



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI



UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

Facultatea de Inginerie Chimică
și Protecția Mediului



NOI COMBINAȚII COMPLEXE ALE UNOR LANTANIDE CU LIGANZI ORGANICI

- TEZĂ DE DOCTORAT -

Conducător de doctorat:
Prof. univ. dr. Ioan Roșca

Doctorand:
Ing. Corneliu Sergiu Stan

IAȘI - 2012



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



OIPOS DRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului „Burse Doctorale pentru Performanța în Cercetare la Nivel European (EURODOC)”.

Proiectul „Burse Doctorale pentru Performanța în Cercetare la Nivel European (EURODOC)”, POSDRU/88/1.5/S/59410, ID 59410, este un proiect strategic care are ca obiectiv general „Dezvoltarea capitalului uman pentru cercetare prin programe doctorale pentru îmbunătățirea participării, creșterii atractivității și motivației pentru cercetare. Dezvoltarea la nivel european a tinerilor cercetători care să adopte o abordare interdisciplinară în domeniul cercetării, dezvoltării și inovării.”.

Proiect finanțat în perioada 2009 - 2012.

Finanțare proiect: 18.943.804,97 RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea „Babeș Bolyai” din Cluj-Napoca

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Mihaela-Luminița LUPU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Alexandru OZUNU

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că în ziua de **28 Septembrie 2012** la ora **12⁰⁰**, în **Sala CH III** a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, B-dul Mangeron nr. 71A – Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**" NOI COMBINAȚII COMPLEXE ALE UNOR
LANTANIDE CU LIGANZI ORGANICI"**

elaborată de dl. doctorand **Corneliu Sergiu Stan** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|---|-----------------------|
| - Prof. univ. dr. ing. TEODOR MĂLUȚAN
Universitatea Tehnică "Gheorghe .Asachi" din Iași | președinte |
| - Prof. univ.dr.ing. IOAN ROȘCA
Universitatea Tehnică "Gheorghe .Asachi" din Iași | conducător științific |
| - Prof. univ.dr.ing. ALEXANDRU CECAL
Universitatea „A. I. CUZA”, Iași | membru |
| - Conf. univ.dr.ing. NATHALIE MARCOTTE
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de
Montpellier, Franța | membru |
| - Prof. univ.dr.ing. DANIEL SUTIMAN
Universitatea Tehnică "Gheorghe .Asachi" din Iași | membru |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

RECTOR,

Prof. univ. dr. ing. **ION GIURMA**



Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagiț

Introducere.....	1
-------------------------	----------

Partea a I-a: Studiu bibliografic

1. Considerații generale asupra combinațiilor complexe.....	4
2. Liganzi și clasificarea generală a acestora.....	5
3. Lantanidele și combinațiile complexe ale acestora.....	7
3.1. Generalități.....	
3.2. Proprietățile electronice ale lantanidelor.....	8
3.3. Numere de coordinare și geometria coordinării atomilor centrali.....	10
3.4. Clase de complecși ai lantanidelor.....	12
4. Combinații complexe cu proprietăți optice ale lantanidelor.....	19
4.1. Aspecte teoretice ale proceselor de excitare energetică și relaxare radiativă.....	19
4.2. Proprietățile de emisie luminescentă ale ionilor lantanidelor.....	22
4.3. Influența grupărilor cromofore în inițierea tranzițiilor radiative ale ionilor trivalenți de lantanide.....	24
4.4. Liganzi utilizați în obținerea unor complecși fotoluminescenți ai lantanidelor.....	26
4.5. Complecși electroluminescenți ai lantanidelor.....	32
5. Tehnici de caracterizare utilizate pentru caracterizarea complexilor preparați.....	36
5.1. Analiza chimică elementală.....	36
5.2. Spectroscopia dispersivă de radiație X (EDX).....	36
5.3. Spectroscopia de absorbție în domeniul infraroșu (FT-IR).....	37
5.4. Difrakția radiației X în pulberi (P-XRD).....	38
5.5. Microscopia electronică de baleiaj (SEM).....	39
5.6. Spectroscopia de fluorescență.....	40
5.7. Fizisorbția azotului (metoda BET).....	41
5.8. Analiza termogravimetrică (ATG).....	42
5.9. Microscopie de forță atomică (AFM).....	43

PARTEA a II-a Contribuții personale

1. Justificarea tematicii de cercetare si metodologia cercetării.....	44
2. Prepararea complexilor investigați.....	46
2.1. Compuși chimici utilizați la prepararea complexilor.....	46
2.2. Studiul formării și stabilității complexilor în sistemul Ln^{3+} - Ligand - H_2O	48
2.3. Prepararea în fază solidă a complexilor.....	53
3. Caracterizarea fizico-chimică a complexilor preparați.....	55
3.1. Analiza chimică elementală.....	55
3.2. Analiza chimică prin spectroscopie dispersivă de radiație X (EDX).....	56
3.3. Analiza termogravimetrică a complexilor preparați.....	57
3.4. Investigarea complexilor prin spectroscopie FT-IR.....	62
3.5. Investigarea complexilor prin spectroscopie de radiație X (P-XRD).....	79
3.6. Investigarea complexilor prin microscopie electronică de baleiaj E-SEM.....	90
3.7. Investigarea complexilor prin spectroscopie de fluorescență.....	95

4. Structura propusă pentru compușii de coordinație preparați.....	105
5. Aplicații ale complexelor preparați	109
5.1. Direcții de cercetare și aplicații vizate.....	109
5.2. Aspecte generale a utilizării mediilor de conversie fonică în aplicațiile vizate.....	110
5.3. Prepararea și investigarea fizico-chimică a xerogelurilor fotoluminescente obținute prin introducerea complexelor studiați în matrice de silice.....	113
5.3.1. Prepararea xerogelurilor de silice cu complexii $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ și $[\text{EuL}^2_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	115
5.3.2. Investigarea xerogelurilor preparate prin metode de analiză specifice.....	117
5.3.2.1. Analiza chimică a xerogelurilor prin spectroscopie dispersivă de radiație X (EDX).....	117
5.3.2.2. Investigarea xerogelurilor prin spectroscopie de absorbție în domeniul infraroșu FT-IR.....	118
5.3.2.3. Investigarea xerogelurilor prin difracție de raze X (XRD).....	120
5.3.2.4. Investigarea xerogelurilor prin microscopie electronică de baleiaj (SEM).....	121
5.3.2.5. Investigarea xerogelurilor prin spectroscopie de fluorescență.....	122
5.4. Aerogel fotoluminescent obținut prin introducerea complexului $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ în matrice de silice.....	123
5.4.1. Prepararea aerogelului de silice având inclus în structură complexul $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	125
5.4.2. Investigarea aerogelului preparat prin metode de analiza specifice.....	128
5.4.2.1. Analiza chimică prin spectroscopie dispersivă de radiație X (EDX).....	128
5.4.2.2. Investigarea prin spectroscopie FT-IR a aerogelului preparat.....	129
5.4.2.3. Investigarea prin difracție de raze X (XRD) a aerogelului preparat.....	130
5.4.2.4. Analiza termogravimetrică a aerogelului fotoluminescent.....	131
5.4.2.5. Investigarea porozității aerogelului fotoluminescent prin fizisorbția azotului (metoda BET).....	132
5.4.2.6. Investigarea aerogelului fotoluminescent prin microscopie electronică de baleiaj (SEM).....	133
5.4.2.7. Investigarea prin spectroscopie de fluorescență a aerogelului fotoluminescent preparat.....	134
5.5. Compozite polimerice fotoluminescente obținute cu complexii studiați.....	135
5.5.1. Prepararea compozitelor fotoluminescente PSSA- $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ și PSSA- $[\text{EuL}^2_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	136
5.5.2. Investigarea filmelor subțiri de compozite fotoluminescente prin microscopie electronică de baleiaj (SEM).....	137
5.5.3. Investigarea filmelor subțiri de compozite fotoluminescente prin microscopie de forță atomică (AFM).....	138
6. Concluzii generale	140
7. Valorificarea rezultatelor.....	145
8. Referințe bibliografice.....	147

INTRODUCERE

Cercetările efectuate pe parcursul elaborării acestei teze de doctorat se înscriu în cadrul tendințelor actuale care vizează obținerea și studiul unor noi compuși chimici ale căror proprietăți prezintă un potențial aplicativ notabil.

În ultimii ani se remarcă o creștere semnificativă a interesului științific față de combinațiile complexe ale lantanidelor atât din perspectiva obținerii și studiului unor noi complecși cu diverse clase de liganzi cât și pentru valorificarea proprietăților acestora în noi aplicații.

Proprietățile magnetice și optice ale unor combinații complexe ale lantanidelor sunt intens studiate datorită perspectivelor de aplicare în imagistica medicală, markeri biologici, dispozitive fotonice, optoelectronică sau compuși magnetici moleculari. Combinațiile complexe ale Gd^{3+} au fost extensiv studiate datorită proprietăților magnetice specifice, aplicabile în tehnici de investigare MRI (Magnetic Resonance Imaging). Combinațiile complexe ale Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} sau Tm^{3+} care prezintă tranziții radiative situate în domeniul vizibil, sunt de asemenea extensiv studiate datorită aplicabilității în sisteme și dispozitive optoelectronice (OLED, sisteme de iluminare cu eficiență energetică ridicată, dispozitive electronice pt. telecomunicații etc), sau în tehnici de investigare medicale. În ultimii ani se remarcă un interes deosebit pentru o serie de combinații complexe ale Pr^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} care prezintă tranziții radiative situate în infraroșul apropiat (NIR), datorită multiplelor aplicații potențiale în tehnici medicale de investigare și diagnoză, în dispozitive electronice pentru telecomunicații sau captură de imagini din zona infraroșului apropiat și translaarea acestora în spectrul vizibil.

În cadrul programului de cercetare științifică asociat elaborării acestei teze de doctorat au fost studiați o serie de complecși ai Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} și Tm^{3+} cu liganzi precum Succinimida, Maleimida, N-hidroxisuccinimida și N-hydroxiftalimida. Unii dintre complecșii nou obținuți prezintă proprietăți remarcabile de luminescență. Investigarea proprietăților de luminescență atât în cazul complecșilor care prezintă aceste proprietăți cât și pentru complecșii unde nu au fost remarcate tranziții radiative, a permis elaborarea unor concluzii privind procesele specifice de excitare și transfer energetic către centrii de luminescență constituiți din ionii trivalenți ai lantanidelor menționate anterior. Formarea compușilor de coordinație studiați, stabilirea structurii moleculare și proprietățile fizico-chimice ale acestora au fost evidențiate prin tehnici de investigare specifice precum: analiza chimică elementală, EDX, analiza termică, spectroscopie FT-IR, difracție de raze X, microscopie electronică cu baleiaj (SEM), spectroscopie de fluorescență.

Pe lângă studiile aferente preparării și caracterizării fizico-chimice a complecșilor studiați, o atenție deosebită a fost acordată valorificării proprietăților acestora în aplicații care vizează în primul rând domeniul dispozitivelor optoelectronice, prin realizarea unor straturi de conversie fonică. Pentru aceasta complecșii preparați au fost introduși atât în matrici de silice cu obținerea unor noi xerogeluri și aerogeluri fotoluminescente cât și în matrici polimerice compatibile, obținându-se noi compozite polimerice fotoluminescente depuse în straturi subțiri.

Materialele nou obținute prezintă proprietăți remarcabile de fotoluminescență ceea ce le conferă un potențial real de aplicare în domeniul vizat.

Teza de doctorat cu titlul: „**Noi combinații complexe ale unor elemente din grupa lantanidelor cu liganzi organici**” se extinde pe 160 pagini fiind structurată în două părți distincte. Prima parte cuprinde câteva considerații generale despre combinațiile complexe, o serie de aspecte teoretice ale proprietăților specifice lantanidelor, capacității de complexare, condițiilor și mecanismelor de excitare și declanșare a tranzițiilor radiative specifice, precum și un studiu bibliografic privind stadiul actual și specificul obținerii unor complecși luminescenți ale unor elemente din grupa lantanidelor. Deasemenea sunt prezentate succint tehnicile de investigare utilizate la caracterizarea noilor complecși și materiale preparate. În a doua parte, sunt detaliate procedurile de preparare a noilor complecși, stabilirea formulelor moleculare și a proprietăților fizico-chimice ale acestora pe baza interpretării rezultatelor obținute prin tehnicile de investigare specifice, evaluarea proprietăților de fotoluminescență și stabilirea mecanismelor de emisie fotoluminescentă pentru fiecare complex luminescent preparat. Deasemenea sunt prezentate atât domeniile de aplicabilitate ale complecșilor preparați cu un accent deosebit pe aplicațiile în domeniul dispozitivelor și sistemelor optoelectronice, cât și procedeele de obținere și caracterizarea fizico-chimică a noilor materiale preparate cu complecșii studiați.

Obiectivele tezei de doctorat

- Realizarea unui studiu de documentare privind proprietățile specifice ale lantanidelor, claselor de liganzi utilizate până în prezent la obținerea unor complecși ai acestora și a mecanismelor specifice de producere a tranzițiilor radiative din centrii de luminescență constituiți din cationii trivalenți ale lantanidelor utilizate.
- Stabilirea rapoartelor de combinare dintre cationii Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} și liganzii utilizați pentru complexare, prin metode de investigare în soluție.
- Prepararea în fază solidă a complecșilor de Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} cu Succinimida, Maleimida, N-hidroxisuccinimida și N-hidroxiftalimida,.
- Caracterizarea fizico-chimică a complecșilor, prin metode de investigare specifice.
- Stabilirea formulelor moleculare ale complecșilor.
- Investigarea proprietăților de fotoluminescență ale complecșilor preparați și selectarea celor care prezintă un potențial de aplicare ridicat.
- Identificarea domeniilor de aplicare și compatibilizarea cu aplicațiile vizate prin obținerea unor noi materiale fotoluminescente bazate pe complecșii studiați.
- Prepararea unor xerogeluri fotoluminescente obținute prin introducerea complecșilor selectați în matrici de silice și caracterizarea fizico-chimică a acestora.
- Prepararea prin proceduri specifice și caracterizarea unui aerogel fotoluminescent obținut prin introducerea unui complex preparat, în matrici de silice.
- Prepararea unor compozite fotoluminescente prin introducerea într-o matrice polimerică transparentă a complecșilor fotoluminescenți preparați .
- Obținerea unor straturi subțiri ale compozitelor preparate și evaluarea calității peliculelor obținute prin tehnici de investigare specifice.

1. Justificarea tematicii de cercetare și metodologia cercetării

Studiile întreprinse în cadrul tematicii abordate au vizat cu precădere obținerea unor noi complecși ai lantanidelor care să prezinte proprietăți fotoluminescente. Obținerea acestor proprietăți este esențial dependentă de îndeplinirea condițiilor minim necesare pentru declanșarea tranzițiilor radiative specifice elementelor din grupa lantanidelor. În acest scop au fost testați o serie de liganzi precum N-hidroxisuccinimida, succinimida, maleimida și N-hidroxifitalimida, obținându-se combinații complexe ale unor lantanide care au fost ulterior investigate fizico-chimic. În cazul unora dintre complexii preparați s-au observat proprietăți remarcabile de fotoluminescență care prezintă un potențial ridicat de aplicabilitate ca medii de conversie fonică în dispozitive optoelectronice precum diodele electroluminescente sau alte sisteme de producere a luminii. Concomitent s-au obținut date privind structura și proprietățile fizico-chimice ale complexilor nou preparați, acestea fiind de interes în contextul general al studiului unor noi compuși ai lantanidelor. Chiar și în cazul complexilor preparați care nu prezintă proprietăți optice, datele obținute în urma studiului acestora au permis o mai bună înțelegere a specificului formării complexilor lantanidelor cu liganzii utilizați, a condițiilor și mecanismelor de declanșare a tranzițiilor radiative.

În vederea compatibilizării cu aplicațiile vizate, complexii preparați au necesitat depistarea unor căi de conservare a integrității structurale pe o perioadă îndelungată de timp în condițiile menținerii eficienței proceselor radiative ale acestora. Această cerință a fost rezolvată prin introducerea complexilor luminescenți preparați în matrici de silice optic transparentă, obținându-se noi xerogeluri cu proprietăți remarcabile de fotoluminescență. De asemenea s-a urmărit obținerea unor aerogeluri fotoluminescente ale noilor compozite silice-complecși preparați, acestea având un potențial ridicat de interes atât din punct de vedere științific cât și practic. Cercetările au vizat și includerea complexilor în matrici polimerice electroconductoare, materialele obținute prezentând potențial aplicativ atât ca straturi de conversie fotoluminescentă cât și pentru obținerea ulterioară a unor structuri electroluminescente. În acest scop s-a avut în vedere utilizarea unor polimeri electroconductivi care să prezinte și un grad cât mai ridicat de transparență a straturilor peliculare realizate cu aceștia .

Pentru prepararea complexilor în fază solidă s-au utilizat ca surse de cationi trivalenți de lantanide, clorurile acestora, care prezintă o serie de avantaje precum: solubilitate excelentă în apă sau medii apoase care asigură o compatibilitate totală cu solvenții specifici ai liganzilor utilizați, reacțiile de complexare cu liganzii selectați conducând la formarea de acid clorhidric care poate fi ușor îndepărtat din mediul de formare a complexilor prin spălarea și recristalizarea complexilor rezultați. La o strategie asemănătoare s-a apelat și în cazul preparării noilor materiale care conțin în structură complexii fotoluminescenți obținuți. Astfel, la introducerea acestor complecși în medii transparente de silice sau polimerice s-a urmărit armonizarea procedeelor de preparare a complexilor cu cele specifice mediului de dispersie, prin selectarea unor precursori de silice sau a unor medii polimerice compatibile.

Pentru obținerea informațiilor necesare evidențierii formării complexilor, a stabilirii rapoartelor de combinare M/L și a structurii moleculare a acestora s-au folosit următoarele

tehnici de investigare: analiza chimică elementală (EA), spectroscopie dispersivă de radiație X (EDX) , analiză termică în regim dinamic (ATD), spectroscopie în infraroșu (FT-IR) , difracție de raze X în pulberi (P-XRD), microscopie electronică de baleiaj (SEM). Evidențierea și studiul proprietăților de fotoluminescență ale complexelor preparați s-a efectuat prin tehnici spectrofluorometrice (FL). În baza informațiilor obținute s-au stabilit formulele moleculare, structura și configurația cristalină a complexelor preparați, dintre aceștia selectându-se cei care prezintă proprietăți fotoluminescente remarcabile, ulterior utilizați la prepararea materialelor fotoluminescente cu aplicații potențiale în domeniile vizate.

Xerogelurile și aerogelurile fotoluminescente obținute prin introducerea în matrici de silice au fost investigate prin metode specifice. Astfel structura și modificările apărute în urma introducerii complexelor în matricile de silice au fost evidențiate prin spectroscopie dispersivă de radiație X (EDX), analiză termică în regim dinamic (TG), spectroscopie în infraroșu (FT-IR), difracție de raze X (XRD), microscopie electronică de baleiaj (SEM). Proprietățile de fotoluminescență au fost evidențiate prin tehnici spectrofluorometrice (FL). În cazul aerogelului fotoluminescent, pe lângă metodele amintite anterior, s-au determinat o serie de caracteristici particulare precum suprafața specifică cumulativă, diametrul mediu al porilor și volumul cumulativ al porilor prin metoda BET.

Compozitele fotoluminescente obținute prin introducerea unor complexe preparați în matrici polimerice au fost studiate din perspectiva obținerii unor filme subțiri utilizând tehnici de spin-coating. Evidențierea structurii filmelor obținute și a gradului de omogenitate al acestora pe suprafața suportului de depunere s-a realizat prin microscopie electronică de baleiaj(SEM) și prin microscopie de forță atomică(AFM). Și în acest caz, testarea proprietăților de fotoluminescență a compozitului obținut în masă s-a efectuat prin tehnici spectrofluorometrice(FL).

2. Prepararea complexelor investigați

2.1. Compuși chimici utilizați la prepararea complexelor

Liganzii folosiți la prepararea complexelor studiați ai lantanidelor sunt: N-Hidroxisuccinimida notat HL¹, Succinimida notat HL², N-Hidroxi-ftalimida notat HL³ și Maleimida notat HL⁴. Structurile chimice specifice fiecărui ligand sunt prezentate în Figura 2.1.

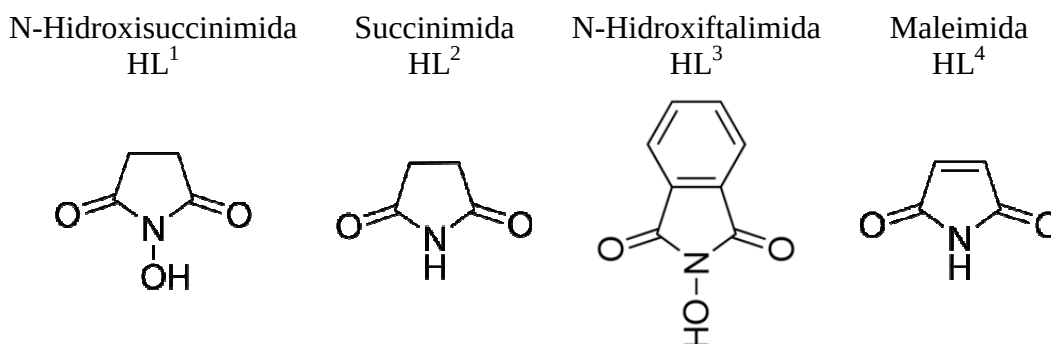


Figura 2.1. Liganzii utilizați la prepararea complexelor lantanidelor

După cum se observă, structurile liganzilor utilizați sunt asemănătoare. Grupările implicate în formarea complexelor sunt aceleași în cazul liganzilor HL¹ și HL³ respectiv HL² și HL⁴. Cu

toate acestea, o serie de proprietăți ale complexelor obținute, diferă în mod semnificativ. Grupările carbonil sunt implicate în formarea legăturilor coordinative în cazul tuturor complexelor preparate. În cazul liganzilor HL^1 și HL^4 legăturile covalente cu cationul central de lantanidă se realizează cu oxigenul din cadrul grupărilor hidroxi (-OH) atașate la atomul de azot iar în cazul liganzilor HL^2 și HL^3 se realizează direct cu atomul de azot.

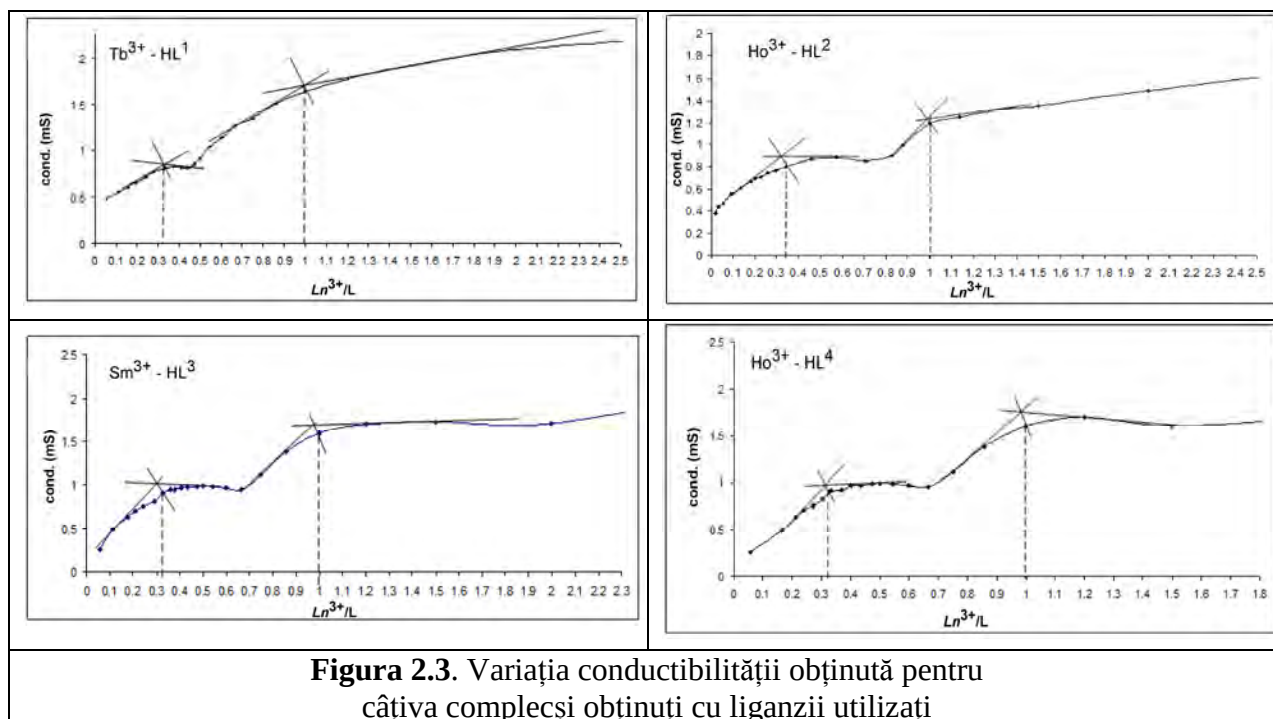
Pentru sinteza compușilor de coordinație studiați s-au folosit cloruri ai cationilor trivalenți de lantanide. Acestea au fost achiziționate de la firmele Sigma-Aldrich și Alfa-Aesar, gradul de puritate ales fiind cel mai ridicat disponibil. În toate cazurile, clorurile de lantanide sunt hidratate, apa fiind unul din cei mai comuni liganzi al ionilor lantanidelor.

2.2. Studiul formării și stabilității complexelor în sistemul

Ln^{3+} - Ligand- H_2O

Pentru determinarea raportului de combinare Ln^{3+} /Ligand s-a aplicat metoda conductometrică a rapoartelor molare [29,158]. S-au folosit soluții izomolare, obținute în apă, de concentrație $0.5 \cdot 10^{-2}$ mol/L de ligand și respectiv din fiecare sare a metalului corespunzător : $SmCl_3$, $EuCl_3$, $TbCl_3$, $DyCl_3$, $HoCl_3$, $TmCl_3$. Pentru determinările de conductibilitate s-a utilizat un analizor multiparametru Consort C-863.

Celor 4 grupe a câte 6 serii de soluții li s-au înregistrat conductibilitățile și au fost trasate grafice în funcție de raportul Ln^{3+}/L . În Figura 2.3 sunt exemplificate graficele obținute pentru unul din cationi cu fiecare din liganzii utilizați.



În Tabelul 2.3 sunt exemplificate cateva dintre valorile constantelor de stabilitate calculate pentru fiecare specie de complex în raport de combinare de 1:1 și 1:3.

Tabel 2.3. Constante de stabilitate calculate

Ligand	Complex	Raport de combinare	Constanta de stabilitate β
HL ¹ (N-hidroxisuccinimida)	Sm-HL ¹	1:1	$7,12 \times 10^{12}$
		1:3	$2,0 \times 10^{26}$
	Eu-HL ¹	1:1	$14,31 \times 10^{12}$
		1:3	$5,0 \times 10^{26}$
	Tb-HL ¹	1:1	$22,51 \times 10^{12}$
		1:3	$14,27 \times 10^{26}$
HL ² (succinimida)	Sm-HL ²	1:1	$3,7 \times 10^4$
		1:3	$3,5 \times 10^{18}$
	Ho-HL ²	1:1	$2,8 \times 10^4$
		1:3	$2,1 \times 10^{18}$
	Tm-HL ²	1:1	$1,9 \times 10^4$
		1:3	$1,7 \times 10^{17}$
HL ³ N-Hidroxitlaimida	Eu-HL ³	1:1	$38,4 \times 10^9$
		1:3	$28,3 \times 10^{24}$
	Tb-HL ³	1:1	$41,5 \times 10^9$
		1:3	44×10^{24}
	Tm-HL ³	1:1	$12,2 \times 10^9$
		1:3	9×10^{24}
HL ⁴ (maleimida)	Sm-HL ⁴	1:1	$0,99 \times 10^6$
		1:3	$3,31 \times 10^{22}$
	Eu-HL ⁴	1:1	$1,15 \times 10^6$
		1:3	$2,5 \times 10^{22}$
	Ho-HL ⁴	1:1	$0,25 \times 10^6$
		1:3	$0,03 \times 10^{22}$

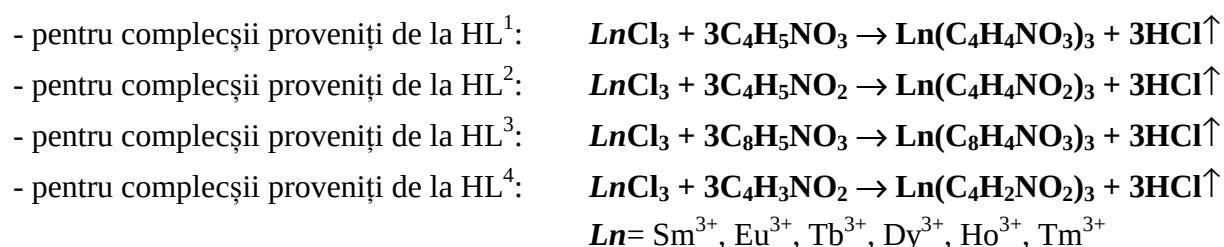
Din Tabelul 2.3 se observă că dintre toate speciile de complecși detectați în soluție indiferent de natura ligandului, cei în raport de combinare 1:3 prezintă stabilitatea cea mai mare, iar dintre aceștia, constanta de stabilitate maximă fiind înregistrată în cazul complexului format între HL² și Terbiu. Totuși, constantele de stabilitate sunt de același ordin de mărime pentru toți complecșii preparați, cel mai probabil datorită atât modului foarte asemănător de comportare a lantanidelor folosite cât și asemanării dintre liganzii utilizați și a faptului că la stabilirea legăturilor chimice dintre cationul central și ligand participa aceleași grupări chimice. Constantele de stabilitate ale complecșilor proveniți de la același ligand au valori foarte apropiate datorită comportamentului asemănător a celor 6 lantanide utilizate, în formarea complecșilor.

2.3. Prepararea în fază solidă a complecșilor studiați

Complecșii studiați ai lantanidelor au fost preparați prin metode asemănătoare celor descrise în literatură [36], adaptate la specificul reactanților utilizați, presupunând parcurgerea mai multor etape după cum urmează: aducerea liganzilor și clorurii de lantanidă în mediul solventului utilizat, menținerea la o anumită temperatură și amestecarea sub agitare a soluțiilor reactanților, eliminarea solventului, purificarea complecșilor obținuți și uscarea acestora până la pondere constantă. Într-o primă etapă, pentru fiecare complex studiat s-au preparat soluții apoase ale clorurilor lantanidelor respective, prin dizolvarea unei cantități de 10 mmol clorură în 10 mL

apă ultrapură. Pentru obținerea complexilor la raportul de combinare 1:3 și eliminarea erorilor experimentale, la prepararea soluțiilor s-a ținut cont și de apa de coordonare sau constituție regăsită în clorurile de lantanidă. În cazul liganzilor HL^1 , HL^2 , și HL^4 s-a procedat în mod asemănător la prepararea unor soluții apoase prin dizolvarea unei cantități de 30 mmol de ligand în 20 mL apă pură. Procesul de dizolvare a fost accelerat prin încălzire (35-40°C) și agitare moderată a soluțiilor de ligand. În cazul ligandului HL^3 , o cantitate de 10 mmol ligand a fost dizolvată într-un amestec apă- alcool etilic (1:2). Pentru dizolvarea completă și rapidă a ligandului s-a recurs atât la încălzirea (40-45°C) și agitarea moderată a soluției, cât și la expunerea acesteia la ultrasunete timp de cca. 10 min. într-o baie de ultrasonare.

Prepararea fiecărui dintre complexii studiați s-a realizat prin amestecarea soluțiilor corespunzătoare de clorură de lantanidă respectiv ligand la o temperatură de cca. 35°C, sub agitare, timp de 90 minute. Reacțiile chimice care au loc în procesul de formare a complexilor sunt prezentate în continuare:



S-au obținut astfel un număr de 24 de complexi la raportul de combinare M/L de 1:3. Pentru obținerea unor randamente de reacție ridicate, soluțiile de complexi au fost lăsate în această stare cca. 48 ore înainte de continuarea operațiilor necesare preparării în fază solidă a acestora. Eliminarea excesului de solvent s-a realizat sub vacuum cu ajutorul unui sistem Büchi Rotavap, la o temperatura de cca. 40°C. Complexii în stare solidă astfel obținuți, au fost supuși unor operațiuni de purificare prin spălarea repetată cu apă ultrapură urmată de uscare. Pentru obținerea unor complexi cu un grad de cristalinitate corespunzător, eliminarea apei reziduale provenite din procesul de spălare se realizează prin evaporare atmosferică. Uscarea finală și aducerea la pondere constantă a complexilor purificați s-a realizat prin menținerea acestora timp de cca. 72 de ore în etuvă la o temperatură de 40-45°C. În imaginile următoare sunt prezentați complexii preparați prin procedura descrisă anterior. În urma complexării se constată o schimbare semnificativă a culorii, comparativ cu liganzii liberi. Aceasta se poate observa în special la complexii proveniți de la ligandul HL^1 . În cazul liganzilor HL^2 și HL^4 culorile corespunzătoare complexilor cu același cation de lantanidă sunt foarte asemănătoare. În cazul ligandului HL^3 care prezintă în stare pură o culoare galbenă, se constată deasemenea modificarea mai mult sau mai puțin evidentă a culorii complexilor rezultați



Complexii preparați cu ligandul HL^1

3. Caracterizarea fizico-chimică a complexelor preparați

3.1. Analiza chimică elementală

Pentru fiecare complex preparat s-a determinat conținutul de C, H, N, O. Probele de complexi supuse investigării au fost în prealabil uscate în etuvă, la o temperatură de 40°C, timp de 4-5 ore. Rezultatele experimentale furnizate au fost comparate cu datele obținute prin calculul teoretic al procentelor corespunzătoare elementelor determinate. Cateva dintre rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 3.1.

Tabel 3.1. Analiza chimică elementală a complexelor preparați

Complex	Element							
	C [%]		H [%]		N [%]		O [%]	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
[SmL ¹ ₃ (H ₂ O) ₃]	26,35	26,84	3,29	3,98	7,69	7,81	35,14	36,10
[EuL ¹ ₃ (H ₂ O) ₃]	26,28	26,03	3,28	3,93	7,66	7,86	35,04	36,25
[TbL ¹ ₃ (H ₂ O) ₃]	25,95	26,32	3,24	3,85	7,57	7,48	34,60	36,03
[SmL ² ₃ (H ₂ O) ₃]	28,89	29,33	3,61	4,26	8,43	8,17	28,89	29,65
[EuL ² ₃ (H ₂ O) ₃]	28,80	28,92	3,60	4,29	8,40	8,04	28,80	29,18
[TmL ² ₃ (H ₂ O) ₃]	27,86	28,27	3,48	4,15	8,12	7,72	27,86	28,61
[DyL ³ ₃ (H ₂ O) ₃]	41,00	41,37	2,56	2,77	5,98	6,30	27,33	27,70
[HoL ³ ₃ (H ₂ O) ₃]	40,86	41,09	2,55	2,81	5,96	6,19	27,24	27,73
[TmL ³ ₃ (H ₂ O) ₃]	40,62	41,21	2,54	2,73	5,92	5,66	27,08	27,51
[EuL ⁴ ₃ (H ₂ O) ₃]	29,19	29,38	2,43	2,96	8,51	8,43	29,19	31,22
[TbL ⁴ ₃ (H ₂ O) ₃]	28,74	28,65	2,40	3,03	8,38	8,25	28,75	29,83
[DyL ⁴ ₃ (H ₂ O) ₃]	28,54	28,27	2,38	3,12	8,33	7,91	28,54	29,18
[HoL ⁴ ₃ (H ₂ O) ₃]	28,41	28,83	2,37	2,76	8,29	8,42	28,41	29,31

Prelucrarea datelor experimentale a vizat confirmarea raportului teoretic M/L de 1/3. Din valorile cuprinse în Tabelul 3.1 se poate observa buna concordanță între compoziția chimică calculată și cea obținută experimental. Cantitățile suplimentare de oxigen și hidrogen obținute experimental se datorează cel mai probabil apei de constituție, nelegată chimic, reținută în timpul pregătirii și manipulării probelor. Pentru evaluarea suplimentară a compoziției chimice complexii au fost investigați și prin spectroscopie dispersivă de radiație X (EDX).

3.2. Analiza chimică prin spectroscopie dispersivă de radiație X (EDX)

Pregătirea probelor a constat în uscarea prealabilă în etuvă la 40°C, timp de 4-5 ore. Rezultatele experimentale furnizate au fost comparate cu datele obținute prin calculul teoretic al procentelor corespunzătoare elementelor determinate. Cateva dintre rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 3.2. Și în cazul investigării complexelor preparați prin spectroscopie EDX se constată o bună concordanță a rezultatelor obținute experimental cu cele calculate teoretic, ceea ce aduce argumente suplimentare în favoarea raportului de combinare M/L de 1/3. Valorile obținute experimental pentru oxigen și hidrogen sunt mai mari decât cele calculate, datorită apei de constituție, nelegate chimic, rămasă în probe.

Ambele metode de investigare, atât analiza chimică elementală cât și spectroscopia EDX au condus la obținerea unor rezultate aflate în bună concordanță cu valorile calculate teoretic.

Tabel 3.2 Analiza chimică efectuată prin spectrometrie EDX

Complex	Element							
	C [%]		N [%]		Lantanida [%]		O [%]	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
[SmL ¹ ₃ (H ₂ O) ₃]	26,35	27,55	7,69	6,95	27,52	28,80	35,14	36,7
[EuL ¹ ₃ (H ₂ O) ₃]	26,28	27,03	7,66	7,51	27,73	28,55	35,04	36,91
[TbL ¹ ₃ (H ₂ O) ₃]	25,95	26,51	7,57	7,82	28,64	27,69	34,60	37,98
[TbL ² ₃ (H ₂ O) ₃]	28,40	28,09	8,29	7,84	31,35	31,06	28,41	33,01
[DyL ² ₃ (H ₂ O) ₃]	28,21	28,20	8,23	8,09	31,83	31,28	28,21	32,43
[HoL ² ₃ (H ₂ O) ₃]	28,07	28,36	8,19	8,52	32,15	31,74	28,07	31,38
[EuL ³ ₃ (H ₂ O) ₃]	41,62	42,17	6,07	6,40	21,96	21,40	27,75	30,03
[TbL ³ ₃ (H ₂ O) ₃]	41,20	41,66	6,01	5,41	22,74	22,51	27,47	30,42
[DyL ³ ₃ (H ₂ O) ₃]	41,00	41,72	5,98	6,23	23,13	22,73	27,33	29,32
[SmL ⁴ ₃ (H ₂ O) ₃]	29,25	30,21	8,53	9,05	30,54	31,07	29,25	29,67
[TbL ⁴ ₃ (H ₂ O) ₃]	28,74	30,25	8,38	8,67	31,73	32,39	28,75	28,69
[TmL ⁴ ₃ (H ₂ O) ₃]	28,18	27,01	8,22	8,75	33,06	32,71	28,18	31,53

Procesarea datelor experimentale înregistrate la analiza complexilor prin ambele metode menționate, conduce atât la confirmarea raportului de combinare M/L de 1/3 pentru toți complexii preparați cât și la evidențierea existenței diverselor tipuri de ape (de cristalizare, rețea, coordinație) în structura complexilor.

3.3. Analiza termogravimetrică a complexilor preparați

Analiza termică s-a efectuat la un derivatograf de tip Mettler Toledo TGA-SDTA851e, în atmosferă de N₂ la un debit de 20mL/min, cu o viteză de încălzire de 10⁰/min, între 25 și 1000°C și greutatea probelor 2,3 -5,14 mg. În Figura 3.1 (a-d) sunt prezentate derivatogramele obținute pentru fiecare ligand respectiv pentru cate un complex preparat cu fiecare din cei patru liganzi.

După cum se observă din diagramele prezentate, descompunerea termică în cazul tuturor complexilor diferă semnificativ de cea a liganzilor liberi. Astfel, în cazul complexilor s-au înregistrat 4-6 trepte de descompunere, comparativ cu liganzii liberi unde s-au evidențiat 2 trepte de descompunere pentru liganzii HL², HL³, HL⁴, respectiv 3 trepte pentru ligandul HL¹. Din datele obținute, se observă ca liganzii HL¹, HL², HL³ își mențin integritatea structurală până la temperaturi de 175 - 210°C, după care aceștia se descompun rapid. În cazul ligandului HL⁴, descompunerea acestuia începe la temperaturi mai joase (123°C), până la temperaturi de cca. 180°C pierzând aproximativ 94% din masă. Prin complexare, toti compușii nou preparați prezintă o stabilitate termică superioară liganzilor liberi. Complexii proveniți de la același ligand au un comportament asemănător, câteva dintre rezultatele obținute fiind prezentate în Tabelul 3.4.

În cazul complexilor preparați, descompunerea termică debutează cu eliminarea diferitelor tipuri de ape (de cristalizare, rețea, coordinație) în primele două trepte de descompunere, urmată de destructurarea propriu-zisă a complexilor cu formarea unor produși intermediari instabili care conduc la finalul procesului la produși stabili, cel mai probabil la oxizii lantanidelor utilizate la preparare. Ca urmare, primele două trepte de descompunere prezintă interes pentru stabilirea numărului de molecule de apă coordonate la atomul central. acesteia. Apa de cristalizare prezintă importanță pentru stabilirea palierului maxim de

temperatură până la care se menține intactă configurația cristalină, fapt important pentru complexii preparați care prezintă fotoluminescență, această proprietate depinzând aproape exclusiv de menținerea integrității structurale. Toți complexii preparați rețin cantități de apă atunci când sunt expuși în mediul ambiant. Această apă slab legată tinde să părăsească sistemul într-un interval de temperatură care începe la 50-70°C și se termină puțin peste 100°C. Apa slab legată în complex este evidențiată în spectrele FT-IR ale complexilor preparați, în jurul valorii de 3500 cm⁻¹.

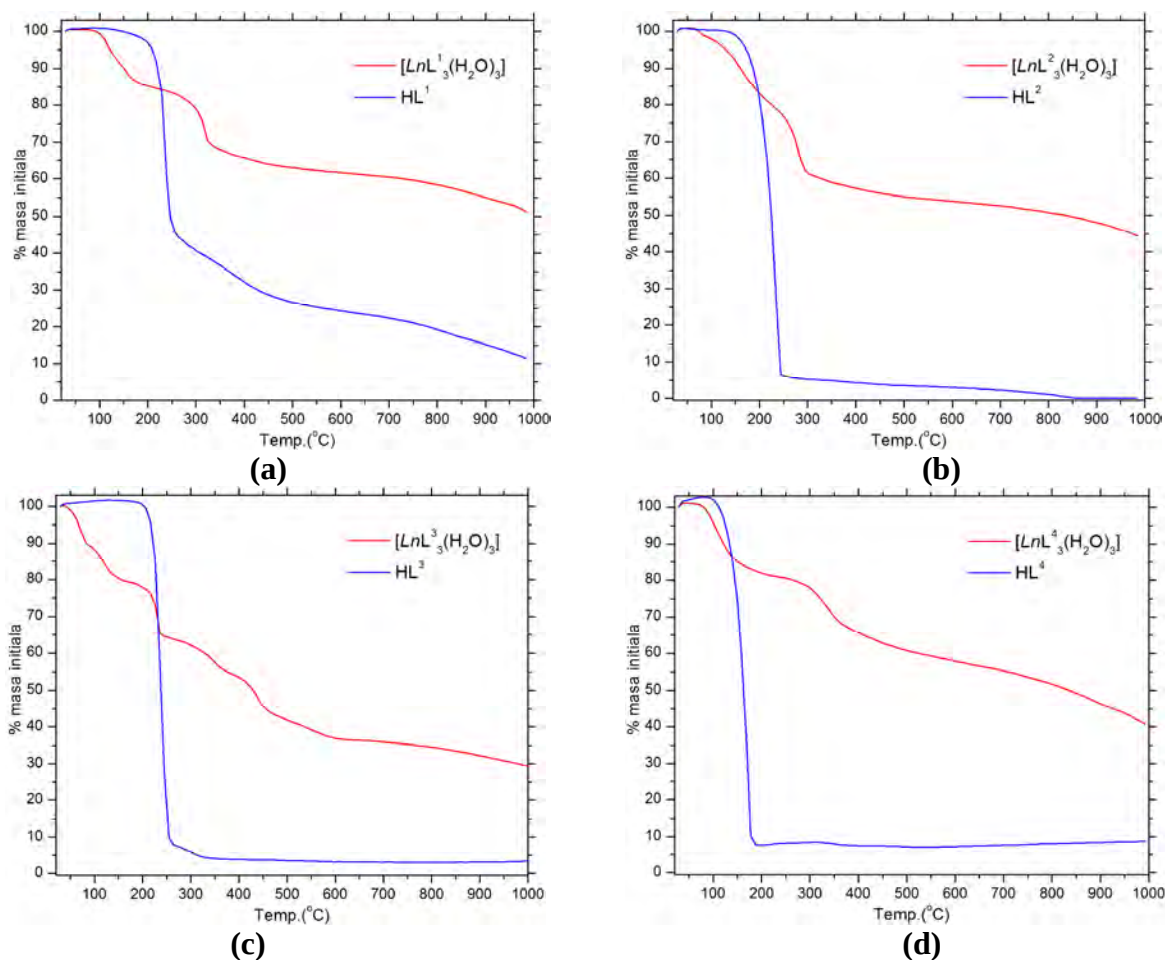
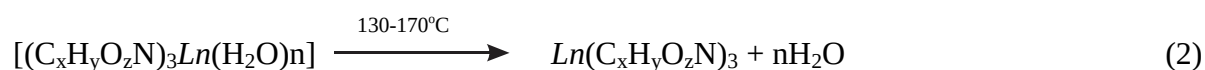
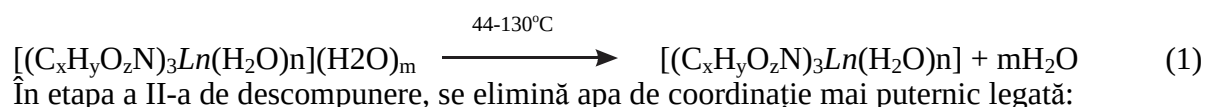


Figura 3.1 Derivatogramele obținute pentru ligandul (a) HL¹ și complexii [LnL¹₃(H₂O)₃], (b) HL² și complexii [LnL²₃(H₂O)₃], (c) HL³ și complexii [LnL³₃(H₂O)₃], (d) HL⁴ și complexii [LnL⁴₃(H₂O)₃]

Apa de coordinație puternic legată părăsește structura complexului la temperaturi mai ridicate. Procesul de eliminare a apei din complexii preparați, în treapta a I-a de descompunere poate fi generic prezentat cu următoarea formulă:



Tabel 3.4. Treptele de descompunere termică pentru complexii preparați

	Masa inițială (mg)	Treapta I		Treapta II		Treapta III		Treapta IV		Treapta V		Treapta VI		Masa finală (mg)
		Interval temp. (°C)	masă (%)	Interval temp. (°C)	masă (%)	Interval Temp. (°C)	masă (%)	Interval Temp. (°C)	masă (%)	Interval Temp. (°C)	masă (%)	Interval Temp. (°C)	masă (%)	
Complecși proveniți de la ligandul HL ¹														
SmL ¹ ₃	5,1403	45,65 81,93	2,89	81,93 145,2	9,83	145,21 257,17	11,75	257,17 514,27	26,33	514,27 973,31	14,37	-	-	1,8402
EuL ¹ ₃	3,9367	45,55 86,70	2,47	86,70 142,05	9,07	142,05 263,09	10,04	263,09 481,74	23,12	481,74 985,67	16,61	-	-	1,5351
TbL ¹ ₃	3,5598	44,59 74,70	2,14	74,70 136,6	8,09	136,6 254,09	10,46	254,09 553,20	23,52	553,20 998,50	15,15	-	-	1,4509
DyL ¹ ₃	3,8836	53,61 89,68	1,31	89,68 147,16	10,48	147,16 289,10	10,19	289,10 504,29	15,53	504,29 998,50	11,87	-	-	1,8668
HoL ¹ ₃	4,1886	44,81 78,64	2,24	78,64 147,55	9,30	147,55 269,44	11,22	269,44 514,18	19,33	514,18 981,74	11,331	-	-	1,9268
TmL ¹ ₃	4,7801	45,37 91,94	2,02	91,94 133,01	9,61	133,01 261,95	11,41	261,95 481,42	18,21	481,42 993,01	12,23	-	-	2,1980
Complecși proveniți de la ligandul HL ²														
SmL ² ₃	3,0127	54,33 96,71	4,88	96,71 188,36	18,62	188,36 351,71	14,83	351,71 811,69	11,58	811,69 998,50	5,16	-	-	1,3228
EuL ² ₃	3,9770	66,69 128,02	4,67	128,02 196,71	19,76	196,71 344,96	15,31	344,96 790,34	10,67	790,34 998,50	5,98	-	-	1,7641
TbL ² ₃	3,6078	47,48 97,30	4,55	97,30 231,61	20,24	231,61 391,59	15,89	391,59 838,08	11,49	838,08 998,50	4,56	-	-	1,6098
DyL ² ₃	4,2886	51,46 109,74	4,46	109,74 204,83	19,07	204,83 371,25	15,26	371,25 797,49	12,88	797,49 998,50	4,02	-	-	1,9251
HoL ² ₃	3,8153	58,40 112,09	3,82	112,09 219,84	18,13	219,84 403,06	15,34	403,06 811,28	11,69	811,28 998,50	6,05	-	-	1,7157
TmL ² ₃	3,7256	46,37 134,17	4,91	134,17 231,41	18,12	231,41 411,08	14,20	411,08 806,76	12,41	806,76 998,50	5,62	-	-	1,6768

	Masa inițială (mg)	Treapta I		Treapta II		Treapta III		Treapta IV		Treapta V		Treapta VI		Masa finală (mg)
		Interval temp. (°C)	masă (%)	Interval temp. (°C)	masă (%)	Interval Temp. (°C)	masă (%)	Interval Temp. (°C)	masă (%)	Interval Temp. (°C)	masă (%)	Interval Temp. (°C)	masă (%)	
Complecși proveniți de la ligandul HL ³														
SmL ³ ₃	3,0727	51,34 114,09	8,71	114,09 167,41	10,26	167,41 281,06	15,59	281,06 413,21	9,85	413,21 537,16	16,06	537,16 998,5	9,94	1,1217
EuL ³ ₃	3,7529	58,42 109,31	8,14	109,31 157,91	11,46	157,91 228,70	16,62	228,70 401,70	9,21	401,70 556,91	15,58	556,91 998,5	10,70	1,088
TbL ³ ₃	3,1196	46,77 110,64	6,00	110,64 160,02	9,35	160,02 326,89	18,86	326,89 421,72	8,59	421,72 598,96	16,48	598,96 998,5	9,81	0,9733
DyL ³ ₃	4,8051	54,46 113,95	4,98	113,95 186,07	9,32	186,07 254,14	15,47	254,14 440,75	16,19	440,75 565,40	13,16	565,40 998,5	8,96	1,5231
HoL ³ ₃	4,6285	48,98 107,09	8,78	107,09 153,10	11,65	153,10 304,13	14,87	304,13 452,58	18,35	452,58 595,12	8,26	595,12 998,5	7,48	1,4319
TmL ³ ₃	3,5607	55,06 115,29	6,61	115,29 141,83	10,09	141,83 279,06	13,21	279,06 406,13	17,52	406,13 543,06	11,31	543,06 998,5	8,34	1,1782
Complecși proveniți de la ligandul HL ⁴														
SmL ⁴ ₃	2,7858	45,64 132,70	7,09	132,70 196,44	19,41	196,44 447,50	15,07	447,50 640,48	8,79	640,48 998,5	11,03	-	-	1,0709
EuL ⁴ ₃	2,610	47,56 106,49	8,01	106,49 164,44	17,11	164,44 429,89	18,08	429,89 988,66	16,10	-	-	-	-	1,0628
TbL ⁴ ₃	3,7028	46,71 121,08	7,31	121,08 201,97	20,01	201,97 499,54	18,45	499,54 813,62	5,86	813,62 998,5	9,51	-	-	1,4853
DyL ⁴ ₃	4,073	46,16 114,46	8,23	114,46 184,14	16,41	184,14 424,95	19,95	424,95 950,77	17,56	-	-	-	-	1,5797
HoL ⁴ ₃	2,317	47,51 112,09	6,55	112,09 194,27	18,82	194,27 411,19	12,40	411,19 608,44	14,22	608,44 998,5	8,08	-	-	0,9302
TmL ⁴ ₃	4,6459	44,66 108,06	5,61	108,06 188,89	16,32	188,89 365,51	9,56	365,51 574,71	16,28	574,71 816,73	12,75	-	-	1,8456

Totuși procesele de eliminare a apei din ambele etape de descompunere nu pot fi clar diferențiate, pierderea apei de coordinație putând debuta și pe domeniul temperaturilor specifice primei trepte.

De asemenea, în treapta a II-a de descompunere, pe lângă pierderea apei de coordinație încep și procesele de destructurare a complexilor care continuă și în treptele următoare. Acest fapt este vizibil în special în cazul complexilor proveniți de la liganzii HL^2 și HL^4 unde pierderea de masă din etapa a II-a de descompunere se datorează în mod evident atât pierderii apei de coordinație, cât mai ales începerii descompunerii termice a liganzilor. Acest fapt se datorează stabilității termice reduse a liganzilor HL^2 și HL^4 . Eliminarea moleculelor de apă din complexii preparați în funcție de temperatură și de treapta de descompunere este prezentată în Tabelul 3.5.

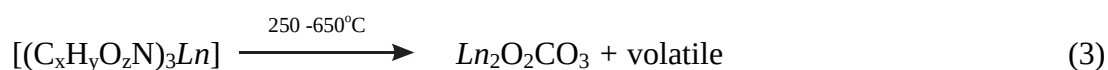
Tabel 3.5. Pierderile de apă calculate în funcție de treapta de descompunere

Complex preparat	Treapta I		Treapta II	
	Interval temp. (°C)	nH ₂ O	Interval temp. (°C)	nH ₂ O
Complecși proveniți de la ligandul HL^1				
SmL ₃ ¹	45,65 - 81,93	0,88	81,93 - 145,2	2,98
EuL ₃ ¹	45,55 - 86,70	0,75	86,70 - 142,05	2,76
TbL ₃ ¹	44,59 - 74,70	0,79	74,70 - 136,6	2,50
DyL ₃ ¹	53,61 - 89,68	0,41	89,68 - 147,16	3,25
HoL ₃ ¹	44,81 - 78,64	0,70	78,64 - 147,55	2,90
TmL ₃ ¹	45,37 - 91,94	0,63	91,94 - 133,01	3,02
Complecși proveniți de la ligandul HL^2				
SmL ₃ ²	54,33 - 96,71	1,35	96,71 - 188,36	3
EuL ₃ ²	66,69 - 128,02	1,3	128,02 - 196,71	3
TbL ₃ ²	47,48 - 97,30	1,28	97,30 - 231,61	3
DyL ₃ ²	51,46 - 109,74	1,26	109,74 - 204,83	3
HoL ₃ ²	58,40 - 112,09	1,01	112,09 - 219,84	3
TmL ₃ ²	46,37 - 134,17	1,41	134,17 - 231,41	3
Complecși proveniți de la ligandul HL^3				
SmL ₃ ³	51,34 - 114,09	2,54	114,09 - 167,41	3,93
EuL ₃ ³	58,42 - 109,31	2,13	109,31 - 157,91	4,20
TbL ₃ ³	46,77 - 110,64	1,92	110,64 - 160,02	3,62
DyL ₃ ³	54,46 - 113,95	1,60	113,95 - 186,07	3,65
HoL ₃ ³	48,98 - 107,09	2,26	107,09 - 153,10	4,51
TmL ₃ ³	55,06 - 115,29	1,96	115,29 - 141,83	3,97
Complecși proveniți de la ligandul HL^4				
SmL ₃ ⁴	45,64 - 132,70	1,93	132,70 - 196,44	3
EuL ₃ ⁴	47,56 - 106,49	2,19	106,49 - 164,44	3
TbL ₃ ⁴	46,71 - 121,08	2,03	121,08 - 201,97	3
DyL ₃ ⁴	46,16 - 114,46	2,30	114,46 - 184,14	3
HoL ₃ ⁴	47,51 - 112,09	1,84	112,09 - 194,27	3
TmL ₃ ⁴	44,66 - 108,06	1,59	108,06 - 188,89	3

După cum rezultă din Tabelul 3.5, în cazul complexilor proveniți de la ligandul HL^1 , care este de altfel cel mai stabil dintre cei 4 liganzi utilizați, numărul de molecule de apă eliberate în primele două trepte de descompunere sugerează existența a trei molecule de apă în prima sferă de coordinație a cationilor de lantanidă și de asemenea a apei de cristalizare și de rețea. În cazul complexilor proveniți de la ligandul HL^3 numărul moleculelor de apă rezultate din calcul este puțin mai mare de 3 datorită suprapunerii peste procesul de eliminare a moleculelor de apă de coordinație a proceselor datorate începerii descompunerii termice a fazei organice având în vedere stabilitatea

termică mai redusă a ligandului comparativ cu HL^1 . Această tendință se accentuează în cazul complexelor proveniți de la liganzii HL^2 și HL^4 a căror stabilitate termică este mai redusă decât în cazul celorlalți doi liganzi utilizați. Deși stabilitatea termică a complexelor preparați cu acești liganzi este îmbunătățită, totuși comportamentul termic specific liganzilor influențează semnificativ și procesele de descompunere a complexelor preparați. Datele obținute indică începerea procesului de eliminare a apei de coordinație încă din prima treaptă de descompunere, aceasta continuând în treapta următoare. În cazul acestor complexe eliminarea diferitelor tipuri de ape are loc simultan sau în secvențe desfășurate în același interval de temperatură. Acest fapt este evident în cazul complexelor proveniți de la ligandul HL^4 a caror stabilitate termică este influențată de procesele de descompunere termică specifice acestui ligand a cărei stabilitate termică este cea mai coborâtă dintre cei 4 liganzi utilizați.

În treptele superioare de descompunere termică a complexelor, pe lângă produșii volatili rezultați, pot apare și o serie de produși intermediari precum oxocarbonații de lantanidă ($Ln_2O_2CO_3$) [160,161] care apoi se descompun la oxizi stabili de forma Ln_2O_3 [162].



Formarea Ln_2O_3 este confirmată în studiul efectuat de Zhang et al. [163] asupra unor complexe ai Dy^{3+} , prin analizarea FT-IR a reziduului format în urma descompunerii termice în intervalul de temperaturi utilizate la analiza termică a complexelor studiați în această lucrare. Aceeași concluzie privind produsul final de descompunere în cazul unor complexe ai Dy^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} a fost evidențiată prin difracție de raze X (XRD) de către Marques et al. [164].

Datele furnizate de analiza termică a complexelor preparați a evidențiat existența a 4 -7 trepte de descompunere comparativ cu liganzii liberi unde au fost înregistrate 2 -3 etape. Prima treaptă este asociată eliminării apei de cristalizare sau de rețea datorită legăturilor slabe ale acestora la structura complexului. A doua treaptă presupune atât eliminarea apei de coordonare cât și începerea proceselor asociate descompunerii structurii liganzilor prin scindarea celor mai labile legături, sensibile la atacul termic, urmată în treptele următoare de eliminarea produșilor volatili, formarea unor compuși intermediari a căror produși finali de descompunere termică o reprezintă oxizi ai lantanidelor utilizate, cu formula generală Ln_2O_3 . Interpretarea rezultatelor obținute indică existența a trei molecule de apă coordonate la atomul central și deasemenea prezența apei de cristalizare. Stabilitatea termică a tuturor complexelor preparați este semnificativ mai bună decât a liganzilor liberi.

3.4. Investigarea complexelor prin spectroscopie FT-IR

Pregătirea probelor a constat în uscarea suplimentară în etuvă la o temperatură de $60^\circ C$, urmată de pastilarea în KBr. Au fost înregistrate deasemenea spectrele de absorbție ale liganzilor HL^1 , HL^2 , HL^3 și HL^4 pentru evidențierea diferențelor apărute în urma procesului de complexare. Atribuirea benzilor de absorbție caracteristice s-a făcut în conformitate cu indicațiile existente în literatura de specialitate.

Caracteristici comune și benzile de absorbție semnificative urmărite la evidențierea formării complexilor studiați

Toți complexii studiați conțin atât molecule de apă legată ca ligand de cationii lantanidelor cât și molecule de apă situate în sfera exterioară de coordinare, apa inclusă în rețeaua cristalină legate prin legături de hidrogen. Benzile de absorbție IR specifice apei de coordinare sunt în general mascate parțial de benzile specifice apei necoordinate, apă legată ca ligand în sfera interioară sau inclusă în rețeaua cristalină legată prin legături de hidrogen la anionul sării sau la moleculele de apă coordonate la sfera interioară. Apa legată ca ligand în prima sferă de coordinare ($\text{Ln} \leftarrow \text{OH}_2$) poate fi recunoscută în spectrele de absorbție IR prin prezența benzilor de clătinare, torsionare și basculare ale unităților structurale care, conform datelor de literatură [165] apar la 768 cm^{-1} (clătinare), 900 cm^{-1} (basculare) sau 800 , respectiv 650 sau 673 cm^{-1} (vibrație de întindere metal-oxigen). Conform [134,135,165] apa prezintă trei vibrații fundamentale : ν_1 vibrație de valență simetrică, ν_2 vibrație de deformare simetrică și ν_3 vibrație de valență asimetrică, toate celelalte absorbții din acest domeniu fiind de translație sau de rotație. Pentru apa în stare lichidă aceste valori sunt : $\nu_1 = 5450 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 1640 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 3580 \text{ cm}^{-1}$. Moleculele de apă incluse în rețeaua cristalină prezintă vibrațiile normale ale apei, de întindere simetrică și asimetrică în jurul valorilor de 3550 respectiv 3200 cm^{-1} și de deformare, în zona 1630 și 1600 cm^{-1} . Legăturile de hidrogen modifică lungimea de undă, caracterul și intensitatea vibrațiilor de întindere și de deformare ale unei legături oarecare X-H. La formarea legăturii de hidrogen sau la creșterea tăriei sale, lungimea de undă specifică vibrației de întindere X-H crește iar a vibrației de deformare descrește. Mărimea deplasărilor survenite este proporțională cu tăria legăturii de hidrogen. În cazul legăturilor de hidrogen intermoleculare se observă o bandă largă caracteristică la $3200\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ iar în cazul legăturilor intramoleculare (în special cu C=O) apare o bandă la $2500\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$, aceasta putând fi în unele cazuri mascată de ν_{CH} . Gruparea funcțională hidroxi (OH) prezintă probabil unele dintre cele mai caracteristice domenii spectrale. În majoritatea covârșitoare a cazurilor gruparea hidroxil nu se regăsește în stare liberă fiind asociată prin legături de hidrogen, legată de alte grupări hidroxi sau de alți atomi. Grupările hidroxi pot fi localizate intramolecular prin legături stabilite cu alți atomi sau prin legături de hidrogen intramoleculare. Într-un număr important de situații, legăturile de hidrogen se stabilesc intermolecular între molecule învecinate. Impactul legăturilor de hidrogen asupra configurației spectrale este atât mărirea semnificativă a benzilor spectrale cât și micșorarea valorii medii a frecvenței de absorbție. Gradul de micșorare a valorii medii poate furniza informații legate de tăria și gradul de formare a legăturilor de hidrogen.

Un aspect important în determinarea modificărilor structurale apărute în urma complexării, este urmărirea grupării -OH legate la atomul de azot specifică în cazul liganzilor HL^1 și HL^3 . Atomul de hidrogen din această grupare constituentă a acestor doi liganzi utilizați în prepararea unora din complexii studiați, poate fi considerat că vibrează legat de o moleculă cu masă comparabilă mult mai mare, în consecință vibrațiile corespunzătoare nu vor fi sesizate în raport cu această masă. Acest fapt reduce numărul constantelor de forță de care depinde natura vibrațiilor. Deoarece hidrogenul este un atom monovalent, constanta de forță este aproximativ aceeași pentru diferiți atomi la care se leagă gruparea -OH. Banda specifică de absorbție este situată în intervalul $1140 -$

1230 cm^{-1} în cazul în care vibrația acestei legături nu este perturbată de alte vibrații ale unor grupări învecinate.

Legăturile N-H din grupările aminice >N-H specifice liganzilor HL^2 și HL^4 se regăsesc de obicei în zonele spectrale situate în domeniul 3360-3310 cm^{-1} pentru vibrația de întindere și 1650-1550 cm^{-1} pentru vibrația de torsionare. Legătura metal-oxigen specifica complexelor proveniți de la liganzii HL^1 și HL^3 are un caracter covalent mult mai mic decât legătura metal-azot. Din acest motiv, benzile de întindere ale acestei legături apar la frecvențe joase 475-380 cm^{-1} [165]. Grupările carbonil C=O prezente în toți liganzii, respectiv complexii studiați sunt extrem de semnificative în evaluarea formării complexelor. Această grupare angajează legături coordinative cu atomul central de lantanidă, apariția vibrațiilor de întindere specifice acestei legături fiind un indiciu esențial în evaluarea structurală a complexelor studiați. În Figura 3.2 este prezentată angajarea legăturii coordinative dintre gruparea carbonil și atomul central în cazul complexelor sintetizați. În general, benzile de absorbție specifice acestei grupări nu numai că sunt foarte caracteristice dar în majoritatea cazurilor prezintă peak-urile cele mai intense din tot spectrul IR specific compusului investigat. Vibrațiilor de întindere (de valență) ale carbonilului le corespunde o bandă caracteristică intensă, care are maximumul situat în intervalul 1850-1650 cm^{-1} deși pentru unii compuși acest interval este mai restrâns.

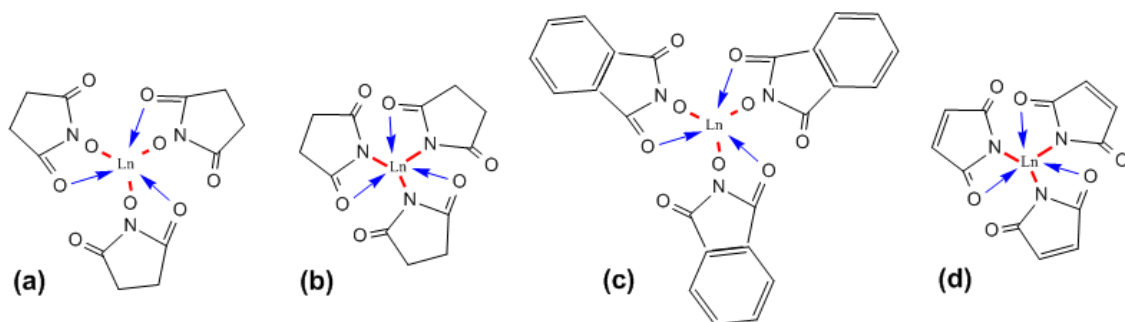


Figura 3.2. Legăturile urmărite în formarea complexelor studiați. (a,c) complexii proveniți de la liganzii HL^1 , HL^3 ; (b,d) complexii proveniți de la liganzii HL^2 , HL^4

Deoarece gruparea C=O este o grupare terminală, numai atomul de carbon este implicat într-o altă legătură iar acest fapt reduce numărul constantelor de forță care determină poziția în spectru a vibrației respective. Coordinarea acestei grupări prin atomul de oxigen cu atomi de metale deplasează banda de vibrație specifica acestei grupări spre frecvențe mai joase, în acord cu datele din literatura de specialitate și cu spectrele înregistrate pentru compușii studiați în această lucrare. Este de menționat că gruparea C=O are o constantă de forță diferită de constantele specifice grupărilor de tipul C-O, C-C, C-H, etc. În schimb, gruparea C=C are o constantă de forță de același ordin de mărime cu cea a grupării C=O și în consecință, dacă vibrațiile sunt de aceeași specie (simetrie) ele pot interacționa.

Deși nu sunt implicate direct în formarea complexelor, vibrațiile specifice legăturilor C-H sunt semnificative în studiul configurației moleculare deoarece se regăsesc atât în liganzii liberi cât și în complexii preparați, stabilirea peak-urilor de absorbție specifice ajutând la evaluarea spectrelor IR obținute. În Tabelul 3.7 sunt cuprinse benzile de absorbție caracteristice legăturilor C-H [166,167] care se regăsesc în liganzii liberi și în complexii studiați. Contribuțiile spectrale ale

vibrațiilor legăturilor C-H, C=C de întindere, torsionare și clătinare sunt în majoritatea cazurilor unice pentru o anumită configurație moleculară fiind cunoscute ca vibrații de „schelet” molecular.

Tabel 3.7. Benzile de absorbție specifice legăturilor C-H și C=C

Grupare funcțională/legătură/atribuire	Domeniul spectral
Metilen(>CH ₂)/ C-H/ întindere asim./sim.	2935-2915/2865-2845 cm ⁻¹
Metilen(>CH ₂)/ C-H/ torsionare	1485-1445 cm ⁻¹
Metilen/ C-H/ clătinare	750-720 cm ⁻¹
Alkenil/ C=C/ întindere	1680-1620 cm ⁻¹
Vinil(=C-H)/ C-H/ întindere	3100-3075 cm ⁻¹

Aceste vibrații se regăsesc atât în spectrele IR ale liganzilor liberi folosiți în obținerea complexelor cât și în cazul complexelor investigați. În cazul legăturilor C-C saturate, domeniul spectral al legăturilor corespunzătoare C-H sunt situate sub 3000 cm⁻¹. Existența peak-urilor în intervalul 3150 – 3000 cm⁻¹ este un indicator specific al existenței unei legături nesaturate de tipul – C=C-H. Legăturile –C=C- nesaturate având legați atomi de hidrogen apar atât în perechi cât și în peak-uri singulare. Numărul și poziția benzilor caracteristice de absorbție pot furniza informații asupra localizării dublei legături și al aranjamentului spațial al celorlalți atomi din jurul acestora. Poziția spectrală a frecvenței specifice de întindere a legăturii –C=C- variază nesemnificativ în funcție de orientarea diferitelor grupări sau specii atomice din jurul acestei grupări, nefiind extrem de utilă comparativ cu informația furnizată de localizarea spectrală a legăturii C-H în stabilirea configurației moleculare. În special zonele spectrale specifice frecvențelor de torsionare a legăturii C-H pot furniza informații legate de geometria și localizarea spațială a dublei legături.

Complexii lantanidelor proveniți de la ligandul HL¹

Urmărirea modificărilor structurale survenite ca urmare a formării complexelor a fost inițiată de înregistrarea într-o primă etapă a spectrogramei FT-IR specifice ligandului HL¹ (N-Hidroxisuccinimida). Verificarea spectrogramei și a peak-urilor obținute experimental s-a realizat comparativ cu datele disponibile în bazele FT-IR internaționale (Sigma-Aldrich, Nicoderm database) rezultând o concordanță excelentă între datele experimentale și cele de referință. La identificarea peak-urilor de absorbție s-au urmărit cu prioritate vibrațiile specifice grupărilor chimice și legăturilor implicate în procesul de complexare. Astfel, au fost identificate vibrațiile corespunzătoare grupărilor carbonil C=O și ale grupării hidroxil legate la atomul de azot N-OH [165-167]. De asemenea au fost identificate și o serie de vibrații corespunzătoare legăturilor C-H care deși nu participă la procesul de complexare pot prezenta interes în compararea spectrelor obținute în cazul complexelor preparați.

În Tabelul 3.8 sunt cuprinse vibrațiile specifice unor legături sau grupări chimice așa cum rezultă din spectrul IR.

Tabel 3.8. Vibrațiile specifice unor legături sau grupări chimice din structura HL¹

Legătura	Peak înregistrat (cm ⁻¹)
C-H întindere asimetrică	2943
C-H torsionare	1427
C-H întindere simetrică	2831
C-H clătinare	717
C-N	1220
C=O întindere simetrică	1781
C=O întindere asimetrică	1707
N-OH	1307

În cazul complexelor preparați cu ligandul HL^1 , spectrele specifice fiecărui complex obținut sunt prezentate în Figura 3.4. Se remarcă o serie de modificări interesante care susțin formarea complexelor. Astfel, în urma stabilirii legăturilor coordinative cu atomul central, peak-urile specifice grupărilor carbonil se deplasează datorită întinderii legăturilor. Peak-ul inițial prezent în ligandul liber apare despicat în două peak-uri distincte, fapt explicat de participarea unei singure grupări carbonil, din cele două existente în moleculă, în stabilirea legăturii coordinative. Un indiciu clar în favoarea formării complexelor este apariția unui peak de absorbție în zona $440-430\text{ cm}^{-1}$, zonă specifică legăturilor formate între cationul central și atomul de oxigen din gruparea hidroxil inițial legată la azot. Se constată o corelare deosebit de interesantă între frecvența de vibrație specifică acestei legături și așezarea în serie a cationului de lantanidă. Astfel, cu creșterea numărului atomic și implicit a masei atomice, se constată o creștere a frecvenței de vibrație a legăturii Ln-O. Acest fapt se datorează, după toate probabilitățile, scăderii razei ionice a lantanidelor o dată cu creșterea numărului atomic (contractia lantanidelor) care conduce la creșterea tăriei legăturilor formate și în consecință la creșterea frecvenței de vibrație a legăturii stabilite. În Tabelul 3.9 sunt prezentate numerele de undă specifice vibrațiilor acestei legături așa cum se regăsesc în spectrele IR ale complexelor preparați, în funcție de așezarea în serie a cationului de lantanidă. Toți complexii preparați cu ligandul HL^1 conțin apă de coordinare și de rețea, nelegată direct de atomii centrali, fapt susținut de existența peak-urilor specifice. Acest ultim tip de apă este mai slab legată și se înțelege că există în rețea datorită legăturilor de hidrogen. Astfel, apar în spectrele complexelor vibrații specifice de clătinare și basculare a apei legate coordinativ la atomul central.

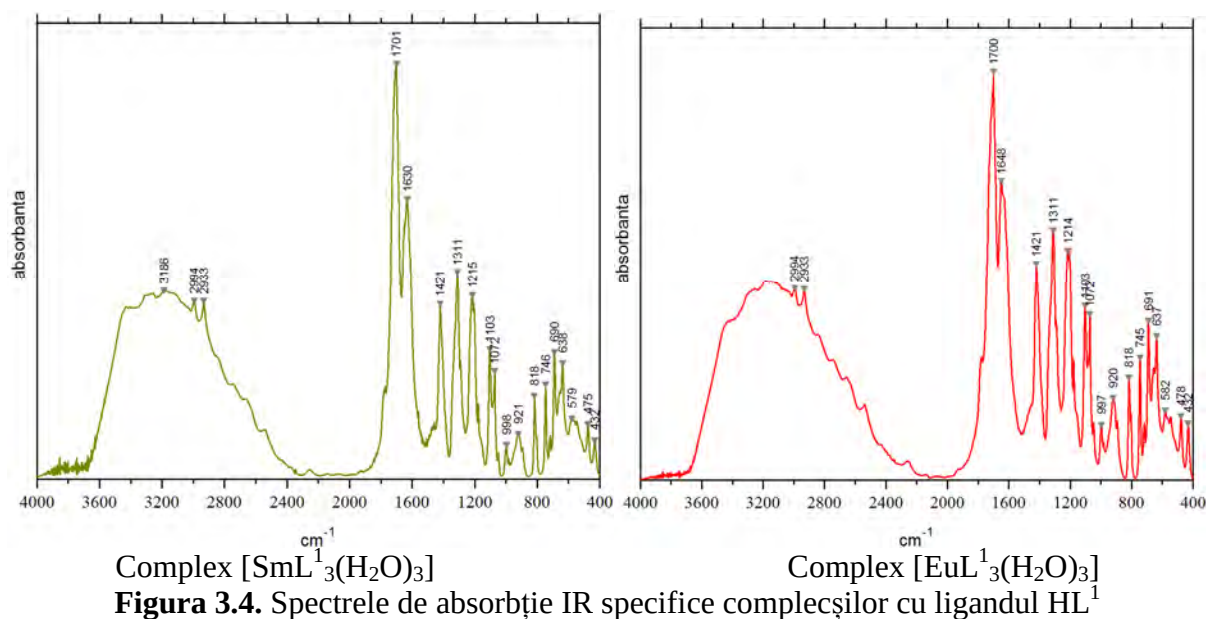
Tabel 3.9. Variația frecvenței de vibrație a legăturii Ln-O în funcție de raza ionică a lantanidei în complexii preparați

Lantanida (în ordinea creșterii masei atomice)	Sm	Eu	Tb	Dy	Ho	Tm
Raza ionică [Å]	0,958	0,947	0,923	0,912	0,901	0,880
Ln-O (cm^{-1})	475/432	478/432	488/436	490/437	493/438	495/440

În Tabelul 3.10 sunt prezentate vibrațiile specifice unor legături sau grupări chimice specifice complexelor preparați cu ligandul HL^1 , așa cum rezultă din spectrele IR obținute. Vibrațiile de schelet specifice ligandului se regăsesc în aceleași zone spectrale și în cazul complexelor preparați. Legătura C-N situată la 1220 cm^{-1} în cazul ligandului liber, apare moderat deplasată către frecvențe mai joase în cazul complexelor preparați datorită întinderii legăturii ca urmare a implicării prin intermediul oxigenului din gruparea N-O în formarea legăturii cu atomul central.

Tabel 3.10. Vibrațiile specifice (cm^{-1}) unor legături sau grupări specifice complexelor $[LnL^1_3(H_2O)_3]$

Grupare funcțională/legătură/atribuire	SmL^1_3	EuL^1_3	TbL^1_3	DyL^1_3	HoL^1_3	TmL^1_3
H_2O în rețeaua cristalină (întindere asim.)	3201	3200	3199	3197	3199	3196
Metilen($>CH_2$) întindere asimetrică	2933	2933	2934	2933	2933	2933
C=O /C=O întindere	1701/1630	1700/1648	1718/1648	1717/1652	1717/1652	1706/1637
Metilen($>CH_2$) torsionare	1421	1421	1421	1421	1419	1421
-C-N-	1215	1214	1206	1206	1205	1218
Ln-OH ₂ clătinare	746	745	745	746	746	749
Ln-OH ₂ basculare	921	921	921	921	921	922
Ln-O întindere	690/638	691/637	691/638	692/637	692/638	694/639



Complexii lantanidelor proveniți de la ligandul HL^2

Structurile chimice ale liganzilor HL^1 și HL^2 sunt asemănătoare, diferența notabilă fiind gruparea aminică ($-\text{NH}$) în locul grupării hidroxil legate la atomul de azot ($-\text{N}-\text{OH}$) care participă la formarea complexului. În cazul ligandului HL^2 legătura cu atomul central de lantanidă se realizează cu atomul de azot din gruparea aminică $-\text{NH}$ a ligandului liber. Benzile de absorbție specifice grupărilor constitutive ale ligandului HL^2 au fost identificate atât pentru grupările care participă la formarea complexelor studiați cât și în cazul unor grupări constitutive ale ligandului liber conform datelor existente în literatură [165-167].

Benzile și peak-urile de absorbție obținute experimental în cazul ligandului HL^2 folosit la prepararea complexelor studiați sunt prezentate în Tabelul 3.11. Datele experimentale sunt în foarte bună concordanță cu referințele de literatură. Au fost urmărite în special grupările care participă la formarea complexelor studiați, fiind identificate și o serie de vibrații de schelet, caracteristice ligandului HL^2 . Pentru evidențierea formării complexelor au fost urmărite atât modificările spectrale survenite la nivelul grupărilor carbonil cât și formarea legăturilor dintre atomul central de lantanidă și atomul de azot. În cazul complexelor preparați cu ligandul HL^2 spectrele IR obținute experimental în cazul fiecărui complex sunt prezentate în Figura 3.6.

Tabel 3.11. Vibrațiile specifice unor legături sau grupări chimice din structura HL^2

Legătură/atribuire	Peak înregistrat (cm^{-1})
$-\text{NH}$ întindere	3453, 3379
$-\text{CH}_2$ întindere simetrică	2964
$-\text{C}=\text{O}$ întindere simetrică	1773
$-\text{C}=\text{O}$ întindere asimetrică	1715
$-\text{CH}_2$ deformare simetrică	1430
$-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$ întindere asimetrică	1374
$-\text{CH}_2$ deformare	1295, 1239
$-\text{C}-\text{NH}$ deformare în plan	1195
$-\text{C}-\text{C}-$ întindere	1003
$-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$ întindere simetrică	851
$\text{O}=\text{C}-\text{N}$ deformare asimetrică	640
$\text{O}=\text{C}-\text{N}$ deformare simetrică	556

Din analiza rezultatelor obținute se constată deplasarea către numere de undă mai joase ale peak-urilor de întindere asimetrică specifice grupărilor carbonil și micșorarea în intensitate a peak-urilor specifice de vibrație asimetrică a legăturii. Și în cazul complexilor lantanidelor preparați cu HL² peak-ul specific de vibrație asimetrică a grupării carbonil apare despicat în două peak-uri distincte fapt datorat participării unei singure grupări carbonil, din cele două existente în molecula ligandului, în stabilirea legăturii coordinative cu cationul central. Se constată apariția unor peak-uri noi situate în intervalul 426 – 420 cm⁻¹ ca urmare a stabilirii legăturilor Ln-N. Și în acest caz se constată o corelare între numărul de undă specific acestei legături și poziția în serie a lantanidei cu care se realizează complexul, în sensul scăderii frecvenței vibrației odată cu creșterea masei atomice. Spre deosebire de situația întâlnită în cazul ligandului HL¹ unde în spectrogramă se diferențiază două peak-uri specifice formării legăturii cu cationul central datorate diferitelor tipuri de vibrație a legăturii, în cazul complexilor preparați cu HL² s-a înregistrat o singur peak specific vibrației legăturii nou formate Ln-N. Această situație se datorează după toate probabilitățile situării sub limita de 400 cm⁻¹ a celei de a doua vibrații. În Tabelul 3.12 sunt prezentate vibrațiile specifice unor legături sau grupări chimice specifice complexilor preparați cu ligandul HL², așa cum rezultă din spectrele IR obținute. Zona spectrală difuză situată în intervalul 3500-3000 cm⁻¹ se datorează atât prezenței apei de coordinare cât în special apei de rețea prezentă în structura cristalină a complexilor.

Tabel 3.12. Vibrațiile specifice (cm⁻¹) unor legături sau grupări din complexii [LnL²₃(H₂O)₃]

Grupare funcțională/legatură/atribuire	SmL ² ₃	EuL ² ₃	TbL ² ₃	DyL ² ₃	HoL ² ₃	TmL ² ₃
H ₂ O în rețeaua cristalină						
-CH ₂ deformare simetrică	1430	1430	1420	1414	1420	1419
-CH ₂ deformare	1240	1240	1242	1247	1246	1239
C=O întindere simetrică	1773	1773	1775	1773	1773	1773
C=O întindere asimetrică	1695/1635	1696/1637	1699/1641	1696/1640	1700/1641	1696/1639
O=C-N deformare asimetrică	640	651	644	645	646	641
Ln-N	421	421	422	423	425	426

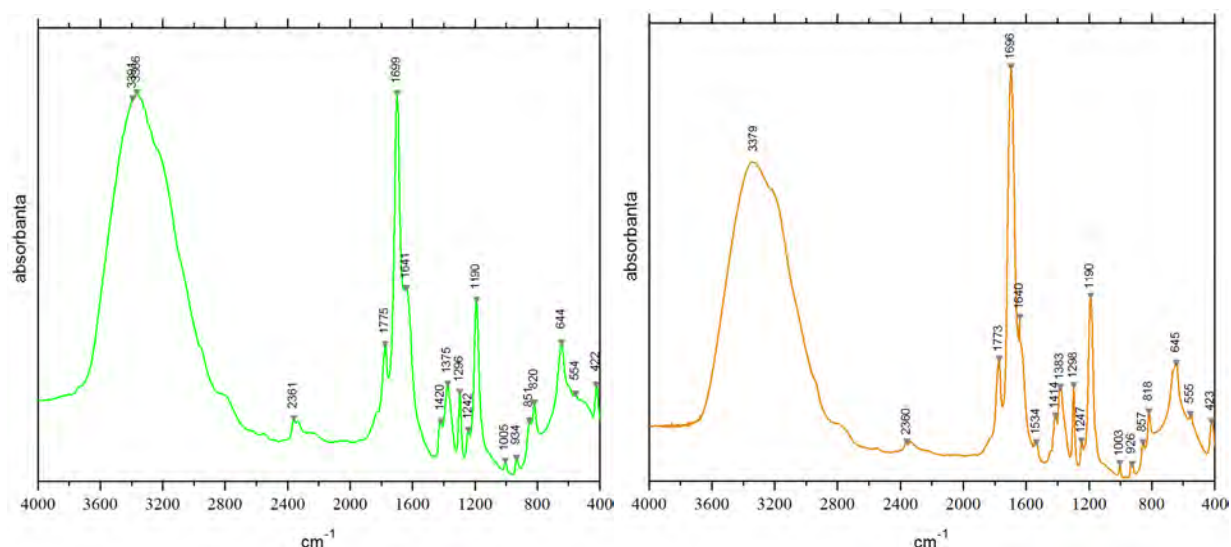


Figura 3.6. Spectrele de absorbție IR specifice complexilor cu ligandul HL²

Complecșii lantanidelor proveniți de la ligandul HL³

În formarea complecșilor studiați ale lantanidelor cu ligandul HL³ (N-hidroxiftalimida) sunt implicate aceleași grupări ca și în cazul ligandului HL¹, ca urmare, în spectrele FT-IR obținute experimental pentru complecși au fost urmărite modificările survenite la nivelul grupărilor carbonil C=O și a grupării hidroxi legate la atomul de azot N-OH. Diferența notabilă între structurile celor doi liganzi este existența unui ciclu benzenic (Figura 3.2.c) în structura HL³. Benzile de absorbție regăsite în spectrul IR obținut experimental specifice grupărilor constitutive ale ligandului HL³ au fost identificate atât pentru grupările care participă la formarea complecșilor studiați cât și în cazul unor grupări constitutive ale ligandului liber conform datelor existente în literatură [165-167]. Rezultatele obținute sunt în deplin acord cu cele prezentate de Krishnakumar et al. [169] în studiile efectuate de aceștia asupra structurii N-Hidroxiftalimidei (HL³) folosind atât tehnici de analiză FTIR și Raman cât și tehnici DFT de modelare computațională.

Benzile și peak-urile de absorbție obținute experimental în cazul ligandului HL³, folosit la prepararea complecșilor studiați, sunt prezentate în Tabelul 3.13. Datele experimentale sunt în foarte bună concordanță cu referințele de literatură. Au fost urmărite în special grupările care participă la formarea complecșilor studiați, fiind identificate și o serie de vibrații de schelet, caracteristice ligandului HL³. Particularitățile spectrale datorate existenței ciclului benzenic în structura ligandului se regăsesc în regiunea 3100-3000 cm⁻¹ sub forma unor benzi de absorbție multiple, de intensitate scăzută, unde se manifestă vibrații datorate întinderii legăturii aromatice C-H. Legăturile C-C se manifestă în intervalul spectral 1860-1380 cm⁻¹ fiind specifice vibrațiilor de întindere de schelet. Legătura O-H din gruparea hidroxi atașată la atomul de azot a fost identificată în zona superioară a spectrului de absorbție, fiind situată la 3478 cm⁻¹, această localizare fiind atribuită vibrației de întindere a acestei legături.

Spectrele IR specifice complecșilor preparați cu ligandul HL³ sunt prezentate în Figura 3.8. Și în cazul acestora, se remarcă aceleași modificări care susțin formarea complecșilor. Astfel, în urma stabilirii legăturilor coordinative cu atomul central, peak-urile specifice grupărilor carbonil se deplasează datorită întinderii legăturilor. Peak-ul inițial prezent în ligandul liber apare despicat în două peak-uri distincte, fapt explicat de participarea unei singure grupări carbonil, din cele două existente în moleculă, în stabilirea legăturii coordinative.

Tabel 3.13. Vibrațiile specifice unor legături sau grupări chimice din structura HL³

Legătura/atribuire	Peak înregistrat (cm ⁻¹)
O-H întindere	3478
C-H întindere	3136
C-C întindere	1856, 1607, 1383
C=O întindere simetrică	1788
C=O întindere asimetrică	1711
C-H deformare	1607
N-O întindere	1462, 473
C-H deformare	1341
C-N întindere	1188, 519
N-OH deformare	1134
C-H torsionare	972
C=O deformare	878
N-O torsionare	642

Un indiciu clar în favoarea formării complexelor este apariția unui peak de absorbție în zona 437-429 cm^{-1} zonă specifică legăturilor formate între cationul central și atomul de oxigen din gruparea hidroxi inițial legată la azot. Se constată aceeași corelație între frecvența de vibrație specifică acestei legături și așezarea în serie a cationului de lantanidă, datorat scăderii razei ionice a lantanidelor o dată cu creșterea numărului atomic (contractia lantanidelor) care conduce la creșterea tăriei legăturilor formate și în consecință la creșterea frecvenței de vibrație a legăturii stabilite. În Tabelul 3.14 sunt prezentate vibrațiile specifice unor legături sau grupări chimice specifice complexelor preparați cu ligandul HL^3 , așa cum rezultă din spectrele IR obținute experimental. De remarcat este deosebirea semnificativă între proprietățile optice ale acestor complexe și cei preparați cu ligandul HL^1 deși grupările funcționale ale ligandului implicate în formarea complexelor sunt aceleași.

Tabel 3.14. Vibrațiile specifice (cm^{-1}) unor legături specifice complexelor $[\text{LnL}^3_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

Grupare funcțională/legatură/atribuire	SmL^3_3	EuL^3_3	TbL^3_3	DyL^3_3	HoL^3_3	TmL^3_3
H_2O în rețeaua cristalină (întindere asim.)	3215	3220	3215	3234	3196	3231
C-C întindere	1855/1384	1855/1384	1855/1384	1856/-	1856/1384	1856/1384
C-H torsionare	975	975	975	976	975	976
C=O întindere simetrică	1790	1790	1790	1790	1790	1791
C=O întindere asimetrică	1734/1707	1741/1703	1742/1698	1741/1700	1743/1698	1742/1699
C=O deformare	881	881	881	881	881	881
N-O întindere	1465/475	1465/475	1465/475	1465/475	1465/475	1482/475
N-O torsionare	640	639	641	643	648	638
Ln-O	429	429	432	433	435	437

Complexii lantanidelor proveniți de la ligandul HL^4

Structura ligandului HL^4 (maleimida) este foarte asemănătoare cu cea a ligandului HL^2 , diferența constând în existența unei duble legături ($-\text{CH}=\text{CH}-$) în cazul HL^4 comparativ cu cazul HL^2 unde legătura dintre acești atomi de carbon este simplă ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). Deoarece această grupare nu participă la formarea complexelor este de așteptat ca procesul de complexare să fie foarte asemănător în cazul celor doi liganzi, fapt confirmat, de altfel și de rezultatele experimentale. Modificările structurale survenite în urma formării complexelor Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} cu ligandul HL^4 au fost evaluate, ca și în cazul celorlalți complexe preparați, comparativ cu spectrul IR obținut în cazul ligandului liber.

Benzile și peak-urile de absorbție obținute experimental în cazul ligandului HL^4 folosit la prepararea complexelor studiați sunt prezentate în Tabelul 3.15. Au fost identificate cu precădere grupările care participă la formarea complexelor studiați, fiind deasemenea stabilite și o serie de vibrații de schelet, caracteristice ligandului HL^4 , în special cele specifice dublei legături $-\text{C}=\text{C}-$ [165-167].

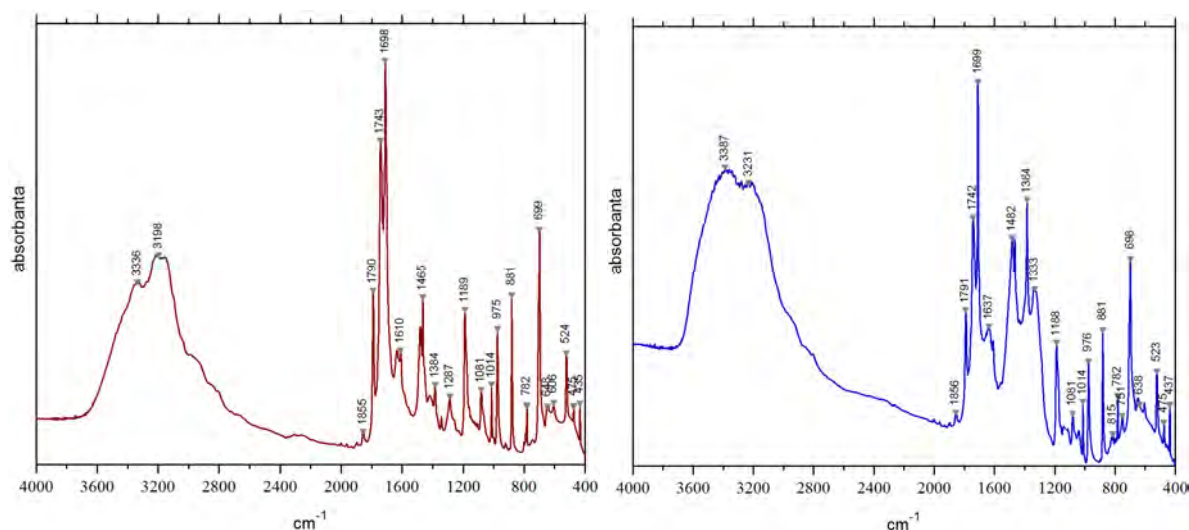


Figura 3.8. Spectrele de absorbție IR specifice complexelor cu ligandul HL³

Tabel 3.15. Vibrațiile specifice unor legături sau grupări chimice din structura HL⁴

Legătură/atribuire	Peak înregistrat (cm ⁻¹)
-NH întindere	3455,3408
-C=CH întindere	3099, 3066
-C=O întindere simetrică	1773
-C=O întindere asimetrică	1712
-C-N-C- întindere asimetrică	1351
-C-N întindere	1154
-C=C-C=O întindere	960
-C-N-C- întindere simetrică	846
O=C-N deformare asimetrică	640
O=C-N deformare simetrică	556

Pentru evidențierea formării complexelor lantanidelor cu ligandul HL⁴ au fost urmărite aceleași modificări spectrale survenite la nivelul grupărilor carbonil cât și formarea legăturilor dintre atomul central de lantanidă și atomul de azot. În cazul complexelor preparați cu ligandul HL⁴ spectrele IR obținute experimental în cazul fiecărui complex sunt prezentate în Figura 3.10. În Tabelul 3.16 sunt prezentate vibrațiile specifice unor legături sau grupări chimice specifice complexelor preparați cu ligandul HL⁴, așa cum rezultă din spectrele IR obținute experimental.

Similar cu situația întâlnită în cazul complexelor aceluiași lantanide provenite de la ligandul HL² se constată deplasarea către numere de undă mai joase ale peak-urilor de întindere asimetrică specifice grupărilor carbonil și micșorarea în intensitate a peak-urilor specifice de vibrație asimetrică a legăturii. Și în cazul complexelor lantanidelor preparați cu HL⁴ peak-ul specific de vibrație asimetrică a grupării carbonil apare despicat în două peak-uri distincte datorită participării unei singure grupări carbonil, din cele două existente în molecula ligandului, în stabilirea legăturii coordinative cu cationul central. Se constată apariția unor peak-uri noi situate în intervalul 423 – 417 cm⁻¹ ca urmare a stabilirii legăturilor Ln-N. Și în acest caz se constată o corelare între numărul de undă specific acestei legături și poziția în serie a lantanidei cu care se realizează complexul, în sensul creșterii frecvenței vibrației odată cu creșterea numărului atomic. Zona spectrală difuză situată în intervalul 3500-3000 cm⁻¹ se datorează atât prezenței apei de coordinare cât în special apei de rețea prezentă în structura cristalină a complexelor.

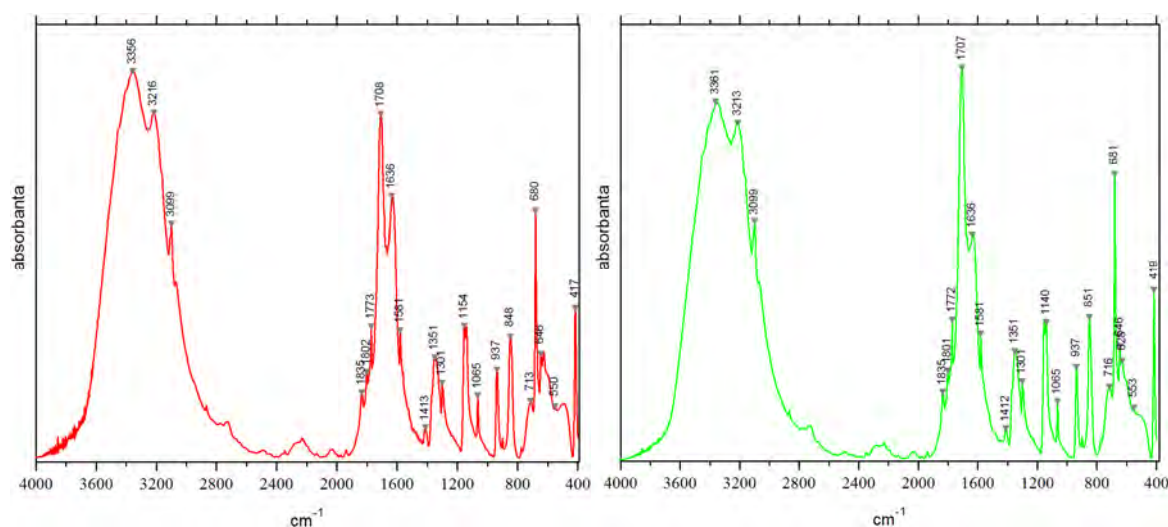


Figura 3.10. Spectrele de absorbție IR specifice complexelor cu ligandul HL⁴

Tabel 3.16. Vibrațiile specifice (cm⁻¹) unor legături sau grupări specifice complexelor [LnL₃(H₂O)₃]

Grupare funcțională/legătură/atribuire	SmL ₃ ²	EuL ₃ ²	TbL ₃ ²	DyL ₃ ²	HoL ₃ ²	TmL ₃ ²
H ₂ O în rețeaua cristalină	3354	3356	3361	3355	3357	3363
--C=CH întindere	3099	3099	3099	-	-	3099
C=O întindere simetrică	1772	1773	1772	1773	1771	1773
C=O întindere asimetrică	1714/1635	1708/1636	1707/1636	1714/1635	1711/1635	1707/1637
-C-N-C- întindere asimetrică	1335	1351	1351	1340	1352	1352
-C-N întindere	1154	1154	1140	1154	1153	1155
-C=C-C=O întindere	937	937	937	937	937	937
-C-N-C- întindere simetrică	849	848	851	840	840	850
O=C-N deformare asimetrică	640	646	646	646	646	647
O=C-N deformare simetrică	550	550	553	549	-	-
Ln-N	417	417	419	420	422	423

Înregistrarea spectrelor FT-IR a evidențiat formarea complexelor studiate. Au fost urmărite în special grupările implicate în stabilirea legăturilor coordinative cu cationul central de lantanidă (C=O → Ln) și apariția peak-urilor caracteristice formării noilor legături (N-Ln și O-Ln). S-a constatat o corelare interesantă între frecvența de vibrație specifică acestor legături și așezarea în serie a cationului de lantanidă. Complecșii preparați conțin atât apă de coordinare și de rețea cât și molecule de apă situate în prima sferă de coordinare. Deși structurile chimice ale liganzilor utilizați sunt asemănătoare, o serie de proprietăți (sistem de cristalizare, emisie fotoluminescentă) diferă în mod pronunțat în funcție atât de ligand cât și de cationul de lantanidă folosit.

3.5. Investigarea complexelor prin spectroscopie de radiație X (P-XRD)

Difractogramele au fost înregistrate în modul de lucru continuu în intervalul 5 – 85°2θ cu o rezoluție de 0,0200°2θ și un timp de scanare de 10,769 s/treaptă. Interpretarea rezultatelor, indexarea peak-urilor difractogramelor obținute și obținerea parametrilor celulei cristaline elementare în cazul complexelor studiate s-a realizat cu ajutorul unui software specializat [170,171] Panalytical X'Pert High Score Plus ver. 2.2b [172]. Pentru obținerea unei acurateți ridicate a datelor obținute prin prelucrarea difractogramelor s-au folosit alternativ metodele de indexare Treor

[173,174] și Dicvol 04 [175]. Acuratețea rezultatelor obținute a fost testată suplimentar prin indexarea difractogramelor înregistrate pentru probele de liganzi utilizați (HL^1 și HL^2) care au parametrii celulelor elementare cunoscuți și disponibili în literatura de specialitate [176-179] sau în bazele de date cristalografice internaționale ICSD : 00-036-1688 00-039-1530 pentru HL^1 și ICSD: 00-039-1530 pentru HL^2 . În Tabelul 3.17 sunt prezentate comparativ rezultatele obținute în urma interpretării cu ajutorul algoritmilor de indexare amintiți anterior a difractogramelor probelor de HL^1 și HL^2 analizate.

Tabel 3.17. Parametrii celulelor cristaline elementare obținuți experimental pentru liganzii HL^1 , HL^2 , HL^3 respectiv HL^4 comparativ cu referințele de literatură

Parametrii celulei cristaline elementare ale HL^1 și HL^2 stabilite experimental								
Ligand	α [°]	β [°]	γ [°]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Volum [Å³]	Sistem de cristalizare
N-hidroxisuccinimida (HL^1)	90	90	90	7,63	12,21	5,61	522,64	ortorombic
Succinimida (HL^2)	90	90	90	12,84	9,60	7,488	923,074	ortorombic
N-hidroxiptalimida (HL^3)	90	90	90	14,60	9,15	6,88	919,86	ortorombic
Maleimida (HL^4)	90	90	90	15,31	6,31	5,99	579,78	ortorombic
Parametrii celulei cristaline elementare ale HL^1 și HL^2 disponibile în literatura de specialitate								
N-hidroxisuccinimida (HL^1)	90	90	90	7,46	12,47	5,42	504,2	ortorombic
Succinimida (HL^2)	90	90	90	12,65	9,62	7,50	919,8	ortorombic

După cum se poate observa din valorile cuprinse în Tabelul 3.17, parametrii celulei elementare în cazul fiecărui ligand investigat sunt în strânsă concordanță cu datele disponibile în literatura de specialitate, ceea ce confirmă acuratețea metodei de indexare folosite în cazul complexilor preparați, procesarea difractogramelor acestora fiind făcută în aceleași condiții. Toți liganzii utilizați la prepararea complexilor investigați prezintă o geometrie cristalină ortorombică.

Stabilirea parametrilor celulei cristaline elementare pentru complexii preparați

Înregistrarea difractogramelor a fost efectuată în cazul tuturor complexilor preparați ai lantanidelor : $[LnL^1_3(H_2O)_3]$, $[LnL^2_3(H_2O)_3]$, $[LnL^3_3(H_2O)_3]$ și $[LnL^4_3(H_2O)_3]$ unde $Ln = Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Tm$.

Complexii Eu (III) cu HL^1 , HL^2 , HL^3 și HL^4 prezintă structuri cristaline specifice, fapt evidențiat de difractogramele înregistrate în cazul acestora. Geometriile de cristalizare stabilite pentru acești complecși sunt monoclinic în cazul complexului $[EuL^1_3(H_2O)_3]$ și triclinic în cazul complexilor $[EuL^2_3(H_2O)_3]$, $[EuL^3_3(H_2O)_3]$ și $[EuL^4_3(H_2O)_3]$. Așa cum va fi detaliat în cadrul Cap. 3.7, aceste rezultate sunt în bună concordanță cu proprietățile de emisie fluorescentă constatate în cazul complexilor $[EuL^2_3(H_2O)_3]$, $[EuL^4_3(H_2O)_3]$ și a lipsei acestora în cazul complexului $[EuL^1_3(H_2O)_3]$. Acest fapt se datorează dependenței pronunțate a unora dintre tranzițiile radiative specifice Eu(III) de gradul de simetrie a câmpului cristalin înconjurător. Difractogramele obținute au permis indexarea peak-urilor și stabilirea parametrilor celulei cristaline elementare în cazul celor patru complecși preparați ai Eu^{3+} (Tabel 3.18).

În cazul complexilor Tb (III) cu HL^1 , HL^2 , HL^3 și HL^4 se remarcă de asemenea structuri cristaline specifice, fapt evidențiat de difractogramele înregistrate. Geometriile de cristalizare stabilite pentru acești complecși sunt monoclinic în cazul complexului $[TbL^1_3(H_2O)_3]$ și triclinic în cazul complexilor $[TbL^2_3(H_2O)_3]$, $[TbL^3_3(H_2O)_3]$ și $[TbL^4_3(H_2O)_3]$. Și în acest caz rezultatele obținute sunt în concordanță cu proprietățile de emisie fluorescentă înregistrate în cazul acestor

complecși. După cum va fi detaliat în cadrul Cap. 3.7, în cazul Tb(III) tranzițiile radiative specifice sunt mai puțin sensibile la gradul de simetrie a câmpului cristalin. Ca urmare, în cazul Tb(III) se remarcă proprietăți de emisie fluorescentă mai mult sau mai puțin intense pentru toți complecșii.

Tabel 3.18. Parametrii celulelor cristaline elementare obținuți experimental pentru complecșii studiați ai Eu(III)

Complex preparat	α [°]	β [°]	γ [°]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Volum [Å ³]	Sistem de cristalizare
[EuL ¹ ₃ (H ₂ O) ₃]	90	102,12	90	23,83	4,90	14,05	1605,22	monoclinic
[EuL ² ₃ (H ₂ O) ₃]	129,4	92,7	91,4	14,89	16,33	8,84	1654,72	triclinic
[EuL ³ ₃ (H ₂ O) ₃]	113,45	43,25	102,3	10,50	11,45	17,14	1287,49	triclinic
[EuL ⁴ ₃ (H ₂ O) ₃]	56,18	122,1	118,3	6,63	7,20	15,21	494,96	triclinic

Difractogramele obținute au permis stabilirea parametrilor celulei cristaline elementare în cazul celor patru complecși ai Tb³⁺ (Tabel 3.19). Sistemul de cristalizare este același pentru complecșii rezultați la folosirea aceluiași ligand, fapt explicat prin diferențele minore de comportament ale cationilor trivalenți Ln³⁺ în formarea acestor complecși.

Tabel 3.19. Parametrii celulelor cristaline elementare obținuți experimental pentru complecșii studiați ai Tb(III)

Complex preparat	α [°]	β [°]	γ [°]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Volum [Å ³]	Sistem de cristalizare
[TbL ¹ ₃ (H ₂ O) ₃]	90	126,21	90	23,63	4,74	16,83	1520,8	monoclinic
[TbL ² ₃ (H ₂ O) ₃]	79,76	98,23	104,80	15,30	12,54	7,34	1333	triclinic
[TbL ³ ₃ (H ₂ O) ₃]	44,78	86,83	92,71	6,49	11,27	21,08	1089,7	triclinic
[TbL ⁴ ₃ (H ₂ O) ₃]	94,21	114,04	92,07	7,1	5,91	12,13	462,72	triclinic

Parametrii celulelor elementare cristaline ale complexelor Ho³⁺ sunt prezentate în Tabelul 3.20.

Tabel 3.20. Parametrii celulei cristaline elementare obținuți experimental pentru complecșii studiați ai Ho(III)

Complex preparat	α [°]	β [°]	γ [°]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Volum [Å ³]	Sistem de cristalizare
[HoL ¹ ₃ (H ₂ O) ₃]	90	128,80	90	24,40	5,30	11,87	1198,16	monoclinic
[HoL ² ₃ (H ₂ O) ₃]	38,33	93,73	98,43	7,96	16,98	20,41	1678,52	triclinic
[HoL ³ ₃ (H ₂ O) ₃]	83,87	44,46	79,53	8,30	10,09	15,73	937,13	triclinic
[HoL ⁴ ₃ (H ₂ O) ₃]	57,05	86,63	63,10	5,77	7,37	15,61	482,22	triclinic

Și în cazul complecșilor preparați ai Sm(III) difractogramele înregistrate au permis stabilirea parametrilor celulei cristaline elementare. Interpretarea acestora a condus la rezultate asemănătoare cu cele obținute în cazul complecșilor preparați cu celelalte lantanide în ceea ce privește sistemul de cristalizare. Interpretarea difractogramelor obținute pentru acești complecși au condus la obținerea parametrilor celulei cristaline elementare, rezultatele obținute fiind cuprinse în Tabelul 3.21.

Tabel 3.21. Parametrii celulei cristaline elementare obținuți experimental pentru complecșii studiați ai Sm(III).

Complex preparat	α [°]	β [°]	γ [°]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Volum [Å ³]	Sistem de cristalizare
[SmL ¹ ₃ (H ₂ O) ₃]	90	94,56	90	23,98	5,28	11,85	1494,01	monoclinic
[SmL ² ₃ (H ₂ O) ₃]	55,31	84,85	59,18	9,83	12,59	18,64	1562,12	triclinic
[SmL ³ ₃ (H ₂ O) ₃]	109,57	44,21	101,15	11,50	9,61	14,47	1317,80	triclinic
[SmL ⁴ ₃ (H ₂ O) ₃]	50,01	72,50	91,49	4,80	8,71	16,98	496,41	triclinic

Complexii preparați ai Dy(III) prezintă similitudini ridicate cu ceilalți complecși preparați ai lantanidelor corespunzători fiecărui ligand utilizat, atât în ceea ce privește geometria cristalină cât și a volumelor celulei cristaline elementare. Parametrii celulelor elementare cristaline ale complexelor Dy³⁺ sunt prezentați în Tabelul 3.22.

Tabel 3.22. Parametrii celulei cristaline elementare obținuți experimental pentru complecșii studiați ai Dy(III).

Complex preparat	α [°]	β [°]	γ [°]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Volum [Å ³]	Sistem de cristalizare
[DyL ¹ ₃ (H ₂ O) ₃]	90	110,91	90	16,47	6,79	12,69	1324,60	monoclinic
[DyL ² ₃ (H ₂ O) ₃]	62,38	99,16	105,9	13,90	10,86	8,75	1136,84	triclinic
[DyL ³ ₃ (H ₂ O) ₃]	84,23	66,46	106,1	15,66	9,20	8,69	1164,22	triclinic
[DyL ⁴ ₃ (H ₂ O) ₃]	88,61	71,76	77,57	6,77	9,68	13,13	798,68	triclinic

Complexii preparați ai Tm(III) prezintă aceleași similitudini ridicate cu ceilalți complecși preparați corespunzători fiecărui ligand utilizat, în ceea ce privește geometria cristalină cât și volumele celulei cristaline elementare.

Tabel 3.23. Parametrii celulei cristaline elementare obținuți experimental pentru complecșii studiați ai Tm(III)

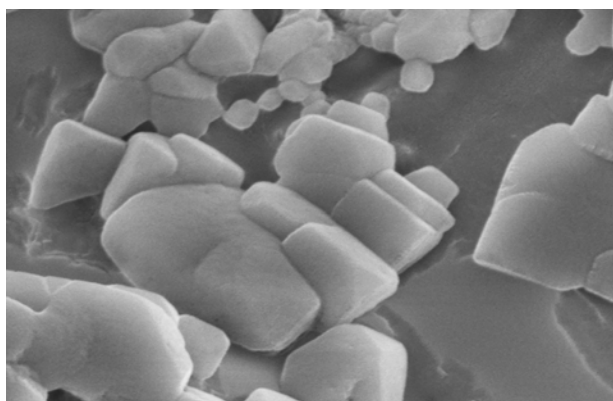
Complex preparat	α [°]	β [°]	γ [°]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Volum [Å ³]	Sistem de cristalizare
[TmL ¹ ₃ (H ₂ O) ₃]	90	91,17	90	19,35	4,41	14,18	1208,70	monoclinic
[TmL ² ₃ (H ₂ O) ₃]	47,86	137,6	132,1	33,67	17,07	5,84	1573,68	triclinic
[TmL ³ ₃ (H ₂ O) ₃]	100,96	50,26	132,57	11,35	11,06	15,86	1019,44	triclinic
[TmL ⁴ ₃ (H ₂ O) ₃]	90,85	59,37	121,36	5,61	11,48	14,06	627,05	triclinic

În urma prelucrării rezultatelor obținute prin investigarea P-XRD a complexelor preparați s-a constatat obținerea unor structuri cristaline cu geometrie monoclinică în cazul complexelor obținuți cu ligandul HL¹ și triclinică pentru complecșii obținuți cu liganzii HL², HL³ și HL⁴. Complecșii Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Dy(III), și Tm(III) obținuți cu liganzii HL2 și HL4 au structuri cristaline foarte asemănătoare justificate de diferența mică dintre proprietățile atomilor centrali cât și de asemănarea foarte mare dintre liganzii care formează acești complecși. Determinarea diferențelor dintre geometriile cristaline ale complexelor preparați cu cei patru liganzi, în special cei ai Tb(III) și Eu(III), au permis stabilirea condițiilor în care apar tranzițiile radiative în cazul acestor complecși.

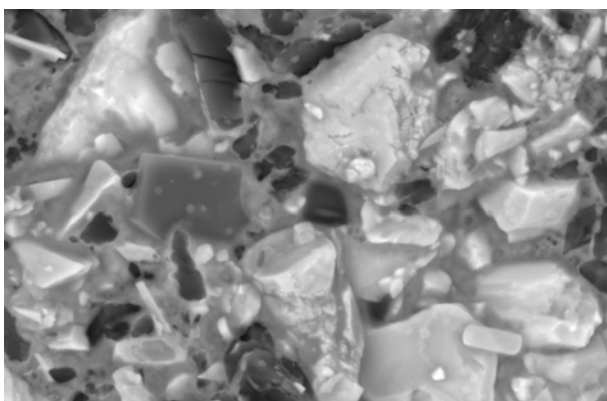
3.6. Investigarea complexelor prin microscopie electronică de baleiaj E-SEM

Investigarea SEM în cazul complexelor preparați a urmărit atât evidențierea structurii cristaline cât și a eventualelor diferențe morfostructurale dintre aceștia. Obținerea unor imagini care argumentează suplimentar structura cristalină a complexelor studiați este cu atât mai utilă cu cât proprietățile de fotoluminescență ale unora dintre complecșii preparați se manifestă doar în fază solidă, depinzând în mod esențial de existența unei structuri cristaline. Așa cum a fost evidențiat în capitolele anterioare, diferențele structurale dintre complecșii lantanidelor proveniți de la același ligand sunt minime, fapt explicat de comportamentul similar al tuturor lantanidelor utilizate în formarea complexelor respectivi. Imaginile obținute în urma analizei SEM a câtorva dintre complecșii preparați sunt prezentate în figurile de mai jos. Imaginile obținute indică existența

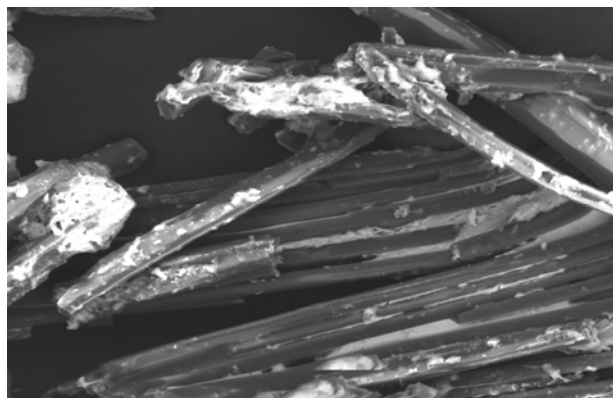
tuturor complexelor preparați în stare cristalină. O situație interesantă se întâlnește în cazul complexelor preparați cu ligandul HL^3 unde se remarcă o structură alungită a cristalitelor. Această dezvoltare preferențială pe o direcție a cristalitelor se datorează cel mai probabil structurii diferite a ligandului HL^3 care conține în moleculă un ciclu benzenic. Această concluzie este susținută de imaginile SEM obținute în cazul celorlalți complecși care prezintă o geometrie asemănătoare a cristalitelor datorită asemănării structurale ale liganzilor HL^1 , HL^2 și HL^3 . Caracteristicile dimensionale și forma cristalitelor vizualizate în cazul complexelor preparați, par a avea un rol nesemnificativ în diferențierea proprietăților de fotoluminescență ale complexelor. Această observație este susținută și de rezultatele obținute la investigarea complexelor prin tehnici spectrofluorometrice unde a fost remarcată prezența sau lipsa acestor proprietăți la complecși cu o geometrie asemănătoare a cristalitelor.



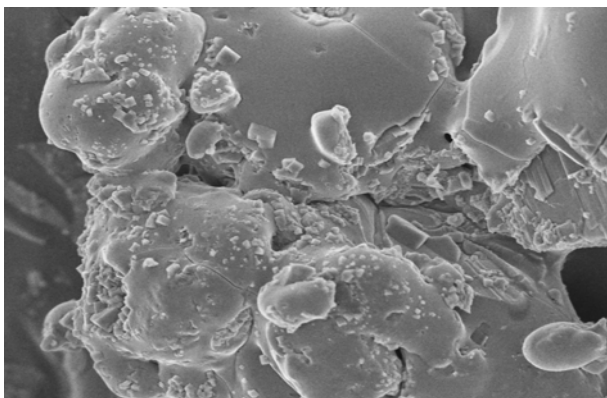
$[TbL^1_3(H_2O)_3]$ (3000x)



$[EuL^2_3(H_2O)_3]$ (2500x)



$[DyL^3_3(H_2O)_3]$ (1000x)



$[HoL^4_3(H_2O)_3]$ (2000x)

3.6. Investigarea complexelor prin spectroscopie de fluorescență

Înregistrarea spectrelor de excitare și emisie în cazul complexelor preparați a urmărit în primul rând evidențierea tranzițiilor radiative specifice ionilor trivalenți ai lantanidelor utilizate. Datorită multitudinii de factori care influențează transferul energetic eficient către cationul trivalent de lantanidă, este puțin probabil ca aceeași configurație chimică a ligandului, eficientă pentru cazul specific al unui cation Ln^{3+} , să se comporte la fel de eficient și în cazul altui cation trivalent Ln^{3+} , fapt evidențiat și de rezultatele obținute la investigarea complexelor preparați.

Proprietățile spectrale unice ale ionilor trivalenți ale lantanidelor rezultă din tranzițiile electronice $f - f$ în cadrul orbitalilor $4f$ care sunt parțial ecranați de orbitalii $5s$ și $5p$. Această

ecranare conduce la interacții minime cu ionii sau entitățile moleculare din vecinătate ceea ce conduce la spectre caracteristice de emisie foarte înguste și timpi de viață a stărilor excitate de ordinul milisecundelor. Regulile de selecție ale tranzițiilor radiative determină cazurile în care acestea sunt cuantic permise sau interzise. În Tabelul 3.24 sunt prezentate o serie de tranziții radiative situate în domeniul de măsură a echipamentelor utilizate, specifice cationilor trivalenți ai lantanidelor folosite la prepararea complexelor studiați cât și lungimile de undă specifice la care apare emisia fotoluminescentă [85, 181]. Aceste tranziții radiative au fost urmărite la investigarea spectrelor de emisie ale complexelor preparați.

Tabel 3.24. Tranziții radiative specifice cationilor Ln^{3+} utilizați la prepararea complexelor studiați

Cation trivalent (Ln^{3+})	Tranziție radiativă	λ emisie (nm)	Cation trivalent (Ln^{3+})	Tranziție radiativă	λ emisie (nm)
Sm³⁺	$^5G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$	560-568	Dy³⁺	$^4F_{7/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$	430-450
	$^5G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$	594-603		$^4F_{7/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$	478-481
	$^5G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$	640-648		$^4F_{7/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$	569-572
Tb³⁺	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	485-500	Ho³⁺	$^5F_3 \rightarrow ^5I_8$	491
	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	540-555		$^5S_2 \rightarrow ^5I_8$	544
	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	580-600		$^5F_3 \rightarrow ^5I_7$	656
	$^5D_4 \rightarrow ^7F_2$	640-655		$^5S_2 \rightarrow ^5I_7$	753
Eu³⁺	$^5D_1 \rightarrow ^7F_1$	530-540	Tm³⁺	$^5F_2 \rightarrow ^5I_6$	794
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	575-578		$^1D_2 \rightarrow ^3F_4$	458
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	580-600		$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$	476
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	610-630		$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$	664
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	680-710		$^3F_3 \rightarrow ^3H_6$	703

Un alt aspect important este evidențierea acestor proprietăți doar în cazul menținerii structurii cristaline a complexelor. Cu alte cuvinte, proprietățile de fotoluminescență au fost evidențiate numai în fază solidă, aducerea complexelor preparați într-un solvent specific (ex. apă) conducând la inhibarea proceselor radiative. Prin dizolvarea în apă a complexelor, tranzițiile radiative sunt puternic inhibitate de oscilatorii OH, timpii de viață relativi lungi ale stărilor excitate specifice cationilor trivalenți ai lantanidelor favorizând căile de dezactivare termică prin cuplare vibrațională [85]. Cele trei molecule de apă situate în prima sferă de coordonare exercită, după toate probabilitățile, un rol nesemnificativ în favorizarea sau inhibarea proceselor radiative, concluzie susținută de faptul că acestea sunt prezente în structura tuturor complexelor sintetizați, fie ei fotoluminescenți sau nu. Caracteristicile de emisie fluorescentă ale complexelor studiați (Tabel 3.25) variază între lipsa totală a acestora și evidențierea unor emisii fluorescente intense având un potențial de valorificare pronunțat.

În cazul complexelor preparați ai Tm^{3+} și Ho^{3+} nu au fost detectate peak-uri de emisie fotoluminescentă. Înregistrarea spectrelor a fost efectuată pentru un interval al lungimilor de undă de excitație de 300-400 nm. Au fost urmărite, de asemenea, posibilele tranziții radiative anti-Stokes datorate mecanismelor de transfer energetic asistate fononic [85,187], prin excitarea probelor la lungimi de undă situate în zona inferioară a spectrului vizibil și infraroșu apropiat (NIR) în intervalul 670 – 800 nm, deoarece ionii de thulium permit obținerea unei fluorescențe situate în zona albastră a spectrului (476 nm) datorate tranziției $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ prin excitarea nivelelor energetice $^3F_{3,2}$ și 3H_4 la lungimi de undă de 690 respectiv 800 nm [182].

Tabel 3.25. Caracteristicile de emisie fotoluminescentă ale complexelor studiate

Complex preparat	Peak-uri de emisie observate (nm)			Detalii	
[SmL ¹ ₃ (H ₂ O) ₃]	-			nedetectabil instrumental	
[SmL ² ₃ (H ₂ O) ₃]	562	598	644	detectabil instrumental, intensitate scazută, vizual nedecelabil	
[SmL ³ ₃ (H ₂ O) ₃]	-			nedetectabil instrumental	
[SmL ⁴ ₃ (H ₂ O) ₃]	-	596	641	detectabil instrumental, intensitate scazută, vizual nedecelabil	
[EuL ¹ ₃ (H ₂ O) ₃]	-			nedetectabil instrumental	
[EuL ² ₃ (H ₂ O) ₃]	587	609	693	intensitate ridicată, vizual emisie foarte intensă în zona roșie a spectrului vizibil	
[EuL ³ ₃ (H ₂ O) ₃]	592		613	detectabil instrumental, intensitate scazută	
[EuL ⁴ ₃ (H ₂ O) ₃]	586	608	692	intensitate medie, vizual, emisie în zona roșie a spectrului vizibil	
[TbL ¹ ₃ (H ₂ O) ₃]	488	543	584	620	intensitate ridicată, vizual emisie foarte intensă în zona verde a spectrului vizibil
[TbL ² ₃ (H ₂ O) ₃]	488	543	584	620	intensitate medie-ridicat, emisie în zona verde a spectrului vizibil
[TbL ³ ₃ (H ₂ O) ₃]	491	544	588	621	detectabil instrumental, intensitate redusă
[TbL ⁴ ₃ (H ₂ O) ₃]	492	546	586	622	intensitate moderată, emisie în zona verde a spectrului vizibil
[DyL ¹ ₃ (H ₂ O) ₃]	572			detectabil instrumental, intensitate scăzuta, vizual nedecelabil	
[DyL ² ₃ (H ₂ O) ₃]	431	479	573	detectabil instrumental, intensitate scazută, slab vizibil	
[DyL ³ ₃ (H ₂ O) ₃]	-			nedetectabil instrumental	
[DyL ⁴ ₃ (H ₂ O) ₃]	437	479	488	572	detectabil instrumental, intensitate redusă, vizibil
[HoL ¹ ₃ (H ₂ O) ₃]	-			nedetectabil instrumental	
[HoL ² ₃ (H ₂ O) ₃]	-			nedetectabil instrumental	
[HoL ³ ₃ (H ₂ O) ₃]	-			nedetectabil instrumental	
[HoL ⁴ ₃ (H ₂ O) ₃]	-			nedetectabil instrumental	
[TmL ¹ ₃ (H ₂ O) ₃]	-			nedetectabil instrumental	
[TmL ² ₃ (H ₂ O) ₃]	-			nedetectabil instrumental	
[TmL ³ ₃ (H ₂ O) ₃]	-			nedetectabil instrumental	
[TmL ⁴ ₃ (H ₂ O) ₃]	-			nedetectabil instrumental	

În cazul complexelor preparați ai Sm³⁺ se constată apariția peak-urilor specifice datorate tranzițiilor radiative ale acestui cation în cazul complexelor [SmL²₃(H₂O)₃] și [SmL⁴₃(H₂O)₃]. În Figura 3.23.b sunt prezentate spectrele de emisie ale complexelor preparați ai Sm³⁺. Liganzii HL² și HL⁴ au o structură asemănătoare, ceea ce justifică un comportament similar al celor doi complecși. Totuși, în cazul complexului [SmL²₃(H₂O)₃] se constată apariția peak-ului de emisie la 562 nm datorat tranziției radiative ⁵G_{5/2} → ⁶H_{5/2}, care în cazul complexului [SmL⁴₃(H₂O)₃] nu a fost înregistrat, probabil datorită intensității foarte scăzute. Această situație conduce la concluzia că existența dublei legături –C=C– în structura ligandului HL⁴ (maleimida) poziționată între aceiași atomi de carbon unde în cazul HL² (succinimida) există o legătură simplă, influențează în mod negativ transferul energetic către cationul central, cel mai probabil datorită unor procese vibraționale de relaxare energetică. Spectrele de excitație (Figura 3.23.a) obținute, sunt asemănătoare în cazul celor doi complecși, peak-urile de absorbție fonică fiind situate în jur de 400 nm pentru [SmL⁴₃(H₂O)₃] și respectiv 410 nm în cazul [SmL²₃(H₂O)₃]. În ambele cazuri, intensitățile emisiei fluorescente sunt scăzute, acestea fiind detectabile instrumental dar practic nedecelabile vizual, ceea ce limitează posibilitățile de valorificare în aplicații. Complecșii Sm³⁺ proveniți de la liganzii HL¹ și HL³ nu prezintă peak-uri de emisie, spectrele înregistrate fiind practic izoliniare.

Complecșii preparați ai Dy³⁺ prezintă o situație diferențiată în funcție de ligand. Spectrele de excitație și emisie înregistrate pentru acești complecși sunt prezentate în Figura 3.24.b. Cu excepția complexului [DyL³₃(H₂O)₃] unde peak-urile de intensitate scăzută situate la 494 respectiv 527 nm nespecifice nici uneia dintre tranzițiile radiative ale Dy³⁺, ceilalți complecși preparați prezintă în spectrele de emisie peak-uri datorate tranzițiilor radiative cuprinse în Tabelul 3.24. Cele două peak-uri înregistrate în cazul complexului [DyL³₃(H₂O)₃] se datorează cel mai probabil unor fenomene de

absorbție fonică și relaxare radiativă apărute în situl de coordinație. În cazul complexului $[\text{DyL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ singurul peak de emisie înregistrat se situează la 572 nm având o intensitate scăzută și este datorat tranziției $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$, fiind detectat în cazul unei excitări la 315 nm.

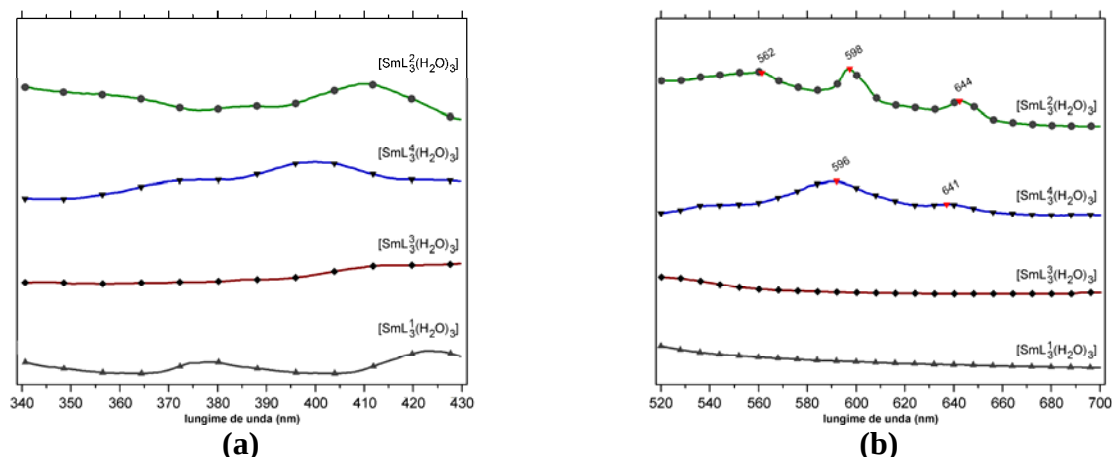


Figura 3.23. Spectrele de excitare (a) și emisie (b) înregistrate pentru complexii Sm^{3+}

Spectrele de emisie ale complexelor $[\text{DyL}_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ și $[\text{DyL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ sunt asemănătoare, fiind înregistrate o serie de peak-uri caracteristice Dy^{3+} . Este de remarcat apariția în spectrul înregistrat în cazul complexului $[\text{DyL}_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ a unui peak de intensitate relativ ridicată la 488 nm datorat tranziției $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ care este mult mai puțin evident în cazul complexului $[\text{DyL}_2(\text{H}_2\text{O})_3]$. Spectrele de excitare obținute (Figura 3.24.a) pentru complexii $[\text{DyL}_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ și $[\text{DyL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ sunt asemănătoare, având maxime de absorbție fonică centrate în jurul valorii de 372 nm respectiv 380 nm. Intensitățile de emisie obținute în cazul complexului $[\text{DyL}_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ sunt suficient de ridicate pentru a fi detectate vizual în cazul excitării cu o sursă UV.

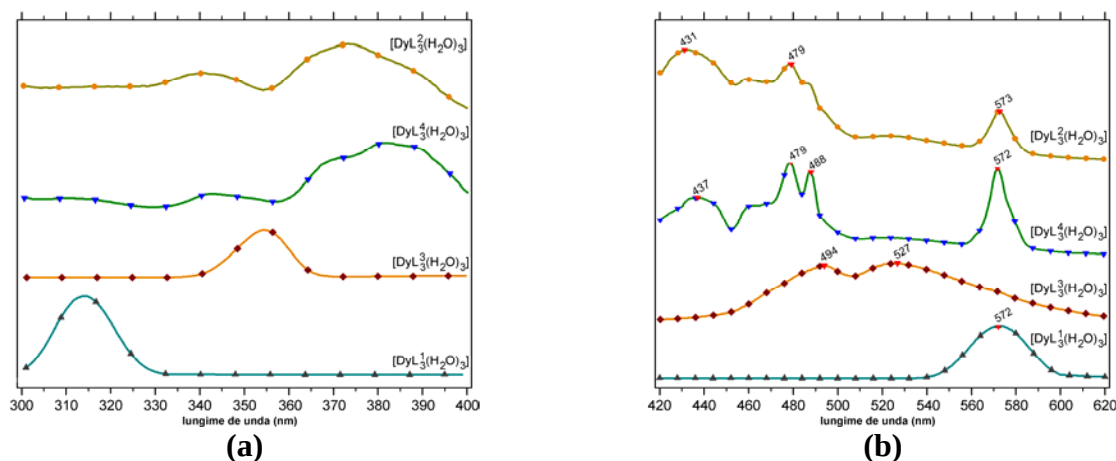


Figura 3.24. Spectrele de excitare (a) și emisie (b) înregistrate pentru complexii Dy^{3+}

Deși detectabilă vizual, emisia fotoluminescentă a complexului $[\text{DyL}_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ este mult inferioară celor obținute în cazul unora din complexii preparați ai Tb^{3+} și Eu^{3+} .

Dintre complexii preparați ai Eu^{3+} , $[\text{EuL}_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ și $[\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ prezintă proprietăți remarcabile de fotoluminescență. De asemenea studiul proprietăților de fotoluminescență ale complexelor preparați cu Eu^{3+} au permis concluzii interesante privind dependența acestor proprietăți de structura sitului de coordinare și mai ales de configurația cristalină a complexelor preparați. Pentru o înțelegere mai facilă a dependenței proprietăților de fotoluminescență atât de configurația cristalină a complexelor preparați cât și de structura ligandului, în continuare se vor

prezenta spectrele obținute, diferențiat pentru cazul complexelor Eu^{3+} luminescenți și non-luminescenți sau care prezintă peak-uri de emisie datorate și tranzițiilor radiative specifice ligandului utilizat la prepararea complexelor. În Figura 3.25.a,b sunt prezentate spectrele înregistrate în cazul complexelor $[\text{EuL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ și $[\text{EuL}^3_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. O situație interesantă se remarcă în cazul complexului $[\text{EuL}^3_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ unde pe lângă peak-urile la 493 și 527 nm datorate unor relaxări radiative specifice ligandului, înregistrate și în cazul complexului $[\text{DyL}^3_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (Figura 3.24.b), apar în spectrul de emisie și peak-uri specifice emisiei Eu^{3+} situate la 592 și 613 nm datorate tranzițiilor radiative $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ respectiv $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Emisia fotoluminescentă în cazul acestui complex nu poate fi evidențiată vizual.

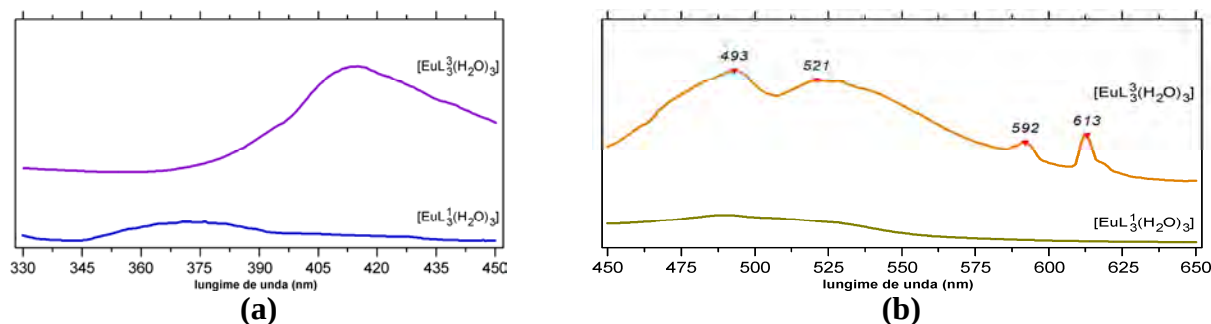


Figura 3.25. Spectrele de excitare (a) și emisie (b) înregistrate pentru complexii $[\text{EuL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ și $[\text{EuL}^3_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

În cazul complexului $[\text{EuL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ nu se remarcă niciun peak de emisie, ceea ce confirmă dependența unora dintre tranzițiile radiative specifice Eu^{3+} de gradul de simetrie a câmpului cristalin înconjurător, deși acest complex este pronunțat asemănător ca structură chimică și cristalină cu complexul $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ care prezintă intensități ridicate ale tranzițiilor radiative, în spectrul obținut nu se remarcă nici măcar un peak cu intensitate scăzută dar totuși decelabil spectroscopic. Gradul de simetrie cristalină mai pronunțat în cazul acestui complex, afectează hotărâtor tranzițiile radiative hipersensibile [191,192] specifice Eu^{3+} fapt confirmat și de rezultatele obținute în cazul complexelor $[\text{EuL}^2_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ și $[\text{EuL}^4_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ prezentate în Figura 3.26.b. În cazul acestor complexe se remarcă apariția a trei peak-uri de emisie situate la 586, 609, 693 nm datorate tranzițiilor $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ respectiv $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$. În cazul complexului $[\text{EuL}^2_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ s-a obținut o intensitate remarcabilă a peak-ului centrat la 609 nm, ceea ce îl recomandă pentru utilizarea în aplicațiile amintite anterior.

Peak-ul de emisie cel mai intens, centrat la 609 nm datorat tranziției hipersensibile dipol electric de paritate permisă $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ este cunoscut ca fiind puternic dependent de gradul de simetrie al câmpului cristalin înconjurător, având intensitate ridicată în cazul configurațiilor cristaline cu simetrie scăzută. Peak-ul de emisie centrat la 586 nm datorat tranziției dipol magnetic de paritate permisă $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ este cunoscut ca fiind puțin afectat de gradul de simetrie a vecinătăților centrului de emisie constituit din cationul Eu^{3+} . Raportul dintre intensitățile obținute în cazul peak-urilor centrate la 609 și 586 nm, $A_p = I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2) / I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ este un parametru important al gradului de simetrie a câmpului cristalin înconjurător centrului de emisie Eu^{3+} , fiind și o măsură a interacțiunii cu liganzii specifici complexelor studiați [191].

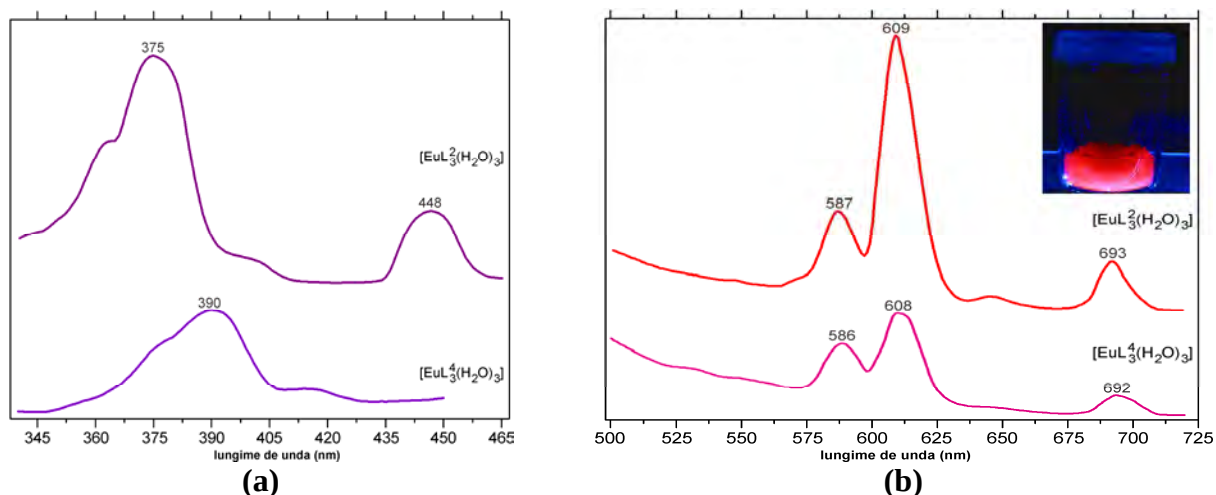


Figura 3.26. Spectrele de excitare (a) și emisie (b) înregistrate pentru complexii $[\text{EuL}_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ și $[\text{EuL}_4(\text{H}_2\text{O})_3]$

Este de remarcat diferența notabilă dintre intensitățile peak-urilor înregistrate în cazul $[\text{EuL}_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ și $[\text{EuL}_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ și mai ales dintre rapoartele dintre intensitățile peak-urilor la 609 și 587 nm. Astfel, în cazul complexului $[\text{EuL}_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ acesta este de aprox. 3/1, iar în cazul $[\text{EuL}_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ este de aprox. 1,7/1. Situația este asemănătoare cu cea prezentată pentru cazul complexilor Dy^{3+} proveniți de la aceeași liganzi. Deși configurațiile cristaline sunt identice în cazul celor doi complexi, existența dublei legături $-\text{C}=\text{C}-$ în structura ligandului HL^4 poziționată între aceiași atomi de carbon unde în cazul HL^2 există o legătură simplă, conduce la aceleași efecte negative asupra eficienței proceselor de transfer energetic către cationul central. Spectrele de excitație (Figura 3.26.a) evidențiază un maxim centrat în jurul valorii de 390 nm în cazul complexului $[\text{EuL}_4(\text{H}_2\text{O})_3]$, respectiv 375 nm în cazul complexului $[\text{EuL}_2(\text{H}_2\text{O})_3]$. Situarea maximelor de excitare în domeniul UV-A este un argument în plus în favoarea potențialului de aplicare datorită posibilității utilizării unei surse de excitare nepretențioase. Din imaginea inclusă în Figura 3.26.b se poate constata emisia fotoluminescentă remarcabilă a complexului $[\text{EuL}_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ obținută la excitarea cu o lampă fluorescentă Philips TL4WBLB UVA.

În cazul complexilor preparați ai Tb^{3+} se constată cea mai favorabilă situație în ceea ce privește evidențierea peak-urilor de emisie. Toți complexii preparați prezintă peak-uri de emisie caracteristice tranzițiilor radiative specifice Tb^{3+} . Această situație se datorează sensibilității reduse a tranzițiilor radiative comparativ cu Eu^{3+} la configurația câmpului cristalin înconjurător [FL16]. Deși în cazul complexilor $[\text{TbL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ și $[\text{TbL}_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ intensitatea peak-urilor observate este moderată, în spectrul de emisie obținut sunt prezente toate cele 4 peak-uri semnificative situate în jurul valorilor de 490, 544, 585 și 620 nm datorate tranzițiilor $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ respectiv $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Spectrele obținute în cazul acestor complexi sunt prezentate în Figura 3.27.b.

În cazul complexului $[\text{TbL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, peak-urile datorate tranzițiilor radiative specifice ligandului, evidențiate în cazul altor complexi preparați, nu sunt decelabile datorită atât intensității scăzute ale acestora cât și suprapunerii peak-ului centrat la 493 nm peste peak-ul de emisie specific Tb^{3+} situat în aceeași regiune spectrală, datorat tranziției $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$.

În cazul complexului $[\text{TbL}_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ regăsim aceeași influență nefavorabilă asupra intensității emisiei fotoluminescente datorată existenței dublei legături $-\text{C}=\text{C}-$ în structura ligandul HL^4

(maleimida). După cum va fi prezentat în continuare, complexul Tb^{3+} provenit de la ligandul HL^2 (succinimida) prezintă intensități ale emisiei fotoluminescente semnificativ mai mari. Spectrele de excitare înregistrate în cazul acestor complecși (Figura 3.27.a) prezintă maxime centrate în jurul valorii de 393 nm în cazul complexului $[TbL_3(H_2O)_3]$ respectiv 376 nm pentru complexul $[TbL_4(H_2O)_3]$ ceea ce prezintă avantajul excitării acestora și cu surse UV nepretențioase. Deși observabilă, emisia dominantă datorată peak-ului situat la 543-546 nm are o intensitate moderată.

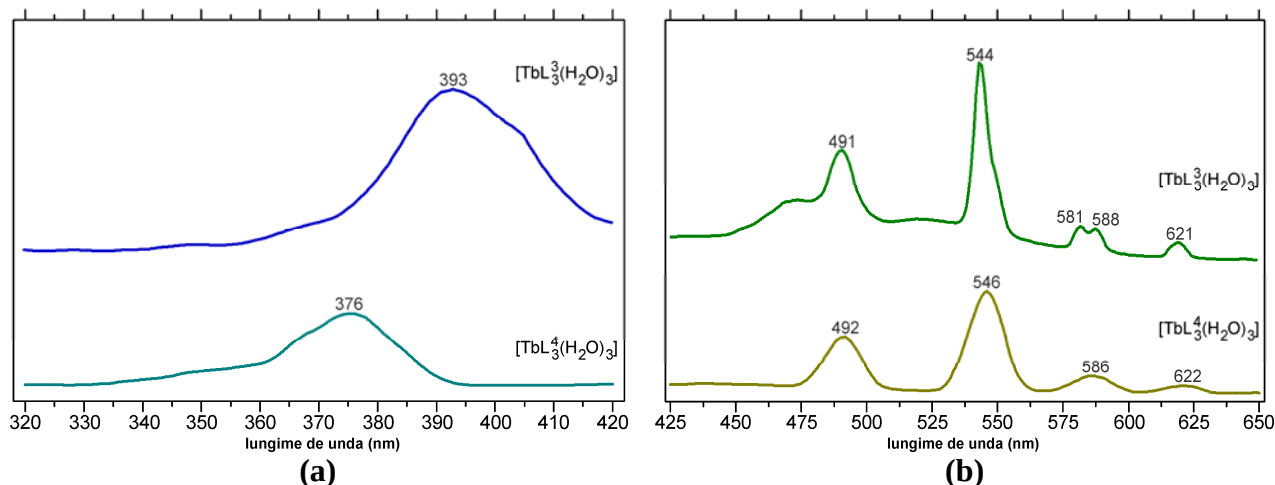


Figura 3.27. Spectrele de excitare (a) și emisie (b) înregistrate pentru complecșii $[TbL_3(H_2O)_3]$ și $[TbL_4(H_2O)_3]$

Această situație este semnificativ diferită în cazul complecșilor $[TbL^1_3(H_2O)_3]$ și $[TbL^2_3(H_2O)_3]$ unde intensitățile de emisie sunt ridicate [193]. În special în cazul complexului $[TbL^1_3(H_2O)_3]$ peak-ul centrat la 543 nm este extrem de intens ceea ce recomandă acest complex pentru o serie de aplicații potențiale. O situație similară a fost studiată în cazul unui complex preparat cu Gd^{3+} preparat cu același ligand – HL^1 , obținându-se un peak de emisie fotoluminescentă centrat la 423 nm [194]. Spectrele obținute în cazul acestor complecși sunt prezentate în Figura 3.28.b. Și în cazul acestor complecși, cele 4 peak-uri semnificative situate în jurul valorilor de 488, 543, 584 și 620 nm sunt datorate tranzițiilor $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ respectiv $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$. Tranziția $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, cunoscută ca fiind moderat sensibilă la gradul de simetrie și responsabilă de peak-ul de emisie centrat la 584 nm, prezintă o intensitate redusă în cazul ambilor complecși. După cum a fost subliniat anterior, intensitățile înregistrate în cazul complexului $[TbL^2_3(H_2O)_3]$ sunt semnificativ mai mari decât în cazul complexului $[TbL^4_3(H_2O)_3]$ deși structura celor doi complecși este foarte asemănătoare, datorându-se cel mai probabil unor procese de dezactivare vibrațională apărute ca urmare a existenței dublei legături $-C=C-$ în structura complexului provenit de la ligandul HL^4 . Complexul $[TbL^1_3(H_2O)_3]$ prezintă două benzi intense de emisie centrate la 488 respectiv 543 nm datorate tranzițiilor $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ și $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Aceste tranziții sunt practic neafectate de gradul de simetrie a câmpului cristalin, intensitățile semnificativ mai mari (raport ~2,4 în cazul emisiei centrate la 488 și 543 nm) obținute în cazul complexului $[TbL^1_3(H_2O)_3]$ comparativ cu $[TbL^2_3(H_2O)_3]$ datorându-se cel mai probabil transferului energetic mai eficient dintre situl de coordinație și cationul central Tb^{3+} . Spectrele de excitare înregistrate (Figura 3.28.a) în cazul complexului $[TbL^1_3(H_2O)_3]$ prezintă două maxime la 336 respectiv 354 nm iar în cazul complexului $[TbL^2_3(H_2O)_3]$ maximul înregistrat este situat la 389 nm.

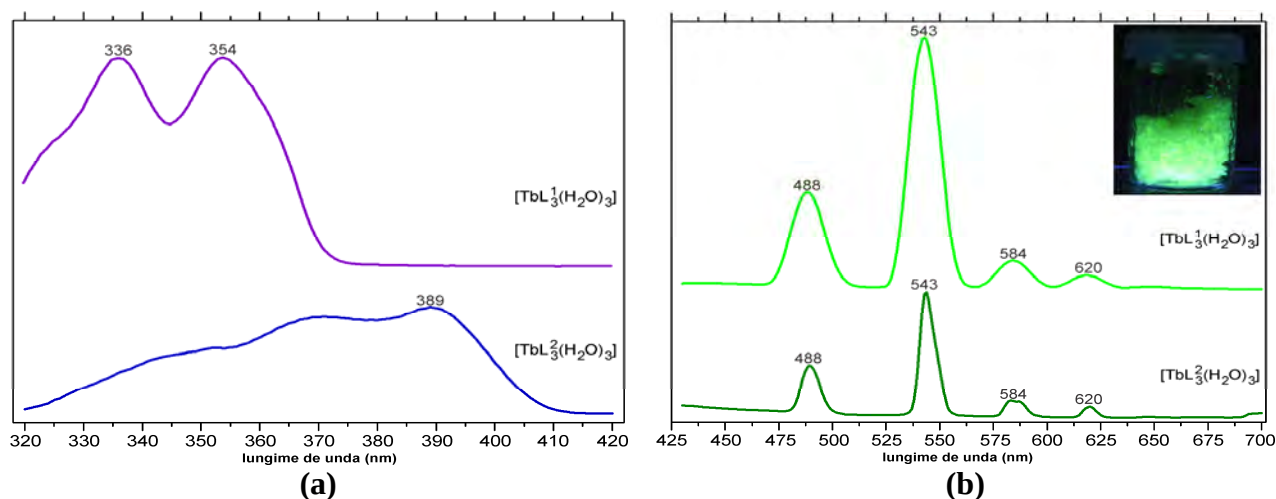


Figura 3.28. Spectrele de excitare (a) și emisie (b) înregistrate pentru complexii $[\text{TbL}_1^3(\text{H}_2\text{O})_3]$ și $[\text{TbL}_2^3(\text{H}_2\text{O})_3]$

Înregistrarea spectrelor de excitare și emisie fluorescentă a evidențiat proprietăți remarcabile de fotoluminescență în cazul unora dintre complexii studiați. Rezultatele obținute au permis atât confirmarea rezultatelor obținute în cazul celorlalte investigații efectuate și implicit a configurației structurale propuse, cât și a condițiilor specifice care influențează eficiența tranzițiilor radiative specifice cationilor trivalenți ale lantanidelor utilizate în prepararea complexilor.

4. Structura propusă pentru compușii de coordinație preparați

Structura complexilor preparați a fost dedusă pe baza interpretării și corelării datelor experimentale furnizate prin analiza chimică elementală, spectroscopie dispersivă de radiație X, analiză termică, spectroscopie de absorbție IR, difracție de raze X, microscopie electronică de baleiaj și spectrofluorometrie. Pe lângă datele furnizate experimental, la elaborarea structurilor propuse s-au urmărit și indicațiile din literatura de specialitate. Din datele furnizate de analiza chimică și EDX rezultă un raport de combinare între cationii trivalenți de lantanidă și liganzii utilizați de 1:3. Acest raport de combinare observat în cazul tuturor complexilor preparați este datorat configurației structurale asemănătoare a liganzilor utilizați, în special a grupărilor care participă la stabilirea legăturilor chimice cu cationul trivalent de lantanidă. Același raport de combinare rezultă și din studiul efectuat în mediu apos la aplicarea metodei conductometrice. Datele furnizate de analiza chimică și termică indică prezența apei în prima sferă de coordinare a cationilor trivalenți. Prezența apei în structură este confirmată și din spectrele de absorbție IR prin apariția peak-urilor caracteristice. Astfel, datele furnizate experimental indică prezența a 3 molecule de apă aflate în prima sferă de coordinare.

Din datele furnizate de spectroscopia de absorbție IR rezultă că liganzii utilizați la prepararea complexilor se manifestă bidentat atât prin stabilirea legăturilor $\text{Ln-O-N}<$ sau $\text{Ln-N}<$ care apar prin înlocuirea atomului de hidrogen din grupările inițiale $\text{H-O-N}<$ prezente în cazul liganzilor HL^1 și HL^3 sau $\text{H-N}<$ prezente în cazul liganzilor HL^2 și HL^4 , cât și prin coordonarea cationului trivalent de lantanida la atomul de oxigen din grupările carbonil ($>\text{C=O}$) prezente în

structurile celor patru liganzi. Spectrele IR obținute pentru toți complexii preparați indică stabilirea legăturilor Ln-O-N< și Ln-N< la numere de undă specifice acestor legături. Stabilirea legăturii coordinative dintre cationul trivalent de lantanidă și oxigenul din grupările carbonil s-a evidențiat prin deplasarea peak-urilor caracteristice acestor legături către numere de undă mai joase, fenomen datorat întinderii legăturilor >C=O. Peak-urile specifice acestor grupări prezente în ligandul liber apar despicate în două peak-uri distincte fapt explicat de participarea unei singure grupări carbonil, din cele două existente în moleculele liganzilor, la stabilirea legăturii coordinative.

În toți complexii preparați numărul de coordinare al cationilor trivalenți de lantanide este 9 prin participarea liganzilor bidentați la raportul de combinare metal/ligand de 1:3 și 3 molecule de apă. Același număr de coordinare și prezența a 3 molecule de apă a fost raportată în mai multe lucrări de specialitate [196]. Astfel, studiile efectuate Kim et al. [199] asupra unor complecși ai cationilor trivalenți de Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er și Yb cu un ligand bidentat (2,6 dinitrofenol) constată același număr de coordinare și prezența a 3 molecule de apă legate coordinativ de cationul trivalent de lantanidă.

În continuare sunt prezentate structurile propuse pentru complexii preparați:

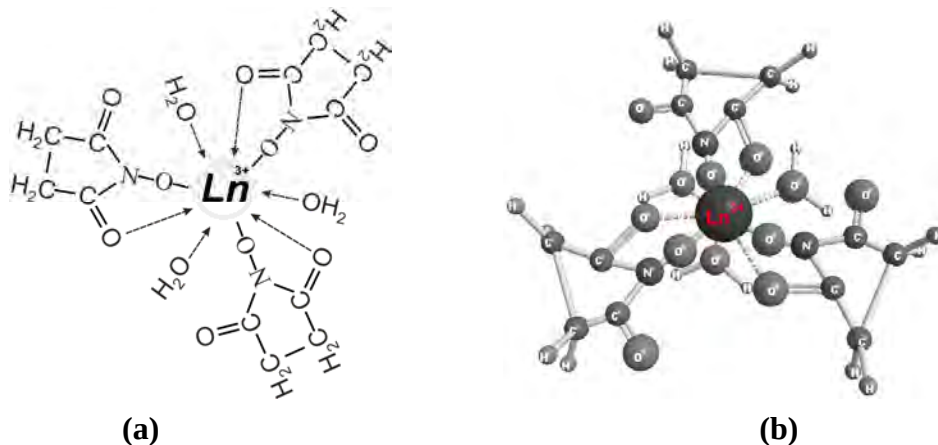


Figura 4.1. Structura moleculară specifică complecșilor $[LnL^1_3(H_2O)_3]$,
Ln: Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Tm

Structura complecșilor proveniți de la ligandul HL^2 este prezentată în Figura 4.2(a,b). În Figura 4.2.a este prezentată structura moleculară specifică complecșilor $[SmL^2_3(H_2O)_3]$, $[EuL^2_3(H_2O)_3]$, $[TbL^2_3(H_2O)_3]$, $[DyL^2_3(H_2O)_3]$, $[HoL^2_3(H_2O)_3]$ și $[TmL^2_3(H_2O)_3]$ iar în Figura 4.2b. aceeași structură într-o reprezentare spațială, sugestivă.

În cazul complecșilor proveniți de la ligandul HL^4 care se diferențiază de ligandul HL^2 doar prin existența unei duble legături între atomii de carbon neimplicați în legătura chimică cu azotul, structura chimică propusă este foarte asemănătoare cu complecșii proveniți de la HL^2 . Asemănarea structurală pronunțată dintre complecși este susținută de datele obținute experimental prin analiza chimică elementală, EDX, analiză termică și FT-IR.

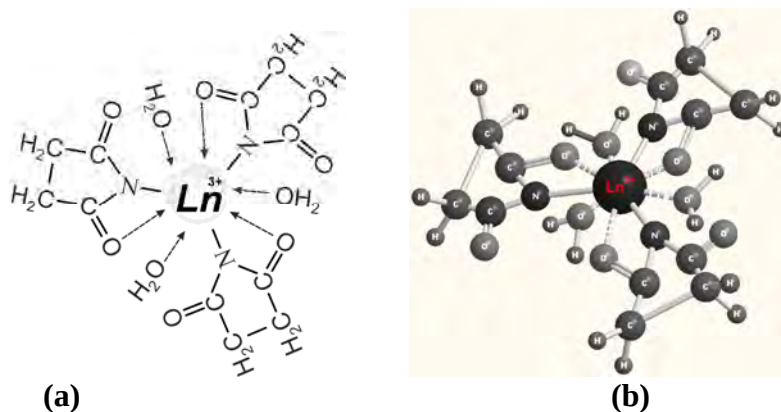


Figura 4.2. Structura moleculară specifică complexilor $[LnL_3(H_2O)_3]$,
 Ln : Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Tm

Din datele obținute prin difracția de radiație X s-a constatat cristalizarea acestor complecși în sistem triclinic cu diferența că în cazul complexilor proveniți de la ligandul HL^4 , volumul celulei cristaline elementare este mai mic comparativ cu cel corespunzător obținut pentru complecșii proveniți de la HL^2 , cel mai probabil ca urmare a numărului mai mic de atomi de hidrogen din structură cât și compactizării datorate prezenței dublelor legături $C=C$. În Figura 4.3 este prezentată structura complexilor $[SmL^4_3(H_2O)_3]$, $[EuL^4_3(H_2O)_3]$, $[TbL^4_3(H_2O)_3]$, $[DyL^4_3(H_2O)_3]$, $[HoL^4_3(H_2O)_3]$ și $[TmL^4_3(H_2O)_3]$ și deasemenea reprezentarea spațială a acesteia.

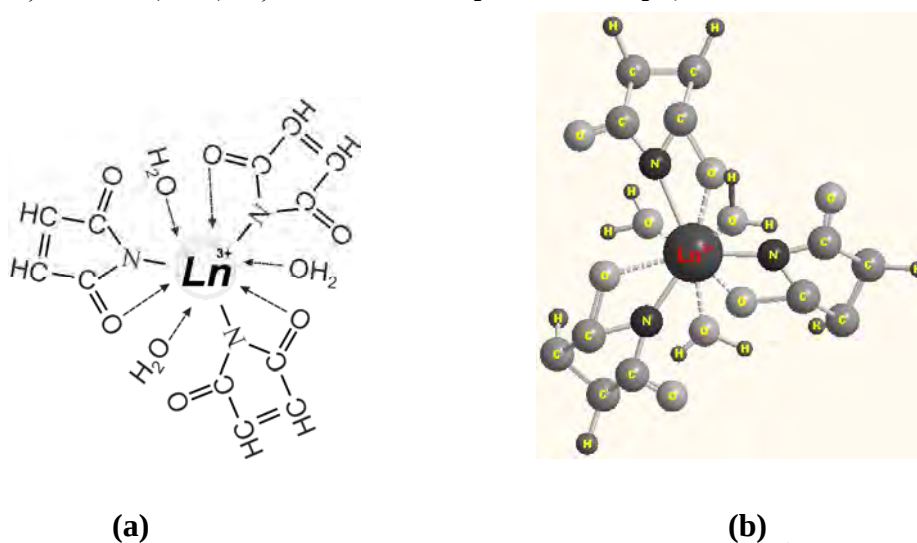


Figura 4.3. Structura moleculară specifică complexilor $[LnL^4_3(H_2O)_3]$,
 Ln : Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Tm

Complecșii proveniți de la ligandul HL^3 care se diferențiază de structura ligandului HL^1 prin existența unui ciclu benzenic în moleculă, prezintă o structură asemănătoare (Figura 4.4 a,b) cu complecșii preparați cu HL^1 . Grupările implicate în legăturile cu cationul trivalent de lantanidă sunt aceleași ca în cazul ligandului HL^1 , ceea ce justifică structura asemănătoare. Datele experimentale furnizate de analiza FT-IR indică formarea legăturilor $Ln-O-N<$ și stabilirea legăturii coordinative dintre cationul trivalent de lantanidă și oxigenul din grupările carbonil evidențiate de deplasarea peak-urilor caracteristice acestor legături către numere de undă mai joase, fenomen datorat întinderii legăturilor $>C=O$. Și în acest caz peak-urile specifice acestor grupări prezente în ligandul

liber apar despicate în două peak-uri distincte datorită participării unei singure grupări carbonil la stabilirea legăturii coordinative, din cele două existente în moleculele ligandului.

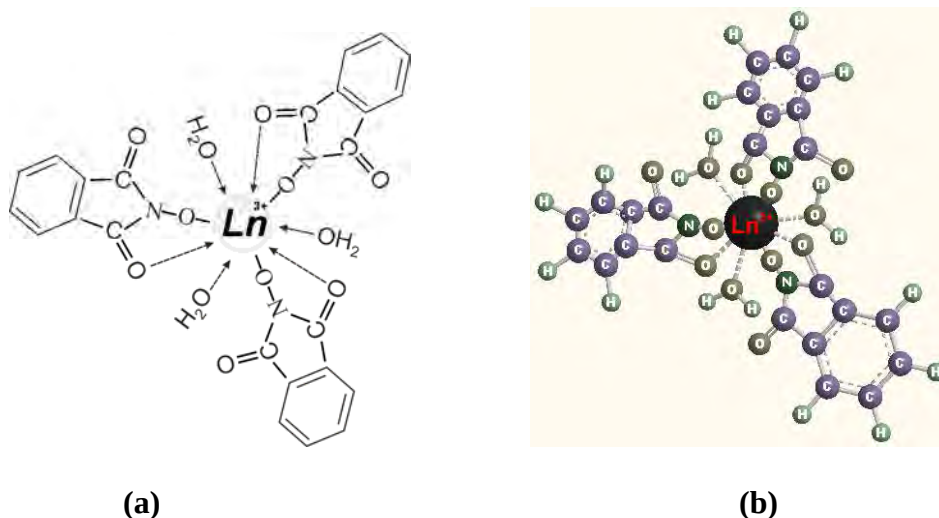


Figura 4.4. Structura moleculară specifică complexelor $[LnL_3(H_2O)_3]$,
 Ln : Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Tm

Datele experimentale furnizate în urma investigării prin difracție de radiație X (XRD) indică un sistem de cristalizare triclinic pentru toți complexii preparați cu ligandul HL^3 spre deosebire de complexii preparați cu HL^1 care cristalizează în sistem monoclinic. Complexii proveniți de la ligandul HL^3 prezintă volume mari ale celulelor cristaline elementare datorită prezenței ciclurilor benzenice în structură.

5. Aplicații ale complexelor preparați

5.1. Direcții de cercetare și aplicații vizate

În ultimele decenii se remarcă o creștere deosebită a interesului față de complexii elementelor din grupa lantanidelor nu numai din perspectiva extinderii cunoștințelor legate de combinațiile chimice ale acestora, cât mai ales datorită potențialului ridicat de aplicare în domenii de vârf precum sistemele de afisaj color OLED [200], dispozitive de conversie NIR-vizibil [201] sau sisteme de iluminare eficiente energetic. În acest context, complexii lantanidelor studiați în prezenta lucrare, în special cei care prezintă proprietăți remarcabile de fotoluminescență, vizează cu precădere aplicațiile din domeniul optoelectronicii, furnizând soluții reale și promițătoare de aplicare. Emisia fotoluminescentă intensă a noilor complexe preparați $[TbL^1_3(H_2O)_3]$ și $[EuL^2_3(H_2O)_3]$ poate fi valorificată în materiale de conversie fonică depuse în straturi subțiri sau de volum care să fie utilizate în sisteme de iluminare fluorescente sau LED. De asemenea un alt domeniu de aplicare potențial este acela al sistemelor de afisaj color cu plasmă (PDP) [205] care necesită straturi de conversie fonică cu emisia dominantă situată în regiunea spectrală specifică celor trei culori de bază (roșu, verde și albastru).

Principala dificultate legată de utilizarea directă a complexelor fotoluminescenți preparați, în aplicațiile amintite, este menținerea integrității structurale a complexelor, aceștia având o sensibilitate relativ ridicată la mediile umede și o stabilitate termică insuficientă, după cum a fost

subliniat în capitolele anterioare. Menținerea pe o perioadă îndelungată a proprietăților de fotoluminescență implica depistarea unor modalități de prevenire a degradării structurale a complexilor preparați în medii cu umiditate ridicată și deasemeni obținerea unei stabilități termice în intervalul de temperaturi 70-100°C. Studiile efectuate în această direcție au condus la introducerea complexilor preparați în matrici transparente de silice obținându-se astfel xerogeluri fotoluminescente, prepararea unor aerogeluri fotoluminescente și a unor compozite polimerice care permit depunerea în straturi subțiri fotoemiseive utilizând tehnici de spin-coating.

Au fost obținute astfel noi materiale cu proprietăți remarcabile de fotoluminescență care prezintă un grad de compatibilitate ridicat cu cerințele specifice unor aplicații în optoelectronică. O mențiune specială trebuie făcută în cazul aerogelului fotoluminescent preparat, care se încadrează în direcții de cercetare mai puțin explorate, continuarea cercetărilor permițând abordări originale în obținerea unor materiale electroluminescente cu un potențial ridicat de valorificare în dispozitive optoelectronice.

5.2. Aspecte generale a utilizării mediilor de conversie fonică în sistemele optoelectronice vizate

Mediile de conversie fotonice permit translarea unei zone spectrale situate în domeniul lungimilor de undă de excitație a mediului de conversie într-o altă regiune spectrală situată în mod obișnuit în domeniul vizibil. Într-o clasificare generică, mediile de conversie fonică care prezintă interes pentru aplicațiile în optoelectronică se pot încadra în două categorii principale: medii de conversie care translează porțiuni spectrale situate în infraroșul apropiat (NIR) în domeniul vizibil (upconversion) [85] și cele care permit conversia radiației UV cu diferite lungimi de undă în radiație luminoasă (downconversion). Mediile de conversie fotonice sunt în mod curent utilizate pe scară largă într-o multitudine de dispozitive sau echipamente optoelectronice. Una din cele mai comune aplicații ale acestora este în tuburile fluorescente destinate iluminatului casnic sau utilitar atât în variantele clasice ale acestora cât și în variantele mai noi (tuburi fluorescente compacte) care permit obținerea unor consumuri energetice scăzute, înlocuind în ultimii ani becurile cu incandescență. Lumina albă este obținută într-un mediu de conversie constituit dintr-un amestec de compuși fluorescenți, fiecare având liniile de emisie dominante situate în intervalul spectral specific celor trei culori de bază (ex. $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ pentru albastru, $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ pentru verde, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ pentru roșu) [207]. Prin variația procentuală a celor trei compuși fotoemisiivi se obține o emisie de lumina albă ‘caldă’ sau ‘rece’, în funcție de aplicații.

În ultimii ani sistemele de iluminare bazate pe dispozitive electroluminescente (LED) [208] tind să devină o soluție alternativă la sistemele compact-fluorescente [209] datorită progreselor semnificative în direcția creșterii randamentelor luminoase emise cât și a stabilității substraturilor electroemiseive, crescând astfel perioada de exploatare și fiabilitatea acestor dispozitive. Emisia fonică într-un semiconductor polarizat electric direct, apare prin recombinația purtătorilor de sarcină (electroni și goluri), energia fotonilor rezultați (și implicit lungimea de undă caracteristică) fiind dependentă de ecartul energetic dintre benzile de conducție și cele de valență specifice materialului semiconductor utilizat. Majoritatea diodelor electroluminescente destinate sistemelor de iluminare utilizează straturi de conversie fonică [210]. Una dintre dificultățile în impunerea pe

scară largă a diodelor electroluminiscente este obținerea luminii albe cu o temperatură de culoare asemănătoare celei obținute din sursele de iluminare clasice. Realizarea acestei cerințe poate fi realizată prin folosirea unor diode electroluminiscente care combină în aceeași capsulă centri de emisie electroluminescentă în cele trei culori de bază RGB (roșu, verde, albastru) fie prin conversia parțială a luminii albastre sau UV obținute într-un singur centru de emisie electroluminescent, la lungimi de undă specifice zonei inferioare a spectrului vizibil, cu ajutorul unor straturi suplimentare de conversie fotonice bazate pe compusi fluorescenți sau fosforescenți. Datorită costurilor reduse pentru iluminatul de uz general, soluția preferată sunt diodele electroluminiscente cu strat fosforescent de conversie fonică PCLED (phosphor converted light emitting diode). În Figura 5.1 este prezentată structura PCLED și distribuția spectrală a luminii emise. Stratul de conversie este depus pe chip-ul semiconductor electroluminescent care emite radiație luminoasă situată în domeniul albastru, violet sau ultraviolet, uzual situate în domeniul 370-470 nm. În acest interval de lungimi de undă se situează domeniul spectral de excitare a compușilor chimici constituenți ai stratului de conversie fonică, realizându-se astfel translarea parțială sau totală (în funcție de configurația depunerii acestui strat în dispozitivul LED) către lungimi de undă situate în regiunea inferioară a spectrului vizibil (verde și roșu). Materialele semiconductoare uzuale care asigură emisia primară de radiație excitantă sunt InGaN pentru intervalul spectral 400-480 nm, AlGaN sau AlGaInN pentru domeniul spectral situat în regiunea UV (250-390 nm) [210].

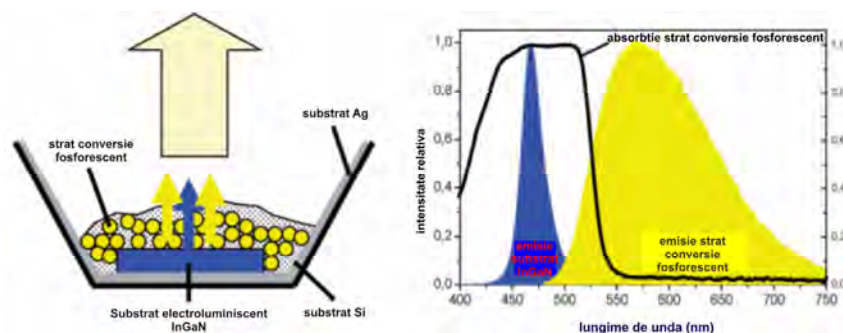


Figura 5.1. Structura principală a dispozitivelor PCLED și distribuția spectrală a luminii emise

Mediile de conversie fonică utilizate trebuie să prezinte caracteristici de absorbție eficientă în zona de emisie a sursei primare, stabilitate chimică și termică ridicată și un randament de emisie corespunzător. Unul dintre cei mai utilizați luminofori în construcția PCLED este granatul de yttriu și aluminiu – $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) dopat cu ceriu (YAG:Ce) sau cu ceriu și terbiu (YAG:Ce,Tb) [209].

După cum a fost sugerat anterior, o altă aplicație potențială a materialelor fotoluminescente preparate, este în celulele cu descărcare într-un amestec de gaze rare utilizate în afisajele cu plasma (PDP). Acesta folosește o configurație de tip sandwich cu elementele de imagine (pixeli) dispuse matricial. Principal, funcționarea unui element (celulă) de imagine specifică unei culori de bază (subpixel roșu, verde, albastru) se bazează pe excitarea cu radiație ultravioletă a unui mediu de conversie fonică obținută prin descărcarea electrică între electrozi aflați într-un mediu format din amestecuri de gaze rare. Prin adresarea corespunzătoare pe linii și coloane se activează celula de descărcare specifică. Dimensiunile tipice ale unei celule pentru un subpixel sunt de 1,08x0,36x0,15 mm. Mediile de conversie fotonice utilizate în prezent sunt asemănătoare celor care echipează

lămpile fluorescente, ex. pentru albastru - $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$, verde - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, roșu - $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$. Densitatea de depunere a stratului de conversie trebuie să fie cât mai ridicată pentru a permite absorbția eficientă a radiației UV provenită din descărcarea electrică în amestecul de gaze.

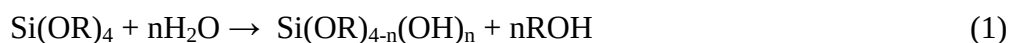
5.3. Prepararea și investigarea xerogelurilor fotoluminescente obținute prin introducerea complexilor studiați în matrici de silice

Prepararea unor xerogeluri, prin introducerea complexilor fotoluminescenți studiați în matrici de silice prezintă multiple avantaje din perspectiva aplicațiilor vizate, după cum urmează: decuplarea structurii chimice a complexului de mediul exterior, creșterea stabilității termice, creșterea semnificativă a rezistenței mecanice, posibilitatea varierii concentrației complexului în matricea gazdă și implicit a intensității radiației luminoase emise. Generic, xerogelurile sunt solidele formate în urma îndepărtării solventului dintr-un gel și contracția dimensională a acestuia cu păstrarea unui grad de porozitate ridicat (10-60%), suprafața mare raportată la unitatea de masă ($100\text{-}1000\text{ m}^2/\text{g}$) și dimensiuni ale porilor situate în limitele a 1-20 nm.

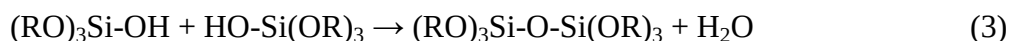
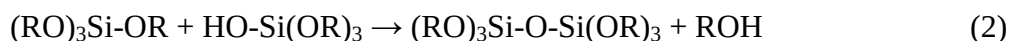
Căile de sinteză în care sunt implicate procese de tip sol-gel asigură o modalitate convenabilă de preparare a gelurilor, xerogelurilor, aerogelurilor sau pulberilor ceramice [220]. Metodele de preparare care implică reacții sol-gel prezintă avantajul major al derulării proceselor la temperaturi cu mult mai joase decât variantele convenționale de obținere din topitură care se desfășoară la temperaturi înalte, ridicând astfel probleme majore la încapsularea compușilor organici. Cei mai uzuali compuși de siliciu utilizați la prepararea xerogelurilor sunt tetraortosilicații sau tetra-alcoxisilanii cu formula generală $(\text{Si}(\text{OR})_4)$ dintre care tetrametilortosilicatul (TMOS) și tetraetilortosilicatul (TEOS) sunt cei mai utilizați. Toți acești precursori au în comun existența grupărilor parțial covalent polare Si-O [226]. Caracterul parțial covalent al acestor legături permite o variație extinsă a unghiurilor legăturilor Si-O-Si ceea ce conduce la formarea unei rețele tridimensionale asemănătoare cu cea existentă în sticla silicică. În prezența apei și a unui alcool ales în funcție de precursorul utilizat (ex. etanol pentru TEOS sau metanol pentru TMOS) are loc un proces similar polimerizării care creează punți de siloxan ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) care analog proceselor amintite conduc la formarea în fază incipientă a procesului (sol) a unor oligomeri de silice sub forma unei dispersii coloidale de particule cu o formă mai mult sau mai puțin liniară. În faza următoare se stabilesc legături între acești oligomeri conducând la formarea unor structuri tridimensionale (gel), acest proces de gelifiere fiind limitat doar de forma și dimensiunea recipientului în care se desfășoară reacția.

Reacțiile chimice implicate în procesul de gelifiere pentru un precursor generic de siliciu cu formula generală $\text{Si}(\text{OR})_4$ sunt prezentate în continuare [227]:

Hidroliza:



Condensare:



În afară de tipul de alcoxid folosit ca precursor de reacție, o serie de alți parametri influențează procesul sol-gel, după cum urmează: raportul molar H_2O /precursor Si, temperatura, catalizatori (în cazul în care sunt utilizați), pH. Deși un raport molar de 2/1 între H_2O /precursor Si este teoretic suficient pentru reacția completă, în practică se utilizează un raport de cca. 10/1 datorită observațiilor experimentale care au evidențiat atât un proces incomplet de hidroliză cât și declanșarea proceselor de condensare într-o fază timpurie a reacției, cu consecințe negative asupra structurii gelului. Pentru reacția de hidroliză, catalizatorii utilizați pot fi atât acizi cât și bazici, cei mai uzuali fiind HCl, KOH, NaOH, NH_4OH sau NH_4F .

5.3.1. Prepararea xerogelurilor de silice cu complexii $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ și $[\text{EuL}^2_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

Pentru obținerea xerogelurilor fotoluminescente a fost preferată metoda de preparare separată a soluțiilor apoase de complecși $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ și $[\text{EuL}^2_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ urmată de introducerea acestora în mediul de formare a matricii de silice. Astfel, în prima fază se prepară soluțiile apoase de clorură de lantanidă și ligand având concentrațiile corespunzătoare obținerii raportului M/L de 1/3. Soluțiile obținute se amestecă sub agitare moderată timp de cca. 90 min. la o temperatură de cca. 35°C. În același timp se prepară matricea de silice prin aducerea cantităților corespunzătoare de tetraetilortosilicat (TEOS), H_2O și $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ într-un recipient de sticlă, inițiindu-se etapa de hidroliză cu formarea oligomerilor de silice (1). În etapa următoare se introduce soluția de complex preparată anterior, la temperatura ambiantă, menținându-se agitarea moderată pentru cca. 30 min. după care se întrerupe agitarea și se îndepărtează agitatorul magnetic din soluție. Procesul de gelifiere are loc prin îndepărtarea lentă atât a apei în exces și a celei rezultate din etapa de condensare (2) cât și a etanolului introdus inițial pentru asigurarea miscibilității complete a TEOS în apă. Datorită tensiunilor capilare survenite în timpul procesului de evaporare, xerogelurile astfel preparate au o structură granular-sticloasă așa cum poate fi observat din Figura 5.3. Xerogelurile obținute prezintă o duritate mecanică asemănătoare cu a sticlei datorită densificării apărute pe parcursul evaporării fazei lichide care treptat permite apropierea grupărilor hidroxil și/sau alcoxi rămase nereacționate, urmată de reacția dintre acestea care conduce la formarea de noi grupări siloxan producând o contracție dimensională a matricii de silice[227]. Se obțin astfel xerogeluri cu un aspect transparent-sticlos având proprietăți remarcabile de fotoluminescență, asemănătoare celor constatate în cazul complecșilor neincluși în matricea de silice. În funcție de durata de evaporare a fazei lichide și de modul de operare, se pot obține și xerogeluri monolitice. Astfel, într-un experiment asemănător celui descris mai sus, a fost obținut un xerogel monolitic (Figura 5.4) prin transferul întregii mase de reacție într-un recipient paralelipipedic cu dimensiunile de 20x20x5mm. Transferul s-a efectuat după debutul fazei de gelifiere și creșterea vâscozității masei de reacție. Momentul optim de transfer depinde de temperatura ambiantă. În experimentul efectuat ($T_{\text{amb.}} \sim 20^\circ\text{C}$), acesta a survenit la cca. 24 ore după întreruperea agitării în faza de adăugare a complecșilor. Testarea emisiei fotoluminescente (Figura 5.5) preliminară investigării prin tehnici spectrofluorometrice a fost efectuată cu o lampă UV-A Philips TL4WBLB UVA având maximul de emisie situat în intervalul 370-390 nm, evidențiindu-se menținerea proprietăților de fotoluminescență remarcate în cazul complecșilor liberi, neintroduși în matricea de silice.

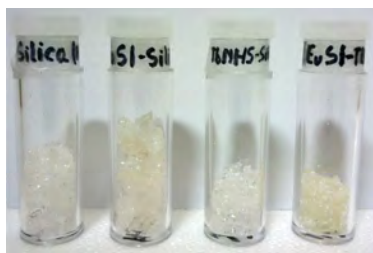


Figura 5.3. Xerogelurile obținute cu complecși $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ și $[\text{EuL}^2_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

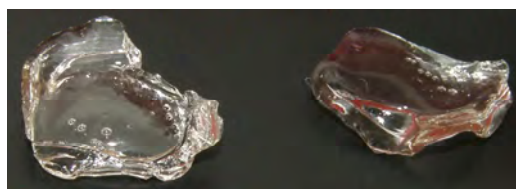


Figura 5.4. Xerogeluri monolitice preparate

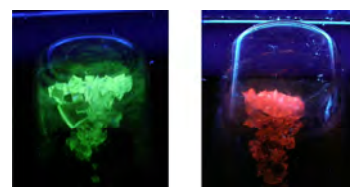


Figura 5.5. Evidențierea emisiei fotoluminescente a xerogelurilor preparate

5.3.2.1. Analiza chimică a xerogelurilor prin spectroscopie dispersivă de radiație X (EDX)

Rezultatele în procente atomice și de masă obținute în urma analizei probelor de xerogeluri prin spectroscopie dispersivă cu radiație X (EDX) sunt prezentate în Tabelul 5.1.

Tabelul 5.1. Analiza chimică efectuată prin spectrometrie EDX

Xerogeluri complecși în matrice de silice	Element											
	C [%]		N [%]		O [%]		Ln^{3+} [%]		Si [%]		Cl [%]	
	atomic	masa	atomic	masa	atomic	masa	atomic	masa	atomic	masa	atomic	masa
$\text{SiO}_2[\text{EuL}^2_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	25,77	14,90	6,28	4,05	50,91	38,09	2,06	15,12	13,85	23,66	1,13	4,18
$\text{SiO}_2[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	25,23	14,47	5,76	3,62	52,68	41,86	1,97	14,97	13,12	22,53	1,24	2,55

Datele experimentale obținute sunt în bună concordanță cu calculele teoretice. Astfel, rezultatele obținute în cazul procentelor atomice determinate experimental pentru xerogelul conținând complexul $[\text{EuL}^2_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ indică un raport între $\text{Eu}^{3+}/\text{C}/\text{N}/$ de 1/12,50/3,05, comparativ cu calculul teoretic din care rezultă un raport de 1/12/3. Procentul de 48,06% de oxigen este explicat de faptul că acesta intră atât în componența ligandului, a apei aflate în sfera de coordonare a complexului cât și în componenta matricii de silice. Din datele obținute raportul atomic Eu^{3+}/Si este 1/6,72 ceea ce implică un raport teoretic $\text{Eu}^{3+}/\text{Si}/\text{O}_{(\text{ligand, apa coord., silice})}$ de 1/6,72/22,44. În urma procesării datelor experimentale acest raport este de 1/6,72/24,71 ceea ce este în bună concordanță cu calculele teoretice, diferența de 4,67% fiind datorată cel mai probabil oxigenului conținut de apa rămasă în structura xerogelului. În cazul procesării rezultatelor obținute în procente de masă s-au constatat următoarele rezultate: $\text{Eu}^{3+}/\text{C}/\text{N}/$ de 1/0,947/0,268, comparativ cu calculul teoretic din care rezultă un raport de 1/0,985/0,276, raportul masic Eu^{3+}/Si este 1/1,565 ceea ce implică un raport teoretic $\text{Eu}^{3+}/\text{Si}/\text{O}_{(\text{ligand, apa coord., silice})}$ de 1/1,565/2,09 iar din datele experimentale rezultă un raport de 1/1,565/2,321. Și în cazul procesării rezultatelor experimentale obținute în procente de masă se constată o bună concordanță cu calculele teoretice. Micile cantități de clor decelate experimental se datorează cel mai probabil reținerii în structura xerogelului de acid clorhidric rezultat din reacția de formare a complecșilor.

Rezultatele obținute în cazul procentelor atomice determinate experimental pentru xerogelul conținând complexul $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ indică un raport între $\text{Tb}^{3+}/\text{C}/\text{N}/$ de 1/12,80/2,92, comparativ cu calculul teoretic din care rezultă un raport de 1/12/3. Din datele obținute experimental raportul atomic Tb^{3+}/Si este 1/6,659 ceea ce implică un raport teoretic $\text{Tb}^{3+}/\text{Si}/\text{O}_{(\text{ligand, apa coord., silice})}$ de 1/7,167/25,318. În urma procesării datelor experimentale acest raport este de 1/7,167/26,741 fiind în bună concordanță cu calculele teoretice, diferența de 2,8% datorându-se cel mai probabil

oxigenului conținut de apa ramasă în structura xerogelului. Datele experimentale exprimate în procente de masă înregistrate pentru același xerogel au furnizat următoarele rezultate: $Tb^{3+}/C/N/$ de 1/0,966/0,242, comparativ cu calculul teoretic din care rezultă un raport de 1/0,906/0,264, raportul masic Tb^{3+}/Si este 1/1,505 ceea ce implică un raport teoretic $Tb^{3+}/Si/O_{(ligand, \text{ apa coord., silice)}}$ de 1/1,565/2.92 iar din datele experimentale rezultă un raport de 1/1,565/2,796.

Rezultatele obținute indică menținerea structurii chimice a complexilor în matricea de silice.

5.3.2.2. Investigarea xerogelurilor prin spectroscopie FT-IR

Pentru investigarea modificărilor apărute în urma introducerii complexilor preparați în matrici de silice, înregistrarea spectrelor de absorbție IR a fost efectuată atât pentru cele două xerogeluri fotoluminescente preparate cât și pentru un xerogel preparat fără conținut de complecși. În Figura 5.6 sunt prezentate spectrele de absorbție IR înregistrate. Spectrul de absorbție IR obținut în cazul xerogelului preparat fără conținut de complecși (Figura 5.6.a) evidențiază o serie de peak-uri caracteristice (Tabel 5.2.) după cum urmează: peak-ul de intensitate maximă situat la 1079 cm^{-1} cu un umăr situat la 1170 cm^{-1} este atribuit modului de vibrație de întindere asimetrică a legăturii Si-O-Si, peak-ul situat la 949 cm^{-1} este specific vibrațiilor de întindere ale legăturilor -Si-O-, iar peak-urile situate la 797 cm^{-1} și 448 cm^{-1} se datorează vibrațiilor de întindere simetrică și de răsucire a grupării Si-O-Si, respectiv vibrațiilor de deformare ale legăturilor O-Si-O [229]. Peak-urile situate la 3449 și 1637 cm^{-1} pot fi atribuite vibrațiilor de întindere, respectiv de deformare, specifice moleculelor de apă din structura xerogelului. Peak-ul situat la 3449 cm^{-1} poate fi deasemeni asociat legăturilor de hidrogen apărute între grupările-Si – OH ...O – Si- și grupărilor -Si-OH.

Tabel. 5.2. Vibrațiile specifice unor legături chimice din structura xerogelului fără conținut de complecși

Legătura	Peak înregistrat (cm^{-1})
Si-O-Si întindere asimetrică	1079
Si-O-Si întindere simetrică	797
Si-O-Si răsucire	448
-O-H întindere	3449
H-O-H răsucire	1637

Spectrele înregistrate în cazul xerogelurilor care conțin complecșii $[TbL^1_3(H_2O)_3]$ și $[EuL^2_3(H_2O)_3]$ prezintă modificări semnificative față de xerogelul fără conținut de complex. În ambele spectre înregistrate, se regăsesc o serie de peak-uri caracteristice complexilor respectivi, deja remarcate și atribuite la studiul spectrelor IR înregistrate pentru complecșii liberi. Astfel, în cazul xerogelului care conține complexul $[TbL^1_3(H_2O)_3]$ (Figura 5.6b) peak-urile situate la $1707/1654\text{ cm}^{-1}$ se datorează vibrațiilor specifice grupării carbonil C=O. Acestea apar ușor deplasate față de valorile înregistrate în cazul complexului liber ($1718/1648\text{ cm}^{-1}$) cel mai probabil datorită interacțiunilor cu specii atomice din matricea de silice aflate în vecinătate. Peak-urile de intensitate mai mică situate între $811-656\text{ cm}^{-1}$ se datorează vibrațiilor de întindere a legăturii Tb-O. Vibrația specifică legăturii Tb-O situată la 436 cm^{-1} remarcată în cazul complexului liber este mascată de peak-ul de intensitate relativ ridicată datorat vibrației de deformare a legăturii O-Si-O specifică matricii de silice. O modificare semnificativă se remarcă în cazul peak-ului de intensitate maximă situat la 1079 cm^{-1} cu un umăr situat la 1170 cm^{-1} atribuit vibrațiilor de întindere asimetrică a legăturii Si-O-Si care în cazul xerogelului ce conține complexul $[TbL^1_3(H_2O)_3]$ apare despicate în două peak-uri distincte la valori de $1169/1075\text{ cm}^{-1}$, situație datorată interacțiunilor survenite între matricea silicică și specii atomice din componența complexului. Spectrul IR înregistrat pentru

xerogelul care conține complexul $[\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (Figura 5.6.c) evidențiază de asemenea vibrațiile de întindere asimetrică specifice grupării carbonil C=O prin existența celor două peak-uri de intensitate ridicată situate la $1779/1699\text{ cm}^{-1}$. Și în acest caz se remarcă o deplasare a acestor peak-uri caracteristice comparativ cu complexul liber ($1696/1637\text{ cm}^{-1}$) datorită interacțiunilor cu specii atomice din matricea de silice aflate în vecinătate. De remarcat este modificarea semnificativă a peak-ului de intensitate maximă situat la 1079 cm^{-1} cu un umăr situat la 1170 cm^{-1} atribuit vibrațiilor de întindere asimetrică a legăturii Si-O-Si care în cazul xerogelului ce conține complexul apare despicat și ușor deplasat, respectiv la valori de $1191/1074\text{ cm}^{-1}$. Această situație se datorează cel mai probabil interacțiunilor survenite între aceste legături specifice matricii silicice și specii atomice din componența complexului. O altă modificare survenită în urma introducerii complexului se regăsește în cazul peak-urilor la 797 cm^{-1} și 448 cm^{-1} datorate vibrațiilor de întindere simetrică a grupării Si-O-Si, respectiv vibrațiilor de deformare ale legăturilor O-Si-O, care în spectrul xerogelului conținând complexul $[\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ apar ușor deplasate la 815 și 462 cm^{-1} , fapt datorat aceluiași interacțiuni dintre matricea silicică gazda și complex. Și în acest caz vibrația specifică legăturii Eu-N, remarcată în cazul complexului liber este mascată de peak-ul de intensitate relativ ridicată datorat vibrației de deformare a legăturii O-Si-O specifică matricii de silice.

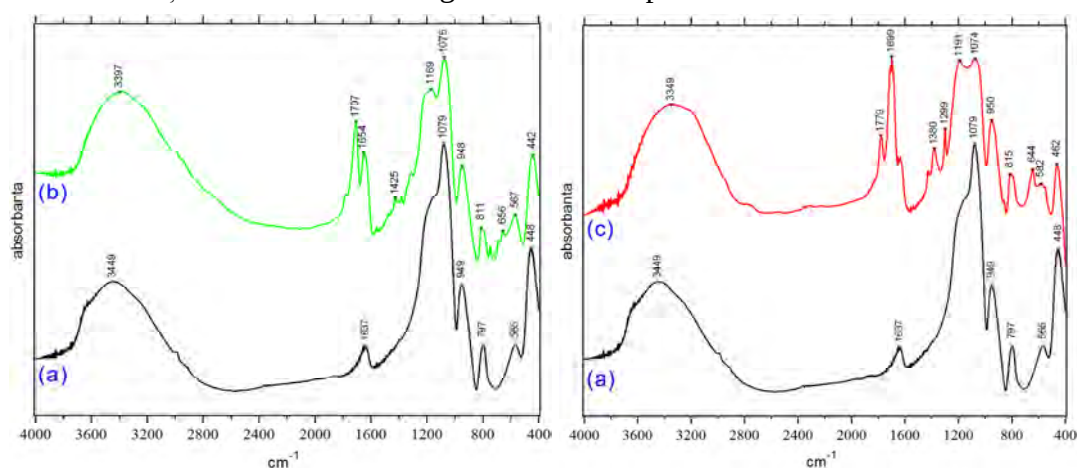


Figura 5.6. Spectrele de absorbție IR înregistrate pentru xerogelul de silice (a), xerogelul conținând $[\text{TbL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (b) și xerogelul conținând $[\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (c)

Spectrele înregistrate evidențiază atât existența complexilor în matricea de silice prin evidențierea vibrațiilor specifice acestora cât și o serie de modificări survenite în urma interacțiunilor dintre grupările chimice din matricea gazdă și cele specifice complexilor.

5.3.2.3. Investigarea xerogelurilor prin difracție de raze X (XRD)

Studiul difractogramelor de radiație X a avut drept scop evidențierea modificărilor apărute în urma introducerii în matricea de silice a complexilor $[\text{TbL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ și $[\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. În acest scop au fost investigate atât cele două xerogeluri fotoluminescente preparate cu respectivii complecși cât și xerogelul preparat fără conținut de complecși. În Figura 5.7 sunt prezentate difractogramele obținute. Difractogramele înregistrate indică o structură amorfă tipică structurilor de silice. Rezultate cu un grad de similitudine ridicat au fost obținute și în alte studii referitoare la structura amorfă specifică xerogelurilor de silice [229,231]. În cazul difractogramelor înregistrate

pentru xerogelurile având inclus în structură complexii $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ sau $[\text{EuL}^2_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ nu se constată modificări deosebite față de xerogelul fără complexi, indicând același grad de amorficitate ridicat. Peak-ul difuz situat la $24,48^\circ 2\theta$ în cazul matricii de silice apare ușor deplasat la $22,64^\circ 2\theta$ pentru xerogelul conținând complexul $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ și la $22,5^\circ 2\theta$ pentru xerogelul conținând complexul $[\text{EuL}^2_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. Totuși în cazul ambelor xerogeluri cu conținut de complex sunt vizibile peak-uri de intensitate moderată datorate cel mai probabil fazei organice conținute în structurile celor două xerogeluri. Aceste peak-uri de intensitate moderată sugerează o structură bifazică a xerogelurilor cu conținut de complexi ceea ce ar indica prezența complexilor într-o formă parțial cristalină.

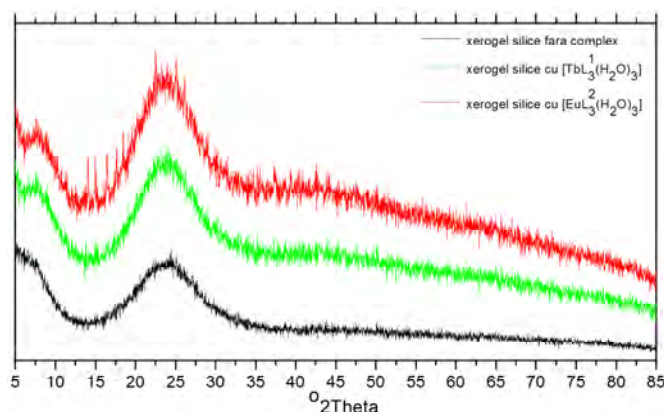


Figura 5.7. Difractogramele obținute pentru xerogelurile preparate

5.3.2.4. Investigarea xerogelurilor prin microscopie electronică de baleiaj (SEM)

Investigarea prin tehnici SEM a xerogelurilor preparate a urmărit atât evidențierea structurii acestora cât și modificările apărute în urma introducerii complexilor în matricea de silice. În Figurile 5.8 și 5.9 sunt prezentate microfotografiile obținute în cazul xerogelurilor preparate.

În cazul xerogelului conținând complexul $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ imaginea obținută la rezoluții mai joase ($\times 1500$) indică o structură amorfă compactă. Creșterea ordinului de mărire la 10000 indică aceeași structură amorfă dar cu un aspect granular, complexul fotoluminescent fiind cel mai probabil inclus în granulele de silice. Imaginile obținute în cazul xerogelului conținând complexul $[\text{EuL}^2_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ indică de asemenea o structură amorfă dar mai puțin compactă decât în cazul xerogelului cu $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. Detalii interesante sunt furnizate de imaginea obținută la o marire de $\times 10000$ care sugerează o organizare în clustere cu un aspect cristalin a complexului $[\text{EuL}^2_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ atașate de o suprafață amorfă constituită din matricea de silice.

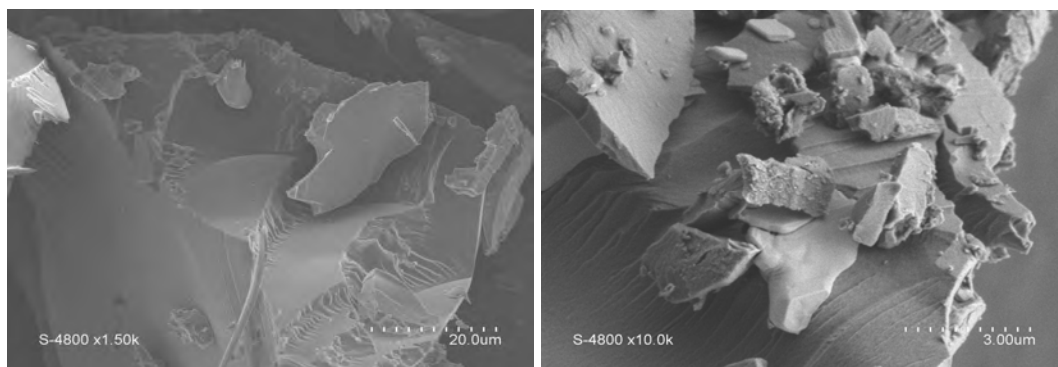


Figura 5.8. Imagini SEM obținute pentru xerogelul conținând complexul $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

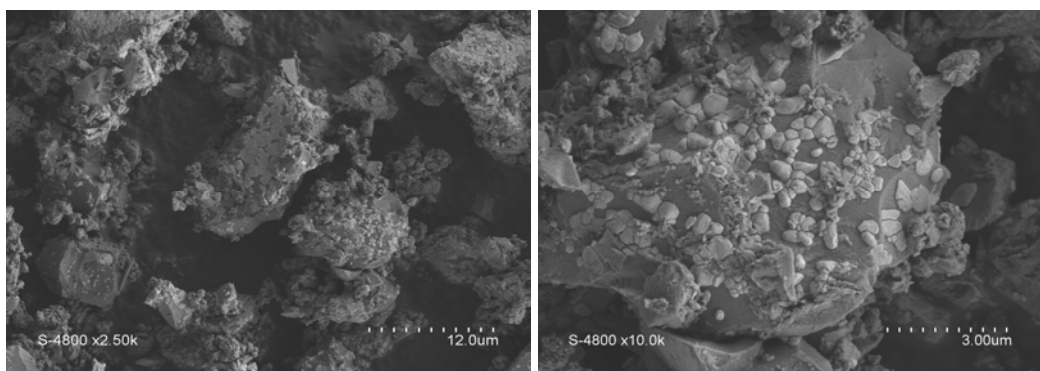


Figura 5.9. Imagini SEM obținute pentru xerogelul conținând complexul $[\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

5.3.2.5. Investigarea xerogelurilor prin spectroscopie de fluorescență

Proprietățile de fotoluminescență ale xerogelurilor, remarcate vizual cu ajutorul unei lampi de laborator cu emisie în UV după etapa de preparare a acestora a condus la necesitatea investigării prin tehnici specifice atât pentru obținerea peak-urilor specifice de emisie și excitație cât și pentru compararea acestora cu rezultatele obținute la investigarea complexilor liberi. În Figura 5.10 sunt prezentate spectrele de excitație/emisie fluorescentă obținute pentru cele două xerogeluri conținând complexul $[\text{TbL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, respectiv complexul $[\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

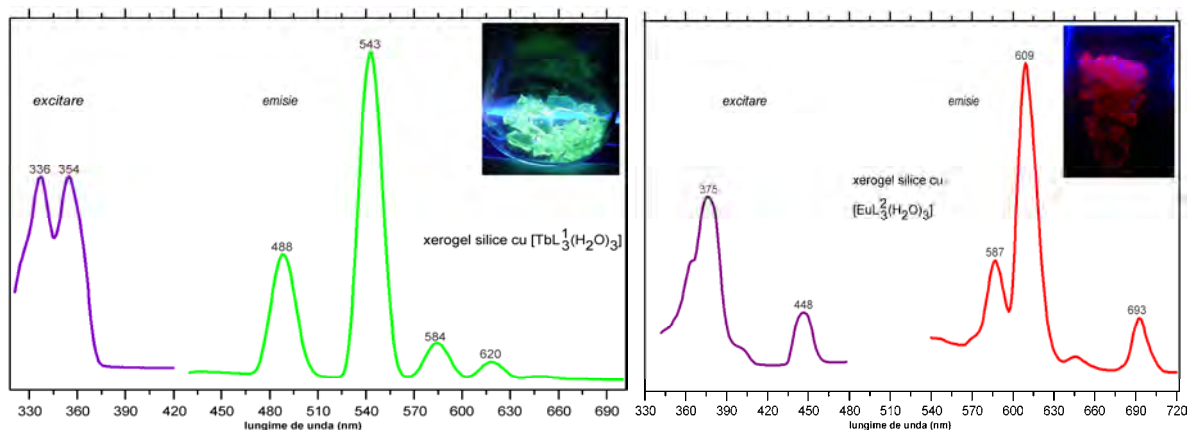


Figura 5.10. Spectrele de excitație și emisie obținute pentru xerogelurile preparate

Din spectrele obținute se observă cu claritate menținerea caracteristicilor de fotoluminescență în cazul ambilor complexi introduși în matricea de silice. Spectrele obținute sunt identice cu cele înregistrate în cazul complexilor liberi, ceea ce atestă lipsa influenței matricii de silice asupra caracteristicilor de fotoluminescență. În cazul xerogelului care conține complexul $[\text{TbL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ cele 4 peak-uri semnificative situate în jurul valorilor de 488, 543, 584 și 620 nm sunt datorate tranzițiilor $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ respectiv $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$, aflându-se în același raport al intensităților ca și în cazul complexului liber. Peak-urile de excitație se regăsesc exact la aceleași valori constatate și în cazul complexului liber la 336 respectiv 354 nm. Și în cazul xerogelului care conține complexul $[\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, spectrele obținute sunt practic identice cu cele înregistrate în cazul complexului liber. Astfel, în spectrul de emisie se regăsec aceleași trei peak-uri de emisie semnificative situate la 586, 609, 693 nm datorate tranzițiilor $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ respectiv $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$. Spectrul de excitație înregistrat în cazul acestui xerogel este practic identic cu cel obținut în cazul complexului liber, cu peak-urile plasate la 375, respectiv 448 nm.

5.4. Aerogel fotoluminescent obținut prin introducerea complexului $[TbL^1_3(H_2O)_3]$ în matrice de silice

Prepararea unor aerogeluri având incluși în structură compuși fotoluminescenți deschide o serie de perspective interesante pentru aplicații din domenii variate. Sisteme sau dispozitive electronice diverse pot beneficia de avantajele oferite de utilizarea aerogelurilor datorită proprietăților specifice ale acestora precum: masă specifică pe unitatea de volum extrem de scăzută, stabilitate termică excepțională, posibilitatea introducerii în structura aerogelului a unor compuși suplimentari precum compuși cu rol de transport electroni și goluri, diferiți dopanți care să permită creșterea randamentelor de emisie foto sau electroluminescentă, posibilitatea obținerii aerogelurilor optic active în diverse forme și dimensiuni etc.

În termeni generali, aerogelurile sunt materiale cu un grad de porozitate ridicat și densitate foarte redusă a căror microstructură constă în zone poroase cu dimensiuni de ordinul nanometrilor conectate prin structuri solide specifice materialului de bază. Ca urmare a acestei configurații particulare, aerogelurile prezintă o serie de caracteristici unice precum: conductivitate termică extrem de redusă, indici de refracție foarte mici, constantă dielectrică și viteză de propagare a sunetului cele mai mici cunoscute pentru un material solid [232]. Obținerea unor aerogeluri optic active sau cu proprietăți de fotoluminescență este de asemenea un domeniu care devine din ce în ce mai interesant pentru o serie de aplicații. O serie de abordări recente au permis obținerea unor aerogeluri fluorescente prin introducerea unor nanocristale de ZnO în timpul reacției sol-gel de preparare a matricii silicice [245] sau prin reacția catalizată de acidul fluorhidric dintre pigmenți de benzazole funcționalizate cu grupări silil și poli-etoxisiloxan în mediu de 2-propanol [227]. Au fost de asemenea preparate aerogeluri având introduse în matricea de silice nanocristale cuantice fluorescente core-shell CdSe-ZnS obținându-se astfel aerogeluri fluorescente [246] cu aplicații promițătoare în optoelectronică.

În acest context, cercetările efectuate pe parcursul elaborării acestei lucrări au vizat obținerea unui aerogel de silice având inclus în structură complexul $[TbL^1_3(H_2O)_3]$. A fost urmărită atât menținerea proprietăților de fotoluminescență specifice complexului cât și dispersia omogenă a acestuia în structura aerogelului și obținerea unui material cu caracteristici dimensionale controlabile. Prepararea aerogelurilor de silice poate fi abordată prin folosirea unor precursori specifici, într-o reacție sol-gel catalizată acid sau bazic, urmată de o serie de etape consecutive precum maturarea gelului format, schimbul de solvenți și extragerea în regim supercritic a solventului [228,247]. Cei mai utilizați precursori sunt tetraetilortosilicatul (TEOS) și tetrametilortosilicatul (TMOS) [227] care permit atât simplificarea procedurilor de preparare cât și obținerea unor aerogeluri superioare calitativ. Reacțiile de hidroliză și condensare care au loc pe parcursul procesului de gelifiere au fost prezentate în Cap.5.3. După cum a fost menționat anterior, procesul de gelifiere decurge catalizat acid sau bazic. Alegerea tipului de catalizator depinde de caracteristicile dorite. Astfel, prin utilizarea catalizatorilor acizi (HF, HCl sau acizi carboxilici) sunt favorizate procesele de hidroliză obținându-se aerogeluri cu o textură asemănătoare gelurilor polimerice. Utilizarea catalizatorilor bazici (NH_3 , NaF, NH_4F) favorizează reacțiile de condensare generând aerogeluri cu o structură mai densă [248].

5.4.1. Prepararea aerogelului de silice având inclus în structură complexul $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

Calea urmată la prepararea aerogelului este asemănătoare cu cea folosită la obținerea xerogelurilor fotoluminescente prezentate anterior. Similitudinile constau în tipul de reacție folosit și prepararea complexului în vederea introducerii în matricea de silice. Astfel, obținerea matricii de silice se desfășoară printr-o reacție sol-gel folosindu-se tetraetilortosilicat (TEOS) ca precursor. Astfel, în prima fază se prepară soluțiile apoase de clorură de terbiu și N-hidroxisuccinimidă având concentrațiile corespunzătoare obținerii raportului M/L de 1/3. Soluțiile obținute se amestecă sub agitare moderată timp de cca. 90 min. la o temperatură de cca. 35°C. Concomitent, se prepară matricea de silice prin aducerea cantităților corespunzătoare de tetraetilortosilicat (TEOS), H_2O și $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ într-un recipient de sticlă, inițiindu-se etapa de hidroliză cu formarea oligomerilor de silice. În etapa următoare se introduce soluția de complex preparată anterior, la temperatura ambiantă, menținându-se agitare moderată pentru cca. 60 min. după care se întrerupe agitare și se îndepărtează agitatorul magnetic din soluție. Spre deosebire de metoda prezentată la prepararea xerogelurilor fotoluminescente începând cu această etapă, procedurile de preparare se modifică. Astfel, amestecul rezultat, conținând precursorii de formare a matricii silicice și complexul $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, este transferat într-un recipient a cărui formă și dimensiuni vor stabili forma și caracteristicile dimensionale finale ale aerogelului. Urmează introducerea în masa de reacție a catalizatorului bazic dizolvat în prealabil în apă care inițiază gelifierea rapidă. În amestecul de TEOS, apă, complex și alcool etilic se introduce un catalizator bazic, NH_4F , care inițiază gelifierea rapidă a masei de reacție. Etapa de maturare a gelului a constat în menținerea recipientului la temperatura camerei, într-un loc lipsit de vibrații, timp de cca. 24 de ore. În etapa de maturare nu a fost urmată abordarea clasică descrisă în literatură, de adăugare a unor noi cantități de TEOS sau apă pentru a se evita redizolvarea unor cantități de complex în apă și în consecință micșorarea concentrației acestuia în aerogelul final. Etapa următoare presupune schimbul de solvenți și anume înlocuirea apei din structura gelului care se realizează prin scufundarea și menținerea pentru o perioadă de cca. 24 ore în alcool etilic absolut a recipientului de preparare. Este de remarcat faptul că și în această etapă continuă procesul de maturare a gelului. Această operație se repetă de trei ori, după care alcogelul rezultat este extras din recipientul de preparare și supus operațiunii de uscare supercritică. Alcogelul astfel obținut se extrage cu atenție din recipientul de reacție după care se supune unui proces de uscare în regim supercritic prin înlocuirea alcoolului etilic cu CO_2 lichid urmată de evaporarea supercritică. Metoda descrisă a permis obținerea unui aerogel fotoluminescent având o geometrie bine definită și o rezistență mecanică satisfăcătoare. Testarea vizuală a proprietăților de fotoluminescență s-a efectuat cu ajutorul unei lămpi UV-A de laborator Philips TL4WBLB UVA având maximul de emisie situat în intervalul 370-390 nm. În Figura 5.12 este prezentat aerogelul conținând complexul $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ în condiții de iluminare normale și respectiv excitat în UV.

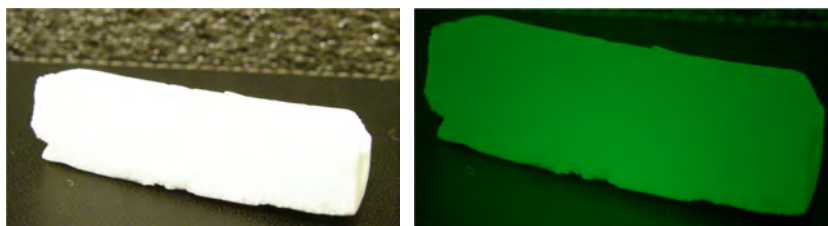


Figura 5.12. Aerogelul fotoluminescent conținând complexul $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

5.4.2.1. Analiza chimică prin spectroscopie dispersivă de radiație X (EDX)

Valorile înregistrate exprimate în procente atomice și de masă obținute în urma analizei aerogelului prin spectroscopie dispersivă cu radiație X (EDX) sunt prezentate în Tabelul 5.3.

Tabelul 5.3. Analiza chimică efectuată prin spectrometrie EDX

Aerogel foto luminescent	Element													
	C [%]		N [%]		O [%]		Tb ³⁺ [%]		Si [%]		Cl [%]		F [%]	
	atomic	masa	atomic	masa	atomic	masa	atomic	masa	atomic	masa	atomic	masa	atomic	masa
	23,84	13,11	6,17	4,04	51,31	40,52	1,76	14,76	14,02	23,29	1,52	2,84	1,38	1,44

Rezultatele obținute sunt asemănătoare celor constatate în cazul xerogelului fotoluminescent preparat cu același complex. Gradul de similitudine ridicat este ca urmare a utilizării unor proceduri de preparare aproape identice în etapele care preced procedurile de maturare, înlocuire solvent și uscare supercritică. Astfel, rezultatele obținute în cazul procentelor atomice determinate experimental indică un raport între Tb³⁺/C/N/ de 1/13,55/3,50, comparativ cu calculul teoretic din care rezultă un raport de 1/12/3. Din datele obținute experimental raportul atomic Tb³⁺/Si este 1/7,96 valoare asemănătoare celei obținute în cazul xerogelului preparat cu același complex. Datele experimentale exprimate în procente de masă au furnizat următoarele rezultate: Tb³⁺/C/N/ de 1/0,888/0,274, comparativ cu calculul teoretic din care rezultă un raport de 1/0,906/0,264, raportul masic Tb³⁺/Si fiind de 1/1,578. Procentele mai mari înregistrate în cazul azotului se datorează cel mai probabil catalizatorului utilizat în faza de gelifiere fapt susținut și de prezența fluorului detectat la analiză. Micile cantități de clor depistate se datorează reținerii în masa de formare a aerogelului a acidului clorhidric dizolvat în mediul apos din etapa de preparare a complexului.

5.4.2.2. Investigarea prin spectroscopie FT-IR a aerogelului preparat

Pentru investigarea modificărilor apărute în urma introducerii complexului [TbL¹₃(H₂O)₃] în structura aerogelului, înregistrarea spectrelor de absorbție IR a fost efectuată atât pentru aerogelul fotoluminescent cât și pentru cel preparat fără conținut de complex. În Figura 5.13 sunt prezentate spectrele de absorbție IR înregistrate. Spectrul de absorbție IR obținut pentru aerogelul preparat fără conținut de complecși (Figura 5.13.a) este foarte asemănător celui înregistrat în cazul xerogelului fără conținut de complex evidențiindu-se aceleași peak-uri caracteristice după cum urmează: peak-ul de intensitate maximă situat la 1095 cm⁻¹ este atribuit modului de vibrație de întindere asimetrică a legăturii Si-O-Si, peak-ul situat la 962 cm⁻¹ este specific vibrațiilor de întindere ale legăturilor –Si-O-, iar peak-urile situate la 800 cm⁻¹ și 469 cm⁻¹ se datorează vibrațiilor de întindere simetrică a grupării Si-O-Si, respectiv vibrațiilor de deformare ale legăturilor O-Si-O [229]. Diferențele minore de situare în spectru a acestor vibrații caracteristice comparativ cu situația întâlnită în cazul xerogelului de silice (Figura 5.6.b) se datorează cel mai probabil diferenței de aranjare spațială a structurilor de silice în cele două cazuri. Peak-urile situate la 3449 și 1637 cm⁻¹ pot fi atribuite vibrațiilor de întindere, respectiv de deformare, specifice moleculelor de apă din structura complexului sau aerogelului. Peak-ul situat la 3449 cm⁻¹ poate fi deasemeni asociat legăturilor de hidrogen apărute între grupările-Si – OH ...O – Si- și grupărilor –Si-OH.

Spectrul înregistrat în cazul aerogelului care conține complexul [TbL¹₃(H₂O)₃] prezintă modificări semnificative față de aerogelul fără conținut de complex remarcându-se grupul de peak-

uri situate la $1637/1560\text{ cm}^{-1}$ datorate vibrațiilor specifice grupării carbonil $\text{C}=\text{O}$. Este de remarcant diferența notabilă dintre aceste peak-uri caracteristice, între aerogelul și xerogelul conținând același complex. În Tabelul 5.4 sunt prezentate comparativ peak-urile înregistrate pentru o serie de grupări caracteristice xerogelului și aerogelului fără conținut de complecși și cele având incluse complexul $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

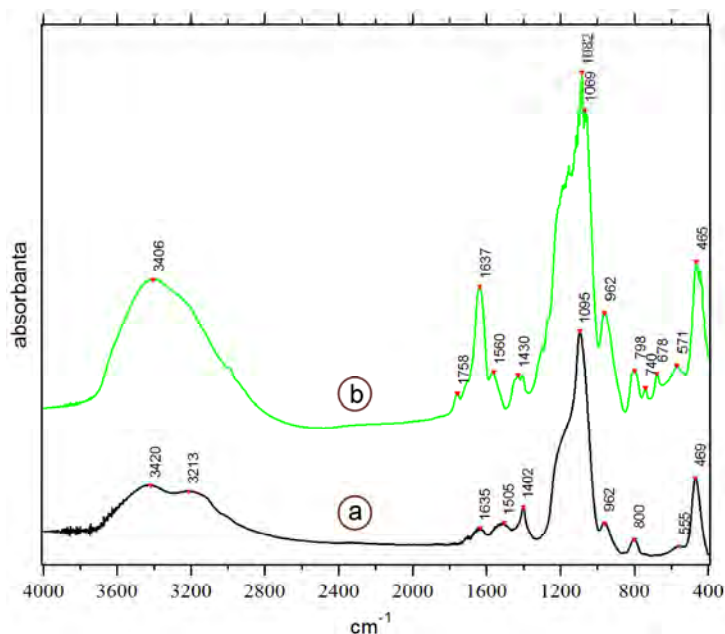


Figura 5.13. Spectrele de absorbție IR înregistrate pentru aerogelul fără complex(a) și aerogelul conținând $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (b)

În cazul aerogelului, aceste peak-uri sunt deplasate către zona inferioară a spectrului. Valorile înregistrate pentru peak-urile caracteristice grupării carbonil sunt apropiate ca valori de cele înregistrate în cazul complexului liber ($1719/1648\text{ cm}^{-1}$) ceea ce ar indica o perturbare mai mică a acestor grupări de către grupările specifice matricii de silice aflate în vecinătate, fapt datorat cel mai probabil structurii nanoporoase a aerogelului.

Tabel 5.4. Vibrațiile specifice unor legături sau grupări chimice din structura xerogelurilor și aerogelurilor preparate

Legătura	Peak înregistrat (cm^{-1})			
	xerogel silice fără complex	aerogel silice fără complex	xerogel silice cu $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	aerogel silice cu $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$
Si–O–Si întindere asimetrică	1079	1095	1075	1082
Si–O–Si întindere simetrică	797	800	811	798
Si–O–Si răsucire	448	469	442	465
O–H întindere	3449	3420	3397	3406
C=O întindere	-	-	1707/1654	1637

Un alt aspect interesant care se remarcă din compararea spectrului înregistrat în cazul aerogelului cu cel obținut pentru xerogelul echivalent, este raportul dintre intensitățile peak-urilor specifice grupării carbonil și cele specifice legăturii Si-O-Si. Astfel, în cazul aerogelului acest raport este de cca. $1/3$ în timp ce în cazul xerogelului este de cca. $1/1,6$. Acest fapt se datorează cel mai probabil, volumului mult mai mare al aerogelului, comparativ cu cel al xerogelului în care este distribuită aproximativ aceeași cantitate de complex. Acestea apar ușor deplasate față de valorile înregistrate în cazul complexului liber ($1718/1648\text{ cm}^{-1}$), cel mai probabil datorită interacțiunilor cu

specii atomice din matricea de silice aflate în vecinătate. Peak-urile de intensitate mai mică situate la 798 și 678 cm^{-1} se datorează vibrațiilor de întindere ale legăturii Tb-O. Vibrația specifică legăturii Tb-O situată la 436 cm^{-1} , remarcată în cazul complexului liber, este mascată de peak-ul de intensitate relativ ridicată situat la 465 cm^{-1} datorat vibrației de deformare a legăturii O-Si-O specifică matricii de silice. Peak-urile situate la 3449 și 1637 cm^{-1} pot fi atribuite vibrațiilor de întindere, respectiv de deformare, specifice moleculelor de apă din structura complexului. Peak-ul situat la 3449 cm^{-1} poate fi deasemeni asociat legăturilor de hidrogen apărute între grupările-Si-OH...O-Si- și grupările-Si-OH.

5.4.2.3. Investigarea prin difracție de raze X (XRD) a aerogelului preparat

Înregistrarea difractogramelor pentru ambele probe prelevate din aerogelul fotoluminescent și cel fără conținut de complex a urmărit evidențierea eventualelor diferențe dintre aceștia. În Figura 5.14 sunt prezentate difractogramele obținute atât pentru aerogelul fotoluminescent cât și pentru aerogelul fără conținut de complex. Difractogramele înregistrate indică o structură amorfă tipică structurilor de silice, fiind practic identice cu cele obținute în cazul xerogelurilor preparate, rezultate asemănătoare fiind raportate și în alte studii [254]. Diferențele constatate între cele două difractograme înregistrate sunt minime, fapt explicat atât de cantitatea mică de complex raportată la volumul aerogelului cât și prin prezența acestuia într-o formă parțial cristalizată datorită interacțiunilor survenite în faza de structurare a gelului care împiedică dezvoltarea unei cristalinități ridicate a acestuia. Introducerea complexului în matricea de silice și imobilizarea acestuia în structura nanoporoasă formată, nu favorizează creșterea centrilor de cristalizare. Menținerea proprietăților de fotoluminescență datorate complexului introdus în structura aerogelului indică prezența acestuia într-o formă parțial cristalizată sau de cristalite cu dimensiuni extrem de reduse, suficientă totuși pentru îndeplinirea condițiilor de transfer energetic către cationul central de Tb^{3+} .

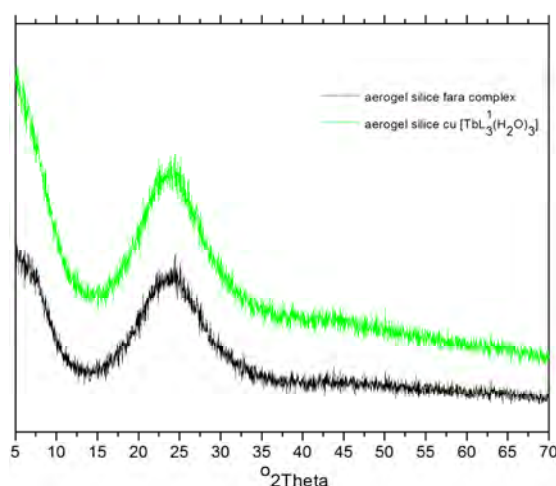


Figura 5.14. Difractogramele obținute pentru aerogelul fotoluminescent și pentru aerogelul fără conținut de complex

5.4.2.4. Analiza termogravimetrică a aerogelului fotoluminescent

În Figura 5.15 este prezentată derivatograma obținută pentru aerogelul fotoluminescent cu conținut de complex $[\text{TbL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. După cum se observă, evoluția aerogelului la creșterea temperaturii este semnificativ diferită comparativ cu cea înregistrată în cazul complexului liber.

Pierderea totală de masă, înregistrată în același interval de temperatură (40-100°C) folosit și la investigarea complexilor, este de cca. 6,5%.

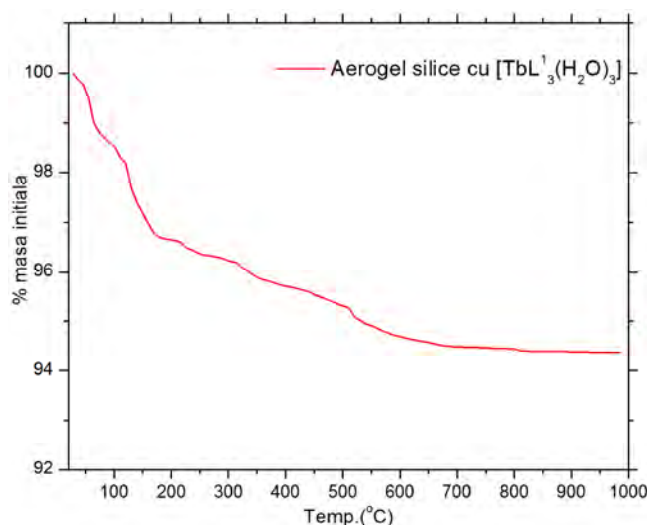


Figura 5.15. Derivatograma obținută pentru aerogelul cu conținut de complex $[TbL^1_3(H_2O)_3]$

Într-o primă etapă are loc o pierdere semnificativă de masă (cca. 3,5%) în intervalul 50-170°C, datorită eliminării apei reziduale reținută în structura aerogelului. Pierderea de masă din intervalul 200-700°C poate fi atribuită policondensării progresive și deshidratării structurii aerogelului. Rezultate comparabile sunt raportate în literatură [258]. Pierderea de masă înregistrată, ușor mai mare față de datele de literatură pot fi atribuite descompunerii unei mici cantități din complexul $[TbL^1_3(H_2O)_3]$, în special cel localizat în apropierea suprafeței aerogelului. Pierderea de masă înregistrată este mult mai mică decât cantitatea de complex introdusă la prepararea aerogelului, ceea ce indică creșterea semnificativă a rezistenței la atacul termic.

5.4.2.5. Investigarea porozității aerogelului fotoluminescent preparat prin fizisorbția azotului

În Figura 5.16 este prezentată izoterma de adsorbție-desorbție specifică aerogelului cu conținut de complex $[TbL^1_3(H_2O)_3]$. Rezultatele obținute în urma interpretării datelor sunt prezentate în Tabelul 5.5. Bucla de histeresis remarcată la presiuni relative medii și ridicate indică o structură mezoporoasă, specifică aerogelurilor de silice.

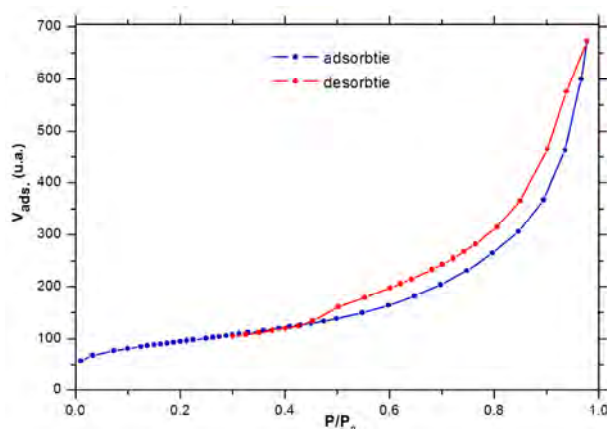


Figura 5.16. Izotermele de adsorbție-desorbție obținute pentru aerogelul cu conținut de $[TbL^1_3(H_2O)_3]$

Aerogelurile prezintă în structură toate cele trei tipuri de pori dar în general numărul microporilor este semnificativ mai mic decât celelalte două tipuri. Distribuția procentuală a tipurilor

de pori dintr-un aerogel depinde esențial de rețeta de preparare, în special de natura solventului utilizat și de pH-ul soluției în etapa de maturare a gelului. Astfel, un pH bazic în etapa de maturare a gelului conduce la o structură predominant mezoporoasă datorită proceselor de disoluție-reprecipitare, a mecanismelor de maturare Ostwald, care sunt favorizate[260].

Tabel 5.5. Rezultatele obținute la analiza BET pentru aerogelul fotoluminescent preparat

Suprafața specifică BET (m ² /g)	Suprafața specifică cumulativă a porilor (m ² /g)		Diametrul mediu al porilor (nm)		Volumul cumulativ al porilor (cm ³ /g)	
	<i>Adsorbție</i>	<i>Desorbție</i>	<i>Adsorbție</i>	<i>Desorbție</i>	<i>Adsorbție</i>	<i>Desorbție</i>
341,977	353,315	431,857	115,765	97,692	1,0225	1,0547

În cazul aerogelului fotoluminescent preparat diametrul mediu al porilor este de cca. 100 nm ceea ce indică o structură preponderent mezo-macroporoasă, favorizată cel mai probabil de mediul bazic datorat catalizatorului utilizat în etapa de gelifiere.

5.4.2.6. Investigarea prin microscopie electronică (SEM) a aerogelului fotoluminescent

Investigarea prin tehnici SEM a aerogelului preparat a urmărit atât evidențierea structurii acestuia cât și coroborarea cu informațiile obținute prin tehnicile de analiză XRD și BET. Principiul metodei și echipamentul de investigare au fost descrise în Cap. 3.6. În Figura 5.17 sunt prezentate microfotografiile obținute la două rezoluții diferite. Ambele imagini obținute indică o structură amorfă cu un grad de porozitate ridicat. Din imaginea obținută la o mărire de 50000x se observă cu ușurință faza solidă compusă din clustere cu dimensiuni medii de 120-150 nm slab conectate în rețeaua scheletală a aerogelului. Structura este tipică pentru un aerogel de silice [227] preparat printr-o metodă sol-gel și supus unui procedeu de uscare supercritică, asemănător cu modul de preparare al aerogelului fotoluminescent investigat.

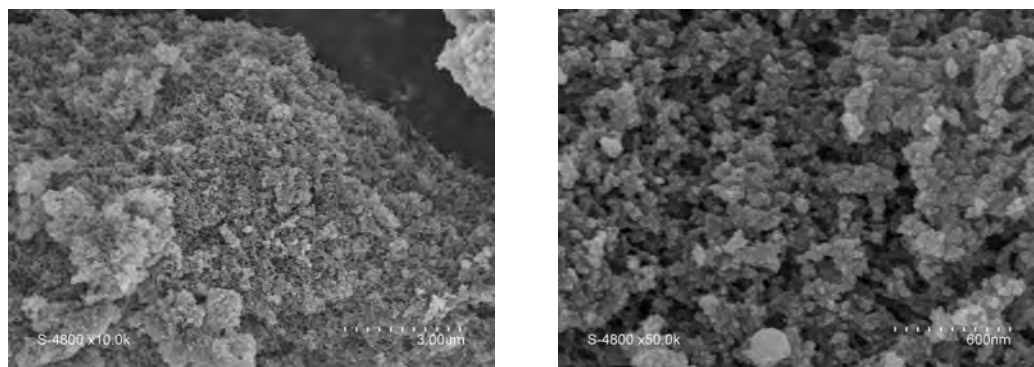


Figura 5.17. Microfotografiile SEM obținute la mărimi de 10000 respectiv 50000x pentru aerogelul fotoluminescent preparat

Structura mezoporoasă rezultată la analiza BET care indică dimensiuni medii ale porilor de 100-120 nm este susținută de imaginile SEM obținute. După cum se observă, distribuția mezoporilor în structură nu este foarte omogenă, existând zone cu un grad de agregare mai ridicat, fapt evidențiat și de microfotografia realizată la un ordin de mărire mai mic. Această configurație sugerează prezența complexului $[TbL^1_3(H_2O)_3]$ mai degrabă atașat de faza solidă din structura aerogelului decât o localizare în mezopori, fapt datorat cel mai probabil interacțiunilor survenite între grupările chimice ale complexului cu cele specifice matricii de silice.

5.4.2.7. Investigarea prin spectroscopie de fluorescență a aerogelului fotoluminescent

Fotoluminescența datorată complexului $[TbL^1_3(H_2O)_3]$ remarcată vizual după preparare prin expunerea la o sursă UV-A de laborator a fost investigată în condiții asemănătoare celor folosite în cazul complexilor liberi și a xerogelurilor fotoluminescente prezentate anterior. Spectrele de excitație și emisie obținute sunt identice cu cele înregistrate în cazul xerogelului conținând același complex. Cele 4 peak-uri de emisie înregistrate, situate la 488, 543, 584 și 620 nm sunt datorate acelorași tranziții $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ specifice cationului trivalent Tb^{3+} , iar peak-urile de excitație localizate la 336 și 354 nm se regăsesc exact la aceleași valori constatate atât în cazul complexului liber cât și pentru xerogelul conținând complexul $[TbL^1_3(H_2O)_3]$. Singura diferență, care de altfel a fost constatată și vizual, se remarcă la nivelul intensității de emisie fotoluminescentă care în cazul aerogelului preparat este diminuată comparativ cu xerogelul având același complex introdus în structură. Acest fapt se datorează, cel mai probabil, penetrării mai puțin eficiente a radiației de excitație în volumul aerogelului, care prezintă un grad de transparență destul de scăzut. În aceste condiții emisia fotoluminescentă este limitată preponderent la zonele aflate în apropierea suprafeței aerogelului.

5.5. Compozite polimerice fotoluminescente obținute cu complexii studiați

Obținerea unor compozite polimerice cu complexii studiați oferă o modalitate facilă atât de menținere a integrității structurale responsabile de proprietățile de fotoluminescență cât și compatibilizarea cu aplicațiile vizate. Introducerea în matrici polimerice a unor compuși optic activi și obținerea unor noi materiale cu proprietăți remarcabile, constituie o direcție extensivă de cercetare datorită potențialului aplicativ ridicat. Astfel, o serie de studii au vizat introducerea în diverse matrici polimerice a unor compuși chimici cu proprietăți remarcabile de fotoluminescență precum nanocristale fluorescente (Quantum Dots) de tipul CdX , ZnX , MnX ($X=S$, Se) sau variantele core-shell ale acestora, a unor complexi fotoluminescenți sau compuși chimici fosforescenți. În majoritatea cazurilor, polimerii utilizați pentru obținerea compozitelor trebuie să prezinte un grad de transparență ridicat, pentru excitarea eficientă a compusului fotoluminescent introdus în matrice. În acest fel au fost obținute compozite fluorescente prin introducerea de nanocristale fluorescente în matrici polimerice de poli-metilmecacrilat [261,262] polistiren[263,264], poli-etilentereftalat[265], poli-vinilcarbazol[266]. Compozite cu proprietăți de fosforescență persistentă au fost obținute prin introducerea unor compuși anorganici precum $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ în matrici polimerice de polistiren [267].

Introducerea unor complexi fotoluminescenți în matrici polimerice oferă un potențial de aplicabilitate ridicat în diverse aplicații în optoelectronică, precum medii de conversie fonică sau obținerea unor straturi subțiri foto sau electroluminescente[270,271].

În acest context, studiile efectuate în această lucrare au vizat includerea complexilor $[TbL^1_3(H_2O)_3]$ și $[EuL^2_3(H_2O)_3]$ în matrici polimerice transparente care să mențină proprietățile de fotoluminescență ale complexilor, prin decuplarea structurii acestora de mediul ambiant sau cel specific aplicațiilor vizate. La alegerea matricii polimerice, pe lângă asigurarea unui grad de transparență ridicat la lungimile de undă de excitație specifice complexilor studiați, au fost luate în

calculul atât asigurarea compatibilității cu mediul de preparare a complexilor cât și posibilitatea obținerii unor filme subțiri prin procedee de tip spin-coating. Un alt criteriu foarte important în perspectiva continuării viitoare a studiilor legate de aceste noi compozite preparate, a fost alegerea unui polimer electroconductiv care după introducerea complexului și depunerea în film subțire a compozitului, să poate fi ulterior testat într-o celulă de electroluminescență mono sau multistrat[16].

Pentru obținerea compozitelor a fost selectat un polimer hidrofilic și electroconductiv și anume poli-(4-stirensulfonic acid) (PSSA) [272] care prezintă avantajul depunerii ușoare în filme subțiri. Formula chimică a polimerului ales este prezentată în figura alăturată. Polimerul prezintă o solubilitate ridicată în apă ceea ce îl face compatibil cu mediul de preparare a complexilor $[TbL^1_3(H_2O)_3]$ și $[EuL^2_3(H_2O)_3]$ și un grad de transparență ridicat „ceea ce permite transferul eficient al radiației de excitație către complexul fotoluminescent. Utilizarea acestui polimer a permis obținerea compozitelor fotoluminescente atât în masă cât și în filme subțiri.

5.5.1. Prepararea compozitelor fotoluminescente PSSA- $[TbL^1_3(H_2O)_3]$ și PSSA- $[EuL^2_3(H_2O)_3]$

Pentru prepararea compozitelor a fost utilizată o soluție apoasă cu o concentrație de 18% de poli-(4-stirensulfonic acid) (PSSA) cu masa moleculară $M=75000$ procurat în această formă de la Sigma-Aldrich. În prima etapă se prepară complexii fotoluminescenți $[TbL^1_3(H_2O)_3]$ și $[EuL^2_3(H_2O)_3]$ urmând procedura descrisă anterior. Soluția apoasă de complex obținută în fiecare caz se amestecă cu o cantitate corespunzătoare de soluție apoasă de PSSA. Pentru obținerea masei solide de compozit amestecurile rezultate se supun unei operații de evaporare a apei. Pentru obținerea straturilor subțiri depuse pe suport de sticlă soluțiile rezultate se folosesc direct la procesarea prin spin-coating. În Figura 5.19 sunt prezentate compozitele fotoluminescente preparate, excitate în UV.



Figura 5.19. Compozitele fotoluminescente preparate excitate în UV

Pentru obținerea filmelor subțiri de compozite s-a optat pentru tehnica spin-coating. Soluția preparată este utilizată direct la obținerea unor filme subțiri depuse pe suport de sticlă. Obținerea de filme subțiri ale compozitelor preparate nu este limitată doar la substraturi din sticlă, acestea putând fi depuse pe suportați diversi precum sticlă sau PET (poli-etilenterftalat) acoperite cu straturi electroconductive de ITO (indium tin oxide).

Substraturile de sticlă utilizate pentru depunerea compozitelor cu dimensiuni de aprox. 20x20 mm sunt în prealabil curățate prin scufundarea succesivă în 2-propanol și acetonă, urmată de uscare. Depunerea s-a realizat succesiv în mai multe straturi, regimul de turație al echipamentului fiind stabilit la 1500 RPM. Aducerea soluției de compozit pe suprafața substratului de sticlă aflat în rotație, s-a efectuat cu ajutorul unei pipete automate, reglată pentru eliberarea unei cantități de 150 uL. Pentru obținerea unui film de compozit cu grosimea dorită, operația se poate repeta cu o pauză de cca. 15 minute între dozările soluției de compozit.

5.5.2. Investigarea filmelor subțiri de compozite fotoluminescente prin microscopie electronică de baleiaj (SEM)

Obținerea unor microfotografii ale filmelor de compozite depuse prin spin coating pe substraturi de sticlă a urmărit evidențierea existenței complexilor preparați în structura compozitului. În Figura 5.21 sunt prezentate microfotografiile obținute pentru compozitele PSSA- $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (a) și PSSA- $[\text{EuL}^2_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (b) depuse în film subțire pe substrat de sticlă.

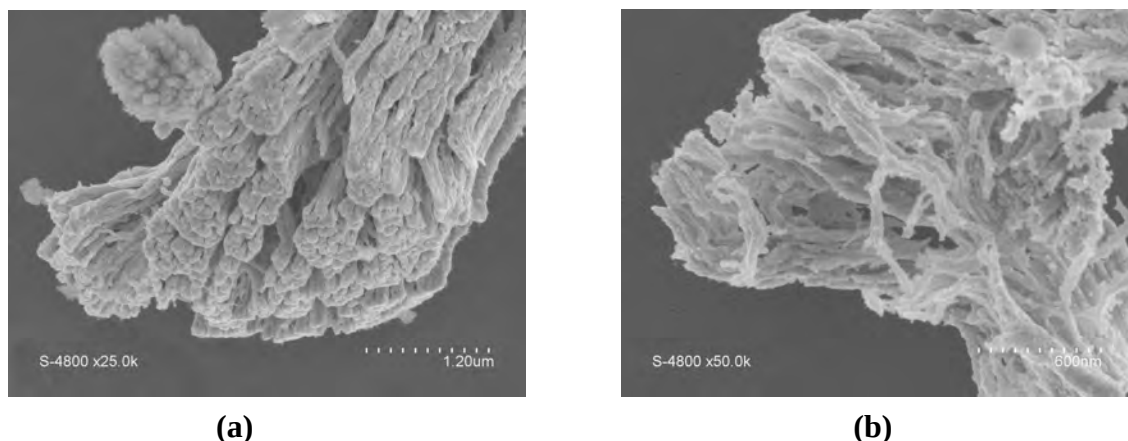


Figura 5.21. Microfotografiile SEM obținute pentru compozitele PSSA- $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (a) și PSSA- $[\text{EuL}^2_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (b) depuse în film subțire pe substrat de sticlă

Din imaginile obținute, se remarcă structurile cu aspect filamentar datorate aranjării deosebite a complexilor în structura compozitului. Acest aranjament se datorează cel mai probabil atât uscării rapide a compozitului pe substratul de sticlă cât și orientării survenite în procesul de formare a cristalitelor, datorat turației ridicate la care are loc procesul. În ambele cazuri, imaginile obținute indică existența unor structuri cristaline dezvoltate pe o direcție preferențială. Existența într-o formă cristalizată a complexilor în matricea polimerică depusă în strat subțire este susținută și de menținerea proprietăților fotoluminescente.

5.5.3. Investigarea filmelor de compozite prin microscopie de forță atomică (AFM)

Investigarea prin tehnici AFM a filmelor de compozite depuse pe substraturi de sticlă a vizat evidențierea topografiei acestora, a omogenității și variației de grosime în filmele obținute. În Figura 5.22(a,b) sunt prezentate rezultatele obținute în modul rezonant de lucru (tapping mode) a vârfului sondă. Variațiile de înălțime sesizate în straturile depuse indică o depunere relativ uniformă în cazul ambelor compozite, mai ales în cazul compozitului PSSA- $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. Este de menționat și contribuția substratului de sticlă folosit, a cărui iregularități inerente influențează rezultatele obținute.

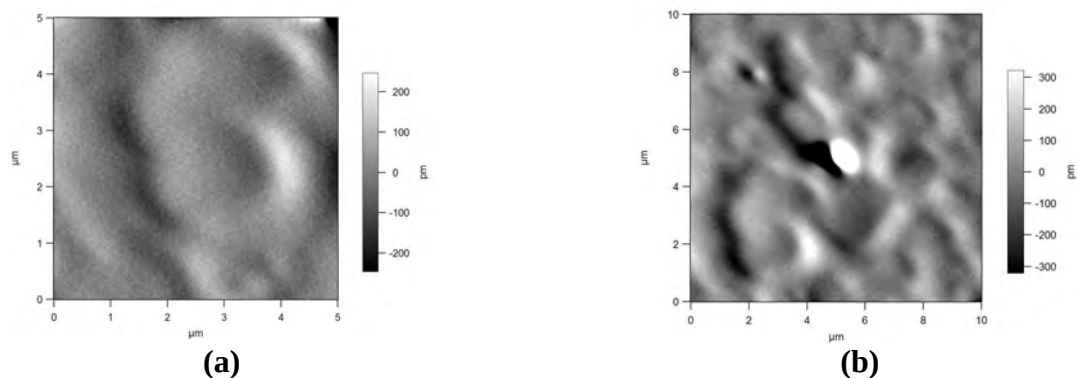


Figura 5.22. Imaginile în amplitudină obținute în modul rezonant de lucru pentru filmele de composite PSSA- $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (a) și $[\text{EuL}^2_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (b)

Iregularitățile detectate la explorarea liniară a unei porțiuni din suprafața investigată se încadrează în intervalul -5 - +10 nm (Figura 5.23 a,b) în cazul ambelor composite. Imaginile de fază obținute în modul rezonant de lucru (Figura 5.24 a,b) indică o compoziție relativ omogenă a filmelor obținute mai ales în cazul compozitului PSSA- $[\text{EuL}^2_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

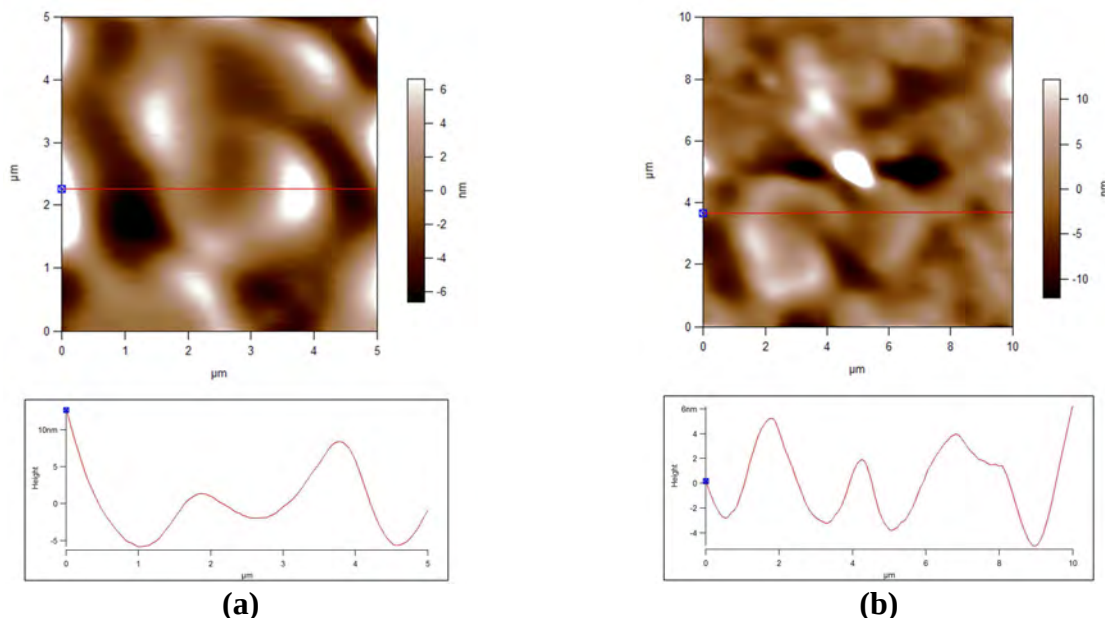


Figura 5.23. Graficele de variație în amplitudină obținute la explorarea liniară pentru filmele de composite PSSA- $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (a) și $[\text{EuL}^2_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (b)

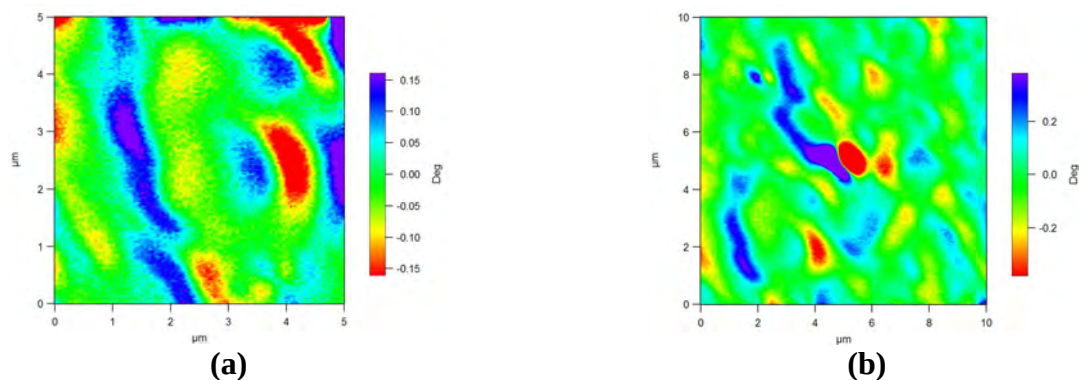


Figura 5.24. Imaginile de fază obținute în modul rezonant de lucru pentru filmele de composite PSSA- $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (a) și $[\text{EuL}^2_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (b)

6. Concluzii

Studiile efectuate pe parcursul elaborării acestei lucrări au vizat atât obținerea și studiul unor noi combinații complexe cu elemente din grupa lantanidelor cât și prepararea unor noi materiale fotoluminescente pe baza complexilor studiați, care să întrunească condițiile specifice de utilizare în aplicații din domeniul optoelectronicii. Au fost obținuți o serie de complecși ai Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} și Tm^{3+} cu liganzi precum Succinimida, Maleimida, N-hidroxisuccinimida și N-hydroxiftalimida. Metodele de investigare utilizate au evidențiat obținerea acestor complecși la un raport M/L de 1/3 și existența a trei molecule de apă direct coordinate la cationul trivalent de lantanidă. Investigațiile efectuate cu ajutorul tehnicilor de analiză chimică elementală dublată de analiza prin spectroscopie dispersivă de radiație X (EDX) au condus la obținerea unor rezultate aflate în bună concordanță cu valorile calculate teoretic. Procesarea datelor experimentale înregistrate la analiza complexilor prin ambele metode menționate, conduce atât la confirmarea raportului de combinare M/L de 1/3 pentru toți complecșii preparați cât și la evidențierea existenței diverselor tipuri de ape (de cristalizare, rețea, coordinație) în structura complexilor. Datele furnizate de analiza termică (ATD) a evidențiat existența a 4 -7 trepte de descompunere comparativ cu liganzii liberi unde au fost înregistrate 2 -3 etape. Prima treaptă este asociată eliminării apei de cristalizare sau de rețea datorită legăturilor slabe ale acestora la structura complexului. A doua treaptă presupune atât eliminarea apei de coordinație cât și începerea proceselor asociate descompunerii structurii liganzilor prin scindarea celor mai labile legături, sensibile la atacul termic, urmată în treptele următoare de eliminarea produșilor volatili, formarea unor compuși intermediari a căror produși finali de descompunere termică o reprezintă oxizi ai lantanidelor utilizate, având formula generală Ln_2O_3 . Interpretarea rezultatelor obținute indică existența a trei molecule de apă coordinate la atomul central și deasemenea prezența apei de cristalizare. Stabilitatea termică a tuturor complexilor preparați este semnificativ mai bună decât a liganzilor liberi.

Înregistrarea spectrelor FT-IR a evidențiat formarea complexilor studiați. Au fost urmărite în special grupările implicate în stabilirea legăturilor coordinative cu cationul central de lantanidă ($>\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Ln}$) și apariția peak-urilor caracteristice formării noilor legături (N-Ln și O-Ln). S-a constatat o corelare interesantă între frecvența de vibrație specifică acestor legături și așezarea în serie a cationului de lantanidă. Astfel, cu creșterea numărului atomic și implicit a masei atomice s-a constatat o creștere a frecvenței de vibrație a legăturii. Acest fapt se datorează cel mai probabil scăderii razei ionice a lantanidelor o dată cu creșterea numărului atomic (contractia lantanidelor) care conduce la creșterea tăriei legăturilor formate și în consecință la creșterea frecvenței de vibrație a legăturii stabilite. Stabilirea legăturii coordinative dintre cationul trivalent de lantanidă și oxigenul din grupările carbonil a fost evidențiată de deplasarea peak-urilor caracteristice acestor legături către numere de undă mai joase, fenomen datorat întinderii legăturilor $>\text{C}=\text{O}$. Peak-urile specifice acestor grupări prezente în ligandul liber apar despicate în două peak-uri distincte datorită participării unei singure grupări carbonil la stabilirea legăturii coordinative, din cele două existente în moleculele liganzilor. Complecșii preparați conțin atât apă de coordinație, cât și de rețea. Deși structurile chimice ale liganzilor utilizați sunt asemănătoare, o serie de proprietăți (sistem de

cristalizare, emisie fotoluminescentă) diferă în mod pronunțat în funcție atât de ligand cât și de cationul de lantanidă folosit.

Pe baza investigațiilor efectuate, în toți complexii preparați numărul de coordinare al cationilor trivalenți de lantanide este 9 prin participarea liganzilor bidentați la raportul de combinare metal/ligand de 1:3 și a 3 molecule de apă. Același număr de coordinare și prezența a 3 molecule de apă a fost raportată în mai multe lucrări de specialitate.

Prin utilizarea difracției de radiație X (P-XRD) s-a constatat că toți complexii preparați prezintă structură cristalină. În urma prelucrării rezultatelor obținute prin investigarea P-XRD s-a constatat obținerea unor structuri cristaline cu geometrie monoclinică în cazul complexelor obținuți cu ligandul HL¹ și triclinică pentru complexii obținuți cu liganzii HL², HL³ și HL⁴.

Imaginile SEM obținute evidențiază existența tuturor complexelor preparați în stare cristalină venind în completarea datelor furnizate prin investigarea P-XRD.

Înregistrarea spectrelor de excitare și emisie fluorescentă a evidențiat proprietăți remarcabile de fotoluminescență în cazul complexelor [TbL¹₃(H₂O)₃] și [EuL²₃(H₂O)₃]. O serie de alți complecși preparați nu prezintă proprietăți de fotoluminescență sau le prezintă într-o măsură nevalorificabilă din punct de vedere practic. Totuși, investigațiile efectuate și în cazul acestor complecși au permis concluzii interesante legate de dependența acestor proprietăți de geometriile cristaline și de influența unor grupări din structura liganzilor.

Astfel, studiul proprietăților de fotoluminescență ale complexelor preparați cu Eu³⁺ au permis concluzii interesante privind dependența acestor proprietăți de structura sitului de coordinare și mai ales de configurația cristalină a complexelor preparați. În cazul complexului [EuL¹₃(H₂O)₃] nu se remarcă niciun peak de emisie, ceea ce confirmă dependența unora dintre tranzițiile radiative specifice Eu³⁺ de gradul de simetrie a câmpului cristalin înconjurător. Deși acest complex este pronunțat asemănător ca structură chimică și cristalină cu complexul [TbL¹₃(H₂O)₃] care prezintă intensități ridicate ale tranzițiilor radiative, în spectrul obținut nu se remarcă nici măcar un peak cu intensitate scăzută dar totuși decelabil spectroscopic. Gradul de simetrie cristalină mai pronunțat în cazul acestui complex, afectează hotărâtor tranzițiile radiative hipersensibile specifice Eu³⁺, fapt confirmat și de rezultatele obținute în cazul complexelor [EuL²₃(H₂O)₃] și [EuL⁴₃(H₂O)₃].

Emisia fotoluminescentă intensă a noilor complecși preparați [TbL¹₃(H₂O)₃] și [EuL²₃(H₂O)₃] poate fi valorificată în materiale de conversie fonică depuse în straturi subțiri sau de volum care să fie utilizate în sisteme de iluminare fluorescente, în dispozitive PCLED sau în sisteme de afisaj color.

Studiile efectuate au vizat și obținerea unor noi materiale fotoluminescente care să mențină proprietățile de fotoluminescență ale complexelor selectați [TbL¹₃(H₂O)₃] și [EuL²₃(H₂O)₃] și să ofere o bună compatibilitate cu cerințele specifice aplicării acestora în diverse dispozitive și sisteme optoelectronice. Au fost obținute xerogeluri, compozite și un aerogel, toate cu proprietăți remarcabile de fotoluminescență. Aceste noi materiale obținute pot fi utilizate ca medii de conversie fonică în diverse dispozitive și sisteme optoelectronice de larg interes. Materialele nou preparate au fost caracterizate prin metode de investigare specifice (EDX, ATG, FT-IR, SEM, XRD, BET, AFM și Spectroscopie de fluorescență). Informațiile obținute au permis atât evidențierea

configurației structurale a noilor materiale preparate, eventualele modificări survenite în urma introducerii complexilor în matricile gazdă, cât și menținerea proprietăților de fotoluminescență urmărite. Detalii interesante sunt furnizate de imaginile SEM obținute, sugerând organizarea complexului în clustere cu aspect cristalin atașate de structura amorf compactă a matricii de silice.

Aerogelul fotoluminescent obținut având inclusă în structură complexul $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ deschide o serie de perspective interesante pentru aplicații din domeniul vizat. Calea urmată la prepararea aerogelului este asemănătoare până într-o anumită etapă cu cea folosită la obținerea xerogelurilor fotoluminescente (reacția sol-gel la obținerea matricii de silice) dar în acest caz catalizată bazic, urmată de o serie de etape consecutive de maturare a gelului format, schimbul de solvenți și extragerea în regim supercritic a solventului. Metodele de analiză au evidențiat atât prezervarea integrității structurale a complexului introdus în structura aerogelului cât și menținerea emisiei fotoluminescente. Structura mezoporoasă specifică aerogelului a fost evidențiată atât prin metoda de analiză BET care a permis evaluarea unor parametri specifici precum suprafața BET, volumul total și dimensiunea medie a porilor cât și prin imaginile SEM obținute, din care se observă faza solidă compusă din clustere cu dimensiuni medii de 120-150 nm slab conectate în rețeaua scheletală a aerogelului. Configurația sugerează prezența complexului $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ mai degrabă atașat de faza solidă din structura aerogelului decât localizat în mezopori, fapt datorat cel mai probabil interacțiunilor survenite între grupările chimice ale complexului cu cele specifice matricii de silice, aducându-se astfel argumente suplimentare în favoarea concluziilor rezultate în urma analizei FT-IR.

Studiile efectuate în această lucrare au vizat și includerea complexilor $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ și $[\text{EuL}^2_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ în matrici polimerice transparente de PSSA (poli-stirensulfonic acid). La alegerea matricii polimerice, pe lângă asigurarea unui grad de transparență ridicat la lungimile de undă de excitație specifice complexilor studiați, au fost luate în calcul atât asigurarea compatibilității cu mediul de preparare a complexilor cât și posibilitatea obținerii unor filme subțiri. Un alt criteriu foarte important în perspectiva continuării viitoare a studiilor legate de aceste noi compozite, a fost alegerea unui polimer electroconductiv, care după introducerea complexului și depunerea în film subțire a compozitului obținut, să poate fi testat într-o celulă de electroluminescență mono sau multistrat. Pentru obținerea filmelor subțiri de compozite pe substraturi de sticlă a fost utilizată tehnica spin-coating. Investigarea AFM a permis evaluarea calității depunerii straturilor de compozite fotoluminescente. Variațiile de înălțime sesizate în straturile depuse, indică o depunere relativ uniformă în cazul ambelor compozite, mai ales în cazul compozitului PSSA- $[\text{TbL}^1_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Rezultatele obținute în cazul complexilor și materialelor nou preparate care fac obiectul acestei lucrări deschid o serie de perspective interesante de continuare a cercetărilor. Compozitele polimerice obținute vor putea fi testate ca straturi electroemise în celule de electroluminescență monostrat sau multistrat prin utilizarea unor straturi suplimentare de transport electroni și goluri.

O situație deosebită se remarcă în cazul aerogelului fotoluminescent preparat care deschide o serie de perspective extrem de promițătoare pentru utilizarea în surse de iluminare compacte cu eficiență energetică ridicată.

7. Valorificarea rezultatelor

Articole ISI publicate

1. C.S. Stan, I. Roșca, D. Sutiman, M.S. Secula, Highly luminescent europium and terbium complexes based on succinimide and n-hydroxysuccinimide, Elsevier-J. of Rare Earths, 30 (5), pp.401-407, 2012.
2. C.S. Stan, M.S. Secula, D. Sibiescu, Highly luminescent polystyrene embedded CdSe quantum dots obtained through a modified colloidal synthesis route, Elsevier-Electronic Material Lett. 8 (3), pp.275-281, 2012.
3. C. S. Stan, D. Sibiescu, I. Crețescu, Solar Energy Powered Phosphorescent Composites for Utilitarian and Emergency Lighting, J. of Environmental Protection and Ecology (13) 2, pp. 666-674, 2012.
4. M. D. Tutulea, I. Crețescu, D. Sibiescu, C. S. Stan, Electrochemical Sensors for Heavy Metal Ions Detection from Aqueous Solutions, Environmental Engineering and Management J. (11) 2, pp. 463-470, 2012.
5. C. S. Stan, D. Sibiescu, I. Crețescu, C.Y. Rosca, D. Sutiman, M.D. Tutulea, I. Rosca, New Gd(III) complexes based on Succinimide, N- hydroxysuccinimide and N- hydroxyphthalimide with possible applications in optoelectronics and medical imaging, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 5 (9), pp. 994-998, 2011.
6. C. S. Stan, D. Sibiescu, M.S. Secula, I. Roșca, I. Crețescu, Phosphorescent Composites Based on Polyethyleneterephthalate, Materiale Plastice, 47(3), pp. 324-327, 2010.

Articole BDI publicate

1. D. Sibiescu, M.D. Tutulea, C. Mita, C.S. Stan, I. Roșca, M. Vizitiu, The study of New Complex Compounds of Ni (II) and Co (II) with N- hydroxy- succinimide and their potential applications as sensors, Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies, Vol. 7821 78210M-1, ISSN0277-786X, doi: 10.1117/12.882909, 2010.
2. C. S. Stan, M. S. Secula, M. D. Tutulea, D. Sibiescu, I. Roșca, I. Crețescu, Core-shell phosphorescent composites applied in optoelectronics, Bull. I.P.Iasi, Section Mathematics and Physics, Tom LV(LIX) (2), pp.117-124, ISSN 0304-5188, 2009.
3. C. S. Stan, M. S. Secula, D. Sibiescu, I. Crețescu, I. Roșca, Quantum CdSe nanocrystals emitting in the green area of VIS spectrum for optical applications, Annals Of "Dunarea De Jos" University Of Galati Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics Fascicle II, Year I (XXXII), 32(2), pp. 22-25, ISSN 1221-4531, 2009.

Brevete sau cereri înregistrate brevet invenție

1. D. Sibiescu, L. Chirilă, I. Roșca, R. Butnaru, M. Vizitiu, C. S. Stan, Compuși ai Fe(III) și procedeu de obținere; RO126207-A2
2. C. S. Stan, D. Sibiescu, I. Roșca, I. Crețescu, D. M. Tutulea, Compozite fosforescente utilizabile în surse de iluminare cu eficiență energetică ridicată; A/00878 / 2009-10-29.
3. C. S. Stan, D. Sibiescu, I. Roșca, I. Crețescu, Procedeu de obținere a unor nanocristale fluorescente de seleniură de cadmiu utilizabile în optoelectronică; A/00826/ 2010-09-14.
4. C. S. Stan, I. Crețescu, D. Sibiescu, M.S.Secula, Procedeu de obținere a unui compozit fluorescent pe bază de poli-etilentereftalat și nanocristale de seleniură de cadmiu; A/0097/ 2011-10-05.

Alte publicații

1. D.Sibiescu, C. S. Stan, I. Crețescu, I. Roșca, Lantanide și Aplicații, Ed. Performantica, ISBN: 978-973-730-750-7, 2010,

Participare conferințe internaționale

1. C. S. Stan, C. A. Peptu, I. Roșca, V. Mușat, M. Popa, Highly Luminescent Europium (III) complexes based on succinimide and maleimide, 12th Eurasia Conference on Chemical Sciences, Corfu, Greece, 16-21 Apr. 2012.
2. V. Musat, M. Popa, C. S. Stan, Preliminary studies concerning polyaniline embedded lanthanide complexes as emissive layers for electroluminescent devices, 12th Eurasia Conference on Chemical Sciences, Corfu, Greece, 16-21 Apr. 2012.

Alte mențiuni: Medalia de argint pentru propunerea de brevet invenție „Procedeu de obținere a unor nanocristale fluorescente de seleniură de cadmiu utilizabile în optoelectronică”; Inventika 2010, București, 6-9 Oct. 2010.

8. Bibliografie

- [29] A. Pui , G. Cozma, Bazele chimiei compușilor coordinativi, *Ed. Matrix Romania, București* , 2001.
- [158] N. Foca, D. Sibiescu, S. Oancea, Metode fizico-chimice aplicate în studiul combinațiilor complexe, *Ed. Tehnopress* , 2006.
- [36] C. H. Huang, Rare Earth Coordination Chemistry Fundamentals and Applications, *Wiley and Sons Ed.*, ISBN: 9780470824856, 2010.
- [85] C. Ronda, Luminiscence from Theory to Applications, *Wiley-VCH Verlag*, ISBN: 9783527621064, 2006.
- [134] D. Scutaru, Metode spectrale utilizate în analiza structurală organică, *Univ. Tehnică Iași*, 1994.
- [135] F. Dăneș, Metode instrumentale de analiză chimică, *Editura Stiințifică, București*, 1995.
- [160] A. Kula, Thermal decomposition of lanthanide(III) and Y(III) 3,4,5-trihydroxybenzoates: Preparation, properties, *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*, 75(1), pp.79-86, doi:10.1023/ B:JTAN.0000017330.18428.ad, 2004.
- [161] W. Brzyska, W. Ozga, Thermal decomposition of yttrium and lanthanide complexes with mephenamic acid, *Thermochimica Acta* 195, pp.149–155, 1992.
- [162] C. R. S. Morais, A. G. Souza, P. A. Santa-Cruz, Kinetic study of the thermal decomposition of Eu with b-diketone ligands and 1,10-phenanthroline or 2,2-dipyridine, *J. of Alloys and Compounds* 344, pp.101–104, 2002.
- [163] J. J. Zhang, N. Ren, Y. X. Wang, S. L. Xu, R.F. Wang, S. P. Wang, Synthesis, crystal structure and thermal decomposition mechanism of a samarium o-chlorobenzoate complex with 1,10-phenanthroline, *J. Braz. Chem. Soc.*17(7), pp. 1355-1359, 2006.
- [165] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 6nd Ed., *Wiley & Sons*, ISBN: 978-0-471-74339-2, 2009.
- [166]. K. Biemann, Spectral data for structure determination of organic compounds, 2nd Ed., *Springer Verlag Berlin*, ISBN: 0-387-51202-0, 1989.
- [167]. M. Avram, Gh. Mateescu, Infrared Spectroscopy, *Wiley Interscience*, Eng version, ISBN 0-471-03845-8, 1970.
- [170] R. B. Neder, Th. Proffen, Teaching diffraction with the aid of computer simulations, *J. Appl. Cryst.* 29, pp. 727, 1996.
- [171] A. Le Bail, Monte Carlo indexing with McMaille, *Powder Diffraction* 19, pp. 249, 2004.
- [172] Scott A. Speakman, An Introduction to Rietveld Refinement and Panalytical X'Pert HighScore Plus v2.2d, *Massachusetts. Inst. of Tech*, 2007.
- [173] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, TREOR A semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries, *J. Appl. Cryst.* 18, pp. 367, 1985.
- [174] A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, R. Rizzi, P.-E. Werner, New techniques for indexing: N-TREOR in EXPO, *J. Appl. Cryst.* 33, pp. 1180, 2000.
- [175] A. Boulton, D. Louer, Powder pattern indexing with the successive dichotomy method. *J. Appl. Cryst.* 37, pp. 724, 2004.
- [181] J. C. G. Bunzli, S. Comby, A. S. Chauvin, New Opportunities for Lanthanide Luminescence, *J. of Rare Earths* 25, pp. 257-274, 2007.
- [182] J. Su, F. Song, H. Tan, L. Han, F. Zhou, J. Tian, G. Zhang, Z. Cheng, H. Chen, Phonon-assisted mechanisms and concentration dependence of Tm^{3+} blue upconversion luminescence in codoped $NaY(WO_4)_2$ crystals, *J. Phys. D, Appl. Phys.* 39, pp. 2094–2099, 2006.
- [191] D. E. Henrie, R. L. Fellows, G. R. Choppin, Hypersensitivity in Electronic Transitions of Lanthanide and Actinide Complexes. *Coordination Chem. Rev.* 18(2), pp. 199-224, 1976.
- [192] G. Liu, B. Jacquier, Spectroscopic properties of rare earth in optical materials, *Springer*, ISBN: 3-540-23886-7, 2005.
- [193] C. S. Stan, I. Rosca, D. Sutiman, M. S. Secula, Highly luminescent Eu and Tb complexes based on Succinimide and N-Hydroxysuccinimide, *J. of Rare Earths* 30(5), pp. 401-407, 2012.
- [194] C. S. Stan , D. Sibiescu, C.Y. Rosca, D. Sutiman, D. M. Tutulea, I. Cretescu, New Gd(III) complexes based on Succinimide, N- hydroxysuccinimide and N- hydroxyphthalimide with possible applications in optoelectronics and medical imaging, *J. of Optoelectronics and Adv. Mat.* 5(9), pp. 994-998, 2011.
- [196] T. Premkumar, S. Govindarajan, N. P. Rath, V. Manivannan, New Nine and Ten Coordinated Complexes of Lanthanides with Bidentate 2-pyrazinecarboxylate Containing Hydrazinium Cation, *Inorganica Chimica Acta* 362, pp.2941–2946, doi:10.1016/j.ica.2008. 12.014, 2009.
- [199] E.-Ju Kim, C.-Hyeak Kim, J.-Kyung Kim, Sock-Sung Yun, Crystal Structures and Thermal Properties of 2,6-Dinitrophenol Complexes with Lanthanide Series, *Bull. Korean Chem. Soc.* 29(6), pp. 1157-1161, 2008.
- [200] J. C. G. Bunzli, C. Piguet, Taking advantage of luminescent lanthanide ions, *Chem. Soc. Rev.* 34(12), 2005.

- [201] K. Binnemans, Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials, *Chem. Rev.* 109, pp. 4283–4374, 2009.
- [205] L. E. Tannas, Flat panel Displays and CRT's, *Ed. Van Nostrand Reinhold*, ISBN: 0442282508, 1985.
- [207] Chien-Hao Huang, Te-Wen Kuo, Teng-Ming Chen, Thermally stable green $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3\text{:Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ and red $\text{Ca}_3\text{Y}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4\text{:Eu}^{3+}$ phosphors for white-light fluorescent lamps, *Optics Express* 19(S1), pp. A1-A6, 2011.
- [209] A. Zukauskas, M. S. Shur, R. Caska, Introduction to Solid-State Lighting, *Ed. Wiley & Sons*, ISBN: 978-0-471-21574-5, 2002.
- [210] M. Wakaki, Optical Materials and Applications, *CRC Press*, ISBN: 9780824727598, 2012.
- [220] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, *Academic Press*, ISBN-10: 0121349705, 1990.
- [226] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry, 3rd ed., *Cornell University Press*, ISBN:0801403332, 1960.
- [227] Michel A. Aegerter, Aerogels Handbook, *Springer Science LLC*, e-ISBN 978-1-4419-7589-8, doi: 10.1007/978-1-4419-7589-8, 2011.
- [229] S. Music, N. Filipovic-Vincekovic, L. Sekovanic, Precipitation of Amorphous SiO_2 Particles and Their Properties, *Brazilian J. of Chem. Engineering* 28(10), pp. 89-94, 2011.
- [231] G. Zhang, Y. Xu, D. Xu, D. Wang, Y. Xue, W. Su, Pressure-induced crystallization of amorphous SiO_2 with silicon-hydroxy group and the quick synthesis of coesite under lower temperature, *High Pressure Res.* 28, pp. 641, 2008.
- [232] J. Fricke, T. Tillotson, Aerogels: production, characterization, and applications, *Thin Solid Films* 297, pp. 212–223, 1997.
- [245] C. Lorenz, A. Emmerling, J. Fricke, T. Schmidt, M. Hilgendor, L. Spanhel, G. Muller, Aerogels containing strongly photoluminescing zinc oxide nanocrystals, *J. of Non-Crystalline Solids* 238(1), pp.1-5, 1998.
- [246] L. Sorensen, G. F. Strouse, A. E. Stiegman, Fabrication of Stable Low-Density Silica Aerogels Containing Luminescent ZnS Capped CdSe Quantum Dots, *Adv. Mater.* 18, pp. 1965–1967, doi: 10.1002/adma.200600791, 2006.
- [248] D.A. Soleimani, M.H. Abbasi, Silica aerogel; synthesis, properties and characterization, *J. Mater. Proc. Technol.* 199, pp.10–26, 2008.
- [254] A. U. Mane, J. P. Greene, J. A. Nolen, U. Sampathkumaran, T. W. Owen, R. Winter, J. W. Elam, Refractory nanoporous materials fabricated using tungsten atomic layer deposition on silica aerogels, *J. of Applied Surface Science* 258(17), pp. 6472–6478, 2012.
- [258] C. Folgar, D. Folz, C. Suchicital, D. Clark, Microstructural evolution in silica aerogel, *J. Of Non-Cryst. Solids*, 353(16), pp. 1483-1490, 2007.
- [260] H. C. Zeng, Ostwald Ripening: A Synthetic Approach for Hollow Nanomaterials, *Current Nanoscience* 3, pp. 177-181, 2007.
- [261] W. McCarthy, P. Cizek, B. Van Zeghbroeck, T. Borsa, R. Powers, Dial-a-size: precision quantum dot nanopatterning using cheap, off-the-shelf copolymers, *J. of Appl. Polymer Sci.* 110(60), pp. 3785-3794, 2008.
- [262] L. Pang, Y. Shen, K. Tetz, C. H. Chen, Y. Fainman, PMMA quantum dots composites and their applications, *Proceedings of the SPIE* 5734, pp. 130-137, 2005.
- [263] H.Q. Wang, J. H. Wang, Y. Q. Li, X. Q. Li, T.C. Liu, Z.Li Huang, Y. Di Zhao, Multi-color encoding of polystyrene microbeads with CdSe/ZnS quantum dots and its application in immunoassay, *J. of Colloid and Interface Sci.* 316, pp. 622–627, 2007.
- [264] C. S. Stan, M. S. Secula, D. Sibiescu, Highly Luminescent Polystyrene Embedded CdSe Quantum Dots Obtained through a Modified Colloidal Synthesis Route, *Electronic Materials Letters*, 8(3), pp. 275-281, doi: 10.1007/s13391-012-1108-0, 2012.
- [265] C. S. Stan, I. Cretescu, D. Sibiescu, M. S. Secula, Phosphorescent Composites Based on Polyethyleneterephthalate, *Materiale Plastice*, 47(3), pp. 324-327, 2010.
- [266] H. Sun, J. Zhang, Ye Tian, Y. Ning, H. Zhang, J. J. Delong Li, S. Xiang, B. Yang, Multifunctional Composites Obtained by Incorporating Nanocrystals into Decorated PVK Polymers, *J. of Nanomaterials* Vol. 2007, doi:10.1155/2007/38589, 2007.
- [267] Y. T. Guo, Y. M. Huang, Microstructures of Strontium Aluminates and Polystyrene Phosphorescent Composite Films, *Key Engineering Materials*, 428-429, pp. 544-547, doi:10.4028/www.scientific.net/ KEM.428-429.544, 2010.
- [270] M. Koppe, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, Organic Rare Earth Complexes in Polymer Matrices and Light Emitting Diodes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 385, pp. 221-231, 2002.
- [271] Y. Hasegawa, M. Yamamuro, Y. Wada, N. Kanehisa, Y. Kai, S. Yanagida, Luminescent Polymer Containing the Eu(III) Complex Having Fast Radiation Rate and High Emission Quantum Efficiency, *J. Phys. Chem.* 107, pp. 1697-1702, 2003.
- [272] H. S. Nalwa, Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, *Wiley*, ISBN: 978-0-471-96275-5, 1997.