



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

MIRIAM KÉZIA NICOLAU GREGÓRIO DE OLIVEIRA

**SÍNTESE DE COMPLEXOS *TETRAKIS* E QUATERNÁRIOS DE EURÓPIO
VIA MICRO-ONDAS E INTENSIFICAÇÃO DA LUMINESCÊNCIA PELA
DIVERSIFICAÇÃO DE LIGANTES**

Recife
2020

MIRIAM KÉZIA NICOLAU GREGÓRIO DE OLIVEIRA

**SÍNTESE DE COMPLEXOS *TETRAKIS* E QUATERNÁRIOS DE EURÓPIO VIA
MICRO-ONDAS E INTENSIFICAÇÃO DA LUMINESCÊNCIA PELA
DIVERSIFICAÇÃO DE LIGANTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Ciência de Materiais.

Área de Concentração: Materiais Não Metálicos

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Simone Maria da Cruz Gonçalves.

Coorientador: Prof^º. Dr. Marcelo Navarro.

Recife

2020

Catálogo na fonte
Bibliotecária Mariana de Souza Alves CRB4-2105

G821s Oliveira, Miriam Kézia Nicolau Gregório de.
 Síntese de complexos tetrakis e quaternários de európio via micro-ondas e
 intensificação da luminescência pela diversificação de ligantes/ Miriam Kézia
 Nicolau Gregório de Oliveira. – 2020.
 99 f.: il., fig., tab.

 Orientadora: Simone Maria da Cruz Gonçalves.
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência
 de Materiais. Recife, 2020.
 Inclui referências e apêndices.

 1. Materiais não metálicos. 2. Európio. 3. Complexos quaternários. 4. β -
 dicetonatos. I. Gonçalves, Simone Maria da Cruz (orientadora). II. Título.

620.19 CDD (22. ed.) UFPE-CCEN 2020-140

MIRIAM KÉZIA NICOLAU GREGÓRIO DE OLIVEIRA

**SÍNTESE DE COMPLEXOS TETRAKIS E QUATERNÁRIOS DE EURÓPIO VIA
MICRO-ONDAS E INTENSIFICAÇÃO DA LUMINESCÊNCIA PELA
DIVERSIFICAÇÃO DE LIGANTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 28/02/2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Simone Maria da Cruz Gonçalves (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Maria Goreti Carvalho Pereira (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. José Licarion Pinto Segundo Neto (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico esse trabalho a Deus, o Senhor da minha vida, e aos meus pais, minha base.

Agradecimentos

À profa. Simone M^a. C. Gonçalves pela inigualável orientação, por contribuir para a minha formação profissional sempre com ótimas contribuições científicas e palavras de incentivo.

Aos colegas do Laboratório de Organometálicos: Anderson, Douglas, Gerson, Lizandra, Rayanne e Vanessa por toda contribuição ao trabalho desenvolvido.

Ao prof. Severino Alves Júnior e ao CEMENE pelas medidas fotofísicas dos complexos sintetizados.

À Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE pelas análises realizadas para a caracterização estrutural dos complexos sintetizados nesta dissertação.

Ao CETENE e à Dr^a Júlia pelas medidas de MALDI-TOF realizadas.

Aos funcionários do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, em particular, a Ingrid Vanessa, por todo apoio administrativo que contribuiu para a conclusão deste trabalho.

À FACEPE pelo apoio através do PRONEX-APQ-0792-1.06/14.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida.

Resumo

Neste trabalho foram sintetizados onze complexos de európio com ligantes β -dicetonatos via reator micro-ondas e a suas luminescências foram investigadas. Foi testada e verificada uma conjectura, publicada pelo nosso grupo de pesquisa que consiste na introdução da diversificação de ligantes nos complexos ternários de európio e quaternários de samário para intensificação da luminescência. As classes de complexos estudadas nesta dissertação foram *tetrakis* de európio e quaternários de európio inéditos, onde comparamos os valores de eficiência quântica (η) dos complexos do tipo: $[\text{Eu}(\beta)_4]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\beta)]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\beta)_2]\text{K}$ e um complexo totalmente misto $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$, onde DBM e β = BTFA, TTA ou HFAC são os ligantes. Os procedimentos para obtenção destes complexos foram desenvolvidos utilizando-se um reator micro-ondas substituindo a metodologia usual de síntese. A maior vantagem do uso do reator micro-ondas foi o tempo de reação que foi reduzido de no mínimo 4 horas para até 14 minutos. Todos os complexos sintetizados foram caracterizados por espectrometria de massa MALDI-TOF, espectroscopias IV e RMN de ^1H e ^{19}F e espectroscopia de luminescência (espectros de emissão, excitação e curva de tempo). Como resultados de luminescência constatamos que a média das eficiências quânticas dos complexos *tetrakis* ($\eta_{\text{médio}} = 27\%$) foi menor do que o valor para o complexo totalmente misto ($\eta_{\text{médio}} = 44\%$) confirmando a conjectura. Além disso, a eficiência quântica média para os complexos do tipo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\beta)]\text{K}$ foi de 20 % e para os complexos do tipo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\beta)_2]\text{K}$ foi de 35 % que foram inferiores ao valor para o complexo totalmente misto $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$ (44 %). Mais interessante, verificamos que quando comparamos a eficiência quântica do *tetrakis* $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$, 9%, com o valor de η do totalmente misto, 44 %, houve um aumento relativo considerável de 389 %. Portanto, os dados de luminescência obtidos neste trabalho comprovaram que quanto mais diversificados os ligantes num complexo quaternário de európio, maior a eficiência quântica confirmando a conjectura de aumento da luminescência que pode estar relacionado com uma maior assimetria do complexo.

Palavras-chave: Európio. Complexos quaternários. β -dicetonatos. Eficiência quântica de emissão. Luminescência. Intensificação.

Abstract

In this work, eleven europium complexes with β -diketonate ligands were synthesized via microwave reactor and their luminescence was investigated. A conjecture already presented by our research group was tested and verified which consists of introducing the diversification of ligands in the ternary europium complexes and quaternary samarium complexes to intensify luminescence. Herein, we studied classes of tetrakis europium complexes and novel quaternary europium complexes, where we compared the values of quantum efficiency (η) of complexes of the type: $[\text{Eu}(\beta)_4]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\beta)]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\beta)_2]\text{K}$, and a fully mixed complex $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$ where DBM and β = BTFA, TTA or HFAC are the ligands. These complexes were synthesized by using a microwave reactor replacing the usual synthesis methodology. The considerable advantage of using the microwave reactor was the reaction time, which was reduced from at least 4 hours to up to 14 minutes. All synthesized complexes were characterized by MALDI-TOF mass spectrometry, IR and ^1H and ^{19}F NMR spectroscopy, and luminescence spectroscopy (emission and excitation spectra and lifetime curve). As luminescence results, we observed that the average of the quantum efficiencies of the tetrakis complexes (27 %) was less than the η value for the totally mixed complex (44 %) demonstrating the conjecture. Besides, the average quantum efficiency for $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\beta)]\text{K}$ complexes was 20 % and for $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\beta)_2]\text{K}$ complexes it was 35 % that were lower than the value for the totally mixed complex $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$ (44 %). More interesting, the totally mixed complex exhibited a η value remarkably higher than the η value for the complex with all equal ligands (9 %), a relative increase of 389 %. Therefore, the luminescence data obtained in this work showed that the more diverse ligands the complex has, the greater the quantum efficiency confirming the conjecture of luminescence enhancement which might be related to the higher asymmetry in the complex structure.

Keywords: Europium. Quaternary complexes, β -diketonates. Emission quantum efficiency. Luminescence. Intensification.

Lista de Figuras

Figura 1 - Representação do processo de sensibilização de luz do íon Eu^{3+} através de ligantes orgânicos, mais conhecido como efeito antena.	19
Figura 2 - Diagrama de transferência de energia dos ligantes para o íon európio (III).	20
Figura 3 - Representação da desprotonação de uma β -dicetona para formar o β -dicetonato, onde R_1 e R_2 são substituintes.	21
Figura 4 - Formas de geração de calor por irradiação com micro-ondas	24
Figura 5 - Representação pictórica da força de coordenação dos ligantes β -dicetonatos DBM, BTFA e TTA ao íon európio.	24
Figura 6 - Ligantes utilizados para formação dos complexos: DBM (1,3-difenilpropano-1,3-dionato), BTFA (4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodionato), TTA (4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodionato) e HFAC (1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanodionato).	27
Figura 7 - Síntese de formação do complexo $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_4]\text{K}$ pela rota usual, onde $\beta\text{-dic}$ = DBM, BTFA ou TTA.	28
Figura 8 - Síntese geral de formação dos complexos <i>tetrakis</i> de európio via micro-ondas, onde $\beta\text{-dic}$ = DBM, BTFA, TTA.	28
Figura 9 - Esquema das sínteses dos complexos quaternários de európio via micro-ondas, onde todas foram realizadas em etanol e a 100 W de potência. β = BTFA, TTA ou HFAC.	30
Figura 10 - Esquema da síntese modificada do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BTFA})]\text{K}$, realizadas em etanol e com 100 W de potência.	33
Figura 11 - Espectros de infravermelho dos complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$ (esquerda) e do $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$ (direita).	35
Figura 12 - Espectros de RMN de ^1H do pré-ligante DBMH (acima) e do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$ (abaixo) em acetona- d_6 (sinais em δ 2,04 e 2,85 ppm).	36
Figura 13 - Espectros de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$	37
Figura 14 - Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$	39
Figura 15 - Espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$ (esquerda) com $\lambda_{\text{máx.}} = 393$ nm e $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$ (direita) com $\lambda_{\text{máx.}} = 381$ nm.	40
Figura 16 - Espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$ (esquerda) com $\lambda_{\text{máx.}} = 612$ nm e $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$ (direita) com $\lambda_{\text{máx.}} = 611$ nm.	41

Figura 17 - Curva de tempo de vida (corrigida) do complexo [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(HFAC)]K.....	41
Figura 18 - Gráfico A_{nrad} e A_{rad} dos complexos <i>tetrakis</i> ([Eu(DBM) ₄]K) e quaternários de europeio.....	44
Figura 19 - Espectro de Infravermelho do pré-ligante DBMH (pastilha de KBr).....	59
Figura 20 - Espectro de Infravermelho do pré-ligante BTFAH (pastilha de KBr).	60
Figura 21 - Espectro de Infravermelho do pré-ligante TTAH (pastilha de KBr).	60
Figura 22 - Espectro de Infravermelho do pré-ligante HFACH (pastilha de KBr).	61
Figura 23 - Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(HFAC)]K (pastilha de KBr).	61
Figura 24 - Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(DBM) ₃ (BTFA)]K (pastilha de KBr).	62
Figura 25 - Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(DBM) ₃ (TTA)]K (pastilha de KBr).	62
Figura 26 - Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(DBM) ₃ (HFAC)]K (pastilha de KBr).	63
Figura 27 - Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(DBM) ₂ (BTFA) ₂]K (pastilha de KBr).	63
Figura 28 - Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(DBM) ₂ (TTA) ₂]K (pastilha de KBr).	64
Figura 29 - Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(DBM) ₂ (HFAC) ₂]K (pastilha de KBr).	64
Figura 30 - Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(DBM) ₄]K (pastilha de KBr).	65
Figura 31 - Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(BTFA) ₄]K (pastilha de KBr).	65
Figura 32 - Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(TTA) ₄]K (pastilha de KBr).	66
Figura 33 - Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(HFAC) ₄]K (pastilha de KBr).	66
Figura 34 - Espectro de RMN de ¹ H do pré-ligante DBMH (acetona-d ₆ , 400 MHz).	67
Figura 35 - Espectro de RMN de ¹ H do pré-ligante BTFAH (acetona-d ₆ , 400 MHz).	68
Figura 36 - Espectro de RMN de ¹ H do pré-ligante TTAH (acetona-d ₆ , 400 MHz).	68
Figura 37 - Espectro de RMN de ¹ H do pré-ligante HFACH (acetona-d ₆ , 400 MHz).	69
Figura 38 - Espectro de RMN de ¹ H do complexo [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(HFAC)]K (acetona-d ₆ , 400 MHz).	69
Figura 39 - Espectro de RMN de ¹ H do complexo [Eu(DBM) ₃ (BTFA)]K (acetona-d ₆ , 400 MHz).	70

Figura 40 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TTA})]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz).....	70
Figura 41 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{HFAC})]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz).....	71
Figura 42 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})_2]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz).....	71
Figura 43 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})_2]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz).....	72
Figura 44 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{HFAC})_2]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz).....	72
Figura 45 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz)....	73
Figura 46 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz)...	73
Figura 47 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_4]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz).	74
Figura 48 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{HFAC})_4]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz). .	74
Figura 49 - Espectro de RMN de ^{19}F do pré-ligante BTFAH (acetona- d_6 , 400 MHz).....	75
Figura 50 - Espectro de RMN de ^{19}F do pré-ligante TTAH (acetona- d_6 , 400 MHz).	76
Figura 51 - Espectro de RMN de ^{19}F do pré-ligante HFACH (acetona- d_6 , 400 MHz).	76
Figura 52 - Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz).	77
Figura 53 - Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BTFA})]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz).....	77
Figura 54 - Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TTA})]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz).....	78
Figura 55 - Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{HFAC})]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz).....	78
Figura 56 - Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})_2]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz).....	79
Figura 57 - Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})_2]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz).....	79
Figura 58 - Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{HFAC})_2]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz).....	80
Figura 59 - Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz)... ..	80
Figura 60 - Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_4]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz).....	81
Figura 61 - Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $[\text{Eu}(\text{HFAC})_4]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz)... ..	81

Figura 62 - Espectro de excitação do complexo [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(HFAC)]K; Comprimento de onda máximo $\lambda = 381$ nm.	82
Figura 63 - Espectro de excitação do complexo [Eu(DBM) ₃ (BTFA)]K; Comprimento de onda máximo $\lambda = 386$ nm.	83
Figura 64 - Espectro de excitação do complexo [Eu(DBM) ₃ (TTA)]K; Comprimento de onda máximo $\lambda = 384$ nm.	83
Figura 65 - Espectro de excitação do complexo [Eu(DBM) ₃ (HFAC)]K; Comprimento de onda máximo $\lambda = 394$ nm.	84
Figura 66 - Espectro de excitação do complexo [Eu(DBM) ₂ (BTFA) ₂]K; Comprimento de onda máximo $\lambda = 383$ nm.	84
Figura 67 - Espectro de excitação do complexo [Eu(DBM) ₂ (TTA) ₂]K; Comprimento de onda máximo $\lambda = 383$ nm.	85
Figura 68 - Espectro de excitação do complexo [Eu(DBM) ₂ (HFAC) ₂]K; Comprimento de onda máximo $\lambda = 384$ nm.	85
Figura 69 - Espectro de excitação do complexo [Eu(DBM) ₄]K; Comprimento de onda máximo $\lambda = 393$ nm.	86
Figura 70 - Espectro de excitação do complexo [Eu(BTFA) ₄]K; Comprimento de onda máximo $\lambda = 366$ nm.	86
Figura 71 - Espectro de excitação do complexo [Eu(TTA) ₄]K; Comprimento de onda máximo $\lambda = 387$ nm.	87
Figura 72 - Espectro de excitação do complexo [Eu(HFAC) ₄]K; Comprimento de onda máximo $\lambda = 334$ nm.	87
Figura 73 - Espectro de emissão do complexo [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(HFAC)]K; Comprimento de onda máximo $\lambda = 611$ nm.	88
Figura 74 - Espectro de emissão do complexo [Eu(DBM) ₃ (BTFA)]K; Comprimento de onda máximo $\lambda = 613$ nm.	88
Figura 75 - Espectro de emissão do complexo [Eu(DBM) ₃ (TTA)]K; Comprimento de onda máximo $\lambda = 611$ nm.	89
Figura 76 - Espectro de emissão do complexo [Eu(DBM) ₃ (HFAC)]K; Comprimento de onda máximo $\lambda = 612$ nm.	89
Figura 77 - Espectro de emissão do complexo [Eu(DBM) ₂ (BTFA) ₂]K; Comprimento de onda máximo $\lambda = 611$ nm.	90
Figura 78 - Espectro de emissão do complexo [Eu(DBM) ₂ (TTA) ₂]K; Comprimento de onda máximo $\lambda = 611$ nm.	90

Figura 79 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{HFAC})_2]\text{K}$; Comprimento de onda máximo $\lambda = 612 \text{ nm}$	91
Figura 80 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$; Comprimento de onda máximo $\lambda = 612 \text{ nm}$	91
Figura 81 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]\text{K}$; Comprimento de onda máximo $\lambda = 611 \text{ nm}$	92
Figura 82 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_4]\text{K}$; Comprimento de onda máximo $\lambda = 612 \text{ nm}$	92
Figura 83 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{HFAC})_4]\text{K}$; Comprimento de onda máximo $\lambda = 612 \text{ nm}$	93
Figura 84 - Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$	94
Figura 85 - Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BTFA})]\text{K}$	95
Figura 86 - Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TTA})]\text{K}$	95
Figura 87 - Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{HFAC})]\text{K}$	96
Figura 88 - Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})_2]\text{K}$	96
Figura 89 - Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})_2]\text{K}$	97
Figura 90 - Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{HFAC})_2]\text{K}$	97
Figura 91 - Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$	98
Figura 92 - Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]\text{K}$	98
Figura 93 - Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_4]\text{K}$	99
Figura 94 - Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{HFAC})_4]\text{K}$	99

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Nomes, siglas e energias do estado tripleto de β -dicetonatos.	21
Tabela 2 - Rendimentos de reação, tempo de reação e tempo de obtenção dos complexos <i>tetrakis</i> de európio via rota usual e micro-ondas.	29
Tabela 3 - Rendimentos, tempo de reação e tempo de obtenção dos complexos quaternários de európio sintetizados por micro-ondas.	31
Tabela 4 - Massa média dos precipitados filtrados nas etapas de síntese dos complexos quaternários.	32
Tabela 5 - Massas calculadas (Mc) e massas obtidas (Mo) para os complexos analisados por MALDI-TOF.	34
Tabela 6 - Sinais de infravermelho encontrados para os pré-ligantes β -dicetonas e para cada complexo sintetizado.	35
Tabela 7 - Valores de deslocamento do RMN ^{19}F das β -dicetonas e dos complexos sintetizados.	38
Tabela 8 - Eficiências quânticas (η) dos complexos sintetizados; tempo de vida, τ ; taxas de decaimento radiativo, A_{rad} e taxas de decaimento não-radiativo, A_{nrad}	43
Tabela 9 - Solventes e reagentes empregados nas sínteses dos complexos.	47

Lista de Abreviaturas e Siglas

BTFA	4,4,4-Trifluoro-1-fenil-1,3-butanodionato
COSY	<i>CORrelated SpectroscopY</i>
DBM	1,3-difenilpropano-1,3-dionato
EtOH	Etanol
HFAC	1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanodionato
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
IV	Infravermelho
LUMPAC	<i>Lanthanide Luminescence Software Package</i>
MALDITOF	<i>Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight</i>
RMN de ¹⁹F	Ressonância magnética nuclear de flúor-19
RMN de ¹H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio-1
TTA	4,4,4-Trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodionato

Lista de Símbolos

η	Eficiência quântica de emissão
Φ	Rendimento quântico de emissão
$\#$	Número de fótons
β	Ligante β -dicetonato
A_{rad}	Taxa de emissão radiativa
A_{nrad}	Taxa de decaimento não radiativo
τ	Tempo de vida
δ	Deslocamento químico
$\bar{\nu}$	Número de onda da banda no Infravermelho
$\lambda_{\text{máx.}}$	Comprimento de onda máximo

Sumário

1	Introdução	18
2	Objetivos.....	26
2.1	Objetivos Gerais.....	26
2.2	Objetivos Específicos.....	26
3	Síntese assistida por micro-ondas dos complexos de európio com ligantes β-dicetonatos e estudo da luminescência	27
3.1	Síntese dos complexos <i>tetrakis</i> e quaternários de európio via reator micro-ondas	27
3.2	Caracterização dos complexos sintetizados via micro-ondas	33
3.2.1	<i>Espectrometria de Massa MALDI-TOF</i>	33
3.2.2	<i>Espectroscopia de Infravermelho</i>	34
3.2.3	<i>Espectroscopia de RMN de ^1H e de ^{19}F</i>	36
3.2.4	<i>Espectroscopia de Fluorescência (espectros de emissão, excitação e curva de tempo de vida)</i>	39
3.3	Dados de luminescência e confirmação da conjectura para complexos mistos..	42
4	Conclusão	46
4.1	Perspectivas.....	46
5	Procedimentos Experimentais.....	47
5.1	Reagentes e Solventes	47
5.2	Sínteses dos complexos de európio.....	47
5.2.1	<i>Síntese do cloreto de európio</i>	47
5.2.2	<i>Síntese Usual dos complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_4]\text{K}$, $\beta\text{-dic}$ = DBM, BTFA, TTA</i>	48
5.2.3	<i>Síntese dos complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_4]\text{K}$, $\beta\text{-dic}$ = DBM, BTFA, TTA, ou HFAC</i>	48
5.2.4	<i>Procedimento geral de obtenção dos β-Dicetonatos DBMK, BTFAK, TTAK e HFACK</i>	49
5.2.5	<i>Síntese dos complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\beta\text{-dic})]\text{K}$, $\beta\text{-dic}$ = BTFA, TTA, ou HFAC</i>	50
5.2.6	<i>Síntese dos complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\beta\text{-dic})_2]\text{K}$, $\beta\text{-dic}$ = BTFA, TTA, ou HFAC</i>	50
5.2.7	<i>Síntese do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$</i>	51
5.3	Equipamentos e Métodos para Caracterização	52

5.3.1	<i>Espectroscopia de Infravermelho</i>	52
5.3.2	<i>Espectroscopia de RMN</i>	52
5.3.3	<i>Espectrometria de Massa MALDI-TOF</i>	52
5.3.4	<i>Espectroscopia de Fluorescência</i>	53
	Referências	54
	Apêndice A - Espectroscopia de Infravermelho	59
	Apêndice B - Espectroscopia de RMN de ^1H	67
	Apêndice B - Espectroscopia de RMN de ^{19}F	75
	Apêndice D - Espectros de Excitação	82
	Apêndice E - Espectros de Emissão	88
	Apêndice F - Curvas de Tempo de vida	94

1 Introdução

No sexto período da tabela periódica, o grupo de elementos que vai do lantânio ao lutécio (elementos com número atômico de 57 a 71) é conhecido como a série dos lantanídeos. Por razões históricas, estes elementos juntamente com escândio e ítrio são denominados “terras raras”. A configuração eletrônica da série lantanídica apresenta preenchimento gradativo do sub-nível energético $4f^n$ ($n = 0$ a 14) o que proporciona aos elementos propriedades físicas e químicas semelhantes. (BINNEMANS et al., 2018).

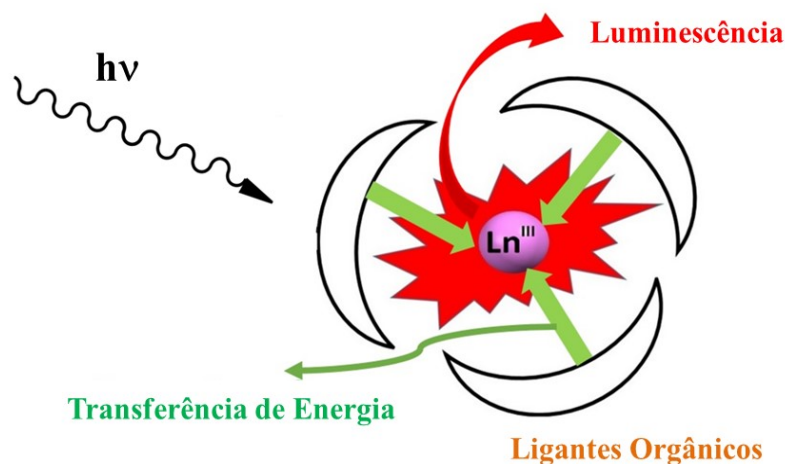
O estado de oxidação trivalente (Ln^{3+}), mais comum aos íons lantanídeos, permite a formação de compostos de coordenação com ligantes que possuem alta densidade eletrônica. Os íons Ln^{3+} são maiores que outros íons metálicos trivalentes do bloco d o que proporciona números de coordenação altos que podem variar entre 6 a 12 em estado sólido ou em solução, mas os números mais comuns são 8 e 9. (SOUSA FILHO; SERRA, 2014)

Uma das aplicações mais importantes dos terras raras são em materiais luminescentes (BÜNZLI, 2015). Os complexos de íons lantanídeos, especialmente os trivalentes, apresentam linhas de emissão extremamente finas, tornando possível alcançar a pureza da cor desejada muito útil na produção de *displays* coloridos. Atualmente, a busca em projetar complexos que atuem como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) com altas intensidades de emissão ainda é muito alta (DE SÁ et al., 2000) (MIYATA, 2014). Há uma vasta aplicação desses complexos como em: *Organic Light-Emitting Devices* (OLED's) (THEJO KALYANI; DHOBLE, 2012)(TAYDAKOV et al., 2016)(BIJU et al., 2015); Dispositivos Poliméricos Emissores de Luz (PLED's)(GIBELLI et al., 2013); *Metal Organic Frameworks* (MOF's)(ZHOU et al., 2013); QR CODEs (RAMALHO et al., 2018); sensores para determinação de pH (WANG et al., 2009)(SHINODA; TSUKUBE, 2011); sensores eletroquímicos (ILKHANI et al., 2011); dispositivos medidores de temperatura (SOUZA et al., 2016) (YANG et al., 2018); hidrogéis (LI et al., 2016); líquidos iônicos (PRODIUS; MUDRING, 2018) e biossensores para imagem celular (REDDY; DIVYA; PAVITHRAN, 2013).

A luminescência de um complexo de lantanídeo consiste na emissão de luz visível ou na região do infravermelho próximo quando submetido a algum tipo de estímulo, como a irradiação com luz ultravioleta no caso dos complexos de lantanídeos. Mas, o íon lantanídeo sozinho tem absorvidade molar (1 a $10 \text{ L}^{-1}.\text{mol}.\text{cm}^{-1}$) muito baixa diferentemente dos ligantes orgânicos que possuem absorvidade molar tipicamente na região de $10^4 - 10^5 \text{ L}^{-1}.\text{mol}.\text{cm}^{-1}$ (ARMELAO et al., 2010). Logo, a alta luminescência de complexos lantanídeos é

obtida através de um processo chamado sensibilização da luminescência ou “efeito antena” (Figura 1), em que o ligante orgânico absorve muito mais luz que o lantanídeo e depois transfere esta energia intramolecularmente para o íon metálico, acentuando assim sua luminescência (WEISSMAN, 1942),(BINNEMANS, 2009).

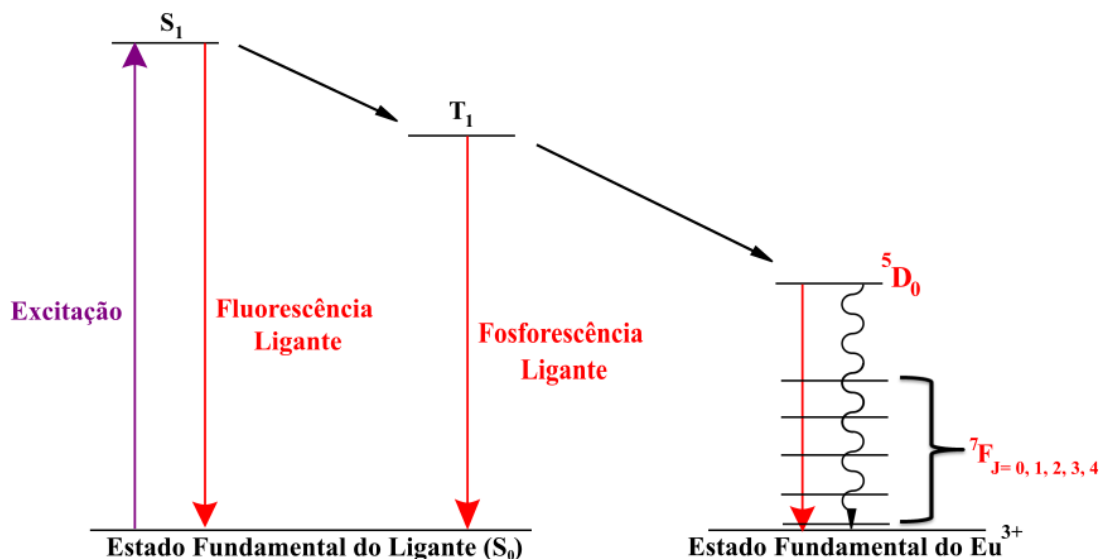
Figura 1 - Representação do processo de sensibilização de luz do íon Eu^{3+} através de ligantes orgânicos, mais conhecido como efeito antena.



Fonte: Adaptado de “MOLECULAR NANOMAGNETIC MATERIALS RESEARCH GROUP”, [s.d.] (2019).

Para os complexos de Eu^{3+} esse efeito antena ocorre quando o ligante absorve a energia, ocorrendo a excitação dos elétrons para o nível de energia excitado (S_1). Em seguida, pode então ocorrer o decaimento dos elétrons para o estado fundamental (S_0), tanto na forma radiativa, chamada fluorescência, quanto na não radiativa. Por outro lado, os elétrons podem fazer um cruzamento intersistema (não radiativo) indo do estado excitado (S_1) para o estado excitado tripleto (T_1) do ligante, onde o elétron pode decair para o estado fundamental S_0 ocorrendo emissão de luz pela fosforescência do ligante. Mas no complexo, o que é favorecido é a transferência de energia intramolecular (não radiativo) do estado T_1 para o estado excitado do íon európio (que deve estar abaixo de T_1). Isso resulta na excitação de elétrons do íon Eu^{3+} , que estavam nos níveis fundamentais e passaram a popular o nível excitado 5D_0 . Os elétrons no nível excitado 5D_0 podem decair para os níveis fundamentais 7F_J por processos radiativos, que resultam na emissão de luz com comprimento de onda na região do vermelho alaranjado, ou por processos não radiativos, como por exemplo, por vibrações moleculares (Figura 2) (CARNEIRO NETO et al., 2019).

Figura 2 - Diagrama de transferência de energia dos ligantes para o íon európio (III).



Fonte: Adaptado de (CARNEIRO NETO et al., 2019). A excitação eletrônica é representada pela seta roxa. Os decaimentos radiativos estão representados pelas setas vermelhas e os não radioativos pelas setas pretas.

Um fator determinante para que haja uma eficiente transferência de energia dos ligantes para o íon central é que os níveis de energia do estado tripleto dos ligantes (antenas) se localizem acima do nível emissor do európio ($\sim 17.000 \text{ cm}^{-1}$) (SILVA et al., 2016b). Como podemos ver na Tabela 1, os ligantes do tipo β -dicetonato satisfazem bem esse critério com valores de energia do estado tripleto variando entre 20660 cm^{-1} e 22000 cm^{-1} (NIYAMA, 2008). Além disso, os complexos de terras raras mais populares e amplamente investigados são os que contêm os ligantes β -dicetonatos, pois estes ligantes são comercialmente disponíveis e a síntese dos complexos que eles dão origem é relativamente fácil. Não só isso, mas a principal razão para a acentuada pesquisa em complexos com esse tipo de ligante é a potencial aplicação em diferentes áreas como: extratores em processos de extração solvente-solvente, compostos ativos para lasers; reagentes voláteis para deposição química por vapor; catalisadores em reações orgânicas; reagentes de deslocamento na Ressonância Magnética Nuclear; e materiais luminescentes (NIYAMA, 2008)(BINNEMANS, 2005)(BINNEMANS, 2007)(BINNEMANS, 2009)(ELISEEVA; BÜNZLI, 2010).

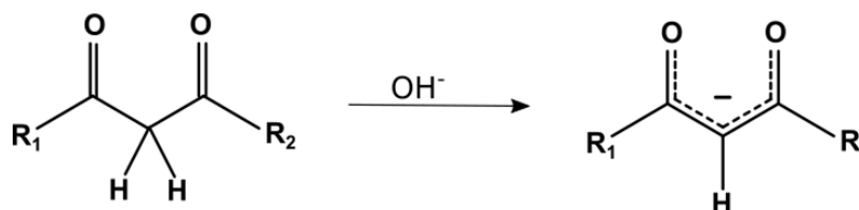
Tabela 1 - Nomes, siglas e energias do estado tripleto de β -dicetonatos.

Ligante (sigla)	Energia do estado tripleto (cm^{-1})
1,3-difenilpropano-1,3-dionato (DBM)	20660
4,4,4-Trifluoro-1-fenil-1,3-butanodionato (BTFA)	21400
4,4,4-Trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodionato (TTA)	20300
1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentadionato (HFAC)	22000

Fonte: (NIYAMA, 2008)

Os β -dicetonatos são obtidos a partir da desprotonação das β -dicetonas, como apresentado na Figura 3. Estas moléculas contêm dois grupos carbonila que são separados por um átomo de carbono (chamado carbono α).

Figura 3 - Representação da desprotonação de uma β -dicetona para formar o β -dicetonato, onde R_1 e R_2 são substituintes.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Por serem bidentados, os β -dicetonatos se ligam ao íon lantanídeo formando complexos ternários (com três ligantes β -dicetonatos) ou quaternários (com quatro ligantes β -dicetonatos). Os complexos ternários são geralmente chamados de *triskis* quando possuem os três ligantes iguais com fórmula geral $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3]$. Mas este tipo de complexo com número de coordenação 6 ainda é insaturado e pode expandir sua esfera de coordenação ligando-se a bases de Lewis, tais como água, 1,10-fenantrolina, 2,2-bipiridina ou óxido de trifenilfosfina. Os complexos quaternários são da mesma forma chamados de *tetrakis* quando possuem os quatro ligantes iguais. Os tetrakis tem fórmula geral $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_4]\text{M}^+$ em que M é o contraíon, um íon de metal alcalino ou uma base orgânica protonada. (BINNEMANS, 2005)

Muitas pesquisas são voltadas para os complexos ternários de lantanídeos com ligantes β -dicetonatos, pois apresentam maior estabilidade. Entretanto, os complexos *tetrakis* de európio (III) com ligantes β -dicetonatos exibem valores mais altos de luminescência em relação aos complexos ternários correspondentes. Esta peculiaridade é justificável pelo fato destes complexos terem um ligante a mais transferindo energia para o íon e terem estruturas

mais rígidas, do que os complexos ternários do tipo: $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3 \cdot X \text{ H}_2\text{O}$ (X = número de moléculas de água) (GUEDES, 2007).

Podemos quantificar a capacidade do complexo de converter a radiação ultravioleta em luz visível por meio do rendimento quântico de emissão, Φ , e pela eficiência quântica de emissão (η). Estes são medidas de eficácia na transformação da radiação ultra-violeta em luz visível pelo complexo. Φ representa a razão entre o número (#) de fótons emitidos pelo número (#) de fótons absorvidos (equação (1)).

$$\Phi = \frac{\# \text{ de fótons emitidos}}{\# \text{ de fótons absorvidos}} \quad (1)$$

Já a eficiência quântica de emissão (η) é calculada a partir dos dados obtidos dos espectros de emissão, excitação e tempo de vida do complexo. É definida pela razão entre a taxa de decaimento radiativo (A_{rad}) e a taxa de decaimento total (A_{obs}) que é a soma das taxas de decaimento radiativo e não radiativo (A_{nrad}) (equação 2).

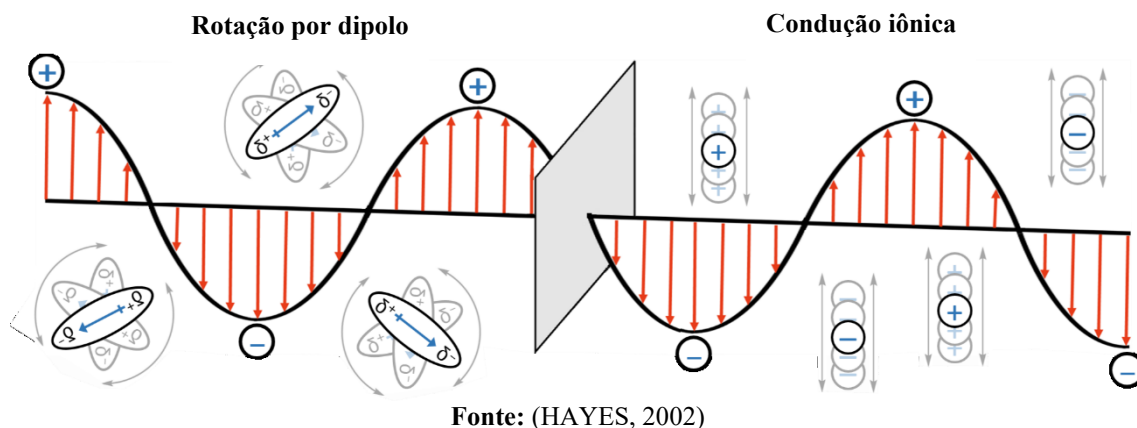
$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} \quad (2)$$

Com o avanço da pesquisa nessa área e para tornar mais direto o cálculo da eficiência foi desenvolvido recentemente o software *Lanthanide Luminescence Software Package* (LUMPAC) (DUTRA; BISPO; FREIRE, 2014). Este software calcula a eficiência quântica de emissão, as taxas de decaimento radiativo e não-radiativo a partir da área do espectro de emissão, do tempo de vida (τ) e do índice de refração (n) do solvente utilizado na medida. Não só isso, o LUMPAC realiza um estudo teórico completo da luminescência de sistemas contendo lantanídeos, como materiais híbridos luminescentes à base de lantanídeos, podendo também ser aplicado a materiais funcionais e biociências.

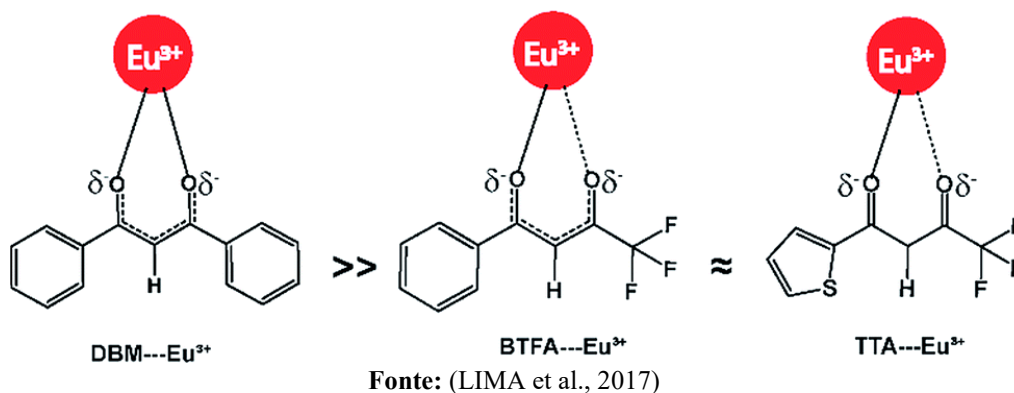
A preparação dos complexos trivalentes de lantanídeos é realizada por rotas sintéticas semelhantes às descritas por Bauer (1964) e Melby (1964) (BAUER; BLANC; ROSS, 1964), (MELBY et al., 1964). Para formação de complexos *tetrakis* e ternários de lantanídeos as metodologias comumente utilizadas na literatura consistem na desprotonação dos ligantes, seguida da adição da solução do sal do lantanídeo onde não há um padrão de temperatura e tempo de reação para formação dos complexos (MECH et al., 2008) (MALBA et al., 2015) (GUO et al., 2019) (MALINA et al., 2019). Por exemplo, uma série de complexos ternários de diferentes lantanídeos contendo três ligantes β -dicetonatos e um ligante funcionalizado por

carbazol foram sintetizados sob refluxo a 70 °C por 5 horas (WU et al., 2010). Recentemente, novos complexos *triskis* e *tetrakis* (utilizando ligantes β -dicetonatos e variando os lantanídeos) que apresentam potencial para aplicação em sensor de temperatura foram sintetizados em temperatura ambiente por 24 horas, (MARA et al., 2019). De forma geral, as condições sintéticas dependem de vários fatores como íon lantanídeo utilizado, tipo de ligante e quantidade de complexo sintetizado. Contudo, há poucos estudos na literatura com o objetivo de aprimorar e/ou validar rotas sintéticas para formação de complexos de lantanídeos (LIMA et al., 2015)(GUINO-O et al., 2017)(MELO; CASTRO; GONÇALVES, 2019). Dessa forma, pesquisas voltadas para o aprimoramento da síntese convencional dos complexos de lantanídeos são ainda necessárias.

A irradiação de micro-ondas se revelou como uma ferramenta revolucionária no aprimoramento de sínteses orgânicas (JU; VARMA, 2005)(BAAR; FALCONE; GORDON, 2010)(AKONDI et al., 2017) e no desenvolvimento de nanopartículas (ZHANG et al., 2011) (MAYER; PETERS; DJANASHVILI, 2012) (LINGESHWAR REDDY et al., 2018). Isso porque a irradiação micro-ondas é uma ótima alternativa de fonte aquecimento que apresenta várias vantagens como simplicidade operacional, química verde (pouco solvente e sem refluxo), taxa de reação alta, rendimentos altos e pureza de produto (GAWANDE et al., 2014). Diferentemente do aquecimento convencional em que a condução de calor vem de uma fonte externa (e por isso não é uniforme no meio reacional), no aquecimento via micro-ondas a condução de calor pode ser explicada como de dentro para fora de duas formas: por condução iônica e por rotação dipolar. Como podemos ver na **Figura 4**, a rotação dipolar acontece quando as molécula polares tentam se alinhar com o campo aplicado e na condução iônica as espécies iônicas tentam se alinhar ao campo elétrico. Ambos os processos causam atrito cinético que não apenas aquece o sistema de forma uniforme, mas também aumenta a taxa de colisão, levando, portanto, a reações mais rápidas (HAYES, 2002). Nesse ínterim, o reator micro-ondas começou a ser aplicado na síntese inorgânica e vem se mostrando bem eficiente na preparação de complexos de lantanídeos com tempo de reação de no mínimo 1 minuto e com bons rendimentos reacionais (KAPOOR; FAHMI; SINGH, 2011)(GUINO-O et al., 2017) (MELO; CASTRO; GONÇALVES, 2019).

Figura 4 - Formas de geração de calor por irradiação com micro-ondas

A síntese de complexos de lantanídeos trivalentes com ligantes mistos necessita de um pouco mais de atenção acerca da ordem de adição dos ligantes para chegar ao complexo desejado. Recentemente, nosso grupo de pesquisa realizou um estudo para estabelecer uma ordem ligantoquímica para três ligantes iônicos muito utilizados, os β -dicetonatos DBM, BTFA e TTA (LIMA et al., 2017). De acordo com ela, a força da coordenação desses ligantes é $\text{DBM} > \text{BTFA} \approx \text{TTA}$ (Figura 5). Isso ocorre porque o grupo $-\text{CF}_3$ (presente nas estruturas do BTFA e TTA) é um substituinte retirador de elétrons que reduz a densidade de carga eletrônica no grupo carbonila, $\text{C}=\text{O}$ enfraquecendo a ligação coordenada $\text{Eu} - \text{O}$. No entanto, esse efeito não ocorre quando o ligante coordenado ao íon európio é o DBM, pois os dois grupos fenílicos não afetam tanto a força de coordenação. Esse conhecimento é muito útil para o desenvolvimento de sínteses de complexos com ligantes iônicos mistos.

Figura 5 - Representação pictórica da força de coordenação dos ligantes β -dicetonatos DBM, BTFA e TTA ao íon európio.

A intensificação da luminescência nos complexos de európio (III) pode melhorar a qualidade de inúmeras aplicações. Para obter complexos altamente luminescentes, nosso grupo de pesquisa desenvolveu uma conjectura que afirma que a diversidade de ligantes ao

redor do íon lantanídeo resulta num complexo mais luminescente. A inequação (3) resume a conjectura de que a coordenação do íon lantanídeo com todos os n ligantes diferentes, dará origem a um complexo que apresenta η maior do que a média dos valores de η dos n complexos (com todos ligantes iguais), cada um com apenas um tipo daqueles n ligantes (LIMA et al., 2013) (LIMA et al., 2016a) (SILVA et al., 2016a):

$$\eta[\text{Ln}(\text{L})(\text{L}')] \geq \frac{\{\eta[\text{Ln}(\text{L})(\text{L})] + \eta[\text{Ln}(\text{L}')(\text{L}')]\}}{2} \quad (3)$$

Onde L e L' podem ser ligantes iônicos ou não iônicos.

De fato, essa conjectura permitiu o *design* de complexos ternários de európio do tipo $\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3\text{L}_1\text{L}_2$ em que os ligantes não iônicos (L_1 e L_2) foram diversificados para o estudo da luminescência. Para o caso dos complexos com β -dicetonatos assimétricos foi possível obter valores de rendimentos quânticos mais altos com *boost* (o aumento percentual no rendimento ou eficiência quântica) de até 81 % (LIMA et al., 2013). Os complexos com β -dicetonatos simétricos mesmo apresentando baixa eficiência quântica também tiveram a luminescência intensificada com *boost* de até 52% (LIMA et al., 2016a). Em sequência, a conjectura foi expandida para complexos ternários, mas, dessa vez a diversidade foi aplicada aos ligantes iônicos (β -dicetonatos) ao invés dos não iônicos (L). O resultado foi que os valores de eficiência quântica para os complexos mais diversificados foram bem mais altos do que os complexos com ligantes repetidos, com valores de *boost* que variaram de 100% a 543% (SILVA et al., 2016a).

Mais recentemente, uma generalização da conjectura foi comprovada para complexos quaternários de samário com todos os ligantes iônicos β -dicetonatos. A luminescência foi aumentada pela diversificação de ligantes em que um complexo quaternário de samário é mais luminescente do que a luminescência média dos quatro complexos *tetrakis* correspondentes (MELO; CASTRO; GONÇALVES, 2019). Portanto, todos esses estudos indicam que o conceito de dissimilaridade e diversidade de ligantes evidentemente desempenham um papel essencial na luminescência dos complexos de lantanídeos.

2 Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

Nesta dissertação, iremos verificar e comprovar a conjectura de que a intensificação da luminescência de complexos quaternários é alcançada por meio da diversificação de ligantes ao redor do íon európio. Para tal, serão sintetizados 11 complexos por uma metodologia adaptada com reator micro-ondas: $[\text{Eu}(\beta)_4]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\beta)]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\beta)_2]\text{K}$ e um complexo totalmente misto $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$, onde DBM e $\beta = \text{BTFA}$, TTA ou HFAC são os ligantes β -dicetonatos.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos consistirão na realização das seguintes etapas:

- 1- Adaptar a síntese assistida por micro-ondas para obter complexos *tetrakis* de európio com quatro ligantes β -dicetonatos iguais, $[\text{Eu}(\beta)_4]\text{K}$;
- 2- Comparar a síntese usual com a síntese utilizada neste trabalho via reator micro-ondas;
- 3- Utilizar a síntese via micro-ondas para os complexos quaternários de európio inéditos (com quatro ligantes β -dicetonatos mistos) de três classes diferentes: $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\beta)]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\beta)_2]\text{K}$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$;
- 4- Caracterizar os complexos sintetizados com as técnicas de espectrometria de massa MALDI-TOF; espectroscopia de Infravermelho; espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{19}F ;
- 5- Realizar medidas fotofísicas dos complexos de európio sintetizados para obter espectros de emissão, excitação e curva de tempo de vida;
- 6- Calcular as eficiências quânticas de emissão e analisar os dados de luminescência obtidos (A_{rad} , A_{nrad} , τ);
- 7- Testar e validar a conjectura de aumento da luminescência para complexos quaternários de európio.

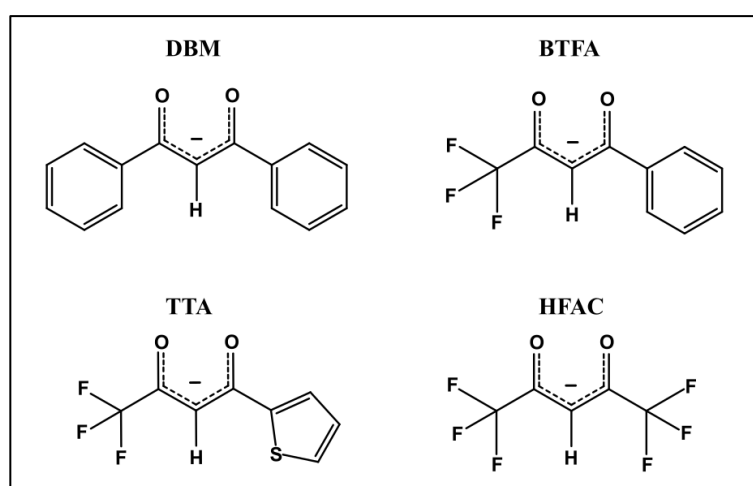
3 Síntese assistida por micro-ondas dos complexos de európio com ligantes β -dicetonatos e estudo da luminescência

Nesta seção apresentamos os resultados da metodologia sintética empregada e abordaremos as principais observações realizadas durante a obtenção dos complexos *tetrakis* ($[\text{Eu}(\beta)_4]\text{K}$) e quaternários ($[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\beta)]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\beta)_2]\text{K}$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$) de európio. Também serão apresentados e discutidos os resultados de caracterização estrutural desses complexos por meio da espectrometria de massa MALDITOF, espectroscopia de IV, espectroscopia de RMN de ^1H , espectroscopia de RMN de ^{19}F , e medidas fotofísicas (espectros de emissão e excitação e curva de tempo de vida). Os procedimentos experimentais descritos nessa seção estão detalhados na seção 5.

3.1 Síntese dos complexos *tetrakis* e quaternários de európio via reator micro-ondas

Para sintetizar os complexos estudados nesta dissertação, foram escolhidos quatro exemplos de ligantes β -dicetonatos (β): o DBM, o BTFA, o TTA e o HFAC (Figura 6) que são originados da desprotonação de suas respectivas β -dicetonas. Nesses ligantes, os pares de elétrons isolados nos oxigênios favorecem a coordenação com o íon európio. Além disso, eles são boas antenas para o íon Eu^{3+} , isto é, transferem energia para este íon metálico.

Figura 6 - Ligantes utilizados para formação dos complexos: DBM (1,3-difenilpropano-1,3-dionato), BTFA (4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodionato), TTA (4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodionato) e HFAC (1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanodionato).

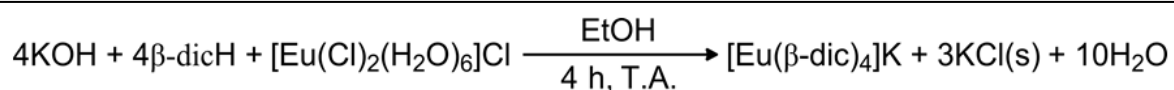


Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Baseados em trabalhos anteriores da literatura utilizamos uma metodologia de síntese (nomeada aqui de síntese usual) (MELO; CASTRO; GONÇALVES, 2019) para obtermos os complexos *tetrakis* de európio. Três exemplos dessa classe de complexos ($[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$,

[Eu(BTFA)₄]K, [Eu(TTA)₄]K) foram sintetizados dissolvendo-se quatro equivalentes da β-dicetona (β-dicH) em etanol, seguido da desprotonação com uma quantidade equivalente da base KOH durante 30 minutos. Então, adiciona-se uma solução etanólica com 1 equivalente do cloreto de európio à solução do β-dicetonato, como esquematizado na Figura 7 a seguir:

Figura 7 - Síntese de formação do complexo [Eu(β-dic)₄]K pela rota usual, onde β-dic= DBM, BTFA ou TTA.

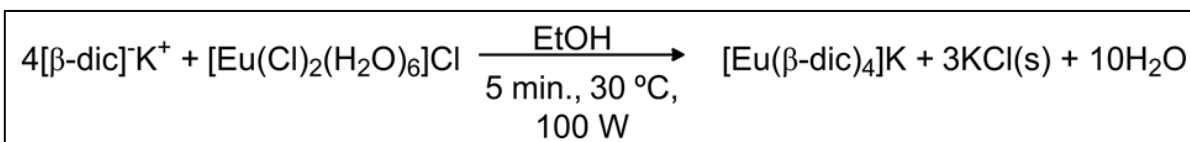


Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Após quatro horas de agitação sob temperatura ambiente os complexos foram formados e isolados, por filtração, do precipitado formado KCl seguido de recristalização. O período desde o início da reação até a obtenção do complexo pronto para caracterização (cristalizado) será chamado aqui de “tempo de obtenção” daquele complexo. Os rendimentos, tempo de reação e tempo de obtenção dos produtos estão na Tabela 2.

Com objetivo de melhorar a síntese desses complexos com relação ao rendimento e tempo de reação resolvemos utilizar um reator micro-ondas. A síntese dos três exemplos de complexos *tetrakis* foi repetida empregando o reator micro-ondas. Primeiramente, realizamos a desprotonação de quatro equivalentes de β-dicetonas com a base KOH e depois adicionamos a solução etanólica do cloreto de európio a 30 °C, 100 W de potência durante 5 minutos de reação. Essas condições foram desenvolvidas e vêm sendo usadas em estudos anteriores pelo nosso grupo de pesquisa. Na Figura 8, é apresentado o esquema da síntese geral desses complexos *tetrakis* de európio ([Eu(β-dic)₄]K) via micro-ondas.

Figura 8 - Síntese geral de formação dos complexos *tetrakis* de európio via micro-ondas, onde β-dic = DBM, BTFA, TTA.



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

A síntese pelo micro-ondas se mostrou mais eficiente do que a síntese usual, pois foi possível otimizar o tempo de reação, o tempo de obtenção (reação, evaporação e purificação dos cristais), a quantidade de solvente (tabela 2) e os resultados de caracterização. A quantidade de solvente utilizado e o tempo de reação foram reduzidos consideravelmente. A quantidade de solvente (etanol) utilizada na síntese usual era de 20 mL enquanto que na

síntese via micro-ondas foi de no máximo 9 mL e o tempo de reação foi reduzido de 240 minutos para 5 minutos. Na Tabela 2 a seguir é possível comparar os valores de rendimento de reação, tempo de reação e tempo de obtenção dos complexos sintetizados vias micro-ondas com os valores da síntese usual.

Tabela 2 - Rendimentos de reação, tempo de reação e tempo de obtenção dos complexos *tetrakis* de európio via rota usual e micro-ondas.

Complexo	Rendimento		Tempo de reação		Tempo de obtenção	
	Usual	Micro-ondas	Usual	Micro-ondas	Usual	Micro-ondas
[Eu(DBM) ₄]K	76 %	88 %	4 h	5 min.	12 dias	2 dias
[Eu(BTFA) ₄]K	74 %	77 %	4 h	5 min.	6 dias	5 dias
[Eu(TTA) ₄]K	74 %	71 %	4 h	5 min.	12 dias	6 dias

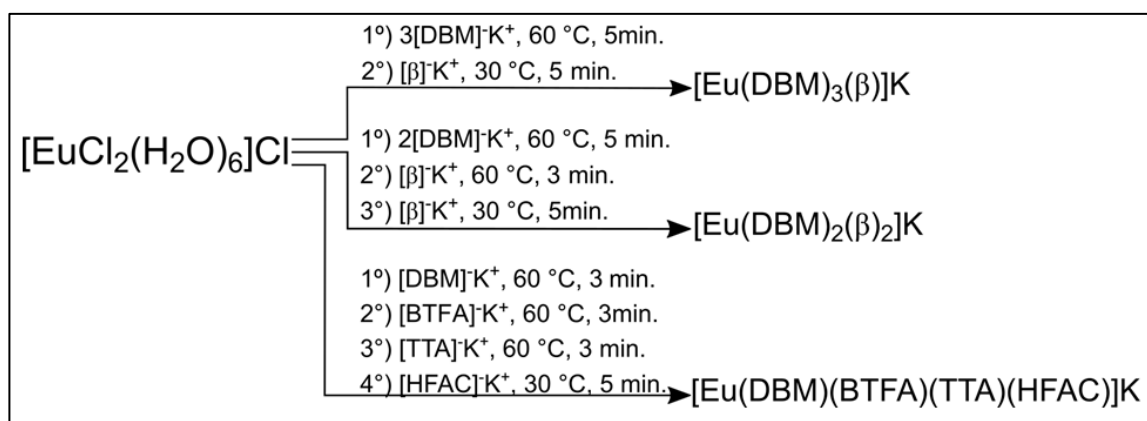
Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Nesta tabela, podemos notar que os rendimentos de reação foram melhores para a rota via micro-ondas, em média 79 %, do que para a rota usual, em média 75 %. Além disso, o tempo de obtenção dos complexos, em geral, foi bem reduzido quando se utilizou a síntese via micro-ondas (média de 4 dias) no lugar da síntese usual (média de 10 dias). Portanto, a síntese via micro-ondas foi comprovada melhor que a síntese usual em termos experimentais, se mostrando também uma síntese mais verde.

Verificada a eficácia da síntese via micro-ondas para os três complexos *tetrakis* de európio decidimos sintetizar o complexo *tetrakis* com ligante HFAC e os complexos quaternários mistos por essa rota. Este complexo [Eu(HFAC)₄]K, foi obtido em 5 dias e com rendimento de 51 %. Pela síntese assistida por micro-ondas verificamos ainda que os melhores resultados de tempo de obtenção e rendimentos de reação foram para o complexo com ligante DBM, seguido do complexo com BTFA, depois com TTA e por último HFAC. Analisando esses resultados notamos que as estruturas dos ligantes (Figura 6) podem ter influenciado nos rendimentos de reação dos complexos *tetrakis* de európio: o complexo com ligante que contém dois substituintes fenílicos (DBM) apresenta o maior rendimento, os complexos com um grupo CF₃ e o outro substituinte aromático (BTFA e TTA) tem rendimentos menores e o complexo com dois grupos CF₃ (HFAC) apresenta o menor rendimento de reação. A explicação para isso é que o ligante DBM coordena mais firmemente ao íon európio quando comparado aos ligantes que contém grupos CF₃ em que o DBM como já previsto pela ordem de adição ligandoquímica para complexos ternários mistos (LIMA et al., 2017).

Com o intuito de expandir a metodologia micro-ondas e avaliar a conjectura de aumento da luminescência com o aumento da diversidade de ligantes ao redor do íon európio resolvemos sintetizar os seguintes complexos inéditos: com três ligantes DBM e um diferente, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BTFA})]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TTA})]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{HFAC})]\text{K}$; com dois ligantes DBM e outros dois de outro tipo, $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})_2]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})_2]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{HFAC})_2]\text{K}$; e um com todos ligantes mistos, $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$. Na Figura 9 são apresentadas as rotas de síntese para as diferentes classes de complexos quaternários de európio. Nelas seguimos a ordem de adição dos ligantes iônicos baseada em estudo previamente estabelecido (LIMA et al., 2017): $\text{DBM} > \text{BTFA} > \text{TTA} > \text{HFAC}$, em que os ligantes que se coordenam mais fracamente são acrescentados depois, pois assim não deslocarão os ligantes adicionados anteriormente.

Figura 9 - Esquema das sínteses dos complexos quaternários de európio via micro-ondas, onde todas foram realizadas em etanol e a 100 W de potência. β = BTFA, TTA ou HFAC.



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Em geral, a síntese consiste em adicionar ao tubo de reação com primeiro β -dicetonato o cloreto de európio e reagir no reator micro-ondas, filtrar e adicionar o próximo β -dicetonato, seguindo dessa forma até adicionar o último ligante.

Para cada classe de complexos foram utilizadas algumas adaptações em relação a rota via micro-ondas publicada (MELO; CASTRO; GONÇALVES, 2019). Para todas as classes de complexos, o tempo de reação na última etapa foi de 5 minutos sem aquecimento (30 °C) para garantir a formação do complexo quaternário. Isso porque complexos quaternários podem sofrer uma decomposição térmica formando um complexo ternário quando a solução é aquecida (LYLE; WITTS, 1971). A síntese dos complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\beta)]\text{K}$ ocorreu em apenas duas etapas. Na primeira adicionamos simultaneamente os três equivalentes de DBM com aquecimento e maior tempo de reação (5 minutos) e após da filtração do sal passamos para a segunda etapa com a adição do quarto ligante (sem aquecimento). No caso dos

complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\beta)_2]\text{K}$ foi realizada em três etapas. Na primeira, adicionamos de uma só vez dois equivalentes de DBM com aquecimento e maior tempo de reação (5 minutos) e após da filtração do sal passamos para a segunda etapa com a adição do primeiro ligante β (com aquecimento durante 3 minutos) para garantir a formação do ternário e só então na última etapa foi adicionado o quarto ligante sem aquecimento (5 minutos). O complexo totalmente misto foi sintetizado em quatro etapas onde cada diferente ligante foi adicionado por vez.

É interessante ressaltar que, ao adicionar a solução etanólica do β -dicetonato à solução do sal de európio, foi observado que a mistura reacional ficava turva indicando a formação do sal KCl e consequentemente que a complexação estava acontecendo. Outra observação foi que com a adição dos β -dicetonatos à solução de sal de európio que não é luminescente, foi possível ver a luminescência (sob luz UV) indicando que houve complexação.

Após os complexos sintetizados e com a evaporação dos solventes, os 7 complexos quaternários de európio formaram sólidos cristalinos e os rendimentos de reação, tempo de reação e tempo de obtenção estão listados na Tabela 3:

Tabela 3 - Rendimentos, tempo de reação e tempo de obtenção dos complexos quaternários de európio sintetizados por micro-ondas.

Complexo	Rendimento	Tempo de reação	Tempo de obtenção
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BTFA})]\text{K}$	31%	10 min.	4 dias
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TTA})]\text{K}$	60%	10 min.	3 dias
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{HFAC})]\text{K}$	35%	10 min.	3 dias
$[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})_2]\text{K}$	41%	13 min.	2 dias
$[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})_2]\text{K}$	58%	13 min.	4 dias
$[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{HFAC})_2]\text{K}$	79%	13 min.	2 dias
$[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$	61%	14 min.	5 dias

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Conforme mostrado na Tabela 3, os tempos de reação no reator de micro-ondas ocorreram num intervalo de 10 a 14 minutos, o que é um resultado bom tendo em vista que o tempo de reação foi reduzido drasticamente com relação ao método usual. O tempo de reação para o complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$ foi 14 minutos que é muito mais rápido do que a metodologia usual (MELO; CASTRO; GONÇALVES, 2019) que levou ~ 2880 minutos de reação para sintetizar um complexo do tipo quaternário. Em média, o tempo de obtenção dos complexos quaternários (2 dias) foi melhor do que para os complexos *tetrakis*

(média de 4 dias) preparados por micro-ondas. Os rendimentos dessas sínteses de complexos quaternários (em média 52 %) foram menores em relação aos rendimentos dos complexos *tetrakis* (em média 72 %). Isto pode ser explicado pela quantidade de etapas de filtração realizadas entre a adição dos ligantes. O mesmo acontece quando comparamos cada classe de complexo quaternário. A média dos rendimentos para cada classe de complexos, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\beta)]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\beta)_2]\text{K}$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$ ($\beta = \text{BTFA}$, TTA e HFAC), foram respectivamente 42 %, 59 % e 61 %, evidenciando que quanto menos etapas de reação menor o rendimento.

No decorrer desses experimentos pudemos perceber que poderia haver mais de um fator que influenciava nos rendimentos dos complexos quaternários $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\beta)]\text{K}$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\beta)_2]\text{K}$ ($\beta = \text{BTFA}$, TTA e HFAC): o tempo de reação e o modo de fracionamento dos equivalentes de ligantes DBM que influenciam a quantidade de precipitado formado em cada etapa. A Tabela 4 apresenta as massas resultantes das filtrações nas etapas de síntese dos complexos quaternários de európio. Em cada reação, as filtrações para remoção do precipitado, principalmente KCl, foram feitas em papéis de filtro tarados e após secagem estes foram pesados.

Tabela 4 - Massa média dos precipitados filtrados nas etapas de síntese dos complexos quaternários.

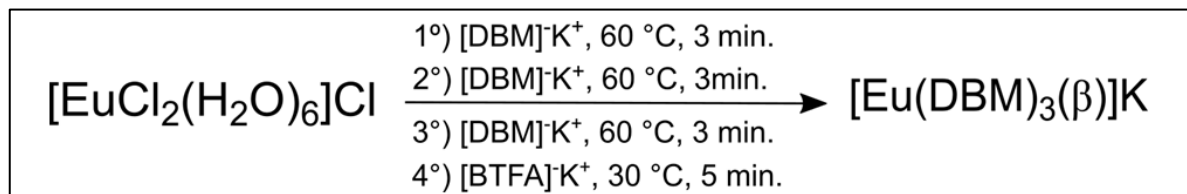
Classe do complexo	1ª Filtração (g)	2ª Filtração (g)	3ª Filtração (g)
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\beta)]\text{K}$	0,1690	0,0091	-
$[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\beta)_2]\text{K}$	0,0620	0,0403	0,0116
$[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$	0,0483	0,0380	0,0128

Fonte: Elaborada pela autora (2020), ($\beta = \text{BTFA}$, TTA e HFAC).

Observamos que a massa de precipitado formado vai diminuindo ao longo das etapas de filtração para cada complexo quaternário. Na classe dos complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\beta)]\text{K}$ a primeira etapa teve uma massa média de 0,1690 g enquanto que na segunda houve uma diminuição para 0,0091 g. Na classe dos complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\beta)_2]\text{K}$ a primeira etapa teve massa em média de 0,0620 g, na segunda média houve uma diminuição para 0,0403 g e na terceira média também diminuiu para 0,0116 g. Esse padrão de diminuição também ocorreu com o complexo totalmente misto. De modo geral, há uma concordância entre os dados, quanto mais equivalentes de DBM são adicionados na primeira etapa de síntese dos complexos quaternários, maior a quantidade de precipitado formado.

Decidimos então, testar para um exemplo, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BTFA})]\text{K}$ (com menor rendimento) modificar a síntese para ser realizada em quatro etapas, ou seja, adicionando 1 equivalente a cada etapa como mostrado no esquema da Figura 10 a seguir:

Figura 10 - Esquema da síntese modificada do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BTFA})]\text{K}$, realizadas em etanol e com 100 W de potência.



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Como resultado, tivemos tempo de obtenção de apenas dois dias além e rendimento maior, 40 %. Esses dados indicam que a melhor estratégia sintética para formação dos quaternários não seria ter menor número de etapas (tempo de reação menor), mas sim ter mais etapas para ter menor quantidade de precipitado formado por etapa com maior tempo de reação.

3.2 Caracterização dos complexos sintetizados via micro-ondas

Todos os complexos sintetizados via micro-ondas foram caracterizados por: espectrometria de massa MALDI-TOF; espectroscopia de infravermelho; espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{19}F e espectroscopia de luminescência (espectros de emissão, excitação e curva de tempo). Os equipamentos e preparação das amostras para as análises estão descritos em mais detalhes na seção 5.3.

3.2.1 Espectrometria de Massa MALDI-TOF

Na espectrometria de massa MALDI-TOF a ionização das moléculas na amostra é por dessorção a laser assistida por matriz e a detecção é realizada em um analisador do tipo tempo de voo. Dessa forma, é possível obter a massa do complexo ou a massa do complexo ionizado com um próton. Os dados obtidos após as análises com a espectrometria de massa MALDITOF são apresentados na Tabela 5 a seguir:

Tabela 5 - Massas calculadas (Mc) e massas obtidas (Mo) para os complexos analisados por MALDI-TOF.

Complexo	[Mc] (g/mol)	[Mo (+ H⁺)] (m/z)
[Eu(DBM) ₄]K	1084,0489	1085,3664
[Eu(BTFA) ₄]K	1051,6569	1090,7924
[Eu(TTA) ₄]K	1075,7678	1082,7000
[Eu(DBM) ₃ (BTFA)]K	1075,9509	1075,3513
[Eu(DBM) ₃ (TTA)]K	1081,9786	1083,3015
[Eu(DBM) ₃ (HFAC)]K	1067,8529	1069,9345
[Eu(DBM) ₂ (BTFA) ₂]K	1067,8529	1069,9630
[Eu(DBM) ₂ (TTA) ₂]K	1079,9083	1080,4660
[Eu(DBM) ₂ (HFAC) ₂]K	1051,6569	1051,2814
[Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(HFAC)]K	1057,6846	1077,6933

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Os resultados de massas obtidas (Mo) foram semelhantes aos das massas calculadas (Mc), indicando que foram formados os complexos esperados. Em alguns casos, a massa encontrada foi maior, equivalendo a Massa Molar do complexo mais a massa de uma ou duas moléculas de água de hidratação (caso do [Eu(BTFA)₄]K e do [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(HFAC)]K), revelando o caráter um higroscópico dos complexos. Além disso, o valor obtido para o complexo [Eu(TTA)₄]K teve uma diferença maior do que o esperado em relação ao valor calculado. É possível este complexo tenha sido ionizado com mais de um próton ou até por outro íon via adsorção.

3.2.2 Espectroscopia de Infravermelho

Todos os espectros obtidos de IV dos pré-ligantes e complexos sintetizados estão no apêndice deste trabalho. Com a espectroscopia de infravermelho é possível obter informações sobre os grupos funcionais presentes na estrutura dos complexos. De modo geral, os sinais que caracterizam os complexos sintetizados neste trabalho são os referentes aos grupos =C-H, C=O, C-F (Tabela 6). Os números de onda para o estiramento =C-H em todos os complexos encontram-se em uma região entre 3019 a 3158 cm⁻¹ que correspondem aos anéis aromáticos dos ligantes. Da mesma forma, o número de onda observado para o estiramento C=O nos complexos aparece entre 1596 cm⁻¹ e 1684 cm⁻¹. Para o estiramento C-F presente nos complexos com ligantes BTFA, TTA e HFAC (que contêm o grupo CF₃), observamos duas bandas fortes na região entre 1092 cm⁻¹ - 1212 cm⁻¹.

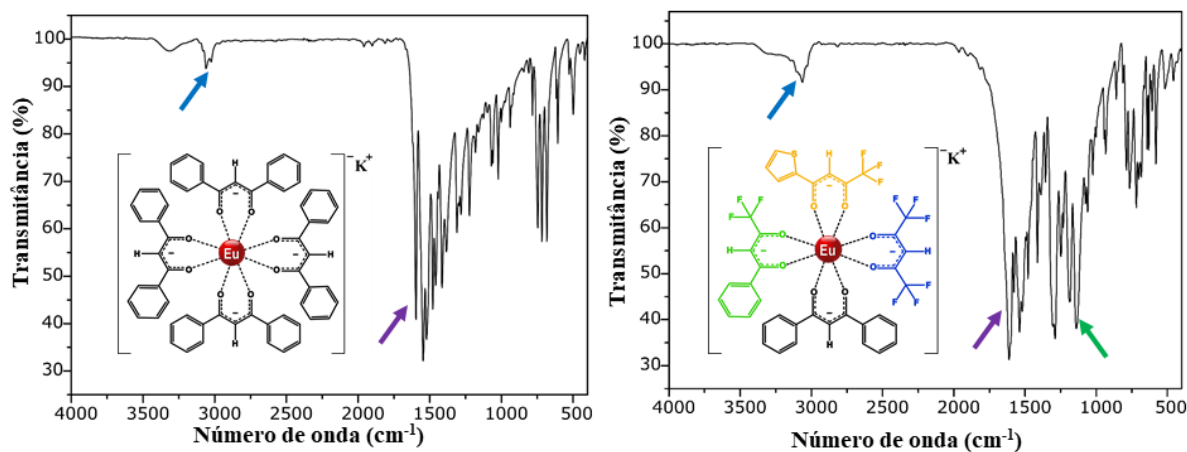
Tabela 6 - Sinais de infravermelho encontrados para os pré-ligantes β -dicetonas e para cada complexo sintetizado.

Complexo	Número de onda (cm^{-1})		
	=C-H	C=O	CF_3
DBMH	3075 – 3045	1596	-
BTFAH	3123 – 3070	1602	1205 – 1118
TTAH	3112 – 3084	1655	1198 – 1144
HFACH	3130	1689 e 1629	1217 – 1084
[Eu(DBM) ₄]K	3093 – 3021	1596	-
[Eu(BTFA) ₄]K	3093 – 3024	1614	1186 e 1143
[Eu(TTA) ₄]K	3112 – 3090	1604	1190 e 1140
[Eu(HFAC) ₄]K	3084	1647	1146 e 1092
[Eu(DBM) ₃ (BTFA)]K	3090 – 3019	1613 e 1597	1190 e 1130
[Eu(DBM) ₃ (TTA)]K	3106 – 3026	1684 e 1597	1188 e 1139
[Eu(DBM) ₃ (HFAC)]K	3084 – 3027	1652 e 1596	1204 e 1176
[Eu(DBM) ₂ (BTFA) ₂]K	3085 – 3027	1615 e 1598	1189 e 1131
[Eu(DBM) ₂ (TTA) ₂]K	3103 – 3026	1600	1187 e 1141
[Eu(DBM) ₂ (HFAC) ₂]K	3134 – 3029	1651 e 1597	1212 e 1149
[Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(HFAC)]K	3104 – 3029	1612	1183 e 1141

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

A Figura 11 mostra dois exemplos de complexos sintetizados, um *tetrakis* e o outro quaternário totalmente misto. Para o complexo [Eu(DBM)₄]K foi possível observar a presença dos sinais correspondentes ao estiramento C=O em 1596 cm^{-1} e ao estiramento C-H na região entre 3021 cm^{-1} a 3081 cm^{-1} . No caso do complexo [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(HFAC)]K, além dos sinais C=O (1612 cm^{-1}) e C-H (3027 a 3103 cm^{-1}), há os sinais referentes ao estiramento C-F na região entre 1138 cm^{-1} e 1140 cm^{-1} .

Figura 11 - Espectros de infravermelho dos complexos [Eu(DBM)₄]K (esquerda) e do [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(HFAC)]K (direita).



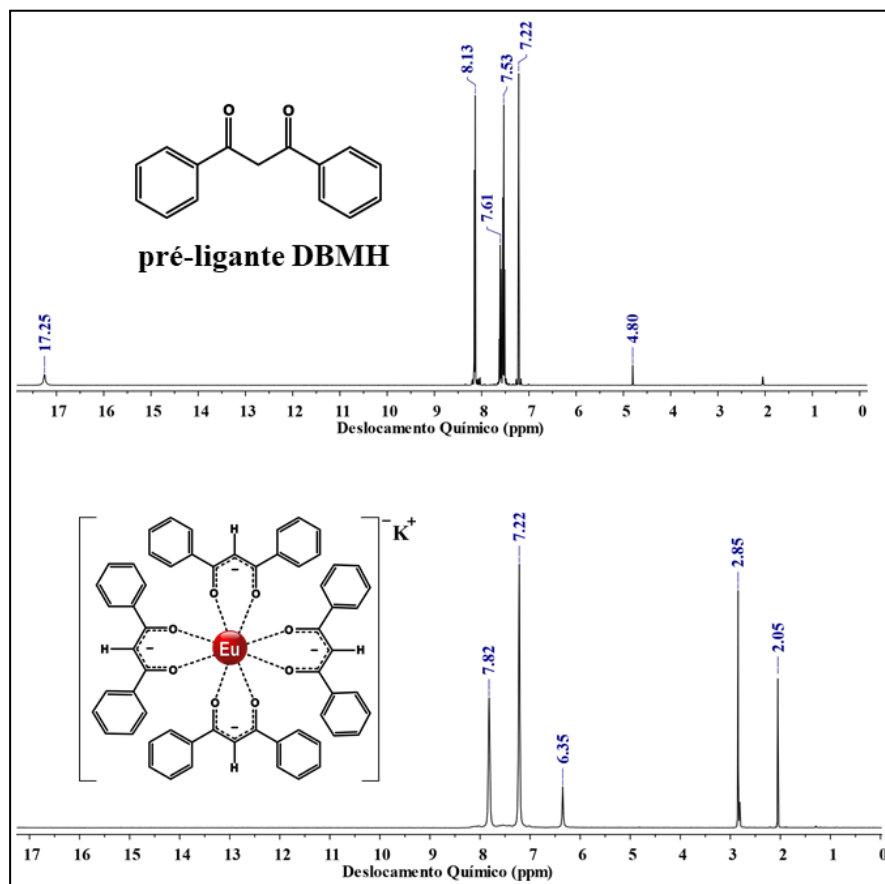
Fonte: Elaborada pela autora (2020).

De modo geral, também foi possível verificar bandas nos espectros de infravermelho numa faixa entre 3120 cm^{-1} - 3696 cm^{-1} região que é relativa às vibrações O-H. Provavelmente, esses sinais O-H indicam moléculas de água de hidratação ou envolvidas na rede cristalina dos complexos. Esses resultados confirmam os resultados da espectrometria de massas MALDITOF.

3.2.3 Espectroscopia de RMN de ^1H e de ^{19}F

Por espectroscopia de RMN de ^1H verificamos os sinais correspondentes aos hidrogênios dos ligantes presentes em cada complexo. Esses sinais nos fornecem informação a respeito dos núcleos de hidrogênio presentes nas estruturas em diferentes ambientes químicos que influenciam no deslocamento e acoplamento químicos. Os principais sinais observados são referentes aos hidrogênios do grupo C-H dos ligantes β -dicetonatos e dos seus anéis aromáticos. Os hidrogênios do anel benzílico têm sinais (multipeto) em campo alto, pois são desblindados pelos anéis aromáticos e os sinais dos hidrogênios (singletos) ligados ao carbono alfa estão em campo mais baixo (Figura 12).

Figura 12 - Espectros de RMN de ^1H do pré-ligante DBMH (acima) e do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$ (abaixo) em acetona- d_6 (sinais em δ 2,04 e 2,85 ppm).

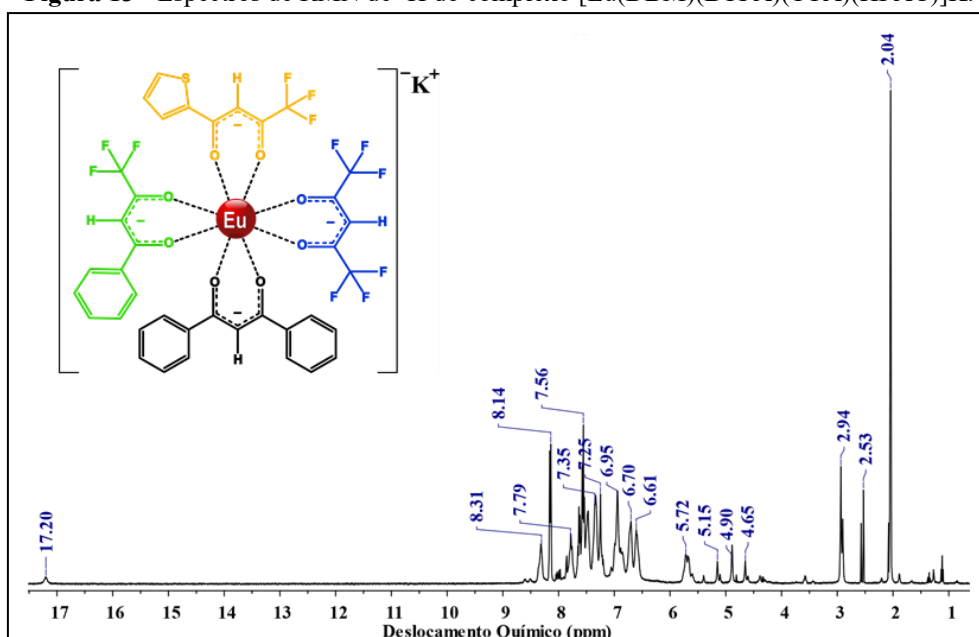


Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Na Figura 12, observou-se no espectro do $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$ sinais referentes aos hidrogênios aromáticos na região δ 7,22 – 7,82 ppm (m, 40 H), e também o sinal referente ao grupo C-H com δ 6,35 ppm (s, 4 H) dos quatro ligantes DBM. Esses sinais aparecem mais alargados e deslocados em relação ao seu precursor DBMH: δ 7,53 – 8,14 ppm (m, 10H) e δ 4,80 e 7,22 ppm (s, 1H). Isto ocorre por causa do efeito paramagnético do íon európio nos núcleos de hidrogênio que estão presentes na estrutura do complexo, indicando que o complexo foi formado.

No caso dos complexos quaternários (com quatro ligantes mistos), os espectros de RMN apresentam mais sinais, o que é compreensível devido à diversificação de ambientes químicos resultante da presença de diferentes tipos de ligantes coordenados ao európio (III). Na Figura 13, é apresentado o espectro do complexo quaternário totalmente misto onde se observa os sinais referentes aos hidrogênios aromáticos na faixa de δ 8,38 – 5,70 ppm (m, Ar.). Os deslocamentos químicos dos singletos em 5,15 ppm, 4,86 ppm, 4,66 ppm correspondem aos hidrogênios dos grupos C-H entre as carbonilas dos ligantes, além de mais um sinal do grupo C-H que se encontra dentro da faixa dos hidrogênios aromáticos. A atribuição de sinais foi realizada com auxílio de experimentos em duas dimensões o *Correlated Spectroscopy* e o *Heteronuclear Single Quantum Coherence* (COSY e HSQC). Assim, como observado para os complexos *tetrakis*, os espectros de RMN ^1H dos complexos quaternários também apresentaram deslocamento e alargamento em relação aos espectros dos pré-ligantes revelando a coordenação dos destes com o Eu^{3+} .

Figura 13 - Espectros de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$.



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Para a RMN de ^{19}F foi possível verificar a existência de núcleos de flúor do grupo CF_3 nos complexos com ligantes β -dicetonatos BTFA, TTA e HFAC. Os valores dos deslocamentos de RMN ^{19}F de todas as β -dicetonas e de todos os complexos sintetizados são encontrados na Tabela 7.

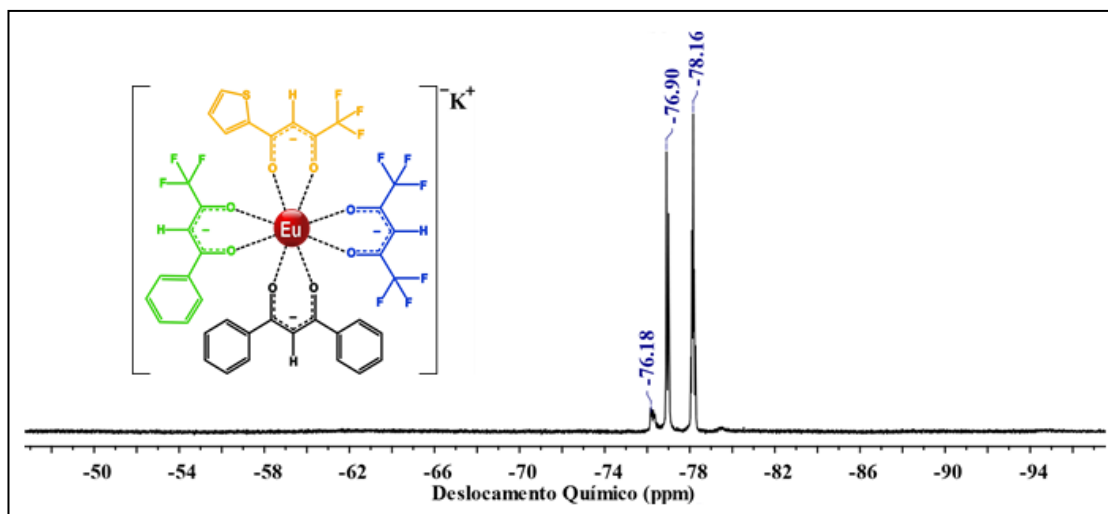
Tabela 7 - Valores de deslocamento do RMN ^{19}F das β -dicetonas e dos complexos sintetizados.

β -dicetona/Complexo	Deslocamento Químico, δ (ppm)
BTFAH	-77,00
TTAH	-76,10
HFACH	-77,53
[Eu(BTFA) $_4$]K	-75,01; -78,95
[Eu(TTA) $_4$]K	-75,76; -79,44;
[Eu(HFAC) $_4$]K	-80,17
[Eu(DBM) $_3$ (BTFA)]K	-69,85; -70,94; -71,71; - 72,86
[Eu(DBM) $_3$ (TTA)]K	-72,79; -73,93; -74,61; -75,87
[Eu(DBM) $_3$ (HFAC)]K	-68,97; -75,63; -77,08
[Eu(DBM) $_2$ (BTFA) $_2$]K	-75,05; -76,13; -76,90; -78,06
[Eu(DBM) $_2$ (TTA) $_2$]K	-74,81; -76,01; -76,66; -77,91
[Eu(DBM) $_2$ (HFAC) $_2$]K	-77,19; -80,67
[Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(HFAC)]K	-78,16; -76,90; -76,15

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Podemos observar que para cada pré-ligante só há o aparecimento de um sinal singlete para o ^{19}F enquanto que para os complexos *tetrakis* e quaternários aparecem mais sinais (entre um e quatro). Em todos estes complexos, observamos que há um deslocamento dos sinais de ^{19}F em relação aos sinais destes núcleos nos pré-ligantes. Esses dois eventos evidenciam uma mudança do ambiente químico em torno dos núcleos de flúor do grupo CF_3 quando os ligantes estão coordenados. Por exemplo, no espectro do complexo totalmente misto, [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(HFAC)]K, (Figura 14) verifica-se a presença de três sinais em δ - 78,16 ppm, -76,90 ppm, -76,15 ppm.

Figura 14 - Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$.



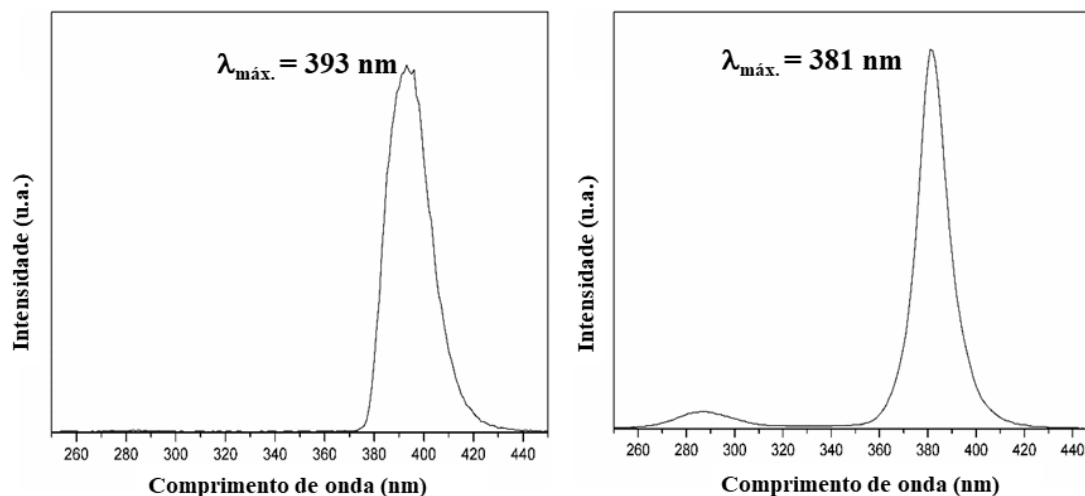
Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Logo, os átomos de flúor, mesmo com quatro ligações de distância, são influenciados pela coordenação no complexo. Todos os espectros de ^1H e ^{19}F dos pré-ligantes e complexos sintetizados estão no apêndice deste trabalho.

3.2.4 Espectroscopia de Fluorescência (espectros de emissão, excitação e curva de tempo de vida)

Com o intuito de estudarmos a luminescência dos complexos sintetizados, realizamos experimentos para obtenção de espectros de excitação, emissão e curva de tempo de vida dos complexos de európio (III), a partir dos quais podemos calcular a eficiência quântica de emissão. Estes foram obtidos a partir de uma solução $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ dos complexos em clorofórmio. Abaixo, na Figura 15, podemos observar os espectros de excitação de dois exemplos de complexos: um *tetrakis* $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$ e o totalmente misto $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$.

Figura 15 - Espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$ (esquerda) com $\lambda_{\text{máx.}} = 393 \text{ nm}$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$ (direita) com $\lambda_{\text{máx.}} = 381 \text{ nm}$.



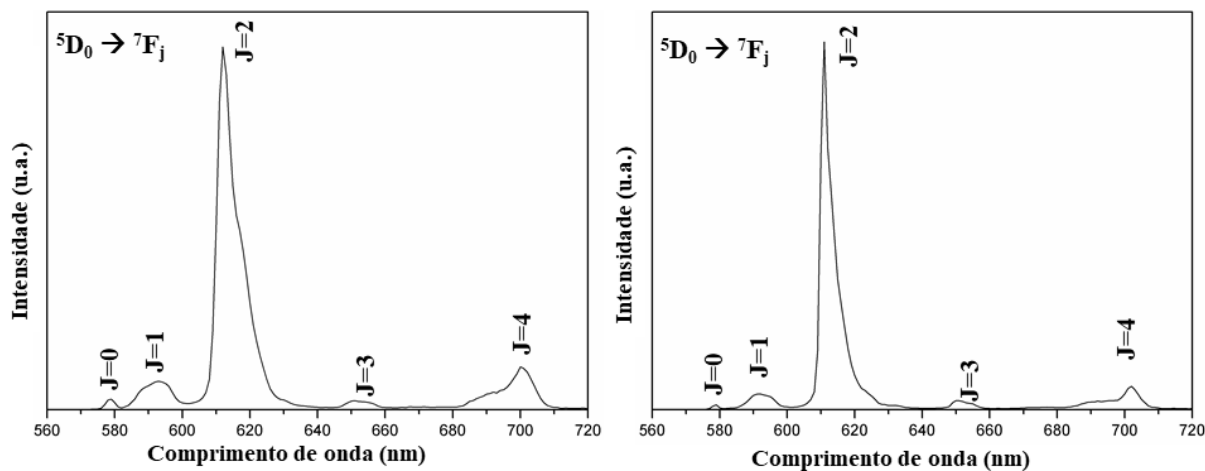
Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Ao compararmos esses dois espectros de excitação, verificamos que há um deslocamento do comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx.}}$) de excitação do íon európio (III) de 393 nm no complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$ para 381 nm no complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$. Esse deslocamento de banda indica que a simetria local ao redor do íon európio foi modificada (MONTEIRO et al., 2011) evidenciando que a interação ligante- Eu^{3+} foi afetada com a diversidade de ligantes.

Analisando os outros espectros de excitação (Apêndice) notaremos que os complexos sintetizados nesta dissertação absorvem na região do ultravioleta numa faixa de 334 nm à 394 nm. Possivelmente, isto deve ocorrer pelo fato de os complexos terem o mesmo tipo de estrutura (com quatro ligantes) e também de os ligantes envolvidos serem parecidos.

Os espectros de emissão dos complexos de európio mostram as transições do Eu^{3+} quando excitado no $\lambda_{\text{máx.}}$ de excitação de cada complexo. A Figura 16 apresenta dois exemplos de espectros de emissão para os complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$:

Figura 16 - Espectros de emissão dos complexos [Eu(DBM)₄]K (esquerda) com $\lambda_{\text{máx.}} = 612$ nm e [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(HFAC)]K (direita) com $\lambda_{\text{máx.}} = 611$ nm.

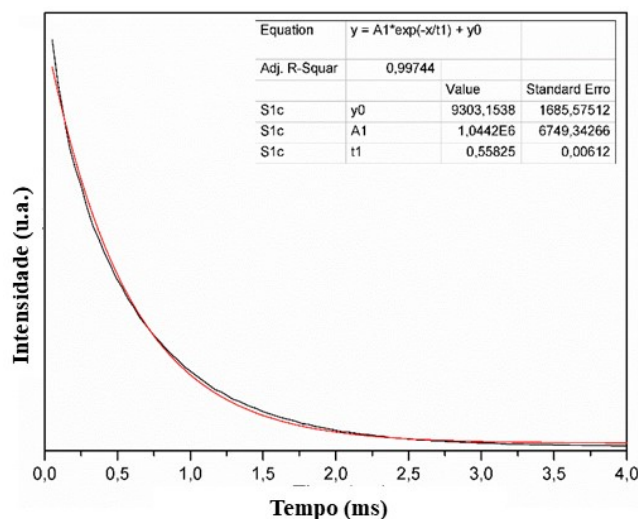


Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Em cada espectro da Figura 16 observamos cinco sinais associados às transições do nível emissor 5D_0 para seus níveis fundamentais $^7F_{J=0,1,2,3,4}$. Além disso, podemos notar que a transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ apareceu com $\lambda_{\text{máx.}}$ de emissão em 612 nm que atesta a cor vermelho-alaranjado observada nos complexos sintetizados nesta dissertação.

As curvas de tempo de vida foram obtidas para cada complexo nos seus $\lambda_{\text{máx.}}$ de emissão e excitação. Essas curvas tem decaimento exponencial como pode ser visto na curva do complexo totalmente misto da Figura 17.

Figura 17 - Curva de tempo de vida (corrigida) do complexo [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(HFAC)]K.



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Para obter o tempo de vida de cada complexo modelamos os decaimentos através do programa *OriginPro 8* como sendo decaimentos exponenciais de primeira ordem. No caso do

complexo da Figura 17 o tempo de vida encontrado foi 0,5582 ms. Os valores de tempo de vida são característicos de cada complexo e a partir deles é possível calcular a taxa de decaimento radiativo total ($A_{\text{total}} = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$) para cada complexo, pois estão inversamente relacionados (equação (4)).

$$\tau = \frac{1}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} \quad (4)$$

Todos os espectros de emissão, excitação e curva de tempo de vida dos complexos sintetizados estão no apêndice deste trabalho.

3.3 Dados de luminescência e confirmação da conjectura para complexos mistos

A conjectura do aumento da luminescência de complexos de lantanídeos tem como estratégia a diversificação dos seus ligantes. Essa conjectura foi estabelecida para complexos ternários de európio III e comprovada para complexos quaternários de samário III. De modo formal, podemos resumir que a coordenação do íon lantanídeo com todos os n ligantes diferentes, dará origem a um complexo que apresenta η maior do que a média dos valores de η dos n complexos (com todos ligantes iguais), cada um com apenas um tipo daqueles n ligantes, (SILVA et al., 2016a)(MELO; CASTRO; GONÇALVES, 2019), como mostrado na inequação (5):

$$\eta[\text{Eu}(\text{L})(\text{L}')] \geq \frac{\{\eta[\text{Eu}(\text{L})(\text{L})] + \eta[\text{Eu}(\text{L}')(\text{L}')]\}}{2} \quad (5)$$

Onde L e L' são os ligantes.

Interessados em investigar mais a abrangência dessa conjectura, buscamos verificá-la para a classe de complexos quaternários de európio. A conjectura foi testada de duas formas: 1) Por meio da comparação entre os valores de η dos complexos *tetrakis* como do totalmente misto; 2) Analisando o valor η quando um complexo *tetrakis* totalmente simétrico, $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$, com cada um dos que foram paulatinamente diversificados, como o $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BTFA})]\text{K}$ e o $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})_2]\text{K}$ até se tornar o totalmente misto, $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$.

Para o cálculo de η utilizamos o programa LUMPAC (1.2.1) (DUTRA; BISPO; FREIRE, 2014) utilizando o tempo de vida (τ) e a área do espectro de emissão. A eficiência quântica é a razão entre a taxa de decaimento radiativo (A_{rad}) e a soma da taxa de decaimento

não radiativo com a taxa de decaimento radiativo ($A_{\text{nrad}} + A_{\text{rad}}$), como segue na equação (2) a seguir:

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

Na Tabela 8, são apresentados os valores de τ , A_{rad} , A_{nrad} , η , calculados a partir dos dados experimentais e do software LUMPAC. Analisando esses dados podemos notar os efeitos na η devido à diversificação de ligantes nos complexos *tetakis* e também partindo do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$ até que ele se torne um complexo totalmente misto.

Tabela 8 - Eficiências quânticas (η) dos complexos sintetizados; tempo de vida, τ ; taxas de decaimento radiativo, A_{rad} e taxas de decaimento não-radiativo, A_{nrad} .

Complexo	τ (ms)	A_{rad} (s ⁻¹)	A_{nrad} (s ⁻¹)	η (%)
$[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$	0,1446	606	6306	9
$[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]\text{K}$	0,4802	799	1283	38
$[\text{Eu}(\text{TTA})_4]\text{K}$	0,2495	855	3153	21
$[\text{Eu}(\text{HFAC})_4]\text{K}$	0,4569	900	1288	41
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BTFA})]\text{K}$	0,3008	733	2591	22
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TTA})]\text{K}$	0,3371	692	2274	23
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{HFAC})]\text{K}$	0,2561	568	3337	14
$[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})_2]\text{K}$	0,5133	738	1211	38
$[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})_2]\text{K}$	0,4980	758	1250	38
$[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{HFAC})_2]\text{K}$	0,4946	606	1416	30
$[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$	0,5582	791	1001	44

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

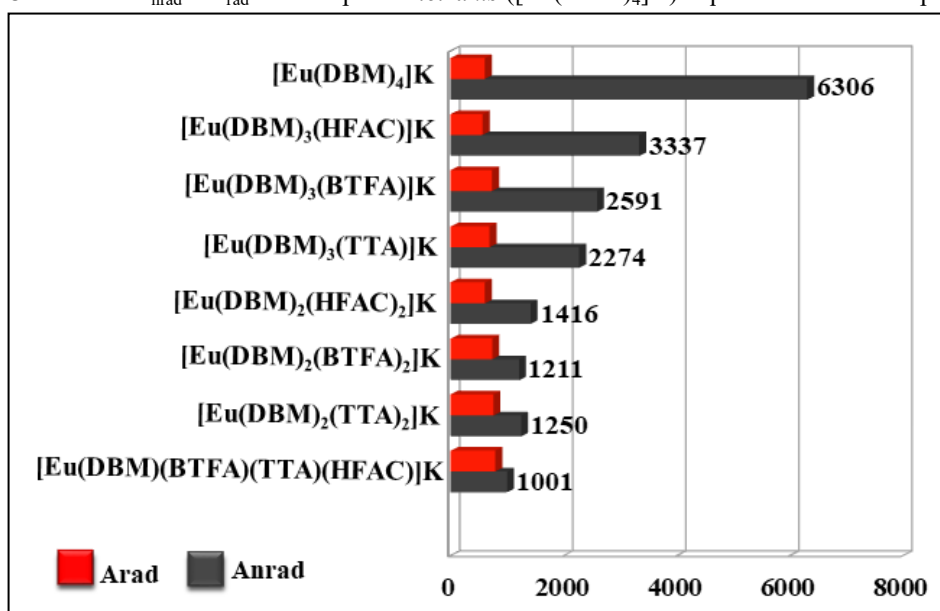
Pela tabela é possível verificar que a ordem de melhor antenna nos complexos *tetakis* em termos de eficiência quântica é $\text{HFAC} > \text{BTFA} > \text{TTA} > \text{DBM}$. Mas, nos complexos quaternários onde o ligante HFAC está em uma quantidade menor, a ordem é alterada ficando $\text{BTFA} > \text{TTA} > \text{DBM} > \text{HFAC}$, os complexos com HFAC tem o menor valor de η nas classes $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\beta)]\text{K}$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\beta)_2]\text{K}$.

Além disso, podemos observar que diminuindo a quantidade de ligantes DBM (pior antenna) na estrutura dos complexos temos um aumento da luminescência. Os complexos com ligantes do tipo 3:1 ($[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\beta)]\text{K}$) apresentam melhores valores de tempo de vida (média 0,2980 ms) e eficiência quântica (média 20 %) do que o complexo que só tem ligantes DBM (0,144 ms e 9 %). Da mesma forma, os complexos com ligantes do tipo 2:2 ($[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\beta)_2]\text{K}$) apresentam esses valores ainda melhores (0,5020 ms e 35 %). O

complexo totalmente misto apresentou os maiores valores de τ e η (0,5582 ms e 44 %). Como este complexo fornece o ambiente mais assimétrico (diversificado) ao redor do íon európio III, esses resultados revelam que a assimetria (diversidade) ao redor do íon európio e a natureza dos ligantes é o fator mais importante para aumento da luminescência do que obter um complexo simétrico (com ligantes iguais).

O aumento da eficiência quântica nos complexos quaternários pode ser explicado principalmente pela diminuição das taxas decaimento não radiativas (A_{nrad}) que decresce gradativamente quando a diversificação vai sendo aplicada aos complexo que possui ligantes iguais ($[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$) como podemos ver no gráfico da Figura 18.

Figura 18 - Gráfico A_{nrad} e A_{rad} dos complexos *tetrakis* ($[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$) e quaternários de európio.



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Pelo gráfico nossa interpretação é de que o valor das taxas de decaimento radiativo não é o fator determinante para o aumento de η , mas sim a diminuição do valor das taxas de decaimento radiativo. Notavelmente, o valor de A_{nrad} decresce significativamente a partir do complexo que possui todos os ligantes iguais ($[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$), com 6306 s⁻¹, para o complexo totalmente misto, com 1001 s⁻¹. De fato, verificamos um aumento da luminescência ao comparar a média do valor de η de todos os complexos *tetrakis* (27 %) com o valor de η do complexo totalmente misto (44 %). Numa outra abordagem, a eficiência quântica média para os complexos do tipo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\beta)]\text{K}$ foi em média 20 % e para os complexos do tipo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\beta)_2]\text{K}$ ($\beta = \text{BTFA}$, TTA ou HFAC) foi de em média 35 % que foram inferiores ao valor para o complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$ (média 44 %). Do complexo

tetrakis [Eu(DBM)₄]K, com $\eta = 9 \%$, para este complexo totalmente misto houve um considerável aumento relativo de η de 389 %. Esses resultados evidenciam que quanto maior a diversidade dos ligantes maior o valor de η . Portanto, a conjectura foi constatada da seguinte forma (inequação 5):

$$\eta [\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K} \geq \frac{\eta [\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K} + \eta [\text{Eu}(\text{BTFA})_4]\text{K} + \eta [\text{Eu}(\text{TTA})_4]\text{K} + \eta [\text{Eu}(\text{HFAC})_4]\text{K}}{4} \quad (5)$$

4 Conclusão

Foram sintetizados e caracterizados 11 diferentes complexos (*tetrakis* e quaternários) de európio via micro-ondas. Com base na análise das caracterizações estruturais por IV, RMN ^1H , RMN ^{19}F , MALDI-TOF e também dos resultados de tempo de obtenção e rendimentos, verificamos que a síntese via micro-ondas se mostrou melhor do que a usual e a obtenção dos complexos.

Segundo os dados de luminescência, constatamos que quanto mais diversificados os ligantes no complexo quaternário de európio, maior a eficiência quântica confirmando nossa conjectura de aumento da luminescência com aumento da assimetria do complexo. Também comprovamos essa conjectura comparando a média das eficiências quânticas dos complexos *tetrakis* com o valor par ao complexo totalmente misto que se mostrou maior. Desta forma a abrangência da conjectura proposta pelo nosso grupo de pesquisa foi comprovada para a classe de complexos de európio (*tetrakis* e quaternários), uma vez que sintetizamos um complexo com os quatro ligantes diferentes e observou-se que a sua eficiência quântica é maior que a média dos demais complexos.

4.1 Perspectivas

Diante dos resultados obtidos nesta dissertação, temos como perspectiva repetir as sínteses das classes de quaternários $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\beta)]\text{K}$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\beta)_2]\text{K}$ em quatro etapas para verificar a hipótese de que o maior número de etapas de síntese melhora o rendimento. Também completaremos a caracterização estrutural com outras técnicas como Análise Termogravimétrica (TGA) e RMN em duas dimensões. Os materiais luminescentes preparados nesta dissertação terão sua atividade eletroquímica estudada para serem aplicados como indicadores em biossensores fluorescentes e eletroquímicos.

Em relação aos resultados de luminescência, realizaremos cálculos de partição química para investigar ainda mais a contribuição de cada ligante nas diferentes estruturas estudadas neste trabalho. A partição química é obtida por meio da química computacional onde é possível calcular os efeitos individuais das taxas radiativas (A_{rad}) de cada ligante no complexo como um todo (LIMA et al., 2016b). Isso abrirá possibilidades para a compreensão do papel de cada um dos ligantes e suas interações na luminescência dos complexos estudados.

5 Procedimentos Experimentais

5.1 Reagentes e Solventes

Na tabela abaixo estão listados os solventes e os reagentes utilizados nas sínteses dos complexos (Tabela 9):

Tabela 9 - Solventes e reagentes empregados nas sínteses dos complexos.

Fórmula/Abreviatura	Reagentes /Solventes	Procedência
Eu ₂ O ₃	Óxido de Európio (99%)	Alfa Aesar
HBTFa	4,4,4-Trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona (98 %)	Aldrich
HDBM	1,3-Difenil-1,3-proanediona (99 %)	Aldrich
HTTA	2-Tenoiltrifluoracetona (99 %)	Aldrich
HFAC	1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-2,4-pentanodiona (98 %)	Alfa Aesar
KOH	Hidróxido de Potássio (P.A.)	FMaia
HCl	Ácido Clorídrico (37%)	Quimex
ETOH	Etanol Absoluto (99 %)	Honeywell
C ₃ H ₆ O	Acetona (99,9 %)	Aldrich
CHCl ₃	Clorofórmio (99,9 %)	Aldrich

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

5.2 Sínteses dos complexos de európio

Apresentaremos a seguir as metodologias de síntese realizadas para obter os complexos neste trabalho. Os complexos preparados via micro-ondas foram feitos no reator micro-ondas modelo CEM Discover Microwave System for Chemical Synthesis 908005.

Para os complexos com ligantes mistos a ordem de adição dos ligantes iônicos foi baseada em estudo previamente estabelecido (LIMA et al., 2017): DBM > BTFA > TTA > HFAC.

5.2.1 Síntese do cloreto de európio

O sal de európio [Eu(Cl)₂(H₂O)₆]Cl foi preparado a partir do óxido de európio e ácido clorídrico. Dissolveu-se 1,5 g do óxido de európio em 100 mL de água destilada resultando numa solução turva e adicionou-se HCl, gota a gota, até a mistura ficar transparente. A solução foi aquecida (150 °C) com agitação constante até evaporação quase completa do solvente e adicionou-se água destilada repetidas vezes até alcançar o pH 5,0. Por fim, o

cloreto de európio (sólido cristalino branco) foi recristalizado em etanol três vezes. Os cristais foram secos sob vácuo e armazenados em um dessecador com sílica gel.

5.2.2 Síntese Usual dos complexos $[Eu(\beta\text{-dic})_4]K$, $\beta\text{-dic} = \text{DBM}, \text{BTFA}, \text{TTA}$

Em um béquer (25 mL) dissolveu-se 1 mmol de KOH em 5 mL de etanol e em outro béquer (25 mL) dissolveu-se 1 mmol de uma β -dicetona (TTA, BTFA ou DBM) 5 mL de etanol. Ao béquer contendo a solução da β -dicetona adicionou-se gota a gota o KOH sob agitação constante e deixou-se reagir por 30 minutos. Em seguida, ao balão de fundo redondo (50 mL), contendo uma solução de 0,2 mmol de $[Eu(Cl)(H_2O)_6]Cl$ em 10 mL de etanol, foram adicionados gota a gota a β -dicetona desprotonada, $[\beta\text{-dic}]^-K^+$. A mistura foi deixada à temperatura ambiente com balão devidamente tampado e agitação constante por 4h. Depois de retirado, o balão foi deixado na geladeira por mais de 12 h para precipitação do KCl. Após esse tempo, apenas o sobrenadante da mistura reacional foi transferida para um béquer para que o solvente evaporasse lentamente durante alguns dias. Um sólido levemente amarelado foi formado. O produto foi lavado com água fria para remoção do excesso de KCl, e recristalizado em acetona.

No caso da síntese com o ligante DBM, o complexo $[Eu(\text{DBM})_4]K$ na sua maioria precipita juntamente ao KCl formando um precipitado amarelo-esverdeado. Foi necessário após a refrigeração transferir o sobrenadante para um béquer para evaporação lenta do solvente. No caso do complexo precipitado com KCl foi realizada uma lavagem com acetona, dissolvendo-se apenas o complexo neste solvente, que foi transferido para um béquer e deixado para evaporar.

5.2.3 Síntese dos complexos $[Eu(\beta\text{-dic})_4]K$, $\beta\text{-dic} = \text{DBM}, \text{BTFA}, \text{TTA}, \text{ou HFAC}$

Em um tubo adequado para o reator micro-ondas foram adicionados 2,0 mL de uma solução etanólica da β -dicetona (HDBM, HBTFA, HTTA ou HHFAC) (1,0 mmol), em seguida 1,5 mL de uma solução etanólica de KOH (1,2 mmol) foi adicionada gota a gota, sob agitação constante. Esta mistura foi colocada no reator de micro-ondas a 30°C e 100 W de potência, por 5 minutos. Em seguida, 1,5 mL de uma solução etanólica de $[EuCl_2(H_2O)_6]Cl$ (0,2 mmol) foram adicionados lentamente à solução do β -dicetonato, sob agitação constante. A reação foi realizada no reator de micro-ondas a 30°C e 100 W, por 5 minutos. Logo após, foram adicionados 3 mL de acetona ao tubo para precipitar ainda mais o KCl. Essa etapa é bastante importante no caso do complexo com ligante DBM, pois ele precipita parcialmente com o KCl mas é solúvel em acetona, logo a adição da acetona é importante para separação

do complexo do KCl. Por fim, a mistura reacional foi filtrada para remover o sal e deixada em um béquer (250 mL) na bancada para evaporar o solvente. O sólido formado foi lavado com água destilada, seco por 1 h sob vácuo e, finalmente, armazenado em um dessecador (com sílica gel) para posterior caracterização.

[Eu(DBM)₄]K (C₆₀H₄₄KO₈Eu)

Cristais cor amarelo-esverdeado; Rendimento = 81%; MALDI-TOF/MS [M + H]⁺ (m/z) calculado (encontrado): 1084,0489 g/mol (1085,3664); IV (KBr): 3093–3021 cm⁻¹ (C–H), 1596 cm⁻¹ (C=O); e ¹H RMN (400 MHz, acetona-d₆) δ (ppm): 7.82–7.22 (m, Ar.), 6.35 (s, CH do DBM);

[Eu(BTFA)₄]K (C₄₀H₂₄F₁₂KO₈Eu)

Cristais cor bege; Rendimento = 77 %; MALDI-TOF/MS [M + H]⁺ (m/z) calculado (encontrado): 1051,6569 g/mol (1090,7924); IV (KBr): 3093–3024 cm⁻¹ (C–H), 1614 cm⁻¹ (C=O), 1186 cm⁻¹ e 1143 cm⁻¹ (C–F); e ¹H RMN (400 MHz, acetona-d₆) δ (ppm): 7,78–6,51 (m, Ar.), 4,96 (s, CH);

[Eu(TTA)₄]K (C₃₂H₁₆F₁₂S₄KO₈Eu).

Cristais cor bege; Rendimento = 71%; MALDI-TOF/MS [M + H]⁺ (m/z) calculado (encontrado): 1075,7678 g/mol (1082,7000); IV (KBr): 3112–3090 cm⁻¹ (C–H), 1604 cm⁻¹ (C=O), 1143 cm⁻¹ (C–F); e ¹H RMN (400 MHz, acetona-d₆) δ (ppm): 7,85–5,35 (m, Ar.), 4,35 (s, CH);

[Eu(HFAC)₄]K (C₂₀H₄F₂₄KO₈Eu).

Cristais cor bege claro; Rendimento = 51%; IV (KBr): 3084 cm⁻¹ (C–H), 1647 cm⁻¹ (C=O), 1146 cm⁻¹ e 1092 cm⁻¹ (C–F); e ¹H RMN (400 MHz, acetona-d₆) δ (ppm): 3,71 (s, CH).

5.2.4 Procedimento geral de obtenção dos β-Dicetonatos DBMK, BTFAK, TTAK e HFACK

Este procedimento inicial foi utilizado para obter os β-dicetonatos utilizados em cada etapa das diferentes sínteses dos complexos quaternários mistos.

Em um tubo adequado para o reator micro-ondas adicionou-se uma solução etanólica com a quantidade apropriada de β-dicetona (em mmol), e logo após foi adicionado o equivalente correspondente (em mmol) de KOH, sob agitação constante. A desprotonação foi concluída no reator micro-ondas a 30  C, e 100 W, durante 5 minutos.

NOTA: Como o DBMH possui baixa solubilidade em etanol, foi necessário dissolvê-lo no reator de micro-ondas a 45  C, 250 W, por 2 minutos.

5.2.5 Síntese dos complexos $[Eu(DBM)_3(\beta\text{-dic})]K$, $\beta\text{-dic} = BTFA, TTA$, ou $HFAC$

Em um tubo de reator contendo 0,72 mmol de DBMK dissolvido em 1,5 mL de etanol, foi adicionado 0,2 mmol de $[EuCl_2(H_2O)_6]Cl$ e a reação foi realizada no reator micro-ondas a 60 °C e 100 W, por 5 minutos. Em seguida, a mistura reacional foi filtrada para um segundo tubo (remoção do KCl) contendo 0,24 mmol de um outro β -dicetonato (BTFAK, TTAK ou HFACK) em 1,0 mL de etanol. Este tubo foi levado ao micro-ondas e a segunda etapa foi concluída a 30 °C e 100 W, por 5 minutos. Por fim, a mistura reacional foi filtrada (adicionando-se um pouco de acetona) para remover o sal e o solvente foi evaporado em um bquer (250 mL) em repouso na bancada. O sólido formado foi lavado com água destilada, seco por 1 h sob vácuo e, finalmente, armazenado em um dessecador (com sílica gel) para posterior caracterização.

$[Eu(DBM)_3(BTFA)]K$ ($C_{55}H_{39}F_3KO_8Eu$).

Cristais cor amarelo claro; Rendimento = 40%; MALDI-TOF/MS $[M + H]^+$ (m/z) calculado (encontrado): 1075,9509 g/mol (1075,3513); IV (KBr): 3090-3019 cm^{-1} (C-H), 1613 cm^{-1} e 1597 cm^{-1} (C=O), 1190 cm^{-1} e 1130 cm^{-1} (C-F); e 1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 8,64–5,74 (m, Ar.), 7,26, 6,84 (s, C-H dos ligantes);

$[Eu(DBM)_3(TTA)]K$ ($C_{53}H_{37}F_3SKO_8Eu$).

Cristais cor amarelo claro; Rendimento = 60%; MALDI-TOF/MS $[M + H]^+$ (m/z) calculado (encontrado): 1081,9786 g/mol (1083,3015); IV (KBr): 3106–3026 cm^{-1} (C-H), 1684 cm^{-1} e 1597 cm^{-1} (C=O), 1188 cm^{-1} e 1139 cm^{-1} (C-F); e 1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): δ 8,17 – 5,57 ppm (m, Ar.), δ 7,04 ppm, 6,72 ppm (s, C-H dos ligantes).

$[Eu(DBM)_3(HFAC)]K$ ($C_{50}H_{34}F_6KO_8Eu$).

Cristais cor amarelo claro; Rendimento = 35%; MALDI-TOF/MS $[M + H]^+$ (m/z) calculado (encontrado): 1067,8529 g/mol (1069,9345); IV (KBr): 3084–3027 cm^{-1} (C-H), 1652 cm^{-1} e 1596 cm^{-1} (C=O), 1204 cm^{-1} e 1176 cm^{-1} (C-F); e 1H RMN (400 MHz, acetona- d_6) δ (ppm): 8,15—6,15 (m, Ar.), 6,78 (s, CH do DBM), 3,86 (s, CH do HFAC).

5.2.6 Síntese dos complexos $[Eu(DBM)_2(\beta\text{-dic})_2]K$, $\beta\text{-dic} = BTFA, TTA$, ou $HFAC$

Em um tubo de reator contendo 0,48 mmol de DBMK em 1,5 mL de etanol, foram adicionados 0,2 mmol de $[EuCl_2(H_2O)_6]Cl$ e a reação foi realizada no reator de micro-ondas a 60 °C e 100 W, por 5 minutos. Em seguida, a mistura reacional foi filtrada para o segundo tubo contendo 0,24 mmol do próximo β -dicetonato (BTFAK, TTAK ou HFACK) em 1,0 mL de etanol, a fim de remover o KCl. Este tubo foi levado ao micro-ondas e a segunda etapa foi

concluída a 60 °C e 100 W, por 3 minutos. Em seguida, a mistura reacional foi filtrada para o terceiro tubo contendo 0,24 mmol do último β -dicetonato (BTFAK, TTAk ou HFACK) em 1,0 mL de etanol, a fim de remover o KCl. Este tubo foi levado ao micro-ondas e a terceira etapa foi concluída a 30 °C e 100 W, por 5 minutos. Por fim, a mistura reacional foi filtrada para remover o sal (adicionando um pouco de acetona) e o solvente foi evaporado em um béquer (250 mL) na bancada. O sólido formado foi lavado com água destilada, seco por 1 h sob vácuo e, finalmente, armazenado em um dessecador (com sílica gel) para posterior caracterização.

[Eu(DBM)₂(BTFA)₂]K (C₅₀H₃₄F₆KO₈Eu).

Beige crystals; Rendimento = 41%; MALDI-TOF/MS [M + H]⁺ (m/z) calculado (encontrado): 1067,8529 g/mol (1069,9630); IV (KBr): 3085–3027 cm⁻¹ (C–H), 1615 cm⁻¹ e 1598 cm⁻¹ (C=O), 1189 cm⁻¹ e 1131 cm⁻¹ (C–F); e ¹H RMN (400 MHz, acetona-d₆) δ (ppm): 8,61–5,72 (m, Ar.), 7,26 e 4,31 (s, CH dos ligantes).

[Eu(DBM)₂(TTA)₂]K (C₄₆H₃₀F₆S₂KO₈Eu).

Light yellow crystals; Rendimento = 58%; MALDI-TOF/MS [M + H]⁺ (m/z) calculado (encontrado): 1079,9083 g/mol (1080,4660); IV (KBr): 3103–3026 cm⁻¹ (C–H), 1600 cm⁻¹ (C=O), 1187 cm⁻¹ e 1141 cm⁻¹ (C–F); e ¹H RMN (400 MHz, acetona-d₆) δ (ppm): 8,61–6,07 (m, Ar.), 7,66 e 3,40 (s, CH dos ligantes).

[Eu(DBM)₂(HFAC)₂]K (C₄₀H₂₄F₁₂KO₈Eu).

Light yellow crystals; Rendimento = 79%; MALDI-TOF/MS [M + H]⁺ (m/z) calculado (encontrado): 1051,6569 g/mol (1051,2814); IV (KBr): 3134–3029 cm⁻¹ (C–H), 1651 cm⁻¹ e 1597 cm⁻¹ (C=O), 1212 cm⁻¹ e 1149 cm⁻¹ (C–F); e ¹H RMN (400 MHz, acetona-d₆) δ (ppm): 8,05–7,48 e 6,35–5,47 (m, Ar.), 6,58, 4,91 (s, CH dos ligantes).

5.2.7 Síntese do complexo [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(HFAC)]K

Em um tubo de reator contendo 0,24 mmol de DBMK em 1,0 mL de etanol, foram adicionados 0,2 mmol de [EuCl₂(H₂O)₆]Cl e a reação foi realizada no reator micro-ondas a 60 °C e 100 W, por 3 minutos. Em seguida, a mistura reacional foi filtrada para o segundo tubo contendo 0,24 mmol de BTFAK em 1,0 mL de etanol, a fim de remover o KCl. Este tubo foi levado ao micro-ondas e a segunda etapa foi concluída a 60 °C e 100 W, por 3 minutos. Logo após, a mistura reacional foi filtrada para o terceiro tubo contendo 0,24 mmol de TTAk, em 1,0 mL de etanol, para remover o KCl. Este tubo foi levado ao micro-ondas e a terceira etapa

foi concluída a 60 °C e 100 W, por 3 minutos. Posteriormente, a mistura reacional foi filtrada para o quarto tubo contendo 0,24 mmol de HFACK em 0,5 mL de etanol, a fim de remover o KCl. Este tubo foi levado ao micro-ondas e a quarta etapa foi concluída a 30 °C e 100 W, por 5 minutos. Por fim, a mistura reacional foi filtrada para remover o sal (adicionando um pouco de acetona) e o solvente foi evaporado em um béquer (250 mL) na bancada. O sólido formado foi lavado com água destilada, seco por 1 h sob vácuo e, finalmente, armazenado em um dessecador (com sílica gel) para posterior caracterização.

[Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(HFAC)]K (C₃₈H₂₂F₁₂SKO₈Eu).

Cristais bege claro; Rendimento = 61%; MALDI-TOF/MS [M + H]⁺ (m/z) calculado (encontrado): 1057,6846 g/mol (1077,6933); IV (KBr): 3104–3029 cm⁻¹ (C–H), 1612 cm⁻¹ (C=O), 1183 cm⁻¹ e 1141 cm⁻¹ (C–F); e ¹H RMN (400 MHz, acetona-d₆) δ (ppm): 8,38 – 5,70 (m, Ar.), 7,25 e 5,15 – 4,66 (C–H dos ligantes).

OBS.: É importante ressaltar que durante as filtrações os tubos receptores do filtrado estavam sob agitação constante (com agitador magnético). Além disso, os ligantes e o KOH foram adicionados com 20% de excesso em cada reação.

5.3 Equipamentos e Métodos para Caracterização

5.3.1 Espectroscopia de Infravermelho

Os complexos foram analisados em forma de pastilhas de KBr. A análise foi realizada no espectrofotômetro com Transformada de Fourier da PerkinElmer modelo Spectrum 400, na região entre 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹.

5.3.2 Espectroscopia de RMN

Obtivemos os espectros de RMN de ¹H e de RMN de ¹⁹F dos complexos uma parcela num espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) Agilent 400 MHz. Para as análises, à temperatura ambiente, os complexos foram dissolvidos em acetona deuterada, CD₃COCD₃.

5.3.3 Espectrometria de Massa MALDI-TOF

Os complexos foram analisados no espectrômetro modelo Autoflex 3 Smart Beam Vertical, Bruker Daltonics, USA. Para os experimentos, o ácido α-ciano-4-hidroxicinâmico foi utilizado como matriz e um padrão de peptídeo foi utilizado para calibração.

5.3.4 *Espectroscopia de Fluorescência*

Os espectros de emissão, excitação e curva de tempo de vida foram adquiridos a partir de um equipamento Fluorolog-3 Horiba Jobin Yvon 135 munido de uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928P com um fosforímetro SPEX 1934 D e uma lâmpada pulsada de xênon 150 W. As análises foram realizadas à temperatura ambiente em soluções 1×10^{-4} mol. L⁻¹ dos complexos em clorofórmio numa cubeta de quartzo acoplada ao fluorímetro.

As eficiências quânticas de emissão para cada complexo foram calculadas usando o programa LUMPAC (versão 1.2.1), empregando os dados de emissão de luz visível, excitação por ultravioleta (UV) e ao tempo de vida complexo.

Referências

- AKONDI, A. M. et al. An expedient microwave assisted regio- and stereoselective synthesis of spiroquinoxaline pyrrolizine derivatives and their AChE inhibitory activity. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 2, p. 873–878, 2017.
- ARMELAO, L. et al. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 5–6, p. 487–505, mar. 2010.
- BAAR, M. R.; FALCONE, D.; GORDON, C. Microwave-Enhanced Organic Syntheses for the Undergraduate Laboratory: Diels–Alder Cycloaddition, Wittig Reaction, and Williamson Ether Synthesis. **Journal of Chemical Education**, v. 87, n. 1, p. 84–86, jan. 2010.
- BAUER, H.; BLANC, J.; ROSS, D. L. Octacoordinate Chelates of Lanthanides. Two Series of Compounds. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 23, p. 5125–5131, dez. 1964.
- BIJU, S. et al. White OLEDs based on a novel Eu III -tetrakis- β -diketonate doped into 4,4'-N,N'-dicarbazolebiphenyl as emitting material. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 22, p. 5775–5782, 2015.
- BINNEMANS, K. Rare-earth beta-diketonates. In: [s.l: s.n.]. p. 107–272.
- BINNEMANS, K. Lanthanides and Actinides in Ionic Liquids. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2592–2614, jun. 2007.
- BINNEMANS, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 9, p. 4283–4374, 9 set. 2009.
- BINNEMANS, K. et al. Rare Earths and the Balance Problem: How to Deal with Changing Markets? **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 4, n. 1, p. 126–146, 9 mar. 2018.
- BÜNZLI, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293–294, p. 19–47, jun. 2015.
- CARNEIRO NETO, A. N. et al. Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances. In: [s.l: s.n.]. p. 55–162.
- DE SÁ, G. . et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 165–195, jan. 2000.
- DUTRA, J. D. L.; BISPO, T. D.; FREIRE, R. O. LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly. **Journal of Computational Chemistry**, v. 35, n. 10, p. 772–775, 15 abr. 2014.
- ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chem. Soc. Rev.**, v. 39, n. 1, p. 189–227, 2010.
- GAWANDE, M. B. et al. Microwave-Assisted Chemistry: Synthetic Applications for Rapid

Assembly of Nanomaterials and Organics. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, n. 4, p. 1338–1348, abr. 2014.

GIBELLI, E. B. et al. Photoluminescent PMMA polymer films doped with Eu^{3+} - β -diketonate crown ether complex. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 251, p. 154–159, jan. 2013.

GUEDES, M. A. Comportamento Fotoluminescente dos Ânions Complexos tetrakis (β - dicetonatos) de Comportamento Fotoluminescente dos Ânions Complexos tetrakis (β - dicetonatos) de. 2007.

GUINO-O, M. A. et al. Microwave-assisted synthesis of ternary lanthanide(2-thenoyltrifluoroacetone) 3 (triphenylphosphine oxide) 2 complexes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 464, p. 23–30, ago. 2017.

GUO, L. et al. Luminescence enhancement of Europium(III) complexes by an ionic liquid. **Journal of Luminescence**, v. 215, n. 75, p. 116610, nov. 2019.

HAYES, B. L. Microwave synthesis: chemistry at the speed of light. **CEM Publishing**, 2002.

ILKHANI, H. et al. Electrochemical spectroscopic investigations on the interaction of an ytterbium complex with DNA and their analytical applications such as biosensor. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 49, n. 5, p. 1117–1123, dez. 2011.

JU, Y.; VARMA, R. S. An Efficient and Simple Aqueous N-Heterocyclization of Aniline Derivatives: Microwave-Assisted Synthesis of N -Aryl Azacycloalkanes. **Organic Letters**, v. 7, n. 12, p. 2409–2411, jun. 2005.

KAPOOR, P.; FAHMI, N.; SINGH, R. V. Microwave assisted synthesis, spectroscopic, electrochemical and DNA cleavage studies of lanthanide(III) complexes with coumarin based imines. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 83, n. 1, p. 74–81, dez. 2011.

LI, Q.-F. et al. Highly luminescent hydrogels synthesized by covalent grafting of lanthanide complexes onto PNIPAM via one-pot free radical polymerization. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 15, p. 3195–3201, 2016.

LIMA, N. B. D. et al. A Comprehensive Strategy to Boost the Quantum Yield of Luminescence of Europium Complexes. **Scientific Reports**, v. 3, n. 1, p. 2395, 9 dez. 2013.

LIMA, N. B. D. et al. Faster Synthesis of Beta-Diketonate Ternary Europium Complexes: Elapsed Times & Reaction Yields. **PLOS ONE**, v. 10, n. 12, p. e0143998, 28 dez. 2015.

LIMA, N. B. D. et al. Synthesis of mixed ligand europium complexes: Verification of predicted luminescence intensification. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 505–512, fev. 2016a.

LIMA, N. B. D. et al. Chemical Partition of the Radiative Decay Rate of Luminescence of Europium Complexes. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 21204, 19 ago. 2016b.

LIMA, N. B. D. et al. Europium complexes: choice of efficient synthetic routes from RM1 thermodynamic quantities as figures of merit. **RSC Advances**, v. 7, n. 34, p. 20811–20823,

2017.

LINGESHWAR REDDY, K. et al. Lanthanide Doped Near Infrared Active Upconversion Nanophosphors: Fundamental Concepts, Synthesis Strategies, and Technological Applications. **Small**, v. 14, n. 37, p. 1801304, set. 2018.

LYLE, S. J.; WITTS, A. D. A critical examination of some methods for the preparation of tris and tetrakis diketonates of europium(III). **Inorganica Chimica Acta**, v. 5, n. C, p. 481–484, 1971.

MALBA, C. M. et al. Phosphonium-based tetrakis dibenzoylmethane Eu(III) and Sm(III) complexes: synthesis, crystal structure and photoluminescence properties in a weakly coordinating phosphonium ionic liquid. **RSC Advances**, v. 5, n. 75, p. 60898–60907, 2015.

MALINA, I. et al. Eu^{3+} ternary and tetrakis complexes with carbazole and methyl group substituted dibenzoylmethane derivatives: Induction of aggregation enhanced emission. **Dyes and Pigments**, v. 163, p. 257–266, abr. 2019.

MARA, D. et al. Novel tetrakis lanthanide β -diketonate complexes: Structural study, luminescence properties and temperature sensing. **Journal of Luminescence**, v. 213, p. 343–355, set. 2019.

MAYER, F.; PETERS, J. A.; DJANASHVILI, K. Microwave-Assisted Seeded Growth of Lanthanide-Based Nanoparticles for Imaging and Therapy. **Chemistry - A European Journal**, v. 18, n. 26, p. 8004–8007, 25 jun. 2012.

MECH, A. et al. The luminescence properties of three tetrakis dibenzoylmethane europium(III) complexes with different counter ions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 451, n. 1–2, p. 215–219, fev. 2008.

MELBY, L. R. et al. Synthesis and Fluorescence of Some Trivalent Lanthanide Complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 23, p. 5117–5125, dez. 1964.

MELO, L. L. L. S.; CASTRO, G. P.; GONÇALVES, S. M. C. Substantial Intensification of the Quantum Yield of Samarium(III) Complexes by Mixing Ligands: Microwave-Assisted Synthesis and Luminescence Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 58, n. 5, p. 3265–3270, 4 mar. 2019.

MIYATA, K. **Highly Luminescent Lanthanide Complexes with Specific Coordination Structures**. Tokyo: Springer Japan, 2014.

MOLECULAR NANOMAGNETIC MATERIALS RESEARCH GROUP. Disponível em: <<http://w3.balikesir.edu.tr/~hkara/research.html>>.

MONTEIRO, J. H. S. K. et al. Correlation between structural data and spectroscopic studies of a new β -diketonate complex with trivalent europium and gadolinium. **New Journal of Chemistry**, v. 35, n. 6, p. 1234–1241, 2011.

NIYAMA, E. Complexos de terras raras trivalentes (Eu, Tb, Tm e Nd) com ligantes orgânicos utilizados como emissores em OLED. 2008.

PRODIUS, D.; MUDRING, A.-V. Rare earth metal-containing ionic liquids. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 363, p. 1–16, maio 2018.

RAMALHO, J. F. C. B. et al. [INVITED] Luminescent QR codes for smart labelling and sensing. **Optics & Laser Technology**, v. 101, p. 304–311, maio 2018.

REDDY, M. L. P.; DIVYA, V.; PAVITHRAN, R. Visible-light sensitized luminescent europium(iii)- β -diketonate complexes: bioprobes for cellular imaging. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 43, p. 15249, 2013.

SHINODA, S.; TSUKUBE, H. Luminescent lanthanide complexes as analytical tools in anion sensing, pH indication and protein recognition. **The Analyst**, v. 136, n. 3, p. 431–435, 2011.

SILVA, A. I. S. et al. Substantial luminescence enhancement in ternary europium complexes by coordination of different ionic ligands. **RSC Advances**, v. 6, n. 93, p. 90934–90943, 2016a.

SILVA, I. G. N. et al. Highly luminescent Eu $3+$ -doped benzenetricarboxylate based materials. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 364–368, fev. 2016b.

SOUSA FILHO, P. C. DE; SERRA, O. A. RARE EARTHS IN BRAZIL: HISTORICAL ASPECTS, PRODUCTION, AND PERSPECTIVES. **Química Nova**, v. 37, n. 4, 2014.

SOUZA, A. S. et al. Highly-sensitive Eu $3+$ ratiometric thermometers based on excited state absorption with predictable calibration. **Nanoscale**, v. 8, n. 9, p. 5327–5333, 2016.

TAYDAKOV, I. V. et al. Effective electroluminescent materials for OLED applications based on lanthanide 1,3-diketonates bearing pyrazole moiety. **Journal of Luminescence**, v. 177, p. 31–39, set. 2016.

THEJO KALYANI, N.; DHOBLE, S. J. Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2696–2723, jun. 2012.

WANG, Q. et al. Smart pH sensitive luminescent hydrogel based on Eu(III) β -diketonate complex and its enhanced photostability. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 201, n. 2–3, p. 87–90, jan. 2009.

WEISSMAN, S. I. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium. **The Journal of Chemical Physics**, v. 10, n. 4, p. 214–217, abr. 1942.

WU, J. et al. Synthesis and photoluminescent properties of series ternary lanthanide (Eu(III), Sm(III), Nd(III), Er(III), Yb(III)) complexes containing 4,4,4-trifluoro-1-(2-naphthyl)-1,3-butanedionate and carbazole-functionalized ligand. **Inorganica Chimica Acta**, v. 363, n. 11, p. 2394–2400, ago. 2010.

YANG, D. et al. Flexible and transparent films consisting of lanthanide complexes for ratiometric luminescence thermometry. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 519, p. 11–17, jun. 2018.

ZHANG, J. et al. Microwave synthesis of NaLa(MoO₄)₂ microcrystals and their near-infrared luminescent properties with lanthanide ion doping (Er $3+$, Nd $3+$, Yb $3+$). **Inorganic**

Chemistry Communications, v. 14, n. 11, p. 1723–1727, nov. 2011.

ZHOU, J.-M. et al. Highly Selective Luminescent Sensing of Fluoride and Organic Small-Molecule Pollutants Based on Novel Lanthanide Metal–Organic Frameworks. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 14, p. 8082–8090, 15 jul. 2013.

Apêndice A - Espectroscopia de Infravermelho

As figuras 19 a 22 mostram os espectros de infravermelho dos pré-ligantes DBMH, BTFAH, TTAH e HFACH. Em seguida são apresentados, nas figuras 24 a 33, os espectros dos complexos sintetizados neste trabalho: $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\beta)]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\beta)_2]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$ e $[\text{Eu}(\beta)_4]\text{K}$, com $\beta\text{-dic} = \text{TTA}$, BTFA , ou HFAC .

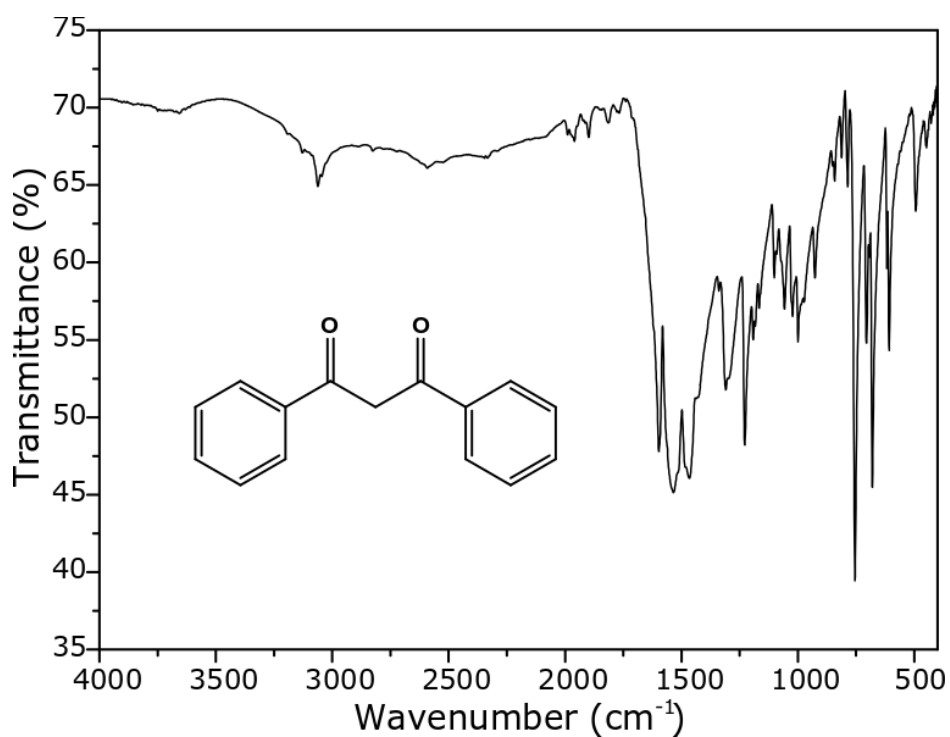


Figura 19 - Espectro de Infravermelho do **pré-ligante DBMH** (pastilha de KBr).

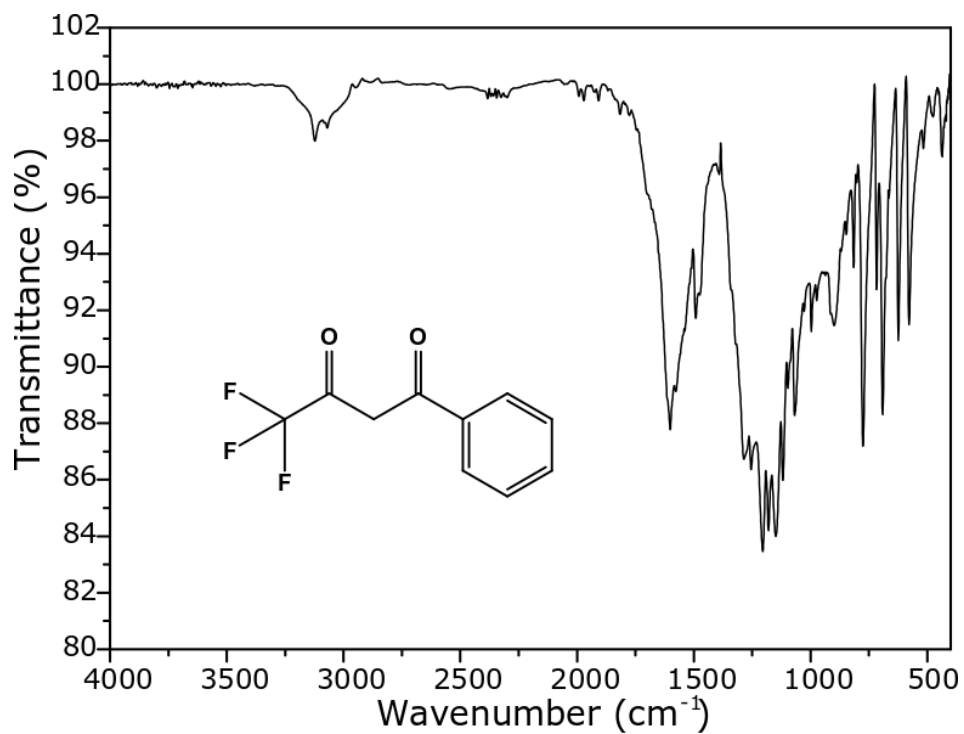


Figura 20 - Espectro de Infravermelho do **pré-ligante BTFAH** (pastilha de KBr).

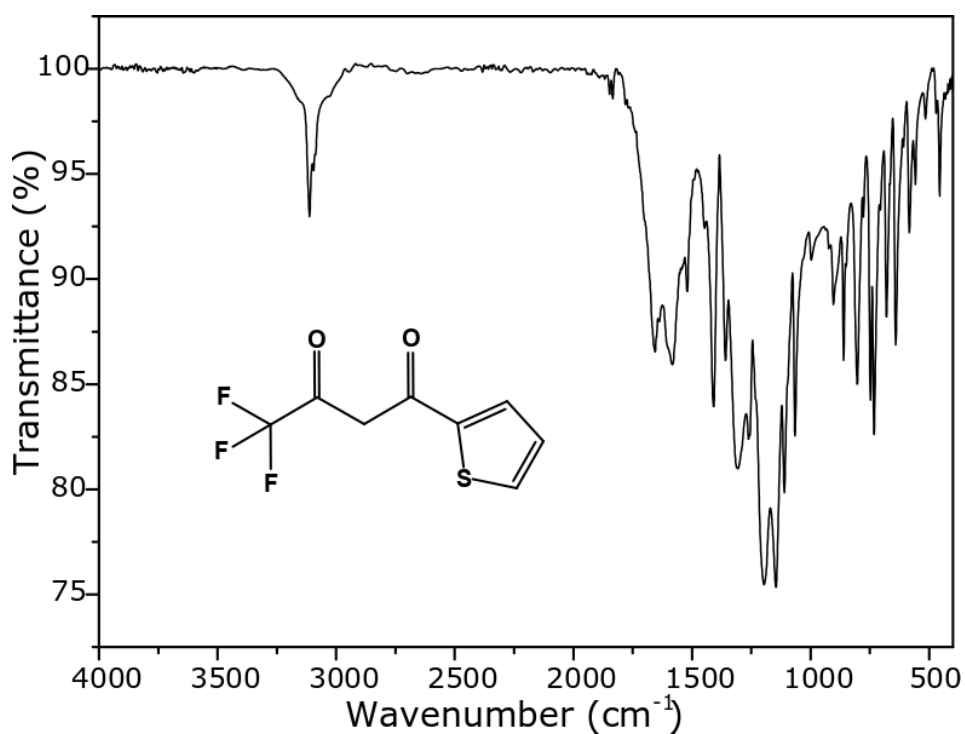


Figura 21 - Espectro de Infravermelho do **pré-ligante TTAH** (pastilha de KBr).

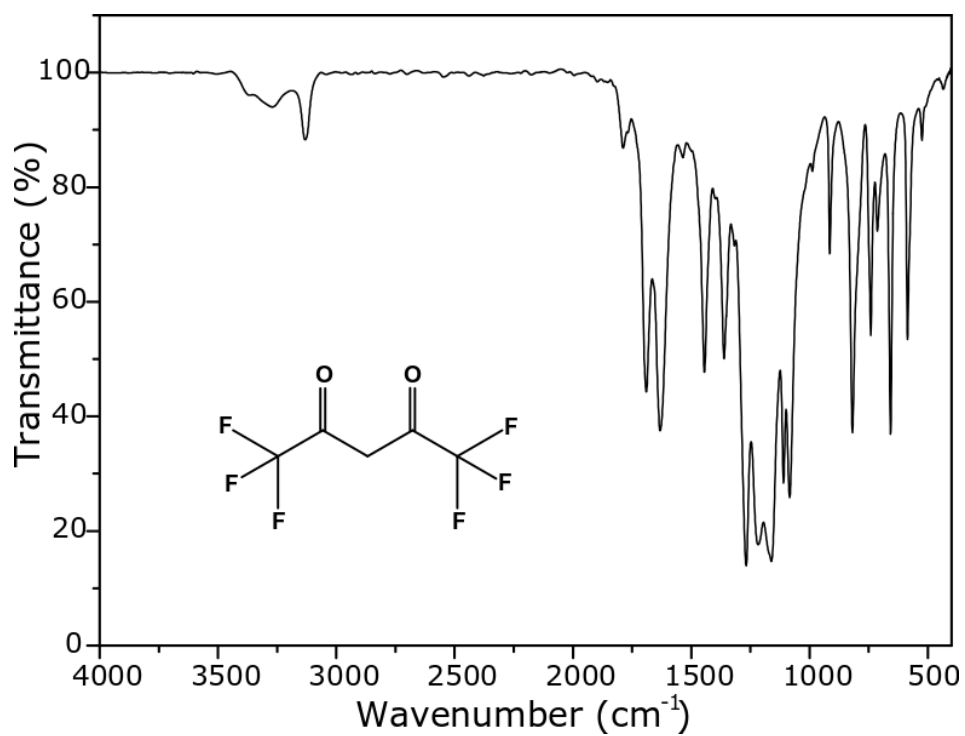


Figura 22 - Espectro de Infravermelho do pré-ligante HFACH (pastilha de KBr).

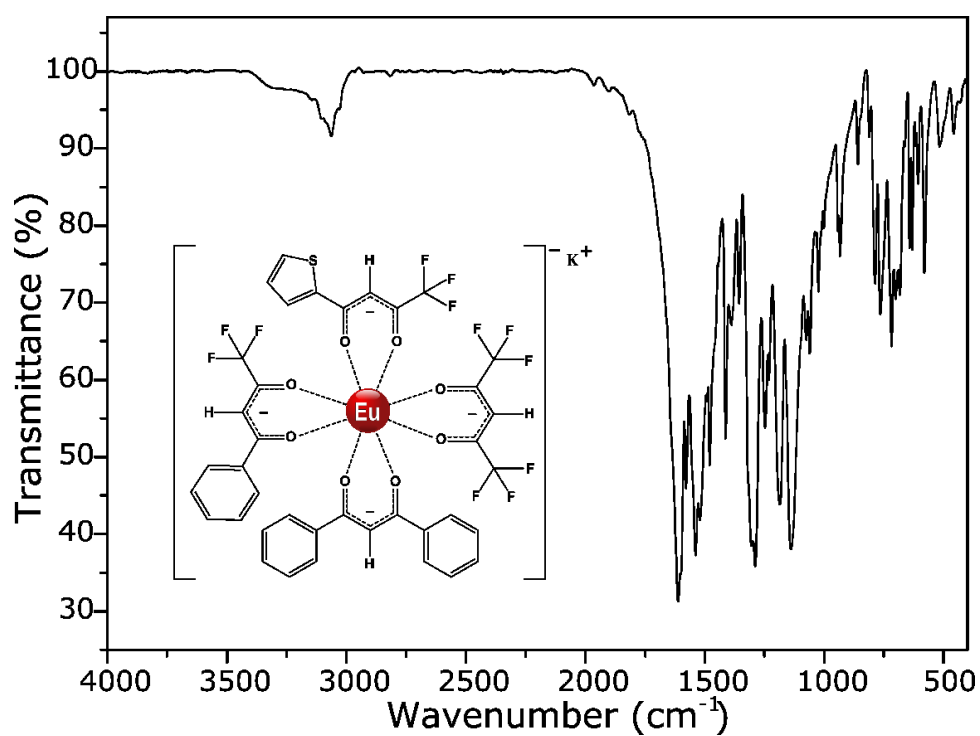


Figura 23 - Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$ (pastilha de KBr).

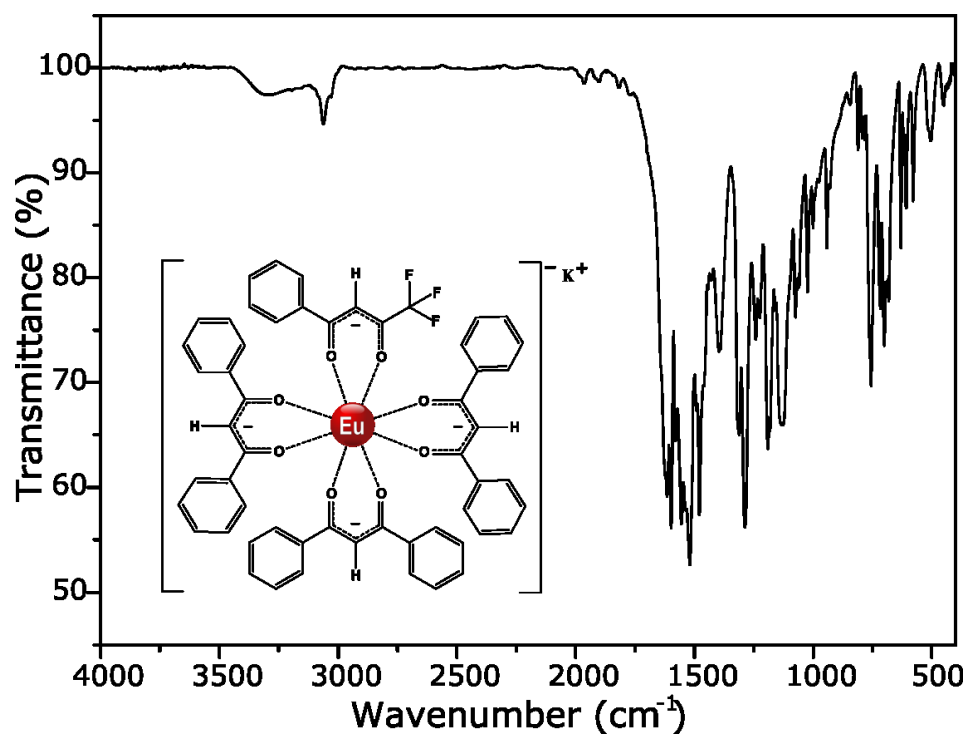


Figura 24 - Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BTFA})]\text{K}$ (pastilha de KBr).

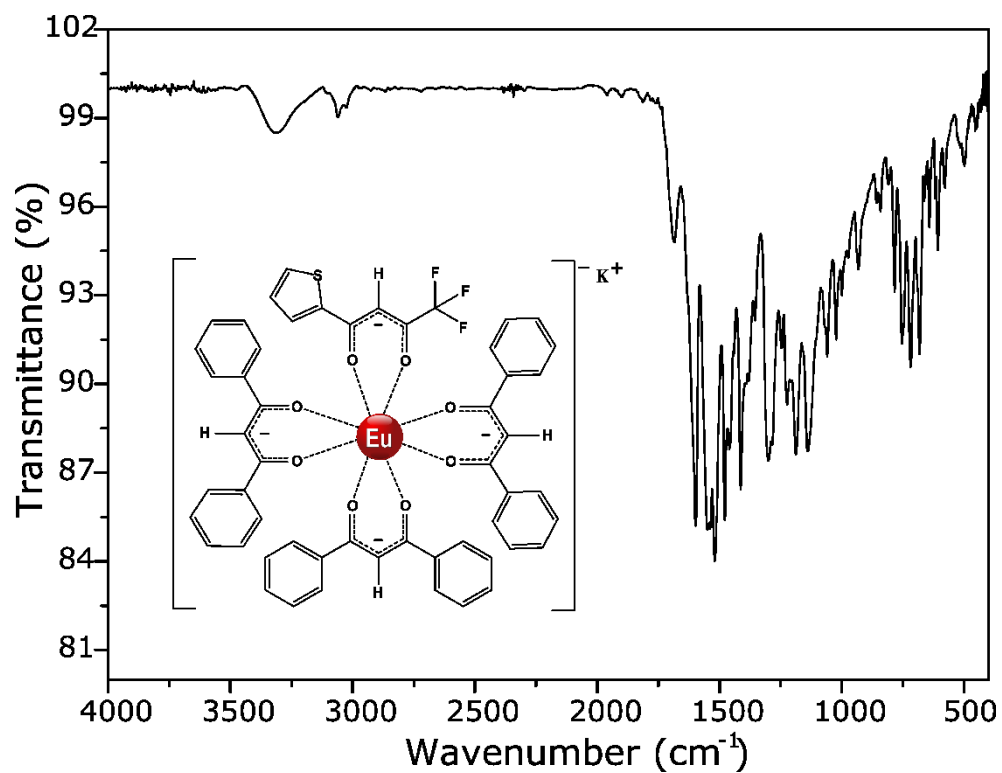


Figura 25 - Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TTA})]\text{K}$ (pastilha de KBr).

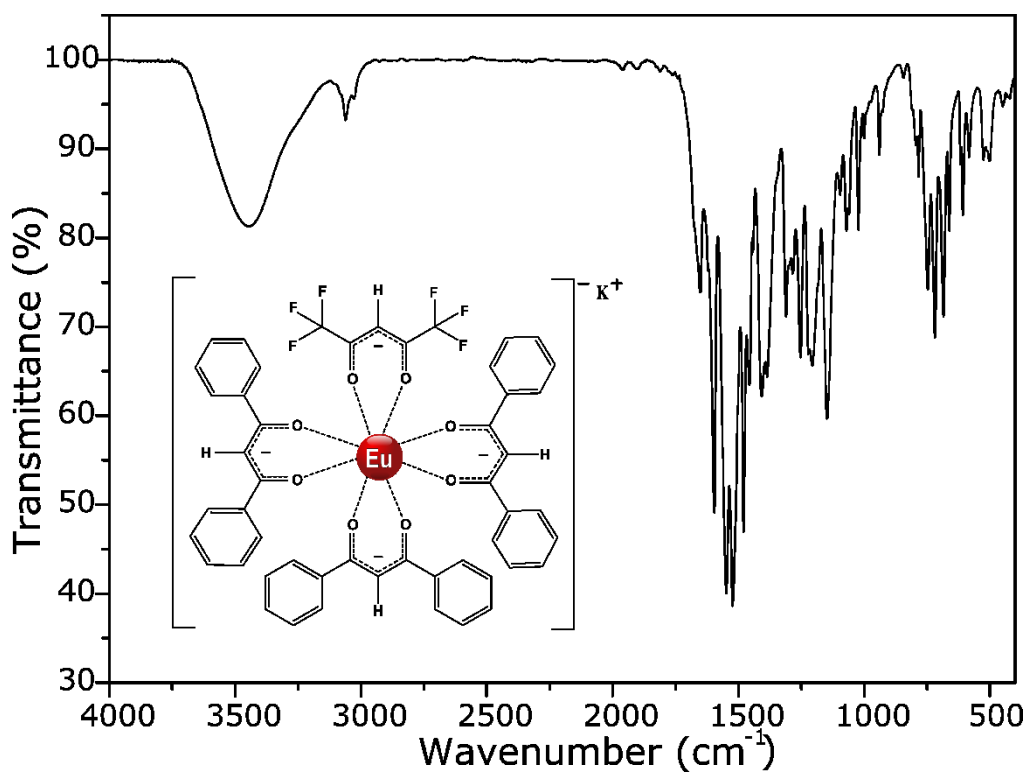


Figura 26 - Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{HFAC})]\text{K}$ (pastilha de KBr).

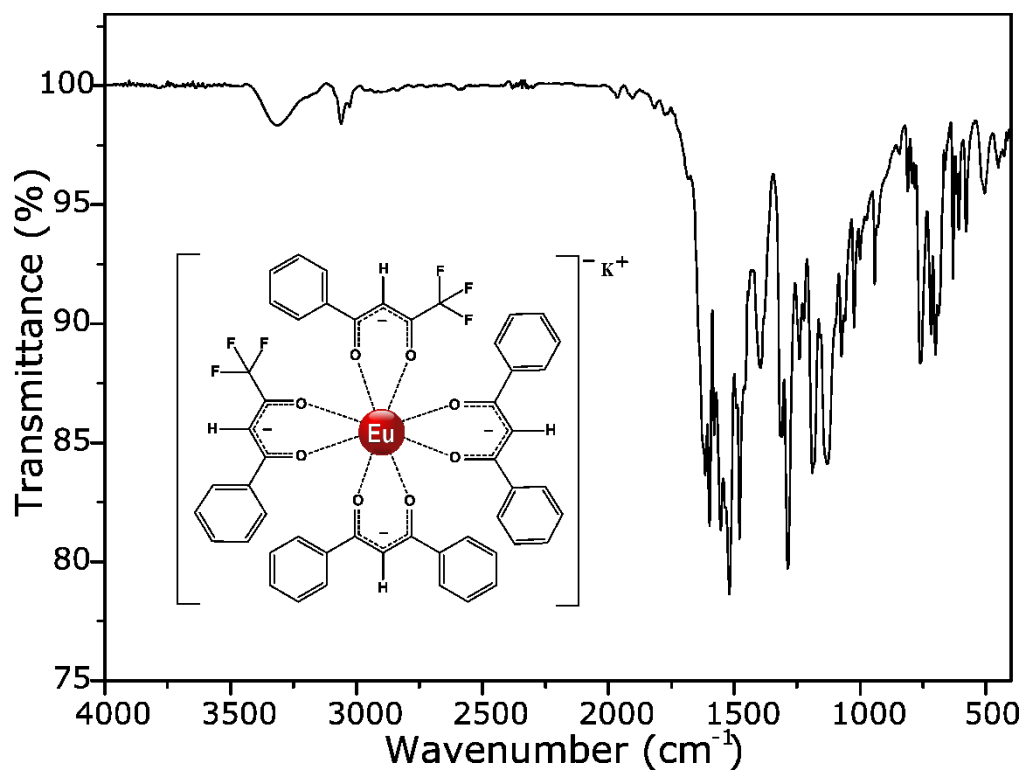


Figura 27 - Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})_2]\text{K}$ (pastilha de KBr).

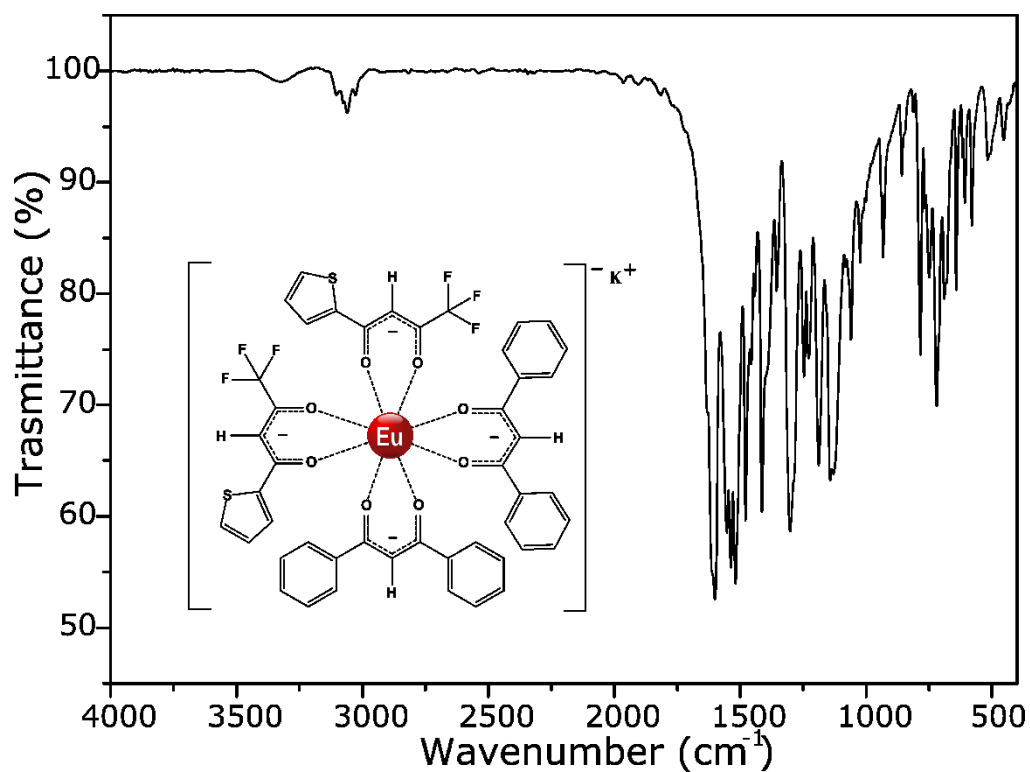


Figura 28 - Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})_2]\text{K}$ (pastilha de KBr).

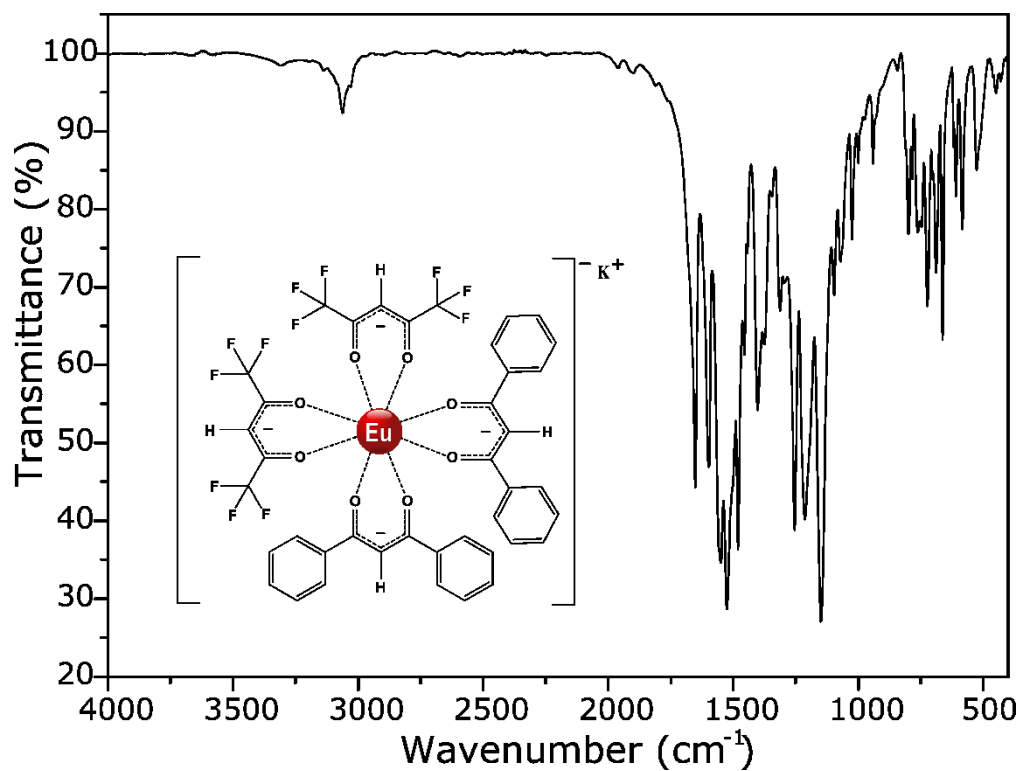


Figura 29 - Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{HFAC})_2]\text{K}$ (pastilha de KBr).

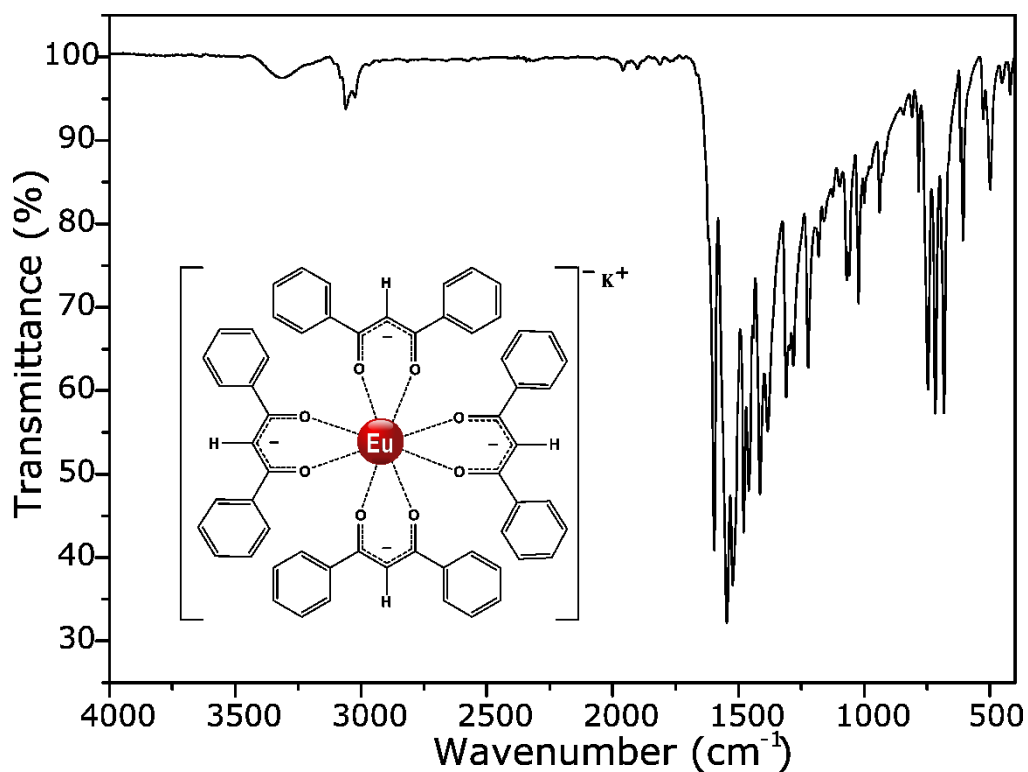


Figura 30 - Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$ (pastilha de KBr).

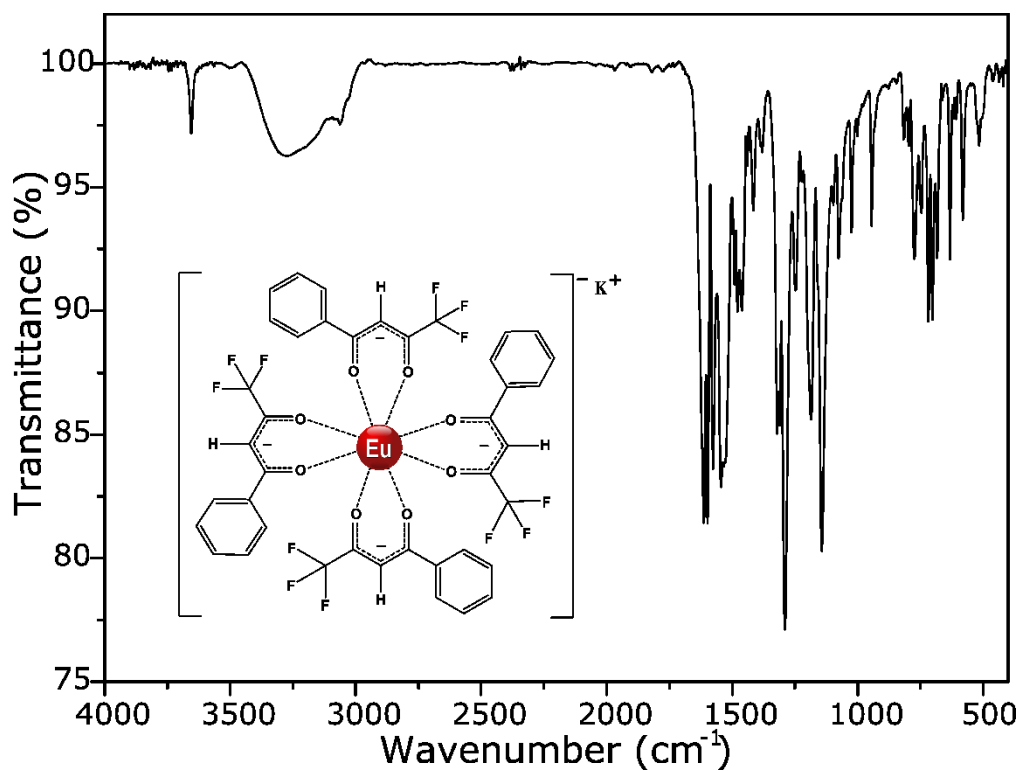


Figura 31 - Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]\text{K}$ (pastilha de KBr).

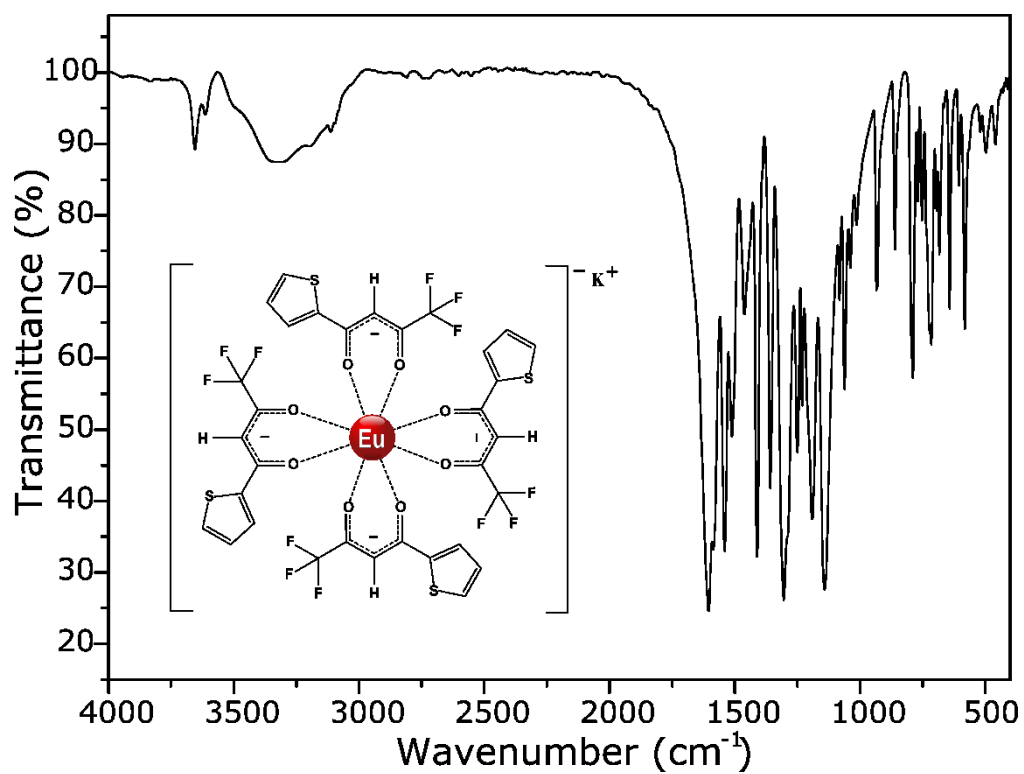


Figura 32 - Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_4]\text{K}$ (pastilha de KBr).

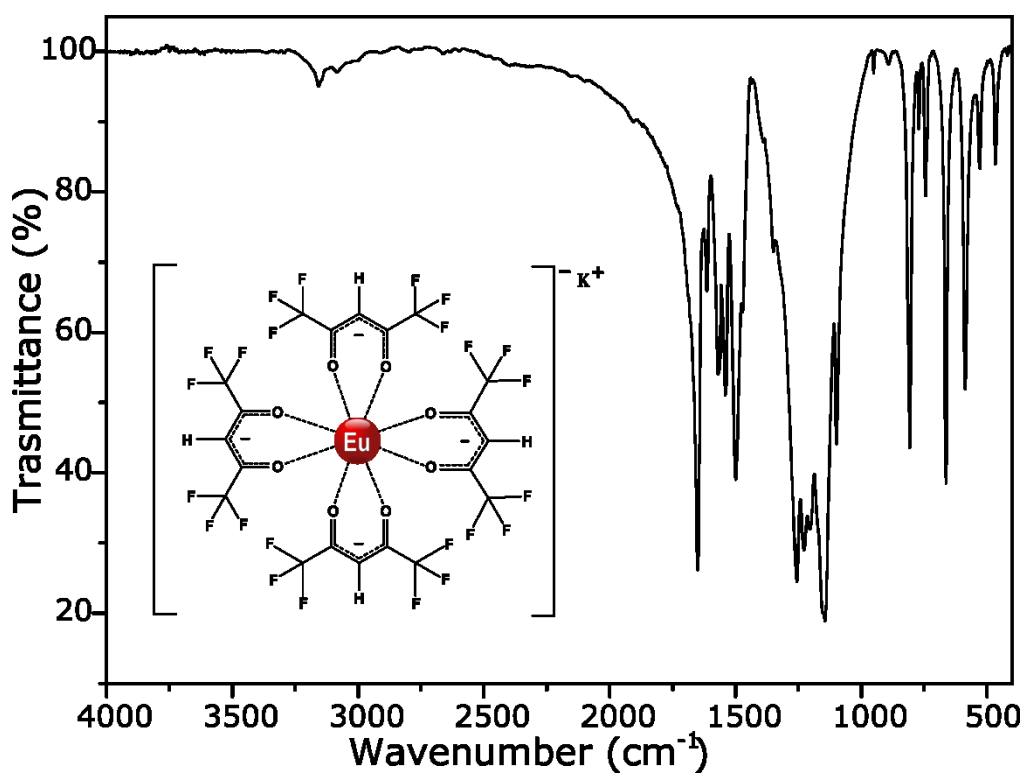


Figura 33 - Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{HFAC})_4]\text{K}$ (pastilha de KBr).

Apêndice B - Espectroscopia de RMN de ^1H

As figuras 34 a 37 mostram os espectros de RMN de ^1H dos pré-ligantes DBMH, BTFAH, TTAH e HFACH. Em seguida são apresentados, nas figuras 38 a 48, os espectros dos complexos sintetizados neste trabalho: $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\beta)]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\beta)_2]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$ e $[\text{Eu}(\beta)_4]\text{K}$, com $\beta\text{-dic} = \text{TTA}$, BTFA, ou HFAC.

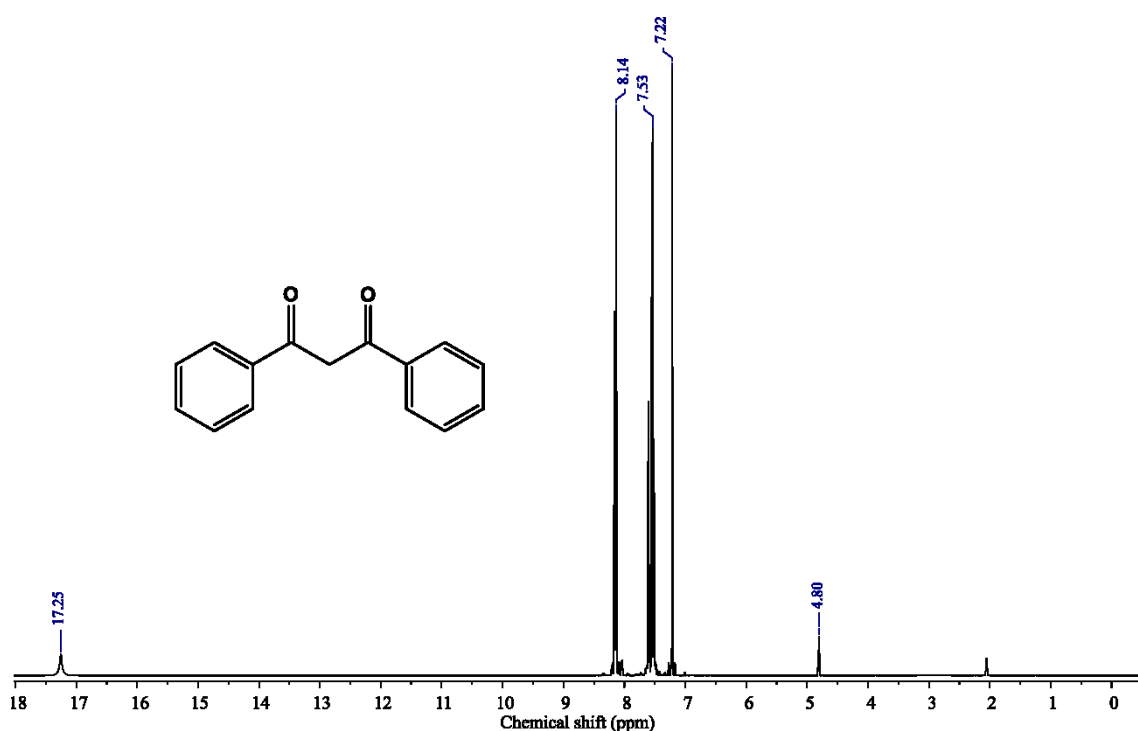


Figura 34 - Espectro de RMN de ^1H do pré-ligante DBMH (acetona- d_6 , 400 MHz).

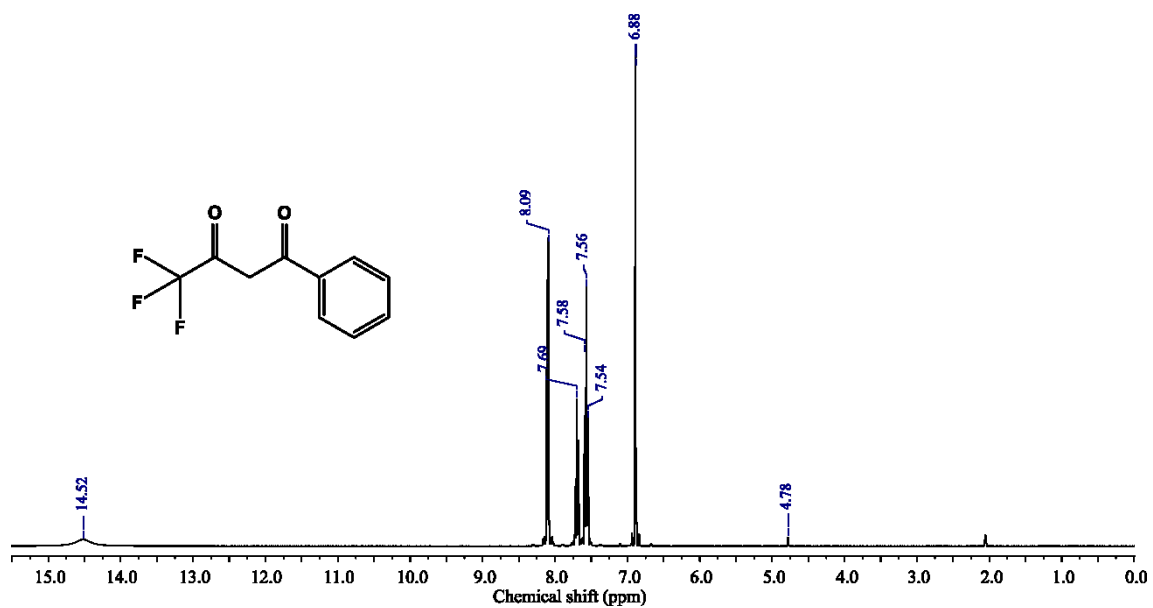


Figura 35 - Espectro de RMN de ¹H do pré-ligante BTFAH (acetona-d₆, 400 MHz).

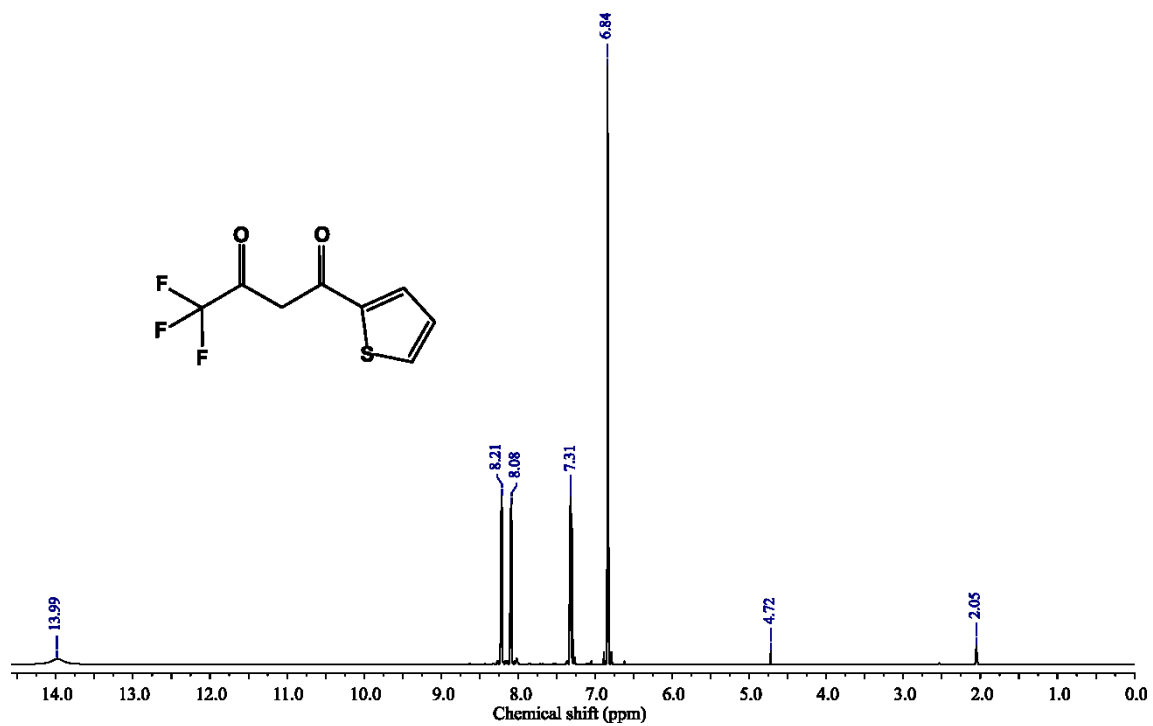


Figura 36 - Espectro de RMN de ¹H do pré-ligante TTAH (acetona-d₆, 400 MHz).

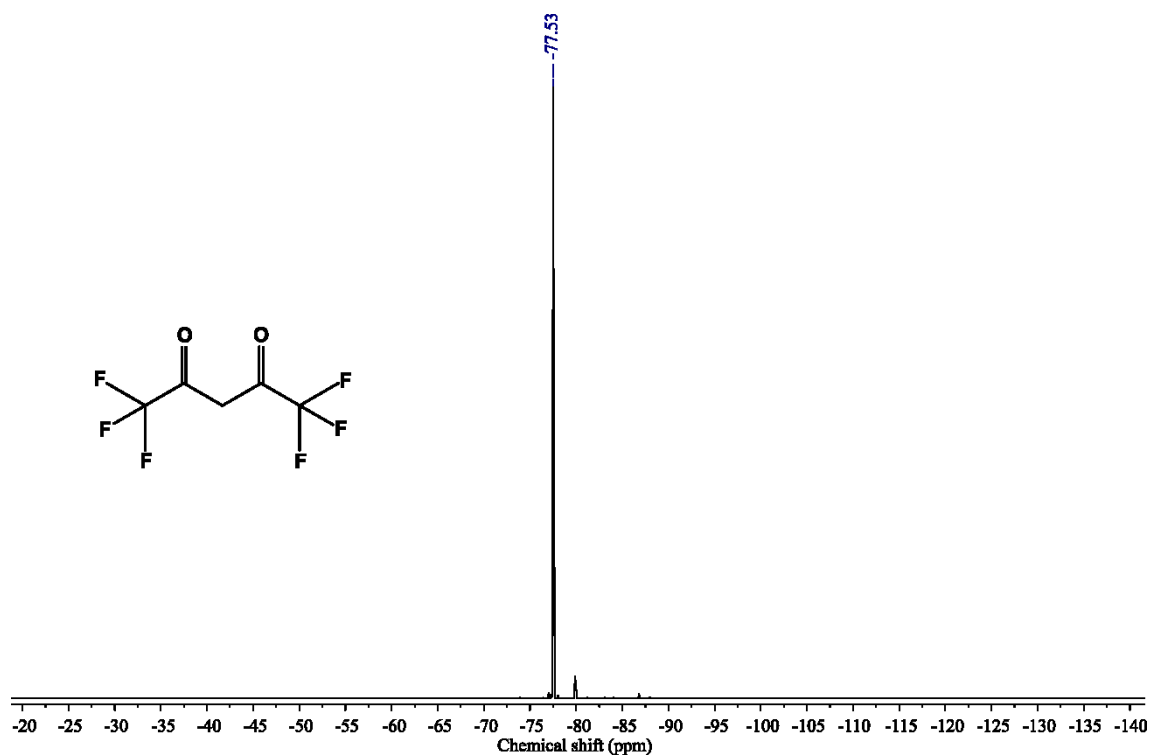


Figura 37 - Espectro de RMN de ^1H do pré-ligante HFACH (acetona- d_6 , 400 MHz).

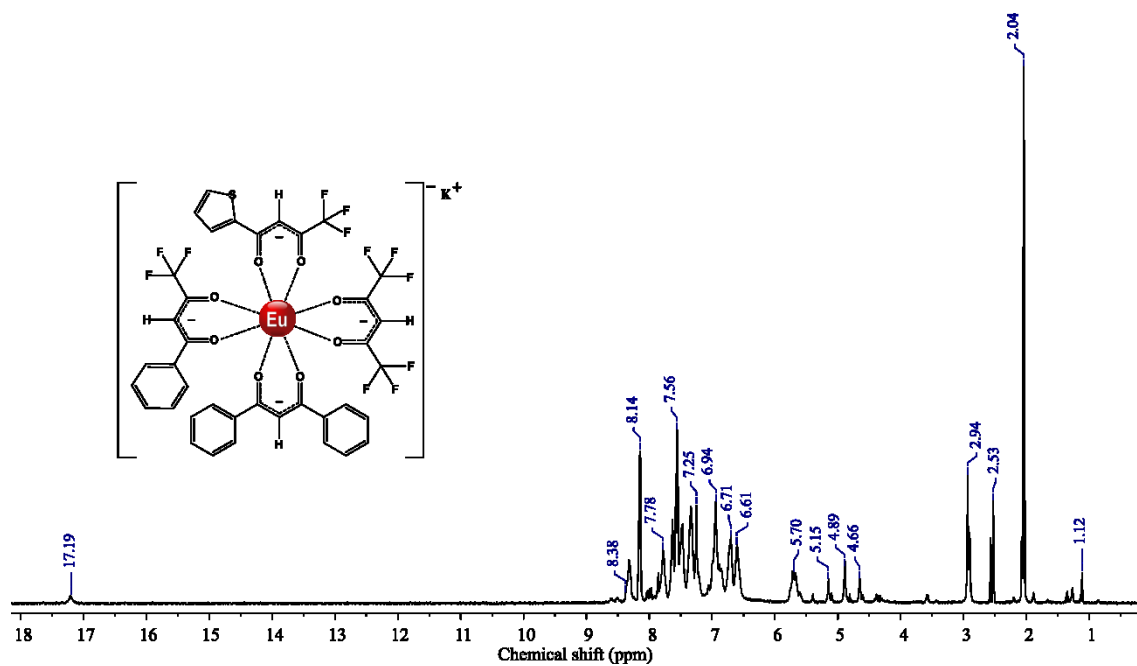


Figura 38 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz).

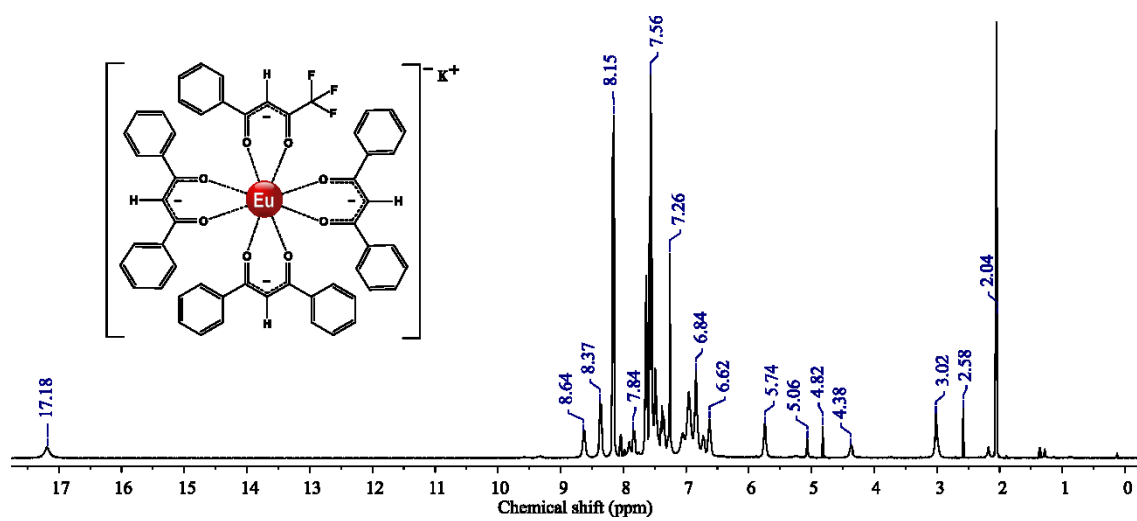


Figura 39 - Espectro de RMN de 1H do complexo $[Eu(DBM)_3(BTFA)]K$ (acetona- d_6 , 400 MHz).

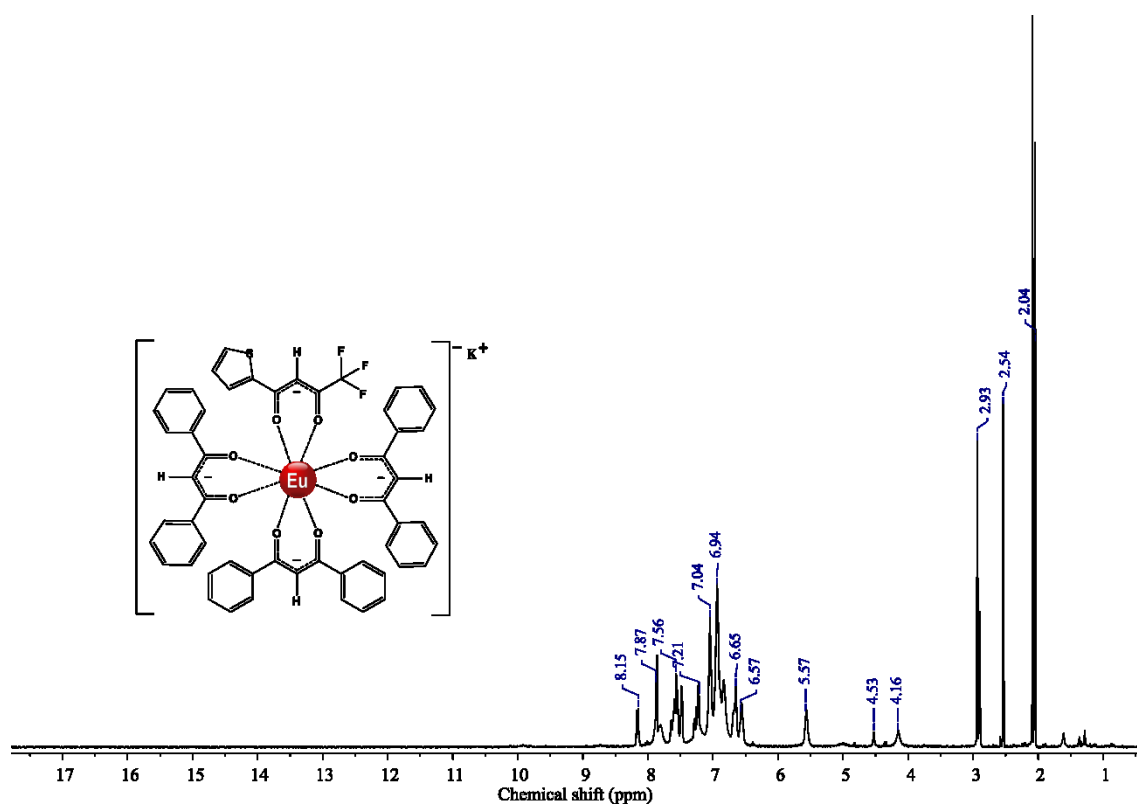


Figura 40 - Espectro de RMN de 1H do complexo $[Eu(DBM)_3(TTA)]K$ (acetona- d_6 , 400 MHz).

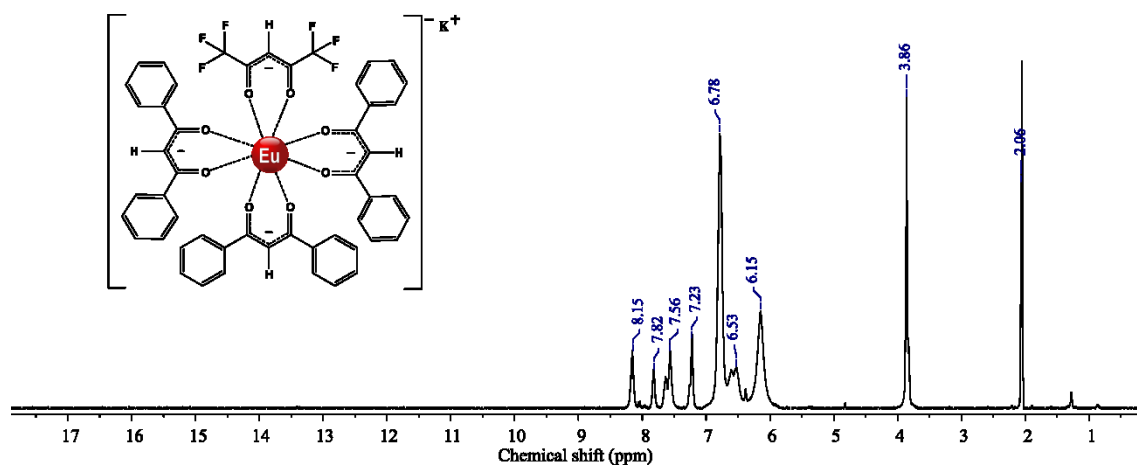


Figura 41 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{HFAC})]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz).

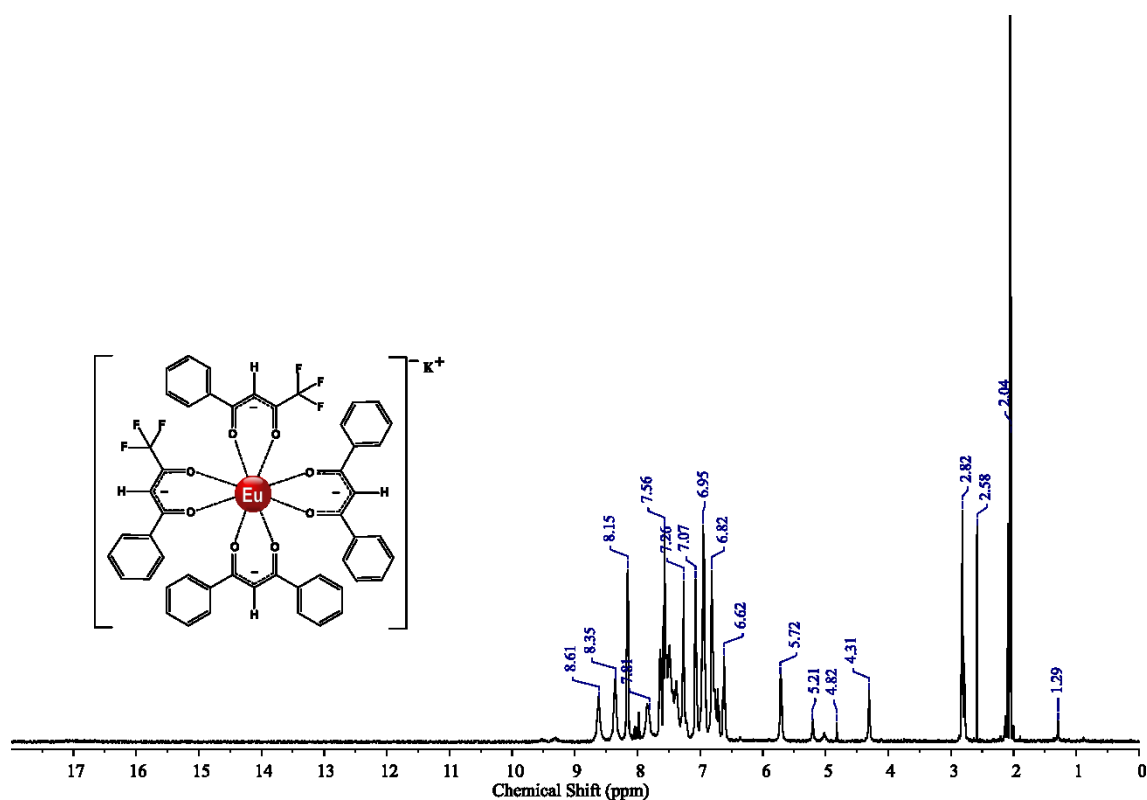


Figura 42 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})_2]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz).

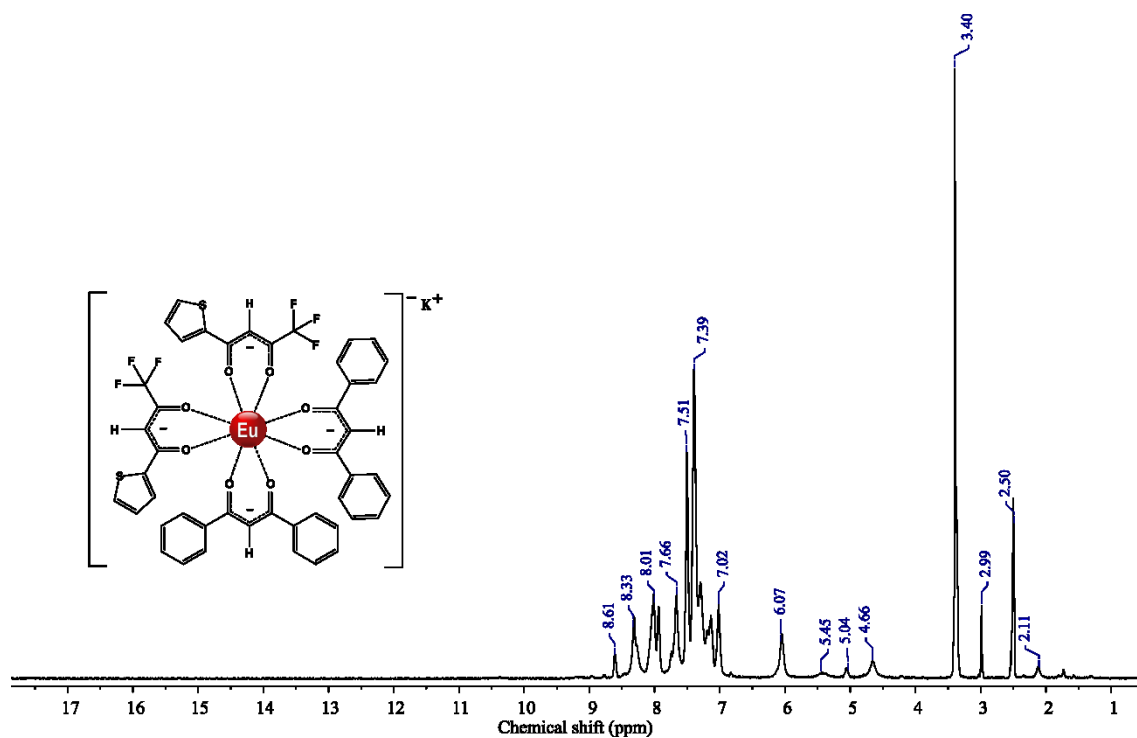


Figura 43 - Espectro de RMN de 1H do complexo $[Eu(DBM)_2(TTA)_2]K$ (acetona- d_6 , 400 MHz).

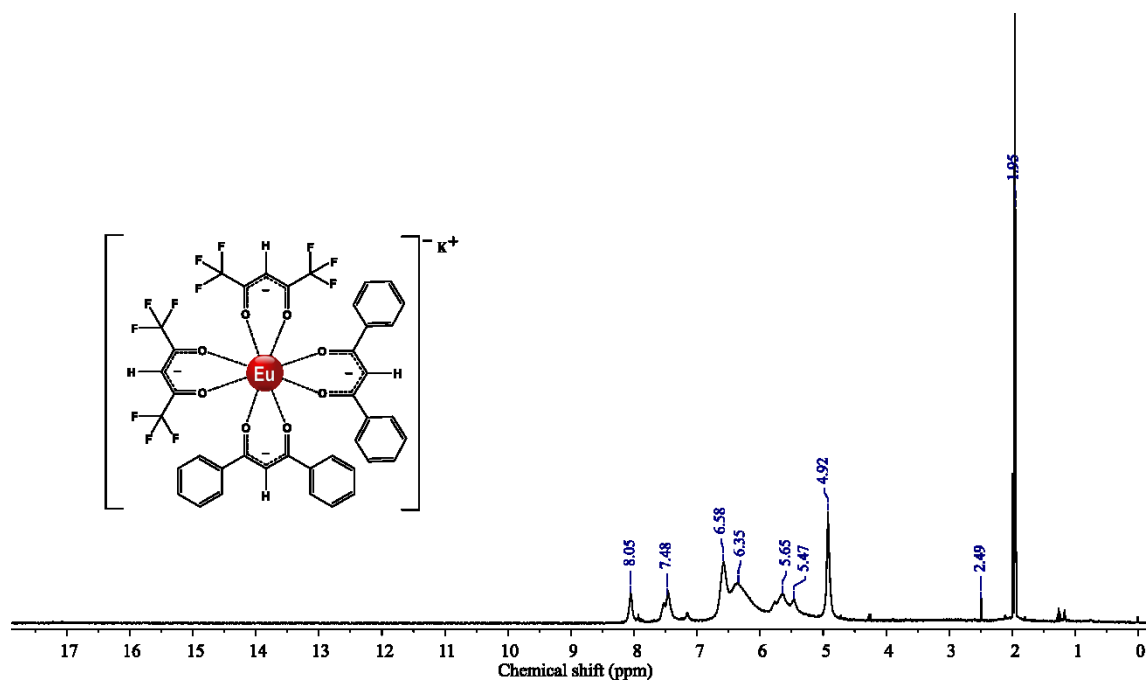


Figura 44 - Espectro de RMN de 1H do complexo $[Eu(DBM)_2(HFAC)_2]K$ (acetona- d_6 , 400 MHz).

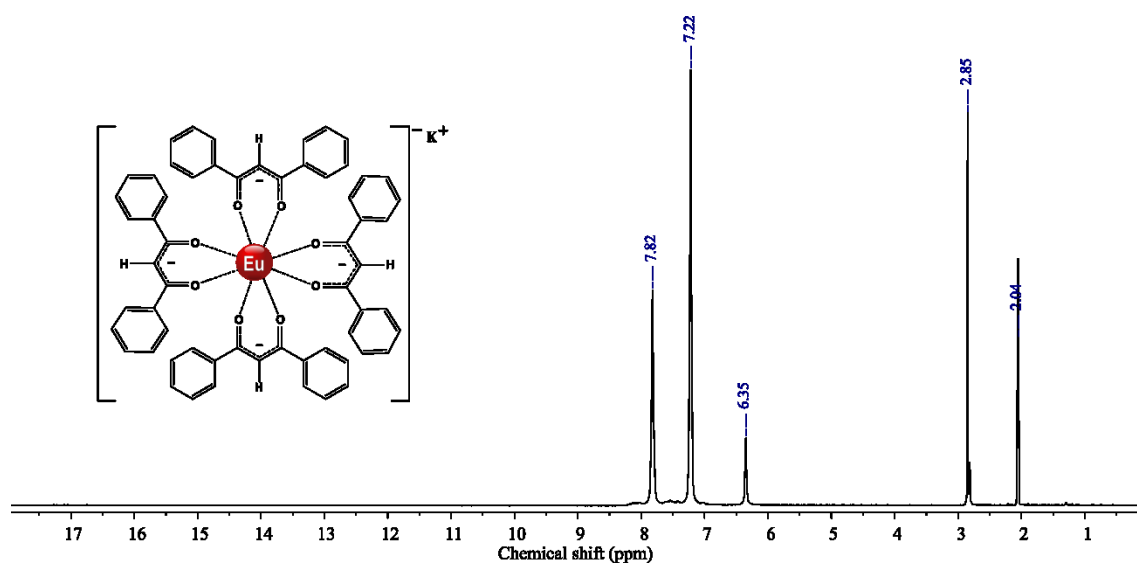


Figura 45 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz).

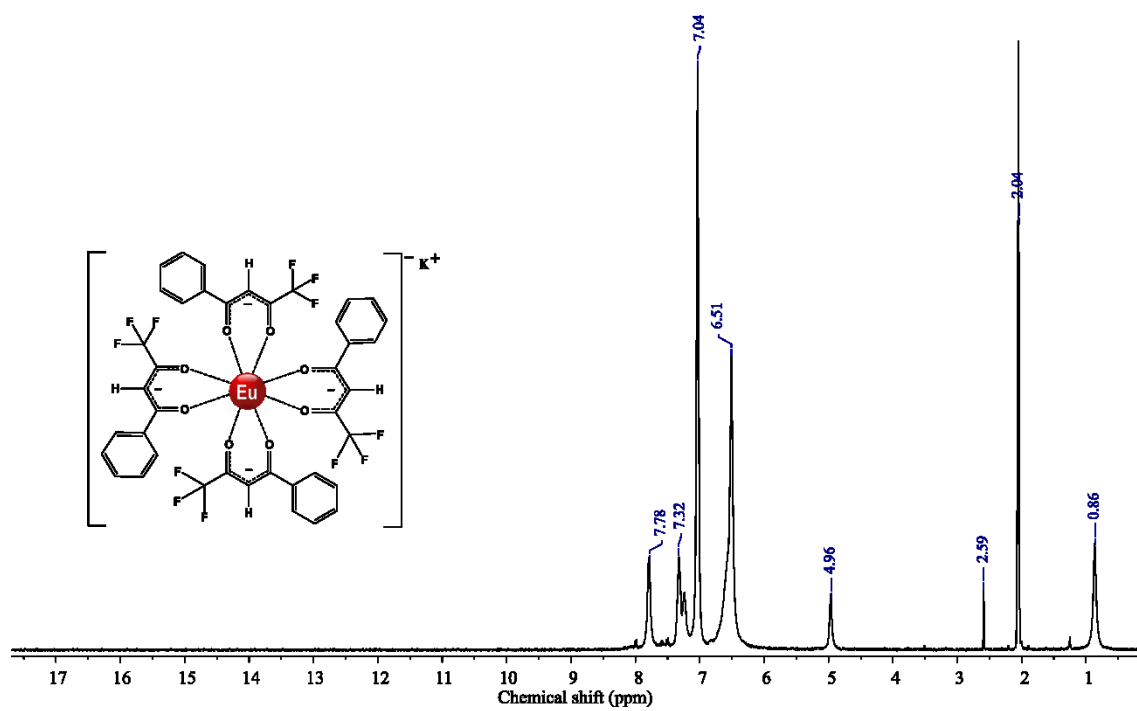


Figura 46 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz).

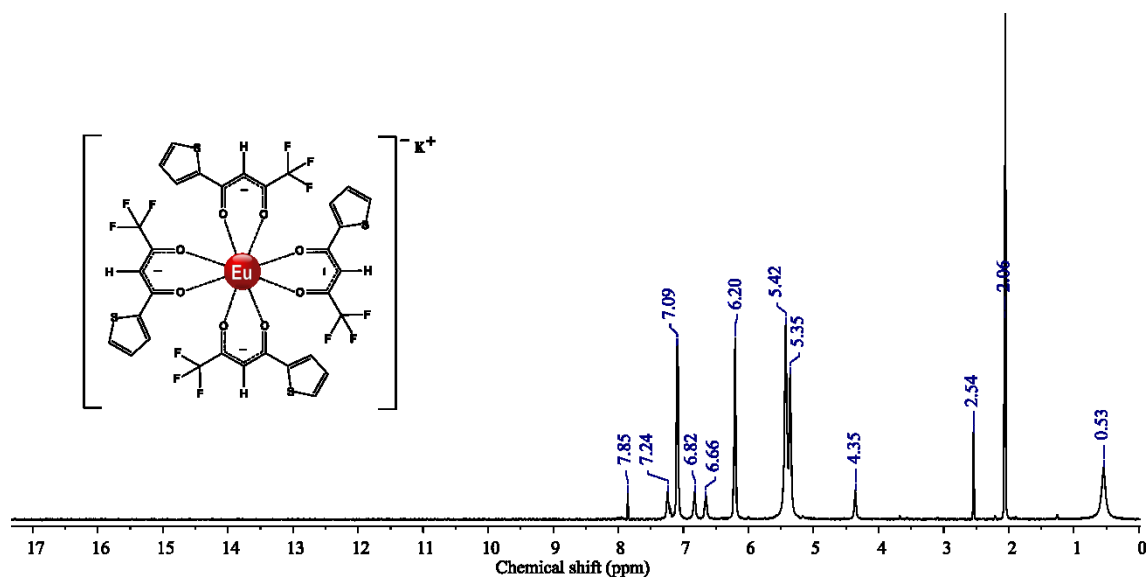


Figura 47 - Espectro de RMN de 1H do complexo $[Eu(TTA)_4]K$ (acetona- d_6 , 400 MHz).

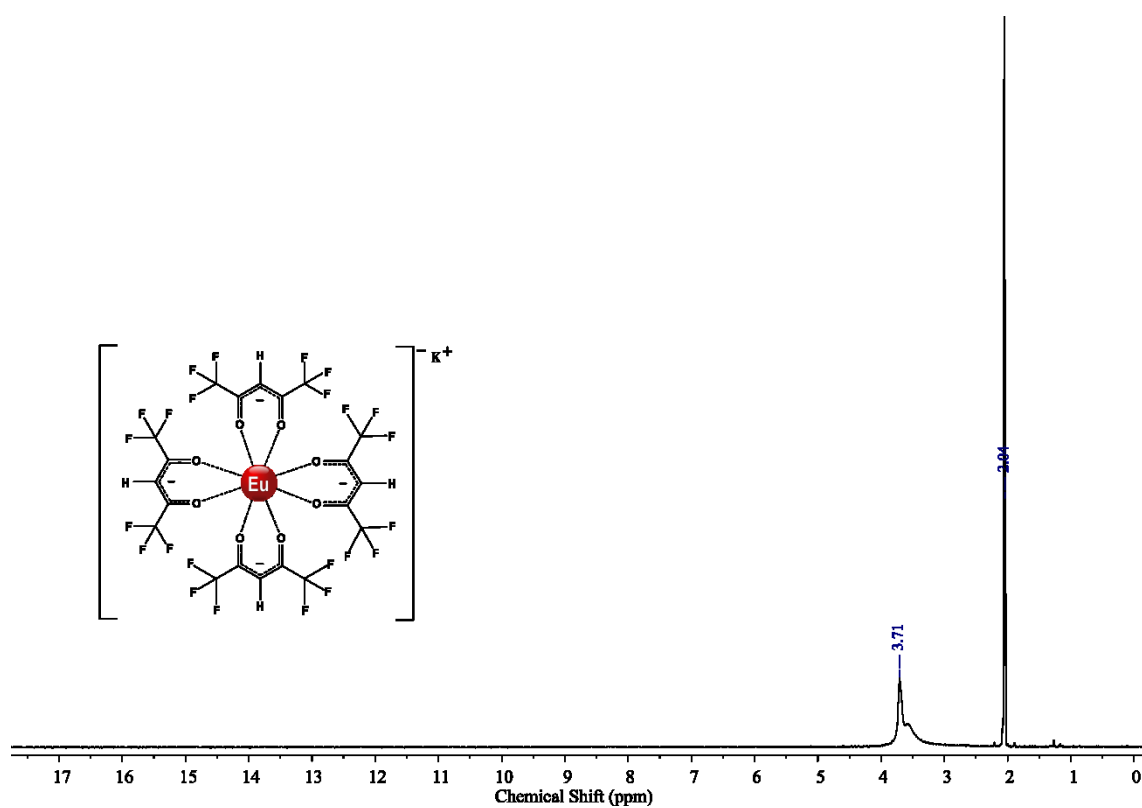


Figura 48 - Espectro de RMN de 1H do complexo $[Eu(HFAC)_4]K$ (acetona- d_6 , 400 MHz).

Apêndice B - Espectroscopia de RMN de ^{19}F

As figuras 49 a 51 mostram os espectros de RMN de ^{19}F dos pré-ligantes DBMH, BTFAH, TTAH e HFACH. Em seguida são apresentados, nas figuras 52 a 61, os espectros dos complexos sintetizados neste trabalho: $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\beta)]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\beta)_2]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$ e $[\text{Eu}(\beta)_4]\text{K}$, com $\beta\text{-dic} = \text{TTA}$, BTFA, ou HFAC.

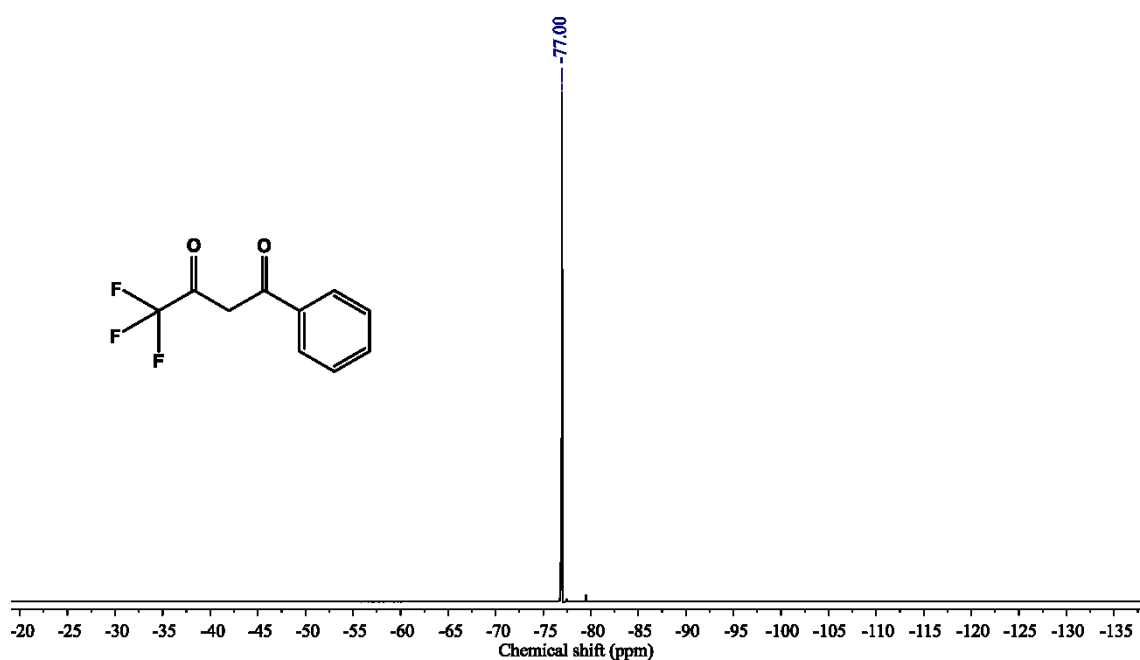


Figura 49 - Espectro de RMN de ^{19}F do pré-ligante BTFAH (acetona- d_6 , 400 MHz).

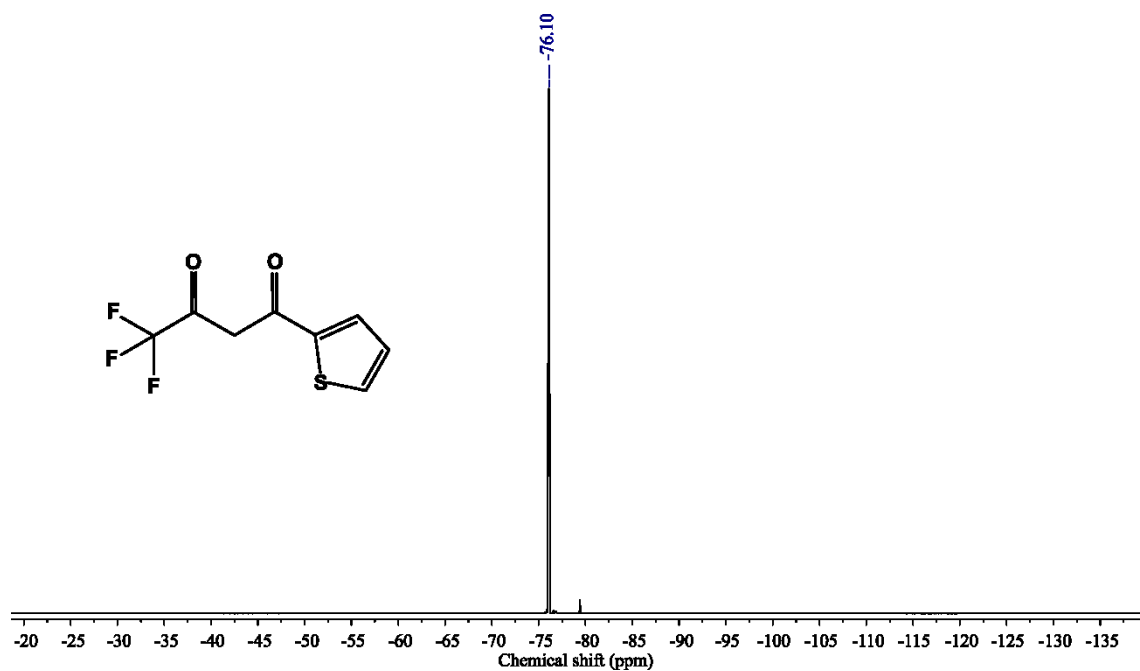


Figura 50 - Espectro de RMN de ^{19}F do pré-ligante TTAH (acetona- d_6 , 400 MHz).

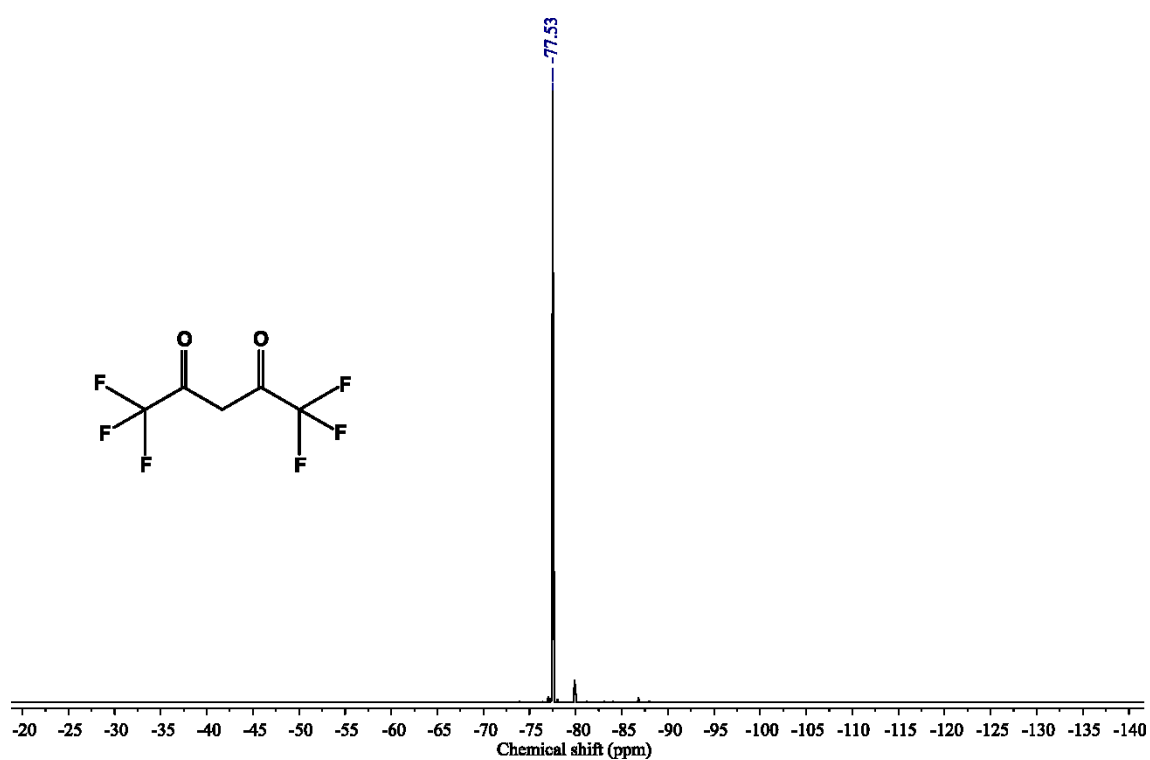


Figura 51 - Espectro de RMN de ^{19}F do pré-ligante HFACH (acetona- d_6 , 400 MHz).

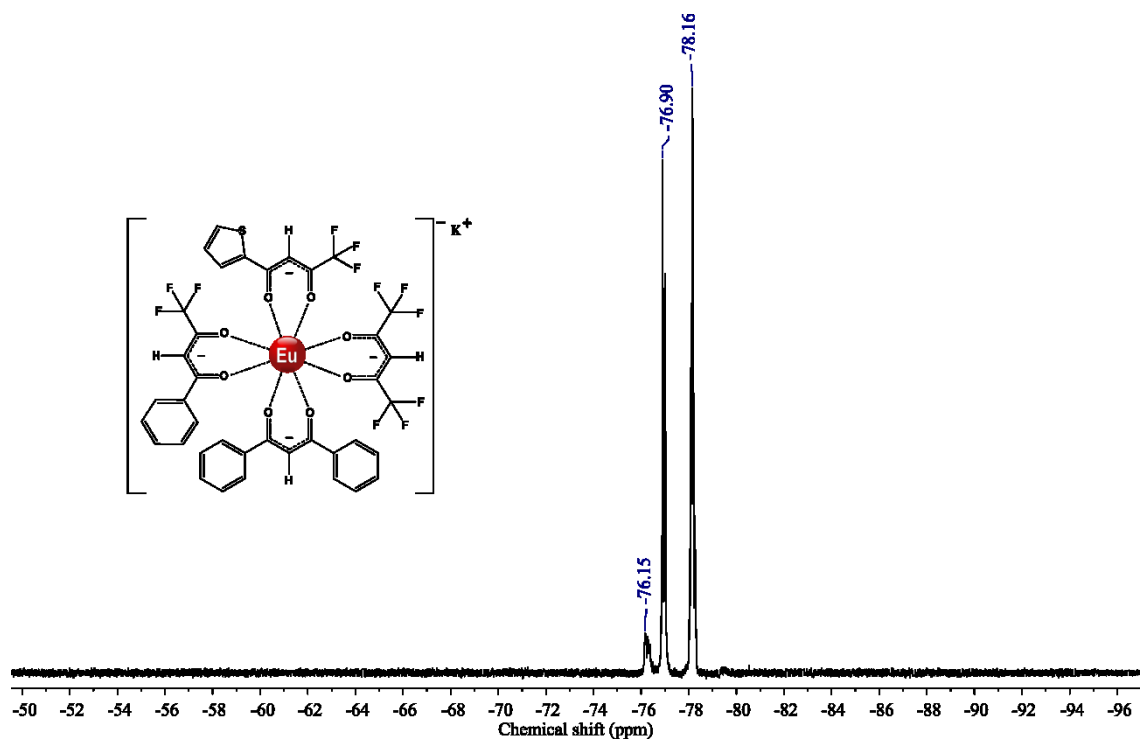


Figura 52 - Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz).

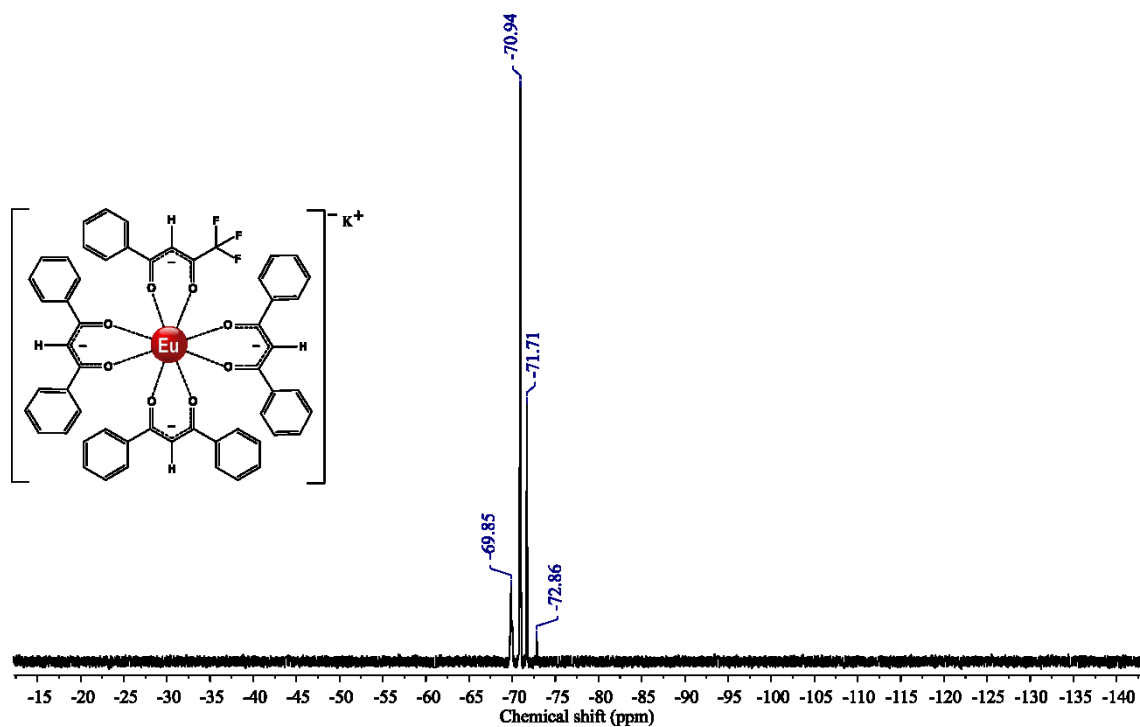


Figura 53 - Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BTFA})]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz).

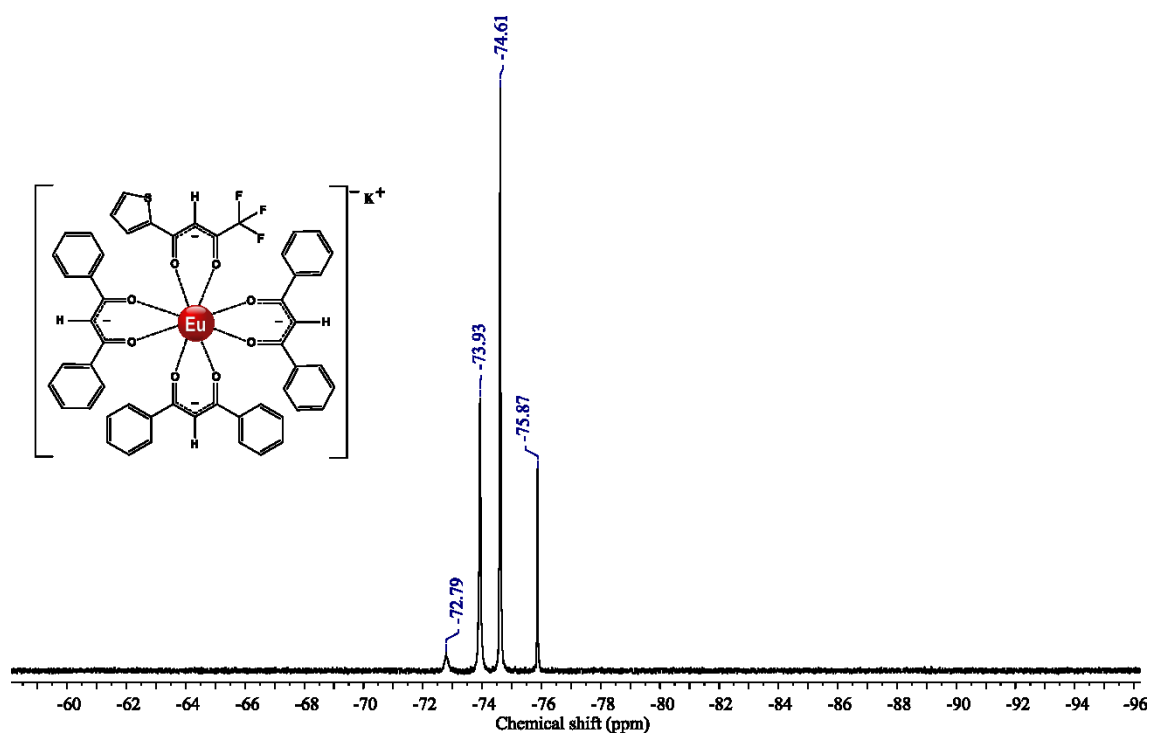


Figura 54 - Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TTA})]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz).

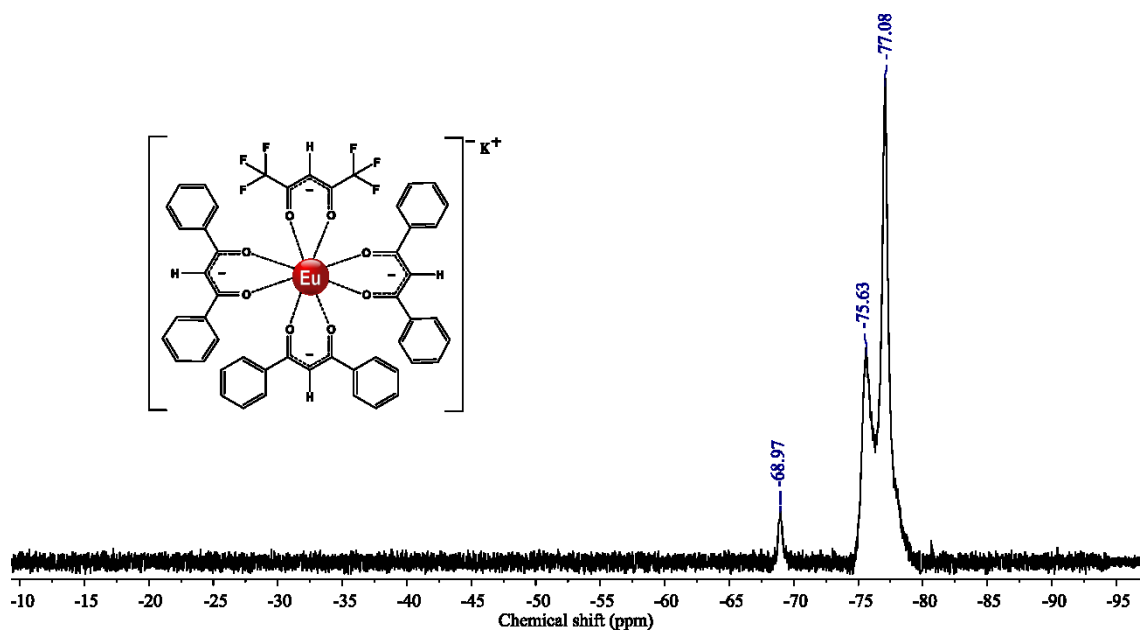


Figura 55 - Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{HFAC})]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz).

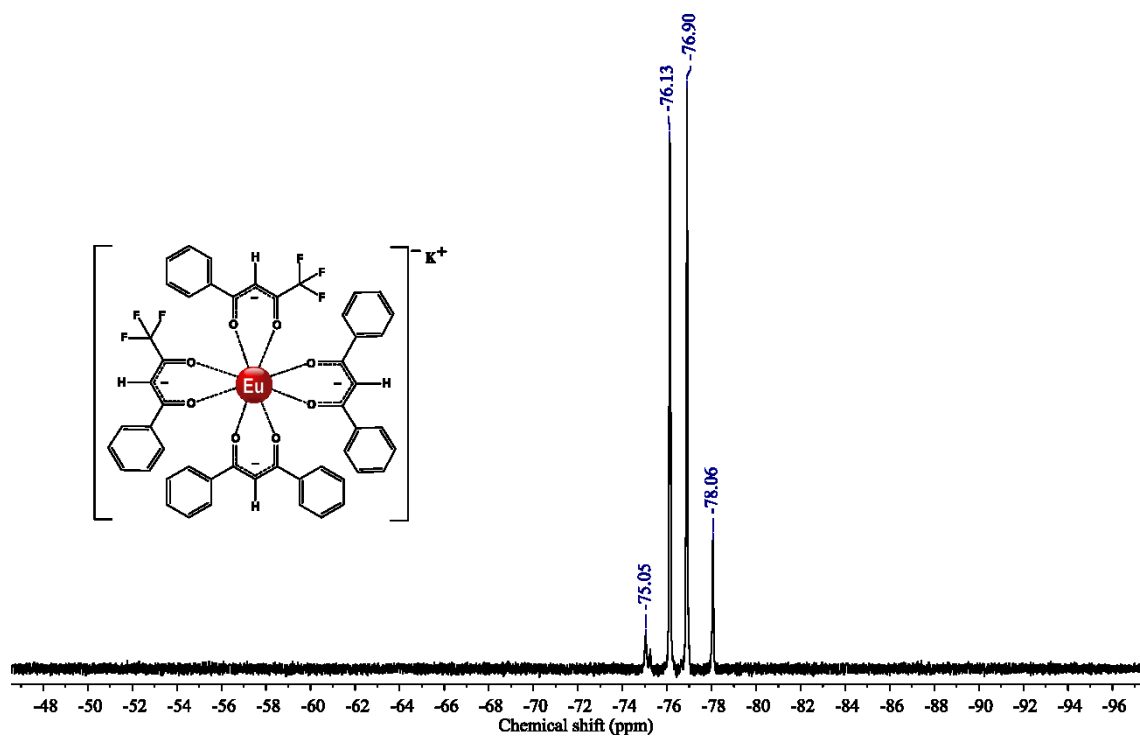


Figura 56 - Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $[Eu(DBM)_2(BTFA)_2]K$ (acetona- d_6 , 400 MHz).

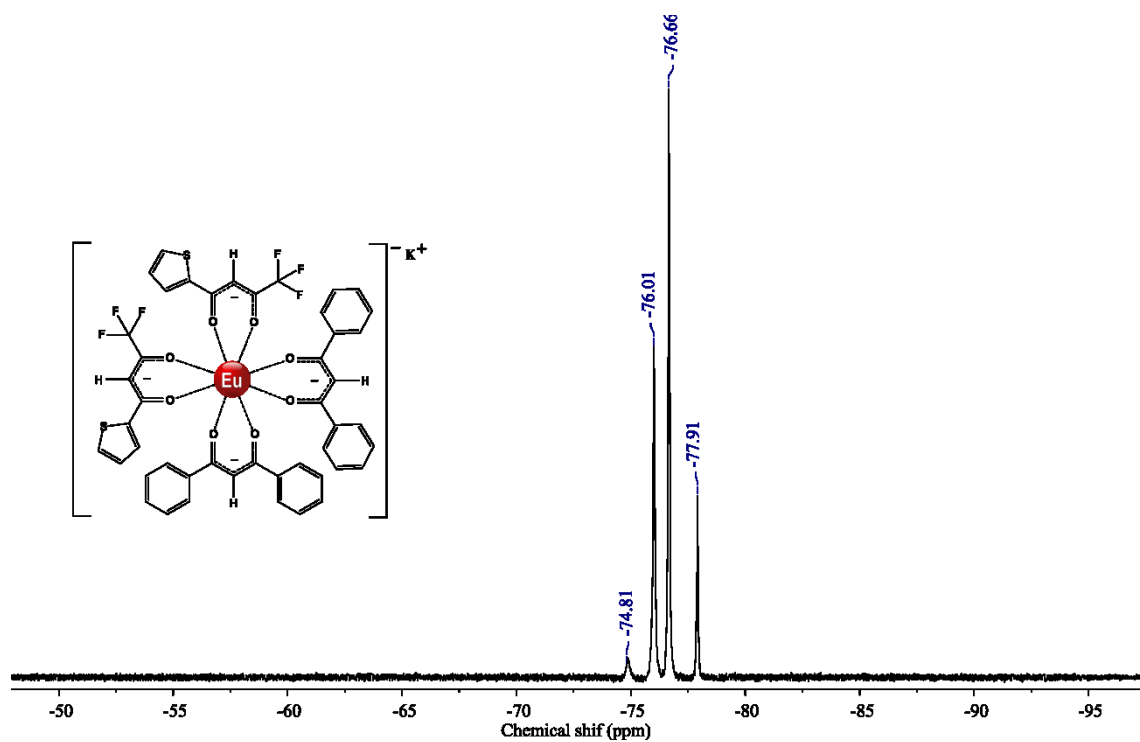


Figura 57 - Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $[Eu(DBM)_2(TTA)_2]K$ (acetona- d_6 , 400 MHz).

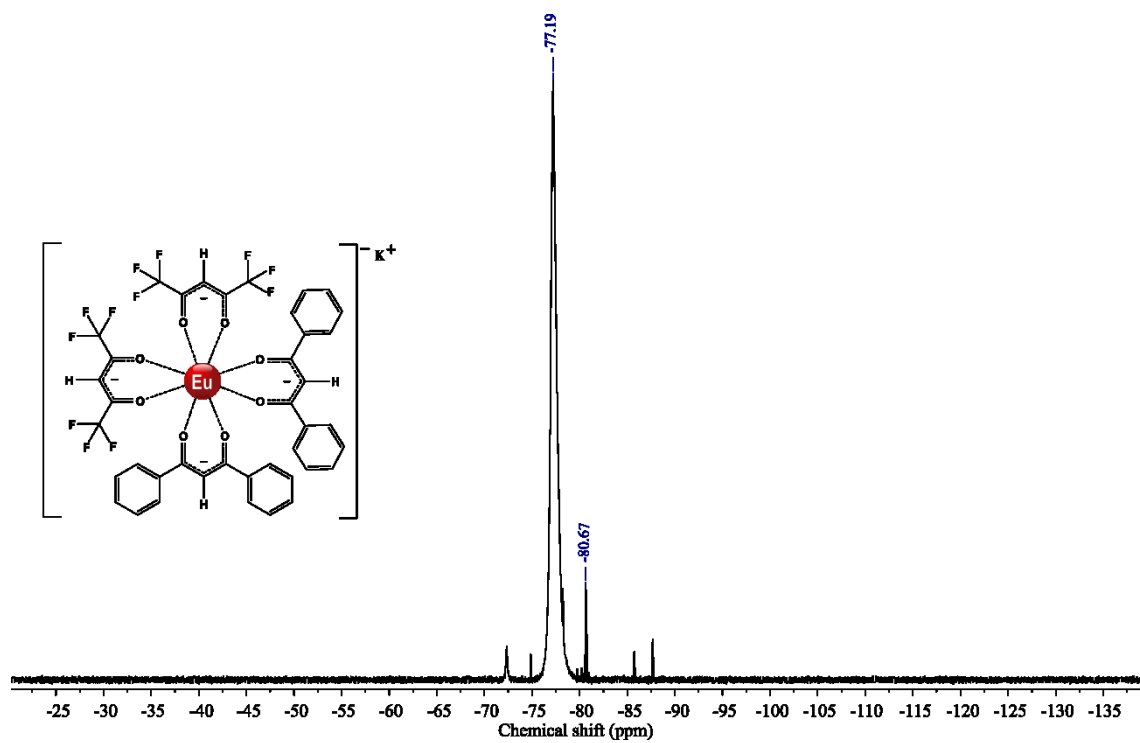


Figura 58 - Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{HFAC})_2]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz).

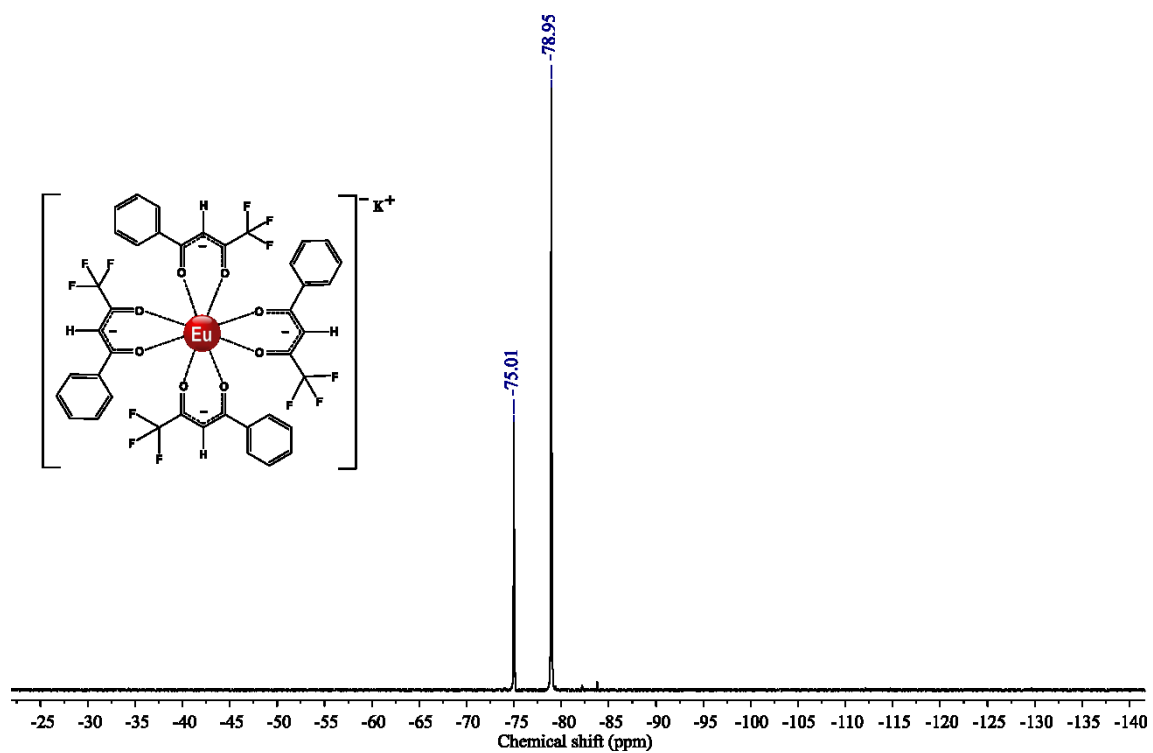


Figura 59 - Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]\text{K}$ (acetona- d_6 , 400 MHz).

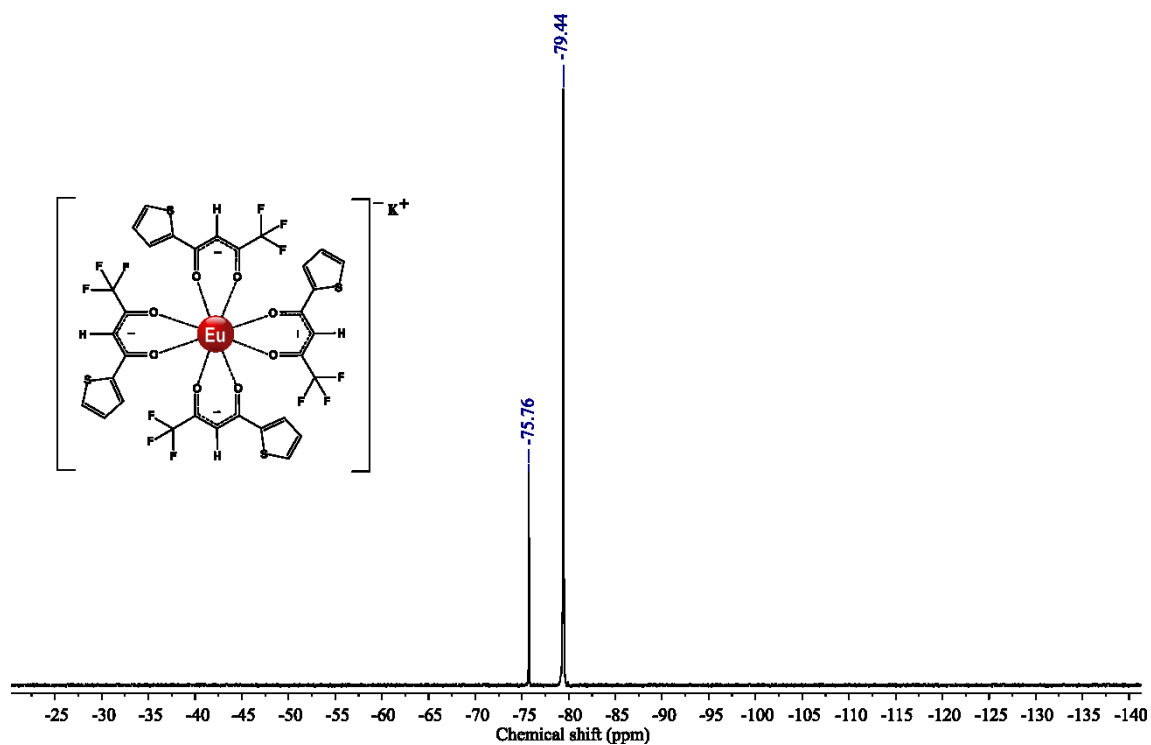


Figura 60 - Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $[Eu(TTA)_4]K$ (acetona- d_6 , 400 MHz).

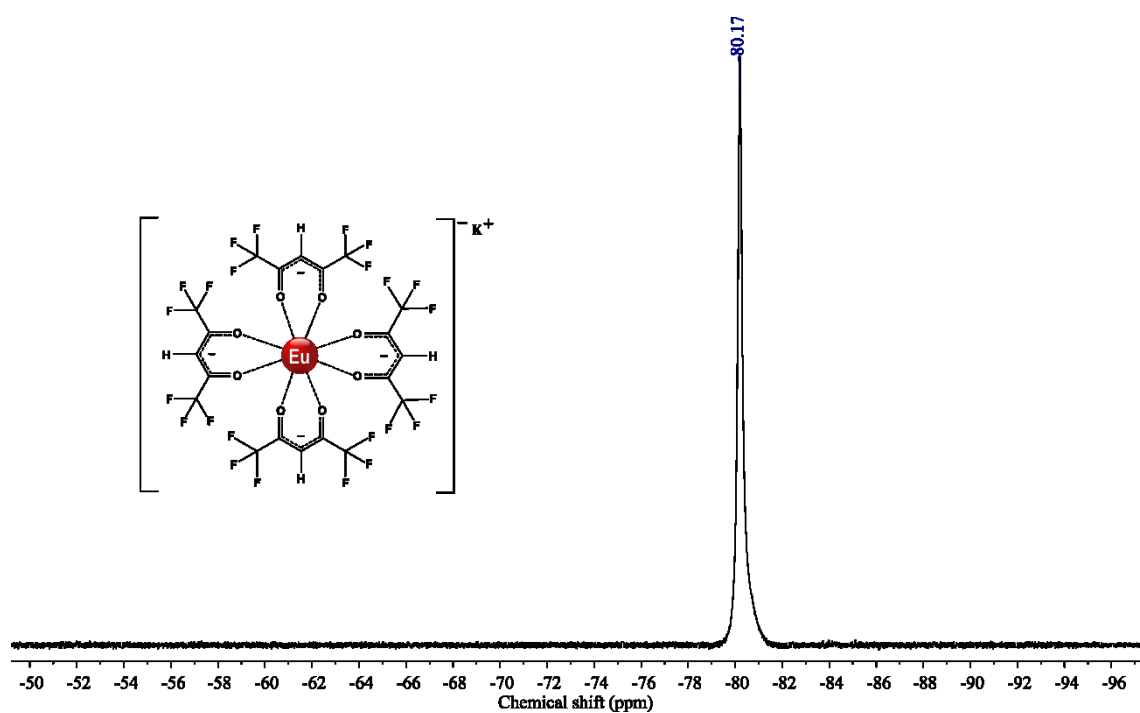


Figura 61 - Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $[Eu(HFAC)_4]K$ (acetona- d_6 , 400 MHz).

Apêndice D - Espectros de Excitação

As figuras 62 a 72 mostram os espectros de excitação dos complexos sintetizados neste trabalho: $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\beta)]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\beta)_2]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$ e $[\text{Eu}(\beta)_4]\text{K}$, com β -dic = TTA, BTFA, ou HFAC.

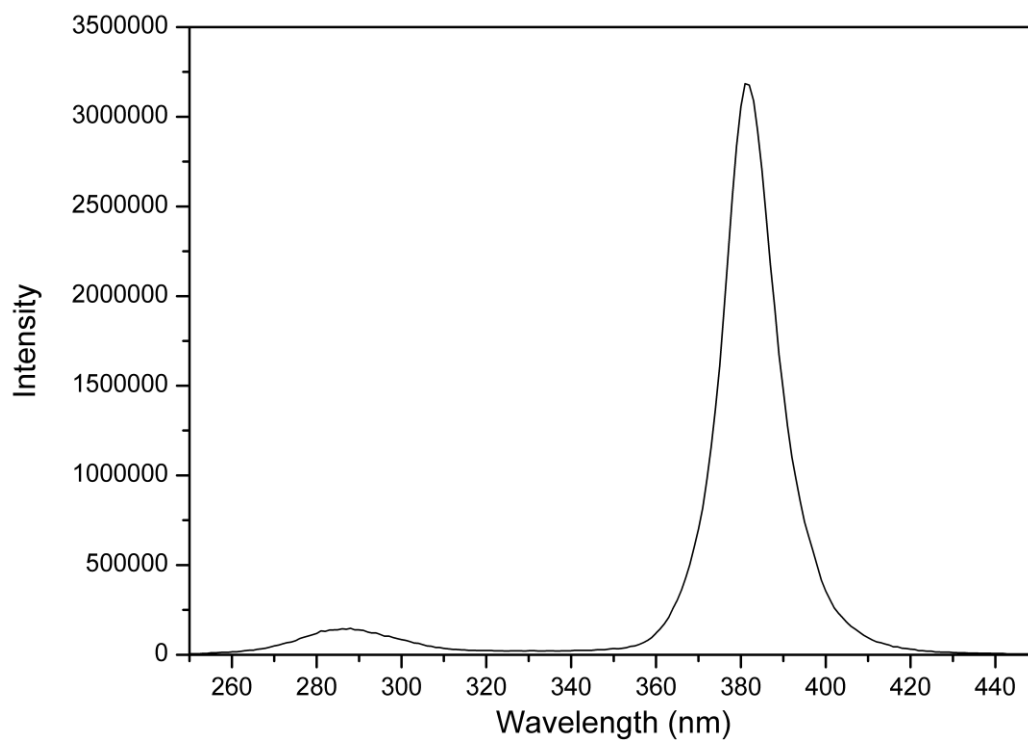


Figura 62 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$; Comprimento de onda máximo $\lambda = 381$ nm.

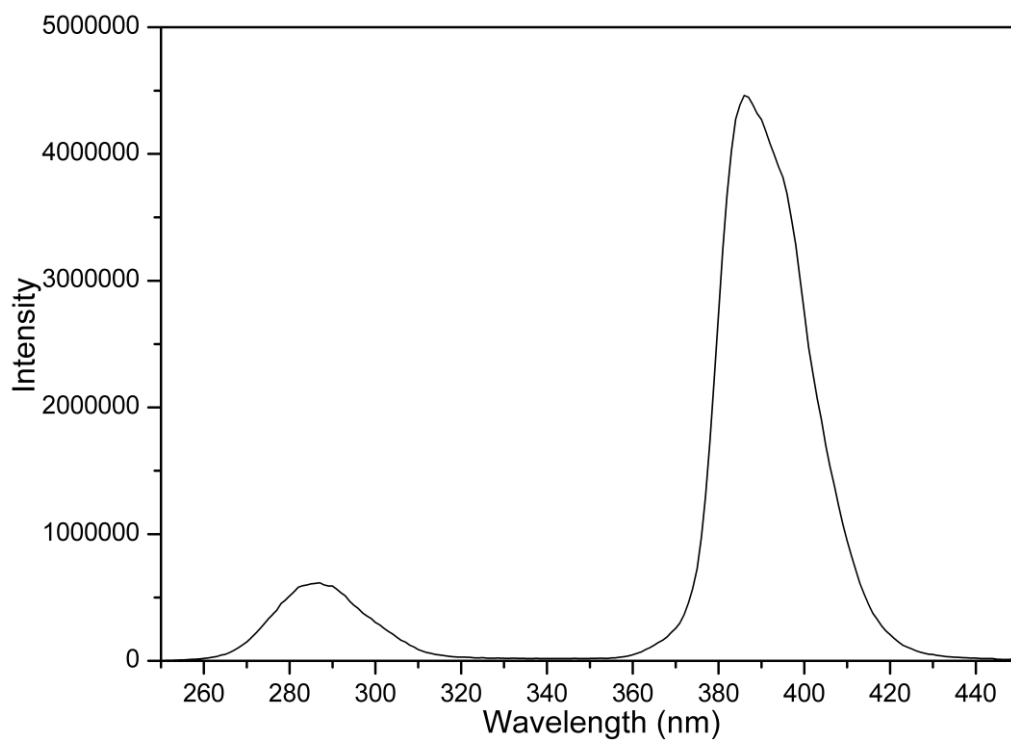


Figura 63 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BTFA})]\text{K}$; Comprimento de onda máximo $\lambda = 386$ nm.

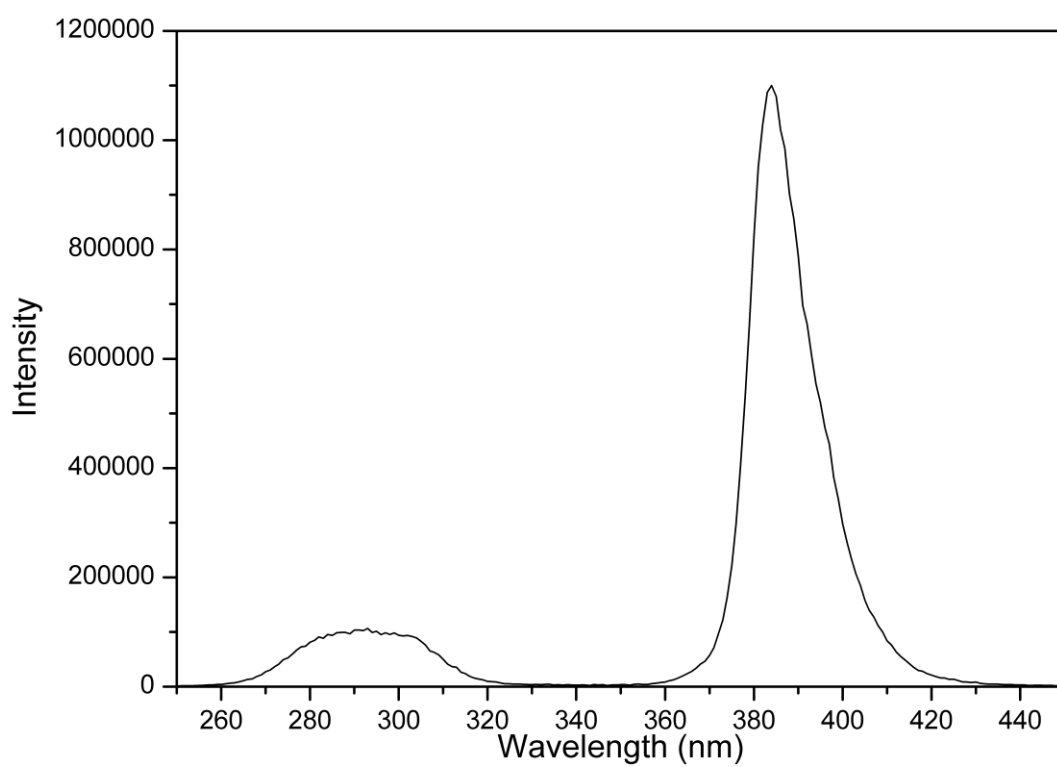


Figura 64 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TTA})]\text{K}$; Comprimento de onda máximo $\lambda = 384$ nm.

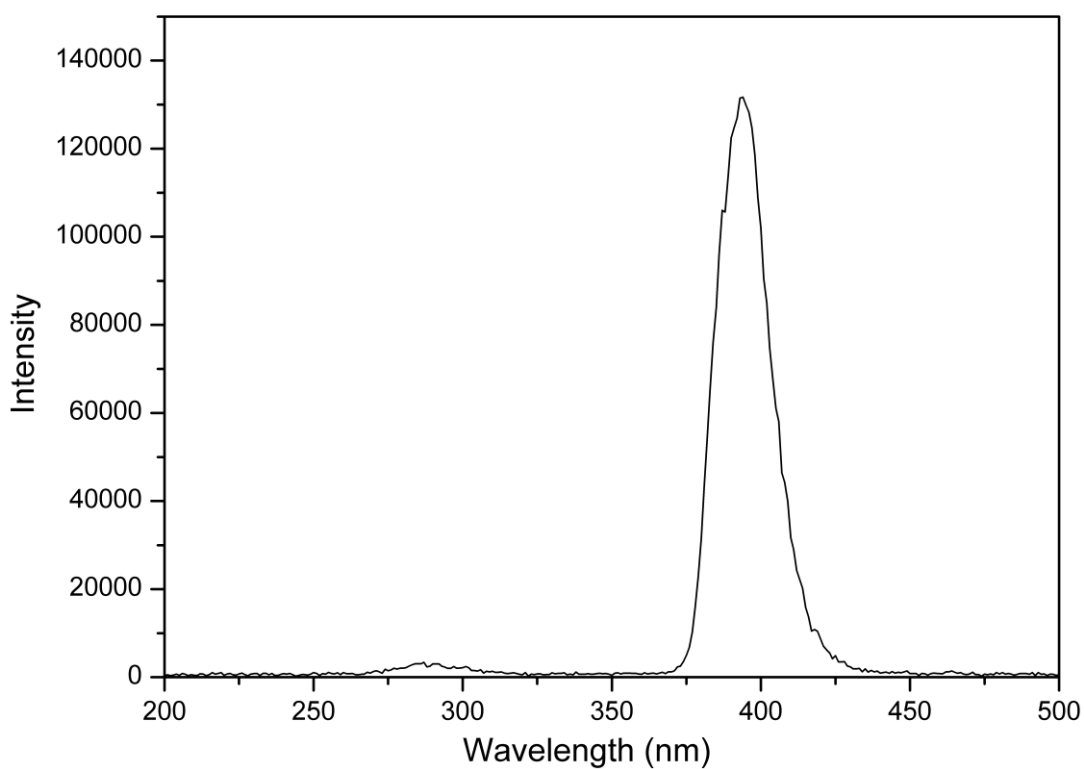


Figura 65 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{HFAC})]\text{K}$; Comprimento de onda máximo $\lambda = 394$ nm.

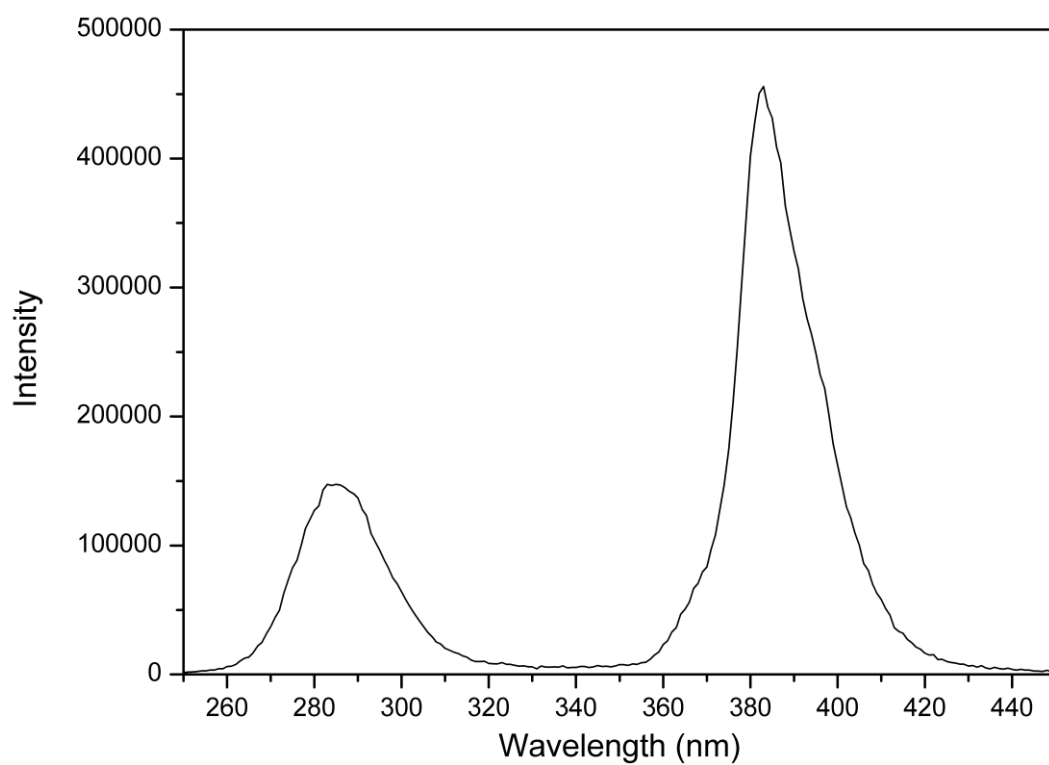


Figura 66 - Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})_2]\text{K}$; Comprimento de onda máximo $\lambda = 383$ nm.

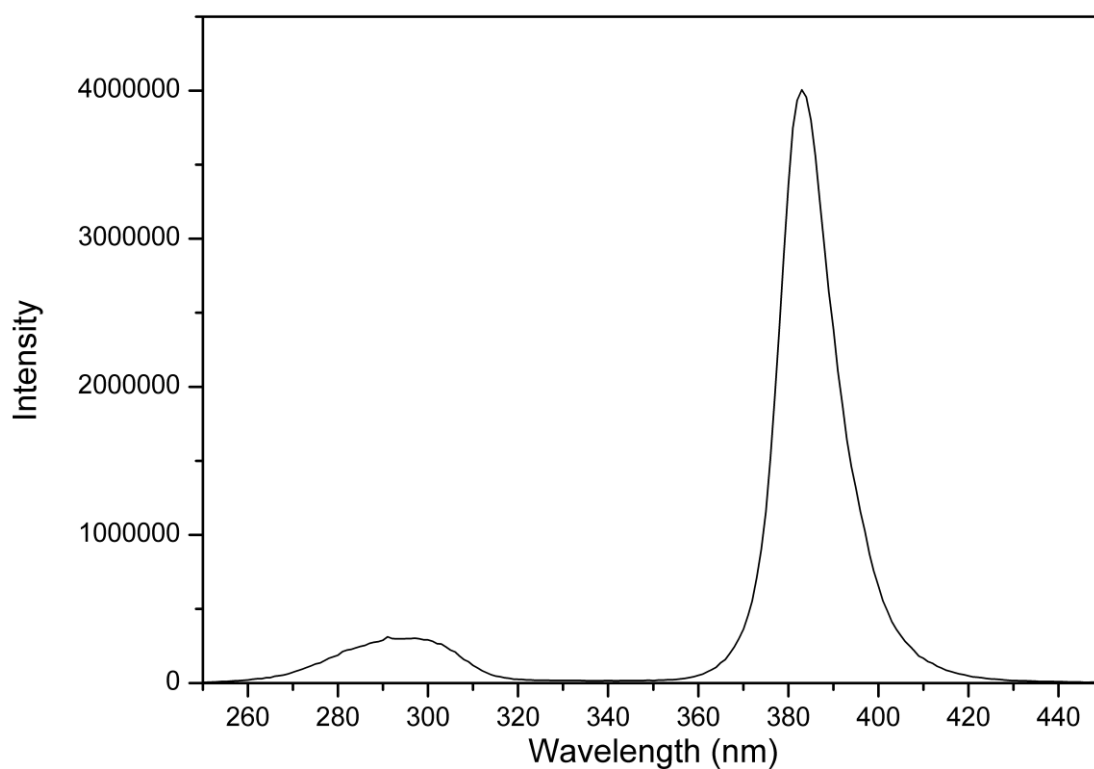


Figura 67 - Espectro de excitação do complexo [Eu(DBM)₂(TTA)₂]K; Comprimento de onda máximo $\lambda = 383$ nm.

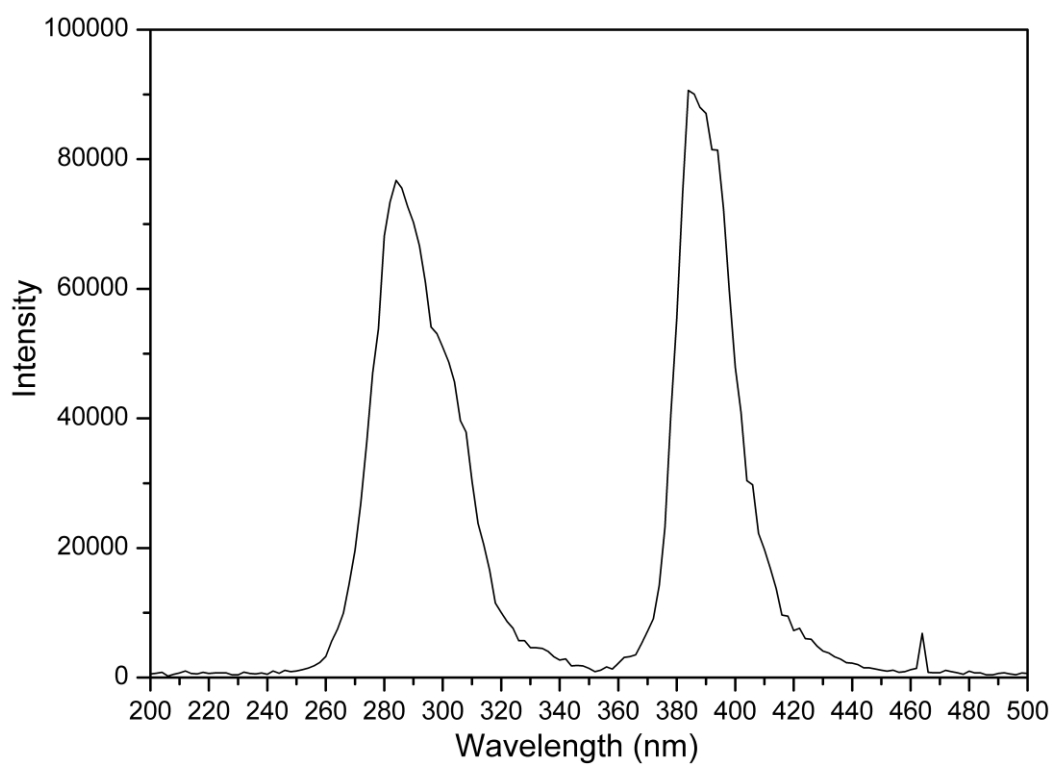


Figura 68 - Espectro de excitação do complexo [Eu(DBM)₂(HFAC)₂]K; Comprimento de onda máximo $\lambda = 384$ nm.

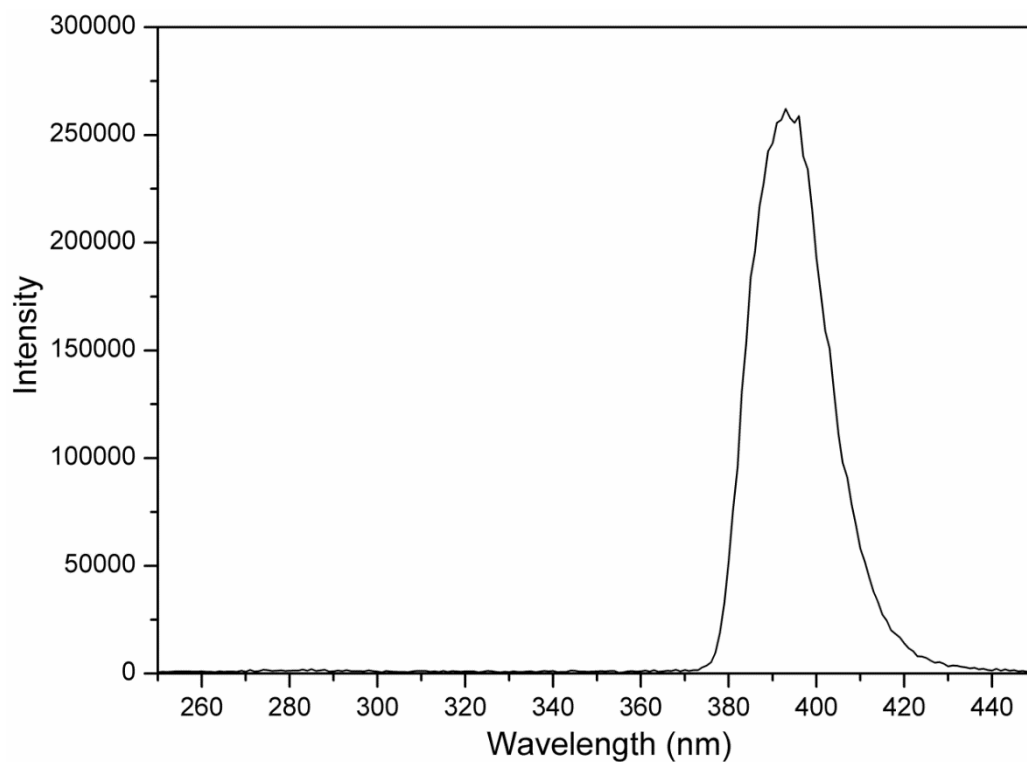


Figura 69 - Espectro de excitação do complexo [Eu(DBM)₄]K; Comprimento de onda máximo $\lambda = 393$ nm.

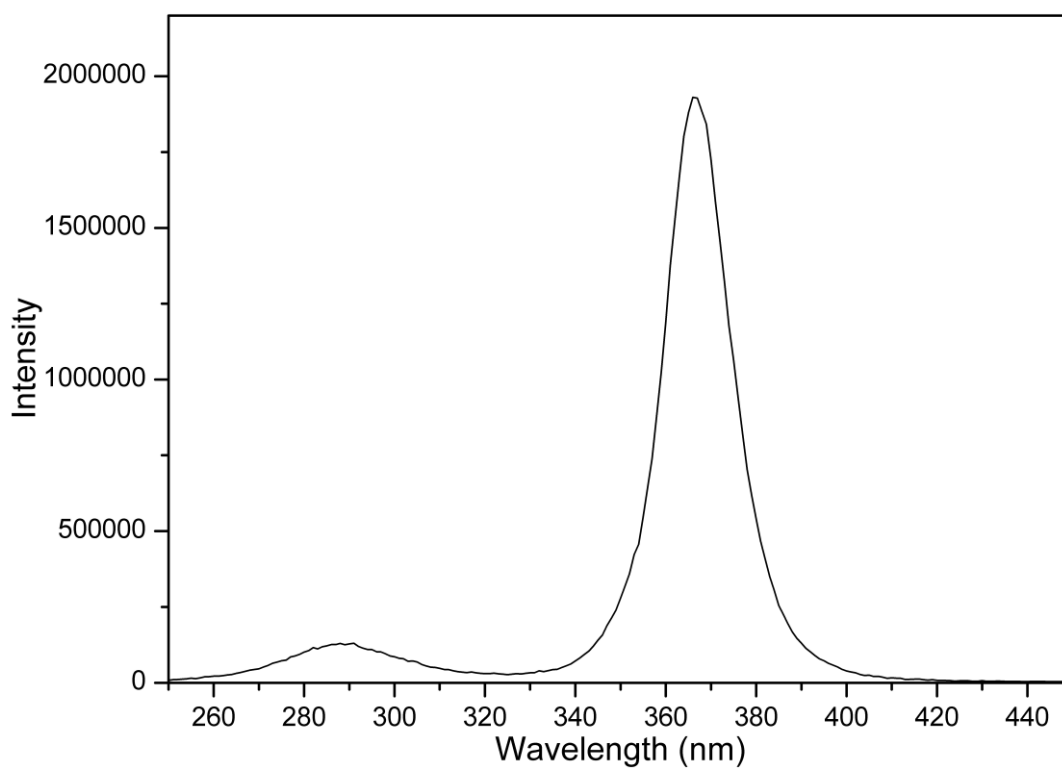


Figura 70 - Espectro de excitação do complexo [Eu(BTFA)₄]K; Comprimento de onda máximo $\lambda = 366$ nm.

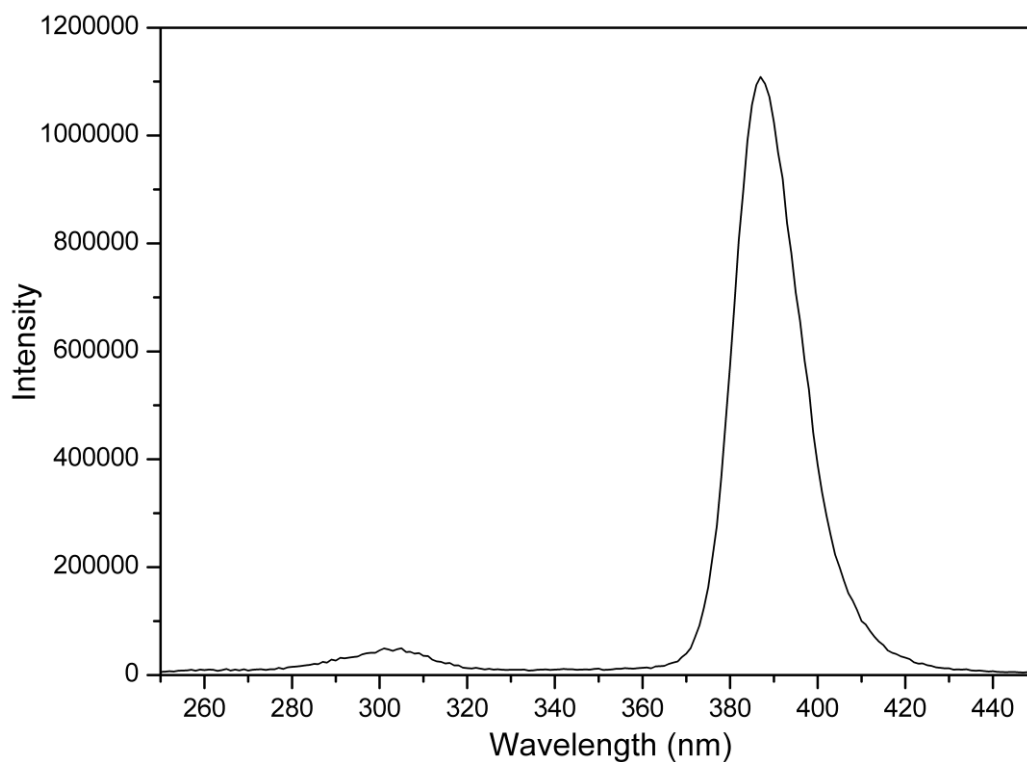


Figura 71 - Espectro de excitação do complexo [Eu(TTA)₄]K; Comprimento de onda máximo $\lambda = 387$ nm.

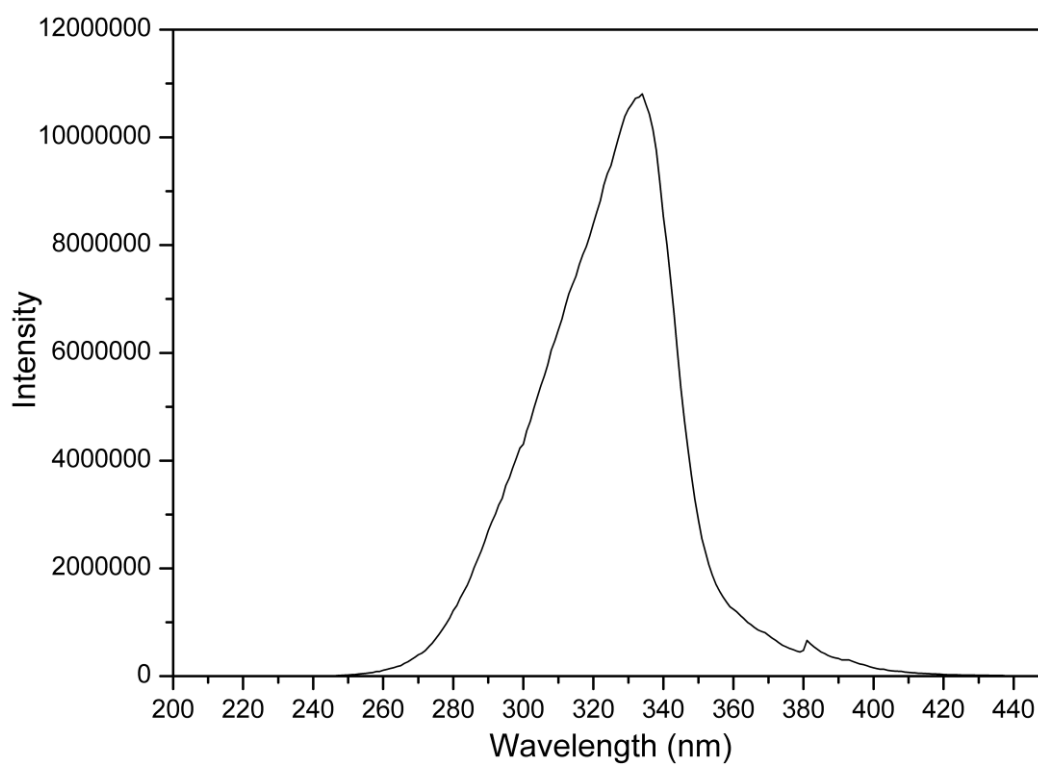


Figura 72 - Espectro de excitação do complexo [Eu(HFAC)₄]K; Comprimento de onda máximo $\lambda = 334$ nm.

Apêndice E - Espectros de Emissão

As figuras 73 a 83 são referentes aos espectros de emissão obtidos.

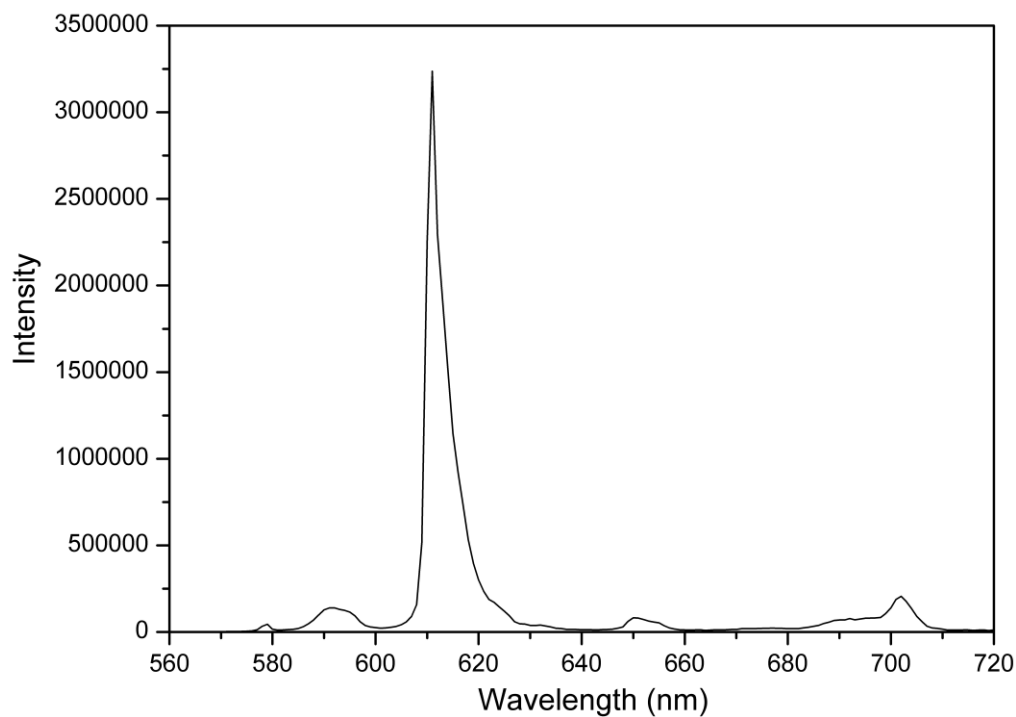


Figura 73 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$; Comprimento de onda máximo $\lambda = 611 \text{ nm}$.

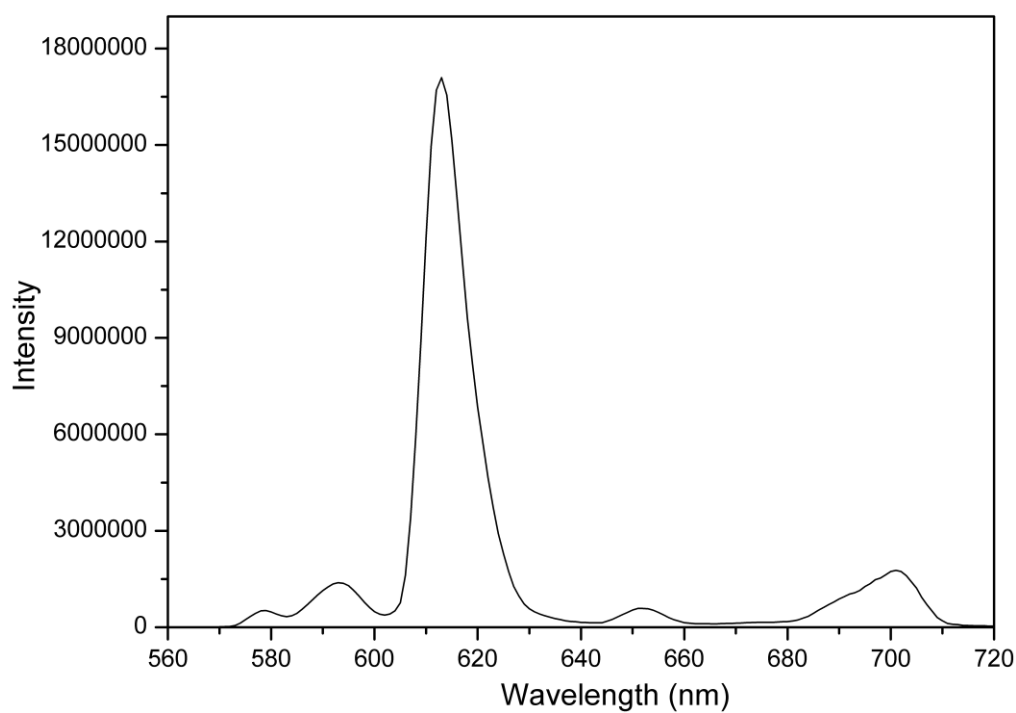


Figura 74 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BTFA})]\text{K}$; Comprimento de onda máximo $\lambda = 613 \text{ nm}$.

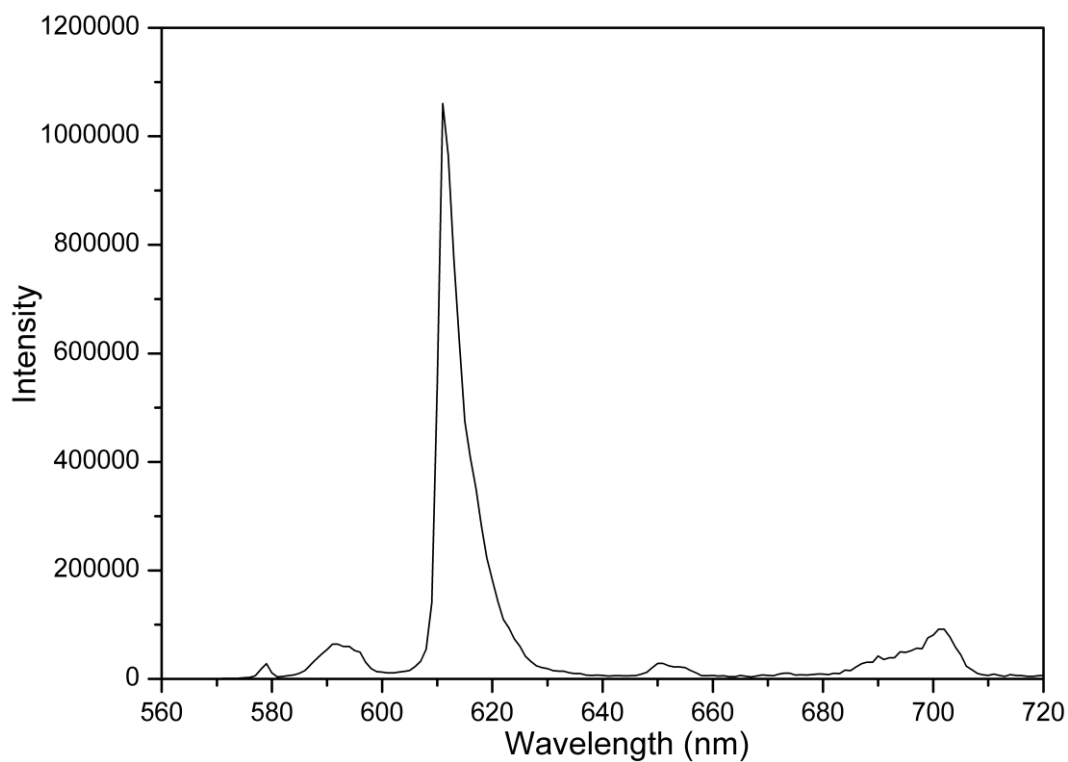


Figura 75 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TTA})]\text{K}$; Comprimento de onda máximo $\lambda = 611$ nm.

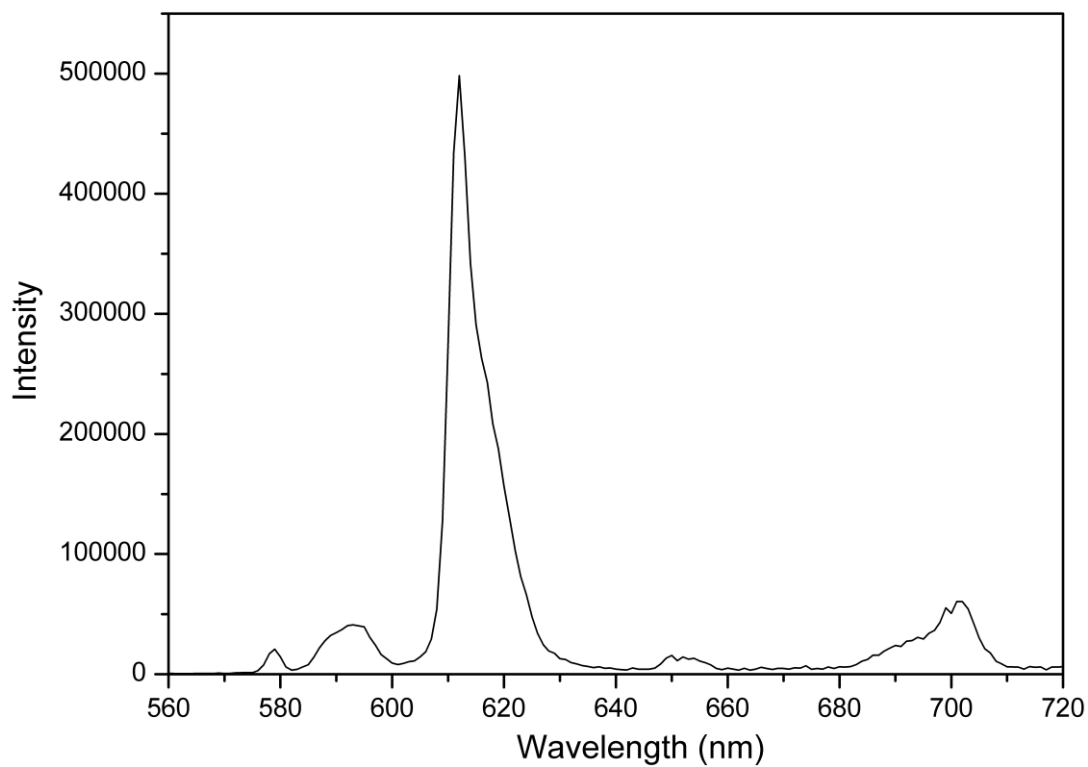


Figura 76 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{HFAC})]\text{K}$; Comprimento de onda máximo $\lambda = 612$ nm.

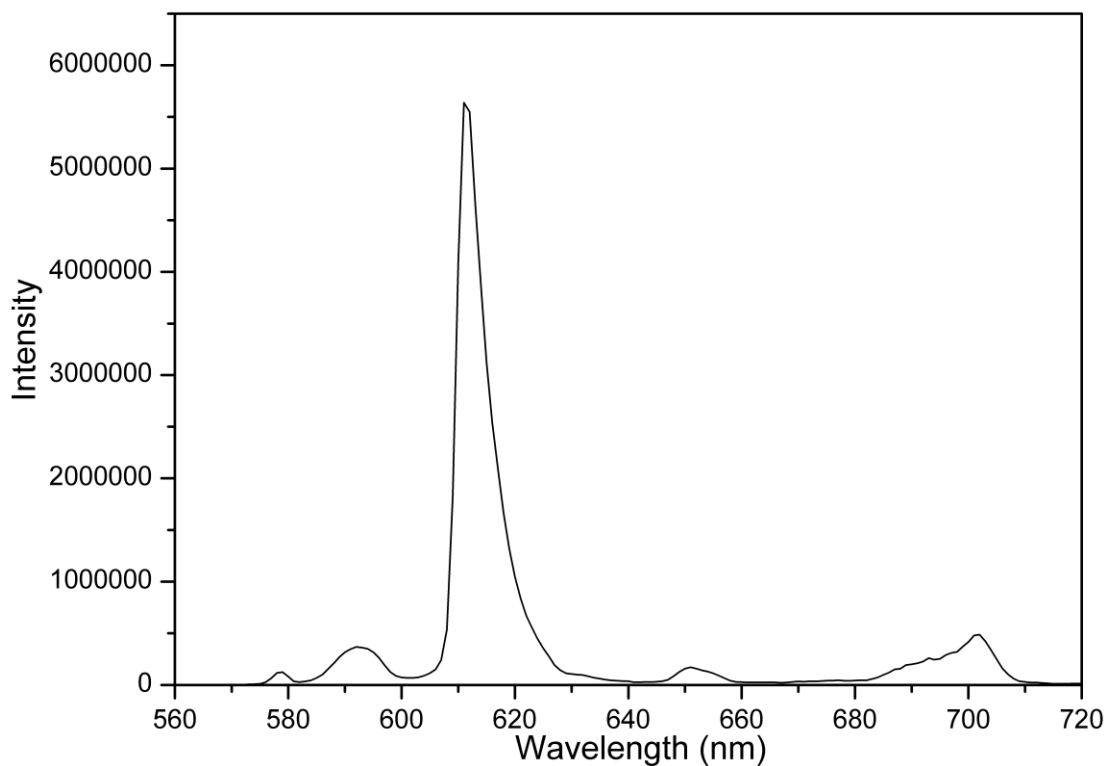


Figura 77 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})_2]\text{K}$; Comprimento de onda máximo $\lambda = 611$ nm.

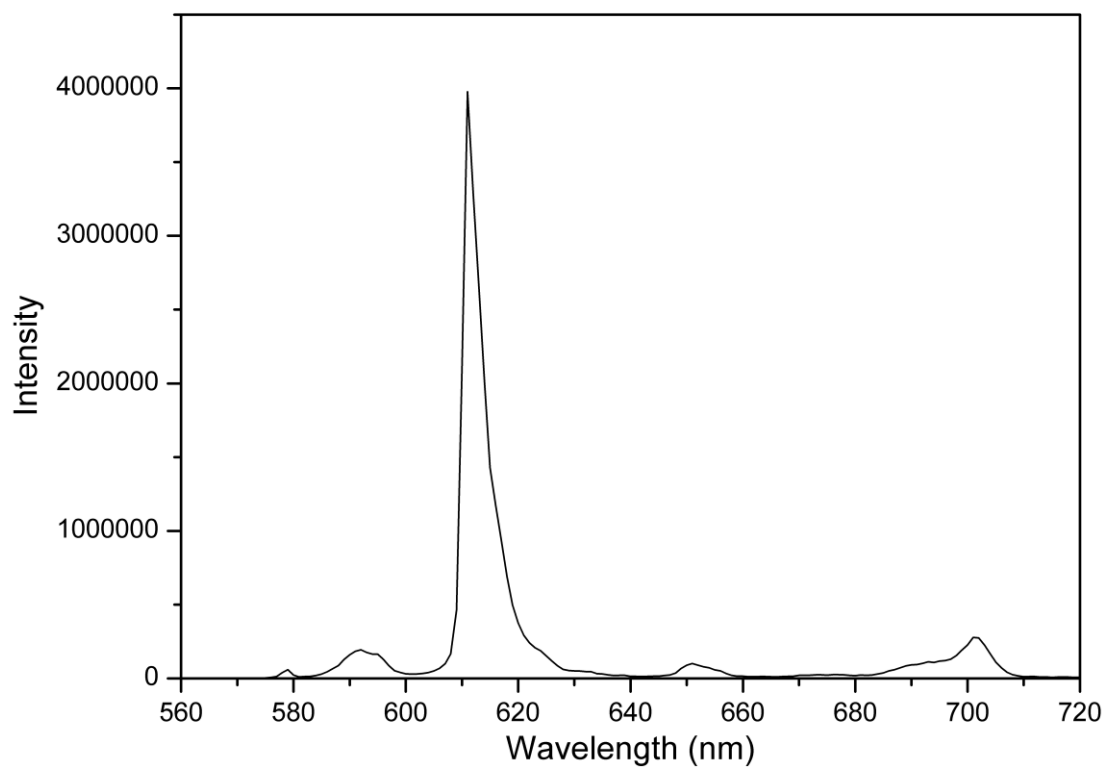


Figura 78 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})_2]\text{K}$; Comprimento de onda máximo $\lambda = 611$ nm.

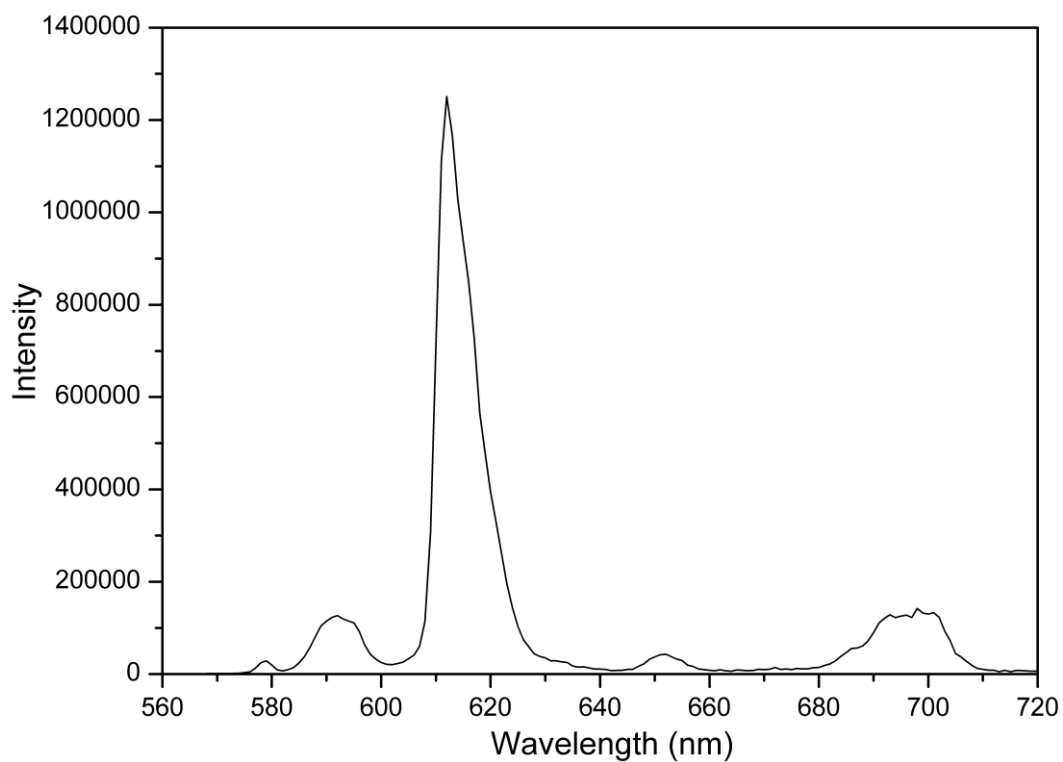


Figura 79 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{HFAC})_2]\text{K}$; Comprimento de onda máximo $\lambda = 612$ nm.

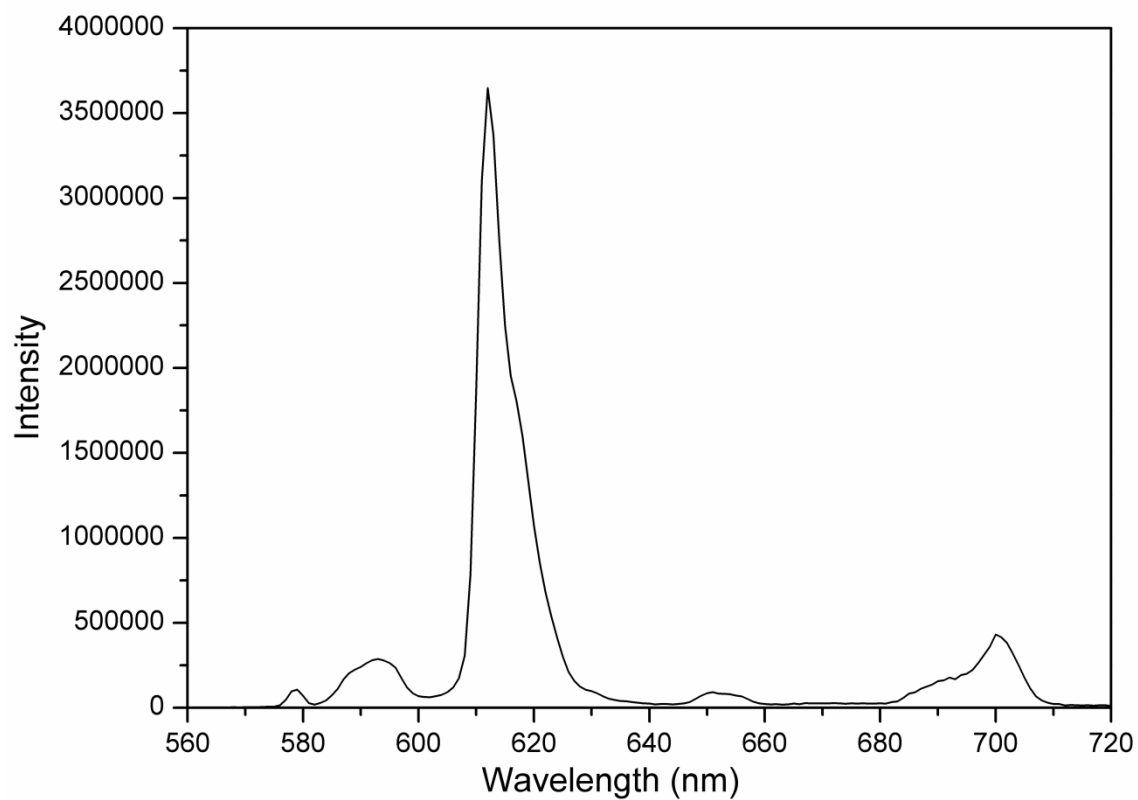


Figura 80 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$; Comprimento de onda máximo $\lambda = 612$ nm.

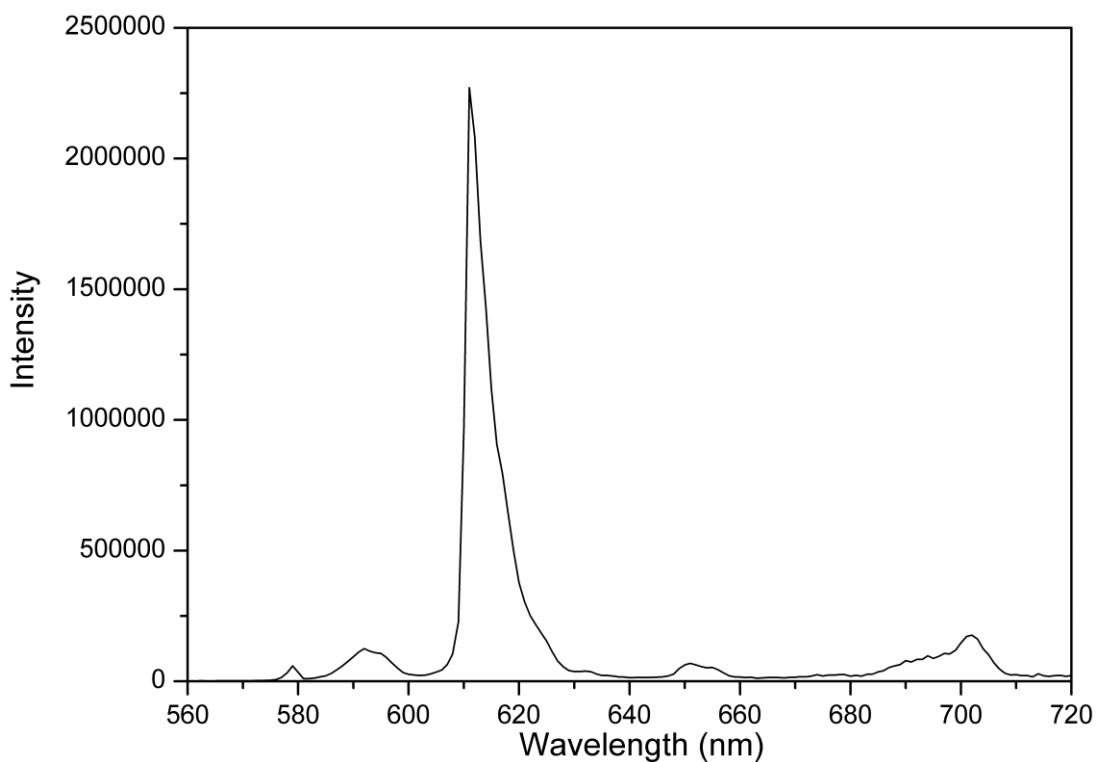


Figura 81 - Espectro de emissão do complexo [Eu(BTFA)₄]K; Comprimento de onda máximo $\lambda = 611$ nm.

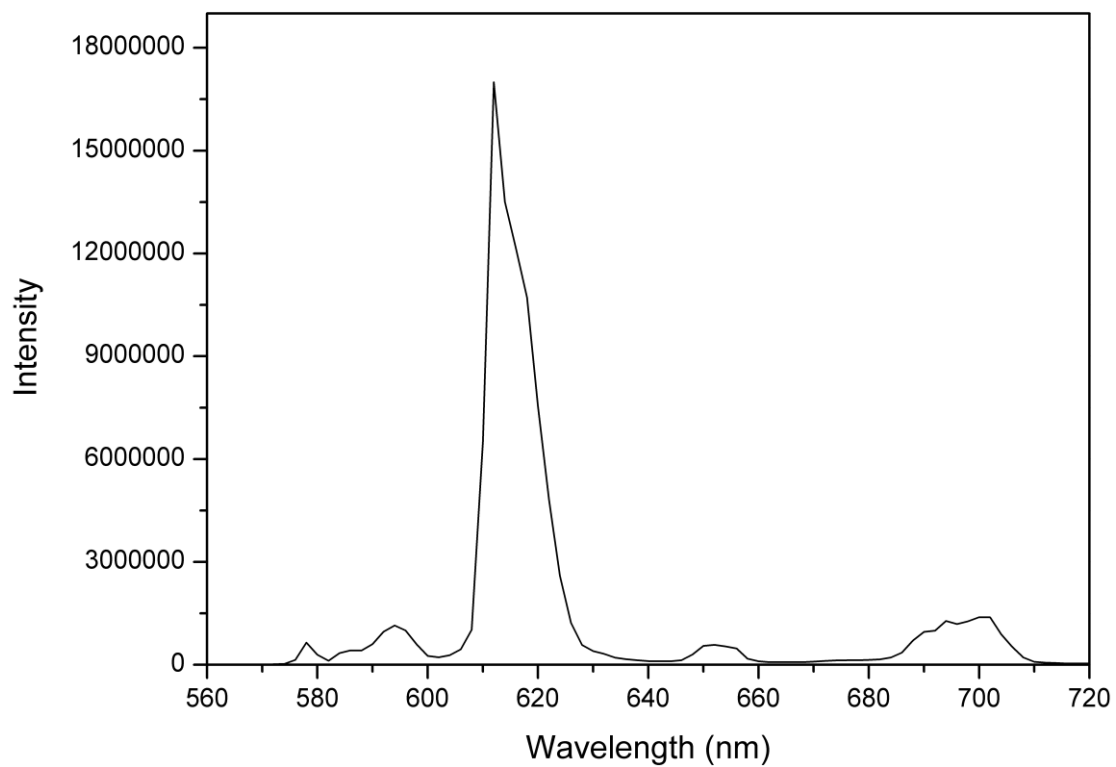


Figura 82 - Espectro de emissão do complexo [Eu(TTA)₄]K; Comprimento de onda máximo $\lambda = 612$ nm.

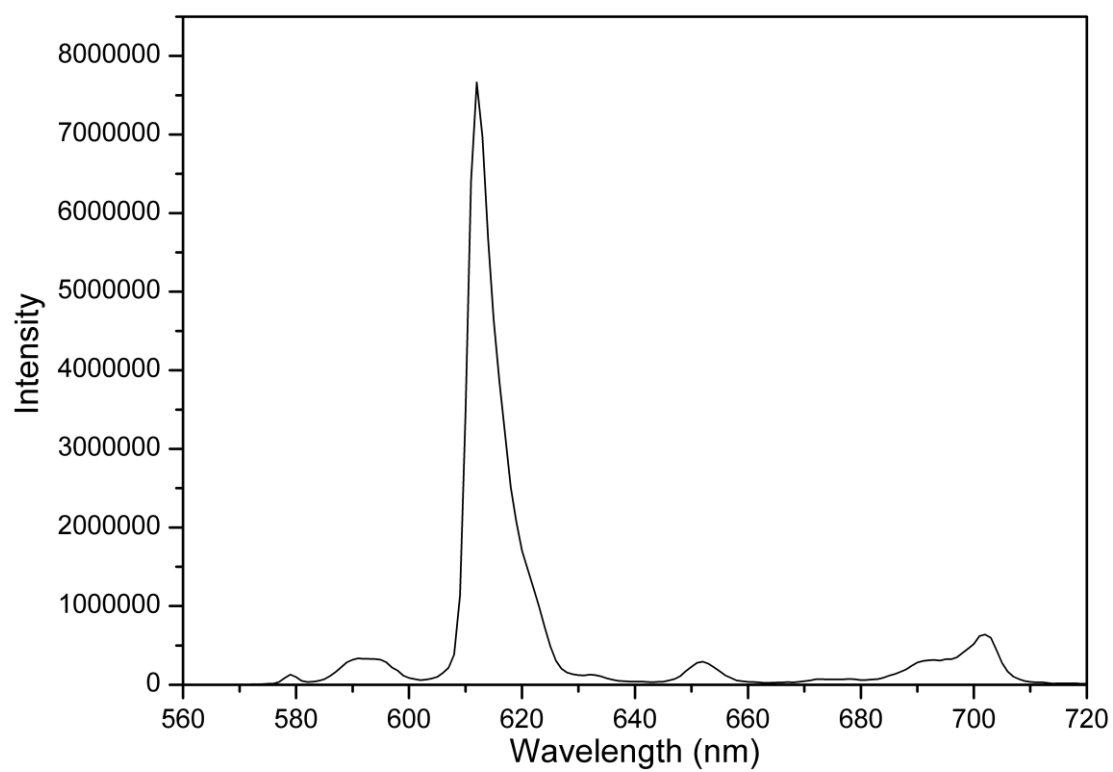


Figura 83 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{HFAC})_4]\text{K}$; Comprimento de onda máximo $\lambda = 612$ nm.

Apêndice F - Curvas de Tempo de vida

As figuras 84 a 94 são referentes às curvas de tempo de vida corrigidas dos complexos sintetizados neste trabalho: $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\beta)]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\beta)_2]\text{K}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$ e $[\text{Eu}(\beta)_4]\text{K}$, com β -dic = TTA, BTFA, ou HFAC.

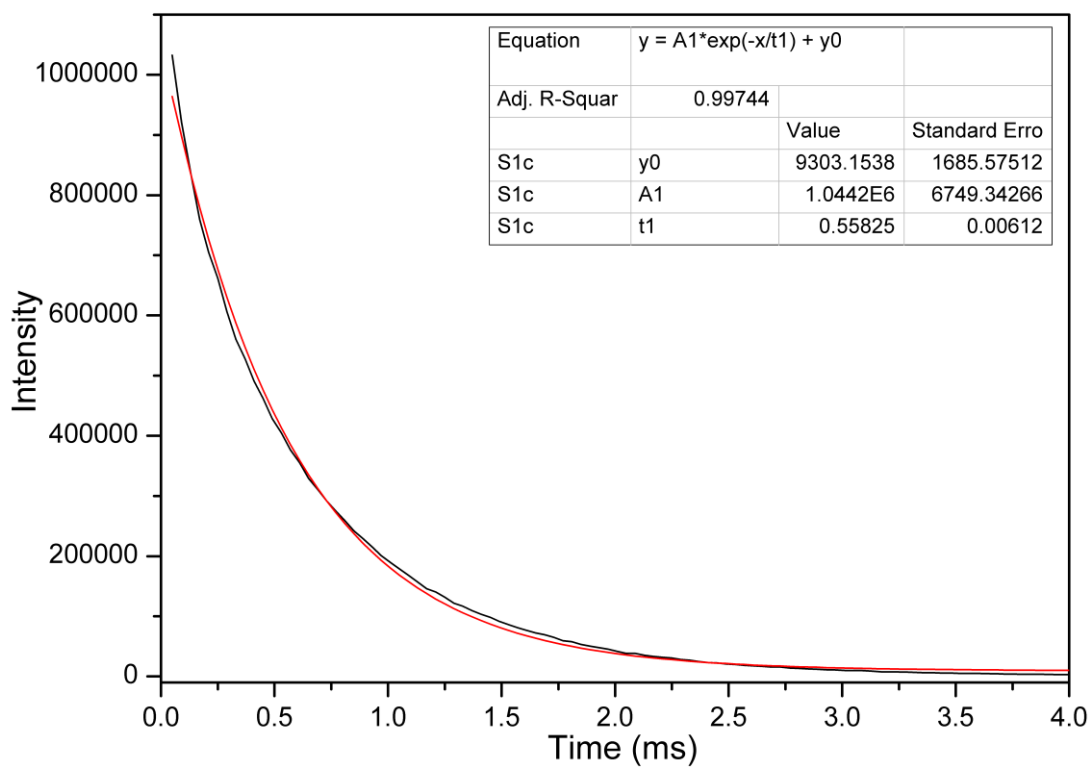


Figura 84 - Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{HFAC})]\text{K}$.

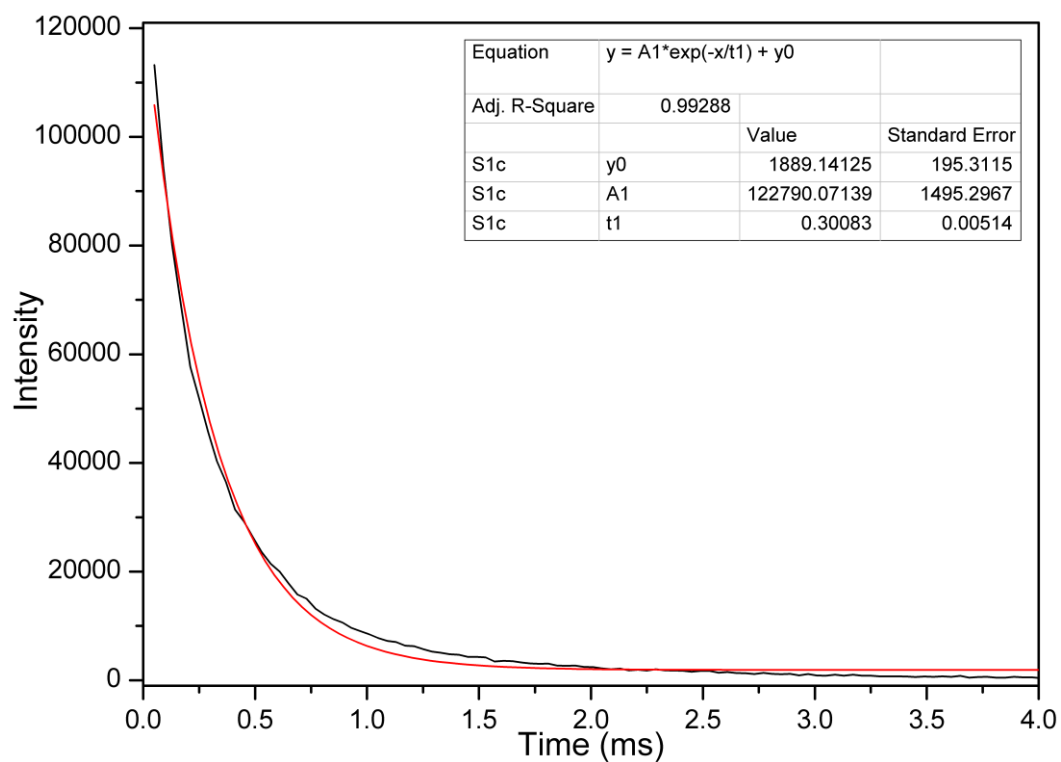


Figura 85 - Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BTFA})]\text{K}$.

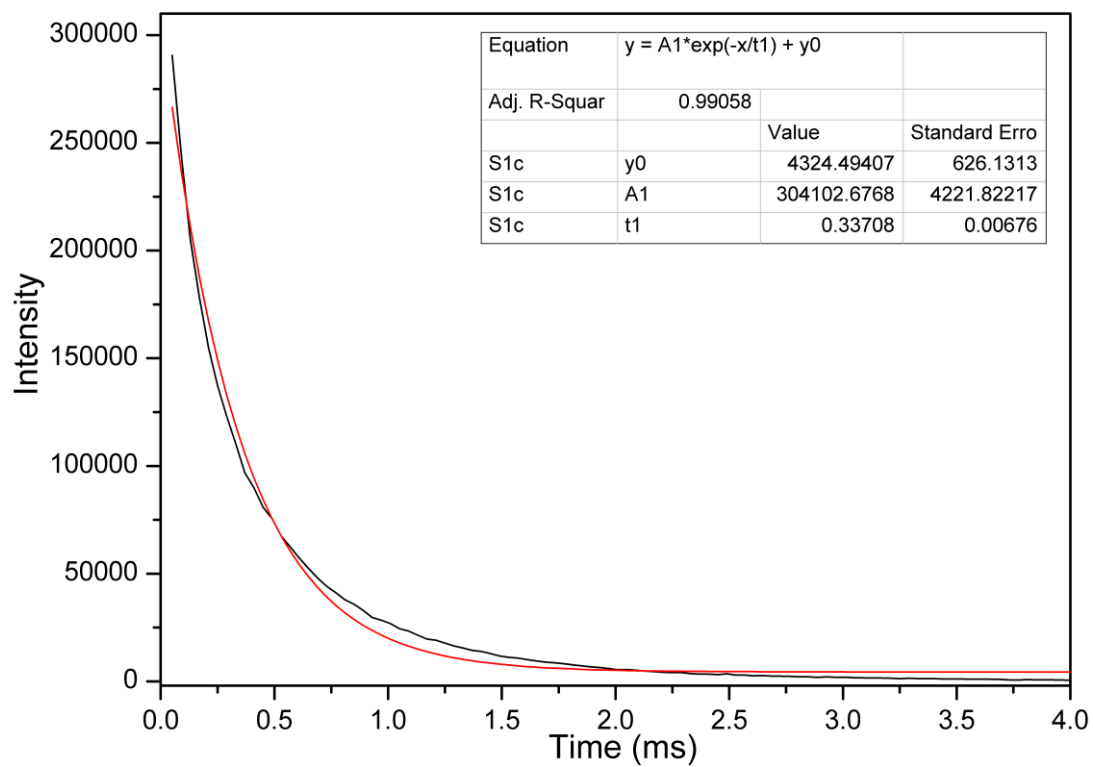


Figura 86 - Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TTA})]\text{K}$.

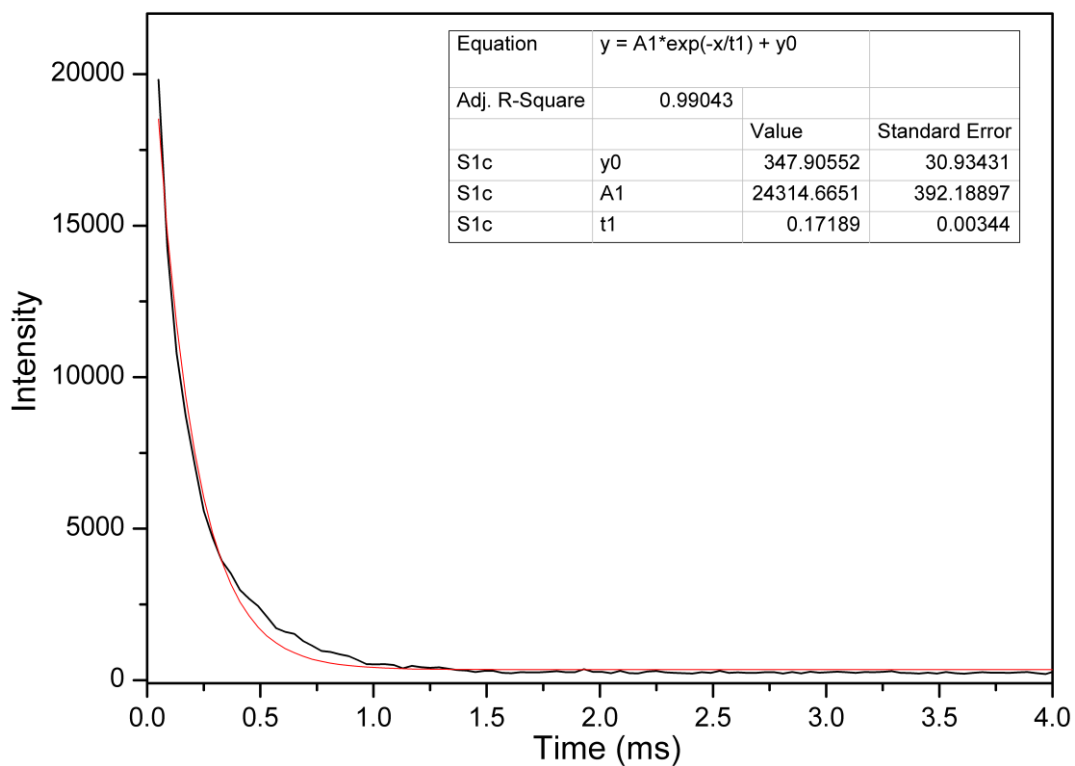


Figura 87 - Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{HFAC})]\text{K}$.

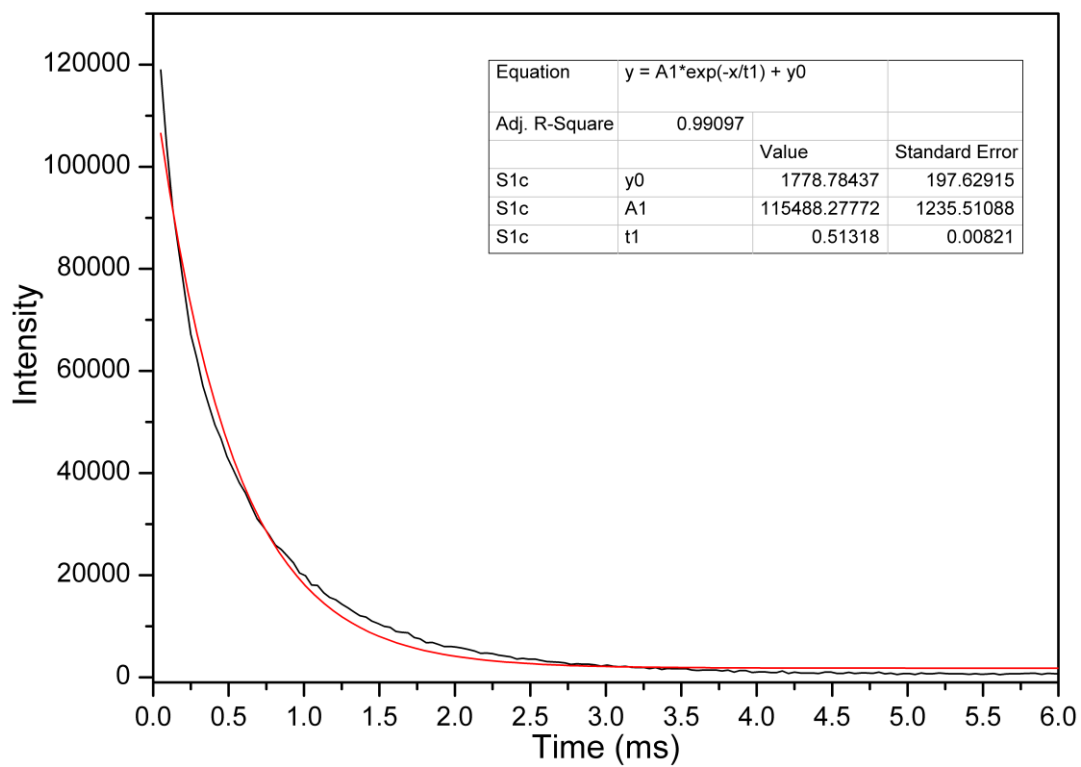


Figura 88 - Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})_2]\text{K}$.

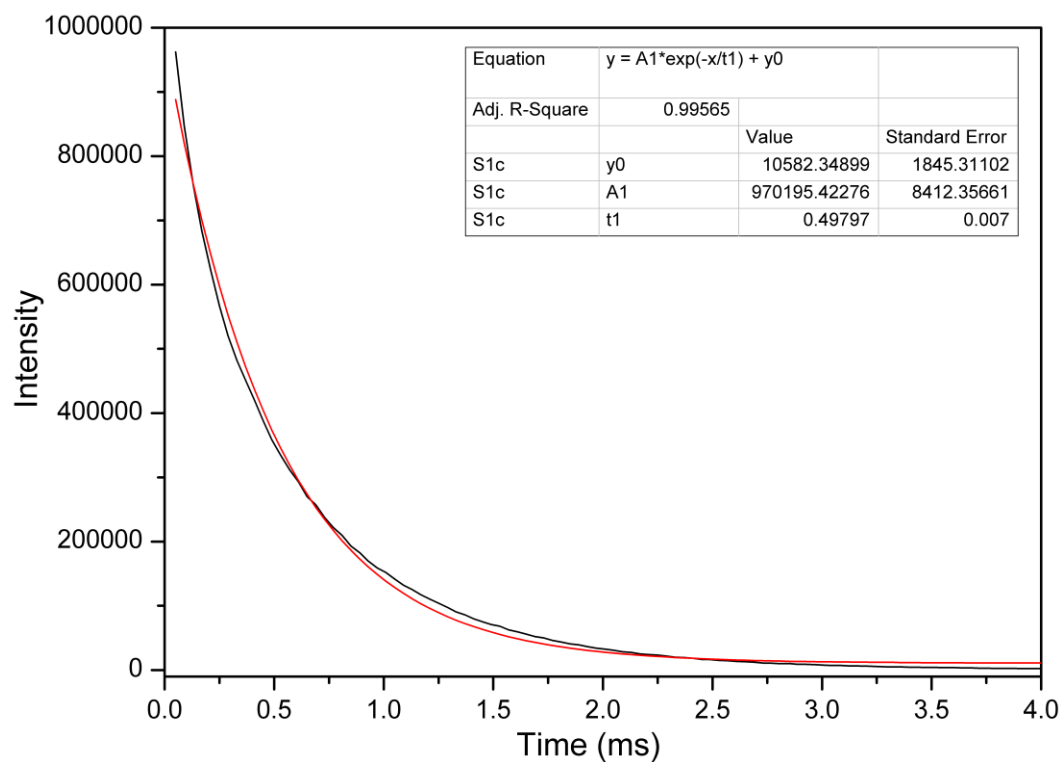


Figura 89 - Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})_2]\text{K}$.

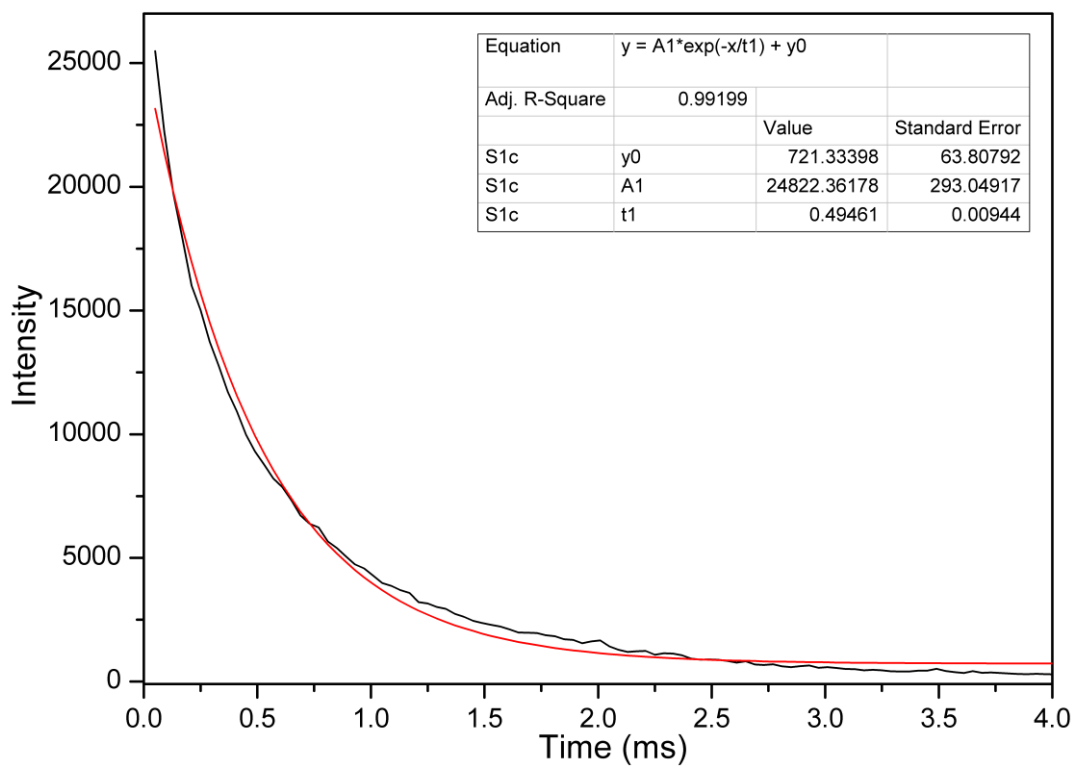


Figura 90 - Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{HFAC})_2]\text{K}$.

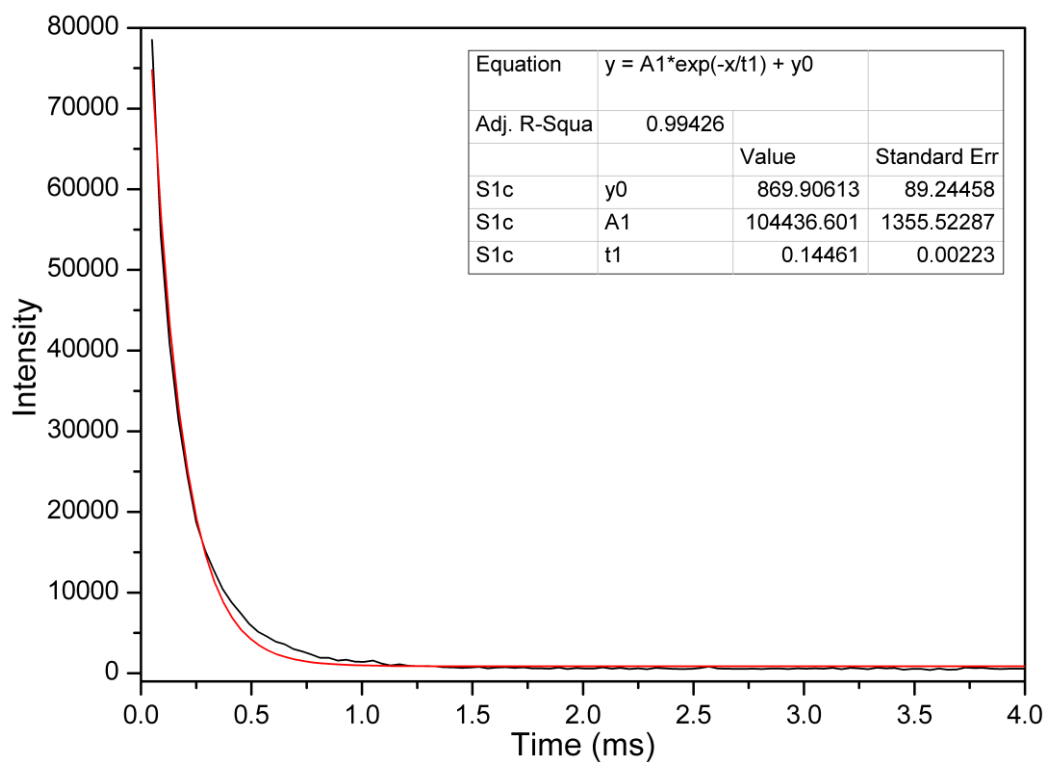


Figura 91 - Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}$.

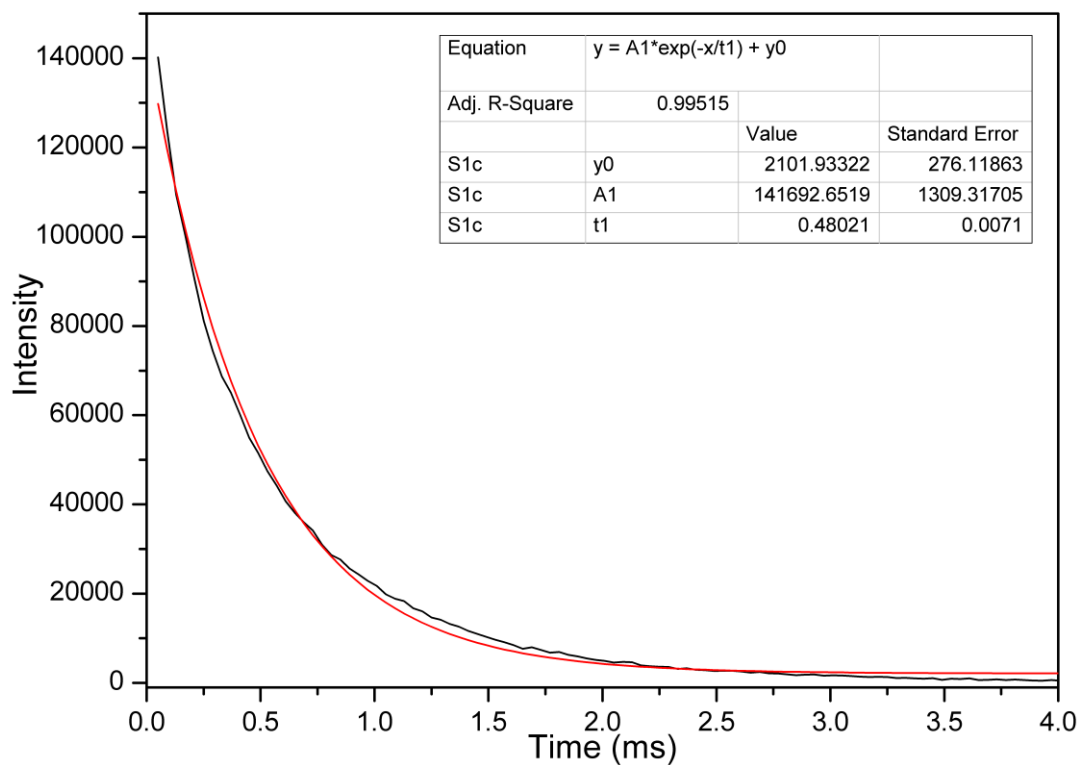


Figura 92 - Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]\text{K}$.

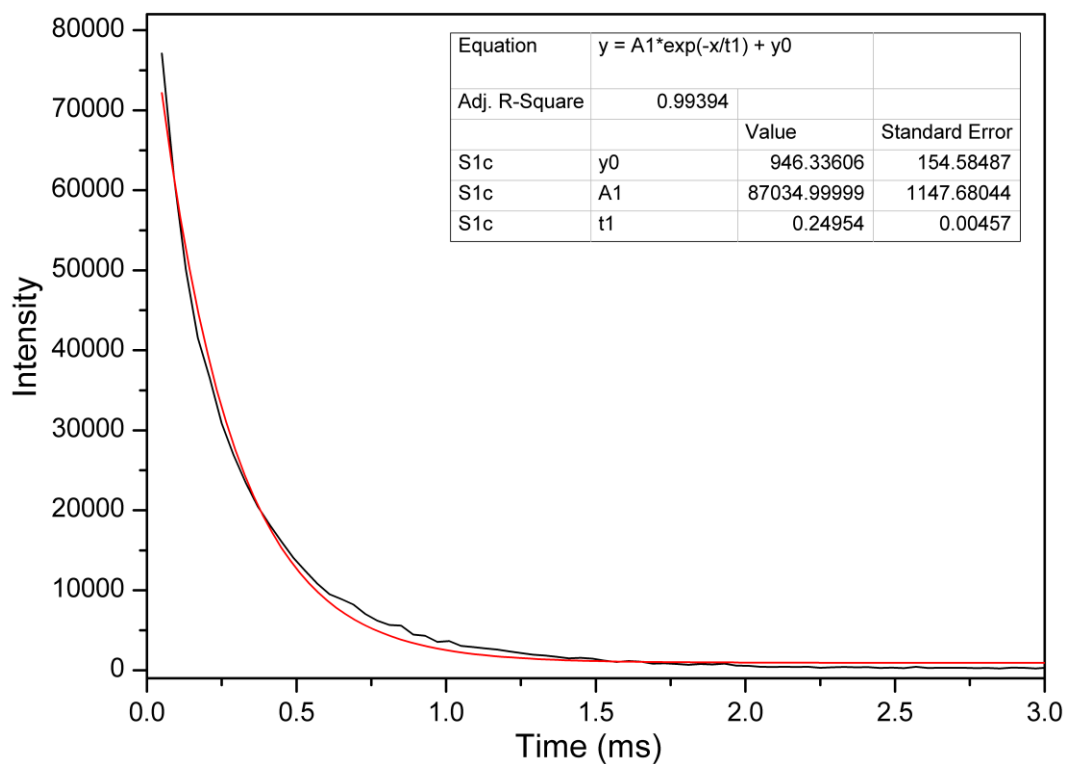


Figura 93 - Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_4]\text{K}$.

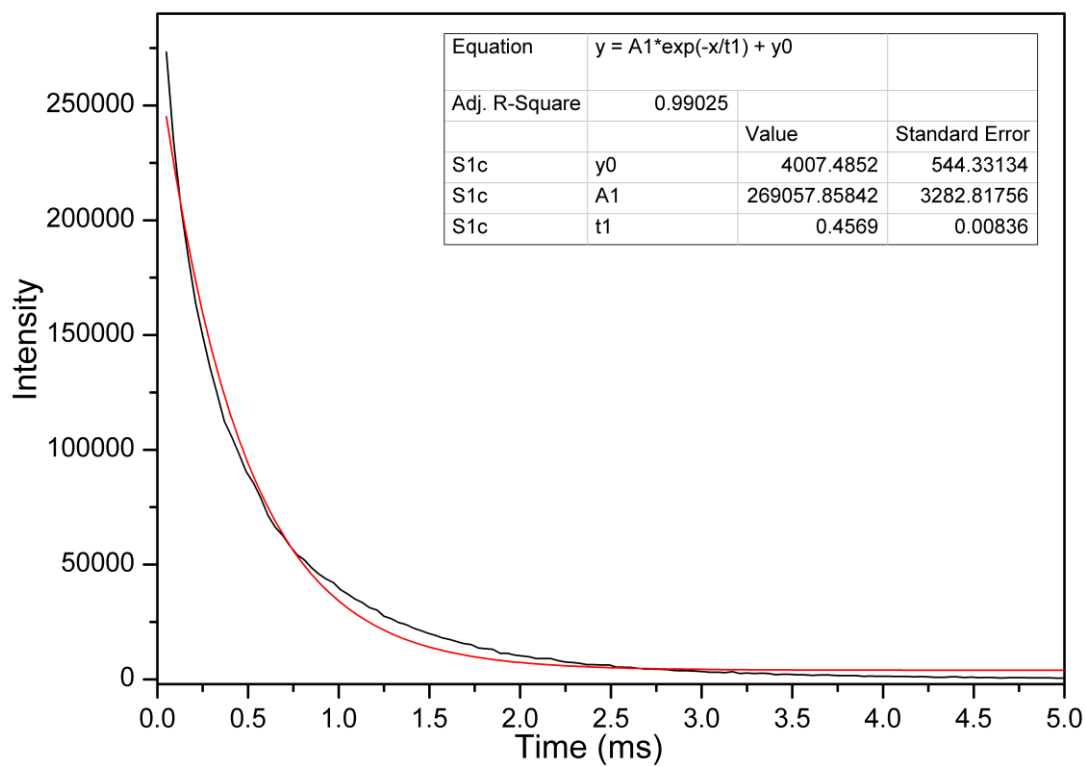


Figura 94 - Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{HFAC})_4]\text{K}$.