

Jean Dominique Cardoso Menezes

**“Análise e caracterização de complexos de európio
coordenados a 1,3-difenilpropano-1,3-diona e derivados da
fenantrolina.”**



**ARARAQUARA – SP
2024**

**“Análise e caracterização de complexos de európio
coordenados a 1,3-difenilpropano-1,3-diona e derivados da
fenantrolina.”**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)
apresentado Instituto de Química –
Unesp/Araraquara, como requisito para
obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Marco Aurélio Cebim

**ARARAQUARA – SP
2024**

M543a Menezes, Jean Dominique Cardoso
Análise e caracterização de Complexos de Európio Coordenados a1,3-
difetilpropano-1,3-diona e derivados da fenantrolina / Jean Dominique
Cardoso Menezes. -- Araraquara, 2024
58 f. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Química) -
Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química,
Araraquara
Orientador: Marco Aurélio Cebim

1. Terras raras. 2. Compostos de Európio. 3. Complexos metálicos.
4. Luminescência. 5. Compostos de coordenação. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp.
Biblioteca da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de
Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

JEAN DOMINIQUE CARDOSO MENEZES

“Análise e caracterização de complexos de európio coordenados a 1,3-difenilpropano-1,3-diona e derivados da fenantrolina.”

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado ao Instituto de Química – Unesp/Araraquara, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Marco Aurélio Cebim

Data da defesa/entrega: 25/06/2024

MEMBROS COMPONENTES DA BANCA EXAMINADORA:



Documento assinado digitalmente
MARCO AURELIO CEBIM
Data: 12/09/2024 17:00:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Presidente e Orientador: Marco Aurélio Cebim

Universidade. Instituto de Química – Unesp/Araraquara

Membro Titular:

Drº Fábio José Caixeta

Instituto de Química – Unesp/Araraquara



Documento assinado digitalmente
GUILHERME ARROYOS
Data: 03/07/2024 08:46:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Membro Titular:

Drº Guilherme Arroyos

Instituto de Química – Unesp/Araraquara

Local: Universidade Estadual Paulista
Instituto de Química

UNESP – Campus de Araraquara

AGRADECIMENTOS

UNESP – Campus de Araraquara
AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, meu pai Ogum e a todos os meus Guias protetores por sempre terem me dado forças para continuar e não desistir dos meus sonhos. Por ensinarem a ter sabedoria e a certeza de que eu era e sou capaz de realizar tudo aquilo ao qual eu me propuser.

A minha mãe por ter acreditado, apoiado e sempre ter se mostrado presente na minha jornada que chamamos de vida, graças aos esforços e sacrifícios dela consegui chegar tão longe. A ela agradeço todas as possibilidades que foram conquistadas, as conversas, o amor, carinho, saudade, afeição e dedico esta vitória.

A minha irmã, que mesmo distante sempre me apoiou a sua maneira e a qual sua maneira de conquistar seu caminho sempre me inspirou.

A um amigo que me apoiou, acreditou e não me deixou desistir. (Venerenee)

A todas as pessoas que me ajudaram seja financeiramente/emocionalmente no dia 20/02/2019, dia do qual eu havia sido chamado para a matrícula presencial do curso de Bacharelado em Química, onde não tinha recursos os suficientes para me locomover para a cidade de Araraquara e mesmo assim me ajudaram e contribuíram para este momento (defesa do TCC).

Aos meus amigos de São José dos Campos (Bianca Lourenço, Duda Pereira e Thais Oliveira) por me apoiarem desde o início dessa jornada, aturarem meus surtos no meio do caminho e me ajudarem e ouvirem sempre que eu precisei; e acima de tudo sempre estarem presentes. A vida com eles sempre se tornou mais radiante.

Aos meus amigos/colegas da Moradia Estudantil e Faculdade (Vinicius Miquelin, Jaqueline Molina, Isabela Cassiane, Jade Paola, Marisa Souza, Alessandro Garcia e Bianca Veleda) por tornarem os dias difíceis suportáveis, doces e alegres. Mostrando que mesmo na dificuldade sempre vai ter um brilhaço vegano para melhorar a vida.

A Letícia Araújo, por todas as trocas, ensinamentos, aprendizados e acima de tudo amadurecimento durante o período da pandemia. Uma amizade improvável que permitiu abrir muitas portas em minha vida em todas as áreas, principalmente no amor e na ternura.

Ao meu orientador, Marco Aurélio Cebim, por ter me dado a oportunidade de participar do seu grupo de pesquisa e assim adentrar no mundo científico, qual cada vez mais me deixa extasiado com todas as suas possibilidades.

Ao Rodolpho Nesta, meu colaborador, qual me acompanhou no período de pesquisa, ensinou a maior parte de tudo que tenho conhecimento hoje e apoiou em todos os momentos da pesquisa, a qual demos um grande fruto, sem ele nada disso seria concretizado.

Ao Laboratório de Materiais Luminescentes.

A COPE pelo apoio financeiro, fornecimento de bolsa de iniciação científica e incentivo a pesquisa científica.

A todos os técnicos, servidores, professores, funcionários e colegas da UNESP, que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação e inspiraram o nascimento deste estudo.

E a todas as outras pessoas que fizeram parte dessa jornada de alguma maneira.

Ademais, agradeço a mim, por apesar das inúmeras pedras que apareceram no caminho não ter desistido.

***Existem milhões de coisas que você acha
que não pode fazer. Tudo o que precisa é de
uma chance para tentar.”
Luca (2021)***

RESUMO

Este trabalho estuda a análise e caracterização de complexos de európio coordenados a 1,3-difenilpropano-1,3-diona (DBM) e derivados da fenantrolina. Diversas técnicas foram empregadas para investigar as propriedades tanto dos ligantes quanto dos complexos, incluindo análises de solubilidade, espectroscopia no infravermelho (FTIR), espectrometria de massas, estudos de emissão e excitação, rendimento quântico e tempo de vida da luminescência. A solubilidade dos complexos foi avaliada em diferentes solventes orgânicos, destacando-se uma boa solubilidade em metanol e tetrahidrofurano. A espectroscopia no infravermelho confirmou a coordenação dos ligantes ao íon de Eu^{3+} , identificando as bandas características das ligações C=O e C-N. A espectrometria de massas forneceu informações detalhadas sobre a composição molecular e a estabilidade dos complexos formados. Os estudos de emissão e excitação revelaram uma intensa luminescência na região do vermelho do espectro eletromagnético, com bandas de excitação que indicam uma eficiente transferência de energia dos ligantes para o íon metálico. Os tempos de vida mostraram uma longa duração da luminescência, evidenciando a estabilidade dos complexos em estado excitado. Os resultados obtidos ressaltam a potencialidade dos complexos de európio (III) coordenados a DBM e derivados da fenantrolina para diversas aplicações tecnológicas, especialmente em dispositivos luminescentes, sensores e outras tecnologias ópticas, devido às suas propriedades luminescentes excepcionais e elevada eficiência.

Palavras – chave: Complexos de európio. 1,3-difenilpropano-1,3-diona (DBM). Derivados da fenantrolina.

ABSTRACT

This work studies the analysis and characterization of europium complexes coordinated to 1,3-diphenylpropane-1,3-dione (DBM) and phenanthroline derivatives. Several techniques were employed to investigate the properties of both ligands and complexes, including solubility analyses, infrared spectroscopy (FTIR), mass spectrometry, emission and excitation studies, quantum yield and luminescence lifetime. The solubility of the complexes was evaluated in different organic solvents, highlighting good solubility in methanol and tetrahydrofuran. Infrared spectroscopy confirmed the coordination of the ligands to the europium ion, identifying the characteristic bands of the C=O and C-N bonds. Mass spectrometry provided detailed information about the molecular composition and stability of the complexes formed. Emission and excitation studies revealed an intense red luminescence, typical of europium ions, with excitation peaks that indicate an efficient energy transfer from the ligands to the metal ion. The lifetimes showed a long duration of luminescence, demonstrating the stability of the complexes in the excited state. The results obtained highlight the potential of DBM-coordinated europium complexes and phenanthroline derivatives for various technological applications, especially in luminescent devices, sensors and other optical technologies, due to their exceptional luminescent properties and high efficiency.

Keywords: Europium complexes. 1,3-diphenylpropane-1,3-dione (DBM). Phenanthroline derivatives.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Tabela Periódica.....	16
Figura 2- Densidades de probabilidade de distribuição radial	17
Figura 3- Diagrama de Níveis de Energia	21
Figura 4- Esquema de Transferência de Energia.....	22
Figura 5- Estrutura dos Reagentes Utilizados	25
Figura 6- Estrutura representativa do ligante: PIB	26
Figura 7- Estrutura representativa do ligante: PIB_CH3	26
Figura 8- Estrutura representativa do ligante: PIB_4F	27
Figura 9- Estrutura representativa do ligante: PIB_2OH	27
Figura 10- Estrutura representativa do ligante: PIB_4OH	28
Figura 11- Estrutura dos Ligantes	28
Figura 12- Estrutura do Complexo [Eu(DBM) ₃ (PIB)]	29
Figura 13- Estrutura do Complexo: [Eu(DBM) ₃ (PIB_CH3)]	30
Figura 14- Estrutura do Complexo [Eu(DBM) ₃ (PIB_4F)]	30
Figura 15- Estrutura do Complexo [Eu(DBM) ₃ (PIB_4OH)]	31
Figura 16- Estrutura do Complexo [Eu(DBM) ₃ (PIB_2OH)]	32
Figura 17- Espectro de FT-IR do complexo: [Eu(DBM) ₃ (PIB_CH3)].....	35
Figura 18- Espectro de FT-IR do complexo: [Eu(DBM) ₃ (PIB_4F)]	36
Figura 19- Espectro de FTIR do complexo: [Eu(DBM) ₃ (PIB)]	37
Figura 20- Espectro de FT-IR do complexo: [Eu(DBM) ₃ (PIB_2OH)]	38
Figura 21- Espectro de FT-IR do complexo: [Eu(DBM) ₃ (PIB_4OH)]	39
Figura 22- Espectrometria de Massas [Eu(DBM) ₃ (PIB_4OH)]	41
Figura 23- Espectrometria de Massas [Eu(DBM) ₃ (PIB_4CH3)]	42
Figura 24- Espectrometria de Massas [Eu(DBM) ₃ (PIB)].....	42
Figura 25- Espectrometria de Massas [Eu(DBM) ₃ (PIB_4F)].....	43
Figura 26- Espectrometria de Massas [Eu(DBM) ₃ (PIB_2OH)]	43
Figura 27- Espectro de Emissão [Eu(DBM) ₃ (PIB_4CH3)] em 317 nm	44
Figura 28- Espectro de Emissão [Eu(DBM) ₃ (PIB_4F)] 319 nm	45
Figura 29- Espectro de Emissão [Eu(DBM) ₃ (PIB)] em 320 nm	46
Figura 30- Espectro de Emissão [Eu(DBM) ₃ (PIB_2OH)] em 320 nm	47
Figura 31- Espectro de Emissão [Eu(DBM) ₃ (PIB_4OH)] 320 nm.....	48

Figura 32- Espectro de Excitação [Eu(DBM)3(PIB_4CH3)] em 614 nm	49
Figura 36- Espectro de Excitação [Eu(DBM)3(PIB)] em 614 nm	49
Figura 37- Espectro de Excitação [Eu(DBM)3(PIB_4F)] em 614 nm	50
Figura 38- Espectro de Excitação [Eu(DBM)3(PIB_2OH)] em 614 nm	50
Figura 39 - Espectro de Excitação [Eu(DBM)3(PIB_2OH)] em 614 nm	51
Figura 40- Tempo de Vida [Eu(DBM)3(PIB_4CH3)] (Ex:314/Em:614nm).....	52
Figura 41- Tempo de Vida [Eu(DBM)3(PIB_)](Ex:319/Em:614nm).....	52
Figura 42- Tempo de Vida [Eu(DBM)3(PIB_)](Ex:320/Em:614nm).....	53
Figura 43- Tempo de Vida [Eu(DBM)3(PIB_)](Ex:320/Em:614nm).....	53
Figura 44- Tempo de Vida [Eu(DBM)3(PIB_)](Ex:320/Em:614nm).....	54
Figura 46- Gráfico do Rendimento Quântico dos Complexos	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Solubilidade dos ligantes em diversos solventes selecionados. Rosa = insolúvel; amarelo = parcialmente solúvel e verde = totalmente solúvel. DCM – Diclorometano. DCE - Dicloroetano.THF – Tetrahidrofurano.....	34
Tabela 2- Solubilidade dos Complexos em diversos solventes selecionados. Rosa = insolúvel; amarelo = parcialmente solúvel e verde = totalmente solúvel. DCM – Diclorometano. DCE - Dicloroetano.THF – Tetrahidrofurano.THF – Tetrahidrofurano	34
Tabela 3- Principais atribuições observadas nos espectros de FT-IR	40
Tabela 4- Valores de Tempo de Vida	54
Tabela 5- Valores de Rendimeto Quântico	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DBM	1,3-difenilpropano-1,3-diona
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
Ln+3	Lantanídeos Trivalentes
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DE	Dipolo Elétrico
DM	Dipolo Magnético
Phen O2	1-10-fenantrolina-5,6-diona
ESI-MS	Espectrometria de Massas com Ionização por Eletrospray
nm	Nanômetro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1. Lantanídeos	16
1.2. Íon Európio	18
1.3. Química de Coordenação	18
1.4. Luminescência	19
1.5. Efeito Antena	21
1.6. B-Dicetonas	22
2. OBJETIVOS	23
2.1. Objetivo Geral	23
2.2. Objetivo Específico	23
3. METODOLOGIA	24
3.1. Síntese dos Ligantes.....	24
3.1.1. Síntese do Ligante PIB.....	24
3.1.2. Síntese do Ligante PIB_CH ₃	25
3.1.3. Síntese do Ligante PIB_4F	25
3.1.4. Síntese do Ligante PIB_2OH.....	26
3.1.5. Síntese do Ligante PIB_4OH.....	27
3.2. Síntese dos Complexos	27
3.2.1. Complexo: [Eu(DBM)3(PIB)]	28
3.2.2. Complexo: [Eu(DBM)3(PIB_4CH ₃)]	28
3.2.3. Complexo: [Eu(DBM)3(PIB_4F)].....	29
3.2.4. Complexo: [Eu(DBM)3(PIB_4OH)].....	30
3.2.5. Complexo: [Eu(DBM)3(PIB_2OH)].....	30
3.3. Caracterização.....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1. Solubilidade	33
4.2. Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	33
4.3. Espectrometria de Massas com Ionização por Eletrospray (ESI-MS).....	37
4.4. Espectroscopia de fotoluminescência - Espectros de emissão	40
4.5. Excitação	43

4.6. Tempo de Vida.....	47
4.7. Rendimento Quântico	50
5. CONCLUSÃO	52

Introdução

Estudos científicos relacionados aos íons lantanídeos vêm crescendo nas últimas décadas devido as propriedades ópticas bem definidas deste grupo de elementos químicos e as suas diversas aplicabilidades; como por exemplo em: sensores biológicos, dispositivos moleculares conversores de luz, LED's, catalisadores etc. Tais compostos apresentam sua luminescência sensibilizada pelo uso de ligantes orgânicos que absorvem a energia na forma de radiação e transferem intrassistema para o íon lantanídeo emissor. Esse tipo de transferência é chamado de “Efeito Antena”.

1.1. Lantanídeos

Os íons lantanídeos são formados por catorze elementos do bloco f, dos quais apresentam preenchimento gradativo do sub-nível energético, 4f. Tais elementos, juntamente com o ítrio e o escândio, também são conhecidos como “terras raras”. Entretanto, a expressão “Terras Raras” é errônea, visto que essa terminologia remete a uma falsa ideia de escassez. O termo “Terras Raras” está associado ao fato de que estes compostos foram inicialmente encontrados em suas formas de óxidos, muito semelhantes aos materiais conhecidos como terras, mas de difícil separação em espécies puras (GREENWOOD, 1984).

Figura 1 - Tabela Periódica da IUPAC. Destaca-se em vermelho os elementos lantanídeos.

IUPAC Periodic Table of the Elements																																										
1 H hydrogen 1.008 ± 0.002																	18 He helium 4.0026 ± 0.0001																									
3 Li lithium 6.94 ± 0.06	4 Be beryllium 9.0122 ± 0.0001															19 K potassium 39.098 ± 0.001	20 Ca calcium 40.078 ± 0.002	21 Sc scandium 44.956 ± 0.001	22 Ti titanium 47.88 ± 0.001	23 V vanadium 50.942 ± 0.001	24 Cr chromium 52.00 ± 0.001	25 Mn manganese 54.938 ± 0.001	26 Fe iron 55.845 ± 0.001	27 Co cobalt 58.933 ± 0.001	28 Ni nickel 58.69 ± 0.001	29 Cu copper 63.546 ± 0.001	30 Zn zinc 65.38 ± 0.001	31 Ga gallium 69.723 ± 0.001	32 Ge germanium 72.63 ± 0.001	33 As arsenic 74.922 ± 0.001	34 Se selenium 78.96 ± 0.001	35 Br bromine 79.904 ± 0.001	36 Kr krypton 83.798 ± 0.001									
11 Na sodium 22.990 ± 0.001	12 Mg magnesium 24.305 ± 0.002	13 Al aluminum 26.982 ± 0.001	14 Si silicon 28.086 ± 0.001	15 P phosphorus 30.974 ± 0.001	16 S sulfur 32.06 ± 0.002	17 Cl chlorine 35.45 ± 0.01	18 Ar argon 39.96 ± 0.01	37 Rb rubidium 85.468 ± 0.001	38 Sr strontium 87.62 ± 0.001	39 Y yttrium 88.906 ± 0.001	40 Zr zirconium 91.224 ± 0.001	41 Nb niobium 92.906 ± 0.001	42 Mo molybdenum 95.94 ± 0.001	43 Tc technetium [97]	44 Ru ruthenium 101.07 ± 0.002	45 Rh rhodium 102.91 ± 0.001	46 Pd palladium 106.42 ± 0.001	47 Ag silver 107.87 ± 0.001	48 Cd cadmium 112.41 ± 0.001	49 In indium 114.82 ± 0.001	50 Sn tin 118.71 ± 0.001	51 Sb antimony 121.76 ± 0.001	52 Te tellurium 127.60 ± 0.001	53 I iodine 126.91 ± 0.001	54 Xe xenon 131.29 ± 0.001	55 Cs cesium 132.91 ± 0.001	56 Ba barium 137.33 ± 0.001	lanthanides										71 Lu lutetium 174.97 ± 0.001				
57 La lanthanum 138.91 ± 0.001	58 Ce cerium 140.12 ± 0.001	59 Pr praseodymium 140.91 ± 0.001	60 Nd neodymium 144.24 ± 0.001	61 Pm promethium [145]	62 Sm samarium 150.36 ± 0.001	63 Eu europium 151.96 ± 0.001	64 Gd gadolinium 157.25 ± 0.001	65 Tb terbium 158.93 ± 0.001	66 Dy dysprosium 162.50 ± 0.001	67 Ho holmium 164.93 ± 0.001	68 Er erbium 167.26 ± 0.001	69 Tm thulium 168.93 ± 0.001	70 Yb ytterbium 173.05 ± 0.001	71 Lu lutetium 174.97 ± 0.001	72 Hf hafnium 178.49 ± 0.001	73 Ta tantalum 180.95 ± 0.001	74 W tungsten 183.84 ± 0.001	75 Re rhenium 186.21 ± 0.001	76 Os osmium 190.23 ± 0.001	77 Ir iridium 192.22 ± 0.001	78 Pt platinum 195.08 ± 0.001	79 Au gold 196.97 ± 0.001	80 Hg mercury 200.59 ± 0.001	81 Tl thallium 204.38 ± 0.001	82 Pb lead 207.2 ± 0.001	83 Bi bismuth 208.98 ± 0.001	84 Po polonium [209]	85 At astatine [210]	86 Rn radon [222]	87 Fr francium [223]	88 Ra radium [226]	actinides										103 Lr lawrencium [260]
89-103 actinides	104 Rf rutherfordium [261]	105 Db dubnium [262]	106 Sg seaborgium [266]	107 Bh bohrium [264]	108 Hs hassium [277]	109 Mt meitnerium [268]	110 Ds darmstadtium [281]	111 Rg roentgenium [282]	112 Cn copernicium [285]	113 Nh nihonium [286]	114 Fl flerovium [289]	115 Mc moscovium [290]	116 Lv livermorium [293]	117 Ts tennessine [294]	118 Og oganesson [294]																											
																																										
INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY																																										

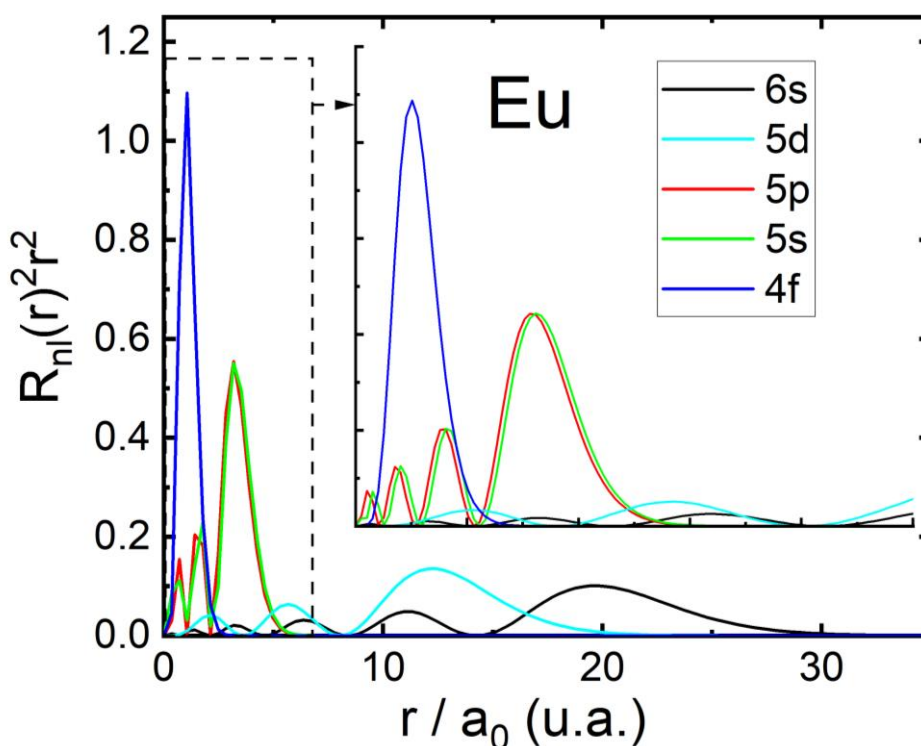
INTERNATIONAL UNION OF
PURE AND APPLIED CHEMISTRY

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 4 May 2022.
Copyright © 2022 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

Fonte: IUPAC

As ligações químicas envolvendo os elementos lantanídeos são essencialmente iônicas, uma vez que os elétrons pertencentes ao nível 4f encontram-se na camada com número quântico principal 4, mais interna que a camada com número quântico $n=5$, onde se encontram os elétrons $5s^2 5p^6$ do caroço do xenônio. Ou seja, o íon trivalente comporta-se quimicamente em primeira aproximação como um átomo de gás nobre carregado – capaz de formar ligações iônicas, porém impossibilitado de formar ligações covalentes significativas.

Figura 2 - Distribuição de probabilidades radial dos orbitais 4f, 5s, 5p, 5d e 6s do elemento európio.



Fonte: Próprio autor.

O fato de os orbitais f serem semipreenchidos, influencia, portanto, muito pouco as propriedades químicas desses elementos. Por outro lado, as propriedades físicas, notadamente as magnéticas, luminescentes e espectroscópicas em geral, são dependentes do número de elétrons no subnível 4f. Os lantanídeos no estado de oxidação (+3), Ln^{+3} , apresentam uma carga elevada que favorece a formação de compostos de coordenação a partir da interação com ligantes que possuem sítios de alta densidade de carga eletrônica, como, por exemplo, pares de elétrons isolados de heteroátomos.

Em particular, complexos de íons Ln^{3+} com ligantes β -dicetonatos vêm sendo amplamente estudados por possuírem propriedades interessantes, como a capacidade de converter luz ultravioleta em luz visível. Por conta disto, estes complexos podem ser utilizados em muitas aplicações. Por exemplo, complexos de európio(III) podem ser utilizados na detecção de ânions, no reconhecimento de proteínas, na medida de pH, em LED's, em dispositivos optoeletrônicos, em imunoenaios, incorporados em polímeros etc. O processo de conversão de energia se dá pela absorção de radiação ultravioleta, seguida da transferência da energia absorvida para o íon Ln^{3+} e posterior emissão na forma de luz visível.

1.2. Íon Európio

O európio foi descoberto em 1896 pelo químico francês Eugène-Anatole Demarçay, que identificou o elemento ao analisar impurezas presentes em amostras do elemento samário. Demarçay suspeitou que as amostras de samário haviam sido contaminadas com um elemento desconhecido. Em 1901, ele isolou o elemento e o denominou como európio, em homenagem ao continente europeu (**Demarçay, 1901**).

Ademais, ele apresenta duas formas de oxidação principais: +2 e +3. A forma cuja característica é Eu^{3+} , é a mais estável, muito conhecida pelas suas propriedades luminescentes. Quando excitado, emite uma luz vermelha devido às transições eletrônicas entre níveis de energia derivados da configuração $4f^6$.

O európio é amplamente utilizado devido suas propriedades luminescentes, sendo aplicado em diversas tecnologias modernas, como LEDs, lâmpadas fluorescentes para melhorar a qualidade da luz branca emitida, marcadores biológicos devido à sua forte e durável luminescência, materiais utilizados em notas bancárias e documentos oficiais, ajudando a prevenir fraudes, sensores e etc.

1.3. Química de Coordenação

A química de coordenação é um desdobramento da Química Inorgânica do qual diz que tais compostos são moléculas estruturadas por um ou mais ácidos de Lewis, cujos realizam ligações com uma ou mais bases de Lewis. Esses compostos são assim denominados de complexos. Ácidos de Lewis são espécies químicas que ao

formarem ligação funcionam como receptoras de par de elétrons. Já as bases de Lewis, atuam como doadoras de elétrons durante a ligação.

1.4. Luminescência

As transições 4f-4f dos lantanídeos são proibidas pela Regra de Laporte ($\Delta l = \pm 1$), pois, em sistemas centrossimétricos, não há mudança no número quântico l , ou seja, não há mudança de paridade. Isso faz com que a excitação direta de elétrons em íons lantanídeos(III) seja fraca. A emissão de luz ocorre principalmente através de transições dipolo-elétricas, que são proibidas devido à ausência de mudança de paridade. Portanto, para aumentar a intensidade da luminescência, é eficaz empregar ligantes que atuem como antenas nos complexos de lantanídeos.

A presença de um ligante provoca um desdobramento do campo ligante, permitindo que transições anteriormente proibidas se tornem parcialmente permitidas devido à mistura dos orbitais 4f e 5d. Apesar disso, a influência do ligante nas transições ópticas dos íons lantanídeos é limitada pela blindagem dos orbitais 4f pelos orbitais 5s² e 5p⁶. O desdobramento do campo ligante nos complexos de Ln(III) é da ordem de centenas de cm⁻¹, significativamente menor que nos metais de transição, cujo desdobramento pode chegar a milhares de cm⁻¹. Esse pequeno desdobramento resulta em transições de emissão que produzem conjuntos de linhas no espectro (MIYATA, 2014; YIP et al., 2012).

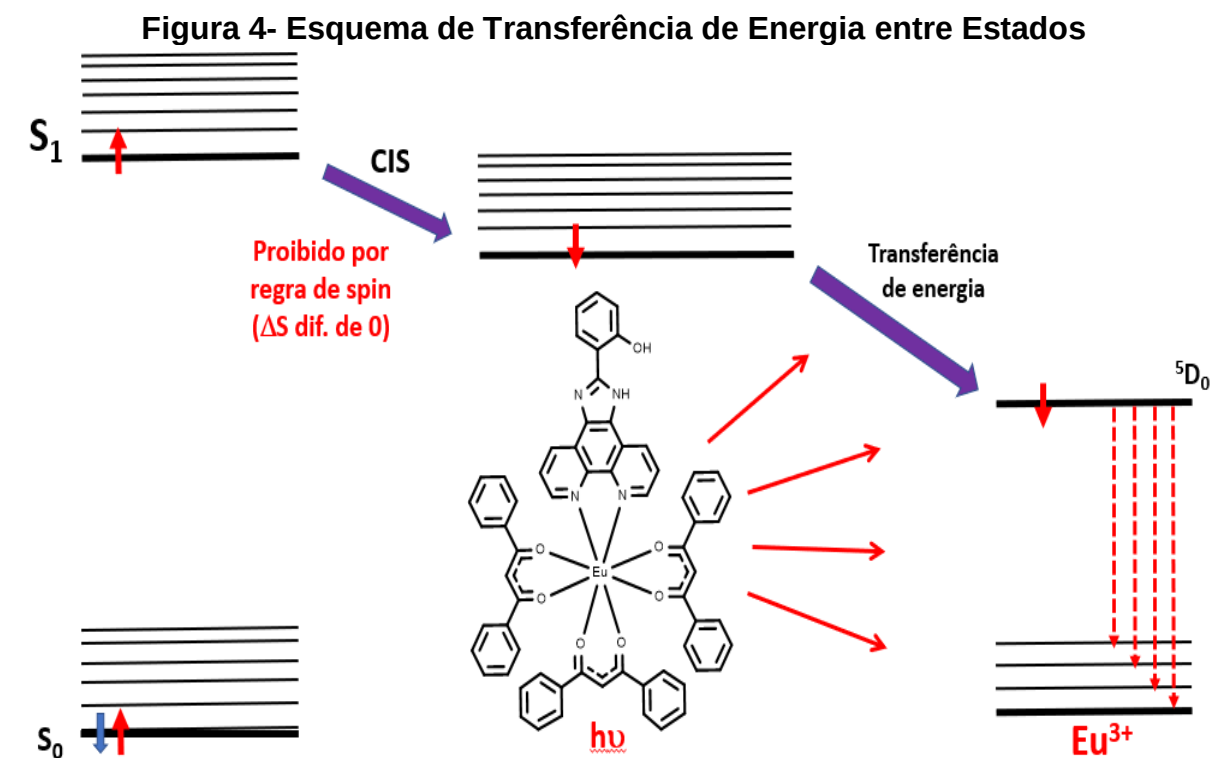
Nem todas as transições são permitidas pela regra de seleção. A regra de paridade de Laporte determina que estados de mesma paridade não podem ser conectados por transições de dipolo elétrico, o que torna as transições 4f-4f proibidas por dipolo elétrico (DE). No entanto, quando os íons lantanídeos estão sob a influência do campo ligante e possuem interações não simétricas, ocorre uma mistura de estados eletrônicos com paridades opostas na função de onda do orbital 4f. Isso relaxa as regras de seleção e torna as transições parcialmente permitidas, resultando em uma transição de dipolo elétrico induzido. As transições de dipolo magnético (DM) são permitidas, mas suas intensidades são fracas.

1.5. Efeito Antena

O efeito antena é um fenômeno que ocorre em complexos de lantanídeos, onde ligantes específicos são utilizados para aumentar a eficiência da luminescência dos íons lantanídeos. Esses ligantes, chamados de antenas, absorvem a energia da luz de forma eficiente e depois transferem essa energia para o íon lantanídeo, que então emite luz.

Normalmente, a excitação direta dos elétrons dos íons lantanídeos é fraca devido à proibição das transições 4f-4f pelas regras de seleção de paridade de Laporte. No entanto, quando os ligantes antenas absorvem a luz, partem para um estado excitado e desta forma podem transferir energia para os níveis de energia do íon lantanídeo. Esse processo de transferência de energia acarreta um aumento da intensidade de emissão de luz do complexo.

A eficácia do efeito antena depende da capacidade do ligante de absorver luz e da eficiência da transferência de energia para o íon lantanídeo. Esse fenômeno é amplamente utilizado para melhorar a luminescência em aplicações como materiais fluorescentes, dispositivos ópticos e marcadores biológicos.



Fonte: Próprio Autor

1.6. β -DICETONAS

Os compostos β -dicetonados são conhecidos por sua eficácia como centros coordenantes para íons metálicos e têm sido amplamente utilizados como intermediários cruciais na síntese orgânica desde que sua produção foi descoberta pela condensação de Claisen-Schmidt há mais de cem anos. Também denominadas 1,3-dicetonas, essas moléculas possuem duas carbonilas separadas por um grupo metileno, que pode ser substituído ou não.

Nas β -dicetonas mais simples, que contêm o grupo metileno ($pK_a = 8,9$), a estrutura da molécula raramente se apresenta na forma cetônica e geralmente predomina a forma enólica no equilíbrio ceto-enólico. Este equilíbrio é uma característica marcante das β -dicetonas, influenciando suas propriedades químicas e reatividade. A forma enólica é favorecida pela ressonância e pela formação de ligações de hidrogênio intramoleculares, proporcionando maior estabilidade e reatividade a esses compostos em diversas reações químicas.

Graças a essas propriedades, as β -dicetonas são utilizadas em várias aplicações, incluindo a formação de complexos metálicos estáveis e a participação em reações de acoplamento para a formação de novos compostos orgânicos. Sua versatilidade e capacidade de formar ligações estáveis com metais as tornam especialmente valiosas na química de coordenação e na síntese de novos materiais com propriedades específicas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral a utilização de íons lantanídeos para o desenvolvimento de novos complexos coordenados a β -dicetonatos e derivados da fenantrolina, além da sua caracterização.

2.2. Objetivo Específico

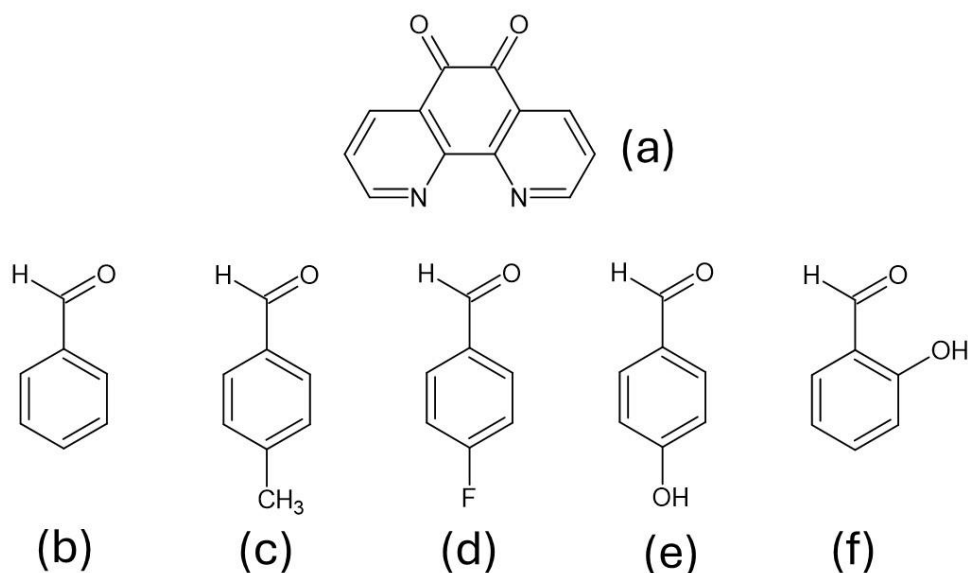
- Síntese de novos ligantes derivados da fenantrolina;
- Caracterização dos ligantes sintetizados;
- Síntese de complexos inéditos com íons lantanídeos (especificamente o íon Eu^{3+}) obtidos a partir de β -dicetonato e derivados da fenantrolina;
- Caracterização dos novos complexos desenvolvidos, por meio da espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR),
- Estudos luminescentes dos complexos sintetizados (espectros de excitação e emissão, tempos de vida do estado excitado)
- Testes de possíveis aplicabilidades dos complexos sintetizados.

3. METODOLOGIA

3.1. Sínteses dos Ligantes

Foram sintetizados 5 ligantes utilizando o derivado da fenantrolina, isto é, a 1,10-fenantrolina-5,6-diona e os demais compostos, incluindo o benzaldeído e seus derivados, 4-metilbenzaldeído, 4-fluorbenzaldeído, 4-hidróxibenzaldeído e 2-hidróxibenzaldeído. A estrutura dos reagentes utilizados está representada na **Figura 5**.

Figura 5- Estrutura dos Reagentes Utilizados: (a) 1,10-fenantrolina-5,6-diona; (b) benzaldeído; (c) 4-metilbenzaldeído; (d) 4-fluorbenzaldeído; (e) 4-hidróxibenzaldeído e (f) 2-hidróxibenzaldeído.



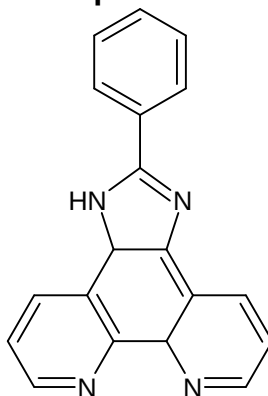
Fonte: Próprio Autor

3.1.1. Síntese do ligante PIB

Em um balão de fundo redondo adicionou-se 0,67 g de Phen-O₂ e 1,1 mL de excesso do respectivo benzaldeído, para realizar a síntese do derivado. Após isso foram utilizados 10 mL de ácido acético e 5 g de acetato de amônio. A mistura foi aquecida durante 3 horas a uma temperatura de 100 °C, onde obteve-se uma solução translúcida alaranjada. Após o aquecimento, resfriou-se em temperatura ambiente e verteu-se o obtido em um béquer com aproximadamente 20 mL de água

gelada. Neutralizou-se a mistura utilizando hidróxido de amônio 5 mol.L⁻¹, a qual resultou em um precipitado de cor laranja. O precipitado foi filtrado e lavado com água destilada.

Figura 6- Estrutura representativa do ligante PIB.

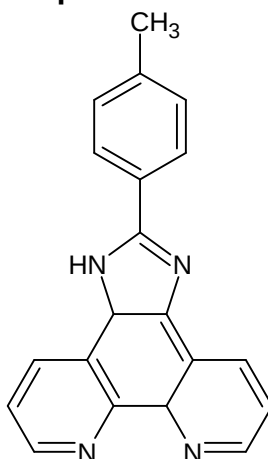


Fonte: Próprio Autor

3.1.2. Síntese do Ligante PIB_CH3

Utilizou-se o mesmo processo mencionado no ligante referenciado como PIB, mudando-se apenas o aldeído utilizado para 4-metilbenzaldeído.

Figura 7- Estrutura representativa do ligante PIB_CH3

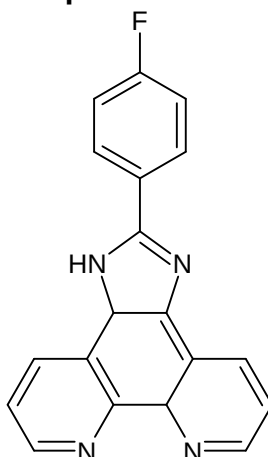


Fonte: Próprio Autor

3.1.3. Síntese do Ligante PIB_4F

Utilizou-se o mesmo processo mencionado no ligante referenciado como PIB, mudando-se apenas o aldeído utilizado para 4-fluorobenzaldeído.

Figura 8- Estrutura representativa do ligante: PIB_4F

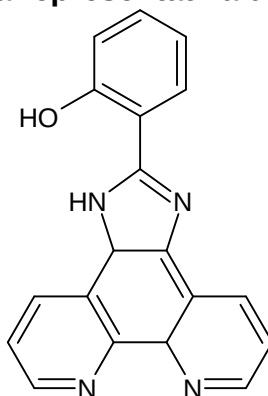


Fonte: Próprio Autor

3.1.4. Síntese do ligante PIB_2OH

Utilizou-se o mesmo processo mencionado no ligante referenciado como PIB, mudando-se apenas o aldeído utilizado para 2-hidroxibenzaldeído:

Figura 9- Estrutura representativa do ligante: PIB_2OH

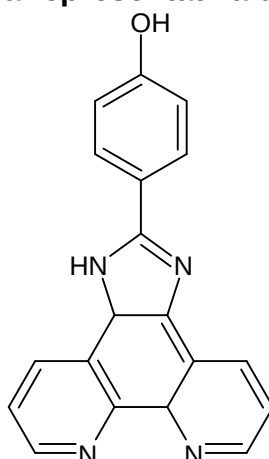


Fonte: Próprio Autor

3.1.5. Síntese do Ligante PIB_4OH

Utilizou-se o mesmo processo mencionado no ligante referenciado como PIB, mudando-se apenas o aldeído utilizado para 4-hidroxibenzaldeído:

Figura 10- Estrutura representativa do ligante: PIB_4OH

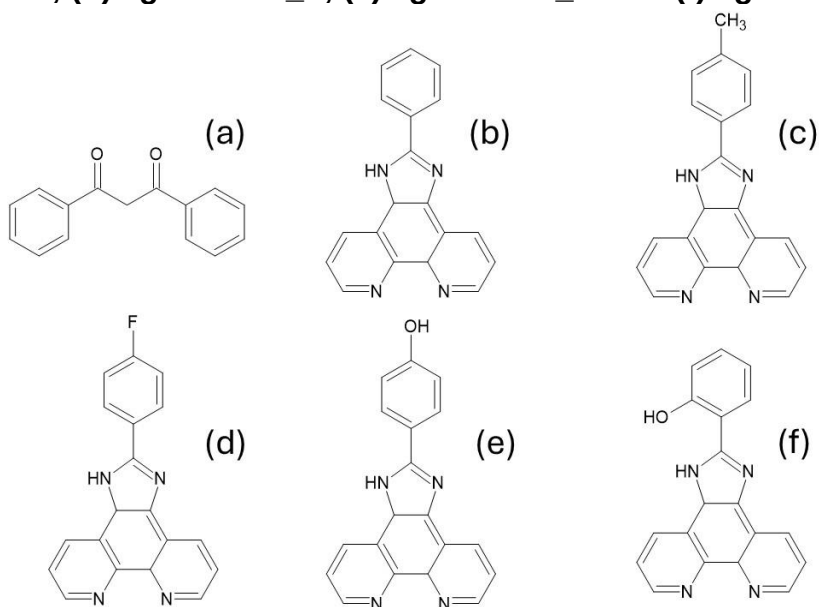


Fonte: Próprio Autor

3.2. Síntese dos Complexos

Cinco compostos de coordenação foram sintetizados utilizando cloreto de európio, os derivados Phen-O2 previamente sintetizados e o 1,3-difenilpropano-1,3-diona (DBM). Afim de se obter os seguintes complexos: $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PIB})]$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PIB}_4\text{F})]$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PIB}_4\text{CH}_3)]$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PIB}_2\text{OH})]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PIB}_4\text{OH})]$. As estruturas dos ligantes escolhidos estão ilustradas na Figura 12:

Figura 11- Estrutura dos ligantes utilizados nas sínteses dos complexos de Eu^{3+} . (a) 1,3-difenilpropano-1,3-diona; (b) ligante designado PIB, (c) ligante PIB_4CH₃; (d) ligante PIB_F; (e) ligante PIB_4OH e (f) ligante PIB_2OH.

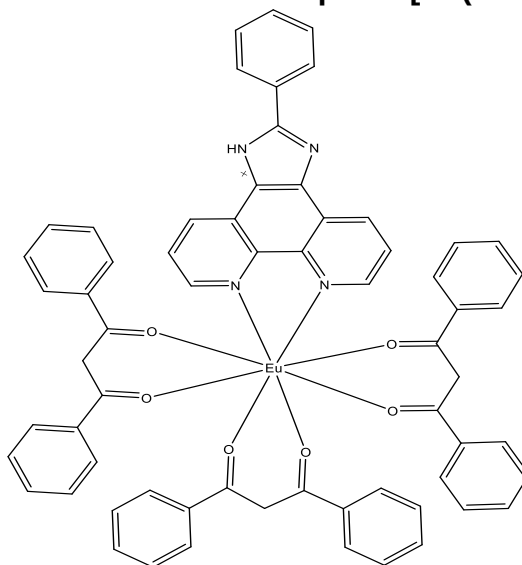


Fonte: Próprio Autor

3.2.1. Complexo [Eu(DBM)₃(PIB)]

Em um béquer foi adicionado o derivado da Phen-O₂, denominado como PIB, e o 1,3-difenilpropano-1,3-diona (DBM), utilizando-se uma proporção de 1:3 (0,15 g de DBM e 0,07 g de PIB). Posteriormente foram adicionados 10 mL de metanol e 5 mL de tetrahidrofurano (THF), além de 0,75 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol. L⁻¹. Após a adição de todos, a mistura foi deixada em agitação durante 30 min em uma temperatura de 60°C. Passado o tempo referido, adicionou-se lentamente 2,5mL de uma solução de cloreto de európio 0,1 mol. L⁻¹. Desta forma, a mistura foi aquecida a 100 °C durante 4 h. Encerrando-se o aquecimento, deixou-se a solução resfriar a temperatura ambiente e ela foi filtrada, obtendo-se um precipitado alaranjado; o precipitado foi solubilizado em uma solução de clorofórmio e hexano, re-precipitado, filtrado e lavado com hexano, obtendo-se ao final um pó de coloração amarelo-canário. A estrutura do complexo obtido está ilustrada na Figura 13:

Figura 12- Estrutura do Complexo [Eu(DBM)₃(PIB)]

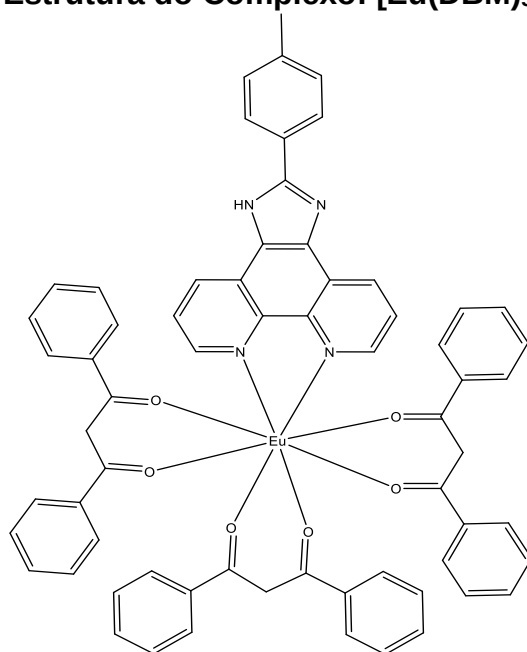


Fonte: Próprio Autor

3.2.2. Complexo [Eu(DBM)₃(PIB_4CH₃)]

Utilizou-se o mesmo processo mencionado no complexo [Eu(DBM)₃(PIB_4CH₃)], mudando-se apenas o derivado da Phen-O₂ para 4-metilbenzaldeído, representado na Figura 12:

Figura 13- Estrutura do Complexo: [Eu(DBM)₃(PIB_CH3)]

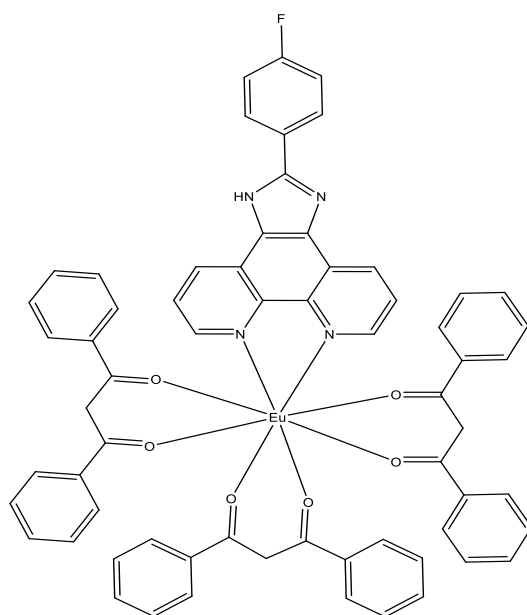


Fonte: Próprio Autor

3.2.3. Complexo [Eu(DBM)₃(PIB_4F)]

Utilizou-se o mesmo processo mencionado no complexo [Eu(DBM)₃(PIB_4F)], mudando-se apenas o derivado da Phen-O₂ para 4-fluorobenzaldeído, representado na Figura 12:

Figura 14- Estrutura do Complexo [Eu(DBM)₃(PIB_4F)]

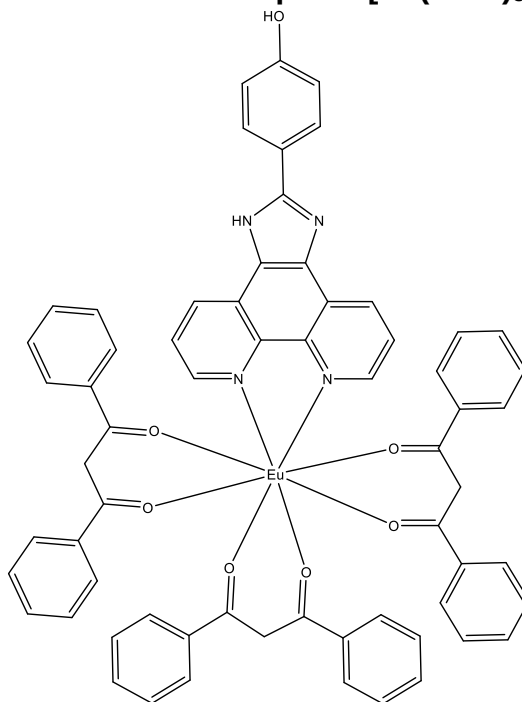


Fonte: Próprio Autor

3.2.4. Complexo [Eu(DBM)₃(PIB_4OH)]

Utilizou-se o mesmo processo mencionado no complexo [Eu(DBM)₃(PIB_4OH)], mudando-se apenas o derivado da Phen-O₂ para 4-hidroxibenzaldeído, representado na Figura 12:

Figura 15- Estrutura do Complexo [Eu(DBM)₃(PIB_4OH)]

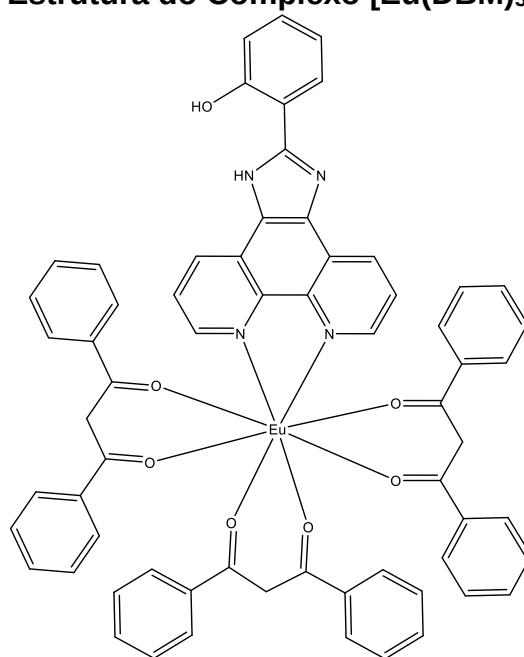


Fonte: Próprio Autor

3.2.5. Complexo [Eu(DBM)₃(PIB_2OH)]

Utilizou-se o mesmo processo mencionado no complexo [Eu(DBM)₃(PIB_2OH)], mudando-se apenas o derivado da Phen-O₂ para 2-hidroxibenzaldeído, representado na Figura 12:

Figura 16- Estrutura do Complexo [Eu(DBM)₃(PIB_2OH)]



Fonte: Próprio Autor

3.3. Caracterizações

No presente trabalho, foram realizadas diversas caracterizações para avaliar as propriedades dos complexos de európio coordenados a o DBM e derivados da fenantrolina. As técnicas empregadas incluem espectroscopia no infravermelho (FT-IR), análise de solubilidade, espectrometria de massas, estudos de espectroscopia de luminescência, nos quais foram coletados espectros de emissão e excitação, determinação do tempo de vida da luminescência e cálculo do rendimento quântico.

Para a análise de FT-IR foi utilizado o equipamento Espectrofotômetro FTIR - VERTEX 70 / BRUKER, que possui uma fonte de Laser de HeNe (emite radiação na região do infravermelho médio), possui um detector DLaTGS e realiza suas leituras entre 4000 a 370 cm⁻¹ com resolução de 2 cm⁻¹.

Para a realização das purificações dos compostos sintetizados, via método de reprecipitação, diversos solventes foram avaliados quanto a habilidade em solubilizar as respectivas amostras. Para os respectivos ensaios, foram adicionados aproximadamente 3 mg de ligante ou complexo em eppendorfs, e então adicionados cerca de 1 mL de solvente. As misturas foram agitadas mecanicamente, com o auxílio de um agitador de tubos de ensaio, e então deixadas sob repouso por 30 minutos, para a observação da solubilização ou não das amostras. Após esse período, as respostas visuais obtidas foram categorizadas em uma planilha, em três

diferentes categorias (totalmente solúvel, parcialmente solúvel, e insolúvel). Com esses dados, foram então selecionadas as melhores combinações de solventes para a purificação de cada composto. Lista de solventes: Acetato de etila, diclorometano, 1,2 – dicloroetano, clorofórmio, hexano, tetraidrofurano, acetona, isopropanol e éter dietílico.

As medidas de espectrometria de massas foram feitas em solução etanólica (grau HPLC), em uma concentração aproximada de 1 mg/mL, utilizando um espectrômetro de massas Thermo LCQ-fleet configurado para ESI-IT-MS. Foram realizadas medidas via injeção direta, utilizando o modo negativo de ionização por electrospray $(M-H)^-$, cobrindo uma faixa de massa de 200 Da a 2000 Da.

Para as análises de espectroscopia de luminescência com aquisição de espectros de emissão e excitação foi utilizado o equipamento Espectrofluorímetro Modelo Fluorolog-3 FL3-122 da Horiba Jobin Yvon que pode obter espectros de excitação com lâmpada de Xe (450 ou 150 W) na região de 220 a 600 nm e de emissão nas regiões de 290-850 nm e de 950-1700 nm. O equipamento oferece alta sensibilidade e precisão na detecção de emissões de fluorescência possuindo Fosforímetro e NanoLED acoplados para obtenção de espectros resolvidos no tempo, curvas de decaimento radiativo e com elas calcular tempos de vida de estados eletrônicos excitados;

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

CARACTERIZAÇÃO MOLECULAR DOS LIGANTES E COMPLEXOS

4.1. Solubilidade

Foram realizados testes de solubilidade para os ligantes sintetizados e para os complexos, onde as cores representativas significam que: rosa (insolúvel), amarelo (parcialmente solúvel) e verde (totalmente solúvel); onde THF (Tetrahidrofurano), DCM (diclorometano), DCE (1,2-dicloroetano), CHCl_3 (clorofórmio); seguindo respectivamente as Tabelas 1 e 2:

Tabela 1- Solubilidade dos ligantes em diversos solventes selecionados. Rosa = insolúvel; amarelo = parcialmente solúvel e verde = totalmente solúvel. *DCM – diclorometano. **DCE – 1,2-dicloroetano. *THF – tetrahidrofurano.**

<i>Ligante / Solvente</i>	DCM*	DCE**	THF***	Acetato De Etila	Hexano	CHCl_3	Éter Dietílico	Acetona
<i>PIB</i>								
<i>PIB_2OH</i>								
<i>PIB_4OH</i>								
<i>PIB_4CH3</i>								
<i>PIB_4F</i>								

Fonte: Próprio Autor

Tabela 2- Solubilidade dos Complexos em diversos solventes selecionados. Rosa = insolúvel; amarelo = parcialmente solúvel e verde = totalmente solúvel. *DCM – diclorometano. **DCE – 1,2-dicloroetano. *THF – tetrahidrofurano.**

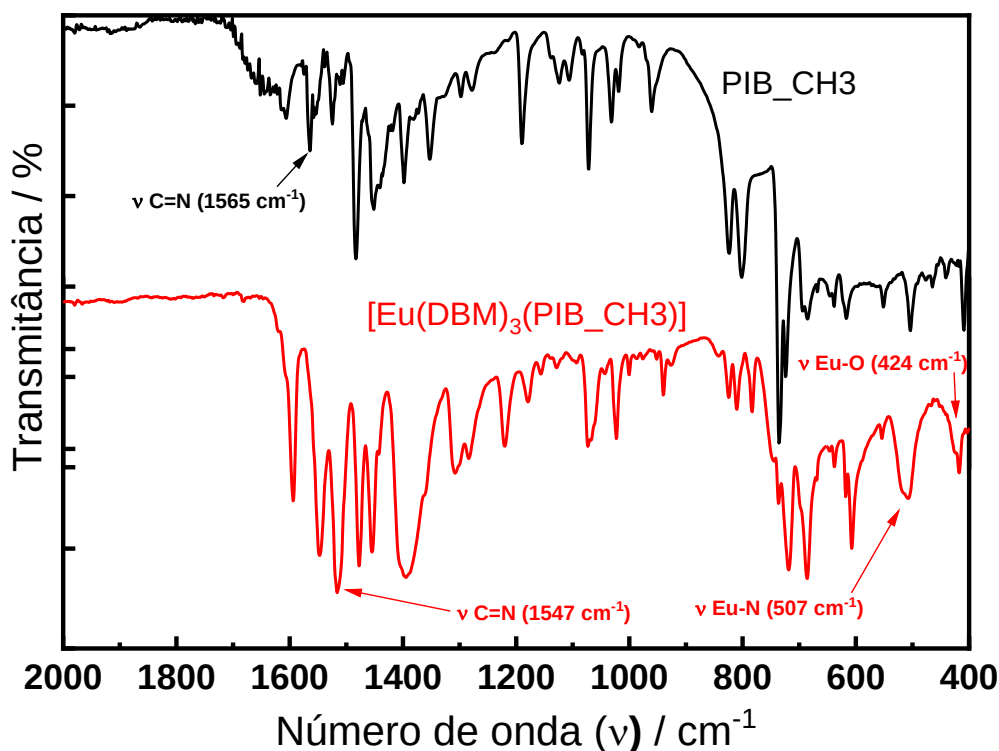
<i>Complexo / Solvente</i>	DCM*	DCE**	THF***	Acetato De Etila	Hexano	CHCl_3	Éter Dietílico	Acetona
<i>[Eu(DBM)₃(PIB)]</i>								
<i>[Eu(DBM)₃(PIB_2OH)]</i>								
<i>[Eu(DBM)₃(PIB_4OH)]</i>								
<i>[Eu(DBM)₃(PIB_4CH3)]</i>								
<i>[Eu(DBM)₃(PIB_4F)]</i>								

Fonte: Próprio Autor

4.2. Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

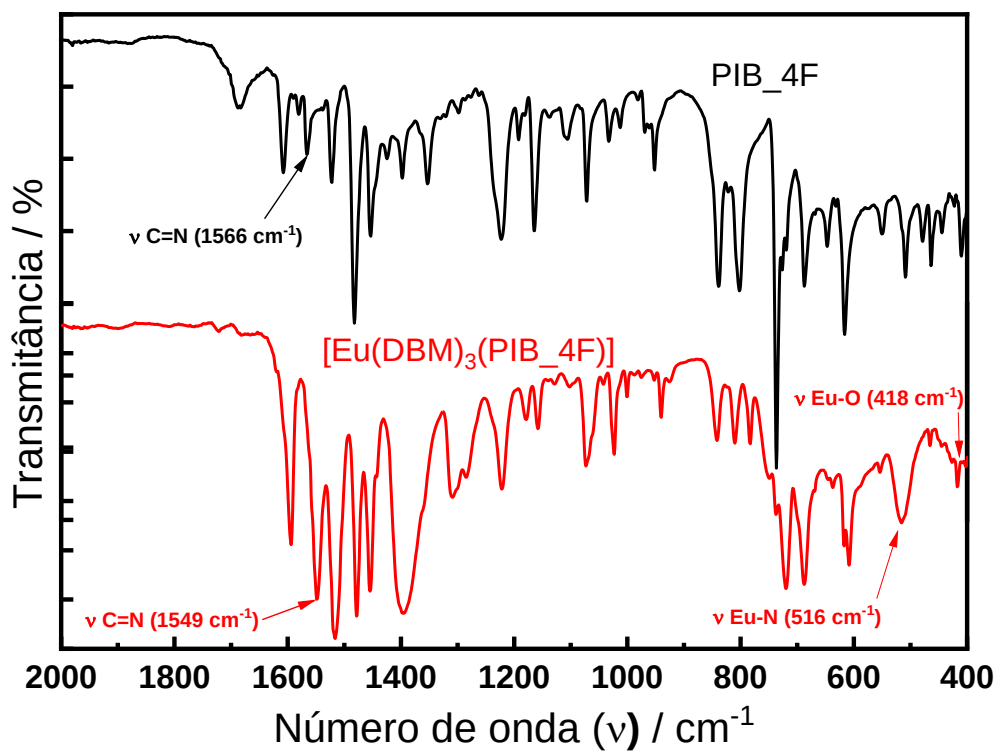
Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos ligantes (PIB, PIB_4F, PIB_4CH₃, PIB_2OH e PIB_4OH) e complexos ([Eu(DBM)₃(PIB)], [Eu(DBM)₃(PIB_4F)], [Eu(DBM)₃(PIB_4CH₃)], [Eu(DBM)₃(PIB_2OH)] e [Eu(DBM)₃(PIB_4OH)]) estão representados nas Figuras de 17-21.

Figura 17- Espectro de FT-IR do complexo [Eu(DBM)₃(PIB_CH₃)] (linha vermelha) e do ligante PIB_CH₃ (linha preta). As principais atribuições foram feitas diretamente no espectro.



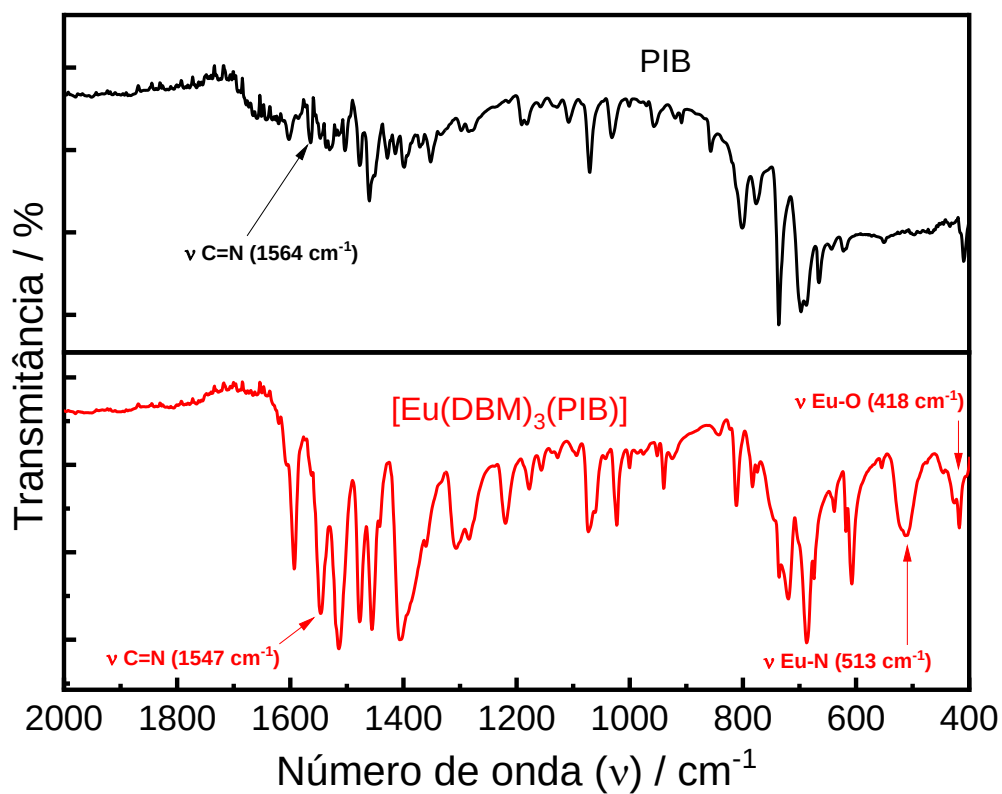
Fonte: Próprio Autor

Figura 18- Espectro de FT-IR do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PIB_4F})]$ (linha vermelha) e do ligante PIB_4F (linha preta). As principais atribuições foram feitas diretamente no espectro.



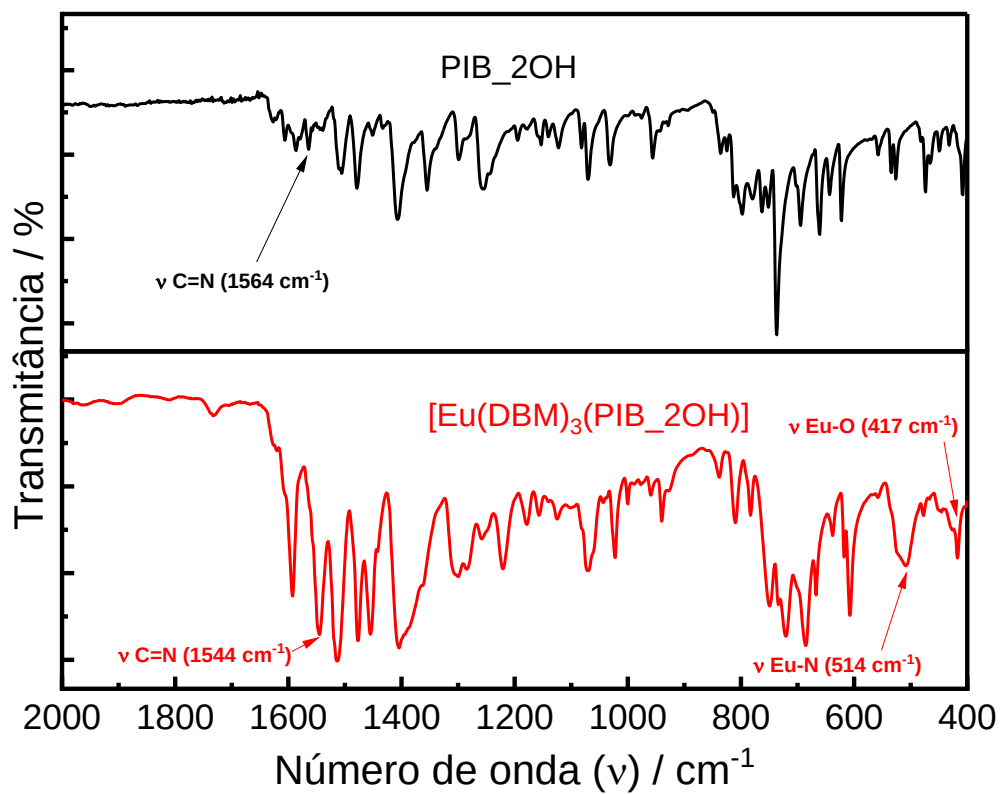
Fonte: Próprio Autor

Figura 19- Espectro de FTIR do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PIB})]$ (linha vermelha) e do ligante PIB (linha preta). As principais atribuições foram feitas diretamente no espectro.



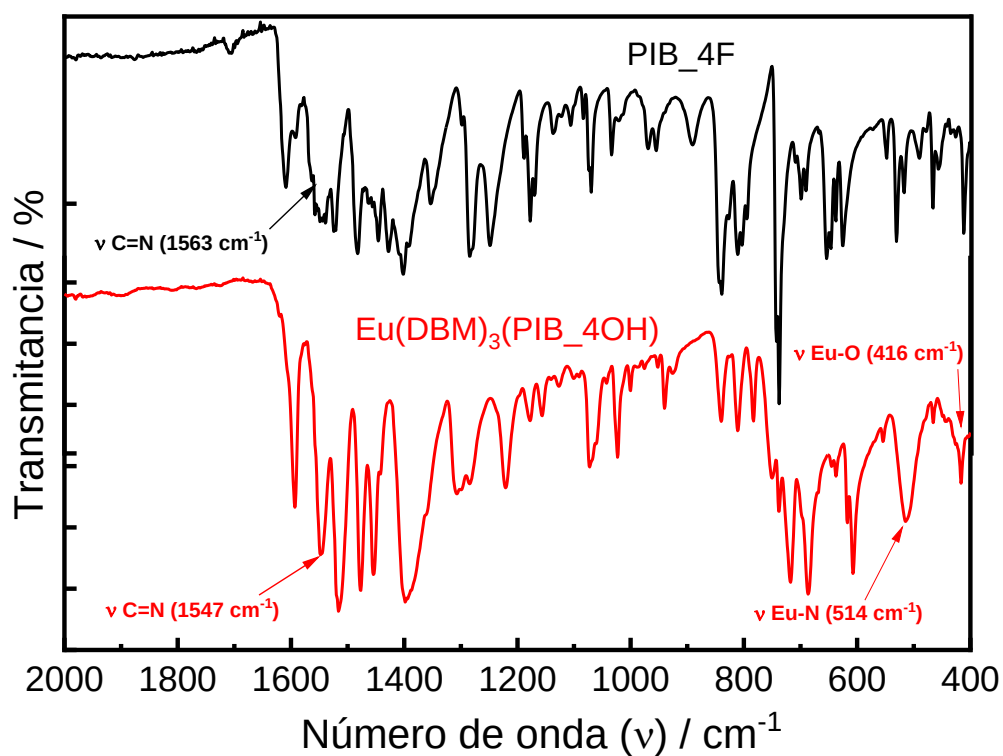
Fonte: Próprio Autor

Figura 20- Espectro de FT-IR do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PIB_2OH})]$ (linha vermelha) e do ligante PIB_2OH (linha preta). As principais atribuições foram feitas diretamente no espectro.



Fonte: Próprio Autor

Figura 21- Espectro de FT-IR do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PIB_4OH})]$ (linha vermelha) e do ligante PIB_4OH (linha preta). As principais atribuições foram feitas diretamente no espectro.



Fonte: Próprio Autor

Tabela 3- Principais atribuições observadas nos espectros de FT-IR

Vibração	Posição / cm⁻¹
C=N	1560-1545
C=O	1600-1550
Eu-N	515-500
Eu-O	430-420

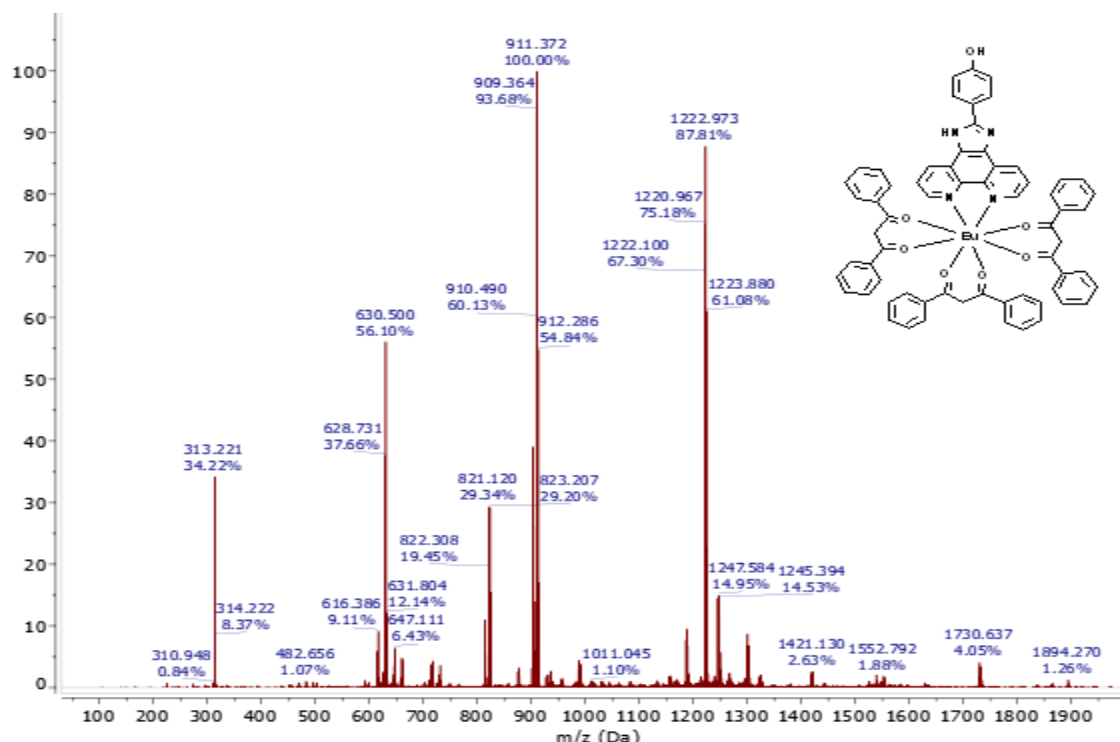
Fonte: Próprio Autor

Os espectros de infravermelho dos complexos [Eu(DBM)₃(PIB)], [Eu(DBM)₃(PIB_4F)], [Eu(DBM)₃(PIB_4CH₃)], [Eu(DBM)₃(PIB_2OH)] e [Eu(DBM)₃(PIB_4OH)] apresentam deslocamentos de algumas bandas, quando comparadas com as do ligantes, que possivelmente podem estar associadas a centros de coordenação ao íon lantanídeo. É possível observar deslocamentos em torno de 1560-1545 cm⁻¹, aproximadamente, indicando a coordenação do derivado da Phen-O2 ao íon Eu³⁺, quando se comparam o espectro do ligante livre com os espectros dos complexos. Ademais, avaliando o espectro do complexo, nota-se o aparecimento de bandas em torno de 505-515 cm⁻¹ e 420-430 cm⁻¹ que indicam a coordenação do íon lantanídeo entre Eu-N e Eu-O respectivamente.

4.3. Espectrometria de Massas com Ionização por Eletrospray (ESI-MS)

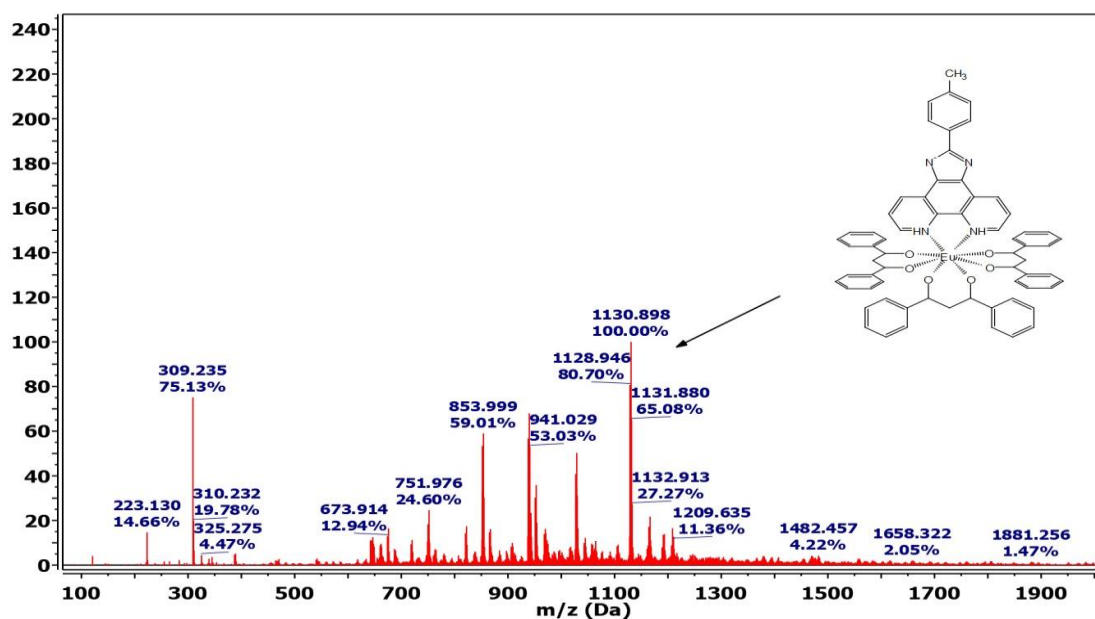
Os resultados do ESI-MS, conforme ilustrado nas figuras, indicam a presença dos íons moleculares correspondentes no modo de análise negativo, consistente com a relação proposta de derivado Eu/DBM/Phen 1/3/1. Porém, a aparição de outros sinais pode ser atribuída à fragmentação relativamente fácil dos complexos e à formação de dímeros. Esta fragmentação pode ser explicada pelo forte caráter iônico das ligações Eu-Ligante. Complexos contendo centros de lantanídeos normalmente exibem ligações com um caráter iônico, juntamente com uma contribuição covalente relevante, tornando-os mais suscetíveis à dissociação quando comparados a complexos envolvendo metais do bloco d, cujo caráter covalente prevalece. Por outro lado, esta diversidade de sinais observados pode indicar a presença de impurezas nos compostos. A espectrometria de massas dos complexos [Eu(DBM)₃(PIB)], [Eu(DBM)₃(PIB_4F)], [Eu(DBM)₃(PIB_4CH₃)], [Eu(DBM)₃(PIB_2OH)] e [Eu(DBM)₃(PIB_4OH)] estão representadas nas Figuras 22-26.

Figura 22- Espectrometria de massas do complexo [Eu(DBM)₃(PIB_4OH)].



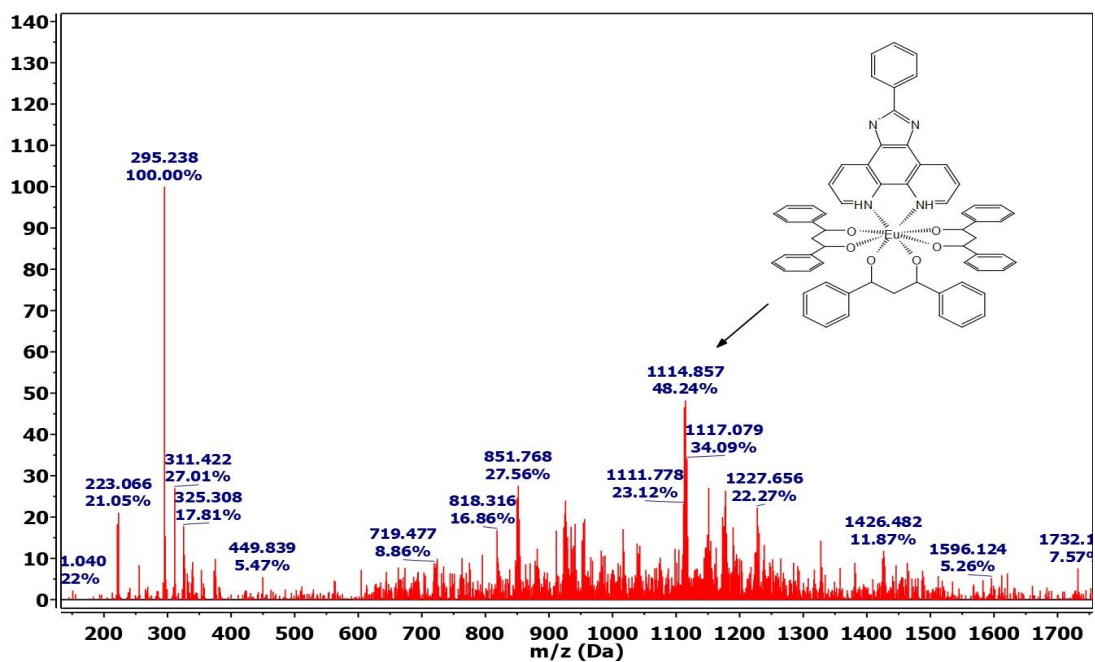
Fonte: Próprio Autor

Figura 23- Espectrometria de massas do complexo [Eu(DBM)₃(PIB_4CH₃)].



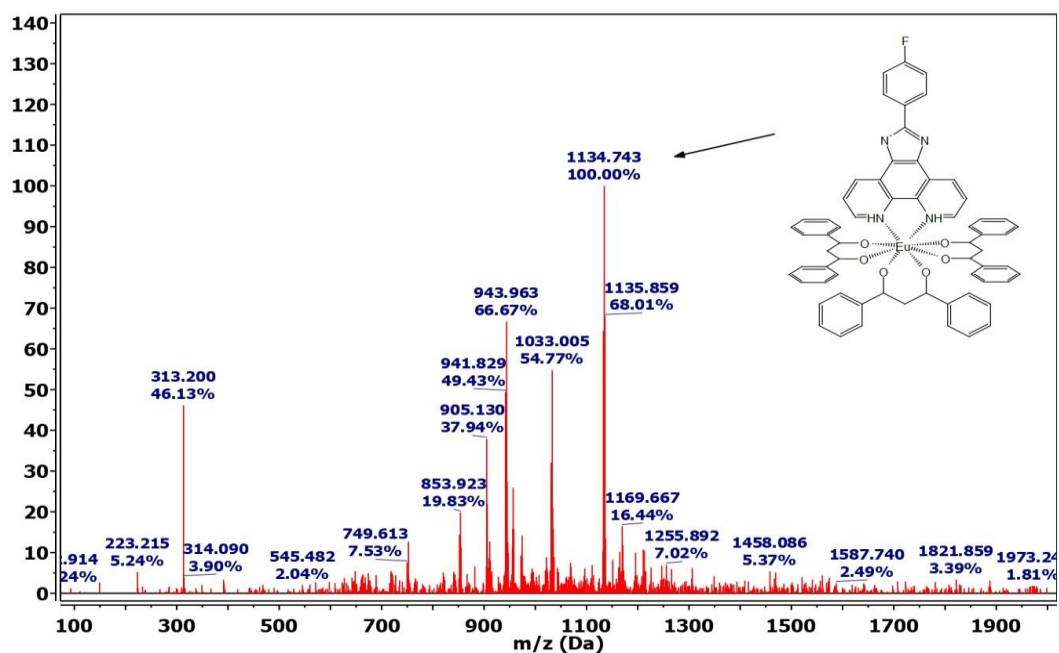
Fonte: Próprio Autor

Figura 24- Espectrometria de massas do complexo [Eu(DBM)₃(PIB)].



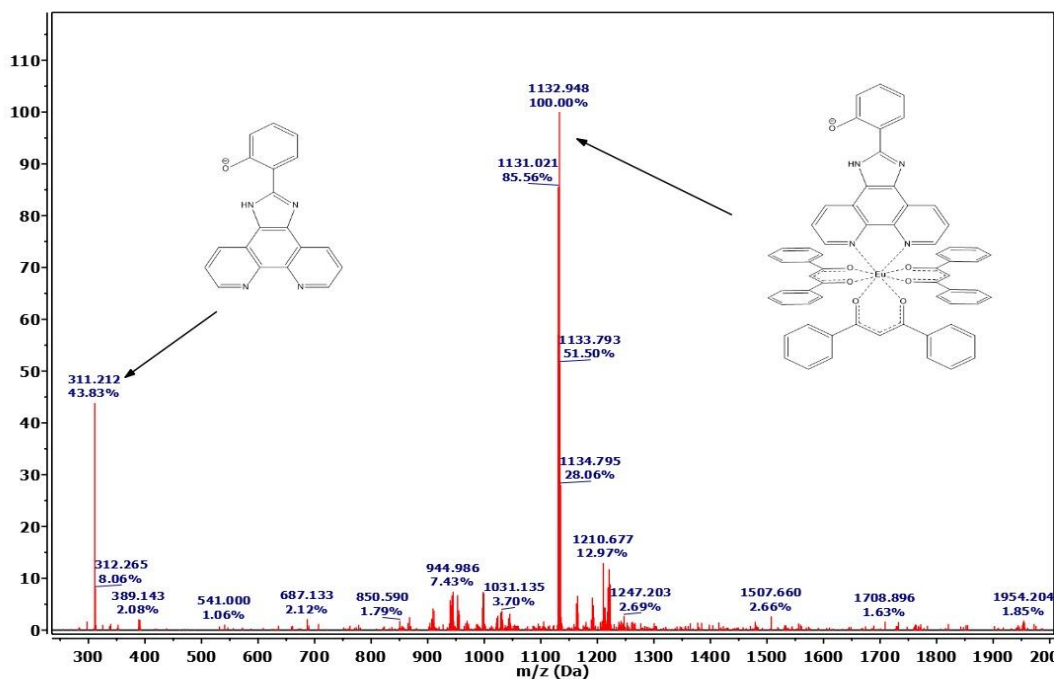
Fonte: Próprio Autor

Figura 25- Espectrometria de massas do complexo [Eu(DBM)3(PIB_4F)].



Fonte: Próprio Autor

Figura 26- Espectrometria de massas do complexo [Eu(DBM)3(PIB_2OH)].

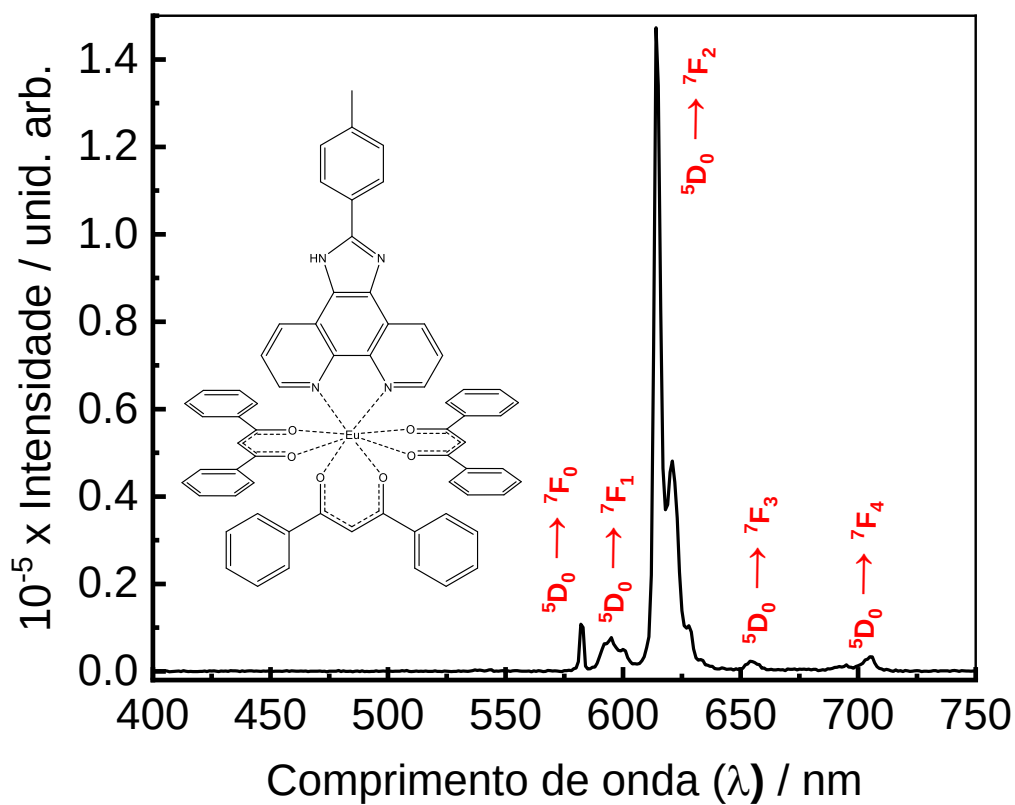


Fonte: Próprio Autor

CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

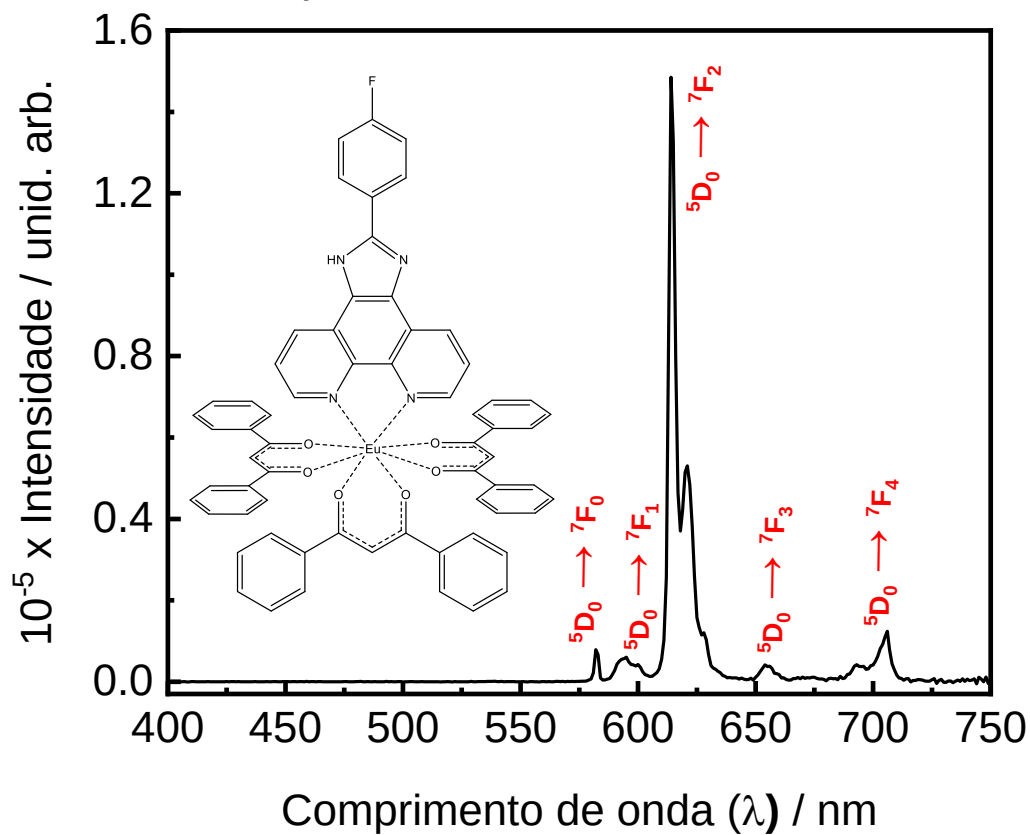
4.4. Espectroscopia de fotoluminescência - Espectros de emissão

Figura 27- Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PIB_4CH}_3)]$ entre 400 e 750 nm com excitação fixada em 317 nm.



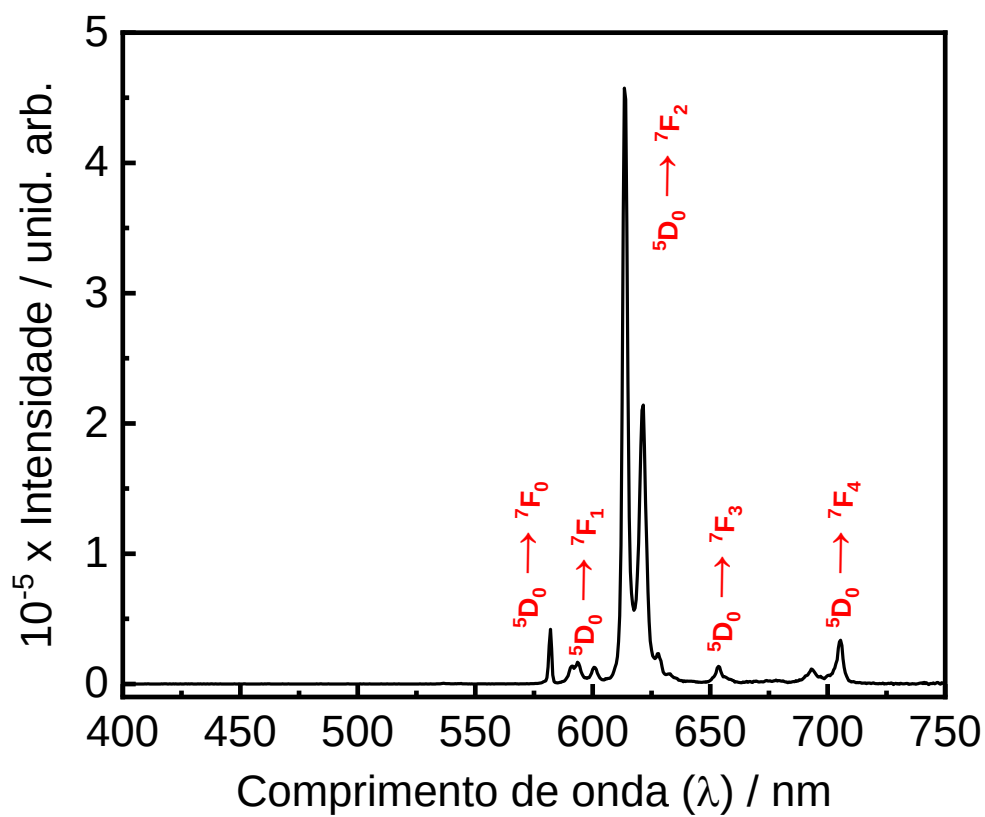
Fonte: Próprio Autor

Figura 28- Espectro de emissão do complexo $[Eu(DBM)_3(PIB_4F)]$ na região de 400-750 nm com excitação fixada em 319 nm.



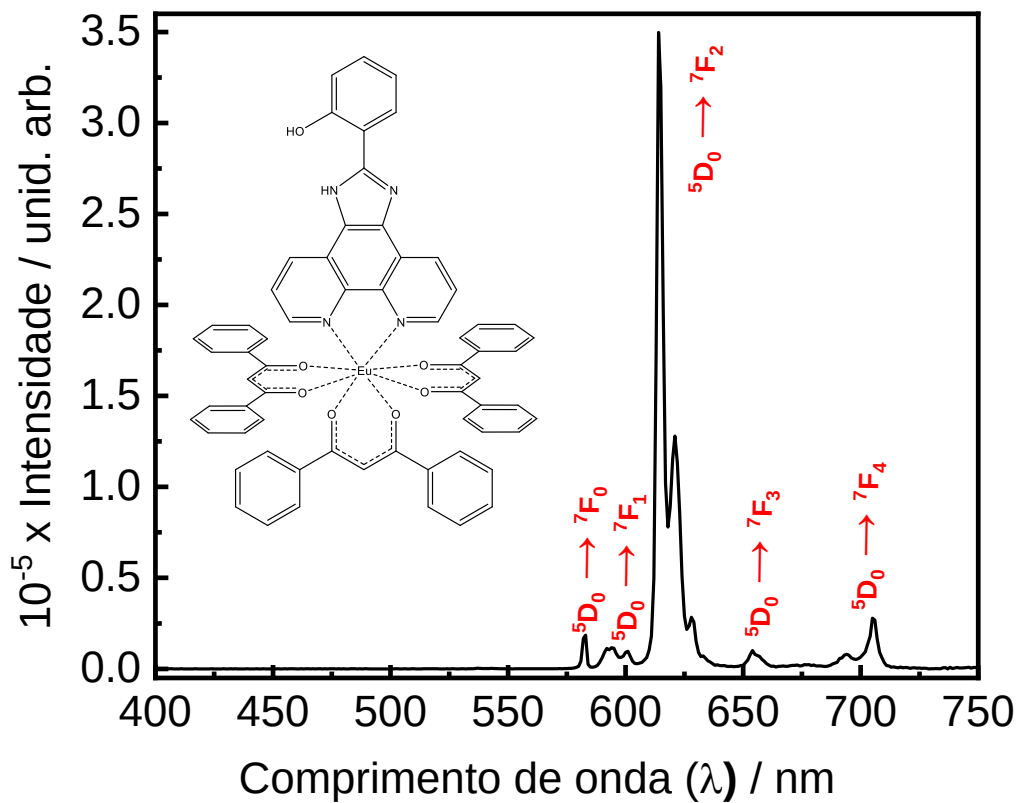
Fonte: Próprio Autor

Figura 29- Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PIB})]$ na região de 400 a 750 nm com excitação fixada em 320 nm.



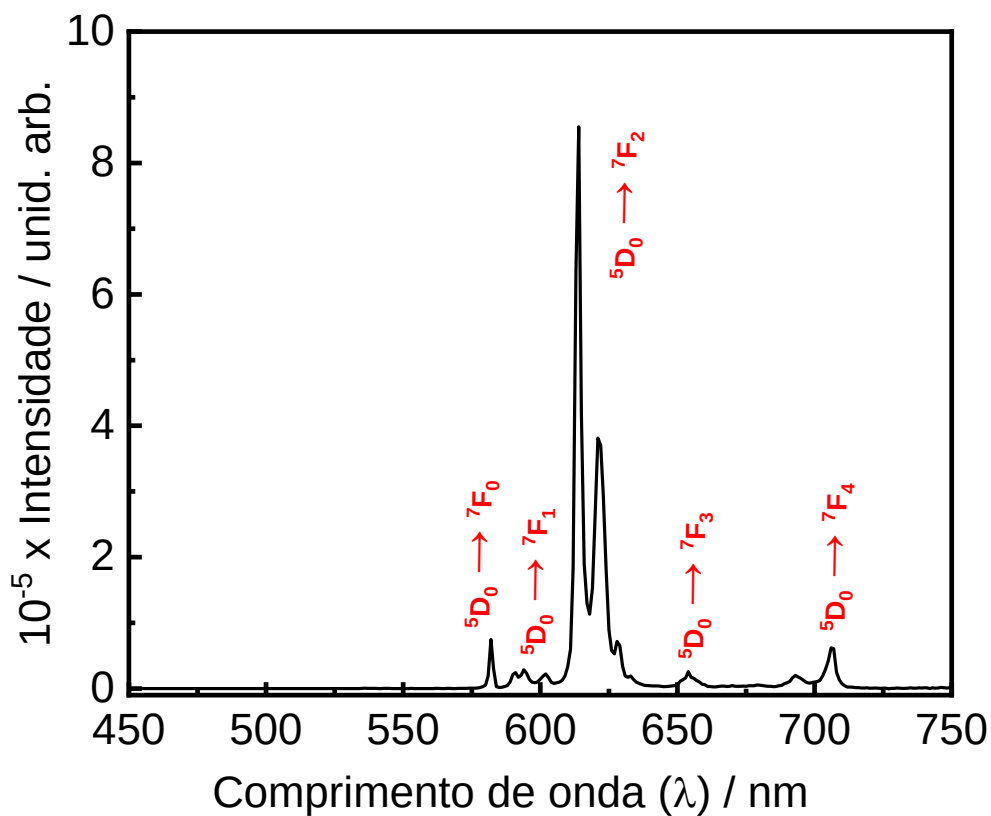
Fonte: Próprio Autor

Figura 30- Espectro de emissão do complexo [Eu(DBM)₃(PIB_2OH)] na região de 400 a 750 nm com excitação fixada em 320 nm



Fonte: Próprio Autor

Figura 31- Espectro de emissão do complexo $[Eu(DBM)_3(PIB_4OH)]$ na região de 450-750 nm com excitação fixada em 320 nm.

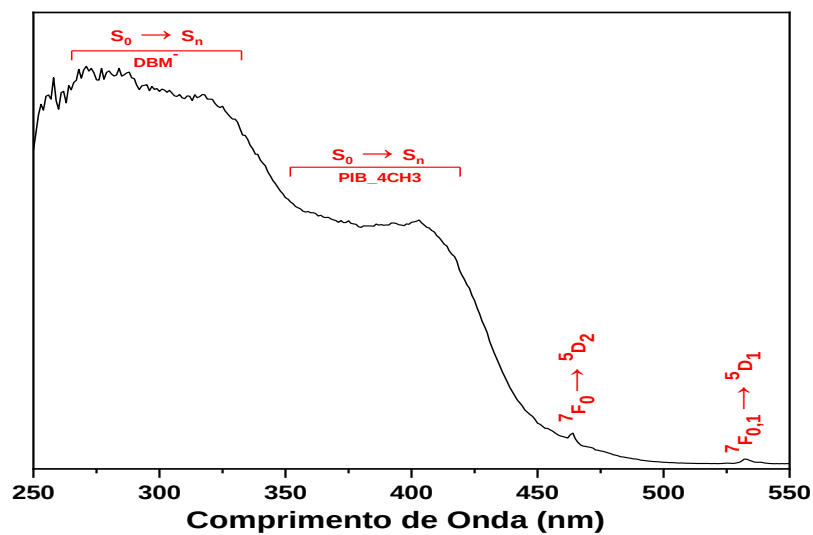


Fonte: Próprio Autor

Os espectros de emissão dos complexos possuindo os derivados da 1,10-fenantrolina apresentam perfis semelhantes entre. A substituição das moléculas de água coordenadas pelos ligantes podem justificar essa diferença, induzindo alterações no ambiente químico do íon e, conseqüentemente, no número de componentes da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

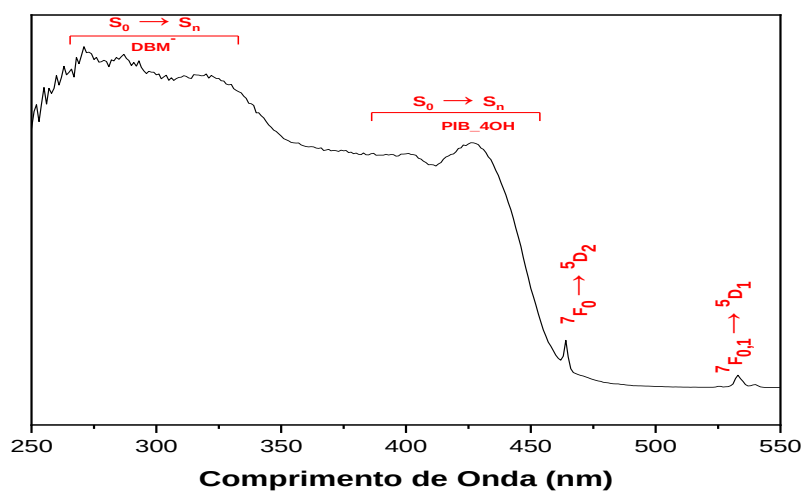
4.5. Excitação

Figura 32- Espectro de Excitação $[Eu(DBM)_3(PIB_4CH_3)]$ com emissão fixada em 614 nm.



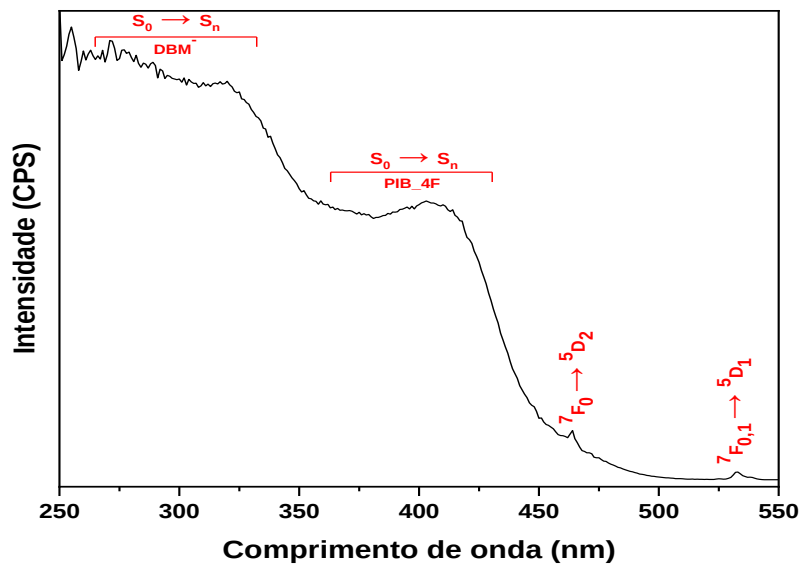
Fonte: Próprio Autor

Figura 33- Espectro de Excitação $[Eu(DBM)_3(PIB)]$ com emissão fixada em 614 nm.



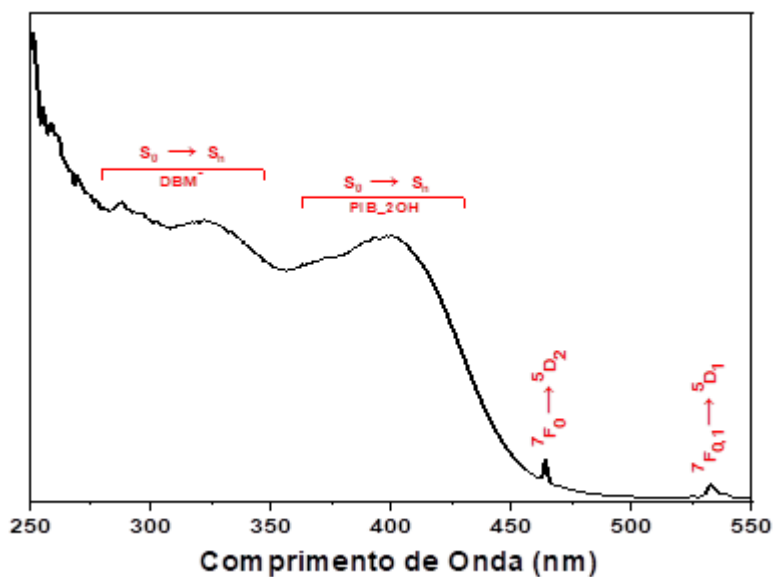
Fonte: Próprio Autor

Figura 34- Espectro de Excitação $[Eu(DBM)_3(PIB_4F)]$ com emissão fixada em 614 nm.



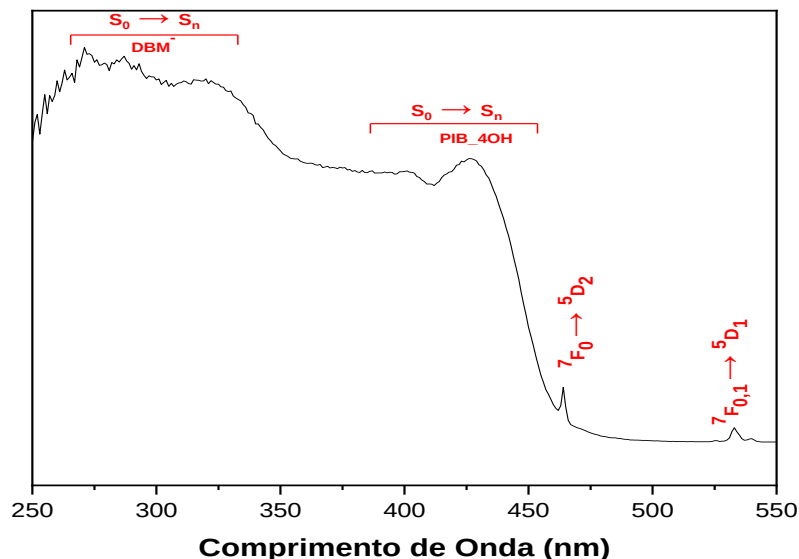
Fonte: Próprio Autor

Figura 35- Espectro de Excitação $[Eu(DBM)_3(PIB_2OH)]$ com emissão fixada em 614 nm.



Fonte: Próprio Autor

Figura 36 - Espectro de Excitação [Eu(DBM)₃(PIB_2OH)] com emissão fixada em 614 nm.

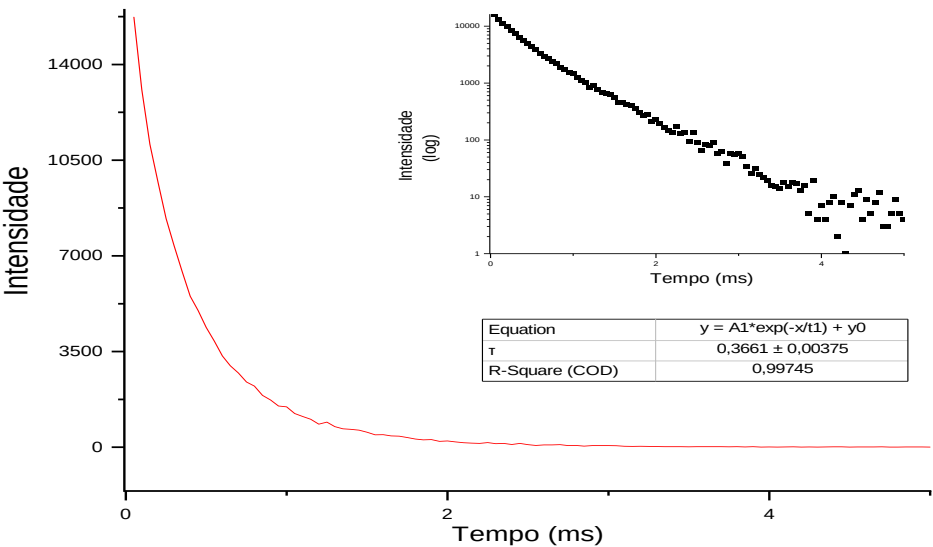


Os espectros de excitação dos complexos apresentam bandas largas entre 300 nm e 450 nm. Além disso, as bandas estreitas atribuídas às transições Eu^{3+} observadas na região entre 460 nm (${}^5\text{D}_2 \leftarrow {}^7\text{F}_0$) e 540 nm (${}^5\text{D}_1 \leftarrow {}^7\text{F}_1$) possuem uma menor intensidade relativa nos espectros dos complexos. Esse comportamento sugere que o mecanismo de excitação dos complexos apresenta uma contribuição predominante dos ligantes e não diretamente dos níveis de energia do próprio íon lantanídeo. Esse comportamento é diretamente relacionado com a eficiência do efeito antena manifestado pelos complexos.

4.6. Tempo de vida de estado excitado

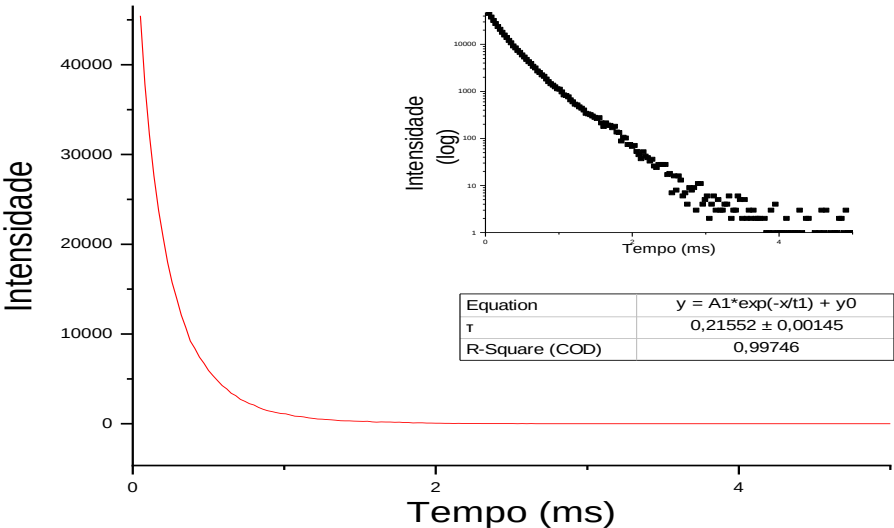
Nas Figuras 40-44, observa-se as curvas de decaimento radiativo (τ) para os complexos de $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PIB})]$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PIB}_4\text{F})]$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PIB}_4\text{CH}_3)]$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PIB}_2\text{OH})]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PIB}_4\text{OH})]$. Para a varredura foi utilizada o filtro de 399 com um tempo de flash de 41.00s durante 5 min.

Figura 37- Tempo de Vida [Eu(DBM)₃(PIB_4CH₃)] (Ex:314/Em:614nm)



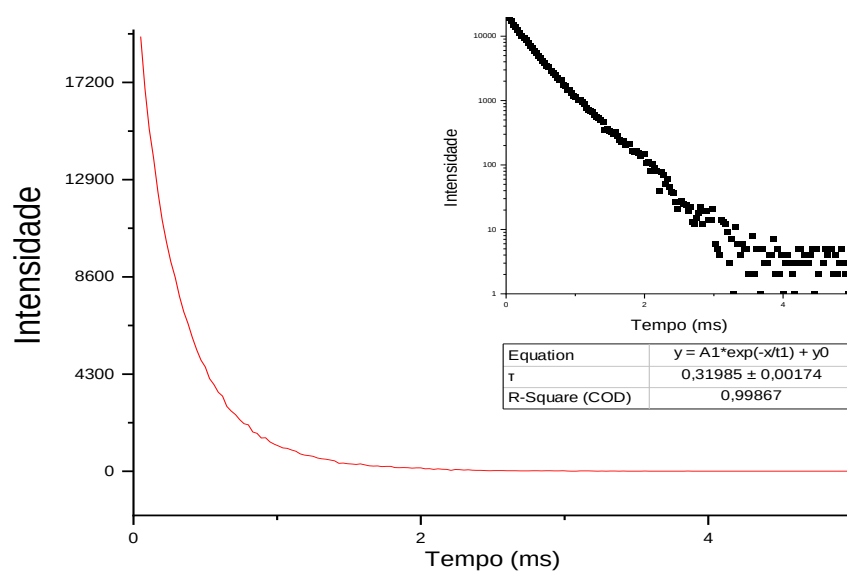
Fonte: Próprio Autor

Figura 38- Tempo de Vida [Eu(DBM)₃(PIB_)](Ex:319/Em:614nm)



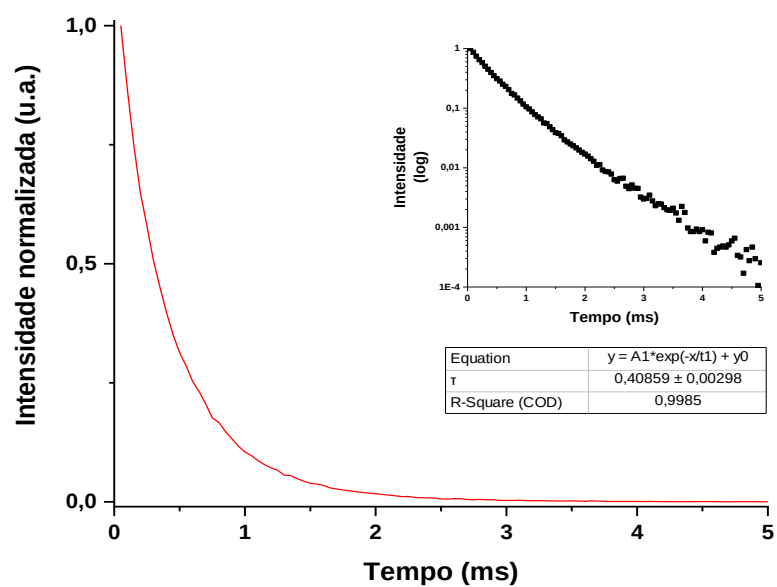
Fonte: Próprio Autor

Figura 39- Tempo de Vida $[Eu(DBM)_3(PIB_-)](Ex:320/Em:614nm)$



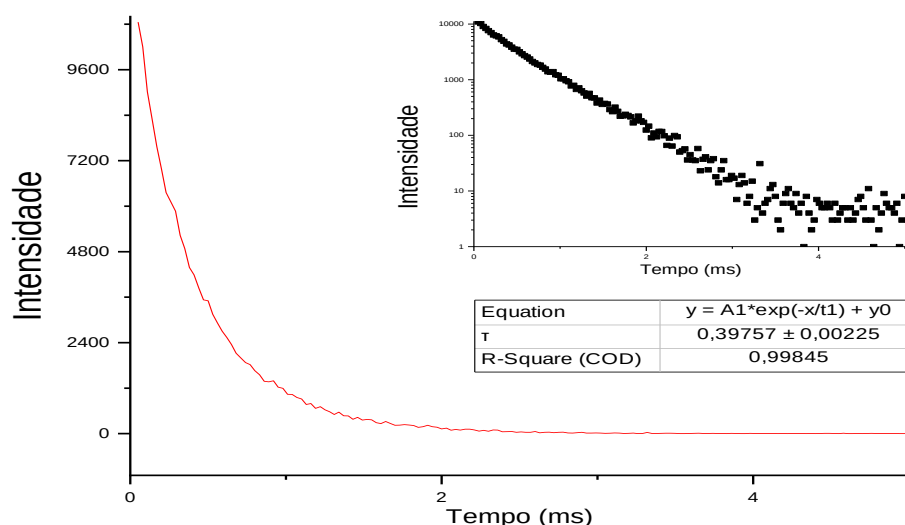
Fonte: Próprio Autor

Figura 40- Tempo de Vida $[Eu(DBM)_3(PIB_-)](Ex:320/Em:614nm)$



Fonte: Próprio Autor

Figura 41- Tempo de Vida [Eu(DBM)₃(PIB₋)](Ex:320/Em:614nm)



Fonte: Próprio Autor

Tabela 4- Tempo de vida de estado excitado dos complexos obtidos.

Complexo	Tempo de vida (τ) / ms
[Eu(DBM) ₃ (PIB)]	0,320
[Eu(DBM) ₃ (PIB_4CH3)]	0,366
[Eu(DBM) ₃ (PIB_4F)]	0,216
[Eu(DBM) ₃ (PIB_2OH)]	0,409
[Eu(DBM) ₃ (PIB_4OH)]	0,398

Fonte: Próprio Autor

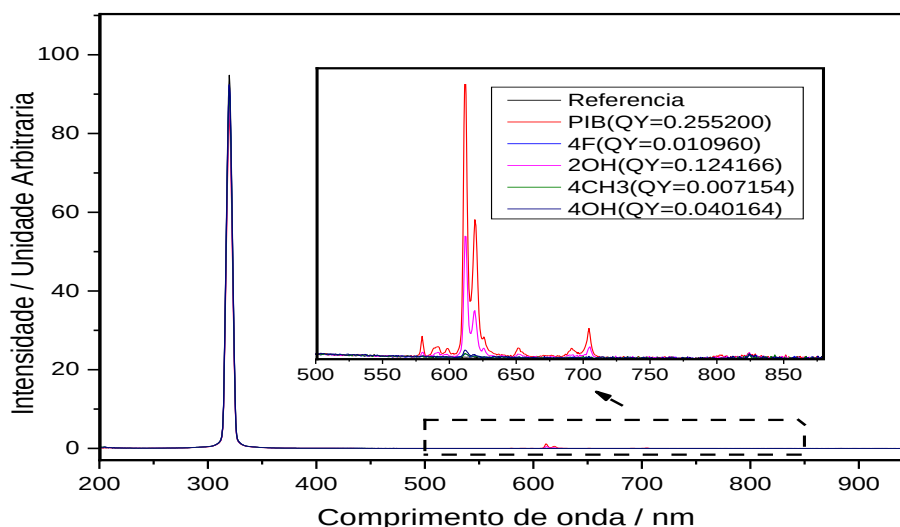
Os ligantes DBM e derivados da fenantrolina criam um ambiente de coordenação estável ao redor do íon de európio, protegendo-o de interações que podem causar desativação não-radiativa. Além disso, os derivados da fenantrolina atuam como "antenas", absorvendo energia e transferindo-a eficientemente para o íon emissor, o que contribui para um tempo de vida mais longo como é observado nas Figuras 40-44. A presença de ligantes que não possuem grupos OH, NH ou CH, que são conhecidos por causar supressão (quenching) não-radiativa, também ajuda a prolongar a duração da emissão.

4.7. Rendimento Quântico

Para esta análise foi utilizado o equipamento Espectrômetro Hamamatsu Quantaurus-QY Plus UV-NIR absolute PL quantum yield, cujo é uma ferramenta

utilizada para medição precisa do rendimento quântico de fluorescência em uma ampla faixa espectral, de 300 nm a 950 nm. Utilizando o método absoluto, este equipamento emprega uma esfera de integração para capturar e a luz emitida pelas amostras.

Figura 42- Gráfico do Rendimento Quântico dos Complexos



CONCLUSÃO

Os complexos de európio coordenados a 1,3-difenilpropano-1,3-diona (DBM) e derivados da fenantrolina demonstraram propriedades luminescentes notáveis, combinando alta eficiência de emissão com tempos de vida prolongados. A análise de solubilidade revelou que esses complexos são solúveis em diversos solventes orgânicos, o que amplia suas potencialidades em aplicações práticas. A espectroscopia no infravermelho confirmou a formação dos complexos e a coordenação dos ligantes ao íon de európio, enquanto a espectrometria de massas forneceu informações detalhadas sobre a composição e estabilidade dos complexos.

Os estudos de emissão e excitação evidenciaram uma intensa luminescência vermelha, característica do íon de európio, e uma eficiente transferência de energia dos ligantes para o íon metálico. O elevado rendimento quântico observado indica que esses complexos são altamente eficientes em termos de emissão de luz. Além disso, os longos tempos de vida da luminescência sugerem que esses materiais são adequados para uma ampla gama de aplicações, incluindo sensores, dispositivos de display e outras tecnologias ópticas.

Em resumo, os complexos de európio coordenados a DBM e derivados da fenantrolina apresentam um conjunto de propriedades que os tornam promissores para aplicações avançadas, destacando-se pela sua eficiência e durabilidade luminescente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

IUPAC. Periodic table of elements. Disponível em: <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/>. Acesso em: 13 jun. 2024.

Lu, Junbo & Jiang, Xuelian & Hu, Han-Shi & Li, Jun. (2022). Norm-Conserving 4f-in-core Pseudopotentials and Basis Sets Optimized for Trivalent Lanthanides. 10.26434/chemrxiv-2022-zv7cx.

Radial distribution probability densities $Dr(r) = r^2 R(r)^2$ for 4f, 5s, 5p, 5d, 6s, and 6p. Disponível em: https://www.researchgate.net/figure/Radial-distribution-probability-densities-Dr-r-2-Rr-2-for-4f-5s-5p-5d-6s-and-6p_fig1_363521282. Acesso em: 25 maio 2024.

Falcony, Ciro & Balderas-Aguilar, Jesús. (2019). On the use of organic ligands to sensitize inorganic phosphors for ultraviolet, visible, and infrared light harvesting. Journal of vacuum science & technology B. 37. 028501. 10.1116/1.5084283.

Demarçay, E. (1901). Sur l'ytterbium et l'euporium. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 132*, 444-446.

Silva, Rodolpho Alessandro Nesta. "Versatilidade de complexos [Eu (tta) 3 (phen-derivado): avaliação da aplicabilidade em nanotermometria, concentradores solares luminescentes e sensoriamento de oxigênio singlete em meio biológico." (2024).

Falcony, Ciro & Balderas-Aguilar, Jesús. (2019). On the use of organic ligands to sensitize inorganic phosphors for ultraviolet, visible, and infrared light harvesting. Journal of vacuum science & technology B. 37. 028501. 10.1116/1.5084283.

SANTOS, João Antonio Oliveira. Nanohíbridos luminescentes emissores de luz vermelha para aplicações em imageamento celular e nanotermometria. 2024. 223 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Campus de Araraquara.

Ganaie AB, Ittikhar K. Theoretical Modeling (Sparkle RM1 and PM7) and Crystal Structures of the Luminescent Dinuclear Sm(III) and Eu(III) Complexes of 6,6,7,7,8,8,8- Heptafluoro-2,2-dimethyl-3,5-octanedione and 2,3-Bis(2-pyridyl)pyrazine: Determination of Individual Spectroscopic Parameters for Two Unique Eu³⁺ Sites. ACS Omega. 2021 Aug 12;6(33):21207-21226. doi: 10.1021/acsomega.0c05976. PMID: 34471726; PMCID: PMC8387994.

SILVA, Victor Agostinho Marques da. Síntese e caracterização de novos complexos de íons lantanídeos com ligantes cromóforos e β-dicetonatos com potenciais aplicações biológicas e catalíticas. 2020. 120 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2020.

SILVA JR, Francisco Andrade da. Síntese e propriedades fotoluminescentes de complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes fosfinóxidos. 2011. 174 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

SANTOS, Leonardo Laércio dos. Fluxionalidade estrutural em complexos contendo íons terras raras com ligante β-dicetonato: uma abordagem teórico-experimental. 2017. 130 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2017.

QUEIROZ, Eduarda Couto. Síntese e caracterização de complexos de Eu(III), Tb(III), Sm(III) e Gd(III) com ligantes carboxilatos, betadicetonatos e nitrogenados. 2019. 150 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2019.

LIMA, Nathália Bezerra de. Complexos de Európio: Intensificação da Luminescência, Nova Rota de Síntese e seus Aspectos Termodinâmicos. 2015. 200 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.