



**Universidade Federal de Pernambuco**  
**Centro de Ciências Exatas e da Natureza**  
**Departamento de Química Fundamental**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

**Rodolfo Rodrigues Nunes da Silva**

**Estudo da fotoestabilidade de compostos de coordenação de  
európio com novos benzoatos, beta-dicetonato e análogo  
nitrogenado**

**Recife**

**2018**

Rodolfo Rodrigues Nunes da Silva

**Estudo da fotoestabilidade de compostos de coordenação de európio com novos benzoatos, beta-dicetonato e análogo nitrogenado**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Orientadora:** Prof. Dra. Ivani Malvestiti

**Coorientadores:** Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo

**Dra. Cristiane Kelly de Oliveira**

**Recife**

2018

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

S586e Silva, Rodolfo Rodrigues Nunes da  
Estudo da fotoestabilidade de compostos de coordenação de európio com novos benzoatos, beta-dicetonato e análogo nitrogenado / Rodolfo Rodrigues Nunes da Silva. – 2018.  
88 f.: fig., tab.

Orientadora: Ivani Malvestiti  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química. Recife, 2018.  
Inclui referências e apêndice.

1. Química inorgânica. 2. Fotoestabilidade. 3. Európio. 4. Benzoato. I. Malvestiti, Ivani (orientadora). II. Título.

546

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2019-37

Rodolfo Rodrigues Nunes da Silva

**Estudo da fotoestabilidade de compostos de coordenação de európio com novos benzoatos, beta-dicetonato e análogo nitrogenado**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovado em: 09/08/2018

BANCA EXAMINADORA

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Ivani Malvestivi (Orientadora)

Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup> Dr. Oscar Manuel Loureiro Malta (Examinador Interno)

Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Juliana Angeiras (Examinador Externo)

Universidade Federal de Pernambuco – Campus Agreste

## AGRADECIMENTOS

A minha família, em especial, a minha mãe por todo o suporte.

Ao José Freitas pela paciência, carinho, atenção e compreensão durante o período do mestrado.

A minha orientadora, Ivani Malvestiti, pelo apoio incondicional, pela orientação e pelos puxões de orelha quando foram necessários.

Aos companheiros do Laboratório de Metodologia e Síntese em especial a Kelly, Viviane Souza, Thiago Muniz, pelo ótimo convívio.

Aos técnicos da central analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE em especial a Eliete Barros por todas as análises de última hora que fez para mim.

Aos professores Luis Dias Carlos e Rute Ferreira André do Departamento de Física da Universidade de Aveiro pela orientação e discussões no período que estive em Aveiro.

À técnica Maria Celeste Coimbra Azevedo do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, pelos espectros de infravermelho.

Ao Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CICECO) e ao Departamento de Física da Universidade de Aveiro – Portugal pela infraestrutura que me foi disponibilizada.

Aos meus amigos do dQF: Amanda Lima, Ana Christina Peixoto, Carolina Santos, Danilo Coelho, Danilo Galdino, Dmisticles Vicente, Suelle Gisian.

Aos meus amigos Renato Santos, Paloma Lima, Romulo Silva, Suellen Perreira, Gérsica Rodrigues, Viviane Oliveira.

A Maria José, Luiz Carlos e Juliana Rodrigues por todo o apoio.

Aos colegas da sala dos bolseiros do CICFANO-UA, em especial a Alexandre Botas e a Dra. Sandra Correia pelo auxílio no uso dos fluorímetros.

Ao Airton Germano pelos cafés, pastéis de nata e ovos moles nos intervalos das tardes no laboratório.

Aos membros do Phantom-g pela hospitalidade.

Ao Dr. Carlos Brites pelo auxílio nas medidas de rendimento quântico.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado

A FACEPE pelo auxílio de mobilidade que me permitiu passar um período no CICECO, na Universidade de Aveiro.

*“o caminho se faz entre o alvo e a seta”*

(ABRUNHOSA, 2007)

## RESUMO

A fotoestabilidade de complexos com íons lantanídeos, e em particular európio, apesar de ser um fator importante em diversas aplicações, apresenta poucos dados na literatura. Esse trabalho estudou os processos de fotodegradação de complexos com európio e os ligantes ácidos 2-(metiltio)-benzoico (**2S**), 2-(metilsulfinil)-benzoico (**2SO**), 3-etil-pentano-2,4-diona (**Et-acac**) e *N*-benzoilbenzamida (**PhN**). Os complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  e de  $\text{Gd}^{3+}$  com esses quatro ligantes foram preparados, caracterizados e as suas propriedades fotofísicas foram avaliadas, sendo inéditos os compostos com *N*-benzoilbenzamida e 3-etil-pentano-2,4-diona. O método mecanoquímico foi utilizado para a síntese dos complexos **LnPhN**, sendo obtido os produtos em bons rendimentos sem uso de solvente e tempo reacional de uma hora. A fotoestabilidade dos compostos foi avaliada no estado sólido, em que os espectros de emissão foram obtidos após a irradiação das amostras com  $\text{Eu}^{3+}$  em diferentes comprimentos de onda por intervalos de tempo crescentes. Os compostos **2SOEu** e **2SEu** sofrem degradação quando irradiados em 280nm, sendo observado que para o primeiro a degradação é exponencial e após 5 minutos de exposição a intensidade de luminescência integrada na região de 577 a 715 nm diminui em 50%. Por outro lado, o composto **2SEu** apresenta uma diminuição linear da intensidade de luminescência integrada com o tempo de irradiação, a qual decresce em 40% apenas após 5h. Além disso, **2SEu** não sofre degradação quando irradiado em comprimentos de onda maiores, enquanto **2SOEu** sofre degradação mais lenta quando exposto à radiação em 300 nm. Os complexos com  $\text{Gd}^{3+}$  apresentam as seguintes energias para os estados tripletos:  $27.750 \text{ cm}^{-1}$  para **2SOGd** e  $22.700 \text{ cm}^{-1}$  para **2SGd**. Considerando a facilidade de degradação do **2SOEu** comparado ao **2SEu** e as diferenças significativas das energias dos seus estados tripletos, um dos caminhos possíveis de fotodegradação pode envolver o estado de transferência de carga (LMCT, do inglês *ligand-to-metal charge transfer*), que deve ser particularmente importante para o **2SOEu**, pois apresenta estado tripleto com energia elevada e, portanto, próximo do estado LMCT. O composto **Eu(Et-acac)** também sofre degradação quando excitado em 345 nm, indicando que o mecanismo de enolização de  $\beta$ -dicetonatos não deve ser o principal caminho de degradação de compostos do tipo  $[\text{Ln}(\beta\text{-cetonatos})_3\text{L}]$ , uma vez que esse composto não sofre enolização. Entretanto, o composto **Eu(Et-acac)** se mostrou mais fotoestável que os complexos  $[\text{Tb}(3\text{-Cl-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  e  $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  descritos na

literatura. O complexo **EuPhN** não sofreu fotodegradação quando irradiado em 305 nm até 5 horas de exposição e apresentou um rendimento quântico de 25% (excitando em 310 nm), sendo, portanto, muito promissor para aplicação em dispositivos luminescentes. As comparações entre os diferentes compostos indicam que a natureza do ligante é importante e determinante na fotoestabilidade dos complexos com  $\text{Eu}^{3+}$ , mas que o íon lantanídeo também exerce influência significativa na fotoestabilidade.

Palavras-chave: Fotoestabilidade. Európio. Benzoato. Dicetonato. Imida.

## ABSTRACT

One of the main limitations of lanthanide coordination compounds in many practical applications are their poor photostability under ultraviolet (UV) irradiation. Despite its importance, there are few studies on photo-bleaching mechanism. Herein we evaluate the photostability under UV irradiation of the europium coordination compounds using 2-(methylthio) benzoic acid (**2S**), 2-(methylsulfinyl) benzoic acid (**2SO**), 3-ethylpentane-2,4-dione (**Et-acac**) e *N*-benzoylbenzamide (**PhN**) as ligands. The europium (III) and gadolinium (III) compounds with these four ligands were prepared, characterized and their photophysical properties were studied, the compounds with the ligands 3-ethylpentane-2,4-dione (**Et-acac**) and *N*-benzoylbenzamide (**PhN**) are new. The mechanochemical method was used to obtain the compounds **LnPhN** in good yields in only 1 hour without organic solvents. The photostability studies of the solid samples were conducted by monitoring the intensity of europium (III) emission spectra under UV exposure using different wavelengths. The luminescence quenching was observed for both compounds **2SOEu** and **2SEu** upon 280 nm irradiation. The first one undergoes an exponential photo-bleaching and after 5 minutes of UV exposure the luminescence decreased 50%. On the other hand, the luminescence of **2SEu** quenched 40% only after 5 hours of UV exposure. Furthermore, **2SEu** does not undergo photo-bleaching when irradiated at longer wavelengths, while **2SOu** presents slower luminescence quenching when exposed to radiation at 300nm. The triplet states for **2SOGd** and **2SGd** are 27.750 cm<sup>-1</sup> and 22.700 cm<sup>-1</sup> respectively. The difference in photostability of the compounds of **2SOEu** and **2SEu** and the higher triplet state energy of the first compound suggest that the photo-bleaching mechanisms could be related to the presence of a LMCT (ligand-to-metal charge transfer). The observed quenching in the luminescence of **Eu(Et-acac)** under 345 nm excitation suggest that beta-diketones enolization might not be main pathway for the photodegradation of compounds like [Ln(β-diketonates)<sub>3</sub>L]. However, **Eu(Et-acac)** is more photostable than [Tb(3-Cl-acac)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] and [Tb(acac)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] previously described in the literature. The compound **EuPhN** is photostable using 305 nm and 395 nm as excitation wavelengths up to 5 hours of UV exposure. The compound **EuPhN** showed a quantum yield of 25% under excitation at 310 nm and may be applied as light-converting molecular devices. The study using different compounds suggests that

the type of ligand is important in the photostability of europium (III) compounds, but the lanthanide ion also plays an important role.

Keywords: Photostability. Europium. Benzoate. Diketonate. Imide.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Ilustração do mecanismo de transferência de energia em compostos de lantanídeos.....	18
<b>Figura 2</b> - Adaptado de Wagner Faustino (FAUSTINO et al., 2005) .....	20
<b>Figura 3</b> - Modos de coordenação dos íons carboxilatos .....	22
<b>Figura 4</b> - Estruturas de raios-x dos compostos $[\text{Ln}_2(2\text{-MeSBz})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ e $[\text{Ln}_2(4\text{-MeSBz})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .....	23
<b>Figura 5</b> - Estrutura básica das $\beta$ -dicetonas.....	24
<b>Figura 6</b> - $\beta$ -dicetonas utilizadas com íons lantanídeos.....	25
<b>Figura 7</b> - Esquema de síntese empregado por Li .....	28
<b>Figura 8</b> - Espectro de infravermelho do composto de coordenação do ácido 2-(metilsulfinil) benzoico com o íon európio ( <b>2SOEu</b> ).....	38
<b>Figura 9</b> - Espectros de excitação de <b>2SOEu</b> , monitorando a emissão em 617 nm, no estado sólido, a temperatura ambiente e 12 K .....	39
<b>Figura 10</b> - Espectro de emissão do <b>2SOEu</b> , no estado sólido, a temperatura ambiente: a) excitação em 280nm; b) excitação em 465nm .....	40
<b>Figura 11</b> - Tempos de vida de emissão do <b>2SOEu</b> , no estado sólido, a temperatura ambiente e a 12 K .....	41
<b>Figura 12</b> - Espectro de infravermelho do composto de coordenação do ácido 2-(metiltio) benzoico com o íon európio ( <b>2SEu</b> ) .....	44
<b>Figura 13</b> Espectros de excitação do composto de coordenação <b>2SEu</b> a temperatura ambiente. a) monitorando a emissão em 613,5 nm b) normalizados monitorando a emissão em 613,5; 614 e 618,5 nm; c) espectros de emissão excitando em 300; 395 e 465 nm monitorando em 614 nm.....	46
<b>Figura 14</b> - Tempo de vida de emissão do composto <b>2SEu</b> , excitando em 300, 395 e 465 nm e monitorando a emissão em 614 nm.....	47
<b>Figura 15</b> - Espectro de RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ da <i>N</i> -benzoilbenzamida ( <b>3</b> ).....	49
<b>Figura 16</b> - Foto da amostra mecanoquímica do composto <b>EuPhN</b> irradiada com lâmpada de UV.....	50

<b>Figura 17</b> - Espectro de infravermelho do composto de coordenação do íon európio com o ligante <i>N</i> -benzoilbenzamida.....	51
<b>Figura 18</b> - Espectro de excitação do <b>EuPhN</b> monitorando a emissão em 612 nm.....	52
<b>Figura 19</b> - Espectros de emissão do <b>EuPhN</b> , no estado sólido, a temperatura ambiente, excitando em 305 e 395 nm. Detalhe da $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ampliada .....	53
<b>Figura 20</b> - Espectro de fosforescência do <b>GdPhN</b> , a temperatura ambiente, excitado em 379 nm .....	54
<b>Figura 21</b> - Espectros de excitação e emissão (600-640 nm), no estado sólido, monitorando os tipos de európio .....	55
<b>Figura 22</b> - Tempos de vida de emissão do <b>EuPhN</b> , no estado sólido, monitorando os dois tipos de európio .....	56
<b>Figura 23</b> - Espectro de infravermelho do <b>Eu(Et-acac)</b> .....	59
<b>Figura 24</b> - Espectro de excitação do <b>Eu(Et-acac)</b> , no estado sólido, a temperatura ambiente, monitorando a emissão em 614 nm.....	59
<b>Figura 25</b> - Espectro de emissão do <b>Eu(Et-acac)</b> , no estado sólido, a temperatura ambiente, excitando em 345, 395 e 465 nm.....	60
<b>Figura 26</b> - Espectro de fosforescência do <b>GdEt-acac</b> , a temperatura ambiente.....	61
<b>Figura 27</b> - Tempos de vida de emissão do <b>Eu(Et-acac)</b> , no estado sólido, a temperatura ambiente .....	61
<b>Figura 28</b> - Espectros de emissão de <b>2SOEu</b> em 280 nm e 300 nm .....	64
<b>Figura 29</b> - Valores integrados dos espectros de emissão para o composto <b>2SOEu</b> (a) excitando em 280 nm e (b) excitando em 300 nm .....	65
<b>Figura 30</b> - Espectros de emissão de <b>2SOEu</b> excitando 465 nm em intervalos de 5 minutos .....	66
<b>Figura 31</b> - Espectros de emissão de <b>2SEu</b> . a) excitando em 280 nm, b) valores integrados dos espectros de emissão do <b>2SEu</b> , c) excitando em 280 nm, d) excitando em 465 nm, e) espectros de emissão do <b>2SEu</b> excitando em 465 nm .....	67
<b>Figura 32</b> - Diagrama dos níveis de energia do európio e dos tripletos dos compostos <b>Gd2SEu</b> e <b>Gd2SOEu</b> .....	68

<b>Figura 33</b> - Espectros de emissão do <b>EuPhN</b> , no estado sólido, excitando em 305 e 395 nm, após 5 horas de exposição, a temperatura ambiente .....	70
<b>Figura 34</b> - a) Espectros de emissão do composto <b>EuEt-acac</b> , no estado sólido, excitando em 345 nm. b) valores integrados dos espectros de emissão do composto <b>Eu(Et-acac)</b> .....	72
<b>Figura 35</b> - Espectros de emissão do <b>EuEt-acac</b> , no estado sólido, antes e após a exposição do composto por duas horas .....	73

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Tempo de vida ( $\tau$ ), taxa radiativa ( $A_{\text{rad}}$ ), taxa não-radiativa ( $A_{\text{nrad}}$ ), eficiência quântica ( $\eta$ ) e rendimento quântico ( $\Phi$ ) para o <b>2SOEu</b> . ND = não determinado .....	42
<b>Tabela 2</b> - Tempo de vida ( $\tau$ ), taxa radiativa ( $A_{\text{rad}}$ ), taxa não-radiativa ( $A_{\text{nrad}}$ ), eficiência quântica ( $\eta$ ) e rendimento quântico ( $\Phi$ ) para o <b>2SEu</b> , a temperatura ambiente. ND = não determinado.....	48
<b>Tabela 3</b> - Tempo de vida ( $\tau$ ), taxa radiativa ( $A_{\text{rad}}$ ), taxa não-radiativa ( $A_{\text{nrad}}$ ), eficiência quântica ( $\eta$ ) e rendimento quântico ( $\Phi$ ) para o composto <b>EuPhN</b> . ND = não determinado .....	57
<b>Tabela 4</b> - Tempo de vida ( $\tau$ ), taxa radiativa ( $A_{\text{rad}}$ ), taxa não-radiativa ( $A_{\text{nrad}}$ ), eficiência quântica ( $\eta$ ) e rendimento quântico ( $\Phi$ ) para o composto <b>Eu(Et-acac)</b> . ND = não determinado .....	62

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>1.1</b>	<b>Íons lantanídeos</b> .....	17
1.1.1	Processos de transferência de energia.....	18
<b>1.2</b>	<b>Ligantes orgânicos</b> .....	20
1.2.1	Ácidos carboxílicos.....	21
1.2.2	$\beta$ -dicetonas.....	24
1.2.3	Fotodegradação .....	25
<b>2</b>	<b>OBJETIVO GERAL</b> .....	30
<b>2.1</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	30
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	31
<b>3.1</b>	<b>Dados gerais</b> .....	31
<b>3.2</b>	<b>Síntese do ligante</b> .....	32
3.2.1	Síntese do ácido 2-(metilsulfinil) benzoico.....	32
3.2.2	Síntese do <i>N</i> -benzoilbenzamida.....	32
<b>3.3</b>	<b>Sínteses dos compostos de coordenação com os ácidos 2-(metiltio) e 2-(metilsulfinil) benzoicos</b> .....	33
<b>3.4</b>	<b>Síntese do composto de coordenação com o <i>N</i>-benzoilbenzamida</b> .....	33
<b>3.5</b>	<b>Síntese de composto de coordenação com o 3-etilpentano-2,4-diona</b> .....	34
<b>3.6</b>	<b>Testes de fotoestabilidade</b> .....	34
<b>3.7</b>	<b>Taxa de Transições Radiativas e não-Radiativas</b> .....	35
<b>3.8</b>	<b>Medidas de Rendimento quântico absoluto</b> .....	36
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	37
<b>4.1</b>	<b>Sistema com o ácido 2-(metilsulfinil)benzoico</b> .....	37
<b>4.2</b>	<b>Sistema com o ácido 2-(metiltio)benzoico</b> .....	44
<b>4.3</b>	<b>Sistema com o <i>N</i>-benzoilbenzamida</b> .....	48
<b>4.4</b>	<b>Sistema com o 3-etilpentano-2,4-diona</b> .....	58
<b>4.5</b>	<b>Estudos de fotodegradação</b> .....	62

4.5.1	Sistemas com os ácidos 2-(metilsulfinil) benzoico e 2-(metiltio) benzoico. ....	63
4.5.2	Sistema com o N-benzoilbenzamida.....	69
4.5.3	Sistema com a 3-etil-pentano-2,4-diona (Et-acac).....	71
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>76</b>
<b>6</b>	<b>PERSPECTIVAS</b> .....	<b>78</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>79</b>
	<b>APÊNDICE A - ESPECTROS</b> .....	<b>85</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Íons lantanídeos

Os lantanídeos são os elementos químicos de número atômico variando do 57 ao 71, indo do lantânio ao lutécio. Os íons trivalentes, Ln(III), desses elementos apresentam configuração eletrônica,  $[Xe]4f^N$ , em que a subcamada 4f é fortemente blindada pelas subcamadas 5s e 5p. Por esse motivo, os íons lantanídeos apresentam linhas finas de emissão (J.-C. G. BÜNZLI, 1989). O interesse nas propriedades fotoluminescentes dos complexos com íons lantanídeos vem crescendo nos últimos anos. O fato de estes compostos poderem atuar como excelentes conversores moleculares de luz (DMCLs) conferem aos mesmos uma vasta aplicabilidade em vários setores científicos e tecnológicos (LEHN, 1990; SA; MALTA, 2000; SONG; YAN; CHEN, 2007; SUN et al., 2002; WANG; VAN DE BURGT; CHOPPIN, 1999). Esta versatilidade de aplicações e usos tem demandado intensas pesquisas no desenvolvimento de novos compostos de coordenação com íons lantanídeos.

As transições intraconfiguracionais 4f – 4f são proibidas pela Regra de Laporte e apresentam probabilidades da transição muito pequenas. Portanto, os coeficientes de absorvidade molar são da ordem de  $1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  e apresentam tempos de vida da ordem de milissegundos (J.-C. G. BÜNZLI, 2006). No entanto, os ligantes podem provocar um relaxamento nas regras de seleção por tornar a paridade das funções 4f não definidas. Desta forma, as transições intra-4f passam a ser parcialmente permitidas (mecanismo de dipolo elétrico forçado). Portanto, o uso dos ligantes orgânicos pode permitir que a luminescência a partir dos níveis emissores dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  aumente, visto que o coeficiente de absorvidade molar dos ligantes pode apresentar um valor elevado.

As ligações nos compostos de coordenação são de caráter eletrostático (iônico) o que confere ao tamanho do íon central a capacidade de determinar o número de coordenação, as interações entre os ligantes e a geometria dos compostos (ALVES JÚNIOR, 1998).

Quando o íon não se encontra num ambiente com centro de inversão as transições entre os subníveis f-f apresentam caráter predominantemente de dipolos elétricos, que passam a ser permitidos por apresentarem paridades diferentes. Essas distorções de simetria relaxam as regras de seleção, quando são considerados os acoplamentos spin-órbita, e as transições podem ser observadas. Existem relatos na

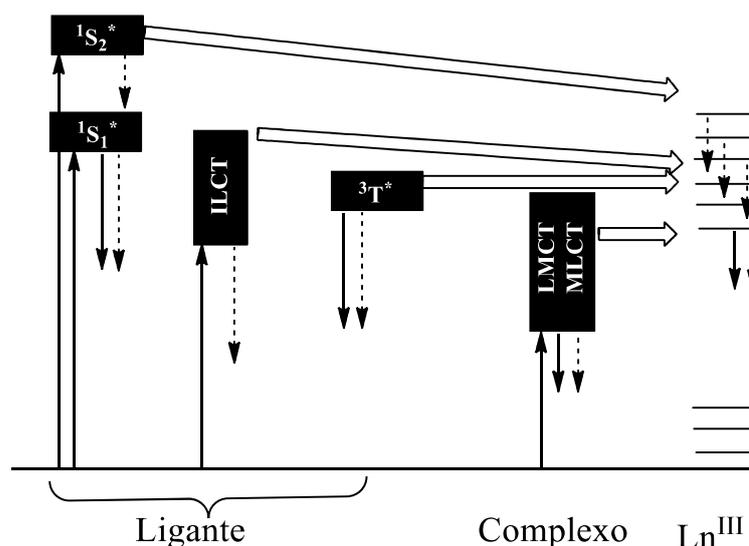
literatura descrevendo que o dipolo elétrico forçado, o acoplamento vibrônico, entre outros, pode explicar essas transições nos mais diversos ambientes químicos (JØRGENSEN; JUDD, 1964; JUDD, 1962; MALTA; DE SÁ, 1980).

### 1.1.1 Processos de transferência de energia.

Como mencionado anteriormente, os íons lantanídeos apresentam baixos coeficientes de absorvidade molar. Portanto, são preparados compostos de coordenação com ligantes orgânicos que absorvem a radiação eletromagnética na região do ultravioleta e transfere essa energia para o íon, fenômeno chamado de efeito antena.

A eficiência desse fenômeno vai depender dos níveis de energia dos estados excitados dos ligantes, geralmente estados tripletos, e dos níveis excitados do íon, que devem ser tais que resultem numa maior interação entre os níveis (CROSBY; KASHA, 1958; CROSBY; WHAN; ALIRE, 1961).

A luminescência dos compostos de coordenação é uma resposta dos processos de transferência de energia entre os níveis excitados dos ligantes e os níveis excitados do íon metálico. Após a absorção da energia eletromagnética pelo ligante há transferência para os níveis excitados do íon. A figura 1 mostra um possível mecanismo de transferência de energia ligante  $\rightarrow$  metal.



**Figura 1** - Ilustração do mecanismo de transferência de energia em compostos de lantanídeos

No mecanismo, após uma absorção de energia ocorre uma transferência entre os níveis excitados do ligante e do íon ocorrendo a emissão do íon numa região característica no espectro eletromagnético.

As bandas de transferência de carga (LMCT do inglês, Ligand-to-metal charge transfer) são definidas como sendo bandas que podem atuar na transferência de energia e podem atuar transferindo uma carga tanto do ligante para o íon (LMCT) quanto do íon para o ligante (MLCT) e são essenciais nos processos de transferência de energia podendo sensibilizar ou suprimir a luminescência dos compostos de lantanídeos. Em geral, apresentam altos valores de energia e são observadas na região de 200-250 nm para os íons Eu (III), Sm (III) e Yb (III), essas bandas em compostos de lantanídeos podem ser relacionadas a uma mistura dos estados 4f o que resulta em valores elevados para a força do oscilador de transições 4f-4f (BÜNZLI, 2015).

Bandas de transferência de carga podem ser relacionadas com a supressão da luminescência dos compostos de lantanídeos. Entre essas bandas podemos destacar as bandas de transferência de carga intraligante e as bandas de transferência de carga ligante-metal.

As bandas de transferência de carga intraligante (ILCT) não são facilmente determinadas, pois aparecem como estados excitados singletos e precisam de uma modelagem teórica para sua determinação. Essas bandas são definidas como sendo bandas que possuem uma carga que poderá atuar nos processos de transferência de energia, na própria estrutura do ligante, por isso são denominadas bandas de transferência de carga intraligante e são encontradas em diversos tipos de ligantes derivados de ácidos carboxílicos,  $\beta$ -dicetonatos, e compostos com bipyridinas e fenantrolina como ligantes auxiliares (NIE et al., 2007; PUNTUS et al., 2007, 2008; RÄSÄNEN et al., 2014; ROH et al., 2007; ZOLIN et al., 2004). Bandas de transferência de carga intraligante podem atuar suprimindo ou melhorando a luminescência do composto. O papel desempenhado vai depender da posição dos estados emissores dos lantanídeos e dos estados excitados dos ligantes. Um exemplo do quenching da luminescência é observado no composto  $[\text{Tb}(\text{L}1)_3(\text{solv})_n]$  (solv = DMSO,  $\text{H}_2\text{O}$ ) usando como ligante ácido 4-benziloxi-benzoico (HL1) devido a posição dos estados excitados do ligante (SIVAKUMAR et al., 2011).

Bandas de transferência de carga ligante-metal são bem descritas na literatura e estão posicionadas de acordo com o tipo de ligante estudado. Para carboxilatos aromáticos e compostos com grupos sulfóxidos e nitratos, essas bandas estão situadas

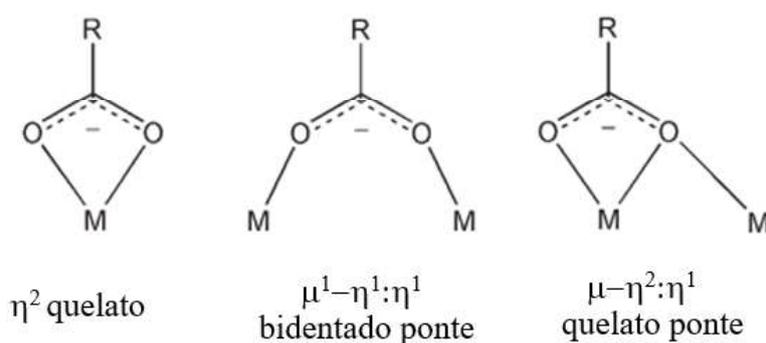


absorvendo na região do ultravioleta, transferindo a energia para o íon e este emitindo de forma característica na região do visível e infravermelho. Uma grande variedade de ligantes tem sido usada na coordenação com íons lantanídeos (GAWRYSZEWSKA; SOKOLNICKI; LEGENDZIEWICZ, 2005; SONG; YAN; CHEN, 2007; SUN et al., 2002), tais como: criptandos (SABBATINI; GUARDIGLI; LEHN, 1993), podantes (SABBATINI; GUARDIGLI; LEHN, 1993), calixarenos [12], ligantes macrocíclicos (PARKER; KANTHI SENANAYAKE; A. GARETH WILLIAMS, 1998),  $\beta$ -dicetonas (ALVES JÚNIOR, 1998; SONG; YAN; CHEN, 2007; SUN et al., 2002), ligantes heterobiaryl (DE SÁ et al., 1993), derivados de ácidos carboxílicos (DE SÁ et al., 1993; KREMER et al., 2005), dentre outros.

### 1.2.1 Ácidos carboxílicos

Uma classe de ligantes que tem recebido atenção na coordenação com íons lantanídeos são os derivados de ácidos carboxílicos devido às estabilidades térmicas e luminescentes mais elevadas do que outras classes de complexos de lantanídeos, o que os torna de grande interesse para algumas aplicações.

Kremer e colaboradores (KREMER et al., 2005) em um trabalho de revisão da estrutura e estabilidade termodinâmica de complexos de lantanídeos com aminoácidos e peptídeos, observaram, a partir da análise de um grande número de complexos, que três modos de pontes de carboxilato podem estar presentes nesses compostos de coordenação. Estes modos estão apresentados na figura 3, sendo que na ponte do tipo I, ambos os átomos de oxigênio do carboxilato estão coordenados de modo simétrico aos íons lantanídeos (Ln). Na ponte do tipo II, há uma diferença considerável entre as duas distâncias Ln-O, sendo assim uma modalidade ou não simétrica de coordenação. Na ponte do tipo III a disposição dos átomos de oxigênio é bastante diferente em que um dos átomos de oxigênio se coordena aos dois centros metálicos.



Ponte do tipo I    Ponte do tipo II    Ponte do tipo III

**Figura 3** - Modos de coordenação dos íons carboxilatos

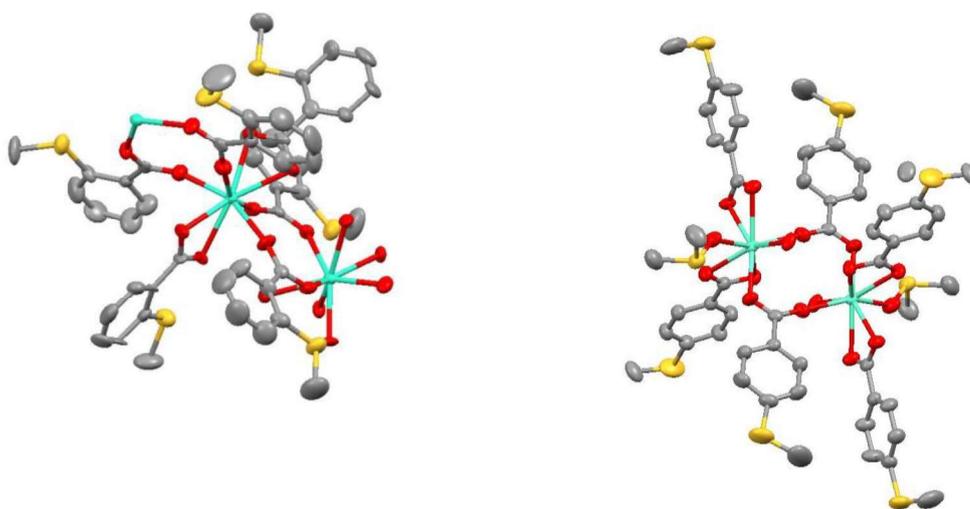
Os modos de coordenação podem ser caracterizados pelos deslocamentos dos estiramentos simétricos e antissimétricos do carboxilato coordenado e não coordenado. Por exemplo, deslocamentos significativamente menores do composto quando comparado ao sal correspondente do ácido teremos um modo de coordenação do tipo  $\eta^2$ (quelato), quando essa diferença for muito próxima teremos um modo de coordenação do tipo  $\mu-\eta^1:\eta^1$  (bidentado ponte) e quando essa diferença for muito maior que o composto iônico teremos um modo de coordenação do tipo  $\mu-\eta^2:\eta^1$ (quelato ponte) (KAZUO NAKAMOTO, 2008).

Derivados de ácidos benzoicos são bastante empregados na obtenção de compostos de coordenação com íons lantanídeos, pois além de permitirem uma diversidade de modos de coordenação, podem melhorar as propriedades fotofísicas destes compostos por atuarem como antenas (SINGH et al., 2002).

A diversidade estrutural pode ser observada no trabalho de Bettencourt-Dias e colaboradores (BETTENCOURT-DIAS; VISWANATHAN, 2006) que utilizam os ácidos *o*-, *m*- e *p*-nitrobenzoicos com íons lantanídeos utilizando diferentes condições reacionais. Observaram a formação de dímeros com o ácido *o*-nitrobenzoico e polímeros de coordenação com os ácidos *m*- e *p*-nitrobenzoicos.

Por outro lado, Deacon e colaboradores (DEACON et al., 2007) sintetizaram uma série de compostos com íons ítrio e térbio com os ácidos benzoicos, *o*-, *m*- e *p*-metilbenzoico, *p*-metoxibenzoico e *m*- *p*-nitrobenzoico, sendo observada a formação de dímeros para a maioria dos ligantes.

Oliveira (CRISTIANE KELLY DE OLIVEIRA, 2012), em sua tese de doutoramento trabalhou com os ácidos 2-metiltio- e 4-metiltio-benzoico e obteve uma rede de coordenação quando utilizou o derivado 2-substituído e uma estrutura dimérica com o derivado 4-substituído utilizando a síntese aberta, figura 4.



$[\text{Ln}_2(2\text{-MeSBz})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$

$[\text{Ln}_2(4\text{-MeSBz})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

**Figura 4** - Estruturas de raios-x dos compostos  $[\text{Ln}_2(2\text{-MeSBz})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$  e  $[\text{Ln}_2(4\text{-MeSBz})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Por outro lado, a síntese com o ácido 2-metiltio-benzoico com método hidrotermal gerou um novo composto sólido, baseado nos dados de raios-X de pó e nas propriedades foto-físicas (OLIVEIRA et al., 2016).

Portanto, mesmo com ácidos benzoicos monossustituídos é difícil prever a estrutura que será obtida uma vez que pequenas mudanças na estrutura do ligante e nas condições reacionais podem levar a diferentes estruturas.

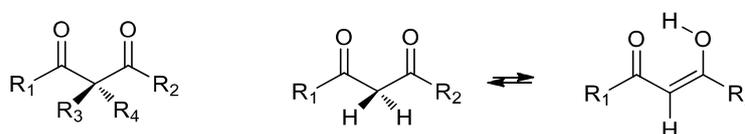
Esses resultados de nosso grupo e dados na literatura sugerem o potencial dos ácidos benzoico substituídos na coordenação com íons lantanídeos devido a diversidade de estruturas que podem ser gerados, bem como nas propriedades foto-físicas dos compostos de coordenação gerados.

### 1.2.2 $\beta$ -dicetonas

As  $\beta$ -dicetonas, como ligantes em compostos de coordenação com os íons lantanídeos, foram reportados em 1896 por Urbain como descrito por Gouveia (GOUVEIA; DE JESUS TAVARES; DE CARVALHO, 1971) na preparação de quelatos, no estudo das propriedades foto-físicas, solubilidade, constantes de estabilidade dos compostos formados, entre outros.

Os complexos de  $\beta$ -dicetonatos de íons lantanídeos estão entre os mais estudados em diversas aplicações, como sondas luminescentes e sensores, por apresentarem alta eficiência quântica, emissão de bandas estreitas e alta pureza de cor (NOCKEMANN et al., 2005).

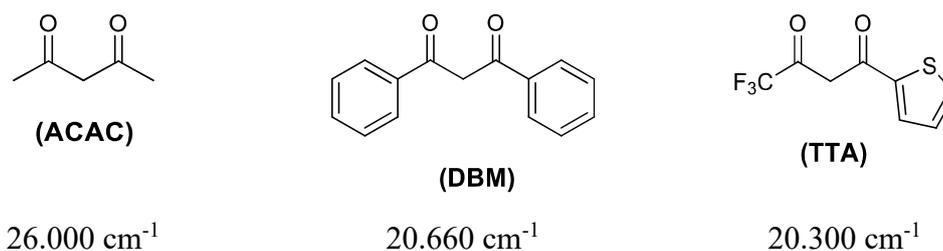
As  $\beta$ -dicetonas, ilustradas na figura 5, apresentam equilíbrio ceto-enólico quando apresentam pelo menos um hidrogênio na posição alfa às duas carbonílas. Por serem facilmente desprotonadas,  $pK_a$  na faixa de 9, são muito utilizadas como ligantes iônicos na coordenação com íons lantanídeos.



**Figura 5** - Estrutura básica das  $\beta$ -dicetonas

A escolha dos grupos substituintes influencia diretamente na capacidade desses ligantes atuarem como antenas para os íons lantanídeos. De acordo com os grupos substituintes os estados tripletos das  $\beta$ -dicetonas sofrem variações, como por exemplo, a 4,4,4-trifluoro-1-(tiofen-2-il)-butano-1,3-diona (TTA) é uma das melhores antenas, dentre as  $\beta$ -dicetonas, para o íon európio. A eficiência desse processo de transferência de energia do ligante para os íons lantanídeos está relacionada com os estados tripletos dos ligantes.

A possibilidade de modificar esses estados tripletos nos permite escolher para quais sistemas os ligantes serão adequados. As  $\beta$ -dicetonas mais utilizadas com íons lantanídeos estão mostradas na figura 6 com os seus respectivos estados tripletos, calculados a partir dos complexos de gadolínio,  $Gd(\beta\text{-cetonato})_3(H_2O)_2$ .



**Figura 6** -  $\beta$ -dicetonas utilizadas com íons lantanídeos

Bünzli (BÜNZLI, 2015) ressaltou o papel dos estados tripletos na transferência de energia entre ligantes orgânicos, em especial  $\beta$ -dicetonas, e íons lantanídeos (III). Nesses processos de sensibilização, os estados tripletos podem melhorar as propriedades luminescentes, em especial os rendimentos quânticos, quando estão acima dos estados excitados ou suprimindo essas propriedades quando estão abaixo dos níveis emissores dos íons lantanídeos.

A posição dos estados tripletos, para compostos de európio (III) e térbio (III), deve apresentar uma diferença de energia de ao menos 1.500 cm<sup>-1</sup> acima dos estados emissores dos íons a fim de minimizar processos de retro-transferência, mas a diferença deve ser entre 2.000 – 4.000 cm<sup>-1</sup>. Esses parâmetros são indicativos e não devem ser regra, pois bandas de transferência de carga intraligante e de transferência de carga ligante-metal podem estar presentes mudando de forma considerável as taxas de transferência de energia.

### 1.2.3 Fotodegradação

A baixa fotoestabilidade dos compostos de coordenação com lantanídeos, especialmente com Eu<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup>, quando irradiados com UV, é conhecida na literatura, sendo um dos principais fatores que dificultam e limitam suas aplicações, como, por exemplo, em sensores, dispositivos, marcadores e displays. Foi observado que a intensidade da luminescência destes complexos diminui significativa e sistematicamente com a irradiação UV, o que é usualmente atribuído a algum processo de fotodegradação.

A fotodegradação desses compostos é observada pela diminuição ou supressão da luminescência, sendo que para os compostos de európio o acompanhamento desse processo é feito através do monitoramento da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  por ser

hipersensível e pequenas variações no ambiente químico do európio podem ser observadas.

Processo de fotodegradação tem sido observado em complexos com lantanídeos e diferentes ligantes, tais como,  $\beta$ -dicetonatos e ácidos carboxílicos (GAMEIRO et al., 2001; KAI; FELINTO; NUNES, 2011; LIMA et al., 2006, 2009; NOCKEMANN et al., 2005; PAGNOT; AUDEBERT; TRIBILLON, 2000; SONGZHU et al., 2010).

Uma estratégia para reduzir a fotodegradação com a exposição à radiação UV, e melhorar a estabilidade térmica e mecânica é a incorporação dos complexos de  $\text{Ln}^{3+}$  em polímeros (KAI; FELINTO; NUNES, 2011; SONGZHU et al., 2010; YAN et al., 2010; YU et al., 2010), em materiais híbridos orgânicos-inorgânicos (CARLOS et al., 2009, 2011; FUKUDA et al., 2009; KŁONKOWSKI et al., 2006; LIMA et al., 2006, 2009; OLIVEIRA et al., 2016; XU et al., 2012; YAN; WANG, 2008), materiais mesoporosos e nanopartículas de sílica (ZHANG et al., 2007; ZHAO et al., 2011). A incorporação dos compostos de coordenação em matrizes pode retardar a degradação por reduzir o contato com umidade e oxigênio.

Brito e colaboradores (KAI et al., 2011) estudaram a fotoestabilidade através da exposição contínua à irradiação UV (lâmpada de xénon de 450 W) dos complexos  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  e  $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  e de filmes finos de poli (metilmetacrilato) (PMMA) dopados por um período de 6 horas. Nesse estudo, a matriz polimérica atua como um co-sensibilizador e aumenta a intensidade de luminescência do filme, além de auxiliar na proteção do complexo quando exposto à radiação UV.

Por outro lado, a fotodegradação característica dos complexos  $\beta$ -dicetonatos de lantanídeos tem sido explorada no desenvolvimento de dosímetros de radiação UV. Por exemplo, Santa-Cruz e colaboradores desenvolveram um dosímetro molecular de alta sensibilidade e seletividade para medições cumulativas de UV, em que a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  do complexo com  $\text{Eu}^{3+}$  é monitorada em função da dose de UV (GAMEIRO et al., 2002; QUIRINO et al., 2011).

Apesar da importância da fotoestabilidade dos complexos de íons lantanídeos para a viabilização da aplicação desses compostos nas diferentes áreas, poucos estudos da fotodegradação desses compostos estão descritos na literatura.

Dentre esses trabalhos, podemos destacar o de Carlos e colaboradores, que estudaram a fotoestabilidade do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})(\text{MeOH})$ , em que btfa e t-bpete são 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanedionato e *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno, respectivamente, e observaram que esse composto sob irradiação UV não sofre a fotodegradação típica de complexos de lantanídeos com  $\beta$ -dicetonatos (LIMA et al., 2013). Para explicar a fotoestabilidade observada, foi proposto um mecanismo de fotoisomerização *trans-cis* do ligante t-bpete, tanto no estado sólido quanto em solução. Este mecanismo de proteção pode ser ampliado para outros ligantes, o que poderá levar à preparação de outros compostos de lantanídeos fotoestáveis. Entretanto, tal procedimento requer sínteses elaboradas dos complexos e dos ligantes.

Apesar dos complexos de  $\beta$ -dicetonatos serem os mais estudados, poucas hipóteses foram propostas para explicar a fotodegradação desses compostos. Por exemplo, foram observadas alterações no espectro de RMN do complexo  $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{phen})]$ , em que dbm =  $[\text{PhC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}]^-$  e phen = *o*-fenantrolina, após irradiação UV (ZHENG et al., 2014). Foi proposto que estas alterações podem estar relacionadas com a enolização do ligante  $\beta$ -dicetonato,  $[\text{PhC}(\text{OH})=\text{CC}(\text{O})\text{Ph}]^-$ , o que pode acarretar uma mudança na sua coordenação e a supressão da luminescência (ZHENG et al., 2014). Este é um dos únicos exemplos descritos na literatura em que se observa alguma alteração em espectros que não sejam de luminescência.

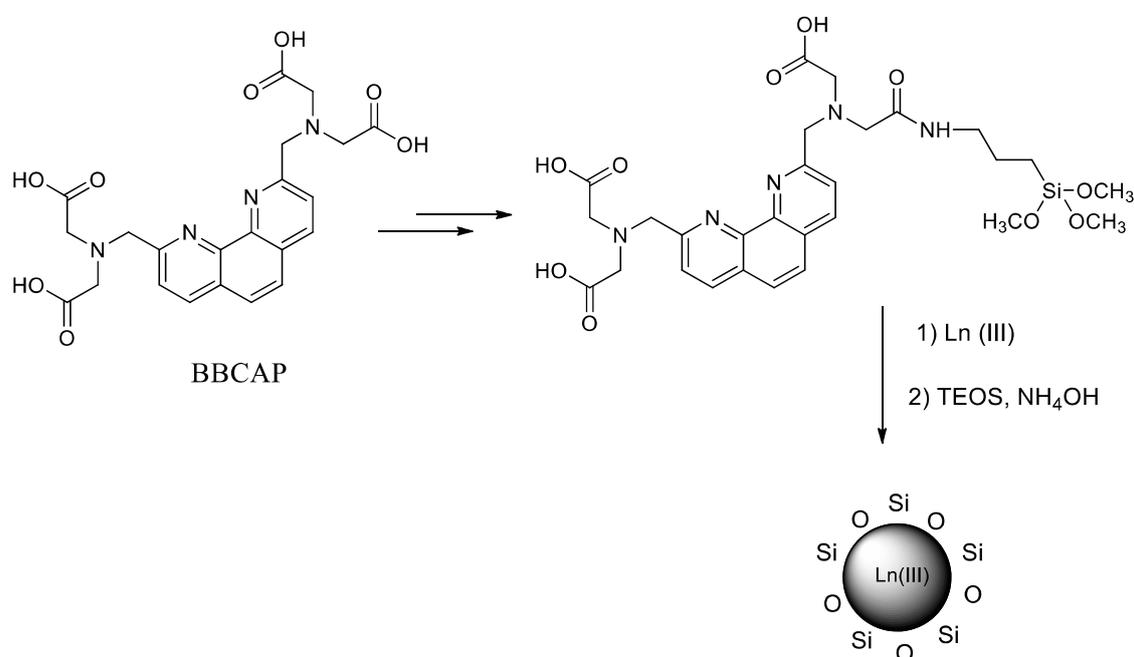
Nolasco e colaboradores (NOLASCO et al., 2014) sintetizaram o composto  $[\text{Tb}(\text{3Cl-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , em que 3Cl-acac corresponde ao 3-cloro-2,4-pentanodionato, para avaliar o potencial desse complexo como fósforo emissor de luz verde para diodos. Portanto, a fotoestabilidade de  $[\text{Tb}(\text{3Cl-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  foi avaliada pelo monitoramento das transições  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-4}$  sob irradiação UV (350 nm), usando uma lâmpada de xenônio de 450 W, sendo observada uma diminuição de aproximadamente 50% da intensidade de emissão em uma hora de exposição à radiação UV.

Ding e colaboradores (DING et al., 2011) realizam a síntese de um composto através da adição de 4,4,4-trifluoro-1-(tiofen-2-il)-butano-1,3-diona (TTA) e 1,10-fenantrolina obtendo um composto hóspede-hospedeiro  $\text{Eu}^{3+}(\text{tta})_x\text{-ZL}$  e  $\text{Eu}^{3+}(\text{tta})_x(\text{phen})_y\text{-ZL}$ , onde ZL é a zeólita L.

O estudo da fotoestabilidade do composto foi utilizando a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  do complexo com  $\text{Eu}^{3+}$  é monitorada em função da dose de radiação UV ( $\lambda_{\text{exc}}=365$  nm). A zeólita atua no aumento da fotoestabilidade do composto obtido.

Quanto à fotoestabilidade de compostos de coordenação de íons lantanídeos com ácidos carboxílicos, o número de trabalhos é ainda menor que o de  $\beta$ -dicetonas. Os poucos trabalhos descrevem a fotodegradação dos compostos de coordenação incorporados em nanopartículas (ZHANG et al., 2007) ou zeólitas (DING et al., 2011).

Li e colaboradores (ZHANG et al., 2007) sintetizaram nanopartículas de sílica covalentemente ligada através do espaçador 3-aminopropil (trietoxi)silano ao complexo de lantanídeo ( $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ ), 9-bis[N,N-bis(carboximetil)aminometil]-1,10-fenantrolina (BBCAP) para aplicação em bio-ensaios. O esquema está mostrado na figura 7.



**Figura 7** - Esquema de síntese empregado por Li

A fotoestabilidade do complexo de **BBCAP-Eu** livre e o BBCAP covalentemente ligada a nanopartícula de sílica em solução foram estudadas com a exposição contínua por radiação UV no fluorímetro utilizando uma lâmpada de mercúrio, sendo observada a diminuição gradual da intensidade da luminescência para o complexo **BBCAP-Eu** livre, enquanto não foi observada uma variação significativa para o complexo incorporado na nanopartícula no período de 80 minutos.

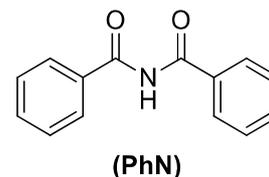
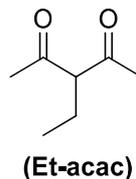
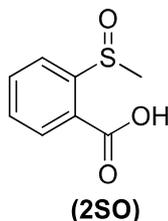
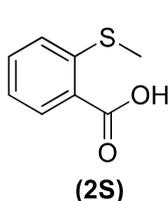
Silva (SILVA, 2018) em sua dissertação de mestrado estudou a aplicação de métodos de química quântica computacional na determinação das propriedades estruturais, eletrônicas e fotoluminescentes de novos complexos de  $\text{Ln}^{3+}$ , e, em particular a fotoestabilidade desses compostos. Uma série de ligantes iônicos do tipo  $\text{R}^1\text{-X(O)-Y-X(O)-R}^2$ , onde  $\text{X} = \text{C}, \text{S} \text{ e } \text{P}$ ,  $\text{Y} = \text{CH} \text{ e } \text{NH}$ ,  $\text{R}^1$  e  $\text{R}^2$  grupos alquil e aril foram avaliados. Os complexos do tipo  $[\text{Ln}(\text{R}^1\text{-X(O)-Y-X(O)-R}^2)_3\text{L}]$ , em que L é um segundo ligante auxiliar neutro como bipyridina ou fenantrolina, apresentaram estados tripleto centrados no ligante iônico ou neutro dependendo da natureza do ligante iônico. Além disso, foi observada que a fotoestabilidade desses complexos está relacionada com natureza dos estados tripleto de menor energia. Esses resultados computacionais mostram a importância dos ligantes (iônico e auxiliar) nas propriedades luminescentes, e em particular na fotoestabilidade.

## 2 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência de diferentes classes de ligantes orgânicos, em particular, ácidos benzoicos,  $\beta$ -dicetonas e imidas, na fotoestabilidade de complexos com íons európio, térbio e gadolínio.

### 2.1 Objetivos específicos

Avaliação da fotoestabilidade dos complexos de Eu(III) obtidos com ligantes ácidos 2-(metiltio)benzoico (**2S**) e 2-(metilsulfinil)benzoico (**2SO**) e dos ligantes 3-etil-2,4-pentanodiona (**Et-acac**) e *N*-benzoilbenzamida (**PhN**).



Esses ligantes foram escolhidos por apresentarem grupos funcionais distintos. Os ligantes derivados de ácidos benzoicos foram escolhidos por apresentarem um segundo grupo funcional que pode influenciar nas propriedades de coordenação e nos mecanismos de fotoestabilidade. Os ligantes 3-etil-2,4-pentanodiona (**Et-acac**) e *N*-benzoilbenzamida (**PhN**) foram escolhidos por não apresentarem a possibilidade de enolização do composto de coordenação.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Dados gerais

Os reagentes e solventes utilizados foram obtidos das empresas Sigma-Aldrich, Alfa Aesar, Vetec e Cinética Química, tendo grau p.a., e foram utilizados como adquiridos.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho (IV) foram registrados no espectrofotômetro com transformada de Fourier FTIR BRUKER TENSOR 27 com acessório de ATR Golden Gate (Diamond) – marca SPECAC com 256 scans, na região de 4000 a 350  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  no modo absorbância do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Os espectros vibracionais de Raman foram registrados no espectrofotômetro com transformada de Fourier FT Raman Bruker RFS 100/S com potência do laser de Nd-YAG (1064 nm) de 350 mW com 500 scans, na região de 4000 a 50  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  no modo de intensidade de Raman.

As medidas de excitação e emissão foram realizadas no Fluorolog3® Horiba Scientific modelo FL3-2T com dupla excitação (equipado com uma rede de difração com 1200 ranhuras/mm em 330 nm) e um espectrofotômetro de emissão única TRIAX 320 (equipado com uma rede de difração com 1200 ranhuras/mm em 500 nm, com densidade linear recíproca de 2.6  $\text{nm mm}^{-1}$ ) acoplado a uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928, usando aquisição no modo front face. A fonte de excitação foi uma lâmpada de Xenônio de 450 W. Os espectros de emissão foram corrigidos utilizando a detecção e a resposta ótica do espectrofluorímetro e os espectros de excitação foram corrigidos para a distribuição espectral da intensidade da lâmpada utilizando um detector de fotodiodo de referência. As medidas a baixa temperatura (12 K) foram realizadas utilizando um criostato cíclico de hélio usando um sistema de vácuo ( $5 \times 10^{-6}$  mbar) e um controlador de temperatura (Lakeshore 331) com resistência ao calor. Os tempos de vida de emissão foram medidos utilizando os parâmetros utilizados nos espectros de emissão usando uma lâmpada pulsada de Xe-Hg (medida a meia-altura do pulso de 6,0  $\mu\text{s}$  com janela de 20,0 – 30,0  $\mu\text{s}$ ). As medidas foram realizadas no Departamento de Física/CICECO da Universidade de Aveiro, Portugal.

Os experimentos de síntese de compostos de coordenação via mecanoquímica foram realizados em um moinho vibratório Retsch modelo MM200 utilizando jarros de polimetilmetacrilato (PMMA) de 15 mL e uma esfera de zircônia de 10 mm e 25 Hz.

### 3.2 Síntese do ligante

#### 3.2.1 Síntese do ácido 2-(metilsulfinil) benzóico

Num balão de fundo redondo, 2-(metiltio)benzoato de metila (100 mg, 0,55 mmol) foi solubilizado em metanol (20 mL). Em seguida, foi adicionado lentamente a esta solução o periodato de sódio (117 mg, 0,55 mmol) dissolvido em 20 mL de água. A mistura reacional foi deixada sob agitação num banho de gelo por duas horas a 0°C e deixada sob agitação por 24 horas a temperatura ambiente. A mistura reacional foi filtrada, concentrada para retirada do metanol e extraída com clorofórmio, sendo obtido o produto em 67% de rendimento após purificação por cromatografia em coluna utilizando como eluente uma mistura de ciclo-hexano/acetato de etila, cuja composição variou entre 9:1 e 7:3.

Em seguida, a hidrólise básica do éster foi realizada adicionando 72 mg, (0,36 mmol) do 2-(metilsulfinil)benzoato de metila em um balão e foi obtida uma suspensão do éster em água destilada e o hidróxido de sódio (15 mg; 0,36 mmol). Deixou-se a mistura sob agitação durante 24 horas. Em seguida, foi adicionada uma solução de HCl 0,2 M para finalizar a reação. O produto foi extraído com clorofórmio, as fases orgânicas foram combinadas, secas e o solvente removido sob vácuo, o produto foi obtido em 65% de rendimento.

Dados:RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz)  $\delta$  (ppm): 3,9 (s, 3H), 7,6 – 8,4ppm (m, 4H).

IV (cm<sup>-1</sup>): 1.680 cm<sup>-1</sup> (-COOH), 1.289 cm<sup>-1</sup> (-C-O), 988 cm<sup>-1</sup>(-S=O).

#### 3.2.2 Síntese do *N*-benzoilbenzamida

Num balão de fundo redondo equipado com condensador de refluxo, foi adicionado ureia macerada (660,7 mg, 11,0 mmol) e o anidrido benzoico (1,22 g, 10 mmol). A mistura reacional foi mantida a 130°C por 12 horas. A mistura reacional foi resfriada a temperatura ambiente, sendo, em seguida, adicionado uma solução saturada de NaHCO<sub>3</sub> e a mistura extraída três vezes com acetato de etila. As fases orgânicas foram combinadas e lavadas três vezes com solução saturada de NaHCO<sub>3</sub> e depois com solução saturada de NaCl. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente

evaporado. A amostra sólida foi purificada por cromatografia em coluna utilizando como eluente uma mistura de ciclo-hexano:acetato de etila (gradiente de 9:1 até 6:4), sendo obtido o produto como um sólido branco em 15% de rendimento.

Dados: RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz)  $\delta$  (ppm): 9,08 (s1, 1H, NH), 7,85-7,90(m,4H), 7,56 – 7,63 (m, 2H), 7,46-7,53 (m,4H)

RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz)  $\delta$  (ppm): 166,5; 133,3; 133,0; 128,8; 127,9.

### 3.3 Sínteses dos compostos de coordenação com os ácidos 2-(metiltio) e 2-(metilsulfinil) benzoicos

Em um balão de fundo redondo contendo 5 mL de solução etanólica de cloreto de lantanídeo (III) (0,15 mmol), foi adicionado o ácido (0,45 mmol) solubilizado em 10 mL etanol. Em seguida, o pH foi mantido 6,0 com adição de solução de NaOH 0,1 M. O pH foi medido utilizando uma fita para medida de pH. A mistura reacional foi deixada sob agitação e refluxo por 4 horas. O sólido gerado foi filtrado e lavado com água e acetona.

As fases aquosas foram juntas e completadas o volume para 20 mL. Em seguida, uma alíquota de 1 mL desta solução foi removida, e foi adicionado 10 mL de uma solução tampão de acetato com o indicador *xylene Orange* e foi realizada uma titulação com uma solução de EDTA 0,01M, sendo obtido um rendimento na faixa de 80% em relação ao íon lantanídeo.

### 3.4 Síntese do composto de coordenação com o *N*-benzoilbenzamida

Em um jarro de PPMA de 15 mL contendo uma esfera de zircônia de 10 mm foi adicionado *N*-benzoilbenzamida (**3**) (101 mg, 0,45 mmol) e carbonato de potássio (124,4 mg, 0,9 mmol). A mistura sofreu moagem por 30 minutos a 25 Hz, sendo observado a formação de uma mistura sólida. Em seguida, cloreto de európio hexa-hidratado (55 mg, 0,15 mmol) e cloreto de sódio (350 mg), auxiliar de moagem, foram adicionados e a mistura sofreu moagem por 30 minutos a 25 Hz. A amostra apresentou intensa luminescência quando irradiada com a lâmpada de UV, indicando a formação de composto de coordenação. A amostra foi lavada duas vezes com água e duas vezes com etanol. A água de lavagem foi titulada com solução de EDTA 0,01 M e o indicador *xylene*

*Orange* em solução tampão de acetato, sendo obtido um rendimento de 80% em relação ao lantanídeo. O mesmo procedimento foi realizado para os cloretos de gadolínio.

### 3.5 Síntese de composto de coordenação com o 3-etilpentano-2,4-diona

Num balão contendo metanol (10 mL), foi adicionado o sódio metálico (23 mg, 1 mmol). Após a reação do sódio, a 3-etilpentano-2,4-diona (128 mg, 1,0 mmol), foi adicionada e a mistura mantida sob agitação por 10 minutos. Em seguida, a solução da  $\beta$ -dicetona foi adicionada à solução de cloreto de európio (III) (121 mg, 0,33 mmol) em metanol (10 mL). O pH foi mantido em 6,0 e foi medido utilizando uma fita de pH. A mistura reacional foi deixada sob agitação por 5 horas. Após agitação, o metanol foi removido com o auxílio do rotaevaporador, em seguida, o precipitado foi lavado com água e metanol gelado para minimizar perdas devido a solubilidade do precipitado obtido.

O composto de coordenação foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho e foram observados os estiramentos:

IV ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1.700  $\text{cm}^{-1}$  (-COOH), 1.509  $\text{cm}^{-1}$  (-C-O), 1.390  $\text{cm}^{-1}$  (-C-O)

As fases metanólicas foram juntas e completadas o volume para 20 mL. Em seguida, uma alíquota de 1 mL desta solução foi removida, e foi adicionado 10 mL do indicador *xlenol Orange* em solução tampão de acetato, e, foi realizada uma titulação com uma solução de EDTA 0,01 M, sendo obtido um rendimento na faixa de 65% em relação ao íon lantanídeo.

### 3.6 Testes de fotoestabilidade

Os testes de fotoestabilidade foram realizados usando exposições sucessivas de radiação UV em comprimentos de onda de excitação escolhidos a partir dos espectros de excitação (lâmpada de Xenônio de 450 W, fendas entrada/frente/saída: 0,15/0,15/0,15 mm para a rede de difração modular do espectrômetro de excitação, fendas de entrada/frente/saída: 0,3/0,3 mm para o monocromador de emissão TRIAX 320). As medidas foram realizadas no Departamento de Física/CICECO da Universidade de Aveiro, Portugal.

### 3.7 Taxa de Transições Radiativas e não-Radiativas

As taxas de decaimento radiativo ( $A_{RAD}$ ) do nível  ${}^5D_0$  do complexo de európio são obtidas através do somatório sobre todas as taxas radiativas ( $A_{0-J}$ ) para cada transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ . As taxas ( $A_{0-J}$ ) são calculadas através da razão entre as intensidades de emissão das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  denotadas,  $I_{0-J}$  e  $I_{0-1}$  respectivamente, e a taxa da transição dipolo magnético ( $A_{0-1}$ ) como descrito na equação a seguir:

$$A_{0-J} = A_{0-1} \frac{I_{0-J} \nu_{0-1}}{I_{0-1} \nu_{0-J}}, \quad (1)$$

em que:

$A_{0-1}$  é o coeficiente de emissão espontânea para a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ;

$I_{0-J}$  é a área das bandas correspondentes as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2 \text{ e } 4}$ ;

$\nu_{0-J}$  são as médias das frequências da emissão  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2 \text{ e } 4}$  (baricentro).

A taxa da transição de dipolo magnético é calculada segundo a equação

$$A_{0-1} = 0,31 \times 10^{-11} \times n^3 \times \nu_{0-1}^3 \quad (2)$$

Em que:

$A_{0-1}$  = coeficiente de emissão espontânea para transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ;

$n$  = índice de refração;

$\nu_{0-1}$  = média das frequências da emissão  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ .

As taxas não radiativas ( $A_{NRAD}$ ) podem ser obtidas através do cálculo das taxas radiativas ( $A_{RAD}$ ) e da taxa de decaimento experimental obtida do tempo de vida ( $\tau$ ), de acordo com a equação abaixo:

$$\frac{1}{\tau} = A_{TOTAL} = A_{RAD} + A_{NRAD} \quad (3)$$

Com esses resultados, ainda é possível calcular a eficiência quântica, que é dada por,

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (4)$$

### 3.8 Medidas de Rendimento quântico absoluto

As medidas de rendimento quântico foram realizadas no espectrômetro Hamamatsu Quantaurus-QY C13534-12 com uma lâmpada de xenônio de 150 W acoplado a um monocromador para seleção do comprimento de onda com alta sensibilidade sendo possível realizar medidas de rendimentos quânticos menores que 1%. As medidas foram realizadas no intervalo de 250-420 nm, realizando medidas a cada 10 nm, usando como referência uma cubeta de quartzo. As medidas foram realizadas no Departamento de Física/CICECO da Universidade de Aveiro, Portugal.

O rendimento quântico de emissão é dado por:

$$\Phi = \frac{N(Ems)}{N(Abs)} = \frac{\int_{\lambda} \frac{\lambda}{hc} [I_{ems}^{amostra}(\lambda) - I_{ems}^{referencia}(\lambda)] d\lambda}{\int_{\lambda} \frac{\lambda}{hc} [I_{exc}^{referencia}(\lambda) - I_{exc}^{amostra}(\lambda)] d\lambda} \quad (5)$$

em que:

N(Sem) = número de fótons emitidos pela amostra

N(Abs) = número de fótons absorvidos pela amostra

$\lambda$  = comprimento de onda

h = constante de Planck

c = velocidade da luz

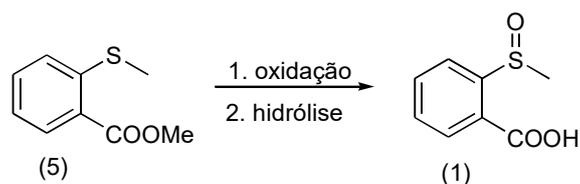
$I_{exc}^{amostra} e I_{exc}^{ref.}$  = intensidade integrada da fonte de excitação com e sem amostra

$I_{ems}^{amostra} e I_{ems}^{ref.}$  = intensidade integrada da emissão com e sem amostra

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Sistema com o ácido 2-(metilsulfinil)benzoico

O ácido 2-(metilsulfinil)benzoico (**1**) foi previamente sintetizado em nosso grupo (SILVA, 2013) em duas etapas através da reação de oxidação do 2-(metiltio)benzoato de metila seguido de hidrólise do éster, esquema 1.



**Esquema 1**

A etapa de oxidação do 2-(metiltio)-benzoato de metila foi realizada usando periodato de sódio (NaIO<sub>4</sub>), sendo obtido o produto desejado em bom rendimento sem a necessidade de purificação. A formação do sulfóxido foi avaliada por infravermelho, sendo observada uma banda intensa referente à deformação axial do grupo sulfóxido em 1.030 cm<sup>-1</sup>, além da banda em 1.714 cm<sup>-1</sup>, característica da carbonila do éster (figura A1-anexo)

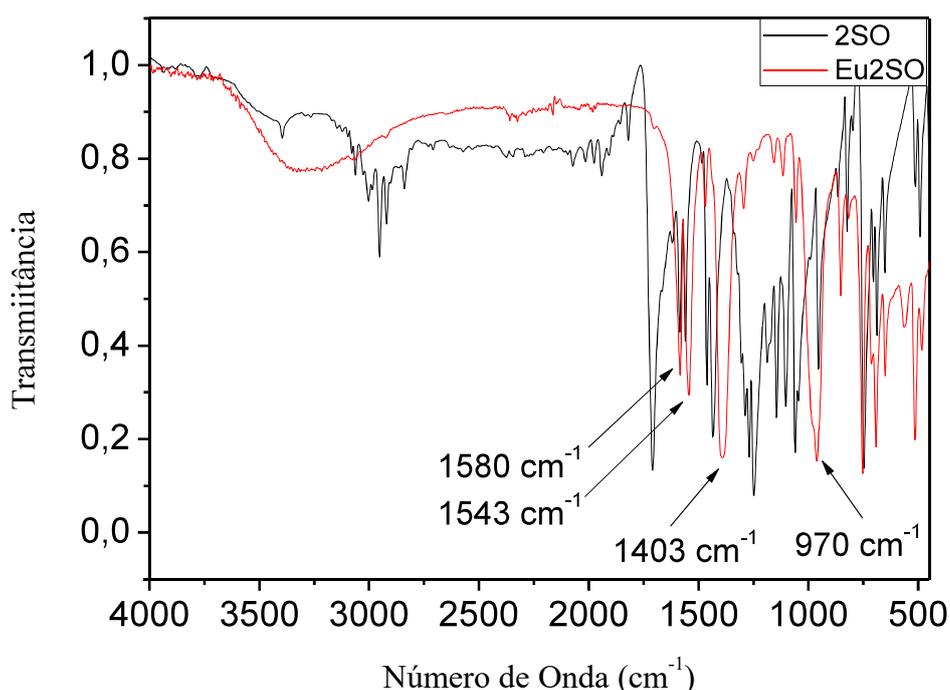
O ácido 2-(metilsulfinil) benzóico (**1**) foi obtido com rendimento global de 44% e caracterizado por infravermelho e RMN<sup>1</sup>H. O espectro de IV do sulfóxido **1**, (figura A1 em anexo), apresenta o estiramento característico da carbonila de grupo ácido em 1.680 cm<sup>-1</sup> e do sulfóxido em 989 cm<sup>-1</sup>, frequência abaixo do esperado para S=O (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007), o que é explicado pela formação de ligação de hidrogênio (SILVA, 2013).

A formação do produto **1** foi confirmada pelo espectro de RMN <sup>1</sup>H que apresentou um singleto em 3,9ppm, referente ao grupo metila do sulfóxido e os sinais na região de 7,8 – 8,4ppm, referentes aos hidrogênios do anel aromático, (figura A2 em anexo).

O composto de coordenação foi sintetizado a temperatura ambiente utilizando NaOH para a geração do sal do ácido carboxílico, sendo controlado o pH próximo de 6,0, método descrito na literatura [4]. A reação de complexação teve um rendimento de 80%, o qual foi determinado com base no sal de lantanídeo que não reagiu, quantificado através

de titulação complexométrica com solução de EDTA 0,01 M e *xylene Orange* como indicador.

O espectro de infravermelho do sólido obtido, **2SOEu**, (figura 8) apresentou duas bandas de deformação angular antissimétrica do íon carboxilato em  $1.580\text{ cm}^{-1}$  e  $1.543\text{ cm}^{-1}$  e uma banda de deformação angular simétrica em  $1.403\text{ cm}^{-1}$ , indicando a existência de dois modos de coordenação distintos (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007). Estes resultados são consistentes com a literatura, uma vez que ácidos carboxílicos podem se coordenar com metais por diferentes modos de coordenação, como mostrado na figura 1 (introdução) o que pode gerar uma gama de compostos de coordenação (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007). No espectro é observada também uma banda em  $970\text{ cm}^{-1}$  referente ao grupo S=O, a variação dessa banda em aproximadamente  $20\text{ cm}^{-1}$  indica que o grupo sulfóxido também coordena ao európio.

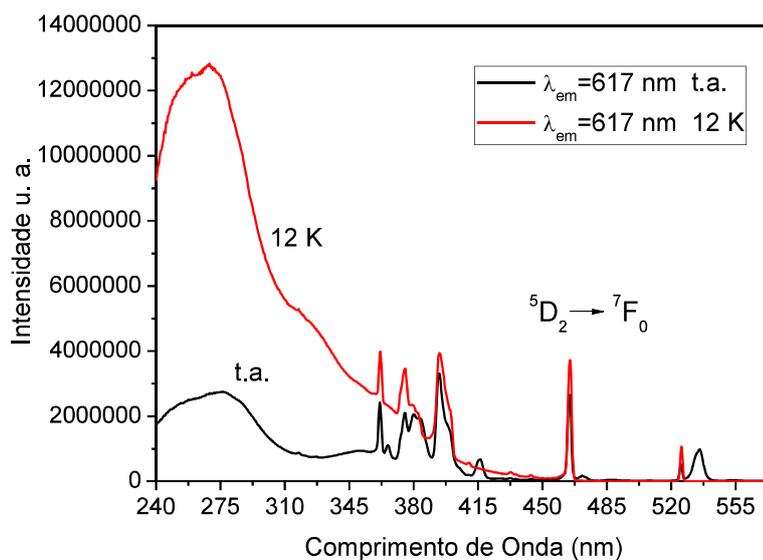


**Figura 8** - Espectro de infravermelho do composto de coordenação do ácido 2-(metilsulfinil) benzoico com o íon európio (2SOEu)

Os dados de infravermelho sugerem que a coordenação com o íon lantanídeo ocorre através dos dois grupos funcionais, carboxilato e sulfóxido.

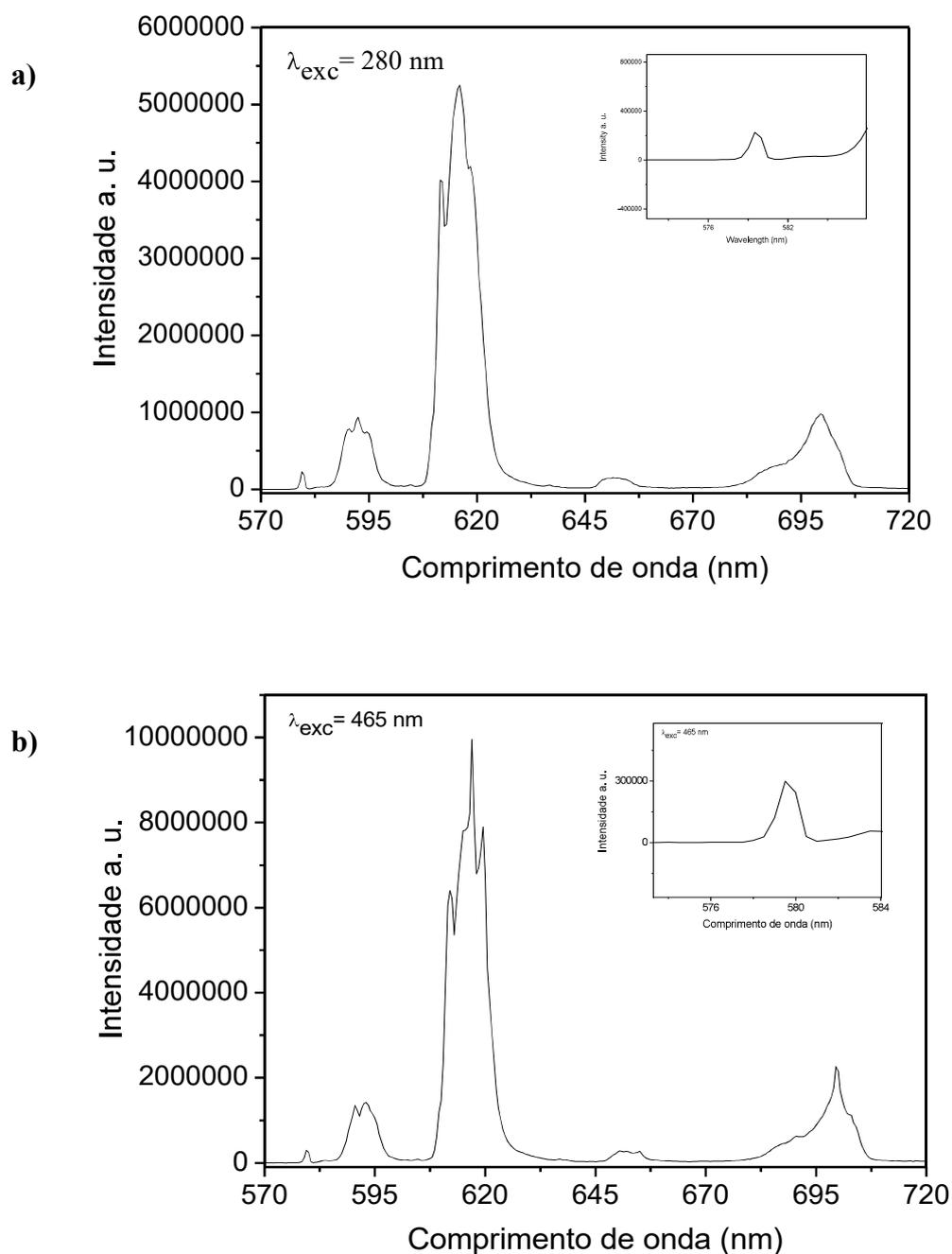
As tentativas de recristalização do composto de coordenação **2SOEu** em diferentes solventes não foram bem-sucedidas.

Em seguida, foram iniciadas as medidas de fotoluminescência adquirindo o espectro de excitação do complexo com o íon európio (figura 9) a temperatura ambiente e a 12 K. No espectro, foi possível observar que um máximo de excitação é encontrado em  $\lambda_{\text{máx}} = 280$  nm, o que indica que o íon é populado via transferência ligante-metal. No espectro de excitação, como esperado, observamos que a intensidade do sinal aumenta, pois caminhos supressores da luminescência são menos favorecidos.



**Figura 9** - Espectros de excitação de **2SOEu**, monitorando a emissão em 617 nm, no estado sólido, a temperatura ambiente e 12 K

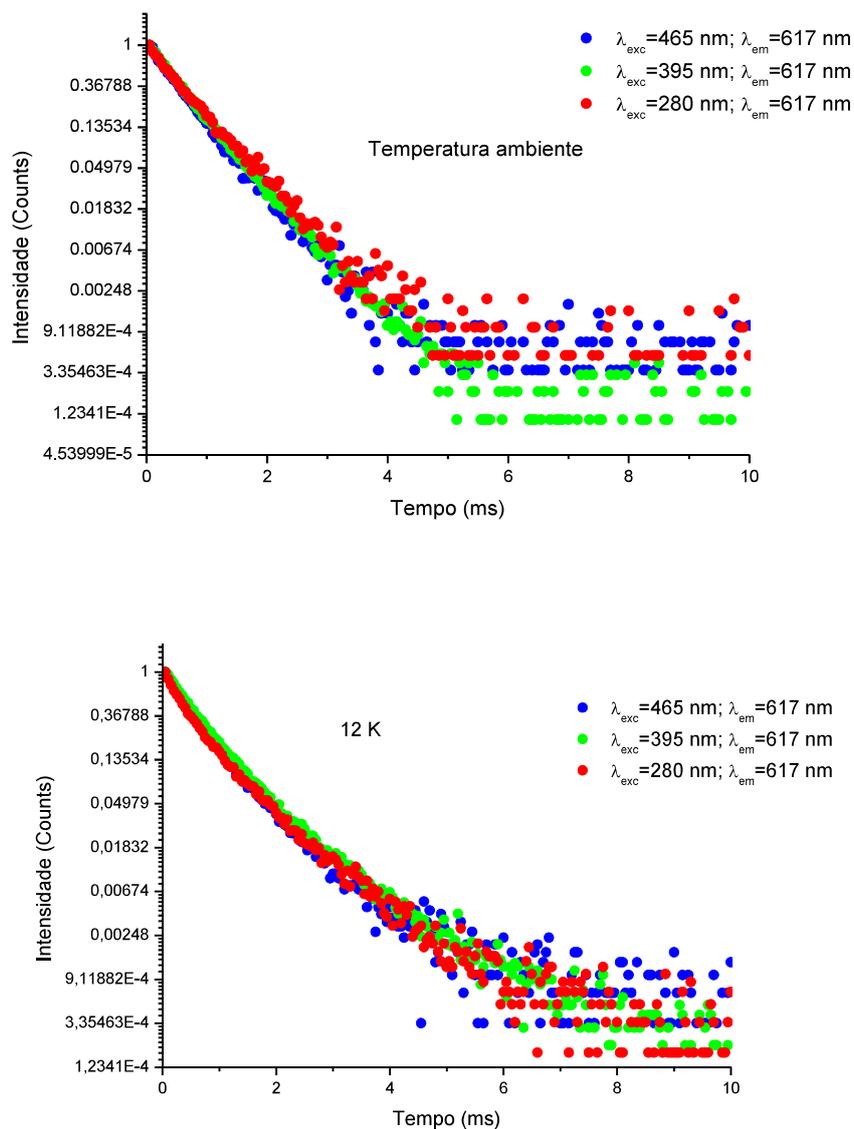
O espectro de emissão foi realizado excitando no máximo em 280 nm e em 465 nm no íon európio (figura 10), sendo observadas algumas transições características do íon európio ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ , com  $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ).



**Figura 10** - Espectro de emissão do **2SOEu**, no estado sólido, a temperatura ambiente: a) excitação em 280nm; b) excitação em 465nm

Os espectros de emissão obtidos nos dois comprimentos de onda de excitação são semelhantes. No espectro obtido com a excitação no európio o espectro apresenta um maior desdobramento dos sinais.

As medidas de decaimento dos estados excitados do composto **2SOEu** foram realizadas para a amostra no estado sólido, figura 11, sendo que as curvas se ajustam bem a uma monoexponencial sugerindo um tipo de sítio emissor de európio.



**Figura 11** - Tempos de vida de emissão do **2SOEu**, no estado sólido, a temperatura ambiente e a 12 K

Os dados de tempo de vida, taxa radiativa, taxa não radiativa, eficiência quântica e rendimento quântico do composto **2SOEu** estão apresentados na tabela 1. O rendimento quântico absoluto foi medido para o composto **2SOEu** numa janela de 250 a 420 nm, com intervalos de 10 nm entre as medidas, sendo apresentado na tabela apenas dois valores.

**Tabela 1** - Tempo de vida ( $\tau$ ), taxa radiativa ( $A_{\text{rad}}$ ), taxa não-radiativa ( $A_{\text{nrad}}$ ), eficiência quântica ( $\eta$ ) e rendimento quântico ( $\Phi$ ) para o 2SOEu. ND = não determinado.

Excitação	$\tau$ (ms) t.a.	$\tau$ (ms) 12 K	$A_{\text{rad}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$A_{\text{nrad}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\eta$ (%)	$\Phi$ (%)
280 nm	0,559	0,513	629	1160	35	2%
395 nm	0,531	0,588	575	1308	30	4%
465 nm	0,490	0,548	654	1386	32	ND

Longo e colaboradores (FERREIRA et al., 2012) mostraram que o tempo de vida de emissão varia de acordo com o comprimento de onda de excitação. Essa dependência ocorre devido ao surgimento de um estado intermediário que participa dos processos de transferência inter-sistema que pode promover decaimentos não-radiativos, o que diminuiria a população dos estados excitados do íon európio. No entanto, essa dependência não foi observada nas medidas realizadas.

Os tempos de vida de emissão mostrados na tabela 4.1 sugerem que existem caminhos que são favorecidos com a redução da temperatura quando a amostra é excitada em comprimentos de onda relativos ao íon európio, pois há um aumento no tempo de vida de emissão. Esse fenômeno não foi observado quando a amostra foi excitada em 280 nm. Neste comprimento de onda de excitação e com a redução da temperatura há uma diminuição do tempo vida, sugerindo que a transferência de energia ligante-metal é desfavorecida a baixas temperaturas. As medidas de tempo de vida, a temperatura ambiente e a 12 K, devem ser repetidas para confirmar o comportamento fora do esperado, uma vez que com o aumento do comprimento de onda de excitação o valor dos tempos de vida de emissão deveriam apresentar valores maiores (FERREIRA et al., 2012). O erro da medida foi associado ao erro do equipamento, sendo este da ordem de 1%.

Os valores dos tempos de vida do **2SOEu** são um pouco superiores aos descritos na literatura no estado sólido para compostos com ligantes benzoatos contendo moléculas de água coordenadas, como, por exemplo,  $[\text{Eu}_2(4\text{-benziloxibenzoato})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$  ( $\tau_{\text{obs}} = 0,42\text{ms}$ ),  $[\text{Eu}_2(3\text{-metoxi-4-benziloxibenzoato})_6(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  ( $\tau_{\text{obs}} = 0,40\text{ms}$ ), e

[Eu<sub>2</sub>(3-nitro-4-benziloxibenzoato)<sub>6</sub>(DMSO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] ( $\tau_{\text{obs}} = 0,38\text{ms}$ ) (OLIVEIRA et al., 2016).

Bettencourt-Dias e colaboradores (VISWANATHAN; BETTENCOURT-DIAS, 2006) descrevem que compostos de coordenação de európio com derivados de ácidos benzoicos apresentam rendimentos quânticos na ordem de 2-4%. A literatura descreve que ligantes derivados de ácidos benzoicos apresentam rendimentos quânticos baixos para compostos de coordenação com o íon európio, sendo estes compostos melhores antenas, em geral, para o íon térbio.

O estado tripleto do ligante foi determinado utilizando o espectro de fosforescência resolvido no tempo do composto de coordenação de gadolínio (figura A3 em anexo) e está posicionado em 27.748 cm<sup>-1</sup> para o ácido 2-(metilsulfinil) benzoico. Esse valor para o estado tripleto é mais alto frente a outros benzoatos substituídos (BETTENCOURT-DIAS; VISWANATHAN, 2006; VISWANATHAN; BETTENCOURT-DIAS, 2006).

O estado emissor <sup>5</sup>D<sub>2</sub> do európio é 21.550 cm<sup>-1</sup> e a literatura descreve que para uma transferência de energia ligante → metal é necessário um *gap* de energia da ordem de 5.000 cm<sup>-1</sup> (ALVES JÚNIOR, 1998).

Os baixos valores apresentados para os rendimentos quânticos de emissão podem ser justificados, pois apresenta um *gap* de energia de 6.200 cm<sup>-1</sup> o que pode dificultar o processo de transferência de energia ligante → metal (BETTENCOURT-DIAS; VISWANATHAN, 2006).

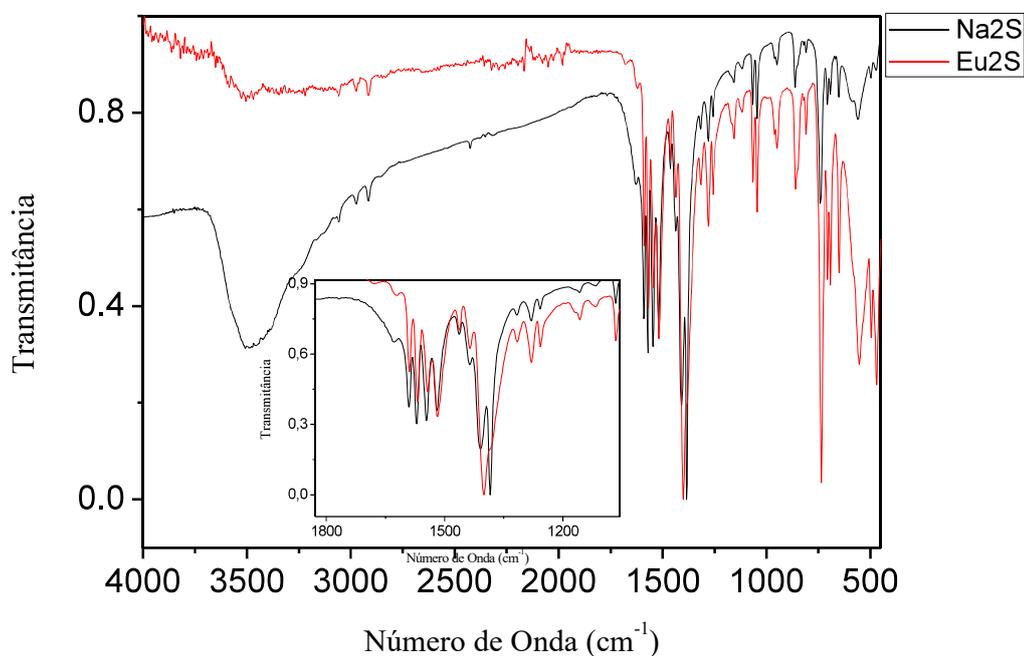
Visando avaliar o efeito do grupo sulfóxido nas propriedades fotofísicas, foi preparado também o composto de coordenação com o ácido 2-(metiltio)benzoico utilizando a mesma metodologia.

Esse ligante foi estudado anteriormente em nosso grupo, Oliveira e colaboradores preparam os compostos de coordenação por dois métodos, a síntese a temperatura ambiente e hidrotermal (CRISTIANE KELLY DE OLIVEIRA, 2012). A estrutura cristalográfica foi determinada para o composto via síntese a temperatura ambiente, sendo observados dois sítios distintos de európio, mas apenas um sítio emissor de európio. Os métodos de síntese levaram a compostos diferentes, o que foi observado tanto por raios-X de pó como pelas propriedades foto-físicas.

#### 4.2 Sistema com o ácido 2-(metiltio)benzoico

O composto de európio com o ácido 2-(metiltio)benzoico, composto **2SEu**, foi preparado a temperatura ambiente e controle de pH, mesmo método utilizando para o composto **2SOEu**. O composto **2SEu** foi obtido em bons rendimentos. Considerando que as medidas de **2SOEu** foram realizadas com a amostra não recristalizada o composto **2SEu** obtido também foi estudado sem ser recristalizado.

O composto foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho e está mostrado na figura 4.5.



**Figura 12** - Espectro de infravermelho do composto de coordenação do ácido 2 – (metiltio) benzoico com o íon európio (**2SEu**)

Neste espectro, foi possível observar os estiramentos característicos do grupo carboxilato coordenado em  $1568\text{ cm}^{-1}$ ,  $1519\text{ cm}^{-1}$  e em  $1382\text{ cm}^{-1}$ . O espectro de infravermelho indica que o ligante está coordenado de duas formas, bidentado e bidentado-quelato, o que sugere a formação de redes.

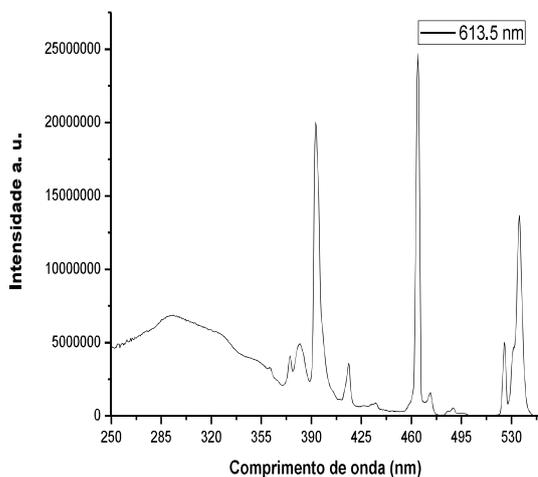
Depois, os espectros de excitação e emissão do composto **2SEu** foram obtidos e estão mostrados na figura 13. No espectro de excitação um máximo foi encontrado em

$\lambda_{\text{máx}} = 300 \text{ nm}$ , o que sugere que o íon európio pode ser excitado via transferência de energia ligante-metal.

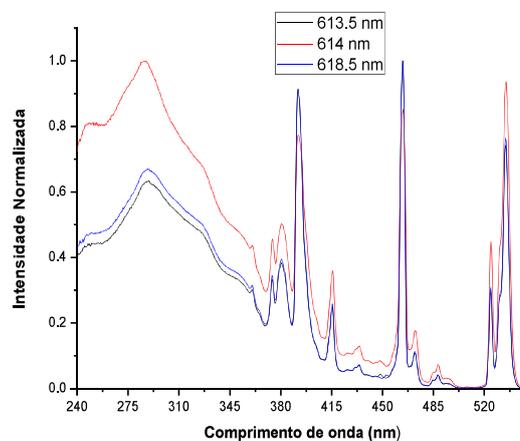
Motivados pelo perfil do espectro de emissão, os comprimentos de onda foram monitorados em diferentes valores, para observar a possibilidade da existência de outros tipos de coordenação do európio.

No entanto, no espectro mostrado na figura 4.6, a excitação foi monitorada em três diferentes comprimentos de onda. Esses três comprimentos de onda, 613,5, 614 e 618,5 nm, poderiam ser diferentes ambientes de coordenação do íon európio. No entanto, excitação não foram observadas mudanças significativas no perfil do espectro de para justificar a existência de outros tipos de coordenação do íon európio.

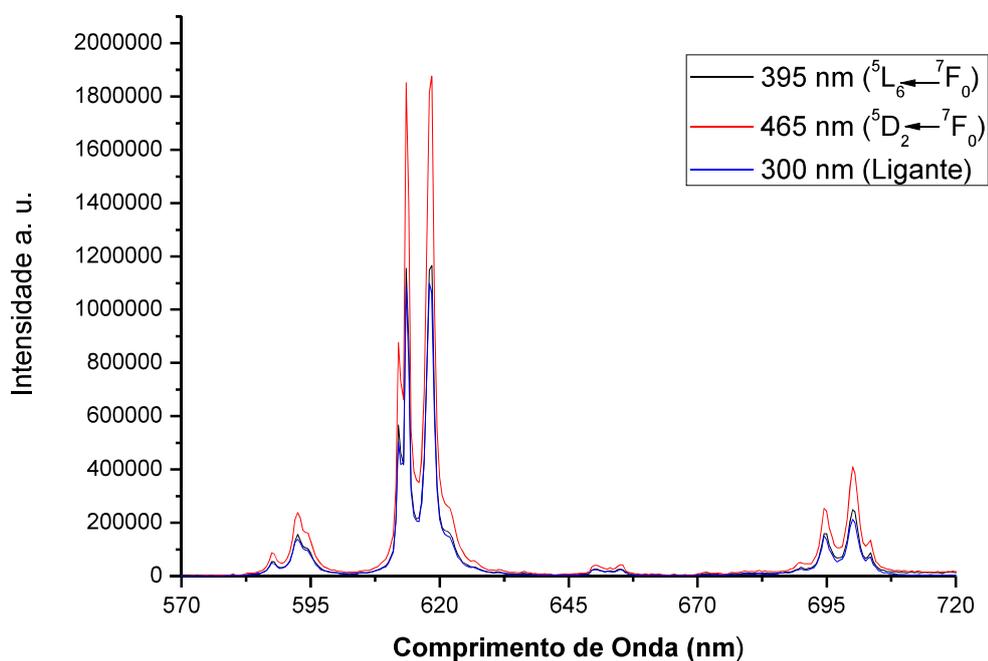
a)



b)



c)

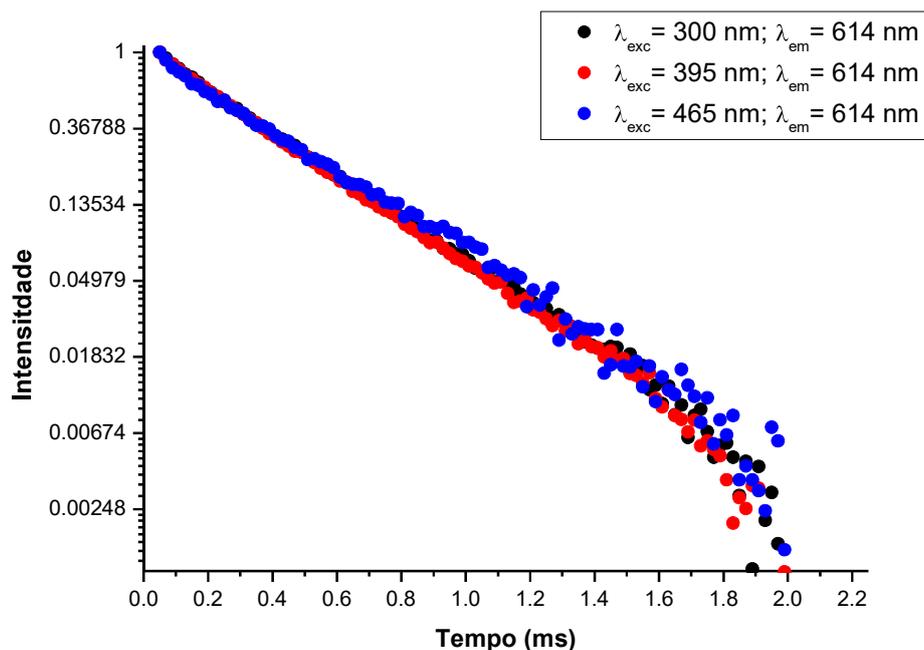


**Figura 13** - Espectros de excitação do composto de coordenação **2SEu** a temperatura ambiente. a) monitorando a emissão em 613,5 nm b) normalizados monitorando a emissão em 613,5; 614 e 618,5 nm; c) espectros de emissão excitando em 300; 395 e 465 nm monitorando em 614 nm

No espectro de emissão, foram observadas as transições características do európio ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ , com  $J = 1, 2, 3$  e  $4$ ). Vale ressaltar que a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  não aparece no espectro do **2SEu** sólido e que indica que o ambiente em torno do európio não deve pertencer a um grupo de baixa simetria do tipo  $C_s$ ,  $C_v$  ou  $C_{nv}$  (SÁ FERREIRA et al., 2006).

Dados para o composto de coordenação **2SEu** foram obtidos por Oliveira e colaboradores (CRISTIANE KELLY DE OLIVEIRA, 2012) anteriormente. Os dados espectroscópicos são similares, o que sugere que os ambientes químicos dos dois compostos de coordenação ao redor do európio são similares. Os espectros de emissão podem ser encontrados no anexo (figura A5 e A6) para o composto recristalizado em acetona:água.

As medidas dos tempos de vida de emissão do composto **2SEu** foram realizadas e estão mostradas na figura 14.



**Figura 14** - Tempo de vida de emissão do composto **2SEu**, excitando em 300, 395 e 465 nm e monitorando a emissão em 614 nm

Os tempos de vida, os valores de taxas radiativas e não radiativas, eficiência e o rendimento quântico estão mostrados na tabela 2.

O tempo de vida de emissão foi de 0,339 ms excitando na região do ligante valor esperado para compostos de coordenação com derivados de ácidos carboxílicos. O tempo de vida tende a aumentar de valor quando são utilizadas as linhas de excitação do íon európio como pode ser observado na tabela 2. No entanto, essas variações não são significativas e podem estar associadas aos processos de transferência de energia nos compostos de coordenação.

**Tabela 2** - Tempo de vida ( $\tau$ ), taxa radiativa ( $A_{\text{rad}}$ ), taxa não-radiativa ( $A_{\text{nrad}}$ ), eficiência quântica ( $\eta$ ) e rendimento quântico ( $\Phi$ ) para o 2SEu, a temperatura ambiente. ND = não determinado.

Excitação	$\tau$ (ms)	$A_{\text{rad}}(\text{s}^{-1})$	$A_{\text{nrad}}(\text{s}^{-1})$	$\eta$ (%)	$\Phi$ (%)
300 nm	0,339	522	2427	18	<1
395 nm	0,336	538	2439	18	1
465 nm	0,356	542	2267	19	ND

A literatura mostra que o nível emissor  $^5\text{D}_2$  do európio é  $21.550 \text{ cm}^{-1}$ . Para que ocorra uma transferência de energia ligante  $\rightarrow$  metal eficiente, é preciso um *gap* de energia de aproximadamente  $5.000 \text{ cm}^{-1}$  [4]. Oliveira (CRISTIANE KELLY DE OLIVEIRA, 2012) determinou o estado tripleto do ácido 2-(metiltio) benzoico, estando localizado em  $22.700 \text{ cm}^{-1}$ .

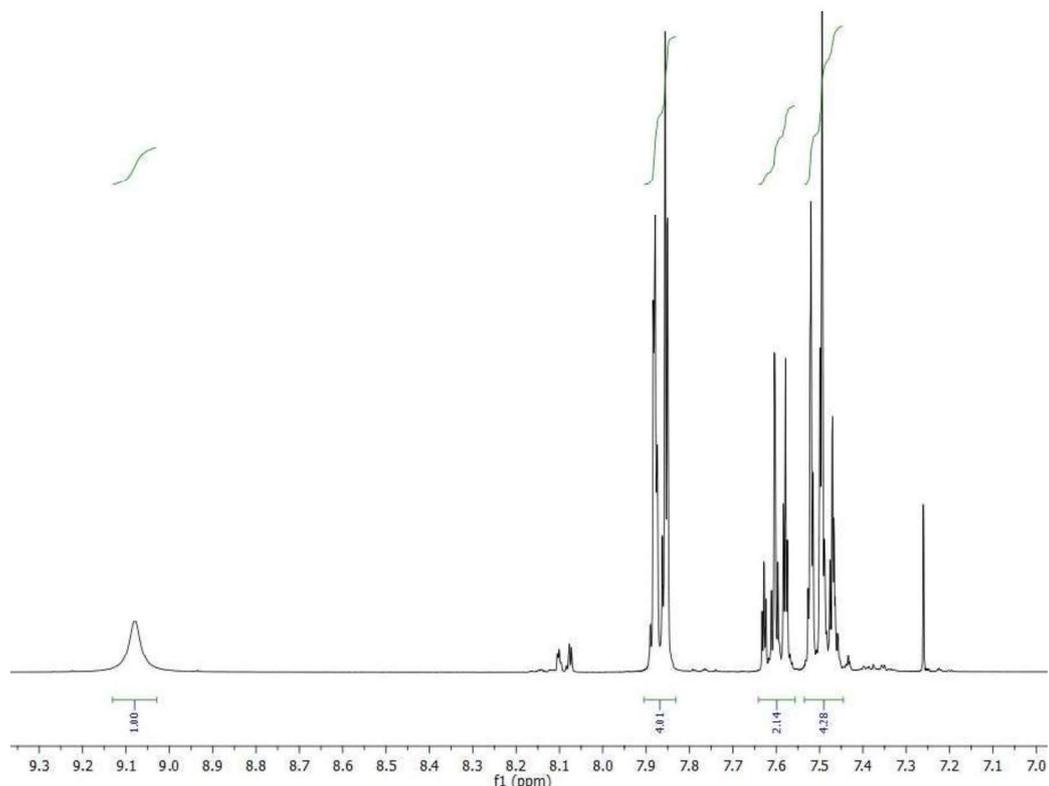
O baixo rendimento quântico obtido para o 2SEu pode ser atribuído aos processos de retrotransferência devido à ressonância dos estados excitados do ligante e do európio. Considerando o estado tripleto de  $22.700 \text{ cm}^{-1}$ , este ligante pode ser uma antena eficiente para o íon térbio, uma vez que o estado tripleto está quase em ressonância com o nível  $^5\text{D}_4$  em  $20.400 \text{ cm}^{-1}$  (SA; MALTA, 2000).

### 4.3 Sistema com o *N*-benzoilbenzamida

Em paralelo, foi iniciado o estudo da coordenação do ligante *N*-benzoilbenzamida (**3**) com íons lantanídeos. O ligante **3** não é comercial, no entanto, a sua síntese está descrita na literatura (LEE et al., 2012).

A primeira tentativa de síntese foi realizada utilizando ureia e o anidrido benzoico sob aquecimento, sendo obtido o produto em 15% de rendimento após cromatografia. A metodologia envolvendo a reação de um anidrido e uma amida está descrita na literatura (LEE et al., 2012) e também foi testada. No entanto, o produto foi observado em rendimento muito baixo e as tentativas de otimização da reação não foram bem-sucedidas.

A *N*-benzoilbenzamida foi caracterizada por RMN  $^1\text{H}$ , figura 15, sendo observados os seguintes sinais: simpleto largo em 9,08ppm (NH), multipletto em 7,85-7,90ppm (4H), multipletto 7,56 – 7,63ppm (2H), 7,46-7,53ppm (4H). Os dados de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  (figura A6 em anexo) são compatíveis com os da literatura (EVANS; NAGORNY; XU, 2006).



**Figura 15** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  da *N*-benzoilbenzamida (**3**)

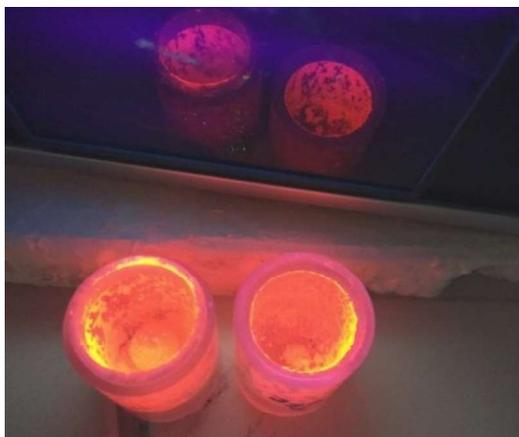
A literatura descreve um método simples de alquilação de imidas, utilizando carbonato de potássio via mecanoquímica (BRIŠ; ĐUD; MARGETIĆ, 2017). Considerando o nosso interesse na preparação de compostos de coordenação de íons lantanídeos e o desenvolvimento de reações mecanoquímicas, os estudos de coordenação foram iniciados utilizando a técnica de moagem.

Foi descrito na literatura (BOWMAKER, 2013; FRIŠČIĆ et al., 2013; JULIEN; MOTTILLO; FRIŠČIĆ, 2017) o uso da mecanoquímica para a obtenção de compostos de

coordenação. Uma das principais vantagens é a ausência de solventes e o tempo reacional, que são menores quando métodos em solução são utilizados.

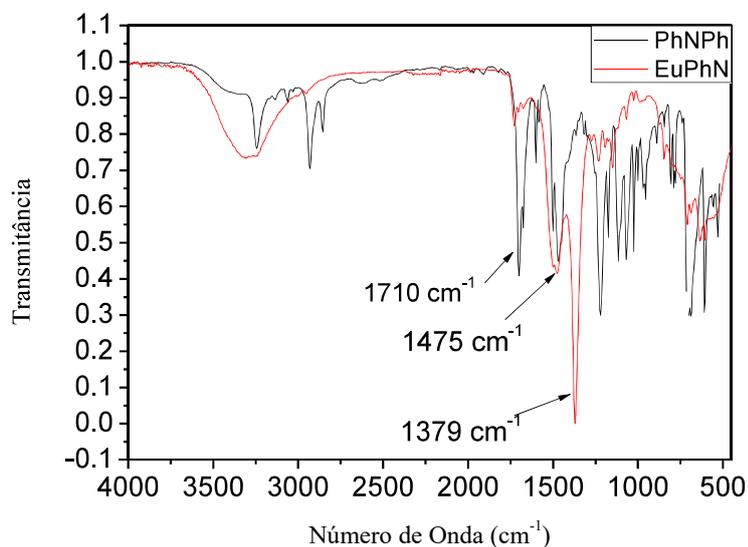
A síntese foi realizada em duas etapas, a primeira envolveu a reação de abstração de próton da *N*-benzoilbenzamida com carbonato de potássio através da moagem dos reagentes em um jarro de PMMA de 15 mL por 30 minutos e uma frequência de 25 Hz. Em seguida, cloreto de európio e cloreto de sódio (auxiliar de moagem) foram adicionados e a mistura reacional sofreu moagem a 25 Hz por mais 30 minutos. A formação do complexo de európio foi confirmada pela irradiação da amostra com uma lâmpada UV, figura 16. A amostra foi lavada com água e etanol, sendo obtido um sólido, **EuNPh**, com rendimento na faixa de 80% baseado no íon európio. Tentativas de recristalização do composto de coordenação **EuPhN** não foram bem-sucedidas até o momento.

A síntese dos compostos de coordenação com íons lantanídeos e esse novo ligante ainda precisa ser estudada, tanto em relação a otimização do método mecanoquímico, quanto utilizando outras condições reacionais, tais como síntese aberta a temperatura ambiente e refluxo com diferentes bases.



**Figura 16** - Foto da amostra mecanoquímica do composto **EuPhN** irradiada com lâmpada de UV

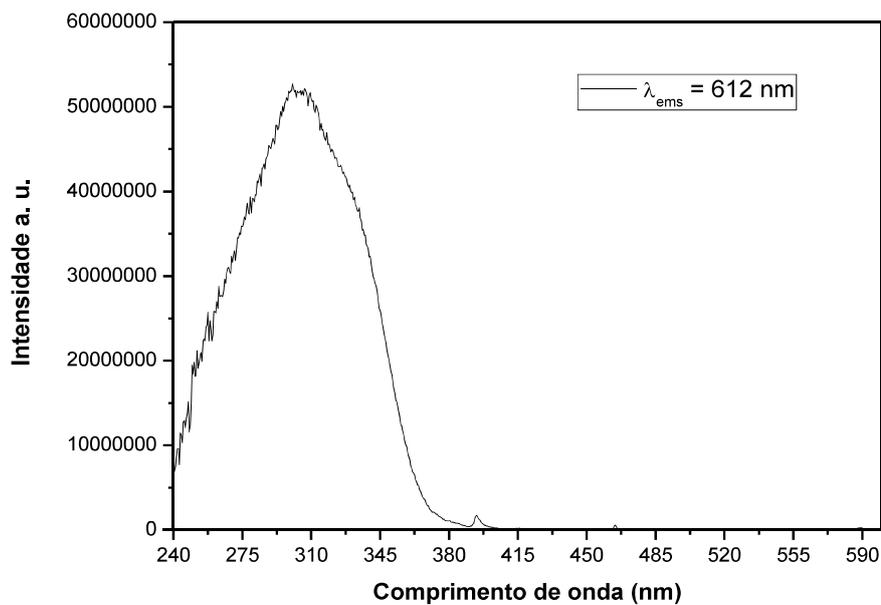
O composto de coordenação foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho e está mostrado na figura 17.



**Figura 17** - Espectro de infravermelho do composto de coordenação do íon európio com o ligante *N*-benzoilbenzamida

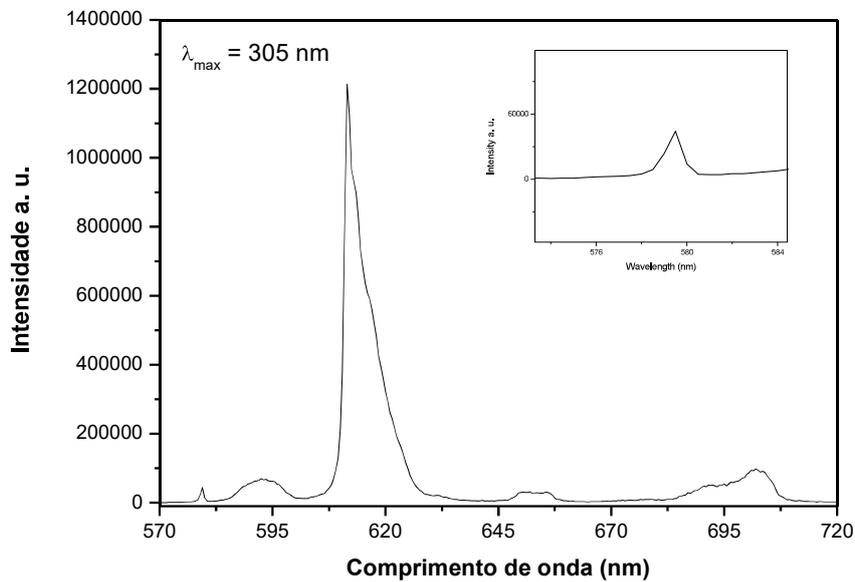
O espectro apresentou as deformações em  $3.291\text{ cm}^{-1}$ ,  $1.475\text{ cm}^{-1}$  e  $1.379\text{ cm}^{-1}$ , o que sugere que o ligante está coordenado ao íon európio através dos grupos carbonilas do ligante.

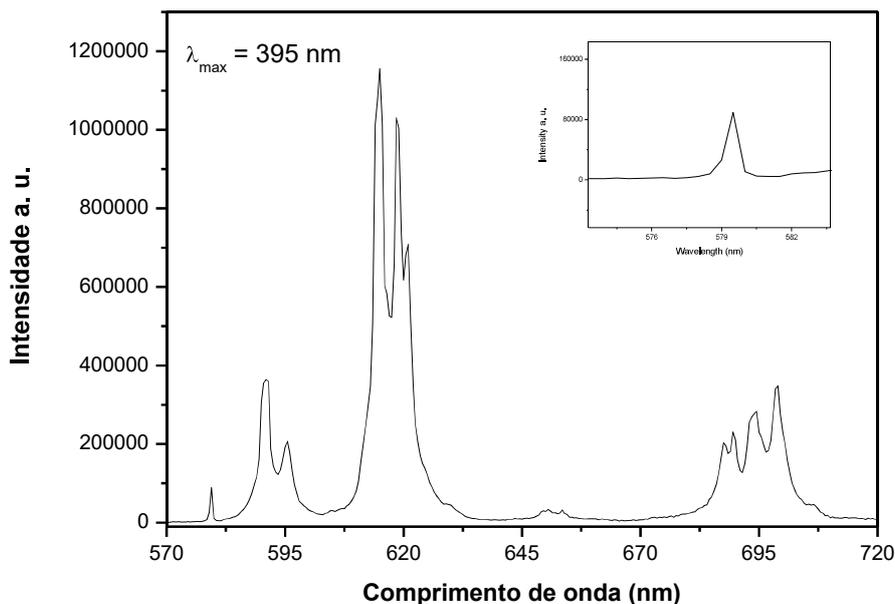
Em seguida, os espectros de excitação e emissão foram obtidos, e são mostrados nas figuras 18 e 19 respectivamente.



**Figura 18** - Espectro de excitação do **EuPhN** monitorando a emissão em 612 nm

Um máximo em 305 nm foi encontrado no espectro de excitação e as transições do íon európio são observadas com baixas intensidades, que sugere que o íon európio pode ser populado via transferência ligante-metal.



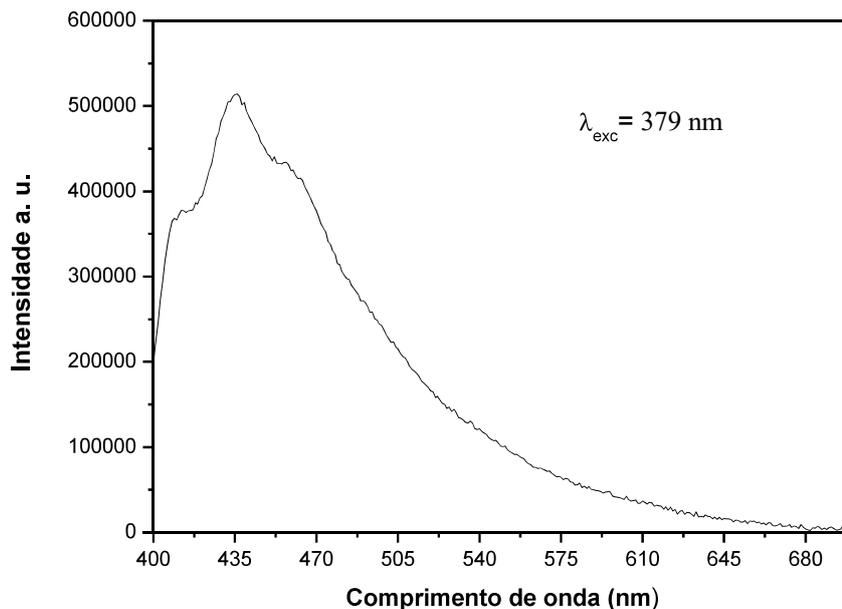


**Figura 19** - Espectros de emissão do **EuPhN**, no estado sólido, a temperatura ambiente, excitando em 305 e 395 nm. Detalhe da  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  ampliada

Analisando os espectros de emissão do **EuPhN**, podemos observar as transições características do íon európio (III) ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ , com  $J=0, 1, 2, 3$  e  $4$ ).

No entanto, quando o composto **EuPhN** é excitado no ligante, em 305 nm, foi observado um perfil espectral diferente do encontrado quando o composto foi excitado no íon európio, 395 nm. Essa diferença de perfil espectral sugere que há pelo menos dois ambientes de coordenação em torno dos íons európio. Tais ambientes podem ser dois ambientes presentes no mesmo composto, ou seja, dois európios com esferas de coordenação distintas ou a presença de dois compostos que foram obtidos durante a síntese mecanoquímica de **EuPhN** (JULIEN; MOTTILLO; FRIŠČIĆ, 2017).

O estado tripleto do ligante foi determinado utilizando o espectro de fosforescência resolvido no tempo do composto de coordenação de gadolínio e está posicionado em  $23.980 \text{ cm}^{-1}$  para o *N*-benzoilbenzamida, figura 20.

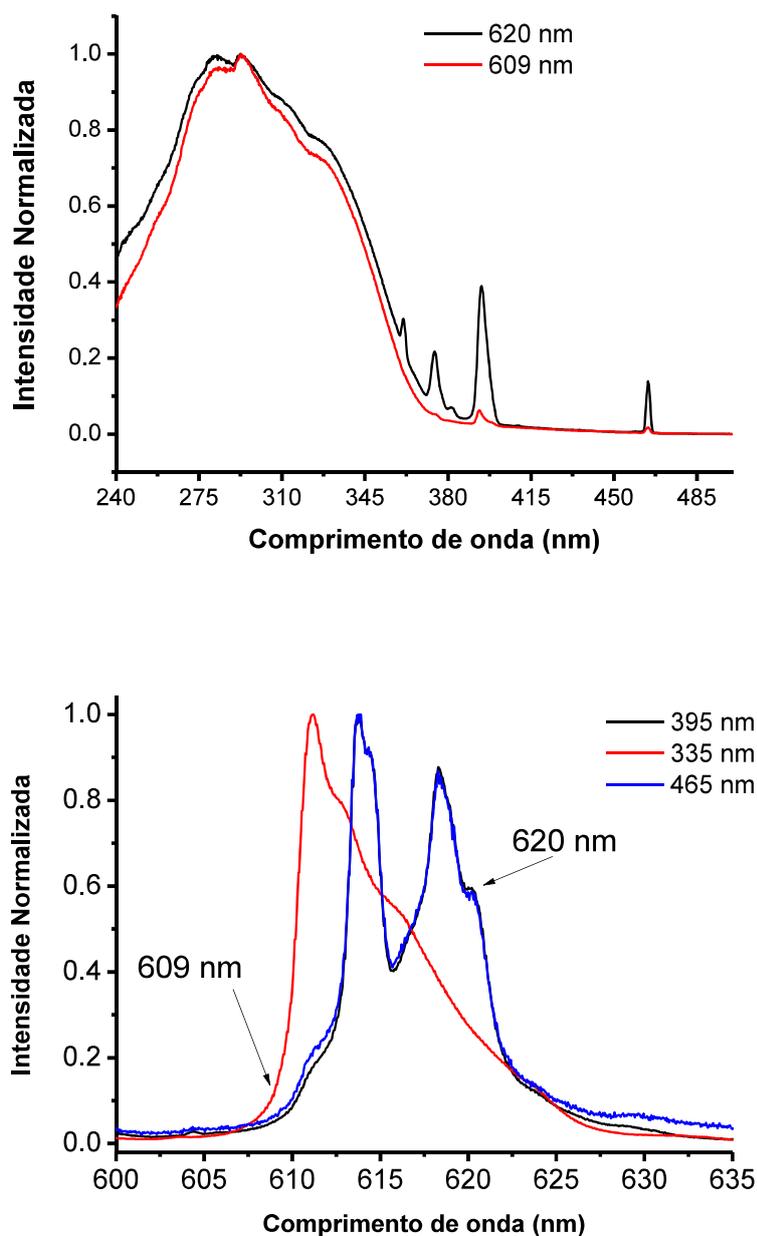


**Figura 20** - Espectro de fosforescência do **GdPhN**, a temperatura ambiente, excitado em 379 nm

Apesar dos resultados obtidos até o momento não permitirem identificar se está sendo gerada uma mistura de compostos de coordenação ou a formação de um composto com mais de um sítio de európio, esses dados sugerem que as imidas são ligantes interessantes para íons lantanídeos. Até o momento, a utilização de imidas como ligantes para íons lantanídeos não foi explorada, sendo esse os primeiros dados descritos.

Portanto, é preciso realizar a determinação estrutural do composto por difração de raios-X e técnicas espectrométricas auxiliares como a espectrometria de massas com MALDI-TOF. Como as tentativas de recristalização não foram bem-sucedidas até o momento, a melhor opção são as medidas de MALDI-TOF, que estão sendo obtidas.

Mesmo sem a realização da elucidação estrutural do composto, decidimos estudar os ambientes encontrados no **EuPhN**. Os espectros de excitação e emissão do **EuPhN** foram obtidos monitorando os dois tipos de európio e estão mostrados na figura 21.

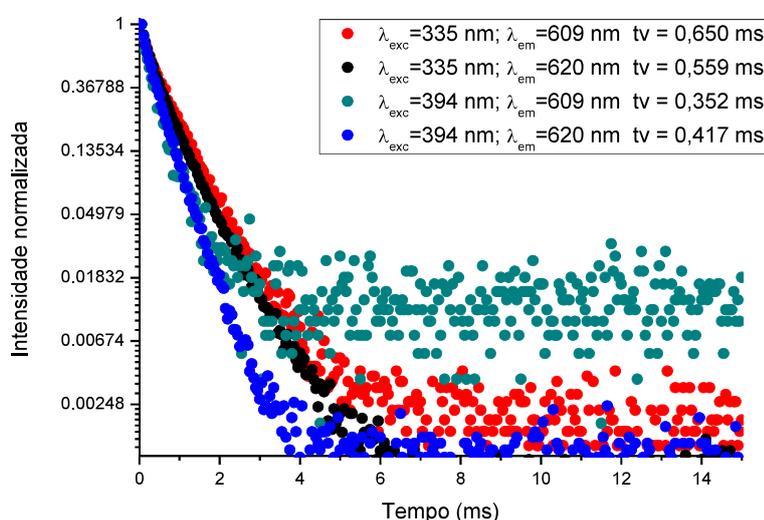


**Figura 21** - Espectros de excitação e emissão (600-640 nm), no estado sólido, monitorando os tipos de európio

Nos espectros de excitação quando o máximo de excitação foi monitorado em 609 nm, em vermelho, as transições do európio são menos favorecidas no espectro de excitação. Quando foi realizado o monitoramento em 620 nm, em preto, as transições do európio no espectro de excitação sofrem um aumento na intensidade, indicando que caminhos que favorecem a transferência de energia para os níveis excitados do európio são ativados.

A figura 21 mostra a região de 600 a 640 nm, a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , que é sensível a variações no ambiente de coordenação do európio, por ser hipersensível essa transição pode ser escolhida como sonda para mostrar se existem modificações na primeira esfera de coordenação do íon európio. Foi observado na figura 21 que existem, ao menos, dois tipos de coordenação do európio do composto **EuPhN**, pois são observadas mudanças na forma da transição.

Considerando essas diferenças de comportamento, foram realizadas as medidas de tempo de vida de emissão, os dois possíveis sítios de coordenação do európio foram monitorados. Os decaimentos podem ser observados na figura 22.



**Figura 22** - Tempos de vida de emissão do **EuPhN**, no estado sólido, monitorando os dois tipos de európio

Analisando os gráficos, foi possível notar que maiores tempos de vida são encontrados quando ocorre a excitação no ligante, 335 nm, independente do sítio que estamos monitorando o máximo de emissão. Isso já era esperado devido ao perfil do espectro de excitação do composto, que apresenta uma banda larga e bastante intensa na região que favorece a transferência de energia ligante-metal. Isso sugere que quando excitamos no ligante, mais caminhos que aumentam a luminescência são favorecidos, independente do sítio do európio monitorado.

Binnemans (BINNEMANS, 2005) mostra que os tempos de vida para compostos  $\beta$ -dicetonatos apresentam valores bem distintos para os decaimentos dos compostos, quando são consideradas as composições em termos de ligantes e a presença de moléculas que podem suprimir a luminescência. O sistema estudado apresenta valores esperados para esse tipo de composto.

Foram realizadas medidas de rendimento quântico desse composto e estão mostrados na tabela 3.

**Tabela 3** - Tempo de vida ( $\tau$ ), taxa radiativa ( $A_{\text{rad}}$ ), taxa não-radiativa ( $A_{\text{nrad}}$ ), eficiência quântica ( $\eta$ ) e rendimento quântico ( $\Phi$ ) para o composto EuPhN. ND = não determinado.

$\lambda$ (nm)	$\tau$ (ms)	$A_{\text{rad}}(\text{s}^{-1})$	$A_{\text{nrad}}(\text{s}^{-1})$	$\eta$ (%)	$\Phi$ (%)
300	ND	ND	ND	ND	24
310	ND	ND	ND	ND	25
330	0,647	572,5888	973,0062	37	20
390	0,466	357,4155	1788,507	17	<1
465	0,383	412,4018	2198,564	16	ND

As medidas de rendimento quântico sugerem que o nível tripleto do ligante está bem posicionado em relação aos estados excitados do íon európio o que contribui para uma boa transferência de energia.

O ligante que mais se assemelha a *N*-benzoilbenzamida é a 1,3-difenilpropano-1,3-diona (DBM), no entanto, os dados fotofísicos do complexo  $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , como tempo de vida e rendimento não foram encontrados no estado sólido.

Apesar do grande número de trabalhos de  $\beta$ -dicetonatos de lantanídeos, poucos trabalhos apresentam dados de rendimento quântico no estado sólido (BÜNZLI, 2015).

Donegá e colaboradores (MALTA et al., 1998) descreveram complexos  $\beta$ -dicetonatos mistos e os valores dos rendimentos quânticos foram da ordem de 30% para o composto  $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , com o comprimento de onda de excitação de 370 nm. A substituição das moléculas de água por 1,10-fenantrolina-*N*-óxido, ligante auxiliar neutro, levou a um aumento significativo do rendimento quântico para 66%. Resultados semelhantes estão descritos na literatura (FAUSTINO et al., 2005; MALTA et al., 1998).

Tempo de vida para o complexo  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  a 295 K foi de 0,42 ms e para outras  $\beta$ -dicetonas os valores variaram de 0,37 a 0,61 ms (BÜNZLI et al., 1994). O tempo de vida do **EuPhN** excitando no ligante (330 nm) é superior ao observado na literatura para o **Eu(DBM)<sub>3</sub>Phen** e o rendimento quântico próximo dos complexos  $[\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3\text{L}]$ . A substituição de moléculas de água por um ligante auxiliar, como a fenantrolina, deverá melhorar as propriedades luminescentes do composto de európio.

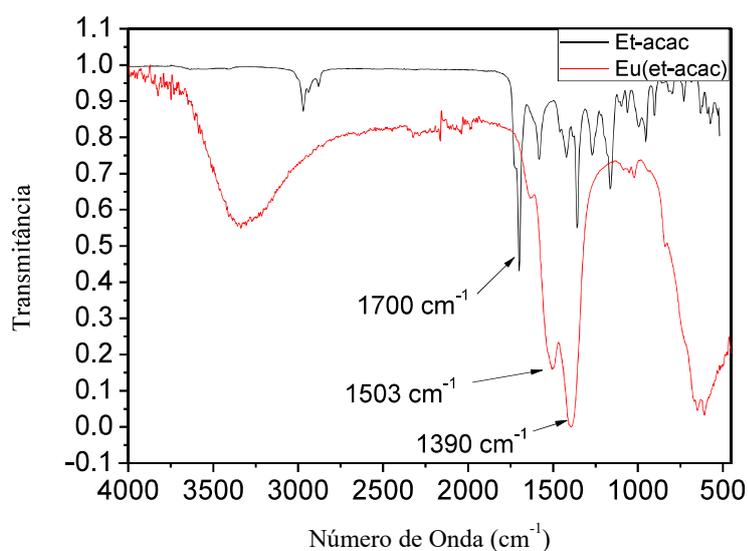
Considerando o estado tripleto de  $23.890\text{ cm}^{-1}$ , este ligante pode ser uma antena eficiente para o íon térbio, uma vez que o estado tripleto está quase em ressonância com o nível  $^5\text{D}_4$  em  $20.400\text{ cm}^{-1}$  (SA; MALTA, 2000).

Os resultados são bastante promissores, sendo necessário otimizar a síntese dessa nova classe de complexos, bem como a substituição das moléculas de água com um ligante auxiliar neutro como a bipyridina e fenantrolina.

#### 4.4 Sistema com o 3-etilpentano-2,4-diona

Em paralelo, o composto de coordenação do 3-etilpentano-2,4-diona, uma  $\beta$ -dicetona  $\alpha$ -substituída, com o íon európio (III), **Eu(Et-acac)**, foi obtido usando método de desprotonação da  $\beta$ -dicetona com metóxido de sódio em metanol, seguido da adição do cloreto de európio a temperatura ambiente. O sólido obtido foi lavado com água e etanol, e seco em dessecador.

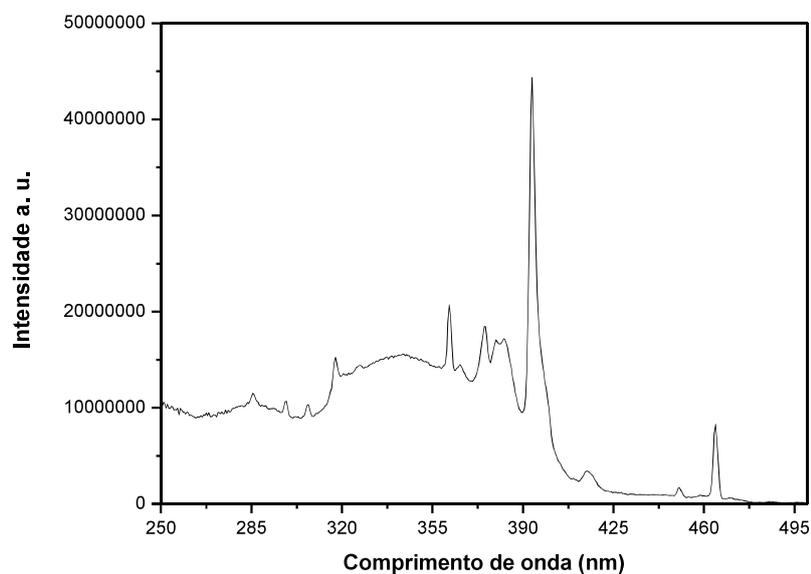
O composto **Eu(Et-acac)** foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho, figura 23.



**Figura 23** - Espectro de infravermelho do **Eu(Et-acac)**

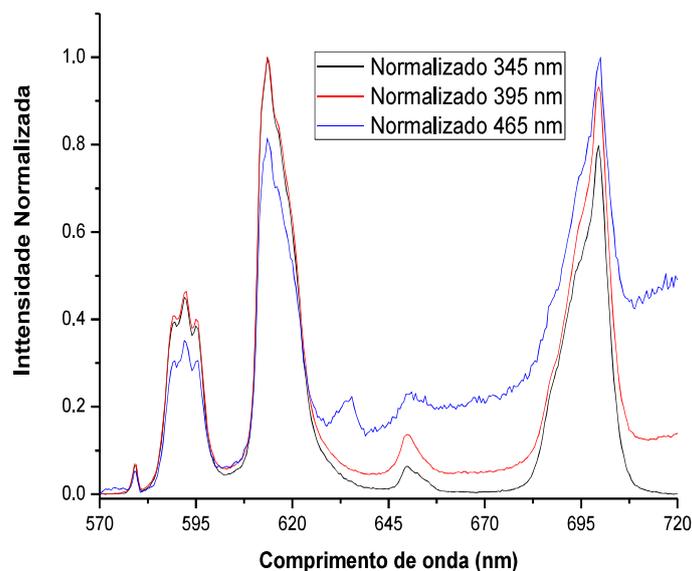
O espectro apresentou as deformações em  $3.339\text{ cm}^{-1}$ ,  $1.503\text{ cm}^{-1}$  e  $1.390\text{ cm}^{-1}$  o que sugere que o ligante está coordenado ao íon európio através dos grupos carbonilas do ligante.

Em seguida, foi realizado o estudo das propriedades espectroscópicas do composto, sendo mostrado o espectro de excitação na figura 24.



**Figura 24** - Espectro de excitação do **Eu(Et-acac)**, no estado sólido, a temperatura ambiente, monitorando a emissão em 614 nm

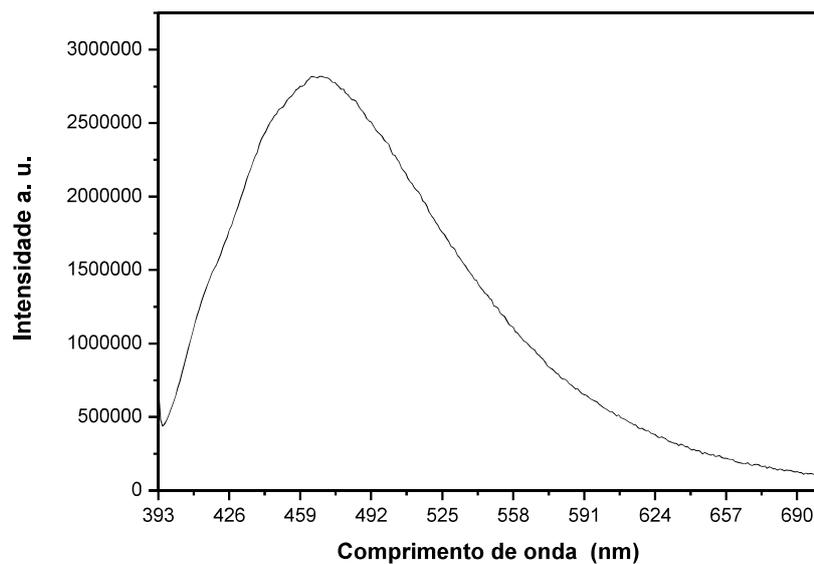
No espectro de excitação um máximo foi encontrado em  $\lambda_{\text{máx}} = 395$  nm, o que indica que o ligante não transfere energia de forma eficiente para o íon európio. Esse comportamento é esperado, pois não há cromóforos neste composto. O espectro de emissão foi obtido e está mostrado na figura 25.



**Figura 25** - Espectro de emissão do **Eu(Et-acac)**, no estado sólido, a temperatura ambiente, excitando em 345, 395 e 465 nm

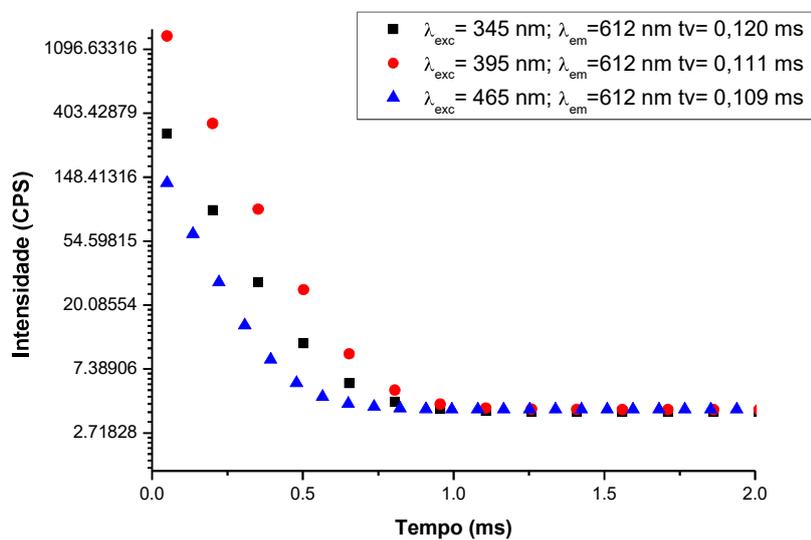
Para a obtenção do espectro de emissão, foi escolhido um comprimento de onda da região do ligante (345 nm) e dois comprimentos de onda característicos do íon európio, 395 e 465 nm. Para efeitos de comparação, os espectros foram normalizados. O perfil espectral não muda para os comprimentos de onda escolhidos, o que sugere que não há ambientes de coordenação distintos ao redor do íon európio.

O estado tripleto do ligante foi determinado utilizando o espectro de fosforescência do composto de coordenação de gadolínio (**GdEt-acac**) e está posicionado em  $25.316 \text{ cm}^{-1}$ , figura 26.



**Figura 26** - Espectro de fosforescência do **GdEt-acac**, a temperatura ambiente

Os tempos de vida de emissão foram medidos para esses três comprimentos de onda e estão mostrados na figura 27 e os valores estão listados na tabela 4.



**Figura 27** - Tempos de vida de emissão do **Eu(Et-acac)**, no estado sólido, a temperatura ambiente

**Tabela 4** - Tempo de vida ( $\tau$ ), taxa radiativa ( $A_{\text{rad}}$ ), taxa não-radiativa ( $A_{\text{nrad}}$ ), eficiência quântica ( $\eta$ ) e rendimento quântico ( $\Phi$ ) para o composto Eu(Et-acac). ND = não determinado.

$\lambda$ (nm)	$\tau$ (ms)	$A_{\text{rad}}(\text{s}^{-1})$	$A_{\text{nrad}}(\text{s}^{-1})$	$\eta$ (%)	$\Phi$ (%)
345	0,120	304	8030	4	1%
395	0,111	333	9282	3	1%
465	0,109	530	8644	6	ND

Os tempos de vida obtidos foram dentro da faixa esperada, pois o ligante não apresenta grupos cromóforos e o espectro de excitação mostra que 3-etil-2,4-pentanodiona (**Et-acac**) não é uma boa antena para o íon európio.

Os  $\beta$ -dicetonatos, em geral, são melhores antenas para o európio, no entanto, o acetilacetato (acac) apresenta o estado tripleto em torno de  $26.000 \text{ cm}^{-1}$  (KAI; FELINTO; NUNES, 2011; ZHANG et al., 2013; ZHAO et al., 2006), o que o torna um ligante mais eficiente para o íon térbio.

#### 4.5 Estudos de fotodegradação.

A fotodegradação de compostos de coordenação com íons lantanídeos está descrita na literatura para ligantes como  $\beta$ -dicetonas e para ácidos benzoicos (HUANG et al., 2011), no entanto, o número de trabalhos envolvendo esse tema é pequeno. Apesar de ser um fenômeno importante e que pode limitar a aplicação desses compostos, o seu mecanismo não é bem conhecido.

O trabalho de L.D. Carlos e colaboradores (LIMA et al., 2013) descreve um mecanismo de inibição da fotodegradação de  $\beta$ -dicetonatos de európio contendo o ligante trans-1,2-bis(bipiridil)etileno, que por um mecanismo de isomerização da dupla ligação, desfavorece a fotodegradação do complexo.

A fotodegradação dos compostos de íons lantanídeos pode estar relacionada à degradação do ligante ou de um processo de descoordenação do ligante ou de um grupo funcional do ligante.

A espectroscopia de emissão é uma ferramenta muito mais sensível que as técnicas de absorção, portanto, essa é a técnica de escolha para avaliar a fotodegradação dos compostos de lantanídeos, principalmente compostos de európio trivalentes, por possuir uma transição hipersensível a modificações no ambiente de coordenação do íon.

Considerando que a literatura descreve que compostos de európio com benzoatos sofrem fotodegradação (HUANG et al., 2011) e os dados preliminares em nosso grupo de fotodegradação do composto de coordenação de európio com o ácido 2-(metilsulfinil)-benzoico em solução, onde observamos que o composto **2SOEu** fotodegrada quando exposto a quantidades fixas de radiação UV (SILVA, 2013), foi escolhido avaliar a fotodegradação dos compostos de coordenação com dois ácidos carboxílicos o 2-(metilsulfinil)-benzoico e o 2-(metiltio)-benzoico, visando avaliar o efeito do substituinte, de uma  $\beta$ -dicetona 3-substituída e de uma imida. Todas as medidas de fotoestabilidade realizadas foram no estado sólido, utilizando pastilhas obtidas a partir das amostras em forma de pó, conforme descrito na seção de procedimentos experimentais.

#### 4.5.1 Sistemas com os ácidos 2-(metilsulfinil) benzoico e 2-(metiltio) benzoico.

O composto **2SOEu** foi submetido à exposição de luz ultravioleta visível em três comprimentos de onda, dois excitando na região do ligante (280 e 300 nm) e um excitando o íon európio em 465 nm para avaliarmos a fotoestabilidade deste composto. A excitação em 465 nm, ao invés da transição 395 nm, se deve a uma possível interferência da banda relativa ao ligante.

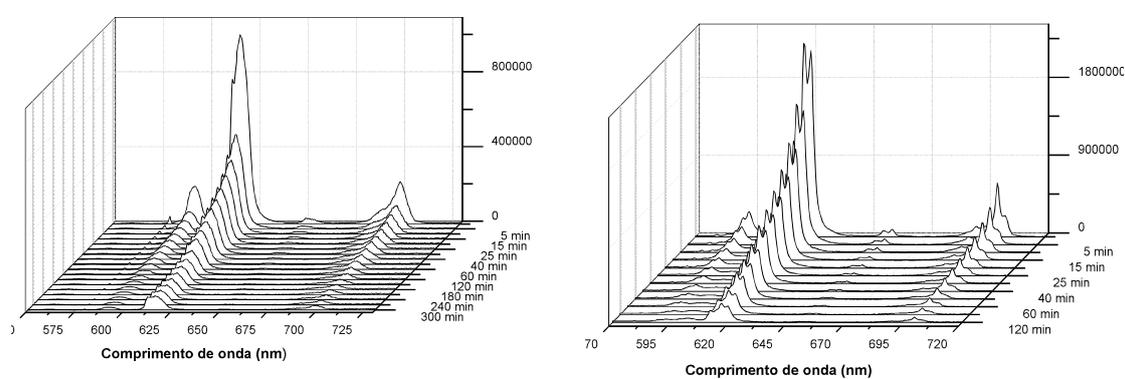
Para a realização dos testes em estado sólido, foram preparadas pastilhas utilizando um pastilhador portátil e foram obtidas pastilhas com 7 mm de diâmetro com os compostos de coordenação e as medidas de fotoestabilidade foram iniciadas. Os espectros foram obtidos a cada 5 minutos de exposição da amostra à radiação UV.

Os experimentos de fotodegradação descritos na literatura, em geral, relacionam a degradação com o tempo de exposição. Nesse experimento, a amostra foi exposta em

intervalos de 5 minutos. Após esse tempo, um espectro de emissão foi obtido com o objetivo de avaliar a redução da luminescência do composto.

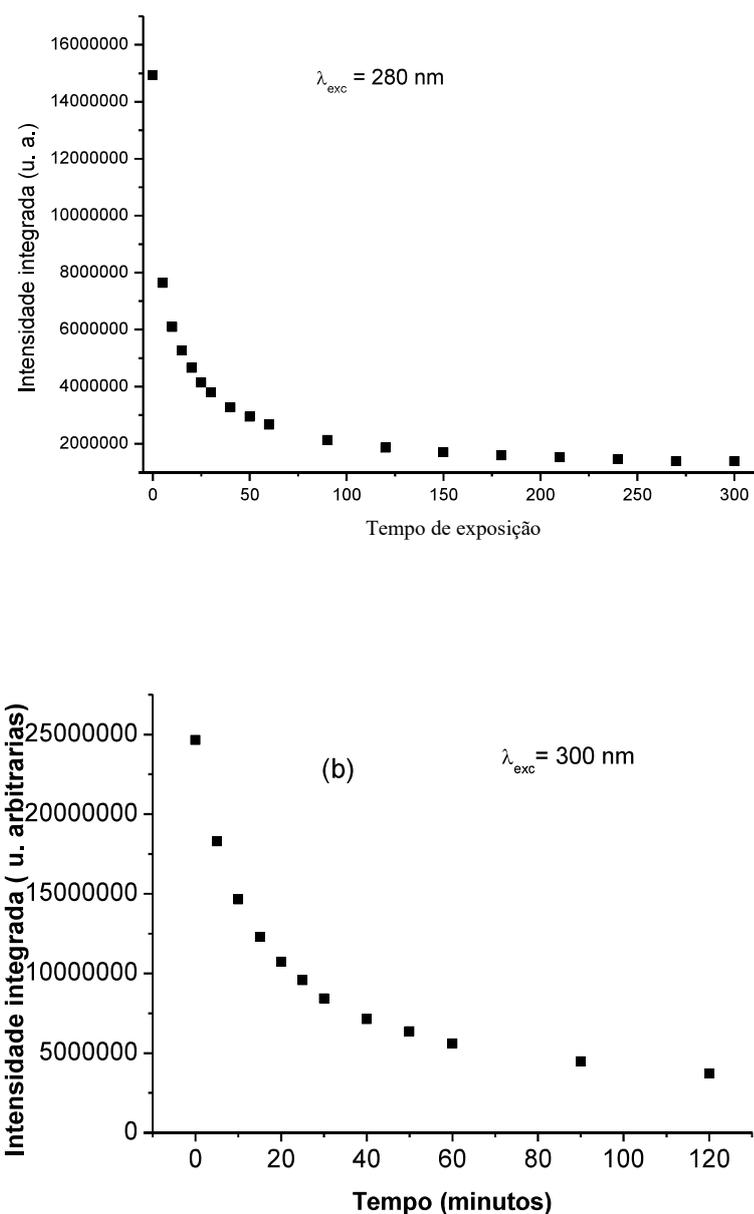
O controle da perda da luminescência foi realizado através do monitoramento da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , que é a mais sensível ao ambiente químico, e, portanto, pequenas alterações no ambiente químico do lantanídeo geram mudanças na intensidade desta transição (GAMEIRO et al., 2002).

Iniciamos as medidas de fotodegradação com o composto **2SOEu**. Os espectros de emissão, excitando a amostra na banda referente ao ligante 280 e 300 nm, obtidos após cada dose (cada intervalo de tempo de 5 minutos) pode ser observado na figura 28.



**Figura 28** - Espectros de emissão de **2SOEu** em 280 nm e 300 nm

Para a análise da redução da intensidade da luminescência foi integrada a área referente a todo o espectro de emissão na região de 577 a 715 nm. Os dados referentes à integração dos picos estão mostrados na figura 29.



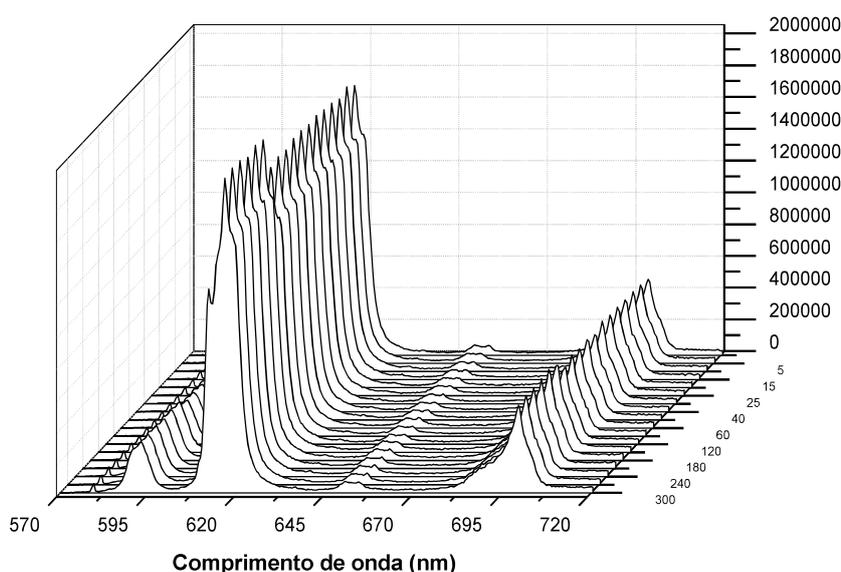
**Figura 29** - Valores integrados dos espectros de emissão para o composto **2SOEu** (a) excitando em 280 nm e (b) excitando em 300 nm

A partir dos dados obtidos, foi realizada uma regressão de ajuste exponencial, que apresentou bom coeficiente de correlação  $R^2 = 0,995$ . Desta forma, foi possível observar que o complexo **2SOEu** perde 50% da luminescência após 5 minutos de exposição, usando 280 nm como comprimento de onda de excitação. Quando a amostra foi exposta à radiação UV utilizando 300 nm como comprimento de onda de excitação, o complexo

**2SOEu** perde 50% da luminescência após 15 minutos de exposição, sugerindo que a energia da radiação UV acelera o processo de fotodegradação do complexo.

Esse mesmo estudo foi realizado com a mesma amostra, mas dessa vez excitando o complexo **2SOEu** no íon európio, excitamos em 465 nm, este comprimento de onda de excitação foi escolhido por não apresentar contribuições da banda de excitação do ligante, ou seja, apenas contribuições do európio foram observadas para a obtenção dos espectros de emissão.

Os espectros de emissão podem ser vistos na figura 30.

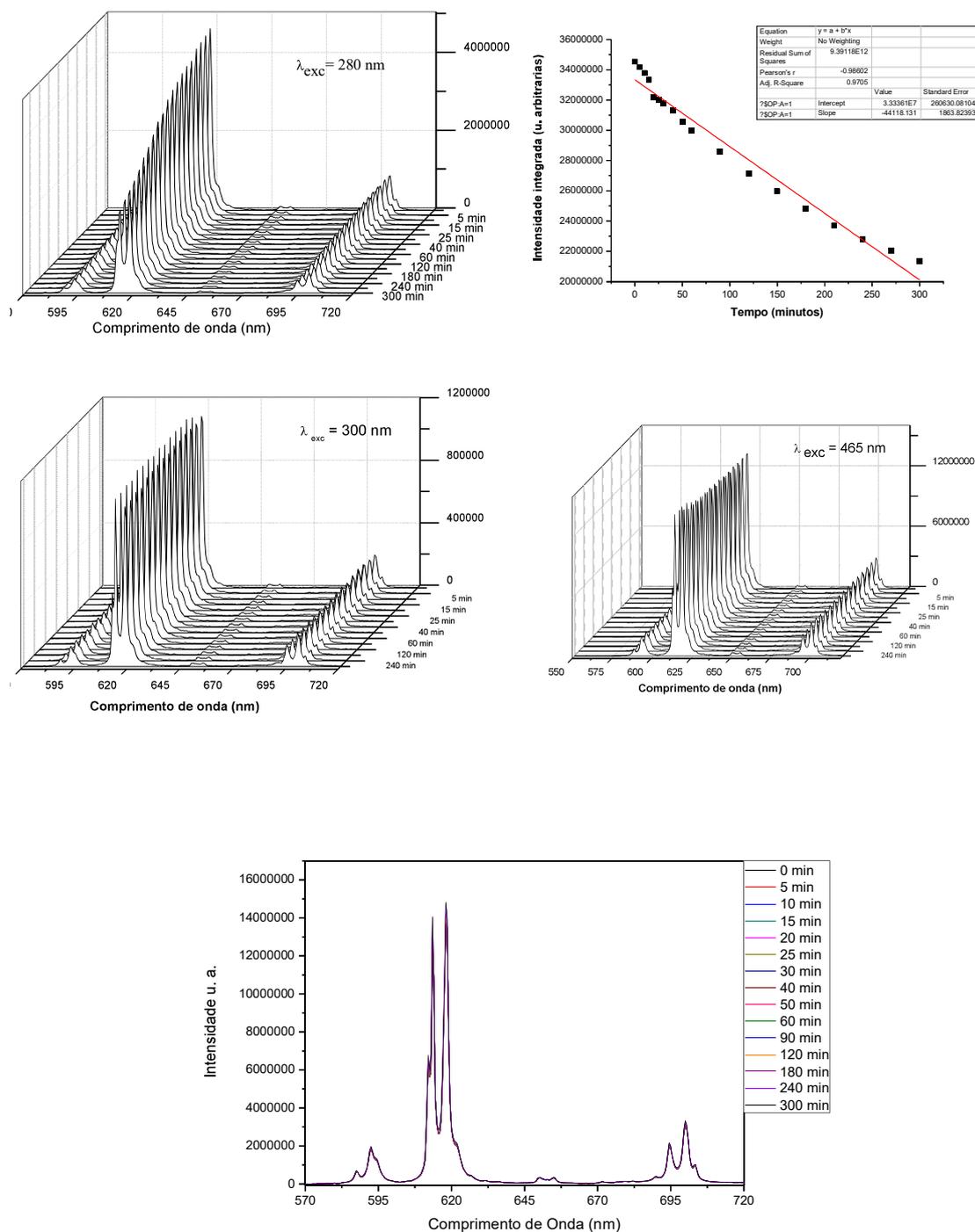


**Figura 30** - Espectros de emissão de **2SOEu** excitando 465 nm em intervalos de 5 minutos

A análise do gráfico apresentado na figura 30 mostra que não há redução significativa da luminescência do composto quando excitado em 465 nm, que é uma transição do íon európio, no intervalo de 5 horas de exposição.

Considerando que o ligante desempenha um papel importante no processo de fotoestabilidade, os experimentos de fotoestabilidade foram realizados para o composto **2SEu**, com o ácido 2-(metiltio) benzoico.

Os espectros de emissão do **2SEu** em intervalos de 5 minutos de exposição, excitando em 280nm, 300 nm e 465 nm, estão mostrados na figura 31.



**Figura 31** - Espectros de emissão de **2SEu**. a) excitando em 280 nm, b) valores integrados dos espectros de emissão do **2SEu**, c) excitando em 280 nm, d) excitando em 465 nm, e) espectros de emissão do **2SEu** excitando em 465 nm

O composto **2SEu** apresentou fotodegradação apenas quando irradiado em 280 nm perdendo 40% da luminescência após 5 horas de exposição à radiação UV. O gráfico

da intensidade da luminescência integrada apresentou um comportamento linear ( $R = 0,97$ ).

Os resultados observados com os ácidos benzoicos substituídos indicam que o ligante desempenha um papel importante na fotoestabilidade dos compostos de coordenação. Nos dois casos, a irradiação direta do íon európio em 465 nm não gera uma degradação significativa no intervalo de tempo de 5 h, o que indica que não há processo de retro-transferência metal-ligante.

A fotodegradação do composto **2SOEu** ocorre em 280 nm e em 300 nm e apresentou um comportamento exponencial indicando que sofre mais facilmente a degradação do que o composto **2SEu**.

Considerando os estados tripletos determinados para os dois compostos, foi montado um diagrama dos níveis de energia, figura 32.

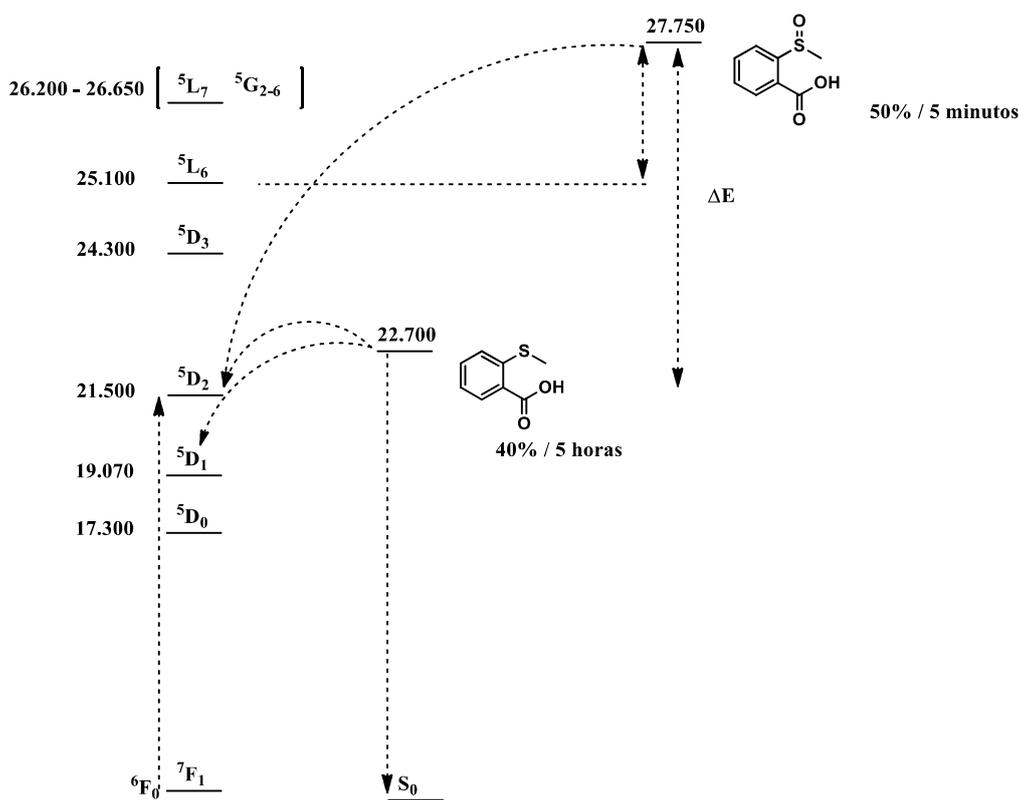


Figura 32 - Diagrama dos níveis de energia do európio e dos tripletos dos compostos **Gd2SEu** e **Gd2SOEu**

A avaliação apenas dos estados tripletos dos complexos sugere que a fotodegradação dos compostos de európio pode ocorrer através de um estado de transferência de carga,

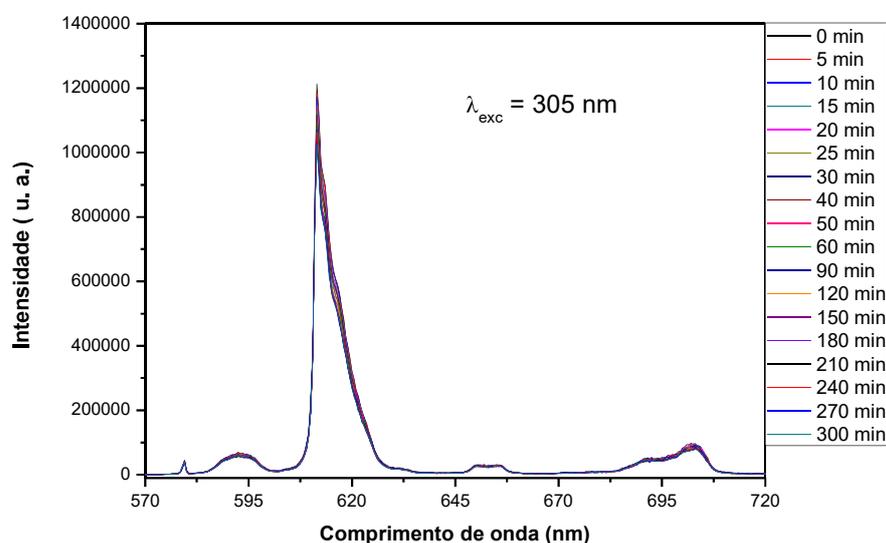
em particular para o composto **2SOEu** para apresenta um estado tripleto alto em  $27.748\text{cm}^{-1}$ . A posição de um estado de transferência de carga deve ser estudado a partir de medidas de reflectância difusa e com o auxílio de cálculos quânticos.

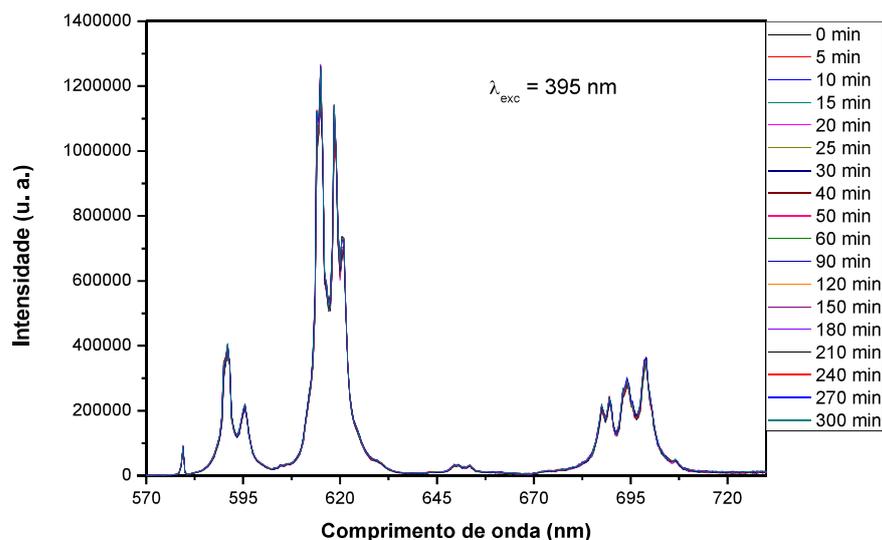
A fotoestabilidade de compostos de coordenação de íons lantanídeos e ácidos carboxílicos tem sido pouco estudada, sendo encontrado na literatura composto incorporados em nanopartículas de sílica como descrito por Li e colaboradores (ZHANG et al., 2007). A incorporação dos complexos em nanopartículas ou matrizes poliméricas leva a uma redução da fotodegradação desses compostos.

Isso dificulta uma comparação com os resultados obtidos com os complexos **2SEu** e **2SOEu**, uma vez que temos dados dos compostos de coordenação não incorporados.

#### 4.5.2 Sistema com o N-benzoilbenzamida

Em seguida, foi realizado o estudo da fotoestabilidade do composto de coordenação **EuPhN** no estado sólido. Os espectros obtidos após cada intervalo de tempo, excitando em 305 e 395 nm, estão mostrados na figura 33.





**Figura 33** - Espectros de emissão do **EuPhN**, no estado sólido, excitando em 305 e 395 nm, após 5 horas de exposição, a temperatura ambiente

Não foi observada redução da intensidade de luminescência nos espectros de emissão quando exposto a radiação UV no intervalo de 5 horas, indicativo de que fotodegradação não ocorre para o composto **EuPhN**. Esse resultado é muito promissor, pois além desse composto apresentar um rendimento quântico similar aos complexos com  $\beta$ -dicetonatos, não sofre fotodegradação, tornando-o interessante para uma série de aplicações.

Silva (SILVA, 2018) realizou o estudo computacional de complexos de íons lantanídeos com ligantes iônicos, como as beta-dicetonas e imidas, e os ligantes auxiliares fenantrolina e bipyridina para avaliar a fotoestabilidade dos compostos. Os complexos com imidas,  $R_1\text{-CO-NH-CO-R}_2$ , e a fenantrolina apresentam estados excitados dos complexos localizados no ligante auxiliar, que são fotoestáveis.

A contribuição da fenantrolina para os estados excitados do complexo aumenta quando se troca o ligante iônico de uma  $\beta$ -dicetona por uma imida, além de aumentar o nível tripleto do composto de coordenação. Esses ligantes auxiliares diminuem a taxa de retro-transferência o que promoveria compostos de coordenação mais estáveis. Portanto, o uso de ligantes auxiliares aromáticos, que são fotoquimicamente mais robustos, tende a aumentar a fotoestabilidade dos compostos de coordenação.

Em relação aos resultados aos resultados obtidos com o ligante **PhN**, o ligante auxiliar é a água, portanto, os estados tripletos devem estar centrados no ligante iônico. Esse sistema se mostra bastante promissor uma vez que já apresentou uma elevada fotoestabilidade e um bom rendimento quântico mesmo sem o uso de ligantes aromáticos auxiliares.

Portanto, cálculos computacionais com o complexos  $[\text{Ln}(\text{Ph-CO-N-CO-Ph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  precisam ser realizados para verificar se os estados tripletos estão centrados nos anéis aromáticos ou nos grupos carbonílicos.

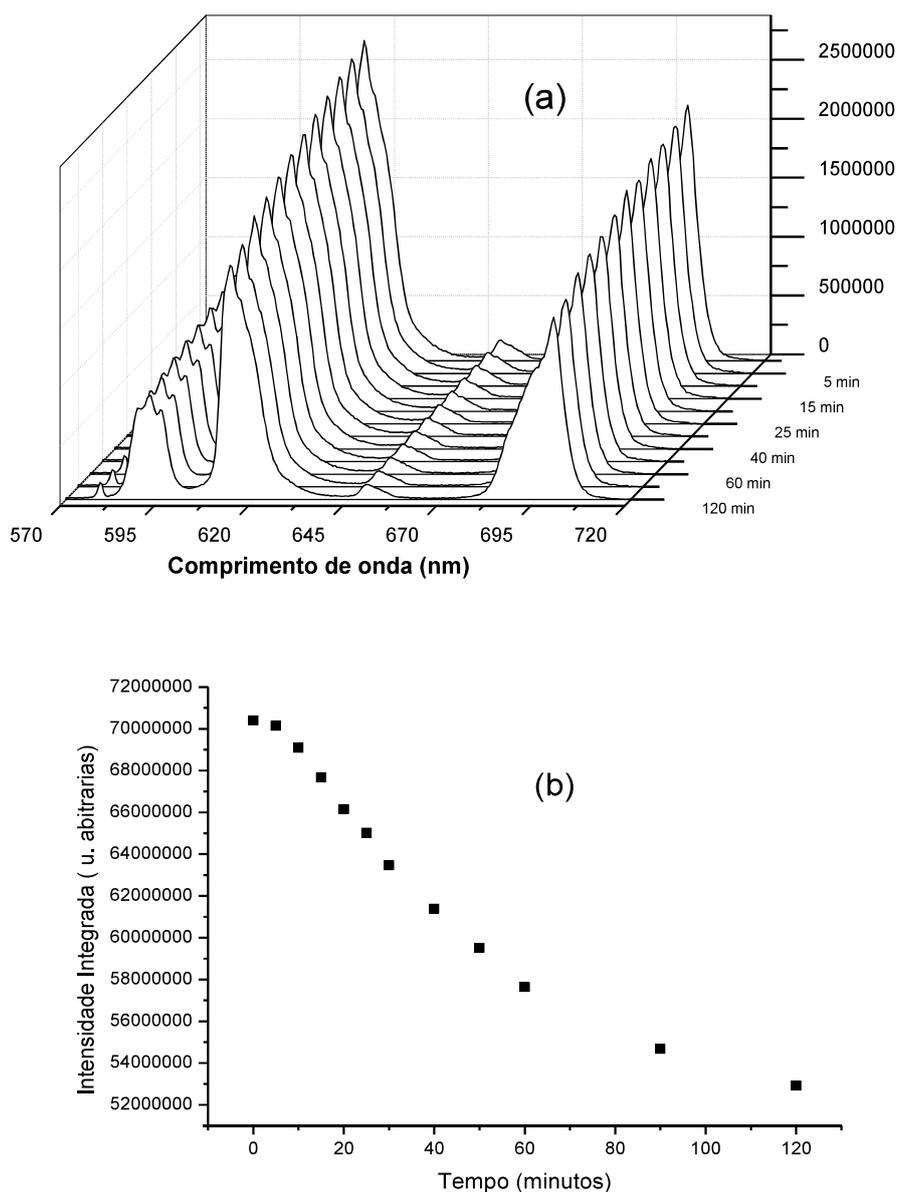
Além disso, a síntese dos complexos de európio e gadolínio com os ligantes **PhN** e fentrolina e o estudo de fotestabilidade precisam ser realizados, para determinar se a presença do ligante auxiliar aumenta a fotoestabilidade do complexo.

#### 4.5.3 Sistema com a 3-etil-pentano-2,4-diona (Et-acac)

Os complexos de lantanídeos com  $\beta$ -dicetonas são fotossensíveis (LIMA et al., 2013; NOLASCO et al., 2014), sendo um dos possíveis mecanismos para a diminuição da intensidade de luminescência a enolização da  $\beta$ -dicetona.

A utilização de uma  $\beta$ -dicetona substituída na posição 3 para a formação do complexo de lantanídeo deveria, então, inviabilizar esse possível mecanismo de fotodegradação, sendo, portanto, proposto o uso de 3-etil-2,4-pentanodiona.

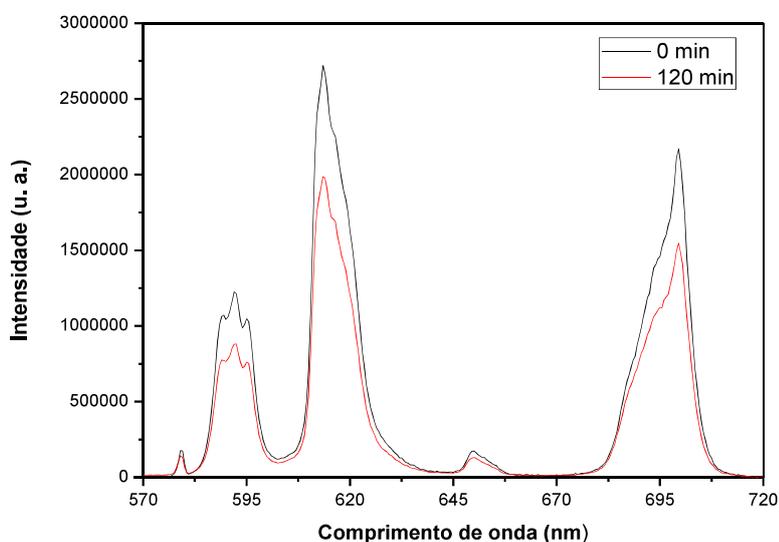
Uma pastilha do complexo foi preparada e os experimentos foram realizados obtendo espectros de emissão monitorando o máximo de intensidade das transições do íon európio em intervalos de 5 minutos por um período de duas horas. Os espectros estão mostrados na figura 34.



**Figura 34** - a) Espectros de emissão do composto **EuEt-acac**, no estado sólido, excitando em 345 nm. b) valores integrados dos espectros de emissão do composto **Eu(Et-acac)**

A figura 34 mostra os espectros antes e após a exposição por duas horas do composto de coordenação, sendo observada uma diminuição da intensidade de luminescência, mas o perfil espectral se manteve, sendo, portanto, mais uma evidência de que a enolização do composto não deve ser determinante no processo de fotoestabilidade. A análise da diminuição da intensidade da luminescência foi realizada através da integração da área referente a todo o espectro de emissão na região de 575 a 715 nm, sendo observada uma redução de 25% após duas horas de exposição. A pequena variação

na intensidade de luminescência pode ser visualizada nos espectros de emissão inicial e após 2 horas de exposição, figura 35.



**Figura 35** - Espectros de emissão do **EuEt-acac**, no estado sólido, antes e após a exposição do composto por duas horas

Embora a fotodegradação de compostos de coordenação de íons lantanídeos seja bastante conhecida com diferentes classes de ligante aromáticos e não-aromáticos (LIMA et al., 2013), o mecanismo que controla a fotoestabilidade ainda não é bem conhecido.

Poucos trabalhos envolvendo lantanídeos e  $\beta$ -dicetonas substituídas na posição 3 estão descritos na literatura (NOLASCO et al., 2014), sendo discutido a fotoestabilidade apenas no trabalho de Nolasco e colaboradores.

Nolasco e colaboradores (NOLASCO et al., 2014) sintetizaram o composto  $[\text{Tb}(\text{3Cl-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , em que 3Cl-acac corresponde ao 3-cloro-2,4-pentanodionato para avaliar o potencial desse complexo como fósforo emissor de luz verde para diodos. Portanto, a fotoestabilidade de  $[\text{Tb}(\text{3Cl-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  foi avaliada pelo monitoramento das transições  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-4}$  sob irradiação UV (350 nm), usando uma lâmpada de xenônio de 450 W, sendo observado uma diminuição de aproximadamente 50% a intensidade de emissão em uma hora de exposição à radiação UV.

Os resultados por Silva em sua dissertação de mestrado (SILVA, 2018) indicam que processos de fotodegradação de  $\beta$ -dicetonatos de lantanídeos podem ser relacionados

ao estado tripleto do ligante e que o tautomerismo ceto-enol parece não ser o mecanismo mais adequado para explicar a baixa fotoestabilidade desse tipo de composto de coordenação.

Os nossos resultados preliminares e o de Nolasco e colaboradores corroboram a proposta de Silva, em que a enolização de  $\beta$ -dicetonatos não deve ser o mecanismo responsável pela fotodegradação desses complexos de lantanídeos.

O composto **Eu(Et-acac)** foi avaliado utilizando o mesmo procedimento aplicado por Nolasco e apresentou uma redução de 25% em duas horas de exposição. O estado tripleto do **Eu(Et-acac)** é mais alto,  $25.316 \text{ cm}^{-1}$ , que o descrito por Nolasco para o  $[\text{Tb}(\text{3Cl-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  que é de  $23.200 \text{ cm}^{-1}$ . Nesses dois complexos o mecanismo de degradação via enolização da  $\beta$ -dicetona não é possível, sendo, portanto, relacionada à quebra de ligações do ligante.

Por outro lado, Brito e colaboradores (KAI et al., 2011) observaram que o complexo  $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , que apresenta um estado tripleto em  $26.000 \text{ cm}^{-1}$ , a sofre fotodegradação quando irradiado com UV (340 nm) de aproximadamente 50% em 2 horas.

Portanto, a natureza do ligante parece desempenhar um papel importante. A fotodegradação do ligante 3-cloro-2,4-pentanodionato deve ser mais fácil de ocorrer em relação ao 3-metil-2,4-pentanodionato, devido à ligação C-Cl. Além disso, o complexo de európio pode ter um caminho adicional de degradação que envolve um estado de transferência de carga.

Os resultados obtidos até o momento com os benzoatos substituídos, com os grupos sulfeto e sulfóxido, sugerem que o ligante desempenha um papel importante na fotodegradação e que o comprimento de onda da radiação pode variar com o ligante.

Além disso, os resultados com a imida como ligante iônico também corrobora a importância do ligante na fotoestabilidade do complexo de európio. A composição dos estados excitados é pouco sensível ao substituinte no nitrogênio da imida, predominantemente localizado nos ligantes iônicos, portanto, a troca por um ligante Ph-CO-NH-CO-R, onde R = alquila, não deve melhorar a fotoestabilidade do complexo.

No entanto, os ligantes iônicos são mais suscetíveis às mudanças realizadas na parte bidentada dos ligantes, ou seja, nos grupos R1 e R2 dos  $\beta$ -dicetonatos, fazendo com que o ligante auxiliar contribua mais para a composição dos estados excitados. Portanto, os estados excitados do complexo são mais influenciados pelos substituintes R1 e R2 quando beta-dicetonas são utilizadas como ligante iônico, fazendo com que o ligante auxiliar contribua mais para a composição desses estados. A contribuição do ligante auxiliar é maior quando R1 e R2 da beta-dicetonas são grupos alquila.

Dentre os sistemas estudados até o momento, apenas o **EuNPh** não apresentou fotodegradação com irradiação em comprimentos de onda referente ao ligante (345 nm) no período de 5h, o que torna esses complexos interessantes para aplicação.

## 5 CONCLUSÕES

Os complexos com os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  e os ligantes ácidos 2-(metiltio)-benzoico (**2S**), 2-(metilsulfinil)-benzoico (**2SO**), 3-etil-pentano-2,4-diona (**Et-acac**) e *N*-benzoilbenzamida (**PhN**) foram obtidos em bons rendimentos, sendo inéditos os complexos com os dois últimos ligantes. O método mecanoquímico foi utilizado na síntese dos complexos **LnPhN** sem solvente e em 1 hora de moagem a 25 Hz, sendo caracterizado como uma metodologia verde para a síntese de complexos lantanídicos.

As propriedades fotofísicas dos complexos com íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  foram estudadas, sendo observado que os compostos de coordenação **2SEu**, **2SOEu** e **Eu(Et-acac)** apresentam baixa eficiência como conversor molecular de luz. Por outro lado, o ligante **PhN** parece ser eficiente na transferência de energia do ligante para o íon, uma vez que o complexo **EuPhN** apresentou rendimento quântico de 25% quando excitado em 310 nm, mesmo sem a utilização de um ligante auxiliar.

Apesar da baixa eficiência, os compostos **2SEu**, **2SOEu** e **Eu(Et-acac)** apresentam luminescência, a qual diminui quando são expostos à radiação UV, ou seja, sofrem fotodegradação. O composto **2SEu** sofre fotodegradação apenas quando excitado em 280 nm com uma supressão de 40% da luminescência em 5 horas de exposição à radiação UV. Por outro lado, o composto **2SOEu** sofre fotodegradação quando irradiado em 280 e 300 nm, sendo observado uma redução exponencial da intensidade integrada de luminescência excitando em 280 nm com perda de 50% da luminescência em 5 minutos. Os estudos fotofísicos dos compostos **2SGd** e **2SOGd** forneceram as energias dos estados tripleto em  $22.700 \text{ cm}^{-1}$  e  $27.750 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Com esses dados e considerando que o composto **2SOEu** se fotodegrada mais rapidamente que o **2SEu**, propõe-se que a transferência de energia entre o estado tripleto e um possível estado de transferência de carga ligante-metal (LMCT, do inglês *ligand-to-metal charge transfer*) seja mais eficiente para o complexo **2SOEu**, por apresentarem valores de energia próximos, os estados tripleto dos ligantes com a banda de transferência de carga, e que a população do estado LMCT leva à fotodegradação do complexo.

O composto **Eu(Et-acac)** também sofre redução da luminescência de 25% em 2 horas de exposição em 345 nm. Portanto, o mecanismo de enolização não deve ser o único responsável pela fotodegradação de  $\beta$ -dicetonatos. Entretanto, o composto **Eu(Et-acac)** foi mais estável que os outros exemplos descritos na literatura utilizando acac e 3-cloro-acac, provavelmente devido à posição da LMCT relativa aos estados tripletos.

O composto **EuPhN**, ligante análogo nitrogenado da 1,3-difenil-propano-1,3-diona (DBM), não sofre fotodegradação em nenhum dos comprimentos de onda de excitação utilizados (305 e 395 nm) até 5 horas de exposição à radiação UV. Além disso, apresenta bom rendimento quântico, o que o torna, então, de grande interesse em inúmeras aplicações.

As comparações entre os diferentes compostos indicam que a natureza do ligante é importante e determinante na fotoestabilidade dos complexos com  $\text{Eu}^{3+}$ , mas que o íon lantanídeo também exerce influência significativa na fotoestabilidade, devido à possibilidade de participação da LMCT no processo de fotodegradação.

## 6 PERSPECTIVAS

A presença de uma banda de transferência de carga (LMCT) nos complexos **2SOEu** e **2SEu** será investigada através de medidas de reflectância difusa, visando avaliar esse estado como um possível mecanismo da supressão da luminescência por exposição ao UV. As sínteses desses compostos com  $Tb^{3+}$  e as investigações das suas fotoestabilidades também serão realizadas visando entender o papel do estado LMCT na fotodegradação observada nos compostos com  $Eu^{3+}$ .

Considerando os resultados promissores obtidos com o ligante *N*-benzoilbenzamida (**PhN**), serão utilizadas outras imidas para avaliar o efeito dos substituintes nas energias dos estados tripletos e como estes podem influenciar nos processos de fotodegradação e no rendimento quântico.

Os complexos com  $\beta$ -dicetonatos são conhecidos por sofrerem processos de fotodegradação, especialmente com  $Eu^{3+}$ . Considerando que existem alguns mecanismos propostos para esse fenômeno, pretendemos utilizar outras  $\beta$ -dicetonas substituídas na posição 3 para testar os possíveis mecanismos.

Pretende-se aumentar o tempo de exposição à radiação UV dos complexos com  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$  no estado sólido e em solução, e, assim, tentar viabilizar a utilização de espectroscopias de absorção (FTIR, Raman e RMN) e espectrometria de massas para investigar e caracterizar os produtos da fotodegradação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRUNHOSA, Pedro. Quem me leva os meus fantasmas. In.: Luz. Universal Music Portugal SA, Portugal, c2007. 1 CD. Faixa 7. 4 min 17.
- ALVES JÚNIOR, Severino. **Estudos Espectroscópicos de Complexos Mistos de beta-Dicetonas com Íons Lantanídeos (III)**RecifeUFPE, , 1998.
- BETTENCOURT-DIAS, Ana De; VISWANATHAN, Subha. Nitro-functionalization and luminescence quantum yield of Eu ( III ) and Tb ( III ) benzoic acid complexes †‡. **Dalton Transactions**, [s. l.], p. 4093–4103, 2006.
- BINNEMANS, Koen. Chapter 225 - Rare-earth beta-diketonates. In: GSCHNEIDNER, Karl A.; BÜNZLI, Jean-Claude G.; PECHARSKY, Vitalij K. B. T. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (Eds.). [s.l.] : Elsevier, 2005. v. 35p. 107–272.
- BOWMAKER, Graham A. Solvent-assisted mechanochemistry. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 49, n. 4, p. 334–348, 2013.
- BRIŠ, Anamarija; ĐUD, Mateja; MARGETIĆ, Davor. Mechanochemical N-alkylation of imides. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, [s. l.], v. 13, p. 1745–1752, 2017.
- BÜNZLI, Jean-Claude G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 293–294, p. 19–47, 2015.
- BÜNZLI, Jean Claude G. et al. Structural and photophysical properties of europium(III) mixed complexes with  $\beta$ -diketonates and o-phenanthroline. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 207–208, n. C, p. 107–111, 1994.
- BÜNZLI, Jean Claude G. Benefiting from the unique properties of lanthanide ions. **Acc. Chem. Res.**, [s. l.], v. 39, n. 1, p. 53–61, 2006.
- BÜNZLI, Jean Claude G., G. R. Choppin. **Lanthanides Probes in Life, Chemical and Earth Science Theory and Practice**. Amsterdam: Elsevier B.V., 1989.
- CARLOS, Luís D. et al. Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: a bet on the future. **Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)**, [s. l.], v. 21, n. 5, p. 509–534, 2009.
- CARLOS, Luís D. et al. Progress on lanthanide-based organic–inorganic hybrid phosphors. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 40, n. 2, p. 536–549, 2011.
- Cristiane Kelly de Oliveira. **Novas Redes de Coordenação com Íons Lantanídeos: Síntese in situ, Efeito do substituinte e Propriedades Espectroscópicas**. 2012. Universidade Federal de Pernambuco, [s. l.], 2012.
- CROSBY, G. A.; KASHA, M. Intramolecular energy transfer in ytterbium organic chelates. **Spectrochimica Acta**, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 377–382, 1958.
- CROSBY, G. A.; WHAN, R. E.; ALIRE, R. M. Intramolecular Energy Transfer in Rare Earth Chelates. Role of the Triplet State. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 34, n. 3, p. 743–748, 1961.

DE SÁ, G. F. et al. Synthesis, characterization, spectroscopic and photophysical studies of ternary complexes of Eu(III) with 3-aminopyrazine-2-carboxylic acid (HL) and heterobiaryl ligands (2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline). **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 196, n. 1, p. 17–23, 1993.

DEACON, Glen B. et al. Structural variations in rare earth benzoate complexes Part II. Yttrium and terbium. **Crystal Engineering Communication**, [s. l.], v. 9, p. 1110–1123, 2007.

DING, Yanxia et al. Photostable and efficient red-emitters based on zeolite L crystals. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 21, n. 38, p. 14755–14759, 2011.

EVANS, David A.; NAGORNY, Pavel; XU, Risheng. Ceric Ammonium Nitrate Promoted Oxidation of Oxazoles. **Organic Letters**, [s. l.], v. 8, n. 24, p. 5669–5671, 2006.

FAUSTINO, Wagner M. et al. Theoretical and experimental luminescence quantum yields of coordination compounds of trivalent europium. **International Journal of Quantum Chemistry**, [s. l.], v. 103, n. 5, p. 572–579, 2005.

FERREIRA, Rute A. S. et al. Dependence of the Lifetime upon the Excitation Energy and Intramolecular Energy Transfer Rates: The 5D<sub>0</sub> EuIII Emission Case. **Chemistry – A European Journal**, [s. l.], v. 18, n. 38, p. 12130–12139, 2012.

FRIŠČIĆ, Tomislav et al. Clean and Efficient Synthesis Using Mechanochemistry: Coordination Polymers, Metal-Organic Frameworks and Metallodrugs. **Croatica Chemica Acta**, [s. l.], v. 85, n. 3, p. 367–378, 2013.

FUKUDA, Takeshi et al. Stability of sol–gel derived glass coated Eu complex using deuterated methanol. **physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters**, [s. l.], v. 3, n. 9, p. 296–298, 2009.

GAMEIRO, C. G. et al. Lanthanide complexes dispersed in enamel: a promising new material for photonic devices. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 323–324, p. 820–823, 2001.

GAMEIRO, Cristiana G. et al. Molecular UV dosimeters of lanthanide complex thin films: AFM as a function of ultraviolet exposure. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 344, p. 385–388, 2002.

GAWRYSZEWSKA, Paula.; SOKOLNICKI, J.; LEGENDZIEWICZ, J. Photophysics and structure of selected lanthanide compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 249, n. 21, p. 2489–2509, 2005.

GOUVEIA, M. A.; DE JESUS TAVARES, M.; DE CARVALHO, R. G. Lanthanide chelates of decan-2,4-dione. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, [s. l.], v. 33, n. 3, p. 817–822, 1971.

HUANG, Xiaoguang et al. Encapsulating a Ternary Europium Complex in a Silica/Polymer Hybrid Matrix for High Performance Luminescence Application. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 115, n. 5, p. 2332–2340, 2011.

JØRGENSEN, Chr. Klixbüll; JUDD, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. **Molecular Physics**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 281–290, 1964.

- JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. **Phys. Rev.**, [s. l.], v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962.
- JULIEN, Patrick A.; MOTTILLO, Cristina; FRIŠČIĆ, Tomislav. Metal–organic frameworks meet scalable and sustainable synthesis. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 19, n. 12, p. 2729–2747, 2017.
- KAI, Jiang et al. Intermolecular energy transfer and photostability of luminescence-tunable multicolour PMMA films doped with lanthanide– $\beta$ -diketonate complexes. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 21, n. 11, p. 3796, 2011.
- KAI, Jiang; FELINTO, MCFC; NUNES, LAO. Intermolecular energy transfer and photostability of luminescence-tunable multicolour PMMA films doped with lanthanide– $\beta$ -diketonate complexes. **Journal of Materials ...**, [s. l.], p. 3796–3802, 2011.
- NAKAMOTO, Kazuo. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in coordination organometallic, and bioinorganic chemistry**. 5 th ed. New York: John Wiley & Sons, 2008.
- KŁONKOWSKI, Andrzej M. et al. Luminescent materials consisting of Eu(III) ions complexed in heteropolyoxometalates incorporated into silica xerogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s. l.], v. 352, n. 21, p. 2213–2219, 2006.
- KREMER, Carlos et al. Structure and thermodynamic stability of lanthanide complexes with amino acids and peptides. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 249, n. 5, p. 567–590, 2005.
- LEE, Jongbok et al. Synthesis of 1,3,5-trisubstituted-1,2,4-triazoles by microwave-assisted N-acylation of amide derivatives and the consecutive reaction with hydrazine hydrochlorides. **Tetrahedron**, [s. l.], v. 68, n. 8, p. 2045–2051, 2012.
- LEHN, Jean-Marie. Perspectives in Supramolecular Chemistry—From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization. **Angewandte Chemie International Edition in English**, [s. l.], v. 29, n. 11, p. 1304–1319, 1990.
- LIMA, Patricia P. et al. Spectroscopic Study of a UV-Photostable Organic–Inorganic Hybrids Incorporating an Eu<sup>3+</sup>  $\beta$ -Diketonate Complex. **ChemPhysChem**, [s. l.], v. 7, n. 3, p. 735–746, 2006.
- LIMA, Patricia P. et al. Ligand-Assisted Rational Design and Supramolecular Tectonics toward Highly Luminescent Eu<sup>3+</sup>-Containing Organic–Inorganic Hybrids. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 21, n. 21, p. 5099–5111, 2009.
- LIMA, Patricia P. et al. Photo-Click Chemistry to Design Highly Efficient Lanthanide  $\beta$ -Diketonate Complexes Stable under UV Irradiation. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 25, n. 4, p. 586–598, 2013.
- MALTA, O. L. et al. Experimental and theoretical emission quantum yield in the compound Eu(thenoyltrifluoroacetate)<sub>3</sub>.2(dibenzyl sulfoxide). **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 282, n. 3, p. 233–238, 1998.
- MALTA, Oscar L.; DE SÁ, Gilberto F. Explanation of the Anomalous Hypersensitive

$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$  Transition in  $\text{Pr}^{3+}$ . **Phys. Rev. Lett.**, [s. l.], v. 45, n. 11, p. 890–893, 1980.

NIE, Daobo et al. Energy transfer pathways in the carbazole functionalized  $\beta$ -diketonate europium complexes. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 31, n. 9, p. 1639–1646, 2007.

NOCKEMANN, Peter et al. Photostability of a highly luminescent europium  $\beta$ -diketonate complex in imidazolium ionic liquids. **Chem. Commun.**, [s. l.], n. 34, p. 4354–4356, 2005.

NOLASCO, Mariela M. et al. A green-emitting  $\alpha$ -substituted  $\beta$ -diketonate  $\text{Tb}^{3+}$  phosphor for ultraviolet LED-based solid-state lighting. **Journal of Coordination Chemistry**, [s. l.], v. 67, n. 23–24, p. 4076–4089, 2014.

OLIVEIRA, Cristiane K. et al. Synthesis, crystal structure and luminescent properties of lanthanide extended structure with asymmetrical dinuclear units based on 2-(methylthio)benzoic acid. **Journal of Luminescence**, [s. l.], v. 170, p. 528–537, 2016.

PAGNOT, Thierry; AUDEBERT, Pierre; TRIBILLON, Gilbert. Photostability study of europium dibenzolymethide embedded in polystyrene thin films with high concentration. **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 322, n. 6, p. 572–578, 2000.

PARKER, David; KANTHI SENANAYAKE, P.; A. GARETH WILLIAMS, J. Luminescent sensors for pH,  $\text{pO}_2$ , halide and hydroxide ions using phenanthridine as a photosensitizer in macrocyclic europium and terbium complexes. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, [s. l.], n. 10, p. 2129–2140, 1998.

PUNTUS, Lada N. et al. Lanthanide Complexes with a Calix[8]arene Bearing Phosphinoyl Pendant Arms. **European Journal of Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 2007, n. 16, p. 2315–2326, 2007.

PUNTUS, Lada N. et al. Role of Inner- and Outer-Sphere Bonding in the Sensitization of  $\text{Eu}^{III}$ -Luminescence Deciphered by Combined Analysis of Experimental Electron Density Distribution Function and Photophysical Data. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 47, n. 23, p. 11095–11107, 2008.

QUIRINO, W. et al.  $\text{Eu}$ - $\beta$ -diketonate complex OLED as UV portable dosimeter. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 161, n. 11–12, p. 964–968, 2011.

RÄSÄNEN, Markus et al. Study on photophysical properties of  $\text{Eu}(\text{III})$  complexes with aromatic  $\beta$ -diketonates – Role of charge transfer states in the energy migration. **Journal of Luminescence**, [s. l.], v. 146, p. 211–217, 2014.

ROH, Soo-gyun et al. Articles Energy Transfer Pathway in Luminescent Lanthanide Complexes Based on Dansyl- N -methylaminobenzoic Acid through Intramolecular Charge Transfer State for Near Infrared Emission. [s. l.], v. 28, n. 8, p. 1249–1255, 2007.

SA, Gilberto F. De; MALTA, OL. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry ...**, [s. l.], v. 196, p. 165–195, 2000.

SÁ FERREIRA, R. A. et al. A theoretical interpretation of the abnormal  $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_4$  intensity based on the  $\text{Eu}^{3+}$  local coordination in the  $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

polyoxometalate. **Journal of Luminescence**, [s. l.], v. 121, n. 2, p. 561–567, 2006.

SABBATINI, Nanda; GUARDIGLI, Massimo; LEHN, Jean-Marie. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 123, n. 1, p. 201–228, 1993.

SILVA, Rodolfo Rodrigues Nunes Da. **Estudo Fotofísico de Compostos de Coordenação Derivados de 2-(Metiltio)- e 2-(Metilsulfinil) benzoatos com o Íons európio**. 2013. Universidade Federal de Pernambuco, [s. l.], 2013.

SILVA, Thiago Estefane Da. **Planejamento de Compostos Luminescentes Fotoestáveis com Íons Lantanídeos**. 2018. Universidade Federal de Pernambuco, [s. l.], 2018.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos**. 9ed. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SINGH, Udai P. et al. Synthesis, molecular structure and emission properties of benzoato-bridged lanthanide complexes with hydrotris(pyrazolyl)borate. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, [s. l.], n. 23, p. 4464–4470, 2002.

SIVAKUMAR, Sarika et al. Lanthanide-Based Coordination Polymers Assembled from Derivatives of 3, 5-Dihydroxy Benzoates : Syntheses , Crystal Structures , and Photophysical Properties. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 50, p. 4882–4891, 2011.

SONG, Yi-Shan; YAN, Bing; CHEN, Zhen-Xia. The first lanthanide carboxylate complex constructed from hydroxyl bridging bimetallic units: Hydrothermal synthesis, crystal structure and luminescent properties. **Inorganica Chimica Acta**, [s. l.], v. 360, n. 10, p. 3431–3435, 2007.

SONGZHU, Lin et al. Fabrication of Eu(III) complex doped nanofibrous membranes and their oxygen-sensing properties. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 77, n. 4, p. 885–889, 2010.

SUN, Daofeng et al. Syntheses, crystal structures and properties of two novel lanthanide-carboxylate polymeric complexes. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, [s. l.], n. 8, p. 1847–1851, 2002.

TSARYUK, V. et al. Peculiarities of the excitation energy transfer in europium and terbium aromatic carboxylates and nitrate complexes with sulfoxides: Blocking effect. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 197, n. 2–3, p. 190–196, 2008.

VISWANATHAN, Subha; BETTENCOURT-DIAS, Ana De. 2-Chloro-5-nitrobenzoato complexes of Eu ( III ) and Tb ( III ) – A 1D coordination polymer and enhanced solution luminescence. **Inorganic Chemistry Communications**, [s. l.], v. 9, p. 444–448, 2006.

WANG, Z. M.; VAN DE BURGT, L. J.; CHOPPIN, G. R. Spectroscopic study of lanthanide(III) complexes with carboxylic acids. **Inorganica Chimica Acta**, [s. l.], v. 293, n. 2, p. 167–177, 1999.

XU, Jun et al. Assembly, stabilities, and photophysical behaviors of highly efficient luminescent materials fabricated from a terbium complex doped silica/polymer hybrids.

**Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 133, n. 1, p. 78–86, 2012.

YAN, Bing; WANG, Qian-Ming. Two Luminescent Molecular Hybrids Composed of Bridged Eu(III)- $\beta$ -Diketone Chelates Covalently Trapped in Silica and Titanate Gels. **Crystal Growth & Design**, [s. l.], v. 8, n. 5, p. 1484–1489, 2008.

YAN, Qing et al. Luminescence of Eu(DBM)<sub>3</sub>Phen-doped in azobenzene-containing copolymers—Effects of absorption overlapping of two components. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 75, n. 3, p. 992–996, 2010.

YU, Jiangbo et al. Luminescent terbium and europium probes for lifetime based sensing of temperature between 0 and 70 °C. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 20, n. 33, p. 6975–6981, 2010.

ZHANG, Heng et al. Dual-Lanthanide-Chelated Silica Nanoparticles as Labels for Highly Sensitive Time-Resolved Fluorometry. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 19, n. 24, p. 5875–5881, 2007.

ZHANG, Y. Y. et al. Multi-color fluorescence in rare earth acetylacetonate hydrate doped poly methyl methacrylate. **Optics Communications**, [s. l.], v. 311, p. 111–116, 2013.

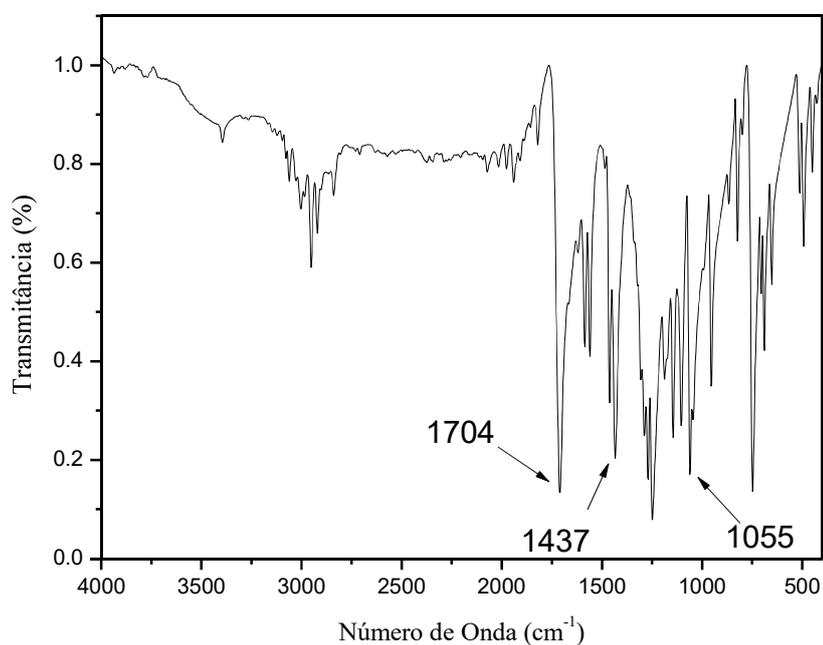
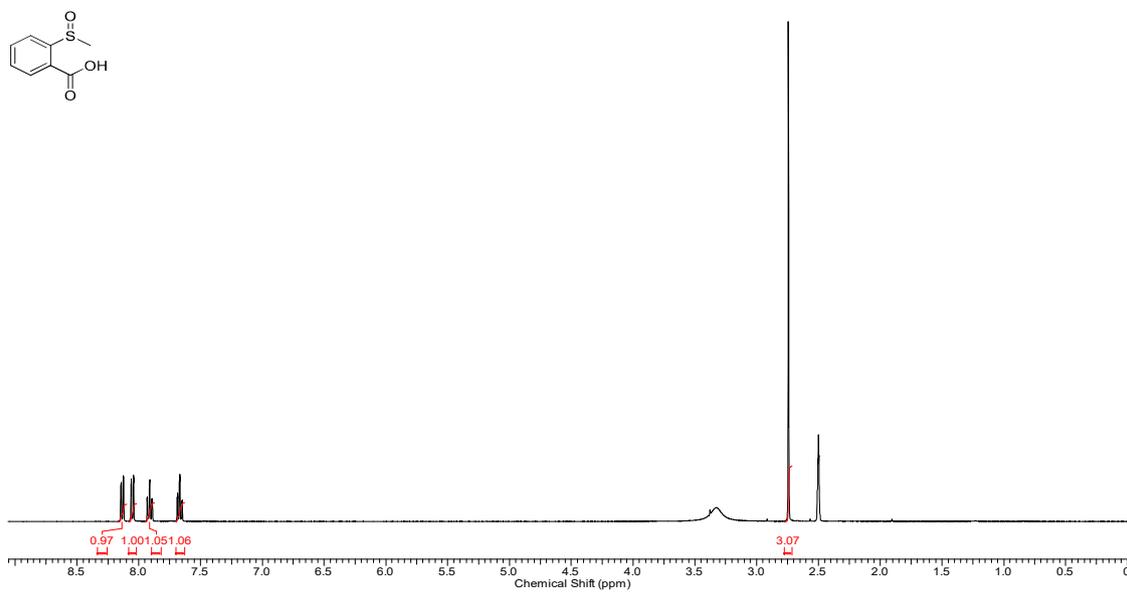
ZHAO, Chao et al. Synthesis and Characterization of Red-Luminescent Graphene Oxide Functionalized with Silica-Coated Eu<sup>3+</sup> Complex Nanoparticles. **Chemistry – A European Journal**, [s. l.], v. 17, n. 25, p. 7007–7012, 2011.

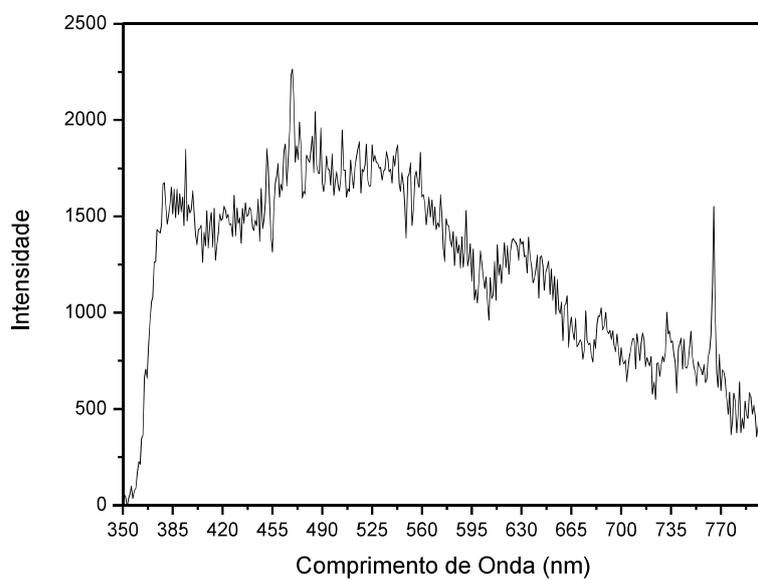
ZHAO, Qiang et al. Synthesis and Photophysical, Electrochemical, and Electrophosphorescent Properties of a Series of Iridium(III) Complexes Based on Quinoline Derivatives and Different  $\beta$ -Diketonate Ligands. **Organometallics**, [s. l.], v. 25, n. 15, p. 3631–3638, 2006.

ZHENG, Wei et al. Dramatic improvement in photostability of luminescent Eu(III) complexes with tetraphenylimidodiphosphinate ligand. **Journal of Luminescence**, [s. l.], v. 146, p. 544–549, 2014.

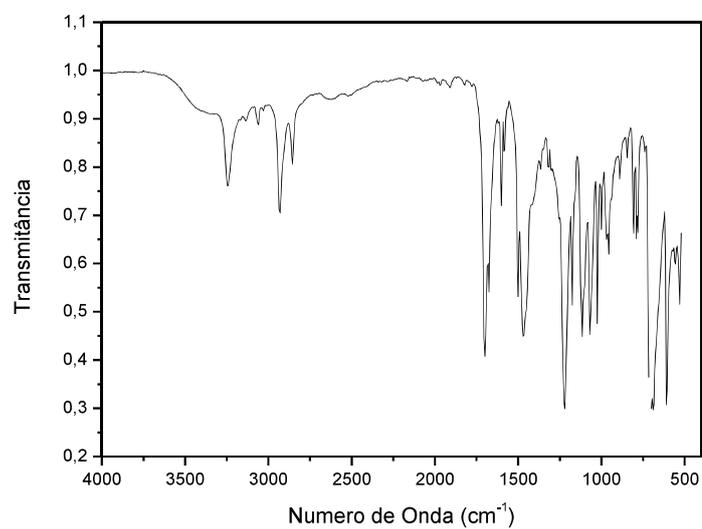
ZOLIN, V. F. et al. Spectroscopy of europium and terbium pyridine-carboxylates. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 380, n. 1, p. 279–284, 2004.

## APÊNDICE A - ESPECTROS

**Figura A1** - Infravermelho do ácido 2-(metilsulfinil) benzóico (**1**)**Figura A2** - RMN <sup>1</sup>H do ácido 2-(metilsulfinil) benzóico (**1**)



**Figura A3** - espectro de fosforescência do composto de coordenação de gadolínio **2SOGd**



**Figura A4** - espectro de infravermelho do ligante *N*-benzoilbenzamida

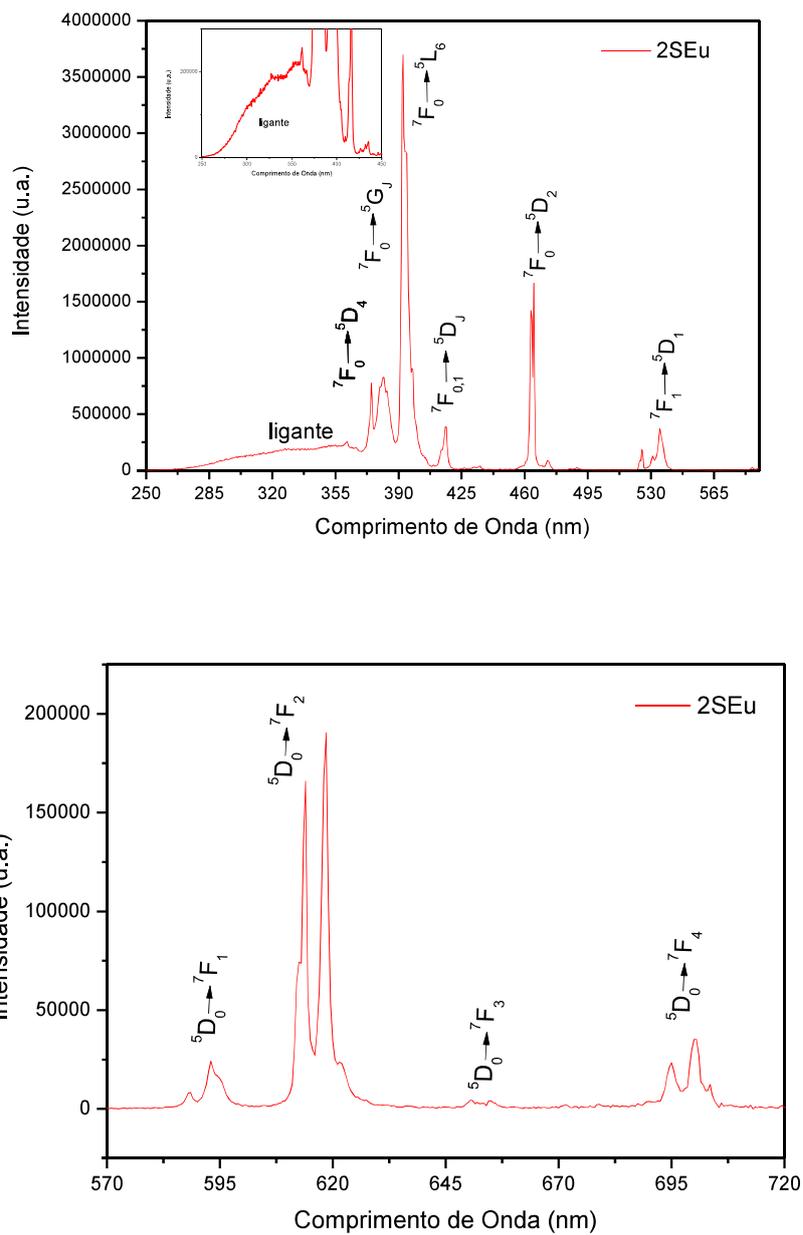


Figura A5 e A6 – excitação e emissão 2SEu

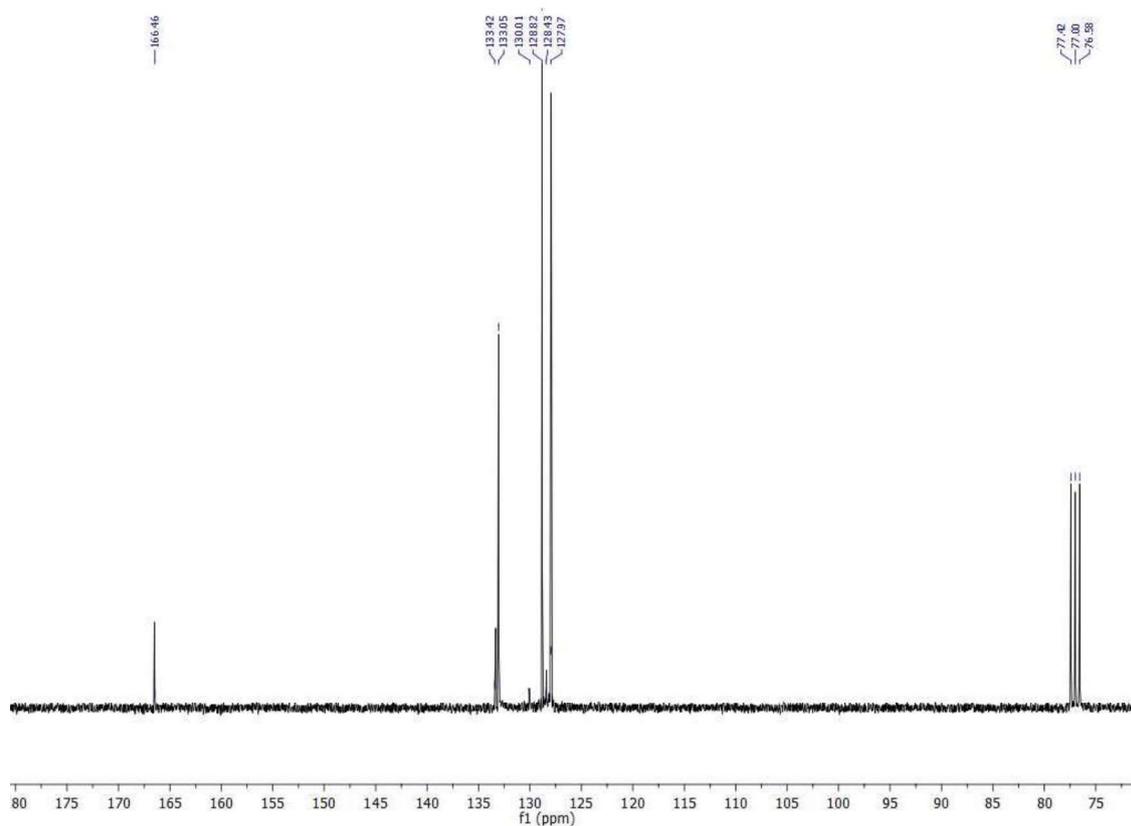


Figura A7 - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  da N-Benzoilbenzamida (**3**) em  $\text{CDCl}_3$ .

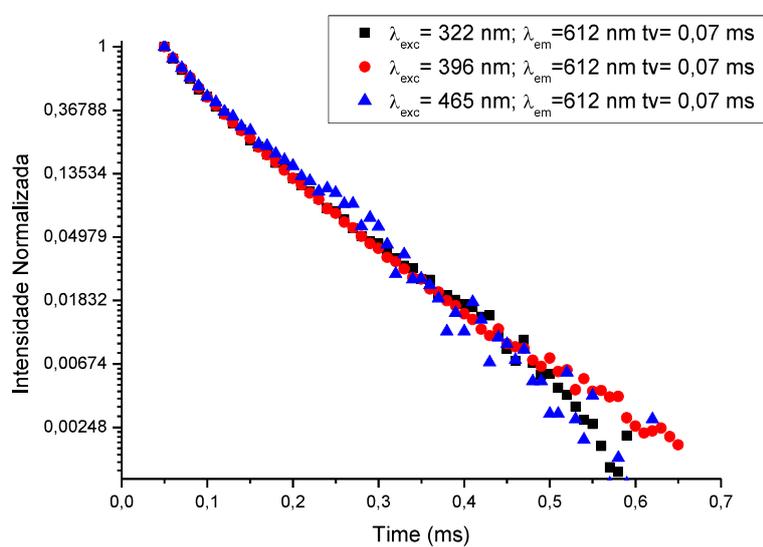


Figura A8 - Tempo de vida  $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$