

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

Naiara Pereira Botezine

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES
FOTOLUMINESCENTES DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO CONTENDO
LIGANTES FOSFÔNICOS E METAIS DA SÉRIE DOS LANTANÍDEOS**

Juiz de Fora

2016

Naiara Pereira Botezine

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES
FOTOLUMINESCENTES DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO CONTENDO
LIGANTES FOSFÔNICOS E METAIS DA SÉRIE DOS LANTANÍDEOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Dra. Flávia Cavaliéri Machado

Juiz de Fora

2016

Dedico este trabalho a Maria Aparecida, Ana Carolina e Larissa.

AGRADECIMENTOS

Imensamente agradeço a Deus. Não tenho qualquer dúvida sobre a presença Dele na minha vida em cada momento de alegria e realização, mas também em momentos de dúvidas e falta de discernimento.

Agradeço a Flávia pela orientação e por, desde sempre, estar disponível pra sanar qualquer dúvida e passar seus conhecimentos sempre com muita paciência. Incluo neste agradecimento os professores Charlane, Gustavo Andrade e Luiz Fernando. Quando um professor se dispõe a abrir seu laboratório ou sua sala para um aluno, senta-se ao lado dele, compartilha conhecimento, o entende e mostra a ele vertentes a seguir, mais do que exercer sua função, ou profissão, ele está contribuindo para a formação de um ser humano de bem e passando para ele os verdadeiros e melhores valores que a vida tem, ensinando-o a enfrentar as dificuldades sem temer o que pode vir de ruim.

Aos amigos de laboratório. Muito obrigada ao Victor Bernardes por me ensinar a dar os primeiros passos. Agradeço ao Lippy, Charlane e Elgte, vê-los trabalhar me motivou a ser melhor profissionalmente. Muito obrigada ao Anderson e ao Felipe, mais do que parceiros de trabalho tenho em vocês parceiros pra vida, do choro ao riso extremo, nossos momentos no laboratório sempre serão lembrados com muita saudade. Agradeço aos ic's Kamilla, Caio e Kléber, a busca de vocês pelo aprendizado me motiva a querer ensinar, mesmo não sendo essa uma tarefa trivial.

Aos grandes amigos dos laboratórios vizinhos Rafa e Leonã, obrigada pela super boa vontade em todas as vezes que eu fui atrás de vocês, fosse pra aprender, fosse pra emprestar, pra rir ou chorar. Obrigada às queridas, e orgânicas, Isa e Raíssa.

Ao prof. Dr. Sidney Jose Lima Ribeiro (UNESP-Araraquara-SP), pela disponibilização da infra-estrutura para as medidas de luminescência e a sua aluna de doutorado Molíria pelo acompanhamento durante as medidas e cuidado durante minha estadia por lá e também ao pós doutorando Douglas Faza. Ao prof. Dr. Alexandre Cuin pelas medidas de Difração de raios X por policristais. À prof. Dra. Charlane Cimine Correa e ao seu aluno de doutorado Leonã pela medida de Difração de raios x por monocristal. À prof. Dra. Maria Irene (UFMG) pelas análises térmicas. E a todos que, fosse emprestando vidraria, contribuíram para este trabalho.

Obrigada a toda a equipe do departamento que trabalha pra manter o ambiente sempre habitável e de boa convivência, técnicos, secretários, faxineiras. Obrigada a todos os professores da graduação que, tão grandemente, contribuíram para a minha formação.

Não tem palavras que se encaixem na hora dizer o quão sou grata pela minha mãe e minhas irmãs, Ana Carolina e Larissa, sabemos que estamos longe de ser a família perfeita mas, a nossa maneira, cuidamos e amamos umas às outras. Obrigada ao meu tio Paulinho, por ser suporte.

Muito obrigada Pedro! Quando se encontra alguém pra caminhar junto e se tem a certeza de que esse alguém vai te segurar se você cair e te encher de força e coragem se você fraquejar e, que você é capaz de ser tudo isso em troca, a caminhada fica muito mais leve e agradável, mesmo que cheia de obstáculos.

Aos meus grandes amigos Toni, Joana (que já foi pro céu) e Thata, obrigada por suportarem e entenderem a minha ausência e meu estresse nos momentos que esse mestrado tomou completamente a minha vida. Obrigada por me levarem do cansaço mórbido à melhor alegria só pelo simples fato de estarem comigo.

Obrigada à Universidade Federal de Juiz de Fora e aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e FAPEMIG.

“Não existe grandeza onde não há simplicidade, bondade e verdade.”

LEON TOLSTOI

RESUMO

O presente trabalho descreve a síntese e caracterização de cinco compostos envolvendo os ligantes fosfonatos ácido metilendifosfônico (mdp) e o ácido iminodimetilfosfônico (idmp), e os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} . Para todos os compostos foi utilizada a mesma proporção, 3:1, ligante/metálico. Quatro deles estão sob a forma de pó e foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e Raman, análise elementar de CHN e análise térmica (TG).

O composto (4), $[\text{Eu}(\text{idmp})\text{H}_2\text{O}]$, com o ligante ácido iminodimetilfosfônico cristalizou-se e sua estrutura foi determinada através de difração de raios X por monocristal. Sua estrutura pertence ao sistema cristalino trigonal, grupo espacial $R\bar{3}c$, apresentando fórmula molecular mínima $[\text{C}_2\text{H}_9\text{Eu}_{0,33}\text{NO}_7\text{P}_2]$. O sítio de Eu^{3+} apresenta geometria octaédrica e a esfera de coordenação é composta por seis ligantes idmp contendo um átomo de oxigênio do grupo fosfonato protonado e o átomo de nitrogênio duplamente protonado, resultando em uma carga negativa e uma proporção $(1\text{Eu}^{3+}:3\text{idmp}^-)$. Dos quatro compostos, um apenas o (5) foi obtido com o ligante mdp e as análises sugerem que ele possui fórmula mínima $[\text{Eu}_2(\text{mdp})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Os outros três, (1), (2a) e (3), tem como fórmulas mínimas sugeridas pelas análises $[\text{Eu}(\text{idmp})]$, $[\text{Eu}_3(\text{idmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}_2(\text{idmp})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Todos os compostos foram sintetizados utilizando o mesmo íon metálico, porém as análises mostram que suas fórmulas mínimas são diferentes. Sendo assim, possivelmente suas formas de coordenação também o são.

Para o composto (2a), foram também sintetizados seus análogos variando o íon metálico para Tb^{3+} (2b) e Gd^{3+} (2c) e com essas amostras foi feito o estudo da fotoluminescência. Os espectros de excitação e emissão indicaram que para o composto de Eu^{3+} a excitação direta no comprimento de onda referente à absorção do ligante é mais eficiente que a excitação direta no metal, caracterizando a sensibilização do lantanídeo. Já para o composto de Tb^{3+} a excitação direta no comprimento de onda referente ao comprimento de onda de absorção do ligante não foi eficiente.

Também foram obtidos espectros de excitação e emissão para os compostos (3) e (5), porém não houve tempo hábil para a caracterização dos mesmos compostos com o íon metálico Gd^{3+} , sendo assim o estudo da luminescência para estes compostos não pode ser concluído.

Palavras-chave: Lantanídeos. Ligantes Fosfonatos. Propriedades Fotoluminescentes.

ABSTRACT

The present work describes the synthesis and characterization of five compounds involving the ligands phosphonates methylenediphosphonic acid (mdp) and iminodi(methylphosphonic acid) (idmp) and Eu^{3+} , Tb^{3+} and Gd^{3+} ions. For all compounds, the same proportion, 3:1 ligand/metal was used. Four of them are in powder form and were characterized by vibrational spectroscopy in the infrared and Raman spectra, elemental analysis CHN and thermal analysis.

One of the compounds, (4) using iminodimetilfosfônico acid has crystallized and its structure was determined by single crystal X-ray diffraction analysis. The structure belongs to the trigonal crystal system, space group $R\bar{3}c$, with molecular formula $[\text{C}_2\text{H}_9\text{Eu}_{0.33}\text{NO}_7\text{P}_2]$. The Eu^{3+} site presents octahedral geometry and the coordination sphere involves six idmp ligands containing a protonated oxygen atom from the phosphonate group and a doubly protonated nitrogen atom, resulting in a negative charge and a proportion ($1\text{Eu}^{3+}: 3\text{idmp}^-$). The (5) was obtained using the mdp ligand and the analyses suggest the molecular formula $[\text{Eu}_2(\text{mdp})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Compounds (1), (2a) and (3) showed minimal formulas $[\text{Eu}(\text{idmp})]$, $[\text{Eu}_3(\text{idmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[\text{Eu}_2(\text{idmp})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, respectively, suggested by analysis. All compounds were synthesized using the same metal ion. However, all analyses indicate different minimal formulas and possibly different coordination modes as well.

(2a) analogs, varying the metal ion were synthesized using Tb^{3+} (2b) and Gd^{3+} (2c). The luminescence study of these samples was performed. Excitation and emission spectra have showed that for the Eu^{3+} compound, excitation at the ligand wavelength is more effective than direct excitation at the metal ion, indicating the lanthanide sensitization. For the Tb^{3+} compound direct excitation at the ligand wavelength was not efficient. Excitation and emission spectra were obtained for compounds (3) and (5). However, there was no time for the characterization of these compounds with the Gd^{3+} ion, so the study of luminescence for these compounds cannot be completed.

Keywords: Lanthanides. Phosphonate Ligands. Photoluminescent Properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 Tabela periódica destacando os TR e os lantanídeos.	16
Figura 2 (a) Principais aplicações das TR e seus percentuais de utilização em (b) volume e (c) valor.	19
Figura 3 Diagrama de Jablonski evidenciando os diversos mecanismos de emissão de radiação.	22
Figura 4 Diagrama parcial dos níveis energéticos dos lantanídeos. Em destaque os principais níveis emissores (vermelho) e estados fundamentais (azul).	24
Figura 5 Representação esquemática do Efeito Antena.	27
Figura 6 Diagrama de Jablonski evidenciando a fotoluminescência em complexos de lantanídeos.	28
Figura 7 Ligantes fosfonatos: a) ácido metilendifosfônico, mdp; b) ácido iminodi(metilfosfônico), idmp.	32
Figura 8 Curva TG para o composto (1).	37
Figura 9 Espectros na região do infravermelho para o sal do ligante e o composto (1).	38
Figura 10 Espectros Raman para o sal do ligante e o composto (1).	39
Figura 11 Curva TG para o composto (2a).	41
Figura 12 Espectros na região do infravermelho para o sal do ligante e os compostos (2a), (2b) e (2c).	42
Figura 13 Espectros Raman para o sal do ligante e os compostos (2a), (2b) e (2c).	43
Figura 14 Curva TG para o composto (3).	45
Figura 15 Espectros na região do infravermelho para o sal do ligante e o composto (3).	46
Figura 16 Espectros Raman para o sal do ligante e o composto (3).	47
Figura 17 Espectros de absorção na região do infravermelho para o sal do ligante idmp e o composto (4).	48
Figura 18 Fragmento da unidade dinuclear de repetição do polímero.	50
Figura 19 (a) Fragmento da unidade dinuclear de repetição do polímero mostrando os átomos de hidrogênio; (b) Poliedro mostrando a geometria octaédrica do centro metálico de Eu^{3+}	51
Figura 20 Arranjo polimérico unidimensional do composto (4).	52
Figura 21 Arranjo tridimensional para o composto (4).	53
Figura 22 Representação simplificada da estrutura cristalina do composto (4).	55
Figura 23 Curva TG para o composto (5) em atmosfera de ar sintético.	57
Figura 24 Curva TG para o composto (5) em atmosfera de N_2	58

Figura 25 Espectros Raman para o sal do ligante e o composto (5).....	59
Figura 26 Fotoluminescência dos compostos (2a) e (2b) sob excitação	61
Figura 27 Espectro de excitação do composto (2a).....	62
Figura 28 Espectro de emissão do composto (2a).....	63
Figura 29 Espectro de excitação do composto (2b).....	64
Figura 30 Espectro de emissão do composto (2b).....	65
Figura 31 Espectro de excitação do composto (2c).....	66
Figura 32 Espectro de emissão do composto (2c).....	67
Figura 33 Espectro de emissão do composto (2c) corrigido por deconvolução.....	68
Figura 34 Curva do tempo de vida de decaimento radiativo do composto (2a).....	69
Figura 35 Curva do tempo de vida de decaimento radiativo do composto (2b).....	69
Figura 36 Diagrama de cromaticidade dos compostos (2a) e (2b).....	71
Figura 37 Espectro de excitação do composto (3).....	72
Figura 38 Espectro de emissão do composto (3).....	73
Figura 39 Espectro de excitação do composto (5).....	74
Figura 40 Espectro de emissão do composto (5).....	75
Figura 41 Curva do tempo de vida de decaimento radiativo do composto (3).....	76
Figura 42 Curva do tempo de vida de decaimento radiativo do composto (5).....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Características das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ para o íon Eu^{3+}	25
Tabela 2 Análise elementar para o composto (1).	36
Tabela 3 Análise elementar para o composto (2a).	40
Tabela 4 Análise elementar para o composto (3).	44
Tabela 5 Dados estruturais e parâmetros estatísticos de refinamento para o composto (4).	49
Tabela 6 Distâncias / Å, ângulos / ° de ligação e ligações de hidrogênio Å/ ° selecionados para o composto (4).	54
Tabela 7 Análise elementar para o composto (5).	56
Tabela 8 Coordenadas de cromaticidade dos compostos (2a) e (2b).	72

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

\angle	Ângulo
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
Ácido idmp	Ácido iminodimetilfosfônico
Ácido mdp	Ácido metilenodifosfônico
ass	Assimétrico
CHN	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
CIE	Commission Internationale de l'Eclairage
d	Distância
dmsO	Dimetilsulfóxido
IV	Infravermelho
K	Kelvin
L	Litro
Ln	Lantanídeo
mg	Miligramas
min	Minutos
mL	Mililitros
MM	Massa molar
mmol	Milimol
R	Coefficiente de correlação
s	Segundos
sim	Simétrico
TG	Análise termogravimétrica
TR	Terras Raras
u.a.	Unidades Arbitrárias
wR	Coefficiente de correlação ponderado
δ	Deformação no plano
λ_{emi}	Comprimento de onda de emissão
λ_{exc}	Comprimento de onda de excitação
v	Modo de estiramento
τ	Tempo de vida

SUMÁRIO

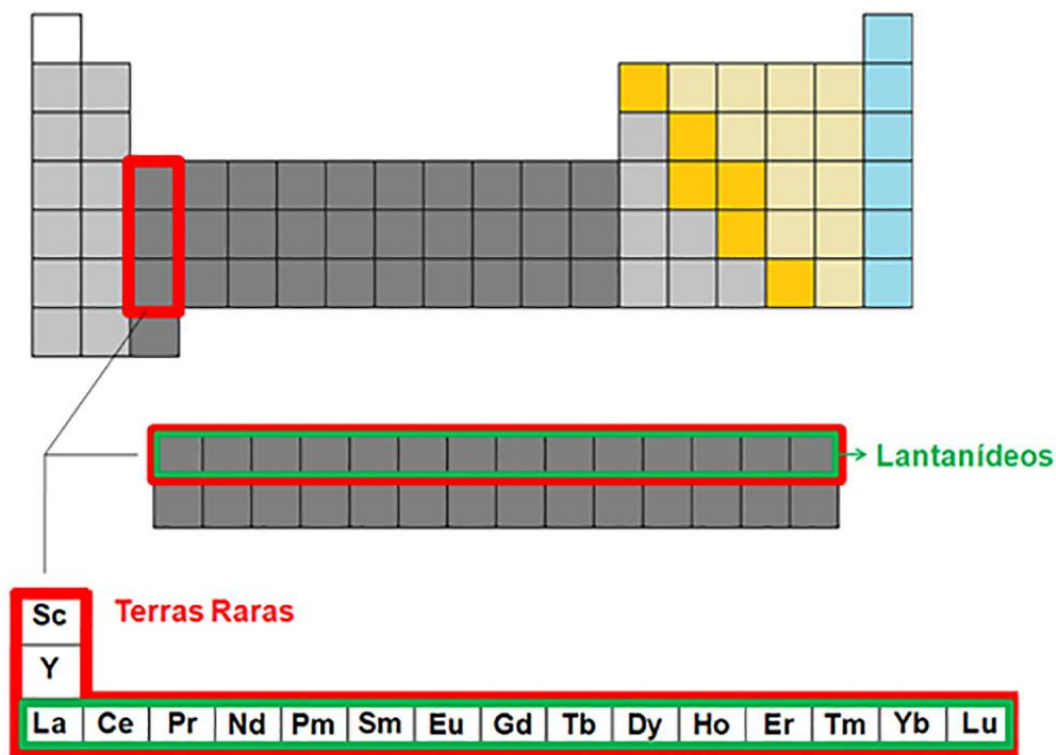
1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OS TERRAS RARAS (TR) / LANTANÍDEOS	15
1.2	LUMINESCÊNCIA	20
1.3	O EFEITO ANTENA	26
1.4	TEMPO DE VIDA DE DECAIMENTO.....	28
1.5	FOSFONATOS	29
2	OBJETIVOS	31
3	PARTE EXPERIMENTAL	32
3.1	MATERIAIS E REAGENTES.....	32
3.2	METODOLOGIA.....	32
3.3.1	Sínteses dos compostos	33
3.3.2	Métodos de caracterização estrutural	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS COM O LIGANTE ÁCIDO IDMP.....	36
4.1.1	Caracterização do composto (1)	36
4.1.2	Caracterização dos compostos (2a), (2b) e (2c)	40
4.1.3	Caracterização do composto (3)	43
4.1.4	Caracterização do composto (4)	47
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS COM O LIGANTE ÁCIDO MDP	55
4.2.1	Caracterização do composto (5) - [Eu₂(mdp)₃(H₂O)₃].5H₂O	55
4.3	ESTUDO DA FOTOLUMINESCÊNCIA	60
4.3.1	Estudo da fotoluminescência dos compostos (2a) e (2b)	60
4.3.2	Tempo de vida das emissões para os compostos (2a) e (2b)	68
4.3.3	Diagrama de cromaticidade para os compostos (2a) e (2b)	70
4.3.4	Estudo da fotoluminescência do composto EuIDMP-45 (3)	72
4.3.5	Estudo da fotoluminescência do composto (5)	74
4.3.6	Tempo de vida das emissões para os compostos (3) e (5)	75
5	CONCLUSÃO	78
	REFERÊNCIAS	80

1 INTRODUÇÃO

1.1 OS TERRAS RARAS (TR) / LANTANÍDEOS

O grupo de elementos conhecido como “terras raras” inclui os metais lantanídeos (elementos com número atômico entre $Z=57$, o lantânio, e $Z=71$, o lutécio), além de escândio ($Z=21$) e ítrio ($Z=39$) (Figura 1) (CONNELLY, 2005). O termo “terras” deve-se ao fato de que, ao longo dos séculos XVIII e XIX, tais elementos foram isolados a partir de seus minerais, na forma de óxidos, já que a palavra “terra” era, à época, uma designação geral para óxidos metálicos (assim como em “terras alcalinas” ou “metais alcalino-terrosos”). Já o termo “raras” decorre do fato de que tais elementos foram inicialmente encontrados apenas em alguns minerais de regiões próximas a Ytterby, na Suécia, sendo que sua separação era consideravelmente complexa (GSCHNEIDNER JR; CAPELLEN, 1987; ABRÃO, 1994; ZONGSEN; MINBO, 1995; CARO, 1998; SASTRI *et al.*, 2003; CONNELLY, 2005; WERTS, 2005; COTTON, 2006). Assim, a expressão “terras raras” emite uma ideia errônea acerca desse grupo, já que designa elementos de natureza metálica (e não propriamente seus óxidos ou terras), cuja abundância na crosta terrestre é, ao contrário do que se pode pensar, consideravelmente alta.

Figura 1 Tabela periódica destacando os TR e os lantanídeos.



Fonte: ADAPTADO DE (DE SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

A grande semelhança no comportamento químico das TR é associada à constância do estado trivalente, embora pequenas diferenças possam decorrer da progressiva diminuição do raio iônico com o aumento do número atômico. As distribuições eletrônicas dos lantanídeos neutros no estado fundamental tem a forma (em ordem energética) $[Xe] 4f^n 6s^2 5d^x$ com n entre 0 e 14 e $x = 1$ para La, Ce, Gd e Lu e $x = 0$ para os demais,... Ao se escreverem as distribuições eletrônicas em ordem crescente de número quântico principal, constata-se que as mesmas tomam uma forma do tipo: $[Kr] 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6 5d^x 6s^2$, sendo que o elétron mais energético da distribuição não se encontra na camada mais externa do átomo. Esse é o motivo pelo qual os lantanídeos (assim como os actinídeos) são também conhecidos como elementos de transição interna (note-se, contudo, que a IUPAC recomenda o uso do termo “elemento de transição” apenas aos metais que possuam subnível d parcialmente preenchido) (WILKINSON; MCNAUGHT, 1997; CONNELLY, 2005).

Além disso, nota-se claramente o motivo da predominância do estado trivalente nos casos de La, Ce, Gd e Lu, com a perda de três elétrons da configuração $[Xe] 4f^n 5d^1 6s^2$. Nos demais casos, a formação dos cátions TR^{3+} se dá pela perda dos dois elétrons $6s$ e de um elétron $4f$, dando origem a um cátion com configuração $[Xe] 4f^{n-1}$. A preferência pela perda de um elétron $4f$ ao invés de um dos elétrons $5s$ ou $5p$ mais externos é consequência de uma

maior penetrabilidade dos elétrons *s* e *p* em relação aos dos elétrons *f* (que não apresentam, em sua distribuição radial de probabilidade, máximos locais nas proximidades do núcleo). Assim, embora os elétrons *4f* sejam de natureza interna, sua baixa penetrabilidade os torna mais disponíveis que os elétrons *5s* e *5p* para contribuírem para a terceira energia de ionização dos átomos TR. Além disso, os elétrons em orbitais *5s* e *5p* são mais suscetíveis a efeitos de contração relativística do que os elétrons *4f*, o que torna ainda menos provável a remoção de um elétron da configuração fechada [Xe] para a formação do cátion TR³⁺ (BÜNZLI; CHOPPIN, 1989; CARO, 1998).

As distribuições eletrônicas e as funções de distribuição radial também permitem a explicação da diminuição progressiva dos raios atômicos / iônicos com o aumento do número atômico, no fenômeno conhecido como contração lantanídica. Como o aumento do número atômico leva ao preenchimento dos orbitais *4f*, que possuem natureza interna e menor capacidade de blindagem do que elétrons em orbitais *s*, *p* ou *d*, o aumento da repulsão intereletrônica é, nesses casos, largamente superado pelo aumento da carga nuclear. Dessa forma, a carga nuclear efetiva sobre os elétrons mais externos que os elétrons *4f* é consideravelmente elevada, resultando em uma atração mais intensa sobre os elétrons *5s*, *5p* (e *6s*, no caso dos átomos neutros) e na diminuição dos raios atômicos e iônicos.

Ainda com relação ao seu tamanho, por possuírem raios iônicos entre 85 e 135 pm, as TR (com exceção do escândio) acomodam facilmente um grande número de ligantes, sendo que números de coordenação maiores que 6 (geralmente 8-9, chegando a 12 em alguns casos) são “comumente observados”. Devido à contração lantanídica, há uma tendência de diminuição dos números de coordenação ao longo da série, sendo que o ítrio normalmente se posiciona entre o disprósio e o hólmio. Por formarem cátions com alta razão carga/raio, as TR mostram uma preferência por ligantes duros segundo a classificação de Pearson, o que explica a sua ocorrência natural quase que unicamente na forma de óxidos / oxossais ou fluoretos (ABRÃO, 1994; KOGEL, 2006).

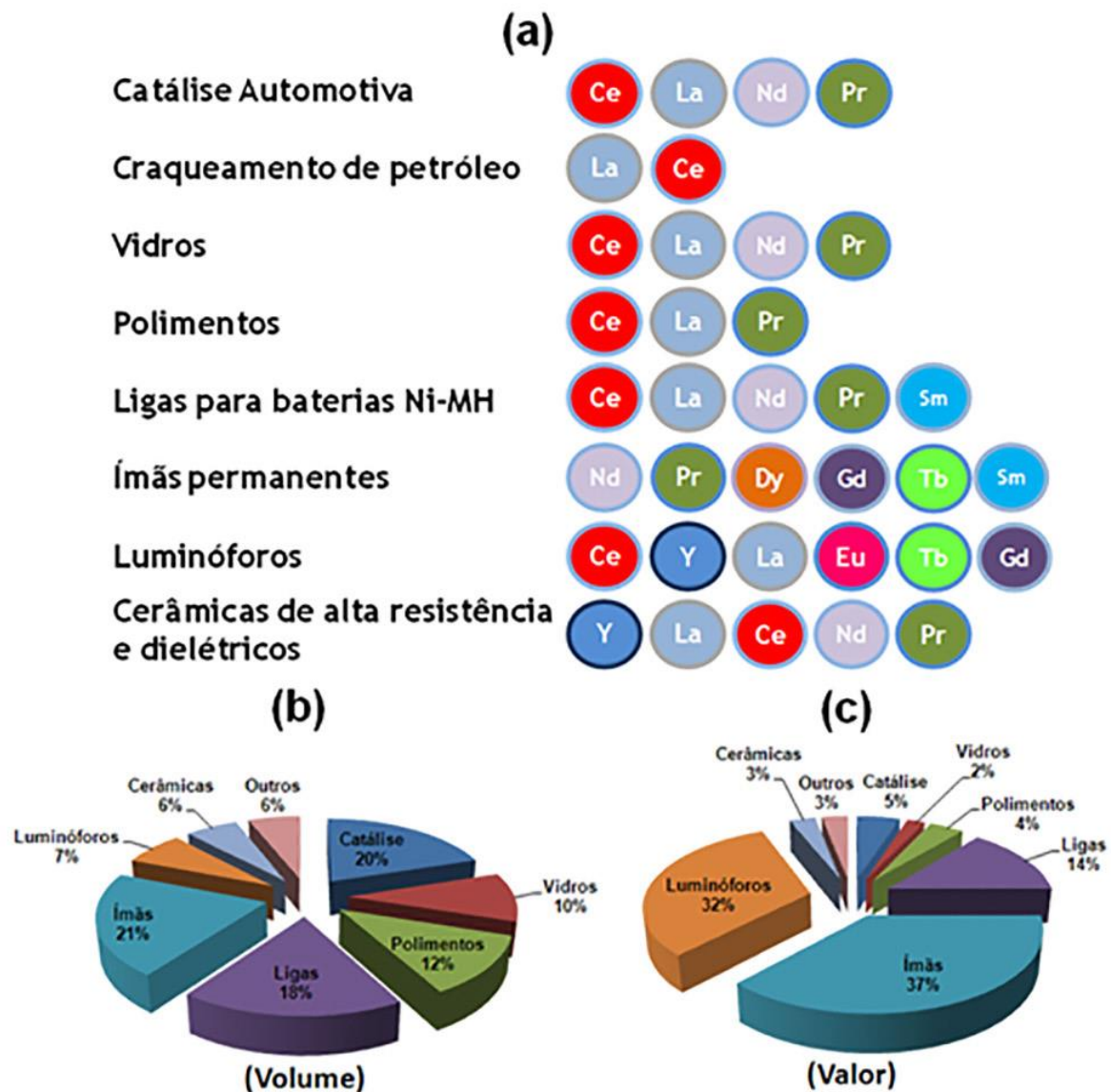
Outra propriedade marcante relacionada aos lantanídeos é o caráter não direcional dos orbitais *4f* com relação às geometrias de coordenação adotadas. Ao contrário dos metais do bloco *d*, as geometrias de coordenação assumidas pelos lantanídeos são determinadas por fatores estéricos, de modo a se minimizarem as repulsões entre os ligantes. Tal fato é consequência da baixa participação das orbitais *4f* no estabelecimento das ligações químicas envolvidas. Por sua natureza interna, encontrando-se “enterrados” na camada fechada de configuração [Xe], as orbitais *4f* são pouco disponíveis para a formação de ligações com sobreposição interorbital efetivo, resultando, assim, em uma baixa influência sobre geometria

de coordenação. Outra consequência dessa baixa participação é o estabelecimento de ligações de caráter predominantemente iônico por parte das TR, com uma alta labilidade em seus compostos de coordenação.

Além disso, mais uma consequência advinda da localização interna das orbitais $4f$ é, sob uma perspectiva contrária, um efeito de proteção por parte das subcamadas $5s$ e $5p$ em relação ao ambiente externo, tornando os elétrons $4f$ pouco afetados por efeitos do campo ligante. Assim, os efeitos do ambiente químico sobre as propriedades eletrônicas dos lantanídeos são muito menos significativos quando comparados aos efeitos sobre os orbitais d dos elementos de transição. Isso resulta em linhas estreitas de absorção e de emissão oriundas das transições $f-f$, com uma dependência muito pequena em relação aos ligantes.

As amplas aplicações das TR consistem, de uma maneira geral, na exploração das propriedades magnéticas, ópticas ou redox inerentes a tais elementos. A Figura 2 ilustra as aplicações mais frequentes das TR, bem como a porcentagem que cada tipo de utilização consome do total desses elementos. Entre as aplicações mais comuns, a catálise envolve praticamente 1/5 do volume total consumido de TR, principalmente no craqueamento do petróleo e na composição de redutores das emissões poluentes por motores automotivos (DE SOUSA FILHO *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2011). Embora contribua com uma grande fração do consumo de TR, a catálise corresponde, contudo, a apenas 5% do valor agregado a esses elementos, já que nesses processos utilizam-se principalmente La e Ce (mais abundantes e baratos).

Figura 2 (a) Principais aplicações das TR e seus percentuais de utilização em (b) volume e (c) valor.



Fonte: ADAPTADO DE (DE SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

Já a produção de magnetos também responde por aproximadamente 1/5 do consumo total de TR, sendo, por outro lado, a atividade que mais agrega valor às TR (37% do consumo total em termos de valor). Os magnetos de TR, sobretudo os ímãs permanentes Sm-Co e Nd-Fe-B (que podem conter diferentes quantidades de Dy, Tb e Pr), são, por exemplo, aplicados em discos rígidos, dínamos, autofalantes e turbinas para a geração de energia eólica.

Como mostra a Figura 2, a fabricação de materiais luminescentes (luminóforos) envolve o consumo de apenas 7% do volume total de TR. Por outro lado, os produtos gerados por essa atividade correspondem a aproximadamente 1/3 do valor agregado às TR, já que,

para essas aplicações, são necessários elementos de menor abundância e com elevado grau de pureza (no mínimo 99,9%). Os luminóforos a base de TR são aplicáveis em lâmpadas fluorescentes convencionais e compactas (CFL), visualização (tubos de raios catódicos, CRT, e *displays* de plasma, PDP), lasers, LEDs (*light-emitting diodes*) e OLEDs (*organic light-emitting diodes*), marcadores ópticos luminescentes, entre outros. As ligas metálicas, terceira classe de materiais que mais associa valor às TR, são amplamente utilizadas em baterias recarregáveis (níquel-hidreto metálico), aplicadas, por exemplo, no desenvolvimento de veículos híbridos. Entre as outras aplicações das TR, destacam-se a fabricação de vidros especiais (controle da coloração e da absorção de determinados comprimentos de onda) e o polimento de vidros, a produção de cerâmicas de alta resistência, entre outros (GSCHNEIDNER JR; CAPELLEN, 1987; BÜNZLI; CHOPPIN, 1989; ZONGSEN; MINBO, 1995; CARO, 1998; SASTRI *et al.*, 2003).

1.2 LUMINESCÊNCIA

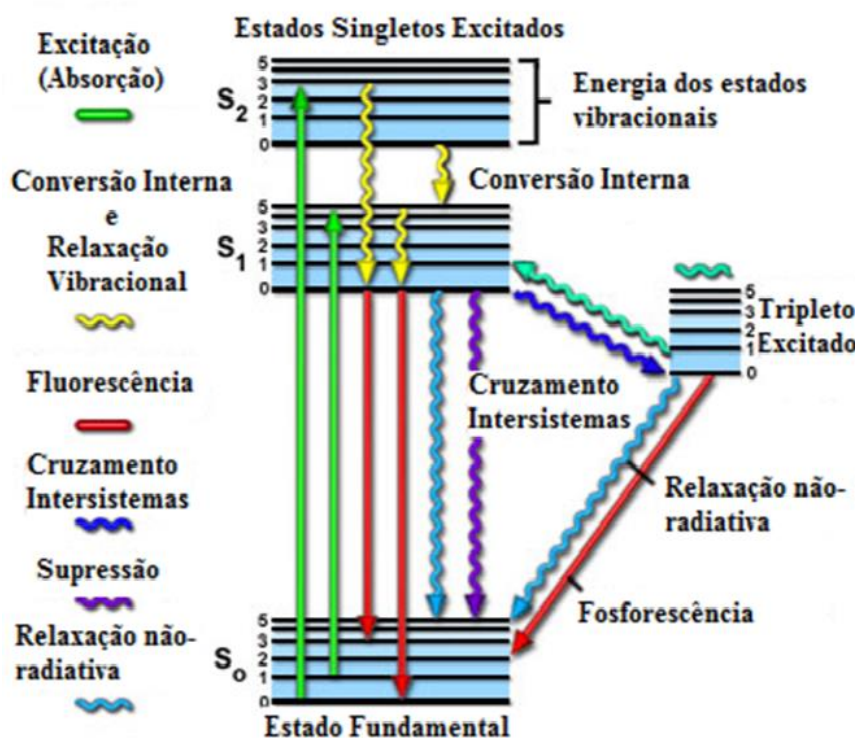
Nem todos os íons lantanídeos possuem níveis de energia eletrônicos que possam induzir aos processos de excitação e emissão na região do ultravioleta, visível e infravermelho. Exemplos desses íons são os de configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^0(\text{La}^{3+})$ e $[\text{Xe}]4f^{14}(\text{Lu}^{3+})$. Por outro lado, os íons compreendidos entre o Ce^{3+} e Yb^{3+} exibem uma variedade de propriedades luminescentes que vão desde a região do ultravioleta/visível (UV-Vis) ao infravermelho (IV) próximo.

Pela definição da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) luminescência é “*a emissão espontânea de radiação por uma espécie que se encontra em um estado vibracionalmente ou eletronicamente excitado, em desequilíbrio térmico com seu ambiente*”. Dependendo da fonte de excitação da matéria, surgem diversas nomenclaturas para o processo de luminescência: Fotoluminescência, Eletroluminescência, Quimiluminescência, Sonoluminescência e Triboluminescência.

Uma vez que a espécie química seja excitada para um estado eletrônico de maior energia, podem existir diversos mecanismos de desativação, até que esta espécie química retorne novamente ao estado eletrônico de menor energia, denominado estado eletrônico fundamental. Tais mecanismos podem ser visualizados em um diagrama conhecido como Diagrama de Jablonski (ELUMALAI *et al.*, 2002; JABLONSKI, 1993), Figura 3, que permite a obtenção de algumas informações importantes para diversos tipos de moléculas luminescentes. A absorção de energia promove uma molécula de um estado eletrônico

fundamental (S_0), para um nível excitado rotacionalmente e vibracional de um estado eletrônico excitado (S_1). Geralmente o primeiro passo após essa absorção é a relaxação vibracional ao nível mais baixo de S_1 . Nessa transição não radiativa, a energia vibracional é transferida para outras moléculas (solvente ou a matriz, por exemplo), através de colisões (VILLATA *et al.*, 1998; HARRIS, 2001). O efeito final é converter parte da energia do fóton absorvido em calor, que é então disseminado por todo o meio. No nível S_1 podem acontecer vários processos. A molécula pode sofrer relaxação para um nível vibracional S_0 altamente excitado, isto é chamado de Conversão Interna (CI). No estado excitado, a molécula pode relaxar voltando ao estado vibracional fundamental e transferir sua energia para as moléculas vizinhas através de colisões. De forma alternativa, a molécula pode passar de um estado singleto excitado S_1 para um nível vibracional excitado T_1 . Este fenômeno é conhecido como Cruzamento Intersistemas (CIS). A partir desse estado, a molécula pode sofrer um novo cruzamento intersistemas culminando no estado S_0 , seguido pela relaxação sem radiação. A transição radiativa $S_1 \rightarrow S_0$ é chamada fluorescência, e a transição $T_1 \rightarrow S_0$ é chamada de fosforescência. Tanto as transições correspondentes à fluorescência como da fosforescência podem terminar em qualquer um dos níveis vibracionais de S_0 e não apenas no estado fundamental. Podemos observar que a energia correspondente ao processo de fosforescência é menor do que a energia do processo correspondente de fluorescência, dessa forma a fosforescência é detectada em comprimentos de onda maiores do que a fluorescência.

Figura 3 Diagrama de Jablonski evidenciando os diversos mecanismos de emissão de radiação.



Fonte: ADAPTADO DE (ELUMALAI *et al.*, 2002; JABLONSKI, 1993).

Nos processos de desativação, uma molécula pode voltar ao seu estado fundamental por uma combinação de várias etapas. Conforme mostrado nas setas verticais na Figura 3, duas destas etapas envolvem a emissão de um fóton de radiação, já nas outras etapas de desativação (indicadas pelas flechas sinuosas) correspondem aos processos não radiativos. Alguns desses processos como relaxação vibracional, cruzamento intersistemas e conversão interna competem com o decaimento radiativo. A diminuição da intensidade de luminescência devido a tais fatores é comumente denominada de “quenching” da luminescência. Vale ressaltar, que os processos que envolvem estados eletrônicos com mesma multiplicidade de spins são sempre permitidos, mesmo aqueles que não sejam radiativos, enquanto que aqueles processos que envolvam estados com diferentes multiplicidades de spin são sempre proibidos. Nesse contexto, fluorescência e a fosforescência são fenômenos luminescentes parcialmente distintos. A fluorescência ocorre pela transição eletrônica entre estados de mesma multiplicidade, ou seja, $\Delta S = 0$, e apresenta um menor tempo de vida, no caso da fosforescência a transição envolve estados de multiplicidades distintas, com $\Delta S < 0$, proibida pela regra de seleção de spin, por este motivo, o tempo de vida desta transição é maior que as transições com $\Delta S = 0$. Empiricamente, o processo onde a espécie emissora apresenta o

estado excitado com maior tempo de vida (τ) (tipicamente $\tau = 10^{-6}$ a 1 segundo) é denominado fosforescência e, aquele com tempo de vida da ordem de $\tau = 10^{-10}$ até 10^{-7} segundo é atribuído ao fenômeno da fluorescência (BIRKS, 1970; PINTO, 2001). Para uma determinada molécula orgânica (ligante), a energia dos seus estados eletrônicos singlete (S) e tripleto (T), podem sofrer alterações de acordo com os efeitos indutivos e mesoméricos propiciados pelos substituintes na estrutura e pelo seu ambiente químico em questão. Por outro lado, o efeito do deslocamento das energias das emissões dos íons Ln^{3+} , mesmo em diferentes ambientes químicos, é pouco atuante e assim uma das maiores vantagens no uso desses íons é que seus espectros de emissão são caracterizados por bandas extremamente finas (contrastando com os compostos contendo metais do bloco d), com comprimentos de onda bem definidos, implicando em emissões monocromáticas para um determinado íon, por exemplo, Eu^{3+} (vermelha), Tb^{3+} (verde) e Tm^{3+} (azul).

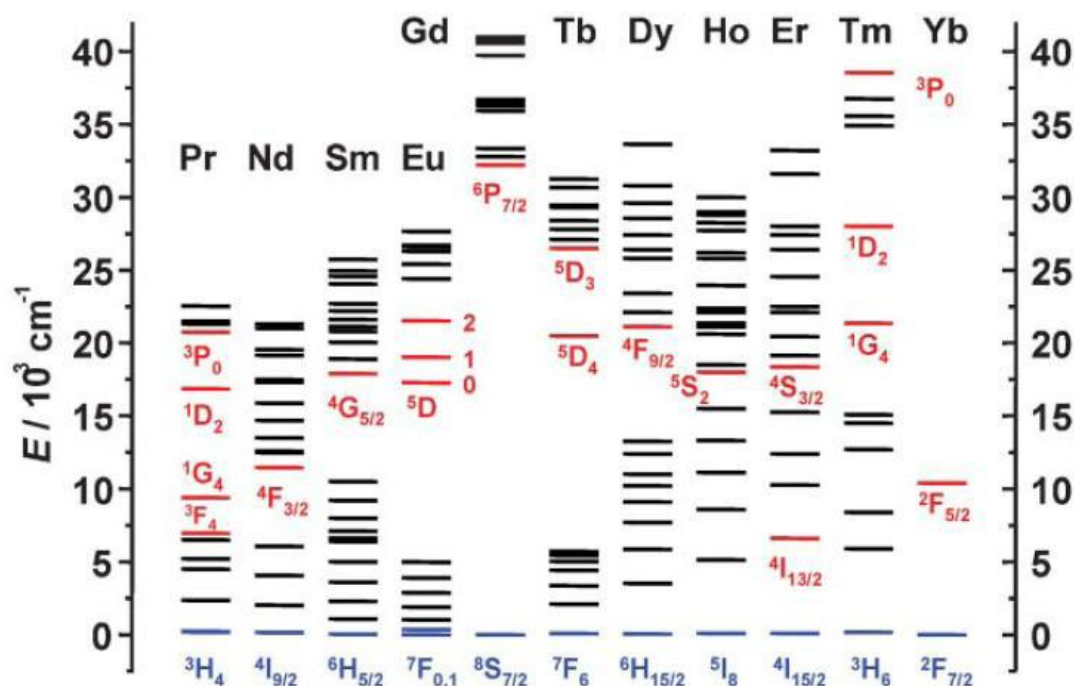
As transições $4f - 4f$ são proibidas pela Regra de Laporte e, portanto, resultam em baixo coeficiente de absorção. Adicionalmente, os íons Ln^{3+} apresentam bandas finas de absorção, excitação e emissão considerando que os elétrons $4f^n$ são blindados pelos orbitais preenchidos $5s^2$ e $5p^6$, evidenciadas pela fraca perturbação do campo cristalino. Os espectros no estado sólido dos íons $4f$ retêm mais ou menos seu caráter atômico, que é bastante significativo na interpretação de sua estrutura eletrônica. No entanto, através da influência do ambiente químico gerado pelo ligante, os baricentros das transições $4f - 4f$ apresentam mínimos deslocamentos provocados pela pequena perturbação nos níveis de energia dos íons Ln^{3+} permitindo investigação da vizinhança química em torno deste íon, o qual pode atuar como sonda local (WYBOURNE, 1965; BJORKLUND *et al.*, 1968; DALLARA; REID; RICHARDSON, 1984; BUONO-CORE; LI; MARCINIAK, 1990). O comportamento espectroscópico dos íons lantanídeos é regido pelos elétrons da configuração $4f^n$ ($n=1$ a 13), que possuem níveis de energia discretos caracterizados pelos seus respectivos termos espectroscópicos.

A emissão dos íons Ln^{3+} cobre uma grande parte do espectro eletromagnético (na região de 0.3 - 3 μm), no ultravioleta (Gd^{3+}), visível (Tm^{3+} azul, Tb^{3+} verde, Sm^{3+} alaranjado e Eu^{3+} vermelho), e infravermelho próximo (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) (BUONO-CORE; LI; MARCINIAK, 1990).

Alguns íons Ln^{3+} apresentam energia do estado excitado um pouco abaixo do que a energia do tripleto de ligantes típicos, mais acentuadamente para Eu^{3+} e Tb^{3+} e um pouco menos para Sm^{3+} e Dy^{3+} (Figura 5). Entre os demais, a maioria possui um alto número de

estados excitados, promovendo perda de energia por caminhos não radiativos, por este motivo, os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} são os dois mais estudados (BUNZLI; PIGUET, 2005).

Figura 4 Diagrama parcial dos níveis energéticos dos lantanídeos. Em destaque os principais níveis emissores (vermelho) e estados fundamentais (azul).



Fonte: ADAPTADA DE (BUNZLI; PIGUET, 2005).

As principais emissões para o Eu^{3+} são ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 4 - 0$), sendo ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ as mais importantes para o estudo de suas propriedades ópticas, utilizadas em análises quantitativas e qualitativas (ELBANOWSKI; MAKOWSKA, 1996; BÜNZLI *et al.*, 2008; PATSENKER *et al.*, 2008). Apesar de ser pouco afetado pelos ligantes, o desdobramento dos níveis de energia do íon metálico não é o mesmo em todos os complexos. O deslocamento da banda referente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, por exemplo, depende do átomo doador envolvido, refletindo o caráter de covalência da ligação.

A degenerescência de um dado termo ${}^{2S+1}\text{L}_J$ é parcial ou totalmente quebrada pelo campo ligante em um complexo. A extensão resultante e o desdobramento das linhas de emissão são dependentes da simetria do campo ligante, acarretando no fato de que em muitos casos uma transição individual seja representada por várias linhas no espectro de emissão do complexo (COTTON, 2006). O estudo da intensidade e dos padrões de desdobramento das transições do espectro de emissão, em particular para Eu^{3+} (Tabela 1) fornece informações sobre o ambiente de coordenação do íon Ln^{3+} (RICHARDSON, 1982).

Tabela 1 Características das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ para o íon Eu^{3+} .

Transição	Região (nm)	Intensidade	Características
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	578 - 580	Fraca	Ausente em alta simetria (proibida)
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	585 - 600	Forte	Independente do ambiente
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	610 - 625	Muito fraca a muito forte	Inversamente proporcional a Simetria do sítio; Hipersensitiva
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	640 - 655	Fraca	Proibida
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	680 - 705	Média	Sensível ao ambiente

Fonte: ADAPTADA DE (RICHARDSON, 1982).

O estado fundamental 7F_0 , assim como o nível emissor 5D_0 , é não degenerado, logo a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ aparece no espectro de emissão como um simpleto, quando esta transição é observada, indica que o sítio está sobre um ambiente de baixa simetria. Contudo se esta transição aparecer “desdobrada” em um espectro de emissão pode-se tirar a informação de que existam pelo menos dois ambientes diferentes ao redor dos íons Eu^{3+} , sendo os diferentes sítios responsáveis pelos desdobramentos.

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, também não é observada se sobre o sítio metálico existir um centro de inversão, e sua intensidade é consideravelmente sensível ao ambiente de coordenação (hipersensitiva). Sua intensidade relativa é inversamente proporcional à simetria ao redor do sítio. Diferentemente, a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é muito pouco afetada pelo ambiente local.

A diferença do comportamento e sensibilidade entre essas duas transições (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) frente à simetria do complexo torna possível o uso da razão entre suas intensidades para a investigação do ambiente de coordenação, como vem sendo extensivamente relatado na literatura (MOU *et al.*, 2008; ALLENDORF *et al.*, 2009). A proximidade entre as intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é um indício da alta simetria do ambiente ao redor do centro de Eu^{3+} . O efeito da simetria sobre as transições e consequentemente sobre a luminescência do íon európio não se restringe às informações apenas de cunho estrutural, ele afeta igualmente as aplicações ópticas para complexos com lantanídeos. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (~610 nm) é a responsável principal pela emissão vermelha característica de complexos envolvendo Eu^{3+} . Se as intensidades das duas transições se encontram muito próximas, a cor emitida pode ser significativamente modificada e, no caso do Eu^{3+} em particular, a cor perceptível na emissão é um vermelho menos intenso. Uma vez que o uso de lantanídeos

como fósforos, para telas de televisão e outros dispositivos similares (COTTON, 2006) é uma de suas principais aplicações (é o maior mercado para fósforos de lantanídeos), essa mudança pode se tornar uma desvantagem.

Durante o caminho de absorção e emissão, ocorrem vários processos de decaimento de energia de forma não radiativa, isto explica o porquê da emissão ocorrer em comprimento de onda maior do que o da excitação. Logo, para os lantanídeos que emitem na região do visível, um cromóforo que absorve no UV pode atuar de maneira eficiente na sensibilização da luminescência do sítio metálico.

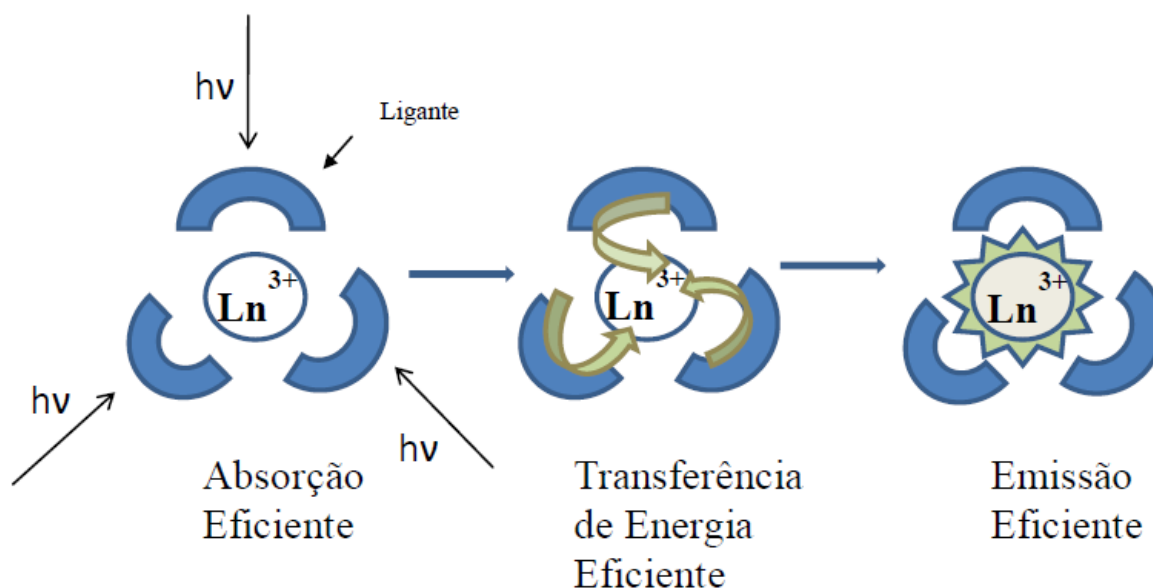
Um dos maiores obstáculos da luminescência é a presença de moléculas de água coordenadas ao sítio emissor, uma vez que ocorre a desativação do estado excitado do lantanídeo de forma não radiativa através da transferência de energia vibracional para as moléculas de água. A forma de minimizar esta desativação é a escolha dos solventes utilizados, assim como o uso de ligantes multidentados que possam excluir moléculas de água da esfera de coordenação do metal.

1.3 O EFEITO ANTENA

Proibidas pelas regras de seleção de Laporte e de spin, as transições eletrônicas do tipo $f - f$ são as responsáveis pelo fenômeno da luminescência nos lantanídeos, acarretando em baixas absorvidades molares para estas transições, o que torna a excitação direta no metal pouco eficiente. Essa desvantagem pode ser de certa forma amenizada através da absorção de energia por um ligante cromóforo e posterior transferência de energia ligante-metal, populando o estado excitado do íon metálico, o qual então emite energia radiativa (Figura 6). Esse processo é conhecido como efeito antena (HUHEEY; KEITER; KEITER, 2000) e os ligantes cromóforos que atuam como transmissores de energia são conhecidos como sensibilizadores (do inglês *sensitizers*).

Para que ocorra o efeito antena, os estados excitados dos ligantes devem ser energeticamente próximos aos dos estados emissores dos lantanídeos, caso contrário, a energia absorvida pelo ligante pode ser desativada de forma não radiativa.

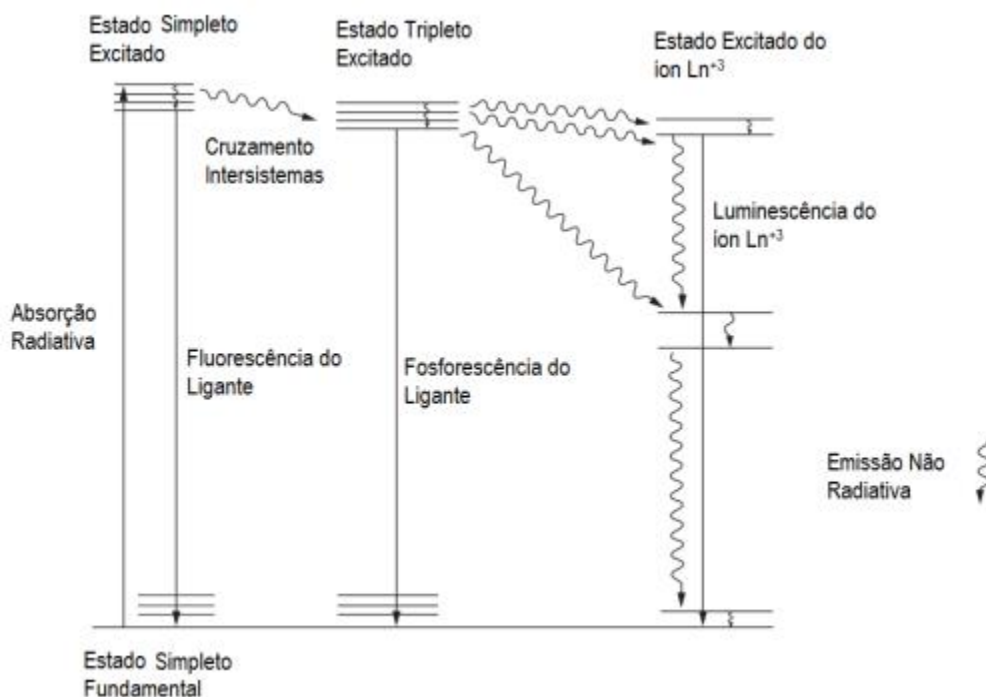
Figura 5 Representação esquemática do Efeito Antena.



Fonte: ADAPTADO DE (SILVA JR, 2011).

O mecanismo de luminescência em um complexo contendo um íon lantanídeo com a transferência de energia ligante-metal está mostrado na Figura 6. Um elétron é promovido para um estado simpleto excitado do ligante após a absorção de um quantum de energia, seguindo para o cruzamento intersistemas, transferindo energia não radiativa para um estado excitado, de valor próximo, do íon lantanídeo que então retorna ao nível de menor energia, emitindo luz. Esse último processo de emissão envolve a transição eletrônica $f - f$. Antes do cruzamento intersistemas, o ligante pode também perder certa quantidade de energia até um estado tripleto (conversão interna) e somente depois ocorrer o cruzamento intersistemas e a posterior emissão.

Figura 6 Diagrama de Jablonski evidenciando a fotoluminescência em complexos de lantanídeos.



Fonte: ADAPTADA DE (COTTON, 2006).

1.4 TEMPO DE VIDA DE DECAIMENTO

Tempo de vida de emissão é outro fator estudado para a aplicação de compostos com lantanídeos. O tempo de vida (τ) é relacionado com o tempo médio que o sítio luminescente leva do seu estado excitado até o retorno para o estado fundamental e é definido como o tempo necessário para a intensidade da luminescência decair $1/e$ do seu valor inicial (GAFT; REISFELD; PANCZER, 2015).

O tempo de vida (Equação 1) pode ser afetado por inúmeros fatores que aumentam as perdas de energia, como exemplo, a presença de moléculas de água coordenadas que transferem energia de modo vibracional.

$$1/\tau = A_{RAD} + A_{NRAD}$$

Equação 1 Cálculo do tempo de vida.

Em que A_{RAD} e A_{NRAD} são as taxas de decaimento radiativo e não radiativo, respectivamente (BÜNZLI *et al.*, 2007; SOUZA, 2008).

Devido ao caráter “proibitivo” de algumas transições, por envolverem a variação do momento angular de spin, o tempo de vida das emissões por Ln^{3+} são altos, chegando a centenas de microssegundos. Quando a luminescência é sensibilizada através do efeito antena, o tempo de vida geralmente é ainda maior, próximo a um milissegundo (ALLENDORF *et al.*, 2009). A medida do tempo de vida requer excitação por uma fonte de luz pulsada, cuja duração é muito pequena comparada ao processo de emissão, e então a intensidade da emissão é adquirida em função do tempo.

1.5 FOSFONATOS

Como já é sabido, os íons lantanídeos são classificados como ácidos duros, segundo o princípio ácido-base de Pearson (PEARSON, 1963), e formam ligações mais fortes com as chamadas bases duras, aquelas que possuem átomos de oxigênio ou nitrogênio como sítio doador e ligações fracas com as chamadas bases macias que possuem átomos de fósforo ou enxofre. Sendo assim, os ligantes influenciam muito no design, tamanho, arranjo e flexibilidade dos compostos de coordenação. Os ligantes fosfonatos podem ser bons promissores para a síntese desses compostos uma vez que possuem três átomos de oxigênio capazes de fazer ligações com os íons terras raras resultando em vários modos de coordenação possíveis e estruturas com um extenso número de arranjos diferentes (GAGNON; PERRY; CLEARFIELD, 2012).

A classe de materiais conhecidos como redes metalo-orgânicas, *metal_organic frameworks*, ou MOFs, vem sendo amplamente estudada e é objeto de uma enorme quantidade de pesquisa nas últimas décadas. Uma peculiaridade destes compostos é a sua porosidade, que pode ser ajustada, alterando a geometria e tamanho dos ligantes.

O número de trabalhos relatados envolvendo MOFs tem subido cada vez mais. Pesquisadores tem explorado o vasto número de combinações possíveis de estruturas de ligantes, metais de transição, lantanídeos, uso de diferentes tipos de ligantes ou metais no sistema e substâncias conhecidas como *structure directing agents* (SDAs) (EFTHYMIYOU *et al.*, 2013; DEVIC; SERRE, 2014; PANAPITIYA *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2015).

Fosfonatos formam ligações fortes com átomos de metal. Estudos recentes mostram a utilização de ligantes fosfonatos na preparação de MOFs (MORENO PINEDA *et al.*, 2015). Fosfonatos de metais monovalentes são altamente solúveis e à medida que a valência do metal aumenta, a solubilidade diminui. Fosfonatos de metais bivalentes podem formar monocristais através das técnicas hidro /solvotérmica, ao passo que os fosfonatos de metais trivalentes e

tetravalentes são raramente cristalinos, por serem tão altamente insolúveis, tendem a se precipitar como materiais com baixa cristalinidade, formam estruturas não porosas e, geralmente, se precipitam como materiais em camadas desordenadas (GAGNON; PERRY; CLEARFIELD, 2012).

Além das MOFs à base de fosfonato, existe outra classificação conhecida como MOFs não convencionais, ou UMOFs. Estes materiais são de baixa cristalinidade, mas apresentam alta estabilidade térmica e baixa solubilidade, mesmo em meios altamente ácidos, permitindo assim outras aplicações como catalisadores, usos como materiais de troca iônica, entre outras.

2 OBJETIVOS

Os objetivos principais almejados com o desenvolvimento deste trabalho foram a síntese de polímeros de coordenação envolvendo os ligantes ácido iminodimetilfosfônico (idmp) e ácido metilenodifosfônico (mdp) e o íon da série dos lantanídeos, Eu^{3+} , bem como a investigação estrutural dos mesmos a partir de técnicas de análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN); análise térmica (TG); espectros vibracionais na região do infravermelho e Raman.

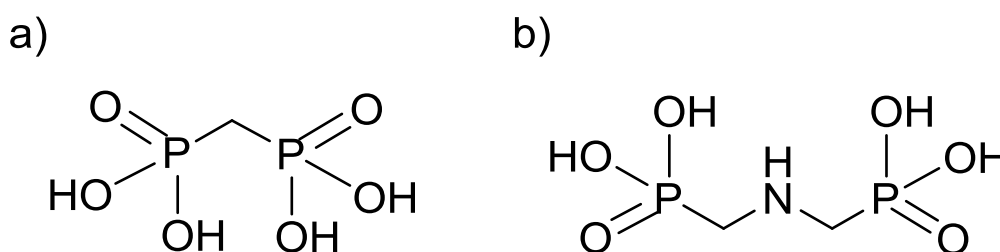
Adicionalmente, propôs-se o estudo das propriedades fotoluminescentes dos fosfonatos de Ln^{3+} através dos seus respectivos espectros de absorção e emissão e a determinação dos valores de tempo de vida de decaimento, experimentalmente.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Para este trabalho, dois ligantes fosfonatos foram selecionados para a síntese dos compostos e as estruturas dos mesmos são mostradas na Figura 7.

Figura 7 Ligantes fosfonatos: a) ácido metilendifosfônico, mdp; b) ácido iminodi(metilfosfônico), idmp.



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

Os ligantes fosfonatos, bem como os cloretos dos metais da série dos lantanídeos e os solventes utilizados neste trabalho são de origem comercial (SIGMA-ALDRICH e VETEC) e foram utilizados sem qualquer tratamento prévio.

3.2 METODOLOGIA

Ao longo do trabalho, diversas tentativas de síntese foram realizadas modificando-se o contra-íon dos sais e o solvente utilizados, o método de reação (agitação, difusão, hidro/solvotérmica, estufa), a temperatura, a proporção dos reagentes e o pH das soluções tanto de ácido como da reação como um todo. Para cada tentativa foi obtido um produto, porém, a maioria deles não caracterizável. Os compostos que se mostraram passíveis de serem caracterizados são descritos nesta dissertação.

Tentou-se também a inserção de um grupo aromático a partir do 4,7-dicloroquinolina e do cloridrato de 4-cloro piridina ao nitrogênio do ligante idmp via substituição nucleofílica, no entanto, os produtos almejados não foram alcançados.

As sínteses foram realizadas pelos métodos agitação com refluxo, hidrotérmico/solvotérmico e aquecimento em estufa. O processo hidrotérmico/solvotérmico consiste na utilização de recipientes de teflon para armazenar a mistura de reagentes e

solventes utilizados. Posteriormente, esses teflons são inseridos em reatores de aço inox e levados à estufa com taxa de aquecimento, temperatura e taxa de resfriamento controlados. Quando o solvente utilizado é apenas água, chama-se hidrotérmica, quando há a utilização de outros solvente ou mistura destes com água dá-se o nome de solvotérmica. No método de aquecimento em estufa, o processo é o mesmo descrito para o hidrotérmico/solvotérmico, porém não há taxa de aquecimento e resfriamento controlados.

3.3.1 Sínteses dos compostos

Após muitas tentativas, todos os compostos envolvendo o ligante ácido idmp foram sintetizados utilizando uma razão estequiométrica 0,1 mmol do cloreto do íon lantanídeo európio (37 mg) para 0,3 mmol do ligante.

a) Síntese por aquecimento em estufa do composto (1)

A síntese do composto foi realizada via aquecimento pela mistura de 37 mg de cloreto de európio hexahidratado solubilizado em 10 mL de dmsO e 61,5 mg de ácido idmp solubilizado em 5 mL de água destilada e pH ajustado a 4,5 com solução de hidróxido de sódio 1,0 mol/L. A solução resultante foi transferida para um recipiente apropriado de teflon, selado em autoclave, e levado para o interior de uma estufa onde permaneceu por três dias sob aquecimento a 150°C. Após o resfriamento, pode-se notar a formação de um sólido branco que foi filtrado e posteriormente pesado tendo um rendimento quantitativo.

b) Síntese solvotérmica dos compostos (2), Ln = Eu³⁺ (a), Tb³⁺ (b) e Gd³⁺ (c)

O procedimento de síntese para os três compostos foi o mesmo, realizado pelo método solvotérmico. Primeiramente, 0,1 mmol dos respectivos cloretos hexahidratados de Ln (Ln = Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺) foi solubilizado em uma mistura de 5 mL de dimetilsulfóxido (dmsO) e 5 mL de dimetilformamida (dmf) e adicionado a uma solução aquosa de 10 mL contendo 61,5 mg (0,3 mmol) do ácido iminodimetilfosfônico e 42 µL (0,3 mmol) de trietilamina. A mistura reacional foi transferida para um recipiente apropriado de teflon, selado em uma autoclave, e levada para o interior de uma estufa onde permaneceu por três dias sob condição solvotérmica apropriada de 140°C sendo resfriada (taxa de 2,5°C por hora). Imediatamente houve a formação de um sólido branco, para os três compostos, que foi lavado com água destilada e

posteriormente pesado tendo um rendimento de 18 %, 18 % e 16 %, respectivamente para os compostos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} .

c) Síntese por refluxo dos compostos (4) e (3)

Ambos os compostos foram sintetizados de maneira similar alterando-se apenas o pH da solução de ácido.

Primeiramente, 0,3 mmol de ácido idmp foi solubilizado em 12 mL de água destilada. Para o composto (4) não houve adição de base e o pH da solução permaneceu próximo de 1, já para o composto (3) houve adição de solução de hidróxido de sódio 1,0 mol/L até atingir pH igual a 3,95. Feito este procedimento, foi adicionado nas soluções 0,1 mmol de cloreto de európio hexahidratado. As misturas reacionais foram mantidas em agitação durante 24 horas a 95°C, após este período de tempo houve a formação de sólido branco para as duas reações. Para o composto (3) o rendimento foi de 45 %. Para o composto (4), o sólido formado foi filtrado e a água mãe armazenada em um béquer. Dias após houve a formação de monocristais transparentes apropriados para a determinação estrutural por difração de raios X por monocristal. Devido a pouca quantidade de amostra, o rendimento não pode ser calculado.

d) Síntese por refluxo do composto (5)

Ajustou-se o pH de 5,0 mL de solução aquosa de 0,1 mmol (52,8 mg) de ácido mdp a 8,45 com solução de hidróxido de sódio 1,0 mol/L e a esta solução adicionou-se 0,3 mmol de cloreto de európio hexahidratado e mais 10,0 mL de água. A mistura reacional foi mantida em agitação durante 24 horas a 95°C e após este período de tempo obteve-se uma solução translúcida e transparente que foi rotaevaporada originando um sólido branco cujo rendimento quantitativo.

3.3.2 Métodos de caracterização estrutural

a) Análise elementar (CHN)

As análises dos teores percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) das amostras obtidas foram realizadas em um aparelho Perkin Elmer modelo 2400 na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

b) Análise térmica (TG)

As análises térmicas (TG) foram realizadas através de um equipamento DTG60-Shimadzu com termobalança, na Universidade Federal de Juiz de Fora. As amostras foram aquecidas em uma taxa de 10°C/min, variando da temperatura ambiente até 900°C, utilizando uma atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 100 mL/min.

c) Método espectroscópico vibracional

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Bruker FT-IR MB – 102, na região compreendida entre 4000 - 400 cm⁻¹, com resolução espectral de 4 cm⁻¹ e 128 scans, em suporte de pastilhas de KBr. Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento Bruker RFS100/s com transformada de Fourier, com linha de excitação em 1064 nm, 130 mW de potência. Ambos os aparelhos pertencem à Universidade Federal de Juiz de Fora.

d) Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de excitação e emissão foram obtidos em um espectrofluorímetro Jobin-Yvon, modelo Fluorolog FL3-22, equipado com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928 e uma lâmpada de xenônio (450 W) como fonte de excitação, monocromadores duplos TRIAX 320 na excitação e na emissão. As medidas de caimento de emissão foram obtidas com os mesmos monocromadores utilizando-se a lâmpada de xenônio pulsada (5mJ/pulso de 3µs). O equipamento utilizado pertence ao Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho de Araraquara, UNESP.

e) Difração de raios X por monocristal (DRXM)

As medidas de difração de raios X por monocristal foram realizadas em um difratômetro Supernova Agilent, com detector de área CCD ATLAS S2, contendo duas microfones de radiação (Cu e Mo) e sistema de medidas à baixa temperatura utilizando N₂ líquido.). O equipamento utilizado pertence ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, UFJF.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS COM O LIGANTE ÁCIDO IDMP

4.1.1 Caracterização do composto (1)

O composto foi obtido por meio de aquecimento em estufa e sua caracterização será descrita através de análise elementar, análise térmica (TG), espectroscopia vibracional Raman e na região do infravermelho.

a) Análise elementar

A Tabela 2 mostra as porcentagens, experimental e calculada, de carbono, hidrogênio e nitrogênio para o composto (1).

Tabela 2 Análise elementar para o composto (1).

Composto	(1)	
	Exp.	Calc.
%C	6,81	6,77
%H	1,91	1,70
%N	3,86	3,95

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

A partir dos valores encontrados verifica-se que o composto (1) apresenta desvios entre os valores experimentais e calculados, para a porcentagem de carbono e nitrogênio, dentro de uma faixa de erro considerável, porém para a porcentagem de hidrogênio, o erro é consideravelmente alto, 10%.

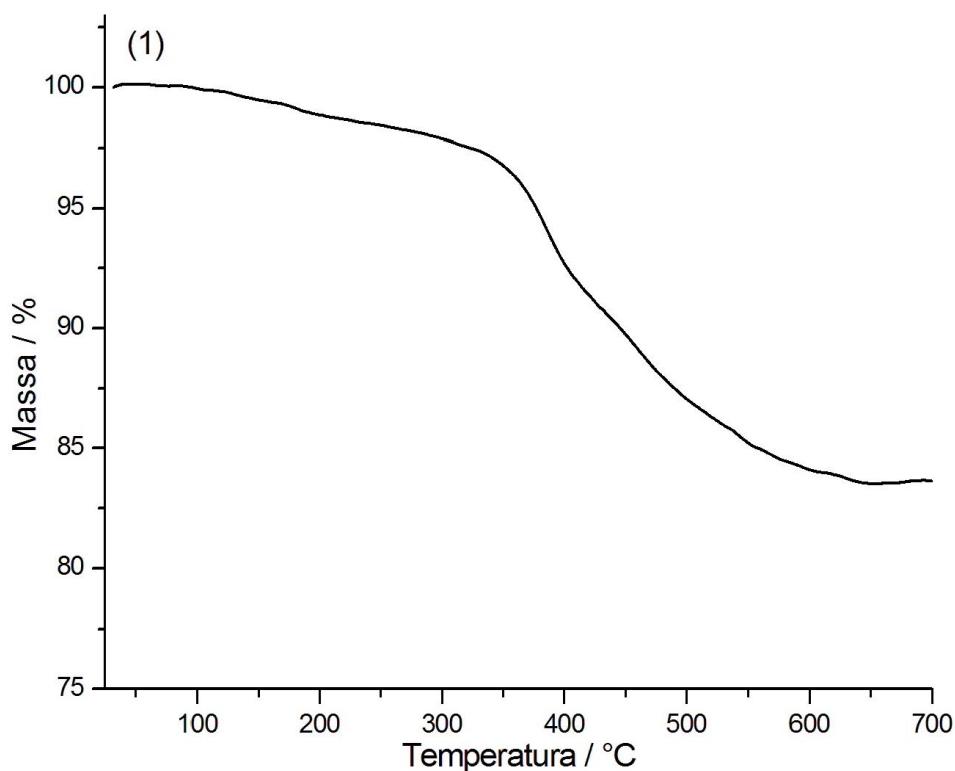
Mesmo assim, pode-se propor uma fórmula molecular, partindo de uma relação estequiométrica 1:1 (um cátion Eu^{3+} reagindo com um ânion idmp^{3-}), como sendo $[\text{Eu}(\text{idmp})]$.

b) Análise térmica

A curva térmica TG do composto (1), representada na Figura 8 foi obtida num intervalo de 25 a 700°C em atmosfera de N₂. A curva é tratada como tendo apenas uma perda e o resíduo final.

Analisando-se primeiramente o resíduo em 700 °C, ele foi tratado como sendo referente a duas porções do grupo fosfonato do ligante e um íon Eu³⁺, (exp. 83,57 %, calc. 87,47 %). O evento de 25 a 700 °C foi atribuído à saída de uma parte do ligante idmp (C₂H₆N), (exp. 16,43 %, calc. 12,53 %). O erro para esta perda está fora dos parâmetros aceitáveis.

Figura 8 Curva TG para o composto (1).



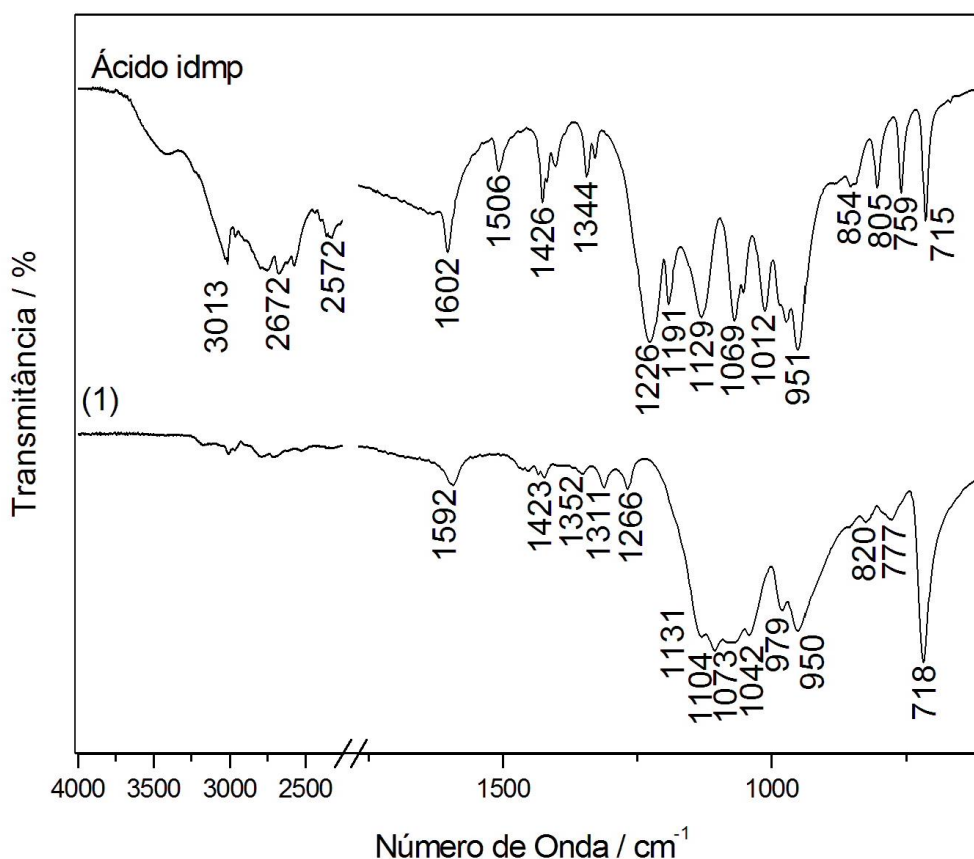
Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

c) Espectroscopia vibracional

Os espectros vibracionais na região do infravermelho tanto do ligante ácido quanto do composto (1) foram obtidos numa região de 4000 a 600 cm⁻¹, porém a região mostrada na Figura 9 está diminuída e compactada. Observa-se que uma banda em 1602 cm⁻¹ no espectro

do ácido, referente à deformação angular δ_{NH} , encontra-se deslocada para menor número de onda, 1592 cm^{-1} , no espectro do composto. A banda em 1344 cm^{-1} , referente ao estiramento ν_{CN} encontra-se deslocada para 1311 cm^{-1} . Uma banda em 1069 cm^{-1} no espectro do ácido encontra-se deslocada para 1073 cm^{-1} no espectro do composto, banda esta referente ao estiramento do tetraedro ν_{CPO_3} . Todas as bandas localizadas na região de 1210 a 900 cm^{-1} , referentes aos modos de coordenação dos grupos fosfonatos, estão deslocadas para menor número de onda no espectro do composto comparado ao espectro do ligante ácido. Observa-se uma minimização das bandas referente ao estiramento ν_{OH} , que pode ser tanto do ligante quanto proveniente de moléculas de água, o que condiz com a técnica utilizada. Apesar de não podermos afirmar a existência dessa banda referente ao estiramento ν_{OH} , considerar a existência de água na estrutura minimizara o erro nos cálculos da análise térmica.

Figura 9 Espectros na região do infravermelho para o sal do ligante e o composto (1).

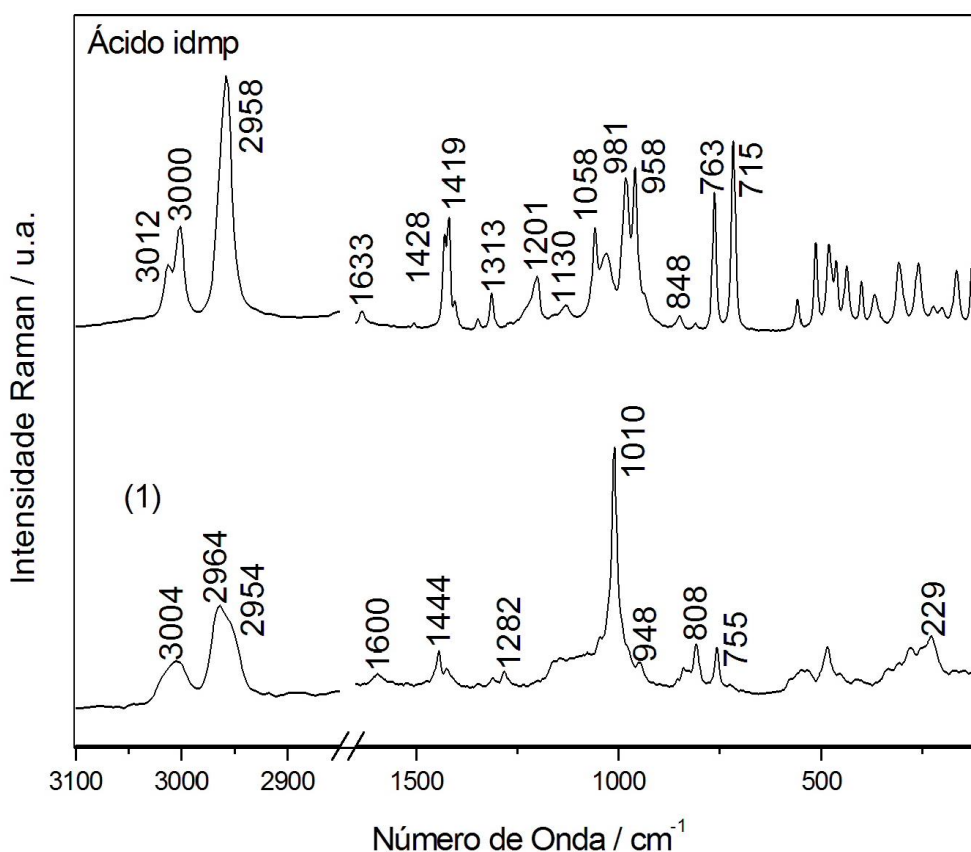


Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

Os espectros vibracionais Raman (Figura 10) tanto do ligante ácido quanto do composto (1), mostrados na Figura 26, foram obtidos numa região de 4000 a 50 cm^{-1} , porém parte do espectro foi ocultada para melhor visualização.

No espectro do ligante, três bandas, em 3012, 3000 e 2958 cm^{-1} , são observadas e atribuídas ao estiramento $\nu_{\text{CHalifático}}$, já no espectro do composto essas bandas encontram-se deslocadas para menor número de onda, 3004, 2964 e 2954 cm^{-1} . A banda em 1633 cm^{-1} referente à deformação angular δ_{NH} aparece deslocada para menor número de onda, em 1600 cm^{-1} , no espectro do composto. As bandas em 981 e 958 cm^{-1} correspondentes à deformação angular δ_{POH} e ao estiramento $\nu_{\text{P=O}}$, respectivamente, apresentam-se deslocadas para 1010 e 948 cm^{-1} no espectro do composto. Também pode ser notada, em 229 cm^{-1} , uma banda referente ao estiramento ν_{LnO} dando indício da coordenação do íon metálico a átomos de oxigênio.

Figura 10 Espectros Raman para o sal do ligante e o composto (1).



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

4.1.2 Caracterização dos compostos (2a), (2b) e (2c)

Os compostos foram obtidos por meio de síntese solvotérmica e a caracterização do composto (2a) será descrita através de análise elementar, análise térmica, espectroscopia vibracional Raman e na região do infravermelho.

a) *Análise elementar*

A Tabela 3 mostra as porcentagens, experimental e calculada, de carbono, hidrogênio e nitrogênio para o composto (2a).

Tabela 3 Análise elementar para o composto (2a).

Composto	(2a)	
	Exp.	Calc.
%C	8,01	8,39
%H	3,03	2,87
%N	4,96	4,9

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

A partir dos valores encontrados verifica-se que o composto (2a) apresenta desvios entre os valores experimentais e calculados, para a porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio, dentro de uma faixa de erro considerável,

Desta forma, pode-se propor uma fórmula molecular, partindo de uma relação estequiométrica 3:6 (três cátions Eu^{3+} reagindo com seis ânions, 3 H_3idmp e 3 H_2idmp , mais duas moléculas de água, , como sendo $[\text{Eu}_3(\text{H}_3\text{idmp})_3(\text{H}_2\text{idmp})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

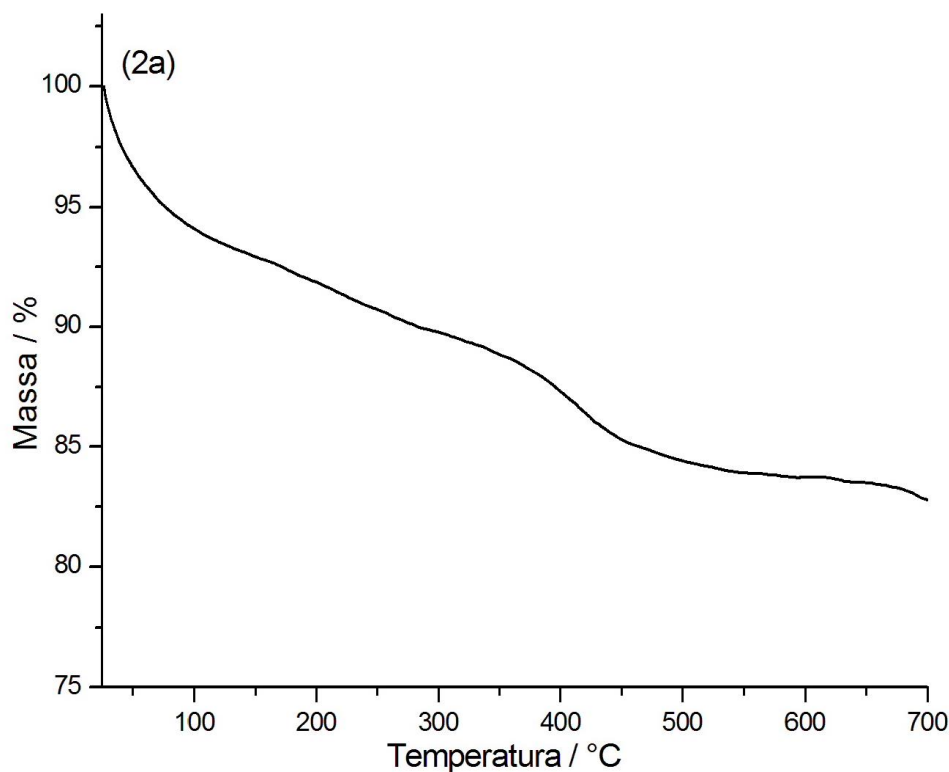
b) *Análise térmica*

A curva térmica TG do composto (2a), representada na Figura 11 foi obtida num intervalo de 25 a 700°C em atmosfera de N_2 . A curva é tratada como tendo apenas uma perda e o resíduo final.

A perda de 25 a 700 °C pode ser atribuída à saída de duas moléculas de água e porções do ligante idmp com valores observado e calculado iguais a 17,22 e 17,45 %, respectivamente. O resíduo alto em 700 °C de 82,78 %, é devido à termodecomposição

incompleta do composto, restando doze porções do grupo fosfonato e três íons Eu^{3+} , cujo valor calculado é de 82,54 %.

Figura 11 Curva TG para o composto (2a).

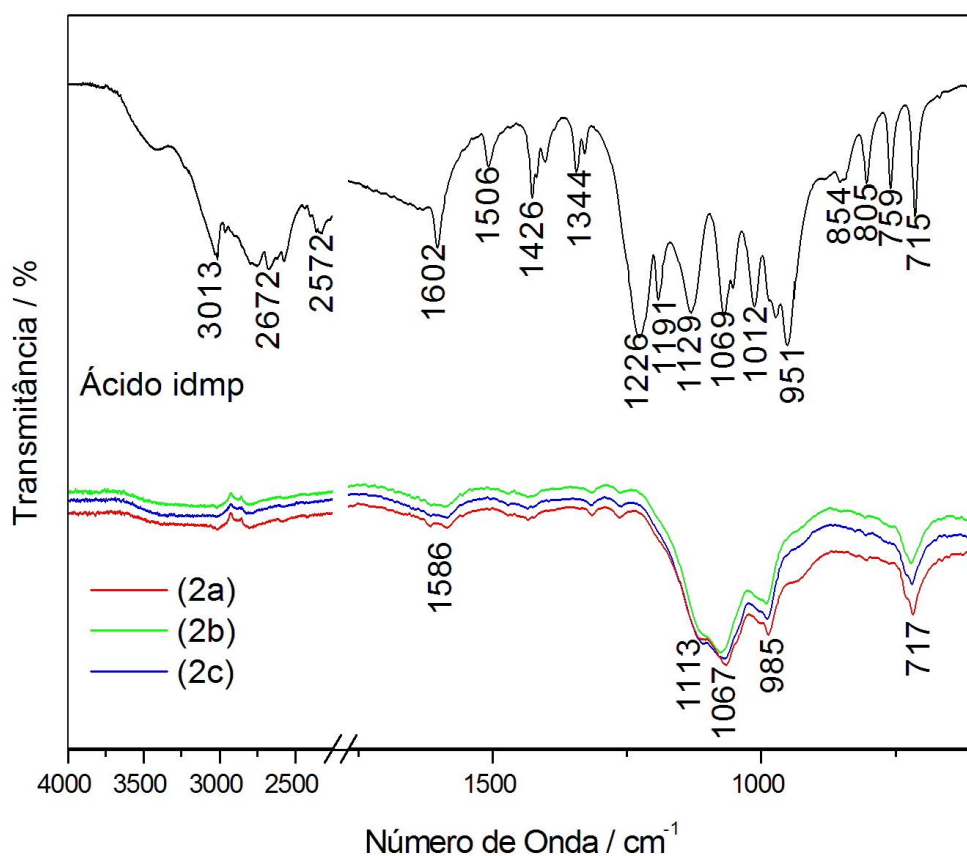


Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

c) Espectroscopia vibracional

Os espectros vibracionais na região do infravermelho tanto do sal do ligante quanto dos compostos foram obtidos numa região de 4000 a 600 cm^{-1} , porém a região mostrada na Figura 12 está diminuída e compactada. A primeira observação a ser feita é a semelhança entre os espectros infravermelho para os compostos (2a), (2b) e (2c), sendo este um indício de que os três sejam isoestruturais. Observa-se que as bandas localizadas na região de 1210 a 900 cm^{-1} , referentes aos modos de coordenação dos grupos fosfonatos, estão deslocadas para maior número de onda nos espectros dos compostos comparadas às bandas do espectro do ligante ácido. Pode se observar um deslocamento para menor número de onda das banda em 1602 e 1012 cm^{-1} no espectro do ácido referentes à deformação angular δ_{NH} e ao estiramento $\nu_{\text{P=O}}$, respectivamente, para menor número de onda no espectro do composto, 1586 e 986 cm^{-1} .

Figura 12 Espectros na região do infravermelho para o sal do ligante e os compostos (2a), (2b) e (2c).

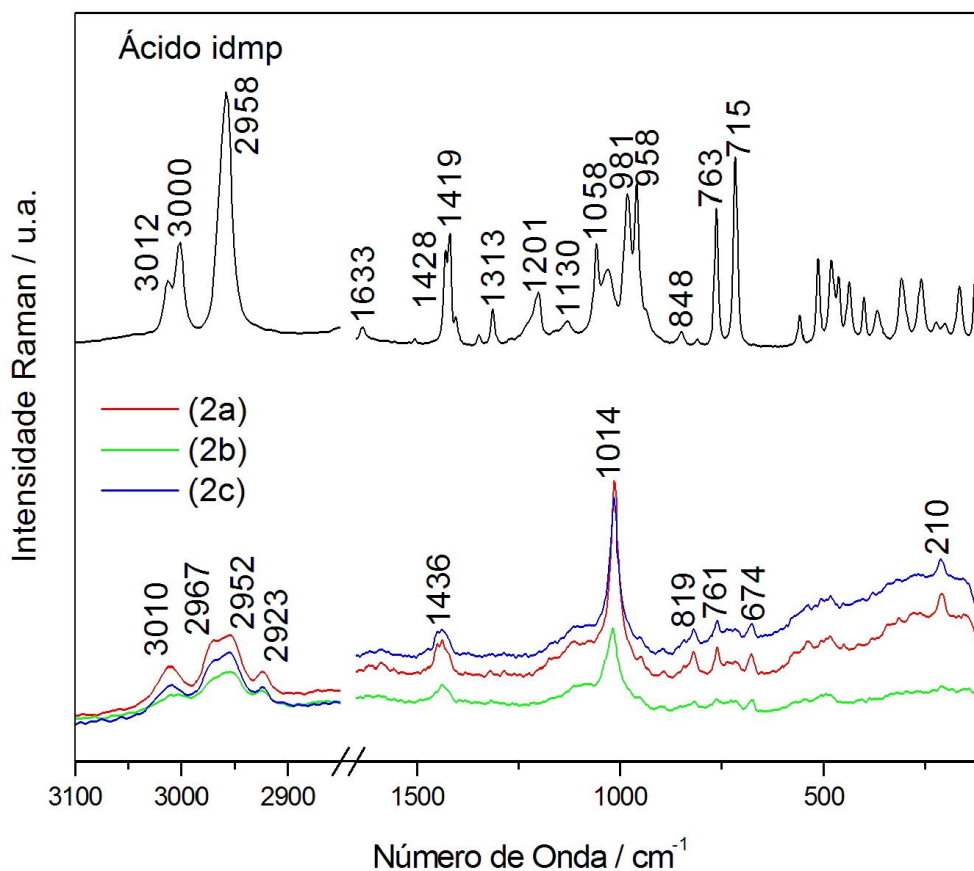


Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

Os espectros vibracionais Raman tanto do ligante ácido quanto dos compostos (Figura 13) foram obtidos numa região de 4000 a 50 cm⁻¹, porém parte do espectro foi ocultada para melhor visualização. Mais uma vez a semelhança entre os espectros dos compostos (2a), (2b) e (2c) é notada.

No espectro do sal do ligante, três bandas, em 3012, 3000 e 295 cm⁻¹, podem ser atribuídas ao estiramento $\nu_{\text{CHalifático}}$, essas bandas se desdobram em quatro nos espectros dos compostos, 3010, 2967, 2952 e 2923 cm⁻¹, dando indício de que a coordenação do íon Ln³⁺ ao ligante alterou a alta simetria da molécula. A banda em 981 cm⁻¹, referente à deformação angular δ_{POH} encontra-se deslocada para maior número de onda no espectro do composto, em 1014 cm⁻¹. Também pode ser notada em 210 cm⁻¹ uma banda referente ao estiramento ν_{LnO} dando indício da coordenação do íon metálico a átomos de oxigênio.

Figura 13 Espectros Raman para o sal do ligante e os compostos (2a), (2b) e (2c).



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

4.1.3 Caracterização do composto (3)

O composto foi obtido por meio de agitação com refluxo e sua caracterização será descrita através de análise elementar, análise térmica, espectroscopia vibracional Raman e na região do infravermelho.

a) Análise elementar

A Tabela 4 mostra as porcentagens, experimental e calculada, de carbono, hidrogênio e nitrogênio para o composto (3).

Tabela 4 Análise elementar para o composto (3).

Composto	(3)	
	Exp.	Calc.
%C	7,91	7,44
%H	2,73	2,79
%N	4,22	4,34

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

A partir dos valores encontrados verifica-se que o composto (3) apresenta desvios entre os valores experimentais e calculados, para a porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio, dentro de uma faixa de erro considerável,

Desta forma, pode-se propor uma fórmula molecular, partindo de uma relação estequiométrica 2:3 (dois cátions Eu^{3+} reagindo com dois ânions idmp^{2-} , mais duas molécula de água, possivelmente de hidratação), como sendo $[\text{Eu}_2(\text{idmp})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

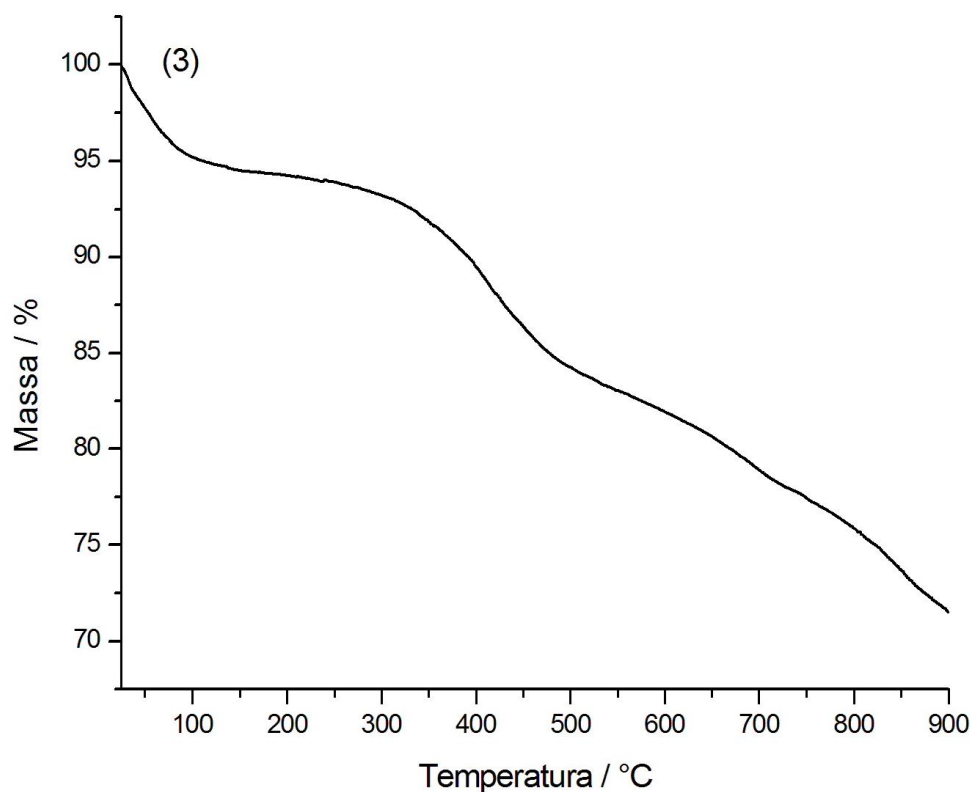
b) Análise térmica

A curva da análise térmica TG do composto (3), representada na Figura 14 foi obtida num intervalo de 20 a 900 °C em atmosfera de N_2 .

Dois eventos relativamente bem definidos podem ser observados na curva TG. O primeiro, entre 20 e 98 °C, corresponde à perda de 2,5 moléculas de água, possivelmente de hidratação, os valores para esta perda observado e calculado são, respectivamente, 4,72 e 4,64 %. A segunda perda, entre 98 e 700°C está relacionada à saída de fragmentos de $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ e mais $\frac{1}{2}$ molécula de água, possivelmente de coordenação cujos valores observado e calculado são 16,38 e 14,38 %.

É sabido que a termodecomposição dos grupos fosfonatos se inicia a 700 °C, essa característica, somada à dificuldade em se identificar o resíduo em 900 °C fez com que o mesmo fosse calculado na temperatura de 700 °C, onde a porcentagem residual é igual a 78,9 %. Sendo assim, esse valor foi atribuído a seis porções do grupo fosfonato do ligante idmp e dois íons Eu^{3+} , tendo 82,51 % como valor calculado.

Figura 14 Curva TG para o composto (3).



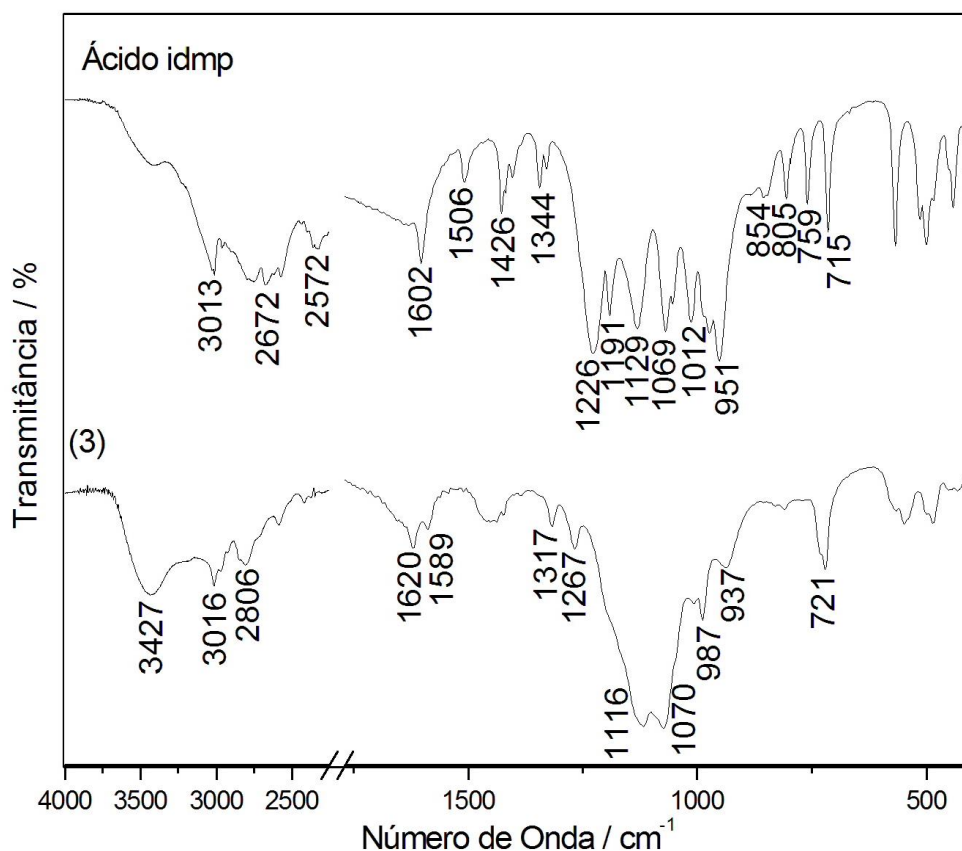
Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

c) Espectroscopia vibracional

Os espectros vibracionais na região do infravermelho tanto do ligante quanto do composto (3) foram obtidos numa região de 4000 a 600 cm^{-1} , porém a região mostrada na Figura 15 está diminuída e compactada.

A existência de uma banda em 3435 cm^{-1} referente ao estiramento ν_{OH} indica a presença deste grupo pertencente ao ligante e pode ser um indício da presença de água na estrutura. Observa-se que a banda localizada em 1602 cm^{-1} no espectro do ligante ácido, referente à deformação angular δ_{NH} está deslocada para menos número de onda no espectro do composto, em 1620 cm^{-1} . A banda em 1344 cm^{-1} referente ao estiramento ν_{CN} , encontra-se deslocada para menor número de onda, 1317 cm^{-1} , no espectro do composto. As bandas localizadas na região de 1210 a 900 cm^{-1} , referentes aos modos de coordenação dos grupos fosfonatos, estão deslocadas no espectro do composto comparado ao espectro do ligante para menor número de onda. Destaca-se a banda em 1012 cm^{-1} , referente ao estiramento $\nu_{\text{P=O}}$, deslocada para menor número de onda no espectro do composto, em 987 cm^{-1} .

Figura 15 Espectros na região do infravermelho para o sal do ligante e o composto (3).

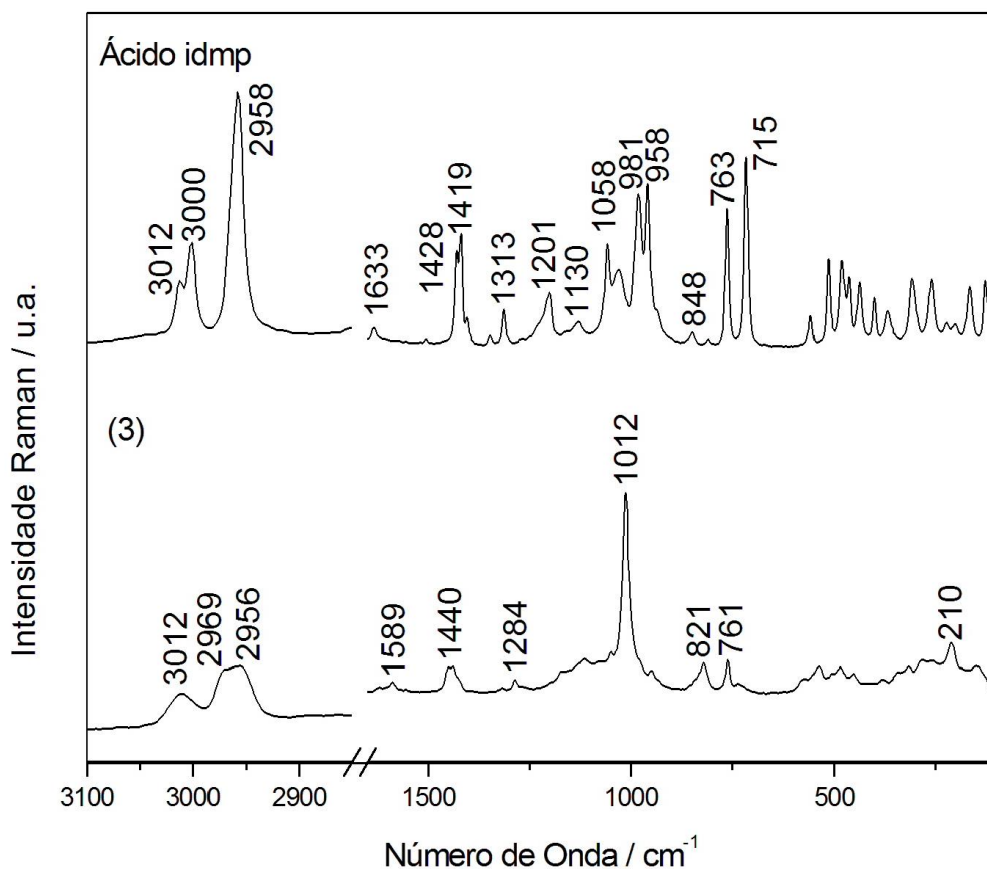


Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

Os espectros vibracionais Raman tanto do ligante ácido quanto dos compostos, mostrados na Figura 16, foram obtidos numa região de 4000 a 50 cm⁻¹, porém parte do espectro foi ocultada para melhor visualização.

No espectro do ligante bandas, em 3012, 3000 e 2958 cm⁻¹, foram atribuídas ao estiramento ν_{CHalifático}, no espectro do composto (3) essas bandas são observadas em números de onda, 3012, 2969 e 2966 cm⁻¹, respectivamente. A banda em 1633 cm⁻¹ no espectro do ligante, referente à deformação angular δ_{NH} encontra-se deslocada para menor número de onda no espectro do composto em 1589 cm⁻¹ e a banda em 981 cm⁻¹ referente à deformação angular δ_{POH} está deslocada para 1012 cm⁻¹. Também pode ser notada em 210 cm⁻¹ uma banda referente ao estiramento ν_{LnO} dando indício da coordenação do íon metálico a átomos de oxigênio.

Figura 16 Espectros Raman para o sal do ligante e o composto (3).



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

4.1.4 Caracterização do composto (4)

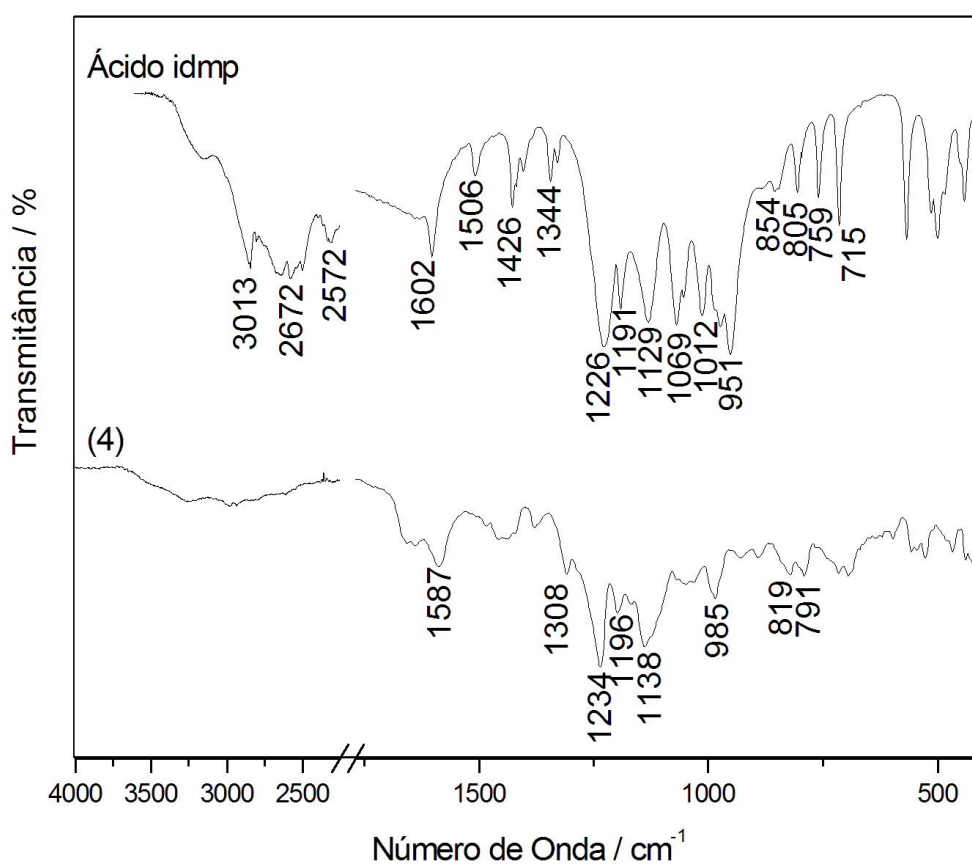
a) Espectroscopia Vibracional

Para o composto (4), devido a pouca quantidade de amostra, apenas o espectro vibracional na região do infravermelho foi obtido e ele é mostrado abaixo (Figura 17) em comparação ao espectro do ligante ácido idmp na região de 4000 a 600 cm^{-1} , porém a região mostrada está diminuída e compactada.

A existência de uma banda em 3456 cm^{-1} referente ao estiramento ν_{OH} indicando a presença de água na estrutura e ou grupos O-H livres do ligante. Observa-se que a banda em 1602 cm^{-1} no espectro do ligante ácido, referente à deformação angular δ_{NH} está deslocada para menor número de onda, em 1587 cm^{-1} no espectro do composto, bem como a banda em 1344 cm^{-1} , referente ao estiramento ν_{CN} , deslocada para 1308 cm^{-1} . Observa-se também que a banda em 1012 cm^{-1} referente ao estiramento $\nu_{\text{P=O}}$ encontra-se deslocada para menor número

de onda, 985 cm^{-1} no espectro do composto. As bandas localizadas na região de 1210 a 900 cm^{-1} no espectro do sal do ligante referentes aos modos de coordenação dos grupos fosfonatos encontram-se deslocadas para maior número de onda no espectro do composto sendo um indício de que este grupo encontra-se coordenado ao centro metálico. Todos estes deslocamentos de bandas indicam que houve coordenação por parte do ligante e ele não mais se encontra em sua forma livre.

Figura 17 Espectros de absorção na região do infravermelho para o sal do ligante idmp e o composto (4).



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

b) Descrição da Estrutura Cristalina

Através de Difração de raios X por monocristal foi possível determinar a estrutura do composto (4). Os parâmetros cristalográficos e os dados do refinamento para a elucidação estrutural são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 Dados estruturais e parâmetros estatísticos de refinamento para o composto (4).

Fórmula empírica	C ₂ H ₉ Eu _{0,33} NO ₇ P ₂
Massa molar / g.mol ⁻¹	271,69
Temperatura / K	291,83(12)
Comprimento de onda / Å	0,71073 Mo K α
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo espacial	R-3c
a = b / Å	19,4440(3)
c / Å	11,5824(2)
γ / °	120
V / Å ³	3792,28(13)
Z	18
Reflexões medidas / únicas	29856 / 1187
R _{int} / ^a R[F ² > 2 σ (F ²)]	0,0257 / 0,0239
^b wR(F ²)	0,0672
^c (GOF) sobre F ²	1,116
$\Delta\rho_{\max}$ (e.Å ⁻³) / $\Delta\rho_{\min}$ (e.Å ⁻³)	1,481 / -0,561

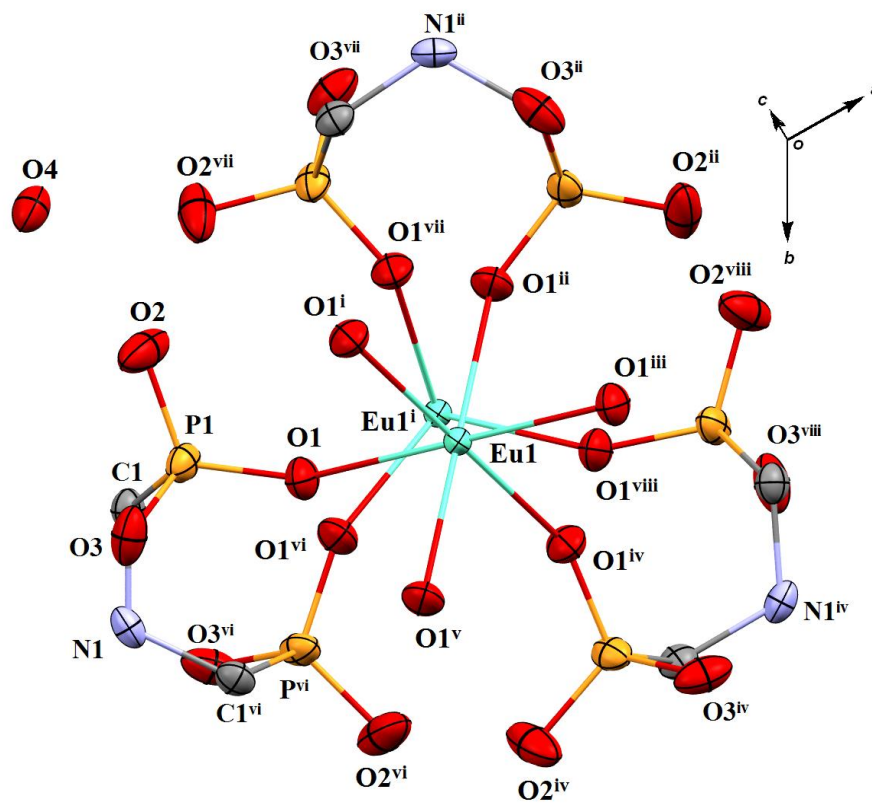
Legenda: ${}^a R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, ${}^b R_w = \left[\frac{w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$, ${}^c S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2}$

onde: $w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2]^{-1}$, $a = 1 \times 10^{-1}$, $P = \frac{(F_o^2 + 2F_c^2)}{3}$

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

Na Figura 18, pode-se observar o fragmento da estrutura que permite entender como se deu a coordenação do ligante idmp ao íon metálico. O íon Eu³⁺ está coordenado a seis átomos de oxigênio provenientes de um dos lados de seis ligantes idmp. Cada ligante se coordena, em ponte, a dois centros metálicos.

Figura 18 Fragmento da unidade dinuclear de repetição do polímero.



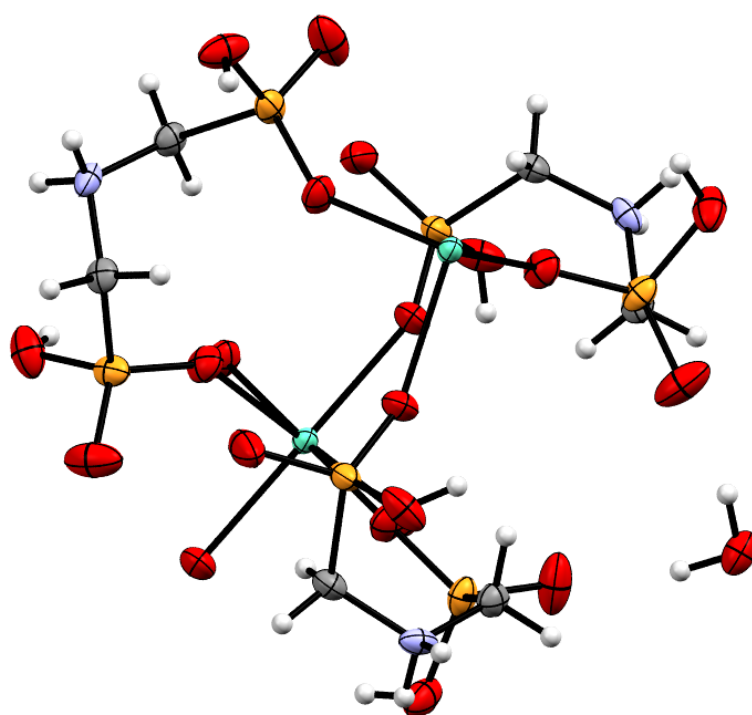
Legenda: Códigos de simetria: (i) $1/3+x-y, -1/3+x, 2/3-z$; (ii) $1-y, x-y, z$; (iii) $1,333-x, 2/3-y, 2/3-z$; (iv) $1-x+y, 1-x, z$; (v) $1/3+y, 2/3-x+y, 2/3-z$; (vi) $1/3+x-y, 2/3-y, 1,166-z$; (vii) $1/3+y, -1/3+x, 1,666-z$; (viii) $1,333-x, 2/3-x+y, 1,166-z$. Observações: a probabilidade dos elipsoides é de 30 % e os átomos de hidrogênio foram ocultados para melhor visualização

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

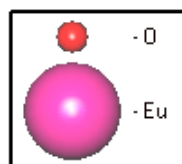
A proporção é de um terço de íon európio (Eu^{3+}) e um ligante idmp contendo um átomo de oxigênio do grupo fosfonato protonado em cada lado do ligante, observa-se que o átomo de nitrogênio encontra-se duplamente protonado, como pode ser visto na Figura 19(a), resultando em uma carga negativa, $1 \text{Eu}^{3+}: 3 \text{idmp}^-$. A fórmula mínima é dada por $(\text{C}_2\text{H}_9\text{Eu}_{0,33}\text{NO}_7\text{P}_2)$.

Pela Figura 19(b)) observa-se mais nitidamente a geometria octaédrica adotada pelo centro metálico de Eu^{3+} .

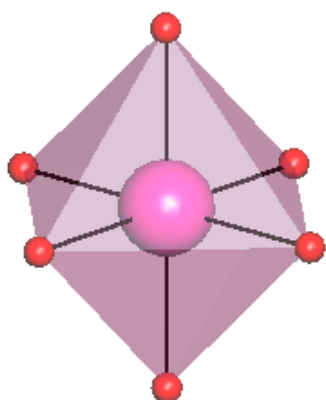
Figura 19 (a) Fragmento da unidade dinuclear de repetição do polímero mostrando os átomos de hidrogênio; (b) Poliedro mostrando a geometria octaédrica do centro metálico de Eu^{3+} .



(a)



(b)

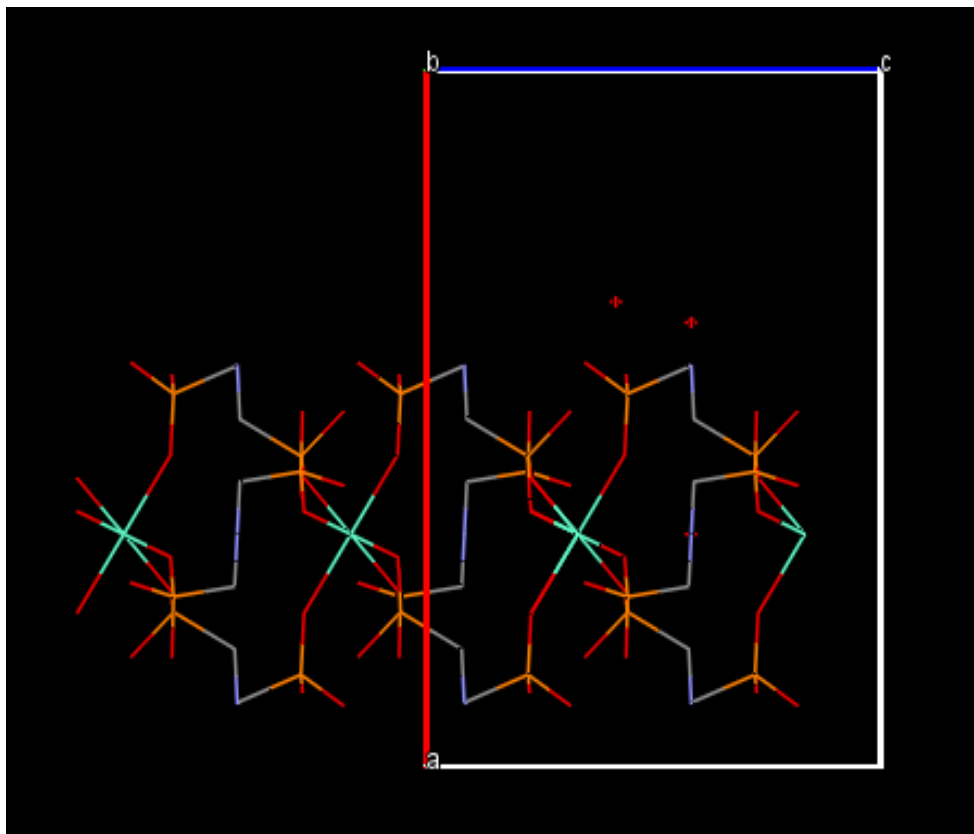


Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

A estrutura cristalina é constituída por um arranjo polimérico unidimensional ao longo do eixo cristalográfico c onde cada ligante fosfonato apresenta dois grupos hidroxila O3-H3;

duas fosforilas P1-O2 e duas hidroxilas desprotonadas que se coordenam ao centro metálico por meio do átomo de oxigênio O1, como mostrado na Figura 20.

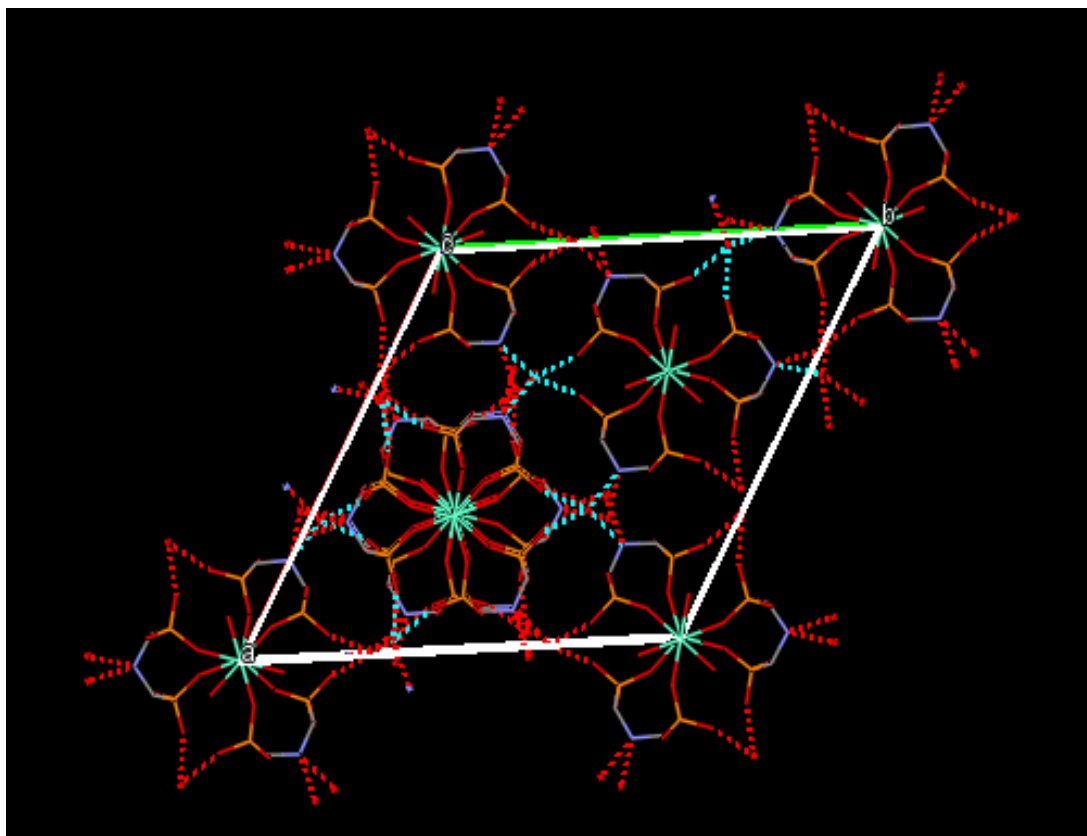
Figura 20 Arranjo polimérico unidimensional do composto (4).



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

A estrutura 1D se estende na direção [001] formando um arranjo tridimensional através de ligações de hidrogênio do tipo N-H...O e O-H...O, como mostrado na Figura 21. Os parâmetros geométricos, distâncias e ângulos de ligação que descrevem tal arranjo estão descritos na Tabela 6.

Figura 21 Arranjo tridimensional para o composto (4).



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

Pela Tabela 6 também pode-se observar que a geometria octaédrica do centro metálico de Eu^{3+} é quase perfeita; onde, observam-se ângulos diedros com boa proximidade dos ângulos ortogonais e também ângulos rasos (180°).

Tabela 6 Distâncias / Å, ângulos / ° de ligação e ligações de hidrogênio Å/ ° selecionados para o composto (4).

Comprimentos de ligação / Å			
Eu1– O1	2,303 (2)	Eu1– O1 ⁱⁱⁱ	2,301 (2)
Eu1– O1 ⁱ	2,301 (2)	Eu1– O1 ^{iv}	2,302 (2)
Eu1– O1 ⁱⁱ	2,301 (2)	Eu1– O1 ^v	2,302 (2)
Ângulos de ligação / °			
O1– Eu1– O1 ⁱⁱⁱ	180	O1 ⁱ – Eu1– O1 ^v	95,54 (8)
O1– Eu1– O1 ⁱ	84,44 (8)	O1 ⁱⁱ – Eu1– O1 ^v	180
O1 – Eu1– O1 ⁱⁱ	95,54 (8)	O1 ⁱⁱ – Eu1– O1 ⁱⁱⁱ	84,49 (8)
O1– Eu1– O1 ^{iv}	180	O1 ⁱⁱ – Eu1– O1 ^{iv}	95,56 (8)
O1– Eu1– O1 ^v	84,42 (8)	O1 ⁱⁱ – Eu1– O1 ^v	180
O1 ⁱ – Eu1– O1 ^{iv}	180	O1 ⁱⁱⁱ – Eu1– O1 ^{iv}	84,46 (8)
O1 ⁱ – Eu1– O1 ⁱⁱ	84,48 (8)	O1 ⁱⁱⁱ – Eu1– O1 ^v	95,55 (8)
O1 ⁱ – Eu1– O1 ⁱⁱⁱ	95,58 (8)	O1 ^{iv} – Eu1– O1 ^v	84,42 (8)
D–H...A	d(H...A) / Å	d(D...A) / Å	<(DHA) / °
O4– H4A...O2 ^{vii}	1,851	2,721	167,48
O4– H4B...O2	1,851	2,722	167,50
N1– H1...O4 ^{ix}	2,701	3,317	124,439

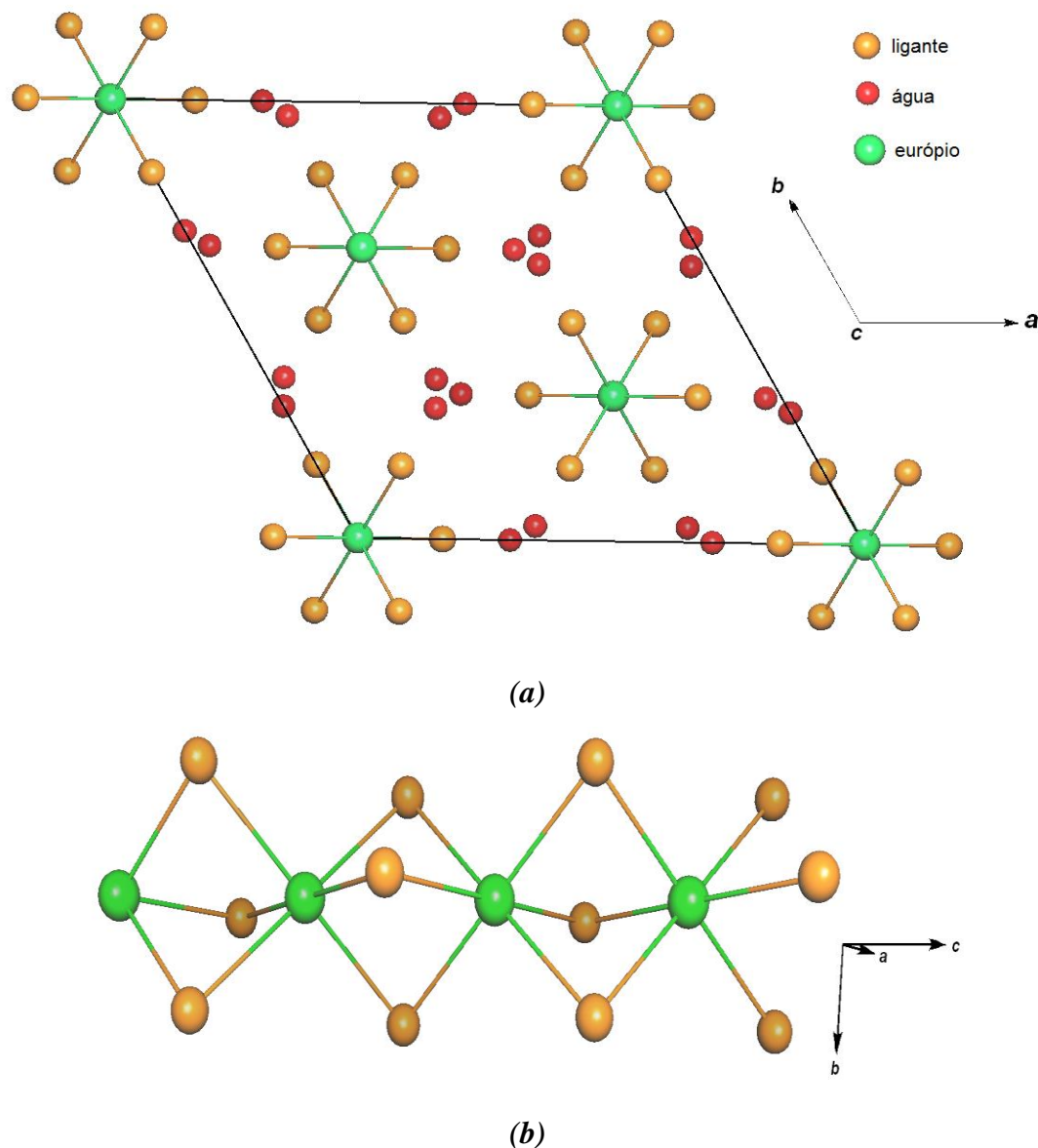
Legenda: *Códigos de simetria*: (i) $1/3+x-y$, $-1/3+x$, $2/3-z$; (ii) $1-y$, $x-y$, z ; (iii) $1,333-x$, $2/3-y$, $2/3-z$; (iv) $1-x+y$, $1-x$, z ; (v) $1/3+y$, $2/3-x+y$, $2/3-z$; (vi) $1/3+x-y$, $2/3-y$, $1,166-z$; (vii) $1/3+y$, $-1/3+x$, $1,666-z$; (viii) $1,333-x$, $2/3-x+y$, $1,166-z$ (ix) $2/3+y$, $1/3-x+y$, $1,333-z$.

Observações: **D** = doador **A** = receptor e **H** = átomo de hidrogênio compartilhado; o índice *w* indica que os átomos de oxigênio são provenientes da molécula de água.

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

A simplificação da estrutura foi feita utilizando o pacote de programas TOPOS para melhor compreensão. Pode-se observar na Figura 22(a) o empacotamento cristalino dentro da célula unitária ao longo do plano *ab*, com a presença de moléculas de água entre as unidades dinucleares. Na Figura 22(b), observa-se mais claramente a formação de redes de coordenação.

Figura 22 Representação simplificada da estrutura cristalina do composto (4).



Legenda: **(a)** Simplificação mostrando o empacotamento dentro da célula unitária. **(b)** Cadeia polimérica simplificada.

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO COM O LIGANTE ÁCIDO MDP

4.2.1 Caracterização do composto (5) - $[\text{Eu}_2(\text{mdp})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

O composto foi obtido por meio de agitação com refluxo e sua caracterização será descrita através de análise elementar, análise térmica, espectroscopia vibracional Raman e na região do infravermelho.

a) *Análise elementar*

A Tabela 7 mostra as porcentagens, experimental e calculada, de carbono, hidrogênio e nitrogênio para o composto (5).

Tabela 7 Análise elementar para o composto (5).

Composto	(5)	
	Exp.	Calc.
%C	3,77	3,71
%H	2,85	2,87
%N	–	–

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

A partir dos valores encontrados verifica-se que o composto (5) apresenta desvios entre os valores experimentais e calculados, para a porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio, dentro de uma faixa de erro considerável. Desta forma, pode-se propor uma fórmula molecular, partindo de uma relação estequiométrica 2:3 (dois cátions Eu^{3+} reagindo com três ânions mdp^{2-} , mais oito moléculas de água), como sendo $[\text{Eu}_2(\text{mdp})_3(\text{H}_2\text{O})_8]$.

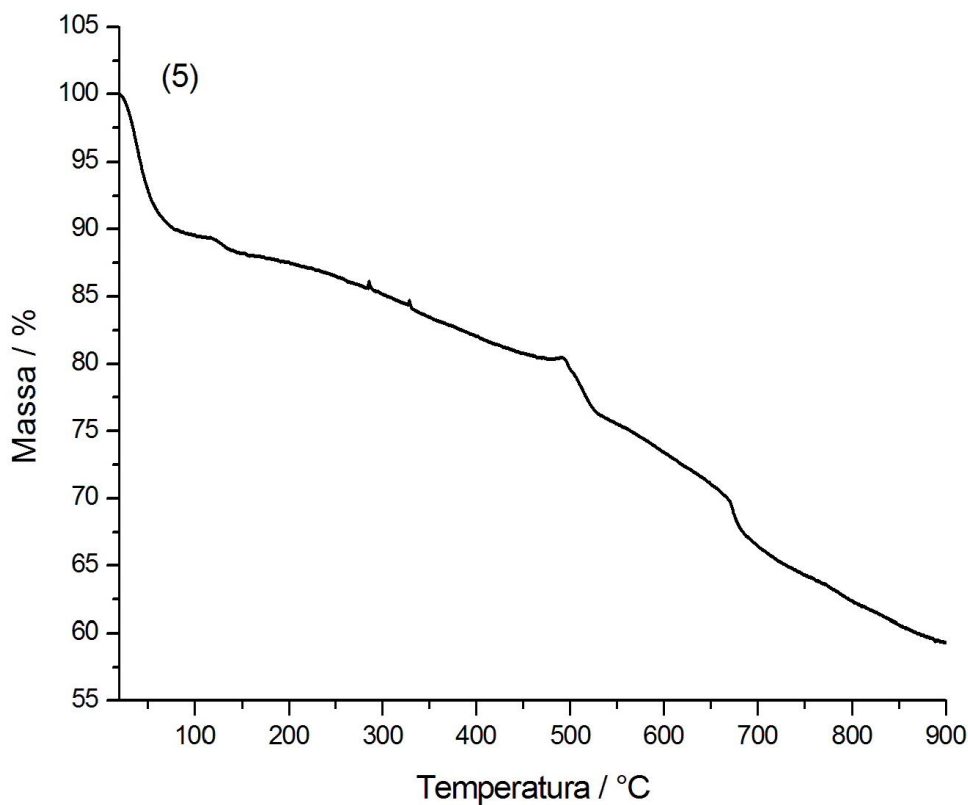
b) *Análise térmica*

O composto (5) foi analisado termicamente em duas atmosferas, ar sintético e nitrogênio, em um intervalo de 20 a 700 °C e as curvas obtidas são mostradas nas Figuras 23 e 24. Para se obter a curva em atmosfera de nitrogênio e na tentativa de secar a amostra, a mesma foi deixada na estufa a 100 °C, por aproximadamente 20 minutos. Observa-se que ambas possuem o mesmo perfil, porém, há, na curva obtida em ar sintético uma perda relativa à saída de moléculas de água antes de 100 °C, sendo essa perda não observada na curva feita em atmosfera de nitrogênio, além dos resíduos, que apresentam valores diferentes.

Na primeira das curvas, em ar sintético, uma perda acentuada entre 20 e 80° C é observada e relacionada à saída de 5 moléculas de água de hidratação com valores, observado e calculado, iguais a 9,67 e 9,28 %. Entre 80 e 900 °C, um evento tratado como uma perda contínua referente à saída de fragmentos de PO, CH₂ e mais 3 moléculas de água, possivelmente de coordenação cujos valores observado e calculado são 31,06 e 32,47 %. Finalmente em 900 °C nota-se uma porcentagem residual de massa de 59,27 % consistente

com uma porção de $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ mais $\frac{1}{2} \text{Eu}_2\text{O}_3$, com valor calculado de 58,24 %. Vale ressaltar que os erros calculados estão dentro do aceitável.

Figura 23 Curva TG para o composto (5) em atmosfera de ar sintético.

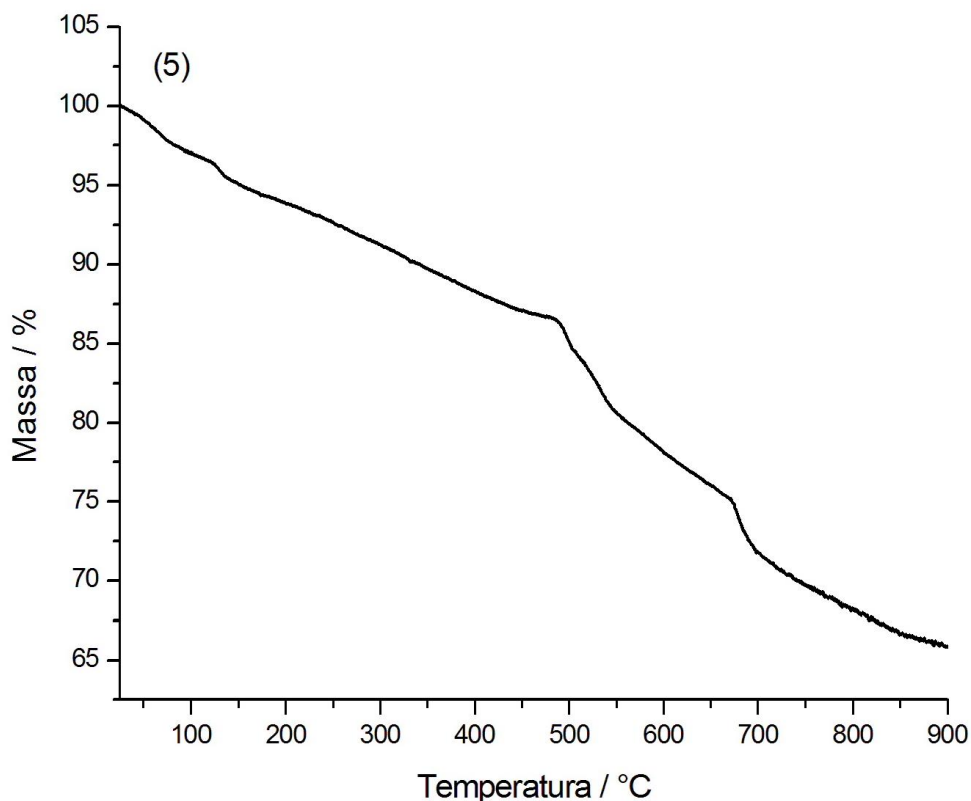


Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

Pela figura que representa a curva térmica em atmosfera de N_2 , feita após o composto ter sido aquecido em estufa, a perda acentuada relativa à saída de águas de hidratação não é observada e o resíduo calculado (desconsiderando as cinco moléculas de água) igual a 64,20 % é condizente com o encontrado experimentalmente, 65,87 %.

Dessa maneira é observado que o composto (5) apresenta caráter higroscópico e sua fórmula mínima, sob o ponto de vista da análise térmica é $[\text{Eu}_2(\text{mdp})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Figura 24 Curva TG para o composto (5) em atmosfera de N₂.



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

c) Espectroscopia vibracional

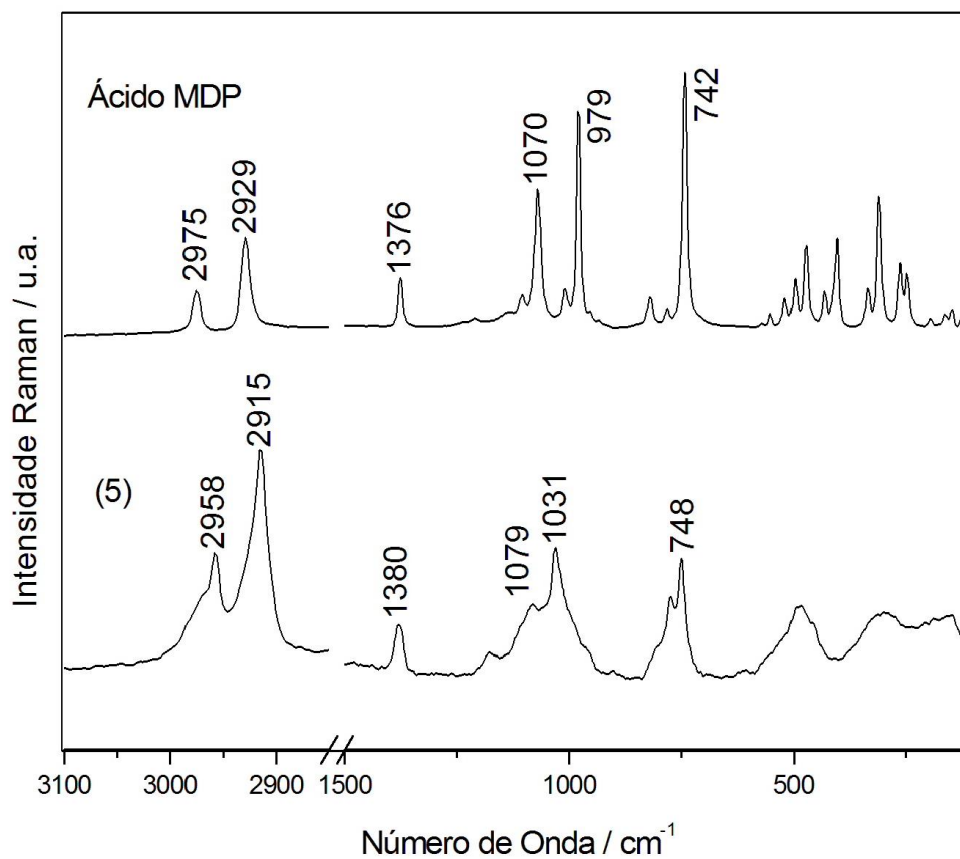
O espectro vibracional na região do infravermelho para o composto (5) foi obtido numa região de 4000 a 600 cm⁻¹, todavia o mesmo não apresentou boa definição. Entretanto, uma banda localizada em 3471 cm⁻¹ referente ao estiramento ν_{OH} pode ser observada e é um indicativo da presença de água no meio.

Os espectros vibracionais Raman tanto do ligante ácido quanto dos compostos, mostrados na Figura 25, foram obtidos numa região de 4000 a 50 cm⁻¹, porém parte do espectro foi ocultada para melhor visualização.

As duas bandas, em 2975 e 2929 cm⁻¹ no espectro do ligante ácido, referentes ao estiramento $\nu_{CHalifático}$, foram deslocadas para menor número de onda no espectro do composto, 2958 e 2915 cm⁻¹, respectivamente, sendo um indício de que houve alteração ao redor deste grupo no composto obtido. Observa-se que a banda em 1376 cm⁻¹ no espectro do ácido, referente ao estiramento $\nu_{P=O}$ encontra-se sutilmente deslocada para maior número de onda no espectro do composto (5), assim como as bandas em números de onda entre 1180 e

900 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento do tetraedro CPO_3 do ligante fosfonato, indicando que houve coordenação por esta parte do ligante

Figura 25 Espectros Raman para o sal do ligante e o composto (5).



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

4.3 ESTUDO DA FOTOLUMINESCÊNCIA

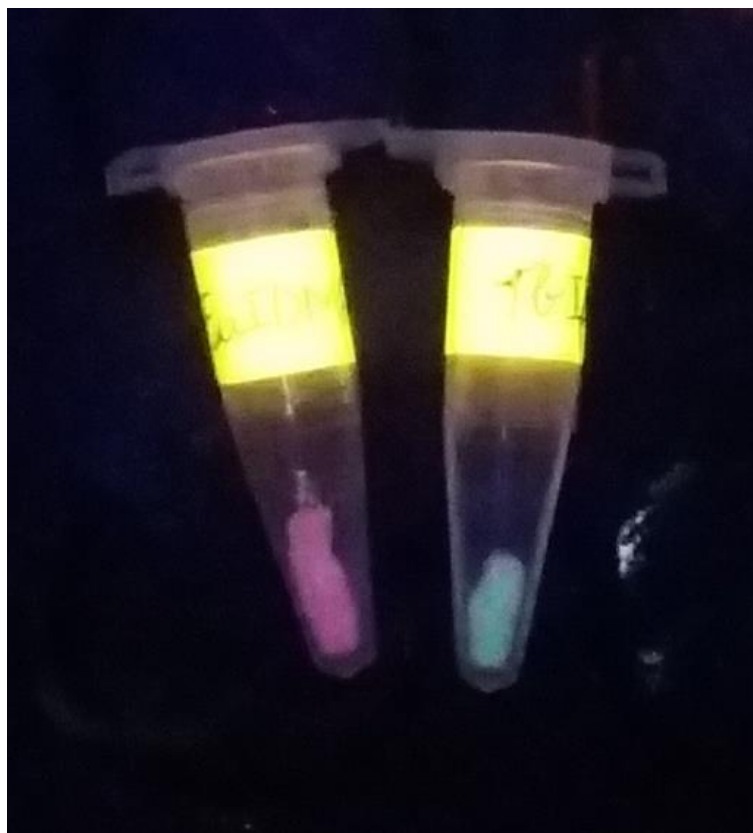
As medidas de fotoluminescência são imprescindíveis no estudo fotofísico dos compostos contendo íons Ln^{3+} . Tais medidas se baseiam na análise da luz que é emitida pelo material analisado (composto) quando este é submetido a uma excitação. Esta excitação, proveniente de uma radiação que opera de modo contínuo (lâmpada de Xe 450 W), faz com que os elétrons da amostra, absorvendo energia, sejam levados a um nível de energia mais elevado. Os elétrons excitados tendem a voltar ao estado de menor energia (estado fundamental) e de acordo com o esquema cinético proposto por Birks (BIRKS, 1970; KARPLUS; PORTER, 1970), uma vez que uma molécula passe para um estado eletrônico excitado, existem diversos mecanismos de desativação até que a mesma retorne ao estado eletrônico de menor energia, emitindo luz (processo radiativo) ou calor (processo não radiativo). O espectrofluorímetro é o instrumento que permite o registro dos sinais de intensidade de emissão em cada comprimento de onda, e a isto se dá o nome de espectro de emissão. Para se obter o espectro de emissão costuma-se escolher como comprimento de onda para excitação aquele coincidente com o máximo comprimento de onda de absorção (relacionado à banda de absorção do ligante orgânico). A energia da radiação emitida está relacionada com a diferença entre os dois estados eletrônicos envolvidos na transição. A quantidade de luz emitida depende da contribuição relativa ao processo radiativo. Existem dois tipos de processo radiativo de emissão: a fluorescência (processo de emissão envolvendo estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spins) e a fosforescência (processo de emissão que envolve estados eletrônicos de multiplicidades de spins diferentes) (MARQUES, 2014).

Devido às propriedades fotoluminescentes dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , a fotoluminescência dos compostos (2a), (2b) (3) e (5) foram investigadas.

4.3.1 Estudo da fotoluminescência dos compostos (2a) e (2b)

Os compostos contendo íons Eu^{3+} e Tb^{3+} apresentaram emissão nas cores vermelho e verde, respectivamente, quando excitados com luz UV, como mostrado na Figura 26.

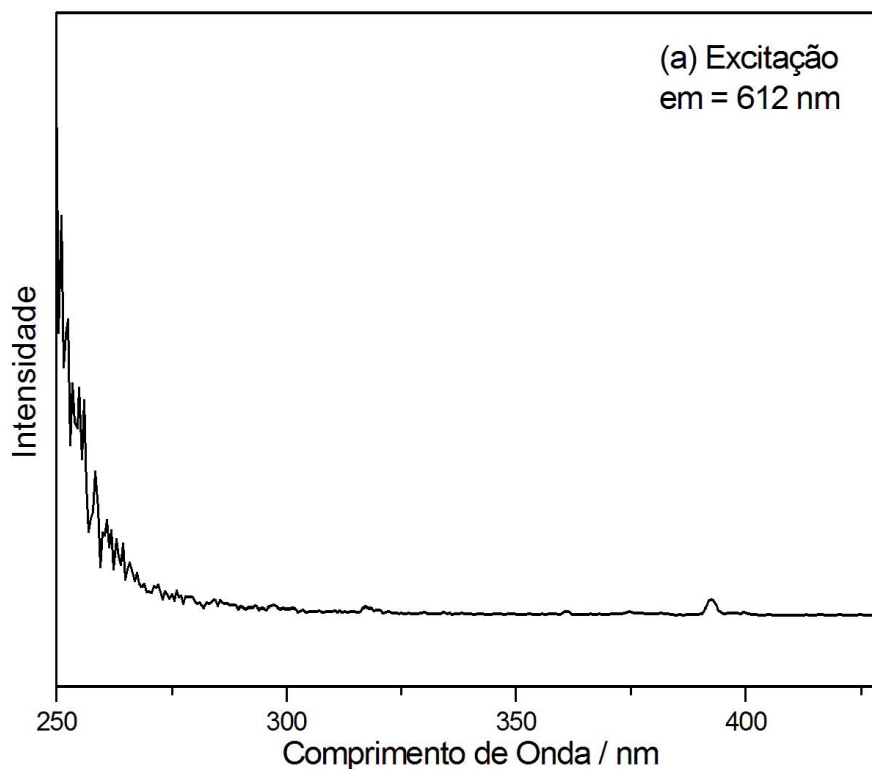
Figura 26 Fotoluminescência dos compostos (2a) e (2b) sob excitação com uma lâmpada de U.V.



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

O espectro de excitação do composto (2a), mostrado na Figura 27, foi registrado no intervalo de 250 a 430 nm, a 298 K com emissão monitorada na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (612 nm). Este espectro apresenta uma banda de alta intensidade, relativa ao ligante, com máximo em torno de 260 nm.

Figura 27 Espectro de excitação do composto (2a).

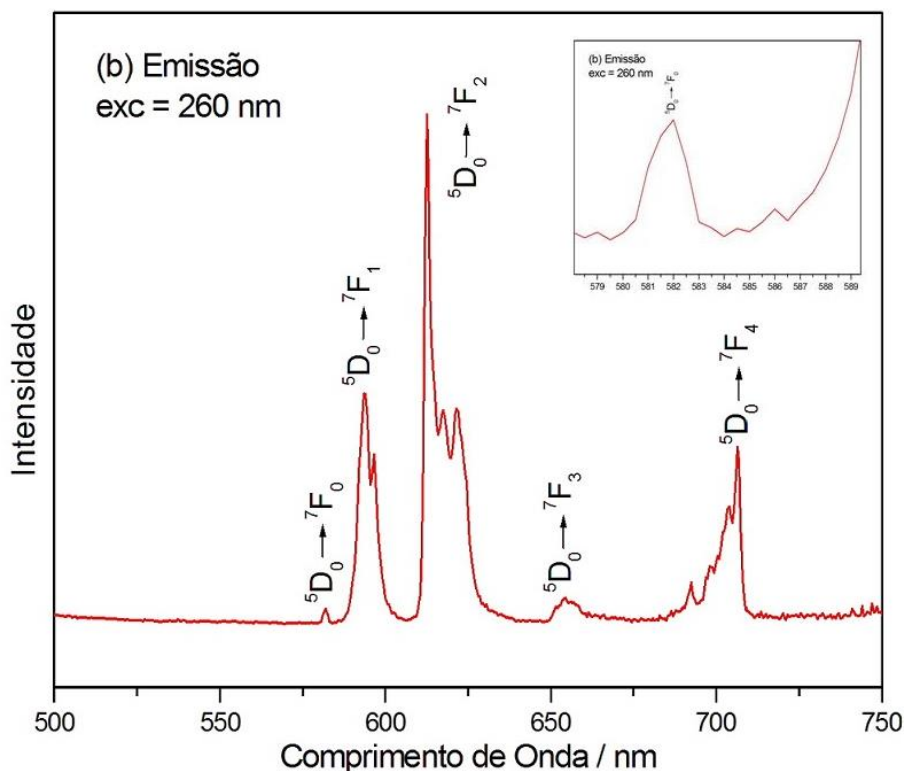


Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

No composto (2a) as transições $4f-4f$ referentes ao metal são menos intensas do que a transição atribuída ao ligante, o que prova que a sensibilização da luminescência através do ligante é mais eficiente do que a direta excitação nos níveis de absorção do respectivo íon lantanídeo.

O espectro de emissão do composto (2a), Figura 28 foi registrado num intervalo de 500 a 750 nm, a 77 K, com excitação na banda do ligante em 260 nm, no qual podemos notar diversas bandas de emissão características para o composto, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ em 581 nm, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ em 594 nm, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em 612 nm, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ em 654 nm e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ em 706 nm.

Figura 28 Espectro de emissão do composto (2a).

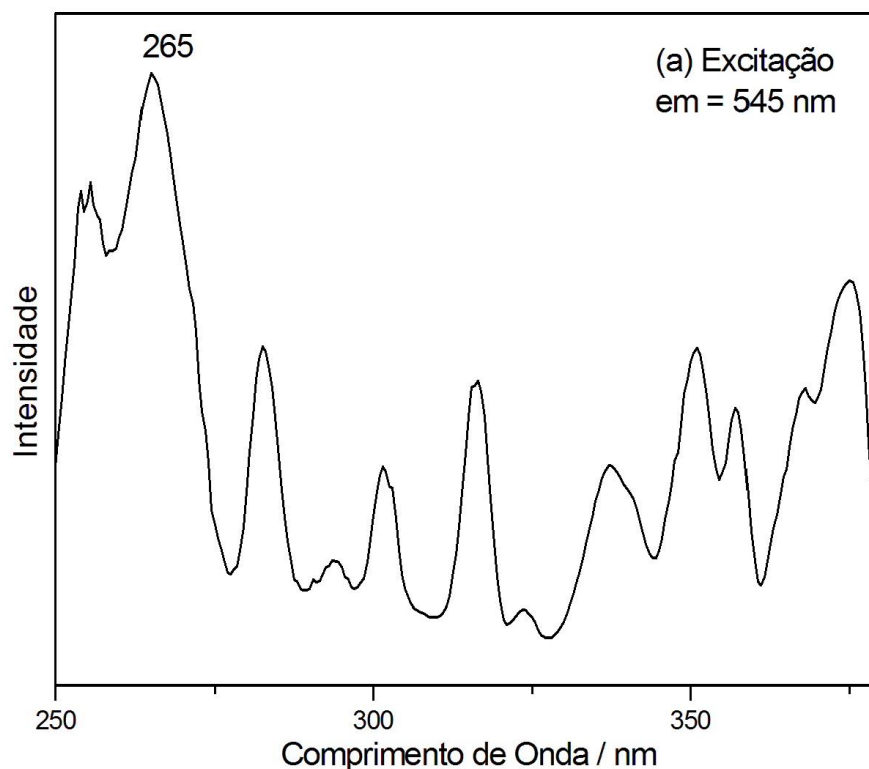


Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ampliada no canto superior direito da Figura 28 apesar de não estar visivelmente desdobrada, apresenta um ombro ao seu lado esquerdo, consistindo assim, possivelmente, em dois picos, sendo este um forte indício de que os íons Eu^{3+} ocupam sítios de duas simetrias diferentes e, portanto, os íons Eu^{3+} não sofrem a mesma força do campo cristalino. Além disso, a razão entre as intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é um indício da baixa simetria do ambiente ao redor do centro de Eu^{3+} . A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é a responsável pela emissão na cor vermelha e a partir da intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ pode se entender que aquela transição não é totalmente pura e se aproxima do alaranjado. As bandas largas sugerem que o composto é um material amorfo.

O espectro de excitação do composto (2b), Figura 29, foi obtido na faixa espectral de 250 a 380 nm, numa temperatura de 298 K com emissão monitorada na intensa transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ em 544 nm. Apesar de este espectro apresentar uma larga banda em 265 nm relativa ao ligante, o espectro de emissão excitado neste comprimento de onda não se apresentou satisfatório para análise das bandas. O espectro de emissão foi obtido então num intervalo de 450 a 700 nm, a 77 K, com excitação direta em uma banda referente a um nível de absorção do íon lantanídeo Tb^{3+} , em 375 nm.

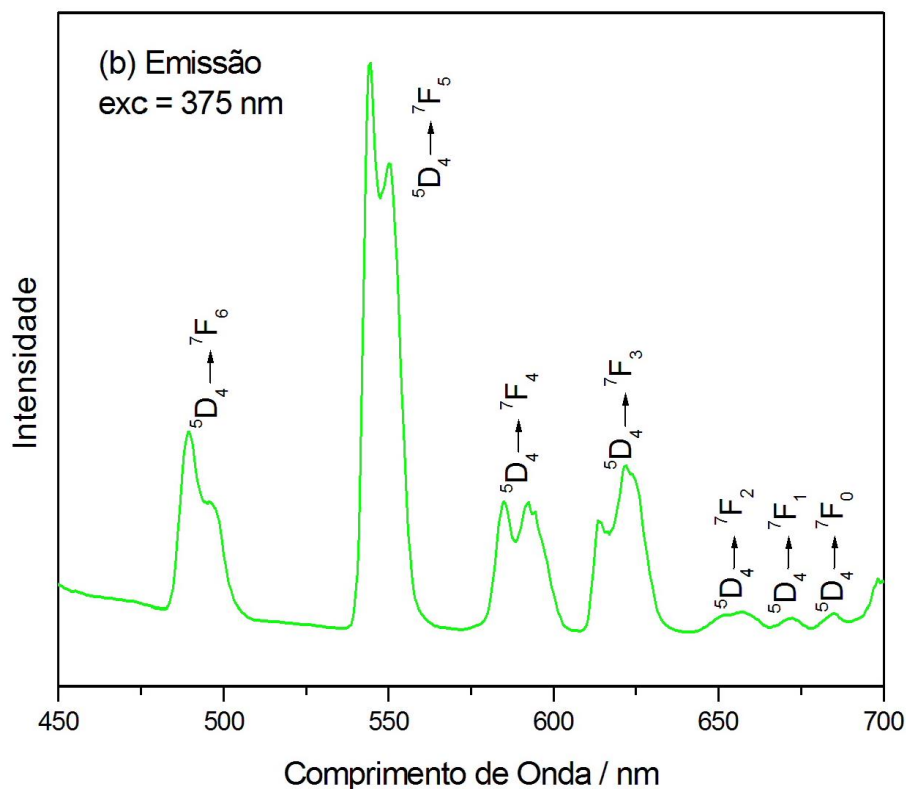
Figura 29 Espectro de excitação do composto (2b).



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

No espectro de emissão do composto (2b), Figura 30, as características linhas de emissão do íon Tb^{3+} podem ser observadas, $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ em 489 nm, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ em 544 nm, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ em 585 nm, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ em 621 nm, $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ em 655 nm, $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ em 671 nm e $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$ em 683 nm. Assim como no espectro do composto contendo o íon Eu^{3+} , as bandas no espectro de emissão para o composto de Tb^{3+} também estão relativamente largas sendo um indício de que o material é totalmente amorfo.

Figura 30 Espectro de emissão do composto (2b).

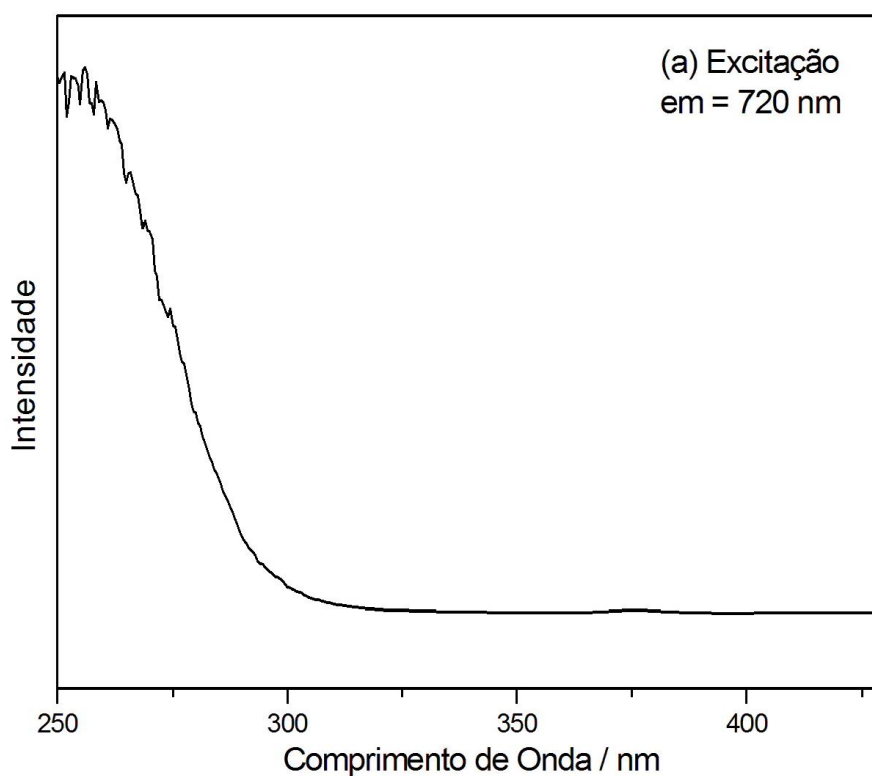


Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

As propriedades fotofísicas dos estados doadores do ligante nos compostos de Tb^{3+} e Eu^{3+} podem ser investigadas com base no espectro de fosforescência do composto de Gd^{3+} , (2c). Os espectros dos compostos de gadolínio são frequentemente utilizados para se identificar o estado tripleto (T_1) de mais baixa energia nos compostos devido à similaridade estrutural entre os compostos de Gd^{3+} com os compostos de Eu^{3+} e Tb^{3+} .

O espectro de excitação do composto (2c), mostrado na Figura 31, foi obtido a 77 K, na região espectral de 250 a 430 nm. Uma banda com máximo em 260 nm pode ser atribuída à transição $S_0 \rightarrow S_1$ (π, π^*) proveniente do ligante.

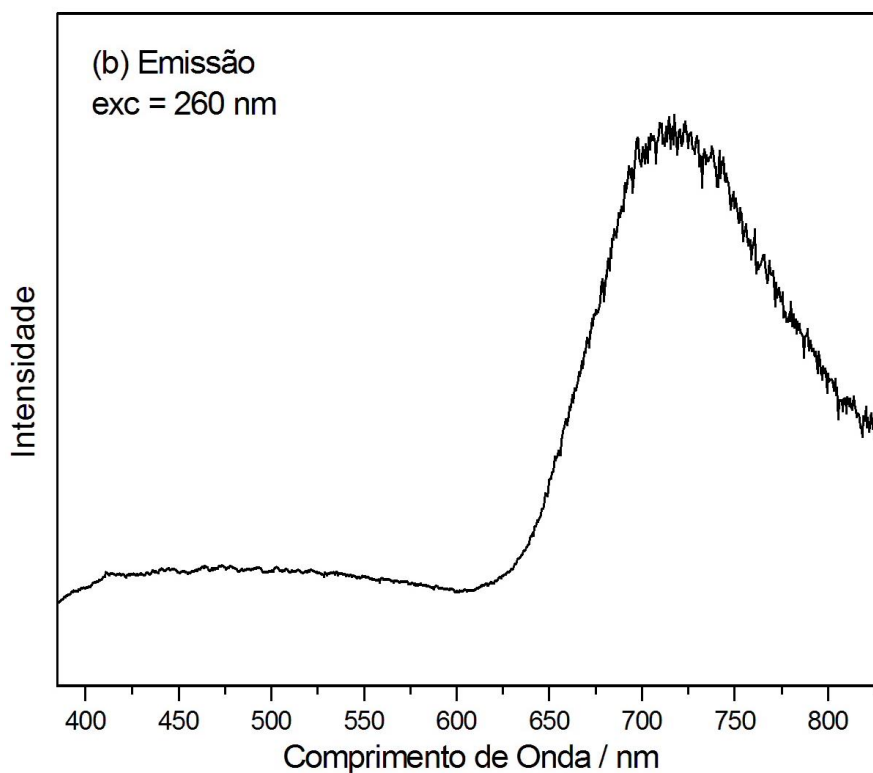
Figura 31 Espectro de excitação do composto (2c).



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

O espectro de emissão do composto (2c), mostrado na Figura 32 obtido sob excitação em 260 nm, a 77 K, em uma região espectral de 385 a 830 nm, apresenta uma banda com máximo em 720 nm que pode ser atribuída à fosforescência ($T_1 \rightarrow S_0$) do ligante.

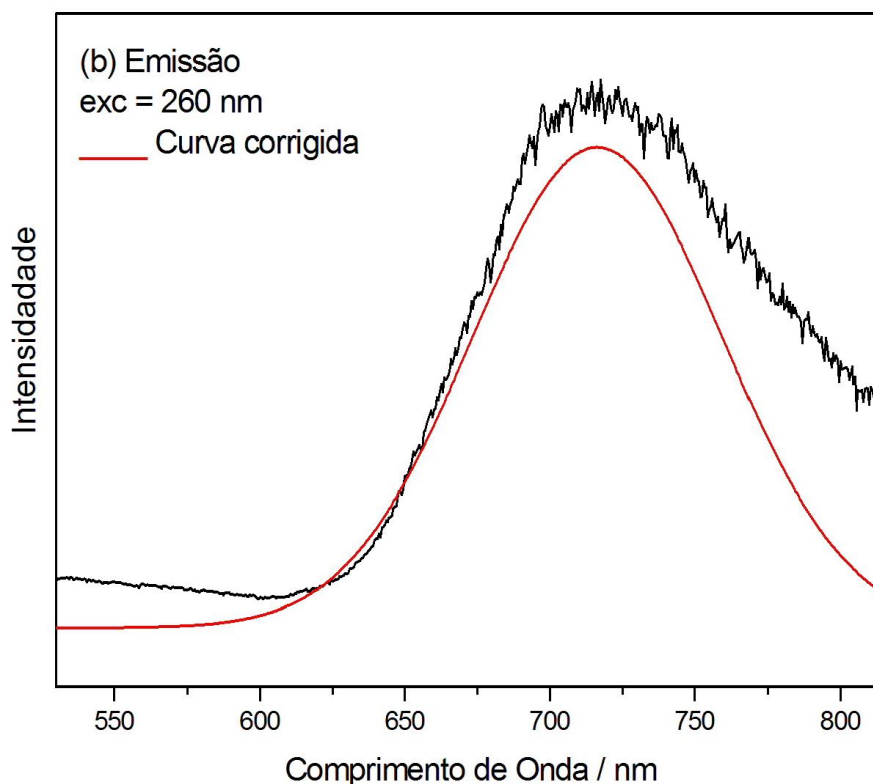
Figura 32 Espectro de emissão do composto (2c).



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

Com base no espectro de fosforescência do composto de Gd^{3+} o nível de energia tripleto (T_1) do ligante correspondente à transição 0 – 0 fônons pode ser identificado. Porém no caso do espectro obtido, a banda atribuída à fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$) do ligante impossibilitou a obtenção da 0 – 0 fônons. Utilizou-se, então, o método de deconvolução, através do programa PEAK FIT, para se determinar o comprimento de onda da transição.

Figura 33 Espectro de emissão do composto (2c) corrigido por deconvolução.



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

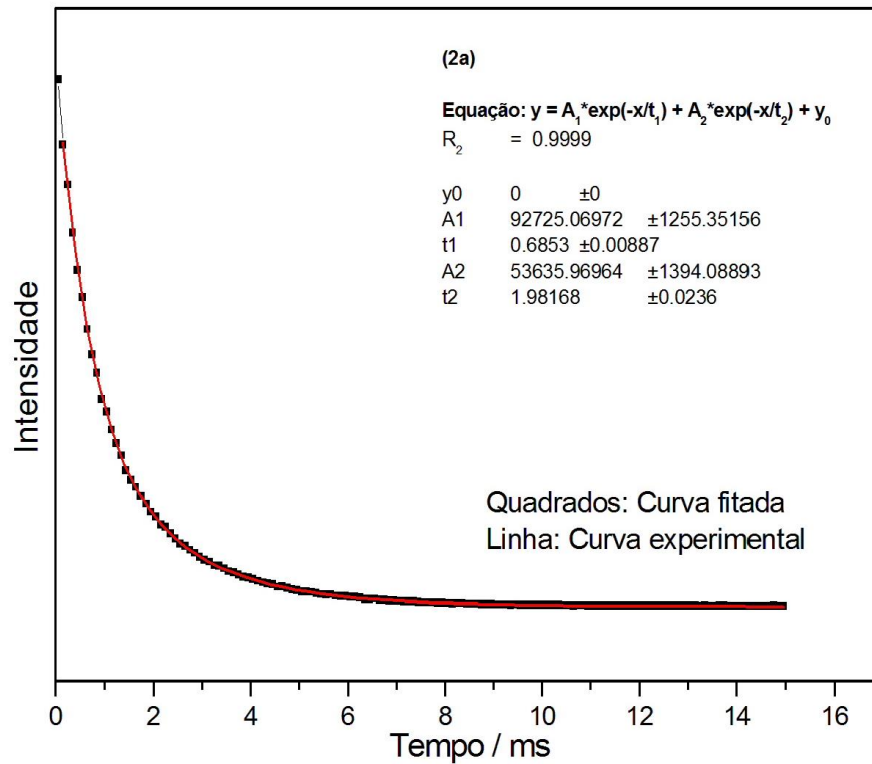
Feito isso (Figura 33), o estado tripleto de energia mais baixa foi estimado a partir do início da banda de emissão (0 – 0 fônons) e aparece em, aproximadamente, 576 nm.

Pode-se observar que o nível tripleto do ligante possui uma maior energia quando comparado ao respectivo estado emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} , indicando que o ligante atua como uma antena para a fotossensibilização do íon Eu^{3+} , absorvendo energia UV e transferindo-a em um processo não radiativo através do estado T_1 aos estados excitados desse íon. Já para o composto (2b) observa-se que o nível tripleto do ligante possui uma menor energia quando comparado ao estado emissor 5D_4 do íon Tb^{3+} , e neste caso o ligante não atua como uma “antena”.

4.3.2 Tempo de vida das emissões para os compostos (2a) e (2b)

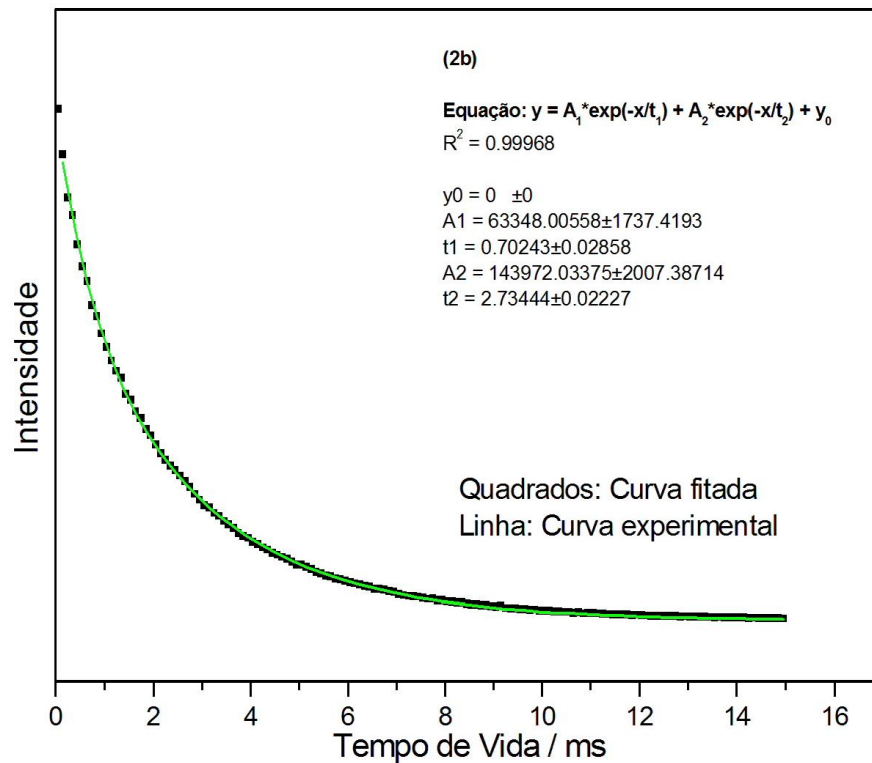
Os tempos de vida de decaimento radiativo dos compostos (2a) e (2b) foram obtidos a temperatura ambiente, 298K, sob excitação em 260 nm para o composto de Eu^{3+} e em 375 nm para o composto de Tb^{3+} , com as emissões fixadas nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ para (2a) e (2b), respectivamente.

Figura 34 Curva do tempo de vida de decaimento radiativo do composto (2a).



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

Figura 35 Curva do tempo de vida de decaimento radiativo do composto (2b).



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

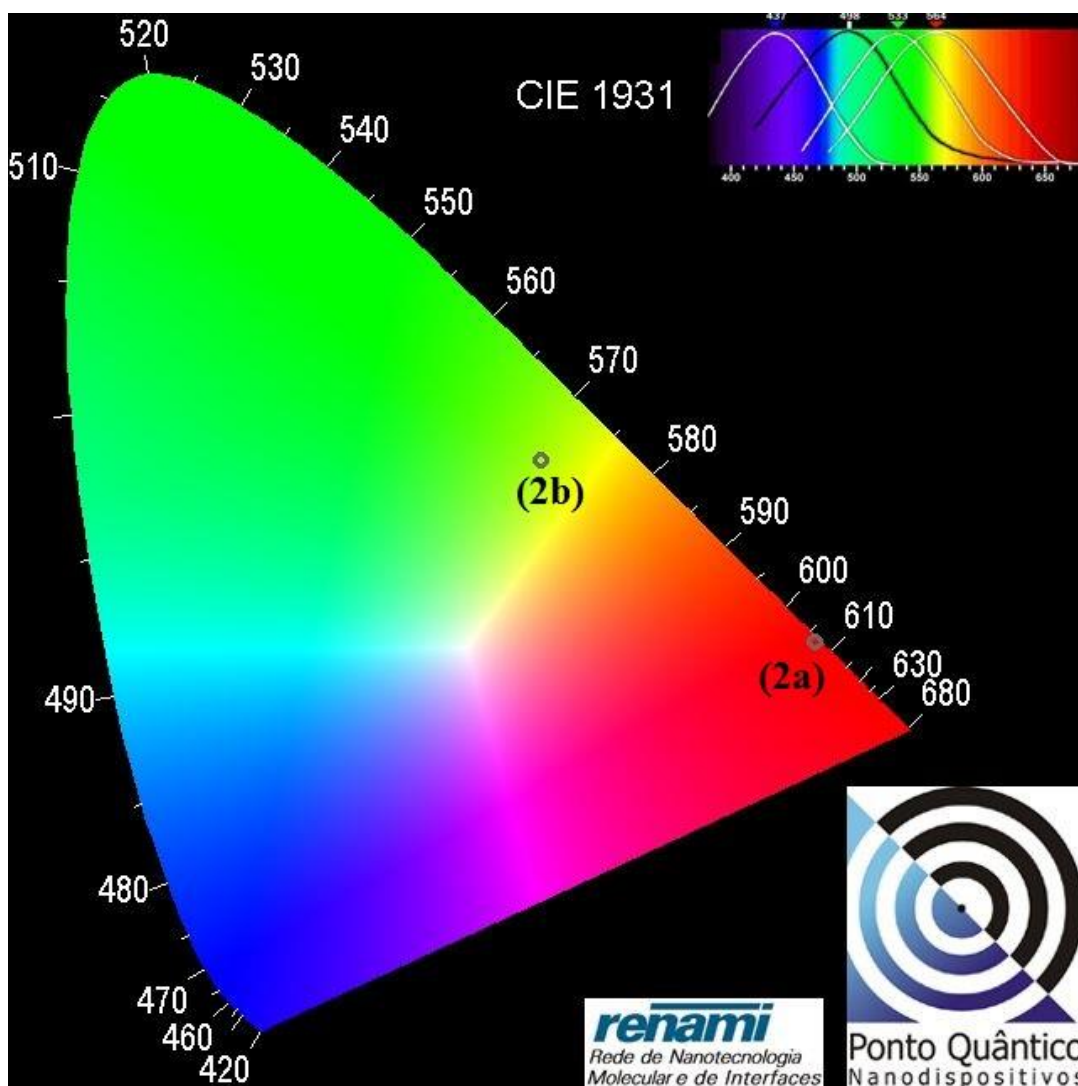
Cada curva possui comportamento biexponencial indicando a presença de dois tipos de sítio emissor em ambos os compostos.

Os valores dos tempos de vida (τ) para o composto de Eu^{3+} (Figura 34) são 0,685 ms e 1,982 ms. E para o composto de Tb^{3+} são 0,702 ms e 2,734 ms. Em um mesmo sistema, os valores de τ para os compostos de Tb^{3+} (Figura 35) são maiores do que os valores de τ para os compostos de Eu^{3+} devido a maior diferença de energia entre os estados fundamental $^7\text{F}_6$ e o estado excitado $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} comparado com a diferença de energia entre os estados fundamental $^7\text{F}_0$ e o estado excitado $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} .

4.3.3 Diagrama de cromaticidade para os compostos (2a) e (2b)

A cor da emissão dos compostos (2a) e (2b) foi avaliada utilizando-se o diagrama de cromaticidade CIE (*Commission Internationale l'Eclairage*). As cores possíveis de serem geradas por um dispositivo luminescente dependem intrinsecamente das cores emitidas pelos compostos luminescentes utilizados. A pureza (monocromaticidade) de uma emissão pode ser avaliada por esse diagrama (Figura 36, de tal modo que quanto mais pura for a emissão, mais próximos dos vértices do diagrama se encontrarão os seus pontos correspondentes).

Figura 36 Diagrama de cromaticidade dos compostos (2a) e (2b).



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

O diagrama de cromaticidade mostra que, para o composto (2a), as coordenadas de cromaticidade se encontram muito próximas da borda do diagrama porém não tão perto do vértice. As mesmas também estão localizadas na região do vermelho e brevemente deslocadas para o alaranjado.

Já para o composto (2b), as coordenadas de cromaticidade se encontram deslocadas em relação a borda do diagrama e bem próximas à região do amarelo uma vez que há maior intensidade proporcional das bandas de emissão ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{4,3}$ em relação com as bandas ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{5,6}$.

As coordenadas de cromaticidade para os dois compostos são apresentadas na Tabela 8:

Tabela 8 Coordenadas de cromaticidade dos compostos (2a) e (2b).

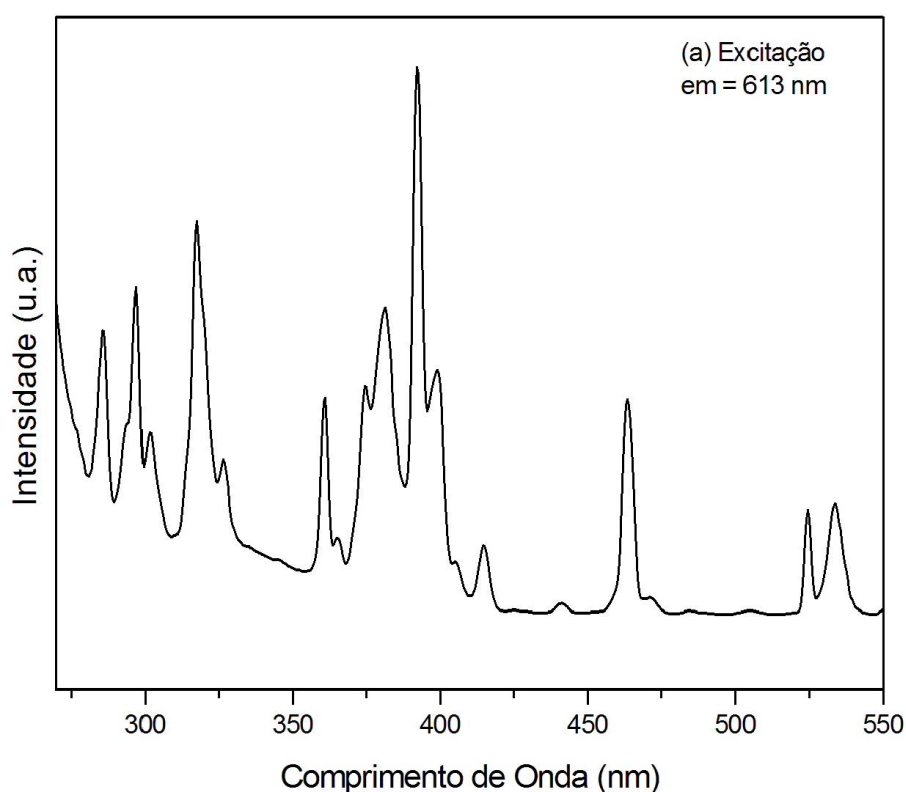
Composto	Coordenadas do diagrama de cromaticidade (CIE)	
(2a)	X = 0,651	Y = 0,340
(2b)	X = 0,414	Y = 0,497

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

4.3.4 Estudo da fotoluminescência do composto EuIDMP-45 (3)

O espectro de excitação do composto (3), mostrado na Figura 37, foi registrado no intervalo de 250 a 550 nm, à temperatura ambiente com emissão monitorada na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (613 nm). Nenhuma banda relativa ao ligante com maior intensidade em relação às bandas referentes ao próprio íon Eu^{3+} foi observada, então o espectro de emissão foi obtido num intervalo de 550 a 750 nm, à temperatura ambiente, com excitação direta em uma banda referente a um nível de absorção do íon lantanídeo Eu^{3+} , em 464 nm .

Figura 37 Espectro de excitação do composto (3).

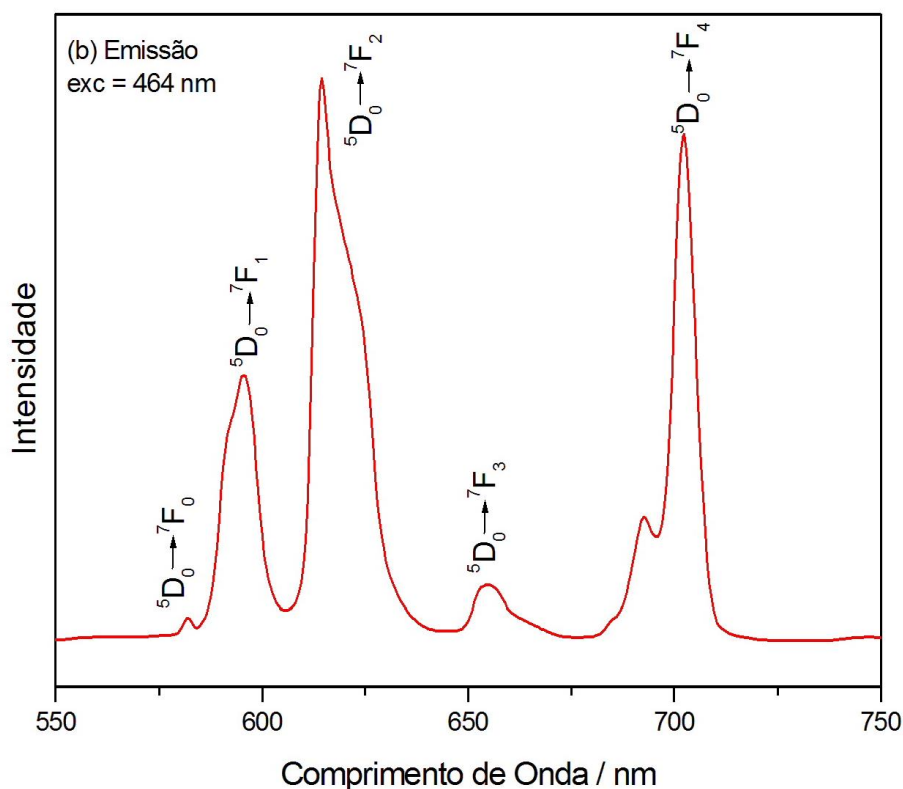


Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

No espectro de emissão do composto (3), Figura 38, pode-se notar bandas de emissão características para o composto de Európio, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ em 582 nm, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ em 596 nm, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em 614 nm, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ em 655 nm e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ em 702 nm.

Apesar de se verificar as bandas de emissão características para o íon Eu^{3+} , elas não se apresentam bem definidas uma vez que o espectro foi feito em temperatura ambiente. Sendo assim não se pode concluir se a banda referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ se encontra desdobrada ou não, caso esteja desdobrada este é um forte indício de que os íons Eu^{3+} ocupam sítios de duas simetrias diferentes e, portanto, não sofrem a mesma força do campo cristalino. Analisando-se as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ nota-se grande diferença entre as intensidades de ambas, um indício da baixa simetria do ambiente ao redor do centro de Eu^{3+} . E, por fim, a alta intensidade da banda referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ indica que existem centros luminescentes próximos, um indicativo de um composto polimérico.

Figura 38 Espectro de emissão do composto (3).

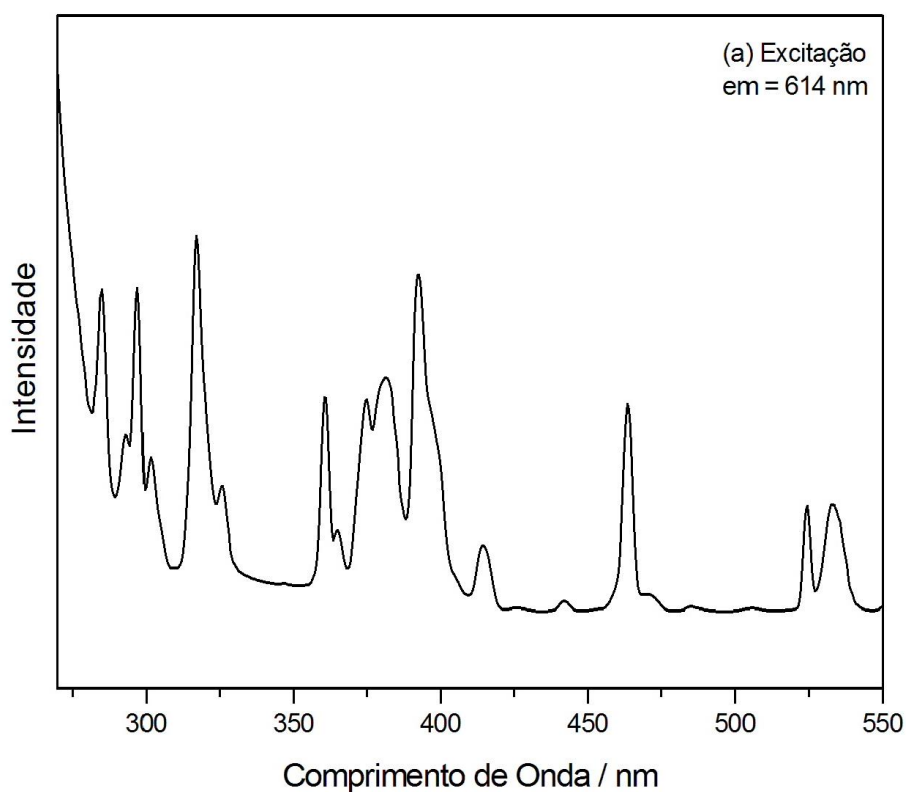


Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

4.3.5 Estudo da fotoluminescência do composto (5)

O espectro de excitação do composto (5), mostrado na Figura 39, foi registrado no intervalo de 250 a 550 nm, à temperatura ambiente com emissão monitorada na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (614 nm). Assim como no caso do composto (3), nenhuma banda relativa ao ligante com maior intensidade em relação às bandas referentes ao próprio íon Eu^{3+} foi observada, então o espectro de emissão foi obtido num intervalo de 550 a 750 nm, à temperatura ambiente, com excitação direta em uma banda referente a um nível de absorção do íon lantanídeo Eu^{3+} , em 464 nm.

Figura 39 Espectro de excitação do composto (5).



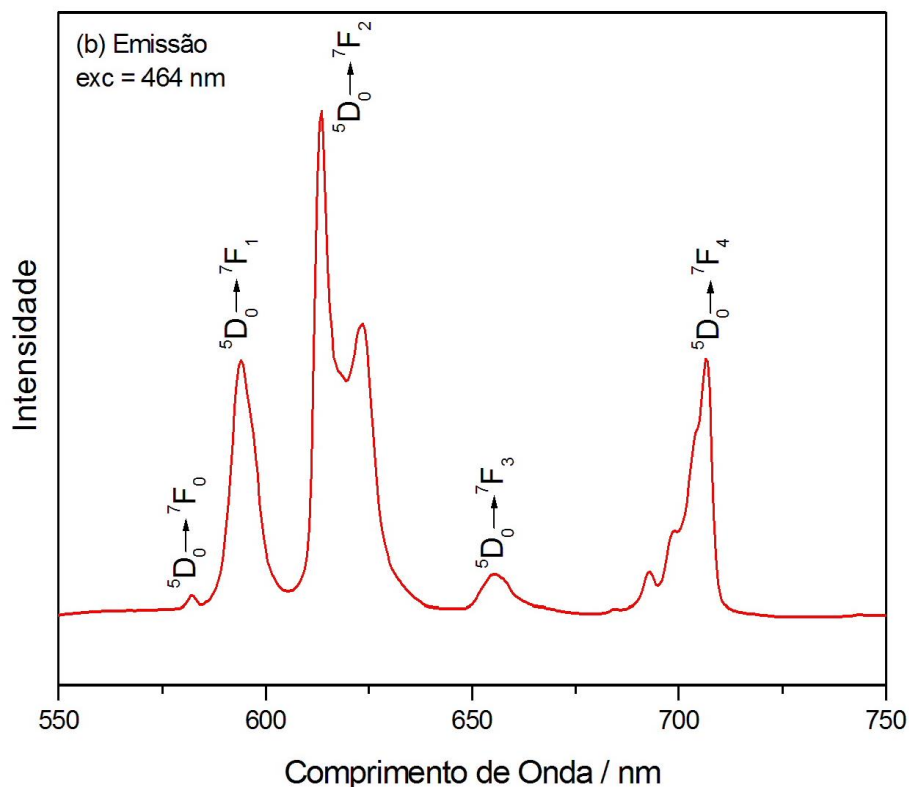
Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

No espectro de emissão do composto (5), Figura 40, notam-se bandas de emissão características para o composto de Európio, $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ em 582 nm, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ em 594 nm, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 613 nm, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ em 655 nm e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ em 706 nm.

Espera-se que a banda referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ se encontre desdobrada, indicando sítios de duas simetrias diferentes para os íons Eu^{3+} , porém ter obtido o espectro em temperatura ambiente impossibilita a visualização desse desdobramento. É verificada certa

diferença entre as intensidades das bandas referentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, um indício da baixa simetria do ambiente ao redor do centro de Eu^{3+} . Finalmente, a alta intensidade da banda referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ indica que existem centros luminescentes próximos, podendo este ser um composto polimérico.

Figura 40 Espectro de emissão do composto (5).

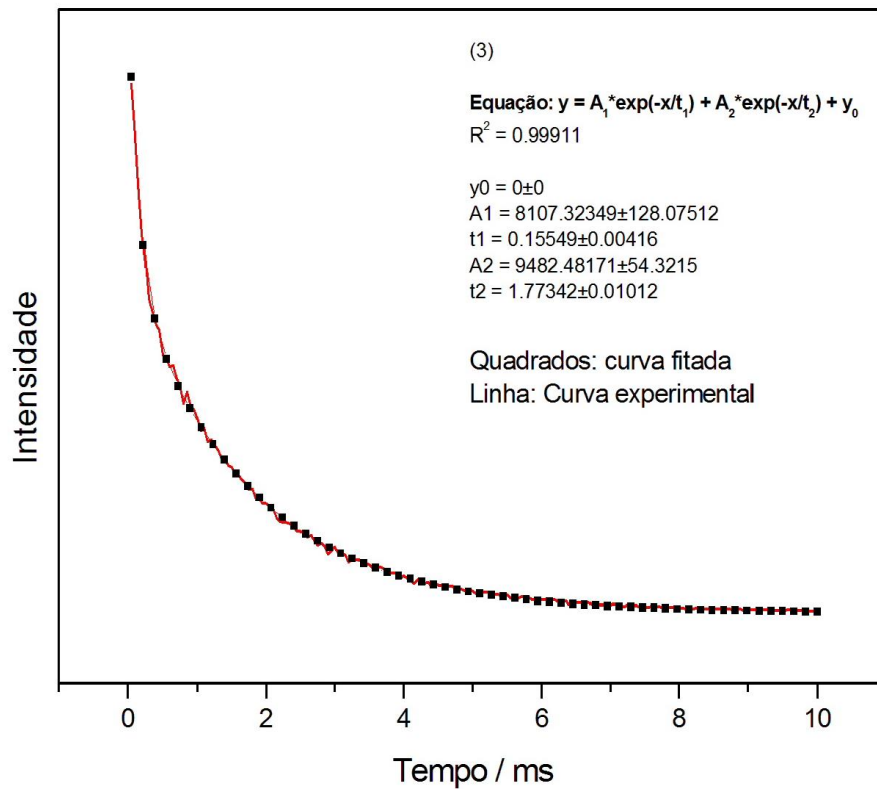


Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

4.3.6 Tempo de vida das emissões para os compostos (3) e (5)

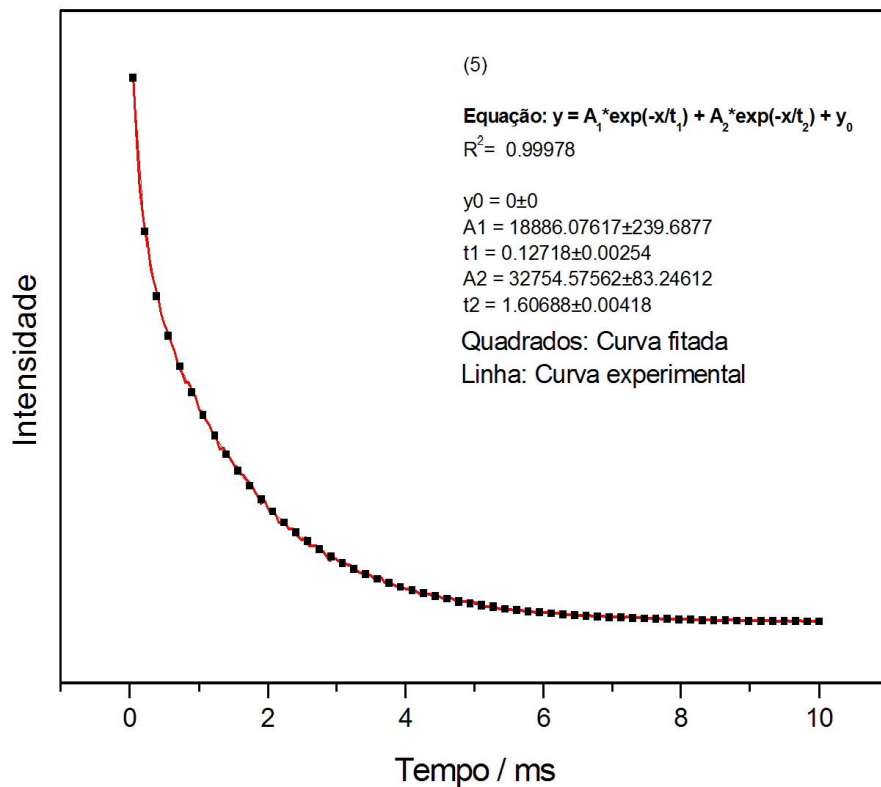
Os tempos de vida de decaimento radiativo dos compostos (3) e (5) foram obtidos a temperatura ambiente, 298 K, sob excitação em 464 nm para os compostos de Eu^{3+} , com as emissões fixadas nas transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Figura 41 Curva do tempo de vida de decaimento radiativo do composto (3).



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA.

Figura 42 Curva do tempo de vida de decaimento radiativo do composto (5).



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Cada curva possui comportamento biexponencial indicando a presença de dois tipos de sítio emissor nos três compostos.

Os valores dos tempos de vida (τ) para o composto (3) (Figura 41) são 0,133 ms e 0,858 ms e para o composto (5) (Figura 42) são 0,127 ms e 1,607 ms.

Registrar as curvas de tempo de vida de decaimento radiativo à temperatura do N₂ líquido (77 K) é a opção para aperfeiçoar seus valores, visto que à baixa temperatura ocorre a diminuição das contribuições vibracionais causando um aumento da população do nível emissor e conseqüente aumento das intensidades das emissões.

5 CONCLUSÃO

A partir das análises e estudos realizados pode-se verificar a síntese e a caracterização de quatro novos compostos envolvendo os ligantes fosfonatos ácido metilenodifosfônico (mdp) e o ácido iminodimetilfosfônico (idmp) e o íon metálico Eu^{3+} . Três desses compostos foram obtidos a partir do ácido idmp, $[\text{Eu}(\text{idmp})]$, $[\text{Eu}_3(\text{idmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}_2(\text{idmp})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e apenas um deles a partir do ácido mdp, $[\text{Eu}_2(\text{mdp})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Não se pode afirmar, com certeza, como se dá a coordenação dos íons ao ligante, porém, os espectros vibracionais na região do Infravermelho e Raman mostram que há deslocamento das bandas referentes ao grupo fosfonato sugerindo que a coordenação se dá por meio dos átomos de oxigênio presentes na estrutura. Apesar de todos os compostos terem sido sintetizados a partir da mesma proporção metal – ligante, as análises mostram que existe diferença entre o número de sítios de európio e ligantes entre os diferentes compostos. Foi feita, para todos esses quatro compostos, análise de Difração de raios X por policristais, porém todos eles se mostraram totalmente amorfos e o experimento não pode ser concluído.

Verificou-se também a síntese e caracterização de um novo composto a partir do ligante ácido idmp e do íon metálico Eu^{3+} , EuIDMPc. Este composto se precipitou de forma cristalina sendo possível a determinação de sua estrutura via Difração de raios X de monocristais. Sua esfera de coordenação é formada por um íon metálico de Eu^{3+} e seis oxigênios provenientes de seis ligantes. Há também moléculas de água na estrutura. A elucidação da estrutura desse composto possibilitou um maior entendimento em como pode se dar a coordenação entre os ligantes utilizados e o íon metálico.

Para o estudo da luminescência do composto EuIDMP29 foram sintetizados seus análogos variando o íon metálico para Tb^{3+} e Gd^{3+} . Os espectros de excitação e emissão indicaram que para o composto de Eu^{3+} a excitação direta no comprimento de onda referente ao ligante é mais eficiente que a excitação direta no metal, caracterizando a sensibilização do lantanídeo. Já para o composto de Tb^{3+} a excitação direta no comprimento de onda referente ao ligante não foi eficiente. O diagrama de cromaticidade mostrou que o composto de Eu^{3+} possui maior pureza de emissão do que o mesmo composto de Tb^{3+} .

Foram obtidos também os espectros de excitação, emissão e tempo de vida para os compostos EuIDMP45 e EuMDP33. Porém não houve tempo hábil para a caracterização dos mesmos compostos com o íon metálico Gd^{3+} , sendo assim o estudo da luminescência para estes compostos não pode ser concluída. Vale ressaltar que os espectros de emissão foram obtidos com excitação direta em uma banda referente a um nível de absorção do íon

lantânídeo Eu^{3+} indicando que o ligante escolhido não agiu de forma eficiente para a sensibilização do lantânídeo. Para fazer com que se tornasse um ligante cromóforo e assim aumentar a possibilidade de ocorrência do efeito antena nos compostos sintetizados, o ligante ácido idmp foi submetido a reações de substituição nucleofílica, porém nenhuma delas foi eficaz para a obtenção do produto almejado.

Análises que seriam de grande valia para a determinação, como rmn de sólidos e difração de raios X de policristais, foram realizadas, porém não foi obtido o sucesso desejado.

REFERÊNCIAS

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras. Série Tecnologia Mineral No66.** CETEM/CNPQ, 1994. 212.

ALLENDORF, M. D. et al. Luminescent metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1330-1352, 2009. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/B802352M> >.

BARTHELET, K. et al. A Breathing Hybrid Organic–Inorganic Solid with Very Large Pores and High Magnetic Characteristics. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 2, p. 281-284, 2002. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3773\(20020118\)41:2<281::AID-ANIE281>3.0.CO;2-Y](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3773(20020118)41:2<281::AID-ANIE281>3.0.CO;2-Y) >.

BIRKS, J. B. **Photophysics of Aromatic Molecules.** London: Wiley Interscience 1970.

BJORKLUND, S. et al. Correlation of molecular structure with fluorescence spectra in rare earth chelates. I. Internal Stark splitting in tetraethylammonium tetrakis(dibenzoylmethido)europate(III). **The Journal of Physical Chemistry**, v. 72, n. 3, p. 970-978, 1968/03/01 1968. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/j100849a031> >.

BÜNZLI, J.-C.; CHOPPIN, G. R. Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences. 1989.

BÜNZLI, J.-C. G. et al. Lanthanide Bimetallic Helicates for in Vitro Imaging and Sensing. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 1130, n. 1, p. 97-105, 2008. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1196/annals.1430.010> >.

BÜNZLI, J.-C. G. et al. New Opportunities for Lanthanide Luminescence. **Journal of Rare Earths**, v. 25, n. 3, p. 257-274, 2007. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002072107604207> >.

BUNZLI, J.-C. G.; FIGUET, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. **Chemical Society Reviews**, v. 34, n. 12, p. 1048-1077, 2005. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/B406082M> >.

BUONO-CORE, G. E.; LI, H.; MARCINIAK, B. Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 99, p. 55-87, 1990. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010854590800607> >.

CARO, P. A. **Rare earths.** Editorial Complutense, 1998. ISBN 8489784337.

CONNELLY, N. G. **IUPAC Recommendations 2005.** Royal Society of Chemistry, 2005. ISBN 0854044388.

COTTON, S. **Lanthanide and actinide chemistry.** Wiley, 2006. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=d5EoAQAAMAAJ> >.

DALLARA, J. J.; REID, M. F.; RICHARDSON, F. S. Anisotropic ligand polarizability contributions to intensity parameters for the trigonal Eu(ODA)₃ and Eu(DBM)₃H₂O systems. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 16, p. 3587-3594, 1984/08/01 1984. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/j150660a042> >.

DE SOUSA FILHO, P. C. et al. Amphiphilic cerium(III) β -diketonate as a catalyst for reducing diesel/biodiesel soot emissions. **Applied Catalysis A: General**, v. 360, n. 2, p. 210-217, 2009. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X09002166> >.

DE SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Quim. Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.

DEVIC, T.; SERRE, C. High valence 3p and transition metal based MOFs. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 6097-6115, 2014. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C4CS00081A> >.

EDDAOUDI, M. et al. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. **Science**, v. 295, n. 5554, p. 469-472, 2002-01-18 00:00:00 2002. Disponível em: < <http://science.sciencemag.org/content/sci/295/5554/469.full.pdf> >.

EFTHYMIOU, C. G. et al. Flexible lanthanide MOFs as highly selective and reusable liquid MeOH sorbents. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 16, p. 5061-5069, 2013. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C3TA00115F> >.

ELBANOWSKI, M.; MAKOWSKA, B. The lanthanides as luminescent probes in investigations of biochemical systems. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 99, n. 2-3, p. 85-92, 1996. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603096044176> >.

ELUMALAI, P., ATKINS, P., PAULA, J. de. *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press, 2002. ISBN 0-19-879285-9.

FÉREY, G. et al. A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. **Science**, v. 309, n. 5743, p. 2040-2042, 2005-09-23 00:00:00 2005. Disponível em: < <http://science.sciencemag.org/content/sci/309/5743/2040.full.pdf> >.

GAFT, M.; REISFELD, R.; PANCZER, G. **Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials**. Springer, 2015. ISBN 3319247654.

GAGNON, K. J.; PERRY, H. P.; CLEARFIELD, A. Conventional and Unconventional Metal-Organic Frameworks Based on Phosphonate Ligands: MOFs and UMOFs. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 1034-1054, 2012/02/08 2012. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/cr2002257> >.

GSCHNEIDNER JR, K.; CAPELLEN, J. **Two hundred years of rare earths, 1787--1987**. Iowa State Univ. of Science and Technology, Ames (USA). 1987

JABŁONSKI, A. "Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes" *Nature*, v. 131, 839

– 840, 1933.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*. 5ª edição, Rio de Janeiro, LTC, 2001.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**. Pearson Education, 2000. ISBN 9788178083858. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=tgtGPwAACAAJ> >.

KARPLUS, M.; PORTER, R. N. **Atoms and Molecules: An Introduction for Students of Physical Chemistry**. W. A. Benjamin, 1970. ISBN 9780805352184. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=BQfwAAAAMAAJ> >.

KOGEL, J. E. **Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses**. SME, 2006. ISBN 0873352335.

MARQUES, L. F. **Novos Complexos de Lantanídeos Contendo Ânions Carboxilatos e Ligantes Nitrogenados: Busca por Dispositivos Moleculares Conversores de Luz**. 2014. 213 (Doutorado). Universidade Federal de Juiz de Fora

MILLANGE, F.; SERRE, C.; FERREY, G. Synthesis, structure determination and properties of MIL-53as and MIL-53ht: the first C₃ hybrid inorganic-organic microporous solids: C₃(OH)[middle dot]{O₂C-C₆H₄-CO₂}[middle dot]{HO₂C-C₆H₄-CO₂H}_x. **Chemical Communications**, n. 8, p. 822-823, 2002. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/B201381A> >.

MORENO PINEDA, E. et al. Copper Lanthanide Phosphonate Cages: Highly Symmetric {Cu₃Ln₉P₆} and {Cu₆Ln₆P₆} Clusters with C_{3v} and D_{3h} Symmetry. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 13, p. 6331-6337, 2015/07/06 2015. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00649> >.

MOU, J.-X. et al. Construction of three-dimensional Ln–Ag (Ln = Eu; Tm) coordination polymers based on isonicotinate and oxalate ligands. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 11, n. 11, p. 1347-1351, 2008. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387700308003456> >.

PANAPITIYA, N. P. et al. Stabilization of immiscible polymer blends using structure directing metal organic frameworks (MOFs). **Polymer**, v. 55, n. 8, p. 2028-2034, 2014. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386114002055> >.

PATSENKER, L. et al. Fluorescent Probes and Labels for Biomedical Applications. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 1130, n. 1, p. 179-187, 2008. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1196/annals.1430.035> >.

PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533-3539, 1963/11/01 1963. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ja00905a001> >.

PINTO, M. R.; TAKAHATA, Y.; ATVARIS, T. D. Z. *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, v. 143, 119 – 127, 2001.

RICHARDSON, F. S. Terbium(III) and europium(III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems. **Chemical Reviews**, v. 82, n. 5, p. 541-552, 1982/10/01 1982. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/cr00051a004> >.

ROUSELL, J. L. C. et al. Hydrogen Sorption in Functionalized Metal–Organic Frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 18, p. 5666-5667, 2004/05/01 2004. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ja049408c> >.

SASTRI, V. R. et al. **Modern aspects of rare earths and their complexes**. Elsevier, 2003. ISBN 0080536689.

SILVA JR, F. A. D. Síntese e propriedades fotoluminescentes de complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes fosfinóxidos. 2011.

SILVA, R. F. et al. Diesel/biodiesel soot oxidation with ceo₂ and ceo₂-zro₂-modified cordierites: a facile way of accounting for their catalytic ability in fuel combustion processes. **Química Nova**, v. 34, p. 759-763, 2011. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000500006&nrm=iso >.

SOUZA, E. R. **Síntese de complexos benzenotricarboxilatos de terras raras e estudo de suas propriedades fotoluminescentes**. 2008. Universidade de São Paulo

SUMIDA, K. et al. Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 724-781, 2012/02/08 2012. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/cr2003272> >.

VILLATA, L.S. et al. *J. Photochem. and Photobiol. A:Chemistry*, v. 115, 185 – 189, 1998.

WERTS, M. H. Making sense of lanthanide luminescence. **Science progress**, v. 88, n. 2, p. 101-131, 2005.

WILKINSON, A.; MCNAUGHT, A. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology, (the " Gold Book")**: Blackwell Scientific Publications, Oxford 1997.

WU, Y. et al. Three new luminescent Cd(II)-MOFs by regulating the tetracarboxylate and auxiliary co-ligands, displaying high sensitivity for Fe³⁺ in aqueous solution. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 22, p. 10385-10391, 2015. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C5DT00492F> >.

WYBOURNE, G. B. **Spectroscopy Properties of Rare Earths**. New York: John Wiley & Sons, 1965.

YAGHI, O. M. et al. Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, v. 423, n. 6941, p. 705-714, 2003. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1038/nature01650> >.

ZHOU, W. et al. Hydrogen and Methane Adsorption in Metal–Organic Frameworks: A High-Pressure Volumetric Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 44, p. 16131-16137, 2007/11/01 2007. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/jp074889i> >.

ZONGSEN, Y.; MINBO, C. Rare Earth Elements and Their Applications. **Rare Earth Elements and Their Applications**, 1995.