente.

O ácido difenilfosfínico apresenta um alto coeficiente de absortividade molar de radiação ultravioleta e dependendo do cátion de lantanídeo trivalente no qual o difenilfosfinato se coordenará, esta energia absorvida pode ser eficientemente transferida para o centro metálico, seguida de emissão.

Analisando-se uma das possibilidades de transição, no caso do Eu(dpp)_3 , a energia absorvida pelo difenilfosfinato parte do seu nível fundamental $^1A_{1g}$ para um dos diversos níveis vibracionais de seus singletos excitados e é transferida de forma

não radiativa para o nível vibracional de menor energia do singlete excitado $^1B_{2u}$ que, por cruzamento intersistema, pode atingir o nível $^3B_{1u}$ do ligante. A borda de absorção óptica deste nível está próxima a 2,91 eV e seu máximo de absorção centrado em 3,52 eV enquanto que íon Eu^{3+} livre apresenta níveis localizados em 3,51 eV ($^5L_{10}$) e em 2,66 eV (5D_2). Assim sendo, se houver transferência de carga entre ligante-metal, esta acontecerá do $^3B_{1u}^{\text{ligante}} \rightarrow ^5L_{10}^{\text{Eu(III)}}$ ou do $^3B_{1u}^{\text{ligante}} \rightarrow ^5D_2^{\text{Eu(III)}}$ (figura 13).

Figura 13: Destaque na região do nível tripleto do ligante e dos correspondentes níveis de energia do íon európio trivalente livre.



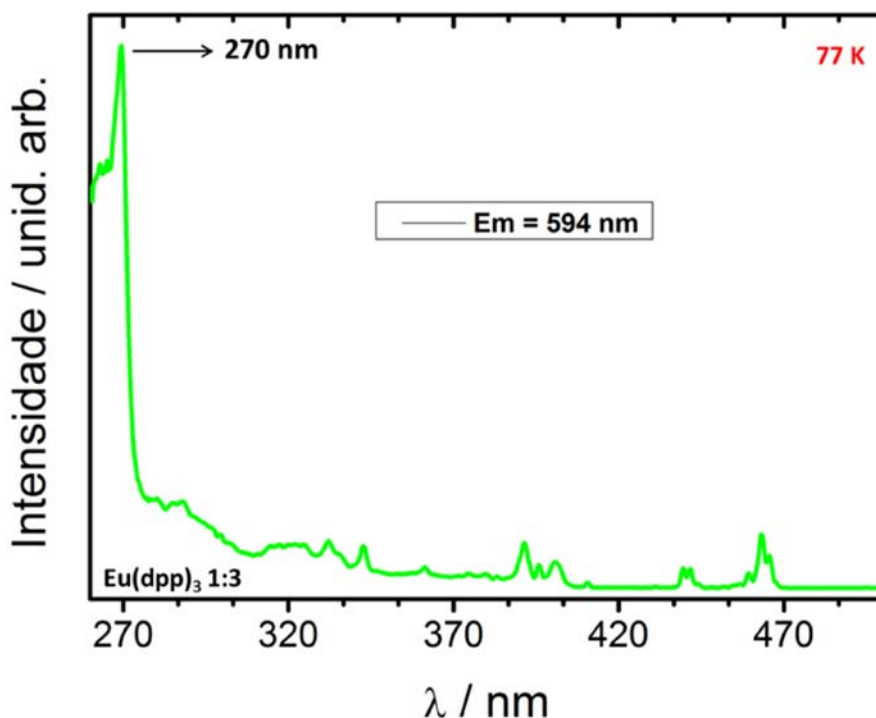
Fonte: obra do autor (2015)

5.6. Espectroscopia de luminescência com excitação por radiação ultravioleta (EFL)

A fim de se obter o espectro de excitação dos complexos de európio, fixou-se o comprimento de onda de emissão em uma das linhas do íon európio trivalente, isto é, em 594 nm, referente à transição intraconfiguracional $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. As fendas de emissão foram fixadas em 1,00 nm, enquanto as de excitação ficaram em 0,5 nm.

Utilizou-se incremento de 0,2 nm, tempo de integração de 1,0 s e filtro óptico de 550 nm. O espectro foi coletado a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 260 à 500 nm.

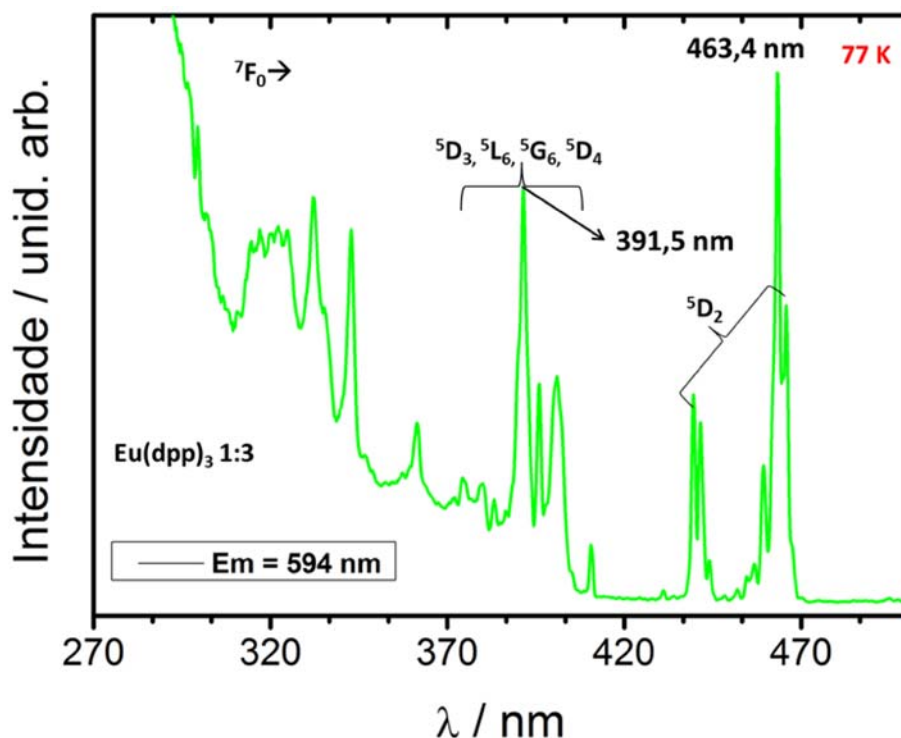
Figura 14: Espectro de excitação à baixa temperatura do Eu(dpp)_3 1:3.



Fonte: obra do autor (2015)

É possível observar, em 270 nm, uma banda larga e intensa relacionada às transições $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$, uma das transições permitidas por spin do sistema $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos do ligante (figura 14). Uma vez que o difenilfosfinato possui alto coeficiente de absortividade molar se comparado ao do íon európio trivalente, a intensidade desta banda frente à do metal é de ordens de grandeza maior. Na região entre 320 nm até 500 nm do espectro eletromagnético estão presentes as linhas características do Eu^{3+} , referentes às transições eletrônicas do estado fundamental 7F_0 para os diversos estados excitados 5L_J (figura 15). Entretanto, essas linhas sofrem influência da banda de excitação do sistema conjugado anel aromático-fosforila até 411 nm. As bandas a partir deste comprimento de onda são exclusivas do metal. Percebe-se, também, que a intensidade dessas transições é baixa, uma vez que além do fato de os íons terra-raras possuírem coeficiente de absorção pequeno, trata-se de transições intraconfiguracionais 4f-4f, proibidas pelas regras de seleção.

Figura 15: Destaque na região das linhas do Eu^{3+} no complexo $\text{Eu}(\text{dpp})_3$ 1:3



Fonte: obra do autor (2015)

Para se coletar espectros de emissão desses difenilfosfinatos de európio, fixou-se o comprimento de onda de excitação ora em uma banda exclusiva do ligante (270 nm), ora em uma das linhas específicas do íon európio trivalente (463,4 nm) e, em uma linha do íon metálico que ainda sofre influência da transição eletrônica do ligante (391 nm). As fendas de excitação foram fixadas em 1,00 nm, enquanto as de emissão foram posicionadas em 0,5 nm. Utilizou-se incremento de 0,1 nm, tempo de integração de 1,0 s e filtro óptico de 500 nm. O espectro também foi coletado a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 550 a 725 nm.

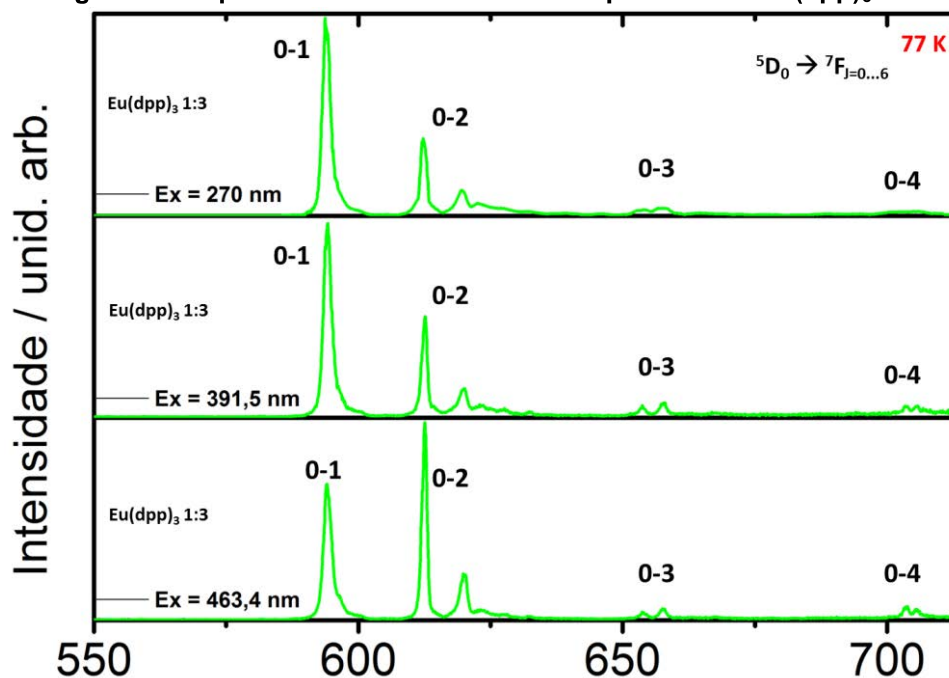
Em todos os três espectros são observadas as transições características $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (0-J) do íon emissor.

- A transição 0-0 não é detectada. Segundo Binnemans³³, mesmo nos casos em que a simetria pontual do sítio ocupado pelo $\text{Eu}(\text{III})$ é mais susceptível à possibilidade de transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, isto é, C_{nv} , C_n ou C_s , sua intensidade é extremamente baixa.
- A transição 0-1 ocorre via dipolo magnético e, portanto, independe do ambiente químico em que o íon Eu^{3+} está inserido. Ainda segundo Binnemans³³, em sólidos com estrutura cristalina centrossimétrica, isto

é, em sólidos com alta simetria pontual em torno do íon emissor, esta transição é a mais intensa.

- iii. A transição 0-2 é induzida por dipolo elétrico, sendo suprimida em altas simetrias. É extremamente influenciada pela simetria pontual do sítio em que o íon Eu^{3+} está inserido e pela natureza dos ligantes e, por isso, é conhecida como transição hipersensível. Pode ser utilizada como uma medida para a assimetria dos sítios ocupados por este íon através da razão entre ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$.
- iv. A transição 0-3, proibida pela teoria de Judd-Ofelt, está presente nos espectros de emissão dos difenilfosfinatos de európio com baixa intensidade.
- v. A transição 0-4 também é dependente do ambiente químico em que o íon Eu^{3+} está inserido, mas não deve ser considerada hipersensível, visto que não obedece as regras de seleção para transições de quadrupolo. Encontra-se com baixa intensidade, uma vez que está localizada numa região do espectro eletromagnético em que a maioria das fotomultiplicadoras tem baixa sensibilidade.
- vi. As transições do ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{5,6}$ não integram os espectros apresentados, já que estão situadas fora do intervalo espectral analisado.

Figura 16: Espectro de emissão à baixa temperatura do $\text{Eu}(\text{dpp})_3$ 1:3.



Fonte: obra do autor (2015)

É importante notar que quando o complexo é excitado em 270 nm e em 391 nm, os espectros de emissão apresentam uma 0-2 menos intensa se comparada a 0-1, permitindo supor que o sítio de coordenação do emissor possui centro de inversão ou centro de inversão com uma pequena distorção. Esse resultado corrobora com o obtido por Scarpari¹⁵.

Entretanto, quando a excitação se dá em 463,4 nm, curiosamente, a transição 0-2 ganha intensidade e se sobressai à 0-1, o que serve como mais um indicativo da existência de mais de um centro cristalográfico distinto nos complexos sintetizados. Conforme descrito por Abreu¹⁰, além do íon Eu^{3+} ocupar um sítio de alta simetria, provavelmente octaédrico (O_h), evidências sugerem que o emissor também esteja inserido em um sítio sem centro de inversão com número de coordenação igual a seis, de simetria pontual D_{3h} ou menor.

Essa mudança no comportamento espectral é facilmente explicada tomando-se como base o espectro de excitação. A excitação em 270 nm está centrada em uma transição específica do ligante, enquanto que a de 391 nm, mesmo sendo fixada em uma das linhas do íon emissor, ainda é sensível à transição eletrônica do difenilfosfinato. Como a transição do ligante é mais permitida e ocorre mais rapidamente se comparada às intraconfiguracionais do íon európio trivalente, é possível que a transferência de carga ligante-metal seja mais rápida, privilegiando a emissão dos íons Eu^{3+} inseridos em sítios cristalográficos de mais alta simetria. Porém, quando da excitação em 463,4 nm essa influência é eliminada.

Tomando-se a transição 0-1 como referência por ser independente do ambiente químico em que o emissor está inserido e, conseqüentemente, não sofrer perturbação do campo ligante, foi possível determinar os parâmetros de intensidade de luminescência de Judd-Ofelt.

A força do oscilador $P_{J' \rightarrow J}$ está relacionada com o coeficiente de emissão espontânea de Einstein $A_{J' \rightarrow J}$ por:

$$P_{J' \rightarrow J} = \left(\frac{2J+1}{2J'+1} \right) \left(\frac{mc^2}{2\pi e^2 n^2} \right) A_{J' \rightarrow J} \quad (5)$$

O coeficiente de emissão espontânea de Einstein, por sua vez, pode ser escrito em termos da força da linha para transições de natureza elétrica $S_{ed}^{J' \rightarrow J}$ e da força da linha para transições de natureza magnética $S_{md}^{J' - J}$. Assim:

$$A_{J' \rightarrow J} = \left(\frac{4\pi e^2 \omega^3}{3\hbar c^3} \right) \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{ed}^{J' \rightarrow J} + n^3 S_{md}^{J' - J} \right] \quad (6)$$

A força da linha para transições de natureza elétrica $S_{ed}^{J' \rightarrow J}$ é diretamente proporcional aos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_λ :

$$S_{ed}^{J' \rightarrow J} = \frac{1}{(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda | \langle J' \| U^\lambda \| J \rangle |^2 \quad (7)$$

Assim,

$$A_{J' \rightarrow J} = \left(\frac{4\pi e^2 \omega^3}{3\hbar c^3} \right) \left\{ \frac{n(n^2+2)^2}{9} \left[\frac{1}{(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda | \langle J' \| U^\lambda \| J \rangle |^2 \right] + n^3 S_{md}^{J' - J} \right\} \quad (8)$$

Relacionando-se, então, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (dependente de dipolo magnético) com as ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}$, consegue-se escrever:

$$\frac{A_{0-2,4,6}}{A_{0-1}} = \frac{\frac{n(n^2+2)^2}{9} \left[\frac{1}{(2J+1)} \Omega_{2,4,6} | \langle J' \| U^\lambda \| J \rangle |^2 \right]}{n^3 S_{md}^{0-1}} \quad (9)$$

Para os cálculos, foram utilizadas as áreas totais das bandas relativas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2,4}$ (em nm²) e os valores dos seus baricentros (em cm⁻¹). O índice de refração recebeu valor médio de 1,5, valor comumente aplicado a compostos de lantanídeos.

Tabela 5: Áreas totais das bandas 0-J e valores de seus respectivos baricentros.

0-J	Ex = 270 nm	Ex = 391,5 nm	Ex = 463,4 nm
	ÁREA TOTAL (nm ²)		
0-1	13745,3	101325,6	126213,6
0-2	9752,1	75629,2	164478,4
0-4	2437,6	40599,4	42135,6
	BARICENTRO	BARICENTRO	BARICENTRO
	cm ⁻¹		
0-1	16843,5	16829,4	16832,2
0-2	16331,9	16321,2	16323,9
0-4	14170,3	14214,6	14206,6

Fonte: obra do autor (2015)

A tabela abaixo contém os valores encontrados para os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 das transições 4f-4f do íon Eu^{3+} nos complexos de difenilfosfinatos de európio 1:3.

Tabela 6: Parâmetros de intensidade das transições 4f-4f do íon Eu^{3+} nos $\text{Eu}(\text{dpp})_3$ 1:3

COMPLEXO	Excitação	Ω_2	Ω_4
	nm	⁻²⁰ 10 cm ²	⁻²⁰ 10 cm ²
$\text{Eu}(\text{dpp})_3$ [1:3]	270,0	2,86887	2,85095
	391,5	1,97415	3,40850
	463,4	3,44508	1,54098

Fonte: obra do autor (2015)

Como descrito por Hufner³⁴, os valores do parâmetro de intensidade Ω_2 são dependentes do ambiente químico em que o íon emissor está inserido e tipo do ligante. Para moléculas que contenham ligantes orgânicos², Ω_2 assume valores que variam de $9 \cdot 10^{-20}$ a $30 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, enquanto que compostos com ligantes inorgânicos³⁵ apresentam valores entre $1 \cdot 10^{-20}$ a $10 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$.

Embora os complexos analisados possuam um ligante orgânico integrando sua estrutura de coordenação, os valores obtidos para Ω_2 estão na região de compostos com ligantes inorgânicos. Esse fato é um indício de que a interação ligante-metal (ligação O-Eu) possui caráter fortemente iônico, o que está de acordo com resultados anteriores de Scarpari¹⁵.

6. CONCLUSÃO

As informações fornecidas pelos espectros de FT-IR permitiram atestar a formação dos polímeros de coordenação de interesse. Pela análise dos estiramentos $\nu(\text{POO}^-)_{\text{assimétrico}}$ e $\nu(\text{POO}^-)_{\text{simétrico}}$ dos complexos e comparação destes modos vibracionais nos fosfinatos presentes em compostos iônicos pôde-se verificar que os modos de coordenação do ligante difenilfosfinato ao íon terra-rara trivalente se dão na forma de ponte e de quelato. Esse dado corrobora os resultados obtidos pela espectroscopia (EFL), onde foi evidenciada a presença de mais de um sítio de simetria ao redor do íon Eu^{3+} . Por outro lado, a análise por NMR- ^{31}P forneceu a existência de apenas um ambiente químico de alta simetria.

Essas informações levam a conclusão da existência de dois sítios cristalográficos distintos de terras-raras, sendo um centro simétrico (simetria O_h) e outro não centro simétrico (simetria D_{3h} ou menor).

Através das análises termogravimétrica e termogravimétrica diferencial propôs-se os mecanismo de decomposição térmica dos difenilfosfinatos estudados, além de se constatar que a formação dos complexos sempre se dá na proporção molar metal:ligante 1:3.

A espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis por reflectância difusa permitiu a construção de um diagrama de níveis de energia quantitativo para os complexos sintetizados, utilizando-se os valores das bordas de absorção óptica do ligante.

Os valores das áreas superficiais específicas dos difenilfosfinatos estudados variam de 54 a 108 m^2/g e possuem diâmetro médio de poros da ordem de 6 nm.

Por fim, com as áreas totais das bandas relativas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2,4}$ dos espectros de emissão dos difenilfosfinatos de európio, e os valores dos seus baricentros, pôde-se determinar os parâmetros de intensidade de luminescência de Judd-Ofelt. Os valores de Ω_2 sugerem que a interação ligante-metal (ligação O-Eu) possui caráter fortemente iônico.

7. REFERÊNCIAS

- 1 LEHN, J. M. Perspectives in Supramolecular Chemistry—From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 29, n. 11, p. 1304-1319, 1990. ISSN 1521-3773.
- 2 DE SA, G. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 165-195, 2000. ISSN 0010-8545.
- 3 DE SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Quim. Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.
- 4 MESHKOVA, S. B. The dependence of the luminescence intensity of lanthanide complexes with β -diketones on the ligand form. **Journal of Fluorescence**, v. 10, n. 4, p. 333-337, 2000. ISSN 1053-0509.
- 5 CHEN, S. et al. Synthesis, structure, and luminescent properties of lanthanide-based two-dimensional and three-dimensional metal–organic frameworks with 2, 4'-biphenyldicarboxylic acid. **Crystal Growth & Design**, v. 12, n. 3, p. 1337-1346, 2012. ISSN 1528-7483.
- 6 NAYAK, S. et al. $[\text{Ln}_2(\text{PhCO}_2)_6(\text{MeOH})_4]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$): the effect of lanthanide radius on network dimensionality. **CrystEngComm**, v. 12, n. 10, p. 3008-3011, 2010.
- 7 MONTEIRO, J. H.; FORMIGA, A. L.; SIGOLI, F. A. The influence of carboxilate, phosphinate and seleninate groups on luminescent properties of lanthanides complexes. **Journal of Luminescence**, v. 154, p. 22-31, 2014. ISSN 0022-2313.
- 8 STUCCHI, E. B. et al. Preparation, characterization and spectroscopy of the europium diphenylphosphinate complex. **Journal of alloys and compounds**, v. 275, p. 89-92, 1998. ISSN 0925-8388.
- 9 SCARPARI, S.; STUCCHI, E. Effects of dispersion by Gd^{3+} upon europium diphenylphosphinate luminescence. **Journal of alloys and compounds**, v. 323, p. 740-742, 2001. ISSN 0925-8388.
- 10 ABREU, E. M. et al. Strongly luminescent, highly ionic europium in a lanthanum diphenylphosphinate matrix. **Optical Materials**, v. 35, n. 3, p. 332-337, 2013. ISSN 0925-3467.
- 11 DUNSTAN, P.; VICENTINI, G. LANTHANIDE (III)-DIPHENYLPHOSPHINATES. **ANais DA ACADEMIA BRASILEIRA DE CIENCIAS**, v. 47, n. 1, p. 97-100, 1975. ISSN 0001-3765.
- 12 DE ALMEIDA, I.; PALINO, G. **Extraction of trivalent lanthanides. I. Cations by diphenylphosphinic acid**. Instituto de Engenharia Nuclear, Rio de Janeiro. 1973

- 13 BEL'TYUKOVA, S. et al. Effect of solvent on intensity ratio of Eu^{3+} luminescence bands. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 26, n. 3, p. 344-347, 1977. ISSN 0021-9037.
- 14 INNOCENTINI, A.; STUCCHI, E.; MASSABNI, A. Estudo de difenilfosfinato de európio (III) como material luminescente. **REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA**, v. 19, 1996.
- 15 SCARPARI, S. L. **Luminescência e aspectos estruturais de difenilfosfinatos de alguns íons lantanídeos**. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, p.92. 1996
- 16 FRANCISCO, C. S.; STUCCHI, E. B.; DE ABREU, E. M. Luminescent properties of yttrium diphenylphosphinate activated by europium. **Journal of alloys and compounds**, v. 418, n. 1, p. 234-237, 2006. ISSN 0925-8388.
- 17 ABREU, E. M. D. **Estudo dos difenilfosfinatos de lantânio ativados por cério, európio e térbio emissores luminescentes multicores**. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- 18 SOUZA, M. L. **Estudo da potencialidade dos difenilfosfinatos de lantânio dopados com Ce^{3+} para aplicação em protetores solares**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Araraquara, p.63. 2008
- 19 ROSA, L. H. Z. R. **Estudo do efeito de cério como sensibilizador e ativador, em matrizes de difenilfosfinatos de lantânio, dopadas com európio e/ou térbio**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, p.49. 2011
- 20 ROSA, L. H. Z. R. **Propriedades estruturais e espectroscópicas de complexos de difenilfosfinatos dos sistemas ternários La-Ce-Eu/La-Ce-Tb**. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.
- 21 BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715-1724, 2013. ISSN 1365-3075.
- 22 JANIÁK, C. Engineering coordination polymers towards applications. **Dalton Transactions**, n. 14, p. 2781-2804, 2003.
- 23 KITAGAWA, S.; KITaura, R.; NORO, S. I. Functional porous coordination polymers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 18, p. 2334-2375, 2004. ISSN 1521-3773.
- 24 PERRY IV, J. J.; PERMAN, J. A.; ZAWOROTKO, M. J. Design and synthesis of metal–organic frameworks using metal–organic polyhedra as supermolecular building blocks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1400-1417, 2009.

- 25 SMITH, L. et al. ^{31}P NMR studies of the linear chain magnets: Poly (metal phosphinates). **The Journal of Chemical Physics**, v. 66, n. 12, p. 5428-5432, 1977. ISSN 0021-9606.
- 26 GILLMAN, H.; NANNELLI, P. Inorganic Coordination Polymers. XXII. Chromium (III) Bis (Phosphinate) Polymers Containing Some Organic Anions. **Inorganica Chimica Acta**, v. 23, n. 2, p. 259-262, 1977.
- 27 STAHLBUSH, R. et al. Studies of a polymeric chromium phosphinate: Structure and static magnetic properties. **Physical Review B**, v. 23, n. 7, p. 3393, 1981.
- 28 SZCZEPANIAK, W.; NAWROCKI, J. Coordination polymers as adsorbents and stationary phases in gas chromatography: I. Poly [chromium (III) diphenylphosphinate]. **Journal of Chromatography A**, v. 138, n. 2, p. 337-345, 1977. ISSN 0021-9673.
- 29 SHANNON, R. T. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976. ISSN 0567-7394.
- 30 KANG, I. J. et al. Chemical and thermal stability of isotopic metal–organic frameworks: effect of metal ions. **Chemistry-A European Journal**, v. 17, n. 23, p. 6437-6442, 2011. ISSN 1521-3765.
- 31 FARHA, O. K. et al. De novo synthesis of a metal–organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities. **Nature chemistry**, v. 2, n. 11, p. 944-948, 2010. ISSN 1755-4330.
- 32 WOOD, D.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144, 1972.
- 33 BINNEMANS, K. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1-45, 2015. ISSN 0010-8545.
- 34 HUFNER, S. **Optical Spectra of Rare Earth Compounds**: Accademic Press 1978.
- 35 REISFELD, R.; JØRGENSEN, C. K. Excited state phenomena in vitreous materials. **Handbook on the physics and chemistry of rare earths**, v. 9, p. 1-90, 1987. ISSN 0168-1273.