

ESTUDOS FOTOLUMINESCENTES EM COMPOSTOS DE ÍONS TERRAS RARAS COORDENADOS POR UM DERIVADO CARBAZÓLICO*

Renata Figueredo Martins, Cláudio Roberto Neri, Paulo Cesar de Sousa Filho e Osvaldo Antonio Serra*

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes, 3900, 14040-901 Ribeirão Preto - SP, Brasil

Kleber Thiago de Oliveira

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luís, km 235, 13565-905 São Carlos - SP, Brasil

Recebido em 30/6/10; aceito em 6/10/10; publicado na web em 3/11/10

PHOTOLUMINESCENCE STUDIES IN RARE EARTH IONS COORDINATED BY A CARBAZOLIC DERIVATIVE. [RE(czb)₃(H₂O)₂] complexes (where RE = Eu³⁺, Tb³⁺, Gd³⁺; and czb = 4-(9H-carbazol-9-yl)benzoato) have been synthesized and characterized. The Gd³⁺ complex was used to determine the triplet state energy of the czb ligand. Photoluminescence measurements of the complexes have been carried out under UV excitation. The Tb³⁺ complex exhibited a strong green luminescence indicating an efficient *antenna* effect, whereas the Eu³⁺ complex showed low red luminescence and the Gd³⁺ complex a blue-green luminescence from the ligand. The luminescence lifetimes and quantum yields have also been measured for the evaluation of the spectroscopic behavior of the complexes.

Keywords: rare earth; luminescence; carbazolic ligand.

INTRODUÇÃO

Luminóforos de terras raras (TR) vêm sendo intensamente estudados e utilizados para produzir luz visível monocromática ou branca nas chamadas lâmpadas “fluorescentes”. Destaca-se ainda seu uso em vários dispositivos de visualização como em computadores, telefones celulares, radares, detectores de radiação, dentre outros.¹ Os íons de terras raras complexados a ligantes orgânicos podem apresentar a intensificação das emissões características nos estados *4f*. O ligante cromóforo absorve luz como resultado de uma transição eletrônica do estado singlete fundamental (*S*₀) para estados singlete excitados (*S*_{*n*}). Em determinadas situações dos estados *S*_{*n*}, geralmente do *S*₁, o ligante relaxa de forma não radiativa passando para um estado triplete excitado (*T*₁). A partir deste estado o ligante pode emitir energia (fosforescência) ou transferir energia para os níveis *4f* do íon TR³⁺, o que, em condições apropriadas, aumenta consideravelmente a intensidade das emissões *f-f* do lantanídeo.² Weissman, em 1942, foi o primeiro a descrever as características de emissão de luz de complexos de íons TR³⁺ coordenados a ligantes orgânicos, os β-dicetonatos e os salicilatos.³ Desde então, outros estudos envolvendo as propriedades espectroscópicas de íons lantanídeos coordenados a diferentes β-dicetonas têm sido relatados.⁴⁻⁸ Estudos do efeito da natureza de outros ligantes orgânicos, como carboxilatos e derivados de ácidos carboxílicos também são consideravelmente explorados.^{9,10}

Recentemente, uma nova classe de ligantes orgânicos, os derivados carbazólicos, passaram a ser estudados como bons transferidores de energia para íons TR³⁺.¹¹⁻¹⁴ Bo *et al.*¹² estudaram o comportamento luminescente de complexos de [Tb(czb)₃(H₂O)₂] e [Eu(czb)₃(H₂O)₂] (em que czb corresponde ao ligante aniônico 4-(9H-carbazol-9-il)benzoato), observando uma eficiente transferência de energia do czb para o Tb³⁺. Nesse caso, a obtenção da energia do estado triplete do ligante foi realizada utilizando o benzoato de sódio.

Em sistemas contendo íons TR³⁺, frequentemente se utilizam os espectros de emissão dos complexos de gadolínio, normalmente

a baixa temperatura (minimizando efeitos vibracionais), para a determinação do estado triplete *T*₁ de ligantes.¹⁰ O nível excitado de mais baixa energia do Gd³⁺ (⁶P_{7/2}, ~32000 cm⁻¹) apresenta energia mais elevada do que o estado *T*₁ de grande maioria dos ligantes. Por apresentar elevado paramagnetismo (*S*=7/2) e efeito de átomo pesado, o Gd³⁺ pode induzir um forte cruzamento intersistema singlete/triplete em seus ligantes e, conseqüentemente, uma maior taxa de população do estado triplete. Pelo acoplamento spin-órbita, o estado triplete adquire um caráter singlete parcial e as regras de seleção não são obedecidas completamente, resultando em uma intensificação da fosforescência.¹⁵⁻¹⁸ Neste trabalho, estudos envolvendo a determinação da energia do estado triplete *T*₁ do ligante czb foram realizados a partir do complexo [Gd(czb)₃(H₂O)₂]. Medidas cinéticas da emissão do ligante no complexo [Gd(czb)₃(H₂O)₂] e dos estados excitados ⁵D₀ e ⁵D₄ dos íons Eu³⁺ e Tb³⁺ nos complexos [Eu(czb)₃(H₂O)₂] e [Tb(czb)₃(H₂O)₂] foram realizadas.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese dos compostos

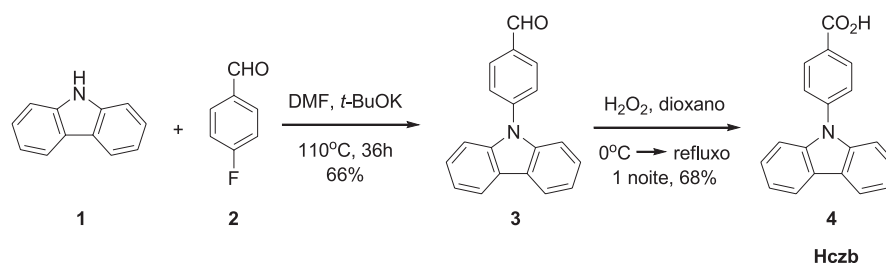
A preparação do ácido 4-(9H-carbazol-9-il)benzoico (Hczb) foi realizada em duas etapas reacionais através do método reportado por Wu *et al.* (Esquema 1).¹⁹

Síntese do 4-(9H-carbazol-9-il)benzaldeído (3)

Carbazol (**1**) (8,71 g, 50 mmol) e *tert*-butóxido de potássio (6,61 g, 52 mmol) foram adicionados a 200 mL de *N,N*-dimetilformamida (DMF) (previamente destilada na presença de CaH₂) sob atmosfera de argônio. A mistura foi aquecida a 110 °C por 30 min e então 4-fluorobenzaldeído (**2**) (5,27 mL, 50 mmol) foi adicionado gota a gota; a reação permaneceu sob agitação por 36 h sob aquecimento. A seguir, a mistura foi esfriada até a temperatura ambiente, vertida sobre gelo e filtrada. O produto foi recristalizado com acetona/água (10:1) obtendo-se um sólido amarelo (8,96 g; 33 mmol; 66%). RMN de ¹H (500,13 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 7,32 (t,

*e-mail: osaserra@usp.br

*Artigo em homenagem ao Prof. Hans Viertler



Esquema 1. Síntese do ligante Hczb 4

2H, $J = 7,8$ Hz, H-8); 7,43 (t, 2H, $J = 7,8$ Hz, H-9); 7,49 (d, 2H, $J = 7,8$ Hz, H-7); 7,78 (d, 2H, $J = 8,2$ Hz, H-4); 8,12 (d, 2H, $J = 8,2$ Hz, H-3); 8,14 (d, 2H, $J = 7,8$ Hz, H-10); 10,10 (s, 1H, H-1). RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,46 MHz, δ (ppm)): 109,7 (C-7); 120,5 (C-9); 120,8 (C-10); 124,0 (C-11); 126,3 (C-3); 126,8 (C-8); 131,4 (C-4); 134,5 (C-2); 140,0 (C-6); 143,5 (C-5); 191,2 (C-1).

Síntese do ácido 4-(9H-carbazol-9-il)benzoico (4) (Hczb)

4-(9H-carbazol-9-il)benzaldeído (3) (8,13 g, 30 mmol), H_2O_2 (34 mL/30%, 1 mmol) e NaOH (1,2 g, 30 mmol) foram adicionados a 15 mL de dioxano. A mistura ficou sob agitação a 0 °C por 2 h e, a seguir, deixada sob refluxo por uma noite. Após este período a mistura foi filtrada e o sobrenadante teve o pH ajustado para 2 com HCl (6 mol L^{-1}). Ocorreu a precipitação de um sólido branco-amarelado, que foi separado por filtração e recristalizado em acetona/água (5:1). (massa obtida: 5,89 g; 20,5 mmol; 68%). RMN de ^1H (500,13 MHz, CD_3OD , δ (ppm)): 7,31 (t, 2H, $J = 7,8$ Hz, H-9); 7,44 (t, 2H, $J = 7,8$ Hz, H-8); 7,49 (d, 2H, $J = 7,8$ Hz, H-7); 7,74 (d, 2H, $J = 8,3$ Hz, H-4); 8,18 (d, 2H, $J = 7,8$ Hz, H-10); 8,33 (d, 2H, $J = 8,3$ Hz, H-3). RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,46 MHz, δ (ppm)): 111,6 (C-7); 122,2 (C-9); 122,5 (C-10); 125,9 (C-11); 128,2 (C-8); 128,4 (C-4); 131,5 (C-2); 133,5 (C-3); 142,4 (C-6); 144,2 (C-5); 169,9 (C-1).

Preparação dos compostos $[\text{TR}(\text{czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, (TR = Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} ; czb = 4-(9H-carbazol-9-il)benzoato)

Os compostos $[\text{Eu}(\text{czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Gd}(\text{czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Tb}(\text{czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ foram sintetizados a partir de soluções aquosas 0,1 mol L^{-1} de $\text{Na}(\text{czb})$ e TRCl_3 em uma razão molar de 3:1, respectivamente. A solução de cloreto de TR^{3+} foi adicionada gota a gota à solução de $\text{Na}(\text{czb})$ com agitação, mantendo-se o pH ao redor de 8 durante toda a reação. O precipitado obtido foi filtrado, lavado com água e seco a 50 °C por 12 h. Os rendimentos foram de ~70%. Para investigar a emissão e os valores de tempo de vida de luminescência, os complexos foram tratados a temperaturas de 100, 150, 200, 250, 300 e 350 °C por 75 min.

Medidas instrumentais

O ligante Hczb foi caracterizado por espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C . Os espectros foram registrados num espectrômetro Bruker Avance 500 operando a 500,13 e 125,77 MHz, respectivamente, utilizando como solventes CD_3OD ou CDCl_3 , sendo o tetrametilsilano (TMS) a referência interna. Os deslocamentos químicos estão apresentados em partes por milhão, δ (ppm) e as constantes de acoplamento (J) em hertz (Hz). Os complexos $[\text{TR}(\text{czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, (TR = Eu^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+}) foram caracterizados por análise térmica diferencial e termogravimetria (DTA – TGA) e espectroscopia de fotoluminescência (PL). As análises térmicas foram conduzidas em uma termobalança SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA (TA Instruments), em que aproximadamente 10 mg de amostra foram aquecidas em um cadinho de alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Os ensaios foram realizados com uma

taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , da temperatura ambiente até 800 °C, sob atmosfera de ar sintético (fluxo 100 mL min^{-1}). Os espectros de excitação e emissão dos complexos foram obtidos utilizando-se um espectrofluorímetro Horiba Jobin-Yvon SPEX TRIAX 550 Fluorolog3, utilizando lâmpadas de xenônio de emissão contínua de 450 W e pulsada de 150 W, e uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928. Os espectros de excitação foram corrigidos com relação à lâmpada (referência interna do aparelho) e os espectros de emissão foram corrigidos quanto ao sistema de detecção óptica e eletrônica. Medidas de tempo de vida foram efetuadas utilizando o acessório de fosforimetria SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro equipado com lâmpada de xenônio pulsada. Para obtenção de espectros resolvidos no tempo, a aquisição dos dados foi efetuada após 1 ms (*delay after flash*). Os tempos de vida foram calculados com o auxílio do software gráfico Microcal Origin® 8.0. As coordenadas de cromaticidade segundo a CIE – *Commission Internationale de l'Éclairage* – (no espaço de cor CIE-1931) foram determinadas através do software Spectra Lux 2.0.^{20,21} Para as medidas de rendimento quântico, os espectros de emissão de 400 a 750 nm foram coletados utilizando-se um detector CCD SPEX Synapse (resfriado por sistema Peltier), realizando-se uma média de dez leituras para cada aquisição espectral. O padrão de rendimento quântico sob excitação no UV utilizado foi o salicilato de sódio (previamente recristalizado três vezes com EtOH).^{18,22-24} Os espectros de reflectância difusa foram obtidos no mesmo espectrofluorímetro, utilizando-se MgO (calcinado a 900 °C, 2 h) como padrão de reflectância (RD=91%).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ligante ácido 4-(9H-carbazol-9-il)benzoico (Hczb) e o intermediário 4-(9H-carbazol-9-il)benzaldeído foram caracterizados por RMN de ^1H e de ^{13}C . Todos os espectros obtidos estão apresentados no material suplementar. No espectro de ^1H RMN, o primeiro sinal que justifica a estrutura do 4-(9H-carbazol-9-il)benzaldeído (3) ocorre numa região típica de hidrogênios da função aldeído (10,10 ppm, singlete correspondente ao H-1). É verificado um conjunto de sinais com multiplicidades iguais a dubletes e tripletes, todas de acordo com o que é esperado para a estrutura deste intermediário. Ainda em relação aos valores das integrais, observa-se que a estrutura é simétrica sendo que cada dublete e triplete corresponde a dois hidrogênios.

No espectro de RMN de ^1H do ligante Hczb 4 verifica-se, de maneira similar, um conjunto de sinais com multiplicidades iguais a dubletes e tripletes, todas de acordo com o que é esperado para a estrutura 4. O sinal característico da função ácido carboxílico foi suprimido uma vez que a análise foi realizada em CD_3OD . Ainda de acordo com os valores das integrais, observa-se que a estrutura é simétrica sendo que cada dublete e triplete corresponde a dois hidrogênios. Análises de carbono $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (carbonos totalmente desacoplados de ^1H) e DEPT-135 também foram realizadas para os compostos 3 e 4. A avaliação detalhada destes espectros corrobora com as estruturas atribuídas para o 4-(9H-carbazol-9-il)benzaldeído e para o Hczb.

A Figura 1 apresenta as curvas de análise termogravimétri-

ca (TGA) e de análise térmica diferencial (DTA) do complexo de $[\text{Gd}(\text{czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. A curva de TGA apresenta duas perdas pronunciadas de massa, uma relacionada à eliminação de água (4%), ocorrida a $\sim 100^\circ\text{C}$ e outra iniciando a 400°C , relacionada à decomposição do ligante czb (78%); o resíduo final de Gd_2O_3 foi de 18%, o que corresponde a 15,6% de Gd. A curva de DTA mostra um pico intenso a 495°C relacionado ao processo exotérmico da decomposição do ligante czb. Os valores encontrados são concordantes com a formulação apresentada ($\text{H}_2\text{O} = 3,4\%$; $\text{czb} = 81,6\%$ e $\text{Gd} = 15,0\%$). As análises termogravimétricas dos complexos de $[\text{Eu}(\text{czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Tb}(\text{czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ foram realizadas e os valores percentuais dos resíduos de Eu_2O_3 e Tb_2O_3 foram concordantes com as formulações propostas; as figuras relativas estão apresentadas no material suplementar.

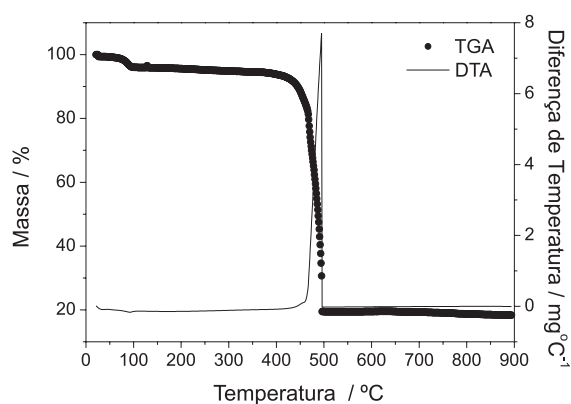


Figura 1. Curvas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) do complexo de $[\text{Gd}(\text{czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

Espectros de emissão e excitação do complexo $[\text{Gd}(\text{czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ tratado a 50°C foram obtidos à temperatura do nitrogênio líquido (77 K) e à temperatura ambiente (298 K). O espectro de excitação (Figura 2) do complexo $[\text{Gd}(\text{czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtido a 77 K apresenta três bandas centradas a 273, 303 e 355 nm , referentes às excitações do estado singlete fundamental (S_0) para estados singletes excitados (S^*) do ligante, também chamadas de transições intraligante (IL). Os espectros de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 77 K , sob excitação nos máximos anteriormente citados, estão apresentados na Figura 3. Os espectros apresentam uma banda intensa com emissão máxima em 470 nm .

Pelo espectro de emissão resolvido no tempo a 77 K (Figura 4), foi possível determinar a energia do estado triplete T_1 do ligante

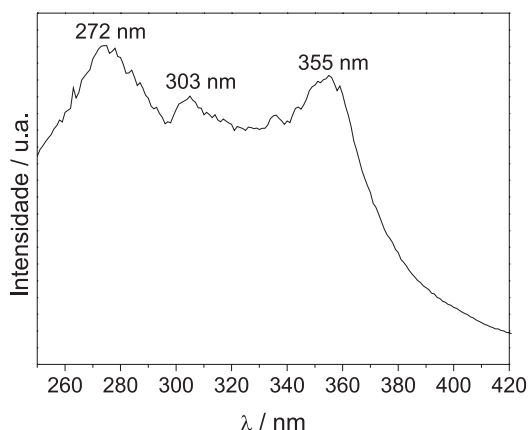


Figura 2. Espectro de excitação ($\lambda_{em} = 470\text{ nm}$) do complexo $[\text{Gd}(\text{czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 77 K

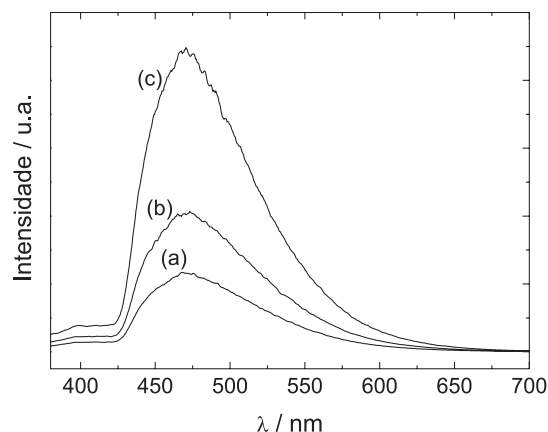


Figura 3. Espectros de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 77 K ($\lambda_{exc} = 272\text{ nm}$ (a), $\lambda_{exc} = 303\text{ nm}$ (b) e $\lambda_{exc} = 355\text{ nm}$ (c))

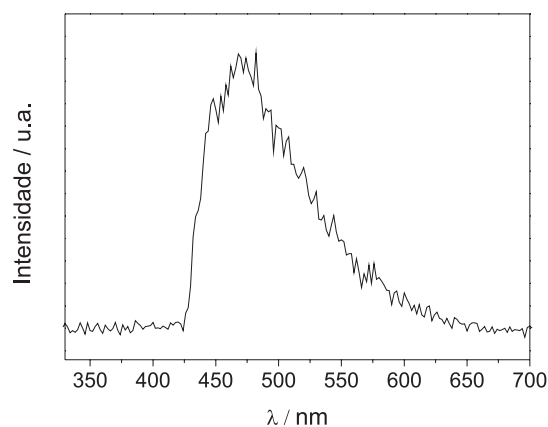


Figura 4. Espectro de emissão ($\lambda_{exc} = 360\text{ nm}$) a 77 K resolvido no tempo (atraso de 1 ms) do complexo $[\text{Gd}(\text{czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

czb a partir do zero-fônon, localizado no início da banda, a 420 nm (23800 cm^{-1}).²⁵ Esta energia, dada pela transição $T_{1,1=0} \rightarrow S_{0,1=0}$, em geral não é observada à temperatura ambiente, motivo pelo qual é determinada a baixas temperaturas e no início da banda de emissão (maiores energias). Como o estado triplete T_1 do czb se apresenta em menores energias do que o estado eletrônico excitado menos energético do Gd^{3+} (${}^6P_{7/2} - 32000\text{ cm}^{-1}$), a banda observada é devida à fosforescência (emissão do estado triplete) do ligante. Observa-se nos espectros de emissão a 77 K , sem e com resolução temporal (Figuras 3 e 4), a mesma banda centrada em 470 nm , ocorrendo o desaparecimento da banda de menor intensidade em 400 nm . Dessa forma, atribui-se a banda em 400 nm a uma transição associada a um estado eletrônico excitado de baixo tempo de vida, correspondendo, portanto, a uma emissão do tipo $S_1 \rightarrow S_0$ (Fluorescência).

O espectro de excitação do complexo de $[\text{Gd}(\text{czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtido à temperatura ambiente é apresentado no material suplementar. Além das bandas observadas no espectro de excitação obtido à temperatura do nitrogênio líquido, uma banda larga com máximo em 400 nm foi também observada. A presença desta banda pode ser atribuída a acoplamentos com níveis vibracionais do estado fundamental resultando em uma excitação de menor energia.

Os espectros de excitação e emissão do complexo $[\text{Tb}(\text{czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ após tratamento a $50, 100, 150, 250, 300$ e 350°C foram obtidos e estão apresentados no material suplementar. Com o tratamento térmico a temperaturas maiores que 50°C o complexo de $[\text{Eu}(\text{czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ apresentou baixa intensidade de emissão, sendo que seus espectros de emissão e seus valores de tempo de vida não foram mensuráveis. Os

espectros de emissão do complexo de térbio tratado a temperaturas de 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 350 °C também foram obtidos e os perfis apresentaram o mesmo comportamento dos observados por Bo *et al.*,¹² com pequenos deslocamentos nos máximos das transições. Os espectros de emissão do complexo de térbio tratado a temperaturas maiores que 100 °C apresentaram o mesmo perfil; este comportamento é devido à eliminação de água, resultando no complexo anidro [Tb(czb)₃]. Nos espectros de emissão do complexo [Gd(czb)₃(H₂O)₂] tratado às mesmas temperaturas, percebe-se emissão mesmo quando o complexo é tratado a temperaturas maiores que 250 °C. Como esperado, a banda foi deslocada para maiores comprimentos de onda com o aumento de temperatura.

Medidas cinéticas referentes à emissão do ligante czb no complexo [Gd(czb)₃(H₂O)₂], do estado excitado ⁵D₀ do Eu³⁺ no complexo [Eu(czb)₃(H₂O)₂] e do estado excitado do nível ⁵D₄ do Tb³⁺ no complexo [Tb(czb)₃(H₂O)₂] foram realizadas. Os valores dos tempos de vida dos complexos de gadolínio e térbio tratados às temperaturas de 50, 100, 150, 200, 250 e 300 °C e do complexo de európio tratado a 50 °C estão apresentados na Tabela 1. Para o complexo de Gd³⁺, as curvas de intensidade de emissão do ligante em função do tempo foram ajustadas a decaimentos biexponenciais, indicando que o Gd³⁺ pode estar coordenado ao ligante czb de duas maneiras distintas (podendo, deste modo, apresentar dois tempos de vida). A curva de decaimento do estado excitado ⁵D₀ do Eu³⁺ no complexo [Eu(czb)₃(H₂O)₂] apresenta um comportamento monoexponencial. O número de moléculas de água coordenadas (*n*) foi calculado conforme a fórmula proposta por Horrocks e o método descrito por Blasse,^{26,27} que considera $\tau_{D_0}^{-1}$ sendo igual à taxa de decaimento radiativo τ_r^{-1} do Eu³⁺ no sistema. A taxa de decaimento radiativo é calculada pela relação de intensidades da transição ⁵D₀ → ⁷F₁ (transição de dipolo magnético DM) e a intensidade total de emissão, considerando as transições ⁵D₀ → ⁷F_{0,1,2,3,4}. No caso, utilizou-se a relação entre as áreas estimada em 0,13 e o valor determinado por Carnall como sendo 50 s⁻¹ para a taxa de decaimento radiativo da transição de DM.²⁸ O valor obtido foi de 0,38 ms⁻¹. Assim, a estimativa do número de moléculas de água coordenadas pode ser expressa por:

$$n = 1,05 \left(\frac{1}{0,35} - 0,38 \right) = 2,6 \quad (1)$$

O número de moléculas de água é coerente com a fórmula proposta para o complexo, considerando o erro de ± 1.²⁵ A contribuição do ligante, caso presente, será pequena, pois o número de moléculas calculado é coerente com a curva de TGA. Além disso, há um erro inerente na análise, já que a curva de decaimento foi ajustada a uma função monoexponencial, embora se tenha fixado a emissão em

612 nm, onde o ligante tem uma baixa intensidade de emissão. Para o complexo de Tb³⁺, as curvas obtidas foram ajustadas a decaimentos biexponenciais. Considerando que o tempo de vida deve ser maior para o composto anidro,²⁵ τ_2 é considerado como devido à emissão do térbio e a pequena variação em τ_1 nos leva a considerá-lo como sendo devido à emissão do ligante. Utilizou-se a fórmula de Horrocks para confirmar a escolha dos tempos de vida τ_2 como sendo devido à emissão do íon Tb³⁺ numa aproximação simples.²⁶ Em vista dos resultados da análise termogravimétrica, em que o composto tratado termicamente a 50 °C apresenta duas moléculas de água e que o tratado a 250 °C é anidro, temos:

Para o complexo tratado a 50 °C:

$$2 = 4,05(1/0,81 - \tau_r^{-1}) \quad \tau_r^{-1} = 0,74$$

Para o complexo tratado a 250 °C:

$$n = 4,05(1/1,58 - 0,74) \quad n = -0,4 \text{ moléculas de água (erro de } \pm 1)$$

As coordenadas de cromaticidade para os complexos [Gd(czb)₃(H₂O)₂], [Eu(czb)₃(H₂O)₂] e [Tb(czb)₃(H₂O)₂] foram gerados utilizando o software Spectra Lux 2.0 a partir dos respectivos espectros de emissão obtidos à temperatura ambiente.²¹ As coordenadas para o composto de Gd³⁺ (*x* = 0,20, *y* = 0,43) apresentaram valores afastados dos luminóforos padrões (CIE 1931) para o azul (*x* = 0,15, *y* = 0,06).²⁷ Para os compostos de Tb³⁺ e Eu³⁺ os valores encontrados foram *x* = 0,25, *y* = 0,53 e *x* = 0,60, *y* = 0,40, respectivamente, valores que se aproximam daqueles requeridos como padrões (verde: *x* = 0,30, *y* = 0,60; vermelho *x* = 0,64, *y* = 0,33).²⁹

Para uma melhor avaliação das características espectroscópicas dos complexos sintetizados, realizou-se a determinação experimental do rendimento quântico de emissão dos sólidos (Tabela 1).^{18,22-24} O rendimento quântico é definido como a razão entre o número de fótons emitidos pela amostra e o número de fótons absorvidos. A obtenção desse valor pode ser realizada através de medidas absolutas ou através de comparação com luminóforos padrão (com desvio intrínseco de ±10% do valor determinado), aplicando-se a Equação 2:

$$q_{\text{exp}} = \left(\frac{1 - r_{st}}{1 - r_x} \right) \left(\frac{\Delta\Phi_x}{\Delta\Phi_{st}} \right) q_{st} \quad (2)$$

em que r_{st} e r_x são, respectivamente, a quantidade de radiação refletida pelo padrão e pela amostra no comprimento de onda de excitação. Tais valores são obtidos comparando-se as reflectâncias difusas da amostra e do luminóforo padrão com um padrão de reflectância; no presente caso, utilizou-se óxido de magnésio (RD = 91% na faixa do UV-Vis).

Tabela 1. Valores dos tempos de vida relativos às emissões nos complexos [Gd(czb)₃(H₂O)₂] ($\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 500$ nm, emissão do ligante), [Tb(czb)₃(H₂O)₂] ($\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 543$ nm, nível ⁵D₄) e [Eu(czb)₃(H₂O)₂] ($\lambda_{\text{exc}} = 394$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 612$ nm, nível ⁵D₀), rendimentos quânticos (q_{exp}) e parâmetros calculados para o complexo de Eu³⁺ (taxas de decaimento radiativo e não radiativo, eficiência quântica do nível ⁵D₀ e parâmetros de intensidade)

Temperatura / °C	[Eu(czb) ₃ (H ₂ O) ₂]						[Gd(czb) ₃ (H ₂ O) ₂]			[Tb(czb) ₃ (H ₂ O) ₂]			
	τ / ms	$A_{\text{RAD}} / \text{s}^{-1}$	$A_{\text{NRAD}} / \text{s}^{-1}$	η (%)	$\Omega_2 / 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4 / 10^{-20} \text{ cm}^2$	q_{exp} (%)	τ_1 / ms	τ_2 / ms	q_{exp} (%)	τ_1 / ms	τ_2 / ms	q_{exp} (%)
50	0,35	475	2382	17	12,1	2,67	7	0,11	0,45	26	0,20	0,81	50
100	--	--	--	--	--	--	--	0,12	0,57	--	0,28	1,75	--
150	--	--	--	--	--	--	--	0,11	0,54	--	0,38	1,73	--
200	--	--	--	--	--	--	--	0,10	0,52	--	0,34	1,67	--
250	--	--	--	--	--	--	--	0,10	0,50	--	0,40	1,58	--
300	--	--	--	--	--	--	--	0,12	0,76	--	0,36	1,41	--

Os valores de tempo de vida apresentam desvios de ± 5%; os parâmetros calculados têm desvios de ±10%.

Os valores $\Delta\Phi_x$ e $\Delta\Phi_{st}$ são os fluxos integrados de fótons (calculados dos espectros de emissão obtidos nas mesmas condições experimentais) da amostra e do padrão. O valor q_{st} é o rendimento quântico do luminóforo padrão; em nosso caso, o luminóforo utilizado foi o salicilato de sódio ($q_{st} = 60\%$ à temperatura ambiente). No complexo de Gd^{3+} , que corresponde unicamente à luminescência do ligante, obteve-se um rendimento de $26 \pm 3\%$. Já no caso do Tb^{3+} , que envolve o efeito antena do ligante, observa-se um rendimento expressivamente maior ($50 \pm 5\%$). Tal fato está relacionado à energia do nível tripleto do czb (23800 cm^{-1}), que torna esse ligante bastante adequado para promover a população do nível emissor (5D_0) do Tb^{3+} devido à proximidade energética relativamente alta ($\sim 3000\text{ cm}^{-1}$). Por outro lado, o rendimento de emissão também é bastante diminuído como consequência da presença de agentes supressores (águas de hidratação).

O rendimento observado para o complexo de Eu^{3+} , calculado desprezando-se a emissão do ligante, é consideravelmente mais baixo que os demais ($7 \pm 1\%$). Primeiramente, isso é decorrente da maior diferença de energia entre o nível tripleto e os níveis emissores do Eu^{3+} (5D_0 , 5D_1), o que resulta em um processo menos eficiente de população dos estados excitados do metal. Além disso, o baixo rendimento quântico do complexo de Eu^{3+} também deve ser associado ao efeito supressor mais pronunciado que os osciladores OH têm na desativação do nível 5D_0 . Ainda em relação ao complexo de Eu^{3+} , seu comportamento luminescente também foi avaliado através dos cálculos das taxas de decaimento radiativo (A_{RAD}) e não radiativo (A_{NRAD}) para a determinação das eficiências quânticas (η), além do cálculo dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_λ) para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$.²²⁻²⁴ Os resultados indicam, como esperado, uma forte predominância de mecanismos não radiativos de desativação do estado excitado 5D_0 (sobretudo associados a decaimentos multifônon promovidos por moléculas de água), levando a uma baixa eficiência quântica de emissão ($\sim 17\%$). Já os parâmetros de Judd-Ofelt, que fornecem informações a respeito do ambiente químico ocupado pelo lantanídeo, também são coerentes com a composição proposta e com as observações espectrais anteriores. Primeiramente, a predominância do parâmetro Ω_2 sobre o Ω_4 ($\Omega_2 > \Omega_4$) é uma indicação de que a distribuição dos ligantes ao redor do centro metálico leva à predominância das componentes de campo cristalino de baixa potência, o que é relacionado à ocupação de sítios de baixo caráter centrossimétrico. Além disso, o parâmetro Ω_2 é diretamente relacionado ao grau de covalência do sítio ocupado pelo Eu^{3+} (maiores valores de Ω_2 são relacionados a maiores covalências), sendo que, no presente caso, são observados valores consideravelmente menores que os comumente relatados para complexos.^{22,23} Isso indica que as ligações estabelecidas nos complexos têm um apreciável caráter iônico, o que é coerente com o fato de que o grupo coordenante é um carboxilato. Assim, embora se trate de um ligante altamente aromático, há proeminência de um caráter iônico nas ligações estabelecidas devido às características particulares dos átomos coordenantes. Tal observação corrobora com as observações práticas dos compostos sintetizados como, por exemplo, a alta insolubilidade dos complexos na maioria dos solventes convencionais, bem como sua estabilidade térmica consideravelmente alta para compostos orgânicos.

CONCLUSÕES

Os complexos $[Gd(czb)_3(H_2O)_2]$, $[Tb(czb)_3(H_2O)_2]$ e $[Eu(czb)_3(H_2O)_2]$ contendo o ligante derivado carbazólico 4-(9H-carbazol-9-il)benzoato (czb) foram sintetizados e caracterizados. Espectros de excitação, emissão e valores de tempo de vida foram obtidos para os complexos, sendo possível, através do espectro de emissão resolvido no tempo do complexo $[Gd(czb)_3(H_2O)_2]$ a 77 K, determinar a energia do estado tripleto T_1 do ligante czb (23800 cm^{-1}).

O espectro de emissão do complexo de Gd^{3+} , à temperatura ambiente, apresentou uma banda larga com máximo em 500 nm, apresentando uma emissão azul-esverdeada, referente à luminescência do ligante. Assim, combinando-se as emissões dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} e o efeito dos íons Gd^{3+} , observa-se que é possível se gerar as três cores primárias com complexos $[TR(czb)_3(H_2O)_2]$. Apesar do complexo de Gd^{3+} apresentar uma banda larga de emissão, as coordenadas de cromaticidade indicaram que os compostos de Tb^{3+} e Eu^{3+} atuam, com relação à sua pureza de cor de emissão, como bons luminóforos verde e vermelho, respectivamente, uma vez que suas coordenadas se aproximam daquelas requeridas como padrões. O composto $[Tb(czb)_3(H_2O)_2]$ apresenta elevado rendimento, o que indica uma alta eficiência de efeito antena por parte do czb. O complexo de Eu^{3+} apresenta baixa eficiência de emissão como consequência da incompatibilidade do posicionamento do nível tripleto em relação aos seus níveis emissores. Contudo, seus parâmetros espectrais determinados permitem o estabelecimento de conclusões acerca da ligação química e dos mecanismos de luminescência presentes nos complexos. Em suma, o ligante czb mostra-se bastante promissor para utilização em dispositivos emissores de luz, uma vez que alia uma alta estabilidade físico-química a uma intensa capacidade de transferência de energia a íons lantanídeos, em particular, Tb^{3+} .

MATERIAL SUPLEMENTAR

Encontra-se disponível em <http://quimicanova.s bq.org.br>, na forma de arquivo PDF com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, ao CNPq/RENAMI/inct-INAMI, e à FAPESP pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- Maestro, P. Em *Rare Earths*; Saez, R.; Caro, P., eds.; Editorial Complutense: Madrid, 1998, p. 317.
- Crosby, G. A.; Whan, R. E.; Alire, R. M.; *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 743.
- Weissman, S. I.; *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 214.
- DeOliveira, E.; Neri, C. R.; Serra, O. A.; Prado, A. G. S.; *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5437.
- Whan, R. E.; Crosby, G. A.; *J. Mol. Spectrosc.* **1962**, *8*, 315.
- Ribeiro, A. O.; Serra, O. A.; *J. Incl. Phenom. Macro.* **2010**, *67*, 281.
- Ribeiro, A. O.; Calefi, P. S.; Pires, A. M.; Serra, O. A.; *J. Alloys Compd.* **2004**, *374*, 151.
- Meshkova, S. B.; Topilova, Z. M.; Bol'shoi, D. V.; Nazarenko, N. A.; *J. Appl. Spectrosc.* **2000**, *67*, 893.
- Tsaryuk, V.; Zhuravlev, K.; Kudryashova, V.; Zolin, V.; Legendziewicz, J.; Pekareva, I.; Gawryszewska, P.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2008**, *197*, 190.
- Lima, P. P.; Malta, O. L.; Alves-Jr., S.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 805.
- Zheng, Y.; Cardinali, F.; Armadori, N.; Accorsi, G.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2075.
- Juan, P.; Xiaotian, G.; Jianbo, Y.; Yanhui, Z.; Ying, Z.; Yunyou, W.; Bo, S.; *J. Alloys Compd.* **2006**, *426*, 363.
- Zhang, W.; Liu, C.-h.; Tang, R.-r.; Tang, C.-Q.; *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 2213.
- Ruiren, T.; Wei, Z.; Yiming, L.; Ju, L.; *J. Rare Earth* **2009**, *3*, 362.
- Strasser, A.; Vogler, A.; *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2345.
- Tobita, S.; Arakawa, M.; Tanaka, I.; *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2697.
- Tobita, S.; Arakawa, M.; Tanaka, I.; *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5649.
- Binnemans, K. Em *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Gschneidner Jr., K. A.; Bünzli, J. -C. G.; Pecharsky, V. K., eds.; Elsevier: Amsterdam, 2005, vol. 35, p. 107.

19. Wu, J-Y.; Pan, Y-L.; Zhang, X-J.; Sun, T.; Tian, Y-P.; Yang, J-X.; Chen, Z-N.; *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2083.
20. Wyszecki, G.; Stiles, W. S.; *Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formula*, 2nd ed., Wiley-Interscience: New York, 2000.
21. Santa-Cruz, P. A.; Teles, F. S.; *Spectra Lux Software v.2.0*; Ponto Quântico Nanodispositivos, 2003.
22. de Sá, G. F.; Malta, O. L.; de Mello Donegá, C.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P. A.; Silva, Jr., E. F.; *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 165.
23. Brito, H. F.; Malta, O. L.; Felinto, M. C. F. C.; Teotônio, E. E. S. Em *The Chemistry of Metal enolates*; Zabicky, J., ed.; John Wiley & Sons Ltd.: West Sussex, 2009, vol. 1, chap. 3.
24. Kodaira, C. A.; Brito, H. F.; Malta, O. L.; Serra, O. A.; *J. Lumin.* **2001**, *101*, 11.
25. Blasse, G.; Grabmaier, B. C.; *Luminescent Materials*, Springer-Verlag: Berlin, 1994.
26. Horrocks Jr, W. de W.; Sudnick, D. R.; *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 384.
27. Hazenkamp, M. F.; Blasse, G.; *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 105.
28. Carnall, W. T. Em *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*; Gschneider Jr., K.; Eyring, L., eds.; North Holland: Amsterdam, 1979, chap. 24.
29. <http://2.dx1.elecfans.com/dm/elec/R-REC-BT.709-5.pdf>, acessada em Abril 2010.