

RESSALVA

Atendendo solicitação da autora,
o texto completo desta tese será
disponibilizado somente a partir
de 06/09/2021



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 contribuiu 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 heteroléticos: 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 heteroléticos: 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

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 heteroléticos 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 heteroléticas, [**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 bio-sciences. **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 dipyrido(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.
- ⁴⁹ZHAO, 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.
- ⁵¹LALITHA, 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.
- ⁵²KOSTOVA, 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.
- ⁵⁵KOSTOVA, I.; STEFANOVA, T. Cytotoxicity of new Ho(III) and Pr(III) complexes. **Journal of Rare Earths**, v. 28, Supplement 1, p. 40-46, 2010.
- ⁵⁶ROH, 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.
- ⁵⁷HUSSEIN, 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.
- ⁵⁸OLIVEIRA JR, O. N. Langmuir-Blodgett films-properties and possible applications. **Brazilian Journal of Physics**, v. 22, n. 2, p. 60-69, 1992.
- ⁵⁹PANDEY, 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.
- ⁶⁰GIRARD-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
- ⁶¹ZHANG, 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.** 4ª 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 Tb^{3+} to Eu^{3+} 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 $Eu(DBM)_3Phen_x$ 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 Eu^{3+} -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 dipyriddy. **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.