

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

Guilherme Henriques dos Santos

**Síntese e caracterização de complexos $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{pib-R})]$ aplicados como
sensores de água em etanol**

Araraquara
2025



Guilherme Henriques dos Santos

Síntese e caracterização de complexos [Eu(btfa)₃(pib-R)] aplicados como sensores de água em etanol

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara, para obtenção do título de Bacharel em Química

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

Araraquara

2025

S237s Santos, Guilherme
Síntese e caracterização de complexos [Eu(btfa)₃(pib-R)]
aplicados como sensores de água em etanol / Guilherme
Santos. -- Araraquara, 2025
44 p.

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

1. Lantanídeos. 2. Európio. 3. Complexos. 4. Sensores. I.
Título.


Guilherme Henriques dos Santos

Síntese e caracterização de complexos [Eu(btfa)₃(pib-R)] aplicados como sensores de água em etanol


Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Estadual Paulista (UNESP) Instituto de Química, Araraquara, para obtenção do título de Bacharel em Química.

Data da defesa: 01/12/2025


Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **MARCO AURELIO CEBIM**
Data: 12/12/2025 10:49:01-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

Documento assinado digitalmente
 **DOUGLAS FAZA FRANCO**
Data: 09/12/2025 11:18:54-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Douglas Faza Franco

Documento assinado digitalmente
 **ADELINO VIEIRA DE GODOY NETTO**
Data: 11/12/2025 17:24:52-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Adelino Vieira de Godoy Netto

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Ana Paula e Ronaldo, por sempre estarem disponíveis para o que eu precisasse nesses 4 anos fora de casa, assim como meu irmão Gabriel, agradeço por todas as piadas e momentos de zoação sobre a faculdade, que com certeza, deixaram as coisas mais leves, eles nada disso seria possível.

Agradeço a minha irmã, Ana Carolina (*in memoriam*), que estava sempre presente apesar de tudo, que se ofereceu para passar as primeiras semanas quando eu vim para Araraquara, que sempre me chamava de maluco por querer fazer química, mas que nunca deixou de mostrar o quanto nos amava.

Agradeço a minha família, pelo carinho e pelo apoio nesse tempo em que não estava tão presente em todos os momentos, minha maior rede de apoio sempre foi voltar para casa e ver vocês.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim, por esses anos de trabalho no LML, meu professor da primeira disciplina que fiz na Unesp, a Química Fundamental, e que hoje me auxilia a concluir minha graduação.

Agradeço ao meu antigo supervisor, Dr. Rodolpho Alessandro Nesta Silva, por abrir as portas do LML (Laboratório de Materiais Luminescentes) e me proporcionar a experiência de trabalhar em um laboratório desenvolvendo uma pesquisa e me apresentando a esse mundo da luminescência.

Agradeço a Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos, pelos ensinamentos ao longo do tempo dentro do grupo de pesquisa e aos meus amigos do LML, Juliana, Gabriel, Julia, Ana Catarina, Erick, Catarina e Fernando pelas ajudas e os bons momentos vividos.

Aos meus amigos de Itatiba e Araraquara, agradeço todos os momentos, as risadas, os choros, as piadas e por todas as vezes que recebi ajuda, fiz muitos amigos ao longo dessa jornada e sem vocês tudo teria sido bem pior e não seria tão proveitoso.

Agradeço aos professores Dr. Douglas e Dr. Adelino pela disponibilidade e avaliação deste trabalho, assim como o professor Dr. Elias e o Dr. Fábio por se disponibilizarem a ser suplentes.

Por fim, agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq,) pela bolsa concedida durante esse trabalho.

RESUMO

A água é um componente essencial na vida, principalmente pela sua utilização como solvente em diversos mecanismos, como, por exemplo, o sangue humano que possibilita o transporte de diversos componentes dentro do corpo. Entretanto, sua presença em alguns processos pode ser um contaminante e levar a problemas durante o processo, em reatores pode levar a um aumento da pressão interna e em reações é possível que ocorra a degradação de produtos ou intermediários da reação, sendo, neste caso, necessária a quantificação. Sensores luminescentes tem sido uma forma eficaz de substituição de medidas quantitativas no lugar de sensores amperométricos em equipamentos de medição por método de Karl-Fischer, uma vez que esses métodos apresentaram menores valores de detecção e maior sensibilidade devido a medidas de intensidade de fluorescência. A utilização de íons lantanídeos em materiais luminescentes, desde matrizes inorgânicas até complexos, já é uma utilidade conhecida para esses elementos devido a suas propriedades ópticas e suas transições intraconfiguracionais, entre os orbitais 4f, os quais são preenchidos gradualmente ao longo de toda a série dos lantanídeos, essas transições, em geral, são proibidas por regra de spin e Laporte, o que leva a uma baixa absorvidade molar desses elementos. Dentre eles, um dos mais utilizados é o európio, devido a sua alta intensidade de emissão quando colocado em sistemas capazes de transferir energia, um sistema comum de se utilizar é a coordenação de ligantes orgânicos, derivados da fenantrolina e β -dicetonas, que absorvem energia e transferem para o európio pelo chamado efeito antena. Devido a forma da molécula de fenantrolina, existem algumas modificações estruturais que podem ser feitas na tentativa de melhorar a absorção e transferência de energia, levando a uma melhora na intensidade de emissão observada para o material. Uma vez que os complexos luminescentes de fórmula química $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{pib})]$, $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{pib}-4\text{CH}_3)]$ e $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{pib}-4\text{F})]$ foram sintetizados com os ligantes modificados, se torna possível a utilização de dois métodos de sensoriamento, o ratiométrico, que utiliza como parâmetro a razão entre a área integrada de duas bandas de emissão, e o por tempo de vida, sendo obtidos valores de limite de detecção de 1.20% e 0.67%, respectivamente.

Palavras-chave: Lantanídeos; Európio; Complexos; Sensores.

ABSTRACT

Water is an essential component of life, mainly due to its use as a solvent in various mechanisms, such as human blood, which enables the transport of different components throughout the body. However, its presence in certain processes can act as a contaminant and lead to problems during operation; in reactors, it can cause an increase in internal pressure, and in reactions, it may lead to degradation of products or reaction intermediates, making quantification necessary in such cases. Luminescent sensors have been an effective alternative to quantitative measurements in place of amperometric sensors in Karl Fischer titration equipment, since these methods have shown lower detection limits and higher sensitivity due to fluorescence intensity measurements. The use of lanthanide ions in luminescent materials, from inorganic matrices to complexes, is already well established for these elements because of their optical properties and their intraconfigurational transitions within the 4f orbitals, which are gradually filled throughout the lanthanide series. These transitions are generally forbidden by spin and Laporte selection rules, resulting in low molar absorptivity. Among the lanthanides, europium is one of the most widely used due to its high emission intensity when placed in systems capable of energy transfer. A common system involves the coordination of organic ligands—such as phenanthroline derivatives and β -diketones—which absorb energy and transfer it to europium through the so-called antenna effect. Due to the structure of the phenanthroline molecule, certain structural modifications can be made in an attempt to improve energy absorption and transfer, thereby enhancing the observed emission intensity of the material. Since the luminescent complexes with chemical formulas $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{pib})]$, $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{pib-4CH}_3)]$, and $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{pib-4F})]$ were synthesized using the modified ligands, it becomes possible to use two sensing methods: the ratiometric method, which uses the ratio between the integrated area of two emission bands as a parameter, and the lifetime method. The obtained detection limit values were 1.20% and 0.67%, respectively.

Keywords: Lanthanides; Europium; Complex; Sensors

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Gráfico de distribuição radial dos orbitais atômicos	11
Figura 2 –	Diagrama de Jablonski simplificado para efeito antena em complexos	12
Figura 3 –	Tipos de luminescência existentes	14
Figura 4 –	Reação de formação da phen-diona	18
Figura 5 –	Reação de formação dos ligantes finais	19
Figura 6 –	Reação de formação do complexo	20
Figura 7 –	Espectros FT-IR do precursor phen-diona e ligantes finais	21
Figura 8 –	Espectros FT-IR dos ligantes na região de 2000 a 400 cm^{-1} .	22
Figura 9 –	Espectros de absorção na região UV-Vis dos ligantes sintetizados e da β -dicetona utilizada.	23
Figura 10 –	Espectro de RMN de ^1H da phen-diona	24
Figura 11 –	Espectro de RMN de ^1H do ligantes pib	25
Figura 12 –	Espectro de RMN de ^1H do ligantes pib-4 CH_3	26
Figura 13 –	Espectro de RMN de ^1H do ligantes pib-4F	27
Figura 14 –	Espectros de FT-IR dos complexos sintetizados	28
Figura 15 –	Espectro de FT-IR dos complexos, ampliado na região entre 600 e 400 cm^{-1} .	29
Figura 16 –	Espectros UV-Vis dos complexos.	30
Figura 17 –	Espectros de excitação para o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{pib-4F})]$ com emissão fixada em 615 nm.	31
Figura 18 –	Espectros de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{pib-4F})]$ com excitação fixada em 339 nm	32
Figura 19 –	Área integrada para as transições $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1}$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.	33
Figura 20 –	Ajuste obtido para o sensor ratiométrico.	33
Figura 21 –	Curvas de decaimento para o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{pib-4F})]$ obtidas com excitação em 339 nm e emissão em 615 nm.	34
Figura 22 –	Ajuste linear obtido para o sensor com base no tempo de vida de estado excitado.	35

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

btfa	4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona desprotonada
CIS	Cruzamento Intersistema
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido Deuterado
EtOH	Álcool etílico
FT-IR	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (Fourier-Transform Infrared Spectros)
¹ H RMN	Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H
LOD	Limite de Detecção (Limit of Detection)
phen	1,10-fenantrolina
phen-diona	1,10-fenantro-5,6-diona
pib	2-Fenil-1H-Imidazol[4,5-F][1,10]Fenantrolina
pib-4CH ₃	2-(P-Toluil)-1H-Imidazol[4,5-F][1,10]Fenantrolina
pib-4F	2-(4-Fluorofenil)-1H-Imidazol[4,5-F][1,10]Fenantrolina
PLS	Espectroscopia de fotoluminescência (Photoluminescence spectroscopy)
THF	Tetrahidrofurano
UV-Vis	Ultravioleta visível
XEOL	Luminescência óptica excitada por Raios X (X-Ray Excited Optical Luminescence)

LISTA DE SÍMBOLOS

σ	Desvio padrão
s	Coeficiente angular
${}^7F_J, {}^5D_1, {}^5D_0$	Termos espectroscópicos do Eu^{3+}
HOD	Água monodeuterada
S_0	Estado singleto fundamental
S_n	Estados singletos excitados
T_n	Estados tripletos excitados

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 MOTIVAÇÃO	11
1.2 ESTUDO DA ARTE.....	12
2 OBJETIVOS	17
2.1 <i>Objetivos gerais</i>	17
2.2 <i>Objetivos específicos</i>	17
3 MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1 Reagentes utilizados	17
3.2 Técnicas de caracterização	17
3.2.1 <i>Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FT-IR)</i>	18
3.2.2 <i>Espectroscopia eletrônica de absorção UV-Visível (UV-Vis)</i>	18
3.2.3 <i>Ressonância Magnética Nuclear de ¹H (RMN de ¹H)</i>	18
3.2.4 <i>Espectroscopia de fotoluminescência (PLS)</i>	18
3.3 PARTE EXPERIMENTAL	19
3.3.1 <i>Síntese da 1,10-fenantro-5,6-diona</i>	19
3.3.2 <i>Síntese do ligante final pib, pib-4CH₃ e pib-4F</i>	20
3.3.3 <i>Síntese do complexo [Eu(btfa)₃(derivado-phen)]</i>	21
3.3.4 ANÁLISE DE SENSORIAMENTO DE ÁGUA	22
4 RESULTADOS	23
4.1 Ligantes	23
4.1.1 <i>Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FT-IR)</i>	23
4.1.2 <i>Espectroscopia eletrônica de absorção UV-Visível</i>	24
4.1.3 <i>Ressonância Magnética Nuclear de ¹H (RMN de ¹H)</i>	24
4.2 Complexos	29
4.2.1 <i>Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FT-IR)</i>	29
4.2.2 <i>Espectroscopia eletrônica de absorção UV-Visível</i>	32
4.3 Teste para sensoriamento de água em etanol	33
4.3.1 <i>Sensor raciométrico</i>	33
4.3.2 <i>Sensor por tempo de vida de estado excitado</i>	36
5 CONCLUSÃO	39

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

A água se trata de uma molécula essencial para todos os seres vivos, sendo utilizada como solvente universal em seres biológicos, no entanto, em certos processos industriais e reações químicas, a presença de água serve como um contaminante, em alguns casos impedindo que a reação aconteça, um exemplo clássico são as reações de Grignard, que utilizam um intermediário organometálico de magnésio(1) que são facilmente decompostos na presença de água, sendo necessário a secagem dos solventes utilizados no meio reacional e dos reagentes orgânicos presentes.

Existem métodos bem definidos na literatura para a determinação de água em diversos solventes, um deles é o método de Karl-Fischer(2). Esse método consiste na utilização de iodo para a titulação de uma amostra e a partir da quantidade de iodo consumida se leva a quantidade de água presente na solução analisada. Apesar de tratar de um método eficaz, se faz necessário o uso de um equipamento bastante sofisticado para se determinar com precisão a quantidade de água.

Porém, a utilização de métodos com base em fenômenos luminescentes se mostram mais sensíveis e mais simples quando comparados ao método anterior. Para se realizar uma análise desse tipo é necessário observar o comportamento de uma ou mais bandas de emissão de um determinado composto. Um sensor chamado de ratiométrico é aquele onde se analisa o comportamento de uma determinada banda de emissão em relação a uma segunda banda observada no mesmo espectro, no caso do európio seria a relação entre as áreas das transições observadas. Esse tipo de método, em geral, é mais sensível e sofre menos fenômenos de interferência devido a agentes externos, como por exemplo a força de campo dos ligantes presentes no material.(3)

Outra forma de analisar com base em fenômenos de luminescência é em função do tempo de vida de estado excitado da amostra, que é calculado a partir das curvas de decaimento. Em ambos os casos a presença de água nos solventes estudados influenciam a eficiência de transferência de energia para o centro luminescente devido a perdas de energia não radiativas dos modos vibracionais da água e, desta forma, é possível calcular a quantidade de água em solventes orgânicos a partir da construção de uma curva analítica com quantidades de água conhecidas,

se obtendo por esses métodos limites de detecção, em alguns casos, na ordem de 0,052% (v/v) em etanol.(3)

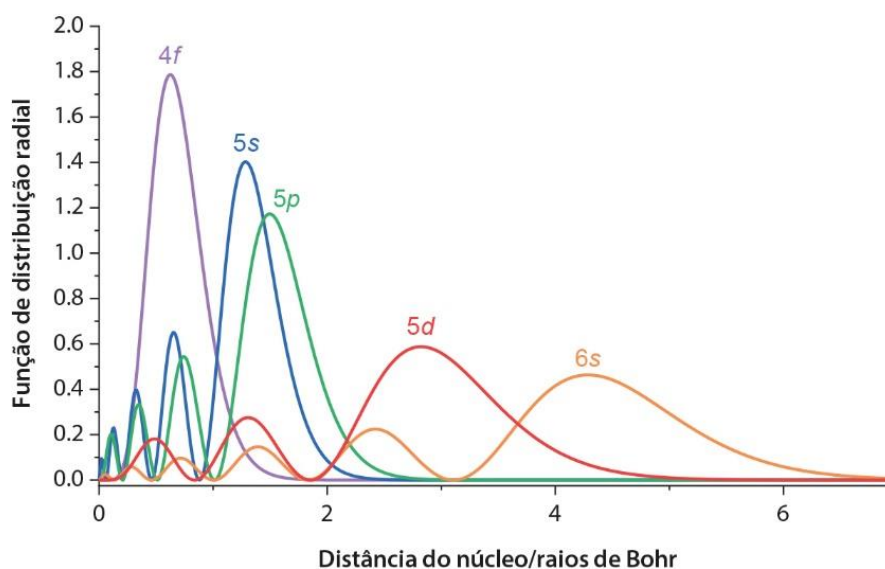
1.2 ESTUDO DA ARTE

1.2.1 Terras Raras e íons lantanídeos

Os elementos químicos conhecidos como terras raras consistem na série do lantanídeos, elementos compreendidos entre o lantânio (La, Z= 57) até o lutécio (Lu, Z=71), na presença de escândio (Sc) e ítrio (Y). Esse grupo de elementos químicos tem sido cada vez mais estudados em função de sua área de aplicação em pesquisas, como LED's (Light Emitting Diode), OLED's (Organic Light Emitting Diode), conversores de luz solar, sensores e biosensores, dentre outros.(4) As aplicações destes tipo de material se devem em grande parte por suas propriedades luminescentes desses elementos, muitos deles em seu estado de oxidação trivalente, porém sendo observados outros estados de oxidação, como 2+ e 4+.(5)

Dentre os lantanídeos, o íon Eu^{3+} é um dos mais estudados e aplicado como emissor de luz na região do vermelho devido a suas transições intraconfiguracionais entre os níveis $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$, essas transições ocorrem nos orbitais 4f, que são preenchidos ao longo de toda série dos lantanídeos e que são poucos afetados pelo ambiente químico externo por conta desses orbitais estarem protegidos pelos orbitais 5s e 5p já preenchidos para esses elementos.(6) Isso é observado com base no gráfico das distribuições radiais, figura 1, para esses orbitais.

Figura 1 – Gráfico de distribuição radial dos orbitais atômicos



Fonte: (5)

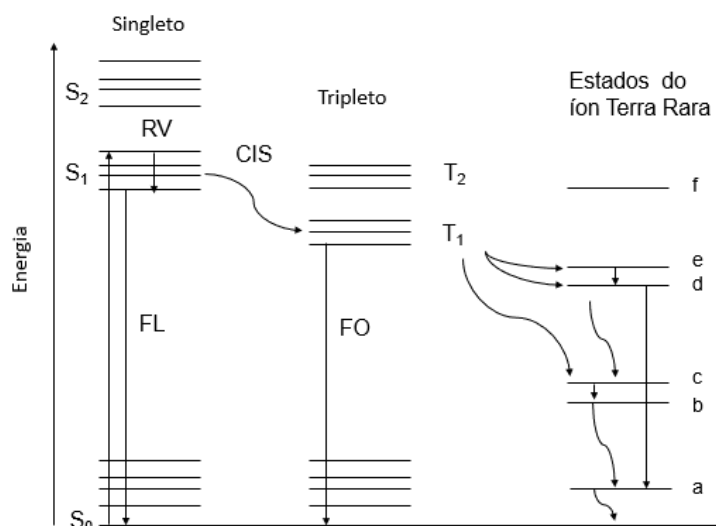
Entretanto, essas transições são proibidas por duas regras de seleção, a regra de seleção de spin, relacionada a mudança multiplicidade do sistema, e regra de seleção de Laporte, envolvendo a paridade destes orbitais, dessa forma, a absorvidade molar para esses elementos é baixa. Para contornar isso, uma opção é utilizar do chamado efeito de sensibilização por ligante, ou efeito antena, onde moléculas orgânicas coordenadas ao íon lantanídeo interagem com a radiação eletromagnética incidente e ao absorverem essa energia parte é transferida de forma não radiativa para o íon presente. Uma outra forma de aumentar a luminescência desses elementos é com sua inserção em matrizes inorgânicas como silicatos, por exemplo, que também são capazes de transferir energia para o íon lantanídeo.(7,8)

1.2.2 Complexos de íons lantanídeos e o efeito antena

Como forma de se obter materiais mais luminescentes, com um rendimento quântico e eficiência maiores, tem-se estudado compostos de coordenação com diferentes estruturas orgânicas coordenadas ao íon emissor. Essas moléculas orgânicas, presentes como ligantes, funcionam como receptores de energia eletromagnética na região do UV-Vis e, posteriormente, podem transferir essa energia absorvida para o centro emissor, no caso o íon lantanídeo, de forma não radiativa. Este processo é conhecido como efeito de sensibilização por ligante ou “efeito antena”.(9)

Esse processo é possível devido ao estado tripleto excitado do ligante ser um pouco maior em energia em relação ao estado excitado do íon lantanídeo, através de processo em que a regra de seleção de Laporte é relaxada, possibilitando uma maior intensidade de emissão.(10) O processo é explicado pelo diagrama de Jablonski, Figura 2, que também outros processos fotofísicos possíveis.

Figura 2: Diagrama de Jablonski simplificado para efeito antena em complexos



Fonte: autoria própria

O mecanismo se inicia pela excitação eletrônica do ligante presente no complexo, onde o elétron passa de um estado singlete fundamental (S_0) para um estado singlete excitado (S_n), uma vez excitado o elétron pode passar por perdas de energia de forma radiativa, como por exemplo energia vibracional (RV). Com isso, o elétron excitado passa pelo chamado cruzamento intersistema (CIS), onde ocorre a mudança de multiplicidade do sistema para um nível tripleto excitado e este nível é capaz de transferir energia de forma não radiativa para os estados excitados do íon lantanídeo.

Durante todo esse processo é possível diferenciar outros fenômenos relacionados a luminescência que podemos observar, sendo eles a fluorescência (FL), referente a emissão dos estados S_n , e a fosforescência (FO), referente a emissão dos estados T_n . Ambos esses processos são importantes pois são eles os permitidos por regra de seleção de spin, caso contrário ao CIS, o qual devido a mudança de multiplicidade (Δl diferente de 0) do sistema é proibido por regra de spin, sendo um processo com certa limitação para ocorrer.(10)

Com isso, é necessário escolher adequadamente os ligantes utilizados em relação ao nível de energia dos estados tripletos, dessa forma esses estados devem ser suficientemente maiores em energia para que a transferência de energia ocorra de forma satisfatória no complexo.

Comumente são utilizados ligantes que apresentam átomos de oxigênio e nitrogênio em sua composição, onde esses átomos servem como pontos coordenantes dessas moléculas por possibilitarem interações do tipo ácido-base duros segundo a teoria ácido-base de Pearson, facilitando o processo de coordenação

com o íon lantanídeo em questão. Um bom exemplo de compostos contendo esses átomos de oxigênio são as β -dicetonas, que possuem dois átomos disponíveis para a coordenação.(11)

Outros ligantes, agora com grupos nitrogenados, são moléculas como a bipyridina e a fenantrolina, esses compostos apresentam uma alta capacidade de sensibilização por possuírem anéis aromáticos conjugados entre si, possibilitando melhor absorção na região do UV, além de serem versáteis em termos de aplicação, uma vez que podem ser modificados estruturalmente.(12,13)

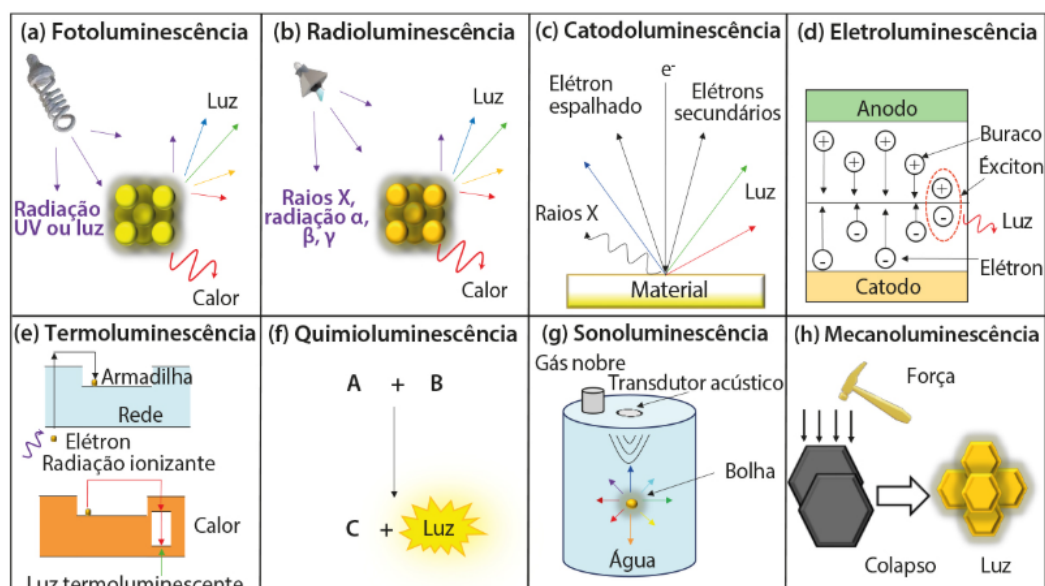
Um exemplo clássico na literatura de um complexo utilizando esse tipo de ligante é o complexo de nome [tris-(4,4,4-trifluoro-1-clorofenil-butanodiona)mono-(1,10-fenantrolina)európio(iii)] que apresenta uma eficiência quântica de 85%.(14) Com isso, do ponto de vista óptico, a utilização da combinação desses ligantes podem ser interessantes.

1.2.3 Sensores luminescentes

Quando se fala do termo luminescência, normalmente nos remetemos ao fenômeno de emissão de luz, ou outro tipo de radiação presente no espectro. No entanto, para que um processo desse tipo seja possível é necessário que exista anteriormente uma espécie química que esteja eletronicamente excitada, levando a necessidade de existir uma fonte de excitação externa do sistema.

Com isso, é possível classificar o fenômeno da luminescência com base no tipo de excitação utilizada, alguns casos estão apresentados na figura 3.

Figura 3 – Tipos de luminescência existentes



Fonte: (5)

A partir da figura vemos diferentes formas de se gerar a luminescência, como por exemplo a quimiluminescência, que se baseia na formação de uma espécie excitada a partir de uma reação química, ou então a luminescência via excitação XEOL, onde se utiliza uma radiação ionizante, por exemplo raios X, como fonte de excitação e existe o fenômeno chamado de fotoluminescência, onde a fonte de excitação consiste em radiações eletromagnéticas, na região do ultravioleta, visível ou infravermelho, levando a processos de excitação de elétrons presentes no material possibilitando o processo de emissão dependendo das características do material utilizado.

Falando um pouco sobre a fotoluminescência especificamente, o mecanismo de excitação pode ocorrer de algumas formas, sendo os mais conhecidos os processos de downshifting e o upconversion. O downshifting se trata de um processo em que ocorre a absorção de um fóton de maior energia e posterior emissão de um, ou mais, fótons de menor energia. Enquanto isso, o processo de upconversion ocorre a absorção de dois ou mais fótons de menor energia e emissão de um fóton de maior energia. (15)

Para que esses processos ocorram de maneira eficiente é necessária que a transferência de energia aconteça de forma eficiente e existem alguns fatores que podem afetar essa transferência, como por exemplo, a retrotransferência de entre centros luminescentes, ou interações de agentes externos com a estrutura do material.

Considerando o último processo, a interação de espécies do meio muitas vezes pode levar a uma supressão da luminescência do material observado. Com isso, é possível desenvolver sensores que utilizam como sinal analítico parâmetros como a razão de duas áreas integradas de transições, chamado de sensor ratiométrico, e grandezas fotofísicas como tempo de vida de estado excitado.

Uma vez que moléculas como a água são responsáveis por suprimir a luminescência de diversos materiais, em geral devido a perdas vibracionais durante o processo, o mecanismo esperado para essa supressão da luminescência acontece por retrotransferência entre o nível vibracional referente ao estiramento O-H da água, encontrado na região de 3000 cm^{-1} , nível esse que se torna múltiplo do nível excitado do íon lantanídeo, na ordem de 21000 cm^{-1} .

Dessa forma, múltiplas moléculas de água que estejam interagindo com o material luminescente podem receber essa energia e sofrer processos de transições vibracionais. A utilização desse mecanismo pode ser utilizado para o sensoriamento de umidade em solventes. Alguns compostos como MOFs (metal organic frameworks) (2) e complexos de metais de transição, como Cu^{2+} , (16) já estão sendo estudados para esse tipo de caso.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Sintetizar e caracterizar as estruturas dos complexos de európio contendo β -dicetonas e derivados da 1,10-fenantrolina na proporção 3:1 e avaliar a aplicabilidade no sensoriamento de água em etanol.

2.2 Objetivos específicos

- Síntese do ligante precursor e final
- Síntese do complexo
- Caracterização das estruturas
- Estudo da luminescência e testes de sensoriamento

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes utilizados

Óxido de Európio(III) (Sigma, 99.99%), 1,10-fenantrolina monohidratada (Neon, $\geq 98\%$), benzaldeído (Sigma, $\geq 99\%$), 4-metilbenzaldeído (Sigma, $\geq 97\%$), 4-fluorbenzaldeído (Sigma, $\geq 98\%$), 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona (Sigma, 99%), acetato de amônio (Neon, $\geq 99\%$), hidróxido de sódio (Neon, $\geq 98\%$), ácido acético (Synth, $\geq 99\%$), ácido nítrico (Neon, $\geq 98\%$), ácido sulfúrico (Neon, $\geq 98\%$), ácido clorídrico (Neon, 37%), etanol (Neon, $\geq 99\%$), metanol (Neon, $\geq 99\%$), brometo de potássio (Neon, $\geq 99\%$), éter dietílico (Synth, $\geq 98\%$), hidróxido de amônio (Neon, $\geq 98\%$), tetrahidrofurano (Neon, $\geq 99\%$) e clorofórmio (Synth, 99.80%).

3.2 Técnicas de caracterização

Dentre as técnicas utilizadas para a caracterização, foram selecionadas técnicas espectroscópicas com o objetivo de verificar propriedades como modos

vibracionais características, transições eletrônicas, interações entre núcleos vizinhos e emissões de determinados comprimentos de onda.

3.2.1 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FT-IR)

A utilização do FT-IR como técnica de caracterização se deve por conta da identificação de grupos funcionais orgânicos, como cetonas e nitrilas, a partir dos modos vibracionais característicos deles, como estiramentos ou deformações angulares. As medidas foram realizadas em espectrômetro de absorção BRUKER VERTEX 70 com detector de DLATGS (Sulfato de Triglicina Deuterado dopado com L-Alanina) sendo observado valores de 400 a 4000 cm^{-1} , utilizando para análise pastilhas de KBr.

3.2.2 Espectroscopia eletrônica de absorção UV-Visível (UV-Vis)

A partir desta técnica é possível visualizar as transições eletrônicas de uma determinada amostra a partir da absorção de energia por parte dos chamados grupos cromóforos, normalmente sistemas π conjugados apresentam transições nessa faixa de comprimento de onda entre os orbitais moleculares destas moléculas. O equipamento se trata de um espectrofotômetro Cary 60, da Agilent Technologies® com soluções de concentração na ordem de 10^{-4} mol/L.

3.2.3 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN de ^1H)

A ressonância magnética nuclear é uma das mais poderosas técnicas espectroscópicas para a elucidação de moléculas orgânicas devido a propriedades nucleares. A distribuição dos núcleos e as interações nucleares ao longo da molécula geram uma série de informações e acoplamentos, sendo essas as informações de interesse para caracterização.

As medidas de RMN de ^1H foram realizadas em solvente $\text{dms}\text{-d}_6$ num equipamento Bruker Fourier 600 MHz (14.1 T) com 64 varreduras por espectro adquirido.

3.2.4 Espectroscopia de fotoluminescência (PLS)

Se trata de uma de uma espectroscopia que revela informações sobre as excitações e emissões de materiais luminescentes, sendo observado esses fenômenos em diferentes regiões do espectro eletromagnético, desde o UV, passando pelo visível e terminando na faixa do infravermelho próximo.

O equipamento utilizado para a realização dos medidas se trata de um espectrofluorímetro Horiba-Jobin Yvon Fluorolog3 FL3-222 equipado com fotomultiplicador Hamamatsu R928P, com a utilização de uma lâmpada de arco curto

de xenônio contínuo de 450 W (UXL-450S-O, USHIO INC.) para os espectros de excitação e emissão. Enquanto para as medidas cinéticas de luminescência (curvas de decaimento) para o cálculo do tempo de vida dos compostos foi utilizada uma lâmpada de flash de xenônio de arco curto de alta estabilidade de 0.15 J por pulso (FX-1102, Excelitas Technologies, 150 W).

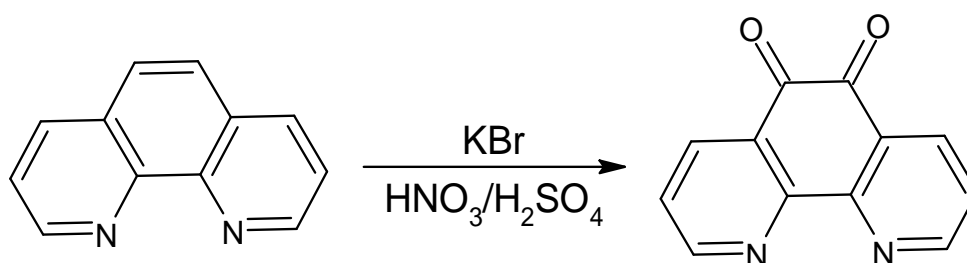
3.3 PARTE EXPERIMENTAL

3.3.1 Síntese da 1,10-fenantro-5,6-diona

Os processos de sínteses se iniciaram com a preparação da 1,10-fenantro-5,6-diona (phen-diona) a partir da molécula de 1,10-fenantrolina (phen) e KBr, onde são adicionados na proporção 1:1,5. As massas pesadas são então unidas e cominuídas por cerca de 10 minutos até a obtenção de um pó fino que contém ambos os reagentes, separadamente, são misturados num béquer 5 mL de HNO_3 e 10 mL de H_2SO_4 e deixa-se essa solução de ácidos esfriar.

A mistura em pó de phen e KBr é transferida para um balão de fundo redondo onde posteriormente é gotejada a solução ácida sobre o pó, a solução é homogeneizada e levada para um sistema de refluxo com condensador e manta de aquecimento com agitação constante. A reação é mantida por 4 horas a $150\text{ }^\circ\text{C}$ com liberação característica de um gás de cor marrom-alaranjado. A reação está apresentada na figura 4.

Figura 4 – Reação de formação da phen-diona



Fonte: autoria própria

Após o tempo de reação, resfriou-se a solução contendo a phen-diona para que ela fosse vertida em um béquer, posteriormente se neutraliza o meio reacional com adição de NaOH até a precipitação de um pó amarelo. A solução aquosa contendo o precipitado foi transferida para um funil de separação onde ocorre a extração da molécula orgânica de interesse, utilizando clorofórmio como solvente extrator sendo o

processo realizado de 3 a 4 vezes, com cerca de 5 mL, em função da quantidade de precipitado presente.(17)

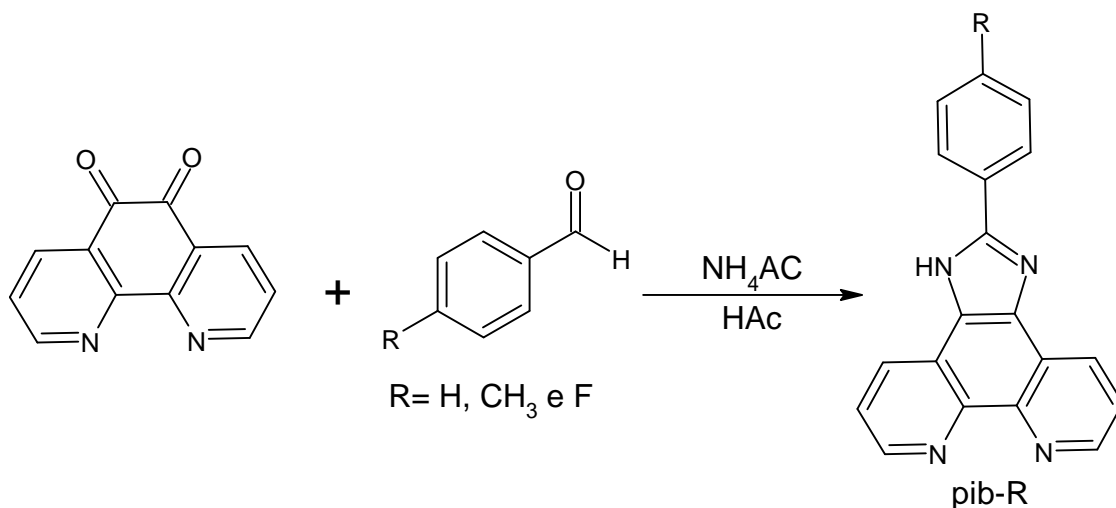
A parcela orgânica coletada na extração é deixada para evaporação e o pó residual é reprecipitado sendo utilizada quantidade mínima de clorofórmio e adicionando hexano sobre a solução de clorofórmio. O precipitado final, de cor amarela, é filtrado e deixado na capela para que ocorra a evaporação dos solventes residuais do pó húmido. Depois de seco o material é pesado e levado para caracterização via infravermelho e RMN de ^1H .

3.3.2 Síntese do ligante final pib, pib-4CH₃ e pib-4F

A partir do precursor preparado na secção anterior, foi realizada a síntese dos ligantes finais utilizados nos complexos. A preparação é feita utilizando o um meio reacional com um aldeído derivado do benzeno, sendo eles, benzaldeído (pib), 4-metilbenzaldeído (pib-4CH₃) e 4-fluorbenzaldeído (pib-4F) numa proporção de 1:1,1 de precursor e aldeído.

Junto a esses reagentes, a adição de NH₄Ac e ácido acético no sistema serve como fonte de nitrogênio para a reação, levando a formação do anel himidazol na molécula pela reação com as carbonilas no precursor e posterior adição do grupo benzil por reações de amins e carbonilas. Essa reação é mantida em refluxo, aquecimento e agitação constante por 3 horas a 110 °C, a reação está representada pela figura 5.

Figura 5 – Reação de formação dos ligantes finais



Fonte: autoria própria

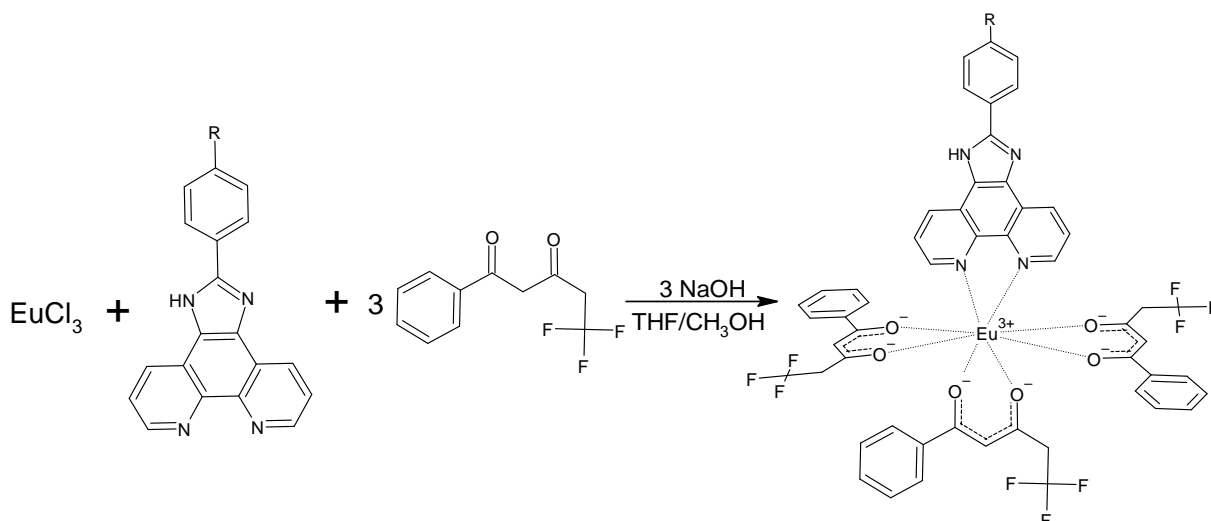
Terminado o tempo de reação a solução é resfriada e posteriormente neutralizada com solução saturada de NH_4OH para neutralização do ácido e precipitação do ligante final de interesse, o precipitado foi filtrado e deixado secar em temperatura ambiente. Em seguida, o processo de purificação foi realizado com a reprecipitação do pó obtido anteriormente utilizando os solventes metanol para solubilização e éter dietílico para precipitação onde depois de isolado e novamente seco era pesado e levado para caracterização via infravermelho, RMN de ^1H e UV-Vis.(18)

3.3.3 Síntese do complexo [Eu(btfa)₃(derivado-phen)]

Como fonte de európio trivalente para o complexo foi utilizada uma solução de EuCl_3 de concentração 0,091 mol/L preparada previamente pela abertura do óxido do lantanídeos Eu_2O_3 com HCl concentrado, o pH da solução final utilizada foi elevado até valores próximos a 5 por dissolução e evaporação do ácido sendo completado o volume da solução regularmente com etanol.(19) A concentração da solução final obtida foi determinada por titulação complexométrica com EDTA e o indicador alaranjado de xilenol.

Para facilitar a coordenação dos ligantes com o íon Eu^{3+} é feita a desprotonação da 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona (Hbtfa). Os ligantes btfa e os derivados da fenantrolina, na proporção 3:1, são colocados num béquer e é adicionado 10 mL de metanol, 5 mL de THF e 3 equivalentes de uma solução de NaOH 1 mol/L, essa mistura reage a 50 °C por 30 minutos até a desprotonação das cetonas presentes no meio.

Após esse período, a solução de EuCl_3 é colocada num balão de reação e a mistura contendo os ligantes é gotejada sobre a solução de Eu^{3+} e colocada novamente em refluxo, por 3 horas a 100 °C. Ao final da reação, se resfria a solução enquanto os componentes voláteis são evaporados e ocorre a precipitação de um pó de cor amarelo-alaranjado. Esse pó é reprecipitado utilizando quantidade mínima de clorofórmio e hexano e depois filtrado com lavagens consecutivas de hexano.(20) A reação está apresentada de maneira geral na figura 6.

Figura 6 – Reação de formação do complexo

Fonte: autoria própria

3.3.4 ANÁLISE DE SENSORIAMENTO DE ÁGUA

Após a síntese dos complexos descritos anteriormente foi feito o teste para aplicação como sensor de humidade a partir de medidas de fotoluminescência em solução de etanol. Para isso, se preparou uma solução etanólica estoque do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{X})]$, com $\text{X} = \text{pib}$, pib-4CH_3 e pib-4F , de concentração aproximadamente 10^{-3} mol/L.

Enquanto isso, outros balões volumétricos de 10 mL foram preparados utilizando 250 μL da solução estoque e avolumando em seguida com etanol absoluto e volumes controlados de água adicionado para se obter soluções finais de complexo de concentração na ordem de $2,5 \cdot 10^{-7}$ mol/L com porcentagens de água adicionada iguais a 0, 0.50, 1, 2, 3, 4, 5 e 10%. As soluções foram homogeneizadas e deixadas em repouso por 10 minutos e levadas posteriormente para medidas de espectroscopia de fotoluminescência.

Para os espectros de excitação foi utilizado filtro de 550 nm com emissão fixada na transição de maior intensidade observada para estes complexos de európio trivalente, sendo ela a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em 615 nm, com fendas igual a 1 nm e excitação igual a 2 nm.

Já os espectros de emissão foram feitos utilizando a máxima excitação observada nos espectros feitos previamente, sendo ela em 339 nm, com os mesmos valores de fendas de excitação e emissão e filtro de 399 nm.

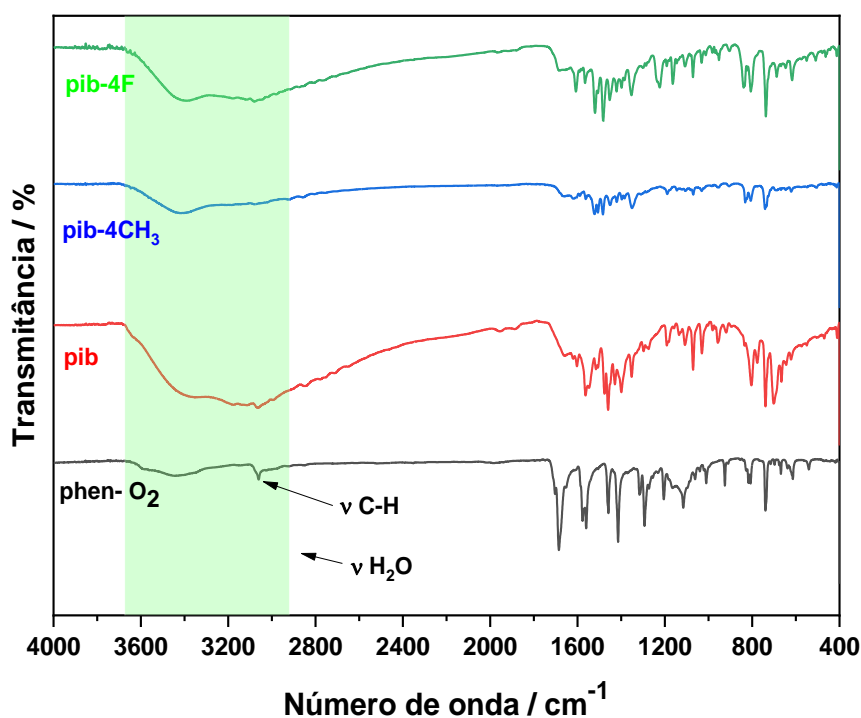
4 RESULTADOS

4.1 Ligantes

4.1.1 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FT-IR)

Em seguida a obtenção do pó de ambas as reações descritas anteriormente nas secções 3.3.1 e 3.3.2, os produtos obtidos foram levados para análise via FTIR para verificar os modos vibracionais característicos, os espectros estão representados na figura 7.

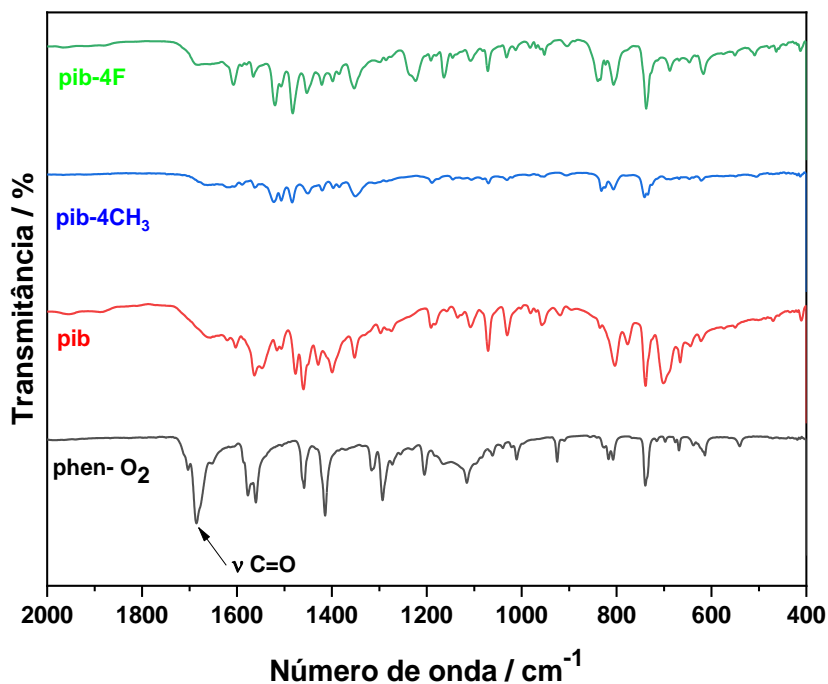
Figura 7 – Espectros FT-IR do precursor phen-diona e ligantes finais.



Fonte: autoria própria

Observando os espectros completos dos ligantes é possível observar bandas de água referentes ao estiramento OH da água na faixa entre 2900 a 3700 cm⁻¹ como indicado na figura 7, sendo que, possivelmente essa banda está sobrepondo a banda referente a estiramento C-H, referentes a carbonos sp³ e sp², presentes na região de 2900 cm⁻¹, sem demais bandas características nessa região.(21) Entretanto, em região de menores frequências se observa um número maior de bandas no espectro, devido a isso foi reduzido o espectro na região de 2000 a 400 cm⁻¹, representado na figura 8.

Figura 8 – Espectros FT-IR dos ligantes na região de 2000 a 400 cm^{-1} .



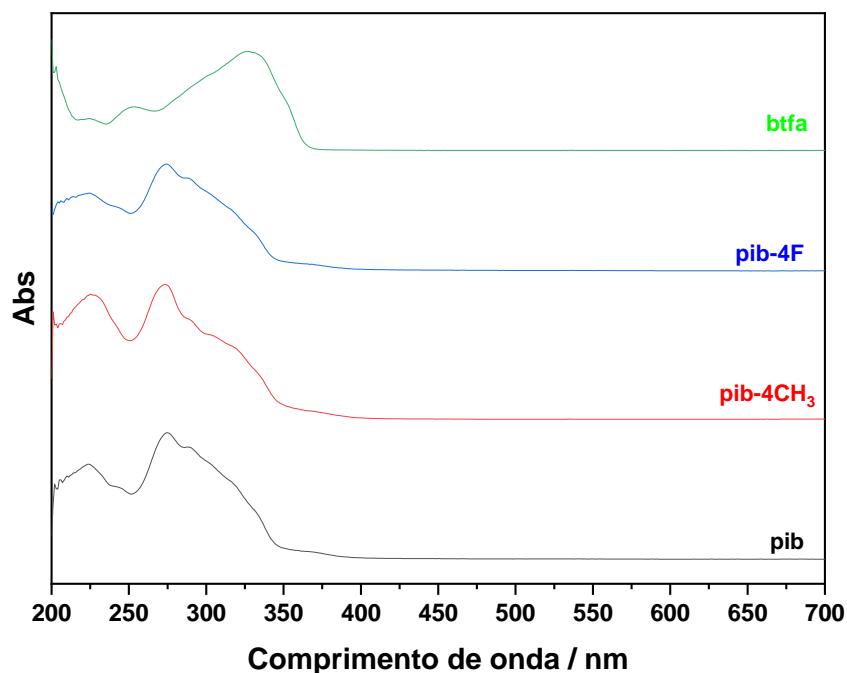
Fonte: autoria própria

Com a ampliação do espectro nessa região é possível observar a banda característica do estiramento de carbonila em 1685 cm^{-1} , característico desse grupo funcional.(21) Quando analisado o espectro dos ligantes finais essa banda não é encontrada próximo a 1700 cm^{-1} , entretanto no espectro do ligante pib-4F, se observa com maior intensidade uma banda próxima a região do estiramento da carbonila, que pode ser atribuída a deformações angulares da molécula de água,(21) já observadas e atribuídas no espectro pela banda larga de estiramento OH. Com isso, é possível inferir que ocorreu a transformação do grupo carbonila presente no ligante precursor como descrito na **secção 3.3.2**.

4.1.2 Espectroscopia eletrônica de absorção UV-Visível

Posteriormente, os ligantes foram caracterizados pela técnica de UV-Vis, sendo obtidos como resultados os espectros da figura 9.

Figura 9 – Espectros de absorção na região UV-Vis dos ligantes sintetizados e da β -dicetona utilizada.



Fonte: autoria própria

Nos espectros apresentados são observadas transições apenas abaixo de 400 nm, sendo elas características de sistemas p conjugados, em geral de alta intensidade por serem permitidas por regra de seleção, sendo elas muitas vezes atribuídas as transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.(22)

Além disso, essas transições em alguns casos podem ser atribuídas como transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ em função da distribuição dos orbitais do sistema, sendo essas menos intensas por serem proibidas por regra de seleção como um orbital do tipo n , no caso não ligante, não apresentaria sobreposição para a formação das ligações no composto, diminuindo a probabilidade de a transição ocorrer em ambos os casos.(23)

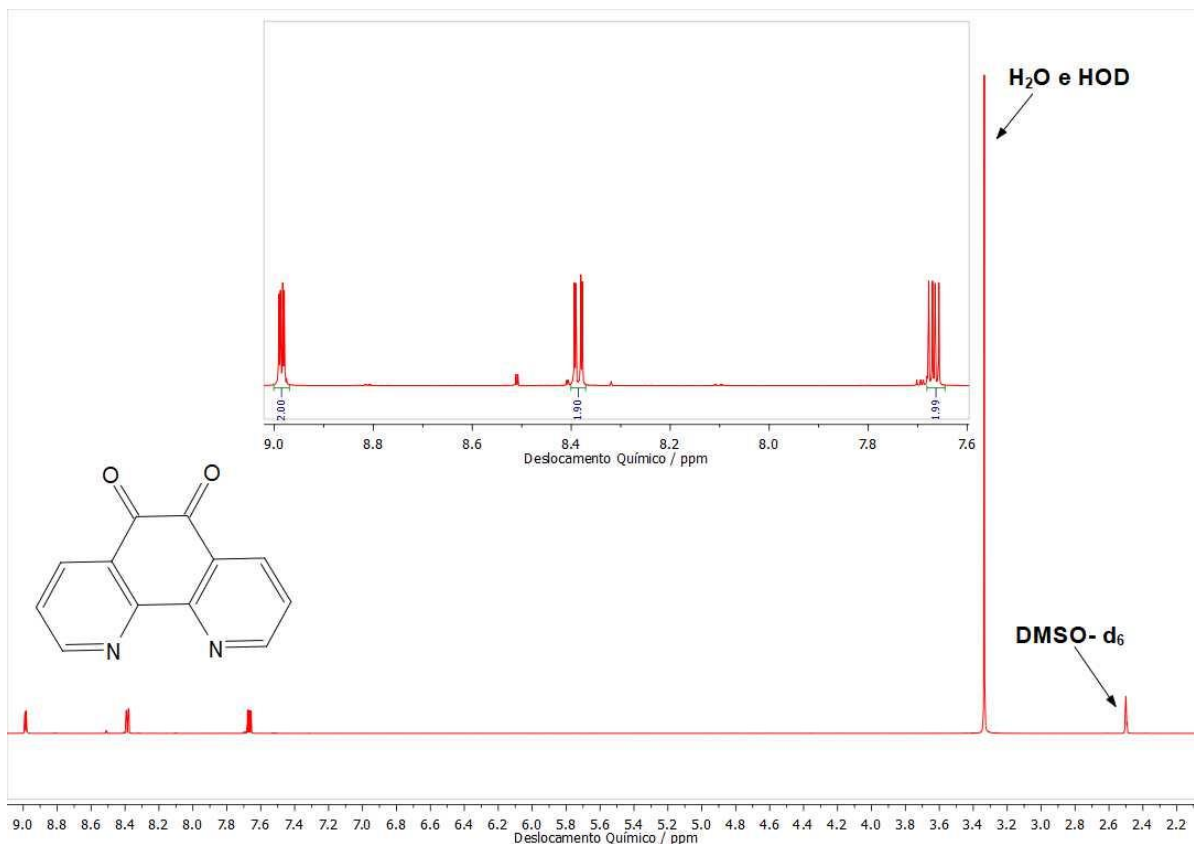
Por se tratar de estruturas semelhantes, se observa o mesmo perfil de transições ocorrendo em ambos os ligantes sintetizados, com poucas, ou nenhuma, variação no comprimento de onda observado em função do grupo substituinte da anel benzênico presente nos compostos sintetizados.

Para finalizar a caracterização das estruturas dos derivados da 1,10-fenantrolina, essas moléculas sintetizadas foram submetidas a análise via Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio que será discutida no próximo tópico.

4.1.3 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN de ^1H)

Para se entender melhor a distribuição dos núcleos de hidrogênio da molécula foi necessário que os ligantes fossem caracterizados por RMN de ^1H , os espectros obtido para o ligante precursor está apresentado na figura 10.

Figura 10 – Espectro de RMN de ^1H da phen-diona



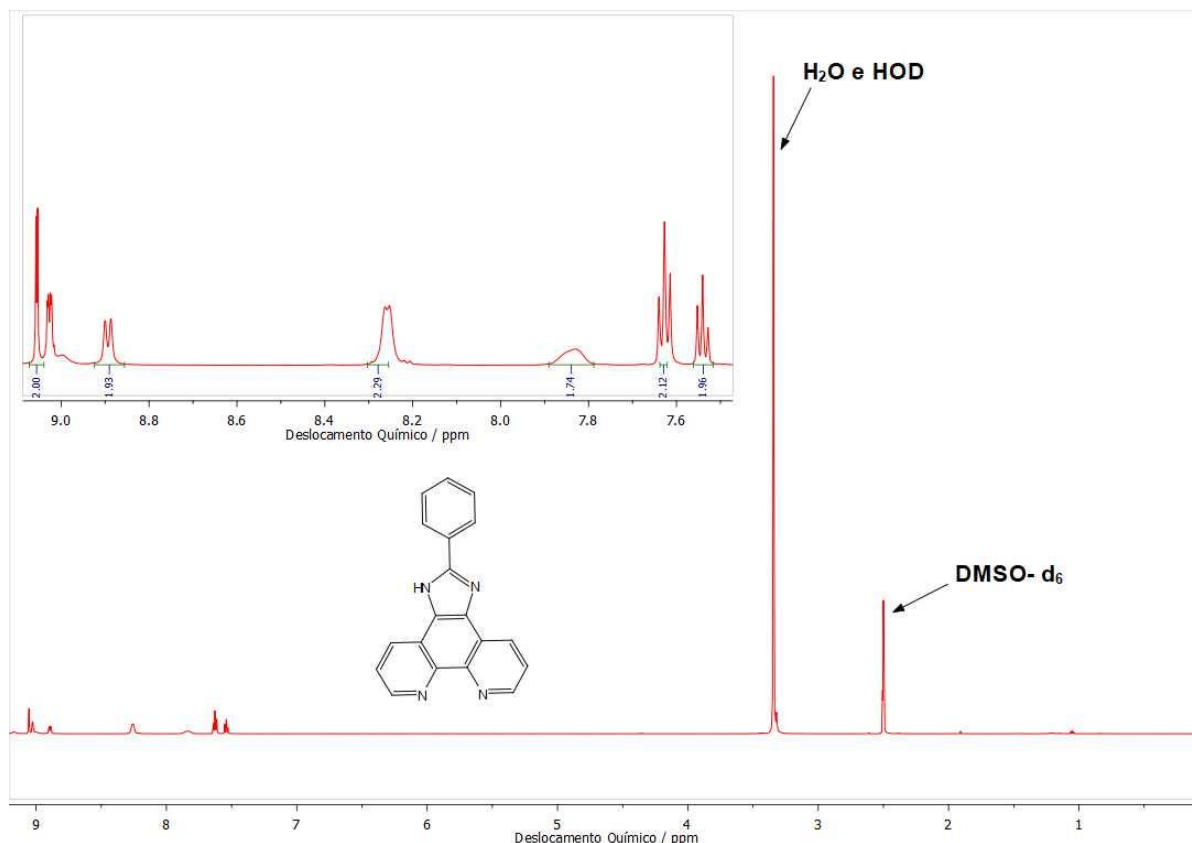
Fonte: autoria própria

Começando a discussão pelo espectro obtido para o ligante precursor, a phen-diona, é possível observar sinais de maior intensidade referentes a molécula de interesse, isso pode ser corroborado pela faixa de deslocamento químico desses sinais, sendo faixa característica de grupos aromáticos, entre 7 e 9 ppm. Em relação aos sinais de maior intensidade, é possível realizar sua integração como mostrado no espectros, sendo cada um desses sinais integrados para aproximadamente 2, totalizando 6 hidrogênios presentes na molécula, assim como a estrutura de interesse para essa síntese.(17)

O baixo número de sinais observados se dão pela simetria da molécula, uma vez que ela contém um plano de simetria entre as duas carbonilas os hidrogênios opostos se tornam equivalentes e são representados pelos mesmos sinais no espectro.

Passando para as demais estruturas sintetizadas, os espectros dos ligantes estão representados na figura 11, 12 e 13.

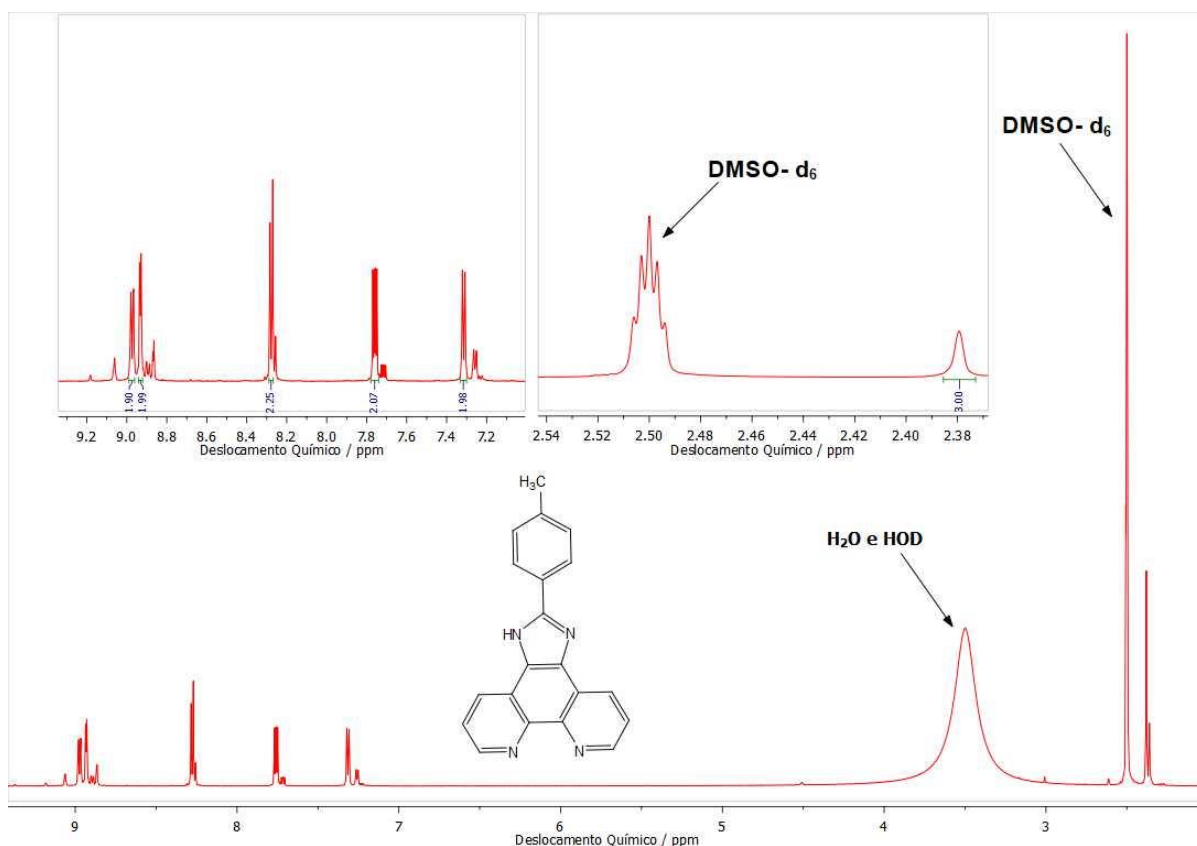
Figura 11 – Espectro de RMN de ^1H do ligantes pib



Fonte: autoria própria

Devido a maior cadeia proposta, existe um maior número de hidrogênios que geram um sinal presente no RMN, hidrogênios não equivalentes. No entanto, ambos os sinais ainda observados nos espectros estão em região de aromáticos com carbonos sp^2 , com integrações totais condizentes com o número de hidrogênios esperados para estrutura proposta.(24) O sinal de maior intensidade neste espectro, próximo a 3.5 ppm foi atribuído a moléculas de água e moléculas HOD, que se encontram presentes no espectro de infravermelho dos ligantes, uma vez que as bandas no espectro são largas e apresentam intensidade relativa maior é provável que a quantidade de água presente é maior em proporção molar que a do ligante, levando a um aumento na intensidade dos sinais de hidrogênio da água.

Figura 12 – Espectro de RMN de ^1H do ligantes pib-4CH₃

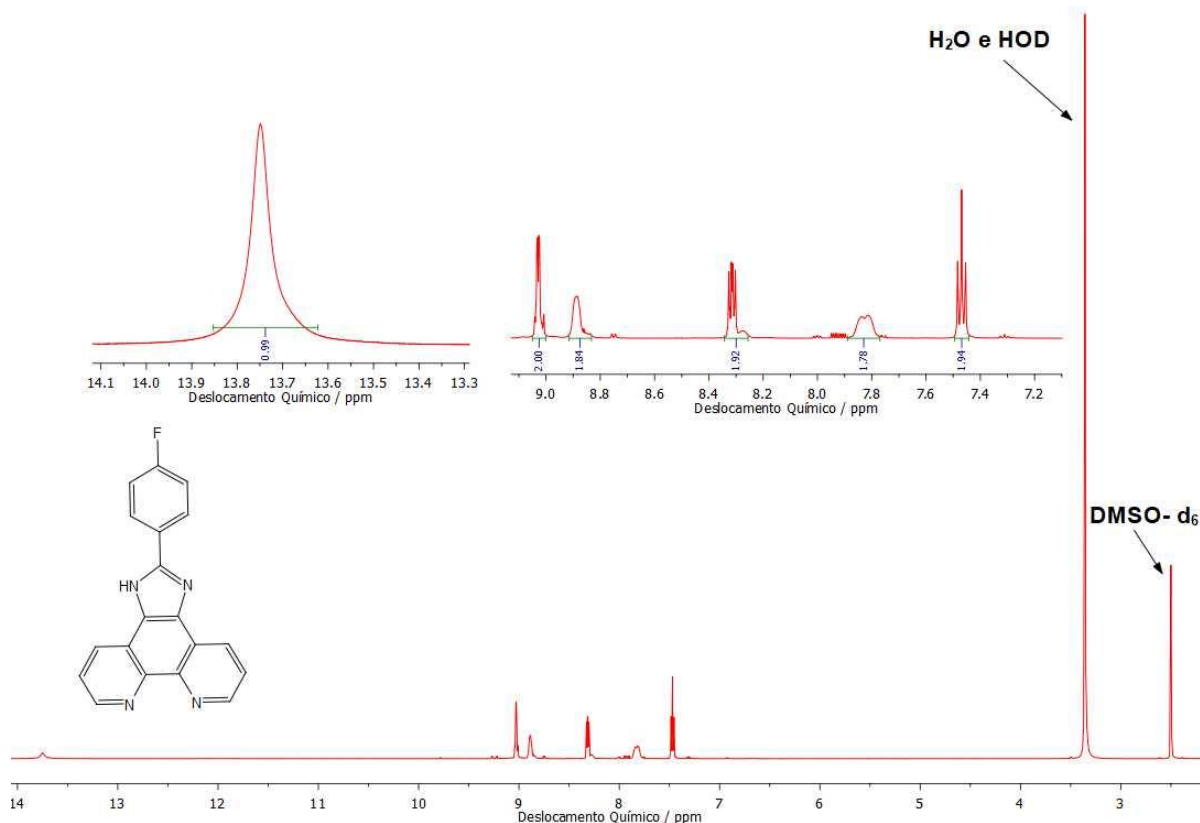


Fonte: autoria própria

Diferente das demais estruturas, o ligante pib-4CH₃ possui o grupo metil como radical substituído no esquema geral de síntese, figura 4, e, por conta disso, se apresenta um sinal em regiões de maior blindagem, menor deslocamento químico, localizado próximo ao sinal do solvente Deuterado, sendo este sinal da metila usado como referência para a integração demais sinais presentes na faixa de 7 a 9 ppm.(25)

Neste caso, se observa ainda um sinal alargado na região entre 3 e 4 ppm, que assim como anteriormente nos demais espectros foi atribuída a hidrogênios provenientes de troca de deutério com a água, sendo mais evidenciado o alargamento do sinal devido a esse efeito entre o solvente, dmsO-d₆, e a água residual dos ligantes observadas no infravermelho.

Figura 13 – Espectro de RMN de ^1H do ligantes pib-4F



Fonte: autoria própria

Neste último espectro apresentado, se observa com maior intensidade um sinal um pouco alargado próximo a região de 14 ppm, sendo esse atribuído ao hidrogênio ligado ao nitrogênio no anel imidazol da estrutura, a largura deste sinal é devido, novamente, ao efeito de troca de deutério com o solvente presente para a realização das medidas. Os demais sinais encontrados são referentes a hidrogênios de carbonos sp^2 , principalmente de grupos aromáticos, como já descrito anteriormente e com suas devidas integração para finalizar a caracterização, sendo esses sinais compatíveis com os já presentes na literatura.(24)

A presença de poucos sinais de menor intensidade mostram que essas estruturas podem ser utilizadas para a síntese posterior dos complexos de európio trivalente, sendo o próximo tópico dedicado para a caracterização dessas estruturas.

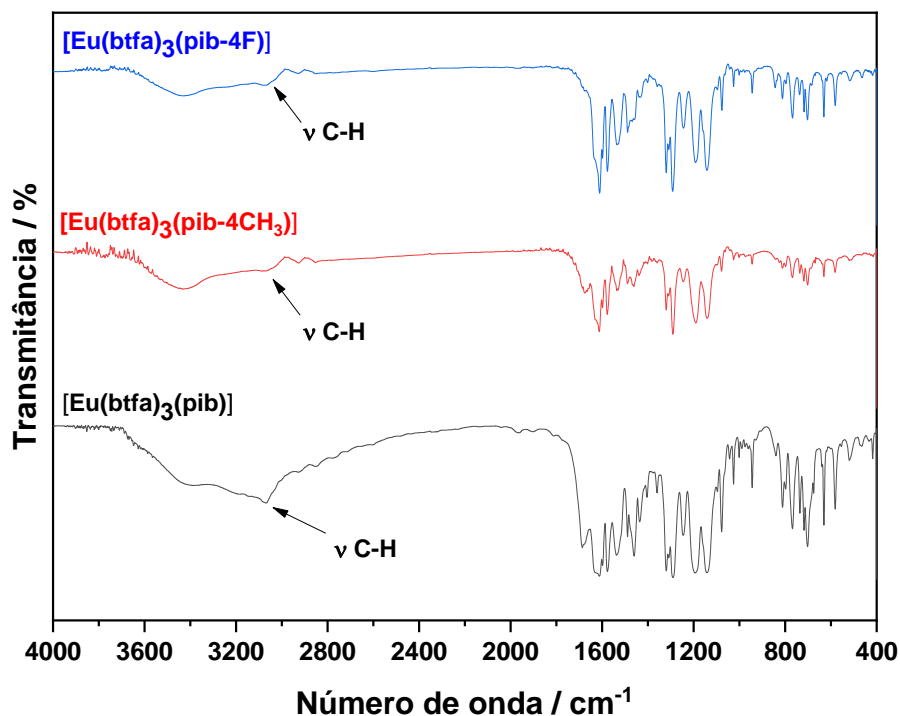
4.2 Complexos

4.2.1 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FT-IR)

Após o procedimento de síntese e purificação dos ligantes os compostos foram submetidos a síntese do complexo como descrito na secção 3.3.3 e posteriormente

purificados e levados para a caracterização, iniciando o processo pela análise do espectro no infravermelho representado pela figura 14.

Figura 14 – Espectros de FT-IR dos complexos sintetizados



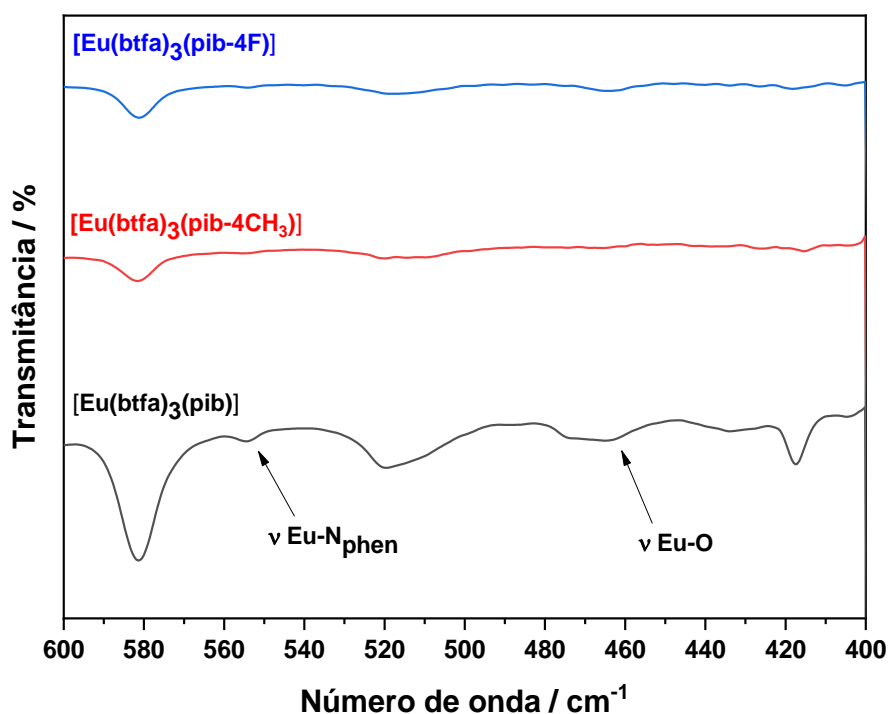
Fonte: autoria própria

No espectro evidenciado, se observa uma banda de maior intensidade na região na região entre 2900 e 3700 cm^{-1} , que poderia ser atribuída a água presente no complexo, entretanto ambos os espectros foram realizados em pastilhas de KBr, sendo essa banda de água ser advinda de água de hidratação do sal utilizado para a realização da medida. Devido a diminuição da intensidade da banda referente a água nos complexos é possível observar a banda atribuída aos estiramentos C-H de carbonos sp^2 e sp^3 , na região de 3000 cm^{-1} , indicados na figura, a presença de diferentes tipos de carbono na estrutura.(21)

Além disso, se observa um duas bandas, na região de 1200 cm^{-1} , que inicialmente não está presente nos espectros dos ligantes derivados da 1,10-fenantrolina, mas se apresenta em região um pouco deslocada quando comparada a estiramentos de ligação C-O, com diferença de 30 cm^{-1} quando comparada com o espectro do ligante livre, esse deslocamento pode ser atribuído a coordenação com o íon metálico. Outras bandas que inicialmente são observadas nos espectros dos ligantes, secção 4.1.1, também são observadas nos espectros dos complexos com um pequeno deslocamento em relação a frequência inicialmente observada.

Em seguida, foi ampliado o espectro utilizado na região entre 600 e 400 cm^{-1} para que se pudesse analisar a presença de bandas referentes a estiramentos de ligações metal-ligante, apresentado na figura 15.

Figura 15 – Espectro de FT-IR dos complexos, ampliado na região entre 600 e 400 cm^{-1} .



Fonte: autoria própria

Nessa faixa do espectro ampliada, duas bandas são de interesse para a caracterização, a primeira delas na região de 550 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação entre o európio e o nitrogênio do derivado da fenantrolina, sendo esta banda muitas vezes sobreposta pela presença de uma banda um pouco mais larga, está presente em 580 cm^{-1} , atribuída a deformação angular da β -dicetona utilizada.(26)

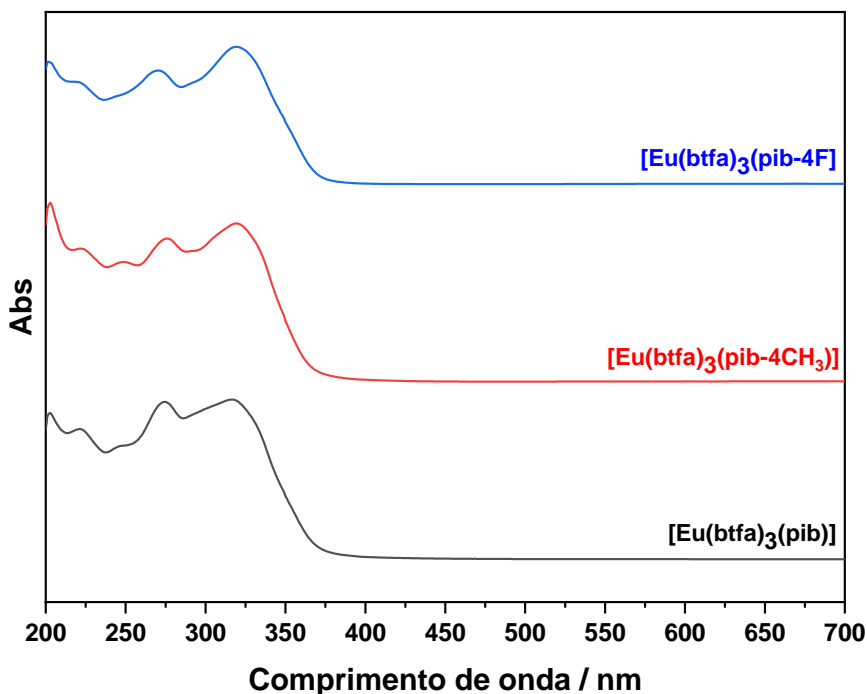
A segunda banda se encontra próxima a 460 cm^{-1} , essa atribuída a ligação entre o európio e o oxigênio do btfa, sendo essa próxima a uma segunda banda de maior intensidade nessa região, em 420 cm^{-1} , atribuída agora para deformações do ligante derivado da 1,10-fenantrolina.(26)

Depois de analisados os espectros de absorção no infravermelho e determinadas possíveis grupos presentes no complexo, o processo de caracterização foi continuado via UV-Vis para verificar mais uma vez a presença dos ligantes na esfera de coordenação.

4.2.2 Espectroscopia eletrônica de absorção UV-Visível

Continuando a caracterização das estruturas obtidas, foi realizada análise via UV-Vis dos complexos, se obtendo os espectros apresentados na figura 16.

Figura 16 – Espectros UV-Vis dos complexos.



Fonte: autoria própria

A análise inicial comparativa dos espectros dos ligantes, apresentados na seção 4.1.2, mostra que os espectros dos complexos se baseiam na soma dos espectros obtidos para os ligantes sintetizados, derivados da 1,10-fenantrolina, e o ligante btfa, com transições observadas a partir de 350 nm.

Essas transições são característica de anéis aromáticos, encontrado nos ligantes utilizados, sendo muitas vezes atribuídas a transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ ou transições $n \rightarrow \pi^*$, sem demais transições observadas na região do visível para ambos os complexos sintetizados.(22) Ao se observar os comprimentos de onda de cada absorção do espectro é possível verificar que não ocorreu deslocamento significativo dos máximos dessas bandas, sendo isso decorrente da interação majoritariamente iônica da ligação entre o európio e os átomos eletronegativos dos ligantes.

Uma vez que os espectros apresentam essas absorções esperadas para os ligantes é possível inferir que os ligantes foram inseridos na esfera de coordenação deste complexo. Devido a isso, foram realizados testes para o sensoriamento de água em solução etanólica, onde os resultados obtidos serão discutidos no próximo tópico.

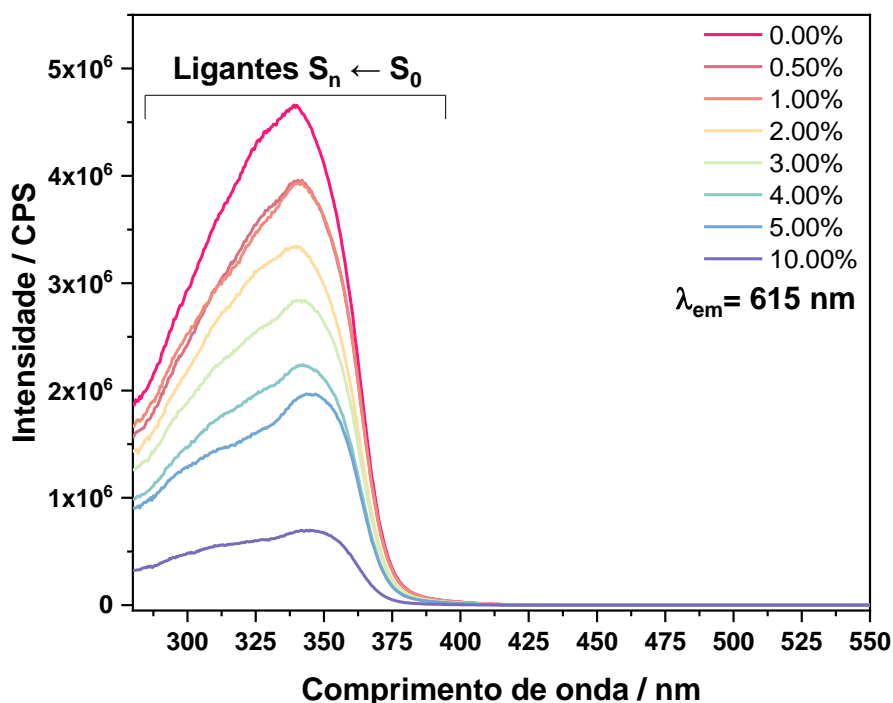
4.3 Teste para sensoriamento de água em etanol

4.3.1 Sensor ratiométrico

Após a caracterização de ambas as estruturas sintetizadas foi possível seguir para a realização de medidas de sensoriamento a partir da espectroscopia de fotoluminescência (PLS). Para isso, se começou com o preparo das soluções etanólicas descritas na **secção 3.3.4** e posteriormente foram submetidas a medidas de excitação e emissão.

Para os testes de sensoriamento foi escolhido inicialmente o complexo contendo o ligante pib-4F, devido a presença do átomo de flúor terminal na estrutura do ligante, sendo este um ponto de interação extra com as moléculas de água presente na solução. O espectros de excitação, com emissão fixada em 615 nm sendo esta transição a esperada com maior intensidade, estão representados na figura 17,

Figura 17 – Espectros de excitação para o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{pib-4F})]$ com emissão fixada em 615 nm.

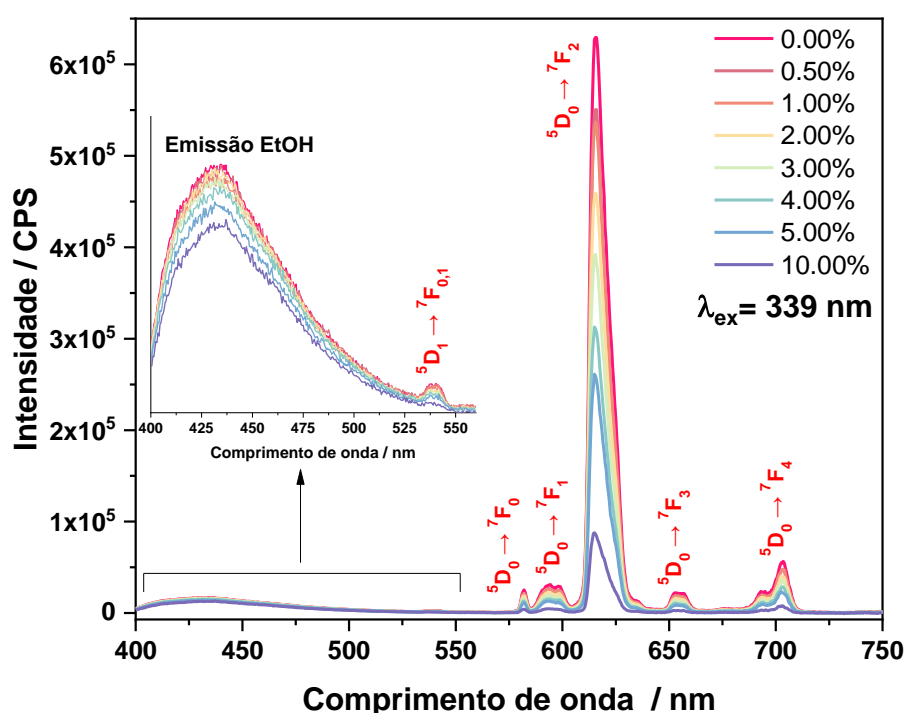


Fonte: autoria própria

A análise dos espectros possibilita observar apenas uma única banda de excitação para a emissão fixada, sendo ela atribuída às transições a partir do estado singleto fundamental para os estados singleto excitados do ligante presente no complexo,(27) sendo notável uma diminuição da intensidade de excitação em função

da adição de uma maior porcentagem de água na solução, o aumento da porcentagem de água nesse sistema permite com que mais moléculas estejam interagindo com os complexos presente em solução, aumento a perda de energia na forma não radiativa pelos modos vibracionais da água. Esta banda apresenta seu máximo em 339 nm, e, portanto, sendo esse o comprimento de onda utilizado para as medidas de emissão do complexo. Os espectros de emissão estão representados na figura 18.

Figura 18 – Espectros de emissão do complexo [Eu(btfa)₃(pib-4F)] com excitação fixada em 339 nm



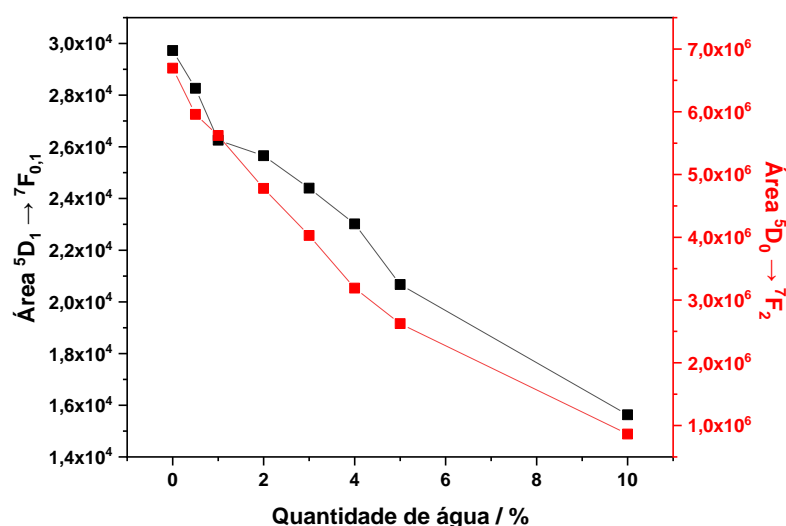
Fonte: autoria própria

Inicialmente se observou as transições características do íon Eu³⁺, sendo elas as transições atribuídas como $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J= 0-4$),(25) além de uma emissão larga na região entre 400 e 500 nm, atribuída para o solvente utilizado no preparo das soluções de análise, o etanol,(28) assim como, a presença da transição atribuída entre os níveis $^5D_1 \rightarrow ^7F_{0,1}$. Da mesma forma, é possível observar que a intensidade de emissão destas transições também diminui com o aumento da quantidade de água presente na solução, assim como o comportamento observado nos espectros de excitação.

Para a utilização deste método de sensoriamento, é utilizada a razão entre as áreas de duas transições presentes no espectro, neste caso as transições escolhidas foram as $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e a $^5D_1 \rightarrow ^7F_{0,1}$. A escolha da primeira transição se faz por se tratar

de uma transição chamada de hipersensível, ou seja, uma pequena mudança local na microsimetria do európio neste complexo pode levar a uma diminuição significativa da intensidade de emissão desta transição, tornando o sensor potencialmente mais sensível quando comparado com a utilização de outras bandas. Já a transição a partir do nível 5D_1 foi escolhida por se tratar, justamente, de uma transição a partir de um nível eletrônico diferente da anterior, sendo monitorado, portanto, dois estados excitados diferentes do íon metálico. Os valores encontrados para a área dessas transições estão presentes na figura 19.

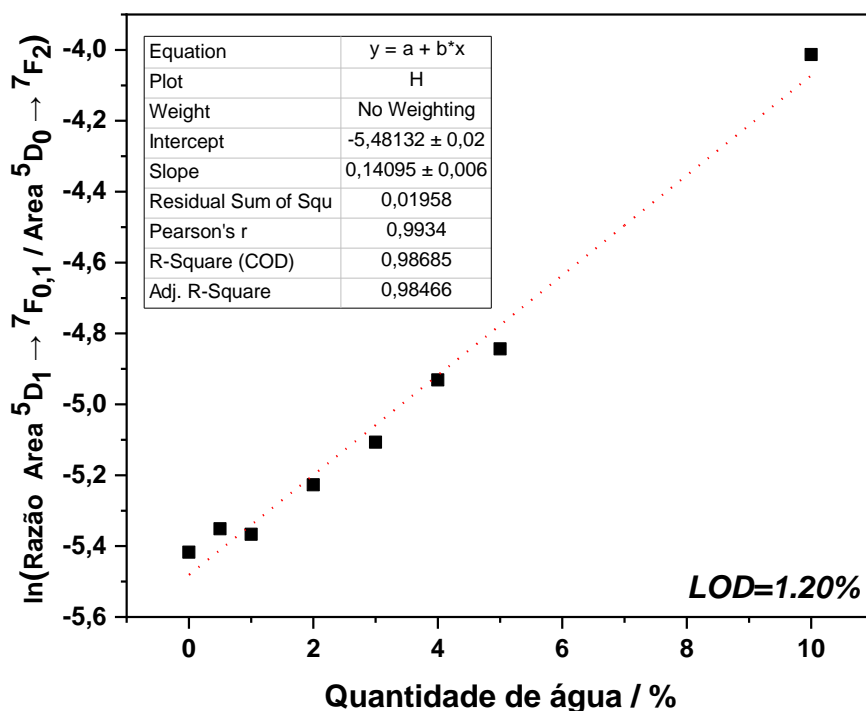
Figura 19 – Área integrada para as transições $^5D_1 \rightarrow ^7F_{0,1}$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.



Fonte: autoria própria

Com os dados obtidos pela integração foi possível realizar a razão entre a transição a partir do nível 5D_1 e a partir do nível 5D_0 , se obtendo o gráfico apresentado na figura 20.

Figura 20 – Ajuste obtido para o sensor racionométrico.



Fonte: autoria própria

Ao se analisar o comportamento dos pontos obtidos a partir desta análise foi optado pelo ajuste do tipo exponencial para esse modelo, onde a partir dos dados de ajuste apresentados foi calculado o limite de detecção desse sensor, a partir da equação 1, se obtendo valor de LOD de 1.20% para o sensor racionométrico.

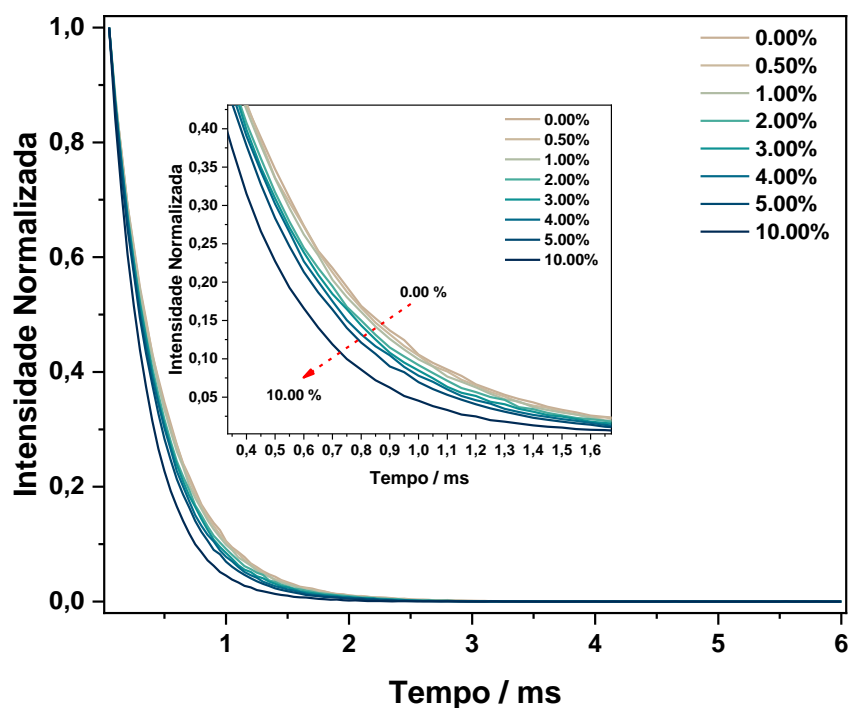
Equação 1 – Equação para o cálculo do limite de detecção (LOD) a partir da curva de calibração(29)

$$LOD = \frac{3\sigma}{s}$$

4.3.2 Sensor por tempo de vida de estado excitado

Após ter sido realizado o tratamento dos dados referentes a excitação e emissão do complexo, foi testada a possibilidade de sensoriamento a partir de medidas cinéticas de emissão, uma vez que, em geral, essa medida se torna mais sensível por se tratar de uma propriedade intrínseca do material. As curvas de decaimento obtidas para o complexo $[Eu(btfa)_3(pib-4F)]$ estão representadas na figura 21.

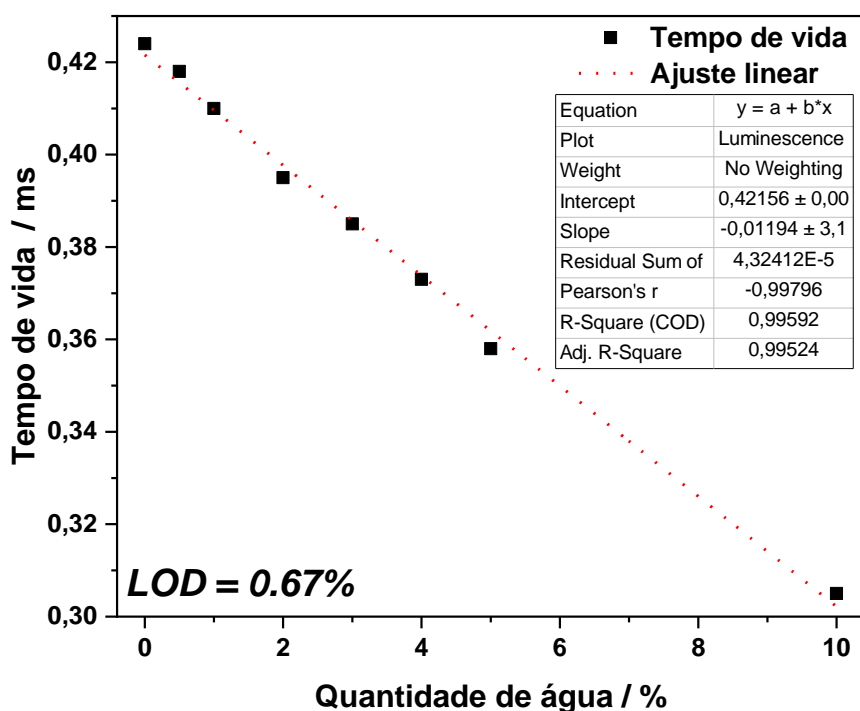
Figura 21 – Curvas de decaimento para o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{pib-4F})]$ obtidas com excitação em 339 nm e emissão em 615 nm.



Fonte: autoria própria

Inicialmente se observa um comportamento semelhante ao da excitação e emissão do material, ocorrendo a diminuição da intensidade das curvas devido ao aumento de água adicionada na solução de medida. Para o cálculo do tempo de vida de estado excitado do complexo, foi utilizado um ajuste monoexponencial nas curvas de decaimento e os valores obtidos foram observados em função da quantidade de água observada, apresentado na figura 22.

Figura 22 – Ajuste linear obtido para o sensor com base no tempo de vida de estado excitado.



Fonte: autoria própria

A análise preliminar dos valores de tempo de vida sugere um comportamento linear para a diminuição do valor obtido com o aumento da porcentagem de água, devido a isso, foi feito um teste a partir de um ajuste linear da curva, sendo obtidos valores de ajuste presente na tabela da figura 22. A partir disso, utilizando novamente a equação para o cálculo do limite de detecção, equação 1, foi obtido valor de LOD de 0.67% para o sensor por tempo de vida, devido ao aumento de processos não radiativos pela molécula de água, onde esses níveis vibracionais acoplarem fortemente ao nível excitado 5D_0 do európio.

5 CONCLUSÃO

Como este trabalho de conclusão teve por objetivo central a síntese de complexos de Eu^{3+} contendo ligantes derivados da 1,10-fenantrolina que apresentassem propriedades luminescentes que poderiam levar a uma aplicação, é possível inferir com base nas técnicas espectroscópicas FT-IR, UV-Vis e RMN de ^1H que os ligantes derivados da fenantrolina foram sintetizados utilizando a rota de síntese proposta.

Da mesma forma, através das técnicas espectroscópicas empregadas, sendo elas FT-IR, UV-Vis, e PLS mostram a formação de um complexo contendo ambos os ligantes em suas estruturas devido aos modos vibracionais e transições eletrônicas características, assim como a presença de transições atribuídas ao íon Eu^{3+} , no caso dos espectros de fotoluminescência.

Caracterizadas as estruturas, o complexo contendo o ligante pib-4F foi selecionado para testes de aplicação como sensor de umidade em soluções etanólicas. A utilização dos métodos ratiométrico e por tempo de vida mostraram resultado significativo para esse complexo, sendo obtidos resultados de 1.20% e 0.67% para o limite de detecção de água, respectivamente. O método utilizando medidas de tempo de vida se mostra mais sensível devido a propriedade ser intrínseca do material e não depender de outras variáveis, mas sim ser mais afetado devido ao número de interações do complexo.

Em relação a diminuição da intensidade de luminescência e tempo de vida observados, uma hipótese para esse mecanismo é que presença de água na solução utilizada possibilita interações do tipo ligação de hidrogênio com grupos funcionais presentes nos ligantes, como, por exemplo, os nitrogênios no grupo imidazol do ligante pib-4F, o átomo de flúor na posição 4 do grupo fenil terminal desse mesmo ligante e o grupo CF_3 presente no btfa. Essa interação das moléculas com os ligantes pode levar a uma pequena mudança na estrutura tridimensional do complexo e deslocamentos das nuvens eletrônicas para fora da região da ligação coordenada, esses efeitos combinados tendem a levar a uma diminuição da luminescência do complexo.

Entretanto, para que possa confirmar essa hipótese inicial seriam necessários alguns cálculos computacionais de possíveis arranjos conformacionais a partir destas interações propostas para os complexos, esses cálculos podem ser realizados futuramente.

REFERÊNCIAS

- [1] KLEIN, D. **Química Orgânica**. 2th. ed. [s.l: s.n.]. v. 1
- [2] YIN, H. Q.; YANG, J. C.; YIN, X. B. Ratiometric Fluorescence Sensing and Real-Time Detection of Water in Organic Solvents with One-Pot Synthesis of Ru@MIL-101(Al)-NH₂. **Analytical Chemistry**, v. 89, n. 24, p. 13434–13440, 19 dez. 2017.
- [3] QIN, Y. et al. Dual-Emission Carbon Dots for Ratiometric Fluorescent Water Sensing, Relative Humidity Sensing, and Anticounterfeiting Applications. **ACS Applied Nano Materials**, v. 4, n. 10, p. 10674–10681, 22 out. 2021.
- [4] TRIFONOV, D. N. The rare-earth elements. **New York, Pergamon Press**, 1963.
- [5] SIGOLI, F. A.; JÚNIOR, A. G. B.; FILHO, P. C. S. **Lantanídeos: Química, Luminescência e Aplicações**. 1. ed. Campinas: [s.n.].
- [6] D'ALÉO, A. et al. **Charge transfer excited states sensitization of lanthanide emitting from the visible to the near-infra-red**. **Coordination Chemistry Reviews**, ago. 2012.
- [7] ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J. C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 189–227, 14 dez. 2010.
- [8] CHEN, F. F. et al. **Sensitized luminescence from lanthanides in d-f bimetallic complexes**. **Coordination Chemistry Reviews**, maio 2010.
- [9] HYPPÄNEN, I. et al. Photon Upconversion in a Molecular Lanthanide Complex in Anhydrous Solution at Room Temperature. **ACS Photonics**, v. 1, n. 5, p. 394–397, 21 maio 2014.

- [10] CROSBY, G. A.; WHAN, R. E.; FREEMAN, T. J. **Spectroscopic Studies of Rare Earth Chelates 2493 SPECTROSCOPIC STUDIES OF RARE EARTH CHELATES**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>.
- [11] LIU, Y. et al. Biological evaluation of rare earth complexes bearing 1H-imidazo[4,5-f]-1,10-phenanthroline moiety as promising anticancer chemotherapeutics. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 32, n. 12, 1 dez. 2018.
- [12] WANG, H. et al. A novel europium(III)-imidazol-diketonate-phenanthroline complex as a red phosphor applied in LED. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 14, n. 7, p. 1183–1185, jul. 2011.
- [13] HOODA, A. et al. Red-emitting β -diketonate Eu(III) Complexes With Substituted 1,10-phenanthroline Derivatives: Optoelectronic and Spectroscopic Analysis. **Journal of Fluorescence**, v. 32, n. 4, p. 1413–1424, 1 jul. 2022.
- [14] ALEXANDER, O. T. et al. Symmetry correlations between crystallographic and photoluminescence study of ternary β -diketone europium(III) based complexes using 1,10-phenanthroline as the ancillary ligand. **Dalton Transactions**, v. 48, n. 42, p. 16074–16082, 2019.
- [15] BINNEMANS, K. **Interpretation of europium(III) spectra**. **Coordination Chemistry Reviews** Elsevier B.V., , 1 jan. 2015.
- [16] CHENG, W. et al. General Strategy for in Situ Generation of a Coumarin-Cu²⁺ Complex for Fluorescent Water Sensing. **Analytical Chemistry**, v. 91, n. 9, p. 5817–5823, 7 maio 2019.
- [17] WU, C.; LIN, X.; WANG, Q. Determination of Hypochlorite via Fluorescence Change from Blue to Green Based on 4-(1 H-imidazo [4,5-f] [1,10]-phenanthrolin-2-yl) Benzaldehyde Oxime. [s.d.].

- [18] CAI, Z. BIN et al. Synthesis, characterization, and nonlinear optical responses of nickel(ii) complexes with phenanthroline-based ligands. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 66, n. 13, p. 2388–2397, 2013.
- [19] WHAN, R. E.; CROSBY, G. A. **Luminescence Studies of Rare Earth Complexes: Benzoyl-acetonate and Dibenzoylmethide Chelates*** **JOURNAL OF MOLECULAR SPECTROSCOPY**. [s.l: s.n.].
- [20] YANG, C. et al. **Synthesis and luminescence properties of three europium complexes with phenanthroline derivatives and β -diketonates**. Advanced Materials Research. **Anais...**2012.
- [21] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7th. ed. [s.l: s.n.].
- [22] LI, Q. et al. **Synthesis, characterization and photophysical properties of a new CuI complex contain Bis[2-(diphenylphosphino)phenyl] ether and 1, 2-diphenyl-1H-imidazo[4, 5-f] [1, 10] phenanthroline**. Advanced Materials Research. **Anais...**Trans Tech Publications Ltd, 2014.
- [23] PAVIA, D. L. et al. **Introduction to Spectroscopy**. 5th. ed. [s.l: s.n.].
- [24] DE, S. et al. Luminescent ruthenium(II)-para-cymene complexes of aryl substituted imidazo-1,10-phenanthroline as anticancer agents and the effect of remote substituents on cytotoxic activities. **Inorganica Chimica Acta**, v. 515, 24 jan. 2021.
- [25] SILVA, R. A. N. et al. [Eu(tta)₃(Phen-derived)] complexes: Theoretical and empirical approaches enlightening their photophysical behavior. **Journal of Luminescence**, v. 270, 1 jun. 2024.
- [26] SUN, D. H. et al. Synthesis and characterization of [Eu(DBM)₃phen]₃@SiO₂-NH₂ composite nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, n. 11, p. 9656–9660, 2011.

- [27] SYED, A. J.; ANDERSON, J. C. **Applications of bioluminescence in biotechnology and beyond**. **Chemical Society Reviews** Royal Society of Chemistry, , 7 maio 2021.
- [28] MKHITARYAN, V. M.; PARTAMYAN, K. V. **Excitation of rhodamine 6G in ethanol by electric breakdown of the solution** **J. Quantum Electron.** [s.l: s.n.].
- [29] HAGE, D. S.; CARR, J. D. **Química analítica e análise quantitativa**. [s.l: s.n.].