

FLÁVIA CAGNIN DA SILVA

**Complexos heterobilantanídicos luminescentes sob
excitação UV e raios X**

Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho,” como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutora em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos

Araraquara

Abril de 2014

FICHA CATALOGRÁFICA

C131c Cagnin, Flavia
Complexos heterobilantanídicos luminescentes sob
excitação UV e raios X / Flavia Cagnin. –
Araraquara : [s.n], 2014
177 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Marian Rosaly Davolos

1. Química inorgânica. 2. Lantanídeos.
3. Propriedades magnéticas. 4. Espectroscopia de raio X.
5. Ácidos carboxílicos. I. Título.

FLAVIA CAGNIN DA SILVA

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

Araraquara, 17 de abril de 2014.

BANCA EXAMINADORA



Profª Drª MARIAN ROSALY DAVOLOS (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara.



Prof. Dr. JOSÉ CLAYSTON MELO PEREIRA
Instituto de Química – UNESP, Araraquara.



Prof. Dr. SERGIO ANTONIO MARQUES DE LIMA
Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP, Presidente Prudente.



Profª Drª YARA GALVÃO GOBATO
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – UFSCar, São Carlos.



Profª Drª ANDREA SIMONE STUCCHI DE CAMARGO ALVAREZ BERNARDEZ
Instituto de Física – USP, São Carlos.

FLÁVIA CAGNIN DA SILVA

1. DADOS GERAIS

Nascimento: 26/10/1983

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Araraquara

Estado Civil: Casada

Filiação

Pai: Nivaldo Cagnin

Mãe: Sueli Compre Cagnin

Cônjuge: José da Silva Junior

Profissão: Professora de Química

Endereço Acadêmico: 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

Licenciada em Química, pela Universidade Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química UNESP, concluído em dezembro de 2007.

Mestre em Química Inorgânica, pela Universidade Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química UNESP, Campus de Araraquara (dissertação intitulada "Complexos de zinco, de európio e bimetálicos com os ácidos tiofeno 2 e 3-carboxílico e propriedades fotoluminescentes" apresentada em fevereiro de 2010).

3. EXPERIÊNCIA NO EXTERIOR

Participação do Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (Bolsa PDSE Proc. 9224-12-2) na Universidade de Massachusetts - UMass Amherst - USA- no período de 01

de outubro de 2012 a 30 de janeiro 2013, no Grupo de Pesquisa Lahti, sob a coordenação do Prof. Dr. Paul Martin Lahti.

4. ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Professora da disciplina de Química no Ensino Médio (1^{os}, 2^{os} e 3^{os} anos) e da disciplina de Iniciação Científica (1^{os} anos) no Colégio Progresso de Araraquara (desde janeiro de 2011-Atual).

5. ATIVIDADE ACADÊMICAS RELEVANTES

1) Realização de Estágio-docente em Química Geral, no segundo semestre de 2010 no curso de Licenciatura em Química (1^o ano de Licenciatura em Química).

2) Supervisão da aluna de iniciação científica Fernanda Pistrino Donegá, aluna do curso de licenciatura em química, que desenvolve o projeto intitulado Complexos de terras raras para aplicação em cintiladores, desde março de 2010 até outubro de 2013 (bolsista CNPq/PIBIC).

3) Supervisão científica da aluna Lisa Sophie Kell (aluna do curso de nutrição) da Universidade *Friedrich-Schiller-Universität Jena*, Alemanha, no período de 05 de agosto a 30 de setembro de 2011 (Intercâmbio IAEST).

4) Supervisão científica do aluno Frederico Davolos Jafelicci, aluno do curso de Licenciatura em Química deste Instituto, desde agosto de 2011 até o presente (bolsista FAPESP).

5) Supervisão científica da aluna Larissa Vendramini, aluna do curso de Licenciatura em Química, deste Instituto de agosto de 2011 a agosto de 2012 (não bolsista).

6) Supervisão científica do aluno Vagner Antônio Morales, aluno do curso de Licenciatura em Química, deste Instituto desde fevereiro de 2012 até o fevereiro de 2013.

7) Participação na comissão de avaliação da primeira fase do XXIII Congresso de Iniciação Científica (CIC), realizado no período de 18 a 19 de outubro de 2011, no Instituto de Química UNESP, Araraquara.

8) Acompanhamento do doutorando Tiago Bessega, da Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, Rio Grande do Sul, nos meses de fevereiro e março de 2012.

9) Participação no grupo de seminários composto pelos grupos de Materiais Luminescentes, que tem a coordenação das professoras Marian Rosaly Davolos e Elizabeth Berwerth Stucchi e o grupo de Materiais Magnéticos e Colóides e apresentação de seminário intitulado "Plasmônica: uma introdução" .

10) Participação na reunião II ε^2L^2 (II Escola de Espectroscopia de Luminescência de Lantanídeos) no período de 15-17/02/2012, realizada neste Instituto e apresentação do seminário intitulado "XEOL como Técnica Analítico-Estrutural para Caracterização de Materiais Inorgânicos".

11) Apresentação do Seminário Geral intitulado "Introdução aos compostos magnéticos moleculares", em 06/07/2012, para a banca e os alunos da pós-graduação deste Instituto.

12) Convidada pelo Prof. Marco Aurélio Cebim para lecionar a aula de Introdução a Química de Coordenação para a turma do 1º ano do curso de bacharelado em química, no dia 31 de julho de 2012.

13) Apresentação do Seminário intitulado "*Luminescence of Lanthanides Complexes*", em 06/12/2012, para o Grupo de Pesquisa Lahti, sob a coordenação do Prof. Dr. Paul Martin Lahti, *University of Massachusetts* - UMass Amherst - USA.

14) Participação na comissão de avaliação da segunda fase do XXV Congresso de Iniciação Científica (CIC), realizado no período de 10 a 12 de novembro de 2013, na cidade de Barra Bonita - SP.

6. TRABALHOS PUBLICADOS

1. CORBI, P. P.; **CAGNIN, Flávia**; MASSABNI, A. C. Synthesis and characterization of a platinum(II) complex with N-acetyl-L-cysteine. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 62, p. 2764-2771, 2009.

2. CORBI, P. P.; **CAGNIN, Flávia**; Massabni, A. C. . Chemical and spectroscopic studies of a new palladium(II) complex with N-acetyl-L-cysteine. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 61, p. 3666-3673, 2008.

3. CORBI, P. P.; **CAGNIN, Flávia**; SABEH, Lilian P. B.; MASSABNI, A. C.; COSTA-NETO, C. M. Synthesis, spectroscopic characterization and biological studies of a new palladium(II) complex with methionine sulfoxide. **Spectrochimica Acta. Part A, Molecular Spectroscopy**, v. 66, p. 1171-1174, 2007.

4. CORBI, P. P.; CASTELLANO, E. E; **CAGNIN, Flávia**; MASSABNI, A. C. Crystal structure and infrared analysis of a trinuclear platinum(II) complex with cysteine. **Journal of Chemical Crystallography**, v. 37, p. 91-95, 2007.

5. **CAGNIN, F.**; DAVOLOS, M. R.; CASTELLANO, E. E. Synthesis and structural characterization of a new polymeric zinc(II) complex with thiophene-2-carboxylic acid, **Journal of Coordination Chemistry** v. 63, 13, p. 2278-2285, 2010.

6. **CAGNIN, F.**; DAVOLOS, M. R.; CASTELLANO, E. E. A polymeric europium complex with the ligand thiophene-2-carboxylic acid: Synthesis, structural and spectroscopic characterization. **Polyhedron**, v. 67, p. 65-72, jan. 2014.

7. RESUMOS EXPANDIDOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

- BIZARI, M.; DAVOLOS, M.R.; CEBIM, M.A.; PASQUALOTTO, S.; **CAGNIN, Flávia**. Estudo das interações do filtro orgânico Uvinul A plus com zinco(II) para obtenção de filtros solares híbridos. In: XX Congresso de Iniciação Científica, 2008, São José dos Campos. XX Congresso de Iniciação Científica, CD-ROM, 2009.

8. RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

1. **CAGNIN, Flávia**; CORBI, P. P.; MASSABNI, A.; COSTA-NETO, C. M. Síntese e caracterização de um novo complexo de paládio(II) com atividade sobre células tumorais. In: XVII CIC - Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2005, Araraquara - SP. XVII CIC - CD-ROM, 2005.
2. SABEH, L. P. B.; CORBI, P. P.; **CAGNIN, Flávia**; MASSABNI, A. C.; COSTA-NETO, C. M. Synthesis and biological activity of a new palladium(II) complex with a sulfur-containing amino acid. In: Sociedade Brasileira de Bioquímica e Biologia Molecular - SBBq, 2005, Águas de Lindóia - SP. Livro de resumos da SBBq, 2005.
3. SABEH, L. P. B.; CORBI, P. P.; **CAGNIN, Flávia**; MASSABNI, A.; COSTA-NETO, C. M. Synthesis and biological activity of a new palladium(II) complex with a sulfur-containing amino acid. In: 5th International Congress of Pharmaceutical Sciences, 2005, Ribeirão Preto - SP. Abstract book from the 5th CIFARP, 2005.

4. **CAGNIN, Flávia**; MASSABNI, A. C.; CORBI, P. P.; CASTELLANO, E. E. Síntese e caracterização de um novo complexo trinuclear de platina(II) cisteína. In: XIV Congresso de Iniciação científica da UFSCar, 2006, São Carlos - SP. Livro de Resumos XIV CIC - UFSCar, 2006.
5. **CAGNIN, Flávia**; CORBI, P. P; CASTELLANO, E. E.; MASSABNI, A. C. Síntese e análise cristalográfica de um complexo tetranuclear de paládio(II) com cisteína. In: XV Congresso de Iniciação Científica, 2007, São Carlos - SP. Livro de Resumos do XV CIC - UFSCar, 2007. v. 3. p. 869-869.
6. **CAGNIN, Flávia**; CASTELLANO, E. E.; MASSABNI, A. C.; CORBI, P. P. Estudo cristalográfico de um complexo de paládio(II) com cisteína. In: II Congresso de Iniciação Científica, 2007, Araraquara - SP. II Congresso de Iniciação Científica, CD-ROM, 2007.
7. MARINS, F. A.; MAGDALENA, A.G.; **CAGNIN, Flávia**; ARXER, E.A.; ZANON, D.A.V. QUIMICANA - Ciência regionalizada e aplicada ao Ensino Médio de uma escola pública. In: V Evento de Educação em Química, 2007, Araraquara - SP. V Evento de Educação em Química, CD-ROM, 2007.
8. **CAGNIN, Flávia**; CASTELLANO, E. E.; DAVOLOS, M.R. Synthesis and characterization of a zinc complex with thiophene 2-carboxylic acid. In: 14° Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (BMIC2008), and 1° Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry, (LABIC2008), 2008, Foz do Iguaçu - PR. Abstracts book 14° Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (BMIC2008), AND 1° Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry, (LABIC2008), 2008. v. 14. p. 313.
9. ADATI, R.D.; **CAGNIN, Flávia**; DAVOLOS, M.R.; JAFELICCI Jr., M. Evidências de um novo complexo β -dicetonato com luminescência intensa de Eu^{3+} com tenoiltrifluoracetona (tta) e ácido tiofeno-2-carboxílico (α -tpc). In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza - CE. Livro de

resumos 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009. v. 32. p. 75.

10. **CAGNIN, Flávia**; DAVOLOS, M.R.; CASTELLANO, E. E. Estudo da fotoluminescência de um complexo polimérico de Eu(III) com ácido tiofeno 2-carboxílico. In: 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza, CE. Livro de resumos 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009. v. 32. p. 102.
11. ADATI, R.D.; **CAGNIN, Flávia**; 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: 17^o Encontro Regional da SBQ, 2009, Araraquara. Livro de resumos 17^o Encontro da SBQ-Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti, Bioenergia, 2009. v. 17. p. QI-15.
12. DONEGÁ, F.P., **CAGNIN, Flávia**., DAVOLOS, M.R. XXII CIC - Congresso de Iniciação Científica - UNESP 2010 (Araraquara, 29 e 30/09). Apresentação de painel. Síntese e caracterização do complexo de Eu³⁺ com o ligante ácido mandélico, CD-ROM, 2010.
13. **CAGNIN, Flávia**; DAVOLOS, M.R. *New Luminescent Zinc(II) and Europium(III) heterobimetallic complex with thiophene 2-carboxylic acid*. Livro de resumos do *IVth International Conference on Molecular Materials - MOLMAT 2010*, realizado em Montpellier - França, 5-8 julho, 2010.
14. ADATI, R.A.; **CAGNIN, Flávia**; DAVOLOS, M.R. *Spectroscopic studies of a new luminescent Eu(III) complex with 2- thenoyltrifluoroacetone and thiophene 2-carboxylic acid*. Livro de resumos do *IVth International Conference on Molecular Materials MOLMAT 2010*, realizado em Montpellier - França, 5-8 julho, 2010.
15. **CAGNIN, Flávia**; CEBIM, M.A.; OLIVEIRA, H.H.S.; DAVOLOS, M. R. 33^a RASBQ - Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química 2010 (Águas de Lindóia, 28 -

31/05/2010). Investigação das propriedades de cintilação do complexo de Eu(III) com o ligante ácido tiofeno-2-carboxílico.

- 16.** ADATI, R.D.; **CAGNIN, Flávia**; DAVOLOS, M.R.; JAFELICCI JR., M. 33^a RASBQ - Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química 2010 (Águas de Lindóia, 28 - 31/05/2010). Investigação das propriedades espectroscópicas de um novo complexo de Eu(III) contendo ligantes tenoiltrifluoracetona (tta) e ácido tiofeno-2-carboxílico (α -tpc).
- 17.** **CAGNIN, Flávia**; CEBIM, M.A.; OLIVEIRA, H.H.S.; DAVOLOS, M.R. *Thermal extinction of the scintillation of a Eu³⁺ polymeric inorganic complex*. Livro de resumos do *International Conference on Luminescence 2011-16th ICL*, Ann Harbor, Michigan – USA, 26 junho a 1 de julho de 2011.
- 18.** **CAGNIN, Flávia**; DAVOLOS, M.R.; CASTELLANO, E. E. *Synthesis and characterization of a new thulium complex with thiophene-2-carboxylic acid*. Livro de resumos do *Rare Earth Conference 2011- 26th RERC*, Santa Fé, Novo México – USA, 19 a 23 de junho de 2011.
- 19.** CEBIM, M.A.; OLIVEIRA, H.H.S.; **CAGNIN, Flávia**; BARELLI, N.; DAVOLOS, M. R. 34^a RASBQ – Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizada no período de 23 a 26 de maio de 2011, na cidade de Florianópolis, SC – Brasil. Sistema para medidas de extinção térmica da cintilação e comparação entre a supressão por temperatura em compostos inorgânicos.
- 20.** DONEGÁ, F.P.; **CAGNIN, Flávia**; DAVOLOS, M.R. 18^o Encontro da SBQ – Interior Paulista Waldemar Saffioti - São José do Rio Preto-SP, 6 a 8 de novembro, 2011 – PREMIAÇÃO – melhor trabalho na seção de Química Inorgânica. Síntese e caracterização de complexos de Eu³⁺ e Gd³⁺ com o ligante ácido 3-piridinocarboxílico.
- 21.** DONEGÁ, F.P.; **CAGNIN, Flávia**; DAVOLOS, M.R. XXIII CIC - Congresso de Iniciação Científica-(1^a fase). Araraquara-SP, 18 a 19 outubro, 2011. Nova

síntese e caracterização de complexos de Eu^{3+} e de Gd^{3+} com o ligante ácido-hidroxi-2-fenil acético – Trabalho selecionado para a 2ª fase do congresso.

22.DONEGÁ, F.P.; CAGNIN, Flávia; DAVOLOS, M.R. XXIII CIC - Congresso de Iniciação Científica - (2ª fase). São Pedro-SP, 30 de outubro – 01 de novembro, 2011– PREMIAÇÃO – melhor trabalho na seção de Química. Nova síntese e caracterização de complexos de Eu^{3+} e de Gd^{3+} com o ligante ácido-hidroxi-2-fenil acético.

23.DONEGÁ, F.P.; CAGNIN, Flávia; DAVOLOS, M.R. 35ª RASBQ - Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química 2012, (Águas de Lindóia, 28 - 31/05/2010). Estudos dos danos causados pela radiação X no complexo de Eu^{3+} com o ligante ácido 3-piridinocarboxílico - painel selecionado como melhor trabalho na seção de química inorgânica.

24.CAGNIN, Flávia; DAVOLOS, M.R. 35ª RASBQ - Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química 2012, (Águas de Lindóia, 28 - 31/05/2010). Investigação do efeito da concentração do íon emissor na intensidade de luminescência de complexos heterobimetálicos de $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$.

25.JAFELICCI F.D.; CAGNIN, Flávia; DAVOLOS M.R. RASBQ – Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizada no período de 28 a 31 de maio de 2012, na cidade de Águas de Lindóia, SP – Brasil. Comparação da luminescência entre complexos beta-dicetonatos: neutro com água e iônico com para-aminobenzoato.

26.CAGNIN, Flávia; LAHTI, P.M.; DAVOLOS M.R. 36ª RASBQ – Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizada no período de 25 a 28 de maio de 2013, na cidade de Águas de Lindóia, SP – Brasil. Efeito da concentração do íon emissor nos espectros eletrônicos de absorção, luminescência e ressonância paramagnética em complexos heterobimetálicos de $\text{Tb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$.

27.SARMIENTO, C.V.; NOVAK, M.A.; CAGNIN, Flávia, DAVOLOS, M.R. XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, realizado no período de 13

a 17 de maio de 2013, na cidade de Águas de Lindóia, SP – Brasil. Lantanides Building Blocks for Highly Anisotropic Molecular Nanomagnets.

28. DONEGÁ, F.P.; **CAGNIN, Flávia**; DAVOLOS, M.R. XXV Congresso de Iniciação Científica (CIC), realizado no período de 24 a 26 de setembro de 2013, na cidade de Araraquara - SP. Estudo dos parâmetros espectroscópicos do complexo de európio com o ligante ácido 3-piridinocarboxílico.

29. JAFELICCI, F.D.; **CAGNIN, Flávia**; STUCCHI, E.B. 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizada no período de 26 a 29 de maio de 2014, na cidade de Águas de Lindóia, SP – Brasil. Estudo das propriedades luminescentes dos complexos de Eu^{3+} e Gd^{3+} com o ligante ácido tianafteno-2-carboxílico

30. **CAGNIN, Flávia**; CEBIM, M.A.; LAHTI, P.M.; DAVOLOS M.R. 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, ICL2014, 13-18 July, 2014 Wroclaw, Polônia. *Spectroscopic studies of a new series of heterobimetallic Eu^{3+} and Dy^{3+} with thiophene 2- carboxylic acid.*

9. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS E APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS

1. 36ª RASBQ – Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química 2013. Efeito da concentração do íon emissor nos espectros eletrônicos de absorção, luminescência e ressonância paramagnética em complexos heterobimetálicos de $\text{Tb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ (Congresso).
2. 35ª RASBQ - Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química 2012. Investigação do efeito da concentração do íon emissor na intensidade de luminescência de complexos heterobimetálicos de $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ (Congresso).
3. 16th ICL - International Conference on Luminescence 2011-Ann Harbor, Michigan – USA. *Thermal extinction of the scintillation of a Eu^{3+} polymeric inorganic complex* (Congresso).

4. 26th RERC - Rare Earth Conference 2011-, Santa Fé, Novo México – USA. *Synthesis and characterization of a new thulium complex with thiophene-2-carboxylic acid* (Congresso).
5. IVth MOLMAT 2010 - *International Conference on Molecular Materials*, Montpellier - França. *New Luminescent Zinc(II) and Europium(III) heterobimetallic complex with thiophene 2-carboxylic acid* (Congresso).
6. IVth MOLMAT 2010 - *International Conference on Molecular Materials*, Montpellier - França *Spectroscopic studies of a new luminescent Eu(III) complex with 2- thenoyltrifluoroacetone and thiophene 2-carboxylic acid* (Congresso).
7. 33^a RASBQ - Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química 2010 *Investigação das propriedades de cintilação do complexo de Eu(III) com o ligante ácido tiofeno-2-carboxílico* (Congresso).
8. 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. *Estudo da fotoluminescência de um complexo polimérico de Eu(III) com ácido tiofeno-2-carboxílico*. 2009 (Congresso).
9. 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. *Evidências de um novo complexo β-dicetonato com luminescência intensa de Eu³⁺ com tenoiltrifluoroacetona (tta) e ácido tiofeno-2-carboxílico (α-tpc)*. 2009. (Congresso).
10. 14^o Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, (BMIC2008), And 1^o Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry, (LABIC2008). *Synthesis and characterization of a zinc complex with thiophene 2-carboxylic acid*. 2008. (Congresso).
11. XV Congresso de Iniciação Científica - UFSCar. *Síntese e análise cristalográfica de um complexo de paládio(II) com cisteína*. 2007. (Congresso).
12. V Evento de Educação em Química - EVEQ. *QUIMICANA Ciência regionalizada e aplicada no Ensino Médio de uma Escola Pública*. 2007. (Congresso).
13. II Congresso de Iniciação Científica - UNIARA. *Estudo cristalográfico de um*

- complexo de paládio(II) com cisteína. 2007. (Congresso).
- 14.XIV Congresso de Iniciação Científica - UFSCar. Síntese e caracterização de um novo complexo de platina(II) com cisteína. 2006. (Congresso).
 - 15.XXXVI Semana da Química - UNESP. Química Medicinal. 2006. (Congresso).
 - 16.Encontros Técnicos e Regionais - CRQ IV Região. 2006. (Encontro).
 - 17.XXV Escola de Verão em Química - UFSCar. Planejamento, síntese e avaliação farmacológica de novos protótipos de fármacos. 2005. (Congresso).
 - 18.XXXV Semana da Química - UNESP. Biotecnologia e química medicinal no combate às doenças tropicais. 2005. (Congresso).
 - 19.XXXV Semana da Química - UNESP. Tópicos de química medicinal. 2005. (Congresso).
 - 20.XVII Congresso de Iniciação Científica - UNESP. Síntese e caracterização de um novo complexo de paládio(II) com atividades contra células tumorais. 2005. (Congresso).
 - 21.Evento de Ensino em Química - EVEQ - UNESP. 2004. (Congresso).
 - 22.13° Brazilian Inorganic Chemistry Meeting - USP. BMIC. 2004. (Congresso).
 - 23.XXXIV Semana da Química - UNESP. Biotecnologia Anaeróbia no tratamento de Resíduos Químicos. 2004. (Congresso).
 - 24.XXXIV Semana da Química - UNESP. Florais de Bach. 2004. (Congresso).
 - 25.XXXIV Semana da Química - UNESP. Saneamento ambiental: água, esgoto e meio ambiental. 2004. (Congresso).

Dedico este trabalho aos meus pais, Nivaldo e Sueli, que se não fosse por eles, eu não seria... Ao meu querido e amado esposo Júnior, que sempre me apoiou e especialmente a esta pequena, que está a se desenvolver dia após dia!

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela saúde e disposição que Ele me tem dado dia após dia na realização deste trabalho. Agradeço também à minha orientadora Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos, a quem passei horas e horas conversando sobre ciência e os mais variados assuntos da vida, um exemplo de pessoa a ser seguido. Aos amigos do grupo: Andreza e Josi ambas por terem feito contribuições expressivas no desenvolvimento deste trabalho, colocando suas opiniões e sugestões sinceras e por sempre me estenderem a mão, nas horas boas e difíceis ao longo desses anos; João, Gustavo, Higor, Luís, as Fernandas, Fred, Vagner, Luis Carlos e demais alunos pela convivência agradável de sempre. Agradeço ao grupo do Prof. Paul M. Lahti, pela recepção e acolhimento na *University of Massachusetts* (UMass - Amherst), durante o tempo em que estive por lá.

Aos "amigos de sempre" Aroldo, Renata, Jorge, Rafael, Meri (em especial, pela ajuda enorme na impressão dos volumes) e tantos outros pelas horas agradáveis que passamos juntos. Agradeço aos técnicos e todas as pessoas que trabalharam em prol desse trabalho. Em especial, agradeço à doutoranda do Departamento de Química Analítica Lilian Torquato, pelas horas dedicadas em função das minhas análises térmicas.

Nas horas boas ou difíceis como é importante saber que se pode contar com a família! Agradeço imensamente aos meus pais, que me ensinaram as primícias da vida. Meus irmãos e cunhados pela convivência constante sempre que temos uma "brecha", os meus sobrinhos, que muitas vezes foram para mim como bálsamo, pela ingenuidade e alegria que só as crianças podem oferecer e maiormente ao meu "Maridão", um porto seguro que sempre me apoiou, impulsionou e me orientou nas minhas decisões mais difíceis!

Agradeço também a você, que é o motivo pelo qual escrevo este trabalho!!

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

Daquilo que eu sei

Daquilo que eu sei
Nem tudo me deu clareza
Nem tudo foi permitido
Nem tudo me deu certeza...

Daquilo que eu sei
Nem tudo foi proibido
Nem tudo me foi possível
Nem tudo foi concebido...

Não fechei os olhos
Não tapei os ouvidos
Cheirei, toquei, provei
Ah...
Eu usei todos os sentidos
Só não lavei as mãos
E é por isso que eu me sinto
Cada vez mais limpo!

(Ivan Lins)

Resumo

Neste trabalho, foram obtidos e caracterizados complexos luminescentes com íons Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) homo e/ou heterobilantanídicos com o ligante ácido tiofeno-2-carboxílico, que atua eficientemente como antena, absorvendo energia e transferindo-a para o íon emissor. A presença do anel tiofênico nos ligantes confere características interessantes, como por exemplo, maior polarizabilidade por conter em sua estrutura um átomo de enxofre. Os complexos foram caracterizados por análise elementar, análise de Ln^{3+} por análise titulométrica com uso de edta, análise térmica, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e DRX, que permitiram propor as estequiometrias $[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e $[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})]$ e que a coordenação se dá pelo modo bidentado. Pelas espectroscopias eletrônica UV-vis, fotoluminescência e de excitação por raios X, foram observadas as transições características dos íons Ln^{3+} envolvidos neste trabalho. São propostos mecanismos de transferência de energia em compostos puros e nos complexos heterobilantanídicos, à partir da elaboração de diagramas de energia, baseados nos resultados de fotoluminescência. Os complexos também tiveram suas propriedades magnéticas investigadas, em alguns casos, pela utilização da técnica de EPR, PPMS e VSM, sendo observado um comportamento predominantemente paramagnético para os complexos. Os complexos foram expostos à radiação ionizante por um tempo prolongado, a fim de verificar o comportamento e estabilidade química desses complexos homo e heterolantanídicos sob radiação ionizante e os resultados mostraram que os complexos são estáveis frente à excitação com raios-X.

PALAVRAS-CHAVE: Lantanídeos, ácido tiofeno-2-carboxílico, complexos heterolantanídicos, luminescência, propriedades magnéticas

Abstract

Monometallic and/or heterobimetallic Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) luminescent complex with thiophen-2-carboxylic acid was investigated. The ligand employed in this work, acts efficiently as antenna, absorbing and transfer energy to the emitter ion. The thiophen ring provides interesting features to the system, like higher polarizability due the sulphur atom. The complex were characterized by elemental analysis, complexometric titrimetry with edta, in order to quantify Ln^{3+} , thermal analysis, FTIR and XRD which allowed propose two different stoichiometries $[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ and $[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})]$ and the coordination of the ligand to the Ln^{3+} occurs through the bidentate coordination mode. By the UV-vis, photoluminescence and X rays spectroscopies, were observed the Ln^{3+} transitions. Energy transfer mechanism were proposed in monometallic and heterobimetallic complexes, from the drafting of the energy diagram, based on results of fotoluminescence. The complex also have the magnetic properties investigated, by the EPR, PPMS and VSM techniques and the results shows a predominantly paramagnetic behavior to the complexes. The complexes were exposure to ionizing radiation during a extended time, in order to verify the chemical stability of the homo and hetero-lanthanide complex forward to ionizing radiation and is observed high stability over X-ray excitation.

KEYWORDS: Lanthanides, thiophen-2-carboxylic acid, hetero-lanthanide complex, luminescence, magnetic properties

Índice de Figuras

Figura 1. Representação gráfica da distribuição radial de probabilidade das funções de ondas hidrogenóides dos orbitais $4f$, $5d$ e $5s$ do cério (COTTON, 2006).....	31
Figura 2. Espectros de emissão de alguns lantanídeos na região do visível e do NIR	32
Figura 3. Desdobramentos dos níveis espectroscópicos a partir das interações dos orbitais f e d (MALTA; CARLOS, 2003 - adaptado).....	32
Figura 4. Diagrama de níveis de energia (Dieke) para alguns íons lantanídeos trivalentes (SERGEY SHUVAEV, et al 2014).	33
Figura 5. Representação esquemática do efeito antena e da luminescência.....	35
Figura 6. Esquema dos processos que podem ocorrer na sensibilização via antena na luminescência de lantanídeos (S: estado singlete, T: estado triplete, Abs: absorção de energia, ic: conversão interna, Fluo: fluorescência, Fosfo: fosforescência, isc: cruzamento intersistema, ILCT: transferência de carga intraligante, MLCT: transferência de carga metal-ligante, LMCT transferência de carga ligante-metal).	36
Figura 7. Mecanismo de cintilação para compostos inorgânicos. Mediante excitação de alta energia, deslocam-se elétrons do caroço (<i>core</i>).....	38
Figura 8. Mecanismos de cintilação para moléculas orgânicas.....	39
Figura 9. Esquema representativo do processo de supressão térmica da luminescência	40
Figura 10. Supressão da luminescência por mecanismo multi-fônon	41
Figura 11. Esquemas de possíveis processos de supressão da luminescência por concentração. (a) migração da energia de excitação pelos centros emissores até encontrar um aniquilador da luminescência (círculo preto) e (b) processo de transferência de energia por relaxação cruzada entre dois centros luminescentes.	43
Figura 12. Espectro de emissão do composto de európio puro e em compostos mistos (a). Diagrama de transferência de energia proposto pelos autores.	45
Figura 13. Fórmula estrutural do ligante ácido 2,2-difênico (a). Cadeia polimérica 1D dos complexos contendo apenas um íon lantanídeo (b) e comparativo entre os espectros de emissão do complexo puro de európio (preto) e o complexo com composição 2% Eu^{3+} : 98% Tb^{3+}	46
Figura 14. Espectros de emissão dos compostos à temperatura ambiente, adquiridos com $\lambda_{\text{exc}} = 320\text{nm}$	47
Figura 15. Fórmula estrutural do ligante ácido 4-(di(piridinico-2-il)amino)benzóico (a); espectros de emissão adquiridos com $\lambda_{\text{exc}} = 355\text{nm}$, à temperatura ambiente para os complexos de Eu^{3+} (vermelho), Tb^{3+} (verde) e heterobimetálico (preto) (b). ..	48
Figura 16. (a) Espectro de emissão do complexo na composição 10% Eu^{3+} e 90% Tb^{3+} registrado entre 14 e 300K ($\lambda_{\text{exc}} = 360\text{nm}$). (b) Dependência da temperatura das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	49
Figura 17. Estrutura molecular do ácido tiofeno 2-carboxílico e do seu isômero ácido tiofeno 3-carboxílico	59
Figura 18. Curva de titulação do ligante ácido tiofeno 2-carboxílico	60
Figura 19. Desprotonação do ligante ácido tiofeno 2-carboxílico.....	60
Figura 20. Projeção ORTEP da estrutura do complexo de Eu(III) com o ligante $\alpha\text{-tpc}$	67
Figura 21. Análise térmica do complexo $[\text{Eu}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.	68
Figura 22. Análise térmica do complexo $[\text{Gd}_{50\%}\text{Eu}_{50\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.	68
Figura 23. Análise térmica do complexo $[\text{Gd}_{75\%}\text{Eu}_{25\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.	68
Figura 24. Análise térmica do complexo $[\text{Gd}_{90\%}\text{Eu}_{10\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.	69

Figura 25. Análise térmica do complexo $[\text{Gd}_{95\%}\text{Eu}_{5\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.	69
Figura 26. Análise térmica do complexo $[\text{Gd}_{99\%}\text{Eu}_{1\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.	69
Figura 27. Análise térmica do complexo $[\text{Tb}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.	70
Figura 28. Análise térmica do complexo $[\text{Gd}_{50\%}\text{Tb}_{50\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.	70
Figura 29. Análise térmica do complexo $[\text{Gd}_{75\%}\text{Tb}_{25\%}(\alpha\text{-tpc})_4]$ e atribuições dos eventos térmicos.	70
Figura 30. Análise térmica do complexo $[\text{Gd}_{90\%}\text{Tb}_{10\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.	71
Figura 31. Análise térmica do complexo $[\text{Gd}_{95\%}\text{Tb}_{5\%}(\alpha\text{-tpc})_4]$ e atribuições dos eventos térmicos.	71
Figura 32. Análise térmica do complexo $[\text{Gd}_{99\%}\text{Tb}_{1\%}(\alpha\text{-tpc})_4]$ e atribuições dos eventos térmicos.	71
Figura 33. Análise térmica do complexo $[\text{Eu}_{10\%}\text{Dy}_{90\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.	72
Figura 34. Análise térmica do complexo $[\text{Eu}_{25\%}\text{Dy}_{75\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.	72
Figura 35. Análise térmica do complexo $[\text{Eu}_{50\%}\text{Dy}_{50\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.	72
Figura 36. Análise térmica do complexo $[\text{Eu}_{75\%}\text{Dy}_{25\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.	73
Figura 37. Análise térmica do complexo $[\text{Eu}_{90\%}\text{Dy}_{10\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.	73
Figura 38. Análise térmica do complexo $[\text{Tb}_{10\%}\text{Dy}_{90\%}(\alpha\text{-tpc})_4]$ e atribuições dos eventos térmicos.	74
Figura 39. Análise térmica do complexo $[\text{Tb}_{25\%}\text{Dy}_{75\%}(\alpha\text{-tpc})_4]$ e atribuições dos eventos térmicos.	74
Figura 40. Análise térmica do complexo $[\text{Tb}_{50\%}\text{Dy}_{50\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.	74
Figura 41. Análise térmica do complexo $[\text{Tb}_{75\%}\text{Dy}_{25\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.	75
Figura 42. Análise térmica do complexo $[\text{Tb}_{90\%}\text{Dy}_{10\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.	75
Figura 43. Análise térmica do complexo $[\text{Gd}_{25\%}\text{Dy}_{75\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.	76
Figura 44. Análise térmica do complexo $[\text{Gd}_{50\%}\text{Dy}_{50\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.	76
Figura 45. Análise térmica do complexo $[\text{Gd}_{75\%}\text{Dy}_{25\%}(\alpha\text{-tpc})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ e atribuições dos eventos térmicos.	76
Figura 46. Análise térmica do complexo $[\text{Gd}_{90\%}\text{Dy}_{10\%}(\alpha\text{-tpc})_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}]$ e atribuições dos eventos térmicos.	77
Figura 47. Modos vibracionais possíveis para o ânion carboxilato.	85
Figura 48. Espectros vibracionais na região do infravermelho do ligante protonado e do sal do ligante.	89
Figura 49. Espectros vibracionais na região do infravermelho para a série de complexos de $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$	91
Figura 50. Espectros vibracionais na região do infravermelho para a série de complexos de $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$	93

Figura 51. Espectros vibracionais na região do infravermelho para a série de complexos de $\text{Eu}^{3+}:\text{Dy}^{3+}$	95
Figura 52. Espectros vibracionais na região do infravermelho para a série de complexos de $\text{Tb}^{3+}:\text{Dy}^{3+}$	97
Figura 53. Espectros vibracionais na região do infravermelho para a série de complexos de $\text{Gd}^{3+}:\text{Dy}^{3+}$	99
Figura 54. Localização dos orbitais HOMO e LUMO do ligante ácido tiofeno-2-carboxílico obtida teoricamente pelo método MOPAC	100
Figura 55. Espectros de absorção eletrônica UV-Vis dos complexos heterobimetálicos de Eu^{3+} e Gd^{3+}	101
Figura 56. Espectros de absorção eletrônica UV-Vis dos complexos heterobimetálicos de Tb^{3+} e Gd^{3+}	102
Figura 57. Espectros de absorção eletrônica UV-Vis dos complexos heterobimetálicos de Eu^{3+} e Dy^{3+}	103
Figura 58. Espectros de absorção eletrônica UV-Vis dos complexos heterobimetálicos de Tb^{3+} e Dy^{3+}	104
Figura 59. Espectros de absorção eletrônica UV-Vis dos complexos heterobimetálicos de Gd^{3+} e Dy^{3+}	105
Figura 60. Espectro de emissão do complexo homólogo de Gd(III) com o ligante $\alpha\text{-tpc}$, obtido a $\approx 77\text{ K}$, fixando $\lambda_{\text{ex}} = 320$. As linhas finas ao redor de 612, 650 e 700 nm são atribuídas a presença de impurezas de Eu(III) no Gd_2O_3 utilizado	106
Figura 61. Espectros de excitação da série dos complexos de Eu^{3+} com λ_{em} fixado na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} e $T \cong 77\text{ K}$	109
Figura 62. Espectros de emissão da série dos complexos de Eu^{3+} adquiridos com λ_{ex} fixado no ligante e $T \cong 77\text{ K}$ (a). Destaque à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (b).	109
Figura 63. Curvas de decaimento do nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} (a). Gráfico com os tempos de vida da série $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ (b)	114
Figura 64. Mecanismo de absorção / transferência de energia / emissão proposto para os complexos da série de $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$	115
Figura 65. Diagrama de coordenadas de cor CIE para os complexos da série $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ e valores das coordenadas x e y para todos os complexos da série.	116
Figura 66. Espectros de excitação da série dos complexos de Tb^{3+} adquiridos com λ_{em} fixado na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do íon Tb^{3+} e $T \cong 77\text{ K}$ (a). Transições intraconfiguracionais do íon Tb^{3+} (b).	118
Figura 67. Espectros de emissão da série dos complexos de Tb^{3+} adquiridos com λ_{ex} fixado no ligante e $T \cong 77\text{ K}$	118
Figura 68. Curvas de decaimento do nível emissor $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} (a). Gráfico com os tempos de vida da série Gd/Tb	119
Figura 69. Diagrama de coordenadas de cor CIE para os complexos da série $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ e valores das coordenadas x e y para todos os complexos da série.	120
Figura 70. Mecanismo de absorção / transferência / emissão proposto para os complexos da série de $\text{Tb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$	121
Figura 71. Espectros de excitação registrados à baixa temperatura ($\cong 77\text{ K}$) de série $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$	123
Figura 72. Espectros de emissão registrados à baixa temperatura ($\cong 77\text{ K}$) de série $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$	124
Figura 73. Curvas de decaimento do nível emissor $^5\text{D}_0$ com (a) $\lambda_{\text{exc}} =$ ligante e $\lambda_{\text{em}} = 612\text{ nm}$ e (b) $\lambda_{\text{exc}} = 394\text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 612\text{ nm}$ e (c) comparação dos tempos de vida obtidos nas diferentes condições.	125
Figura 74. Diagrama de coordenadas de cor CIE para os complexos da série $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ e valores das coordenadas x e y para todos os complexos da série.	126

Figura 75. Mecanismo de absorção / transferência / emissão proposto para os complexos da série de $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$	127
Figura 76. Espectros de excitação da série $\text{Tb}^{3+}:\text{Dy}^{3+}$ com $\lambda_{\text{em}} {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ do íon Tb^{3+} e $T \cong 77\text{K}$	129
Figura 77. Espectros de emissão da série $\text{Tb}^{3+}:\text{Dy}^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} =$ transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante e $T=77\text{K}$	129
Figura 78. Curvas de decaimento do nível emissor ${}^5\text{D}_4$ com (a) $\lambda_{\text{exc}} = 300\text{nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 545\text{nm}$ e (b) valores de tempo de decaimento VS aumento da concentração de íon Tb^{3+}	130
Figura 79. Diagrama de coordenadas de cor CIE para os complexos da série $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ e valores das coordenadas x e y para todos os complexos da série.	131
Figura 80. Mecanismo de absorção / transferência / emissão proposto para os complexos da série de $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$	132
Figura 81. Espectros de excitação adquiridos com λ_{em} fixados na transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (575 nm) e $T=77\text{K}$	133
Figura 82. Espectros de emissão da série de Dy/Gd adquiridos fixando λ_{exc} na transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante $T=77\text{K}$	133
Figura 83. Curvas de decaimento do nível emissor ${}^4\text{F}_{9/2}$ com (a) $\lambda_{\text{exc}} = 300\text{nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 575\text{nm}$ e (b) valores de tempo de decaimento vs aumento da concentração de íon Gd^{3+}	134
Figura 84. Diagrama de coordenadas de cor CIE para os complexos da série $\text{Gd}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ e valores das coordenadas x e y para todos os complexos da série.	135
Figura 85. Mecanismo de absorção / transferência / emissão proposto para os complexos da série de $\text{Gd}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$	136
Figura 86. Perfis de emissão dos compostos da série de Eu^{3+} utilizando radiação ionizante como fonte de excitação em diferentes tempos da medida.	137
Figura 87. Perfis de emissão dos compostos da série de Tb^{3+} utilizando radiação ionizante como fonte de excitação em diferentes tempos da medida.	139
Figura 88. (a) Perfil de emissão dos complexos quando excitados por raios X e (b) intensidade integrada das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} e ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ do íon Dy^{3+} e a razão entre elas.	140
Figura 89. (a) Perfil de emissão dos complexos da série $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ quando excitados por raios X e (b) intensidade integrada do espectro.	141
Figura 90. (a) Perfil de emissão dos complexos da série $\text{Gd}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ quando excitados por raios X e (b) intensidade integrada do espectro.	142
Figura 91. Influência da radiação ionizante na emissão dos complexos da série de $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ nos primeiros 300 minutos de medida e após 15 horas sem incidência de radiação ionizante (a) e perfil e porcentagem (b)	143
Figura 92. Influência da radiação ionizante na emissão dos complexos da série de $\text{Tb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ nos primeiros 300 minutos de medida e após 15 horas sem incidência de radiação ionizante (a) e perfil e porcentagem (b)	144
Figura 93. Influência da radiação ionizante na emissão dos complexos da série de $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ nos primeiros 300 minutos de medida e após 15 horas sem incidência de radiação ionizante (a) e perfil e porcentagem (b)	145
Figura 94. Padrão magnético característico das curvas de susceptibilidade magnética vs temperatura	146
Figura 95. Curvas de $\chi_{\text{M}}T$ vs T (a) até 300K e destaque da curva $\chi_{\text{M}}T$ vs T , no intervalo de 2 a 80K e $1/\chi_{\text{M}}$ vs T (b), adquiridas com 1000 Oe.	147
Figura 96. Curvas de $\chi_{\text{M}}T$ vs T (a), χ_{M} vs T e $1/\chi_{\text{M}}$ vs T (b) e μ_{B} vs B (c) para o complexo puro de Tb^{3+}	148
Figura 97. Curvas de $\chi_{\text{M}}T$ vs T (a), χ_{M} vs T e $1/\chi_{\text{M}}$ vs T (b) e μ_{B} vs B (c) para o complexo puro de Gd^{3+}	149

Figura 98. Curvas de $\chi_M T$ vs T (a), χ_M vs T e $1/\chi_M$ vs T (b) e μ_B vs B (c) para o complexo puro de Dy^{3+}	150
Figura 99. Curvas de $\chi_M T$ vs T para os complexos puros de Tb^{3+} , Gd^{3+} e Dy^{3+}	151
Figura 100. Padrão magnético característico das curvas de magnetização vs campo magnético aplicado.....	153
Figura 101. Curvas de magnetização vs campo magnético aplicado (a) e variação da suscetibilidade magnética na série de complexos de $Eu^{3+}:Gd^{3+}$ (b).....	154
Figura 102. Curvas de magnetização vs campo magnético aplicado (a) e variação da suscetibilidade magnética na série de complexos de $Tb^{3+}:Gd^{3+}$ (b).....	154
Figura 103. Curvas de magnetização vs campo magnético aplicado (a) e variação da suscetibilidade magnética na série de complexos de $Eu^{3+}:Dy^{3+}$ (b).....	155
Figura 104. Curvas de magnetização vs campo magnético aplicado (a) e variação da suscetibilidade magnética na série de complexos de $Tb^{3+}:Dy^{3+}$ (b).....	155
Figura 105. Curvas de magnetização vs campo magnético aplicado (a) e variação da suscetibilidade magnética na série de complexos de $Gd^{3+}:Dy^{3+}$ (b).....	156
Figura 106. (a) Um elétron pode se "mover" a partir da emissão ou absorção de energia de um fóton na região do micro-ondas. (b) Sinal referente à absorção de energia e a derivada referente ao espectro de EPR.	158
Figura 107. Espectros de EPR para a série de $Eu^{3+}:Gd^{3+}$ e os valores da constante g para os complexos.....	161
Figura 108. Espectros de EPR para a série de $Tb^{3+}:Gd^{3+}$ e os valores da constante g para os complexos.....	162
Figura 109. Esquema do posicionamento das amostras na forma de monocristais na aquisição dos espectros de EPR.....	163
Figura 110. Espectros de EPR de monocristal do complexo na proporção 50% Tb^{3+} :50% Gd^{3+} em diferentes orientações e estudo da variação dos valores da constante g para os complexos em consequência da variação do ângulo.....	163
Figura 111. Espectros de EPR de monocristal do complexo na proporção 25% Tb^{3+} :75% Gd^{3+} em diferentes orientações estudo da variação dos valores da constante g para os complexos em consequência da variação do ângulo	164
Figura 112. Espectros de EPR de monocristal do complexo na proporção 10% Tb^{3+} :90% Gd^{3+} em diferentes orientações estudo da variação dos valores da constante g para os complexos em consequência da variação do ângulo	164
Figura 113. Espectros de EPR para a composição 50% Dy^{3+} :50% Gd^{3+} em comparação com o espectro de EPR do complexo de Gd^{3+} puro e o valor da constante g para o complexo.	166

Índice de Tabelas

Tabela 1. Ilustração do <i>gap</i> de energia com relação à supressão da luminescência de Ln^{3+} por vibrações de alta energia. As amostras são soluções diluídas de percloratos e trifalatos à temperatura ambiente.	42
Tabela 2. Reagentes utilizados	54
Tabela 3. Resumo das amostras obtidas e caracterizações realizadas	64
Tabela 4. Resultados de análise elementar (CHN) experimental e calculada e quantificação de Ln^{3+} presente nos complexos por titulação com edta	66
Tabela 5. Atribuições dos picos de difração de raios X do pó da série de $\text{Eu}^{3+} : \text{Gd}^{3+}$	79
Tabela 6. Atribuições dos picos de difração de raios X do pó da série de $\text{Tb}^{3+} : \text{Gd}^{3+}$	80
Tabela 7. Atribuições dos picos de difração de raios X do pó da série de $\text{Eu}^{3+} : \text{Dy}^{3+}$	81
Tabela 8. Atribuições dos picos de difração de raios X do pó da série de $\text{Tb}^{3+} : \text{Dy}^{3+}$	82
Tabela 9. Atribuições dos picos de difração de raios X do pó da série de $\text{Gd}^{3+} : \text{Dy}^{3+}$	83
Tabela 10. Atribuições das bandas provenientes da espectroscopia vibracional na região do infravermelho para o ligante protonado e o sal do ligante	89
Tabela 11. Atribuições das bandas provenientes da espectroscopia vibracional na região do infravermelho para a série de complexos de $\text{Gd}^{3+} : \text{Eu}^{3+}$	90
Tabela 12. Atribuições das bandas provenientes da espectroscopia vibracional na região do infravermelho para a série de complexos de $\text{Gd}^{3+} : \text{Tb}^{3+}$	92
Tabela 13. Principais atribuições dos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos complexos da série de Dy^{3+} e Eu^{3+}	94
Tabela 14. Principais atribuições dos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos complexos da série de Dy^{3+} e Tb^{3+}	96
Tabela 15. Principais atribuições dos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos complexos da série de Dy^{3+} e Gd^{3+}	98
Tabela 16. Parâmetros espectroscópicos de Judd-Ofelt, tempo de vida, taxas de transferência e eficiência quântica.	112
Tabela 17. Valores de $\chi_{\text{M}}T$ para os lantanídeos	152
Tabela 18. Valores de susceptibilidade magnética (χ) dos complexos	157
Tabela 19. Valores de g para os complexos de série de $\text{Tb}^{3+} : \text{Gd}^{3+}$ nas diferentes orientações.	165

Sumário

Lista de Abreviações	28
I. INTRODUÇÃO	30
I.1. Propriedades dos lantanídeos.....	31
I.3. Processos de transferência de energia em complexos luminescentes.....	34
I.4. Processos de supressão da luminescência	40
I.5. Levantamento bibliográfico e estado da arte	45
II. OBJETIVOS	51
III. EXPERIMENTAL	53
III.1. Reagentes utilizados nas sínteses dos complexos	54
III.2. Técnicas de análise e equipamentos utilizados.....	55
III.2.1. Análise elementar (AE)	55
III.2.2. Titulação complexométrica com edta.....	55
III.2.3. Análise térmica (TG e DTA)	55
III.2.4. Difração de Raios X (DRX)	56
III.2.5. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR).....	56
III.2.6. Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-VIS	56
III.2.7. Espectroscopia de fotoluminescência (PLS)	56
III.2.8. Espectroscopia de emissão com excitação por raios X (XEOL).....	57
III.2.9. Estudo da influência de intensidade de emissão com excitação por raios X (RD)	57
III.2.10. Espectroscopia de paramagnética eletrônica (EPR)	58
III.2.11 Magnetometria de amostra vibrante (VSM).....	58
III.2.12. Medidas magnéticas	58
III.4. Preparação dos complexos.....	59
III.4.1. Estudos preliminares do ligante utilizado.....	59
III.4.2. Síntese dos complexos heterobimetálicos de Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+}) e Gd^{3+}	61
III.4.3. Síntese dos complexos heterobimetálicos de Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+}) e Dy^{3+} ..	61
IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
IV.1. Caracterização Estrutural	65
IV.1.1. Análise elementar e análise titulométrica de Ln^{3+} com edta $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$	65
IV.1.2. Análise Térmica	67

IV.1.3. Difração de Raios X (DRX)	78
IV.2. Caracterização Espectroscópica	84
IV.2.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	84
IV.2.2. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-VIS	100
IV.2.3. Espectroscopia de luminescência	105
IV.2.3.1. Espectroscopia de luminescência da série de complexos $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$	105
IV.2.3.2. Espectroscopia de luminescência da série de complexos $\text{Tb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$	116
IV.2.3.3. Espectroscopia de luminescência da série de complexos $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$	121
IV.2.3.4. Espectroscopia de luminescência da série de complexos $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$	127
IV.2.3.5. Espectroscopia de luminescência da série de complexos $\text{Gd}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$	132
IV.2.4.1. Espectroscopia de emissão com excitação por raios X (<i>X rays Excited Optical Luminescence, XEOL</i>)	136
IV.2.4.2. Investigação do dano causado pela exposição da amostra à radiação ionizante	143
IV.3. Caracterização magnética	146
IV.3.1. Medidas de susceptibilidade magnética (χ)	146
IV.3.2. Medidas de VSM - magnetometria de amostra vibrante	152
IV.3.3. Medidas de EPR - <i>Electron Paramagnetic Resonance</i>	157
IV.3.3.1. Série de complexos Eu^{3+} e Gd^{3+} com o ligante ácido tiofeno 2-carboxílico	159
IV.3.3.2. Série de complexos Tb^{3+} e Gd^{3+} com o ligante ácido tiofeno 2-carboxílico	161
IV.3.3.3. Complexos das séries $\text{Dy}^{3+}:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ e Gd^{3+})	165
V. CONCLUSÕES e PERSPECTIVAS	167
V. 1. Conclusões	168
V. 2. Perspectivas	172

Lista de Abreviações

Ln - lantanídeo

Ln³⁺- lantanídeo trivalente

TR³⁺- terra rara trivalente

α -Htpc - ácido tiofeno 2-carboxílico

α -tpc⁻ - íon tiofeno 2-carboxílico

HOMO - *Highest Occupied Molecular Orbital*

LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

NIR - infravermelho próximo

ILCT - transferência de carga intraligante

MLCT - transferência de carga metal-ligante

LMCT - transferência de carga ligante-metal

UV-Vis - ultravioleta-visível

e⁻/h⁺ - pares elétrons-buracos

S_n (n= 0, 1, 2, 3, ...) - estado singlete

T_n (n= 1, 2, 3, ...) - estado tripleto

Z - número atômico

edta - (ácido diaminoetanotetracético)

TG - análise termogravimétrica

DTA - análise termogravimétrica diferencial

DRX - difração de raios X

FT-IR - espectroscopia vibracional na região do infravermelho

PLS - espectroscopia de fotoluminescência

XEOL - espectroscopia de emissão com excitação por raios X

EPR - espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

VSM - magnetometria da amostra por vibração

Lig - ligante

DE - dipolo elétrico

DM - dipolo magnético

Ω_2 e Ω_4 - parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt

R_{02} - parâmetro de mistura de J

τ - tempo de vida relativo ao decaimento de nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+}

η - eficiência quântica

A_{RAD} - taxas de transferência radiativa

A_{NRAD} - taxas de transferência não-radiativa

A_{TOTAL} - taxas de transferência total

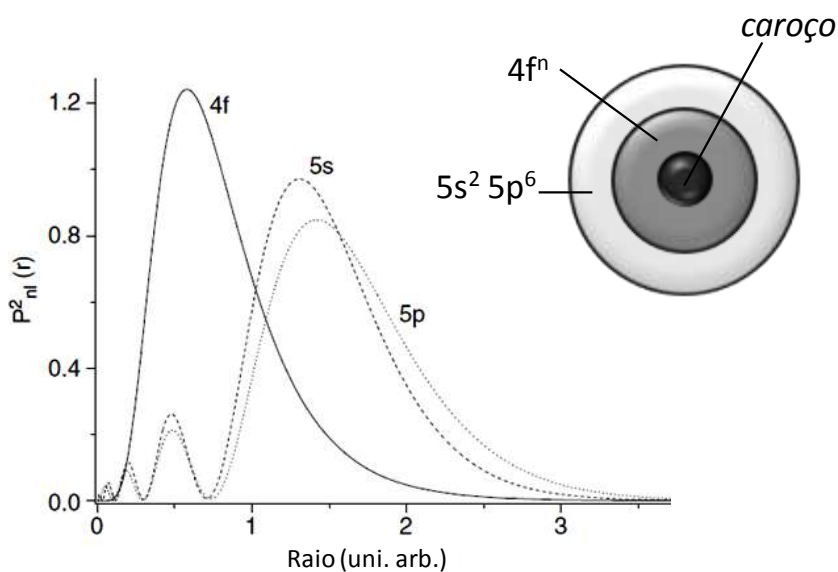
CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*) - coordenadas de cores

I. INTRODUÇÃO

I.1. Propriedades dos lantanídeos

Os lantanídeos (elementos compreendidos do lantânio ao lutécio, (LEIGH, 1990), segundo a IUPAC), têm um papel muito importante no campo da luminescência. No estado fundamental, a configuração eletrônica desses elementos vai desde $4f^0$ até $4f^{14}$. A ocupação dos orbitais $4f$ com o aumento do número atômico não é regular e surgem dois tipos de configurações eletrônicas: $4f^n 5d^1 6s^2$ e $4f^n 6s^2$. Os cátions com número de oxidação III, tanto em lantanídeos quanto em actinídeos, apresentam configurações $4f^n 5d^0 6s^0$ ou $5f^n 6d^0 7s^0$ (HUHEEY, 2008; LEE, 2008). Todos os lantanídeos formam compostos estáveis no estado de oxidação trivalente. Entretanto, os íons com os orbitais f vazios ($4f^0$ - Ce^{4+}) ou semipreenchidos ($4f^7$ - Eu^{2+} , Gd^{3+} e Tb^{4+}) também formam compostos estáveis e têm sua importância. Como os orbitais f são blindados pelas camadas mais externas ($5s^2$ e $5p^6$), Figura 1, estes são considerados orbitais internos (VOGLER; KUNKELY, 2006).

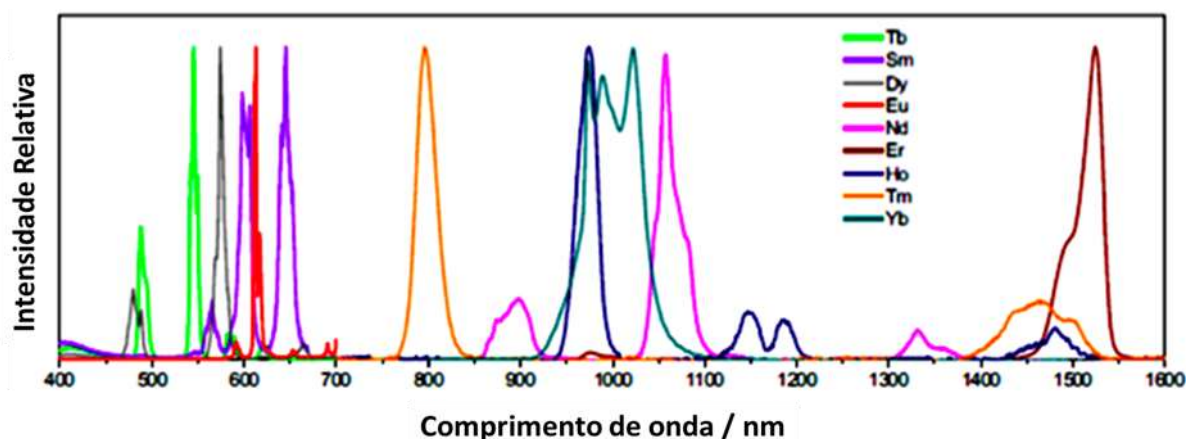
Figura 1. Representação gráfica da distribuição radial de probabilidade das funções de ondas hidrogenóides dos orbitais $4f$, $5d$ e $5s$ do cério (COTTON, 2006).



FONTE: (COTTON, 2006). Adaptada pela autora

Como consequência da reduzida perturbação oferecida pelo campo cristalino, os espectros de absorção e emissão exibem linhas atribuídas às transições $f-f$ características (intraconfiguracionais $4f^n$) (DE SÁ et al., 2000), abrangendo uma ampla escala espectroscópica desde o visível até o infravermelho próximo (NIR), como por exemplo, a emissão azul para Tm^{3+} , amarela para Dy^{3+} , verde para Tb^{3+} , alaranjada para Sm^{3+} , vermelha para Eu^{3+} e emissões no NIR para Yb^{3+} , Nd^{3+} e Er^{3+} .

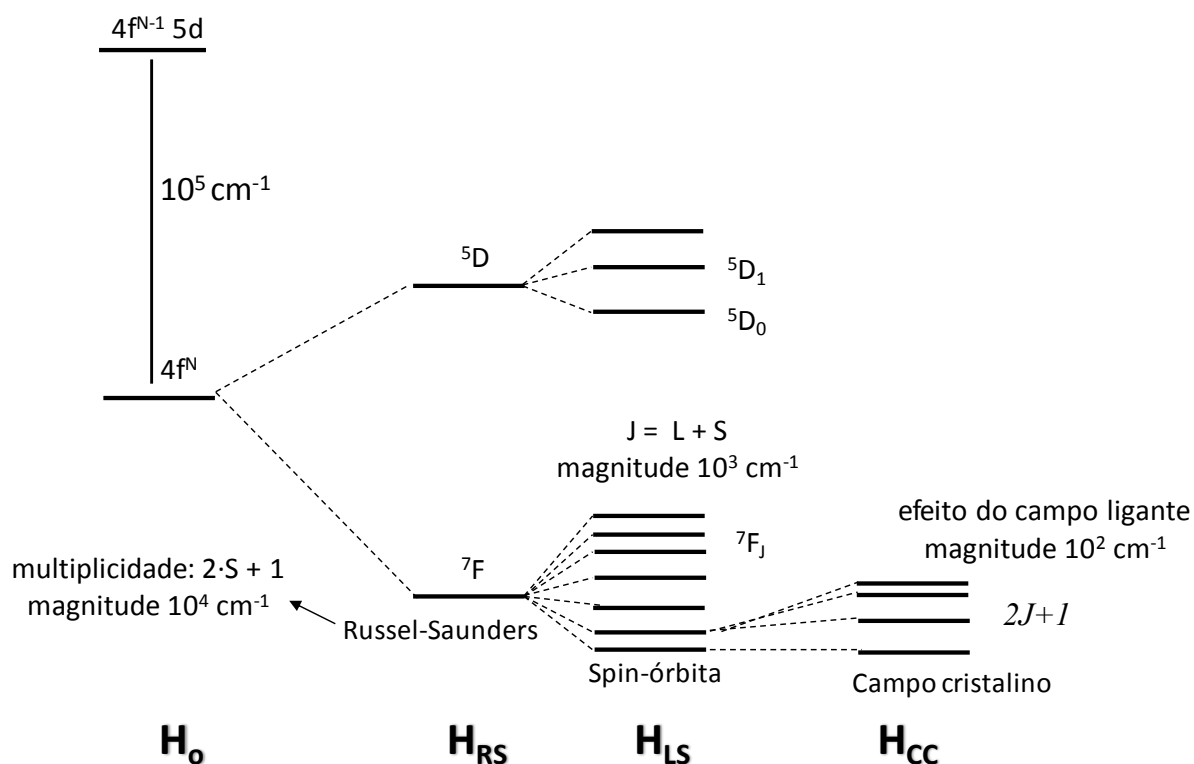
Figura 2. Espectros de emissão de alguns lantanídeos na região do visível e do NIR



FONTE: http://www.pitt.edu/~dave/Lanthanide_spec.html, acessado em 23/01/2014

Os orbitais f se desdobram devido aos seguintes acoplamentos: acoplamento dos orbitais f e d (10^5 cm^{-1}), acoplamento Russel-Saunders (devido à repulsão intereletrônica, magnitude de 10^4 cm^{-1}), acoplamento $spin$ -órbita (devido ao aumento do número de prótons de núcleos pesados, há uma mistura das funções do momento angular orbital e de spin, $J+S$ magnitude de 10^3 cm^{-1}) e acoplamento com o campo ligante (10^2 cm^{-1}), Figura 3 (MALTA; CARLOS, 2003).

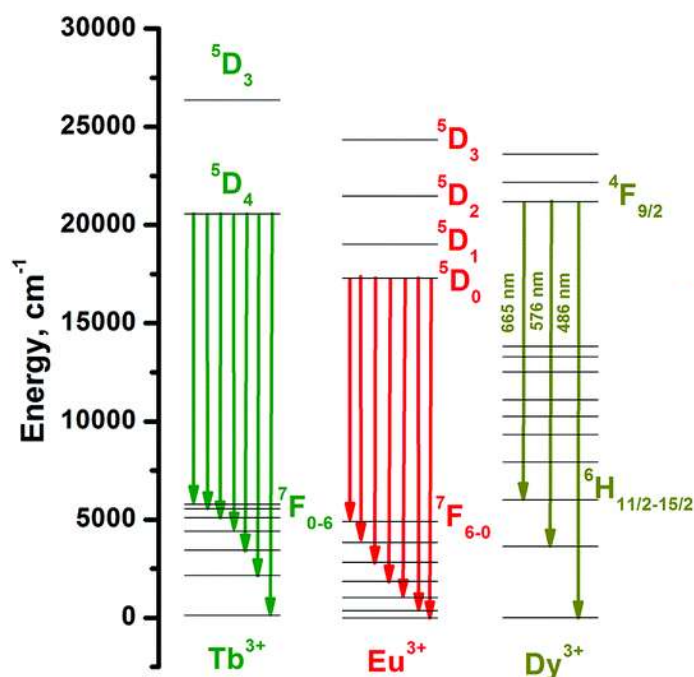
Figura 3. Desdobramentos dos níveis espectroscópicos a partir das interações dos orbitais f e d (MALTA; CARLOS, 2003 - adaptado)



FONTE: Adaptado de MALTA; CARLOS, 2003

Os diferentes níveis de energia são caracterizados pelo número quântico L (0, 1, 2, 3, ... - representados por S, P, D, F...), momento angular total de *spin* S e momento angular total J , resultando nos termos espectroscópicos $^{2S+1}L_J$. A Figura 4 mostra um esquema dos principais níveis de energia dos íons emissores Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} .

Figura 4. Diagrama de níveis de energia (Dieke) para alguns íons lantanídeos trivalentes (SERGEY SHUVAEV, et al 2014).



FONTE: (SERGEY SHUVAEV, et al 2014), adaptado pela autora

A intensidade das transições eletrônicas entre os estados excitados e os de menor energia depende diretamente do mecanismo envolvido nessas transições, que podem ser basicamente de dois tipos: transições de dipolo magnético e dipolo elétrico. As transições que ocorrem pelo mecanismo de dipolo magnético são permitidas pela teoria de grupos, devendo satisfazer as regras de seleção $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta S = 0$ (regra de *spin*, $\Delta S=0$, onde são permitidas apenas transições com mesma multiplicidade) e $\Delta L = 0$, sendo transições não-perturbadas pelo campo cristalino. As transições do tipo dipolo elétrico entre orbitais $4f^n$ são proibidas pela regra de Laporte $\Delta l = \pm 1$ (não são permitidas transições entre orbitais com mesma paridade). A presença de acoplamentos *spin*-órbita e a ação do campo cristalino fazem com que estas transições sejam permitidas por um mecanismo denominado dipolo elétrico forçado (relaxação da regra de Laporte) e geralmente são as bandas mais intensas nos espectros de emissão dos compostos com Ln^{3+} no estado sólido (HÄNNINEN, HÄRMÄ, 2011; MARTINS, ISOLANI, 2005)

Devido as suas propriedades magnéticas, os íons lantanídeos trivalentes são amplamente utilizados como reagentes de deslocamento na ressonância magnética nuclear (RMN), principalmente no que diz respeito à determinação de estruturas de proteínas em solução (PINTACUDA et al., 2007). O íon Gd^{3+} é bastante utilizado como agente de contraste na ressonância magnética de imagem, sendo este feito um dos mais importantes avanços do século XX no campo de diagnóstico médico (CARAVAN, 2006; CARAVAN et al., 1999). Mais recentemente, os lantanídeos têm sido utilizados em materiais magnéticos (BERNOT et al., 2009; FENG; ZHANG, 2013; HABIB; LIN, 2011; SESSOLI; POWELL, 2009; SORACE; BENELLI; GATTESCHI, 2011) e muitas vezes, associados a metais de transição nos *single molecular magnets* (SMMs) (RINEHART et al., 2011; UPADHYAY et al., 2013).

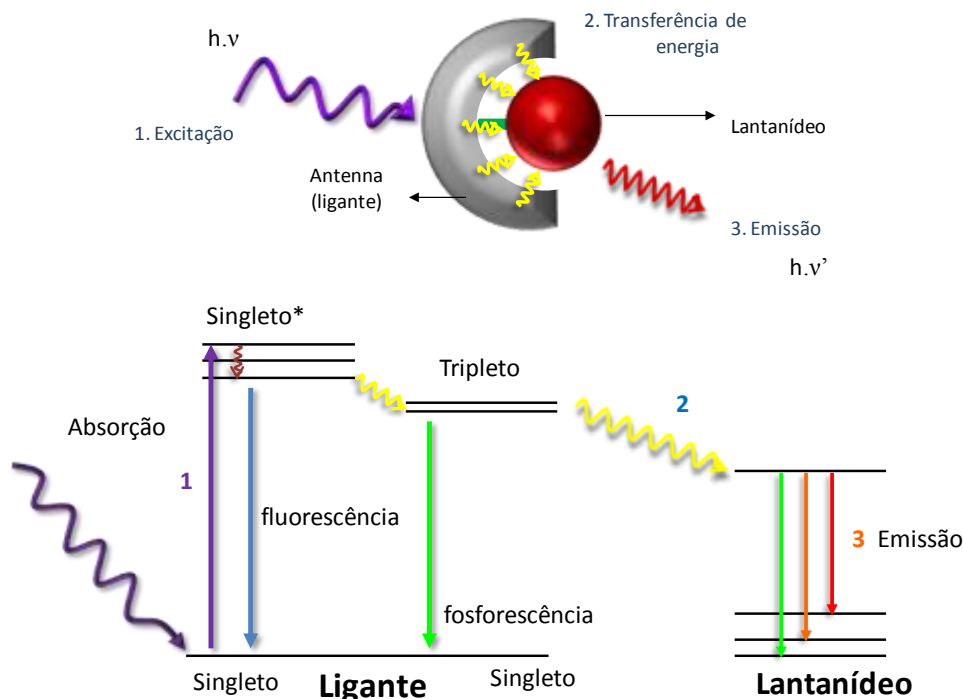
A dificuldade em estudar as propriedades magnéticas de compostos contendo íons paramagnéticos Ln^{3+} decorre do fato de que esses íons (com exceção de Gd^{3+} , por possuir orbitais semipreenchidos, configuração $4f^7$ - estado fundamental não degenerado), possuem um momento angular de primeira ordem que impede o uso de um Hamiltoniano de único spin para troca isotrópica. Para as configurações $4f^n$ em íons lantanídeos, o desdobramento em $^{2S+1}L_J$ estados ocorre devido à repulsão eletrônica e pelo acoplamento spin-órbita, Figura 4. Entretanto, o desdobramento desses estados em níveis Stark é causado pela perturbação do campo ligante ($2J+1$ se n é par e $J+1/2$ se n é impar). O número de subníveis Stark depende do sítio de simetria do íon lantanídeo. Para todos os íons Ln^{3+} que apresentam propriedades magnéticas, com exceção ao Sm^{3+} , o estado fundamental $^{2S+1}L_J$ é energeticamente bem separado do primeiro nível excitado. Em altas temperaturas, todos os níveis Stark do estado fundamental são populados. Com a diminuição da temperatura, o momento magnético efetivo dos íons Ln^{3+} irá se alterar, em decorrência da despopulação térmica dos subníveis Stark. Como resultado, a dependência da temperatura na (des)população desses níveis nos Ln^{3+} leva ao desvio da susceptibilidade magnética prevista pela lei de Curie (CHELEBAEVA et al., 2012).

I.3. Processos de transferência de energia em complexos luminescentes

O coeficiente de absorção molar dos lantanídeos é baixo e, para amenizar este problema, foi proposto pela primeira vez por Weissman, em 1942 (WEISSMAN, 1942), que os ligantes orgânicos coordenados aos íons lantanídeos podem absorver energia na região do ultravioleta e transferi-la para o íon lantanídeo eficientemente, Figura 5. Este processo ficou conhecido como efeito antena

em 1993, graças ao trabalho de Lehn e Sabbatini, quando estes estudaram o criptato de európio trivalente com tris-bipiridina (SABBATINI; GUARDIGLI; LEHN, 1993).

Figura 5. Representação esquemática do efeito antenna e da luminescência



FONTE: Figura elaborada pela autora

Em 1997, um estudo muito completo foi relatado por Latva e colaboradores (LATVA A et al., 1997). Foram preparados 41 ligantes e comparados rendimentos quânticos dos complexos isoestruturais de európio e térbio em função da energia do estado tripleto excitado do ligante.

No caso dos complexos de Tb^{3+} , os autores demonstram que a melhor eficiência pode ocorrer quando a energia do tripleto excitado situa-se entre 2500-3000 cm^{-1} acima do nível 5D_4 do íon Tb^{3+} . Por outro lado, quando o estado tripleto excitado está muito próximo deste nível, uma redução drástica do rendimento quântico de luminescência é observada. Além disso, os autores mostram que a proximidade do estado tripleto excitado com o estado mais excitado do metal (por exemplo, 5D_3 ou $^5L_{10}$) também resulta em ligeira diminuição do rendimento quântico, um efeito explicado pela "energia de retrotransferência" do metal para o estado excitado do ligante.

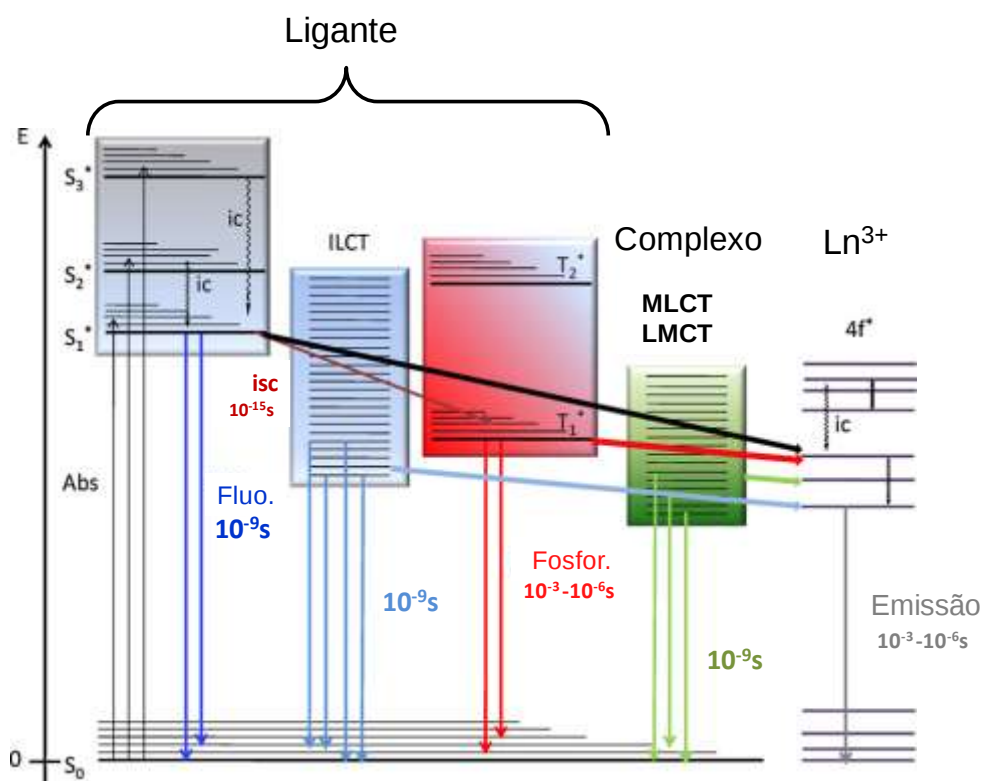
O mesmo estudo foi realizado com complexos de Eu^{3+} . Curiosamente, os autores observaram que, enquanto a melhor sensibilização foi observada para os complexos de európio apresentando uma energia do estado tripleto excitado maior do que o estado 5D_1 , uma proximidade novamente induzia a diminuição da eficiência de sensibilização. Estas observações são resumidas como segue:

1. O estado 5D_1 é claramente o melhor estado aceitador, transferindo posteriormente a energia para o estado emissor 5D_0 ;
2. Os processos de retrotransferência são processos foto-físicos prejudiciais.

Embora a diferença de energia entre o estado tripleto excitado e o melhor nível aceitador seja de grande importância, outros parâmetros, tais como a cinética de transferência de energia (TE) e a geometria dos complexos, também desempenham um papel relevante. Esse estudo também demonstrou que em função do lantanídeo, diferentes ligantes devem ser considerados.

Além do clássico processo de sensibilização *via* estado tripleto excitado, existem outros caminhos / mecanismos de transferência de energia, tais como a transferência de energia a partir dos estados singletos, a partir do mecanismo de transferência de carga intraligante (ILCT), transferência de carga via metal-ligante (MLCT) ou ligante-metal (LMCT), quando há um metal de transição na estrutura do complexo (D'ALÉO et al., 2012; HÄNNINEN; HÄRMÄ, 2011). Esses processos encontram-se resumidos na Figura 6.

Figura 6. Esquema dos processos que podem ocorrer na sensibilização via antenna na luminescência de lantanídeos (S: estado singleto, T: estado tripleto, Abs: absorção de energia, ic: conversão interna, Fluo: fluorescência, Fosfo: fosforescência, isc: cruzamento intersistema, ILCT: transferência de carga intraligante, MLCT: transferência de carga metal-ligante, LMCT transferência de carga ligante-metal).



FONTE: D'ALÉO et al., 2012, adaptado pela autora

Além de se utilizar como fonte de excitação radiação UV-Vis, uma outra alternativa é o uso de fontes de radiação ionizante, como fonte de raios X. Compostos luminescentes podem ser definidos como cintiladores quando absorvem radiação X e a convertem eficientemente em radiação emitida geralmente na região do espectro visível e ultravioleta (RONDA, 2007). Na forma de sólidos inorgânicos, podem apresentar diversas aplicações comerciais, em setores como inspeção industrial, imagem em diagnóstico médico, aplicações de segurança, entre outras. Dependendo do tempo de exposição do cintilador, a radiação ionizante pode provocar danos reversíveis ou não.

Os compostos cintiladores tiveram sua primeira aplicação quando Roentgen observou a luminescência em seus estudos iniciais sobre raios X (TURNER, 2007). Atualmente, há um grande interesse no estudo das propriedades de cintilação de nanopartículas e filmes, visando-se materiais com conformações diversas para aplicação em dispositivos de dosimetria, inspeção industrial e tecnologia de imagem médica (PEURRUNG, 2008).

O material pode ser um cintilador extrínseco (composto, geralmente por íons dopantes), ou intrínseco, isto é, sistemas moleculares ou defeitos no retículo que promovem a transição entre estados excitado e fundamental. Além disso, a energia entre os níveis envolvidos na transição radiativa devem estar contidos na banda proibida para evitar a reabsorção da luz emitida ou a foto-ionização do centro emissor.

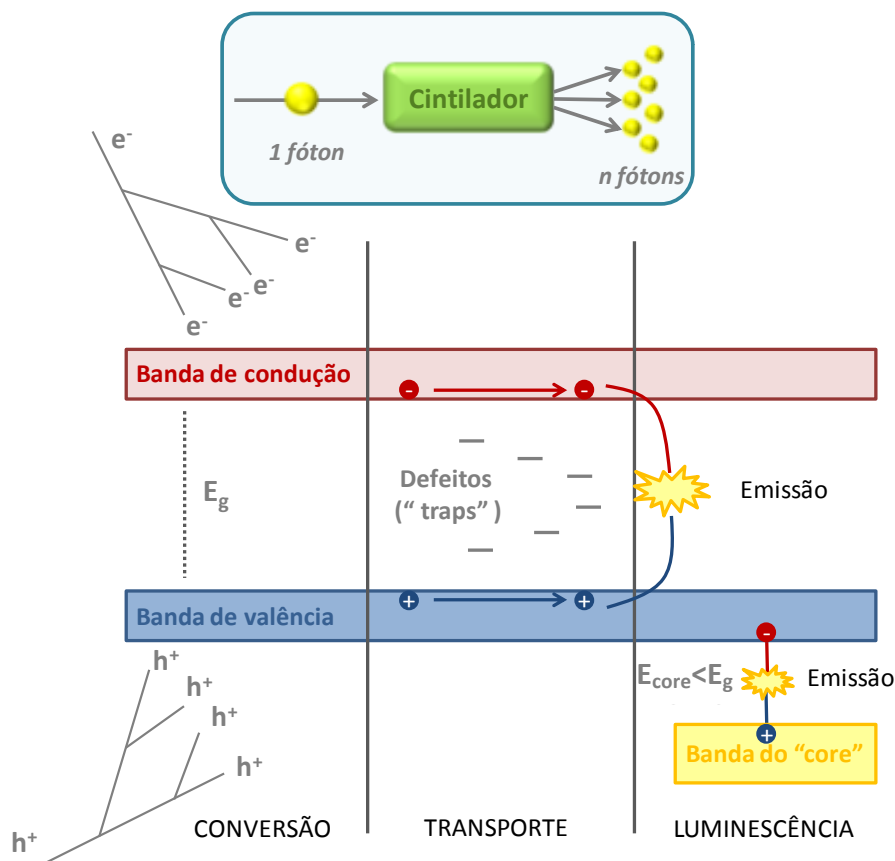
Existem dois tipos de materiais cintiladores, os orgânicos e os inorgânicos e os mecanismos são diferentes para cada caso. Os cristais de cintiladores inorgânicos possuem em sua composição pequenas impurezas do átomo ativador, a fim de aumentar a eficiência da fluorescência e emitir fótons na região do visível. A cintilação de compostos inorgânicos é um fenômeno que envolve essencialmente três processos:

1. Etapa de conversão: formação de pares elétrons-buracos (e^-/h^+) pela absorção de radiação ionizante,
2. Etapa de transferência dos pares e^-/h^+ : condução dos pares e^-/h^+ pelo retículo do sólido e
3. Etapa de emissão: transferência de energia para os centros luminescentes seguido da emissão de luz (NIKL; LAGUTA; VEDDA, 2008).

O ativador promove o surgimento dos níveis de energia na banda proibida do cristal puro. Quando uma partícula carregada interage com o cristal, elétrons da banda de valência são promovidos para a banda de condução, deixando buracos carregados positivamente que podem migrar para um sítio ativador e ionizá-lo. Um elétron pode então, interagir com o sítio ionizado e formar um par elétron-buraco, que então decai com a emissão de um fóton na região do visível, Figura 7. Devido ao fato de a energia do fóton ser menor que a largura da banda proibida, o cristal não pode absorvê-la (TURNER, 2007). Todos os processos envolvidos podem ser ativados

termicamente, mudando valores característicos de propriedades físico-químicas que controlam as etapas do processo.

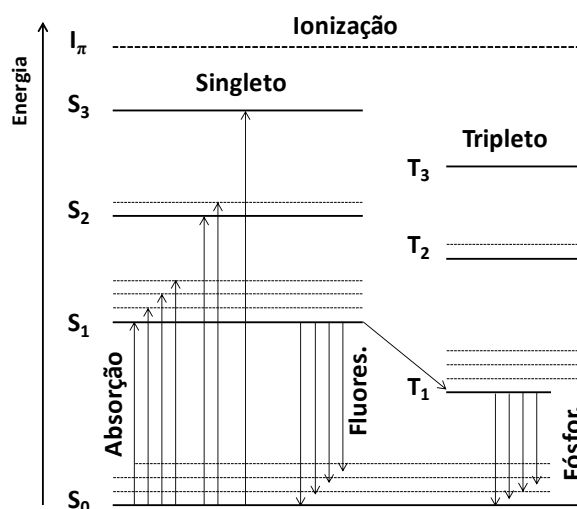
Figura 7. Mecanismo de cintilação para compostos inorgânicos. Mediante excitação de alta energia, deslocam-se elétrons do caroço (*core*)



FONTE: Adaptado de (NIKL; LAGUTA; VEDDA, 2008)

O mecanismo de cintilação em materiais orgânicos é diferente do mecanismo de cintiladores inorgânicos, citado anteriormente. A fluorescência em materiais orgânicos surge de transições entre os níveis de energia de uma única molécula e a radiação incidente promove excitações eletrônicas de moléculas em estados discretos, as quais se deterioram por emissão de fóton e, portanto, a fluorescência pode ser observada independentemente do estado físico. A radiação incidente transfere energia para os átomos causando transições eletrônicas do nível fundamental S_0 para diferentes níveis singletos excitados ($\text{spin} = 0$), S_1 , S_2 , S_3 , Figura 8. Cada um dos níveis de S é subdividido numa série de níveis com estrutura muito mais fina (o que corresponde aos estados vibracionais da molécula).

Figura 8. Mecanismos de cintilação para moléculas orgânicas



FONTE: Adaptado de (AHMED, 2007)

Quando a radiação é incidida no material orgânico, a energia cinética resultante da excitação, é absorvida pelas moléculas e os elétrons são excitados para níveis de maior energia. Os estados mais elevados S₂, S₃, retornam ao nível S₁ rapidamente (picossegundos) através de transições não radiativas (conversão interna). Ocorre a cintilação pelo mecanismo de fluorescência, transição entre S₁ e o estado fundamental. Na maioria dos cintiladores orgânicos, a fluorescência (S₁→S₀) ocorre com tempo de nanossegundos enquanto que a fosforescência (T₁→S₀) pode ocorrer em um tempo de milissegundos.

Comparado com cintiladores inorgânicos, materiais orgânicos têm uma resposta muito mais rápida, mas geralmente são menos eficientes, devido aos baixos valores de Z (número atômico) dos elementos constituintes. Porém, quando a excitação é feita com raios gama, há pouco ou nenhum sinal sem a adição de elementos de alto Z. Os cintiladores orgânicos são geralmente mais utilizados para medir raios alfa e beta (TURNER, 2007). A luminescência em um cintilador inorgânico, por outro lado, depende da existência de uma rede regular cristalina.

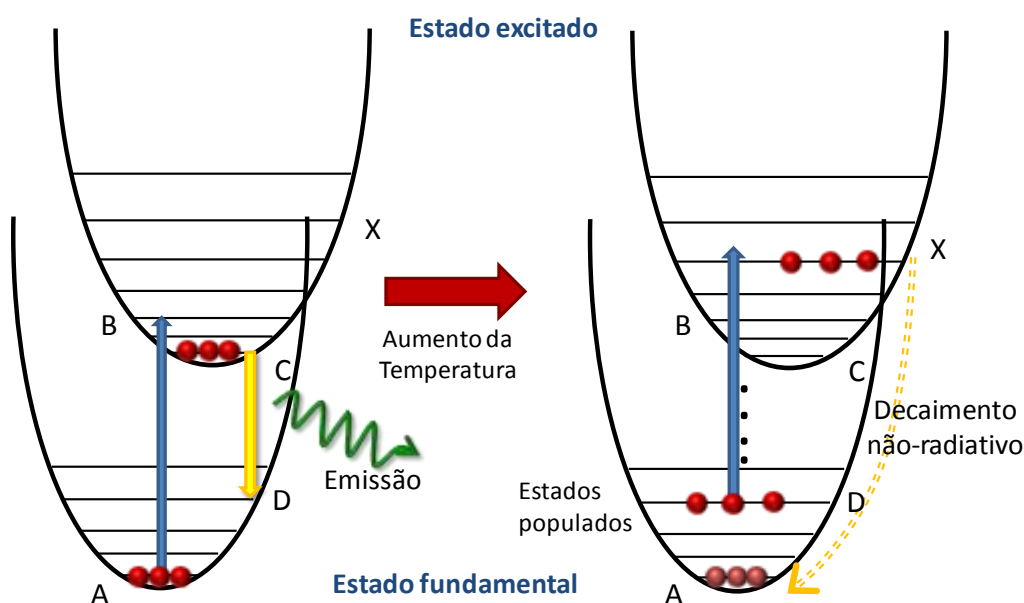
Neste trabalho, são estudados sistemas híbridos orgânico-inorgânicos e estes compostos apresentam-se como bons cintiladores. Na literatura atual, existem apenas dois trabalhos que relatam estudos de cintilação em complexos de ouro (KIM et al., 2003, 2007). Nada há na literatura acerca de complexos de lantanídeos trivalentes com propriedades de cintilação, sendo este trabalho o primeiro nesta área.

I.4. Processos de supressão da luminescência

Os processos de transferência de energia a partir dos diferentes mecanismos já mencionados podem ser perturbados por diferentes tipos de supressão da luminescência. Estão entre eles os processos de supressão por vibração dos fônons de rede – que podem ocorrer por dois diferentes caminhos: aumento da temperatura e vibrações de alta energia – devido à presença de água, por exemplo, e supressão da luminescência por concentração estão entre os mais conhecidos processos.

O modelo de coordenadas configuracionais fornece uma explicação qualitativa para a supressão da luminescência em função do aumento da temperatura. Este processo ocorre como um resultado da população térmica dos níveis vibracionais mais altos que o nível de menor energia do estado fundamental, representado por A (Figura 9) e também a população de níveis mais energéticos que o ponto B do estado excitado, podendo popular os níveis presentes no ponto X, a partir do qual o sistema retorna ao nível fundamental por mecanismos não radiativos (RONDA, 2007; SOLÉ; BAUSÁ; JAQUE, 2005).

Figura 9. Esquema representativo do processo de supressão térmica da luminescência



FONTE: Figura elaborada pela autora

A supressão da luminescência de um composto à base de lantanídeo devido à presença de vibrações de alta energia é uma preocupação no que diz respeito ao planejamento de amostras altamente luminescentes, pois é o processo de desativação que mais influencia na intensidade de emissão. No entanto a probabilidade de relaxação por processos de vibração de fônon está essencialmente relacionada com a diferença de energia entre os níveis de energia mais elevado e de

Tabela 1. Ilustração do *gap* de energia com relação à supressão da luminescência de Ln^{3+} por vibrações de alta energia. As amostras são soluções diluídas de percloratos e trifalatos à temperatura ambiente.

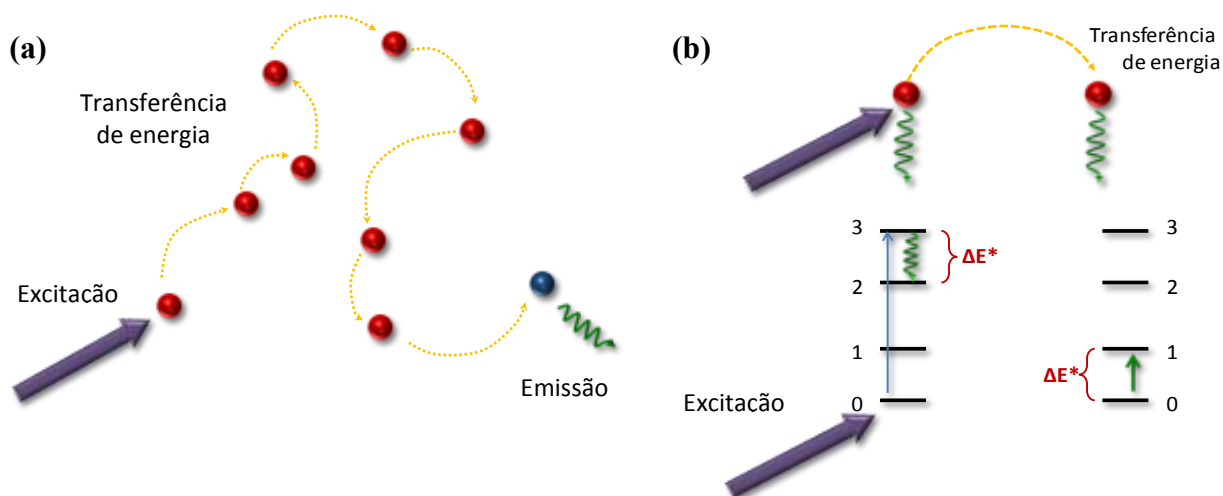
Ln^{3+}	$\Delta E/\text{cm}^{-1}$	Nº de fônons		Tempo de vida / μs	
		-OH	-OD	-OH	-OD
Gd^{3+}	32.100	9	15	2,300	-
Tb^{3+}	14.800	4	7	467	3,800
Eu^{3+}	12.300	3-4	5-6	108	4,100
Yb^{3+}	10.250	3	4,5	0,17	3,95
Dy^{3+}	7.850	2-3	3-4	2,6	42
Sm^{3+}	7.400	2	3	2,7	60
Er^{3+}	6.600	2	3	-	0,37
Nd^{3+}	5.400	1-2	2-3	0,031	0,14

FONTE: (HÄNNINEN; HÄRMÄ, 2011), editado pela autora.

Em geral, a presença de centros onde ocorre a recombinação não-radiativa não é conhecida e tampouco prevista. Em muitos casos a possibilidade de aumentar a concentração de íons luminescentes é limitada. O mecanismo que leva à perda de rendimento quântico é chamado de supressão da luminescência por concentração (RONDA, 2007), Figura 11. Existem dois tipos de supressão da luminescência devido à concentração:

- supressão por concentração de defeitos e
- supressão por concentração de íon emissor.

Figura 11. Esquemas de possíveis processos de supressão da luminescência por concentração. (a) migração da energia de excitação pelos centros emissores até encontrar um aniquilador da luminescência (círculo preto) e (b) processo de transferência de energia por relaxação cruzada entre dois centros luminescentes.



FONTE: Adaptado de (SOLÉ; BAUSÁ; JAQUE, 2005)

Dada a eficiência da transferência de energia, a energia de excitação pode migrar para um alto número de centros antes da emissão. A degradação da luminescência dos materiais pode ocorrer devido a centros adicionais, nos quais a energia pode ser transferida e ser dissipada não radiativamente; mesmo em um cristal puro, há certa concentração de defeitos ou traços de íons que podem atuar como aceptores, então a energia de excitação pode ser transferida para eles. Esses centros também podem ser vacâncias geradas como consequência de íons sensibilizadores ou ativadores que tiveram sua valência alterada por algum motivo. Tais centros podem relaxar para um estado fundamental por emissão multi-fônon ou por emissão na região do infravermelho, atuando dessa forma como dissipadores de energia, suprimindo a luminescência. Tais centros são chamados de armadilhas ou aniquiladores da luminescência, Figura 11(a) (RONDA, 2007; SOLÉ; BAUSÁ; JAQUE, 2005). Os íons Co^{3+} , Fe^{3+} e Ni^{3+} são conhecidos como aniquiladores da luminescência (KITAI, 2008).

Em princípio, o aumento da concentração do íon ativador faz com que o rendimento quântico de luminescência aumente, aumentando, desta forma a intensidade de emissão do material. Entretanto, este comportamento acontece até que uma concentração crítica de centros luminescentes seja atingida, permitindo a transferência de energia muito eficiente entre os centros luminescentes. Concentrações acima desta concentração crítica fazem com que a intensidade da emissão diminua, dada uma redução suficiente na distância média entre estes centros luminescentes para favorecer a transferência de energia (RONDA, 2007; SOLÉ; BAUSÁ; JAQUE, 2005). O decréscimo da taxa não radiativa é obtido pela diluição da concentração do íon emissor em uma matriz transparente,

obtendo-se assim, uma maior eficiência de luminescência. Desta forma, tanto a migração rápida da energia de excitação entre os possíveis defeitos ou entidades aniquiladoras da luminescência quanto a transferência de energia entre os íons luminescentes é minimizada. (HÄNNINEN; HÄRMÄ, 2011).

Este mecanismo pode ser facilmente identificado pela investigação da eficiência quântica ou o tempo de decaimento da emissão em função da concentração do íon emissor (RONDA, 2007). A concentração crítica é aquela para a qual o tempo de vida começa a ser reduzido (SOLÉ et al., 2005).

A supressão por concentração também pode ocorrer sem a migração da energia de excitação entre os centros luminescentes. Isto ocorre quando a energia de excitação é perdida pelo estado emissor por um mecanismo de transferência de energia chamado de relaxação cruzada. Este tipo de relaxação ocorre pela energia ressonante entre dois centros adjacentes idênticos (DA SILVA; CEBIM; DAVOLOS, 2008). A Figura 11(b) mostra um possível esquema envolvendo o mecanismo de relaxação cruzada entre centros luminescentes.

Para dois centros luminescentes, o mecanismo de transferência da energia ressonante pode ocorrer de forma que um dos centros (que atua como doador de energia) transfere parte de sua energia de excitação para o outro centro (aceptor de energia). Esta transferência de energia ressonante é possível devido à disposição dos níveis de energia, fazendo com que a transição $3 \rightarrow 2$ tenha a mesma energia que a transição $0 \rightarrow 1$, Figura 11(b).

Como resultado da relaxação cruzada, o centro aceitador será excitado para o estado 1, enquanto que o centro doador atingirá o estado 2. A partir desses estados um relaxamento não radiativo ou emissão de fótons com diferentes energias ocorrerá e a emissão de $3 \rightarrow 0$ será suprimida. Como a supressão da luminescência por concentração é resultado dos processos de transferência de energia, o tempo de decaimento de energia dos íons emissores é reduzido quando ocorre um mecanismo de supressão por concentração.

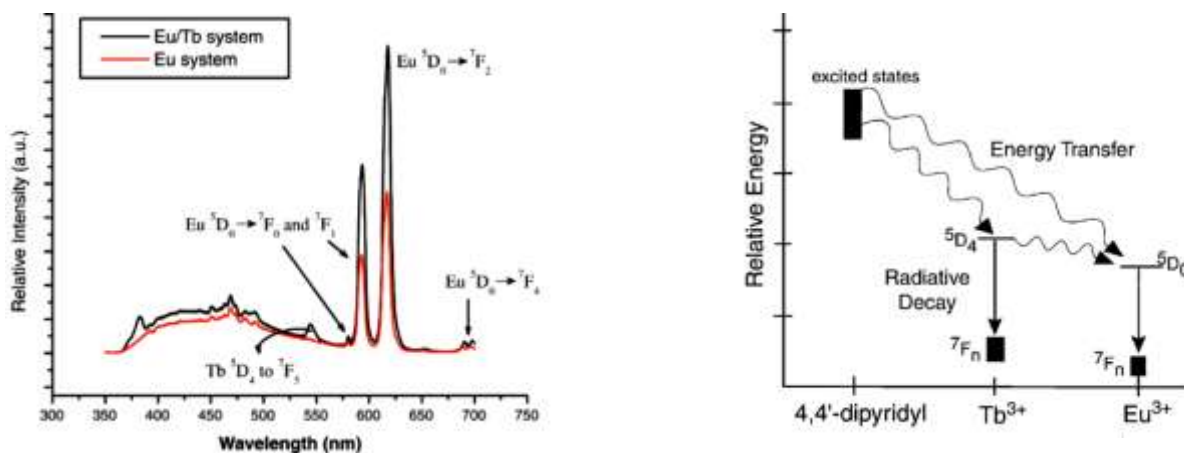
Finalmente, é importante mencionar que para além da possibilidade de transferência de energia, uma alta concentração de centros pode conduzir a novos tipos de centros, tais como aglomerados formados pela agregação de centros individuais. Assim, estes novos centros podem ter um esquema de níveis de energia diferente daquele dos centros isolados, dando origem a novas bandas de absorção e de emissão. Isto é, evidentemente, outro mecanismo indireto de supressão da luminescência por mecanismos de concentração.

I.5. Levantamento bibliográfico e estado da arte

Processos de transferência de energia que envolvam dois íons lantanídeos em complexos heterobimetálicos têm sido largamente estudados devido à sua utilização no design de dispositivos laser miniaturizados (BIJU et al., 2009). Um aumento notável com relação à eficiência quântica, consequente da diminuição da supressão da intensidade de emissão, é observado em vários carboxilatos poliméricos que tenham lantanídeos misturados em sua composição. Como já apresentado anteriormente, de acordo com a concentração do íon emissor no composto pode-se desencadear o processo de supressão da luminescência por concentração. Tendo em vista o aumento da eficiência quântica, alguns autores propõem a síntese de compostos luminescentes com mais de um centro metálico, sendo que um dos centros atuará como sensibilizador e outro como emissor, na maioria dos casos levando a mecanismos de transferência de energia em cascata ou ainda para diminuição da supressão por concentração.

Bettencourt-Dias e colaboradores (DE LILL; DE BETTENCOURT-DIAS; CAHILL, 2007) descreveram a sensibilização do európio via térbio em polímeros de coordenação heterolantanídicos. Os autores também demonstram que a sensibilização do íon emissor pode ocorrer através de moléculas orgânicas não-coordenadas, quando no estado sólido. Em sistemas mistos de lantanídeos, ocorre um mecanismo semelhante, onde um dos lantanídeos vai transferir energia a outro, que em seguida sofrerá um decaimento radiativo, resultando em um aumento da luminescência preferencial de um único íon emissor, Figura 12.

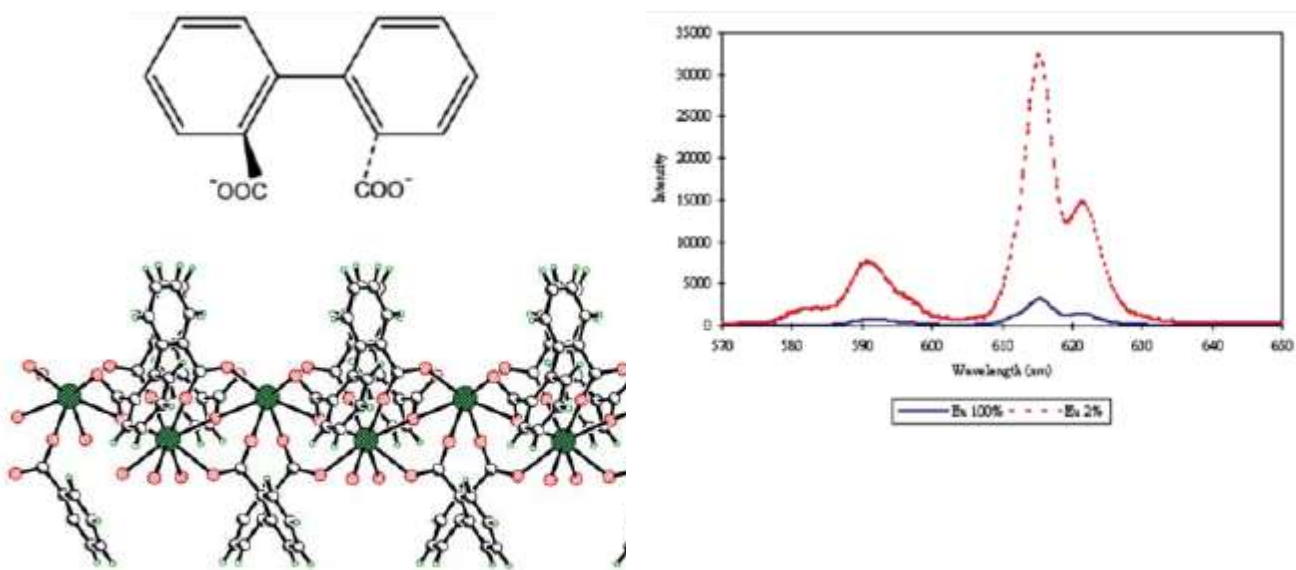
Figura 12. Espectro de emissão do composto de európio puro e em compostos mistos (a). Diagrama de transferência de energia proposto pelos autores.



FONTE: (DE LILL; DE BETTENCOURT-DIAS; CAHILL, 2007)

Choi e colaboradores (CHOI et al., 2011) fizeram um estudo da influência da mistura de íons lantanídeos ($\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ e Dy^{3+}) em complexos poliméricos com o ligante ácido 2,2-difênico, Figura 13 (a). Os autores mostram que a intensidade de emissão em compostos heterobimetálicos de Sm^{3+} com Gd^{3+} ou Tb^{3+} , apenas na proporção 50% da cada metal, é consideravelmente amplificada quando comparada ao composto de Sm^{3+} homonuclear. Relatam ainda a influência de presença dos íons Gd^{3+} ou Tb^{3+} no aumento de intensidade de emissão do Dy^{3+} enquanto que os íons Eu^{3+} e Sm^{3+} atuam como desativadores da luminescência do íon Dy^{3+} . Os autores propõem como razão principal do aumento da intensidade de emissão pela mistura de íons lantanídeos o fato de que, após o ligante absorver energia e transferi-la para o íon lantanídeo com níveis mais próximos do estado tripleto (este lantanídeo normalmente é o sensibilizador), este transfere, na sequência, a energia para o íon emissor; como as diferenças de energia acabam sendo menores entre os níveis dos íons lantanídeos misturados, a emissão da energia radiativamente (até que o estado fundamental seja alcançado) é mais eficiente.

Figura 13. Fórmula estrutural do ligante ácido 2,2-difênico (a). Cadeia polimérica 1D dos complexos contendo apenas um íon lantanídeo (b) e comparativo entre os espectros de emissão do complexo puro de európio (preto) e o complexo com composição 2% Eu^{3+} : 98% Tb^{3+}

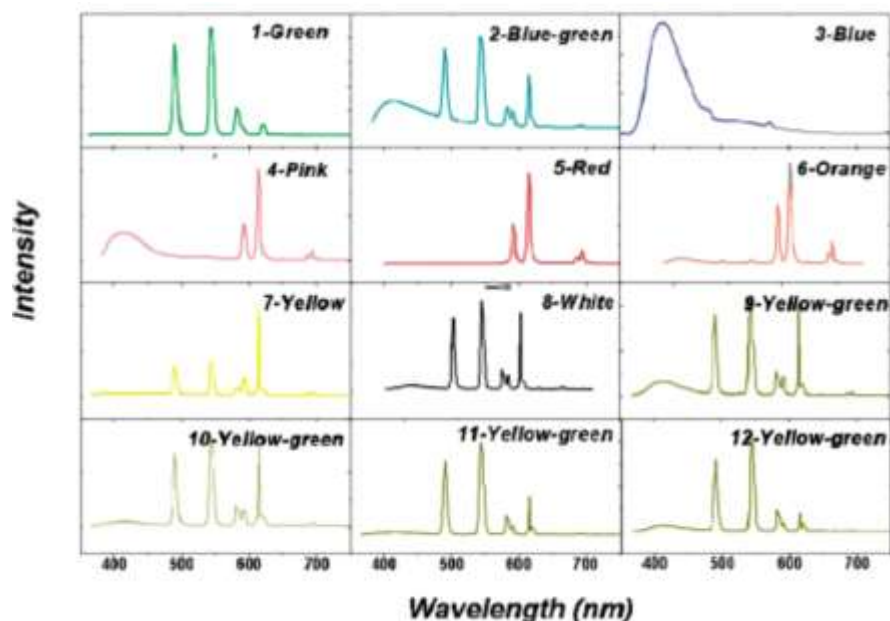


FONTE: (CHOI et al., 2011)

Huabin Zhang e colaboradores (ZHANG et al., 2013a) exploraram o efeito da concentração dos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} em complexos heterotrimetálicos com o ligante ácido piridino 2,6-dicarboxílico em diferentes proporções na coloração predominante na emissão em cada caso, Figura

14. Os autores obtiveram o emissor branco com a composição de 93,65% Gd^{3+} , 3,7% Eu^{3+} e 2,65% Tb^{3+} .

Figura 14. Espectros de emissão dos compostos à temperatura ambiente, adquiridos com $\lambda_{\text{exc}} = 320\text{nm}$.



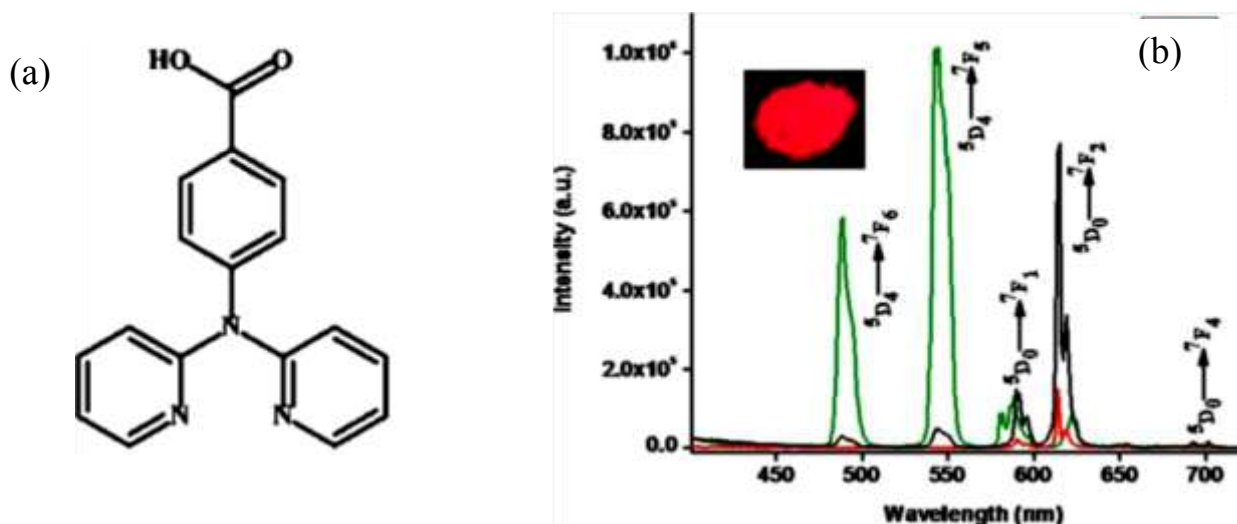
FONTE: (ZHANG et al., 2013a)

As propriedades espectroscópicas e magnéticas de complexos heterobimetálicos também foram exploradas por Chelebaeva e colaboradores (CHELEBAEVA et al., 2012) em sistemas do tipo $\text{Ln}_{0,5}\text{Ln}'_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{W}(\text{CN})_8]$, onde $\text{Ln}/\text{Ln}' = \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$. Os autores fizeram o estudo prévio dos complexos puros (com apenas um Ln^{3+}) em outra publicação (CHELEBAEVA et al., 2009). O complexo $\text{Eu}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{W}(\text{CN})_8]$ tem a intensidade de emissão amplificada ao longo do tempo de exposição à radiação UV-Vis, sendo que o mesmo não foi verificado para os complexos puros de Eu^{3+} e Tb^{3+} , e também tem a coloração alterada de alaranjado para marrom sob radiação UV-Vis. Estas são evidências da importância do íon térbio trivalente no mecanismo de transferência de energia do íon Tb^{3+} até o íon Eu^{3+} . Quanto às propriedades magnéticas dos compostos lantanídeos mistos, estes exibem uma diferença relativamente pequena em comparação com os complexos contendo apenas um íon lantanídeo. No entanto, uma dependência da susceptibilidade associada com a presença de um ordenamento magnético a curto alcance foi observada para os complexos heterobimetálicos 50% Eu^{3+} :50% Tb^{3+} e 50% Eu^{3+} :50% Gd^{3+} , enquanto que os complexos puros de térbio e gadolínio apresentam ordenamento magnético à longo alcance. Visivelmente, a introdução do íon não magnético Eu^{3+}

quebra a propagação das interações de longo alcance $\text{Ln}^{3+}\text{-NC-W}^{5+}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Gd}$) levando ao ordenamento de curto alcance em complexos mistos.

Na literatura tem sido frequente o estudo de complexos heterobimetálicos de Tb^{3+} e Eu^{3+} , pois o íon térbio trivalente transfere eficientemente a energia para o íon európio, intensificando a luminescência. Um bom exemplo do que foi anteriormente descrito é mostrado por Ramya e colaboradores (RAMYA et al., 2012), que reportam a síntese e investigação das propriedades espectroscópicas de complexos poliméricos puros de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com o ligante ácido 4-(di(piridinico-2-il)amino)benzóico e um heterobimetálico de Tb^{3+} e Eu^{3+} , composição 0,5:0,5 para cada íon. Os complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} puros cristalizam em um sistema $\text{C}_{2/c}$, com fórmula mínima $\{[\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})\}_n$. As fórmulas mínimas para os complexos de Gd^{3+} e o heterobimetálicos encontradas foram iguais a $[\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]_n$. Tanto no complexo puro de Eu^{3+} quanto no de Tb^{3+} , foi possível observar as transições características $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ dos íons, respectivamente. No complexo heterobimetálico, as transições de ambos os íons foram observadas. No entanto, as transições do íon Eu^{3+} , neste caso, foram observadas com intensidade superior quando comparada com o complexo puro de Eu^{3+} , enquanto que as transições do íon Tb^{3+} estão presentes com menor intensidade (Figura 15), indicando que este último transfere energia para o íon Eu^{3+} .

Figura 15. Fórmula estrutural do ligante ácido 4-(di(piridinico-2-il)amino)benzóico (a); espectros de emissão adquiridos com $\lambda_{\text{exc}} = 355\text{nm}$, à temperatura ambiente para os complexos de Eu^{3+} (vermelho), Tb^{3+} (verde) e heterobimetálico (preto) (b).

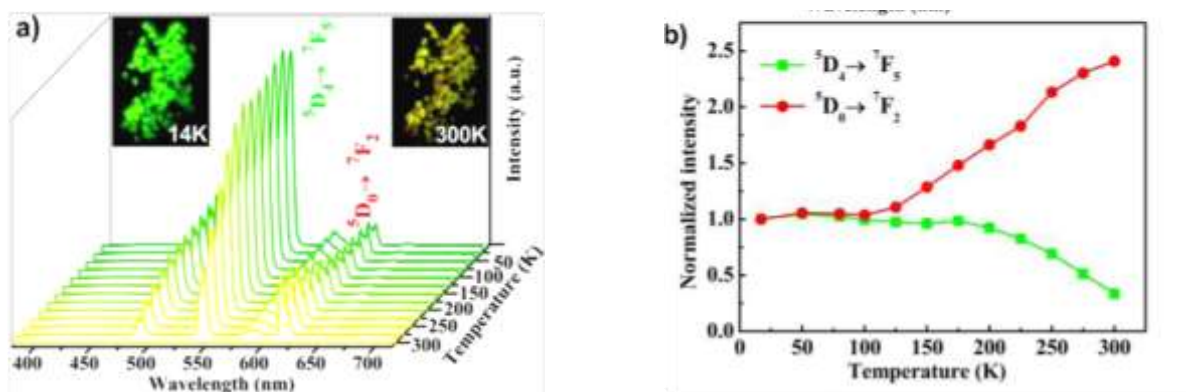


FONTE: (RAMYA et al., 2012)

Dois compostos do tipo *Metal Organic Frameworks* (MOFs) são descritos por um grupo de pesquisadores brasileiros (RODRIGUES et al., 2012) nas composições 5% Eu^{3+} e 95% Tb^{3+} e 50% Eu^{3+} e 50% Tb^{3+} com o ligante ácido piridino-2,6-dicarboxílico, com fórmula mínima $[(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)(\text{dpa})(\text{Hdpa})]$, com $x = 0,5$ ou 50 . Os espectros de emissão dos dois complexos mostram-se bastante semelhantes. Os autores determinaram as taxas de transferência de energia radiativa do íon Tb^{3+} para o íon Eu^{3+} e, pelos resultados, o complexo na proporção 50% Eu : 50% Tb mostrou-se mais eficiente na transferência de energia, pois cerca de 97% de toda energia é transferida para o íon Eu^{3+} contra 73% para a composição 5% Eu : 95% Tb .

Outro exemplo de MOF utilizando os íons európio e térbio trivalentes é descrito por Rao e colaboradores (RAO et al., 2013). Os autores descrevem complexos puros de Eu^{3+} e Tb^{3+} com o ligante ácido 5-(piridino-4-il)isoftálico e também uma série de complexos heterobimetálicos com estruturas $[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{L})(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_{2,5}]$, com $x = 0,01, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5$ e $0,8$. Neste estudo, os autores investigam a possibilidade de utilizar o complexo heterobimetálico como um termômetro, pois com o aumento da temperatura, as transições referentes ao íon Tb^{3+} diminuem consideravelmente nas temperaturas utilizadas (de 14 até 300K), sem a necessidade de calibração prévia da intensidade da luminescência. Os melhores resultados foram observados para a composição 10% Eu^{3+} e 90% Tb^{3+} , como mostra a Figura 16, onde os autores relatam a possibilidade de aplicação prática desse composto.

Figura 16. (a) Espectro de emissão do complexo na composição 10% Eu^{3+} e 90% Tb^{3+} registrado entre 14 e 300K ($\lambda_{\text{exc}} = 360\text{nm}$). (b) Dependência da temperatura das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.



FONTE: (RAO et al., 2013)

Tendo em vista a versatilidade das aplicações e as características abordadas anteriormente, somadas ao fato de que ligantes que contém em sua estrutura o anéis aromáticos atuam como excelentes absorvedores/transferidores de energia (antena), devido à disponibilidade de elétrons π ,

conferindo no aumento de intensidade de luminescência pelo aumento da absorvidade molar, faz-se necessária a constante investigação de novos complexos luminescentes utilizando ligantes orgânicos adequados.

II. OBJETIVOS

II. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é investigar as propriedades químicas e espectroscópicas de complexos monometálicos e heterobimetálicos que contenham em sua estrutura íons lantanídeos trivalentes ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ e Gd^{3+}) com o ligante ácido tiofeno 2-carboxílico em diferentes proporções.

Os objetivos específicos são:

- Investigar a influência da concentração do íon emissor no perfil e na intensidade de emissão dos complexos;
- Investigar o perfil de emissão dos complexos utiliza-se como fonte de excitação raios X e propor mecanismos de transferência de energia;
- Investigar o comportamento magnético dos complexos e a variação dessa propriedade com a variação das concentrações dos íons Ln^{3+} .

III. EXPERIMENTAL

III. EXPERIMENTAL

III.1. Reagentes utilizados nas sínteses dos complexos

Para realização deste trabalho, foram utilizados os reagentes listados na Tabela 2.

Tabela 2. Reagentes utilizados

<i>Reagentes</i>	<i>Origem</i>	<i>Pureza</i>
Ácido tiofeno 2-carboxílico	Fluka	99,9%
Óxido de Európio(III)	Aldrich	99,99%
Óxido de Gadolínio(III)	Aldrich	99,99%
Óxido de Térbio(III)	Aldrich	99,999%
Cloreto de Disprósio(III)	GFS Chemicals	99,99%
Etanol Anidro	Merck	P.A.
Hidróxido de Amônio	Chemis	P.A.
Ácido clorídrico 37%	Chemis	P.A.

III.2. Técnicas de análise e equipamentos utilizados

III.2.1. 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 compostos monometálicos e heterobimetálicos. Os resultados foram obtidos através do aparelho *CE Instruments, Modelo EA 1110 – CHNS-O*.

III.2.2. Titulação complexométrica com edta

A porcentagem de lantanídeo presente nos complexos foi verificada por meio da titulação complexométrica dos complexos com solução de edta (ácido diaminoetanotetracético) utilizando uma microbureta. Para isso, o complexo foi solubilizado em água ou, nos casos de baixa solubilidade, em solução de HCl diluído a quente para digestão total do complexo. Adicionou-se cerca de 5 mL de tampão ácido acético / acetato de sódio (pH 5,8). Como indicador utilizou-se o alaranjado de xilenol 1,5 % (em KBr) e adicionou-se duas gotas de piridina, a fim de facilitar a visualização do ponto de viragem (rosa-amarelo). O lantanídeo presente na solução foi titulado com solução padrão de edta $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, em triplicata, utilizando este mesmo procedimento, para evitar eventuais erros analíticos.

III.2.3. Análise térmica (TG e DTA)

Nessa análise, a amostra é submetida ao aquecimento controlado. Através dessa análise, é possível sugerir a proporção estequiométrica e propor mecanismos de decomposição térmica para os compostos obtidos. A caracterização através de análise térmica foi realizada no instrumento de *TA Instruments, Modelo SDT2960 DSC-TGA*. Os complexos foram submetidos à análise térmica visando determinar o perfil de decomposição dos complexos. Na execução das análises foi utilizado cadinho de α -alumina e atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$.

III.2.4. Difração de Raios X (DRX)

As amostras puras e dopadas foram caracterizadas por difração de raios X em difratômetro SIEMMENS, modelo D-5000, com anodo de cobre rotatório utilizando radiação $K_{\alpha 1}$ do cobre ($1,5418\text{\AA}$) e monocromador curvo de grafite. Os difratogramas foram obtidos com velocidade de varredura de $0,05^\circ/\text{s}$, no intervalo 2θ de 4° a 90° .

III.2.5. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR)

Através da espectroscopia na região do IV é possível verificar os grupamentos químicos presentes nas estruturas de uma determinada substância e obter informações acerca dos pontos de coordenação dos ligantes aos íons metálicos nos complexos. Pode-se, ainda, avaliar a existência de matéria orgânica e/ou inorgânica residual provenientes do processo de síntese dos compostos ou de possíveis reações com gases presentes na atmosfera. A partir disso, pode-se avaliar a melhor rota sintética para obtenção dos compostos desejados. Parte dos espectros foi obtida no espectrômetro *Perkin Elmer FT-IR Spectrum 2000* na região $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, utilizando-se pastilhas de KBr seco (Merck P.A.), na proporção de 1 parte de amostra : 10 partes de KBr e a outra parte no espectrômetro Bruker modelo Alpha, sem a necessidade de obtenção de pastilhas de KBr.

III.2.6. Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-VIS

A espectroscopia no ultravioleta visível (UV-vis) utiliza luz na faixa do visível e do ultravioleta (UV) e infravermelho próximos. Nessas faixas de energia as moléculas sofrem transições eletrônicas moleculares. Os espectros de reflectância difusa foram obtidos nos espectrofotômetros de absorção na região UV-vis *Perkin Elmer*, modelo *LAMBDA 1050 UV-Vis-NIR* equipado com uma esfera de integração *Spectralon®* 150 mm e Cary Varian UV-Vis NIR 500, ambos equipados com acessórios que permitem a obtenção de espectros de amostras sólidas. Como padrão de reflectância difusa, no intervalo de 200 a 800 nm, foi utilizado óxido de magnésio, MgO.

III.2.7. Espectroscopia de fotoluminescência (PLS)

Todos os compostos sintetizados contendo európio e gadolínio foram estudados por espectroscopia de luminescência. A excitação foi feita na região do ultravioleta próximo ou do

visível. À partir dos 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 à baixa temperatura no espectrofluorímetro *Fluorolog Horiba Jobin Yvon*. Modelo número *FL3-222*, lâmpada contínua, *ozone free*. O tempo de vida dos complexos foi obtido utilizando o *Fosforímetro Jobin Yvon*, modelo *FL-1040*, 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.

III.2.8. Espectroscopia de emissão com excitação por raios X (XEOL)

O sistema para realização de tais medidas foi montado utilizando um difratômetro de raios X (Rigaku, com anodo de cobre estático) como fonte de excitação, utilizando uma faixa de energia que compreende todo o espectro de radiação X do cobre (incluindo todo o espectro contínuo e as linhas características do elemento, $K\alpha$ e $K\beta$). A emissão foi coletada por fibra óptica em modo *front face* ($22,5^\circ$) e detectada em espectrofotômetro *Shamrock 303 Andor Tech* acoplado a uma câmera CCD-array Andor Tech, que permite a aquisição simultânea de um determinado intervalo de comprimentos de onda, bem como a resolução, os quais podem ser ajustados. O sistema de excitação (difratômetro de raios X) é isolado do sistema de detecção. Este sistema foi elaborado e construído pelos membros do Grupo de Materiais Luminescentes com o auxílio da empresa Microtube, que construiu o porta-amostra.

III.2.9. Estudo da influência de intensidade de emissão com excitação por raios X (RD)

Para este estudo, é utilizada a mesma montagem do XEOL. A diferença é que o feixe de raios-X uma vez ligado e incidido na amostra, não deve ser desligado e o tempo de exposição varia de acordo com o que o pesquisador deseja observar.

III.2.10. Espectroscopia de paramagnética eletrônica (EPR)

Os complexos foram estudados por EPR na Universidade de Massachusetts, utilizando o espectrômetro Bruker modelo E-500 X com o software ELEXSYS. Foi utilizada a cavidade de ressonância de modo duplo ER 4116DM, sendo as frequências de ressonância da cavidade vazia iguais a 9,8 (modo perpendicular - TE102) e 9,9 GHz (modo paralelo - TE012).

III.2.11. Magnetometria da amostra por vibração (VSM)

As medidas foram realizadas à temperatura ambiente. As amostras são compactadas em uma cápsula diamagnética, de forma a não interferir nas medidas, a qual é fixada a um bastão de quartzo. O conjunto é colocado no eletromagnetômetro sob aplicação de um campo magnético variável. As curvas de histerese magnética (MxH) obtidas podem ser utilizadas para determinar os principais parâmetros magnéticos, como magnetização de saturação (Ms), campo coersivo (Hc) e magnetização remanente (Mr). A partir do perfil da curva de histerese pode ser definido o comportamento magnético predominante nas amostras.

III.2.12. Medidas magnéticas

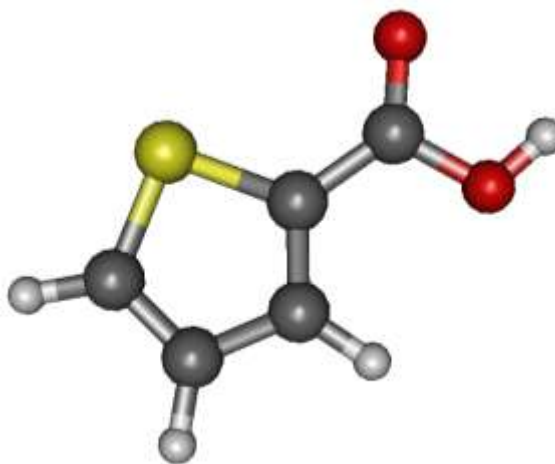
As propriedades magnéticas foram investigadas utilizando um magnetômetro supercondutor baseado em *SQUID* da empresa *Criogenics Limited*, modelo Sx600. As medidas de susceptibilidade magnética dos complexos foram coletadas no intervalo de temperatura máximo de 1,8-300 K. Pequenas quantidades em massa dos complexos foram empacotadas em cápsulas de celulose e o conjunto foi colocado em um sistema criogênico de hélio líquido com aplicação de campo externo que pode variar de 100 Oe até 1KOe.

III.4. Preparação dos complexos

III.4.1. Estudos preliminares do ligante utilizado

Os ácido tiofeno 2-carboxílico (α -tpc), Figura 17, é uma molécula composta por um anel tiofênico de cinco membros com uma função ácido carboxílico na posição α ao heteroátomo de enxofre. Este composto é altamente solúvel em dimetil sulfóxido, solúvel em etanol, pouco solúvel em água à temperatura ambiente e solúvel em água quente. O ponto de fusão experimentalmente para os ligante está na faixa de 125-128°C.

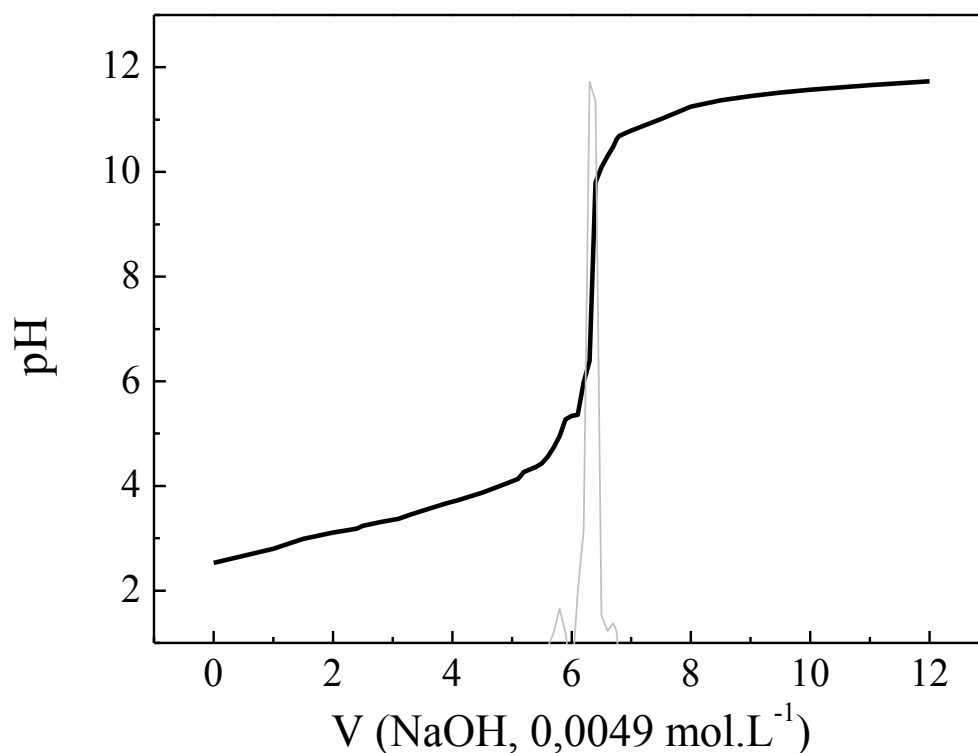
Figura 17. Estrutura molecular do ácido tiofeno 2-carboxílico e do seu isômero ácido tiofeno 3-carboxílico



FONTE: Figura elaborada pela autora

Para titulação do ligante ácido tiofeno 2-carboxílico foi pesada uma massa de 0,0429 g de ácido tiofeno 2-carboxílico, sendo este solubilizado em 25,0 mL água destilada. Para a titulação de 10,0 mL da solução do ligante foram utilizados 12,0 mL de hidróxido de sódio 0,0049 mol.L⁻¹, previamente padronizado com ácido oxálico. À solução do ligante (pH inicial 2,53) foram adicionadas algumas gotas de fenolftaleína para indicar o ponto de viragem, sendo o volume de NaOH neste ponto igual a 6,30 mL. A curva resultante da titulação, está na Figura 18. O valor de pKa experimental foi de 3,18. Este valor está de acordo com o valor teórico calculado (pKa calc.= 3,17), uma vez que se sabe que o pKa obtido à partir de uma curva de titulação é igual à metade do volume de base adicionado no ponto de equivalência, extrapolando este valor para o eixo correspondente ao pH.

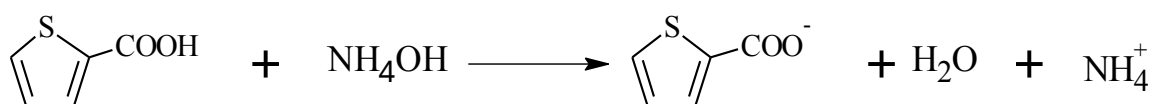
Figura 18. Curva de titulação do ligante ácido tiofeno 2-carboxílico



FONTE: Figura elaborada pela autora

A titulação do ácido tiofeno 2-carboxílico se fez necessária, pois nas primeiras preparações pode-se perceber que após alguns minutos da total solubilização do ácido tiofeno 2-carboxílico sem a devida correção do pH, havia o aparecimento de finas agulhas incolores, que após análises, por ponto de fusão e espectroscopia vibracional na região do infravermelho, foi possível concluir que essas agulhas eram do ligante recristalizado. O pH inicial da solução do ligante é ácido (pH = 2,53), neste pH, o ligante está protonado, dificultando a coordenação. Com a correção do pH para 5,0, há a desprotonação do grupo carboxílico, deixando-o disponível para coordenação, conforme mostra a equação da reação abaixo (Figura 19).

Figura 19. Desprotonação do ligante ácido tiofeno 2-carboxílico



FONTE: Figura elaborada pela autora

III.4.2. Síntese dos complexos heterobimetálicos de Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+}) e Gd^{3+}

Os complexos heterobimetálicos com ácido tiofeno 2-carboxílico foram preparados pela reação de $4,0 \times 10^{-3}$ mol do ligante solubilizado em 5,0 mL de água destilada a quente, em pH controlado ($\text{pH} = 4,9$). Após a completa solubilização do ligante, foi adicionado $6,5 \cdot 10^{-4}$ mol de cloreto de Ln^{3+} previamente preparado, resultando na proporção 1 metal: 6 ligantes.

Complexos heterobimetálicos de Eu^{3+} e Gd^{3+} : após a agitação da mistura metal + ligante por 4 horas, esta foi deixada em repouso. Após alguns dias, houve o aparecimento de cristais. Estes foram lavados e secos em dessecador.

Complexos heterobimetálicos de Tb^{3+} e Gd^{3+} : a mistura ligante + metal ficou em agitação por 4 horas, pois após alguns minutos do início da adição das soluções dos metais houve a turvação da mistura, indicando a formação dos complexos. O complexo foi filtrado, lavado e seco em dessecador.

III.4.3. Síntese dos complexos heterobimetálicos de Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+}) e Dy^{3+}

Foram preparadas as amostras heterobimetálicas de Dy^{3+} com Gd^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} . As proporções utilizadas foram $50\% \text{Dy}^{3+}:50\% \text{Ln}^{3+}$; $25\% \text{Dy}^{3+}:75\% \text{Ln}^{3+}$; $10\% \text{Dy}^{3+}:90\% \text{Ln}^{3+}$; $75\% \text{Dy}^{3+}:25\% \text{Ln}^{3+}$ e $90\% \text{Dy}^{3+}:10\% \text{Ln}^{3+}$; ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+}). Essas proporções foram escolhidas para se estudar a influência dos íons Ln^{3+} supracitados nas propriedades magnéticas desses compostos, uma vez que se sabe que o íon Dy^{3+} é o lantanídeo de maior momento magnético. Também há interesse na compreensão das propriedades espectroscópicas de compostos dessa natureza.

Os complexos heterobimetálicos de Dy^{3+} com Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+}) com α -tpc são semelhantes aos demais complexos já descritos neste trabalho, havendo duas diferenças: neste caso foi utilizado o sal de LnCl_3 , ao passo que nas sínteses anteriores foram utilizadas soluções dos mesmos e o tempo de reação para obtenção desses novos complexos foi menor (em torno de 3 horas). Os complexos heterobimetálicos com ácido tiofeno 2-carboxílico foram preparados pela reação de $1,95 \times 10^{-3}$ mol do ligante solubilizado em 5,0 mL de água destilada a quente, em pH controlado ($\text{pH} = 4,9$). Após a completa solubilização do ligante, foi adicionado $3,25 \cdot 10^{-4}$ mol de cloreto de Ln^{3+} , resultando na proporção 1 metal : 6 ligantes. A mistura metais + ligante foi deixada em agitação por 4 horas. Após alguns dias de repouso, houve o aparecimento de cristais incolores. Os cristais foram separados, lavados com água destilada gelada e secos em dessecador.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 3 a seguir traz um resumo de todas as amostras obtidas, bem como as caracterizações realizadas.

Tabela 3. Resumo das amostras obtidas e caracterizações realizadas

	n ^o	Amostra	An. Elem.	Tit. edta	An. Term.	DRX pó	Cristal.	FT-IR	UV-Vis	PLS	XEOL	RD	EPR	Med. Mag.	VSM
PUROS	1	Eu_atpc	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	2	Gd_atpc	X	x	x	x		x	x	x			x	x	x
	3	Tb_atpc	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x
	4	Dy_atpc	x	x	x	x		x	x		x		x	x	x
Série Eu:Gd	5	50%Eu_50%Gd	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x
	6	25%Eu_75%Gd	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x
	7	10%Eu_90%Gd	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x
	8	05%Eu_95%Gd	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x
	9	01%Eu_99%Gd	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x
Série Tb:Gd	10	50%Tb_50%Gd	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x
	11	25%Tb_75%Gd	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x
	12	10%Tb_90%Gd	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x
	13	05%Tb_95%Gd	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x
	14	01%Tb_99%Gd	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x
Série Gd:Dy	15	10%Gd_90%Dy	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x
	16	25%Gd_75%Dy	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x
	17	50%Gd_50%Dy	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x
	18	75%Gd_50%Dy	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x
	19	90%Gd_50%Dy	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x
Série Eu:Dy	20	10%Eu_90%Dy	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x
	21	25%Eu_75%Dy	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x
	22	50%Eu_50%Dy	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x
	23	75%Eu_25%Dy	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x
	24	90%Eu_10%Dy	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x
Série Tb:Dy	25	10%Tb_90%Dy	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x
	26	25%Tb_75%Dy	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x
	27	50%Tb_50%Dy	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x
	28	75%Tb_25%Dy	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x
	29	90%Tb_10%Dy	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x

FONTE: Figura elaborada pela autora

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1. Caracterização Estrutural

IV.1.1. Análise elementar e análise titulométrica de Ln^{3+} com edta $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

Os complexos obtidos com o ligante ácido tiofeno-2-carboxílico foram submetidos à análise elementar de CHN para determinação experimental das quantidades desses elementos; os metais foram quantificados por meio de titulação com edta $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Os resultados experimentais foram comparados com os resultados calculados e com os dados de análise térmica (posteriormente apresentada), de forma a ajustar a melhor proporção estequiométrica para os compostos. Os resultados experimentais e calculados para todos os elementos presentes nos compostos estão apresentados na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4. Resultados de análise elementar (CHN) experimental e calculada e quantificação de Ln^{3+} presente nos complexos por titulação com edta

Série $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$							
	AMOSTRA	C (Calc/Exp)	H (Calc/Exp)	O (Calc/Exp)	S (Calc/Exp)	Ln^{3+} (Calc/Exp)	Fórmulas
1	100% Eu^{3+}	38,02 / 37,76	2,17 / 2,05	20,26 / -	20,30 / -	18,08 / 19,24	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$
2	50	37,89 / 37,98	2,16 / 2,25	21,19 / -	20,23 / -	19,51 / 20,96	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$
3	25	37,83 / 37,58	2,15 / 2,27	20,16 / -	20,20 / -	19,64 / 20,59	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$
4	10	36,10 / 35,34	1,82 / 2,67	19,24 / -	19,27 / -	23,55 / 22,68	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})]$
5	5	34,79 / 33,96	1,98 / 2,13	18,53 / -	18,57 / -	26,11 / 24,52	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$
6	1	36,53 / 32,08	2,45 / 2,25	22,38 / -	19,51 / -	19,64 / 19,12	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
7	0%	34,23 / 34,03	2,29 / 1,80	22,79 / -	18,27 / -	22,41 / 23,01	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Série $\text{Tb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$							
8	100% Tb^{3+}	37,69 / 35,60	2,15 / 2,68	20,08 / -	20,12 / -	20,26 / 19,95	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$
9	50	37,73 / 36,95	2,15 / 2,44	20,10 / -	20,14 / -	19,86 / 19,29	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$
10	25	36,00 / 35,47	1,96 / 2,41	19,18 / -	19,22 / -	23,63 / 24,25	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})]$
11	10	37,76 / 37,48	2,15 / 2,66	20,12 / -	20,16 / -	21,46 / 23,91	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$
12	5	36,02 / 36,39	1,96 / 2,40	19,19 / -	19,23 / -	23,59 / 21,85	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})]$
13	1	36,32 / 36,26	1,96 / 2,54	19,18 / -	19,23 / -	23,58 / 22,68	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})]$
Série $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$							
14	10%Eu	35,95 / 34,68	2,53 / 2,11	22,98 / -	19,19 / -	19,33 / 19,60	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
15	25	33,45 / 33,31	2,66 / 2,36	24,50 / -	17,85 / -	21,52 / 21,11	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$
16	50	36,53 / 35,47	2,45 / 2,16	22,38 / -	19,50 / -	19,13 / 20,86	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
17	75	37,89 / 36,73	2,16 / 2,07	20,19 / -	20,23 / -	19,51 / 21,88	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$
18	90	36,32 / 35,47	2,56 / 2,18	23,22 / -	19,39 / -	18,21 / 20,21	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
19	0	35,79 / 34,78	1,80 / 1,79	19,07 / -	19,11 /	24,70 / 24,21	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})]$
Série $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$							
20	10%Tb	33,94 / 33,60	2,42 / 2,58	22,60 / -	18,12 / -	22,9 / 21,26	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
21	25	37,14 / 35,36	2,24 / 1,96	20,78 / -	19,83 / -	19,99 / 18,75	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
22	50	35,89 / 36,20	1,80 / 2,19	19,12 / -	19,16 / -	24,01 / 22,64	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
23	75	36,19 / 37,31	2,07 / 2,12	23,14 / -	19,32 / -	19,26 / 19,20	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
24	90	40,73 / 45,47	2,31 / 3,02	21,73 / -	21,74 / -	13,50 / 12,35	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n + 3 \text{atpc}$
Série $\text{Gd}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$							
25	10%Gd	37,45 /	2,39 /	19,96 / -	19,99 / -	20,20 / 19,74	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$
26	25	38,87 / 38,57	2,28 / 2,46	20,71 / -	20,75 / -	17,39 / 16,24	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n + 1 \text{atpc}$
27	50	37,64 / 38,06	2,14 / 2,22	20,06 / -	20,10 / -	20,04 / 20,24	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$
28	75	34,06 / 34,26	2,57 / 2,20	22,70 / -	18,18 / -	22,48 / 21,64	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
29	90	33,57 / 33,77	2,37 / 1,83	23,47 / -	17,92 / -	22,63 / 21,75	$[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

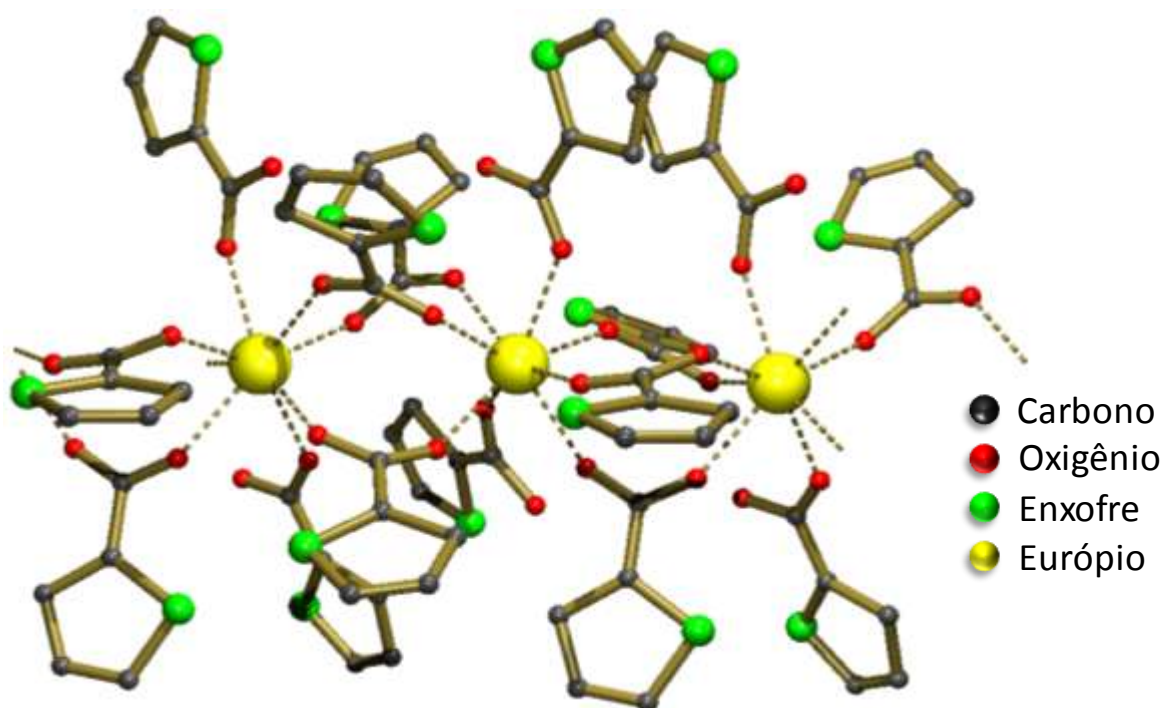
FONTE: Figura elaborada pela autora

IV.1.2. Análise Térmica

As curvas termogravimétricas das séries são apresentadas das Figura 21 até Figura 46. Os complexos (com exceção do complexo 100% Eu^{3+} , que foi analisado no Instituto de Química da USP - Termoanalisador TGA/DSC, com STA simultâneo 409 PC Luxx, Netzsch), foram analisados no Instituto de Química de Araraquara, para determinação do perfil de decomposição dos mesmos.

Cabe ressaltar que as fórmulas moleculares propostas tem como base o complexo 100% Eu^{3+} , de natureza polimérica e com fórmula molecular $[\text{Eu}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$, o qual teve sua estrutura determinada por difração de raios X de monocristal, Figura 20. Tendo em vista que os complexos para ambas as séries foram preparados de forma similar, é proposto que a fórmula molecular, em todos os casos, se assemelhe a do complexo polimérico. (CAGNIN; DAVOLOS; CASTELLANO, 2014).

Figura 20. Projeção ORTEP da estrutura do complexo de Eu(III) com o ligante $\alpha\text{-tpc}$.



FONTE: CAGNIN; DAVOLOS; CASTELLANO, 2014)

A seguir (Figura 21 a Figura 26) são apresentadas as curvas de análise térmica para a série dos complexos de $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$.

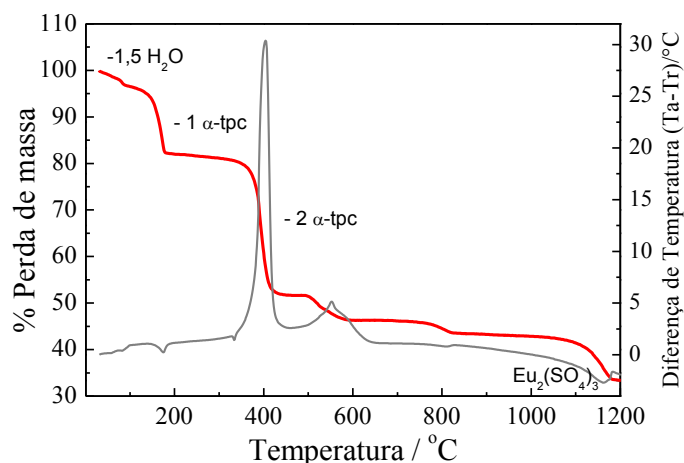


Figura 21. Análise térmica do complexo $[\text{Eu}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.

Composto	Etapas	T (°C)	Perda de Massa	
			Exp (%)	Calc (%)
$[\text{Eu}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$	- 1,5 H_2O	100	3,160	3,06
	- 1,0 Lig	180	14,50	14,60
	-2,0 Lig	424	30,10	29,10
	Perda parcial ligante	450-1100	18,64	19,74
	Resíduo $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$	1190	33,60	33,50

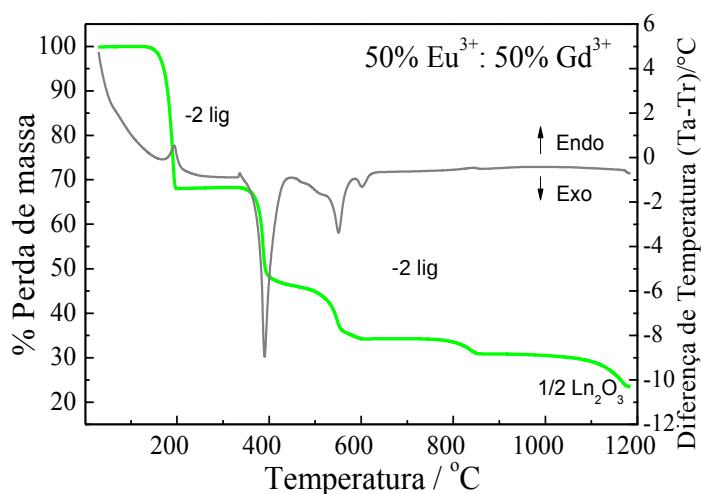


Figura 22. Análise térmica do complexo $[\text{Gd}_{50\%}\text{Eu}_{50\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.

Composto	Etapas	T (°C)	Perda de Massa	
			Exp (%)	Calc (%)
$[\text{Gd}_{50\%}\text{Eu}_{50\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$	- 2 Lig	195	31,90	32,30
	-2,0 Lig	195 - 590	33,80	32,30
	Perda parcial ligante	590-1100	10,85	13,2
	Resíduo Ln_2O_3	1190	23,45	22,20

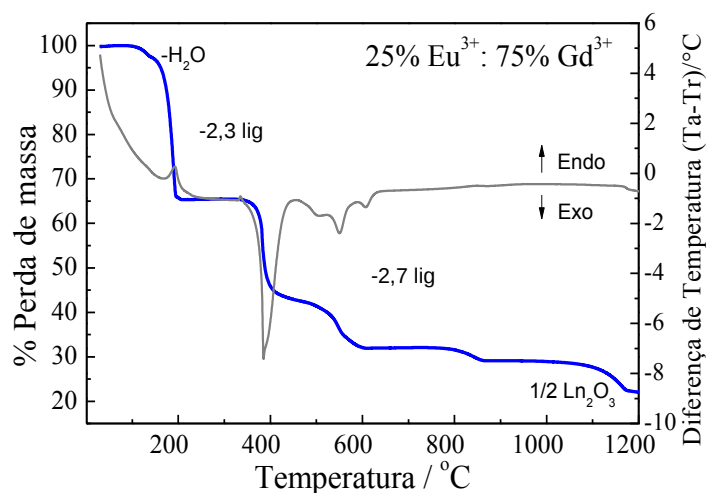


Figura 23. Análise térmica do complexo $[\text{Gd}_{75\%}\text{Eu}_{25\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.

Composto	Etapas	T (°C)	Perda de Massa	
			Exp (%)	Calc (%)
$[\text{Gd}_{75\%}\text{Eu}_{25\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$	- 2,3 Lig	195	34,60	35,24
	- 2,7 Lig	320-1100	43,25	44,85
	Resíduo $1/2 \text{Ln}_2\text{O}_3$	1180	22,15	22,67

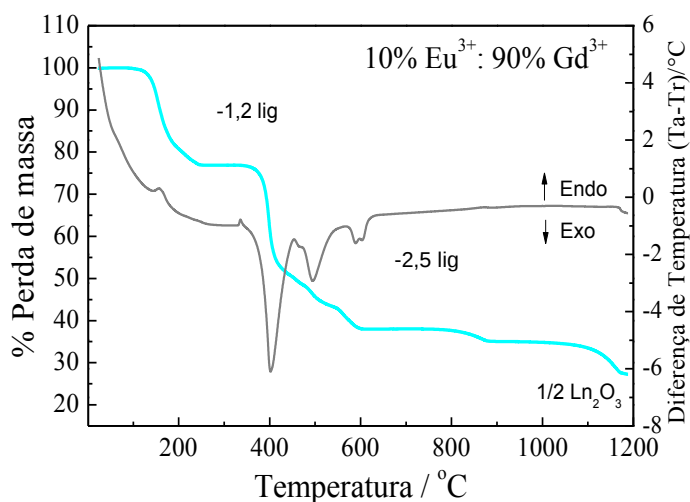


Figura 24. Análise térmica do complexo $[Gd_{90\%}Eu_{10\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.

Composto	Etapas	T (°C)	Perda de Massa	
			Exp (%)	Calc (%)
$[Gd_{90\%}Eu_{10\%}(\alpha\text{-tpc})_4]_n$	- 1,2 Lig	245	22,09	22,93
	-2,5 Lig	340 - 1168	49,66	49,69
	1/2 Ln_2O_3	1190	27,23	27,20

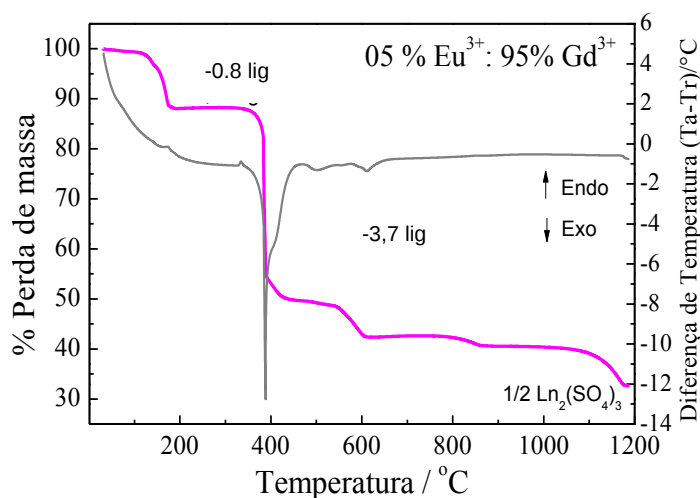


Figura 25. Análise térmica do complexo $[Gd_{95\%}Eu_{5\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.

Composto	Etapas	T(°C)	Perda de Massa	
			Exp(%)	Calc(%)
$[Gd_{95\%}Eu_{5\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$	- 0,8 Li	180	11,89	11,78
	- 3,7Lig	345 - 1157	55,48	54,50
	Resíduo 1/2 $Ln_2(SO_4)_3$	1190	32,63	34,87

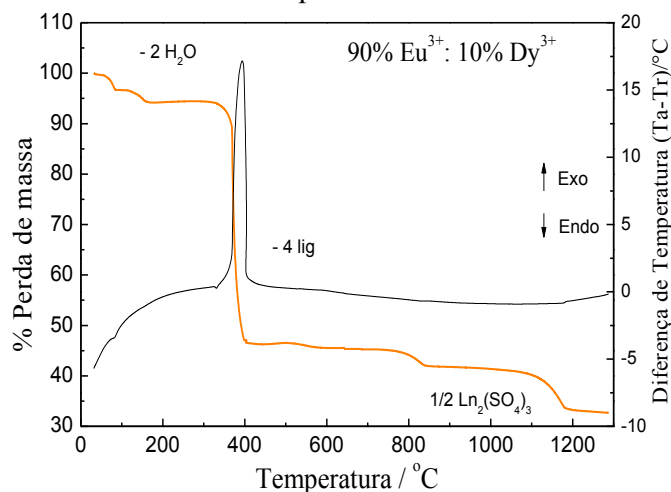


Figura 26. Análise térmica do complexo $[Gd_{99\%}Eu_{1\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos

Composto	Etapas	T(°C)	Perda de Massa	
			Exp(%)	Calc(%)
$[Gd_{99\%}Eu_{1\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$	- 2,0 H_2O	70	4,61	4,35
	- 4,0 Lig	330- 1170	61,94	59,97
	Resíduo $Ln_2O_2SO_4$	1170	33,45	35,81

FONTE: Figuras elaboradas pela autora

A seguir (Figura 27 a Figura 32) são apresentadas as curvas de análise térmica para a série dos complexos de Tb^{3+}/Gd^{3+} .

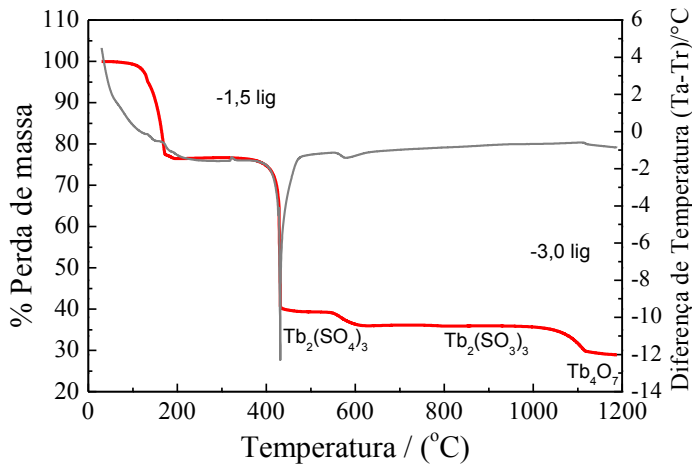


Figura 27. Análise térmica do complexo $[Tb(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.

Composto	Etapas	T(°C)	Perda de Massa	
			Exp(%)	Calc(%)
$[Tb(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$	- 1,5 Lig	190	23,40	24,12
	- 3,0 Lig	1150	47,85	47,87
	Resíduo Tb_4O_7	1150	28,80	26,90

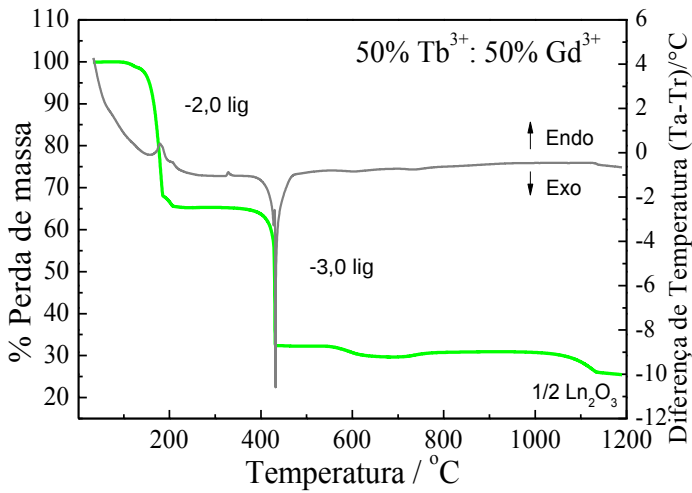


Figura 28. Análise térmica do complexo $[Gd_{50\%}Tb_{50\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.

Composto	Etapas	T(°C)	Perda de Massa	
			Exp(%)	Calc(%)
$[Gd_{50\%}Tb_{50\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$	- 2,0 Lig	185	34,73	35,15
	-3,0 Lig	445-1100	39,82	39,94
	Resíduo 1/2 Ln_2O_3	1190	24,45	22,89

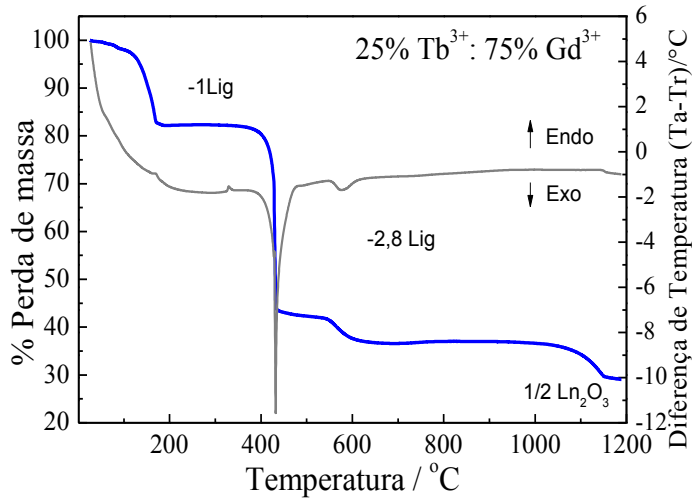


Figura 29. Análise térmica do complexo $[Gd_{75\%}Tb_{25\%}(\alpha\text{-tpc})_4]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.

Composto	Etapas	T(°C)	Perda de Massa	
			Exp(%)	Calc(%)
$[Gd_{75\%}Tb_{25\%}(\alpha\text{-tpc})_4]_n$	-1,0 Lig	170	17,82	19,05
	- 2,8 Lig	430 - 1100	53,13	53,72
	Resíduo 1/2 Ln_2O_3	1190	29,05	27,23

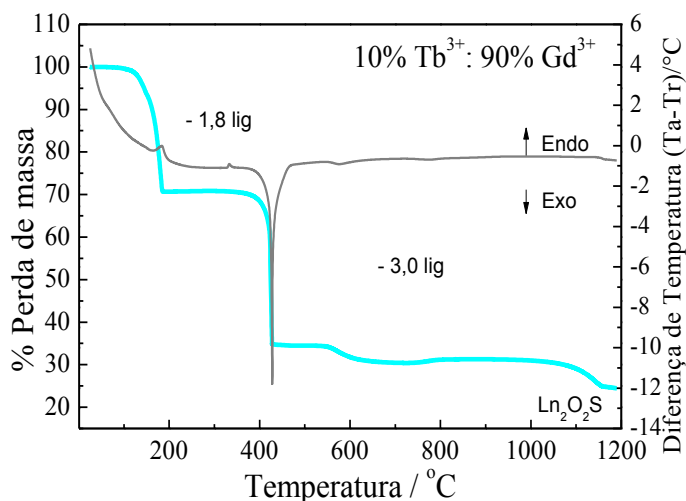


Figura 30. Análise térmica do complexo $[Gd_{90\%}Tb_{10\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.

Composto	Etapas	T(°C)	Perda de Massa	
			Exp(%)	Calc(%)
$[Gd_{90\%}Tb_{10\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$	- 1,8 Lig	195	29,33	28,78
	- 3,0 Lig	360-1160	46,78	47,97
	Resíduo 1/2 Ln_2O_3	1190	23,89	23,81

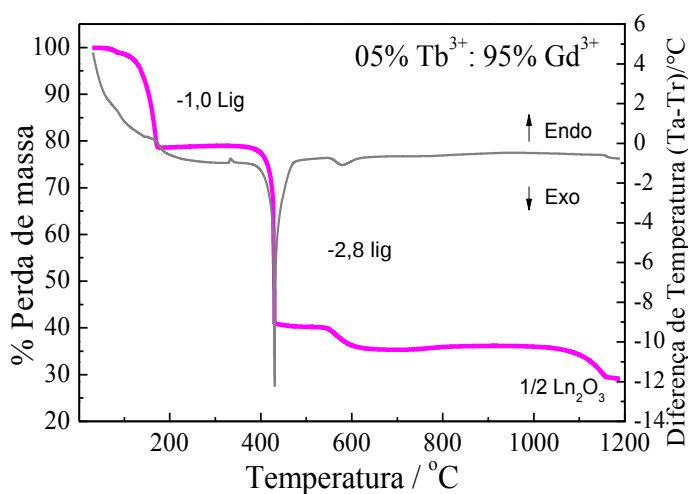


Figura 31. Análise térmica do complexo $[Gd_{95\%}Tb_{5\%}(\alpha\text{-tpc})_4]$ e atribuições dos eventos térmicos.

Composto	Etapas	T(°C)	Perda de Massa	
			Exp(%)	Calc(%)
$[Gd_{95\%}Tb_{5\%}(\alpha\text{-tpc})_4]$	- 1,0 Lig	170	21,30	19,06
	- 2,8 Lig	430 - 1160	50,94	53,23
	Resíduo 1/2 Ln_2O_3	1190	29,10	27,20

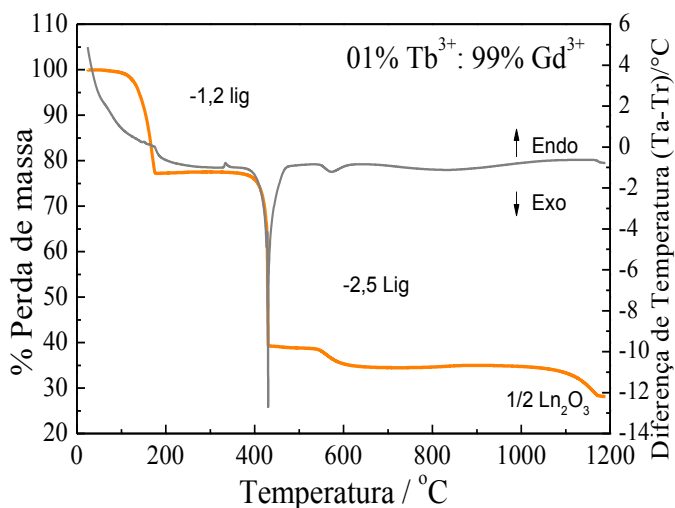


Figura 32. Análise térmica do complexo $[Gd_{99\%}Tb_{1\%}(\alpha\text{-tpc})_4]$ e atribuições dos eventos térmicos.

Composto	Etapas	T(°C)	Perda de Massa	
			Exp(%)	Calc(%)
$[Gd_{99\%}Tb_{1\%}(\alpha\text{-tpc})_4]$	- 1,2 Lig	175	22,73	22,73
	- 2,5 Lig	425 - 1160	49,14	50,09
	Resíduo 1/2 Ln_2O_3	1180	28,13	27,18

FONTE: Figuras elaboradas pela autora

A seguir (Figura 33 a Figura 37) são apresentadas as curvas de análise térmica para a série dos complexos de $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$.

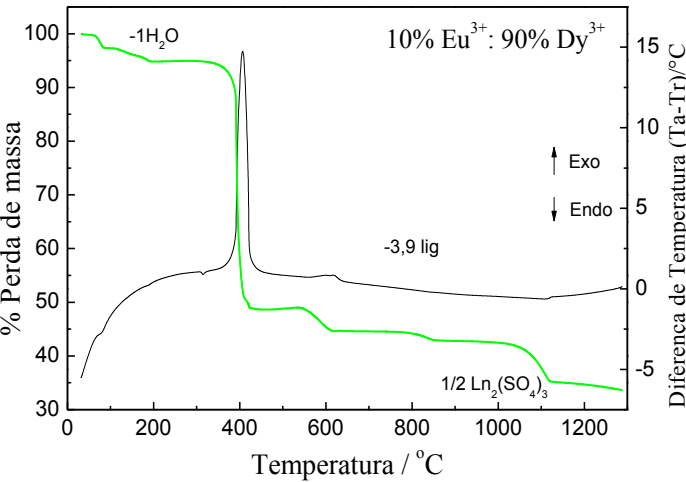


Figura 33. Análise térmica do complexo $[\text{Eu}_{10\%}\text{Dy}_{90\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.

Composto	Etapas	T(°C)	Perda de Massa	
			Exp(%)	Calc(%)
$[\text{Eu}_{10\%}\text{Dy}_{90\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$	- 1,0 H_2O	90	4,50	4,31
	- 3,9 Lig	312 - 1120	61,36	59,12
	Resíduo	1290	36,14	36,57

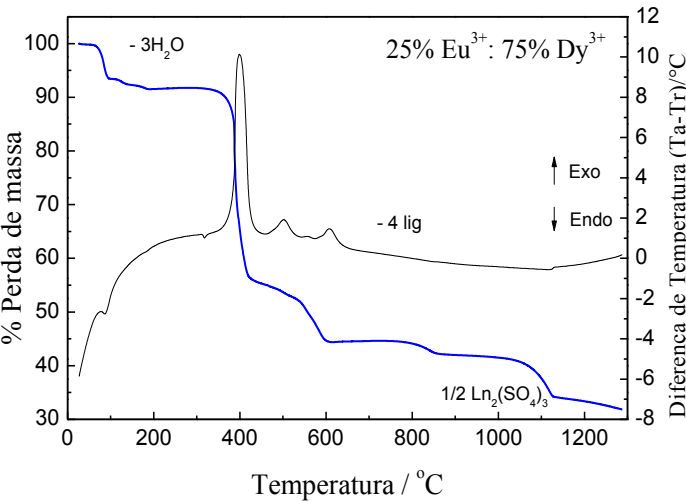


Figura 34. Análise térmica do complexo $[\text{Eu}_{25\%}\text{Dy}_{75\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.

Composto	Etapas	T(°C)	Perda de Massa	
			Exp(%)	Calc(%)
$[\text{Eu}_{25\%}\text{Dy}_{75\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$	- 3,0 H_2O	95	6,23	6,38
	- 4,0 Lig	310 - 1126	59,63	57,72
	$1/2\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$	1290	34,14	35,90

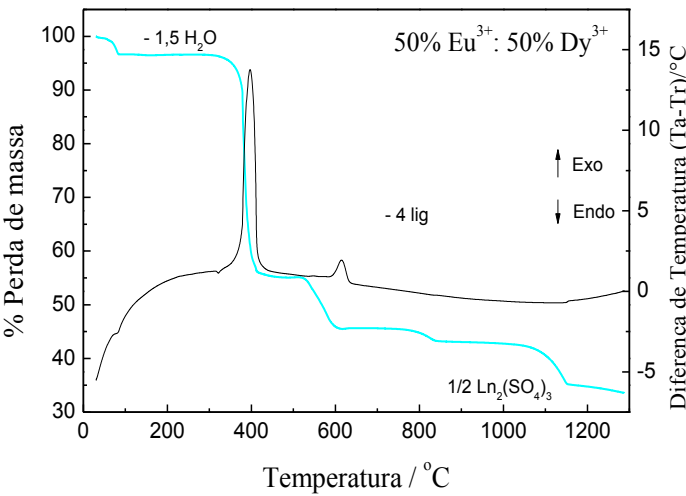


Figura 35. Análise térmica do complexo $[\text{Eu}_{50\%}\text{Dy}_{50\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.

Composto	Etapas	T(°C)	Perda de Massa	
			Exp(%)	Calc(%)
$[\text{Eu}_{50\%}\text{Dy}_{50\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$	- 1,5 H_2O	96	3,03	3,28
	- 4,0 Lig	302 - 1151	61,75	60,07
	$1/2\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$	1290	35,18	36,65

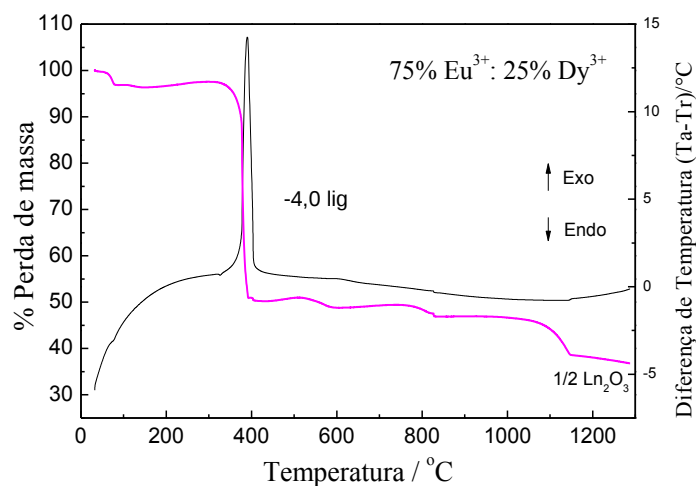


Figura 36. Análise térmica do complexo $[Eu_{75\%}Dy_{25\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.

Composto	Etapas	T(°C)	Perda de Massa	
			Exp(%)	Calc(%)
$[Eu_{75\%}Dy_{25\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$	- 1,0 H ₂ O	95	2,43	2,27
	-4,0 Lig	372 - 1112	60,8	60,98
	1/2Ln ₂ (SO ₄)	1290	36,77	37,68

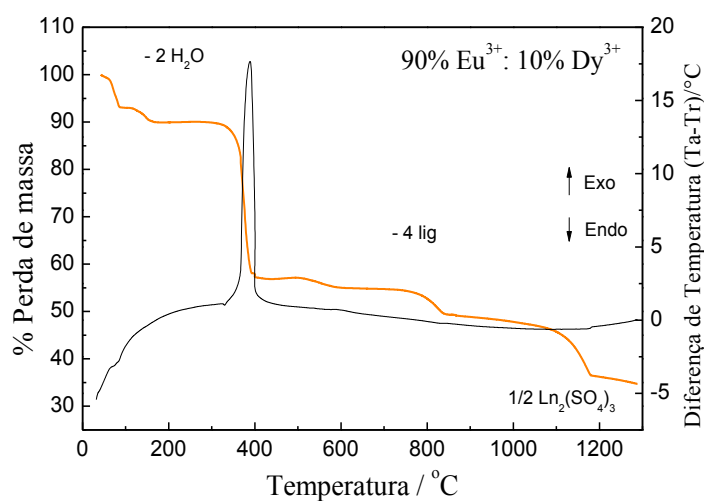


Figura 37. Análise térmica do complexo $[Eu_{90\%}Dy_{10\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.

Composto	Etapas	T(°C)	Perda de Massa	
			Exp(%)	Calc(%)
$[Eu_{90\%}Dy_{10\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$	- 2,0 H ₂ O	92	4,50	4,36
	- 4,0 Lig	307 - 1180	60,8	60,49
	Resíduo	1290	34,70	35,15

FONTE: Figuras elaboradas pela autora

A seguir (Figura 38 a Figura 42) são apresentadas as curvas de análise térmica para a série dos complexos de Tb³⁺/Dy³⁺.

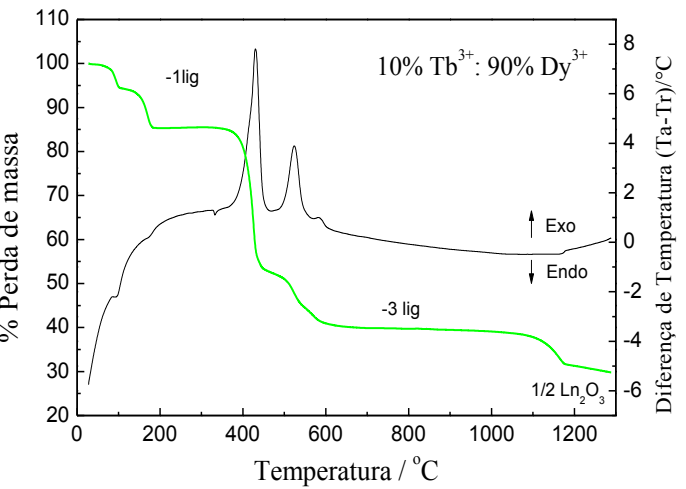


Figura 38. Análise térmica do complexo [Tb_{10%}Dy_{90%}(α-tpc)₄] e atribuições dos eventos térmicos.

Composto	Etapas	T(°C)	Perda de Massa	
			Exp(%)	Calc(%)
[Tb _{10%} Dy _{90%} (α-tpc) ₄]	- 1,0 Lig	202	14,67	18,96
	-3,0 Lig	340 - 1176	55,54	53,28
	1/2 Ln ₂ O ₃	1280	29,79	27,76

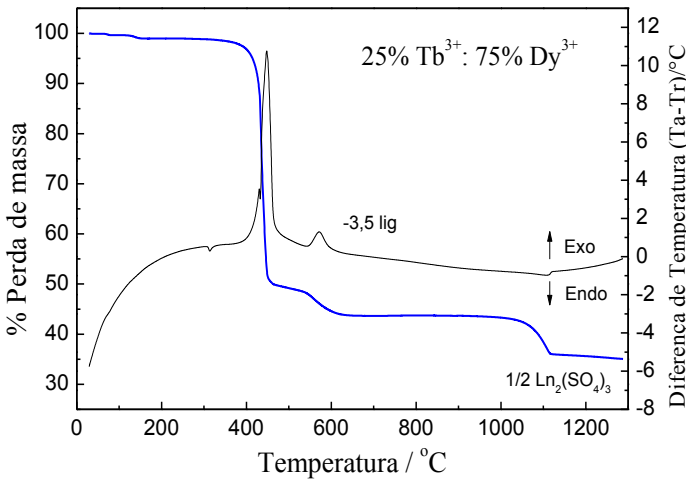


Figura 39. Análise térmica do complexo [Tb_{25%}Dy_{75%}(α-tpc)₄] e atribuições dos eventos térmicos.

Composto	Etapas	T(°C)	Perda de Massa	
			Exp(%)	Calc(%)
[Tb _{25%} Dy _{75%} (α-tpc) ₄]	-3,5 Lig	312 - 1126	63,87	65,42
	Resíduo	1280	35,05	-

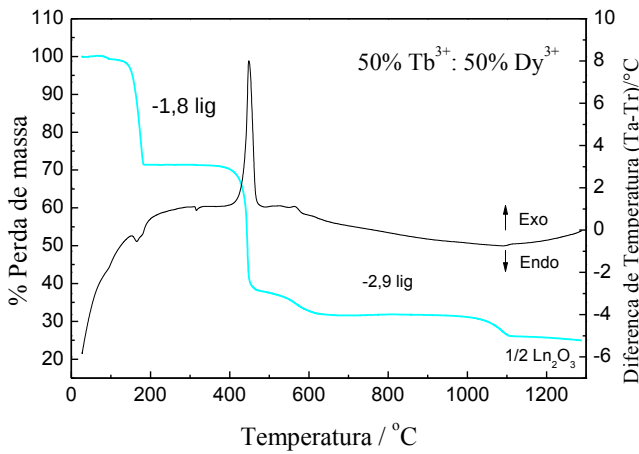


Figura 40. Análise térmica do complexo [Tb_{50%}Dy_{50%}(α-tpc)₃(α-Htpc)₂]_n e atribuições dos eventos térmicos.

Composto	Etapas	T(°C)	Perda de Massa	
			Exp(%)	Calc(%)
[Tb _{50%} Dy _{50%} (α-tpc) ₃ (α-Htpc) ₂] _n	- 1,8 Lig	186	28,62	28,66
	-2,9 Lig	372 - 1112	46,36	47,77
	1/2 Ln ₂ O ₃	1290	24,96	23,17

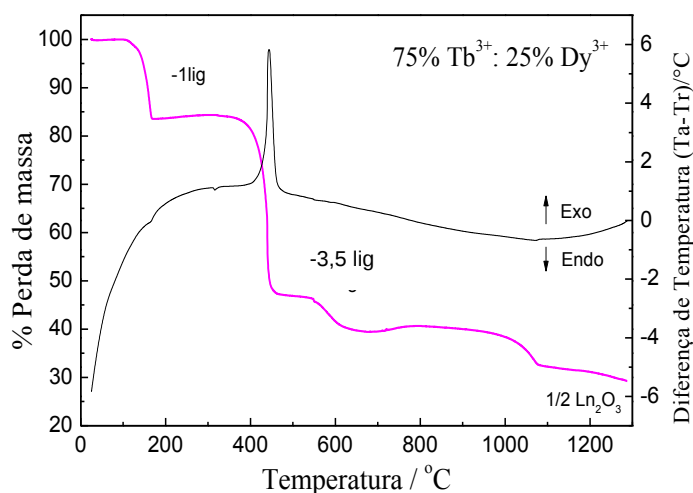


Figura 41. Análise térmica do complexo $[Tb_{75\%}Dy_{25\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.

Composto	Etapas	T(°C)	Perda de Massa	
			Exp(%)	Calc(%)
$[Tb_{75\%}Dy_{25\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$	- 1,0 Lig	180	16,20	15,94
	-3,5 Lig	327 - 1083	54,96	55,80
	Resíduo	1280	29,24	-

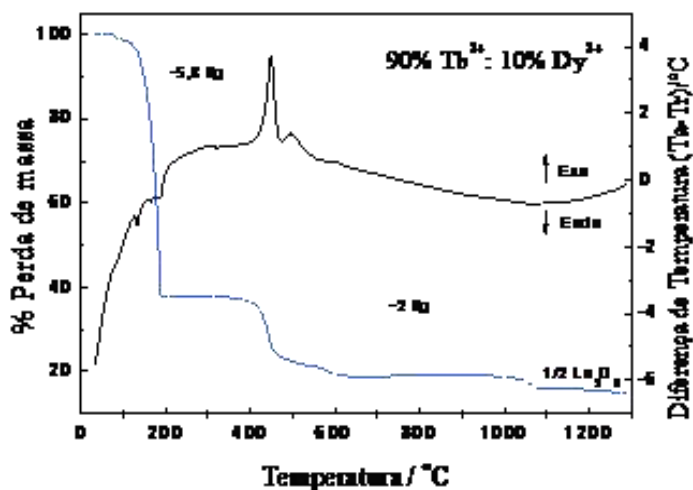


Figura 42. Análise térmica do complexo $[Tb_{90\%}Dy_{10\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.

Composto	Etapas	T(°C)	Perda de Massa	
			Exp(%)	Calc(%)
$[Tb_{90\%}Dy_{10\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$	- 5,8 Lig	175	62,65	62,52
	-2,0 Lig	366 - 1080	21,34	21,62
	Resíduo	1290	16,01	15,60

FONTE: Figuras elaboradas pela autora

A seguir (Figura 43 a Figura 46) são apresentadas as curvas de análise térmica para a série dos complexos de Gd^{3+}/Dy^{3+} . Nesta série, não foi possível realizar a medida de análise termica para o complexo de composição 10% Gd^{3+} : 90% Dy^{3+} devido à pequena quantidade de amostra obtida.

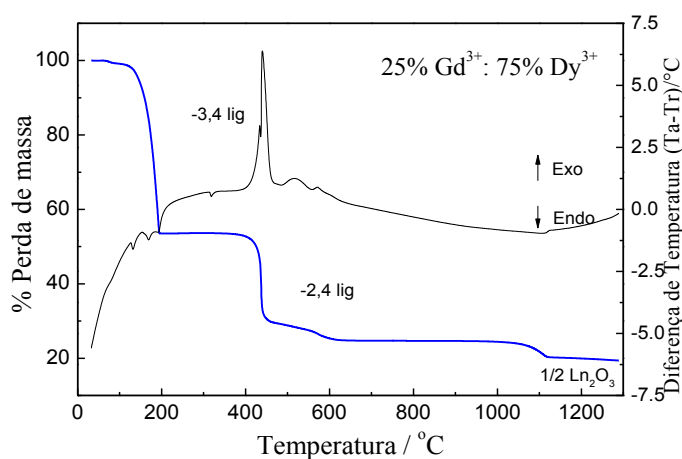


Figura 43. Análise térmica do complexo $[Gd_{25\%}Dy_{75\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.

Composto	Etapas	T(°C)	Perda de Massa	
			Exp(%)	Calc(%)
$[Gd_{25\%}Dy_{75\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$	-3,4 Lig		46,35	46,63
	-2,4 Lig	312 - 1126	33,28	32,29
	1/2 Ln_2O_3	1280	20,36	19,97

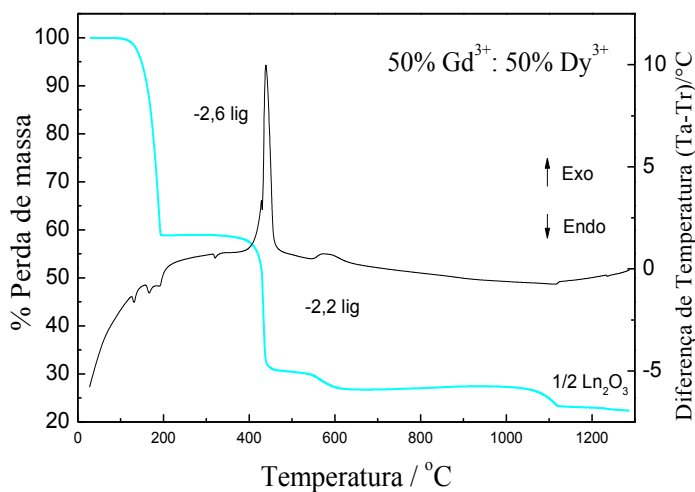


Figura 44. Análise térmica do complexo $[Gd_{50\%}Dy_{50\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e atribuições dos eventos térmicos.

Composto	Etapas	T(°C)	Perda de Massa	
			Exp(%)	Calc(%)
$[Gd_{50\%}Dy_{50\%}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$	- 2,6Lig	186	41,06	41,45
	-2,2 Lig	372 - 1112	35,70	35,07
	1/2 Ln_2O_3	1290	23,24	23,04

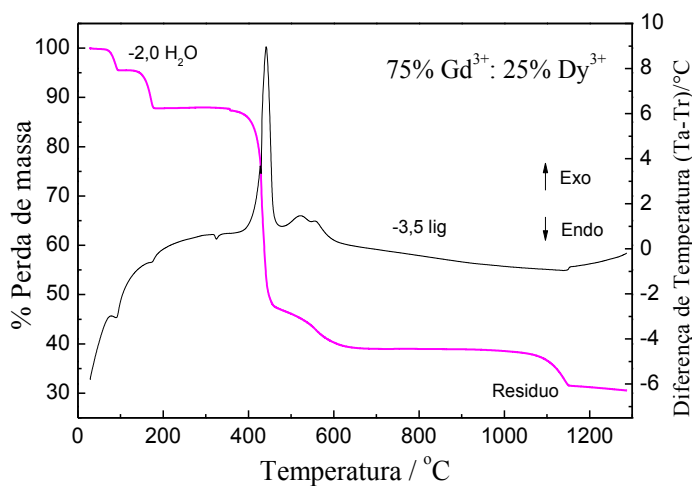


Figura 45. Análise térmica do complexo $[Gd_{75\%}Dy_{25\%}(\alpha\text{-tpc})_4 \cdot 2H_2O]$ e atribuições dos eventos térmicos.

Composto	Etapas	T(°C)	Perda de Massa	
			Exp(%)	Calc(%)
$[Gd_{75\%}Dy_{25\%}(\alpha\text{-tpc})_4 \cdot 2H_2O]$	- 2,0 H_2O	95	5,80	6,39
	-3,5 Lig	100 - 1083	63,20	63,70
	Resíduo	1280	30,5	-

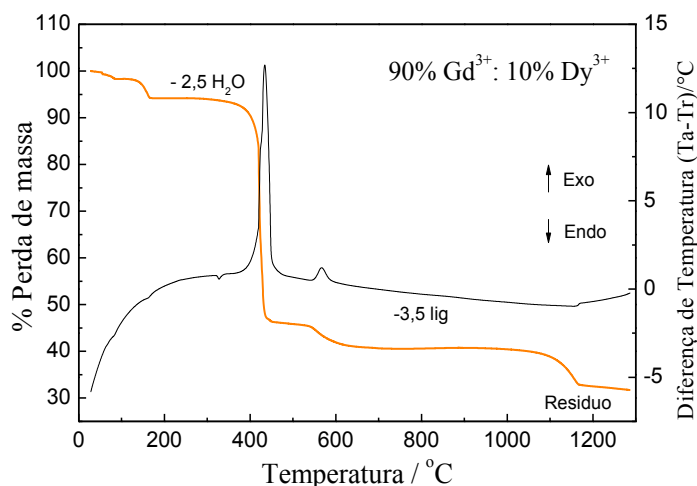


Figura 46. Análise térmica do complexo $[Gd_{90\%}Dy_{10\%}(\alpha\text{-tpc})_4 \cdot 2,5H_2O$ e atribuições dos eventos térmicos.

Composto	Etapas	T(°C)	Perda de Massa	
			Exp(%)	Calc(%)
$[Gd_{90\%}Dy_{10\%}(\alpha\text{-tpc})_4 \cdot 2,5H_2O$	- 2,5 H ₂ O	165	5,84	6,27
	- 3,5 Lig	310 - 1160	62,45	62,10
	Resíduo	1290	31,70	-

FONTE: Figuras elaboradas pela autora

De acordo com os resultados obtidos por análise térmica para os compostos, foi possível propor a estequiometria dos mesmos, bem como observar a presença ou não de moléculas de água na esfera de coordenação dos íons metálicos. Em algumas curvas, há a saída de moléculas de água que devem estar adsorvidas na superfície dos complexos, pois são liberadas em baixas temperaturas, indicando que não há coordenação das moléculas aos íons metálicos.

As curvas de termogravimetria (TG) para os complexos, em todas as séries, mostram perfis semelhantes. De acordo com os resultados, os cálculos para determinação da estequiometria apontaram para complexos com 4 ou 5 ligantes, como pode ser verificado nas figuras apresentadas anteriormente. Observa-se que as curvas, em geral, são divididas basicamente em 2 partes, a primeira que envolve a perda equivalente em massa de 1 ou 1,5 moléculas do ligante, resultando em um patamar estável na faixa de 180 a 450 °C aproximadamente, a partir de quando se observa a perda referente às demais moléculas do ligante, restando apenas o resíduo, podendo ser este óxido de lantanídeo ou sulfato de lantanídeo, dependendo do caso.

Ao analisar o comportamento térmico dos complexos frente às curvas DTA, é observada a predominância de eventos térmicos de natureza exotérmica, atribuídos à oxidação da matéria orgânica presente nos complexos. A linha base no início das curvas mostra-se alterada devido, provalmente, ao fato de a condutividade térmica da amostra ser maior que a referência ou ainda devido ao desprendimento de gases da amostra analisada, o que altera a compactação da mesma e, por conseguinte, sua condutividade térmica (WENDLANDT, 1986).

Alguns resíduos da curva de decomposição térmica não foram identificados. Para tal, seria necessária a realização de medidas de difração de raios X do resíduo, as quais não foram possíveis de serem adquiridas em virtude da massa final bastante reduzida após a análise térmica. Considerando que para cada medida foram utilizados, em média, 5,5 mg de amostra, com resíduo

final em torno de 30%, o que em massa corresponde a aproximadamente 1,6 mg, as medidas de difração de raios X a partir do resíduo original ficam inviabilizadas; uma medida a ser tomada, porém, é a decomposição de tais amostras em forno, nas mesmas condições utilizadas na realização das curvas de análise térmica, até a temperatura de 1200 °C, para posterior análise de DRX.

IV.1.3. Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma importante técnica de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Os raios X, ao atingirem um material, podem ser espalhados elasticamente, sem perdas de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como um centro de emissão de raios X.

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos.

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, ou seja, $n\lambda = 2d\sin\theta$, onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n a um número inteiro (ordem de difração), d à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos (CULLITY, 2001).

Neste trabalho, todos os complexos foram analisados por DRX e os resultados estão resumidos nas tabelas a seguir. Devido à alta relação sinal/ruído, os difratogramas foram analisados

no intervalo 2 θ de 4 a 22,5°. Na Tabela 5 estão resumidos os resultados de DRX para a série de Eu³⁺ / Gd³⁺.

Tabela 5. Atribuições dos picos de difração de raios X do pó da série de Eu³⁺ : Gd³⁺

100% Eu		50%Eu : 50% Gd		25%Eu : 75% Gd		10%Eu : 90% Gd		05%Eu : 95% Gd		01%Eu : 99% Gd		100% Gd		Ligante	
d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	d/Å	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀
-	-	11,56	54,1	11,79	54,1	11,79	16,8	11,71	12,7	11,58	14,0	11,62	100	-	-
-	-	-	-	-	-	11,26	100	-	-	11,12	20,9	-	-	-	-
10,77	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10,41	42,4	-	-	-	-	-	-	10,53	100	10,46	100	10,56	27,3	-	-
-	-	10,16	100	10,28	13,6	10,11	10,1	-	-	-	-	-	-	-	-
9,62	18,8	-	-	-	-	-	-	-	-	9,83	16,3	9,83	16,3	9,83	13,5
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,93	18,6	9,33	43,7	-	-
7,55	22,7	-	-	-	-	7,5	11,1	7,47	31,7	7,47	36,1	7,24	21,2	-	-
-	-	7,08	14,5	7,11	12,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	6,16	14,4	6,15	27,3	6,11	20,1	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	5,81	70,9	5,72	15,9	5,81	15,4	-	-	-	-	5,81	39,4	5,68	30,9
5,45	9,74	-	-	-	-	-	-	-	-	5,49	15,1	-	-	-	-
5,27	12,7	5,22	19,1	-	-	-	-	5,26	26,2	5,26	20,9	-	-	5,25	100
-	-	5,14	16,4	5,16	14,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	5,05	11,8	-	-	5,00	57,7	-	-	-	-	5,02	11,6	-	-
4,85	16,8	-	-	4,78	13,9	-	-	4,89	9,2	4,87	16,3	-	-	4,89	65,9
4,76	11,7	4,60	45,5	4,61	100	4,41	26,8	4,68	34,7	4,68	38,4	4,61	36,2	4,61	37,3
4,31	20,3	4,15	27,7	4,16	36,1	-	-	4,39	12,7	-	-	4,27	31,9	4,00	35,7

FONTE: Figura elaborada pela autora

Os resultados obtidos por DRX para a série de Eu³⁺ / Gd³⁺ indicam que, em alguns complexos, há a presença de ligante não coordenado devido ao aparecimento dos picos com d_{hkl} = 9,83; 5,25; 4,89 e 4,61 Å, embora em alguns casos com baixa intensidade. Os valores da relação de intensidades máxima dos complexos não coincidem na maioria dos casos. Os valores de d_{hkl} para a série estão contidos entre 11,62 e 10,16 Å. Já o valor máximo da composição 25%Eu : 75% Gd está bastante incoerente com os demais complexos, mas coincidente com um dos picos observados para o ligante, um indicativo de que há ligante na estrutura cristalina, não coordenado ao metal.

Segue, na Tabela 6 a representação dos principais picos de DRX para a série Tb³⁺ / Gd³⁺.

Tabela 6. Atribuições dos picos de difração de raios X do pó da série de Tb³⁺ : Gd³⁺

100% Tb		50%Tb : 50% Gd		25%Tb : 75% Gd		10%Tb : 90% Gd		05%Tb : 95% Gd		01%Tb : 99% Gd		100% Gd		Ligante	
d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀
11,90	47,4	11,93	39,1	-	-	11,85	47,1	-	-	11,84	22,5	-	-	-	-
-	-	11,77	43,5	11,72	100	-	-	11,68	100	-	-	11,62	100	-	-
11,34	100	11,32	100	-	-	11,25	100	11,26	18,2	11,26	100	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,56	27,3	-	-
10,15	47,3	10,64	47,8	10,31	31,3	10,15	25,8	10,27	26,9	-	-	-	-	9,83	13,5
-	-	9,92	36,9	-	-	9,92	31,4	-	-	-	-	9,33	43,7	-	-
8,37	36,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,24	21,2	-	-
6,14	47,3	-	-	6,16	18,3	6,14	32,9	6,16	13,6	6,11	11,3	-	-	-	-
5,81	52,6	-	-	5,83	26,9	5,82	16,8	5,84	23,9	-	-	5,81	39,4	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	5,59	43,4	-	-	5,62	54,3	-	-	5,63	22,1	-	-	5,68	30,9
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,25	100
-	-	-	-	5,16	18,9	-	-	5,14	14,8	-	-	5,02	11,6	4,89	65,9
4,63	43,1	4,43	33,5	4,61	28,9	4,42	42,8	4,59	23,1	4,40	12,6	4,61	36,2	4,61	37,3
-	-	4,16	51,2	4,15	28,2	4,15	57,2	4,15	32,2	-	-	4,27	31,9	4,00	35,7

FONTE: Figura elaborada pela autora

Os resultados obtidos por DRX da série Tb³⁺ / Gd³⁺ estão em acordo com o observado anteriormente pelas análises elementar, titulométrica e térmica, pois mostram que existem dois tipos de estruturas presentes (ou predominantes) nesta série. É observado que as composições 100% Tb, 50%Tb : 50% Gd, 10%Tb : 90% Gd e 01%Tb : 99% Gd apresentam picos de difração com máximo de intensidade bastante próximos entre si. Já as composições 25%Tb : 75% Gd, 05%Tb : 95% Gd e 100% Gd apresentam picos de difração com intensidade máxima diferentes das composições anteriores, porém semelhantes entre si. Segundo os resultados das análises estruturais, citadas anteriormente, o primeiro conjunto apresenta fórmula molecular igual [Ln(α -tpc)₃(α -Htpc)₂]_n, já que o segundo conjunto [Ln(α -tpc)₄].

A seguir, na Tabela 7, estão listados os principais picos obtidos por DRX da série de $\text{Eu}^{3+} / \text{Dy}^{3+}$.

Tabela 7. Atribuições dos picos de difração de raios X do pó da série de $\text{Eu}^{3+} : \text{Dy}^{3+}$

100% Eu		10%Eu : 90% Dy		25%Eu : 75% Dy		50%Eu : 50% Dy		75%Eu : 25% Dy		90%Eu : 10% Dy		100% Dy		Ligante	
d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	d/Å	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀
-	-	11,11	89,81	11,05	22,5	11,12	68,6	11,19	67,3	11,12	87,7	11,04	47,8	-	-
10,77	100	10,70	100	10,72	19,6	10,72	100	10,78	100	10,72	100	10,67	46,8	-	-
10,41	42,4	10,27	55,8	-	-	-	-	-	-	10,40	73,5	10,41	100	-	-
9,62	18,8	9,81	82,3	9,76	100	9,77	39,5	9,77	65,4	9,88	61,2	9,77	43,8	9,83	13,5
-	-	8,97	69,1	8,93	53,9	8,98	34,9	8,93	69,2	8,98	61,3	8,90	18,8	-	-
7,55	22,7	7,72	63,4	-	-	7,69	40,7	7,73	50	7,69	55,1	7,59	42,7	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,88	17,5	-	-
5,45	9,74	5,47	39,6	5,47	42,1	5,45	16,3	5,52	30,0	5,49	28,8	-	-	5,68	30,9
-	-	5,36	32,1	5,36	19,6	5,34	25,6	5,36	48,1	5,34	40,8	5,34	22,2	5,25	100
5,27	12,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,21	21,1	-	-
4,85	16,8	4,90	41,5	4,88	85,3	4,83	44,2	4,81	42,1	-	-	4,81	19,7	-	-
4,76	11,7	-	-	-	-	-	-	-	-	4,71	46,9	4,71	36,7	4,89	65,9
-	-	4,45	37,7	4,47	48,0	4,47	30,2	4,45	57,7	4,5	28,6	-	-	4,61	37,3
4,31	20,3	4,35	58,5	-	-	4,36	43,0	4,39	53,9	4,39	42,8	4,34	31,6	4,00	35,7

FONTE: Figura elaborada pela autora

Para a série de $\text{Eu}^{3+} / \text{Dy}^{3+}$, é observado que quase todos os picos com intensidade máxima coincidem em valores bem próximos de d_{hkl} com exceção da composição 25%Eu : 75% Dy, conforme já verificada pelas análises estruturais citadas anteriormente, pois esta composição apresenta fórmula molecular distinta ($[\text{Ln}(\alpha\text{-tpc})_4]$) das demais composições da série.

Na Tabela 8 estão representados os principais picos de DRX para a série Tb³⁺ / Dy³⁺.

Tabela 8. Atribuições dos picos de difração de raios X do pó da série de Tb³⁺ : Dy³⁺

100% Tb		10% Tb : 90% Dy		25% Tb : 75% Dy		50% Tb : 50% Dy		75% Tb : 25% Dy		90% Tb : 10% Dy		100% Dy		Ligante	
d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	d/Å	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀
11,90	47,4	-	-	-	-	11,71	100	11,71	63,4	11,71	4,4	-	-	-	-
11,34	100	11,12	42,2	11,12	58,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	10,98	46,6	-	-	-	-	-	-	-	-	11,04	47,8	-	-
-	-	10,78	100	10,78	100	10,72	39,3	-	-	-	-	10,67	46,8	-	-
-	-	-	-	10,28	35,9	-	-	10,28	17,9	-	-	10,41	100	-	-
10,15	47,3	10,11	7,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	9,83	18,8	9,94	25,2	-	-	-	-	9,72	2,6	9,77	43,8	9,83	13,5
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,93	2,3	8,90	18,8	-	-
8,37	36,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	7,73	40,6	7,69	51,5	-	-	-	-	-	-	7,59	42,7	-	-
-	-	-	-	-	-	7,14	10,0	7,17	35,7	-	-	-	-	-	-
6,14	47,3	-	-	-	-	6,15	29,8	6,17	10,1	-	-	-	-	-	-
5,81	52,6	-	-	-	-	5,83	28,3	5,85	100	5,64	46,8	5,88	17,5	-	-
-	-	5,52	10,2	5,45	16,8	-	-	-	-	-	-	-	-	5,68	30,9
-	-	5,36	22,5	5,37	19,5	-	-	-	-	5,23	100	5,21	21,1	5,25	100
-	-	-	-	-	-	5,13	29,3	5,14	15,8	-	-	-	-	-	-
-	-	4,90	17,3	4,89	24,3	-	-	-	-	4,86	10,7	4,81	19,7	4,89	65,9
4,63	43,1	4,83	15,8	4,85	18,3	4,60	27,2	4,61	43,5	4,60	9,1	4,71	36,7	4,61	37,3
-	-	4,39	32,3	4,36	27,2	-	-	-	-	-	-	4,34	31,6	4,00	35,7

FONTE: Figura elaborada pela autora

Nesta série, foi observado o máximo de intensidade com $d_{hkl} = 5,23$ Å (pico coincidente com máximo no difratograma do ligante), na composição 90% Tb : 10% Dy confirma o que foi proposto anteriormente nas análises estruturais: a presença de grande excesso de ligante não coordenado junto à estrutura cristalina do complexo.

Na Tabela 9 estão resumidos os resultados de DRX para a série de Gd^{3+} / Dy^{3+} .

Tabela 9. Atribuições dos picos de difração de raios X do pó da série de $Gd^{3+} : Dy^{3+}$

100% Gd		10% Gd : 90% Dy		25% Gd : 75% Dy		50% Gd : 50% Dy		75% Gd : 25% Dy		90% Gd : 10% Dy		100% Dy		Ligante	
d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀
11,62	100	-	-	11,71	59,0	-	-	11,71	100	-	-	-	-	-	-
-	-	11,05	87,3	-	-	11,12	26,2	11,12	22,1	11,19	70,7	11,04	47,8	-	-
-	-	10,72	100	-	-	10,71	31,7	10,78	28,4	10,85	100	10,67	46,8	-	-
10,56	27,3	10,53	48,9	-	-	-	-	-	-	10,34	68,9	10,41	100	-	-
-	-	10,34	71,4	10,28	11,9	10,28	13,7	10,28	12,6	-	-	-	-	-	-
-	-	9,83	51,0	9,83	9,3	9,77	12,0	9,83	49,5	-	-	9,77	43,8	9,83	13,5
9,33	43,7	9,26	48,9	-	-	-	-	-	-	9,4	56,1	-	-	-	-
-	-	-	-	8,93	7,05	-	-	8,98	47,4	9,12	58,3	8,90	18,8	-	-
-	-	7,73	55,1	-	-	7,73	11,5	7,76	14,7	7,73	47,3	7,59	42,7	-	-
7,24	21,2	-	-	-	-	-	-	7,08	53,7	-	-	-	-	-	-
5,81	39,4	-	-	5,83	12,3	-	-	5,72	57,8	-	-	5,88	17,5	-	-
-	-	-	-	5,66	14,1	-	-	5,50	36,8	-	-	-	-	5,68	30,9
-	-	5,36	29,7	-	-	-	-	5,32	24,2	5,34	46,4	5,34	22,2	-	-
-	-	5,20	20,4	5,25	100	5,23	100	-	-	-	-	5,21	21,1	5,25	100
5,02	11,6	5,04	22,4	5,02	13,5	4,94	25,7	4,91	48,4	-	-	-	-	-	-
-	-	4,81	34,7	-	-	4,83	23,5	-	-	-	-	4,81	19,7	4,89	65,9
4,61	36,2	-	-	4,61	21,3	-	-	4,63	20,1	-	-	4,71	36,7	4,61	37,3
-	-	4,42	59,15	4,57	24,5	-	-	4,47	31,1	-	-	-	-	-	-
4,27	31,9	-	-	-	-	4,37	27,3	4,39	18,9	-	-	4,34	31,6	4,00	35,7

FONTE: Figura elaborada pela autora

De acordo com os resultados de DRX para a série, observa-se que as composições 25% Gd : 75% Dy e 50% Gd : 50% Dy apresentam ligante não coordenado junto à estrutura cristalina, devido ao aparecimento do pico com máximo de intensidade com d_{hkl} em torno de 5,25 Å.

Algumas incoerências em relação às análises estruturais foram observadas e isto se deve a diversos fatores, dentre eles destacam-se:

- a possibilidade de, em alguns casos, os compostos analisados nas análises elementar, titulométrica e térmica estarem na forma de pó, enquanto que no DRX na forma de cristais;
- orientação dos planos no momento do empacotamento das amostras no porta amostras de DRX;
- formação de estruturas cristalinas diferentes em diferentes regiões do mesmo cristal.

IV.2. Caracterização Espectroscópica

IV.2.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é muitas vezes utilizada como uma medida qualitativa, pois as moléculas (ou grupos funcionais) apresentam um perfil de absorção de energia característico. No entanto, essa técnica, quando aplicada na caracterização de compostos de coordenação, dá indícios de como os ligantes estão coordenados aos metais. Todos os compostos de coordenação apresentados neste trabalho foram caracterizados por esta técnica.

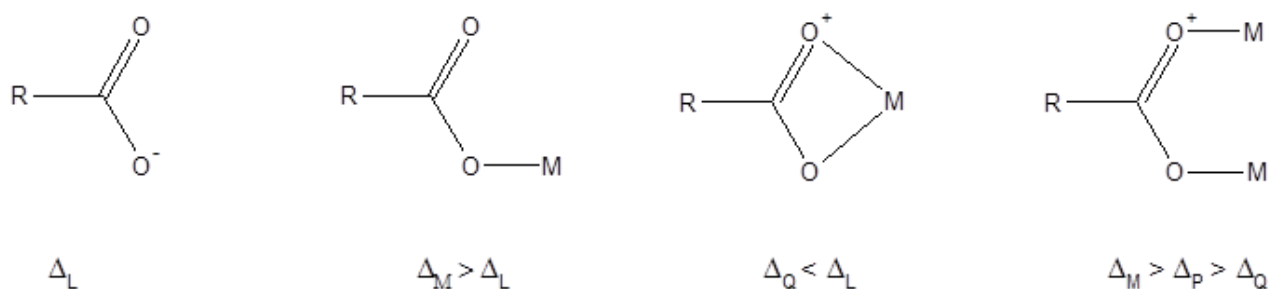
A região do espectro eletromagnético denominada infravermelho é dividida em região do infravermelho próximo ($12.800 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$), médio ($4.000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) e distante ($200 - 10 \text{ cm}^{-1}$). A baixa energia da radiação infravermelha não é capaz de fornecer energia suficiente aos sistemas moleculares a ponto de romper suas ligações. No entanto, a absorção de radiação infravermelha se dá por ressonância entre a ligação molecular e a radiação eletromagnética, aumentando assim a contribuição vibrônica do sistema e, conseqüentemente, a sua temperatura. As ligações químicas, por sua natureza vibracional, podem ser aproximadas a sistemas massa-mola, cuja frequência natural ν de vibração pode ser descrita como:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{Equação 1}$$

onde k é a constante de elasticidade da mola e m é a massa a ela presa. Como a frequência de vibração (ν) é inversamente proporcional à massa, é possível atribuir variações de frequência a mudanças na energia das ligações químicas, que não se comportam como um oscilador harmônico ideal.

Sabendo que cada um dos n átomos em uma molécula apresenta três graus de liberdade, o número de modos vibracionais em uma molécula linear é $3n-6$ e para moléculas não lineares $3n-5$. Para que um modo seja ativo no infravermelho, a ligação deve gerar uma variação de dipolo elétrico ao longo de tal ligação, que também está associada à simetria da molécula em questão. O carboxilato (COO^-) apresenta simetria C_{2v} , pois devido à ressonância existente, as ligações C-O são indistinguíveis. Quando a coordenação deste grupo ocorre, há uma mudança na simetria deste grupo (Figura 47), resultando conseqüentemente em variações nas frequências das ligações.

Figura 47. Modos vibracionais possíveis para o ânion carboxilato



Legenda: $\Delta v = \nu_{\text{as}(\text{COO}^-)} - \nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}/L$ = ligante, M = monodentado, P = Ponte, Q = quelato

FONTE: Figura elaborada pela autora

De acordo com os resultados obtidos por esse método de análise, é possível observar que a coordenação do ligante aos metais foi efetiva. O ligante α -tpc apresenta um grupo ácido, bem como um heteroátomo de enxofre no anel aromático, que podem atuar como os pontos de coordenação ao metal. Segundo os espectros no infravermelho, a coordenação ocorre pelo grupo ácido, devido à significativas mudanças nos modos vibracionais simétrico e assimétrico do grupo, para todas as séries aqui apresentadas. As diferenças entre os modos vibracionais assimétrico e simétrico, segundo Nakamoto, (NAKAMOTO, 1997) indicam o modo de coordenação do grupo carboxilato ao metal, podendo ocorrer em três modos diferentes, conforme a Figura 47.

Nas Figura 48 a Figura 53 estão os espectros no infravermelho e as principais atribuições nas Tabela 10 a Tabela 15 para todas as séries de compostos estudadas neste trabalho, organizadas da seguinte forma:

- Ligante protonado e sal do ligante - Figura 48 e Tabela 10
- Série $\text{Eu}^{3+}:\text{Gd}^{3+}$ - Figura 49 e Tabela 11
- Série $\text{Tb}^{3+}:\text{Gd}^{3+}$ - Figura 50 e Tabela 12
- Série $\text{Eu}^{3+}:\text{Dy}^{3+}$ - Figura 51 e Tabela 13
- Série $\text{Tb}^{3+}:\text{Dy}^{3+}$ - Figura 52 e Tabela 14
- Série $\text{Gd}^{3+}:\text{Dy}^{3+}$ - Figura 53 e Tabela 15

O espectro de absorção na região do infravermelho do ligante na forma protonada difere significativamente do espectro do sal do ligante (Figura 48, Tabela 10). As bandas de estiramento referentes às ligações C-O-H (1282 cm^{-1}) são praticamente extintas, enquanto que a banda atribuída à ligação C=O (1683 cm^{-1}) é deslocada para menor energia no sal do ligante (1597 cm^{-1}). Outra importante observação a ser feita é a presença das bandas no intervalo de $2690 - 2450 \text{ cm}^{-1}$ no espectro do ligante, atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{O-H})_{\text{sim}}$ e $\nu(\text{O-H})_{\text{ass}}$ no ligante protonado na

forma dimérica (SOCRATES, 2004) e também a presença da banda em 910 cm^{-1} , atribuída à deformação C-O-H fora do plano, que no espectro do sal do ligante, desaparece.

Conforme já citado anteriormente neste texto, moléculas que contenham o grupo ácido carboxílico podem se coordenar aos metais de diferentes formas. A diferença entre os valores das frequências do estiramento simétrico e assimétrico ($\Delta\nu$) fornece informações acerca do modo de coordenação, tendo como referência o valor de $\Delta\nu$ do ligante na forma iônica. Tanto a referência de Nakamoto quanto Deacon e Phillips (DEACON, 1980a), dois dos trabalhos mais consagrados no assunto, propõem que:

- Quando o ligante se coordena ao metal através do modo quelato bidentado, este apresenta valores de $\Delta\nu$ muito menores que os valores dos ligantes iônicos e normalmente são caracterizados pela diminuição da frequência do estiramento ν_{ass} do grupo carboxilato e o aumento da frequência da banda ν_{sim} em relação ao composto iônico.
- Quando o ligante se coordena ao metal através do modo bidentado em ponte, estes apresentam valores de $\Delta\nu$ próximos ao valor do ligante iônico.
- Quando a coordenação se dá pelo modo monodentado, os valores de $\Delta\nu$ nos complexos desse tipo são muito maiores que no caso do ligante iônico. Geralmente, a frequência referente ao estiramento assimétrico do complexo aumenta em relação à mesma banda do ligante na forma iônica. Já a banda atribuída ao estiramento simétrico, se mantém inalterada.

A diferença $\Delta\nu$ [$(\text{C=O})_{\text{ass}} - \nu(\text{C=O})_{\text{sim}}$] para o ligante na forma iônica é 213 cm^{-1} e os valores para a maioria dos complexos são menores que o do sal do ligante, o que indica que a coordenação ocorre pelo modo bidentado (DEACON, 1980b; NAKAMOTO, 1997; SOCRAATES, 2004). Segundo Zolin e colaboradores (ZOLIN, 2004), como esta diferença entre $\Delta\nu(\text{C=O})_{\text{ass}} - \nu(\text{C=O})_{\text{sim}}$ nos complexos é um valor menor que do ligante isolado, significa que há uma baixa polarização e assimetria do grupo COO^- , corroborando a afirmação supracitada para ambas as séries de complexos.

Com base nos resultados obtidos pela análise dos espectros vibracionais na região do infravermelho, pode-se propor que a coordenação dos metais ao ligante se dá pelo grupo carboxilato, já que a banda referente ao estiramento da ligação C-S não sofre modificação significativa nos espectros dos complexos em comparação com o espectro do sal do ligante. De acordo com a teoria de Pearson, o átomo de oxigênio é considerado como uma base de caráter duro enquanto que os lantanídeos são considerados ácidos duros, o que possibilitará a coordenação pelo

grupo carboxílico (PEARSON, 1963). Uma possível explicação para o fato de não haver a coordenação do ligante ao metal através do enxofre é o fato de um par de elétrons do enxofre ser empregado na aromaticidade do anel.

Nos espectros vibracionais da série dos complexos de Eu^{3+} e Gd^{3+} , Figura 49 e Tabela 11, observa-se que todos apresentam a banda larga característica de vibrações O-H, indicando a presença de água nos complexos na forma de água coordenada ou água oclusa na estrutura. Esta banda pode ser atribuída ainda às ligações O-H presentes no ligante, uma vez que, de acordo com estudos anteriores, estes compostos podem apresentar diferentes modos de coordenação através do grupo carboxilato do ligante ao metal em um mesmo complexo (Figura 47). Observando os espectros de absorção vibracionais, é possível verificar que os complexos 100% Eu^{3+} , 50% Eu^{3+} : 50% Gd^{3+} e 25% Eu^{3+} : 75% Gd^{3+} apresentam perfis espectrais semelhante entre si. Já os complexos 10% Eu^{3+} : 90% Gd^{3+} , 05% Eu^{3+} : 95% Gd^{3+} e 01% Eu^{3+} : 99% Gd^{3+} mostram perfis espectrais diferentes dos complexos anteriormente citados e semelhantes ao espectro vibracional do complexo puro de gadolínio. Esses resultados sugerem que, nesta série, possivelmente há pelo menos duas "séries" de complexos diferentes entre si. De acordo com os valores de $\Delta\nu$ do grupo COO^- é possível propor que o modo de coordenação predominante é o modo bidentado. Observa-se a presença de uma banda de intensidade variável (desde muito intensa até pouco intensa) na região de 1680 cm^{-1} , que é atribuída à presença de C=O não coordenado, podendo ser esta banda oriunda de moléculas do ligante não coordenadas aos metais ou mesmo aos diferentes modos de coordenação possíveis às moléculas que contenham o grupo carboxilato, conforme a Figura 20.

Na série de Tb^{3+} e Gd^{3+} , Figura 50 e Tabela 12, é possível observar que os complexos apresentam a banda de absorção referente ao estiramento O-H, como observado na série dos complexos de Eu^{3+} e Gd^{3+} . Neste série, também é observada a presença da banda em torno de 1680 cm^{-1} . O modo de coordenação predominante é o bidentado, de acordo com os valores de $\Delta\nu$ do grupo COO^- .

Nos espectros de absorção na região do IV da série dos complexos de Eu^{3+} e Dy^{3+} , Figura 51 e Tabela 13, é possível observar que os complexos não apresentam água na sua esfera de coordenação, com exceção do complexo puro de Eu^{3+} , que apresenta a banda larga característica, referente às vibrações O-H em torno de 3450 cm^{-1} . Os valores de $\Delta\nu$ do estiramento de carbonila dos complexos desta série indicam que o modo de coordenação predominante é o modo bidentado.

Nos espectros vibracionais na região do IV da série dos complexos de Tb^{3+} e Dy^{3+} , Figura 52 e Tabela 14, observa-se a presença de uma banda larga de baixa intensidade na região de 3500 cm^{-1} , um indicativo de que pode haver água coordenada aos metais. Observa-se que o modo de

coordenação predominante para a série é o modo bidentado. Nos complexos 50%Dy³⁺:50%Tb³⁺ e 25%Dy³⁺:75%Tb³⁺ é observada uma banda intensa em torno de 1680 cm⁻¹. Esta banda pode estar associada à presença de moléculas do ligante não coordenadas ao metal ou, ainda, a possibilidade de diferentes modos de coordenação dos ligantes aos metais, de acordo com a descrição já citada anteriormente.

Nos espectros de absorção na região do IV da série dos complexos de Gd³⁺ e Dy³⁺, Figura 53 e Tabela 15, observa-se que o complexo 50%Dy³⁺:50%Tb³⁺ apresenta um espectro com bandas que o difere dos demais, o que indica a possibilidade de tratar-se de um complexo diferente do esperado. Nos outros complexos da série, o perfil espectral é semelhante, o que indica que apresentam os mesmos modos de coordenação e, conseqüentemente, tratam-se de compostos semelhantes. Nos complexos 90%Dy³⁺:10%Gd³⁺, 25%Dy³⁺:75%Gd³⁺ e no complexo puro de gadolínio também é observada a banda em torno de 1680 cm⁻¹.

As ligações Ln³⁺ - O, apresentam baixa frequência de ligação, em consequência da elevada massa do íons lantanídeos (Equação 1), mostrando picos de absorção menores que 400 cm⁻¹ (NAKAMOTO, 1997). Como os espectros foram obtidos na faixa espectral de 4000-400 cm⁻¹, não foi possível analisar e/ou atribuir as bandas referentes a essa ligação.

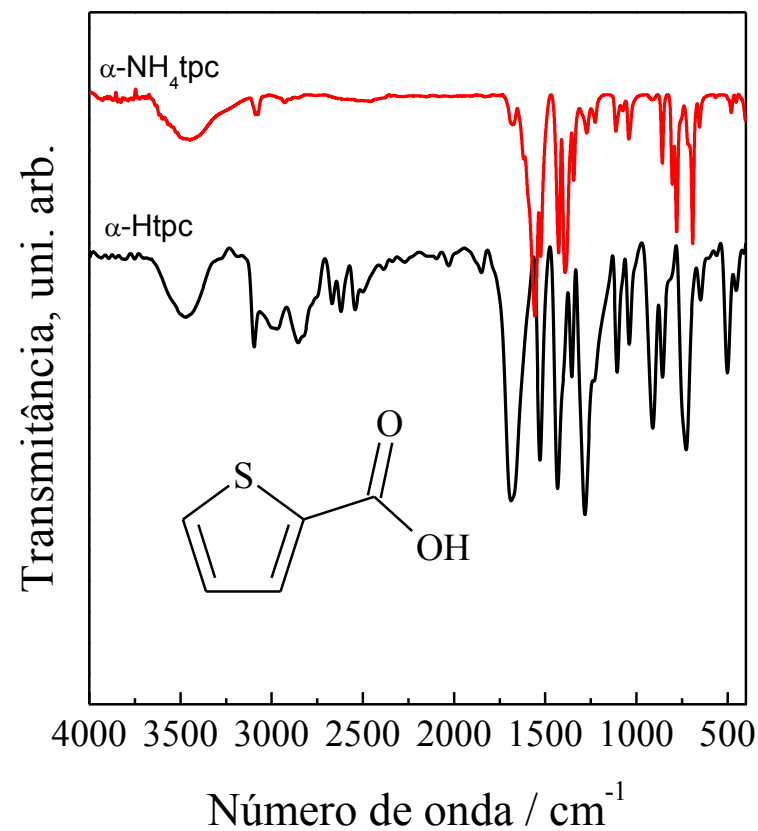
Tabela 10. Atribuições das bandas provenientes da espectroscopia vibracional na região do infravermelho para o ligante protonado e o sal do ligante

Ligante	Sal do Ligante	Atribuições (Nakamoto, 1997; Pavia, 2001).
3462 m	3474 - 2340 s	ν O-H ν C-H
1683	1682 vs	ν C=O _{ass}
- s	1427 vs	ν C=O _{sim}
1355 s	1338 s	ν C-O
910 s	-	δ O-H
858 m 805 sh 727 s	857 m 802 m 779 s	δ C=C-H heteroar.
648 m	651 m	ν S-C
-	255	Δ (C=O) _{ass} - (C=O) _{sim}

vs=very strong, s= strong, m= medium, w= weak,

vw = very weak, sh = shoulder

Figura 48. Espectros vibracionais na região do infravermelho do ligante protonado e do sal do ligante



FONTE: Figuras elaboradas pela autora

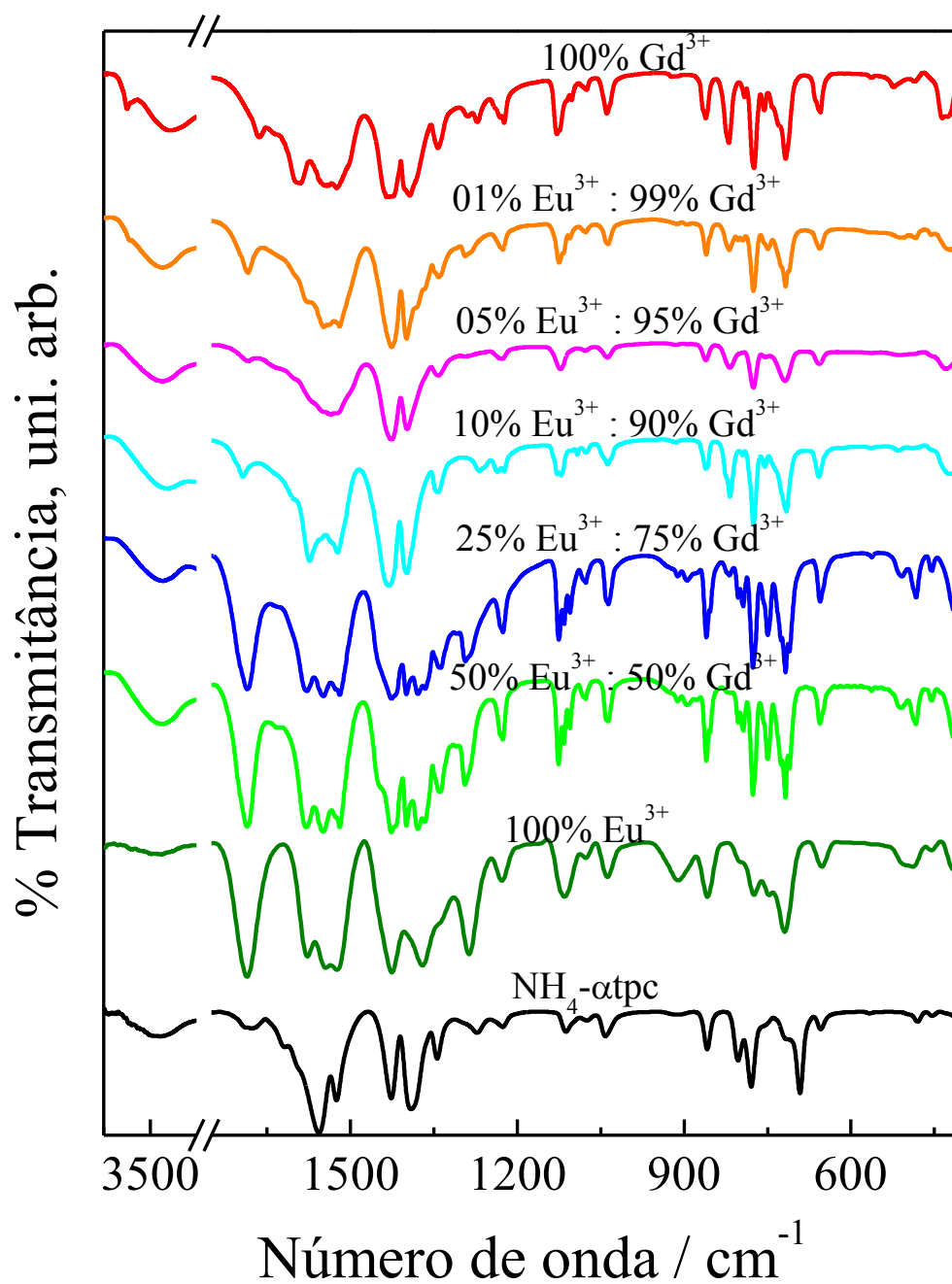
Tabela 11. Atribuições das bandas provenientes da espectroscopia vibracional na região do infravermelho para a série de complexos de $Gd^{3+} : Eu^{3+}$.

Sal do Ligante	100% Eu^{3+}	50% Gd^{3+} : 50% Eu^{3+}	75% Gd^{3+} : 25% Eu^{3+}	90% Gd^{3+} : 10% Eu^{3+}	95% Gd^{3+} : 5% Eu^{3+}	99% Gd^{3+} : 1% Eu^{3+}	100% Gd^{3+}	Atribuições (Nakamoto, 1997;Pavia, 2001).
3474 - 2340 s	3641 - 3257 m	3693-2878 m	3650 –2670 m	3600-2710 m	3670 -2740 m	3640 - 2800 m	3690- 2690 s	ν O-H
1682 s	1577 vs	1581 vs	1578 vs	1573 vs	1570 m	1578m	1594 w	ν C=O _{ass}
1427 vs	1425 vs	1426vs	1426 m	1433m	1427m	1426 m	1430 m	ν C=O _{sim}
1338 s	1287 s	1294 w	1294 w	1270 w	-	1294 vw	1342 w	ν C-O
-								δ O-H
857 m 802 m 779 s	858 m 804 sh	860 m 804 w 794 w	860 m 805 w 794 w	858 w 794 w	861 w 803 sh	860w 805 w 795 w	860 m 809 m	δ C=C-H _{heteroar.}
651 m	645 m	652 m	652 m	656 m	655 w	656 w	654 w	ν S-C
255	152	155	152	140	143	152	164	$\Delta\nu(C=O)_{ass-}$ $\nu(C=O)_{sim}$

vs=very strong, s= strong, m= medium, w= weak, vw = very weak, sh = shoulder

FONTE: Figura elaborada pela autora

Figura 49. Espectros vibracionais na região do infravermelho para a série de complexos de $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$.



FONTE: Figura elaborada pela autora

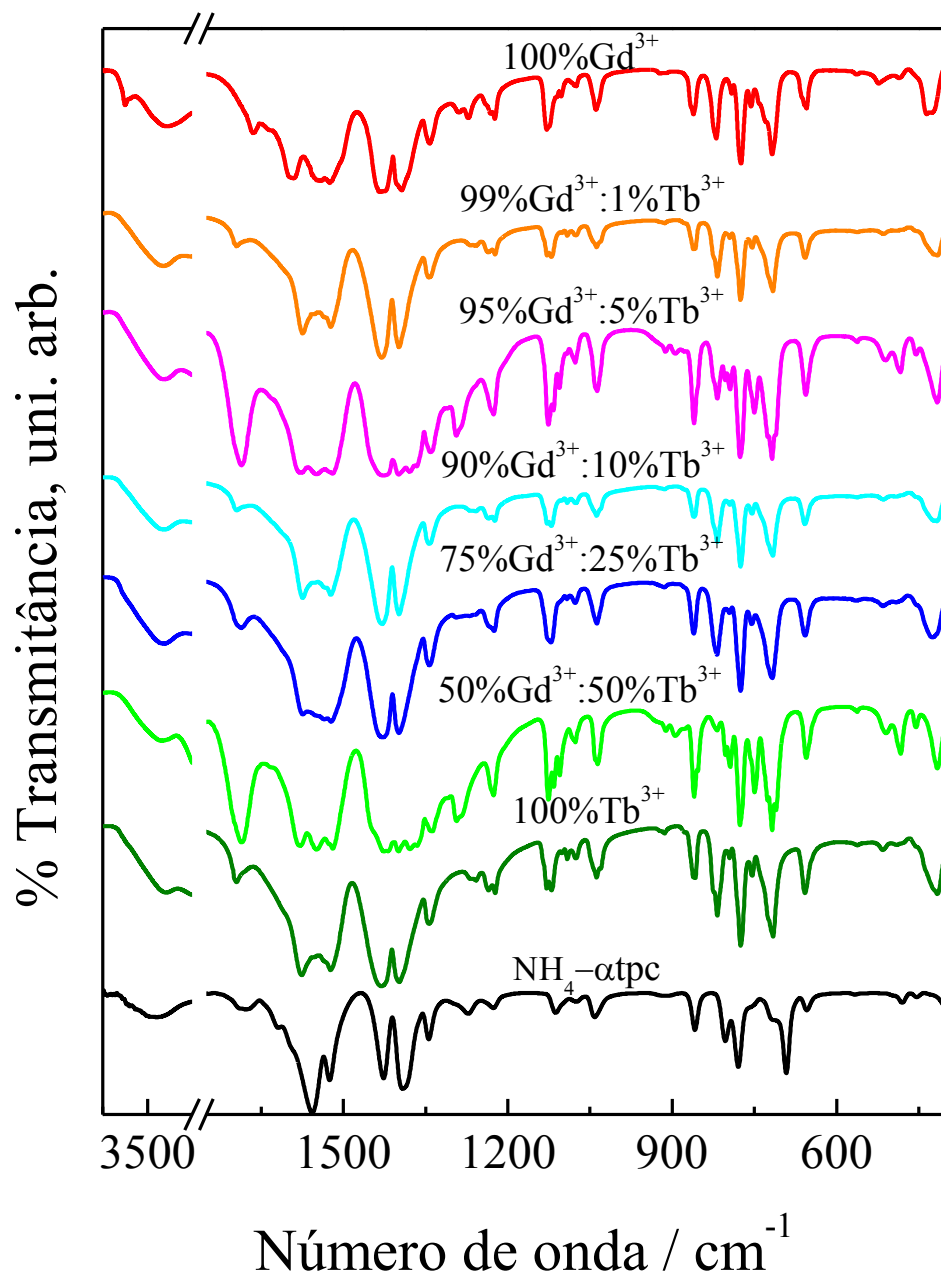
Tabela 12. Atribuições das bandas provenientes da espectroscopia vibracional na região do infravermelho para a série de complexos de Gd^{3+} : Tb^{3+} .

Sal do Ligante	100% Tb^{3+}	50% Gd^{3+} : 50% Tb^{3+}	75% Gd^{3+} : 25% Tb^{3+}	90% Gd^{3+} : 10% Tb^{3+}	95% Gd^{3+} : 5% Tb^{3+}	99% Gd^{3+} : 1% Tb^{3+}	100% Gd^{3+}	Atribuições (Nakamoto, 1997;Pavia, 2001).
3474 - 2340 s	3663 - 2703 m	3667- 2738 m	3663 – 2771 m	3600-2688 m	3668 -2726 m	3690 - 2705 m	3690 - 2690 s	ν O-H
1682 s	1577 vs	1580 vs	1575 vs	1574 vs	1581 m	1574m	1590 w	ν C=O _{ass}
1427 vs	1430 vs	1428 vs	1427 m	1430 m	1427 sh	1427h	1430 m	ν C=O _{sim}
1338 s	1344 s	1337 w	1340 w	1341 w	1343 w	1343w	1342 w	ν C-O
-	-	-	-	-	-	-	-	δ O-H
857 m 802 m 779 s	861 m 796 w	860 m 793 w 803 w	860 m 796 w	861 w 795 w	860 w 795 w 804 w	861 w 795 w	860 m 809 m	δ C=C-H heteroar.
651 m	657 m	655 m	657 m	657 m	656 w	658 w	654 w	ν S-C
255	147	150	145	144	154	147	160	Δ (C=O) _{ass} - (C=O) _{sim}

vs=very strong, s= strong, m= medium, w= weak, vw = very weak, sh = shoulder

FONTE: Figura elaborada pela autora

Figura 50. Espectros vibracionais na região do infravermelho para a série de complexos de $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$.



FONTE: Figura elaborada pela autora

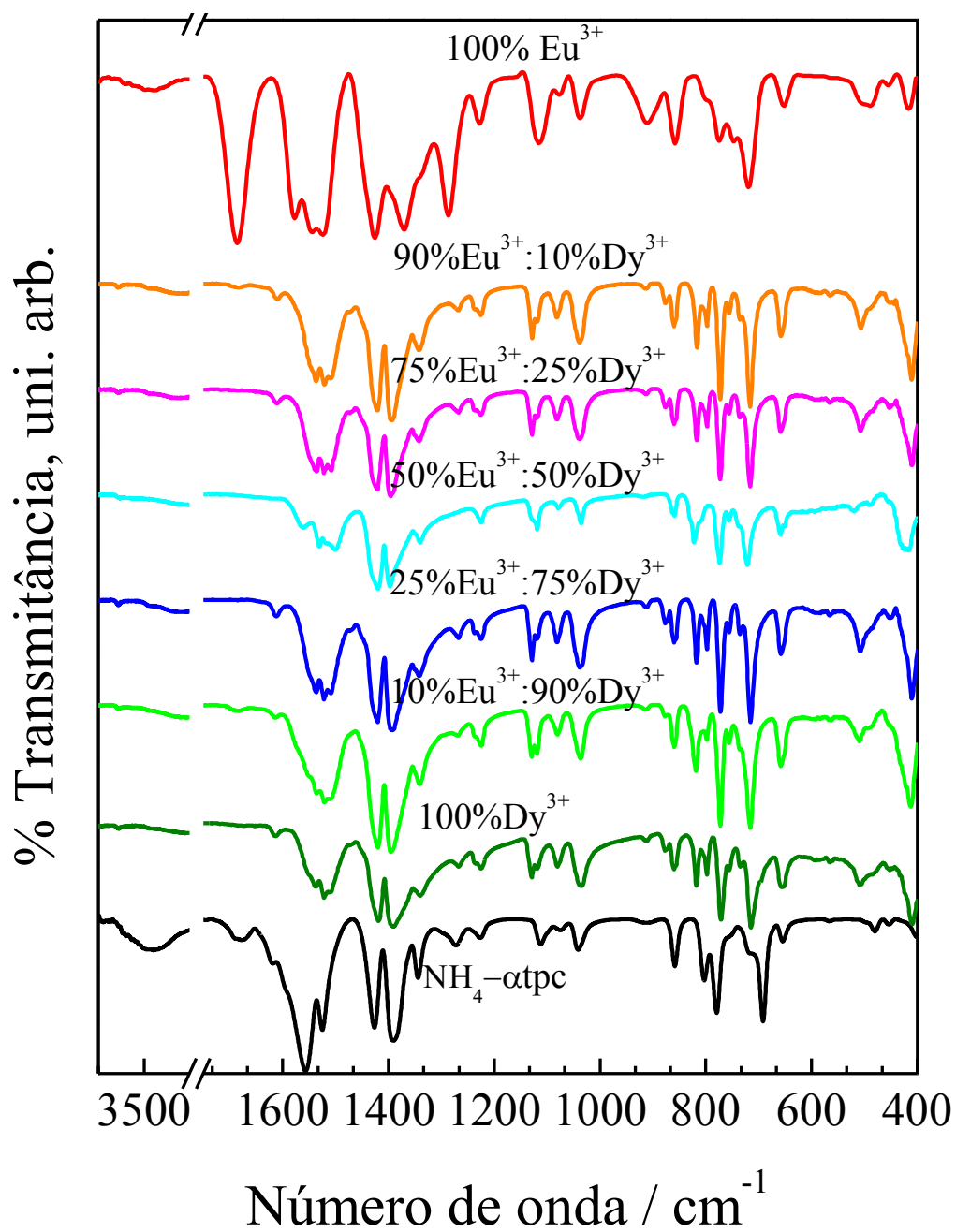
Tabela 13. Principais atribuições dos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos complexos da série de Dy³⁺ e Eu³⁺

Sal do Ligante	100%Eu ³⁺	10%Dy ³⁺ : 90%Eu ³⁺	25%Dy ³⁺ : 75%Eu ³⁺	50%Dy ³⁺ : 50%Eu ³⁺	75%Dy ³⁺ : 25%Eu ³⁺	90%Dy ³⁺ : 10%Eu ³⁺	100%Dy ³⁺	Atribuições (Nakamoto, 1997;Pavia, 2001).
3474 - 2340 s	3641 - 3257 m	-	-	-	-	-	-	ν O-H
1682 s	1577 vs	1611w	1611 w	1612 sh	1611 w	1614 w	1613 vw	ν C=O _{ass}
1427 vs	1420 vs	1419 s	1420 s	1420 s	1420 s	1420 s	1420 s	ν C=O _{sim}
1338 s	1287 s	1340 w	1341 w	1340 w	1340 w	1341 w	1339 w	ν C-O
-	-	-	-	-	-	-	-	δ O-H
857 m 802 m 779 s	858 m 798 sh 778 m	859 m 773 s	858 m 772 s	859 m 774 s	859 m 772 s	859 m 771 s	860 m 771 s	δ C=C-H heteroar.
651 m	645 m	656 m	658 m	657 m	658 m	657 m	656 m	ν S-C
255	192	192	191	192	191	194	193	Δ(C=O) _{ass} - (C=O) _{sim}

vs=very strong, s= strong, m= medium, w= weak, vw = very weak, sh = shoulder

FONTE: Figura elaborada pela autora

Figura 51. Espectros vibracionais na região do infravermelho para a série de complexos de $\text{Eu}^{3+}:\text{Dy}^{3+}$.



FONTE: Figura elaborada pela autora

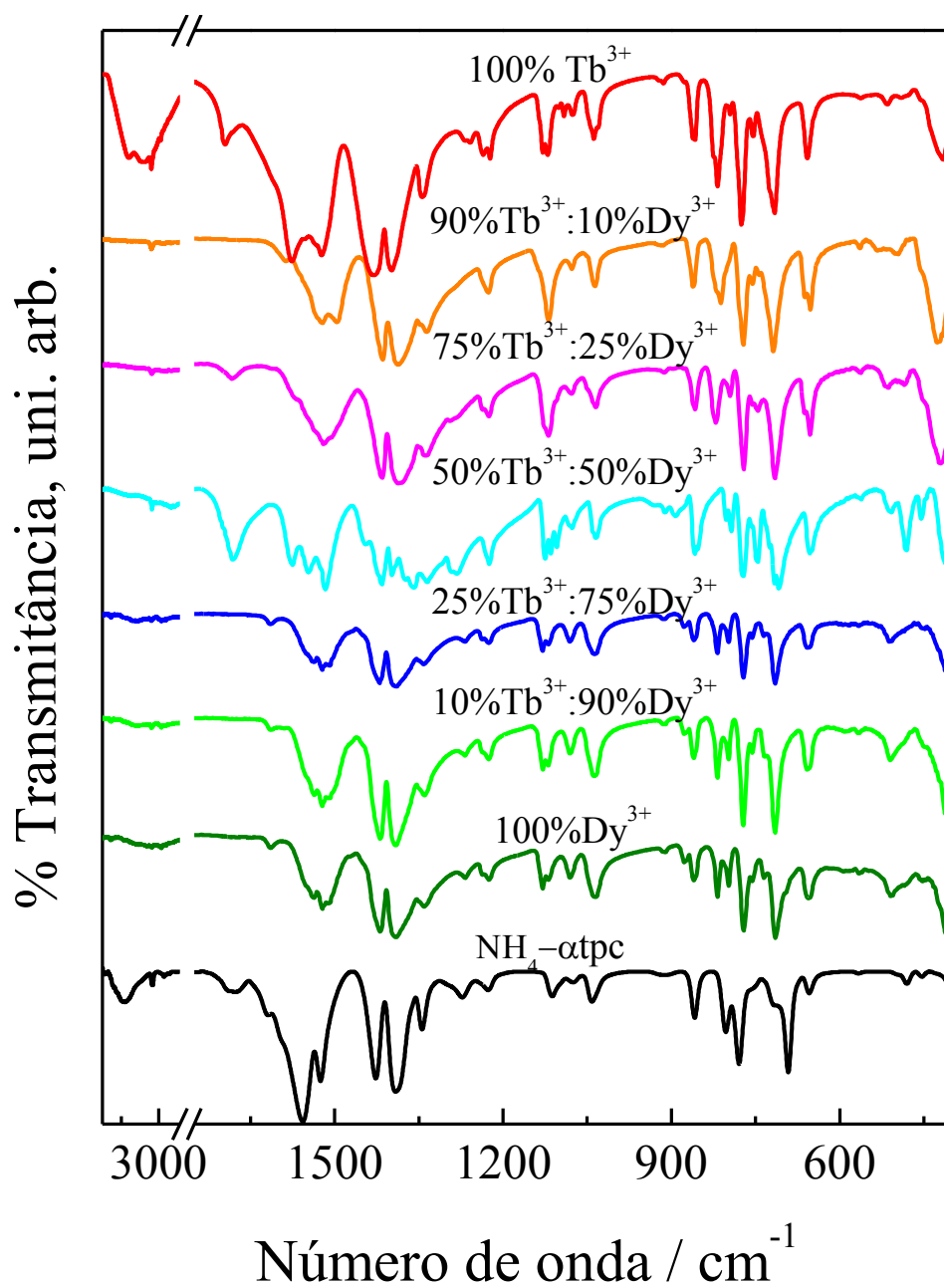
Tabela 14. Principais atribuições dos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos complexos da série de Dy³⁺ e Tb³⁺

Sal do Ligante	100% Dy ³⁺	10%Dy ³⁺ : 90%Tb ³⁺	25%Dy ³⁺ : 75%Tb ³⁺	50%Dy ³⁺ : 50%Tb ³⁺	75%Dy ³⁺ : 25%Tb ³⁺	90%Dy ³⁺ : 10%Tb ³⁺	100%Tb ³⁺	Atribuições (Nakamoto, 1997;Pavia, 2001).
3474 - 2340 s	3500-3020 m	-	-	3510-2100 w	3500-3100 w	3500 3010 w	3663-2703 m	ν O-H
1682 s	1614 w	1616 w	1614 w	1575 s	1579 sh	1587 sh	1697 vs	ν C=O _{ass}
1427 vs	1420 s	1414 s	1418 s	1416 s	1420 s	1419 s	1522 vs	ν C=O _{sim}
1338 s	1339 w	1334 w	1337 w	1341 w	1331 w	1339 w	1344 s	ν C-O
-	-	-	-	-	-	-	-	δ O-H
857 m 802 m 779 s	860 m 775 s	861 m 771 s	857 m 771 s	858 s 772 s	860 m 771 s	860 m 772 vs	859 m 771 s	δ C=C-H heteroar.
651 m	656 m	652 662 m	653 662 m	652 m	657 m	656 m	657 m	ν S-C
255	194	202	196	159	159	168	175	Δ(C=O) _{ass} - (C=O) _{sim}

vs=very strong, s= strong, m= medium, w= weak, vw = very weak, sh = shoulder

FONTE: Figura elaborada pela autora

Figura 52. Espectros vibracionais na região do infravermelho para a série de complexos de $\text{Tb}^{3+}:\text{Dy}^{3+}$.



FONTE: Figura elaborada pela autora

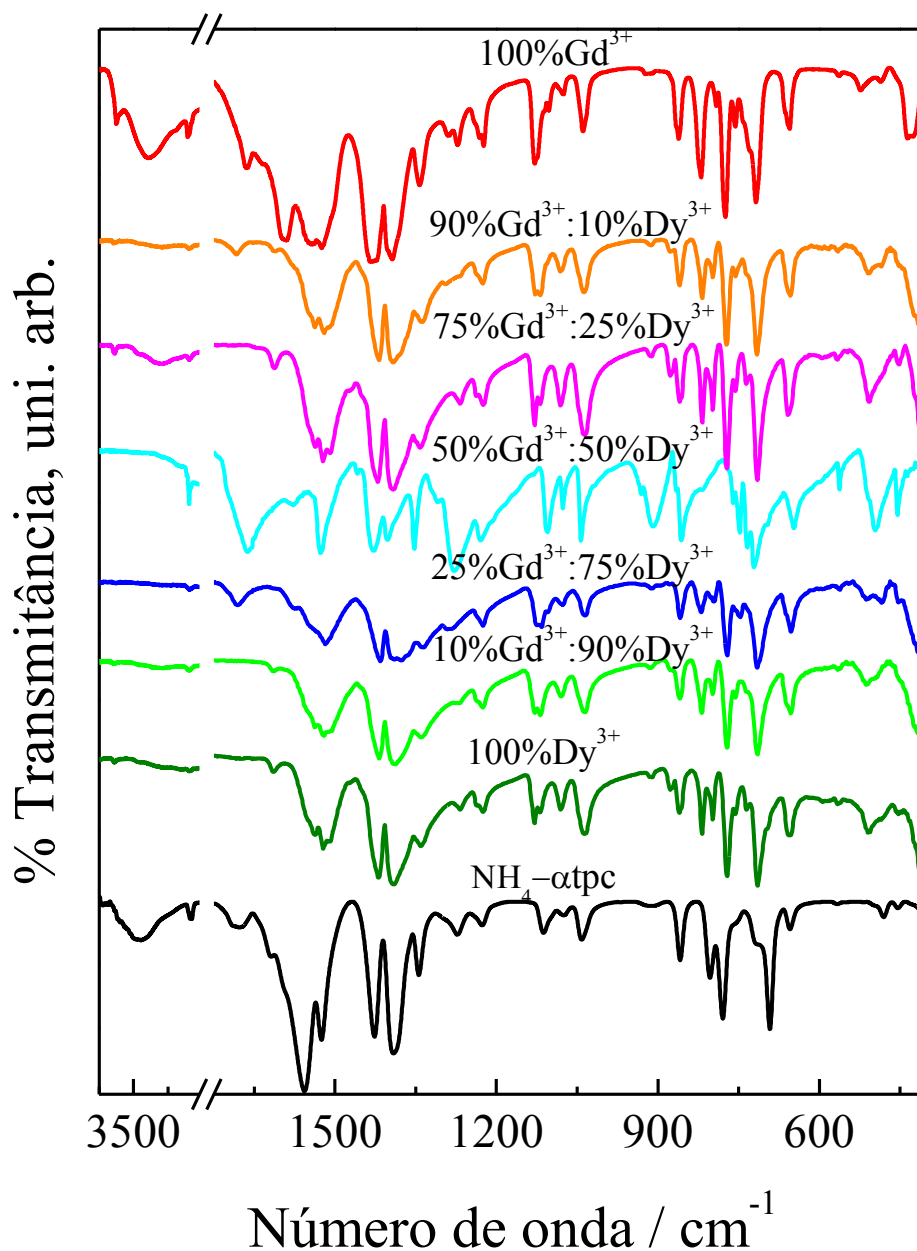
Tabela 15. Principais atribuições dos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos complexos da série de Dy³⁺ e Gd³⁺

Sal do Ligante	100%Gd ³⁺	10%Dy ³⁺ : 90%Gd ³⁺	25%Dy ³⁺ : 75%Gd ³⁺	50%Dy ³⁺ : 50%Gd ³⁺	75%Dy ³⁺ : 25%Gd ³⁺	90%Dy ³⁺ : 10%Gd ³⁺	100% Dy ³⁺	Atribuições (Nakamoto, 1997;Pavia, 2001).
3474 - 2340 s	3690 - 2690 s	3500-3130 w	3500-3040 w	-	-	3500-3020 m	3500-3020 m	v O-H
1682 s	1666 w	1611 m	1613 w	1579 w	1584 m	1612 w	1614 w	v C=O _{ass}
1427 vs	1520 m	1417 s	1421 s	1427 s	1414 s	1418 s	1420 s	v C=O _{sim}
1338 s	1342 w	1337 w	1340 w	1352 w	1337 w	1337 w	1339 w	v C-O
-	-	-	-	-	-	-	-	δ O-H
857 m 802 m 779 s	861 s 774 vs	859 m 770 s	859 m 772 s	856 s 759 sh	858 m 771 vs	859 m 771 s	859 s 772 vs	δ C=C-H _{heteroar.}
651 m	654 w	654 m	658 m	647 m	652 m	652 m	656 m	v S-C
255	146	194	192	152	170	194	194	Δ(C=O) _{ass} -(C=O) _{sim}

vs=very strong, s= strong, m= medium, w= weak, vw = very weak, sh = shoulder

FONTE: Figura elaborada pela autora

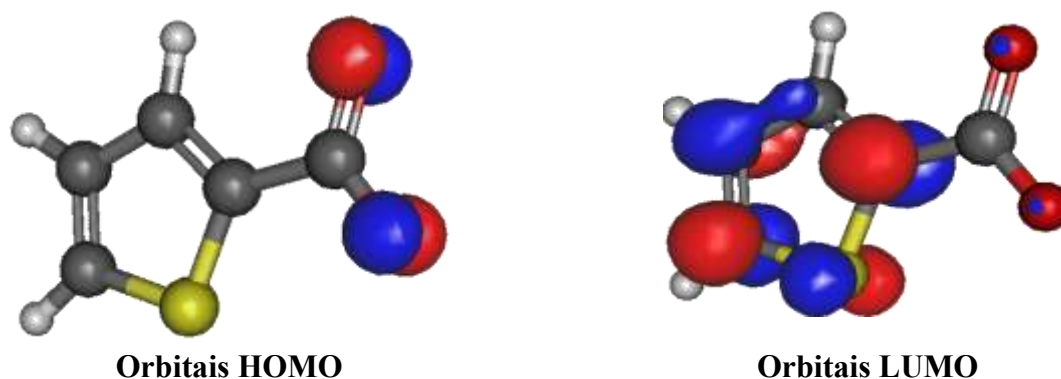
Figura 53. Espectros vibracionais na região do infravermelho para a série de complexos de $\text{Gd}^{3+}:\text{Dy}^{3+}$.



FONTE: Figura elaborada pela autora

Foram realizados cálculos semi-empíricos para a determinação da localização dos orbitais HOMO e LUMO do ligante desprotonado, por meio do modelo teórico PM3 implementado no programa MOPAC9r32® (*Molecular Package* STEWART, 1990; STEWART, 1993), Figura 54. Os orbitais HOMO, (*High Occupied Molecular Orbital*) que são responsáveis pela doação do par de elétrons do ligante (base de Lewis) ao metal (ácido de Lewis), estão localizados sobre o grupo carboxilato e o que foi observado ao longo desse trabalho, é que a coordenação do ligante ao metal se dá pelos átomos de oxigênio presentes neste grupo.

Figura 54. Localização dos orbitais HOMO e LUMO do ligante ácido tiofeno-2-carboxílico obtida teoricamente pelo método MOPAC



FONTE: Figura elaborada pela autora

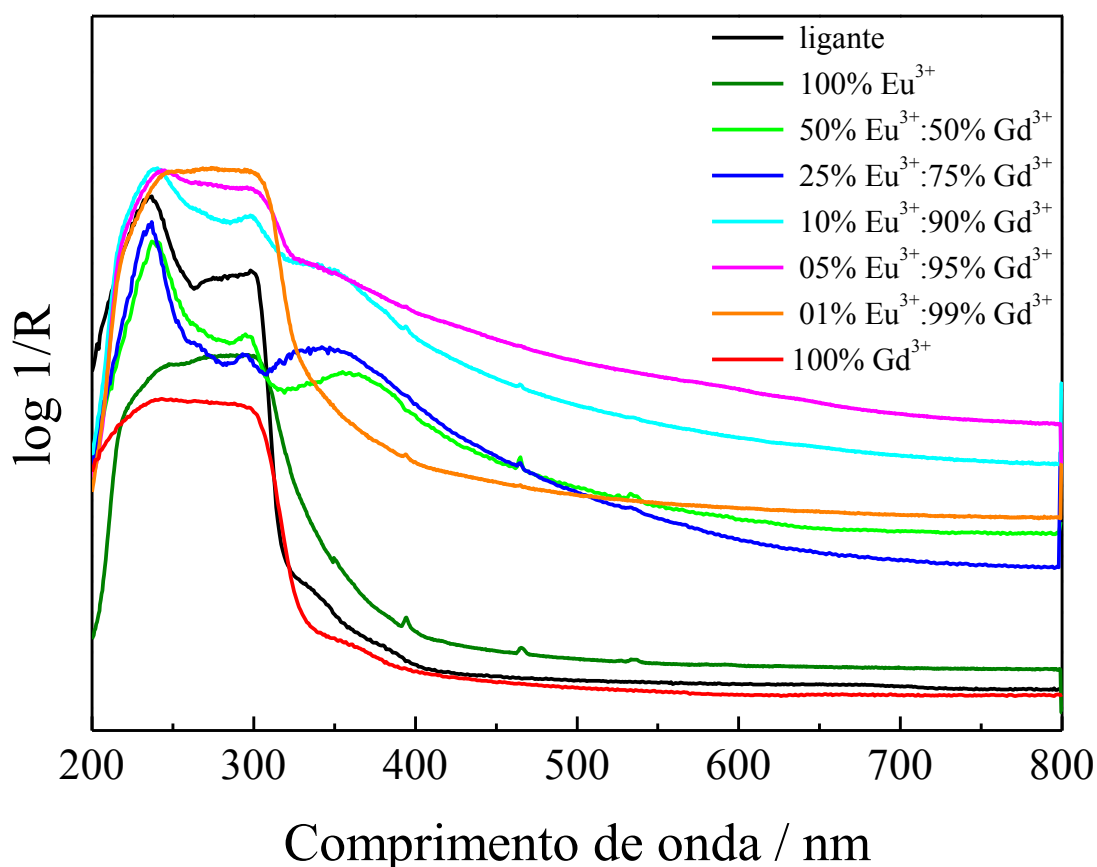
IV.2.2. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-VIS

Na espectroscopia UV-VIS, as transições que resultam em absorção da radiação eletromagnética nesta região do espectro são transições entre os níveis eletrônicos de energia. Normalmente as transições eletrônicas estão situadas desde a região do ultravioleta ao visível e parte na região do infravermelho próximo. Como as moléculas absorvem energia, um elétron é promovido desde orbitais ocupados de maiores energias (incluindo o *HOMO*) até orbitais desocupados de menores energias (incluindo o *LUMO*), dando origem aos espectros de absorção eletrônica na região do UV-vis. Neste trabalho, todos os compostos foram analisados por esta técnica.

Inicialmente, o ligante foi analisado com base nos dados disponíveis na literatura. A banda localizada em 235 nm, no espectro do ligante (Figura 55), é atribuída à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo ácido carboxílico ($C=O$); a banda em 270 nm é atribuída à transição $n \rightarrow \pi^*$ da ligação $C=O$. Há ainda uma banda em 300 nm que é atribuída a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel tiofênico (Pavia, 2001). Ligantes derivados do tiofeno apresentam um deslocamento batocrômico (referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo tiol) quando comparados a derivados análogos do benzeno. Isto se deve à presença do átomo de enxofre, que promove maior polarizabilidade quando comparado a anéis benzênicos. A banda em torno de 350 nm presente em algumas composições pode ser atribuída à transição singlete $\rightarrow$ tripleto, proibida por *spin*, mas relaxada devido ao acoplamento *spin-orbita* forte existente nos Ln^{3+} . Se o acoplamento spin-órbita existe, então o estado singlete tem o mesmo momento angular total que o estado tripleto de modo que a transição se torna permitida.

Para a série de európio (Figura 55), é observado um deslocamento batocrômico da banda referente a transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ da carbonila do grupo ácido carboxílico. As bandas de absorção referentes ao íon Eu^{3+} ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$ em 376 nm, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ em 393nm e $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ em 464nm) embora com pouca intensidade, foram observadas em algumas amostras.

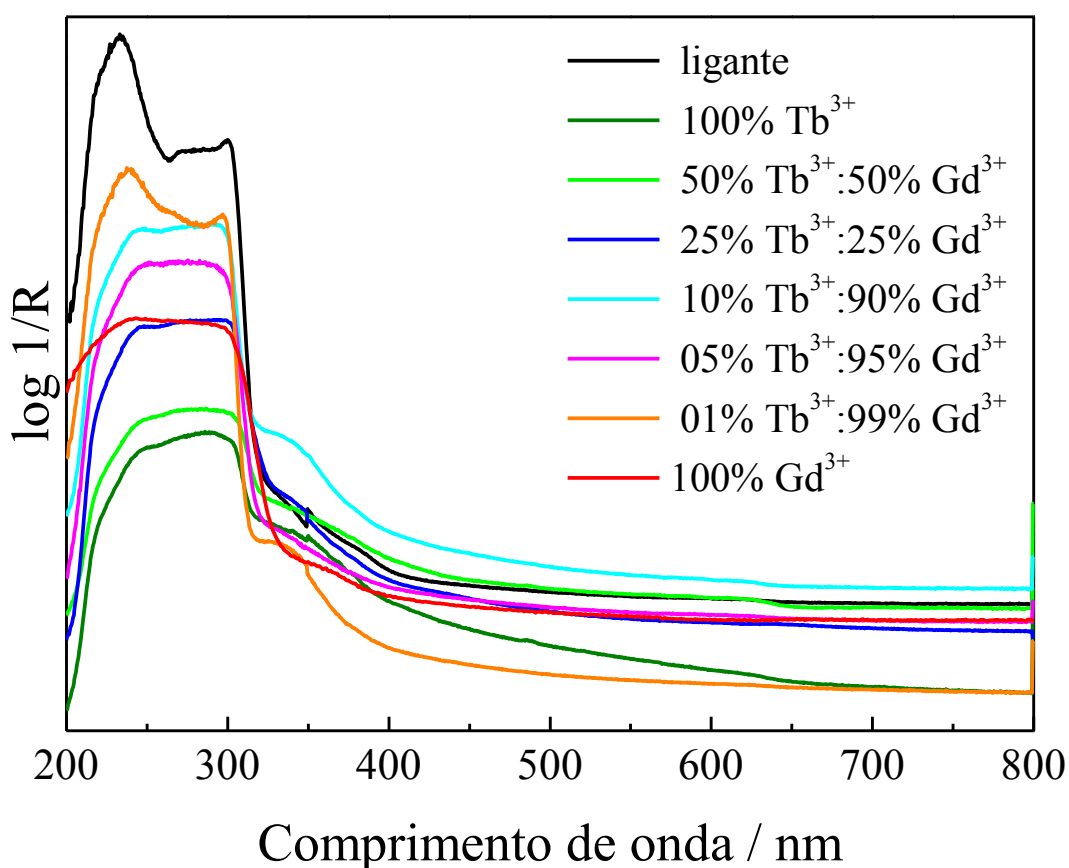
Figura 55. Espectros de absorção eletrônica UV-Vis dos complexos heterobimetálicos de Eu^{3+} e Gd^{3+}



FONTE: Figura elaborada pela autora

Para a série de térbio (Figura 56), também foi observado o deslocamento batocrômico, bem como a diminuição de intensidade da banda em 235 nm, o que indica que a coordenação do íon ao ligante se dá pelo grupo carboxilato. Este deslocamento indica que os orbitais ligantes e antiligantes estão energeticamente mais próximos, evidenciando um aumento na conjugação do sistema com o aumento da concentração de térbio nos complexos. As bandas de absorção referentes às transições $f-f$ do íon Tb^{3+} não foram observadas. As transições $4f-5d$ podem estar encobertas pelas transições do ligante.

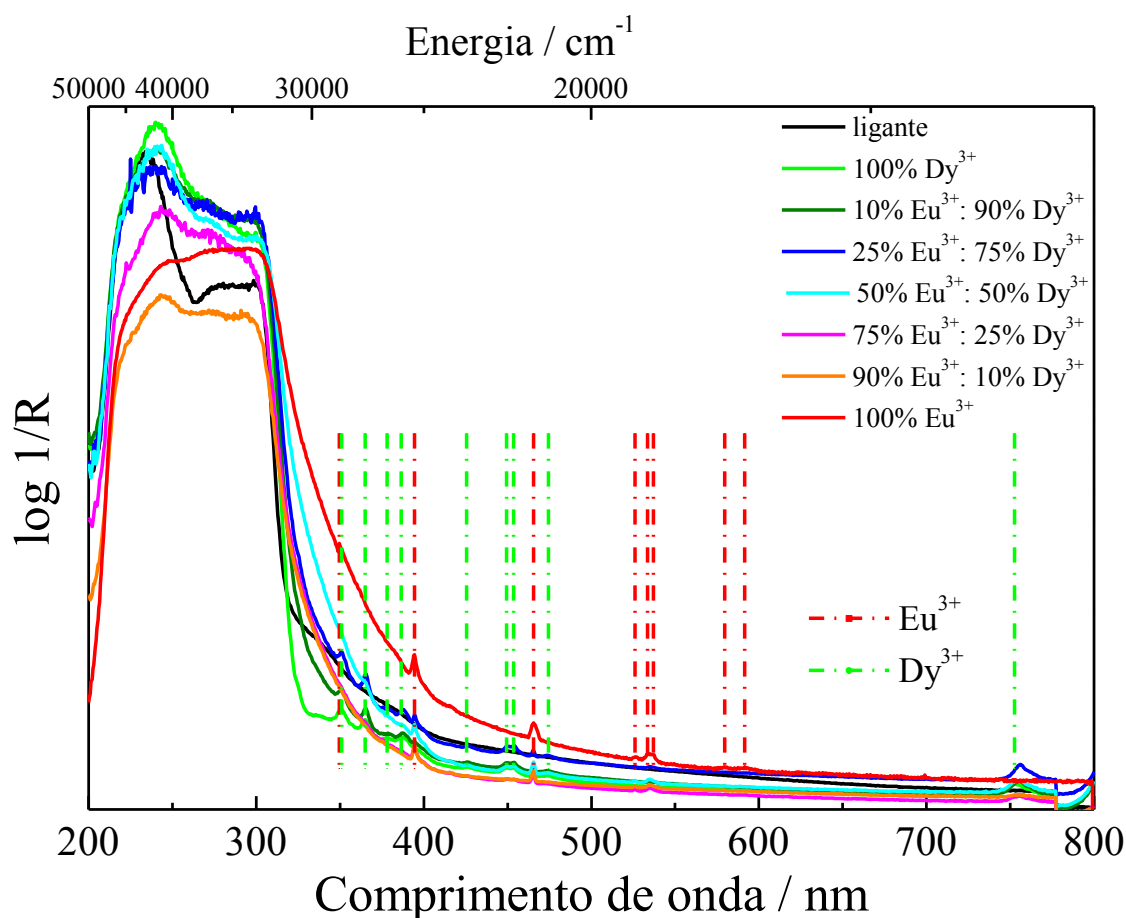
Figura 56. Espectros de absorção eletrônica UV-Vis dos complexos heterobimetálicos de Tb^{3+} e Gd^{3+} .



FONTE: Figura elaborada pela autora

Nos espectros de absorção UV-Vis dos complexos da série $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, Figura 57, observa-se um deslocamento batocrômico geral nas transições. Porém, com o aumento da concentração de íons Eu^{3+} , há uma diminuição na intensidade de absorção dos espectros. Isto ocorre pois a transferência de energia ligante $\rightarrow$ metal torna-se mais eficiente à medida em que a concentração dos íons európio trivalente aumenta. Também, observa-se que com este aumento de concentração, a banda referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel tiol é favorecida com relação às transições da ligação $\text{C}=\text{O}$ ($\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$), o que confirma a maior eficiência nos processos de transferência de energia desde o ligante até o metal. Também são observadas as transições (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$ em 376 nm, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ em 393 nm e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ em 464 nm) características dos íons Eu^{3+} e as transições atribuídas à presença do íon Dy^{3+} (${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$ em 350 nm, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$ em 367 nm, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ em 388 nm, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ em 454 nm e ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{3/2}$ em 756 nm).

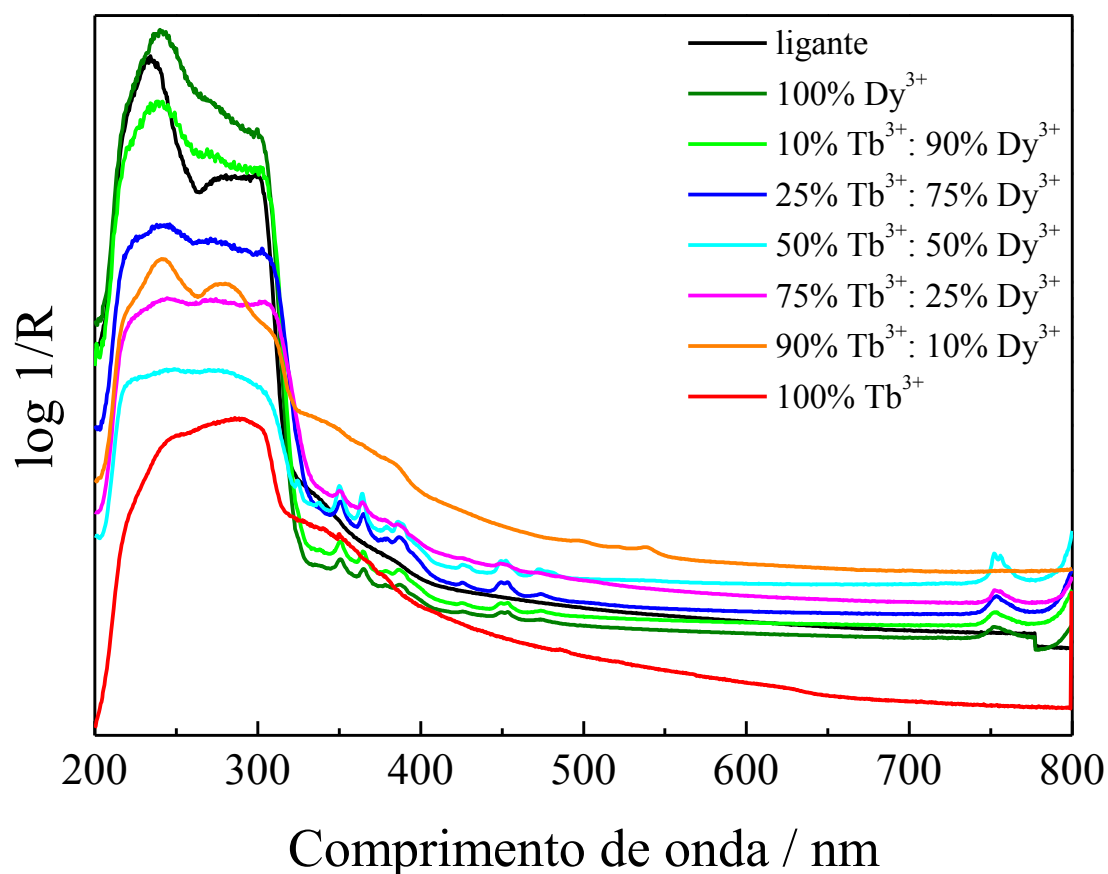
Figura 57. Espectros de absorção eletrônica UV-Vis dos complexos heterobimetálicos de Eu^{3+} e Dy^{3+} .



FONTE: Figura elaborada pela autora

Para os complexos de $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, é observado o deslocamento batocrômico das transições, Figura 58, que é um indicativo de que a coordenação do ligante ao metal ocorreu eficientemente. Observa-se também as transições características do íon disprosio trivalente (${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$ em 350 nm, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$ em 367 nm, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ em 388 nm, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ em 454 nm e ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{3/2}$ em 756 nm). As transições $f-f$ do íons Tb^{3+} não foram observadas nos espectros. A amostra que contém 90% de Tb^{3+} mostra um perfil que se assemelha ao perfil da amostra pura de térbio trivalente. Estes dois espectros mostram algumas particularidades em alguns aspectos: é possível observar a transição $4f^8-4f^75d^1$, permitida pela regra de spin (235 nm) e a transição $4f^8-4f^75d^1$ proibida pela regra de spin (270 nm) (LI et al., 2009)

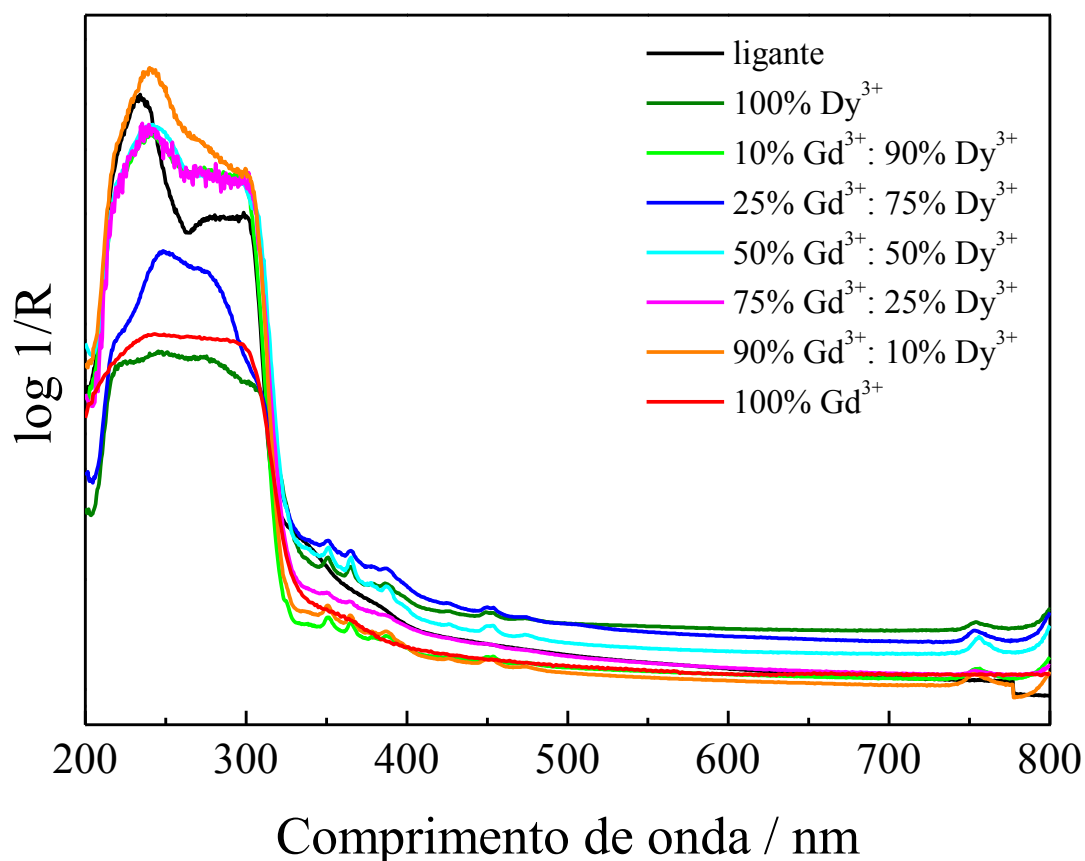
Figura 58. Espectros de absorção eletrônica UV-Vis dos complexos heterobimetálicos de Tb^{3+} e Dy^{3+} .



FONTE: Figura elaborada pela autora

Nos espectros de absorção UV-Vis dos complexos da série Gd^{3+}/Dy^{3+} , Figura 59, são observadas as bandas referentes às transições do ligante, que são deslocadas para menor energia devido à coordenação ao metal. De uma maneira geral. É possível verificar que a banda situada em torno de 230 nm, atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da carbonila, perde intensidade com o aumento da concentração dos íons Gd^{3+} , enquanto que a banda em torno de 300 nm ganha intensidade. Também são observadas as bandas referentes às transições do íon Dy^{3+} (${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ em 350 nm, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$ em 367 nm, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ em 388 nm, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ em 454 nm e ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$ em 756 nm).

Figura 59. Espectros de absorção eletrônica UV-Vis dos complexos heterobimetálicos de Gd^{3+} e Dy^{3+} .



FONTE: Figura elaborada pela autora

IV.2.3. Espectroscopia de luminescência

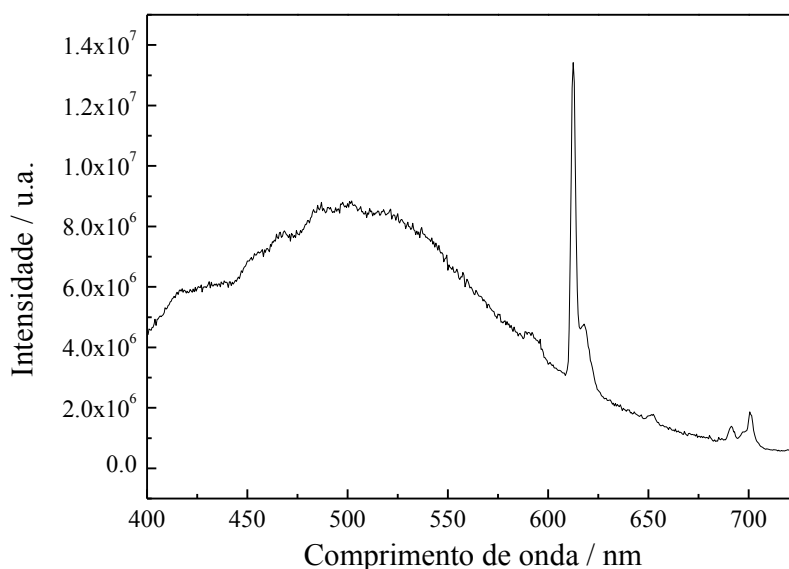
Os compostos foram estudados por espectroscopia de luminescência. Os espectros foram adquiridos com comprimentos de onda fixados nas regiões do ultravioleta próximo ou do visível. As medidas de fotoluminescência foram realizadas à temperatura ambiente e à temperatura de N_2 líquido ($\sim 77K$) no espectrofluorímetro *Fluorolog Horiba Jobin Yvon, modelo FL3-222*, lâmpada contínua de Xenônio, não *ozone free*. Utilizando o mesmo equipamento, porém fazendo uso de uma lâmpada pulsada, foi possível determinar o tempo de decaimento do nível emissor dos complexos puros e mistos.

IV.2.3.1. Espectroscopia de luminescência da série de complexos Eu^{3+}/Gd^{3+}

O complexo puro de gadolínio foi preparado e caracterizado anteriormente a fim de se obter informações espectroscópicas referentes ao ligante utilizado. O nível tripleto experimental para o ligante α -tpc foi determinado a partir do espectro de emissão obtido a temperatura de nitrogênio

líquido (≈ 77 K) do complexo homólogo de gadolínio trivalente, fixando o $\lambda_{\text{exc}}=320$ nm, sendo este valor igual a 20.126 cm^{-1} , Figura 60.

Figura 60. Espectro de emissão do complexo homólogo de Gd(III) com o ligante α -tpc, obtido a ≈ 77 K, fixando $\lambda_{\text{ex}} = 320$. As linhas finas ao redor de 612, 650 e 700 nm são atribuídas a presença de impurezas de Eu(III) no Gd_2O_3 utilizado



FONTE: Figura elaborada pela autora

Uma vez que a energia do nível emissor menos energético do íon gadolínio ($^6\text{P}_{7/2}$) está em torno de 32.000 cm^{-1} , bem superior à energia do estado tripleto da maioria dos ligantes orgânicos utilizados, não pode haver transferência de energia ligante- Gd^{3+} . Dessa forma, as bandas largas observadas nos espectros de emissão do complexo são, necessariamente, atribuídas às transições do ligante. A utilização do íon Gd^{3+} em compostos mistos de lantanídeos apresenta algumas vantagens, que vão desde a diminuição da supressão da luminescência pela concentração de íons emissores, mimetização estrutural de compostos de Eu^{3+} e Tb^{3+} , devido à proximidade do raio iônico entre tais íons, até, dado o elevado paramagnetismo apresentado (configuração $4f^7$), o favorecimento do processo de cruzamento intersistemas dos estados singletos excitados para o estado tripleto, o qual transfere a energia para o íon lantanídeo, devido ao aumento na mistura entre os estados de diferentes multiplicidades (efeito do íon pesado ou acoplamento *spin-orbita*) (VOGLER; KUNKELY, 2006).

Na série de complexos de $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$, os espectros de excitação foram registrados em baixa temperatura, com comprimento de onda de emissão (λ_{em}) fixado na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+}

(Figura 62). Nos espectros de excitação, a banda larga em torno de 300 nm é atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo tiofênico, conforme já discutido nas seções anteriores. Ainda, nos espectros de excitação, são observadas as transições do íon Eu^{3+} . Analisando os espectros de excitação, observa-se que o máximo da banda larga, atribuída à presença do ligante, é deslocada para maiores comprimentos de onda, evidenciando o aumento da covalência do sistema (CARLOS et al., 2009) conforme a diminuição da concentração de íons Eu^{3+} .

Na aquisição dos espectros de emissão a baixa temperatura (~ 77 K), Figura 62 (a), as contribuições dos modos roto-vibracionais das moléculas são minimizadas devido ao menor acoplamento vibrônico; nestas condições os espectros apresentam melhor definição em relação aos desdobramentos das transições intraconfiguracionais, possibilitando a separação nítida entre as componentes das transições características. Quanto maior a força do campo cristalino, maior será o desdobramento das componentes pertencentes ao íon Eu^{3+} . O número de bandas nas quais as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J \neq 0$) se desdobram está relacionado com a simetria local. A presença da banda referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, não desdobrada, permitida por dipolo elétrico (DE) e altamente influenciada pelo ambiente químico do centro emissor, indica que o sítio de simetria ao redor dos íons Eu^{3+} pode ser C_s , C_n ou C_{nv} (SOUZA et al., 2010). O aparecimento da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ de 585 a 605 nm (podendo ser desdobrada em até três bandas, $2J+1$), é referente a uma transição favorecida por dipolo magnético (DM), cuja intensidade é independente do ambiente químico em que se encontra o íon emissor. A banda característica do Eu(III) , atribuída à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, é permitida por dipolo elétrico (DE) e é hipersensível ao ambiente químico. A alta intensidade dessa banda com relação à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e o desdobramento da mesma também são indicativos de que o íon emissor está em sítio de baixa simetria (SÁ FERREIRA et al., 2006).

A banda referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, em torno de 697 nm, com alta intensidade em relação à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ tem sido atribuída na literatura a diferentes fatores, que serão discutidos posteriormente. Analisando os perfis dos espectros de emissão dos complexos, nota-se que os complexos $[\text{Gd}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$, $[\text{Gd}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ e $[\text{Gd}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ apresenta perfis diferentes dos demais. Isto talvez se deve ao fato de que o ambiente químico em que o íon emissor está inserido seja diferente dos demais complexos, pois o íon Eu^{3+} atua em ambientes químicos como sonda estrutural. Pequenas alterações no ambiente químico ao redor do íon central afetam significativamente o espectro de emissão, em especial a transição hipersensível ao ambiente químico $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

Na Figura 62 (b) estão as bandas de emissão da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, com λ_{ex} fixado no ligante. Como observado, todas as amostras apresentam duas bandas, o que significa que há pelo

menos dois sítios de simetria sem centro de inversão. Observa-se também uma variação de intensidade dessas bandas à medida que a concentração de íon Eu^{3+} varia. A diminuição de intensidade desta banda diminui até a proporção $75\%\text{Gd}^{3+} : 25\%\text{Eu}^{3+}$. A amostra que contém 1% de Eu^{3+} apresenta um comportamento anômalo quando comparada às demais amostras. Aparentemente, à medida em que a concentração do íon Eu^{3+} diminui, a banda de maior energia é desfavorecida para a sequência de 100, 50 e 25% de íons Eu^{3+} , o que leva a propor que ocorre o favorecimento do sítio de menor energia em detrimento do sítio de maior energia, pela adição de íons Gd^{3+} .

Figura 61. Espectros de excitação da série dos complexos de Eu^{3+} com λ_{em} fixado na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} e $T \cong 77\text{K}$.

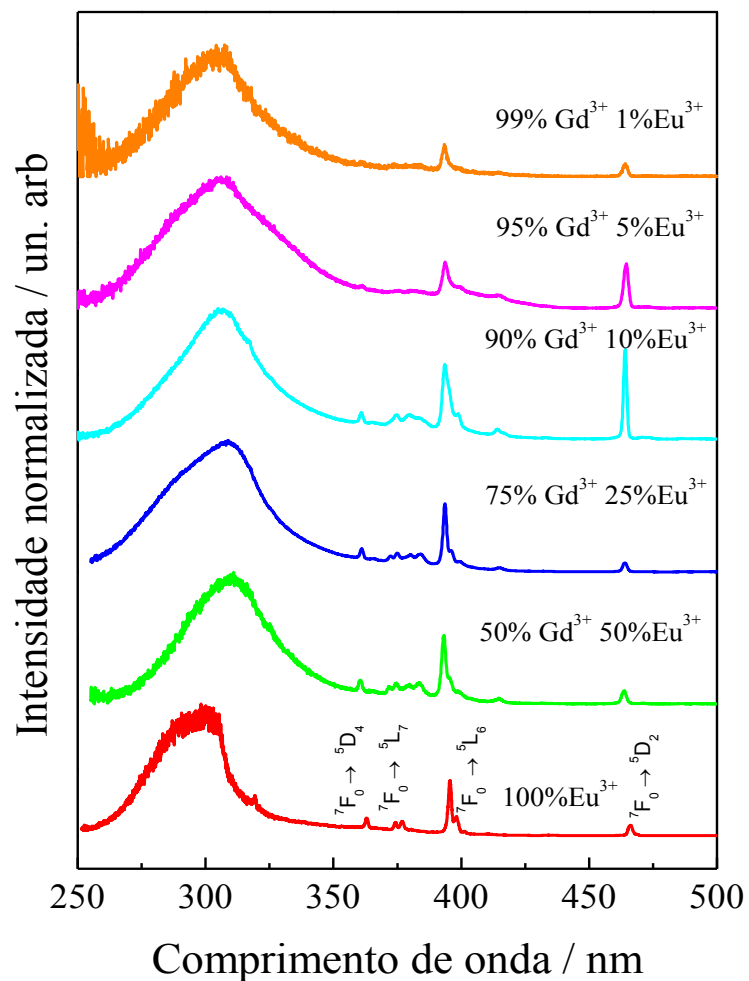
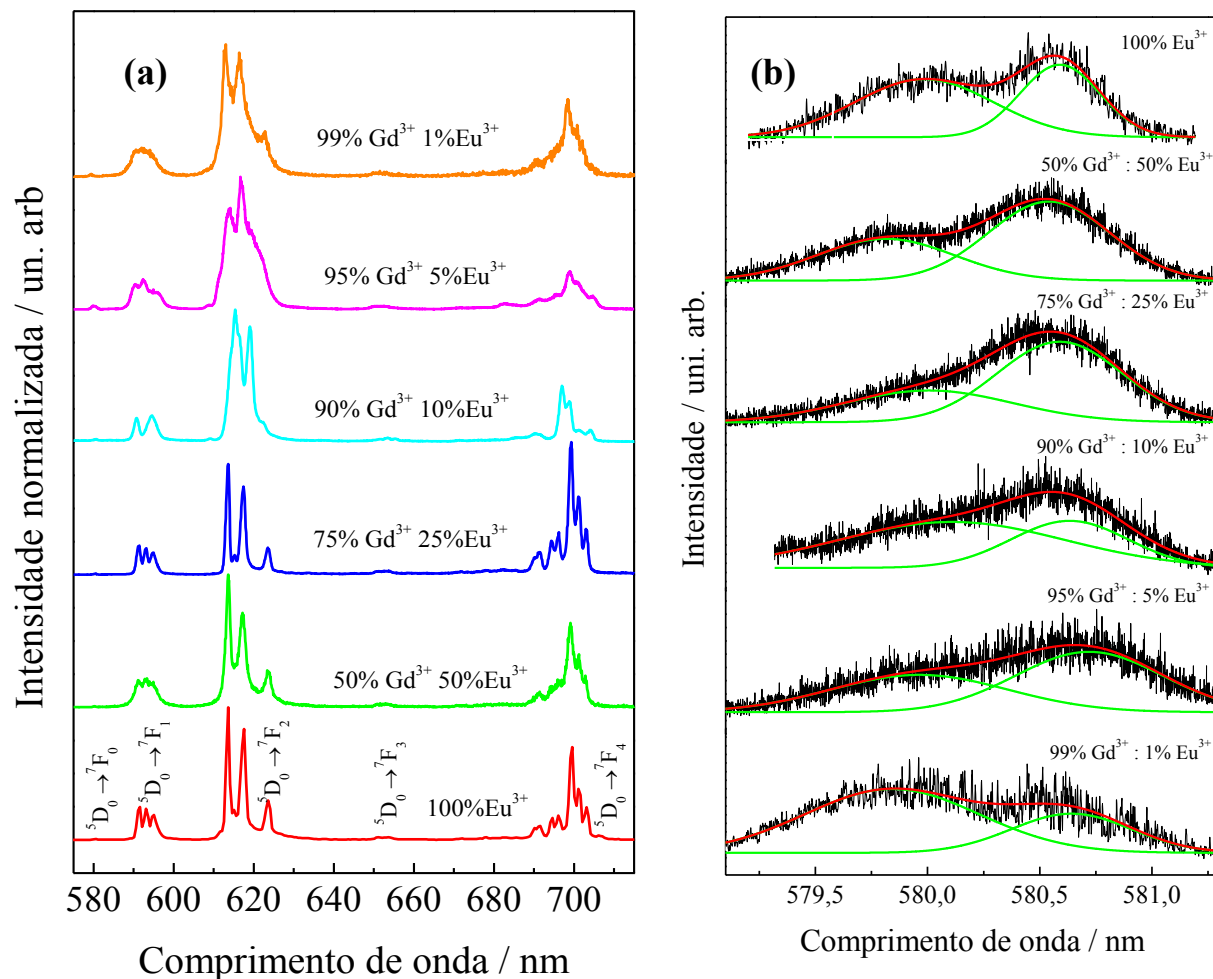


Figura 62. Espectros de emissão da série dos complexos de Eu^{3+} adquiridos com λ_{ex} fixado no ligante e $T \cong 77\text{K}$ (a). Destaque à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (b).



FONTE: Figura elaborada pela autora

Em geral, observa-se o desdobramento das bandas atribuídas à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, no entanto, de acordo com a degenerescência dos níveis de energia, em nenhum dos espectros foi observado o desdobramento máximo de cada estado, dado por $2J+1$ componentes; este comportamento pode ser atribuído a sistemas que apresentam alta simetria. Como os perfis das composições 100, 50 e 25% de íons Eu^{3+} são muito semelhantes, o que leva a supor que o ambiente químico ao redor dos íons Eu^{3+} é semelhante, estes serão comparados diretamente na análise de fotoluminescência.

De acordo com o modelo teórico desenvolvido para a intensidade das transições $4f-4f$, os cálculos para se obter os parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda=2,4$), também chamados de parâmetros de Judd-Ofelt, são realizados por meio das intensidades das bandas das respectivas transições 5D_0 para os níveis 7F_J , ($J= 2$ e 4) e dependem tanto do ambiente químico quanto do íon terra rara. A intensidade de luminescência (I) das transições do íon Eu^{3+} é expressa pela equação 1:

$$I_{0 \rightarrow J} = h\nu_{0 \rightarrow J} A_{0 \rightarrow J} N_o \quad (\text{equação 1})$$

onde $A_{0 \rightarrow J}$ é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein, N_o é a população do nível emissor (5D_0), e $h\nu$ a energia da transição. Para se determinar o coeficiente de emissão espontânea a partir dos dados experimentais, calculam-se as relações entre as áreas de cada uma das transições ($^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, $J = 0-4$), considerando a transição permitida por dipolo magnético $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ como referência, já que esta é praticamente independente da influência do campo cristalino. Assim, o coeficiente de emissão espontânea é dado pela equação 2:

$$A_{0 \rightarrow J} (\text{exp.}) = \frac{S_{0 \rightarrow J}}{S_{0 \rightarrow 1}} \frac{\sigma_{0 \rightarrow 1}}{\sigma_{0 \rightarrow J}} A_{0 \rightarrow 1} \quad (\text{equação 2})$$

onde σ é o baricentro ($\sigma_{0 \rightarrow J}$) e S é a área da transição ($S_{0 \rightarrow J}$). De forma simplificada, pode-se determinar o coeficiente de emissão espontânea de Einstein ($A_{0 \rightarrow 1}$) utilizando-se a equação 3:

$$A_{0 \rightarrow 1} = 0,31 \cdot 10^{-11} (n)^3 (\sigma_{0 \rightarrow 1})^3 \quad (\text{equação 3})$$

onde n = índice de refração do composto = 1,5. Para determinação dos parâmetros de intensidade Ω_λ experimental, utiliza-se a expressão:

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

onde χ é a correção de Lorentz para o campo local, o qual é dado por $\chi = \eta(\eta^2+2)^2/9$ e $\left\langle {}^7F_\lambda \left\| U^{(\lambda)} \right\| {}^5D_0 \right\rangle^2$ são os quadrados dos elementos reduzidos, cujos valores são 0,0032 e 0,0023 para $\lambda = 2$ e 4 respectivamente. O parâmetro de intensidade Ω_2 foi calculado experimentalmente pela relação entre as intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ nos espectros de emissão dos complexos de Eu^{3+} , obtidos à temperatura ambiente (equação 3), (MALTA, 1982).

$$A_{0-2} = 2,33 \cdot 10^8 \cdot (\sigma_2)^3 \cdot [\eta(\eta^2+2)^2/9] \cdot \Omega_2 \quad (\text{equação 5})$$

O parâmetro de intensidade Ω_4 foi calculado pelo mesmo método, utilizando-se a equação 6:

$$A_{0-4} = 7,23 \cdot 10^{10} \cdot (\sigma_4)^3 \cdot [\eta(\eta^2+2)^2/9] \cdot \Omega_4 \quad (\text{equação 6})$$

O parâmetro Ω_2 pode ser correlacionado com a hipersensibilidade ao redor do íon Eu^{3+} , pois depende diretamente do grau de covalência do íon no campo ligante e da simetria ao redor do íon emissor. Maiores valores de Ω_2 são obtidos em vizinhanças mais covalentes e mais assimétricas. O parâmetro Ω_4 é bastante influenciado pela distância da ligação formada entre o íon metálico e o ligante e também pela distância entre centros luminescentes. Quanto menor a distância entre os íons emissores, maior a intensidade deste parâmetro.

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

A Tabela 16 apresenta os valores experimentais dos parâmetros de intensidade (Ω_2 , Ω_4 e R_{02}), tempo de vida, taxas de transferência radiativa (A_{rad}), não-radiativa (A_{nrad}) e total (A_{total}) e eficiência quântica para os complexos nas diferentes porcentagens $\text{Eu}^{3+} / \text{Gd}^{3+}$.

Tabela 16. Parâmetros espectroscópicos de Judd-Ofelt, tempo de vida, taxas de transferência e eficiência quântica.

Complexo	$\Omega_2 (10^{-20} \text{cm}^2)$ ($\pm 10\%$)	$\Omega_4 (10^{-20} \text{cm}^2)$ ($\pm 10\%$)	R_{02} ($\pm 10\%$)	τ (ms) ($\pm 10\%$)	$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$ ($\pm 10\%$)	$A_{\text{nrad}} (\text{s}^{-1})$ ($\pm 10\%$)	$A_{\text{total}} (\text{s}^{-1})$ ($\pm 10\%$)	η (%) ($\pm 10\%$)
$[\text{Eu}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$	5,090	7,240	$3,49 \cdot 10^{-3}$	1,10	310,76	598,33	909,09	34,18
$[\text{Gd}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$	5,726	7,559	$7,98 \cdot 10^{-3}$	1,49	334,66	334,00	668,67	50,04
$[\text{Gd}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$	5,993	13,262	$3,76 \cdot 10^{-3}$	1,39	426,61	291,51	718,13	59,41
$[\text{Gd}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\alpha\text{-tpc})_4]_n$	9,941	6,510	$8,50 \cdot 10^{-3}$	1,32	444,83	310,38	755,22	58,90
$[\text{Gd}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$	6,856	6,333	$5,50 \cdot 10^{-3}$	0,920	351,44	734,45	1085,9	32,36
$[\text{Gd}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$	7,152	6,038	$5,22 \cdot 10^{-3}$	1,05	356,05	596,33	952,38	37,40

FONTE: Figura elaborada pela autora

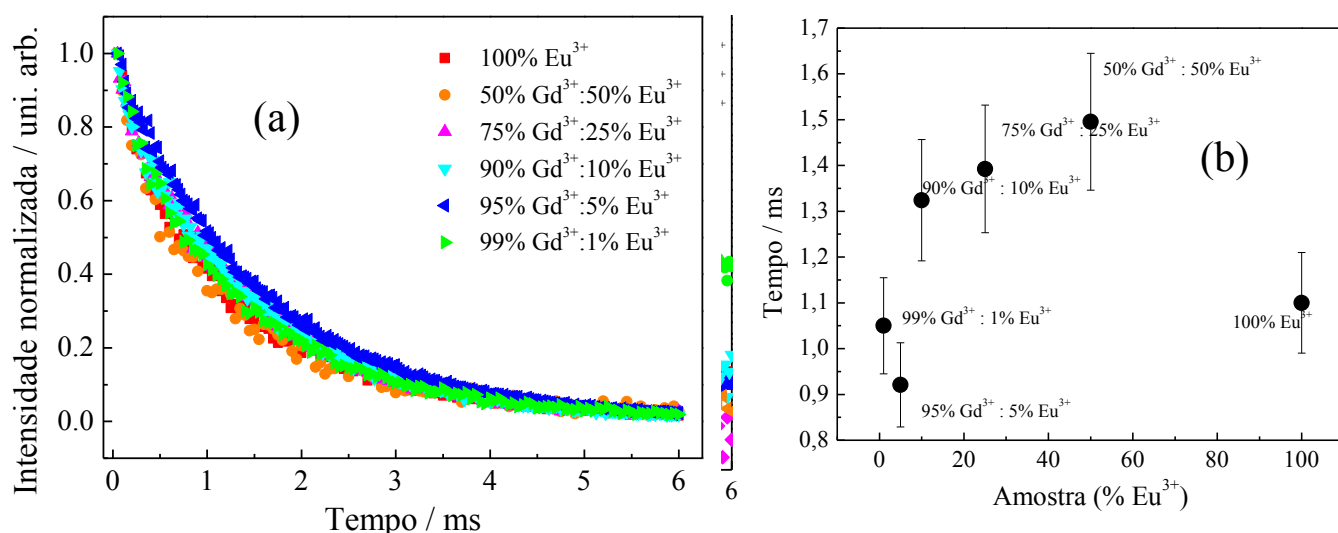
Os valores de Ω_2 e Ω_4 encontrados são bastante diferentes dos valores reportados em um complexo semelhante de fórmula $[\text{Eu}(\alpha\text{-tpc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ por Teotônio (TEOTÔNIO; BRITO, 2004). Os baixos valores do parâmetro Ω_2 , de acordo com as investigações de Malta e Carlos (MALTA; CARLOS, 2003), estão relacionados à baixa polarizabilidade de ligação química na qual o íon Eu^{3+} está envolvido. Os valores de Ω_2 e Ω_4 , apresentados na Tabela 16, tendem a aumentar com a adição de íons Gd^{3+} nas composições 100, 50 e 25% Eu^{3+} da série. No caso do parâmetro Ω_2 , isto se deve ao aumento da assimetria e polarizabilidade do sistema. Quanto ao parâmetro Ω_4 (associado à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$), o aumento se deve à maior rigidez da ligação formada entre os ligantes e o íon emissor, conforme descrito por Carlos (CARLOS et al., 2009). Analisando os valores de tempo de decaimento do nível emissor das composições supracitadas, observa-se que o tempo de decaimento é menor para os complexos com 100% de Eu^{3+} , que apresentam as menores taxas de transferência não radiativas; este fato se deve a desativação do sistema via relaxação cruzada (Bunzli, 1993). Os valores estimados para Ω_2 estão entre 9.10^{-20} a 30.10^{-20} cm^2 para complexos com ligantes orgânicos (SA; MALTA, 2000) e para compostos inorgânicos entre 1 a 10.10^{-20} cm^2 (R. REISFELD, C.K. JORGENSEN, IN: K.A. GSCHREIDNER JR., 1987; Bunzli, 1993). Assim, embora a série $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ contenha ligante orgânico, os valores obtidos de Ω_2 estão na faixa dos compostos inorgânicos, indicando que as ligações Eu-O sejam de caráter fortemente eletrostático. Já o alto valor de Ω_4 apresentado para o complexo $[\text{Gd}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ é discutido na literatura como sendo consequência da maior rigidez do sistema (MALTA; CARLOS, 2003), sítios de simetria de Eu^{3+} próximos a um centro de inversão (SÁ FERREIRA et al., 2006), interação de centros luminescentes próximos uns dos outros nos complexos e indícios de que os mesmos sejam poliméricos (CARLOS et al., 2009; R. REISFELD, C.K. JORGENSEN, IN: K.A. GSCHREIDNER JR., 1987). Como os ligantes orgânicos podem desativar a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ *via* vibrações moleculares, o aumento da intensidade desta transição provavelmente está relacionado com o aumento da rigidez do sistema devido à polimerização.

A intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, quando permitida por simetria, em geral, pode ser explicada através do efeito da mistura de J, um efeito bastante reduzido devido à fraca interação entre os orbitais $4f$ com o ambiente químico. Para esta transição, o efeito dominante é o de mistura, através do Hamiltoniano do campo ligante, entre o estado $^7\text{F}_0$ e os componentes do estado $^7\text{F}_2$. Este valor é calculado pela relação $\frac{I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0)}{I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)}$ (Malta, 1996). Valores elevados de R_{02} indicam que há maior interação entre o íon metálico e o ligante. De acordo com os resultados obtidos para os

complexos, é possível propor que no complexo $[\text{Gd}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ há maior interação entre o íon Eu^{3+} com o ligante e o complexo que apresenta menor interação com o campo ligante é o complexo $[\text{Eu}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$.

As curvas de decaimento do nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} foram obtidas fixando-se o λ_{ex} e λ_{em} nos máximos de intensidade dos espectros de excitação e emissão, respectivamente, para os complexos, Figura 63. A partir dessas curvas, foi possível ajustar uma função exponencial de 1ª ordem, indicando que apenas um sítio de simetria contribui com a emissão nos valores de λ_{ex} e λ_{em} estabelecidos. Os processos não radiativos que contribuem para a despopulação do nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} podem ser explicados principalmente a partir de dois fatores. O primeiro deles é atribuído à presença de água na esfera de coordenação ou nas proximidades do íon Eu^{3+} , que devido à vibração do grupo -OH faz com que o nível emissor seja despovoado rapidamente. Pelas curvas de análise térmica, não há água coordenada, mas em alguns casos há saída de moléculas de água, que podem ser água adsorvida à superfície dos compostos. O segundo fator pode ser atribuído à não rigidez da ligação Eu^{3+} -ligantes.

Figura 63. Curvas de decaimento do nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} (a). Gráfico com os tempos de vida da série $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ (b)

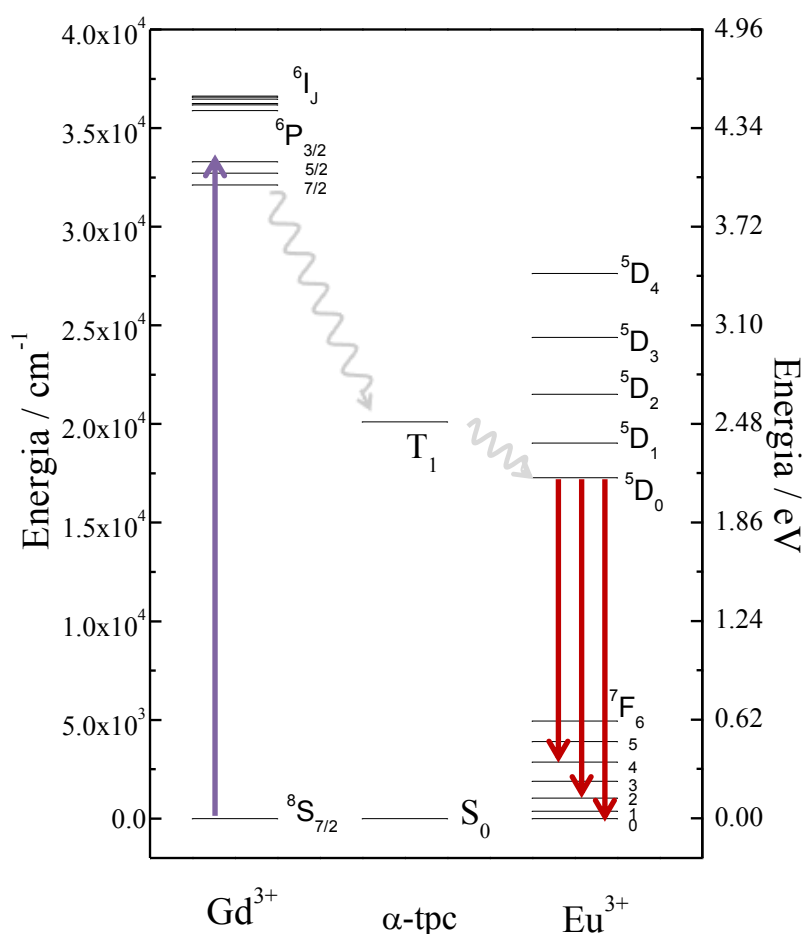


FONTE: Figura elaborada pela autora

A eficiência quântica η , para os complexos foi obtida a partir da razão entre a taxa de decaimento radiativo (A_{rad}) e a soma das taxas de decaimento radiativo e não-radiativo ($A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$). De acordo com a Tabela 16, este valor foi maior para o complexo $[\text{Gd}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$, que apresenta maior tempo de vida para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} , enquanto que o menor

valor de η foi observado no complexo $[\text{Gd}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$, que apresenta o menor tempo de vida. O complexo $[\text{Eu}(\alpha\text{-tpc})_3(\alpha\text{-Htpc})_2]_n$ apresenta menor eficiência quântica da série, confirmando a desativação não radiativa do sistema pela transferência de energia $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$. Na Figura 64 a seguir está proposto o mecanismo de transferência de energia para os complexos da série de $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$.

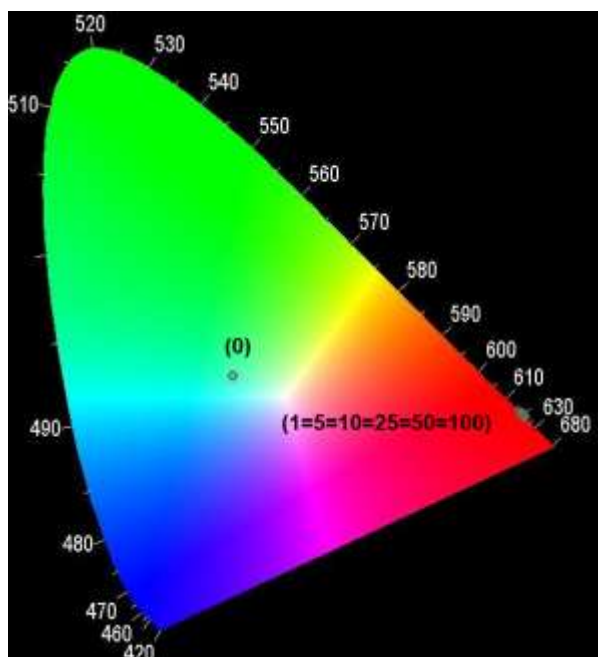
Figura 64. Mecanismo de absorção / transferência de energia / emissão proposto para os complexos da série de $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$



FONTE: Figura elaborada pela autora

O diagrama de coordenadas de cor - CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*), mostra que todos os complexos heterolantanídicos da série apresentam cores bem próximas, indicando que o íon Gd^{3+} não interfere na cor predominante do complexo. Na Figura 65 está o diagrama CIE para as amostras, bem como os valores das coordenadas x e y para todos os complexos. Os valores numéricos representados na figura de 0 a 100, são referentes às porcentagens do íon Eu^{3+} .

Figura 65. Diagrama de coordenadas de cor CIE para os complexos da série $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ e valores das coordenadas x e y para todos os complexos da série.



Composto 0: $x = 0,274$, $y = 0,365$
 Composto 1: $x = 0,686$, $y = 0,312$
 Composto 5: $x = 0,686$, $y = 0,312$
 Composto 10: $x = 0,688$, $y = 0,310$
 Composto 25: $x = 0,688$, $y = 0,310$
 Composto 50: $x = 0,688$, $y = 0,310$
 Composto 100: $x = 0,691$, $y = 0,307$

FONTE: Figura plotada por L.F. Marques, utilizando os espectros de emissão obtidos pela autora.

IV.2.3.2. Espectroscopia de luminescência da série de complexos $\text{Tb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$

Na Figura 66 estão os espectros de excitação para os complexos da série Gd/Tb . Os espectros foram registrados a temperatura ambiente, fixando o λ_{em} na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do íon Tb^{3+} e nas mesmas condições instrumentais. Nos espectros com 100%, 50% e 25% de concentração em mol de Tb^{3+} é possível observar as transições intraconfiguracionais do íon Tb^{3+} , Figura 66: $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_6$ (376 nm - 26.595 cm^{-1}), $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ (369 nm - 27.100 cm^{-1}), $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_9$ (358 nm - 27.935 cm^{-1}), $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_6$ (350 nm - 28.571 cm^{-1}), $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{H}_7$ (340 nm - 29.411 cm^{-1}) (KODAIRA et al., 2004; TEOTONIO et al., 2005). As bandas de excitação do íon Tb^{3+} são mais alargadas se comparadas as bandas de excitação do íon Eu^{3+} pois, tanto o nível fundamental do íon térbio trivalente, $^7\text{F}_6$ ($2J+1 = 13$), quanto o nível excitado $^5\text{D}_4$ ($2J+1 = 9$) não são degenerados. À medida em que a concentração de Tb^{3+} diminui, tais bandas tendem a diminuir a intensidade até a total extinção. Em torno de 290 nm, os espectros de excitação exibem uma banda, atribuída à transição $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$ (DA SILVA; CEBIM; DAVOLOS, 2008; KODAIRA et al., 2004), sobreposta à banda da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo tiofeno presente no ligante. Esta banda diminui à medida em que a concentração de Gd^{3+} aumenta.

É observado que a banda larga, atribuída a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante, é deslocada para maiores comprimentos de onda com a adição de Gd^{3+} . Conforme se pode observar na Figura 66 acima, a banda do ligante é mais intensa que as bandas referentes às transições intraconfiguracionais $f-f$ do íon emissor, indicando que o processo de excitação indireta é eficiente para a série de complexos de $\text{Gd}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$.

Na Figura 67 estão os espectros de emissão para os complexos adquiridos a temperatura ambiente, fixando-se λ_{ex} na transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante (em torno de 300 nm, variando para cada complexo), nas mesmas condições instrumentais. Nos espectros de emissão fixando o λ_{ex} no estado singlete do ligante, não há o aparecimento da banda larga de emissão característica do ligante (com máximo em 425 nm), indicando que a transferência de energia do ligante para o íon térbio é eficiente (TEOTONIO et al., 2004).

As curvas de decaimento do nível emissor $^5\text{D}_4$, Figura 68, foram obtidas fixando o λ_{em} na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ($\cong 545$ nm) e na transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante.

Figura 66. Espectros de excitação da série dos complexos de Tb^{3+} adquiridos com λ_{em} fixado na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do íon Tb^{3+} e $T \cong 77\text{K}$ (a). Transições intraconfiguracionais do íon Tb^{3+} (b).

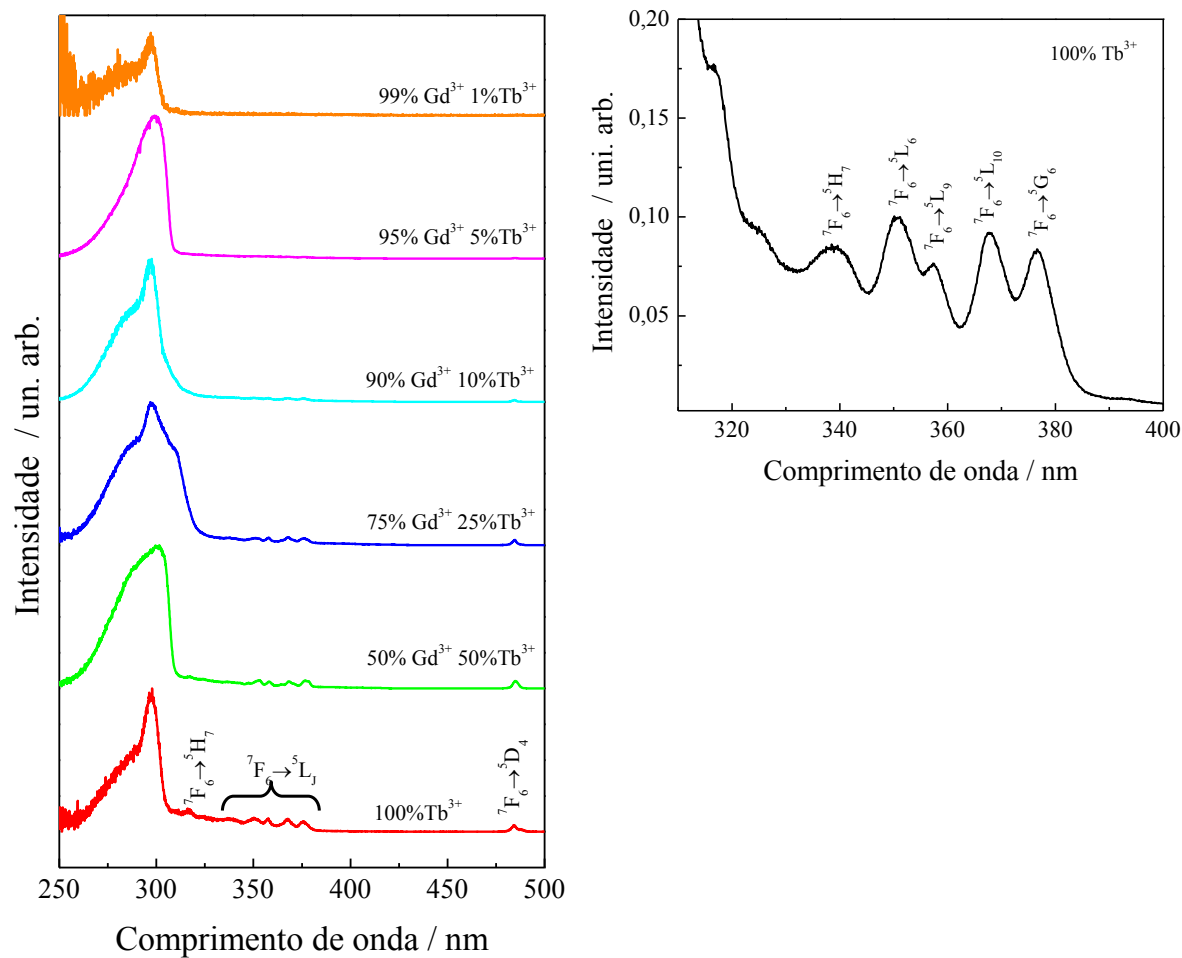
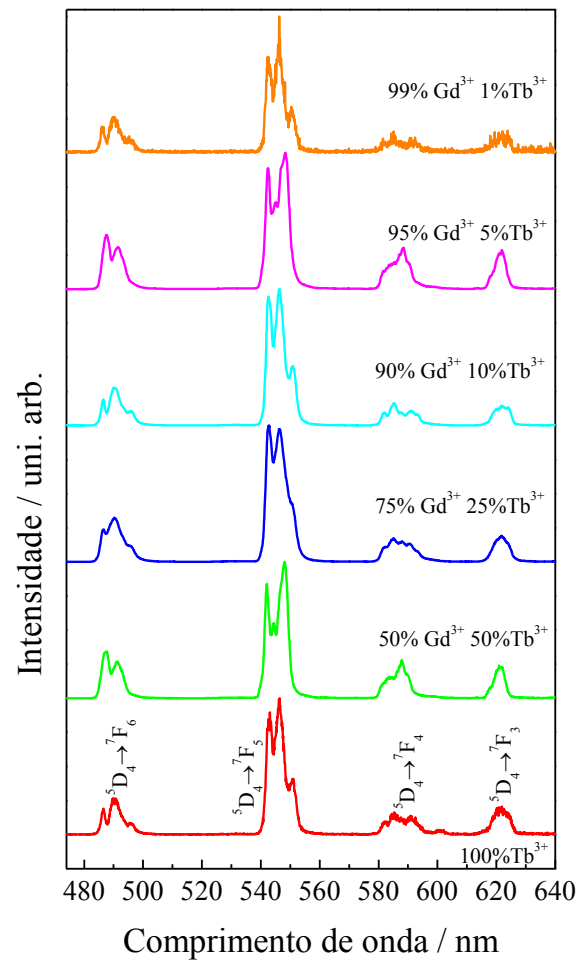
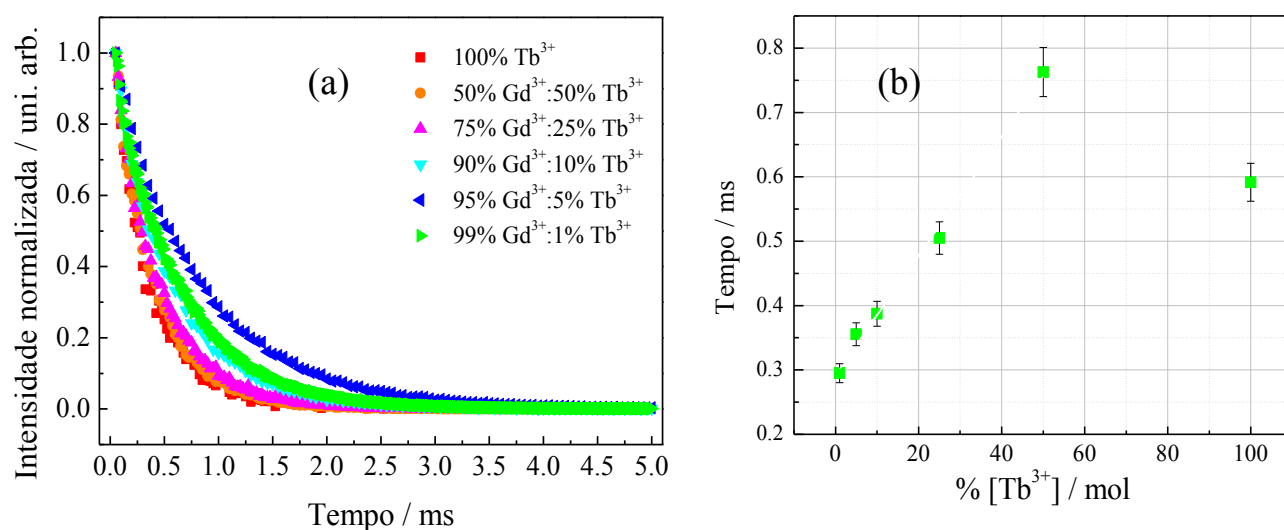


Figura 67. Espectros de emissão da série dos complexos de Tb^{3+} adquiridos com λ_{ex} fixado no ligante e $T \cong 77\text{K}$.



FONTE: Figura elaborada pela autora

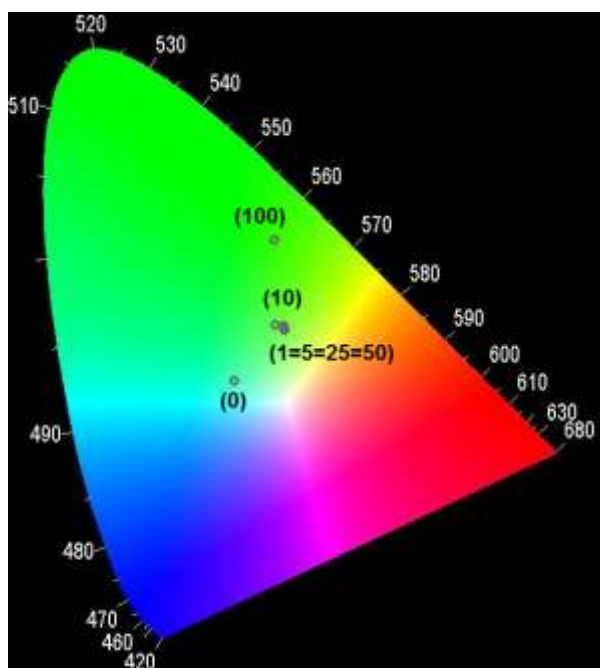
Figura 68. Curvas de decaimento do nível emissor 5D_4 do íon Tb^{3+} (a). Gráfico com os tempos de vida da série Gd/Tb.



FONTE: Figura elaborada pela autora

O diagrama de coordenadas de cor - *CIE* (*Commission Internationale de l'Eclairage*), mostra que todos os complexos heterobimetálicos da série apresentam cores predominantemente na região do verde. O composto puro de Tb^{3+} (composição 100% Tb^{3+}), é o mais verde da série, indicando que o íon Gd^{3+} está de alguma forma fazendo com que a cor predominante desloque para o centro do diagrama (próximo à cor branca). Os demais compostos heterobimetálicos apresentam coordenadas de cor bem próximas. Na Figura 69 está o diagrama *CIE* para as amostras, bem como os valores das coordenadas x e y para todos os complexos. Os valores representados na figura, de 0 a 100, são referentes às porcentagens do íon Tb^{3+} .

Figura 69. Diagrama de coordenadas de cor CIE para os complexos da série $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ e valores das coordenadas x e y para todos os complexos da série.

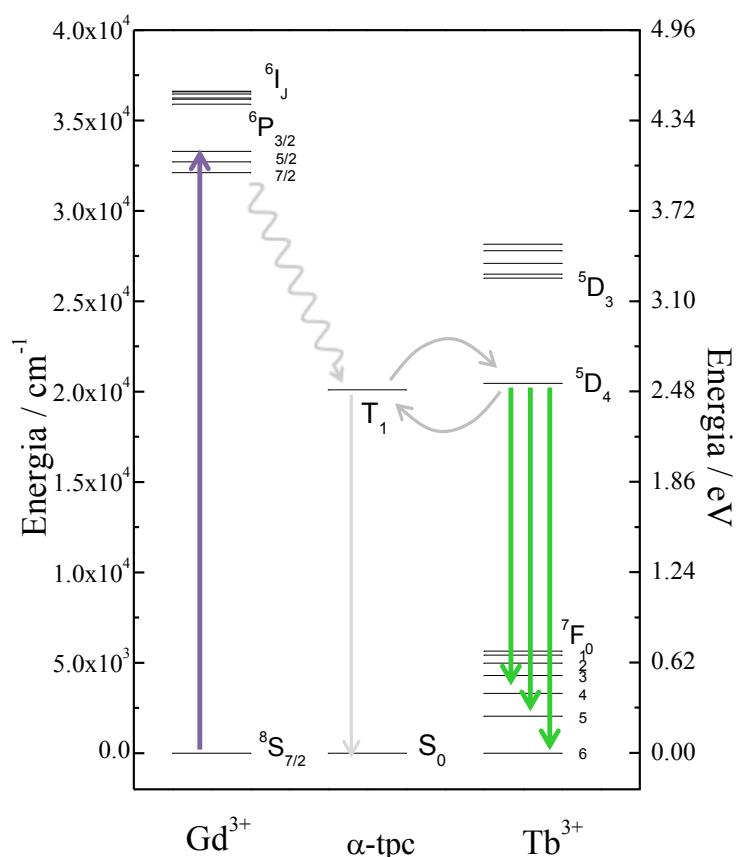


Composto 0:	x = 0,274, y = 0,365
Composto 1:	x = 0,346, y = 0,436
Composto 5:	x = 0,346, y = 0,437
Composto 10:	x = 0,333, y = 0,443
Composto 25:	x = 0,345, y = 0,439
Composto 50:	x = 0,345, y = 0,441
Composto 100:	x = 0,331, y = 0,562

FONTE: Figura plotada por L.F. Marques, utilizando os espectros de emissão obtidos pela autora.

De acordo com os espectros de excitação/emissão registrados para a série de $\text{Tb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$, foi possível propor o mecanismo de transferência de energia para a série (Figura 70). Devido à proximidade energética do nível tripleto do ligante com o nível emissor do íon Tb^{3+} , parte da energia é perdida através do processo de retro-transferência.

Figura 70. Mecanismo de absorção / transferência / emissão proposto para os complexos da série de Tb³⁺/Gd³⁺



FONTE: Figura elaborada pela autora

Os valores de τ para os complexos de Gd³⁺/Tb³⁺ estão na faixa de 0,3 a 0,8 ms. À medida que a concentração de Tb³⁺ aumenta, o valor do tempo de decaimento do nível emissor ⁵D₄ do íon Tb³⁺ aumenta, atingindo o limite quando a concentração de Tb³⁺ chega a 50%. Quando o complexo tem em sua composição apenas íons Tb³⁺, o tempo de decaimento é menor, sugerindo que há a desativação por mecanismos de relaxação cruzada (DA SILVA; CEBIM; DAVOLOS, 2008).

IV.2.3.3. Espectroscopia de luminescência da série de complexos Eu³⁺/Dy³⁺

O íon terra rara Dy³⁺ tem duas bandas de emissão dominantes, uma na região do azul (transição ⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2}) e outra na região do amarelo do espectro eletromagnético (transição ⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2}). A transição ⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2} é hipersensível ao ambiente químico; por conseguinte, através de um ajuste adequado entre essas transições, é possível obter uma substância fosforescente com emissão de luz muito próxima do branco (DAI et al., 2009).

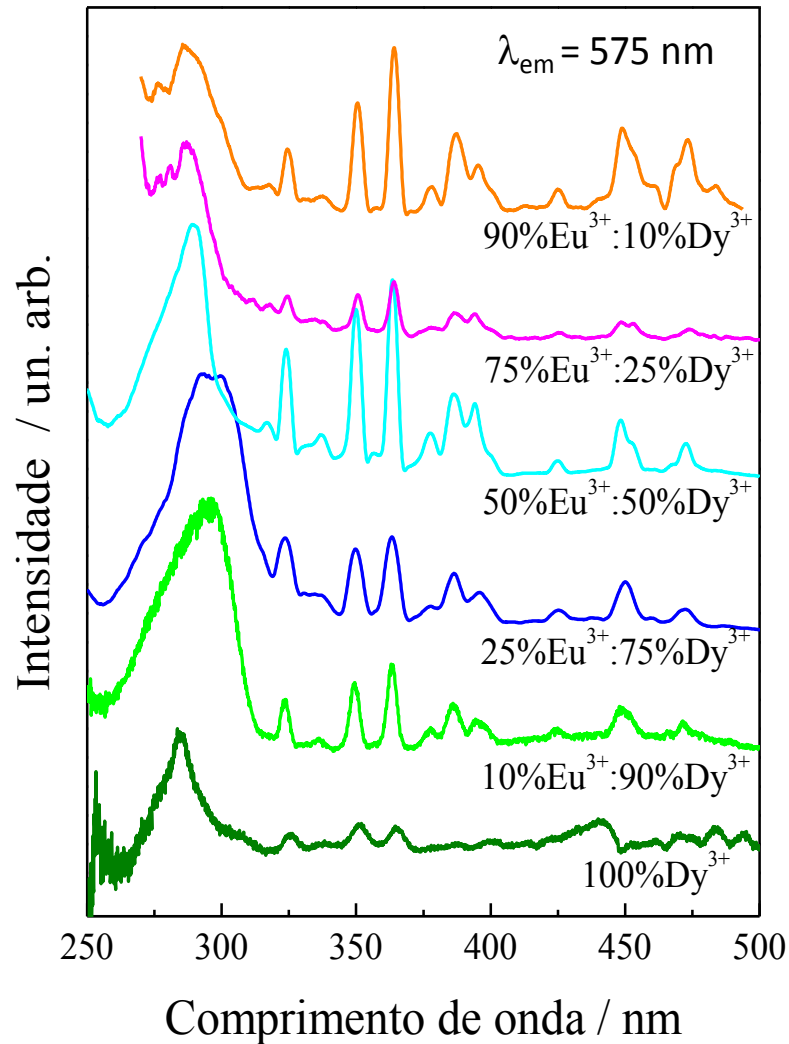
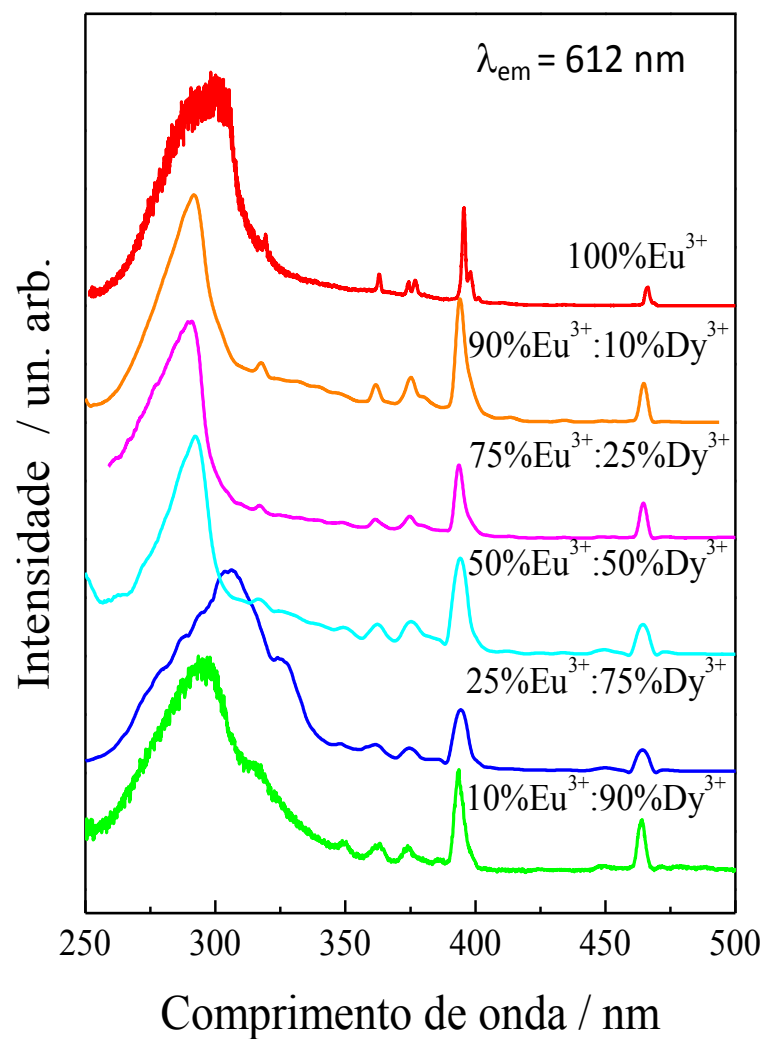
Os espectros dos complexos da série $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ medidos à temperatura de $\text{N}_2(\text{l})$ fixando-se as mesmas condições instrumentais (fendas, incremento, tempo de integração e filtros) para todos os complexos da série. Nas Figura 71 (a) e (b) estão os espectros de excitação dos complexos da série de $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, fixando-se λ_{em} em 575 nm (transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ do íon Dy^{3+}) e em 613 nm (transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+}). Nos espectros de excitação, a banda larga em torno de 300 nm é atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo tiofênico e, quando a excitação é feita fixando o λ_{em} na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} , há o aparecimento das transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} - $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ (364 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$ (377 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ (394 nm) e $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ (464 nm), comumente observadas em espectros de excitação de compostos que apresentem Eu^{3+} na sua composição.

Quando o λ_{em} é fixado na transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ (575 nm), além da banda larga atribuída às transições do ligante, também são observadas as bandas referentes às transições $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{L}_{19/2}$ (323 nm), $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{M}_{15/2} + ^4\text{L}_{19/2}$ (350 nm), $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (364 nm), $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{M}_{19/2} + ^4\text{M}_{21/2}$ (385 nm), $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$ (425 nm), $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{H}_{15/2}$ (450 nm), do íon Dy^{3+} , Figura 71 (b) (LAKSHMINARAYANA et al., 2009b; MARQUES et al., 2012; ZHANG et al., 2013b). Analisando ambos os espectros de excitação, é possível verificar que, com o aumento da concentração do íon Eu^{3+} , ocorrem variações na relação de intensidade entre a banda atribuída ao ligante e as transições referentes ao íon em questão (λ_{em} em 575 nm para Dy^{3+} e 613 nm para Eu^{3+}). A diminuição de relação de intensidades pode estar relacionada com o processo de supressão da luminescência com o aumento da concentração do íon Eu^{3+} . O aumento da concentração do íon Dy^{3+} também diminui a relação de intensidade entre as bandas do ligante e as intraconfiguracionais $f-f$, indicando a importância da participação deste no processo de transferência de energia (Figura 71 (a)).

Os espectros de emissão, Figura 72, foram obtidos fixando-se dois comprimentos de onda de excitação distintos: a Figura 72 (a) mostra os perfis espectrais quando o λ_{exc} foi fixado na banda da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (em torno de 300 nm) do ligante enquanto que a Figura 72 (b) mostra os perfis espectrais quando λ_{exc} foi fixado na transição intraconfiguracional $^4\text{L}_6 \rightarrow ^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} (394 nm).

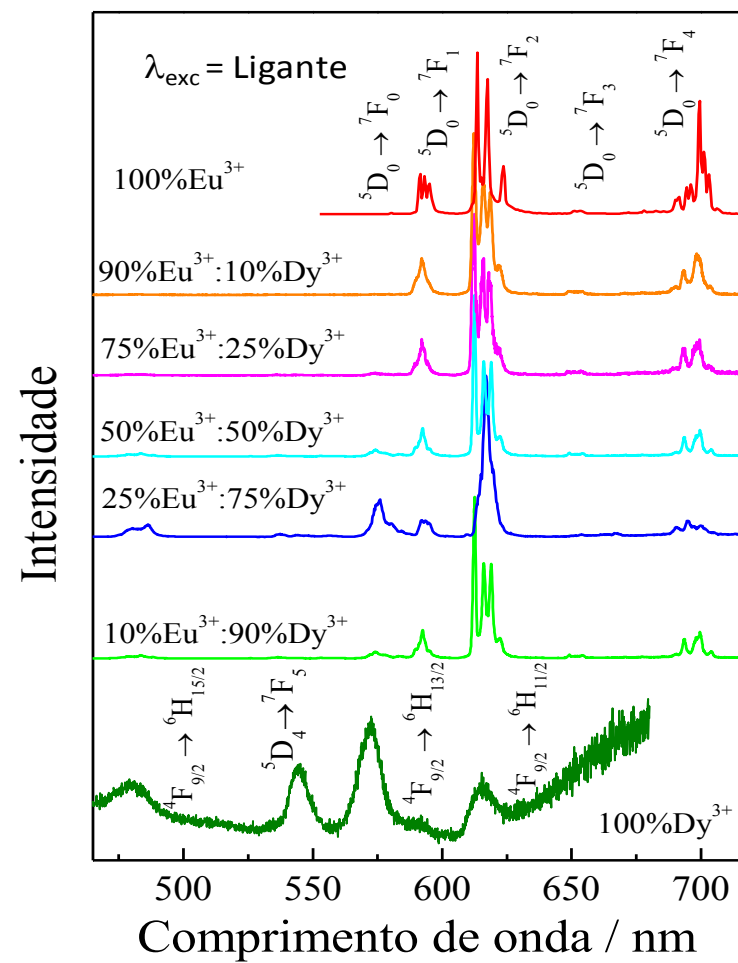
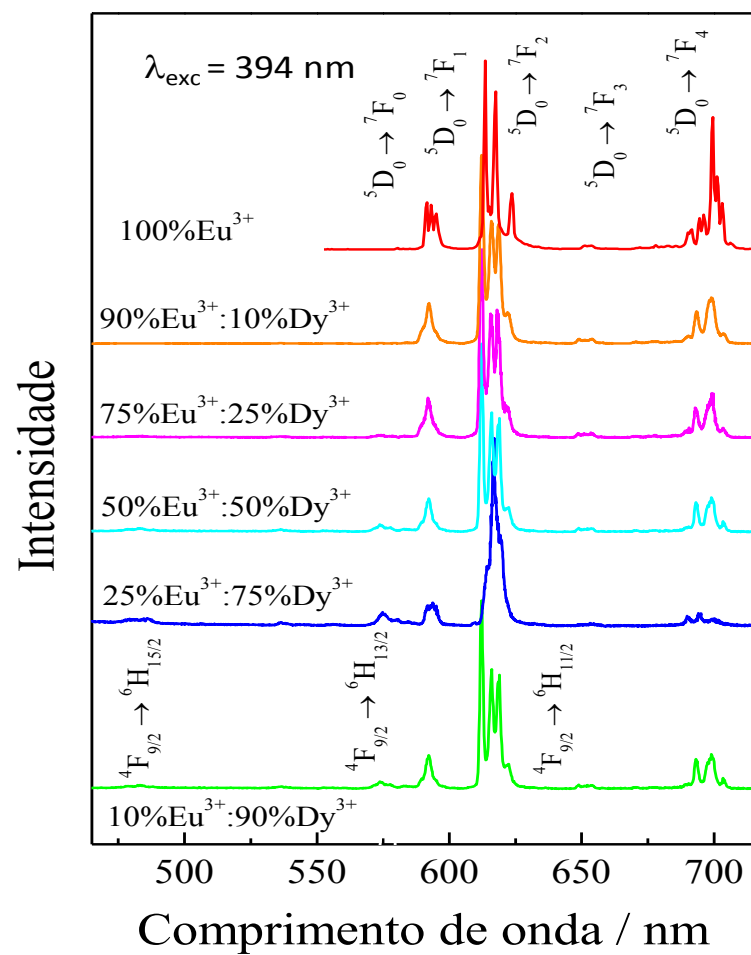
É observado que não há mudanças significativas no padrão dos espectros obtidos entre um complexo e outro da série, mas há uma variação na relação de intensidade quando comparadas as transições pertencentes aos íons Eu^{3+} e Dy^{3+} nos diferentes λ_{exc} utilizados. Quando o espectro de emissão é coletado fixando o λ_{exc} no ligante, é possível observar as bandas referentes às transições do íons Dy^{3+} com maior intensidade quando comparado ao caso com $\lambda_{\text{exc}} = 394$ nm. Esses resultados evidenciam a importância da transferência de energia desde o ligante para o íon Dy^{3+} e os íons Eu^{3+} .

Figura 71. Espectros de excitação registrados à baixa temperatura ($\cong 77\text{K}$) de série $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$



FONTE: Figura elaborada pela autora

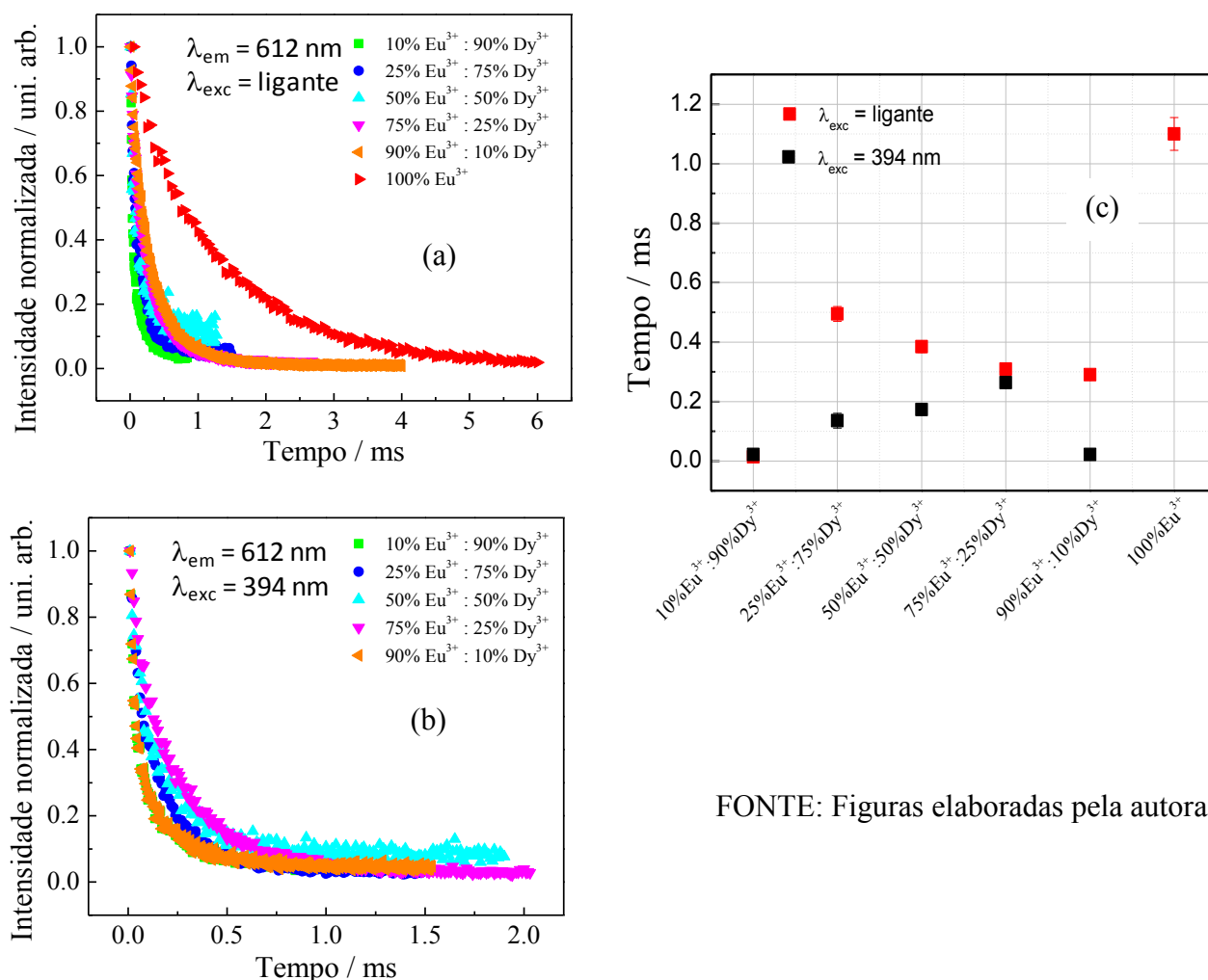
Figura 72. Espectros de emissão registrados à baixa temperatura ($\cong 77\text{K}$) de série $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$



FONTE: Figura elaborada pela autora

As medidas de tempo de decaimento do nível emissor (τ), Figura 73, mostram que há mais de um sítio responsável pela emissão nos complexos (com exceção do caso da proporção 10% Eu^{3+} :90%Dy $^{3+}$). Observa-se que, quando o $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$, o tempo de decaimento do estado excitado tende a diminuir com o aumento da concentração de Eu^{3+} , enquanto que fazendo uso das condições $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$ (fixadas nas condições do íon Eu^{3+}), este tempo tende a aumentar com a diminuição da concentração do íon Eu^{3+} Figura 73 (c). Este fato pode estar relacionado à diminuição da perda de energia devido à diluição da concentração de íons Eu^{3+} nas proximidades dos centros luminescentes (Eu^{3+}) e consequente diminuição da transferência de energia intraconfiguracional.

Figura 73. Curvas de decaimento do nível emissor $^5\text{D}_0$ com (a) $\lambda_{\text{exc}} = \text{ligante}$ e $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$ e (b) $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$ e (c) comparação dos tempos de vida obtidos nas diferentes condições.



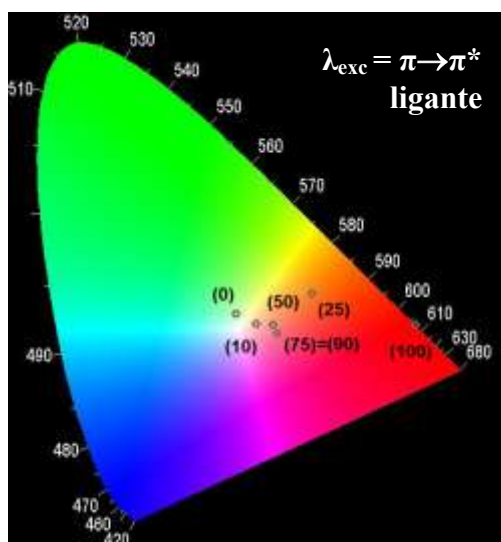
FONTE: Figuras elaboradas pela autora

Para a série dos compostos de $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ não foi possível determinar os valores experimentais dos parâmetros de intensidade (Ω_2 , Ω_4 e R_{02}), taxas de transferência radiativa (A_{rad}),

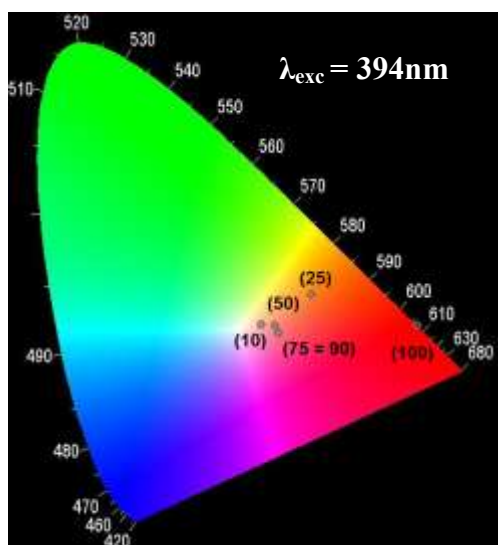
não-radiativa (A_{nrad}) e total (A_{total}) e eficiência quântica para os complexos nas diferentes porcentagens, pois as transições $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ do íon Dy^{3+} coincidem com as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, respectivamente, do íon Eu^{3+} , inviabilizando a determinação.

Os diagramas de coordenadas de cor - CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*), para a série $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ foram obtidos nas duas condições utilizadas para o estudo da luminescência: quando os espectros de emissão foram obtidos com λ_{exc} fixado na transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante e com λ_{exc} fixado na transição 394 nm do íon Eu^{3+} , Figura 75. Analisando a figura abaixo, verifica-se tênues diferenças com relação as coordenadas de cores entre os dois comprimentos de excitação utilizados. O valores representados na figura de 0 a 100, são referentes às porcentagens do íon Eu^{3+} .

Figura 74. Diagrama de coordenadas de cor CIE para os complexos da série $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ e valores das coordenadas x e y para todos os complexos da série.



Composto 0: x = 0,346, y = 0,362
 Composto 10: x = 0,381, y = 0,345
 Composto 25: x = 0,476, y = 0,396
 Composto 50: x = 0,410, y = 0,342
 Composto 75: x = 0,417, y = 0,329
 Composto 90: x = 0,416, y = 0,329
 Composto 100: x = 0,655, y = 0,343

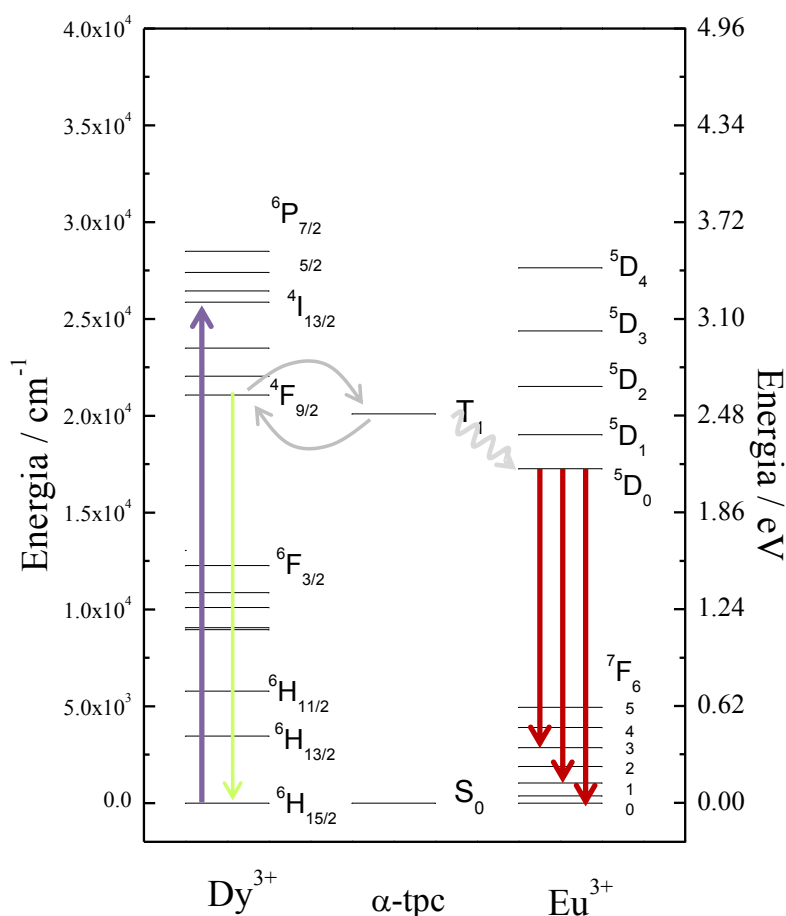


Composto 10: x = 0,388, y = 0,344
 Composto 25: x = 0,4732, y = 0,397
 Composto 50: x = 0,410, y = 0,342
 Composto 75: x = 0,417, y = 0,329
 Composto 90: x = 0,416, y = 0,329
 Composto 100: x = 0,655, y = 0,343

FONTE: Figuras plotadas por L.F. Marques, utilizando os espectros de emissão obtidos pela autora.

Na Figura 75, a seguir, encontra-se o esquema dos mecanismos de transferência de energia propostos para os complexos da série de $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$. Pelo diagrama de níveis de energia, é possível observar que a absorção de energia se dá pelo íon Dy^{3+} e, devido à proximidade energética entre o nível emissor $^4\text{F}_{9/2}$ do mesmo e o estado tripleto do ligante, ocorre a retro-transferência parcial da energia, resultando no aparecimento das emissões referentes ao íon Dy^{3+} , também observadas nos espectros de emissão. Porém, a energia é predominantemente transferida para o íon Eu^{3+} , conforme observado nos espectros de emissão.

Figura 75. Mecanismo de absorção / transferência / emissão proposto para os complexos da série de $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$



FONTE: Figura elaborada pela autora

IV.2.3.4. Espectroscopia de luminescência da série de complexos $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$

Na Figura 76 estão os espectros de excitação para os complexos da série Dy/Tb . Os espectros foram coletados a temperatura de N_2 , fixando o λ_{em} na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do íon Tb^{3+}

para todas as amostras e nas mesmas condições instrumentais. Nos espectros de excitação é possível observar as transições intraconfiguracionais $f-f$ do íon Tb^{3+} : $^7F_6 \rightarrow ^5G_6$ (376 nm), $^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$ (369 nm), $^7F_6 \rightarrow ^5L_9$ (358 nm), $^7F_6 \rightarrow ^5L_6$ (350 nm), $^7F_6 \rightarrow ^5H_7$ (340 nm) (KODAIRA et al., 2004; TEOTONIO et al., 2005), bem como as transições $^6H_{15/2} \rightarrow ^4L_{19/2}$ (323 nm), $^6H_{15/2} \rightarrow ^4M_{15/2} + ^4L_{19/2}$ (350 nm), $^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (364 nm), $^6H_{15/2} \rightarrow ^4M_{19/2} + ^4M_{21/2}$ (385 nm), $^6H_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ (425 nm), $^6H_{15/2} \rightarrow ^4H_{15/2}$ (450 nm), do íon Dy^{3+} , (LAKSHMINARAYANA et al., 2009a; MARQUES et al., 2012; ZHANG et al., 2013b), podendo algumas dessas estar sobrepostas às transições do íon Tb^{3+} . Nos espectros de excitação observa-se que, à medida que há o aumento da concentração de íons Tb^{3+} no complexo, a relação de intensidades entre as bandas atribuídas à transição $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$ (DA SILVA; CEBIM; DAVOLOS, 2008; KODAIRA et al., 2004) – sobreposta à banda da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo tiofeno presente no ligante. Este é um indicativo de que a transferência de energia é mais eficiente quando há maior concentração do íon Tb^{3+} .

Na Figura 77, estão os espectros de emissão para os complexos coletados a temperatura de nitrogênio líquido (77K), fixando-se λ_{ex} no ligante (em torno de 300nm, variando para cada complexo), nas mesmas condições instrumentais. Nos espectros de emissão fixando o λ_{ex} no estado singlete do ligante, não há o aparecimento da banda larga de emissão característica do ligante (com máximo em 425 nm), indicando que a transferência de energia do ligante para o íon térbio é eficiente (TEOTONIO et al., 2004). Nos espectros de emissão são observadas predominantemente as transições referentes ao íon Tb^{3+} ($^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ $J = 6$ a 1), sendo que tais transições vão se tornando cada vez mais intensas à medida que há o aumento da concentração deste íon. É possível verificar que, aumentando a concentração de íon Tb^{3+} , as bandas referentes às transições $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (480 nm) e $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (575 nm) do íon Dy^{3+} têm suas intensidades diminuídas.

As curvas de decaimento do nível emissor 5D_4 , Figura 78, foram obtidas fixando o λ_{em} na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 nm) e o λ_{em} (300 nm) no ligante. Com base nos resultados obtidos pela curva de decaimento do nível emissor, foi possível verificar que quanto maior a quantidade de íon Tb^{3+} , maior o tempo de decaimento. Isto pode ser um indicativo da transferência de energia entre os íons Tb^{3+} , que aumenta com a concentração deste, fazendo com que o tempo de decaimento se estenda a tempos maiores até chegar ao estado fundamental. Os valores de τ para os complexos heterobimetálicos de Tb^{3+} e Dy^{3+} estão na faixa de 0,08 a 0,37 ms.

Figura 76. Espectros de excitação da série $\text{Tb}^{3+}:\text{Dy}^{3+}$ com $\lambda_{\text{em}} \text{ } ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do íon Tb^{3+} e $T \cong 77\text{K}$

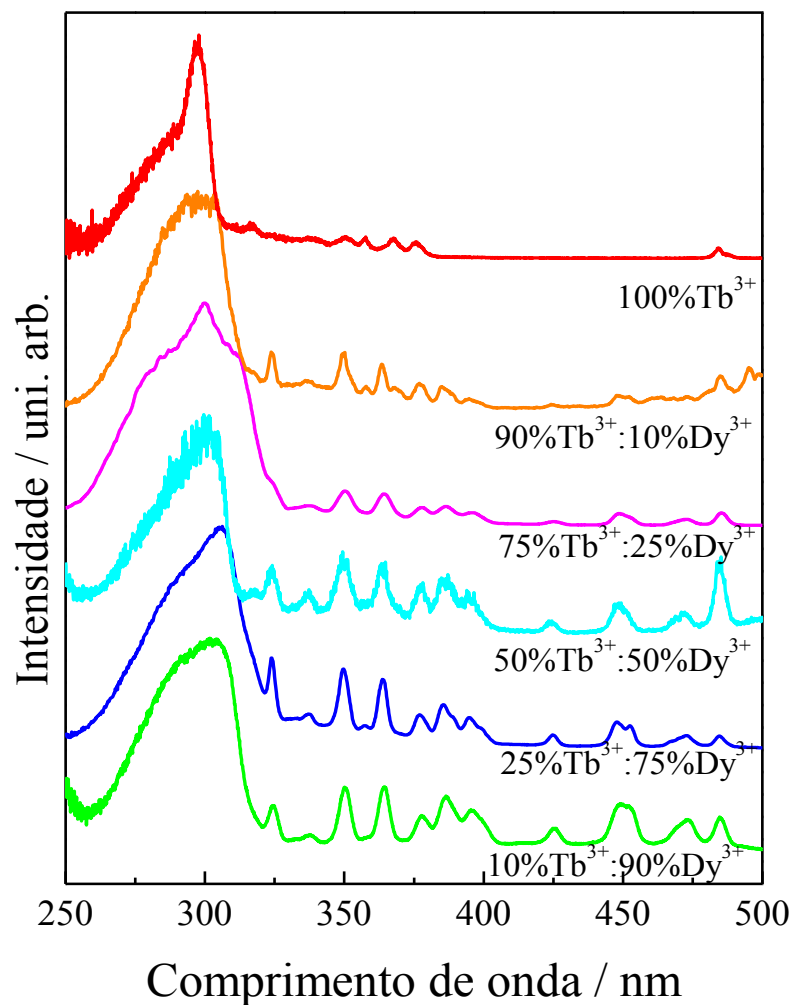
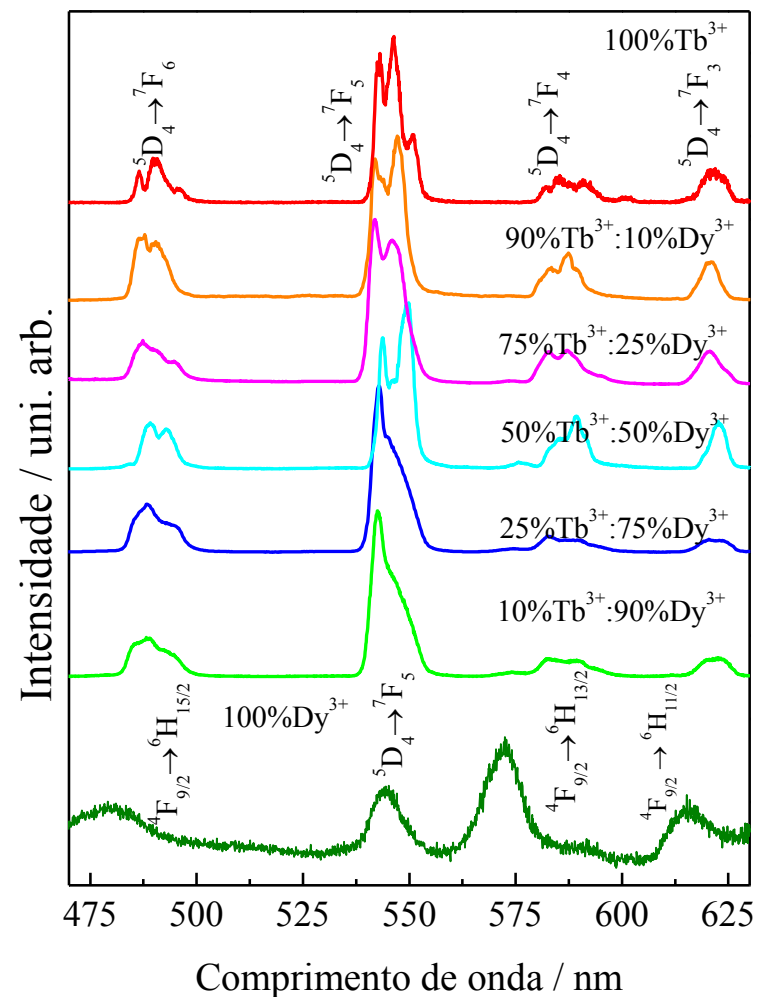
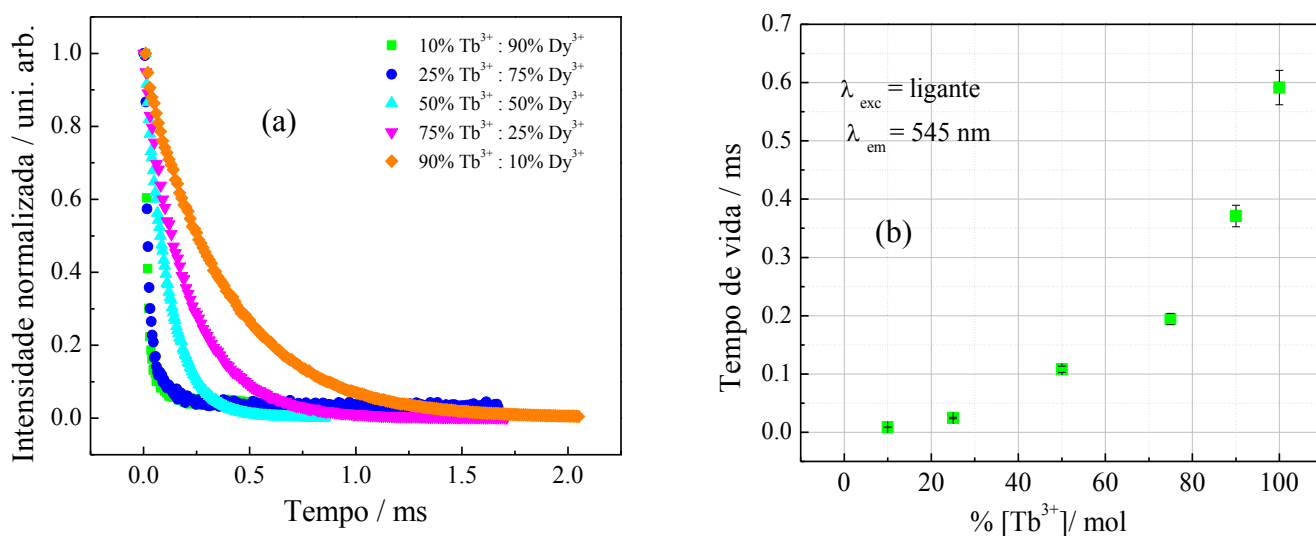


Figura 77. Espectros de emissão da série $\text{Tb}^{3+}:\text{Dy}^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} =$ transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante e $T=77\text{K}$



FONTE: Figura elaborada pela autora

Figura 78. Curvas de decaimento do nível emissor 5D_4 com (a) $\lambda_{exc} = 300\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 545\text{nm}$ e (b) valores de tempo de decaimento VS aumento da concentração de íon Tb^{3+}

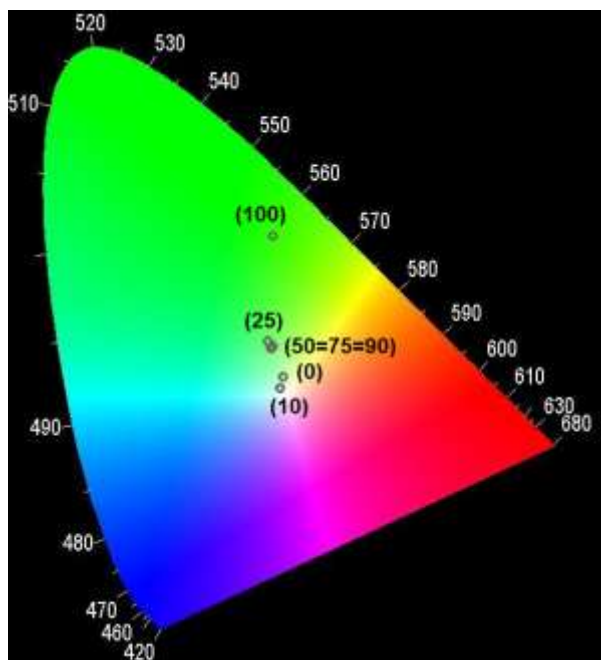


FONTE: Figura elaborada pela autora

Nos espectros de excitação, coletados fixando o comprimento de onda de emissão em 575 nm e $T=77\text{ K}$, são observadas as transições intraconfiguracionais características do íon Dy trivalente [$^6H_{15/2} \rightarrow ^4L_{19/2}$ (323 nm), $^6H_{15/2} \rightarrow ^4M_{15/2} + ^4L_{19/2}$ (350 nm), $^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (364 nm), $^6H_{15/2} \rightarrow ^4M_{19/2} + ^4M_{21/2}$ (385 nm), $^6H_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ (425 nm), $^6H_{15/2} \rightarrow ^4H_{15/2}$ (450 nm)]. A banda larga situada com máximo entre 290-310 nm é atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante. É possível verificar, a partir da Figura 76, que a banda em 290 nm diminui sua intensidade enquanto que a banda em torno de 310 nm (transição $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ do íon Gd^{3+} (DA SILVA; CEBIM; DAVOLOS, 2008) é intensificada à medida que a concentração do íon Gd^{3+} aumenta, sugerindo a importância de tal íon no processo de transferência de energia para o íon emissor Dy^{3+} . Também, observa-se o decréscimo nas intensidades das transições intraconfiguracionais do íon Dy^{3+} com o aumento da concentração de Gd^{3+} .

O diagrama de coordenadas de cor - *CIE* (*Commission Internationale de l'Eclairage*), mostra que, à medida que a concentração do íon Tb^{3+} diminui, os valores das coordenadas se deslocam para o centro da coordenada, chegando próximo a cor branca na composição 10% Tb^{3+} :90% Dy^{3+} . Os valores representados na figura de 0 a 100, são referentes às porcentagens do íon Tb^{3+} . Na Figura 79 está o diagrama *CIE* para as amostras, bem como os valores das coordenadas x e y para todos os complexos.

Figura 79. Diagrama de coordenadas de cor CIE para os complexos da série Tb³⁺/Dy³⁺ e valores das coordenadas x e y para todos os complexos da série.

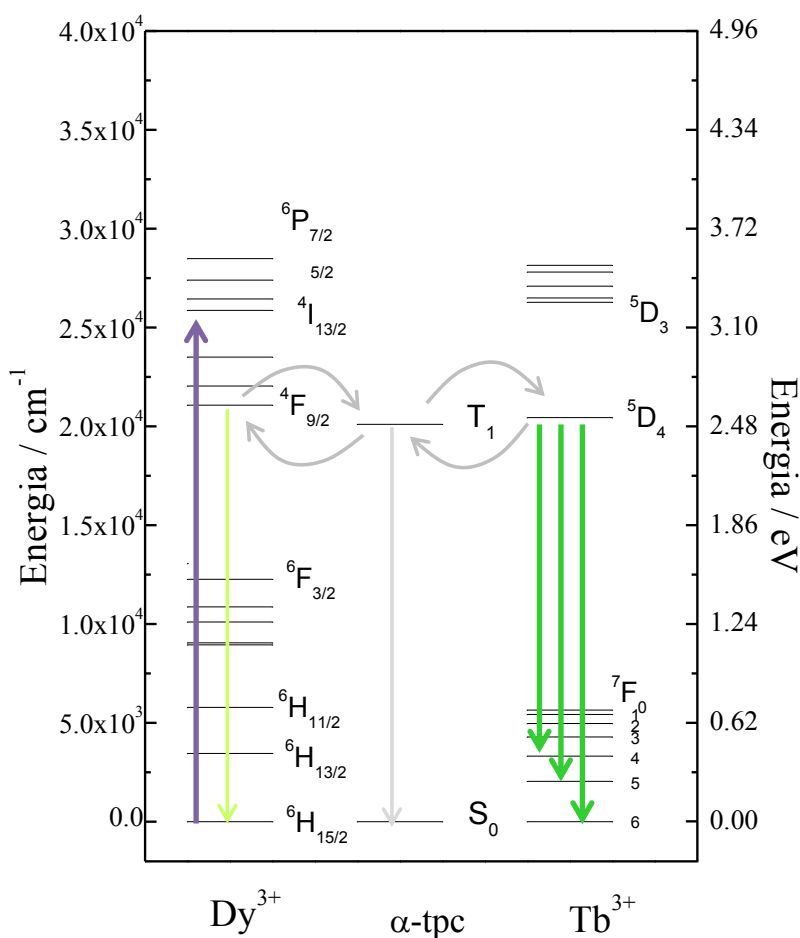


Composto 0: x = 0,346, y = 0,362
 Composto 10: x = 0,341, y = 0,346
 Composto 25: x = 0,324, y = 0,413
 Composto 50: x = 0,331, y = 0,405
 Composto 75: x = 0,328, y = 0,402
 Composto 90: x = 0,329, y = 0,402
 Composto 100: x = 0,332, y = 0,562

FONTE: Figura plotada por L.F. Marques, utilizando os espectros de emissão obtidos pela autora.

Na Figura 80 a seguir, é observado o mecanismo de transferência de energia proposto para a série de complexos de Tb³⁺/Dy³⁺. Segundo os espectros de emissão registrados, observam-se as emissões características do íon Dy³⁺, que são possíveis devido à energia parcialmente transferida desde o ligante (triplete) até o nível emissor do íon Dy³⁺, ⁴F_{9/2}.

Figura 80. Mecanismo de absorção / transferência / emissão proposto para os complexos da série de Tb³⁺/Dy³⁺



FONTE: Figura elaborada pela autora

IV.2.3.5. Espectroscopia de luminescência da série de complexos Gd³⁺/Dy³⁺

Nas Figura 81 e Figura 82 estão, respectivamente, os espectros de excitação e emissão da série dos complexos de Gd³⁺/Dy³⁺. Nos espectros de emissão adquiridos fixando o comprimento de onda de emissão na transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante em T=77 K, são observadas as transições $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (480 nm), $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (575 nm) e $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (620 nm) do íon Dy³⁺. À medida que há o aumento da concentração do íon Gd³⁺, as intensidades das transições do íon Dy³⁺ tendem a diminuir.

Figura 81. Espectros de excitação adquiridos com λ_{em} fixados na transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (575 nm) e T=77K

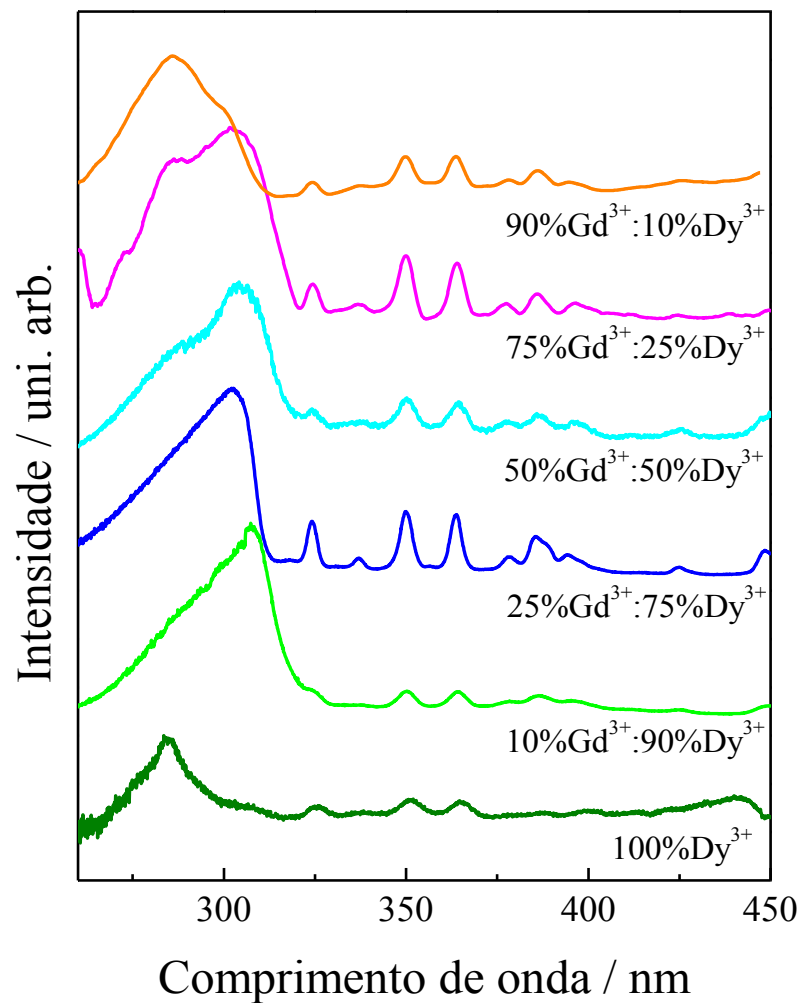
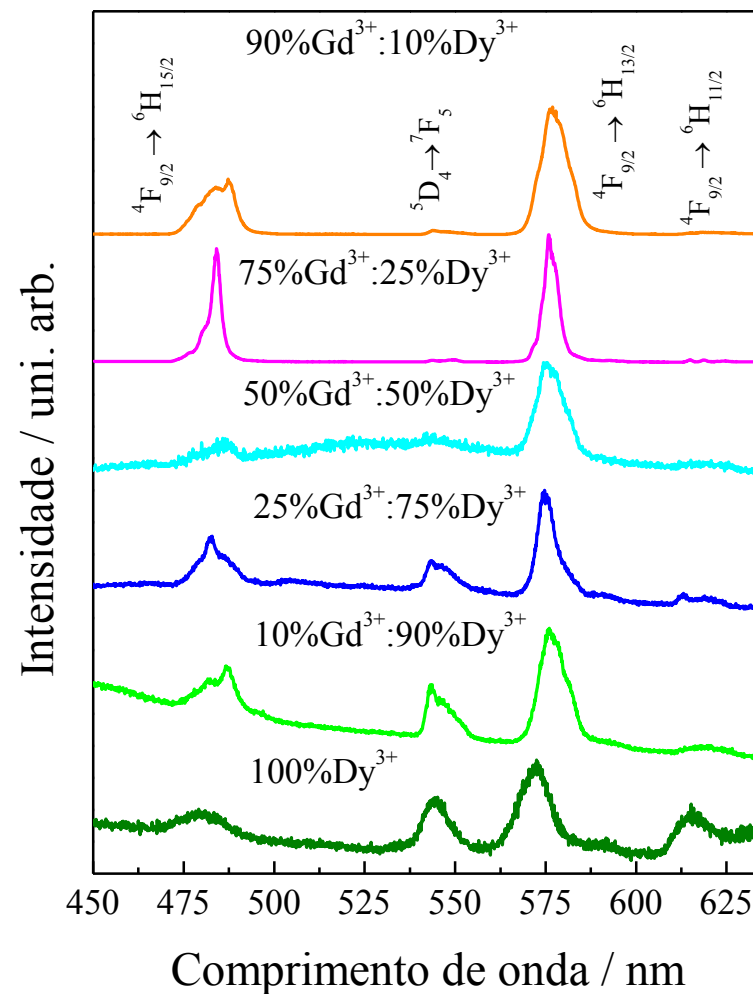


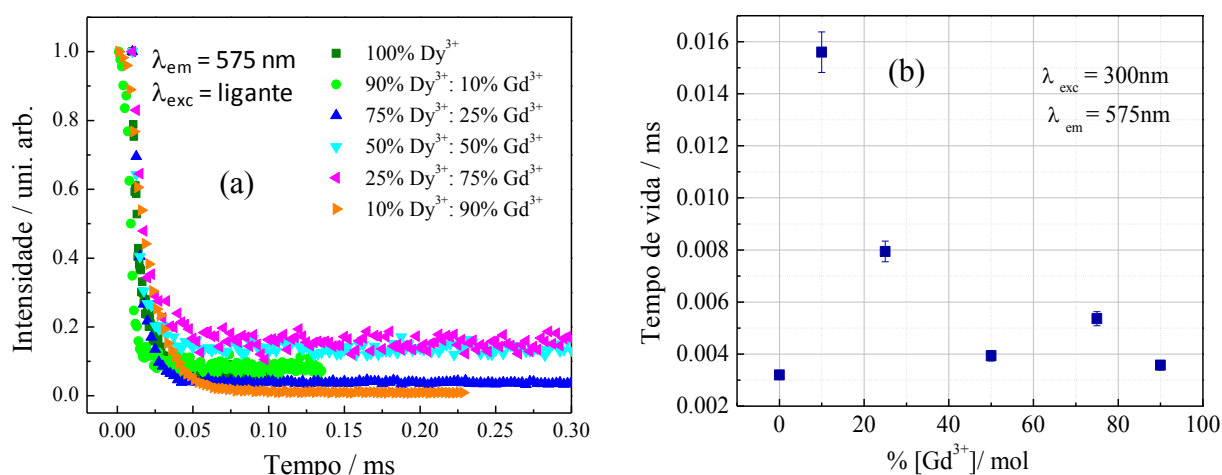
Figura 82. Espectros de emissão da série de Dy/Gd adquiridos fixando λ_{exc} na transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante T=77K



FONTE: Figura elaborada pela autora

A partir da observação dos resultados, pode-se verificar a tendência em aumentar o tempo de vida com o aumento da concentração do íon Gd^{3+} . Este efeito pode estar relacionado com a transferência de energia de um íon Dy^{3+} para outro íon próximo e assim sucessivamente, retardando o tempo de decaimento desde o nível emissor $^4F_{9/2}$, Figura 83.

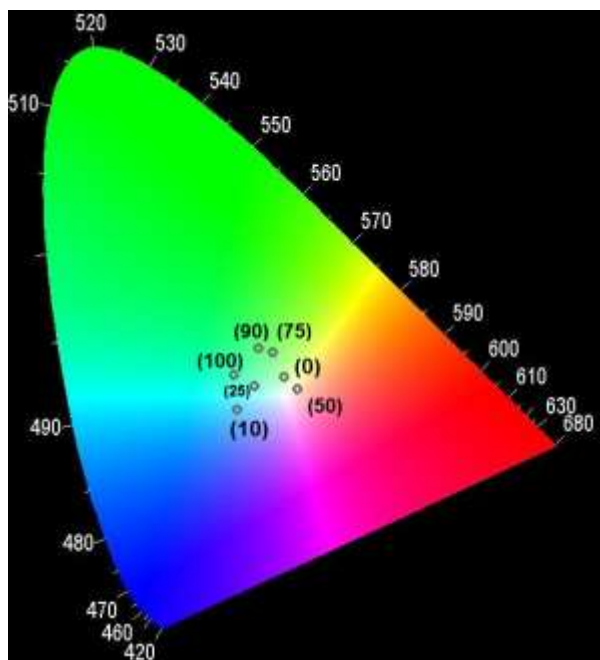
Figura 83. Curvas de decaimento do nível emissor $^4F_{9/2}$ com (a) $\lambda_{exc} = 300nm$ e $\lambda_{em} = 575nm$ e (b) valores de tempo de decaimento vs aumento da concentração de íon Gd^{3+}



FONTE: Figura elaborada pela autora

O diagramas de coordenadas de cor - *CIE* (*Commission Internationale de l'Eclairage*), mostram que todos os complexos heterolantanídicos da série apresentam cores variadas, indicando que dependendo da concentração do íon Dy^{3+} , o complexo pode assumir diferentes cores. Na Figura 84 está o diagrama *CIE* para das amostras, bem como os valores das coordenadas x e y para todos os complexos. O valores representados na figura de 0 a 100, são referentes às porcentagens do íon Gd^{3+} .

Figura 84. Diagrama de coordenadas de cor CIE para os complexos da série $\text{Gd}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ e valores das coordenadas x e y para todos os complexos da série.

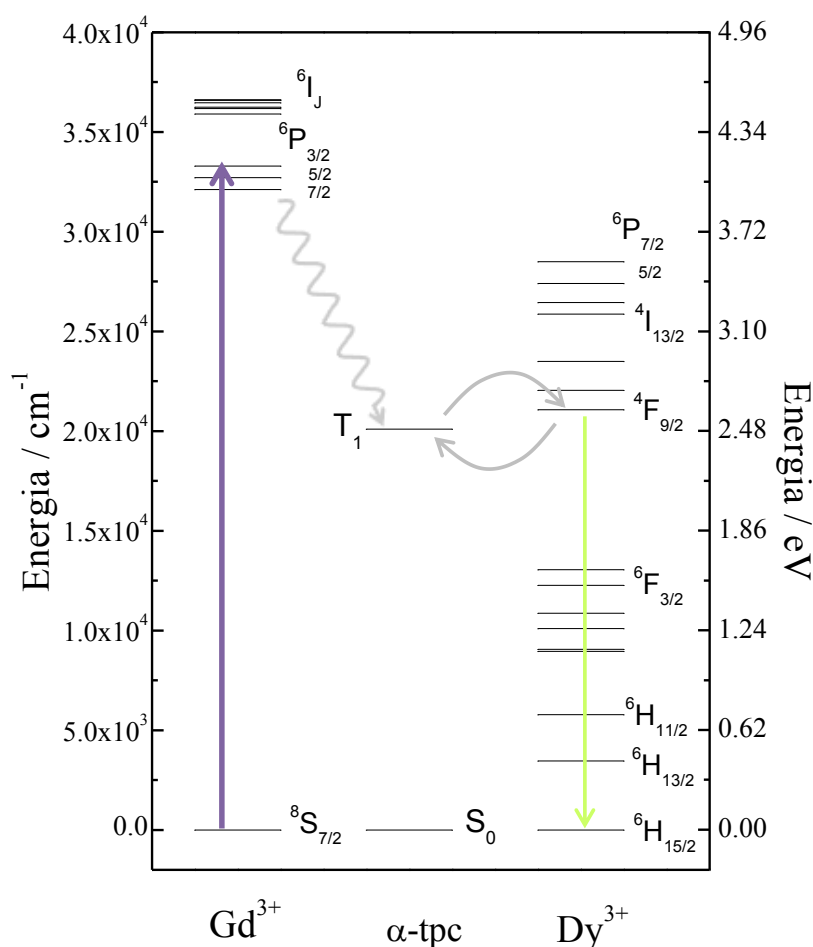


Composto 0: $x = 0,346$, $y = 0,362$
 Composto 10: $x = 0,279$, $y = 0,314$
 Composto 25: $x = 0,304$, $y = 0,348$
 Composto 50: $x = 0,365$, $y = 0,345$
 Composto 75: $x = 0,329$, $y = 0,396$
 Composto 90: $x = 0,309$, $y = 0,403$
 Composto 100: $x = 0,275$, $y = 0,365$

FONTE: Figura plotada por L.F. Marques, utilizando os espectros de emissão obtidos pela autora.

O esquema representativo do processo de transferência de energia da série de complexos de $\text{Gd}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ está representado na Figura 85 a seguir, o qual evidencia a importância da presença do íon Gd^{3+} no mecanismo de transferência de energia.

Figura 85. Mecanismo de absorção / transferência / emissão proposto para os complexos da série de $\text{Gd}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$



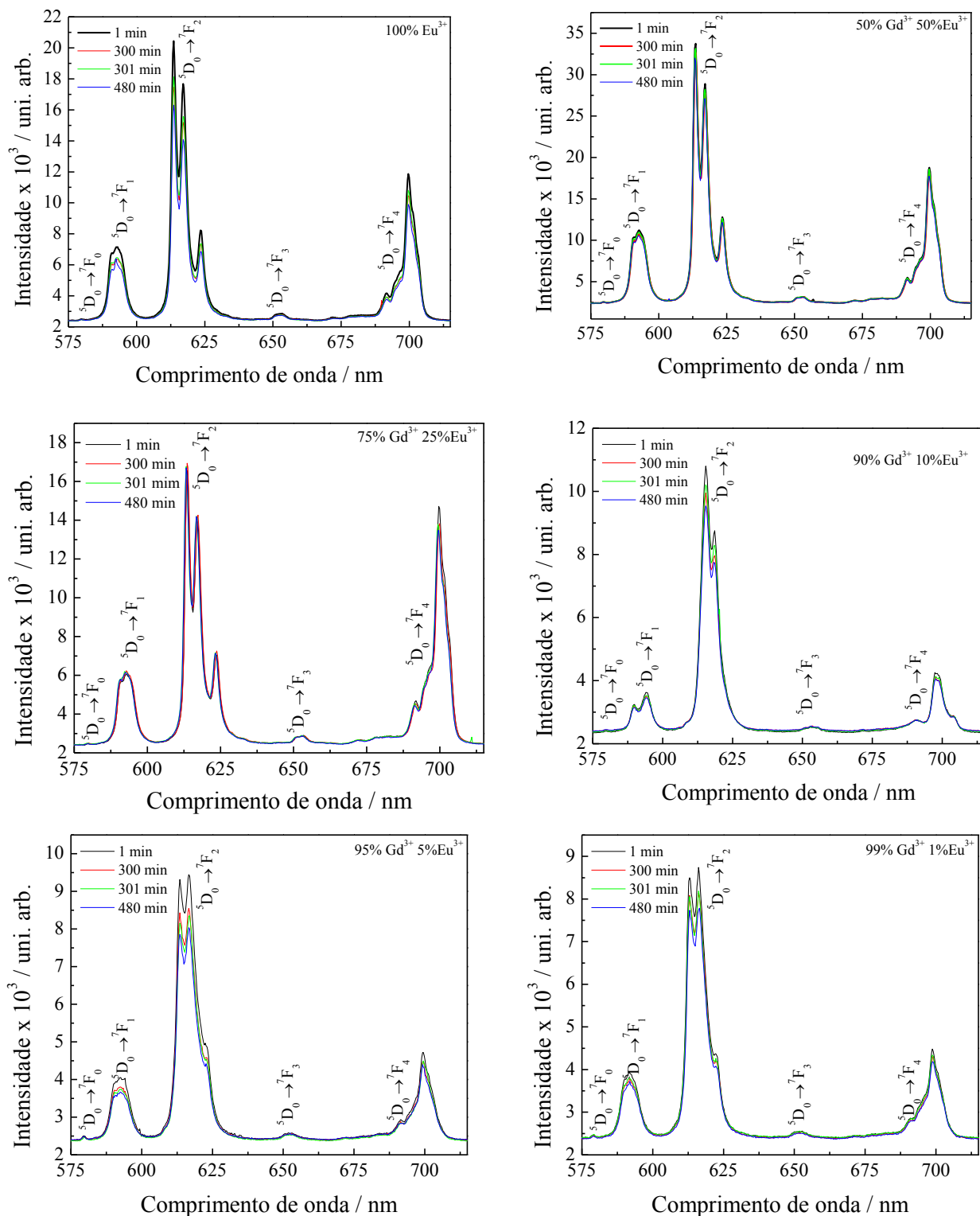
FONTE: Figura elaborada pela autora

IV.2.4.1. Espectroscopia de emissão com excitação por raios X (*X rays Excited Optical Luminescence, XEOL*)

O sistema para realização de tais medidas foi montado utilizando um difratômetro de raios X (Rigaku, com anodo de cobre estático) como fonte de excitação, utilizando uma faixa de energia que compreende todo o espectro de radiação X do cobre (incluindo todo o espectro contínuo e as linhas características do elemento, K_α e K_β). A emissão foi coletada por fibra óptica em modo *front face* ($22,5^\circ$) e detectada em espectrofotômetro Shamrock 303 Andor Tech. acoplado a uma câmera *CCD-array* Andor Tech., que permite a aquisição simultânea de um determinado intervalo de comprimentos de onda, o qual, em conjunto com a resolução, podem ser ajustados. O sistema de excitação (difratômetro de raios X) é isolado do sistema de detecção. Este sistema foi elaborado e construído pelos membros do Grupo de Materiais Luminescentes com o auxílio da empresa *Microtube*, que construiu o porta-amostra (CEBIM et al., 2011).

Na Figura 86 estão os perfis de emissão da série de complexos de Gd/Eu, onde estão representados os perfis para o primeiro espectro, e para o espectro obtido após 300, 301 e 480 minutos de irradiação. Maiores detalhes serão discutidos na próxima seção.

Figura 86. Perfis de emissão dos compostos da série de Eu^{3+} utilizando radiação ionizante como fonte de excitação em diferentes tempos da medida.

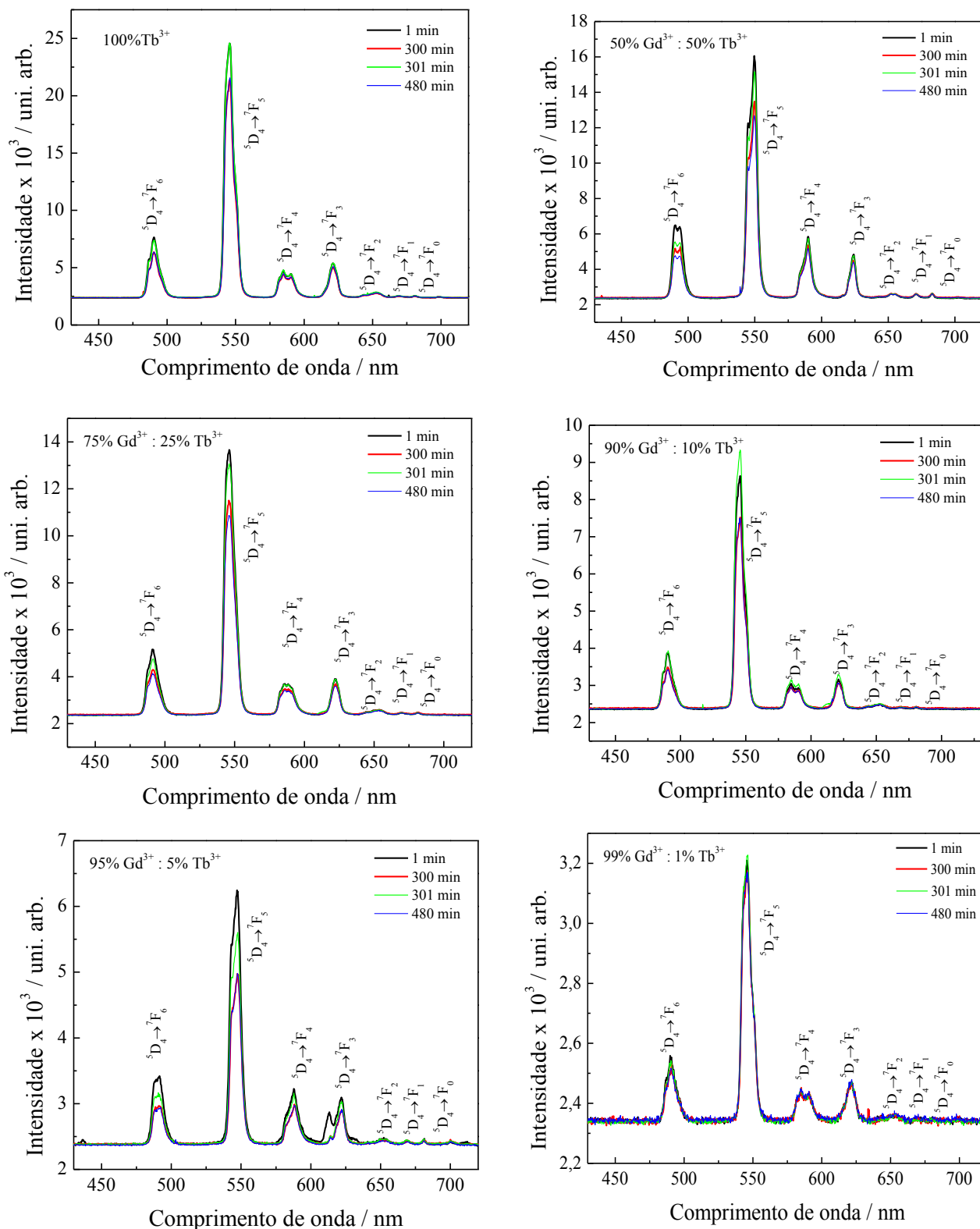


FONTE: Figura elaborada pela autora

Nos espectros de emissão obtidos com excitação utilizando raios X, observa-se um perfil muito semelhante ao observado por estudos de fotoluminescência e foi possível observar todas as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do íon Eu^{3+} . As transições aqui aparecem mais alargadas quando comparadas com os espectros de emissão obtidos pela medida de fotoluminescência, pois a medida neste caso, foi realizada à temperatura ambiente. Mesmo após 8 horas de incidência de radiação ionizante, os espectros de emissão não sofreram mudanças significativas quanto às transições referentes ao íon Eu^{3+} , indicando a alta estabilidade química/térmica do complexo frente exposição à radiação ionizante.

Na Figura 87 a seguir, estão os perfis de emissão e o estudo do efeito da radiação ionizante sobre complexos da série de $\text{Gd}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$.

Figura 87. Perfis de emissão dos compostos da série de Tb³⁺ utilizando radiação ionizante como fonte de excitação em diferentes tempos da medida.



FONTE: Figura elaborada pela autora

Para os complexos da série Gd/Tb, pode-se observar que os perfis permaneceram os mesmos, com exceção do perfil referente a amostra 95%Gd³⁺ : 5%Tb³⁺ que teve a transição ⁵D₄→⁷F₃ modificada ao longo da medida.

Na Figura 88 estão os perfis de emissão da série de complexo de Eu³⁺/Dy³⁺.

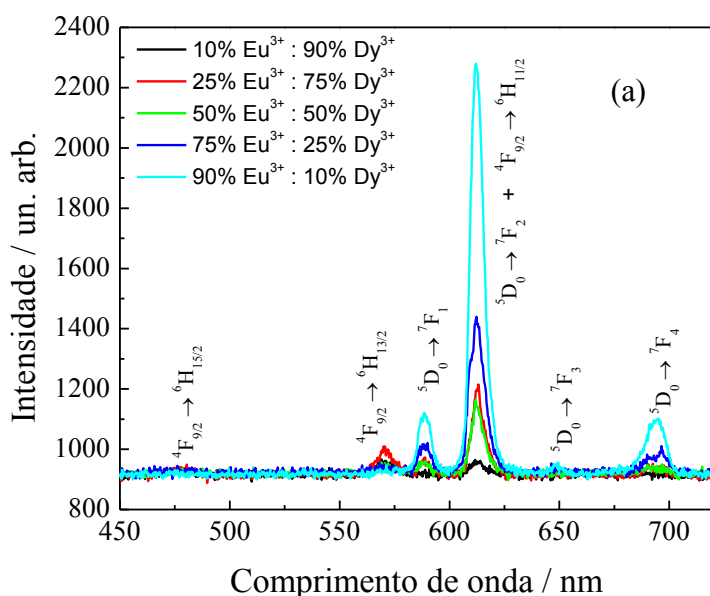
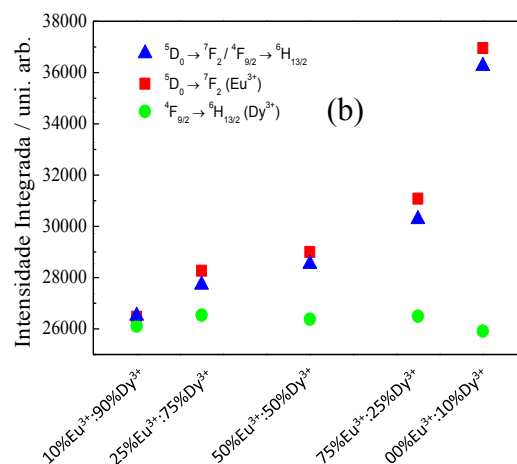


Figura 88. (a) Perfil de emissão dos complexos quando excitados por raios X e (b) intensidade integrada das transições ⁵D₀→⁷F₂ do íon Eu³⁺ e ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} do íon Dy³⁺ e a razão entre elas.

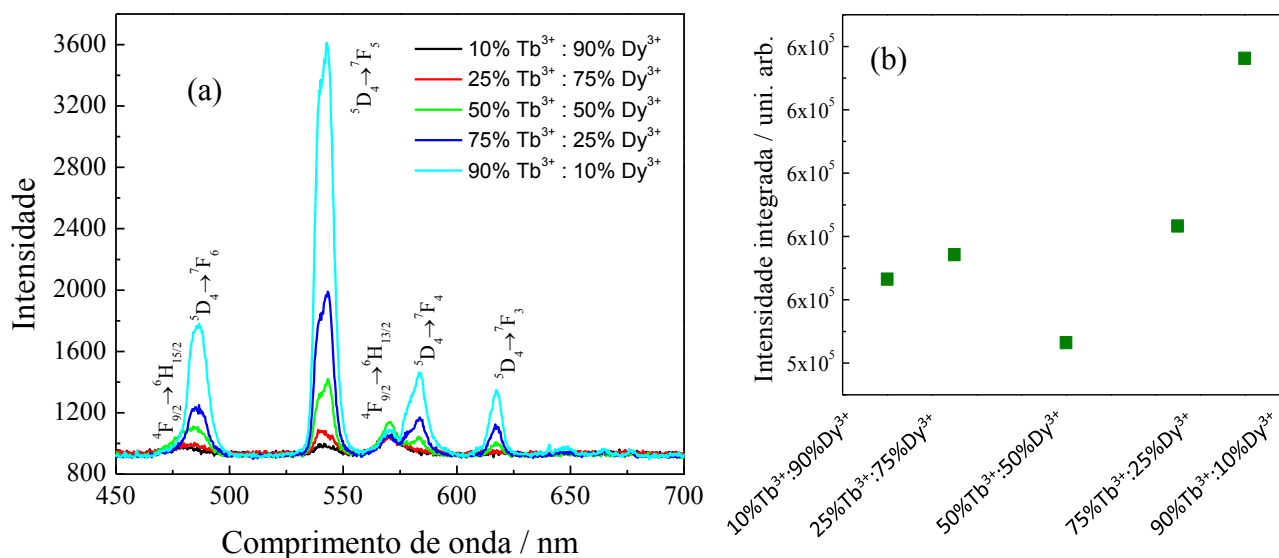


FONTE: Figura elaborada pela autora

Nos espectros de emissão obtidos por XEOL, são observadas as transições características do íon európio trivalente (⁵D₀→⁷F_J, J=0-4), bem como as transições do íon Dy³⁺ (⁴F_{9/2}→⁶H_J, J=15/2 a 11/2). Quanto às transições do íon Dy³⁺, observa-se com maior intensidade a transição ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}, enquanto que a transição ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} aparece com fraca intensidade e a transição ⁴F₉→⁶H_{11/2} pode estar encoberta pela transição hipersensível do íon Eu³⁺.

De acordo com os perfis, é possível observar que quanto maior a concentração de íon európio trivalente, menor a intensidade de transição ⁴F₉→⁶H_{13/2}. Na proporção 10% Eu³⁺:90%Dy³⁺, verifica-se a proximidade entre os valores das áreas nas principais transições dos íons Eu³⁺ (⁵D₀→⁷F₂) e Dy³⁺ (⁴F₉→⁶H_{13/2}) observadas no espectro de emissão (Figura 88 (b)). Com o aumento da concentração do íon Eu³⁺, observa-se que os valores das áreas integradas da transição ⁵D₀→⁷F₂ passam a ser cada vez maiores, enquanto que os valores da área integrada da transição ⁴F₉→⁶H_{13/2} decrescem com o aumento do íon Eu³⁺. Na Figura 89 estão os perfis de emissão da série de complexos de Tb³⁺/Dy³⁺.

Figura 89. (a) Perfil de emissão dos complexos da série $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ quando excitados por raios X e (b) intensidade integrada do espectro.

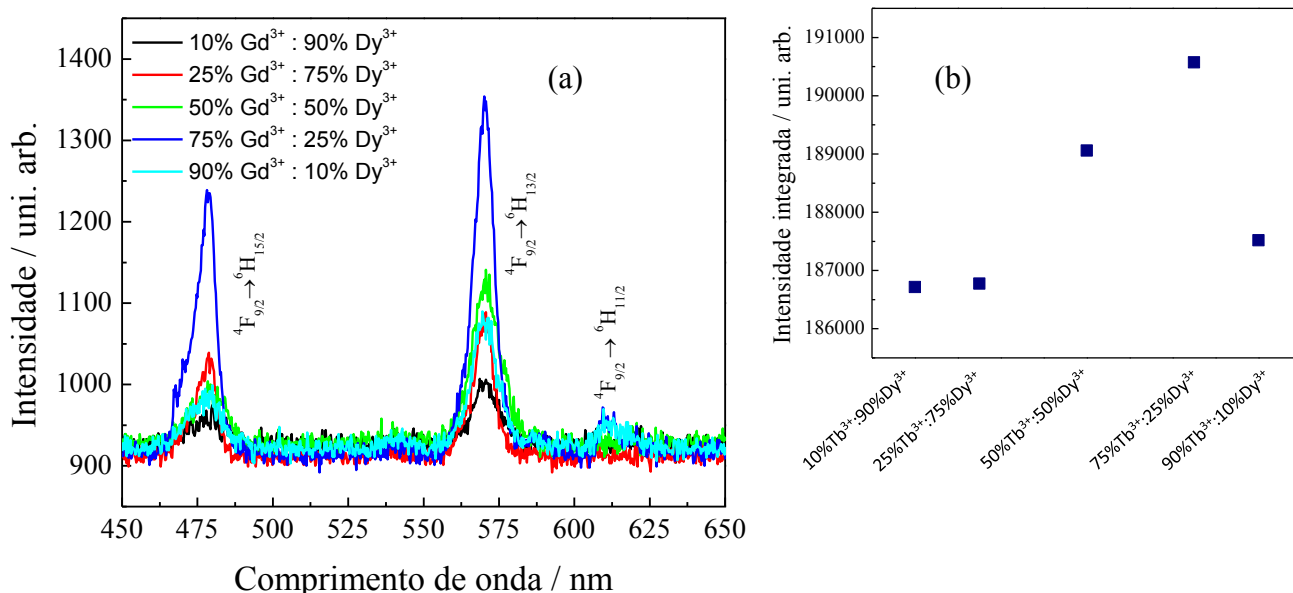


FONTE: Figura elaborada pela autora

Observa-se que, quanto maior a concentração de íons Tb^{3+} , maior a intensidade de emissão, em geral. É possível observar que, com o aumento da concentração de íons Tb^{3+} , a banda referente à transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ também tem sua intensidade aumentada, o que pode ser um indicativo de que os íons Dy^{3+} participam do processo de transferência de energia desde o ligante até o íon Tb^{3+} . A banda referente à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ torna-se visível a partir da proporção 50% Tb^{3+} :50% Dy^{3+} e tem sua intensidade aumentada até atingir o máximo com a proporção 50% Tb^{3+} :50% Dy^{3+} .

Na Figura 90 estão os perfis de emissão da série de complexo de $\text{Gd}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$.

Figura 90. (a) Perfil de emissão dos complexos da série $\text{Gd}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ quando excitados por raios X e (b) intensidade integrada do espectro.



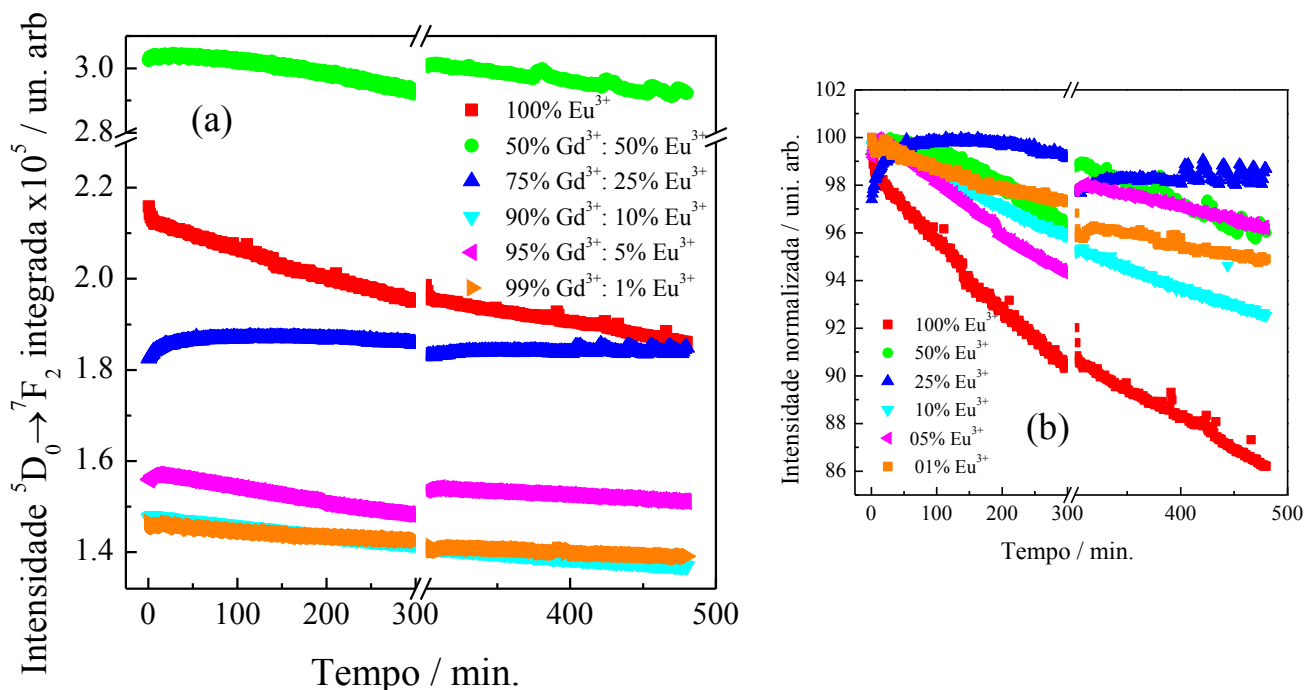
FONTE: Figura elaborada pela autora

É possível observar que, quanto maior a concentração de íons Gd^{3+} , maior a intensidade de emissão, em geral. Observa-se que, com o aumento da concentração de íons Gd^{3+} , a banda referente à transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ também tem sua intensidade aumentada, o que pode ser um indicativo de que os íons Gd^{3+} participam do processo de transferência de energia desde o ligante até o íon Dy^{3+} . A banda referente à transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ torna-se visível a partir da proporção 50% Gd^{3+} :50% Dy^{3+} e tem sua intensidade aumentada até atingir o máximo com a proporção 90% Gd^{3+} :10% Dy^{3+} . Estes resultados mostram que a presença dos íons Gd^{3+} é muito importante no processo de transferência de energia e que este transfere efetivamente a energia absorvida para os íons Dy^{3+} . O decréscimo da intensidade de emissão com o aumento dos íons Dy^{3+} pode estar associado com a proximidade dos níveis de energia uma vez que, com o aumento de temperatura, a perda de energia por processos multi-fônon é favorecida (GAWRYSZEWSKA; SOKOLNICKI; LEGENDZIEWICZ, 2005; LIU et al., 2004; ZHANG et al., 2013b).

IV.2.4.2. Investigação do dano causado pela exposição da amostra à radiação ionizante

Para este estudo, é utilizada a mesma montagem das medidas de XEOL. A diferença, neste caso, é que o feixe de raios X uma vez ligado é incidido na amostra ininterruptamente e o tempo de exposição varia da acordo com o que se quer observar. Neste trabalho, o tempo de exposição total dos compostos à radiação ionizante foi de 8 horas, havendo um intervalo de 15 horas entre as primeiras 5 horas e as últimas 3 horas de medida. Ao todo, são coletados 480 espectros (1 a cada minuto), os quais são devidamente tratados; a transição mais intensa ($\text{Eu}^{3+} - {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, $\text{Tb}^{3+} - {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ e $\text{Dy}^{3+} - {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$) é integrada para cada minuto e plotada em função do tempo de exposição. É importante esclarecer que as medidas foram todas realizadas nas mesmas condições instrumentais: fenda 50 μm , tempo de coleta de dados 30 s, 2 aquisições e potência do raio X de 800 W. Os resultados para a série de Eu^{3+} estão nos gráficos que seguem, Figura 91.

Figura 91. Influência da radiação ionizante na emissão dos complexos da série de $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ nos primeiros 300 minutos de medida e após 15 horas sem incidência de radiação ionizante (a) e perfil e porcentagem (b)

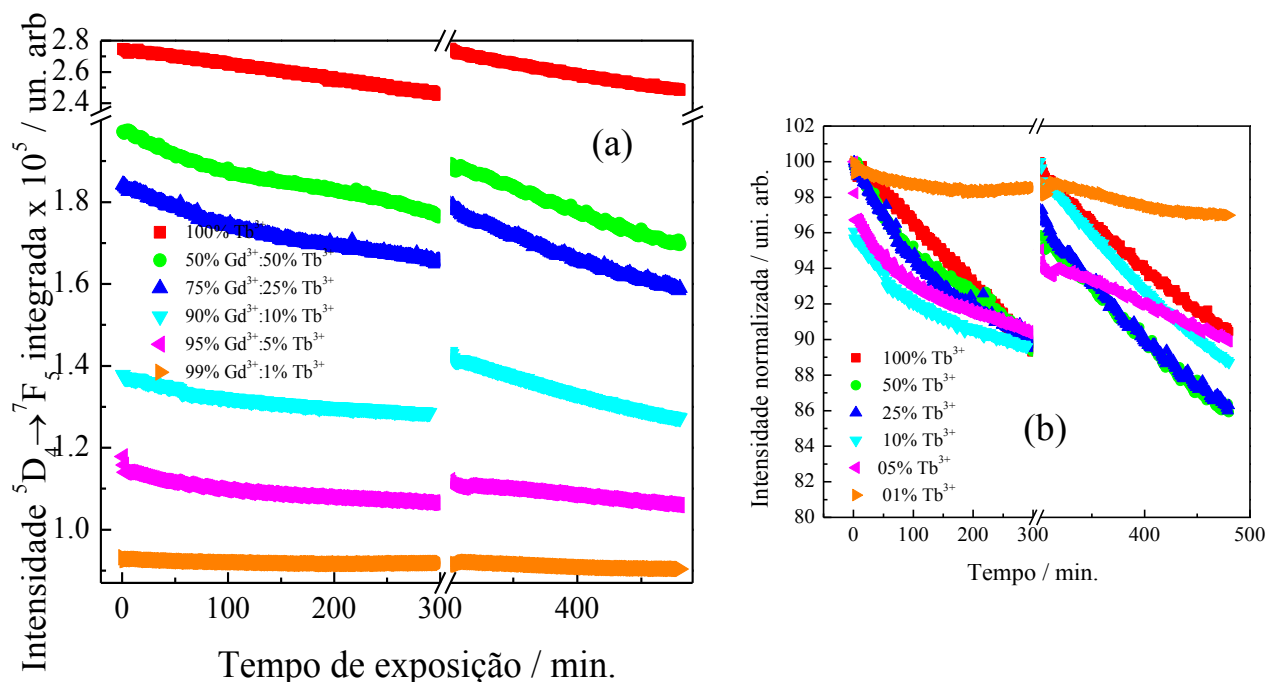


FONTE: Figura elaborada pela autora

Como se pode observar, a diminuição da intensidade de emissão tende a um comportamento linear, na maioria dos casos. Excepcionalmente no caso do complexo 75% Gd^{3+} : 25% Eu^{3+} é observado um ganho na intensidade de emissão ao longo do período de exposição e a

curva não segue o padrão observado. Este ganho pode estar associado à ativação da recombinação dos pares elétrons-buracos do sistema a partir da incidência da radiação ionizante. Na Figura 92 a seguir, os perfis do efeito da radiação ionizante sobre todos os compostos da série $\text{Gd}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ estão representados.

Figura 92. Influência da radiação ionizante na emissão dos complexos da série de $\text{Tb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ nos primeiros 300 minutos de medida e após 15 horas sem incidência de radiação ionizante (a) e perfil e porcentagem (b)



FONTE: Figura elaborada pela autora

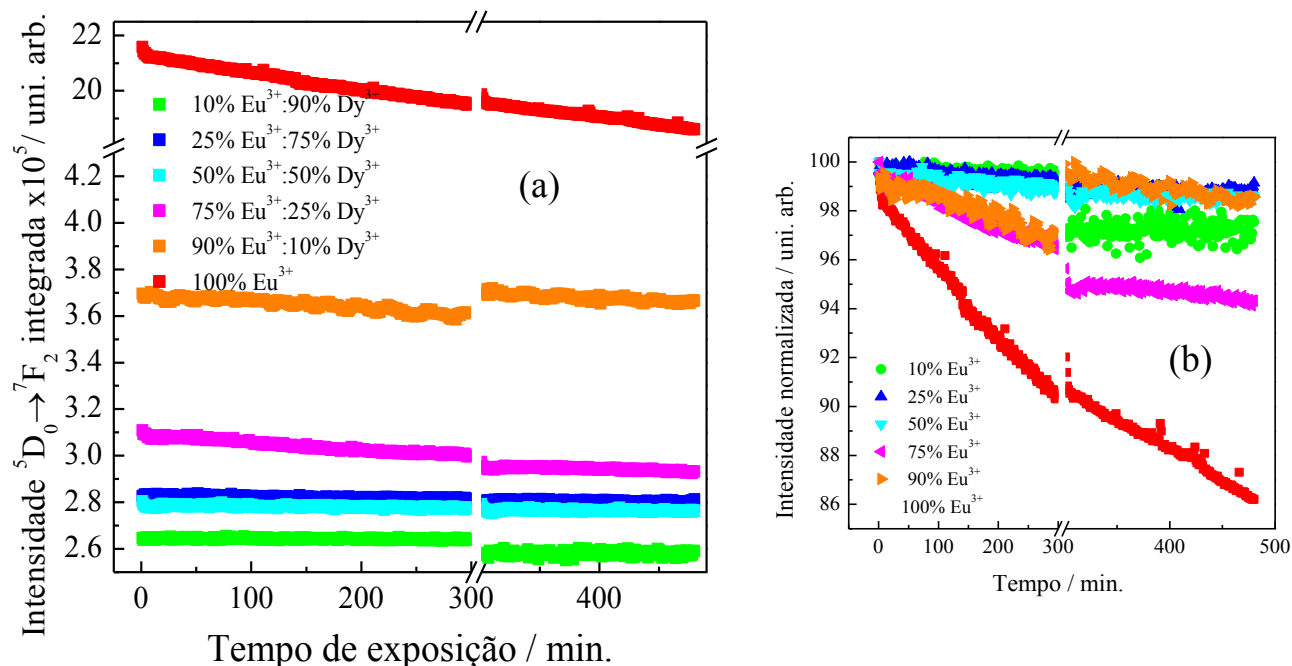
Na série de complexos de $\text{Gd}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, nas curvas referentes às medidas de 300 min, é observado um padrão que se ajusta a uma equação polinomial de 3º grau. Porém, quando o complexo tem em sua composição apenas ions Tb^{3+} , o perfil se assemelha a uma reta. O gadolínio certamente exerce algum tipo de influência nos mecanismos de emissão. Outro ponto a se notar é que os complexos, após 15h sem incidência da radiação ionizante, recuperam total (100% Tb^{3+}) ou parcialmente a intensidade de emissão.

Comparando os perfis da intensidade de transição ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$, é possível concluir que, quanto menor a concentração de Tb^{3+} no complexo, menor a intensidade de emissão e menor a influência da radiação ionizante sobre essa intensidade.

Na Figura 93 estão as intensidades de emissão integradas da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (Eu^{3+}) para todos os complexos da série de $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$. Observa-se que, quanto maior a concentração de íons

Eu^{3+} no complexo, maior a intensidade de emissão da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e maior a perda da intensidade de emissão. Este efeito pode estar associado com a maior quantidade de íons Eu^{3+} na superfície do complexo.

Figura 93. Influência da radiação ionizante na emissão dos complexos da série de $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ nos primeiros 300 minutos de medida e após 15 horas sem incidência de radiação ionizante (a) e perfil e porcentagem (b)



FONTE: Figura elaborada pela autora

A série de complexos de $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ e $\text{Gd}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ não foi submetida a este estudo dada a alta relação sinal/ruído observada nos espectros, tornando difícil explorar os resultados.

Os mecanismos de cintilação são diferentes para moléculas orgânicas e compostos inorgânicos. Pouco se sabe sobre os mecanismos de cintilação em complexos e, neste trabalho buscou-se entender sobre tais mecanismos. Observando os espectros de emissão obtidos por fotoluminescência e os espectros obtidos por XEOL, pode-se observar a semelhança entre tais espectros, o que leva a propor que a energia é absorvida pelos íons lantanídeos, que apresentam altos números atômicos, até os estados de maior energia; esta energia decai não radiativamente até os níveis do ligante, a partir de onde é transferida para o íon emissor, dando origem a um espectro de emissão *via* raios X semelhante aos espectros obtidos por fotoluminescência.

IV.3. Caracterização magnética

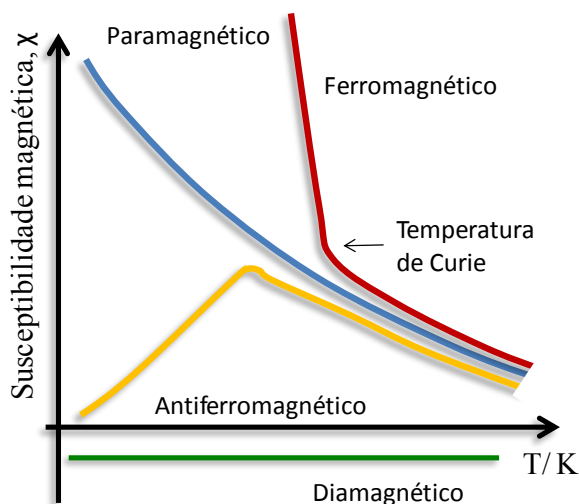
IV.3.1. Medidas de susceptibilidade magnética (χ)

Os equipamentos de PPMS são equipamentos muito versáteis, montados a partir de um eletroímã com capacidade de operação variável, dependendo do modelo e fabricante, um computador e uma "torre de controle". O campo magnético pode ou não variar durante o experimento, assim como a temperatura, que pode variar desde temperaturas baixas (1,8 K neste trabalho) até 400 K, na maioria dos modelos comercialmente disponíveis. Com um equipamento PPMS, podem ser realizadas uma infinidade de medidas para caracterização de amostras, dentre elas caracterizações que avaliam as propriedades magnéticas, capacidade calorífica e transporte térmico e elétrico estão entre as medidas mais comuns [Manual da Quantum design, <http://www.qdusa.com/sitedocs/productBrochures/1070-002.pdf>].

Os complexos puros de Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} tiveram suas propriedades magnéticas medidas na Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Física, pelo grupo do Prof. Miguel A. Novak. As propriedades magnéticas dos compostos foram investigadas sob um campo de 200 Oe e/ou 1000 Oe, no intervalo de temperatura de 1,8 - 300 K.

O padrão observado para a curva de susceptibilidade magnética (χ) vs temperatura (T), permite extrair informações acerca do comportamento magnético das amostras, conforme observado na Figura 94.

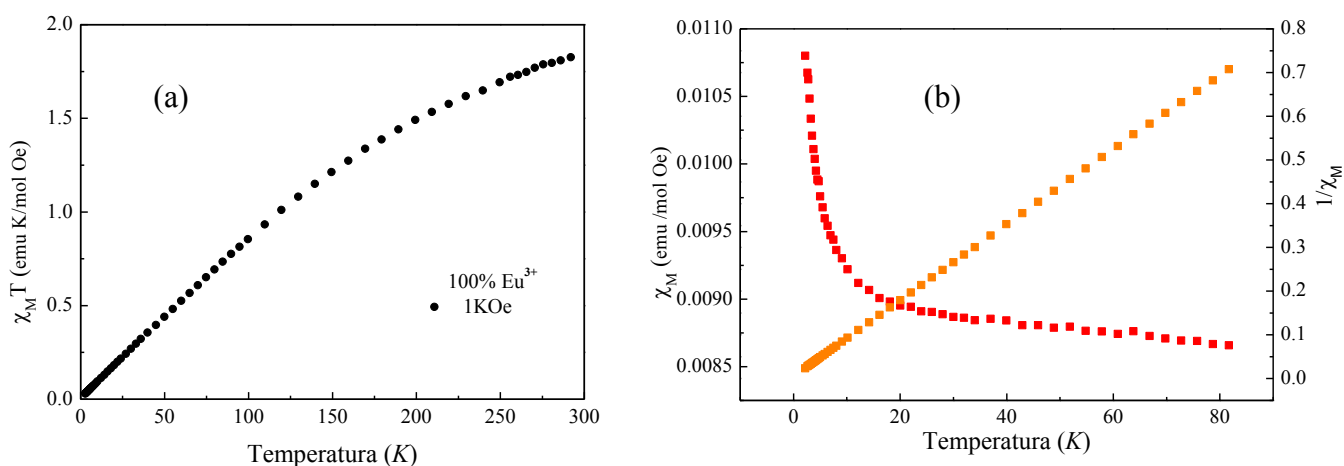
Figura 94. Padrão magnético característico das curvas de susceptibilidade magnética vs temperatura



FONTE: Figura elaborada pela autora

A dependência da temperatura na susceptibilidade magnética χ_M e do produto χT é mostrada na Figura 95. Com $T=300$ K o valor de $\chi_M T$ para o complexo de Eu^{3+} é de $1,8 \text{ emu K mol}^{-1}$, Figura 95 (a). Este valor difere pouco do valor calculado e previsto na literatura $1,5 \text{ emu K mol}^{-1}$, (CARLIN, 1986; KAHN, 1993). A curva $\chi_M T$ decresce progressivamente com a diminuição da temperatura, que é um indicativo de interações antiferro-magnéticas e que os níveis Stark dos Ln^{3+} estão sendo despopulados com o decréscimo da temperatura. O íon Eu^{3+} ($4f^6$), por ser um íon não-Kramer, tem seu estado fundamental 7F_0 não magnético. Conforme já observado nos diagramas de energia (Figura 4), os estados 7F_J estão energeticamente próximos uns dos outros, o que faz com que a ocupação desses níveis seja favorecida com o aumento da temperatura, sendo então termicamente acessíveis (C. BENELLI, A. CANESCHI, D. GATTESCHI L. PARDI, 1989; CARLIN, 1986). A lei de Curie-Weiss não será obedecida, de forma que a dependência de susceptibilidade magnética em função da temperatura tenderá a zero, conforme a Figura 95. Isto se deve à proximidade do níveis excitados de menor energia que favorecem a mistura dos estados excitados com o estado fundamental 7F_0 - efeito da mistura de J (CARLIN, 1986; KING, 1970). A curva $1/\chi_M$ vs T do complexo de Eu^{3+} tem um perfil característico de compostos com interações antiferromagnéticas.

Figura 95. Curvas de $\chi_M T$ vs T (a) até 300K e destaque da curva $\chi_M T$ vs T , no intervalo de 2 a 80K e $1/\chi_M$ vs T (b), adquiridas com 1000 Oe

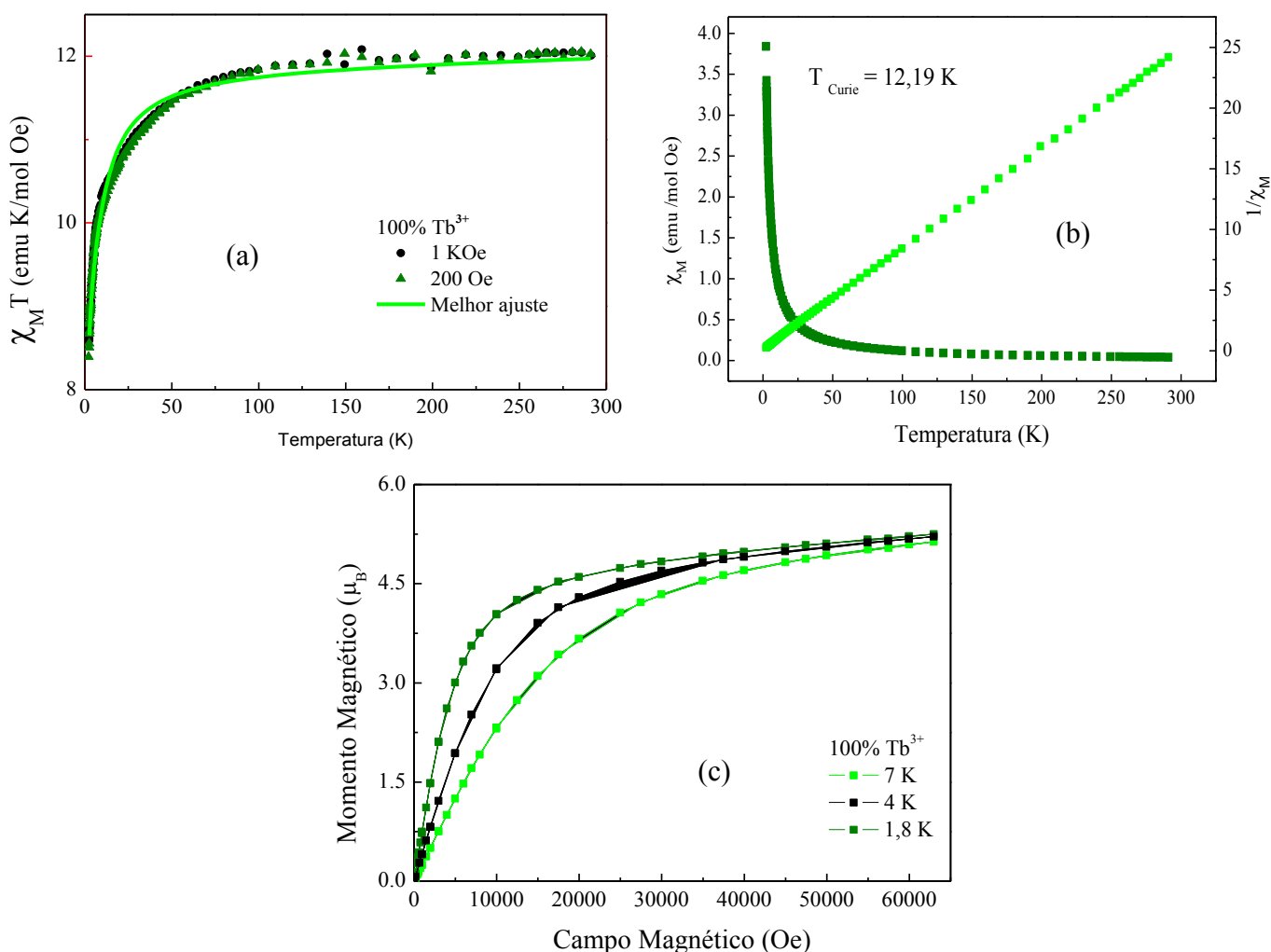


FORTE: Figura elaborada pela autora

As curvas de susceptibilidades magnética χ_M e do produto χT em função da temperatura para o complexo puro de Tb^{3+} é mostrada na Figura 96. À temperatura de 300 K o valor de χT para o complexo puro de Tb^{3+} foi de $12,02 \text{ emu K mol}^{-1}$ (Figura 96 (a)), este valor está em concordância com o valor calculado ($11,75 \text{ emu K mol}^{-1}$) para o caso de íons Tb^{3+} que não interagem entre si. O

perfil da curva χ_M vs T é característico de compostos paramagnéticos. Na Figura 96 (b), é possível observar que, com a diminuição da temperatura, há um aumento considerável da susceptibilidade magnética molar. As curvas de momento magnético vs campo magnético adquiridas em diferentes temperaturas, mostram que quanto menor a temperatura, maior a susceptibilidade magnética do complexo sendo, esses valores de 6,69 emu (T=1,8K), 3,75 emu (T=4K) e 2,16 emu (T=7K) (Figura 96 (c)).

Figura 96. Curvas de $\chi_M T$ vs T (a), χ_M vs T e $1/\chi_M$ vs T (b) e μ_B vs B (c) para o complexo puro de Tb^{3+}

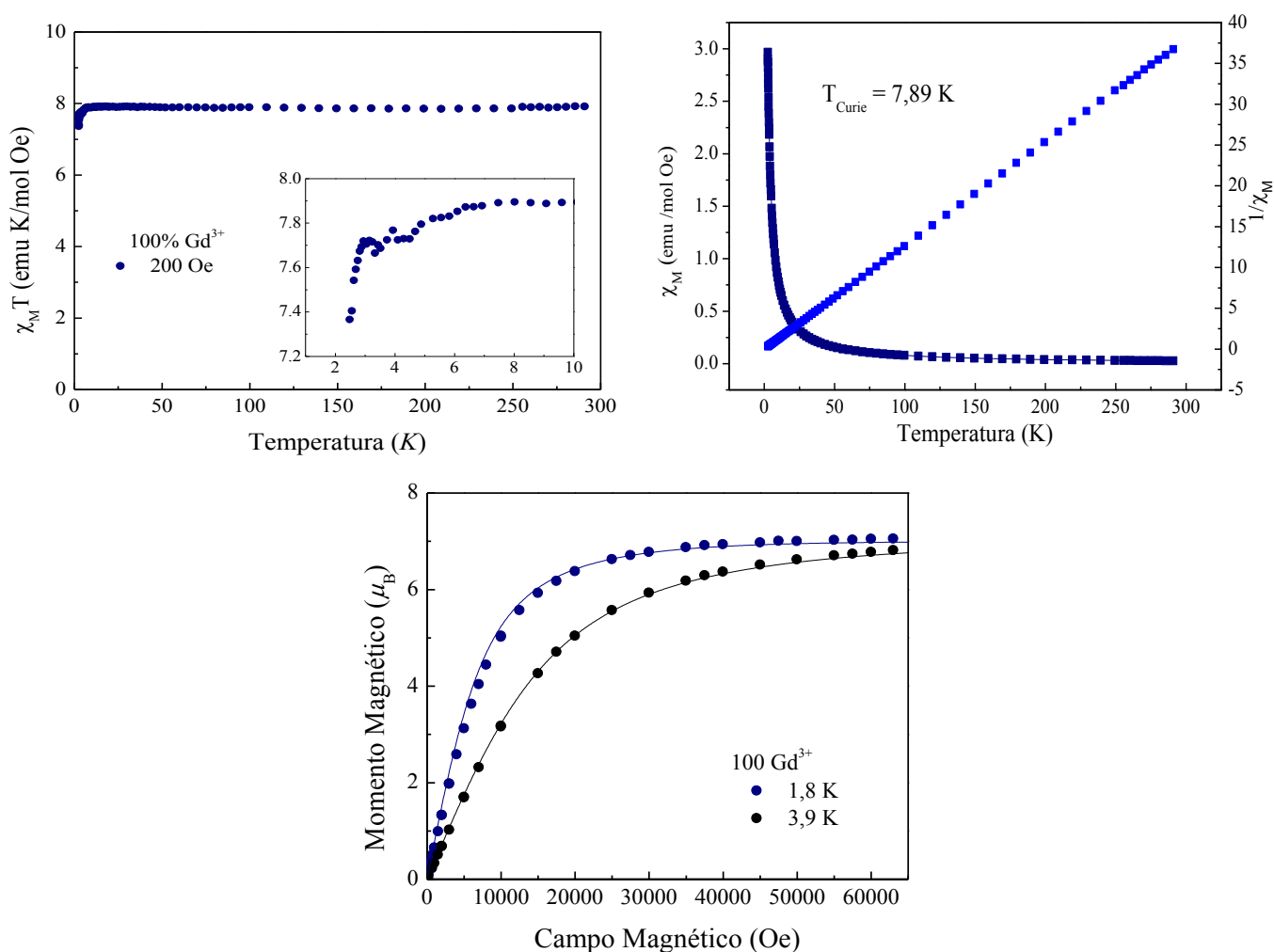


FONTE: Figura elaborada pela autora

As curvas referentes as medidas de susceptibilidade magnética para o complexo puro de Gd^{3+} estão na Figura 97. Com os orbitais $4f$ semi-preenchidos, o Gd^{3+} possui um estado fundamental $^8S_{7/2}$. A magnetoquímica desse íon é a mais conhecida entre os íons Ln^{3+} e também é a mais simples. O estado fundamental é geralmente bem resolvido. Com T=300 K o valor de $\chi_M T$ para o complexo de Gd^{3+} é de 7,92 emu K mol $^{-1}$, Figura 97 (a). Este valor difere pouco do valor

calculado e previsto na literatura $7,88 \text{ emu K mol}^{-1}$, (CARLIN, 1986; KAHN, 1993), indicando que o íon Gd^{3+} tem comportamento magnético de íon livre. Na Figura 97 (b), é possível observar que com a diminuição da temperatura há um aumento considerável da susceptibilidade magnética molar. As curvas de momento magnético vs campo magnético adquiridas em diferentes temperaturas, mostram que quanto menor a temperatura, maior a susceptibilidade magnética do complexo sendo, esses valores de $5,77 \text{ emu}$ ($T=1,8\text{K}$) e $3,23 \text{ emu}$ ($T=3,9\text{K}$) (Figura 97 (c)).

Figura 97. Curvas de $\chi_M T$ vs T (a), χ_M vs T e $1/\chi_M$ vs T (b) e μ_B vs B (c) para o complexo puro de Gd^{3+}

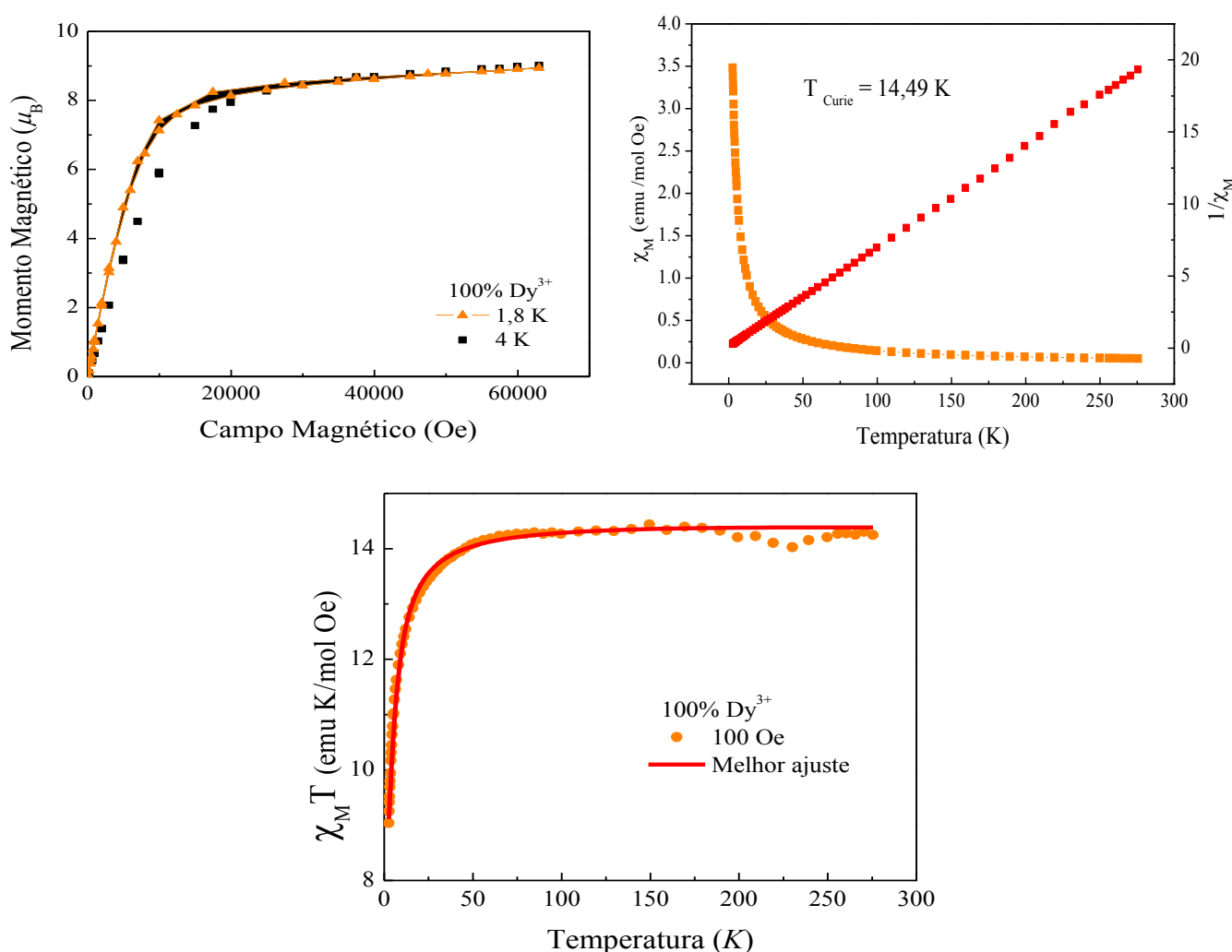


FONTE: Figura elaborada pela autora

As curvas adquiridas em função das propriedades magnéticas do complexo de Dy^{3+} puro estão na Figura 98. O estado fundamental $^6\text{H}_{15/2}$ do íon Dy^{3+} apresenta alto momento magnético, o que torna o estudo das propriedades desse íons bastante interessante. Todas as propriedades

magnéticas do íon Dy^{3+} são governadas por acoplamento dipolo-dipolo. Com $T=300\text{ K}$ o valor de $\chi_M T$ para o complexo de Dy^{3+} é de $14,15\text{ emu K mol}^{-1}$, Figura 98 (a). Este valor difere bem pouco do valor calculado e previsto na literatura, $14,17\text{ emu K mol}^{-1}$, (CARLIN, 1986; KAHN, 1993), indicando que o íon Dy^{3+} tem comportamento magnético de íon livre. Na Figura 98 (b), é possível observar que com a diminuição da temperatura há um aumento considerável da susceptibilidade magnética molar. As curvas de momento magnético vs campo magnético adquiridas em diferentes temperaturas, mostram que quanto menor a temperatura, maior a susceptibilidade magnética do complexo sendo esses valores de $5,77\text{ emu}$ ($T=1,8\text{ K}$), $3,23\text{ emu}$ ($T=3,9\text{ K}$), Figura 98 (c).

Figura 98. Curvas de $\chi_M T$ vs T (a), χ_M vs T e $1/\chi_M$ vs T (b) e μ_B vs B (c) para o complexo puro de Dy^{3+}



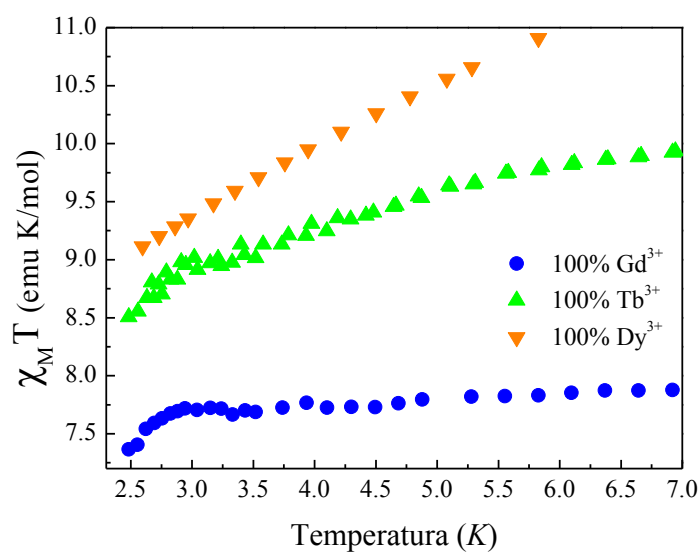
FONTE: Figura elaborada pela autora

Os complexos de Gd^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} apresentam curvas típicas de um composto de caráter paramagnético. O paramagnetismo nesses complexos é originário dos orbitais $4f$ semipreenchidos. Compostos paramagnéticos obedecem à lei de Curie, que é descrita por:

$$\chi = C/T,$$

onde C é a constante de Curie para cada íon, T é a temperatura de Curie, que é a temperatura na qual a substância perde a sua capacidade de magnetizar-se com a aplicação de um campo magnético externo. A variação de suscetibilidade magnética em função da temperatura no intervalo de 2,5 a 5,0 K, Figura 99, sugere que os complexos de Gd^{3+} e Tb^{3+} exibem ordenamento magnético a longa distância em baixas temperaturas e à medida que a temperatura aumenta, tal ordenamento vai se extinguindo até atingir valores próximos à zero (CORONADO, 2001)

Figura 99. Curvas de $\chi_M T$ vs T para os complexos puros de Tb^{3+} , Gd^{3+} e Dy^{3+} .



FONTE: Figura elaborada pela autora

A proximidade entre os valores obtidos experimentalmente e os valores teóricos de $\chi_M T$ a temperatura ambiente (Tabela 17), indica que os lantanídeos tem comportamento magnético de íon livre.

Tabela 17. Valores de $\chi_M T$ para os lantanídeos

	<i>Configuração 4fⁿ</i>	<i>Estado fundamental</i>	<i>S</i>	<i>L</i>	<i>g</i>	$\chi_M T$ (C) emu K/mol
Ce^{3+}	1	$^2F_{5/2}$	1/2	3	6/7	0,80
Pr^{3+}	2	3H_4	1	5	4/5	1,6
Nd^{3+}	3	$^4I_{9/2}$	3/2	6	8/11	1,64
Pm^{3+}	4	5I_4	2	6	3/5	1,90
Sm^{3+}	5	$^6H_{5/2}$	5/2	5	2/7	0,09
Eu^{3+} / Sm^{2+}	6	7F_0	0	3	5	0.00
Gd^{3+} / Eu^{2+}	7	$^8S_{7/2}$	7/2	0	2	7,88
Tb^{3+}	8	7F_6	3	3	3/2	11,82
Dy^{3+}	9	$^6H_{15/2}$	5/2	5	4/2	14,17
Ho^{3+}	10	5I_8	2	6	5/4	14,07
Er^{3+}	11	$^4I_{15/2}$	3/2	6	6/5	11,48
Tm^{3+}	12	3H_6	1	5	7/6	7,15
Yb^{3+}	13	$^2F_{7/2}$	1/2	3	8/7	2,57

FONTE: Figura elaborada pela autora

IV.3.2. Medidas de VSM - magnetometria de amostra vibrante

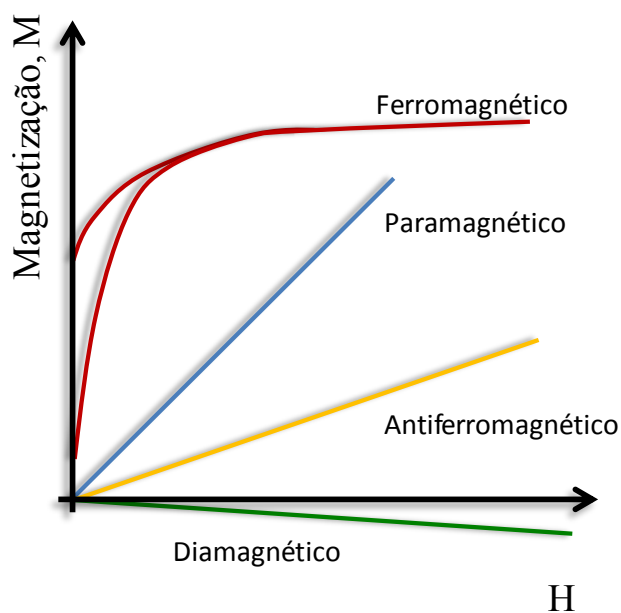
Os sistemas de caracterização VSM são utilizados para medir as propriedades magnéticas dos materiais em função do campo magnético, temperatura e/ou tempo. Amostras sólidas, líquidas, monocristais e filmes finos podem ser caracterizados por VSM. As medidas de VSM são muito versáteis e sensíveis, podendo ser utilizadas desde a detecção de amostras fracamente magnéticas até aquelas fortemente magnéticas. O equipamento de VSM opera à partir da lei de indução de Faraday, a qual postula que uma mudança no campo magnético induz um campo elétrico, cuja amplitude é proporcional ao momento magnético da amostra. O campo elétrico é medido e fornece informações acerca da mudança no campo magnético.

A amostra é submetida a um campo magnético constante, sendo magnetizada pelo alinhamento dos domínios magnéticos ou dos *spins* magnéticos com o campo e, quanto maior o campo, maior a magnetização. O dipolo magnético da amostra pode criar um campo magnético ao redor da amostra chamado de campo magnético de dispersão. A amostra é movimentada e este movimento se dá a partir de um motor acoplado ao eletroímã. A frequência de vibração varia de

acordo com o equipamento e modelo. A amplitude de vibração é de poucos milímetros. Como a amostra é movida para cima e para baixo, este campo de dispersão magnética muda e é detectado por um conjunto de bobinas de captação de sinal. O campo magnético alternado resulta na produção de um campo elétrico detectado pelas bobinas de detecção de sinal. Esta corrente será proporcional à magnetização da amostra. Quanto maior é a magnetização da amostra, maior será a corrente induzida. Os materiais magnéticos que apresentam uma orientação preferencial para o alinhamento de magnetização são ditos ser magneticamente anisotrópicos.

No caso de uma medida que resulta em uma curva típica, o ciclo de histerese fornece a relação entre a magnetização M e o campo externo aplicado H . Os parâmetros extraídos a partir do ciclo de histerese, que são mais frequentemente usados para caracterizar as propriedades magnéticas de compostos, incluem a magnetização de saturação M_s , a remanência M_r , a coercividade H_c e a susceptibilidade magnética (χ). A susceptibilidade magnética é a grandeza que caracteriza um material magnético segundo sua resposta a um campo magnético aplicado, que pode ser estática (dc) ou dinâmica (ac). Muitas vezes, os materiais apresentam uma resposta não linear, de modo que se deve tomar o limite nulo da excitação (campo aplicado) [Kittel, 2004]. A susceptibilidade magnética pode ser obtida a partir da equação $M = \chi \cdot H$, onde M = magnetização (e.m.u. - *elementary magnetic unit*) e H campo magnético aplicado (Oe). O padrão observado para a curva de magnetização (M) vs campo magnético aplicado (H), permite extrair informações acerca do comportamento magnético das amostras, conforme observado na Figura 100.

Figura 100. Padrão magnético característico das curvas de magnetização vs campo magnético aplicado

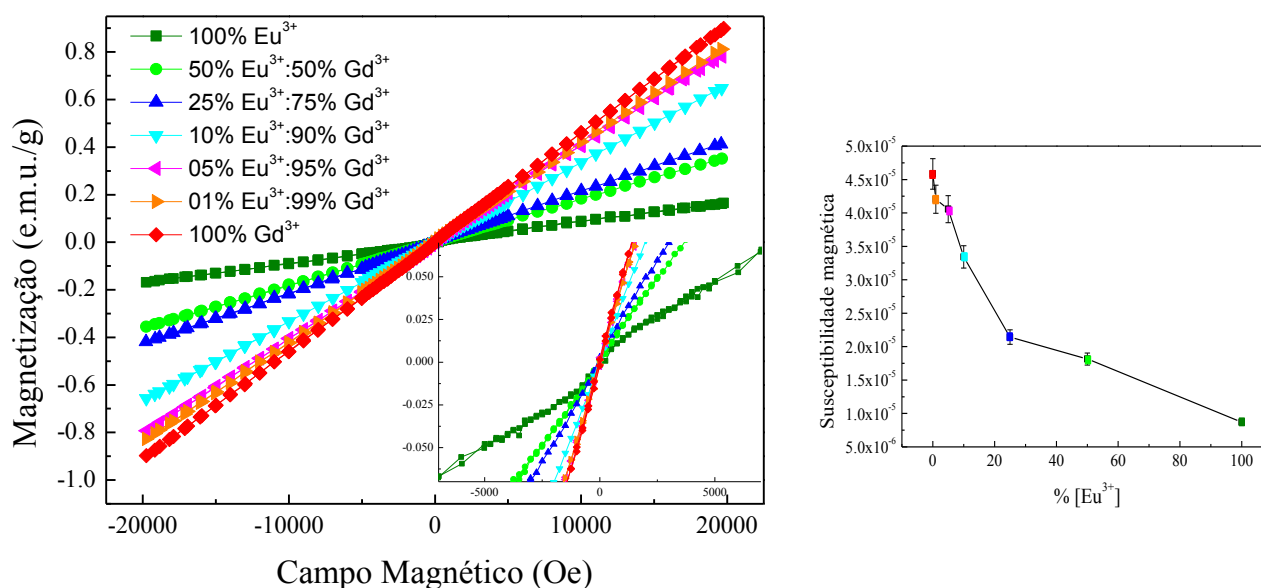


FONTE: Figura elaborada pela autora

Neste trabalho, os valores de M são divididos pela massa analisada para cada complexo, a fim de minimizar possíveis erros de medida devido às diferentes massas utilizadas para cada composto, pois quanto maior a massa, maior o sinal detectado pelo equipamento.

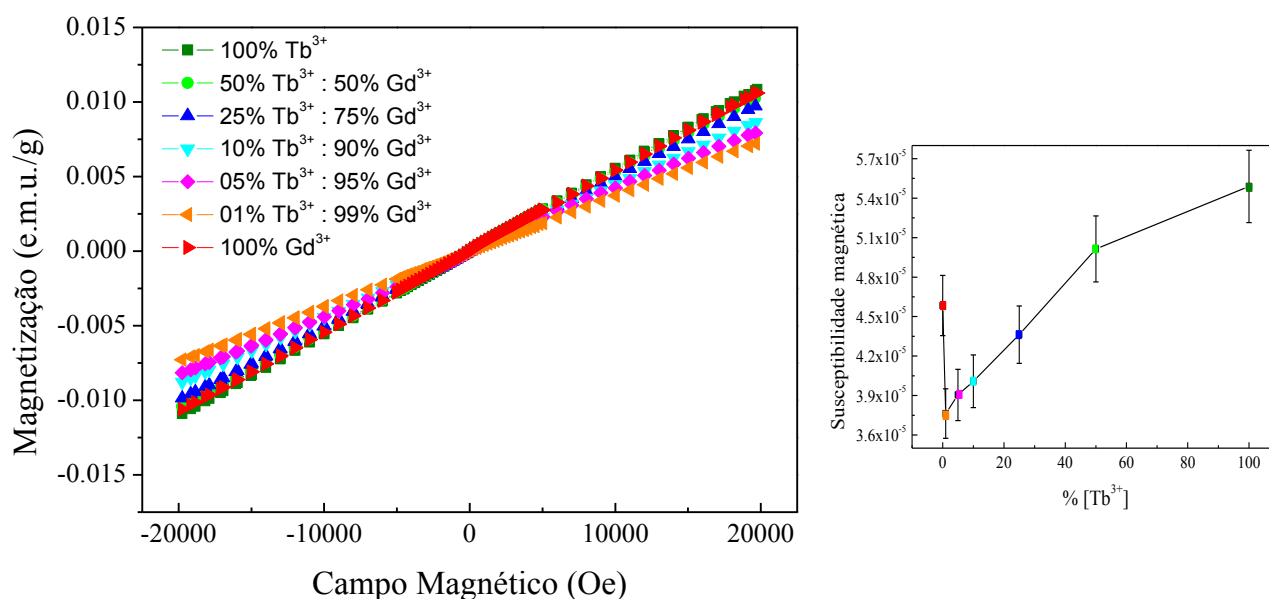
A seguir, nas Figura 101 até Figura 105 são apresentadas as curvas resultantes das medidas de VSM das séries de complexos abordadas neste trabalho.

Figura 101. Curvas de magnetização vs campo magnético aplicado (a) e variação da suscetibilidade magnética na série de complexos de $\text{Eu}^{3+}:\text{Gd}^{3+}$ (b)



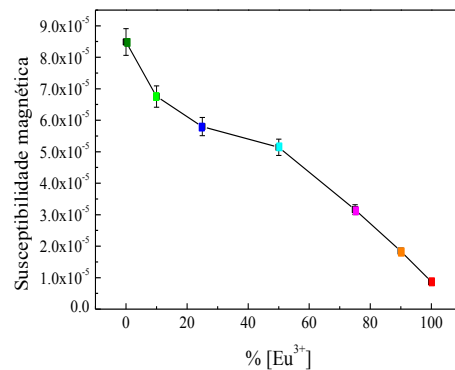
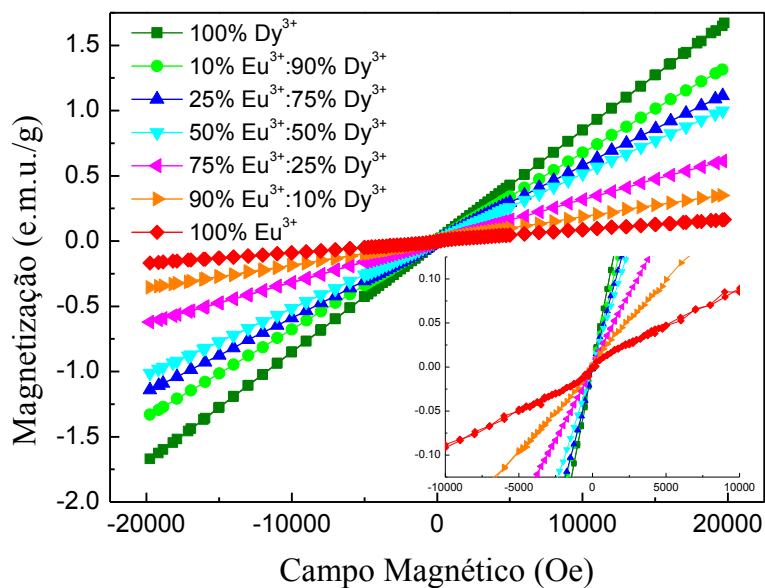
FONTE: Figura elaborada pela autora

Figura 102. Curvas de magnetização vs campo magnético aplicado (a) e variação da suscetibilidade magnética na série de complexos de $\text{Tb}^{3+}:\text{Gd}^{3+}$ (b)



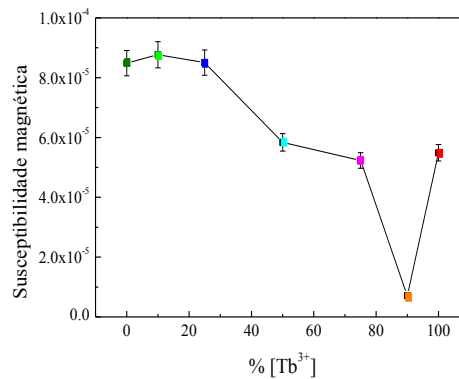
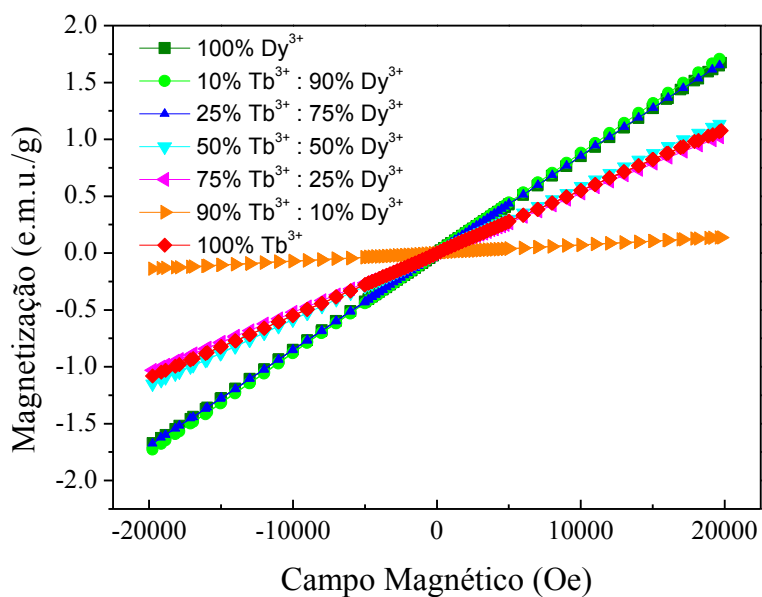
FONTE: Figura elaborada pela autora

Figura 103. Curvas de magnetização vs campo magnético aplicado (a) e variação da suscetibilidade magnética na série de complexos de $\text{Eu}^{3+}:\text{Dy}^{3+}$ (b)



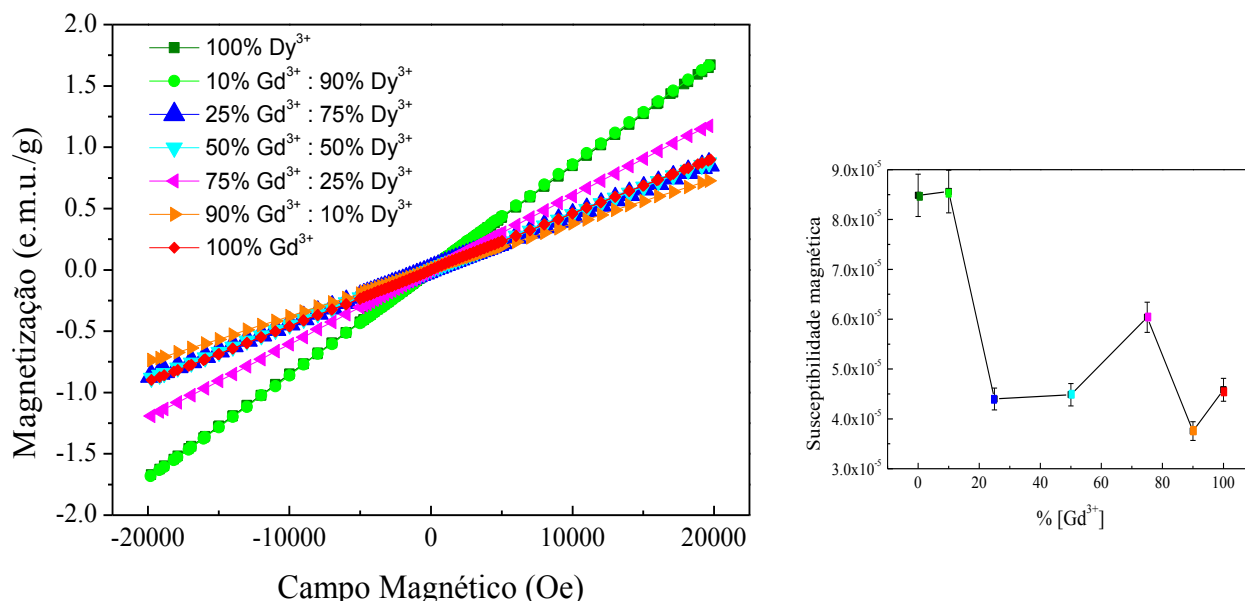
FONTE: Figura elaborada pela autora

Figura 104. Curvas de magnetização vs campo magnético aplicado (a) e variação da suscetibilidade magnética na série de complexos de $\text{Tb}^{3+}:\text{Dy}^{3+}$ (b)



FONTE: Figura elaborada pela autora

Figura 105. Curvas de magnetização vs campo magnético aplicado (a) e variação da suscetibilidade magnética na série de complexos de $Gd^{3+}:Dy^{3+}$ (b)



FONTE: Figura elaborada pela autora

Para os complexos das séries $Ln^{3+}:Gd^{3+}$ ($Ln^{3+} = Eu^{3+}$ e Tb^{3+}) observa-se que, com o aumento da concentração de Gd^{3+} , maior a influência do campo magnético na magnetização da amostra, Figura 101 e Figura 102. Observa-se que os complexos são quase em totalidade paramagnéticos à temperatura ambiente, pois apresentam perfis semelhantes à uma reta. O complexo 100% Eu^{3+} apresenta um perfil tipicamente ferromagnético, porém não apresenta alo de histerese observado a temperatura ambiente. Os valores de suscetibilidade magnética (χ) aumentam gradativamente com o aumento da concentração de Gd^{3+} ao longo das séries, como esperado.

Nas séries dos complexos de $Ln^{3+}:Dy^{3+}$ ($Ln^{3+} = Eu^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+}) observa-se uma tendência geral em diminuir a influência da magnetização da amostra com o campo magnético aplicado com o aumento da concentração de íon Ln^{3+} , Figura 103 a Figura 105. Também são observadas algumas curvas com perfil ferromagnético para o composto na composição 90% Eu^{3+} :10% Dy^{3+} . As curvas ferromagnéticas à temperatura ambiente são típicas de um composto ferromagnético mole, por não apresentarem alo de histerese. Nas Figura 103 a Figura 105, onde estão os dados de χ vs $[Ln^{3+}]$, há um decréscimo nos valores de χ com o aumento da concentração de Ln^{3+} . Estes resultados estão de acordo com o esperado, uma vez que é sabido que a suscetibilidade magnética do íons Dy^{3+} é maior se comparada à qualquer outro íon lantanídeo utilizado neste trabalho. Uma anomalia é verificada no complexo de composição 75% Tb^{3+} :25% Dy^{3+} Figura 104. Na Tabela 18 a seguir, estão os valores de χ para todos os complexos apresentados. A queda brusca do valor da suscetibilidade magnética na composição 90% Tb^{3+} :10% Dy^{3+} , se deve ao fato de haver ligante em excesso no

retículo cristalino, conforme já mencionado anteriormente neste texto (Seção - Caracterização Estrutural).

Tabela 18. Valores de susceptibilidade magnética (χ) dos complexos

Complexo	χ (emu)	Complexo	χ (emu)	Complexo	χ (emu)
100%Eu ³⁺	8,7.10 ⁻⁶	50%Eu_50%Gd	1,8.10 ⁻⁵	50%Tb_50%Gd	5,0.10 ⁻⁵
100%Gd ³⁺	4,6.10 ⁻⁵	25%Eu_75%Gd	2,1.10 ⁻⁵	25%Tb_75%Gd	4,4.10 ⁻⁵
100%Tb ³⁺	5,5.10 ⁻⁵	10%Eu_90%Gd	3,3.10 ⁻⁵	10%Tb_90%Gd	4,0.10 ⁻⁵
100%Dy ³⁺	8,5.10 ⁻⁵	05%Eu_95%Gd	4,1.10 ⁻⁵	05%Tb_95%Gd	3,9.10 ⁻⁵
		01%Eu_99%Gd	4,2.10 ⁻⁵	01%Tb_99%Gd	3,7.10 ⁻⁵
Complexo	χ (emu)	Complexo	χ (emu)	Complexo	χ (emu)
10%Gd_90%Dy	8,6.10 ⁻⁵	10%Eu_90%Dy	6,7.10 ⁻⁵	10%Tb_90%Dy	8,7.10 ⁻⁵
25%Gd_75%Dy	4,4.10 ⁻⁵	25%Eu_75%Dy	5,8.10 ⁻⁵	25%Tb_75%Dy	8,5.10 ⁻⁵
50%Gd_50%Dy	4,5.10 ⁻⁵	50%Eu_50%Dy	5,1.10 ⁻⁵	50%Tb_50%Dy	5,8.10 ⁻⁵
75%Gd_25%Dy	6,0.10 ⁻⁵	75%Eu_25%Dy	3,2.10 ⁻⁵	75%Tb_25%Dy	5,2.10 ⁻⁵
90%Gd_10%Dy	3,8.10 ⁻⁵	90%Eu_10%Dy	1,8.10 ⁻⁵	90%Tb_10%Dy	7,1.10 ⁻⁶

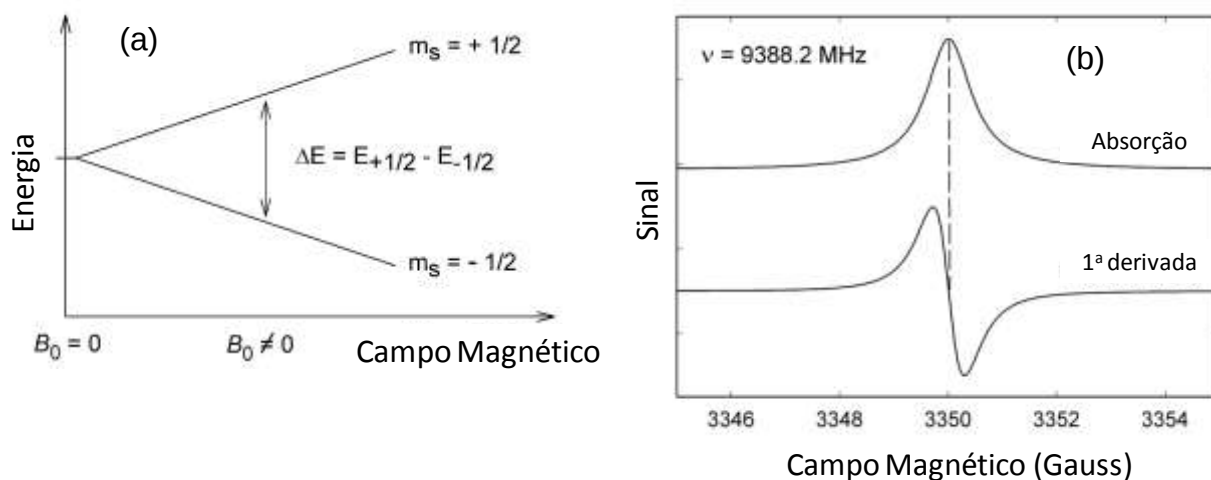
FONTE: Figura elaborada pela autora

IV.3.3. Medidas de EPR - *Electron Paramagnetic Resonance*

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, do inglês *electron paramagnetic resonance* (EPR) mede a absorção na região de micro-ondas necessária para excitar o *spin* de um elétron em centros paramagnéticos. Um elétron desemparelhado pode assumir dois possíveis estados de spins, $\pm 1/2$, que podem ser degenerados na ausência de campo magnético (Figura 106). Na presença de campo magnético, a quebra da degenerescência se torna mais proeminente e as transições podem ocorrer a partir de absorção de energia. Quando a energia dos fótons de micro-ondas é igual a separação entre os níveis degenerados, o sistema está em ressonância e há a absorção de energia pela amostra. O campo magnético é variado até que a separação entre os níveis de energia cumpra a condição de ressonância. O número de transições eletrônicas possíveis segue a regra $2J+1$. Assim, se o estado fundamental é $1/2$, com a aplicação do campo magnético haverá 2 estados, para $J=3/2$, 4 estado e assim sucessivamente. As energias para as transições são determinadas pelo tipo de centro paramagnético e a diferença entre os dois estados é dada por:

$$\Delta E = h\nu = g\beta B$$

Figura 106. (a) Um elétron pode se "mover" a partir da emissão ou absorção de energia de um fóton na região do micro-ondas. (b) Sinal referente à absorção de energia e a derivada referente ao espectro de EPR.



FONTE: (KAHN, 1993)

Sendo h a constante de Planck ($6,626068 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg / s}$), ν e frequência da radiação utilizada (9,4-9,6 GHz), β magneton de Bohr (μ_B , $9,27 \cdot 10^{-21} \text{ erg.Gauss}^{-1}$ ou $9,27 \cdot 10^{-21} \text{ emu}$), B é o campo aplicado (Gauss ou Tesla) e g é a constante giromagnética (também conhecida como fator de Landé) e pode ser comparada ao deslocamento químico no RMN. A constante g para um elétron livre é um valor adimensional igual a 2,0023. Porém este valor pode variar de acordo com alguns fatores como, por exemplo, a interação inter-eletrônica. O fator g fornece informações acerca do centro paramagnético e da estrutura eletrônica. Um elétron desemparelhado não somente responderá ao campo magnético aplicado pelo espectrômetro, mas também a qualquer campo magnético local de átomos e moléculas. Os valores do fator de Landé são característicos de estruturas eletrônicas, simetria local e frequentemente do ambiente de coordenação e pode ser calculado a partir de:

$$g = h\nu/\beta B$$

ou ainda

$$g = 3/2 + [S(S+1) - L(L+1)]/2J(J+1)$$

Os elétrons dos orbitais $4f$ possuem uma alta carga nuclear efetiva o que resulta em um alto acoplamento *spin-orbita* e interações hiperfinas. Para íons $4f$ com n ímpar (íons Kramer), os níveis apresentam quebra da degenerescência mesmo na ausência de campo magnético externo, ainda que os sítios sejam de baixa simetria haverá a degenerescência do nível em dubletos, que são chamados degenerescência de Kramer (KAHN, 1993).

Com a exceção de La^{3+} e Lu^{3+} , os íons Ln^{3+} contêm elétrons desemparelhados e são paramagnéticos. Suas propriedades magnéticas são majoritariamente determinadas pelo estado

fundamental devido ao fato de os estados excitados serem energeticamente separados do estado fundamental (devido ao acoplamento *spin*-órbita) e são, portanto, termicamente inacessíveis. O momento magnético dos íons Ln^{3+} é essencialmente independente do ambiente químico no qual está inserido, de modo que não se pode distinguir entre as geometrias de coordenação, como é o caso de compostos de metais de transição - no caso de complexos de Co^{2+} octaédricos e tetraédricos, por exemplo. O momento magnético é dado pela equação:

$$\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J + 1)}$$

Há duas condições importantes sob as quais pode não ser possível observar sinal de EPR, mesmo quando os elétrons desemparelhados estão presentes:

1. Se o sistema tem um número par de elétrons desemparelhados, então o *zero-field splitting* (quando o estado fundamental de um íon paramagnético se desdobra sem a necessidade da aplicação de um campo magnético externo, pode ser causado por efeitos eletrostáticos devido a interação dos momentos magnéticos uns com os outros, (KITTEL, 2005) do estado fundamental pode ser indetectável.

2. Se os centros paramagnéticos ocorrem em pares, o acoplamento dos spins individuais pode resultar no sinal EPR indetectável ou mesmo ausente, mesmo se os centros individuais podem ter um número ímpar de elétrons desemparelhados.

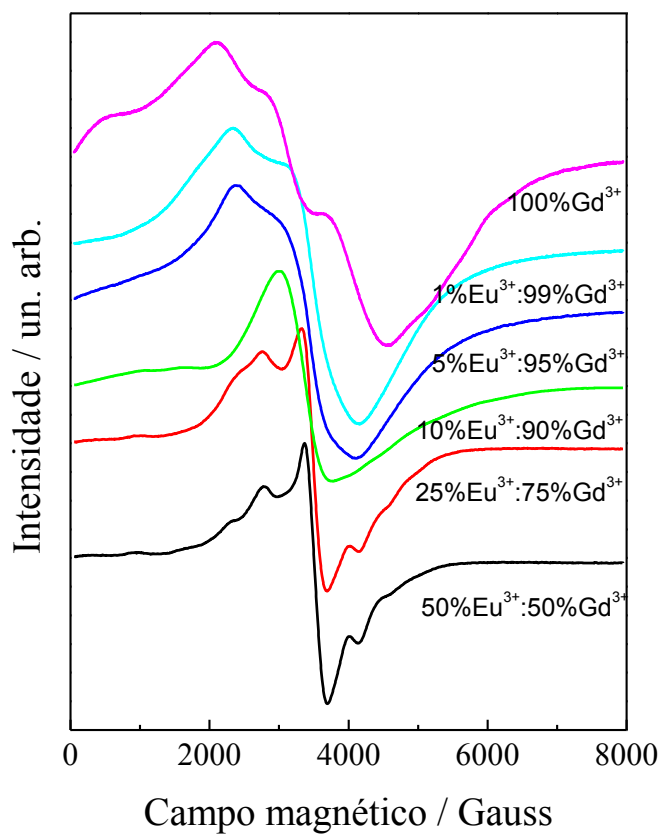
Conforme já mencionado, quase todos os complexos foram submetidos a estudos de EPR. Porém nem todos os complexos medidos apresentaram sinal ou o sinal não pôde ser detectado. A seguir, estão os espectros de EPR para os complexos os quais foi possível obter espectro.

IV.3.3.1. Série de complexos Eu^{3+} e Gd^{3+} com o ligante ácido tiofeno 2-carboxílico

As amostras normalmente investigadas por EPR são materiais policristalinos, composto de pequenos cristalitos aleatoriamente orientados no espaço. O espectro de pó resultante é um conjunto de espectros correspondentes a todas as orientações possíveis das espécies paramagnéticas com relação ao campo magnético: desde que a resolução seja adequada, a magnitude do parâmetro g e as componentes hiperfinas A podem ser extraídas a partir de espectros de pó. Podem ser obtidas informações sobre a orientação dos eixos principais do tensor. O perfil de um espectro de pó é determinado por vários parâmetros, dentre os quais a simetria do tensor g , os valores reais dos seus componentes, a forma de linha e a largura da linha de ressonância. O complexo de Eu^{3+} puro não apresenta sinal de EPR, como já esperado, por se tratar de um íon não-Kramer (íon com número par de elétrons). Nesta série, é observado que quanto maior a quantidade do íon Gd^{3+} , o perfil do

espectro fica cada vez mais semelhante ao perfil em "U" característico do espectro de EPR do complexo de Gd^{3+} puro (Figura 107), quando inserido em sítios de baixa interferência de campo cristalino e com simetrias tetraédrica, octaédrica e cúbica com distorções leves (DUNBAR et al., 2004; POP; BOSCA; CULEA, 2012). Devido ao longo tempo de relaxação de spin, o espectro de EPR de compostos que tenham o íon Gd^{3+} podem ser obtidos à temperatura ambiente (CARLIN, 1986).

Figura 107. Espectros de EPR para a série de $\text{Eu}^{3+}:\text{Gd}^{3+}$ e os valores da constante g para os complexos.



%Eu	g1	g2	g3
50	1,95	2,28	
25	1,97	2,27	
10	2,03	3,03	
5	2,02	2,64	
1	2,0	2,60	
0	1,79	2,20	2,84

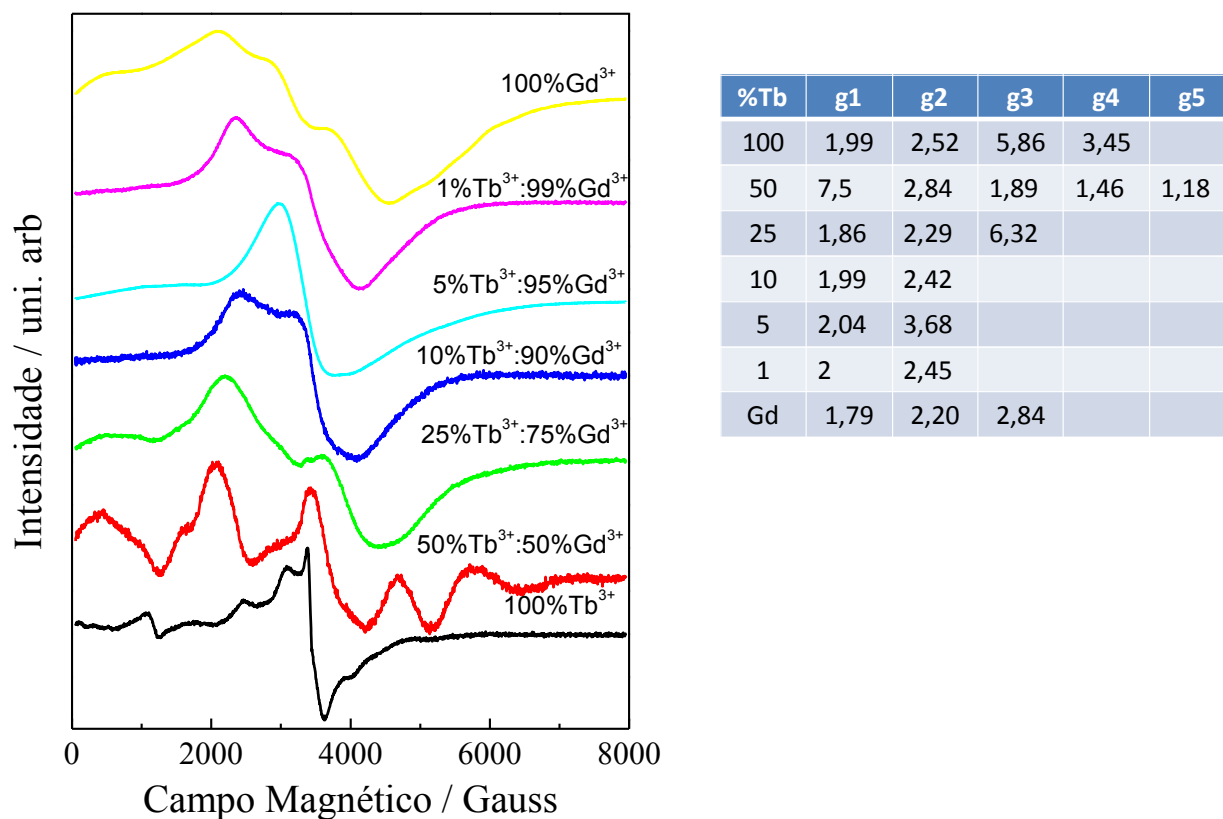
FONTE: Figura elaborada pela autora

IV.3.3.2. Série de complexos Tb^{3+} e Gd^{3+} com o ligante ácido tiofeno 2-carboxílico

Os complexos da série de Tb^{3+} e Gd^{3+} foram caracterizados por EPR enquanto na forma de pó e também na forma de monocristais orientados, quando possível. O espectro de EPR do pó mostra uma somatória de todas as possibilidades espectrais possível. Enquanto que quando se tem um cristal orientado nesta ou naquela direção, este apresentará apenas espectros referentes àquela orientação em questão.

Na Figura 108, estão os espectros de EPR do pó dos complexos da série de Tb^{3+} e Gd^{3+} .

Figura 108. Espectros de EPR para a série de $\text{Tb}^{3+}:\text{Gd}^{3+}$ e os valores da constante g para os complexos.

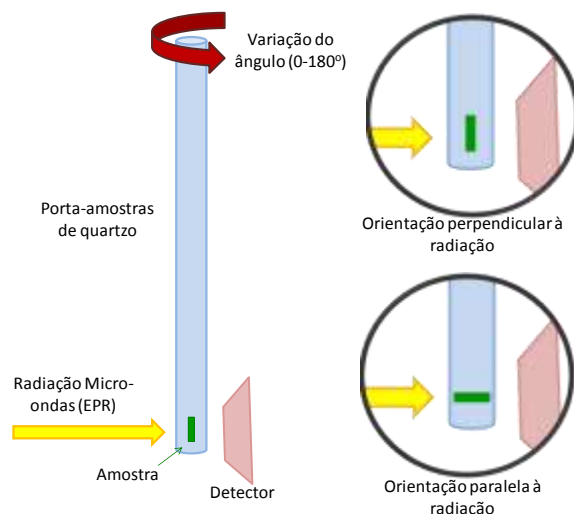


FONTE: Figura elaborada pela autora

De acordo com a Figura 108, à medida que a concentração de Gd^{3+} aumenta, os perfis dos espectros de EPR para a série de $\text{Tb}^{3+}:\text{Gd}^{3+}$ assumem as características do espectro do complexos de Gd^{3+} , assim como na série de $\text{Eu}^{3+}:\text{Gd}^{3+}$.

Os complexos nas proporções 50% $\text{Tb}^{3+}:\text{50}\%\text{Gd}^{3+}$, 25% $\text{Tb}^{3+}:\text{75}\%\text{Gd}^{3+}$ e 10% $\text{Tb}^{3+}:\text{90}\%\text{Gd}^{3+}$ foram submetidos ao estudo de EPR de monocristal com variação de ângulo entre a radiação incidente (microondas) e a face do cristal. O cristal foi posicionado no porta amostras com graxa Piezon®, ora perpendicular à radiação eletromagnética na região do micro-ondas, ora paralela, Figura 109. Os ângulos utilizados foram de 0 a 180° e a variação ocorreu de 20 em 20°, com auxílio de um goneômetro manual. Os demais complexos dessa série não puderam ser investigados por duas causas principais: ou estes complexos não se tratavam de um monocristal, mas sim de um aglomerado de cristais (proporções 100% Tb^{3+} e 5% $\text{Tb}^{3+}:\text{95}\%\text{Gd}^{3+}$) ou por não apresentarem sinal suficiente para ser detectado (proporção 1% $\text{Tb}^{3+}:\text{99}\%\text{Gd}^{3+}$).

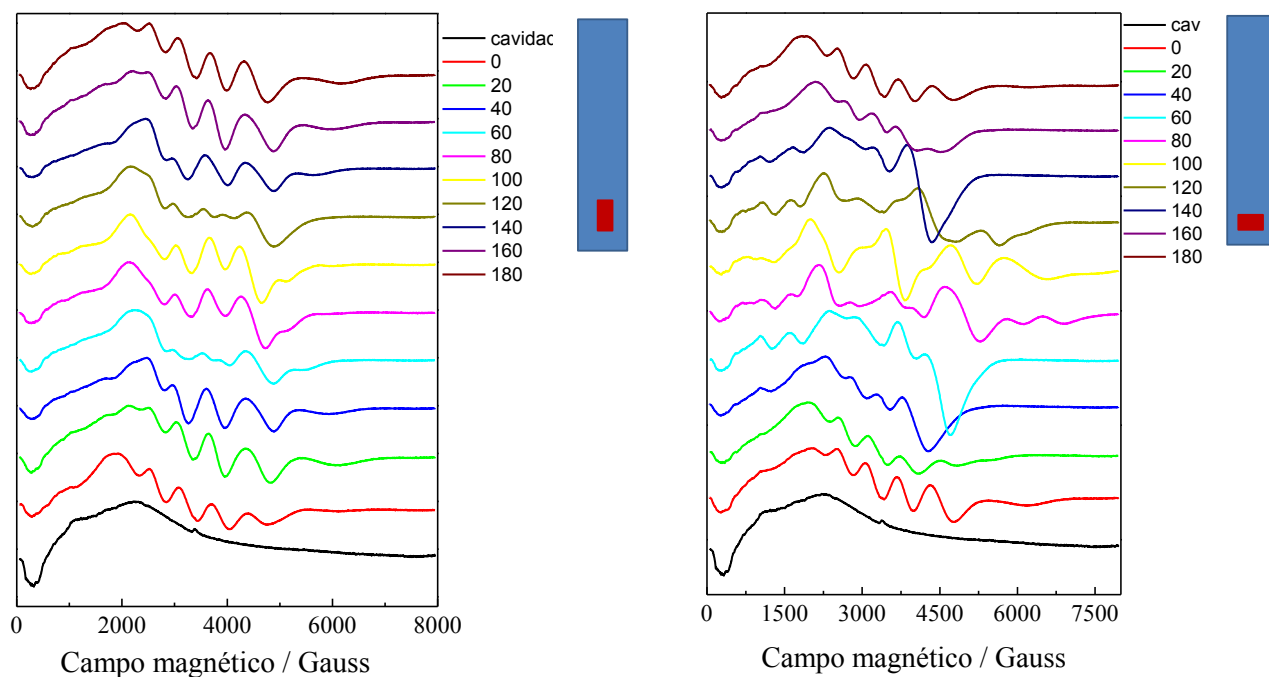
Figura 109. Esquema do posicionamento das amostras na forma de monocristais na aquisição dos espectros de EPR.



FONTE: Figura elaborada pela autora

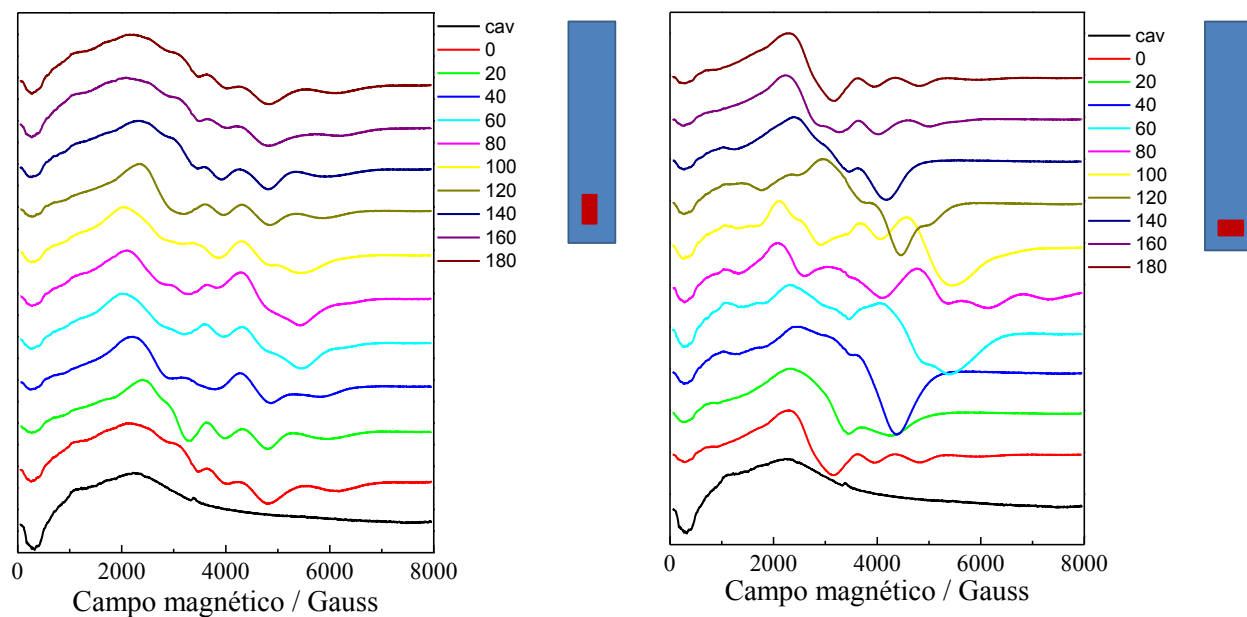
Nas Figura 110 a Figura 112 estão os espectros de EPR do complexo nas proporções 50% Tb^{3+} :50% Gd^{3+} , 25% Tb^{3+} :75% Gd^{3+} , 10% Tb^{3+} :90% Gd^{3+} , bem como a indicação da orientação dos cristais e o estudo da variação de g com a mudança do ângulo formado entre a face do cristal e a radiação na região do micro-ondas incidente.

Figura 110. Espectros de EPR de monocristal do complexo na proporção 50% Tb^{3+} :50% Gd^{3+} em diferentes orientações e estudo da variação dos valores da constante g para os complexos em consequência da variação do ângulo



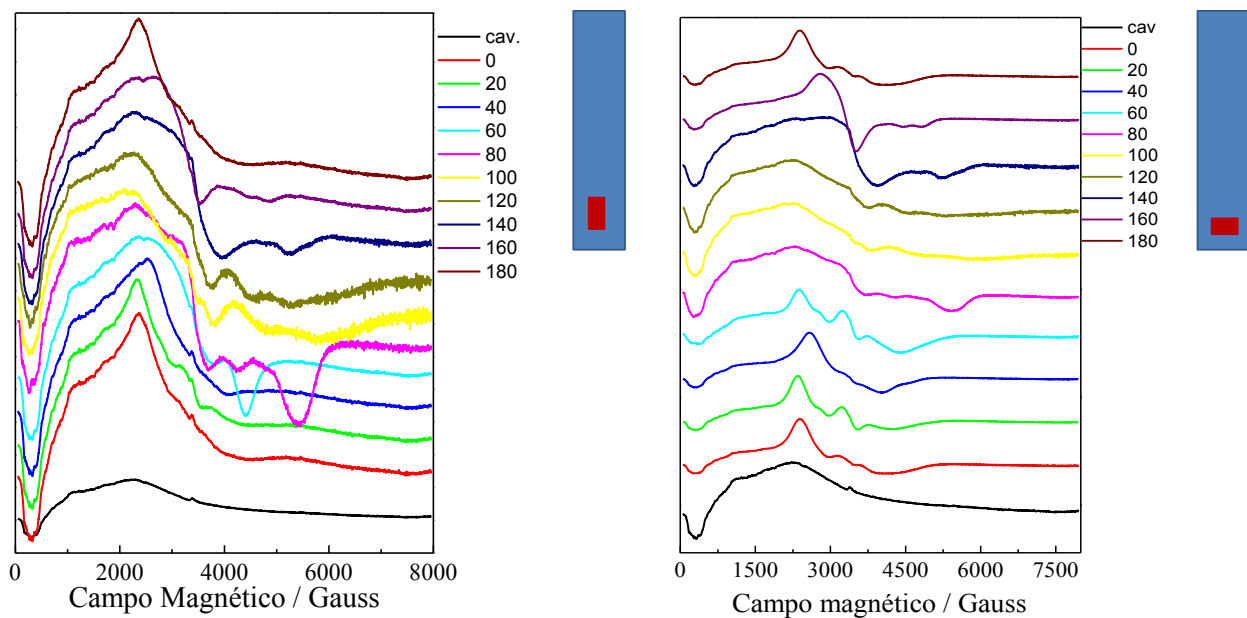
FONTE: Figura elaborada pela autora

Figura 111. Espectros de EPR de monocristal do complexo na proporção 25% Tb³⁺:75%Gd³⁺ em diferentes orientações estudo da variação dos valores da constante g para os complexos em consequência da variação do ângulo



FONTE: Figura elaborada pela autora

Figura 112. Espectros de EPR de monocristal do complexo na proporção 10% Tb³⁺:90%Gd³⁺ em diferentes orientações estudo da variação dos valores da constante g para os complexos em consequência da variação do ângulo



FONTE: Figura elaborada pela autora

De acordo com os resultados obtidos, os complexos apresentam diferentes espectros, em função dos ângulos de rotação utilizados nas diferentes posições do monocristal (vertical ou

horizontal). Isto se deve aos diferentes modos de interação da matéria com a radiação, de acordo com o ângulo de rotação, o que sugere que os monocristais são ortorrômbicos. Ainda, observa-se que mudando a posição dos monocristais no porta-amostra, os espectros são diferentes entre si, mesmo quando comparados os mesmos ângulos. Os valores de g médio para os complexos estão na Tabela 19. Para cristais ortorrômbicos, têm-se que a interação do campo magnético com o cristal é diferente nas três direções (x, y e z), o que mostra que há três valores de tensor g diferentes.

Tabela 19. Valores de g para os complexos de série de $Tb^{3+}:Gd^{3+}$ nas diferentes orientações.

Proporção	50% $Tb^{3+}:50\%Gd^{3+}$		25% $Tb^{3+}:75\%Gd^{3+}$		10% $Tb^{3+}:90\%Gd^{3+}$	
Orientação	vertical	horizontal	vertical	horizontal	vertical	horizontal
g_x, g_z, g_y	2,2; 1,88; 2,22	2,2; 2,24; 2,0	-	2,04; 1,97; 2,05	-	-
$g_{\text{médio}} (g_x+g_y+g_z)/3$	2,10	2,08	-	1,97	-	-

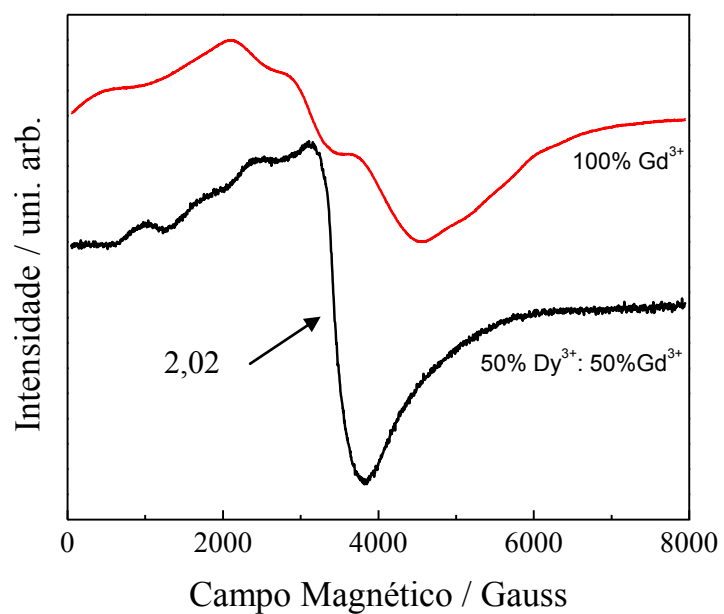
FONTE: Figura elaborada pela autora

O complexos puros de térbio e gadolínio não foram caracterizados por EPR de monocristal, pois não havia, na ocasião, estes complexos na forma de monocristais, bem como o complexo heterobimetálico 5% $Tb^{3+}:95\%Gd^{3+}$, que apresenta cristais na forma de pequenas estrelas (aglomerado de cristais). O complexo na composição 1% $Tb^{3+}:99\%Gd^{3+}$ apresentou sinal muito fraco mesmo na forma de pó, o que inviabilizou a obtenção de espectros de EPR de monocristal.

IV.3.3.3. Complexos das séries $Dy^{3+}:Ln^{3+}$ ($Ln^{3+} = Eu^{3+}, Tb^{3+}$ e Gd^{3+})

Para o caso dos complexos com Dy^{3+} e demais íons lantanídeos, foi possível obter o espectro de EPR apenas para a composição 50% $Dy^{3+}:50\%Gd^{3+}$. Este fato pode ser explicado em decorrência da relaxação do íon Dy^{3+} ser bastante rápida na temperatura de coleta de dados. Para contornar esta situação, os espectros de EPR deveriam ser coletados a temperatura de hélio líquido (4 K). Porém, na *University of Massachusetts* (UMass) não havia este tipo de sistema criogênico disponível, não sendo possível a obtenção de tais espectros. No espectro do complexo 50% $Dy^{3+}:50\%Gd^{3+}$ é possível observar que o perfil apresenta o aspecto em U característico de compostos de Gd^{3+} , mas com algumas modificações provenientes da influência da natureza magnética do íons Dy^{3+} (Figura 113).

Figura 113. Espectros de EPR para a composição 50%Dy³⁺:50Gd³⁺ em comparação com o espectro de EPR do complexo de Gd³⁺ puro e o valor da constante g para o complexo.



FONTE: Figura elaborada pela autora

V. CONCLUSÕES e PERSPECTIVAS

V. 1. Conclusões

De acordo com os resultados das análises elementar, titulométrica com edta e térmica, foi possível propor a fórmula molecular para os complexos apresentados, sendo verificadas as proporções $1\text{Ln}^{3+} : 5$ ligantes ou ainda $1\text{Ln}^{3+} : 4$ ligantes. Os dados de análise térmica mostram, em alguns casos, a presença de moléculas de água fracamente ligadas (águas de hidratação), uma vez que são eliminadas em temperaturas inferiores a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. O composto é estável até aproximadamente $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, a partir de quando observam-se picos de natureza exotérmica correspondentes à decomposição do complexo. O processo de degradação ocorre em sucessivas etapas com formação de óxido, sulfato ou oxissulfeto do lantanídeo correspondente, dependendo do caso.

Os resultados de DRX, em geral, estão de acordo com os resultados das análises estruturais e apontam composições com possível excesso de ligante não coordenado cristalizado junto à estrutura cristalina dos complexos.

À partir da espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, propõe-se que a coordenação dos ligantes ácido tiofeno 2-carboxílico aos metais nos complexos obtidos ocorre através do grupo carboxilato pelo modo bidentado. Fazendo um estudo mais detalhado dos espectros FTIR e comparando com as referências disponíveis na literatura, supõe-se que a coordenação possa ocorrer em ponte.

Nos espectros de reflectância difusa, há uma tendência geral nas séries do deslocamento para maiores comprimentos de onda das bandas largas observadas para as transições do ligantes, o que sugere a formação de um composto com maior conjugação, quando comparado com o ligante puro. Também, são observadas as transições intraconfiguracionais para os íons Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} , o que sugere que os íons absorvem parte da energia utilizada no processo.

Os resultados de fotoluminescência sugerem que, para a série de complexos de $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, existem pelo menos duas microssimetrias ao redor do íon emissor (uma vez que o íon Eu^{3+} é

conhecido como uma sonda estrutural), pois são observados perfis espectrais diferentes. Comparativamente, para as composições 100%, 50% e 25% (que apresentam o mesmo perfil de emissão), o complexo de composição 100% apresenta o menor tempo de decaimento do nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} , devido a supressão por concentração. O maior tempo foi observado para o complexo com 50% de Eu^{3+} . De acordo com os valores do parâmetro Ω_2 o composto com 25% de Eu^{3+} apresenta maior assimetria ao redor do íon emissor. O parâmetro Ω_4 também é maior para o complexo com composição 25% do íon emissor, que indica que entre os três compostos comparados na série, este apresenta maior rigidez e maior proximidade entre os íons emissores. Nos espectros de excitação da série de Gd^{3+}/Tb^{3+} verifica-se a presença da banda referente à transição $f-d$ em torno de 290 nm e que esta diminui com a adição de Gd^{3+} . Nos espectros de emissão não são observadas as bandas referentes às transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ devido às elevadas concentrações de Tb^{3+} , havendo a supressão pelo mecanismo de relaxação cruzada. Para os complexos da série de Eu^{3+}/Dy^{3+} , foi observado que os espectros de excitação mostram perfis diferentes dependendo do comprimento de onda de emissão utilizado. Quando a emissão é fixada na transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (575nm) do íon Dy^{3+} , observa-se o aparecimento das transições características do íon Dy^{3+} enquanto que, fixando o λ_{em} em 613 nm (transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+}), são observadas as transições características dos íons Eu^{3+} , indicando que não há transferência de energia direta entre os íons. Nesta série, há uma variação no tempo de decaimento do nível emissor, dependendo do comprimento de onda de excitação utilizado. Quando o $\lambda_{exc} = 300$ nm e $\lambda_{em} = 612$ nm, observa-se a diminuição dos tempos de decaimento com o aumento da concentração do íon Eu^{3+} . Quando as condições de coleta de dados são fixadas em $\lambda_{exc} = 394$ nm e $\lambda_{em} = 612$ nm, verifica-se o oposto do que foi observado anteriormente. No primeiro caso, isto pode ser devido ao aumento da possibilidade de sítios emissores que podem ter a energia transferida desde o ligante, já que a excitação está fixada neste. Já no segundo caso, o aumento no tempo de decaimento do nível emissor pode ocorrer pela transferência de energia entre íons emissores. Nos espectros de excitação

da série de $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, observa-se que as transições dos íons Tb^{3+} e Dy^{3+} se misturam, tornando-se difícil distinguir entre um íon e outro. Os espectros de emissão apresentam algumas peculiaridades na região entre 560 - 605 nm, onde pode-se observar a variação de intensidade da transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ dependendo da relação de concentração entre os íons. Nas curvas de decaimento do nível emissor para esta série, observa-se um aumento no tempo de decaimento com o aumento da concentração de íon Tb^{3+} . Para a série de compostos de $\text{Gd}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, observa-se as transições características do íon Dy^{3+} , além da banda larga referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante no espectro de excitação. A banda referente à transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$, se faz menos intensa à medida que a concentração de íon Dy^{3+} diminui. Nas curvas de decaimento do nível emissor dos compostos, observa-se a tendência de aumentar o tempo de emissão com o aumento da concentração de íons Dy^{3+} .

Os estudos da influência da radiação ionizante sobre a emissão dos complexos da série de $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ mostram que há maior perda da intensidade de emissão quando há 100% de Eu^{3+} . Isto pode estar associado ao fato de que o íon Eu^{3+} , neste caso, atua tanto como íon sensibilizador da radiação ionizante quanto como emissor de luz. Nos compostos com 50% e 25% de Eu^{3+} , inicialmente há um ganho para então haver a perda na intensidade de emissão. Para a série de $\text{Gd}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ nota-se que quanto menor a quantidade de íon Tb^{3+} , menor é a influência de radiação ionizante na intensidade de emissão. Para as séries de $\text{Ln}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, só foi feito o estudo da influência da radiação ionizante sobre a intensidade de emissão quando $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, pois nos demais casos, foi verificada uma alta relação sinal/ruído, inviabilizando a realização das medidas. Para a série $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ foi verificado que, quanto maior a concentração de íons Eu^{3+} no complexo, maior a intensidade de emissão da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e maior a perda da intensidade de emissão, podendo isto estar associado à presença do íon Eu^{3+} na superfície do complexo. Finalmente, os perfis de emissão para ambas as séries dos complexos não sofreram mudanças significativas durante a

exposição a longos períodos de irradiação, mostrando a estabilidade dos complexos frente a radiação ionizante.

As medidas magnéticas de PPMS mostram que o complexo de európio trivalente é fracamente paramagnético, sendo o complexo de disprósio aquele com propriedades magnéticas mais proeminentes, seguido do complexo de térbio e gadolínio (ordem decrescente), conforme já esperado e de acordo com a Tabela 17. As medidas de VSM para a série de $\text{Eu}^{3+} / \text{Gd}^{3+}$ mostraram que, quanto maior a concentração do íons Gd^{3+} , maior a susceptibilidade magnética do composto, enquanto que para a série $\text{Tb}^{3+} / \text{Gd}^{3+}$ foi observada a tendência oposta: quanto menor a concentração de íon Gd^{3+} , maior a susceptibilidade magnética ao longo da série. De maneira geral, nas séries $\text{Ln}^{3+} / \text{Dy}^{3+}$, há um acréscimo do valor de susceptibilidade magnética com o aumento da concentração do íons Dy^{3+} , como já esperado.

Pelos estudos de EPR do pó para a série de $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ foi possível observar sinal apenas para os complexos mistos e monometálico de Gd^{3+} . Foi observado que o aumento da concentração do íon Gd^{3+} na composição dos complexos heterobilantanídicos, fez com que houvesse uma aproximação no perfil dos espectros dos complexos heterobimetálicos com relação ao espectro do complexo de Gd^{3+} . O mesmo foi observado para a série de complexos $\text{Tb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$. Os espectros de EPR de alguns complexos desta última série permitiram propor que a interação da radiação com os cristais varia de acordo com a posição do cristal (paralelo ou perpendicular à radiação) e também varia com o ângulo formado entre a face do cristal com a radiação, o que sugere que os monocristais são ortorrômbicos. Para as séries de $\text{Dy}^{3+}:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}$, Gd e Tb), não foi possível observar sinal, pois a relaxação deste íons é muito rápida à temperatura ambiente, inviabilizando a detecção do sinal.

V. 2. Perspectivas

Os resultados obtidos no presente trabalho mostraram que o ácido tiofeno -2-carboxílico tem grande potencial para atuar como antena em complexos luminescentes, além de ser um ligante que favorece a obtenção de complexos poliméricos mistos heterobimetálicos com íons lantanídeos. Partindo das propriedades fotoluminescentes e magnéticas dos complexos puros e heterobimetálicos apresentados neste trabalho, podem-se sugerir as seguintes etapas como propostas de trabalhos futuros:

- Investigar a possibilidade de obtenção de dispositivos eletroluminescentes dos complexos aqui apresentados;

- Realizar medidas magnéticas dos complexos que não foram investigados neste trabalho;

- Investigar o comportamento espectroscópico dos complexos quando aplicado campo magnético externo à baixa temperatura;

- Divulgar os resultados obtidos à partir da redação e publicação de artigos científicos em revistas correlatas.

REFERÊNCIAS

- AHMED, S. N. **Physics and engineering of radiation detection**. San Diego: Elsevier, 2007. 746 p.
- BENELLI, C. et al. Structure and magnetic properties of linear-chain complexes of rare-earth ions (gadolinium, europium) with nitronyl nitroxides. **Inorganic Chemistry**, v. 28, n. 2, p. 275-280, Jan. 1989.
- BERNOT, K. et al. Magnetic anisotropy of dysprosium(III) in a low-symmetry environment: a theoretical and experimental investigation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 15, p. 5573-5579, Apr. 2009.
- BIJU, S. et al. Dual emission from stoichiometrically mixed lanthanide complexes of 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolonate and 2,2'-bipyridine. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 10, p. 1425-1432, Dec. 2009.
- BUNZLI, J. C. G.; FROIDEVAUX, P.; HARROWFIELD, J. M. Complexes of lanthanoid salts with macrocyclic ligands. Photophysical properties of lanthanide dinuclear complexes with p-tert-butylcalix[8]arene. **Inorganic Chemistry**, v. 32, n. 15, p. 3306-3311, July 1993.
- CAGNIN, F.; DAVOLOS, M. R.; CASTELLANO, E. E. A polymeric europium complex with the ligand thiophene-2-carboxylic acid: synthesis, structural and spectroscopic characterization. **Polyhedron**, v. 67, p. 65-72, Jan. 2014.
- CARAVAN, P. Strategies for increasing the sensitivity of gadolinium based MRI contrast agents. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 6, p. 512-23, June 2006.
- CARAVAN, P. et al. Gadolinium(III) Chelates as MRI contrast agents: structure, dynamics, and applications. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 9, p. 2293-2352, Sept. 1999.
- CARLIN, R. L. **Magnetochemistry**. Berlin: Springer, 1986. 328 p.
- CARLOS, L. D. et al. Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: a bet on the future. **Advanced Materials**, v. 21, n. 5, p. 509-534, Feb. 2009.
- CEBIM, M. A. et al. Sistema para realização de medidas de luminescência com excitação por raios X. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 1057-1062, fev. 2011.
- CHELEBAEVA, E. et al. Bifunctional mixed-lanthanide cyano-bridged coordination polymers $\text{Ln}(0.5)\text{Ln}'(0.5)(\text{H}_2\text{O})_5[\text{W}(\text{CN})_8]$ ($\text{Ln}/\text{Ln}' = \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$). **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 16, p. 9005-9016, 20 Aug. 2012.
- CHELEBAEVA, E. et al. Luminescent and magnetic cyano-bridged coordination polymers containing 4d-4f ions: toward multifunctional materials. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 13, p. 5983-5995, 6 July 2009.

CHOI, C-L. et al. Quantifying enhanced photoluminescence in mixed-lanthanide carboxylate polymers: sensitization versus reduction of self-quenching. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 24, p. 8547, May 2011.

CORONADO, E. Layered molecule-based magnets formed by decamethylmetallocenium cations and two-dimensional bimetallic complexes [MII^{III}Ru^{III}(ox)₃](MII=Mn, Fe, Co, Cu and Zn; OX=oxalate). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 159, n. 2, p. 391-402, July 2001.

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

CULLITY, B. D. S. S. **Elements of X-ray diffraction**. Upper Sade River: Prentice Hall, 2001. 664 p.

D'ALÉO, A. et al. Charge transfer excited states sensitization of lanthanide emitting from the visible to the near-infra-red. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, n. 15/16, p. 1604-1620, Aug. 2012.

DAI, P-L. et al. Synthesis and luminescence properties of YInGe₂O₇ phosphors activated by dysprosium ions. **Optical Materials**, v. 32, n. 2, p. 392-397, Dec. 2009.

DEACON, G. B. P. R. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 33, p. 227-250, Oct. 1980.

DE LILL, D. T.; DE BETTENCOURT-DIAS, A.; CAHILL, C. L. Exploring lanthanide luminescence in metal-organic frameworks: synthesis, structure, and guest-sensitized luminescence of a mixed europium/terbium-adipate framework and a terbium-adipate framework. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 10, p. 3960-3965, May 2007.

DE SÁ, G. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 165-195, Jan. 2000.

DUNBAR, T. D. et al. Electron paramagnetic resonance investigations of lanthanide-doped barium titanate: dopant site occupancy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 3, p. 908-917, Jan. 2004.

FENG, J.; ZHANG, H. Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: a review. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 1, p. 387-410, 7 Jan. 2013.

GAWRYSZEWSKA, P.; SOKOLNICKI, J.; LEGENDZIEWICZ, J. Photophysics and structure of selected lanthanide compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, n. 21/22, p. 2489-2509, Nov. 2005.

GSCHNEIDNER, K. A. Jr.; BUNZLI, J-C. G.; PECHARSKY, V. (Ed.). **Handbook on the physics and chemistry of rare earths: optical spectroscopy**. Amsterdam: Elsevier, 2007. v. 37. 511 p.

HABIB, F. et al. The use of magnetic dilution to elucidate the slow magnetic relaxation effects of a Dy₂ single-molecule magnet. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 23, p. 8830-8833, June 2011.

HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. (Ed.). **Lanthanide luminescence**. Heidelberg: Springer, 2011. v. 7, 398 p.

HUHEEY, J. **Inorganic chemistry**: principles of structure and reactivity. 4th ed. Toronto: Dorling Kindersley, 2008. 826 p.

KAHN, O. **Molecular magnetism**. New York: VCH, 1993. 380 p.

KIM, P-S. G. et al. Soft X-ray excited optical luminescence studies of gold(I) complex with diphosphine and 4,4'-bipyridyl ligands. **Journal of Luminescence**, v. 105, n. 1, p. 21-26, Sept. 2003.

KIM, P-S. G. et al. X-ray-excited optical luminescence (XEOL) and X-ray absorption fine structures (XAFS) studies of gold(I) complexes with diphosphine and bipyridine ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 3, p. 949-957, Feb. 2007.

KING, R. B. Chemical applications of topology and group theory. III. Relative interligand repulsions of coordination polyhedra. **Journal of the American Chemical Society**, v. 92, n. 22, p. 6455–6460, Nov. 1970.

KITAI, A. (Ed.). **Luminescent materials and applications**. Chichester: John Wiley & Sons, 2008. 278 p.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 8th ed. New York: John Wiley & Sons, 2005. 704 p.

KODAIRA, C. A. et al. Photoluminescence behavior of the Sm^{3+} and Tb^{3+} ions doped into the $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ matrix prepared by the Pechini and ceramic methods. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 6, p. 890-896, Dec. 2004.

LAKSHMINARAYANA, G. et al. Photoluminescence of Sm^{3+} , Dy^{3+} , and Tm^{3+} -doped transparent glass ceramics containing CaF_2 nanocrystals. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, n. 52/54, p. 2668-2673, Dec. 2009a.

LAKSHMINARAYANA, G. et al. Spectral analysis of Pr^{3+} -, Sm^{3+} - and Dy^{3+} -doped transparent GeO-BaO-TiO_2 glass ceramics. **Journal of Luminescence**, v. 129, n. 1, p. 59-68, Jan. 2009b.

LATVA, M. et al. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. **Journal of Luminescence**, v. 75, n. 2, p. 149-169, Sept. 1997.

LEE, J. D. **Concise inorganic chemistry**. 5th ed. New Delhi: Wiley, 2008. 1068 p.

LEIGH, G. J. (Ed.). **Nomenclature of inorganic chemistry**: IUPAC Recommendations. Oxford: Blackwell Scientific, 1990.

LI, Y. Q. et al. Photoluminescence properties of rare-earth activated $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 487, n. 1/2, p. 28-33, Nov. 2009.

- LIU, G. K. et al. Analysis of f-element multiphonon vibronic spectra. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 374, n. 1/2, p. 240-244, July 2004.
- MALTA, O. L. A simple overlap model in lanthanide crystal-field theory. **Chemical Physics Letters**, v. 87, n. 1, p. 27-29, Mar. 1982.
- MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 889-895, dez. 2003.
- MALTA, O. L. et al. Intensity parameters of 4f-4f transitions in the Eu(dipivaloylmethanate)₃ 1, 10-phenanthroline complex. **Journal of Luminescence**, v. 69, n. 2, p. 77-84, Sept. 1996.
- MARQUES, L. F. et al. Terbium(III) and dysprosium(III) 8-connected 3D networks containing 2,5-thiophenedicarboxylate anion: crystal structures and photoluminescence studies. **Polyhedron**, v. 38, n. 1, p. 149-156, May 2012.
- MARTINS T. S.; ISOLANI, P. C. Terras Raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, fev. 2005.
- NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic compounds**. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 1997. 2 v.
- NIKL, M.; LAGUTA, V. V.; VEDDA, A. Complex oxide scintillators: material defects and scintillation performance. **Physica Status Solidi B**, v. 245, n. 9, p. 1701-1722, Sept. 2008.
- 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.
- PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533-539, Nov. 1963.
- PEURRUNG, A. Materials science for nuclear detection. **Materials Today**, v. 11, n. 3, p. 50-54, Mar. 2008.
- PINTACUDA, G. et al. NMR structure determination of protein-ligand complexes by lanthanide labeling. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, n. 3, p. 206-12, Mar. 2007.
- POP, L.; BOSCA, M.; CULEA, E. Spectroscopic and magnetic behavior of Gd and Nd ions in lead-germanate glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 525, p. 58-62, June 2012.
- RAMYA, A. R. et al. Highly luminescent and thermally stable lanthanide coordination polymers designed from 4-(dipyridin-2-yl)aminobenzoate: efficient energy transfer from Tb³⁺ to Eu³⁺ in a mixed lanthanide coordination compound. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 16, p. 8818-8826, Aug. 2012.
- RAO, X. et al. A highly sensitive mixed lanthanide metal-organic framework self-calibrated luminescent thermometer. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 41, p. 15559-15564, Oct. 2013.

RINEHART, J. D. et al. Strong exchange and magnetic blocking in N_2^{3-} -radical-bridged lanthanide complexes. **Nature Chemistry**, v. 3, n. 7, p. 538-542, July 2011.

RODRIGUES, M. O. et al. $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ energy transfer in mixed-lanthanide-organic frameworks. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 37, p. 19951-19957, Sept. 2012.

RONDA, C. (Ed.). **Luminescence from theory to applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 260 p.

SÁ FERREIRA, R. A. et al. A theoretical interpretation of the abnormal $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ intensity based on the Eu^{3+} local coordination in the $Na_9[EuW_{10}O_{36}] \cdot 14H_2O$ polyoxometalate. **Journal of Luminescence**, v. 121, n. 2, p. 561-567, Dec. 2006.

SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; LEHN, J-M. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 123, n. 1/2, p. 201-228, Feb. 1993.

SESSOLI, R.; POWELL, A. K. Strategies towards single molecule magnets based on lanthanide ions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, n. 19/20, p. 2328-2341, Oct. 2009.

SHUVAEV, S. et al. Lanthanide complexes with aromatic o-phosphorylated ligands: synthesis, structure elucidation and photophysical properties. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 8, p. 3121-3136, Jan. 2014.

SILVA, A. A. da; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Excitation mechanisms and effects of dopant concentration in $Gd_2O_3:S:Tb^{3+}$ phosphor. **Journal of Luminescence**, v. 128, n. 7, p. 1165-1168, July 2008.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts**. 3rd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2004. 366 p.

SOLÉ, J. G.; BAUSÁ, L. E.; JAQUE, D. **An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids**. Chichester: John Wiley & Sons, 2005. 283 p.

SORACE, L.; BENELLI, C.; GATTESCHI, D. Lanthanides in molecular magnetism: old tools in a new field. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 6, p. 3092-3104, June 2011.

SOUZA, A. P. et al. Photoluminescence study of new lanthanide complexes with benzeneseleninic acids. **Journal of Luminescence**, v. 130, n. 1, p. 181-189, Jan. 2010.

STEWART, J. J. P. MOPAC - a semiempirical molecular-orbital program. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, v. 4, n. 1, p. 1-45, 1990. Special issue.

STEWART, J. J. P. **MOPAC 93.00**: manual. Tokyo: Fujitsu, 1993.

TEOTONIO, E. E. S. et al. Preparation, crystal structure and optical spectroscopy of the rare earth complexes ($RE^{3+} = Sm, Eu, Gd$ and Tb) with 2-thiopheneacetate anion. **Journal of Molecular Structure**, v. 751, n. 1/3, p. 85-94, Sept. 2005.

TEOTONIO, E. E. S. et al. Synthesis, crystalline structure and photoluminescence investigations of the new trivalent rare earth complexes (Sm^{3+} , Eu^{3+} and Tb^{3+}) containing 2-thiophenecarboxylate as sensitizer. **Inorganica Chimica Acta**, v. 357, n. 2, p. 451-460, Jan. 2004.

TURNER, J. E. **Atoms, radiation, and radiation protection**. Weinheim: Wiley-VCH 2007. 585 p.

UPADHYAY, A. et al. Synthesis and characterization of 3d and 4f metal complexes of Schiff base ligands. **Polyhedron**, v. 66, p. 87-96, Mar. 2013.

VOGLER, A.; KUNKELY, H. Excited state properties of lanthanide complexes: beyond ff states. **Inorganica Chimica Acta**, v. 359, n. 12, p. 4130-4138, Sept. 2006.

WEISSMAN, S. I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium. **The Journal of Chemical Physics**, v. 10, n. 4, p. 214-217, Dec. 1942.

WENDLANDT, W. **Thermal analysis**. 3rd ed. New York: Wiley-Interscience, 1986. p. 832.

ZHANG, H. et al. Full-colour fluorescent materials based on mixed-lanthanide(iii) metal–organic complexes with high-efficiency white light emission. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 5, p. 888-891, Nov. 2013a.

ZHANG, H. et al. Two new dysprosium-organic frameworks containing rigid dicarboxylate ligands: synthesis and effect of solvents on the luminescent properties. **Journal of Luminescence**, v. 143, p. 611-618, Nov. 2013b.

ZOLIN, V. F. Spectroscopy of related series of Eu and Tb carboxylates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 380, n. 1/2, p. 101-106, Oct. 2004.