



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de São José do Rio Preto

Camila Mareco Bento Leite Silva

**Complexos de Eu(III) com ligantes do tipo Cumarinas e β -dicetonas para
aplicação em dispositivos conversores de luz**

São José do Rio Preto
2019

Camila Mareco Bento Leite Silva

Complexos de Eu(III) com ligantes do tipo Cumarinas e β -dicetonas para aplicação em dispositivos conversores de luz

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES - n^o do processo 1531833

Orientador: Profa. Dra. Ana Maria Pires

Coorientador: Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima

São José do Rio Preto
2019

S586c

Silva, Camila Mareco Bento Leite

Complexos de Eu(III) com ligantes do tipo Cumarinas e Beta-dicetonas para aplicação em dispositivos conversores de luz / Camila Mareco Bento Leite Silva. -- São José do Rio Preto, 2019

173 f. : il., tabs., fotos

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientadora: Ana Maria Pires

Coorientador: Sergio Antonio Marques de Lima

1. Ciências exatas. 2. Inorganic chemistry. 3. Terras raras. 4. Compostos de coordenação. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Camila Mareco Bento Leite Silva

Complexos de Eu(III) com ligantes do tipo Cumarinas e β -dicetonas para aplicação em dispositivos conversores de luz

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES - n^o do processo 1531833

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pires
UNESP – Câmpus de Presidente Prudente
Orientadora

Prof. Dr. José Mauricio Almeida Caiut
USP – Ribeirão Preto

Prof. Dr. Emerson Henrique de Faria
UNIFRAN- Franca

Prof^a. Dr^a Clarissa de Almeida Olivati
UNESP – Câmpus de Presidente Prudente

Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Junior
UNESP – Câmpus de Presidente Prudente

Presidente Prudente
06 de setembro de 2019

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus pela minha vida, por tudo que Senhor tem concedido a mim e a minha família, por me proporcionar, dar segmento a minha carreira acadêmica, e por alcançar essa vitória. À Nossa Senhora, que sempre está presente ao meu lado, intercedendo em todos os momentos, me cobrindo com seu santo manto.

Aos meus pais que me ofereceram todo apoio que precisei e sempre me deram motivos para nunca desistir deste sonho, pelas incansáveis novenas que fizeram nesses quatro anos, para eu vencer cada etapa percorrida. Obrigada mãe, por sempre estar do meu lado me incentivando, me dizendo que sou capaz, quando nem mesmo eu acredito nisso, você é uma mãe maravilhosa. Pai, com seu jeito mais calado de se preocupar, mas com um coração imenso, está sempre presente, não medindo esforços para me ajudar, obrigada pelo pai maravilhoso que você é. Agradeço a vocês por tudo que sou até aqui.

As minhas irmãs Vânia e Carla, agradeço pelo amor imensurável que vocês têm por mim, a cada vitória conquistada vocês sempre vibram comigo. Mesmo com a distância estamos sempre juntas, essa conquista também é de vocês, amo vocês meninas.

Ao meu marido, Antônio Roberto, por todo amor e compreensão, por sempre estar ao meu lado. Você é meu porto seguro, obrigada por cuidar de mim, Te amo!

Aos meus orientadores, Prof^a Dr^a Ana Maria Pires e Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima, por serem docentes e pesquisadores excepcionais. Principalmente por serem pessoas maravilhosas, nos cuidando como “filhos” de laboratório, são verdadeiros exemplos a serem seguidos. Obrigada por me acolher no LLuMeS!

Prof^a Ana, obrigada por ter atendido aquele telefone e aceito me orientar, alguém que caiu de “paraquedas”, totalmente perdida na inorgânica, obrigada por todo ensinamento e por me apoiar sempre, você é uma pessoa maravilhosa.

Prof Sergio, não tem como eu te agradecer por tudo que o senhor me ensinou, pela paciência em explicar e o quanto o senhor contribuiu nessa conquista, além de ser um excelente professor é uma pessoa maravilhosa, obrigada!

À Prof^a Dr^a Clarissa de Almeida Olivati do Departamento de Física da FCT-UNESP; e um agradecimento especial ao aluno de doutorado Lucas Citolino, que contribuíram na fabricação dos filmes finos Langmuir.

À Profa. Dra. Andréa Stucchi de Camargo do Instituto de Física da USP de São Carlos e ao Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut do Departamento de Química da USP de Ribeirão Preto pelas análises de Espectroscopia de Fotoluminescência e Tempo de Vida.

À Profa. Dra. Karina Frin da Universidade Federal do ABC pela aquisição das medidas de Análise Elementar.

Ao Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino pelas medidas de Raman, Infravermelho e Microscopia Confocal.

Ao Prof. Dr. Aldo Eloizo Job por nos disponibilizar o laboratório e os equipamentos todas as vezes que precisamos.

Aos técnicos da central de laboratórios, Murillo, Gabriel, Sidney e Marcelo, por ajudarem sempre que precisei.

Aos meus amigos do LLuMeS, aqueles que já não estão mais e os que ainda permanecem no grupo: Alessandra, Airton, Alessandro, André, Ariane, Bianca, Bruno, Edy, Felipe, João, Leonardo, Luiz, Nagyla, Renan, Rodolpho, Shirley e Vytor, pelos momentos maravilhosos em nosso laboratório. Agradeço pela amizade que vocês me proporcionaram e a maneira de como vocês me acolheram no laboratório, um agradecimento especial a “turminha do café”. Agradeço pela ajuda diária de vocês e os ensinamentos, sempre dispostos a contribuir de alguma forma. Agradeço pelos momentos de descontração e pela parceria de todos. Agradeço especialmente ao Felipe, pelas incansáveis titulações e discussões para caracterizar os complexos formados. Ao Airton, não tenho palavras para te agradecer e dizer o quanto você contribui para a conclusão desse trabalho.

Aos meus amigos Fran e Paulo, um casal de amigos mais que especiais. Fran muito obrigada pelo carinho especial, por sempre torcer por mim e rezar por mim! Agradecimento aos meus pequenos João Ricardo e Gabriela, abraços!

Ao programa de Pós-graduação em Química do IBILCE-UNESP pela oportunidade de tornar meu sonho uma realidade.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 1531833, à qual agradeço.

Resumo

Complexos de Eu^{3+} com alta eficiência quântica (η) e pureza de cor, aplicáveis em dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) e em iluminação no estado sólido (SSL), ainda têm desafios a serem superados, como, evitar moléculas de água supressoras da luminescência na esfera de coordenação do Eu^{3+} , e minimizar a baixa fotoestabilidade dos ligantes sob exposição a alto fluxo de fótons. Desta forma, sintetizou-se e caracterizou-se complexos de Eu^{3+} *tetrakis* (β -dicetonatos) utilizando dibenzoilmetano (**dbm**) e 1,1-trifluoro-2, 4-pentanodiona (**tfaa**), e complexos heterolépticos de **dbm** e Cumarina (1,2-benzopirona - **cca**), com contra-íons com caráter anfifílico, no caso $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}]^+$ (**[Q1]**), $[\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}]^+$ (**[Q2]**) e $[\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{N}]^+$ (**[Q3]**). Produziu-se as séries homolépticas **[Q][Eu(dbm)₄]** e **[Q][Eu(tfaa)₄]**, e heterolépticas **[Q][Eu(cca)₃dbm]** e **[Q][Eu(dbm)₃cca]**, tendo o contra-íon a função de favorecer a deposição de filmes finos luminescentes via técnica de Langmuir-Blodgett (LB) ou Langmuir- Schaefer (LS) para aplicação em DMCL. O complexo mais promissor foi disperso em PMMA para aplicação em DMCL ou SSL. Todos os sistemas exibiram as transições do Eu^{3+} , com emissão no vermelho, confirmando a eficiência de sensibilização dos ligantes. Na série *tetrakis* com **dbm**, com os maiores valores de η ao comparar-se com a do **tfaa**, o complexo **[Q1][Eu(dbm)₄]** foi o mais eficiente (51%), e sendo ambas as séries anidras, sua eficiência quântica foi superior ao dos respectivos complexos *tris*. As geometrias dos complexos, avaliadas pelo modelo Sparkle/PM7, auxiliaram no entendimento dos mecanismos de transferência de energia ligante:metal e sua orientação nos filmes Langmuir. Estes, apenas da série **[Q][Eu(dbm)₄]** em função da solubilidade, foram transferidos com sucesso para o substrato sólido por LS. Com o aumento da cadeia carbônica dos contra-íons anfifílicos, aumentou-se a homogeneidade da superfície, favorecendo a deposição do tipo LS, sendo o filme de **[Q1][Eu(dbm)₄]** o de maior valor de η (27,5%). Este complexo foi selecionado também para a fabricação dos filmes de PMMA, variando-se sua massa (0,1%, 0,25%, 0,5% e 1%) em relação à do PMMA, sendo o filme com 0,5 %, com maior valor de η (44%), o escolhido para recobrir um *chip*-LED emissor no UV próximo. Este protótipo exibiu a emissão no vermelho do Eu^{3+} com pequena contribuição no azul do *chip*-LED, indicando a conversão dos fótons UV. Sua fotoestabilidade foi comparada a um protótipo do complexo disperso apenas em cola de cianoacrilato, sendo comprovado o papel do PMMA na proteção contra fotodegradação. Para os complexos heterolépticos, a adição de novo ligante (**dbm** ou **cca**) aos precursores *tris-cca* ou *tris-dbm*, a presença dos contra-íons e a formação dos ânions complexos foram confirmadas por IV e condutividade molar, respectivamente. No entanto, as análises não foram conclusivas quanto a suas estequiometrias. A coordenação dos novos ligantes ao Eu^{3+} foi verificada por fotoluminescência, com aumento da pureza de cor e de η quando comparado aos complexos precursores, em especial para o contra-íon **[Q1⁺]**. Assim, como na série dos *tetrakis* e nos filmes LS, a presença deste contra-

íon intensifica as propriedades ópticas, e, portanto, deve ser considerado o mais adequado para a aplicação em DMCL.

Palavras-chaves: complexos *tetrakis*; complexos heterolépticos; dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs); iluminação no estado sólido; filmes de Langmuir.

ABSTRACT

Eu^{3+} complexes with high quantum efficiency (η) and color purity applicable to molecular light-converting devices (DMCL) and solid-state lighting (SSL) still have challenges to overcome, such as avoiding luminescence suppressing water molecules in the Eu^{3+} coordination sphere, and minimize the low photostability of ligands under exposure to high photon flux. Thus, Eu^{3+} *tetrakis* complexes (β -dicetonates) were synthesized and characterized using dibenzoylmethane (**dbm**) and 1,1-trifluoro-2,4-pentanedione (**tfaa**), and **dbm** and coumarin heteroleptic complexes (1, 2-benzopyran - **cca**), with amphiphilic counterions in the case of $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}]^+$ (**[Q1]**), $[\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}]^+$ (**[Q2]**) and $[\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{N}]^+$ (**[Q3]**). Homoleptic series **[Q][Eu(dbm)₄]** and **[Q][Eu(tfaa)₄]**, and heteroleptic **[Q][Eu(cca)₃dbm]** and **[Q][Eu (dbm)₃cca]** ones were produced, counterion having the function of favoring the deposition of luminescent thin films by Langmuir-Blodgett (LB) or Langmuir-Schaefer (LS) technique for DMCL application. The most promising complex was dispersed in PMMA for DMCL or SSL application. All systems exhibited Eu^{3+} transitions, emitting red, confirming the sensitization efficiency of the ligands. In the *tetrakis* series with **dbm**, with the highest values of η when compared to that of **tfaa**, the complex **[Q1][Eu(dbm)₄]** was the most efficient (51%), and both series being anhydrous, their quantum efficiency was higher than that of the respective *tris* complexes. The geometries of the complexes, evaluated by the Sparkle / PM7 model, helped to understand the ligand:metal energy transfer mechanisms and their orientation in Langmuir films. These, only from the **[Q][Eu(dbm)₄]** series as a function of solubility, were successfully transferred to the solid substrate by LS. With the increase of the carbonic chain of amphiphilic counterions, the homogeneity of the surface increased, favoring the deposition of LS type, with the **[Q1][Eu(dbm)₄]** film having the highest value of η (27.5 %). This complex was also selected for the manufacturing of PMMA films, varying their mass (0.1%, 0.25%, 0.5% and 1%) in relation to PMMA, being the film with 0.5 %, with a higher value of η (44%), the one chosen to cover an emitting LED chip in the near UV. This prototype exhibited the red emission of Eu^{3+} with little contribution in the blue of the LED chip, indicating the conversion of UV photons. Its photostability was compared to a prototype of the complex dispersed only in cyanoacrylate glue, proving the role of PMMA in photodegradation protection. For heteroleptic complexes, the addition of new ligand (**dbm** or **cca**) to the *tris-cca* or *tris-dbm* precursors, the presence of counterions and the formation of complex anions were confirmed by IR and molar conductivity, respectively. However, the analyzes were not conclusive as to their stoichiometry. The coordination of the new Eu^{3+} ligands was verified by photoluminescence, with increased color purity and η when compared to precursor complexes, especially for the counterion $[\text{Q1}^+]$. Thus, as in the *tetrakis* series and LS films, the presence of this counterion enhances optical properties, and therefore should be considered the most suitable for DCML application.

Keywords: *tetrakis* complexes; heteroleptic complexes; molecular light converting devices (DCML); solid state lighting; Langmuir films.

Índice de Figuras

Figura 1. Representação gráfica da distribuição radial de probabilidade das funções de ondas hidrogenóides dos orbitais 4f, 5s e 5p do Ce^0	22
Figura 2. Diagrama parcial de energia para o íon Eu^{3+} mostrando a magnitude relativa das repulsões intereletrônica, acoplamento spin-orbital e efeito do campo cristalino.	24
Figura 3. Diagrama de energia simplificado mostrando os principais processos fotofísicos durante a sensibilização dos íons lantanídeos.....	26
Figura 4. Diagrama de energia de níveis emissores de alguns íons lantanídeos e ligantes.	27
Figura 5. Estrutura geral para as β -dicetonas e representação do equilíbrio ceto-enol.	28
Figura 6. Fórmula estrutural da Cumarina (1,2-benzopirona).....	30
Figura 7.a) Estrutura molecular para os complexos de Eu^{3+} e Er^{3+} com o derivado ácido cumarin-3-carboxílico (Hcca); b) Espectro de absorção no UV-Vis e espectro de emissão $Eu(III)$ -complexo; c) Espectro de absorção no UV-Vis e espectro de emissão $Er(III)$ -complexo	32
Figura 8. Cuba de Langmuir e acessórios utilizados na fabricação de filmes de Langmuir.	33
Figura 9. Isoterma de pressão de superfície para uma monocamada de DPPC puro.	35
Figura 10. Tipos de deposição do filme de Langmuir num suporte através da técnica LB.	36
Figura 11. Cuba de Langmuir KSV modelo 5000 utilizada para fabricação dos filmes LB/LS.	52
Figura 12. Espectros vibracionais na região do IV para o ligante livre Hdbm e os complexos com íon Eu^{3+} . Leituras realizadas de 4000 a 400 cm^{-1}	62
Figura 13. Espectros vibracionais na região do IV para o ligante livre Hdbm e os complexos com íon Gd^{3+} . Leituras realizadas de 4000 a 400 cm^{-1}	63
Figura 14. Espectros vibracionais na região do IV para o ligante livre Hftaa e os complexos com íon Eu^{3+} . Leituras realizadas de 4000 a 400 cm^{-1}	66
Figura 15. Espectros vibracionais na região do IV para o ligante livre Hftaa e os complexos com íon Gd^{3+} . Leituras realizadas de 4000 a 400 cm^{-1}	67
Figura 16. a) Espectros de absorção no UV-Vis obtidos em solução de clorofórmio do ligante Hdbm e de seus complexos de $Eu(III)$, b) Espectros de absorção no UV-Vis obtidos em solução de clorofórmio do ligante Hdbm e de seus complexos de $Gd(III)$, registrados no intervalo de 230-500 nm a temperatura ambiente, c) e d) Ampliação na região 300-400 nm.	69
Figura 17. a) e b) Espectros de absorção no UV-Vis em solução de etanol do ligante Hftaa e de seus complexos de $Eu(III)$ e $Gd(III)$, respectivamente, registrados no intervalo de 200-500 nm a temperatura ambiente. c) e d) Ampliação na região 230-340 nm.....	71
Figura 18. Curvas TG para os ligantes livres Hdbm (a) e Hftaa (b) e os respectivos contra-íons.	74
Figura 19. Curvas de TG e DTG para os complexos $[Q][Eu(dbm)_4]$ e $[Q][Eu(tfaa)_4]$ e os respectivos contra-íons.	75
Figura 20. Espectros de excitação a temperatura ambiente da série dos complexos: a) $[Q][Eu(tfaa)_4]$ em solução etanólica com filtro de banda de excitação e de emissão = 2,5 nm; b) $[Q][Eu(dbm)_4]$ em solução de clorofórmio filtro de banda de excitação e de emissão = 2,5 nm.	78

Figura 21. Espectros de emissão obtidos a 77 K das séries dos complexos: a) [Q][Eu(dbm) ₄] realizados em solução de clorofórmio $\lambda_{exc} = 400$ nm; b)[Q][Eu(tfaa) ₄] realizados em solução etanólica $\lambda_{exc}=350$ nm.	79
Figura 22. Diagrama de cromaticidade obtidos a partir dos espectros de emissão usando o <i>software</i> Spectra Lux.	80
Figura 23. Espectros de excitação e de emissão obtidos a 298K das séries dos complexos: a) [Q][Gd(dbm) ₄] realizados no estado sólido $\lambda_{exc} = 278$ nm; b)[Q][Gd(tfaa) ₄] realizados em solução etanólica $\lambda_{exc}=349$ nm.	82
Figura 24. Espectros de emissão resolvidos no tempo, obtidos a 298 K das séries dos complexos: a) [Q][Gd(dbm) ₄] realizados no estado sólido $\lambda_{exc} = 278$ nm; b)[Q][Gd(tfaa) ₄] realizados em solução etanólica $\lambda_{exc}=349$ nm.	83
Figura 25. Curva de decaimento exponencial para obtenção do tempo de vida do estado emissor ⁵ D ₀ para a série dos complexos [Q][Eu(dbm) ₄] e [Q][Eu(tfaa) ₄].....	85
Figura 26. Geometria para todos os complexos sintetizados obtidas a partir dos cálculos teóricos utilizando o modelo Sparkle/PM7 e o poliedro distorcido ao redor do íon Eu ³⁺	89
Figura 27 (a) Espectros de Absorção no UV-Vis e (b) Espectros de emissão das soluções de Rodamina 6G em etanol ($2,7 \times 10^{-6}$ mol·L ⁻¹) e clorofórmio ($4,8 \times 10^{-6}$ mol·L ⁻¹).	91
Figura 28. (a) Espectros de absorção no UV-Vis e (b) Espectros de emissão em solução de clorofórmio da série [Q][Eu(dbm) ₄] ($2,8 \times 10^{-6}$ mol·L ⁻¹) em comparação com a solução de Rodamina 6G ($2,7 \times 10^{-6}$ mol·L ⁻¹).	92
Figura 29. Intensidade relativa de emissão da transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ em função da concentração de [Q1][Eu(dbm) ₄] dentro da faixa de concentração usada para estimar o QY.	92
Figura 30. Comparação da fotoestabilidade da série do complexo Tetrakis- dbm sob excitação em 284 nm, monitorando a intensidade da transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (a) e (b) área integrada.	94
Figura 31. Modos de coordenação do ligante cca	98
Figura 32. a) Espectros vibracionais na região do IV para o sal de sódio do ligante cca e o complexo Eu(cca) ₃ , leituras realizadas de 4000 a 400 cm ⁻¹ ; b) Ampliação da região 1800-1000 cm ⁻¹	98
Figura 33. Espectros vibracionais na região do IV para os para os ligantes livres Nacca e Hdbm , complexo Eu(cca) ₃ , e para a série [Q][Eu(cca) ₃ dbm]. Leituras realizadas de 4000 a 400 cm ⁻¹	100
Figura 34. Espectros vibracionais na região do IV dos ligantes livres Hdbm e Nacca , complexo precursor tris-cca e o complexo [Q1][Eu(cca) ₃ dbm] com a região ampliada em 1700-1300 cm ⁻¹	101
Figura 35. Espectros vibracionais na região do IV para os para os ligantes livres Nacca e Hdbm , complexo Eu(dbm) ₃ , e para a série [Q][Eu(dbm) ₃ cca]. Leituras realizadas de 4000 a 400 cm ⁻¹	103
Figura 36. Curvas de TG, DTG, DSC para o complexo [Eu(cca) ₃].	106
Figura 37. Curvas de TG, DTG, DSC para os complexos heteroléticos: a) série [Q][Eu(cca) ₃ dbm]; b) série [Q][Eu(dbm) ₃ cca].	108
Figura 38. a) Principais modos de coordenação dos ácidos carboxílicos; b- Proposta estrutural para com o ligante cca ligado em ponte.	110
Figura 39. Espectros de excitação para as séries dos complexos heteroléticos e seus respectivos precursores: a)[Q][Eu(cca) ₃ dbm] no estado sólido com filtro de banda de excitação = 1,0 nm e emissão = 2,0 nm; b) [Q][Eu(dbm) ₃ cca] no estado sólido com filtro	

de banda de excitação= 2,0 e emissão = 1,0 nm. c)[Q1][Eu(cca) ₂ (dbm) ₂] no estado sólido com filtro de banda de excitação e de emissão = 0,75 nm;	112
Figura 40. Espectros de emissão para as séries dos complexos heterolépticos: a)[Q][Eu(cca) ₃ dbm] no estado sólido com filtro de banda de excitação= 2,0 nm e de emissão = 1,0 nm; b) [Q][Eu(dbm) ₃ cca] no estado sólido com filtro de banda de excitação e de emissão = 1,0 nm. c)[Q1][Eu(cca) ₂ (dbm) ₂] no estado sólido com filtro de banda de excitação e de emissão = 0,75 nm;	114
Figura 41. Diagramas de cromaticidade obtidos a partir dos espectros de emissão dos complexos heterolépticos: a)[Q][Eu(dbm) ₃ cca] do precursor Eu(dbm) ₃ ; b) [Q][Eu(cca) ₃ dbm] do precursor Eu(cca) ₃ ;c) [Q1][Eu(cca) ₂ (dbm) ₂] do precursor Eu(cca) ₂ Cl usando o software Spectra Lux ⁸⁸	115
Figura 42. Espectros de emissão obtidos a 298 K para as séries dos complexos: a) [Q][Gd(dbm) ₃ cca] e o complexo precursor Gd(dbm) ₃ ; b) [Q][Gd(cca) ₃ dbm] e o complexo precursor Gd(cca) ₃ todos realizados no estado sólido.	116
Figura 43. Curva de decaimento exponencial para obtenção do tempo de vida do estado emissor ⁵ D ₀ para a série dos complexos [Q][Eu(dbm) ₃ cca] e [Q][Eu(cca) ₃ dbm] e do complexo [Q][Eu(cca) ₂ (dbm) ₂] dos respectivos complexos precursores Eu(dbm) ₃ , Eu(cca) ₃ e Eu(cca) ₂ Cl.	119
Figura 44. Isotermas π-A dos filmes de Langmuir para a) [Q1][Eu(dbm) ₄]; b) [Q2][Eu(dbm) ₄] e c) [Q3][Eu(dbm) ₄]. Está inserido em cada figura a geometria obtida a partir dos cálculos teóricos utilizando o modelo Sparkle/PM7.	127
Figura 45. Isotermas (π-A) experimentais dos filmes de Langmuir dos contra-íons e do ânion complexo (Na[Eu(dbm) ₄], [Q1]Br, [Q2]Br e [Q3]Br). Para a formação dos filmes foram preparadas solução em clorofórmio a 1,3 mg·mL e o volume espalhado está inserido nas respectivas isotermas.....	129
Figura 46. Isotermas (π-A) experimentais dos filmes de Langmuir dos complexos da série [Q][Eu(dbm) ₄] comparado ao teórico calculado considerando a contribuição do contra-íon (teórico 1) e do ânion complexo (teórico 2.).	130
Figura 47. a) Transferência do Filme LB do complexo [Q2][Eu(dbm) ₄] para o substrato de vidro; b) Filme LB do complexo [Q2][Eu(dbm) ₄] com 7 camadas de deposição, ambas as fotos o foram tiradas sob luz UV.....	132
Figura 48. Espectros de absorbância no UV-Vis dos filmes LB com o complexo [Q2][Eu(dbm) ₄].	133
Figura 49. Espectros de absorbância no UV-Vis dos filmes LS em dependência do número de camadas dos complexos da série [Q][Eu(dbm) ₄]: a) filme do complexo [Q2][Eu(dbm) ₄] em substrato hidrofóbico; b) filme do complexo [Q2][Eu(dbm) ₄] em substrato hidrofílico; c) filme do complexo [Q1][Eu(dbm) ₄] e d) filme do complexo [Q3][Eu(dbm) ₄] ambos em substrato hidrofílico. Está inserido nos espectros a análise do crescimento do filme LS, com base na banda de absorção mais intensa do espectro UV-Vis.	135
Figura 50. Espectros vibracionais na região do IV dos filmes LS depositados em substrato de Ge em comparação aos espectros na forma de pó: a) [Q1][Eu(dbm) ₄]; b) [Q2][Eu(dbm) ₄] e c) [Q3][Eu(dbm) ₄]; Atribuições: (1) ν(C-H) de aromático; (2) ν(CH ₂) da cadeia anfílica; (3) ν(C=O) _s e ν(C=O) _a do enolato; (4) Substrato de Ge.....	137
Figura 51. Imagem topográfica de AFM dos filmes LS: [Q1][Eu(dbm) ₄], [Q2][Eu(dbm) ₄] e [Q3][Eu(dbm) ₄].	138

Figura 52. a) Espectros de excitação a temperatura ambiente dos filmes LS com λ_{em} fixado em 614 nm e filtro de banda de excitação e de emissão = 10 nm; b) Espectros de emissão a temperatura ambiente dos filmes LS com λ_{exc} fixado em 367 nm e filtro de banda de excitação e de emissão = 7 nm;	139
Figura 53. Diagramas de cromaticidade obtidos a partir dos espectros de emissão dos filmes LS dos Complexos [Q][Eu(dbm) ₄]:.....	140
Figura 54. Curva de decaimento exponencial para obtenção do tempo de vida do estado emissor ⁵ D ₀ para os filmes LS dos complexos [Q][Eu(dbm) ₄].	141
Figura 55 (a) Estudo de luminescência monitorando a intensidade da transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ do íon Eu ³⁺ dos filmes de PMMA do complexo [Q1][Eu(dbm) ₄], (b) Imagens dos filmes em exposição à luz branca (acima) e radiação UV de 350 nm (abaixo).	146
Figura 56 (a) imagens de MEV dos filmes. (b) Espectro de EDS da superfície do filme a 0,5% e percentagens atômicas dos elementos encontrados. (c) Mapeamento químico da distribuição de carbono na superfície do filme a 0,5%. (d) Mapeamento químico da distribuição de oxigênio na superfície do filme a 0,5%.	147
Figura 57- Imagem obtida por microscopia confocal do filme a 0,5%.	148
Figura 58- Espectros vibracionais na região do IV do filme a 0.5 % comparado ao filme de PMMA nao dopado e ao complexo na forma de pó. (b) ampliação na região 1600 - 1450 cm ⁻¹	149
Figura 59. a) Espectros de excitação a temperatura ambiente dos filmes de PMMA com λ_{em} fixado em 615 nm e filtro de banda de excitação=0,75 de emissão = 1,0 nm; b) Espectros de emissão a temperatura ambiente dos filmes LS com λ_{exc} fixado em 390 nm e filtro de banda de excitação=1,0 e de emissão = 0,5 nm; c) diagrama de cor dos filmes e do complexo na forma de pó.	150
Figura 60. Curva de decaimento exponencial para obtenção do tempo de vida do estado emissor ⁵ D ₀ para os filmes de PMMA [Q1][Eu(dbm) ₄]/PMMA.....	152
Figura 61. (a) Imagens do LED-filme e do LED-UV operando a 2,90 V; (b) Espectros de emissão do LED-pó e do LED-filme em comparação ao LED-UV operando a 2,90 V;(c) Diagrama de cor do LED-pó e do LED-filme em comparação com o complexo na forma de pó.	154
Figura 62- Intensidade de emissão dos protótipos LED-filme e LED-pó operando a 2,90 V monitorados durante 26 horas.	155

Índice de Tabelas

Tabela 1. Descrição das principais transições observadas no espectro de luminescência de compostos de Eu^{3+}	25
Tabela 2. Reagentes utilizados na preparação dos complexos e filmes estudados neste trabalho.	41
Tabela 3. Massas utilizadas para obtenção $[\text{Q}][\text{Ln}(\text{dbm})_4]$	43
Tabela 4. Massas utilizadas para obtenção $[\text{Q}][\text{Ln}(\text{tfaa})_4]$	45
Tabela 5. Massas utilizadas para obtenção $[\text{Q}][\text{Ln}(\text{dbm})_3\text{cca}]$	47
Tabela 6. Massas utilizadas para obtenção $[\text{Q}][\text{Ln}(\text{dbm})_3\text{cca}]$	49
Tabela 7. Quantidade de PMMA e $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ usadas para a fabricação dos filmes..	54
Tabela 8. Frequências vibracionais características do ligante livre Hdbm e seus complexos.	64
Tabela 9. Frequências vibracionais características do ligante livre Htfaa e seus complexos.	68
Tabela 10. Valores de condutividade molar medidos para os complexos tetrakis sintetizados em comparação com padrões de KCl e K_2CO_3	72
Tabela 11. Porcentagens teóricas e experimentais de C, H e N para os complexos sintetizados.	73
Tabela 12. Perda de massas dos complexos $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{tfaa})_4]$ na região de decomposição do ligante e contra-íon em comparação com as percentagens de massa teórica nas estruturas dos complexos.....	76
Tabela 13. Ponto de fusão para os complexos com o ligante dbm medidos com equipamento WRS-2A MICROPROCESSOR MELTING-POINT APARRATUS em comparação ao ponto de fusão obtidos pelo DSC.	77
Tabela 14. Comprimento de onda (FWHM) (nm) das componentes relativas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2$) para os complexos Tetrakis de Eu^{3+} e a razão de intensidade entre as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (I_{0-2}/I_{0-1}).	80
Tabela 15. Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4), eficiência quântica (η), tempo de vida experimental (τ) dos complexos tetrakis de európio(III).	86
Tabela 16. Valores teórico e experimental para: Energia do estado tripleto, taxas de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4), eficiência quântica (η), tempo de vida experimental (τ) para os complexos de <i>tetrakis</i> de európio.	88
Tabela 17. Concentração e absorvância dos padrões e amostras usadas para estimar o QY. As fendas de emissão em todos os ensaios foram fixadas em 3,8 mm.....	91
Tabela 18. Taxas de transferência de energia e de retrotransferência para o processo de energia intramolecular envolvendo os estados singleto e tripleto dos ligantes e o nível emissor $^5\text{D}_J$ ($J = 0, 1$ e 4) do íon Eu^{3+} , calculados pelo estudo teórico utilizando o modelo sparkle/PM7.....	93
Tabela 19. Frequências vibracionais características dos ligantes Nacca , Hdbm e dos complexos da série $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{cca})_3\text{dbm}]$	101
Tabela 20. Frequências vibracionais características dos ligantes livres Nacca , Hdbm e dos complexos da série $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{cca})_3\text{dbm}]$	104
Tabela 21. Valores de condutividade molar medidos para os complexos heteroléticos sintetizados em comparação com padrões de KCl e K_2CO_3	105

Tabela 22. Perdas de massa do complexo [Eu(cca) ₃] na região de decomposição do ligante em comparação com as percentagens de massa teórica com o complexo bis-cca e tetrakis-cca	107
Tabela 23. Perdas de massa dos complexos heterolépticos: [Q][Eu(cca) ₃ dbm] e [Q][Eu(dbm) ₃ cca] na região de decomposição do ligante em comparação com as percentagens de massa teórica.....	109
Tabela 24. Valores experimentais para: taxas de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e tempo de vida médio experimental ($\langle\tau\rangle$) para os complexos heterolépticos.	121
Tabela 25. Valores teórico e experimental para: Energia do estado tripleto, taxas de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4), eficiência quântica (η), tempo de vida experimental (τ) para os complexos tris e bis-cca de európio.....	122
Tabela 26. Máxima pressão de superfície e área molecular na fase sólida dos filmes de Langmuir dos complexos [Q][Eu(dbm) ₄].	128
Tabela 27. Valores experimentais para: taxas de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e tempo de vida (τ) para os filmes LS dos complexos [Q][Eu(dbm) ₄].	141
Tabela 28 Taxa de decaimento radiativo (A_{rad}), taxa de decaimento não radiativo (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η), parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4) dos filmes em comparação com o complexo na forma de pó [Q][Eu(dbm) ₄] e K [Eu(dbm) ₄].....	152
Tabela 29. Comparação dos valores de eficiência quântica do nível emissor ⁵ D ₀ (η) de filmes de PMMA com complexos de Eu ³⁺ da literatura com o valor obtido para o filme 0,5%.....	153

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DMCL	Dispositivos Moleculares conversores de Luz
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva (“Energy Dispersive Spectroscopy”)
FTIR	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho
Hcca	Ácido cumariníco
Hdbm	Dibenzoilmetano
HMDS	hexametildisilazano
Htfaa	1, 1, 1- trifluoro-2, 4- pentanodiona
IV	Infravermelho
LB	Filme de Langmuir-Bloggett
LED	Diodos Emissores de Luz
Ln³⁺	Íons lantanídeos
LS	Filme de Langmuir-Schaefer
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OLEDs	Diodo emissor de luz orgânico (“organic light-emitting diode”)
PMMA	Poli(acrilato de metila)
QY	Rendimento Quântico
[Q1]⁺	Didodecildimetilamônio
[Q2]⁺	Hexadeciltrimetilamônio
[Q3]⁺	Tetradeciltrimetilamônio
WLEDs	Diodo emissor de luz branca (white-light emitting diodes)
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível
η	Eficiência Quântica
Ω_2 e Ω_4	Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt

Sumário

1	CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO, FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E OBJETIVO	19
1.1	Introdução	19
1.2	Fundamentação teórica	21
1.3	Luminescência e íons lantanídeos.....	21
1.4	Luminescência do íon Eu^{3+}	22
1.5	Efeito antena	25
1.6	Complexos β -dicetonatos.....	28
1.7	Cumarinas	29
1.8	Obtenção de filmes finos	33
1.9	Diodos emissores de luz branca (WLED).....	37
1.10	OBJETIVOS	39
1.10.1	Objetivo geral	39
1.10.2	Objetivos específicos	39
2	CAPÍTULO 2 - Parte Experimental	41
2.1	Reagentes.....	41
2.2	Obtenção das soluções de cloreto de európio(III) (EuCl_3) e cloreto de gadolínio(III) (GdCl_3).....	41
2.3	Síntese dos complexos <i>Tetrakis</i> (β -dicetonatos)- $[\text{Q}][\text{Ln}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{Q}][\text{Ln}(\text{tfaa})_4]$	42
2.3.1	$[\text{Q}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{Q}][\text{Gd}(\text{dbm})_4]$	42
2.3.2	$[\text{Q}][\text{Eu}(\text{tfaa})_4]$ e $[\text{Q}][\text{Gd}(\text{tfaa})_4]$	44
2.4	Síntese dos complexos Heterolépticos- $[\text{Q}][\text{Ln}(\text{dbm})_3\text{cca}]$ e $[\text{Q}][\text{Ln}(\text{dbm})_3\text{cca}]$..	45
2.4.1	Síntese do complexo precursor <i>Tris</i> (β-dicetonato)-$[\text{Eu}(\text{dbm})_3]$	45
2.4.2	Síntese dos complexos Heterolépticos - $[\text{Q}][\text{Ln}(\text{dbm})_3\text{cca}]$	46
2.4.3	Síntese do complexo precursor <i>tris</i> (Cumarina)- $[\text{Eu}(\text{cca})_3]$	47
2.4.4	Síntese dos complexos Heterolépticos - $[\text{Q}][\text{Ln}(\text{cca})_3\text{dbm}]$	48
2.4.5	Síntese do complexo precursor <i>bis</i> (Cumarina)- $[\text{Eu}(\text{cca})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3]$	50
2.5	Obtenção das monocamadas e filmes de Langmuir-Blodgett (LB) e Filmes de Langmuir-Schaefer (LS) para série $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$	51
2.5.1	Processo de limpeza dos substratos	53
2.5.2	Processo para deixar a superfície hidrofóbica	53
2.5.3	Processo para deixar a superfície hidrofílica	53
2.6	Obtenção dos filmes $[\text{Q}1][\text{Eu}(\text{dbm})_4]/\text{PMMA}$	53
2.7	Fabricação do protótipo de LED.....	54

2.8	Técnicas de Caracterização.....	55
2.8.1	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	55
2.8.2	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)..	56
2.8.3	Análise elementar	56
2.8.4	Análise Termogravimétrica (TG)	56
2.8.5	Ponto de Fusão	57
2.8.6	Medidas de Condutividade	57
2.8.7	Microscopia de Fluorescência e Microscopia Confocal	57
2.8.8	Microscopia Eletrônica de Varredura	58
2.8.9	Microscopia de Força Atômica	58
2.8.10	Espectroscopia de Fotoluminescência	58
2.8.11	Estudo de Fotoestabilidade	59
2.8.12	Estudo teórico	60
3	CAPÍTULO 3 – Caracterização Estrutural e Estudo Fotoluminescente dos Complexos <i>Tetrakis</i> (β-dicetonatos).	61
3.1	Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV).	61
3.2	Caracterização por espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	69
3.3	Condutividade molar.....	71
3.4	Análise elementar	72
3.5	Análise térmica – Termogravimetria	73
3.6	Estudo fotoluminescente.....	78
3.7	Conclusões Parciais	95
4	CAPÍTULO 4 – Caracterização Estrutural e Estudo Fotoluminescente dos Complexos Heterolépticos	97
4.1	Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho	97
4.2	Análise Condutividade molar	104
4.3	Análise térmica – Termogravimetria	106
4.4	Estudo fotoluminescente.....	110
4.5	Conclusão Parcial	123
5	CAPÍTULO 5– Obtenção de filmes finos de Langmuir dos Complexos <i>Tetrakis</i> – dbm – caracterização estrutural, morfológica e óptica.	126
5.1	Filmes de Langmuir	127
5.2	Filmes de Langmuir-Blodgett (LB)	131

5.3	Caracterização estrutural e morfológica dos Filmes de Langmuir-Schaefer (LS)	134
5.4	Estudo fotoluminescente.....	138
[Q1][Eu(dbm) ₄]	141
[Q3][Eu(dbm) ₄]	141
5.5	Conclusões Parciais	143
6	CAPÍTULO 6- Obtenção de filmes com polímero PMMA do complexo <i>Tetrakis</i> [Q1][Eu(dbm)₄] para aplicação em iluminação em estado sólido	145
6.1	Caracterização estrutural e morfológica dos Filmes de PMMA-[Q1][Eu(dbm) ₄]/PMMA.....	145
6.2	Estudo fotoluminescente dos filmes de PMMA	149
6.3	Fabricação do protótipo de LED.....	154
6.4	Conclusões parciais.....	156
7	Conclusões Gerais	157
8	Publicação relacionada à tese	160
9	Perspectiva do trabalho.....	160
	Referências	162
	ANEXO A- Ângulo e distância da ligação Eu-O obtidos através dos cálculos teóricos para a série [Q][Eu(tfaa) ₄].....	170
	ANEXO B- Ângulo e distância da ligação Eu-O obtidos através dos cálculos teóricos para a série [Q][Eu(dbm) ₄].....	171
	ANEXO C- a) Espectros vibracionais na região do IV para o sal de sódio do ligante cca e dos complexos bis e tris Eu- cca , leituras realizadas de 3500 a 400 cm ⁻¹ ; b) Ampliação da região entre 1800-1300 cm ⁻¹	172
	ANEXO D. Espectros vibracionais na região do IV para os para os complexos [Q1][Eu(cca) ₂ (dbm) ₂], [Q1][Eu(cca) ₃ dbm] e [Q1][Eu(dbm) ₃ cca]. a) leituras realizadas de 3500 a 400 cm ⁻¹ e b) Ampliação na região de 1900-1000 cm ⁻¹	173

1 CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO, FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E OBJETIVO

1.1 Introdução

Complexos luminescentes de lantanídeos, por apresentar excelentes propriedades ópticas e bem características, são considerados promissores na obtenção de Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL) e são utilizados em inúmeras aplicações, como por exemplo, fluoroimunoensaios, dosímetros para radiação ultravioleta, sensores luminescentes, entre outras^{1,2}. Outro campo que tem sido explorado é a aplicação em iluminação de estado sólido (SSL)^{3,4}.

Focando aplicação em SSL, os dispositivos de diodos emissores de luz (LEDs), especialmente de luz branca (WLED), têm se destacado por substituir fontes de luz comerciais convencionais, como lâmpadas incandescentes e fluorescentes. Nestes dispositivos, a ausência de vapor de mercúrio e a alta eficiência de conversão de energia elétrica são vantagens que os favorecem dentre os demais⁵.

Uma das maneiras de obtenção da luz branca é através do recobrimento de um *chip* emissor de luz azul com luminóforos emissores no verde e vermelho; ou o recobrimento de um *chip* emissor de luz ultravioleta por luminóforos emissores de luz vermelha, verde e azul, no qual a emissão simultânea dos componentes gera a luz branca. No entanto, os luminóforos inorgânicos comumente empregados para emissão no vermelho ($Y_2O_2S:Eu^{3+}$ e $CaS:Eu^{3+}$) apresentam baixa estabilidade térmica e eficiência de luminescência quando comparados aos luminóforos verde e azul⁶. É necessário, portanto, a investigação de novos luminóforos com emissão no vermelho.

Sendo assim, os complexos de Eu^{3+} apresentam grande potencial para compor a camada emissora no vermelho em WLED devido à sua absorção na região espectral do UV-próximo, emissão eficiente de luz vermelha e finas bandas de emissão^{7,8,9,10}. Contudo, os principais desafios relativos à aplicação de complexos de Eu^{3+} em SSL são: (i) **A escolha do ligante** – A excitação direta dos íons lantanídeos é dificultada, pois as transições $4f-4f$ são proibidas pelas regras de seleção de spin e de Laporte, resultando em uma baixa absorvidade molar. Portanto é necessário que o ligante tenha alta eficiência em transferir a energia para o nível de emissão do íon lantanídeo, o que resulta em maiores eficiências

quânticas de emissão¹¹. (ii) E a baixa **estabilidade foto e térmica** geralmente apresentada para os complexos de Eu³⁺¹².

Levando em consideração os ligantes, as β -dicetonas são excelentes sensibilizadores do íon Eu³⁺, e seus complexos são frequentemente encontrados na forma *tris*^{13,14}. Porém, essa espécie apresenta-se hidratada e sua luminescência é facilmente desativada através de acoplamentos vibrônicos dos osciladores de O-H¹⁵. Para evitar a presença de moléculas de água na esfera de coordenação do íon Eu³⁺ e com o intuito de aumentar a eficiência, tem-se como estratégia a adição do quarto ligante na esfera de coordenação, resultando em um complexo *tetrakis*^{16,17}.

Outra maneira de melhorar a eficiência quântica é a presença de ligantes mistos na esfera de coordenação do íon Eu³⁺, que segundo a literatura, quando comparado com os respectivos complexos onde o ligante não é variado, apresentam resultados mais eficientes de luminescência¹⁸. No presente trabalho foi escolhido para compor os complexos heteroléticos a classe de ligante cumarina, que é um derivado de produtos naturais e possui propriedades medicinais bastante interessantes, como por exemplo, antitumoral¹⁹ e antioxidante²⁰. Na forma de corante orgânico apresenta propriedades ópticas, sendo já utilizado em sensores eletroquímicos²¹, porém como sensibilizador de íons lantanídeos não é uma classe muito explorada.

Para aumentar a estabilidade foto e térmica dos complexos de Eu³⁺, uma estratégia empregada é a dispersão do complexo em polímeros, por exemplo, no poli(metil) metacrilato (PMMA), uma matriz polimérica bem conhecida para sistemas luminescentes à base de lantanídeo(III), por apresentar baixa citotoxicidade, ser ambientalmente amigável, baixo custo, transparência à radiação UV e alta resistência à exposição à radiação UV²².

A formação de um complexo aniônico, o foco desse trabalho, permite explorar a natureza do contra-íon empregado, como por exemplo, derivados de sais de amônio com caráter anfifílico, abrindo o leque de aplicações do complexo resultante, tais como, na construção de filmes finos utilizando a técnica de Langmuir.

A obtenção dos filmes de Langmuir tem se destacado devido a sua peculiaridade de controle estrutural na obtenção de filmes organizados, permitindo a deposição de monocamadas do material de interesse, constituindo filmes moleculares, além da alta reprodutibilidade de preparação^{23,24,25}.

Como muitas das aplicações envolvendo DMCLs requerem a preparação de filmes sólidos, com alta homogeneidade, contendo os complexos de lantanídeos, sempre prevalece o desafio de produzir filmes onde há a preservação da luminescência²⁶.

Portanto, inspirados na fabricação de complexos de Eu^{3+} com alta eficiência para aplicações ópticas, tanto como DMCL como em SSL, foram sintetizados complexos aniônicos tendo como ligantes derivados de β -dicetonas (**Hdbm** (Dibenzoilmetano) e **Htfaa** (1,1,1- trifluoro-2,4- pentanodiona)) e Cumarina (**Hcca** (Ácido cumariníco)), e como contra-íons derivados de sais de amônio com caráter anfifílico, sendo suas propriedades luminescentes avaliadas tanto na forma isolada de complexos como imobilizados na forma de filme sólido. Além de investigar a viabilidade de aplicação em WLED através do recobrimento de um emissor no UV-próximo.

1.2 Fundamentação teórica

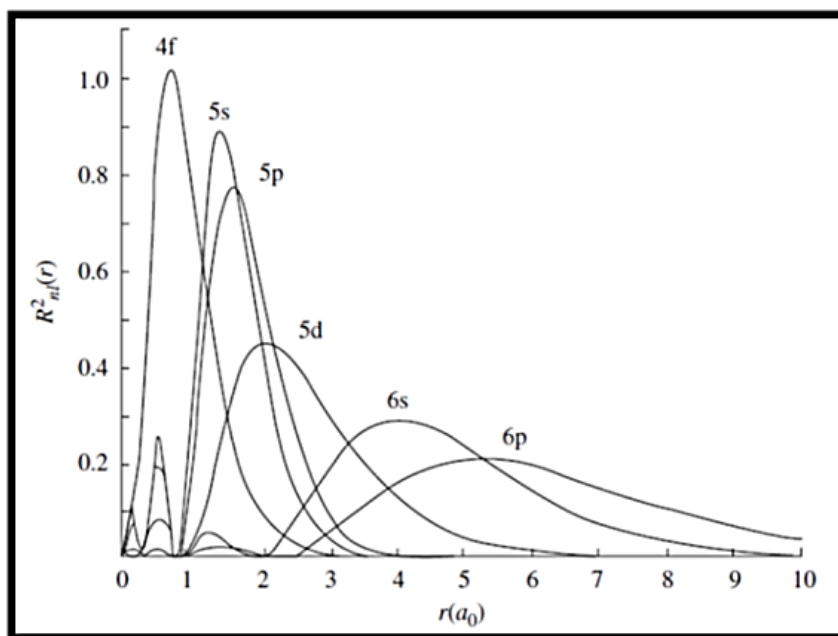
1.3 Luminescência e íons lantanídeos

Segundo as recomendações da IUPAC²⁷, a denominação “Terras Raras” é aplicada aos elementos pertencentes à série dos lantanídeos, que compreende os elementos do lantânio (La) ao Lutécio (Lu), representados pelo símbolo Ln, incluindo escândio (Sc) e o ítrio (Y). Em seu estado fundamental assumem a configuração eletrônica: $[\text{Xe}] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$, sendo o orbital $4f$ preenchido gradativamente, com exceção do Sc, Y e o La que não possuem elétrons no orbital f . Assim as configurações eletrônicas dos elementos terras raras são muito parecidas, garantindo a eles propriedades químicas e físicas muito semelhantes.^{14,28}. Os lantanídeos são encontrados nos estados de oxidação: (+II), (+III) e (+IV) onde o estado de oxidação termodinamicamente mais estável é o (+III)²⁸.

Os íons Ln^{+3} têm sido alvo intenso de estudos devido às suas propriedades ópticas serem altamente características e facilmente identificáveis, devido a sua configuração eletrônica: $[\text{Xe}] 4f^n$, onde o valor de n aumenta gradativamente (1 a 14). Para assumirem essa configuração eletrônica estes íons perdem dois elétrons do orbital $6s$ e um elétron do orbital $5d$ (ou do orbital $4f$ para aqueles que não possuam elétron no orbital $5d$), onde os orbitais $4f$ permanecem blindados pelos orbitais $5s$ e $5p$; esse efeito está representado na **Figura 1** para o Ce^0 , como exemplo. O fato dos orbitais f serem internos faz com que a sobreposição com os orbitais do ligante seja fraca, fazendo com que o campo ligante tenha

pouca interferência nas propriedades químicas dos complexos por eles formados, garantindo que seus espectros eletrônicos sejam interpretados como íons na forma livre⁷.

Figura 1. Representação gráfica da distribuição radial de probabilidade das funções de ondas hidrogenóides dos orbitais 4f, 5s e 5p do Ce⁰.



Fonte: Reproduzido da referência²⁹.

Desta forma, a luminescência dos íons lantanídeos é devido às transições intraconfiguracionais $4f-4f$, as quais são proibidas pelas regras de seleção: de Laporte ($\Delta l = \pm 1$) e de spin ($\Delta S = 0$), onde a regra de Laporte permite transições entre subníveis diferentes, por exemplo, entre orbitais $s-p$ e $f-d$, enquanto as transições dentro do mesmo subnível, como $p-p$ ou $f-f$ são proibidas. Já a regra de spin permite transição entre estados de mesma multiplicidade, ou seja, as transições entre os estados 5D e 7F do íon Eu^{3+} , por exemplo, são proibidas pela regra de spin³⁰. Tal proibição faz com que íons lantanídeos possuam baixa absorvidade molar, da ordem de $10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, geralmente exibem tempos de vida longos e devido a blindagem dos orbitais f ao meio externo, apresentam emissão na forma de bandas finas^{31,32}.

1.4 Luminescência do íon Eu^{3+}

Os compostos contendo o íon Eu^{3+} exibem intensa emissão na região do vermelho, com alta pureza de cor, elevado rendimento quântico e tempos de vida da ordem de 10^{-6} a 10^{-3} segundos. Além disso, seus espectros de emissão fornecem importantes informações

sobre a influência do campo ligante e dos processos de transferência de energia e eficiência quântica do estado emissor. Tais características permitem a sua utilização para gerar luz em vários dispositivos de alto desempenho^{33,34}.

O íon Eu^{3+} assume a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^6$, onde estes elétrons podem sofrer interações ou perturbações que fazem com que os orbitais f sejam degenerados, tais como: **repulsão intereletrônica** resultante da repulsão entre os elétrons do orbital $4f$; **acoplamento spin-orbital**, que é a interação entre o momento magnético de spin do elétron e o campo magnético criado pelo movimento do elétron ao redor do núcleo, e **efeito do campo cristalino** causado pelas interações entre os elétrons do orbital $4f$ e os elétrons dos ligantes (**Figura 2**)³⁴.

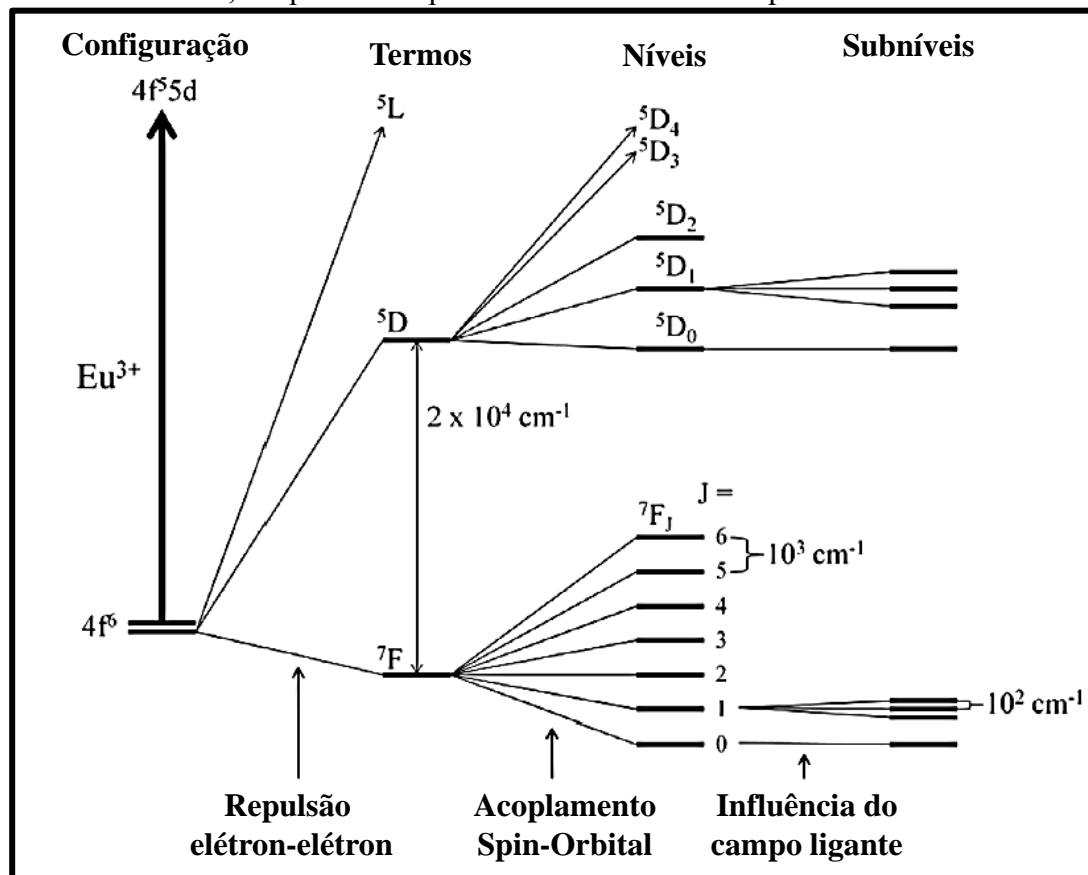
A repulsão intereletrônica dá origem aos termos espectroscópicos de notação $^{2S+1}\mathbf{L}$, onde^{30, 34}:

- L - é o número quântico de momento angular orbital total que é obtido através da soma de ml_i (momento angular de cada elétron); este é representado por letras maiúsculas do alfabeto omitindo o J, conforme segue: S ($L = 0$), P ($L = 1$), D ($L = 2$), F ($L = 3$), G ($L = 4$), H ($L = 5$), I ($L = 6$), K ($L = 7$)...
- S - é o número quântico de spin total que é obtido através da soma de ms_i (momento de spin de cada elétron).
- $2S+1$ é a multiplicidade de spin, que tem como nomenclatura: *singleto*, *dubleto*, *tripletto*, *quarteto*, *quinteto*, *sexteto*, *septeto* para $2S+1 = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$, respectivamente.

Os termos espectroscópicos, por sua vez, são desdobrados pelo efeito da interação *spin-orbital* (acoplamento Russel – Saunders) em níveis de energia caracterizados pelo momento angular total \mathbf{J} , cujos valores são dados por: $\mathbf{J} = (L+S), (L+S-1), \dots, |L-S|$; cada nível \mathbf{J} apresenta degenerescência $(2J+1)$. Assim, os níveis passam a ter notação $^{2S+1}\mathbf{L}_J$ ³⁴.

Para o Eu^{3+} ($4f^6$) o termo espectroscópico de menor energia, ou seja, o de maior multiplicidade é o *septeto* ($2S+1 = 7$), sendo $S = [\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}] = 3$ que corresponde aos seis elétrons desemparelhados. O valor de L para o *septeto* é 3 (que corresponde ao termo F), referente à soma dos valores ml : $L = [(+3) + (+2) + (+1) + 0 + (-1) + (-2)] = 3$. Logo os valores possíveis para \mathbf{J} são: 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0, obtendo-se o termo $^7\text{F}_{0-6}$ ³⁴.

Figura 2. Diagrama parcial de energia para o íon Eu^{3+} mostrando a magnitude relativa das repulsões intereletrônica, acoplamento spin-orbital e efeito do campo cristalino.



Fonte: Reproduzido da Referência³⁴.

A luminescência intensa de compostos de Eu^{3+} é devido às transições do estado excitado 5D_0 para estado de menor energia 7F_J ($J = 0-6$), podendo ser observadas também as transições a partir do estado $^5D_{1,2,3}$. Como esperado para transições relativas à maioria dos íons lantanídeos trivalentes, o espectro de emissão se manifesta na forma de bandas finas e sensíveis ao campo cristalino ao redor dos íons metálicos.¹ As principais transições observadas para o íon Eu^{3+} são resumidas na **Tabela 1**.

Tabela 1. Descrição das principais transições observadas no espectro de luminescência de compostos de Eu^{3+} .

Transição	Caráter dipolo	Faixa de λ	Intensidade relativa	Observações
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	Dipolo elétrico	570 - 585	Baixa	Observada apenas em simetria C_n , C_{nv} ou C_s
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	Dipolo magnético	585 - 600	Média a alta	Intensidade independente do ambiente químico.
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	Dipolo elétrico	610 - 630	Média a muito alta	Transição hipersensível, afetada pelo ambiente químico.
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	Dipolo elétrico	640 - 660	Baixa	Transição proibida.
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	Dipolo elétrico	680 - 710	Média	Intensidade dependente do meio, mas não hipersensível.

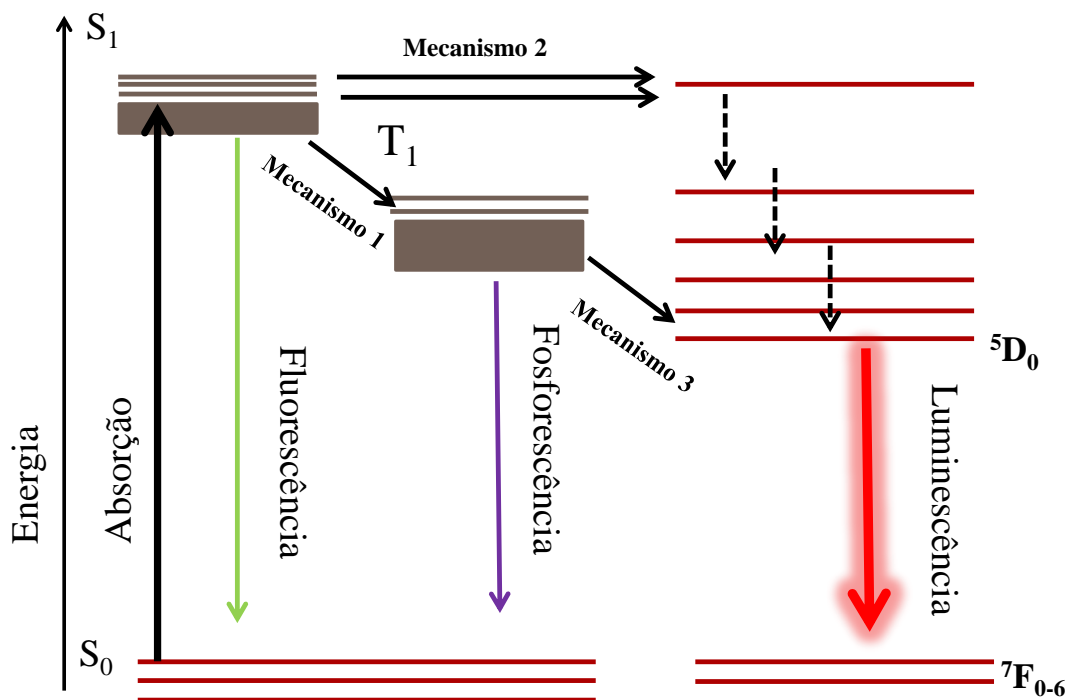
Fonte: Adaptado da Referência³⁴.

1.5 Efeito antena

Conforme já mencionado, os íons lantanídeos apresentam emissões estreitas e bem características e um tempo de vida relativamente longo. No entanto, a aplicação de lantanídeos baseado em suas propriedades de luminescência possuem duas desvantagens: (1) coeficientes de absorção reduzida, devido às transições intraconfiguracionais $4f^n$ serem proibidas pelas regras de seleção e (2) desativação não radiativa eficiente de seus estados excitados com osciladores de alta frequência O-H, como exemplo a água³⁵.

Os coeficientes de absorção molar ϵ da maioria das transições no espectro de absorção dos íons Ln^{3+} são da ordem de $10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Sendo assim a luminescência por excitação direta do íon lantanídeo é pouco eficiente, pois uma quantidade muito limitada da radiação é absorvida e conseqüentemente os espectros de emissão sob esse tipo de excitação apresentam intensidades extremamente baixas³². Uma maneira de contornar essa situação é a combinação dos íons lantanídeos com moléculas orgânicas para a formação de complexos, uma vez que moléculas orgânicas apresentam altos coeficientes de absorção molar ($\approx 10^4$ – $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) na região do UV, promovendo a transferência de energia ligante-metal. Desta forma, inicialmente ocorre a absorção da radiação UV pelo ligante e a energia absorvida é então transferida ao metal, sendo este processo denominado de sensibilização ou efeito antena, **Figura 3**, resultando em uma intensificação na emissão dos íons lantanídeos³⁶.

Figura 3. Diagrama de energia simplificado mostrando os principais processos fotofísicos durante a sensibilização dos íons lantanídeos.



Fonte: Adaptado da referência³⁷.

Os processos de transferência de energia intramoleculares representados na **Figura 3**, podem ser explicados por três mecanismos:

- **Mecanismo (1):** O ligante absorve energia e é excitado a um estado *singlete* (1S), onde ocorre transferência de energia para um estado excitado de menor energia *tripleto* (3T), através de um cruzamento intersistema, que por sua vez transfere energia para os níveis emissores de menor energia do íon lantanídeo, que então ocorre um decaimento radiativo para o estado fundamental do íon Ln^{3+} (luminescência)³⁶;

- **Mecanismo (2):** O estado excitado 1S do ligante transfere energia para um estado excitado de maior energia do íon Ln^{3+} , que decai de forma não radiativa para os níveis de emissão de menor energia e então decai radiativamente para o estado fundamental do íon Ln^{3+} ;³⁸

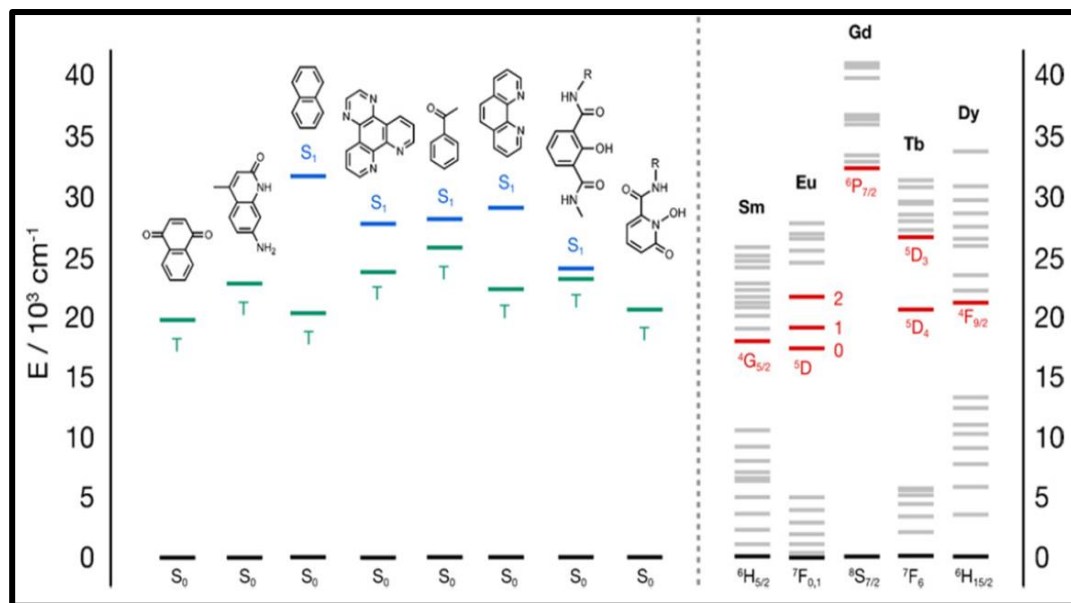
- **Mecanismo (3):** O estado excitado 1S do ligante transfere energia para um estado excitado de maior energia do íon Ln^{3+} , que retro transfere para estado de menor energia 3T do ligante ($\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ligante}$), sendo que este então transfere para um estado

emissor de menor energia do íon Ln^{3+} , que então decai radiativamente para o estado fundamental do íon Ln^{3+} .

Para que o efeito antena seja efetivo é muito importante a posição energética do nível tripleto do ligante, pois se estiver muito abaixo do nível emissor do íon Ln^{3+} não há possibilidade de transferência de energia; se estiver muito acima em energia a taxa de transferência não é eficiente, e se o nível de energia estiver muito próximo a taxa de retro transferência é muito alta, favorecendo perdas não radiativas e radiativas na forma de fosforescência. Portanto, para que o processo de transferência seja efetivo é necessário que nível energético ^3T do ligante esteja um pouco acima do nível emissor do íon Ln^{3+} .

As propriedades de emissão dos íons lantanídeos abrangem uma ampla gama espectral que se estende desde o ultravioleta (Gd^{3+}) ao visível³⁶, conforme observado na **Figura 4**; logo, para se obter um complexo com boas propriedades luminescentes é de grande importância conhecer e determinar os estados excitados ^3T dos ligantes. Conforme descrito na literatura os complexos de Gd^{3+} são utilizados para a obtenção de informações sobre os níveis de energia do ligante, uma vez que o primeiro nível excitado ($^6\text{P}_{7/2}$) do Gd^{3+} encontra-se em 32.000 cm^{-1} , e geralmente os estados excitados ^3T dos ligantes são energeticamente abaixo dificultando a transferência.

Figura 4. Diagrama de energia de níveis emissores de alguns íons lantanídeos e ligantes.



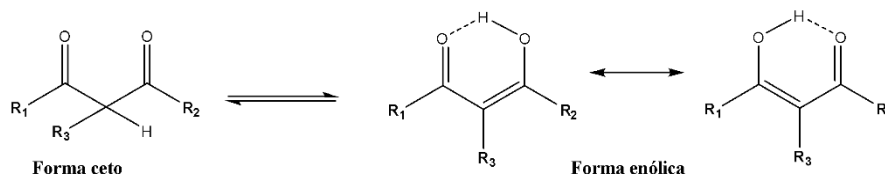
Fonte: Reproduzido da Referência³⁶.

1.6 Complexos β -dicetonatos

Para que haja ligação entre metal-ligante é necessário que ocorra interação química efetiva entre ambos, ou seja, deve-se satisfazer a condição de que ácidos duros preferem bases duras e ácidos moles preferem bases moles. Os lantanídeos são classificados de acordo com os conceitos de Pearson como ácidos duros, por isso, coordenam-se preferencialmente com bases duras, especialmente aquelas contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores³⁹.

Dentre as várias moléculas orgânicas usadas para a complexação com íons lantanídeos as β -dicetonas, também denominadas 1,3-dicetonas, representadas na **Figura 5**, destacam-se devido a sua alta capacidade de coordenação, elevada absorção de radiação, solubilidade em solventes orgânicos, possuírem síntese relativamente fácil e ter derivados disponíveis comercialmente⁴⁰.

Figura 5. Estrutura geral para as β -dicetonas e representação do equilíbrio ceto-enol.



Fonte: Reproduzida da Referência⁴¹.

As β -dicetonas comportam-se como bases duras quando ocorre a desprotonação da α -carbonila; este próton é facilmente removido num intervalo de pH adequado, dependendo dos valores de pKa das β -dicetonas utilizadas. Assim, a β -dicetona atua como um ligante bidentado, onde a carga negativa fica deslocalizada entre os átomos de oxigênios coordenando-se assim com o íon lantanídeo, formando complexos estáveis.

Os íons Ln^{3+} devido ao seu tamanho podem apresentar altos números de coordenação, que variam de 6 a 12, tanto no estado sólido quanto em solução, sendo o número de coordenação 8 o mais comum³⁹. Assim, os ligantes β -dicetonatos podem estar associados aos íons lantanídeos na forma *mono*, *bis*, *tris* e *tetrakis*, ou seja, contendo 1, 2, 3 e até 4 moléculas de ligantes. No entanto, esses complexos são frequentemente encontrados nas formas *tris* e *tetrakis*, devido à estabilidade dos íons lantanídeos em esferas de coordenação 6 e 8, respectivamente⁴².

Três principais tipos de complexos β -dicetonatos de Ln^{3+} são: *tris*-complexos $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3]$; *tris*-complexos contendo bases de Lewis (L) do tipo bipyridina (bipy) ou fenantrolina (phen), $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})]$ e *tetrakis*-complexos $\text{Q}[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_4]$ ⁴². A forma *tris* é a mais relatada na literatura e a maioria é obtida na forma de *tris*-complexos hidratados; no entanto, como já citado, moléculas de água na esfera de coordenação causam supressão da luminescência, principalmente em complexos com o íon Eu^{3+} , o que se reflete em baixa intensidade de emissão e baixa eficiência quântica⁴³.

Nos complexos do tipo *Tetrakis* ($[\text{Q}][\text{Ln}(\beta\text{-dic})_4]$) a presença de água na esfera de coordenação é reduzida e em alguns casos ocorre a formação do complexo anidro. Tal fato está associado à coordenação de quatro ligantes em torno do íon Ln^{3+} causando um impedimento estérico que dificulta a entrada de água na esfera de coordenação^{38, 42, 44}. Além de minimizar o efeito de supressão via acoplamento vibrônico, os complexos *tetrakis* também possuem a vantagem de ter mais um ligante que atue como sensibilizador da luminescência. Outra vantagem dos complexos *tetrakis* é a capacidade de ter suas características e propriedades moldadas de acordo com as aplicações desejadas para esses compostos. Como por exemplo, a substituição do contra-íon [Q] por um que contenha uma cadeia alquila longa, aumentando a organização e estabilidade do composto para a fabricação de filmes de Langmuir⁴².

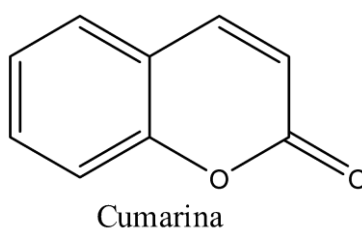
Devido às vantagens dos complexos β -dicetonatos de Ln^{3+} até então citadas, dentre os trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa obteve-se resultados promissores na investigação dos ligantes β -dicetonatos hexafluoroacetilacetato (hfac) e dibenzoilmetanato (dbm), em destaque nas estequiometrias $\text{K}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $\text{K}[\text{Eu}(\text{hfac})_4]$ ¹⁷. Em função da solubilidade destes complexos em clorofórmio, foi realizada a preparação de filmes utilizando uma técnica de deposição por *spray*⁴⁵, que é uma técnica rápida e consiste na deposição do material de interesse por pulverização das soluções sobre o substrato. Assim foram produzidos filmes altamente luminescentes com alta pureza de cor na região do vermelho, sendo fortes candidatos na fabricação de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL)¹⁷.

1.7 Cumarinas

As cumarinas pertencem a uma ampla classe de metabólitos de plantas, as benzopirononas, com mais de 1500 derivados em 800 espécies de plantas, sendo

encontradas em todas as partes das plantas, em maior concentração nos frutos e flores⁴⁶. A cumarina mais simples, 1,2-benzopirona, **Figura 6**, foi isolada pela primeira vez em 1820 por Vogel da espécie *Coumarounaodorata* (popularmente conhecida como fava tonca), na forma de cristais brancos⁴⁷. Esta classe de compostos tem se destacado devido as suas propriedades medicinais como: antioxidante^{48,20}, anticâncer¹⁹, anti-HIV⁴⁹, entre outras. Além das suas propriedades fluorescentes aplicadas em dispositivos eletroluminescentes⁵⁰ e sensores eletroquímicos²¹.

Figura 6. Fórmula estrutural da Cumarina (1,2-benzopirona)



Fonte: Reproduzido da Referência⁴⁶.

Na literatura já foi reportada a utilização em imageamento celular de novos derivados de cumarinas acoplados com pirenos⁵¹. Especificamente neste trabalho, foi relatada a produção de organogéis em diferentes solventes para verificar sua organização, fluorescência e avaliar a melhor condição para produção de nanoflocos, com os quais foi realizado o teste de marcadores celulares por fluorescência *in vitro* frente duas linhagens de células cancerígenas de próstata (fibroblastos L929 e PC3). Desta forma, os autores observaram a emissão de fluorescência dos compostos sintetizados, sendo estes fortes candidatos como marcadores biológicos⁵¹:

Complexos de lantanídeos com derivados de cumarina, por sua vez, também têm se destacado tanto pelas suas atividades farmacológicas, como suas atividades antitumorais. Os complexos de La^{3+} , Ce^{3+} e Nd^{3+} com o derivado ácido cumarin-3-carboxílico (HCCA) ($[\text{La}(\text{CCA})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$; $[\text{Ce}(\text{CCA})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$; $[\text{Nd}(\text{CCA})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$), foram testados quanto à citotoxicidade frente à células tumorais derivadas de leucemia: linfóide crônica (SKW-3); mielóide aguda (HL-60); células pre-B (REH) e apenas o complexo de La foi testado frente a célula de mielóide crônico (K-562). Os complexos de La e Nd apresentaram resultados promissores, já o complexo de La revelou um efeito citotóxico

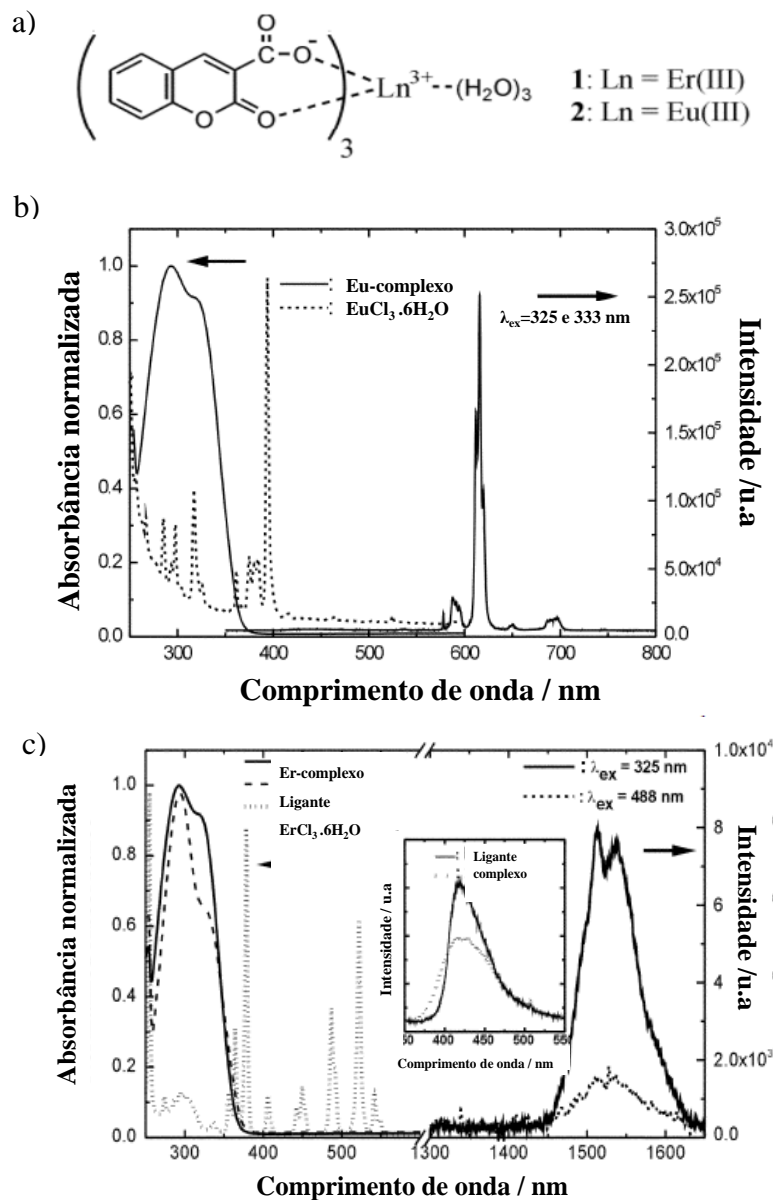
frente as células K-562, enquanto que o complexo de Nd(III) exibiu um efeito citotóxico contra HL-60 e SKW-3 células, apresentando um $IC_{50} = 200 \mu M$ ^{52,53}.

Outro estudo avaliou a atividade citotóxica através do ensaio de redução de MTT contra duas linhagens de células tumorais de ratos, melanoma (B16) e de fibrossarcoma (L929), dos complexos de Ho^{3+} , Pr^{3+} e Er^{3+} com o ácido cumarin-3-carboxílico (HCCA) ($[Ho(CCA)_2(NO_3)]$; $[Pr(CCA)_2(NO_3)(H_2O)]$, $[Er(CCA)_2(NO_3)]$). Em comparação com o ligante, os complexos apresentaram maior atividade antiproliferativa contra ambas às linhagens de células ($IC_{50} = 31-61 \mu M$) e os complexos foram menos citotóxicos frente aos macrófagos de camundongos normais^{54,55}.

Apesar da ampla aplicação das cumarinas, principalmente na área biológica, há poucos trabalhos explorando suas atividades luminescentes, como sensibilizadores em complexos com íons lantanídeos.

O trabalho realizado por Roh e colaboradores reporta as propriedades luminescentes de complexos de Eu^{3+} e Er^{3+} com o derivado ácido cumarin-3-carboxílico (Hcca) (**Figura 7a**). Estes autores estudaram a magnitude da eficiência do processo de transferência de energia ligante-metal, sendo que no complexo de Eu^{3+} ela foi mais eficiente, já que no espectro de emissão apenas as bandas finas características das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do íon európio trivalente foram detectadas (**Figura 7b**). Para o complexo com Er^{3+} nota-se a presença de uma banda alargada oriunda da emissão do ligante, não sendo muito eficaz o efeito antena (**Figura 7c**)⁵⁶.

Figura 7.a) Estrutura molecular para os complexos de Eu^{3+} e Er^{3+} com o derivado ácido cumarin-3-carboxílico (Hcca); b) Espectro de absorção no UV-Vis e espectro de emissão Eu(III)-complexo; c) Espectro de absorção no UV-Vis e espectro de emissão Er(III)-complexo .



Fonte: Reproduzido da Referência⁵⁶.

Hussein e colaboradores⁵⁷, por outro lado, investigaram a eficiência de ligantes do tipo cumarina na atuação como sensores dos complexos *bis-cca* de Eu^{3+} e Tb^{3+} frente ao pesticida organofosforado fosfodrin, através da intensidade de emissão dos complexos; estes apresentaram um limite de detecção do pesticida de 6,28 e 1,07 μM , respectivamente.

Diante da importância atribuída aos derivados da cumarina, e dos trabalhos relatados para o seu derivado ácido **cca**, fica evidente que este pode atuar como um potente sensibilizador para o íon Eu^{3+} ; no entanto, nenhum relato na literatura foi encontrado até o momento com estudos mais aprofundados em relação às suas propriedades luminescentes, sendo um dos objetivos desse trabalho.

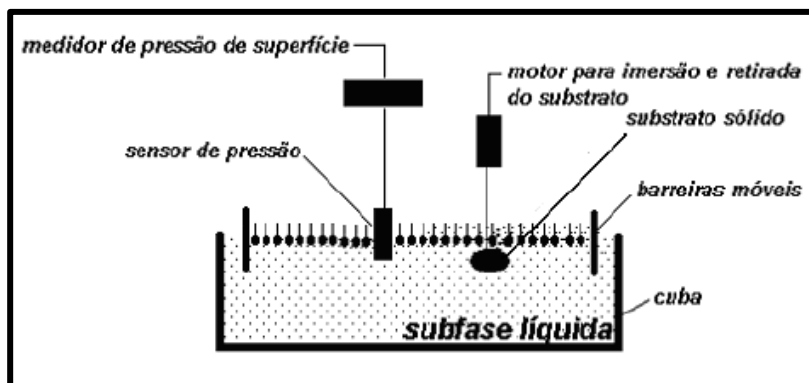
1.8 Obtenção de filmes finos

A aplicação das propriedades luminescentes por parte do DMCL baseia-se na preparação de filmes sólidos contendo os complexos lantanídeos.

A obtenção dos filmes de Langmuir tem se destacado devido a sua peculiaridade de controle estrutural na obtenção de filmes organizados, permitindo a deposição de monocamadas do material de interesse, constituindo filmes moleculares^{25,23, 24}.

Para a obtenção de filmes de Langmuir é necessário que material seja formado por moléculas anfifílicas, as quais contêm uma parte hidrofílica responsável pela dispersão das moléculas na subfase aquosa e uma parte hidrofóbica que contribui para diminuir a solubilidade do material na subfase aquosa. O material é solubilizado em um solvente apolar volátil e então disperso sobre subfase aquosa na chamada cuba de Langmuir (**Figura 8**), a qual é constituída basicamente por: por uma cuba de teflon onde é vertida a subfase líquida, geralmente água ultrapura, duas barreiras móveis para a compressão do filme com velocidade controlada, um sensor para determinar a pressão de superfície e um braço mecânico empregado na transferência do filme para um substrato sólido (*dipper*)²⁵.

Figura 8. Cuba de Langmuir e acessórios utilizados na fabricação de filmes de Langmuir.



Fonte: Reproduzido da Referência²⁵.

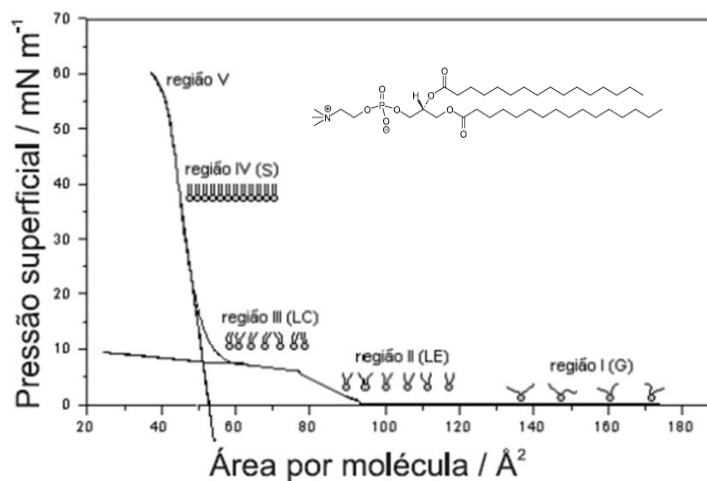
Após a evaporação do solvente a compressão das barreiras promove a organização das moléculas na interface ar-líquido, por meio das interações intermoleculares, para a formação da camada monomolecular, na qual as moléculas se orientam com as partes hidrofóbicas direcionadas para interface ar, gerando um filme altamente organizado no estado condensado^{25,58}.

As fases do filme de Langmuir podem ser caracterizadas através de isotermas de pressão de superfície *versus* área molecular média, conhecidas como isotermas π -A^{25,58}. A pressão de superfície (π) é definida como a diferença em tensão superficial entre uma subfase na ausência do material (γ_0) e uma subfase com a monocamada (γ), como representado na Equação 1.

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (\text{Equação 1})$$

Na **Figura 9** está representada a isoterma π -A para o fosfolipídio DPPC (1,2-dipalmitoil-sn-glicero-3-fosfatidil colina). Durante a compressão do filme, é possível caracterizar três ou quatro fases distintas do filme: **região I**: fase gasosa, as moléculas estão longe umas das outras e não há interação entre elas, a pressão superficial é zero; **região II**: fase líquido-expandida (LE), as moléculas se aproximam, de tal modo que haja uma pequena interação (100 e 80 Å²); **região III**: fase líquido-condensada (LC), a proximidade entre as moléculas aumenta, porém ainda não está em um sistema totalmente organizado (60 e 50 Å²), essa fase não é observada em todos os materiais. **A região IV** (mais ou menos entre 50 e 45 Å²) equivale à fase condensada ou sólida (S) em que as moléculas estão empacotadas de tal modo que se a monocamada for comprimida um pouco mais ocorre colapso (**região V**), em que as moléculas podem agrupar-se desordenadamente umas sobre as outras perdendo a forma monomolecular²⁵.

Figura 9. Isoterma de pressão de superfície para uma monocamada de DPPC puro.



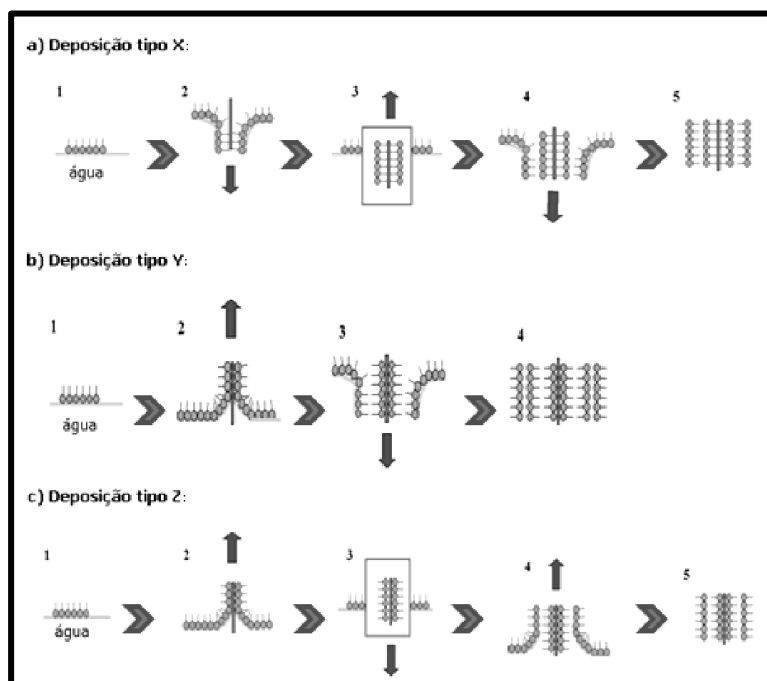
Fonte: Reproduzido da Referência⁸.

Uma linha traçada na região da fase sólida pode ser extrapolada ao eixo x ($\pi=0$), sendo esta interseção conhecida como a área limite da dispersão molecular, indicada como a área ocupada por uma molécula que não pode ser mais comprimida em uma monocamada de Langmuir.

Depois de formado o filme de Langmuir pode ser transferido para um substrato sólido, através de duas maneiras: (1) Verticalmente pela imersão e emersão do substrato pela interface ar-líquido, denominado filme de Langmuir-Blodgett (**LB**)²⁴ e (2) Feita pelo contato horizontal do substrato com a monocamada, denominado filme de Langmuir-Schaefer (**LS**)⁵⁹.

Os tipos de deposição dependem da interação estabelecida entre a monocamada e o com o caráter hidrofílico ou hidrofóbico do substrato. Na **Figura 10** estão apresentados os tipos de deposição X, Y e Z, denominadas em função dos grupos polares (cabeça) e apolares (cauda) respectivamente em: a) X (cauda-cabeça); b) Y (cabeça-cauda cauda-cabeça); c) Z (cabeça-cauda). Sendo a deposição Y mais comumente empregada.

Figura 10. Tipos de deposição do filme de Langmuir num suporte através da técnica LB.



Fonte: Reproduzido da Referência⁶⁰.

Devido essas particularidades dos filmes de Langmuir de ser estruturado de forma organizada, ter uma alta reprodutibilidade, e as monocamadas serem formadas com caráter monomolecular, faz com que seja interessante formação dos filmes de complexos com lantanídeos, para uma investigação nos processos de luminescência, uma vez que a emissão dos complexos depende diretamente da transferência de energia inter ou intramolecular metal:ligante.

Zhang, Li e colaboradores⁶¹ exploraram a formação organizada de filmes LB em subfase aquosa, obtendo o filme misto híbrido orgânico-inorgânico de $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBbpy})/\text{AA}/\text{TiO}_2$, formado na superfície da subfase, o qual foi espalhado em solução de clorofórmio de $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBbpy})/\text{AA}/\text{TBT}$, onde DBM, DB-bpy, AA e TBT – são respectivamente dibenzoilmetanato, 4,4'-di-terc-butil-2,2'-bipiridina, ácido araquídico e tetrabutíloxítânio. Neste filme híbrido produzido foram detectadas as emissões características dos íons Eu^{3+} .

Já Gomes, L. F. e colaboradores⁶² modificaram a estrutura da β -dicetona acac (acetilacetona) adicionando uma cadeia alquila para obtenção dos filmes de LB, obtendo os novos ligantes 3-hexadecilpentano-2,4-diona (Hhdacac). Estes autores avaliaram a

formação do complexo $\text{Eu}(\text{hdacac})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durante a obtenção dos filmes na subfase, os quais apresentaram as emissões características do íon Eu^{3+} , confirmando a formação do complexo na subfase.

Adati, R. D. e colaboradores²⁶ relataram a deposição em substrato sólido aplicando a técnica de Langmuir-Blodgett de um β -dicetonato de európio contendo didodecildimetilamônio como contra-íon, sendo este um dos contra-íons utilizados neste presente trabalho. O filme do complexo sintetizado ($[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{Eu}(\text{TTA})_4]$) se apresentou estável com a preservação das propriedades luminescentes.

Desta forma, fica evidente a diversidade de aplicações da técnica Langmuir na produção de filmes do tipo LB, em especial para os complexos β -dicetonatos, os quais são muito promissores em função das suas propriedades luminescentes para compor dispositivos moleculares conversores de luz. Por outro lado, poucos trabalhos relacionados aos filmes do tipo LS são encontrados na literatura, consistindo, portanto, uma possibilidade a ser explorada como forma de deposição de complexos luminescentes para avaliação da manutenção das propriedades espectroscópicas após a formação filme. Com relação ao derivado cumarínico, outro objeto de estudo deste trabalho, não foi encontrada até o momento nenhuma menção na literatura desta molécula em filmes de Langmuir, o que a torna também um ligante interessante para investigarmos este tipo de aplicação.

1.9 Diodos emissores de luz branca (WLED)

Atualmente, os diodos emissores de luz branca (WLEDs) são a principal fonte de luz branca no mercado de iluminação de estado sólido, substituindo lâmpadas fluorescentes e incandescentes devido às suas propriedades ecológicas, baixo custo, longa vida útil (50.000 horas), estrutura compacta e rígida e alta eficácia luminosa (150 lm/W)^{63,64}.

Uma das maneiras de obtenção da luz branca é através do recobrimento de um *chip*-LED emissor de luz azul com luminóforos emissores no verde e vermelho; ou o recobrimento de um *chip*-LED emissor de luz ultravioleta por luminóforos emissores de luz vermelha, verde e azul⁶⁵. Nestes, conhecidos como PC-LEDs, a emissão espontânea de luz do *chip*-LED que contém o semicondutor ocorre devido à recombinação radiativa elétron-buraco produzida pela injeção de corrente, com emissão de luz através do fenômeno de eletroluminescência. A luz emitida pelo semicondutor é utilizada para excitar os

luminóforos presentes no LED através do fenômeno de fotoluminescência. Assim, a emissão simultânea dos luminóforos e do semicondutor irá gerar a luz branca⁶⁶.

O principal WLED comercialmente disponível é baseado em um *chip*-LED emissor de luz azul (InGaN) revestido pelo luminóforo emissor de luz amarela YAG:Ce³⁺ (Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺); embora este dispositivo tenha alta eficácia luminosa, algumas desvantagens, como (i) alta temperatura de cor correlata (> 6.500 K), (ii) índice de renderização de cor relativamente baixo (70), e (iii) baixa estabilidade cromática devido à falta do componente de emissão no vermelho⁶⁷.

O emprego do *chip*-LED emissor de UV próximo como fonte de excitação de uma mistura de luminóforos vermelho, verde e azul (*mix* RGB), soluciona a falta de componente vermelho e também o baixo índice de renderização de cor. No entanto, os luminóforos inorgânicos vermelhos usados atualmente nos *chip*-UV (InGaN), como Y₂O₂S:Eu³⁺ e CaS:Eu³⁺, apresentam algumas deficiências: (i) baixa eficiência de luminescência quando comparado a do luminóforo verde (como ZnS:Cu⁺/Al³⁺) e do luminóforo azul (como BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺) e (ii) baixa estabilidade⁶⁵. Sendo necessária, portanto, a busca de novos eficientes emissores no vermelho.

Assim, os complexos Eu³⁺ exibem potencial para aplicação de LED devido à sua absorção na região espectral do UV-próximo, emissão de luz vermelha eficiente e finas bandas de emissão^{7,8,9}.

No entanto, a baixa fotoestabilidade dos complexos em geral, especialmente quando expostos a alto fluxo de fótons e ao aumento da temperatura normalmente encontrada durante a operação do LED, é um dos principais desafios para a aplicação de complexos de Eu³⁺ para o recobrimento de LEDs emissores de UV-próximo⁶⁸.

A dispersão do complexo em um polímero pode ser uma estratégia para a proteção da decomposição foto e térmica. O polímero de poli(metil)metacrilato (PMMA), como já mencionado anteriormente, é uma matriz polimérica bem conhecida para sistemas luminescentes à base de lantanídeo(III) (Ln³⁺) devido às suas propriedades ecológicas, baixo custo, transparência à radiação UV e alta resistência à exposição à radiação UV²². Além disso, o uso de filmes luminescentes no recobrimento de LEDs-UV supera algumas desvantagens como dispersão de luz, baixa dissipação de calor e trincas nas resinas orgânicas/silicone usadas no método tradicional para fabricação de PC-LED⁶⁹. Estas

características e vantagens, desta forma, nos motivaram a fabricação dos filmes de PMMA através da dispersão dos complexos de Eu^{3+} para investigar a aplicação em WLED.

1.10 Objetivos

1.10.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi sintetizar, caracterizar e realizar o estudo das propriedades fotoluminescentes de complexos *tetrakis* (β -dicetonatos) e de complexos heteroléticos de β -dicetonas e Cumarina com o íon európio(III) utilizando contra-íons de cadeia longa, resultando em complexo aniônico com caráter anfifílico.

A formação dos complexos anfifílicos teve o intuito de favorecer sua deposição na forma de filmes finos luminescentes através das técnicas de Langmuir-Blodgett e Langmuir-Schaefer, visando a aplicação em dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL).

Tem-se ainda como parte dos objetivos gerais, sintetizar complexos similares trocando o íon Eu^{3+} por Gd^{3+} , para estudos mais detalhados da energia do estado tripleto do ligante, além de verificar a influência dos diferentes contra-íons caudados utilizados nos mecanismos de transferência envolvidos.

E por fim, visando a aplicação em WLED, obter filmes de PMMA através da dispersão do complexo, variando a quantidade em massa, para avaliar o efeito da concentração do complexo nas propriedades fotoluminescentes e então verificar a viabilidade de aplicação, através do estudo de fotoestabilidade do protótipo de LED produzido a partir de *chip*-LED com emissão no UV-próximo.

1.10.2 Objetivos específicos

- Preparar os complexos *Tetrakis* $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{tfaa})_4]$, utilizando como contra-íon os sais de amônio: didodecildimetilamônio ($[\text{Q1}]^+$), hexadeciltrimetilamônio ($[\text{Q2}]^+$) e tetradeciltrimetilamônio ($[\text{Q3}]^+$); caracterizá-los molecular e opticamente através de técnicas espectroscópicas afim de estudar a natureza dos sítios ocupados pelo íon Eu^{3+} em sua estrutura molecular.

- Preparar e caracterizar os complexos precursores *Tris-dbm* e *Tris-cca* de Eu^{3+} para posterior obtenção das séries heteroléticas $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{cca}]$ e $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{cca})_3\text{dbm}]$.

- Preparar e caracterizar a nova série de complexos heterolépticos contendo o derivado β -dicetonado (**dbm**) e o derivado ácido Cumarínico (**cca**), com intuito de avaliar a influência do núcleo Cumarínico ou β -dicetonato nas propriedades de luminescência dos complexos precursores, além de avaliar a influência dos contra-íons caudados em tal propriedade.
- Produzir complexos similares trocando o íon Eu^{3+} por Gd^{3+} , para estudos mais detalhados do estado tripleto do ligante, além de verificar a influência do contra-íon caudado nos mecanismos envolvidos.
- Realizar estudos empíricos para determinar as geometrias dos complexos sintetizados utilizando o *software* LUMPAC.
- Investigar a viabilidade de aplicação da técnica LB ou LS na fabricação de filmes finos dos complexos sintetizados, e a avaliar a influência dos contra-íons na estrutura molecular, morfologia e luminescência dos filmes obtidos.
- Avaliar o efeito da concentração do complexo presente nos filmes de PMMA obtidos através da técnica “*drop-casting*” nas propriedades de luminescência.
- Caracterizar estruturalmente e morfologicamente os filmes obtidos, e verificar a viabilidade de aplicação em iluminação de estado sólido, através do estudo de fotoestabilidade do protótipo de LED produzido.

2 CAPÍTULO 2 - Parte Experimental

2.1. Reagentes

Na **Tabela 2** estão listados todos os reagentes utilizados tanto na preparação dos diferentes complexos estudados neste presente trabalho, como dos filmes produzidos a partir dos mesmos.

Tabela 2. Reagentes utilizados na preparação dos complexos e filmes estudados neste trabalho.

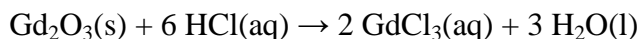
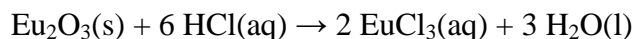
Reagente	Fórmula	Fonte	Teor (%)	Massa Molecular (g.mol ⁻¹)
Acetona	C ₃ H ₆ O	Synth	100	58,08
Ácido Clorídrico	HCl	Aldrich	37	36,46
Ácido cumarina 3-carboxílico	C ₁₀ H ₆ O ₄	Aldrich	99	190,15
Álcool Etílico Absoluto	C ₂ H ₅ OH	Synth	99,5	46,07
Álcool isopropílico	C ₃ H ₇ OH	Cinética	99,5	60,10
Brometo de tetradeciltrimetilamônio	[C ₁₇ H ₃₈ N]Br	Fluka	98	336,4
Brometo de hexadeciltrimetilamônio	[C ₁₉ H ₄₂ N]Br	Sigma-Aldrich	99	364,45
Brometo de didocildimetilamônio	[C ₂₆ H ₅₆ N]Br	Sigma-Aldrich	98	462,63
Clorofórmio	CHCl ₃	Vetec	99	119,38
Cola de cianocrilato				
Dibenzoilmetano	C ₁₅ H ₁₂ O ₂	Aldrich	98	224,25
Hexano	C ₆ H ₁₄	Synth	98	86,18
Hexametildisilazano	(CH ₃) ₃ SiNH ₂ Si(CH ₃) ₃	Sigma-Aldrich	99	161,39
Hidróxido de amônio	NH ₄ OH	Synth	27	35,04
Hidróxido de sódio	NaOH	Cinética	97	40,00
Óxido de Európio(III)	Eu ₂ O ₃	Aldrich	99,9	351,92
Óxido de Gadolínio(III)	Gd ₂ O ₃	Aldrich	99,9	362,50
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	Synth	34-36	34,02
Poli(metacrilato de metila)	[CH ₂ C(CH ₃)(CO ₂ CH ₃)] _n	Sigma-Aldrich	98	
1, 1, 1- trifluoro-2, 4- pentanodiona	C ₅ H ₅ F ₃ O ₂	Aldrich	98	154,02

Fonte: Autoria própria.

2.2 Obtenção das soluções de cloreto de európio(III) (EuCl₃) e cloreto de gadolínio(III) (GdCl₃)

Massas previamente pesadas de óxido de európio(III), Eu₂O₃, e óxido de gadolínio(III), Gd₂O₃, para preparo de soluções aproximadamente 0,05 mol L⁻¹, foram adicionadas em um béquer de 100 mL seguida da adição de 30 mL de água deionizada, sob agitação constante e aquecimento, sendo adicionado lentamente ácido clorídrico concentrado, HCl, até a completa solubilização do meio. Os volumes das soluções foram reduzidos à quase secura para a remoção por arraste a vapor do excesso de ácido, até que o pH do meio permanecesse em 5; o controle do pH garante a não formação de espécies hidrolisadas e impede a estabilização de espécies desprotonadas, o que ocorre no caso de

pH > 6,0 e pH < 4,0, respectivamente. Após o controle do pH o solvente do meio foi trocado por etanol, sendo o processo de adição e evaporação do solvente repetido por pelo menos três vezes para a remoção da água. As soluções foram transferidas para balões volumétricos e tiveram o volume completado com etanol. As equações abaixo descrevem a reação de formação das soluções.



As soluções contendo os íons lantanídeos foram então tituladas em triplicata com EDTA utilizando indicador alaranjado de orto-xilenol dissolvido em KBr (mistura sólida de 3 % de alaranjado de orto-xilenol) e tampão acetato. Para isto, uma alíquota de 1 mL da solução a ser titulada foi transferida a um erlenmeyer de 25 mL sendo adicionado na sequência 10 mL de tampão acetato (preparado pela adição de hidróxido de sódio a ácido acético até que a solução apresentasse pH 5,8, medido por pHmetro) e uma pequena quantidade da solução sólida do indicador (ponta de espátula). Inicialmente a solução apresentava coloração roxo clara e após o ponto final, coloração amarela clara.

2.3 Síntese dos complexos *Tetrakis* (β -dicetonatos)- [Q][Ln(dbm)₄] e [Q][Ln(tfaa)₄]

2.3.1 [Q][Eu(dbm)₄] e [Q][Gd(dbm)₄]

Para obtenção dos complexos *Tetrakis*-(β -dicetonatos) de Eu³⁺ e de Gd³⁺ com os diferentes contra-íons [Q], foi utilizado procedimento descrito na literatura¹⁷, **Esquema 1**, cujas massas dos respectivos reagentes estão listadas na **Tabela 3**: Em um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionadas quantidades estequiométricas da β -dicetona **Hdbm** e do respectivo sal de amônio, com razão molar de 4:1,5 em aproximadamente 30 mL de etanol, sendo mantido sob agitação, a temperatura ambiente, até completa solubilização. A esta mistura foi adicionada uma solução aquosa de NaOH, com razão molar 1:1 em relação ao ligante, o que garantiu a formação do íon enolato através da desprotonação do carbono- α carbonila. A solução foi mantida em agitação por aproximadamente 5 min para garantir a completa desprotonação, evidenciada pela mudança de cor do meio reacional, de incolor para um amarelo claro. Após a desprotonação foi adicionada, gota a gota, ao meio reacional, uma solução etanólica de EuCl₃ ou GdCl₃ (1:4, razão molar metal:ligante), sendo observada a formação de um precipitado amarelo. A mistura reacional foi mantida sob

agitação a temperatura ambiente por 4 h para garantir a formação completa do complexo; ao término deste tempo, o meio reacional foi aquecido para redução do solvente, seguido da adição de água deionizada gelada, para forçar a completa precipitação. O precipitado foi então filtrado a vácuo, lavado com água deionizada para a remoção do excesso do contra-íon e ligante, e o produto foi seco em dessecador.

Tabela 3. Massas utilizadas para obtenção $[Q][Ln(dbm)_4]$.

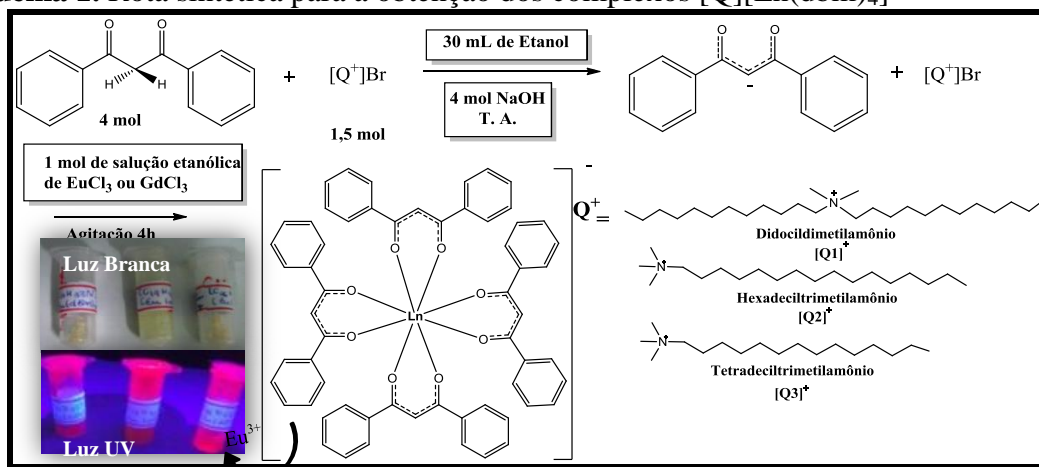
Reagentes					Complexos obtidos	Características físicas	Rendimento (%)
Hdbm (mg)	Sal de amônio (mg)	NaOH $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (mL)	EuCl ₃ $0,0527 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (mL)	GdCl ₃ $0,0319 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (mL)			
188,5	[Q1]Br 145,8	3,36	3,98	-	[Q1][Eu(dbm) ₄]	Pó amarelo claro	74
125,1	[Q1]Br 96,8	2,25	-	4,35	[Q1][Gd(dbm) ₄]	Pó amarelo pálido	85
204,5	[Q2]Br 124,6	3,65	4,33	-	[Q2][Eu(dbm) ₄]	Pó amarelo claro	90
199,2	[Q2]Br 154,1	43,55	-	6,95	[Q2][Gd(dbm) ₄]	Pó amarelo pálido	87
206,6	[Q3]Br 116,3	3,68	4,36	-	[Q3][Eu(dbm) ₄]	Pó amarelo claro	95
205,4	[Q3]Br 115,5	0,92*	-	4,80**	[Q3][Gd(dbm) ₄]	Pó amarelo pálido	92

* Solução de NaOH a $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

** Solução etanólica de GdCl₃ a $0,0477 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Fonte: Autoria própria.

Esquema 1. Rota sintética para a obtenção dos complexos $[Q][Ln(dbm)_4]$



Fonte: Autoria própria.

2.3.2 [Q][Eu(tfaa)₄] e [Q][Gd(tfaa)₄]

Para obtenção dos complexos *Tetrakis-(β-dicetonatos)* com o ligante 1,1,1-trifluoro-2, 4-pentanodiona (**Htfaa**) foi realizado o seguinte procedimento geral ilustrado no **Esquema 2**, sendo que as massas dos respectivos reagentes estão listadas na **Tabela 4**: Em um balão de fundo de 50 mL foram adicionados o ligante (**Htfaa**) e o respectivo sal de amônio, com razão molar de 4:1,5 em aproximadamente 30 mL de etanol, sendo mantido sob agitação a temperatura ambiente até completa solubilização do contra-íon. A esta mistura foi adicionada uma solução aquosa de NaOH, com razão molar 1:1 em relação ao ligante, o que garantiu a formação do íon enolato através da desprotonação do carbono- α carbonila. Após a desprotonação foi adicionada, gota a gota uma solução etanólica de EuCl₃ ou GdCl₃ (1:4, razão molar metal:ligante), No caso dos complexos com íon európio(III), após aproximadamente 1 h, o meio reacional foi exposto à luz UV (350 nm), verificando-se emissão na região do vermelho, característica dos complexos de európio(III), porém não foi observada a formação de precipitado. A mistura reacional foi então mantida sob agitação a temperatura ambiente por 24 h para garantir a formação completa do complexo, e o meio reacional foi submetido a aquecimento (78 °C) para a redução do volume seguido da adição de água deionizada mantendo-se em banho de gelo por aproximadamente 1 h. Houve então a formação de partículas finamente divididas em suspensão, essas foram submetidas a centrifugação, lavadas com água deionizada para a remoção do excesso do contra-íon e ligante, e secas em dessecador. Após a completa remoção da água, resultou em um líquido viscoso de coloração caramelo.

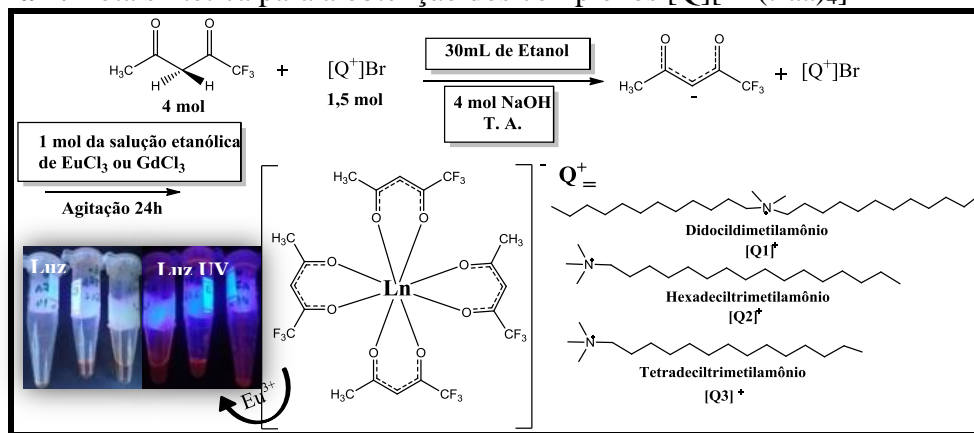
Tabela 4. Massas utilizadas para obtenção $[Q][Ln(tfaa)_4]$.

Htfaa (μ L)	Reagentes				Complexos obtidos	Características físicas	Rendimento (%)
	Sal de amônio (mg)	NaOH 0,25 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (mL)	EuCl ₃ 0,0541 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (mL)	GdCl ₃ 0,0319 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (mL)			
161	[Q1]Br 181,6	4,18	4,83	-	[Q1][Eu(tfaa) ₄]	Líquido viscoso caramelo	56
133	[Q1]Br 186,6	4,30	-	8,41	[Q1][Gd(tfaa) ₄]	Líquido viscoso caramelo	54
142	[Q2]Br 156,9	5,76	5,28	-	[Q2][Eu(tfaa) ₄]	Líquido viscoso caramelo	60
185	[Q2]Br 161,2	4,72	-	9,22	[Q2][Gd(tfaa) ₄]	Líquido viscoso caramelo	57
146	[Q3]Br 148,2	1,17*	5,43	-	[Q3][Eu(tfaa) ₄]	Líquido viscoso caramelo	63
150	[Q3]Br 153,1	4,85	-	9,49	[Q3][Gd(tfaa) ₄]	Líquido viscoso caramelo	65

* Solução de NaOH a $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Fonte: Autoria própria.

Esquema 2. Rota sintética para a obtenção dos complexos $[Q][Ln(tfaa)_4]$



Fonte: Autoria própria.

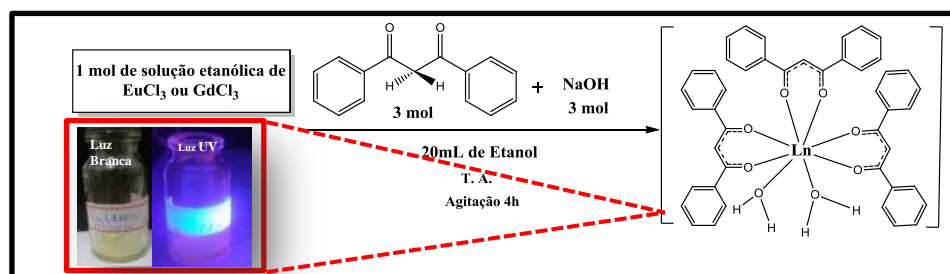
2.4 Síntese dos complexos Heterolépticos- $[Q][Ln(dbm)_3cca]$ e $[Q][Ln(dbm)_3cca]$

2.4.1 Síntese do complexo precursor *Tris* (β -dicetonato)-[Eu(dbm)₃]

Em um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados 10,38 mL (0,4857 mmol) da solução etanólica de EuCl₃ a $0,0468 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, seguido da adição lenta de 20 mL da solução etanólica contendo 0,3277 g (1,4613 mmol) do ligante dibenzoilmetano (**dbm**), previamente desprotonado com 0,0584 g (1,4601 mmol) de NaOH para a obtenção do íon enolato. Observou-se então, a formação de um precipitado amarelo, sendo a mistura reacional

mantida sob agitação a temperatura ambiente por 4 h para garantir a formação completa do complexo. A mistura reacional foi então aquecida para redução do volume, e após o resfriamento, foi adicionada água deionizada gelada, garantindo que todo complexo formado estivesse precipitado. O mesmo foi filtrado a vácuo, lavado com água deionizada para a remoção do excesso de ligante e seco em dessecador, com rendimento reacional de 90%. O mesmo procedimento foi reproduzido para obtenção do complexo análogo com íon gadolínio. A rota sintética está resumida no **Esquema 3**.

Esquema 3. Rota sintética para a obtenção do complexo $[\text{Ln}(\text{dbm})_3]$.



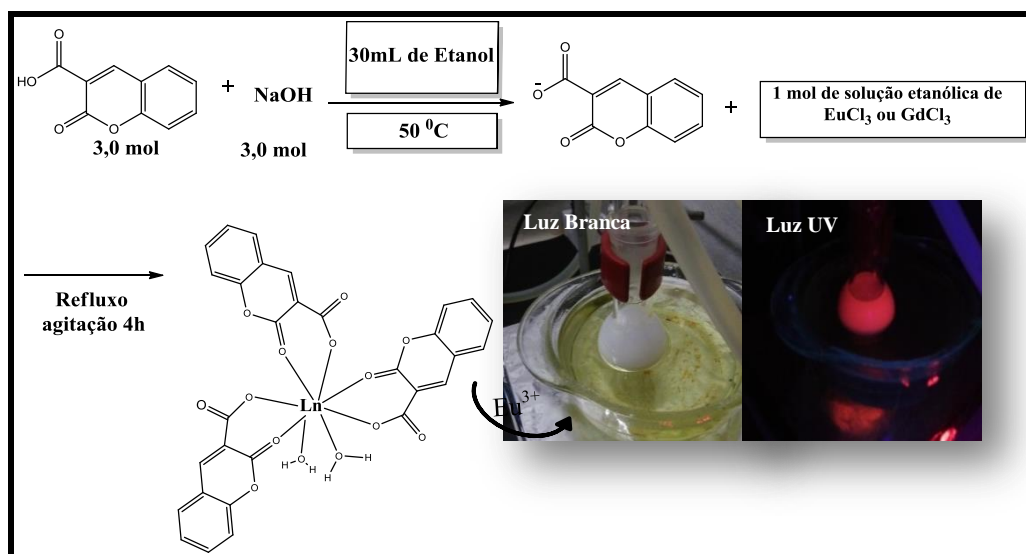
Fonte: **Autoria própria.**

2.4.2 Síntese dos complexos Heterolépticos - $[\text{Q}][\text{Ln}(\text{dbm})_3\text{cca}]$

Para a adição do derivado cumarin-3-carboxílico (**Hcca**) na esfera de coordenação do complexo precursor Tris-dbm ($[\text{Eu}(\text{dbm})_3]$ ou $[\text{Gd}(\text{dbm})_3]$) foi utilizado como procedimento geral o **Esquema 4** (as massas dos respectivos reagentes estão listadas na **Tabela 5**): Em um balão de fundo redondo foi adicionado com razão molar de 1:1,5 do complexo precursor $[\text{Ln}(\text{dbm})_3]$ e dos respectivos sais de amônio (ver **Tabela 5**) em 15 mL de etanol; a mistura foi mantida em agitação e aquecimento até completa dissolução, seguido da adição de 15 mL de uma suspensão etanólica contendo o ácido cumarin-3-carboxílico (**Hcca**), com razão molar de 1:1 em relação ao complexo precursor, este foi previamente desprotonado com NaOH. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por 6 h para garantir a adição do quarto ligante na esfera de coordenação do íon Ln^{3+} e a substituição das possíveis águas de coordenação; o solvente do meio reacional foi reduzido e após ser resfriado a temperatura ambiente adicionou-se água deionizada gelada, para forçar a total precipitação. O complexo resultante foi centrifugado e lavado por 3 vezes com água deionizada, para a remoção do excesso do contra-íon e ligante, o mesmo foi mantido por aproximadamente 12h em estufa (80°C) para completa remoção de águas adsorvidas.

a obtenção do íon carboxilato (**cca**⁻). A mistura reacional foi mantida sob agitação e refluxo por 6h para garantir a formação completa do complexo. O volume de solvente foi reduzido e após o resfriamento, foi adicionada água deionizada gelada, garantindo que todo complexo formado estivesse precipitado na forma de um pó branco. O mesmo foi filtrado a pressão reduzida, lavado com água deionizada para a remoção do excesso de ligante e seco em dessecador, com rendimento reacional de 93%. O mesmo procedimento foi reproduzido para obtenção do complexo análogo com íon gadolínio. A rota sintética está resumida no **Esquema 5**.

Esquema 5. Rota sintética para a obtenção do complexo [Ln(cca)₃].



Fonte: Autoria própria.

2.4.4 Síntese dos complexos Heterolépticos - [Q][Ln(cca)₃dbm]

Para a adição do quarto ligante e assim ocorrer o deslocamento das possíveis águas de coordenação do complexo precursor *Tris-cca* ([Eu(cca)₃] ou [Gd(cca)₃]) pelo derivado β-dicetonado (**dbm**), foi utilizado o procedimento geral (as massas dos respectivos reagentes estão listadas na **Tabela 6**): Em um balão de fundo redondo de 50 mL foi adicionado o complexo precursor [Ln(cca)₃] e os respectivos sais de amônio, com razão molar de 1:1,5 (ver **Tabela 6**) em 15 mL de etanol; a mistura foi mantida em agitação e aquecimento até completa dissolução do contra-íon, seguido da adição de 15 mL da solução etanólica contendo o ligante **dbm** previamente desprotonado com NaOH, com razão molar de 1:1 em relação ao complexo precursor, sendo observada a mudança de coloração do

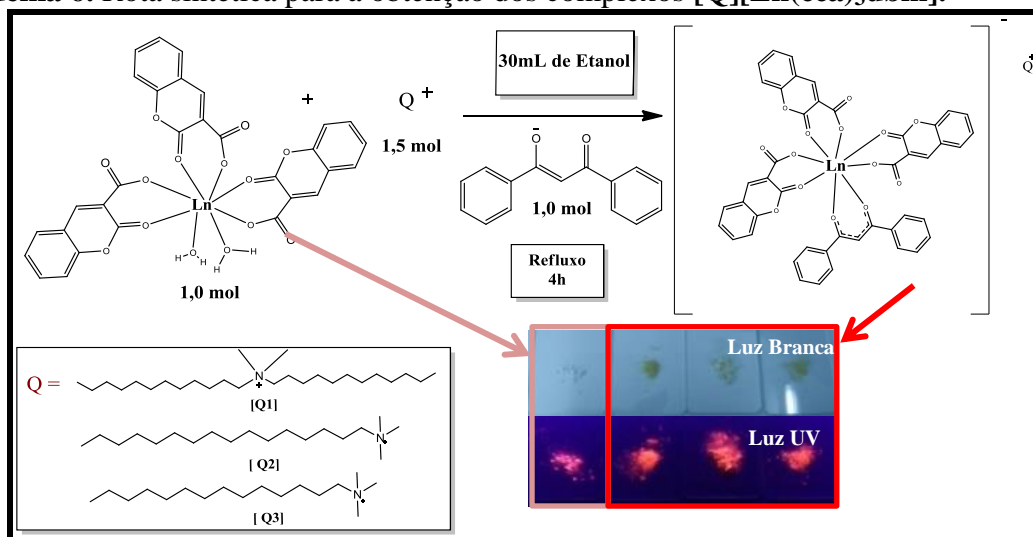
meio reacional de branco para um amarelo claro, oriundo da β -dicetona (**dbm**); também foi observada uma maior solubilidade do meio, dando indícios que o ligante (**dbm**) se coordenou na esfera de coordenação do íon Ln^{3+} . A mistura reacional foi mantida sob refluxo por 6 h para garantir o deslocamento das possíveis águas de coordenação; o solvente do meio reacional foi então reduzido e após ser resfriado a temperatura ambiente foi adicionada água deionizada gelada, para forçar a total precipitação. O complexo resultante foi centrifugado e lavado por 3 vezes com água deionizada e uma vez com etanol para a remoção do excesso de contra-íon, sendo mantido por aproximadamente 12 h em estufa ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$) para completa remoção de águas adsorvida. A rota sintética está resumida no **Esquema 6**.

Tabela 6. Massas utilizadas para obtenção $[\text{Q}][\text{Ln}(\text{dbm})_3\text{cca}]$.

Reagentes					Complexos obtidos	Características físicas
Eu(cca) ₃ (mg)	Gd(cca) ₃ (mg)	Sal de amônio (mg)	Hdbm (mg)	NaOH (mg)		
153,9		[Q1]Br 144,3	46,4	8,3	[Q1][Eu(cca) ₃ dbm]	Pó amarelo
-	152,2	[Q1]Br 145,2	46,7	8,2	[Q1][Gd(cca) ₃ dbm]	Pó amarelo claro
201,4	-	[Q2]Br 151,6	62,1	11,1	[Q2][Eu(cca) ₃ dbm]	Pó amarelo Pálido
-	150,1	[Q2]Br 112,7	46,1	8,2	[Q2][Gd(cca) ₃ dbm]	Pó amarelo Pálido
160,5	-	[Q3]Br 112,6	49,8	8,9	[Q3][Eu(cca) ₃ dbm]	Pó amarelo
-	152,4	[Q3]Br1 14,5	46,8	8,4	[Q3][Gd(cca) ₃ dbm]	Pó amarelo claro

Fonte: Autoria própria.

Esquema 6. Rota sintética para a obtenção dos complexos $[Q][Ln(cca)_3dbm]$.

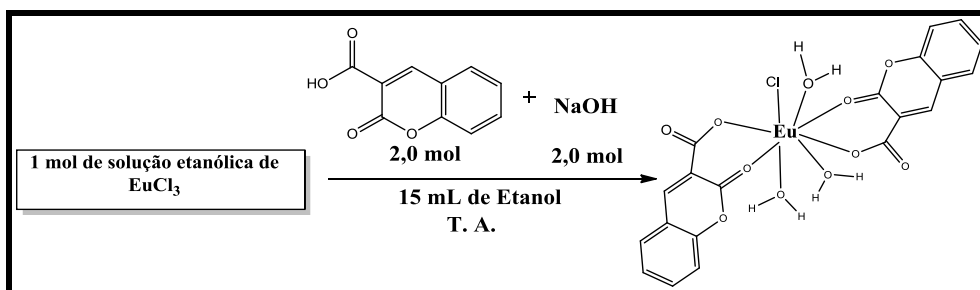


Fonte: Autoria própria.

2.4.5 Síntese do complexo precursor *bis* (Cumarina)- $[Eu(cca)_2Cl(H_2O)_3]$

Em um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados 9,20 mL (0,2829 mmol) da solução etanólica de $EuCl_3$ $0,0307 \text{ mol.L}^{-1}$, seguido da adição lenta de 15 mL da suspensão em etanol contendo 0,1070 g (0,5657 mmol) do ligante **ácido cumarin-3-carboxílico (Hcca)**, previamente desprotonado com 0,0226 g (0,5657 mmol) de NaOH para a obtenção do íon carboxilato (cca^-). Observou-se então, a formação de um precipitado branco, sendo a mistura reacional mantida sob agitação a temperatura ambiente por 4h para garantir a formação completa do complexo. A mistura reacional foi então aquecida para redução do volume, e após o resfriamento, foi adicionada água deionizada gelada, garantindo que todo complexo formado estivesse precipitado. O mesmo foi filtrado a vácuo, lavado com água deionizada para a remoção do excesso de ligante e seco em dessecador, apresentando rendimento reacional de 69%.

Esquema 7. Rota sintética para a obtenção dos complexos $Eu(cca)_2Cl(H_2O)_3$

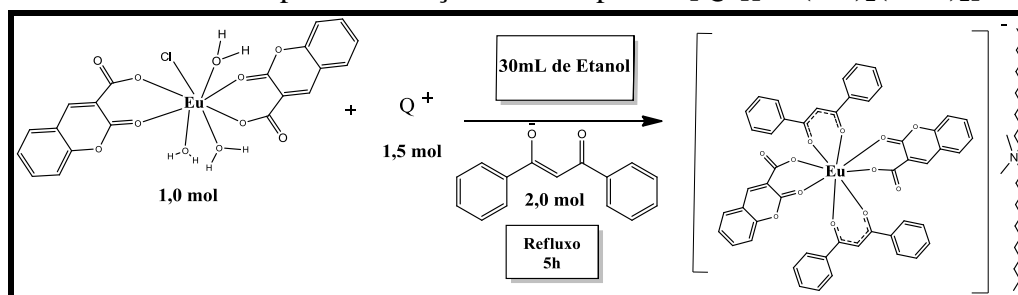


Fonte: Autoria própria.

2.4.6 Síntese do complexo – [Q1][Eu(cca)₂(dbm)₂]

Em um balão de fundo redondo de 50 mL foi adicionado 0,0704 g (0,1135 mmol) do complexo precursor [Eu(cca)₂Cl(H₂O)₃] em 15 mL de etanol; ao meio reacional foi então adicionado lentamente 15 mL da solução contendo 0,0522 g (2,3379 mmol) do ligante **dbm** previamente desprotonado com 0,0093 g (2,3379 mmol) de NaOH, e 0,0811 g (0,1733 mmol) do contra-íon [Q1], sendo observada a mudança de coloração do meio reacional de branco para um amarelo, oriundo da β-dicetona; também foi observada uma maior solubilidade do meio, dando indícios que o ligante (**dbm**) se coordenou à esfera de coordenação do íon Eu³⁺. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por 5 h para garantir o deslocamento das possíveis águas de coordenação; o solvente do meio reacional foi então reduzido e após ser resfriado a temperatura ambiente foi adicionada água deionizada gelada, para forçar a total precipitação. O complexo resultante foi centrifugado e lavado por 3 vezes com água deionizada e uma vez com etanol para a remoção do excesso de contra-íon, sendo mantido por aproximadamente 12h em estufa (80⁰C) para completa remoção de águas adsorvidas; o rendimento reacional foi de 45%. A rota sintética está resumida no **Esquema 8**.

Esquema 8. Rota sintética para a obtenção dos complexos [Q1][Eu(cca)₂(dbm)₂]



Fonte: **Autoria própria.**

2.5 Obtenção das monocamadas e filmes de Langmuir-Blodgett (LB) e Filmes de Langmuir-Schaefer (LS) para série [Q][Eu(dbm)₄]

Para a investigação das monocamadas dos filmes de Langmuir e fabricação dos filmes LB e LS foi utilizada uma cuba de Langmuir KSV modelo 5000 (**Figura 11**); tal equipamento está disponível no Laboratório de Optoeletrônica e Filmes Finos coordenado

pela Prof^ª. Dr^ª Clarissa de Almeida Olivati, do Departamento de Física da FCT-UNESP; a subfase líquida utilizada foi de aproximadamente 1350 mL de água ultrapura, sendo esta obtida a partir do sistema de purificação de água da Millipore, com resistividade de 18,2 M Ω .

Figura 11. Cuba de Langmuir KSV modelo 5000 utilizada para fabricação dos filmes LB/LS.



Fonte: autoria própria

Para a fabricação dos filmes foram preparadas soluções dos complexos *Tetrakis*-[Q][Eu(dbm)₄] em clorofórmio a 1,3 mg·mL⁻¹ ²⁶, para as quais foram espalhadas em subfase aquosa o volume de 180 μ L no caso do complexo [Q1][Eu(dbm)₄], 650 μ L para [Q2][Eu(dbm)₄] e 400 μ L para [Q3][Eu(dbm)₄]. Para o início da compressão das barreiras, esperava-se 15 minutos para a total evaporação do solvente, mantendo-se a velocidade de compressão constante em 10 mm·min⁻¹. Através da isoterma de pressão do filme presente na subfase, é realizada uma análise de pressão para a escolha da pressão de deposição. A pressão de deposição equivale ao ponto onde o filme está na fase condensada com espessura monomolecular. A transferência do filme de Langmuir para o substrato sólido foi realizada de maneira vertical, resultando nos filmes LB e horizontal para obtenção dos filmes LS.

Para a obtenção do filme LB do complexo [Q2][Eu(dbm)₄] foi realizada a transferência para o substrato de vidro com caráter hidrofóbico ou hidrofílico, através do modo de deposição tipo Y, com a pressão de superfície mantida a 20 mN·m⁻¹, no intervalo de velocidade de 0,5-5 mm·min⁻¹.

Os filmes LS dos complexos da série [Q][Eu(dbm)₄] foram obtidos através da transferência do filme de Langmuir manualmente para o substrato de vidro com caráter hidrofóbico (deposição do tipo X) ou hidrofílico (deposição do tipo Z); pressão de superfície também foi mantida a 20 mN·m⁻¹. Todos os experimentos foram realizados a temperatura de (25±1 °C).

2.5.1 Processo de limpeza dos substratos

Para limpeza dos substratos foram realizadas imersões dos mesmos em acetona, onde foram aquecidos por 15 minutos à 60 °C, seguido da imersão e aquecimento a 80°C por 15 minutos em álcool isopropílico.

2.5.2 Processo para deixar a superfície hidrofóbica

Para deixar os substratos com caráter hidrofóbico, após o processo de limpeza os mesmos foram expostos ao vapor de HMDS (hexametildisilazano) por um período de 24h.

2.5.3 Processo para deixar a superfície hidrofílica

Para deixar a superfície do vidro com caráter hidrofílico, após o processo de limpeza os substratos foram imersos em uma solução contendo 100 mL de H₂O₂, 10 mL de NH₄OH e 10 mL de água deionizada, mantidos em aquecimento por 10 min a 60 °C. Então foram imersos em acetona pura e aquecidos (60 °C) por 10 min e finalmente foram imersos em álcool isopropílico e aquecidos (60 °C) por mais 10 min.

2.6 Obtenção dos filmes [Q1][Eu(dbm)₄]/PMMA

Para a formação dos filmes foram preparadas soluções variando a quantidade em massa de complexo em relação à massa total de PMMA (0,1; 0,25; 0,50; 1,0; 2,0 e 5,0 %). Primeiramente as quantidades estequiométricas em massa do complexo e do PMMA (apresentados na **Tabela 7**) foram dissolvidas em 2 mL de clorofórmio e mantido em agitação por 2 h; a solução foi então depositada pelo método *drop casting* em substrato de quartzo com tamanho de 1,4 x 2,5 cm². Os filmes foram secos a temperatura ambiente em atmosfera saturada de clorofórmio para garantir a transparência do filme formado.

Tabela 7. Quantidade de PMMA e [Q1][Eu(dbm)₄] usadas para a fabricação dos filmes

Filme	PMMA (mg)	[Q1][Eu(dbm) ₄] (mg)	[Q1][Eu(dbm) ₄] (mol)
0 %	84,3	-	-
0,1 %	84,22	0,08 ^[*]	5,6x10 ⁻⁸
0,25 %	84,02	0,21 ^[*]	1,5x10 ⁻⁷
0,50 %	83,9	0,4	2,8x10 ⁻⁷
1,0 %	83,5	0,8	5,6x10 ⁻⁷
2,0 %	82,7	1,6	1,2x10 ⁻⁶
5,0 %	80,3	4,0	2,8x10 ⁻⁶

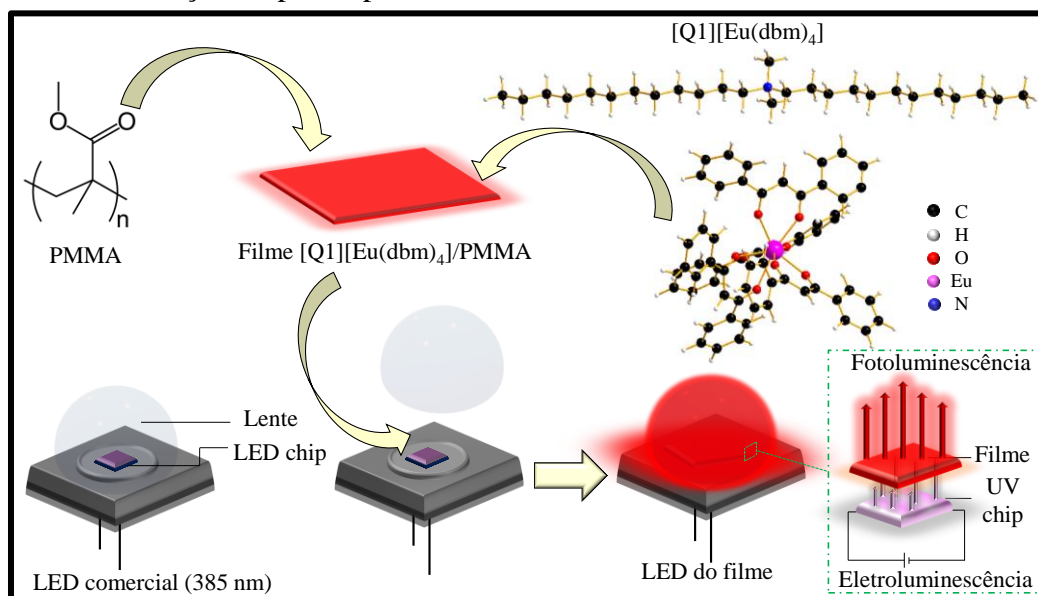
^[*] Quantidade obtida a partir da solução a 8,97x10⁻⁴ mol·L⁻¹ do complexo em clorofórmio

Fonte: autoria própria

2.7 Fabricação do protótipo de LED

Para a obtenção do protótipo de LED, o filme de PMMA a 0,5% do complexo [Q1][Eu(dbm)₄] foi utilizado para recobrir um *chip*-LED com emissão no UV próximo ($\lambda_{\max} = 395 \pm 10$ nm, Shenzhen Chang Long Technology Co., Ltd, tipo SMD), conforme apresentado no **Esquema 9**. Para isso, um pedaço do filme com tamanho de 0,1x0,1 cm² foi fixado na superfície do *chip*-LED utilizando uma cola de cianoacrilato, e este protótipo foi denominado LED do filme. Para comparar as características do LED do filme, um protótipo de LED foi fabricado revestindo o mesmo *chip*-LED com uma mistura contendo apenas o complexo e a cola (0,5% em massa do complexo em relação à massa de cola), sendo então denominado de LED do pó.

Esquema 9. Obtenção do protótipo de LED.



Fonte: autoria própria

2.8 Técnicas de Caracterização

Para a caracterização dos compostos foram utilizadas as seguintes técnicas:

2.8.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais de absorção no IV dos complexos foram obtidos no espectrômetro FTIR Shimadzu IRAffinity-1 com leitura na região de 4000-400 cm^{-1} , 120 *scans* e resolução de 4 cm^{-1} , utilizando-se pastilhas de KBr. Este equipamento encontra-se no Laboratório Didático do Departamento de Química e Bioquímica da FCT – UNESP – Presidente Prudente.

As análises de FTIR para os filmes LS, os quais foram depositados em substratos de Ge para aquisição dos espectros e dos filmes de PMMA, foram realizadas em um modelo Bruker Vector com um detector 22 DTGS, no modo ATR (atenuação total da reflectância), com 128 *scans* e resolução de 4 cm^{-1} . Este equipamento se encontra no Departamento de Física, da FCT-UNESP, sob a responsabilidade do Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino.

2.8.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

As medidas de espectroscopia de absorção no UV-Vis para os ligantes e complexos foram realizadas no espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo UV1800, feixe duplo. Para a obtenção dos espectros, as amostras foram dissolvidas em clorofórmio para a série [Q][Ln(dbm)₄], em etanol para série [Q][Ln(tfaa)₄], e as medidas foram realizadas utilizando cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico, usando o solvente sem amostra na cubeta de referência. Este equipamento encontra-se no Laboratório LTBA coordenado pelo professor Dr. Aldo Eloizo Job – UNESP – Presidente Prudente.

Os espectros de absorção no UV-Vis dos filmes LS e LB foram obtidos em um espectrofotômetro Varian modelo Cary 50 entre 300-800 nm; os espectros foram obtidos a cada 2 camadas depositadas a fim de monitorar o crescimento dos filmes. Este equipamento se encontra no Departamento de Física, da FCT-UNESP, sob a responsabilidade do Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino.

2.8.3 Análise elementar

Para confirmar a proporção estequiométrica proposta dos complexos obtidos, foram analisados os dados da análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Os resultados foram obtidos através do aparelho analisador elementar Flash EA 1112 CHNS disponível na central experimental multiusuários (CEMs) da Universidade Federal do ABC (UFBC), sob responsabilidade da Prof^a. Dr^a. Karina Frin, para a série dos complexos [Q][Eu(dbm)₄].

Para a série dos complexos [Q][Eu(tfaa)₄], os quais se apresentam na forma líquida, as medidas de análise elementar foram realizadas em um aparelho analisador elementar Perkin Elmer 2400 series ii, disponível no Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo- USP/SP, sob responsabilidade da Bel. Alessandra de C. Ramalho. Para os demais complexos os resultados ainda estão sendo aguardados.

2.8.4 Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas dos complexos sintetizados foram realizadas em atmosfera de ar, com uma rampa de aquecimento de 10°C/min até uma temperatura de 1000°C em um aparelho de análise térmica Universal V45A TA *Instruments*, disponível no

Laboratório de Pesquisa coordenado pelo Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira, do Departamento de Física da FCT-UNESP.

2.8.5 Ponto de Fusão

As medidas foram realizadas no equipamento WRS-2A MICROPROCESSOR MELTING-POINT APPARATUS, com uma razão de aquecimento de 3°C/min com temperatura inicial de 75°C e final 350°C. Este equipamento encontra-se no Laboratório Didático do Departamento de Química e Bioquímica da FCT – UNESP – Presidente Prudente.

2.8.6 Medidas de Condutividade

Para realização desta técnica foi utilizado o medidor de condutividade de bancada TECNOPON mCA-150P, disponível no Laboratório Didático do Departamento de Química e Bioquímica da FCT – UNESP – Presidente Prudente, utilizando solução padrão de calibração de 146 $\mu\text{S}/\text{cm}$, com célula com constante $K=1$. As medidas para os complexos *Tetrakis*, foram realizadas com soluções a 0,001 mol/L, e as mesmas foram preparadas com as seguintes misturas de solventes: clorofórmio/etanol/água (1/1/0,016) para a série contendo o ligante **dbm** e clorofórmio/água/etanol (1/1/3,35) para a série com o ligante **tfaa**; Para as séries dos complexos heterolépticos $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{cca}]$ e $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{cca})_3\text{dbm}]$ as soluções foram preparadas a $5,0 \times 10^{-4}$ mol/L, utilizando as misturas de solventes: clorofórmio/etanol/água (1/1/0,016) e clorofórmio/água/etanol (1/1/3,0), respectivamente; estas soluções também foram utilizadas no preparo das soluções com os eletrólitos padrões. As soluções de eletrólitos padrão utilizadas foram KCl e K_2CO_3 para as razões 1:1 e 1:2, respectivamente. Essas soluções foram submetidas a medidas de condutividade as quais foram utilizadas posteriormente para comparação com as condutividades obtidas por análise das soluções dos complexos.

2.8.7 Microscopia de Fluorescência e Microscopia Confocal

O equipamento utilizado foi um Microscópio Confocal Nikon modelo C2/C2si, que conta com um sistema avançado de microscópio invertido (Eclipse Ti-E). O sistema inclui captura de imagens fluorescentes confocais em quatro canais (405, 488, 561 e 640 nm). Para os filmes de PMMA foi utilizado a magnificação de 20x e laser de canal 405nm

(DAPI). Este equipamento se encontra no Departamento de Física, da FCT-UNESP, sob a responsabilidade do Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino.

2.8.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas através de um microscópio da marca Carls Zeiss, modelo EVO LS15, com detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante. Para a aquisição das imagens, as amostras depositadas em uma lamínula de vidro previamente fixada com fita condutora dupla face de carbono no *stub* (porta amostra). Na sequência, o conjunto foi metalizado com uma fina camada de ouro utilizando o *Sputtering* da marca Quorum modelo Q 150R ES. Este equipamento encontra-se na FCT-UNESP, Campus de Presidente Prudente, sob a responsabilidade do Prof. Dr. Neri Alves.

2.8.9 Microscopia de Força Atômica

A técnica de AFM fornece informações a respeito da topografia da superfície do filme como seus defeitos e ordenamentos moleculares, possibilitando a medida direta de suas alturas e profundidades, bem como a rugosidade do filme. As imagens topográficas dos filmes LS, foram realizadas em uma área de $30 \times 30 \mu\text{m}^2$, em um microscópio Nanosurf, modelo easyScan 2, ponta de silício acoplada a um cantilever e modo de operação contato. As imagens topográficas obtidas foram tratadas e analisadas utilizando o software Gwyddion 2.34. Este equipamento encontra-se disponível na FCT-UNESP.

2.8.10 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência para os complexos $[\text{Q}][\text{Gd}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{Q}][\text{Gd}(\text{tfaa})_4]$ foram obtidos em espectrômetro de fluorescência Perkin Elmer LS55 equipado com lâmpada de Xenônio pulsante para análise de Fluorescência e de Fosforescência de 9,9 Watts de potência, com fotomultiplicadora R928 PMT. O equipamento possui uma roda de filtros controlada por software no monocromador de emissão, com filtros de interrupção em 290 nm, 350 nm, 390 nm, 430 nm e 515 nm, um atenuador de 1% T e um modo de feixe desobstruído. As amostras analisadas na forma de pó foram acondicionadas em porta amostra com janela de sílica fundida suportado em acessório para sólidos utilizando modo de detecção frontal ($22,5^\circ$). Para obtenção dos

espectros de emissão dos protótipos de LED, também foi utilizado o mesmo equipamento, porém, como fonte de alimentação para ligar o LED foi utilizado um ICEL PS-1500, o qual foi operado a 2,9 V (corrente de entrada de 54 mA) e com fenda de emissão de 3 mm. Este equipamento está disponível no Laboratório de Luminescência em Materiais e Sensores UNESP – Presidente Prudente, coordenado pela Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pires e pelo Prof. Dr. Sergio A. M. Lima.

Os espectros a temperatura ambiente para os demais complexos foram obtidos em usando um espectrofluorímetro Horiba Jobyn Yvon FL3-221, sob responsabilidade da Prof^a. Dr^a. Andrea S. S.de Camargo Alvarez Bernardez (USP/São Carlos) equipado com lâmpadas CW e pulsada de Xe como fontes de excitação. Os sinais foram coletados por um detector visível de fotodiodo PPD-850 e por uma fotomultiplicadora Hamamatsu na região espectral infravermelha. Para obtenção das curvas de decaimento foi utilizado o sistema TCSPC e lâmpada pulsada de Xe de 150 W como fonte excitação. Para realizar as medidas a baixa temperatura, foi utilizado um *Dewar* com um tubo de quartzo para medidas à temperatura de nitrogênio líquido (77 K); os complexos [Q][Eu(dbm)₄] foram dissolvidos em clorofórmio e a série [Q][Eu(tfaa)₄] em etanol, sendo que para os demais complexos estas medidas ainda não foram realizadas.

Para as análises de Fotoluminescência dos filmes com o PMMA foi utilizado um fluorímetro Fluorog (Jobin-Yvon) Spex F2121, sob responsabilidade do Prof. Dr. José Mauricio Almeida Caiut (USP/Ribeirão Preto), acoplado ao Triax 550, utilizando lâmpada de Xe (Ozone free), fotomultiplicadora Hamamatsu R928 e monocromadores duplos para excitação. As curvas de decaimento de Fotoluminescência foram realizadas no mesmo equipamento, utilizando um Fosforímetro 1934 D e uma lâmpada pulsada de xenônio

2.8.11 Estudo de Fotoestabilidade

O estudo de fotoestabilidade foi realizado nos complexos da série [Q][Eu(dbm)₄] na forma de pó, no espectrômetro de fluorescência Perkin Elmer LS55 equipado com lâmpada de Xenônio (9,9 W) para excitação. O pó dos complexos foi diluído em sílica gel na proporção de $6,83 \times 10^{-5}$ mmol/mg e foram acondicionadas em porta amostra com janela de sílica fundida suportado em acessório para sólidos utilizando modo de detecção frontal, sob excitação constante fixada em 284 nm em um período de 10,5 h.

A fotoestabilidade dos protótipos de LED foi monitorada no mesmo equipamento por um período de 26 h e foi utilizado fenda de emissão de 3 mm. Para ligar o LED foi utilizado como fonte de alimentação um ICEL PS-1500, operando a 2,9 V (corrente de entrada de 54 mA).

2.8.12 Estudo teórico

A elucidação da geometria da série dos complexos *Tetrakis* foi realizada usando o método Sparkle / PM7⁷⁰, através do *software* MOPAC⁷¹ com a ajuda da interface LUMPAC. Inicialmente foram geradas várias estruturas para os complexos através do *software* HyperChem, seguido da otimização pelo modelo Sparkle / PM7 por meio do *software* MOPAC. Foi utilizada carga pontual igual à zero para representar a eletroneutralidade do sistema, uma vez que o contra-íon anfifílico foi considerado na otimização. Diferentes tipos de estruturas foram simulados, variando a posição dos ligantes e número águas ao redor do centro metálico. Para determinar as melhores estruturas foram comparados os valores teóricos com os valores observados experimentalmente dos parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4). A partir das estruturas otimizadas, a energia do estado tripleto dos ligantes (t) foi estimada usando o programa ORCA⁷² pela interface LUMPAC. As taxas de transferência de energia do nível singleto e tripleto dos ligantes para os níveis excitados do Eu^{3+} foram calculadas de acordo com o modelo teórico desenvolvido por Malta et. al.⁷³ considerando as contribuições do mecanismo multipolar e de troca. Os cálculos teóricos foram feitos usando o MOPAC e o programa ORCA usando a interface LUMPAC⁷⁴.

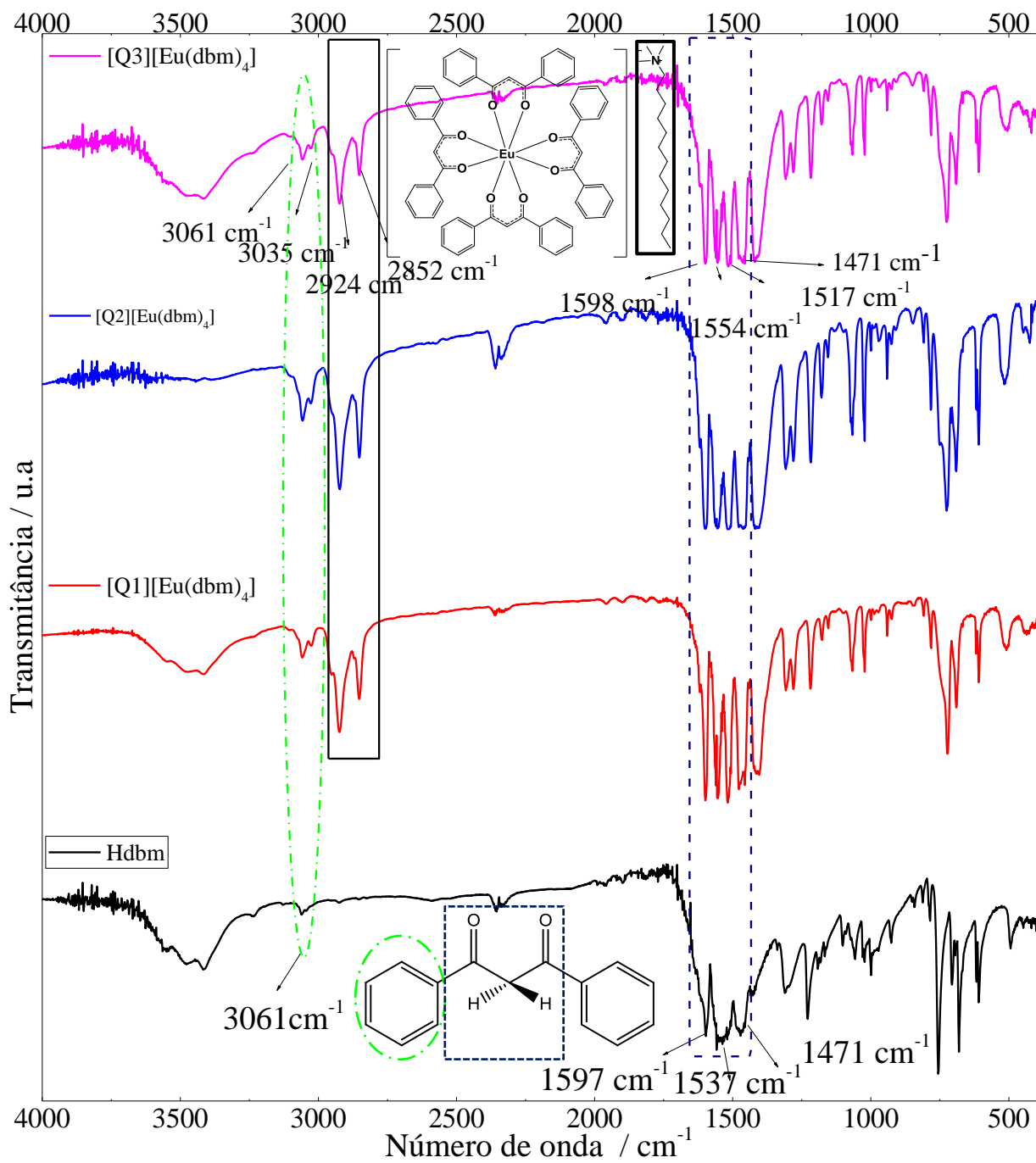
3 CAPÍTULO 3 – Caracterização Estrutural e Estudo Fotoluminescente dos Complexos *Tetrakis* (β -dicetonatos)

3.1 Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV).

A técnica de espectroscopia vibracional de absorção na região do IV foi utilizada para o monitoramento de todas as etapas de obtenção dos complexos sintetizados para a comprovação ou não da coordenação do centro metálico aos ligantes, a investigação de seus modos de coordenação e a verificação da presença dos contra-íons caudados nos sistemas produzidos.

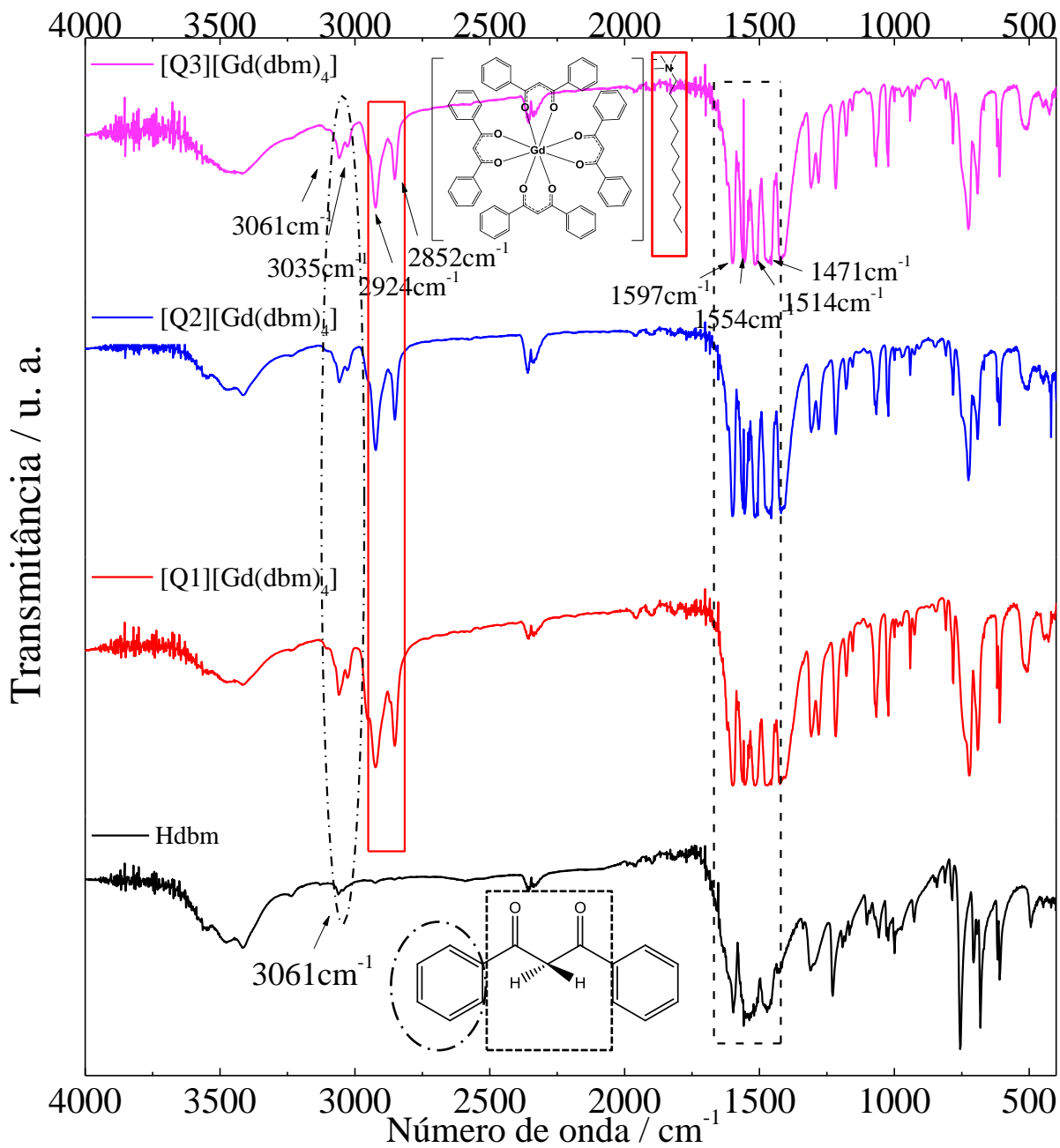
Desta forma, com relação aos complexos contendo ligante **dbm**, nas **Figuras 12 e 13** têm-se os espectros no IV do ligante livre **Hdbm** e seus respectivos complexos com os íons Eu^{3+} e Gd^{3+} , respectivamente. Já na **Tabela 8** estão listadas as frequências vibracionais das bandas em destaque nos espectros para fins de comparação mais detalhada do surgimento, deslocamento e desdobramento de modos vibracionais característicos do ligante livre e dos respectivos complexos obtidos.

Figura 12. Espectros vibracionais na região do IV para o ligante livre **Hdbm** e os complexos com íon Eu^{3+} . Leituras realizadas de 4000 a 400 cm^{-1} .



Fonte: autoria própria

Figura 13. Espectros vibracionais na região do IV para o ligante livre **Hdbm** e os complexos com íon Gd^{3+} . Leituras realizadas de 4000 a 400 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria

Tabela 8. Frequências vibracionais características do ligante livre Hdbm e seus complexos.

Hdbm	Composto / Números de Onda (cm ⁻¹)						Atribuição
	[Q3] [Eu(dbm) ₄]	[Q3] [Gd(dbm) ₄]	[Q2] [Eu(dbm) ₄]	[Q2] [Gd(dbm) ₄]	[Q1] [Eu(dbm) ₄]	[Q1] [Gd(dbm) ₄]	
3061	3061; 3035	3061; 3035	3061; 3035	3061; 3035	3061; 3035	3061; 3035	ν (CH) do φ
-	2924; 2852	2924; 2852	2924; 2852	2922; 2852	2924; 2852	2922; 2852	ν CH ₂
1597	1598	1598	1598	1598	1598	1598	ν (s) de C=O
1537	1555	1559	1558	1556	1555	1559	ν do anel φ
1537	1516	1514	1516	1514	1519	1514	ν C=C
1537	1477	1477	1476	1477	1477	1477	ν do anel φ
1471	1460	1458	1458	1458	1460	1456	Deformação CH + C=O(a)
494	507	511	516	511	508	513	Δ + δCC φ
419	418	426	424	418	424	428	δ do φ
-	418?	426?	424?	418?	424?	428?	ν O-Eu ^b

ν= estiramento; δ= deformação no plano; γ= deformação fora do plano; φ = fenil; Δ = deformação do anel no plano; s=simétrico; a= antissimétrico.

a= Segundo Binnemans, K (2005)⁴² o ν O-Ln são encontrados 420-432 cm⁻¹.

?= possivelmente a banda está encoberta.

Fonte: Atribuições com base em Tayyari, S. F. et al. (2007 e 1979)^{75, 76} e Liang, E. J. et al. (1970)⁷⁷.

Comparando-se o espectro do ligante livre e seus respectivos complexos em ambas as séries com os íons Eu³⁺ e Gd³⁺, é possível observar uma banda em 3061 cm⁻¹ característica de modos vibracionais referentes a estiramentos ν(CH) presentes no grupo fenil (φ)⁷⁵; no ligante, essa banda apresenta uma baixa intensidade, já nos complexos ela é mais intensa e desdobrada. Com a formação dos complexos também foi observado um deslocamento para maior energia (de 494 cm⁻¹ para 511 cm⁻¹) na banda atribuída à deformação angular no plano do grupo fenil e da ligação C-C do fenil, o que pode estar relacionado com a entrada do mesmo na esfera de coordenação dos respectivos metais.

Nos complexos é verificado o surgimento de bandas na região de 2924 e 2850 cm⁻¹ referentes à vibração de estiramentos ν(CH₂)⁷⁸; tais vibrações comprovam a presença dos respectivos contra-íons caudados indicando a formação dos complexos aniônicos.

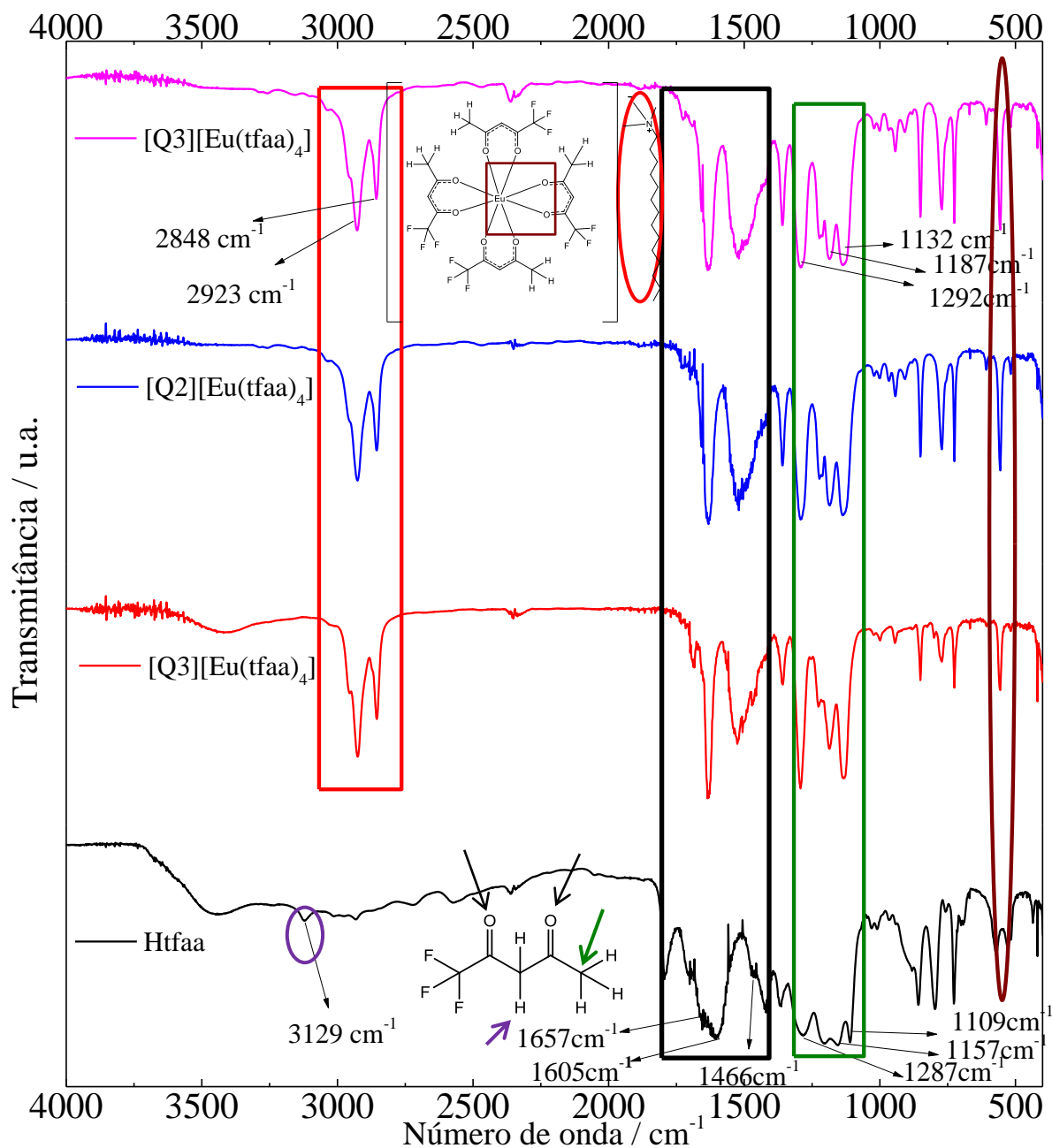
Conforme os dados apresentados na **Tabela 8**, no perfil espectral dos complexos na região entre 1600 e 1460 cm⁻¹, **Figuras 12 e 13**, observa-se alterações na intensidade das bandas, deslocamentos e desdobramentos quando comparados ao perfil do ligante livre **Hdbm**. Essas mudanças são causadas pela interação do európio ou do gadolínio com o grupo enolato.

Para a β -dicetona Hdbm as bandas associadas aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})_s$ simétrico e $\nu(\text{C}=\text{O})_a$ antissimétrico do enolato⁷⁵ estão localizadas, respectivamente, em 1597 e 1471 cm^{-1} , porém os estiramentos referente à ligação C=C e ao grupo fenil encontram-se sobrepostos, resultando em uma banda alargada com o máximo centrado em 1537 cm^{-1} ; tal efeito é causado pelo equilíbrio ceto-enólico. Nos complexos essas bandas apresentam-se desdobradas, pois com a formação do anel quelato, a ligação C=O é enfraquecida devido à forte interação entre os átomos de oxigênio dos grupos carbonílicos e o íon Ln^{3+} , favorecendo a ligação C=C. Portanto, confirmam a coordenação do íon Ln^{3+} com as β -dicetonas.

Segundo Binnemans, K (2005)⁴² o estiramento característico da ligação O- Ln^{3+} é comumente encontrado na região entre 420-432 cm^{-1} , porém para o complexo contendo o ligante **dbm** não é possível afirmar a presença deste estiramento, uma vez que a deformação angular do grupo fenil apresenta-se nessa mesma região, em 419 cm^{-1} para o ligante livre e para os complexos essa banda apresenta-se deslocada para maior energia em 424 cm^{-1} , podendo encobrir o estiramento de O- Ln .

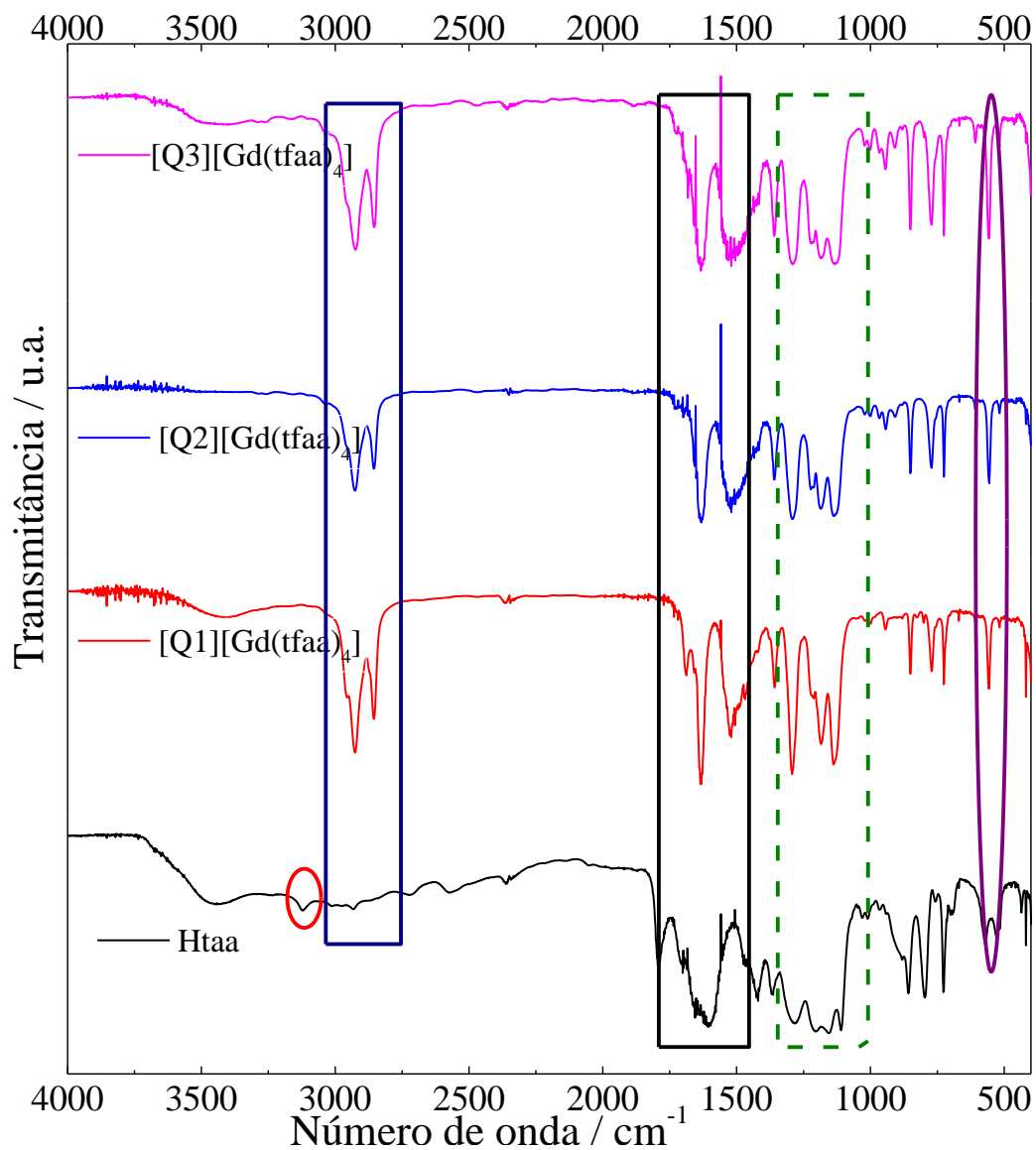
Passando agora para a análise dos complexos contendo ligante **tfaa**, nas **Figuras 14 e 15** têm-se espectros no IV do ligante β -dicetona **Htfaa** e dos seus complexos contendo os íons Eu^{3+} e Gd^{3+} .

Figura 14. Espectros vibracionais na região do IV para o ligante livre **Hftaa** e os complexos com íon Eu^{3+} . Leituras realizadas de 4000 a 400 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria

Figura 15. Espectros vibracionais na região do IV para o ligante livre **Hftaa** e os complexos com íon Gd^{3+} . Leituras realizadas de 4000 a 400 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria

Para facilitar a interpretação, os principais estiramentos estão listados na **Tabela 9**. Comparando-se o espectro do ligante livre aos espectros dos complexos formados nota-se a ausência do estiramento referente ao hidrogênio- α carbonila (3129 cm^{-1}), já que este é removido para obtenção dos mesmos. Assim como na série com ligante **dbm**, há o surgimento de bandas na região de 2923 e 2848 cm^{-1} referente às vibrações de estiramentos $\nu(CH_2)^{78}$; tais vibrações comprovam a presença dos respectivos contra-íons caudados indicando a formação do complexo aniônico. Devido à forte intensidade destas bandas,

estiramentos relativos ao grupo $\nu(\text{CH}_3)$ em 3010, 2966 e 2929 cm^{-1} ⁷⁹ presentes no ligante livre, apresentam-se encobertos. Porém é possível também observar vibrações características de estiramentos $\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$ na região 1365 cm^{-1} com um pequeno deslocamento devido à coordenação do Ln^{3+} com os átomos de oxigênio dos grupos carbonílicos.

Para a β -dicetona **Htfaa** as bandas associadas aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})_s$ simétrico e $\nu(\text{C}=\text{O})_a$ antissimétrico do enolato⁷⁹ estão localizadas, respectivamente, em 1653 e 1466 cm^{-1} . Nos complexos essas bandas apresentam-se deslocadas e desdobradas, sugerindo uma forte interação entre os átomos de oxigênio dos grupos carbonílicos e o íon Ln^{3+} , além do surgimento da banda na região de 555 cm^{-1} referente ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{Ln}^{+3})$ ⁸⁰. Portanto, estas observações confirmam que a coordenação do íon Ln^{3+} com as β -dicetonas ocorre através dos grupos carbonílicos.

Tabela 9. Frequências vibracionais características do ligante livre **Htfaa** e seus complexos.

Composto / Número de onda (cm^{-1})							
Htfaa	[Q3] [Eu(tfaa) ₄]	[Q3] [Gd(tfaa) ₄]	[Q2] [Eu(tfaa) ₄]	[Q2] [Gd(tfaa) ₄]	[Q1] [Eu(tfaa) ₄]	[Q1] [Gd(tfaa) ₄]	Atribuição
3129	-	-	-	-	-	-	$\nu(\text{CH}\alpha)$
3010; 2966; 2929	-	-	-	-	-	-	$\nu(\text{CH}_3)$
-	2923; 2848	2924; 2854	2924; 2858	2926; 2854	2927; 2852	2924; 2854	$\nu(\text{CH}_2)$
1653	1632	1633	1632	1627	1634	1631	$\nu(s)$ de C=O
1605	-	-	-	-	-	-	$\nu(a)$ C=C- C=O + $\delta(\text{OH})$
1605	1524		1525		1527		ν C=C
1466	1465		1465		1463		Deformação CH + C=O(a)
1365	1357	1357	1355	1357	1357	1355	$\delta(s)(\text{CH}_3)$ + ν C-CH ₃
1284	1292	1292	1287	1292	1292	1288	$\nu(s)$ de CF ₃
1157	1187	1184	1188	1186	1186	1180	$\nu(s)$ de CF ₃ + C=C
1109	1132	1134	1134	1136	1134	1134	$\nu(a)$ de CF ₃
-	555	557	555	555	555	555	ν O-Eu

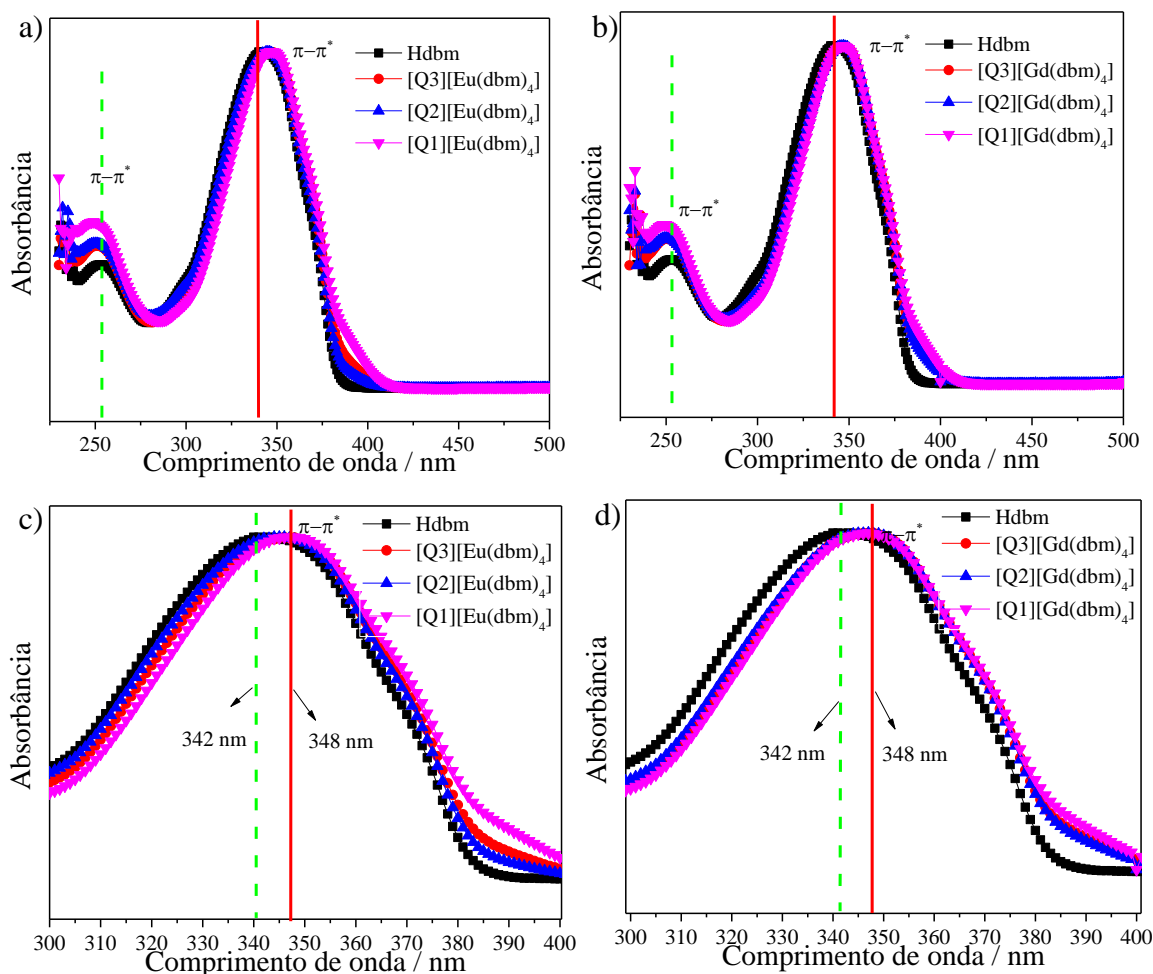
ν = estiramento; δ = deformação no plano; γ = deformação fora do plano; s = simétrico; a = antissimétrico.

Fonte: Atribuições com base em Zahedi-Tabrizi *et al.* (2006)⁷⁹; Liu e colaboradores (2007)⁸⁰; Schimitschek, E. J. *et al.* (1970)⁷⁷.

3.2 Caracterização por espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).

A técnica de espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) foi utilizada a fim de determinar as transições eletrônicas e verificar, através do monitoramento do perfil espectral, a formação dos complexos desejados. Os espectros foram obtidos a partir de soluções em clorofórmio e etanol para os complexos tendo como ligante o **Hdbm** e **Hftaa**, respectivamente, sendo as leituras registradas no intervalo de 230-500 nm. Na **Figura 16** tem-se os espectros de absorção no UV-Vis para o **Hdbm** e seus respectivos complexos.

Figura 16. a) Espectros de absorção no UV-Vis obtidos em solução de clorofórmio do ligante **Hdbm** e de seus complexos de Eu(III), b) Espectros de absorção no UV-Vis obtidos em solução de clorofórmio do ligante **Hdbm** e de seus complexos de Gd(III), registrados no intervalo de 230-500 nm a temperatura ambiente, c) e d) Ampliação na região 300-400 nm.



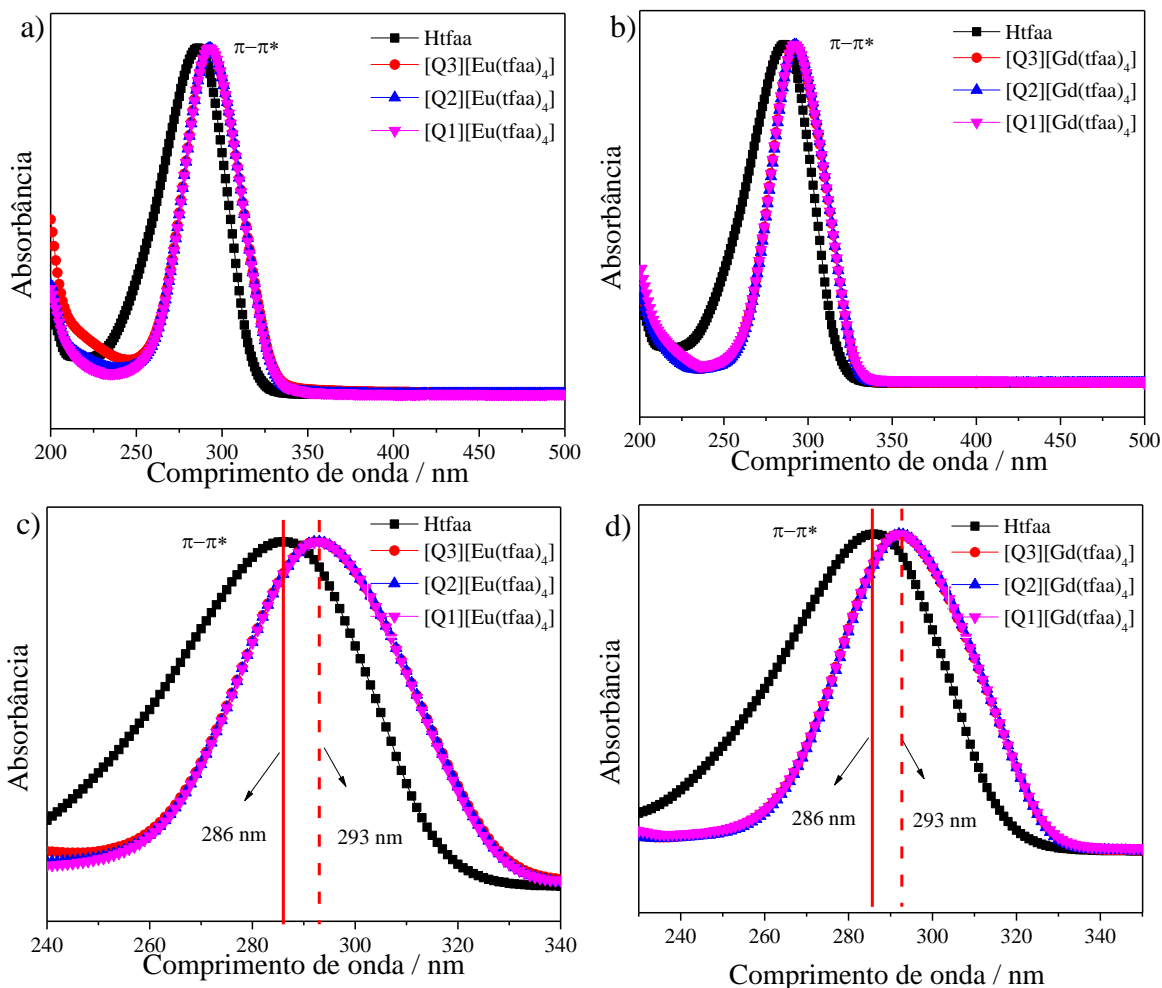
Fonte: Autoria própria

Nos espectros de absorção no UV-Vis do ligante **Hdbm** e seus complexos, **Figura 16**, são observadas duas bandas bem definidas, sendo que no ligante livre, apresentam-se com os máximos em 252 e 342 nm, respectivamente, sendo a segunda a de maior intensidade. Estas bandas são atribuídas à transições do tipo $S_0 \rightarrow S_2$ e $S_0 \rightarrow S_1$, respectivamente, ambas de natureza $\pi-\pi^*$.⁸¹ Já nos complexos, verifica-se um deslocamento de 6 nm para região do vermelho, na transição $S_0 \rightarrow S_1$, deslocamento esse que representa um indício de que houve a coordenação com o íon Ln^{3+} através dos grupos carbonílicos, corroborando com dados obtidos por FTIR. Deslocamentos para menor energia são esperados quando ocorre a formação de complexos, visto que com a coordenação os orbitais ligante e anti-ligante do **Hdbm** aproximam-se, diminuindo a energia entre eles.

Para os complexos tendo como ligante o **Htfaa**, os espectros foram obtidos a partir de uma solução etanólica, registrados no intervalo 200-450 nm, apresentados na **Figura 17**. Nestes espectros é possível observar no ligante uma banda bem definida e intensa centrada em 286 nm atribuída à transição $\pi-\pi^*$ das ligações C=O e C=C da β -dicetona⁸². Para os complexos essa banda apresenta-se significativamente deslocada para 292 nm, e assim como nos complexos com o **Hdbm**, está deslocada para menor energia ($\Delta = 7$ nm), como um efeito da coordenação com o íon Ln^{3+} .

Em ambas as séries com a formação dos complexos *tetrakis*, não é observada nenhuma mudança no perfil espectral quando comparado aos respectivos ligantes livres, sugerindo que tanto a coordenação com os íons Ln^{3+} e a natureza dos contra-íons, não influencia significativamente a energia do estado de singleto dos ligantes⁸³.

Figura 17. a) e b) Espectros de absorção no UV-Vis em solução de etanol do ligante **Htfaa** e de seus complexos de Eu(III) e Gd(III), respectivamente, registrados no intervalo de 200-500 nm a temperatura ambiente. c) e d) Ampliação na região 230-340 nm.



Fonte: autoria própria

3.3 Condutividade molar

A fim de confirmar o caráter aniônico dos complexos formados, foi realizada a medida de condutividade molar, utilizando como padrão aniônico monovalente o KCl e bivalente o K_2CO_3 , sendo que para ambas as séries foram preparadas soluções com concentração a $0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, e a medida foi realizada a temperatura ambiente. Devido à baixa solubilidade em água dos complexos, foi necessário preparar uma mistura azeotrópica utilizando clorofórmio, água, e etanol, conforme as proporções apresentadas na **Tabela 10**.

Tabela 10. Valores de condutividade molar medidos para os complexos *tetrakis* sintetizados em comparação com padrões de KCl e K₂CO₃.

Amostra	Concentração / mol·L ⁻¹	Condutividade / μS·cm ⁻¹ (298 K)
KCl ^[a]	1,0 x 10 ⁻³	17,29
K ₂ CO ₃ ^[a]	1,0 x 10 ⁻³	13,12
[Q1][Eu(dbm) ₄] ^[a]	1,0 x 10 ⁻³	18,30
[Q2][Eu(dbm) ₄] ^[a]	1,0 x 10 ⁻³	18,95
[Q3][Eu(dbm) ₄] ^[a]	1,0 x 10 ⁻³	19,16
[Q1][Gd(dbm) ₄] ^[a]	1,0 x 10 ⁻³	17,82
[Q2][Gd(dbm) ₄] ^[a]	1,0 x 10 ⁻³	18,79
[Q3][Gd(dbm) ₄] ^[a]	1,0 x 10 ⁻³	20,76
KCl ^[b]	1,0 x 10 ⁻³	39,15
K ₂ CO ₃ ^[b]	1,0 x 10 ⁻³	57,14
[Q1][Eu(tfaa) ₄] ^[b]	1,0 x 10 ⁻³	34,68
[Q2][Eu(tfaa) ₄] ^[b]	1,0 x 10 ⁻³	29,60
[Q3][Eu(tfaa) ₄] ^[b]	1,0 x 10 ⁻³	32,62
[Q1][Gd(tfaa) ₄] ^[b]	1,0 x 10 ⁻³	39,10
[Q2][Gd(tfaa) ₄] ^[b]	1,0 x 10 ⁻³	31,73
[Q3][Eu(tfaa) ₄] ^[b]	1,0 x 10 ⁻³	39,10

^[a] Proporção de 1: 0,016: 1 (clorofórmio: água: etanol)

^[b] Proporção de 1: 1: 3, 35 (clorofórmio: água: etanol)

Fonte: Autoria própria

Ao comparar os valores de condutividade molar dos complexos sintetizados, em ambas as séries, estes se encontram muito próximos aos valores obtidos para o padrão aniônico monovalente (KCl), indicando a formação de um complexo aniônico conforme a estequiometria 1:4 (metal: ligante), proposta inicialmente. A pequena variação nos valores de condutividade molar dos complexos em relação ao padrão monovalente pode ser explicada pela grande diferença nos valores de raio iônico do cátion e do ânion do padrão quando comparado aos dos complexos sintetizados. Vale a pena ainda enfatizar que a condutividade molar dos complexos, apesar da pequena variação, é muito mais próxima do valor relativo ao do padrão (1:1) do que ao do padrão (2:1).

3.4 Análise elementar

Através da análise elementar foi possível determinar as porcentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) dos complexos sintetizados, apresentadas na **Tabela 11**, juntamente com valores teóricos, a fim de confirmar a obtenção dos complexos *tetrakis*, conforme proposto.

Tabela 11. Porcentagens teóricas e experimentais de C, H e N para os complexos sintetizados.

Complexos	C(%) (erro relativo)		H(%) (erro relativo)		N(%) (erro relativo)	
	Teórico/Experimental		Teórico/Experimental		Teórico/Experimental	
[Eu(dbm) ₃ (H ₂ O) ₂]	63,01/-		4,35/-		0/-	
[Q1][Eu(dbm) ₄]	72,35/73,53 (1,63)		7,06/7,12 (0,84)		0,98/0,98 (0)	
[Q2][Eu(dbm) ₄]	71,37/ 66,69 (7,99)		6,52/6,07 (6,90)		1,05/0,85 (19,05)	
[Q3][Eu(dbm) ₄]	71,06/70,97 (0,12)		6,35/6,14 (3,31)		1,08/0,95 (12,04)	
[Eu(tfaa) ₃ (H ₂ O) ₂]	27,84/-		2,49/-		0/-	
[Q1][Eu(tfaa) ₄]	48,17/51,54 (6,99)		6,33/6,79 (7,27)		1,22/1,70 (39,34)	
[Q2][Eu(tfaa) ₄]	44,66/43,96 (1,57)		5,57/4,98 (10,59)		1,34/1,36 (1,49)	
[Q3][Eu(tfaa) ₄]	43,54/39,19 (9,99)		5,33/4,68 (12,20)		1,37/1,37 (0)	

Fonte: Autoria própria

Os resultados de análise elementar, **Tabela 11**, estão coerentes com os valores teóricos para as estruturas *Tetrakis* propostas, já que quando comparados aos dados teóricos para forma *Tris* não há proximidade, em nenhuma das séries. No entanto, nota-se que apenas para os complexos [Q1][Eu(dbm)₄], [Q3][Eu(dbm)₄] e [Q2][Eu(tfaa)₄] as variações entre as porcentagens calculadas e experimentais para os valores de carbono e hidrogênio apresentam um menor desvio, indicando uma maior pureza para estes complexos. Para os demais complexos a diferença entre dados teóricos e experimentais pode estar relacionada à presença de ligantes livres, ou de Na⁺ como contra-íon devido à troca iônica, substituindo parcialmente os cátions caudados [Q]⁺, resultando em uma mistura.

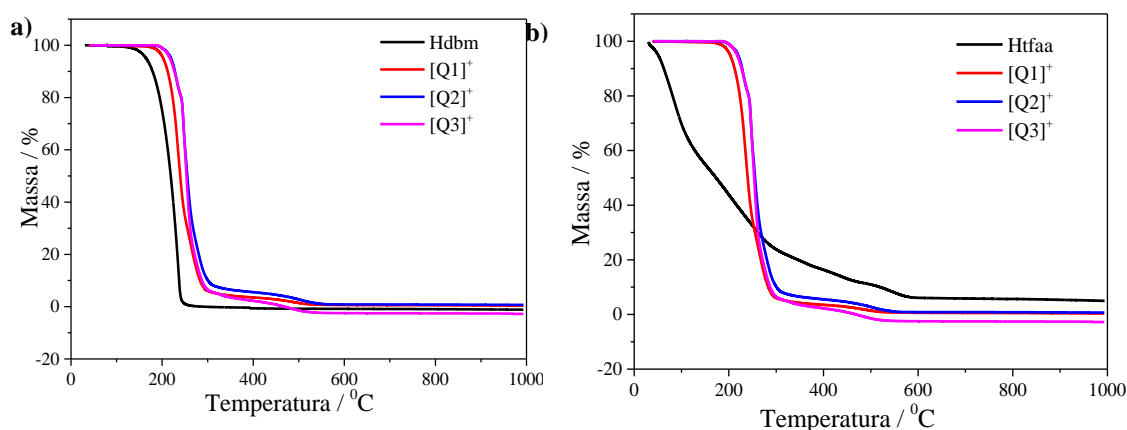
3.5 Análise térmica – Termogravimetria

A termogravimetria nos permite determinar a temperatura de decomposição dos complexos sintetizados, bem como identificar a presença de moléculas de água de hidratação ou moléculas de solventes adsorvidas, prever a presença de moléculas de águas coordenadas ao íon Ln³⁺ e propor a razão (metal:ligante) através da massa residual da curva de aquecimento.

As curvas termogravimétricas (TG), as curvas termogravimétricas derivadas (DTG) e as curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para os complexos sintetizados estão apresentadas na **Figura 18**, todas obtidas em atmosfera de ar. Nas **Figuras 18a** e **18b** estão as curvas TG para os ligantes livres e os respectivos contra-íons, onde pode ser observado que as estabilidades térmicas dos ligantes **Hdbm** e **Htfaa** são menores quando comparadas aos contra-íons. No entanto, como o ligante **Htfaa** apresenta-se na forma

líquida, houve dificuldades na estabilização da balança durante a obtenção da curva termogravimétrica, apresentando uma baixa definição. Para o ligante **Hdbm** temos que a temperatura inicial de decomposição está em 114^oC, já os contra-íons apresentam os valores de 162^oC ([**Q1**]), 168^oC ([**Q2**]) e 170^oC ([**Q3**]), respectivamente.

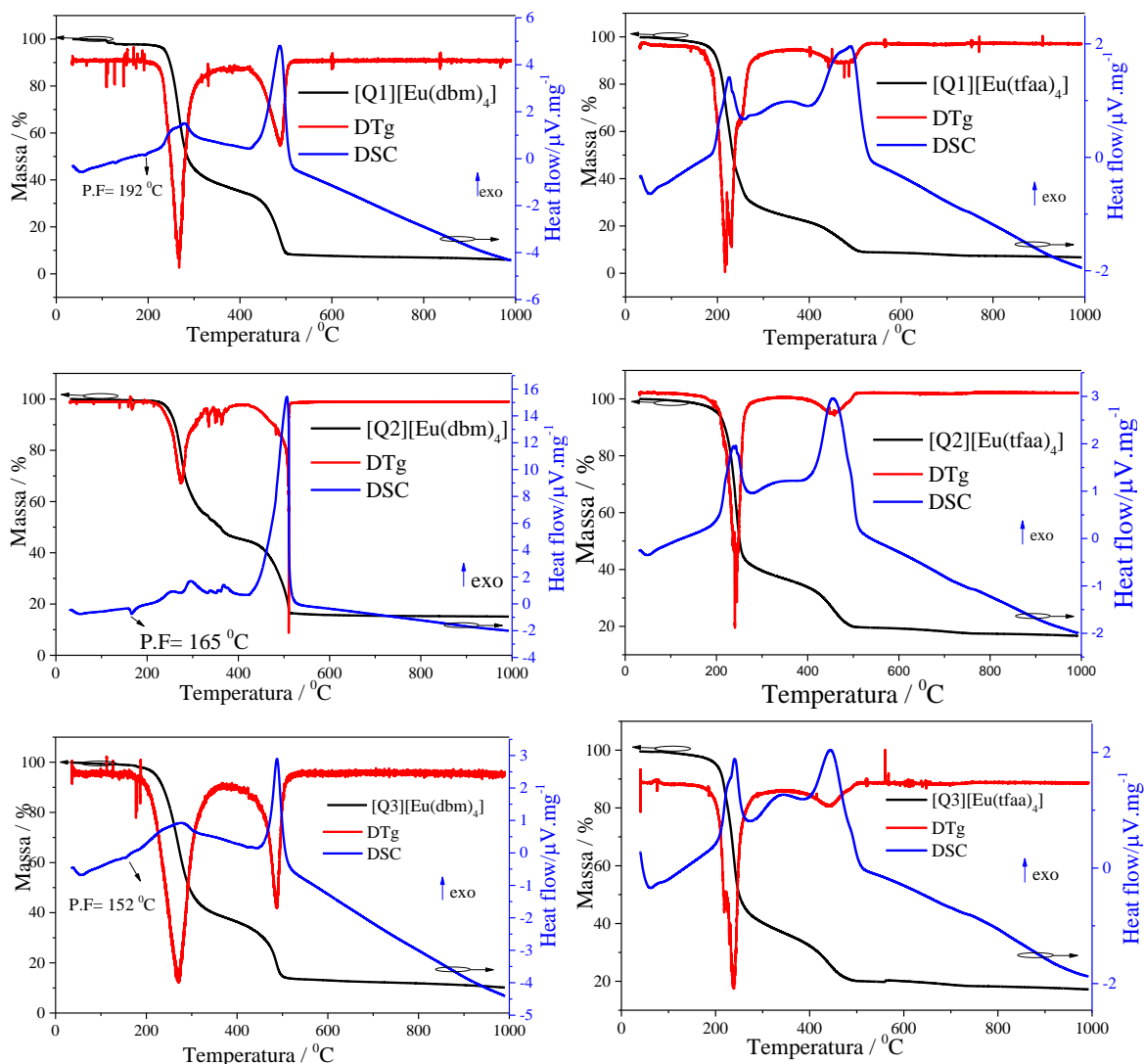
Figura 18. Curvas TG para os ligantes livres **Hdbm** (a) e **Htfaa** (b) e os respectivos contra-íons.



Fonte: Autoria própria

Com relação aos complexos, **Figura 19**, todos apresentam uma boa estabilidade térmica e o processo de decomposição se inicia próximo a 200 °C para série com **dbm**, e próximo de 150 °C para a série com **tfaa**; essa diferença pode ser explicada devido a menor estabilidade térmica do ligante **tfaa**, conforme apresentado na **Figura 19 b**. Em ambas as séries, são observados dois eventos térmicos, sendo que o primeiro em 270 °C (**dbm**) e 250 °C (**tfaa**) corresponde à decomposição dos ligantes β -dicetonatos; já o segundo evento em 490 °C é atribuído à decomposição dos respectivos contra-íons⁸⁴. A presença dos contra-íons nas curvas termogravimétricas corrobora com os resultados já apresentados (FTIR e UV-Vis) indicando a formação dos complexos *tetrakis*.

Figura 19. Curvas de TG e DTG para os complexos $[Q][Eu(dbm)_4]$ e $[Q][Eu(tfaa)_4]$ e os respectivos contra-íons.



Fonte: autoria própria

A partir das regiões de perda de massa dos ligantes e contra-íons apresentadas na **Tabela 12**, foi possível confirmar a obtenção dos complexos *Tetrakis* conforme desejado, uma vez que as perdas de massa obtidas estão próximas das respectivas estruturas *Tetrakis*.

Em ambas as séries, não foi observado nenhum evento térmico na região de 90 – 110°C indicando que não há presença de água de hidratação na superfície dos complexos. Como já mencionado, presença de moléculas de água de hidratação pode levar a perdas não radiativas de energia por acoplamento vibrônico O–H da água causando a supressão da luminescência.

Vale ressaltar que as diferenças encontradas entre a perda de massa experimental e teórica também pode ser atribuída à possibilidade de haver troca iônica pelo íon Na⁺ e a presença de moléculas de ligante livres, o que corrobora com os resultados de análise elementar.

Apesar de inúmeras tentativas de purificação, tais como: para série com o **dbm** tentou-se recristalização com etanol e reprecipitação com hexano, porém após a análise por meio de cromatografia em camada fina (TLC), através da comparação do RF do ligante e do complexo, foi possível notar a presença remanescente do ligante livre. Em ambas as séries foram utilizadas como tentativa de purificação a cromatografia em coluna, na qual, foi usada como fase estacionária sílica gel e também sílica de fase reversa; em ambas as situações o complexo apresentou uma forte interação com a fase estacionária, não sendo possível a sua remoção, no entanto deve-se ressaltar que esta impureza não está comprometendo a estequiometria desejada.

Tabela 12. Perda de massas dos complexos [Q][Eu(dbm)₄] e [Q][Eu(tfaa)₄] na região de decomposição do ligante e contra-íon em comparação com as percentagens de massa teórica nas estruturas dos complexos.

Complexos	Ligantes (4 mol)		Contra-íons		Ligantes + Contra-íons	
	Perda de massa (%) [a]	1ª Perda de massa (%) [b]	Perda de massa (%) [a]	2ª Perda de massa (%) [b]	Perda de massa (%) Total [a]	Perda de massa (%) Total [b]
[Q1][Eu(dbm) ₄]	62,54	(203 ⁰ C – 392 ⁰ C) 61,83	26,80	(410 ⁰ C – 522 ⁰ C) 26,32	89,35	(203 ⁰ C – 522 ⁰ C) 89,32
[Q2][Eu(dbm) ₄]	67,17	(200 ⁰ C – 421 ⁰ C) 54,74	21,40	(421 ⁰ C – 529 ⁰ C) 28,39	88,57	(200 ⁰ C – 529 ⁰ C) 83,13
[Q3][Eu(dbm) ₄]	68,72	(180 ⁰ C – 380 ⁰ C) 60,89	19,60	(400 ⁰ C – 528 ⁰ C) 22,71	88,31	(180 ⁰ C – 528 ⁰ C) 83,60
[Q1][Eu(tfaa) ₄]	59,65	(149 ⁰ C – 247 ⁰ C) 58,51	29,09	(247 ⁰ C – 526 ⁰ C) 30,39	88,74	(149 ⁰ C – 526 ⁰ C) 88,90
[Q2][Eu(tfaa) ₄]	58,76	(160 ⁰ C – 298 ⁰ C) 58,51	27,12	(298 ⁰ C – 533 ⁰ C) 20,11	85,89	(160 ⁰ C – 533 ⁰ C) 78,62
[Q3][Eu(tfaa) ₄]	60,38	(149 ⁰ C – 288 ⁰ C) 56,87	25,12	(288 ⁰ C – 536 ⁰ C) 21,78	85,50	(149 ⁰ C – 536 ⁰ C) 78,65

[a]= valores teóricos; [b]= valores obtidos através dos TG

Fonte: Autoria própria

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é utilizada para medir a diferença de energia entre uma amostra e um material de referência em função de um programa de aquecimento ou resfriamento sob atmosfera controlada. Geralmente é utilizada para determinar a temperatura de fusão e cristalização; entalpias de fusão e de cristalização, bem como na determinação da temperatura de transição vítrea. Como apresentado na **Figura 19**,

os eventos onde há liberação de energia (exotérmico) estão representados com um pico ascendente e os eventos em que há absorção de energia (endotérmico) apresentam um pico descendente. Sendo assim, para a série com **dbm**, é possível determinar as temperaturas do ponto de fusão dos complexos, tratando-se de um evento endotérmico no DSC, os quais estão representados na **Tabela 13**, em comparação aos respectivos pontos de fusão determinados experimentalmente, estando muito próximos da faixa de temperatura obtida. Os valores da temperatura de fusão encontrados para os complexos *Tetrakis* sintetizados, se diferem bastante da temperatura de fusão relatada na literatura para o complexo *Tris-dbm* (118 °C ⁸⁵), indicando que esta espécie não foi obtida ou está presente apenas como contaminante.

Por fim, como em ambas as séries nenhum evento endotérmico acompanhado por perda de massa na região de 90-110 °C relativo à vaporização da água é verificado, sugere-se a obtenção de complexos anidros, o que mais uma vez corrobora com o que já havia sido concluído com os dados de TG.

Tabela 13. Ponto de fusão para os complexos com o ligante **dbm** medidos com equipamento WRS-2A MICROPROCESSOR MELTING-POINT APPARATUS em comparação ao ponto de fusão obtidos pelo DSC.

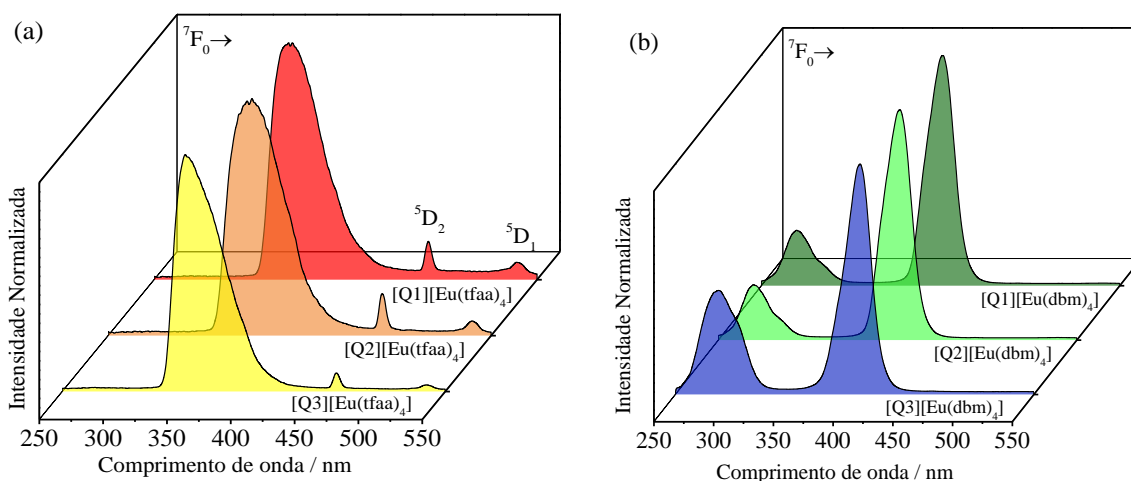
Amostra	Ponto de fusão (°C)	Ponto de fusão (°C) *DSC
Hdbm	76,5-76,9	80,43
[Q1][Eu(dbm) ₄]	186,3-190,3	192,53
[Q2][Eu(dbm) ₄]	162,7-164,8	165,72
[Q3][Eu(dbm) ₄]	148,1-149,8	151,85

Fonte: Autoria própria

3.6 Estudo fotoluminescente

Os espectros de excitação de todos os complexos estão apresentados nas **Figuras 20a e 20b**; estes foram obtidos a temperatura ambiente, fixando o comprimento de onda de emissão na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} em 613 nm com leituras realizadas entre 250 e 550 nm.

Figura 20. Espectros de excitação a temperatura ambiente da série dos complexos: **a)** $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{tfaa})_4]$ em solução etanólica com filtro de banda de excitação e de emissão = 2,5 nm; **b)** $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ em solução de clorofórmio filtro de banda de excitação e de emissão = 2,5 nm.



Fonte: Autoria própria

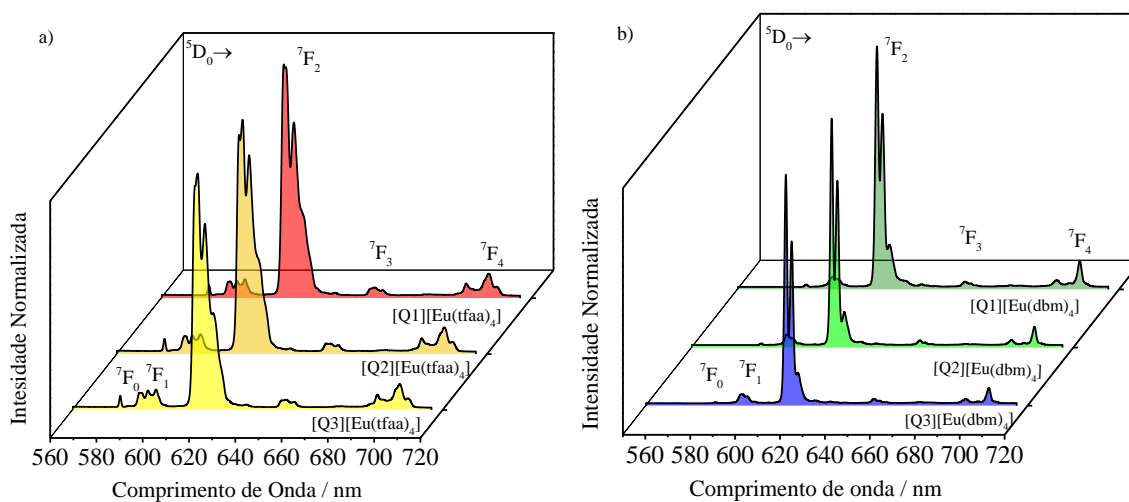
Nos espectros de excitação de ambas séries, **dbm** e **tfaa**, **Figura 20**, é possível observar pelo menos uma banda alargada atribuída à excitação do ligante, onde com o ligante **tfaa** o máximo está centrado em 350 nm e para série com o ligante **dbm** em 400 nm. Também é possível observar as bandas estreitas em 464 e 530 nm atribuídas às transições $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ e $^7F_2 \rightarrow ^5D_1$, respectivamente, do íon Eu^{3+} , as quais estão mais evidentes na série $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{tfaa})_4]$.

Os espectros de emissão foram obtidos a 77 K, apresentados na **Figura 21**, onde podem ser observadas bandas finas na região do vermelho atribuídas às transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3, 4$) do íon Eu^{3+} quando inserido em sítios de baixa simetria⁸⁶. A ausência de bandas largas no intervalo espectral de 500 a 570 nm, oriundas da fosforescência do ligante, indica que os processos de transferência de energia intramolecular do estado tripleto para os níveis emissores do európio são muito eficientes.

Como as medidas foram realizadas a baixa temperatura, os acoplamentos vibrônicos são minimizados, o que nos permite ter informação mais precisa em relação ao sítio em que o íon Eu^{3+} está inserido. Para todos os complexos os valores obtidos da largura à meia altura (FWHM) para a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ apresentam valores menores que 1,5 nm, **Tabela 14**, o que indica uma única componente, sugerindo que todos os sítios dos íons Eu^{3+} são equivalentes nas estruturas dos complexos, já que para esta transição é esperado uma única componente para cada sítio não equivalente.

A intensidade da transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} em todos os complexos é muito mais pronunciada que as demais transições, e o fato de ter sua intensidade relativa maior que a da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, indica que a simetria local dos sítios de ocupação dos íons európio não possui centro de inversão⁸⁷. Em todos os complexos a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ apresenta três componentes bem definidas (**Tabela 14**), o que sugere que íons Eu^{3+} podem estar ocupando sítios de simetria ortorrômbica (D_{2h} , D_2 , C_{2v}), monoclínica (C_{2h} , C_2 , C_s) ou triclínica (C_1 , C_i)³⁴.

Figura 21. Espectros de emissão obtidos a 77 K das séries dos complexos: a) $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ realizados em solução de clorofórmio $\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm; b) $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{faa})_4]$ realizados em solução etanólica $\lambda_{\text{exc}}=350$ nm.



Fonte: Autoria própria

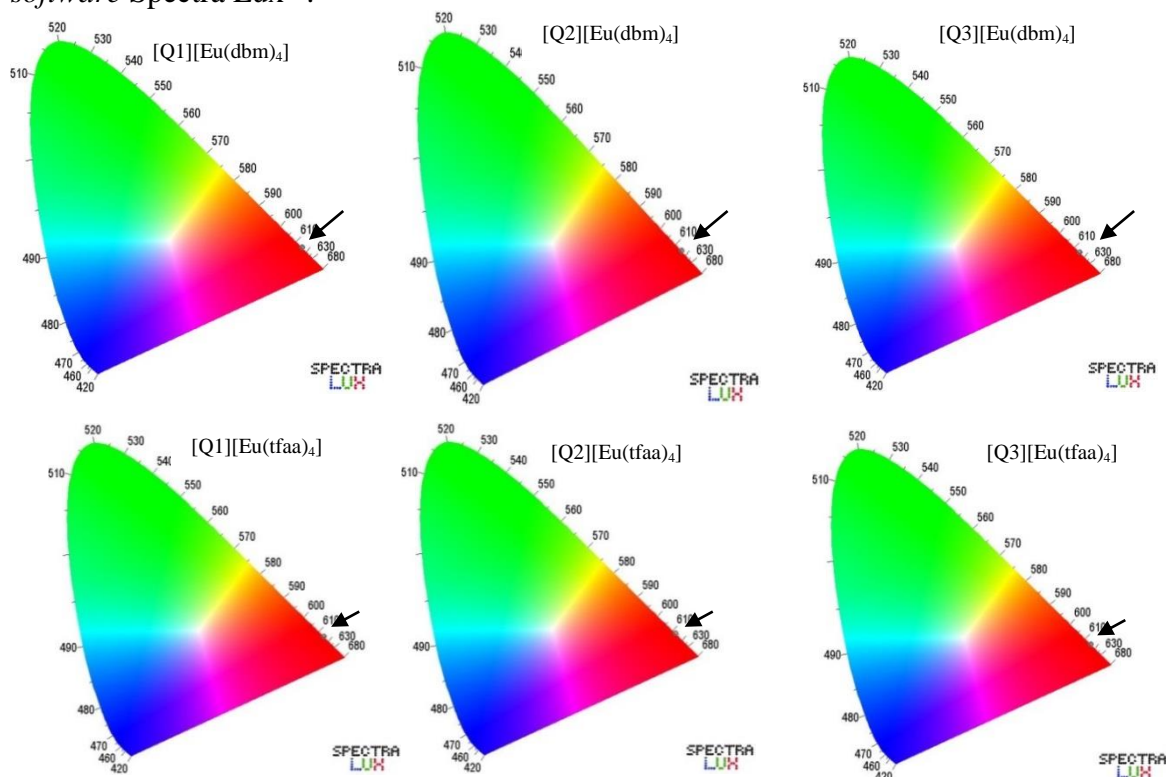
Tabela 14. Comprimento de onda (FWHM) (nm) das componentes relativas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2$) para os complexos *Tetrakis* de Eu^{3+} e a razão de intensidade entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($I_{0,2}/I_{0,1}$).

Complexo	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$I_{0,2}/I_{0,1}$
[Q1][Eu(dbm) ₄]	580,8 (1,3)	592,8 (3,1); 596,2 (2,5); 598,3 (1,4)	612,8 (1,3); 614,0 (1,6); 617,5 (3,1)	13,1
[Q2][Eu(dbm) ₄]	580,8 (0,9)	592,8 (2,5); 596,2 (1,9); 598,5 (1,3)	612,8 (1,3); 614,3 (1,2); 617,2 (2,4)	12,9
[Q3][Eu(dbm) ₄]	580,8 (1,0)	589,6 (2,7); 592,8 (2,0); 596,2 (1,0)	612,9 (1,2); 614,2 (1,3); 617,2 (3,2);	12,4
[Q1][Eu(tfaa) ₄]	580,8 (0,8)	592,6 (2,1); 594,7 (1,7); 598,1(2,5)	612,2 (1,4); 614,6 (2,1); 618,0 (2,9)	16,8
[Q2][Eu(tfaa) ₄]	581,2 (0,8)	592,6 (2,2); 595,2 (1,7); 598,4 (2,7)	612,4 (1,3); 614,9 (2,3); 618,2 (2,9)	15,0
[Q3][Eu(tfaa) ₄]	581,2 (0,9)	592,7 (1,9); 595,2 (2,6); 598,5 (2,2)	612,4 (1,2); 615,0 (2,1); 617,9 (3,0)	16,8

Fonte: Autoria própria

Através dos espectros de emissão foram obtidos os diagramas de cromaticidade apresentados na **Figura 22**, sendo que em todos os complexos o comprimento de onda dominante é 615 nm com alta pureza de cor (100%), sendo este um dos pré-requisitos para aplicação em OLEDs.

Figura 22. Diagrama de cromaticidade obtidos a partir dos espectros de emissão usando o *software* Spectra Lux⁸⁸.

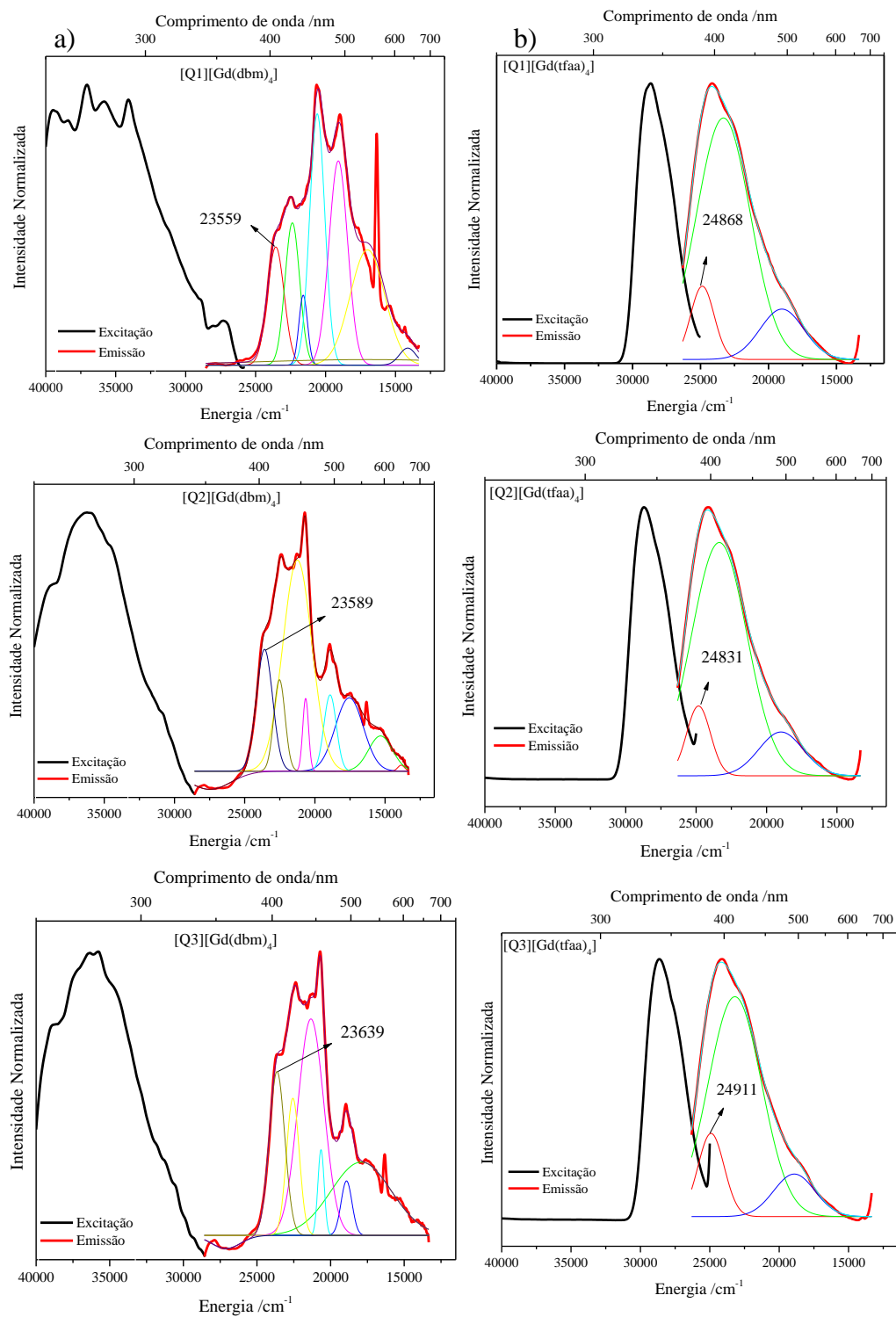


Fonte: Autoria própria

Para que os ligantes atuem como eficientes sensibilizadores para o íon Eu^{3+} , um fator muito importante é a energia do estado tripleto do ligante. Se essa energia estiver muito próxima do nível emissor do európio, o processo de retro transferência será favorecido sendo observada a fosforescência do ligante; e se estiver muito acima do nível emissor, as perdas não radiativas serão favorecidas, diminuindo a eficiência de emissão do íon európio. Para a determinação do estado tripleto do ligante pode-se utilizar o íon Gd^{3+} , pois o mesmo possui o nível emissor (${}^6\text{P}_{7/2}$), energeticamente muito alto, na região de $32\ 000\ \text{cm}^{-1}$. Desta forma, a maioria dos ligantes orgânicos não consegue transferir energia para seu nível emissor, já que os estados excitados ${}^3\text{T}$ dos ligantes estão energeticamente abaixo, dificultando a transferência³⁶. Como este apresenta tamanho muito semelhante ao íon Eu^{3+} , já que pertence à série dos lantanídeos, suas propriedades físicas e químicas são semelhantes, o que permite que os ligantes assumam a mesma conformação que no complexo de európio. Assim é viável a estimativa do nível de energia do tripleto no complexo de gadolínio e supor que esta energia é a mesma no complexo de Eu, já que os ligantes estão na mesma orientação e com interações similares.

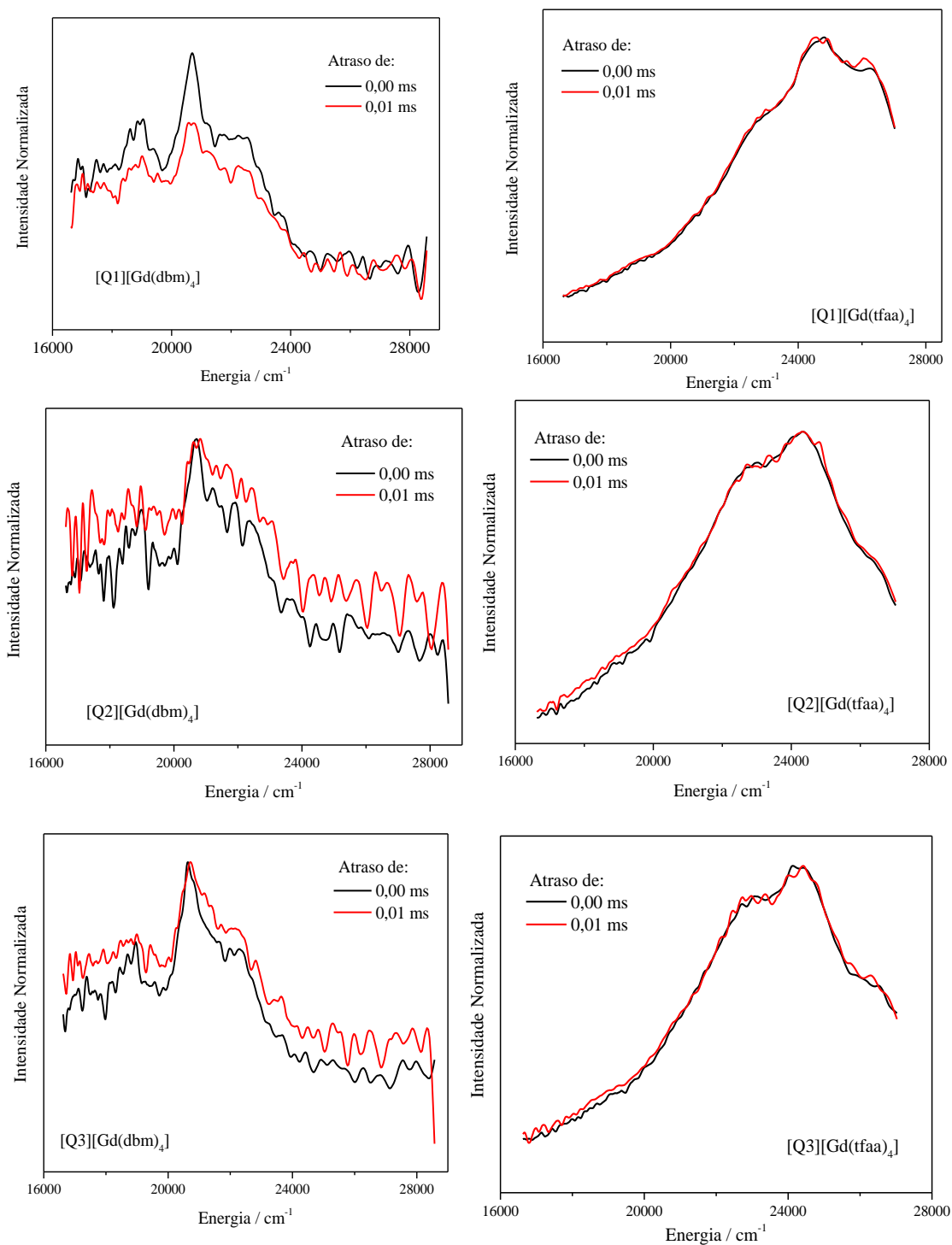
Desta forma, a determinação da energia do estado tripleto do ligante foi feita através do espectro de emissão dos respectivos complexos de gadolínio com os ligantes **Hdbm** e **Htfaa**, obtidos a temperatura ambiente, como mostrado na **Figura 23**. Para estimar a energia do estado tripleto foi utilizado o método de deconvolução da curva e atribuiu-se a transição zero-fônon à banda de maior energia. Também foram obtidos os espectros de emissão resolvidos no tempo (**Figura 24**), a fim de verificar se a emissão dos complexos de Gd^{3+} não apresentavam alguma contribuição dos estados singletos, que tipicamente exibem tempos de vida mais curtos do que 10^{-7} ms. Como não foi observada nenhuma alteração no perfil espectral, garante-se assim que todas as bandas registradas nos espectros de emissão em estado estacionário são referentes aos estados tripletos.

Figura 23. Espectros de excitação e de emissão obtidos a 298K das séries dos complexos: a) [Q][Gd(dbm)₄] realizados no estado sólido $\lambda_{exc} = 278$ nm; b) [Q][Gd(tfaa)₄] realizados em solução etanólica $\lambda_{exc} = 349$ nm.



Fonte: Autoria própria

Figura 24. Espectros de emissão resolvidos no tempo, obtidos a 298 K das séries dos complexos: a) $[Q][Gd(dbm)_4]$ realizados no estado sólido $\lambda_{exc} = 278$ nm; b) $[Q][Gd(tfaa)_4]$ realizados em solução etanólica $\lambda_{exc} = 349$ nm.



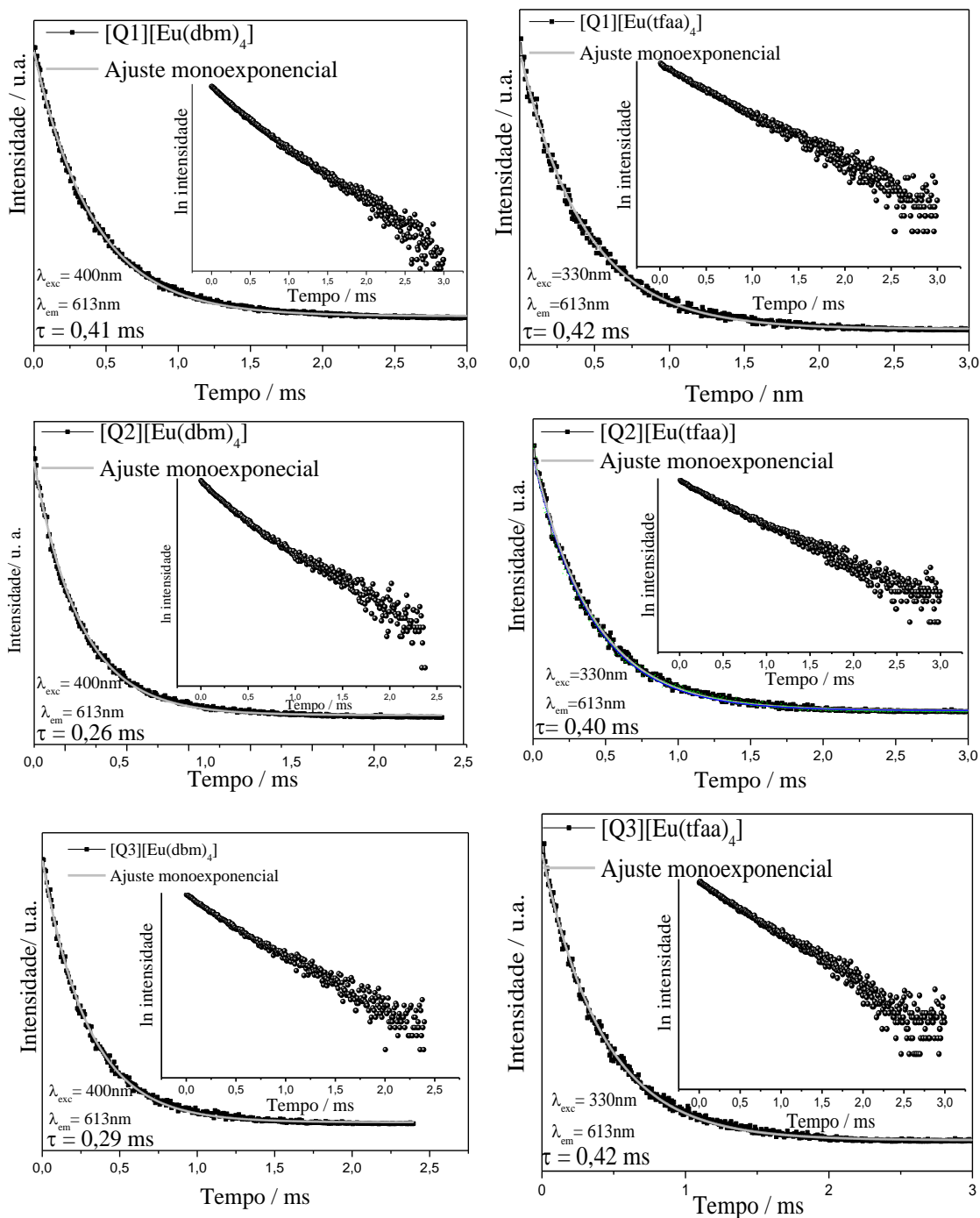
Fonte: Autoria própria

Na literatura, os valores reportados para energia do estado tripleto dos ligantes **Hdbm**⁸¹ e **Htfaa**⁸² são de 20.660 cm⁻¹ e 22.720 cm⁻¹, respectivamente. Em ambas as séries, a formação dos complexos induz o aumento da energia dos estados tripletos passando para 22.500 cm⁻¹ e 24.900 cm⁻¹, respectivamente. No entanto, o tamanho da cadeia alquila dos contra-íons não leva a diferenças significativas nos valores encontrados para os complexos da mesma série conforme esperado, já que o estado tripleto doador refere-se ao ligante β-dicetonato e os contra-íons atuam apenas causando pequenas distorções na sua conformação espacial, corroborando com dados observados nas análises de UV-Vis.

Segundo Bunzli et al.,⁸⁹ as β-dicetonas tem preferência em transferir energia para o nível emissor do ⁵D₁ (18.973 cm⁻¹) do európio(III), sendo que, ao comparar-se os valores encontrados para o ligante **dbm**, o mesmo possui uma maior tendência de sensibilização ao európio do que o **tfaa**, para o qual os valores estimados são relativamente altos para sensibilizar o nível emissor ⁵D₁, o que pode favorecer os decaimentos não radiativos.

Os tempos de vida do estado emissor ⁵D₀ do íon Eu³⁺ para o todos os complexos foram obtidos a temperatura ambiente a partir das curvas de decaimento exponencial, **Figura 25**.

Figura 25. Curva de decaimento exponencial para obtenção do tempo de vida do estado emissor 5D_0 para a série dos complexos [Q][Eu(dbm)₄] e [Q][Eu(tfaa)₄]



Fonte: Autoria própria

Todos os complexos apresentam uma curva de decaimento exponencial de primeira ordem, indicando que o íon Eu^{3+} está inserido em único sítio de simetria, o que corrobora com os resultados observados no espectro de emissão para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0^{90}$.

Através do tempo de vida é possível determinar os valores de eficiência quântica (η) que é definido pela razão entre as taxas de emissão radiativa (A_{rad}) e total ($A_{rad} +$ taxas não radiativas A_{nrad}) conforme as **Equações 2 e 3**⁹¹. O valor de A_{rad} é obtido pela soma dos coeficientes de emissão espontânea A_{0-J} para cada transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$.

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \text{ (equação 2)}$$

Onde:

$$A_{total} = \frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nrad} \text{ (equação 3)}$$

A partir da integração de cada uma das bandas de transição presentes no espectro de emissão dos complexos e utilizando o tempo de vida previamente determinado é possível também determinar os parâmetros de intensidade experimental de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4), utilizando o *software* LUMPAC, o qual também já fornece os valores de eficiência quântica baseado na aplicação das **Equações 2 e 3**. Todos estes valores estão reunidos na **Tabela 15**.

Tabela 15. Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4), eficiência quântica (η), tempo de vida experimental (τ) dos complexos *tetrakis* de európio(III).

Complexos	t (ms)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	η (%)
[Eu(dbm) ₃ H ₂ O] ^a	0,35	716	2129	37,0	4,0	25
[Q1][Eu(dbm) ₄]	0,410 ± 0,001	1237 ± 12	1201 ± 12	36,6 ± 0,4	6,4 ± 0,06	51,0 ± 0,5
[Q2][Eu(dbm) ₄]	0,268 ± 0,001	1489 ± 15	2357 ± 24	44,4 ± 0,5	7,7 ± 0,08	39,1 ± 0,4
[Q3][Eu(dbm) ₄]	0,294 ± 0,001	1461 ± 14	1987 ± 20	43,8 ± 0,4	7,0 ± 0,07	42,0 ± 0,4
[Eu(tfaa) ₃ H ₂ O] ^b	0,33	631	3576	13,8	1,9	21
[Q1][Eu(tfaa) ₄]	0,428 ± 0,002	775 ± 8	1606 ± 16	28,0 ± 0,3	8,3 ± 0,08	33,2 ± 0,3
[Q2][Eu(tfaa) ₄]	0,407 ± 0,002	727 ± 7	1773 ± 18	26,2 ± 0,3	8,0 ± 0,08	29,1 ± 0,3
[Q3][Eu(tfaa) ₄]	0,421 ± 0,002	657 ± 6	1724 ± 17	23,4 ± 0,2	7,4 ± 0,07	28 ± 0,3

a= Referência⁹².

b= Referência⁹³.

Fonte: Autoria própria

Os valores de eficiência quântica para todos os complexos sintetizados, **Tabela 15**, são aproximadamente o dobro dos valores encontrados na literatura para os respectivos *tris-dbm* (25%)⁹² e *tris-tfaa* (21%)⁹³. A série dos complexos [Q][Eu(dbm)₄] apresenta de maneira geral maiores valores de eficiência quântica que os respectivos complexos para série [Q][Eu(tfaa)₄], o que pode ser justificado pela maior energia dos estados tripleto para os complexos contendo o ligante **tfaa**, conforme já mencionado. Também é válido ressaltar que o fato dos complexos [Q1][Eu(dbm)₄] e [Q3][Eu(dbm)₄] apresentarem os maiores valores de eficiência quântica está de acordo com os dados de análise elementar, que indicaram a ausência de ligantes livres e menor influência de troca iônica, sendo portanto

os complexos considerados de maior pureza. Por outro lado, considerando cada uma das séries, individualmente, os complexos contendo o contra-íon mais simétrico $[\mathbf{Q1}]^+$ exibem os maiores valores de eficiência quântica de 51% e 33%, respectivamente, indicando que $[\mathbf{Q1}]^+$ é o melhor contra-íon para obtenção de complexos com alta eficiência quântica.

Considerando agora os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, o parâmetro Ω_2 está relacionado com as distorções angulares no sítio em que o Eu^{3+} está inserido, já que a intensidade relativa da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é dependente da simetria local do Eu^{3+} ⁹⁴. Já o parâmetro Ω_4 é diretamente influenciado pela mudança no comprimento de ligação Eu-O, indicando alterações na densidade eletrônica do ligante entorno do íon Eu^{3+} ⁹⁵. Na **Tabela 15** estão incluídos os valores de Ω_2 e Ω_4 relatados na literatura para os respectivos *tris* de **dbm**⁹² e **tfaa**⁹³, de forma a permitir a comparação com os valores estimados para os complexos *tetrakis* sintetizados. Para a série com o ligante **tfaa** a entrada do quarto ligante na esfera de coordenação do íon Eu^{3+} atuou diminuindo a simetria ao seu redor, evidenciado pelo aumento considerável dos valores de Ω_2 ; já para série com o ligante **dbm** a presença do quarto ligante não ocasionou maiores distorções nos sítios ocupados pelo íon Eu^{3+} , pois os valores de Ω_2 se mantiveram próximos ao do complexo *tris*. Quando comparados os valores de Ω_2 entre os ligantes β -dicetonatos, a série $[\mathbf{Q}][\text{Eu}(\text{tfaa})_4]$ apresenta menores valores que a série $[\mathbf{Q}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, indicando que os sítios do íon Eu^{3+} para o ligante **tfaa** são mais simétricos. Esse comportamento pode ser atribuído ao maior impedimento estérico causado pelos grupos fenil, gerando maior repulsão entre os ligantes, contribuindo para maiores distorções. Já com relação aos valores de Ω_4 , para a série $[\mathbf{Q}][\text{Eu}(\text{tfaa})_4]$, estes são maiores do que os valores dos respectivos complexos com o ligante **dbm**, indicando maior polarizabilidade e maior grau de covalência.

Como a série $[\mathbf{Q}][\text{Eu}(\text{tfaa})_4]$ apresenta-se na forma líquida a 25 °C e a presença dos contra-íons caudados dificultaram a formação de monocristais para determinar a geometria por difração de raios X, foram realizados cálculos teóricos para propor as estruturas dos complexos obtidos. Para tal, utilizou-se os dados obtidos pelas caracterizações estruturais para propor as estruturas dos complexos *tetrakis*. Estas foram pré-otimizadas usando o modelo *Extended Hückel*, seguido da completa otimização utilizando o modelo *Sparkle/PM7*⁷⁰, que segundo a literatura é o modelo mais adequado para ligantes β -dicetonatos. O índice de refração utilizado foi de 1,5 (complexos sólidos) e 1,36 (índice de

refração do etanol), respectivamente, para os complexos com o **dbm** e **tfaa**, no programa MOPAC com interface na plataforma LUMPAC.

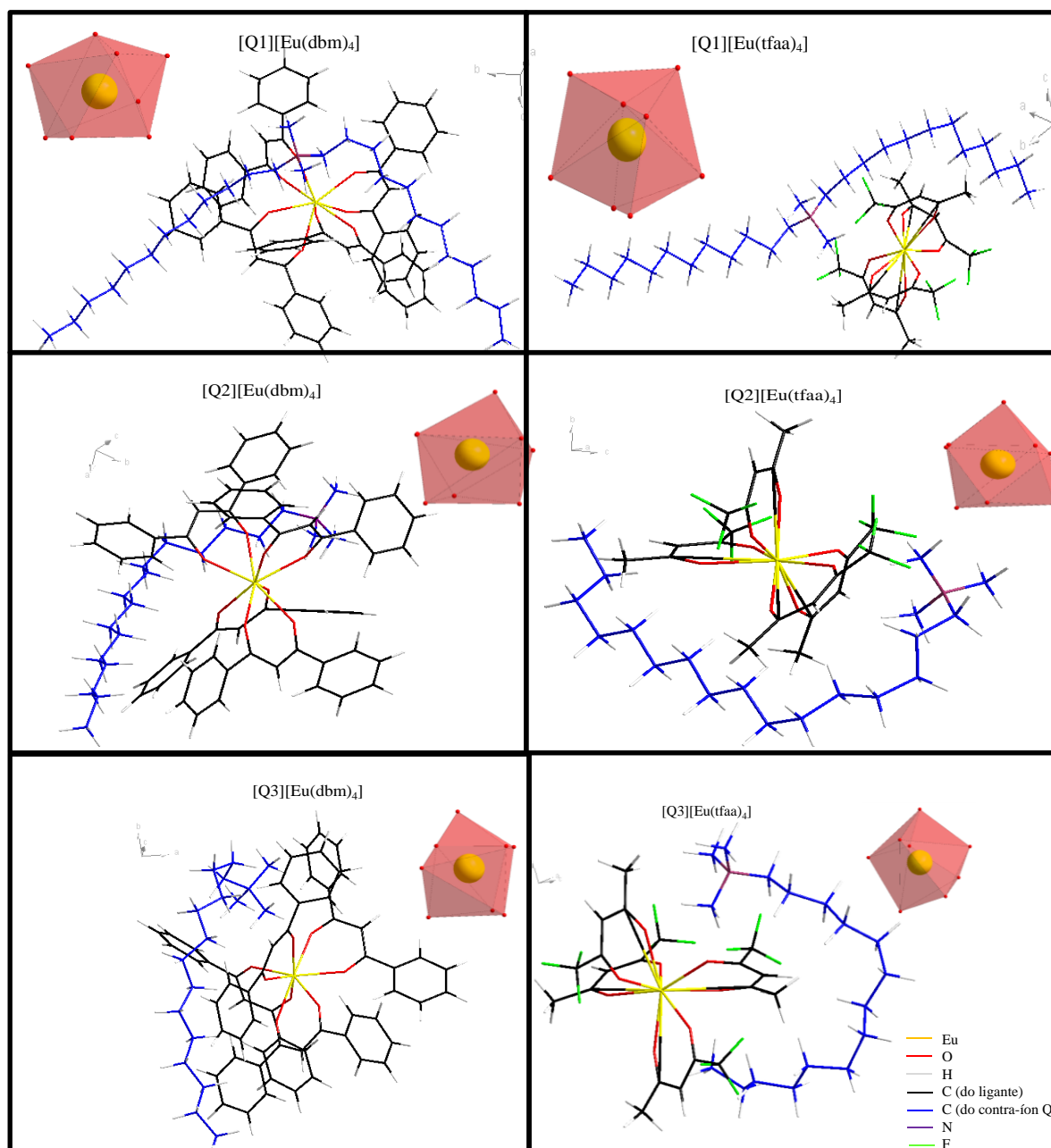
As partir das estruturas teóricas, foram calculados os parâmetros listados na **Tabela 16**, os quais foram comparados aos dados experimentais, sendo estes muito próximos entre si, e, portanto, confirmando a obtenção dos complexos *tetrakis*. As estruturas otimizadas estão apresentadas na **Figura 26**.

Tabela 16. Valores teórico e experimental para: Energia do estado tripleto, taxas de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4), eficiência quântica (η), tempo de vida experimental (τ) para os complexos de *tetrakis* de európio.

Complexos		Energia do estado tripleto (cm^{-1})	τ_1 (ms)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	Ω_2 (10^{-20}cm^2)	Ω_4 (10^{-20}cm^2)	η (%)
[Q1][Eu(dbm) ₄]	Exp.	23559	$0,410 \pm 0,001$	1237 ± 12	1201 ± 12	$36,6 \pm 0,4$	$6,4 \pm 0,06$	$51,0 \pm 0,5$
	Teor.	19903	-	1244	1194	36,6	6,4	51
[Q2][Eu(dbm) ₄]	Exp.	$23589 \pm$	$0,268 \pm 0,001$	1489 ± 15	2357 ± 24	$44,4 \pm 0,5$	$7,7 \pm 0,08$	$39,1 \pm 0,4$
	Teor.	21395	-	1498	2347	44,4	7,7	39
[Q3][Eu(dbm) ₄]	Exp.	23639	$0,294 \pm 0,001$	1461 ± 14	1987 ± 20	$43,8 \pm 0,4$	$7,0 \pm 0,07$	$42,0 \pm 0,4$
	Teor.	21252	-	1470	1978	43,8	7,0	42
[Q1][Eu(tfaa) ₄]	Exp.	24868	$0,428 \pm 0,002$	775 ± 8	1606 ± 16	$28,0 \pm 0,3$	$8,3 \pm 0,08$	$33,2 \pm 0,3$
	Teor.	19939	-	755	1625	28,0	8,3	32
[Q2][Eu(tfaa) ₄]	Exp.	24831	$0,407 \pm 0,002$	727 ± 7	1773 ± 18	$26,2 \pm 0,3$	$8,0 \pm 0,08$	$29,1 \pm 0,3$
	Teor.	20294	-	712	1787	26,2	8,0	29
[Q3][Eu(tfaa) ₄]	Exp.	24911	$0,421 \pm 0,002$	657 ± 6	1724 ± 17	$23,4 \pm 0,2$	$7,4 \pm 0,07$	$28 \pm 0,3$
	Teor.	20425	-	644	1736	22,9	8,4	27

Fonte: Autoria própria

Figura 26. Geometria para todos os complexos sintetizados obtidas a partir dos cálculos teóricos utilizando o modelo Sparkle/PM7 e o poliedro distorcido ao redor do íon Eu^{3+} .



Fonte: autoria própria

Nota-se que as estruturas geradas para os complexos exibem diferentes valores teóricos para $\Omega_{2,4}$, A_{rad} , A_{nrad} e eficiência quântica, **Tabela 16**, dando evidências de que os contra-íons influenciam nas propriedades espectroscópicas dos complexos, alterando ligeiramente a estrutura conformacional do respectivo ligante.

As diferenças nos valores de eficiência quântica do nível emissor 5D_0 em cada série, de acordo com o contra-íon utilizado, podem ser correlacionadas com a pureza das amostras, bem como a desativação do nível 5D_0 pelos osciladores de C–H encontrados nas estruturas dos contra-íons¹⁵. Como pode ser observado na **Figura 26**, a distância entre o cátion e o ânion apresenta um importante papel na desativação do nível emissor (5D_0) através das perdas não-radiativas, e pode variar de acordo com a contração.

Através dos cálculos teóricos, as estruturas propostas para os complexos *tetrakis* com os íons Eu^{3+} apresentam grupo pontual C_1 , justificando os altos valores experimentais de Ω_2 para os complexos, uma vez que o grupo pontual C_1 é o grupo menos simétrico dentre os grupo de pontuais. Além disso, a distância média Eu-O para a série **tfaa** é menor que a da série **dbm** (**Anexo-A e B**), o que representa maior covalência para a ligação Eu-O na série **tfaa**, aumentando a polarizabilidade em torno de Eu^{3+} e, como consequência, os valores de Ω_4 .

Para expressar de forma mais elucidativa o quão eficientes são os complexos produzidos, um parâmetro mais elucidativo do que eficiência quântica é a estimativa do rendimento quântico total de emissão (QY). Como a série com o ligante **dbm** apresenta os maiores valores de eficiência quântica, ela foi a escolhida para a determinação do rendimento quântico total de emissão (QY), utilizando o método comparativo, conforme descrito por Bunzli et al.⁸⁹, tendo como referência a Rodamina 6G e aplicando-se a **Equação 4**.

$$QY = Q_S \frac{E_X A_S(\lambda_S) I_S(\lambda_S) (n_X)^2}{E_S A_X(\lambda_X) I_X(\lambda_X) (n_S)^2} \text{ (equação 4)}$$

Onde Q_S é o rendimento quântico de emissão do padrão (S), E é a área integrada do espectro de emissão corrigido, A é a absorvância no comprimento de onda de excitação (λ), I é a intensidade da fonte de excitação no comprimento de onda de excitação, e n é o índice de refração (1,36 para etanol e 1,44 para clorofórmio).

Se o padrão (S) e a amostra (X) são excitados no mesmo comprimento de onda, as medidas podem ser realizadas com $A = 0,5$, pois o efeito do filtro interno é o mesmo para ambas as amostras e a **Equação 4** pode ser reduzida à **Equação 5**.

$$QY = Q_S \frac{E_X A_S(\lambda_S) (n_X)^2}{E_S A_X(\lambda_X) (n_S)^2} \text{ (equação 5)}$$

No caso em que A_x é diferente de A_S e pelo menos uma das absorvâncias é $> 0,05$, então as absorvâncias devem ser corrigidas pela **Equação 6**:

$$A \rightarrow 1 - 10^{-A} \text{ (equação 6)}$$

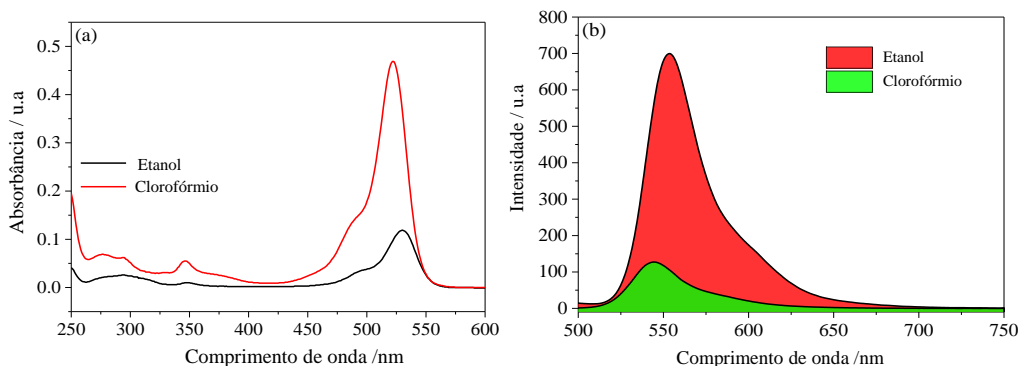
Em clorofórmio, o QY da Rodamina 6G é 0,94 e em etanol 0,59. O comprimento de onda de excitação escolhido para estimar o valor de QY foi em 392 nm, que exibe a melhor taxa de sinal/ruído. As concentrações e as absorvâncias das soluções usadas nos experimentos estão listadas na **Tabela 17**, e os espectros de absorção e de emissão usados para estimar os valores de QY dos padrões e das amostras são mostrados nas **Figura 27 e 28**, respectivamente.

Tabela 17. Concentração e absorvância dos padrões e amostras usadas para estimar o QY. As fendas de emissão em todos os ensaios foram fixadas em 3,8 mm.

Amostra	Concentração (mol·L ⁻¹)	Absorvância (392 nm)	QY (%)
Padrão em Etanol	$2,7 \times 10^{-6}$	0,0100	94
Padrão em Clorofórmio	$4,8 \times 10^{-6}$	0,0160	59
[Q1][(dbm) ₄]	$2,8 \times 10^{-5}$	0,214	1,7
[Q2][(dbm) ₄]	$2,8 \times 10^{-5}$	0,117	0,043
[Q3][(dbm) ₄]	$2,8 \times 10^{-5}$	0,161	0,10

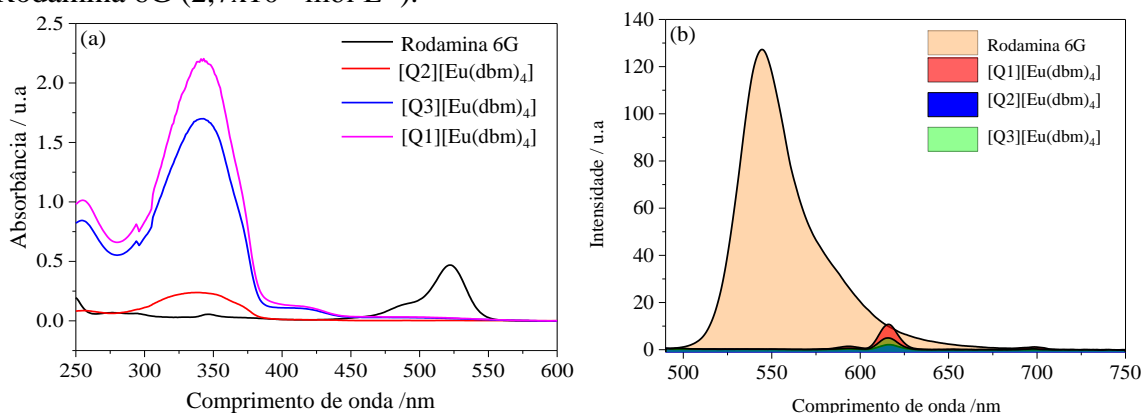
Fonte: Autoria própria

Figura 27 (a) Espectros de Absorção no UV-Vis e (b) Espectros de emissão das soluções de Rodamina 6G em etanol ($2,7 \times 10^{-6}$ mol·L⁻¹) e clorofórmio ($4,8 \times 10^{-6}$ mol·L⁻¹).



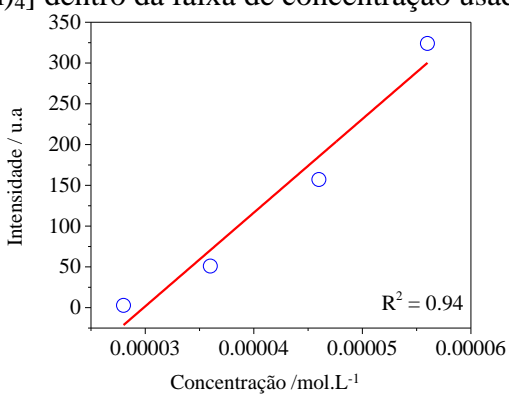
Fonte: Autoria própria

Figura 28. (a) Espectros de absorção no UV-Vis e (b) Espectros de emissão em solução de clorofórmio da série [Q][Eu(dbm)₄] ($2,8 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) em comparação com a solução de Rodamina 6G ($2,7 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).



Fonte: Autoria própria

Figura 29. Intensidade relativa de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em função da concentração de [Q1][Eu(dbm)₄] dentro da faixa de concentração usada para estimar o QY.



Fonte: Autoria própria

A partir da **Tabela 17**, verifica-se que o complexo [Q1][Eu(dbm)₄] é o que apresenta o maior valor de QY (1,7%), sendo que os demais seguem a mesma tendência observada para a eficiência quântica do estado 5D_0 , **Tabela 15**.

Voltando aos estudos teóricos efetuados a partir da aplicação do programa MOPAC com interface na plataforma LUMPAC, foi possível também estimar as taxas de transferência de energia para as transições $S_1 \rightarrow ^5D_4$, $T \rightarrow ^5D_1$ e $T \rightarrow ^5D_0$, **Tabela 18**, com base na energia dos estados tripleto do ligante e dos estados excitados do Eu^{3+} 5D_4 , 5D_1 e 5D_0 . De acordo com as regras de seleção, o processo de transferência de energia (TE) entre os estados $S_1 \rightarrow ^5D_4$ ocorre por um mecanismo 2λ -multipolar e a TE entre $T \rightarrow ^5D_1$ e entre

$T \rightarrow {}^5D_0$ ocorre pelo mecanismo de troca ⁷³. Para todos os complexos, as taxas de transferência de energia para a transição $S_1 \rightarrow {}^5D_4$ em relação aos estados tripleto são menores, mostrando que o mecanismo de troca deve ser o principal contribuinte para a TE dos ligantes β -dicetonados para o centro metálico. Já as taxas de TE para todas as transições em ambas as séries são superiores às taxas de retrotransferência, mostrando que ambos os ligantes β -dicetonados estão sensibilizando eficientemente os íons Eu^{3+} .

Ainda analisando os dados da **Tabela 18**, ao contrário da série **dbm**, para a série **tfaa**, as taxas de retrotransferência de energia para as transições ${}^5D_1 \rightarrow T$ e ${}^5D_0 \rightarrow T$ são relativamente altas, fazendo com que a população do estado emissor 5D_0 diminua, justificando os valores mais baixos de eficiência quântica para esta série.

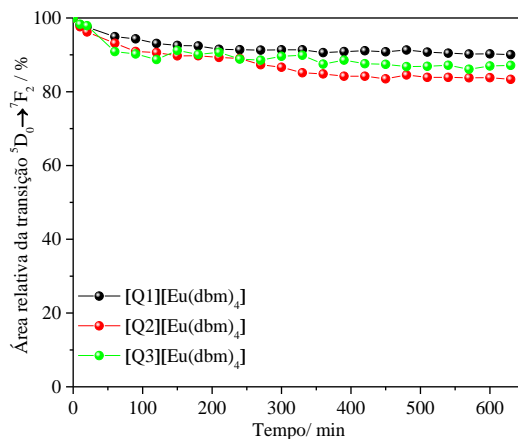
Tabela 18. Taxas de transferência de energia e de retrotransferência para o processo de energia intramolecular envolvendo os estados singleto e tripleto dos ligantes e o nível emissor 5D_J ($J = 0, 1$ e 4) do íon Eu^{3+} , calculados pelo estudo teórico utilizando o modelo sparkle/PM7.

Transição	Taxa de transferência de energia / s^{-1}	Transição	Taxa de retrotransferência de energia / s^{-1}
$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$6,83 \times 10^4$	[Q1][Eu(dbm) ₄]	
$T \rightarrow {}^5D_1$	$3,87 \times 10^5$	${}^5D_4 \rightarrow S_1$	$9,50 \times 10^{-8}$
$T \rightarrow {}^5D_0$	$5,00 \times 10^5$	${}^5D_1 \rightarrow T$	$5,79 \times 10^3$
		${}^5D_0 \rightarrow T$	$1,83 \times 10^0$
$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$6,09 \times 10^4$	[Q2][Eu(dbm) ₄]	
$T \rightarrow {}^5D_1$	$2,61 \times 10^5$	${}^5D_4 \rightarrow S_1$	$4,59 \times 10^{-9}$
$T \rightarrow {}^5D_0$	$2,40 \times 10^5$	${}^5D_1 \rightarrow T$	$3,05 \times 10^0$
		${}^5D_0 \rightarrow T$	$6,86 \times 10^{-4}$
$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$8,93 \times 10^4$	[Q3][Eu(dbm) ₄]	
$T \rightarrow {}^5D_1$	$6,60 \times 10^4$	${}^5D_4 \rightarrow S_1$	$3,38 \times 10^{-8}$
$T \rightarrow {}^5D_0$	$6,27 \times 10^4$	${}^5D_1 \rightarrow T$	$1,53 \times 10^0$
		${}^5D_0 \rightarrow T$	$3,55 \times 10^{-4}$
$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$2,27 \times 10^3$	[Q1][Eu(tfaa) ₄]	
$T \rightarrow {}^5D_1$	$8,49 \times 10^6$	${}^5D_4 \rightarrow S_1$	$1,24 \times 10^{-20}$
$T \rightarrow {}^5D_0$	$1,09 \times 10^7$	${}^5D_1 \rightarrow T$	$1,07 \times 10^5$
		${}^5D_0 \rightarrow T$	$3,35 \times 10^1$
$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$5,98 \times 10^3$	[Q2][Eu(tfaa) ₄]	
$T \rightarrow {}^5D_1$	$8,23 \times 10^6$	${}^5D_4 \rightarrow S_1$	$9,90 \times 10^{-19}$
$T \rightarrow {}^5D_0$	$9,72 \times 10^6$	${}^5D_1 \rightarrow T$	$1,88 \times 10^4$
		${}^5D_0 \rightarrow T$	$5,44 \times 10^0$
$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$6,88 \times 10^3$	[Q3][Eu(tfaa) ₄]	
$T \rightarrow {}^5D_1$	$7,85 \times 10^6$	${}^5D_4 \rightarrow S_1$	$4,64 \times 10^{-18}$
$T \rightarrow {}^5D_0$	$8,99 \times 10^6$	${}^5D_1 \rightarrow T$	$9,40 \times 10^3$
		${}^5D_0 \rightarrow T$	$2,63 \times 10^0$

Fonte: Autoria própria

Um fator importante na aplicação dos complexos como dispositivos moleculares conversores de luz, e em iluminação no estado sólido é a sua estabilidade quando expostos a luz, sendo assim, foi realizado o teste de fotoestabilidade para a série *Tetrakis* com o ligante **dbm**, já que esta apresentou maior eficiência quântica e valores de rendimento quântico significativos (**Tabela 17**). Os complexos foram expostos à luz UV ($\lambda_{exc}= 284$ nm) continuamente por 10,5 h, e sua estabilidade foi monitorada através dos espectros de emissão, sendo que os resultados estão na **Figura 30**. Os complexos apresentam uma estabilidade satisfatória sob luz UV, especialmente aquele com o contra-íon **[Q1]⁺**, o qual apresenta perda de apenas 10% na intensidade de emissão ao término do experimento, ressaltando que estes resultados estão de acordo com outros complexos de Eu^{3+} com β -dicetona reportados na literatura^{92,96}. Além disso, considerando que os complexos foram excitados sob um comprimento de onda de alta energia usando uma lâmpada de Xe pulsada de 9,9 Watts de potência, os complexos permanecem com intensidade alta de emissão em relação ao tempo de exposição e a energia da luz incidente. Os mecanismos de degradação dos complexos Ln^{3+} β -dicetonatos sob excitação por ultravioleta não são bem conhecidos na literatura e este tópico é um assunto muito constante de pesquisa no campo fotônico.

Figura 30. Comparação da fotoestabilidade da série do complexo *Tetrakis*-**dbm** sob excitação em 284 nm, monitorando a intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (a) e (b) área integrada.



Fonte: Autoria própria.

3.7 Conclusões Parciais

Os complexos *Tetrakis* β -dicetonatos $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{tfaa})_4]$ com os contra-íons caudados ($[\text{Q1}]$, $[\text{Q2}]$, e $[\text{Q3}]$), foram obtidos com sucesso e as estequiometrias estabelecidas foram confirmadas através das técnicas de análise elementar e e termogravimetria, que também demonstraram a ausência de água de hidratação, confirmando a obtenção dos complexos anidros. As técnicas de espectroscopia vibracional no IV e UV-Vis também auxiliaram na caracterização dos complexos obtidos. Porém a presença do contra-íon anfifílico desempenhou um importante papel na formação dos complexos, sendo que apenas os complexos $[\text{Q1}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, $[\text{Q3}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{Q2}][\text{Eu}(\text{tfaa})_4]$, não apresentaram ligantes livres e não sofreram troca-iônica, exibindo portanto, maior pureza.

Por meio dos estudos de luminescência realizados a baixa temperatura para os complexos $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{tfaa})_4]$ foi possível afirmar que em ambos os casos, os sítios dos íons Eu^{3+} são equivalentes nas estruturas dos complexos, pois a banda estreita de emissão referente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ apresentou uma única componente. Todos os complexos apresentaram 100 % de pureza de cor e eficiência quântica com valores acima (>38%) dos seus respectivos complexos *tris*, confirmando que houve o deslocamento de moléculas de água na esfera de coordenação do íon Eu^{3+} , por meio do quarto ligante. Porém, a série com o ligante **dbm** apresentou os melhores resultados, indicando que este ligante é um melhor sensibilizador para o íon Eu^{3+} quando comparado ao ligante **tfaa**, concordando com os valores obtidos para a energia do estado tripleto; que para série com o ligante **tffa**, apresentaram valores mais altos, que favorecem as perdas não radiativas. Com relação aos contra-íons, o contra-íon mais simétrico $[\text{Q1}^+]$, em ambas as séries, apresentou os maiores valores de eficiência quântica de 51% e 33% respectivamente; tal contra-íon atuou diminuindo os valores de taxas não radiativas (A_{rad}), indicando que este é o contra-íon mais adequado para obtenção de complexos com alta eficiência quântica.

Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4) indicaram que os complexos contendo o ligante **tfaa** são mais simétricos e apresentam maior polarizabilidade, porém em relação aos contra-íons, o tamanho das cadeias alquilas não causaram muito efeito no sítio local que os íons Eu^{3+} estão inseridos, apresentando valores muito próximos.

Através do estudo teórico para otimização das estruturas dos complexos *Tetrakis* utilizando o modelo *Sparkle/PM7*, todas apresentaram grupo pontual C_1 ; este estudo também possibilitou a investigação dos mecanismos de transferência de energia ligante:metal, onde o mecanismo de troca foi predominante em ambas as séries. Além de indicar que a distância entre o cátion e o ânion, apresenta um importante papel na desativação do nível emissor (5D_0) através das perdas não-radiativas ocasionadas pelos osciladores de C-H.

Através do estudo de fotoestabilidade o complexo [Q1][Eu(dbm)₄] apresentou uma perda de apenas 10% na intensidade de emissão após 10,5 h de análise e este é o apresentou o melhor resultado de eficiência quântica (51%), tornando-se um forte candidato para aplicação em DMCLs ou na iluminação de estado sólido.

4 CAPÍTULO 4 – Caracterização Estrutural e Estudo Fotoluminescente dos Complexos Heterolépticos

Alguns estudos na literatura indicam que a presença de ligantes mistos na esfera de coordenação do íon Eu^{3+} tende a potencializar a eficiência quântica quando comparado com os respectivos complexos onde o ligante não é variado¹⁸. Diante dos resultados apresentados no Capítulo 3, os complexos contendo o ligante **dbm** foram os que apresentaram os melhores valores de eficiência quântica, sendo assim optou-se em investigar as propriedades de luminescências dos novos complexos heterolépticos contendo a β -dicetona (**dbm**) e a cumarina (**cca**), utilizando como complexo precursor o **tris-db**m, além de fazer um estudo comparativo na influência de sensibilização de ambos os ligantes, **dbm** e **cca**, através da obtenção do complexo precursor **tris-cca** e a adição do ligante **dbm** na esfera de coordenação do íon Eu^{3+} .

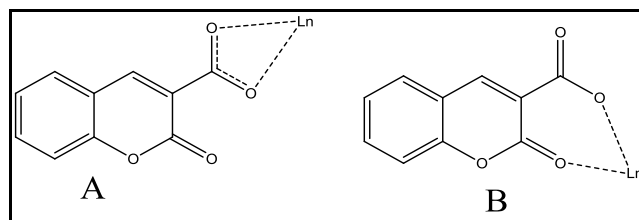
4.1 Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

Os complexos heterolépticos foram caracterizados através da técnica de espectroscopia vibracional de absorção na região do IV, com intuito de monitorar o surgimento das bandas características dos ligantes adicionados na esfera de coordenação dos complexos precursores e confirmar a presença dos contra-íons, conforme proposto nas rotas sintéticas.

Para obtenção da série $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{cca})_3\text{dbm}]$ foi realizada inicialmente a síntese do complexos precursor **tris-cca**, e é válido ressaltar que alguns trabalhos da literatura relatam que o ligante **cca** coordena-se preferencialmente com íons lantanídeos na razão de 1:2 metal ligante^{52,57, 97}, porém também há relatos da formação do complexo **tris**⁵⁶. Diante desse fato, optou-se em deixar o ambiente reacional mais ativo, adicionando refluxo na metodologia de síntese, pois em todos os relatos na literatura as reações são mantidas em temperatura ambiente.

O ligante **cca** apresenta dois sítios de coordenação (A e B), como representado na **Figura 31**, porém segundo estudos teóricos apresentados na literatura^{97,98}, nos quais os autores correlacionam com dados obtidos por espectroscopia vibracional no IV, este ligante coordena-se preferencialmente em B, **Figura 31**.

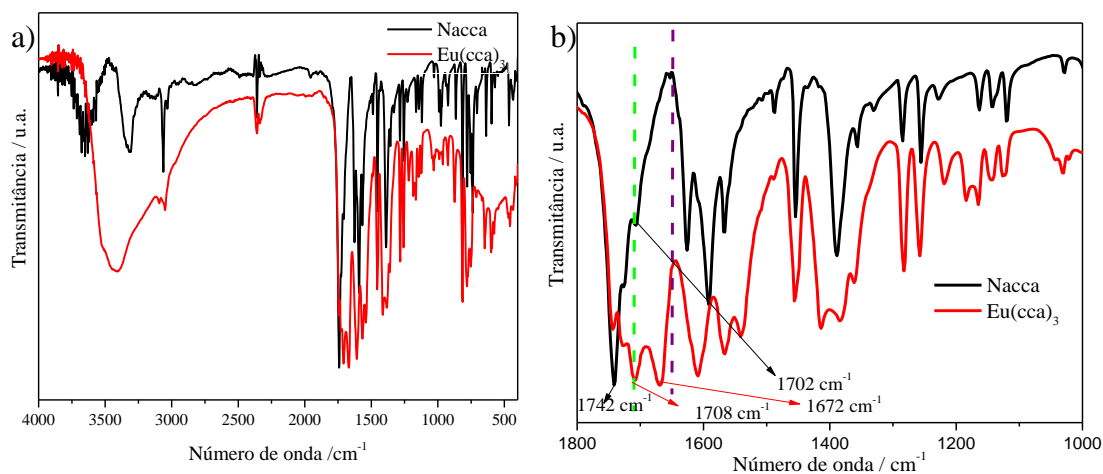
Figura 31. Modos de coordenação do ligante **cca**.



Fonte: Adaptado da referência ⁹⁸.

Para confirmar a formação do complexo *tris-cca*, foram realizadas as análises de espectroscopia vibracional no IV para o ligante livre na forma desprotonada (*Nacaa*) que permite uma melhor comparação com o complexo obtido ($\text{Eu}(\text{cca})_3$); ambos os espectros foram obtidos com leitura entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, mostrados na **Figura 32**.

Figura 32. a) Espectros vibracionais na região do IV para o sal de sódio do ligante **cca** e o complexo $\text{Eu}(\text{cca})_3$, leituras realizadas de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$; b) Ampliação da região $1800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.



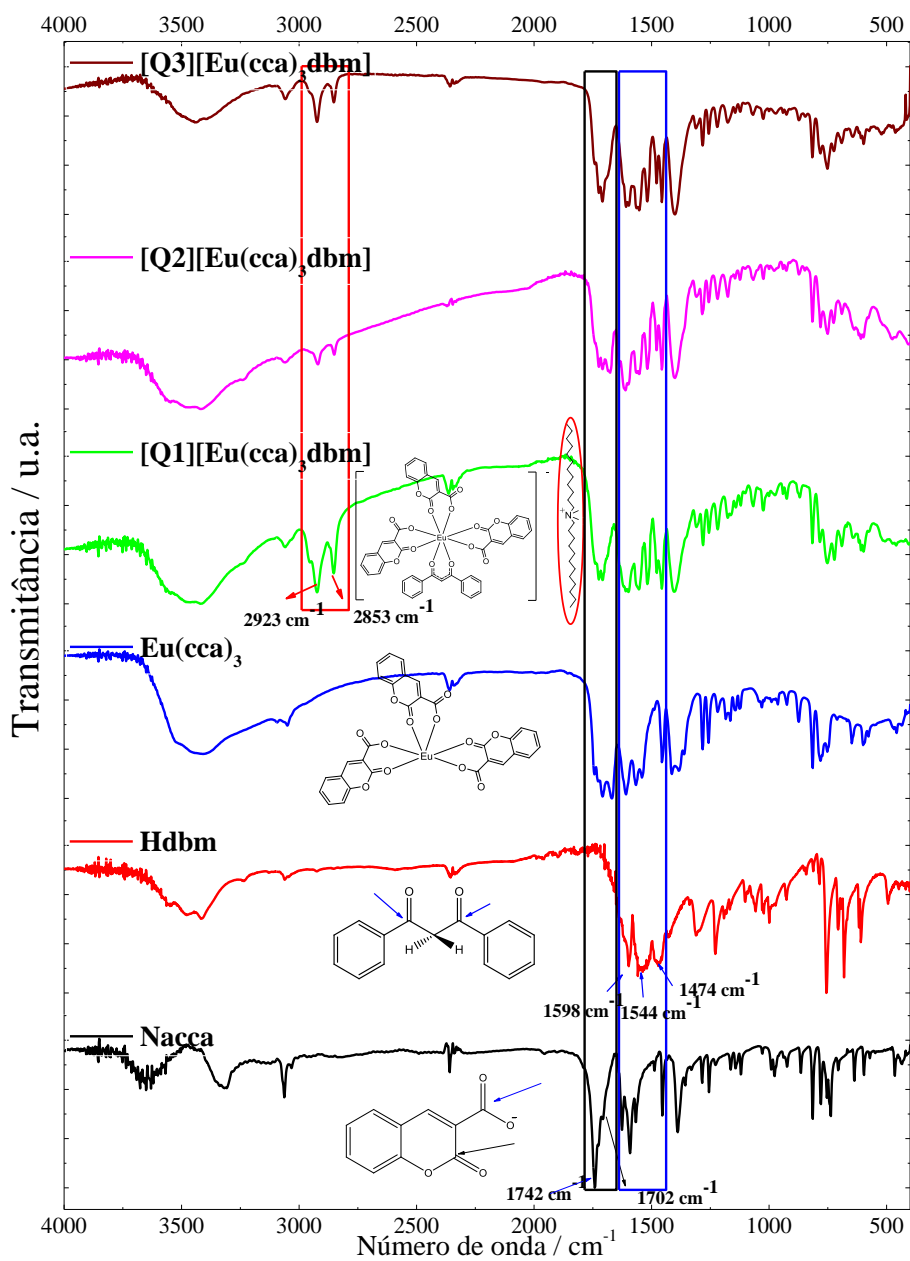
Fonte: Autoria própria.

Para o ligante livre (*Nacaa*), os picos destacados na **Figura 32b** em 1742 cm^{-1} e 1702 cm^{-1} são atribuídos aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$ carboxílico e $\nu(\text{C}=\text{O})$ carbonílico, respectivamente, característicos do núcleo da cumarina⁹⁸. Com a formação do complexo *tris* estas bandas encontram-se deslocadas para menor número de onda, em 1708 cm^{-1} e 1672 cm^{-1} , respectivamente. Esse deslocamento para menores energias ocorre devido à coordenação com o íon Eu^{3+} , indicando a formação do complexo precursor *tris-cca*. Nota-se também a presença de ligante livre no complexo formado, devido à detecção do

estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ carboxílico em 1742 cm^{-1} , característico do sal (**Nacca**), mesmo após a lavagem com água para a remoção dos ligantes livres, sendo necessárias purificações adicionais. É válido ressaltar que o complexo formado apresenta baixa solubilidade em diferentes tipos de solventes testados (DMF, DMSO, etanol, água e clorofórmio) o que dificulta a sua purificação.

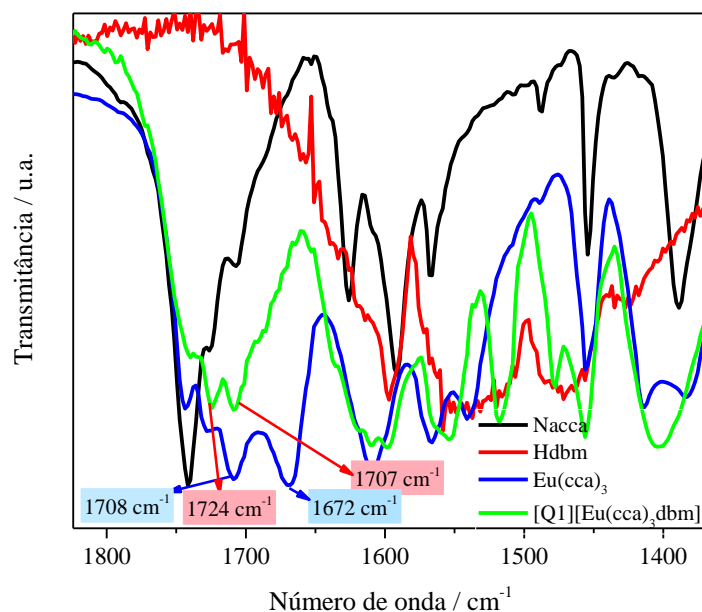
Assumindo que a espécie **tris-cca** tenha sido formada, foi realizada a adição do ligante **dbm** na esfera de coordenação do Eu^{3+} para a formação da série $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{cca})_3\text{dbm}]$. Para confirmar a formação dos complexos foram registrados espectros no IV para os ligantes livres **Hdbm** e **Nacca**, complexo precursor **tris-cca** e os respectivos complexos heteroléticos, com leitura entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, **Figura 33**. Para melhor visualização, na **Figura 34** estão apresentados os espectros dos ligantes livres **Hdbm** e **Nacca**, complexo precursor **tris-cca** e apenas o complexo $[\text{Q1}][\text{Eu}(\text{cca})_3\text{dbm}]$ com a região ampliada em $1700\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$.

Figura 33. Espectros vibracionais na região do IV para os para os ligantes livres **Nacca** e **Hdbm**, complexo $\text{Eu}(\text{cca})_3$, e para a série $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{cca})_3\text{dbm}]$. Leituras realizadas de 4000 a 400 cm^{-1}



Fonte: Autoria própria.

Figura 34. Espectros vibracionais na região do IV dos ligantes livres **Hdbm** e **Nacca**, complexo precursor **tris-cca** e o complexo **[Q1][Eu(cca)₃dbm]** com a região ampliada em 1700-1300 cm⁻¹.



Fonte: Autoria própria.

As frequências vibracionais das bandas em destaque nos espectros, **Figura 33**, estão listadas na **Tabela 19** a fim de comparar, de forma mais detalhada, o surgimento, deslocamento e desdobramento de bandas entre o ligante e os complexos obtidos.

Tabela 19. Frequências vibracionais características dos ligantes **Nacca**, **Hdbm** e dos complexos da série **[Q][Eu(cca)₃dbm]**.

Composto / Números de Onda (cm ⁻¹)						Atribuição
Hdbm	Nacca	Eu(cca) ₃	[Q3][Eu(cca) ₃ dbm]	[Q2][Eu(cca) ₃ dbm]	[Q1][Eu(cca) ₃ dbm]	
3061	-	-	2924; 2852	2924; 2852	2924; 2852	ν (CH) do φ
-	-	-	2924; 2852	2924; 2852	2924; 2852	ν CH ₂
-	1742	1708	1724	1724	1724	ν C=O carboxílico
-	1702	1672	1707	1707 1676	1707	ν C=O carbonílico de ester
1597	-	-	1598	1598	1598	ν (s) de C=O
1537	1592	1567	1554	1554	1554	ν do anel φ
1537	1567	1540	1518	1518	1518	ν C=C
1537	1488	1488	1479	1479	1479	ν do anel φ
1471	1453	1455	1456	1456	1456	Deformação CH C=O(a) _{dbm}

ν= estiramento; φ = fenil; s=simétrico; a= antissimétrico.

Fonte: Atribuições com base em Tayyari, S. F. et al. (2007 e 1979)^{75,76}; Schimitschek, E. J. et al. (1970)⁷⁷ e Mihaylov, Tz. et al (2006)⁹⁸.

Ao analisar os espectros dos complexos [Q][Eu(cca)₃dbm] é possível observar as bandas em 3.063 e 3.033cm⁻¹ que são características de modos vibracionais referentes a estiramentos $\nu(\text{C-H})$ do grupo fenil presente em ambos os ligantes (**dbm** e **cca**). O surgimento das bandas na região de 2.924 e 2.852 cm⁻¹ referentes às vibrações de estiramentos $\nu(\text{CH}_2)$ ⁷⁸ comprova a presença dos respectivos contra-íons nas estruturas dos complexos e também sugere que o ligante **dbm** se encontra na esfera de coordenação do íon Eu³⁺, resultando em complexo aniônico, já que se espera que o complexo precursor seja neutro.

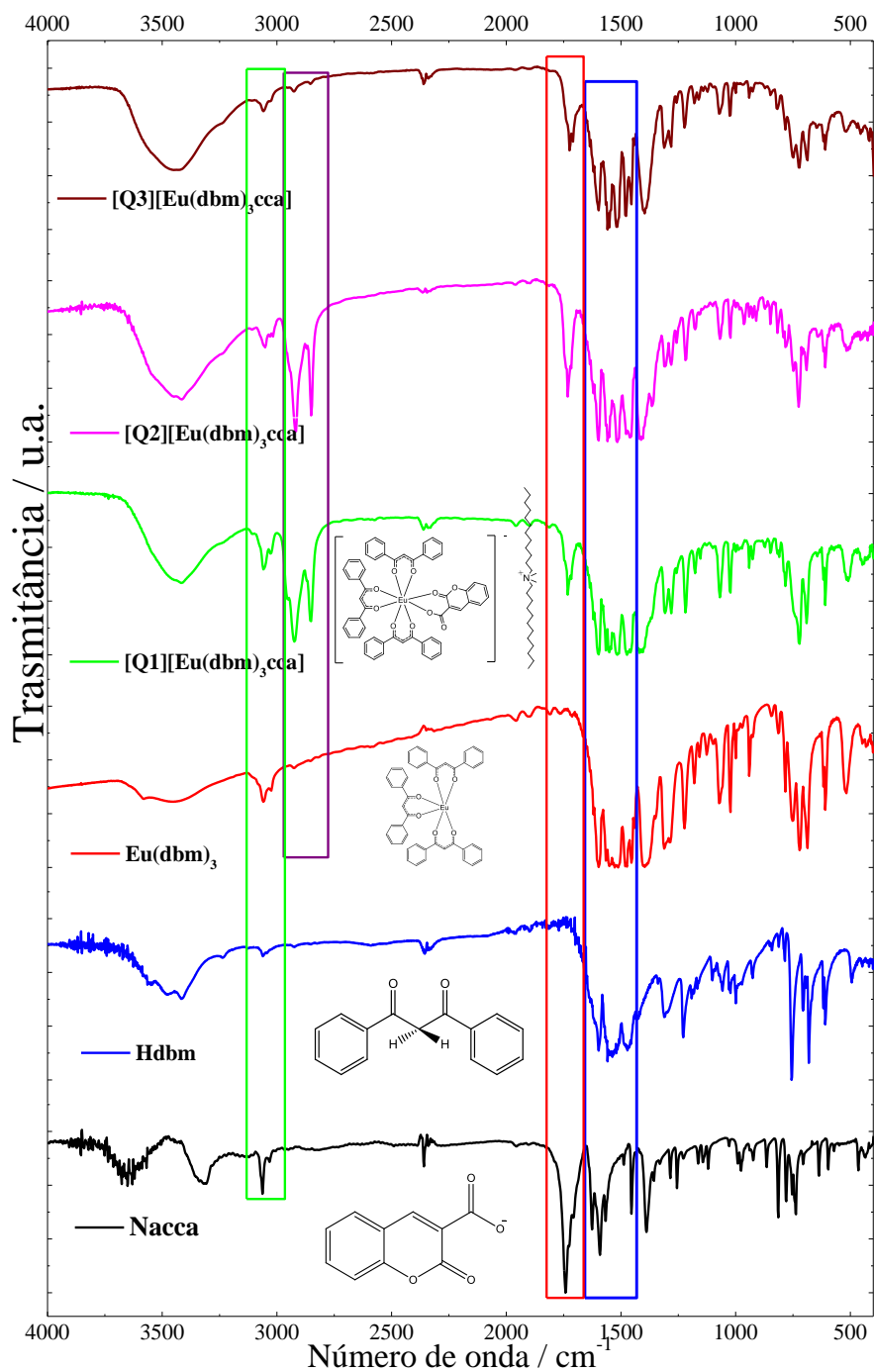
A adição do ligante **dbm** na esfera de coordenação do íon Eu³⁺ ao complexo precursor pode ser confirmada devido ao surgimento dos estiramentos $\nu(\text{C=O})_s$ simétrico e $\nu(\text{C=O})_a$ antissimétrico do enolato característico do ligante **dbm**, que na forma livre apresenta-se respectivamente em 1597 cm⁻¹ e 1471 cm⁻¹. Já nos complexos heteroléticos, observa-se um deslocamento no estiramento $\nu(\text{C=O})_a$ antissimétrico para menor número de onda (1.456 cm⁻¹), além dos estiramentos referentes à ligação C=C e ao grupo fenil apresentarem-se desdobrados, devido à formação do anel quelato, como observado nos complexos *tetrakis*-**dbm**, o que confirma a sua coordenação com íon Eu³⁺.

A presença do ligante **dbm** na esfera de coordenação do íon Eu³⁺ provocou um deslocamento para maior número de onda nos estiramentos característicos $\nu(\text{C=O})$ carboxílico e $\nu(\text{C=O})$ carbonílico quando comparado ao complexo precursor, como pode ser observado na **Figura 34**; tal comportamento pode indicar mudanças na distância de ligação Eu-O, o que irá refletir na simetria local do sítio ocupado pelo íon Eu³⁺, que será confirmado através dos estudos de fotoluminescência.

Para a série [Q][Eu(**dbm**)₃**cca**] também foi realizada inicialmente a síntese do complexo precursor *tris*-**dbm** conforme a metodologia relatada na literatura, e a sua formação foi confirmada através da análise comparativa entre os espectros no IV do ligante **Hdbm** e do complexo formado, **Figura 35**, sendo observado o mesmo perfil espectral, cujo detalhamento das atribuições está discutido acima e também no **Capítulo 3**. Após a obtenção do complexo precursor *tris*-**dbm** foi realizada a adição do ligante **cca** na esfera de coordenação do Eu³⁺ para a formação da série [Q][Eu(**dbm**)₃**cca**]. Para confirmar a formação dos complexos, na **Figura 35** estão incluídos os espectros no IV na região entre 4000-400 cm⁻¹ dos ligantes livres **Hdbm** e **Nacca**, do complexo precursor *tris*-**dbm** e dos

respectivos complexos heteroléticos. As frequências vibracionais das bandas em destaques foram colocadas na **Tabela 20** para melhor comparação.

Figura 35. Espectros vibracionais na região do IV para os para os ligantes livres **Nacca** e **Hdbm**, complexo $\text{Eu}(\text{dbm})_3$, e para a série $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{cca}]$. Leituras realizadas de 4000 a 400 cm^{-1}



Fonte: Autoria própria.

Tabela 20. Frequências vibracionais características dos ligantes livres **Nacca**, **Hdbm** e dos complexos da série [Q][Eu(cca)₃dbm].

Composto / Números de Onda (cm ⁻¹)						Atribuição
Hdbm	Nacca	Eu(dbm) ₃	[Q3][Eu(dbm) ₃ cca]	[Q2][Eu(dbm) ₃ cca]	[Q1][Eu(dbm) ₃ cca]	
3061	-	-	2924; 2852	2924; 2852	2924; 2852	ν (CH) do φ
-	-	-	2924; 2852	2924; 2852	2924; 2852	ν CH ₂
-	1742	-	1724	1732	1732	ν C=O carboxílico
-	1702	-	1708	1717	1717	ν C=O carbonílico de ester
1597	-	1598	1598	1598	1598	ν (s) de C=O
1537	1592	1554	1554	1554	1554	ν do anel φ
1537	1567	1518	1518	1518	1518	ν C=C
1537	1488	1479	1479	1479	1479	ν do anel φ
1471	1453	1456	1456	1456	1456	Deformação CH C=O(a) _{dbm}

ν= estiramento; φ = fenil; s=simétrico; a= antissimétrico.

Fonte: Atribuições com base em Tayyari, S. F. et al. (2007 e 1979)^{75, 76}; Schimitschek, E. J. et al. (1970)⁷⁷ e Mihaylov, Tz. et al (2006)⁹⁸.

Para esta série também são observadas bandas em 3.063 e 3.033cm⁻¹ referentes a estiramentos ν(C-H) do grupo fenil presente em ambos os ligantes (**dbm** e **cca**) e o surgimento das bandas na região de 2.924 e 2.852 cm⁻¹ relativas às vibrações de estiramentos ν(CH₂)⁷⁸, as quais comprovam a presença dos respectivos contra-íons nas estruturas dos complexos, indicando a formação do complexo aniônico.

A adição do ligante **cca** na esfera de coordenação do Eu³⁺ no complexo precursor **tris-dbm** é também confirmada devido ao surgimento dos estiramentos característicos de ν(C=O) carboxílico e ν(C=O) carbonílico da cumarina em 1.732 e 1.717 cm⁻¹, respectivamente; nota-se que tais estiramentos apresentam o mesmo comportamento em energia quando comparados com a série [Q][Eu(cca)₃dbm], confirmando a sua coordenação.

4.2 Análise Condutividade molar

A fim de confirmar o caráter aniônico dos complexos formados, foi realizada a medida de condutividade molar, a temperatura ambiente, utilizando como padrão aniônico monovalente o KCl e bivalente o K₂CO₃, sendo que para ambas as séries foram preparadas soluções com concentração a 5,0 x 10⁻⁴ mol·L⁻¹. Devido à baixa solubilidade em água dos

complexos, foi necessário preparar uma mistura azeotrópica, utilizando clorofórmio, água, e etanol, conforme as proporções apresentadas na **Tabela 21**.

Tabela 21. Valores de condutividade molar medidos para os complexos heteroléticos sintetizados em comparação com padrões de KCl e K₂CO₃.

Amostra	Concentração / mol·L ⁻¹	Condutividade / μS·cm ⁻¹ (298 K)
solvente ^[a]		
KCl ^[a]	5,0 x 10 ⁻⁴	14
K₂CO₃ ^[a]	5,0 x 10 ⁻⁴	6,6
[Q1][Eu(dbm) ₃ cca] ^[a]	5,0 x 10 ⁻⁴	6,4
[Q2][Eu(dbm) ₃ cca] ^[a]	5,0 x 10 ⁻⁴	7,4
[Q3][Eu(dbm) ₃ cca] ^[a]	5,0 x 10 ⁻⁴	*
[Q1][Gd(dbm) ₃ cca] ^[a]	5,0 x 10 ⁻⁴	10
[Q2][Gd(dbm) ₃ cca] ^[a]	5,0 x 10 ⁻⁴	8,2
[Q3][Gd(dbm) ₃ cca] ^[a]	5,0 x 10 ⁻⁴	8,3
solvente ^[b]		
KCl ^[b]	5,0 x 10 ⁻⁴	20
K₂CO₃ ^[b]	5,0 x 10 ⁻⁴	32
[Q1][Eu(cca) ₃ dbm] ^[b]	5,0 x 10 ⁻⁴	15
[Q2][Eu(cca) ₃ dbm] ^[b]	5,0 x 10 ⁻⁴	18
[Q3][Eu(cca) ₃ dbm] ^[b]	5,0 x 10 ⁻⁴	16
[Q1][Gd(cca) ₃ dbm] ^[b]	5,0 x 10 ⁻⁴	*
[Q2][Gd(cca) ₃ dbm] ^[b]	5,0 x 10 ⁻⁴	25
[Q3][Gd(cca) ₃ dbm] ^[b]	5,0 x 10 ⁻⁴	15

^[a] Proporção de 1: 0,016: 1 (clorofórmio: água: etanol)

^[b] Proporção de 1: 1: 3,3 (clorofórmio: água: etanol)

*= não havia massa o suficiente

Fonte: Autoria própria

Ao analisar os valores de condutividade molar obtidos para os complexos heteroléticos sintetizados, o simples fato de ambas as séries apresentarem condutividade mensurável confirma o caráter aniônico dos complexos obtidos, corroborando com os resultados de espectroscopia no IV. Porém, para série [Q][Eu(dbm)₃cca], os valores estimados encontra-se mais próximos daquele do padrão aniônico bivalente (K₂CO₃), sugerindo que ou a estequiometria proposta não foi formada, ou há impurezas, tais como ligante livre ou excesso de contra-íon, que podem contribuir para os valores obtidos.

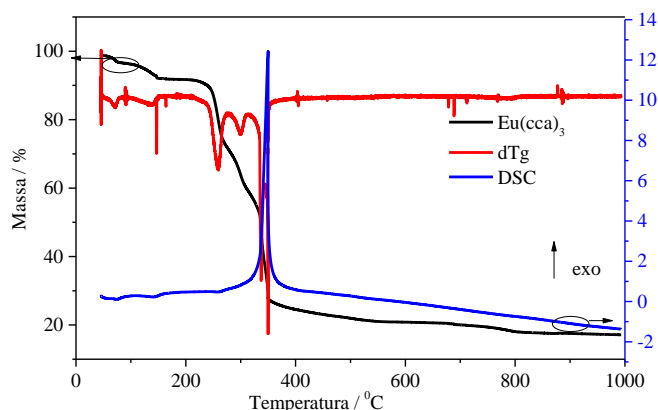
A série [Q][Eu(cca)₃dbm], por outro lado, apresenta um comportamento mais próximo do esperado, onde os valores de condutividade molar são similares ao do padrão monovalente (KCl) sugerindo a formação da estrutura conforme proposta na síntese. No entanto, ainda é verificada uma variação não muito acentuada nos valores de condutividade molar dos complexos em relação ao padrão KCl, que pode ser explicada pela grande diferença de raio iônico do cátion e do ânion do padrão (K⁺ e Cl⁻) quando comparados aos dos complexos sintetizados, os quais, naturalmente, têm estruturas muito mais volumosas.

4.3 Análise térmica – Termogravimetria

As curvas termogravimétricas (TG), as curvas termogravimétricas derivadas (DTG) e as curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para o precursor *tris-cca* e para os complexos heterolépicos [Q][Eu(cca)₃dbm] e [Q][Eu(dbm)₃cca] estão apresentadas nas **Figuras 36, 37a e 37b**, respectivamente, todas obtidas em atmosfera de ar. Na **Tabela 22**, por sua vez, a partir da análise das curvas TG e DTG do precursor *tris-cca*, estão listadas as perdas de massa do complexo [Eu(cca)₃] na região de decomposição do ligante em comparação com as percentagens de massa teóricas calculadas considerando o complexo *bis* e *tetrakis-cca*.

Para o complexo precursor *tris-cca*, **Figura 36**, nota-se um evento térmico entre 96 °C-158 °C, região característica de água de coordenação, sendo que tal evento equivale a perda de aproximadamente 3 moléculas de água. Em termos de estabilidade, o íon Eu³⁺ tende a coordena-se preferencialmente com número de coordenação igual a 8, podendo, no entanto, estender até número de coordenação igual a 12. Desta forma, como a água é um ligante lábil, ela pode coordenar-se facilmente ao Eu³⁺, e assim extrapolar a coordenação 8 do metal. Na **Tabela 22**, portanto, as possíveis estequiometrias foram propostas considerando em todas 3 moléculas de água de coordenação.

Figura 36. Curvas de TG, DTG, DSC para o complexo [Eu(cca)₃].



Fonte: Autoria própria

Tabela 22. Perdas de massa do complexo [Eu(cca)₃] na região de decomposição do ligante em comparação com as percentagens de massa teórica com o complexo *bis-cca* e *tetrakis-cca*.

Complexo	Massa molar g/mol	Perda de massa do ligante (%) [a]	Perda de massa do ligante (%) [b]	Massa de Eu ³⁺ (%) [a]	Massa de Eu ³⁺ (%)[b]
Eu(cca) ₃ (H ₂ O) ₃	773,44	73,36	74,51 (207-993 ⁰ C)	19,65	14,79 (993 ⁰ C)
Eu(cca) ₂ Cl(H ₂ O) ₃	619,75	61,04	-	24,52	-
[Na][Eu(cca) ₄ (H ₂ O) ₃]	984,58	76,84	-	15,42	-

[a]=Teórico

[b]= Experimental

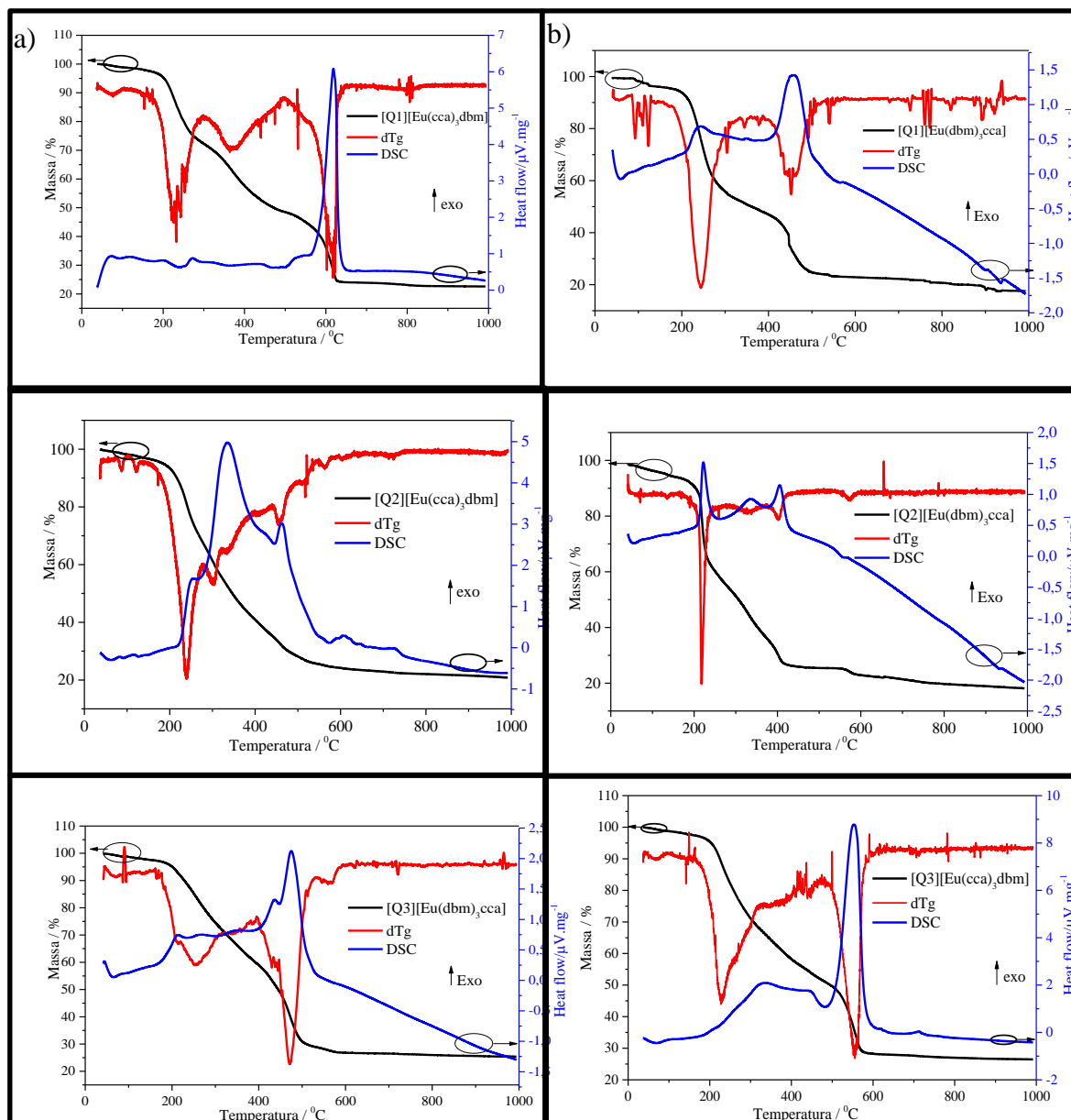
Fonte: Autoria própria

Ainda com relação às curvas da **Figura 36**, considerando que na região de 207 °C-993 °C ocorra toda a decomposição de matéria orgânica, oriunda do ligante *cca*, nota-se que há um excesso de ligante quando comparado ao valor teórico do *tris-cca*, **Tabela 22**, sendo que esse desvio pode ser atribuído à presença de ligante livre como observado nos espectros no IV. Ao analisar o valor da massa residual, no entanto, verifica-se a presença de 14,79 % de íons Eu³⁺, abaixo do que é previsto para a forma *tris-cca*, e que se aproxima mais da razão de 1:4 (metal:ligante). E ao comparar-se com o valor teórico de Eu³⁺ para o complexo *bis*, nota-se uma discrepância maior indicando que esta espécie de fato não foi formada e que a presença de ligante livre ou então a formação do complexo *tetrakis*, seriam os argumentos mais aceitáveis.

Com relação aos complexos heteroléticos, **Figura 37**, todos apresentam uma boa estabilidade térmica e o processo de decomposição se inicia acima de 150 °C em ambas as séries. Não é possível distinguir nos eventos térmicos a natureza da decomposição, se é oriunda dos ligantes *dbm*, *cca* ou do respectivo contra-íon, sendo adotado para interpretação, que a decomposição de todas as espécies orgânicas ocorreu nas regiões especificadas na **Tabela 23**, de acordo com cada complexo. Ao analisar a massa residual nota-se que o valor obtido de Eu₂O₃, está acima do valor esperado para as estruturas propostas, mesmo para série [Q][Eu(cca)₃dbm] em que os complexos apresentaram um caráter monovalente nas análises de condutividade molar; porém para esta série, os valores de massa residual apresentam maiores discrepâncias quando comparado aos valores teóricos para as estruturas propostas. Uma característica agravante para esta série é a baixa solubilidade do complexo precursor, dificultando a remoção da espécie que não sofreu a

adição do novo ligante na esfera de coordenação do íon Eu^{3+} , podendo haver mistura de complexo no composto final, o que dificulta a determinação estrutural.

Figura 37. Curvas de TG, DTG, DSC para os complexos heteroléticos: a) série $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{cca})_3\text{dbm}]$; b) série $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{cca}]$.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 23. Perdas de massa dos complexos heterolépticos: [Q][Eu(cca)₃dbm] e [Q][Eu(dbm)₃cca] na região de decomposição do ligante em comparação com as percentagens de massa teórica.

Complexo	MM g/mol	Perda de massa ligante +contra-íon (%) [a]	Perda de massa ligante +contra-íon (%) [b]	Massa residual (%) [a]	Massa residual (%) [b]
[Q1][Eu(cca) ₃ dbm]	1327,37	88,40	(152-992 °C) 75,97	13,28	(992 °C) 22,14
[Q2][Eu(cca) ₃ dbm]	1227,19	87,61	(157-991 °C) 76,34	14,33	(991 °C) 20,08
[Q3][Eu(cca) ₃ dbm]	1199,13	87,37	(157-991 °C) 71,72	14,67	(991 °C) 25,80
[Q1][Eu(dbm) ₃ cca]	1393,58	89,09	(153-993 °C)	12,62	(991 °C)
Na[Q1][Eu(dbm) ₆ (cca) ₂]	2427,43	86,53	79,11	16,10*	16,80
[Q2][Eu(dbm) ₃ cca]	1295,39	88,26	(157-992 °C)	13,58	(992 °C)
Na[Q2][Eu(dbm) ₆ (cca) ₂]	2329,23	85,96	76,92	16,78*	17,02
[Q3][Eu(dbm) ₃ cca]	1267,34	88,00	(153-994 °C)	13,88	(993 °C)
Na[Q3][Eu(dbm) ₆ (cca) ₂]	2301,18	85,79	76,13	16,98*	21,37

[a]=Teórico

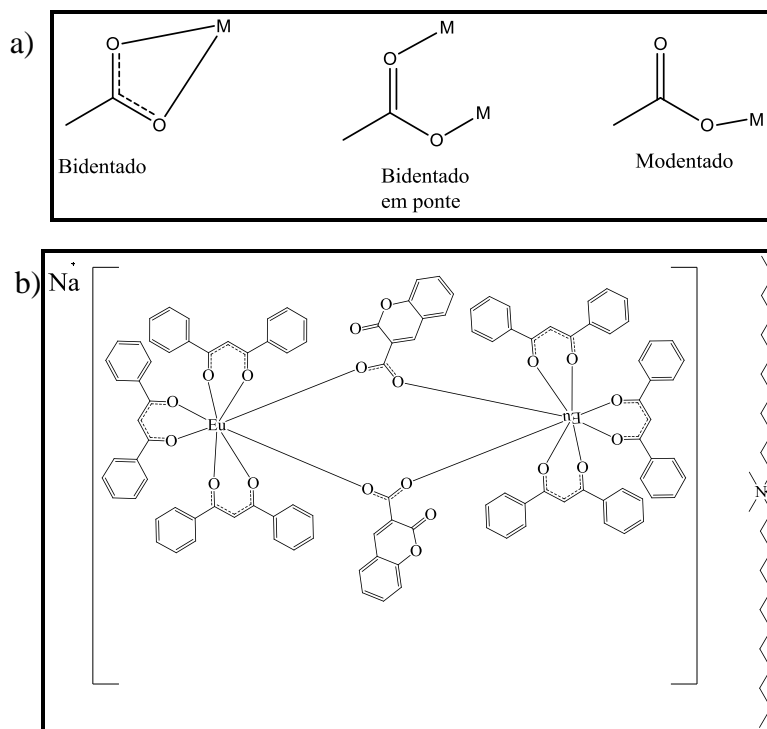
[b]= Experimental

*= massa residual Eu₂O₃ + Na₂O

Fonte: Autoria própria.

O valor de massa residual para a série [Q][Eu(dbm)₃cca] também se difere dos valores das estruturas propostas inicialmente. Diante do caráter bivalente verificado na análise de condutividade molar, e apesar do derivado ácido da cumarina ligar-se preferencialmente de forma bidentada aos oxigênios carbonílico e carboxílico, os ácidos carboxílicos podem apresentar diferentes modos de coordenação, representados na **Figura 38a**, sendo o bidentado em ponte uma das formas comum de coordenação. Desta forma, ao propormos uma estrutura em que o ligante **cca** estaria ligado em ponte com dois complexos *tris-dbm* precursor, **Figura 38b**, tal proposta leva a valores experimentais e teóricos de massa residual mais próximos entre si (**Tabela 23**), mas não para todos os complexos da série, sendo necessários estudos mais aprofundados para o esclarecimento estrutural dos complexos sintetizados.

Figura 38. a) Principais modos de coordenação dos ácidos carboxílicos; b- Proposta estrutural para com o ligante **cca** ligado em ponte.



Fonte: adaptado da referência⁹⁹

Como até o momento não foi possível elucidar completamente as estruturas formadas para os complexos heteroléticos sintetizados, as nomenclaturas adotadas neste trabalho referem-se a proposta inicial de síntese, sendo estas apenas ilustrativas. Investigações mais aprofundadas serão necessárias para tal esclarecimento, assim como novas sínteses para verificar a reprodutibilidade dos resultados obtidos.

4.4 Estudo fotoluminescente

Diante da dificuldade no esclarecimento estrutural dos complexos heteroléticos sintetizados, no qual a série **[Q][Eu(cca)₃dbm]** tem como agravante a incerteza na formação do complexo precursor *tris-cca*, foi realizada a síntese utilizando a proporção 1:2 (metal:ligante) à temperatura ambiente, como proposto na literatura^{53, 54}, com o intuito de maiores esclarecimentos.

Mas devido ao tempo hábil para o término do trabalho, as únicas técnicas realizadas de caracterização foram FTIR e o estudo das propriedades fotoluminescentes. Porém, a técnica FTIR é inconclusiva para a determinação estequiométrica do complexo

formado. No entanto, foi possível confirmar coordenação ao íon Eu^{3+} , onde ambas as espécies (*bis* e *tris*), apresentaram o mesmo perfil espectral (**Anexo C**).

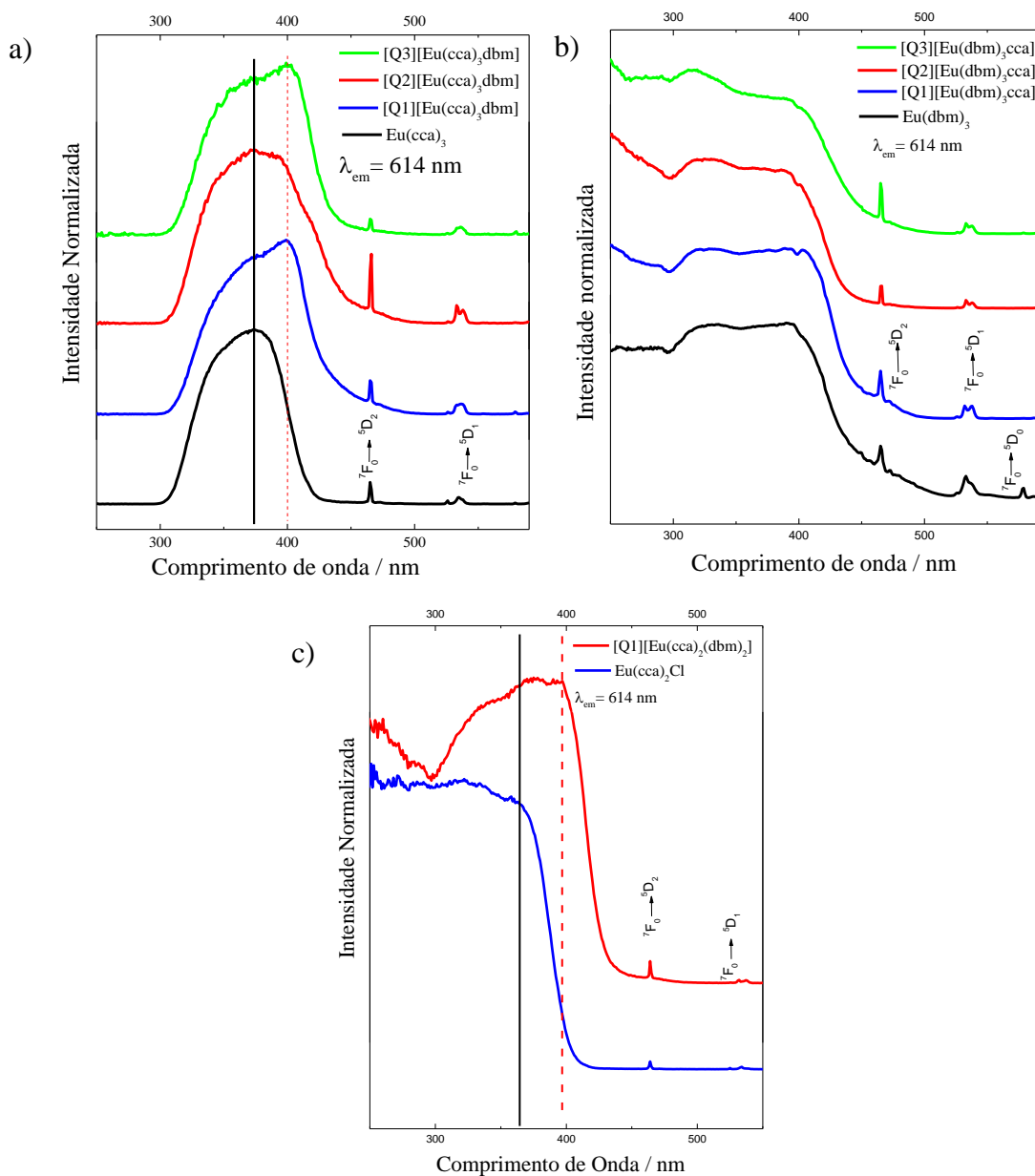
Como foi realizada a síntese na proporção 1:2 (metal:ligante) do complexo precursor com a cumarina, não se sabe ao certo se a forma *tris* foi de fato obtida, lembrando que um dos objetivos do trabalho seria verificar a influência do contra-íon caudado nas propriedades luminescentes dos complexos. Desta forma, também foi realizada a síntese do complexo heteroléptico tendo como precursor a espécie *bis-cca*, com o intuito de resultar em um complexo aniônico contendo duas unidades do ligante **dbm** e assim produzir a espécie $[\text{Q1}][\text{Eu}(\text{cca})_2(\text{dbm})_2]$. Como essa espécie foi produzida com o intuito de ajudar no esclarecimento estrutural dos complexos heterolépticos sintetizados até então, a escolha do contra-íon $[\text{Q1}]$ foi devido a sua melhor contribuição nos resultados de luminescências dos demais complexos sintetizados.

Para confirmar a formação do complexo $[\text{Q1}][\text{Eu}(\text{cca})_2(\text{dbm})_2]$, no **Anexo D** estão incluídos os espectros no IV dos complexos $[\text{Q1}][\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{cca}]$ e $[\text{Q1}][\text{Eu}(\text{cca})_3\text{dbm}]$, onde nota-se a semelhança no perfil espectral na região referente ao estiramento de νCH_2 (2.924 e 2.852 cm^{-1}), indicando que o complexo aniônico foi obtido. E o surgimento dos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})_s$ simétrico e $\nu(\text{C}=\text{O})_a$ antissimétrico do enolato característico do ligante **dbm**, indica a sua presença na esfera de coordenação do íon Eu^{3+} .

Nota-se também (**Anexo D**) que a presença do ligante **dbm** na esfera de coordenação do íon Eu^{3+} provocou o mesmo comportamento em energia nos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$ carboxílico e $\nu(\text{C}=\text{O})$ carbonílico da cumarina ao do complexo $[\text{Q1}][\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{cca}]$, o que pode indicar que a mesma espécie tenha sido formada, porém são necessários estudos complementares para tal afirmação.

Retornando ao estudo das propriedades fotoluminescentes para as séries dos complexos heterolépticos $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{cca}]$, $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{cca})_3\text{dbm}]$ e do complexo $[\text{Q1}][\text{Eu}(\text{cca})_2(\text{dbm})_2]$, nas **Figuras 39a**, **39b** e **39c** estão apresentados os espectros de excitação dos complexos heterolépticos e seus respectivos complexos precursores $\text{Eu}(\text{cca})_3$, $\text{Eu}(\text{cca})_2\text{Cl}$ e $\text{Eu}(\text{dbm})_3$, tendo sido obtidos a temperatura ambiente, fixando o comprimento de onda de emissão na transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} em 614 nm com leituras realizadas entre 250 e 590 nm.

Figura 39. Espectros de excitação para as séries dos complexos heterolépticos e seus respectivos precursores: a) $[Q][Eu(cca)_3dbm]$ no estado sólido com filtro de banda de excitação = 1,0 nm e emissão = 2,0 nm; b) $[Q][Eu(dbm)_3cca]$ no estado sólido com filtro de banda de excitação = 2,0 e emissão = 1,0 nm. c) $[Q1][Eu(cca)_2(dbm)_2]$ no estado sólido com filtro de banda de excitação e de emissão = 0,75 nm;



Fonte: Autoria própria.

Comparando o perfil dos espectros de excitação para a série $[Q][Eu(cca)_3dbm]$, **Figura 39a**, com o do complexo precursor $Eu(cca)_3$, nota-se o surgimento de uma banda em 390 nm, região característica de absorção do ligante **dbm**, o que confirma a sua adição na

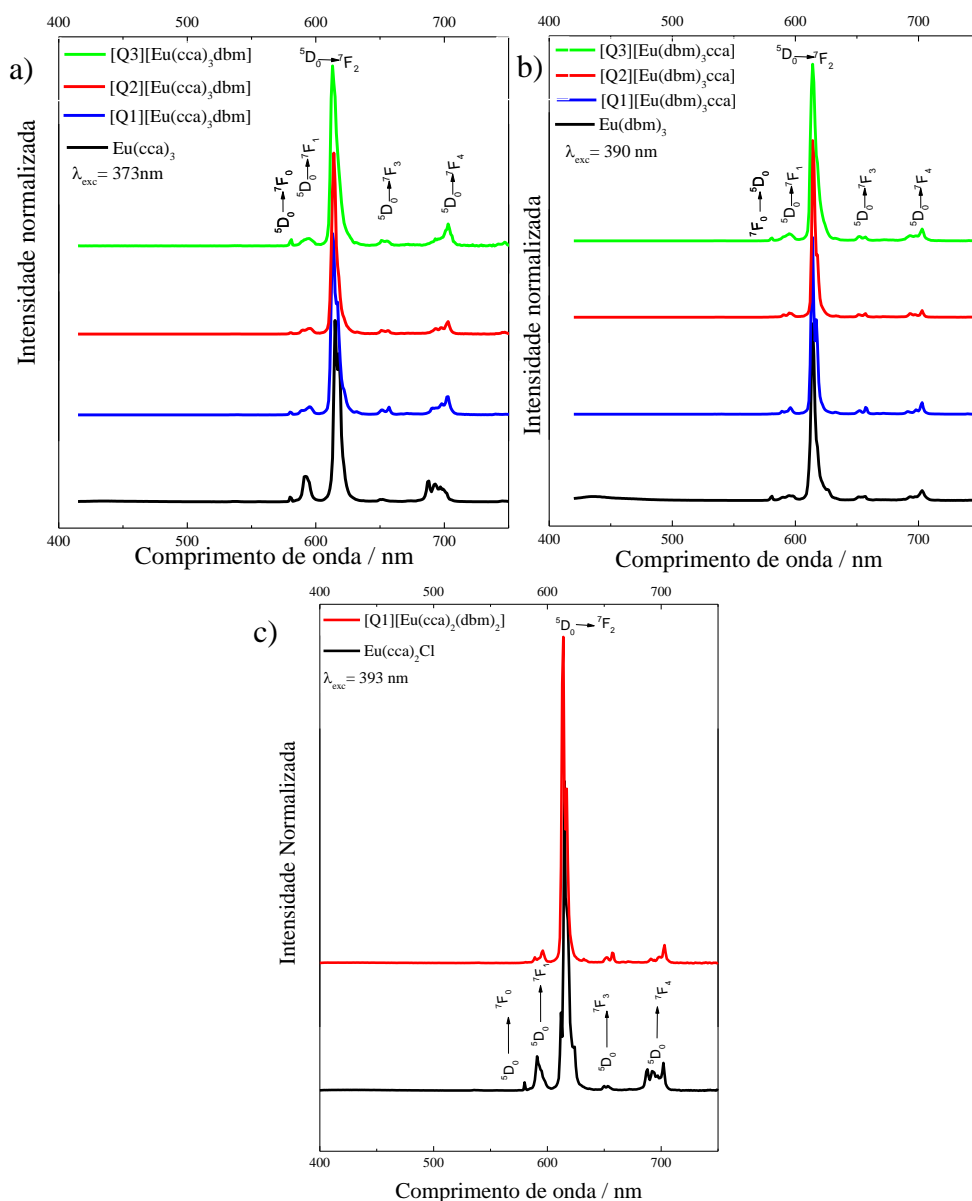
esfera de coordenação do íon Eu^{3+} ; o mesmo comportamento é observado para o complexo **[Q1][Eu(cca)₂(dbm)₂]**, **Figura 39c**, corroborando com os resultados observados nos espectros no IV. Já para a série **[Q][Eu(dbm)₃cca]**, **Figura 39b**, não são observadas mudanças efetivas no perfil espectral da série heteroléptica, quando comparado ao complexo precursor **Eu(dbm)₃**, visto que a banda de excitação referente à absorção do ligante **dbm** é larga, e abrange a região de 250 a 500 nm, o que pode ter ocasionado o encobrimento da banda de absorção do ligante **cca** (máximo em 373 nm; **Figura 39a**). Em todos os complexos são observadas as linhas de absorção em 464 e 530 nm atribuídas às transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ e ${}^7\text{F}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ do íon Eu^{3+} . Porém na série **[Q][Eu(dbm)₃cca]** apenas para o complexo precursor é possível visualizar a componente em 577 nm característica da transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$.

Os espectros de emissão para os complexos heterolépticos foram obtidos a temperatura ambiente, fixando o comprimento de onda de excitação nos máximos de absorção dos ligantes, 373 nm, 390 nm e 393 nm, respectivamente para **[Q][Eu(cca)₃dbm]**, **[Q][Eu(dbm)₃cca]** e **[Q1][Eu(cca)₂(dbm)₂]**, **Figuras 40a, 40b e 40c**. Em todos os complexos são observadas apenas as transições intraconfiguracionais ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3, 4$) do íon Eu^{3+} , comprovando a eficiência de sensibilização dos ligantes; tal propriedade já foi observada para o ligante **dbm** no estudo dos complexos *tetrakis* (**Capítulo 3**). O derivado Cumarínico (**cca**) também atuou como um excelente sensibilizador para o európio, já que nenhuma banda alargada proveniente da fosforescência do ligante é observada, tanto no espectro do complexo precursor **Eu(cca)₃** como na série **[Q][Eu(dbm)₃cca]**, onde o ligante **cca** é adicionado na esfera de coordenação do íon Eu^{3+} no complexo *tris-dbm*.

Assim como nos complexos *Tetrakis*, também é possível observar que a transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} em todos os complexos é muito mais pronunciada que as demais transições, e o fato de ter sua intensidade relativa maior que a intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, indica que a simetria local dos sítios de ocupação dos íons európio não possui centro de inversão^{89,87}. Porém, para a série **[Q][Eu(cca)₃dbm]** e para o complexo **[Q1][Eu(cca)₂(dbm)₂]**, nota-se que a intensidade relativa da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em relação à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ nos respectivos complexos precursores não está tão pronunciada quando comparada após a adição do ligante **dbm**, indicando que houve uma modificação na

simetria local dos sítios de ocupação dos íons európio, o que comprova a sua adição; este também contribui para aumento da assimetria nos sítios de coordenação. Na série $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{cca}]$, por sua vez, não há mudanças perceptíveis no perfil espectral dos complexos formados quando comparado ao complexo precursor (*tris-dbm*), indicando que o ligante **cca** não provocou grandes distorções no sítio de simetria ocupado pelos íons Eu^{3+} .

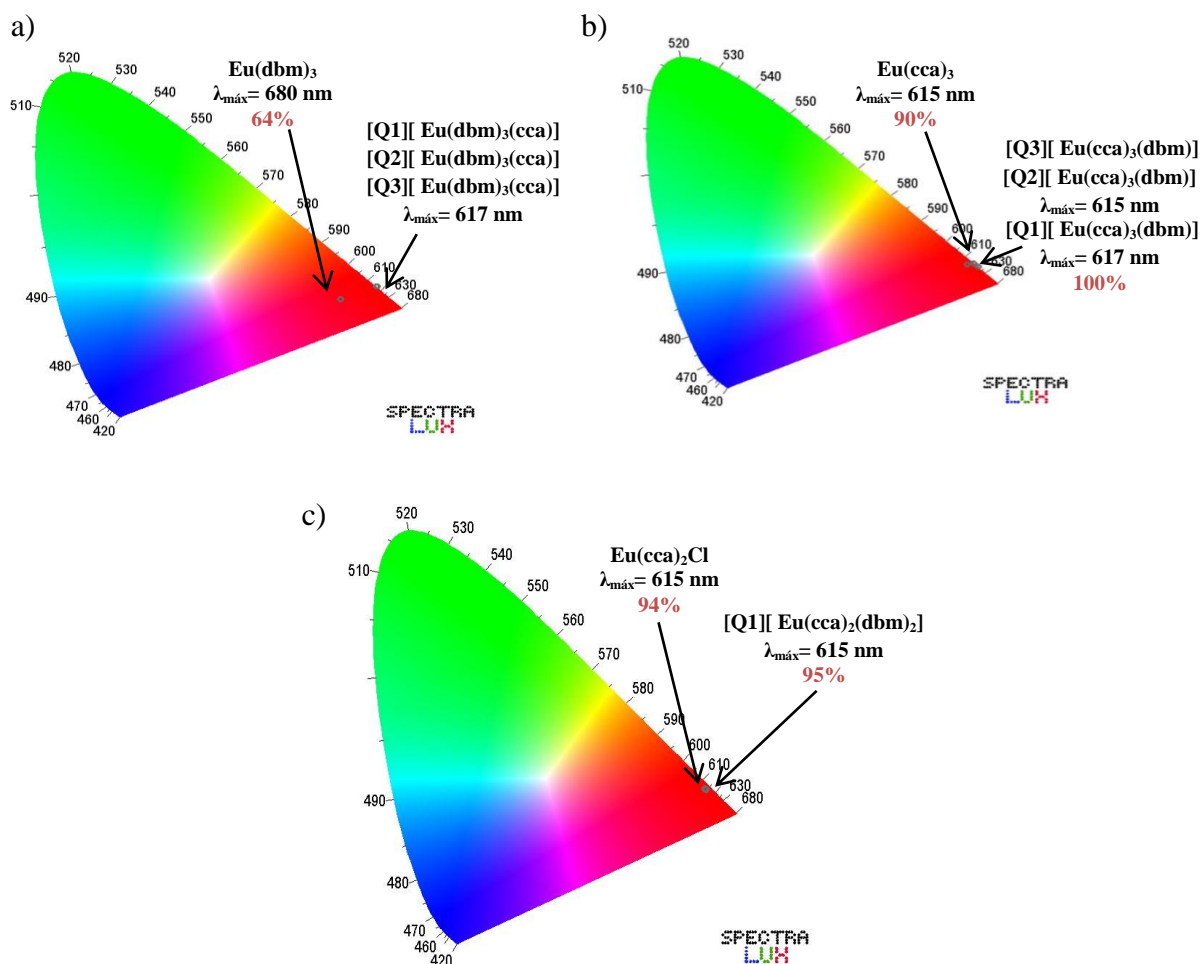
Figura 40. Espectros de emissão para as séries dos complexos heterolépticos: a) $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{cca})_3\text{dbm}]$ no estado sólido com filtro de banda de excitação = 2,0 nm e de emissão = 1,0 nm; b) $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{cca}]$ no estado sólido com filtro de banda de excitação e de emissão = 1,0 nm. c) $[\text{Q1}][\text{Eu}(\text{cca})_2(\text{dbm})_2]$ no estado sólido com filtro de banda de excitação e de emissão = 0,75 nm;



Fonte: Autoria própria.

Através dos espectros de emissão foi possível obter os diagramas de cromaticidade dos complexos heteroléticos, **Figuras 41a, 41b e 41c**, onde observa-se que a adição dos ligantes na esfera de coordenação do íon Eu^{3+} dos respectivos complexos precursores, atuou aumentando a pureza de cor nos complexos resultantes. Esse aumento é mais pronunciado na série $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{cca}]$, onde a adição do ligante **cca** aumentou a pureza de cor em todos os complexos passando de 64% para 100%, além de ter deslocado o comprimento de onda de 680 nm para 617 nm quando comparado ao complexo precursor, indicando que a cumarina potencializa a aplicação dos complexos em DMCLs.

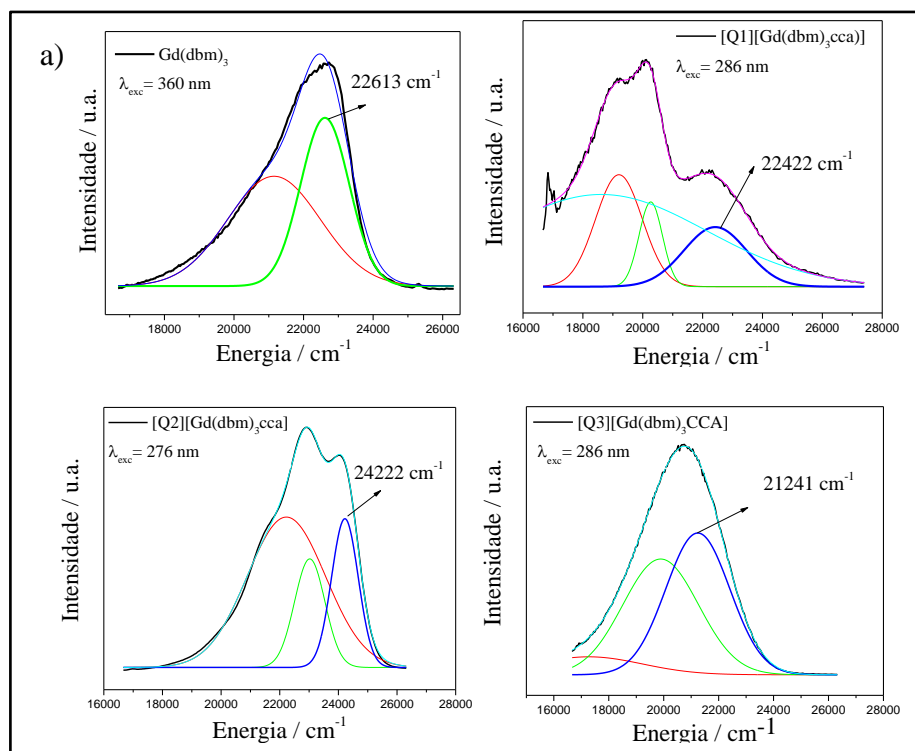
Figura 41. Diagramas de cromaticidade obtidos a partir dos espectros de emissão dos complexos heteroléticos: a) $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{cca}]$ do precursor $\text{Eu}(\text{dbm})_3$; b) $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{cca})_3\text{dbm}]$ do precursor $\text{Eu}(\text{cca})_3$; c) $[\text{Q1}][\text{Eu}(\text{cca})_2(\text{dbm})_2]$ do precursor $\text{Eu}(\text{cca})_2\text{Cl}$ usando o *software* Spectra Lux⁸⁸.



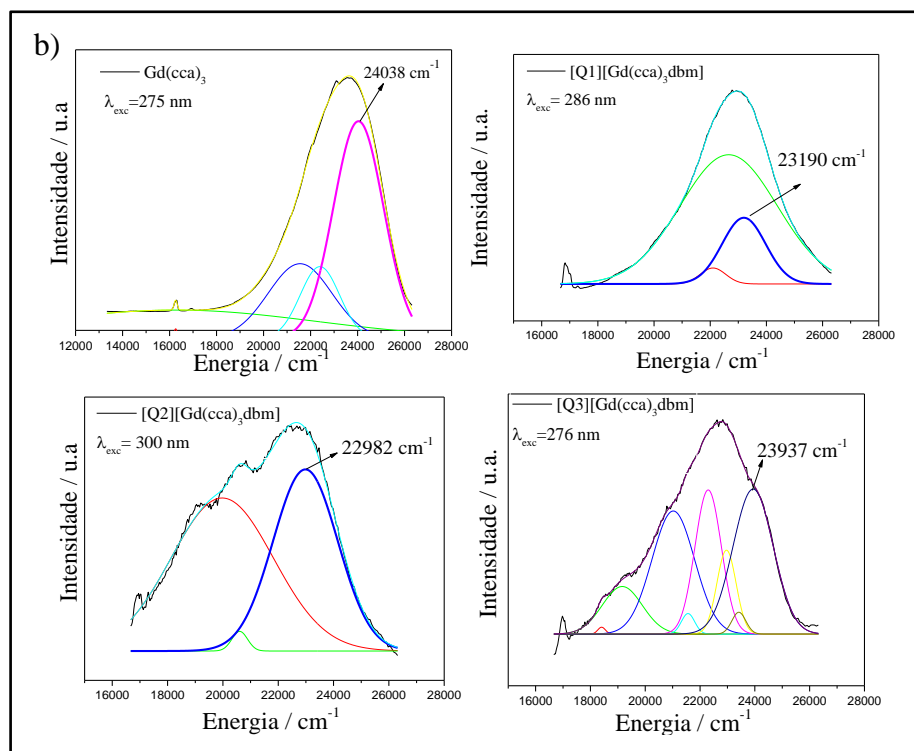
Fonte: autoria própria.

Assim como nos complexos *Tetrakis*, foram sintetizados os complexos heteroléticos substituindo o íon Eu^{3+} pelo íon Gd^{3+} para realizar estudo da energia do estado tripleto dos complexos formados, com intuito de verificar a influência do novo ligante na esfera de coordenação e a presença dos contra-íons quando comparado à energia do estado tripleto dos complexos precursores, esse estudo não foi realizado para a série com o precursor *bis-cca*, devido à falta de tempo. Assumindo que os ligantes estão na mesma orientação e com interações similares aos complexos com o íon Eu^{3+} , a determinação da energia do estado tripleto do ligante foi feita através do espectro de emissão dos complexos $[\text{Q}][\text{Gd}(\text{dbm})_3\text{cca}]$ e $[\text{Q}][\text{Gd}(\text{cca})_3\text{dbm}]$, obtidos a temperatura ambiente, apresentados na **Figura 42**. Para estimar a energia do estado tripleto foi utilizado o método de deconvolução da curva e atribuiu-se a transição zero-fóton à banda de maior energia.

Figura 42. Espectros de emissão obtidos a 298 K para as séries dos complexos: a) $[\text{Q}][\text{Gd}(\text{dbm})_3\text{cca}]$ e o complexo precursor $\text{Gd}(\text{dbm})_3$; b) $[\text{Q}][\text{Gd}(\text{cca})_3\text{dbm}]$ e o complexo precursor $\text{Gd}(\text{cca})_3$ todos realizados no estado sólido.



Continuação da Figura 42



Fonte: Autoria própria.

Os íons lantanídeos apresentam propriedades físicas e químicas muito semelhantes, tornando-se difícil a purificação dos seus respectivos óxidos. O európio é um possível contaminante do óxido de gadolínio, que foi utilizado para a obtenção do cloreto de gadolínio, empregado na síntese dos complexos. Como observado nos espectros de emissão dos complexos heteroléticos com európio(III), ambos os ligantes conseguem sensibilizar muito bem o íon Eu^{3+} . Sendo assim, a presença de traços de európio proveniente do óxido de gadolínio ou de impurezas durante o processo de síntese, e até mesmo durante a realização da medida de luminescência, faz com que as linhas características da emissão do íon Eu^{3+} possam ser identificadas. Essa contaminação está mais evidente nos complexos heteroléticos em ambas as séries, do que em seus complexos precursores; assim, para a deconvolução, foi utilizado apenas a região do espectro referente à emissão dos ligantes.

Em ambas as séries, a adição do novo ligante na esfera de coordenação do íon Gd^{3+} , de maneira geral, atuou diminuindo a energia do estado tripleto quando comparado aos complexos precursores. No entanto, o complexo $[\text{Q2}][\text{Gd}(\text{dbm})_3\text{cca}]$ é uma exceção, já que apresenta um aumento de 1.609 cm^{-1} na energia do estado tripleto em

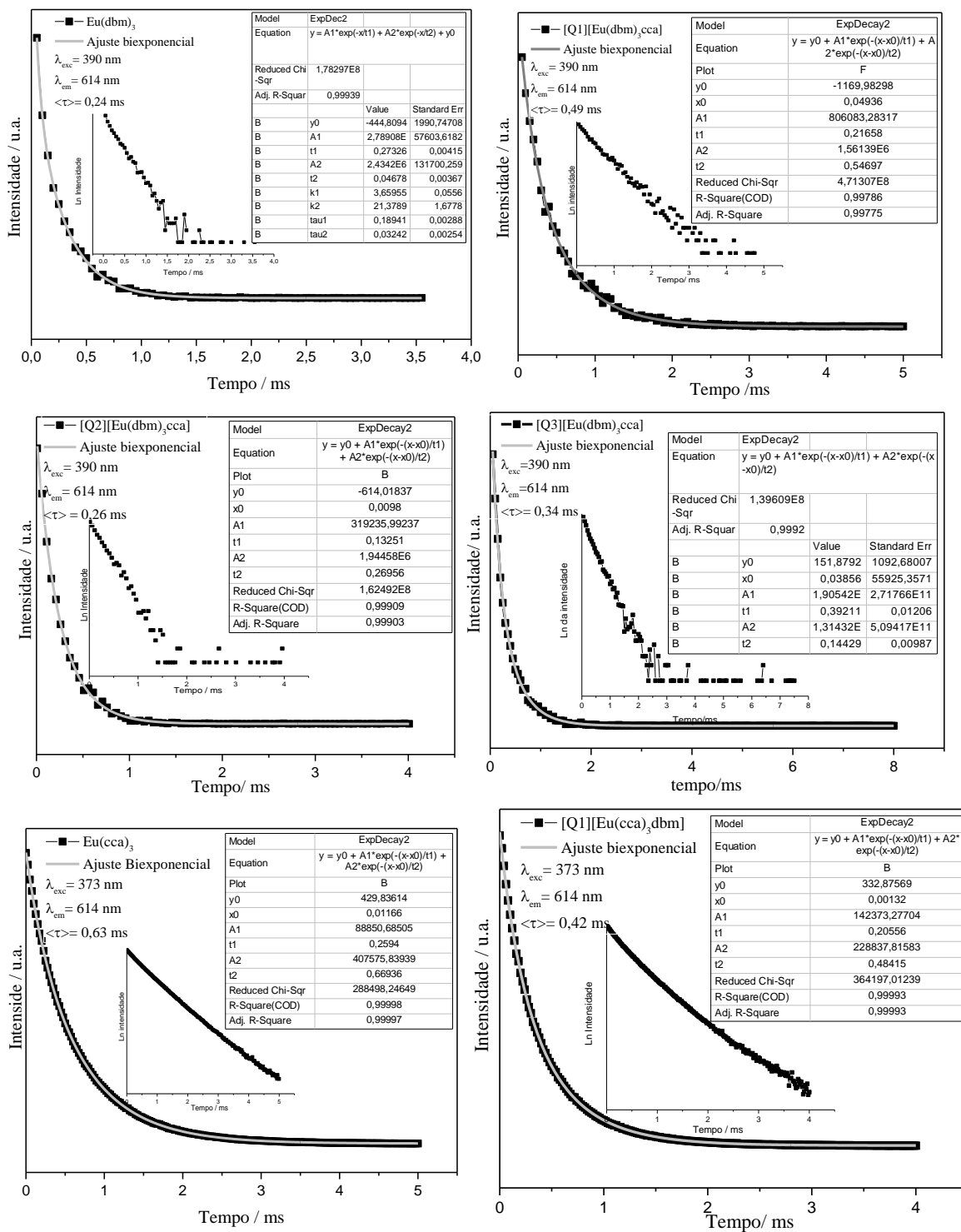
relação ao complexo **Gd(dbm)₃**; porém, como não temos a geometria dos complexos sintetizados completamente elucidada, não é possível afirmar que este contra-íon está contribuindo para o aumento da energia do estado tripleto, ou se a sua presença está contribuindo para obtenção de uma estrutura diferente da dos demais complexos desta série. Os valores de energia do estado tripleto obtidos para todos os complexos também estão listados na **Tabela 24**, para melhor comparação.

Não foi encontrado na literatura o valor da energia do estado tripleto para o ligante **cca**, porém o valor estimado (24.038 cm⁻¹) está coerente com valores atribuídos para derivados de ácidos carboxílicos, que geralmente são mais altos quando comparados a ligantes β-dicetonatos. A presença do ligante **dbm** contribuiu para reduzir a energia resultante do estado tripleto, possivelmente acarretando menores perdas não radiativas, pois quanto mais elevado os valores da energia do estado tripleto, mais as perdas não radiativas serão favorecidas no processo de sensibilização do íon Eu³⁺, o que pode resultar em menores valores de eficiência quântica.

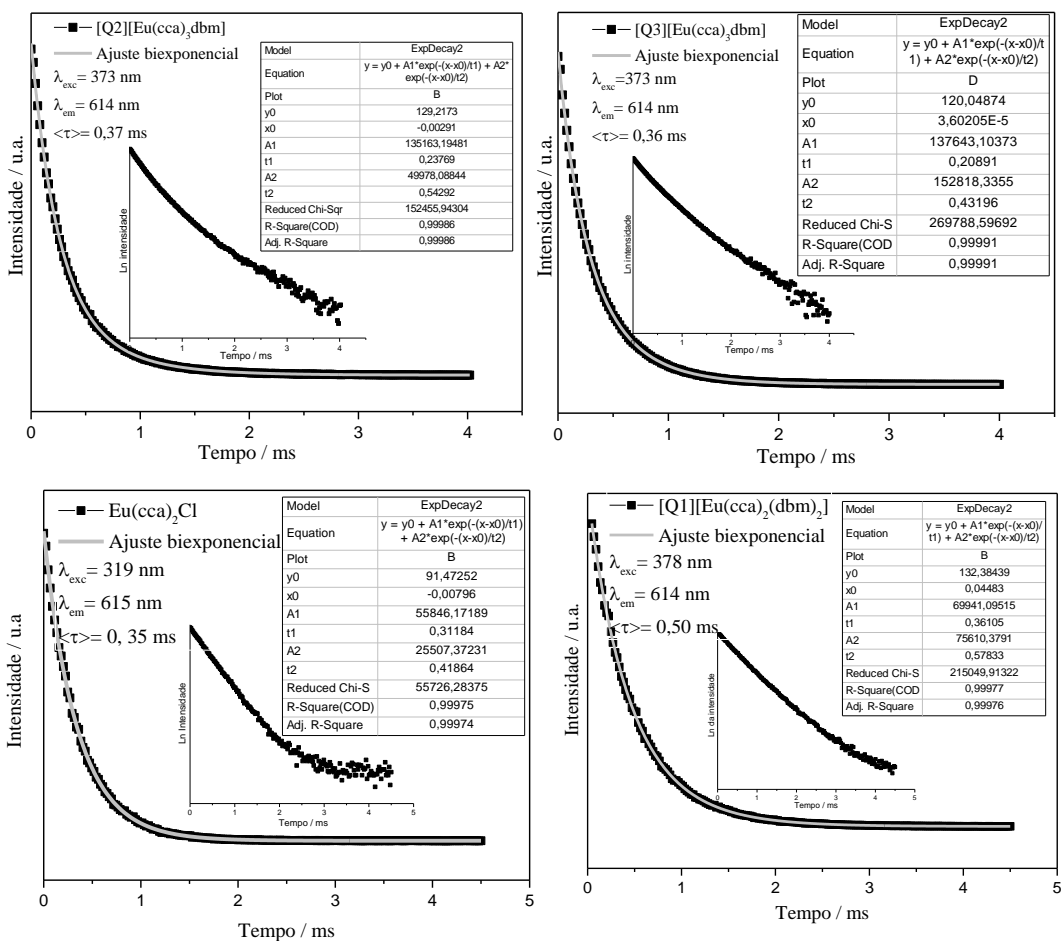
Assim como para os complexos *tetrakis*, foram estimados os tempos de vida do estado excitado para todos os complexos heteroléticos e seus respectivos complexos precursores, a partir da curva de decaimento exponencial **Figura 43 e Tabela 24**. O melhor ajuste exponencial encontrado para todos os complexos das séries heteroléticas, **Figura 43**, foi de segunda ordem, sendo calculados os tempos de vida experimentais médios $\langle \tau \rangle$ através da **Equação 7**, em que o termo A_i é o fator pré-exponencial ou amplitude associada a cada valor de tempo de vida (τ_i). Tal comportamento experimental sugere que o Eu³⁺ está inserido em pelo menos dois sítios com simetrias distintas, porém medidas de fotoluminescência a baixa temperatura seriam necessárias para um estudo mais detalhado do sítio de coordenação dos íons Eu³⁺, no entanto não houve tempo hábil para tal, fazendo parte das perspectivas deste trabalho. No entanto, vale ressaltar que mesmo a temperatura ambiente, este indício de diferentes sítios de coordenação ocupados pelo íon Eu³⁺ é aceitável pois corrobora com os dados observados no IV e na análise térmica, indicando que os complexos resultantes não apresentam um sistema simples de coordenação ou até mesmo pode haver mistura de complexos.

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum A_i \tau_i^2}{\sum A_i \tau_i} \text{ (Equação 7).}$$

Figura 43. Curva de decaimento exponencial para obtenção do tempo de vida do estado emissor 5D_0 para a série dos complexos $[Q][Eu(dbm)_3cca]$ e $[Q][Eu(cca)_3dbm]$ e do complexo $[Q][Eu(cca)_2(dbm)_2]$ dos respectivos complexos precursores $Eu(dbm)_3$, $Eu(cca)_3$ e $Eu(cca)_2Cl$.



Continuação da Figura 43



Fonte: Autoria própria.

Através dos tempos de vidas de estado excitado experimentais foram determinados os valores de eficiência quântica (η), utilizando o *software* LUMPAC como apresentado no **Capítulo 3**, e estão listados na **Tabela 24**.

A presença do novo ligante na esfera de coordenação do íon Eu^{3+} , em todos os complexos heterolépticos, atuou aumentando a eficiência quântica quando comparado com os respectivos complexos precursores; assim como nos complexos *Tetrakis*, o contra-íon $[\text{Q1}]^+$ contribui para o aumento nos valores de eficiência quântica. Já para série $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{cca}]$, a presença do ligante **cca** contribui para a redução nos valores dos decaimentos não radiativos em todos os complexos obtidos, porém no complexo em que o contra-íon utilizado é o $[\text{Q1}]^+$, o valor de A_{nrad} passa de 3.102 para 842,1 s^{-1} . Nesse complexo há também um aumento considerável do tempo de vida, quase o dobro quando

comparado ao complexo precursor, sendo que tais mudanças favoreceram o aumento da eficiência quântica, passando de 25,89 % para 58,74%.

Adição do ligante **dbm** na esfera de coordenação do íon Eu^{3+} para a formação da série **[Q][Eu(cca)₃dbm]** foi confirmado através dos dados de FTIR, como discutido anteriormente. A partir da análise de condutividade molar concluiu-se que esta série apresenta caráter monovalente, o que leva à proposição de que o ligante **dbm** deslocou pelo menos uma molécula do ligante **cca** presente na esfera de coordenação do íon Eu^{3+} . Mais uma vez é necessário salientar a necessidade de elucidação completa da estrutura dos complexos para de fato poder interpretar de forma correta estes resultados. A presença do ligante **dbm** na esfera de coordenação do íon Eu^{3+} também contribuiu para o aumento das taxas radiativas (A_{rad}), passando de 476,2 para 1.100 s^{-1} , possivelmente devido à redução na energia do estado tripleto, que contribui para melhor sensibilização do nível emissor do íon Eu^{3+} , **Tabela 24**.

Tabela 24. Valores experimentais para: taxas de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e tempo de vida médio experimental ($\langle\tau\rangle$) para os complexos heterolépticos.

Complexo	Energia do estado tripleto (cm^{-1})	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	Arad (s^{-1})	Anrad (s^{-1})	$\langle\tau\rangle$ (ms)	η (%)
Eu(dbm)₃	22613	$30,0 \pm 0,3$	$6,1 \pm 0,06$	1084 ± 11	3102 ± 31	$0,241 \pm 0,004$	$25,9 \pm 0,3$
[Q1][Eu(dbm)₃cca]	22422	$33,6 \pm 0,3$	$6,6 \pm 0,07$	1199 ± 12	$842,1 \pm 8$	$0,492 \pm 0,042$	$58,7 \pm 0,6$
[Q2][Eu(dbm)₃cca]	24222	$44,2 \pm 0,4$	$5,9 \pm 0,06$	1496 ± 15	2350 ± 23	$0,261 \pm 0,019$	$38,9 \pm 0,4$
[Q3][Eu(dbm)₃cca]	21241	$32,0 \pm 0,3$	$6,7 \pm 0,07$	1139 ± 11	1802 ± 18	$0,342 \pm 0,009$	$38,7 \pm 0,4$
Eu(cca)₃	24038	$11,3 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,06$	$476,2 \pm 5$	1102 ± 11	$0,631 \pm 0,003$	$30,2 \pm 0,3$
Eu(cca)₂Cl		$13,2 \pm 0,2$	$5,8 \pm 0,06$	$538,8 \pm 5$	2318 ± 23	$0,351 \pm 0,053$	$18,7 \pm 0,2$
[Q1][Eu(cca)₂(dbm)₂]		$34,1 \pm 0,3$	$5,7 \pm 0,06$	1205 ± 12	$795,0 \pm 8$	$0,502 \pm 0,053$	$60,3 \pm 0,6$
[Q1][Eu(cca)₃dbm]	23190	$29,7 \pm 0,3$	$10,3 \pm 0,1$	1132 ± 11	1206 ± 12	$0,421 \pm 0,005$	$48,4 \pm 0,5$
[Q2][Eu(cca)₃dbm]	22982	$32,2 \pm 0,3$	$8,3 \pm 0,08$	1171 ± 12	1495 ± 15	$0,373 \pm 0,004$	$43,9 \pm 0,4$
[Q3][Eu(cca)₃dbm]	23937	$30,1 \pm 0,3$	$10,1 \pm 0,1$	1144 ± 11	1593 ± 16	$0,361 \pm 0,006$	$41,7 \pm 0,4$

Fonte: Autoria própria.

Como já mencionado, a espécie **bis-cca** foi sintetizada com intuito de esclarecer se os complexos precursor **Eu(cca)₃** foi obtido. Comparando-se os dados de A_{nrad} do complexo precursor **tris-cca** com a forma **bis-cca**, **Tabela 24**, o valor da forma **bis** é basicamente o dobro. Possivelmente devido ao maior número de moléculas de água na esfera de coordenação do íon Eu^{3+} , como esperado, já que este tem maior estabilidade com número de coordenação igual a 8. Estas constatações dão indícios de que não foi obtida a mesma espécie com as diferentes metodologias aplicadas.

Ainda tentando esclarecer a estrutura do complexo precursor, até o presente momento denominado *tris-cca*, foi realizado o estudo teórico através do LUMPAC, conforme descrito no **Capítulo 3**, utilizando o modelo *Sparkle/AM1*, modelo mais adequado para ácidos carboxílico. A partir das estruturas teóricas, foram calculados os parâmetros listados na **Tabela 25**, os quais foram comparados aos dados experimentais. Os valores teóricos da forma *tris* (como proposto inicialmente) e o da espécie *tetrakis* ($[\text{Na}][\text{Eu}(\text{cca})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$) se aproximam significativamente dos valores experimentais. Levando em consideração os dados da análise térmica, a proporção 1:4 (metal:ligante) pode ter sido formada, porém não há relatos na literatura da obtenção de complexos *tetrakis-cca*. No entanto, é válido ressaltar, a inclusão de refluxo no processo de síntese pode ter contribuído para tal resultado. Pois quando sintetizado a temperatura ambiente e na proporção 1:2, o precursor *bis-cca*, quando comparados os dados experimentais com o os valores gerados pela estrutura teórica *bis*, os valores estão muito próximos, evidenciando a sua formação.

Tabela 25. Valores teórico e experimental para: Energia do estado tripleto, taxas de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4), eficiência quântica (η), tempo de vida experimental (τ) para os complexos *tris* e *bis-cca* de európio.

Complexo	Energia do estado tripleto (cm^{-1})	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	$\langle t \rangle$ (ms)	η (%)
$\text{Eu}(\text{cca})_3$ ^[a]	24038	11,3± 0,1	5,6± 0,06	476,2± 5	1102± 11	0,631± 0,003	30,2± 0,3
$\text{Eu}(\text{cca})_3(\text{H}_2\text{O})_3$		11,25	5,63	472,3	1115		29,7
$[\text{Na}][\text{Eu}(\text{cca})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$		11,23	5,63	471,7	1115	-	29,7
$\text{Eu}(\text{cca})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3$		11,86	2,17	438,5	1149		27,6
$\text{Eu}(\text{cca})_2\text{Cl}$ ^[a]		13,2± 0,2	5,8± 0,06	538,8± 5	2318± 23	0,351± 0,053	18,7± 0,2
$\text{Eu}(\text{cca})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3$		13,34	5,49	533,08	2324		18,7
$\text{Eu}(\text{cca})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_4$		13,55	4,66	526,78	2330		18,4
$\text{Eu}(\text{cca})_3(\text{H}_2\text{O})_2$		13,64	3,78	516,03	2341		18,1

[a] Valores experimentais

Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros de intensidade experimental de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4), foram determinados para todos os complexos heroléticos e seus respectivos precursores utilizando o *software* LUMPAC, **Tabela 24**. A adição do ligante *cca* na esfera de coordenação do íon Eu^{3+} no complexo precursor *tris-dbm* não ocasionou mudanças bruscas no sítio de coordenação do íon Eu^{3+} , visto que os valores de Ω_2 e Ω_4 permanecem próximos

aos apresentados antes da sua adição, com exceção do complexo contendo o contra-íon $[Q2]^+$, que ocasionou um aumento da distorção na simetria local do íon Eu^{3+} e uma diminuição na polarizabilidade da ligação Eu-O. Na série $[Q][Eu(cca)_3dbm]$, a adição do ligante **dbm** no complexo precursor ($Eu(cca)_3$) levou à maiores modificações na simetria local do íon Eu^{3+} , resultando em maiores distorções no sítio de simetria, evidenciado pelo aumento nos valores de Ω_2 e conferindo também uma maior polarizabilidade à ligação Eu-O.

Analisando o complexo $[Q1][Eu(cca)_2(dbm)_2]$, a presença de duas moléculas do ligante **dbm** também contribuiu para o aumento da assimetria local no sítio do íon Eu^{3+} evidenciado pelo aumento nos valores de Ω_2 . No entanto, não há muita variação no valor de Ω_4 , indicando que um número maior de ligantes **dbm** não influenciou a distância de ligação Eu-O como ocorreu na série em que o complexo na forma *tris/tetrakis* é o precursor, sendo mais um indício que os complexos precursores não possuem a mesma estrutura. Ao comparar os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 com o complexo $[Q1][Eu(dbm)_3cca]$, **Tabela 24**, nota-se uma grande semelhança nos valores obtidos, também dando indícios do maior número de moléculas de **dbm** na esfera de coordenação do íon Eu^{3+} , sugerindo uma semelhança estrutural de ambas as espécies.

4.5 Conclusão Parcial

A adição de ligante diferente do inicial, no caso **dbm** ou **cca**, na esfera de coordenação dos complexos precursores *tris/tetrakis-cca* ou *tris-dbm* para a formação dos complexos heteroléticos, foram confirmadas através dos espectros no IV, que também indicou a presença dos respectivos contra-íons ($[Q1]^+$, $[Q2]^+$ e $[Q3]^+$); os resultados obtidos nas análises de condutividade molar também confirmam a formação do ânion complexo como apresentado na proposta inicial. Porém, para série formada pelo precursor *tris-dbm*, os valores obtidos de condutividade encontram-se mais próximos do valor do padrão aniônico bivalente, e em ambas as séries os valores de massa residual encontrados na análise térmica indicam que as estruturas propostas inicialmente, $[Q][Eu(cca)_3dbm]$ e $[Q][Eu(dbm)_3cca]$, não foram obtidas ou a presença de impurezas está comprometendo os resultados, sendo necessário estudos complementares para esclarecer as estruturas formadas.

Para confirmar a formação do complexo precursor *tris-cca*, foi realizada a síntese na proporção 1:2, já que na literatura o ligante *cca* liga-se preferencialmente nessa proporção. Estes complexos sintetizados nesta proporção foram exclusivamente analisados por espectroscopia de luminescência, devido ao curto espaço de tempo para término deste trabalho. No entanto, os resultados de luminescência foram bastante elucidativos, confirmando que a utilização de refluxo na metodologia de síntese, a estequiometria 1:2 não foi obtida, dando indícios que a adição de temperatura pode ter levado à formação do complexo *tetrakis*, porém estudos complementares são necessários para elucidar as estruturas obtidas.

Através dos estudos de fotoluminescência também foi possível confirmar a adição do novo ligante na esfera de coordenação do íon Eu^{3+} dos respectivos complexos precursores. Para série $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{cca})_3\text{dbm}]$ a presença do ligante *dbm* atuou diminuindo a simetria do sítio local em que o íon Eu^{3+} está inserido, sendo evidenciado pelo aumento dos valores de Ω_2 , sendo tal distorção mais pronunciada na presença do contra-íon $[\text{Q2}]^+$. Já na série $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{cca}]$ o ligante *cca* não ocasionou mudanças tão evidentes na simetria local do íon Eu^{3+} , porém a sua presença contribuiu para a redução das taxas não radiativas. Em ambas as séries, a presença do novo ligante aumentou a pureza de cor e a eficiência quântica quando comparado ao complexo precursor especialmente para o complexo contendo o contra-íon $[\text{Q1}]^+$, na série do *tris-dbm* de 25,79 para 58,74% e na série do *tris-cca* de 30,18 para 48,43%. Assim como na série dos *tetrakis*, a presença deste contra-íon contribuiu para os melhores resultados, sugerindo que este é o mais indicado para a aplicação em DMCL.

Apesar dos resultados de luminescência dos complexos heterolépticos serem considerados muito promissores, a não elucidação completa de suas estruturas torna-se um obstáculo ainda a ser vencido. Além disso, a baixa solubilidade dos mesmos dificulta processos de purificação, e, portanto, justifica-se aqui a continuidade do trabalho ter sido exclusivamente voltada para a série $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$. Porém, não se pode ignorar o fato de que o ligante *cca* se mostrou um excelente sensibilizador para o íon Eu^{3+} , além de ter sido possível comprovar que a presença de ligantes mistos na esfera de coordenação do íon Eu^{3+} potencializa a eficiência quântica resultante e eleva a pureza de cor dos complexos

produzidos, uma importante característica para aplicação em DMCL e em iluminação no estado sólido.

5 CAPÍTULO 5– Obtenção de filmes finos de Langmuir dos Complexos *Tetrakis* – **dbm** – caracterização estrutural, morfológica e óptica.

Os complexos *Tetrakis* [Q][Eu(**dbm**)₄] apresentam intensa absorção no UV próximo e uma alta pureza de cor, como apresentado no **Capítulo 3**. Tal característica os torna potenciais candidatos para serem aplicados em iluminação de estado sólido, como por exemplo, um componente emissor no vermelho para obtenção de LEDs com emissão de luz branca, bem como em DMCLs. Em uma das metodologias de construção de LEDs brancos, por exemplo, o material emissor é aplicado na forma de filme fino, onde espera-se que tenha maior grau de homogeneidade e de organização.

A aplicação da técnica de obtenção de filmes do tipo Langmuir tem sido bastante explorada, pois permite a formação de filmes nanoestruturados devido à organização das moléculas na interface ar-água. Quando se obtém uma monocamada verdadeira, é possível determinar a área molecular média das moléculas do filme, e, portanto, tal organização permite um estudo mais detalhado da sua composição.

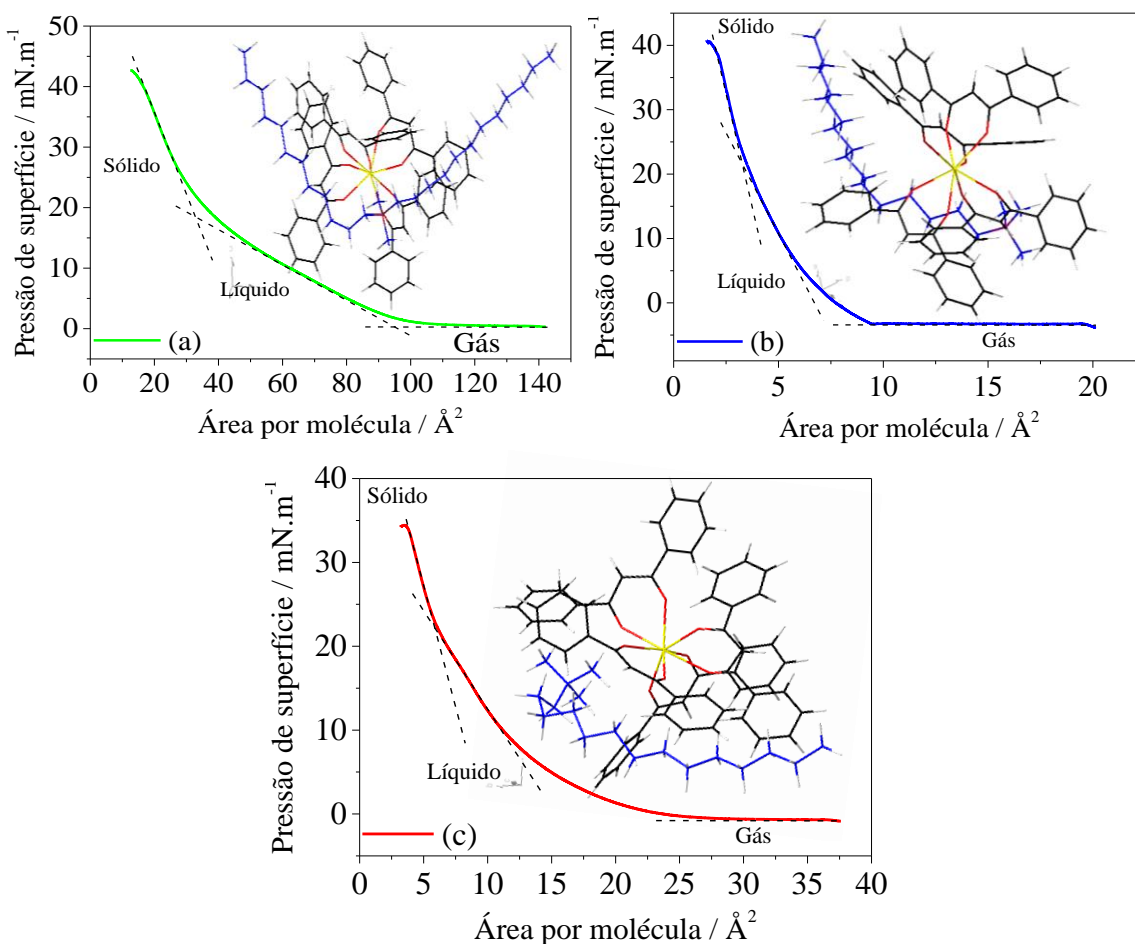
Para a formação dos filmes de Langmuir em subfase aquosa, é necessário que o material em estudo tenha um caráter anfifílico (cabeça= polar e cauda= apolar) e ser solúvel em solventes apolares (baixa constante dielétrica). Sendo assim, apesar da série [Q][Eu(**tfaa**)₄] apresentar caráter anfifílico, estes complexos são solúveis em etanol, tendo muita afinidade com a fase aquosa, inviabilizando a obtenção dos filmes de Langmuir. Já a série dos complexos com o ligante **dbm** é completamente solúvel em clorofórmio, e apresenta os maiores valores de eficiência quântica, características estas que justificam sua escolha para a obtenção dos filmes finos. Apesar do complexo com o contra-íon [Q2]⁺ ter indícios de impurezas em sua estrutura, como apresentado no **Capítulo 3**, este também foi selecionado para obtenção dos filmes Langmuir para a avaliação da influência da natureza do contra-íon na formação e organização dos filmes.

Neste capítulo, desta forma, será apresentado o estudo da viabilidade de formação e transferência de filmes de Langmuir da série [Q][Eu(**dbm**)₄] para o substrato sólido, tanto na forma horizontal, filmes de Langmuir-Schaefer (LS), como vertical, filmes de Langmuir- Blodgett (LB), e a avaliação da influência dos contra-íons na estrutura molecular, morfologia e luminescência dos filmes obtidos.

5.1 Filmes de Langmuir

A formação dos filmes Langmuir ocorre na interface ar/água e é acompanhada através da isoterma de pressão de superfície (mN/m) em função da área molecular média (\AA^2), isoterma (π -A), apresentadas na **Figura 44**. Para a deposição do material foram preparadas soluções a $1,3 \text{ mg/mL}$, com as quais foram testados diferentes volumes para se obter o melhor perfil de isoterma. O volume ajustado para cada complexo foi de: $100, 350$ e $650 \text{ }\mu\text{L}$ para $[\text{Q1}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, $[\text{Q2}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, $[\text{Q3}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, respectivamente.

Figura 44. Isotermas π -A dos filmes de Langmuir para a) $[\text{Q1}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$; b) $[\text{Q2}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e c) $[\text{Q3}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$. Está inserido em cada figura a geometria obtida a partir dos cálculos teóricos utilizando o modelo Sparkle/PM7.



Fonte: Autoria própria

A partir das curvas apresentadas na **Figura 44**, verifica-se que as transições de fases gás \rightarrow líquido e líquido \rightarrow sólida estão definidas, confirmando que as moléculas estão se

organizando à medida que a área por molécula diminui. Para o filme do complexo [Q1][Eu(dbm)₄] as transições de fase estão mais perceptíveis, sugerindo que este contra-íon contribui para uma maior organização na interface ar-líquido.

Os filmes formados apresentam alta pressão de colapso na faixa de 35-45 mN·m⁻¹, **Tabela 26**, e estão de acordo com valores reportados na literatura para complexos similares de európio(III)²⁶. Entretanto, os valores da área ocupada por molécula, obtidos pela extrapolação da curva em que as moléculas estão na fase sólida, para o valor de pressão superficial igual zero ($\pi=0$), são menores que os valores relatados para outros complexos β -dicetonato de Eu³⁺, que são próximos de 100 Å^{26,100,101}.

Tabela 26. Máxima pressão de superfície e área molecular na fase sólida dos filmes de Langmuir dos complexos [Q][Eu(dbm)₄].

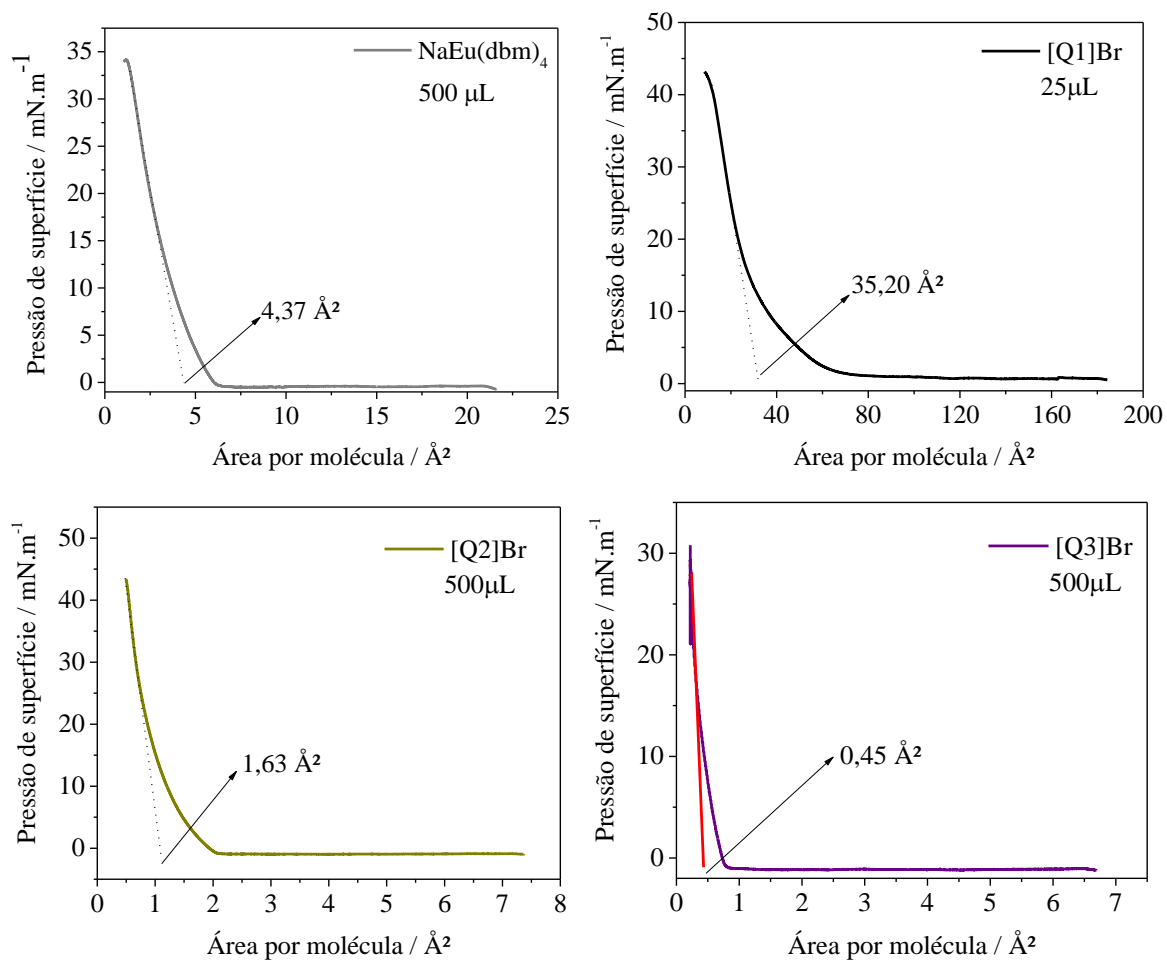
Filme do complexo	Máxima pressão de superfície / mN·m ⁻¹	Área Molecular / Å ²
[Q1][Eu(dbm) ₄]	42,80±0,01	46,30±0,1
[Q2][Eu(dbm) ₄]	40,92±0,01	4,81±0,01
[Q3][Eu(dbm) ₄]	34,49±0,01	9,53±0,01

Fonte: Autoria própria

Qian, D. e colaboradores (1997)¹⁰⁰ relataram um estudo com diferentes β -dicetonas, sendo que o filme do complexo contendo o ligante **dbm** ($[(C_{18}H_{37}N)_2(CH_2)_3][Eu(dbm)_4]$) exibiu área molecular de 97 Å², onde os autores atribuíram o valor encontrado ao ânion complexo (cabeça), sugerindo que estes estão empacotados na monocamada e as cadeias alquilas do contra-íon direcionadas para interface ar. Como os valores de área molecular encontrados para série dos complexos [Q][Eu(dbm)₄] quando comparados a estes reportados na literatura são bem menores, nos dá indícios que o ânion complexo não é a parte principal da molécula que está controlando a área molecular.

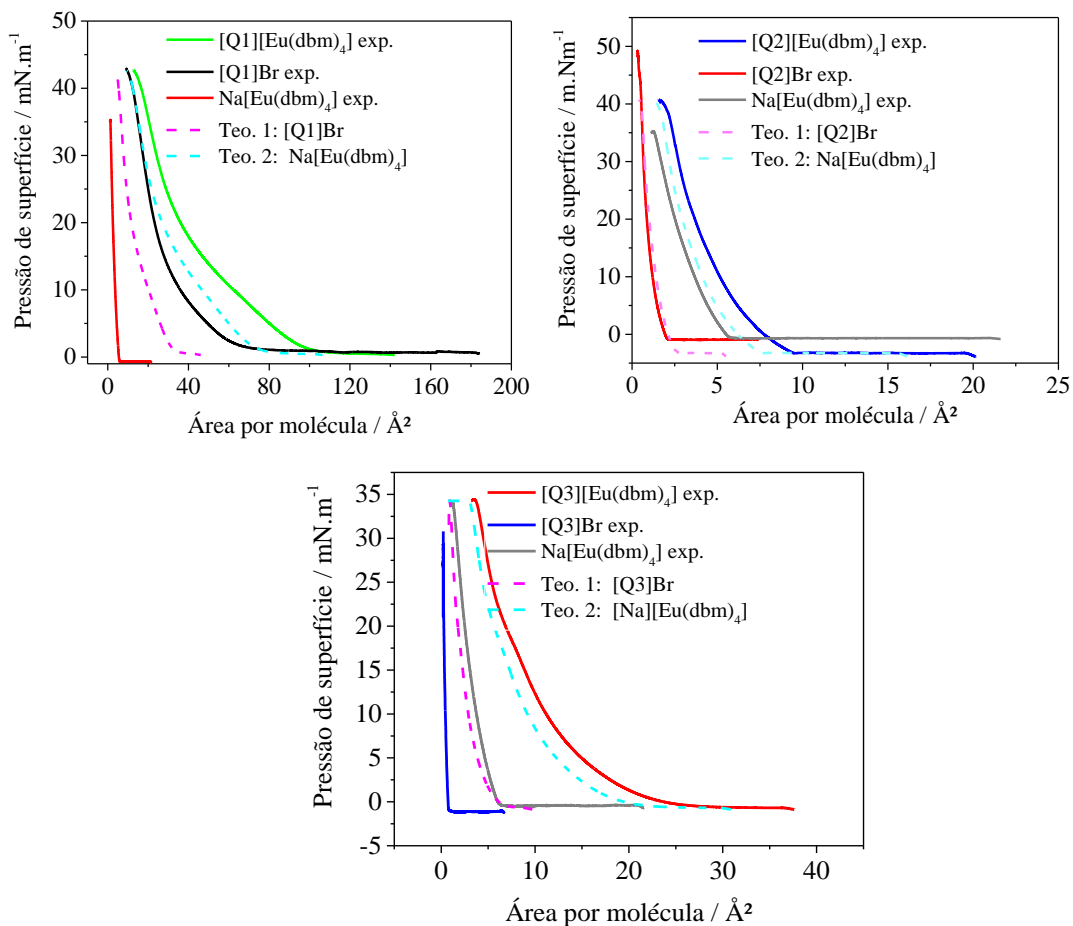
Para compreender a organização das moléculas na monocamada dos filmes de Langmuir, foram realizados estudos teóricos considerando a contribuição das isotermas dos filmes de Langmuir obtidos dos contra-íons isolados e do ânion complexo (**Figura 45**) das isotermas dos Filmes [Q1][Eu(dbm)₄], [Q2][Eu(dbm)₄] e [Q3][Eu(dbm)₄], representados na **Figura 46**.

Figura 45. Isotermas (π -A) experimentais dos filmes de Langmuir dos contra-íons e do ânion complexo ($\text{Na}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, $[\text{Q1}]\text{Br}$, $[\text{Q2}]\text{Br}$ e $[\text{Q3}]\text{Br}$). Para a formação dos filmes foram preparadas solução em clorofórmio a $1,3 \text{ mg}\cdot\text{mL}$ e o volume espalhado está inserido nas respectivas isotermas.



Fonte: Autoria própria

Figura 46. Isotermas (π -A) experimentais dos filmes de Langmuir dos complexos da série [Q][Eu(dbm)₄] comparado ao teórico calculado considerando a contribuição do contra-íon (teórico 1) e do ânion complexo (teórico 2.).



Fonte: Autoria própria

Para os complexos [Q1][Eu(dm)₄] e [Q2][Eu(dm)₄] quando aplicado a simulação teórica, a extrapolação na fase sólida nas isotermas geradas coincide com a isoterma experimental do seu respectivo contra-íon, **Figura 46**, dando indícios que o contra-íon está inserido na interface ar-água e está determinando a área molecular. Para o complexo [Q3][Eu(dbm)₄], as curvas teóricas não coincidem nem com o ânion complexo e nem com o a do contra-íon livre, levando-nos a concluir que a área molecular tem a contribuição de ambas as espécies.

Para tentar explicar esse comportamento bastante incomum, dois fatores principais devem ser apontados. A estrutura conformacional dos sistemas na fase sólida e as interações intermoleculares das moléculas na subfase aquosa na fase sólida.

Nas estruturas geradas através dos estudos teóricos (**Capítulo 3**) e representadas na **Figura 44**, nota-se que os contra-íons estão enovelando o ânion complexo. Estes são formados principalmente por grupos CH₂, CH₃ e N(CH₃) que atribuem um caráter essencialmente apolar à superfície da molécula. Além disso, o ligante β-dicetonato **dbm** possui como substituintes de R₁ e R₂ o grupo fenil, conferindo-lhe um caráter apolar, uma vez que as ligações C=O estão envolvidas na coordenação com o íon Eu³⁺. Desta forma não há uma carga pontual formal, fazendo com que as moléculas apresentem baixa afinidade com a subfase aquosa e a organização molecular na formação da fase sólida ocorra através de forças de Van der Waals.

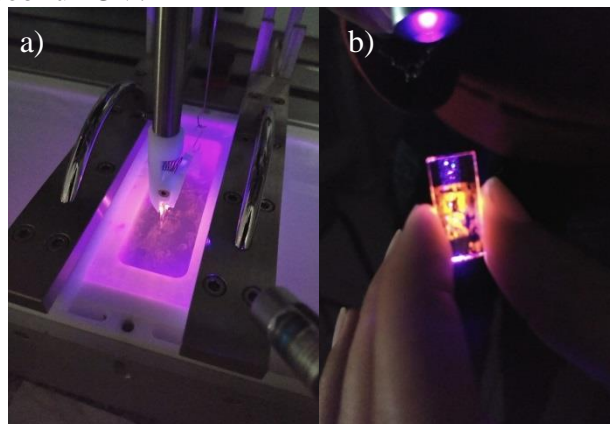
Portanto, considerando a conformação das moléculas mostradas na **Figura 44**, é possível esperar que nos filmes dos complexos **[Q1][Eu(dbm)₄]** e **[Q2][Eu(dbm)₄]**, o contra-íon está em contato com a subfase aquosa, uma vez que este é maior que o ânion complexo, com maior superfície de contato, justificando o maior valor de área molecular encontrado. Já o filme com o complexo com o contra-íon **[Q3]⁺** que é o menor da série, tanto o complexo aniônico como o contra-íon podem estar contribuindo para a área molecular na subfase aquosa.

5.2 Filmes de Langmuir-Blodgett (LB)

Foi realizada a investigação de transferência dos filmes de Langmuir para o substrato sólido de vidro, por meio da imersão e emersão do substrato através da monocamada na interface ar-líquido, resultando na obtenção do filme de Langmuir-Blodgett (LB). Para a realização deste estudo ainda não havia um esclarecimento em relação a organização das moléculas na fase sólida dos filmes de Langmuir obtidos, sendo o filme do complexo **[Q2][Eu(dbm)₄]** selecionado como um estudo preliminar.

Os filmes de LB do tipo Y do complexo **[Q2][Eu(dbm)₄]**, foram transferidos para o substrato de vidro hidrofóbico sob pressão de superfície estabelecida em 20 mN/m, no intervalo de velocidade de imersão e emersão de 0,5-5 mm/min, **Figura 47a**.

Figura 47. a) Transferência do Filme LB do complexo $[Q2][Eu(dbm)_4]$ para o substrato de vidro; b) Filme LB do complexo $[Q2][Eu(dbm)_4]$ com 7 camadas de deposição, ambas as fotos o foram tiradas sob luz UV.



Fonte: Autoria própria

Inicialmente, tinha-se a intenção de obter 5 filmes com diferentes números de camadas (1, 3, 5, 7 e 11), a fim de avaliar por espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis o crescimento linear dos filmes. Optou-se em iniciar a fabricação dos filmes LB com o de número máximo de camadas (11) para verificar o máximo de absorbância, e na sequência a obtenção dos demais filmes. Porém, como pode ser visto na imagem da **Figura 47a**, a superfície do filme de Langmuir formado não é homogênea, e quando transferido para o substrato, mesmo após a deposição de várias camadas (**Figura 47b**- onde tem-se uma imagem do filme com 7 camadas) ainda são visíveis espaços “não luminescentes” na superfície do filme. Estes espaços podem estar ocupados pelo contra-íon, uma vez que apenas o ânion complexo apresenta propriedades luminescentes, ou podem ser apenas defeitos, sendo necessários maiores estudos quanto à morfologia dos filmes.

Para o filme ser transferido quantitativamente é necessário que a razão de transferência (RT), que consiste na razão entre a área de monocamada transferida da interface ar-água e a área do substrato sólido (**Equação 8**), apresente um valor igual a um, o que indica que 100% do material foi depositado; a RT é mostrada pelo *software* no momento da transferência do filme.

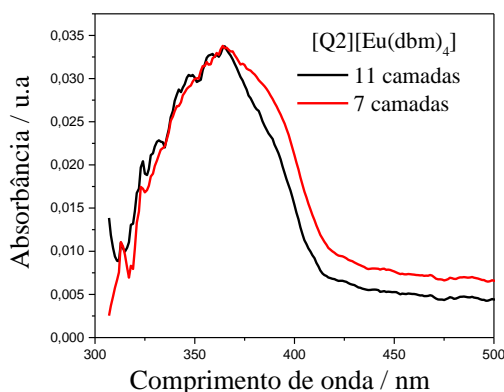
$$RT = \frac{A_{m(transferida)}}{A_{substrato}} \quad \text{Equação 8}$$

Durante a transferência dos filmes (7 e 11 camadas), os valores de RT em geral ficaram próximos de um, porém para na primeira camada o valor de RT foi igual a 5 em ambos os filmes, o que pode ser atribuído a uma superfície heterogênea do substrato

durante o tratamento para deixá-lo com caráter hidrofóbico, fazendo com que a transferência fosse acima de 100%. Já a última camada, considerando o filme com 11 ao todo, verificou-se uma diminuição considerável no valor da RT (0,4), indicando que muito pouco material foi transferido para o substrato.

Os espectros no UV-Vis dos filmes contendo 11 e 7 camadas estão apresentados na **Figura 48**, sendo que as leituras foram registradas no intervalo de 200-500 nm; no entanto, como os filmes foram depositados em substratos de vidro que absorvem de 200 a 300 nm, essa região foi cortada. O perfil dos espectros registrados para os filmes é muito próximo ao do complexo não imobilizado (**Capítulo 3**), sendo que a banda referente à transição $S_0 \rightarrow S_1$ de natureza $\pi-\pi^*$ é igualmente identificada, e apresenta-se deslocada de 348 nm para 364 nm após a formação do filme, possivelmente devido à imobilização do material. Não há variação no valor da absorbância com o aumento do número de camadas (**Figura 48**); este comportamento pode estar relacionado à superfície heterogênea do filme formado dificultando a sua reprodutibilidade, e também pelo filme apresentar características rígidas, o que dificulta uma adsorção eficiente ao substrato através da técnica LB. Este estudo preliminar, portanto, evidenciou que esta técnica não é adequada para tal sistema, e por este motivo filmes LB dos complexos contendo como contra-íons $[Q1]^+$ e $[Q3]^+$ não foram produzidos.

Figura 48. Espectros de absorbância no UV-Vis dos filmes LB com o complexo $[Q2][Eu(dbm)_4]$.



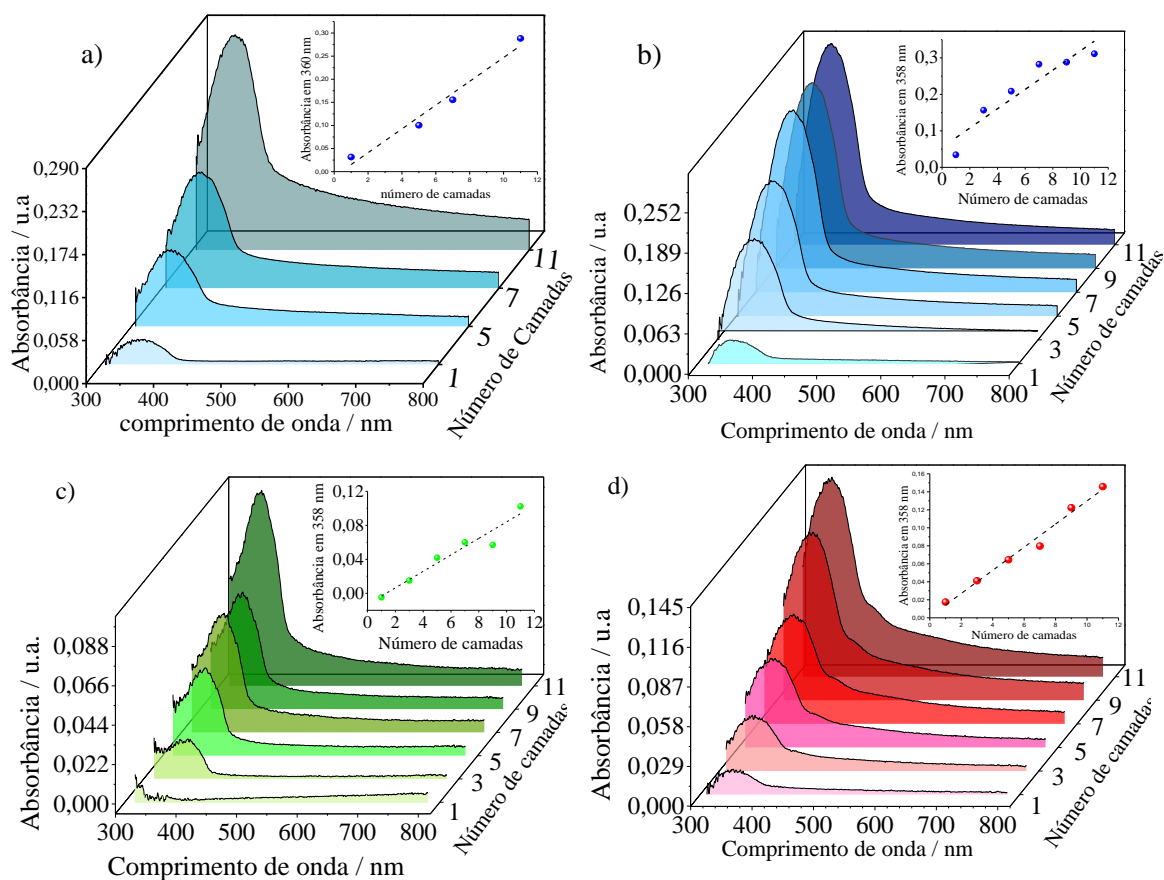
Fonte: Autoria própria

5.3 Caracterização estrutural e morfológica dos Filmes de Langmuir-Schaefer (LS)

Como a técnica de Langmuir-Blodgett não se mostrou adequada para a obtenção do filme do complexo $[\text{Q2}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, resultando em uma transferência não homogênea para o substrato, uma alternativa é o uso da técnica de Langmuir-Schaefer (LS). Neste caso, a transferência do filme para o substrato sólido ocorre através do contato horizontal com a monocamada, sendo mais eficiente em sistemas em que a monocamada apresenta maior rigidez, pois o processo de transferência é mais rápido.^{59,102}

Desta forma, os filmes LS dos complexos da série $[\text{Q}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ foram obtidos através da transferência do filme de Langmuir manualmente para o substrato de vidro com caráter hidrofóbico (deposição do tipo X, apenas para o complexo $[\text{Q2}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, com o intuito de avaliar a influência da superfície do substrato na deposição) ou hidrofílico (deposição do tipo Z), com pressão de superfície mantida em $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Para a transferência de cada monocamada esperava-se alguns minutos para secagem do filme, resultando em um filme com 11 camadas, para cada um dos complexos. Em intervalos específicos de números de camadas, foram obtidos os espectros no UV-Vis, **Figura 49**, com intuito de avaliar a linearidade de crescimento.

Figura 49. Espectros de absorvância no UV-Vis dos filmes LS em dependência do número de camadas dos complexos da série $[Q][Eu(dbm)_4]$: a) filme do complexo $[Q2][Eu(dbm)_4]$ em substrato hidrofóbico; b) filme do complexo $[Q2][Eu(dbm)_4]$ em substrato hidrofílico; c) filme do complexo $[Q1][Eu(dbm)_4]$ e d) filme do complexo $[Q3][Eu(dbm)_4]$ ambos em substrato hidrofílico. Está inserido nos espectros a análise de crescimento do filme LS, com base na banda de absorção mais intensa do espectro UV-Vis.



Fonte: Autoria própria

O perfil dos espectros dos filmes LS é o mesmo quando comparado ao do filme LB para o complexo $[Q2][Eu(dbm)_4]$, **Figura 48**, apresentando uma banda em 358 nm referente à transição $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante **dbm** de natureza $\pi-\pi^*$. Comparando-se a absorvância de 11 camadas dos filmes do complexo $[Q2][Eu(dbm)_4]$ LS (0,28), **Figura 49a**, com a do filme LB (0,03), **Figura 48**, nota-se um aumento considerável, resultando em uma transferência mais efetiva para o substrato, com um filme com superfície mais homogênea quando comparado ao filme LB.

Em relação à superfície do substrato em que o filme foi depositado, não houve mudanças significativas quando comparadas as absorvâncias referente à primeira camada

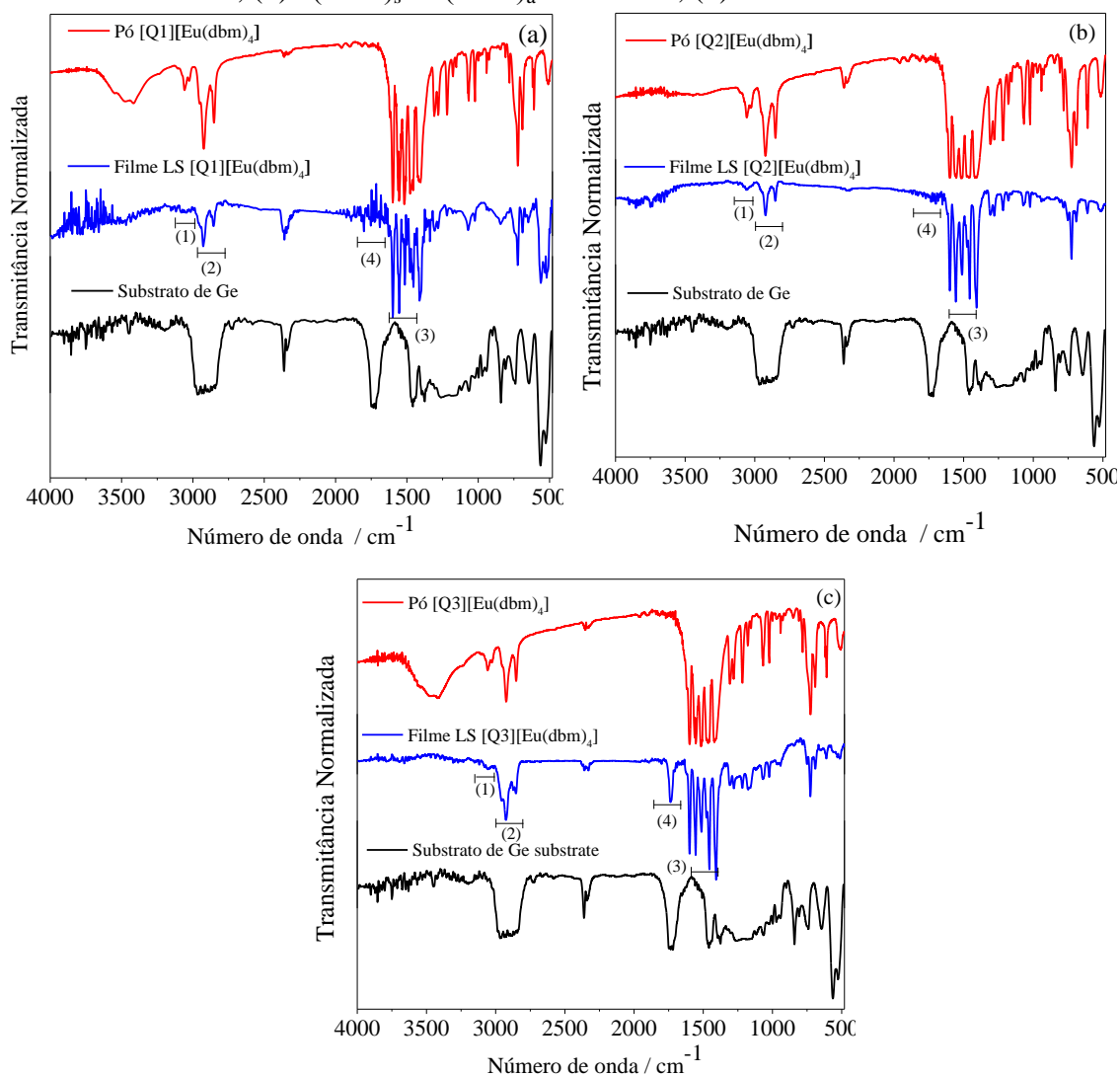
depositada, para o substrato hidrofóbico (0,033) e para o substrato hidrofílico (0,034) (**Figura 49a e 49b**), apesar da superfície do complexo apresentar um caráter apolar como discutido anteriormente (hidrofóbico).

Para avaliar crescimento homogêneo dos filmes, foi monitorada a absorvância máxima (358 nm) em função do número de camadas depositada, **Figura 49**, pois a absorvância está diretamente correlacionada ao número de moléculas, de acordo com a lei de Beer (Absorvância = $\epsilon_0 \cdot l \cdot C$, em que ϵ_0 é a absorvância molar, l é o caminho óptico e C é a concentração da substância absorvente). Todos os filmes apresentam uma boa linearidade indicando um crescimento homogêneo.

A caracterização estrutural dos filmes LS foi realizada através da técnica de espectroscopia vibracional de absorção na região do IV, os quais foram depositados em substrato de Ge para aquisição dos espectros. Estes foram comparados aos espectros dos complexos na forma de pó, **Figura 52**.

A presença dos estiramentos simétrico $\nu(\text{C=O})_s$ e antissimétrico $\nu(\text{C=O})_{as}$ em 1590 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} , respectivamente, atribuída ao enolato do ligante **dbm**⁷⁵, indica que ânion complexo foi depositado na superfície do substrato. E os estiramentos em 2924 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} atribuídos aos estiramentos de $\nu(\text{CH}_2)$ ⁷⁸, confirmam que os contra-íons também estão presentes na superfície do substrato, indicando que os filmes são formados por ambas as espécies, **Figura 50**. Nota-se para o filme LS do complexo **[Q3][Eu(dbm)₄]**, **Figura 50c**, a presença do estiramento em 1735 cm^{-1} referente ao substrato de Ge, o que dá indícios que a superfície do filme não está distribuída de maneira homogênea no substrato, neste caso.

Figura 50. Espectros vibracionais na região do IV dos filmes LS depositados em substrato de Ge em comparação aos espectros na forma de pó: a) [Q1][Eu(dbm)₄]; b) [Q2][Eu(dbm)₄] e c) [Q3][Eu(dbm)₄]; Atribuições: (1) $\nu(\text{C-H})$ de aromático; (2) $\nu(\text{CH}_2)$ da cadeia anfifílica; (3) $\nu(\text{C=O})_s$ e $\nu(\text{C=O})_a$ do enolato; (4) Substrato de Ge.

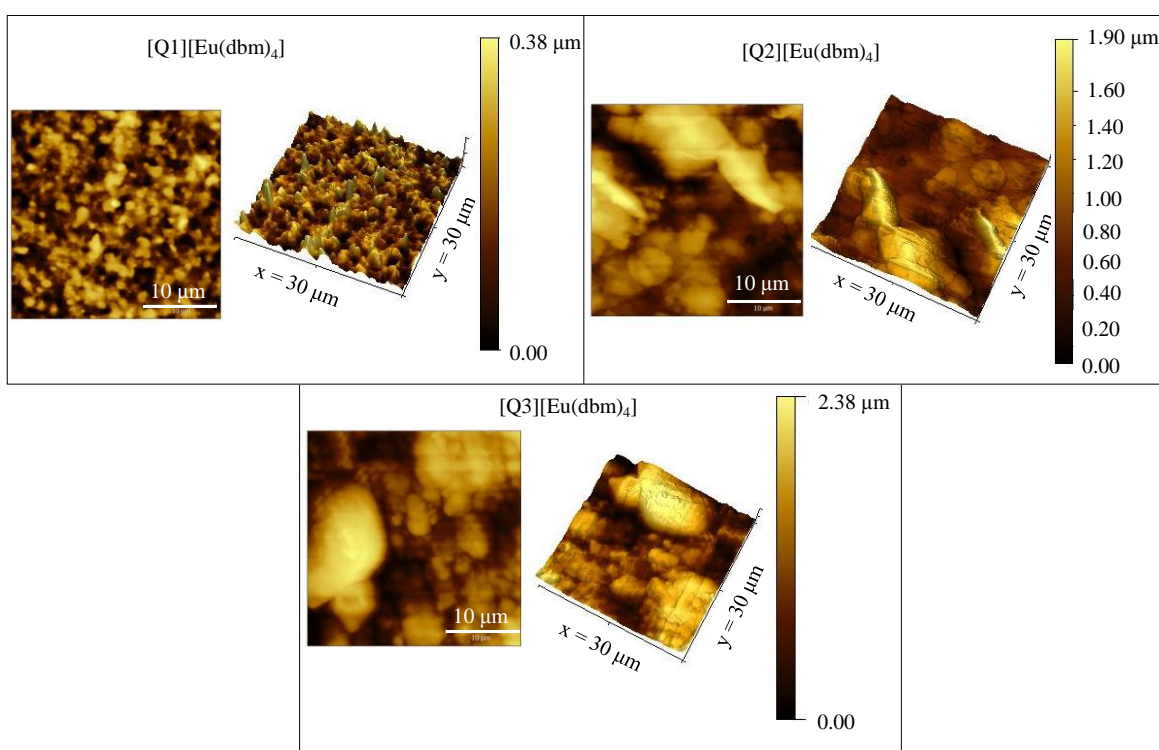


Fonte: Autoria própria

Para avaliar a morfologia dos filmes em escala nanométrica, foram realizadas medidas de AFM, cujas imagens topográficas estão apresentadas na **Figura 51**. Os valores de rugosidade média da superfície (do inglês, *root mean square* – rms) para os filmes com os contra-íons [Q1]⁺, [Q2]⁺ e [Q3]⁺ são 37,8, 337 e 338 nm, respectivamente. O menor valor de rms encontrado para o filme com o contra-íon [Q1]⁺ está de acordo com valores encontrados para filmes com íon Eu³⁺¹⁰³, sugerindo uma distribuição mais homogênea das partículas na superfície. Analisando as imagens topográficas dos filmes nota-se uma grande

quantidade de aglomerados para os filmes [Q2][Eu(dbm)₄] e [Q3][Eu(dbm)₄], e uma distribuição mais homogênea dos agregados para o filme [Q1][Eu(dbm)₄]. Tal resultado indica que a natureza do contra-íon anfílico contribui para a formação de diferentes estruturas supermoleculares para cada complexo, confirmando que ele desempenha um papel importante na organização molecular do complexo aniônico, onde o contra-íon com a distribuição simétrica das cadeias alquílicas [Q1] favorece uma maior organização molecular.

Figura 51. Imagem topográfica de AFM dos filmes LS: [Q1][Eu(dbm)₄], [Q2][Eu(dbm)₄] e [Q3][Eu(dbm)₄].



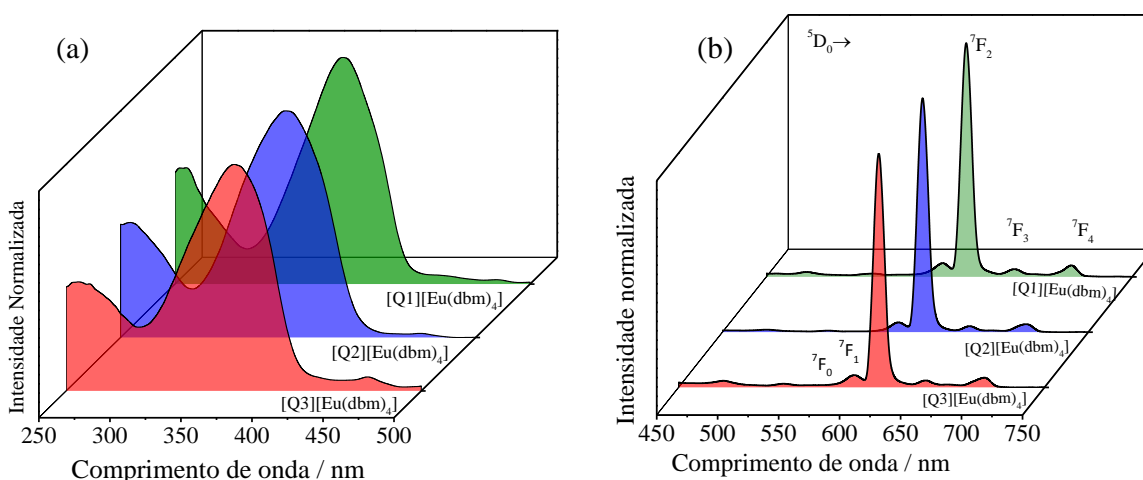
Fonte: Autoria própria

5.4 Estudo fotoluminescente

Foram realizadas medidas de fotoluminescência para os filmes LS, sendo que os espectros de excitação e de emissão estão apresentados na **Figura 52a**. Os espectros de excitação foram obtidos fixando o comprimento de onda de emissão na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} em 614 nm; estes apresentam o mesmo perfil dos complexos na forma de pó, **Capítulo 3**, onde são observadas duas bandas com os máximos

em 260 nm e 368 nm referentes a excitação do ligante. Nos espectros de emissão dos filmes LS, **Figura 54b**, estão presentes apenas as transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3, 4$) do íon Eu^{3+} , mantendo o mesmo perfil espectral do complexo na forma de pó, onde a transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ encontra-se mais intensa que as demais transições, indicando que o íon Eu^{3+} está inserido em um sítio de baixa simetria sem centro de inversão.

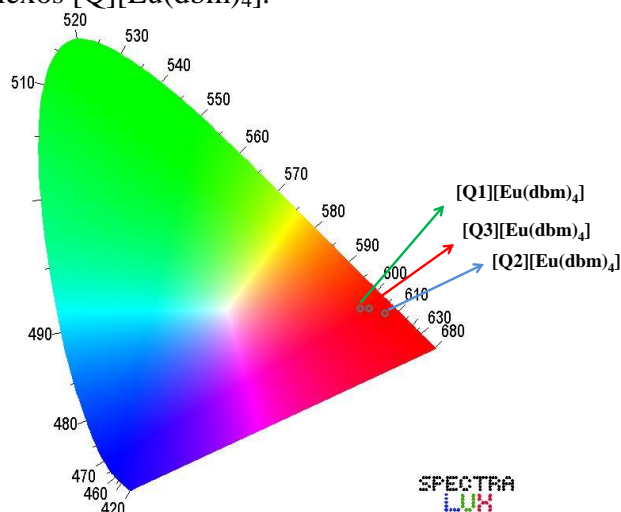
Figura 52. a) Espectros de excitação a temperatura ambiente dos filmes LS com λ_{em} fixado em 614 nm e filtro de banda de excitação e de emissão = 10 nm; **b)** Espectros de emissão a temperatura ambiente dos filmes LS com λ_{exc} fixado em 367 nm e filtro de banda de excitação e de emissão = 7 nm;



Fonte: Autoria própria

Através dos espectros de emissão foi possível obter os diagramas de cromaticidade dos filmes LS dos complexos, **Figura 53**. Como esperado, a cor da emissão está na região espectral do vermelho e as coordenadas de cor são (0,610; 0,337), (0,639; 0,328) e (0,594; 0,337) para os filmes LS $[\text{Q1}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, $[\text{Q2}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $[\text{Q3}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, respectivamente, com pureza de cor perto de 90%, qualificando os filmes para aplicações em dispositivos moleculares de conversão de luz ou em iluminação de estado sólido.

Figura 53. Diagramas de cromaticidade obtidos a partir dos espectros de emissão dos filmes LS dos Complexos [Q][Eu(dbm)₄]:



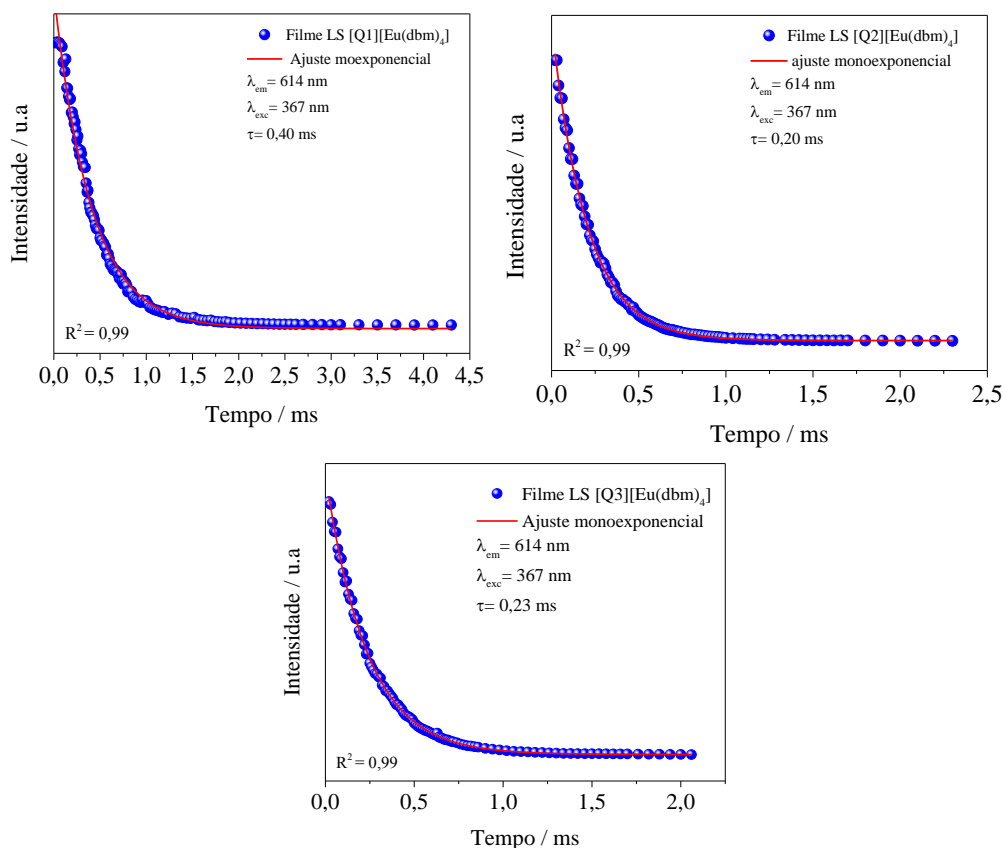
Fonte: Autoria própria

Os parâmetros de intensidade experimental de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4), foram determinados utilizando o *software* LUMPAC, a partir dos espectros de emissão, e estão apresentados na **Tabela 27**. Comparando com os valores obtidos para os complexos na forma de pó (**Capítulo 3**) e adicionados na **Tabela 27**, nota-se que há uma diminuição no valor Ω_2 , indicando que com a formação do filme há um aumento na simetria local dos íons Eu^{3+} . Maior simetria indica uma maior organização das moléculas para a formação dos filmes, o que pode ser um reflexo do distanciamento do contra-íon caudado em relação ao ânion complexo. Este distanciamento deve estar reduzindo, assim, as distorções dos ligantes causadas pelo efeito estérico das cadeias alquila presentes nos contra-íons, justificando o aumento da simetria local evidenciado pelos menores valores de Ω_2 . Considerando os valores de Ω_4 dos filmes LS, todos os valores também são menores que os valores para o pó, o que sugere uma diminuição no grau de covalência da ligação Eu-O causada por um aumento no comprimento da ligação Eu-O. Este resultado está de acordo com o fato do efeito estérico em torno do Eu^{3+} estar diminuindo.

Para avaliar a eficiência quântica (η) do estado emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} nos filmes, foram determinados o tempo de vida do nível emissor (τ) a partir das curvas de decaimento exponencial (**Figura 54**), onde todos os filmes apresentam um ajuste monoexponencial, assim como nos complexos na forma de pó. Através dos tempos de vidas experimentais

foram determinados os valores de eficiência quântica (η), utilizando *software* LUMPAC como apresentado no **Capítulo 3**, e estão listados na **Tabela 27**.

Figura 54. Curva de decaimento exponencial para obtenção do tempo de vida do estado emissor 5D_0 para os filmes LS dos complexos [Q][Eu(dbm)₄].



Fonte: Autoria própria

Tabela 27. Valores experimentais para: taxas de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e tempo de vida (τ) para os filmes LS dos complexos [Q][Eu(dbm)₄].

Amostra		τ / ms	$A_{\text{rad}} / \text{s}^{-1}$	$A_{\text{nrad}} / \text{s}^{-1}$	$\Omega_2 / 10^{-20}$	$\Omega_4 / 10^{-20}$	$\eta / \%$
[Q1][Eu(dbm) ₄]	Filme	$0,401 \pm 0,004$	687 ± 7	1813 ± 20	$18,5 \pm 0,2$	$3,23 \pm 0,03$	$27,5 \pm 0,3$
	Pó	0,41	1237	1201	36,6	6,4	51
[Q2][Eu(dbm) ₄]	Filme	$0,204 \pm 0,002$	986 ± 9	4013 ± 40	$27,9 \pm 0,3$	$4,01 \pm 0,04$	$19,7 \pm 0,2$
	Pó	0,26	1489	2,357	44,4	7,7	39
[Q3][Eu(dbm) ₄]	Filme	$0,239 \pm 0,02$	718 ± 7	3629 ± 40	$19,2 \pm 0,2$	$3,91 \pm 0,04$	$16,5 \pm 0,2$
	Pó	0,29	1461	1987	43,8	7,0	42

Fonte: Autoria própria

Os valores de tempo de vida do nível emissor 5D_0 para os filmes LS estão dentro da faixa de 0,20 a 0,40 ms e são menores que os respectivos valores dos complexos na forma de pó. A diminuição do valor do tempo de vida após a formação do filme está de acordo com outros estudos relatados para filmes de Langmuir baseados em complexos de Eu^{3+} ^{104,105,106} e está correlacionado com alterações nas taxas radiativas e não radiativas do nível emissor 5D_0 de Eu^{3+} . Como consequência, os valores de eficiência quântica também apresentam menores valores quando comparados aos respectivos complexos na forma de pó, **Tabela 27**. No entanto, assim como na forma de pó, o filme do complexo **[Q1][Eu(dbm)₄]** é o que exibe o maior valor de eficiência quântica da série.

Para explicar este decréscimo da eficiência quântica dos filmes LS ao comparar-se aos seus respectivos complexos antes da imobilização, a contribuição para o favorecimento da desativação por meio das taxas não-radiativa do nível emissor 5D_0 pode estar relacionada ao aumento da área superficial em contato com a atmosfera, pois como as moléculas dos complexos são depositadas no substrato na forma de finas camadas, a área da superfície do filme é bastante alta e não está protegida do contato com a atmosfera. Neste contexto, moléculas H_2O podem ser adsorvidas levando a supressão da luminescência por meio de coplamentos vibrônicos dos osciladores O-H com o nível emissor do Eu^{3+} ¹⁵.

Embora a fabricação do filme diminua a eficiência quântica do nível emissor 5D_0 do Eu^{3+} , o valor encontrado para o filme **[Q1][Eu(dbm)₄]** é comparável a outros complexos de Eu^{3+} na forma de pó ou em filme^{82,92,107,108}. Uma estratégia para aumentar o valor de eficiência é adicionar uma fina camada protetora sobre a superfície do filme, a fim de proteger as moléculas dos complexos contra grupos desativadores de luminescência presentes na atmosfera.

Portanto, diante dos resultados apresentados, foi possível comprovar a importância dos contra-íons na organização das moléculas para a formação dos filmes LS do complexo aniônico **[Eu(dbm)₄]⁻**, este que apresenta um caráter altamente hidrofóbico. O contra-íon **[Q1]⁺**, com a distribuição mais simétrica da cadeia alquila, foi o que contribuiu para a formação de um filme mais homogêneo e também resultou no maior valor de eficiência quântica, fazendo com que o filme **[Q1][Eu(dbm)₄]** seja um potencial candidato para ser

aplicado no campo fotônico, como por exemplo, como sensor luminescente e em dispositivos moleculares conversores de luz em iluminação de estado sólido.

5.5 Conclusões Parciais

Para obtenção dos filmes de Langmuir apenas a série com o ligante **dbm** é viável. Sendo assim, a formação dos filmes de Langmuir para os complexos **[Q][Eu(dbm)₄]** foi confirmada através do perfil das isotermas π -A, onde o filme contendo o complexo com o contra-íon **[Q1]⁺** foi o que apresentou o perfil mais definido. Os valores de área molecular média para os filmes dos complexos de **dbm** contendo os contra-íons **[Q1]⁺**, **[Q2]⁺** e **[Q3]⁺** foram de 46,30; 4,81 e 9,53 Å², respectivamente. Estes valores, quando comparados com dados da literatura, são menores; porém, através dos estudos teóricos, constatou-se que os contra-íons controlam a área molecular média, e a medida que o tamanho da cadeia do contra-íon aumenta, o valor da área médio também aumenta, portanto a natureza do contra-íon desempenha um papel importante na organização do filme de Langmuir.

Foram testadas as duas formas de transferência do filme Langmuir do complexo **[Q2][Eu(dbm)₄]** para o substrato sólido, a forma vertical (LB) e a horizontal (LS), onde a transferência horizontal se mostrou mais eficiente, resultando em filme mais homogêneo e com linearidade de deposição, sendo esta técnica mais adequada para a transferência do filme Langmuir para a série completa dos complexos *tetrakis* -**[Q][Eu(dbm)₄]**. Desta forma, os filmes de Langmuir-Schaefer (LS) da série **[Q][Eu(dbm)₄]** foram obtidos com sucesso e totalmente caracterizados. Através dos espectros FTIR foi possível confirmar que ambas as espécies, catiônica e aniônica, foram transferidas para os substratos sólidos. Os valores de rms inferior a 50 nm, mostram que o contra-íon com a cadeia alquila maior (**[Q1]⁺**) contribuiu para formação do filme com superfície mais homogênea.

Foi possível confirmar que os contra-íons influenciam na simetria do sítio local do íon Eu³⁺, pois a natureza do contra-íon e a sua influência na organização das moléculas diminuíram as distorções na conformação do ânion complexo (**[Eu(dbm)₄]⁻**). Os filmes LS, desta maneira, apresentaram maior simetria do sítio local do íon Eu³⁺ quando comparados aos respectivos complexos na forma de pó. O maior valor de eficiência quântica do nível emissor ⁵D₀ foi para o filme **[Q1][Eu(dbm)₄]**, resultado este que pode estar relacionado ao menor grau de aglomeração de agregados quando comparado aos filmes LS de **[Q2][Eu(dbm)₄]** e **[Q3][Eu(dbm)₄]**.

O conjunto de resultados confirmaram, portanto, a obtenção de filmes LS homogêneos, tendo em sua composição moléculas altamente hidrofóbicas, o que é um desafio devido a baixa afinidade com a subfase aquosa, tal característica pode dificultar a organização durante a formação do filme.

Dos filmes obtidos, o filme LS **[Q1][Eu(dbm)₄]** é um potencial candidato para diferentes aplicações como sensores luminescentes, iluminação de estado sólido e dispositivos moleculares conversores de luz.

6 CAPÍTULO 6- Obtenção de filmes com polímero PMMA do complexo *Tetrakis* [Q1][Eu(dbm)₄] para aplicação em iluminação em estado sólido

Uma característica importante e necessária à aplicação em iluminação em estado sólido é a fotoestabilidade, principalmente porque envolve a exposição à excitação contínua no UV próximo. O polímero poli(metil)metacrilato (PMMA), tem sido amplamente empregado como matriz polimérica com íons Ln(III), com a função de proteger as moléculas de decomposição foto e térmica, por apresentar transparência e alta resistência à exposição de radiação UV, além do baixo custo²².

Com o intuito de avaliar a viabilidade de aplicação em iluminação em estado sólido, como um componente emissor no vermelho para obtenção de LEDs com emissão de luz branca, o complexo *tetrakis*-dbm com o contra-íon [Q1]⁺ foi o selecionado. Esta escolha justifica-se por este complexo apresentar os resultados mais promissores de luminescência, tanto na forma de pó como na forma de filme, para a formação dos filmes com o polímero **PMMA** e estes serem utilizados na construção do protótipo de LED através do recobrimento de um LED comercial com radiação no UV-próximo.

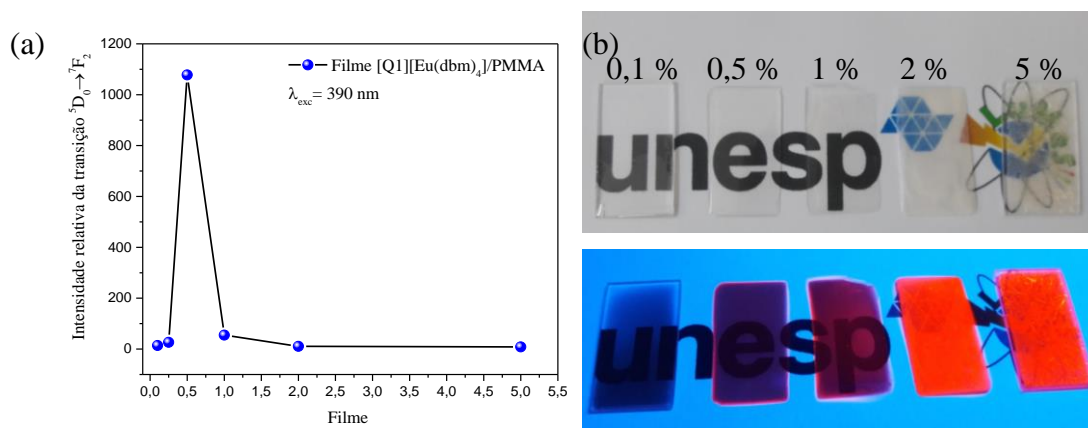
Visando a produção do protótipo de LED, este capítulo tem por objetivo avaliar o efeito da concentração do complexo [Q1][Eu(dbm)₄] presente nos filmes de PMMA que foram obtidos através da técnica “*drop-casting*” nas propriedades de luminescência, assim como apresentar a caracterização estrutural e morfológica dos filmes e verificar a viabilidade de aplicação em iluminação de estado sólido, através do estudo de fotoestabilidade do protótipo de LED produzido.

6.1 Caracterização estrutural e morfológica dos Filmes de PMMA-[Q1][Eu(dbm)₄]/PMMA

Um estudo prévio a partir de medidas de espectros de emissão no espectrofluorímetro LS55, da Perkin Elmer, disponível em nosso laboratório (vide especificações no Capítulo 2), foi realizado para definir a proporção de massa de complexo em relação ao polímero PMMA para a obtenção dos filmes. Desta forma, foi feito o monitoramento do máximo de intensidade relativa da transição hipersensitiva $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} dos diferentes filmes de PMMA preparados variando a quantidade em massa do complexo em relação à massa do polímero (0,1, 0,25, 0,50, 1, 2 e 5%), **Figura 55a**. Como o filme 0,5% foi o que apresentou a maior intensidade relativa, este foi o escolhido para a

caracterização estrutural e morfológica de forma representativa. Na foto dos filmes sob luz branca e radiação UV (350 nm), **Figura 55b**, nota-se que os filmes com massa de complexo a partir de 2% são opacos, devido à segregação do complexo e do PMMA. Por este motivo, a caracterização completa de luminescência foi realizada apenas para os filmes 0,1, 0,25, 0,50, 1% e será abordada mais adiante.

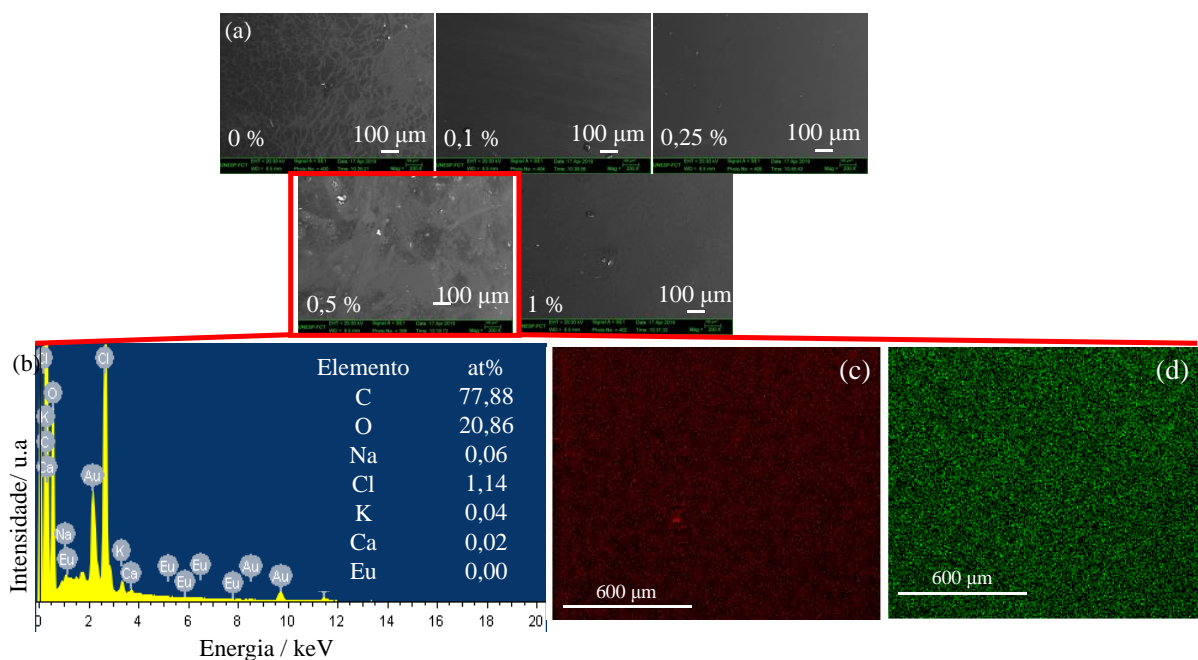
Figura 55 (a) Estudo de luminescência monitorando a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon Eu^{3+} dos filmes de PMMA do complexo $[\text{Q1}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, (b) Imagens dos filmes em exposição à luz branca (acima) e radiação UV de 350 nm (abaixo).



Fonte: Autoria própria

Para avaliar a morfologia dos filmes foram obtidas as imagens de MEV, **Figura 56a**, nas quais os filmes apresentam superfície sem rugosidade aparente, e homogênea, com exceção daquele sem complexo, ou seja, apenas com PMMA e o contendo 0,5% de material luminescente. No entanto, algumas partículas e pequenos aglomerados, sem forma regular, verificados na superfície dos filmes podem estar correlacionadas a imperfeições causadas durante a etapa de secagem do filme. Para uma análise mais criteriosa da composição e natureza dos filmes, foi obtido o espectro de EDS do filme 0,5%, **Figura 56b**; como não é observado Eu^{3+} no espectro de EDS, essas partículas não são relativas nem ao complexo nem ao PMMA, uma vez que apenas Cl, Na, K e Ca são identificados, que podem ser atribuídos a pequenas partículas provenientes da atmosfera adsorvidas na superfície do filme.

Figura 56 (a) imagens de MEV dos filmes. (b) Espectro de EDS da superfície do filme a 0,5% e percentagens atômicas dos elementos encontrados. (c) Mapeamento químico da distribuição de carbono na superfície do filme a 0,5%. (d) Mapeamento químico da distribuição de oxigênio na superfície do filme a 0,5%.

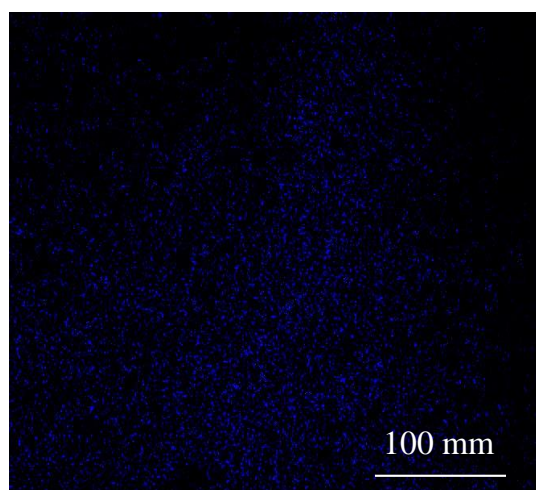


. Fonte: Autoria própria

No mapeamento químico realizado para o filme de 0,5%, **Figura 56c e d**, nota-se que a distribuição de C e O proveniente do PMMA e do complexo é homogênea na superfície do filme, porém, como não foi identificado Eu^{3+} e considerando a penetrabilidade do feixe na técnica EDS (1 μm), concluímos que o complexo não está na superfície do filme, mas incorporado nele.

Para confirmar que não houve aglomeração de complexo no filme, foi realizado o ensaio de microscopia confocal para o filme de 0,50%, **Figura 57**, onde verifica-se que a emissão característica do íon Eu^{3+} está distribuída homogeneamente na superfície do filme.

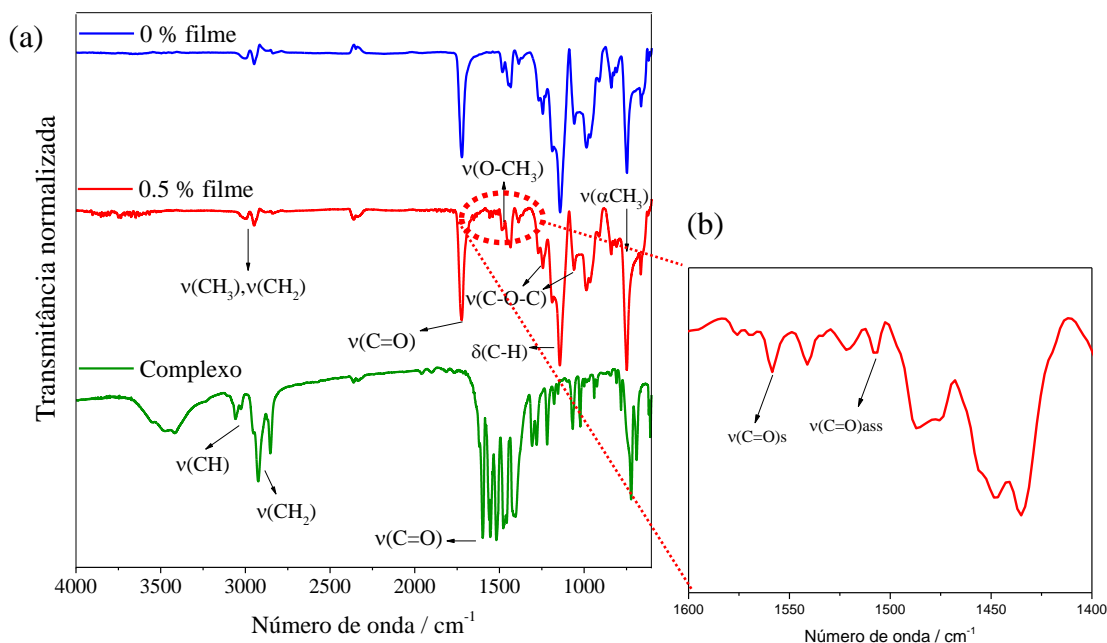
Figura 57- Imagem obtida por microscopia confocal do filme a 0,5%.



Fonte: Autoria própria

Para a análise estrutural foi obtido o espectro no IV do filme de 0,5% e comparado aos espectros do PMMA e do complexo livre, **Figura 58**. Observa-se que o espectro do filme é predominantemente dominado pelos modos vibracionais de PMMA; porém, quando ampliado na região entre $1600 - 1450 \text{ cm}^{-1}$, **Figura 58b**, nota-se o aparecimento de bandas fracas nessa região quando comparado ao espectro do PMMA puro, atribuídas aos estiramentos simétrico e antissimétrico $\nu(\text{C=O})_s$ e $\nu(\text{C=O})_{as}$ do enolato, indicando a presença do complexo, o que confirma a dispersão do mesmo no filme de PMMA.

Figura 58- Espectros vibracionais na região do IV do filme a 0.5 % comparado ao filme de PMMA não dopado e ao complexo na forma de pó. (b) ampliação na região 1600 - 1450 cm^{-1} .



. Fonte: Autoria própria

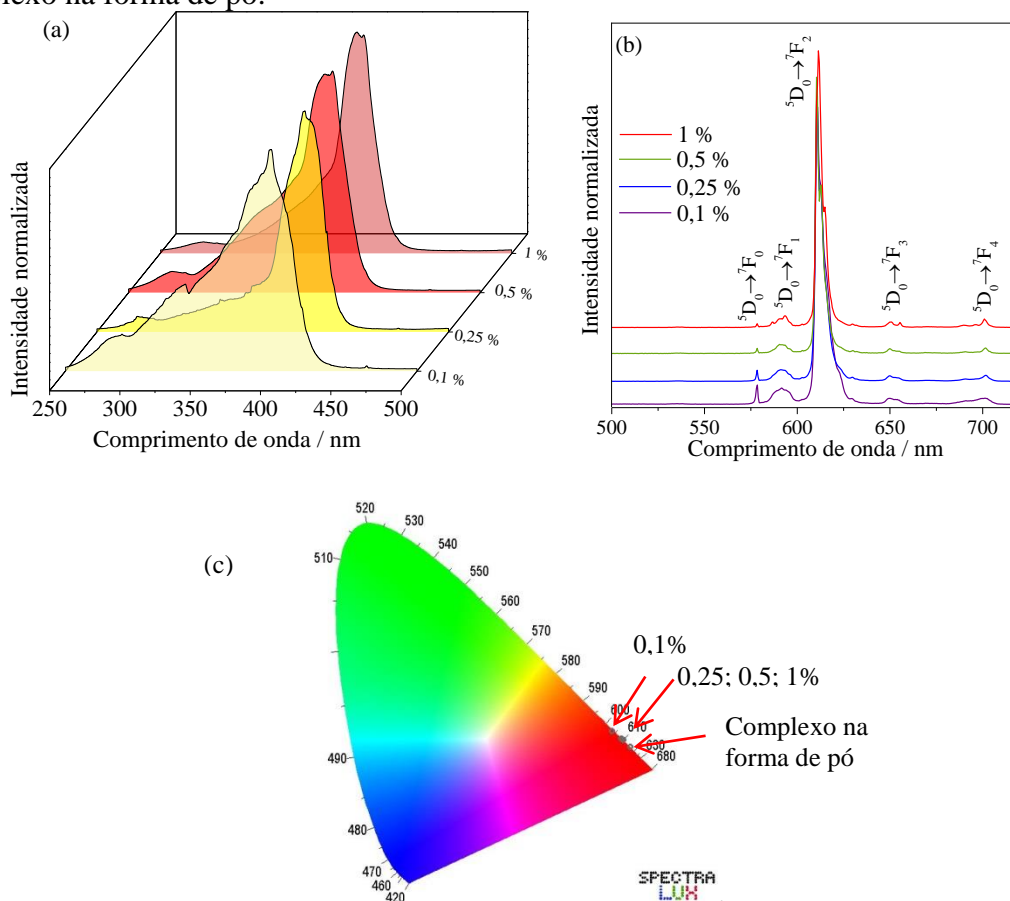
6.2 Estudo fotoluminescente dos filmes de PMMA

Os espectros de excitação dos filmes foram obtidos monitorando a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} em 612 nm, **Figura 59a**. Duas bandas largas com os máximos em 275 e 390 nm podem ser observadas e são atribuídas à transferência de energia dos ligantes **dbm** para íon Eu^{3+} , referentes ao complexo $[\text{Q1}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, e estão de acordo com o espectro de excitação do complexo na forma de pó, como relatado anteriormente (**Capítulo 3**). Assim como no complexo na forma de pó, a presença de uma ampla faixa de excitação dos filmes na região espectral do UV-próximo, confirma seu potencial para aplicação na construção de WLEDs, através do recobrimento em *chip*-LEDs emissores de UV-próximo.

Os espectros de emissão dos filmes, **Figura 59b**, foram obtidos fixando a excitação em 390 nm, onde são observadas as transições intraconfiguracionais características do íon Eu^{3+} $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J = 0 - 4$) na região espectral no vermelho, confirmando que o complexo está dissolvido nos filmes. No diagrama de cromaticidade do complexo na forma de pó em comparação com os filmes produzidos, **Figura 59c**, todos os filmes emitem na região espectral no vermelho, com comprimento de onda de emissão dominante em 612 nm e com

pureza de cor de 100%, mais uma vez confirmando seu potencial para aplicação como componente de luz vermelha em LEDs brancos.

Figura 59. a) Espectros de excitação a temperatura ambiente dos filmes de PMMA com λ_{em} fixado em 615 nm e filtro de banda de excitação=0,75 de emissão = 1,0 nm; b) Espectros de emissão a temperatura ambiente dos filmes LS com λ_{exc} fixado em 390 nm e filtro de banda de excitação=1,0 e de emissão = 0,5 nm; c) diagrama de cor dos filmes e do complexo na forma de pó.



Fonte: Autoria própria

O Eu^{3+} é considerado uma sonda espectroscópica devido às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ serem sensíveis ao ambiente químico; para explorar tal característica nos filmes fabricados, foram determinados os parâmetros experimentais de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4) a partir dos espectros de emissão, através do *software* LUMPAC. Para tais cálculos, foi utilizado o índice de refração do PMMA (1,488), e os valores obtidos estão apresentados na **Tabela 28**. Em comparação ao complexo livre, os valores de Ω_2 para todos os filmes são menores, assim como observado para os filmes de LS, indicando que os sítios locais do íon Eu^{3+} são mais simétricos nos filmes. No entanto, os valores de Ω_2 aumentam com o aumento da concentração de complexo no filme, indicando que há uma tendência em também aumentar a assimetria local. Tal resultado pode estar correlacionado com a influência do contra-íon na estrutura do ânion complexo.

Comparando o resultado de Ω_2 do complexo livre **[Q1][Eu(dbm)₄]** com o complexo contendo como contra-íon o K^{+17} , **Tabela 28**, nota-se que a cadeia anfifílica do contra-íon causa distorções nas moléculas dos ligantes **dbm**, o que contribui para o aumento da assimetria local do íon Eu^{3+} . Nos filmes, a quantidade de complexo na solução é relativamente baixa, fazendo com que o contra-íon apresente certa distância em relação ao ânion complexo e sua influência seja mínima, resultando no aumento da simetria local do íon Eu^{3+} , no qual os valores de Ω_2 estão próximos ao reportado para o complexo com o contra-íon pequeno (K^+). Porém, à medida que aumenta a quantidade de complexo na composição do filme, diminui a distância entre o contra-íon e o ânion complexo, tornando relevante sua influência, resultando no aumento da assimetria local do íon Eu^{3+} .

Considerando o parâmetro Ω_4 , todos os valores encontrados para os filmes são inferiores aos do complexo na forma de pó, levando-nos a concluir que o grau de covalência das ligações Eu-O diminui à medida que a quantidade de complexo nos filmes aumenta de 0,1% para 0,5. % e, para 1%, o grau de covalência da ligação Eu-O aumenta novamente.

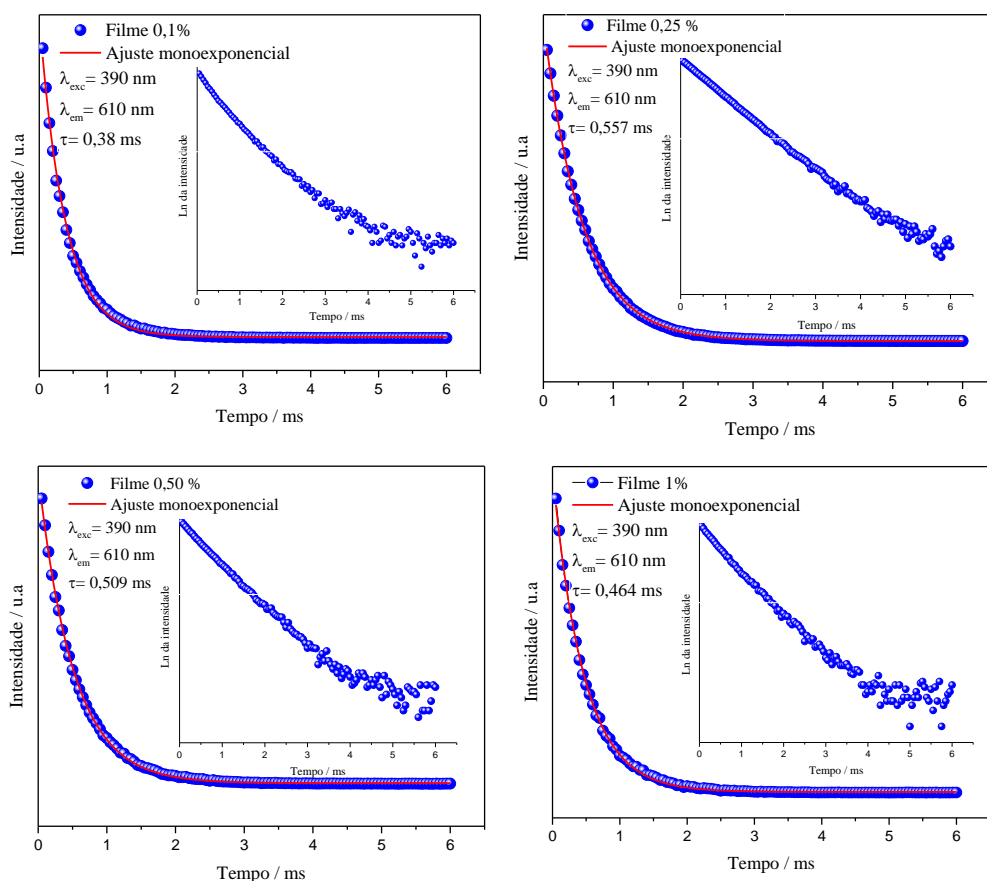
Tabela 28 Taxa de decaimento radiativo (A_{rad}), taxa de decaimento não radiativo (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η), parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4) dos filmes em comparação com o complexo na forma de pó [Q][Eu(dbm)₄] e K [Eu(dbm)₄].

Filme	$A_{\text{rad}} / \text{s}^{-1}$	$A_{\text{nrad}} / \text{s}^{-1}$	τ / ms^{-1}	$\eta / \%$	$\Omega_2 / 10^{-20} \text{cm}^2$	$\Omega_4 / 10^{-20} \text{cm}^2$
0,1 %	714±7	1,92±0,02x10 ¹	0,380±0,003	27,3±0,3	21,1±0,2	2,15±0,02
0,25 %	796±8	998±9	0,557±0,001	44,2±0,4	24,1±0,2	1,85±0,02
0,5 %	863±8	1,10±0,01x10 ¹	0,509±0,001	44,7±0,5	26,4±0,3	1,55±0,02
1 %	891±9	1,26±0,01x10 ¹	0,464±0,001	41,3±0,4	27,2±0,3	2,06±0,02
[Q1][Eu(dbm) ₄]	1237	1201	0,41	51	36,6	6,4
K[Eu(dbm) ₄] ¹⁷	967	1896	0,35	33,9	24,4	11,5

Fonte: Autoria própria

Os tempos de vida do nível emissor ⁵D₀ dos filmes foram obtidos através das curvas de decaimento exponencial, e apresentaram um ajuste monoexponencial (**Figura 60**). Os valores dos tempos de vida dos filmes estão na faixa de 0,38- 0,55 ms, **Tabela 28**, próximo ao valor do complexo na forma de pó (**Capítulo 3**), como comparado na **Tabela 28**.

Figura 60. Curva de decaimento exponencial para obtenção do tempo de vida do estado emissor ⁵D₀ para os filmes de PMMA [Q1][Eu(dbm)₄]/PMMA



Fonte: Autoria própria

Através dos tempos de vidas experimentais foram determinados os valores de eficiência quântica do nível emissor 5D_0 (η) para os filmes de PMMA, utilizando através do *software* LUMPAC como apresentado no **Capítulo 3**, e estão listados na **Tabela 28**. Os valores de eficiência quântica obtidos para os filmes são menores que do complexo na forma de pó; tal resultado pode ser atribuído à desativação do nível emissor 5D_0 por meio de osciladores de C-H presentes na estrutura do PMMA¹⁵. No entanto, os valores de η aumenta à medida que a quantidade de complexo aumenta de 0,1% para 0,5% e a partir de então, diminui, sugerindo supressão da luminescência por concentração. Este efeito ocorre devido à diminuição da distância entre as moléculas vizinhas do complexo no filme, favorecendo a transferência de energia entre elas, o que diminui a intensidade de emissão do íon Eu^{3+} ¹⁰⁹.

Fazendo um levantamento bibliográfico de filmes de PMMA contendo complexos de Eu^{3+} , **Tabela 29**, o valor de η do filme 0,5% é comparável a outros filmes com complexo de Eu^{3+} /PMMA e apenas três sistemas apresentam valores mais altos; porém, nesses sistemas, o polímero de PMMA está coordenado ao íon Eu^{3+} , contribuindo ao processo de sensibilização do mesmo.

Tabela 29. Comparação dos valores de eficiência quântica do nível emissor 5D_0 (η) de filmes de PMMA com complexos de Eu^{3+} da literatura com o valor obtido para o filme 0,5%.

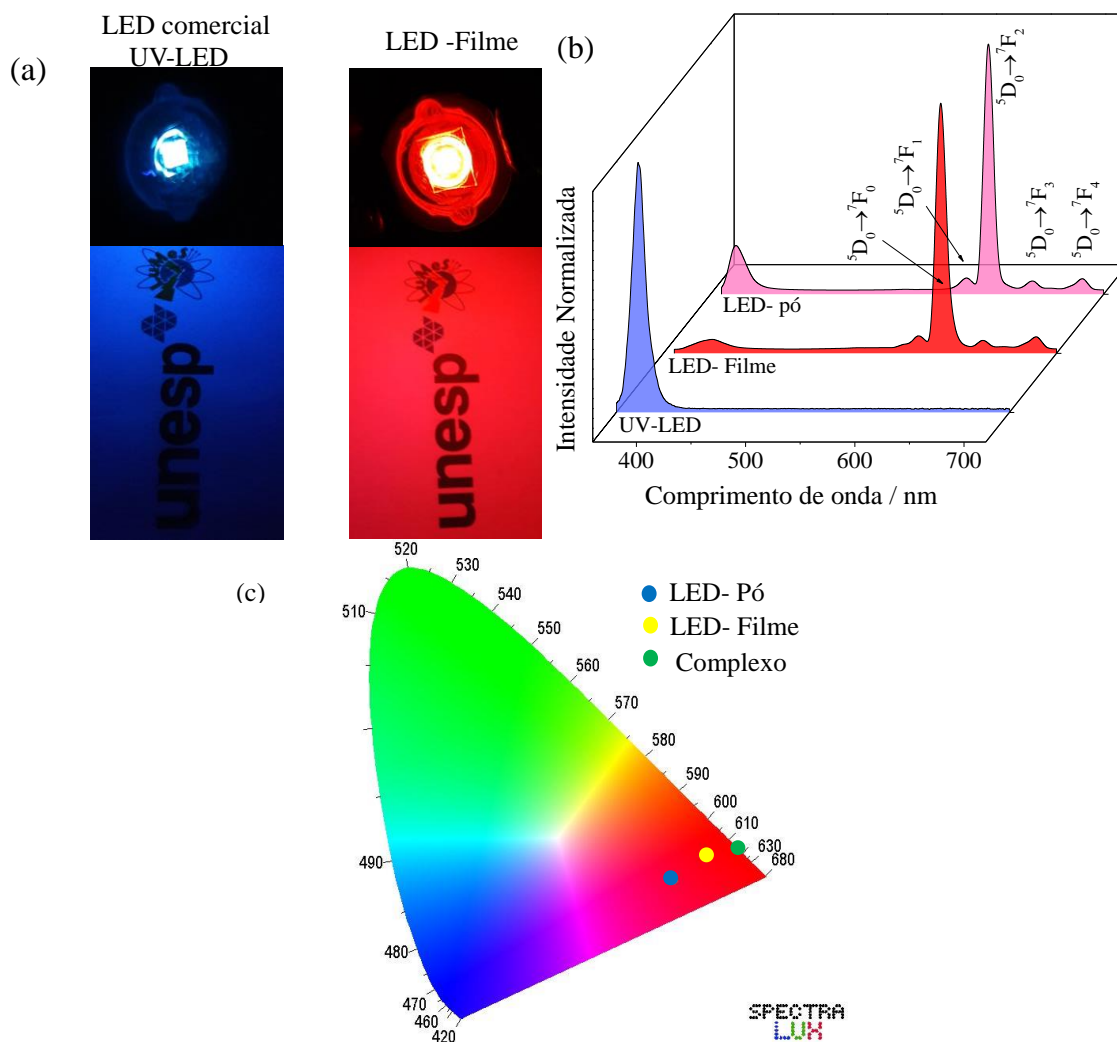
Sistema	η / %	[ref]
[Eu(5,6-DTFI) ₃ (H ₂ O) ₂]/PMMA	22	¹⁰⁷
[Eu(5,6-DTFI) ₃ (phen)]/PMMA	28	¹⁰⁷
[Eu(tta) ₃ (DB18C6) ₂ (H ₂ O) ₂]/PMMA	58	¹¹⁰
[Eu ₂ (BTP) ₃ (H ₂ O) ₄]/PMMA	50	¹¹¹
[Eu(TTA) ₂ Tpy-OCH ₃ .2H ₂ O]/PMMA	54	¹⁰⁸
Filme 0,5 % [Q1][Eu(dbm)₄]/PMMA	44	

DTFI = 5,6-dimetoxi-2 (2,2,2-trifluoroetil) -1-indona, DB18C6 = dibenzo-18-coroa-6), Fen = fenantrolina, BTP = 1,3-bis (4, 4,4-trifluoro-1,3-dioxobutil) fenil, tpy = terpiridil.

6.3 Fabricação do protótipo de LED

Como o filme de 0,5% exibiu o melhor valor de eficiência quântica do nível emissor 5D_0 , ele foi escolhido para recobrir um LED comercial com emissão no UV-próximo (385 nm), mostrado na **Figura 61 (a)**, para avaliar uma possível aplicação do sistema em iluminação de estado sólido.

Figura 61. (a) Imagens do LED-filme e do LED-UV operando a 2,90 V; (b) Espectros de emissão do LED-pó e do LED-filme em comparação ao LED-UV operando a 2,90 V; (c) Diagrama de cor do LED-pó e do LED-filme em comparação com o complexo na forma de pó.



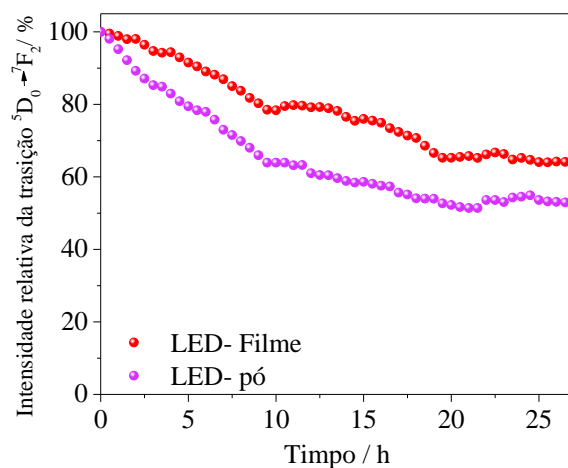
Fonte: Autoria própria

Com o intuito de avaliar a capacidade de proteção do PMMA contra a fotodegradação foi fabricado o protótipo LED-pó, onde o *chip*-LED-UV foi recoberto apenas com o complexo na forma de pó e a cola. O espectro de emissão dos protótipos

fabricados, **Figura 61(b)**, é dominado pelas bandas finas de emissão característica do íon Eu^{3+} na região do vermelho referente ao complexo $[\text{Q1}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$. Nota-se também uma banda de baixa intensidade em 390 nm, atribuída ao *chip*-LED-UV usado como fonte de excitação, onde no LED-pó apresenta-se mais intensa que no LED-filme, mas em ambos a emissão Eu^{3+} é mais intensa que a emissão do *chip*-LED-UV, confirmando que o filme é um bom conversor de fótons no UV-próximo. O diagrama de cor obtido para os protótipos estão apresentados na **Figura 61(b)**; a cor de emissão do protótipo LED-filme é ligeiramente diferente da do complexo puro devido à contribuição azul proveniente do *chip*-LED-UV com o máximo de 390 nm, e como observado no espectro de emissão para protótipo LED-pó, essa contribuição é mais evidente resultando em uma menor pureza de cor.

Para verificar a fotoestabilidade dos LEDs fabricados, os espectros de emissão de ambos os protótipos foram monitorados durante 26 horas, **Figura 62**. A intensidade de emissão do protótipo LED-filme diminui em 30% após 17 horas de operação e, a partir daí, mantém-se constante. Já para o protótipo LED-pó a intensidade de emissão diminui 50% após 17 horas, e então se mantém constante, confirmando o papel de proteção do PMMA da fotodegradação do complexo de Eu^{3+} .

Figura 62- Intensidade de emissão dos protótipos LED-filme e LED-pó operando a 2,90 V monitorados durante 26 horas.



Fonte: Autoria própria

O mecanismo de fotodegradação dos complexos de Eu^{3+} não é bem conhecido na literatura. Algumas evidências mostraram que a energia térmica e eletromagnética favorece a reação do complexo com o O_2 na atmosfera^{96,92}. Como o PMMA cria uma barreira física entre o complexo e a atmosfera, evita reações entre eles.

Portanto, este é um resultado notável considerando a melhoria da fotoestabilidade do complexo sob alta densidade de fótons, que normalmente é empregado durante a operação do protótipo de LED.

Como apresentado anteriormente, embora a dispersão do complexo $[\text{Q1}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ em PMMA diminua um pouco a eficiência quântica, a melhoria da fotoestabilidade do complexo torna-se uma boa estratégia para o uso do complexo em recobrimento de LED emissor no UV-próximo, devido à dificuldade de se obter emissores de luz vermelha para LEDs baseado em complexos, com forte absorção na região espectral do UV-próximo, combinados com a fotoestabilidade e emissão intensa para a aplicação em LED emissores no branco. Além disso, o recobrimento na forma de filmes tende a melhorar a dispersão da luz em comparação ao recobrimento em que partículas estão na forma de pó, devido à propriedade do PMMA como guia de ondas, a qual normalmente melhora a eficiência do LED²².

Portanto, diante dos resultados apresentados o filme do complexo $[\text{Q1}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]/\text{PMMA}$ é um potencial candidato para ser aplicado como componente emissor de luz vermelha em LEDs emissores no branco, baseados em LEDs emissores de UV próximo.

6.4 Conclusões parciais

O complexo $[\text{Q1}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, por apresentar os melhores resultados de luminescência, e como verificado através do estudo envolvendo os filmes Langmuir, o contra-íon $[\text{Q1}]^+$ é o que contribuiu para melhor organização das moléculas na formação dos filmes, este foi selecionado para a fabricação dos filmes com o polímero PMMA. Já com relação a estes filmes, obtidos com sucesso variando a massa do complexo de 0,1 a 1%, com superfície homogênea e transparente, sob excitação a 390 nm exibiram o conjunto característico de bandas de emissão provenientes do íon Eu^{3+} .

Assim como nos filmes LS, os filmes com PMMA apresentam menor valor de η quando comparados ao respectivo complexo na forma de pó. Porém, pelos resultados apresentados por EDS, o complexo **[Q1][Eu(dbm)₄]** não encontra-se na superfície do filme, logo a desativação do nível emissor ⁵D₀ é atribuída aos osciladores de C-H presentes na estrutura do PMMA. A eficiência quântica nos filmes de PMMA aumenta de acordo com a quantidade de complexo até 0,5% (44%) ocorrendo supressão por concentração no filme a 1%.

Assim como nos filmes LS, foi possível confirmar a influência do contra-íon na simetria local do íon Eu³⁺, pois com o aumento da concentração de complexo na composição do filme, há a aproximação entre as moléculas e passa a ser relevante a influência do contra-íon na conformação do ânion complexo evidenciado pelo o aumento no valor de Ω_2 .

Como filme 0,5% apresentou o melhor resultado de eficiência quântica e por apresentar absorção no UV-próximo, ele é um potencial candidato para aplicação em iluminação de estado sólido, como componente emissor no vermelho para construção de LEDs brancos, o que nos motivou a construção do protótipo de LED emissor no vermelho.

O protótipo de LED do filme apresentou uma boa conversão fótons no UV-próximo, sendo observadas as transições características do Eu³⁺ na região do vermelho. O PMMA se mostrou eficiente na proteção da fotodegradação, pois quando comparado ao protótipo LED-pó, este se mostrou mais estável, confirmando o seu potencial como componente emissor de luz vermelha para a obtenção WLED.

7 Conclusões Gerais

Os complexos anidros *Tetrakis* β -dicetonatos **[Q][Eu(dbm)₄]** e **[Q][Eu(tfaa)₄]** com os contra-íons caudados (**[Q1]**, **[Q2]**, e **[Q3]**), foram obtidos com sucesso e as estequiometrias estabelecidas foram confirmadas através das técnicas de espectroscopia vibracional no IV, UV-Vis, análise elementar e termogravimetria. Os resultados indicaram também que a presença do contra-íon anfifílico desempenhou um importante papel na obtenção de complexos puros.

Todos os complexos *Tetrakis* apresentaram 100 % de pureza de cor e eficiência quântica com valores acima de 38%, porém o ligante **dbm** se mostrou mais eficiente para

sensibilização do íon Eu^{3+} com valores de eficiência quântica maiores comparados aos complexos com **tfaa**. O contra-íon mais simétrico [**Q1**⁺], em ambas as séries, proporcionou os maiores valores de eficiência quântica. Através do estudo de fotoestabilidade, o complexo [**Q1**][**Eu(dbm)**₄] apresentou uma perda de apenas 10% na intensidade de emissão após 10,5 h de análise, sendo dele o melhor resultado de eficiência quântica (51%), tornando-o um forte candidato para aplicação em DMCL ou na iluminação de estado sólido.

A estratégia de aumentar o valor da eficiência quântica através de complexos formados por diferentes tipos ligantes foi obtida com sucesso. Visto que todos os complexos herolépticos formados com os ligantes **dbm** e **cca**, apresentaram maiores valores de eficiência quântica que seus respectivos complexos precursores, **Eu(dbm)**₃ e **Eu(cca)**₃. Porém, apesar das técnicas de FTIR, condutividade molar e análise térmica, confirmarem a adição do novo ligante na esfera de coordenação do íon Eu^{3+} e indicarem a formação de complexos aniônicos, não foi possível elucidar completamente as estruturas formadas, possivelmente diferentes das propostas inicialmente para as séries heterolépticas, [**Q**][**Eu(cca)**₃**dbm**] e [**Q**][**Eu(dbm)**₃**cca**]. Embora não tenhamos resultados conclusivos relativos à estrutura dos complexos formados, os resultados promissores de luminescência mostram a importância de dar seguimento em trabalhos futuros com complexos desta natureza.

Os contra-íons desempenharam um papel importante na organização dos filmes de Langmuir, pois através dos estudos teóricos, constatou-se que eles controlam a área molecular média. À medida que o tamanho da cadeia do contra-íon aumenta, o valor da área média também aumenta, sendo que o contra-íon [**Q1**] se mostrou mais eficiente na organização das moléculas na interface ar-água resultando em um filme com superfície mais homogênea. A técnica de Langmuir-Schaefer (LS) foi a mais adequada para a transferência dos filmes dos complexos *tetrakis* -[**Q**][**Eu(dbm)**₄] para o substrato sólido, com filmes mais homogêneos e com maior linearidade de deposição, quando comparados a técnica LB.

Através da técnica FTIR foi possível confirmar que ambas as espécies, catiônicas ([**Q**]) e aniônicas, foram transferidas para o substrato sólido. Já os estudos de luminescência evidenciaram que os contra-íons influenciam na simetria do sítio local do íon Eu^{3+} . Os

perfis de emissão dos filmes LS indicaram que nestes ambientes a simetria local do sítio do íon Eu^{3+} é maior quando comparados aos respectivos complexos na forma de pó. A natureza do contra-íon e a sua influência na organização das moléculas, portanto, diminuíram as distorções na conformação do ânion complexo ($[\text{Eu}(\text{dbm})_4]^-$), nos respectivos complexos, contribuindo para este efeito. O maior valor de eficiência quântica do nível emissor $^5\text{D}_0$ foi para o filme $[\text{Q1}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, mais uma vez indicando a importância do contra-íon $[\text{Q1}]$. O filme LS $[\text{Q1}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ configura-se, desta forma, um potencial candidato para ser aplicado como dispositivos moleculares conversores de luz.

Diante dos resultados apresentados pelo complexo $[\text{Q1}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, este foi selecionado para testar a viabilidade de aplicação em iluminação no estado sólido, como um componente emissor no vermelho para construção de WLED.

Para isso, foi realizada a fabricação dos filmes com superfície homogênea e transparente do polímero PMMA variando a massa do complexo de 0,1 a 1%. Onde através dos estudos de luminescência, verificou-se que na concentração acima de 0,5% ocorre a supressão de luminescência por concentração.

Assim como nos filmes LS, também foi constatado a influência do contra-íon na simetria local do íon Eu^{3+} , pois com o aumento da concentração de complexo na composição do filme, há a aproximação entre as moléculas e passa a ser relevante a influência do contra-íon na conformação do ânion complexo evidenciado pelo o aumento no valor de Ω_2 , aproximando-se do valor encontrado para o complexo na forma de pó.

Como filme 0,5% apresentou o melhor resultado de eficiência quântica e por apresentar absorção no UV-próximo, este foi selecionado para construção do protótipo de LED, através do recobrimento do *chip*-LED com emissão no UV próximo. O protótipo apresentou todas as transições características dos íons Eu^{3+} com pequena contribuição no azul proveniente do *chip*, confirmando a eficiência do filme de conversão de fótons no UV-próximo. O PMMA foi então eficiente na proteção contra a fotodegradação, pois quando comparado ao protótipo LED-pó, este se mostrou mais estável, confirmando o seu potencial como componente emissor de luz vermelha para a obtenção WLED.

Diante do conjunto de dados apresentados e discutidos, pode-se concluir que a estratégia de produzir complexos sem água na esfera de coordenação ou com número reduzido resultou em sistemas com maior eficiência, mesmo quando a estequiometria não

pôde ser completamente elucidada, no caso dos complexos heteroléticos. Os contra-íons, de fato, influenciaram as propriedades das séries dos complexos estudados e tiveram papel fundamental na produção dos filmes LS, promissores para aplicações em DMCL. Por fim, o uso do PMMA como proteção dos complexos em um protótipo de LED foi comprovada com sucesso evidenciando seu potencial como componente vermelho na produção de WLEDs.

8 Publicação relacionada à tese

- **Artigo publicado**

LEITE-SILVA, C. M. B.; BISPO-JR, A. G., CANISARES, F. S. M.; CASTILHO, S. A.; LIMA, S. A. M.; PIRES, A. M. Eu^{3+} -Tetrakis β -diketonate complexes for solid-state lighting application, **Luminescence** , v. X, n. X, p. 1-10, 2019

LEITE-SILVA, C. M. B.; BISPO-JR, A. G., LIMA S. A. M.; PIRES, A. M., Eu^{3+} complex/polymer films for light-emitting diode applications, **Optical materials**, n 96, p 109323, 2019.

- **Artigo em fase de correção para submissão**

LEITE-SILVA, C. M. B.; BISPO-JR, A. G ; CITOLINO, L. V. L.; OLIVATI C. A., LIMA, S. A. M.; PIRES, A. M. Langmuir–Schaefer films based on highly hydrophobic Eu^{3+} tetrakis- β -diketonate complexes containing amphiphilic counter-ions

9 Perspectiva do trabalho

- Utilizar técnicas complementares para auxiliar na completa elucidação das estruturas e estequiometria dos complexos heteroléticos, como espectroscopia de massa e análise elementar, bem como repetir o processo de síntese para avaliar a reprodutibilidade.

- Se confirmada a obtenção do complexo precursor na estequiometria 1:4 (metal:ligante), realizar a síntese utilizando os contra-íon caudados, para avaliar a influência do contra-íon nas propriedades luminescentes, principalmente com o contra-íon [Q1], uma vez que este demonstrou potencializar os valores de eficiência quântica dos complexos sintetizados.

- Para os filmes de LS, verificar a viabilidade na obtenção de filmes mistos utilizando a matriz polimérica de PMMA, com intuito de utilizar o PMMA para proteger o complexo, frente à desativadores presentes na atmosfera, além da proteção mediante a

exposição de radiação UV. Sendo necessário avaliar a concentração ideal em massa de complexo e PMMA na composição dos filmes, para a obtenção do melhor resultado de luminescência.

- Verificar a viabilidade de obtenção do protótipo de LED utilizando o filme LS misto com o PMMA para recobrir um *chip*-LED comercial e avaliar a fotodegradação do mesmo.

- Em relação ao filme de PMMA produzido com o complexo [Q1][Eu(dbm)₄], realizar um estudo frente a decomposição térmica, monitorando a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ mediante a variação da temperatura, uma vez que a estabilidade térmica é uma importante característica para aplicação em SSL.

Referências

- ¹ DE SA, G. F. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide
- ² QUIRINO, W. G. et al. White OLED using β -diketones rare earth binuclear complex as emitting layer. **Thin Solid Films**, v. 494, n. 1–2, p. 23, 2006.
- ³ NAJAFI, E et al. Fabrication of an organic light-emitting diode (OLED) from a two-dimensional lead(II) coordination polymer, *Inorg. Chim. Acta.* , 399, p. 119, 2013.
- ⁴ MARTINS J. P, et al., Lanthanide tetrakis- β -diketonate dimers for solution-processed OLEDs. **Mater. Chem. Phys.**, 147, p. 1157, 2014.
- ⁵ OH, J.H., YANG, S.J., SUNG, Y., DO, Y.R. Excellent color rendering indexes of multipackage white LEDs, **Optics express**, v. 20, p. 20276-20285, 2012.
- ⁶ WANG Z. et al, A red europium (III) ternary complex for InGaN-based light-emitting diode. **Journal of Luminescence**, v. 130, p. 35–37, 2010.
- ⁷ ELISEEVA, S. V.; BUNZLI, J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and biosciences. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 189-227, 2010.
- ⁸ SHAO, G. et al, A new europium(III)- β -diketonate complex based on diphenylethyne as red phosphors applied in LED, **J. Lumines.** V. 138, p 195–200, 2013.
- ⁹ SHAO, G. et al, Diphenylethyne based β -diketonate europium(III) complexes as red phosphors applied in LED, **Sens. Actuator B-Chem.** v. 173, p 692–697, 2012.
- ¹⁰ WANG, B., et al, A novel red emitting polymeric complex as a directly film-forming phosphor applied in NUV-based LEDs, **Opt. Mater.** V. 73, p 772-780, 2017.
- ¹¹ RIZZO, F. et al. Sensitized near-infrared emission in novel neodymium complexes bearing oligothiophene derivatives as antennae. **Materials Science and Engineering: B**, v. 146, n. 1–3, p. 45-49, 2008.
- ¹² TAYDAKOV, I.V, et al., Effective electroluminescent materials for OLED applications based on lanthanide 1.3-diketones bearing pyrazole moiety. **J. Lumi.**, v 31, p 177, 2014.
- ¹³ ADATI, R. D, LIMA, S. A. M, DAVOLOS, M. R, JAFELICCI Jr, M, A new β -diketone complex with high color purity. **J. Alloys Compd.** V. 418,p. 222, 2006.
- ¹⁴ BÜNZLI, J.-C. G. Review: Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 67, n. 23-24, p. 3706-3733, 2014.
- ¹⁵ BEEBY A., et al., Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states. **J. Chem. Soc, Perkin Trans 2.** 493, 1999.
- ¹⁶ QUIRINO, W.G. et al, Electroluminescent devices based on rare-earth tetrakis β -diketonate complexes. **Thin Solid Films**, 517, 1096, 2008.

-
- ¹⁷ CAMACHO, S. A. et al. Sprayed films of europium complexes toward light conversion devices. **J. Lumin.**, v. 153, p. 272-280, 2014.
- ¹⁸ SILVA, A. I. S. et al. Substantial luminescence enhancement in ternary europium complexes by coordination of different ionic ligands. **RSC Adv**, v. 6, p.90934-90943, 2016
- ¹⁹ KAWAIL, S. et al. The antiproliferative effect of coumarins on several cancer cell lines. **Anticancer Res**, v. 21, n. 2A, p. 917-23, 2001.
- ²⁰ PATEL, J. et al. Cu(II) and Ni(II) complexes of coumarin derivatives with fourth generation fluoroquinolone: synthesis, characterization, microbicidal and antioxidant assay. **Med. Chem. Res.**, v. 23, n. 8, p. 3714-3724, 2014.
- ²¹ DEROSA, M. C. et al. Iridium Luminophore Complexes for Unimolecular Oxygen Sensors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 24, p. 7619-7626, 2004.
- ²² ALI, U., KARIM, K., J. A., BUANG, N. A., A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA), **Polym. Rev.** v 55, p 678–705, 2015.
- ²³ LANGMUIR, I. Two-dimensional gases, liquids and solids. **Science (Washington, DC, U. S.)**, v. 84, p. 379-83, 1936.
- ²⁴ BLODGETT, K. B.; LANGMUIR, I. Built-up films of barium stearate and their optical properties. **Phys. Rev.**, v. 51, p. 964-82, 1937.
- ²⁵ FERREIRA, M. et al. Characterization techniques to investigate molecular-level interactions in Langmuir and Langmuir-Blodgett (LB) films. **Quim. Nova**, v. 28, n. 3, p. 502-510, 2005.
- ²⁶ ADATI, R. D. et al. Synthesis of a functionalized europium complex and deposition of luminescent Langmuir-Blodgett (LB) films. **New J. Chem.**, v. 36, n. 10, p. 1978-1984, 2012.
- ²⁷ BASSETT, H. et al. Nomenclature of Inorganic Chemistry. **Journal of the American Chemical Society**, v. 82, n. 21, p. 5523-5544, 1960.
- ²⁸ LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. São Paulo: 1999.
- ²⁹ HUANG, C. **RARE EARTH COORDINATION CHEMISTRY: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS**. China: Peking University, 2010.
- ³⁰ SHRIVER, D.; ATKINS, P. **Química Inorgânica**. Porto Alegre: Bookman, 2008.
- ³¹ AMOROSO, A. J.; POPE, S. J. A. Using lanthanide ions in molecular bioimaging. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, n. 14, p. 4723-4742, 2015.
- ³² BINNEMANS, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. **Chem Rev**, v. 109, n. 9, p. 4283-374, 2009.
- ³³ LIU, Y. et al. High-efficiency red electroluminescence from europium complex containing a neutral dipyrdo(3,2-a:2',3'-c)phenazine ligand in PLEDs. **Organic Electronics**, v. 13, n. 6, p. 1038-1043, 2012.

-
- ³⁴ BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1-45, 2015.
- ³⁵ HUANG, X. et al. Encapsulating a Ternary Europium Complex in a Silica/Polymer Hybrid Matrix for High Performance Luminescence Application. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, n. 5, p. 2332-2340, 2011.
- ³⁶ ARMELAO, L. et al. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 5-6, p. 487-505, 2010.
- ³⁷ BUNZLI, J.-C. G.; PIGUET, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. **Chem Soc Rev**, v. 34, n. 12, p. 1048-77, 2005.
- ³⁸ CROSBY, G. A.; WHAN, R. E.; FREEMAN, J. J. Spectroscopic studies of rare earth chelates. **J. Phys. Chem.**, v. 66, p. 2493-9, 1962.
- ³⁹ MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Rare earths: industrial and biological applications. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
- ⁴⁰ CHAUVIN, A.-S. et al. Fluorinated β -diketones for the extraction of lanthanide ions: photophysical properties and hydration numbers of their EuIII complexes. **Eur. J. Inorg. Chem.**, n. 2, p. 473-480, 2006.
- ⁴¹ SOLOMOS, T. W. G; FRAYHLE, C, B. **Química Orgânica 2**. oitava edição. Rio de Janeiro:2006.
- ⁴² BINNEMANS, K. Chapter 225 - Rare-earth beta-diketonates. In: KARL A. GSCHNEIDNER, J.-C. G. B. A. V. K. P. (Ed.). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**: Elsevier, v. Volume 35, p.107-272, 2005. .
- ⁴³ ZHENG, Y. et al. A novel way to enhance electroluminescence performance based on soluble binary and ternary europium 1,1,1-trifluoroacetylacetonate complexes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 336, n. 1-2, p. 114-118, 2002.
- ⁴⁴ MELBY, L. R. et al. Synthesis and fluorescence of some trivalent lanthanide complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 86, n. 23, p. 5117-25, 1964.
- ⁴⁵ AOKI, P. H. B. et al. Spray layer-by-layer films based on phospholipid vesicles aiming sensing application via e-tongue system. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, n. 4, p. 862-871, 2012.
- ⁴⁶ CROTEAU, R.; KUTCHAN, T. M.; LEWIS, N. G. **CHAPTER 24: Natural Products (Secondary Metabolites)**. 2000.
- ⁴⁷ CAMPOS RIBEIRO, C. V.; COELHO KAPLAN, M. A. Evolutionary tendency of coumarin-bearing families in Angiospermae. **Quim. Nova**, v. 25, n. 4, p. 533-538, 2002.

-
- ⁴⁸BEILLEROT, A. et al. Synthesis and protective effects of coumarin derivatives against oxidative stress induced by doxorubicin. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 18, n. 3, p. 1102-1105, 2008.
- ⁴⁹ ZHAO, H. et al. Coumarin-Based Inhibitors of HIV Integrase. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 40, n. 2, p. 242-249, 1997.
- ⁵⁰YU, H. et al. Synthesis and properties of coumarin-derived organogelators. **Tetrahedron**, v. 61, n. 37, p. 8932-8938, 2005.
- ⁵¹ LALITHA, K.; NAGARAJAN, S. Strongly fluorescent organogels and self-assembled nanostructures from pyrene coupled coumarin derivatives: application in cell imaging. **J. Mater. Chem. B**, v. 3, n. 28, p. 5690-5701, 2015.
- ⁵² KOSTOVA, I.; MOMEKOV, G. Synthesis, characterization and cytotoxicity evaluation of new cerium(III), lanthanum(III) and neodymium(III) complexes. **Appl. Organomet. Chem.**, v. 21, n. 4, p. 226-233, 2007.
- ⁵³KOSTOVA, I.; MOMEKOV, G.; STANCHEVA, P. New Samarium(III), Gadolinium(III), and Dysprosium(III) Complexes of Coumarin-3-Carboxylic Acid as Antiproliferative Agents. **Metal-Based Drugs**, p. 15925, 2007.
- ⁵⁴KOSTOVA, I. et al. Synthesis, characterization and cytotoxicity of new Ho(III) and Er(III) complexes. **Indian Journal of Biotechnology**, v. Vol.10(4), n. 0975-0967, p. 387-394, 2011.
- ⁵⁵ KOSTOVA, I.; STEFANOVA, T. Cytotoxicity of new Ho(III) and Pr(III) complexes. **Journal of Rare Earths**, v. 28, Supplement 1, p. 40-46, 2010.
- ⁵⁶ ROH, S.-G. et al. Synthesis and photophysical properties of luminescent lanthanide complexes based on coumarin-3-carboxylic acid for advanced photonic applications. **Bull. Korean Chem. Soc.**, v. 25, n. 3, p. 343-344, 2004.
- ⁵⁷ HUSSEIN, B. H. M; KHAIRY, G. M.; KAMEL, R. M. Fluorescence sensing of phosdrin pesticide by the luminescent Eu(III)- and Tb(III)-bis(coumarin-3-carboxylic acid) probes. **Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc** 158, 34–42, 2016.
- ⁵⁸ OLIVEIRA JR, O. N. Langmuir-Blodgett films-properties and possible applications. **Brazilian Journal of Physics**, v. 22, n. 2, p. 60-69, 1992.
- ⁵⁹ PANDEY, R. K. et al. Molecular self ordering and charge transport in layer by layer deposited poly (3,3'-dialkylquarterthiophene) films formed by Langmuir-Schaefer technique. **Journal of Applied Physics**, n. 116. 2014.
- ⁶⁰ GIRARD-EGROT, A. P., GODOY, S., BLUM, L. J., , "Enzyme Association with Lipidic Langmuir-Blodgett Films: Interests and Applications in Nanobioscience", **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 116, pp. 205–225, 2005
- ⁶¹ ZHANG, L. et. al. Novel luminescent Langmuir-Blodgett films of europium complex embedded in titania matrix. **Thin Solid Films**, 491, 217 – 220, 2005.

-
- ⁶² GOMES, L.F. et. al. Luminescent Langmuir–Blodgett film of a new amphiphilic Eu³⁺ β -diketonate. **Journal of Luminescence**, 128 , 1339–1347, 2008.
- ⁶³ PATTISON, P. M., TSAO, J. Y., BRAINARD, G. C., BUGBEE, B., LEDs for photons, physiology and food, **Nature**, 563, 493-500, 2018.
- ⁶⁴ PATTISON P. HANSEN M., M., TSAO J. Y., LED lighting efficacy: Status and directions, **C. R. Phys.** 19, 134-145, 2018.
- ⁶⁵ Wang Z. et al, A red europium (III) ternary complex for InGaN-based light-emitting diode. **Journal of Luminescence** 130 35–37, 2010.
- ⁶⁶ HELD G., —Introduction to Light Emitting Diode Technology and Applications, **Taylor & Francis Ltd, Hoboken 2008**.
- ⁶⁷ YE, S., et al., Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties, **Mater. Sci. Eng. R-Rep.** 71, 1–34, 2010.
- ⁶⁸ JEONG, Y. SOHN Y., KANG J., Synthesis and characterization of Eu(III)-incorporated silica nanoparticles for application to UV-LED, **J. Colloid Interface Sci.** 423, 41–47, 2014.
- ⁶⁹ LIU, Y., et al., Effect of phosphor composition and packaging structure of flexible phosphor films on performance of white LEDs, **J. Mater. Sci.-Mater. Electron.** 29, 18476–18485, 2011).
- ⁷⁰ MARTINS, J. P. et al, Experimental and Theoretical Studies on the Structure and Photoluminescent Properties of New Mononuclear and Homodinuclear Europium(III) β -Diketonate Complexes, **Adv. Cond. Matter Phys.** 1-11, 2015.
- ⁷¹ STEWART, J. P., MOPAC2012, Stewart Computational Chemistry, Version 15.217W.
- ⁷² NEESE, F. The ORCA program system, **Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.** 2 73-78, 2012.
- ⁷³ MALTA, O. L; SILVA, F. R. G. A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions, **Spectrochim. Acta. Part A**, 54, 1593-1599, 1998.
- ⁷⁴ DUTRA, J.D.L; BISPO, T.D.;FREIRE, R.O. LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly, **J. Comput. Chem.**, 35, 772-775, 2014.
- ⁷⁵ TAYYARI, S. F. et al. Vibrational assignment and structure of dibenzoylmethane: A density functional theoretical study. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 66, n. 2, p. 394-404, 2007.

-
- ⁷⁶ TAYYARI, S. F.; ZEEGERS-HUYSKENS, T.; WOOD, J. L. Spectroscopic study of hydrogen bonding in the enol form of β -diketones—II. Symmetry of the hydrogen bond. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 35, n. 12, p. 1289-1295, 1979.
- ⁷⁷ LIANG, C. Y.; SCHIMITSCHEK, E. J.; TRIAS, J. A. I.R. and Raman spectra of Europium(III) / β -diketonates. **J. inorg, nucl. Chem.** Vol. 32, p. 811 - 831, 1970.
- ⁷⁸ PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia- tradução da 4a edição norte-americana.** 4^a edição. São Paulo:2010.
- ⁷⁹ ZAHEDI-TABRIZI, M. et al. Structure and vibrational assignment of the enol form of 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanedione. **Spectrochim. Acta, Part A**, v. 65A, n. 2, p. 387-396, 2006.
- ⁸⁰ LIU, Y. et al. Energy transfer processes from Tb³⁺ to Eu³⁺ in ternary chelate doped in gel glasses via in situ technique. **Mater. Sci. Eng., B**, v. 137, n. 1-3, p. 74-79, 2007.
- ⁸¹ SINGH, A. K. et al. Structural, Thermal, and Fluorescence Properties of Eu(DBM)₃Phenx Complex Doped in PMMA. **J. Phys. Chem. B**, 114, 13042–13051, 2010.
- ⁸² ILMI, R.; IFTIKHAR, K. Structure elucidation by sparkle/RM1, effect of lanthanide contraction and photophysical properties of lanthanide(III) trifluoroacetylacetonate complexes with 1,10-phenanthroline. **J. Photochem. Photobiol., A**, v. 325, p. 68-82, 2016.
- ⁸³ LI, H; et al. Highly luminescent lanthanide complexes with novel bis-b-diketone ligand: Synthesis, characterization and photoluminescent properties. **Spectrochim. Acta, Part A**, 97, 197–201, 2012.
- ⁸⁴ LEAL, J. P. et al. A Case of Self-Organization in Highly Emissive Eu^{III} Ionic Liquids. **Eur. J. Inorg. Chem.** p. 3429–3434; 2017.
- ⁸⁵ SHUKLA P., et al. Effect of symmetric substitution on the phenyl groups of Eu³⁺-dibenzoyl methane complexes on their luminescence properties, **J. Lumi.** 130, 1952–1957, 2010.
- ⁸⁶ CARNALL, W. T. G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana, **J. Chem. Phys.**, **90**, 3443, 1989.
- ⁸⁷ MALTA, O. L. et al. Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetate)₃ 2(dibenzylsulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. **Journal of Luminescence**, v. 75, n. 3, p. 255-268, 1997.
- ⁸⁸ SANTA-CRUZ, P.A., F.S. Teles. Spectra Lux Software. Versão 2.0 RENAMI, U. Federal de Pernambuco, 2003.
- ⁸⁹ BUNZLI J. C. G.; ELISEEVA, S. V. Basics of Lanthanide Photophysics. In Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects, Springer Ser Fluoresc, 2010.
- ⁹⁰ THOMPSON, L. C.; ATCHISON, F. W.; YOUNG, V. G. Isomerism in the adduct of tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-naphthyl)-1,3-butanedionato)europium(iii) with dipirydil. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 275–277, p. 765-768, 1998.

-
- ⁹¹ MALTA, O. L., RIBEIRO, S. J. L., FAUCHER M., PORCHER P., Theoretical intensities of 4f-4f transitions between stark levels of the Eu³⁺ ion in crystals. **J. Phys.**, 52, 587, 1991..
- ⁹² KOVACS, T. A. et. al. Synthesis and photoluminescence properties of [Eu(dbm)₃.PX] and [Eu(acac)₃.PX] complexes. **Journal of Luminescence** 193, 98–105, 2018
- ⁹³ ILMI, R.; IFTIKHAR, K. Photophysical properties of Lanthanide (III) 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanedione complexes with 2,20 -Bipyridyl: An experimental and theoretical investigation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.333, p.142–155, 2017.
- ⁹⁴ CARNALL, W. T., *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, **3**, 171, 1979.
- ⁹⁵ GRZYB, T. LIS S., Structural and Spectroscopic Properties of LaOF:Eu³⁺ Nanocrystals Prepared by the Sol–Gel Pechini Method. **Inorg. Chem.**, 50, 8112, 2011.
- ⁹⁶ KAI, J., FELINTO, M. C. F. C., NUNES, L. A. O., MALTA, O. L., BRITO, H. F., Intermolecular energy transfer and photostability of luminescence-tuneable multicolour PMMA films doped with lanthanide–b-diketonate complexes, **J. Mater. Chem.**, 21, 3796-3802, 2011.
- ⁹⁷ GEORGIEVA, I. et. al. Vibrational and theoretical study of coumarin-3-carboxylic acid binding mode in Ce(III) and Nd(III) complexes. **Vibrational Spectroscopy**, 44, 78–88, 2007.
- ⁹⁸ MIHAYLOV, Tz. et. al. DFT modeling and spectroscopic study of metal–ligand bonding in La(III) complex of coumarin-3-carboxylic acid. **Chemical Physics**, 327, 209–219, 2006.
- ⁹⁹ SOCRATES, George., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3^a edição, 2001.
- ¹⁰⁰ QIAN, D. et al. Monolayer Assemblies and Optical Properties of Europium(III) Complexes with b-Diketones Containing Various Substituents. **Journal of colloid and interface Science**, 194, 174–182, 1997.
- ¹⁰¹ QIAN, D. et al. Emission Behavior of Lanthanoid Complexes in Monolayer Assemblies. **Langmuir**, 11, 4491-4494, 1995.
- ¹⁰² TROITSKY, V. I.; BERZINA, T. S.; FONTANA, M.P. Deposition of uniform conductive polyaniline films and approach for their patterning. **SyntheticMetals**. n. 129, p. 39-46. 2002 .
- ¹⁰³ NI, J. et. al., Preparation, characterization and photoelectric properties of dual-emissive Langmuir–Blodgett film of europium-substituted polyoxometalate and zinc(II) porphyrin platinum(II) complex, **Thin Solid Films**, 537, 247–251, 2013.
- ¹⁰⁴ FUGISAW , F. P., et al., Formation of thin luminescent Eu³⁺-LB films by in situ coordination with 2,3,5,6-tetra(20 -pyridyl)pyrazine and 1-octadecanol in pure and mixed Langmuir monolayers, **Journal of Luminescence**, 132, 1116–1121, 2012.
- ¹⁰⁵ XIANG, X. M. et al., Fabrication of europium complexes with 4'-(4-methylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine and 4,4'-dinonyl-2,2'-dipyridyl at the air–water interface and their emission properties in Langmuir–Blodgett films, **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 273, 29–34 2006.

-
- ¹⁰⁶ ZHANG, R. J., YANG, K. Z., YU. A.C. , ZHAO, X. S., Fluorescence lifetime and energy transfer of rare earth b-diketone complexes in organized molecular films, **Thin Solid Films**, 363, 275-278 2000.
- ¹⁰⁷ LI, W., et al. Efficient red emission from PMMA films doped with 5,6-DTFI europium(III) complexes: synthesis, structure and photophysical properties, **Dalton Trans.**, 42, 11537, 2013.
- ¹⁰⁸ YANG, C. et al., A series of highly quantum efficiency PMMA luminescent films doped with Eu-complex as promising light-conversion molecular devices, **J Mater Sci: Mater Electron**, 27:11284–11292, 2016
- ¹⁰⁹ BISPO-Jr, A. G., CECCATO, D. A., LIMA S. A. M., PIRES, A. M., Red phosphor based on Eu³⁺-isoelectronically doped Ba₂SiO₄ obtained via sol–gel route for solid-state lightning, **RSC Adv.** 7, 53752- 53762, 2017.
- ¹¹⁰ GIBELLI, E. B., et. al., Photoluminescent PMMA polymer films doped with Eu³⁺β-diketonate crown ether complex, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 251, 154–159, 2013.
- ¹¹¹ BAI, J., Gu, H., HOU, Y., WANG, S., Luminescence properties and molecular mechanics calculation of bis-b-diketonate Eu³⁺ complex/polymer hybrid fibers, **Optical Materials**, V. 79, 310-316, 2018.

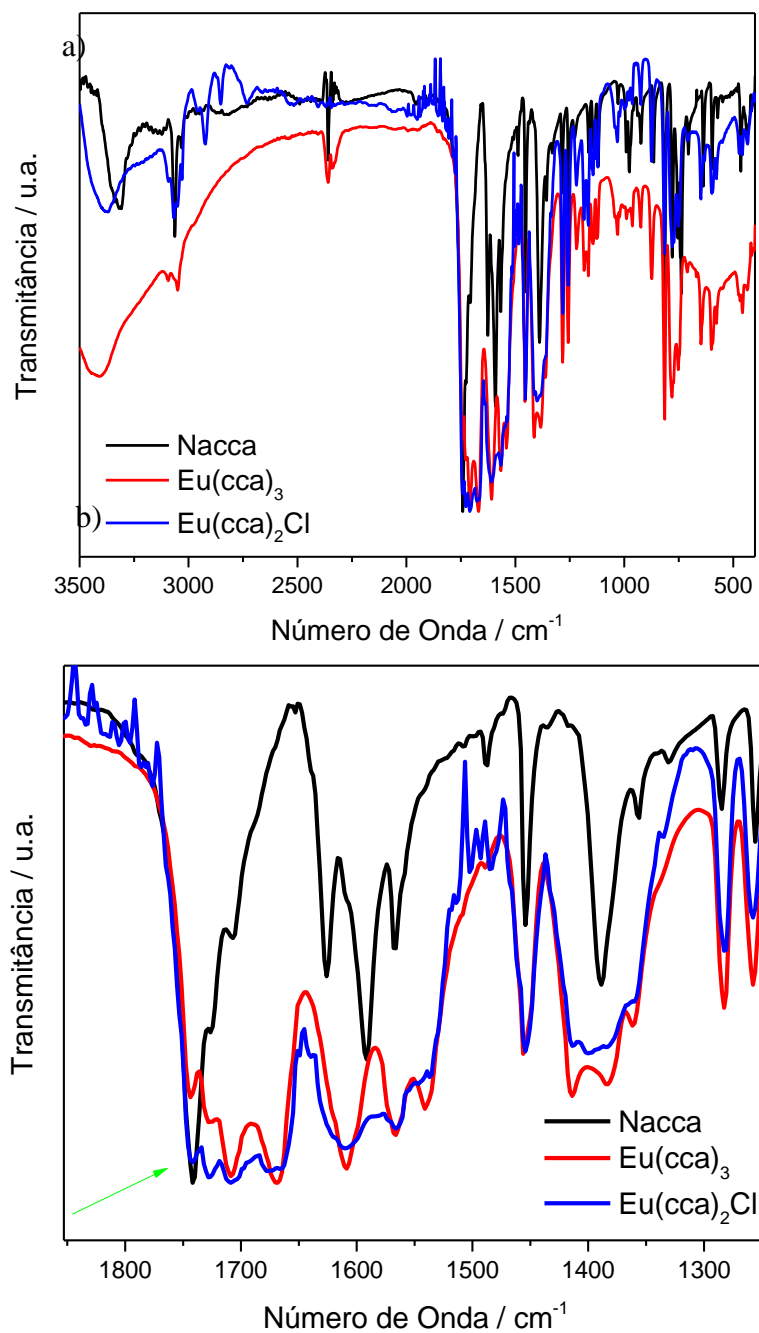
ANEXO A. Ângulo e distância da ligação Eu-O obtidos através dos cálculos teóricos para a série [Q][Eu(tfaa)₄].

[Q1][Eu(tfaa)₄]			
Atom	R / Angstrom	θ / degree	Φ / degree
Eu	0.0000	0.00	0.00
O	2.4081	91.92	290.94
O	2.3961	125.26	230.72
O	2.3957	72.59	66.24
O	2.3935	66.47	135.33
O	2.3867	39.06	223.70
O	2.4204	36.20	346.18
O	2.3879	144.74	116.01
O	2.4204	142.82	348.53
Eu-O average	2.4010		
[Q2][Eu(tfaa)₄]			
Atom	R / Angstrom	θ / degree	Φ / degree
Eu	0.0000	0.00	0.00
O	2.3776	76.14	223.10
O	2.4065	136.36	200.80
O	2.4061	70.31	28.11
O	2.4235	44.97	317.64
O	2.3775	87.55	126.72
O	2.4065	24.92	115.65
O	2.4022	150.41	41.74
O	2.4120	126.98	301.31
Eu-O average	2.4014		
[Q3][Eu(tfaa)₄]			
Atom	R / Angstrom	θ / degree	Φ / degree
Eu	0.0000	0.00	0.00
O	2.4077	75.96	271.82
O	2.3916	114.68	218.51
O	2.4027	83.01	20.48
O	2.4189	123.06	329.72
O	2.3889	46.52	175.97
O	2.4201	17.39	345.56
O	2.3786	95.81	112.26
O	2.4005	152.94	75.31
Eu-O average	2.4011		

ANEXO B. Ângulo e distância da ligação Eu-O obtidos através dos cálculos teóricos para a série [Q][Eu(dbm)₄].

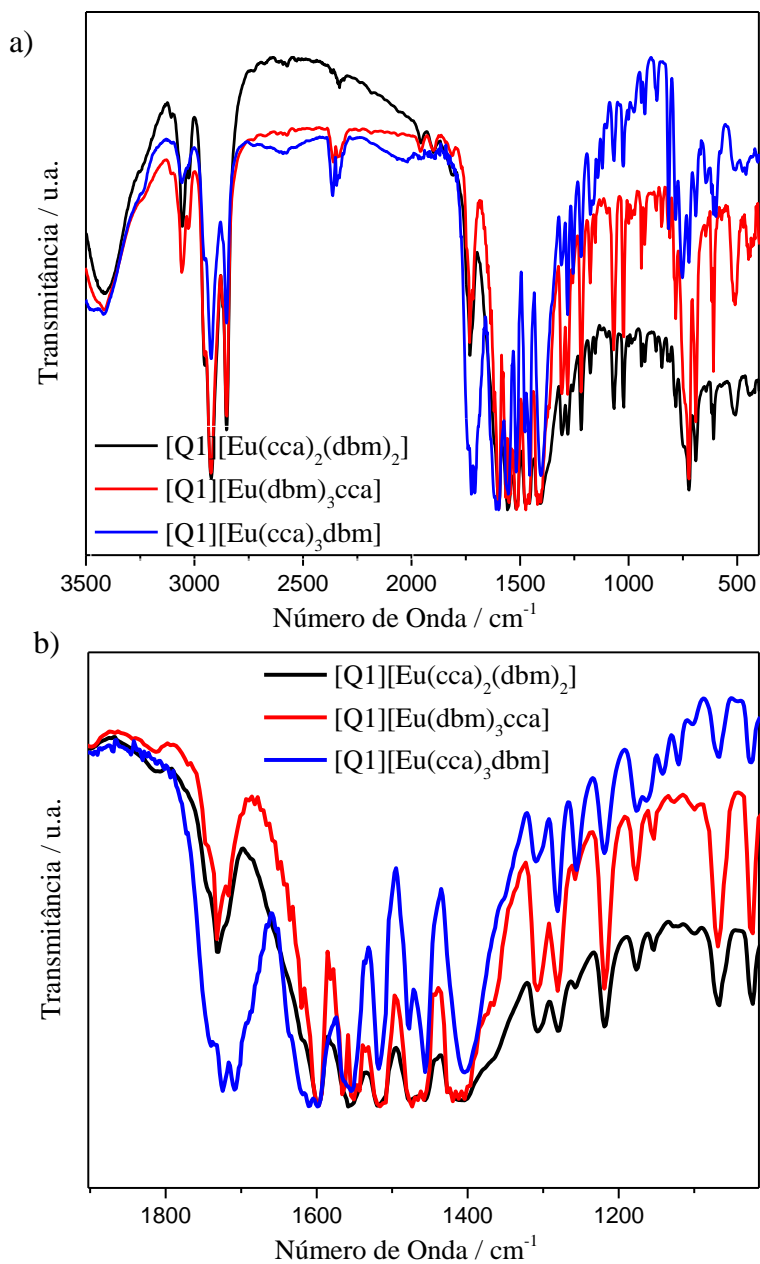
[Q1][Eu(dbm)₄]			
Atom	R / Angstrom	θ / degree	Φ / degree
Eu	0.0000	0.00	0.00
O	2.3819	95.36	356.22
O	2.3886	49.08	306.32
O	2.4055	120.54	287.85
O	2.4060	108.84	218.67
O	2.4049	106.60	135.87
O	2.3876	167.45	104.52
O	2.3900	63.96	83.05
O	2.3973	33.29	167.24
Eu-O average	2.3952		
[Q2][Eu(dbm)₄]			
Atom	R / Angstrom	θ / degree	Φ / degree
Eu	0.0000	0.00	0.00
O	2.3803	82.87	279.58
O	2.3930	41.64	221.64
O	2.3954	54.97	354.29
O	2.4011	34.51	86.74
O	2.4023	97.35	158.51
O	2.3844	152.35	202.36
O	2.3829	132.97	9.86
O	2.4024	112.82	85.02
Eu-O average	2.3927		
[Q3][Eu(dbm)₄]			
Atom	R / Angstrom	θ / degree	Φ / degree
Eu	0.0000	0.00	0.00
O	2.3759	80.23	222.20
O	2.4174	83.38	286.10
O	2.3943	118.48	109.76
O	2.3889	68.68	150.77
O	2.3971	126.61	3.82
O	2.4077	168.84	209.71
O	2.3935	57.57	67.03
O	2.3989	27.82	335.93
Eu-O average	2.3967		

ANEXO C. a) Espectros vibracionais na região do IV para o sal de sódio do ligante **cca** e dos complexos **bis** e **tris** Eu-**cca**, leituras realizadas de 3500 a 400 cm^{-1} ; b) Ampliação da região entre 1800-1300 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria.

ANEXO D. Espectros vibracionais na região do IV para os para os complexos [Q1][Eu(cca)₂(dbm)₂], [Q1][Eu(cca)₃dbm] e [Q1][Eu(dbm)₃cca]. a) leituras realizadas de 3500 a 400 cm⁻¹ e b) Ampliação na região de 1900-1000 cm⁻¹.



Fonte: Autoria própria.

TERMO DE REPRODUÇÃO XEROGRÁFICA

Autorizo a reprodução xerográfica do presente Trabalho de Conclusão, na íntegra ou em partes, para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, 30 / 09/ 2019



Assinatura do autor