

## ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE COMPLEXOS DE $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ E $\text{Gd}^{3+}$ COM LIGANTES DERIVADOS DE ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS

Patrícia P. Lima, Oscar L. Malta e Severino Alves Júnior\*

Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife-PE

Recebido em 12/7/04; aceito em 2/3/05; publicado na web em 30/6/05

SPECTROSCOPIC STUDY OF THE  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  AND  $\text{Gd}^{3+}$  COMPLEXES WITH LIGANDS DERIVED FROM DICARBOXYLIC ACIDS. Complexes of  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$  with dipicolinic acid, chelidamic acid and chelidonic acid have been synthesized in order to study the effect of the substituent groups on the luminescence of the lanthanide complexes. The luminescence of the  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  complexes was quantified by quantum yield measurements. The complexes of  $\text{Gd}^{3+}$  have been used to determine the energies of the triplet states of the ligands. The  $\text{Tb}^{3+}$  complex synthesized with dipicolinic acid presented the highest quantum yield due to the energy difference between the triplet state of the dipicolinic acid and the emitting level of the  $\text{Tb}^{3+}$  ion.

Keywords: lanthanide; luminescence; quantum yield.

### INTRODUÇÃO

As propriedades espectroscópicas de compostos de íons lantanídeos com ligantes orgânicos são de enorme interesse em diversas áreas da ciência e tecnologia, pois esses complexos podem apresentar diversas aplicações tais como, ressonância magnética de imagem<sup>1-3</sup>, sensores luminescentes<sup>4,5</sup>, lasers em fibra óptica e amplificadores<sup>6</sup>, materiais eletroluminescentes<sup>7</sup> e materiais moleculares magnéticos<sup>8</sup>. Quando esses complexos apresentam elevado rendimento quântico são considerados promissores Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL). Esse processo de conversão de luz, chamado de efeito antena, envolve a absorção de radiação ultravioleta através dos ligantes, que atuam como “antenas”, a transferência de energia do estado excitado do ligante para os níveis 4f do íon metálico e a emissão de radiação no visível, característica do íon metálico<sup>9</sup>.

Dentre os diversos ligantes orgânicos que são usados na síntese de compostos de coordenação de íons lantanídeos, diversos trabalhos têm sido desenvolvidos com ligantes tridentados derivados de ácidos dicarboxílicos<sup>10-15</sup>. Neste trabalho foram sintetizados complexos de íons lantanídeos ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ ) com os ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos: ácido piridina-2,6-dicarboxílico (ácido dipicolínico, DPA –  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$ ), ácido quelidônico (DONIC –  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6$ ) e ácido 4-hidroxipiridina-2,6-dicarboxílico (ácido quelidâmico, DAMIC –  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_5$ ), que têm suas estruturas moleculares mostradas na Figura 1. Os ligantes DPA e DAMIC, ambos tridentados, coordenaram-se ao metal através do nitrogênio

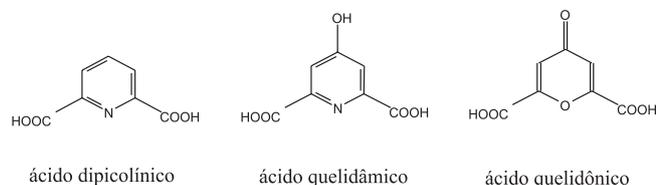


Figura 1. Estruturas dos ligantes

do anel e dos dois oxigênios dos carboxilatos<sup>16,17</sup>. O ligante DONIC é bidentado e coordena-se ao metal através dos dois átomos de oxigênio dos carboxilatos<sup>18</sup>. Esses complexos foram sintetizados com o objetivo de se estudar o efeito do heteroátomo presente no anel e dos substituintes em posição *trans* na luminescência do íon lantanídeo nos complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ .

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Síntese dos complexos

Os complexos  $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ln}(\text{DONIC})_3]^{3-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Ln}(\text{DAMIC})_3]^{3-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ ;  $n=6-15$  moléculas de água) foram preparados segundo procedimentos descritos na literatura<sup>18,19</sup>.

#### Espectros no infravermelho

Os espectros vibracionais no infravermelho dos ligantes e complexos foram obtidos com o uso do método da pastilha de KBr. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro com transformada de Fourier da Bruker modelo IF66, na região entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . A resolução espectral foi de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Espectros de emissão

As medidas dos espectros de emissão e de reflectância foram obtidas usando-se uma lâmpada de xenônio (150 W) para fazer a excitação num espectrofotômetro Jobin Ivon Ramanor U1000 modelo H-10, com monocromador duplo Jobin Ivon modelo U1000 de 1,0 m. A emissão dispersa foi detectada por uma fotomultiplicadora RCA C31034-02 refrigerada por um sistema Peltier. O registro e processamento do sinal foram feitos através de uma interface Spectralink ligada a um computador.

#### Tempo de vida da luminescência

As curvas de decaimento dos níveis emissores foram registradas em um espectrofluorímetro SPEX Fluorolog F212 acoplado com

\*e-mail: salvesjr@ufpe.br

um fosforímetro modelo 1934 D com lâmpada pulsada de xenônio de 150 W.

Os dados de emissão e excitação foram coletados a um ângulo de 22,5° “front face” referente à luz incidente, em um espectrofluorímetro (SPEX-Fluorolog 2) com monocromadores duplos 0,22 m do tipo SPEX 1680, utilizando-se uma lâmpada contínua de xenônio de 450 W como fonte de excitação.

### Rendimento quântico de emissão

O rendimento quântico de emissão ( $q$ ), expresso em porcentagem, é a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos pelo ligante. Segundo o método desenvolvido por Bril e colaboradores<sup>20,22</sup>, o valor de  $q$  de uma amostra é determinado pela comparação com o rendimento do fósforo padrão, cujo valor foi previamente determinado por método absoluto. O valor do rendimento quântico  $q_x$  de uma amostra é calculado por:

$$q_x = \left[ \left( \frac{1-r_p}{1-r_x} \right) \cdot \left( \frac{\Delta\Phi_x}{\Delta\Phi_p} \right) \right] \cdot q_p \quad (1)$$

onde  $q_p$  é o rendimento do fósforo padrão,  $r_p$  e  $r_x$  são as quantidades de radiação excitante refletida pelo padrão e pela amostra, respectivamente,  $\Delta\Phi_p$  e  $\Delta\Phi_x$  são o fluxo de fótons integrado para a amostra e para o padrão, respectivamente.

Para as medidas de rendimento quântico foi utilizado o salicilato de sódio como padrão, o qual apresenta um rendimento quântico de 55%<sup>21</sup>.

Os valores de  $\Delta\Phi_p$  e  $\Delta\Phi_x$  das amostras e do salicilato de sódio são determinados integrando-se a intensidade de emissão sobre o intervalo espectral total no espectro de emissão.

O padrão de reflectância (branco) escolhido foi o MgO de alta pureza, que apresenta uma reflectância ( $r$ ) de 0,91<sup>23</sup> e, dessa forma, funciona como um espalhador ideal.

Foram realizadas medidas de reflectância para o MgO, salicilato de sódio e para os complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  e, ainda, foram realizadas medidas de emissão do salicilato de sódio e dos complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ . Todas essas medidas foram feitas a temperatura ambiente.

Em todas as medidas, o comprimento de onda de excitação foi fixado em 370 nm e utilizou-se fenda de 2 mm na entrada do monocromador e fenda de 0,5 mm na saída do monocromador.

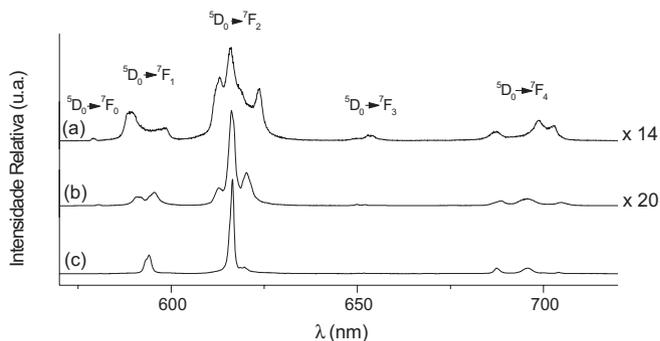
## RESULTADOS

Os resultados da análise elementar de C, N e H estão em concordância com as formulações gerais indicadas na Tabela 1. Posteriormente os complexos serão denominados como  $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3+}$ ,  $[\text{Ln}(\text{DONIC})_3]^{3+}$  e  $[\text{Ln}(\text{DAMIC})_3]^{3+}$ .

**Tabela 1.** Dados analíticos dos complexos

Complexos	%C		%N		%H	
	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.
$[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30,93	- 30,58	5,19	- 5,09	2,43	- 2,50
$[\text{Tb}(\text{DPA})_3]^{3+} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	28,89	- 28,48	4,79	- 4,75	3,01	- 3,05
$[\text{Gd}(\text{DPA})_3]^{3+} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	28,06	- 28,54	4,69	- 4,75	3,15	- 3,05
$[\text{Eu}(\text{DONIC})_3]^{3+} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	25,19	- 25,82	-	-	2,29	- 2,05
$[\text{Tb}(\text{DONIC})_3]^{3+} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	25,42	- 25,46	-	-	2,25	- 2,02
$[\text{Gd}(\text{DONIC})_3]^{3+} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	25,65	- 25,54	-	-	2,01	- 2,33
$[\text{Eu}(\text{DAMIC})_3]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	23,67	- 23,71	4,05	- 3,95	3,09	- 3,10
$[\text{Tb}(\text{DAMIC})_3]^{3+} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	22,31	- 22,28	3,30	- 3,71	3,19	- 3,45
$[\text{Gd}(\text{DAMIC})_3]^{3+} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	22,04	- 22,34	3,59	- 3,72	3,61	- 3,46

Os complexos de térbio e európio, sob excitação UV, apresentaram luminescências verde e vermelha características dos íons  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente. Os espectros de luminescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$  são apresentados na Figura 2.



**Figura 2.** Espectros de emissão dos complexos: (a)  $[\text{Eu}(\text{DONIC})_3]^{3+}$ , (b)  $[\text{Eu}(\text{DAMIC})_3]^{3+}$  e (c)  $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3+}$  a 300 K

Os espectros de emissão dos complexos apresentaram as bandas características do  $\text{Eu}^{3+}$  devido às transições do estado excitado  $^5\text{D}_0$  para os estados  $^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ). Geralmente as luminescências originadas do nível  $^5\text{D}_0$  para os níveis  $^7\text{F}_0$ ,  $^7\text{F}_5$  e  $^7\text{F}_6$  são as mais fracas, enquanto que as mais intensas são associadas às transições para os níveis  $^7\text{F}_1$ ,  $^7\text{F}_2$  e  $^7\text{F}_4$ . Neste caso só foram avaliadas as transições observadas na região de 570 a 720 nm.

Os espectros de emissão dos complexos de európio foram obtidos através de excitação das amostras (sólidas) em 370 nm. Observou-se um máximo de emissão em 616 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ).

Todos os espectros dos complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  apresentaram apenas um pico na transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ , o que sugere a existência de apenas um sítio de simetria ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . A presença dessa transição também indicou que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  nos complexos  $[\text{Eu}(\text{DONIC})_3]^{3+}$  e  $[\text{Eu}(\text{DAMIC})_3]^{3+}$  está num ambiente de simetria baixa, podendo ser um sítio de simetria  $C_{nv}$ ,  $C_n$  ou  $C_s$ , enquanto que para o complexo  $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3+}$  a simetria deve ser relativamente alta, pois a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  apresentou uma intensidade muito baixa.

A intensidade de emissão,  $I$ , de uma dada transição é proporcional à superfície sobre a curva de emissão:  $I = \hbar\omega A_{\text{RAD}} N$ , onde  $\hbar\omega$  é a energia da transição e  $N$ , a população do nível emissor. A partir dos espectros de luminescência a 298 K foram calculados os parâmetros de intensidades experimentais,  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$  (Tabela 2), usando-se as transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ , respectivamente. O coeficiente de emissão espontânea de Einstein,  $A_{\text{RAD}}$ , é dado por:

$$A_{\text{RAD}} = \frac{4e^2\omega^3}{3c^3} \chi \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle ^7\text{F}_J \| U^{(\lambda)} \| ^5\text{D}_0 \rangle^2 \frac{1}{2J+1} \quad (2)$$

**Tabela 2.** Tempos de vida ( $\tau$ ), taxas de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ) e não radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ), taxa total de decaimento radiativo ( $A_{\text{tot}}$ ), e parâmetros experimentais de intensidade ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ), em unidades de  $10^{-20} \text{ cm}^2$  dos complexos  $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ ,  $[\text{Eu}(\text{DAMIC})_3]^{3-}$  e  $[\text{Eu}(\text{DONIC})_3]^{3-}$ 

Complexos	$A_{\text{rad}}(\text{s}^{-1})$	$A_{\text{nrad}}(\text{s}^{-1})$	$A_{\text{tot}}(\text{s}^{-1})$	$\tau$ (ms)	$\Omega_2$	$\Omega_4$
$[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$	276	312	588	1,7	6,125	3,545
$[\text{Eu}(\text{DAMIC})_3]^{3-}$	308	601	909	1,1	7,723	3,536
$[\text{Eu}(\text{DONIC})_3]^{3-}$	262	3071	3333	0,3	6,391	3,484

onde  $\chi = n(n^2+2)^2/9$  é o fator de correção de Lorentz,  $n$ , o índice de refração do meio (igual a 1,5) e  $J=2$  e  $4$ . A transição permitida por dipolo magnético  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  é tomada como referência e os elementos de matriz reduzidos quadrados,  $\langle {}^5D_0 \| U^{(2)} \| {}^7F_J \rangle^2$ , estão estabelecidos na literatura<sup>24</sup>. Os valores de  $\Omega_2$  obtidos sugerem que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  está num ambiente químico não muito polarizável quando comparado com os valores obtidos para alguns complexos sintetizados com beta-dicetonas<sup>25</sup>.

Na Tabela 2 também são encontrados os valores dos tempos de vida de luminescência ( $\tau$ ) para o estado excitado  ${}^5D_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e as taxas de decaimento radiativo, não-radiativo e taxa total de decaimento para os complexos de  $\text{Eu}^{3+}$ . As medidas de tempo de vida de decaimento de estados excitados fornecem informações sobre a população do estado excitado, bem como sobre os processos competitivos de decaimento radiativo e não-radiativo.

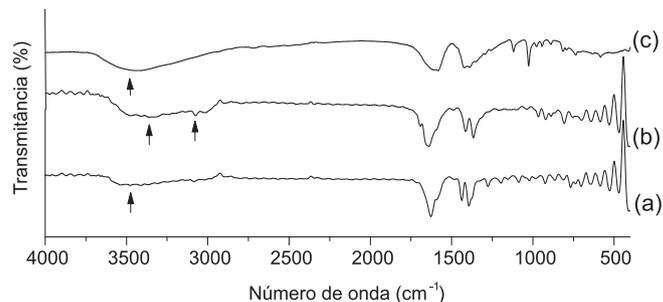
O valor de  $\tau$  de um estado excitado é constituído de componentes radiativas e não-radiativas, sendo dado por:

$$\tau^{-1} = A_T = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}} \quad (3)$$

onde  $A_T$  é a taxa total de decaimento, e  $A_{\text{rad}}$  e  $A_{\text{nrad}}$  são as taxas de decaimento radiativo e não-radiativo, respectivamente. As medidas do tempo de vida foram obtidas a temperatura ambiente com  $\lambda_{\text{em}}=612 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{exc}}=394 \text{ nm}$ . A taxa de decaimento radiativo é calculada com base nos espectros de emissão (Figura 2) e a taxa total de decaimento é obtida através do tempo de vida de luminescência (Equação 3). A partir desses dois valores calcula-se a taxa de decaimento não-radiativo.

O complexo  $[\text{Eu}(\text{DONIC})_3]^{3-}$  apresentou tempo de vida baixo em relação aos demais complexos e, conseqüentemente, sua taxa de decaimento não-radiativo foi um tanto elevada, chegando a ser quase dez vezes maior que o valor para a taxa de decaimento não-radiativo do complexo  $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ .

O valor da taxa não-radiativa para o complexo  $[\text{Eu}(\text{DONIC})_3]^{3-}$  é  $3017 \text{ s}^{-1}$ , enquanto que para os complexos  $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$  e  $[\text{Eu}(\text{DAMIC})_3]^{3-}$  os valores referentes a essa taxa são  $312$  e  $601 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Existe uma diferença muito grande entre os valores para o complexo  $[\text{Eu}(\text{DONIC})_3]^{3-}$  e para os outros dois. Esta discrepância pode ser explicada observando-se os espectros vibracionais na região do infravermelho desses complexos (Figura 3). O espectro de absorção no infravermelho do complexo  $[\text{Eu}(\text{DONIC})_3]^{3-}$  apresenta bandas de absorção do grupo OH (água) em  $3360$  e  $3075 \text{ cm}^{-1}$  e os complexos  $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$  e  $[\text{Eu}(\text{DAMIC})_3]^{3-}$  apresentam apenas uma banda em  $3413$  e  $3431 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. As bandas dos dois últimos complexos estão numa região de maior energia em relação às bandas que aparecem no espectro do  $[\text{Eu}(\text{DONIC})_3]^{3-}$ . Entretanto, a banda que deveria aparecer nos complexos  $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$  e  $[\text{Eu}(\text{DAMIC})_3]^{3-}$  na região entre  $3000$  e  $3500 \text{ cm}^{-1}$  encontra-se suprimida de forma que não é possível identificá-la nos espectros. Sabe-se que a diferença de energia entre os níveis  ${}^5D_0$  e  ${}^7F_6$  para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  é de aproximadamente  $12300 \text{ cm}^{-1}$ . Portanto, nota-se que há uma melhor condição de ressonância envolvendo quatro fônons ( $4 \times 3075 \text{ cm}^{-1}$ ) no caso do complexo  $[\text{Eu}(\text{DONIC})_3]^{3-}$ , provocando um aumento considerável na taxa de decaimento não-radiativo  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ .



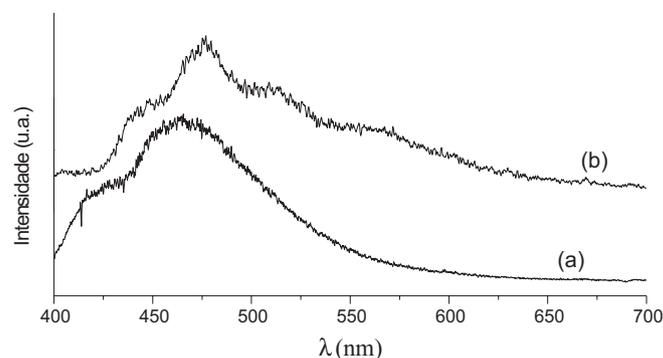
**Figura 3.** Espectros vibracionais dos complexos de  $\text{Eu}^{3+}$ : (a)  $[\text{Eu}(\text{DAMIC})_3]^{3-}$ , (b)  $[\text{Eu}(\text{DONIC})_3]^{3-}$  e (c)  $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$  a  $300 \text{ K}$ . As setas indicam os modos vibracionais que aparecem na região entre  $3000$  a  $3500 \text{ cm}^{-1}$  referentes ao grupo OH

As energias dos estados tripleto dos ligantes obtidas através dos espectros de emissão dos complexos do íon  $\text{Gd}^{3+}$  encontram-se na Tabela 3. Os espectros de emissão dos complexos  $[\text{Gd}(\text{DAMIC})_3]^{3-}$  e  $[\text{Gd}(\text{DONIC})_3]^{3-}$  são apresentados na Figura 4. Esses espectros foram obtidos através da amostra sólida na temperatura do  $\text{N}_2$  líquido,  $77 \text{ K}$ . A amostra foi excitada em  $370 \text{ nm}$ .

Os espectros dos complexos de gadolínio apresentam bandas provenientes dos ligantes, pois os níveis de energia do íon  $\text{Gd}^{3+}$  são geralmente mais altos em energia que os níveis de energia do ligante. Dessa forma não ocorre transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo.

**Tabela 3.** Níveis de energia dos estados tripleto dos ligantes nos complexos de  $\text{Gd}^{3+}$  e dos ligantes livres

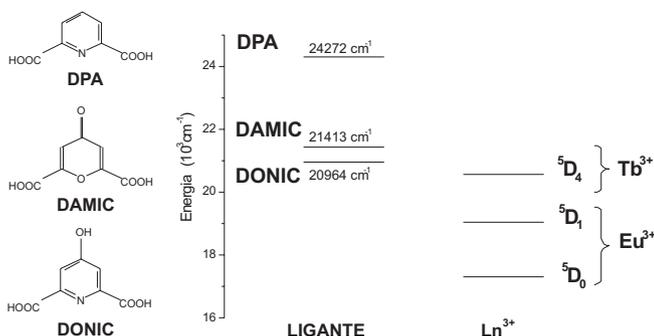
Complexos	$\lambda$ (nm)	E ( $\text{cm}^{-1}$ )
$[\text{Gd}(\text{DPA})_3]^{3-}$	412	24272
$[\text{Gd}(\text{DAMIC})_3]^{3-}$	464	21413
$[\text{Gd}(\text{DONIC})_3]^{3-}$	477	20964



**Figura 4.** Espectros de emissão dos complexos  $[\text{Gd}(\text{DAMIC})_3]^{3-}$  (a) e  $[\text{Gd}(\text{DONIC})_3]^{3-}$  (b), a  $77 \text{ K}$ , com  $\lambda_{\text{exc}}=370 \text{ nm}$

Para explicar melhor o efeito dos grupos substituintes, a Figura 5 apresenta a estrutura dos ligantes e as energias dos estados

tripleto dos ligantes observados nos espectros de emissão do íon  $Gd^{3+}$ . Nota-se um aumento na energia do estado tripleto na medida em que o heteroátomo, átomo de oxigênio, presente no anel é substituído por um átomo de nitrogênio e quando os substituintes em posição *trans* são substituídos por grupos que não contêm átomos de oxigênio.



**Figura 5.** Estrutura dos ligantes (esquerda), níveis de energia dos estados tripleto dos ligantes (centro) medidos nos complexos obtidos com o íon  $Gd^{3+}$  e níveis emissores dos íons  $Tb^{3+}$  e  $Eu^{3+}$  (direita)

Os valores do rendimento quântico (%) da emissão do nível  $^5D_0$  dos complexos de  $Eu^{3+}$  e do nível  $^5D_4$  dos complexos de  $Tb^{3+}$  estão apresentados na Tabela 4. De acordo com esses resultados, verifica-se que o complexo do íon  $Tb^{3+}$  que apresentou maior rendimento quântico foi  $[Tb(DPA)_3]^{3-}$ , o que está de acordo com a posição do tripleto ( $24272\text{ cm}^{-1}$ ) observado no espectro de emissão do complexo  $[Gd(DPA)_3]^{3-}$ . O estado tripleto excitado do ligante DPA está mais distante do nível emissor  $^5D_4$  ( $\sim 20600\text{ cm}^{-1}$ ) e com isso é possível que não ocorra retro-transferência de energia entre esses níveis. Os estados tripleto dos ligantes DONIC e DAMIC estão em melhor condição de ressonância com o nível emissor  $^5D_4$  do  $Tb^{3+}$  favorecendo, dessa forma, uma eficiente retro-transferência de energia entre esses níveis, o que colabora para que os valores do rendimento quântico dos complexos  $[Tb(DAMIC)_3]^{3-}$  e  $[Tb(DONIC)_3]^{3-}$  sejam menores do que para o complexo  $[Tb(DPA)_3]^{3-}$  (Figura 5). Os valores de rendimento quântico para os complexos do íon  $Tb^{3+}$  aumentam de acordo com a posição do nível tripleto dos ligantes (Tabelas 3 e 4). Um fenômeno similar a este foi observado para uma série de complexos de  $Tb^{3+}$  por Latva et al.<sup>10</sup>

O complexo  $[Eu(DPA)_3]^{3-}$  apresentou o menor rendimento quântico experimental. Este resultado esperado devido à distância entre o nível tripleto (Tabela 3) do ligante DPA e os níveis emissores  $^5D_1$  ( $19027\text{ cm}^{-1}$ ) e  $^5D_0$  ( $17293\text{ cm}^{-1}$ ) do  $Eu^{3+}$ . Para os complexos  $[Eu(DAMIC)_3]^{3-}$  e  $[Eu(DONIC)_3]^{3-}$  os valores do rendimento quântico foram maiores que para o  $[Eu(DPA)_3]^{3-}$ . Isso ocorre devido à melhor condição de ressonância entre os estados tripleto do DONIC e DAMIC, que favorecem uma melhor transferência de energia entre esses estados e os estados emissores do íon  $Eu^{3+}$  (Figura 5).

**Tabela 4.** Rendimentos quânticos de emissão (%) dos complexos de  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$

Complexos	$q_{300\text{ K}} (\%) - \lambda_{\text{exc}} 370\text{ nm}$
$[Eu(DAMIC)_3]^{3-}$	22%
$[Eu(DONIC)_3]^{3-}$	13%
$[Eu(DPA)_3]^{3-}$	6,3%
$[Tb(DPA)_3]^{3-}$	42,2%
$[Tb(DAMIC)_3]^{3-}$	36%
$[Tb(DONIC)_3]^{3-}$	8,4%

## CONCLUSÃO

De acordo com os valores de  $\Omega_2$  obtidos para os complexos  $[Eu(DONIC)_3]^{3-}$ ,  $[Eu(DAMIC)_3]^{3-}$  e  $[Eu(DPA)_3]^{3-}$ , o íon  $Eu^{3+}$  encontra-se num ambiente químico menos polarizável com relação a alguns complexos sintetizados com beta-dicetonas<sup>25</sup>. Dentre esses complexos, o  $[Eu(DONIC)_3]^{3-}$  apresentou um valor da taxa de decaimento não-radiativo bastante elevado em relação aos complexos  $[Eu(DAMIC)_3]^{3-}$  e  $[Eu(DPA)_3]^{3-}$ , devido a uma melhor condição de ressonância envolvendo quatro fônons ( $4 \times 3075\text{ cm}^{-1}$ ), o que provocou um aumento considerável na taxa de decaimento não-radiativo  $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ .

Com relação ao tipo de ligante derivado de ácido dicarboxílico coordenado ao íon lantanídeo, observou-se uma tendência crescente nas energias dos estados tripleto à medida que o heteroátomo, átomo de oxigênio, presente no anel é substituído por um átomo de nitrogênio, e quando os substituintes em posição *trans* são substituídos por grupos que não contêm átomos de oxigênio. Portanto, o ligante DPA apresentou maior energia do estado tripleto. Uma vez que o nível tripleto do DPA tem uma energia mais elevada que o nível emissor do  $Tb^{3+}$  ( $^5D_4$ ), não ocorre retrotransferência de energia entre esses estados e, com isso, o complexo  $[Tb(DPA)_3]^{3-}$  apresentou maior rendimento quântico de emissão.

## AGRADECIMENTOS

Às agências brasileiras de financiamento CNPq, CAPES, PROFIX, PRONEX e RENAMI.

## REFERÊNCIAS

- Tweedle, M. F.; Bünzli, J. C.; Choppin, G. R.; *Lanthanide Probes In Life, Chemical, and Science*, Elsevier, 1989.
- Tiderius, C. J.; Svensson, J.; Leander, P.; Ola, T.; Dahlberg, L.; *Magnet. Reson. Med.* **2004**, *51*, 286.
- Burry, M. V.; Cohen, J.; Mericle RA; *J. Neurosurg.* **2004**, *100*, 150.
- Parker, D.; *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 109.
- Lowe, M. P.; Parker, D.; *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *317*, 163.
- Kuriki, K.; Koile, Y.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2347.
- Kido, J.; Okamoto, Y.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2357.
- Benelli, C.; Gatteschi, D.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2369.
- Lehn, J. M.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1990**, *29*, 1304.
- Latva, M.; Takalo, H.; Mukkala, V. M.; Matachescu, C.; Rodríguez-Ubis, J. C.; Kankare, J.; *J. Lumin.* **1997**, *75*, 149.
- Lamture, J. B.; Wensel, T. G.; *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4141.
- Murray, G. M.; Sarrío, R. V.; Peterson, J. R.; *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *176*, 233.
- Trout, T. K.; Bellama, J. M.; Faltynek, R. A.; Parks, E. J.; Brickman F. E.; *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *155*, 13.
- Sharma, P. K.; van Doorn, A. R.; Staring, A. G. J.; *J. Lumin.* **1994**, *62*, 219.
- Lamture, J. B.; Zhou, Z. H. Kumar; A. S.; Wensel, T. G.; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 864.
- Metcalf, D. H.; Snyder, S. W.; Demas, J. N.; Richardson, F. S.; *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7143.
- Metcalf, D. H.; Snyder, S. W.; Demas, J. N.; Richardson, F. S.; *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 65.
- De Almeida, M. A. V.; De Sá, G. F.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, *42*, 1503.
- Reinhard, C.; Gudiel, H. U.; *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1048.
- Bril, A.; Jagerveenis, A. W. D.; *J. Res. Nat. Bureau Stand* **1976**, *80A*, 401.
- Bril, A.; Jagerveenis, A. W. D.; *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123*, 396.
- De Jager-Vennis, W.; Bril, A.; *Philips J. Res.* **1978**, *33*, 124.
- De Sá, G. F.; Malta, O. L.; Simas, A. M.; Longo R.L.; Santa-Cruz, P. A.; Silva Jr., E. F.; *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 165.
- Carnall, W. T.; Crosswhite, H.; *Energy Levels Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF<sub>3</sub>*, Argonne National Laboratory Report, 1977.
- Malta, O. L.; Brito, H. F.; Menezes, J. F.; Silva, F. R.G.; Alves-Jr, S.; Farias Jr., F. S.; de Andrade, A. V. M.; *J. Lumin.* **1997**, *75*, 255.