

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**SOFIA SESTITO DIAS**

**ESTUDO DE COMPLEXOS LUMINESCENTES DERIVADOS DO  
ÁCIDO NAFTÓICO NO ESTADO SÓLIDO E EM FILMES  
ORGANIZADOS**

**CURITIBA  
2022**

**SOFIA SESTITO DIAS**

**ESTUDO DE COMPLEXOS LUMINESCENTES DERIVADOS DO  
ÁCIDO NAFTÓICO NO ESTADO SÓLIDO E EM FILMES  
ORGANIZADOS**

**Study of luminescent complexes derived from naphthoic acid in the  
solid state and in organized films**

Dissertação apresentada como requisito para  
obtenção do título de Mestre em Química da  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
(UTFPR).

Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Renata Danielle Adati  
Co-Orientador: Prof. Dr. Eduard Westphal

**CURITIBA**

**2022**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite o download e o compartilhamento da obra desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-la ou utilizá-la para fins comerciais.



---

SOFIA SESTITO DIAS

**ESTUDO DE COMPLEXOS LUMINESCENTES DERIVADOS DO ÁCIDO NAFTÓICO NO ESTADO SÓLIDO E EM FILMES ORGANIZADOS**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Química Inorgânica.

Data de aprovação: 05 de Agosto de 2022

Dra. Renata Danielle Adati, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Eduard Westphal, Doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina (Ufsc)

Dr. Herbert Winnischofer, Doutorado - Universidade Federal do Paraná (Ufpr)

Dra. Paula Cristina Rodrigues, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 08/08/2022.

## RESUMO

Compostos luminescentes contendo íon európio (III) são interessantes para diversas aplicações como: sensores para agentes de bioimagem e para otimizar/criar dispositivos ópticos-eletrônicos. Em sistemas bidimensionais a conformação de materiais pode ser viabilizada pelo *design* de ligantes, neste sentido a técnica de Langmuir-Blodgett se destaca por oferecer organização estrutural com monitoramento em tempo real durante a obtenção do filme. Neste trabalho descrevemos a síntese e caracterização dos complexos anfifílicos [Eu(dion)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)(DMSO)] e [Gd(dion)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)(DMSO)], onde (dion) é o ácido 6-dodeciloxi-2-naftóico. O dion foi sintetizado em três etapas a partir do ácido comercial 6-hidroxi-2-naftóico, através de reações de esterificação, alquilação e hidrólise que apresentaram um alto rendimento. O sucesso do procedimento de síntese dos complexos foi confirmado por CHN (análise elementar) e perfis espectrais observados por FT-IR. Os resultados obtidos por análises termogravimétricas revelam alta estabilidade térmica (~400 °C) dos complexos. Quanto as características fotoluminescentes, o nível tripleto do ligante (T) determinado em  $T = 26\ 332\ \text{cm}^{-1}$  evidencia que este atua como antena no processo de absorção/transferência de energia. Os espectros de fotoemissão exibem transições intraconfiguracionais características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , sendo a transição hipersensitiva  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  em 623 nm a mais intensa. A eficiência quântica de emissão ( $\eta$ ) de 40,45% indica que a longa cadeia do ligante dion (C<sub>12</sub>) provoca perdas por processos não-radiativos, além do baixo valor do parâmetro ômega 2 ( $\Omega_2$ ) caracterizar menor covalência do ambiente químico de coordenação. Sobretudo, o ligante dion, projetado para confeccionar sistemas estruturados garantiu a formação de filmes de Langmuir luminescentes durante complexação na interface L-G. Os espectros de fotoluminescência monitorados *in situ* em uma cuba de Langmuir exibiram intensificação da emissão em função da compressão das barreiras móveis. Filmes LB luminescentes foram transferidos homoganeamente para substratos vítreos. As características do ligante possibilitam que este atue como surfactante e foto-antena em sistemas organizados e bidimensionais. A técnica LB explorada neste trabalho deverá contribuir para avanços no desenvolvimento de sensores para a detecção de traços de outros metais ou de analitos biológicos, por exemplo, em superfície nanoestruturada ao invés da abordagem tradicional baseada em soluções.

Palavras-chave: fotoluminescência; complexo de lantanídeo; ligante anfifílico; filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett.

## ABSTRACT

Luminescent compounds containing europium ion (III) are interesting for several applications such as: sensors for bioimaging agents and to optimize/create optical-electronic devices. In two-dimensional systems the material conformation can be made possible by the design of ligands, in this sense the Langmuir-Blodgett technique stands out for offering structural organization with real-time monitoring during film acquisition. In this work we describe the synthesis and characterization of the amphiphilic complexes  $[\text{Eu}(\text{dion})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$  and  $[\text{Gd}(\text{dion})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$ , where (dion) is 6-dodecyloxy-2-naphthoic acid. Dion was synthesized in three steps from commercial 6-hydroxy-2-naphthoic acid, through esterification, alkylation and hydrolysis reactions that showed a high yield. The success of the complex synthesis procedure was confirmed by CHN (elementary analysis) and spectral profiles observed by FT-IR. The results obtained by thermogravimetric analyzes reveal high thermal stability ( $\sim 400$  °C) of the complexes. As for the photoluminescent characteristics, the triplet level of the ligand (T) determined at  $T = 26\,332\text{ cm}^{-1}$  shows that it acts as an antenna in the energy absorption and transfer process. The photoemission spectra exhibit intraconfigurational transitions characteristic of the  $\text{Eu}^{3+}$  ion, with the hypersensitive transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  at 623 nm being the most intense. The quantum emission efficiency ( $\eta$ ) of 40.45% indicates that the long chain of the dion ligand ( $\text{C}_{12}$ ) causes losses by non-radiative processes, in addition to the low value of the  $\Omega_2$  parameter characterizing a lower covalence of the chemical coordination environment. Above all, the dion ligand, designed to create structured systems, guaranteed the formation of luminescent Langmuir films during complexation at the L-G interface. The photoluminescence spectra monitored in situ in a Langmuir trough showed emission intensification as a function of the compression of the mobile barriers. Luminescent LB films were homogeneously transferred to vitreous substrates. The characteristics of the ligand allow it to act as a surfactant and photo-antenna in organized and two-dimensional systems. The LB technique explored in this work should contribute to advances in the development of sensors for detection of traces of other metals or biological analytes, for example, on a nanostructured surface instead of the traditional solution-based approach.

Keywords: photoluminescence; lanthanide complex; amphiphilic ligand; Langmuir and Langmuir-Blodgett films.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>10</b>
<b>2.1</b>	<b>Propriedades dos íons lantanídeos</b> .....	<b>10</b>
<b>2.2</b>	<b>Complexos de íons lantanídeos e características dos ligantes</b> .....	<b>14</b>
<b>2.3</b>	<b>Formação de filmes pela técnica de Langmuir-Blodgett (LB)</b> .....	<b>16</b>
2.3.1	Compostos de coordenação e filmes de Langmuir / LB .....	21
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>22</b>
<b>3.1</b>	<b>Objetivos gerais</b> .....	<b>22</b>
<b>3.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>22</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>23</b>
<b>4.1</b>	<b>Materiais</b> .....	<b>23</b>
<b>5</b>	<b>PARTE A: ESTUDO DO LIGANTE (DION) E COMPLEXOS LN<sup>3+</sup></b> .....	<b>24</b>
<b>5.1</b>	<b>Metodologia</b> .....	<b>24</b>
5.1.1	Síntese do ligante ácido 6-dodeciloxi-2-naftóico (dion) .....	24
5.1.2	Síntese dos complexos de Eu <sup>3+</sup> e Gd <sup>3+</sup> .....	25
<b>5.2</b>	<b>Caracterização do ligante (dion)</b> .....	<b>26</b>
<b>5.3</b>	<b>Caracterização dos complexos</b> .....	<b>27</b>
5.3.1	Análise elementar e determinação quantitativa do íon lantanídeo (Eu <sup>3+</sup> ) ...	27
5.3.2	Análise térmica .....	27
5.3.3	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IR) ..	27
5.3.4	Espectroscopia eletrônica de absorção na região UV-Vis .....	28
5.3.5	Espectroscopia de Fotoluminescência .....	28
5.3.6	Cálculo dos parâmetros de intensidade $\Omega_2$ , $\Omega_4$ e $R_{02}$ .....	28
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>31</b>
<b>6.1</b>	<b>Análise elementar e determinação quantitativa de íon (Eu<sup>3+</sup>)</b> .....	<b>32</b>
<b>6.2</b>	<b>Análise térmica</b> .....	<b>34</b>
<b>6.3</b>	<b>Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier</b> .....	<b>35</b>
<b>6.4</b>	<b>Espectroscopia eletrônica de absorção na região uv-vis</b> .....	<b>37</b>
<b>6.5</b>	<b>Espectroscopia de fotoluminescência</b> .....	<b>38</b>
<b>6.6</b>	<b>Tempo de vida do estado excitado</b> .....	<b>41</b>

<b>6.7</b>	<b>Cálculo dos parâmetros de intensidade <math>\Omega_2</math>, <math>\Omega_4</math> e <math>R_{02}</math>.....</b>	<b>42</b>
<b>7</b>	<b>PARTE B: FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT .....</b>	<b>44</b>
<b>7.1</b>	<b>Procedimento experimental.....</b>	<b>44</b>
7.1.1	Obtenção e Caracterização dos Filmes de Langmuir .....	44
7.1.2	Preparação dos filmes de Langmuir-Blodgett (LB) .....	46
7.1.3	Caracterização dos filmes de Langmuir-Blodgett (LB).....	46
<b>8</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>46</b>
<b>8.1</b>	<b>Filmes de Langmuir.....</b>	<b>46</b>
8.1.1	Pressão de superfície em função da área disponível por molécula (isotermas $\pi \times A$ ) .....	46
8.1.2	Avaliação da estabilidade e reversibilidade do processo de organização da monocamada.....	48
8.1.3	Espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta in situ na cuba de Langmuir-Blodgett (UV-PLS in situ).....	51
<b>8.2</b>	<b>Filmes de Langmuir-Blodgett (LB).....</b>	<b>52</b>
<b>9</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>56</b>
<b>10</b>	<b>PERSPECTIVAS .....</b>	<b>58</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>58</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O *design* de ligantes para a obtenção de compostos de coordenação luminescentes visam diferentes aplicações devido às suas propriedades ópticas, sendo que essas propriedades podem ser estudadas a partir do material na forma *bulk* ou em sistemas bidimensionais de filmes organizados (HASEGAWA e ISHII, 2020). Materiais luminescentes contendo íons lantanídeos trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ ) são interessantes sobretudo por suas propriedades espectroscópicas únicas, estes apresentam ricos ambientes de coordenação ( $\text{NC} = 6-12$ ), emissões monocromáticas com tempos de vida da ordem de milissegundos, e em ampla faixa espectral, que abrange deste o visível até o infravermelho próximo do espectro eletromagnético.

Dentre os elementos presentes na série dos lantanídeos, o íon európio trivalente ( $\text{Eu}^{3+}$ ) é bastante explorado na literatura. A configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^6$  permite que orbitais 4f sejam protegidos pelo ambiente externo através dos orbitais  $5s^2$  e  $5p^6$ . Comumente a intensa emissão na região do vermelho quando excitado sob radiação (UV) pode ser identificada em diferentes sistemas: matrizes hospedeiras cristalinas ou vidros, assim como em complexos de európio(III) com ligantes orgânicos (BINNEMANS, 2015).

Tem-se que as transições internas f-f, classificadas por proibidas, conferem baixa absorvidade molar aos  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\epsilon \approx 0,1-1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) (DANSHOLM e colab., 2019; KIM, Yong Hee e colab., 2006). Assim, classes de ligantes como  $\beta$ -dicetonas, ácidos carboxílicos e ligantes quirais são empregados como sensibilizadores para atuarem como antenas nos processos de absorção/transferência de energia ao centro luminescente, resultado que confere emissões intensas aos compostos planejados (NEHRA e colab., 2022; ZHANG e colab., 2022). A estruturação desse material luminescente pelo controle da organização em nível molecular permite diversas aplicações como sensoriamento, geração de dispositivos, e a compreensão de interações biológicas no estudo de propriedades ópticas e elétricas (HUSSAIN e colab., 2018). Neste sentido, projetar ligantes com características específicas para a conformação de compostos luminescentes torna-se indispensável.



Na literatura são reportados diferentes ligantes e técnicas para a confecção de sistemas bidimensionais (DE OLIVEIRA, R F e colab., 2017; WALES e KITCHEN, 2016). Filmes de Langmuir-Blodgett (LB), constituem excelente método para o estudo de monocamadas (filmes de Langmuir), além de possibilitar a transferência destas para diferentes substratos de forma homogênea, permitindo a construção de filmes LB altamente organizados. Em suma, a técnica consiste na preparação de monocamadas envolvendo moléculas anfífilas presentes em uma interface (geralmente ar/água), processo que permite posterior deposição em substrato sólido, garantindo a homogeneidade do filme organizado (WALES e KITCHEN, 2016).

Neste trabalho realizamos a síntese e caracterização de um derivado do naftaleno com o objetivo de atuar como ligante antena em compostos de coordenação contendo íons európio, já que outros da mesma classe apresentam alto coeficiente de absorção (na ordem de  $10^4$ - $10^5$   $\text{cm}^{-1}$ ) (KIM, Min-Kyoung e colab., 2021; SHI e colab., 2019) e são eficientes no processo de sensibilização e intensificação da emissão de íons lantanídeos como para íons:  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$ . Dentre outras finalidades para a utilização do ligante, tem-se ainda os anfífilos do tipo 1,3,4-naftooxadiazol coordenado aos íons rutênio, visando aplicação em dispositivos ou sensores (CESCA, 2020).

O estudo do ligante (ácido 6-dodeciloxi-2-naftóico – dion) e complexos contendo lantanídeos ( $\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Gd}^{3+}$ ) permite explorar propriedades do *bulk* e ainda a conformação do material em filmes empregando a técnica de LB. Processos para a formação da monocamada e/ou sistemas bidimensionais organizados permitirão importantes avanços da aplicação óptica de materiais luminescentes. Ao ser associada às propriedades fotofísicas dos íons  $\text{Ln}^{3+}$ , a técnica LB permite o desenvolvimento de sensores para a detecção em superfície ao invés da abordagem tradicional baseada em soluções, e conseqüentemente, o desenvolvimento de sensores funcionais (MAJI e VISWANATHAN, 2008).

O desenvolvimento de complexos de lantanídeos luminescentes que sejam estáveis sob condições de oxidação, foto e térmicas é necessário para futuras aplicações em dispositivos ópticos no meio industrial como células solares, display e iluminação. O  $\text{Eu}(\text{DBM})_3(5\text{-Br-2,2-Bpy})$  PMMA é um exemplo

de material híbrido dopado que mostrou estabilidade térmica eficiente em conjunto com a propriedade de formação de filme, podendo ser futuramente devido ao seu potencial de aplicação em OLEDs. Um outro exemplo semelhante são os filmes híbridos de ligação covalente de  $\text{Eu}(\text{NTA})_3\text{L}/\text{PVA}$  que exibem altas propriedades térmicas apresentando uma contribuição significativa para o preparação de novos dispositivos fotônicos (NEHRA e colab., 2022).

No trabalho de Wu e colaboradores, um nanossistema solúvel em água, estável e altamente luminescente, Ir–Eu–MSN (MSN = nanopartículas de sílica mesoporosa, Ir–Eu =  $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{pic–OH})]_3\text{Eu}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dfppy = 2-(2,4-difluorofenil)piridina, pic–OH = 3-hidroxi-2-carboxipiridina), foi desenvolvido por uma reação de coordenação *in situ* para formar um complexo emissivo insolúvel de irídio(III) dinuclear dentro nanopartículas de sílica mesoporosa (MSNs) e sensibilizado por európio(III) tiveram alta eficiência de carregamento. Comparado com a abordagem usual de adsorção física, esta estratégia de reação *in-situ* forneceu 20 vezes a eficiência de carga (43,2%) do complexo insolúvel Ir-Eu em MSNs. Essas nanopartículas de Ir–Eu–MSN foram usadas para imagens de luminescência em células vivas, sendo aplicadas com sucesso em imagens linfáticas luminescentes de alto contraste *in vivo* sob excitação de densidade de baixa potência. Este método sintético fornece uma estratégia universal de combinar complexos hidrofóbicos com MSNs hidrofílicos para bioimagem *in vivo* (WU e colab., 2014).

Furtado e colaboradores, empregaram um fármaco à base de nucleosídeos, que foi ligado a uma porção hidrofóbica de esteróis (3',4'-acetono-uridina-succinato-colesterol conjugado) para lhe conferir um carácter anfifílico. A droga foi espalhada na interface ar-água, sozinho ou misturado com ácido esteárico, formando monocamadas de Langmuir, e o complexo  $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  foi incorporado em a monocamada contendo o fármaco. Interações na interface ar-água entre o ácido esteárico, a droga e o complexo de európio foram então investigados. Os filmes de Langmuir foram transferidos para suportes sólidos como filmes de Langmuir-Blodgett, que apresentaram propriedades luminescentes que podem ser ajustadas de acordo com a arquitetura molecular. Com esse estudo, os autores acreditam que esses resultados podem servir como uma nova abordagem para caracterizar e montar

materiais organizados em escala molecular para aplicações médicas (FURTADO e colab., 2020).

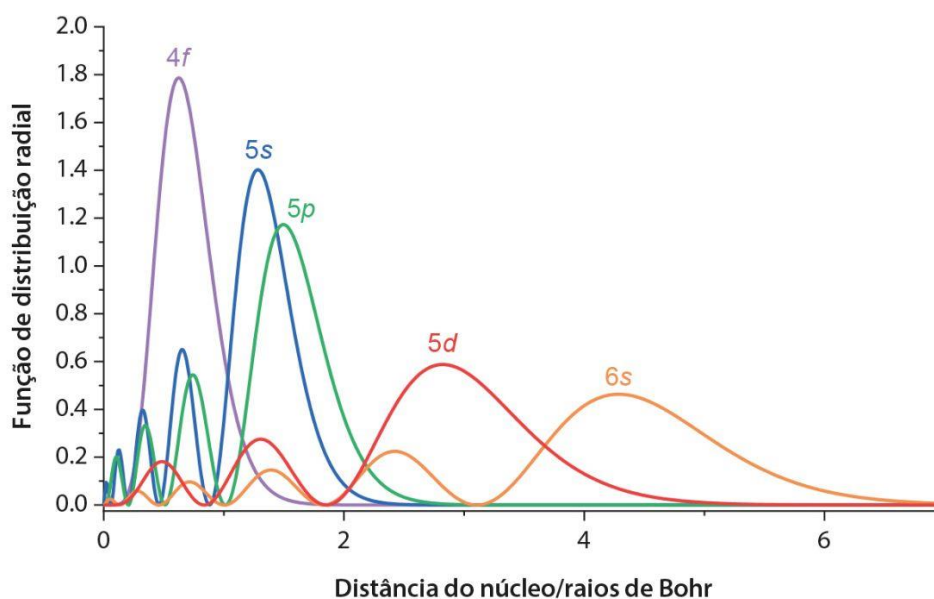
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 PROPRIEDADES DOS ÍONS LANTANÍDEOS

A série dos lantanídeos ocupa o sexto período da tabela periódica (do lantânio ao lutécio). Entretanto, ao incluir o escândio e o ítrio, esses elementos passam a ser denominados “terras-raras” (TR). Estes apresentam estado de oxidação  $3^+$  considerado como predominante,  $2^+$  (com exceção do Pm) e, para alguns,  $4^+$  (Ce, Pr, Nd, Tb e Dy) (GOMPA e colab., 2020; PAOLINI, 2017). Suas propriedades químicas são justificadas pela configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^n6s^2$  no caso do Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb ou  $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^16s^2$  para o La, Ce, Gd e Lu, de forma que  $n=0-14$ , onde é observado um padrão de preenchimento gradual dos orbitais  $4f^n$ .

Conforme o número atômico vai aumentando os orbitais  $4f^n$  ficam mais estáveis e conseqüentemente o raio iônico diminui ao longo da série devido a maior atração desses elétrons pelo núcleo. Com isso, há pouca interação dos elétrons do nível  $4f^n$  com o ambiente químico, pois esses elétrons estão blindados em relação à vizinhança pelos níveis  $5s^2$  e  $5p^6$  que sofrem menor interação com o núcleo por estarem mais externos e uma maior interação com o ambiente de coordenação. Como exemplo, a função de distribuição radial para os orbitais do cério está representada na Figura 1 (BARRY e colab., 2016; BOSSHARD, 2017; YANG e colab., 2017).

Figura 1 - Funções de distribuição radial do lutécio ( $[Xe] 6s^2 4f^{14} 5d^1$ )



Fonte: Adaptado de (FILHO e colab., 2022).

Características notáveis podem ser apreciadas devido a peculiaridade da configuração eletrônica dos lantanídeos, a exemplo dos espectros eletrônicos destes elementos em compostos no estado sólido, que retêm suas características atômicas (linhas de emissão finas e tempos de decaimento mais longos, entre  $10^{-9} - 10^{-3}$  s); sobretudo para o estudo das propriedades luminescentes, estes compostos são promissores para a construção de sensores, sondas e dispositivos orgânicos emissores de luz (AHMED e IFTIKHAR, 2015; BARRY e colab., 2016; LI e LI, 2021).

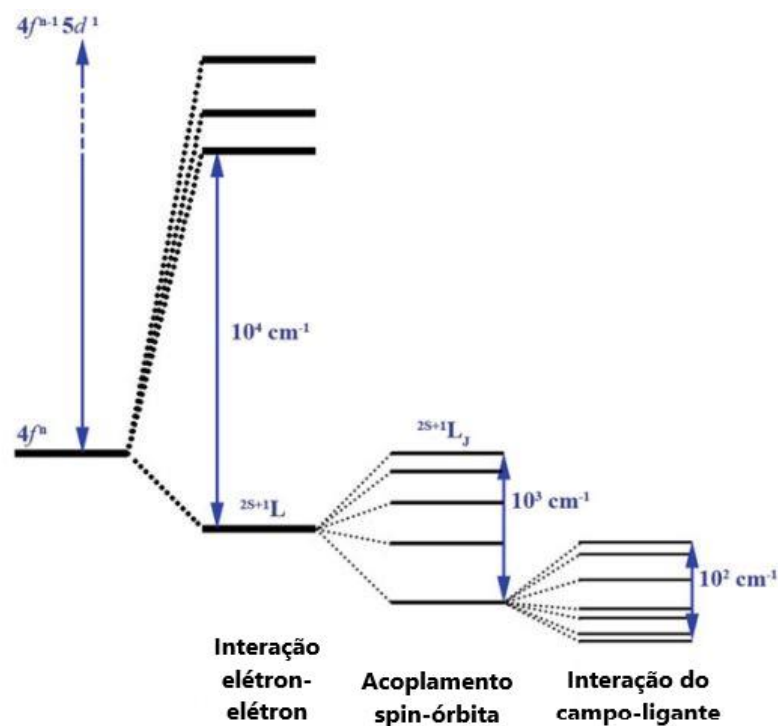
Cabe destacar que de acordo com a regra de Laporte, para íons em um ambiente centrossimétrico, como um campo octaédrico, a paridade deve mudar,  $g \rightarrow u$  ou  $u \rightarrow g$ , como resultado da transição eletrônica. Com isso, transições entre subníveis diferentes como s-p e f-d são permitidas e transições dentro de um mesmo subnível como d-d e f-f ocorrem com restrições. Além disso, a regra de seleção de spin determina que não haja mudança no número quântico de spin total (S) durante a transição. Dessa forma, as transições singlete para singlete ou tripleto para tripleto são permitidas, mas as transições tripleto para singlete são proibidas. Apenas transições de mesmo estado de multiplicidade é que são

permitidas. Por exemplo, as transições entre os estados  ${}^4A_2$  e  ${}^4T_1$  são “permitidas por spin”, mas entre  ${}^4A_2$  e  ${}^2A_2$  são consideradas “proibidas por spin” ocorrendo em menor intensidade (JONES, 2001; MIESSLER e colab., 2014)

No caso dos lantanídeos as duas regras são relaxadas. A primeira por causa da presença de campos ligantes cuja simetria não apresenta centro de inversão gerando uma mistura de estado com paridades opostas. Já a segunda, devido ao acoplamento spin-orbita, pois, os orbitais não são puramente  $f$ . Com o relaxamento dessas regras, as transições  $4f-4f$  podem ocorrer, porém, devido à baixa absorvidade molar são caracterizadas por sua baixa intensidade (AHMED e IFTIKHAR, 2015; BARRY e colab., 2016; BOSSHARD, 2017; MARTINAZZO, 2013).

O alto número atômico dos lantanídeos faz com que haja repulsão inter-eletrônica e intensifica potenciais perturbações como o acoplamento spin-orbita e a interação com o campo ligante levando ao desdobramento dos níveis de energia dentro da configuração  $4f^n$ . O desdobramento dos níveis de energia está representado na Figura 2 (FILHO, 2013).

Figura 2 - Desdobramento dos níveis gerados pelo acoplamento spin-orbita e pelo campo ligante nas energias  $4f^n$  dos íons lantanídeos, onde estão representados, da esquerda para a direita: interação de repulsão eletrostática entre os elétrons; acoplamento spin-orbita; perturbação do campo ligante.



Fonte: Adaptado de (JIANG e colab., 2014)

A luminescência é um fenômeno muito explorado nos íons lantanídeos, sendo caracterizada pela emissão de luz devido à excitação de átomos, íons, moléculas ou materiais. Dos diferentes tipos de processos que resultam na emissão de luz, pode-se citar os provocados por uma reação química (quimiluminescência), ou ainda os gerados por uma fricção ou fratura de cristais (triboluminescência) (BLASSE e GRABMAIER, 1994).

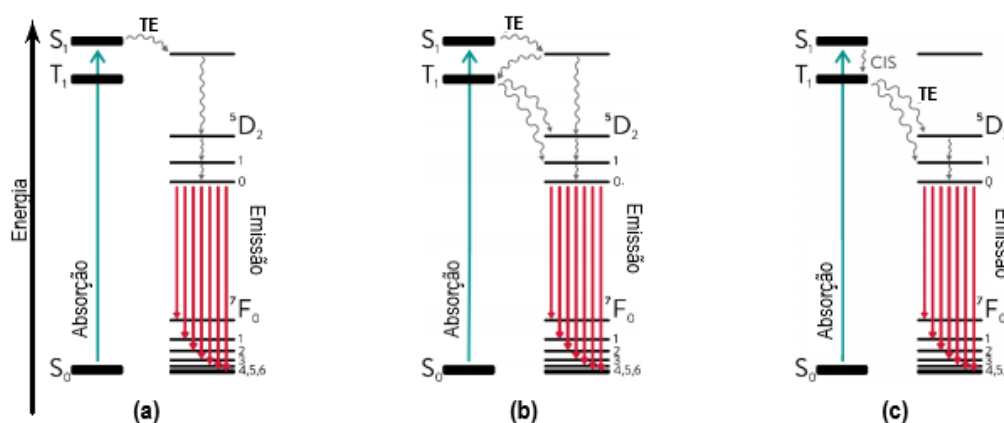
Quando os compostos luminescentes são excitados por uma fonte de radiação UV alguns dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  podem emitir radiação na região do visível mediante processo denominado por *downconversion*. Pode-se identificar por exemplo a emissão monocromática do  $\text{Eu}^{3+}$  no vermelho, a do  $\text{Tb}^{3+}$  na região do verde, e a do  $\text{Tm}^{3+}$  com emissão no azul.

Embora a baixa absorvidade molar dos  $\text{Ln}^{3+}$  (da ordem de poucas unidades) faça com que a absorção e intensidade de emissão sejam baixas, tem-se a possibilidade de reverter essa situação através da coordenação com ligantes que atuam como sensibilizadores (antenas). A classe das  $\beta$ -dicetonas e ácidos

carboxílicos aromáticos por exemplo, absorvem radiação UV transferindo-a para o estado excitado do íon  $\text{Ln}^{3+}$  que em seguida tem seu nível emissor depopulado espontaneamente por um processo radiativo (BARRY e colab., 2016).

O mecanismo conhecido como “efeito antena” pode ocorrer por três processos diferentes (PAOLINI, 2017). O ligante singleto é excitado de seu estado fundamental singleto ( $S_0$ ) para um singleto de maior energia ( $S_1$ ). Em seguida é possível que: 1) o estado excitado do ligante ( $S_1$ ) transfira energia de forma não radiativa para um estado excitado do íon  $\text{Ln}^{3+}$  que decai emitindo luz (Figura 3.a); 2) o estado  $S_1$  transfere energia não radiativa para um estado excitado do íon  $\text{Ln}^{3+}$ , em seguida a energia é transferida para o estado tripleto ( $T_1$ ) do ligante e posteriormente decairá para um nível de menor energia do íon o que resultará na emissão radiativa (Figura 3.b); 3)  $S_1$  decaia para um estado tripleto do ligante ( $T_1$ ) que transfere energia para um estado excitado do íon  $\text{Ln}^{3+}$  provocando um decaimento não radiativo para o nível emissor do íon. Por fim, o nível emissor decai radiativamente emitindo luz (Figura 3.c); (BARRY e colab., 2016; PAOLINI, 2017).

Figura 3 - Representação dos modos de transferência de energia entre um ligante e o íon  $\text{Eu}^{3+}$



Fonte: Adaptado de (BOSSHARD, 2017).

## 2.2 COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS E CARACTERÍSTICAS DOS LIGANTES

Os lantanídeos são classificados como ácidos duros e se coordenam com diferentes classes de ligantes denominados por bases duras que contem: flúor,

oxigênio e nitrogênio. Além disso, os elementos desta série possuem grandes raios iônicos (entre 0,848-1,061 Å), o que resulta em altos números de coordenação que podem variar de 2 a 12, dependendo da quantidade de ligantes que podem ser acomodados ao redor do íon lantanídeo (HUANG, 2011).

Dessa forma, a seleção adequada de ligantes pode determinar as propriedades dos complexos, entre elas: (I) a posição energética das bandas de excitação; (II) alteração da solubilidade na presença de grupos hidrofílicos ou hidrofóbicos; (III) a eficiência com que a energia é transferida do ligante para o íon metálico devido a modificações estruturais que podem ou não afetar a energia do nível tripleto (BOSSHARD, 2017; MONTEIRO, 2014).

Os íons carboxilatos têm alta afinidade na complexação com íons lantanídeos possibilitando a formação de uma diversidade de complexos que deve-se, em parte, a versatilidade dos seus modos de coordenação (Figura 4) (ZHOU e colab., 2015). Em sua estrutura química, além de conter um grupo carboxila que pode coordenar os íons  $\text{Ln}^{3+}$ , também existe uma maior rigidez pela presença do anel aromático. Com isso, um forte processo de transferência de energia intramolecular será produzido nos complexos de ácidos carboxílicos aromáticos que irão transferir essa energia para o íon  $\text{Ln}^{3+}$ . Após a formação do complexo, devido à forte absorção e eficiente transferência de energia, a intensidade da luminescência do centro metálico será aumentada permitindo a transição com emissão na região visível. (GAO e colab., 2015; LIANSHE e colab., 2000).

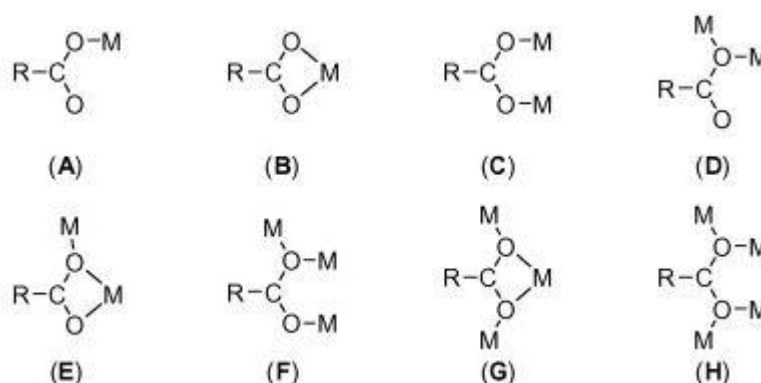
Outra questão que deve ser considerada é a coordenação com moléculas de água, pois há casos em que elas são favoráveis e permitem reações de substituição por outras bases de Lewis, devido à sua labilidade. Entretanto, sua presença também pode suprimir a luminescência dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  em soluções aquosas ou aquo-complexos no estado sólido. A supressão pode ser evitada utilizando solventes não aquosos, e/ou substituindo as moléculas de água na primeira esfera de coordenação por moléculas contendo cromóforos volumosos que atuam na sensibilização e direcionamento para a formação de estruturas (PAOLINI, 2017).

Em especial, derivados de ácido naftóico e naftaleno possuem altos coeficientes de absorção ( $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), (KIM, Min-Kyoung e colab., 2021; SHI



e colab., 2019). Estudos têm relatado que tais ligantes atuam como antenas, e promovem a intensificação da emissão de diferentes íons lantanídeos. Os compostos desta classe exibem potencial aplicação como sensores e sondas (MAJI e VISWANATHAN, 2008; YOSHIHARA e colab., 2019).

Figura 4 – Possíveis modos de coordenação entre os grupos carboxilatos e o íon  $\text{Ln}^{3+}$  (representado por M) sendo: (A) monodentato; (B) quelante; (C) e (D) ponte bidentado; (E) quelante tridentado em ponte; (F) ponte tridentado; (G) quelante tetrudentado em ponte; (H) ponte tetrudentado.



Fonte: (ZHOU e colab., 2015)

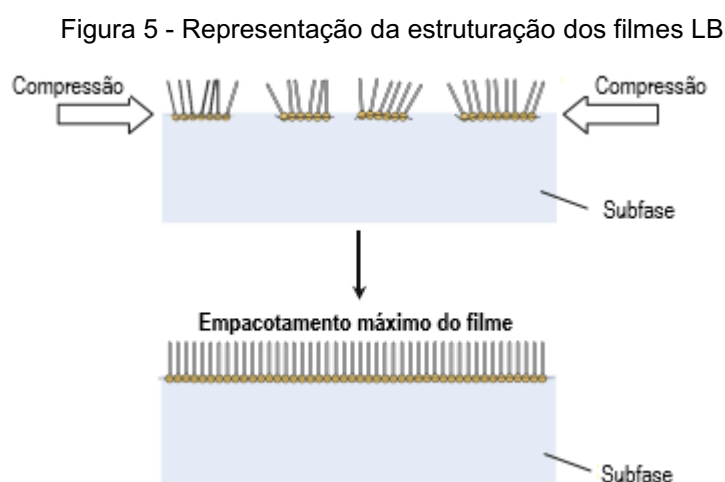
### 2.3 FORMAÇÃO DE FILMES PELA TÉCNICA DE LANGMUIR-BLODGETT (LB)

A formação de filmes finos a partir do *design* de moléculas permite avanços em várias áreas como no desenvolvimento de sensores tecnológicos, aplicação em dispositivos fotoeletrônicos, ópticos e biológicos. Diversas metodologias têm sido usadas para a preparação de filmes finos (ABEGUNDE e colab., 2019), dentre elas a monocamada automontada (*self-assembly*), a montagem camada por camada (LbL) e a técnica de Langmuir-Blodgett (LB) (ARIGA e colab., 2013; BLODGETT, 1935; LANGMUIR, 1916, 1917, 1934, 1936; OLIVEIRA, 2016).

No caso de filmes preparados pela técnica de LB, a estrutura obtida pode exibir espessura nanométrica, de forma que a transferência para o substrato ocorre por sucessivas deposições de monocamadas (ARIGA e colab., 2013). O trabalho de Irving Langmuir permitiu demonstrar que moléculas anfífilas

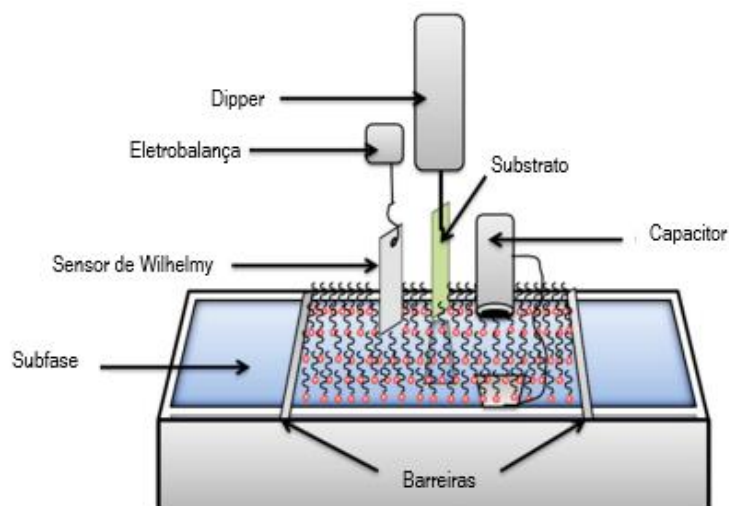
quando espalhadas sobre a superfície aquosa (filmes de Langmuir) podem apresentar a espessura de uma camada molecular simples, pois a região polar das moléculas interage com a água e a região apolar se encontrava em posição vertical voltada para o ar. Katherine Blodgett sob a orientação de Irving Langmuir, foi a primeira a transferir essa mesma monocamada de moléculas anfifílicas a um substrato sólido, formando os denominados Filmes de Langmuir-Blodgett (LB) (BLODGETT, 1935; LANGMUIR, 1916, 1917, 1934, 1936; SANTOS, 2017).

Assim a técnica de LB consiste em espalhar na superfície de uma subfase aquosa as moléculas de interesse que já foram previamente solubilizadas em um solvente volátil e insolúvel em água. Quando o solvente é totalmente evaporado as moléculas se auto organizam em uma conformação mais estável onde a forma hidrofóbica se volta para o ar e a parte hidrofílica para a água. A ação mecânica de compressão das moléculas na Cuba de Langmuir permite organizar o material espalhado na interface Líquido-Gás (LG) (Figura 5). Com isso, as barreiras móveis continuam comprimindo até que as moléculas estejam próximas o suficiente para compactação do filme, monitorado por um sensor de pressão de superfície ( $\pi$ ) em função da área disponível por molécula na interface LG (Figura 6)(BLODGETT, 1935; TREGOLD, 1987).



Fonte: adaptado de (FUJIMORI, 2015)

Figura 6 - Representação esquemática da cuba de Langmuir-Blodgett

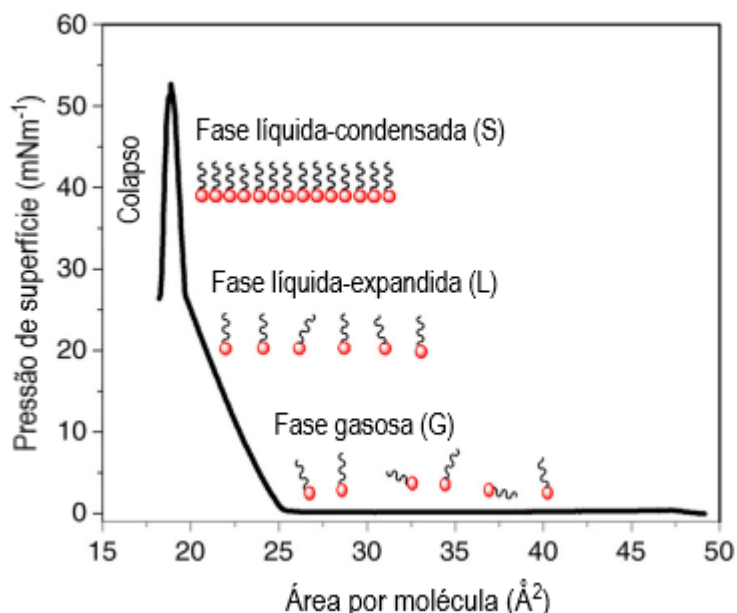


Fonte: adaptado de (DE OLIVEIRA, R F e colab., 2017)

A pressão de superfície ( $\pi$ ) é determinada pela diferença entre a tensão superficial inicial da água ( $\gamma_0$ ) - antes de adicionar a molécula na subfase - e a tensão superficial durante o processo de formação do filme ( $\gamma$ ) em cada momento de movimentação das barreiras que está representada a seguir em Equação 1.

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (1)$$

Conforme as barreiras vão comprimindo a monocamada, os valores de  $\pi$  aumentam, pois, a concentração da substância anfifílica na interface LG aumenta, diminuindo a tensão de superfície do sistema. A isoterma de pressão de superfície em função da área disponível por molécula ( $\pi \times A$ ), permite compreender a estrutura do filme e identificar suas diferentes fases, além de fornecer outras informações, como a estabilidade da monocamada na interface líquido-gás, a organização das moléculas e a interação entre elas, a área molecular ocupada na região de maior organização e o valor da pressão de colapso ( $\pi_c$ ) ocasionado pela pressão de superfície mais alto antes do rompimento do sistema. A isoterma  $\pi \times A$  pode ser observada na Figura 7 (BLODGETT, 1935; TREGOLD, 1987).

Figura 7 - Isoterma  $\pi \times A$  do ácido esteárico

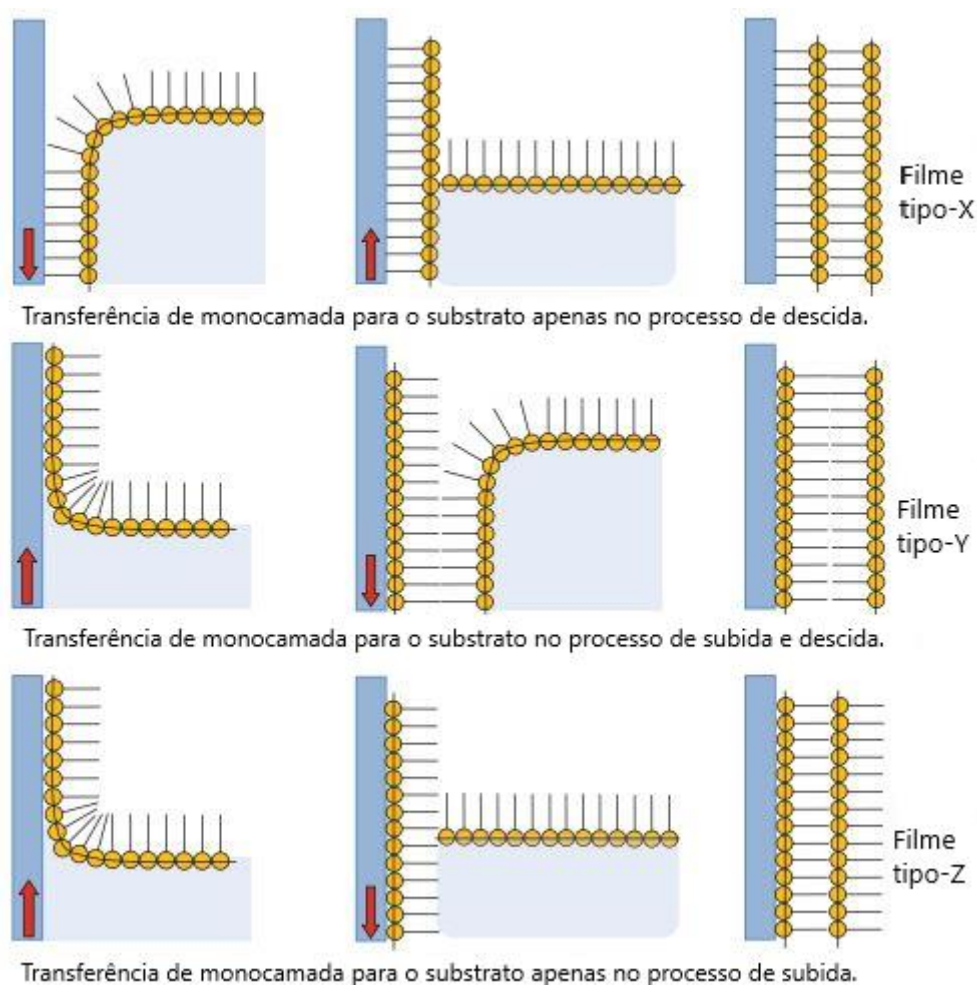
Fonte: Adaptado de (DE OLIVEIRA, R F e colab., 2017).

A isoterma  $\pi \times A$  exibe transições de fase em analogia aos estados físicos da matéria, gasoso (G), líquido (L) e sólido (S). Inicialmente, as moléculas estão em um estado semelhante (G) e suas interações são fracas porque ainda há área suficiente para que elas se separem, afinal a pressão superficial é baixa e há pouca interação entre as espécies espalhadas. Quando as barreiras da cuba comprimem o material, atinge-se o estágio (L), momento no qual a pressão superficial já é maior e as moléculas começam a interagir à medida que o filme adquire uma estrutura mais compacta. Finalmente, a fase análoga (S) corresponde ao empacotamento máximo do filme, onde a pressão aumenta significativamente e a área por molécula diminui. Depois disso, o filme colapsa e as moléculas se sobrepõem. Após a organização da monocamada e antes do colapso do filme, são utilizadas diferentes estratégias para transferir o filme de Langmuir para um substrato sólido (Figura 8) o qual passa a ser denominado por filme de Langmuir-Blodgett. (BLODGETT, 1935; OLIVEIRA, 2016; SANTOS, 2017).

O processo de transferência da monocamada da superfície da água para o substrato sólido na técnica de Langmuir-Blodgett ocorre através da imersão

vertical do substrato, formando diferentes padrões de filmes. Quando a transferência de monocamada ocorre tanto na direção da subida quanto na direção da descida, as orientações cabeça-cabeça e cauda-cauda das monocamadas são alcançadas, formando um filme do tipo Y. No entanto, se a afinidade entre os grupos hidrofílicos e hidrofóbicos for mais forte do que as interações hidrofóbicas-hidrofóbicas e hidrofílicas-hidrofílicas, as multicamadas do tipo Y não são formadas. No caso em que a interação hidrofóbica-hidrofílica é relativamente forte e existe uma interação forte até certo ponto entre o grupo hidrofílico e a subfase aquosa, podem ser formados filmes do tipo X (transferido apenas durante o movimento descendente do suporte sólido) ou do tipo Z (transferido apenas durante o movimento ascendente do suporte sólido) (ARIGA e colab., 2013; FUJIMORI, 2015)

Figura 8 - Processos de transferência da monocamada denominadas por tipo X, Y e Z



Fonte: Adaptado de (FUJIMORI, 2015).

### 2.3.1 Compostos de coordenação e filmes de Langmuir / LB

Nos últimos anos compostos de coordenação contendo lantanídeos têm se inserido no contexto de estruturação de filmes orientados. Ânions complexos de lantanídeos contendo longas cadeias alquílicas foram investigados por ADATI et al., 2012; KITCHEN et al., 2012. A racionalização para a funcionalização de ligantes e/ou contraíons podem otimizar a deposição de compostos luminescentes em substratos.

Para algumas aplicações faz-se necessário que o complexo de lantanídeo esteja depositado em suportes sólidos. Deve-se atentar que na conformação de filme as propriedades luminescentes devem ainda ser preservadas comparativamente à forma bulk ou quando em solução. Com a finalidade de melhorar as taxas de transferência nos filmes LB, as propriedades fotoluminescentes do par enantiomérico dos ligantes quirais foram investigadas, na presença de  $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ . No estudo em questão os autores confirmaram que as emissões na região do IV próximo foram preservadas no sistema bidimensional (BARRY e colab., 2013).

Yoshihara e colaboradores examinaram um novo sistema de agregação molecular para induzir a luminescência linearmente polarizada (LPL) em filmes LB formados por complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  com um derivado de ácido 1-naftóico anfifílico denominado por (NaphC15). Esse ligante foi planejado para desempenhar as funções de surfactante e atuar como foto-antena, viabilizando a formação do complexo luminescente na interface L-G da cuba de Langmuir. A luminescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$  nos filmes foi induzida via excitação do estado de tripleto do NaphC15 e apresentou maior intensidade comparativamente a forma *bulk* (YOSHIHARA e colab., 2019).

No presente trabalho foi proposta a síntese e caracterização de complexos de európio ou gadolínio coordenados ao ligante anfifílico derivado do ácido naftóico. O ligante em questão já foi utilizado como precursor ou produto intermediário de estudos realizados por Cesca *et al* (CESCA, 2020) entretanto,

não há relatos sobre a utilização deste na química de coordenação de íons lantanídeos.

A síntese proposta foi baseada na metodologia de Yoshihara e colaboradores (YOSHIHARA e colab., 2019). Em comparação ao manuscrito supracitado, vale mencionar que o ligante selecionado, ácido 6-dodeciloxi-2-naftóico (dion), contém um oxigênio a mais em sua cadeia alquila e dois carbonos a menos. Assim, o objetivo é explorar características deste atuando como antena para a sensibilização do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

Diferente de outras técnicas para a obtenção de filmes finos a técnica LB permite monitorar parâmetros para a formação do complexo no processo de obtenção de filmes moleculares, sobretudo na obtenção de sistemas bidimensionais organizados. A técnica permite ainda o monitoramento do processo na transferência da monocamada ou filme de Langmuir.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVOS GERAIS**

Estudar complexos de lantanídeos ( $\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Gd}^{3+}$ ) anfífilos contendo o ligante ácido 6-dodeciloxi-2-naftóico (dion). Investigar o processo de complexação do ligante e íon  $\text{Eu}^{3+}$ , bem como aspectos da formação e deposição de filmes luminescentes empregando a técnica de Langmuir-Blodgett (LB) a fim de estudar o processo de agregação contendo um complexo novo e o modo de interação interfacial, o que permitirá compreender melhor o sistema para futuras aplicações.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Sintetizar o ligante ácido 6-dodeciloxi-2-naftóico (dion) e os compostos de coordenação contendo íons  $\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Gd}^{3+}$ .
- Propor a estequiometria dos complexos por titulação complexométrica e análise elementar CHN. Caracterizar os compostos de coordenação por espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, análise térmica e espectroscopia de fotoluminescência.

- Investigar o tempo de vida do nível emissor e a determinação dos parâmetros de intensidade.
- Obter filmes de Langmuir e de LB dos compostos sintetizados. Caracterizar a estabilidade e o processo de formação dos filmes espalhados na interface líquido-gás. Estudar a fotoemissão dos filmes de Langmuir e LB.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Os reagentes e solventes utilizados foram de grau analítico e estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Descrição dos reagentes e solventes utilizados

<b>Reagentes</b>
Ácido 6-hidroxi-2-naftóico
Ácido sulfúrico
Acetato de etila
Sulfato de sódio anidro
Carbonato de potássio
1-Bromododecano
Metil-etil-cetona
Hidróxido de potássio
Ácido clorídrico
Óxido de Európio
Nitrato de Gadolínio
Trietilamina
Ácido nítrico
Álcool etílico

Fonte: Autoria própria (2021).



## 5 PARTE A: ESTUDO DO LIGANTE (DION) E COMPLEXOS LN<sup>3+</sup>

### 5.1 METODOLOGIA

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico. A síntese do complexo foi realizada de acordo com a metodologia descrita no artigo de Yoshihara e colaboradores (YOSHIHARA e colab., 2019). O ligante ácido 6-dodeciloxi-2-naftóico, designado por (dion) utilizado neste trabalho foi preparado no Laboratório de Materiais Moleculares e Compostos De Coordenação (LM2C2) por ter a estrutura mais preparada para realização da síntese, tendo sido auxiliado pelo mestre Wilson Aparecido de Oliveira.

#### 5.1.1 Síntese do ligante ácido 6-dodeciloxi-2-naftóico (dion)

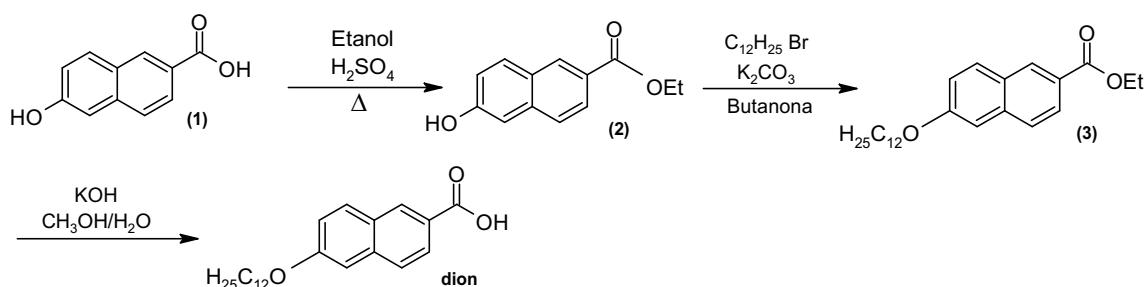
As etapas da rota sintética estão representadas na Figura 9, iniciando pela esterificação de Fischer do ácido carboxílico. Para isso, foram misturados 1,50 g (7,97 mmol) do composto **1** (ácido 6-hidroxi-2-naftóico), 30 mL de álcool etílico (PA) e 0,2 mL de ácido sulfúrico concentrado. O sistema ficou sob refluxo e agitação durante 18 horas e ao final o solvente foi removido via rotaevaporação.

O sólido obtido foi dissolvido em 30 mL de acetato de etila lavado com água destilada (3x de 10 mL), seco com sulfato de sódio anidro e o solvente foi evaporado. O composto **2** (1,44 g) foi colocado sob refluxo e agitação com 1,49 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10,6 mmol) e 2,02 g de C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>Br (7,98 mmol) em 50 mL de metil-etilcetona por 18 horas. Posteriormente, a mistura foi filtrada para retirar o carbonato e o solvente foi evaporado, obtendo-se o composto **3**, produto da reação de alquilação.

Para gerar o composto **4 (dion)** foi realizada uma reação de hidrólise do éster, pesando 0,642 g de KOH solubilizado em 20 mL de água destilada e adicionado em uma solução do intermediário **3** dissolvido em 40 mL de etanol, mantendo a 60 °C sob agitação por 3 horas. Em seguida, parte do solvente foi evaporado. Ao frasco reacional foram então adicionados 80 mL de água destilada e sob forte agitação, o pH foi ajustado até a faixa de 1-3 empregando

ácido clorídrico, resultando em um precipitado que foi separado por filtração e lavado com água destilada para retirar o excesso de ácido clorídrico. Para garantir a pureza desta etapa foi realizada recristalização em etanol/água a quente, que resultou na formação de cristais brancos.

Figura 9 – Rota sintética para obtenção do ligante Dion



Fonte: Adaptado de (CESCA, 2020).

### 5.1.2 Síntese dos complexos de Eu<sup>3+</sup> e Gd<sup>3+</sup>

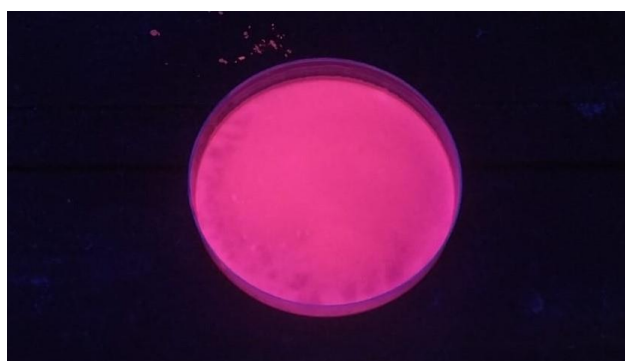
Inicialmente pesou-se 0,0358 g de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (51 μmol) e em seguida foram adicionados 40 μL de ácido nítrico (P.A) ao óxido a fim de obter Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. O nitrato de európio foi solubilizado em 14 mL de solução etanólica, e posteriormente adicionados lentamente à uma solução do ligante dion (0,1775 g) em trietilamina (350 μL), baseando-se na metodologia de (YOSHIHARA e colab., 2019). Optou-se por utilizar a mesma estequiometria em mol (2:5) ligante:metal. Imediatamente após a adição da solução etanólica de nitrato de európio ao ligante, o meio reacional apresentou aspecto turvo, mas não houve a sedimentação do material, sendo necessário maior tempo de reação para formar maior quantidade de produto. Não houve necessidade de ajuste de pH para que ocorresse a desprotonação do ligante, visto que o mesmo já se encontrava entre 4 e 5. Após aproximadamente 23 h sob agitação identificou-se a formação de precipitado branco. Para a separação de material espúrio, o produto foi centrifugado e lavado com uma mistura de DMSO/THF (3x) (0,2028 g; 96,71%).

A mesma síntese também foi realizada para obtenção do complexo análogo de gadolínio, a partir do precursor  $Gd_2O_3 \cdot 6H_2O$  (0,0368 g; 102  $\mu$ mol) (0,1944 g; 93,37%).

Após os complexos estarem secos, realizou-se um processo de maceração adicionando o pó na mistura de DMSO/THF a fim de solubilizar o ligante em excesso e purificar a amostra. Esse procedimento levou 4 dias deixando a solução a baixa temperatura ( $\sim 5$  °C). Para a separação de material, o produto foi centrifugado e após a secagem os complexos foram caracterizados.

O primeiro indício da coordenação e sucesso na obtenção do complexo de európio foi identificado sob a incidência de radiação UV (254 e 365 nm) em câmara UV-Vis. O produto ainda em solução e isolado na forma de pó, apresentaram luminescência na região do vermelho do espectro eletromagnético.

Fotografia 1 – Fotografia da fotoemissão do complexo  $[Eu(dion)_3(H_2O)(DMSO)]$  sob radiação UV em 365 nm.



Fonte: Próprio autor (2021).

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE (DION)

O ligante (dion) teve sua estrutura e pureza avaliadas por RMN de  $^1H$  em um aparelho Bruker DPX 200 operando a 200 MHz.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS

#### 5.3.1 Análise elementar e determinação quantitativa do íon lantanídeo ( $\text{Eu}^{3+}$ )

As amostras foram digeridas com uma gota de HCl concentrado e diluídas com 10 gotas de etanol. Em seguida adicionou-se 3 mL da solução tampão de  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$  de pH 5,9, de forma lenta, e uma ponta de espátula do indicador xilenol Orange. Titulou-se com solução de EDTA  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e uma micropipeta até que fosse observada uma mudança de cor de lilás para laranja. A análise foi realizada em triplicata e os volumes consumidos do titulante em cada uma das amostras foram anotados.

A determinação de CHN das amostras foi realizada em microanalisador modelo 2400 da Perkin Elmer do Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo (USP).

#### 5.3.2 Análise térmica

A análise térmica (TGA/DTA) foi realizada na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) em analisador térmico Shimadzu TGA-50 e foi utilizada uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e um fluxo de ar sintético de  $20 \text{ mL min}^{-1}$ . Foram registradas as curvas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) apenas para o complexo.

#### 5.3.3 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IR)

As análises foram feitas no Laboratório de Multiusuários de Análises Químicas da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) campus Curitiba, em um espectrofotômetro modelo VARIAN 640-IR. Os espectros dos complexos e ligante foram obtidos a partir de pastilhas de KBr e composto de interesse. A leitura foi feita a resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  no intervalo de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 5.3.4 Espectroscopia eletrônica de absorção na região UV-Vis

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) foram obtidos a partir de solução etanólica das amostras a 25 °C realizadas em cubetas de quartzo. A medida foi realizada sem atribuir concentração específica do complexo. O intervalo espectral foi registrado na região de 250 a 500 nm no espectrofotômetro VARIAN Cary 50 UV-Vis, disponível no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Ecoville.

#### 5.3.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência com excitação ultravioleta (UV-PLS) foram registrados em espectrofluorímetro FLUOROLOG HORIBA JOBIN YVON, modelo FL3-222, em configuração *front-face* (ângulo de detecção em relação à excitação igual a 22,5°) e utilizando lâmpada contínua de xenônio de 450 W como fonte de excitação. As curvas de decaimento da emissão, a partir das quais se determina o tempo de vida do nível emissor, foram registradas no mesmo equipamento, em configuração *front-face* e utilizando lâmpada pulsada de microssegundos como fonte de excitação. A análise foi realizada no Instituto de Química Unesp Araraquara (UNESP).

#### 5.3.6 Cálculo dos parâmetros de intensidade $\Omega_2$ , $\Omega_4$ e $R_{02}$

Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt,  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$  (JUDD, 1962; OFELT, 1962) expressam informações acerca do campo ligante e da simetria local ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\Omega_2$ ) e de efeitos de longo alcance e também de simetria ( $\Omega_4$ ) (ADATI, 2010). Esses parâmetros podem ser determinados experimentalmente a partir da intensidade de emissão proveniente das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  ( $I_{0 \rightarrow 1}$ ),  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  ( $I_{0 \rightarrow 2}$ ), e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  ( $I_{0 \rightarrow 4}$ ) calculadas pelas áreas integradas das linhas atribuídas às respectivas transições.

Nos espectros de emissão dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , a intensidade de emissão proveniente da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $I_{0 \rightarrow J}$ ), é dada pela Equação 2, onde  $\sigma_{0 \rightarrow J}$  é a

energia ( $\text{cm}^{-1}$ ) do baricentro da linha atribuída à da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ,  $A_{0 \rightarrow J}$ , é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein da respectiva transição e  $N_0$  é a população do nível emissor  ${}^5\text{D}_0$  (ADATI, 2010; MALTA e E SILVA, 1998; OLIVEIRA, 2016). A partir dos espectros de emissão dos complexos contendo o íon  $\text{Eu}^{3+}$  obtidos a temperatura ambiente foi possível determinar os parâmetros de intensidades experimentais  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2$  e  $4$ ) das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{2,4}$  e o parâmetro de intensidade  $R_{02}$ , que fornece informações sobre o efeito da mistura de  $J$  ( $J$  mixing effect) associado com a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ . As áreas sob as curvas assim como as energias das transições foram calculadas utilizando o software LUMPAC (DUTRA, José Diogo L. e colab., 2014).

$$I_{0 \rightarrow J} = \sigma_{0 \rightarrow J} A_{0 \rightarrow J} N_0 \quad (2)$$

No caso da transição referência  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , os valores de  $I_{0 \rightarrow 1}$  e  $\sigma_{0 \rightarrow 1}$  podem ser obtidos a partir do espectro de emissão. Já o valor de  $A_{0 \rightarrow 1}$  é expresso pela Equação 3, onde  $n$  representa o índice de refração do meio.

$$A_{0 \rightarrow 1} = 0,31 \cdot 10^{-11} n^3 (\sigma_{0 \rightarrow 1})^3 \quad (3)$$

A população  $N_0$  é a mesma para todas as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ , visto que essas transições ocorrem a partir do mesmo nível emissor  ${}^5\text{D}_0$ . Sendo assim, é possível estabelecer uma relação entre as intensidades e a energia das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 2$  ou  $4$ ) com a intensidade e a energia da transição referência  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , como mostra a Equação 4 (OLIVEIRA, 2016). Os valores de  $I_{0 \rightarrow J}$  e  $\sigma_{0 \rightarrow J}$  para as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 2$  ou  $4$ ) podem ser obtidos a partir do espectro de emissão, sendo possível então determinar os valores de  $A_{0 \rightarrow 2}$  e  $A_{0 \rightarrow 4}$  pela Equação 4.

$$A_{0 \rightarrow J} = \frac{I_{0 \rightarrow J}}{I_{0 \rightarrow 1}} \frac{\sigma_{0 \rightarrow 1}}{\sigma_{0 \rightarrow J}} \cdot A_{0 \rightarrow 1} \quad (4)$$

Com os valores do coeficiente de emissão espontâneo  $A_{0 \rightarrow 2}$  e  $A_{0 \rightarrow 4}$ , é possível calcular os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt,  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$  a partir

das Equações 5 e 6, respectivamente (MALTA e E SILVA, 1998; OLIVEIRA, 2016).

$$\Omega_2 = \frac{3\hbar c^3 A_{0 \rightarrow 2}}{4e^2 (\sigma_{0 \rightarrow 2})^3 [n(n^2 + 2)^2 / 9] \langle {}^7F_2 \| U^{(4)} \| {}^5D_0 \rangle^2} \quad (5)$$

$$\Omega_4 = \frac{3\hbar c^3 A_{0 \rightarrow 4}}{4e^2 (\sigma_{0 \rightarrow 4})^3 [n(n^2 + 2)^2 / 9] \langle {}^7F_4 \| U^{(4)} \| {}^5D_0 \rangle^2} \quad (6)$$

Nas equações 7 e 8,  $\hbar = h/2\pi$ , onde  $h$  é a constante de Planck, e a carga elementar,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo, e o termo  $\langle {}^7F_J \| U^{(4)} \| {}^5D_0 \rangle^2$  corresponde aos elementos diagonalizados da matriz reduzida ao quadrado, com valores de 0,0032 e 0,0023 para  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , respectivamente. Analisando a Equação 5, observa-se que o parâmetro  $\Omega_2$  é proporcional ao coeficiente de emissão espontânea de Einstein  $A_{0 \rightarrow 2}$ , que depende da razão de intensidade  $I_{0 \rightarrow 2} / I_{0 \rightarrow 1}$ . Portanto,  $\Omega_2$  é proporcional ao parâmetro  $R_{21}$ , ambos relacionados à simetria local em torno do íon  $\text{Eu}^{3+}$  (OLIVEIRA, 2016).

Outros parâmetros calculados a partir do espectro de emissão e do valor de tempo de vida foram as taxas de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ) e não-radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ), a eficiência quântica ( $\eta$ ) e o parâmetro de intensidade  $R_{02}$ , que fornece informações sobre o efeito da mistura de  $J$  ( $J$  mixing effect) associado com a intensidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  em relação à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ .

Uma vez que o nível do emissor é preenchido, as taxas de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ) e não radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ) definem a eficiência quântica  $\eta$  para o nível do emissor  ${}^5D_0$ , conforme mostrado na equação 7 (OLIVEIRA, 2016).

A taxa de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ) é obtida pela soma dos coeficientes de emissão espontânea de Einstein  $A_{0 \rightarrow J}$  de todas as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ , os quais podem ser calculados pelas Equações 3 e 4. Através do valor de  $A_{\text{rad}}$ , a taxa de decaimento não-radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ) pode ser calculada através da Equação 7, que relaciona o tempo de vida medido experimentalmente às taxas de decaimento  $A_{\text{rad}}$  e  $A_{\text{nrad}}$  (OLIVEIRA, 2016).

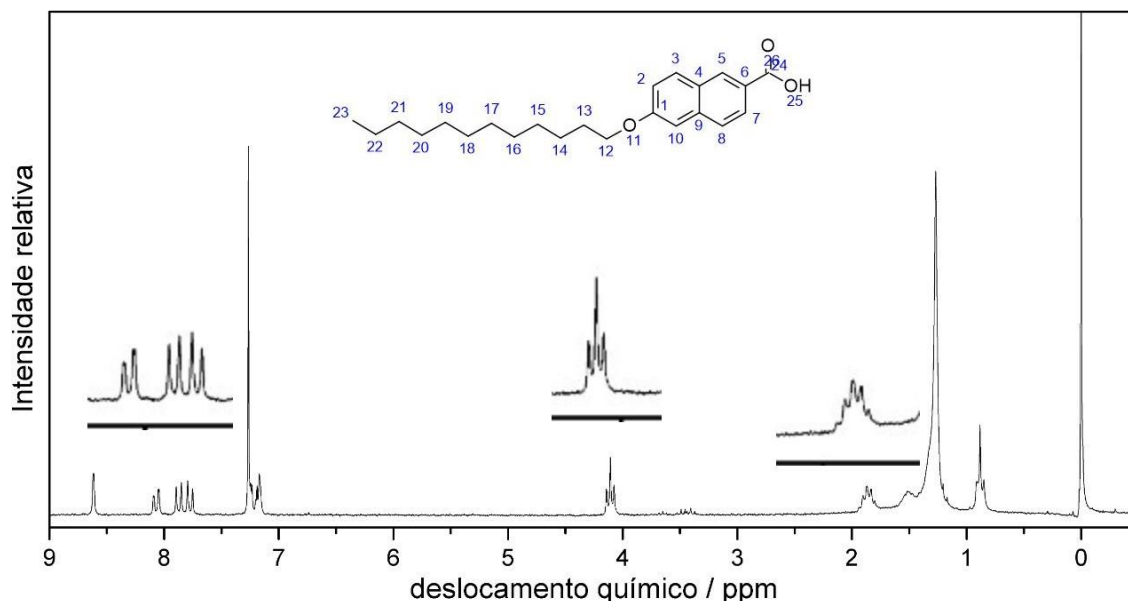
$$\frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nrad} \quad (7)$$

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espectro está apresentado na Figura 10 representado em partes por milhão (ppm) em função do deslocamento químico relativo ao sinal do tetrametilsilano (TMS). O ligante contém a região hidrofóbica constituída por uma cadeia alifática de 12 carbonos e 25 átomos de hidrogênio, a qual é identificada pela região mais blindada do espectro. Os picos com deslocamentos de 0,88 a 2 ppm referem-se aos hidrogênios dos carbonos 13 ao 23. O tripleto em 4,12 ppm é referente aos hidrogênios do grupo CH<sub>2</sub> diretamente ligado ao átomo de oxigênio (CH<sub>2</sub>-O-), o qual retira densidade eletrônica destes hidrogênios próximos deixando-os mais desblindados e, portanto, com maior deslocamento químico. A molécula apresenta também um anel naftóico com 6 átomos de hidrogênio, sendo que um dubleto *J*<sub>4</sub> (8,57 ppm) e um duplo dubleto (8,16 ppm) referem-se aos hidrogênios 5 e 7, respectivamente, ambos mais desblindados pela proximidade com o grupo carboxilato. Os dubletos em 7,85 e 7,90 ppm foram atribuídos aos hidrogênios 8 e 3. Já os picos com maior blindagem, pela proximidade com o grupo alcóxido, acabam se sobrepondo em torno de 7,2 ppm, sendo atribuídos aos hidrogênios 2 e 10.



Figura 10 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz) do ligante dion em  $\text{CDCl}_3$ , com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno



## 6.1 ANÁLISE ELEMENTAR E DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE ÍON ( $\text{Eu}^{3+}$ )

Para a confirmação da estequiometria do complexo foi realizada a titulação complexométrica do íon európio, e a determinação dos teores de CHN. Os resultados experimentais e teóricos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Porcentagem de Eu, C, H e N calculados e experimentais para o complexo  $[\text{Eu}(\text{dion})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$

Complexo	%Eu <sub>calc</sub>	%Eu <sub>exp</sub> <sup>a</sup>	%C <sub>calc</sub>	%C <sub>exp</sub> <sup>b</sup>	%H <sub>calc</sub>	%H <sub>exp</sub> <sup>b</sup>	%S <sub>calc</sub>	%S <sub>exp</sub>
$[\text{Eu}(\text{dion})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$	11,55	11,13	64,87	64,46	7,74	7,74	2,43	4,53

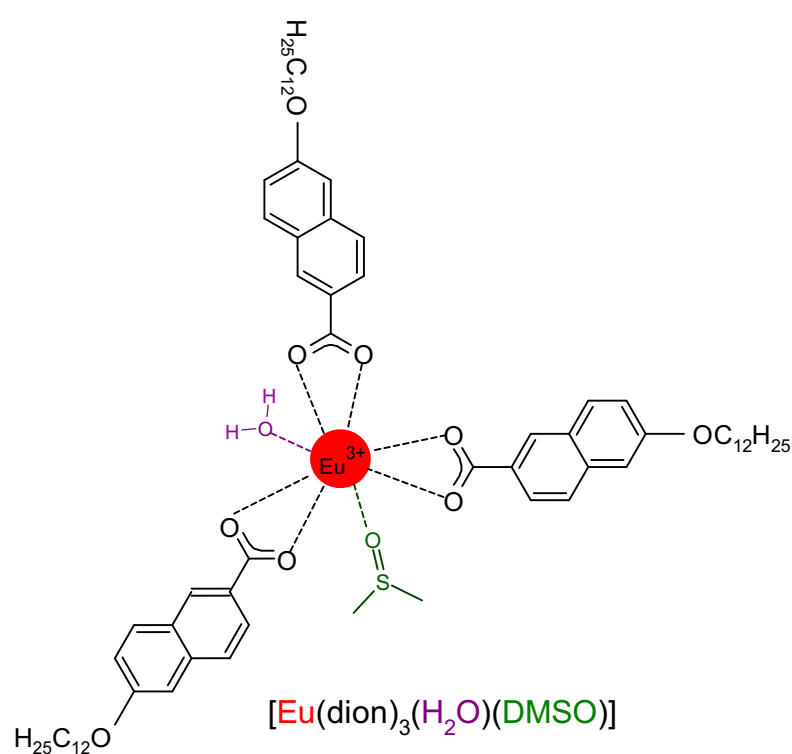
<sup>a</sup>Determinado por titulação complexométrica / <sup>b</sup>Determinado por medidas de CNH

Fonte: Próprio autor (2022).

O cálculo teórico da porcentagem dos elementos que é apresentado na Tabela 2 foi realizado considerando o preenchimento da esfera de coordenação do íon  $\text{Eu}^{3+}$  com um centro metálico, três moléculas do ligante dion, uma molécula de água e a presença de dimetilsulfóxido (DMSO), já que a análise elementar apontou a presença de enxofre. Assim, o complexo proposto

[Eu(dion)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)(DMSO)] apresenta fórmula molecular C<sub>71</sub>H<sub>101</sub>O<sub>11</sub>SEu. Para um melhor estudo da conformação estrutural do complexo proposto, o ideal seria a obtenção de um monocristal ou, na ausência deste, realizar cálculos teóricos através de softwares que permitiriam uma melhor compreensão dessa estrutura. A Figura 11 apresenta uma possível representação estrutural do complexo que foi sintetizado.

Figura 11 – Representação de um dos possíveis modos de coordenação entre os grupos carboxilatos e o íon Ln<sup>3+</sup> para o complexo de [Eu(dion)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)(DMSO)]



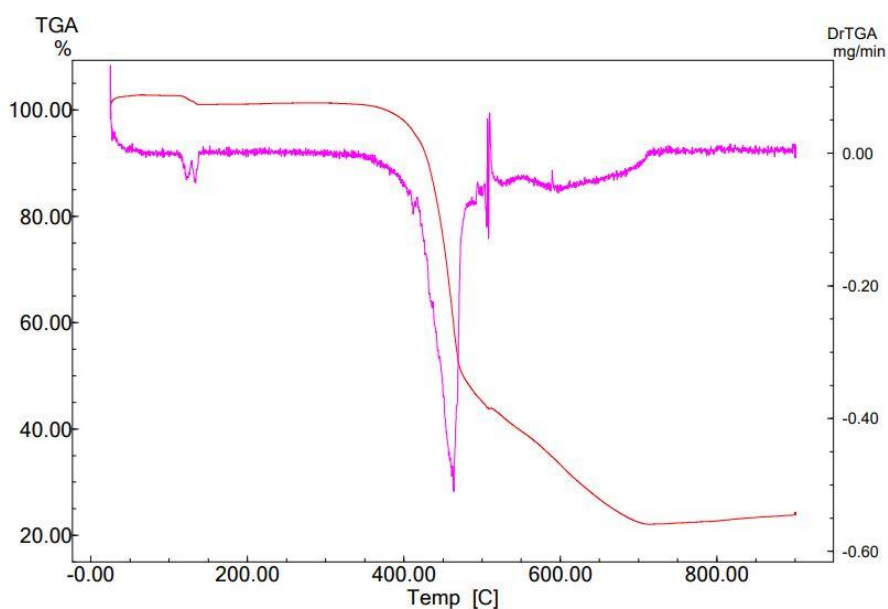
É sugerido que na recristalização do complexo sejam eliminados possíveis excessos do ligante e/ou solvente.

O processo de recristalização também será realizado para o complexo de gadolínio para a confirmação da estequiometria e repetição de outras análises.

## 6.2 ANÁLISE TÉRMICA

Na Figura 12 estão mostradas as curvas de análise termogravimétrica (curva em vermelho) e análise térmica diferencial (curva em rosa) do complexo  $[\text{Eu}(\text{dion})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$ . Os eventos de perda de massa entre 109-141 °C (1,46 %) são atribuídos à saída de moléculas de água, referente a desidratação do composto (presença de água na esfera de coordenação e/ou adsorvidos). A decomposição do ligante dion acontece em duas etapas entre 355 e 712 °C (71,24 %). O evento térmico entre 500 e 545 °C seria referente a molécula de DMSO (5%), sendo que partir de 712 °C é observado a porcentagem de massa residual do óxido de európio (24 %). Houve um pequeno incremento na massa ao final de toda a decomposição, que pode ser explicado por um pequeno problema na balança do equipamento em que as medidas foram realizadas, mas que não desqualifica os resultados obtidos.

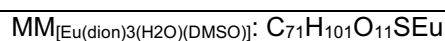
Figura 12 - Curvas de termogravimetria TGA/DTA para o complexo  $[\text{Eu}(\text{dion})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$



Fonte: Próprio autor (2022).

Tabela 3 - Valores da perda de massa calcula e experimental do complexo [Eu(dion)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)(DMSO)]

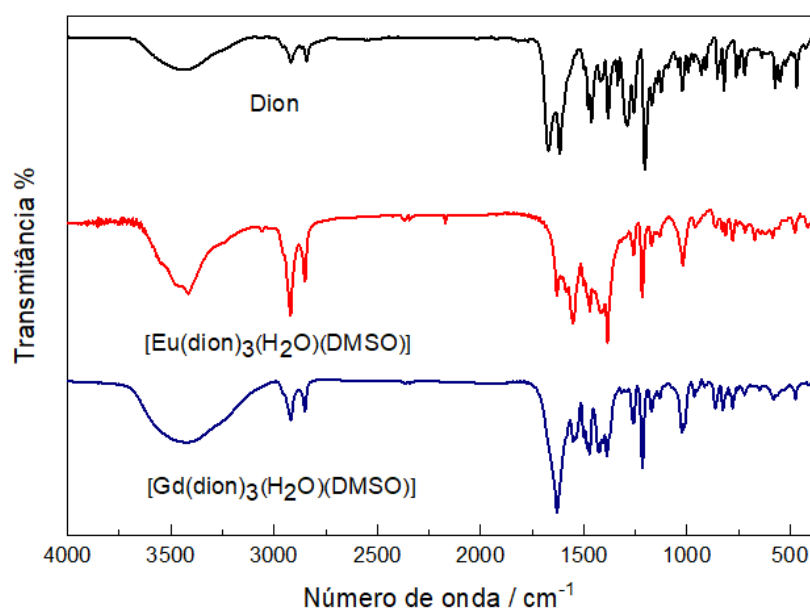
Evento	Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	
		Experimental	Calculada
1	109,16- 141,13	1,46%	1,37 % (H <sub>2</sub> O)
2	355,20-492,88	54,19%	54,16% (dion) <sub>2</sub>
3	500,91-545,27	5%	6,06 (DMSO)
4	554,83-712,83	17,05%	27,08% (dion)
Resíduo	712,83	24%	26,76 % (Eu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )



### 6.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Os espectros do ligante e complexos foram analisados observando as variações e deslocamentos dos principais modos vibracionais. Na Figura 13 estão apresentados os espectros do ligante dion e dos complexos com os íons lantanídeos.

Figura 13 - Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ligante dion e dos complexos [Eu(dion)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)(DMSO)] e [Gd(dion)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)(DMSO)]



Fonte: Próprio autor (2021).

A banda intensa na região de  $1681\text{ cm}^{-1}$  no espectro do ligante é referente ao estiramento simétrico C=O. No caso dos complexos  $[\text{Eu}(\text{dion})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$  e  $[\text{Gd}(\text{dion})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$  essa banda encontra-se na região de  $1635\text{ cm}^{-1}$  e  $1633\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Yoshihara e colaboradores também encontraram deslocamento semelhante para o complexo de  $\text{Eu}^{3+}$  (YOSHIHARA e colab., 2019), resultado que confirma o enfraquecimento da ligação C=O, pois há um deslocamento parcial da densidade de elétrons  $\pi$  da carbonila para formar a ligação entre o metal e o oxigênio. A menor frequência do estiramento atribuída aos complexos confirma a coordenação do ligante ao íon metálico (NAKAMOTO, 2009b; SILVERSTEIN e colab., 2006).

O estiramento relativo a ligação O-H do ácido carboxílico é observada em  $3448\text{ cm}^{-1}$  e se sobrepõe ao estiramento C-H do anel aromático do grupo naftil. No caso do complexo, a banda larga na mesma região de  $3448\text{ cm}^{-1}$  também é referente ao estiramento O-H, entretanto, referente as moléculas de água e no dion a banda em  $3448\text{ cm}^{-1}$  também pode ser relativa a água e ao OH- (PAVIA e colab., 2010; SILVERSTEIN e colab., 2006). A banda atribuída ao estiramento da ligação S=O da molécula de DMSO livre normalmente aparece em  $\sim 1024\text{ cm}^{-1}$ , e ao se coordenar aos íons metálicos é deslocada para um menor número de onda na região de  $1018\text{ cm}^{-1}$ , como observado em ambos os espectros dos complexos na Figura 13, indicando que a coordenação do sulfóxido aos íons metálicos ocorreu através do átomo de oxigênio (NIYAMA e colab., 2005; RAMALINGAM e SOUNDARARAJAN, 1967).

No complexo de európio há ainda uma banda intensa em  $1385\text{ cm}^{-1}$  característica do íon nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) assim como a banda próxima de  $2430\text{ cm}^{-1}$  (BOGARD e colab., 1982; NAKAMOTO, 2009a).

Comparativamente, o espectro do complexo análogo de gadolínio não exhibe absorções do íon nitrato. Acredita-se que o processo de recristalização e/ou a repetição do procedimento sintético dos complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  poderá ser determinante para resolver possíveis incoerências a respeito da estequiometria assim como aspectos da coordenação ao íon nitrato.

Tabela 3 – Modos de vibração ( $\text{cm}^{-1}$ ) do ligante dion e dos complexos  
 $[\text{Eu}(\text{dion})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$  e  $[\text{Gd}(\text{dion})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$

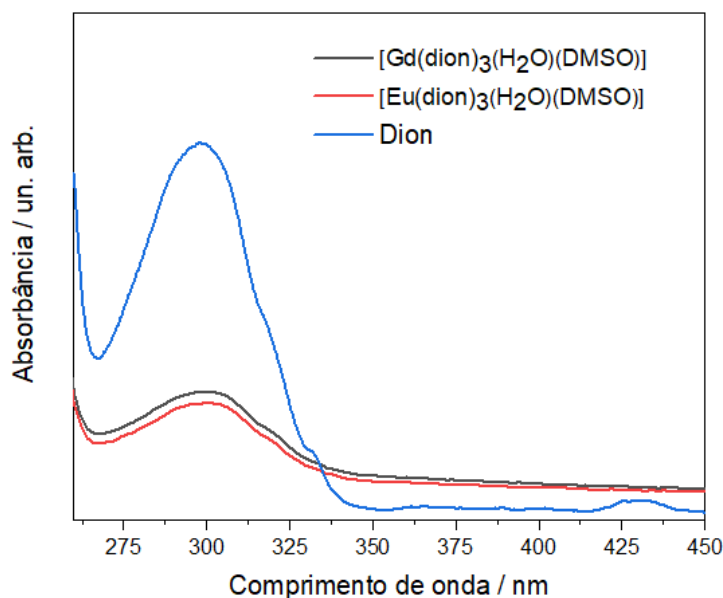
Tentativa de atribuição	Dion / $\text{cm}^{-1}$	$[\text{Eu}(\text{dion})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$ / $\text{cm}^{-1}$	$[\text{Gd}(\text{dion})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$ / $\text{cm}^{-1}$
$\nu_s$ (O-H)	3448	3448	3440
$\nu_s$ (C-H) <sub>aromático</sub>	3448	3448	3440
$\nu_s$ (C=C) <sub>aromático</sub>	1475	1500	1500
$\nu_s$ (C-O)	1305	1228	1228
$\nu_s$ (C=O)	1681-1627	1635-1538	1633-1538
$\nu_s$ (C-H) <sub>alifática</sub>	2931-2856	2931-2856	2921-2854

Fonte: Autoria própria (2021).

#### 6.4 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO UV-Vis

Na Figura 14 o espectro do ligante dion apresenta absorção máxima em aproximadamente 297 nm e indica forte caráter de transição do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ . No caso do complexo, a absorção é identificada na região de 301 nm em menor intensidade. Esse deslocamento é consequência do enfraquecimento da ligação C=O do ligante, confirmando a coordenação dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  ao ligante. Embora outras técnicas evidenciem a formação dos complexos desejados, a aquisição dos espectros por UV-Vis deverá ser refeita após o processo de recristalização dos complexos. Espera-se compreender se de fato há menor intensidade e pequenos deslocamentos comparados ao espectro do ligante (dion).

Figura 14 - Espectros de absorção na região do UV-Vis de soluções etanólicas do ligante dion e dos compostos  $[\text{Eu}(\text{dion})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$  e  $[\text{Gd}(\text{dion})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$



Fonte: Autoria própria (2021).

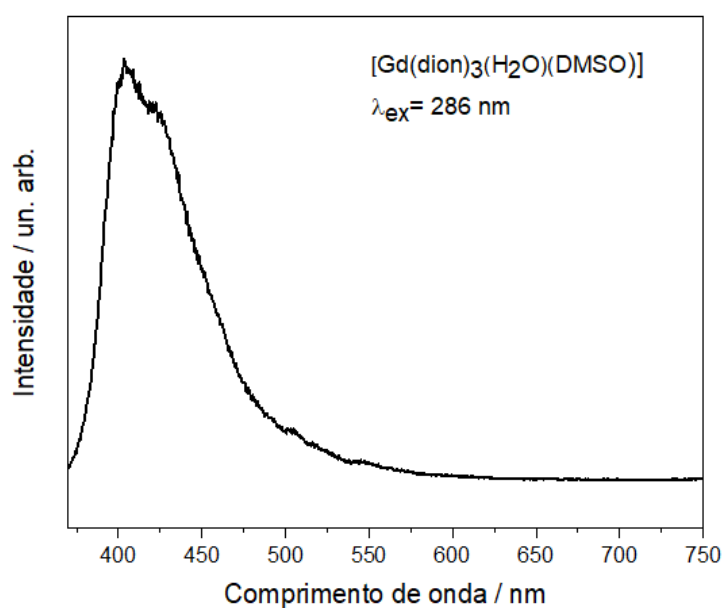
## 6.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

Para determinar o nível de tripleto do ligante (dion), o espectro de emissão do complexo de gadolínio foi registrado em aproximadamente 77 K (Figura 15). A medida é realizada a baixa temperatura a fim de reduzir o alargamento causado pelas contribuições vibrônicas e manter os níveis vibracionais de menor energia no estado emissor mais povoado (CROSBY e colab., 1961; SOUZA, 2013).

A determinação da energia do estado emissor do ligante nos complexos com o íon  $\text{Gd}^{3+}$  são referentes a transição radiativa ente o nível de menor energia do estado excitado e o nível de mais baixa energia do estado fundamental. Essa transição corresponde a intersecção entre a abcissa e a reta tangente no espectro de emissão do complexo. Assim, ao extrapolar uma reta tangente ao ponto de inflexão a partir da extremidade de maior energia da banda  $T_1 \rightarrow S_0$  até a abcissa o resultado é o valor da energia do estado tripleto  $T_1$  (normalmente o estado emissor do ligante).

Neste trabalho, o valor da energia do estado de emissão foi determinado como  $T = 26\ 332\ \text{cm}^{-1}$ . Como o tripleto apresenta valor superior ao do nível emissor do íon európio ( $17\ 250\ \text{cm}^{-1}$ ), há evidências de que o ligante atua como antena no mecanismo de sensibilização do íon.

Figura 15 - Espectro de emissão do complexo  $[\text{Gd}(\text{dion})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$  registrado a  $\sim 77\text{K}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 286\ \text{nm}$  com fendas de emissão e excitação em  $0,5\ \text{nm}$ , incremento de  $0,5\ \text{nm}$  e tempos de integração de  $1,0\ \text{s}$

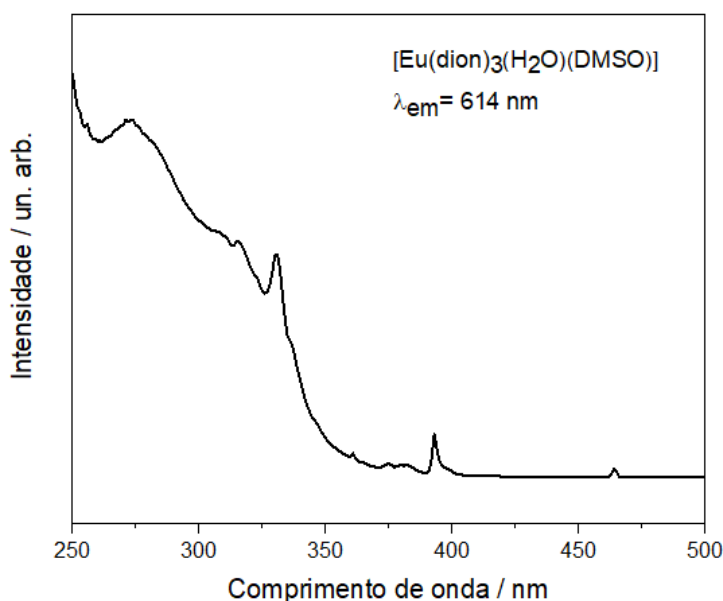


Fonte: Autoria própria (2021).

O espectro de excitação do composto  $[\text{Eu}(\text{dion})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$  apresentado na Figura 16 foi obtido a temperatura ambiente e monitorado em  $\lambda_{\text{em}} = 614\ \text{nm}$ , transição hipersensível do íon európio trivalente.



Figura 16 - Espectro de excitação do complexo  $[\text{Eu}(\text{dion})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$  registrado a 298K,  $\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$ , fendas de emissão e excitação em 1,00 nm, incremento em 1,0 nm e tempo de integração de 1,0 s



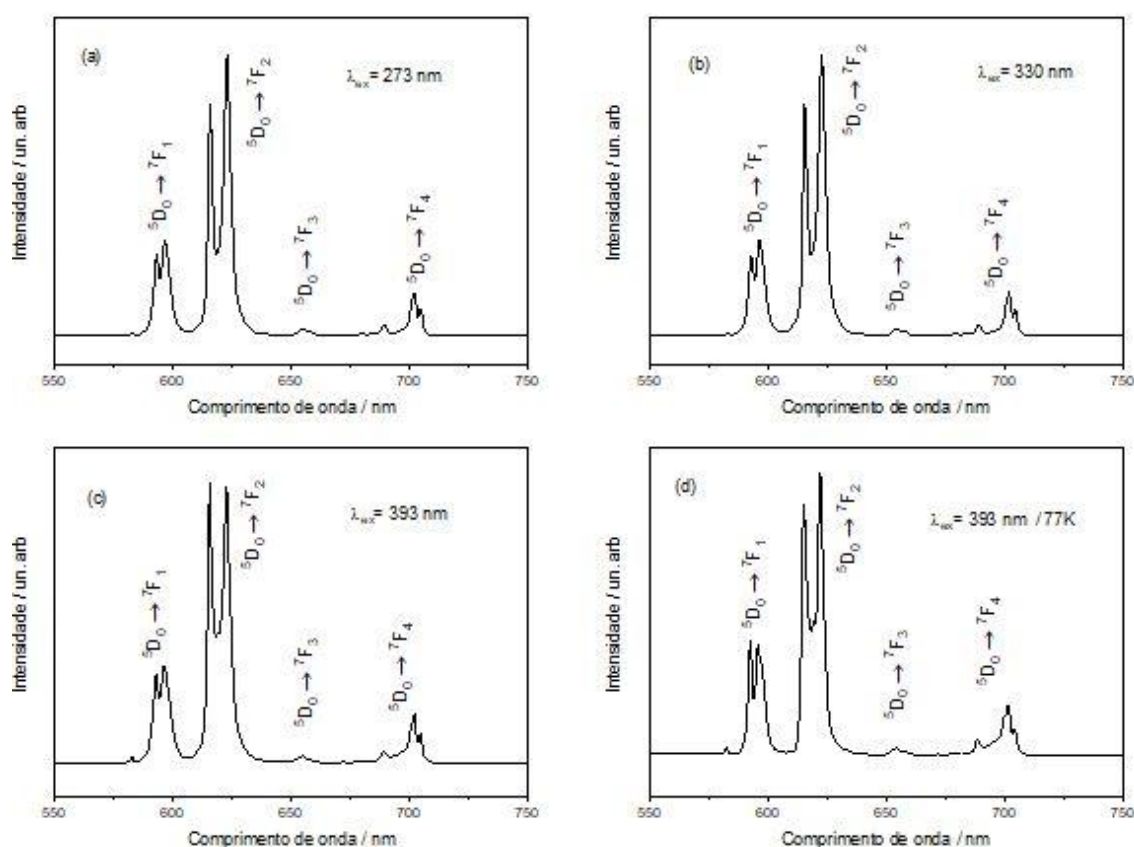
Fonte: A autoria própria (2021).

No espectro de excitação identifica-se linhas estreitas referentes as transições intraconfiguracionais do íon európio  $^5\text{D}_4$  (360 nm),  $^5\text{L}_6$  (393 nm),  $^5\text{L}_7$  (375 nm) e  $^5\text{D}_2$  (464 nm) além de absorções em  $\sim 273$  e 330 nm atribuídas ao ligante dion. As bandas de absorção largas e intensas em  $\sim 280$  nm são atribuídas aos estados de transição intraligante  $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$  e a transferência de energia do ligante para o metal, conforme observado o perfil espectral indica que a excitação do ligante via TCLM (transferência de energia ligante  $\rightarrow$  metal) resulta na emissão dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , portanto há transferência de energia do ligante para os estados excitados do íon európio (ASSUNÇÃO e colab., 2019; BINNEMANS, 2015; BÜNZLI, 2015).

Na Figura 17 são apresentados os espectros de emissão do composto  $[\text{Eu}(\text{dion})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$  monitorando os comprimentos de onda de intensidade máxima de excitação (273, 330 e 393 nm). Os espectros de emissão dos compostos exibem as transições intraconfiguracionais características do íon európio(3+)  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ), com a emissão mais intensa sendo a da transição hipersensitiva  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  em 623 nm, indicando que o composto possui baixa simetria (BINNEMANS, 2015).

Nos espectros de emissão do complexo identifica-se o número máximo de linhas da transição proibida  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0 = 1$ , este é proporcional ao número de sítios (sem centro de inversão) ocupados pelo íon európio. O modo de decaimento registrado por medidas de tempo de vida sugere a presença de um único sítio.

Figura 17 - Espectros de emissão do complexo  $[\text{Eu}(\text{dion})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$  registrados a 298K,  $\lambda_{\text{exc}} =$  a) 273, b) 330 e c) 393 nm com fendas de emissão e excitação em 1,0 nm, incremento de 0,5 nm e tempos de interação de 1,0 s e d) espectro de emissão do complexo  $[\text{Eu}(\text{dion})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$  registrados a 77K,  $\lambda_{\text{exc}} = 393$  nm.



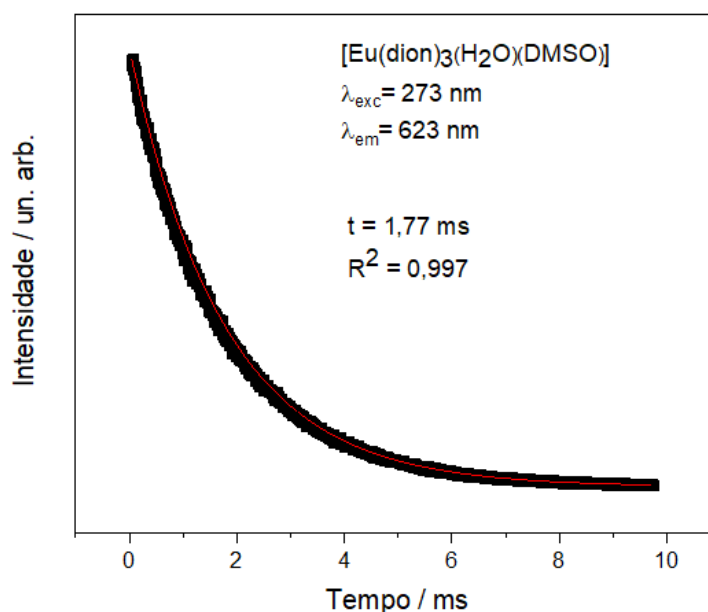
Fonte: Autoria própria (2021).

## 6.6 TEMPO DE VIDA DO ESTADO EXCITADO

O tempo de vida do nível emissor ( $\tau$ ) da ordem de 1,77 ms foi determinado quando a excitação se dá em 273 nm (TCLM). Na Figura 18 está apresentada a curva de decaimento de emissão do complexo de európio. Identifica-se que a curva foi ajustada por função exponencial de primeira ordem. Conforme previsto por resultado da fotoemissão o único sítio identificado por linha atribuída a

transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  está de acordo com único valor de tempo de vida determinado.

Figura 18 - Curva de decaimento de emissão à temperatura ambiente do complexo  $[\text{Eu}(\text{dion})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$  registrado a temperatura ambiente, monitorando a emissão da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  com excitação em 273 nm. Fenda de excitação e emissão igual a 2,0 nm e 1,0 nm respectivamente.



Fonte: Autoria própria (2021).

## 6.7 CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE INTENSIDADE $\Omega_2$ , $\Omega_4$ E $R_{02}$

Os cálculos foram realizados a partir do espectro de emissão e tempo de vida experimentais, obtendo os parâmetros de Judd-Ofelt ( $\Omega_\lambda$ ), taxas de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ) e taxa de decaimento não-radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ), o efeito da mistura de J (*J mixing effect*) ( $R_{02}$ ) e eficiência quântica de emissão ( $\eta$ ). Esses resultados estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros de intensidade ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  e  $R_{02}$ ) do complexo  $[\text{Eu}(\text{dion})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$

$\Omega_2 / (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 / (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$A_{\text{rad}} / (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{nrad}} / (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{tot}} / (\text{s}^{-1})$	$R_{02}$	$\tau$ (ms)	$\eta$ (%)
5,40	1,21	228,51	336,46	564,97	3,06	1,77	40,45

Fonte: Autoria própria (2021).

Os parâmetros de intensidade indicam as mudanças estruturais na vizinhança e o caráter da ligação covalente entre o ligante e o íon metálico. O parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt  $\Omega_2$  está intimamente relacionado com a simetria pontual ao redor do íon európio (III), enquanto que o parâmetro  $\Omega_4$  se correlaciona com efeitos de rigidez do sistema e é influenciado pela simetria pontual ao redor do íon európio(3+) (ĆIRIĆ e colab., 2019; DANMALLAM e colab., 2019).

Observa-se que o ligante dion apresenta cadeia alquílica ( $C_{12}$ ), que pode interferir por efeito estérico (possível enovelamento) e alteração da simetria, presumida por baixo valor de  $\Omega_2$  para o composto  $[\text{Eu}(\text{dion})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$ .

Acredita-se que a longa cadeia alquílica do ligante dion ( $C_{12}$ ) é um importante fator a ser considerado a respeito da covalência deste sistema. Parâmetros de intensidade da ordem de  $5,8 - 12 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  foram calculados por dados experimentais de Assunção e colaboradores (ASSUNÇÃO e colab., 2019) cuja estequiometria  $[\text{Eu}_2(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_x] \cdot y(\text{H}_2\text{O})$  é semelhante a proposta neste estudo. Na ausência da obtenção de um monocristal, a determinação da geometria do estado fundamental e comparação com parâmetros de intensidade teórico/experimental deverá auxiliar na interpretação destes resultados.

Atualmente, para otimização da geometria de complexos de lantanídeos, utiliza-se métodos semiempíricos, os modelos *Sparkle*, eles garantem acurácia e baixo custo computacional com relação à outros métodos (DUTRA, J.D. De L., 2014). Esses modelos *Sparkle* estão disponíveis no pacote MOPAC2016 (STEWART, 2016).

Para o cálculo de estados excitados dos complexos, pode ser utilizado o método semiempírico INDO/S, presente no programa ORCA (NEESE, 2018). Esta metodologia também garante resultados satisfatórios (precisão em torno de  $1000\text{cm}^{-1}$ ) com baixo custo computacional. O *software* LUMPAC (DUTRA, José Diogo L. e colab., 2014) de código aberto, foi desenvolvido por pesquisadores da Universidade Federal de Sergipe (UFS) para facilitar o uso de ferramentas teóricas no estudo de compostos de coordenação contendo lantanídeos, principalmente para a comunidade experimental.

## 7 PARTE B: FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT

### 7.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 7.1.1 Obtenção e Caracterização dos Filmes de Langmuir

##### 7.1.1.1 Preparação dos filmes de Langmuir

A auto-organização das moléculas do ligante (dion) é resultado da compressão da monocamada formada por interações entre a porção alquílica das unidades de (C<sub>12</sub>) e pela interação dos anéis aromáticos. Neste estudo, a composição da subfase aquosa ou saturada com sal Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O(aq) foi avaliada como aspecto determinante para a formação do complexo e estabilidade do filme.

A solução do ligante dion (0,85 mg mL<sup>-1</sup>) foi preparada pela dissolução do sólido ácido 6-dodeciloxi-2-naftóico em diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Synth®). Para a composição da subfase foi utilizada água ultrapura resistividade igual a 18,2 MΩ cm obtida em sistema de purificação de água Direct-Q® 3 da Merck Millipore.

Para a preparação da subfase saturada, a solução de nitrato de európio (2 × 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>) foi previamente preparada pela adição de ácido nítrico concentrado (HNO<sub>3</sub>, Título 65%, procedência: Hexis Científica®) adicionado sobre óxido de európio (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pureza 99,999%, procedência Sigma Aldrich®). A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 90 °C até a digestão do óxido.

Nos experimentos apresentados para a formação da monocamada, após a dispersão da solução do ligante dion esperou-se 20 min para garantir a evaporação completa do diclorometano e avaliar a formação do complexo na interface (filme espalhado em subfase saturada). Em seguida, iniciou-se a compressão da monocamada pelo fechamento simultâneo e simétrico das barreiras a taxa constante de 10 mm min<sup>-1</sup>.

### 7.1.1.2 Caracterização dos filmes de Langmuir

Os estudos foram realizados em cuba de Langmuir-Blodgett KSV Minitrough, constituída por cuba de Langmuir de capacidade igual a 250 mL, duas barreiras móveis, sensor de pressão de superfície, mecanismo de deposição por imersão/emersão (*dipper*) e módulo de interface USB. A cuba e as barreiras são confeccionadas em Teflon®.

A organização dos filmes de Langmuir foi estudada por medidas de pressão de superfície em função da área disponível por molécula (isotermas  $\pi \times A$ ), avaliação da estabilidade da monocamada (curva de estabilidade) e avaliação da reversibilidade do processo de auto-organização da monocamada no processo de abertura e fechamento das barreiras (curva de histerese).

### 7.1.1.3 Sistema para a realização de medidas de espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta *in situ* na cuba de Langmuir-Blodgett (UV-PLS *in situ*)

A excitação *in situ* foi realizada através de fibra óptica (200  $\mu\text{m}$  core, 240-1200 nm, 1,8 m) acoplada em iluminador ISS, modelo P110, equipado com monocromador (distância focal de 100 mm, resolução de 1,0 nm, abertura F/3.5, grade de difração de 32  $\times$  32 mm) e lâmpada contínua de arco de xenônio de 300 W (230-850 nm).

A detecção da fotoluminescência dos filmes de Langmuir, também *in situ*, foi realizada através de fibra óptica (SR-OPT-8024, *one way fiber bundle*, 200  $\mu\text{m}$  core, HOH-UV/VIS, 2,0 m) em configuração *front-face* acoplada em espectrofotômetro SHAMROCK 303i, Andor Tech., com grade de difração de 600 linhas  $\text{mm}^{-1}$  e detector tipo câmera CCD NEWTON DU940P-BV, Andor Tech., de 2048  $\times$  512 pixels. A fibra de detecção é mantida a 22,5° da fibra de excitação (OLIVEIRA, 2016).

### 7.1.2 Preparação dos filmes de Langmuir-Blodgett (LB)

Os filmes de Langmuir-Blodgett (LB) foram transferidos por deposição tipo z nas condições de: pressão de superfície fixa em  $15 \text{ mNm}^{-1}$ , velocidade de fechamento barreira de  $30 \text{ mm min}^{-1}$ , deslocamento do deeper (10 mm) estabelecido através de uma velocidade de descida  $70 \text{ mm min}^{-1}$  e de subida em  $10 \text{ mm min}^{-1}$ . Os substratos vítreos utilizados na deposição foram previamente limpos por (i) imersão em solução aquosa de Extran® 5% (v/v) em banho ultrassônico a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por 10 min, (ii) lavagem com água destilada em abundância, (iii) imersão em álcool isopropílico sob aquecimento a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por 10 min e (iv) secagem em estufa a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min.

### 7.1.3 Caracterização dos filmes de Langmuir-Blodgett (LB)

Os filmes LB foram caracterizados por fotoluminescência com excitação ultravioleta (UV-PLS) em espectrofluorímetro FLUOROLOG HORIBA JOBIN YVON, modelo FL3-222, em configuração *front-face* (ângulo de detecção em relação à excitação igual a  $22,5^\circ$ ) e utilizando lâmpada contínua de xenônio de 450 W como fonte de excitação.

## 8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 8.1 FILMES DE LANGMUIR

#### 8.1.1 Pressão de superfície em função da área disponível por molécula (isotermas $\pi \times A$ )

Na Figura 19 são mostradas as isotermas de pressão de superfície vs área molecular ( $\pi \times A$ ) do ligante dion obtidas em subfase aquosa (linha em preto) e saturada (linha em vermelho). Comparativamente identifica-se alterações no intervalo que compreende as fases líquido-expandido (LE)/ líquido-condensado (LC). Na região de fase gasosa (G), tem-se etapa onde a formação do complexo ainda não é completamente favorecida (resultados posteriormente identificados

pela fotoemissão da monocamada), observando-se perfis semelhantes das isotermas em subfase aquosa ou saturada.

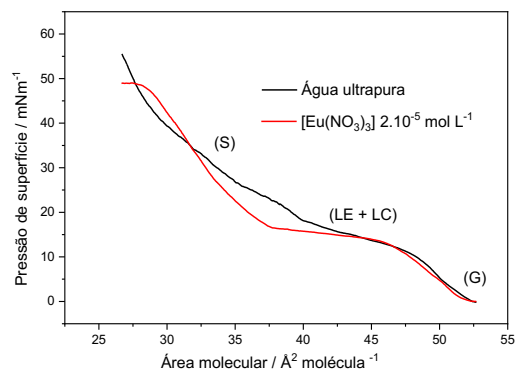
Em contrapartida, a estruturação do filme em fase condensada (C) é resultado da maior interação das porções alquílicas das cadeias do ligante dion, e conseqüente formação de agregados. A região de colapso próximo a  $50 \text{ mN m}^{-1}$  é identificada na isoterma do filme obtido em subfase saturada, gerada pela aproximação entre as cadeias alquílicas, o que sugere a coordenação dos grupos carboxilatos e íons európio presentes na subfase.

Analisando a Figura 18, observa-se que a isoterma do ligante espalhado em subfase aquosa não exhibe região de colapso, mesmo em pressão de superfície acima de  $55 \text{ mN m}^{-1}$ . Possivelmente as interações da porção hidrofóbica são menos efetivas, e variam em função do impedimento estérico e orientação dos anéis do grupo naftil, que em subfase aquosa buscam por conformação mais estável com maior mobilidade para reorientação quando comparado a espécie coordenada ao íon metálico, em subfase saturada.

Em subfase contendo nitrato de európio ( $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) foi identificada região extensa de platô (entre  $37\text{-}45 \text{ mN m}^{-1}$ ) associada a reorientação das moléculas. A maior compressibilidade do filme e conseqüente diminuição da área molecular (área mínima disponível por molécula =  $46,2$  e  $40,7 \text{ \AA}^2 \text{ molécula}^{-1}$ ) respectivamente para subfase aquosa e saturada) deve estar relacionada as interações do ambiente químico de coordenação, que geram maior interação entre os constituintes e compactação da monocamada.



Figura 19 - Isotermas ( $\pi \times A$ ) dos filmes de Langmuir do ligante dion espalhado em subfases distintas linha em preto subfase aquosa, linha em vermelho subfase contendo o sal  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3] 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Os estágios de agregação e transições estão indicados por (G) gasoso, (LE+LC) líquido expandido-líquido condensado, (S) sólido.



Fonte: Autoria própria (2021).

A complexação observada na interface L-G impõe a aproximação dos grupos carboxilatos pela coordenação com íon európio, possivelmente vencendo maior grau de liberdade de rotação e/ou impedimento estérico do grupo naftil. A formação do complexo na interface não nos permitiu entender exatamente o modo como ocorre a ligação entre o ligante dion e íon. Na Figura 4 estão representadas possibilidades de coordenação em ponte, monodentado ou bidentado. Entretanto, o perfil da região de fase condensada do filme em subfase saturada revela maior interação da porção hidrofóbica das cadeias, e maior empacotamento entre as mesmas, inclusive até o efetivo colapso do filme.

### 8.1.2 Avaliação da estabilidade e reversibilidade do processo de organização da monocamada

A estabilidade do filme do ligante dion foi estudada em subfase aquosa ou composta, Figura 20(a) e (b) respectivamente. Neste experimento, a barreira é comprimida até determinada pressão de superfície e monitorada em função do tempo. Neste período também é observado o deslocamento da barreira, que se faz necessário para manter a pressão pré-estabelecida.

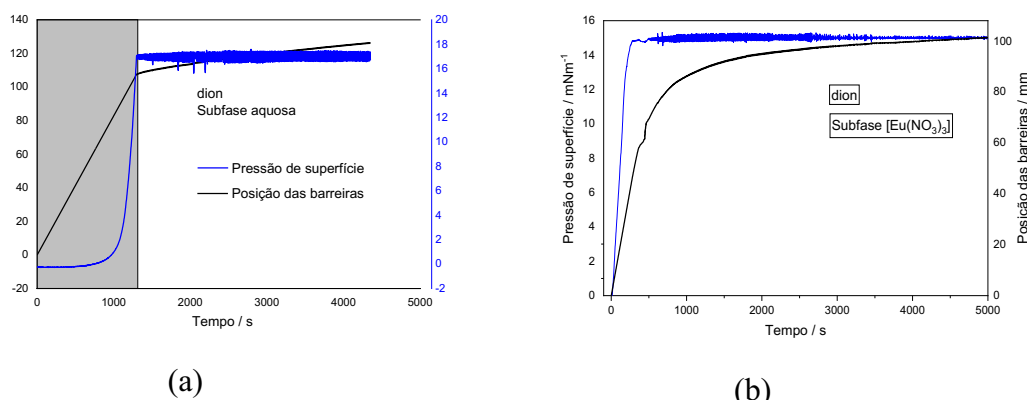
A estabilidade do filme do ligante em subfase aquosa foi monitorada a pressão de superfície de  $17 \text{ mN m}^{-1}$ , no tempo de 5000 segundos (Figura 20(a)).

Até o intervalo 1300 s as barreiras foram deslocadas para atingir a pressão de superfície desejada (região em destaque). Ao atingir a pressão estabelecida, identifica-se um aumento de área por molécula (uma vez que a pressão não se manteve constante) ocasionado pelo rearranjo das moléculas do ligante dion, a qual passa a interagir com as moléculas de água da subfase em função da pressão estabelecida.

Conforme previsto pelo perfil da isoterma de dion em subfase aquosa, observa-se que para manter a pressão na condição pré-estabelecida há deslocamento constante da barreira (110-125 mm), que deve ser associado ao maior grau de liberdade e reorientação das moléculas do ligante na interface L-G em subfase aquosa. Possivelmente em função de maior tensão de superfície as moléculas buscam por conformação termodinamicamente estável, e por consequência promovem a abertura constante das barreiras móveis.

Na Figura 20(b) está apresentada a curva de estabilidade do ligante dion em subfase saturada com sal de nitrato de európio. Identifica-se que na pressão de  $15 \text{ mNm}^{-1}$  não há deslocamento significativo das barreiras após o intervalo de 3000 s. Conforme previsto pelo perfil da isoterma, há evidências de que a coordenação dos grupos carboxilatos e íons da subfase aumentam a compactação do filme e evitam possíveis reorientações das moléculas do ligante. O deslocamento mínimo das barreiras, especialmente no intervalo entre (3000-5000s) está relacionado a formação do complexo interfacial, favorecido com o fechamento das barreiras. Após 50 min, a conformação de estruturas mais estáveis é observada.

Figura 20 - Curvas de estabilidade do filme de Langmuir do ligante dion (a) utilizando subfase aquosa e (b) em subfase saturada com nitrato de európio  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



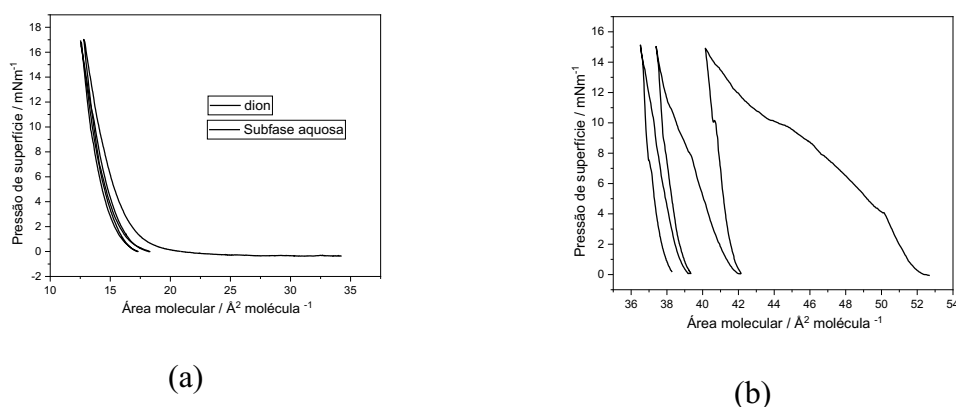
Fonte: Autoria própria (2021).

Foram realizados 03 ciclos do experimento de compressão e descompressão (Figura 21) na velocidade de  $10 \text{ mm min}^{-1}$  até a pressão de superfície de  $17 \text{ mN m}^{-1}$ . Identifica-se que as interações intermoleculares são parcialmente reversíveis para o filme de ligante dion espalhado em subfase aquosa. A maior reversibilidade deste sistema era prevista pelo impedimento estérico e menor compactação do filme, uma vez que interações atrativas e repulsivas são facilmente desfeitas na condição de ausência de íons na subfase.

Os perfis dos ciclos de compressão e descompressão em pressão de superfície fixa em  $15 \text{ mN m}^{-1}$  (Figura 21b) mostram que a formação do complexo não conduz a reversibilidade das interações observadas em subfase aquosa, possivelmente porque o complexo se mantém estável, ou seja, a interação carboxilato e íon európio não se desfaz com facilidade no processo de abertura e fechamento das barreiras.

Em subfase contendo nitrato de európio, há evidências de que a organização do ligante é simultânea a coordenação dos grupos carboxilatos do ligante dion espalhados na interface (L-G) e o sal  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$  presente na subfase.

Figura 21 - Curvas de histerese das isotermas  $p \times A$  dos filmes de Langmuir do ligante dion (a) utilizando subfase aquosa e (b) subfase saturada com nitrato de európio  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Registro de 3 ciclos completos (compressão e descompressão).



Fonte: Autoria própria (2021).

### 8.1.3 Espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta *in situ* na cuba de Langmuir-Blodgett (UV-PLS *in situ*)

As medidas de espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta *in situ* na cuba de Langmuir-Blodgett (UV-PLS *in situ*) foram realizadas em sistema projetado e montado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais Luminescentes no Instituto de Química da Unesp - *Campus* de Araraquara. Todos os espectros de emissão obtidos nas medidas de UV-PLS *in situ* foram devidamente corrigidos com relação ao sistema de detecção.

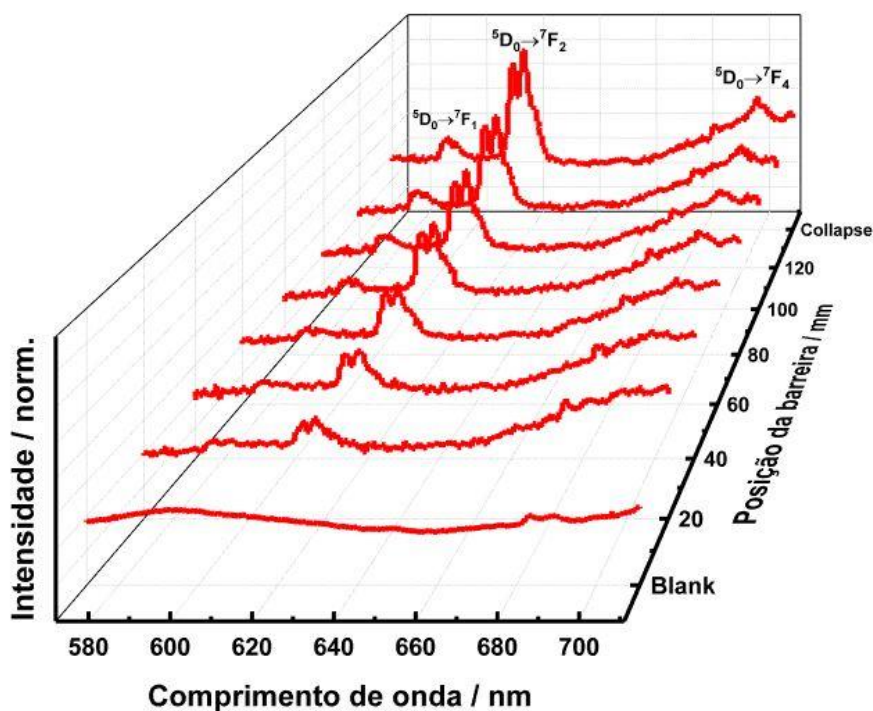
As medidas *in situ* da luminescência de filmes de Langmuir são muito pouco exploradas na literatura. Propriedades luminescentes de polioxometalato contendo európio(III) correlacionadas à sua conformação em sólido estendido e em filmes auto-organizados de Langmuir e Langmuir-Blodgett registram o trabalho pioneiro de Oliveira, (OLIVEIRA, 2016) na montagem do sistema, e registro dos primeiros espectros de emissão com excitação UV-PLS *in-situ*.

O monitoramento *in situ* é relevante para a caracterização de filmes, em especial para a obtenção de filme interfacial em subfase saturada, onde a transferência de energia do ligante coordenado ao íon metálico da subfase nos permite identificar mecanismos de excitação, transferência de energia e

emissão. Neste sentido, a investigação dos efeitos da organização e das interações inter e intramoleculares nas propriedades espectroscópicas dos filmes auto-organizados interfaciais são relevantes.

Na Figura 22 são observadas que as transições intraconfiguracionais  $4f-4f$  características do íon  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ , com  $J = 0-4$ ) e a intensidade de emissão do filme variam em função dos diferentes níveis de organização da monocamada. Identifica-se que em função da compressão das barreiras há intensificação e desdobramento da transição hipersensível  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  em resposta do diferente ambiente de simetria local na qual o íon está inserido.

Figura 22 - Espectros de emissão registrados in situ na cuba de Langmuir-Blodgett a 298 K com excitação em 325 nm, em função do deslocamento das barreiras móveis.



Fonte: Autoria própria (2021).

## 8.2 Filmes de Langmuir-Blodgett (LB)

Seguido ao estudo das condições para a obtenção e estabilidade das monocamadas, estas foram transferidas para substratos vítreos com a finalidade de investigação de filmes de LB.

O parâmetro da taxa de transferência consiste na razão entre área depositada, determinada pelo fechamento das barreiras da cuba enquanto ocorre a transferência do filme de Langmuir para o substrato, e a área disponível para deposição no substrato delimitada para deposição (OLIVEIRA, 2016).

A transferência para o substrato é considerada eficiente quando esta taxa é igual a 1 indicando que existe a mesma proporção entre as áreas da monocamada e substrato (ADATI, 2010).

Após 20 min, tempo necessário para a evaporação do solvente e formação do filme interfacial do ligante dion em subfase saturada com sal de nitrato de európio, foi iniciada a deposição (tipo z) sucessiva das monocamadas. A pressão de superfície foi mantida fixa em  $15 \text{ mN m}^{-1}$ , a velocidade de fechamento da barreira foi de  $30 \text{ mm min}^{-1}$  para a transferência de 2 e 4 camadas, denominadas por LB2 e LB4 respectivamente.

A possibilidade de transferência tipo Y foi descartada ao se observar baixas taxas no processo de imersão do substrato (média próxima -0,14). Assim, as condições para o deslocamento do deeper foram estabelecidas em: velocidade de descida  $70 \text{ mm min}^{-1}$  e velocidade de subida em  $10 \text{ mm min}^{-1}$ . As taxas de transferência confirmam deposição efetiva no processo de emersão do substrato (ver Tabela 5), TR médio próximo de 100%.

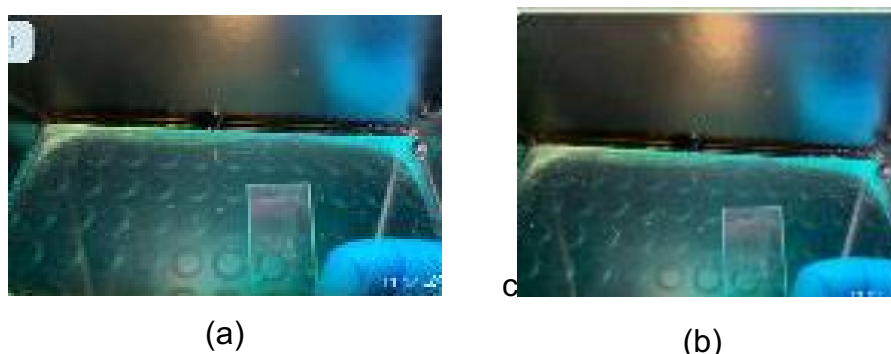
Tabela 5. Taxas de transferência do filme de Langmuir para o sistema ligante Dion em subfase contendo  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  para substrato vítreo previamente limpo. Média da taxa de transferência (TR) para 4 deposições sucessivas tipo Z igual a 101.

Camada	Modo dip	TR
1	Up	1,444
2	Down	-0,153
3	Up	0,917
4	Down	-0,141
5	Up	0,931
6	Down	-0,140
7	up	0,757

Fonte: Autoria própria (2021).

A inspeção visual sob radiação UV-Vis revela a fotoemissão dos filmes LB2 e LB4 está mostrada na Figura 23.

Figura 23 - Fotografia da emissão dos filmes (a) LB2 e (b) LB4 em câmara UV-Vis (excitação em 365 nm).

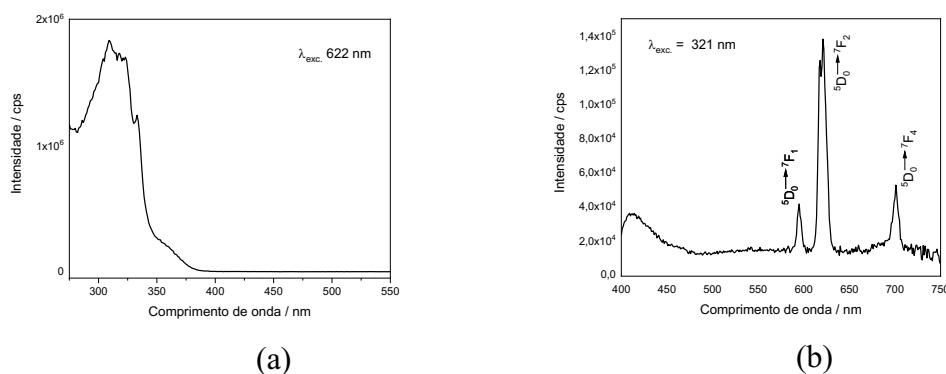


Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 24 está apresentado o espectro de excitação, monitorado em  $\lambda_{em.} = 622$  nm. As absorções identificadas em 310 e 323 nm foram selecionadas para o estudo da fotoemissão do filme.

Os espectros de emissão monitorados nos diferentes comprimentos de onda exibem intensidades semelhantes, com predominância da transição hipersensível  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  com máximo em 622 nm. Transições atribuídas às transições intraconfiguracionais  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  foram observadas respectivamente em 575 e 715 nm.

Figura 24 - Fotoluminescência do filme LB4 (a) Espectro de excitação, registrado a 298 K monitorando a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  em 622 nm (b) Espectros de emissão obtidos a 298 K monitorado em  $\lambda_{exc.} = 321$  nm.

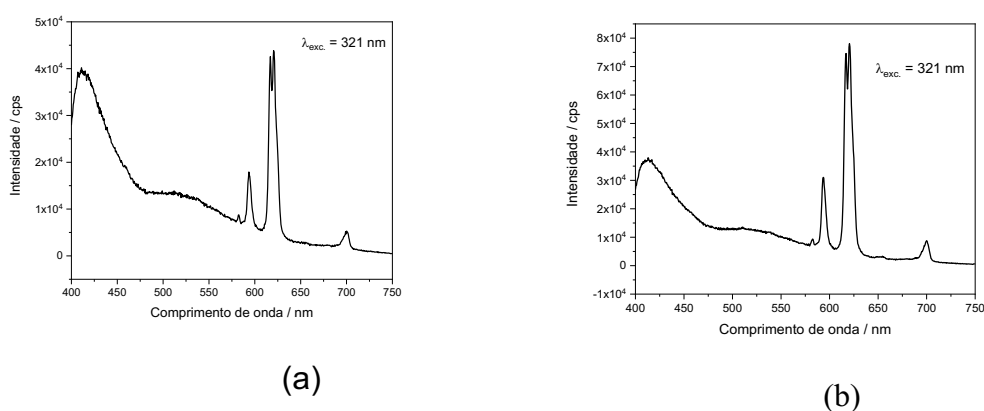


Fonte: Autoria própria (2021).

O perfil espectral de emissão registrado com excitação em distintos comprimentos de onda é o mesmo. É possível observar as linhas atribuídas às transições intraconfiguracionais  $4f-4f$  características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  com  $J = 1-4$ . A linha atribuída à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , quando mais intensa que aquela atribuída à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , evidencia que o ambiente químico local ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  é de baixa simetria.

Embora a propriedade fotoluminescente do filme foi observada mesmo quando apenas duas monocamadas foram transferidas para o substrato vítreo (Figura 25), a fotoemissão do filme LB 4 camadas registrada após 1 semana da deposição do filme, indica menor intensidade de emissão ocasionada pela possível supressão da luminescência do complexo associada a absorção de moléculas de água do ambiente.

Figura 25 - Espectros de emissão obtidos a 298 K monitorados em  $\lambda_{\text{exc.}} = 321 \text{ nm}$  dos filmes LB4 após 1 semana de deposição (a) e LB2 recém-preparado (b).



Fonte: Autoria própria (2021).

O estudo da auto-organização do ligante dion em subfase aquosa e saturada contendo nitrato de európio revelam que os aspectos da formação e estabilidade do filme de Langmuir são relevantes para a obtenção de sistema luminescente interfacial.

Os filmes de Langmuir em subfase composta assumem empacotamento compacto, estável e parcialmente reversível na interface subfase-ar devido a



formação do complexo. O sistema projetado e montado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais Luminescentes permite identificar a fotoemissão da monocamada, resultado que confirma a formação do complexo na interface L-G.

A fotoluminescência com excitação ultravioleta *in situ* na cuba de LB permite correlacionar as propriedades luminescentes de filmes de Langmuir com os diferentes níveis de organização da monocamada (desdobramento e intensificação da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ), sendo uma ferramenta muito interessante na caracterização de filme interfacial por coordenação do ligante e íon presentes na subfase.

A transferência do filme de Langmuir para o substrato vítreo foi realizada com sucesso para as deposições do tipo Z para 2 e 4 camadas. Os filmes LB exibem fotoluminescência, no entanto estas não se preservam ao longo de duas semanas. A propriedade óptica pode ser importante parâmetro para avaliar sucesso da transferência e a homogeneidade do filme LB, no entanto estes precisam ser estudados após o mesmo intervalo de tempo de deposição.

O estudo das regiões de transição e formação de agregados do filme de Langmuir deverão ser avaliados por imagens obtidas por Microscopia no Ângulo de Brewster (BAM). A morfologia dos filmes LB deverá ser explorada futuramente por outras técnicas complementares, como microscopia de força atômica– AFM.

## 9 CONCLUSÕES

O ligante (dion) foi preparado e empregado com sucesso na síntese de complexos contendo o íon  $\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Gd}^{3+}$ . A estabilidade térmica do complexo de európio se manteve até aproximadamente 400 °C, sendo observado inicialmente a perda de moléculas de água seguida da decomposição do ligante. A análise dos resultados obtidos por titulação complexométrica e teores de CHN confirmam a estequiometria sugerida como  $[\text{Eu}(\text{dion})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$ . O procedimento de recristalização dos complexos será realizado a fim de averiguar formação de complexo análogo contendo íon gadolínio. A efetiva coordenação do ligante (dion) ao íon metálico ( $\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Gd}^{3+}$ ) foi confirmada por resultados obtidos por FT-IR e UV-Vis.

A determinação do nível tripleto a partir do complexo de gadolínio sugere que o ligante atua como antena na transferência de energia para o nível emissor do íon európio. Nos espectros de emissão evidencia-se perfil espectral com predomínio da transição hipersensível  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  em 623 nm. A presença uma longa cadeia alquílica no ligante dion ( $C_{12}$ ) confere impedimento e/ou enovelamento que podem acarretar em menor covalência nas ligações metal-ligante, podendo ser uma explicação para os baixos valores dos parâmetros  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$  para esse composto.

O estudo da estruturação e organização dos filmes em subfase aquosa e saturada contendo nitrato de európio mostram que o filme de Langmuir é estável e apresenta características necessárias à obtenção de sistema luminescente interfacial. A formação do filme na região de fase condensada do filme em subfase saturada revelou maior empacotamento até seu colapso.

As medidas de espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta *in situ* na cuba de Langmuir-Blodgett demonstraram transições intraconfiguracionais  $4f-4f$  características do íon  $Eu^{3+}$  ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ , com  $J = 0-4$ ) sendo que a intensidade de emissão varia de acordo com as diferentes regiões de organização da monocamada. Por fim, os filmes de Langmuir formados na complexação interfacial do íon e ligante dion revelam emissão mesmo quando transferidos para substrato vítreo. Embora a emissão tenha sido observada para poucas monocamadas depositadas (2 ou 4) a fotoluminescência não é preservada ao longo de duas semanas.

O ligante (dion) e complexos estudados nesta proposta permitiram a compreensão de mecanismos envolvidos no processo de excitação e fotoemissão do *bulk*, filmes de Langmuir e LB. Os resultados obtidos deverão contribuir para importantes avanços de sistemas interfaciais e bidimensionais organizados e luminescentes. Monitorar a organização na formação da monocamada e durante o processo de deposição do filme LB destaca a técnica por vantagens únicas frente a Layer-by-layer ou automontados. O potencial da técnica se estende a fabricação de dispositivos, assim como para a imobilização de moléculas funcionais para a construção de sensores.

## 10 PERSPECTIVAS

Como perspectiva de estudo para este trabalho pretende-se repetir a síntese dos complexos e estudar métodos que viabilizem a formação do monocristal. Na ausência da resolução estrutural, a execução de cálculos teóricos a partir de modelos semi-empíricos bem como a determinação do nível tripleto excitado serão ferramentas que poderão auxiliar na interpretação dos resultados experimentais, assim como a determinação da geometria do estado fundamental.

É esperado que o filme seja avaliado pela técnica de Microscopia no Ângulo de Brewster (BAM) a fim de estudar suas regiões de transição e formação de agregados, sendo que a morfologia do mesmo deverá ser analisada por técnicas como microscopia de força atômica – AFM e demais técnicas complementares.

## REFERÊNCIAS

- ABEGUNDE, Olayinka Oluwatosin e colab. **Overview of thin film deposition techniques**. AIMS Materials Science, v. 6, n. 2, p. 174–199, 2019.
- ADATI, R. D. ; PAVINATTO, F. J. ; MONTEIRO, J. H. S. K. ; DAVOLOS, M. R. ; JAFELICCI Jr. M. ; OLIVEIRA Jr. O. N. **Synthesis of a functionalized europium complex and deposition of luminescent Langmuir – Blodgett ( LB ) films**. New Journal of Chemistry, v. 36, n. 10, p. 1978–1984, 2012.
- ADATI, R D. **Complexos aniônicos contendo európio ou gadolínio e  $\beta$ -dicetonas aplicados aos estudos foto e/ou eletroluminescentes de sólidos e filmes. 2010. 139f.** 2010. Universidade Estadual Paulista, 2010.
- AHMED, Zubair e IFTIKHAR, Khalid. **Efficient Layers of Emitting Ternary Lanthanide Complexes for Fabricating Red, Green, and Yellow OLEDs**. Inorganic Chemistry, v. 54, n. 23, p. 11209–11225, 2015.
- ARIGA, Katsuhiko e colab. **25th Anniversary Article : What Can Be Done with the Langmuir-Blodgett Method ? Recent Developments and its Critical Role in Materials Science**. Advanced Materials, v. 25, p. 6477–6512, 2013.
- ASSUNÇÃO, Israel P e colab. **Odd-even effect on luminescence properties of europium aliphatic dicarboxylate complexes**. ChemPhysChem, v. 20, n. 15, p. 1931–1940, 2019.

BARRY, Dawn E. e CAFFREY, David F. e GUNNLAUGSSON, Thorfinnur. **Lanthanide-directed synthesis of luminescent self-assembly supramolecular structures and mechanically bonded systems from acyclic coordinating organic ligands**. *Chemical Society Reviews*, v. 45, n. 11, p. 3244–3274, 2016.

BARRY, Dawn E e colab. **Near Infrared (NIR) Lanthanide Emissive Langmuir – Blodgett Monolayers Formed Using Nd(III) Directed Self-Assembly Synthesis of Chiral Amphiphilic Ligands**. n. lii, 2013.

BINNEMANS, Koen. **Interpretation of europium (III) spectra**. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 295, p. 1–45, 2015.

BLASSE, George e GRABMAIER, B C. A general introduction to luminescent materials. *Luminescent materials*. [S.l.]: Springer, 1994. p. 1–9.

BLODGETT, Katharine B. **Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 57, n. 6, p. 1007–1022, 1935.

BOGARD, James S e colab. **Quantitative analysis of nitrate ion in ambient aerosols by Fourier-transform infrared spectroscopy**. *Environmental Science & Technology*, v. 16, n. 3, p. 136–140, 1982.

BOSSHARD, GABRIELA ZANOTTO. **PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DE COMPLEXOS AQUO-SOLÚVEIS DE ÍONS LANTANÍDEOS UTILIZANDO NOVOS LIGANTES DERIVADOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS OU DE  $\beta$ -DICETONAS**. 2017. 241 f. Universidade Estadual de Campinas, 2017.

BRADBERRY, Samuel J e colab. **Development of responsive visibly and NIR luminescent and supramolecular coordination self-assemblies using lanthanide ion directed synthesis**. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 273–274, p. 226–241, 2014.

BÜNZLI, Jean Claude G. **On the design of highly luminescent lanthanide complexes**. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 293–294, p. 19–47, 2015.

CESCA, Elizangela Cavazzini. **COMPLEXOS ANFIFÍLICOS DE RUTÊNIO, SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, APLICAÇÃO COMO FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT**. 2020. Universidade Federal do Paraná, 2020.

ĆIRIĆ, Aleksandar e STOJADINOVIĆ, Stevan e DRAMIĆANIN, Miroslav D. **Judd-Ofelt and chromaticity analysis of hafnia doped with trivalent europium as a potential white LED phosphor**. *Optical Materials*, v. 88, p. 392–395, 2019.

CROSBY, G A e WHAN, R E e ALIRE, R M. **Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state**. *The journal of chemical physics*, v. 34, n. 3, p. 743–748, 1961.

DANMALLAM, Ibrahim Mohammed e colab. **Judd-Ofelt evaluation of**

**europium ion transition enhancement in phosphate glass.** *Optik*, v. 196, p. 163197, 2019.

DANSHOLM, Charlotte Nybro e colab.  **$\pi$ -Expanded Thioxanthenes–Engineering the Triplet Level of Thioxanthone Sensitizers for Lanthanide-Based Luminescent Probes with Visible Excitation.** *ChemPlusChem*, v. 84, n. 12, p. 1778–1788, 2019.

DE OLIVEIRA, R F e DE BARROS, A e FERREIRA, M. Nanostructured films: Langmuir–Blodgett (LB) and layer-by-layer (LbL) techniques. *Nanostructures*. [S.l.]: Elsevier, 2017. p. 105–123.

DUTRA, J.D. de L. **LUMPAC : Desenvolvimento e Aplicação de um Pacote Computacional para o Estudo de Estruturas Luminescentes a Base de Európio.** 2014. 139 f. Universidade Federal de Sergipe, 2014.

DUTRA, José Diogo L. e BISPO, Thiago D. e FREIRE, Ricardo O. **LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly.** *Journal of Computational Chemistry*, v. 35, n. 10, p. 772–775, 2014.

FILHO, Paulo Cesar de Souza ; JUNIOR, Airton Germano Bispo; SIGOLI, Fernando Aparecido (orgs.). **Lantanídeos: química, luminescência e aplicações.** Campinas: Átomo, 2022.

FILHO, Paulo Cesar de Sousa. **Estudo sobre síntese, propriedades estruturais e espectroscópicas de oxossais de terras raras para aplicações como luminóforos de ultravioleta de vácuo.** 2013. 288 f. Universidade de São Paulo, 2013.

FUJIMORI, A. **Langmuir-Blodgett (LB) Film.** *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, p. 1044–1050, 2015.

FURTADO, Fernando Augusto de Souza e colab. **Molecular Information on the Potential of Europium Complexes for Local Recognition of a Nucleoside-Based Drug by Using Nanostructured Interfaces Assembled as Langmuir–Blodgett Films.** *Langmuir*, v. 36, n. 14, p. 3843–3852, 2020.

GAO, Baojiao e SHI, Nan e QIAO, Zongwen. **Structure and luminescent property of complexes of aryl carboxylic acid-functionalized polystyrene with Eu (III) and Tb (III) ions.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 150, p. 565–574, 2015.

GOMPA, Thaige P e colab. **The chemical and physical properties of tetravalent lanthanides: Pr, Nd, Tb, and Dy.** *Dalton Transactions*, v. 49, n. 45, p. 15945–15987, 2020.

HASEGAWA, Miki e ISHII, Ayumi. **Thin-film formation for promoting the potential of luminescent lanthanide coordination complexes.** *Coordination Chemistry Reviews*, v. 421, p. 213458, 2020.

HUANG, Chun-Hui. **Rare earth coordination chemistry: fundamentals and**

**applications.** [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.

HUSSAIN, Syed Arshad e colab. **Unique supramolecular assembly through Langmuir–Blodgett (LB) technique.** *Heliyon*, v. 4, n. 12, p. e01038, 2018.

JIANG, Shang-Da e WANG, Bing-Wu e GAO, Song. **Advances in lanthanide single-ion magnets.** *Molecular Nanomagnets and Related Phenomena.* [S.l.]: Springer, 2014. p. 111–141.

JONES, Chris J. **d-and f-Block Chemistry.** [S.l.: s.n.], 2001.

JUDD, Brian R. **Optical absorption intensities of rare-earth ions.** *Physical review*, v. 127, n. 3, p. 750, 1962.

KIM, Min-Kyoung e colab. **New naphthalene diimide-based n-type copolymers: The effects of conjugated side chains.** *European Polymer Journal*, v. 161, p. 110817, 2021.

KIM, Yong Hee e BAEK, Nam Seob e KIM, Hwan Kyu. **Sensitized Emission of Luminescent Lanthanide Complexes Based on 4-Naphthalen-1-yl-Benzoic Acid Derivatives by a Charge-Transfer Process.** *ChemPhysChem*, v. 7, n. 1, p. 213–221, 2006.

KITCHEN, Jonathan A e colab. **Circularly Polarized Lanthanide Luminescence from Langmuir – Blodgett Films Formed from Optically Active and Amphiphilic Eu III - Based Self-Assembly Complexes \*\*.** v. 1, p. 704–708, 2012.

LANGMUIR, Irving. **Mechanical properties of monomolecular films.** *Journal of the Franklin Institute*, v. 218, n. 2, p. 143–171, 1934.

LANGMUIR, Irving. **The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids.** *Journal of the American chemical society*, v. 39, n. 9, p. 1848–1906, 1917.

LANGMUIR, Irving. **The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids.** *Journal of the American chemical society*, v. 38, n. 11, p. 2221–2295, 1916.

LANGMUIR, Irving. **Two-dimensional gases, liquids and solids.** *Science*, v. 84, n. 2183, p. 379–383, 1936.

LI, Peng e LI, Huanrong. **Recent progress in the lanthanide-complexes based luminescent hybrid materials.** *Coordination Chemistry Reviews*, v. 441, p. 213988, 2021.

LIANSHE, Fu e colab. **In situ synthesis of terbium-benzoic acid complex in sol–gel derived silica by a two-step sol–gel method.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 61, n. 11, p. 1877–1881, 2000.

MAJI, S e VISWANATHAN, K S. **Ligand-sensitized fluorescence of Eu<sup>3+</sup>**

**using naphthalene carboxylic acids as ligands.** Journal of Luminescence, v. 128, n. 8, p. 1255–1261, 2008.

MALTA, O L e E SILVA, F R Gonçalves. **A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions.** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 54, n. 11, p. 1593–1599, 1998.

MARTINAZZO, Emille. **“Propriedades luminescentes de membranas de polidimetilsiloxano contendo nanopartículas de fluoreto de lantânio dopado com íons lantanídeos”.** 2013. 182 f. Universidade Estadual de Campinas, 2013.

MIESSLER, Gary L. e FISCHER, Paul J e TARR, Donald A. **Inorganic chemistry.** [S.l: s.n.], 2014.

MONTEIRO, Jorge Henrique Santos Klier. **Propriedades fotofísicas de complexos de íons lantanídeos no estado sólido e em solução aquosa: imageamento e atividade citotóxica.** 2014. 240 f. Universidade Estadual de Campinas/SP, 2014.

NAKAMOTO, Kazuo. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry.** [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009a.

NAKAMOTO, Kazuo. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.** [S.l.]: Wiley Online Library, 2009b.

NEESE, Frank. **Software update: the ORCA program system, version 4.0.** Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, v. 8, n. 1, p. 4–9, 2018.

NEHRA, Kapeesha e colab. **Lanthanides  $\beta$ -diketonate complexes as energy-efficient emissive materials: A review.** Journal of molecular structure, v. 1249, p. 131–531, 2022.

NIYAMA, E e colab. **Synthesis and spectroscopic behavior of highly luminescent Eu<sup>3+</sup>–dibenzoylmethanate (DBM) complexes with sulfoxide ligands.** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 61, n. 11–12, p. 2643–2649, 2005.

OFELT, G S. **Intensities of crystal spectra of rare-earth ions.** The Journal of Chemical Physics, v. 37, n. 3, p. 511–520, 1962.

OLIVEIRA, Higor Henrique de Souza. **Propriedades luminescentes de polioxometalato contendo európio(III) correlacionadas à sua conformação em sólido estendido e em filmes auto-organizados de Langmuir e Langmuir-Blodgett.** 2016. 183 f. Universidade Estadual Paulista, 2016.

PAOLINI, Tiago Becerra. **Propriedades fotoluminescentes de complexos tetrakis( $\beta$ -dicetonatos) de terras raras em líquidos iônicos a base de**

**imidazólio**. 2017. 161 f. Universidade de São Paulo, 2017.

PAVIA, Donald L e colab. **Introdução à espectroscopia**. [S.l.]: Cengage Learning, 2010.

RAMALINGAM, S K e SOUNDARARAJAN, S. **Dimethyl sulphoxide complexes of lanthanide and yttrium nitrates**. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 29, n. 7, p. 1763–1768, 1967.

SANTOS, Fernanda Cesar. **Luminescência de filmes de Langmuir e de sólidos estendidos de complexos neutros de európio**. 2017. 35 f. Universidade Estadual Paulista, 2017.

SHI, Shengbin e colab. **A narrow-bandgap n-type polymer semiconductor enabling efficient all-polymer solar cells**. *Advanced Materials*, v. 31, n. 46, p. 1905161, 2019.

SILVERSTEIN, Robert M e WEBSTER, Francis X e KIEMLE, David J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7ªed ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SOUZA, Ernesto Rezende. **Síntese e caracterização espectroscópica de complexos de gadolínio, európio e térbio trivalentes contendo grupos amino e tiol livres**. 2013. 237 f. 2013.

STEWART, J J P. **MOPAC 16**. Colorado Springs, CO: Stewart Computational Chemistry, 2016.

TREDGOLD, R H. **The physics of Langmuir-Blodgett films**. *Reports on Progress in Physics*, v. 50, n. 12, p. 1609, 1987.

WALES, Dominic J. e KITCHEN, Jonathan A. **Surface-based molecular self-assembly: Langmuir-Blodgett films of amphiphilic Ln(III) complexes**. *Chemistry Central Journal*, v. 10, n. 1, p. 1–8, 2016.

WU, Yongquan e colab. **Visible-light-excited and europium-emissive nanoparticles for highly-luminescent bioimaging in vivo**. *Biomaterials*, v. 35, n. 22, p. 5830–5839, 2014.

YANG, Jinghui e colab. **White emission thin films based on rationally designed supramolecular coordination polymers**. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 5, n. 21, p. 5083–5089, 2017.

YOSHIHARA, Koushi e colab. **Europium amphiphilic naphthalene based complex for the enhancement of linearly polarized luminescence in Langmuir–Blodgett films**. *New Journal of Chemistry*, v. 43, n. 17, p. 6472–6479, 2019.

ZHANG, Ga e colab. **Recent progress on lanthanide complexes/clay minerals hybrid luminescent materials**. *Journal of rare earths*, 2022.



ZHOU, Xianju e colab. **Structural variations of praseodymium (III) benzoate derivative complexes with dimethylformamide**. *Polyhedron*, v. 88, p. 138–148, 2015.