

Sabrina Aléssio Camacho

Propriedades fotoluminescentes de complexos *tetrakis*
(β -dicetonatos) de európio para aplicação como dispositivos conversores
de luz

São José do Rio Preto

2013

Sabrina Aléssio Camacho

Propriedades fotoluminescentes de complexos *tetrakis*
(β -dicetonatos) de európio para aplicação como dispositivos conversores
de luz

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração – Química Ambiental, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pires

São José do Rio Preto

2013

Camacho, Sabrina Aléssio

Propriedades fotoluminescentes de complexos *tetrakis*
(β -dicetonatos) de európio para aplicação como dispositivos
conversores de luz / Sabrina Aléssio Camacho. - São José do Rio Preto:
[s.n.], 2013.
122 f. : il.

Orientadora: Ana Maria Pires

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto
de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Complexos β -dicetonatos. 2. Európio. 3. Dispositivos
conversores de luz. I. Pires, Ana Maria. II. Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

Sabrina Aléssio Camacho

Propriedades fotoluminescentes de complexos *tetrakis*
(β -dicetonatos) de európio para aplicação como dispositivos conversores
de luz

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração – Química Ambiental, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Banca Examinadora

Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pires

FCT – UNESP – Presidente Prudente

Orientador

Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima

FCT – UNESP – Presidente Prudente

Prof^a. Dr^a. Marian Rosaly Davolos

IQ – UNESP – Araraquara

São José do Rio Preto

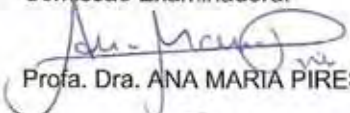
08 de abril de 2013

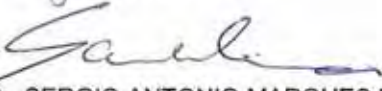


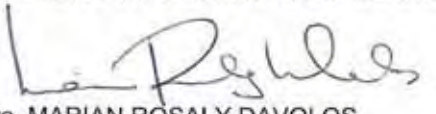
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE SÃO JOSÉ DO RIO PRETO
INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS, LETRAS E CIÊNCIAS EXATAS DE
SÃO JOSÉ DO RIO PRETO

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE SABRINA ALÉSSIO CAMACHO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA, DO(A) INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS, LETRAS E CIÊNCIAS EXATAS DE SÃO JOSÉ DO RIO PRETO.

Aos 08 dias do mês de abril do ano de 2013, às 14:30 horas, no(a) UNESP/Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. ANA MARIA PIRES do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. SERGIO ANTONIO MARQUES DE LIMA do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Profa. Dra. MARIAN ROSALY DAVOLOS do(a) Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química de Araraquara, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de SABRINA ALÉSSIO CAMACHO, intitulada "Propriedades Fotoluminescentes de complexos tetrakis (β -dicetonatos) de európio para aplicação como dispositivos conversores de luz". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovada. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Profa. Dra. ANA MARIA PIRES


Prof. Dr. SERGIO ANTONIO MARQUES DE LIMA


Profa. Dra. MARIAN ROSALY DAVOLOS

DADOS CURRICULARES

Nome: Sabrina Aléssio Camacho

Filiação: Marcos Alberto da Silva Camacho e Neide Aparecida Aléssio Camacho

Nascimento: 02/05/1987 - Adamantina/SP - Brasil

Endereço eletrônico: sabrina.alessio@gmail.com

I. Formação acadêmica

1. 2006 – 2010: Graduação em Licenciatura em Química. Faculdade de Ciência e Tecnologia - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, - Campus de Presidente Prudente.
2. 2011 – 2013: Mestrado em Química. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP – Campus de São José do Rio Preto. Previsão de conclusão: 04/2013.

II. Projetos de pesquisa

1. 2007 – 2010: Projeto de Iniciação Científica. Título: Investigação de rotas sintéticas para preparação de nanomateriais luminescentes. Bolsista Fapesp, processo nº 2007/05600-5. Orientadora: Ana Maria Pires.
2. 2010 – 2013: Projeto de Mestrado (em execução). Título: Propriedades fotoluminescentes de complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) de európio para aplicação como dispositivos conversores de luz. Bolsista PROPG - Capes. Orientadora: Ana Maria Pires.

III. Produção científica

Artigos publicados

1. Gelamos, J. P.; Camacho, S. A.; Laranja, M. L.; Alvino, K. C. L.; Pires, A. M. Up-convertor nanophosphor $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Er,Yb}$ aminofunctionalized containing or not spherical silica conjugated with BSA. *Journal of Luminescence*, v. 129, p. 1726-1730, 2009.
2. Camacho, S. A.; Aoki, P. H. B.; Constantino, C. J. L.; Aroca, R. F.; Pires, A. M. Nanostructured hybrid films containing nanophosphor: Fabrication and electronic spectral properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 541, p. 365-371, 2012.

Trabalhos publicados em anais de congresso

1. Camacho, S. A.; Pires, A. M.; Laranja, M. L.; Gelamos, J. P. Influência da metodologia de preparação nas propriedades luminescentes do nanomaterial Y_2O_3 : Er, Yb (2%, 1%). XXI Congresso de Iniciação Científica - CIC, 2009, São José do Rio Preto - SP. Livro de Resumos-Digital.
2. Camacho, S. A.; Pires, A. M.; Laranja, M. L.; Alvino, K. C. L.; Gelamos, J. P. Luminóforos de Y_2O_3 contendo ou não lítio dopados com Er(III) e Yb(III) obtidos pelo método Pechini. XX Congresso de Iniciação Científica - CIC, 2008, São José dos Campos - SP. Livro de Resumos-Digital.
3. Gelamos, J. P.; Pires, A. M.; Alvino, K. C. L.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A. Desenvolvimento de Protocolo de Conjugação de Nanopartículas Luminescentes Aminofuncionalizadas Com e Sem a Presença de Sílica Esférica para Aplicação Biológica. XX Congresso de Iniciação Científica - CIC, 2008, São José dos Campos - SP. Livro de Resumos-Digital.
4. Camacho, S. A.; Laranja, M. L.; Gelamos, J. P.; Pires, A. M. Caracterização Espectroscópica do luminóforo Y_2O_3 : Er, Yb (2%, 1%) como conversor de energia UV-vis-IV. XXII Congresso de Iniciação Científica - CIC, 2010, Marília - SP. Livro de Resumos-Digital.
5. Ribeiro, E. R.; Pires, A. M.; Gelamos, J. P.; Camacho, S. A. Nanomarcadores Luminescente Aminofuncionalizados Conjugados com Sulfo-SMPB para Aplicação Biológica. XXII Congresso de Iniciação Científica - CIC, 2010, Presidente Prudente - SP. Livro de Resumos-Digital.
6. Silva, T. C.; Pires, A. M.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Gelamos, J. P. Estudo da Variação na Metodologia de Aminofuncionalização do Luminóforo Y_2O_3 :Er, Yb para Aplicação em Marcação Biológica. XXII Congresso de Iniciação Científica - CIC, 2010, Presidente Prudente - SP. Livro de Resumos-Digital.
7. Laranja, M. L.; Pires, A. M.; Camacho, S. A.; Gelamos, J. P.; Alvino, K. C. L. Influência do volume de solvente na aminofuncionalização de nanopartículas de Y_2O_3 : Er, Yb (2%, 1%). XXI Congresso de Iniciação Científica - CIC, 2009, São José do Rio Preto - SP. Livro de Resumos-Digital.
8. Laranja, M. L.; Alvino, K. C. L.; Camacho, S. A.; Pires, A. M. Estudos espectroscópicos do luminóforo Y_2O_2S : Er,Yb aminofuncionalizado contendo ou não sílica esférica. XX Congresso de Iniciação Científica - CIC, 2008, São José dos Campos - SP. Livro de Resumos-Digital.

9. Camacho, S. A.; Laranja, M. L.; Pires, A. M. Investigação de rotas sintéticas para a preparação de nanomateriais luminescentes. XIX Congresso de Iniciação Científica- CIC- Área de Exatas, 2007, Presidente Prudente. Resumos.
10. Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Pires, A. M. Influência da presença de surfactante no método de recobrimento de nanopartículas com sílica aminofuncionalizada. XIX Congresso de Iniciação Científica – CIC - Área de Exatas, 2007, Presidente Prudente. Livro de Resumos.
11. Gelamos, J. P.; Pires, A. M.; Alvino, K. C. L.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A. Conjugação de Albumina e Nanopartículas Luminescentes Funcionalizadas para Aplicação Biológica. XIX Congresso de Iniciação Científica - CIC, 2007, Presidente Prudente - SP. Livro de Resumos-Digital.
12. Alvino, K. C. L.; Gelamos, J. P.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Pires, A. M. Métodos de Determinação de Grupos NH_2 em Nanopartículas Aminofuncionalizadas para Aplicação em Marcação Biológica. XIX Congresso de Iniciação Científica - CIC, 2007, Presidente Prudente - SP. Livro de Resumos-Digital.
13. Camacho, S. A.; Pires, A. M. Investigação de rotas sintéticas para a preparação de nanomateriais luminescentes. XVIII Congresso de Iniciação Científica - CIC, 2006, Bauru - SP. Livro de Resumos.
14. Camacho, S. A.; Shinohara, G. M. M.; Constantino, C. J. L.; Pires, A. M. Síntese e caracterização espectroscópica de um sal complexo beta-dicetonato de európio associado à Rodamina 6G. 35ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2012, Águas de Lindóia - SP. Livro de Resumos.
15. Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Lima, S. A. M.; Pires, A. M. Estudo da formação do complexo $\text{Er}(\text{SalenHSi})$ e do híbrido orgânico-inorgânico $\text{Er}(\text{SalenH})/\text{sílica}$. 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2012, Águas de Lindóia - SP. Livro de Resumos-Digital.
16. Gelamos, J. P.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Silva, T. C.; Pires, A. M. Investigação de Protocolos de Conjugação de Nanopartículas Aminofuncionalizadas com Sistema de Auto-reconhecimento Avidinabiotina Utilizando o Crosslinker EDC. 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2012, Águas de Lindóia - SP. Livro de Resumos-Digital.
17. Camacho, S. A.; Laranja, M. L.; Lima, S. A. M.; Constantino, C. J. L.; Pires, A. M. Optical Characterization of an europium beta-diketonate complex in cast film form. X Encontro da SBPMat - Brazilian MRS Meeting, 2011, Gramado - RS. Abstract.

18. Camacho, S. A.; Laranja, M. L.; Lima, S. A. M.; Constantino, C. J. L.; Pires, A. M. Síntese e Caracterização Espectroscópica de um sal complexo de beta-dicetonato de európio com potencial aplicação óptica. 18^o Encontro da Sociedade Brasileira de Química Regional Interior Paulista “Waldemar Saffioti”, 2011, São José do Rio Preto - SP. Resumo.
19. Camacho, S. A.; Aoki, P. H. B.; Constantino, C. J. L.; Pires, A. M. Propriedades Espectroscópicas do Luminóforo Y₂O₃: Er, Yb na forma de filme LbL com o polímero catiônico PAH (polialilamina hidrociorada). 34^a Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2011, Florianópolis - SC. Livro de Resumos.
20. Gelamos, J. P.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Pires, A. M. Conjugação de Nanopartículas Aminofuncionalizadas com o Crosslinker Heterobifuncional EDC para Aplicação Biológica. 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2011, Florianópolis - SC. Livro de Resumos-Digital.
21. Camacho, S. A.; Laranja, M. L.; Gelamos, J. P.; Pires, A. M. Enhancement of nanophosphor repórter emission for biological assays application. XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry/ II Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry, 2010, Angra dos Reis, RJ. Abstracts.
22. Camacho, S. A.; Aoki, P. H. B.; Constantino, C. J. L.; Pires, A. M. Layer-by-Layer Technique as a New Approach to Produce Nanostructured Hybrid Films Containing Y₂O₃: Er, Yb (2%, 1%). IX Brazilian MRS Meeting/ SBPMat, 2010, Ouro Preto, Minas Gerais. Abstracts.
23. Camacho, S. A.; Aoki, P. H. B.; Constantino, C. J. L.; Pires, A. M. Nanostructured organized hybrid films containing Y₂O₃: Er, Yb (2%, 1%)/ PAH produced by layer-by-layer technique. Materiales de Interes Tecnológico, 2010, Presidente Prudente - SP. Abstracts.
24. Camacho, S. A.; Laranja, M. L.; Gelamos, J. P.; Pires, A. M. Influência da metodologia, temperatura de calcinação e presença de lítio nas propriedades luminescentes de Y₂O₃: Er, Yb (2%, 1%). 33^a Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química-SBQ, 2010, Águas de Lindóia - SP. Livro de Resumos-Digital.
25. Camacho, S. A.; Laranja, M. L.; Gelamos, J. P.; Pires, A. M. Investigação das propriedades luminescentes do nanomaterial Y₂O₃: Er, Yb para aplicação como nanomarcador biológico. III Semana da Química de Presidente Prudente, 2010, Presidente Prudente - SP. Semana da Química.
26. Gelamos, J. P.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Ribeiro, E. R.; Pires, A. M. Aminofunctionalized nanophosphor conjugated with Sulfo-SMPB crosslinker for biological

application. Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry/ II Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry, 2010, Angra dos Reis - RJ. Abstract.

27. Gelamos, J. P.; Ribeiro, E. R.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Pires, A. M. Up-converter phosphor conjugated with BSA by using different crosslinkers. IX Brazilian MRS Meeting/ SBPMat, 2010, Ouro Preto - Minas Gerais. Abstracts.

28. Camacho, S. A.; Pires, A. M.; Laranja, M. L.; Gelamos, J. P. The Effect of Lithium on Structural, Morphological and Optical Properties of the nanophosphor $Y_2O_3: Er, Yb$ during polymeric resin precursor preparation. 4th International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures/ ISAMN, 2009, Santo André - SP - Brasil. Abstracts.

29. Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Gelamos, J. P.; Alvino, K. C. L. ; Pires, A. M. Influence of solvent volume in the nanophosphor $Y_2O_3: Er, Yb$. 4th International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures/ ISAMN, 2009, Santo André - SP - Brasil. Abstracts.

30. Camacho, S. A.; Laranja, M. L.; Gelamos, J. P.; Pires, A. M. Influence of preparation methodology on luminescent properties of the nanophosphor $Y_2O_3: Er, Yb$ (2%, %). 11th International Conference on Advanced Materials - ICAM 2009/ VIII Encontro da SBPMat, Rio de Janeiro, RJ. Abstracts.

31. Gelamos, J. P.; Alvino, K. C. L.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Pires, A. M. Curve fitting as a tool to monitor the conjugation protocol involving aminofunctionalized $Y_2O_3: Er, Yb$ upconverter and biological molecules. ISAMN, 2009, Santo André - SP. Abstracts.

32. Gelamos, J. P.; Alvino, K. C. L.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Pires, A. M. Investigação da Conjugação entre Streptavidina e Nanopartículas Luminescentes Aminofuncionalizadas para Aplicação Biológica. 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2009, Fortaleza - CE. Livro de Resumos-Digital.

33. Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Alvino, K. C. L.; Pires, A. M. Estudos espectroscópicos do luminóforo $Y_2O_2S: Er, Yb$ aminofuncionalizado contendo ou não sílica esférica. 31^a Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2008, Águas de Lindóia - SP. Livro de Resumos-Digital.

34. Gelamos, J. P.; Alvino, K. C. L.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Pires, A. M. Investigação da conjugação entre albumina e nanopartículas luminescentes aminofuncionalizadas com e sem a presença de sílica esférica. In: 31^a Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2008, Águas de Lindóia - SP. Livro de Resumos-Digital.

35. Gelamos, J. P.; Laranja, M. L.; Alvino, K. C. L.; Camacho, S. A.; Pires, A. M. Up-converter Nanophosphor $Y_2O_2S: Er, Yb$ Amino-functionalized Containing or Not Spherical

Silica Conjugated with BSA. 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL 08), 2008, Lion - França. Abstracts.

36. Alvino, K. C. L.; Souza, G. G.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Gelamos, J. P.; PIRES, A. M. Quantificação de Grupos NH₂ pelo Método Potenciométrico de Nanopartículas Aminofuncionalizadas Aplicáveis Em Ensaio Biológicos. 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2008, Águas de Lindóia - SP. Livro de Resumos-Digital.

37. Laranja, M. L.; Gelamos, J. P.; Alvino, K. C. L.; Camacho, S. A.; Pires, A. M.. Nanosized Y₂O₃: Er, Yb amino-functionalized reporter conjugated with albumin for biological assay application. 6th Brazilian MRS Meeting - VI Encontro SBPMat, 2007, Natal - RN. Abstracts.

38. Camacho, S. A.; Laranja, M. L.; Alvino, K. C. L.; Pires, A. M. Investigação da influência de surfactante na aminofuncionalização do luminóforo Y₂O₃: Er, Yb obtido pelo método Pechini. XV Encontro de Química da região Sul - SBQ Sul - UEPG, 2007, Ponta Grossa - PR. Livro de Resumos.

39. Gelamos, J. P.; Alvino, K. C. L.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Pires, A. M. Desenvolvimento de protocolo de conjugação de nanopartículas luminescentes funcionalizadas para aplicação biológica. XV Encontro de Química da Região Sul, 2007, Ponta Grossa - PR. Livro de Resumos - Digital.

IV. Experiência didática

Estágio docência na disciplina de Química Geral Experimental para o curso de Química desenvolvido junto a FCT-UNESP, 2011 sob a supervisão da Profa. Dra. Ana Maria Pires.

VI. Estágio

Estágio realizado (10/10/2012 a 05/01/2013) no Instituto Charles Sadron da Universidade de Estrasburgo, França, sob a supervisão do Prof. Dr. Carlos Marques.

*Aos meus queridos pais Camacho e Neidinha e meu querido tato Danilo, pelo
amor incondicional e fraterno.*

AGRADECIMENTOS

À Deus e à Nossa Senhora; por sempre iluminarem meus passos e por colocarem pessoas maravilhosas em minha vida!

À minha querida mãe; por suas orações, ensinamentos e amor que me acompanharão pela vida toda. À meu amado pai; pelo seu senso de justiça, bondade e amor. E ao meu irmão; por sua alegria contagiante e amizade!

À minha orientadora, profa. Aninha; com quem pude construir uma grande amizade. Pela acolhida em seu grupo de pesquisa, pelos ensinamentos, confiança e sabedoria!

À minha segunda família; Mari, Pedrão e Nat. Pelo apoio, amizade e carinho! Ao Morzão; pelo apoio incondicional, pelas brigas e reconciliações, pelas idéias ao avesso e... acima de tudo pelo amor! Só quem ama sabe o quanto é bom amar e ser amado!

Ao prof. Sergio e à profa. Beatriz, banca de qualificação; pela atenção e por sempre estarem dispostos a me ajudar!

Aos professores do IQ – Araraquara, Marian e Marco e aos colegas do Laboratório de Materiais Luminescentes (LML) pela oportunidade de trabalharmos juntos e por nos receberem com carinho em seus laboratórios de pesquisa!

Aos professores, técnicos, funcionários e amigos do DFQB e da Pós-graduação em Química – IBILCE.

Aos amigos do grupo “LUMES”; Marlon, Josi, Glenda, Andreza, João Paulo, Gabriel, Diego, Filipe, Airton, André, Arianne e Edy pela convivência diária, cafés, discussões e parceria!

Aos amigos do grupo “NOIX”; Diogão, Pri, Léo, João, Rafa entre outros igualmente importantes, pelos churrascos, pela amizade e por me receberem de braços abertos. Ao prof. Casé; pela amizade, pelo apoio e pelo seu exemplo como pessoa!

À “família” carga pesada: Manú, Lú, Li e Diego (em memória), pessoas que aprendi a amar de forma simples e companheira, com os quais dividi momentos tristes e alegres durante esses sete anos de graduação e mestrado. Jamais me esquecerei dessa amizade pura e verdadeira que surgiu entre nós e que me fez crescer!

Aos meus avós: Nega, Nim, Minda e Paulo, que mesmo sem compreenderem o que é esse “tal” de mestrado, sempre me apoiaram a continuar os estudos!

Às minhas companheiras de corrida; Nara, Má, Jú e Amandinha, pelas voltas no Parque do Povo e pelas conversas discontraídas!

[...]

*Sabendo que a tribulação produz a perseverança,
e a perseverança a experiência,
e a experiência a esperança.*

[...]

(Romanos 5:3-4)

RESUMO

Complexos β -dicetonatos de Eu(III) tem sido amplamente investigados devido à potencialidade como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) em diversas aplicações, muitas delas na forma de filmes finos dos complexos depositados sobre substratos sólidos com distribuição homogênea e organizada, evitando empacotamentos que levem à supressão da luminescência. Neste sentido, o presente trabalho descreve a síntese e caracterização de complexos β -dicetonatos de Eu(III) do tipo $[Q][Eu(\beta\text{-dicetonato})_4]$ contendo os ligantes hfac e dbm e os contra-íons K^+ e $[C_{26}H_{56}N]^+$, investigando a influência dos diferentes ligantes e contra-íons nas propriedades fotoluminescentes desses complexos, ou seja, parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , τ e η . Determinou-se a estequiometria dos complexos por titulação complexométrica e análise elementar. Medidas de termogravimetria indicaram a ausência de água na esfera de coordenação e a estabilidade térmica dos compostos sintetizados. A coordenação dos ligantes via átomos de oxigênio foi confirmada por FTIR e Raman. Através da correlação dos espectros de excitação observaram-se deslocamentos para menores comprimentos de onda nas bandas de excitação dos ligantes quando inserido o contra-íon $[C_{26}H_{56}N]^+$, indicando que sua inserção influencia na simetria local e na interação ligante-Eu(III). Nos espectros de emissão foram observados os grupos de transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) relativos Eu(III), sendo detectado em todos os complexos uma única linha atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ com exceção do $[C_{26}H_{56}N][Eu(dbm)_4]$, o que indica neste caso a presença de mais de um sítio emissor não centro-simétrico. Com relação aos parâmetros analisados, maiores valores de Ω_2 foram observados para os complexos de dbm e para aqueles com o contra-íon $[C_{26}H_{56}N]^+$. Tanto a presença do dbm quanto do $[C_{26}H_{56}N]^+$ aumentou, respectivamente, o grau de covalência entre ligante-Eu(III) e tornou o ambiente químico ao redor do íon mais polarizável. O parâmetro Ω_4 diminuiu nos complexos de dbm com a inserção do contra-íon volumoso, indicando que os efeitos de longo alcance causados por esse contra-íon não são tão sentidos por esses complexos. Além disso, visando a aplicação em DMCL, filmes de $K[Eu(dbm)_4]$ e $K[Eu(hfac)_4]$ foram fabricados pela técnica *spray* e caracterizados comparativamente. A técnica foi aplicada apenas para os complexos com o contra-íon K^+ como forma de investigar sua potencialidade na produção de filmes destes compostos já que para geração de filmes *spray*, a deposição de várias camadas é feita de forma fácil e eficiente e não requer a presença de contra-íons volumosos. Verificou-se então que o filme *spray* de $K[Eu(hfac)_4]$ apresentou melhor desempenho devido às propriedades fotoluminescentes serem relativamente mais eficientes, além da vantagem em termos econômico, por requerer quantidade menor de material na deposição das camadas do filme.

Palavras-chave: Complexos β -dicetonatos. Európio. Dispositivos conversores de luz.

ABSTRACT

Eu(III) β -diketonate complexes have been widely investigated for their potential as light conversion molecular devices (DMCL) in several applications, many of them in the form of thin films of complexes deposited on solid substrates with homogeneous and organized distribution, avoiding packing that could lead to luminescent quenching. In this sense, the present work describes the synthesis and characterization of Eu(III) β -diketonates complexes $[Q][Eu(\beta\text{-diketonato})_4]$ type containing the hfac and dbm ligands and the counter ions K^+ and $[C_{26}H_{56}N]^+$, investigating the influence of the different ligands and counter ions in the photoluminescent properties of these complexes, such as intensity Ω_2 and Ω_4 parameters, and τ and η . The complexes stoichiometry was determined by complexometric titration and elemental analysis. Thermogravimetry measurements showed the absence of water in the coordination sphere and thermal stability of the synthesized compounds. The coordination of the ligands via oxygen atoms was confirmed by FTIR and Raman. By excitation spectra correlation it was observed shifts to lower wavelengths in the excitation bands of the ligands when the counter ion $[C_{26}H_{56}N]^+$ was inserted, indicating that its insertion influences on the local symmetry and also ligand-Eu(III) interaction. In the emission spectra it was observed $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) Eu(III) set of transitions, being detected in all complexes a single line assigned to $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition except for $[C_{26}H_{56}N][Eu(dbm)_4]$, which in this case indicates the presence of more than one emission site not center-symmetric. Related to the parameters, higher values of Ω_2 were observed for dbm complexes and for those with the counter ion $[C_{26}H_{56}N]^+$. Both dbm as well as the presence of $[C_{26}H_{56}N]^+$ increased, respectively, the covalence degree of ligand-Eu(III) interaction and turn the chemical environment around the ion more polarizable. The Ω_4 parameter decreased in dbm complex with the insertion of bulky counter ion, indicating that the long-range effects caused by this counter ion are not so sensitive by this complex. Furthermore, aiming DMCL application, $K[Eu(dbm)_4]$ and $K[Eu(hfac)_4]$ films were manufactured by spray technique and characterized comparatively. The technique was applied only to complex with K^+ as the counter ion in order to investigate their potential to produce films of these compounds considering that in the spray film production the deposition of several layers is easily and efficiently made and does not require the presence of bulky counter ions. Therefore, the $K[Eu(hfac)_4]$ spray film showed the best performance due to the photoluminescent properties be relatively efficient, and economical advantageous because it requires smaller amount of material in the film layer deposition.

Keywords: β -diketonates complexes. Europium. Light converter devices.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	28
1.1. Luminescência dos íons terras raras.....	28
1.2. Complexos β -dicetonatos de íons terras raras	31
1.3. Luminescência do íon Eu^{3+} e suas transições	38
1.4. Dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL)	41
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	43
2.1. Terras raras no mundo	43
2.2. β -dicetonatos de európio – levantamento bibliográfico	45
3. OBJETIVOS	48
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	49
4.1. Relação dos reagentes.....	49
4.2. Obtenção das soluções de cloreto de európio (EuCl_3)	49
4.3. Síntese dos complexos $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$	50
4.4. Síntese dos complexos $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$	51
4.5. Fabricação dos filmes spray.....	52
5. CARACTERIZAÇÕES	53
5.1. Titulação complexométrica.....	53
5.2. Análise elementar	53
5.3. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	54
5.4. Espectroscopia de espalhamento Raman	54
5.5. Análise térmica – Termogravimetria.....	55
5.6. Difração de raios X.....	56
5.7. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível	56
5.8. Espectroscopia de Luminescência	57
5.9. Microscopia de Força Atômica.....	57
5.10. Microbalança de cristal de quartzo	58
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
6.1. Complexos β-dicetonatos de európio	59
6.1.1. Titulação complexométrica.....	60
6.1.2. Análise elementar.....	61
6.1.3. Análise térmica - Termogravimetria	62
6.1.4. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	67
6.1.5. Espectroscopia de espalhamento Raman	74
6.1.6. Difração de raios X	76
6.1.7. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível.....	78
6.1.8. Espectroscopia de Luminescência	82
6.1.8.1. Complexos $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$	82
6.1.8.2. Complexos $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$	88
6.1.8.3. Parâmetros de intensidade e tempo de vida de estado excitado	92
6.1.8.4. Diagramas de cromaticidade dos complexos sintetizados.....	100
6.2. Filmes spray dos complexos $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$	101
6.2.1. Crescimento dos filmes monitorado via absorção no UV-Vis e QCM.....	101
6.2.2. Morfologia via mapeamento Raman e AFM	104
6.2.3. Propriedades fotoluminescentes dos filmes <i>spray</i>	107
7. CONCLUSÕES.....	112
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	115
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática do processo de transferência de energia ligante orgânico-íon terra rara.	31
Figura 2. Diagrama de Jablonski simplificado para sensibilização do íon lantanídeo Eu^{3+} . NRD, dissipação não-radiativa; ISC, cruzamento inter-sistema e ET, transferência de energia.	32
Figura 3. Fórmula estrutural geral das β -dicetonas.	33
Figura 4. Estruturas moleculares das quatro β -dicetonas mais utilizadas em complexos de íons lantanídeos. Hacac = acetilacetona, Htta = tenoiltrifluoroacetona, Hhfac = hexafluoroacetilacetona e Hdbm = dibenzoilmetano.	34
Figura 5. Equilíbrio ceto-enólico nas β -dicetonas.	35
Figura 6. Formação do íon enolato e suas estruturas ressonantes.	36
Figura 7. Diagrama de energia para as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-6$) do íon Eu^{3+}	39
Figura 8. Produção de terras raras em milhares de toneladas por ano. Comparativo da produção chinesa com o restante do mundo.	43
Figura 9. Estruturas das β -dicetonas (a) dibenzoilmetano e (b) hexafluoroacetilacetona e do contra-íon (c) didodecildimetilamônio.	48
Figura 10. Fluxograma das sínteses de (a) $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e (b) $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$	50
Figura 11. Fluxograma das sínteses de (a) $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ e (b) $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$	51
Figura 12. (a) Aparato e (b) metodologia experimentais utilizados na fabricação dos filmes	52
Figura 13. Imagem digital dos complexos: (1) $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$, (2) $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$, (3) $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e (4) $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ sob (a) luz branca e (b) luz ultravioleta (254 nm).	59
Figura 14. Estruturas dos complexos β -dicetonatos de európio. (a) $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$, (b) $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$, (c) $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e (d) $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$	60
Figura 15. Curvas de TG dos complexos de dbm: $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$	63
Figura 16. Curvas de TG dos complexos de hfac: $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$	64
Figura 17. Difrátogramas de raios X para os resíduos da calcinação dos complexos $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ juntamente com os picos de difração da ficha padrão JCPDS 34-0392 utilizada na indexação.	65

Figura 18. Espectros vibracionais na região do IV para o composto Hdbm e seus complexos. Leituras realizadas de 4000 a 400 cm^{-1} .	68
Figura 19. Espectros vibracionais na região do IV para o composto Hdbm e seus complexos, com ampliação na região de 1700 a 400 cm^{-1} .	69
Figura 20. Espectros vibracionais na região do IV para o composto Hhfac e seus complexos. Leituras realizadas de 4000 a 400 cm^{-1} .	71
Figura 21. Espectros vibracionais na região do IV para o composto Hhfac e seus complexos, com ampliação na região de 1800 a 400 cm^{-1} .	72
Figura 22. Espectros de espalhamento Raman para o composto Hdbm e os complexos de sua série. Leituras realizadas de 2000 a 150 cm^{-1} .	75
Figura 23. Espectros de espalhamento Raman para o composto Hhfac e os complexos de sua série. Leituras realizadas de 2000 a 100 cm^{-1} .	76
Figura 24. Difrátogramas de raios X para os complexos de dbm e de hfac no intervalo de (a) 3 a 80 graus e com ampliação no intervalo de (b) 3 a 30 graus.	77
Figura 25. (a) Espectros de absorção no UV-Vis para diferentes concentrações do ligante dbm e (b) ajuste linear da reta $y = a + bx$ com máximo de absorção em 340 nm.	79
Figura 26. (a) Espectros de absorção no UV-Vis para diferentes concentrações do ligante hfac e (b) ajuste linear da reta $y = a + bx$ com máximo de absorção em 275 nm.	79
Figura 27. Espectros de absorção no UV-Vis para o ligante dbm e seus complexos, em soluções de clorofórmio.	80
Figura 28. Espectros de absorção no UV-Vis para o ligante hfac e seus complexos, em soluções de clorofórmio.	81
Figura 29. Espectros de excitação dos complexos: (a) $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ com $\lambda_{\text{em}} = 611 \text{ nm}$ e (b) $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ com $\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$. Filtro de banda de excitação = 0,5 nm, filtro de banda de emissão = 0,8 nm, incremento = 0,2 nm e tempo de integração = 0,5 s.	82
Figura 30. Comparação entre os espectros de excitação do $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$.	83
Figura 31. Espectros de emissão dos complexos: (a) $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e (b) $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ variando os comprimentos de onda de excitação. Filtro de banda de excitação = 0,8 nm, filtro de banda de emissão = 0,3 nm, incremento = 0,2 nm e tempo de integração = 0,5 s.	84
Figura 32. Espectros de emissão do $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ com $\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$. (a) Filtro de banda de excitação = 0,8 nm, filtro de banda de emissão = 0,3 nm, incremento = 0,2 nm e tempo de integração = 0,5 s. (b) Filtro de banda de excitação = 1,5 nm, filtro de banda de emissão = 0,5 nm, incremento = 0,01 nm e tempo de integração = 1,0 s.	86

Figura 33. Espectros de emissão do $[C_{26}H_{56}N][Eu(dbm)_4]$ com $\lambda_{exc} = 320$ nm. **(a)** Filtro de banda de excitação = 0,8 nm, filtro de banda de emissão = 0,3 nm, incremento = 0,2 nm e tempo de integração = 0,5 s. **(b)** Filtro de banda de excitação = 1,5 nm, filtro de banda de emissão = 0,5 nm, incremento = 0,01 nm e tempo de integração = 1,0 s.....86

Figura 34. Espectros de emissão do complexo $[C_{26}H_{56}N][Eu(dbm)_4]$ com **(a)** $\lambda_{exc} = 578,6$ nm e **(b)** $\lambda_{exc} = 580,5$ nm. Filtro de banda de excitação = 0,8 nm, filtro de banda de emissão = 0,3 nm, incremento = 0,2 nm e tempo de integração = 1,0 s.....87

Figura 35. Espectros de excitação dos complexos: **(a)** $K[Eu(hfac)_4]$ com $\lambda_{em} = 609,5$ nm e **(b)** $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$ com $\lambda_{em} = 613$ nm, filtro de banda de excitação = 0,5 nm, filtro de banda de emissão = 0,8 nm, incremento = 0,2 nm e tempo de integração = 0,5 s.88

Figura 36. Comparação entre os espectros de excitação do $K[Eu(hfac)_4]$ e $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$89

Figura 37. Espectros de emissão dos complexos de hfac variando os comprimentos de onda de excitação. **(a)** $K[Eu(hfac)_4]$. Filtro de banda de excitação = 0,8 nm, filtro de banda de emissão = 0,3 nm, incremento = 0,2 nm e tempo de integração = 0,5 s. **(b)** $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$. Filtro de banda de excitação = 1,5 nm, filtro de banda de emissão = 0,5 nm, incremento = 0,2 nm e tempo de integração = 0,5 s.....90

Figura 38. Espectros de emissão do $K[Eu(hfac)_4]$ com $\lambda_{exc} = 361$ nm. **(a)** Filtro de banda de excitação = 0,8 nm, filtro de banda de emissão = 0,3 nm, incremento = 0,2 nm e tempo de integração = 0,5 s. **(b)** Filtro de banda de excitação = 1,5 nm, filtro de banda de emissão = 0,5 nm, incremento = 0,01 nm e tempo de integração = 1,0 s.....91

Figura 39. Espectros de emissão do $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$ com $\lambda_{exc} = 361$ nm. **(a)** Filtro de banda de excitação = 1,5 nm, filtro de banda de emissão = 0,5 nm, incremento = 0,2 nm e tempo de integração = 0,5 s. **(b)** Filtro de banda de excitação = 1,5 nm, filtro de banda de emissão = 0,5 nm, incremento = 0,01 nm e tempo de integração = 1,0 s.....92

Figura 40. Tempo de vida do estado emissor 5D_0 para os complexos $K[Eu(dbm)_4]$: **(a)** curva de decaimento exponencial e **(b)** linearização e $[C_{26}H_{56}N][Eu(dbm)_4]$: **(c)** curva de decaimento exponencial e **(d)** linearização.97

Figura 41. Tempo de vida do estado emissor 5D_0 para os complexos $K[Eu(hfac)_4]$: **(a)** curva de decaimento exponencial e **(b)** linearização e $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$: **(c)** curva de decaimento exponencial e **(d)** linearização.98

Figura 42. Diagramas de cromaticidade CIE para série dos complexos de **(a)** dbm e **(b)** hfac.100

Figura 43. Espectros de absorção no UV-Vis para 21 camadas *spray* de **(a)** $K[Eu(dbm)_4]$ e **(b)** $K[Eu(hfac)_4]$ a partir de soluções 10^{-3} mol.L⁻¹. As inserções mostram a dependência linear da absorvância em função do número de camadas depositadas para soluções 10^{-3} mol.L⁻¹ e 10^{-4} mol.L⁻¹.102

Figura 44. Frequência relativa QCM em função do tempo para a deposição das camadas dos filmes *spray* de **(a)** K[Eu(dbm)₄] e **(b)** K[Eu(hfac)₄]. As inserções mostram a variação de massa (QCM) para o crescimento de 9 camadas e 10 camadas, respectivamente. 103

Figura 45. **(a)** Mapeamento Raman em 1600 cm⁻¹ e **(b)** espectros Raman da área mapeada, para 21 camadas *spray* do K[Eu(dbm)₄]. **(c)** Mapeamento Raman em 1351 cm⁻¹ e **(d)** espectros Raman da área mapeada, para 21 camadas *spray* do K[Eu(hfac)₄]. 105

Figura 46. Imagens de topografia AFM para 21 camadas *spray* de K[Eu(dbm)₄] em **(a)** 2 e **(b)** 3 dimensões e para o K[Eu(hfac)₄] em **(c)** 2 e **(d)** 3 dimensões. 106

Figura 47. **(a)** Espectros de excitação e de emissão para 21 camadas de K[Eu(dbm)₄] com $\lambda_{em} = 613,2$ nm e $\lambda_{exc} = 320$ nm. **(b)** Espectros de excitação e de emissão para 21 camadas de K[Eu(hfac)₄] com $\lambda_{em} = 612,9$ nm e $\lambda_{exc} = 361$ nm. As inserções apresentam a emissão dos filmes na região do vermelho quando irradiados com uma lâmpada em 254 nm. 109

Figura 48. Tempo de vida do estado emissor ⁵D₀ para os filmes de K[Eu(dbm)₄]: **(a)** curva de decaimento exponencial e **(b)** linearização e K[Eu(hfac)₄]: **(c)** curva de decaimento exponencial e **(d)** linearização. 110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Configurações eletrônicas dos elementos e íons terras raras trivalentes (TR^{3+}) e respectivos raios iônicos apenas para os lantanídeos.	29
Tabela 2. Energia dos estados T_1 dos ligantes β -dicetonatos apresentados na Figura 4.	34
Tabela 3. Percentual <i>cis-enólico</i> da acetilacetona de acordo com o solvente.	36
Tabela 4. Transições do íon Eu^{3+} no visível, mecanismos que tornam possível a ocorrência dessas transições bem como a região de intervalo que essas transições abrangem.....	40
Tabela 5. Características dos reagentes utilizados nas sínteses e na preparação dos filmes. ..	49
Tabela 6. Valores de rendimento de síntese para os complexos β -dicetonatos de európio obtidos e algumas de suas características.	59
Tabela 7. Porcentagens teóricas de európio para as formas <i>tris</i> e <i>tetrakis</i> dos β -dicetonatos e porcentagens experimentais obtidas para os complexos titulados com EDTA.	61
Tabela 8. Porcentagens teóricas e experimentais de C, H e N para os complexos sintetizados.	61
Tabela 9. Valores de 2θ e intensidades relativas para os quatro picos mais intensos calculados a partir dos difratogramas dos resíduos dos complexos $[C_{26}H_{56}N][Eu(dbm)_4]$ e $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$, bem como os valores da ficha padrão.	66
Tabela 10. Valores de massa molar e massa residual (teórica e experimental) para os resíduos dos complexos <i>tetrakis</i> $[C_{26}H_{56}N][Eu(dbm)_4]$ e $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$	67
Tabela 11. Frequências vibracionais características do composto Hdbm e os complexos de sua série.	69
Tabela 12. Frequências vibracionais características do composto Hhfac e os complexos de sua série.	73
Tabela 13. Parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 e parâmetro R_{02} dos complexos β -dicetonatos.	95
Tabela 14. Valores das taxas de emissão: radiativa (A_{rad}), não-radiativa (A_{nrad}) e total (A_{tot}), tempo de vida (τ) e eficiência quântica (η).....	99
Tabela 15. Coordenadas de cores x, y dos complexos β -dicetonatos de európio.	101
Tabela 16. Rugosidade (RMS) e altura média para os filmes <i>spray</i> de $K[Eu(dbm)_4]$ e $K[Eu(hfac)_4]$	107
Tabela 17. Parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 dos filmes e dos pós de $K[Eu(dbm)_4]$ e $K[Eu(hfac)_4]$	109

Tabela 18. Valores das taxas de emissão: radiativa (A_{rad}), não-radiativa (A_{nrad}) e total (A_{tot}), tempo de vida (τ) e eficiência quântica (η) para os filmes e pós dos complexos $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ 111

LISTA DE ABREVIATIURAS E SIGLAS

[C₂₆H₅₆N]⁺	didodecildimetilamônio
acac	acetilacetato
AFM	microscopia de força atômica
dbm	dibenzoilmetanato
DMCL	Dispositivos Moleculares Conversores de Luz
DRX	difração de raios X
Eu³⁺	íon európio
FTIR	espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada
de Fourier	
Hacac	acetilacetona
Hdbm	dibenzoilmetano
hfac	hexafluoroacetilacetato
Hhfac	hexafluoroacetilacetona
Htta	tenoiltrifluoroacetona
IV	infravermelho
LB	Langmuir–Blodgett
LbL	<i>Layer-by-layer</i>
Ln	lantânídeo
OLEDs	diodos eletroluminescentes orgânicos emissores de luz
pKa	-log K _a (constante de acidez)
PMMA	polimetil metacrilato
QCM	microbalança de cristal de quartzo
RMS	rugosidade
S₀ e S₁	singleto fundamental e singleto excitado
T₁	triplete
Tb³⁺	íon térbio
TG	termogravimetria
TOPO	óxido de tri-n-octilfosfina
TR	terra rara
tta	tenoiltrifluoroacetato
UV-Vis	ultravioleta-visível

PRÓLOGO

Antes que o leitor inicie a leitura desta dissertação de mestrado é relevante que se deixe claro qual foi a motivação inicial desse trabalho e, portanto, quais foram os principais fatores que nortearam os objetivos descritos a seguir. Inicialmente tinha-se como meta a síntese de complexos *tetrakis* β -dicetonatos de érbio contendo corantes orgânicos como contra-íons, ou seja, a ideia central era aumentar a absorvidade molar no UV-Vis de sistemas luminescentes e assim aumentar sua eficiência de emissão. No entanto, para complexos, os decaimentos radiativos nos níveis de energia do érbio que resultam em luminescência são suprimidos pela oscilação com modos vibracionais O–H, C–H, entre outros. A partir desses resultados optou-se por substituir o íon terra rara Er^{3+} pelo Eu^{3+} , cujos decaimentos radiativos mais estudados são resultantes do nível emissor $^5\text{D}_0$ para $^7\text{F}_J$ ($J = 0-6$). As propriedades espectroscópicas desse íon são muito interessantes; suas transições fornecem informações como simetria local, efeitos de longo alcance, caráter covalente das interações ligante-íon emissor, sítios simétricos e não-centro simétricos, dentre outras. Apesar de suas peculiares características espectroscópicas a síntese dos precursores *tetrakis* β -dicetonatos de európio com o contra-íon proveniente de um corante orgânico não resultou na amplificação da luminescência do íon terra rara. O composto sintetizado apresentou emissões características apenas do corante.

Na literatura há muitos trabalhos sobre complexos β -dicetonatos de európio, principalmente do tipo *bis* ou *tris* substituídos, devido à potencialidade desses compostos como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) para aplicação em imunofluoroensaios, diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), lasers em fibra óptica e amplificadores. Desta forma, aproveitando então os complexos *tetrakis* β -dicetonatos de európio os quais já haviam sido sintetizados tendo o íon K^+ como contra-íon e o número reduzido de trabalhos os quais mencionam estudos sobre este tipo de complexos, pensou-se em investir na utilização destes na fabricação de filmes finos suportados visando aplicação em dispositivos conversores de luz. Considerou-se em um primeiro momento a técnica de Langmuir-Blodgett (LB) para produção dos filmes; no entanto, testes iniciais indicaram a dificuldade de estabilização das monocamadas no momento da transferência para o substrato. Assim, a partir de sugestões de colaboradores do projeto, pensou-se em variar os contra-íons, no caso, K^+ e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}]^+$, avaliando a influência dos mesmos e dos diferentes ligantes, dbm e hfac, nas propriedades fotoluminescentes dos complexos. E como técnica alternativa de preparação dos filmes, já que muitos desses dispositivos são baseados em filmes finos

contendo os complexos de európio, puros ou mistos, depositados sobre substratos sólidos, e o principal desafio é obter uma distribuição homogênea, evitando o empacotamento das moléculas e até mesmo a supressão da luminescência, investiu-se na técnica de *spray*. A estratégia então finalmente foi definida, ou seja, a produção de filmes finos dos complexos $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ pela técnica *spray* e caracterização comparativa com os respectivos pós e entre si, visando obter dispositivos com propriedades espectroscópicas promissoras. Em função do tempo limitado inerente a um trabalho de mestrado, como perspectivas futuras deixou-se a ideia de aplicação da técnica LB na fabricação de filmes dos complexos $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$, uma vez que estes possuem um contra-íon anfifílico caudado capaz de estabilizar seus precursores e melhorar as taxas de transferência dos filmes.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Luminescência dos íons terras raras

A denominação terras raras é usada para classificar um grupo de elementos químicos que compreendem na tabela periódica a família dos lantanídeos (lantânio ao lutécio) incluindo o escândio (Sc) e o ítrio (Y). Apesar de serem nomeados “terras raras”, essa expressão não corresponde exatamente à verdadeira natureza desses elementos. A palavra “terra” foi atribuída à forma como esses elementos foram encontrados pela primeira vez, ou seja, na forma de óxidos, que se assemelham aos materiais conhecidos como terras. Enquanto que a expressão “rara” foi dada em função da dificuldade em extrair esses elementos em suas formas puras, uma vez que sempre eram obtidos na mistura de seus óxidos¹.

As configurações eletrônicas dos elementos terras raras são muito parecidas, garantindo a eles propriedades químicas e físicas muito semelhantes. Com exceção do lantânio, escândio e ítrio, que não possuem elétrons no orbital 4f, os demais elementos, no estado fundamental, possuem uma configuração eletrônica $4f^n 5s^2 5p^6 6s^2$ com uma ocupação variável no subnível 4f. Termodinamicamente falando, a maioria desses elementos é mais estável e mais comum quando no estado de oxidação 3+. Isto porque, a perda de três elétrons nesses elementos gera íons com uma rica variedade de níveis eletrônicos, uma vez que elétrons do subnível 4f, responsáveis pelo comportamento espectroscópico, também podem ser removidos caso não haja elétrons no subnível 5d^{1, 2}. Normalmente, o estado de oxidação 2+ também é observado para tais elementos quando na forma de haletos binários. O estado 2+ é muito instável, pois pode facilmente sofrer oxidação¹ para o estado 3+. Esses elementos também podem apresentar o estado de oxidação 4+, no entanto, a remoção de um segundo elétron do subnível 4f torna-se ainda mais difícil por tratarem-se de elétrons mais internos^{1, 2}.

Com relação ao arranjo espacial, os íons lantanídeos no estado de oxidação 3+ (Ln^{3+}) apresentam número de coordenação bastante diferente dos outros íons metálicos trivalentes. Como os íons Ln^{3+} são maiores, há um aumento do número de coordenação, que pode variar de 6 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns¹.

A configuração eletrônica para os íons lantanídeos no estado de oxidação 3+ é $[\text{Xe}] 4f^n$, sendo n o número de elétrons no subnível 4f que aumenta regularmente de 1 a 14 (do Ce^{3+} ao Lu^{3+})². As energias desses níveis são bem definidas, uma vez que, estando no estado de oxidação 3+ os íons Ln^{3+} perdem seus dois elétrons 6s e um elétron 5d (ou um elétron 4f caso

não possui elétron 5d), de forma que os orbitais $5s^2$ e $5p^6$ por estarem mais distantes do núcleo acabam promovendo um efeito de blindagem sobre os elétrons 4f, minimizando a influência do ambiente químico sobre esses íons^{2, 3}. Portanto, como os elétrons 4f são internos, ocorrem apenas efeitos muito fracos do campo dos ligantes, consequentemente as propriedades eletrônicas desses íons são pouco afetadas pelo ambiente químico e suas transições ópticas são geralmente muito finas^{2, 4}.

Normalmente, a emissão dos íons terras raras é devido às transições ópticas internas à configuração f, como se observa nas configurações eletrônicas dos íons terras raras trivalentes (TR^{3+}) representadas na Tabela 1, onde os orbitais 4f localizados na parte interna do átomo são totalmente protegidos pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p (com exceção do Sc, Y e do La, que não possuem elétrons no orbital 4f). Nesta tabela também constam os valores de raios iônicos para os íons lantanídeos no estado de oxidação 3+ e número de coordenação = 8, podendo ser observada a ocorrência da contração lantanídica.

Tabela 1. Configurações eletrônicas dos elementos e íons terras raras trivalentes (TR^{3+}) e respectivos raios iônicos apenas para os lantanídeos.

Elemento	Símbolo	Configuração	Configuração (TR^{3+})	Raio iônico (pm) (TR^{3+})
Lantânio	La	[Xe] $4f^0 5d^1 6s^2$	$4f^0$	116
Cério	Ce	[Xe] $4f^2 6s^2$	$4f^1$	114
Praseodímio	Pr	[Xe] $4f^3 6s^2$	$4f^2$	113
Neodímio	Nd	[Xe] $4f^4 6s^2$	$4f^3$	111
Promécio	Pm	[Xe] $4f^5 6s^2$	$4f^4$	109
Samário	Sm	[Xe] $4f^6 6s^2$	$4f^5$	108
Európio	Eu	[Xe] $4f^7 6s^2$	$4f^6$	107
Gadolínio	Gd	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7$	105
Térbio	Td	[Xe] $4f^9 6s^2$	$4f^8$	104
Disprósio	Dy	[Xe] $4f^{10} 6s^2$	$4f^9$	103
Hólmio	Ho	[Xe] $4f^{11} 6s^2$	$4f^{10}$	102
Érbio	Er	[Xe] $4f^{12} 6s^2$	$4f^{11}$	100
Túlio	Tm	[Xe] $4f^{13} 6s^2$	$4f^{12}$	99
Ítérbio	Yb	[Xe] $4f^{14} 6s^2$	$4f^{13}$	99
Lutécio	Lu	[Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14}$	98
Escândio	Sc	[Ar] $4s^2 3d^1$	$3p^6$	—
Ítrio	Y	[Kr] $5s^2 4d^1$	$4p^6$	—

Fonte: Extraída de Pires, A. M. (2001)⁴ e Monteiro, J. H. S. K. (2010)⁵.

Como dito anteriormente, essas transições internas f-f independem do ambiente químico no qual o íon está inserido, sendo responsável apenas pela estrutura fina do espectro de luminescência^{6, 7}. A luminescência é um fenômeno baseado na conversão de energia em emissão de radiação eletromagnética, geralmente acompanhada por um excesso de radiação térmica⁸. Materiais luminescentes são constituídos por uma rede hospedeira (matriz) e um centro luminescente, o ativador, formados pela combinação de elementos onde normalmente os responsáveis pelo processo de luminescência são os pertencentes ao grupo das terras raras e/ou elementos de transição³.

Nos compostos com os íons TR^{3+} a luminescência, em geral, é devida às transições f-f. Essas transições são proibidas pelas regras de seleção de *Laporte* e muitas delas também por *spin*⁹, por isso suas transições ópticas são geralmente caracterizadas por tempos de vida longos, de microsegundos a milisegundos¹. Segundo a regra de *Laporte* ($\Delta l = \pm 1$), transições entre diferentes subníveis são permitidas, como transições do tipo s-p e f-d, as quais envolvem estados de paridade oposta. Como tanto a emissão quanto a excitação dos íons lantanídeos são referentes a transições intraconfiguracionais f-f estas acabam não sendo permitidas por essa regra de seleção, já que não há mudança de paridade neste caso. Já a regra de *spin* permite transições entre estados de mesma multiplicidade ($\Delta S = 0$). Assim, transições entre 5D e 5L são permitidas, enquanto que transições entre 5D e 7F não o são¹.

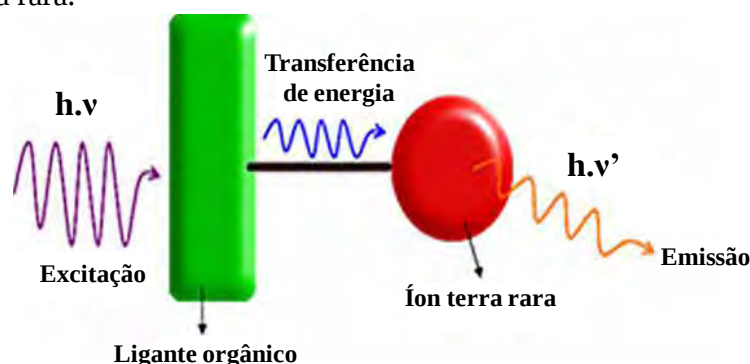
Além das transições 4f-4f, transições 4f-5d também podem ocorrer em íons terras raras, apresentando emissões mais intensas do que as primeiras. Essas transições ocorrem nos íons $Eu^{2+}(4f^7)$ e $Ce^{3+}(4f^1)$, onde as emissões conhecidas são na forma de bandas largas, causadas pela participação dos elétrons *d* na ligação química, sendo as transições f-d permitidas pela regra de seleção de *Laporte*^{9, 10}.

Uma característica importante também observada nos lantanídeos e que pode ser mais bem compreendida a partir dos dados da Tabela 1 é a contração lantanídica. Nos íons lantanídeos a diminuição do raio iônico conforme o número atômico aumenta é mais pronunciada que para os demais íons metálicos trivalentes. A principal causa da contração lantanídica é a associação do efeito eletrostático com o aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f. Ou seja, o fato do orbital 4f ser incompleto torna fraca a blindagem das camadas mais externas a esse orbital. Portanto, a atração eletrostática núcleo-elétron é muito mais sentida pelos elétrons mais externos. Como exemplo de consequência dessa contração lantanídica tem-se a diminuição da basicidade dos elementos ao longo da série, o que leva a pequenas variações nas propriedades desses elementos^{10, 11}.

1.2. Complexos β -dicetonatos de íons terras raras

Apesar de apresentarem linhas de transição bem definidas e características independentes do ambiente químico ao qual estão inseridos, íons lantanídeos possuem baixos valores de absorvidade molar e, portanto, baixa eficiência de luminescência quando excitados diretamente^{1, 12}. Isto está correlacionado com restrições impostas pelas regras de seleção de *Laporte* e de *spin* para suas transições internas 4f-4f. Como forma de minimizar esses baixos coeficientes de absorvidade molar, alguns ligantes orgânicos que apresentam coeficientes de absorvidade de 10^3 - 10^5 em ordem de grandeza maior que os íons lantanídeos têm sido utilizados na síntese de complexos de terras raras. Esses ligantes atuam como “sensibilizadores” absorvendo e transferindo a luz de excitação para o íon lantanídeo, que emite sua luminescência. Desta forma, ocorre uma transferência de energia intramolecular do ligante ao íon metálico central, sendo que a eficiência dessa transferência depende da natureza química do ligante coordenado ao íon lantanídeo^{13, 14}. Na Figura 1 tem-se um esquema representativo da transferência de energia ligante-íon terra rara que ocorre nos complexos de lantanídeos.

Figura 1. Representação esquemática do processo de transferência de energia ligante orgânico-íon terra rara.

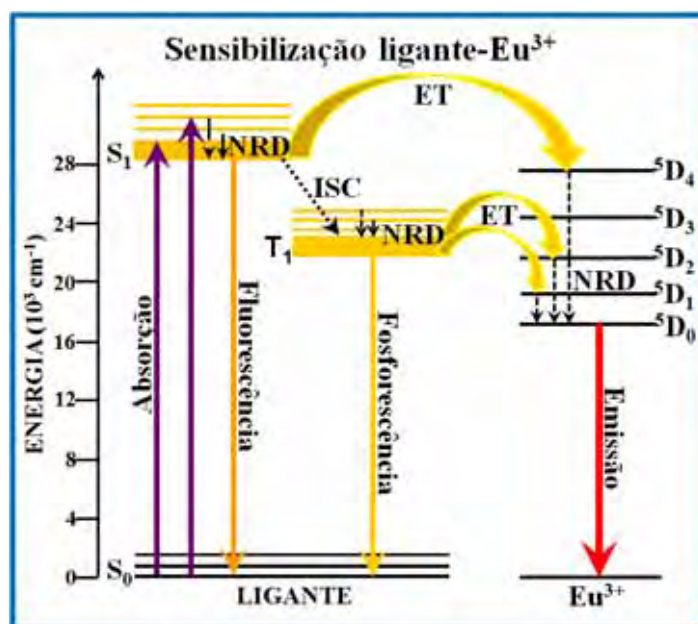


Fonte: Extraída de Monteiro, J. H. S. K. (2010)⁵.

A transferência de energia dos ligantes orgânicos para os íons terras raras pode ser proveniente do estado singlete excitado (S_1) ou tripleto (T_1) do ligante para o orbital 4f do íon metálico^{13, 15}, sendo que a maior eficiência quântica de luminescência ocorre quando essa transferência se dá através do estado tripleto, consideram-se as etapas seguintes do processo a partir desse estado. A energia de excitação absorvida pelo ligante é transferida de seu estado S_1 para o T_1 através de um cruzamento inter-sistema¹².

O diagrama de Jablonski para o processo de sensibilização do íon emissor descrito acima é demonstrado na Figura 2. Os processos envolvidos em cada etapa estão representados por símbolos. Na primeira etapa, a molécula do ligante absorve energia provocando uma transição do singlete fundamental (S_0) para o singlete excitado (S_1). Uma parte dessa energia é perdida de forma não-radiativa por um processo de decaimento vibracional no singlete excitado e a outra parte é emitida do singlete excitado (S_1) para o singlete fundamental (S_0), ou seja, fluorescência do ligante. Entre os estados de energia do ligante singlete excitado (S_1) e tripleto (T_1) ocorre cruzamento inter-sistemas. Mais uma vez uma parte dessa energia pode ser perdida de forma não-radiativa por um processo de decaimento vibracional no tripleto e a outra parte pode ser emitida do tripleto (T_1) para o singlete fundamental (S_0), caracterizando o fenômeno de fosforescência do ligante. Por fim, caso o nível tripleto do ligante esteja acima dos níveis emissores do íon terra rara, ocorre transferência de energia do ligante para o metal via tripleto (T_1) e um decaimento radiativo do íon terra rara¹².

Figura 2. Diagrama de Jablonski simplificado para sensibilização do íon lantanídeo Eu^{3+} . NRD, dissipação não-radiativa; ISC, cruzamento inter-sistema e ET, transferência de energia.



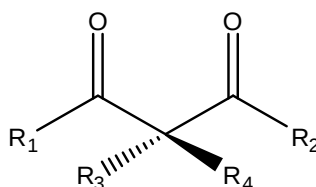
Fonte: Adaptada de Monteiro, J. H. S. K. (2010)⁵ e Hebbink, G. A. et al. (2003)¹².

Ainda com relação aos processos envolvidos na sensibilização dos íons terras raras é importante ressaltar que no caso dos íons lantanídeos Eu^{3+} e Tb^{3+} há evidências experimentais e teóricas da transferência de energia ligante-íon metálico via o estado tripleto do ligante. No entanto, pode ocorrer também a transferência de energia diretamente a partir do estado singlete excitado do ligante para o íon emissor. Em ambos os casos, para que a transferência

de energia ocorra é necessário que o estado transferidor de energia, normalmente o estado tripleto, esteja localizado acima dos níveis emissores do íon TR^{3+} . Caso o estado tripleto seja energeticamente muito próximo ou abaixo do estado emissor TR^{3+} , a retro-transferência é favorecida, e os fenômenos de fosforescência e fluorescência atrasada do ligante ou até mesmo a dissipação da energia são observados^{16, 17}.

Para que a ligação metal-ligante seja estabelecida é necessário que haja interação entre eles, ou seja, a condição de que ácidos duros preferem bases duras e ácidos moles preferem bases moles deve ser concretizada. Assim sendo, os lantanídeos por serem ácidos duros tendem a estabelecer ligações com bases duras. Desta forma, ligantes contendo átomos de oxigênio e nitrogênio em seus pontos de coordenação são preferíveis aos demais na formação de complexos de lantanídeos¹. Dentre os ligantes orgânicos mais conhecidos e investigados na química de coordenação dos íons terras raras destacam-se as β -dicetonas. A estrutura geral para essa classe de ligantes está representada na Figura 3 onde é possível observar a presença de dois grupos carbonila separados por um átomo de carbono ligado a outros dois radicais. Os radicais R_3 e R_4 na posição α são átomos de hidrogênio enquanto os radicais R_1 e R_2 são, normalmente, grupos alquil, fluoroalquil, aromáticos e heteroaromáticos.

Figura 3. Fórmula estrutural geral das β -dicetonas.



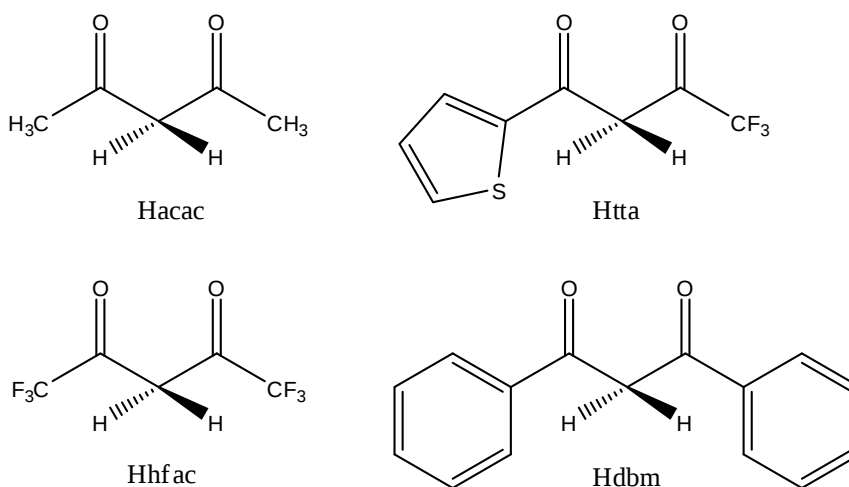
Fonte: Elaborada pela autora (2012).

Ligantes derivados de β -dicetonas são favorecidos na coordenação com íons lantanídeos, pois contêm em suas moléculas oxigênios terminais doadores de elétrons que se ligam covalentemente ao íon lantanídeo funcionando assim como um canal de energia ou de transferência de elétrons, melhorando as propriedades luminescentes dos complexos lantanídeos^{18, 19}. Além disso, a coordenação dos íons lantanídeos trivalentes com bases fortes de Lewis bidentadas, como as β -dicetonas, oferecem uma esfera de coordenação muito forte, podendo estabelecer diferentes estequiometrias com 2, 3 e até 4 moléculas de ligante²⁰.

A presença de substituintes alquílicos nos radicais R_1 e R_2 aumenta o pKa das β -dicetonas uma vez que esses grupos não são retiradores de elétrons e favorecem, portanto, o aumento da basicidade. Enquanto que a presença de substituintes fluoroalquílicos diminui o pKa das

β -dicetonas pois são grupos retiradores de elétrons que tendem a diminuir a basicidade das moléculas²¹. Na Figura 4 têm-se as estruturas moleculares de quatro β -dicetonas normalmente empregadas na coordenação com íons lantanídeos. Considerando a influência dos grupos substituintes na basicidade dessas moléculas, os valores de pKa decrescem na seguinte ordem: Hacac > Hdbm > Htta > Hhfac.

Figura 4. Estruturas moleculares das quatro β -dicetonas mais utilizadas em complexos de íons lantanídeos. Hacac = acetilacetona, Htta = tenoiltrifluoroacetona, Hhfac = hexafluoroacetilacetona e Hdbm = dibenzoilmetano.



Fonte: Adaptada de Guedes, M. A. (2007)²².

Quando um átomo de hidrogênio é removido do carbono- α a estrutura das β -dicetonas é modificada para a forma de ligante. Os valores de energia dos estados T₁ para os ligantes estão na Tabela 2.

Tabela 2. Energia dos estados T₁ dos ligantes β -dicetonatos apresentados na Figura 4.

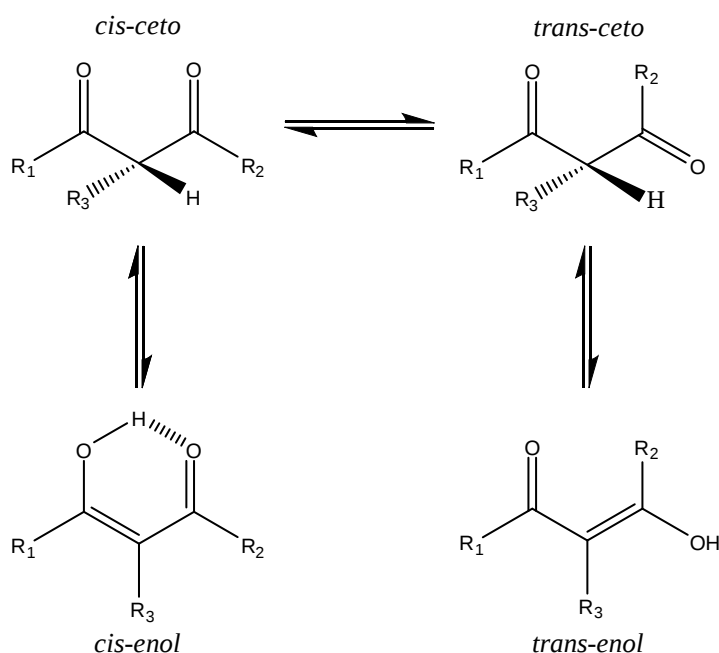
Ligante	Abreviatura	T ₁ (cm ⁻¹)
Acetilacetonato	acac	26.000
Tenoiltrifluoroacetonato	tta	20.300
Hexafluoroacetilacetonato	hfac	22.000
Dibenzoilmetanato	dbm	20.660

Fonte: Adaptada de Tsaryuk, V. et al. (2003)²³.

Para que a coordenação de íons lantanídeos trivalentes ocorra com os ligantes derivados das moléculas β -dicetonas é importante que haja no meio reacional a maior quantidade possível de β -dicetonas na forma *cis-enol*. A forma *cis-enol* é proveniente do tautomerismo *ceto-enólico* que ocorre nas moléculas de β -dicetonas quando elas possuem um átomo de

hidrogênio nas posições R_3 e/ ou R_4 . O tautomerismo é um caso particular de isomeria funcional em que dois isômeros, no caso *ceto* e *enol* encontram-se em equilíbrio dinâmico. A interconversão dessas duas formas envolve o movimento de um próton e o deslocamento de elétrons de ligação, por isso, o isomerismo qualifica-se como tautomerismo. O equilíbrio tautomérico existente nas β -dicetonas está representado na Figura 5.

Figura 5. Equilíbrio ceto-enólico nas β -dicetonas.



Fonte: Adaptada de Guedes, M. A. (2007)²².

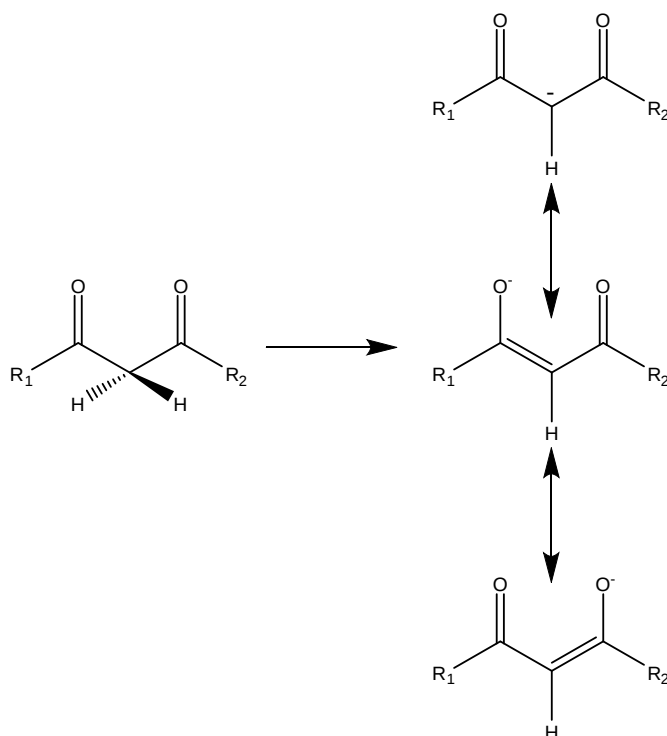
A forma enólica co-existe tanto na forma *cis* quanto na forma *trans* sendo que na forma *cis-enólica*, preferencial para a coordenação, o átomo de hidrogênio da função enol está ligado através de uma ligação de hidrogênio ao oxigênio da função cetona. A porcentagem de cada espécie presente no meio reacional varia de acordo com o solvente e com os substituintes nas posições R_1 e R_2 . Para tanto, na Tabela 3 estão mostrados alguns solventes que são utilizados nas sínteses desses complexos, juntamente com o percentual de espécies *cis-enol* para a β -dicetona acetilacetona²⁴.

Tabela 3. Percentual *cis-enólico* da acetilacetona de acordo com o solvente.

Solvente	Percentual <i>cis-enol</i> (%)
Pura	80
CCl ₄	95
CHCl ₃	87
EtOH	82
MeOH	74
H ₂ O	16

Fonte: Extraída de Burdett, J. L. et al. (1964)²¹.

Através dos dados contidos na Tabela 3 nota-se um aumento no percentual de espécies *cis-enol* para solventes de baixa polaridade. Além do solvente, a presença de grupos que exercem efeito mesomérico ou grupos retiradores de elétrons nas posições R₁ e R₂ também tendem a favorecer a forma *cis-enólica*²¹. Os grupos substituintes R₁ e R₂ também são responsáveis pela acidez das β-dicetonas, uma vez que, desprotonadas, o próton ácido é removido do carbono-α, tornando possível a estabilização do ânion por conjugação²¹. A Figura 6 mostra a formação do íon enolato de acordo com a desprotonação do carbono-α, além de suas estruturas ressonantes.

Figura 6. Formação do íon enolato e suas estruturas ressonantes.

Fonte: Adaptada de Monteiro, J. H. S. K. (2010)⁵.

Como dito anteriormente, os ligantes β -dicetonatos podem estar associados com os íons lantanídeos na forma *mono*, *bis*, *tris* e *tetrakis*, ou seja, contendo 1, 2, 3 e até 4 moléculas de ligantes. No entanto, esses complexos são mais comumente encontrados nas formas *tris* e *tetrakis*, devido à estabilidade dos íons lantanídeos em esferas de coordenação 6 e 8, respectivamente.

Ao contrário dos compostos do tipo $[\text{TR}(\beta\text{-dicetonato})_3]$ que podem acomodar moléculas de água em sua esfera de coordenação, acarretando na supressão da luminescência, a presença de moléculas de água coordenadas nos complexos do tipo $[\text{Q}][\text{TR}(\beta\text{-dicetonato})_4]$ não é relatada na literatura. Tal fato está associado à coordenação de quatro ligantes em torno do íon TR^{3+} causando um impedimento estérico que impossibilita a entrada de sequer uma molécula de água na esfera de coordenação^{25, 26, 27}. Além de minimizar o efeito de supressão via acoplamento vibrônico, os complexos *tetrakis* também possuem a vantagem de mais um ligante que atue como sensibilizador da luminescência²⁸.

Apesar dos complexos *tetrakis* serem estáveis no estado sólido, quando em solução suas estruturas tendem a sofrer maior perturbação quando comparados aos complexos da forma *tris*²⁹. Outra característica importante dos compostos $[\text{Q}][\text{TR}(\beta\text{-dicetonato})_4]$ está relacionada a dissociação quando solubilizados em solventes pouco polares. Neste caso, o que se observa é a dissociação da forma *tetrakis* para a forma $[\text{TR}(\beta\text{-dicetonato})_3]$ mais o sal $[\text{Q}](\beta\text{-dicetonato})$, sendo que a forma *tris* pode continuar dissociando-se em menores proporções nas formas *bis* e *mono*³⁰.

Complexos β -dicetonatos do tipo $[\text{Q}][\text{TR}(\beta\text{-dicetonato})_4]$ também possuem a vantagem de ter suas características e propriedades moldadas de acordo com as aplicações desejadas para esses compostos. Como por exemplo, a substituição do contra-íon $[\text{Q}]$ por um que contenha uma cauda anfifílica, aumentando a estabilidade do composto perante a fabricação de filmes de Langmuir e melhorando assim, as propriedades de transferência desses filmes para o substrato^{31, 32}. Por outro lado, a substituição desse contra-íon por um proveniente de um sal corante tende a melhorar suas propriedades luminescentes, uma vez que grupos cromóforos orgânicos possuem altos coeficientes de absorção molar sendo capazes de absorver uma grande quantidade de energia e transferir para o íon emissor. Desta forma, a utilização de corantes orgânicos como sensibilizadores associados ionicamente a complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos tem sido relatada na literatura como amplificadores da luminescência^{33, 34}.

A química dos complexos $[\text{Q}][\text{TR}(\beta\text{-dicetonato})_4]$ teve início a partir de um procedimento experimental aplicado na síntese de complexos do tipo $\text{TR}(\beta\text{-dicetonato})_3$,

conhecido como “método da piperidina”. Durante essa metodologia um excesso do ligante β -dicetonato era adicionado com a piperidina e levado a uma temperatura de 125-150°C para que o ligante em excesso fosse removido³⁵. No entanto, durante as tentativas de remoção do excesso de ligante β -dicetonato notou-se a presença do ânion $[\text{TR}(\beta\text{-dicetonato})_4]^-$. Passado algum tempo três rotas de síntese foram descritas para a preparação de compostos *tetrakis* a partir da solubilização do cloreto de TR^{3+} e da β -dicetona em água ou etanol na proporção de 1:4 seguido da³⁶:

- 1) Adição de uma base em quantidades equivalentes ao ligante β -dicetonato. Neste método a base é capaz de desprotonar a β -dicetona, formando o contra-íon desejado;
- 2) Adição da forma básica do contra-íon de amônio quaternário para a desprotonação da β -dicetona. Por exemplo, para obter o contra-íon tetrapropilamônio adiciona-se a base hidróxido de tetrapropilamônio;
- 3) Para contra-íons de bases fracas, adiciona-se primeiro uma solução de base forte como NaOH para remoção do próton da β -dicetona e depois a solução contendo o contra-íon desejado.

Neste trabalho, os métodos de síntese adotados foram o método (1) para os complexos $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ e a metodologia (3) para os complexos $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$. Lembrando que durante as sínteses foram realizadas algumas modificações na tentativa de melhorar a pureza e as propriedades espectroscópicas dos compostos.

1.3. Luminescência do íon Eu^{3+} e suas transições

Íons lantanídeos apresentam configurações eletrônicas em níveis de energia discretos, representados pelo número quântico de momento angular orbital L (0, 1, 2, 3, ...) de acordo com as letras S, P, D, F,...etc, número quântico de momento angular de spin total S e número quântico de momento angular total J , gerando assim os termos espectroscópicos $^{2S+1}L_J$, com degenerescência $2J + 1$. Onde $2S + 1$ é a multiplicidade de spin dos estados eletrônicos e S o valor absoluto da soma algébrica dos spins de cada elétron. A posição desses níveis é uma consequência da repulsão intereletrônica, interação spin-órbita e do ambiente químico de coordenação do campo ligante^{6, 37}. As transições interconfiguracionais 4f-4f são caracterizadas, principalmente, por dois tipos:

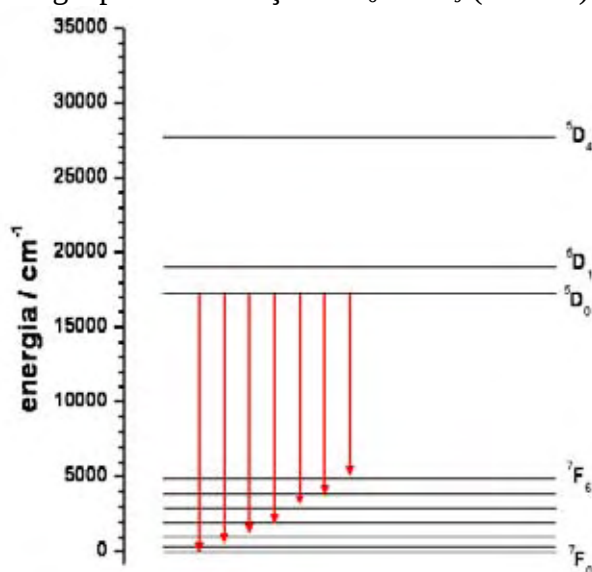
– *Dipolo elétrico*: seguindo as regras de seleção - $\Delta S = 0$, $|\Delta L| \leq 6$, $|\Delta J| \leq 6$, $|\Delta J| = 2, 4, 6$ se J ou $J' = 0$. (exceto para $0 \rightarrow 0$)

– *Dipolo magnético*: seguindo as regras de seleção - $\Delta S = 0$, $\Delta L = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$. (exceto para $0 \rightarrow 0$)

Essas transições eletrônicas internas 4f-4f só serão permitidas considerando-se as regras de seleção de *spin* e de *Laporte*, onde as multiplicidades de spin devem ser idênticas e a variação do número quântico J deve ser 0 ou ± 1 . A princípio, essas transições são proibidas por dipolo elétrico (regra de *Laporte*), uma vez que não ocorrem mudanças na paridade da função de onda dos elétrons. No entanto, elas poderiam ocorrer segundo o mecanismo de dipolo magnético, mas como transições entre estados de multiplicidade diferentes também não são permitidas por dipolo magnético a maioria das transições 4f-4f também são proibidas por spin. Contudo, apesar das regras de seleção impostas para essas transições elas ocorrem devido à mistura de estados^{38, 39}. Transições eletrônicas do tipo 4f-5d também podem ocorrer nos íons lantanídeos, sendo uma consequência da promoção de um elétron na subcamada 5d. Nessas transições ocorrem mudanças na paridade da função de onda dos elétrons, sendo, portanto permitidas pela regra de seleção de *Laporte*. Como consequência suas transições são muito mais intensas que as 4f-4f, tratando-se de bandas largas e influenciadas pela natureza dos ligantes³.

Neste trabalho, o íon lantanídeo estudado foi o európio, cujo número atômico é 63. Quando no estado de oxidação +3, suas principais emissões no visível ocorrem na região do vermelho a partir do estado excitado 5D_0 para os menores níveis de energia $^7F_{0-6}$, podendo também ser observadas emissões a partir do $^5D_{1, 2, 3}$. Na Figura 7 tem-se um diagrama de energia para as principais transições no visível do Eu^{3+} .

Figura 7. Diagrama de energia para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-6$) do íon Eu^{3+} .



Fonte: Extraída de Monteiro, J. H. S. K. (2010)⁵.

Através do espectro de emissão do íon lantanídeo Eu^{3+} é possível obter informações a respeito de interações de longo alcance, simetria e ambiente químico. Cada transição possui suas particularidades. Como apenas as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0; 1; 2; 3; 4$) foram observadas nos espectros de emissão dos resultados apresentados neste trabalho, a Tabela 4 mostra os mecanismos característicos bem como as regiões onde estão localizadas essas transições, seguido da descrição das características de cada transição.

Tabela 4. Transições do íon Eu^{3+} no visível, mecanismos que tornam possível a ocorrência dessas transições bem como a região de intervalo que essas transições abrangem.

Transição	Mecanismo	Região espectral (nm)
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	Dipolo elétrico	577-581
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	Dipolo magnético	585-600
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	Dipolo elétrico	610-625
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	Dipolo elétrico	640-655
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	Dipolo elétrico	680-710

Fonte: Adaptada de Monteiro, J. H. S. K. (2010)⁵.

$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$: a presença dessa transição no espectro de emissão é um indicativo de que o íon Eu^{3+} encontra-se em um ambiente onde há pelo menos um sítio de simetria sem centro de inversão⁴⁰. Além disso, esta transição também é influenciada pela presença dos ligantes, sendo que quanto maior o grau de covalência da ligação metal-ligante mais deslocada para o vermelho tende a estar esta transição^{41, 42}. Considerando que o número de linhas para cada transição está relacionado com a multiplicidade $2J + 1$, o número máximo de linhas esperado para esta transição é 1. Via de regra para complexos deve haver uma única linha para esta transição, porém há casos onde o número de linhas é maior que 1, indicando que o íon Eu^{3+} está ocupando mais de um tipo de sítio de simetria^{43, 44}.

$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$: esta transição é a única transição, dentre as citadas, permitida por dipolo magnético, portanto é praticamente insensível ao ambiente químico. O número máximo de linhas para esta transição é 3 e sua intensidade relativa tende a aumentar em compostos com centro de inversão⁵.

$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$: esta transição é conhecida como hipersensitiva por ser muito sensível ao ambiente químico no qual o íon Eu^{3+} está inserido. Esta transição tem sua intensidade e número de linhas afetados fortemente pelas diferentes interações químicas ao redor do centro metálico⁹. O número máximo de linhas para esta transição é 5.

$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$: transição com baixa intensidade podendo apresentar número máximo de linhas igual a 7.

$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$: esta transição tende a ter um aumento da sua intensidade com o aumento da simetria do sítio em que o íon Eu^{3+} está inserido⁴⁵, tendo seu número máximo de linhas regido pela multiplicidade $2J + 1$ igual a 9.

1.4. Dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL)

As propriedades espectroscópicas de compostos de íons lantanídeos com ligantes orgânicos são de enorme interesse em diversas áreas da ciência e tecnologia, sendo considerados promissores Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL) quando apresentam elevado rendimento quântico¹³. A utilização de complexos lantanídeos como DMCL teve início em 1990 com Lehn, J-M. (1990)⁴⁶ e ampliou o interesse de grupos de pesquisa no estudo de tais complexos por apresentarem um longo tempo de vida e uma grande eficiência quântica, e consequentemente, serem altamente luminescentes⁴⁷.

O processo de conversão de luz que ocorre nos DMCL, chamado de “efeito antena”, envolve a absorção de radiação ultravioleta através dos ligantes, que atuam como “antenas”; há a transferência de energia do estado excitado do ligante para os níveis 4f do íon metálico e a emissão de radiação no visível, característica do íon metálico¹³. Esses sistemas apresentam diversas aplicações, tais como imunofluoroensaios⁴⁷, diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs)⁴⁷, lasers em fibra óptica e amplificadores^{13, 48}. Um dispositivo eficiente deve ser construído considerando sua geometria do estado fundamental e dos estados excitados bem como seu valor de rendimento quântico⁴⁹. Este último pode ser otimizado através do controle dos processos de (i) absorção do ligante e decaimento interno; (ii) eficiência da transferência de energia do ligante para o metal e (iii) eficiência de luminescência do íon metálico. Sendo o processo (ii) crucial para o rendimento quântico da emissão 4f-4f¹⁴.

O desenvolvimento de DMCL altamente eficientes tem sido objeto de intensa investigação nos grupos de pesquisa na tentativa de aperfeiçoar os processos de transferência de energia envolvidos nos complexos lantanídeos. Uma forma de obter materiais com um bom rendimento quântico é a excitação indireta dos íons lantanídeos. Neste sentido uma vasta variedade de ligantes foram desenvolvidos e utilizados na síntese de complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} , dentre os quais se deve destacar os β -dicetonatos⁵⁰. O sucesso dos complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} com β -dicetonatos como promissores DMCL está relacionado com suas respectivas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, muito intensas, e com a alta taxa de decaimento radiativo⁴⁷.

Particularmente, complexos de íon Eu^{3+} tem sido extensivamente estudados e aplicados no desenvolvimento de DMCL devido sua elevada eficiência de fluorescência, assumindo alta

eficiência nas etapas sequenciais de absorção de energia pelo ligante, transferência de energia para o íon Eu^{3+} e finalmente, emissão proveniente do estado emissor⁴⁸ $^5\text{D}_0$.

A aplicação das propriedades luminescentes apresentadas pelos DMCL baseia-se na preparação de filmes sólidos contendo os complexos lantanídeos. Para a fabricação desses filmes é necessário que os complexos lantanídeos sejam distribuídos de forma homogênea e organizada sobre um substrato sólido. Para tanto, durante a preparação dos filmes, o principal desafio é a preservação da luminescência, pois um empacotamento causado pela proximidade das moléculas pode levar à supressão da luminescência. Portanto, o controle da arquitetura molecular nos filmes é imprescindível, principalmente para otimizar a eficiência da luminescência⁵¹. Várias técnicas têm sido utilizadas na preparação de filmes finos contendo complexos de európio. Dentre elas podemos citar *spin-coating*⁵², evaporação térmica⁵³, *Layer-by-Layer* (LbL)⁵⁴ e Langmuir–Blodgett (LB)^{51, 55}.

A técnica *spin-coating*⁵² baseia-se no espalhamento de uma quantidade em excesso da solução do material de interesse sobre um substrato. O substrato é colocado em rotação a uma velocidade elevada, espalhando o fluido por meio da força centrífuga. Já a técnica de evaporação térmica⁵³ consiste em aquecer o material a ser depositado a uma determinada temperatura, na qual a sua pressão de vapor seja suficientemente alta, de forma que suas partículas difundam da fonte para um substrato. A técnica LbL⁵⁶ consiste na imersão de um substrato sólido numa solução aquosa contendo o material a ser adsorvido. Posteriormente, o conjunto é lavado a fim de eliminar o excesso de material, seco com ar comprimido ou nitrogênio e então imerso numa solução contendo outro material, agora de carga contrária a do material inicialmente adsorvido. Por fim, os filmes de LB são fabricados utilizando um sistema experimental conhecido como cuba de Langmuir, formada basicamente por uma cuba de teflon onde é vertida a subfase líquida, duas barreiras móveis para a compressão do filme com velocidade controlada, um sensor para determinar a pressão de superfície e um braço mecânico empregado na transferência do filme para um substrato sólido (*dipper*)⁵⁷.

As metodologias citadas acima, principalmente a LbL e LB, apresentam limitações práticas relacionadas com longos períodos de tempo para uma camada completa de adsorção e o revestimento de áreas pequenas. Essas limitações foram contornadas em 2000 por Schlenoff, J. B. et al. (2000)⁵⁸ através da deposição do material de interesse por pulverização das soluções sobre o substrato ao invés da imersão do substrato nas soluções, formando o chamado filme *spray*. Essa metodologia é muito mais rápida que as demais e aplicável para superfícies maiores de revestimento, ampliando a possibilidade de aplicações. Atualmente, o método *spray* é aplicado na fabricação de filmes finos de materiais inorgânicos, polímeros

coloidais e realização de nanotubos de carbono⁵⁹. No entanto, até então, a técnica *spray* não tem sido relatada para a preparação de filmes contendo complexos lantanídeos. Neste sentido, uma das vertentes deste trabalho aborda a fabricação de filmes dos complexos β -dicetonatos de európio pelo método *spray*.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Terras raras no mundo

Os elementos terras raras (TR) têm fundamental importância em várias tecnologias avançadas, como: computação, eletrônica, telas, carros híbridos, lasers de estado sólido e refinamento de petróleo. Essas aplicações impulsionam o mercado global de TR a atingir a faixa de bilhões de dólares e vem crescendo gradualmente com o passar dos anos. Dados de 2007 registraram uma demanda mundial de óxidos de TR da ordem de 124.000 toneladas, avaliados em US\$ 1,3 bilhão⁶⁰. Apesar da gama de aplicações o fornecimento desses materiais é quase que exclusividade da China. Atualmente as minas chinesas produzem mais de 90% das TR usados na indústria mundial⁶¹. A Figura 8 apresenta a evolução comparativa da produção mundial com a produção chinesa em milhares de toneladas com o passar dos anos.

Figura 8. Produção de terras raras em milhares de toneladas por ano. Comparativo da produção chinesa com o restante do mundo.



Fonte: Extraída de Revista Veja (2012)⁶¹.

Desde 1980 a China vem traçando manobras para assumir o monopólio mundial de produção de TR. Tal esforço somada a riqueza de minérios em suas reservas tem ajudado a China a monopolizar o mercado de TR. Segundo relatórios de Pesquisa Geológica dos EUA a China possui 52% das reservas mundiais de TR. A segunda maior porcentagem é dos EUA, em torno de 13% e a Rússia e a Austrália tem de 5-6% das reservas conhecidas. Demais países como Índia, Canadá, Groelândia e Brasil também possuem quantidades apreciáveis dessas reversas⁶⁰.

Em 2005 a China limitou a produção de TR e impôs tarifas de exportação sobre produtos à base desses elementos. No ano seguinte, passou a impor restrições sobre as exportações desses materiais e congelou as cotas de exportação no primeiro semestre de 2010. No segundo semestre de 2010 o Ministério do Comércio da China anunciou planos de corte ainda mais rigorosos sobre as cotas de exportação, reduzindo para 72%. Com isso, a China passou a desenvolver suas próprias indústrias de alta tecnologia e proteger os empregos nas empresas chinesas. No entanto, essa proteção é preocupante uma vez que pode levar a escassez de materiais contendo TR em escala mundial. Na visão dos chineses essa nova política de cortes de exportação de TR é benéfica para as indústrias do mundo inteiro, pois faz com que outros países desenvolvam fontes alternativas de materiais à base de TR⁶⁰.

Com as crescentes regras de exportação impostas pela China sobre as TR, o Brasil tem aumentado o interesse na exploração desses elementos. Recentemente, Serra, O. A. (2011)⁶² publicou um artigo destacando a situação das TR no Brasil. Segundo Serra, O. A. (2011)⁶², a exploração desses elementos teve início em 1885 com a retirada da monazita das praias da Bahia (Prado). Nitratos de Th e Ce eram exportados para a Europa (Áustria e Alemanha) para fabricação das camisas para iluminação a gás. Mas até então, a extração, purificação e separação em compostos de elevada pureza ainda não eram dominados pelo Brasil, por serem processos que exigem tecnologia especializada e poderem provocar sérios danos ambientais. Somente na década de 1950 o Brasil, por meio da iniciativa privada (ORQUIMA), dominou todo esse processo e chegou a obter óxidos bastante puros (99,9 – 99,99%). No entanto, em 2002 a empresa teve sua produção desativada pelas Indústrias Nucleares do Brasil (INB) e todo o investimento tecnológico e em recursos humanos foi praticamente perdido. Quando as TR começaram a ter maior valor agregado nos anos 70 e 80, o Brasil já não tinha competitividade no setor⁶². Em 2010, cientistas reunidos no 4º Encontro Nacional sobre Terras Raras (em Aracaju) enviaram ao Ministro de Ciência e Tecnologia uma carta alertando sobre a necessidade da retomada da produção de terras raras. Em resposta, foi criado o Grupo

de Trabalho Interministerial do Ministério de Minas e Energia (MME) e do Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT) de Minerais Estratégicos.

Até 2011, o total de reservas no Brasil correspondia a aproximadamente 50 mil toneladas, mas se considerarmos jazidas com menores teores (aproximadamente 10%), que necessitam de novas técnicas para extração, esse número chega a quase cinco milhões de toneladas⁶².

2.2. β -dicetonatos de európio – levantamento bibliográfico

Conhecidos há mais de 100 anos, β -dicetonatos lantanídeos continuam a despertar forte interesse em diversas áreas da ciência e tecnologia. Apesar disso, o desenvolvimento de rotas sintéticas confiáveis só foi relatado em 1964 por Melby, L. R. et al. (1964)³⁶ e por Bauer, H. et al. (1964)⁶³. Até aquele momento, muitas das rotas descritas levavam a formação de compostos de baixa pureza ou de compostos de composição incerta. Desde então, a luminescência de complexos lantanídeos tem sido investigada e ainda desperta o interesse de muitos pesquisadores⁶⁴. Nos últimos anos muitos artigos de revisão têm sido publicados abordando os diferentes aspectos desses materiais, tais como aplicações em biomedicina², sensores⁴⁷ e materiais híbridos orgânico-inorgânicos⁶⁵.

A primeira aplicação prática dos β -dicetonatos lantanídeos ocorreu em 1950 quando foram utilizados em processos de extração líquido-líquido. Mais tarde, esses compostos foram testados como materiais ativos de lasers líquidos e por volta de 1970-1980, foram extensivamente usados como reagentes de deslocamento na interpretação de espectros de ressonância magnética nuclear (NMR). Com o início da ciência dos materiais, eles demonstraram serem muito eficazes como precursores voláteis para deposição química de vapor metal-orgânico (MOCVD), substâncias de diodos eletroluminescentes orgânicos emissores de luz (OLEDs) e catalisadores em química orgânica⁶⁶.

Complexos β -dicetonatos de európio têm sido amplamente estudados devido suas excelentes propriedades fotoluminescentes, destacando-se sua pureza de cor elevada e comprimentos de onda de emissão independentes do ambiente químico⁶⁷. Ultimamente, um dos desafios na química de íons lantanídeos tem sido desenvolver complexos de Eu^{3+} que possam ser sensibilizados por luz visível. Neste sentido, Divya, V. et al. (2011)⁶⁸ publicaram um trabalho relatando a síntese de uma nova classe de sensibilizadores eficientes de luz visível para complexos de Eu^{3+} , com base na utilização de uma série de β -dicetonatos altamente conjugados. A importância desses novos sensibilizadores está relacionada à demanda de reagentes menos nocivos a vida e de emissores vermelho-puros orientados de

baixa voltagem em tecnologia optoeletrônica⁶⁸. Pietraszkiewicz, O. et al. (2012)⁶⁴ também relataram a síntese de um novo sensibilizador β -dicetonato com absorção no ultravioleta e azul-próximo. O novo ligante coordenado com diferentes proporções do co-ligante tri-*n*-octilfosfinóxido (TOPO) propiciou o aumento do rendimento quântico. Quirino, W. G. et al. (2006)⁶⁹ já haviam relatado a utilização de um co-ligante fosfinóxido, o trifenilfosfinóxido (TPPO), para aplicação como OLED.

β -dicetonatos de európio também têm sido utilizados como dopantes em matrizes poliméricas. Em estudos paralelos Kai, J. et al. (2008)⁴⁸ e Gibelli, E. B. et al. (2013)⁷⁰ relataram a preparação de filmes do polímero polimetil metacrilato (PMMA) dopados com complexos β -dicetonatos de európio. Eles observaram que o uso desse polímero como matriz aumenta a intensidade da luminescência e a foto-estabilidade dos filmes devido a sua atuação como co-sensibilizador e protetor ultravioleta considerável para as espécies luminescentes. Além disso, segundo Gibelli, E. B. et al. (2013)⁷⁰, a dopagem do PMMA com o complexo aumenta significativamente a eficiência quântica de emissão do íon Eu^{3+} indicando uma forte interação entre a matriz polimérica e o complexo de Eu^{3+} .

Materiais híbridos contendo íons lantanídeos também vêm sendo sintetizados e têm despertado fascínio e interesse por suas versáteis aplicações. Xu, J. et al. (2012)⁷¹ relataram a síntese de um novo tipo de ligante amida β -dicetona covalentemente ligado à sílica gel. O híbrido luminescente contendo íons Tb^{3+} e Eu^{3+} é capaz de emitir tanto luz verde quanto luz vermelha com diferentes intensidades quando excitados sob luz ultravioleta, que pode levar a potenciais aplicações funcionais em dispositivos ópticos e dispositivos eletrônicos⁷¹.

Outro artifício empregado na síntese de complexos β -dicetonatos lantanídeos tem sido utilizar contra-íons caudados que aumentem a estabilidade dos complexos para posterior deposição em substratos⁷². Recentemente, Adati, R. D. et al. (2012)⁵¹ publicaram a deposição em substrato sólido de um β -dicetonato de európio contendo didodecildimetilamônio como contra-íon. As camadas do complexo foram depositadas pela técnica de Langmuir–Blodgett, daí então a preocupação com a estabilidade do material, que deve ser suficiente para suportar a pressão exercida pelas barreiras e não colapsar antes de atingir seu estado máximo de agregação, conhecido como fase condensada⁵¹.

Normalmente, complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) de terras raras apresentam luminescência mais intensa que os *tris*(β -dicetonatos) correspondentes. Tal propriedade está relacionada com o fato de serem anidros, portanto não há perdas não radiativas de energia por acoplamento vibrônico O–H da água; terem estruturas mais rígidas, o que também evita perdas não radiativas; e possuírem um ligante a mais que transfere energia para o íon terra

rara⁷³. Apesar disso, a maior parte dos estudos envolvendo complexos β -dicetonatos de terras raras são relativos à forma *tris*. Neste sentido, o presente trabalho tem como motivação estudar as propriedades fotoluminescentes de complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) de európio visto que os estudos envolvendo tais complexos ainda não estão bem detalhados. Além disso, a substituição de contra-íons comumente usados como metais alcalinos e aminas por contra-íons caudados tem produzido compostos mais estáveis⁵¹; no entanto a comparação das propriedades fotoluminescentes entre contra-íons caudados e não caudados, como K^+ , ainda não foi realizada.

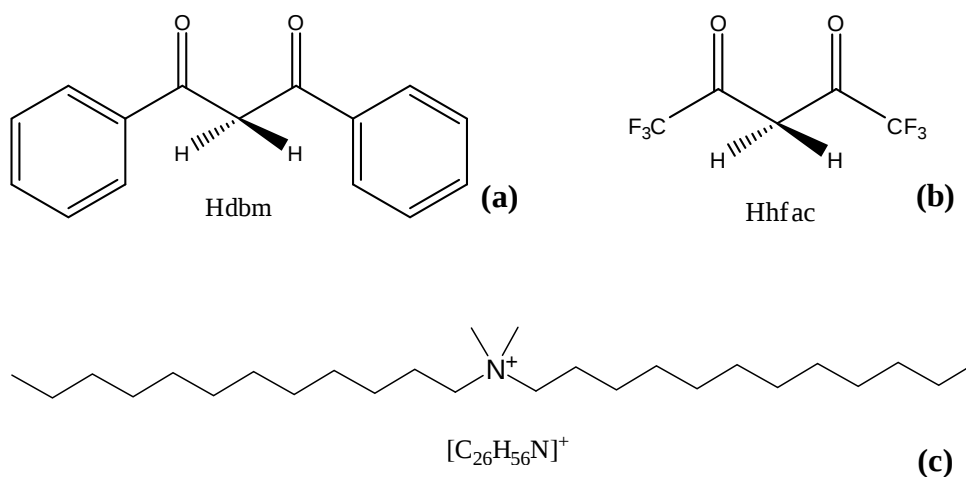
3. OBJETIVOS

O objetivo central deste trabalho foi estudar as propriedades fotoluminescentes de complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) de európio para posterior aplicação como dispositivos conversores de luz. Para tanto, valores experimentais como tempo de vida, parâmetros de intensidade e eficiência quântica foram determinados.

Como objetivos específicos, foram realizadas as seguintes etapas:

- Síntese de complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) de európio, contendo potássio (K^+) e didodecildimetilamônio ($[C_{26}H_{56}N]^+$) como contra-íons e dibenzoilmetano (Hdbm) e hexafluoroacetilacetona (Hhfac) como ligantes. Estruturas representadas na Figura 9.
- Caracterização estrutural e espectroscópica dos complexos via titulação complexométrica, análise elementar, termogravimetria, difração de raios X, espectroscopia eletrônica, espectroscopia de absorção no infravermelho, espectroscopia de espalhamento Raman e espectroscopia de Luminescência.

Figura 9. Estruturas das β -dicetonas (a) dibenzoilmetano e (b) hexafluoroacetilacetona e do contra-íon (c) didodecildimetilamônio.



Fonte: Elaborada pela autora (2013).

Como objetivo secundário, filmes finos dos complexos $K[Eu(dbm)_4]$ e $K[Eu(hfac)_4]$ foram fabricados pela técnica *spray* e caracterizados morfológicamente e espectroscopicamente, visto que grande parte das aplicações desses materiais como dispositivos conversores de luz são baseados em filmes finos.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1. Relação dos reagentes

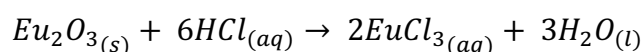
Na Tabela 5 estão listados os reagentes utilizados nas sínteses dos complexos e na fabricação dos filmes *spray*.

Tabela 5. Características dos reagentes utilizados nas sínteses e na preparação dos filmes.

Reagente	Pureza/ (%)	Fórmula Molecular	Massa Molar/ (g.mol ⁻¹)	Fonte
Hidróxido de sódio	97,00	NaOH	40,00	Cinética
Hidróxido de potássio	85,00	KOH	56,11	Vetec
Ácido clorídrico	37,00 (m/v)	HCl	36,46	Sigma
Óxido de európio	99,99	Eu ₂ O ₃	351,93	Aldrich
Dibenzoilmetano	98,00	C ₁₅ H ₁₂ O ₂	224,25	Aldrich
Hexafluoroacetilacetona	98,00	C ₅ H ₂ O ₂ F ₆	208,06	Aldrich
Etanol	99,80	C ₂ H ₆ O	46,07	Vetec
Clorofórmio	99,00	CHCl ₃	119,38	Vetec
Brometo de didodecildimetilamônio	98,00	[C ₂₆ H ₅₆ N]Br	462,63	Fluka

4.2. Obtenção das soluções de cloreto de európio (EuCl₃)

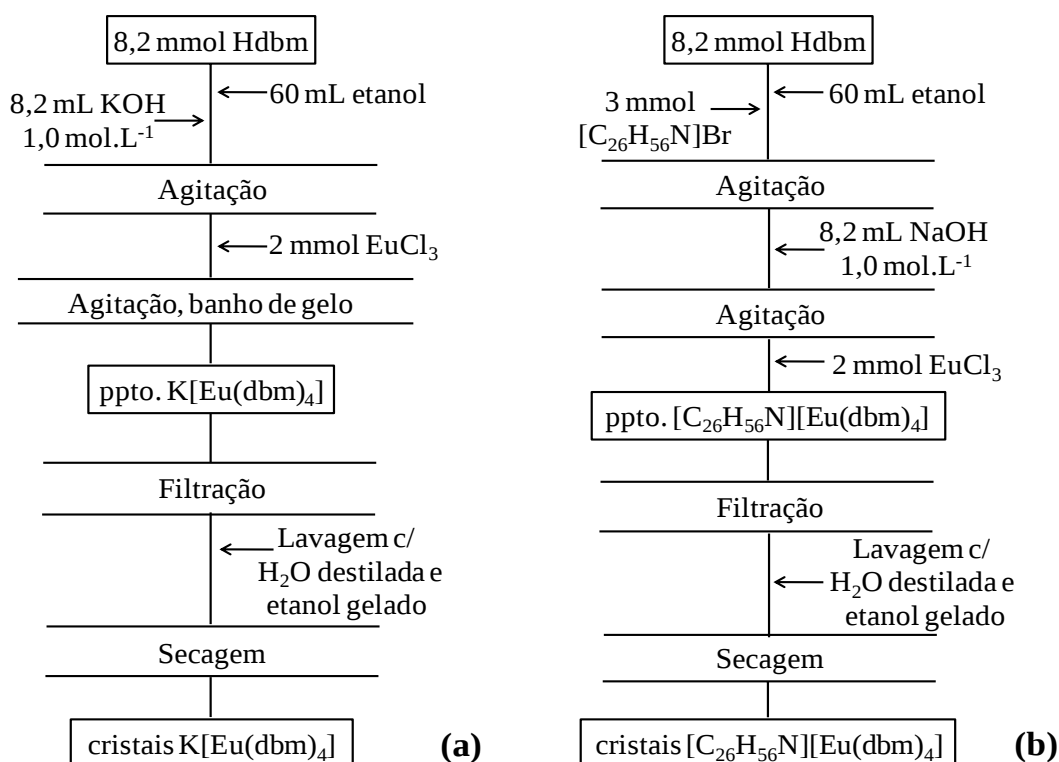
As soluções de EuCl₃ foram preparadas a partir da solubilização das massas previamente calculadas de Eu₂O₃ em HCl 3,0 mol.L⁻¹. O procedimento envolve aquecimento e agitação da solução adicionando pequenas alíquotas de água destilada até que o pH seja ajustado entre 4,0-5,0. O controle do pH garante a não formação de espécies hidrolisadas e impede a formação de espécies desprotonadas, o que ocorre no caso de pH > 6,0 e pH < 4,0, respectivamente. Neste último caso, a diminuição do pH reduz o número de carbonos-α desprotonados, diminuindo assim o número de ligantes disponíveis para coordenação. Ao final das reações, foram obtidas soluções contendo 2 mmol e 5 mmol de EuCl₃. A equação abaixo descreve a reação de formação das soluções.



4.3. Síntese dos complexos $K[Eu(dbm)_4]$ e $[C_{26}H_{56}N][Eu(dbm)_4]$

Os complexos contendo o dibenzoilmetano (Hdbm) como ligante foram sintetizados com base em Melby, L. R. et al. (1964)³⁶. Para o complexo $K[Eu(dbm)_4]$, 8,2 mmol de Hdbm foram dissolvidos em 60 mL de etanol. A esta solução foi acrescentado 8,2 mL de solução aquosa KOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. O complexo $[C_{26}H_{56}N][Eu(dbm)_4]$ também foi sintetizado a partir da solubilização de 8,2 mmol de Hdbm em 60 mL de etanol. Separadamente, 3 mmol de $[C_{26}H_{56}N]Br$ foi solubilizado em 20 mL de etanol e misturado, sob agitação, à solução de Hdbm. Em seguida, 8,2 mL de NaOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ foi adicionado⁷². A proporção de $H\beta$ -dic:OH⁻ 1:1 é importantíssima para o sucesso da síntese, pois o OH⁻ presente no meio reacional é responsável pela desprotonação do carbono- α e consequentemente formação do íon enolato. Em ambas as soluções foram adicionados 2 mmol de solução $EuCl_3$, previamente preparada. As misturas foram mantidas em agitação por mais 30 minutos. O complexo formado foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada e etanol gelado para remoção do excesso de íons e ligantes. Os cristais foram deixados na capela para evaporação dos solventes e armazenados em dessecador. A Figura 10 apresenta os fluxogramas das sínteses.

Figura 10. Fluxograma das sínteses de **(a)** $K[Eu(dbm)_4]$ e **(b)** $[C_{26}H_{56}N][Eu(dbm)_4]$.

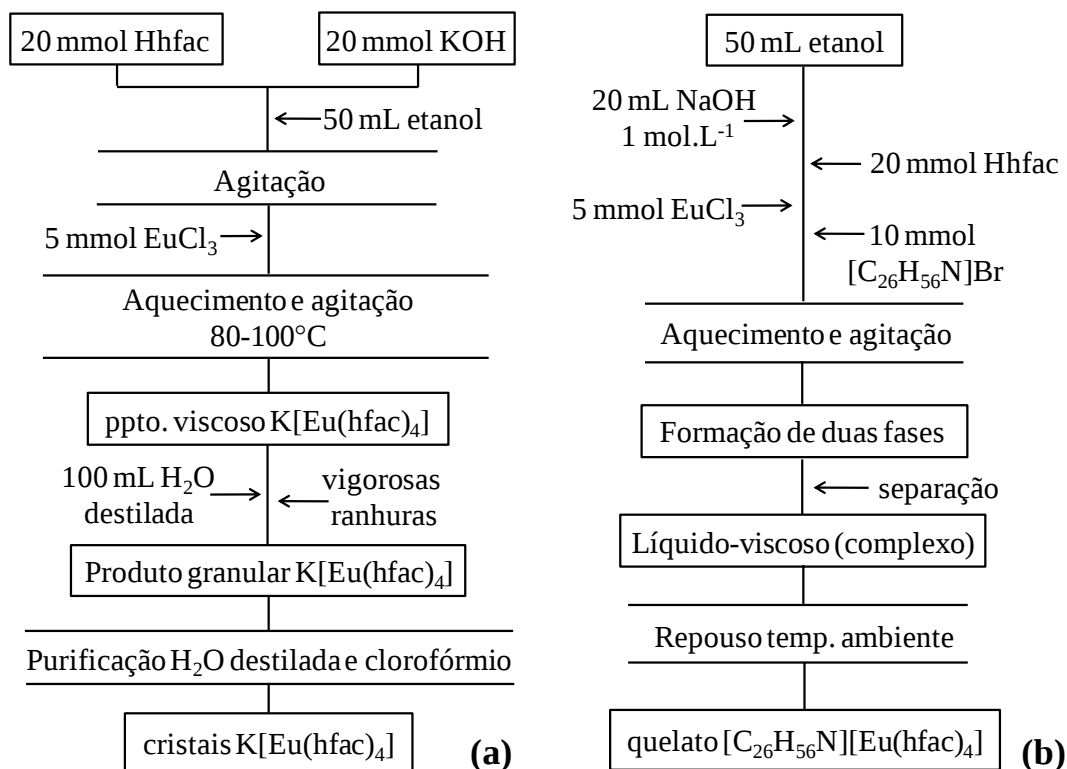


Fonte: Elaborada pela autora (2013).

4.4. Síntese dos complexos $K[Eu(hfac)_4]$ e $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$

Os complexos contendo a hexafluoroacetilacetona (Hhfac) como ligante também foram sintetizados com base em Melby, L. R. et al. (1964)³⁶. Para o $K[Eu(hfac)_4]$, 20 mmol de Hhfac foram misturados com 20 mmol de KOH em 50 mL de etanol. A esta solução foi acrescentado 5 mmol de $EuCl_3$. A mistura foi submetida a aquecimento e agitação até que o volume da solução original fosse reduzido à metade. Em seguida, o aquecimento foi cessado e 100 mL de água destilada foram acrescentados ao precipitado viscoso, convertido em um produto granular através de vigorosas ranhuras na parede do bquer. O complexo foi coletado por filtração a vácuo, lavado com água destilada, recristalizado em clorofórmio e armazenado em dessecador. Já o complexo $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$ foi sintetizado a partir da adição, em ordem específica, de 20 mL de NaOH 1,0 mol.L⁻¹, 20 mmol de Hhfac, 5 mmol de $EuCl_3$ e 10 mmol de $[C_{26}H_{56}N]Br$ em 50 mL de etanol. A solução foi mantida em aquecimento e agitação até a formação de duas fases: uma túrbida, em função do excesso de contra-íon, e a outra líquida-viscosa, devido à formação do complexo⁷². As fases foram separadas e o complexo recolhido e mantido em repouso durante duas semanas à temperatura ambiente para evaporação do solvente. A Figura 11 apresenta os fluxogramas das sínteses.

Figura 11. Fluxograma das sínteses de **(a)** $K[Eu(hfac)_4]$ e **(b)** $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$.

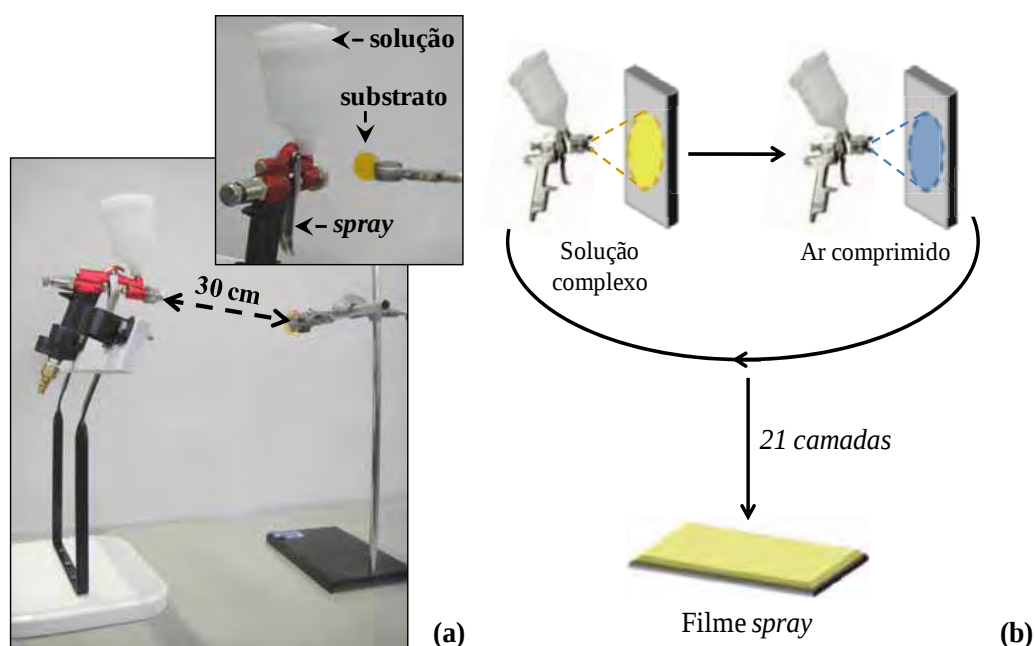


Fonte: Elaborada pela autora (2013).

4.5. Fabricação dos filmes *spray*

Os filmes *spray* dos complexos $K[Eu(dbm)_4]$ e $K[Eu(hfac)_4]$ foram fabricados usando um sistema constituído por aerógrafos modelo 5 Plus fabricados pela ARPRESS, com agulha de 4,0 mm e bico de 0,4 mm e copo para fluído de 50 mL. Um regulador da marca ARPRESS foi utilizado para controlar a pressão de *spray* proveniente de um compressor de ar fabricado pela DRIMEL, modelo TD 2025 com reservatório de 24 L e pressão máxima de 120 psi. Para a deposição dos filmes, uma orientação perpendicular entre o eixo do *spray* e o substrato foi montada com 30 cm de distância entre os mesmos. Os aerógrafos foram completados com as soluções e borrifados com uma pressão constante de 30 psi por 1 s. O número de camadas depositadas para cada complexo foi 21 e a cada deposição o substrato foi seco com ar comprimido para acelerar a evaporação do solvente. Todos os parâmetros mencionados foram definidos após testes com diferentes combinações de pressão e tempo de *spray*. A configuração final usada permitiu a formação de uma fina camada na superfície, o qual adsorve dentro de poucos segundos. O efeito da concentração das soluções no crescimento dos filmes *spray* também foi analisado. Para isso, foram utilizadas soluções com concentrações de $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ dos complexos $K[Eu(dbm)_4]$ e $K[Eu(hfac)_4]$ dissolvidos em clorofórmio. O aparato e a metodologia experimentais utilizados na fabricação dos filmes *spray* estão representados na Figura 12.

Figura 12. (a) Aparato e (b) metodologia experimentais utilizados na fabricação dos filmes



Fonte: Adaptada de Aoki, P. H. B. et al. (2012)⁵⁹.

Os filmes foram crescidos em: substratos de quartzo; em cristais de quartzo (corte-AT) recobertos com placas de ouro para medidas de microbalança de cristal de quartzo (QCM), e em vidro termicamente tratado (600°C por 2 horas) para medidas de microscopia de força atômica (AFM), sendo que apenas os filmes em substratos de quartzo tiveram seu crescimento monitorado por espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis). Todos os substratos foram limpos previamente com detergente neutro, sendo extensivamente lavados com água ultrapura seguida de acetona (5 minutos de sonicação) e clorofórmio (5 minutos de sonicação). Este procedimento é suficiente para ativar a superfície do substrato evitando o uso de qualquer outro tratamento mais drástico como a solução piranha (uma mistura de ácido sulfúrico concentrado e peróxido de hidrogênio).

5. CARACTERIZAÇÕES

5.1. Titulação complexométrica

A determinação quantitativa de íons európio (Eu^{3+}) foi realizada por titulação complexométrica com solução padrão $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de EDTA (ácido etilenodiamino tetraacético). O complexo foi dissolvido em etanol com algumas gotas de $\text{HCl } 6,0 \text{ mol.L}^{-1}$, garantindo sua decomposição. O meio foi tamponado com adição de 6 mL da solução ácido acético/acetato de sódio ($\text{pH} = 5,8$). Algumas gotas de etanol foram novamente adicionadas a fim de eliminar a turvação do sistema.

O indicador utilizado foi o alaranjado de xilenol 0,5 % diluído em KBr com adição de 1 gota de piridina para acentuar a coloração da solução, conforme procedimento relatado por Lyle e Rahman⁷⁴. O alaranjado de xilenol apresenta uma coloração amarelo-alaranjado que muda para vermelho intenso quando complexado com íons terras raras.

5.2. Análise elementar

A determinação da estequiometria dos complexos sintetizados foi realizada por meio de análise elementar de carbono, hidrogênio e oxigênio. Os compostos obtidos foram submetidos à análise elementar com a finalidade de confirmar a proporção metal: ligante (1:4), proposta para os complexos. Os resultados foram obtidos através do aparelho analisador elementar Perkin Elmer 2400 disponível no Instituto de Química da Unicamp.

5.3. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

Na espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) ocorre a absorção da radiação incidente quando a energia desta radiação corresponde à diferença de energia entre dois níveis vibracionais da molécula. Portanto, o efeito é ressonante, sendo o modo vibracional acionado desde que ocorra uma variação do momento de dipolo na molécula pela radiação incidente.

As vibrações moleculares são classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial (estiramento) e de deformação angular (*bending*)⁷⁵. As deformações de estiramento são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos enquanto as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações ou, como no modo de deformação assimétrica fora do plano, alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência. As deformações angulares podem ser divididas ainda em *scissoring*, *rocking*, *wagging* e *twisting*^{75, 76}. Através da espectroscopia no IV é possível verificar os grupamentos químicos presentes nas estruturas de uma determinada substância, informações acerca dos pontos de coordenação dos ligantes aos íons metálicos nos complexos e a existência residual de matéria orgânica e/ou inorgânica provenientes do processo de síntese dos compostos ou de possíveis reações com gases presentes na atmosfera.

Os espectros de absorção no IV dos complexos foram obtidos no espectrômetro FTIR Shimadzu IRAffinity-1 com leitura na região de 4000-400 cm^{-1} , utilizando-se pastilhas de KBr. O equipamento está disponível na Central de Laboratórios de Química, do Departamento de Física, Química e Biologia da FCT-UNESP.

5.4. Espectroscopia de espalhamento Raman

Assim como a espectroscopia de absorção no IV, o espalhamento Raman também se refere aos modos vibracionais moleculares, sendo que ambas as técnicas são complementares⁷⁷. No espalhamento Raman, a radiação incidente, geralmente no visível ou no ultravioleta, é espalhada pela molécula com uma energia ligeiramente diferente da energia da radiação incidente, por isso o espalhamento Raman também é conhecido como espalhamento inelástico da luz⁷⁸. A diferença entre a radiação incidente e a radiação espalhada pela molécula está na região do IV e esta diferença é registrada pelo equipamento.

Outra abordagem é que a incidência da radiação eletromagnética produz uma perturbação dependente do tempo, a qual se manifesta por um estado virtual de energia. Quando o estado estacionário final e inicial são os mesmos, diz-se que o efeito da perturbação é o

espalhamento Rayleigh, para o qual as frequências das radiações incidente e espalhada são as mesmas. Quando a frequência da radiação espalhada é maior que a da radiação incidente, tem-se o espalhamento Raman anti-Stokes. No caso contrário quando a frequência da radiação espalhada é menor que a da radiação incidente tem-se o espalhamento Raman Stokes⁷⁸.

Os espectros de espalhamento Raman dos complexos e dos filmes *spray* foram obtidos em um espectrógrafo micro-Raman Renishaw modelo in-Via equipado com um microscópio Leica série DMLM para focar as amostras, detector CCD Peltier e plataforma móvel (XYZ), cujo passo mínimo é de 0,1 μm , onde são colocadas as amostras. Foi utilizado laser em 633 nm, com potência máxima incidida nas amostras da ordem de 1,5 μW . O espectrógrafo é equipado com redes de difração com 1800 e 1200 l/mm permitindo que os espectros sejam coletados com uma resolução de cerca de 4 cm^{-1} (obtenção de espectros ponto-a-ponto com resolução espacial de cerca de 1 μm^2). No caso dos filmes, a homogeneidade ou distribuição espacial dos complexos também foi investigada através de mapeamentos micro-Raman realizados em escala micrométrica. O equipamento está disponível no Laboratório de Filmes Finos coordenado pelo Prof. Dr. Carlos J. L. Constantino, do Departamento de Física, Química e Biologia da FCT-UNESP.

5.5. Análise térmica – Termogravimetria

Na análise térmica, as amostras são submetidas ao aquecimento controlado podendo ser utilizado uma rampa de aquecimento ou temperatura constante. A termogravimetria (TG) é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida de forma contínua em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a uma variação controlada de temperatura em atmosférica específica. Esta análise baseia-se no estudo da variação da massa de uma amostra resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação e condensação) ou química (degradação, decomposição, formação e oxidação)⁷⁹.

As análises termogravimétricas dos complexos sintetizados foram realizadas em atmosfera de ar sintético, com uma rampa de aquecimento de 10°C/min até uma temperatura de 1200°C em um aparelho de análise térmica Universal V45A TA Instruments, disponível no Laboratório de Pesquisa coordenado pelo Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira, do Departamento de Física, Química e Biologia da FCT-UNESP.

5.6. Difração de raios X

Na Difração de raios X (DRX) um feixe de raios X incide em uma amostra policristalina, sendo espalhado em todas as direções. Desta forma, cada plano de átomos separado por um espaçamento de rede diferente no cristal dá origem a um cone de intensidade de difração. Os cones constituem de um conjunto de pontos distintos, mas muito próximos, sendo que cada um deles representa a difração de um único cristalito dentro da amostra de pó⁸⁰.

As medidas de difração de raios X foram realizadas pelo método do pó para os complexos sintetizados, com exceção do $[(C_{26}H_{56}N)[Eu(hfac)_4]$ que por tratar-se de um líquido viscoso foi solubilizado em clorofórmio e a solução foi gotejada em substrato de vidro formando uma espécie de filme *cast*. Este filme foi então submetido à análise por difração de raios X. O equipamento utilizado foi um difratômetro da marca Shimadzu modelo DRX-6000, com fonte de radiação Cu K α , 30 kV, 40 mA, para valores de 2θ entre 3° e 80°. Este equipamento encontra-se no Laboratório de Difração de Raios X coordenado pelo Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira do Departamento de Física, Química e Biologia da FCT–UNESP.

5.7. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível

A espectroscopia de absorção envolve transições eletrônicas moleculares relacionadas à absorção de radiação eletromagnética cuja energia está na região do visível, podendo alcançar ainda o ultravioleta ou o infravermelho próximo^{75, 76}. A frequência da radiação absorvida é uma medida da energia necessária para a transição eletrônica, enquanto a intensidade é dependente da probabilidade de ocorrer esta transição. Geralmente, quando as moléculas absorvem radiação eletromagnética, esta radiação (energia) acaba sendo dissipada naturalmente na forma de calor e a molécula volta ao seu estado fundamental.

Os espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) dos complexos e dos filmes *spray* foram obtidos em um espectrofotômetro Varian modelo Cary 50 entre 190-1100 nm com velocidade média de scan 300 nm/min. Para os complexos, os espectros de absorção no UV-Vis foram realizados pela solubilização em clorofórmio, enquanto que para os filmes *spray* os espectros foram obtidos a cada 3 camadas depositadas a fim de monitorar o crescimento dos filmes. O equipamento está disponível no Laboratório de Filmes Finos coordenado pelo Prof. Dr. Carlos J. L. Constantino, do Departamento de Física, Química e Biologia da FCT-UNESP.

5.8. Espectroscopia de Luminescência

Fluorescência e Fosforescência são fenômenos da Luminescência em que a excitação é feita por absorção de fótons. A Fluorescência difere da Fosforescência pelo fato de que as transições eletrônicas responsáveis pela fluorescência não envolvem uma mudança de spin eletrônico. Consequentemente a fluorescência apresenta tempo de vida curto, com a luminescência cessando quase imediatamente ($< 10^{-5}$ s)⁸¹. Os espectros de Fluorescência envolvem excitação em um comprimento de onda fixo, enquanto se registra a intensidade de emissão em função do comprimento de onda, ocorrendo normalmente em comprimentos de onda maiores que o comprimento de onda de excitação. A medida de fluorescência é realizada através de um feixe que passa primeiro por um filtro ou monocromador de excitação, transmitindo a radiação que irá excitar a amostra, mas exclui a radiação de comprimento de onda da emissão de fluorescência. A luminescência da amostra se propaga em todas as direções, sendo observada de modo mais conveniente em ângulo reto em relação ao feixe de excitação para amostras em solução. A radiação emitida chega a um fototransdutor após passar por um segundo filtro ou monocromador, que isola a fluorescência para a medida.

Complexos e filmes *spray* foram caracterizados por espectroscopia de Fotoluminescência utilizando o Espectrofotômetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon, modelo FL3-222, o qual é equipado com lâmpada de xenônio contínua para análise de Fluorescência e de Fosforescência com excitação no intervalo de 200 a 1000 nm e uma fotomultiplicadora R928 Hamamatsu para detecção do sinal. As medidas foram realizadas em modo *front face*, ângulo de 22,4° com relação ao feixe de excitação, tanto para as amostras sólidas quanto para os filmes. O equipamento encontra-se disponível no Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química (IQ)-Unesp-Araraquara-SP, sob responsabilidade do Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro.

5.9. Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica que utiliza as interações entre uma ponta de contato e a superfície da amostra para formar imagens e análises morfológicas da amostra a ser estudada⁸². Tais interações ocorrem a partir de forças de Van der Waals, forças eletrostáticas, magnéticas e de atrito, dependendo do tipo de material e da distância entre a ponta e a amostra⁸³. A técnica de AFM fornece informações a respeito da topografia da

superfície do filme com seus defeitos e ordenamentos moleculares, possibilitando a medida direta de suas alturas e profundidades, bem como a rugosidade do filme⁸⁴.

As imagens de AFM, obtidas para os filmes *spray*, foram realizadas em um microscópio Nanosurf, modelo easyScan 2, disponível no Departamento de Física, Química e Biologia da FCT-UNESP. Para todas as medidas foram utilizadas uma ponta de nitreto de silício no modo *tapping*. As imagens foram caracterizadas usando o programa WsXM 4.0 *develope* 12.1 para analisar a rugosidade (RMS) e altura média das imagens topográficas.

5.10. Microbalança de cristal de quartzo

A técnica de microbalança de cristal de quartzo (QCM) baseia-se na variação da frequência do cristal de quartzo em função do tempo causada pela deposição das camadas do filme no cristal de quartzo. A variação em massa pode ser obtida a partir da equação de Sauerbrey, que converte frequência em massa⁸⁵.

O crescimento dos filmes *spray* também foi monitorado pela técnica de QCM. A adsorção de massa durante o crescimento dos filmes foi acompanhada utilizando uma microbalança de cristal de quartzo - QCM Stanford Research Systems Inc., modelo QCM 200, disponível no Laboratório de Filmes Finos coordenado pelo Prof. Dr. Carlos J. L. Constantino, do Departamento de Física, Química e Biologia da FCT-UNESP.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

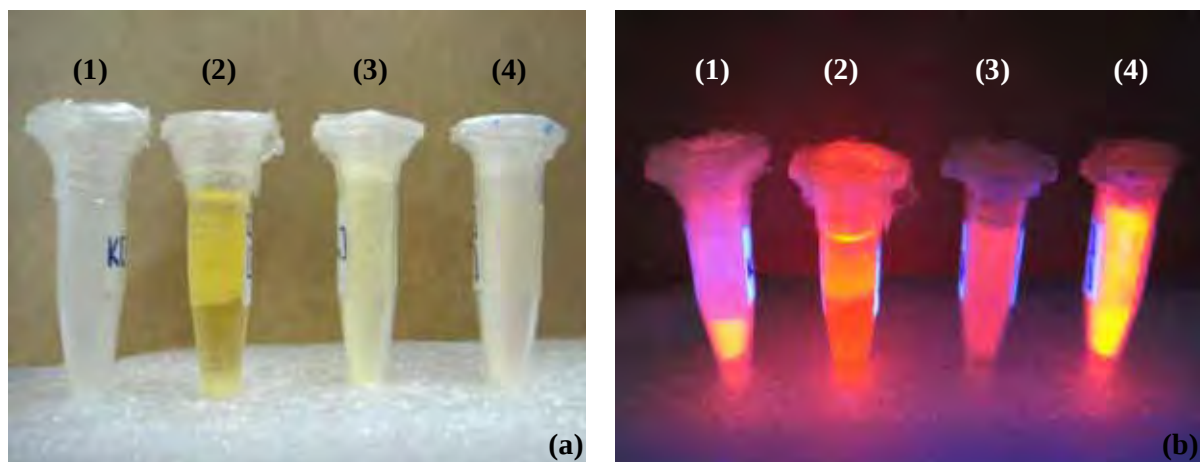
6.1. Complexos β -dicetonatos de európio

Para melhor compreensão dos resultados discutidos abaixo, a Tabela 6 apresenta as principais características de cada complexo; tais como cor, aspecto e solubilidade, bem como os valores de rendimento de síntese dos complexos sintetizados. As Figuras 13 e 14 exibem, respectivamente, imagens digitais (fotografia) dos complexos armazenados em *eppendorf* sob luz branca e luz ultravioleta (UV) com comprimento de onda em aproximadamente 254 nm e as estruturas propostas para os complexos sintetizados.

Tabela 6. Valores de rendimento de síntese para os complexos β -dicetonatos de európio obtidos e algumas de suas características.

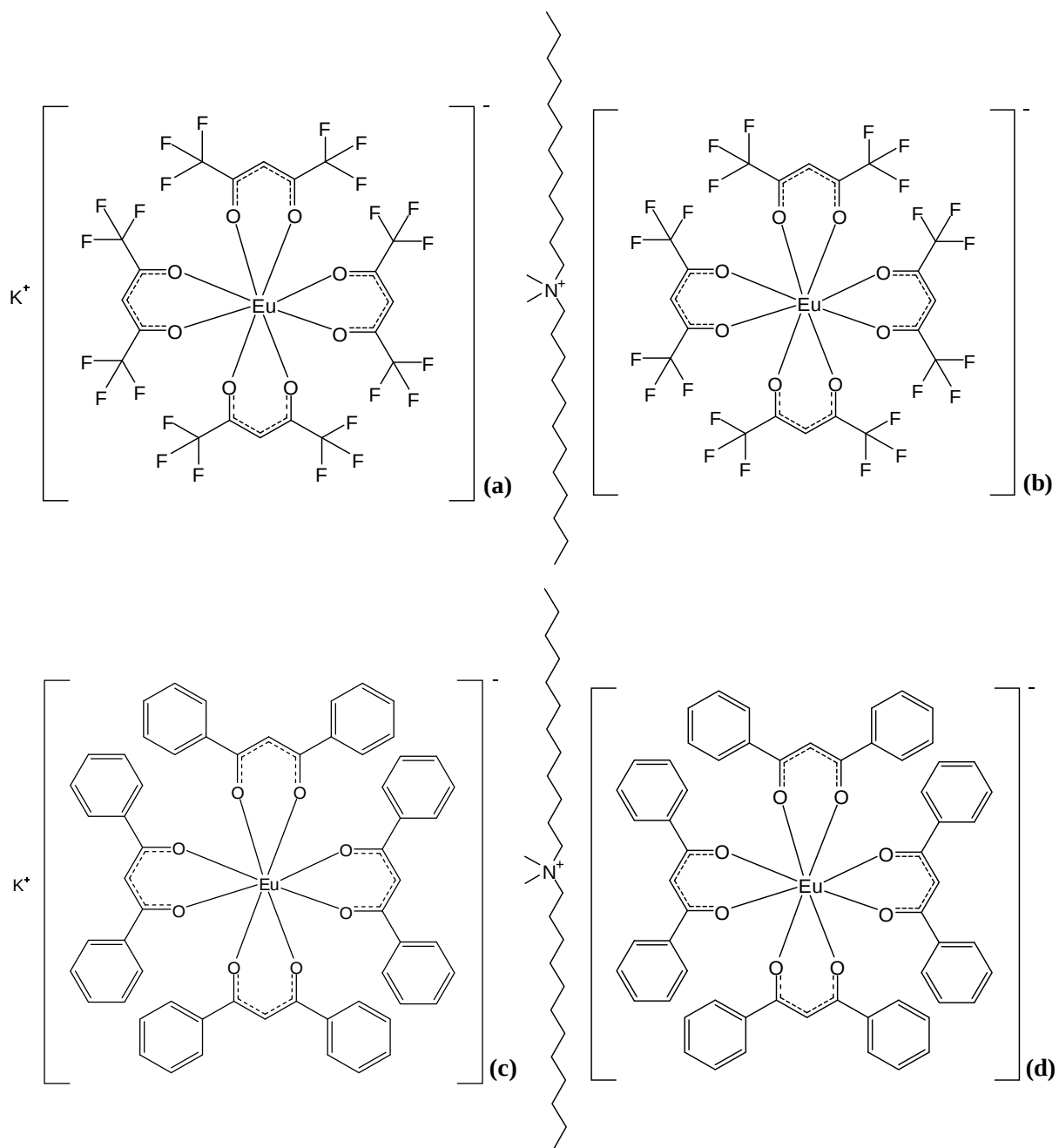
Complexo	Rendimento (%)	Cor sob		Aspecto	Solubilidade em clorofórmio
		luz branca	luz UV		
K[Eu(hfac) ₄]	50,05	Branco	Vermelho	Pó	Parcial
[C ₂₆ H ₅₆ N][Eu(hfac) ₄]	47,30	Amarelo escuro	Vermelho	Líquido viscoso	Parcial
K[Eu(dbm) ₄]	76,50	Amarelo	Vermelho	Pó	Completa
[C ₂₆ H ₅₆ N][Eu(dbm) ₄]	85,80	Amarelo claro	Vermelho	Pó	Completa

Figura 13. Imagem digital dos complexos: (1) K[Eu(hfac)₄], (2) [C₂₆H₅₆N][Eu(hfac)₄], (3) K[Eu(dbm)₄] e (4) [C₂₆H₅₆N][Eu(dbm)₄] sob (a) luz branca e (b) luz ultravioleta (254 nm).



Fonte: Elaborada pela autora (2012).

Figura 14. Estruturas dos complexos β -dicetonatos de európio. **(a)** $K[Eu(hfac)_4]$, **(b)** $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$, **(c)** $K[Eu(dbm)_4]$ e **(d)** $[C_{26}H_{56}N][Eu(dbm)_4]$.



Fonte: Elaborada pela autora (2013).

6.1.1. Titulação complexométrica

A titulação complexométrica foi utilizada como uma ferramenta de confirmação da coordenação metal: ligante (1:4) proposta para os complexos $K[Eu(dbm)_4]$, $[C_{26}H_{56}N][Eu(dbm)_4]$ e $K[Eu(hfac)_4]$. Apenas o complexo $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$ não teve a porcentagem de íon Eu^{3+} determinada por essa técnica em virtude do seu estado físico, líquido viscoso.

Ao final de cada titulação, foi observada a mudança de coloração do vermelho para amarelo indicando a complexação do Eu^{3+} com EDTA. As porcentagens experimentais de európio calculadas a partir da titulação complexométrica estão apresentadas na Tabela 7 juntamente com as porcentagens teóricas do metal para as formas *tris* e *tetrakis* dos complexos β -dicetonatos.

Tabela 7. Porcentagens teóricas de európio para as formas *tris* e *tetrakis* dos β -dicetonatos e porcentagens experimentais obtidas para os complexos titulados com EDTA.

Complexo	% Eu teórica		% Eu experimental
	<i>Tetrakis</i>	<i>Tris</i>	
$\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$	14,02	18,49	14,23
$[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$	10,64	18,49	10,86
$\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$	14,91	19,66	14,10

As porcentagens de európio determinadas experimentalmente estão de acordo com as porcentagens teóricas propostas para a forma *tetrakis*, confirmando assim a coordenação do íon Eu^{3+} com quatro moléculas dos ligantes β -dicetonatos hfac e dbm. As pequenas variações observadas na comparação das porcentagens teóricas e experimentais estão relacionadas às impurezas, tais como excesso de ligantes e de íons presentes nos complexos, mesmo esses tendo sido purificados, ou até mesmo, a erros de cunho experimental durante as titulações.

6.1.2. Análise elementar

As porcentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) determinadas por análise elementar para os complexos sintetizados estão apresentadas na Tabela 8 juntamente com as porcentagens teóricas calculadas para as formas *tris* e *tetrakis* desses complexos.

Tabela 8. Porcentagens teóricas e experimentais de C, H e N para os complexos sintetizados.

Complexo	% C teórica/ exp.	% H teórica/ exp.	% N teórica/ exp.
$\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$	23,57/ 23,53	0,40/ 0,32	-
$[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$	40,54/ 40,78	4,44/ 4,84	1,03/ 1,23
$\text{Eu}(\text{hfac})_3$	23,30/ -	0,39/ -	-
$\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$	66,48/ 66,57	4,09/ 3,97	-
$[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$	72,35/ 72,28	7,06/ 6,97	0,98/ 1,04
$\text{Eu}(\text{dbm})_3$	65,78/ -	4,05/ -	-

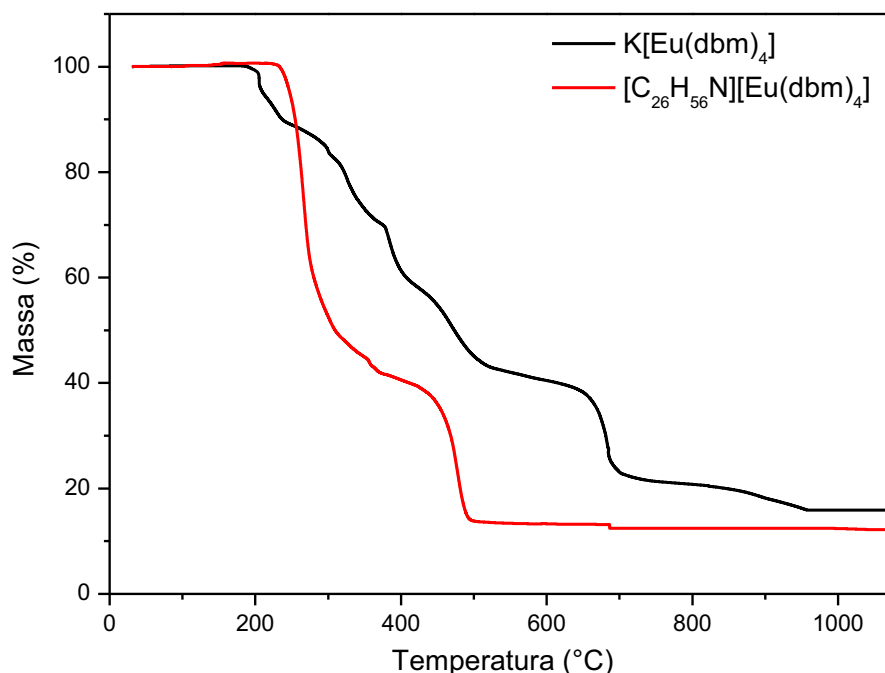
Os resultados de análise elementar corroboram com a estequiometria proposta para os complexos β -dicetonatos de európio, uma vez que as porcentagens de C, H e N determinadas estão de acordo com as porcentagens calculadas para a forma *tetrakis*. O erro experimental associado a essas medidas é de 1%. Considerando tais erros, os valores percentuais de C, H e N dos complexos com o contra-íon K^+ estão muito próximos dos valores para as formas *tris*. No entanto, a possibilidade de formação dos complexos *tris* ao invés dos *tetrakis* é descartada revendo a quantificação do percentual de európio por titulação complexométrica, onde os resultados apresentados diferem de 4 a 5% entre os complexos *tris* e *tetrakis*.

6.1.3. Análise térmica - Termogravimetria

A análise térmica permitiu determinar as temperaturas de decomposição para os complexos contendo ligantes e contra-íons diferentes, bem como identificar a presença de moléculas de água de hidratação adsorvidas na superfície dos pós^{86, 87}. As curvas de TG dos complexos sintetizados estão nas Figuras 15 e 16.

Para os complexos da série do ligante dbm (Figura 15) observa-se um aumento da temperatura de decomposição inicial quando o contra-íon K^+ é substituído pelo $[C_{26}H_{56}N]^+$ (192 °C para 230 °C). Provavelmente a energia reticular do sistema aumenta com a entrada do contra-íon volumoso, estabilizando os cristais do complexo e aumentando a temperatura de decomposição inicial. Apesar disso, à medida que a temperatura aumenta o complexo $[C_{26}H_{56}N][Eu(dbm)_4]$ decompõem-se mais rapidamente que o $K[Eu(dbm)_4]$, sendo em aproximadamente 400 °C observado a última perda de massa referente a sua decomposição. A rápida decomposição do $[C_{26}H_{56}N][Eu(dbm)_4]$ com relação o $K[Eu(dbm)_4]$ está relacionada a constituição desses compostos, uma vez que no primeiro o contra-íon decompõem-se mais facilmente.

Figura 15. Curvas de TG dos complexos de dbm: $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$.

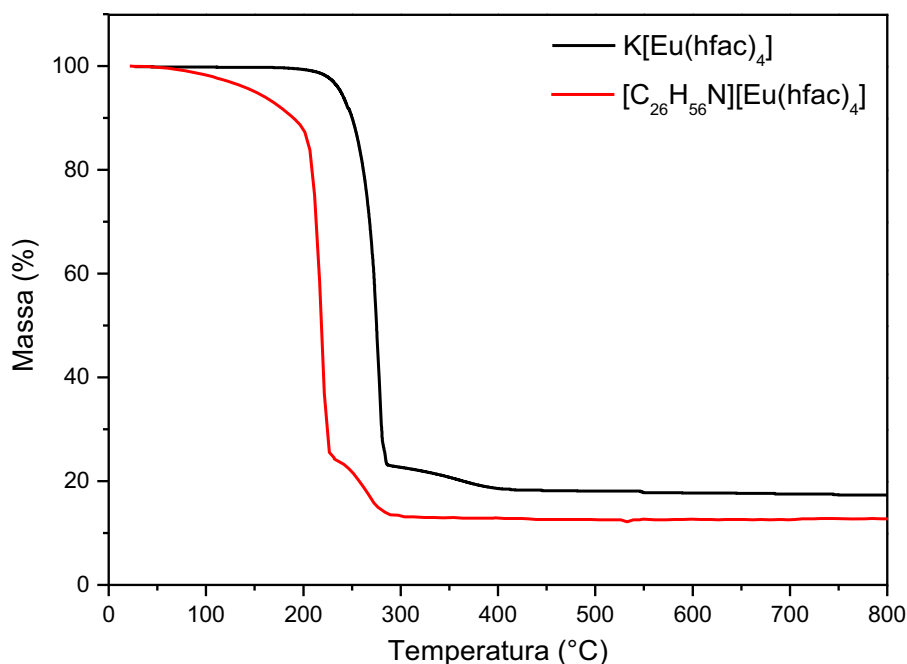


Comparando os complexos que possuem o K^+ com contra-íon, observa-se um aumento na temperatura de decomposição do $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ com relação ao $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, ou seja, de 192 para 205 °C. O aumento da temperatura quando o ligante dbm é substituído pelo hfac pode estar associado às forças de ligação dos radicais desses ligantes. Como o ligante hfac possui radicais com ligações C-F (vide Figura 14 (a)) a energia necessária para quebrar essas ligações é maior que para as ligações C-C ou C=C do ligante dbm, justificando assim o aumento na temperatura de decomposição para o complexo $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$.

No caso dos complexos da série do ligante hfac, Figura 16, verifica-se uma diminuição da temperatura de decomposição inicial quando o contra-íon K^+ é substituído pelo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}]^+$ (205 °C para 194 °C). No entanto, esse efeito não é tão pronunciado, indicando que a substituição dos contra-íons não atua de forma efetiva na energia reticular desses sistemas e consequentemente na estabilidade térmica desses complexos. Além disso, para o complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ observa-se perdas de massa residual que inicia-se em aproximadamente 79 °C, referente a saída de etanol proveniente da síntese.

Com o aumento da temperatura, o complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ continua a decompor-se mais rapidamente que o $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$. Assim como para os complexos de dbm, a rápida decomposição do $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ está relacionada à constituição dos compostos, uma vez que o contra-íon volumoso decompõem-se mais facilmente.

Figura 16. Curvas de TG dos complexos de hfac: $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$.



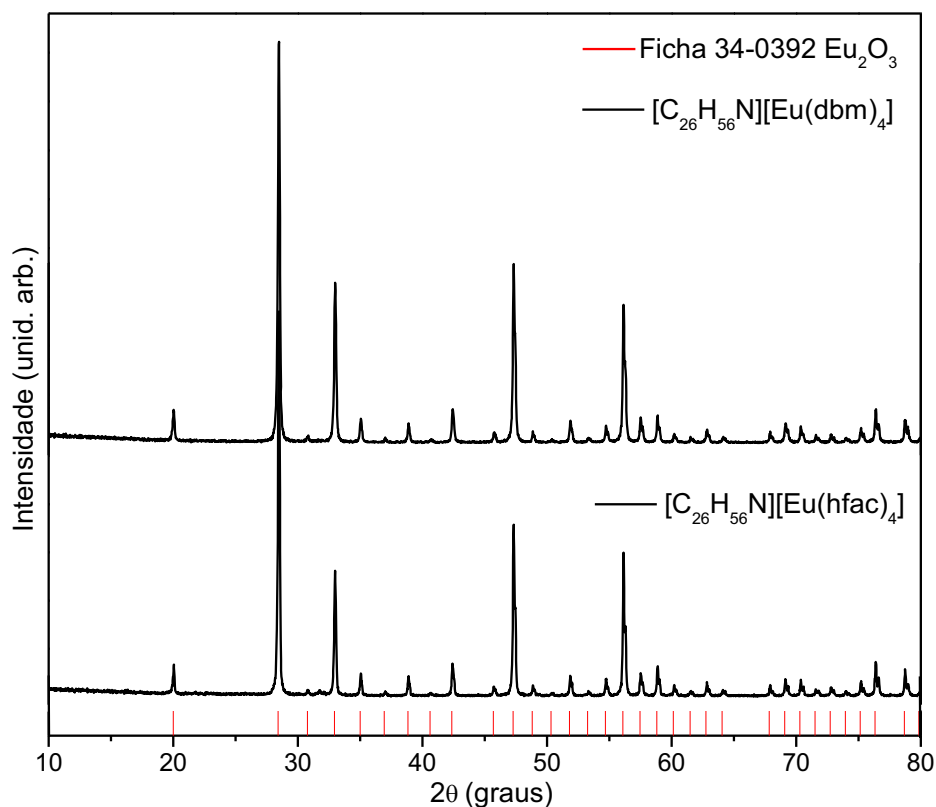
Ainda com relação aos complexos de dbm e hfac, é importante ressaltar a ausência de moléculas de água de hidratação adsorvidas na superfície dos pós, já que nenhuma perda de massa é observada entre 90-100 °C^{86, 87}. A presença de moléculas de água de hidratação leva a perdas não radiativas de energia por acoplamento vibrônico O–H da água causando a supressão da luminescência⁷³.

Alguns trabalhos citam a utilização de medidas termogravimétricas como forma de confirmar a estequiometria proposta para complexos^{5, 72}. Para tanto é necessário saber a composição da massa inicial e da massa final (residual) dessas amostras, sendo essa última determinada por medidas de DRX. No entanto, na análise térmica, a quantidade de massa residual obtida é insuficiente para as medidas de difração. Para isso, tentou-se simular o mesmo procedimento de aquecimento que ocorre na termogravimetria submetendo os complexos à calcinação e mantendo a mesma taxa de aquecimento e atmosfera, 10 °C/ minuto sob fluxo dinâmico de ar. Posteriormente, medidas de DRX foram realizadas para esses resíduos.

De acordo com a literatura^{86, 87, 88} alguns complexos β -dicetonatos formam na massa residual apenas Eu_2O_3 . No entanto, no caso dos complexos $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ as massas residuais podem conter K_2CO_3 ou K_2O_2 além do Eu_2O_3 , dificultando assim a diferenciação das fases cristalinas formadas. Considerando esses interferentes os cálculos de estequiometria a partir das medidas termogravimétricas foram realizados apenas para os

complexos $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$. Os difratogramas dos resíduos provenientes da calcinação desses complexos estão na Figura 17 juntamente com a ficha padrão da fase Eu_2O_3 a fim de confirmar a formação dessa fase na massa residual dos complexos.

Figura 17. Difratogramas de raios X para os resíduos da calcinação dos complexos $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ juntamente com os picos de difração da ficha padrão JCPDS 34-0392 utilizada na indexação.



Confrontando os difratogramas dos resíduos com a ficha padrão 34-0392, é possível afirmar que para ambos os complexos o resíduo final é constituído de Eu_2O_3 . Os valores de 2θ dos quatro picos de maior intensidade nos difratogramas dos resíduos estão apresentados juntamente com os valores da ficha padrão da fase Eu_2O_3 (Tabela 9) a fim de comparar possíveis desvios nos difratogramas provenientes de defeitos pontuais ou de rede⁸⁹.

Tabela 9. Valores de 2θ e intensidades relativas para os quatro picos mais intensos calculados a partir dos difratogramas dos resíduos dos complexos $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$, bem como os valores da ficha padrão.

$[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$		JCPDS 34-0392		hkl
2 θ (graus)	I/I ₀	2 θ (graus)	I/I ₀	
28,4691	1	28,4209	1	2 2 2
32,9673	0,40	32,9264	0,34	4 0 0
47,2954	0,45	47,2657	0,43	4 4 0
56,1595	0,35	56,0758	0,31	6 2 2

$[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$		JCPDS 34-0392		hkl
2 θ (graus)	I/I ₀	2 θ (graus)	I/I ₀	
28,4691	1	28,4209	1	2 2 2
32,9673	0,33	32,9264	0,34	4 0 0
47,2954	0,45	47,2657	0,43	4 4 0
56,1595	0,38	56,0758	0,31	6 2 2

Como pode ser notado na Tabela 9, os valores experimentais de 2θ para os resíduos dos complexos concordam satisfatoriamente com os descritos na literatura para a fase Eu_2O_3 cúbica (ficha padrão 34-0392). Apesar disso, em ambos os casos desvios para valores de mais baixo ângulo podem ser observados quando comparados com os dados da ficha padrão 34-0392. Conforme relatado na literatura, estes deslocamentos sugerem a existência de tensões uniformes na rede, que em geral estão associadas à concentração de defeitos no material⁸⁹, como os decorrentes de não estequiometria ou outros defeitos de rede ou pontuais. Os defeitos de rede ou pontuais podem ser gerados por vacâncias ou pela presença de impurezas no sistema⁴. Nesse sentido, podemos afirmar que, apesar dos processos de lavagem para purificação dos complexos, os desvios observados nos difratogramas residuais são gerados pela presença de impurezas nos sistemas.

Como os difratogramas (Figura 17) e os valores de 2θ (Tabela 9) confirmaram a formação da fase Eu_2O_3 nas massas residuais dos complexos^{86, 87, 88}, as porcentagens de massas iniciais e finais nas curvas TG foram utilizadas para determinar a estequiometria dos complexos. Na Tabela 10 estão contidos os dados das massas residuais experimentais e teóricas propostas para a estequiometria da forma *tetrakis* desses complexos.

Tabela 10. Valores de massa molar e massa residual (teórica e experimental) para os resíduos dos complexos tetrakis $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$.

Complexo	Massa molar/ (g.mol^{-1})	Massa residual teórica/ (%)	Massa residual experimental/ (%)	Δm / (%)
$[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$	1427,67	12,32	12,42	0,10
$[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$	1363,31	12,91	12,66	0,25

Os valores experimentais de massa residual corroboram com os valores teóricos para as formas *tetrakis* desses complexos. Portanto, a estequiometria proposta para os complexos (4 moléculas de ligantes β -dicetonatos coordenados ao íon európio) é confirmada satisfatoriamente utilizando os dados de análises termogravimétricas.

6.1.4. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

A técnica de espectroscopia vibracional de absorção na região do IV é uma importante ferramenta de análise de complexos, uma vez que permite verificar deslocamentos nos modos vibracionais causados pela coordenação do íon metálico aos ligantes β -dicetonas, além de possibilitar o estudo de diferentes modos de coordenação dos ligantes. As análises de espectroscopia vibracional no IV foram realizadas para os ligantes dbm, hfac e seus complexos, com leitura entre $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ cujos espectros são mostrados na Figura 18.

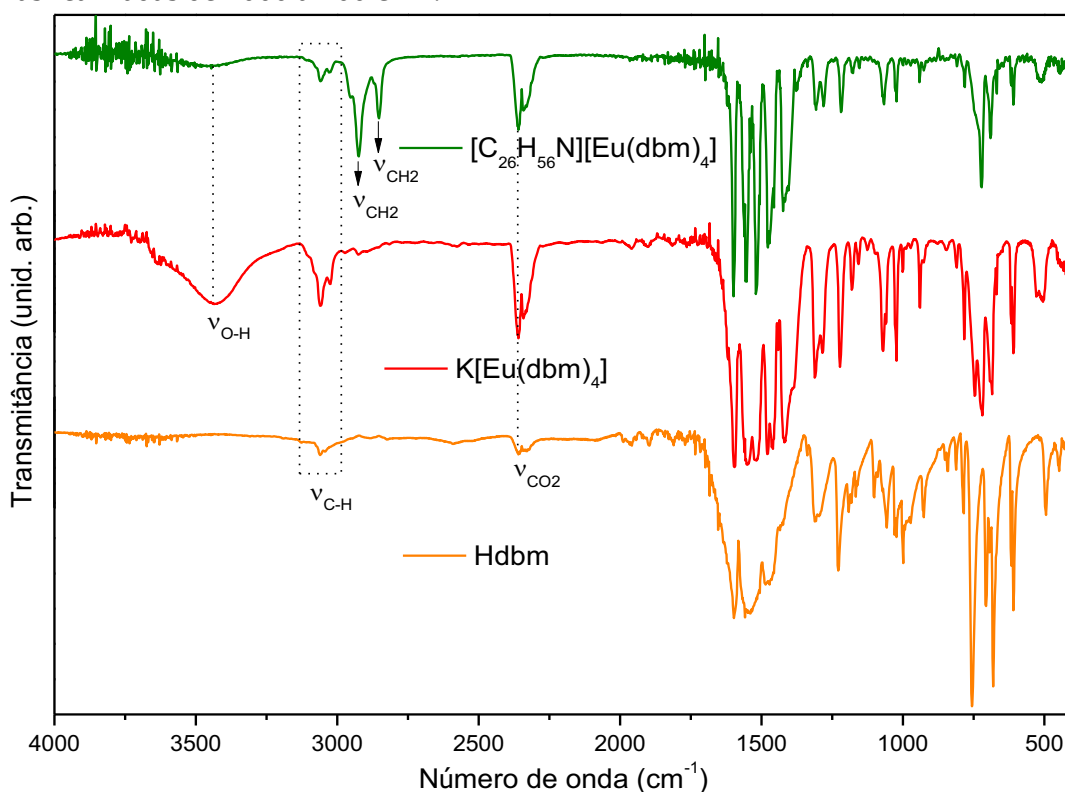
Os espectros dos complexos $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, Figura 18, exibem bandas com máximo em 3462 e 3432 cm^{-1} , respectivamente. Tais vibrações estão associadas a estiramentos $\nu(\text{O--H})$ existentes em moléculas de água⁷³. Essas vibrações não podem estar associadas à adsorção de água na superfície dos complexos durante as sínteses ou a moléculas de água de hidratação, uma vez que nenhuma perda de massa referente à saída de água foi observada nas medidas de análise térmica. Portanto, a presença desses modos vibracionais deve estar associada à umidade do KBr, que mesmo tendo sido submetido a tratamento térmico absorve umidade do ambiente logo após ter sido retirado da estufa. Nos espectros da Figura 18 também são identificados modos vibracionais em 2361 e 2337 cm^{-1} , atribuídos a estiramentos nas moléculas de CO_2 provenientes do ambiente onde foram realizadas as medidas.

Em 3060 cm^{-1} uma banda pouco intensa é observada no espectro da β -dicetona Hdbm. Essa banda é característica de modos vibracionais referentes a estiramentos $\nu(\text{C--H})$ de grupos fenil⁹⁰ e está associada a vibrações nos radicais benzênicos R_1 e R_2 da β -dicetona. Nos

complexos esses modos vibracionais apresentam-se desdobrados, o que pode estar relacionado com a entrada do íon Eu^{3+} na esfera de coordenação.

Especificamente no caso do complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, o espectro no IV apresenta desdobramentos em 2927 e 2854 cm^{-1} referentes à vibrações de estiramentos $\nu(\text{CH}_2)^{51,91}$. Tais vibrações comprovam a presença do ânion didodecildimetilamônio como contra-íon na esfera de coordenação desse composto.

Figura 18. Espectros vibracionais na região do IV para o composto Hdbm e seus complexos. Leituras realizadas de 4000 a 400 cm^{-1} .



Para facilitar as análises, a região de $1700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ dos espectros no IV da Figura 18 foi ampliada, Figura 19. As frequências vibracionais das três primeiras bandas foram colocadas na Tabela 11 a fim de comparar, de forma mais detalhada, deslocamentos e desdobramentos de bandas entre ligante e os complexos de sua série.

Figura 19. Espectros vibracionais na região do IV para o composto Hdbm e seus complexos, com ampliação na região de 1700 a 400 cm^{-1} .

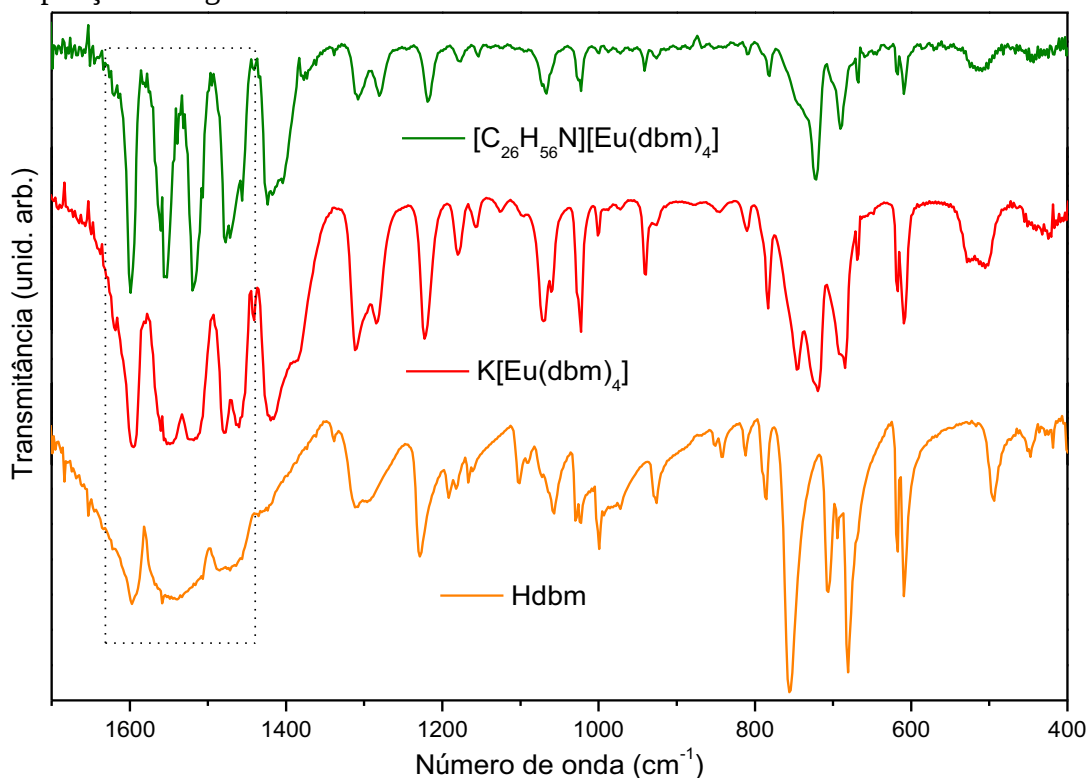


Tabela 11. Frequências vibracionais características do composto Hdbm e os complexos de sua série.

Composto	Frequências (cm^{-1})		
	$\nu(\text{C=O})_s$	$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=O})_a$
Hdbm	1597	1537	1471
$\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$	1595	1549 + 1518	1478 + 1460
$[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$	1598	1554 + 1519	1474

Fonte: Atribuições com base em Tayyari, S. F. et al. (2007 e 1979)^{90, 92}.

Conforme os dados apresentados na Tabela 11, o perfil espectral dos complexos na região em destaque da Figura 19 mostra alterações na intensidade das bandas, deslocamentos e desdobramentos quando comparados ao perfil da β -dicetona Hdbm. Essas mudanças são causadas pela interação do európio com o grupo enolato⁸⁷.

Para a β -dicetona Hdbm as bandas associadas aos estiramentos $\nu(\text{C=O})_s$ simétrico e $\nu(\text{C=O})_a$ assimétrico do enolato⁹⁰ estão localizadas, respectivamente, em 1597 e 1471 cm^{-1} . Nos complexos essas bandas apresentam-se deslocadas e desdobradas, sugerindo uma forte interação entre os átomos de oxigênio dos grupos carbonílicos e o íon Eu^{3+} . Portanto,

confirmam que a coordenação do íon Eu^{3+} com as β -dicetonas ocorre através dos grupos carbonílicos⁸⁷.

Além disso, no composto Hdbm é possível observar uma banda forte e larga, centralizada em 1537 cm^{-1} , resultado da sobreposição de estiramentos simétrico e assimétrico nas ligações $\nu(\text{C}=\text{O})$ do anel quelato e $\nu(\text{C}=\text{C})$ de grupos fenil e do anel quelato⁹². Nos complexos, essa banda apresenta-se desdobrada e deslocada como um efeito da interação ligante-íon Eu^{3+} causada pela coordenação.

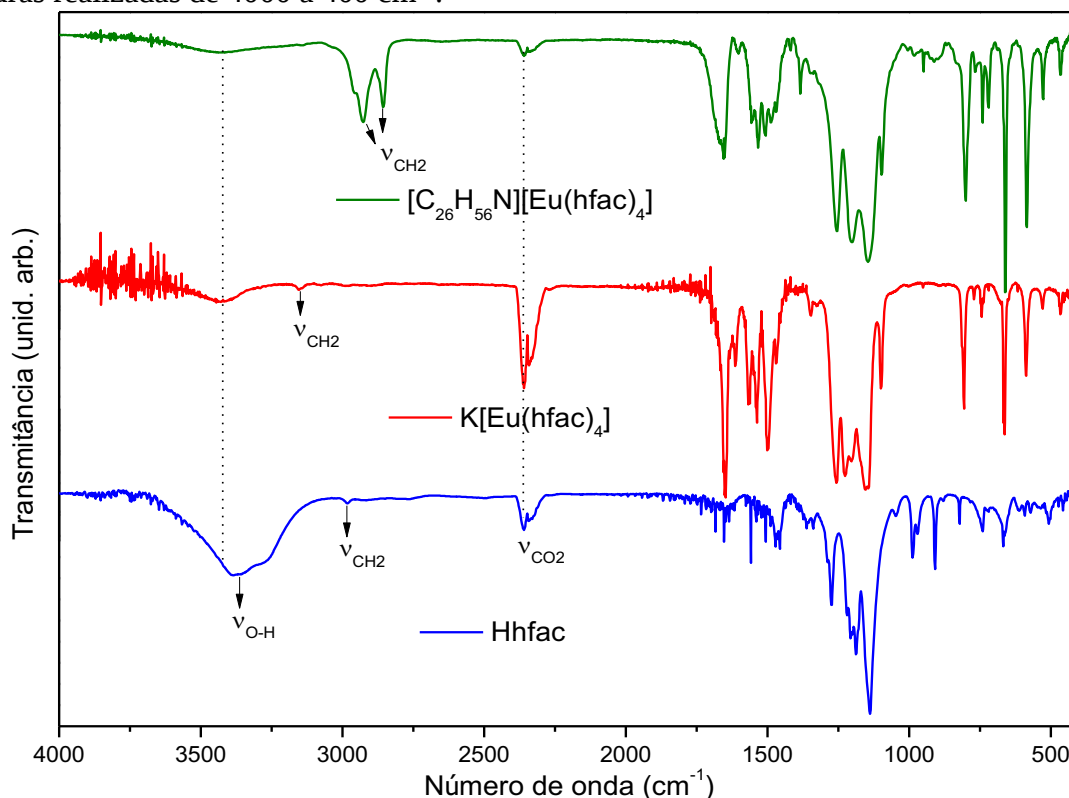
As demais bandas observadas tanto no espectro do Hdbm quanto nos espectros dos complexos em alguns casos estão deslocadas, desdobradas ou até mesmo não aparecem em virtude de efeitos provocados pela coordenação. Uma dessas bandas está localizada em 1309 cm^{-1} para o ligante, sendo referente a estiramentos $\nu(\text{C}-\text{C})$ carbonil-fenil, existente apenas em cetonas aromáticas⁹³. Outras bandas também são identificadas na região de $1228\text{--}1102\text{ cm}^{-1}$ e $1056\text{--}997\text{ cm}^{-1}$ atribuídas, respectivamente, a estiramentos assimétricos nas ligações $\nu(\text{C}-\text{C}-\text{C})_a$ e simétricos nas ligações $\nu(\text{C}=\text{C})_s$ ⁹³.

Ainda com relação aos espectros da Figura 19, a frequência de maior intensidade observada no espectro do Hdbm ocorre em 755 cm^{-1} , sendo atribuída a vibrações de deformação $\delta(\text{C}-\text{H})$, a qual está fortemente acoplada a grupos fenil. Próximos a essa região há também modos vibracionais de deformação que ocorrem no anel enol⁹² em 705 e 679 cm^{-1} e uma banda referente à deformação de grupos carbonílicos⁹³ em 607 cm^{-1} . Por fim, as três últimas bandas em 494 , 448 e 417 cm^{-1} , identificadas no espectro do Hdbm, são referentes a estiramentos $\nu(\text{O}\cdots\text{O})$ acoplados a flexões $\varepsilon(\text{fenil}-\text{C}-\text{C})$ e a modos vibracionais de grupos fenil⁹².

Nos espectros dos complexos de dbm não é possível identificar vibrações referentes a estiramentos $\nu(\text{Eu}-\text{O})$, pois próxima a essa região há modos vibracionais coincidentes do ligante dbm, resultando em um somatório de vibrações do ligante na forma livre e na forma coordenada.

O mesmo procedimento de análise dos espectros no IV foi realizado para o ligante hfac e os complexos de sua série, conforme apresentado na Figura 20.

Figura 20. Espectros vibracionais na região do IV para o composto Hhfac e seus complexos. Leituras realizadas de 4000 a 400 cm^{-1} .



No espectro do composto Hhfac (Figura 20) é possível observar uma banda forte na região de 3700–3125 cm^{-1} com máximo em 3391 cm^{-1} , característico de estiramentos $\nu(\text{O-H})$ da forma enólica das β -dicetonas^{90, 94}. Dentre as β -dicetonas, o Hhfac é a que demonstra ter maior frequência nesse tipo de estiramento, pois a ligação O–H é fortalecida pelos radicais CF_3 , que por serem grupos retiradores de elétrons, favorecem a forma enólica e a formação de uma ligação de hidrogênio entre o próton enolato e um dos átomos de flúor⁹⁴. A determinação da posição e da forma exata desse tipo de estiramento é muito difícil, devido sua largura de banda e a sobreposição por estiramentos $\nu(\text{C-H})$ ⁹⁴. Para os complexos, o perfil da banda de estiramento $\nu(\text{O-H})$ da forma enólica não é mantido, uma vez que as ligações de hidrogênio são quebradas para formação do íon enolato e entrada do Eu^{3+} na esfera de coordenação. Dessa forma, são observadas apenas bandas mais estreitas em 3432 e 3443 cm^{-1} , referentes a vibrações de estiramentos $\nu(\text{O-H})$ de moléculas de água, novamente associadas à umidade do KBr absorvida do ambiente.

Um segundo tipo de vibração pouco intensa é observado em 2987 cm^{-1} para o composto Hhfac. Essa banda aparece deslocada para maior número de onda no caso do complexo $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$, sendo atribuída à vibrações de estiramentos $\nu(\text{CH}_2)$ de β -dicetonas alifáticas⁹¹. O complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ também apresenta vibrações referentes a esse tipo de

estiramento localizadas em 2928 e 2855 cm^{-1} . Neste caso, os estiramentos $\nu(\text{CH}_2)^{51, 91}$ são atribuídos ao ânion didodecildimetilamônio, comprovando sua presença como contra-íon na esfera de coordenação desse composto.

Nos espectros da Figura 20 também são identificados modos vibracionais em 2360 e 2340 cm^{-1} , atribuídos à estiramentos na molécula de CO_2 proveniente do ambiente onde foram realizadas as medidas.

As demais bandas dos espectros da Figura 20 podem ser mais bem visualizadas na Figura 21, onde a região de 1800–400 cm^{-1} está ampliada. Nesse intervalo são identificados modos vibracionais referentes a estiramentos no grupo CF_3 e modos de flexão no plano nas ligações C–H. Além disso, modos vibracionais de flexão no plano são atribuídos nas ligações O–H e modos de estiramento são atribuídos nas ligações C=O; C–O; C=C e C–C⁹⁴.

As frequências vibracionais das bandas de maior intensidade apresentadas no espectro do Hhfac estão na Tabela 12 juntamente com as respectivas frequências das bandas dos complexos a fim de comparar, de forma mais detalhada, deslocamentos e desdobramentos de bandas existentes no ligante e nos complexos.

Figura 21. Espectros vibracionais na região do IV para o composto Hhfac e seus complexos, com ampliação na região de 1800 a 400 cm^{-1} .

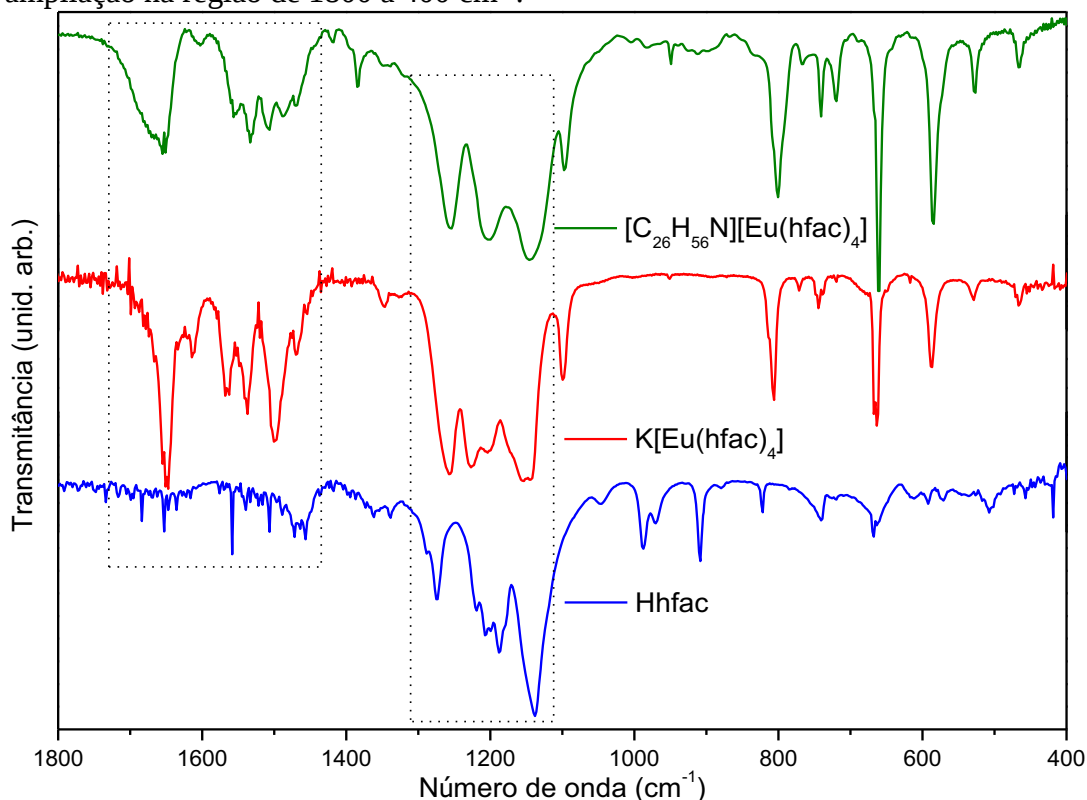


Tabela 12. Frequências vibracionais características do composto Hhfac e os complexos de sua série.

Composto	Frequências (cm ⁻¹)				
	$\nu(\text{C=O})_s$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{CF}_3)$	$\nu(\text{CF}_3) + \nu(\text{CF}_3)_a$	$\delta(\text{CH})$
Hhfac	1653	1558, 1507, 1472 e 1457	1274	1220, 1207 e 1188	1138
K[Eu(hfac) ₄]	1650	1565, 1537, 1500 e 1470	1257	1226 e 1203	1146
[C ₂₆ H ₅₆ N][Eu(hfac) ₄]	1652	1556, 1533, 1508, 1488 e 1469	1256	1203	1146

Fonte: Atribuições com base em Nakamoto, K. (1997)⁹⁵.

Nos espectros da Figura 21 estão destacadas duas regiões de interesse. Na primeira região há duas bandas localizadas em 1653 cm⁻¹ e 1558-1457 cm⁻¹, referentes a vibrações de estiramentos $\nu(\text{C=O})$ e $\nu(\text{C=C})$, respectivamente, atribuídas a forma enólica da β -dicetona Hhfac⁹⁵. Tayyari, S. F. et al. (2002)⁹⁴ também relaciona essas vibrações à forma enólica do Hhfac, mas atribui a estiramentos assimétricos e simétricos de grupos C=C–C=O. No caso dos complexos, essas bandas aparecem com maior intensidade, desdobradas e deslocadas em virtude da coordenação com o íon Eu³⁺. Especificamente no caso da banda em 1653 cm⁻¹, o deslocamento para menor valor de número de onda nas vibrações C=O é causado pela forte interação entre os átomos de oxigênio da β -dicetona com o íon, evidenciando que o íon Eu³⁺ está coordenado através dos átomos de oxigênio da β -dicetona⁸⁷.

Outras duas bandas em 1362 e 1338 cm⁻¹ podem ser observadas no espectro da β -dicetona Hhfac, estando deslocadas para menor valor de número de onda nos espectros dos complexos. Essas vibrações são referentes a estiramentos simétricos $\nu(\text{C–C=C–O})_s$ mais deformação $\delta(\text{OH})$ e estiramentos simétricos do grupo $\nu(\text{C–CF}_3)_s$ mais deformação $\delta(\text{OH})$, respectivamente⁹⁴.

A segunda região em destaque nos espectros da Figura 21 exhibe as três bandas de maior intensidade para a β -dicetona Hhfac. A primeira banda, em 1274 cm⁻¹, é atribuída a modos de estiramento $\nu(\text{CF}_3)$ fortemente acoplado a modos de flexão no plano do grupo $\varepsilon(\text{CH})$. A segunda banda, que se apresenta desdobrada em 1220, 1207 e 1188 cm⁻¹, é referente à superposição de dois modos de estiramento $\nu(\text{CF}_3)$, sendo um deles acoplado à deformação $\delta(\text{CH})$ e a estiramentos assimétricos fora do plano em $\nu(\text{CF}_3)_a$. Dentre as três bandas destacadas nessa região, a banda em 1138 cm⁻¹ é a mais intensa, sendo atribuída a modos de deformação $\delta(\text{CH})$ fortemente acoplados a modos de estiramento $\nu(\text{C=C})$ e $\nu(\text{C–O})$ ⁹⁴.

Nas demais bandas localizadas na região abaixo de 1000 cm^{-1} observam-se modos de estiramentos no grupo C–CF₃, modos de flexão fora do plano nas ligações O–H e C–H e modos de deformação dentro e fora do plano na molécula CF₃⁹⁴. Além disso, modos referentes a vibrações de estiramento $\nu(\text{Eu–O})$ não podem ser identificados, pois nessa região há modos vibracionais coincidentes do ligante hfac, resultando em um somatório de vibrações do ligante na forma livre e na forma coordenada.

6.1.5. Espectroscopia de espalhamento Raman

A técnica de espectroscopia micro-Raman combina informações morfológicas e químicas através de um microscópio óptico acoplado a um espectrógrafo Raman, permitindo coletar espectros com resolução espacial de 1 micrômetro⁹⁶. No caso da espectroscopia vibracional de absorção no IV o processo envolvido é a mudança no momento dipolo da molécula, enquanto que a espectroscopia Raman envolve a variação da polarizabilidade induzida na molécula pela radiação incidente. Portanto, essa técnica atua de forma complementar a técnica no IV, uma vez que apresenta sensibilidade a mecanismos distintos relacionados a variações nas moléculas.

Na Figura 22 têm-se os espectros de espalhamento Raman realizados com linha de laser em 633 nm, obtidos para a β -dicetona Hdbm e os complexos de sua série. Apenas as bandas mais significativas foram atribuídas a fim de comparar com as atribuições feitas nos espectros vibracionais no IV.

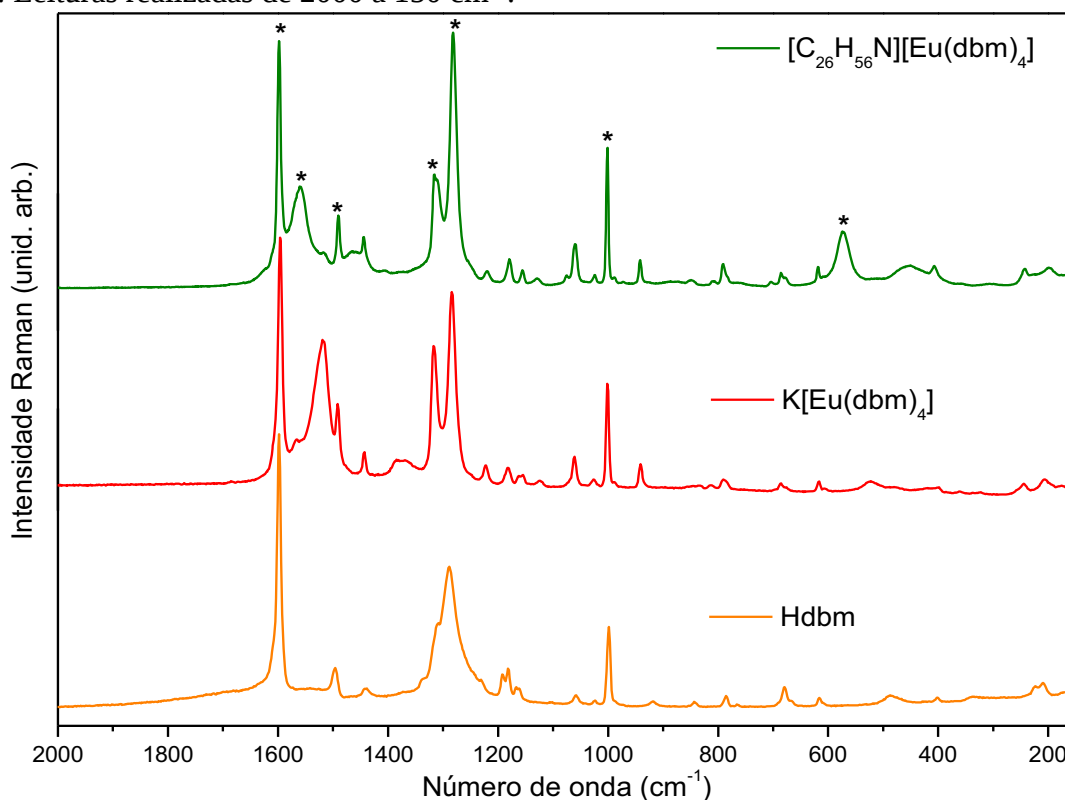
A primeira e a segunda banda identificadas no espectro Raman da β -dicetona Hdbm estão localizadas em 1597 e 1496 cm^{-1} . A banda em 1597 cm^{-1} é atribuída a estiramentos simétricos $\nu(\text{C=O})_s$, enquanto que a banda em 1496 cm^{-1} é referente a estiramentos assimétricos $\nu(\text{C=O})_a$, sendo ambas vibrações também ativas no IV. Nos complexos, essas bandas apresentam-se deslocadas para menor valor de número de onda, sugerindo uma forte interação entre os átomos de oxigênio dos grupos carbonílicos e o íon Eu^{3+} , mais uma vez confirmando a coordenação via grupos carbonílicos da β -dicetona^{87,90}.

Próxima à banda de estiramentos simétricos $\nu(\text{C=O})_s$ há uma banda bem pronunciada apenas nos espectros dos complexos. No $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ ela está localizada em 1518 cm^{-1} , enquanto que no $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ a mesma se encontra em 1559 cm^{-1} , sendo atribuída, em ambos casos, à estiramentos assimétricos $\nu(\text{O–C=C–C})_a$ da forma enólica da β -dicetona⁹⁰.

No espectro da β -dicetona Hdbm a banda localizada em 1288 cm^{-1} é referente a estiramentos simétricos $\nu(\text{C=C–C})_s$ e a modos de deformação $\delta(\text{OH})$ ⁹⁰, estando deslocada para

menor valor de número de onda nos espectros dos complexos. Além disso, apenas no caso dos complexos, essa banda apresenta um desdobramento em aproximadamente 1314 cm^{-1} , sendo atribuída a estiramentos $\nu(\text{C}=\text{C})$ carbonil-fenil de cetonas aromáticas⁹³. Por fim, na região abaixo de 1000 cm^{-1} há modos vibracionais referentes a flexões fora do plano $\varepsilon(\text{C}-\text{H})$ e modos de flexão $\varepsilon(\text{O}-\text{H})$, além de modos de deformação dentro e fora do plano nas moléculas de fenil e nos anéis quelatos⁹⁰.

Figura 22. Espectros de espalhamento Raman para o composto Hdbm e os complexos de sua série. Leituras realizadas de 2000 a 150 cm^{-1} .



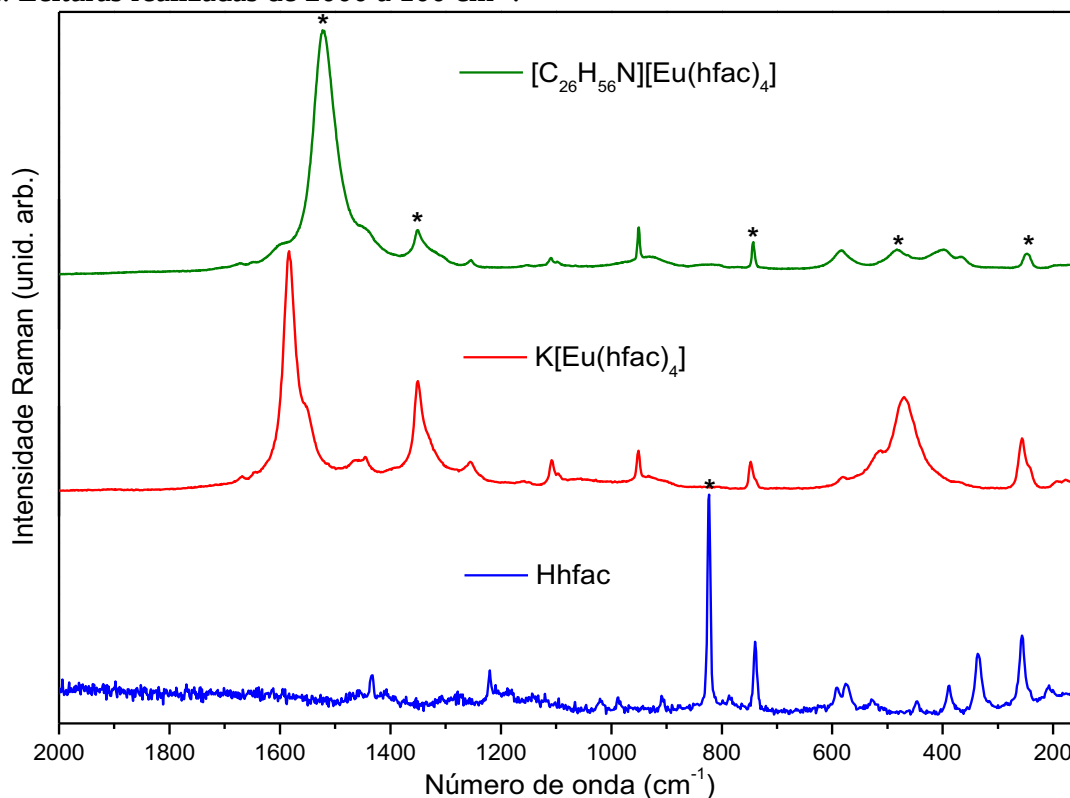
Medidas de espalhamento Raman também foram realizadas para a β -dicetona Hhfac e os complexos de sua série. Os espectros foram obtidos com linha de laser em 633 nm e estão representados na Figura 23.

Analisando os espectros Raman da Figura 23, é possível identificar uma banda presente apenas nos complexos. Para o $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ essa banda está localizada em 1583 cm^{-1} e para o $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ em 1521 cm^{-1} , sendo atribuída a estiramentos $\nu(\text{C}=\text{C})$ ⁹⁵ da forma enólica da β -dicetona. No caso do composto Hhfac, a intensidade dessa banda é tão baixa a ponto de impossibilitar sua identificação, o que é coerente visto que, com a coordenação o número de moléculas de ligante aumenta. Outra banda em 1350 cm^{-1} aparece nos espectros

dos complexos, atribuída a vibrações de estiramentos simétricos $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{O})_s$ ⁹⁴ da forma enólica da β -dicetona.

A vibração de maior intensidade observada no espectro do Hhfac está localizada na região de 824 cm^{-1} e, no caso dos complexos, essa banda não é observada por ser referente a modos de flexão $\varepsilon(\text{O}-\text{H})$ da forma enólica da β -dicetona⁹⁴. Próximo a essa vibração está localizado um segundo modo vibracional do Hhfac em 738 cm^{-1} , atribuído a estiramentos $\nu(\text{C}-\text{CF}_3)$ ^{94, 95} e com menor intensidade em seus complexos. Por fim, as duas últimas bandas marcadas nos espectros da Figura 23, em 470 e 256 cm^{-1} , são atribuídas, respectivamente, à deformação do anel quelato no plano e à oscilação fora de fase do grupo CF_3 ⁹⁴.

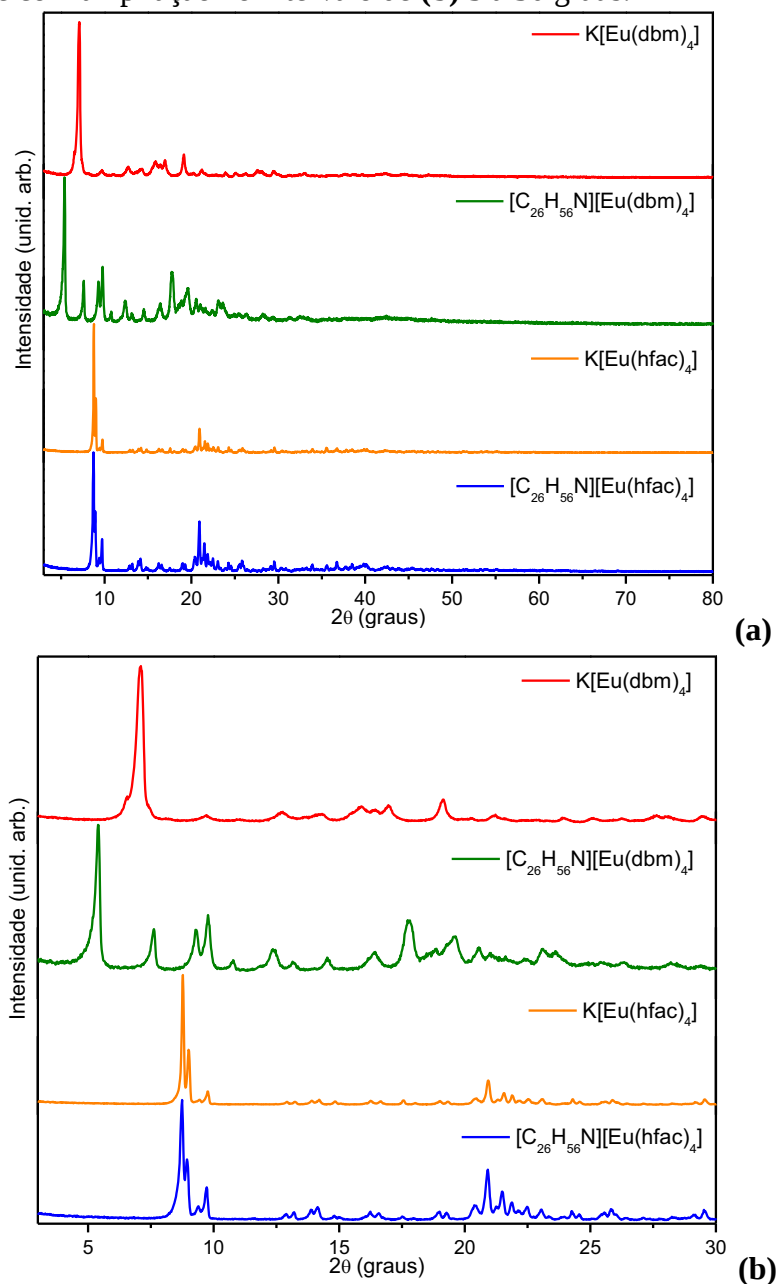
Figura 23. Espectros de espalhamento Raman para o composto Hhfac e os complexos de sua série. Leituras realizadas de 2000 a 100 cm^{-1} .



6.1.6. Difração de raios X

Os difratogramas de raios X apresentados na Figura 24 foram obtidos para os complexos de dbm e hfac como forma de avaliar os perfis de difração. Nas regiões de baixos valores de ângulo (2θ) os difratogramas exibem picos de difração bem definidos, confirmando a cristalinidade dos complexos⁹⁷.

Figura 24. Difrátogramas de raios X para os complexos de dbm e de hfac no intervalo de (a) 3 a 80 graus e com ampliação no intervalo de (b) 3 a 30 graus.



Comparando-se o perfil de difração entre os complexos de dbm e os de hfac, Figura 24(b), observam-se comportamentos distintos de acordo com o ligante. No caso dos complexos de dbm, os planos de difração não são coincidentes, indício de mudanças na estrutura do complexo que podem ter sido causadas pela presença do contra-íon volumoso.

Para os complexos de hfac, o perfil dos difratogramas é mantido independente do contra-íon, indicando que suas estruturas são similares. Estes dados estão de acordo com os resultados de análise térmica discutidos anteriormente. No item 6.1.3 foi observado a partir das curvas termogravimétricas que o complexo de dbm contendo o contra-íon volumoso é

termicamente mais estável do que o complexo de dbm contendo K^+ , o que sugeriu uma estabilização da energia reticular. Já os complexos de hfac contendo tanto o contra-íon volumoso quanto K^+ têm comportamento térmico bastante similar. No entanto, para o complexo $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$, deve-se esclarecer que, por tratar-se de um líquido viscoso, este foi solubilizado em clorofórmio e a solução foi gotejada em substrato de vidro formando uma espécie de filme *cast*. Este filme foi então submetido à análise por difração de raios X, diferentemente do outro complexo onde a medida foi feita convencionalmente a partir do pó suportado. Nota-se que o perfil de difração do complexo $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$ apresenta um leve alargamento em comparação com o outro complexo, o que pode estar mais relacionado a efeitos instrumentais e da medida do que propriamente dito a fatores relacionados à diferenças entre as estruturas.

6.1.7. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível

A técnica de espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) foi utilizada na determinação dos coeficientes de absortividade molar dos ligantes β -dicetonatos dbm e hfac. Para tanto, soluções com diferentes concentrações molares foram preparadas e tiveram seus espectros coletados nas mesmas condições.

O coeficiente de absortividade molar (ϵ) é a capacidade de um mol de substância em absorver luz a um dado comprimento de onda. Ou seja, o quão fortemente uma substância absorve radiação nesse comprimento de onda. De acordo com a Lei de Lambert-Beer, o ϵ está relacionado com a absorbância (A) de uma amostra^{75, 80}, conforme a seguinte equação:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (6.1)$$

onde: A = absorbância; ϵ = coeficiente de absortividade molar ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$); l = caminho óptico (cm) e c = concentração da espécie ($mol \cdot L^{-1}$).

Os coeficientes de absortividade molar do dbm e do hfac foram determinados a partir dos coeficientes angulares da equação da reta $y = a + bx$ obtidos pelo ajuste linear dos espectros de absorbância *versus* concentração, exibidos nas Figuras 25 e 26.

Como o caminho óptico da cubeta usada é de 1 cm, os valores de ϵ são iguais aos coeficientes angulares da reta (**b**). Portanto, os coeficientes de absortividade molar determinados experimentalmente para os ligantes dbm e hfac são, $1,37 \times 10^4 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ e

$4,90 \times 10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, respectivamente. Comparativamente, o valor de ϵ para o ligante hfac é maior, o que significa dizer que um mol desse ligante tem a capacidade de absorver mais luz que um mol do ligante dbm.

Figura 25. (a) Espectros de absorção no UV-Vis para diferentes concentrações do ligante dbm e **(b)** ajuste linear da reta $y = a + bx$ com máximo de absorção em 340 nm.

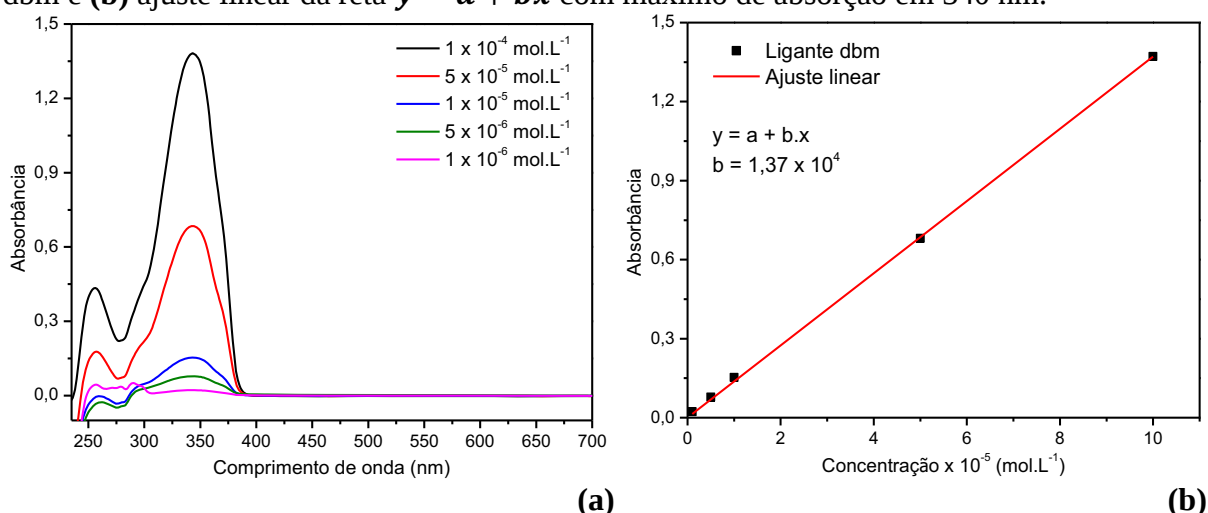
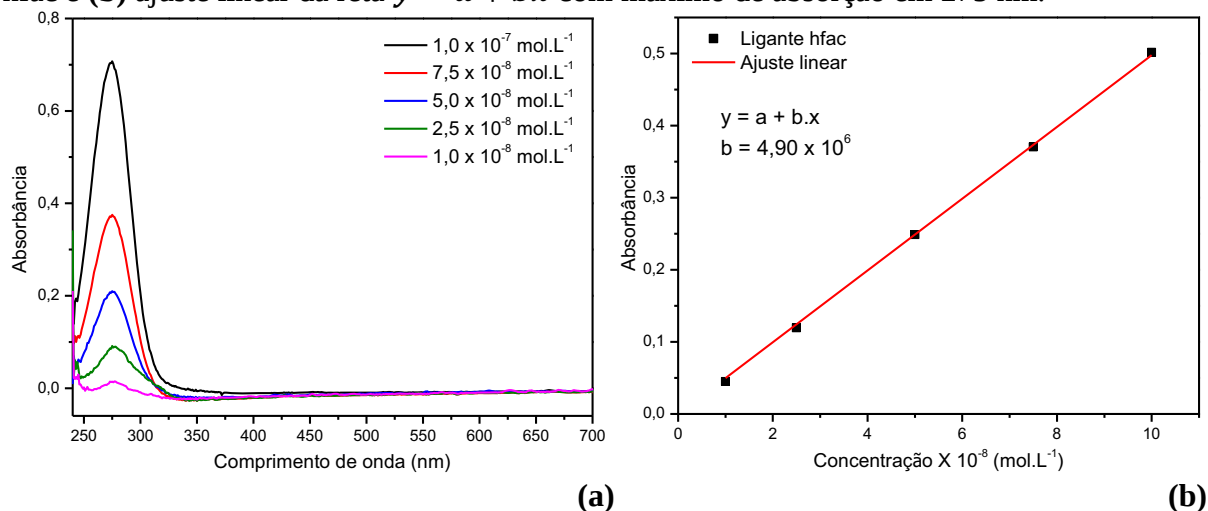


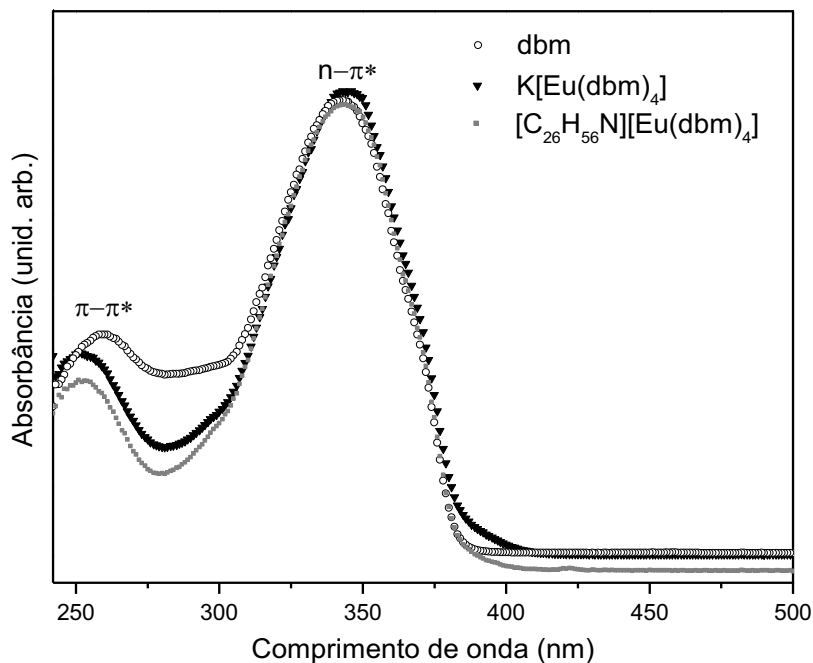
Figura 26. (a) Espectros de absorção no UV-Vis para diferentes concentrações do ligante hfac e **(b)** ajuste linear da reta $y = a + bx$ com máximo de absorção em 275 nm.



Os espectros de absorção no UV-Vis para os complexos das séries de dbm e hfac também foram realizados a fim de determinar as transições eletrônicas e verificar, através do monitoramento do perfil espectral, a formação dos complexos desejados. Os espectros foram obtidos a partir de soluções em clorofórmio com leituras registradas no intervalo de 240-500 nm. As concentrações das soluções preparadas foram de $5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ para dbm e $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ para os complexos de sua série; $1 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ para hfac e $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e

$1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ para os complexos $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$, respectivamente. As Figuras 27 e 28 exibem os espectros de absorção no UV-Vis dos ligantes e complexos.

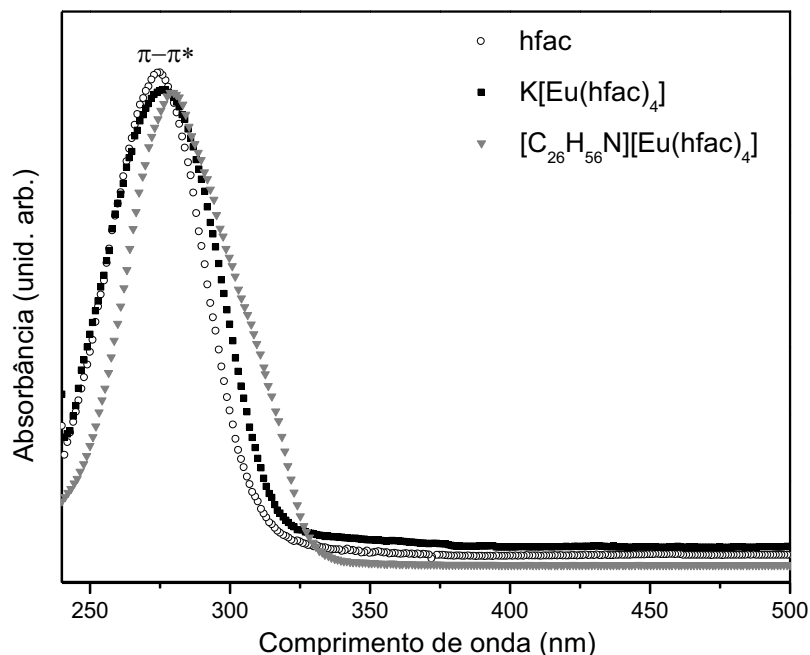
Figura 27. Espectros de absorção no UV-Vis para o ligante dbm e seus complexos, em soluções de clorofórmio.



Nos espectros de absorção no UV-Vis do ligante dbm e seus complexos, são observadas duas bandas de intensidades bem definidas. A primeira banda, em 254 nm, é referente à transição $\pi-\pi^*$ das ligações $\text{C}=\text{C}$ do anel benzênico e das ligações $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{O}$ do tautomerismo ceto-enólico da β -dicetona^{86, 91}. O tautomerismo ceto-enólico ocorre nas β -dicetonas quando um átomo de hidrogênio ocupa as posições R_3 e/ ou R_4 , co-existindo nas formas *cis* e *trans*. A Figura 5 contém uma representação esquemática desse equilíbrio tautomérico. No caso dos complexos, essa primeira banda é fortemente afetada pela coordenação, de forma que com a entrada do íon Eu^{3+} as ligações $\text{C}=\text{C}$ são fortalecidas em função do enfraquecimento das ligações $\text{C}=\text{O}$.

A segunda banda, em 342 nm, é atribuída à transição $n-\pi^*$ dos grupos carbonílicos⁹¹ da β -dicetona. No caso dos complexos, essa banda apresenta-se ligeiramente deslocada para maiores comprimentos de onda. Esse deslocamento é um indício de que houve a coordenação com o íon Eu^{3+} , pois é através dos grupos carbonílicos que as moléculas da β -dicetona estão covalentemente ligadas ao íon lantanídeo central. Portanto, é de se esperar deslocamentos para menor energia quando ocorre a formação dos complexos, visto que com a coordenação os orbitais ligante e anti-ligante do dbm aproximam-se, diminuindo a energia entre eles.

Figura 28. Espectros de absorção no UV-Vis para o ligante hfac e seus complexos, em soluções de clorofórmio.



Nos espectros de absorção no UV-Vis do ligante hfac e os complexos de sua série, nota-se a presença de apenas uma banda de absorção bem definida. No ligante, essa banda está localizada em aproximadamente 274 nm, sendo atribuída à transição $\pi-\pi^*$ intra-ligantes das ligações C=O e C=C da β -dicetona^{91, 98}. No caso dos complexos, essa banda apresenta-se significativamente deslocada para 276 e 279 nm no $K[Eu(hfac)_4]$ e $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$, respectivamente. Assim como nos complexos de dbm, esse deslocamento para menor energia, também pode ser atribuído à coordenação com o íon Eu^{3+} , uma vez que com a coordenação os orbitais ligante e anti-ligante do hfac aproximam-se, diminuindo a energia entre eles.

Uma segunda banda que seria referente à transição $n-\pi^*$ dos grupos carbonílicos não é observada nos espectros do ligante hfac e os complexos de sua série. A não observação dessa banda pode estar relacionada aos radicais R_1 e R_2 dessa β -dicetona, que por serem grupos retiradores de elétrons tiram os elétrons do orbital não ligante e consequentemente não se observa a transição até esse orbital.

A presença de grupos retiradores de elétrons ou que exercem efeito mesomérico nos radicais R_1 e R_2 da β -dicetona favorecem sua forma enólica. Os ligantes hfac e dbm possuem em seus radicais R_1 e R_2 grupos retiradores de elétrons ($R_1 = R_2 = CF_3$) e grupos que exercem efeito mesomérico ($R_1 = R_2 = C_6H_5$)²¹, respectivamente. No caso do ligante hfac, seus radicais atraem fortemente os elétrons dos grupos carbonílicos, enfraquecendo a ligação C=O, diferentemente dos radicais do ligante dbm onde esse efeito de atração não é tão pronunciado.

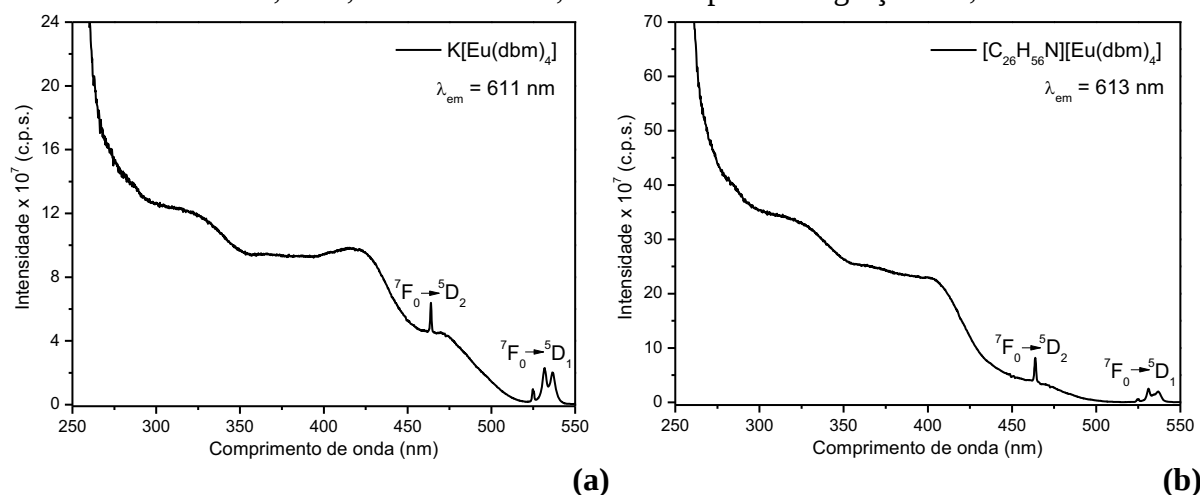
Como consequência, a banda referente à transição $\pi-\pi^*$ do ligante hfac e seus complexos apresenta-se deslocada para maiores comprimentos de onda com relação à mesma banda no ligante dbm e seus complexos.

6.1.8. Espectroscopia de Luminescência

6.1.8.1. Complexos $K[Eu(dbm)_4]$ e $[C_{26}H_{56}N][Eu(dbm)_4]$

As medidas de espectroscopia de Luminescência para os complexos de dbm foram realizadas a partir dos espectros de excitação, fixando o comprimento de onda de emissão na transição hipersensitiva $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} . A Figura 29 exibe os espectros de excitação dos complexos $K[Eu(dbm)_4]$ e $[C_{26}H_{56}N][Eu(dbm)_4]$ com leituras realizadas de 250 a 550 nm.

Figura 29. Espectros de excitação dos complexos: **(a)** $K[Eu(dbm)_4]$ com $\lambda_{em} = 611$ nm e **(b)** $[C_{26}H_{56}N][Eu(dbm)_4]$ com $\lambda_{em} = 613$ nm. Filtro de banda de excitação = 0,5 nm, filtro de banda de emissão = 0,8 nm, incremento = 0,2 nm e tempo de integração = 0,5 s.

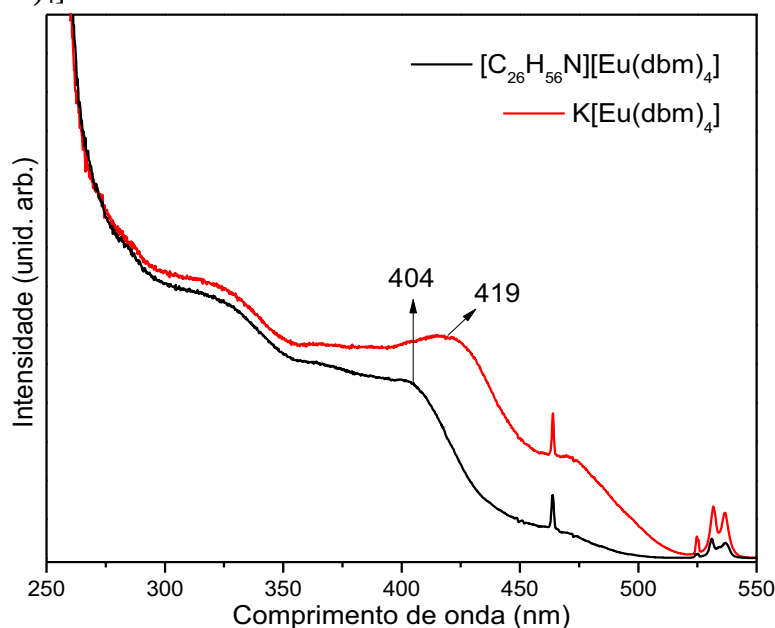


Nos espectros de excitação dos complexos $K[Eu(dbm)_4]$ e $[C_{26}H_{56}N][Eu(dbm)_4]$ (Figura 29) é possível observar bandas de excitação, relativas às transições de excitação do ligante. Também são observadas linhas de excitação estreitas, referentes às transições $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ e $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ do íon Eu^{3+} ^{13, 14}. No complexo $K[Eu(dbm)_4]$ a linha espectral referente a essa primeira transição, $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$, apresenta-se em 464,0 nm, enquanto que no complexo $[C_{26}H_{56}N][Eu(dbm)_4]$ esta mesma transição está localizada em 463,8 nm. Já na região compreendida entre 520 e 550 nm, característica da transição $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ do európio, observa-se máximos em 524,8; 531,8 e 536,6 nm para o complexo $K[Eu(dbm)_4]$ e em 524,3; 531 e

536,8 nm para o complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$. Estes pequenos deslocamentos devem estar associados à mudança do contra-íon, o qual afeta a simetria local do íon Eu^{3+} .

Os espectros de excitação dos complexos de dbm foram colocados juntos em escala de intensidade normalizada pela transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, Figura 30, para observar possíveis deslocamentos nas bandas de excitação do ligante devido à mudança do contra-íon.

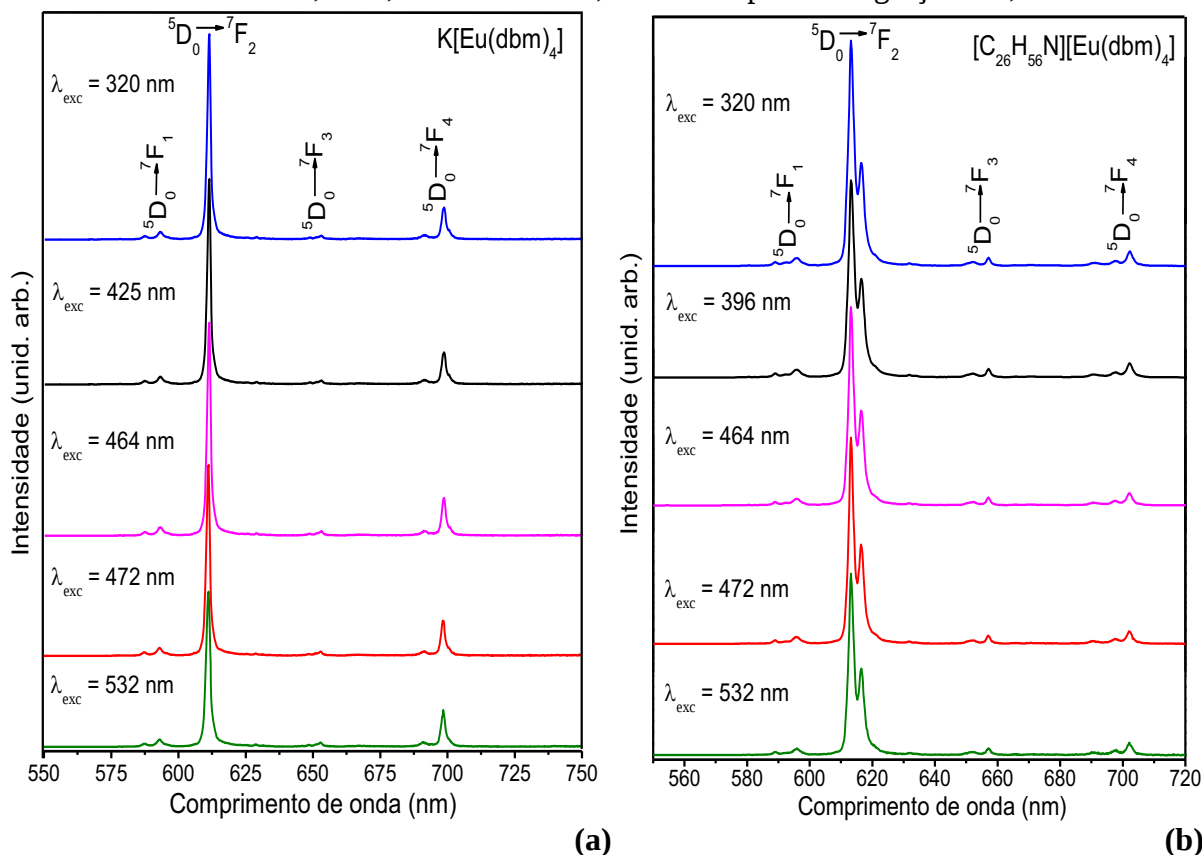
Figura 30. Comparação entre os espectros de excitação do $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$.



Comparando os espectros de excitação dos complexos de dbm, Figura 30, verifica-se um deslocamento da banda de excitação do ligante com máximo em 419 nm no complexo $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ para 404 nm quando o contra-íon K^+ é substituído pelo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}]^+$. O deslocamento dessa banda para menor comprimento de onda indica que há uma mudança na simetria local causada pela inserção do contra-íon volumoso⁸⁷. Isto revela que a interação ligante-íon Eu^{3+} é influenciada pela presença do contra-íon $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}]^+$. Além disso, como discutido nos espectros apresentados na Figura 29, as transições referentes à excitação do íon Eu^{3+} também se apresentam ligeiramente deslocadas em virtude da mudança na simetria local. Estes dados corroboram com os resultados discutidos anteriormente com relação ao comportamento térmico dos complexos e também do perfil de difração quando se modifica os contra-íons.

A partir dos espectros de excitação apresentados na Figura 29 foi possível identificar os máximos das diferentes transições de excitação, cujas posições foram utilizadas para gerar espectros de emissão, Figura 31.

Figura 31. Espectros de emissão dos complexos: **(a)** $K[Eu(dbm)_4]$ e **(b)** $[C_{26}H_{56}N][Eu(dbm)_4]$ variando os comprimentos de onda de excitação. Filtro de banda de excitação = 0,8 nm, filtro de banda de emissão = 0,3 nm, incremento = 0,2 nm e tempo de integração = 0,5 s.



Na Figura 31 é observada a reprodutibilidade nos perfis espectrais tanto do complexo $K[Eu(dbm)_4]$ como do complexo $[C_{26}H_{56}N][Eu(dbm)_4]$, independente do comprimento de onda de excitação utilizado. Em ambos complexos, a transição hipersensitiva $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} é muito mais pronunciada do que as demais transições. Essa transição tem intensidade e número de linhas afetados fortemente por mudanças no ambiente químico, podendo ser desdobrada em até 5 linhas de acordo com a relação de multiplicidade $2J + 1$. Deve-se lembrar que o desdobramento de cada série de transição está diretamente relacionado à simetria pontual do sítio de ocupação do íon terra rara no sistema em questão. A tendência é que em sítios mais simétricos a restrição ao número de linhas seja maior, ou seja, quanto menor a simetria maior a possibilidade de observar a multiplicidade total $2J + 1$. Particularmente, o fato da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ nos complexos estudados, ter sua intensidade relativa maior que a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, indica que a simetria local dos sítios de ocupação dos íons európio não possuem centro de inversão^{2, 99}. Ainda com relação à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, a mudança de contra-íon nos complexos causou uma mudança no ambiente químico, a qual foi sentida por essa transição, uma vez que no complexo $K[Eu(dbm)_4]$ ela apresenta apenas uma

linha espectral enquanto que no complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ ela aparece desdobrada. O aumento do número de linhas relativas à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ quando se muda o contra-íon é um indicativo de que, embora em ambos os casos o íon Eu^{3+} ocupe um sítio sem centro de inversão, no complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ a simetria local deve ser menor que se comparada ao complexo $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$.

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ está relativamente mais intensa no complexo $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ do que no complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$. Essa transição oferece informações a respeito da simetria do sítio de ocupação do íon Eu^{3+} através de sua intensidade relativa (I/I_0). Quanto maior a intensidade relativa da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ mais simétrico o sítio em que o íon está inserido⁴⁵. Como o perfil espectral dos complexos mantém-se independente do comprimento de onda de excitação, a intensidade relativa da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ foi analisada apenas para os espectros com excitação em 320 nm. Para o complexo $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ a intensidade relativa obtida foi aproximadamente o dobro da obtida para o $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$. Tal resultado corrobora com o que é verificado para a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ou seja, em ambos os complexos o íon Eu^{3+} ocupa sítio sem centro de inversão. Porém, no complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ o íon Eu^{3+} tem um sítio de ocupação menos simétrico que no $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$.

Nos espectros apresentados na Figura 31 não é possível visualizar a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ devido à alta intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ que dificulta a observação das demais. Para tanto nas Figuras 32(b) e 33(b) têm-se em evidência as regiões referentes à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$.

Figura 32. Espectros de emissão do $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ com $\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$. **(a)** Filtro de banda de excitação = 0,8 nm, filtro de banda de emissão = 0,3 nm, incremento = 0,2 nm e tempo de integração = 0,5 s. **(b)** Filtro de banda de excitação = 1,5 nm, filtro de banda de emissão = 0,5 nm, incremento = 0,01 nm e tempo de integração = 1,0 s.

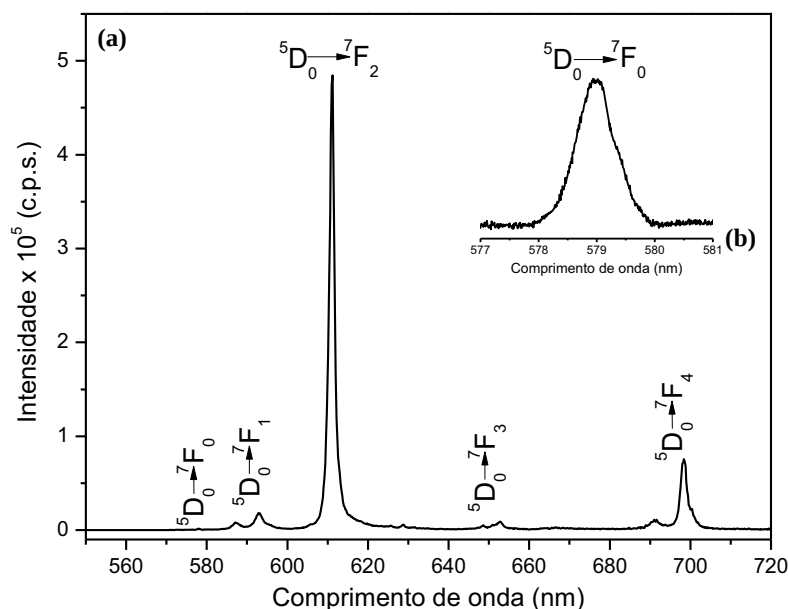
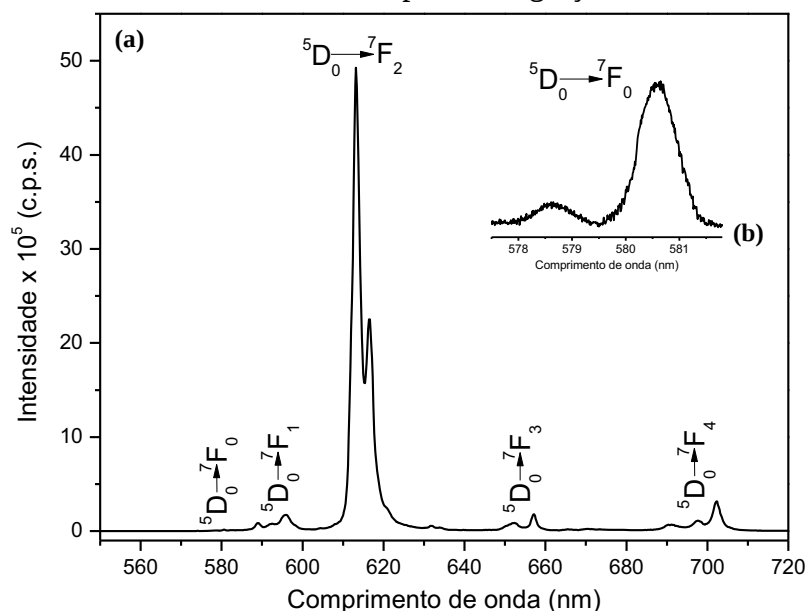


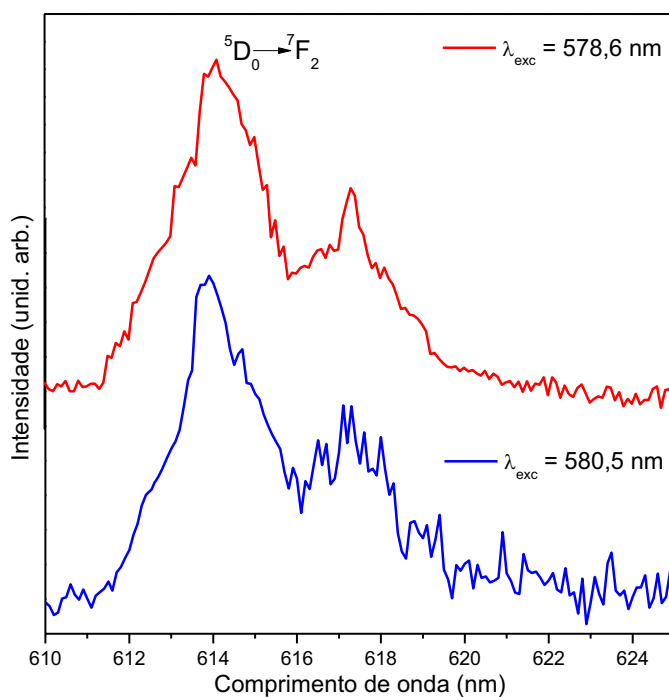
Figura 33. Espectros de emissão do $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ com $\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$. **(a)** Filtro de banda de excitação = 0,8 nm, filtro de banda de emissão = 0,3 nm, incremento = 0,2 nm e tempo de integração = 0,5 s. **(b)** Filtro de banda de excitação = 1,5 nm, filtro de banda de emissão = 0,5 nm, incremento = 0,01 nm e tempo de integração = 1,0 s.



Analisando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ nos espectros de emissão dos complexos $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, Figuras 32(b) e 33(b), respectivamente, observa-se formatos espectrais bem simétricos. A existência dessa transição nos compostos indica que há pelo menos um

sítio sem centro de inversão⁴³. Via de regra, de acordo com a multiplicidade total $2J+1$, esta transição deve apresentar uma única linha espectral, o que é verificado para o complexo $K[Eu(dbm)_4]$. No entanto, para o composto $[C_{26}H_{56}N][Eu(dbm)_4]$ esta transição exibe duas linhas em 578,6 e 580,5 nm, sugerindo a presença de mais de um sítio de ocupação⁴⁴ do íon Eu^{3+} . Na tentativa de se obter espectros referentes a esses dois sítios, separadamente, espectros de emissão na região da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ foram registrados fixando-se o comprimento de onda de excitação nas duas posições diferentes da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Os espectros estão na Figura 34.

Figura 34. Espectros de emissão do complexo $[C_{26}H_{56}N][Eu(dbm)_4]$ com (a) $\lambda_{exc} = 578,6$ nm e (b) $\lambda_{exc} = 580,5$ nm. Filtro de banda de excitação = 0,8 nm, filtro de banda de emissão = 0,3 nm, incremento = 0,2 nm e tempo de integração = 1,0 s.

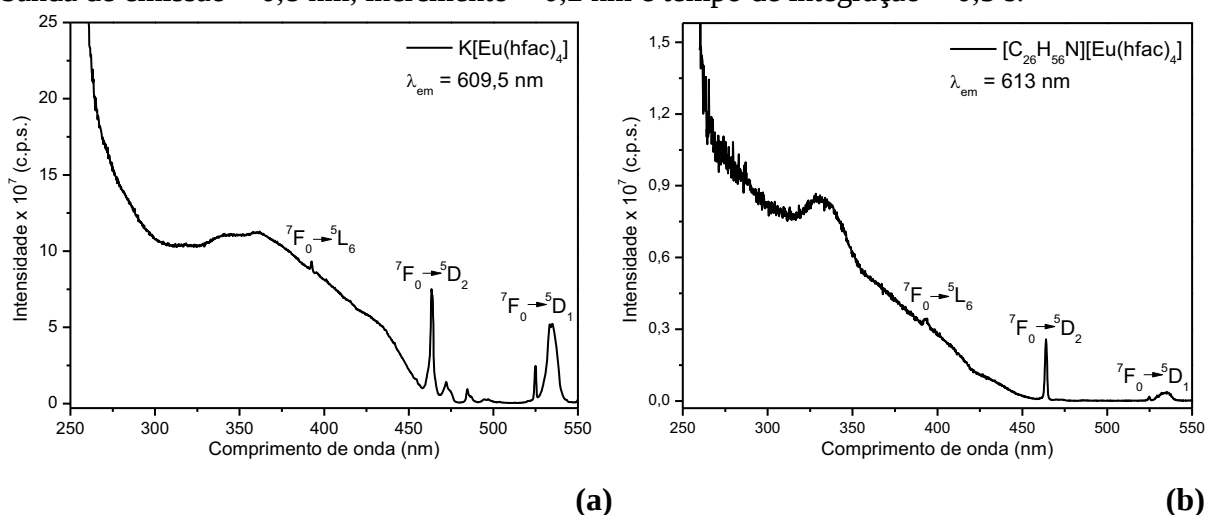


Ao fixar o comprimento de onda de excitação em posições diferentes pode-se observar que o perfil espectral da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ mantém-se. A similaridade nos espectros de emissão mostra que os dois sítios de ocupação possuem geometrias muito próximas, uma vez que nem mesmo deslocamentos são observados quando comparadas as componentes em 614 e 617 nm. Deve-se enfatizar que estas medidas foram realizadas a temperatura ambiente, e que, uma investigação mais detalhada realizando espectros a baixa temperatura de forma a minimizar os efeitos de natureza vibracionais, seria mais adequada para auxiliar na atribuição das linhas.

6.1.8.2. Complexos $K[Eu(hfac)_4]$ e $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$

As medidas de espectroscopia de luminescência dos complexos de hfac, $K[Eu(hfac)_4]$ e $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$, foram realizadas aplicando-se o mesmo procedimento descrito para os complexos de dbm. Os espectros de excitação foram obtidos a partir do comprimento de onda de emissão fixado na transição hipersensitiva $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} . Na Figura 35 estão tais espectros com leituras realizadas de 250-550 nm.

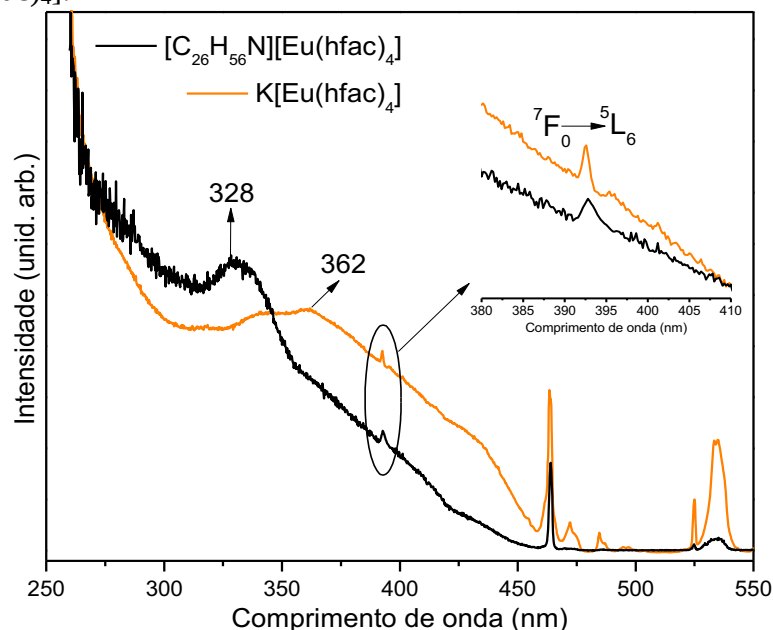
Figura 35. Espectros de excitação dos complexos: **(a)** $K[Eu(hfac)_4]$ com $\lambda_{em} = 609,5$ nm e **(b)** $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$ com $\lambda_{em} = 613$ nm, filtro de banda de excitação = 0,5 nm, filtro de banda de emissão = 0,8 nm, incremento = 0,2 nm e tempo de integração = 0,5 s.



Assim como nos espectros de excitação dos complexos de dbm, para os complexos $K[Eu(hfac)_4]$ e $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$, Figura 35, também são observadas bandas referentes à transições de excitação do ligante. Além disso, linhas de excitação relativas às transições $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ e $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ do íon Eu^{3+} podem ser observadas nos espectros de excitação desses complexos, bem como a transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ que ocorre dois níveis de energia acima da $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ ^{13, 14}.

Os espectros de excitação dos complexos de hfac foram colocados juntos em escala de intensidade normalizada pelas transições $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ e $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$, como mostra a Figura 36, a fim de observar possíveis deslocamentos nas bandas de excitação do ligante e nas linhas de transição do íon Eu^{3+} , causados pela entrada do contra-íon volumoso.

Figura 36. Comparação entre os espectros de excitação do $K[Eu(hfac)_4]$ e $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$.



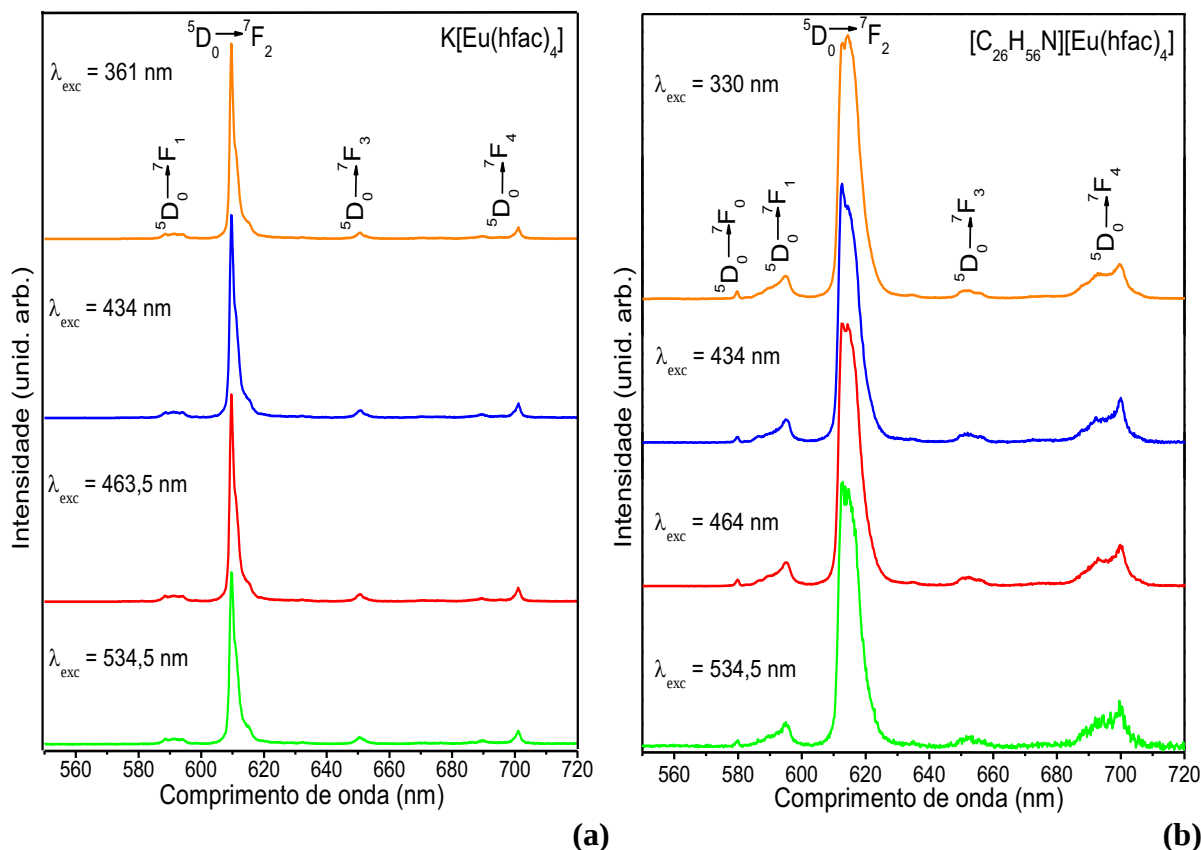
O deslocamento observado quando se compara os espectros de excitação dos complexos de dbm também é verificado para os complexos de hfac, Figura 36. Mais uma vez essa mudança está associada à substituição do contra-íon K^+ pelo contra-íon volumoso⁸⁷, $[C_{26}H_{56}N]^+$. A entrada de uma molécula volumosa na estrutura do complexo causa mudanças na simetria local e na interação ligante-íon Eu^{3+} , como consequência a banda referente à transição do ligante desloca-se para menores valores de comprimento de onda.

Outro fato notório na comparação dos espectros da Figura 36 é o deslocamento e alargamento da linha referente à transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ do complexo $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$ com relação a mesma transição no complexo $K[Eu(hfac)_4]$. O alargamento é consequência de componentes vibrônicos somados a essa transição, uma vez que estando na fase líquida perdas não radiativas de energia causadas pelo aumento de acoplamentos vibrônicos⁷³ são mais frequentes. Por outro lado, o deslocamento na transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ está relacionado a mudanças na simetria local⁸⁷ do íon Eu^{3+} causada pela entrada do contra-íon $[C_{26}H_{56}N]^+$ na esfera de coordenação do complexo.

Determinados os comprimentos de onda de excitação para os complexos de hfac foram realizadas as medidas de emissão utilizando os comprimentos de onda de excitação mostrados na Figura 35. Para o complexo $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$, as fendas de emissão e de excitação tiveram de ser aumentadas a fim de melhorar a diferença sinal/ruído, já que esse apresenta-se na forma líquida viscoso, tendo portanto, maior quantidade de componentes vibrônicos.

Assim, como as fendas de emissão e de excitação são diferentes para os complexos de hfac, o alargamento das linhas de transição não pode ser comparado.

Figura 37. Espectros de emissão dos complexos de hfac variando os comprimentos de onda de excitação. **(a)** $K[Eu(hfac)_4]$. Filtro de banda de excitação = 0,8 nm, filtro de banda de emissão = 0,3 nm, incremento = 0,2 nm e tempo de integração = 0,5 s. **(b)** $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$. Filtro de banda de excitação = 1,5 nm, filtro de banda de emissão = 0,5 nm, incremento = 0,2 nm e tempo de integração = 0,5 s.



Conforme observado na Figura 37, o perfil espectral dos complexos $K[Eu(hfac)_4]$ e $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$ é mantido independente do comprimento de onda de excitação selecionado. No caso do complexo $K[Eu(hfac)_4]$ a transição hipersensitiva $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} aparece muito mais intensa do que as demais transições e, principalmente, do que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, indicando que os sítios de ocupação do íon Eu^{3+} não possuem centro de inversão^{2, 99}. O mesmo comportamento é verificado para o complexo $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$, onde o íon Eu^{3+} também encontra-se em um sítio não centro-simétrico. No entanto, no caso deste complexo, a relação de intensidade da hipersensitiva e das demais transições é menos pronunciada, o que pode indicar que a presença do contra-íon $[C_{26}H_{56}N]^+$ influencia no ambiente químico da estrutura do complexo, podendo atuar na estabilização dos radicais CF_3 das moléculas do ligante hfac. Com isso, a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em relação às

demais transições diminui em função do aumento da simetria local dos sítios de ocupação do íon Eu^{3+} .

Nos complexos de dbm, o $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ apresenta maior intensidade relativa na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$. Já nos complexos de hfac observa-se o inverso para o mesmo contra-íon. Neste caso, considerando apenas os espectros de emissão em que o comprimento de onda de excitação foi de 434 nm, o complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ tem intensidade relativa (I/I_0) na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ aproximadamente duas vezes maior do que o complexo $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$. Essa transição está diretamente relacionada com a simetria do sítio de ocupação do íon Eu^{3+} , sendo que quanto maior sua intensidade relativa, mais simétrico o sítio em que o íon está inserido⁴⁴. Portanto, confirma o aumento na simetria local do sítio de ocupação do íon Eu^{3+} quando o contra-íon K^+ é substituído pelo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}]^+$ nos complexos de hfac.

Nos espectros mostrados na Figura 37 a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é tão intensa que dificulta a visualização da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. Para tanto, os espectros das Figuras 38(b) e 39(b) mostram as regiões relativas a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$.

Figura 38. Espectros de emissão do $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ com $\lambda_{\text{exc}} = 361$ nm. **(a)** Filtro de banda de excitação = 0,8 nm, filtro de banda de emissão = 0,3 nm, incremento = 0,2 nm e tempo de integração = 0,5 s. **(b)** Filtro de banda de excitação = 1,5 nm, filtro de banda de emissão = 0,5 nm, incremento = 0,01 nm e tempo de integração = 1,0 s.

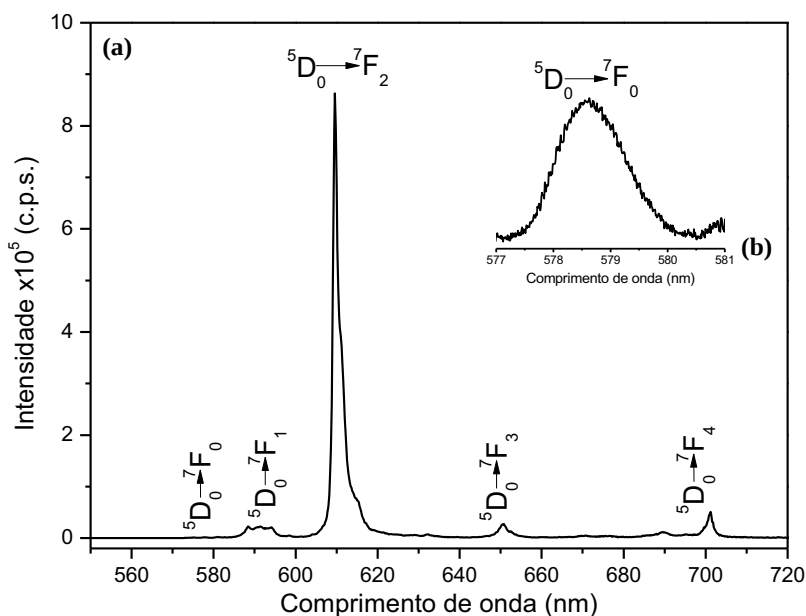
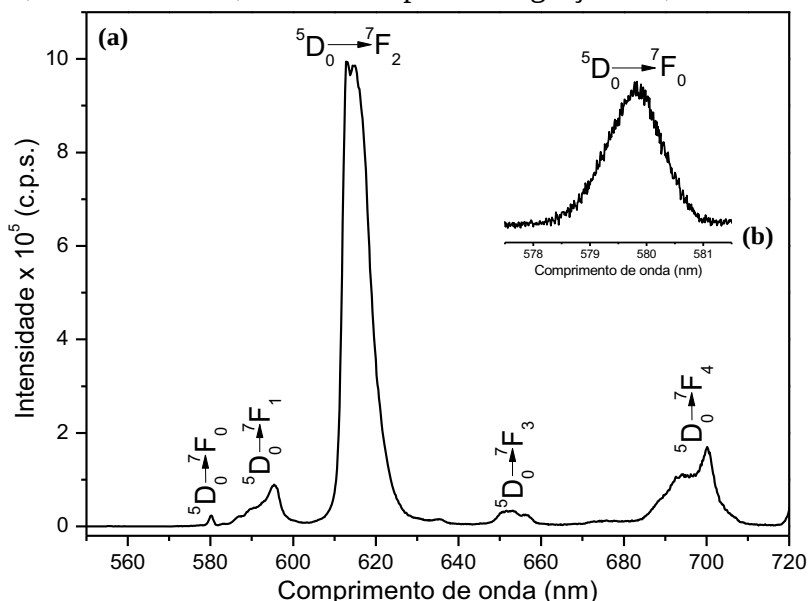


Figura 39. Espectros de emissão do $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ com $\lambda_{\text{exc}} = 361 \text{ nm}$. **(a)** Filtro de banda de excitação = 1,5 nm, filtro de banda de emissão = 0,5 nm, incremento = 0,2 nm e tempo de integração = 0,5 s. **(b)** Filtro de banda de excitação = 1,5 nm, filtro de banda de emissão = 0,5 nm, incremento = 0,01 nm e tempo de integração = 1,0 s.



Analisando os espectros de emissão dos complexos $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$, Figuras 38(b) e 39(b), respectivamente, observa-se a existência da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. A presença dessa transição nos complexos indica que há pelo menos um sítio sem centro de inversão⁴³. Além disso, em ambos os complexos, apenas uma linha espectral é observada para essa transição, o que está de acordo com a relação de multiplicidade $2J + 1$, onde o número máximo de linhas deve ser igual a 1. A presença de uma única linha para essa transição sugere que o íon Eu^{3+} possui um único sítio de ocupação não centro-simétrico⁴⁴.

6.1.8.3. Parâmetros de intensidade e tempo de vida de estado excitado

Os parâmetros de intensidade experimental (Ω_2 e Ω_4) para o íon Eu^{3+} foram determinados a partir dos espectros de emissão dos complexos de dbm e hfac, baseados nas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$. Tais parâmetros não são calculados para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, pois esta ocorre apenas em compostos onde há pelo menos um sítio sem centro de inversão⁴⁰, e para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, por ser praticamente insensível ao ambiente químico ao qual o íon Eu^{3+} está inserido⁸⁷. O parâmetro de intensidade Ω_6 , referente a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$, também não foi determinado uma vez que não foi possível sua identificação nos espectros de emissão no intervalo de comprimento de onda monitorado.

A equação utilizada na determinação dos parâmetros de intensidade (Ω_J) envolve a definição de algumas outras equações. A primeira delas é a equação que define a intensidade de uma transição no espectro de emissão^{48, 87}, I , dada por:

$$I_{0J} = \hbar \cdot \omega_{0J} \cdot A_{0J} \cdot N_0 \quad (6.2)$$

onde 0 e J são os níveis inicial (5D_0) e final (7F_J), respectivamente; $\hbar \cdot \omega_{0J}$ = energia da transição; A_{0J} = coeficiente de emissão espontânea de Einstein e N_0 = população do nível emissor 5D_0 .

A partir da equação 6.2 pode-se concluir que a intensidade de uma dada transição é dependente basicamente da eficiência com que o estado emissor 5D_0 é populado e do coeficiente de emissão espontânea de Einstein, sendo este último dado pela equação¹⁰⁰ abaixo:

$$A_{0J} = \frac{4 \cdot e^2 \cdot \omega^3 \cdot \chi \cdot \langle ^7F_J | U^{(J)} | ^5D_0 \rangle^2 \cdot \Omega_J}{3 \cdot \hbar \cdot c^3} \quad (6.3)$$

onde A_{0J} = coeficiente de emissão espontânea; ω = frequência angular da transição; e = carga do elétron; $\hbar$ = constante de Planck sobre 2π ; c = velocidade da luz; χ = correção de Lorentz para o campo local dada por $n \cdot (n^2 + 2)^2 / 9$ assumindo que n é o índice de refração e igual a 1,5; $\langle ^7F_J | U^{(J)} | ^5D_0 \rangle^2$ são os elementos diagonalizados da matriz reduzida ao quadrado, cujos valores são 0,0032 e 0,0023 para $J = 2$ e 4, respectivamente e Ω_J = parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt¹⁰¹.

O valor do índice de refração igual a 1,5 é utilizado apenas para calcular e comparar os valores de parâmetros de intensidade entre os complexos sintetizados. Para comparar esses parâmetros com os apresentados na literatura o correto seria utilizar índices de refração obtidos experimentalmente para cada complexo.

O coeficiente de emissão espontânea, A_{0J} , pode ser calculado experimentalmente a partir dos espectros de emissão dos complexos considerando apenas as áreas integradas das transições e seus respectivos baricentros. Para tanto, como a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é permitida por dipolo magnético e, portanto praticamente insensível ao ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} , esta é considerada como referência para todo espectro. Por isso seu valor de A_{01} é

sempre constante e igual a 50 s^{-1} , sendo utilizado na determinação dos coeficientes de emissão espontânea para as demais transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 2$ e 4)^{48, 87, 101}:

$$A_{0J} = A_{01} \cdot \left(\frac{I_{0J}}{I_{01}} \right) \cdot \left(\frac{\sigma_{01}}{\sigma_{0J}} \right) \quad (6.4)$$

onde I_{0J} e I_{01} = áreas integradas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 2$ e 4) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, respectivamente; σ_{01} e σ_{0J} = baricentros das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 2$ e 4), respectivamente.

A partir do valor experimental do coeficiente de emissão espontânea, A_{0J} , é possível calcular o parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt experimental, Ω_J , rearranjando a equação 6.3 para a seguinte equação^{47, 100}.

$$\Omega_J = \frac{3 \cdot \hbar \cdot c^3 \cdot A_{0J}}{4 \cdot e^2 \cdot \omega^3 \cdot \chi \cdot \langle ^7\text{F}_J | U^{(J)} | ^5\text{D}_0 \rangle^2} \quad (6.5)$$

Os valores experimentais dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, Ω_2 e Ω_4 , são então determinados a partir da equação 6.5 utilizando o programa *Mathcad*[®]. Onde A_{0J} é calculado experimentalmente pelas áreas integradas e baricentros das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, respectivamente, e as demais variáveis são constantes.

Outro parâmetro que também pode ser determinado experimentalmente é a relação de intensidade das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, R_{02} , calculada a partir das áreas integradas dessas transições segundo a equação abaixo⁸⁷:

$$R_{02} = \frac{I_{00}}{I_{02}} \quad (6.6)$$

onde I_{02} e I_{00} são as áreas integradas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, respectivamente.

Os valores dos parâmetros de intensidade, Ω_2 e Ω_4 , e da relação de intensidade, R_{02} , para os complexos β -dicetonatos sintetizados estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 e parâmetro R_{02} dos complexos β -dicetonatos.

Complexo	$\Omega_2/ (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4/ (10^{-20} \text{ cm}^2)$	R_{02}
K[Eu(dbm) ₄]	24,4	11,5	$2,9 \times 10^{-2}$
[C ₂₆ H ₅₆ N][Eu(dbm) ₄]	28,4	4,7	$6,3 \times 10^{-4}$
K[Eu(hfac) ₄]	20,4	3,6	$2,8 \times 10^{-3}$
[C ₂₆ H ₅₆ N][Eu(hfac) ₄]	20,8	8,7	$5,6 \times 10^{-3}$

O parâmetro de intensidade Ω_2 está relacionado com o grau de covalência na ligação ligante-íon Eu^{3+} e também fornece informações a respeito da simetria em torno do íon^{87, 102}. Para os complexos β -dicetonatos o que se observa na Tabela 13 são valores de Ω_2 maiores para os complexos de dbm e para aqueles com o contra-íon $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}]^+$. O aumento nos valores de Ω_2 indica que o grau de covalência na ligação ligante-íon Eu^{3+} aumentou e sugere a existência de um ambiente químico mais polarizável^{14, 86, 87} ao redor do íon Eu^{3+} .

No caso dos complexos de hfac, os radicais existentes nas moléculas do ligante são grupos retiradores de elétrons fortes e tendem a retirar elétrons dos átomos de oxigênio, enfraquecendo a ligação Eu-O e diminuindo assim o grau de covalência entre ligante-íon Eu^{3+} , o que está relacionado com os menores valores de Ω_2 . O mesmo ocorre para os complexos de dbm; no entanto, como os radicais desse ligante são grupos retiradores de elétrons fracos, acabam resultando em maiores valores de Ω_2 . Com relação aos contra-íons, é de se esperar que os complexos contendo a molécula $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}]^+$ apresentem maiores valores de Ω_2 , uma vez que a existência do contra-íon volumoso diminui o caráter iônico dos complexos e conseqüentemente aumenta o grau de covalência entre ligante-íon Eu^{3+} .

O parâmetro de intensidade Ω_4 está relacionado com efeitos de longo alcance e também com a simetria local^{86, 87}. Para os complexos de dbm esse valor diminui significativamente com a substituição do contra-íon K^+ pelo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}]^+$. Provavelmente, os efeitos de longo alcance causados pelo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}]^+$ não são tão sentidos pela parte aniônica dos complexos de dbm uma vez que tanto os radicais benzênicos quanto esse contra-íon são moléculas volumosas, havendo assim um impedimento estérico muito grande entre elas, dificultando essa interação. Além disso, a presença desses grupos volumosos também diminui a simetria local dos complexos, conseqüentemente o parâmetro de intensidade Ω_4 diminui do complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ para o $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$.

Os complexos de hfac apresentam comportamento diferente dos complexos de dbm com relação aos parâmetros de intensidade de Ω_4 . Neste caso, os valores de Ω_4 aumentam com a substituição do contra-íon K^+ pelo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}]^+$. Provavelmente, os efeitos de longo alcance causados pelo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}]^+$ são sentidos mais facilmente pela parte aniônica desses complexos,

uma vez que os radicais CF_3 do ligante hfac são moléculas menos volumosas que os anéis benzênicos do dbm, portanto a interação ligante–contra-íon é maior devido ao baixo impedimento estérico. Além disso, a presença do grupo volumoso $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}]^+$ no complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ aumenta a simetria local e consequentemente o parâmetro de intensidade Ω_4 também aumenta.

Por fim, a Tabela 13 também apresenta a relação de intensidade das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, R_{02} . Este parâmetro está diretamente relacionado com o efeito de mistura de J's (*J mixing effect*)⁸⁷ que mostra o quanto estão misturadas as funções de onda do estado $^7\text{F}_2$ com o estado $^7\text{F}_0$. Como a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é proibida e só ocorre devido a mistura desses estados, os maiores valores de R_{02} observados nos complexos β -dicetonatos, indicam funções de onda mais misturadas.

Além dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , o tempo de vida do estado emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} também pode ser calculado considerando a seguinte equação⁸⁷:

$$I = I_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad (6.7)$$

onde o tempo de vida do estado emissor $^5\text{D}_0$ é considerado como o tempo necessário para que a população decaia a um valor de $1/e$, estando relacionado com as taxas de emissão radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}) conforme a equação 6.8:

$$\frac{1}{\tau} = A_{\text{total}} = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}} \quad (6.8)$$

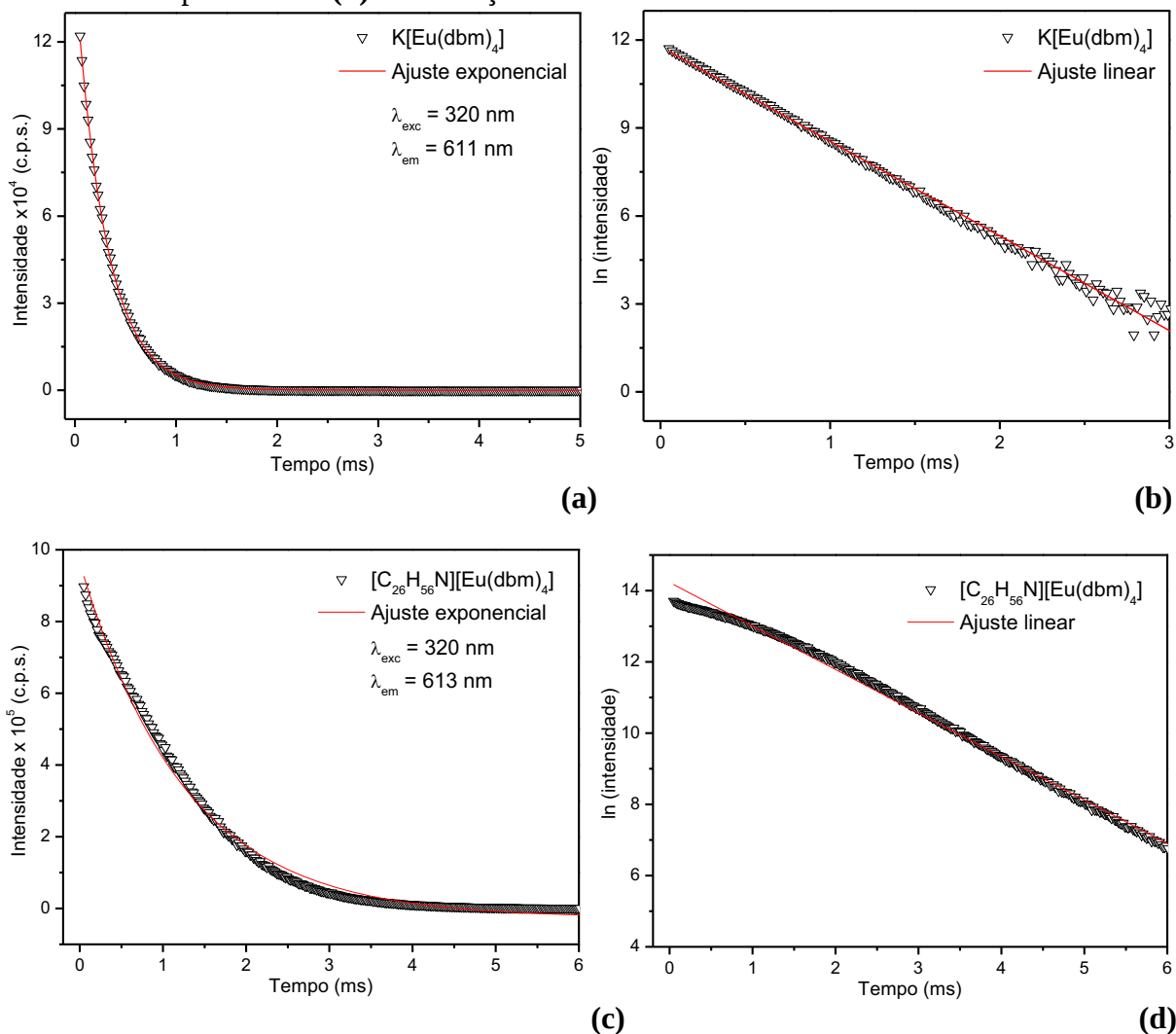
onde A_{rad} é obtido pela soma dos coeficientes de emissão espontânea A_{0J} para cada transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ e A_{nrad} é a subtração de A_{total} por A_{rad} .

Assumindo que somente os processos radiativos e não-radiativos estão essencialmente envolvidos no decaimento do estado emissor $^5\text{D}_0$, a eficiência quântica (η) do íon Eu^{3+} pode ser expressa como⁸⁷:

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} \quad (6.9)$$

Os tempos de vida do estado emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} para os complexos β -dicetonatos foram obtidos a temperatura ambiente com λ_{exc} e λ_{em} máximos a partir das curvas de decaimento exponencial e linearizações, Figuras 40 e 41.

Figura 40. Tempo de vida do estado emissor 5D_0 para os complexos $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$: **(a)** curva de decaimento exponencial e **(b)** linearização e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$: **(c)** curva de decaimento exponencial e **(d)** linearização.

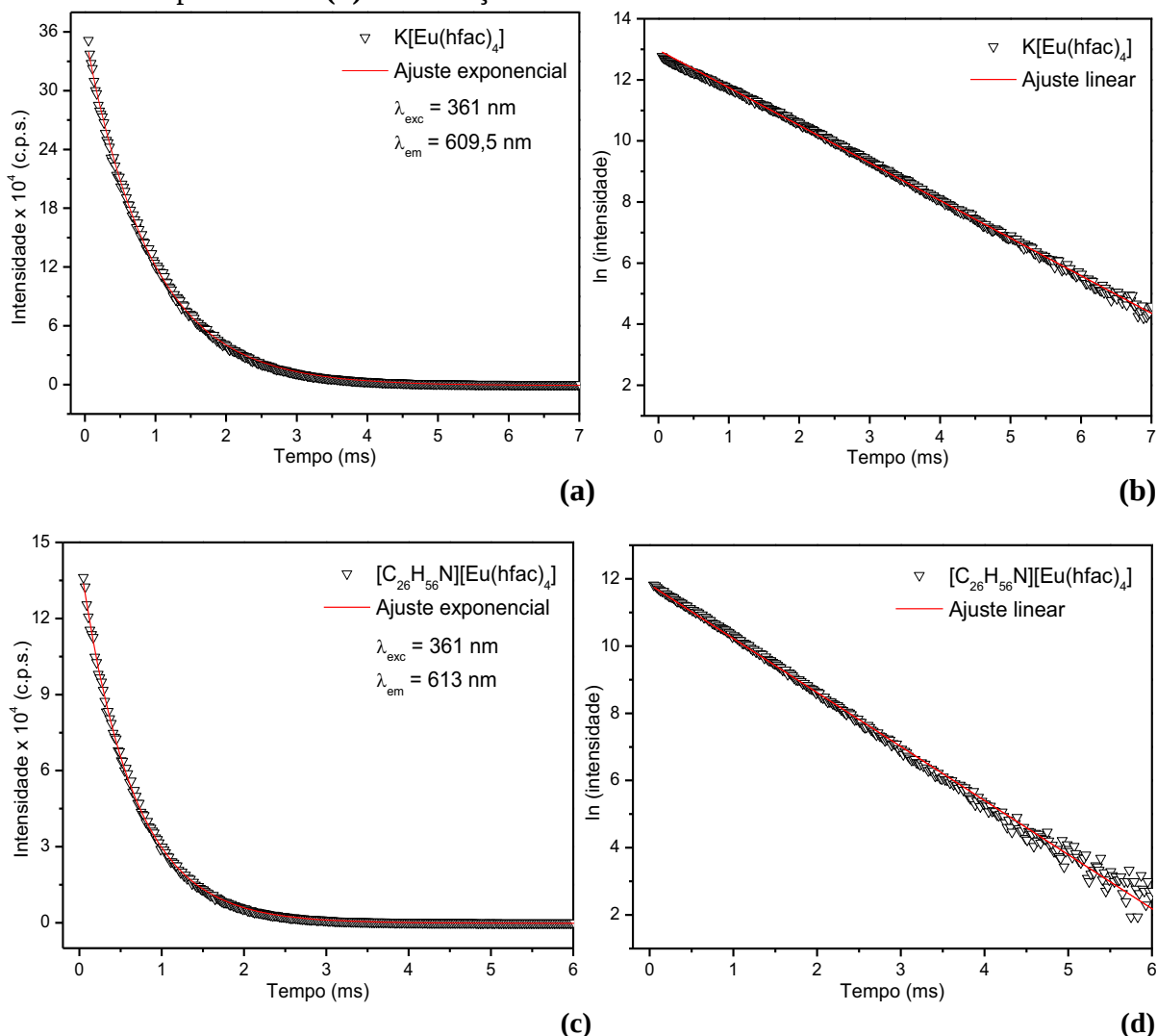


O complexo $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ possui uma curva de decaimento exponencial de primeira ordem, Figura 40(a). A linearização dessa curva, Figura 40(b), apresenta um ajuste R^2 de 0,9999 e tempo de vida igual a 0,35 ms com apenas uma inclinação, comprovando a presença de um único sítio emissor para o íon Eu^{3+} nesse complexo⁴³.

Para o complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ a curva de decaimento exponencial é de segunda ordem, Figura 40(c). Na linearização observa-se a existência de duas inclinações, indicando a presença de mais de um sítio emissor⁴⁴. Neste caso, o valor de tempo de vida utilizado nos

cálculos da taxa de emissão total e eficiência quântica foi 0,79 ms, obtido para o sítio com maior contribuição. Para este sítio o ajuste R^2 da curva é 0,9993. Estes resultados estão em concordância com a análise feita anteriormente a partir da ampliação da região do espectro de emissão no complexo de dbm com o contra-íon mais volumoso onde se identifica a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e detectam-se duas linhas referentes a esta transição.

Figura 41. Tempo de vida do estado emissor 5D_0 para os complexos $K[Eu(hfac)_4]$: **(a)** curva de decaimento exponencial e **(b)** linearização e $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$: **(c)** curva de decaimento exponencial e **(d)** linearização.



Os complexos $K[Eu(hfac)_4]$ e $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$ possuem curvas de decaimento exponencial de primeira ordem, Figuras 41(a) e 41(c). A linearização dessas curvas apresentam ajuste R^2 de 0,9993 e 0,9995 e valores de tempo de vida iguais a 0,93 ms e 0,63 ms para os complexos $K[Eu(hfac)_4]$ e $[C_{26}H_{56}N][Eu(hfac)_4]$, respectivamente. Além disso, as linearizações das curvas também confirmam a presença de um único sítio emissor

para o íon Eu^{3+} , uma vez que tanto no complexo $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ quanto no $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ observa-se a existência de uma única inclinação⁴³.

Os valores de tempo de vida do estado emissor $^5\text{D}_0$ calculados para os complexos β -dicetonatos de európio a partir da linearização das curvas que apresentam comportamento exponencial de primeira e segunda ordem estão na Tabela 14 juntamente com os valores das taxas de emissão radiativa, não-radiativa e eficiência quântica. A taxa de emissão radiativa para cada complexo foi obtida pela soma dos coeficientes de emissão espontânea das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (sendo $A_{01} = 50\text{s}^{-1}$), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$. Já a taxa de emissão não-radiativa foi calculada pela subtração da taxa de emissão total pela radiativa, enquanto que a eficiência quântica foi determinada a partir da equação 6.9.

Tabela 14. Valores das taxas de emissão: radiativa (A_{rad}), não-radiativa (A_{nrad}) e total (A_{tot}), tempo de vida (τ) e eficiência quântica (η).

Complexo	$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{nrad}} (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{tot}} (\text{s}^{-1})$	$\tau (\text{ms})$	$\eta (\%)$
$\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$	967,5	1889,6	2857,1	0,35	33,9
$[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$	977,1	288,7	1265,8	0,79	77,2
$\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$	729,2	346,1	1075,3	0,93	67,8
$[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$	804,1	783,2	1587,3	0,63	50,7

Nos complexos de dbm a tendência observada é um aumento do tempo de vida do $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ para o $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, mostrando que as perdas não-radiativas são minimizadas com a presença do contra-íon volumoso. No caso do complexo $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ o alto valor da taxa de emissão não-radiativa está, provavelmente, associado ao acoplamento vibrônico das duplas ressonantes $\text{C}=\text{C}$ dos anéis benzênicos do ligante dbm com a diferença de energia dos estados $^5\text{D}_0$ e $^7\text{F}_J$ ($J = 2$ e 4)^{47, 45, 87}. Já no complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, os processos não-radiativos são minimizados pela presença do contra-íon $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}]^+$ que deve estar atuando na estabilização das vibrações $\text{C}=\text{C}$, reduzindo a perda de energia por processos não-radiativos. Uma consequência da diminuição dos processos não-radiativos é o aumento da eficiência quântica. Assim, como os complexos de dbm já apresentam altos valores de taxa de emissão radiativa, o baixo valor da taxa de emissão não-radiativa para o complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ faz dele o complexo com maior eficiência quântica^{47, 87} dentre os citados na Tabela 14, com 77,2 %.

Para os complexos de hfac observa-se taxas de emissão não-radiativas menores que a encontrada para o complexo $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$. Provavelmente, o acoplamento vibrônico das ligações CF_3 do ligante hfac com a diferença de energia dos estados $^5\text{D}_0$ e $^7\text{F}_J$ ($J = 2$ e 4) é

menor que o acoplamento vibrônico com as duplas ressonantes C=C dos anéis benzênicos do ligante dbm, resultante em menores perdas de energia por processos não-radiativos⁴⁵. Consequentemente, os valores de eficiência quântica para esses complexos são maiores que para o $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, até mesmo no caso do $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ que, por ser um líquido viscoso, possui maior número de componentes vibrônicos, resultando em maiores perdas por processos não-radiativos.

6.1.8.4. Diagramas de cromaticidade dos complexos sintetizados

Os parâmetros de cor dos complexos foram calculados a partir da normalização das intensidades dos espectros de emissão, registrados a temperatura ambiente, utilizando o programa spectra lux[®]. Nos diagramas, as cores na região do espectro visível podem ser reproduzidas pela combinação criteriosa de três componentes monocromáticos. A Comissão Internacional de Iluminação (CIE) tem adotado um colorímetro padrão que representa os atributos de cor através de um diagrama tridimensional. Nesse diagrama a pureza de cor é determinada pela relação entre o intervalo da reta traçada do ponto branco no diagrama até o índice relativo a cada amostra, dividido pelo intervalo do ponto branco até a extremidade. Além da pureza de cor, o diagrama também gera as coordenadas de cromaticidade CIE; x e y . Os diagramas de cromaticidade dos complexos da série do ligante dbm e do ligante hfac e os valores das coordenadas de cores x e y estão na Figura 42 e na Tabela 15, respectivamente.

Figura 42. Diagramas de cromaticidade CIE para série dos complexos de (a) dbm e (b) hfac.

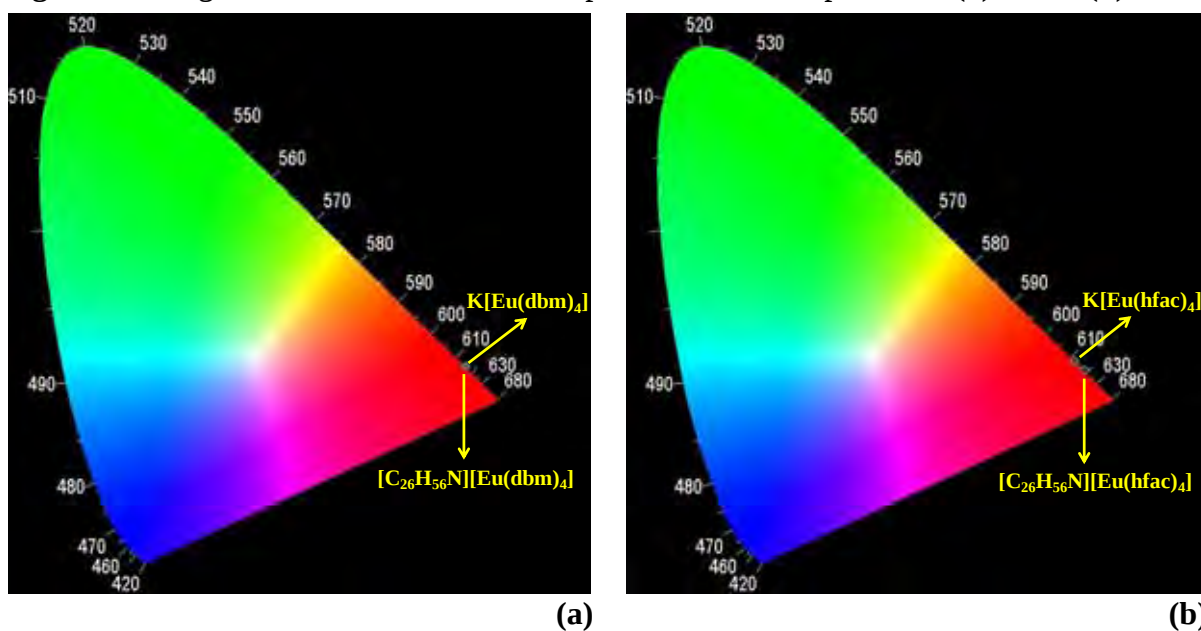


Tabela 15. Coordenadas de cores x , y dos complexos β -dicetonatos de európio.

Complexo	Coordenadas de cores	
	x	y
K[Eu(dbm) ₄]	0,68	0,31
[C ₂₆ H ₅₆ N][Eu(dbm) ₄]	0,68	0,31
K[Eu(hfac) ₄]	0,67	0,32
[C ₂₆ H ₅₆ N][Eu(hfac) ₄]	0,68	0,31

Todos os complexos apresentam pontos na região do vermelho próximos a borda dos diagramas de cromaticidade CIE, característico de compostos que possuem emissão monocromática de cor com alta pureza⁷⁰.

Com relação as coordenadas de cromaticidade, apenas os valores do complexo K[Eu(hfac)₄] diferenciam dos demais, indicando assim uma menor contribuição da cor vermelha na emissão desse complexo. No entanto, tal contribuição ainda continua sendo significativa, não alterando o grau de pureza de cor do composto.

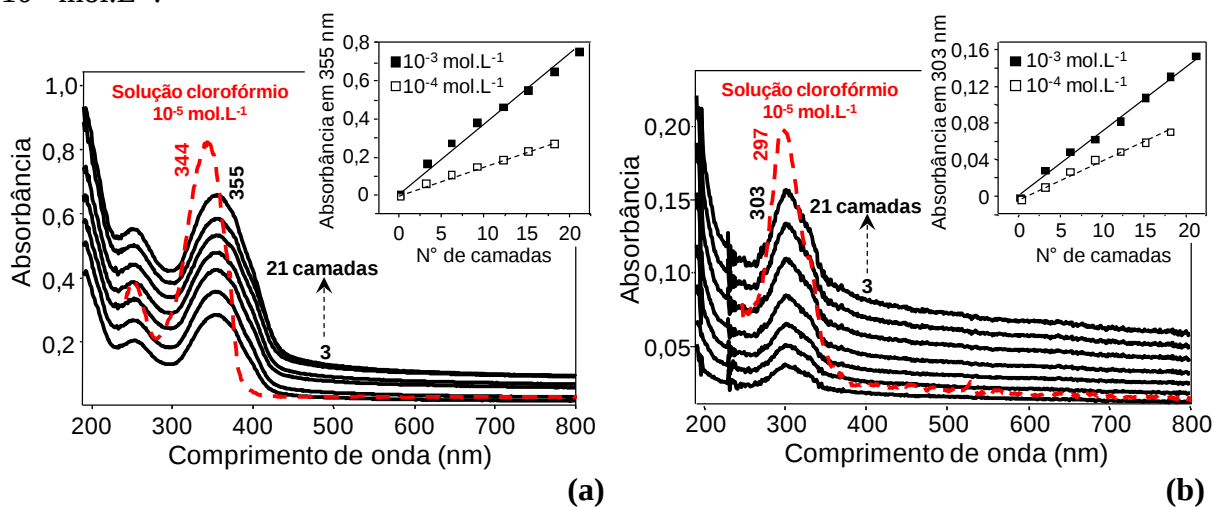
6.2. Filmes *spray* dos complexos K[Eu(dbm)₄] e K[Eu(hfac)₄]

Filmes finos dos complexos K[Eu(dbm)₄] e K[Eu(hfac)₄] foram fabricados pela técnica *spray* e caracterizados por espectroscopia de absorção no UV-Vis, QCM, AFM, espectroscopia Raman e Luminescência. As propriedades fotoluminescentes desses complexos na forma pó e na forma filme foram analisadas de forma comparativa verificando a possível aplicação desses materiais como dispositivos conversores de luz. A técnica foi aplicada apenas para os complexos com o contra-íon K⁺, menos volumoso, como forma de investigar a sua potencialidade na produção dos filmes destes compostos. Tecnicamente, para geração dos filmes por *spray*, a deposição de várias camadas é feita de forma mais simples e eficiente e não requer a presença de contra-íons mais volumosos. Ao contrário, quando se considera filmes fabricados pela técnica de LB, muitos trabalhos reportados na literatura citam as dificuldades com relação a estabilização das monocamadas na interface ar/água, o que leva à utilização de contra-íons volumosos.

6.2.1. Crescimento dos filmes monitorado via absorção no UV-Vis e QCM

A Figura 43(a) e 43(b) exibe o crescimento dos filmes *spray* dos complexos K[Eu(dbm)₄] e K[Eu(hfac)₄], respectivamente, monitorados por espectroscopia de absorção no UV-Vis.

Figura 43. Espectros de absorção no UV-Vis para 21 camadas *spray* de (a) K[Eu(dbm)₄] e (b) K[Eu(hfac)₄] a partir de soluções 10⁻³ mol.L⁻¹. As inserção mostram a dependência linear da absorbância em função do número de camadas depositadas para soluções 10⁻³ mol.L⁻¹ e 10⁻⁴ mol.L⁻¹.



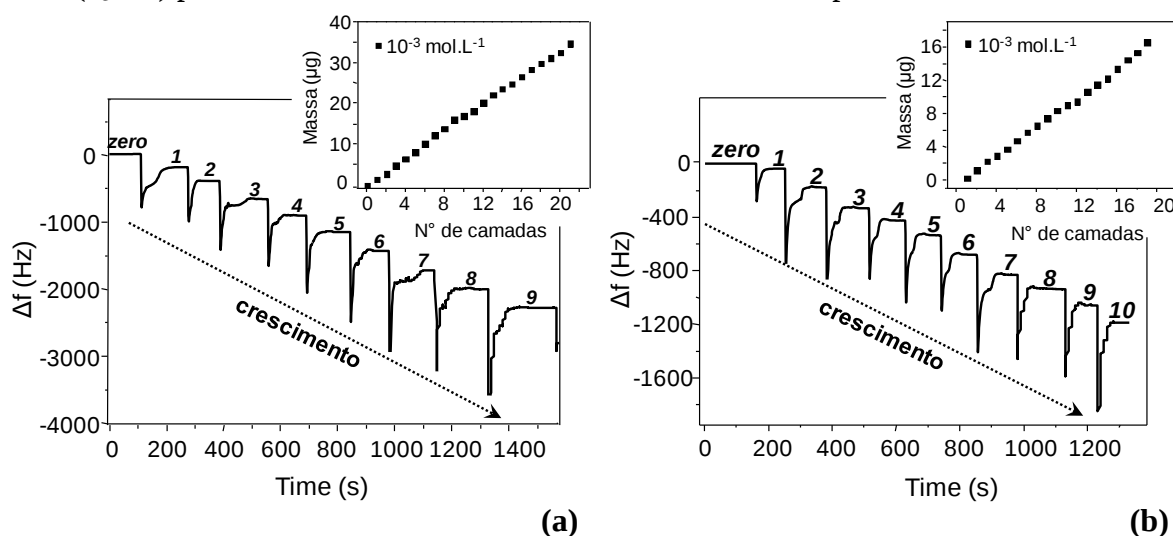
Os espectros para as 21 camadas de K[Eu(dbm)₄], Figura 43(a), apresentam duas bandas de absorção no ultravioleta. Essas bandas estão localizadas em 251 nm e 355 nm e são atribuídas, respectivamente, a transições π - π^* e n - π^* de transferência de elétrons do anel benzênico e grupo carbonila, pertencentes ao ligante dbm^{54,55}. Para as 21 camadas do filme de K[Eu(hfac)₄] exibidas na Figura 43(b), apenas uma banda de absorção é observada, localizada em 303 nm. Essa banda também é atribuída à transição π - π^* de grupos carbonílicos do ligante hfac⁹⁸. As inserções nas Figuras 43(a) e 43(b) apresentam uma dependência linear da absorbância, fixada nos picos máximos de absorção, em função do número de camadas depositadas. Observa-se que quantidades semelhantes dos complexos são depositadas por camada independente da concentração das soluções (10⁻³ e 10⁻⁴ mol.L⁻¹) utilizadas. Os filmes preparados com soluções mais concentradas (10⁻³ mol.L⁻¹) apresentaram maior intensidade de absorção, indicando a deposição de uma maior quantidade de complexo⁵⁵. Comparando as intensidades de absorção entre os filmes, notam-se maiores valores de absorbância para o filme de K[Eu(dbm)₄] com relação ao filme de K[Eu(hfac)₄]. Portanto, uma maior quantidade de complexo está sendo depositado nos filmes *spray* de K[Eu(dbm)₄]. Considerando essa relação da intensidade de absorção com a quantidade de complexo depositado, as demais técnicas de caracterização foram aplicadas apenas para os filmes fabricados a partir das soluções mais concentradas (10⁻³ mol.L⁻¹).

Comparando as bandas de absorção dos filmes com as soluções dos complexos é possível observar pequenas diferenças. Os espectros dos filmes apresentam bandas mais largas e deslocadas para região do vermelho em relação aos espectros das soluções dos complexos.

Essas diferenças indicam que os complexos apresentam um arranjo ordenado nos filmes quando comparado a sua distribuição em solução, o que está de acordo com os resultados apresentados por Adati, R. D. et al. (2009)⁵⁵ trabalhando com filmes de Langmuir–Blodgett do complexo $\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$.

O crescimento dos filmes *spray* de $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ também foi monitorado pela técnica de QCM. A Figura 44(a) e 44(b) exibe as variações na frequência do cristal de quartzo em função do número de camadas depositadas. A variação da frequência relativa QCM permite o monitoramento em tempo real de cada etapa envolvida no processo *spray*. Na primeira camada depositada é possível observar uma drástica diminuição da frequência relativa QCM, quando as soluções dos complexos são borrifadas. Em seguida, a frequência aumenta até atingir um platô, o que indica a evaporação do clorofórmio (secagem) e a formação da primeira camada.

Figura 44. Frequência relativa QCM em função do tempo para a deposição das camadas dos filmes *spray* de (a) $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e (b) $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$. As inserções mostram a variação de massa (QCM) para o crescimento de 9 camadas e 10 camadas, respectivamente.



Na Figura 44 verifica-se que a frequência relativa QCM diminui linearmente em cada etapa de deposição, para ambos $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$. Essa diminuição está relacionada com o crescimento linear da massa em função do número de camadas depositada, conforme exibido pelas inserções das Figuras 44(a) e 44(b). Fukao, N. et al. (2011)¹⁰³ foram os primeiros a relatar a técnica de QCM aplicada ao monitoramento em tempo real do crescimento de filmes *spray*-LbL, o que permite um elevado controle da deposição via *spray* produzindo filmes de elevada qualidade.

A variação da frequência do cristal de quartzo é relacionada com a variação de massa depositada segundo a equação de *Sauerbrey*⁸⁵:

$$\Delta F = (-2,3 \times 10^6 F_0^2 \Delta m) / A \quad (6.10)$$

onde: ΔF é a variação da frequência (em Hz); F_0 é a frequência do eletrodo sem recobrimento (em Hz) e A é a área do eletrodo (em metros). Dessa forma, é possível determinar que ao final de 21 ciclos a massa média depositada por camada para os filmes de $K[Eu(dbm)_4]$ e $K[Eu(hfac)_4]$ é de 1,65 e 0,88 μg , respectivamente. Estes resultados estão de acordo com os maiores valores de absorbância encontrado para os filmes *spray* de $K[Eu(dbm)_4]$, exibidos na Figura 43.

Uma razão para a diferença da quantidade de material depositado entre os complexos pode estar relacionada à forma como as camadas desses compostos organizam-se sobre o substrato à medida que as soluções são borrifadas. Possivelmente, as camadas do complexo $K[Eu(hfac)_4]$ são formadas afastadas umas das outras devido a repulsão entre os radicais CF_3 da estrutura do ligante *hfac*, dificultando a deposição de material. Já no complexo $K[Eu(dbm)_4]$ a repulsão entre os radicais C_6H_5 da estrutura do ligante *dbm* é bem menor, o que favorece o empacotamento e a proximidade das moléculas desse complexo, facilitando a deposição de material.

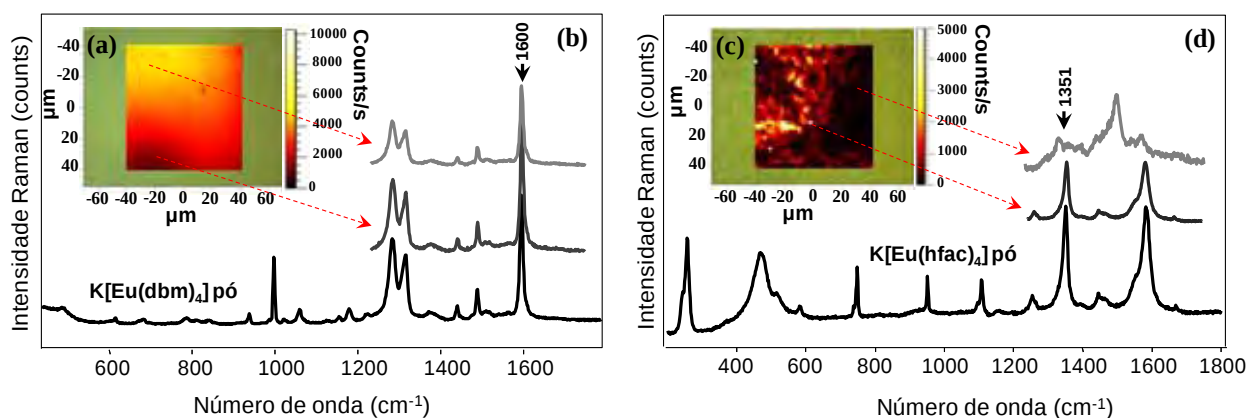
6.2.2. Morfologia via mapeamento Raman e AFM

A distribuição espacial dos complexos com resolução em escala micrométrica foi investigada pela espectroscopia micro-Raman. A técnica de micro-Raman combina informações morfológicas e químicas por um microscópio óptico acoplado a um espectrógrafo Raman, que permite coletar espectros de regiões com resolução espacial de 1 micrometro. As Figuras 45(a) e 45(c) apresentam mapeamentos Raman superpostos a imagens ópticas obtidas para 21 camadas *spray* de $K[Eu(dbm)_4]$ e $K[Eu(hfac)_4]$, respectivamente. Os mapeamentos em área foram construídos coletando espectros Raman ponto a ponto ao longo de uma área de $80 \mu m \times 80 \mu m$ com passo de $2 \mu m$ levando a um total de 1180 espectros. Em seguida, foram construídos gráficos ao longo da área mapeada das intensidades das bandas em 1600 e 1351 cm^{-1} (excitadas com linha de laser de 633 nm) referentes aos complexos $K[Eu(dbm)_4]$ e $K[Eu(hfac)_4]$, respectivamente. Pontos mais claros no mapeamento referem-se a bandas com maiores intensidades⁵⁶. A banda em 1600 cm^{-1} do

complexo $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ é atribuída a estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$ do ligante β -dicetonato dbm^{87,90}. A banda em 1351 cm^{-1} do complexo $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ refere-se à estiramentos $\nu(\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O})$ do ligante β -dicetonato hfac⁹⁴.

O mapeamento Raman do filme de $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ exibido na Figura 45(a), apresenta uma distribuição uniforme de intensidade da banda em 1600 cm^{-1} . Os espectros retirados de um ponto mais claro do mapeamento possuem uma elevada similaridade em relação aos espectros retirados de pontos mais escuros, conforme exibido na Figura 45(b). Isso indica uma distribuição espacial uniforme do complexo $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ ao longo do filme. O mesmo comportamento não é observado para o filme de $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$, Figura 45(c). Neste caso, a intensidade das bandas mapeadas varia significativamente de um ponto para outro, o que é uma consequência direta da distribuição espacial dos complexos. Espectros retirados de pontos mais claros e mais escuros do mapeamento exibem diferenças no perfil das bandas, como deslocamentos e aumento ou diminuição de intensidades, sugerindo uma distribuição não uniforme desse complexo ao longo do filme.

Figura 45. (a) Mapeamento Raman em 1600 cm^{-1} e (b) espectros Raman da área mapeada, para 21 camadas *spray* do $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$. (c) Mapeamento Raman em 1351 cm^{-1} e (d) espectros Raman da área mapeada, para 21 camadas *spray* do $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$.



Em termos de morfologia em escala nanométrica, a Figuras 45 exibe imagens AFM (2 e 3 dimensões) para os filmes *spray* contendo 21 camadas dos complexos $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$, respectivamente. De acordo com as imagens de AFM em 2 e 3 dimensões observa-se uma maior uniformidade do filme de $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ em relação ao filme de $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$. Tal observação está relacionada com a distribuição espacial dos complexos nos filmes, uma vez que no filme de $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ ocorre a formação de maiores agregados. Esse resultado corrobora com o observado em escala micrométrica.

Complementarmente, as imagens de AFM foram caracterizadas via rugosidade (RMS, do inglês *root mean square*) e altura média (diferença de altura entre picos e vales), a partir das imagens 2D observadas nas Figuras 46(b) e 46(d). A rugosidade RMS é dada pelo desvio padrão de acordo com a equação abaixo⁵⁹:

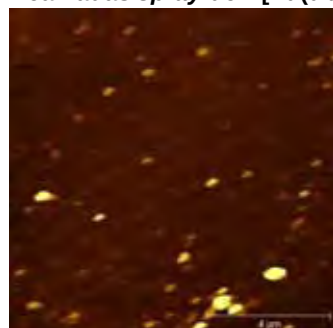
$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (Z_n - \bar{Z})^2}{N-1}} \quad (6.11)$$

onde: $\bar{Z}$ é a média dos valores de Z dentro da área determinada, Z_n é a altura do n -ésimo pixel e N é o número de pixels considerado, enquanto a altura média é simplesmente a média aritmética das alturas medidas.

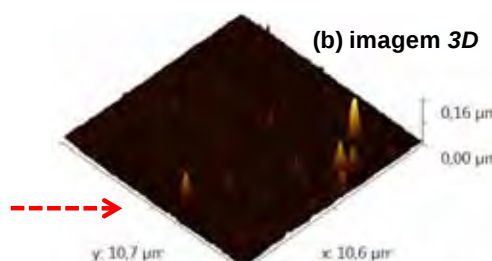
Os valores de rugosidade e altura média foram obtidos para áreas de $30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ e $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ e são mostrados na Tabela 16.

Figura 46. Imagens de topografia AFM para 21 camadas *spray* de $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ em (a) 2 e (b) 3 dimensões e para o $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ em (c) 2 e (d) 3 dimensões.

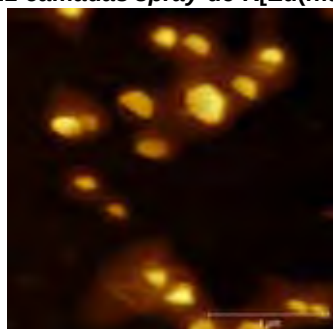
(a) 21 camadas *spray* de $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$



(b) imagem 3D



(c) 21 camadas *spray* de $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$



(d) imagem 3D

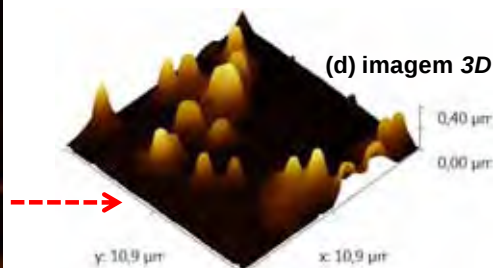


Tabela 16. Rugosidade (RMS) e altura média para os filmes *spray* de $K[Eu(dbm)_4]$ e $K[Eu(hfac)_4]$.

Amostra	Área/ μm^2	RMS rugosidade/nm	Altura média/nm
$K[Eu(dbm)_4]$	30 x 30	20	10
	20 x 20	17	7
	10 x 10	7	3
$K[Eu(hfac)_4]$	30 x 30	125	89
	20 x 20	110	79
	10 x 10	72	52

Em ambos os filmes, $K[Eu(dbm)_4]$ e $K[Eu(hfac)_4]$, os valores de rugosidade e altura média variam com o tamanho da área escaneada, o que é esperado uma vez que a distribuição dos agregados não é homogênea, seja ao longo da superfície dos filmes ou em suas dimensões¹⁰⁴. Além disso, pode ser observado que a rugosidade para o filme $K[Eu(hfac)_4]$, considerando diferentes áreas, é maior que para o filme $K[Eu(dbm)_4]$. Essa mesma tendência é encontrada para os valores de altura média, apresentando maiores valores para o filme de $K[Eu(hfac)_4]$. Os maiores valores de rugosidade e altura média para o filme do complexo $K[Eu(hfac)_4]$ também pode estar relacionado à forma como as camadas desse composto organiza-se sobre o substrato à medida que a solução é borrifada. Como discutido anteriormente (item 6.2.1), possivelmente, as camadas do complexo $K[Eu(hfac)_4]$ são formadas afastadas umas das outras devido a repulsão entre os radicais CF_3 da estrutura do ligante *hfac*, dificultando a deposição de material e gerando filmes com maiores agregados.

6.2.3. Propriedades fotoluminescentes dos filmes *spray*

Os espectros de excitação e de emissão dos filmes de $K[Eu(dbm)_4]$ e $K[Eu(hfac)_4]$ estão nas Figuras 47(a) e 47(b).

A região espectral de 260 a 550 nm é dominada por bandas largas intensas as quais são atribuídas a transições de excitação dos ligantes⁴⁸. Nessa região do espectro as transições interconfiguracionais *f-f* típicas do íon Eu^{3+} são praticamente encobertas pelas bandas de excitação dos ligantes, por tratar de transições muito fracas quando comparadas as dos ligantes⁵³. O efeito inverso é observado nos espectros de emissão, onde as transições dos ligantes são praticamente encobertas, sugerindo que há uma transferência de energia intramolecular eficiente dos ligantes β -dicetonatos para o íon Eu^{3+} . Este comportamento

espectroscópico é similar ao discutido anteriormente para os mesmos complexos na sua forma de pó.

Os espectros de emissão apresentam linhas espectrais típicas do íon Eu^{3+} correspondente às transições do estado excitado $^5\text{D}_0$ para os estados fundamentais $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$). Em ambos os casos a transição hipersensitiva $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (linha de emissão predominante) tem uma intensidade de aproximadamente dez vezes maior do que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, resultando em uma alta emissão na região do vermelho. A baixa intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ quando comparada à $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ sugere uma forte mistura do orbital f com o orbital d do íon Eu^{3+} . Este resultado pode ser atribuído a forte ligação entre o íon central e o ligante⁵³. Tal fato também indica que os sítios de ocupação do íon Eu^{3+} não possuem centro de inversão^{66, 99}, o que é coerente com a presença da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ confirmando a existência de pelo menos um sítio sem centro de inversão⁴³. Além disso, uma única linha é observada para essa transição, o que está de acordo com o proposto pelos componentes de Stark ($2J + 1$) indicando que o íon Eu^{3+} ocupa um único sítio não centro-simétrico e que existe um único ambiente químico ao redor dele¹⁰⁵, reproduzindo o comportamento óptico dos complexos na forma de pó, antes de serem utilizados na preparação dos filmes.

Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4) foram calculados para os filmes *spray* a partir dos dados espectrais da Figura 47 e das equações 6.4 e 6.5. Na Tabela 17 estão os valores dos parâmetros de intensidade dos filmes e dos seus respectivos pós para análise comparativa da influência da organização desses materiais quando na forma de filmes nos parâmetros de intensidade.

Figura 47. (a) Espectros de excitação e de emissão para 21 camadas de K[Eu(dbm)₄] com $\lambda_{\text{em}} = 613,2$ nm e $\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm. (b) Espectros de excitação e de emissão para 21 camadas de K[Eu(hfac)₄] com $\lambda_{\text{em}} = 612,9$ nm e $\lambda_{\text{exc}} = 361$ nm. As inserções apresentam a emissão dos filmes na região do vermelho quando irradiados com uma lâmpada em 254 nm.

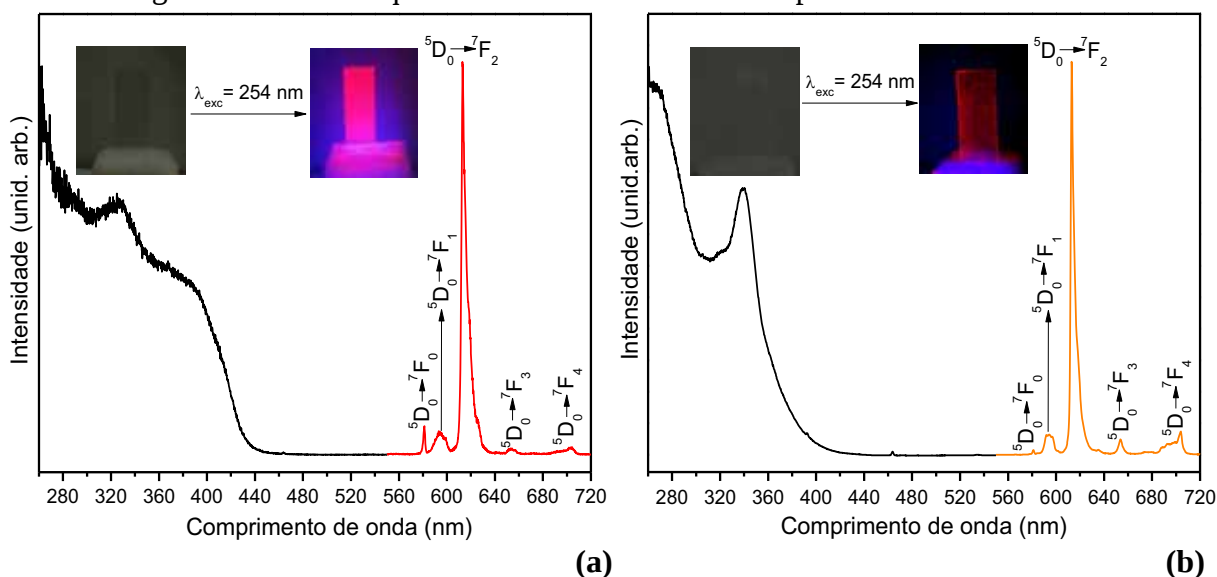


Tabela 17. Parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 dos filmes e dos pós de K[Eu(dbm)₄] e K[Eu(hfac)₄].

Complexo		$\Omega_2 / (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 / (10^{-20} \text{ cm}^2)$
K[Eu(dbm) ₄]	Pó	24,4	11,5
	Filme	26,3	5,2
K[Eu(hfac) ₄]	Pó	19,9	3,1
	Filme	20,4	3,6

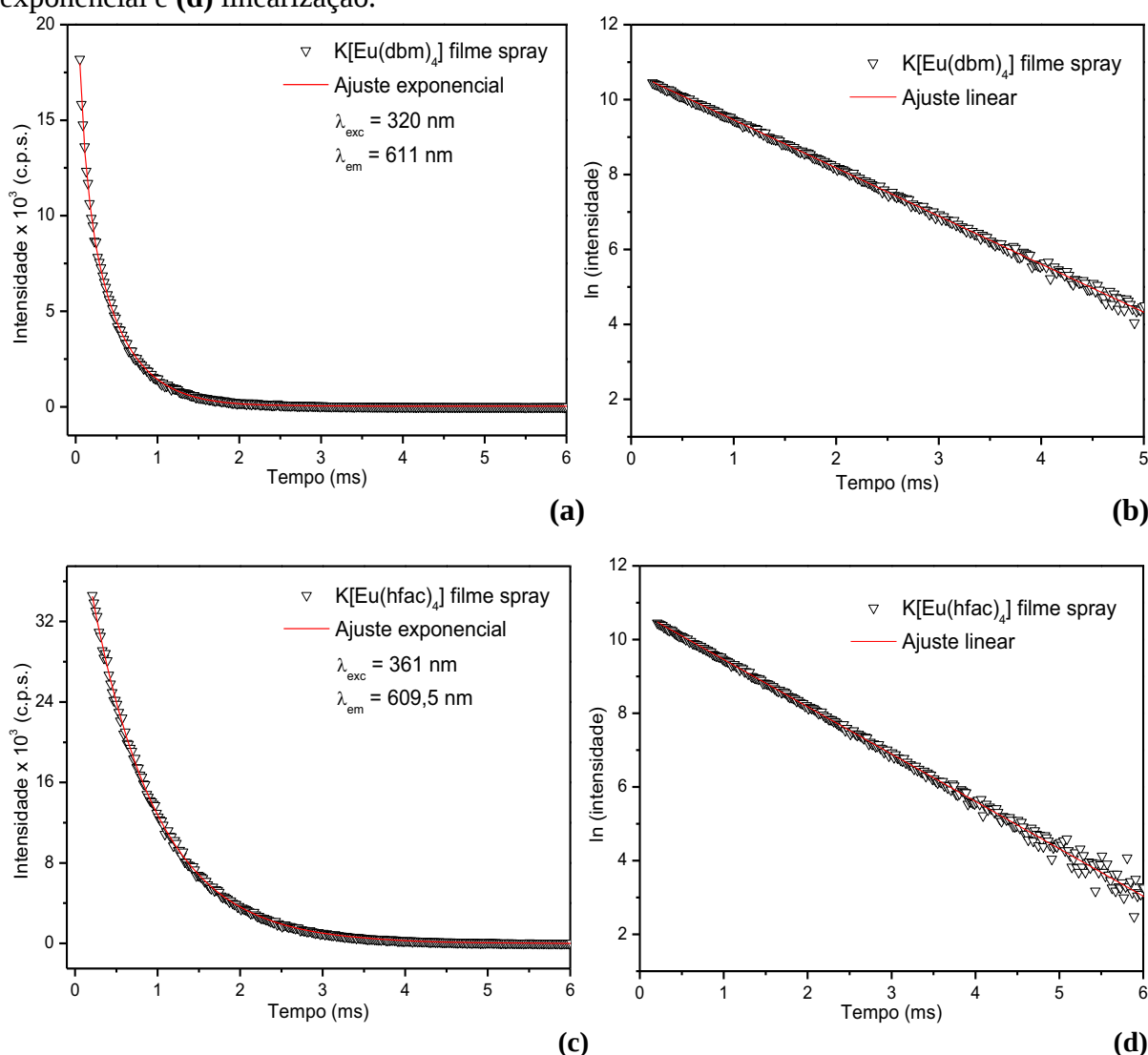
Apesar da pequena diferença observada nos valores dos parâmetros de intensidade Ω_2 entre os complexos na forma pó e na forma de filme, verifica-se maiores valores para os complexos quando na forma desse último. O aumento do parâmetro Ω_2 indica um aumento no grau de covalência da ligação ligante-íon Eu^{3+} e sugere a presença de um ambiente químico mais polarizável ao redor do íon^{14, 86}. Provavelmente, o aumento desse parâmetro está relacionado à distribuição espacial desses materiais quando organizados na forma de filmes, uma vez que quando distribuídos sobre os substratos as moléculas dos complexos encontram-se mais distantes umas das outras do que quando na forma de pó. O distanciamento das moléculas diminui o caráter iônico e conseqüentemente aumenta o caráter covalente desses compostos.

Já com relação ao parâmetro de intensidade Ω_4 , observa-se uma diminuição significativa no valor do complexo K[Eu(dbm)₄] do pó para o filme. Neste caso, o arranjo espacial adquirido por esse composto quando organizado na forma de filme sofre menor influência dos

efeitos de longo alcance e têm menor simetria local^{86, 87} do que quando na forma de pó. No caso do complexo $K[Eu(hfac)_4]$ a mudança no parâmetro Ω_4 é pouco significativa, indicando que o arranjo espacial adquirido por esse composto quando organizado na forma de filme não causa alterações sobre a influência dos efeitos de longo alcance e simetria local quando comparado ao pó.

Os tempos de vida (τ) do estado emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} para os filmes *spray* foram obtidos a partir das curvas de decaimento exponencial, Figura 48, monitorando a emissão da transição hipersensitiva $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e a excitação nas bandas de maior intensidade dos ligantes. Esses valores foram obtidos a partir de ajustes para curvas de decaimento exponencial de primeira ordem e estão listados na Tabela 18 juntamente com os valores das taxas de emissão radiativa, não-radiativa, total e eficiência quântica.

Figura 48. Tempo de vida do estado emissor 5D_0 para os filmes de $K[Eu(dbm)_4]$: **(a)** curva de decaimento exponencial e **(b)** linearização e $K[Eu(hfac)_4]$: **(c)** curva de decaimento exponencial e **(d)** linearização.



Os complexos $K[Eu(dbm)_4]$ e $K[Eu(hfac)_4]$ possuem curvas de decaimento exponencial de primeira ordem, Figuras 48(a) e 48(c). A linearização dessas curvas apresentam ajuste R^2 de 0,9995 e 0,9996 e valores de tempo de vida iguais a 0,30 ms e 0,76 ms para os complexos $K[Eu(dbm)_4]$ e $K[Eu(hfac)_4]$, respectivamente. Além disso, as linearizações das curvas também confirmam a presença de um único sítio emissor não centro-simétrico para o íon Eu^{3+} , uma vez que tanto no complexo $K[Eu(dbm)_4]$ quanto no $K[Eu(hfac)_4]$ observa-se a existência de uma única inclinação⁴³.

Tabela 18. Valores das taxas de emissão: radiativa (A_{rad}), não-radiativa (A_{nrad}) e total (A_{tot}), tempo de vida (τ) e eficiência quântica (η) para os filmes e pós dos complexos $K[Eu(dbm)_4]$ e $K[Eu(hfac)_4]$.

Complexo		$A_{rad} (s^{-1})$	$A_{nrad} (s^{-1})$	$A_{tot} (s^{-1})$	$\tau (ms)$	$\eta (\%)$
$K[Eu(dbm)_4]$	Pó	967,5	1889,6	2857,1	0,35	33,9
	Filme	926,5	2368,9	3295,4	0,30	28,1
$K[Eu(hfac)_4]$	Pó	729,2	346,1	1075,3	0,93	67,8
	Filme	706,1	601,8	1307,9	0,76	54,0

Nos filmes dos complexos $K[Eu(dbm)_4]$ e $K[Eu(hfac)_4]$ observa-se uma tendência semelhante com relação aos tempos de vida do estado emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} e as taxas de emissão. O decréscimo dos tempos de vida é uma consequência do aumento das perdas de energia por processos não-radiativos. Neste caso, verifica-se que os valores das taxas de emissão não-radiativa praticamente dobraram com relação aos dos respectivos pós. Tal fato está relacionado à organização adquirida pelo material quando aderido na superfície dos substratos, que acaba maximizando as perdas não-radiativas.

Uma consequência do aumento das taxas de emissão não-radiativa é a diminuição da eficiência quântica. Assim, como nos filmes os valores da taxa de emissão não-radiativa aumenta, a eficiência quântica^{47, 87} diminui, e esse valor só não decresce drasticamente, pois as taxas de emissão radiativa praticamente mantêm-se.

Comparando os valores de tempo de vida e eficiência quântica entre os filmes de $K[Eu(dbm)_4]$ e $K[Eu(hfac)_4]$ observa-se melhores resultados para este último complexo. Portanto, em termos de propriedades ópticas, o filme *spray* do complexo $K[Eu(hfac)_4]$ é mais promissor para fabricação de dispositivos conversores de luz por ser mais viável economicamente, já que utiliza a metade da quantidade de material, e por apresentar propriedades fotoluminescentes relativamente mais eficientes.

7. CONCLUSÕES

- Com relação aos complexos sintetizados:

As porcentagens de európio obtidas experimentalmente por titulação complexométrica e as porcentagens de C, H e N resultantes da análise elementar estão de acordo com a estequiometria proposta para a forma *tetrakis* dos complexos β -dicetonatos.

As medidas de análise térmica demonstraram a ausência de moléculas de água de hidratação adsorvidas na superfície dos pós, bem como atuou na verificação da influência dos diferentes ligantes (dbm e hfac) e contra-íons (K^+ e $[C_{26}H_{56}N]^+$) na estabilidade térmica dos complexos.

Tanto na espectroscopia vibracional de absorção no IV quanto Raman, as bandas referentes aos estiramentos $\nu(C=O)$ apresentaram-se deslocadas com relação aos espectros dos ligantes, indicando o enfraquecimento desta ligação em função do fortalecimento da ligação Eu–O causado pela coordenação. Portanto, é possível concluir que a coordenação ocorre através dos grupos carbonílicos.

As análises de espectroscopia de absorção no UV-Vis também confirmaram a coordenação dos ligantes com o íon Eu^{3+} , apresentando espectros dos complexos deslocados para maiores valores de comprimento de onda em função da diminuição de energia causada pela aproximação dos orbitais ligante e anti-ligante.

Os espectros de luminescência apresentaram comportamentos distintos de acordo com o ligante ou contra-íon presente na esfera de coordenação. A começar pelos espectros de excitação, que tiveram um deslocamento para menores valores de comprimento de onda em suas bandas de excitação referentes à substituição do contra-íon K^+ pelo $[C_{26}H_{56}N]^+$. Outro fato notório é com relação à linha de emissão referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} , que em alguns casos apresentou-se desdobrada em função da mudança de contra-íon, indicando um abaixamento na simetria local de ocupação do íon. Em todos complexos, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ foi observada nos espectros de emissão. A presença dessa transição indica que há pelo menos um sítio sem centro de inversão. Para o complexo $[C_{26}H_{56}N][Eu(dbm)_4]$ essa transição tem em seu perfil espectral o desdobramento da linha principal em duas, indicando a presença de mais de um sítio não centro-simétrico de ocupação para o íon Eu^{3+} . O aparecimento dessas duas componentes demonstrou ser consequência da presença de dois sítios com geometrias muito próximas.

Com relação aos parâmetros de intensidade, o que se pôde observar foi um aumento nos valores de Ω_2 quando o ligante hfac é substituído pelo dbm e quando o contra-íon K^+ é

substituído pelo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}]^+$. Neste caso, a presença do ligante dbm e do contra-íon volumoso aumentam, respectivamente, o grau de covalência entre ligante-íon Eu^{3+} em função da diminuição do caráter iônico dos complexos. Para o parâmetro de intensidade Ω_4 , que está relacionado com efeitos de longo alcance e com a simetria local, o que observa-se é uma diminuição desse valor para os complexos de dbm quando o contra-íon K^+ é substituído pelo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}]^+$. Os efeitos de longo alcance causados pelo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}]^+$ não são tão sentidos pela parte aniônica dos complexos de dbm uma vez que tanto os radicais benzênicos quanto esse contra-íon são moléculas volumosas havendo assim um impedimento estérico muito grande entre elas, dificultando essa interação.

Correlacionando os tempos de vida do estado emissor $^5\text{D}_0$ com a eficiência quântica dos compostos sintetizados, a tendência observada nos complexos de dbm é um aumento do tempo de vida do $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ para o $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$. Neste último complexo os processos não-radiativos são minimizados pela presença do contra-íon volumoso, que associado a sua alta taxa de emissão radiativa torna esse complexo o de maior eficiência quântica, 77,2 %. Além disso, este complexo apresenta uma versatilidade em termos de fabricação de dispositivos conversores de luz, uma vez que pode ser imobilizado em substratos por técnicas variadas de produção de filmes finos, como *spin-coating*, *spray* e LB. Neste último caso, o contra-íon caudado é vantajoso quando comparado aos contra-íons metálicos por estabilizar as monocamadas na interface ar/água de filmes LB.

No caso dos complexos de hfac observa-se taxas de emissão não-radiativas menores que para o complexo $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$. Os acoplamentos vibrônicos das ligações CF_3 com a diferença de energia dos estados $^5\text{D}_0$ e $^7\text{F}_J$ ($J = 2$ e 4) são menores que os acoplamentos vibrônicos com as duplas ressonantes $\text{C}=\text{C}$, resultante em menores perdas de energia por processos não-radiativos e maiores valores de eficiência quântica quando comparados ao $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$.

Os resultados obtidos a partir dos diagramas de cromaticidade CIE e da determinação das coordenadas de cores para os complexos β -dicetonatos de európio indicaram que estes compostos são candidatos promissores para a obtenção de dispositivos por apresentarem emissão monocromática na região do vermelho e alta pureza de cor.

- Com relação aos filmes *spray* de $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$:

O crescimento dos filmes foi monitorado por espectroscopia de absorção no UV-Vis e QCM, onde verificou-se que a massa depositada por camada do complexo $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ é aproximadamente duas vezes maior que do $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$. Tal resultado foi atribuído à forma como esses materiais organizam-se sobre o substrato, uma vez que as camadas do $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ são depositadas afastadas umas das outras devido a repulsão dos radicais CF_3 , enquanto que as camadas de $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ são depositadas de forma empacotada, facilitando a deposição do complexo.

A distribuição espacial dos complexos nos filmes com resolução em escala micrométrica e em escala nanométrica foi investigada por espectroscopia micro-Raman e AFM, respectivamente. Os mapeamentos Raman mostraram uma distribuição mais homogênea do complexo $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ com relação ao $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$. Além disso, os cálculos de rugosidade, realizados a partir das imagens de AFM (2 e 3 dimensões), demonstraram que o complexo $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ produz filmes mais rugosos, e portanto, menos homogêneos, confirmando assim a diferença na organização das camadas de cada complexo.

As propriedades fotoluminescentes dos filmes foram comparadas as do pó e os resultados indicaram poucas mudanças nos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 bem como nas taxas de emissão radiativa. No entanto, os valores de tempo de vida tiveram um decréscimo expressivo como consequência dos altos valores das taxas de emissão não-radiativa. Apesar disso, a eficiência quântica dos complexos quando na forma de filmes apresentou resultados mais que satisfatórios quando comparados aos pós. Portanto, são fortes candidatos para aplicação como dispositivos conversores de luz.

Apesar dos resultados de espectroscopia UV-Vis e QCM terem demonstrado que a quantidade de material absorvida no substrato para o complexo $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ é praticamente o dobro do $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$, os valores de tempo de vida e eficiência quântica para este último são mais satisfatórios, provavelmente devido ao maior valor do coeficiente de absortividade molar do ligante hfac e/ou pela diminuição das perdas não-radiativas. Portanto, o filme *spray* do complexo $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ é mais promissor para fabricação de dispositivos conversores de luz por ser mais viável economicamente, já que utiliza a metade da quantidade de material, e por apresentar propriedades fotoluminescentes relativamente mais eficientes.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos e das discussões realizadas, a seguir tem-se elencadas sugestões para trabalhos futuros relacionadas aos sistemas estudados:

- Aplicar métodos de refinamento estrutural, tais como Rietveld, nos DRX dos complexos β -dicetonatos sintetizados e/ou tentar produzir monocristais para realização de medidas de cristalografia de monocristal, a fim de atribuir a natureza dos dois sítios de ocupação presentes no complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$.

- Aplicar a técnica LB na fabricação de filmes finos dos complexos $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$, uma vez que estes compostos possuem um contra-íon anfifílico caudado capaz de estabilizar seus precursores e melhorar as propriedades de transferência dos filmes.

- Realizar estudos espectroscópicos aprofundados sobre os filmes LB de $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$, como medidas de tempo de vida, determinação dos parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 e eficiência quântica.

- Comparar as propriedades fotoluminescentes dos filmes LB dos complexos $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ com os filmes *spray* dos complexos $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
- ² ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 189-227, 2010.
- ³ PIRES, A. M. **Obtenção, caracterização e estudo espectroscópico de ortossilicato de bário e zinco dopado com európio e manganês**. 1995. 147f. Dissertação (Mestrado em Química)-Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1995.
- ⁴ PIRES, A. M. **Luminóforos de terras-raras com conversão ascendente e controle morfológico com potencial aplicação em sistemas biológicos**. 2001. 301 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica)-Departamento de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2001.
- ⁵ MONTEIRO, J. H. S. K. **Foto e eletroluminescência de complexos de samário, európio e gadolínio trivalentes com a beta-dicetona tta e o fosfinóxido quelante dppmo**. 2010. 107f. Dissertação (Mestrado em Química, área de concentração em Química Inorgânica)-Instituto de Química, UNESP, Araraquara, 2010.
- ⁶ NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J. Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “dip-coating”. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 674-677, 2003.
- ⁷ CASTRO, M. C. et al. Utilização de cloreto de érbio como precursor na dopagem de GaAs pelo método de evaporação resistiva. **Matéria**, v. 9, n. 4, p. 392-398, 2004.
- ⁸ GASPAROTTO, G. **Luminescência e propriedades estruturais de LiTaO₃ nanoestruturado dopado com európio (III) ou európio (III) e magnésio** 2007. 91 f. Tese (Doutorado em Química)-Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
- ⁹ BARROS, B. S. et al. Caracterização morfológica e luminescente de nanopartículas de aluminato de zinco dopadas com Eu³⁺. **Cerâmica**, v. 51, p. 63-69, 2005.
- ¹⁰ LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5^a ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.
- ¹¹ HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Inorganic chemistry**. 2^a ed. Harlow: Pearson Prentice Hall, 2005.
- ¹² HEBBINK, G. A. et al. Unexpected Sensitization Efficiency of the Near-Infrared Nd³⁺, Er³⁺, and Yb³⁺ Emission by Fluorescein Compared to Eosin and Erythrosin. **Journal Physics Chemistry A**, v. 107, n. 14, p. 2483-2491, 2003.
- ¹³ LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; Jr. ALVES, S. Estudo espectroscópico de complexos de Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺ com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 805-808, 2005.
- ¹⁴ DE SÁ, G. F. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 165-195, 2000.
- ¹⁵ LEHN, J. M. Perspectives in supramolecular chemistry - from molecular recognition towards molecular information-processing and self-organization. **Angewandte Chemie-International Edition in English**, v. 29, n. 11, p. 1304-1319, 1990.

-
- ¹⁶ SATO, S.; WADA, M. Relations between intramolecular energy transfer efficiencies and triplet state energies in rare earth beta-diketone chelates. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 43, n. 7, p. 1955-1962, 1970.
- ¹⁷ CROSBY, G. A.; WHAN, R. E.; FREEMAN, J. J. Spectroscopy studies of rare earth chelates. **Journal of Physical Chemistry**, v. 66, n. 12, p. 2493-2499, 1962.
- ¹⁸ RICHARDS, G. et al. Monometallic and bimetallic europium(III) and terbium(III) complexes: Synthesis and luminescent properties. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 11, p. 1385-1387, 2008.
- ¹⁹ WANG, H. et al. Enhanced Luminescence of an Erbium (III) Ion-Association Ternary Complex with a Near-Infrared Dye. **Journal Physics Chemistry B**, v. 108, n. 23, p. 8084-8088, 2004.
- ²⁰ WANG, L. et al. A sensitive fluorimetric method for determination of trace amounts of nitrite based on luminescence energy transfer. **Journal of Luminescence**, v. 131, p. 83-87, 2011.
- ²¹ BURDETT, J. L.; ROGERS, M. T. Keto-enol tautomerism in beta dicarbonyls studied by nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 11, p. 2105-2109, 1964.
- ²² GUEDES, M. A. **Comportamento fotoluminescente dos ânions complexos tetrakis (β-dicetonatos) de íons terras raras - Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺ e Tm³⁺**. 2007. 161f. Tese (Doutorado em Química, área de concentração em Química Inorgânica)-Instituto de Química, USP, São Paulo, 2007.
- ²³ TSARYUK, V.; ZOLIN, V.; LEGENDZIEWICZ, J. The structure of ligands and effects of the europium luminescence excitation. **Journal of Luminescence**, v. 102, p. 744-750, 2003.
- ²⁴ KOSHIMUR, H.; OKUBO, T.; SAITO, J. Effect of substituents on keto-enol equilibrium of alkyl-substituted beta-diketones. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 46, n. 2, p. 632-634, 1973.
- ²⁵ ZALKIN, A.; TEMPLETON, D. H.; KARRAKER, D. G. Crystal and molecular structure of heptacoordinate complex tris(diphenylpropanedionato) aquo holmium, $\text{Ho}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOC}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. **Inorganic Chemistry**, v. 8, n. 12, p. 2680-2684, 1969.
- ²⁶ KIRBY, A. F.; RICHARDSON, F. S. Detailed analysis of the optical-absorption and emission spectra of Eu^{3+} in the trigonal (C-3) $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ system. **Journal of Physical Chemistry**, v. 87, n. 14, p. 2544-2556, 1983.
- ²⁷ ZENG, X. R. et al. Triboluminescent spectrum and crystal structure of a europate complex with the most intensely triboluminescent emission at ambient temperature. **Inorganic Chemistry Communication**, v. 3, n. 7, p. 341-344, 2000.
- ²⁸ RICHARDSON, F. S. Terbium(III) and europium(III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems. **Chemical Reviews**, v. 82, n. 5, p. 541-552, 1982.
- ²⁹ SAMELSON, H.; BRECHER, C.; LEMPICKI, A. Spectroscopy and coordination chemistry of europium chelate solution – concentration and solvent effects. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 19, n. 4, p. 349-371, 1966.

-
- ³⁰ YATSIMIRSKII, K. B.; DAVIDENKO, N. K. Absorption-spectra and structure of lanthanide coordination-compounds in solution. **Coordination Chemistry Review**, v. 27, n. 3, p. 223-273, 1979.
- ³¹ BINNEMANS, K. Rare Earth beta-diketonates. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. **Elsevier**, v. 35, n. 225, p. 107-272, 2005.
- ³² BINNEMANS, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 9, p. 4283-4374, 2009.
- ³³ SILVA, F.; MALTA, O. L. Calculation of the ligand-lanthanide ion energy transfer rate in coordination compounds: contributions of exchange interactions. **Journal of Alloys and Compounds**, v.250, n. 1-2, p.427-430, 1997.
- ³⁴ BINNEMANS, K. Stilbazolium dyes containing rare-earth ions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 304-304, p. 125-131, 2000.
- ³⁵ CROSBY, G. A.; ALIRE, R. M.; WHAN, R. E. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates - role of triplet state. **Journal of Chemical Physics**, v. 34, n. 3, p. 743-748, 1961.
- ³⁶ MELBY, L. R. et al. Synthesis and Fluorescence of some trivalent lanthanide complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 23, p. 5117-5125, 1964.
- ³⁷ CICILLINI, S. A. **Síntese e caracterização de luminóforos de terras raras com potencial aplicação na detecção de radiação ionizante**. 2006. 122 f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Química)-Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.
- ³⁸ OLIVEIRA, R. S. **Estudo do comportamento térmico e da luminescência de filmes de quitosana com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+}** . 2008. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.
- ³⁹ RIBEIRO, A. O. **Estudo da interação entre sistemas luminescentes e α e β -ciclodextrina em solução aquosa**. 2004. 94 f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Química)-Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2004.
- ⁴⁰ VICENTINI, G. et al. Luminescence and structure of europium compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 353-382, 1999.
- ⁴¹ MALTA, O. L.; BATISTA, H. J.; CARLOS, L. D. Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds. **Chemical Physics**, v. 282, n. 1, p. 21-30, 2002.
- ⁴² CARLOS, L. D.; MALTA, O. L.; ALBUQUERQUE, R. Q. A covalent fraction model for lanthanide compounds. **Chemical Physics Letters**, v. 415, n. 4-6, p. 238-242, 2005.
- ⁴³ THOMPSON, L. C.; ATCHINSON, F. W.; YOUNG, V. G. Isomerism in the adduct of tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-naphthyl)-1,3-butanedionato)europium(III) with dipyrityl. **Journal Alloys and Compounds**, v. 275, p. 765-768, 1998.
- ⁴⁴ NASSAR, E. J.; SERRA, O. A.; AGUIAR, E. F. A. Troca iônica no estado sólido de európio³⁺ em zeólita Y: influência do tempo de reação. **Química Nova**, v. 21, n. 2, p. 121-124, 1998.

-
- ⁴⁵ SÁ FERREIRA, R. A. et al. A theoretical interpretation of the abnormal $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ intensity based on the Eu^{3+} local coordination in the $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ polyoxometalate. **Journal of Luminescence**, v. 121, n. 2, p. 561-567, 2006.
- ⁴⁶ LEHN, J.-M. Perspectives in supramolecular chemistry - From molecular recognition towards molecular information processing and self-organization. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v. 29, n. 11, p. 1304-1319, 1990.
- ⁴⁷ DOS SANTOS, E. R. et al. Theoretical and Experimental Spectroscopic Approach of Fluorinated Ln^{3+} - β -Diketonate Complexes. **Journal Physics Chemistry A**, v. 114, n. 30, p. 7928-7936, 2010.
- ⁴⁸ KAI, J.; PARRA, D. F.; BRITO, H. F. Polymer matrix sensitizing effect on photoluminescence properties of Eu^{3+} - β -diketonate complex doped into poly-b-hydroxybutyrate (PHB) in film form. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 4549-4554, 2008.
- ⁴⁹ FREIRE, R. O. et al. On the use of combinatory chemistry to the design of new luminescent Eu^{3+} complexes. **Chemical Physics Letters**, v. 405, p. 123-126, 2005.
- ⁵⁰ BRUNO, S. M. et al. Structural and Photoluminescence Studies of a Europium(III) Tetrakis (β -diketonate) Complex with Tetrabutylammonium, Imidazolium, Pyridinium and Silica-Supported Imidazolium Counterions. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 11, p. 4882-4895, 2009.
- ⁵¹ ADATI, R. D. et al. Synthesis of a functionalized europium complex and deposition of luminescent Langmuir-Blodgett (LB) films. **New Journal of Chemistry**, v. 36, n. 10, p. 1978-1984, 2012.
- ⁵² MARÇAL, A. L. et al. Preparation and characterization of silicate nanofilms doped with europium β -diketonate complexes. **Thin Solid Films**, v. 520, p. 6541-6546, 2012.
- ⁵³ QUIRINO, W. et al. Eu- β -diketonate complex OLED as UV portable dosimeter. **Synthetic Metals**, v. 161, p. 964-968, 2011.
- ⁵⁴ CUI, F. et al. Nanoassembly of photoluminescent films containing rare earth complex nanoparticles on planar and microspherical supports. **Colloids and Surfaces A**, v. 278, p. 39-45, 2006.
- ⁵⁵ ADATI, R. D. et al. Langmuir-Blodgett films incorporating an ionic europium complex. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, p. 595-598, 2009.
- ⁵⁶ CAMACHO, S. A. et al. Nanostructured hybrid films containing nanophosphor: Fabrication and electronic spectral properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 541, p. 365-371, 2012.
- ⁵⁷ AOKI, P. H. B. **Filmes nanoestruturados de fosfolipídios como sistemas miméticos de membrana biológica para aplicação em sensores via SERS e espectroscopia de impedância**. 2011. 161 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais)-Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2011.
- ⁵⁸ SCHLENOFF, J. B.; DUBAS, S. T.; FARHAT, T. Sprayed Polyelectrolyte Multilayers. **Langmuir**, v. 16, n. 26, p. 9968-9969, 2000.
- ⁵⁹ AOKI, P. H. B. et al. Spray layer-by-layer films based on phospholipid vesicles aiming sensing application via e-tongue system. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, p. 862-871, 2012.
- ⁶⁰ JACOBY, M.; JIANG, J. Green-energy and high-tech industries grow anxious over CHINA'S MONOPOLY on these valuable resources. **Chemical Engineer News**, v. 88, n. 35, p. 9-12, 2010.

-
- ⁶¹ SETTI, R. A guerra por metais essenciais à alta tecnologia. **Revista Veja**, 2012. Disponível em <http://veja.abril.com.br/blog/ricardo-setti/vasto-mundo/a-guerra-por-metais-essenciais-a-alta-tecnologia/>
- ⁶² SERRA, O. A. Terras Raras - Brasil x China. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 5, p. 809-810, 2011.
- ⁶³ BAUER, H.; BLANC, J.; ROSS, D. L. Octacoordinate Chelates of Lanthanides. Two Series of Compounds. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 23, p. 5125-5131, 1964.
- ⁶⁴ PIETRASZKIEWICZ, O. et al. Highly photoluminescent Eu(III) complexes of the new 1-triphenyl-2-yl-3-trifluoroacetylacetone. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 250, p. 85–91, 2012.
- ⁶⁵ CARLOS, L. D. et al. Progress on lanthanide-based organic–inorganic hybrid phosphors. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 536–549, 2011.
- ⁶⁶ ELISEEVA, S. V. et al. Highly Luminescent and Triboluminescent Coordination Polymers Assembled from Lanthanide β -Diketonates and Aromatic Bidentate O-Donor Ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 20, p. 9300–9311, 2010.
- ⁶⁷ HE, P. et al. Visible-Light Excitable Europium(III) Complexes with 2,7-Positional Substituted Carbazole Group-Containing Ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 23, p. 11382–11387, 2009.
- ⁶⁸ DIVYA, V.; FREIRE, R. O.; REDDY, M. L. P. Tuning of the excitation wavelength from UV to visible region in Eu^{3+} - β -diketonate complexes: Comparison of theoretical and experimental photophysical properties. **Dalton Transactions**, v. 40, p. 3257-3268, 2011.
- ⁶⁹ QUIRINO, W. G. et al. Electroluminescence of a device based on europium β -diketonate with phosphine oxide complex. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 927-931, 2006.
- ⁷⁰ GIBELLI, E. B. et al. Photoluminescent PMMA polymer films doped with Eu^{3+} - β -diketonate crown ether complex. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 251, p. 154–159, 2013.
- ⁷¹ XU, J. et al. Novel lanthanide hybrid functional materials for high performance luminescence application: The relationship between structures and photophysical behaviors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, p. 112-119, 2012.
- ⁷² ADATI, R. D. **Complexos aniônicos contendo európio ou gadolínio e β -dicetonas aplicados aos estudos foto e/ou eletroluminescentes de sólidos e filmes**. 2010. 139f. Tese (Doutorado em Química, área de concentração em Química Inorgânica) – Instituto de Química, UNESP, Araraquara, 2010.
- ⁷³ GUEDES, M. A. et al. Synthesis, characterization and spectroscopic investigation of new tetrakis(acetylacetonato)thulato(III) complexes containing alkaline metals as countercations. **Journal of Luminescence**, v. 131, p. 99–103, 2011.
- ⁷⁴ LYLE, S. J.; RAHMAN, M. M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons-I: A comparison of direct methods. **Talanta**, v. 10, p. 1177-1182, 1963.
- ⁷⁵ SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**, Toronto, Bookman, 2002.

-
- ⁷⁶ ATKINS, P. W. **Físico-Química**, Rio de Janeiro, Editora LTC, 1999.
- ⁷⁷ SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**, São Paulo, Editora da Universidade Estadual Paulista, 1996.
- ⁷⁸ LASERNA, J. J. **Modern Techniques in Raman Spectroscopy**, Toronto, John Wiley & Sons, 1996.
- ⁷⁹ WUNDERLICH, B. **Thermal Analysis of Polymeric Materials**, Ed. Springer, 2005.
- ⁸⁰ SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, 8ª ed. São Paulo, Thomson, 2006.
- ⁸¹ PIRES, A. M.; SERRA, O. A.; DAVOLOS, M. R. Yttrium oxysulfide nanosized spherical particles doped with Yb and Er or Yb and Tm: efficient materials for up-converting phosphor technology field. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 374, p. 181-184, 2004.
- ⁸² IKAI, A. STM and AFM of bio/organic molecules and structures. **Surface Science Reports**, v. 26, p. 261-332, 1996.
- ⁸³ WITHERS, J. R.; ASTON D. E. Nanomechanical measurements with AFM in the elastic limit. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 120, p. 57-67, 2006.
- ⁸⁴ BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. Atomic Force Microscope. **Physical Review Letters**, v. 56, p. 930-933, 1986.
- ⁸⁵ SAUERBREY, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. **Zeitschrift Fur Physik**, v. 155, n. 2, p. 206-222, 1959.
- ⁸⁶ ADATI, R. D. et al. A new β -diketone complex with high color purity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 418, p. 222-225, 2006.
- ⁸⁷ MONTEIRO, H. S. K. J. et al. Correlation between structural data and spectroscopic studies of a new β -diketonate complex with trivalent europium and gadolinium. **New Journal of Chemistry**, v. 35, p. 1234-1241, 2011.
- ⁸⁸ TEOTONIO, E. E. S. et al. Structure and luminescent investigation of the Ln(III)- β -diketonate complexes containing tertiary amides. **Polyhedron**, v. 38, p. 58-67, 2012.
- ⁸⁹ NOBRE, M. A. L. **Estudo na formação de fases no sistema ZnO.Sb₂O₃ por síntese química e efeito de cátions de metais de transição sobre a cristalinidade**. 1995. 135f. Dissertação (Mestrado em química, área de concentração em Físico-Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- ⁹⁰ TAYYARI, S. F. et al. Vibrational assignment and structure of dibenzoylmethane. A density functional theoretical study. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 66, p. 394-404, 2007.
- ⁹¹ PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry**, 3ª ed. South Melbourne: Thomson Learning, 2001.

-
- ⁹² TAYYARI, S. F.; ZEEGERS-HUYSKENS, T. H.; WOOD, J. L. Spectroscopic study of hydrogen bonding in the enol form of β -diketones-II. Symmetry of the hydrogen bond. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 35, p. 1289-1295, 1979.
- ⁹³ COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, 3^a ed. La Vergne, USA: Academic Press, 2010.
- ⁹⁴ TAYYARI, S. F.; MILANI-NEJAD, F.; RAHEMI, H. Structure and vibrational spectra of the enol form of hexafluoro-acetylacetone. A density functional theoretical study. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 58, p. 1669-1679, 2002.
- ⁹⁵ NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. New York: John Wiley, 1997.
- ⁹⁶ AROCA, R. F.; CONSTANTINO, C. J. L. Surface-enhanced Raman scattering: Imaging and mapping of Langmuir-Blodgett monolayers physically adsorbed onto silver island films. **Langmuir**, v. 16, n. 12, p. 5425-5429, 2000.
- ⁹⁷ ARAÚJO, A. A. S. et al. Synthesis and photophysical study of highly luminescent coordination compounds of rare earth ions with thenoyltrifluoroacetate and AZT. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 88, p. 87-93, 2002.
- ⁹⁸ XU, H-B.; CHEN, Z-N. The synthesis and photophysical property of $[\text{HNEt}_3][\text{Cu}_2\text{IEu}(\text{hfac})_3]$ complex. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 14, p. 1609-1611, 2011.
- ⁹⁹ MALTA, O. L. et al. Spectroscopic properties of a new light-converting device $\text{Eu}(\text{thenoyltrifluoroacetate})_3 \cdot 2(\text{dibenzyl sulfoxide})$. A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. **Journal of Luminescence**, v. 75, p. 255-268, 1997.
- ¹⁰⁰ MALTA, O. L. et al. Intensity parameters of 4f-4f transitions in the $\text{Eu}(\text{dipivaloylmethanate})_3 \cdot 1, 10\text{-phenanthroline}$ complex. **Journal of Luminescence**, v. 69, p. 77-84, 1996.
- ¹⁰¹ SOUZA, A. P. et al. Synthesis, Crystal Structure, and Modelling of a New Tetramer Complex of Europium. **Journal Physics Chemical B**, v. 111, n. 31, p. 9228-9238, 2007.
- ¹⁰² ADATI, R. D. et al. New phosphinate ligand synthesis and its effect on optical properties of the europium β -diketonate complex. **Physics Status Solid C**, v. 6, n. S1, p. S42-S45, 2009.
- ¹⁰³ FUKAO, N. et al. Automatic Spray-LBL Machine Based on in-Situ QCM Monitoring. **Macromolecules**, v. 44, n. 8, p. 2964-2969, 2011.
- ¹⁰⁴ AOKI, P. H. B. et al. Taking Advantage of Electrostatic Interactions To Grow Langmuir-Blodgett Films Containing Multilayers of the Phospholipid Dipalmitoylphosphatidylglycerol. **Langmuir**, v. 25, n. 22, p. 13062-13070, 2009.
- ¹⁰⁵ BRITO, H. F. et al. Luminescence of the films of europium (III) with thenoyltrifluoroacetate and macrocyclics **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 247, p. 129-133, 1999.