

RHAYANE MARGUTTI ROCHA

Síntese e estudo do efeito da temperatura na luminescência do complexo

[Eu(tta)<sub>3</sub>(HPhN)]

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Química, Universidade Estadual Paulista,  
como parte dos requisitos para obtenção  
do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos

Coorientação: Prof. Dr. Higor Henrique de Souza Oliveira

Araraquara

2023

R672s

Rocha, Rhayane Margutti

Síntese e estudo do efeito da temperatura na luminescência do complexo [Eu(tta)<sub>3</sub>(HPhN)] / Rhayane Margutti Rocha. -- Araraquara, 2023

68 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara

Orientadora: Marian Rosaly Davolos

Coorientador: Higor Henrique de Souza Oliveira

1. Európio. 2. Luminescência. 3. Termômetro e termometria. 4. Compostos de coordenação. 5. Metais de terras raras. I. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Araraquara



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Síntese e estudo do efeito da temperatura na luminescência do complexo [Eu(tta)<sub>3</sub>(HPHN)]"

AUTORA: RHAYANE MARGUTTI ROCHA

ORIENTADORA: MARIAN ROSALY DAVOLOS

COORIENTADOR: HIGOR HENRIQUE DE SOUZA OLIVEIRA

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em Química, pela Comissão Examinadora:

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> MARIAN ROSALY DAVOLOS (Participação Virtual)  
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. SERGIO ANTONIO MARQUES DE LIMA (Participação Virtual)  
Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP - Presidente Prudente

Prof. Dr. JOÃO HONORATO DE ARAUJO NETO (Participação Virtual)  
Departamento de Química Fundamental / Instituto de Química - USP - São Paulo

Araraquara, 31 de agosto de 2023

## **IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA**

A pesquisa desenvolvida e apresentada nessa dissertação representa possíveis avanços no âmbito científico, educacional e a longo prazo no desenvolvimento tecnológico, e industrial. No campo de materiais luminescentes, a pesquisa traz a síntese e caracterização fotoluminescente e estrutural do complexo [Eu(tta)<sub>3</sub>(HPhN)], até o momento não reportado na literatura, e que obtido na forma de monocristal com alta pureza. Além disso, o presente composto pode ser utilizado como sonda luminescente de temperatura, pois suas propriedades luminescentes são fortemente afetadas pela variação de temperatura. Tendo em vista que a temperatura é um fator chave para a descrição de diversos fenômenos, naturais ou não, o desenvolvimento de sensores que possam atuar de forma remota, e em escala nanométrica representa um campo de estudo de grande interesse, devido a isso, os termômetros luminescentes baseados em lantanídeos é um *hot spot* na área de termometria, pois esses materiais permitem o sensoriamento de forma remota, não invasiva, com alta sensibilidade e baixa influência do ambiente químico na resposta sensorial.

## **POTENCIAL IMPACT OF THIS RESEARCH**

The research conducted and presented in this dissertation represents potential advancements in the scientific, educational, and long-term technological and industrial development. In the field of luminescent materials, the research encompasses the synthesis and photoluminescent and structural characterization of the complex [Eu(tta)<sub>3</sub>(HPhN)], hitherto unreported in the literature, and obtained in the form of a single crystal with high purity. Furthermore, the current compound can be employed as a luminescent temperature probe, as its luminescent properties are strongly affected by temperature variations. Considering that temperature is a pivotal factor in describing various phenomena, whether natural or not, the development of sensors capable of remote and nanoscale operation constitutes an area of significant interest. Due to this, lanthanide-based luminescent thermometers are a hotspot in the field of thermometry, as these materials enable remote, non-invasive sensing with high sensitivity and minimal influence from the chemical environment on the sensory response.

## DADOS CURRICULARES

### I. IDENTIFICAÇÃO

Nome: Rhayane Margutti Rocha  
Nome em Citações Bibliográficas: ROCHA, R. M.  
Nascimento: 14/02/1996  
Nacionalidade: Brasileira  
Naturalidade: Matão – SP

### II. ENDEREÇO PROFISSIONAL

Instituto de Química da Unesp de Araraquara – IQ UNESP Ar  
Rua Professor Francisco Degni, 55  
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica: Laboratório de  
Materiais Luminescentes (LML)  
Araraquara – SP  
Jardim Quitandinha  
14.800-060  
Ramal: 9756

### III. FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

**2020 – 2023**

Mestrado em Química

**Instituição:** Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Instituto de  
Química da UNESP de Araraquara – IQ UNESP Araraquara.

**2016 – 2019**

Graduação em Licenciatura em Química

**Instituição:** Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de São Paulo –  
IFSP *Câmpus Matão*

### IV. FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

**2021**

Writing in the sciences (Carga horária: 30h)

Stanford University – Plataforma Coursera

**2021**

Grammar and Punctuation (Carga horária: 20h)

University of California, Irvine, UCI – Plataforma Coursera

**2021**

Introduction to molecular spectroscopy (Carga horária: 12h)

University of Manchester – Plataforma Coursera

**2019**

III Escola Brasileira de Síncrotron: Fundamentos e Aplicações (Carga horária: 68h)  
Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, CNPEM

**2019**

Simetria Molecular e Teoria de Grupo (Carga horária: 25h)  
Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de São Paulo – IFSP *Câmpus Matão*

## **V. ATUAÇÃO PROFISSIONAL**

**2022 – Atual**

Serviço Social da Indústria – SESI-SP  
Enquadramento Funcional: Professor(a) de Educação Básica II  
Vínculo: Celetista

**2022 – Atual**

Secretaria da Educação do Estado de São Paulo  
Enquadramento Profissional: Professor(a) de Educação Básica II  
Vínculo: Contrato

## **VI. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA**

### ***Trabalhos Publicados em Anais de Eventos Científicos***

ROCHA, R.M; OLIVEIRA, H.H.S; CEBIM, M.A; DAVOLOS, M.R. Filmes moleculares auto-organizados de polioxometalatos luminescentes encapsulados In: Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica, 2019, Sorocaba. Anais do 10 Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica, 2019, v.10, p 1-1.

CASONATO, M. R; OLIVEIRA, H.H.S; ROCHA, R.M; DAVOLOS, M.R. Síntese e Caracterização de polioxometalato luminescente para aplicação em Detecção de Radiações Ionizantes. In: Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica, 2019, Sorocaba. Anais do 10 Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica, 2019, v.10, p 1-1.

ROCHA, R.M; OLIVEIRA, H.H.S; CEBIM, M.A; DAVOLOS, M.R. Preparação e Caracterização de filmes moleculares auto-organizados de polioxometalatos luminescentes encapsulados In: Simpósio de Iniciação Científica e Tecnológica da USP, 2019, São Carlos, Anais do 27 Simpósio Internacional de Iniciação Científica e Tecnológica da USP, 2019. V. 27, p.1-1.

### ***Demais Produções Técnicas***

ROCHA, R.M; DIAS, S.S; SCALOPAN, M.I.X; OLIVEIRA, W.A; WESTPHAL, E; OLIVEIRA H.H.S; DAVLOS, M.R; ADATI, R.D. Self-assemblu of naphtoic acid molecules and Eu<sup>3+</sup> to study luminescent Properties of Langmuir films in situ and in Langmuir-Blodgett films, 2021,  
Disponível em: <https://doi.org/10.1021/scimeetings.3c00476>

**VII. Participação em bancas de comissões julgadoras**

ROCHA, R.M. XXXIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP – IQ/Araraquara. 2021. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.

Dedico esse trabalho às minhas mães **Eliana Cristina Margutti, Nair Caldas** (*in memoriam*) e **Neusa Rodrigues de Lima Margutti** (*in memoriam*), por todas as vezes que me ouviram, aconselharam, e principalmente por todo amor que recebi pois, sem ele, grande parte de minhas conquistas não seriam possíveis.

## AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, **Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos**, pela confiança depositada neste projeto, pelas reuniões de trabalho das quais sempre saio sorrindo, pois, independentemente de conversarmos sobre questões acadêmicas ou assuntos sobre a vida, ao final de cada conversa sempre saio com uma nova perspectiva e um novo olhar sobre o mundo. Ao meu coorientador **Prof. Dr. Higor Henrique de Souza Oliveira**, por confiar no meu trabalho, mesmo quando a chance de as coisas darem certo eram pequenas, por me fazer entender e gostar de química inorgânica ao ponto de querer fazer dela a minha área de especialização, por todos os cafés regados a boas risadas e pela amizade de quase uma década, que permitiram-me tornar a profissional que sou hoje.

Aos meus irmãos, **Renan Vitor Margutti** por me mostrar as melhores bandas, por sempre me fazer rir, e por me ensinar a andar de bicicleta (mesmo que depois eu tenha me acidentado), **Rafaela Cristina Rocha** que é a pessoa mais forte, corajosa e inteligente que eu conheço, que é minha inspiração e melhor amiga, por sempre estar ao meu lado e me dar forças, **Otávio Rocha Júnior** que é o meu companheiro científico, por cada noite em claro observando meteoros, por cada jogo perigoso e divertido que inventamos juntos, e pelo meu sobrinho **Lucca** que chegou às nossas vidas esse ano. Agradeço a cada um de vocês por sempre me incentivarem (às vezes de forma passiva-agressiva), por cada momento de descontração que tivemos juntos e por terem me dado uma base sólida na qual sei que sempre poderei me apoiar.

Aos meus amigos de graduação e da vida, que tornaram a minha caminhada mais leve **Matheus Espadoto Eburneo**, **Juliane Souza**, **Bruno Magalhães**, **Daíza Helena**, **Leticia Mira**, **Aldeir Colturato**, **Beatriz Pinotti**, **Gabriela Khatib**, **Luana Cristina Italiano Faria**, **Suelen Paschoalotto**, **Maria Eduarda Sousa Dias**.

Aos meus amigos de 2011, por estarem comigo em cada etapa e comemorarem comigo a cada conquista **Taís Marinho**, **Leonardo Henrique Silva**, **Fagner Souza**, **Ana Caroline**, **Jacqueline Barros**, **Jaqueline Liege** e **Daniely Chaves**.

Ao **Pedro Lima** pelas horas impagáveis que tivemos no café do estágio, por cada conquista que comemoramos um pelo outro e principalmente por ser alguém com quem posso dividir as “derrotas” da vida.

Aos companheiros do Laboratório de Materiais Luminescentes (LML), **Luís Felipe Briks Bim**, **Rodolpho Alessandro Nesta**, e **Douglas Ricardo de Assis**, por sempre estarem dispostos a me auxiliar (alguns desde a IC), pelas risadas e desafios que superamos juntos, e por enriquecerem a minha trajetória acadêmica. Em especial quero destacar a importância dos doutorandos **João Antônio Oliveira Santos** e **Alessandro Bruno Garcia**. Em meio ao caos que é a pós-graduação, nunca me faltou apoio para finalizar uma síntese, realizar de uma medida, ou analisar um resultado, assim como nunca me faltou companhia para tomar um café, nas discussões calorosas sobre participantes de reality show, e principalmente para me resgatar nos momentos em que estive perdida, serei eternamente grata e levarei vocês comigo para além dos muros da UNESP.

Ao **Murilo Garcia**, por dividir comigo um pouco de sua energia contagiante, pela coragem em pegar carona comigo na fase recém habilitada, e por me apresentar um lado novo e divertido da química da qual me tornei fã.

Às professoras **Renata Daniele Adati** e **Laura Philadelphi** por aceitarem participar da banca de qualificação e por terem contribuído significativamente com meu trabalho.

Ao Instituto de Química da Unesp de Araraquara, especialmente aos assistentes de suporte acadêmico do Departamento de Química Geral e Inorgânica **Sérgio Luís Scarpari** e **Rafael Romano Domenegueti**, por estarem sempre dispostos a colaborar com meu trabalho, fosse na realização de uma análise, no reparo de um equipamento ou na aquisição de um reagente.

O presente trabalho foi realizado com apoio de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, pelo qual agradeço.

“[...] Your destiny is coming close, stand up and fight.”  
Knowles, B.; Mckenzie, T.; Salmanzadeh, I.  
The Lion King: The Gift, Columbia Records, vinil 1, faixa 27.

## RESUMO

Nesse trabalho foi proposta a síntese do complexo luminescente [Eu(tta)<sub>3</sub>(HPhN)]. A partir da substituição das águas de coordenação do complexo [Eu(tta)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] pelo ligante 9-hidroxi-fenalenona (HPhN). A entrada do ligante HPhN na esfera de coordenação tornou o complexo mais sensível a variações de temperatura e comprimento de onda de excitação. O complexo foi caracterizado por análise elementar, análise de Eu<sup>3+</sup> por titulação complexométrica com uso de EDTA e espectroscopia vibracional na região do infravermelho, que permitiram propor a estequiometria do complexo, revelando que não houve a desprotonação do ligante na formação do complexo proposto. A espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível revela o aparecimento de uma nova banda de absorção após a coordenação do ligante ao centro metálico, possivelmente atribuída a uma banda de transferência de carga ligante-metal (LMCT). A partir dos resultados de fotoluminescência é possível observar transições características do íon európio e uma banda atribuída a transições do ligante HPhN, e ainda verificar que o íon Eu<sup>3+</sup> ocupa apenas um sítio não centrossimétrico em um ambiente de baixa simetria. O estudo da luminescência em função da temperatura realizado com o complexo em solução etanólica mostrou que é possível aplicá-lo em estudos de nanotermometria.

**Palavras-chave:** Európio, , luminescência, termômetro e termometria, compostos de coordenação, Metais de terras raras.

## ABSTRACT

This work proposes the synthesis of the luminescent complex [Eu(tta)<sub>3</sub>(HPhN)]. The coordination waters of the [Eu(tta)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] complex were replaced by the 9-hydroxyphenalenone (HPhN) ligand. The addition of the HPhN ligand to the coordination sphere made the complex more sensitive to variations in temperature and excitation wavelength. The complex was characterized by elemental analysis, Eu<sup>3+</sup> analysis by complexometric titration using EDTA and vibrational spectroscopy in the infrared region, which allowed us to propose the stoichiometry of the complex, revealing that there was no deprotonation of the ligand in the formation of the proposed complex. Electronic absorption spectroscopy in the ultraviolet-visible region revealed the appearance of a new absorption band after the coordination of the ligand to the metal center, attributed to a ligand-metal charge transfer (LMCT) band. From the photoluminescence results it is possible to observe transitions characteristic of the europium ion and a band attributed to transitions of the HPhN ligand, and to verify that the Eu<sup>3+</sup> ion occupies only a non-centrosymmetric site in a low symmetry environment. The study of luminescence as a function of temperature conducted with the complex in ethanolic solution showed that it is possible to apply it in nanothermometry studies.

**Keywords:** Europium, luminescence, thermometer thermometry, coordination compounds, rare earth metals.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> gráfico de publicações anuais acerca de materiais que contenham elementos do grupo dos lantanídeos.....	21
<b>Figura2:</b> Distribuição da produção global e consumo de terras raras em 2015.....	22
<b>Figura 3:</b> Ilustração de funções de distribuição radial do lutécio ( $[Xe]6s^24f^{14}5d^1$ ) para os orbitais atômicos hidrogenóides 4f em comparação aos orbitais 5s, 5p e 6s.....	23
<b>Figura 4:</b> Desdobramento dos níveis espectroscópicos do íon $Eu^{3+}$ , provocado pelos efeitos de interação Coulombica, acoplamento spin-órbita e do campo cristalino.....	24
<b>Figura 5:</b> Digrama de Jablonki, representando as transições de energia entre os estados excitados do ligante e do íon $Eu^{3+}$ .....	26
<b>Figura 6:</b> Diagrama de Dieke, representando as energias de estado fundamental e excitado dos íons $Ln^{3+}$ . O íon $Eu^{3+}$ encontra-se destacado em vermelho.....	27
<b>Figura 7:</b> Estrutura geral das $\beta$ -dicetonas e algumas das $\beta$ -dicetonas mais comumente empregadas na síntese de complexos $Ln^{3+}$ .....	28
<b>Figura 8:</b> Estrutura molecular da 9-hidróxifenalenona.....	29
<b>Figura 9:</b> Representação dos diferentes métodos de determinação da temperatura em um termômetro fotoluminescente.....	31
<b>Figura 10:</b> Esquema da síntese do ligante 9-hidróxifenalenona (HPhN).....	34
<b>Figura 11:</b> Microscopia óptica dos cristais de 9-hidroxifenalenona obtidos.....	34
<b>Figura 12:</b> Esquema da síntese e estrutura molecular do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ .....	36
<b>Figura 13:</b> Esquema da síntese do complexo $[Eu(tta)_3(HPhN)]$ , e estrutura molecular proposta.....	37
<b>Figura 14:</b> Imagens digitais das soluções etanólica do complexo precursor $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ (a), do ligante HPhN (b) e do complexo heteroléptico $[Eu(tta)_3(HPhN)]$ .....	7
<b>Figura 15:</b> (A esquerda) Espectro FT-IR do ligante HPhN. (A direita) Em detalhe, a região de 400 a 2000 $cm^{-1}$ , na qual são observadas as transições características dos grupos funcionais presentes na molécula.....	40
<b>Figura 16:</b> Espectro de absorção na região do ultravioleta do ligante HPhN.....	41
<b>Figura 17:</b> Espectro de Ressonância Magnética Nuclear (NMR) $^1H$ (300 MHz) do sólido 9-hidroxifenalenona em $CDCl_3$ (clorofórmio- <i>d</i> ) .....	42
<b>Figura 18:</b> Representação do equilíbrio ceto-enólico do ligante HPhN.....	43

<b>Figura 19:</b> Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos ligantes, do complexo precursor e do complexo heteroléptico.....	45
<b>Figura 20:</b> Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível do ligante 9-hidroxi-fenalenona, do complexo precursor $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e do complexo heteroléptico $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$ .....	46
<b>Figura 21:</b> Reação de Nessler com soluções de $\text{NH}_4\text{OH}$ , $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ .....	47
<b>Figura 22:</b> Espectros de excitação registrados a temperatura ambiente (a) Complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$ monitorando os comprimentos de onda de emissão referentes a transição hipersensível( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ) em 613nm e 616nm respectivamente. (b) HPhN monitorando o comprimento de onda de emissão de maior intensidade em 535,5nm.....	48
<b>Figura 23:</b> (a) Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ registrado a 298,15K com excitação em 400nm (b) Espectros de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$ 298,15K com excitação em 367,7nm. (c) Diagrama CIE $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ . (d) Diagrama CIE $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$ .....	49
<b>Figura 24:</b> Espectro de emissão do ligante HPhN registrado a temperatura de nitrogênio líquido (77K) monitorando comprimento de onda de excitação de 288nm.....	51
<b>Figura 25:</b> (a) Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$ registrado a 77K com comprimento de onda de excitação de 616,1 nm (b) Espectros de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$ 77K.....	52
<b>Figura 26:</b> a) Espectros de emissão do complexo no estado sólido coletados a temperatura ambiente com excitação nos comprimentos de onda de 321,6; 367,7 e 448nm, de acordo com os máximos de intensidade no espectro de excitação. b) Diagrama CIE do complexo em cada um dos comprimentos de onda.....	53
<b>Figura 27:</b> Espectros de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$ em solução etanólica de concentração $1 \times 10^{-3} \text{molL}^{-1}$ , registrados com comprimento de emissão de 616nm.....	54
<b>Figura 28:</b> Espectros de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$ em solução etanólica registrados com comprimento de excitação de 340,370, 380, 386, 390 e 400nm.....	54
<b>Figura 29:</b> Espectros de emissão obtido a partir de em solução etanólica de concentração $1 \times 10^{-3} \text{molL}^{-1}$ coletados na faixa de 10 a 55°C com comprimento de onda de excitação de 390nm.....	56
<b>Figura 30:</b> Variação das áreas integradas das transições do HPhN ( $A_{\text{HPhN}}$ 420 a 576nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ( $A_{0-2}$ 604,2 a 646,4 nm) .....	57

<b>Figura 31:</b> Diagrama de energia dos níveis tripleto dos ligantes HTTA e HPhN e dos níveis emissores $^5D_1$ e $^5D_0$ .....	57
<b>Figura 32:</b> Curvas de decaimento da emissão da solução complexo $[Eu(tta)_3(HPhN)]$ monitoradas de 10 a 55°C, registradas com excitação em 390nm e monitorando a emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 616nm.....	59
<b>Figura 33:</b> Parâmetro termométrico do complexo obtido a partir de em solução etanólica de concentração $1 \times 10^{-3} \text{molL}^{-1}$ . Utilizando a área integrada de emissão do ligante e do complexo.....	61
<b>Figura 34.</b> Sensibilidade absoluta do complexo, obtido a partir de em solução etanólica de concentração $1 \times 10^{-3} \text{molL}^{-1}$ .....	62

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Transições observadas no espectro de compostos de európio.....	25
<b>Tabela 2:</b> Fórmula, massa molar proposta e rendimento dos compostos sintetizados.....	38
<b>Tabela 3:</b> Atribuição das principais bandas observadas no espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido HPhN.....	40
<b>Tabela 4:</b> Porcentagens de C, H e O, calculadas e experimentais para o ligante HPhN sintetizado.....	41
<b>Tabela 5:</b> Atribuição dos picos observados no espectro de ressonância magnética nuclear do sólido HPhN.....	43
<b>Tabela 6:</b> Porcentagens de C, H, S, e $\text{Eu}^{3+}$ calculadas e experimentais para os complexos.....	40
<b>Tabela 7:</b> valores de eficiência quântica, Arad e Anrad em função da temperatura para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ .....	60
<b>Tabela 8:</b> valores de eficiência quântica, Arad e Anrad em função da temperatura para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$ .....	60

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>CDCI<sub>3</sub></b>	Clorofórmio deuterado
<b>DE</b>	Dipolo elétrico
<b>DM</b>	Dipolo magnético
<b>EDTA</b>	Ácido etilenodiamino tetra-acético ( <i>ethylenediaminetetraacetic acid</i> )
<b>HDBM</b>	Dibenzoilmetano
<b>HACAC</b>	Acetilacetona
<b>HPhN</b>	9-hidroxifenalenona
<b>HTTA</b>	2-tenoiltrifluoroacetona
<b>ILCT</b>	Transferência de carga Intraligante (Intraligand charge-transfer)
<b>LCD</b>	Tela de cristal líquido ( <i>Liquid crystal display</i> )
<b>LMCT</b>	Transferência de carga ligante-metal ( <i>ligand to metal charge transfer</i> )
<b>Ln<sup>3+</sup></b>	Íon lantanídeo
<b>LUMPC</b>	<i>Lanthanide Luminescence Software Package</i>
<b>MLCT</b>	Transferência de carga metal-ligante ( <i>metal to ligand charge transfer</i> )
<b>OLED</b>	Diodos orgânicos emissores de luz (Organic light emitting diodes)
<b>QD</b>	Quadrupolo elétrico
<b>WOLED</b>	Diodo orgânico emissor de luz branca ( <i>White organic light emitting diodes</i> )
<b>Δ:</b>	Parâmetro Termométrico
<b>ΔE</b>	Diferença de energia
<b>°C</b>	Graus celsius
<b>A<sub>nrad</sub></b>	Taxa de decaimento não radiativo
<b>A<sub>rad</sub></b>	Taxa de decaimento radiativo
<b>ħω</b>	Energia de fônon
<b>K</b>	Kelvin
<b>MHz:</b>	Mega-hertz
<b>mL</b>	Mililitros
<b>mmol</b>	Milimols
<b>ms</b>	Milissegundos
<b>nm</b>	Nanômetros
<b>ppm</b>	Partes por milhão
<b>S<sub>R</sub></b>	Sensibilidade Relativa
<b>δ</b>	Deformação angular

$\epsilon$	Absortividade Molar
$\eta$	Eficiência quântica do estado emissor
$\lambda$	Comprimento de onda
$\lambda_{em}$	Comprimento de onda de emissão
$\lambda_{ex}$	Comprimento de onda de excitação
$\nu$	Deformação axial (Estiramento)
$\tau$	Tempo de vida do estado excitado

## Sumário

1	Introdução .....	21
1.1	Motivação.....	21
1.2	O íon Európio (III).....	23
1.2.1	Propriedades espectroscópicas .....	23
1.2.2	Processos de transferência de energia e o efeito antena .....	26
1.2.3	Processos de desativação da Luminescência .....	28
1.3	O ligante 9-hidroxi-fenalenona .....	29
1.4	Termometria Fotoluminescente.....	30
2	Objetivos .....	32
2.1	Objetivo Geral .....	32
2.2	Objetivos específicos .....	32
3:	Procedimento experimental.....	33
3.1	Visão geral da seção.....	33
3.2	Síntese do ligante 9-hidroxi-fenalenona (HPhN) .....	33
3.3	Síntese dos Complexos .....	35
3.3.1	Preparação da solução de cloreto de európio (III) .....	35
3.3.2	Síntese do complexo precursor $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ .....	35
3.3.3	Síntese do complexo heteroléptico $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$ .....	36
3.4	Caracterização .....	38
3.4.1	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) .....	38
3.4.2	Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível (EAS) .....	38
3.4.3	Análise elementar (EA) .....	39
3.4.4	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) .....	39
3.4.5	Espectroscopia de fotoluminescência.....	39

4. Resultados e Discussões .....	39
4.1 Ligante HPhN.....	39
4.1.1 FT-IR.....	39
4.1.2 EAS.....	41
4.1.3 Análise Elementar.....	41
4.1.4 RMN.....	42
4.2.2 EAS.....	45
4.2.3 Análise elementar .....	47
4.3 Estudo fotoluminescente (UV-PLS).....	48
4.3.1 Espectros de excitação e emissão no estado sólido.....	48
4.3.2 Espectros de excitação e emissão em solução .....	53
4.3.4 Luminescência do complexo [Eu(tta) <sub>3</sub> (HPhN)] em função da temperatura. .....	55
5 Conclusão .....	63
6 Perspectivas futuras.....	64
Referências .....	65

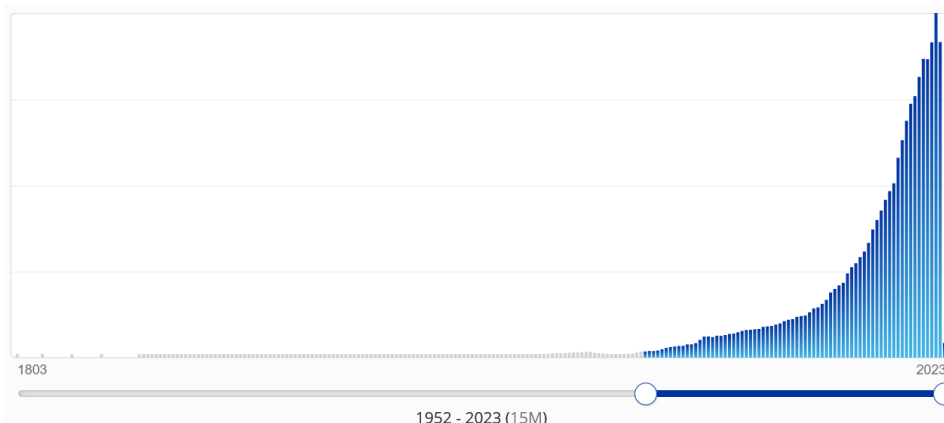
## 1 Introdução

### 1.1 Motivação

Ao utilizar o celular, acessar a internet, acender a luz, assistir televisão, realizar uma ressonância magnética, equipar a casa com painéis solares ou tirar uma foto, estamos, provavelmente, fazendo uso de elementos do grupo dos lantanídeos.

Uma busca simples pelo termo “*lanthanide materials*” na base de dados *Scifinder<sup>n</sup>*, mostra que o interesse no desenvolvimento e na aplicação de materiais que contenham esses elementos tem aumentado exponencialmente desde a década de 1950 (**Figura 1**). Mas qual seria o motivo por trás do interesse nesses compostos?

**Figura 1:** gráfico de publicações anuais acerca de materiais que contenham elementos do grupo dos lantanídeos.



**Fonte:** Scifinder<sup>n</sup>\*

\* Disponível em: <https://scifinder-n-cas.ez87.periodicos.capes.gov.br/search/reference/63cb05825fd7540966fbc3f2/1>.

Acessado em: 14/03/2023

Os lantanídeos, juntamente com os metais de transição ítrio (Y) e escândio f(Sc), formam o grupo das terras raras. Esses elementos possuem características químicas, espectroscópicas e magnéticas únicas, que lhes conferem o *status* de “sementes da tecnologia”, uma vez que são essenciais no desenvolvimento tecnológico <sup>1, 2, 3</sup>.

Para exemplificar a afirmação acima pode-se mencionar as peroviskitas dopadas com íons lantanídeos trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ ) aplicadas na fabricação de células solares. Os íons  $\text{Ln}^{3+}$  atuam na conversão de um espectro amplo (luz solar) em fótons de energias variadas, por meio dos processos de *upconversion*, *downconversion* e *dowshifting*, ou ainda podem ser inseridos diretamente nas camadas de transporte

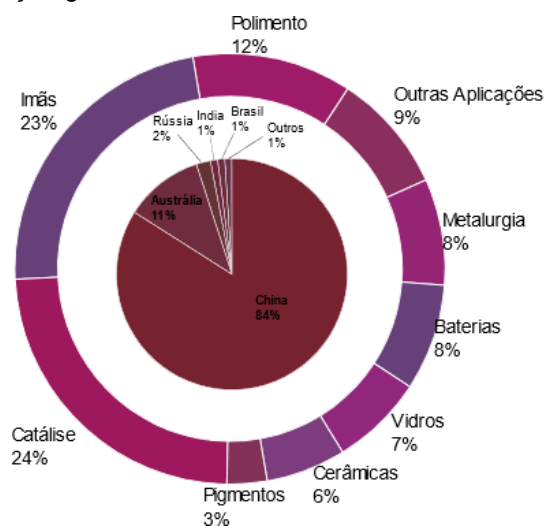
para melhorar o transporte de portadores de carga nesses dispositivos, tornando-os energeticamente mais eficientes<sup>4-6</sup>.

O desenvolvimento da iluminação de estado sólido com OLEDs (*Organic Light Emitting Diode*) e WOLEDs (*White Organic Light Emitting Diode*) representa outro importante campo de aplicação dos íons  $\text{Ln}^{3+}$ , uma vez que são dispositivos mais eficientes e sustentáveis de iluminação, além de garantir propriedades superiores aos dos LCDs (*Liquid Crystal Display*) no ramo de *displays*. Nesse caso, a utilização de compostos que contenham elementos do grupo dos lantanídeos é interessante, pois produzem materiais com maior pureza de cor, maior eficiência energética e fotoestáveis<sup>7-9</sup>.

Na área de sensores, os compostos de lantanídeos, se destacam por sua simplicidade, seletividade e sensibilidade, princípios essenciais no desenvolvimento desses dispositivos<sup>10,22</sup>.

Outros campos de estudos podem ser citados, como a fotocatalise<sup>11,12</sup>, bioimageamento<sup>13-15</sup>, telecomunicações, cerâmicas e vidros<sup>16-20</sup>, evidenciando assim a versatilidade e a importância desses elementos.

**Figura2:** Distribuição da produção global e consumo de terras raras em 2015.



**Fonte:** Adaptado de (ZHOU; LI; CHEN, 2017)<sup>21</sup>

É importante destacar que, para além das propriedades químicas e físicas, a utilização de elementos terras raras é economicamente interessante, pois esses elementos são mais abundantes na crosta terrestre do que certos metais de transição (apesar do nome nos sugerir uma conclusão diferente), sendo o cério (Ce) e o lantânio (La) os mais abundantes, com concentração 63ppm e 31ppm respectivamente, à

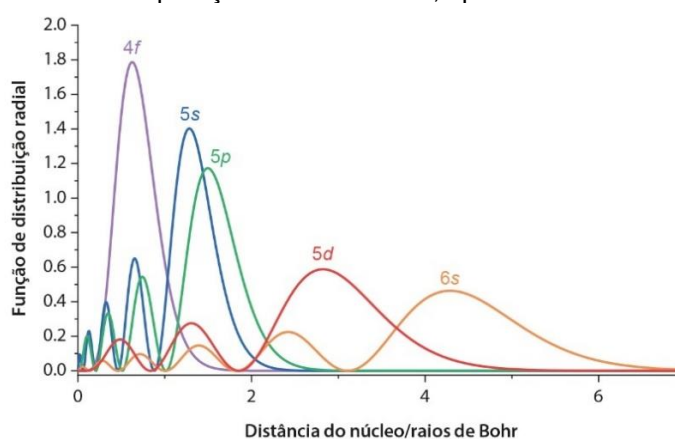
frente do cobre (Cu) 27ppm e do chumbo (Pb) 18ppm e, mesmo os mais raros como o túlio (Tm) 0,30ppm e o lutécio (Lu) 0,31ppm, são mais abundantes que metais nobres como o ouro 0,0015 ppm, a prata 0,053 e metais do grupo da platina<sup>21</sup>. Logo, a pesquisa e desenvolvimento de novos materiais e compostos aplicáveis contendo metais do grupo dos lantanídeos, bem como a recuperação e desenvolvimento de métodos de extração mais eficazes, representa um avanço na economia e no desenvolvimento tecnológico e industrial.

## 1.2 O íon Európio (III)

### 1.2.1 Propriedades espectroscópicas

O íon  $\text{Eu}^{3+}$ , em seu estado de oxidação mais estável (+3), possui 60 elétrons e adquire a configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^6$ . Os orbitais 5s e 5p são preenchidos e radialmente mais externos quando comparados aos orbitais 4f (**Figura 3**), protegendo os orbitais 4f do ambiente químico externo, o que leva a uma fraca interação entre os elétrons dos orbitais 4f com o campo cristalino ao redor do íon. Logo, as transições observadas para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , provenientes de transições eletrônicas  $4f-4f$  (transições intraconfiguracionais) se apresentam na forma de bandas muito finas de emissão e absorção, com alta pureza de cor na região do vermelho<sup>22,23,24</sup>.

**Figura 3:** Ilustração de funções de distribuição radial do lutécio ( $[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^1$ ) para os orbitais atômicos hidrogenóides 4f em comparação aos orbitais 5s, 5p e 6s.



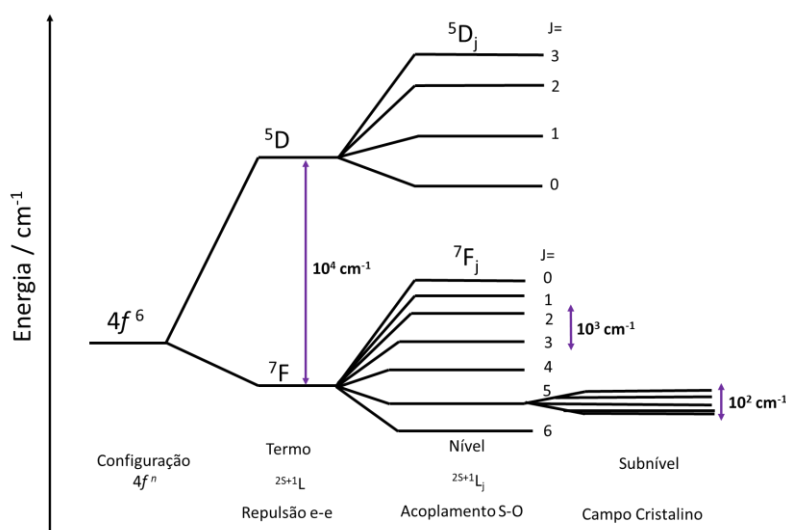
Fonte: Retirado da referência 25

O número de arranjos possíveis para os elétrons nos orbitais 4f é dado pela **Equação 1**. Para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , são possíveis 3.003 arranjos entre os elétrons, chamados de microestados, com energias distintas.<sup>25</sup>

$$\binom{14}{n} = \frac{14!}{n!(14-n)!} \quad \text{Equação 1}$$

A quebra da degenerescência da configuração  $4f$  ocorre pela interação do  $\text{Eu}^{3+}$  com o meio ao qual ele está inserido, e cada interação dá origem a um tipo específico de desdobramento, conforme representado no diagrama de energia apresentado na **Figura 4**.

**Figura 4:** Desdobramento dos níveis espectroscópicos do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , provocado pelos efeitos de interação Coulombica, acoplamento spin-órbita e do campo cristalino.



Fonte: Adaptado pela autora da referência 22

O primeiro desdobramento tem diferença de energia na faixa de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  e ocorre devido à repulsão entre os elétrons presentes nos orbitais (repulsão elétron-elétron), dando origem aos termos espectroscópicos  $^{2S+1}L$ , onde  $L$  é o momento angular orbital total, que representa o módulo da soma dos números quânticos de momento angular ( $m_l$ ) (0,1,2,3 representados pelas letras S,P,D,F);  $S$  é o momento angular de *spin*, obtido através da soma do momento de spin de cada elétron ( $m_s$ ); e  $2S+1$  é a multiplicidade de spin, pela regra de Hund, o termo com a maior multiplicidade de spin é o menos energético. O acoplamento spin-orbital desdobra os termos espectroscópicos descritos anteriormente em  $j$  níveis com energia de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ , passando a serem descritos pelos níveis de energia  $^{2S+1}L_j$ , com  $j$  sendo o momento angular total, cujos valores são dados por:  $J = (L+S), (L+S-1), \dots, |L-S|$ . Devido à proteção fornecida pelos orbitais externos preenchidos  $5s$  e  $5p$ , o desdobramento causado pelo campo cristalino é o menos energético, da ordem de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ , e aparece quando o íon  $\text{Eu}^{3+}$  se encontra inserido em uma matriz inorgânica ou coordenado a ligantes orgânicos, dando origem aos subníveis que tem multiplicidade máxima  $2J+1$ .

A interação da luz com a matéria é regida pelos mecanismos de dipolo elétrico (DE), dipolo magnético (DM) e quadrupolo elétrico (QD). Para que uma transição ocorra, o vetor de dipolo da transição deve apresentar magnitude diferente de zero, grandeza expressada pelas regras de seleção.

As regras de seleção, em especial a regra de multiplicidade de spin e a regra de seleção de Laporte, indicam a probabilidade de que uma transição ocorra. Dessa forma, transições proibidas pelas regras de seleção indicam que a probabilidade dessas transições ocorrerem é baixa quando comparadas a transições permitidas. A regra de Laporte diz que, em uma molécula centrossimétrica, as únicas transições permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico são aquelas acompanhadas da troca de paridade das funções, como por exemplo, a transição f-d (orbital f ímpar e orbital d par. Logo, transições entre orbitais de mesma paridade como as f-f dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  são proibidas por Laporte ( $\Delta L = \pm 1$ ). Já a regra de seleção de spin estabelece que o spin total entre os estados inicial e final de uma transição deve ser conservado ( $\Delta S = 0$ )<sup>26,27,28</sup>.

Para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , o termo espectroscópico de maior multiplicidade é o septeto ( $2S+1 = 7$ ), sendo  $S = 3$ , correspondendo a um arranjo de seis elétrons desemparelhados. O valor de L para o septeto é 3 (termo F), referente à soma dos valores  $m_l [(+3) + (+2) + (+1) + 0 + (-1) + (-2)]$ . Logo, os valores possíveis para J são: 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0, obtendo-se o termo  ${}^7F_{0-6}$ . As principais bandas observadas no espectro de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  derivam de transições entre o nível excitado  ${}^5D_0$  para os níveis de menor energia  ${}^7F_j$  e estão descritas na **Tabela 1**.

**Tabela 1:** Transições observadas no espectro de compostos de európio.

Transição	Caráter dipolo	Intensidade	Características
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	Dipolo Elétrico	Muito Fraca a Forte	Observada apenas em simetrias $C_n$ , $C_{nv}$ ou $C_s$ .
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	Dipolo Magnético	Forte	Intensidade independente do ambiente químico.
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	Dipolo Elétrico	Forte a Muito Forte	Transição hipersensível, intensidade afetada pelo ambiente químico.
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	Dipolo Elétrico	Muito Fraca a Fraca	Transição proibida.
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	Dipolo Elétrico	Média a Forte	intensidade dependente do ambiente químico, mas não é hipersensível.
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$	Dipolo Elétrico	Muito Fraca	Transição proibida.
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$	Dipolo Elétrico	Muito Fraca a Média	Raramente medida e observada.

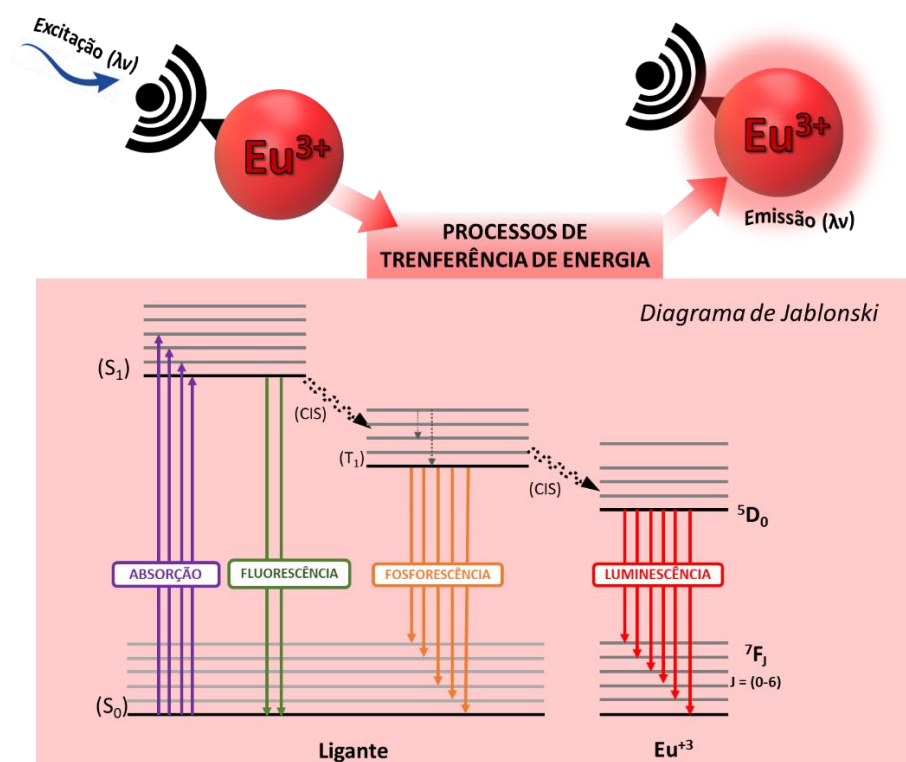
Fonte: Adaptado da referência 22

### 1.2.2 Processos de transferência de energia e o efeito antena

Como visto anteriormente, devido às restrições impostas pelas regras de seleção, a absorvidade molar do íon  $\text{Eu}^{3+}$  tende a ser baixa, ( $\epsilon \approx 5\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), o que faz com que a excitação direta pelo íon seja pouco eficiente. Logo, a quebra de simetria gerada pela inserção do európio em redes cristalinas ou sua coordenação a ligantes orgânicos que são capazes de absorver radiação e transferi-la aos seus níveis excitados, tende a relaxar a regra de seleção de Laporte, levando a um aumento na intensidade de emissão.

Nesse trabalho, a sensibilização do íon  $\text{Eu}^{3+}$  foi feita através da coordenação do metal a ligantes cromóforos orgânicos. Nesse caso, a luminescência ocorre a partir de três processos principais: excitação do ligante, transferência da energia absorvida para o centro metálico e desativação do centro metálico (radiativo ou não radiativo). Esse fenômeno é conhecido na literatura como efeito antena ou efeito de sensibilização por ligante.

**Figura 5:** Diagrama de Jablonski, representando as transições de energia entre os estados excitados do ligante e do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .



Fonte: Elaborado pela autora.

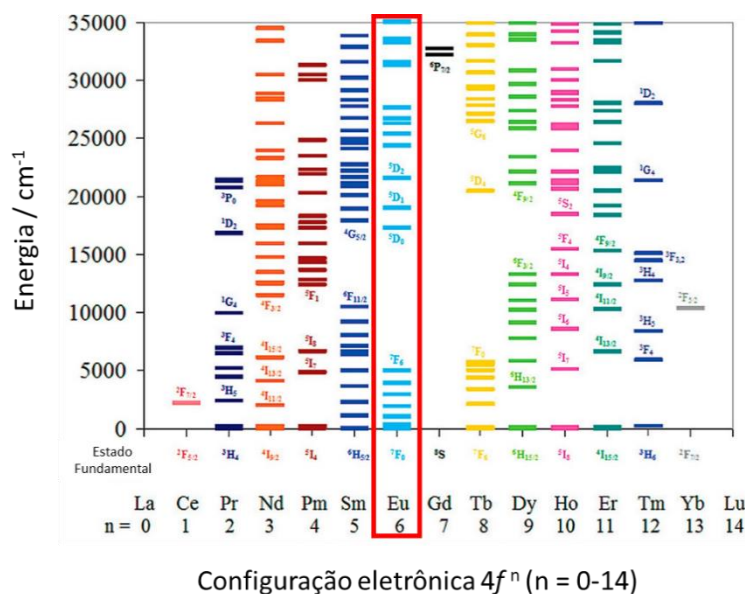
Conforme demonstrado na **Figura 5**, diversos mecanismos de transferência radiativa e não radiativa podem ocorrer entre a absorção da energia pelo ligante e a

emissão radiativa pelo centro metálico, sendo o mecanismo mais aceito aquele no qual, ao absorver a energia, o ligante orgânico sai de seu estado fundamental ( $S_0$ ) para um estado excitado ( $S_1$ ), em seguida, a energia é transferida de forma não radiativa através de cruzamento intersistemas (CIS) para o nível tripleto ( $T_1$ ), que por sua vez, transfere a energia para os estados excitados do  $\text{Eu}^{3+}$ .

Dentre os demais mecanismos que podem ocorrer no processo de sensibilização, estão a transferência de energia a partir dos estados singletos, ou mecanismos de transferência de carga, como a transferência de carga intraligante (ILCT), transferência de carga via metal-ligante (MLCT) e ligante-metal (LMCT), quando há um metal de transição na rede <sup>29,30,31,32</sup>.

Para que a sensibilização do íon metálico ocorra, a escolha do ligante é um passo importante, principalmente no sentido de evitar perdas por transições não radiativas que levam à diminuição da intensidade de emissão, do tempo de vida e do rendimento quântico do complexo. Para que a transferência de energia seja eficiente entre o nível  $T_1$  para os níveis excitados do európio, a diferença de energia entre eles deve ser entre 2.500 a 4.000  $\text{cm}^{-1}$ . Valores maiores que os descritos favorecem as perdas por transições não radiativas; para valores muito menores, não há a sensibilização do centro emissor e valores muito próximos ao nível emissor favorecem os processos de retrotransferência. Os valores de energia do nível emissor dos lantanídeos podem ser observados no diagrama representado na **Figura 6** <sup>25,33</sup>.

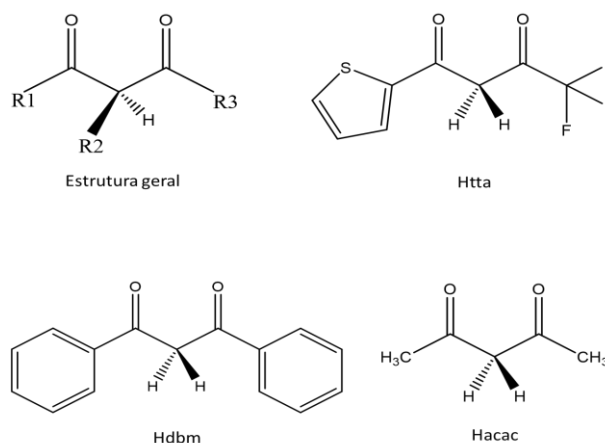
**Figura 6:** Diagrama de Dieke, representando as energias de estado fundamental e excitado dos íons  $\text{Ln}^{3+}$ . O íon  $\text{Eu}^{3+}$  encontra-se destacado em vermelho.



Fonte: Extraído da referência 33

Pela definição de Pearson, o íon  $\text{Eu}^{3+}$  é um ácido duro, que forma ligações mais efetivas com bases duras, ou seja, compostos que possuam em sua estrutura átomos capazes de doar pares de elétrons como o oxigênio, o nitrogênio e o íon fluoreto. Nesse sentido, as  $\beta$ -dicetonas (ou 1,3-dicetonas) se destacam por sua capacidade coordenante, já que a maioria das  $\beta$ -dicetonas possuem dois ou mais átomos de oxigênio em sua estrutura que doam densidade eletrônica ao centro emissor, estabilizando o complexo formado através do efeito quelante e por isso têm sido largamente utilizadas na síntese desses complexos<sup>22,28,30</sup>. A estrutura geral das  $\beta$ -dicetonas, bem como as  $\beta$ -dicetonas comumente utilizadas são apresentadas na **Figura 7**.

**Figura 7:** Estrutura geral das  $\beta$ -dicetonas e algumas das  $\beta$ -dicetonas mais comumente empregadas na síntese de complexos  $\text{Ln}^{3+}$ .



Fonte: Elaborado pela autora

### 1.2.3 Processos de desativação da Luminescência

O processo de transferência de energia entre as espécies doadoras e o centro emissor de um complexo pode ser considerado eficiente quando as constantes de velocidade dos processos radiativos ( $k_{\text{rad}}$ ) superam as dos processos não radiativos ( $K_{\text{Nrad}}$ ), que conforme pode ser observado no diagrama de Jablonski, ocorrem de forma concomitante no processo de absorção-emissão, devido aos diversos mecanismos e níveis energéticos envolvidos nesse processo, fazendo com que a erradicação de fatores que levam à perda por transições não radiativas seja uma tarefa difícil.

No que tange ao processo de transferência de energia entre os níveis excitados e emissores, as transições que ocorrem a partir de estados com maior tempo de vida, como níveis tripleto ( $T_n$ ) ou bandas de transferência metal-ligante (MLCT), são processos dominantes em moléculas que atuam pelo mecanismo de troca

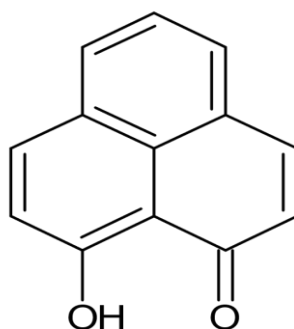
(mecanismo de Dexter), onde há a sobreposição entre os orbitais dos ligantes e do centro metálico. Outro nível de energia importante que deve ser levado em consideração são os níveis de transferência de carga, que podem ocorrer entre os ligantes (ILCT) ou entre o centro metálico e o ligante (LMCT), e seu papel na sensibilização do nível emissor do metal vai depender de sua posição energética. Em compostos de coordenação, as transferências de carga do tipo ligante-metal podem ser um meio de desativação, diferente do observado quando a mesma ocorre em compostos puramente inorgânicos, especialmente quando o ligante utilizado possui grupos aromáticos extensos, pois nesse caso, a energia dessa banda está localizada muito próxima ao nível tripleto, variando entre  $27.800\text{ cm}^{-1}$  a  $20.000\text{ cm}^{-1}$ . Especificamente para o íon európio, observa-se uma diminuição acentuada da luminescência quando essa banda aparece em energias inferiores a  $24.000\text{ cm}^{-1}$  <sup>34</sup>

Além desses parâmetros, outro fator que leva ao aumento dos processos não radiativos é a relaxação multifônon, causada pela presença de grupos vibracionais de alta energia (O-H, N-H, C-H, C=O) ou pelo aumento da temperatura. Nos complexos, a primeira situação tem mais influência na desativação do nível emissor, e depende da diferença entre os níveis de energia  $^5D_0$  e  $^7F_6$  e da energia de fônon da espécie responsável pela desativação. Nesse caso, quanto maior a quantidade de fônons necessários para preencher a diferença de energia entre os níveis  $^5D_0$  e  $^7F_6$ , menor a probabilidade de supressão da luminescência <sup>34</sup>.

### 1.3 O ligante 9-hidroxi-fenalenona

O ligante 9-hidroxi-fenalenona (HPhN), cuja estrutura é mostrada na Figura 8, é um composto planar muticíclico cetona-enólico, derivado do fenaleno e sintetizado através de uma acilação de Friedel-Crafts, seguida por uma adição de Michael catalisada por ácido.

**Figura 8:** Estrutura molecular da 9-hidroxi-fenalenona



Fonte: Elaborado pela autora

Esse composto é amplamente empregado em estudos teóricos, devido à forte ligação de hidrogênio intramolecular entre o próton 9-hidroxi e os átomos de oxigênio 1-carbonil, e por sua estrutura de três anéis rica em elétrons<sup>35,36</sup>.

A síntese de complexos utilizando esse ligante ainda é pouco reportada na literatura, contudo, as perspectivas de aplicação para tais complexos são promissoras e vão desde catalizadores em células combustível de hidrogênio à agente citotóxico em células tumorais e sensores luminescentes. Borisov e colaboradores reportaram a produção de sensores de oxigênio ultrasensíveis utilizando o HPhN e ligantes derivados do HPhN coordenados aos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ .

Nesse trabalho, o ligante HPhN foi escolhido devido ao seu nível energético do estado  $T_1$ , que é reportado na literatura em torno de  $17.277 \text{ cm}^{-1}$ , muito próximo do nível emissor  $^5D_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Embora esse valor possa ser considerado um problema para a sensibilização do európio, por levar ao favorecimento da retrotransferência entre os níveis triplete e  $^5D_0$ , o torna sensível a variações do ambiente químico e físico, podendo ser utilizado no desenvolvimento de diferentes sensores luminescentes, conforme demonstrado por Borisov e colaboradores na referência 38, onde complexos de európio e gadolínio contendo o ligante 9-hidróxiphenalenna foram sintetizados e aplicados como sensores luminescentes de oxigênio molecular.

#### 1.4 Termometria Fotoluminescente

A temperatura é um dos parâmetros mais importantes que afetam a dinâmica e a viabilidade de praticamente de todos os sistemas naturais e de engenharia, sendo assim, o desenvolvimento de termômetros precisos e eficazes de temperatura é uma área crucial do desenvolvimento social e tecnológico<sup>61,25</sup>.

Os termômetros podem ser classificados em três categorias, dependendo da natureza do contato que existe entre o sensor e o objeto, sendo eles:

- 1) Invasivo: Onde o dispositivo de monitoramento está em contato direto com o meio de interesse, como termosensores e termopares.
- 2) Semi-invasivos: onde o meio de interesse é tratado previamente para permitir a observação remota da temperatura como as imagens de tintas termicamente sensíveis.

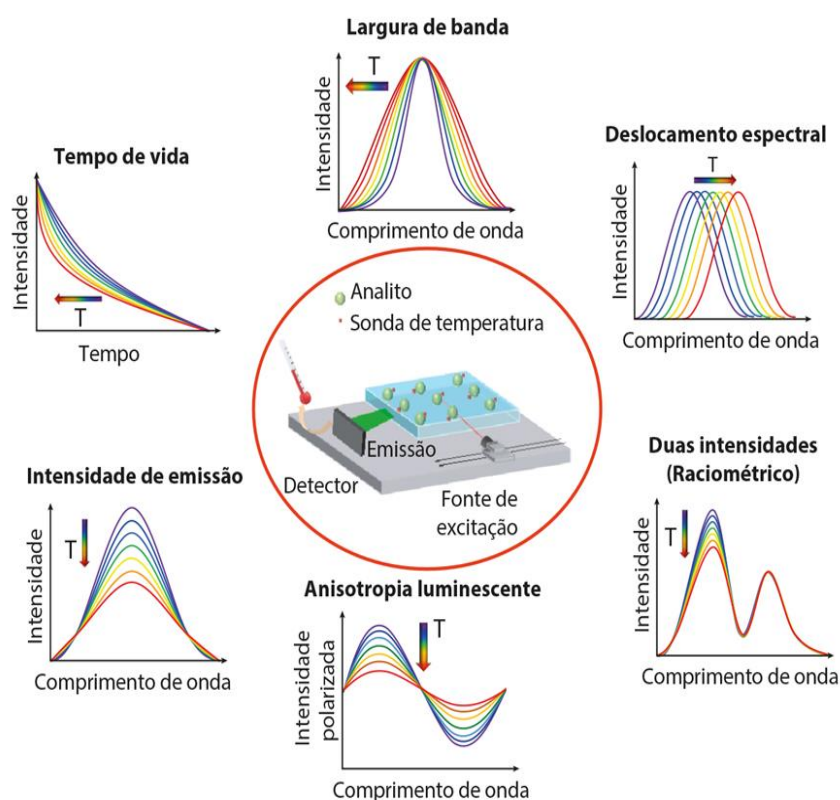
- 3) Não invasivos: onde o meio de interesse é observado remotamente, como por exemplo os termômetros de infravermelho, que foram amplamente utilizados durante a pandemia de COVID-19 como medida de segurança.

O desenvolvimento de termômetros dos tipos semi-invasivos e não invasivos representa é uma área de grande interesse tecnológico uma vez que esses tipos de termômetros possibilitam a aferição da temperatura em objetos em movimento, sensíveis ao contato ou de difícil acesso e aplicações em nanomedicina.

A variação da temperatura geralmente afeta a luminescência de compostos luminescentes, causando a modificação da intensidade das bandas de emissão, da forma dos espectros de emissão ou do decaimento de emissão, a partir disso é possível utilizar materiais fotoluminescentes no desenvolvimento de termômetros semi e não invasivos, com alta sensibilidade térmica ( $>1\%k^{-1}$ ).

A **Figura 9** mostra os principais métodos utilizados para detecção e medição da temperatura na termometria de fotoluminescência.

**Figura 9:** Representação dos diferentes métodos de determinação da temperatura em um termômetro fotoluminescente.



Fonte: Retirado da Referência 25.

Os métodos mais utilizados no desenvolvimento de termômetros fotoluminescentes são a intensidade de emissão, e o tempo de vida de emissão. No

primeiro caso a utilização de termômetros do tipo raciométrico, ou seja, que utilizam a razão entre as intensidades integradas de dois estados excitados distintos são mais interessantes, já que a medição da temperatura a partir de uma única banda é de difícil acesso pois a intensidade é fortemente afetada por flutuações na excitação ou instabilidades na detecção, concentração e distribuição do material na sonda entre outros fatores.

## 2 Objetivos

### 2.1 Objetivo Geral

Pensando na potencialidade de aplicação de compostos luminescentes como dispositivos sensores, o presente trabalho tem como objetivo principal a síntese do complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$ , até o momento não reportado na literatura, bem como sua caracterização estrutural e espectroscópica e a avaliação do comportamento luminescente desse complexo em função da temperatura.

### 2.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral deste trabalho, os objetivos específicos são descritos a seguir:

- Otimização do processo de síntese e purificação do ligante 9-hidroxiifenalenona;
- Caracterização do ligante pelas técnicas de: espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FT-IR), espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível (*Electronic Absorption Spectroscopy*, EAS), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (*Nuclear Magnetic Resonance*, NMR), análise elementar CHNS/O (*Elemental Analysis*, EA);
- Síntese do complexo precursor  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ;
- Desenvolvimento de rota sintética do complexo heteroléptico  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$ ;
- Caracterização estrutural e luminescente dos complexos através de: espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FT-IR), espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-

visível (*Electronic Absorption Spectroscopy*, EAS), análise elementar CHNS/O (*Elemental Analysis*, EA), espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta (*Ultraviolet Photoluminescence Spectroscopy*, UV-PLS),

- Avaliação do comportamento luminescente em função da temperatura e estudos dos parâmetros fotofísicos, utilizando o software LUMPAC®.

### 3: Procedimento experimental

#### 3.1 Visão geral da seção

A síntese do ligante 9-hidroxi-fenalenona (HPhN) é conhecida desde a década de 40, quando foi proposta por Haddon e seus colaboradores<sup>39</sup>. Contudo, algumas divergências quanto à temperatura, tempo de reação e metodologias de purificação do composto foram identificados na literatura<sup>40,41</sup>. Assim, fez-se necessária a otimização desse procedimento para que o ligante fosse obtido com rendimento e pureza satisfatórios. Na rota sintética utilizada neste trabalho, as condições que proporcionaram os melhores resultados foram: temperatura de refluxo 250°C, tempo de reação de 4 horas e purificação do composto por sublimação.

O segundo fator importante nessa etapa da pesquisa foi o estabelecimento de uma rota sintética para o complexo heteroléptico [Eu(tta)<sub>3</sub>(HPhN)]. A utilização do composto HPhN como ligante em complexos de íons Ln<sup>3+</sup> é pouco reportada. Suas características são muito diferentes das observadas para as β-dicetonas convencionais, como por exemplo, a necessidade de pH muito próximos de 7 para o desprotonamento da molécula, fato evidenciado experimentalmente e justificável através do RMN do ligante. Outro fator importante é a tendência de complexos ternários heterolépticos de formar mais isômeros do que complexos homolépticos<sup>4</sup>. Sendo assim, nesse trabalho buscou-se desenvolver uma rota simples e reprodutível para obtenção do composto na forma cristalina, com alto grau de pureza.

#### 3.2 Síntese do ligante 9-hidroxi-fenalenona (HPhN)

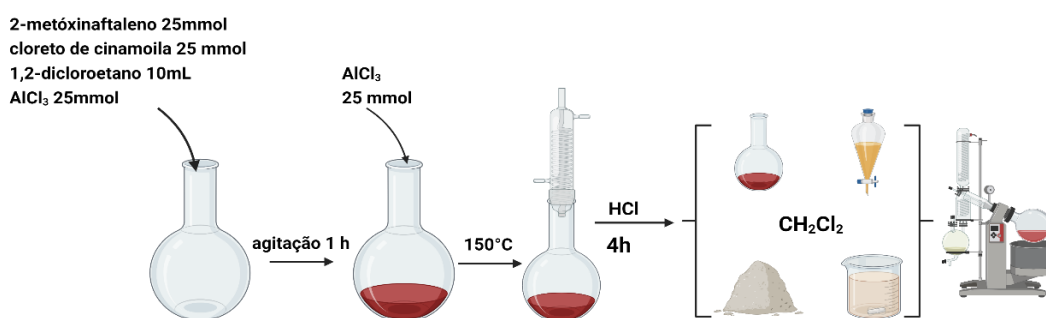
Para a síntese do ligante HPhN, foram utilizados cloreto de alumínio anidro (AlCl<sub>3</sub>, Êxodo Científica, 81,8%), 2-metóxi-naftaleno (C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O, Sigma Aldrich, 99%), cloreto de cinamoila (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CHCOCl, Sigma Aldrich, 98%), diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Synth, 99%), ácido clorídrico (HCl, Neon, 37%), sulfato de magnésio anidro (MgSO<sub>4</sub>,

Êxodo Científica, 98%), 1,2-dicloroetano ( $C_2H_4Cl_2$ , Neon, 99%). Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia, com exceção do 1,2-dicloroetano, que foi seco em peneira molecular, por 24 horas antes de sua utilização.

Em um balão de fundo redondo de 125 mL, foram solubilizados 25 mmol de cloreto de cinamoila e 25 mmol de 2-metóxinaftaleno em 10 mL de 1,2-dicloroetano. Após a completa solubilização dos reagentes, adicionou-se 25 mmol de cloreto de alumínio anidro, observando-se a mudança na coloração da solução de amarelo claro para vermelho escuro. A mistura foi mantida em agitação por 1 hora e, em seguida, adicionou-se mais 25 mmol de cloreto de alumínio. A mistura foi levada para refluxo a  $250^\circ C$  durante 4 horas e a reação foi encerrada pela adição de 20 mL de ácido clorídrico gelado ao meio reacional. A porção líquida foi extraída através de sucessivas lavagens com diclorometano, enquanto a porção sólida foi extraída pelo aquecimento do sólido em diclorometano. As duas porções foram secas com sulfato de magnésio, filtradas e rotaevaporadas para remoção do solvente em excesso. O sólido obtido ao final da reação foi deixado em dessecador por 72 horas, e os cristais foram obtidos através da sublimação do composto a  $165^\circ C$ .

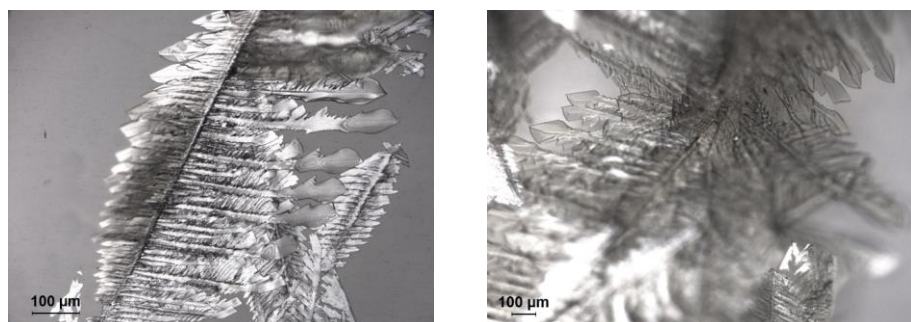
O esquema da síntese está representado na **Figura 10** e as imagens de microscopia óptica do composto, na **Figura 11**.

**Figura 10:** Esquema da síntese do ligante 9-hidróxifenalenona (HPhN).



Fonte: Elaborado pela autora

**Figura 11:** Microscopia óptica dos cristais de 9-hidroxifenalenona obtidos.



Fonte: Elaborado pela autora

### 3.3 Síntese dos Complexos

Para a preparação dos complexos, foram utilizados os seguintes reagentes: óxido de európio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , Sigma-Aldrich, 99,99%), ácido clorídrico (HCl, Synth, 37% m/v), etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Synth, 99,99%), Hidróxido de sódio (NaOH, Synth, P.A), 2-tenoiltrifluoroacetona ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_3\text{O}_2\text{S}$ , Sigma-Aldrich, 99,99%), diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Synth, 99%) hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , Synth, 25% m/v). Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

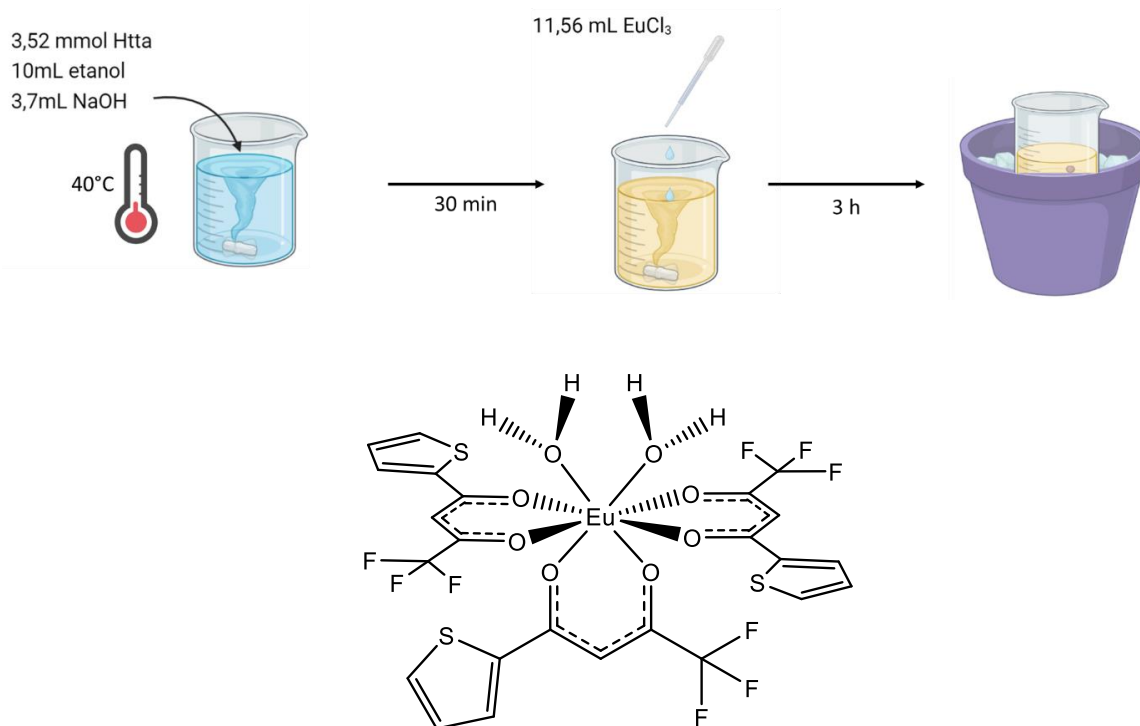
#### 3.3.1 Preparação da solução de cloreto de európio (III)

A solução de cloreto de európio utilizada foi preparada a partir da suspensão de 25mmol de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  em 50mL de água destilada, e 10mL de solução concentrada de ácido clorídrico. A mistura foi mantida em agitação até a completa solubilização do óxido de európio, e o pH foi ajustado para 5,0 através de sucessivas evaporações e adições de água. O volume final foi então ajustado para 250mL e a concentração da solução resultante foi confirmada através de titulação complexométrica com EDTA.

#### 3.3.2 Síntese do complexo precursor $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

Inicialmente, realizou-se a desprotonação do carbono  $\alpha$  do ligante 2-tenoiltrifluoroacetona (Htta). Em um béquer de 50mL 3,52 mmol do ligante Htta foram solubilizados em 10 mL de etanol, seguidos da adição de 3,7 mL de solução de hidróxido de sódio  $0,1\text{ mol L}^{-1}$ . A mistura foi deixada em agitação e aquecimento ( $40^\circ\text{C}$ ) durante trinta minutos. Em seguida, 11,6 mL da solução de  $\text{EuCl}_3$  foram adicionados lentamente por gotejamento. Após a completa adição da solução de cloreto de európio, o volume da solução resultante foi ajustado para 50mL e deixado em agitação por três horas, período após o qual o meio foi deixado em banho de gelo para precipitação do complexo. O sólido formado foi filtrado e lavado com hexano a frio e deixado em dessecador por 7 dias. A **Figura12** apresenta o esquema do procedimento experimental descrito para a síntese do  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

**Figura12:** Esquema da síntese e estrutura molecular do complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

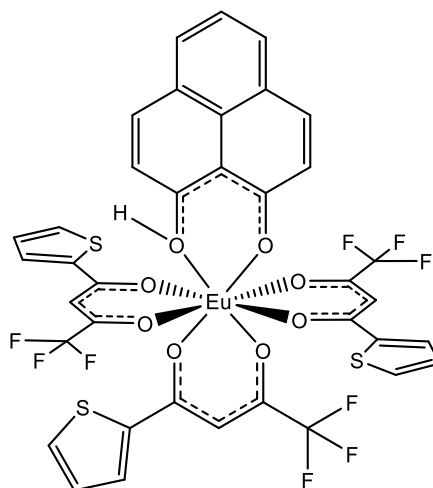
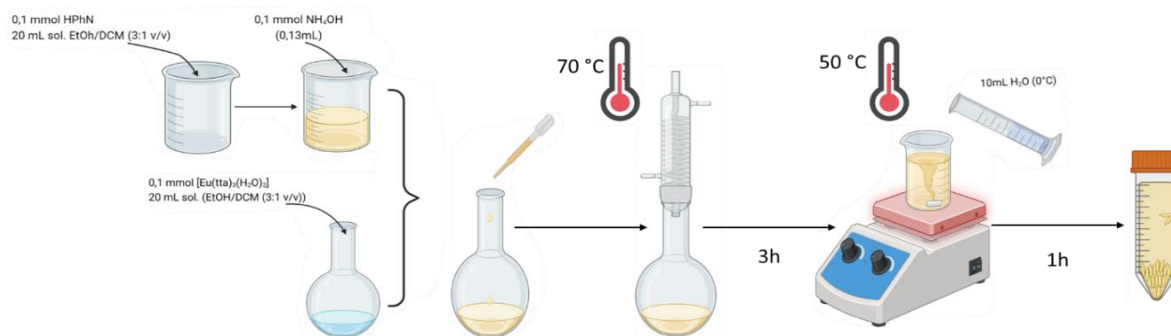


Fonte: Elaborada pela autora

### 3.3.3 Síntese do complexo heteroléptico $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$

Em um béquer de 25mL, foram adicionados 1 mmol do ligante HPhN e 10mL de uma mistura etanol-diclorometano (2:1 v/v) para garantir a completa dissolução do composto. Com o béquer em agitação, 0,13 mL de hidróxido de amônio foram adicionados à solução para a desprotonação do carbono-alfa. A mistura foi deixada em agitação por 30 min. Em um béquer de fundo redondo, foram adicionados 1 mmol do complexo precursor  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  e 10 mL de etanol. Após a completa dissolução do complexo, o ligante desprotonado foi adicionado, gota-a-gota, ao meio reacional, que em seguida foi levado a refluxo por 4 horas a 70°C. Após o período de refluxo, foram adicionadas 5 mL de água ultrapura gelada ao meio reacional. A solução foi armazenada em tubos de centrífuga por uma semana, período após o qual foi observada a formação dos cristais. A solução foi então filtrada e lavada com hexano gelado para garantir a remoção dos ligantes em excesso, e com água para garantir a remoção de sais de amônio e, em seguida, foi deixada em dessecador contendo sílica gel como agente secante por 5 dias. O esquema da síntese realizada é apresentado na **Figura 13**.

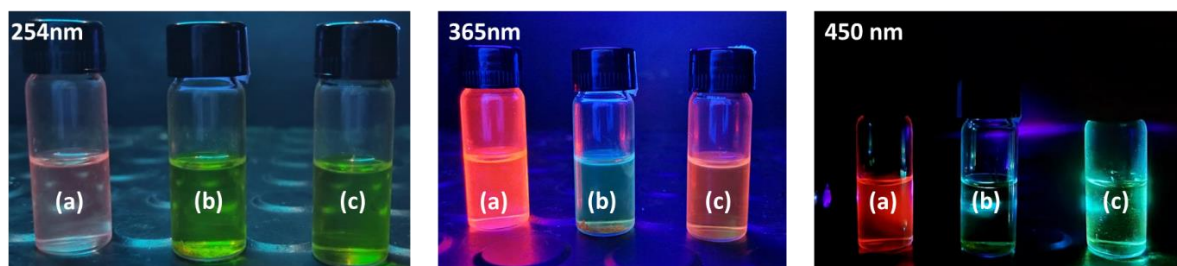
**Figura 13:** Esquema da síntese do complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$ , e estrutura molecular proposta.



Fonte: Elaborado pela autora

A **Figura 14** exibe a imagem digital do complexo precursor (a), do ligante HPhN (b) e do complexo heteroléptico (c) em soluções etanólicas sob lâmpada ultravioleta com comprimento de onda de aproximadamente 254, 365 e 450 nm respectivamente. A fórmula, massa molar proposta de cada um dos compostos e o rendimento das sínteses, podem ser encontrados na **Tabela 2**.

**Figura 14:** Imagens digitais das soluções etanólicas do complexo precursor  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (a), do ligante HPhN (b) e do complexo heteroléptico  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$ .



Fonte: Elaborado pela autora

**Tabela 2:** Fórmula, massa molar proposta e rendimento dos compostos sintetizados.

<b>Composto</b>	<b>Massa molar (g/mol)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
HPhN	196,21	38
[Eu(tta) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	851,51	70
[Eu(tta) <sub>3</sub> (HPhN)]	1011,69	65

Fonte: Elaborado pela autora

### 3.4 Caracterização

A caracterização estrutural dos compostos sintetizados foi realizada utilizando as seguintes técnicas e equipamentos: espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FT-IR), espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível (*Electronic Absorption Spectroscopy*, EAS), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (*Nuclear Magnetic Resonance*, NMR), análise elementar CHNS/O (*Elemental Analysis*, EA), titulação complexométrica, Espectroscopia de fotoluminescência (UV-PLS).

#### 3.4.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A técnica foi utilizada na identificação de grupos funcionais, especialmente a carbonila (C=O), presente em ambos os ligantes, para a verificação da coordenação do íon metálico aos ligantes β-dicetonatos<sup>42</sup>. Os espectros dos ligantes e dos complexos foram obtidos a partir de pastilhas de KBr em espectrofotômetro NICOLET IS5, módulo de transmissão ID1 Transmission da Thermo Scientific. A região analisada foi de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

#### 3.4.2 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível (EAS)

Os principais parâmetros de uma banda de absorção são a sua posição, que corresponde ao comprimento de onda cuja energia é igual à necessária para que ocorra a transição eletrônica, e a sua intensidade, que depende da probabilidade de ocorrência da transição e da energia de seus orbitais moleculares<sup>43</sup>. Os espectros de absorção dos ligantes e complexos utilizados nesse trabalho foram obtidos a partir de solução etanólica em espectrofotômetro PERKIN ELMER, modelo LAMBDA 1050. A região analisada foi de 200 a 500 nm, com largura de banda espectral de 1 nm.

### 3.4.3 Análise elementar (EA)

A análise elementar de carbono, hidrogênio e oxigênio é uma importante técnica analítica para determinação da pureza dos compostos<sup>44</sup> e foi realizada em analisador elementar CHNS/O PERKIN ELMER, modelo 2400 série II. A determinação de carbono e hidrogênio foi realizada por combustão em meio de oxigênio puro e a determinação do oxigênio pela técnica de pirólise em mistura de hélio/hidrogênio.

A determinação quantitativa do  $\text{Eu}^{3+}$  da solução de cloreto de európio foi realizada por titulação complexométrica em mistura de etanol/água utilizando solução de EDTA (0,01 mol/L), em meio tamponado com ácido acético/acetato de sódio (pH = 5), e alaranjado de ortoxilenol como indicador. O mesmo método foi utilizado na titulação dos complexos, porém antes de tamponar o meio é necessário degradar o complexo para deixar o íon  $\text{Eu}^{3+}$  livre utilizando uma gota de solução de ácido clorídrico 6M.

### 3.4.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) foi realizada em espectrômetro BRUKER, modelo FOURIER 300, onde foram analisados os núcleos  $^1\text{H}$  em 1D.

### 3.4.5 Espectroscopia de fotoluminescência

As medidas de emissão e excitação do complexo foram realizadas em espectrofluorímetro da Horiba-Jobin Yvon modelo Fluorolog®-3 FL3-22 equipado com fotomultiplicadora Hamamatsu R298P utilizando lâmpada contínua de Xenônio a 450 W. As curvas de decaimento foram coletadas no mesmo equipamento utilizando lâmpada pulsada de Xenônio. As medidas de luminescência em função da temperatura foram realizadas utilizando módulo Luma 40/Horiba4 para controlar a temperatura.

## 4. Resultados e Discussões

### 4.1 Ligante HPhN

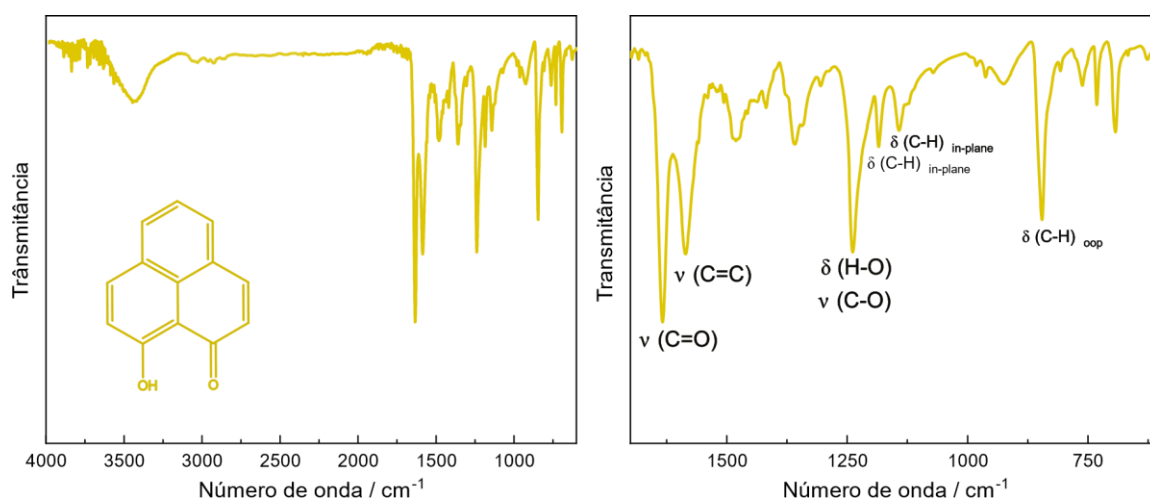
#### 4.1.1 FT-IR

A **Figura 15** representa o espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do ligante 9-hidroxi-fenalenona.

A região compreendida entre  $3058\text{ cm}^{-1}$  e  $2841\text{ cm}^{-1}$  apresenta bandas atribuídas a estiramentos ( $\nu$ ) C-H do sistema aromático. A banda intensa em  $1627$

$\text{cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento ( $\nu$ ) C=O do ligante e corresponde aos valores descritos na literatura para compostos que se encontram na forma enólica. A banda em  $1579 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída aos estiramentos ( $\nu$ ) C=C do sistema aromático. A banda ligeiramente alargada, observada em  $1232 \text{ cm}^{-1}$ , foi atribuída a um conjunto de dois modos vibracionais acoplados: o estiramento ( $\nu$ ) C-O e a deformação angular ( $\delta$ ) C-O. As bandas observadas entre  $1184$  e  $1137 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a deformações angulares ( $\delta$ ) C-H no plano, enquanto a banda observada em  $841 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuída a deformações angulares ( $\delta$ ) C-H fora do plano.

**Figura 15:** (A esquerda) Espectro FT-IR do ligante HPhN. (A direita) Em detalhe, a região de  $400$  a  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , na qual são observadas as transições características dos grupos funcionais presentes na molécula.



Fonte: Elaborada pela autora

**Tabela 3:** Atribuição das principais bandas observadas no espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido HPhN.

Número de onda/ $\text{cm}^{-1}$	Atribuição	Ref.
841	$\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}^*$	9
1137, 1184	$\delta(\text{C-H})_{\text{in-plane}}$	10
1232	$\nu(\text{C-O}), \delta(\text{O-H})$	8
1579	$\nu(\text{C=C})$	8
1634	$\nu(\text{C=O})$	8
2960	$\nu(\text{C-H})$	8

SÓCRATES G., 2001;<sup>8</sup>

SILVERSTEIN et al., 2006;<sup>9</sup>

COLTHUP et al. 1990.<sup>10</sup>

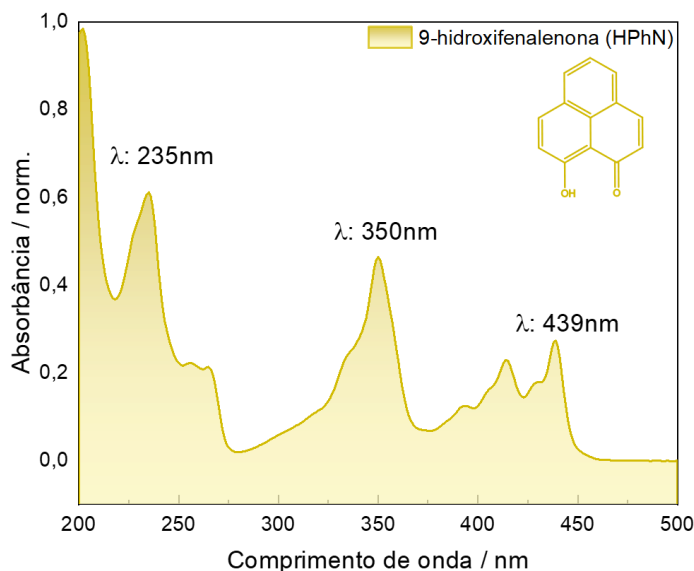
\*Out of plane

Fonte: Elaborada pela autora

#### 4.1.2 EAS

A **Figura 16** mostra o espectro de absorção do ligante HPhN obtido em solução etanólica e registrado no intervalo de 200 a 500nm.

**Figura 16:** Espectro de absorção na região do ultravioleta do ligante HPhN.



Fonte: Elaborada pela autora.

O perfil observado é o mesmo descrito por Haddon e colaboradores (1981)<sup>39</sup>, onde é possível identificar duas bandas de média intensidade em 439 nm e 436 nm, uma banda com maior intensidade em 350nm e uma banda bastante intensa em 227nm, originadas por transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  em um padrão compatível com o observado em sistemas altamente conjugados<sup>11,12</sup>.

#### 4.1.3 Análise Elementar

A **Tabela 4** mostra as porcentagens, em massa, calculadas e obtidas experimentalmente, para o ligante 9-hidroxifenalenona.

**Tabela 4:** Porcentagens de C, H e O, calculadas e experimentais para o ligante HPhN sintetizado.

%C			%H			%O		
Calculado	Experimental	Erro relativo	Calculado	Experimental	Erro relativo	Calculado	Experimental	Erro relativo
79,6	80,7	1,38%	4,4	4,3	2,27%	16,3	17,1	4,9%

Fonte: Elaborada pela autora

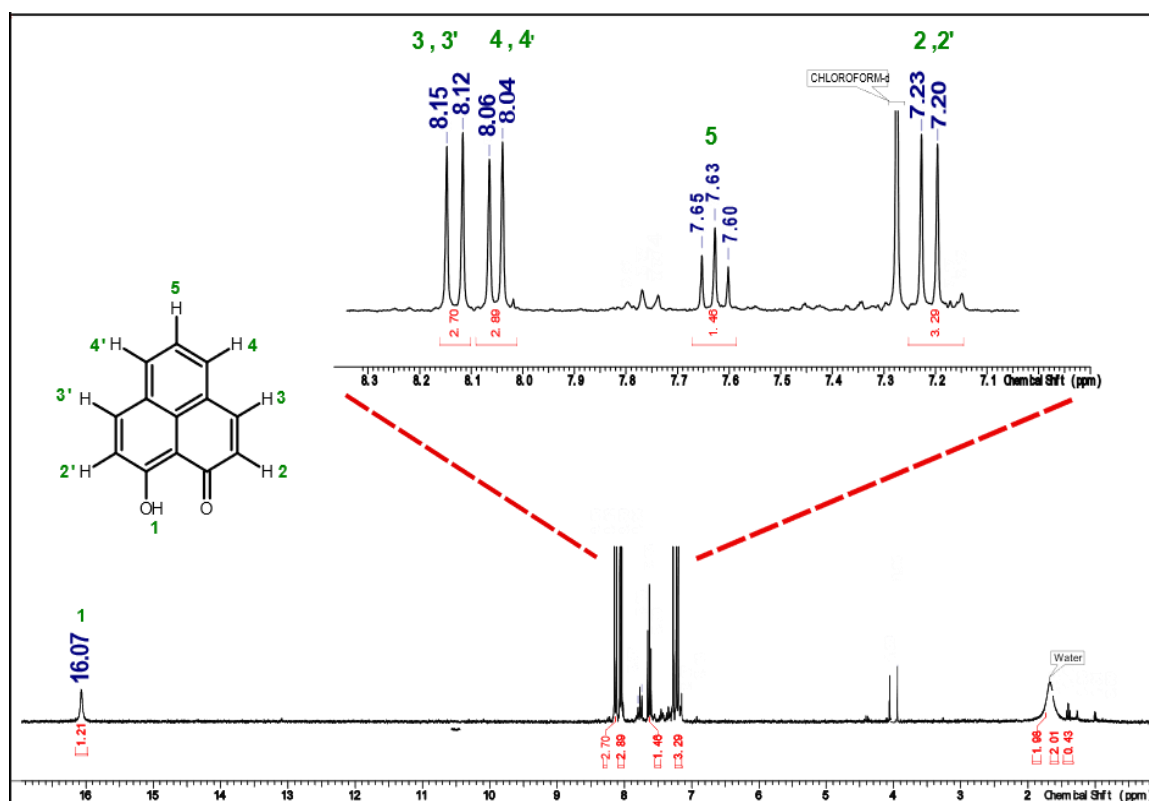
Os valores obtidos experimentalmente são coerentes com os valores teóricos calculados, e os desvios observados, principalmente para as porcentagens de hidrogênio e oxigênio, podem estar relacionados à presença de água na amostra.

Ainda assim, é possível inferir pela análise que o composto foi satisfatoriamente sintetizado.

#### 4.1.4 RMN

O ligante 9-hidroxiifenalona foi caracterizado via espectroscopia de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  (clorofórmio-*d*) e o espectro é mostrado na **Figura 17**.

**Figura 17:** Espectro de Ressonância Magnética Nuclear (NMR)  $^1\text{H}$  (300 MHz) do sólido 9-hidroxiifenalona em  $\text{CDCl}_3$  (clorofórmio-*d*).

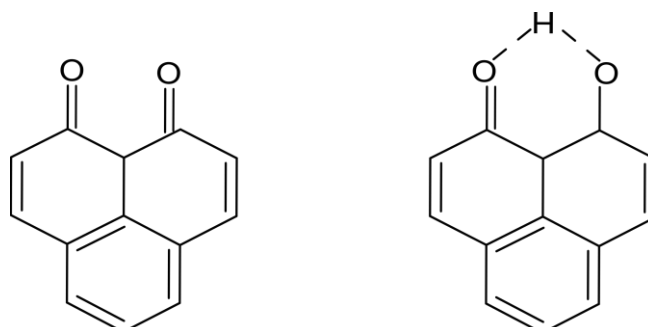


Fonte: Elaborado pela autora

O espectro apresentou sinais relacionados aos hidrogênios presentes nos anéis aromáticos, na região entre 7,0 e 8,4 ppm. O duplete, observado em 8,12 ppm, é atribuído aos hidrogênios 3 e 3''; o duplete observado em 8,04 ppm foi atribuído aos hidrogênios identificados como 4 e 4'; o duplete em 7,23 foi atribuído aos hidrogênios 2 e 2' e o tripleto em 7,23 ppm foi atribuído ao hidrogênio 5. O sinal em 16,07 ppm foi atribuído ao hidrogênio do fenol e aparece na forma de singlete. O deslocamento observado no sinal da hidroxila encontra-se em uma frequência mais alta do que comumente é observado e este fenômeno pode ser explicado pela existência de um equilíbrio ceto-enólico (**Figura 18**) na  $\beta$ -dicetona, que acarreta a formação de uma

ligação de hidrogênio intramolecular com a carbonila, causando uma diminuição da densidade eletrônica ao redor do hidrogênio.

**Figura 18:** Representação do equilíbrio ceto-enólico do ligante HPhN.



Fonte: Elaborado pela autora.

**Tabela 5:** Atribuição dos picos observados no espectro de ressonância magnética nuclear do sólido HPhN.

Atribuição	Deslocamento (ppm)	Referência
OH	16,07	51
2,2'	7,23	51
3,3'	8,12	51
4,4'	8,02	51
5	7,63	51

HONEYMAN et al., 2005.<sup>51</sup>

Fonte: Elaborada pela autora

## 4.2 Complexo precursor $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e complexo heteroléptico $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$

### 4.2.1 FT-IR

A **Figura 19**, mostra os espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes livres (Htta e HPhN), do complexo precursor  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  e do complexo heteroléptico  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$ , analisados na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

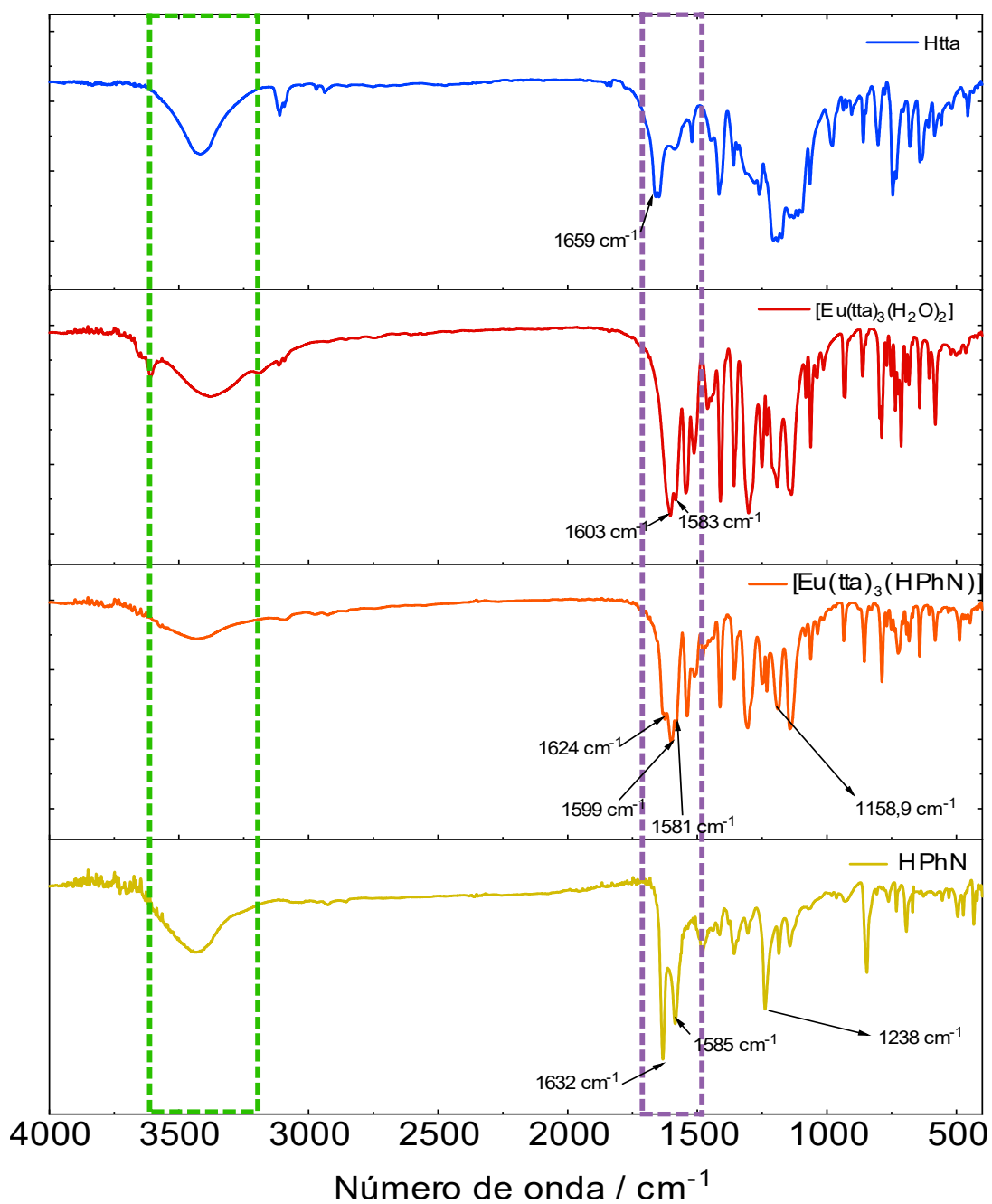
A banda larga observada em 3393  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a estiramentos O-H associados a moléculas de água. Essa banda é intrínseca ao complexo precursor, pois nesse caso a esfera de coordenação do íon  $\text{Eu}^{3+}$  é completada por moléculas de água e espera-se o desaparecimento dessa banda quando as águas são substituídas pelo ligante HPhN no complexo heteroléptico. Contudo, a banda pode ser vista até mesmo nos espectros dos ligantes livres, onde não há moléculas de água, sendo assim, evidencia-se que a banda observada provém de moléculas de água presentes

no KBr utilizado na preparação das amostras. Além disso, a banda observada também pode ser atribuída ao grupo O-H presente no ligante, indicando que a coordenação do ligante ocorreu sem que houvesse a desprotonação do hidrogênio. É válido observar que, quando comparado ao complexo heteroléptico, essa banda tem sua intensidade diminuída e seu máximo está em região de maior energia do que no complexo precursor em  $3438\text{ cm}^{-1}$ , valor próximo ao reportado na literatura<sup>52</sup> para a água livre, corroborando a hipótese de que a transição observada no complexo heteroléptico, assim como nos ligantes, pode ser referente à água contida no KBr. Contudo é importante notar que a banda é alarga e isso pode indicar uma forte interação entre os hidrogênios e o oxigênio, o que é possível caso o ligante não tenha sido desprotonado.

A principal mudança observada entre o espectro do complexo precursor e o complexo heteroléptico ocorre na região de  $1650$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$ , onde se encontram os estiramentos C=O dos ligantes. No complexo heteroléptico, a banda referente a esse estiramento está localizada em  $1599\text{ cm}^{-1}$ , representando um deslocamento de  $4\text{ cm}^{-1}$  quando comparado ao complexo precursor (localizada em  $1603\text{ cm}^{-1}$ ) e de  $33\text{ cm}^{-1}$  quando comparado ao ligante HPhN livre (localizada em  $1624\text{ cm}^{-1}$ ). Conforme discutido por Zhang e colaboradores<sup>53</sup>, quando coordenados a um centro metálico, o estiramento da carbonila (C=O) é deslocado para energias menores com variações entre  $8$  e  $181\text{ cm}^{-1}$  em relação à frequência da carbonila no ligante livre. Esse fenômeno ocorre, pois ao se coordenarem a um centro metálico, a densidade eletrônica dos átomos de oxigênio presentes nos ligantes  $\beta$ -dicetonados é parcialmente transferida para o centro metálico, levando a um enfraquecimento da ligação entre o carbono e o oxigênio, acarretando a mudança observada nos espectros.

Por fim, a banda atribuída as vibrações do fenol, tal qual observado para a banda do estiramento O-H encontra-se alargada e deslocada em relação ao ligante, sendo um indicio de que o ligante não foi desprotonado e que o hidrogênio está ligado em ponte entre os oxigênios da molécula.

**Figura19:** Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos ligantes, do complexo precursor e do complexo heteroléptico.

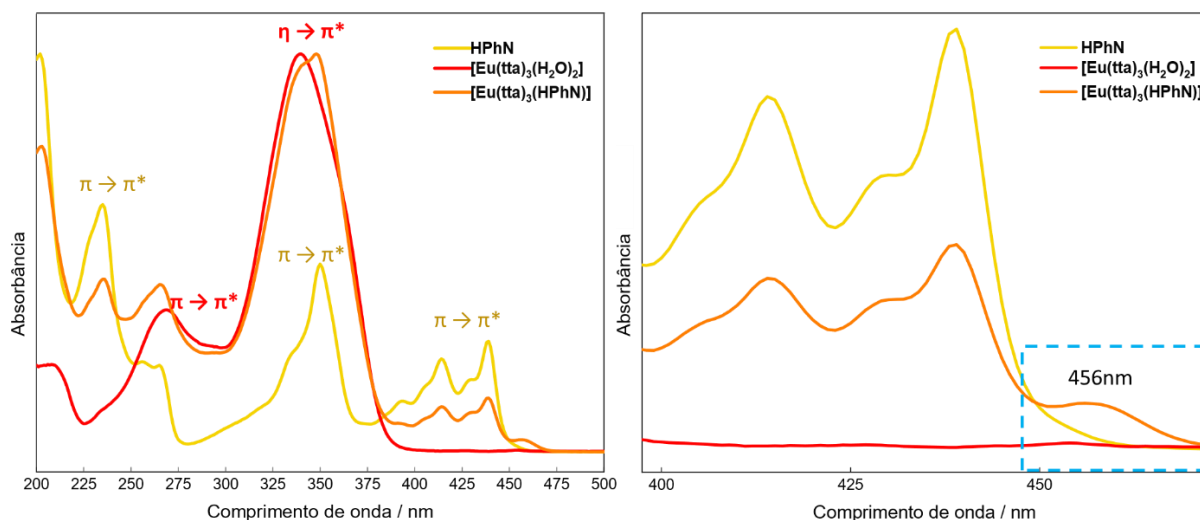


Fonte: Elaborado pela autora

#### 4.2.2 EAS

A **Figura 20** apresenta o espectro eletrônico de absorção na região do ultravioleta-visível do ligante HPhN, do complexo precursor  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  e do complexo heteroléptico  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$ .

**Figura 20:** Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível do ligante 9-hidroxi-10-fenalenona, do complexo precursor  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  e do complexo heteroléptico  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$ .



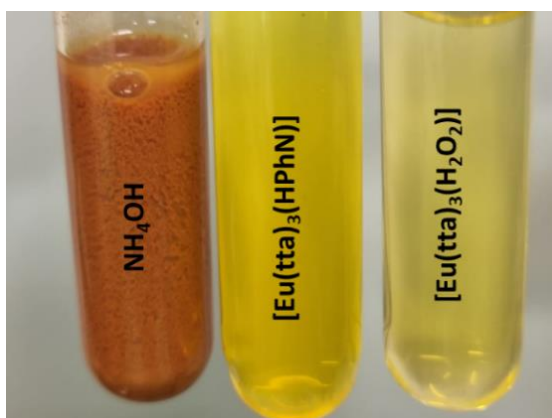
Fonte: Elaborado pela autora.

As transições referentes ao ligante HPhN foram discutidas na seção 4.1.2. O complexo precursor  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  apresenta duas transições principais, sendo a mais intensa, situada em 340 nm, atribuída a transições de natureza  $\eta \rightarrow \pi^*$  referente grupo C=O, enquanto a banda localizada em 269 nm é observada devido a transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  no anel tiofeno. O espectro do complexo heteroléptico  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$  apresenta bandas coincidentes tanto com o ligante, atribuídas a transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ <sup>54</sup>, quanto com o complexo precursor, na região de 220 a 300 nm. A banda de maior intensidade para o complexo heteroléptico não apresenta desvio batocrômico (*red-shift*), como o observado na coordenação do íon európio ao ligante Htta. No entanto, é possível observar a formação de um ombro referente à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante em 340 nm. A banda observada em 456 nm é observada após a coordenação do ligante ao centro metálico e pode ser atribuída a uma transição de carga ligante-metal (*ligand to metal charge transfer*, LMCT). Quando a coordenação ocorre entre metais que podem mudar seu estado de oxidação, como os íons  $\text{Ln}^{3+}$ , e ligantes orgânicos aniônicos, como a acetilacetona (acac), os trimetilheptanoato (tmh), o dialquilditiocarbamatos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos<sup>55</sup> como é o caso do HPhN, são observadas no espectro de absorção bandas atribuídas à transferência de carga do tipo ligante-metal (LMCT)<sup>56,57</sup>. As bandas de transferência de carga ligante-metal aparecem na região do visível (~450nm) como é observado no complexo heteroléptico e no complexo reportado por Ferrari e colaboradores<sup>58</sup>, onde o íon  $\text{Eu}^{+3}$  foi coordenado ao ligante 3,3'-dihidoxiflavona (DHF).

#### 4.2.3 Análise elementar

A **Tabela 6** mostra a porcentagem relativa de carbono (%C), hidrogênio (%H) e enxofre (%S), determinadas por análise elementar, e do íon európio (%Eu<sup>3+</sup>), determinada por titulação complexométrica do complexo precursor e do complexo heteroléptico com EDTA, as quais foram utilizadas na determinação da estequiometria dos compostos sintetizados. Para calcular as porcentagens esperadas, assumiu-se que o complexo sintetizado é neutro, uma vez que os dados de espectroscopia vibracional no infravermelho não indicaram a presença do contra-íon amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Um teste qualitativo, utilizando reagente de Nessler para verificar a presença ou não do contra-íon, foi realizado e conforme retratado na **Figura 21**, não há formação do sólido alaranjado característico da precipitação do iodeto de dimercúrioamônio no tubo 2, contendo solução etanólica do complexo heteroléptico, diferente do observado no tubo de controle, indicando que o íon amônio não está presente na solução.

**Figura21:** Reação de Nessler com soluções de NH<sub>4</sub>OH, [Eu(tta)<sub>3</sub>(HPhN)] e [Eu(tta)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].



Fonte: Elaborada pela autora

**Tabela 6:** Porcentagens de C, H, S, e Eu<sup>3+</sup> calculadas e experimentais para os complexos.

Complexo	%C			%H			%S			%Eu <sup>3+</sup>		
	Exp.	Calc.	Erro Relativo	Exp.	Calc.	Erro Relativo	Exp.	Calc.	Erro Relativo	Exp.	Calc.	Erro Relativo
[Eu(tta) <sub>3</sub> (HPhN)]	43,37	43,29	0,18	1,91	1,89	1,05	9,51	9,52	0,10	15,04	15,03	0,067
[Eu(tta) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	33,95	33,82	0,47	1,85	1,88	2,66	11,03	11,27	2,13	15,26	15,04	1,46

Fonte: Elaborado pela autora

Os valores experimentais apresentaram concordância com os valores calculados, indicando que o composto analisado possui alta pureza corroborando a estequiometria proposta, considerada para o complexo neutro com ligante protonado. Os desvios observados para a porcentagem relativa de enxofre podem ser associados

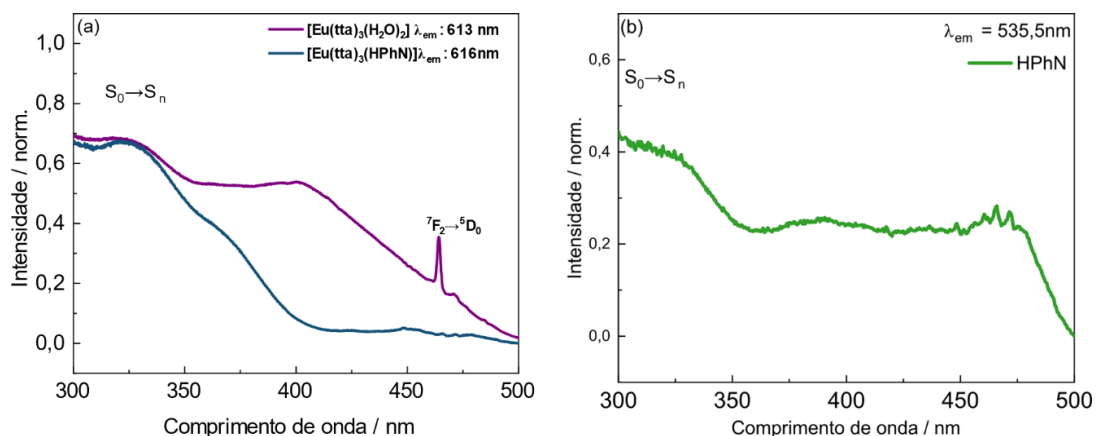
a impurezas ou desvios no equipamento utilizado, pois os desvios são semelhantes para o complexo precursor e para o complexo heteroléptico.

### 4.3 Estudo fotoluminescente (UV-PLS)

#### 4.3.1 Espectros de excitação e emissão no estado sólido

Os espectros de excitação dos complexos  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (violeta) e do complexo heteroléptico  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$  (azul) e do ligante HPhN (verde) foram registrados a temperatura ambiente (298,15 K) no intervalo de 300 a 500nm. Nos complexos, foi monitorada a transição hipersensível  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , cujo máximo de emissão aparece em 613 nm para o complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , e em 616 nm para o complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$ , no ligante foi monitorado o comprimento de onda que apresenta maior intensidade no espectro de emissão em 535,5 nm são apresentados na **Figura 22**.

**Figura 22:** Espectros de excitação registrados a temperatura ambiente (a) Complexos  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  e  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$  monitorando os comprimentos de onda de emissão referentes a transição hipersensível ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ) em 613nm e 616nm respectivamente. (b) HPhN monitorando o comprimento de onda de maior intensidade em 535,5nm.



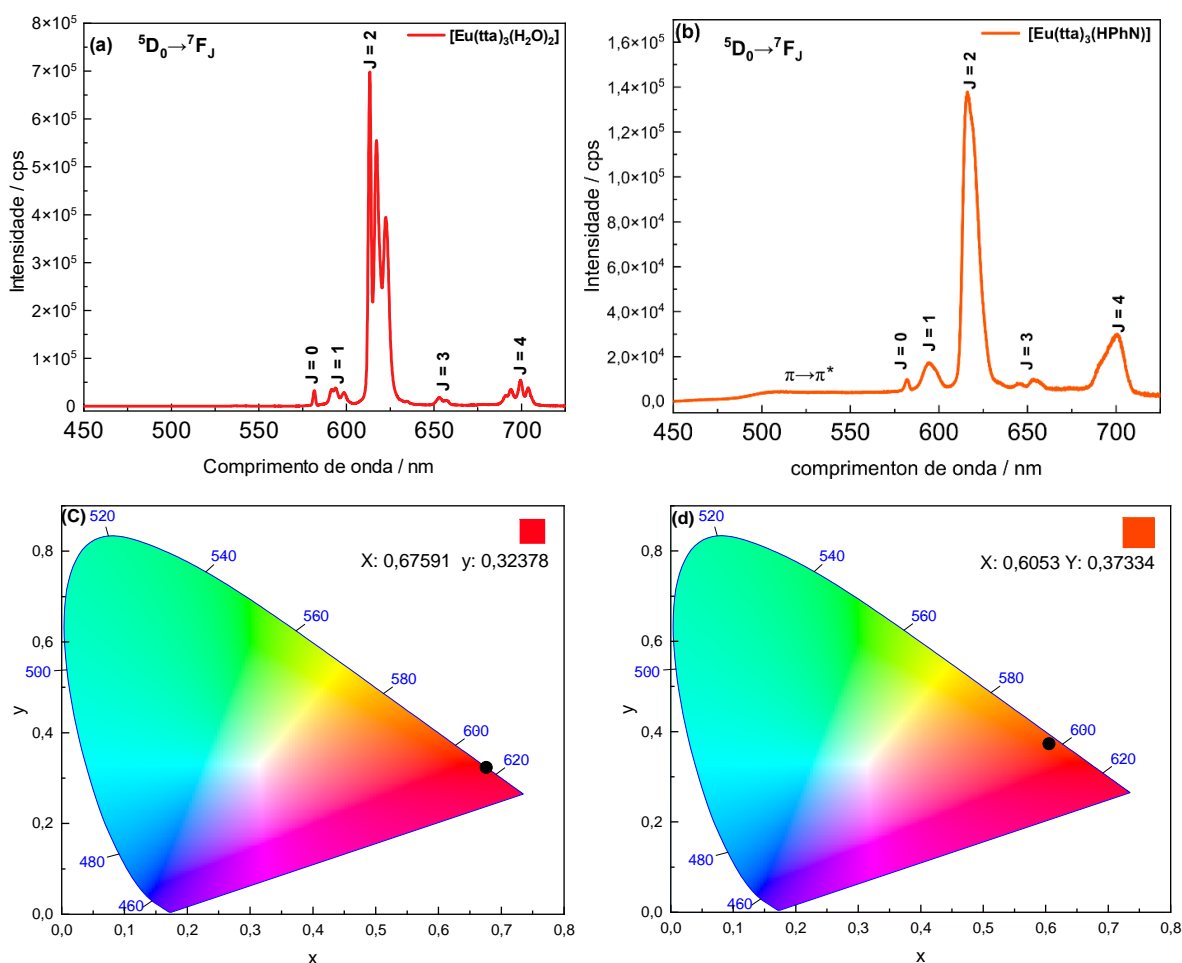
Fonte: Elaborado pela autora

Pode-se observar no espectro do complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , duas bandas de maior intensidade uma em 318,2nm e a outra em 400 nm atribuídas a absorção do ligante, e uma banda de baixa intensidade correspondente a transição intraconfiguracional  ${}^7\text{F}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_0$  indicando que transferência de energia para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  ocorre através da sensibilização por ligante (efeito antena)<sup>59</sup>. Após a substituição das águas pelo ligante HPhN, o complexo passa a exibir algumas mudanças em seu perfil espectral. A banda de maior intensidade não difere consideravelmente em posição da banda observada no complexo precursor, contudo é possível observar que a banda

em 400 nm apresenta uma redução considerável de sua largura, aparecendo na forma de um ombro em 367,7nm, o que representa uma variação de 32,3 nm. As transições intraconfiguracionais referente ao íon  $\text{Eu}^{3+}$  desaparecem completamente do espectro, estando provavelmente sobrepostas pelas bandas relativas à excitação dos ligantes

Nas **Figuras 23a e 23b** são representados os espectros de emissão dos complexos  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (vermelho) e  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$  (laranja), ambos coletados em estado sólido a temperatura ambiente (298,15K) no intervalo de 450–725nm. Os comprimentos de onda de excitação ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) utilizados foram respectivamente 400nm para o complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  e 367,7nm para o complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$  e, as **Figuras 23c e 23d** apresentam os diagramas de cores (CIE 1931) calculados a partir dos espectros de emissão de cada um dos complexos.

**Figura 23:** (a) Espectro de emissão do complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  registrado a 298,15K com excitação em 400nm (b) Espectros de emissão do complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$  298,15K com excitação em 367,7nm.(c) Diagrama CIE  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ . (d) Diagrama CIE  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$ .



Fonte: Elaborado pela autora

Pode-se observar que tanto o complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  quanto o complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$  apresentam bandas relativas as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J=0,1,2,3,4$ ) e nos dois casos a banda relativa a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  é a de maior intensidade, indicando que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  ocupa um sítio sem centro de simetria.

As principais diferenças observadas ocorrem nas suas intensidades relativas de emissão e nos desdobramentos dos níveis Stark de cada complexo. Nos dois casos, foram escolhidos os comprimentos de onda de excitação que proporcionaram maior intensidade de emissão para cada complexo. Espera-se que, ao substituir as moléculas de água coordenadas ao centro metálico pelo ligante HPhN os processos radiativos aumentem, contudo, após a substituição a intensidade da luminescência do complexo, embora a comparação de medidas de intensidades de emissão de sólidos envolva vários parâmetros, o complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$  apresenta intensidade bem menor do que a do complexo precursor, indicando que as perdas não radiativas aumentaram.

Considerando a molécula proposta, três principais mecanismos de desativação podem ser supostos: vibrações moleculares, retrotransferência entre ligante e európio e posições energéticas relativas da banda de transferência de carga metal-ligante e das bandas das transições intraconfiguracionais do európio.

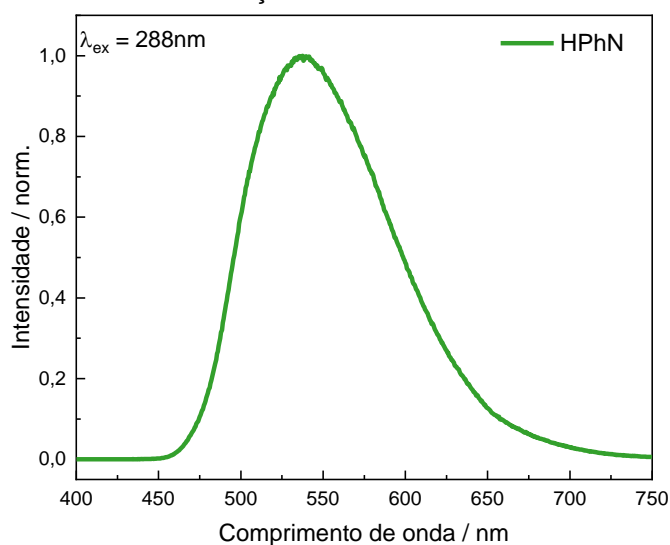
A desativação por emissão multifônon por vibrações O-H e C-H, nesse complexo é bastante provável, conforme discutido anteriormente, e depende da diferença de energia entre os níveis emissores  ${}^5\text{D}_0$  e  ${}^7\text{F}_6$ . Através do espectro vibracional da molécula, sabemos que o estiramento atribuído ao grupo O-H está situado em  $3.393\text{cm}^{-1}$ . Utilizando a **Equação 2**, podemos calcular o número de fônons ( $p$ ) transferido pelo nível emissor, ao dividir a diferença de energia ( $\Delta E$ ) entre os níveis  ${}^5\text{D}_0$  e  ${}^7\text{F}_6$  pela energia de fônon dominante ( $\hbar\omega$ ).

$$p = \frac{\Delta E}{\hbar\omega} \quad \text{Equação 2}$$

Considerando a diferença de energia de  $12.300\text{cm}^{-1}$  e a energia de fônon de  $3393\text{cm}^{-1}$ , chegamos a 3,6. Segundo Blasse e colaboradores<sup>60,61</sup>, em sistemas com número de fônons menores que 5 prevalece o decaimento não radiativo, logo é provável que esse mecanismo contribua com a desativação do nível emissor.

O outro fator pode ser a energia diferença de entre os níveis  $T_1$  e  $^5D_0$ . Para determinar o nível do estado tripleto o mais conveniente é utilizar complexos isoestruturais de gadolínio, entretanto, podemos obter um valor aproximado através do comprimento de onda de onda (ou energia) relativo ao baricentro da banda de emissão do ligante livre, apresentado na **Figura 24**, já que a fluorescência da molécula orgânica ocorre a partir do nível tripleto de menor energia ( $T_1$ ).

**Figura24:** Espectro de emissão do ligante HPhN registrado a temperatura de nitrogênio líquido (77K) monitorando comprimento de onda de excitação de 288nm.



Fonte: Elaborado pela autora

Para o ligante HPhN valor aproximado do nível tripleto ocorre na energia aproximada de  $18.674\text{cm}^{-1}$ , enquanto o nível  $^5D_0$  está posicionado em  $17.277\text{cm}^{-1}$ , uma diferença de energia de  $1397\text{cm}^{-1}$ , como discutido anteriormente diferenças menores que  $2.000\text{cm}^{-1}$  favorecem as perdas não radiativas por processos de retrotransferência<sup>25,33</sup>.

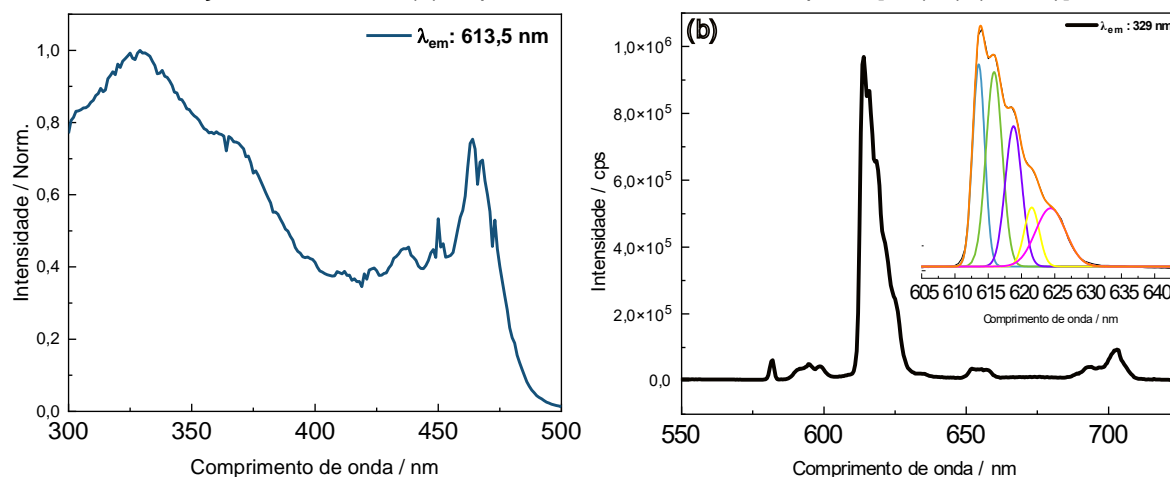
Por fim, a possível existência de uma banda de transferência de carga ligante-metal entre os níveis  $T_1$  e  $^5D_0$ , que nesse complexo estima-se estar situada em  $22.124\text{cm}^{-1}$ , região na qual pode levar a desativação do centro emissor.

Com relação à outra diferença observada, enquanto o complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  os desdobramentos dos níveis Stark são bem definidos, no complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$  apresenta apenas um componente Stark para cada banda. Para melhor observação dos componentes Stark se faz necessária a coleta do espectro com melhor resolução, com fenda de emissão menor e/ou à baixa temperatura (de nitrogênio líquido) para minimizar a contribuição dos modos roto-vibracionais, o que

deve levar a uma melhor definição do espectro e conseqüentemente ao aparecimento dos níveis Stark da molécula.

Os espectros de excitação e de emissão do complexo a baixa temperatura apresentados na **Figura 25** foram coletados a 77K com comprimento de onda de emissão de 616 nm e comprimento de onda de excitação de 329 nm, respectivamente.

**Figura 25:** (a) Espectro de excitação do complexo [Eu(tta)<sub>3</sub>(HPhN)] registrado a 77K com comprimento de onda de excitação de 616,1 nm (b) Espectros de emissão do complexo [Eu(tta)<sub>3</sub>(HPhN)] 77K.



Fonte: Elaborado pela autora

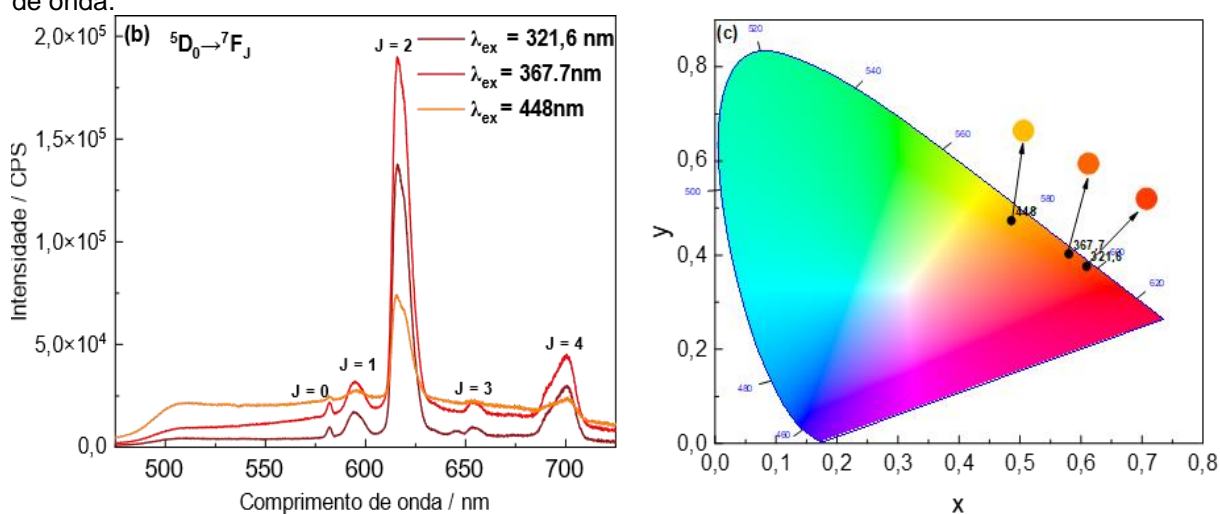
A baixa temperatura o espectro de excitação não apresentou mudanças significativas do complexo coletado a temperatura ambiente, com as bandas de maior intensidades atribuídas a transições nos ligantes orgânicos, porém com um aumento da intensidade da banda de excitação na região do azul. Já no espectro de emissão é possível notar que a linha base está nivelada, indicando que não há emissão do ligante como visto no espectro a temperatura ambiente, além disso, as bandas passam a apresentar mesmo que discretamente níveis Stark definidos, sendo possível a partir disso fazer inferências sobre a simetria do complexo.

A transição hipersensível  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  continua sendo a de maior intensidade e nota-se o aparecimento de 5 níveis Stark, confirmados através da deconvolução da banda, com  $r^2$  de 0,9996. Para cada subnível J de energia são permitidas o máximo de  $2J+1$  níveis Stark, logo, 5 é o número máximo de desdobramentos que a transição em questão pode apresentar, o que indica que o complexo possui baixa simetria. A transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  apresenta apenas um nível Stark indicando que o íon ocupa apenas um sítio não centro-simétrico.

Espectros de emissão coletados em diferentes comprimentos de onda de excitação no sólido mostraram que a intensidade das bandas relacionadas a

transições intraconfiguracionais do  $\text{Eu}^{+3}$  sofrem uma variação diferente da observada na intensidade da banda associada a emissão do ligante. Quanto mais próximo do ultravioleta, maior a intensidade das transições do íon  $\text{Eu}^{+3}$ , e menor a contribuição no espectro da banda do ligante, porém com o aumento do comprimento de onda de excitação, maior a intensidade de emissão da banda associada ao ligante como pode ser visto na **Figura 26**.

**Figura 26:** a) Espectros de emissão do complexo no estado sólido coletados a temperatura ambiente com excitação nos comprimentos de onda de 321,6; 367,7 e 448nm, de acordo com os máximos de intensidade no espectro de excitação. b) Diagrama CIE do complexo em cada um dos comprimentos de onda.



Fonte: Elaborado pela autora

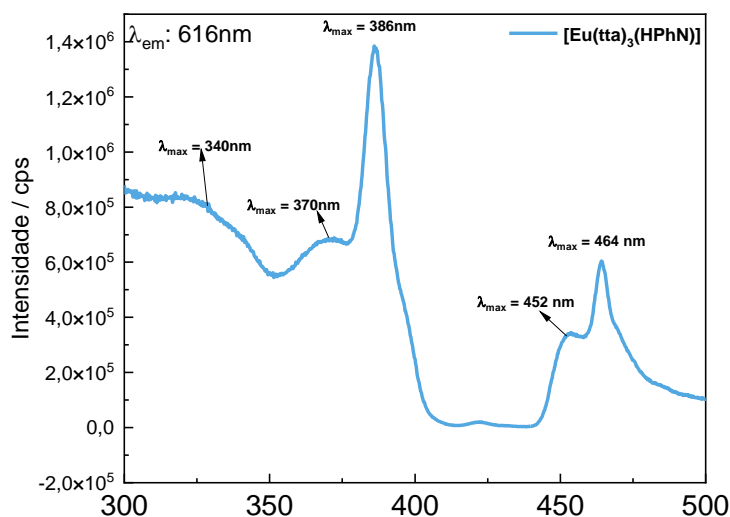
#### 4.3.2 Espectros de excitação e emissão em solução

Para facilitar o estudo do efeito da temperatura na luminescência do complexo, foi realizada a caracterização da luminescência em solução. O solvente escolhido foi o etanol por dois motivos: primeiro, pela alta solubilidade do complexo em relação aos demais solventes testados e, segundo, pela temperatura de ebulição que permitiu investigar o comportamento luminescente do complexo em uma faixa maior de temperatura do que outros solventes orgânicos, como o diclorometano por exemplo.

O espectro de excitação do complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$  em solução etanólica de concentração  $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  foi coletado à temperatura ambiente utilizando cubeta de quartzo de caminho óptico 10mm monitorando a transição hipersensível  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  com intervalo espectral de 300 a 500 nm, conforme apresentado na **Figura 27**.

Pode-se observar uma mudança considerável entre os espectros de excitação do complexo no estado sólido e em solução passando a apresentar bandas mais definidas e máximo de intensidade em 386nm.

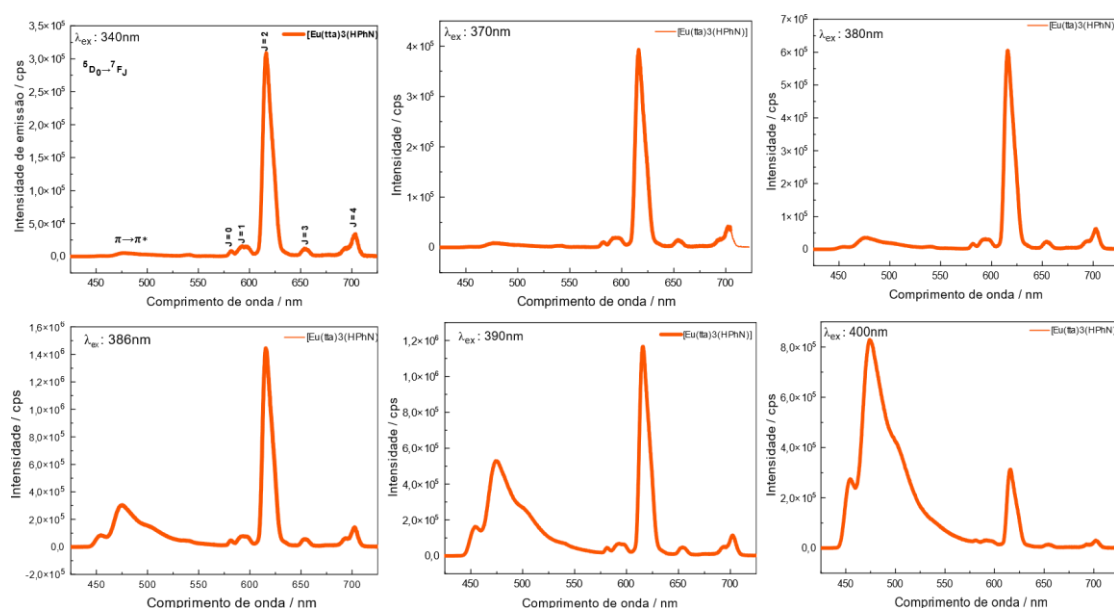
**Figura27:** Espectros de excitação do complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$  em solução etanólica de concentração  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , registrados com comprimento de emissão de 616nm.



Fonte: Elaborado pela autora

Todas as transições intraconfiguracionais características do íon  $\text{Eu}^{+3}$  e do ligante observadas para o complexo no estado sólido estão presentes nos espectros de emissão em solução, podendo ser observadas na **Figura 28**.

**Figura 28:** Espectros de emissão do complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$  em solução etanólica registrados com comprimento de excitação de 340,370, 380, 386, 390 e 400nm.



Fonte: Elaborado pela autora.

Assim como no sólido, os espectros em solução, mostram um aumento da intensidade na emissão do ligante com o aumento do comprimento de onda de excitação porém nesse caso, esse efeito é mais pronunciado, sendo possível perceber que a partir de 400nm a intensidade da banda associada ao ligante passa a ser mais intensa do que as bandas do európio, além disso o espectro de emissão também apresenta definição maior, essa diferença entre os espectros em sólido e na solução devem ocorrer provavelmente pelo efeito da concentração do íon emissor e pelo espalhamento que é mais pronunciado quando o complexo se encontra conformado em sólido do que em solução.

#### 4.3.4 Luminescência do complexo [Eu(tta)<sub>3</sub>(HPhN)] em função da temperatura.

A influência da temperatura na luminescência do complexo foi avaliada em solução etanólica de concentração  $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ . A escolha desse solvente é devida à solubilidade do complexo e à possibilidade de variação maior da faixa de temperatura do que a que seria possível utilizando outros solventes orgânicos como o clorofórmio e diclorometano.

O estudo da influência da temperatura na luminescência e nos parâmetros fotofísicos do complexo foi realizada para averiguar a possibilidade de aplicá-lo como sensor de temperatura.

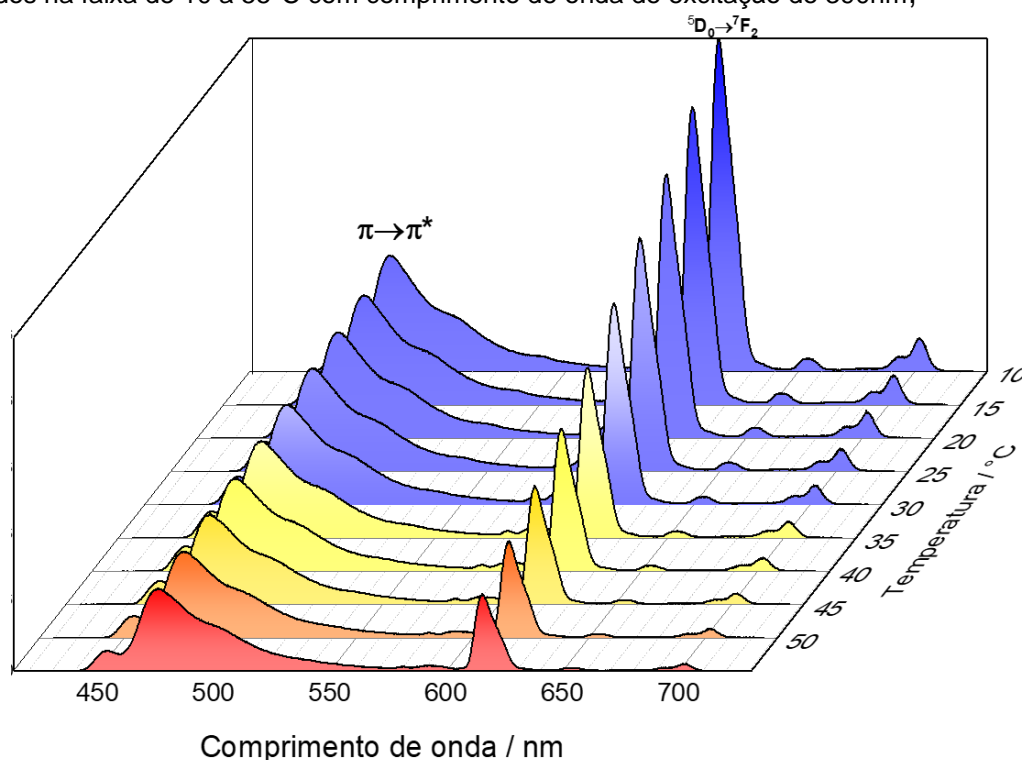
O desenvolvimento de materiais luminescentes capazes de atuar como termômetros é um *hot spot*, na área de materiais luminescentes, por se tratar de compostos que permitem a aferição da temperatura de forma não invasiva, com resposta rápida, baixa interferência por campos elétricos e monitoramento remoto. Além disso a utilização de complexos de Ln é interessante pois a temperatura pode ser medida por diversos parâmetros luminescentes dependentes da temperatura como largura de banda espectral, deslocamento de banda de emissão, variação da intensidade integrada de bandas de emissão ou excitação e tempo de vida do estado excitado, sendo que o a utilização da intensidade integrada de uma ou mais (raciométrico) transições é o mais comum. Para se produzir um sensor de temperatura luminescente, as transições monitoradas devem variar de forma distinta em função do aumento ou diminuição da temperatura.

A faixa de temperatura analisada para o complexo [Eu(tta)<sub>3</sub>(HPhN)] foi de 10 a 55°C. Os espectros de emissão foram coletados com comprimento de onda de excitação de 390nm, pois esse comprimento de onda foi o que apresentou melhor

relação entre a banda do ligante e a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , que serão utilizadas para avaliar a sensibilidade do complexo frente ao aumento da temperatura. É importante observar que as transições analisadas não são termicamente acopladas, pois para que dois níveis emissores sejam considerados termicamente acoplados a diferença de energia ( $\Delta E$ ) entre eles deve estar entre  $200$  e  $2000\text{cm}^{-1}$ , e nesse caso temos um  $\Delta E$  de aproximadamente  $4893\text{cm}^{-1}$ .

O intervalo entre a definição de cada nova temperatura e a coleta do espectro foi de 12 minutos para que houvesse a completa estabilização do sistema. Os resultados obtidos são apresentados na **Figura 29**.

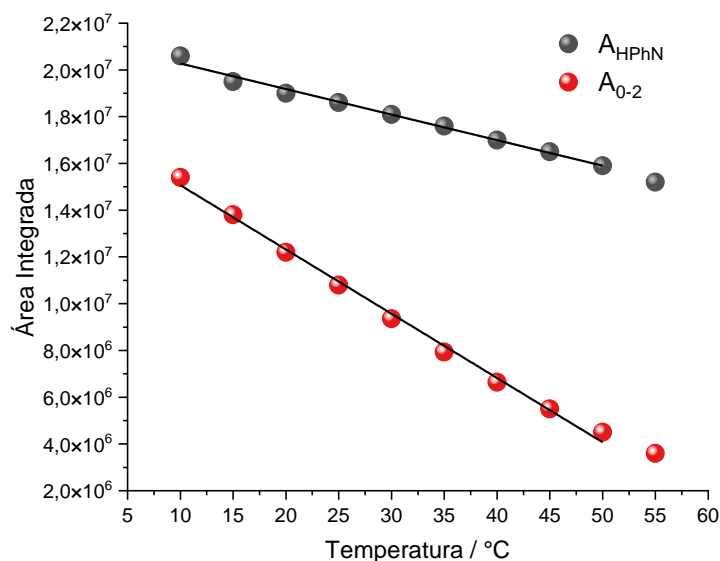
**Figura 29:** Espectros de emissão obtido a partir de em solução etanólica de concentração  $1 \times 10^{-3}\text{molL}^{-1}$  coletados na faixa de  $10$  a  $55^\circ\text{C}$  com comprimento de onda de excitação de  $390\text{nm}$ ,



Fonte: Elaborado pela autora

Como esperado, o aumento da temperatura leva a uma diminuição da intensidade de emissão tanto da transição monitorada do ligante quanto do íon európio, contudo, nota-se que a variação da intensidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  é mais sensível do que a do ligante conforme demonstrado no gráfico de área integrada em função da temperatura para cada uma das transições da **Figura 30**.

**Figura 30:** Variação das áreas integradas das transições do HPhN ( $A_{\text{HPhN}}$  420 a 576nm) e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  ( $A_{0-2}$  604,2 a 646,4 nm).

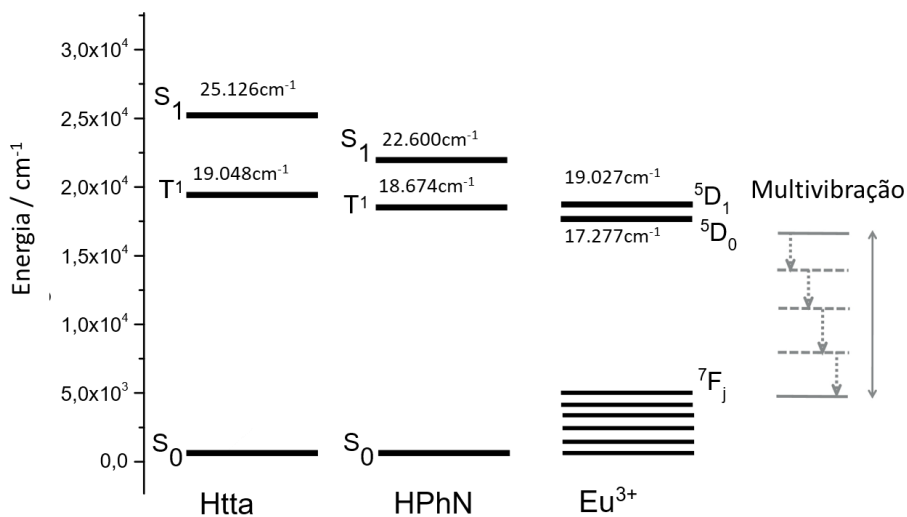


Fonte: Elaborado pela autora

O fato de as áreas variarem de forma distinta possibilita aplicá-las em sensores de temperatura do tipo ratiométrico, cabe ressaltar ainda que a diferença energética entre as transições é de aproximadamente  $4800\text{cm}^{-1}$ , logo tratam-se de transições que não são termicamente acopladas, já que, para serem consideradas termicamente acopladas, as transições devem possuir diferença de energia ( $\Delta E$ ) entre 200 e  $2000\text{cm}^{-1}$ .

O diagrama apresentado na **Figura 31** traz as energias dos níveis tripleto dos ligantes HTTA e HPhN e dos níveis emissores  ${}^5\text{D}_1$  e  ${}^5\text{D}_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , envolvidos no processo de transferência de energia.

**Figura 31:** Diagrama de energia dos níveis tripleto dos ligantes HTTA e HPhN e dos níveis emissores  ${}^5\text{D}_1$  e  ${}^5\text{D}_0$ .



Fonte: Elaborado pela autora

A partir do diagrama pode-se inferir que o nível tripleto do ligante Htta é o responsável por popular o nível emissor do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , mesmo que a diferença de energia entre os níveis tripleto e  $^5\text{D}_0$  seja menor que  $2500\text{cm}^{-1}$ , o que é esperado para complexos de Európio contendo ligantes  $\beta$ -dicetonados conforme descrito na referência 25. A diferença de energia entre o nível tripleto do ligante HPhN e do nível  $^5\text{D}_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  é de aproximadamente  $1300\text{cm}^{-1}$ , diferença que favorece processos de retrotransferência que levam a desativação do centro metálico. Os níveis excitados  $^5\text{D}_1$  e  $^5\text{D}_0$  são termicamente acoplados, dessa forma o aumento da temperatura promove a a população do nível excitado de maior energia  $^5\text{D}_1$ , que perde essa energia de forma não radiativa para o nível tripleto do ligante HPhN, de onde poderá decair na forma de fosforescência do ligante.

Outro possível canal de desativação atuando sobre o íon  $\text{Eu}^{3+}$  são as vibrações de grupo O-H quando assumimos que o ligante esteja na forma desprotonada, enquanto a emissão do ligante a partir do tripleto com maior energia do que os níveis emissores do európio, depende menos de vibrações moleculares como estiramentos C-H presentes nos anéis benzênicos do ligante.

A partir dos espectros de emissão coletados foram calculados o tempo de vida ( $\tau$ ), eficiência quântica ( $\eta$ ) e taxas de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ) e não radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ) do complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$  em função da temperatura.

#### Tempo de vida do estado excitado

O tempo de vida de um estado excitado ( $\tau$ ) é o tempo necessário para que a população do nível emissor decaia a  $1/e$ , e depende das probabilidades de transição radiativas e não radiativas, a curva obtida experimentalmente pode ser expressa a partir de uma função de decaimento exponencial de primeira ordem expressa pela **Equação 3**, onde  $I_0$  é a intensidade inicial,  $t$  é o tempo decorrido após cessada a excitação,  $I(t)$  é a intensidade de emissão no tempo  $t$  e  $\tau$  é o tempo de vida.

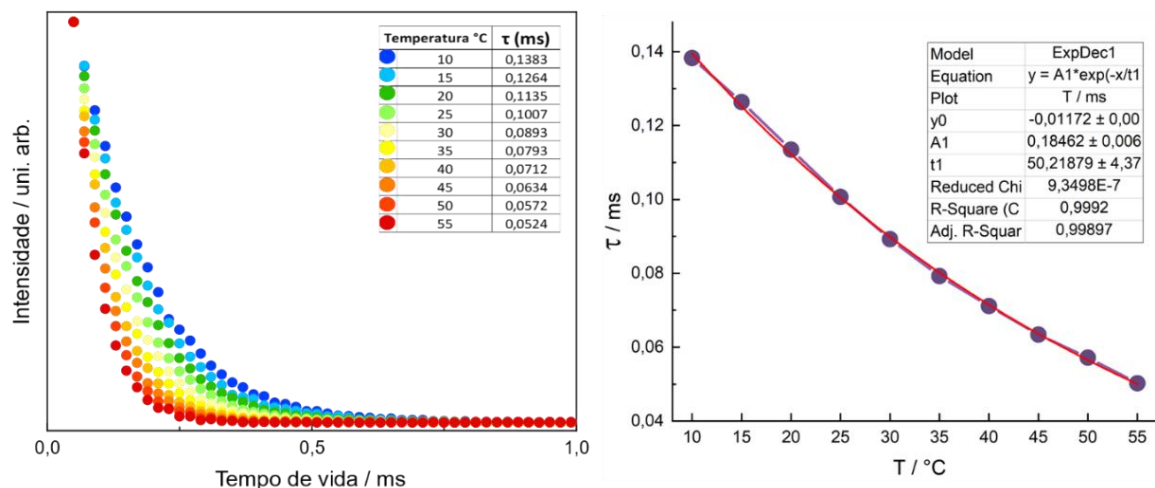
$$I(t) = I_0 e^{(-t/\tau)} \quad \text{Equação 3}$$

O tempo de vida também pode ser calculado através das probabilidades de transição radiativa ( $A_{\text{rad}}$ ) e não radiativa ( $A_{\text{nrad}}$ ) .

$$\tau = \frac{1}{A(\text{rad}) + A(\text{nrad})} \quad \text{Equação 3.1}$$

As curvas de decaimento do nível emissor  $^5D_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  foram obtidas fixando-se a excitação em 390nm e a emissão em 616 nm, **Figura 32**.

**Figura 32:** Curvas de decaimento da emissão da solução complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$  monitoradas de 10 a 55°C, registradas com excitação em 390nm e monitorando a emissão da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  em 616nm.



Fonte: Elaborado pela autora

O tempo de vida varia em função da temperatura conforme esperado, pois, o aumento da temperatura leva ao aumento das vibrações moleculares, fazendo com que a probabilidade de transições não radiativas aumentem, pois essas grandezas se relacionam através da **Equação 4**, onde  $\Delta E$  é a diferença de energia entre o estado emissor e fundamental,  $K_B$  é a constante de Boltzman,  $T$  é a temperatura,  $A_{\text{nrad}}(0)$  é a probabilidade de transição não radiativa a 0K, e  $h\omega$  é a energia da vibração<sup>25</sup>.

$$A_{\text{nrad}}(T) = A_{\text{nrad}}(0) \left[ \frac{e^{\frac{h\omega}{K_B T}}}{e^{\frac{h\omega}{K_B T}} - 1} \right]^{\frac{\Delta E}{h\omega}}$$

**Equação 4**

### Eficiência Quântica ( $\eta$ )

A eficiência quântica de um estado emissor é a razão entre as probabilidades de transição radiativa ( $A_{\text{rad}}$ ) e total ( $A_{\text{total}}$ ) envolvidas no processo de desativação de um estado emissor, descrita pela **Equação 5**<sup>25</sup>.

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

**Equação 5**

Esse parâmetro também é afetado pelo aumento da temperatura, pois está relacionado ao tempo de vida e por consequência as taxas de  $K_{rad}$  e  $K_{nrad}$ . A **Tabela 7** mostra os valores obtidos de eficiência quântica,  $A_{rad}$  e  $A_{nrad}$  em função da temperatura para o complexo precursor e a **Tabela 8** para o complexo heteroléptico, calculados utilizando os espectros de emissão e o tempo de vida obtido experimentalmente com o auxílio do módulo 3 do software LUMPAC (*Lanthanide Luminescence Software Package*).

**Tabela 7:** valores de eficiência quântica,  $A_{rad}$  e  $A_{nrad}$  em função da temperatura para o complexo precursor  $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ .

T°C	Arad (s <sup>-1</sup> )	Anrad (s <sup>-1</sup> )	Eficiência Quântica (%)	Tempo de vida (ms)
10	831,71	947,96	46,73	0,5619
15	835,22	1034,98	44,66	0,5347
20	834,65	1139,69	42,27	0,5065
25	836,26	1310,13	38,96	0,4659
30	836,28	1506,74	35,69	0,4268
35	838,48	1768,4	32,16	0,3836
40	839,94	2175,74	27,85	0,3316
45	839,74	2740,64	23,45	0,2793
50	832,99	832,99	19,41	0,233
55	840,1	4202,77	16,66	0,1983

Fonte: Elaborado pela autora

**Tabela 8:** valores de eficiência quântica,  $A_{rad}$  e  $A_{nrad}$  em função da temperatura para o complexo precursor  $[Eu(tta)_3(HPhN)]$ .

T (°C)	Arad (s <sup>-1</sup> )	Anrad (s <sup>-1</sup> )	Eficiência Quântica (%)	Tempo de vida (ms)
10	712,36	6518,3	9,85	0,1383
15	704,16	7207,24	8,9	0,1264
20	695,73	8114,84	7,9	0,11349
25	682,07	9307,94	6,83	0,1007
30	669,08	10529,13	5,97	0,08927
35	653,48	11956,86	5,18	0,07926
40	632,51	13412,43	4,5	0,07115
45	607,83	15165,04	3,85	0,063408
50	581,14	16901,38	3,32	0,05716
55	544,09	19376,22	2,73	0,050239

Fonte: Elaborado pela autora

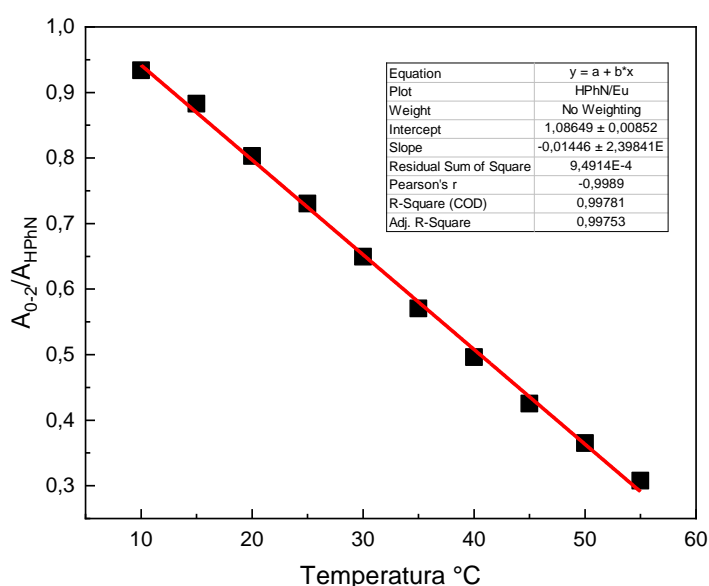
Pode-se observar que nos dois casos o aumento da temperatura leva a um aumento significativo das taxas não radiativas, que levam a diminuição da eficiência

quântica e do tempo de vida de ambos os complexos. Contudo, nota-se que no complexo precursor o valor das taxas radiativas se mantém praticamente inalterados com o aumento da temperatura enquanto no complexo precursor há uma diminuição das taxas radiativas, logo, o tempo de vida e a eficiência quântica no complexo heteroléptico diminuem mais acentuadamente do que o complexo precursor, o que é de se esperar principalmente devido a posição energética do nível tripleto do ligante HPhN, que intensifica os processos de retrotransferência e as perdas não radiativas. Cabe lembrar que além do processo de retrotransferência, há ainda processos de relaxação multivibração e a interferência da transição de transferência de carga ligante-metal atuando sobre o complexo heteroléptico que podem levar a diminuição dos valores de  $A_{rad}$  e aumento dos valores de  $A_{nr}$  observados.

Para analisar o complexo enquanto possível sensor de temperatura a área integrada da banda referente a transições do ligante e a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  do íon  $Eu^{3+}$  foi utilizada como parâmetro termométrico ( $\Delta$ ).

O parâmetro termométrico ( $\Delta$ ) é a grandeza que apresenta sinal dependente com a temperatura, nesse caso, utilizamos como parâmetro termométrico a razão entre as áreas integradas das transições do ligante e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  do európio, a faixa de integração escolhida para integração da banda associada ao ligante foi de 420 a 576nm e a faixa de integração da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  foi de 604,2 a 646,4 nm. A **Figura 33** apresenta o gráfico de  $\Delta$  em função da temperatura ( $^{\circ}C$ ).

**Figura 33:** Parâmetro termométrico do complexo obtido a partir de em solução etanólica de concentração  $1 \times 10^{-3} mol L^{-1}$ . Utilizando a área integrada de emissão do ligante e do complexo.



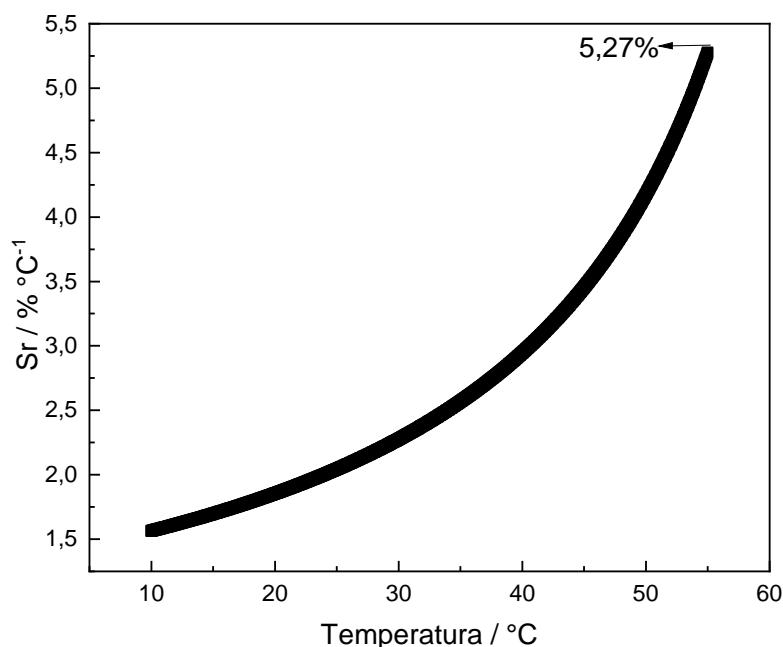
Fonte: Elaborado pela autora

A sensibilidade relativa ( $S_r$ ) é a principal figura de mérito utilizada para caracterizar a capacidade de sensoriamento de temperatura de um composto, definida como o quociente entre a mudança no parâmetro termométrico e a mudança no valor da temperatura, conforme demonstrado pela **Equação 6**.

$$S_R = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{\partial \Delta}{\partial t} \right| \quad \text{Equação 6}$$

A curva de sensibilidade relativa ( $S_r$ ) do complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$  frente a variação da temperatura está representada na **Figura 34**.

**Figura 34.** Sensibilidade relativa do complexo, obtido a partir de em solução etanólica de concentração  $1 \times 10^{-3} \text{molL}^{-1}$ .



Fonte: Elaborado pela autora

A partir dos resultados apresentados, é possível sugerir que o complexo em questão exibe alta sensibilidade às variações de temperatura, com um valor de  $S_r$  relativamente elevado. Isso o torna um candidato viável para aplicação como um sensor de temperatura. Importante destacar que a avaliação do composto foi realizada em solução etanólica, e que a sensibilidade observada pode sofrer interferência das vibrações O-H provenientes das moléculas de etanol. Essas interferências podem contribuir para o processo de desativação da luminescência, potencialmente influenciando positivamente o valor da sensibilidade relativa. Vale ressaltar que o estudo realizado é de natureza qualitativa, portanto, cálculos mais aprofundados de

parâmetros termométrico, bem como proposições de mecanismos de desativação específicos para os níveis energéticos e demais particularidades do complexo não foram apresentadas. Apesar disso, os resultados obtidos são promissores.

## 5 Conclusão

Nesse trabalho foram desenvolvidos a síntese e caracterização estrutural do complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$ , e suas propriedades espectroscópicas foram estudadas a temperatura ambiente e com a variação da temperatura.

A rota sintética proposta é reprodutível e leva a formação de monocristais, o que facilitou a caracterização, pois tem-se um produto com alta pureza.

Através da análise elementar, foi possível propor a estequiometria do complexo neutro, com alta concordância entre os valores experimentais e calculados.

No espectro de FTIR são observadas bandas de estiramentos simétricos e assimétricos C-H, C=O e O-H, associadas aos ligantes. O alargamento da banda na região do estiramento O-H bem como o deslocamento da banda atribuído ao conjunto de vibrações C-O e O-H para região de menor energia pode sugerir uma forte interação intermolecular entre essas espécies.

Com a inserção do ligante HPhN na esfera de coordenação do complexo em substituição as moléculas de água, uma banda na região de 452 nm surge no espectro de absorção eletrônica, o que pode indicar a presença de uma banda de transferência de carga ligante-metal.

O estudo das propriedades luminescentes, indica que o complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{HPhN})]$ , é menos luminescente do que o complexo precursor  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Dentre as possíveis explicações para esse fenômeno, está o fato de por não estar desprotonado, o ligante ainda possuir um grupo O-H, o que induz perdas de radiação pelo processo não radiativo de relaxação multivibração, levando a menores tempo de vida, eficiência quântica e intensidade de emissão, processos que se tornam ainda mais acentuados com o aumento da temperatura.

A sensibilidade relativa do complexo em solução etanólica é alta, e o complexo possui propriedades de sensoriamento de temperatura interessantes que podem ser aplicadas na área de termometria luminescente, a partir da preparação de filmes poliméricos.

## 6 Perspectivas futuras

Os resultados obtidos nesse trabalho mostram que o comportamento luminescente do complexo [Eu(tta)<sub>3</sub>(HPhN)] é sensível a variação de temperatura e comprimento de onda de excitação, e, ao final desse trabalho alguns pontos são destacados para investigações futuras:

- Análise térmica do complexo por TG/DTA ((*Thermogravimetric Analysis/Differential Thermal Analysis*), para determinação da temperatura de decomposição do complexo, bem como dos eventos endo e exotérmicos que ocorrem com o aumento da temperatura.
- Caracterização estrutural por difração de monocristais, para associar devidamente os dados de luminescência observados com a estrutura do material
- Aplicação do complexo em filmes poliméricos ou Filmes LB(Langmuir-Blodgett), a fim de aplicá-lo em dispositivos funcionais de sensoriamento.
- Estudo da influência da tensão e corrente elétrica na luminescência de filmes poliméricos do complexo a fim de averiguar sua possível aplicação na fabricação da camada emissora de LEDs.
- Estudo da influência da tensão e corrente elétrica na luminescência de filmes poliméricos do complexo a fim de averiguar sua possível aplicação na fabricação da camada emissora de LEDs.
- Estudo da influência da pressão parcial de oxigênio na luminescência de filmes poliméricos do complexo a fim de averiguar sua possível aplicação como sensor molecular de O<sub>2</sub>.

## Referências

- 1 DAUMANN, L. J. et al. A perspective on the role of lanthanides in biology: Discovery, open questions, and possible applications. **Advances in microbial physiology**, v. 81, p. 1–24, 2022.
- 2 MURUGESU, M.; SCHELTER, E. J. Not just Lewis acids: Preface for the 65magi on new trends and applications for lanthanides. **Inorganic chemistry**, v. 55, n. 20, p. 9951–9953, 2016.
- 3 MARTINEZ-GOMEZ, N. C.; VU, H. N.; SKOVRAN, E. Lanthanide chemistry: From coordination in 65maging65 complexes shaping our technology to coordination in enzymes shaping bacterial 65maging65ent. **Inorganic chemistry**, v. 55, n. 20, p. 10083–10089, 2016.
- 4 KARUNAKARAN, S. K. et al. Research 65maging65ent the application of lanthanide-ion-doped phosphor materials in perovskite solar cells. **ACS sustainable chemistry & engineering**, v. 9, n. 3, p. 1035–1060, 2021.
- 5 VAN DER ENDE, B. M.; AARTS, L.; MEIJERINK, A. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. **Physical chemistry imaging physics: PCCP**, v. 11, n. 47, p. 11081–11095, 2009.
- 6 CHEN, L. et al. Lanthanide stabilized all-inorganic CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite solar cells with superior 65maging resistance. **ACS imaging energy materials**, v. 4, n. 4, p. 3937–3944, 2021.
- 7 NEHRA, K. et al. Lanthanides  $\beta$ -diketonate complexes as energy-efficient emissive materials: A review. **Journal of molecular structure**, v. 1249, n. 131531, p. 131531, 2022.
- 8 KUMAR, P. et al. Structural and optical characterization of 65maging65en samarium activated LaAlO<sub>3</sub> nanocrystalline materials for solid-state lighting. **Journal of molecular structure**, v. 1265, n. 133362, p. 133362, 2022.
- 9 CHEN, Z. et al. A highly 65maging65e OLED based on terbium complexes. **Organic electronics**, v. 10, n. 5, p. 939–947, 2009.
- 10 KHULLAR, S. et al. Luminescent lanthanide-based probes for the detection of nitroaromatic compounds in water. **ACS 65magi**, v. 4, n. 3, p. 5283–5292, 2019.
- 11 QIAO, Y.; SCHELTER, E. J. Lanthanide photocatalysis. **Accounts of imaging research**, v. 51, n. 11, p. 2926–2936, 2018.
- 12 JIANG, Z. W. et al. Controllable synthesis of porphyrin-based 2D lanthanide metal–organic frameworks with thickness- and metal-node-dependent photocatalytic performance. **Angewandte Chemie (Weinheim na der Bergstrasse, Germany)**, v. 132, n. 8, p. 3326–3332, 2020.
- 13 ANSARI, A. A.; PARCHUR, A. K.; CHEN, G. Surface modified lanthanide upconversion nanoparticles for drug delivery, cellular uptake mechanism, and current challenges in NIR-driven therapies. **Coordination chemistry reviews**, v. 457, n. 214423, p. 214423, 2022.
- 14 CHINTAMANENI, P. K. et al. Engineered upconversion nanocarriers for synergistic breast 65maging 65maging and therapy: Current state of art. **Journal of controlled release: 65maging 65maging of the Controlled Release Society**, v. 352, p. 652–672, 2022.
- 15 FAN, Y.; ZHANG, F. A new 65maging65en of NIR-II probes: Lanthanide-based nanocrystals for bioimaging and biosensing. **Advanced optical materials**, v. 7, n. 7, p. 1801417, 2019.
- 16 BAI, G. et al. Lanthanide Yb/Er co-doped semiconductor layered WSe<sub>2</sub> nanosheets with near-infrared luminescence at telecommunication wavelengths. **Nanoscale**, 2018. v. 10, n. 19, p. 9261–9267.

- 17 TOMALA, R. et al. Comprehensive study of photoluminescence and cathodoluminescence of YAG:Eu<sup>3+</sup> nano- and microceramics. **Optical materials**, 2015. v. 50, p. 59–64
- 18 KITAGAWA, Y. et al. Chiral lanthanide lumino-glass for a circularly polarized light security device. **Communications chemistry**, 2020. v. 3, n. 1, p. 1–5.
- 19 LI, G. et al. Synthesis of an efficient lanthanide doped glass-ceramic based near-infrared photocatalyst by a completely waterless solid-state reaction method. **Dalton transactions** (Cambridge, England: 2003), 2019. v. 48, n. 27, p. 9925–9929.
- 20 LU, K. et al. Optical transmission and transition properties of lanthanide doped highly transparent Y<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramics. **Journal of alloys and compounds**, 2022. v. 905, n. 164133, p. 164133.
- 21 ZHOU, B.; LI, Z.; CHEN, C. Global potential of rare 66magi resources and rare 66magi demand from clean 66maging66ente. **Minerals (Basel, Switzerland)**, v. 7, n. 11, p. 203, 2017.
- 22 BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination chemistry reviews**, 2015. v. 295, p. 1–45.
- 23 EDGAR, A. Luminescent Materials. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Boston, MA: **Springer US**, 2006, p. 983–996.
- 24 BUNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Basics of lanthanide photophysics. In: HÄNNINEN, P.; HÄRMA, H. (Ed.). **Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects**. Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. v. 7, Chap. 1, p. 1-45.
- 25 FILHO, Paulo Cesar de Souza; JUNIOR, Airton Germano Bispo; SIGOLI, Fernando Aparecido (orgs.). Lantanídeos: química, luminescência e aplicações. Campinas: **Átomo**, 2022.
- 26 KITAI, A. H. Principles of Luminescence. **Luminescent Materials and Applications**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2008, p. 1–18
- 27 COTTON, S. Lanthanide and Actinide Chemistry: Cotton/Lanthanide and Actinide Chemistry. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- 28 BÜNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Basics of Lanthanide Photophysics. Lanthanide Luminescence. Berlin, Heidelberg: **Springer Berlin Heidelberg**, 2010, p. 1–45
- 29 HUANG, Y.-J. et al. Excitation energy-transfer processes in the sensitization luminescence of europium in a highly luminescent complex. **ChemistryOpen**, 2019. v. 8, n. 3, p. 388–392.
- 30 D'ALÉO, A. et al. Charge transfer excited states sensitization of lanthanide emitting from the visible to the near-infra-red. **Coordination chemistry reviews**, 2012. v. 256, n. 15–16, p. 1604–1620.
- 31 SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; MANET, I. Chapter 154 Antenna effect in encapsulation complexes of lanthanide ions. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. [S.l.]: **Elsevier**, 1996, p. 69–119.
- 32 MESHKOVA, S. B. **Journal of fluorescence**, 2000. v. 10, n. 4, p. 333–337.
- 33 MOORE, E. G.; SAMUEL, A. P. S.; RAYMOND, K. N. From antenna to assay: Lessons learned in lanthanide luminescence. **Accounts of chemical research**, 2009. v. 42, n. 4, p. 542–552
- 34 BÜNZLI, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination chemistry reviews**, 2015. v. 293–294, p. 19–47

- 35 HADDON, R. C.; RAYFORD, R.; HIRANI, A. M. 2-Methyl- and 5-methyl-9-hydroxyphenalenone. **The Journal of organic chemistry**, 1981. v. 46, n. 22, p. 4587–4588
- 36 BUTSCH, K. et al. FeIII, CuII and ZnII complexes of the rigid 9-oxido-phenalenone ligand—spectroscopy, electrochemistry, and cytotoxic properties. **International journal of molecular sciences**, 2021. v. 22, n. 8, p. 3976.
- 37 LEHNER, P. et al. Ultra-sensitive optical oxygen sensors for characterization of nearly anoxic systems. **Nature communications**, 2014. v. 5, n. 1, p. 1–6.
- 38 BORISOV, S. M. et al. Exceptional oxygen sensing properties of new blue light-excitable highly luminescent europium(III) and gadolinium(III) complexes. **Advanced functional materials**, 2014. v. 24, n. 41, p. 6548–6560.
- 39 HADDON, R. C.; RAYFORD, R.; HIRANI, A. M. 2-Methyl- and 5-methyl-9-hydroxyphenalenone. **The Journal of organic chemistry**, 1981. v. 46, n. 22, p. 4587–4588.
- 40 JENSEN, D. W., Jr. Synthesis of 9-hydroxyphenone derivatives and their application in material science. Tese de Doutorado: University of Kentucky, 2003.
- 41 CAES, B.; JENSEN, D., Jr. Synthesis, and characterization of 9-hydroxyphenalenone using 2D NMR techniques. **Journal of chemical education**, 2008. v. 85, n. 3, p. 413.
- 42 BUIL, M. L.; ESTERUELAS, M. A.; LÓPEZ, A. M. Recent advances in synthesis of molecular heteroleptic osmium and iridium phosphorescent emitters. **European journal of inorganic chemistry**, 2021. v. 2021, n. 46, p. 4731–4761.
- 43 FUJITA, J.; NAKAMOTO, K.; KOBAYASHI, M. Infrared spectra of metallic complexes. I. the effect of coordination on the infrared spectra of ammine, rhodanato and azido complexes. **Journal of the American Chemical Society**, 1956. v. 78, n. 14, p. 3295–3297
- 44 DEBLONDE, G. J.-P. Spectrophotometric methods to probe the solution chemistry of lanthanide complexes with macromolecules. **Methods in enzymology**, 2021. v. 651, p. 1–22.
- 45 KANDIOLLER, W. et al. Elemental analysis: an important purity control but prone to manipulations. **Inorganic chemistry frontiers**, 2022. v. 9, n. 3, p. 412–416
- 46 SOCRATES, G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. 3<sup>a</sup> ed. JOHN WILEY & SONS, LTD, 2001.
- 47 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D. J., Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos, 7<sup>a</sup> ed. LTC., 2006.
- 48 COLTHUP, N.B., DALY, L.H., WIBERLEY, S.E. Introduction to infrared and Raman spectroscopy. 3.ed. Boston: Academic, 1990.
- 49 PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introduction to Spectroscopy, Cengage Learning, 2015.
- 50 GODOY, I. M. W. Síntese e caracterização de complexos de rutênio com ligante derivado da 9-hidroxifenalenona. 2018. 141 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor de ciências exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.
- 51 HONEYMAN, B.; SPALDING, C.; JENSEN JR, D.; HADDON, R. C. Tautomerism and <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR assignment of methyl derivatives of 9-hydroxyphenalenone. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 43, p.10563-1056, 2005
- 52 MEDDERS, G. R.; PAESANI, F. Infrared and Raman spectroscopy of liquid water through “first-principles” many-body molecular dynamics. **Journal of chemical theory and computation**, 2015. v. 11, n. 3, p. 1145–1154.

- 53 ZHANG, G.; WANG, W.; CHEN, D. Chemical origin of red shift of CO stretching vibration in acetone complexes with various metal cations. **Chemical physics**, 2009. v. 359, n. 1–3, p. 40–44
- 54 BUTSCH, K. et al. FeIII, CuII and ZnII complexes of the rigid 9-oxido-phenalenone ligand-spectroscopy, electrochemistry, and cytotoxic properties. **International journal of molecular sciences**, 2021. v. 22, n. 8, p. 3976.
- 55 FERREIRA DA ROSA, P. P. et al. Coordination geometrical effect on ligand-to-metal charge transfer-dependent energy transfer processes of luminescent Eu(III) complexes. **The journal of physical chemistry. A**, 2021. v. 125, n. 1, p. 209–217
- 56 MIKHALYOVA, E. A.; PAVLISHCHUK, V. V. Modern approaches to the tuning of the lanthanide (3+) coordination compound luminescent characteristics: A review. **Theoretical and experimental chemistry**, 2019. v. 55, n. 5, p. 293–315.
- 57 D'ALÉO, A. et al. Charge transfer excited states sensitization of lanthanide emitting from the visible to the near-infra-red. **Coordination chemistry reviews**, 2012. v. 256, n. 15–16, p. 1604–1620.
- 58 FERRARI, G. V. et al. A comparative photochemical study on the behavior of 3,3'-dihydroxyflavone and its complex with La(III) as generators and quenchers of reactive oxygen species. **Journal of photochemistry and photobiology. B, Biology**, 2013. v. 124, p. 42–49.
- 59 JUNKER, A. K. R. et al. Shining light on the antenna chromophore in lanthanide based dyes. **Dalton transactions** (Cambridge, England: 2003), 2018. v. 47, n. 14, p. 4794–4803.
- 60 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. Nonradiative transitions. In **Luminescent materials**. New York: Springer-Verlag, 1994b. Chap. 4, p. 71-90.
- 61 BRITES, C. D. S.; MILLÁN, A.; CARLOS, L. D. Lanthanides in Luminescent Thermometry. Em: JEAN-CLAUDE, B.; VITALIJ K., P. (Eds.). **Including Actinides**. [s.l.] Elsevier, 2016. v. 49p. 339–427.