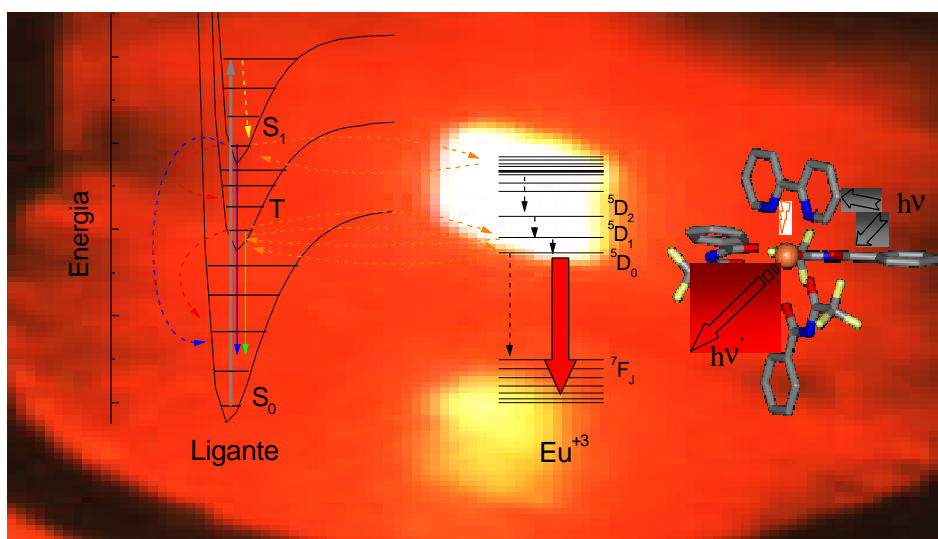




UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DESIGN DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS: CONVERSORES MOLECULARES DE LUZ.



WAGNER DE MENDONÇA FAUSTINO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

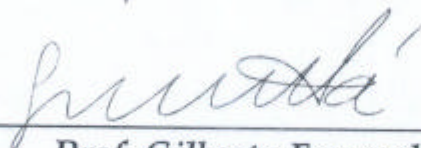
ORIENTADOR: Gilberto Fernandes de Sá.

CO-ORIENTADORES: Alfredo Mayall Simas
Oscar Manoel Loureiro Malta
Friedrich Wilhelm Joachin Deminitz

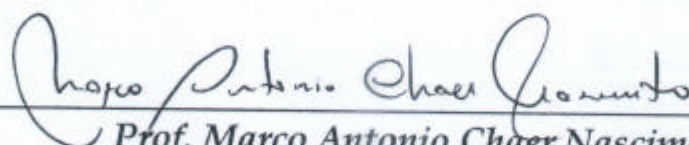
Maio de 2001

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Ciências.

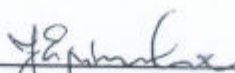
Aprovada:



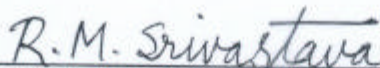
Prof. Gilberto Fernandes de Sá
Departamento de Química Fundamental - UFPE
(Orientador)



Prof. Marco Antonio Chaer Nascimento
Departamento de Físico-Química - UFRJ



Prof. José Geraldo de Paiva Espínola
Departamento de Química - UFPB



Prof. Rajendra Mohan Srivastava
Departamento de Química Fundamental - UFPE

**Design de Compostos de Coordenação com Íons Lantanídeos:
Conversores Moleculares de Luz**

por

Wagner de Mendonça Faustino

Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Recife - PE - Brasil
10 de Maio de 2001

Dedico ao meu amado filho Iohan Lucas

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me iluminar todos os dias.

Aos meus pais, pelo esforço que sempre tiveram para me educar.

Ao professor Gilberto Fernandes de Sá, pela orientação, amizade e incentivo.

Ao professor Alfredo Simas, pelo incentivo e, principalmente, pelos valiosos ensinamentos transmitidos na área de química quântica.

Ao professor Oscar Malta, pelos tão valiosos ensinamentos nas áreas de espectroscopia atômica e molecular.

Ao professor Joaquim Demnitz, pela dedicação, incentivo e pelos valiosos ensinamentos transmitidos no laboratório.

Ao professor Dimmitri Petrov pela ajuda com as medidas de tempo de vida e pelos valiosos ensinamentos transmitidos em óptica.

A todos os professores do DQF, especialmente, aos professores Mohan, Benício e Ricardo Longo, pelos valiosos ensinamentos.

A todos os meus colegas do laboratório (ELS-BSTR): Emerson, Carlos, Rosanne, Tânia, Ronaldo, Ivoneide, Edvan, Expedito, Junior, Claudia, Suzana, Mônica e Kelly.

A todos os colegas do laboratório de Química teórica e Computacional: Silmar, Elizete, Antenor, Sidney, Marcelo e, especialmente, aos amigos Gerd e Hélcio, pela ajuda, pelo incentivo e pelas tão valiosas discussões.

A todos os meus amigos do DQF: Ana Paula, Bruno (LTF), Ayron, Clécio, Cristiana, Eduardo, Elisângela, Gilmara, Glória, Idália, Israel, Jayme, Joselice, Maryene, Patrícia Lima, Paula Tereza, Ricardo Lima, Rodrigo, Ronaldo, Sidney, Virginia, Wallace e a todos os outros que não foram citados aqui.

Aos professores Marco Antônio Chaer, Mohan e José Geraldo, pelas correções e sugestões para esta dissertação.

Aos funcionários da central analítica, Ricardo, Eliete, Erida e Juliana.

A todos os funcionários do departamento, Deyse, Marta, Dyrse e Maurílio.

Às bibliotecárias Ana e Joana pelo apoio.

A Juliana, pelo incentivo e apoio em todos os momentos.

Ao CNPq, pela bolsa fornecida.

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	iii
OBJETIVOS.....	v
1-INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - OS ÍONS LANTANÍDEOS.....	1
1.1.1- Estrutura Eletrônica dos Íons Lantanídeos.....	2
1.1.2 - Íons lantanídeos sob influência de campos ligantes.....	6
1.1.3 - Taxas das transições radiativas nos íons lantanídeos coordenados.....	10
1.2 - DISPOSITIVOS MOLECULARES CONVERSORES DE LUZ BASEADOS EM COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS.....	13
1.3 - MODELAGEM E DESIGN DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS PARA APLICAÇÕES COMO DMCLs.....	14
1.3.1 - Otimização de Geometrias.....	15
1.3.2 - Estrutura eletrônica das antenas.....	16
1.3.3 - Cálculo das Taxas de Transferência de Energia.....	16
1.3.4 - Análise populacional e estimativa teórica para o rendimento quântico nos DMCLs.....	18
1.4 - N-ACIL-BENZAMIDATOS E N-ACIL-2-AMINOPIRIDINATOS COMO LIGANTES.....	19
1.4.1 - N-acil-benzamidas e N-acil-benzamidatos.....	19
1.4.2 - N-acil-2-aminopiridinas e N-acil-2-aminopiridinatos.....	21
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	23
2- CÁLCULO DAS DISTÂNCIAS ENTRE NÍVEIS DOADORES E RECEPTORES DE ENERGIA EM DISPOSITIVOS MOLECULARES CONVERSORES DE LUZ (DMCLs) DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS.....	26
2.1 - FORMALISMO PARA O CÁLCULO DAS POSIÇÕES DOS ESTADOS DOADORES OU RECEPTORES DE ENERGIA EM DMCLs DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS.....	27
2.2 - METODOLOGIA PARA O CÁLCULO DAS DISTÂNCIAS ENTRE ESTADOS DOADORES OU RECEPTORES DE ENERGIA DAS ANTENAS E O ÍON CENTRAL EM DMCLs DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM LANTANÍDEOS.....	36
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	39
3 - DESIGN DE COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS COM N-ACIL-BENZAMIDATOS E N-ACIL-2-AMINOPIRIDINATOS PARA APLICAÇÕES COMO DMCLs.....	40
3.1-MODELAGEM DAS N-ACIL-BENZAMIDAS E N-ACIL-2-AMINOPIRIDINAS.....	40
3.2 - DESIGN DOS COMPLEXOS.....	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

4- SÍNTESE DOS COMPOSTOS.....	81
4.1 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81
4.1.1 - Síntese dos ligantes.....	81
4.1.2 - Síntese dos complexos.....	102
4.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	103
4.2.1 - Materiais e métodos.....	103
4.2.2 - Síntese dos compostos.....	104
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	108
5 - ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS: INSTRUMENTAÇÃO, MEDIDAS E COMPARAÇÃO ENTRE TEORIA E EXPERIMENTO.....	109
5.1 - ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE ABSORÇÃO.....	109
5.2 - ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE EMISSÃO.....	125
5.3 - DETERMINAÇÃO DOS TEMPOS DE VIDA DOS ESTADOS EXCITADOS.....	145
5.4 - DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA E ESTIMATIVAS PARA O RENDIMENTO QUÂNTICO DOS COMPLEXOS DE Eu ⁺³ EM SOLUÇÃO.....	152
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	158
6 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	160
6.1 - CONCLUSÕES.....	160
6.2 - PERSPECTIVAS.....	163

RESUMO

Wagner de Mendonça Faustino, “Design de compostos de coordenação com íons lantanídeos: conversores moleculares de luz”, dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, maio de 2001.

Este trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento de novos compostos de coordenação com íons lanatanídeos que possam atuar como dispositivos moleculares conversores de luz, DMCLs. Com este fim, usou-se a química teórica e a química computacional como ferramentas importantes no levantamento de informações acerca da estrutura eletrônica e da fotofísica envolvida no processo de conversão de energia nos DMCLs projetados.

Foram projetados compostos de fórmulas gerais $\text{Eu(L)}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e $\text{Eu(L)}_3\text{bipy}$, onde L corresponde a ligantes aniônicos derivados de *N*-acilbenzamidas ou *N*-2acilaminopiridinas e bipy corresponde à bipyridina. A prévia escolha destes ligantes baseou-se no fato de os mesmos se assemelharem a eficientes “antenas”, como β -dicetonatos e picolinatos. Os *N*-acilbenzamidatos utilizados nos complexos projetados foram o *N*-acetilbenzamidato, *N*-trifluoroacetilbenzamidato, *N*-benzoilbenzamidato e o *N*-dodecanoilbenzamidato; enquanto os *N*-2acilaminopiridinos foram o *N*-2acetilaminopiridinato, *N*-2trifluoroacetilaminopiridinato, *N*-2benzoilaminopiridinato e o *N*-2dodecanoilaminopiridinato. No *design* dos complexos empregou-se o método SMLC para otimização das geometrias e o método INDO/S-CI para determinação da estrutura eletrônica de seus componentes absorvedores. Admitiu-se, para o íon coordenado, a estrutura eletrônica do íon livre no acoplamento intermediário.

Determinaram-se as taxas de decaimento radiativo dos níveis emissores dos complexos projetados, usando a teoria de Judd-Ofelt, admitindo o modelo de recobrimento simples para o cálculo dos parâmetros de intensidades, Ω . Este modelo também foi adotado no cálculo das taxas de transferência de energia ligante-Eu⁺³ nos complexos. Estas taxas possuem uma dependência com as distâncias entre os estados doadores e receptores de energia dos ligantes e do íon central. No presente trabalho, foi deduzida uma expressão analítica para o cálculo destas distâncias, assim como sugerida uma metodologia para o cálculo das mesmas, baseada na expressão.

As taxas de decaimento radiativo e as de transferência de energia foram empregadas nas estimativas teóricas dos rendimentos quânticos dos complexos projetados. Os rendimentos previstos para o nível 5D_0 nos complexos bipyridínicos com os ligantes *N*-trifluoroacetil-benzamidato, *N*-benzoil-benzamidato, *N*-2trifluoroacetilaminopiridinato e *N*-2benzoilaminopiridinato foram bastante satisfatórios, sendo da mesma ordem que os previstos para complexos, conhecidos, de lantanídeos com β -dicetonatos, altamente luminescentes.

Foram sintetizados e caracterizados neste trabalho, os compostos *N*-acetilbenzamida, *N*-dodecanoilbenzamida, *N*-2acetilaminopiridina, *N*-2trifluoroacetilaminopiridina, *N*-2benzoilaminopiridina e *N*-2dodecanoilaminopiridina, cujos ânions haviam sido usados nos *designs* dos complexos. Com estes compostos, foram sintetizados complexos de Eu^{+3} , Gd^{+3} e Tb^{+3} , em solução etanólica, os quais não foram isolados. Com todos os compostos sintetizados, foram feitos estudos espectroscópicos, via espectroscopia eletrônica de absorção, de emissão e medidas de tempo de vida dos estados excitados, buscando sempre correlacionar teoria e experimento. Com os resultados destes estudos foi possível, finalmente, fazer uma estimativa para os níveis de energia, taxas de transferência e rendimentos quânticos para os complexos em solução. Os rendimentos quânticos estimados foram bastantes satisfatórios, principalmente o do complexo de Eu^{+3} com *N*-2benzoilaminopiridinatos, a ponto de motivar a síntese dos compostos a que se referem. Estes resultados reforçam a idéia de que os compostos de coordenação projetados no presente trabalho podem ser bastante promissores como dispositivos moleculares conversores de luz.

ABSTRACT

Wagner de Mendonça Faustino, “Design de compostos de coordenação com íons lantanídeos: conversores moleculares de luz”, master’s dissertation, Universidade Federal de Pernambuco, may of 2001.

This work had as main objective the development of new coordination compounds with lanthanides ions that can act as light conversion molecular devices, DMCLs. With this purpose, we have used the theoretical and the computational chemistry as important tools for we obtain information concerning the electronic structure and of the photophysics involved in the energy conversion process into projected DMCLs.

We projected compounds of general form $\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ and $\text{Eu}(\text{L})_3\text{bipy}$, where L corresponds to the anionic ligands derived of *N*-acylbenzamides or *N*-2acilaminopyridines and bipy is the bipyridine. The previous choice of these ligands was based on the fact of the same ones resemble efficient " antennas " as *b*-diketonates and picolines. The *N*-acylbenzamides used in the designed complexes was *N*-acetylbenzamidate, *N*-trifluoroacetylbenzamidate, *N*-benzoylbenzamidate and *N*-dodecanoylbenzamidate. The *N*-2acilaminopyridines used in the designed complexes was *N*-2acetylaminopyridinate, *N*-2trifluoroacetylaminopyridinate, *N*-2benzoylaminopyridinate and the *N*-2dodecanoylaminopyridinate. The SMLC method was used in the design of the complexes for the geometries optimization and the INDO/S-CI method was used for determination of the electronic structure of the its absorber components. The coordinated ion was treated as a free ion in the intermediate coupling scheme.

The radiative transition rates of emission levels in the designed complexes was determined using the Judd-Ofelt theory, admitting the simple overlap model for the calculation of the intensity parameters, Ω . This model was also adopted in the calculation of the ligand- Eu^{+3} energy transfer rates in the complexes. These rates possess a distance dependence between the energy donor and the energy acceptor states of the ligands and of the central ion. In the present work, was deduced an analytic expression for the calculation of these distances, as well as having suggested a methodology for the calculation of the same ones, based on the deduced expression.

The radiative transition rates and the energy transfer rates were used in the theoretical determination of the quantum yield of the projected complexes. The quantum yield calculated for the 5D_0 level in the bipyridinic complex with *N*-trifluoroacetylbenzamidate, *N*-benzoylbenzamidate, *N*-2trifluoroacetylaminopyridinate and *N*-2benzoilaminopyridinate as ligands were quite satisfactory, being of the same order that the calculated for known lanthanide ions complexes with **b**-diketonates highly luminescent.

Was synthesized and characterized, in this work, the *N*-acetylbenzamide, *N*-dodecanoylbenzamide, *N*-2acetylaminopyridine, *N*-2trifluoroacetylaminopyridine, *N*-2benzoylaminopyridine and *N*-2dodecanoylaminopyridine compounds whose anions had been used in the designs of the complexes. With these compounds were synthesized Eu^{3+} , Gd^{3+} and Tb^{3+} complexes in ethanolic, which were not isolated. With all synthesized compounds, were made spectroscopic studies, via absorption and emission electronic spectroscopy and excited states lifetime measures, always looking to correlate theory and experiment. With the results of these studies was possible, finally, to do an estimative for the energy levels, energy transfer rates and quantum yields for the complexes in solution. The determined quantum yield were plenty satisfactory, mainly the one of the complex of Eu^{+3} with *N*-2benzoilaminopiridinate, being motived the synthesis of the compounds the one that refers. These results reinforce the idea that the coordination compounds designed in the present work can be quite promising as light conversion molecular devices.

OBJETIVOS

Neste trabalho objetivou-se o desenvolvimento de conversores moleculares de luz a partir de compostos de coordenação com íons lantanídeos. Este desenvolvimento envolve as etapas de definição e escolha dos componentes absorvedores e emissores, investigação teórica de suas estruturas eletrônicas e propriedades fotofísicas, *design* dos compostos para maximizar o rendimento quântico de emissão, definição de rotas viáveis para as suas sínteses e, finalmente, a execução das mesmas. Neste contexto, buscou-se projetar complexos de Eu^{+3} e Tb^{+3} tendo como componentes absorvedores ligantes aniônicos derivados de *N*-acilbenzamidás e *N*-2acilaminopiridinas, desenvolver as sínteses dos mesmos e avaliar por métodos teóricos e experimentais as potenciais aplicações dos mesmos como dispositivos moleculares conversores de luz.

CAPÍTULO 1

1- INTRODUÇÃO.

1.1 - OS ÍONS LANTANÍDEOS.

Há muitas décadas as propriedades magnéticas e ópticas dos metais de transição interna têm despertado o interesse de diversos grupos de pesquisa no mundo inteiro. Nesta classe de elementos, sem dúvidas, os mais estudados são os lantanídeos, principalmente no estado de oxidação (III). O interesse nestes íons reside principalmente na aplicação dos mesmos em óptica, como por exemplo em lasers, fósforos e dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs), os quais, na atualidade, encontram importantes aplicações nas áreas de compostos bioinorgânicos fotosensíveis, dispositivos eletroluminescentes e de fluoroimunoensaios^[1-4].

Os lantanídeos constituem a série dos elementos químicos com números atômicos compreendidos entre 57 e 71. Estes elementos se caracterizam pela subcamada 4f parcialmente completa a qual é fortemente blindada da interação com a sua vizinhança química pelas subcamadas preenchidas mais externas 5s² e 5p⁶. Os íons trivalentes destes elementos, que são os mais estáveis, possuem a configuração fundamental [Xe]4f^N. A esta configuração correspondem as propriedades magnéticas e ópticas mais interessantes destes íons. Na literatura estão disponíveis muitas informações acerca das propriedades espectroscópicas destes elementos. Como livros clássicos na área, pode-se recomendar os de Wybourne^[5] e Diecke^[6].

O primeiro passo para o entendimento dos níveis de energia dos íons lantanídeos em cristais foi dado por Bethe^[7] que descreveu a influência de um campo cristalino, através de um modelo de cargas pontuais sobre as subcamadas d e f. Estes íons apresentam nos seus espectros de absorção e emissão bandas fracas e estreitas que foram pela primeira vez atribuídas às transições entre níveis oriundos da subcamada 4f^N por Van Vleck^[8]. Um grande impulso no estudo dos níveis de energia oriundos desta subcamada e das transições entre estes ocorreu depois do desenvolvimento dos métodos de Racah^[9] em quatro publicações intituladas *Theory Of Complex Spectra*. Aplicando estes métodos, Judd^[10] e Ofelt^[11] desenvolveram o formalismo mais importante na teoria das intensidades das transições 4f-4f, descrevendo as mesmas a partir do mecanismo de dipolo elétrico forçado.

1.1.1- Estrutura Eletrônica dos Íons Lantanídeos.

Soluções analíticas exatas para a equação de Schrödinger não são possíveis para sistemas atômicos ou moleculares com mais de um elétron. A aproximação mais comumente usada para átomos multieletrônicos é a aproximação do campo central na qual assume-se que cada elétron move-se independentemente dos demais num potencial esferossimétrico que corresponde à soma do potencial atrativo do núcleo com o potencial repulsivo médio dos demais elétrons. Sendo assim, o hamiltoniano do campo central H_{cc} pode ser escrito como:

$$H_{cc} = \sum_i \left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + U(r_i) \right] \quad (1.1)$$

onde \hbar é a constante de Planck-Dirac, Δ_i é o operador laplaciano atuando nas coordenadas do elétron i , m_e é a massa do elétron e $U(r_i)$ é o potencial do campo central no qual o elétron i , de coordenada radial r_i , se movimenta. A equação de Schrödinger para o campo central pode ser resolvida de forma autoconsistente^[12] e seus autovetores podem ser aproximados por produtos de funções monoelétrônicas semelhantes às hidrogenóides^[13], as quais são descritas pelo conjunto de números quânticos (n, l, m_l) e podem ser representadas por \mathbf{j}_{nlm_l} . Assim como as funções de onda hidrogenóides, estas funções são dadas por produtos de uma função radial que depende dos números quânticos n e l , $R_{n,l}(r)$, e os harmônicos esféricos $Y_{ml}^l(\theta, \phi)$. A função $R_{n,l}(r)$ depende também da forma do potencial $U(r)$. As funções \mathbf{j}_{nlm_l} não contêm dependência das coordenadas do spin eletrônico \mathbf{s} e as mesmas devem ser multiplicadas por $\mathbf{d}(m_s, \mathbf{s})$ para dar origem às funções $\mathbf{j}_{nlm_l m_s}$ dependentes dos números quânticos (n, l, m_l, m_s) .

As soluções gerais das equações de Schrödinger para o Hamiltoniano 1.1 e que satisfazem o princípio da exclusão de Pauli podem ser dadas por determinantes de Slater do tipo:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \mathbf{j}_1(r_1, \mathbf{q}_1, \mathbf{f}_1, \mathbf{s}_1) & \cdots & \mathbf{j}_N(r_1, \mathbf{q}_1, \mathbf{f}_1, \mathbf{s}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \mathbf{j}_1(r_N, \mathbf{q}_N, \mathbf{f}_N, \mathbf{s}_N) & \cdots & \mathbf{j}_N(r_N, \mathbf{q}_N, \mathbf{f}_N, \mathbf{s}_N) \end{vmatrix} \quad (1.2)$$

onde os índices nas funções monoelétrônicas correspondem ao conjunto dos números quânticos (n, l, m_l, m_s) . Cada determinante Ψ corresponde a um microestado de uma dada configuração eletrônica, que é definida especificando-se os números quânticos n e l de todos os elétrons. H_{CC} pode ser visto como uma interação de ordem zero, que pode ser corrigida por um potencial de perturbação H_1 . Este hamiltoniano de interação pode ser definido, em primeira ordem, pela diferença entre o hamiltoniano não relativístico para o íon livre e H_{CC} , ou seja:

$$H_1 = \sum_i \left[\frac{-Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.3)$$

onde e é o valor absoluto da carga do elétron, Z é o número atômico e r_{ij} é $\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|$.

O primeiro termo da equação 1.3 contribui igualmente para todos os estados de uma mesma configuração. O mesmo pode ser omitido quando se está interessado nas energias relativas dos estados de uma única configuração, como geralmente é o caso quando se estuda íons lantanídeos. O segundo termo corresponde ao potencial de repulsão intereletrônica H_{e-e} que provoca a quebra parcial da degenerescência dos autoestados do hamiltoniano H_{CC} . Os cálculos dos elementos de matriz do hamiltoniano de perturbação H_{e-e} podem ser efetuados usando-se o conjunto de base formado pelos autovetores de H_{CC} ou definindo um novo conjunto a partir de algum esquema de acoplamento bem definido que, convenientemente, venha a facilitar esses cálculos. O esquema de acoplamento freqüentemente usado é o de Russell-Saunders (Acoplamento L-S)^[14] no qual tanto os momentos angulares orbitais dos elétrons são acoplados, resultando no momento angular orbital total L , como também os spins são acoplados resultando no spin total S . Em seguida, S e L são acoplados resultando no momento angular total J .

Os elementos de matriz de H_{e-e} , calculados em uma base definida pelos estados $|\alpha SLJM_J\rangle$, onde α representa o conjunto de números quânticos necessários para distinguir os estados com o mesmo conjunto de números quânticos (S, L, J), que podem ser as representações irredutíveis do grupo R_7 e de seu subgrupo $G_2^{[15]}$, são diagonais em L e S e independentes de J e de sua componente M_J . Desta forma, H_{e-e} quebra parcialmente a degenerescência da configuração eletrônica, diferenciando os estados com diferentes valores para os números quânticos S e L, definindo assim os termos espectroscópicos ^{2S+1}L . O desdobramento causado por H_{e-e} é da ordem de $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Os elementos de matriz deste operador para todos os íons de configuração $4f^N$ podem ser encontrados nas tabelas de Nielson e Koster^[16].

Além da repulsão intereletrônica, existem outras interações de ordem menor que afetam os estados de uma configuração $4f^N$. A de maior importância é o acoplamento spin-órbita que quebra a degenerescência dos termos ^{2S+1}L , promovendo desdobramentos da ordem de 10^3 cm^{-1} , distinguindo os estados com diferentes valores para os números quânticos J. O hamiltoniano da interação Spin-Orbita, H_{so} , pode ser dado por:

$$H_{so} = \sum_i \mathbf{x}(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i \quad (1.4)$$

sendo

$$\mathbf{x}(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m_e^2 c^2 r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i} \quad (1.5)$$

onde $\mathbf{x}(r_i)$ é o coeficiente de acoplamento spin-órbita, $U(r_i)$ é o potencial do campo central e \vec{s}_i e \vec{l}_i são, respectivamente, o spin e o momento angular orbital do i -ésimo elétron. Normalmente, nos cálculos de níveis de energia dos íons lantanídeos, toma-se \mathbf{x} como um parâmetro único para todos os estados da configuração $4f^N$. Os elementos de matriz do hamiltoniano H_{so} são diagonais em J e independentes de M_J . Para uma configuração $4f^N$, estes elementos de matriz podem ser dados por:

$$\begin{aligned} \langle 4f^N \mathbf{a}SLJM_J | H_{so} | 4f^N \mathbf{a}'S'L'J'M_J' \rangle = \mathbf{d}_{JJ'} \cdot \mathbf{d}_{M_J M_J'} (-1)^{J+L+S} \begin{Bmatrix} L & L' & 1 \\ S' & S & J \end{Bmatrix} [l(l+1)(2l+1)]^{\frac{1}{2}} \\ \times \langle 4f^N \mathbf{a}SL || V^{11} || 4f^N \mathbf{a}'S'L' \rangle \end{aligned} \quad (1.6)$$

onde \mathbf{d} é o delta de Kronecker, V^{11} é um operador tensorial duplo definido a partir do produto direto de operadores tensoriais de Racah de posto 1 e operadores de spin de mesmo posto. Os elementos de matriz reduzidos de V^{11} que aparecem na equação 1.6 foram tabelados por Nielson e Koster.

Tanto os elementos de matriz de H_{e-e} quanto os de H_{so} são expressos como combinações de integrais radiais. Na prática, estas integrais são tomadas como parâmetros, sendo determinadas a partir de dados espectroscópicos dos íon em matrizes como LaF_3 ou em solução.

Na presença de forte acoplamento spin-órbita, como é o caso nos íons lantanídeos, é comum descrever os estados do íon livre no chamado acoplamento intermediário^[5]. Para determinar os estados neste esquema de acoplamento, inicialmente calculam-se os elementos de matriz dos operadores H_{e-e} e H_{so} em um esquema de acoplamento bem definido, geralmente no L-S. Em seguida, são construídas com estes elementos, matrizes de energia, uma para cada valor de J, com dimensões iguais ao número de estados com o mesmo J na configuração. Finalmente, diagonalizam-se estas matrizes obtendo-se os autoestados descritos pelo número quântico J e suas respectivas energias. Um diagrama de níveis dos íons Eu^{+3} , Gd^{+3} e Tb^{+3} , os quais foram usados neste trabalho, está apresentado na figura 1.1. As energias destes níveis foram determinadas a partir de parâmetros espectroscópicos dos íons inseridos numa matriz de LaF_3 . Na determinação destes níveis, além das interações eletrostáticas e spin-órbita, foram usadas algumas correções para simular interações de configurações^[17].

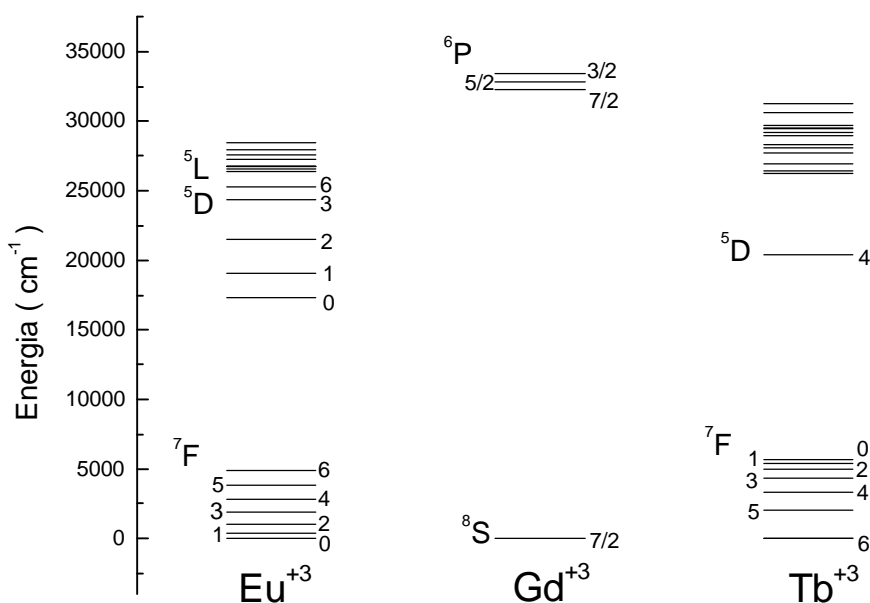


Figura 1.1 : Diagrama de níveis de energia dos íons livres Eu^{+3} , Gd^{+3} e Tb^{+3} .

As transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ são responsáveis pela luminescência na região do vermelho pelo íon Eu^{+3} , enquanto as ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ no íon Tb^{+3} são responsáveis pela emissão na região do verde. Como se pode observar na figura 1.1, o íon Gd^{+3} não possui transições eletrônicas cujas energias estejam na região do visível.

1.1.2 - Íons lantanídeos sob influência de campos ligantes.

Para o íon livre existe uma simetria esférica e cada nível eletrônico é $(2J+1)$ vezes degenerado. As degenerescências destes níveis são parcial ou totalmente perdidas quando estes são submetidos a fracos campos elétricos ou magnéticos. Estas quebras de degenerescência são chamadas de Efeito Zeeman e Stark para os casos de campos magnéticos e elétricos, respectivamente. Desta forma, o campo elétrico gerado pelas cargas ou dipolos dos ligantes em compostos de coordenação ou cristais remove a degenerescência dos níveis do íon livre de acordo com a simetria em torno deste. Na presença de um campo ligante, os “Js” deixam de ser bons números quânticos e os estados do íon podem ser rotulados pelas representações irredutíveis para as quais os mesmos servem como base no grupo pontual do íon coordenado.

O hamiltoniano para um íon sob influência de um campo ligante pode ser escrito da seguinte forma:

$$H = H_{IL} + H_{CL} \quad (1.7)$$

onde H_{IL} corresponde ao hamiltoniano do íon livre e H_{CL} a interação promovida pelo campo ligante. No caso dos íons lantanídeos, a magnitude de H_{CL} é muito menor que a de H_{IL} e as autofunções deste último podem ser previamente conhecidas, conforme descrito na subseção anterior. Desta forma, pode-se aplicar a teoria das perturbações independentes do tempo para determinação dos auto estados de H . O potencial de perturbação do campo ligante H_{CL} pode ser escrito como^[18] :

$$H_{CL} = -e \sum_{i=1}^N V(\vec{r}_i) \quad (1.8)$$

sendo

$$V(\vec{r}_i) = \int \frac{\rho(\vec{R})}{|\vec{R} - \vec{r}_i|} d^3 \vec{R} \quad (1.9)$$

onde \vec{r}_i representa o vetor posição do elétron i e \vec{R} o vetor posição de algum ponto no espaço, ambos com origem no íon central, e a função $\rho(\vec{R})$ representa a densidade de carga no ponto descrito por \vec{R} . O potencial $V(\vec{r}_i)$ pode ser expandido em operadores tensoriais de Racah, $C_q^k(\mathbf{q}, \mathbf{f})$, de tal forma que o potencial de perturbação do campo ligante H_{CL} possa ser escrito como:

$$H_{CL} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^k(\mathbf{q}_i, \mathbf{f}_i) \quad (1.10)$$

onde os coeficientes B_q^k dependem da geometria do composto de coordenação e do modelo de campo ligante adotado, podendo também serem tomados como parâmetros experimentais. Vários modelos de campo ligante estão descritos na literatura, dentre os quais podemos citar: modelo das cargas pontuais (PCEM)^[7,19], covalente-eletrostático^[20], do recobrimento angular^[21] e o de recobrimento simples (SOM)^[22].

O modelo das cargas pontuais ou *Point Charge Electrostatic Model* (PCEM), introduzido por Bethe^[7], foi o primeiro modelo de campo ligante. Neste modelo, assume-se que o potencial gerado pelos ligantes é produzido por um arranjo de cargas pontuais, $-g_j e$, com posições descritas pelos vetores \vec{R}_j , num sistema de coordenadas centrado no íon lantanídeo. Assume-se que $\|\vec{r}_i\| < \|\vec{R}_j\| \forall (i,j)$, onde \vec{r}_i é o vetor posição do elétron i . Para os íons lantanídeos na configuração $4f^N$ os parâmetros B_q^k , assumindo-se o modelo PCEM, são dados por:

$$B_q^k = \langle 4f | r^k | 4f \rangle \sum_j \frac{g_j e^2}{\|\vec{R}_j\|^{k+1}} \left(\frac{4p}{2k+1} \right)^{\frac{1}{2}} Y_q^{k*}(\mathbf{q}_j, \mathbf{f}_j) \quad (1.11)$$

onde g_j é um fator numérico referente à contribuição da carga do ligante j no campo ligante. O modelo PCEM ainda é bastante utilizado devido à sua simplicidade. Entretanto, os parâmetros B_q^k calculados neste modelo podem apresentar grandes discrepâncias com relação aos estimados experimentalmente, provavelmente por não incluírem efeitos de covalência nas interações íon-ligante.

O modelo de simples recobrimento ou *Simple Overlap Model* (SOM), o qual foi o adotado no presente trabalho, constitui um refinamento do modelo PCEM. Este modelo baseia-se nos seguintes postulados:

- I) O potencial sentido pelos elétrons $4f$ devido à presença dos ligantes é produzido por cargas uniformemente distribuídas sobre pequenas regiões centradas em torno da meia distância entre o íon lantanídeo e os ligantes.**

II) A carga em cada região é igual a $-g_j r_j e$, onde r_j é a integral de recobrimento entre os orbitais 4f do íon lantanídeo e os orbitais moleculares do ligante j.

Assim como o modelo das cargas pontuais, o SOM descreve os níveis de energia dos íons lantanídeos perturbados pela ação de um potencial eletrostático devido aos ligantes. Entretanto, como se pode observar nos postulados acima, efeitos de covalência são levados em conta. Os parâmetros B_q^k no modelo SOM são dados, na configuração 4f por:

$$B_q^K = \langle 4f | r^k | 4f \rangle \sum_j \frac{g_j r_j e^2}{\left\| \vec{R}_j \right\|^{k+1}} \left(\frac{4p}{2k+1} \right)^{\frac{1}{2}} (2b_j)^{k+1} Y_q^{k*}(\mathbf{q}_j, \mathbf{f}_j) \quad (1.12)$$

onde b_j é um fator numérico por cujo dobro a distância entre o ligante j e íon lantanídeo deve ser dividida para se obter a distância entre este último e a carga efetiva produzida pelo primeiro. O mesmo pode ser dado aproximadamente por^[22] :

$$b_j = \frac{1}{1 \pm r_j} \quad (1.13)$$

onde o sinal positivo deve ser usado para ligantes pequenos como oxigênio ou fluor e o sinal negativo para volumosos como cloro e ligantes orgânicos.

Os elementos de matriz do hamiltoniano de perturbação do campo ligante, H_{CL} , em uma base definida pelos estados $|n\alpha SLJM_J\rangle$ podem ser escritos como:

$$\langle 4f^N \mathbf{a} SLJM_J | H_{CL} | 4f^N \mathbf{a}' S' L' J' M_J' \rangle = \sum_{k,q} B_q^k \langle 4f^N \mathbf{a} SLJM_J | U_q^K | 4f^N \mathbf{a}' S' L' J' M_J' \rangle \langle 3 \| C^k \| 3 \rangle$$

(1.14)

sendo

$$\langle 4f^N \mathbf{a}SLJM_J | U_q^K | 4f^N \mathbf{a}'S'L'J'M_{J'} \rangle = d_{SS'} (-1)^{J+J'-M_J+S+L+K} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M_{J'} \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} J & J' & k \\ L & L & S \end{Bmatrix} \\ \times [(2J+1)(2J'+1)]^{\frac{1}{2}} \langle 4f^N \mathbf{a}SL || U^k || 4f^N \mathbf{a}'SL' \rangle$$

(1.15)

onde os valores dos elementos de matriz reduzidos do operador tensorial unitário U^k podem ser encontrados nas tabelas de Nielson e Koster^[16]. Apenas os termos com $k = 0, 2, 4$ e 6 são não nulos e normalmente desconsidera-se o termo com $k = 0$, o qual contribui igualmente para todos os estados da configuração $4f^N$.

1.1.3 - Taxas das transições radiativas nos íons lantanídeos coordenados.

As linhas de emissão observadas nos espectros dos íons lantanídeos em cristais ou em solução são geralmente correspondentes às transições entre estados da configuração $4f^N$ e possuem forte caráter de transições por dipolo-elétrico. Entretanto, transições intraconfiguracionais por dipolo elétrico são estritamente proibidas por paridade. A relaxação desta regra de seleção nos íons lantanídeos pode ser explicada pela teoria de Judd-Ofelt, na qual consideram-se os estados da configuração $4f^N$ do íon coordenado como sendo misturados com estados de configurações de paridades opostas devido à perturbação provocada pelos termos ímpares da expansão do campo ligante, mostrada na equação 1.10.

A taxa de transição entre dois níveis no acoplamento intermediário pode ser dada por:

$$A_{JJ'} = \frac{4e^2 \omega^3}{3\hbar c^3} \left[\frac{n(n^2 + 2)^2}{9} S_{JJ'}^{ed} + n^3 S_{JJ'}^{md} \right] \quad (1.16)$$

onde ω é a frequência angular da transição $J \rightarrow J'$, S^{ed} e S^{md} são respectivamente as forças de dipolo elétrico e magnético, sendo as mesmas dadas por:

$$S_{JJ'}^{ed} = \frac{1}{2J+1} \sum_{I=2,4,6} \Omega_I \langle J' \| U^{(I)} \| J \rangle^2 \quad (1.17)$$

onde as quantidades Ω_λ são os chamados parâmetros de intensidades da teoria Judd-Ofelt [10] e

$$S_{JJ'}^{md} = \frac{\hbar^2}{4mc^2} \langle J' \| L + 2S \| J \rangle^2 \quad (1.18)$$

onde os elementos de matriz reduzidos nas equações 1.17 e 1.18 podem ser obtidos da referência^[17]. Os parâmetros de intensidades Ω_λ dependem da vizinhança química e podem ser dados por:

$$\Omega_I = (2I+1) \sum_{t,p} \frac{|B_{Itp}|^2}{2t+1} \quad (1.19)$$

onde as quantidades B_{cp} foram dadas por Judd como:

$$B_{Itp} = \frac{14B_p^t}{\langle r^t \rangle} \sum_{n,l} (-1)^{3+l} \begin{Bmatrix} 1 & I & t \\ 3 & l & 3 \end{Bmatrix} \langle 3 \| C^1 \| l \rangle \langle l \| C^t \| 3 \rangle \langle 3 | r | nl \rangle \langle nl | r^k | 4f \rangle (E_{nl} - E_{4f})^{-1} \quad (1.20)$$

onde E_{4f} corresponde à energia do orbital 4f e E_{nl} à energia de um orbital de número quântico principal n e secundário l que possa ser preenchido por um elétron 4f para gerar uma configuração excitada.

Malta e colaboradores^[23] deduziram uma expressão para os parâmetros B_{cp} , a qual foi adotada no presente trabalho, usando o método do denominador médio de energia^[24] e incluíram nos mesmos a contribuição do mecanismo de acoplamento dinâmico^[25], obtendo a seguinte expressão:

$$B_{1tp} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \mathbf{q}(t, \mathbf{l}) \mathbf{g}_t^p - \left[\frac{(l+1)(2l+3)}{2l+1} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^l \rangle (1 - \mathbf{s}_l) \langle 3 \| C^{(3)} \| 3 \rangle \Gamma_t^p \mathbf{d}_{t, l+1} \quad (1.21)$$

onde ΔE é a diferença de energia entre os baricentros das configurações $4f^{N-1}5d$ e a configuração fundamental $4f^N$, \mathbf{s}_l são fatores de blindagem^[26], $\langle r^l \rangle$ é igual a integral radial $\langle 4f | r^l | 4f \rangle$ e as quantidades $\mathbf{q}(t, \mathbf{l})$ são fatores numéricos característicos para cada íon. O primeiro termo à esquerda na equação 1.21 corresponde ao mecanismo por dipolo elétrico forçado enquanto o segundo corresponde ao mecanismo por acoplamento dinâmico. A dependência geométrica e química dos B_{1tp} estão nos parâmetros \mathbf{g}_p e \mathbf{G}_p dados por:

$$\mathbf{g}_p^t = \left(\frac{4p}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} e^2 \sum_j \mathbf{r}_j \left(\frac{2}{1 + \mathbf{r}_j} \right)^{t+1} \frac{g_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\mathbf{q}_j, \mathbf{f}_j) \quad (1.22)$$

e

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4p}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \frac{\mathbf{a}_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\mathbf{q}_j, \mathbf{f}_j) \quad (1.23)$$

onde os índices j denotam os ligantes, e g_j e \mathbf{a}_j seus respectivos fatores de carga e polarizabilidades. O parâmetro \mathbf{r}_j é a magnitude do *overlap* total entre as funções de onda dos ligantes e o orbital $4f$, conforme descrito na subseção anterior.

As regras de seleção para transições entre estados no acoplamento intermediário, $|JM_J\rangle \rightarrow |J'M_{J'}\rangle$, derivada do formalismo de Judd-Ofelt são $|J-J'| \leq \lambda \leq J+J'$. Caso J ou J' seja nulo, existem as regras de seleção adicionais $|J-J'| = 2, 4, 6$.

1.2 - DISPOSITIVOS MOLECULARES CONVERSORES DE LUZ BASEADOS EM COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS.

Os Dispositivos Moleculares Conversores de luz, DMCLs, de complexos com íons lantanídeos, baseiam-se no chamado “efeito antena”. Este termo, que foi introduzido por Lehn, é utilizado para denominar a conversão descendente de energia via um processo sequencial de absorção de radiação ultravioleta, transferência de energia intramolecular e emissão de luz envolvendo componentes absorvedores e emissores distintos. Neste processo, os ligantes, que constituem os componentes absorvedores do DMCL, inicialmente absorvem *quanta* de luz ultravioleta sofrendo uma transição eletrônica, que na maioria dos casos é de um nível singleto fundamental, S_0 , para um nível singleto excitado, S_1 .

Quando os ligantes encontram-se no nível excitado S_1 , vários processos fotofísicos podem acontecer para promover a relaxação eletrônica dos mesmos. Dentre estes, os que ocorrem mais comumente são: o decaimento não radiativo via cruzamento intersistema para um nível tripleto, T , de energia inferior, o decaimento radiativo para o nível S_0 (fluorescência) e a relaxação não radiativa para este nível via os mecanismos de conversão interna ou transferência de energia não radiativa para o íon lantanídeo, promovendo a excitação eletrônica do mesmo. Quando os ligantes encontram-se no nível T , que geralmente é populado via o cruzamento intersistema partindo de S_1 , os mesmos tendem a decair para o nível fundamental S_0 . Este decaimento pode ser via um mecanismo radiativo (fosforescência) ou não radiativo que pode ser por cruzamento intersistema ou transferência de energia para o íon central.

A eficiência do processo de conversão de luz é o resultado do balanço das taxas de absorção, decaimentos e transferência de energia de todos os níveis eletrônicos envolvidos. Passado algum tempo de contato entre o DMCL e a radiação ultravioleta, o mesmo atinge um regime estacionário no qual as populações de todos os níveis eletrônicos, tanto dos ligantes quanto do íon central, passam a ser independentes do tempo. O DMCL é tanto mais eficiente quanto maior for a população do nível emissor neste regime e quanto maior for a taxa de decaimento radiativo no mesmo. Na figura 1.2 o processo de conversão de energia por um DMCL é ilustrado para o caso de um composto de coordenação com o íon Eu^{+3} .

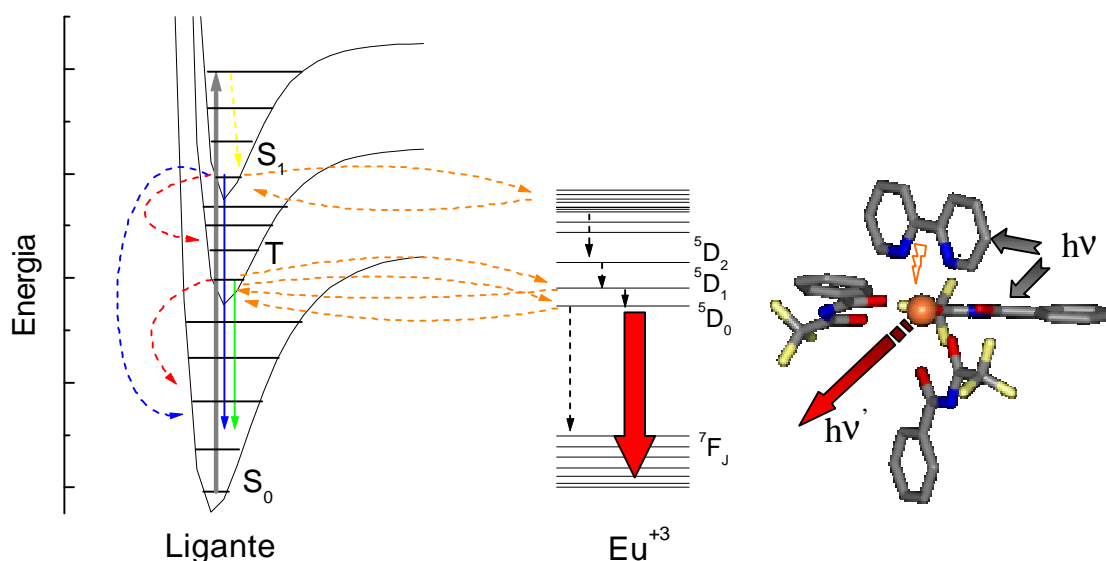


Figura 1.2 : Diagrama esquemático do processo de conversão de energia por um DMCL constituído por um composto de coordenação com o íon Eu^{+3} . As setas sólidas cinza, azul e verde representam, respectivamente, os processos de absorção, fluorescência e fosforescência por um ligante, enquanto a seta sólida vermelha representa a luminescência do íon Eu^{+3} . As setas tracejadas amarela, azul e as vermelhas estão associadas, respectivamente, aos processos de relaxação vibracional, conversão interna e cruzamento intersistema no ligante. As setas tracejadas laranja representam os processos de transferência e retrotransferência não radiativa de energia do ligante para o íon Eu^{+3} , enquanto as pretas indicam processos de decaimento não radiativo neste íon.

1.3 - MODELAGEM E DESIGN DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS PARA APLICAÇÕES COMO DMCLs.

A eficiência da luminescência em compostos de coordenação com íons lantanídeos é o resultado do balanço entre as taxas de absorção pelos ligantes, transferência e retrotransferência de energia ligante-lantanídeo e taxas de decaimento radiativas e não radiativas nos ligantes e no íon central. No *design* de complexos que venham apresentar luminescência elevada, todos estes fatores devem ser levados em conta. Para isso, é preciso se

ter informações prévias acerca da geometria do composto, da estrutura eletrônica dos ligantes e do íon lantanídeo e de todas as taxas envolvidas no processo da luminescência. Algumas abordagens teóricas têm sido empregadas para determinação das estruturas moleculares, taxas de transferência de energia ligante-íon central e o rendimento quântico em complexos de lantanídeos^[27-30].

1.3.1 - Otimização de Geometrias.

A otimização de geometrias de complexos de íons lantanídeos é geralmente baseada no uso do modelo *Sparkle Model for the Semi-empirical Molecular Orbital Calculation of Lanthanide Complexes* ou Modelo *Sparkle* para complexos de Lantanídeos o qual foi desenvolvido e aprimorado neste departamento^[31-33]. Este método é baseado num recurso existente no programa MOPAC93R2 chamado *Sparkle* que se trata de uma carga inteira locada no centro de um potencial esferosimétrico repulsivo. A carga adotada para o íon lantanídeo é +3 e o potencial repulsivo corresponde a uma combinação de gaussianas e exponenciais cujos parâmetros foram ajustados para reproduzir a geometria de um composto, a qual já era conhecida por cristalografia de Raios- X^[18].

O sucesso do método SMLC para otimização de geometrias de complexos de lantanídeos pode ser justificado pelo fato da interação ligante-lantanídeo ser essencialmente eletrostática, já que a subcamada aberta 4f neste íon é fortemente blindada pelas subcamadas fechadas 5s e 5p, mais externas. Este fato impede uma interação efetiva entre os elétrons 4f do íon central e os dos ligantes para formação de ligações covalentes.

No presente trabalho foi usada a versão SMLC-II-AM1^[27-32] do *sparkle* na qual o hamiltoniano empregado é o AM1 que tem se mostrado bastante eficiente na otimização de geometrias de moléculas orgânicas. Esta versão foi parametrizada para o íon Eu^{+3} mas, devido à semelhança entre o raio iônico deste e os dos íons Gd^{+3} e Tb^{+3} , estaremos admitindo não haver diferenças significativas entre as geometrias de complexos com mesmos ligantes e os diferentes íons estudados no presente trabalho.

1.3.2 - Estrutura eletrônica das antenas.

A estrutura eletrônica dos componentes absorvedores (ligantes) nos DMCLs podem ser obtidas a partir de um cálculo de interação de configuração, usando-se o método semi-empírico *Intermediate Neglect of Differential Overlap*, INDO, implementado no programa ZINDO98. Pode-se realizar o cálculo CI com as estruturas obtidas via o SMLC-II-AM1 substituindo o *sparkle* por uma carga pontual +3 que simularia a perturbação causada pelo íon lantanídeo.

Com o resultado do cálculo CI pode-se obter as energias e as funções de onda dos estados excitados, assim como as forças do oscilador para as transições singleto-singleto. Os autovalores de energias dos estados singletos e as forças do oscilador das transições singleto-singleto podem ser utilizados, para se obter os espectros de absorção teóricos na região do UV-VISÍVEL. Já as funções de onda podem ser utilizadas, para o cálculo das distâncias entre os estados excitados dos ligantes e o íon lantanídeo, conforme será descrito em detalhes no capítulo 2. Os resultados do CI também podem ser empregados no cálculo das taxas de transferência e retrotransferência de energia entre as antenas e o íon central.

1.3.3 - Cálculo das Taxas de Transferência de Energia.

O cálculo das taxas de transferências de energia entre ligantes e íons lantanídeos pode ser efetuado usando-se um método desenvolvido e aperfeiçoado por Malta e colaboradores^[34-35]. Usando-se a aproximação de Born-Oppenheimer e a regra de ouro de Fermi, a taxa de transferência de energia, W_{ET} , entre dois estados pode ser expressa por :

$$W_{ET} = \frac{2p}{\hbar} |\langle \mathbf{y}' \mathbf{f} | H | \mathbf{y} \mathbf{f} \rangle|^2 F \quad (1.24)$$

onde ψ e ϕ' são os estados eletrônicos iniciais do lantanídeo e do ligante, respectivamente, e ψ' e ϕ seus respectivos estados finais depois do processo de transferência. O fator F contém a soma sobre os fatores de Franck-Condon e o mesmo pode ser calculado aproximadamente por^[36] :

$$F = \frac{1}{\hbar\gamma_L} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(- \left(\frac{\Delta}{\hbar\gamma_L} \right)^2 \ln 2 \right) \quad (1.25)$$

onde Δ é a diferença de energia entre os estados doadores e receptores e γ_L é a largura de banda à meia altura do nível ao qual pertence ϕ' . Se o hamiltoniano na equação. 1.24 contiver apenas o termo correspondente à interação coulômbica direta entre o íon lantanídeo e a densidade eletrônica do ligante, W_{ET} pode ser expressa por:

$$W_{ET} = \frac{2p}{\hbar} \frac{e^2 S_L}{(2J+1)G} F \sum_I g_I \langle \mathbf{a}' J' \| U^{(I)} \| \mathbf{a} J \rangle^2 \quad (1.26)$$

correspondente ao mecanismo dipolo- 2^I polo ou

$$W_{ET} = \frac{4\pi}{\hbar} \frac{e^2 S_L}{(2J+1)G R_L^6} F \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}^{e.d.} \langle \mathbf{a}' J' \| U^{(\lambda)} \| \mathbf{a} J \rangle^2 \quad (1.27)$$

a qual corresponde ao mecanismo dipolo-dipolo. Para ambas as equações 1.26 e 1.27 $\lambda = 2, 4$ e 6. Nestas equações, J é o número quântico de momento angular total do estado ψ e \mathbf{a} especifica seus demais números quânticos. G é a degenerescência do nível ao qual \mathbf{f} pertence e S_L é a força de dipolo associada à transição $\mathbf{f} \rightarrow \mathbf{f}'$ no ligante. A distância R_L é o módulo do vetor posição do centróide de \mathbf{f}' com origem no centróide do íon lantanídeo, o qual está descrito no capítulo 2. Os fatores $\Omega_{\lambda}^{e.d.}$ são os parâmetros de intensidades da teoria de Judd-Ofelt, descritos anteriormente, levando em conta apenas as contribuições por dipolo elétrico forçado e os g_I 's são dados por:

$$g_I = (I+1) \frac{\langle r^I \rangle^2}{(R_L^{I+2})^2} \langle 3 \| C^{(I)} \| 3 \rangle^2 (1 - s_I)^2 \quad (1.28)$$

onde s_l são os fatores de blindagem e $\langle r^l \rangle$ é igual a integral radial $\langle 4f|r^l|4f \rangle$. As regras de seleção para ambos os mecanismos são : $J+J' \geq \lambda \geq |J-J'|$ (exceto $J' = J = 0$).

Se o hamiltoniano na equação. 1.24 contiver apenas o termo correspondente à interação de troca, W_{ET} pode ser expressa por:

$$W_{ET} = \frac{8p}{3\hbar} \frac{e^2(1-s_0)^2}{(2J+1)GR_L^4} F \langle \mathbf{a}' J' \| S \| \mathbf{a} J \rangle^2 \sum_m \left\langle \mathbf{f} \left| \sum_k \mathbf{m}_z(k) s_m(k) \right| \mathbf{f} \right\rangle^2 \quad (1.29)$$

onde S é o operador de spin total para o íon lantanídeo \mathbf{m}_z é a componente z do operador de dipolo elétrico do ligante e s_m ($m = 0, \pm 1$) é uma componente esférica do operador de spin. O termo s_0 é o fator de blindagem com $l = 0$. O elemento de matriz envolvendo os operadores acoplados \mathbf{m}_z e s_m podem ser calculados indiretamente com os resultados do cálculo de estrutura eletrônica do INDO/S-CI. As regras de seleção para este mecanismo são $|J-J'| = 0, \pm 1$ (exceto $J' = J = 0$).

1.3.4 - Análise populacional e estimativa teórica para o rendimento quântico nos DMCLs.

As populações dos níveis de energia dos complexos podem ser obtidas a partir da resolução do sistema de equações de taxas, cuja forma geral é:

$$\frac{dh_i}{dt} = \sum_{i \neq j} -k_{ij} h_i + k_{ji} h_j \quad (1.30)$$

onde k_{ij} representa a taxa de população do nível j a partir do nível i.

O sistema de equações 1.30 deve ser resolvido no regime estacionário para o qual todos os níveis já estão em equilíbrio populacional. Nessas condições, este sistema de equações é redundante, mas pode ser resolvido substituindo-se uma das equações pela condição de que a soma das populações de todos os níveis deve permanecer constante. Com as populações obtidas, pode-se determinar o rendimento quântico do nível emissor, o qual

pode ser definido como a razão entre o número de fótons emitidos por este nível e o número de fótons absorvidos pelo complexo num dado intervalo de tempo.

1.4 - *N*-ACILBENZAMIDATOS E *N*-2ACILAMINOPIRIDINATOS COMO LIGANTES.

No desenvolvimento de DMCLs, busca-se nos componentes absorvedores um elevado coeficiente de extinção, uma boa capacidade de coordenação, uma boa condição de ressonância entre seus níveis e os do íon central e que os mesmos não apresentem possíveis canais de supressão de luminescência, como estados eletrônicos com energia inferior à do nível emissor do íon e em boa condição de ressonância com este^[37], ou modos vibracionais de alta frequência^[38]. Os ânions das *N*-acilbenzamidatos e das *N*-2acilaminopiridinas parecem satisfazer estes requisitos.

1.4.1 - *N*-acilbenzamidatos e *N*-acilbenzamidatos.

N-acilbenzamidatos são imidas acíclicas que apresentam estrutura molecular muito semelhante às β -dicetonas cujos ânions têm se mostrado bastante eficientes como antenas em DMCLs de íons lantanídeos.

Na figura 1.3 estão mostrados os possíveis rotâmeros para uma imida acíclica assimétrica.

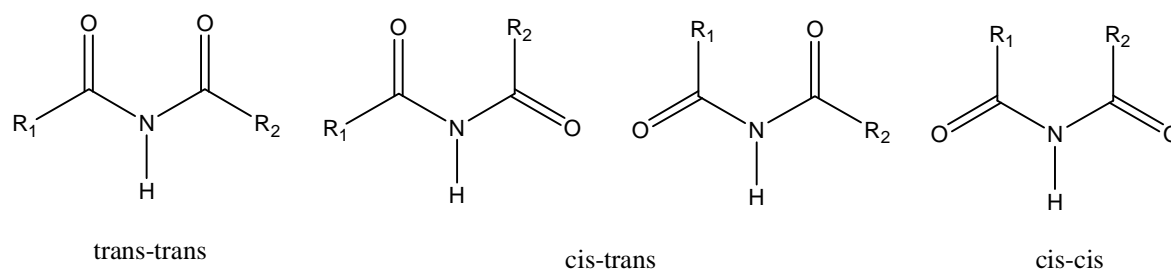


Figura 1.3 : Rotâmeros de uma imida acíclica assimétrica.

Geralmente a forma cis-trans, na qual o grupo mais volumoso é *syn*-periplanar ao hidrogênio amídico, é o isômero preferencial. Uma exceção é a *N*-acetilbenzamida que no estado sólido encontra-se predominantemente na forma trans-trans; mas já a *N*-propionilbenzamida, cristaliza-se predominantemente na forma cis-trans na qual o grupo fenil é *syn*-periplanar ao hidrogênio amídico^[39]. Esta forma foi a admitida na otimização das geometrias das *N*-acilbenzamidias utilizadas neste trabalho.

Assim como as β -dicetonas, as imidas acíclicas também podem estar em equilíbrio com formas tautoméricas, conforme indicado na figura 1.4. O tautomerismo amido-iminol das *N*-acilbenzamidias pode ser de grande importâncias para a síntese dos compostos de coordenação.

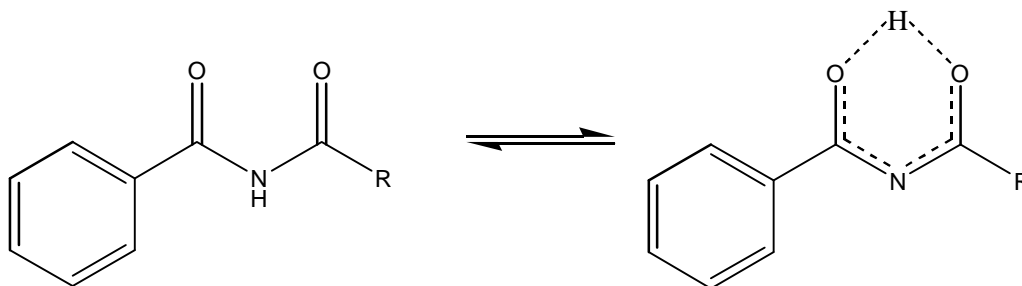


Figura 1.4 : Representação do tautomerismo amido-iminol em *N*-acilbenzamidias.

As *N*-acilbenzamidias, quando desprotonadas, devem apresentar grande poder de complexação com íons lantanídeos já que apresentarão uma carga negativa deslocalizada sobre os sítios ligantes, conforme indicado na figura 1.5.

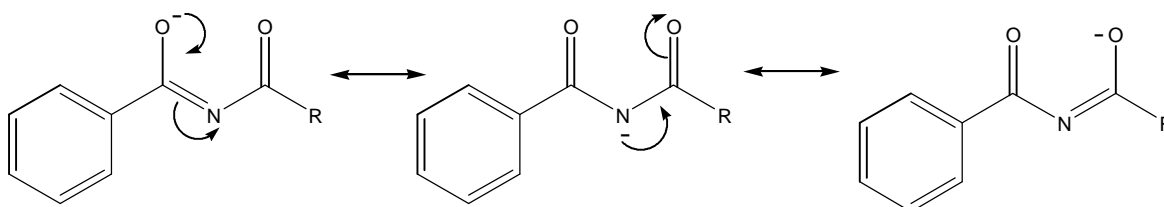


Figura 1.5: Estruturas de ressonância dos *N*-acilbenzamidatos.

Além do alto poder quelante dos *N*-acilbenzamidatos, os mesmos devem apresentar intensa absorção de radiação ultravioleta devido à presença dos grupos imida e fenil que são eficientes cromóforos. Estas razões sugerem que tais compostos possam funcionar como boas antenas para DMCLs com íons lantanídeos.

1.4.2 - *N*-2acilaminopiridinas e *N*-2acilaminopiridinatos.

Assim como as *N*-acilbenzamidatos, as *N*-2acilaminopiridinas apresentam uma grande quantidade de isômeros, como pode ser visto na figura 1.6. O equilíbrio tautomérico nesta classe de compostos tem sido há muito tempo investigado por métodos espectroscópicos^[40-41]. Pietrzycki e colaboradores^[42] sugeriram através de estudos teóricos e espectroscópicos que a forma B-III pode ser predominante em alguns solventes. Entretanto, Katritzky^[43] mostrou, através de técnicas sofisticadas de ressonância magnética nuclear, que a forma A-I deve ser a única apreciavelmente existente em solução.

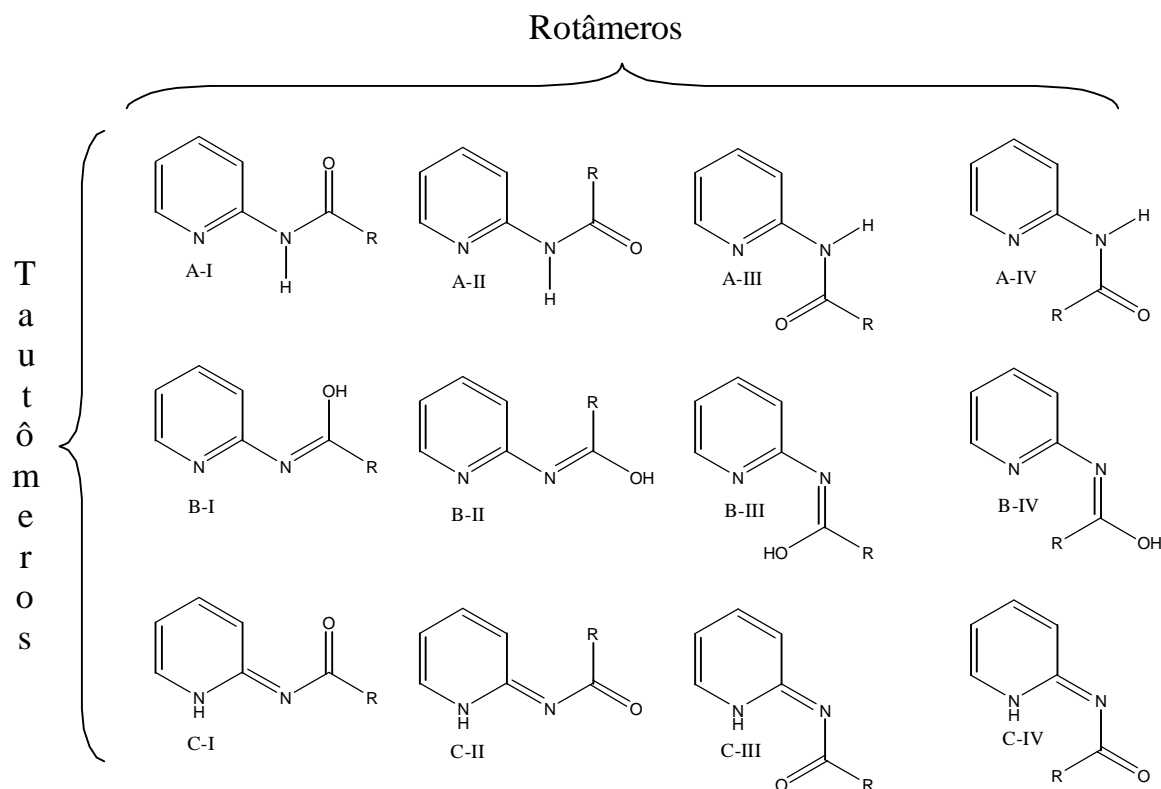


Figura 1.6: Possíveis formas tautoméricas para as *N*-2acilaminopiridinas.

Os *N*-2acilaminopiridinas também devem apresentar forte poder quelante para íons lantanídeos, conforme pode ser sugerido observando-se suas estruturas de ressonância que estão apresentadas na figura 1.7.

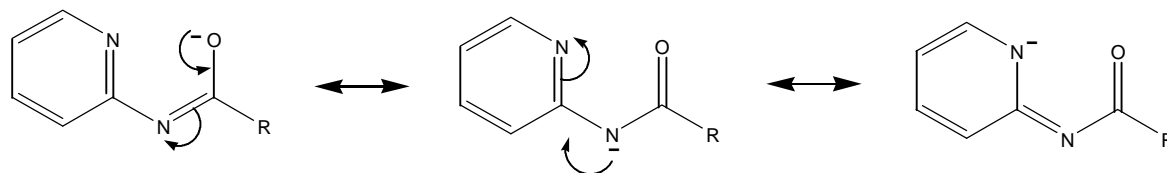


Figura 1.5: Estruturas de ressonância dos *N*-2acilaminopiridinas.

O alto poder de complexação dos *N*-2acilaminopiridinas, somado aos elevados coeficientes de extinção molar dos cromóforos piridil e carbonila, sugerem a possibilidade destes ligantes se portarem de forma promissora como antenas em DMCLs.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J.M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1304.
- [2] J.M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1314.
- [3] N. Sabbatini, M. Guardigli and J. M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.*, **123** (1993) 201.
- [4] L.A. Hemmilä, *Applications of fluorescence in immunoassays*, Willey, New York, (1989).
- [5] B. G. Wibourn, *Spectroscopic Properties of Rare Earths* , Interscience, Wiley, New York, (1965).
- [6] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* , Interscience, Wiley, New York , (1968).
- [7] H. A. Bethe, *Ann. Der Physik*, **3** (1929)133.
- [8] J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, **41** (1937) 67.
- [9] G. S. Racah, *Phys. Rev.*, **61** (1942) 186; **62** (1942) 438; **63** (1943) 364; **73** (1949) 1352.
- [10] B.R. Judd, *Phys. Rev.* **127** (1962) 750.
- [11] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **127** (1962) 511.
- [12] I. Sobelman, *Introdution to the Theory of Atomic Spectra* , Oxford, New York (1972).
- [13] Ver por exemplo: C. Cohen-Tannoudji, *Quantun Mechanics*, Herman, Paris (1977).
- [14] Ver por exemplo: I. Levine, *Quantun Chemistry*, Prentice-Hall, New York (1991)
- [15] B. R. Judd, *Operators Techniques in Atomic Espectroscopy* , Mc Graw-Hill Book Company, New York (1963).
- [16] C. W. Nielson and G. F. Koster, *Spectroscopic Coefficients for p^n , d^n and f^n Configurations*, M. I. T. Press, Cambridge (1964).
- [17] W.T. Carnall, H.Crosswhite, H. M. Crosswhite, *Energy Levels Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF_3* , Argonne National Laboratory.
- [18] R. Reisfeld, C. K. Jørgsen, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* , North-Holland, Amsterdan, 1987.
- [19] C. J. Balhausen, *Introdution to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York (1962).
- [20] O. Garcia and M. Faucher, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) 5554.

- [21] C. K. Jørgensen, R. Pappalardo and H. H. Schimiditke, *J. Chem Phys.*, **39** (1963) 1422.
- [22] O. L. Malta, *Chem. Phys. Leters*, **87** 1 (1982) 27.
- [23] O. L. Malta, A. A. S. Da Gama e S. Canuto., *Revista Brasileira de Física*, **12** (1982) 563.
- [24] H. B. Bebb and A. Gold, *Phys. Rev.*, **143** (1966) 1.
- [25] S. F. Mason, R. D. Peacock and B. Stewart, *Chem. Phys. Lett.*, **29** 2 (1974) 149.
- [26] B.R. Judd, *J. Chem. Phys.* **70** (1962) 4830.
- [27] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R. Gonçalves e Silva, S. Alves Jr., F.S. Farias Jr. And A.V.M. de Andrade, *J. Lumin.*, **75** (1997) 255.
- [28] A.V.M. de Andrade, R.L. Longo, A.M. Simas and G.F. de Sá, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92** (1996) 1835.
- [29] A.V.M. de Andrade, N.V. da Costa Jr., A.M. Simas and G.F. de Sá, *J. Alloys Compd.*, **225** (1997) 55.
- [30] G. F. de Sá *et al* , *Coord Chem Rev.*,**196** (2000) 165.
- [31] A.V.M. de Andrade, N.V. da Costa Jr., A.M. Simas and G.F. de Sá, *Chem. Phys. Lett.*, **227** (1994) 349.
- [32] G. B. Rocha, *Dissertação de Mestrado*, Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, 1998.
- [33] G. B. Rocha, M.E. de Mesquita, A.M. Simas and G.F. de Sá, *Mat. Sci. Forum*, **315-317** (1999) 400.
- [34] F. R. Gonçalves, *Tese de Doutorado*, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 1999.
- [35] O.L. Malta, *J. Lumin.*, **71** (1997) 229.
- [36] O.L. Malta , *Phys. Lett.*, **114A** (1986) 195.
- [37] B. S. Santos, *Dissertação de Mestrado*, Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, 1996.
- [38] M. Latva *et al*, *J. Lumin.*, **75** (1997) 149.
- [39] M. C. Etter, D. Britton and S. M. Reutzel, *Acta Cryst.* **C47** (1991) 556.
- [40] R. A. Jones and A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc.*, (1959) 1317.
- [41] A. R. Katritzky. *Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1994) 615.

[42] W. Pietrzycki, J. Sepiol, P. Tomasik and L. Brzóka, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **102** (1994) 709.

[43] A. R. Katritzky and I. Ghiviriga, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1995) 1651.

CAPÍTULO 2

2- CÁLCULO DAS DISTÂNCIAS ENTRE NÍVEIS DOADORES E RECEPTORES DE ENERGIA EM DISPOSITIVOS MOLECULARES CONVERSORES DE LUZ (DMCLs) DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS.

O estudo do processo de transferência de energia em compostos de coordenação com íons lantanídeos é de fundamental importância para o desenvolvimento de Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL) com elevados rendimentos quânticos de luminescência^[1-2]. Métodos teóricos para determinação das taxas de transferência de energia Ligante-Lantanídeo têm sido desenvolvidos por Malta e colaboradores^[3-4].

As taxas de transferência de energia eletrônica entre os ligantes e o íon lantanídeo, conforme mostrado em detalhes no capítulo 1, possuem uma dependência com a distância entre os estados doadores ou receptores. Os estados localizados sobre os ligantes normalmente podem ser bem descritos por combinações lineares de determinantes de Slater das configurações eletrônicas fundamental e excitadas^[5] que são geralmente deslocalizados sobre dadas regiões. Sendo assim, faz-se conveniente tomar a distância entre estes e o íon central a partir dos baricentros de suas densidades eletrônicas.

Neste capítulo serão deduzidas expressões que permitem o cálculo dos vetores posições dos baricentros dos estados multieletrônicos fundamentais e excitados nos ligantes com origens no íon lantanídeo cujas normas serão usadas no cálculo das taxas de transferência de energia. Também será apresentada uma metodologia para o cálculo das mesmas a partir dos autovetores dos estados CI .

2.1 - FORMALISMO PARA O CÁLCULO DAS POSIÇÕES DOS ESTADOS DOADORES OU RECEPTORES DE ENERGIA EM DMCLs DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS.

Considere o sistema mostrado na Fig 2.1 a seguir:

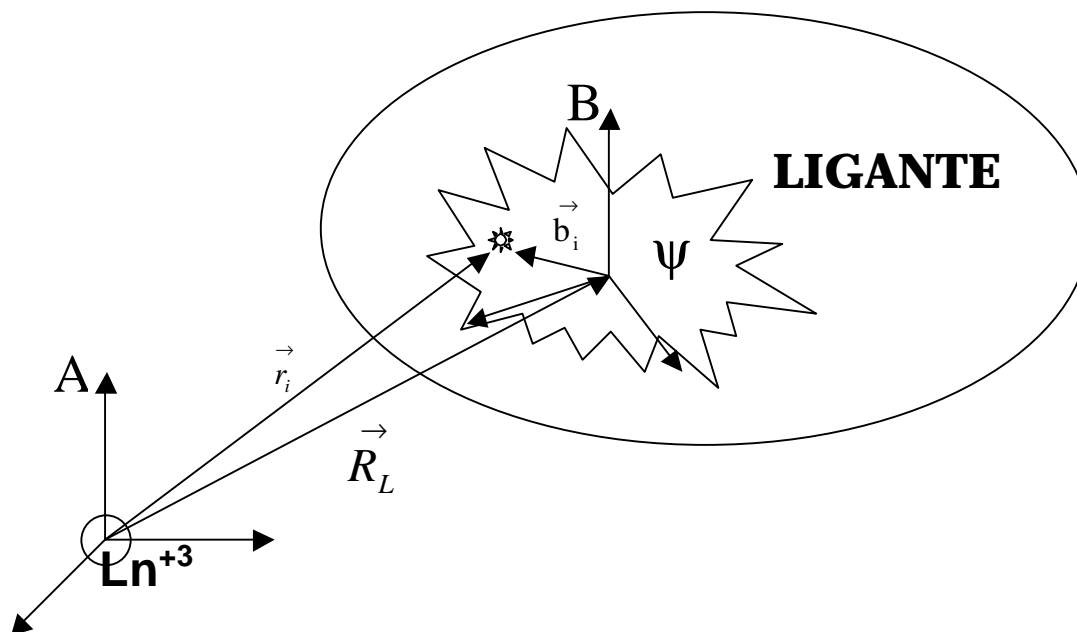


Figura 2.1: Sistema de coordenadas utilizado para descrever a posição do estado multieletrônico Ψ com relação ao íon Lantanídeo.

Na fig 2.1 os sistemas de coordenadas **B** e **A** estão centrados, respectivamente, no baricentro da distribuição eletrônica do estado $|\Psi\rangle$, localizado sobre um dos ligantes, e no íon lantanídeo.

Seja \vec{R}_L o vetor posição do baricentro de $|\Psi\rangle$ com origem no íon central e sejam \vec{r}_i e \vec{b}_i os vetores posição do elétron i com origens, respectivamente, no íon lantanídeo e no baricentro de $|\Psi\rangle$. Para cada elétron deste estado têm-se a seguinte relação:

$$\vec{r}_i = \vec{R}_L + \vec{b}_i \quad (2.1)$$

Sendo N o número de elétrons em Ψ , partindo de 2.1 podemos chegar a seguinte expressão:

$$\sum_{i=1}^N \vec{r}_i = \sum_{i=1}^N \vec{R}_L + \sum_{i=1}^N \vec{b}_i = N \vec{R}_L + \sum_{i=1}^N \vec{b}_i \quad (2.2)$$

logo:

$$\vec{R}_L = \frac{\sum_i \vec{r}_i - \sum_i \vec{b}_i}{N} \quad (2.3)$$

Tomando o valor médio para a soma dos vetores \vec{r}_i e \vec{b}_i teremos:

$$\vec{R}_L = \left\langle \frac{\sum_i \vec{r}_i - \sum_i \vec{b}_i}{N} \right\rangle = \frac{\left\langle \sum_i \vec{r}_i \right\rangle - \left\langle \sum_i \vec{b}_i \right\rangle}{N} \quad (2.4)$$

Mas $\left\langle \sum_i \vec{b}_i \right\rangle$ é nulo pois este é proporcional ao valor esperado do dipolo eletrônico que se anula no baricentro da distribuição eletrônica. Logo:

$$\vec{R}_L = \frac{\left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \right\rangle}{N} \quad (2.5)$$

Se o estado $|\Psi\rangle$ está descrito no sistema de coordenadas \mathbf{A} , partindo de 2.5 teremos:

$$\vec{R}_L = \frac{\langle \Psi | \sum_{i=1}^N \hat{r}_i | \Psi \rangle}{N} \quad (2.6)$$

onde \hat{r}_i é o operador posição do elétron i descrito no sistema de coordenadas \mathbf{A} da figura 2.1, o qual pode ser dado por:

$$\hat{r} = r(\sin \mathbf{q} \cos \mathbf{f} \vec{e}_x + \sin \mathbf{q} \sin \mathbf{f} \vec{e}_y + \cos \mathbf{q} \vec{e}_z) \quad (2.7)$$

onde \vec{e}_x , \vec{e}_y e \vec{e}_z são versores cartesianos nas direções x, y e z, respectivamente.

Da equação 2.6 temos que \vec{R}_L corresponde ao valor esperado do operador \hat{R}_L , definido por:

$$\hat{R}_L \equiv \frac{\sum_i \hat{r}_i}{N} \quad (2.8)$$

Na representação de segunda quantização o operador \hat{R}_L que é a soma de operadores de uma partícula \hat{r}_i , assume a seguinte forma:

$$\hat{R}_L = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle i | \hat{r} | j \rangle \mathbf{h}_i^\dagger \mathbf{h}_j \quad (2.9)$$

onde η_i^\dagger e η_i são respectivamente os operadores de criação e destruição de um elétron no spin-orbital molecular $|i\rangle$. Operadores deste tipo satisfazem a seguinte regra de anticomutação:

$$\{\mathbf{h}_a^\dagger, \mathbf{h}_b\} = \mathbf{h}_a^\dagger \mathbf{h}_b + \mathbf{h}_b \mathbf{h}_a^\dagger = \mathbf{d}_{ab} \quad (2.10)$$

Como dito anteriormente, o estado $|\psi\rangle$ pode ser bem descrito como uma combinação linear de determinantes de Slater das configurações fundamental e excitadas. Se, por simplicidade, considerarmos apenas excitações simples, teremos:

$$|\Psi\rangle = C_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{a,m} C_a^m |\Psi_a^m\rangle \quad (2.11)$$

onde ψ_0 denota o microestado da configuração fundamental e ψ_a^m um microestado de uma configuração excitada no qual o spin-orbital **a** (ocupado em ψ_0) está vazio e o spin-orbital **m** (desocupado em ψ_0) está ocupado. Haja vista os coeficientes da equação 2.10 serem reais, teremos:

$$\langle \Psi | \hat{R}_L | \Psi \rangle = C_0^2 \langle \Psi_0 | \hat{R}_L | \Psi_0 \rangle + 2C_0 \sum_{a,m} C_a^m \langle \Psi_0 | \hat{R}_L | \Psi_a^m \rangle + \sum_{\substack{a,m \\ b,n}} C_a^m C_b^n \langle \Psi_a^m | \hat{R}_L | \Psi_b^n \rangle \quad (2.12)$$

O elemento de matriz do primeiro termo à esquerda na equação 2.12 é dado por:

$$\langle \Psi_0 | \hat{R}_L | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle i | \hat{r} | j \rangle \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_i^\dagger \mathbf{h}_j | \Psi_0 \rangle \quad (2.13)$$

mas,

$$\langle \Psi_0 | \mathbf{h}_i^\dagger \mathbf{h}_j | \Psi_0 \rangle = \begin{cases} \mathbf{d}_{ij} & \forall (i, j) \in \Psi_0 \\ 0 & \forall (i, j) \notin \Psi_0 \end{cases} \quad (2.14)$$

logo:

$$\langle \Psi_0 | \hat{R}_L | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle i | \hat{r} | i \rangle \quad (2.15)$$

Os elementos de matriz contidos no segundo termo da equação 2.12 serão dados por:

$$\langle \Psi_0 | \hat{R}_L | \Psi_a^m \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle i | \hat{r} | j \rangle \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_i^\dagger \mathbf{h}_j \mathbf{h}_a^\dagger \mathbf{h}_m | \Psi_0 \rangle \quad (2.16)$$

mas,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_i^\dagger \mathbf{h}_j \mathbf{h}_m^\dagger \mathbf{h}_a | \Psi_0 \rangle &= \mathbf{d}_{ij} \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_m^\dagger \mathbf{h}_a | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_j \mathbf{h}_i^\dagger \mathbf{h}_m^\dagger \mathbf{h}_a | \Psi_0 \rangle \\ &= \mathbf{d}_{ij} \times 0 - \mathbf{d}_{am} \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_j \mathbf{h}_i^\dagger | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_j \mathbf{h}_i^\dagger \mathbf{h}_a \mathbf{h}_m^\dagger | \Psi_0 \rangle \\ &= 0 \times \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_j \mathbf{h}_i^\dagger | \Psi_0 \rangle + \mathbf{d}_{ia} \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_j \mathbf{h}_m^\dagger | \Psi_0 \rangle + 0 \\ &= \mathbf{d}_{ia} \mathbf{d}_{jm} \end{aligned} \quad (2.17)$$

logo

$$\langle \Psi_0 | \hat{R}_L | \Psi_a^m \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle i | \hat{r} | j \rangle \mathbf{d}_{ia} \mathbf{d}_{jm} = \frac{\langle a | \hat{r} | m \rangle}{N} \quad (2.18)$$

No terceiro termo da equação 2.12, os elementos de matriz podem ser expressos por:

$$\langle \Psi_a^m | \hat{R}_L | \Psi_b^n \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle i | \hat{r} | j \rangle \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_a^\dagger \mathbf{h}_m \mathbf{h}_i^\dagger \mathbf{h}_j \mathbf{h}_b^\dagger \mathbf{h}_n | \Psi_0 \rangle \quad (2.19)$$

mas,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_a^\dagger \mathbf{h}_m \mathbf{h}_i^\dagger \mathbf{h}_j \mathbf{h}_b^\dagger \mathbf{h}_n | \Psi_0 \rangle &= \mathbf{d}_{am} \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_i^\dagger \mathbf{h}_j \mathbf{h}_n^\dagger \mathbf{h}_b | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_m \mathbf{h}_a^\dagger \mathbf{h}_i^\dagger \mathbf{h}_j \mathbf{h}_n^\dagger \mathbf{h}_b | \Psi_0 \rangle \\ &= 0 \times \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_i^\dagger \mathbf{h}_j \mathbf{h}_n^\dagger \mathbf{h}_b | \Psi_0 \rangle - \mathbf{d}_{ij} \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_m \mathbf{h}_a^\dagger \mathbf{h}_n^\dagger \mathbf{h}_b | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_m \mathbf{h}_a^\dagger \mathbf{h}_j \mathbf{h}_i^\dagger \mathbf{h}_n^\dagger \mathbf{h}_b | \Psi_0 \rangle \\ &= -\mathbf{d}_{ij} \mathbf{d}_{nb} \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_m \mathbf{h}_a^\dagger | \Psi_0 \rangle + \mathbf{d}_{ij} \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_m \mathbf{h}_a^\dagger \mathbf{h}_b \mathbf{h}_n^\dagger | \Psi_0 \rangle + \mathbf{d}_{aj} \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_m \mathbf{h}_i^\dagger \mathbf{h}_n^\dagger \mathbf{h}_b | \Psi_0 \rangle \\ &\quad - \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_m \mathbf{h}_j \mathbf{h}_a^\dagger \mathbf{h}_i^\dagger \mathbf{h}_n^\dagger \mathbf{h}_b | \Psi_0 \rangle \\ &= -\mathbf{d}_{ij} \times 0 \times 0 + \mathbf{d}_{ij} \mathbf{d}_{ab} \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_m \mathbf{h}_n^\dagger | \Psi_0 \rangle - \mathbf{d}_{ij} \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_m \mathbf{h}_b \mathbf{h}_a^\dagger \mathbf{h}_n^\dagger | \Psi_0 \rangle + \mathbf{d}_{aj} \mathbf{d}_{nb} \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_m \mathbf{h}_i^\dagger | \Psi_0 \rangle \\ &\quad - \mathbf{d}_{aj} \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_m \mathbf{h}_i^\dagger \mathbf{h}_b \mathbf{h}_n^\dagger | \Psi_0 \rangle - \mathbf{d}_{nb} \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_m \mathbf{h}_j \mathbf{h}_a^\dagger \mathbf{h}_i^\dagger | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_m \mathbf{h}_j \mathbf{h}_a^\dagger \mathbf{h}_i^\dagger \mathbf{h}_b \mathbf{h}_n^\dagger | \Psi_0 \rangle \\ &= \mathbf{d}_{ij} \mathbf{d}_{ab} \mathbf{d}_{mn} - \mathbf{d}_{ij} \times 0 + \mathbf{d}_{aj} \times 0 \times \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_m \mathbf{h}_i^\dagger | \Psi_0 \rangle - \mathbf{d}_{aj} \mathbf{d}_{ib} \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_m \mathbf{h}_n^\dagger | \Psi_0 \rangle + \mathbf{d}_{aj} \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_m \mathbf{h}_b \mathbf{h}_i^\dagger \mathbf{h}_n^\dagger | \Psi_0 \rangle \\ &\quad - 0 \times \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_m \mathbf{h}_j \mathbf{h}_a^\dagger \mathbf{h}_i^\dagger | \Psi_0 \rangle + \mathbf{d}_{ib} \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_m \mathbf{h}_j \mathbf{h}_a^\dagger \mathbf{h}_i^\dagger | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_m \mathbf{h}_j \mathbf{h}_a^\dagger \mathbf{h}_i^\dagger \mathbf{h}_b \mathbf{h}_n^\dagger | \Psi_0 \rangle \\ &= \mathbf{d}_{ij} \mathbf{d}_{ab} \mathbf{d}_{mn} - \mathbf{d}_{aj} \mathbf{d}_{ib} \mathbf{d}_{mn} + \mathbf{d}_{aj} \times 0 - \mathbf{d}_{ib} \times 0 - \mathbf{d}_{ab} \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_m \mathbf{h}_j \mathbf{h}_i^\dagger \mathbf{h}_n^\dagger | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_m \mathbf{h}_j \mathbf{h}_b \mathbf{h}_a^\dagger \mathbf{h}_i^\dagger \mathbf{h}_n^\dagger | \Psi_0 \rangle \\ &= \mathbf{d}_{ij} \mathbf{d}_{ab} \mathbf{d}_{mn} - \mathbf{d}_{aj} \mathbf{d}_{ib} \mathbf{d}_{mn} + \mathbf{d}_{ab} \langle \Psi_0 | \mathbf{h}_m \mathbf{h}_j \mathbf{h}_n^\dagger \mathbf{h}_i^\dagger | \Psi_0 \rangle + 0 \\ &= \mathbf{d}_{ij} \mathbf{d}_{ab} \mathbf{d}_{mn} - \mathbf{d}_{aj} \mathbf{d}_{ib} \mathbf{d}_{mn} + \mathbf{d}_{ab} \mathbf{d}_{jn} \mathbf{d}_{mi} \end{aligned} \quad (2.20)$$

logo

$$\langle \Psi_a^m | \hat{R}_L | \Psi_b^n \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle i | \hat{r} | j \rangle (\mathbf{d}_{ij} \mathbf{d}_{ab} \mathbf{d}_{mn} - \mathbf{d}_{aj} \mathbf{d}_{ib} \mathbf{d}_{mn} + \mathbf{d}_{ab} \mathbf{d}_{jn} \mathbf{d}_{mi}) \quad (2.21)$$

Substituindo as equações 2.16, 2.18 e 2.21 na 2.12 obteremos:

$$\begin{aligned} \vec{R}_L = \frac{1}{N} \left\{ |C_0|^2 \sum_i^N \langle i | \hat{r} | i \rangle + 2 \sum_{a,m} C_0 C_a^m \langle a | \hat{r} | m \rangle \right. \\ \left. + \sum_{\substack{a,b \\ m,n}} C_a^m C_b^n \left(\sum_{i,j} \langle a | \hat{r} | m \rangle (\mathbf{d}_{ij} \mathbf{d}_{ab} \mathbf{d}_{mn} - \mathbf{d}_{aj} \mathbf{d}_{ib} \mathbf{d}_{mn} + \mathbf{d}_{ab} \mathbf{d}_{jn} \mathbf{d}_{mi}) \right) \right\} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Podemos rearranjar a equação 2.22 para obter:

$$\vec{R}_L = \frac{1}{N} \left\{ |C_0|^2 \sum_{i=1}^N \langle i|\hat{r}|i\rangle + \sum_{a,m} C_a^{m^2} \left(\sum_{i=1}^N \langle i|\hat{r}|i\rangle - \langle a|\hat{r}|a\rangle + \langle m|\hat{r}|m\rangle \right) + \right. \\ \left. 2 \sum_{a,m} C_0 C_a^m \langle a|\hat{r}|m\rangle + \sum_{\substack{a \\ m \neq n}} C_a^m C_a^n \langle m|\hat{r}|n\rangle - \sum_{\substack{a \neq b \\ m}} C_a^m C_b^m \langle a|\hat{r}|b\rangle \right\} \quad (2.23)$$

O orbital molecular $|i\rangle$ geralmente é descrito por uma combinação linear de orbitais atômicos, conforme a seguir:

$$|i\rangle = \sum_j a_j^i |\mathbf{f}_j\rangle \quad (2.24)$$

onde $|a_j^i|^2$ corresponde ao peso do orbital atômico ϕ_j na composição do orbital molecular $|i\rangle$.

O valor esperado do operador \hat{r} neste orbital será:

$$\langle i|\hat{r}|i\rangle = \sum_j |a_j^i|^2 \langle \mathbf{f}_j|\hat{r}|\mathbf{f}_j\rangle + \sum_{j \neq k} a_j^i a_k^i \langle \mathbf{f}_j|\hat{r}|\mathbf{f}_k\rangle \quad (2.25)$$

O elemento de matriz $\langle \phi_j|\hat{r}|\phi_k\rangle$ corresponde ao valor esperado do vetor posição do átomo ao qual $|\phi_j\rangle$ pertence, com origem no íon lantanídeo. Se desprezarmos todos os *overlaps* os elementos de matriz $\langle \phi_j|\hat{r}|\phi_k\rangle$ serão aproximadamente zero, pois^[6]:

$$\langle \mathbf{f}_j|\hat{r}|\mathbf{f}_k\rangle \approx \frac{R_{jk}}{2} \langle \mathbf{f}_j|\mathbf{f}_k\rangle \quad (2.26)$$

onde R_{jk} é a distância entre os átomos aos quais $|\phi_j\rangle$ e $|\phi_k\rangle$ pertencem. Com esta aproximação teremos:

$$\langle i|\hat{r}|i\rangle \approx \sum_j |a_j^i|^2 \langle \mathbf{f}_j|\hat{r}|\mathbf{f}_j\rangle \quad (2.27)$$

Os elementos de matriz do tipo $\langle i|\hat{r}|j\rangle$ serão dados por:

$$\langle i|\hat{r}|j\rangle = \sum_k a_k^i a_k^j \langle \mathbf{f}_j|\hat{r}|\mathbf{f}_j\rangle + \sum_{m \neq k} a_m^i a_k^j \langle \mathbf{f}_m|\hat{r}|\mathbf{f}_k\rangle \quad (2.28)$$

mas,

$$\langle \mathbf{f}_m|\hat{r}|\mathbf{f}_k\rangle \approx 0 \quad (2.29)$$

logo:

$$\langle i|\hat{r}|j\rangle \approx \sum_k a_k^i a_k^j \langle \mathbf{f}_j|\hat{r}|\mathbf{f}_j\rangle \quad (2.30)$$

As três últimas parcelas da equação 2.23 possuem elementos de matriz iguais aos descritos em 2.30. Estas parcelas devem ser desprezíveis se comparadas às demais pois, em geral, poucos átomos contribuem significativamente para a formação de um dado orbital molecular e poucos vão ser os casos nos quais o mesmo átomo contribui significativamente para a formação de dois orbitais moleculares diferentes. Com esta aproximação, podemos reescrever a equação 2.23 da seguinte forma:

$$\vec{R}_L \approx \frac{1}{N} \left[C_0^2 \sum_{i=1}^N \langle i|\hat{r}|i\rangle + \sum_{a,m} C_a^m{}^2 \left(\sum_{i=1}^N \langle i|\hat{r}|i\rangle - \langle a|\hat{r}|a\rangle + \langle m|\hat{r}|m\rangle \right) \right] \quad (2.31)$$

Substituindo na equação 2.23 na equação 2.26 teremos:

$$\vec{R}_L \approx \frac{1}{N} \left\{ |C_0|^2 \sum_{i=1}^N \sum_j |a_j^i|^2 \langle \mathbf{f}_j|\hat{r}|\mathbf{f}_j\rangle + \sum_{a,m} |C_a^m|^2 \sum_{i=1}^N \left[\sum_j |a_j^i|^2 \langle \mathbf{f}_j|\hat{r}|\mathbf{f}_j\rangle - \sum_j |a_j^a|^2 \langle \mathbf{f}_j|\hat{r}|\mathbf{f}_j\rangle + \sum_j |a_j^m|^2 \langle \mathbf{f}_j|\hat{r}|\mathbf{f}_j\rangle \right] \right\} \quad (2.32)$$

Podemos definir o vetor posição do baricentro do orbital molecular $|i\rangle$ com origem no íon central como sendo:

$$\vec{R}_i = \langle i|\hat{r}|i\rangle \approx \sum_j |a_j^i|^2 \langle \mathbf{f}_j|\hat{r}|\mathbf{f}_j\rangle \quad (2.33)$$

Da mesma forma, podemos definir o vetor posição do baricentro do microestado $|\Psi_a^m\rangle$ como sendo:

$$\vec{R}_a^m = \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N \left[\sum_j |a_j^i|^2 \langle \mathbf{f}_j | \hat{r} | \mathbf{f}_j \rangle \right] - \sum_j |a_j^a|^2 \langle \mathbf{f}_j | \hat{r} | \mathbf{f}_j \rangle + \sum_j |a_j^m|^2 \langle \mathbf{f}_j | \hat{r} | \mathbf{f}_j \rangle \right) \quad (2.34)$$

Substituindo 2.33 em 2.34 teremos:

$$\vec{R}_a^m = \frac{\sum_{i=1}^N \vec{R}_i - \vec{R}_a + \vec{R}_m}{N} \quad (2.35)$$

ou

$$\vec{R}_a^m = \frac{\sum_{i=ocup} \vec{R}_i}{N} \quad (2.36)$$

onde a soma em 3.36 se dá entre os spin-orbitais ocupados. O vetor \vec{R}_i independe do spin eletrônico de $|i\rangle$ e por esta razão \vec{R}_a^m não difere entre microestados de uma mesma configuração. Desta forma, podemos associar \vec{R}_i às coordenadas espaciais do spin-orbital molecular $|i\rangle$ e \vec{R}_a^m a uma configuração eletrônica. O cálculo deste vetor pode então ser dado por:

$$\vec{R}_a^m = \frac{\sum_i n_i(a, m) \vec{R}_i}{N} \quad (2.37)$$

onde $n_i(a, m)$ é o número de ocupação do orbital molecular i no estado ψ_a^m . A equação 2.37 define o vetor posição do baricentro de uma configuração eletrônica a partir de uma média ponderada dos vetores posições dos baricentros de seus orbitais moleculares, tendo como pesos estatísticos os números de ocupação destes.

A equação 2.29 pode ser rescrita na seguinte forma:

$$\vec{R}_a^m = \frac{1}{N} \left\{ \sum_j \left[\sum_{i=1}^N |a_j^i|^2 \langle \mathbf{f}_j | \hat{r} | \mathbf{f}_j \rangle \right] - \sum_j |a_j^a|^2 \langle \mathbf{f}_j | \hat{r} | \mathbf{f}_j \rangle + \sum_j |a_j^m|^2 \langle \mathbf{f}_j | \hat{r} | \mathbf{f}_j \rangle \right\} \quad (2.38)$$

ou

$$\vec{R}_a^m = \frac{1}{N} \sum_j \left[\sum_{i=ocup} |a_j^i|^2 \langle \mathbf{f}_j | \hat{r} | \mathbf{f}_j \rangle \right] = \frac{1}{N} \sum_j \mathbf{r}_j^{a \rightarrow m} \langle \mathbf{f}_j | \hat{r} | \mathbf{f}_j \rangle \quad (2.39)$$

onde

$$\mathbf{r}_j^{a \rightarrow m} = \sum_{i=ocup} |a_j^i|^2 \quad (2.40)$$

A equação 2.39 define o vetor posição do baricentro de um microestado $|\psi_a^m\rangle$ a partir de uma média ponderada dos vetores posições dos átomos nos quais os orbitais ϕ_i estão centrados. Os pesos estatísticos desta média são os parâmetros $\rho_j^{a \rightarrow m}$ os quais estão associados à densidade eletrônica nestes átomos.

Substituindo \vec{R}_a^m definido por 2.36, 2.37 ou 2.39 na equação 2.32 teremos:

$$\vec{R}_L \approx |C_0|^2 \vec{R}_0^0 + \sum_{a,m} |C_a^m|^2 \vec{R}_a^m \quad (2.41)$$

onde \vec{R}_0^0 é o valor esperado do vetor posição do baricentro do microestado da configuração fundamental ψ_0 .

A equação 2.41 define o vetor posição do baricentro de Ψ como uma média ponderada dos baricentros dos microestados que o compõem.

2.2 - METODOLOGIA PARA O CÁLCULO DAS DISTÂNCIAS ENTRE ESTADOS DOADORES OU RECEPTORES DE ENERGIA DAS ANTENAS E O ÍON CENTRAL EM DMCLs DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM LANTANÍDEOS.

Uma metodologia teórica para o cálculo das distâncias entre os estados multieletrônicos dos ligantes e o íon lantanídeos as quais serão usadas no cálculo das taxas de transferência de energia é esquematizada na figura 2.2.

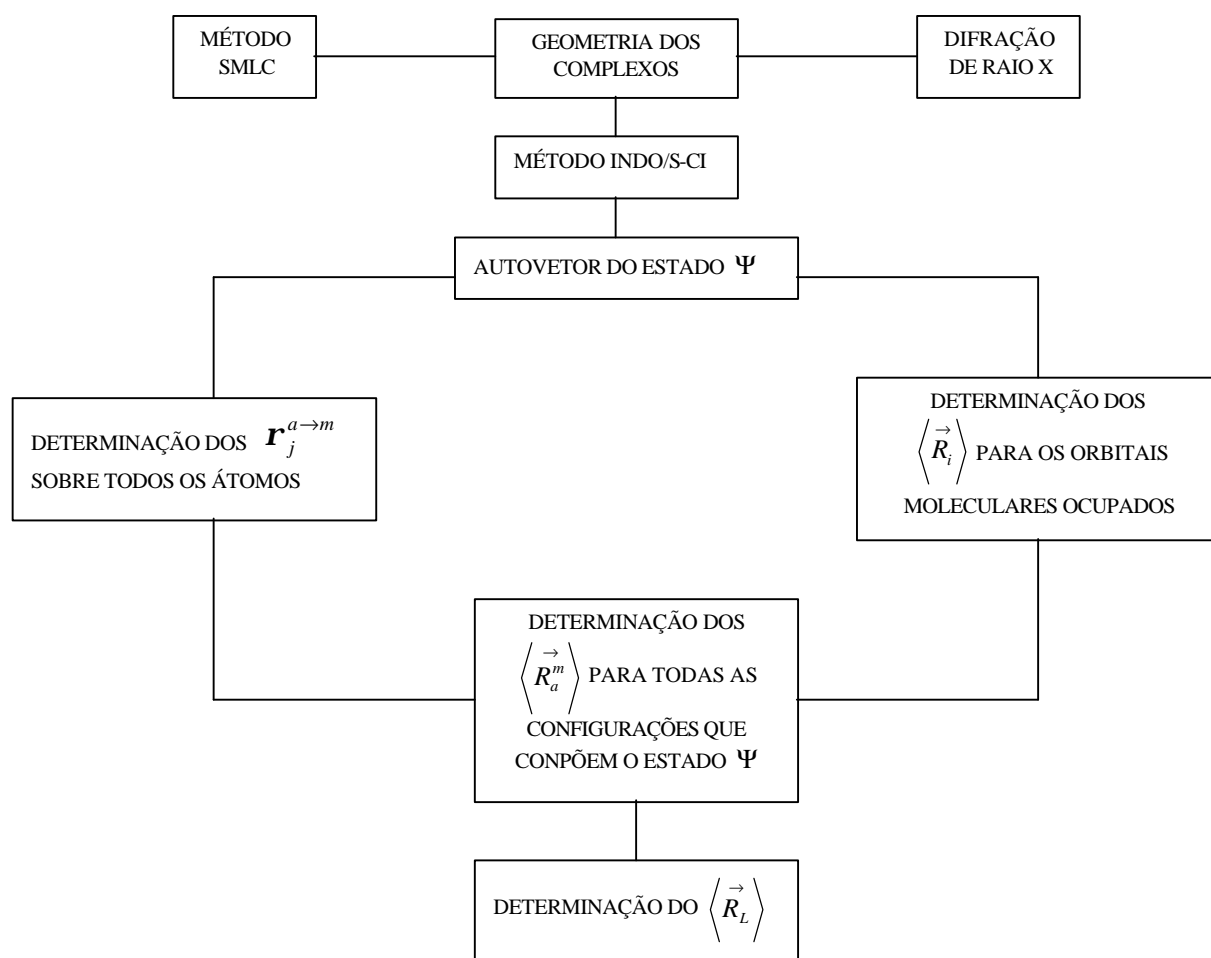


Figura 2.2 Diagrama esquemático para o cálculo da posição dos estados doadores ou receptores de energia dos componentes absorvedores em dispositivos moleculares conversores de luz com íons lantanídeos.

Como se pode observar na figura 2.2 o primeiro passo para determinação das posições dos estados CI nos ligantes é a determinação da geometria dos compostos. Esta

etapa sofre graves limitações, pois nem sempre é possível obter monocristais dos compostos de coordenação sintetizados, para que suas estruturas sejam determinadas por cristalografia de raio X. A situação pode ainda ser mais grave quando se deseja projetar novos compostos. No entanto, o *Sparkle Model for the Lanthanide Complexes (SMLC)*^[7-8] tem sido, aplicado com êxito para determinação de geometrias de compostos de coordenação de íons lantanídeos.

Obtida a estrutura do complexo para cujos ligantes se deseja determinar a posição dos estados emissores ou receptores, o segundo passo a ser seguido é a determinação da estrutura eletrônica do mesmo. O método INDO/SCI pode ser aplicado eficientemente para este fim, substituindo-se o íon central por uma carga pontual $+3$ ^[9-11]. Feito o cálculo, analisa-se o autovetor do estado excitado em questão $|\Psi\rangle$ extraído dos mesmos todos os microestados eletrônicos $|\Psi_a^m\rangle$ que entram na sua composição.

Em posse dos microestados que compõem o estado $|\Psi\rangle$, dois caminhos podem ser seguidos para determinação do \vec{R}_L , conforme mostrado na figura 2.2. No primeiro caminho, determinam-se para cada microestado $|\Psi_a^m\rangle$ os parâmetros $\mathbf{r}_j^{a@m}$ somando os quadrados dos módulos dos coeficientes atômicos sobre todos os spin-orbitais ocupados nestes, conforme a equação 2.40, considerando apenas os átomos do ligante no qual o estado $|\Psi\rangle$ está localizado. Em seguida, aplicam-se os mesmos na equação 2.39 para a determinação da posição dos microestados $|\Psi_a^m\rangle$, \vec{R}_a^m . No segundo caminho, determina-se, no ligante em que $|\Psi\rangle$ está localizado os vetores posição \vec{R}_i para cada orbital molecular $|i\rangle$ ocupado em $|\Psi_a^m\rangle$, através da equação 2.33, aplicando-se em seguida os mesmos na equação 2.36 ou 2.37 para determinação de \vec{R}_a^m . A determinação destes vetores por ambos os caminhos pode parecer à primeira vista impraticável para complexos medianos ou grandes. Entretanto, com recursos computacionais disponíveis, como uma simples planilha de cálculo, os mesmos podem ser calculados sem grandes problemas. Determinados os \vec{R}_a^m por um dos caminhos descritos acima, aplicam-se os mesmos na equação 2.41 para finalmente se determinar o \vec{R}_L .

Uma observação deve ser feita com relação à equação 2.33. A forma com a qual ela foi escrita se aplica para os casos nos quais os estados $|i\rangle$ formam um conjunto ortonormal completo. Esta equação pode ser reescrita, para um caso mais geral, como:

$$\vec{R}_i = \frac{\langle i|\hat{r}|i\rangle}{\langle i|i\rangle} \approx \frac{\sum_j |a_j^i|^2 \langle \mathbf{f}_j|\hat{r}|\mathbf{f}_j\rangle}{\sum_j |a_j^i|^2} \quad (2.42)$$

O mesmo acontece com a equação 2.41, a qual pode ser reescrita, para um caso mais geral, como:

$$\vec{R}_L \approx \frac{|C_0|^2 \vec{R}_0 + \sum_{a,m} |C_a^m|^2 \vec{R}_a^m}{|C_0|^2 + \sum_{a,m} |C_a^m|^2} \quad (2.43)$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. Menezes, F. R. Gonçalves e Silva, C. De Melo Donegá, S. Alves Jr, Chem. Phys. Lett. **282** (1998) 233
- [2] W.M. Faustino, G. B. Rocha, F. R. Gonçalves e Silva, O. L. Malta, G. F. De Sá, A. M. Simas, Theochem **527** (2000) 245.
- [3] O.L. Malta, J. Lumin., **71** (1997) 229.
- [4] F. R. Gonçalves, Tese de Doutorado, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 1999.
- [5] Ver por exemplo: I. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, New York (1991).
- [6] G.P. Barnett, M. C. Pires Costa and R. Ferreira, Chem. Phys. Lett. **25** (1974) 351.
- [7] G.B. Rocha, Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, 1998.
- [8] G.B. Rocha, M.E. de Mesquita, A.M. Simas and G.F. de Sá, Mat. Sci. Forum, **315** (1999) 400.
- [9] A.V.M. de Andrade, N.V. da Costa Jr., A.M. Simas and G.F. de Sá, J. Alloys Compd., **225** (1997) 55.
- [10] A.V.M. de Andrade, R.L. Longo, A.M. Simas and G.F. de Sá, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **92** (1996) 1835.
- [11] G. F. De Sá *et al*, Coord Chem Rev., **196** (2000) 165.

CAPÍTULO 3

3 - DESIGN DE COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS COM N-ACILBENZAMIDATOS E N-2ACILAMINOPIRIDINATOS PARA APLICAÇÕES COMO DMCLs.

Dentre os compostos sintetizados em nossos laboratórios, nos últimos anos, duas classes de ligantes têm se mostrado bastante eficientes como antenas para DMCLs com íons lantanídeos. Uma, são os β -dicetonatos^[1-2] e a outra, os derivados dos ácidos picolínicos^[3-4]. Neste trabalho, procuramos fazer o *design* de complexos cujos ligantes possuíssem semelhanças estruturais e eletrônicas com os dessas duas classes. Utilizamos então como possíveis antenas, ânions de imidas acíclicas derivadas da benzamida, os quais são isoeletrônicos aos β -dicetonatos análogos e, ademais, não possuem hidrogênios α entre as carbonilas cujos modos de estiramento funcionam como canais de supressão de luminescência. Outra classe de ligantes utilizada no presente trabalho foi a de amidas derivadas da 2-aminopiridina que se assemelham em parte com as β -dicetonas e possuem o anel piridínico presente no ácido picolínico.

No *design* dos complexos *utilizaram-se* as abordagens teóricas discutidas no primeiro capítulo desta dissertação^[5-9]. Procuramos projetar DMCLs com elevados rendimentos quânticos de luminescência através de estimativas teóricas dos fatores envolvidos no processo de conversão de energia, tais como a estrutura eletrônica das antenas, taxas de transferência de energia e taxas de decaimento.

3.1-MODELAGEM DAS N-ACILBENZAMIDAS E N-2ACILAMINOPIRIDINAS.

Para um conhecimento prévio da estrutura eletrônica das antenas nos DMCLs projetados, fez-se inicialmente a modelagem das imidas e amidas utilizadas neste trabalho. Foram modeladas as imidas *N*-acetilbenzamida (nabz), *N*-trifluoroacetilbenzamida (ntfbz), Dibenzoilamina (dba) e *N*-dodecanoilbenzamida (nlbz), e as amidas e *N*-2acetilaminopiridina (na2apa), *N*-2trifluoroacetilaminopiridina (ntf2apa), *N*-2benzoilaminopiridina (nb2apa), e *N*-2dodecanoilaminopiridina (nl2apa). As fórmulas estruturais destes compostos estão apresentadas na figura 3.1.

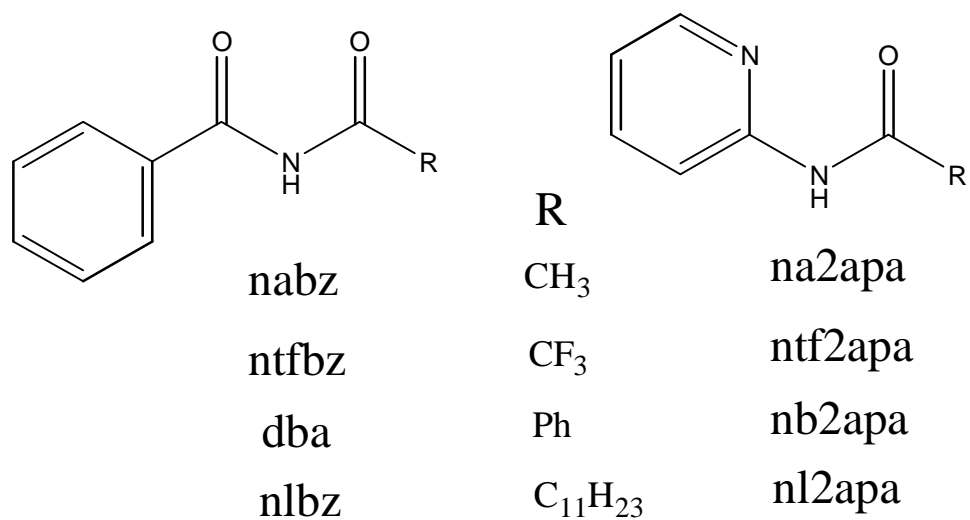


Figura 3.1 : Fórmulas estruturais dos ligantes estudados.

As geometrias dos compostos apresentados na figura 3.1 foram otimizadas usando-se o método AM1 implementado no programa GAUSSIAN-98 que tem se mostrado bastante eficaz para cálculos moleculares envolvendo compostos orgânicos^[10-11]. As estruturas obtidas para os compostos da figura 3.1 estão mostradas na figura 3.2.

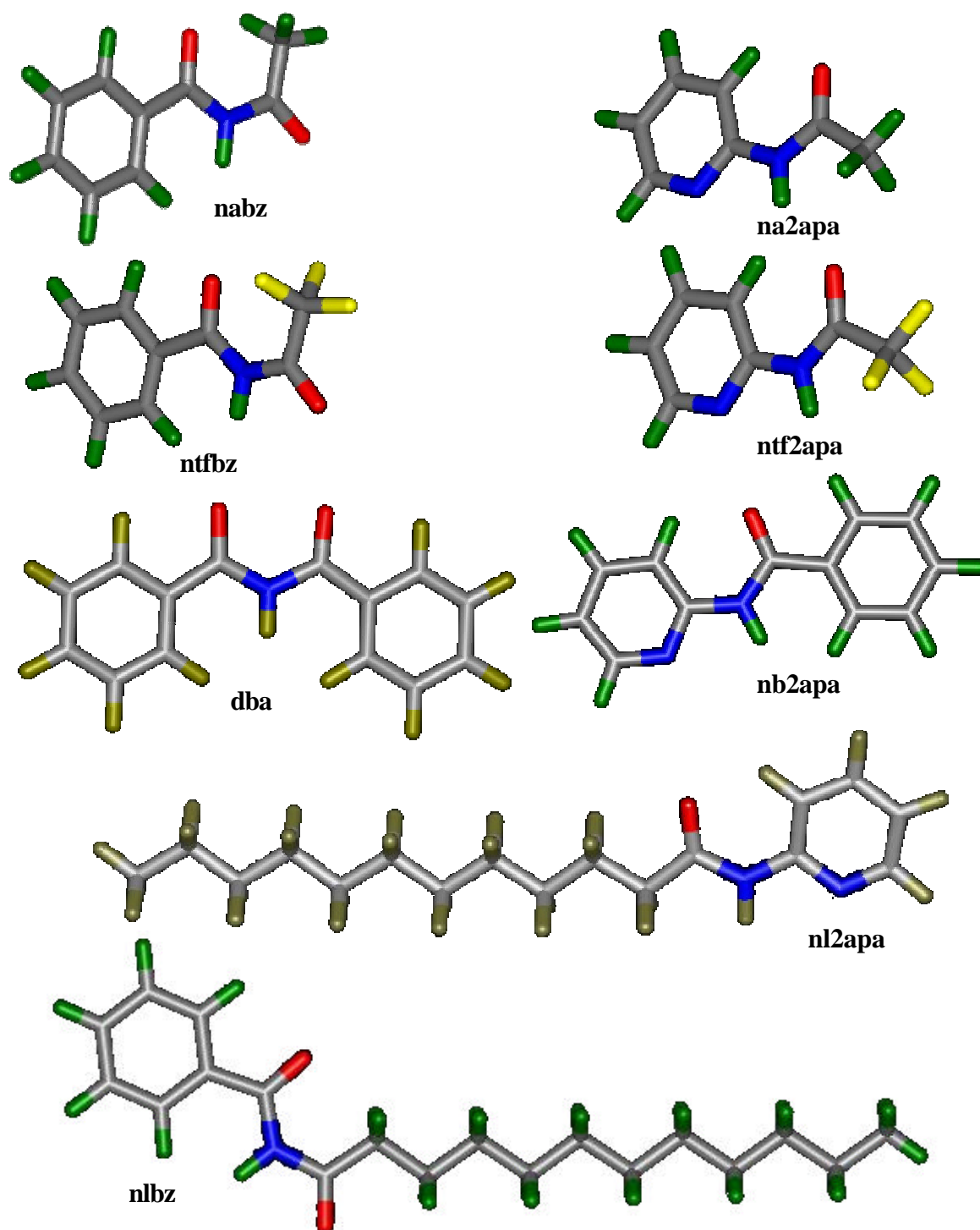


Figura 3.2: Estruturas otimizadas pelo método AM1 das *N*-acilbenzamidias e *N*-2acilaminopiridinas.

Com as estruturas mostradas na figura 3.2, foram efetuados cálculos de estrutura eletrônica com interação de configuração, CI, usando-se o método INDO, implementado no programa ZINDO98^[12-13]. O cálculo CI foi efetuado considerando apenas excitações simples com uma janela de doze orbitais virtuais (os de menor energia) e doze ocupados (os de maior energia). Não foram observadas mudanças significativas nas estruturas de níveis dos compostos com o aumento desta janela. Nas tabelas 3.1 e 3.2 estão mostradas as energias dos 4 primeiros níveis singletos e tripletos de mais baixa energia para as imidas e amidas, respectivamente.

Pode se observar na tabela 3.1 que teoricamente não existem diferenças significativas nas posições dos estados singletos de mais baixa energia entre as imidas estudadas. Também não se observam diferenças significativas nas posições dos singletos de mais baixa energia nas amidas derivadas da 2-aminopiridina conforme é mostrado na tabela 3.2. Pode-se verificar que as maiores diferenças estão entre os compostos com substituinte fenil e os demais. Já quanto aos estados tripletos, os compostos que mais diferem dos demais são os com substituinte undecanoil.

Tabela 3.1: Níveis de mais baixa energia das *N*-acilbenzamidias.

	nabz	ntfbz	dba	nlbz
Singletos (cm ⁻¹)	30621,8	31182,1	27737,4	31099,8
	34183,4	33781,4	30763,5	34434,4
	37203,0	37224,5	37145,8	37255,1
	45724,2	45772,6	37173,9	46296,3
Tripletos (cm ⁻¹)	18102,3	18191,7	19264,9	22599,4
	27492,0	27863,1	19306,9	28136,4
	29768,1	29698,4	24710,1	29863,7
	30073,0	29903,0	27684,7	30216,4

Tabela 3.2: Níveis de mais baixa energia das N-2acilaminopiridinas.

	na2apa	ntf2apa	nb2apa	nl2apa
Singletos (cm ⁻¹)	33759,7	33492,4	32704,1	34105,2
	35033,3	35563,8	34776,6	35236,5
	35961,5	36318,7	35772,8	36600,5
	41316,7	41702,2	36802,2	42038,9
Tripletos (cm ⁻¹)	18025,0	18128,8	17811,3	20958,7
	25617,6	26519,9	18902,9	25771,0
	30218,3	29870,2	25802,3	30757,6
	30506,8	30766,3	28980,2	31520,6

Como se pode observar nas estruturas mostradas na figuras 3.2, as quais devem encontrar-se nas conformações mais estáveis, os dois átomos que poderão se ligar ao íon lantanídeo para dar origem aos compostos de coordenação estão em posição *anty*-periplanar entre si. Nestas conformações, os ligantes podem se ligar apenas por um dos átomos doadores. Isto dificultaria a formação de complexos bidentados. Entretanto, estes compostos devem estar em equilíbrio tautomérico com formas iminólicas, conforme discutido no capítulo I, que favoreceriam a formação dos complexos, já que estando nestas formas estes devem admitir as mesmas conformações que possuiriam se estivessem bicomplexados. Formas iminólicas para as amidas e imidas estudadas foram otimizadas usando-se também o método AM1 com os mesmos critérios usados para as formas amídicas. As estruturas obtidas para estes isômeros estão mostradas na figura 3.3.

Para os isômeros iminólicos também foram efetuados cálculos CI, usando-se os mesmos critérios adotados para os ligantes na forma amídica. Nas tabelas 3.3 e 3.4 estão mostrados as energias dos primeiros níveis excitados. Ocorre uma variação significativa na energia dos primeiros níveis singletos quando se passa da forma amida para a iminol. Isto se deve a diferenças nas composições dos estados eletrônicos entre as duas formas. Esta diferença é menor nos casos dos pares dba-idba e nb2apa-inb2apa porque para estes as variações nas composições dos estados são pequenas. Ademais, no primeiro par, também não ocorre mudança significativa na estrutura molecular.

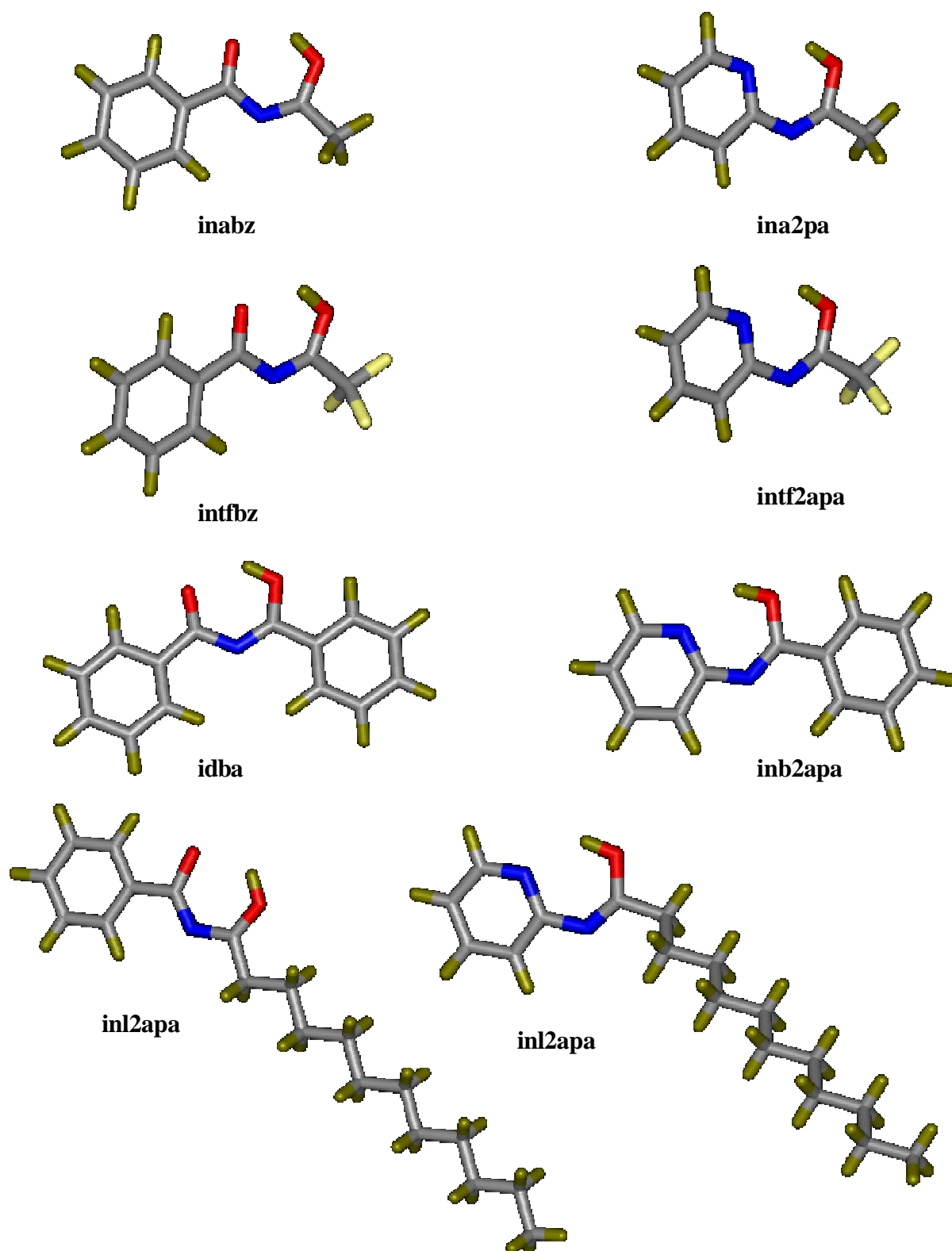


Figura 3.3: Estruturas otimizadas pelo método AM1 para formas iminônicas das *N*-acilbenzamidás e *N*-2acilaminopiridinas.

Tabela 3.3: Níveis de mais baixa energia para os isômeros iminólicos das *N*-acilbenzamidas.

	inabz	intfbz	idba	inlbz
Singletos (cm-1)	26553,6	25764,4	26129,3	28111,7
	36592,7	35558,6	34525,9	35852,8
	36961,0	36760,3	36468,2	36494,2
	43848,9	42600,5	36975,3	40518,9
Tripletos (cm-1)	18036,6	18164,7	18206,0	21641,5
	24036,3	23172,7	19213,3	25650,1
	27790,9	26473,6	23790,5	27587,2
	29446,6	29131,6	26684,6	29083,2

Tabela 3.4: Níveis de mais baixa energia para os isômeros iminólicos das *N*-2acilaminopiridinas.

	ina2apa	intf2apa	inb2apa	inl2apa
Singletos (cm-1)	34243,6	34504,1	32649,8	34380,4
	34679,8	34584,0	33794,4	35299,7
	36823,9	36205,1	35320,9	37176,6
	39399,1	39615,1	36220,0	39885,4
Tripletos (cm-1)	17161,8	16764,6	16950,6	19731,1
	24076,1	23788,9	19721,9	24886,0
	27298,1	27581,2	24410,2	28196,8
	29445,8	29347,4	27172,0	30504,3

3.2 - DESIGN DOS COMPLEXOS.

Com as amidas e imidas apresentadas na figura 3.1, foram projetados compostos de coordenação com íons Eu^{+3} , contendo além destes ligantes (desprotonados) duas moléculas de água ou uma molécula de 2,2'-bipiridina. As fórmulas gerais dos complexos projetados estão apresentadas na figura 3.4.

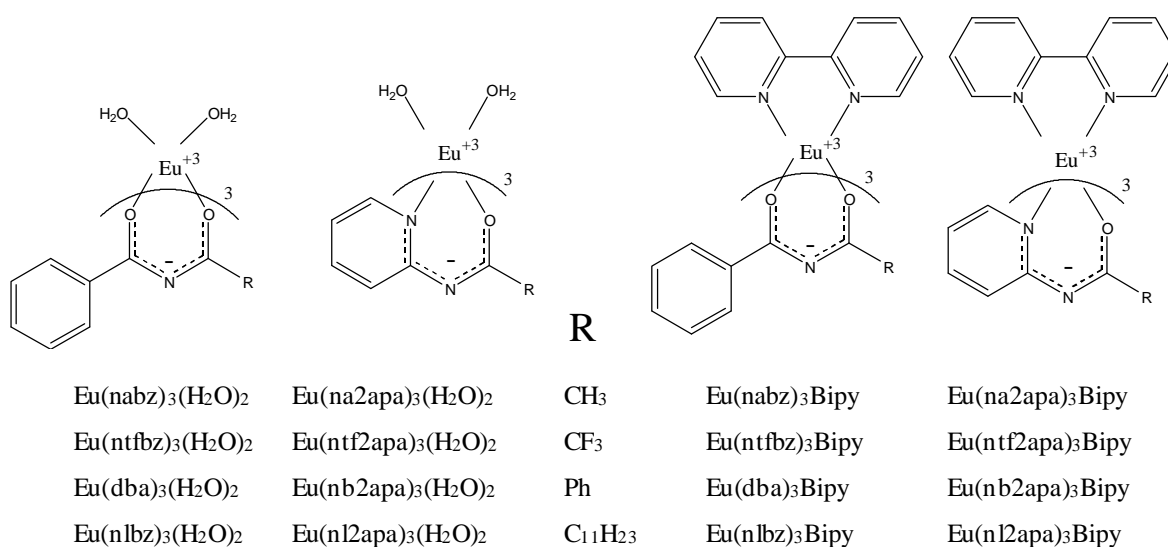


Figura 3.4: Fórmulas estruturais dos compostos de coordenação estudados.

As geometrias dos complexos apresentados na figura 3.4 foram otimizadas pelo método SMLC-II-AM1, o qual foi discutido no capítulo 1. As estruturas obtidas para os complexos aquosos estão mostrados nas Figuras 3.5 e 3.6.

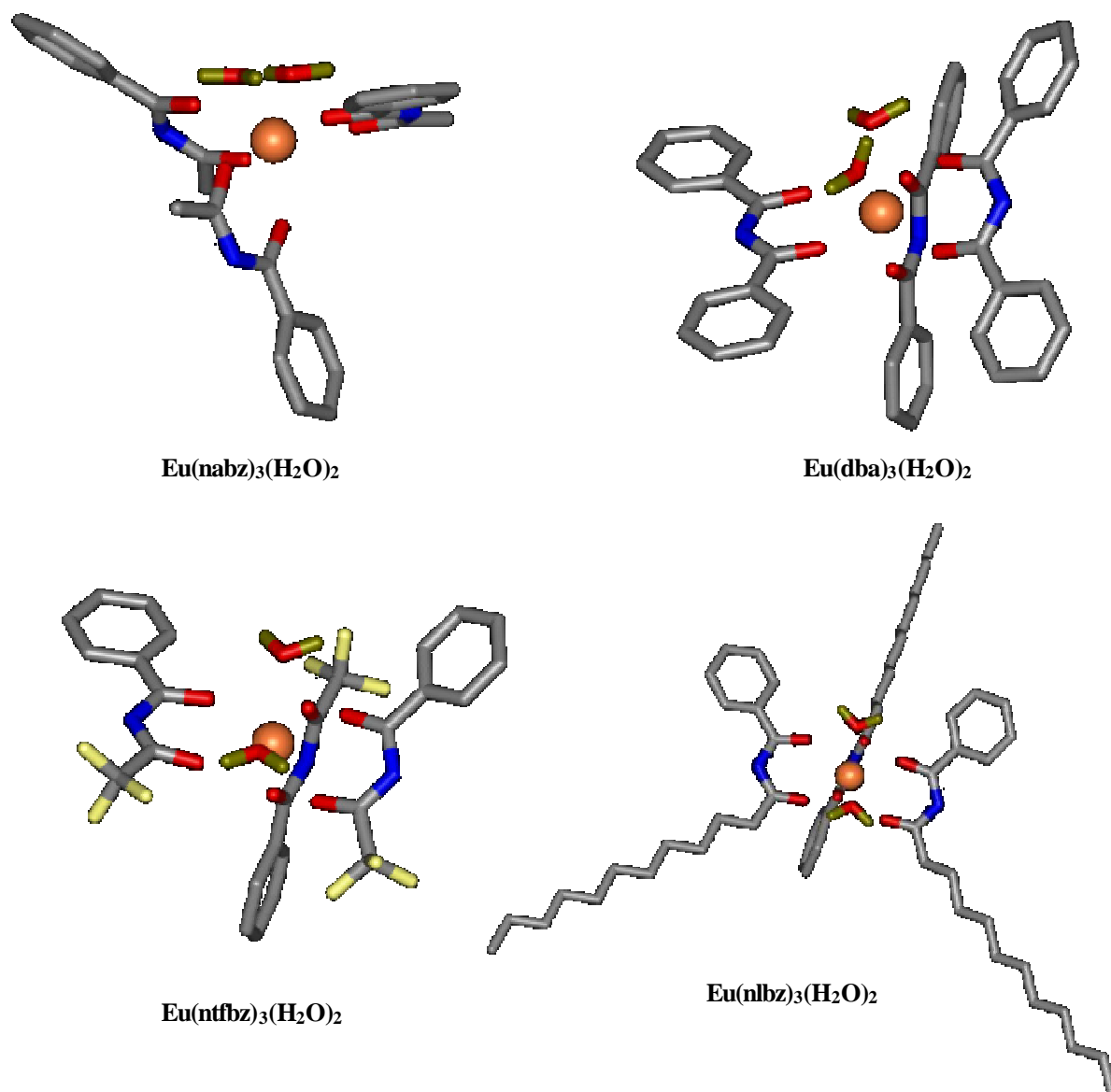


Figura 3.5: Estruturas otimizadas pelo método SMLC-II-AM1 para os complexos aquosos com *N*-acilbenzamidatos.

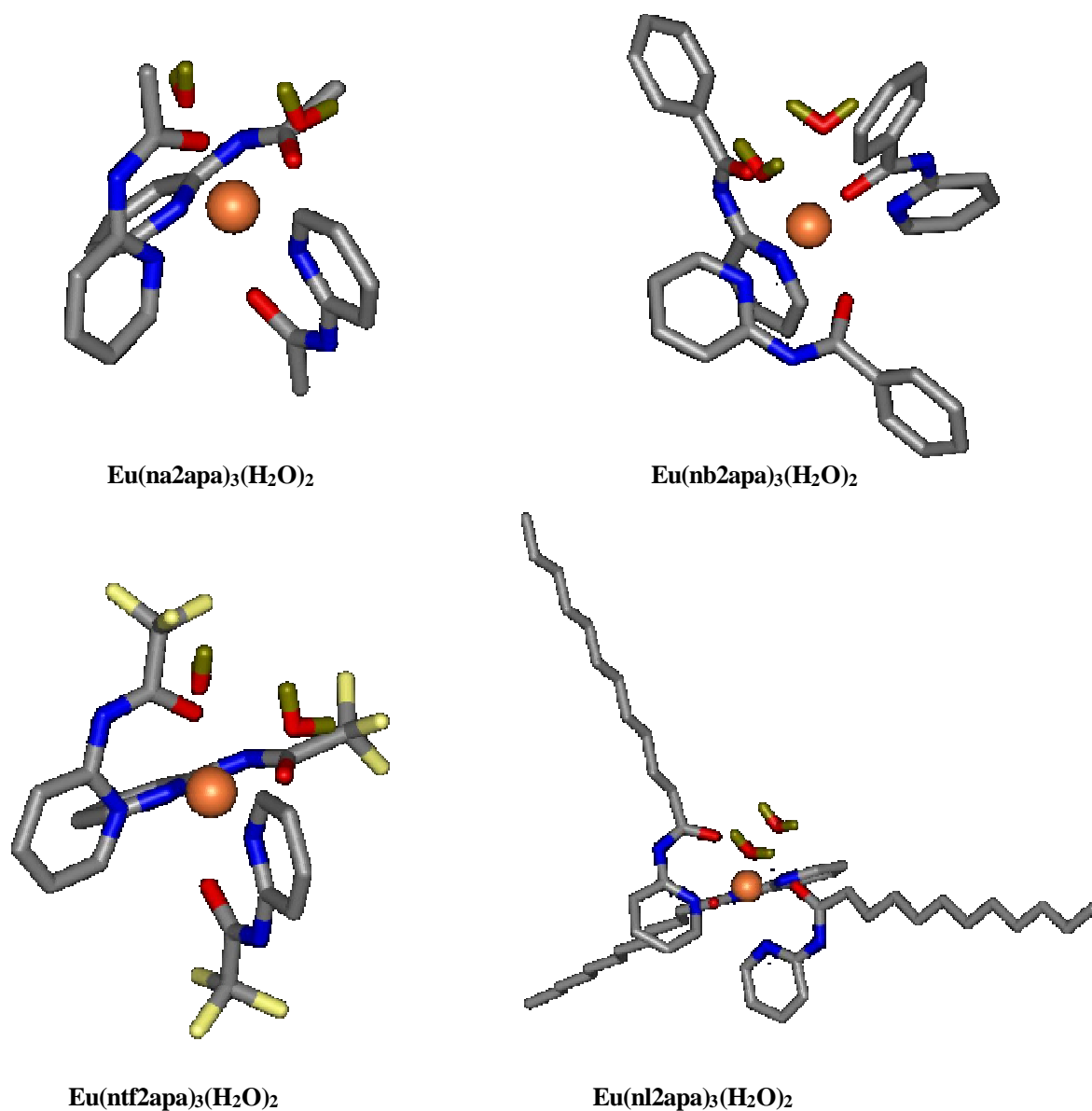


Figura 3.6: Estruturas otimizadas pelo método SMLC-II-AM1 para os complexos aquosos com *N*-2acilaminopiridinos.

Os poliedros de coordenação obtidos para todos os compostos de coordenação das Figuras 3.5 e 3.6 foram o antiprisma de base quadrada distorcido, o qual é muito comum em compostos de lantanídeos com número de coordenação oito. Nas tabelas 3.5 e 3.6 estão mostradas as coordenadas atômicas obtidas para os primeiros vizinhos.

Tabela 3.5: Coordenadas esféricas dos primeiros vizinhos nos complexos aquosos com *N*-acilbenzamidatos, obtidas pelo método SMLC-II-AM1. Os oxigênios aquosos estão mostrados em azul.

	Atoms	R (Å)	θ (deg.)	ϕ (deg.)
	O	2,33782	90,00	0,00
	O	2,30884	90,00	65,98
	O	2,32342	102,65	230,85
Eu(nabz) ₃ (H ₂ O) ₂	O	2,31274	130,70	161,38
	O	2,28167	34,89	151,41
	O	2,33901	38,42	288,28
	O	2,53198	153,25	56,56
	O	2,48616	99,66	295,30
	O	2,34706	90,00	0,00
	O	2,32244	90,00	65,89
	O	2,36322	98,32	230,72
Eu(ntfbz) ₃ (H ₂ O) ₂	O	2,31065	131,27	166,77
	O	2,29526	32,51	151,60
	O	2,36014	39,64	289,46
	O	2,53959	152,44	66,21
	O	2,46895	99,20	294,90
	O	2,33231	90,00	0,00
	O	2,29356	90,00	66,49
	O	2,31732	101,92	228,33
Eu(dba) ₃ (H ₂ O) ₂	O	2,30395	135,81	159,99
	O	2,28504	36,15	152,21
	O	2,34047	36,95	288,65
	O	2,51759	161,64	350,87
	O	2,52596	96,01	296,60
	O	2,33782	90,00	0,00
	O	2,30884	90,00	65,98
	O	2,32342	102,65	230,85
Eu(nlbz) ₃ (H ₂ O) ₂	O	2,31274	130,70	161,38
	O	2,28167	34,89	151,41
	O	2,33900	38,42	288,28
	O	2,53198	153,25	56,56
	O	2,48616	99,66	295,30

Tabela 3.6: Coordenadas esféricas dos primeiros vizinhos nos complexos aquosos com *N*-2acilaminopiridinas, obtidas pelo método SMLC-II-AM1. Os oxigênios aquosos estão mostrados em azul.

	Atoms	R (Å)	θ (deg.)	ϕ (deg.)
Eu(na2apa) ₃ (H ₂ O) ₂	O	2,51270	90,00	0,00
	O	2,68926	90,00	68,43
	N	2,46644	122,45	132,19
	O	2,25552	148,07	15,65
	N	2,47372	38,76	181,67
	O	2,27648	39,32	39,18
	N	2,41395	70,77	285,81
	O	2,25291	115,16	224,42
Eu(ntf2apa) ₃ (H ₂ O) ₂	O	2,51270	90,00	0,00
	O	2,68926	90,00	68,43
	N	2,46644	122,45	132,19
	O	2,25552	148,07	15,65
	N	2,47372	38,76	181,67
	O	2,27648	39,32	39,18
	N	2,41395	70,77	285,81
	O	2,25291	115,16	224,42
Eu(nb2apa) ₃ (H ₂ O) ₂	O	2,51270	90,00	0,00
	O	2,68926	90,00	68,43
	N	2,46644	122,45	132,19
	O	2,25552	148,07	15,65
	N	2,47372	38,76	181,67
	O	2,27648	39,32	39,18
	N	2,41395	70,77	285,81
	O	2,25291	115,16	224,42
Eu(nl2apa) ₃ (H ₂ O) ₂	O	2,55496	90,00	0,00
	O	2,51000	90,00	56,61
	N	2,47649	117,99	126,47
	O	2,28916	147,57	22,87
	N	2,38744	44,41	185,59
	O	2,27537	34,12	39,28
	N	2,37417	74,42	286,55
	O	2,24613	122,47	226,00

Conforme mostrado nas tabelas 3.5 e 3.6, o SMLC-II-AM1 prevê uma ligação mais efetiva entre o íon Eu^{+3} e os oxigênios carbonílicos do que entre este e os das moléculas de água. Este resultado é consistente com o que é conhecido para os compostos com β -dicetonas. Também é prevista uma complexação menos efetiva entre o íon central e os átomos de nitrogênio piridínicos, do que entre este e os oxigênios carbonílicos, o que é esperado. Não são previstas mudanças significativas entre os poliedros de coordenação dos complexos aquosos com os *N*-acilbenzamidatos na mudança dos substituintes α -carbonílicos. O mesmo acontece com os complexos cujos ligantes são os *N*-2acilaminopiridinos.

As coordenadas dos primeiros vizinhos mostradas na tabela 3.5 e 3.6 foram usadas para os cálculos dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt $\Omega_{\lambda}^{\text{ed}}$, os quais contêm apenas as contribuições por dipolo elétrico forçado, e $\Omega_{\lambda}^{\text{tot}}$, que também contêm as contribuições por acoplamento dinâmico, por meio das Equações 1.19 e 1.21-1.23. Os fatores de carga utilizados foram 0.8 para os oxigênios carbonílicos, 1.17 para os oxigênios das moléculas de água e 1.03 para todos os nitrogênios. As polarizabilidades usadas para estes átomos foram respectivamente 3.5, 5.19 e 1. Estes parâmetros foram extraídos das referências^[14-15]. Para os cálculos dos $\Omega_{\lambda}^{\text{ed}}$ adotou-se a polarizabilidade média de todos os ligantes como nula, reduzindo a Eq 1.21 a apenas o primeiro termo à esquerda. Os resultados estão mostrados nas tabelas 3.7 e 3.8.

Tabela 3.7: Parâmetros de intensidades calculados para os complexos aquosos com *N*-acilbenzamidatos.

	Eu(nabz)₃bipy	Eu(ntfbz)₃bipy	Eu(dba)₃bipy	Eu(nlbz)₃bipy
$\Omega_2^{\text{ed}}(10^{-20} \text{ cm}^2)$	0.0055	0.0659	0.0054	0.0137
$\Omega_4^{\text{ed}}(10^{-20} \text{ cm}^2)$	0.0195	0.0177	0.0202	0.0264
$\Omega_6^{\text{ed}}(10^{-20} \text{ cm}^2)$	0.1932	0.1554	0.1732	0.3115
$\Omega_2^{\text{tot}}(10^{-20} \text{ cm}^2)$	6.4889	6.8096	6.4648	6.3782
$\Omega_4^{\text{tot}}(10^{-20} \text{ cm}^2)$	1.7755	1.5504	1.8359	1.7310
$\Omega_6^{\text{tot}}(10^{-20} \text{ cm}^2)$	0.0491	0.0334	0.0466	0.1047

Tabela 3.8: Parâmetros de intensidades calculados para os complexos aquosos com *N*-2acilaminopiridinas.

	Eu(na2apa) ₃ (H ₂ O) ₂	Eu(ntf2apa) ₃ (H ₂ O) ₂	Eu(nb2apa) ₃ (H ₂ O) ₂	Eu(nl2apa) ₃ (H ₂ O) ₂
$\Omega_2^{\text{ed}} (10^{-20} \text{ cm}^2)$	0.0193	0.0150	0.0193	0.0202
$\Omega_4^{\text{ed}} (10^{-20} \text{ cm}^2)$	0.0129	0.0126	0.0129	0.0136
$\Omega_6^{\text{ed}} (10^{-20} \text{ cm}^2)$	0.1703	0.1706	0.1703	0.2113
$\Omega_2^{\text{tot}} (10^{-20} \text{ cm}^2)$	3.3926	3.3827	3.3930	2.5555
$\Omega_4^{\text{tot}} (10^{-20} \text{ cm}^2)$	1.1081	1.1143	1.1091	1.1701
$\Omega_6^{\text{tot}} (10^{-20} \text{ cm}^2)$	0.0512	0.0529	0.0508	0.0697

Os parâmetros de intensidade totais das tabelas 3.7 e 3.8 foram usados para os cálculos das taxas de decaimentos radiativos para as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ via o mecanismo de dipolo elétrico forçado, por meio da Equação 1.17. A estas taxas, foram somados o valor 50.68 s^{-1} correspondente à taxa de transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ via o mecanismo por dipolo magnético a qual foi calculada usando a equação 1.18 adotando-se o valor de 1.5 para o índice de refração do meio. Os resultados estão mostrados nas tabelas 3.9 e 3.10.

Tabela 3.9: Taxas de decaimentos radiativos dos níveis ${}^5\text{D}_0$ calculadas para os complexos aquosos com *N*-acilbenzamidatos.

	Eu(nabz) ₃ (H ₂ O) ₂	Eu(ntfbz) ₃ (H ₂ O) ₂	Eu(dba) ₃ (H ₂ O) ₂	Eu(nlbz) ₃ (H ₂ O) ₂
$A_{2 \leftarrow 0} (\text{s}^{-1})$	2244	2373	1470	2244
$A_{4 \leftarrow 0} (\text{s}^{-1})$	196	164	201	196
$A_{\text{tot}} (\text{s}^{-1})$	2490	2587	1722	2490

Tabela 3.10: Taxas de decaimentos radiativos dos níveis 5D_0 calculadas para os complexos aquosos com *N*-2acilaminopiridinas.

	Eu(na2apa) ₃ (H ₂ O) ₂	Eu(ntf2apa) ₃ (H ₂ O) ₂	Eu(nb2apa) ₃ (H ₂ O) ₂	Eu(nl2apa) ₃ (H ₂ O) ₂
A _{2←0} (s ⁻¹)	624	622	624	471
A _{4←0} (s ⁻¹)	103	103	103	108
A _{tot} (s ⁻¹)	777	775	777	630

Os resultados teóricos mostrados nas tabelas 3.9 e 3.10 sugerem que as taxas de decaimento radiativos nos complexos aquosos não variam consideravelmente entre os com *N*-acilbenzamidatos, quando comparados entre si, ou entre os com *N*-2acilaminopiridinas. No entanto, os cálculos prevêem taxas maiores para os complexos com os imidatos derivados da benzamida do que os com os amidatos derivados da 2-aminopiridina.

Com as geometrias mostradas nas figuras 3.5 e 3.6 foram realizados os cálculos de estrutura eletrônica usando o método INDO/S-CI. A partir destes, foram determinadas as energias dos primeiros níveis excitados singletos e tripletos nos ligantes complexados, os quais podem funcionar como estados doadores no processo de transferência de energia. Os resultados obtidos para os três níveis singletos e tripletos de mais baixa energia estão mostrados nas tabelas 3.11 e 3.12.

Tabela 3.11: Autovalores de energias obtidos pelo método INDO/S-CI para os primeiros níveis excitados dos *N*-acilbenzamidatos nos complexos aquosos .

	Eu(nabz) ₃ (H ₂ O) ₂	Eu(ntfbz) ₃ (H ₂ O) ₂	Eu(dba) ₃ (H ₂ O) ₂	Eu(nlbz) ₃ (H ₂ O) ₂
Sigletos (cm ⁻¹)	33947.4	34493.0	35852.3	34260.0
	34575.0	34598.7	35914.0	34740.7
	34708.1	34686.6	36045.3	35071.2
Tripletos (cm ⁻¹)	22592.8	22705.0	23665.3	22633.2
	22658.9	22728.5	23882.6	22675.0
	22673.9	24511.4	25037.5	22704.0

Tabela 3.12: Autovalores de energias obtidos pelo método INDO/S-CI para os primeiros níveis excitados dos *N*-2acilaminopiridinatos nos complexos aquosos.

	Eu(na2apa) ₃ (H ₂ O) ₂	Eu(ntf2apa) ₃ (H ₂ O) ₂	Eu(nb2apa) ₃ (H ₂ O) ₂	Eu(nl2apa) ₃ (H ₂ O) ₂
Sigletos (cm ⁻¹)	30059.7	30267.7	30579.4	29997.5
	30920.3	31211.7	31081.1	30777.1
	32137.8	32452.4	32768.9	32027.4
Tripletos (cm ⁻¹)	17749.3	19479.5	20910.8	18364.2
	18193.8	19586.9	21109.2	19534.3
	18578.1	19809.5	21300.5	19890.5

As tabelas 3.11 e 3.12 mostram que para todos os complexos há uma boa condição de ressonância entre os níveis singletos e o nível ⁵D₄ (~27586 cm⁻¹) do íon Eu⁺³, o que sugere a existência de processos de transferência de energia para este nível, via o mecanismo multipolar. Os estados tripletos obtidos para os complexos estão em boa condição de ressonância com os níveis ⁵D₁ (~19027 cm⁻¹) e ⁵D₀ (~17293 cm⁻¹), podendo transferir energia para os mesmos via o mecanismo de troca. A transferência de energia para o nível ⁵D₀ só é permitida (via o mecanismo de troca) se o nível ⁷F₁ estiver termicamente populado, de tal forma que ψ na equação 1.24 esteja representando um dos estados deste nível. No entanto, a taxa calculada deve ser multiplicada pelo seu fator de população que a 298K é da ordem de 0.325.

Nos complexos com os *N*-acilbenzamidatos, os tripletos também estão em ressonância com os níveis 5D_2 ($\sim 21483 \text{ cm}^{-1}$), podendo transferir energia para o mesmo via o mecanismo multipolar. Entretanto, a força de dipolo S_L associada a uma transição tripleto \rightarrow singleto é consideravelmente baixa, da ordem de um milhão de vezes menor que para uma transição singleto \rightarrow singleto. Desta forma, as taxas de transferência dos tripletos para os níveis 5D_2 devem ser muito menores do que as taxas de transferência para os 5D_1 e 5D_0 e até mesmo menor do que as taxas de decaimento não radiativas destes níveis para o 5D_1 que é da ordem de 10^6 s^{-1} . Sendo assim, não consideramos o nível 5D_2 nas análises realizadas neste trabalho.

Os autovalores de energia obtidos foram usados nos cálculos dos fatores F que contém as somas sobre os fatores de Franck-Condon da equação 1.24 usando a equação 1.25. Os correspondentes autovetores foram utilizados para o cálculo das posições dos seus baricentros com relação ao íon central descritos pelos vetores \vec{R}_L , cujos módulos foram usados nas Equações 1.25-1.29 para o cálculo das taxas de transferência de energia não radiativa. Os cálculos destes vetores \vec{R}_L foram efetuados seguindo o formalismo desenvolvido no capítulo 2. Os baricentros calculados para os estados tripletos cujas energias estão mostradas nas tabelas 3.11 e 3.12, estão nas Figuras 3.7 e 3.8. Estes não possuem diferença apreciável dos singletos correspondentes dentro da precisão adotada.

Com os valores dos módulos dos vetores \vec{R}_L e as energias calculadas pelo método INDO/S-CI, foram calculadas as taxas de transferência e retrotransferência de energias usando as equações 1.24-1.29. Para estes cálculos, utilizaram-se os valores médios das energias dos três primeiros níveis singletos e tripletos, assim como a média das suas respectivas distâncias ao íon Eu^{+3} .

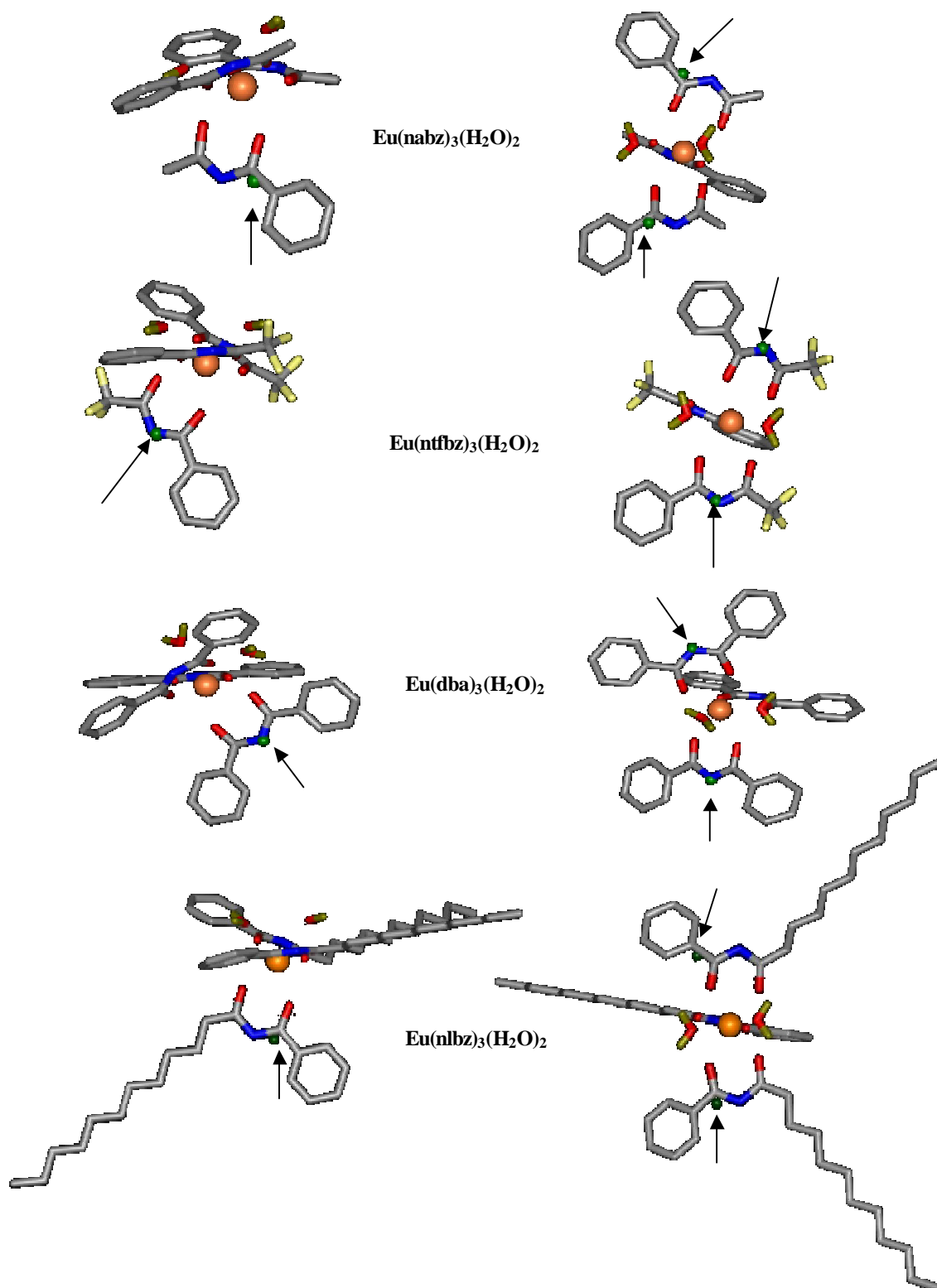


Figura 3.7: Baricentro dos estados excitados de mais baixa energia calculados para as antenas nos complexos aquosos com *N*-acilbenzamidas.

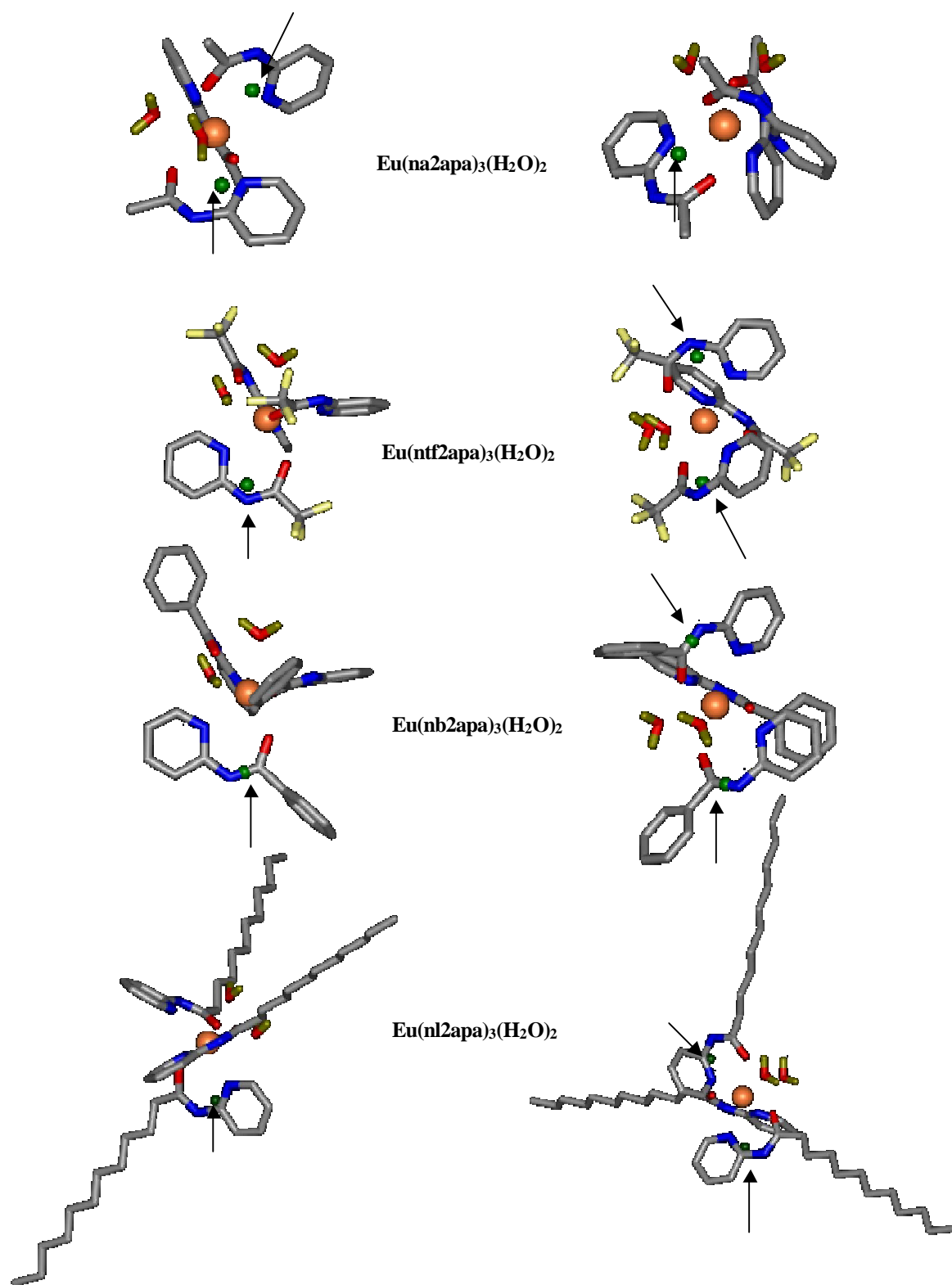


Figura 3.8: Baricentro dos estados excitados de mais baixa energia calculados para as antenas nos complexos aquosos com N-acil-2-aminopiridinas.

Os módulos dos vetores \vec{R}_L , assim como as taxas de transferência de energia calculadas para os complexos aquosos estão mostrados nas tabelas 3.13 e 3.14. Os resultados mostrados nestas tabelas revelam que para todos os complexos o processo de transferência de energia deve ser predominante via o mecanismo de troca partindo dos níveis tripleto dos ligantes.

Devido a uma melhor condição de ressonância entre os tripleto e os níveis 5D_1 e 5D_0 do íon Eu^{+3} , os complexos com os amidatos derivadas da 2-aminopiridina apresentam taxas de transferência via o mecanismo de troca superiores aos análogos com os *N*-acilbenzamidatos. Por outro lado estes também possuem taxas de retrotransferências elevadas o que é prejudicial à eficiência da luminescência.

Tabela 3.13: Taxas de transferência de energia calculadas para os complexos aquosos com *N*-acil-2-aminobenzamidatos.

COMPOSTOS	Níveis	R_L (Å)	D (cm^{-1})	Taxa de Transferência (s^{-1})	Taxa de Retrotransferência (s^{-1})
Eu(nabz) ₃ (H ₂ O) ₂	S → 5D_4	3.94	6810	$4.11 \cdot 10^5$	$3.32 \cdot 10^{-9}$
	T → 5D_1	3.94	3572	$7.40 \cdot 10^6$	$3.01 \cdot 10^{-1}$
	T → 5D_0	3.94	5442	$6.61 \cdot 10^5$	$1.61 \cdot 10^{-6}$
Eu(ntfbz) ₃ (H ₂ O) ₂	S → 5D_4	3.87	6993	$4.14 \cdot 10^5$	$1.40 \cdot 10^{-9}$
	T → 5D_1	3.87	4245	$6.49 \cdot 10^8$	$1.07 \cdot 10^0$
	T → 5D_0	3.87	6115	$4.78 \cdot 10^7$	$4.70 \cdot 10^{-6}$
Eu(dba) ₃ (H ₂ O) ₂	S → 5D_4	3.98	8337	$6.21 \cdot 10^4$	$3.48 \cdot 10^{-13}$
	T → 5D_1	3.98	5125	$2.36 \cdot 10^8$	$5.85 \cdot 10^{-3}$
	T → 5D_0	3.98	6995	$1.35 \cdot 10^7$	$2.00 \cdot 10^{-8}$
Eu(nlbz) ₃ (H ₂ O) ₂	S → 5D_4	3.92	7091	$3.28 \cdot 10^5$	$6.96 \cdot 10^{-10}$
	T → 5D_1	3.92	3601	$3.98 \cdot 10^7$	$1.40 \cdot 10^0$
	T → 5D_0	3.92	5471	$3.53 \cdot 10^6$	$7.46 \cdot 10^{-6}$

Tabela 3.14: Taxas de transferência de energia calculadas para os complexos aquosos com *N*-2acilaminopiridinas.

COMPOSTOS	Níveis	R_L (Å)	D (cm ⁻¹)	Taxa de Transferência (s ⁻¹)	Taxa de Retrorransferência (s ⁻¹)
Eu(na2apa) ₃ (H ₂ O) ₂	S → ⁵ D ₄	3.01	1772	2.66.10 ⁸	5.74.10 ⁴
	T → ⁵ D ₁	3.01	1437	5.49.10 ¹¹	5.82.10 ⁸
	T → ⁵ D ₀	3.01	3307	9.03.10 ¹⁰	5.74.10 ³
Eu(ntf2apa) ₃ (H ₂ O) ₂	S → ⁵ D ₄	3.12	3133	1.04.10 ⁸	3.42.10 ¹
	T → ⁵ D ₁	3.12	1993	4.64.10 ¹¹	3.48.10 ⁷
	T → ⁵ D ₀	3.12	3863	6.51.10 ¹⁰	2.93.10 ²
Eu(nb2apa) ₃ (H ₂ O) ₂	S → ⁵ D ₄	3.50	1038	5.10.10 ⁷	3.64.10 ⁵
	T → ⁵ D ₁	3.50	2403	5.71.10 ¹¹	6.10.10 ⁶
	T → ⁵ D ₀	3.50	4273	7.13.10 ¹⁰	4.56.10 ¹
Eu(nl2apa) ₃ (H ₂ O) ₂	S → ⁵ D ₄	3.00	1941	2.57.10 ⁸	2.48.10 ⁴
	T → ⁵ D ₁	3.00	2327	1.92.10 ¹²	2.93.10 ⁷
	T → ⁵ D ₀	3.00	4197	2.44.10 ¹¹	2.24.10 ²

As taxas de transferência de energia mostradas nas tabelas 3.13 e 3.14, assim como as taxas de decaimento mostradas nas tabelas 3.9 e 3.10, foram utilizadas para o cálculo dos rendimentos quânticos teóricos dos níveis ⁵D₀ nos complexos. Para isto, admitiu-se um sistema de seis níveis conforme ilustrado na figura 3.9. Adotaram-se os valores típicos de 10⁴, 10⁸ e 10⁶s⁻¹ para as taxas de excitação, conversão interna e cruzamento intersistema, respectivamente, nos ligantes coordenados, assim como o valor típico de 10⁶ s⁻¹ para as taxas de decaimentos não radiativos dos níveis ⁵D₄ e ⁵D₁ do íon Eu⁺³. Desprezaram-se as taxas de decaimentos radiativos destes níveis assim como as de fluorescência e fosforescência nos ligantes, por serem muito inferiores às dos processos considerados. Resolvendo o sistema de equações 1.29 referente ao conjunto de níveis da figura 3.9 foram obtidas as populações dos mesmos.

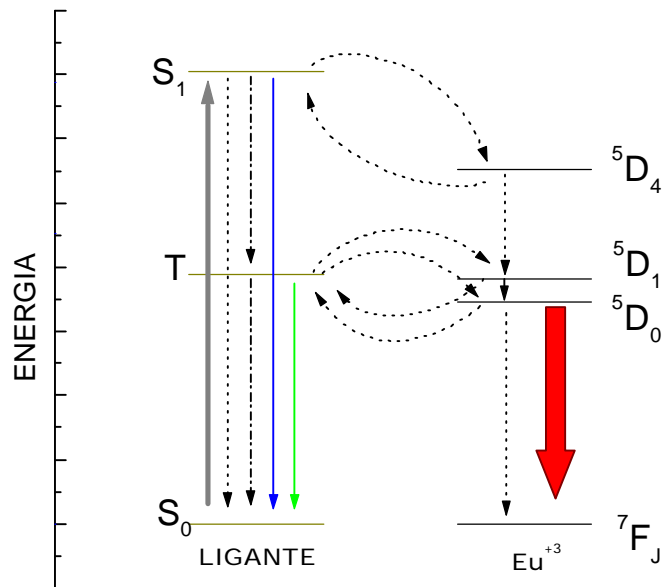


Figura 3.9 : Sistema de níveis de energia adotado nos cálculos dos rendimentos quânticos teóricos nos complexos estudados.

Tendo as populações d fundaçã , assim como as taxas de tran foi possível calcular os rendimentos quânti rcos para estes complexos. Os resulta ão mostrados nas tabelas 3.15 e 3.16.

Tabela 3.15: Populações no regime estacionário e rendimentos quânticos teóricos dos níveis 5D_0 calculados para os complexos aquosos com *N*-acilbenzamidatos.

Níveis	Eu(nabz) ₃ (H ₂ O) ₂	Eu(ntfbz) ₃ (H ₂ O) ₂	Eu(dba) ₃ (H ₂ O) ₂	Eu(nlbz) ₃ (H ₂ O) ₂
S ₀	3.45.10 ⁻¹	3.29.10 ⁻¹	2.87.10 ⁻¹	3.42.10 ⁻¹
S ₁	3.40.10 ⁻⁵	3.24.10 ⁻⁵	2.84.10 ⁻⁵	3.38.10 ⁻⁵
T	4.36.10 ⁻⁴	4.84.10 ⁻⁶	1.17.10 ⁻⁵	8.15.10 ⁻⁵
5D_4	1.40.10 ⁻⁵	1.34.10 ⁻⁵	1.77.10 ⁻⁶	1.11.10 ⁻⁵
5D_1	3.24.10 ⁻³	3.15.10 ⁻³	2.77.10 ⁻³	3.25.10 ⁻³
5D_0	6.52.10 ⁻¹	6.68.10 ⁻¹	7.10.10 ⁻¹	6.54.10 ⁻¹
Rendimento Quântico estimado para o 5D_0 (%)	47.1	52.6	42.5	47.6

Tabela 3.16: Populações no regime estacionário e rendimentos quânticos teóricos dos níveis 5D_0 calculados para os complexos aquosos com *N*-2acilaminopiridinas.

Níveis	Eu(na2apa) ₃ (H ₂ O) ₂	Eu(ntf2apa) ₃ (H ₂ O) ₂	Eu(nb2apa) ₃ (H ₂ O) ₂	Eu(nl2apa) ₃ (H ₂ O) ₂
S ₀	2.57.10 ⁻¹	2.35.10 ⁻¹	2.35.10 ⁻¹	2.48.10 ⁻¹
S ₁	7.28.10 ⁻⁶	1.14.10 ⁻⁵	1.70.10 ⁻⁵	7.06.10 ⁻⁶
T	1.66.10 ⁻⁷	6.05.10 ⁻⁸	2.03.10 ⁻⁸	1.51.10 ⁻⁸
5D_4	1.83.10 ⁻³	1.19.10 ⁻³	6.35.10 ⁻⁴	1.77.10 ⁻³
5D_1	1.60.10 ⁻⁴	8.16.10 ⁻⁴	1.73.10 ⁻³	1.02.10 ⁻³
5D_0	7.41.10 ⁻¹	7.63.10 ⁻¹	7.63.10 ⁻¹	7.49.10 ⁻¹
Rendimento Quântico estimado para o 5D_0 (%)	22.4	25.2	25.2	19.0

Os resultados mostrados nas tabelas 3.15 e 3.16 sugerem que os complexos aquosos com os *N*-2acilaminopiridinas devem ser menos eficientes que os seus análogos com os imidatos, apesar dos níveis 5D_0 serem teoricamente mais populados nos amidatos. Neste caso, as taxas de decaimento radiativas estão sendo teoricamente determinantes.

Nas figuras 3.10 e 3.11 estão mostradas as geometrias otimizadas para os complexos com os *N*-acilbenzamidatos e *N*-2acilaminopiridinato, análogos aos aquosos mostrados anteriormente, dos quais foram substituídas as duas moléculas de água por uma de 2,2'-bipiridina.

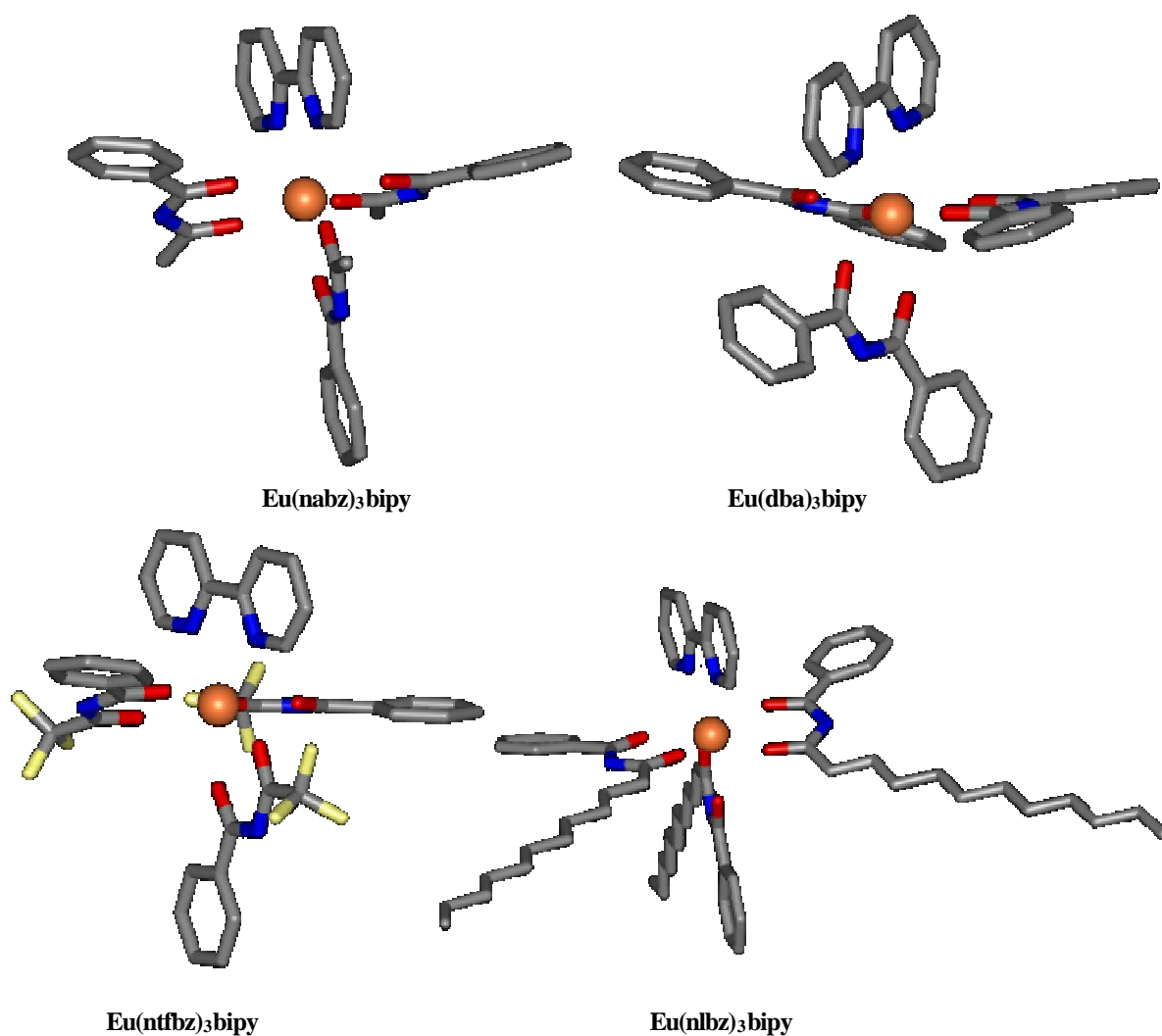


Figura 3.10: Estruturas otimizadas pelo método SMLC-II-AM1 para os complexos biperidínicos com *N*-acilbenzamidatos.

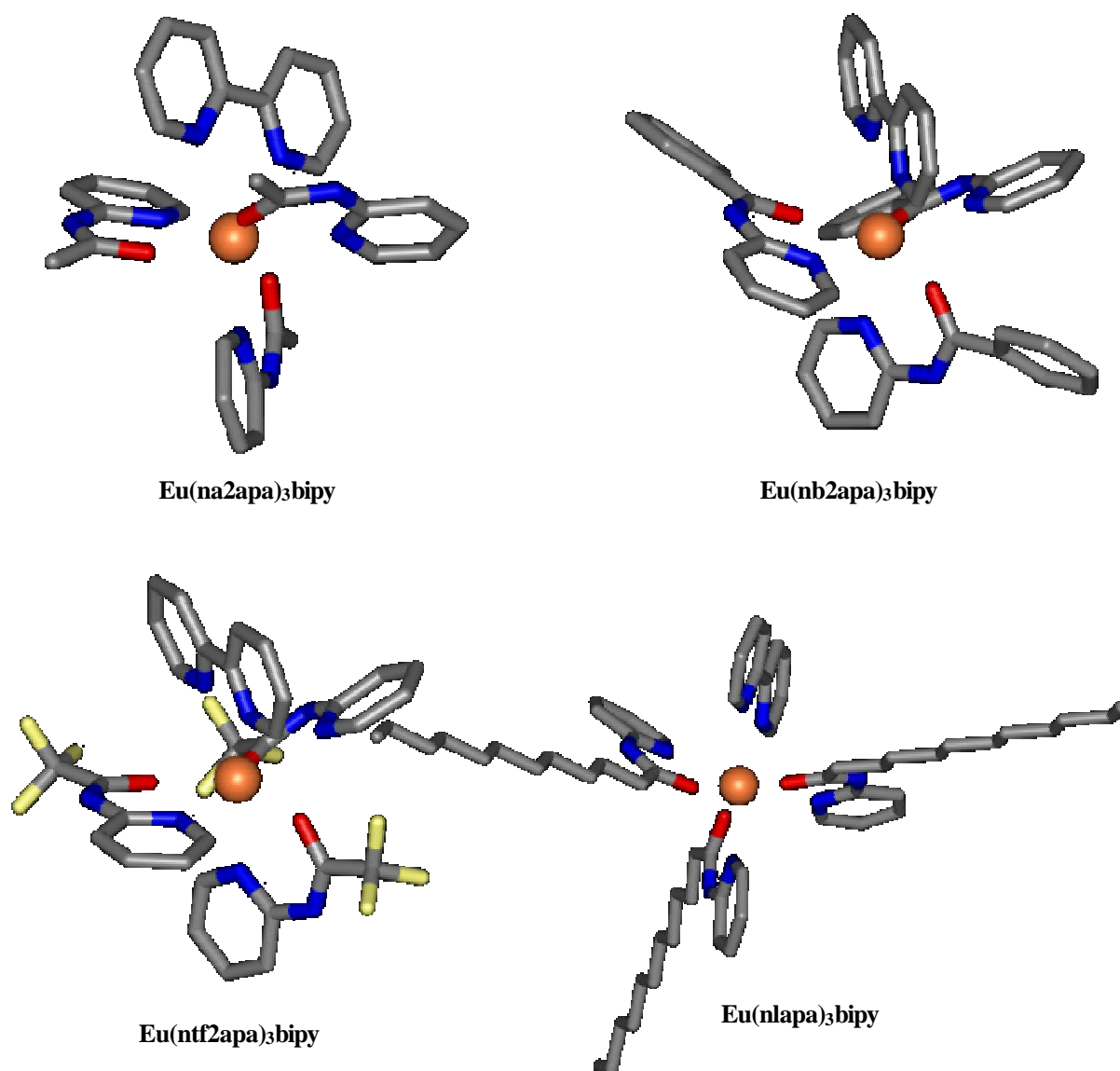


Figura 3.11: Estruturas otimizadas pelo método SMLC-II-AM1 para os complexos bipyridínicos com *N*-acil-2aminopiridinas.

As coordenadas esféricas obtidas para os primeiros vizinhos estão mostradas nas tabelas 3.17 e 3.18. Os poliedros obtidos para estes complexos, como se pode ver nessas tabelas, foi o antiprisma de base quadrada.

Tabela 3.17: Coordenadas esféricas obtidas pelo método SMLC-II-AM1 para os primeiros vizinhos nos complexos bipyridínicos com *N*-acilbenzamidatos.

	Atomos	R (Å)	θ (deg.)	ϕ (deg.)
	O	2.32800	90.00	0.00
	O	2.36290	90.00	64.81
	O	2.32894	95.33	214.39
Eu(nabz) ₃ bipy	O	2.34505	110.44	148.66
	O	2.31522	24.53	130.32
	O	2.34424	43.65	283.47
	N	2.55557	120.92	288.02
	N	2.50887	165.98	45.04
	O	2.34600	90.00	0.00
	O	2.37218	90.00	64.83
	O	2.34785	93.47	211.23
Eu(ntfbz) ₃ bipy	O	2.37490	106.81	146.46
	O	2.32865	21.81	129.14
	O	2.36980	45.33	282.58
	N	2.48418	88.40	11.85
	N	2.49653	88.51	51.34
	O	2.33333	90.00	0.00
	O	2.34019	90.00	65.03
	O	2.32459	98.12	211.24
Eu(dba) ₃ bipy	O	2.35265	109.45	144.82
	O	2.32020	23.80	138.31
	O	2.34009	45.06	283.34
	N	2.56941	121.18	287.73
	N	2.50781	166.54	46.85
	O	2.32800	90.00	0.00
	O	2.36290	90.00	64.81
	O	2.32894	95.33	214.39
Eu(nlbz) ₃ bipy	O	2.34505	110.44	148.66
	O	2.31522	24.53	130.32
	O	2.34424	43.65	283.47
	N	2.55557	120.92	288.02
	N	2.50887	165.98	45.04

Tabela 3.18: Coordenadas esféricas obtidas pelo método SMLC-II-AM1 para os primeiros vizinhos nos complexos bipyridínicos com *N*-2acilaminopiridinos.

	Átomos	R (Å)	θ (deg.)	ϕ (deg.)
	N	2.62297	90.00	0.00
	N	2.60647	90.00	63.81
	N	2.57195	30.89	306.89
Eu(na2apa) ₃ bipy	O	2.27789	39.29	121.62
	N	2.39133	83.81	214.48
	O	2.26124	110.07	285.33
	N	2.52339	163.95	37.97
	O	2.27760	112.75	139.63
	N	2.55023	90.00	0.00
	N	2.55259	90.00	65.85
	N	2.66998	31.85	303.80
Eu(ntf2apa) ₃ bipy	O	2.28006	37.01	123.96
	N	2.44376	83.59	214.14
	O	2.26226	109.42	284.28
	N	2.55105	165.79	37.21
	O	2.28507	113.08	141.83
	N	2.59775	90.00	0.00
	N	2.61414	90.00	64.09
	N	2.57607	33.20	304.17
Eu(nb2apa) ₃ bipy	O	2.27687	36.48	119.57
	N	2.39540	82.97	214.47
	O	2.27247	112.09	284.25
	N	2.49931	164.07	46.06
	O	2.27899	110.21	140.06
	N	2.59630	90.00	0.00
	N	2.64630	90.00	63.59
	N	2.59014	33.23	305.62
Eu(nl2apa) ₃ bipy	O	2.27938	36.85	117.91
	N	2.38574	83.08	211.01
	O	2.26001	110.41	281.90
	N	2.51985	163.79	32.95
	O	2.28109	113.17	137.02

Da mesma forma que com os complexos aquosos, o cálculo de geometrias efetuado com o SMLC-II-AM1 para os complexos bipyridínicos reflete uma ligação mais forte entre íon Eu^{+3} e os oxigênios carbonílicos, do que entre este íon e os nitrogênios. Para

estes complexos, também não se observa mudanças significativas no poliedro devido às substituições nas carbonilas.

Nas tabelas 3.19 e 3.20 estão mostrados os parâmetros de intensidades $\Omega_{\lambda}^{\text{ed}}$ e $\Omega_{\lambda}^{\text{tot}}$ calculados a partir das coordenadas mostradas nas tabelas 3.17 e 3.18.

Tabela 3.19: Parâmetros de intensidade calculados para os complexos biperidínicos com *N*-acilbenzamidatos.

	Eu(nabz) ₃ bipy	Eu(ntfbz) ₃ bipy	Eu(dba) ₃ bipy	Eu(nlbz) ₃ bipy
$\Omega_2^{\text{ed}}(10^{-20}\text{cm}^2)$	0.0055	0.0659	0.0054	0.0137
$\Omega_4^{\text{ed}}(10^{-20}\text{cm}^2)$	0.0195	0.0177	0.0202	0.0264
$\Omega_6^{\text{ed}}(10^{-20}\text{cm}^2)$	0.1932	0.1554	0.1732	0.3115
$\Omega_2^{\text{tot}}(10^{-20}\text{cm}^2)$	6.4889	6.8096	6.4648	6.3782
$\Omega_4^{\text{tot}}(10^{-20}\text{cm}^2)$	1.7755	1.5504	1.8359	1.7310
$\Omega_6^{\text{tot}}(10^{-20}\text{cm}^2)$	0.0491	0.0334	0.0466	0.1047

Tabela 3.20: Parâmetros de intensidade calculados para os complexos biperidínicos com *N*-2acilaminopiridinas.

	Eu(na2apa) ₃ bipy	Eu(ntf2apa) ₃ bipy	Eu(nb2apa) ₃ bipy	Eu(nl2apa) ₃ bipy
$\Omega_2^{\text{ed}}(10^{-20}\text{cm}^2)$	0,0083	0,0076	0,0082	0,0089
$\Omega_4^{\text{ed}}(10^{-20}\text{cm}^2)$	0,0192	0,0188	0,0196	0,0194
$\Omega_6^{\text{ed}}(10^{-20}\text{cm}^2)$	0,1188	0,1094	0,1185	0,1203
$\Omega_2^{\text{tot}}(10^{-20}\text{cm}^2)$	5,8869	6,6667	5,9273	6,5319
$\Omega_4^{\text{tot}}(10^{-20}\text{cm}^2)$	1,1397	1,1190	1,1145	1,1212
$\Omega_6^{\text{tot}}(10^{-20}\text{cm}^2)$	0,0524	0,0478	0,0530	0,0525

Ao contrário do que acontece com os complexos aquosos, nos complexos bipyridínicos não existem diferenças significativas entre os parâmetros de intensidade calculados para compostos de coordenação com os imidatos e com as amidatos. Os parâmetros mostrados nas tabelas 3.19 e 3.20 foram usados nos o cálculos das taxas de decaimento radiativas do nível 5D_0 do íon Eu^{+3} nos complexos. Nas tabelas 3.21 e 3.22 estão mostrados os resultados destes cálculos.

Tabela 3.21 Taxas radiativas de decaimento dos níveis 5D_0 para os níveis 7F_J calculadas para os complexos bipyridínicos com *N*-acilbenzamidatos.

	Eu(nabz) ₃ bipy	Eu(ntfbz) ₃ bipy	Eu(dba) ₃ bipy	Eu(nlbz) ₃ bipy
$A_{2\leftarrow 0} (s^{-1})$	1194	1253	1188	1173
$A_{4\leftarrow 0} (s^{-1})$	164	143	170	160
$A_{tot} (s^{-1})$	1409	1446	1409	1384

Tabela 3.22 Taxas radiativas de decaimento dos níveis 5D_0 para os níveis 7F_J calculadas para os complexos bipyridínicos com *N*-2acilaminopiridinas.

	Eu(na2apa) ₃ bipy	Eu(ntf2apa) ₃ bipy	Eu(nb2apa) ₃ bipy	Eu(nl2apa) ₃ bipy
$A_{2\leftarrow 0} (s^{-1})$	1083	1227	1091	1201
$A_{4\leftarrow 0} (s^{-1})$	105	103	103	103
$A_{tot} (s^{-1})$	1239	1381	1244	1355

Assim como nos complexos aquosos, as taxas de decaimento radiativo nos complexos biperidínicos não variam consideravelmente entre os complexos dos *N*-acilbenzamidatos quando comparados entre si, ou entre os com *N*-2acilaminopiridinato. Nestes complexos biperidínicos, diferentemente do que acontece com os aquosos, as taxas radiativas previstas para os com *N*-2acilaminopiridinato são apenas ligeiramente menores do que as previstas para os com os imidatos.

Foram realizados os cálculos de estrutura eletrônica usando o método INDO/S-CI para as geometrias mostradas nas figuras 3.10 e 3.11. A partir destes cálculos, foram determinadas as energias dos primeiros níveis excitados singletos e tripletos nos ligantes complexados, os quais podem funcionar como estados emissores no processo de transferência de energia. Os resultados obtidos para os quatro níveis singletos e tripletos de mais baixa energia estão mostrados nas tabelas 3.23 e 3.24.

Tabela 3.23: Autovalores de energias obtidos pelo método INDO/SCI para os primeiros níveis excitados dos ligantes nos complexos biperidínicos com *N*-acilbenzamidatos.

	Eu(nabz)₃bipy	Eu(ntfbz)₃bipy	Eu(dba)₃bipy	Eu(nlbz)₃bipy
Singletos (cm ⁻¹)	32936.1	32396.7	33036.7	32943.4
	35229.5	35111.7	37025.6	34744.2
	35468.4	35595.4	37149	35255.8
	35494.1	35689.4	37333.4	35329.3
Tripletos (cm ⁻¹)	23372.5	22807.4	23424.4	23376.5
	23694.2	24329.6	25243.9	23601.3
	23730.2	24371.2	25393.9	23782.9
	23888.5	24521.6	28364.9	23803.7

Tabela 3.24: Autovalores de energias obtidos pelo método INDO/S-CI para os primeiros níveis excitados dos ligantes nos complexos bipyridínicos com N-2acilaminopiridinas.

	Eu(na2apa) ₃ bipy	Eu(ntf2apa) ₃ bipy	Eu(nb2apa) ₃ bipy	Eu(nl2apa) ₃ bipy
Sigletos (cm ⁻¹)	28953.3	30127.1	27969.9	28779.4
	29244.2	30911.7	28561.1	29465.6
	29918.0	31159.8	29382.0	30377.9
	30649.1	31619.6	29795.3	31015.9
Tripletos (cm ⁻¹)	19331.4	20412.5	20454.3	20630.4
	19854.7	21173.8	21058.9	20897.2
	20349.4	21195.7	21096.0	20995.6
	22493.3	21468.4	23280.9	23065.5

Conforme mostrado nas tabelas 3.23 e 3.24, o cálculo com INDO/S-CI prevê para todos os complexos boas condições de ressonância entre os níveis singletos e o nível ⁵D₄ (~27586 cm⁻¹) do íon central, assim como entre os tripletos e os níveis ⁵D₁ (~19027 cm⁻¹) e ⁵D₀ (~17293 cm⁻¹). Esta condição é mais satisfatória nos complexos com os amidatos derivadas da 2-aminopiridina. Assim como nos complexos aquosos, os estados tripletos dos complexos bipyridínicos com os imidatos acíclicos estão em boa condição de ressonância com o nível ⁵D₂ mas, pelas mesmas razões discutidas anteriormente, este nível não será considerado na descrição destes compostos.

Com as energias dos primeiros estados singletos dos complexos mostrados nas figuras 3.6, 3.7, 3.10 e 3.11, assim como a dos ligantes mostrados nas figuras 3.2 e 3.3, foram calculados os espectros teóricos de absorção por um ajuste *lorentziano*. Os resultados estão mostrados na figura 3.12.

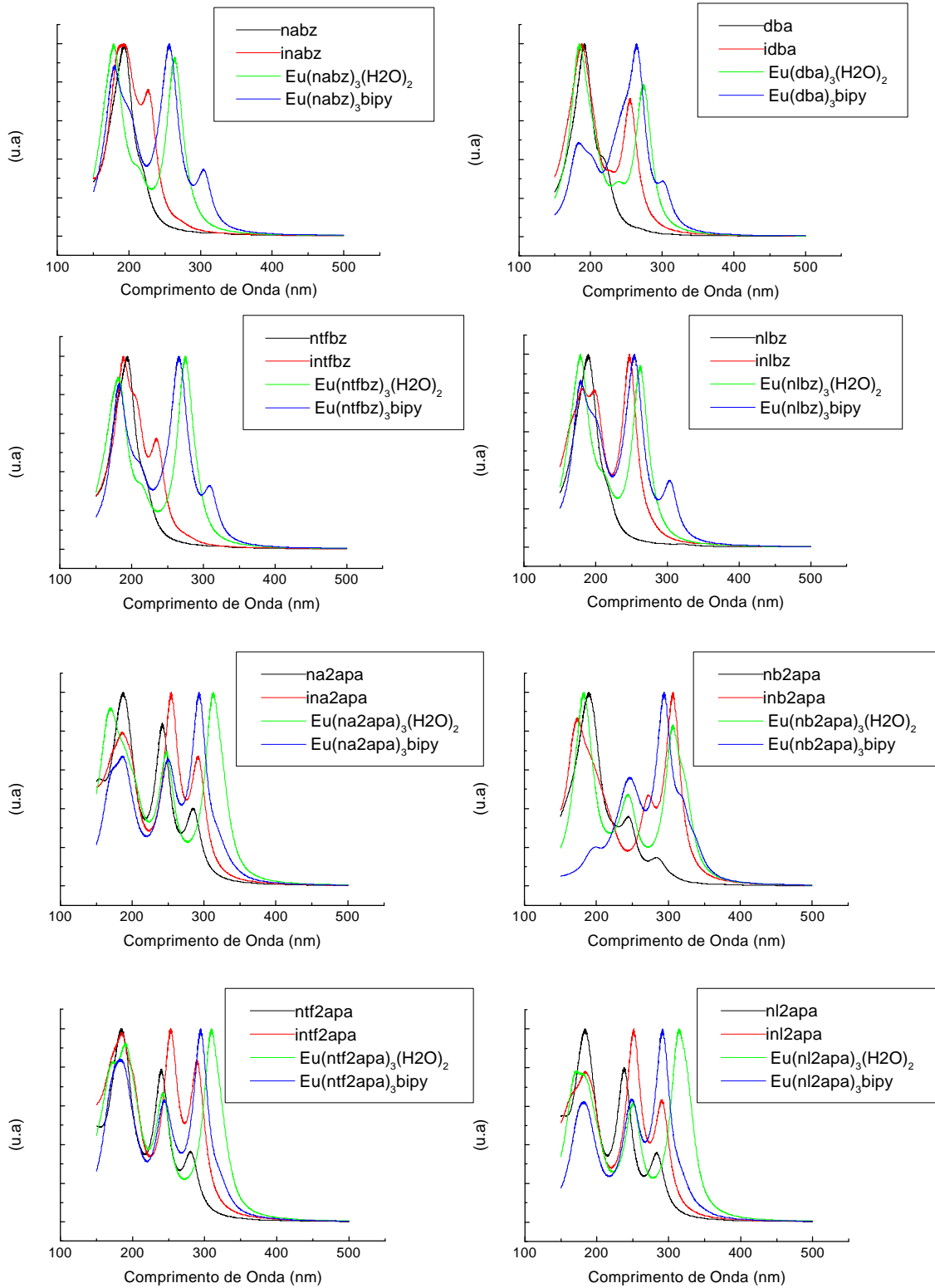


Figura 3.12 Espectros de absorção teóricos obtidos a partir do cálculo de estrutura eletrônica com o método INDO/SCI por um ajuste lorentziano.

É mostrado na figura 3.12 que os espectros calculados para os ligantes na forma iminólica se assemelham mais aos dos seus respectivos complexos do que os para forma amida, conforme é esperado. O primeiros níveis singleto nos complexos bipyridínicos com os *N*-acilbenzamidatos mostrados na tabela 3.23 correspondem às 2,2'-bipyridinas. Este fato pode ser nitidamente observado nos 4 primeiros espectros mostrados na figura 3.12 que apresentam uma banda em torno de 300nm referente aos complexos bipyridínicos. Para tais complexos, os primeiros tripletos também estão localizados nestes ligantes.

Exceto para o complexo $\text{Eu}(\text{ntf2apa})_3\text{bipy}$, os estados tripletos nos amidatos estão energeticamente abaixo dos das 2,2'-bipyridinas. As localizações destes estados podem ser determinadas a partir da observação de seus autovetores.

Nas figuras 3.13 e 3.14 estão mostrados os baricentros dos estados emissores de mais baixa energia para os complexos bipyridínicos calculados pelo formalismo desenvolvido no capítulo 2 a partir dos autovetores correspondente aos estados cujas energias estão mostradas nas tabelas 3.23 e 3.24.

Os módulos dos vetores \vec{R}_L , assim como as energias dos estados singletos e tripletos calculados foram usados na determinação das taxas de transferência e retrotransferência de energias através das equações 1.24-1.29. Para os complexos com *N*-acilbenzamidatos, foram usadas as energias e os respectivos \vec{R}_L dos primeiros estados singletos e tripletos da tabela 3.23, os quais estão localizados sobre as 2,2'-bipyridinas. Para os complexos com amidatos derivados da 2-aminopiridina foram usados os valores médios das energias e das posições dos quatro primeiros níveis no caso dos singletos e para os três primeiros no caso dos tripletos. Os resultados obtidos para as taxas estão mostrados nas tabelas 3.25 e 3.26.

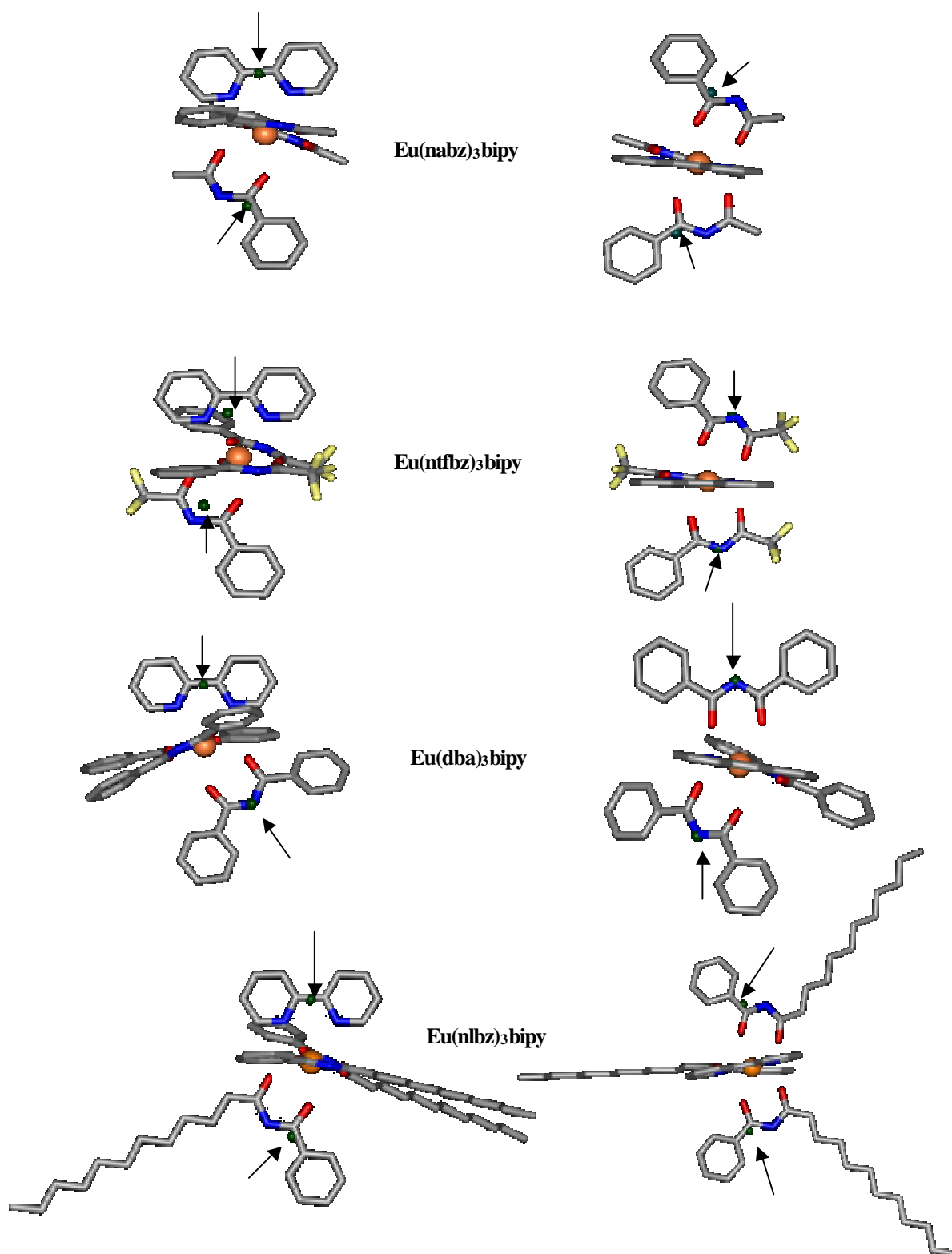


Figura 3.13: Baricentro dos estados excitados de mais baixa energia calculados para as antenas nos complexos biperidínicos com *N*-acilbenzamidatos.

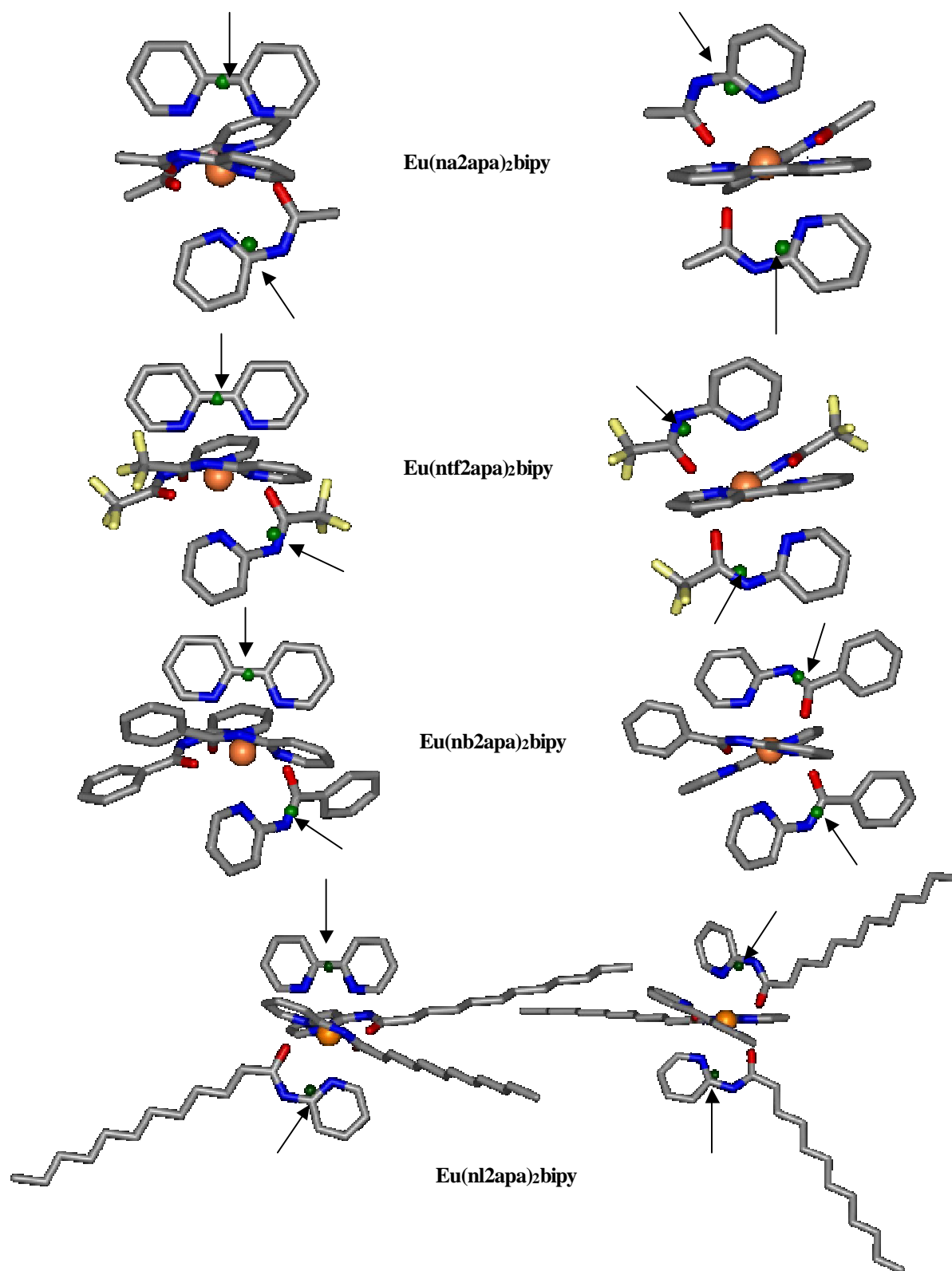


Figura 3.14: Baricentro dos estados excitados de mais baixa energia calculados para as antenas nos complexos biperidínicos com *N*-2-acilaminopiridinas.

Tabela 3.25: Taxas de transferência de energia calculadas para os complexos biperidínicos com *N*-acilbenzamidatos.

COMPOSTOS	Níveis	R_L (Å)	D (cm ⁻¹)	Taxa de Transferência (s ⁻¹)	Taxa de Retrotransferência (s ⁻¹)
Eu(nabz) ₃ bipy	S→ ⁵ D ₄	3.95	5336	1.55.10 ⁶	1.41.10 ⁻⁵
	T→ ⁵ D ₁	3.95	4303	4.36.10 ¹⁰	5.45.10 ¹
	T→ ⁵ D ₀	3.95	6173	3.16.10 ⁹	2.36.10 ⁻⁴
Eu(ntfbz) ₃ bipy	S→ ⁵ D ₄	2.97	4797	6.52.10 ⁸	7.70.10 ⁻²
	T→ ⁵ D ₁	2.97	3737	1.29.10 ¹²	2.39.10 ⁴
	T→ ⁵ D ₀	2.97	5607	1.10.10 ¹¹	1.21.10 ⁻¹
Eu(dba) ₃ bipy	S→ ⁵ D ₄	3.87	5437	1.81.10 ⁶	1.02.10 ⁻⁵
	T→ ⁵ D ₁	3.87	4354	4.98.10 ¹⁰	4.86.10 ¹
	T→ ⁵ D ₀	3.87	6224	3.55.10 ⁹	2.08.10 ⁻⁴
Eu(nlbz) ₃ bipy	S→ ⁵ D ₄	3.95	5343	1.59.10 ⁶	1.39.10 ⁻⁵
	T→ ⁵ D ₁	3.95	4307	4.17.10 ¹⁰	5.10.10 ¹
	T→ ⁵ D ₀	3.95	6177	3.01.10 ⁹	2.21.10 ⁻⁴

Tabela 3.26: Taxas de transferência de energia calculadas para os complexos bipyridínicos com *N*-acilbenzamidatos.

COMPOSTOS	Níveis	R_L (Å)	D (cm ⁻¹)	Taxa de Transferência (s ⁻¹)	Taxa de Retrorransferência (s ⁻¹)
Eu(na2apa) ₃ bipy	S→ ⁵ D ₄	3.08	1772	1.98.10 ⁸	4.26.10 ⁴
	T→ ⁵ D ₁	3.08	775	4.36.10 ⁹	1.09.10 ⁴
	T→ ⁵ D ₀	3.08	2645	8.68.10 ⁸	1.29.10 ³
Eu(ntf2apa) ₃ bipy	S→ ⁵ D ₄	3.39	3133	3.86.10 ⁷	1.27.10 ¹
	T→ ⁵ D ₁	3.39	1857	2.21.10 ¹⁰	3.17.10 ⁶
	T→ ⁵ D ₀	3.39	3727	3.23.10 ⁹	2.77.10 ¹
Eu(nb2apa) ₃ bipy	S→ ⁵ D ₄	3.54	1038	4.55.10 ⁷	3.24.10 ⁵
	T→ ⁵ D ₁	3.54	1800	6.62.10 ⁹	1.25.10 ⁶
	T→ ⁵ D ₀	3.54	3670	9.82.10 ⁸	1.11.10 ¹
Eu(nl2apa) ₃ bipy	S→ ⁵ D ₄	3.08	1941	1.94.10 ⁸	1.87.10 ⁴
	T→ ⁵ D ₁	3.08	1771	8.99.10 ¹⁰	1.95.10 ⁷
	T→ ⁵ D ₀	3.08	3641	1.34.10 ¹⁰	1.74.10 ²

Assim como nos complexos aquosos, o processo predominante de transferência de energia estimado para os complexos biperidínicos é via o mecanismo de troca, partindo dos níveis tripleto dos ligantes. Ao contrário do que acontece com os aquosos, a maioria dos complexos biperidínicos com os *N*-acilbenzamidatos apresentam taxas de transferências de energia $T \rightarrow {}^5D_1$ e $T \rightarrow {}^5D_0$ superiores às dos análogos com *N*-2acilaminopiridinato. No entanto, as taxas de transferência $S \rightarrow {}^5D_4$ são maiores na maioria destes últimos.

Com as taxas de transferência de energia mostradas nas tabelas 3.25 e 3.26 e com as taxas de decaimento mostradas nas tabelas 3.21 e 3.22 foram resolvidos os sistemas de equações correspondentes ao diagrama de níveis mostrado na figura 3.9, no regime estacionário. Desta forma, foram determinadas as populações de todos os níveis. Com as populações dos níveis fundamental e 5D_0 , assim como com as taxas de transição $S_0 \rightarrow S_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$, foram determinados os rendimentos quânticos dos níveis 5D_0 nos complexos biperidínicos. Os resultados estão mostrados nas tabelas 3.27 e 3.28.

Tabela 3.27: Populações no regime estacionário e rendimentos quânticos teóricos dos níveis 5D_0 calculados para os complexos biperidínicos *N*-acilbenzamidatos.

Níveis	Eu(nabz) ₃ bipy	Eu(ntfbz) ₃ bipy	Eu(dba) ₃ bipy	Eu(nlbz) ₃ bipy
S ₀	2.41.10 ⁻¹	1.6810 ⁻¹	1.6610 ⁻¹	2.3910 ⁻¹
S ₁	2.3510 ⁻⁵	2.2310 ⁻⁶	1.6210 ⁻⁵	2.3310 ⁻⁵
T	5.2310 ⁻⁸	1.9610 ⁻¹⁰	3.1510 ⁻⁸	5.4210 ⁻⁸
⁵ D ₄	3.6510 ⁻⁵	1.4510 ⁻³	2.9310 ⁻⁵	3.7110 ⁻⁵
⁵ D ₁	2.3210 ⁻³	1.6710 ⁻³	1.6010 ⁻³	2.3010 ⁻³
⁵ D ₀	7.5610 ⁻³	8.2910 ⁻¹	8.3210 ⁻¹	7.5810 ⁻¹
Rendimento Quântico estimado para o ⁵ D ₀ (%)	44.2	71.7	70.6	43.7

Tabela 3.28: Populações no regime estacionário e rendimentos quânticos teóricos dos níveis 5D_0 calculados para os complexos bipyridínicos com *N*-2acilaminopiridinas.

Níveis	Eu(na2apa) ₃ bipy	Eu(ntf2apa) ₃ bip	Eu(nb2apa) ₃ bip	Eu(nl2apa) ₃ bipy
S ₀	$2.30 \cdot 10^{-1}$	$1.64 \cdot 10^{-1}$	$1.54 \cdot 10^{-1}$	$2.37 \cdot 10^{-1}$
S ₁	$7.92 \cdot 10^{-6}$	$1.17 \cdot 10^{-5}$	$1.14 \cdot 10^{-5}$	$8.14 \cdot 10^{-6}$
T	$7.72 \cdot 10^{-6}$	$2.29 \cdot 10^{-7}$	$4.04 \cdot 10^{-7}$	$2.34 \cdot 10^{-7}$
5D_4	$1.50 \cdot 10^{-3}$	$4.53 \cdot 10^{-4}$	$3.91 \cdot 10^{-4}$	$1.55 \cdot 10^{-3}$
5D_1	$3.20 \cdot 10^{-4}$	$1.32 \cdot 10^{-3}$	$1.36 \cdot 10^{-3}$	$1.10 \cdot 10^{-3}$
5D_0	$7.68 \cdot 10^{-1}$	$8.34 \cdot 10^{-1}$	$8.44 \cdot 10^{-1}$	$7.60 \cdot 10^{-1}$
Rendimento Quântico estimado para o 5D_0 (%)	41.3	70.3	68.0	43.6

Os resultados mostrados nas tabelas 3.27 e 3.28 sugerem que os complexos Eu(ntfbz)₃bipy, Eu(dba)₃bipy, Eu(ntf2apa)₃bipy e Eu(nb2apa)₃bipy podem ser tão eficientes quanto os conhecidos complexos de β-dicetonatos, altamente luminescentes. Eles podem ser ainda mais eficientes que estes últimos já que não possuem, ligados ao íon, modos de alta frequência como os de CH do carbono α entre as carbonilas das β-dicetonas que podem funcionar como canais de supressão da luminescência.

A metodologia aplicada acima para o *design* dos complexos de lantanídeos com *N*-acilbenzamidas e das *N*-2acilaminopiridinas foi aplicada como teste para os complexos Eu(btfa)₃bipy e Eu(btfa)₃phen (btfa = 4,4,4, -trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona; bipy = 2,2'-bipyridina; phen = ortofenantrolina) os quais foram sintetizados e tiveram seus rendimentos quânticos medidos [15]. Os resultados de todos os cálculos efetuados para determinação dos rendimentos quânticos destes complexos estão sumarizados na tabela 3.29.

Tabela 3.29 Resultados do cálculo de rendimento quântico dos complexos Eu(btfa)₃bipy e Eu(btfa)₃phen.

Eu(btfa) ₃ bipy				Eu(btfa) ₃ phen			
Atomo	R (Å)	q (deg.)	f (deg.)	Atomo	R (Å)	q (deg.)	f (deg.)
O	2,41	90,00	0,00	O	2,35	85,55	359,90
O	2,38	90,00	65,94	O	2,37	92,24	66,04
O	2,37	95,24	213,33	O	2,34	95,66	212,23
O	2,42	115,63	147,14	O	2,38	107,12	144,95
O	2,36	29,18	139,05	O	2,33	23,15	130,93
O	2,40	41,00	284,79	O	2,37	46,11	282,96
N	2,58	117,01	289,01	N	2,53	121,11	289,33
N	2,52	166,32	28,99	N	2,48	166,26	58,65
	$W^{ed}(10^{-20} \text{ cm}^2)$		$W^{tot}(10^{-20} \text{ cm}^2)$		$W^{ed}(10^{-20} \text{ cm}^2)$		$W^{tot}(10^{-20} \text{ cm}^2)$
Ω_2^{ed}	0,129	Ω_2^{tot}	4,834	Ω_2^{ed}	0,156	Ω_2^{tot}	3,764
Ω_4^{ed}	0,016	Ω_4^{tot}	1,423	Ω_4^{ed}	0,018	Ω_4^{tot}	1,742
Ω_6^{ed}	0,004	Ω_6^{tot}	0,037	Ω_6^{ed}	0,002	Ω_6^{tot}	0,045
	Taxas (s ⁻¹)		R_L (Å)		Taxas (s ⁻¹)		R_L (Å)
$A_{2 \leftarrow 0}$	888,361	S	3,91	$A_{2 \leftarrow 0}$	691,561	S	3,87
$A_{4 \leftarrow 0}$	131,173	T	3,91	$A_{4 \leftarrow 0}$	160,733	T	3,87
A_{tot}	1070	T	3,91	A_{tot}	902,974	T	3,87
Níveis	D (cm ⁻¹)	Taxa de Transferência (s ⁻¹)	Taxa de Retrorransferência (s ⁻¹)	Níveis	D (cm ⁻¹)	Taxa de Transferência (s ⁻¹)	Taxa de Retrorransferência (s ⁻¹)
$S \rightarrow {}^5D_4$	4456	$3.36 \cdot 10^6$	$2.16 \cdot 10^{-3}$	$S \rightarrow {}^5D_4$	3852	$5.60 \cdot 10^6$	$6.40 \cdot 10^{-2}$
$T \rightarrow {}^5D_1$	2472	$1.14 \cdot 10^{11}$	$1.07 \cdot 10^6$	$T \rightarrow {}^5D_1$	2553	$1.24 \cdot 10^{11}$	$7.95 \cdot 10^5$
$T \rightarrow {}^5D_0$	4342	$6.27 \cdot 10^9$	$7.92 \cdot 10^0$	$T \rightarrow {}^5D_0$	4287	$6.66 \cdot 10^9$	$5.76 \cdot 10^0$
Rendimento Quântico para o nível 5D0				Rendimento Quântico para o nível 5D0			
Teor(%)	64,6			Teor(%)	50,4		
Exp(%)	65±10			Exp(%)	38±10		

Os resultados apresentados na tabela 3.29 mostram que há uma boa concordância entre os rendimentos quânticos calculados e os medidos para os complexos Eu(btfa)₃bipy e Eu(btfa)₃phen. Estes resultados reforçam a nossa credibilidade no *design* feito para os complexos de *N*-acilbenzamidatos e *N*-2acilaminopiridinato, o que nos motiva a desenvolver as sínteses dos mesmos, principalmente as dos teoricamente mais eficientes, para potenciais aplicações como conversores moleculares de luz.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] H.J. Batista, A.V.M. de Andrade, R.L. Longo, A.M. Simas, G.F. de Sá, N.K. Ito, and L.C. Thompson, *Inorg. Chem.*, **37** (1998) 3542.
- [2] C. De Mello Donegá, S. Alves Junior and G. F. De Sá, *J. Alloys Compd.*, **250** (1997) 422.
- [3] M. E. Mesquita, G. F. De Sá, F. W. J. Demnitz, *J. Alloys Compd.*, **275** (1998) 844.
- [4] F. R. Gonçalves, Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 1995; M. E. Mesquita, Tese de Doutorado, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 1997; C. C. Da Silva, Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 2000.
- [5] O.L. Malta, *J. Lumin.*, **71** (1997) 229.
- [6] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R. Gonçalves e Silva, S. Alves Jr., F.S. Farias Jr. And A.V.M. de Andrade, *J. Lumin.*, **75** (1997) 255.
- [7] A.V.M. de Andrade, R.L. Longo, A.M. Simas and G.F. de Sá, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92** (1996) 1835.
- [8] A.V.M. de Andrade, N.V. da Costa Jr., A.M. Simas and G.F. de Sá, *J. Alloys Compd.*, **225** (1997) 55.
- [9] G. F. De Sá at al , *Coord Chem Rev.*, **196** (2000) 165.
- [10] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebish, E.F. Healy and J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 3902.
- [11] M. Frish, J. Foresman and A. Frish: *GAUSSIAN 92 User's guide*.
- [12] J.E. Ridley and M.C. Zerner, *Theor Chim. Acta*, **42** (1976) 223.
- [13] M.C. Zerner: *ZINDO Manual*, QTP – University of Florida, Gainesville, FL 32611-8435 (1990).
- [14] F. R. Gonçalves, Tese de Doutorado, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 1995.
- [15] S. A. Junior, tese de doutorado, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 1998.

CAPÍTULO 4

4- SÍNTESE DOS COMPOSTOS.

4.1 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.

4.1.1 - Síntese dos ligantes.

A acilação de amidas para dar origem a imidas acíclicas nem sempre é uma tarefa fácil. Ao contrário do que acontece com as aminas, os átomos de nitrogênio das amidas tem pouco ou nenhum poder nucleofílico. Desta forma, o ataque nucleofílico nas reações de acilação se dá através dos átomos de oxigênio^[1], conforme ilustrado na figura 4.1.

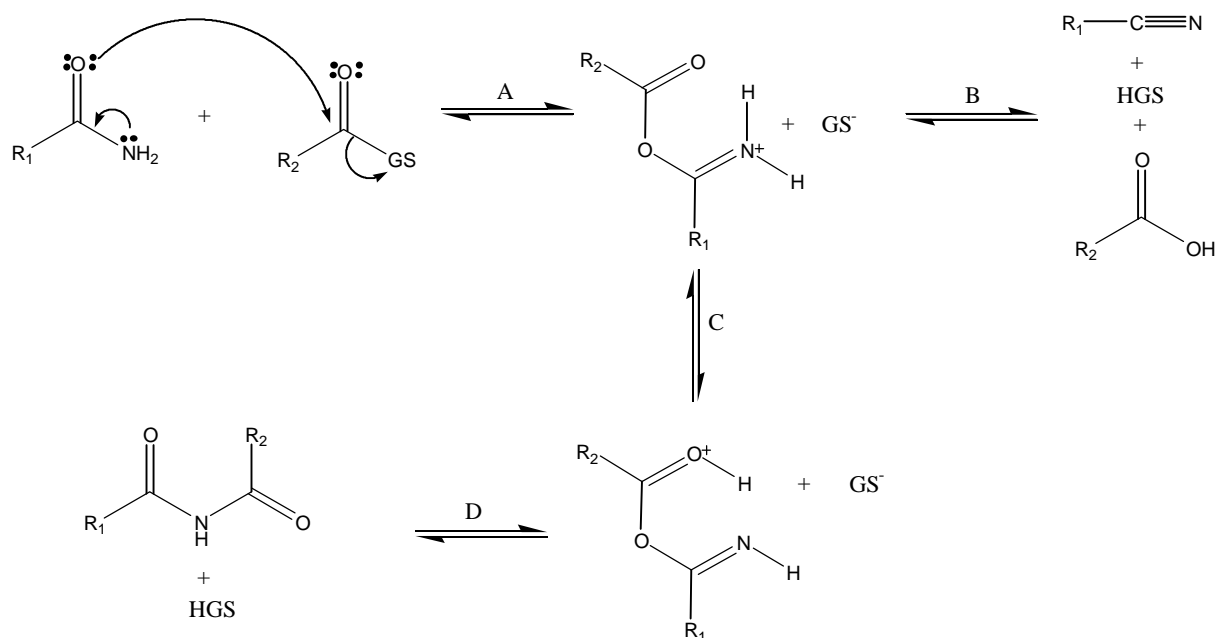


Figura 4.1 : Diagrama esquemático dos principais equilíbrios envolvidos nas reações de acilação de amidas primárias.

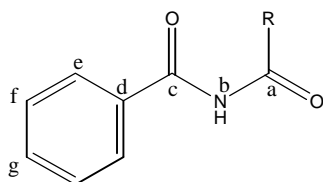
Na figura 4.1, o equilíbrio representado por **A** corresponde à O-acilação da amida pelo derivado ácido (cloreto de acila ou anidrido) levando à formação do cátion isoimidinocarboxilato. Este pode decompor-se na correspondente nitrila conforme indicado no equilíbrio **B** ou rearranjar-se para a imida conforme indicado em **C** e **D**.

A taxa de formação da nitrila nas reações de acilação de amidas, a qual corresponde a um rearranjo sigmatrópico do tipo 3-3 (rearranjo tipo Cope)^[2], é geralmente

muito maior que a da formação da imida em reações não catalizadas. Este fato representa a grande dificuldade de se obter bons rendimentos na preparação deste composto. Para atenuar este problema, normalmente recorre-se à catálise ácida (principalmente quando GS = OOCR)^[3], ou básica (principalmente quando GS = Cl)^[4] a qual deve ser devidamente controlada pois um excesso de ácido pode dificultar a formação do cátion isoimidinocarboxilato; já um excesso de base pode levar à desprotonação do mesmo, ambos dificultando a formação do produto desejado.

A *N*-acetilbenzamida (nabz) foi preparada por acetilação da benzamida com anidrido acético catalisada por ácido. Já a *N*-lauroilbenzamida (nlbz) foi preparada via catálise básica usando como catalizador a piridina e como agente acilante o cloreto de lauroíla (cloreto de dodecanoíla). Estes compostos foram caracterizados por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C, espectroscopia na região do infravermelho e espectrometria de massa. Na tabela 4.1 estão mostrados os deslocamentos químicos dos prótons aromáticos e amídicos obtidos para estes dois compostos, assim como os dos átomos de carbono carbonílicos e aromáticos. Os respectivos espectros estão mostrados nas figuras 4.2 -4.5.

Tabela 4.1 : Principais deslocamentos químicos de ¹H e ¹³C observados para as imidas nabz e nlbz (ppm).



RMN	imida	R	a	b	c	d	e	f	g
¹ H	nabz	CH ₃		8.81			7.86	7.51	7.61
	nlbz	C ₁₁ H ₂₃		8.58			7.85	7.55	7.6
¹³ C	nabz	CH ₃	173.8		165.8	133.2	127.7	128.9	132.6
	nlbz	C ₁₁ H ₂₃	176.2		165.4	133.1	127.5	128.9	132.8

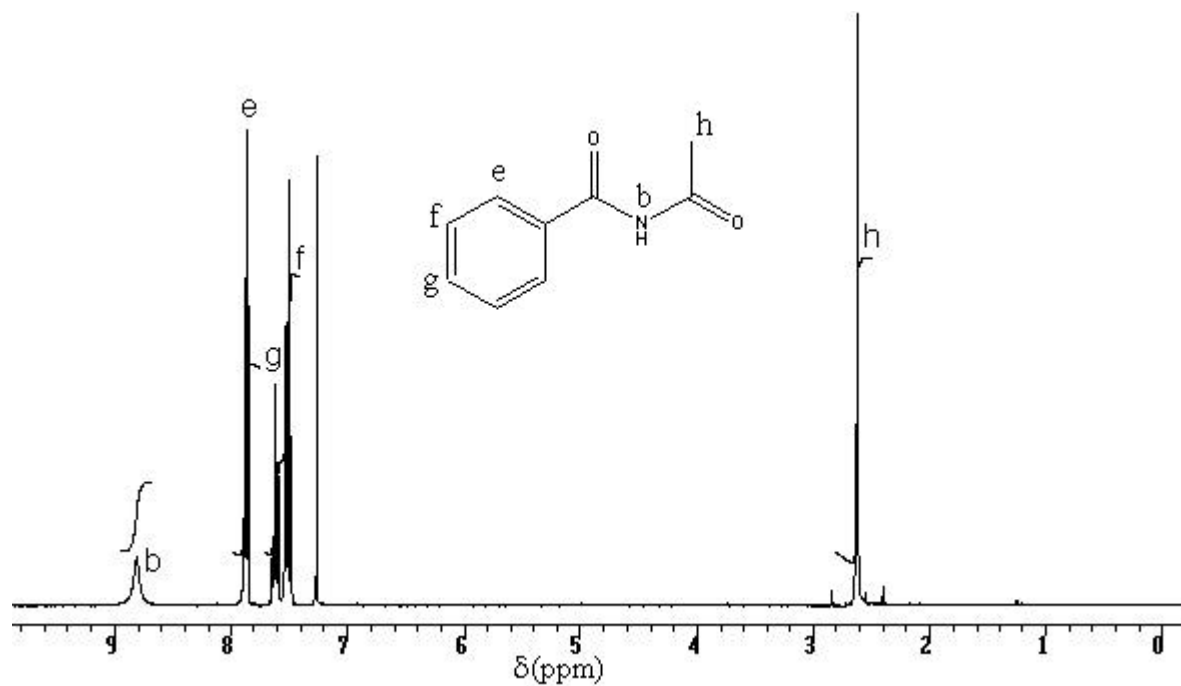


Figura 4.2 : Espectro de RMN- ^1H da imida nabz em CDCl_3 .

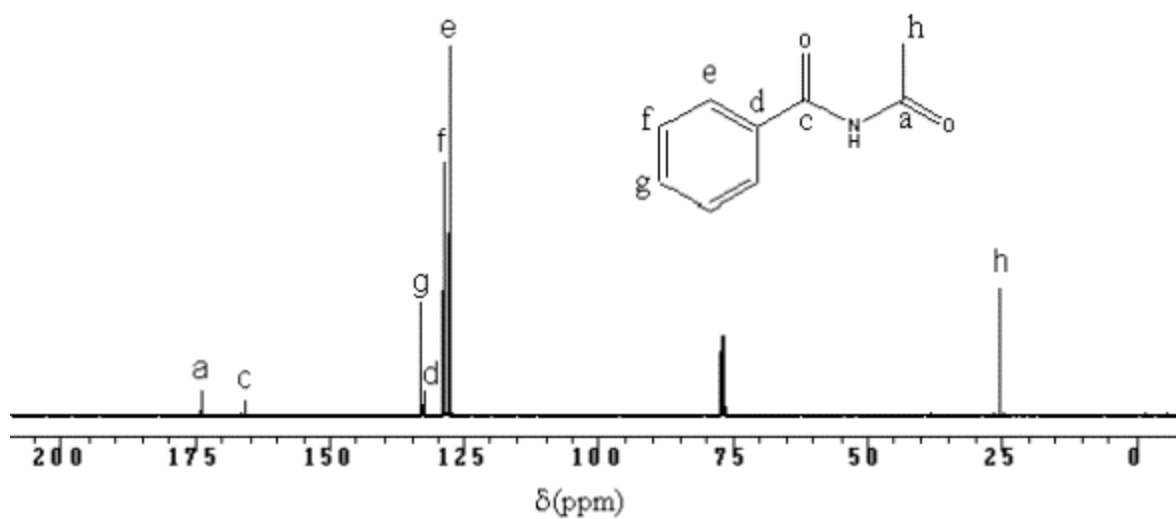


Figura 4.3: RMN- ^{13}C da imida nabz em CDCl_3 .

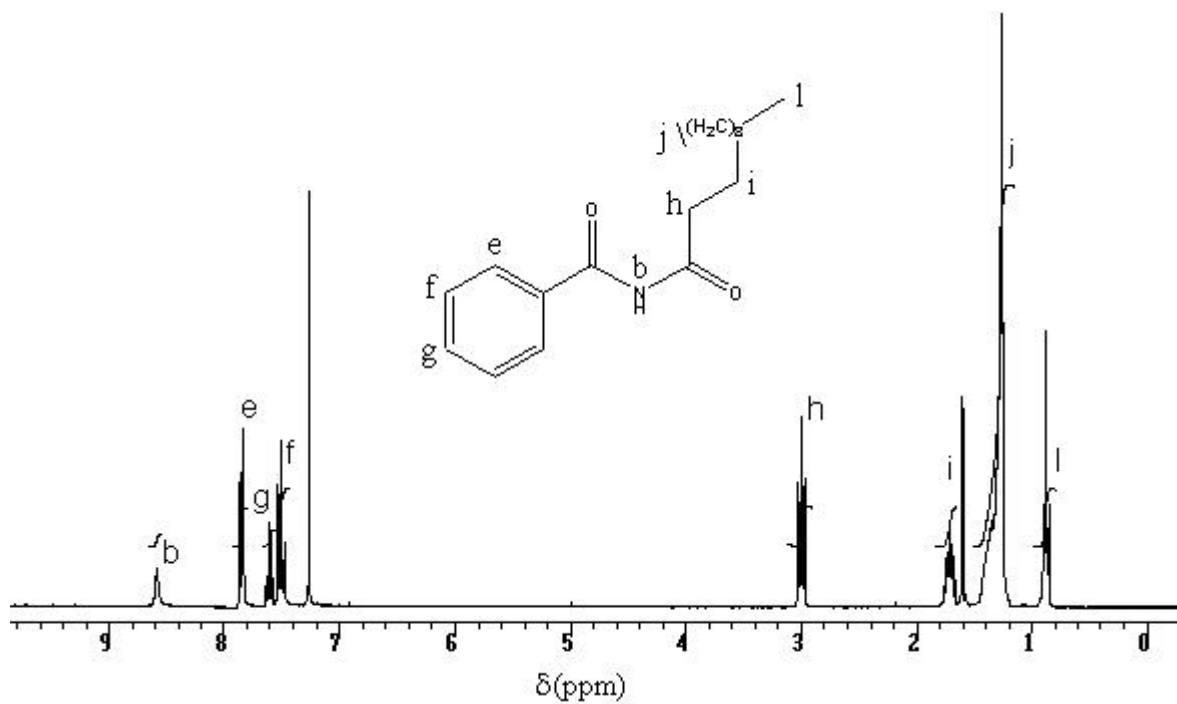


Figura 4.4 : Espectro de RMN- ^1H da imida nlbz em CDCl_3 .

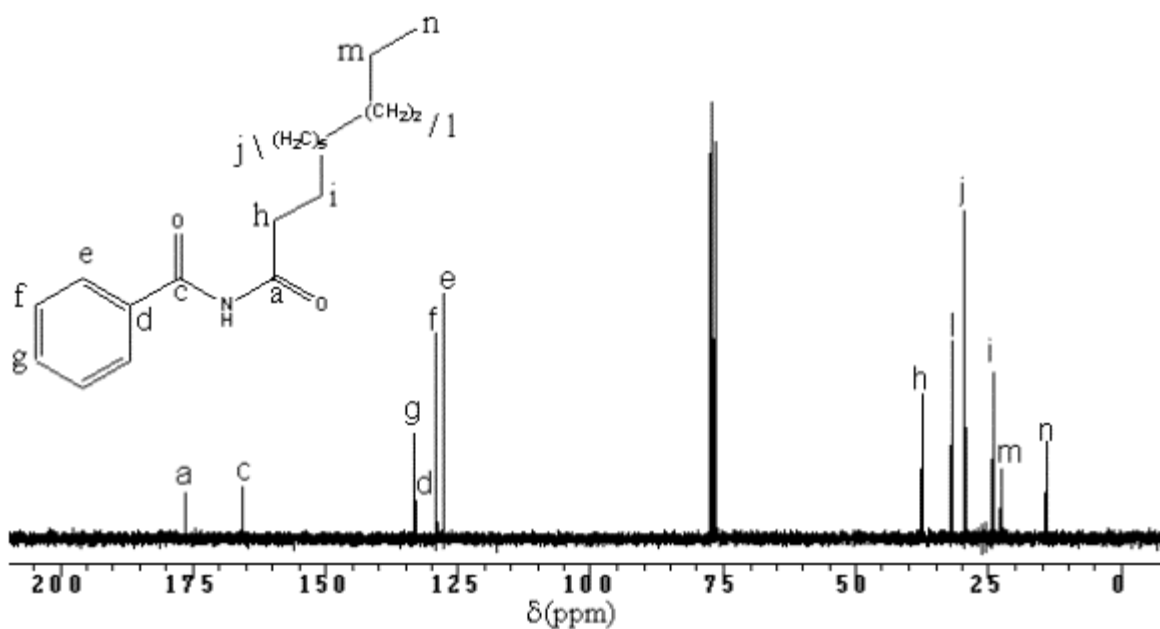


Figura 4.5: Espectro de RMN- ^{13}C da imida nlbz em CDCl_3 .

Conforme se pode observar na tabela 4.1, assim como nos espectros mostrados nas figuras 4.2-4.5, não existe diferença significativa nos deslocamentos químicos de átomos análogos entre as imidas nabz e nlbz. As maiores diferenças encontradas foram entre os prótons amídicos e entre os carbonos das carbonilas ligadas diretamente aos grupos alquila, os quais exercem uma influência indutiva maior sobre estes átomos do que sobre os demais, em cada uma das imidas.

Assim como nas amidas, as absorções mais características das imidas na região do infravermelho são referentes às deformações axiais de NH, às deformações axiais de CO, que são frequentemente chamadas de bandas de amida I, e às deformações angulares no plano de NH, frequentemente chamadas de bandas de amida II, muitas vezes encobertas pelas bandas de amida I. Os ligantes nabz e nlbz devem apresentar além destas absorções, as referentes aos anéis aromáticos e aos grupos alquílicos. Os espectros de absorção compreendendo a região entre 4000 e 400 cm^{-1} para estes compostos estão mostrados nas figuras 4.6 e 4.7. Nestas figuras estão indicadas as atribuições das bandas mais importantes para a caracterização destas duas substâncias.

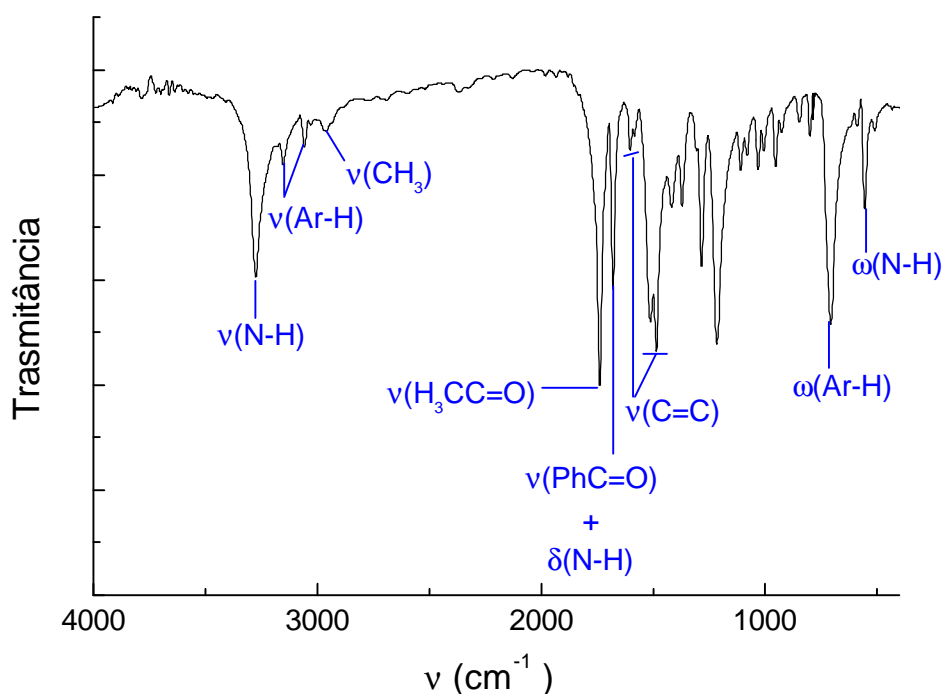


Figura 4.6 : Espectro de absorção na região do infravermelho do composto nabz.

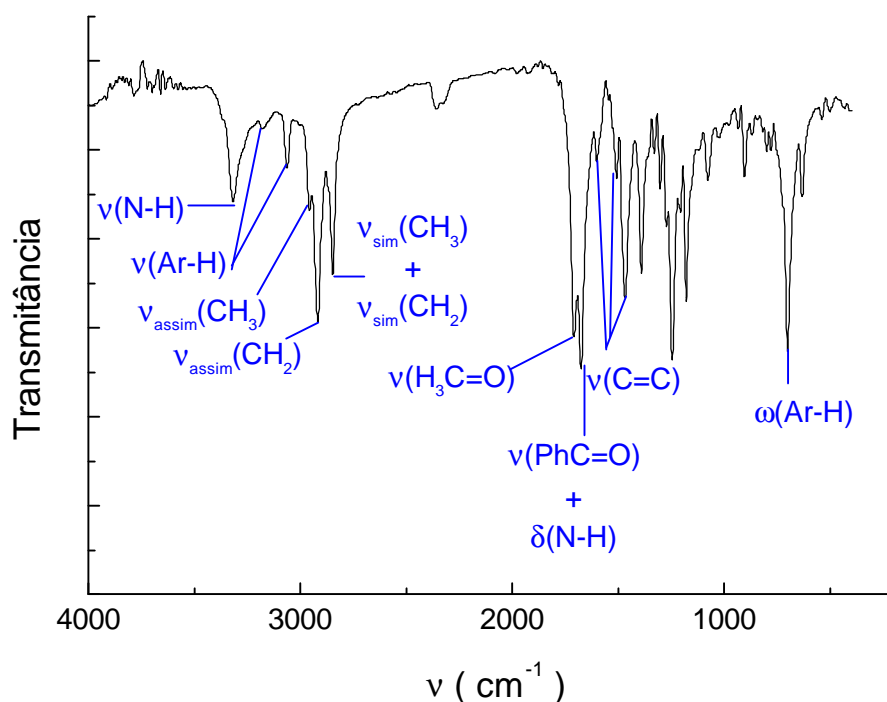


Figura 4.7 : Espectro de absorção na região do infravermelho do composto nlbz.

Estão mostrados nas figuras 4.8 e 4.10 os espectros de massa obtidos para as imidas nabz e nlbz. Nas figuras 4.9 e 4.11 estão mostrados, esquematicamente, possíveis mecanismos de fragmentação para as mesmas.

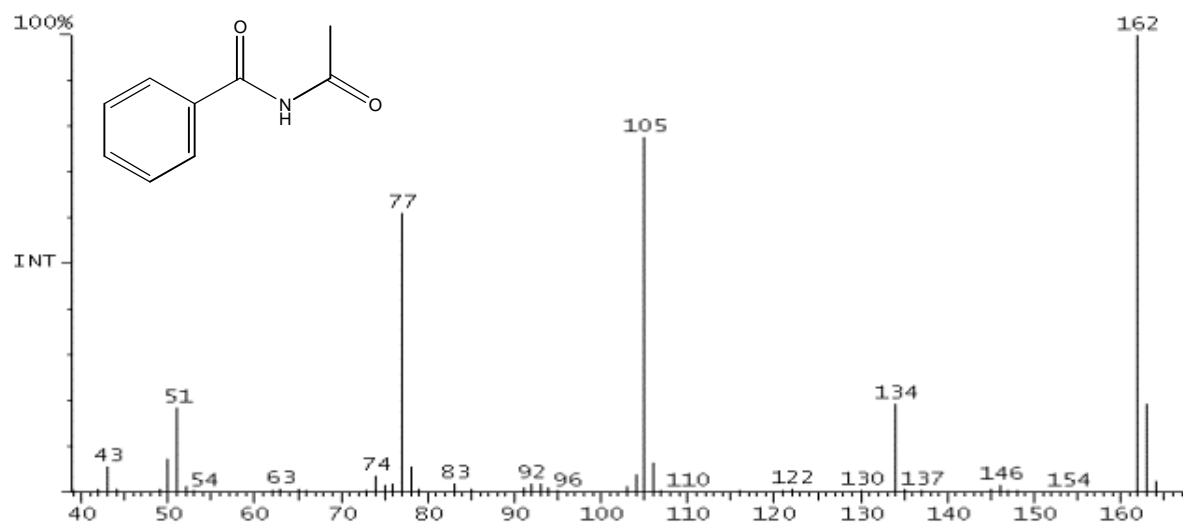


Figura 4.8 : Espectro de massa do composto nabz.

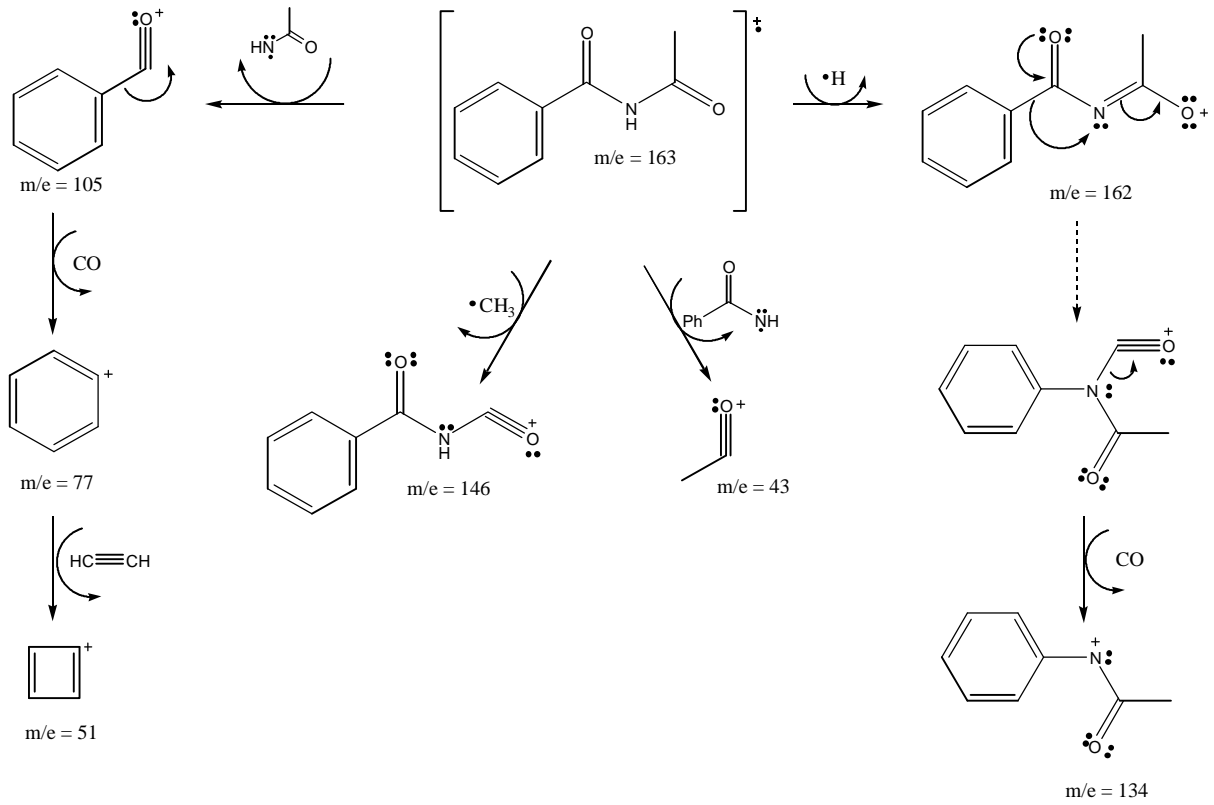


Figura 4.9 : Diagrama esquemático das fragmentações do composto nabz.

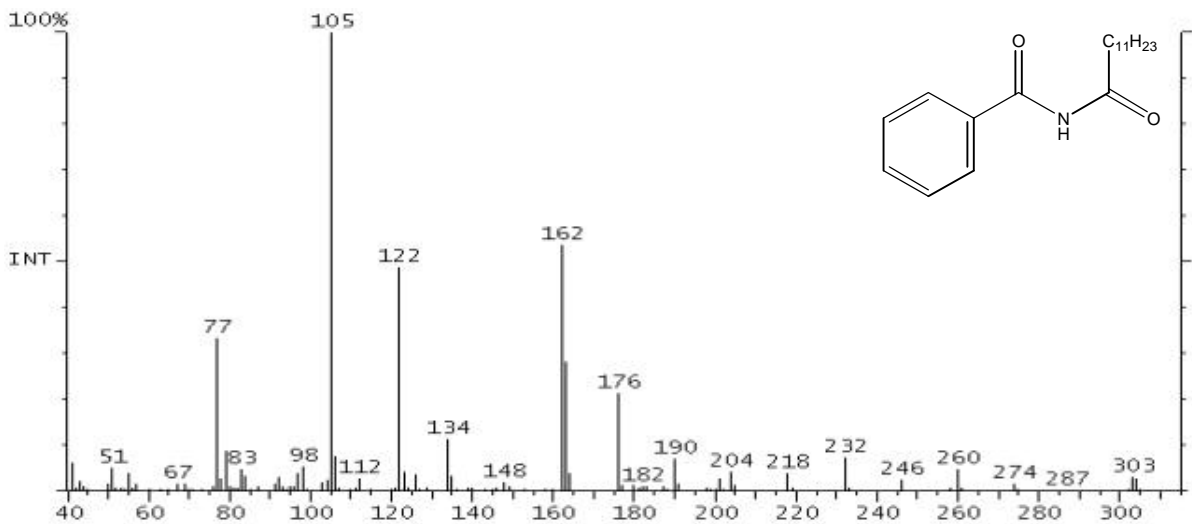


Figura 4.10 : Espectro de massa do composto nlbz.

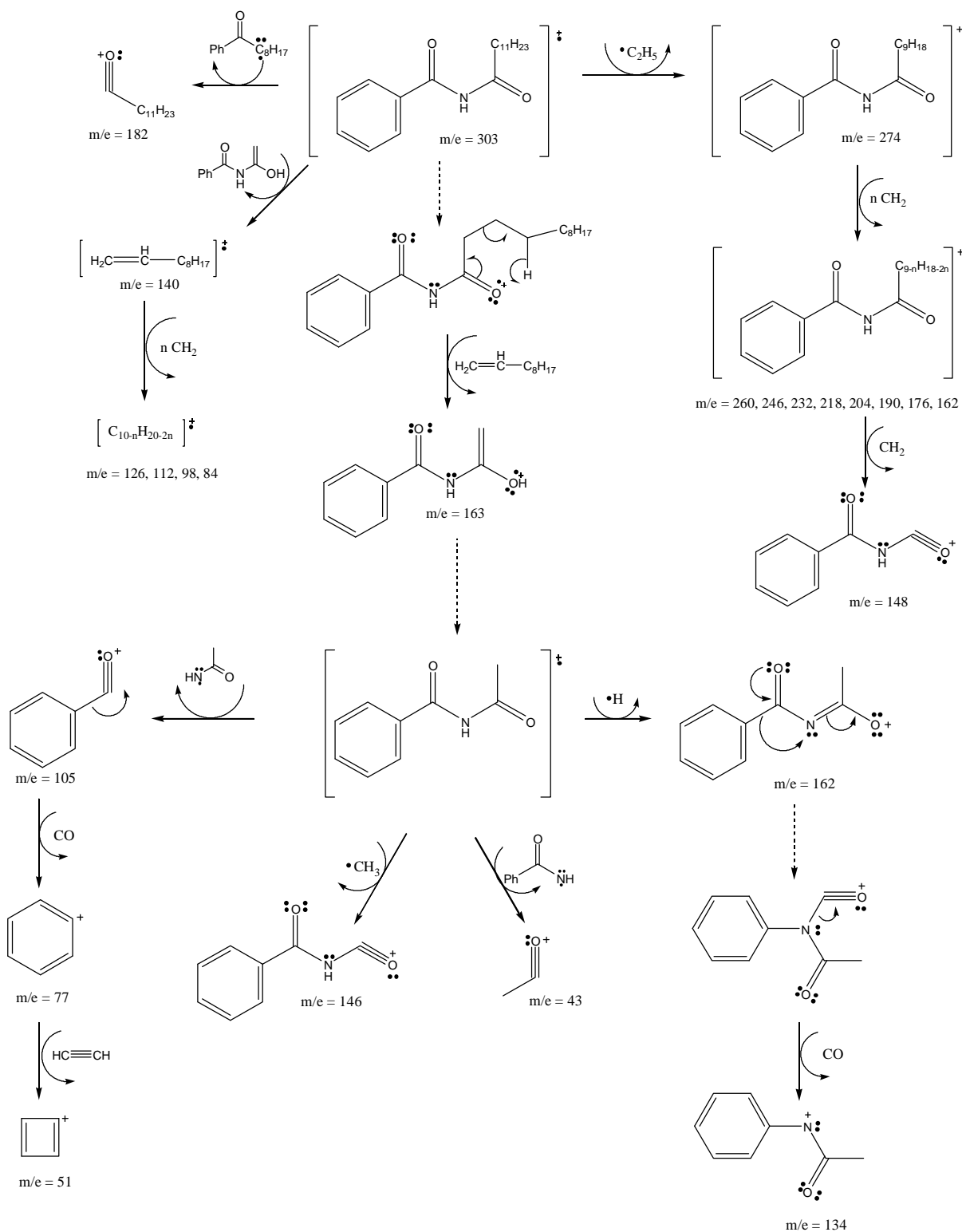


Figura 4.11 : Diagrama esquemático das fragmentações do composto nlbz.

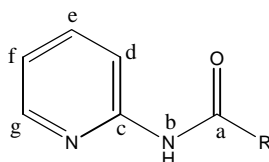
Tentou-se preparar a amida *N*-trifluoroacetilbenzamida (ntfbz) usando a mesma metodologia adotada na síntese da imida nabz, ou seja, a acilação direta com o anidrido trifluoroacético na presença de quantidades catalíticas de ácido sulfúrico. Entretanto, não se teve sucesso em nenhuma das tentativas apesar de se adotar diversas condições de temperatura, proporções estequiométricas e tempo de reação, conseguindo-se isolar apenas a amida de partida, benzonitrila e derivados desta como ácido e anidrido benzoico. Também foi tentada a benzoilação da trifluoroacetamida, a qual foi preparada por reação do anidrido trifluoroacético com amônia em solução. Nesta reação, também não se obteve sucesso. Provavelmente, o grupo CF₃, que possui forte caráter retirador de elétrons, deva desestabilizar o íon isoimidinocarboxilato, favorecendo assim a decomposição do mesmo para a nitrila.

Amidas *N*-substituídas são geralmente preparadas pelo método de Schotten-Bauman^[5]. Este método consiste da lenta adição de um cloreto de acila ou anidrido a uma solução contendo uma amina em meio básico (as bases mais usadas são piridina e hidroxila), levando à formação de uma amida. A acilação de aminas também pode ser catalizada por pequenas quantidades de ácido, mas um excesso deste pode levar à formação de íons amônio, o que indisponibiliza a amina livre, inibindo a reação. Um excesso de base também pode causar problemas quando se deseja preparar amidas secundárias a partir de aminas primárias, pois o hidrogênio amídico pode ser consideravelmente ácido dependendo do substituinte ligado ao nitrogênio. Desta forma, o mesmo pode ser atacado pela base levando à formação do ânion amideto, o qual passa agora a competir com a amina livre.

A amida *N*-acetil-2-aminopiridina (nabz) foi preparada por acetilação da 2-aminopiridina pelo anidrido acético, catalisada por pequenas quantidades de ácido sulfúrico. Já as amidas *N*-trifluoroacetil-2-aminopiridina (ntf2apa), *N*-benzoil-2-aminopiridina (nb2apa) e *N*-lauroil-2-aminopiridina (nl2apa), foram preparadas via reação de Schotten-Bauman. O composto ntf2apa foi preparado usando-se como agente acilante o anidrido trifluoroacético e como base a trietilamina. Na preparação do nb2apa fez-se uma autocatálise usando-se dois equivalentes de 2-aminopiridina para 1 de cloreto de benzoíla. Usou-se cloreto de lauroíla (dodecanoíla) e piridina na preparação da amida nl2apa.

As amidas na2apa, ntf2apa, nb2apa e nl2apa foram caracterizadas por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C , espectroscopia na região do infravermelho e espectrometria de massa. Estão mostrados na tabela 4.2 os deslocamentos químicos dos prótons aromáticos e amídicos obtidos para todos estes compostos, assim como os dos átomos de carbono carbonílicos e aromáticos. Os respectivos espectros estão apresentados nas figuras 4.12 -4.19.

Tabela 4.2 : Principais deslocamentos químicos de ^1H e ^{13}C observados para as amidas na2apa, ntf2apa, nb2apa e nl2apa (ppm).



RMN	amida	R	a	b	c	d	e	f	g
^1H	na2apa	CH_3		9.32		8.24	7.70	7.05	8.27
	ntf2apa	CF_3		9.08		8.18	7.82	7.26	8.36
	nb2apa	Ph		9.03		8.20	7.57	7.05	8.41
	nl2apa	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}$		8.06		8.20	7.70	7.03	8.26
^{13}C	na2apa	CH_3	169.0		151.8	114.4	138.5	119.6	147.4
	ntf2apa	CF_3	155.7		149.6	113.8	139.2	115.4	148.0
	nb2apa	Ph	165.8		151.5	108.9	138.9	114.4	147.5
	nl2apa	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	172.0		152.5	114.8	138.4	119.5	147.5

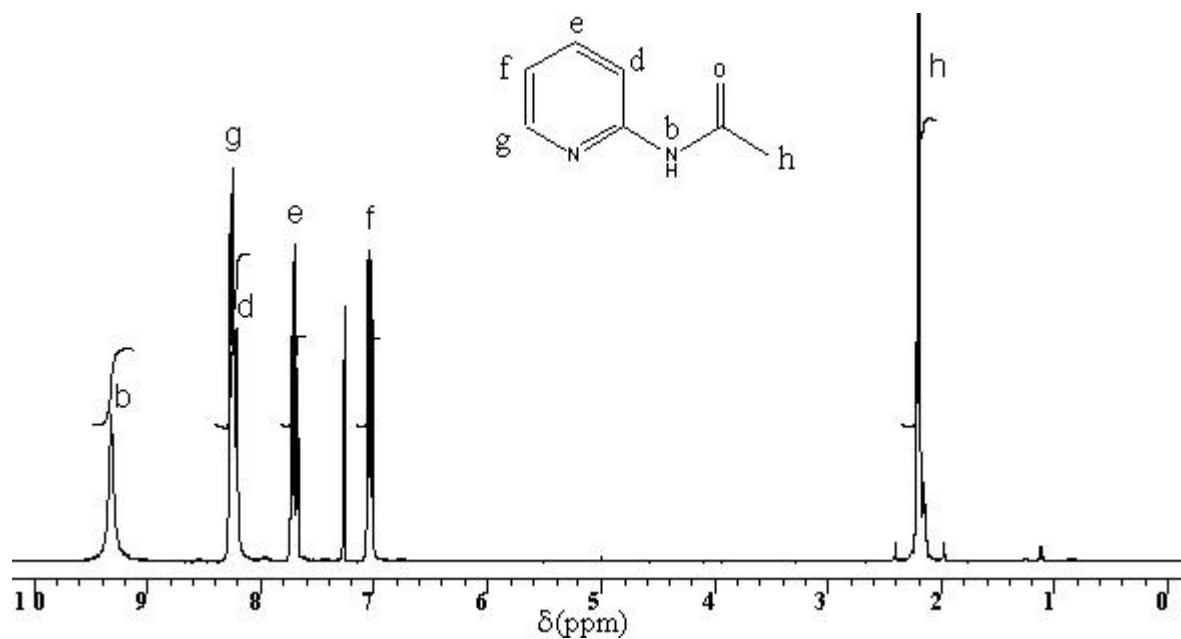


Figura 4.12 : Espectro de RMN- ^1H da amida na2apa em

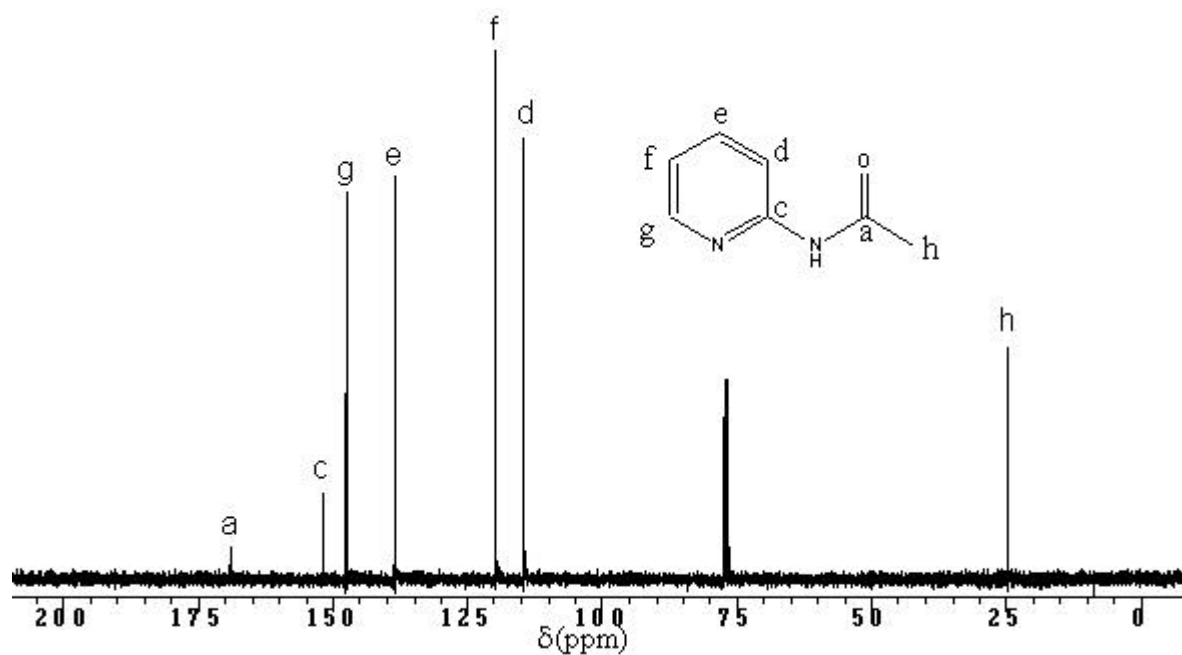


Figura 4.13 : Espectro de RMN- ^{13}C da amida na2apa em CDCl_3 .

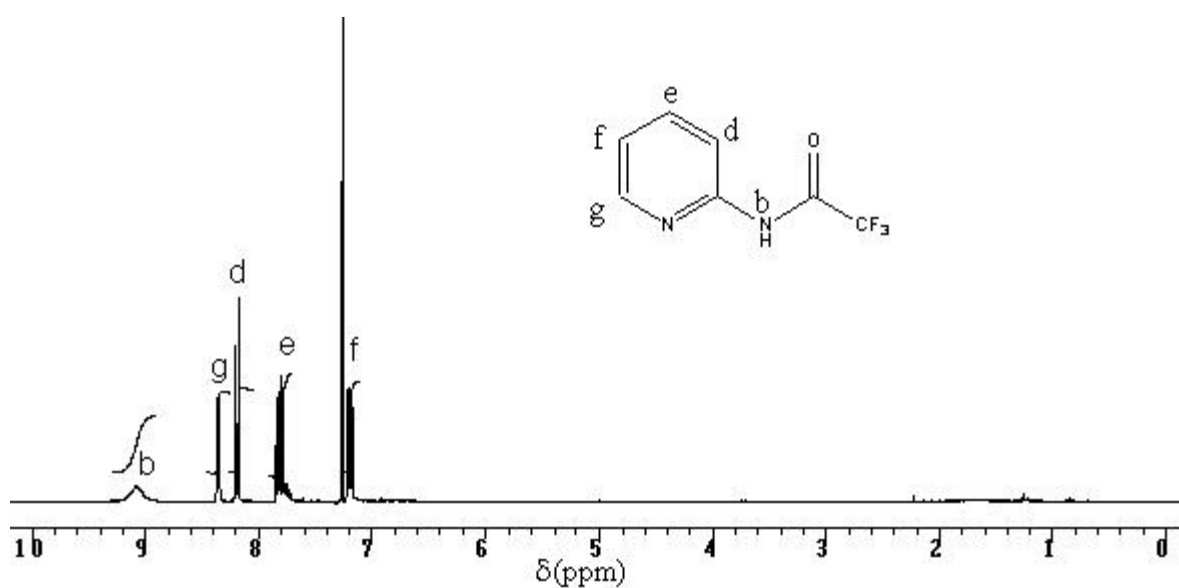


Figura 4.14 : Espectro de RMN- ^1H da amida ntf2apa em CDCl_3 .

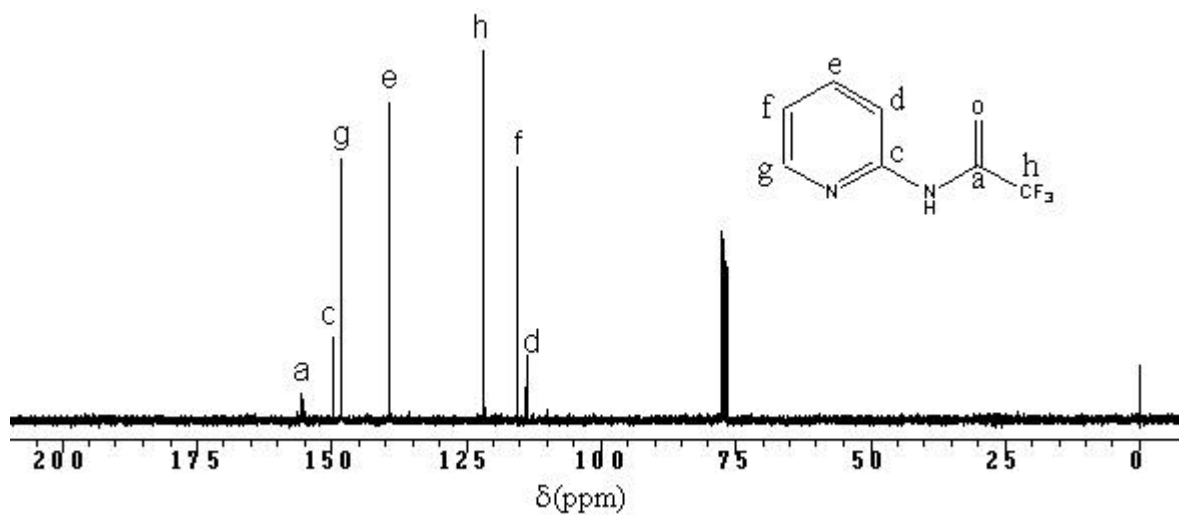


Figura 4.15 : Espectro de RMN- ^{13}C da amida ntf2apa em CDCl_3 .

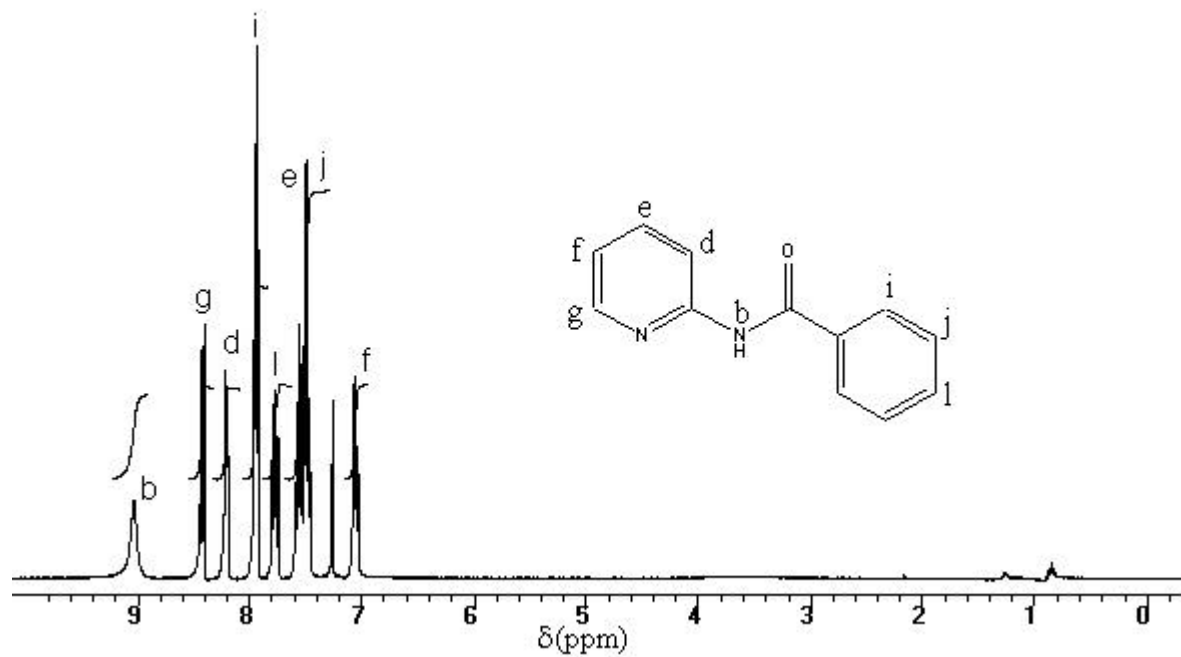


Figura 4.16 : Espectro de RMN- ^1H da amida nb2apa em CDCl_3 .

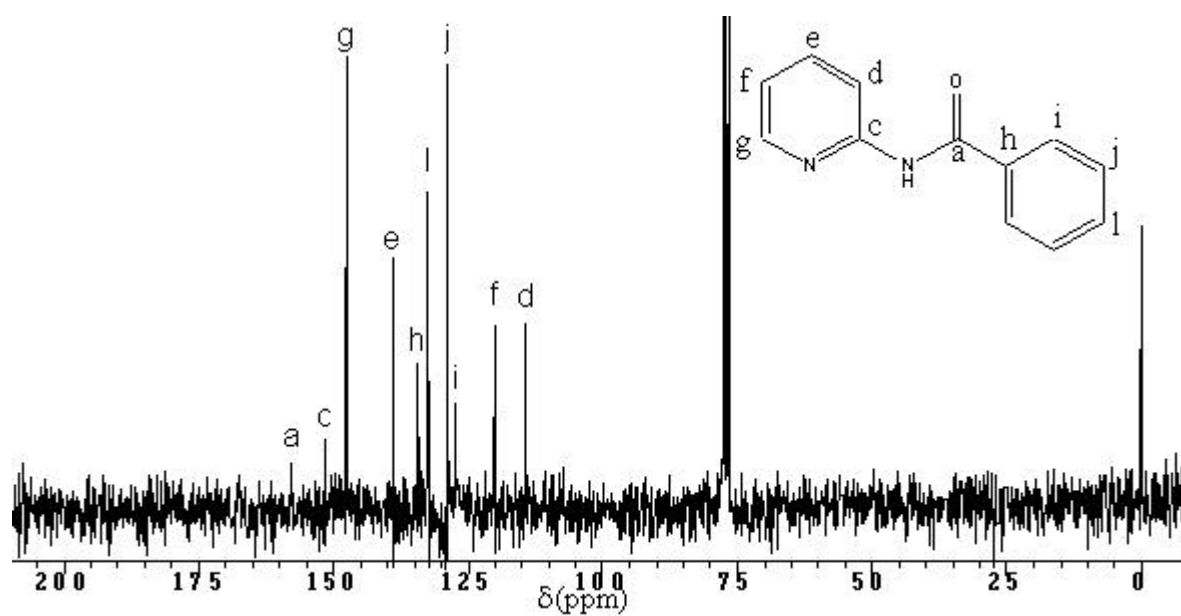


Figura 4.17 : Espectro de RMN- ^{13}C da amida nb2apa em CDCl_3 .

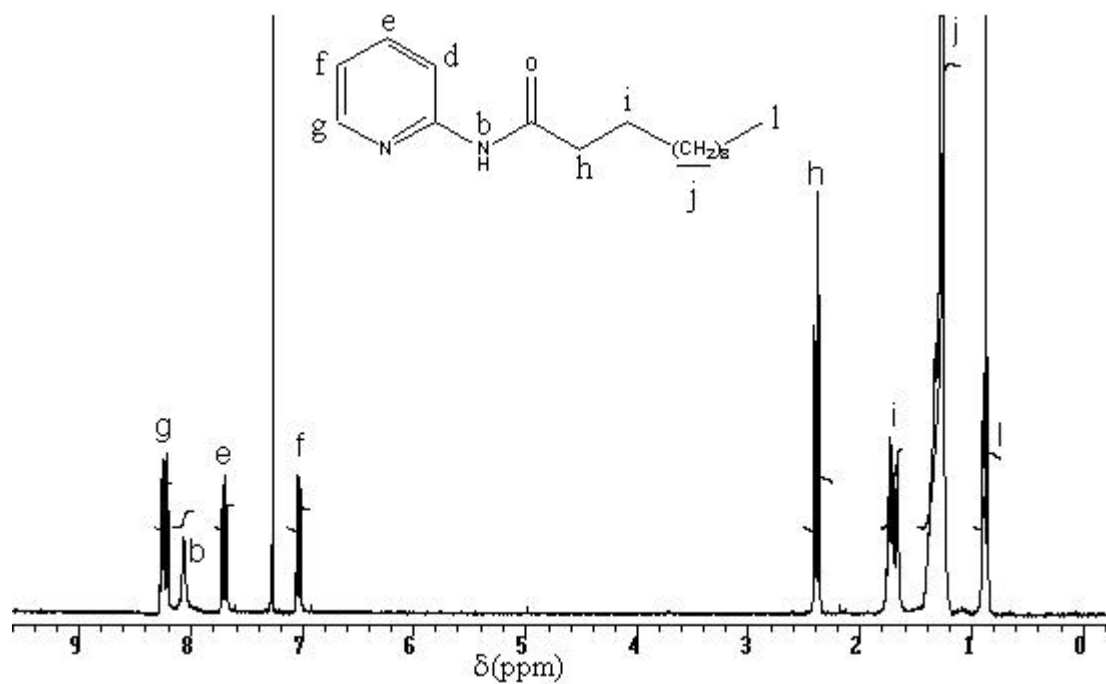


Figura 4.18 : Espectro de RMN-¹H da amida n2apa em CDCl₃.

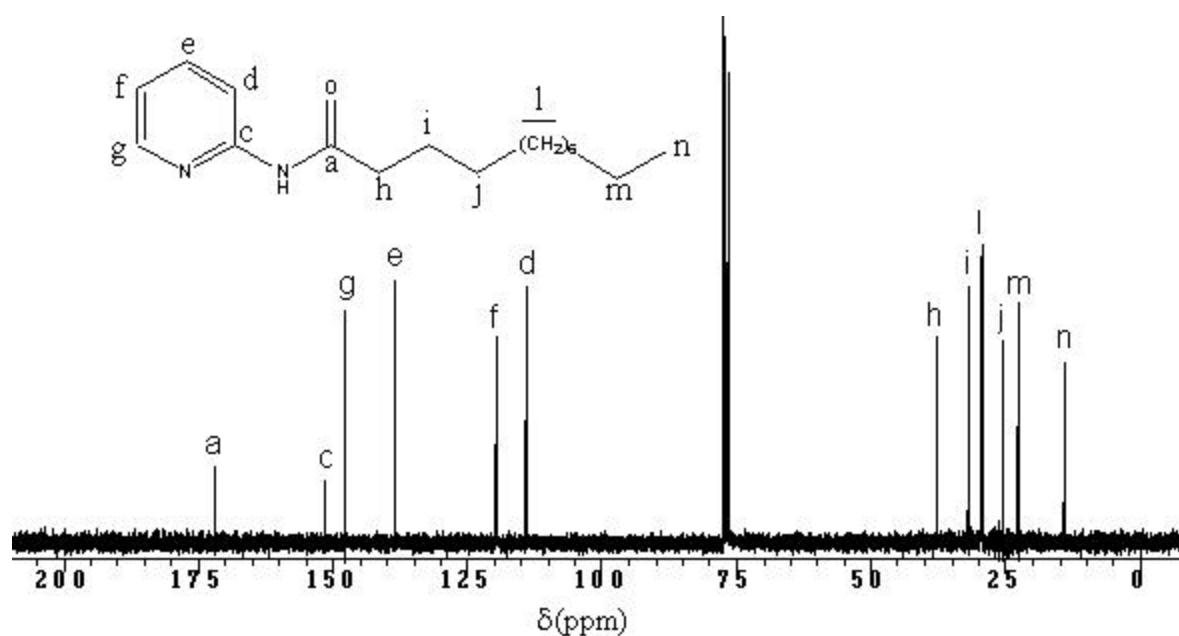


Figura 4.19 : Espectro de RMN-¹³C da amida n2apa em CDCl₃.

Os substituintes ligados às carbonilas nas *N*-2acilaminopiridinas afetam consideravelmente os deslocamentos químicos de seus carbonos como se pode observar na tabela 4.2 e nos espectros acima. Entretanto, os demais átomos de carbono são pouco afetados. Existe uma grande diferença entre o deslocamento químico do próton amídico do composto n12apa e os das demais amidas. Provavelmente a presença do grupo lauroil esteja provocando uma quebra de planaridade entre a carbonila e o grupo NH, fazendo com que o par de elétrons livre do nitrogênio esteja mais disponível sobre este átomo. Sendo assim, o deslocamento químico do próton ligado a este nitrogênio deve se localizar em campo mais alto do que os das demais amidas, pois o mesmo estará mais blindado.

As *N*-2acilaminopiridinas além de apresentar as bandas referentes as deformações axiais de NH, deformações axiais de CO (bandas de amida I) e as deformações angulares no plano de NH(bandas de amida II) no espectro de absorção na região do infravermelho, devem apresentar também as referentes aos anel piridínico e aos grupos ligados à carbonila. Os espectros de absorção, compreendendo a região entre 4000 e 400 cm^{-1} para estes compostos, estão mostrados nas figuras 4.20-4.23.

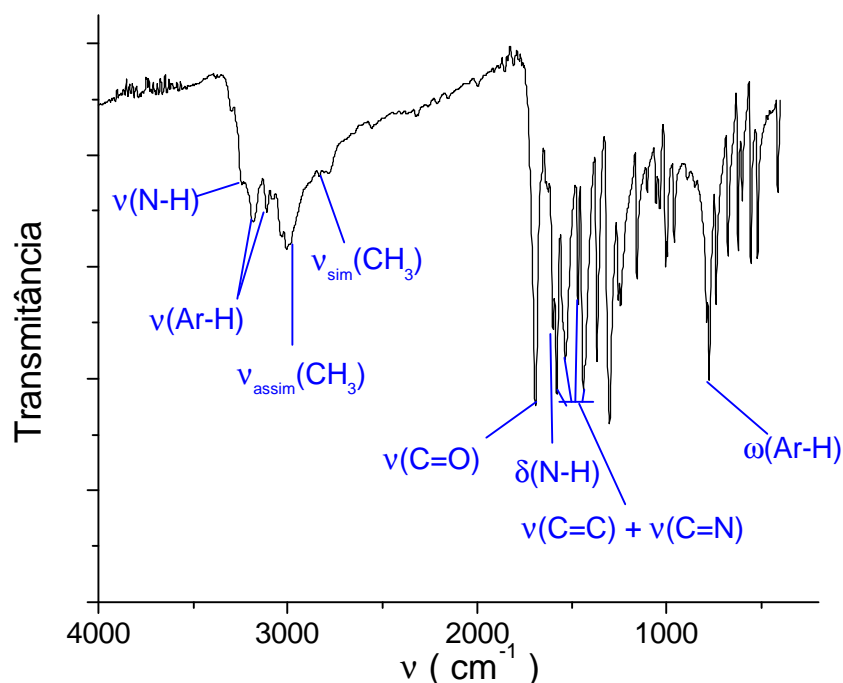


Figura 4.20 : Espectro de absorção na região infravermelha do composto n2apa.

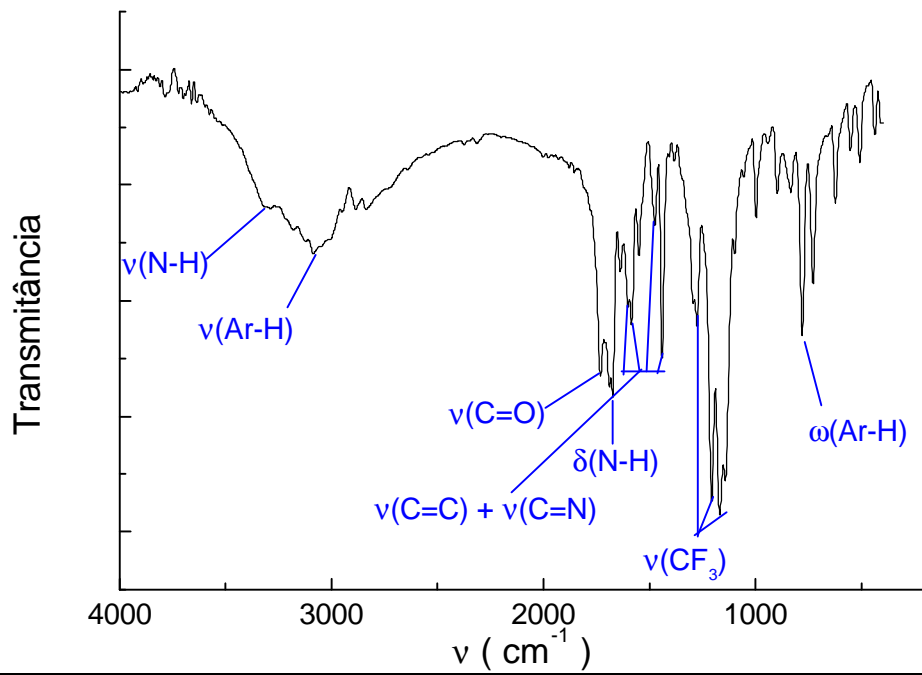


Figura 4.21 : Espectro de absorção na região do infravermelho da amida ntf2apa.

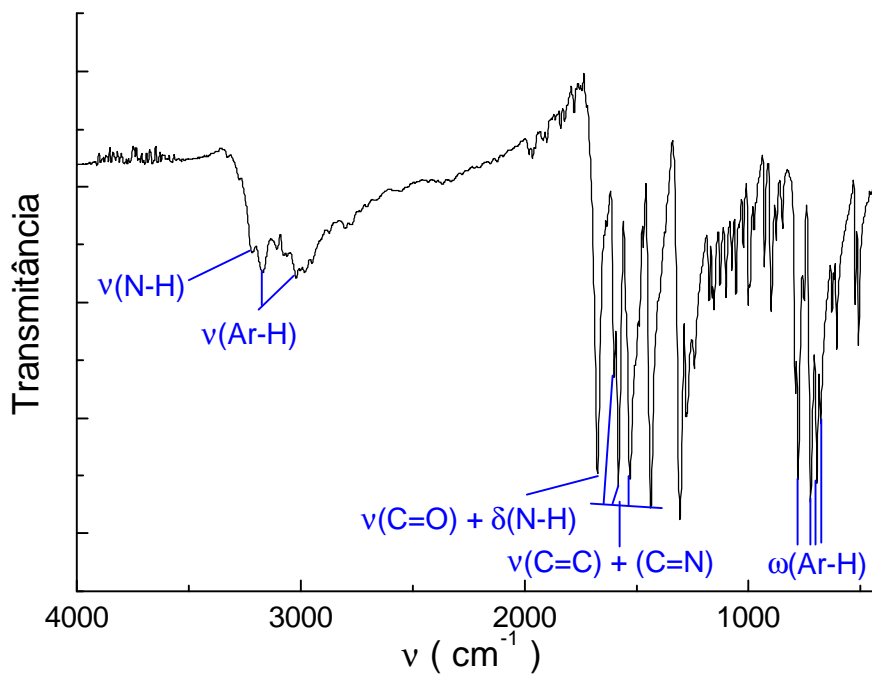


Figura 4.22 : Espectro de absorção na região do infravermelho da amida nb2apa.

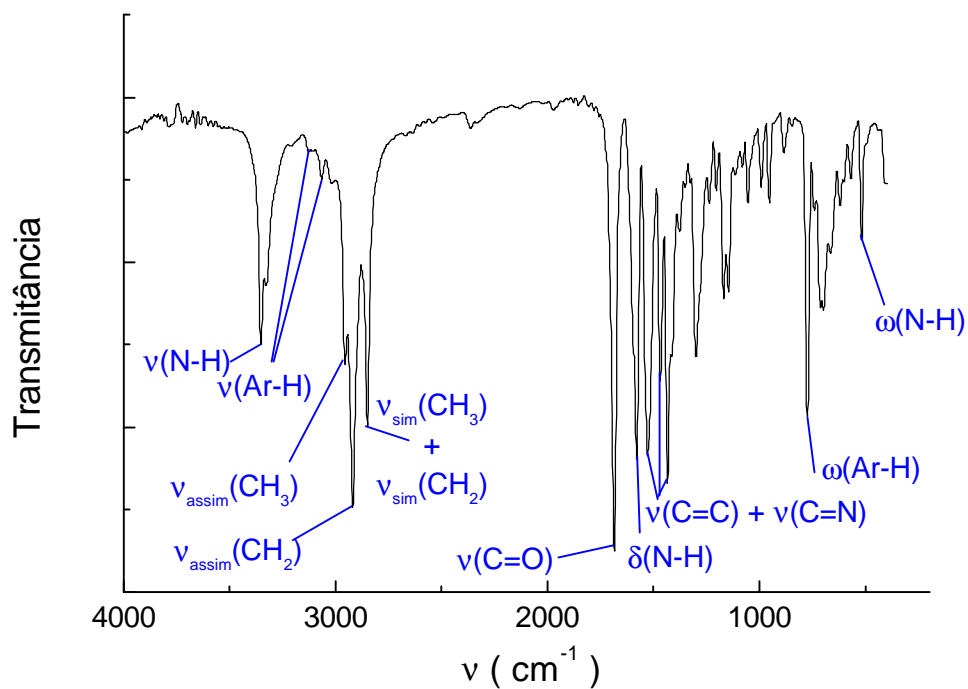


Figura 4.23 : Espectro de absorção na região do infravermelho da amida n12apa.

Nas figuras 4.24, 4.26, 4.28 e 4.30 estão apresentados os espectros de massa obtidos para as amidas na2apa, ntf2apa, n12apa e nb2apa, respectivamente. Possíveis mecanismos de fragmentações para estas substâncias são mostrados nas figuras 4.25, 4.27, 4.29 e 4.31.

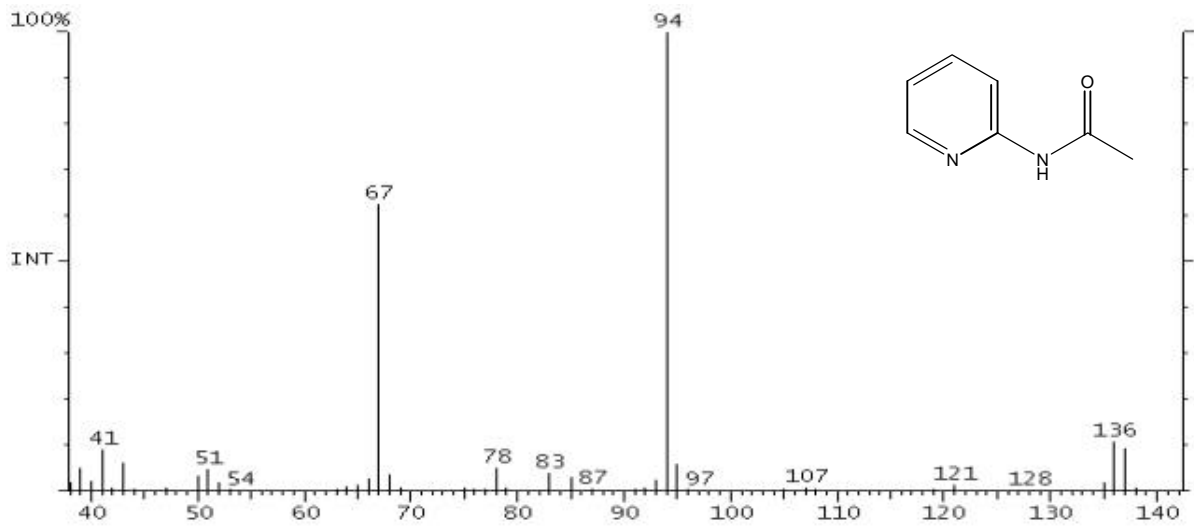


Figura 4.24 : Espectro de massa do composto na2apa.

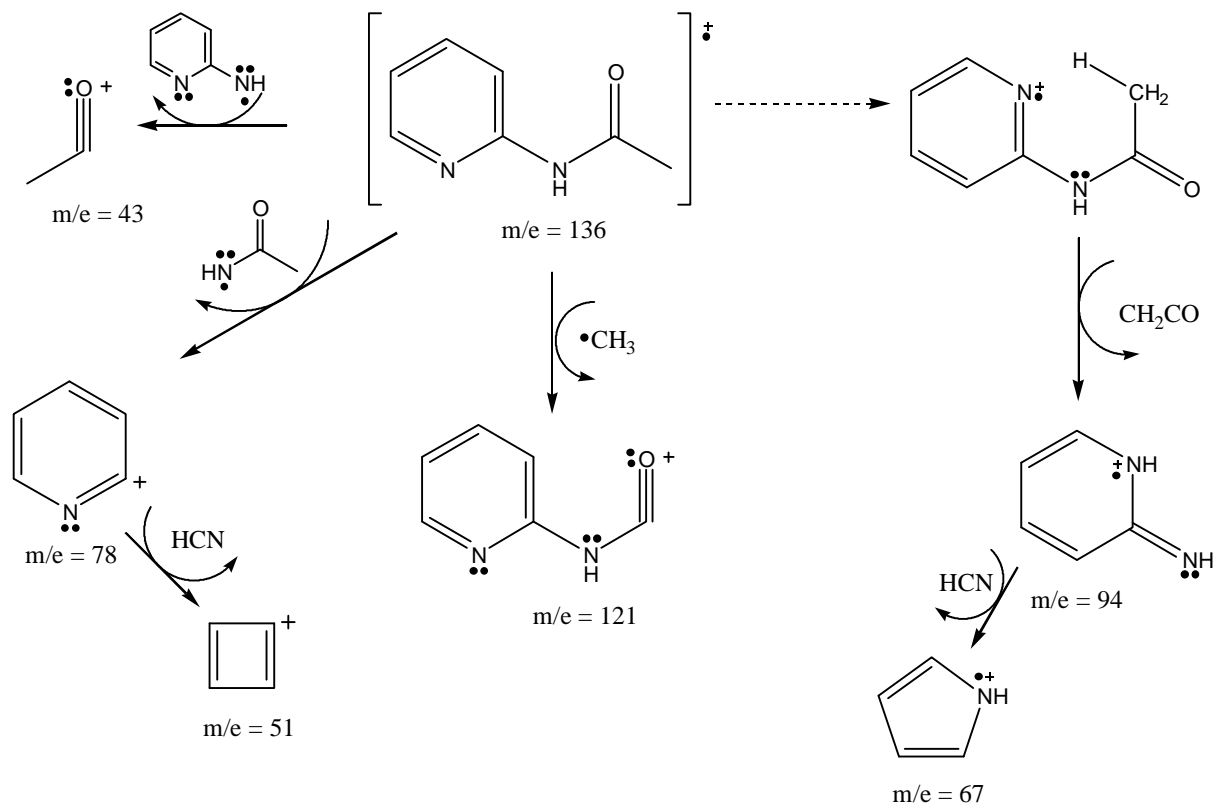


Figura 4.25 : Diagrama esquemático das fragmentações do composto na2apa.

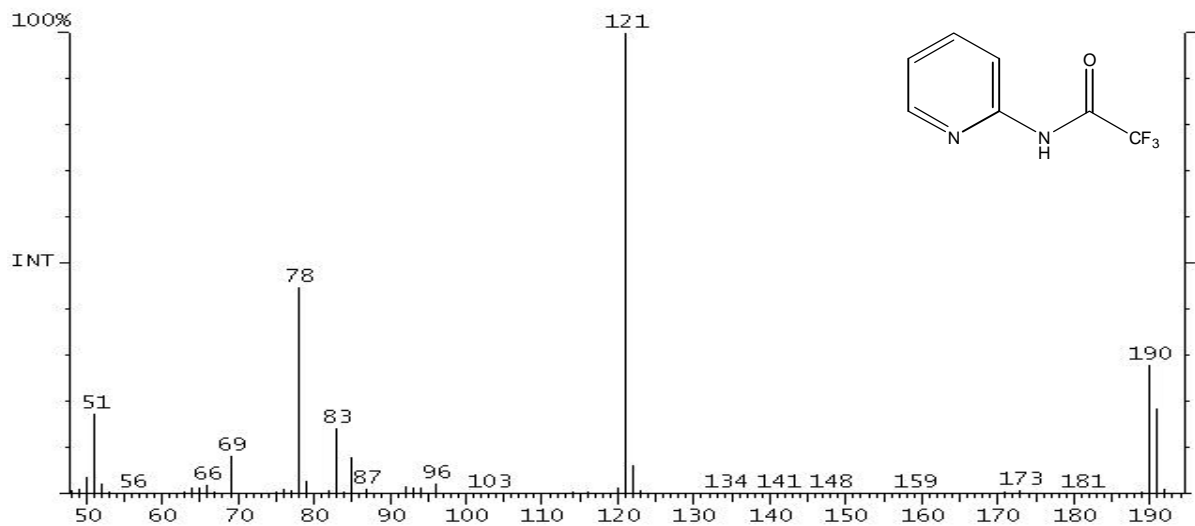


Figura 4.26 : Espectro de massa do composto ntf2apa.

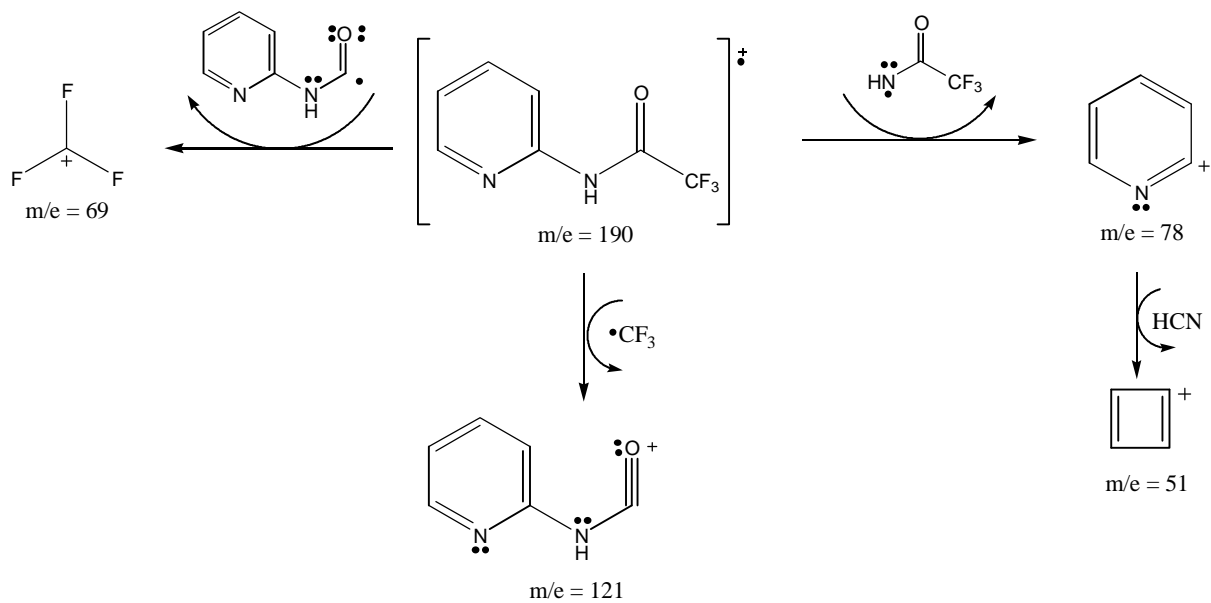


Figura 4.27 : Diagrama esquemático das fragmentações do composto ntf2apa.

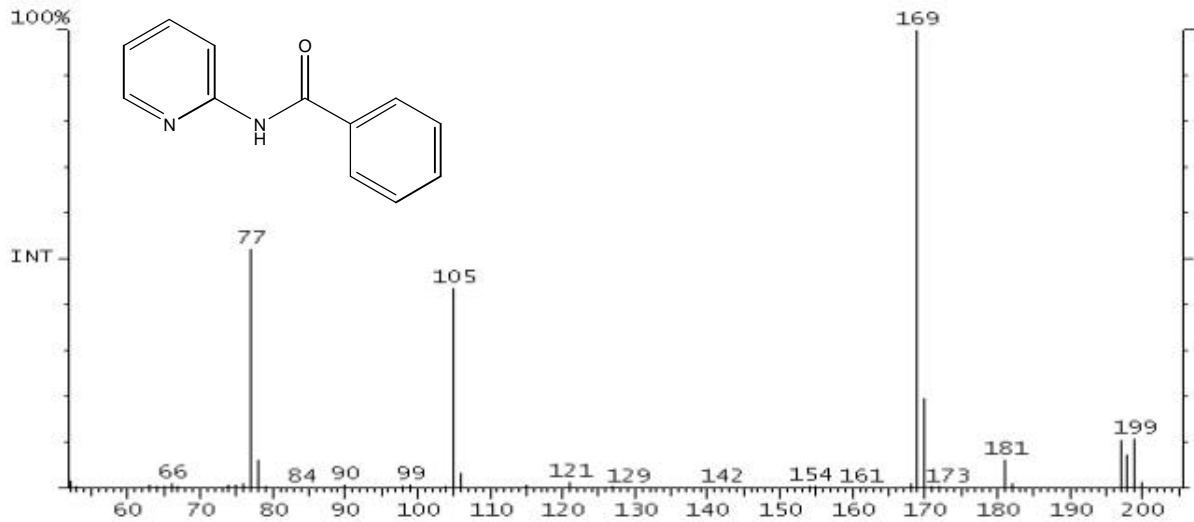


Figura 4.28 : Espectro de massa do composto nb2apa.

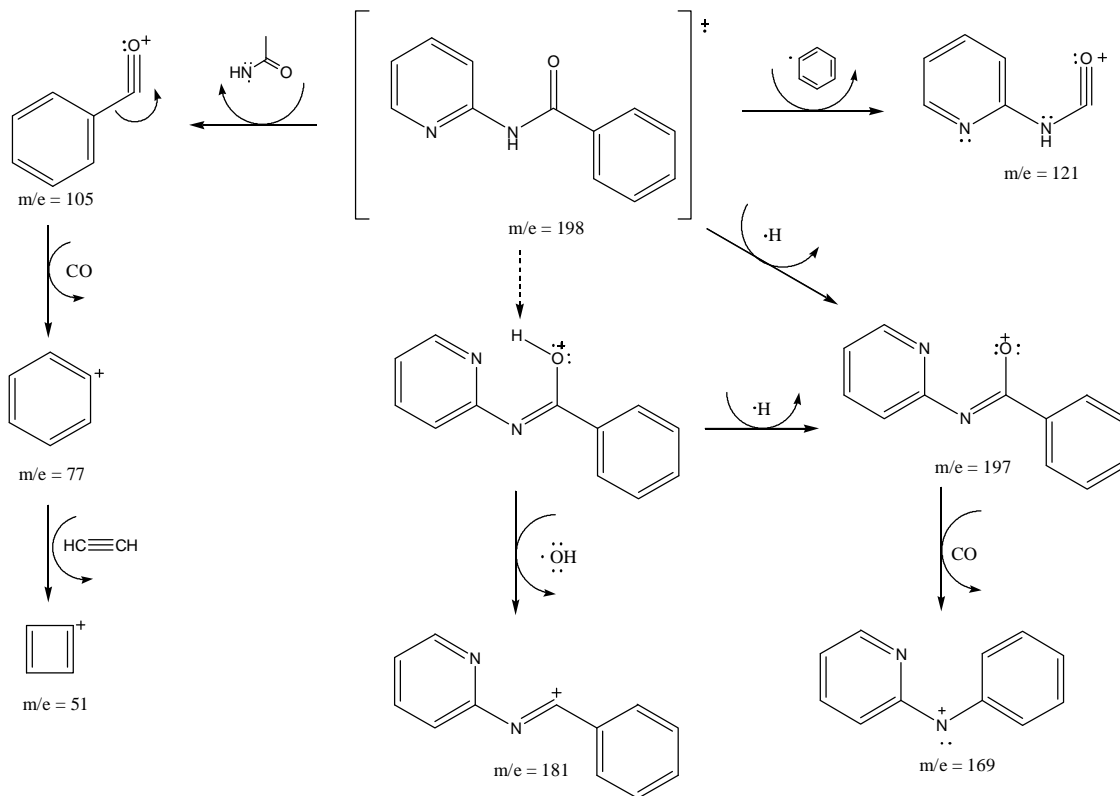


Figura 4.29: Diagrama esquemático das fragmentações do composto nb2apa.

4.1.2 - Síntese dos complexos.

As imidas nabz e nlbz e as amidas na2apa, ntf2apa, nb2apa e nl2apa foram usadas como ligantes na preparação de compostos de coordenação com o íon Eu^{+3} e, exceto nlbz e na2apa, na preparação de complexos de Gd^{+3} e Tb^{+3} . Todos os complexos foram preparados adicionando-se soluções etanólicas dos ligantes a soluções etanólicas de percloratos dos íons lantanídeos trivalentes contendo trietilortoformiato, seguida da desprotonação destes ligantes por uma base. Nestas reações, as quantidades de ligantes utilizadas foram sempre superiores a três equivalentes para um equivalente do íon lantanídeo.

As formações dos complexos de Eu^{+3} e Tb^{+3} puderam ser acompanhadas com uma lâmpada de ultravioleta, já que estes íons emitem luz vermelha e verde, respectivamente e também pelo fato de a intensidade da emissão nos complexos ser em geral notavelmente maior do que nos percloratos, em solução. Utilizaram-se diversos tipos de bases nestas reações, entre elas hidróxido, etóxido, DBU e diisopropiletilamina, sendo esta última a mais utilizada apesar de não se observar nenhuma diferença considerável entre todas. Depois de se adicionar quantidade suficiente de diisopropiletilamina, o balão no qual se processava a reação era levado a geladeira, havendo em seguida a precipitação do perclorato de diisopropiletilamônio, o qual era constituído de brancos cristais solúveis em água.

Tentou-se exaustivamente de diversas formas promover a cristalização dos complexos, entre elas a evaporação do solvente, abaixamento da polaridade por adição de diversos solventes e abaixamento brusco da temperatura usando-se um banho de gelo seco em acetona, entre outras. Entretanto, não se obteve sucesso, pois, destas técnicas, as que não levaram à destruição do complexos (acompanhada pela lâmpada de UV no caso dos complexos de Eu^{+3} e Tb^{+3}), também não levaram à precipitação dos mesmos. Desta forma, infelizmente, não foi possível determinar a estequiometria dos complexos formados. Entretanto, devido à semelhança entre os ligantes utilizados e as β -dicetonas^[6-8], acreditamos que estes sejam constituídos de três moléculas do ligante mais duas moléculas de água, o que confere ao íon central o número de coordenação oito, que é o mais comum nos lantanídeos trivalentes, e o balanceamento de carga do mesmo. Ademais, os espectros de emissão dos complexos formados, os quais estão apresentados no capítulo 5, revelam que os mesmos são de baixa simetria (C_1 ou C_s) o que é consistente com a nossa suposição. Devido à incerteza

na composição estequiométrica destes compostos, preferimos designá-los por Ln(L), onde Ln refere-se as íons lantanídeos Eu^{+3} , Gd^{+3} ou Tb^{+3} , e L a um dos ligantes nabz, nlbz, na2apa, ntf2apa, nb2apa ou nl2apa.

4.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

4.2.1 - Materiais e métodos.

Os solventes utilizados nas sínteses dos compostos não foram submetidos a tratamentos prévios, exceto o etanol usado nas sínteses dos complexos que foi seco por destilação com etóxido de magnésio.

Nas sínteses das imidas utilizou-se benzamida da marca Merck com pureza superior a 99% sem tratamento prévio. Já a 2-aminopiridina usada na síntese das amidas foi recristalizada numa mistura clorofórmio-hexano. O cloreto de benzoíla utilizado foi destilado e os demais agentes acilantes não foram previamente tratados.

Os óxidos de Eu^{+3} , Gd^{+3} e Tb^{+3} utilizados nas preparações dos respectivos percloratos foram de pureza superior a 99,9% e por isso não foram submetidos a nenhum tipo de tratamento.

As determinações dos pontos de fusão dos compostos sintetizados foram realizadas num aparelho digital da Electrothermal modelo 9100 e série IA9200. Os espectros de RMN foram determinados num espectrômetro *Varian Unity Plus* (300 MHz) em CDCl_3 , usando TMS como padrão interno. A determinação dos espectros de absorção na região do infravermelho foi realizada num espectrômetro *Brucker IFS66 FT-IR* em pastilhas de Kbr. Os espectros de massa de impacto de elétrons (70 eV) foram obtidos usando um espectrômetro *Finnigan Mat GC-MS*, modelo *GCQ* e coluna *DB-5MS*.

4.2.2 - Síntese dos compostos.

N-acetilbenzamida (nabz) : Uma solução contendo benzamida (1 g, 6.1 mmol) em anidrido acético (2.04g, 20mmol) foi tratada com ácido sulfúrico concentrado (0.1 ml) e aquecida a 135-140 °C por 3 minutos, conforme descrito na literatura^[9]. A mistura, ainda quente, foi adicionada rapidamente a um béquer contendo 50ml de água gelada e foi colocada na geladeira por cerca de 20 minutos. Houve a formação de um precipitado branco que foi coletado e lavado com pequenas porções de etanol gelado. Este precipitado foi recristalizado numa mistura de hexano e clorofórmio, obtendo-se brancos cristais em forma de pequenas agulhas (860 mg , 52%). **p.f** 144.1-115.5 °C (lit 116-117 °C^[9]); **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃) δ 8.82 (s, 1H), 7.83-7.92 (m, 2H), 7.57-7.67 (m, 1H), 7.46-7.57 (m, 2H), 2.62 (s, 3H); **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl₃) δ 173.8, 165.8, 133.2, 132.6, 128.9, 127.7, 25.6; **GC-MS** m/e 163 (M⁺, 20), 162 (M⁺-1, 100), 134 (21), 105 (78), 77 (64), 51 (18), 43 (5); **IV** (KBr) 3275, 3151, 3057, 3029, 2961, 1738, 1678, 1602, 1509, 1484, 704, 553; **Análise Elem.** (C₉H₉NO₂) Calc: C, 66.25, H, 5.56, N, 8.58; Obt: C, 66.05, H, 5.61, N, 8.80.

N-dodecanoilbenzamida (nlbz) : À uma solução contendo benzamida (1 g, 6.1 mmol) em clorofórmio (20 ml) e piridina (3 ml) foram adicionados lentamente 1.52 g (7mmol) de cloreto de lauroíla. Observou-se uma vigorosa reação. A solução foi concentrada e e purificada por cromatografia de coluna (sílica gel) fazendo-se a eluição com uma mistura hexano/acetato 1:1, seguida de recristalização em etanol a frio. Obteve-se finos cristais brancos em forma de agulhas. (550 mg , 22%). **p.f** 70.8-71.7 °C ; **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃) δ 8.58 (s, 1H), 7.81-7.90 (m, 2H), 7.57-7.66 (m, 1H), 7.46-7.55 (m, 2H), 2.99 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 1.71 (quinteto, J = 7.5 Hz, 2H), 1.18-1.52 (m, 16H), 0.88 (t, J = 6.15 Hz, 3H); **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl₃) δ 174.5, 167.7, 133.5, 131.9, 128.6, 127.3, 33.8, 30.3, 30.0, 29.6, 29.3, 25.7, 23.1, 14.0; **GC-MS** m/e 303 (M⁺, 2), 274 (2), 260 (3), 246 (2), 232 (7), 218 (4), 204 (4), 190 (6), 176 (23), 163 (36), 162 (53), 134 (15), 122 (44), 105 (100), 77 (34), 51 (5), 43 (3); **IV** (KBr) 3319, 3179, 3063, 2958, 2918, 2847, 1738, 1676, 1602, 1509, 1468, 702; **Análise Elem.** (C₁₉H₂₉NO₂) Calc: C, 75.21, H, 9.63, N, 4.62; Obt.: 75.39, H, 9.44, N, 4.97 .

N-2-acetilaminopiridina (na2apa) : Uma solução de 2-aminopiridina (2 g , 21.2 mmol) em anidrido acético (4.08 g, 40 mmol) contendo ácido sulfúrico concentrado (0.2 ml) foi

refluxada a 80 °C por cerca de 2 horas. À solução resultante foi adicionada uma solução diluída de Na₂CO₃ e o produto foi extraído da mesma com HCCl₃ em um funil de separação. A fase orgânica foi seca em Na₂SO₄ e em seguida filtrada e rotoevaporada. Houve a formação de um óleo o qual foi congelado para se obter algumas sementes de cristais. Em seguida, dissolveu-se o óleo em éter diisopropílico e resfriando-se o mesmo adicionou-se um pequeno cristal, induzindo assim a cristalização do produto. O mesmo foi recristalizado em uma mistura clorofórmio-ciclohexano, obtendo-se cristais brancos em forma de agulhas (1.73 g , 60%). **p.f** 66.6-67.4 °C (lit 63-64 °C^[10]); **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃) δ 9.32 (s, 1H), 8.24-8.36 (m, 1H), 8.22 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.64-7.78 (m, 1H), 7.00-7.12 (m, 1H), 2.19 (s,3H); **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl₃) δ 169.0, 151.8, 147.4, 138.5, 119.6, 114.4, 24.5; **GC-MS** m/e 136 (M⁺,11), 94 (100), 67 (67), 51 (4), 41 (8); **IV** (KBr) 3244, 3112, 3008, 2833, 162.9, 1678, 1637, 1607,1581,1536,1468, 1441, 790, 704, 555; **Análise Elem.** (C₇H₈N₂O) Calc: C, 61.75, H, 5.92, N, 20.58; Obt:C, 61.94, H, 5.87, N, 20.55.

N-2trifluoroacetilaminopiridina (ntf2apa) : À uma solução de 2-aminopiridina (1g , 10.6 mmol) em clorofórmio contendo trietilamina (5.4g, 53 mmol), sob banho de gelo, foram adicionados lentamente 2.67g (12.7 mmol) de anidrido trifluoroacético. Foi observado uma vigorosa reação. A mistura resultante foi lavada algumas vezes com água e a fase orgânica foi seca com Na₂SO₄, filtrada e rotoevaporada, levando à formação de um óleo. O mesmo foi dissolvido em éter diisopropílico e resfriado para a cristalização do produto. Depois de cristalizado na geladeira o produto foi recristalizado numa mistura hexano/clorofórmio obtendo-se um pó esbranquiçado (885 mg , 39%). **p.f** 72.2-73 °C (lit 72-73 °C^[11]); **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃) δ 9.08 (s, 1H), 8.36 (ddd, J = 4.8, 1.7, 0.8 Hz, 1H), 8.16-8.24 (m, 1H), 7.78-7.86 (m, 1H), 7.19 (ddd, J = 7.4, 4.8, 1.2 Hz, 1H), **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl₃) δ 155.7, 149.6, 148.0, 139.2, 121.7,115.4 113.8; **GC-MS** m/e 190 (M⁺, 27), 121 (100), 78 (46), 51 (16); **IV** (KBr) 3291, 3179, 3122, 1732, 1674, 1640,1585,1550,1468, 1475, 780, 730, 552; **Análise Elem.** (C₇H₅F₃N₂O) Calc: C, 44.22, H, 2.65, N, 14.73; Obt: C, 44.52, H, 2.60, N, 14.66.

N-2benzoilaminopiridina (nb2apa) : Foram adicionados lentamente a uma solução de 2-aminopiridina (2g , 21.2 mmol) em clorofórmio, sob banho de gelo, 1.5 g (10.6 mmol) de cloreto de benzoila. Foi observada uma vigorosa reação. A mistura resultante foi lavada

algumas vezes com uma solução diluída de Na_2CO_3 e a fase orgânica foi, em seguida, seca com Na_2SO_4 , filtrada e rotoevaporada, levando à formação de um sólido amarelado. O mesmo foi recristalizado numa mistura hexano/etanol a quente, dando origem a cristais brancos na forma de agulhas (864 mg, 41%) **p.f** 79.8-80.7 °C (lit 79-80 °C^[11]); **¹H RMN** (300MHz, CDCl_3) δ 9.03 (s, 1H), 8.38-8.50 (m, 1H), 8.17-8.28 (m, 1H), 7.91-8.02 (m, 2H), 7.72-7.84 (m, 1H), 7.45-7.65 (m, 3H), 7.05 (ddd, J = 7.4, 4.9, 1.2 Hz, 1H); **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl_3) δ 165.8, 151.5, 147.4, 138.9, 134.2, 132.3, 128.8, 127.3, 114.4, 108.9; **GC-MS** m/e 198 (M^+ , 6), 197 (M^+-1 , 10), 169 (100), 105 (43), 78 (6), 77 (54), 51 (20); **IV** (KBr) 3216, 3169, 3106, 3021, 2983, 1673, 1599, 1579, 1528, 1487, 1434, 789, 776, 721; **Análise Elem.** ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$) Calc: C, 72.71, H, 5.08, N, 14.13; Obt: C, 72.99, H, 5.23, N, 14.31.

N-2dodecanoilaminopiridina (nl2apa) : A uma solução contendo 2-aminopiridina (1g, 10.6 mmol) em clorofórmio (20 ml) e piridina (3 ml) foram adicionados lentamente 4.6 g (11.7 mmol) de cloreto de lauroíla. Observou-se uma vigorosa reação. A mistura resultante foi lavada algumas vezes com água e com uma solução diluída de Na_2CO_3 , e a fase orgânica foi, em seguida, seca com Na_2SO_4 , filtrada e rotoevaporada, levando à formação de um sólido branco. O mesmo foi dissolvido em etanol e levado à geladeira por alguns dias para cristalização do produto. Obteve-se cristais brancos na forma de lâminas (1.5 g, 51%) **p.f** 49.7-50.6 °C; **¹H RMN** (300 MHz, CDCl_3) δ 8.24-8.32 (m, 1H), 8.21 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.08 (s, 1H), 7.70 (ddd, J = 7.9, 7.9, 1.8 Hz, 1H), 7.03 (ddd, J = 7.2, 5.1, 1.02 Hz, 1H), 2.38 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 1.70 (quinteto, J = 7.2 Hz, 2H), 1.18-1.44 (m, 16H), 0.87 (t, J = 6.75, 3H); **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl_3) δ 171.9, 151.5, 147.7, 138.4, 119.6, 114.8, 37.8, 32.5, 31.8, 29.7, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 25.4; **GC-MS** m/e 276 (M^+ , 5), 261 (1), 247 (2), 233 (3), 219 (2), 205 (4), 191 (5), 177 (3), 163 (5), 149 (26), 136 (54), 121 (6), 94 (100), 78 (11), 67 (37), 55 (2), 41 (8); **IV** (KBr) 3352, 3124, 3065, 2955, 2919, 2850, 1686, 1579, 1529, 1468, 1434, 775, 700; **Análise Elem.** ($\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$) Calc: C, 73.87, H, 10.21, N, 10.13; Obt: C, 74.23, H, 10.05, N, 10.07.

Percloratos de Eu^{+3} e Gd^{+3} : Reagiu-se 5 mmol de Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Eu}^{+3}$ e Gd^{+3}) com 5 ml de uma solução de HClO_4 7M, completando-se o volume para 50 ml com água deionizada. Evaporou-se a água tendo o cuidado de não deixar secar totalmente. Repetiu-se o

procedimento de diluição e secagem até que o pH da mesma ficasse em torno de 5. Neste ponto, evaporou-se toda a água e dissolveu-se o sal em etanol, evaporando-se totalmente o mesmo por duas vezes para retirada de resíduos de umidade, completou-se o volume de etanol para 100 ml. Finalmente, padronizou-se a solução etanólica do $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3\text{nH}_2\text{O}$ com EDTA, seguindo os procedimentos padrões^[13].

Perclorato de Tb^{+3} : Reagiu-se 5 mmol de Tb_4O_7 ($\text{Ln} = \text{Eu}^{+3}$ e Gd^{+3}) com 10 ml de uma solução de HClO_4 7M, adicionou-se algumas gotas de água oxigenada para redução do Tb^{+4} a Tb^{+3} completando-se o volume para 50 ml com água deionizada. Evaporou-se a água tendo o cuidado de não deixar secar totalmente. Repetiu-se os procedimentos de diluição e secagem com etanol, usados nas preparações do $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3\text{nH}_2\text{O}$ e do $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3\text{nH}_2\text{O}$, e finalmente padronizou-se a solução do $\text{Tb}(\text{ClO}_4)_3\text{nH}_2\text{O}$ com EDTA.

Complexos $\text{Ln}(\text{L})$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{+3}$, Gd^{+3} e Tb^{+3} ; $\text{L} = \text{nabz}$, nlbz , na2apa , ntf2apa , nb2apa , ntf2apa e nl2apa) : Adicionou-se lentamente à uma solução etanólica contendo 0.1 mmol de $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ e cerca de 1 ml de trietilortoformiato, sob agitação constante, pouco mais de 0.3 mmol de do ligante dissolvido em etanol seco, acompanhado com uma lâmpada de UV (Exceto nas preparações dos complexos de Gd^{+3}). No caso dos ligantes nabz , na2apa , nlbz , e nl2apa observa-se uma intensificação considerável na emissão do íon Eu^{+3} alguns minutos depois da adição destes ligantes. Isto se deve provavelmente à formação de complexos de fórmula $\text{Eu}(\text{L})_4(\text{ClO}_4)_3\text{nH}_2\text{O}$ ^[14] envolvendo os ligantes neutros. Em seguida, adicionou-se lentamente a base diisopropiletilamina, sendo nitidamente observada a formação dos complexos de Eu^{+3} e Tb^{+3} pela mudança nas intensidades de emissão dos mesmos quando excitados com luz ultravioleta. Depois de alguns minutos adicionou-se mais base e repetiu-se esta adição até não se notar elevação na intensidade de emissão dos complexos. No caso dos complexos com os ligantes na2apa e nl2apa , foram requeridos apenas 0.3mmol da diisopropilamina havendo precipitação de um pó branco não luminescente (possivelmente o hidróxido ou algum sal de Ln^{+3}), com a adição de uma quantidade de base superior a esta. Já na preparação dos complexos $\text{Ln}(\text{nabz})$, $\text{Ln}(\text{nlbz})$ e $\text{Ln}(\text{nb2apa})$, foram requeridos cerca de 0.6 mmol desta base para não se notar mudança na luminescência dos íons Eu^{+3} e Tb^{+3} . A quantidade de base requerida para a formação do complexo $\text{Ln}(\text{ntf2apa})$ foi de 1.2 mmol. Depois da formação de cada complexo, a solução resultante foi levada à geladeira, provocando a precipitação do perclorato de diisopropiletilamônio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. Davidson and H. Skovronek, *J. Am. Chem. Soc.*, **80** (1958) 376.
- [2] Ver por exemplo: F. A. Carey and R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry, Third Edition, Part A*, Plenum Press, New York, (1990).
- [3] J. B. Polya and P. L. Tardrew, *J. Chem Soc.*, (1948) 1081.
- [4] Q. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951) 5841.
- [5] Ver por exemplo: J. March, *Advanced Organic Chemistry, Third Edition*, Wiley, N. Y., 1985.
- [6] G. F. de Sá *et al* , *Coord Chem Rev.*,196 (2000) 165.
- [7] H. J. Batista, A. V. M. de Andrade, R. L. Longo, A.M. Simas, G.F. de Sá, N.K. Ito, and L.C. Thompson, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 3542.
- [8] C. De Mello Donegá, S. Alves Junior and G. F. De Sá, *J. Alloys Compd.*, 250 (1997) 422.
- [9] C. D. Hurd and A. G. Prapas, *J. Org. Chem*, **24** (1959) 388.
- [10] Solti et al, *Inorganic Chemistry*, **37**, 26 (1998) 3674.
- [11] Annese et al, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1994) 616.
- [12] Huntress and Walter *J. Org. Chem.*, **13** (1948) 735.
- [13] T. Morita, R. M. V. Assumpção, *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*, Edgard Blucher, São Paulo, (1972).
- [14] C. Airoidi, F. S. Dias, G. F. de Sá and J. G. Espínola, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40** (1978) 1537.

CAPÍTULO 5

5 - ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS: INSTRUMENTAÇÃO, MEDIDAS E COMPARAÇÃO ENTRE TEORIA E EXPERIMENTO.

Na incansável busca pelo entendimento da estrutura eletrônica das moléculas, a espectroscopia eletrônica, associada a modelos quânticos que auxiliem as interpretações de seus resultados, pode ser de grande utilidade. No presente trabalho, buscou-se associar espectros eletrônicos de absorção e emissão em conjunto com resultados teóricos de cálculos de estrutura eletrônica realizados com métodos semiempíricos, às estruturas de níveis dos compostos sintetizados. Para tentar descrever a fotofísica destes níveis, usou-se métodos teóricos baseados na regra de ouro de Fermi, conforme descrito no capítulo 1, e medidas de tempo de vida de estados excitados. Este capítulo é dedicado à apresentação dos resultados destes estudos preliminares aplicados às *N*-acilbenzamidás e *N*-2acilaminopiridinas, cujas sínteses foram descritas no capítulo 4, e aos seus reespectivos complexos de Eu^{+3} , Gd^{+3} e Tb^{+3} .

5.1 - ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE ABSORÇÃO.

Os espectros de absorção eletrônica foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro de varredura com duplo feixe do tipo Perkin Elmer UV - Visível Lambda 6 modelo 2688-002, com resolução de 1 nm, operando com lâmpada de Tungstênio para a região entre 340 e 800 nm e de deutério entre 190 e 340 nm. Usou-se nestas medidas um par de cubetas de quartzo, ambas com caminho óptico de um centímetro. As concentrações das soluções foram convenientemente adotadas em torno de 10^{-7} mol.cm⁻³, mantendo-se a absorbância máxima abaixo da unidade.

Nas obtenções dos espectros eletrônicos de absorção dos ligantes nabz, nlbz, na2apa, ntf2apa, nb2apa e nl2apa, usou-se como solvente metanol e n-hexano, os quais, por possuírem constantes dielétricas e momentos dipolares bastante distintos, mantêm interações de naturezas diferentes com estes. Essas diferenças podem auxiliar nas atribuições das transições eletrônicas. Na figura 5.1 estão mostrados os espectros de absorção obtidos para todos os ligantes.

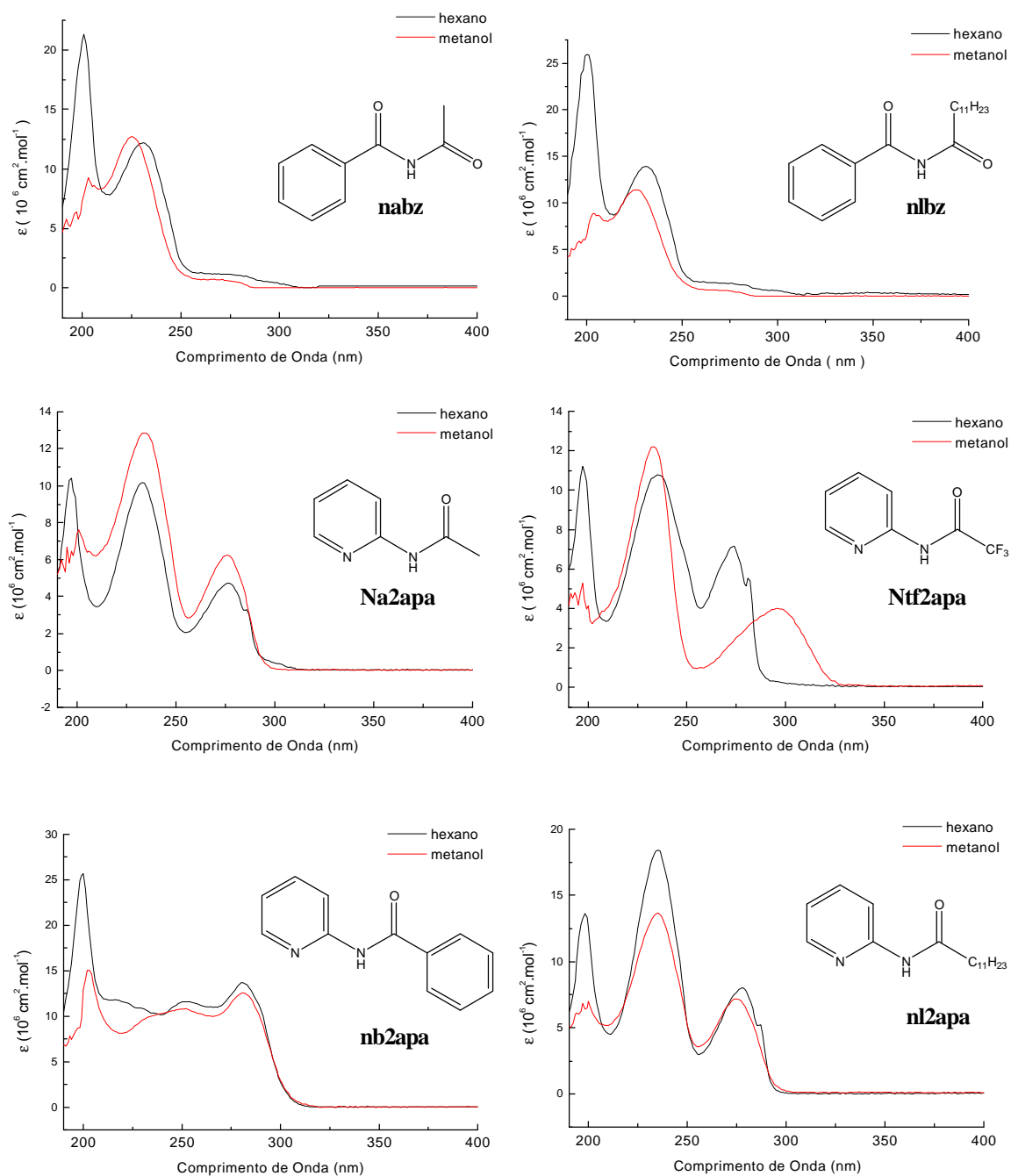


Figura 5.1: Espectros eletrônicos de absorção das *N*-acilbenzamidas e *N*-2-acilaminopiridinas em *n*-hexano e metanol.

Os pontos de máximos locais dos espectros apresentados na figura 5.1 e os seus respectivos coeficientes de extinção molar estão mostrados nas tabela 5.1.

Tabela 5.1 : Comprimentos de onda e coeficientes de extinção molar dos principais máximos de absorção das *N*-acilbenzamidas e *N*-2acilaminopiridinas.

	nabz		nlbz		na2apa	
	λ_{\max} (nm)	ϵ ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	λ_{\max} (nm)	ϵ ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	λ_{\max} (nm)	ϵ ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
hexano	201	1968.2	200	2276.8	197	924.4
	231	1060.4	231	1078.5	233	900.4
	280	114.8	283	121.6	277	356.8
metanol	203	928.6	203	889.8	201	761.0
	225	1271.2	226	1143.8	235	1284.6
	271	72.4	271	64.2	276	624.0
	ntf2apa		nb2apa		nl2apa	
	λ_{\max} (nm)	ϵ ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	λ_{\max} (nm)	ϵ ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	λ_{\max} (nm)	ϵ ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
hexano	197	1120.6	200	2566.0	198	1362.8
	235	1079.0	253	1158.6	235	1844.8
	274	718.4	280	1369.4	278	799.4
metanol	197	527.4	202	1505.6	197	683.4
	233	1222.2	252	1080.8	234	1357.0
	295	400.8	281	1256.8	275	719.4

Como se pode observar na tabela 5.1, todos os ligantes não apresentam máximos de absorção com comprimentos de onda superiores a 300 nm. Este fato constitui uma característica bastante favorável para a formação de complexos com luminescência elevada^[1]. Outra condição importante para obtenção de complexos altamente luminescentes, satisfeita por todos os ligantes, é que estes apresentam absorções no UV com ϵ_{\max} superiores a $10^3 \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

As imidas nabz e nlbz apresentam espectros de absorção muito semelhantes, como é de se esperar, já que ambas possuem aproximadamente a mesma estrutura de cromóforos diferindo apenas nas cadeias laterais às carbonilas. Estas cadeias só devem apresentar absorções eletrônicas nas regiões do ultravioleta de vácuo referente as transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Estes compostos apresentam três bandas de absorção na região compreendida entre 190 e 900 nm. As bandas em torno de 200 nm podem ser associadas à banda E2 do grupo fenil^[2] que possui forte caráter $\pi \rightarrow \pi^*$. O decréscimo brusco na intensidade destas bandas com a mudança do solvente n-hexano para metanol deve ser devido à forte absorção deste último próximo às regiões das mesmas, as quais encontram-se próximas ao limite de detecção do espectrofotômetro.

As bandas de absorção das imidas com máximos em torno de 230 nm devem estar associadas às chamadas bandas K que são muito comuns em compostos derivados do anel benzênico com grupos insaturados ligados a este^[2,3]. Estas bandas aparecem normalmente entre 200 e 250 nm, apresentam ϵ_{\max} acima de $10^7 \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ e são predominantemente de caráter $\pi \rightarrow \pi^*$, envolvendo as regiões das carbonilas e do anel aromático. Para ambas as imidas é observado um pequeno deslocamento hipsocrômico na mudança de n-hexano para metanol que deve estar associada ao deslocamento da banda K. No ligante nlbz, além do deslocamento hipsocrômico, observou-se também um efeito hipocrômico que deve estar associado a uma perda de planaridade da região compreendida entre o anel aromático e as carbonilas, provocada pela cadeia lipofílica que deve tender a “enrolar-se” em solventes fortemente polares como metanol.

As transições de mais baixa energia observadas para as imidas encontram-se em torno de 280 nm como bandas muito alargadas de baixa absorvidade e que sofrem efeitos hipsocrômicos e hipocrômicos em metanol. Por estas razões, podemos atribuí-las como sendo predominantemente do tipo $n \rightarrow \pi^*$.

A partir do cálculo de orbitais moleculares com interação de configurações realizado com o método INDO/S-CI nas estruturas otimizadas pelo método AM1, conforme descrito no capítulo 3, foram estimados teoricamente os espectros de absorção para todos os ligantes na forma amida e iminol. Nas figuras 5.2 e 5.3 estão mostrados diagramas comparativos entre os espectros experimentais e teóricos, ambos normalizados, obtidos para as imidas nabz e nlbz, respectivamente. Nestes diagramas também estão indicadas as posições estimadas experimentalmente para os primeiros níveis singletos a partir da transição $S_0^0 \rightarrow S_1^0$. Esta transição deve corresponder ao final da cauda de menor energia no espectro de absorção desde que a população do nível S_0^0 seja consideravelmente maior que as dos demais níveis vibracionais.

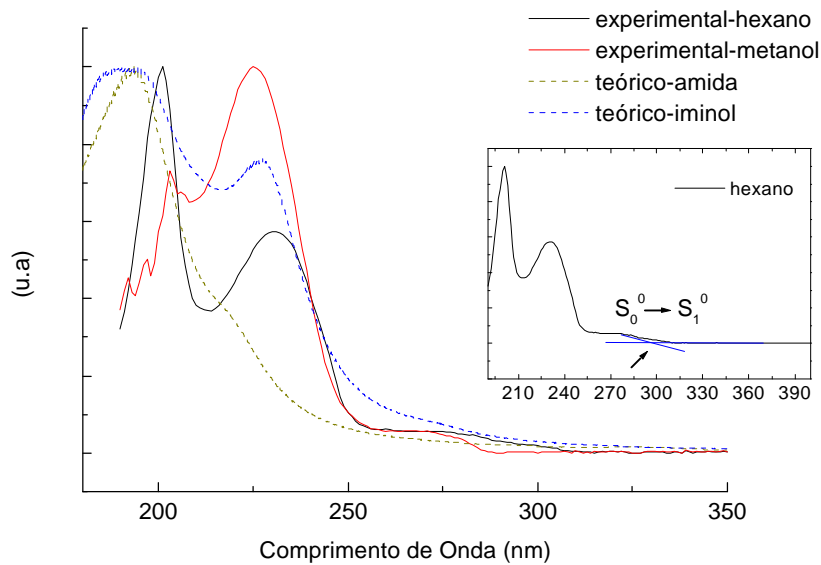


Figura 5.2 : Comparação entre os espectros normalizados experimentais e teóricos das formas amida e iminol do ligante nabz. Na redução, está indicada a posição estimada experimentalmente para o o primeiro nível singleto.

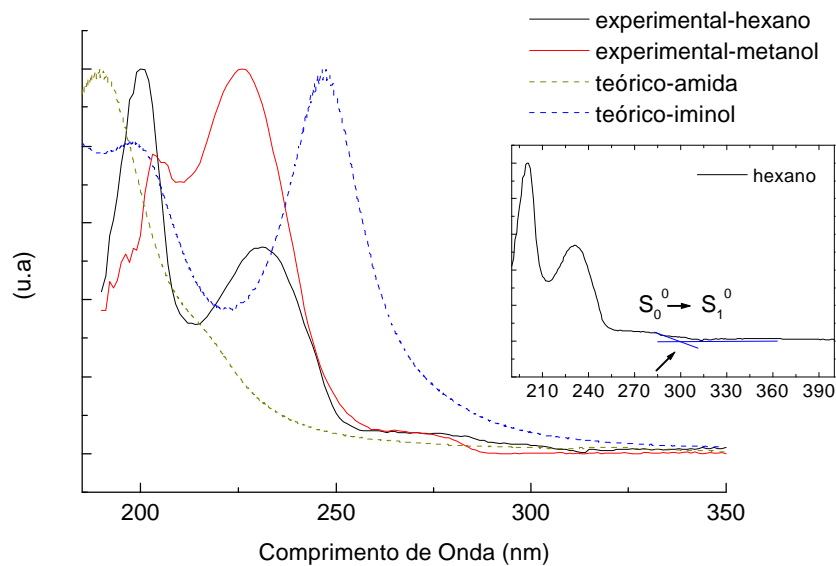


Figura 5.3 : Comparação entre os espectros normalizados experimentais e teóricos das formas amida e iminol do ligante nlbz. Na redução está indicada a posição estimada experimentalmente para o o primeiro nível singleto.

Observa-se nas figuras 5.2 e 5.3 que, para ambas as imidas, há boa concordância entre as posições dos máximos medidos em torno 200 e 230 nm e as estimadas teoricamente, tanto para as formas amídicas quanto para as formas iminólicas. Já quanto às absorvâncias, há uma melhor concordância entre os espectros teóricos previstos para a forma iminólica. Entretanto, estas evidências são insuficientes para se prever uma existência preferencial do tautômero iminol sobre a amida. Os desvios dos máximos previstos teoricamente com relação aos experimentais podem ser, em parte, devido aos efeitos referentes aos solventes, os quais não foram incluídos nos cálculos. As transições com comprimentos de onda superiores a 250nm de maiores forças do oscilador previstas teoricamente para ambas as imidas foram as $S_0 \rightarrow S_1$ localizadas em 327 e 322 nm, respectivamente.

Na figura 5.4 estão mostrados para a imida nabz os percentuais de participação configuracional e os orbitais moleculares envolvidos nas excitações monoelétrônicas que compõem as transições $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_4$ e $S_0 \rightarrow S_7$. Estas transições correspondem aos três máximos observados no espectro deste composto. Observando esta figura, podemos reforçar as atribuições feitas aos máximos em torno de 200 e 230 nm como sendo essencialmente do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ - tendo, o último, participação das carbonilas. Pode-se reforçar também a atribuição do máximo em torno de 280 nm como sendo predominantemente de caráter $n \rightarrow \pi^*$. As composições dos máximos observados no ligante nlbz devem ser semelhantes às observadas para o nabz.

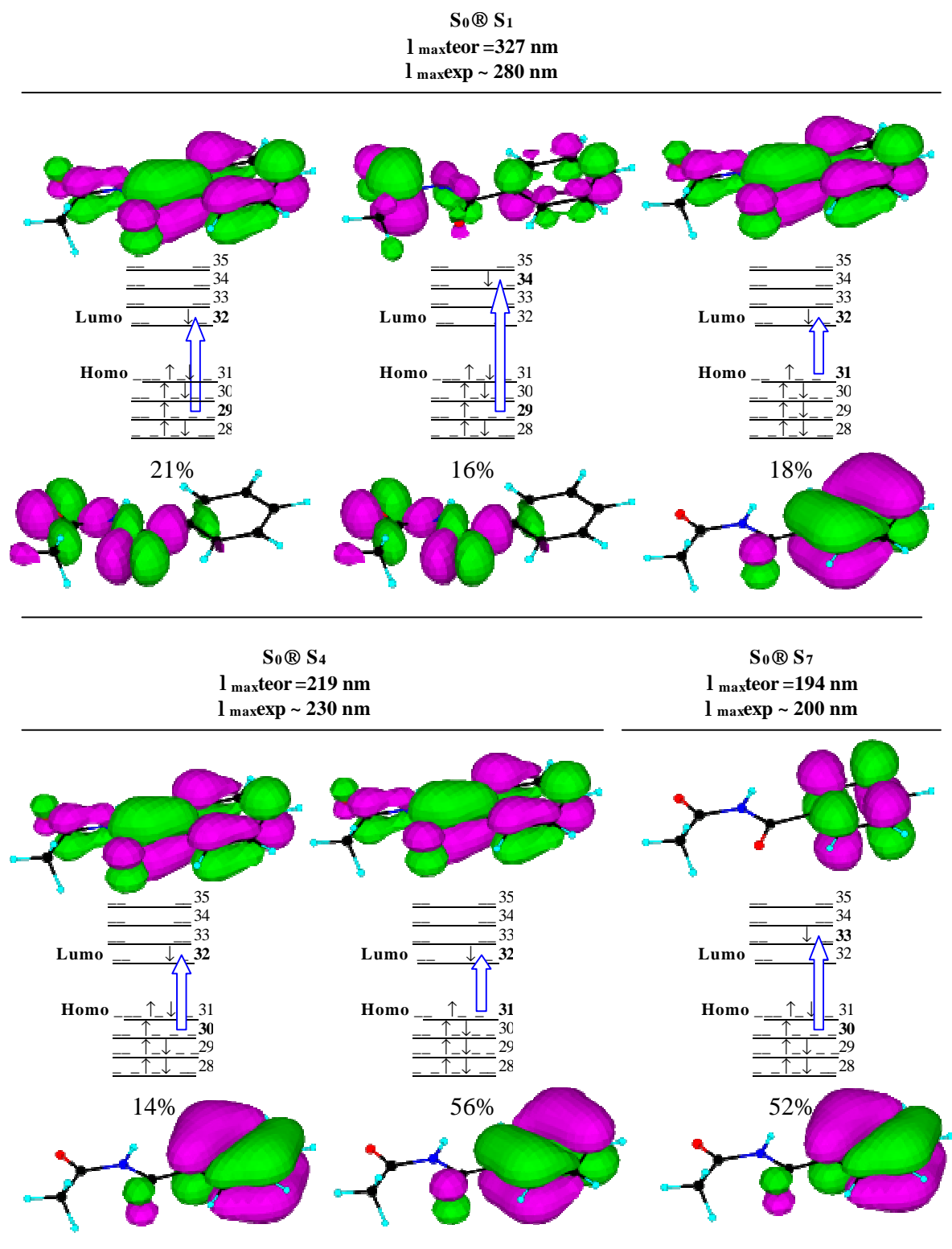


Figura 5.4 : Composição das transições S₀@S₁, S₀@S₄ e S₀@S₇ referentes aos máximos de absorção do ligante nabz. Estão sendo consideradas apenas as excitações monoelétrônicas com participação superior a 1%.

Os espectros de absorção eletrônica das *N*-2acilaminopiridinas podem ser interpretados a partir da estrutura espectral do grupo piridínico, levando em conta a influência axocrômica dos grupos aminoacil. Todos estes ligantes apresentaram três máximos de absorção com ϵ_{\max} superiores a $4 \cdot 10^7 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Por esta razão, podemos atribuí-las como sendo predominantemente de caráter π - π^* . Estes máximos devem encobrir os correspondentes às transições $n \rightarrow \pi^*$, que possuem ϵ_{\max} nunca superiores a $10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Uma das características das bandas referentes a transições π - π^* em anéis azoaromáticos é que as mesmas podem apresentar forte efeito hipercrômico em solventes próticos, provocados pela formação de ligações de hidrogênio entre moléculas do solvente e o nitrogênio heterocíclico^[3]. Este efeito pode ser claramente observado nos ligantes na2apa e ntf2apa. No ligante nl2apa observa-se justamente o efeito contrário. As razões para este fato devem ser as mesmas discutidas para o caso do ligante nlbz. O ϵ_{\max} observado para a banda em torno de 280 nm no ligante nb2apa é cerca de duas vezes maior que os observados para as outras amidas. Por esta razão podemos acreditar que esta banda é composta por transições π - π^* oriundas tanto do anel piridínico quanto do anel benzênico.

Nas figuras 5.5-5.8 estão mostrados diagramas comparativos entre os espectros experimentais e teóricos, ambos normalizados, obtidos para as amidas na2apa, ntf2apa, nb2apa e nl2apa, respectivamente. Nestes diagramas também estão indicadas as posições estimadas experimentalmente para os primeiros estados singletos a partir da transição $S_0^0 \rightarrow S_1^0$ que devem corresponder ao final da cauda da banda de menor energia no espectro de absorção.

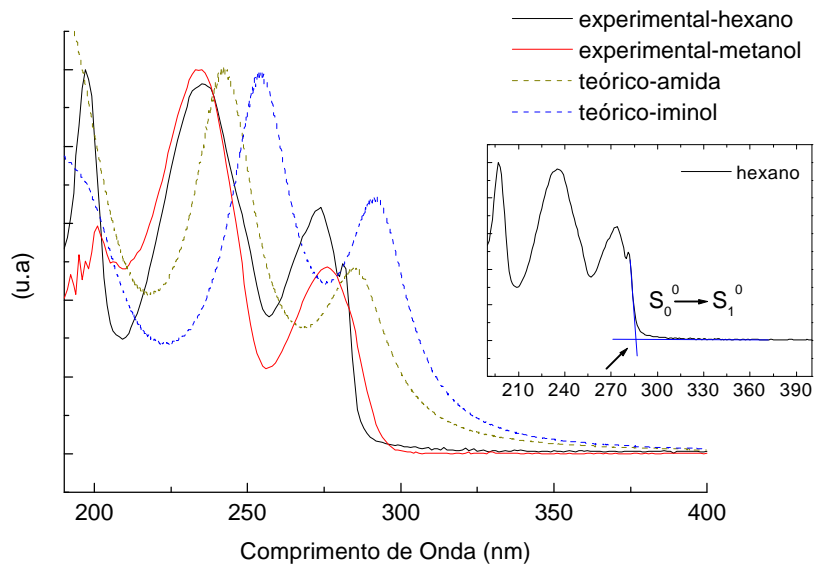


Figura 5.5 : Comparação entre os espectros normalizados experimentais e teóricos das formas amida e iminol do ligante na2apa. Na redução está indicada a posição estimada experimentalmente para o primeiro nível singlete.

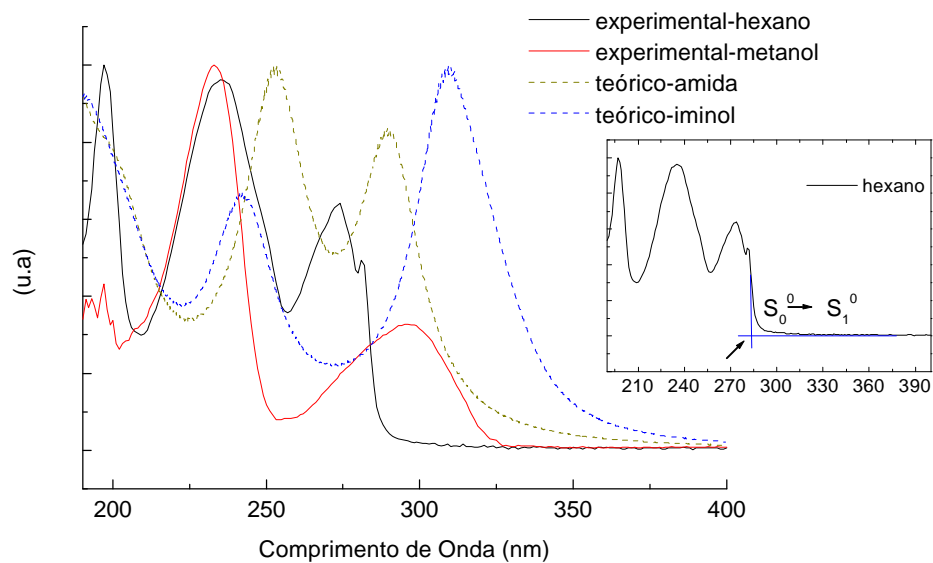


Figura 5.6 : Comparação entre os espectros normalizados experimentais e teóricos das formas amida e iminol do ligante ntf2apa. Na redução está indicada a posição estimada experimentalmente para o primeiro nível singlete.

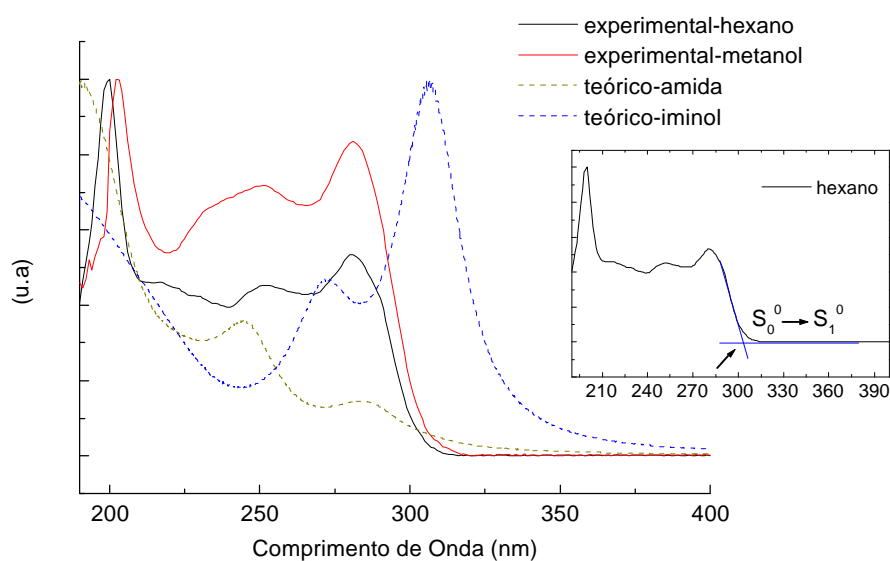


Figura 5.7 : Comparação entre os espectros normalizados experimentais e teóricos das formas amida e iminol do ligante nb2apa. Na redução está indicada a posição estimada experimentalmente para o primeiro nível singlete.

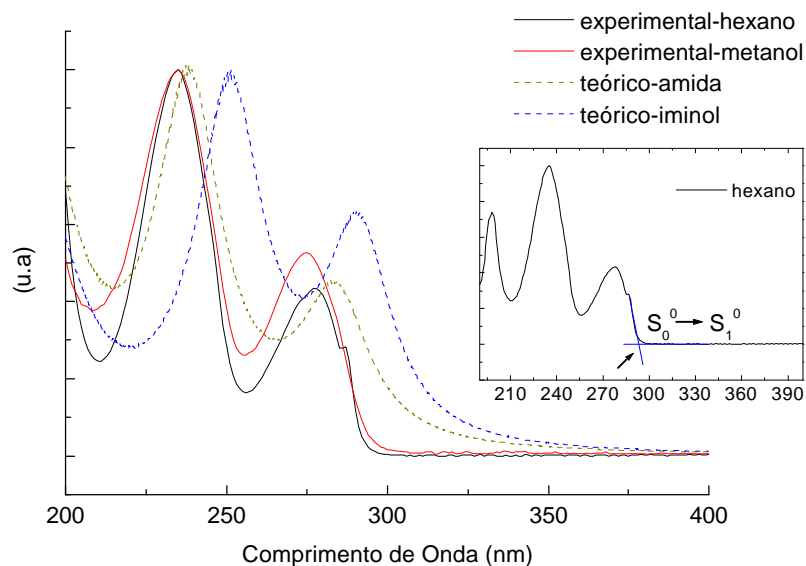


Figura 5.8 : Comparação entre os espectros normalizados experimentais e teóricos das formas amida e iminol do ligante nl2apa. Na redução está indicada a posição estimada experimentalmente para o o primeiro nível singlete.

Pode-se observar nas figuras 5.5-5.8 que há uma concordância entre os espectros previstos para os tautômeros amídicos das *N*-2acilaminopiridinas e os espectros experimentais, tanto nas posições dos máximos quanto, exceto para o nb2apa, nas intensidades relativas. Os espectros previstos para os tautômeros iminólicos também estão em concordância com os espectros experimentais, entretanto, as posições previstas para os mesmos são menos concordantes que as dos seus isômeros amídicos.

Estão mostrados na figura 5.9 os percentuais de participação e os orbitais moleculares envolvidos nas excitações monoelétrônicas que compõem as transições $S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_4$ e $S_0 \rightarrow S_8$ na amida na2apa. Estas transições correspondem aos três máximos observados no espectro deste composto. Observando esta figura podemos reforçar as atribuições feitas aos três máximos como sendo essencialmente do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. As composições dos máximos nas amidas ntf2apa e nl2apa devem ser semelhantes ao da na2apa. Os máximos observados para o ligante nb2apa certamente serão diferentes dos máximos das outras amidas devido à participação do anel benzênico. Na figura 5.10 estão ilustradas as composições das transições $S_0 \rightarrow S_2$ e $S_0 \rightarrow S_3$, correspondentes ao máximo em 280 neste composto. Pode-se observar que, teoricamente, entram na composição deste máximo transições $\pi \rightarrow \pi^*$ nos anéis piridínico, benzênico e $n \rightarrow \pi^*$, tendo ambas certo caráter de transferência de carga do anel piridínico para o fenil.

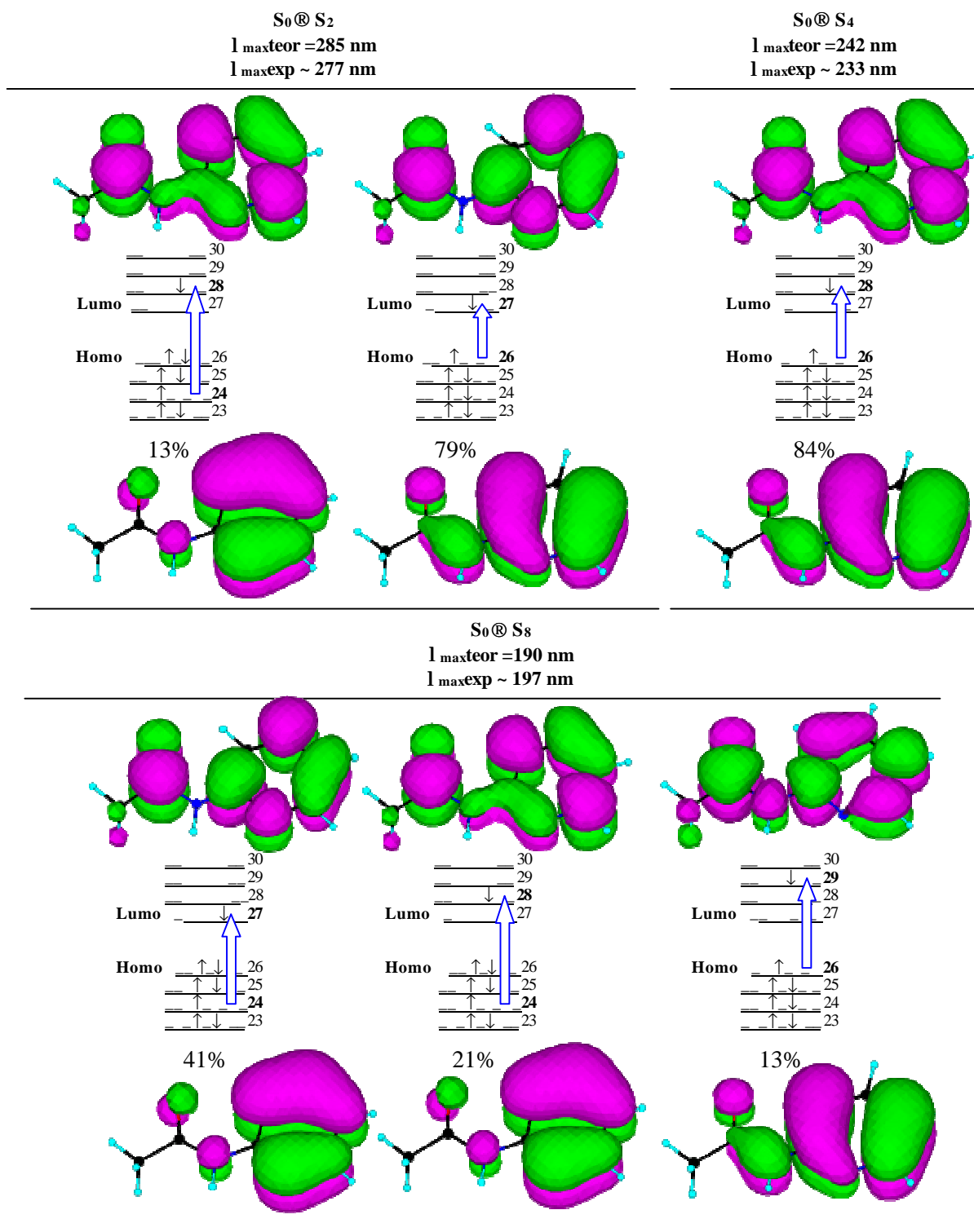


Figura 5.9 : Composição das transições S₀@S₂, S₀@S₄ e S₀@S₈ referentes aos máximos de absorção do ligante nabz. Estão sendo consideradas apenas as excitações monoelétrônicas com participação superior a 1%.

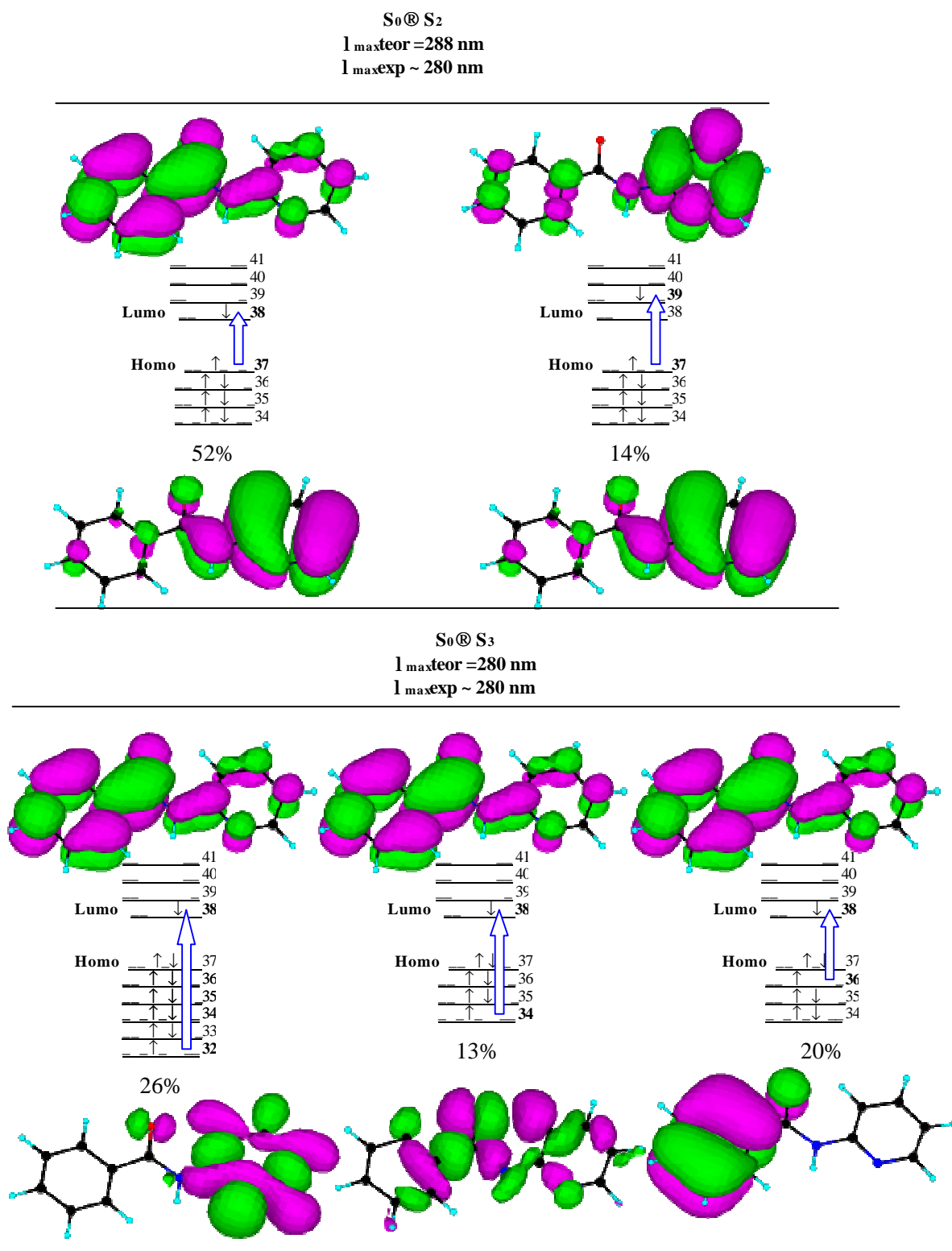


Figura 5.10 : Composição das transições $S_0 @ S_2$ e $S_0 @ S_3$ referentes ao máximo de absorção em 280 nm do ligante nabz. Estão sendo consideradas apenas as excitações monoelétrônicas com participação superior a 1%.

As energias dos primeiros níveis singleto dos ligantes, estimadas a partir dos espectros mostrados nas figuras 5.2-5.3 e 5.5-5.8, assim como as calculadas para os mesmos,

Wagner de Mendonça Faustino

estão mostradas na tabela 5.2. Na figura 5.11 é mostrado um histograma comparativo entre estes.

Tabela 5.2: Energias dos primeiros níveis singletos calculadas e experimentais dos ligantes.

	$S_{\text{teórico}} (\text{cm}^{-1})$	$S_{\text{experimental}} (\text{cm}^{-1})$
nabz	30622	29674
nlbz	31100	29507
na2apa	33760	34388
ntf2apa	33492	35600
nb2apa	32704	32862
nl2apa	34105	34067

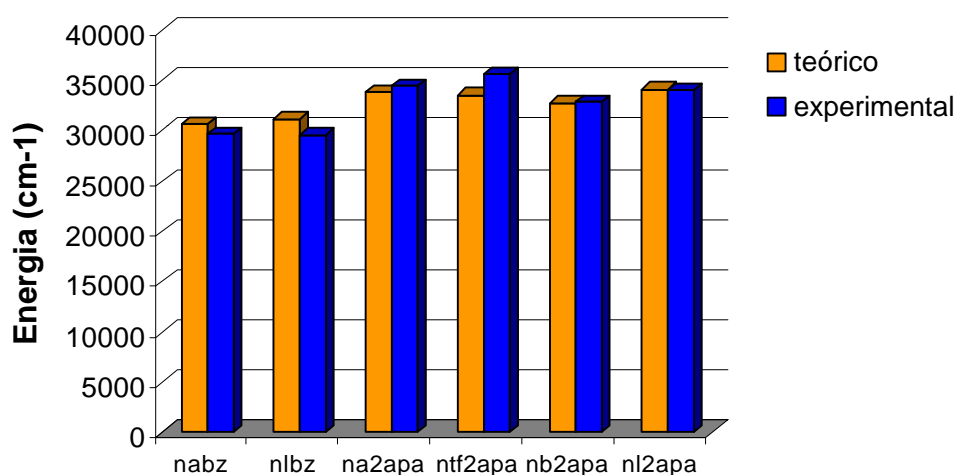


Figura 5.11 : Histograma comparativo entre as energias calculadas e experimentais dos primeiros singletos nos ligantes nabz, nlbz, na2apa, ntf2apa, nb2apa e nl2apa.

Como se pode se observar na figura 5.11, há uma boa concordância entre as energias experimentais e calculadas para os primeiros níveis singletos de todos os ligantes.

Na figura 5.12, estão mostrados os espectros teóricos e experimentais (em etanol) referentes aos complexos de Eu^{+3} .

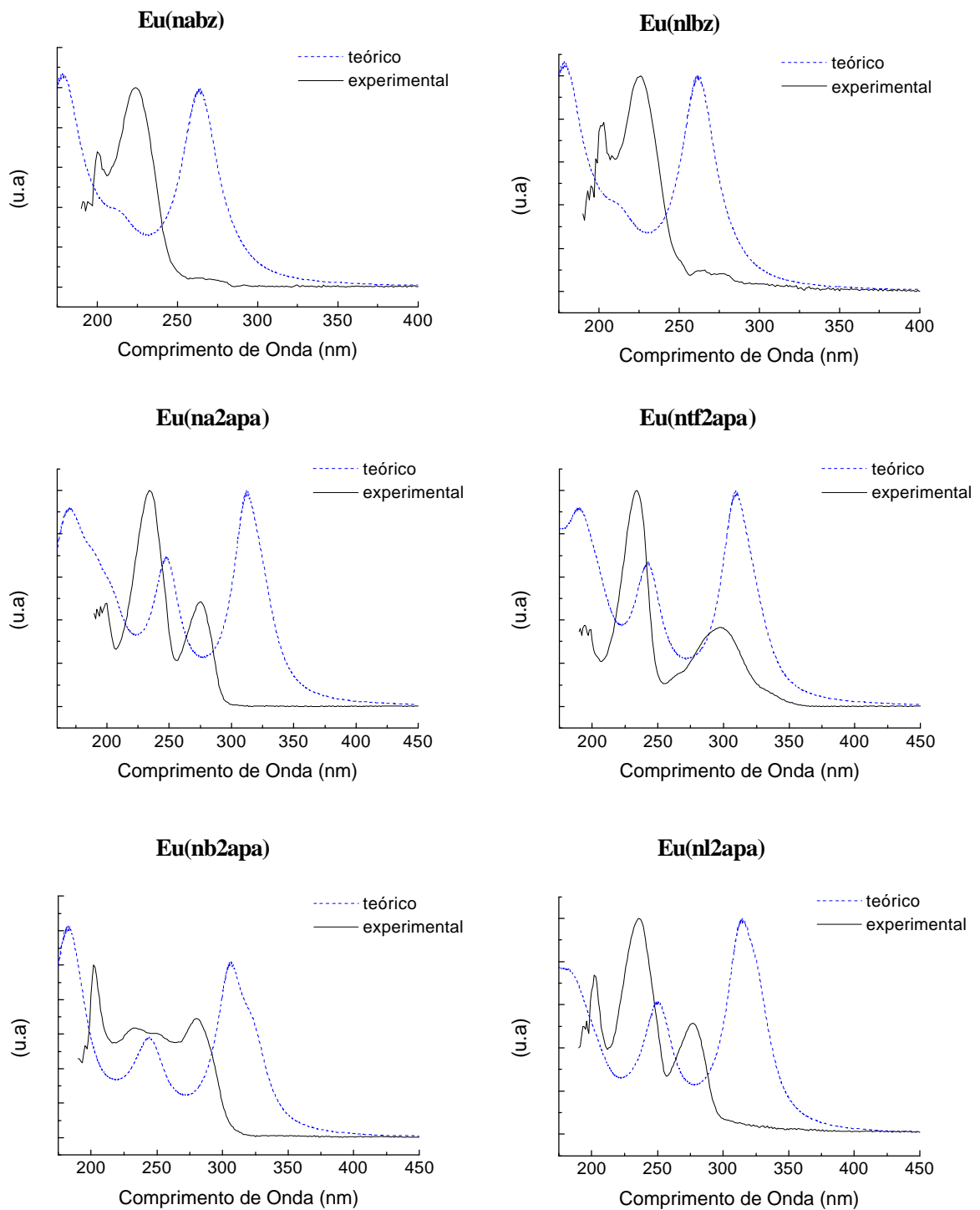


Figura 5.12 : Comparação entre os espectros experimentais e calculados para os complexos Eu(L) para L = nabz, nlbz, na2apa, ntf2apa, nb2apa e nl2apa. Os espectros teóricos correspondem aos complexos de fórmula geral $\text{Eu(L)}_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

Conforme se pode observar na figura 5.12, os espectros teóricos são razoavelmente concordantes com os experimentais no que diz respeito ao número de máximos e concordantes quanto às posições previstas para estes. Os desvios dos máximos previstos teoricamente com relação aos experimentais, em parte, podem ser devido a efeitos referentes ao solvente que não foram incluídos nos cálculos. Exceto para o complexo Eu(nb2apa), ocorre uma inversão nas absorptividades relativas calculadas e experimentais para os dois máximos de menores comprimento de onda de todos os complexos. Entretanto, as absorptividades dos máximos locais em torno de 200 nm podem estar subestimadas devido à forte absorção do etanol nesta região que está próxima ao limite de detecção do espectrofotômetro, da mesma forma que ocorre com os ligantes em metanol. No caso dos complexos com as amidas na2apa, ntf2apa e nl2apa também ocorre inversão nas absorptividades relativas, calculadas e experimentais, para os dois máximos de maiores comprimento de onda.

A partir dos espectros experimentais foram determinadas as energias dos primeiros níveis singletos para os complexos Eu(nabz), Eu(na2apa), Eu(ntf2apa) e Eu(nb2apa) em etanol. Na tabela 5.3 estão mostrados os valores experimentais e os obtidos teoricamente a partir dos cálculos de estrutura eletrônica.

Tabela 5.3 : Energias dos primeiros níveis singletos calculadas e experimentais dos complexos Eu(L) para L=nabz, na2apa, ntf2apa e nb2apa. Os valores teóricos correspondem aos obtidos para os complexos de fórmula geral Eu(L)₃(H₂O)₂.

	S_{teórico} (cm⁻¹)	S_{experimental} (cm⁻¹)
Eu(nabz)	34410	35211
Eu(na2apa)	31039	34014
Eu(ntf2apa)	31311	30120
Eu(nb2apa)	31476	32573

Na figura 5.13 é mostrado um histograma comparativo entre as energias calculadas via o método INDO/S-CI .

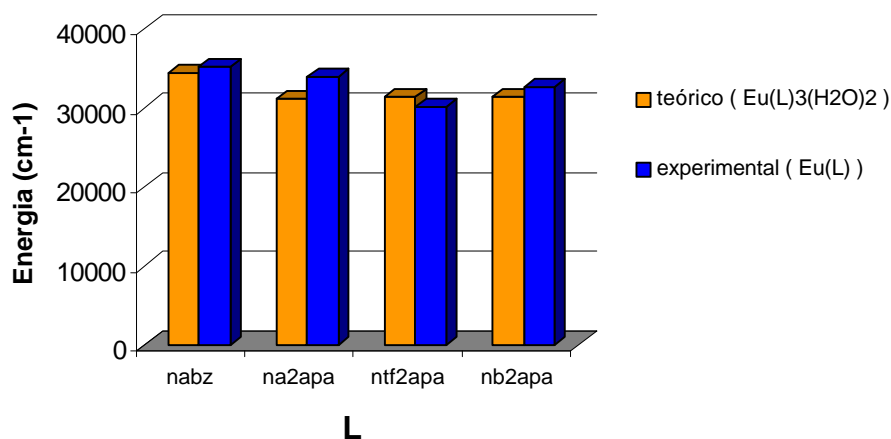


Figura 5.13 : Histograma comparativo entre as energias calculadas e experimentais dos primeiros singletos nos complexos Eu(L) para L = nabz, na2apa, ntf2apa e nb2apa. Os valores teóricos correspondem aos complexos de fórmula geral Eu(L)₃(H₂O)₂.

Como se pode observar na figura 5.13, há boa concordância entre os estados singletos calculados para os complexos de fórmula geral Eu(L)₃(H₂O) e os obtidos experimentalmente a partir dos espectros de absorção dos complexos Eu(L). A maior discrepância observada corresponde aos complexos com o ligante na2apa, mas mesmo neste caso a diferença é de apenas -8.7%.

5.2 - ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE EMISSÃO.

Os espectros de emissão foram determinados utilizando um sistema instrumental constituído por uma fonte de radiação UV-Visível, monocromadores de excitação e emissão, fotodetector e uma interface para aquisição e tratamento dos dados. A fonte de radiação utilizadas foi uma lâmpada de Xe/Hg de alta pressão com 150W de potência. Acoplado a esta, foi utilizado um monocromador Jobin-Yvon modelo H-10 vis, com grade de difração halográfica de 1200 *grooves*/mm para seleção dos comprimentos de onda de excitação. A varredura do espectro de emissão foi realizada por um duplo monocromador de alta resolução da Jobin-Yvon, modelo Ramanor U-1000, com grades halográficas. O fotodetector utilizado foi um tubo fotomultiplicador modelo RCA C31034-02 com um sistema Peltier de redução de ruído térmico e refrigeração com água. A este esteve acoplado uma interface de aquisição de dados Spectralink da Jobin-Yvon, ligada a um

computador IBM 286 PS/2, com um *software* dedicado PRISM™ para o processamento dos sinais.

Nas figuras 5.14-5.19 estão mostrados os espectros de emissão dos ligantes nabz, nlbz, na2apa, ntf2apa, e nl2apa. Estes espectros foram medidos com as amostras sólidas imersas em nitrogênio líquido (temperatura de 77K) num frasco *Dewar* com janela de quartzo.

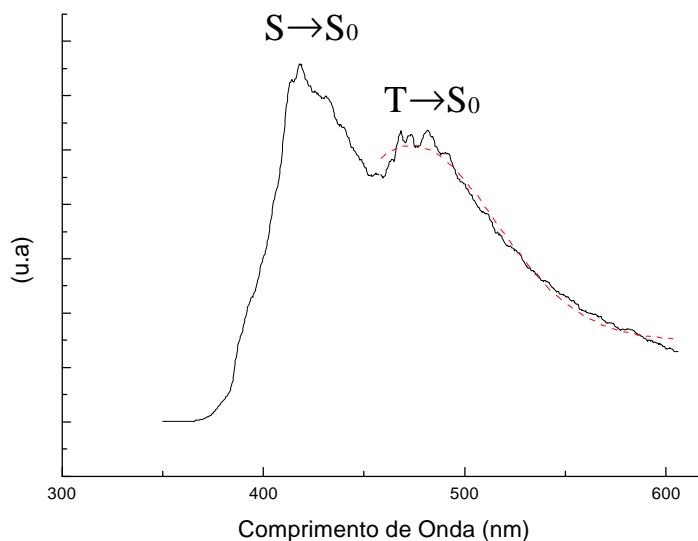


Figura 5.14 : Espectro de emissão do ligante nabz a 77K excitado em 290 nm. A linha tracejada representa o ajuste gaussiano utilizado na determinação da posição do primeiro nível tripleto.

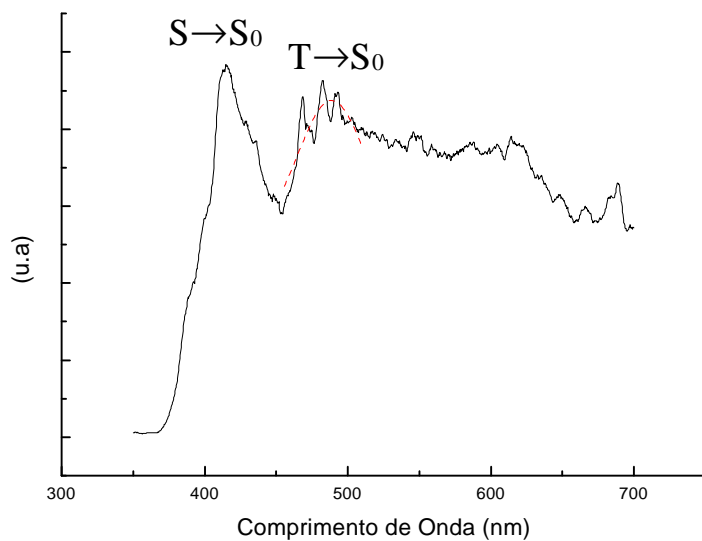


Figura 5.15 : Espectro de emissão do ligante nlbz a 77K excitado em 290 nm. A linha tracejada representa o ajuste gaussiano utilizado na determinação da posição do primeiro nível tripleto.

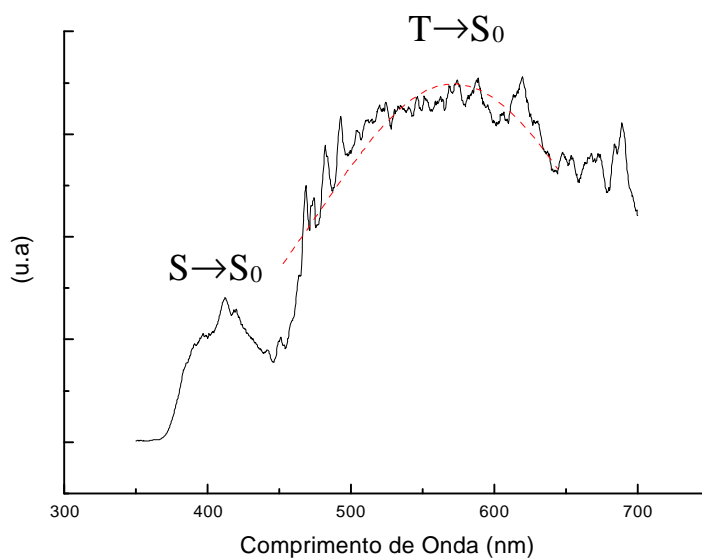


Figura 5.16 : Espectro de emissão do ligante na2apa a 77K excitado em 300 nm. A linha tracejada representa o ajuste gaussiano utilizado na determinação da posição do primeiro nível tripleto.

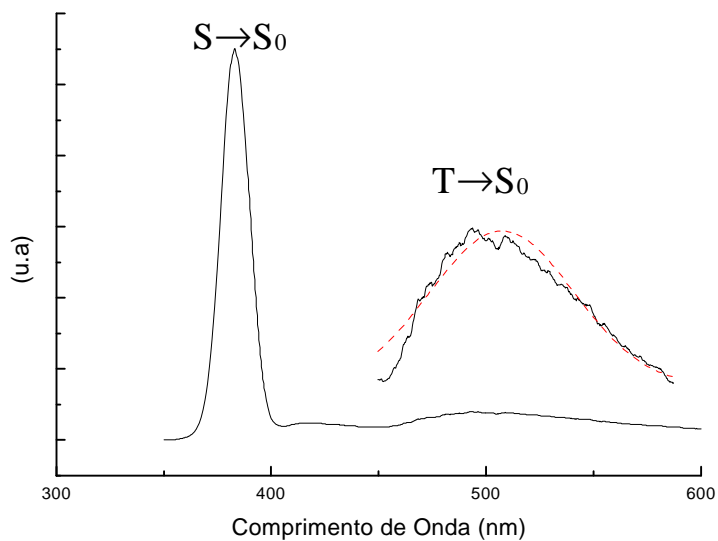


Figura 5.17 : Espectro de emissão do ligante ntf2apa a 77K excitado em 300nm. Para efeito de visualização, a banda referente a emissão nível tripleto foi ampliada 10 vezes. A linha tracejada representa o ajuste gaussiano utilizado na determinação deste nível.

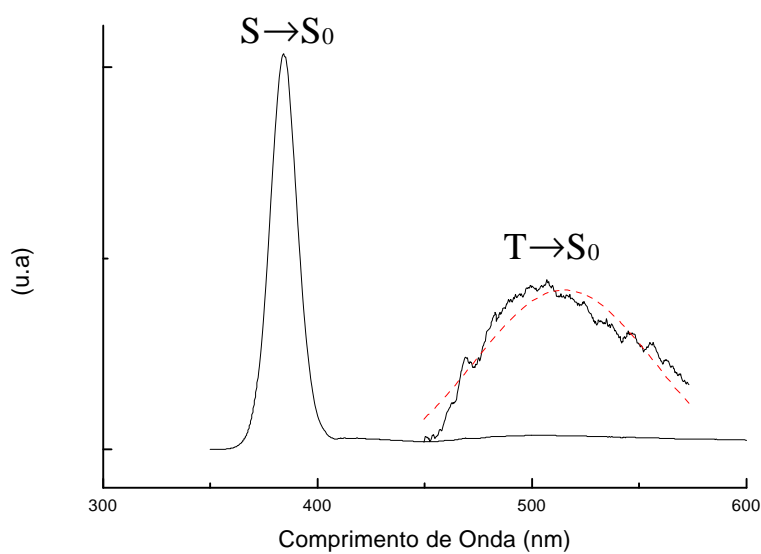


Figura 5.18 : Espectro de emissão do ligante nb2apa a 77K excitado em 300nm. Para efeito de visualização, a banda referente a emissão nível tripleto foi ampliada 25 vezes. A linha tracejada representa o ajuste gaussiano utilizado na determinação deste nível.

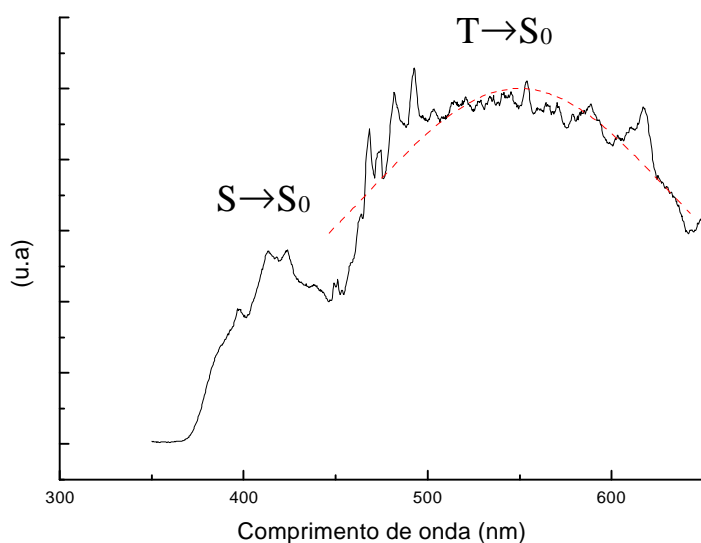


Figura 5.19 : Espectro de emissão do ligante nl2apa a 77K excitado em 300 nm. A linha tracejada representa o ajuste gaussiano utilizado na determinação da posição do primeiro nível tripleto.

Com os espectros mostrados nas figuras 5.14-5.19, foram estimadas as energias experimentais dos primeiros estados tripletos, através de ajustes gaussianos sobre as bandas referentes aos mesmos. Os valores obtidos para todos os ligantes, assim como os calculados pelo método INDO-SCI estão mostrados na tabela 5.4.

Tabela 5.4: Energias dos primeiros níveis tripletos calculadas e experimentais dos ligantes.

	$T_{\text{teórico}} (\text{cm}^{-1})$	$T_{\text{experimental}} (\text{cm}^{-1})$
nabz	18102.3	17727.4
nlbz	22599.4	20462.5
na2apa	18025.0	17497.8
ntf2apa	18128.8	19707.5
nb2apa	18357.1	19411.8
nl2apa	20958.7	18194.1

Uma comparação entre as energias obtidas pelos espectros e as calculadas pelo método INDO-SCI, as quais se encontram na tabela 5.4, está mostrada na figura 5.20 .

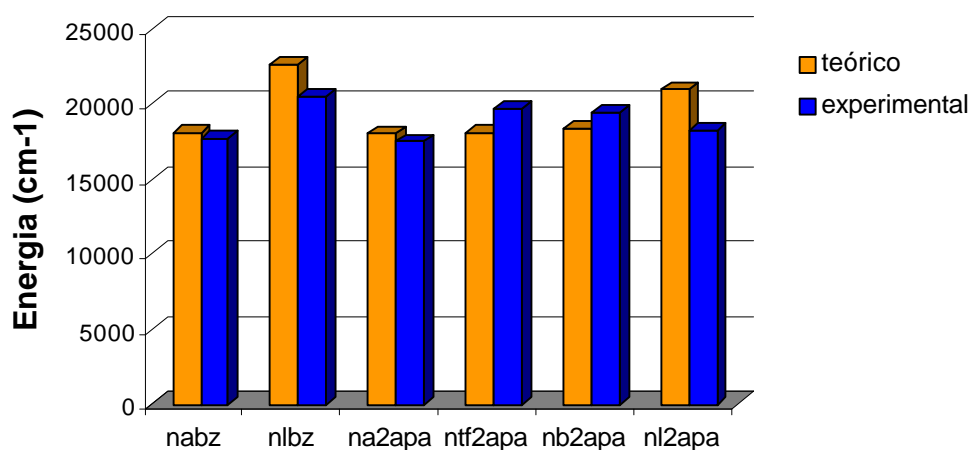


Figura 5.20: Histograma comparativo entre as energias calculadas e experimentais dos primeiros tripletos nos ligantes nabz, nlbz, na2apa, ntf2apa, nb2apa e nl2apa.

Como se pode ver na figura 5.20, os valores calculados para os níveis tripletos dos ligantes estão em boa concordância com os experimentais. Os menos concordantes foram os compostos contendo grupos laurois os quais possuem número de átomos consideravelmente maiores que os demais.

A transferência de energia intramolecular em compostos de coordenação com íons lantanídeos, há décadas tem sido investigada experimentalmente^[4-6]. Nos complexos de Eu^{+3} e Tb^{+3} , geralmente o nível tripleto de mais baixa energia da parte ligante é o que transfere energia mais eficientemente e por isso a luminescência em tais complexos é muito influenciada pela posição energética dos mesmos em relação às posições dos níveis emissores dos íons^[7-8]. A determinação experimental das energias dos estados tripletos em complexos de Eu^{+3} e Tb^{+3} pode ser feita substituindo-se estes íons pelo íon Gd^{+3} que possui raio iônico muito próximo aos destes dois e não exibe linhas de emissão nas regiões de interesse destes complexos^[9-12].

Nas figuras 5.21-5.24 estão mostradas os espectros de emissão dos complexos $\text{Gd}(\text{nabz})$, $\text{Gd}(\text{na2apa})$, $\text{Gd}(\text{ntf2apa})$ e $\text{Gd}(\text{nb2apa})$ medidos a 77K em solução Etanólica.

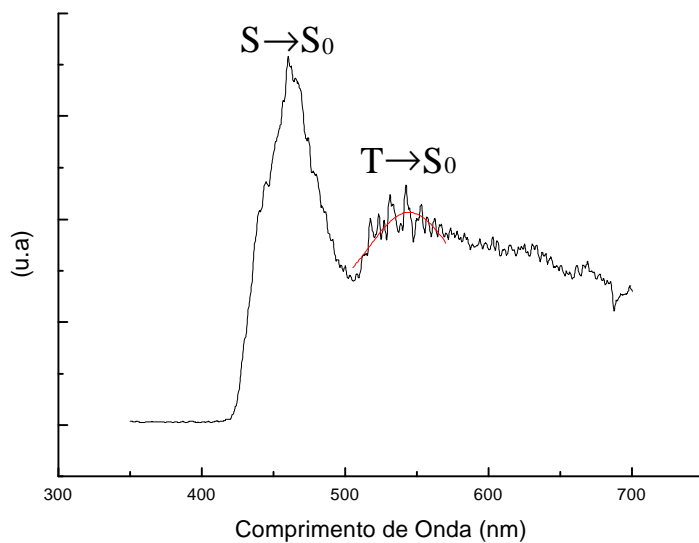


Figura 5.21 : Espectro de emissão do complexo Gd(nabz) em solução etanólica, a 77K, excitado em 350nm. A linha tracejada representa o ajuste gaussiano utilizado na determinação da posição do primeiro nível tripleto.

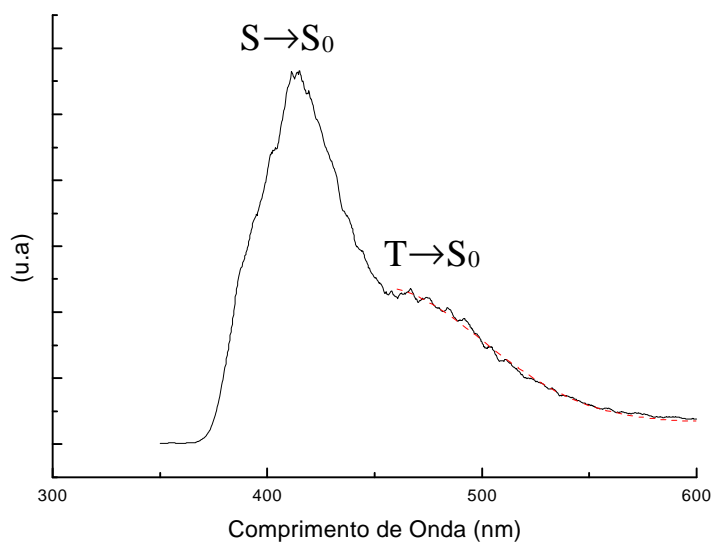


Figura 5.22 : Espectro de emissão do complexo Gd(na2apa) em solução etanólica, a 77K, excitado em 350nm. A linha tracejada representa o ajuste gaussiano utilizado na determinação da posição do primeiro nível tripleto.

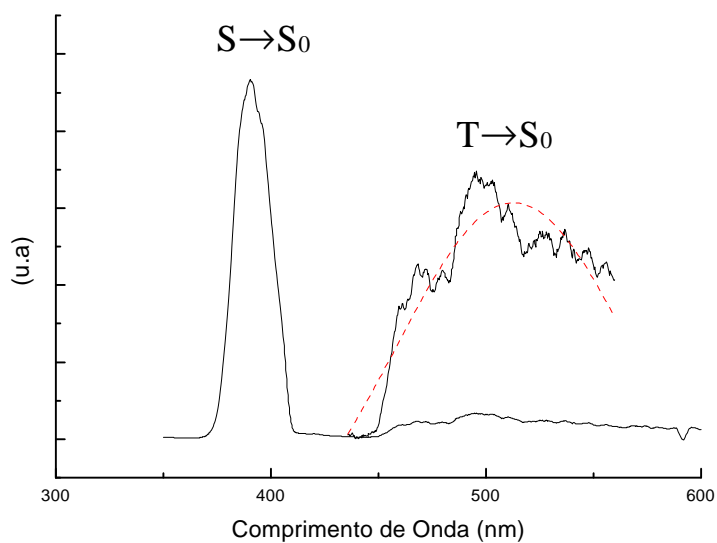


Figura 5.23 : Espectro de emissão do complexo $Gd(ntf2apa)$, em solução etanólica, a 77K, excitado em 350nm. Para efeito de visualização, a banda referente à emissão do nível tripleto foi ampliada 10 vezes. A linha tracejada representa o ajuste gaussiano utilizado na determinação deste nível.

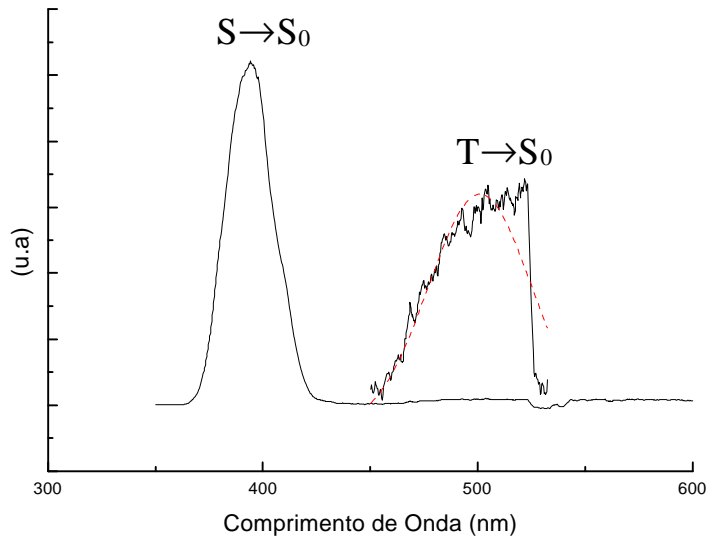


Figura 5.24: Espectro de emissão do complexo $Gd(ntf2apa)$ em solução etanólica, a 77K, excitado em 350nm. Para efeito de visualização, a banda referente à emissão do nível tripleto foi ampliada 25 vezes. A linha tracejada representa o ajuste gaussiano utilizado na determinação deste nível.

Os espectros das figuras 5.21-5.24 foram usados nas determinações experimentais dos níveis tripleto dos ligantes complexados os quais transferem energia para

os íons lantanídeos. Os primeiros tripletos calculados pelo método INDO-SCI e obtidos experimentalmente a partir dos espectros estão mostrados na tabela 5.5.

Tabela 5.5 : Energias dos primeiros níveis tripletos calculadas e experimentais dos complexos Gd(L) para L=nabz, na2apa, ntf2apa e nb2apa . Os valores teóricos correspondem aos obtidos para os complexos de fórmula geral Eu(L)₃(H₂O)₂.

	T _{teórico} (cm ⁻¹)	T _{experimental} (cm ⁻¹)
Gd(nabz)	22642	18372
Gd(na2apa)	18174	21850
Gd(ntf2apa)	19625	19501
Gd(nb2apa)	21107	19589

Na figura 5.25 é mostrado um histograma comparativo entre as energias calculadas e medidas para os complexos de Gd⁺³.

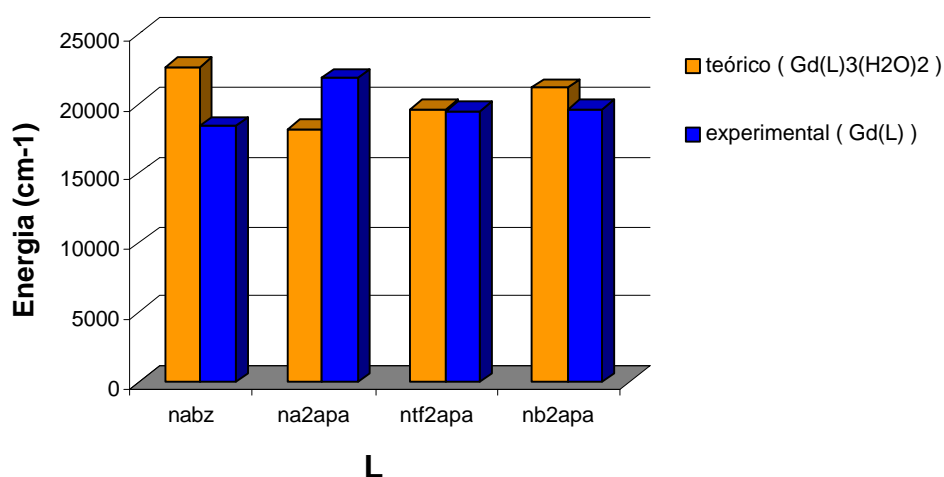


Figura 5.25: Histograma comparativo entre as energias calculadas e experimentais dos primeiros singletos nos complexos Gd(L) para L = nabz, na2apa, ntf2apa e nb2apa. Os valores teóricos correspondem aos complexos de fórmula geral Eu(L)₃(H₂O)₂.

Conforme pode ser visto na figura 5.25 os valores medidos para os primeiros tripletos nos complexos de Gd⁺³ estão em boa concordância com os valores calculados para os complexos diaquosos. Estas energias serão usadas na construção do diagrama de níveis para os complexos em solução.

Ao contrário dos complexos de Gd^{+3} que exibem nos espectros de emissão bandas largas referentes às transições nos ligantes, os complexos de Eu^{+3} apresentam bandas muito finas referentes às transições 4f-4f neste íon. Este íon emite luz vermelha devido às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0,1,2,3,4,5$ e 6) localizadas entre 570 e 810 nm, sendo geralmente a mais intensa a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ cuja intensidade é extremamente influenciada pela vizinhança química. Cada nível 7F_J é $2J+1$ vezes degenerado no íon livre. Quando o Eu^{+3} encontra-se sob a presença de um campo ligante a degenerescência destes níveis é parcialmente ou totalmente quebrada de acordo com a simetria do campo. Entretanto, o efeito de mistura de “Js” promovido pelo campo ligante é pequeno de tal forma que as transições proibidas no íon livre apresentam baixíssimas intensidades nos complexos, como é o caso da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$.

Nas Figuras 5.26-5.31 estão mostrados os espectros de emissão dos complexos $Eu(nabz)$, $Eu(nlbz)$, $Eu(na2apa)$, $Eu(ntl2apa)$, $Eu(nb2apa)$ e $Eu(nl2apa)$ medidos em solução etanólica a temperatura ambiente.

Como se pode ver nas Figuras 5.26-5.31, todos os espectros apresentam a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Essa transição é proibida, tanto por dipolo elétrico quanto por dipolo magnético no íon livre, mas devido ao campo ligante, há uma relaxação nas regras de seleção nos “Js”. Entretanto, essa transição só ocorre nas simetrias C_{nv} , C_n e C_s . Como tanto o nível 5D_0 quanto o 7F_0 são não degenerados, a presença de mais de uma banda na região da transição entre estes níveis indica a presença de isômeros. Desta forma, podemos inferir a partir dos espectros nas figuras 5.26-5.31 que todos os complexos formados são de baixa simetria e não apresentam isômeros. Nas tabelas 5.6 e 5.7, estão mostradas as principais linhas referentes às transições eletrônicas do nível 5D_0 para os diversos subníveis *Stark* dos níveis 7F_J , extraídas dos espectros e na tabela 5.8 estão mostrados os baricentros dessas transições.

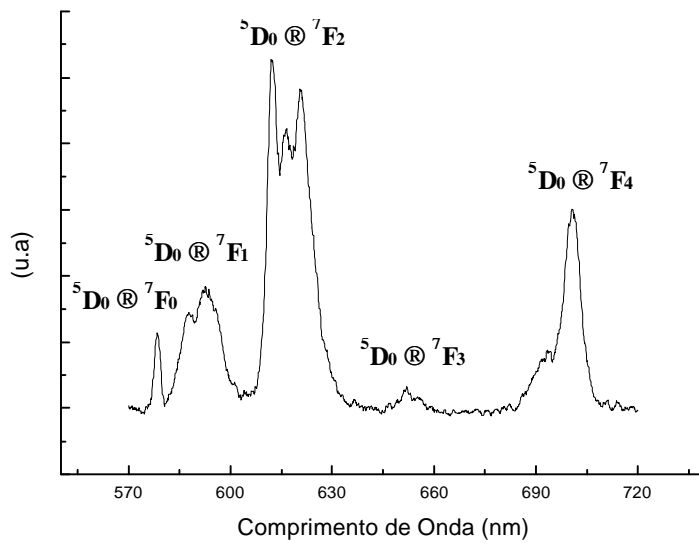


Figura 5.26: Espectro de emissão do complexo Eu(nabz) em solução etanólica, a temperatura ambiente, excitado em 300nm.

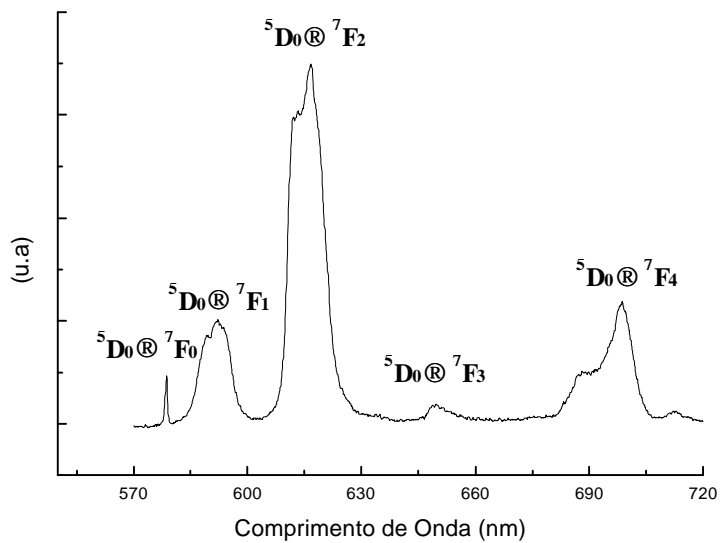


Figura 5.27 : Espectro de emissão do complexo Eu(nlbz) em solução etanólica, a temperatura ambiente, excitado em 300nm.

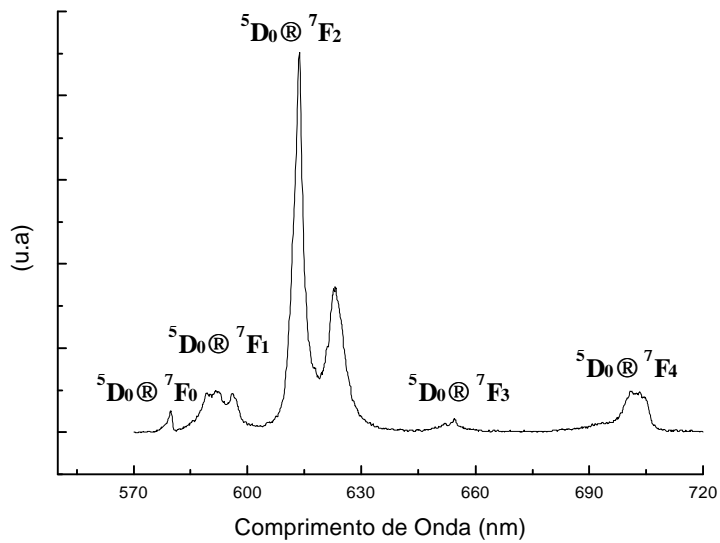


Figura 5.28 : Espectro de emissão do complexo Eu(na2apa) em solução etanólica, a temperatura ambiente, excitado em 350nm.

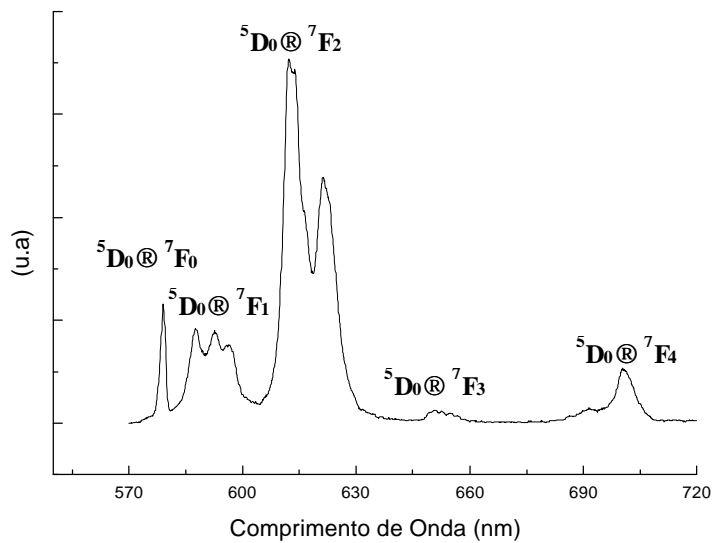


Figura 5.29 : Espectro de emissão do complexo Eu(ntf2apa) em solução etanólica, a temperatura ambiente, excitado em 350nm.

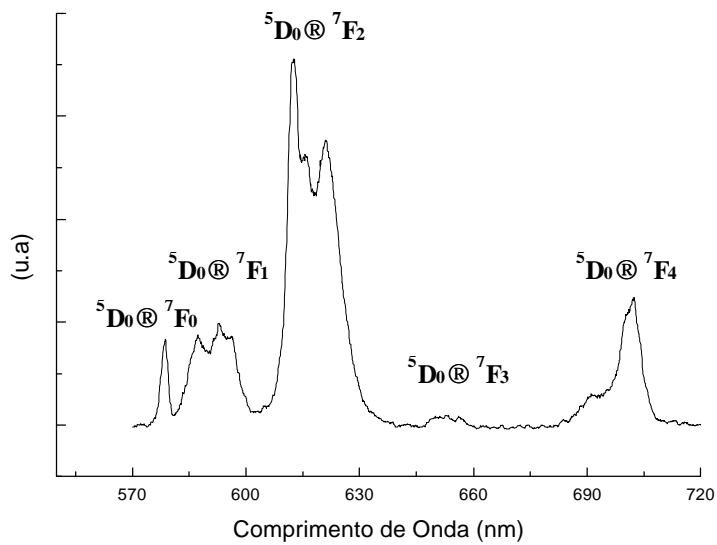


Figura 5.30 : Espectro de emissão do complexo Eu(nb2apa) em solução etanólica, a temperatura ambiente, excitado em 350 nm.

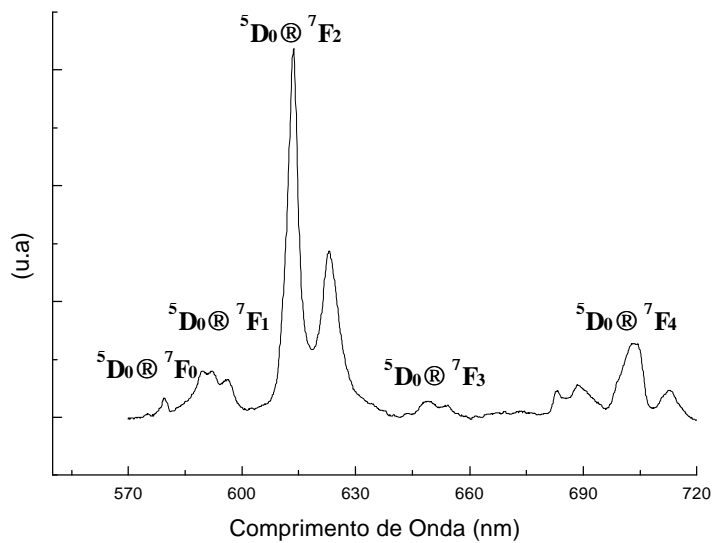


Figura 5.31 : Espectro de emissão do complexo Eu(nl2apa) em solução etanólica, a temperatura ambiente, excitado em 350 nm.

Tabela 5.6 : Principais linhas observadas nos espectros dos complexos Eu(nabz) e Eu(nlbz)₃ (cm⁻¹).

	⁵ D ₀ ® ⁷ F ₀	⁵ D ₀ ® ⁷ F ₁	⁵ D ₀ ® ⁷ F ₂	⁵ D ₀ ® ⁷ F ₃	⁵ D ₀ ® ⁷ F ₄
	17286.1	17018.4	16331.9	15465.5	14564.5
		16877.6	16218.0	15403.6	14459.2
		16789.8	16191.7	15339.8	14409.2
			16113.4	15264.8	14293.9
Eu(nabz)			16000.0	15179.1	14271.4
				15080.7	14255.2
				15021.8	14194.5
					14060.7
					13999.7
	17280.1	16966.4	16339.9	15487.1	14639.1
		16886.2	16305.2	15413.1	14528.5
		16843.5	16212.7	15389.4	14457.1
			16178.6	15349.2	14314.3
Eu(nlbz)			-	15302.2	14295.9
				15274.2	14035.1
				15234.6	-
					-
					-

Tabela 5.7 : Principais linhas observadas nos espectros dos complexos Eu(na2apa), Eu(ntf2apa), Eu(nb2apa) e Eu(nl2apa) (cm⁻¹).

	⁵ D ₀ ® ⁷ F ₀	⁵ D ₀ ® ⁷ F ₁	⁵ D ₀ ® ⁷ F ₂	⁵ D ₀ ® ⁷ F ₃	⁵ D ₀ ® ⁷ F ₄
	17250.3	16972.2	16294.6	15394.1	14419.6
		16900.5	16191.7	15372.8	14339.0
		16778.5	16100.5	15351.6	14316.4
			16051.4	15337.4	14281.6
Eu(na2apa)			15926.1	15297.5	14263.3
				15278.8	14236.9
				15264.8	14216.7
					14192.4
					14138.3
	17271.2	17021.3	16334.5	15396.5	14522.2
		16871.9	16292.0	15365.7	14490.7
		16770.1	16228.5	15325.7	14463.4
			16095.3	15267.2	14427.9
Eu(ntf2apa)			16053.9	15223.0	14392.6
				15193.0	14306.2
				15133.2	14277.6
					14182.4
					14140.3
	17280.1	17027.1	16323.9	15387.0	14624.2
		16869.1	16257.5	15316.3	14560.3
		16775.7	16139.4	15239.3	14526.4
			16105.7	15163.0	14467.6
Eu(nb2apa)			16072.0	-	14382.3
				-	14273.5
				-	14236.9
					14184.4
					14112.3
	17250.3	16957.8	16299.9	15627.4	14641.3
		16889.0	16053.9	15544.8	14526.4
		16775.7	-	15417.8	14220.7
			-	15278.8	14033.1
Eu(nl2apa)			-	15220.7	-
				15174.5	-
				15112.6	-
					-
					-

Tabela 5.8: Baricentro das bandas referentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ nos complexos de Eu^{+3} em solução etanólica (cm^{-1}).

	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$
Eu(nabz)	17254.2	16877.6	16260.4	15301.0	14244.0
Eu(nlbz)	17271.8	16889.3	16223.5	15331.8	14265.7
Eu(na2apa)	17285.2	16900.2	16195.4	15317.0	14258.4
Eu(ntf2apa)	17255.4	16892.2	16216.7	15375.6	14274.9
Eu(nb2apa)	17287.0	16894.7	16192.0	15325.0	14276.1
Eu(nl2apa)	17281.6	16901.0	16241.1	15373.5	14352.6

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é hipersensitiva e por isso é utilizada como referência no estudo da influência da simetria do campo ligante e de força de ligação ligante- Eu^{+3} . Geralmente verifica-se que quanto menor for a simetria em torno do íon central e quanto maior o caráter covalente da ligação metal-ligante, maior é a intensidade da mesma que pode ser avaliada a partir do parâmetro de intensidade Ω_2 ^[13]. A influência do campo ligante, além de alterar as intensidades das transições e provocar desdobramentos dos níveis, pode também mudar as posições energéticas dos mesmos. Esse efeito é chamado nefelauxético e é tanto maior quanto maior for o caráter covalente da ligação Íon-Ligante. Nos complexos de Eu^{+3} esse efeito é geralmente estudado na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ^[14]. Na tabela 5.9 estão mostrados os parâmetros de intensidades Ω_2 e Ω_4 e a diferença entre as energias da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ no íon livre e nos complexos, $\Delta({}^5D_0)$.

Tabela 5.9: Parâmetros de intensidades e diferenças de energias entre os níveis 5D_0 no íon livre e nos complexos.

	$W_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$W_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$D({}^5D_0) (\text{cm}^{-1})$
Eu(nabz)	5.450	4.569	6
Eu(nlbz)	6.833	6.021	11
Eu(na2apa)	9.857	2.959	39
Eu(ntf2apa)	5.765	1.611	21
Eu(nb2apa)	6.360	3.579	8
Eu(nl2apa)	9.160	7.584	38

Como se pode observar na tabela 5.9, tanto nos complexos com *N*-acilbenzamidas quanto nos com *N*-2acilaminopiridinas, os parâmetros Ω_2 são tanto maiores quanto maior é o caráter doador de elétrons dos carbonos α -carbonílicos. Este resultado é esperado pois quanto maior o efeito α -doador sobre as carbonilas, maior será a densidade eletrônica sobre os átomos ligantes e conseqüentemente maior será o caráter covalente da ligação ligante-Eu⁺³. Esta tendência também é observada quanto ao efeito nefelauxético expresso em termo dos parâmetros $\Delta(^5D_0)$, sendo uma exceção o complexo Eu(ntf2apa).

A partir dos espectros dos complexos de Eu⁺³ pôde-se calcular os coeficientes de emissão espontânea para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2,4}$ dos complexos em solução. Os resultados estão mostrados na tabela 5.10.

Tabela 5.10 :Taxas radiativas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2,4}$ nos complexos de Eu⁺³ em solução etanólica.

	$A_{1-0} (s^{-1})$	$A_{2-0} (s^{-1})$	$A_{4-0} (s^{-1})$	$A_{tot} (s^{-1})$
Eu(nabz)	50.45	162.29	66.55	279.3
Eu(nlbz)	50.51	205.31	89.11	344.9
Eu(na2apa)	50.30	297.26	42.81	390.4
Eu(ntf2apa)	50.41	172.68	23.41	246.5
Eu(nb2apa)	50.50	189.51	51.93	291.9
Eu(nl2apa)	50.43	274.00	110.44	434.9

Assim como nos complexos de Eu⁺³, os complexos de Tb⁺³ apresentam bandas finas referentes as transições 4f-4f neste íon. Este íon emite luz verde devido às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ (J=0,1,2,3,4,5 e 6) localizadas entre 470 e 680 nm, sendo a mais intensa a $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (543 nm) a qual é predominantemente promovida por dipolo magnético. Os espectros de emissão dos complexos Tb(nabz), Tb(na2apa), Tb(ntf2apa) e Tb(nb2apa) medidos em solução etanólica a temperatura ambiente estão mostrados nas figuras 5.32-5.35.

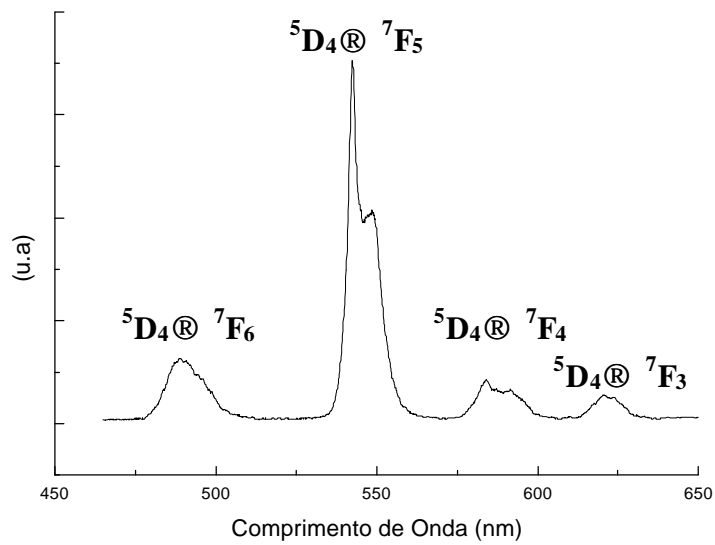


Figura 5.32 : Espectro de emissão do complexo Tb(nabz) em solução etanólica, a temperatura ambiente , excitado em 300 nm.

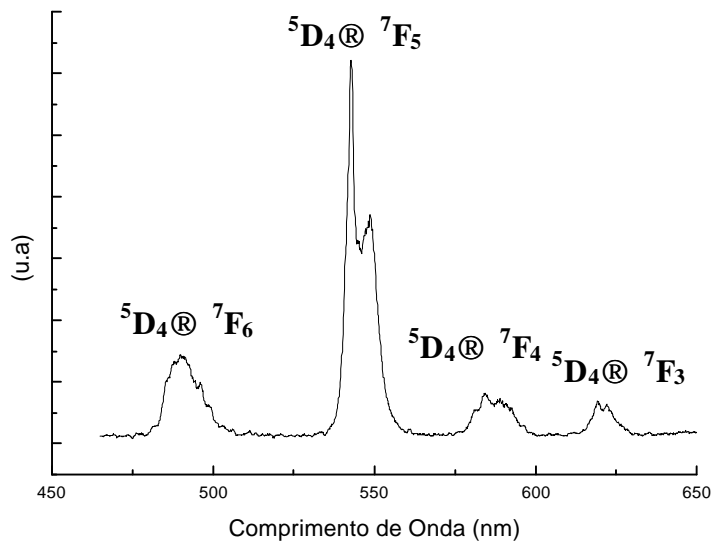


Figura 5.33 : Espectro de emissão do complexo Tb(na2apa), em solução etanólica, a temperatura ambiente , excitado em 350nm.

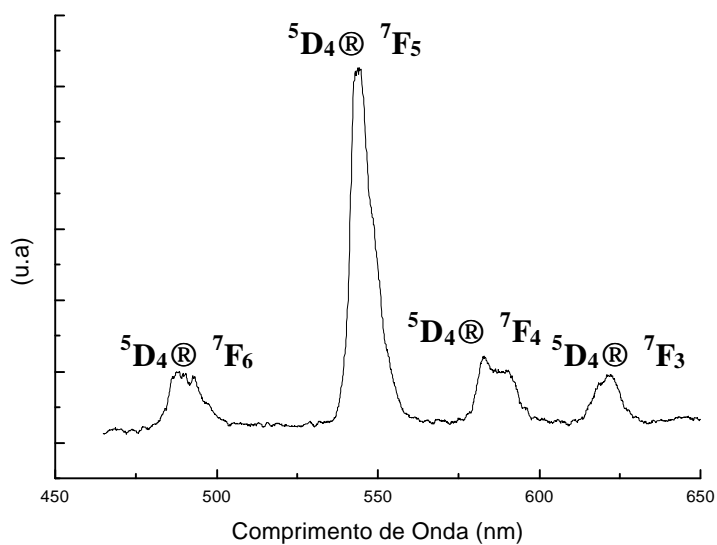


Figura 5.34 : Espectro de emissão do complexo Tb(ntf2apa), em solução etanólica, a temperatura ambiente, excitado em 350nm.

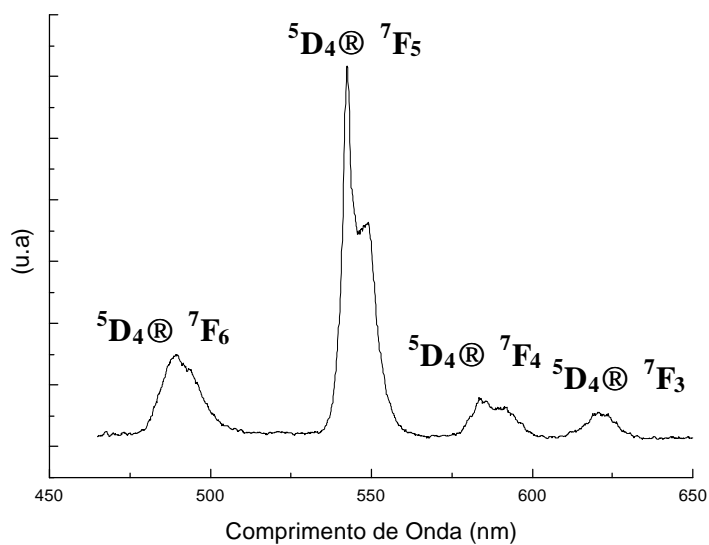


Figura 5.35 : Espectro de emissão do complexo Tb(nb2apa), em solução etanólica, a temperatura ambiente, excitado em 350nm.

Os baricentros das transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ nos complexos Tb(nabz)₃, Tb(na2apa), Tb(ntf2apa) e Tb(nb2apa) medidos em solução etanólica a temperatura ambiente estão mostrados nas figuras 5.32-5.35.

Tabela 5.11 : Baricentro das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ nos complexos de Tb^{+3} em solução etanólica (cm^{-1}).

	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$
Eu(nabz)	20381.5	18337.5	17023.0	16084.7
Eu(na2apa)	20375.3	18335.2	17039.3	16105.1
Eu(ntf2apa)	20389.4	18345.9	17051.5	16099.7
Eu(nb2apa)	20377.8	18341.9	17020.4	16095.5

A partir dos espectros de emissão foi possível determinar as taxas de decaimento radiativas dos níveis 5D_4 . Os resultados estão mostrados na tabela 5.12

Tabela 5.12 : Taxas radiativas das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3}$ nos complexos de Tb^{+3} em solução etanólica.

	$A_{6\leftarrow 4}$ (s^{-1})	$A_{5\leftarrow 4}$ (s^{-1})	$A_{4\leftarrow 4}$ (s^{-1})	$A_{3\leftarrow 4}$ (s^{-1})	A_{tot} (s^{-1})
Tb(nabz)	151.5	597.3	93.9	39.8	882.4
Tb(na2apa)	200.0	597.3	118.8	67.9	984.0
Tb(ntf2apa)	126.5	596.5	185.0	110.2	1018.1
Tb(nb2apa)	204.2	597.2	115.6	71.9	988.9

Observando a tabela 5.12, vemos que as taxas de decaimento radiativas totais dos níveis 5D_4 nos complexos de Tb^{+3} em solução etanólica são consideravelmente maiores que as do nível 5D_0 nos complexos de Eu^{+3} . Não é observada uma mudança significativa nessas taxas quando substituímos os grupos metilas nos ligantes Nacetil2aminopiridina por fenilas. Entretanto, a substituição destes por grupos trifluoroacetilas provoca uma intensificação considerável nas taxas de decaimento do 5D_4 . Parece haver nestes compostos uma intensificação crescente desta taxa com o poder retirador de elétrons dos átomos α -carbonílicos. Essa tendência é exatamente contrária à observada nos complexos de Eu^{+3} .

5.3 - DETERMINAÇÃO DOS TEMPOS DE VIDA DOS ESTADOS EXCITADOS.

Para determinação dos tempos de vida dos ligantes sintetizados neste trabalho e de seus respectivos complexos, utilizou-se o terceiro harmônico de um *Laser* Nd:YAG modelo GCR-170 da Spectra-Physics para excitar os compostos em 370 nm . As separações dos comprimentos de onda emitidos foram feitas por meio de um monocromador Jobin-Yvon, modelo H-10 com grades halográficas. A detecção do sinal foi feita por meio de um tubo fotomultiplicador Hamamatsu, modelo IP28S, acoplado a um osciloscópio.

Os decaimentos dos níveis tripletos nos nabz, nlbz, na2apa, ntf2apa, nb2apa e nl2apa foram medidos com as amostras sólidas numa cubeta de quartzo imersa em nitrogênio líquido (77K) num frasco Dewar com janela também de quartzo. Nas bandas referentes aos tripletos dos ligantes foram identificados para todos eles dois níveis emissores, sendo um em torno de 460 nm e o outro em torno de 680 nm. Os tempos de vida destes níveis foram determinados a partir dos ajustes exponenciais das respectivas curvas de decaimento, as quais estão apresentadas na figura 5.36. Os valores obtidos estão mostrados na tabela 5.13.

Tabela 5.13 : Tempo de vida dos níveis tripletos nos ligantes.

Ligante	λ_{emis} (nm)	t (ms)
nabz	465	3.90
	678	3.84
nlbz	450	3.86
	684	3.86
na2apa	454	3.89
	684	4.13
ntf2apa	460	3.86
	695	3.87
nb2apa	447	3.93
	650	3.81
nl2apa	462	3.91
	690	3.85

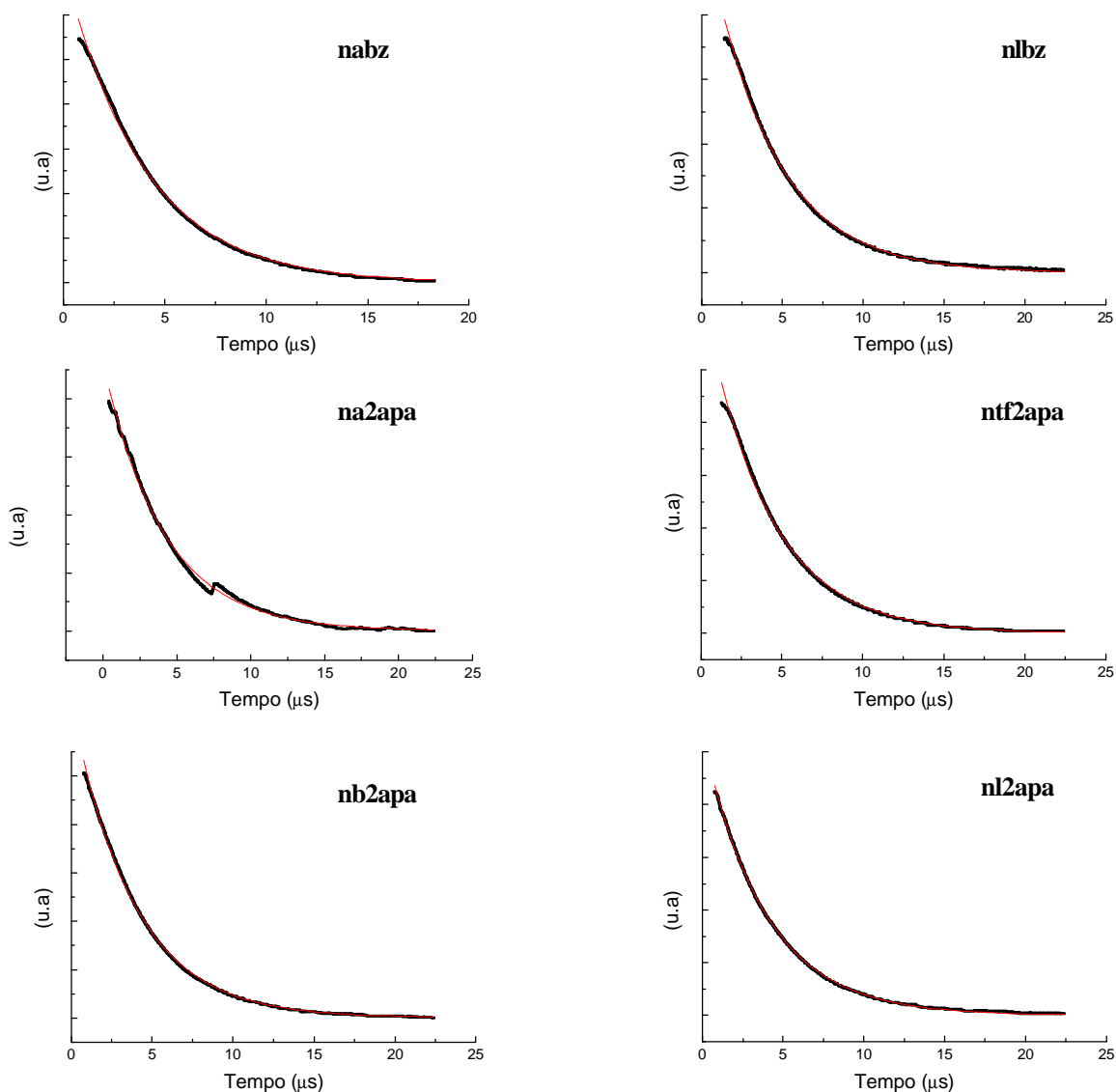


Figura 5.36 : Curvas de decaimento dos níveis tripletos nos ligantes, a 77K , excitados em 370 nm, monitoradas em torno de 680 nm. Os pontos em preto correspondem aos valores das intensidades medidas no tempo em unidades arbitrárias e a linha sólida vermelha corresponde ao ajuste exponencial.

Como se pode observar na tabela 5.13 não existe diferença significativa entre os tempos de vida dos dois tripletos de cada ligante. Também observa-se que não há diferença apreciável entre os tempos de vida dos tripletos para todos os ligantes quando comparados entre si.

Na figura 5.37 estão mostradas as curvas de decaimento dos níveis tripletos nos complexos Gd(nabz), Gd(na2apa), Gd(ntf2apa) Gd(nb2apa) em solução etanólica. Estas

curvas foram determinadas à temperatura de 77K, monitorando-se os máximos na região de emissão dos tripletos.

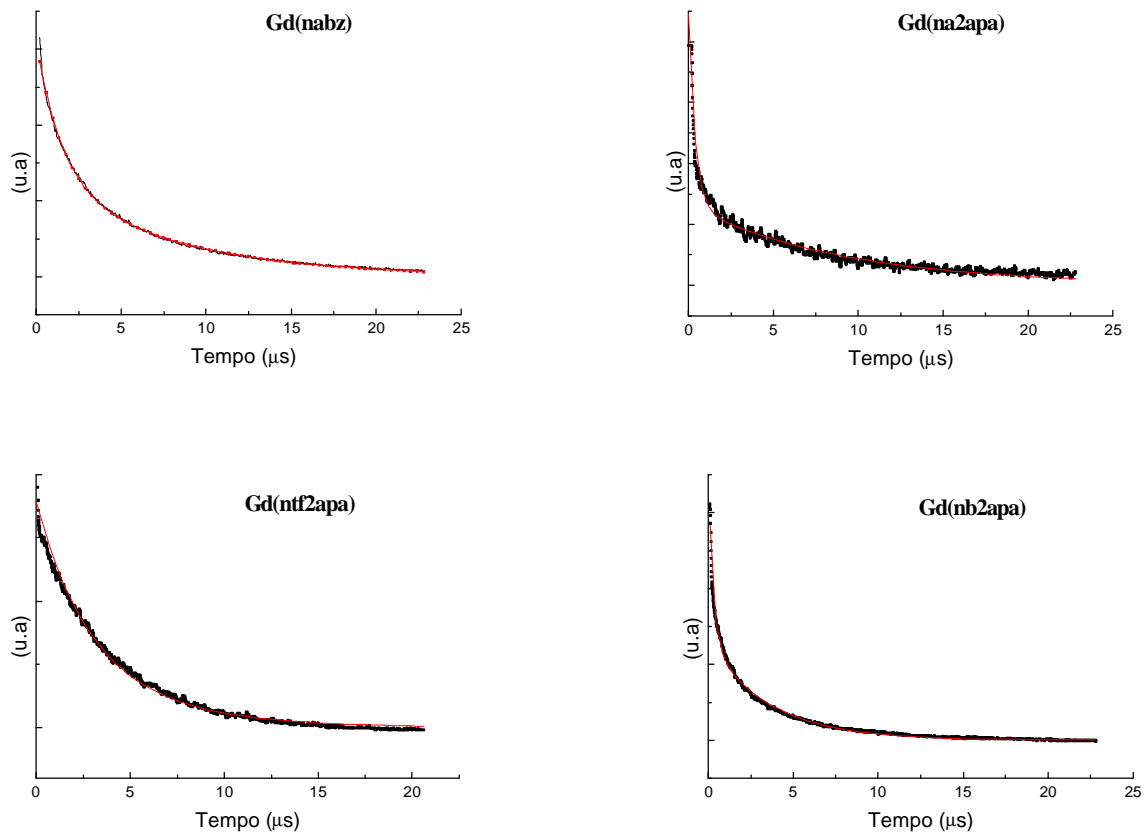


Figura 5.37 : Curvas de decaimento dos níveis tripletos nos complexos de Gd^{+3} , a 77K, excitados em 370 nm. Os pontos em preto correspondem aos valores das intensidades medidas no tempo em unidades arbitrárias e a linha sólida vermelha corresponde ao ajuste exponencial.

Monitorando-se as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ nos complexos de Eu^{+3} em solução etanólica foram determinados os tempos de vida dos níveis 5D_0 . As curvas de decaimento destes níveis para os complexos $Eu(nabz)$, $Eu(nlbz)$, $Eu(na2apa)$, $Eu(ntf2apa)$, $Eu(nb2apa)$ e $Eu(nl2apa)$ estão mostradas na figura 5.38.

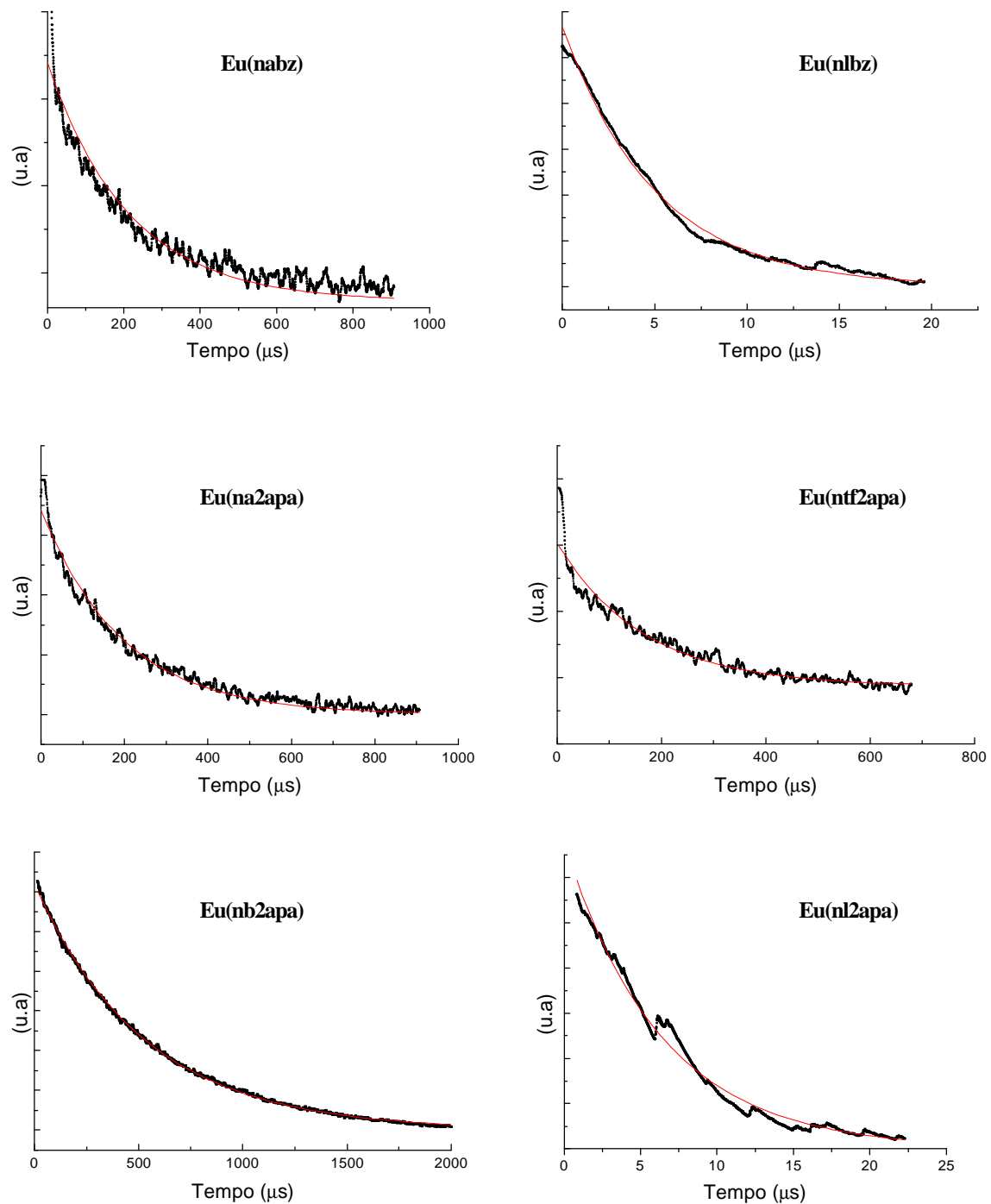


Figura 5.38 : Curvas de decaimento dos níveis 5D_0 nos complexos de Eu^{3+} , a temperatura ambiente, excitados em 370 nm. Os pontos em preto correspondem aos valores das intensidades medidas no tempo em unidades arbitrárias e a linha sólida vermelha corresponde ao ajuste exponencial.

Nos complexos de Tb^{3+} , as curvas de decaimentos dos níveis 5D_4 em solução etanólica foram determinadas monitorando-se a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. As curvas obtidas para

os complexos Tb(nabz), Tb(na2apa), Tb(ntf2apa) e Tb(nb2apa) estão mostradas na figura 5.39.

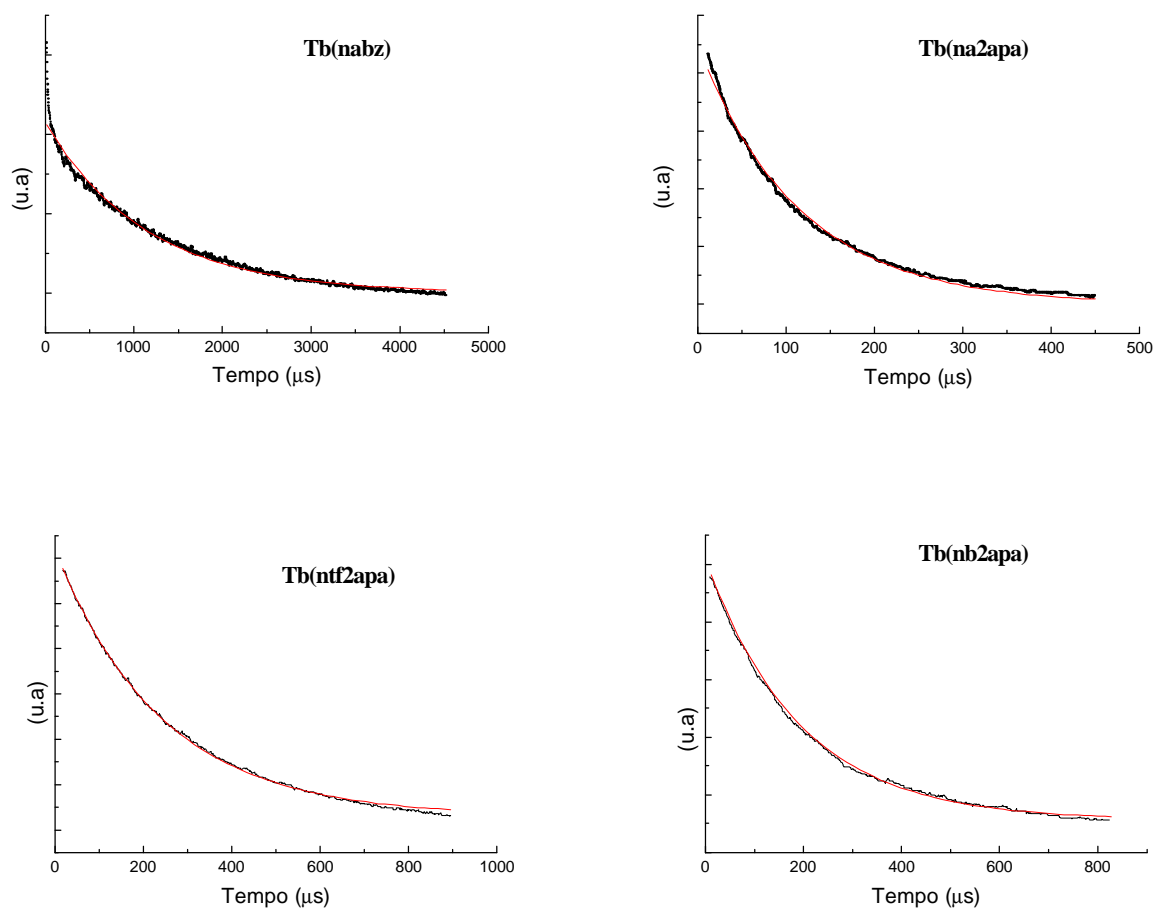


Figura 5.39 : Curvas de decaimento dos níveis 5D_4 nos complexos de Tb^{+3} , a temperatura ambiente, excitados em 370 nm. Os pontos em preto correspondem aos valores das intensidades medidas no tempo em unidades arbitrárias e a linha sólida vermelha corresponde ao ajuste exponencial.

A partir dos ajustes exponenciais dos decaimentos dos níveis tripletos nos complexos de Gd^{+3} , dos níveis 5D_0 nos complexos de Eu^{+3} e dos níveis 5D_4 nos complexos de Tb^{+3} , foram determinados os tempos de vida para estes níveis nestes compostos. Os tempos de vida medidos para todos eles estão mostrados na tabela 5.14.

Tabela 5.14 : Tempo de vida dos níveis emissores nos complexos de Gd⁺³, Eu⁺³ e Tb⁺³ (ms).

Trans. Monitoradas	T [®] S ₀	⁵ D ₀ [®] ⁷ F ₂	⁵ D ₄ [®] ⁷ F ₅
Complexos	Gd ⁺³	Eu ⁺³	Tb ⁺³
Ln(nabz)	7.75	212.8	1134.0
Ln(nlbz)	*	5.0	*
Ln(na2apa)	9.05	195.0	114.0
Ln(ntf2apa)	5.02	201.0	240.0
Ln(nb2apa)	3.60	529.0	190.0
Ln(nl2apa)	*	6.3	*

Conforme mostrado na tabela 5.14, os tempos de vida medidos para os estados tripletos dos ligantes nos complexos de Gd⁺³ em solução são ligeiramente maiores que os dos ligantes livres, exceto para o ligante nb2apa que não sofre mudança significativa com a complexação.

Pode se observar na tabela 5.14 que, tanto nas imidas quanto nas amidas, os tempos de vida dos níveis ⁵D₀ nos complexos de Eu⁺³ são fortemente influenciados pelas características dos grupos α -carbonílicos. A substituição de um grupo metil por um lauroil provoca uma diminuição nos tempos de vida dos níveis ⁵D₀ de duas ordens de grandeza. Esta redução nos tempos de vida pode ser devido à grande quantidade de modos de estiramento CH (que correspondem às fortes absorções em torno de 2900 cm⁻¹ apresentadas nas figuras 4.7 e 4.23) próximos ao íon os quais podem funcionar como canais de supressão da luminescência. Por outro lado, a substituição de um grupo metil por grupos que não possuem modos vibracionais de alta frequência, como fenil ou trifluoroacetil provoca uma elevação no tempo de vida. Estes resultados são consistentes com o que se observa em complexos de Eu⁺³ com β -dicetonas^[15-16].

Assim como nos complexos de Eu⁺³, nos complexos de Tb⁺³ com *N*-acil-aminopiridinas também se observa uma elevação do tempo de vida do nível emissor, no caso o ⁵D₄, quando se substitui o grupo metil, que possui modos de alta frequência, por fenil ou trifluoroacetil, provavelmente pelas mesmas razões. Tanto para o Eu⁺³ quanto para o Tb⁺³ observa-se um maior tempo de vida do nível emissor quando estes se encontram

complexados com os *N*-Acetilbenzamidatos do que com o seu análogo *N*-2acetilaminopiridinato. Entretanto, no caso do Tb^{+3} a diferença é de quase dez vezes.

Para os complexos $Tb(na2apa)$, $Tb(ntf2apa)$ e $Tb(nb2apa)$, foram possíveis as determinações dos tempos de vida de população dos níveis 5D_4 . As curvas de população estão mostradas na figura 5.40.

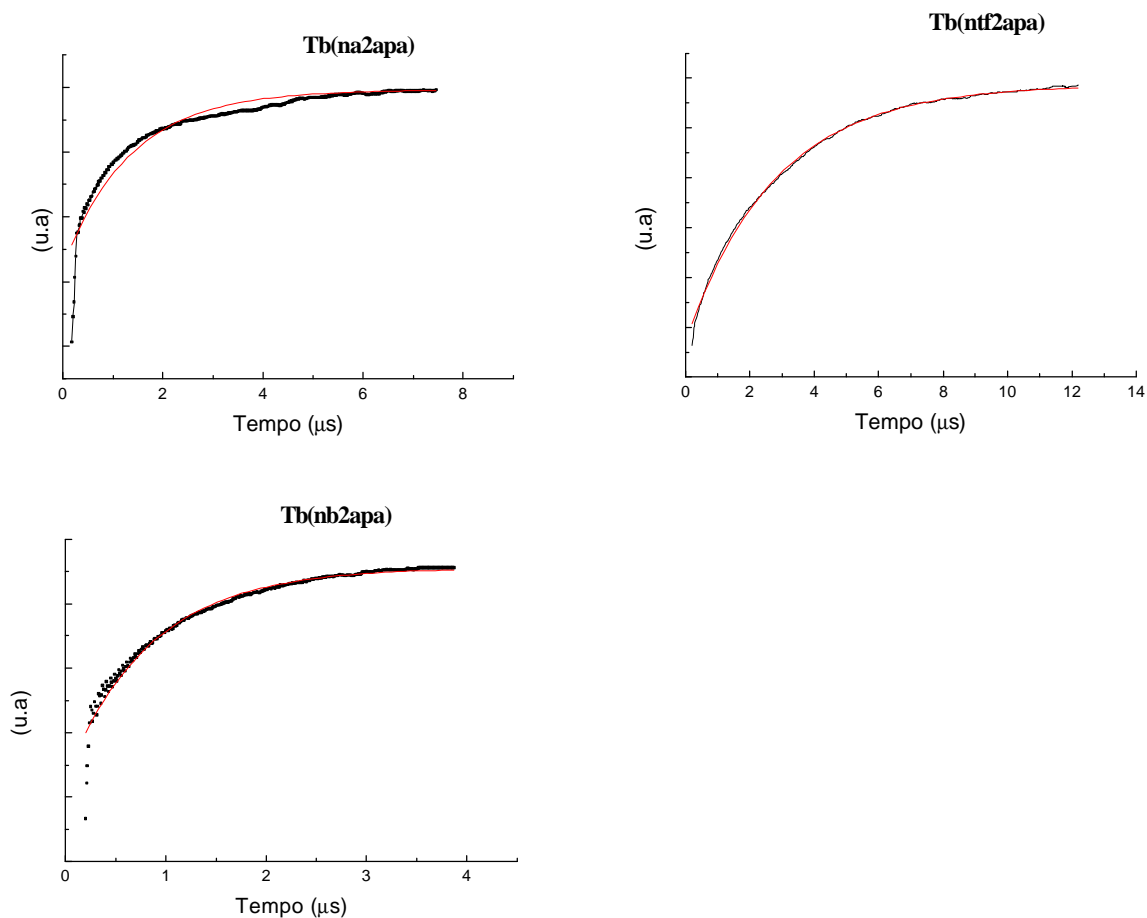


Figura 5.40: Curvas de população dos níveis 5D_4 nos complexos de Tb^{+3} , a temperatura ambiente, excitados em 370 nm. Os pontos em preto correspondem aos valores das intensidades medidas no tempo em unidades arbitrárias e a linha sólida vermelha corresponde ao ajuste exponencial.

Os tempos de população dos níveis 5D_4 medidos para os complexos $Tb(na2apa)$, $Tb(ntf2apa)$ e $Tb(nb2apa)$ foram respectivamente 1.34, 2.78 e 0.84 μs . Esses valores podem corresponder à excitação dos ligantes ou à transferência de energia $T \rightarrow ^5D_4$.

5.4 - DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA E ESTIMATIVAS PARA O RENDIMENTO QUÂNTICO DOS COMPLEXOS DE Eu^{+3} EM SOLUÇÃO.

Com as energias obtidas para os níveis singletos e tripletos nos complexos, as quais encontram-se respectivamente nas tabelas 5.3 e 5.5, foi possível a construção dos diagramas de níveis para a descrição mecânica do processo de luminescência destes complexos em solução. Na figura 5.41 estão mostrados os diagramas de níveis de energia obtidos para as soluções etanólicas dos complexos $\text{Eu}(\text{nabz})$, $\text{Eu}(\text{na2apa})$, $\text{Eu}(\text{ntf2apa})$ e $\text{Eu}(\text{nb2apa})$.

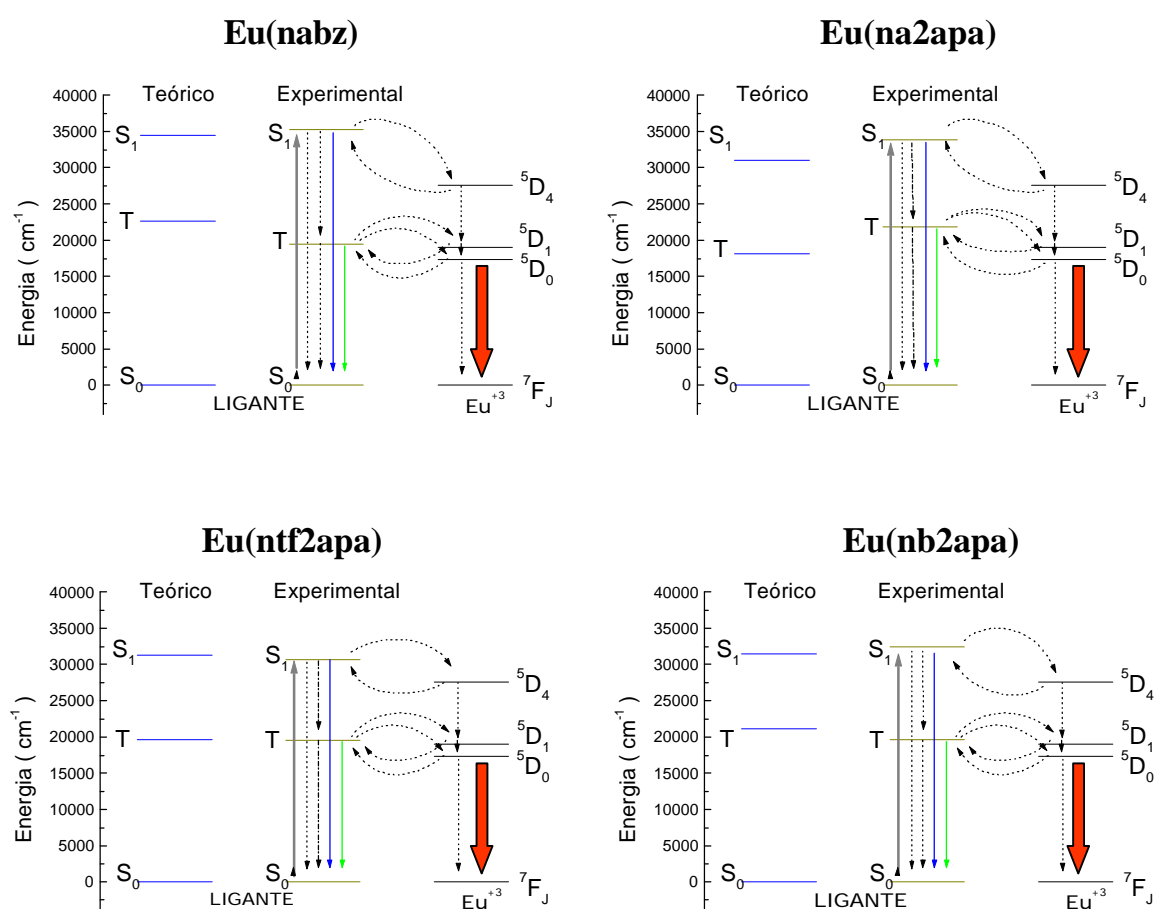


Figura 5.41 : Diagramas de níveis de energia obtidos para os complexos $\text{Eu}(\text{L})$ para $\text{L} = \text{nabz}$, na2apa , ntf2apa e nb2apa . Os valores teóricos correspondem aos complexos de fórmula geral $\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. As setas pontilhadas são correspondentes aos processos não radiativos e as sólidas aos radiativos.

Pode-se observar na figura 5.41 que as posições dos estados tripleto dos ligantes complexados aos íons Eu^{+3} estão em excelente condição de ressonância com os níveis $^5\text{D}_1$. Por esta razão, o processo de transferência predominantemente deve ser via tripleto para este nível e para o $^5\text{D}_0$, em todos os complexos.

Na figura 5.42 estão mostrados os diagramas de níveis obtidos para os complexos $\text{Tb}(\text{nabz})$, $\text{Tb}(\text{na2apa})$, $\text{Tb}(\text{ntf2apa})$ e $\text{Tb}(\text{nb2apa})$.

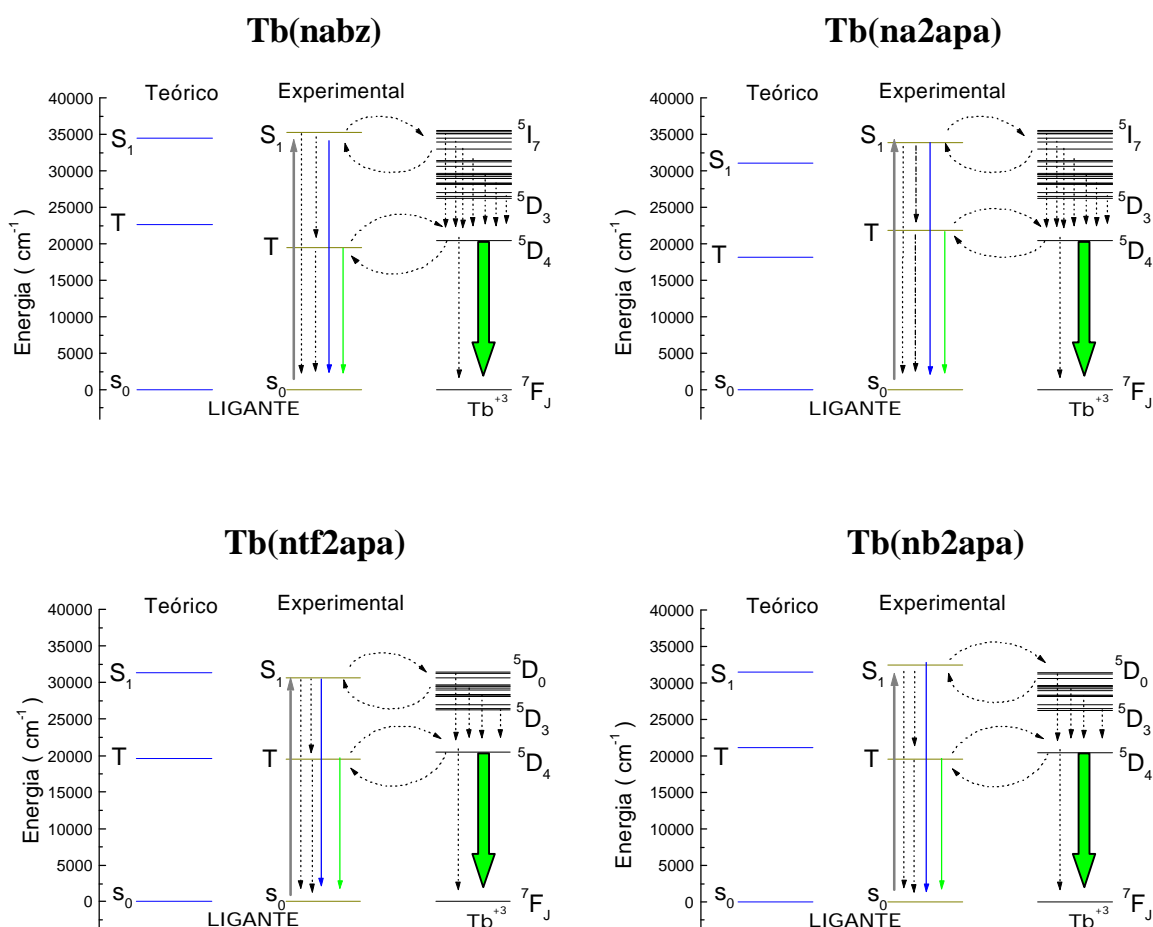


Figura 5.42 : Diagramas de níveis de energia obtidos para os complexos $\text{Eu}(\text{L})$ para $\text{L} = \text{nabz}, \text{na2apa}, \text{ntf2apa}$ e nb2apa . Os valores teóricos correspondem aos complexos de fórmula geral $\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. As setas pontilhadas são correspondentes aos processos não radiativos e as sólidas aos radiativos.

Nos complexos de Tb^{+3} os níveis tripletos dos ligantes complexados estão em excelente condição de ressonância com os níveis 5D_4 . A transferência de energia $T \rightarrow ^5D_4$, a princípio, é permitida tanto pelo mecanismo multipolar quanto pelo mecanismo de troca. Entretanto, o elemento de matriz reduzido do operador de spin total da equação 1.29, $\langle ^5D_4 \| S \| ^7F_5 \rangle$, é nulo. Este elemento de matriz foi calculado no presente trabalho, usando as funções de onda do íon livre propostas por Ofelt^[17] (considerando as três componentes principais). Desta forma, a transferência de energia $T \rightarrow ^5D_4$ deve ocorrer apenas via o mecanismo multipolar. É possível que haja, também, grande participação dos níveis singletos na cinética da luminescência já que os mesmos estão em boa condição de ressonância com vários níveis do íon Tb^{+3} para os quais as transferências de energia são permitidas pelas regras de seleções nos “Js” tanto pelos mecanismos multipolares quanto pelo mecanismo de troca^[18-19].

Os diagramas da figura 5.41 foram usados na previsão dos rendimentos quânticos dos complexos de Eu^{+3} em solução etanólica. As energias dos estados singletos e tripletos experimentais foram usadas na determinação das taxas de transferência de energia $S \rightarrow ^5D_4$, $T \rightarrow ^5D_1$ e $T \rightarrow ^5D_0$. Os valores calculados para as mesmas estão mostrados na tabela 5.15.

Tabela 5.15: Taxas de transferência de energia estimadas para os complexos Eu(L) com L= nabz, na2apa, ntf2apa e nb2apa. Os cálculos foram efetuados usando-se os parâmetros calculados para os complexos Eu(L)₃(H₂O)₂ e as energias experimentais dos níveis singletos e tripletos.

COMPOSTOS	Níveis	D (cm ⁻¹)	Taxa de Transferência (s ⁻¹)	Taxa de Retrotransferência (s ⁻¹)
Eu(nabz)	S→ ⁵ D ₄	7611	1.69.10 ⁵	3.02.10 ⁻¹¹
	T→ ⁵ D ₁	411	2.17.10 ¹⁰	3.06.10 ⁹
	T→ ⁵ D ₀	2281	2.1.10 ⁹	4.04.10 ⁴
Eu(na2apa)	S→ ⁵ D ₄	6414	1.45.10 ⁷	7.72.10 ⁻⁷
	T→ ⁵ D ₁	2780	3.56.10 ¹¹	6.28.10 ⁵
	T→ ⁵ D ₀	4650	1.77.10 ¹⁰	4.21.10 ⁰
Eu(ntf2apa)	S→ ⁵ D ₄	2520	1.36.10 ⁸	8.27.10 ²
	T→ ⁵ D ₁	431	6.20.10 ¹¹	7.95.10 ¹⁰
	T→ ⁵ D ₀	2301	6.03.10 ¹⁰	1.04.10 ⁶
Eu(nb2apa)	S→ ⁵ D ₄	4973	8.32.10 ⁶	4.26.10 ⁻⁴
	T→ ⁵ D ₁	519	8.71.10 ¹¹	7.35.10 ¹⁰
	T→ ⁵ D ₀	2389	8.27.10 ¹⁰	9.42.10 ⁵

Usando-se as taxas mostradas na tabela 5.15 e 5.10 e os tempos de decaimento dos níveis ⁵D₀ mostradas na tabela 5.14, determinou-se as populações dos níveis mostrados na figura 5.41 para os complexos Eu(nabz), Eu(na2apa), Eu(ntf2apa) e Eu(nb2apa). Com estas populações, estimou-se o rendimento quântico para os complexos em solução. Os resultados estão mostrados na tabela 5.16.

Tabela 5.16 : Populações dos níveis e rendimento quântico do nível 5D_0 nos complexos de Eu^{+3} em solução etanólica.

Níveis	Eu(nabz)	Eu(na2apa)	Eu(ntf2apa)	Eu(nb2apa)
S_0	$3.22.10^{-1}$	$3.40.10^{-1}$	$3.33.10^{-1}$	$1.60.10^{-1}$
S_1	$3.18.10^{-5}$	$2.94.10^{-5}$	$1.40.10^{-5}$	$1.47.10^{-5}$
T	$1.44.10^{-5}$	$1.32.10^{-8}$	$1.15.10^{-5}$	$9.58.10^{-6}$
5D_4	$5.38.10^{-6}$	$4.27.10^{-4}$	$1.91.10^{-3}$	$1.22.10^{-4}$
5D_1	$1.02.10^{-4}$	$3.14.10^{-3}$	$8.99.10^{-5}$	$1.14.10^{-4}$
5D_0	$6.78.10^{-1}$	$6.57.10^{-1}$	$6.65.10^{-1}$	$8.39.10^{-1}$
Rendimento Quântico estimado para o 5D_0 (%)	5.9	7.5	4.9	15.3

Os rendimentos quânticos apresentados pelos complexos sintetizados podem ser considerados bastantes satisfatórios, haja vista os mesmos se encontrarem em solução. Estes rendimentos são da mesma ordem dos observados para muitos complexos com ligantes derivados do ácido picolínico^[8].

Os resultados apresentados na tabela 5.16 revelam que o rendimento quântico do complexo de Eu^{+3} com *N*-2trifluoroacetilaminopiridinato deva ser menor que o de seu análogo com *N*-2acetilaminopiridinato, apesar deste último apresentar modos de estiramento CH que podem suprimir a luminescência do íon Eu^{+3} . Este fato também contraria os resultados teóricos apresentados no capítulo 3. Entretanto, esta observação pode ser justificada pelo fato da taxa de decaimento radiativo do nível 5D_0 no complexo $Eu(ntf2apa)$ ser consideravelmente menor do que a do complexo $Eu(na2apa)$, conforme mostrado na tabela 5.10. Como as taxas não radiativas são consideravelmente grandes para ambos, devido à presença do solvente, a taxa de decaimento radiativo neste caso está sendo o fator predominante na determinação do rendimento quântico. No estado sólido, provavelmente, o composto $Eu(ntf2apa)$ apresentará um rendimento quântico maior que o de seu análogo $Eu(na2apa)$, assim como o complexo $Eu(btfa)_3(H_2O)_2$ (*btfa* = 4,4,4,-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona) apresenta um rendimento quântico maior que o de seu análogo $Eu(bzac)_3(H_2O)_2$ (*bzac* = 1-fenil-1,3-butanodiona), apesar de o primeiro possuir uma

taxa de decaimento radiativo do nível 5D_0 cujo valor é menos da metade do apresentado pelo último ^[15-16].

Apesar de preliminares, os resultados apresentados acima sugerem que os complexos de Eu^{+3} contendo como componentes absorvedores ligantes do tipo *N*-acilbenzamidatos ou *N*-2acilaminopiridinas podem ser bastante promissores como dispositivos moleculares conversores de Luz. Estes resultados motivam a continuidade das tentativas de conseguir cristalizar e isolar os complexos sintetizados em solução e ainda de tentar substituir as moléculas de água por ligantes heterobiaris, como a 2,2'-bipiridina. Esta substituição, conforme previsto no capítulo 3, pode levar à formação de compostos ainda mais luminescentes, que poderão ser potencialmente aplicados como DMCLs.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] N. Sabbatine, M. Guardigli and J. M. Lenh, *Coord. Chem. Rev.*, **123** (1993) 201.
- [2] N.J. W. Cooper, *Spectroscopic Techniques For Organic Chemistry*, Wiley, New York, (1980).
- [3] N.R. M. Silverstein, G. C. Bassler and T. C. Morrill, *Spectrometric Identification Of Organic Compounds*, Wiley, New York, (1979).
- [4] N.S.J. Weisman, *J. Chem. Phys.*, **10** (1942) 214.
- [5] N.G. A. Crosby, *Molecular Crystals*, (1966) 37.
- [6] N.G. F. Buoro-Core, H. Li and B. Marciniak, *Coord. Chem. Rev.*, **99**, (1990) 55.
- [7] N.O. L. Malta, F. R. Gonçalves e Silva and R. Longo, *Chem. Phys. Lett.*, **307** (1999) 518.
- [8] N.M. Latva *et al*, *Journal Of Luminescence*, **75** (1997) 149.
- [9] N.O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R. Gonçalves e Silva, S. Alves Jr., F.S. Farias Jr. And A.V.M. de Andrade, *J. Lumin.*, **75** (1997) 255.
- [10] N.A.V.M. de Andrade, R.L. Longo, A.M. Simas and G.F. de Sá, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92** (1996) 1835.
- [11] N.A.V.M. de Andrade, N.V. da Costa Jr., A.M. Simas and G.F. de Sá, *J. Alloys Compd.*, **225** (1997) 55.
- [12] N.G. F. De Sá *et al* , *Coord Chem Rev.*,**196** (2000) 165.
- [13] N.R. Reisfeld, C. K. Jørgensen, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* , North-Holland, Amsterdam, 1987.
- [14] N.S. T. Frey , and W. DeW. Horrocks Jr, *Inorg. Chim Acta* **229** (1995) 283.
- [15] N.H.J. Batista, A.V.M. de Andrade, R.L. Longo, A.M. Simas, G.F. de Sá, N.K. Ito, and L.C. Thompson, *Inorg. Chem.*, **37** (1998) 3542.
- [16] N.S. Alves Jr, Tese de Doutorado, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Brazil, 1998.
- [17] N.G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, **38** (1963) 2171.

[18] NO.L. Malta, *J. Lumin.*, **71** (1997) 229.

[19] NW.M. Faustino, G. B. Rocha, F. R. Gonçalves e Silva, O. L. Malta, G. F. De Sá, A. M. Simas, *Theochem* **527** (2000) 245.

CAPÍTULO 6

6 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.

6.1 - CONCLUSÕES.

Neste trabalho foram projetados compostos de coordenação com íons lantanídeos com a finalidade de se obter eficientes dispositivos moleculares conversores de luz. Os complexos projetados tiveram, como ligantes, derivados aniônicos de *N*-acil-benzamidas e *N*-acil-2-aminopiridinas. No *design* destes compostos, empregou-se o método SMLC-II-AM1 para determinação de suas geometrias e o método INDO/S-CI para o cálculo das estruturas eletrônicas de seus componentes absorvedores. Empregou-se a teoria de Judd-Ofelt para determinação das taxas de decaimentos radiativos do íon central nos complexos projetados, bem como métodos baseados na Regra de Ouro de Fermi para a determinação das taxas de transferência de energia intramolecular, nestes complexos. Estas taxas foram utilizadas na determinação dos rendimentos quânticos teóricos.

Durante o presente trabalho, foi deduzida uma expressão analítica para o cálculo das distâncias entre os níveis doadores e receptores no processo de transferência de energia em compostos de coordenação com íons lantanídeos, as quais entram nas equações de taxas deste processo. Foi sugerida, também, uma metodologia para o cálculo destas distâncias (aplicando a expressão deduzida) empregando métodos de orbitais moleculares, sendo adotado para este fim, neste trabalho, o INDO/S-CI.

Os complexos de fórmula geral $\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ apresentaram rendimentos quânticos teóricos bastante satisfatórios para complexos aquosos, principalmente, os constituídos de *N*-acilbenzamidatos ou *N*-2acilaminopiridinatos trifluoroacetilados e benzoilados. A substituição das moléculas de água por 2,2'-bipiridinas elevou consideravelmente os rendimentos quânticos teóricos dos complexos com os *N*-acil-benzamidatos e *N*-acil-2-aminopiridinatos. Dentre estes complexos bipiridínicos, os mais eficientes também foram os trifluoroacetilados e benzoilados. Estes complexos apresentaram rendimentos quânticos da mesma ordem ou superiores aos previstos para os compostos altamente luminescentes $\text{Eu}(\text{btfa})\text{bipy}$ e $\text{Eu}(\text{btfa})\text{phen}$. Os rendimentos previstos para estes dois complexos, empregando a mesma metodologia aplicada nos compostos projetados no presente trabalho, estão em boa concordância com os rendimentos observados

experimentalmente. Este resultado serviu para reforçar a nossa credibilidade na metodologia adotada no *design* de nossos complexos.

Foram sintetizados, neste trabalho, os precursores *N*-acetilbenzamida (nabz), *N*-dodecanoilbenzamida (nlbz), *N*-2acetilaminopiridina (na2apa), *N*-2trifluoroacetilaminopiridina (ntf2apa), *N*-2benzoilaminopiridina (nb2apa), e *N*-2dodecanoilaminopiridina (nl2apa). As microanálises, os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , os espectros de absorção na região do infravermelho e os espectros de massa estão em perfeita concordância com as fórmulas estruturais previstas para estes compostos. Com estes precursores, foram sintetizados complexos de Eu^{+3} , Gd^{+3} e Tb^{+3} , os quais não foram ainda isolados. A formação destes complexos foi comprovada via espectros de emissão. Por meio destes espectros, pode-se concluir que houve, em cada uma das sínteses, a formação de uma única espécie, sendo a mesma de baixa simetria (C_1 ou C_s).

Via espectroscopia eletrônica de absorção e emissão, foram determinadas experimentalmente as posições energéticas dos primeiros níveis singletos e tripletos dos compostos nabz, nlbz, na2apa, ntf2apa, nb2apa e nl2apa e de seus respectivos complexos de Gd^{+3} . Os valores obtidos apresentaram-se em boa concordância com os estimados teoricamente, empregando o método INDO/S-CI. A espectroscopia de emissão também foi empregada para determinação das posições energéticas dos níveis eletrônicos dos íons Eu^{+3} e Tb^{+3} nos complexos sintetizados, em solução. Estes níveis se encontraram muito pouco deslocados em relação aos dos íons livres.

Os complexos de Eu^{+3} sintetizados apresentaram tempos de vida dos níveis $^5\text{D}_0$ bastante diferenciados. O maior tempo de vida foi observado para o complexo com *N*-benzoil-2-aminopiridinato enquanto os dois menores, que foram de duas ordens de grandeza menores que os demais, foram observados nos complexos contendo os grupos dodecanoílas. A partir desta observação, concluímos que os modos de estiramento de CH das cadeias laterais às carbonilas dos ligantes nos complexos de Eu^{+3} , sintetizados neste trabalho, funcionam como eficientes canais de supressão da luminescência do nível emissor, $^5\text{D}_0$.

Com as energias medidas para os primeiros níveis singletos e tripletos dos complexos de Gd^{+3} , pôde-se construir diagramas de níveis de energia referentes aos processos

de conversão de Luz para os complexos de Eu^{+3} e Tb^{+3} em solução. Por meio destes diagramas, pode-se concluir que o processo predominante de transferência de energia nos complexos de Eu^{+3} é via o mecanismo de troca, partindo dos níveis tripletos de mais baixa energia dos ligantes para os níveis $^5\text{D}_1$ do íon central. No caso dos complexos de Tb^{+3} , pôde-se concluir que o processo de transferência de energia deve ocorrer via o mecanismo multipolar, partindo dos níveis tripletos de mais baixa energia dos ligantes para os níveis $^5\text{D}_4$ do íon emissor e via os mecanismos multipolar e troca partindo dos singletos para diversos níveis deste íon.

Foram estimados os rendimentos quânticos dos complexos de Eu^{+3} com os ligantes *N*-acetilbenzamidato, *N*-2acetilaminopiridinato, *N*-2trifluoroacetilaminopiridinato e *N*-2benzoilaminopiridinato, em solução, usando as energias e as taxas de decaimentos dos níveis excitados obtidos experimentalmente. Os rendimentos estimados foram bastante satisfatórios para complexos de Eu^{+3} em solução, principalmente o do composto com o ligante *N*-2benzoilaminopiridinato que foi de 15%.

Diante todos os resultados teóricos e experimentais observados no presente trabalho, pudemos, finalmente, concluir que os compostos de coordenação projetados com ligantes do tipo *N*-acilbenzamidatos e *N*-2acilaminopiridinatos (principalmente os contendo grupos trifluoroacetil ou benzoil) provavelmente constituirão uma classe de compostos altamente luminescentes, os quais poderão ser bastante promissores como conversores moleculares de luz.

6.2 - PERSPECTIVAS.

Visando a continuidade deste trabalho, no sentido de obter compostos de coordenação com íons lantanídeos altamente luminescentes que possam ser potencialmente aplicados como dispositivos moleculares conversores de luz, sugerimos as seguintes propostas para trabalhos futuros:

- ✓ Continuar as tentativas de cristalização dos compostos de coordenação sintetizados e tentar realizar as sínteses em solventes ainda não explorados, como acetonitrila e nitrometano, visando o isolamento e a caracterização inequívoca dos mesmos.
- ✓ Buscar explorar o tautomerismo amido-iminol das *N*-acilbenzamidás e *N*-2acilaminopiridinas, no sentido de deslocar o equilíbrio para os isômeros iminólicos, com a finalidade de favorecer a formação dos complexos.
- ✓ Tentar isolar os complexos sintetizados via separação do solvente por liofilização.
- ✓ Efetuar medidas de rendimento quântico absoluto dos complexos em solução, por meio de uma esfera integradora e comparar os resultados com os valores estimados teoricamente neste trabalho. Se forem conseguidos os isolamentos dos complexos sintetizados neste trabalho, propomos efetuar estas medidas também no estado sólido.
- ✓ Sintetizar os complexos bipyridínicos projetados no presente trabalho, que devem ser mais eficientes como Conversores de Luz do que os já sintetizados.
- ✓ Durante a realização deste trabalho, foram efetuados cálculos de otimização de geometrias (com método SMLC-II-AM1) e de estrutura eletrônica (com o método INDO/S-CI) em complexos de fórmula geral $\text{Eu}(\text{L})_3(\text{DBSO})_2$ onde L corresponde aos ligantes *N*-acilbenzamidatos e *N*-2acilaminopiridinatos, e DBSO corresponde ao ligante dibenzilsulfóxido. Pretendemos continuar os estudos realizados com estes complexos, determinando as taxas de transferência de energia e os rendimentos quânticos teóricos para os mesmos, empregando as metodologias usadas no presente trabalho. Pretendemos, também, efetuar as sínteses destes complexos.

- ✓ Substituir o íon Eu^{+3} por Tb^{+3} (e posteriormente por outros íons lantanídeos) nos complexos projetados e calcular as taxas de transferência de energia e os rendimentos quânticos dos níveis emissores nos mesmos.

- ✓ Finalmente, baseando-se nas observações teóricas e experimentais deste trabalho, projetar novos ligantes como precursores de compostos de coordenação que possam apresentar elevados rendimentos quânticos de luminescência e, ademais, possam apresentar outras propriedades de interesse como alta solubilidade em água para aplicações em fluoroimunoensaios ou em solventes orgânicos para preparação de filmes finos, entre outras.