



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

DOUGLAS GOMES DA SILVA

**ASSIMETRIA DE COORDENAÇÃO E SEU EFEITO NA INTENSIFICAÇÃO DA
LUMINESCÊNCIA DE COMPLEXOS TERNÁRIOS DE EURÓPIO**

Recife
2023

DOUGLAS GOMES DA SILVA

**ASSIMETRIA DE COORDENAÇÃO E SEU EFEITO NA INTENSIFICAÇÃO DA
LUMINESCÊNCIA DE COMPLEXOS TERNÁRIOS DE EURÓPIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciências de Materiais. Área de concentração: Materiais Não Metálicos.

Orientadora: Simone Maria da Cruz Gonçalves

Recife

2023

Catálogo na fonte
Bibliotecária: Luiza de Oliveira/CRB 1316

S586ca Silva, Douglas Gomes da
Assimetria de coordenação e seu efeito na intensificação da luminescência de
complexos ternários de Európio / Douglas Gomes da Silva – 2023.
62 fls. Il.: fig., tab.

Orientadora: Simone Maria da Cruz Gonçalves.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Programa
de Pós-Graduação em Ciências de Materiais. Recife, 2023.
Inclui referências e apêndice.

1. Complexos de Európio luminescentes . 2. Síntese por micro-ondas;. 3. Ligantes
 β -dicetonatos;. 4. Eficiência quântica;. 5. Ligantes inorgânicos. 6. Quebradores de
simetria. I. Gonçalves, Simone Maria da Cruz. II. Título.

620.19

CDD (23. ed.)

UFPE - CCEN 2024 – 100

DOUGLAS GOMES DA SILVA

**ASSIMETRIA DE COORDENAÇÃO E SEU EFEITO NA INTENSIFICAÇÃO DA
LUMINESCÊNCIA DE COMPLEXOS TERNÁRIOS DE EURÓPIO**

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 Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 05/12/2023

BANCA EXAMINADORA

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

Prof^a. Dr^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Ivani Malvestiti (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

À professora Simone M^a. C. Gonçalves pela orientação deste trabalho, pelos ensinamentos profissionais e pessoais em todos estes anos juntos desenvolvendo pesquisa.

Ao professor Alfredo M. Simas pelos ensinamentos em reuniões de grupo, que foram importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus companheiros do Laboratório de Organometálicos: Anderson, Gerson, Lizandra, Miriam e Vanessa, por toda a contribuição científica 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.

À FACEPE pela bolsa de mestrado concedida e pelo apoio através do PRONEX-APQ-0792-1.06/14.

RESUMO

Os complexos ternários de európio, coordenados com ligantes β -dicetonatos, apresentam propriedades luminescentes quando expostos à radiação ultravioleta, sendo utilizados em diversas aplicações, como termômetros luminescentes, marcadores biológicos e diodos inorgânicos. No estudo de rotas sintéticas eficientes de complexos ternários de európio, destaca-se a Síntese Rápida com bons rendimentos e tempo de obtenção para estes complexos. Um passo adiante nesta metodologia, foi o emprego de um reator de micro-ondas, que proporcionou uma abordagem mais sustentável com tempos de síntese ainda menores e maior pureza dos produtos. Além disto, nosso grupo constatou que a ordem de adição dos ligantes e a introdução de ligantes "quebradores de simetria" revelaram-se cruciais para intensificar a eficiência quântica da luminescência. Nesta dissertação, foram sintetizados complexos ternários luminescentes de európio, num reator de micro-ondas, com um e dois ligantes quebradores de simetria, que possuem as seguintes fórmulas gerais: $[\text{EuX}(\beta)_2(\text{L})_2]$ e $[\text{EuX}_2(\beta)(\text{L})_3]$, onde $\text{X} = \text{Cl}^-$ ou NO_3^- , $\beta = \text{BTFA}$ (4,4,4-trifluoro-1-fenilbutano-1,3-dionato) ou TTA (4,4,4-trifluoro-1-tiofen-2-il-butano-1,3-dionato) e $\text{L} = \text{TPPO}$ (óxido de trifenilfosfina) ou PTSO (*p*-toluilsulfóxido). Também avaliamos a influência dos ligantes Cl^- e NO_3^- em seus rendimentos de síntese, comportamento termodinâmico e eficiência quântica de luminescência ($\eta\%$). Nossos resultados mostraram que de modo geral os complexos com o ligante Cl^- possuem rendimentos de síntese superiores aos seus complexos correspondentes com o ligante NO_3^- , como no caso dos complexos $[\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$ e $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$ que apresentaram rendimentos de síntese de 91% e de 40%, respectivamente. Foi utilizado o modelo Sparkle RM1 no cálculo das propriedades termodinâmicas, para avaliar a substituição de ligantes iônicos Cl^- ou NO_3^- por um ou dois ligantes TTA ou BTFA , a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) aponta que as sínteses dos complexos com Cl^- são energeticamente mais favoráveis que as demais com NO_3^- , corroborando com os resultados experimentais. Já no que se refere aos resultados das propriedades de luminescência, a presença do ligante nitrato no complexo foi o fator impulsor mais importante no aumento da eficiência quântica, seguido pela presença do ligante BTFA , como nos complexos $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$ ($\eta = 57\%$), $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$ ($\eta = 52\%$), $[\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$ ($\eta = 51\%$) e $[\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$ ($\eta = 49\%$), a ausência dos ligantes nitrato e cloreto levou à menores valores de eficiência quântica, como no complexo com três β -dicetonatos: $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2]$ ($\eta = 34\%$). Os resultados indicam que os ligantes inorgânicos desempenham papel crucial na quebra da simetria esférica do complexo, intensificando a luminescência. Este estudo contribui para o desenvolvimento de rotas sintéticas mais econômicas, por meio de procedimentos de micro-ondas, e estratégias de design para aprimorar a luminescência em complexos de európio coordenados a ligantes β -dicetonatos, especialmente com a utilização de ligantes inorgânicos.

Palavras-chave: complexos de európio luminescentes; síntese por micro-ondas; ligantes β -dicetonatos; eficiência quântica; ligantes inorgânicos; quebradores de simetria.

ABSTRACT

Europium ternary complexes, coordinated with β -diketonate ligands, exhibit luminescent properties when exposed to ultraviolet radiation, finding applications in various fields such as luminescent thermometers, biological markers, and inorganic diodes. The study focuses on efficient synthetic routes for europium ternary complexes, highlighting the Faster Synthesis method, known for its high yields and reduced synthesis time. Advancing this methodology, the utilization of a microwave reactor was employed, offering a more sustainable approach with even shorter synthesis times and enhanced product purity. Additionally, the study identifies the critical importance of the order of ligand addition and the introduction of "symmetry-breaking" ligands in enhancing the quantum efficiency of luminescence. In this dissertation, luminescent europium ternary complexes were synthesized in a microwave reactor, incorporating one or two symmetry-breaking ligands, with the general formulas $[\text{EuX}(\beta)_2(\text{L})_2]$ and $[\text{EuX}_2(\beta)(\text{L})_3]$, where $\text{X} = \text{Cl}^-$ or NO_3^- , $\beta = \text{BTFA}$ (4,4,4-trifluoro-1-phenylbutan-1,3-dionate) or TTA (4,4,4-trifluoro-1-thiophen-2-ylbutan-1,3-dionate), and $\text{L} = \text{TPPO}$ (triphenylphosphine oxide) or PTSO (*p*-tolylsulfoxide). The influence of Cl^- and NO_3^- ligands on synthesis yields, thermodynamic behavior, and luminescence quantum efficiency ($\eta\%$) was also evaluated. Overall, results indicated that complexes with Cl^- ligands generally exhibited higher synthesis yields than their counterparts with NO_3^- , exemplified by $[\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$ and $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$ with synthesis yields of 91% and 40%, respectively. The Sparkle RM1 model was employed for thermodynamic property calculations, revealing that the substitution of Cl^- or NO_3^- ions with one or two TTA or BTFA ligands resulted in energetically more favorable syntheses of complexes with Cl^- , consistent with experimental findings. Regarding luminescence properties, the presence of nitrate ligands proved to be the most significant factor in increasing quantum efficiency, followed by the presence of BTFA ligands. Complexes such as $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$ ($\eta = 57\%$), $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$ ($\eta = 52\%$), $[\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$ ($\eta = 51\%$), and $[\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$ ($\eta = 49\%$) demonstrated notable efficiencies. The absence of nitrate and chloride ligands resulted in lower quantum efficiency, exemplified by the complex $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2]$ ($\eta = 34\%$). Results suggest that inorganics ligands play a crucial role in breaking the spherical symmetry of the complex, enhancing luminescence. This study contributes to the development of more economical synthetic routes using microwave procedures and design strategies to improve the luminescence of europium complexes coordinated with β -diketonate ligands, particularly employing inorganic ligands.

Keywords: luminescent europium complexes; microwave synthesis; β -diketonate ligands; quantum efficiency; inorganic ligands; symmetry breakers.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Representação do Efeito Antena do íon Ln^{3+} através de ligantes orgânicos. 16
- Figura 2** – Diagrama de transferência de energia dos ligantes para o íon Eu^{3+} . Onde: A seta roxa representa a excitação eletrônica do ligante, as setas vermelhas representam os possíveis decaimentos radiativos e as setas pretas representam os possíveis decaimentos não radiativos. 17
- Figura 3** – Esquema de reação Síntese Rápida (SR) x Síntese Usual (SU), para obtenção de um complexo do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ 19
- Figura 4** – Ilustração das estruturas dos complexos ternários de Eu^{3+} e seus respectivos valores de eficiência quântica. 21
- Figura 5** – Esquema de reação para obtenção do complexo $\text{EuX}_2\beta(\text{TPPO})_3$, utilizando a SR com aquecimento convencional e com aquecimento via micro-ondas. 27
- Figura 6** – Esquema para a adição de ligantes β -dicetonatos, onde $\text{X} = \text{Cl}^-$ ou NO_3^- , $\beta = \text{BTFA}$ ou TTA , e $\text{L} = \text{TPPO}$ ou PTSO 28
- Figura 7** – (a) Rendimentos de síntese dos complexos sintetizados com o ligante BTFA. (b) Rendimentos de síntese dos complexos sintetizados com o ligante TTA. 29
- Figura 8** – Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H . a) Pré-ligante TPPO; b) Pré-ligante HBTFA; c) Complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$; d) Complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$ 33
- Figura 9** – Valores de eficiência quântica ($\eta\%$) obtidos na concentração 10^{-4} M em CHCl_3 35
- Figura 10** – Espectro de excitação normalizado do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$, em CHCl_3 , com comprimento máximo de excitação em $\lambda = 362$ nm. 42
- Figura 11** – Espectro de excitação normalizado do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3]$, em CHCl_3 , com comprimento máximo de excitação em $\lambda = 370$ nm. 42
- Figura 12** – Espectro de excitação normalizado do complexo $[\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$ em CHCl_3 , com comprimento máximo de excitação em $\lambda = 361$ nm. 43
- Figura 13** – Espectro de excitação normalizado do complexo $[\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$ em CHCl_3 , com comprimento máximo de excitação em $\lambda = 376$ nm. 43

Figura 14	– Espectro de excitação normalizado do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$ em CHCl_3 , com comprimento máximo de excitação em $\lambda = 361 \text{ nm}$	44
Figura 15	– Espectro de excitação normalizado do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3]$ em CHCl_3 , com comprimento máximo de excitação em $\lambda = 378 \text{ nm}$	44
Figura 16	– Espectro de excitação normalizado do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BFTA})_2(\text{TPPO})_2]$ em CHCl_3 , com comprimento máximo de excitação em $\lambda = 364 \text{ nm}$	45
Figura 17	– Espectro de excitação normalizado do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$ em CHCl_3 , com comprimento máximo de excitação em $\lambda = 371 \text{ nm}$	45
Figura 18	– Espectro de emissão normalizado do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$, em CHCl_3 , com o comprimento máximo de emissão em $\lambda = 611 \text{ nm}$	46
Figura 19	– Espectro de emissão normalizado do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3]$, em CHCl_3 , com o comprimento máximo de emissão em $\lambda = 612 \text{ nm}$	46
Figura 20	– Espectro de emissão normalizado do complexo $[\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$, em CHCl_3 , com o comprimento máximo de emissão em $\lambda = 612 \text{ nm}$	47
Figura 21	– Espectro de emissão normalizado do complexo $[\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$, em CHCl_3 , com o comprimento máximo de emissão em $\lambda = 612 \text{ nm}$	47
Figura 22	– Espectro de emissão normalizado do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$, em CHCl_3 , com o comprimento máximo de emissão em $\lambda = 614 \text{ nm}$	48
Figura 23	– Espectro de emissão normalizado do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3]$, em CHCl_3 , com o comprimento máximo de emissão em $\lambda = 614 \text{ nm}$	48
Figura 24	– Espectro de emissão normalizado do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BFTA})_2(\text{TPPO})_2]$, em CHCl_3 , com o comprimento máximo de emissão em $\lambda = 614 \text{ nm}$	49
Figura 25	– Espectro de emissão normalizado do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$, em CHCl_3 , com o comprimento máximo de emissão em $\lambda = 614 \text{ nm}$	49

Figura 26 – Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$, em CHCl_3 , com comprimento máximo de emissão e excitação em $\lambda = 364 \text{ nm}$ e $\lambda = 614 \text{ nm}$	50
Figura 27 – Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$, em CHCl_3 , com comprimento máximo de emissão e excitação em $\lambda = 371 \text{ nm}$ e $\lambda = 614 \text{ nm}$	50
Figura 28 – Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$, em CHCl_3 , com comprimento máximo de emissão e excitação em $\lambda = 361 \text{ nm}$ e $\lambda = 614 \text{ nm}$	51
Figura 29 – Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3]$, em CHCl_3 , com comprimento máximo de emissão e excitação em $\lambda = 378 \text{ nm}$ e $\lambda = 614 \text{ nm}$	51
Figura 30 – Curva de tempo de vida do complexo $[\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$, em CHCl_3 , com comprimento máximo de emissão e excitação em $\lambda = 361 \text{ nm}$ e $\lambda = 612 \text{ nm}$	52
Figura 31 – Curva de tempo de vida do complexo $[\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$, em CHCl_3 , com comprimento máximo de emissão e excitação em $\lambda = 376 \text{ nm}$ e $\lambda = 612 \text{ nm}$	52
Figura 32 – Curva de tempo de vida do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$, em CHCl_3 , com comprimento máximo de emissão e excitação em $\lambda = 362 \text{ nm}$ e $\lambda = 611 \text{ nm}$	53
Figura 33 – Curva de tempo de vida do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3]$, em CHCl_3 , com comprimento máximo de emissão e excitação em $\lambda = 370 \text{ nm}$ e $\lambda = 612 \text{ nm}$	53
Figura 34 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$, adquirido em pastilha de KBr.	54
Figura 35 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$, adquirido em pastilha de KBr.	54
Figura 36 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$, adquirido em pastilha de KBr.	55
Figura 37 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$, adquirido em pastilha de KBr.	55
Figura 38 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$, adquirido em pastilha de KBr.	56

Figura 39 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3]$, adquirido em pastilha de KBr.	56
Figura 40 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$, adquirido em pastilha de KBr.	57
Figura 41 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3]$, adquirido em pastilha de KBr.	57
Figura 42 – Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3	58
Figura 43 – Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3	59
Figura 44 – Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3	59
Figura 45 – Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3	60
Figura 46 – Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3	60
Figura 47 – Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3	61
Figura 48 – Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3	61
Figura 49 – Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes e solventes utilizados nas sínteses.....	23
Tabela 2 – Equipamentos utilizados nas análises de caracterização estrutural.	25
Tabela 3 – Rendimentos de síntese dos complexos do tipo, $[\text{EuX}_2\beta(\text{PTSO})_3]$	30
Tabela 4 – Valores de entalpia (ΔH_r), entropia (ΔS_r) e energia livre de Gibbs (ΔG_r) da síntese dos complexos sintetizados.	31
Tabela 5 – Frequências de estiramento no infravermelho, ν , com seus principais estiramentos característicos dos ligantes presentes no complexo.....	32
Tabela 6 – Medidas de tempo de vida (τ), A_{total} , A_{rad} e A_{nrad} dos complexos sintetizados.	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BTFA	4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodionato
IV	Infravermelho
LUMPAC	<i>Lanthanide Luminescence Software Package</i>
PTSO	<i>p</i> -toluil sulfóxido
RMN de ^{19}F	Ressonância magnética nuclear de flúor-19
RMN de ^1H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio-1
TPPO	Óxido de Trifenilfosfina
TTA	4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodionato

LISTA DE SÍMBOLOS

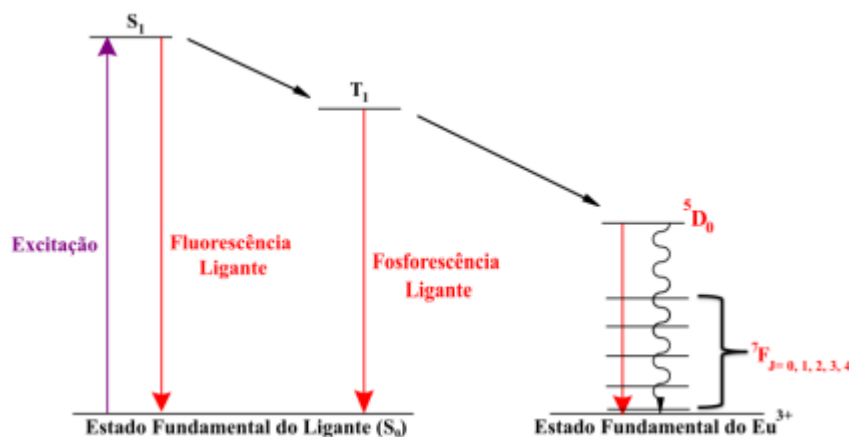
η	Eficiência quântica de emissão
Φ	Rendimento quântico de emissão
$\#$	Número de fótons
β	Ligante β -dicetonato
A_{rad}	Taxa de decaimento radiativo
A_{nrad}	Taxa de decaimento não radiativo
τ	Tempo de vida
δ	Deslocamento químico
ν	Número de onda da banda no Infravermelho
λ_{max}	Comprimento de onda máximo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS.....	22
2.1 OBJETIVO GERAL	22
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS	23
3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	23
3.2.1 Sínteses dos sais de európio	23
3.2.2 Sínteses assistidas por micro-ondas dos complexos $[\text{EuX}_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{EuX}_3(\text{PTSO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$	24
3.2.3 Sínteses assistidas por micro-ondas via <i>one pot</i> dos complexos: $[\text{EuCl}_2(\beta)(\text{TPPO})_3]$, $[\text{EuCl}_2(\beta)(\text{PTSO})_3]$, $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\beta)(\text{TPPO})_3]$, $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\beta)(\text{PTSO})_3]$	24
3.2.4 Sínteses assistidas por micro-ondas via <i>one pot</i> dos complexos: $[\text{EuCl}(\beta)_2(\text{TPPO})_2]$, $[\text{EuCl}(\beta)_2(\text{PTSO})_2]$, $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\beta)_2(\text{TPPO})_2]$, $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\beta)_2(\text{PTSO})_2]$	25
3.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E EQUIPAMENTOS	25
3.3.1 Espectroscopia no Infravermelho	26
3.3.2 Espectroscopia de fluorescência e dados de luminescência	26
3.3.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	26
3.4 CÁLCULOS COMPUTACIONAIS	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1 SÍNTESE ASSISTIDA POR MICROONDAS DE COMPLEXOS LUMINESCENTES DE Eu^{3+} QUEBRADORES SIMETRIA	27
4.1.1 Rendimentos de síntese dos complexos $[\text{EuX}_2\beta(\text{L})_3]$ e $[\text{EuX}\beta_2(\text{L})_2]$	28
4.1.2 Estudo das propriedades termodinâmicas do deslocamento de ligantes na síntese dos complexos $[\text{EuX}_2\beta(\text{L})_3]$ e $[\text{EuX}\beta_2(\text{L})_2]$	30
4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS COMPLEXOS SINTETIZADOS	32
4.2.1 Espectroscopia no Infravermelho	32
4.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	33

4.3 AUMENTO DE LUMINESCÊNCIA EM COMPLEXOS DE EURÓPIO POR LIGANTES DE QUEBRA DE SIMETRIA NITRATO E CLORETO	34
5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	37
REFERÊNCIAS	39
APÊNDICE A – ESPECTROS DE CARACTERIZAÇÃO	42
ESPECTROS DE EXCITAÇÃO	42
ESPECTROS DE EMISSÃO	46
CURVAS DE TEMPO DE VIDA	50
ESPECTROS DE INFRAVERMELHO	54

Figura 2 – Diagrama de transferência de energia dos ligantes para o íon Eu^{3+} . Onde: A seta roxa representa a excitação eletrônica do ligante, as setas vermelhas representam os possíveis decaimentos radiativos e as setas pretas representam os possíveis decaimentos não radiativos.



Fonte: Oliveira (2020).

O efeito antena nos complexos de Eu^{3+} , ocorre com a absorção de energia pelo ligante, resultando na excitação dos elétrons para o nível de energia excitado (S_1). Posteriormente, esses elétrons podem decair para o estado fundamental (S_0) através de processos radiativos, como a fluorescência, ou não radiativos. Em outra possibilidade, os elétrons podem realizar um cruzamento inter sistema (não radiativo), passando do estado excitado (S_1) para o estado excitado triplo (T_1) do ligante, em seguida decaindo de forma radiativa para o estado fundamental (S_0) do ligante, onde ocorre a fosforescência. No entanto, no contexto do complexo, o favorecimento recai na transferência intramolecular de energia (não radiativa) do estado T_1 para o estado excitado do íon európio (que deve estar abaixo de T_1). Esse processo resulta na excitação dos elétrons do íon Eu^{3+} , que estavam nos níveis fundamentais, levando-os ao nível excitado 5D_0 . Os elétrons no nível excitado 5D_0 podem então decair para os níveis fundamentais 7F_J ($J = 0-4$) por meio de processos radiativos, resultando na emissão de luz na região do vermelho-alaranjado, ou por processos não radiativos, como por vibrações moleculares (CARNEIRO NETO, 2019).

A intensidade da emissão de luz visível pelos complexos pode ser interpretada por duas propriedades: o rendimento quântico emissão (ϕ) e a eficiência quântica de emissão (η). A razão entre o número de fótons emitidos

e o número de fótons absorvidos nos dá informações sobre o rendimento quântico de emissão, como mostra a Equação 1.

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

A eficiência quântica de emissão, pode ser definida como a razão da taxa de decaimento radiativo, A_{rad} , pelas taxas totais de decaimento observadas, que são $A_{rad} + A_{nr}$, sendo A_{nr} taxas de decaimento não radiativo, representada na Equação 2.

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

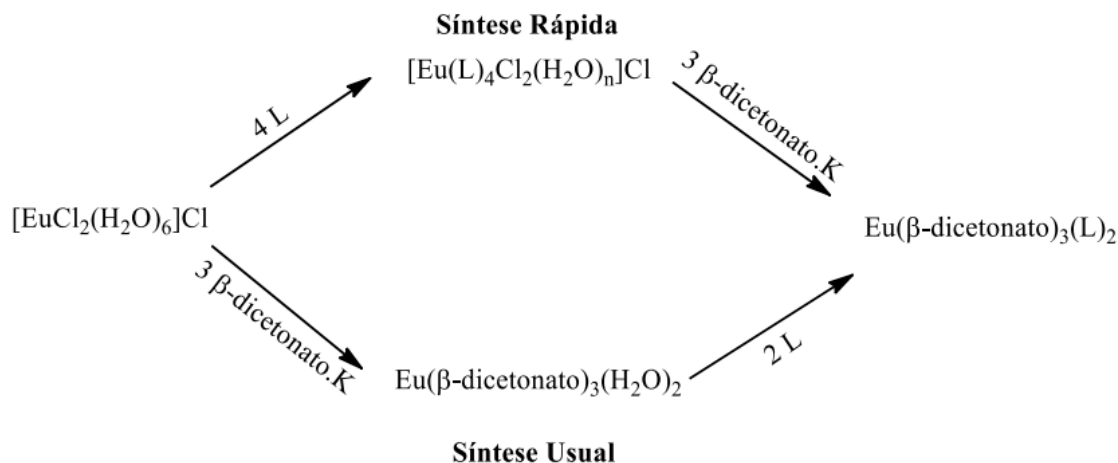
Sendo assim, essas propriedades de luminescência são importantes para inserir os complexos de európio em diversas aplicações, tais como: termômetros luminescentes (KITAGAWA, 2020), marcadores biológicos (GEIBLER, 2013), sondas de imagem (KIM, 2021), filmes flexíveis (GUO, 2019), diodos inorgânicos (FRANCIS, 2020), cristais líquidos iônicos versáteis (GOOSSENS, 2008), dispositivos orgânicos de luz (OLED's) (LIMA, 2014; ZINNA, 2017), estruturas metalorgânicas (MOF's) (LIU, 2015), dispositivos poliméricos emissores de luz (PLED's) (GIBELLI, 2013), líquidos iônicos (GOOSSENS, 2016; PRODIUS, 2018), materiais 2D (MCADAMS, 2017) e hidrogéis (LI, 2017).

Devido as inúmeras aplicações para os complexos de európio, torna-se muito relevante o estudo de rotas sintéticas eficientes para essas espécies. Observando os trabalhos relatados sobre a síntese de complexos ternários de európio, $[\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2]$, comumente esta pode ser realizada a partir da adição de ligantes iônicos (β -dicetonato) ao sal de európio, sendo em seguida adicionados os ligantes não iônicos L como TPPO, porém esta metodologia resulta em longos dias no processo até obtenção do produto puro e em baixos rendimentos de síntese (BINNEMANS, 2005).

Nosso grupo de pesquisa do Laboratório de Organometálicos, tendo ciência da dificuldade sintética para estas espécies de complexos, desenvolveu a metodologia Síntese Rápida (LIMA, 2015), a qual permitiu obter os mesmos

complexos ternários de európio, $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$, como mostra a Figura 3, de forma mais eficiente.

Figura 3 – Esquema de reação Síntese Rápida (SR) x Síntese Usual (SU), para obtenção de um complexo do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$.



Fonte: Lima (2015).

Como observado no esquema da Figura 3, a síntese rápida consiste em adicionar ao sal de európio primeiro os ligantes não iônicos (L), em seguida os ligantes iônicos (β -dicetonato), esta mudança na ordem de adição dos ligantes na SR quando comparados com a SU proporciona uma diferença significativa nos resultados, pois ocorreu uma redução pela metade no tempo médio decorrido para a preparação desses complexos, de 20 dias na SU para 10 dias na SR, ao mesmo tempo em que aumentou o rendimento médio global das sínteses de 42% (SU) para 69% (SR) (LIMA, 2015).

Uma vez que a Síntese Rápida se mostrou bastante promissora, alguns aspectos foram modificados, visando torná-la mais eficiente. Então o nosso grupo de pesquisa desenvolveu a SR via *One Pot* (SILVA, 2021), que consiste em adicionar os ligantes ao sal de európio em um único balão de forma consecutiva. Essa nova estratégia também se mostrou bastante eficaz, pois resultou em 75% de redução no tempo de reação, 50% de redução no volume de solvente e num aumento de 36% no rendimento em relação à metodologia anterior (SILVA, 2021).

A potencialização da luminescência de complexos de európio, também tem sido um campo de estudo bastante promissor. A partir de uma conjectura, a qual defende que a diversidade de ligantes ao redor do íon lantanídeo resulta

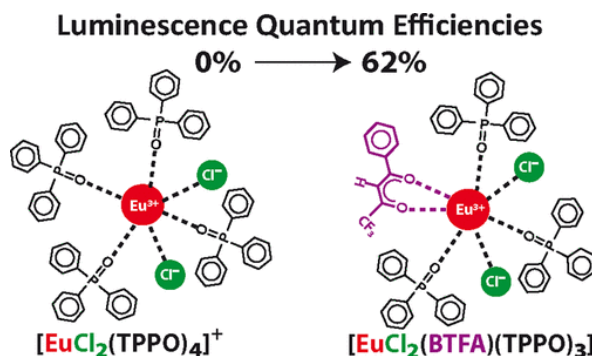
em complexos mais luminescentes, alguns aspectos estruturais podem ser considerados a fim de potencializar a eficiência quântica e o rendimento quântico, tais como: a assimetria associada as estruturas dos ligantes iônicos na primeira esfera de coordenação e a diversidade de ligantes não iônicos e ligantes iônicos.

Essa hipótese viabilizou a obtenção de complexos ternários de európio, do tipo $\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3\text{L}_1\text{L}_2$, onde foram empregados diferentes ligantes não iônicos (L_1 e L_2) que ao analisarmos a luminescência, neste caso com β -dicetonatos assimétricos, observou-se valores mais elevados para os rendimentos quânticos, com um aumento percentual (*boost*) de até 81% (LIMA, 2013). No mesmo sistema para complexos com β -dicetonatos simétricos, que inicialmente apresentavam menores valores de eficiência quântica, observou-se uma intensificação na luminescência com um *boost* de até 52% (LIMA, 2016). Subsequentemente, a conjectura foi expandida para complexos ternários, desta vez aplicando-se a diversidade aos ligantes iônicos (β -dicetonatos) em vez dos não iônicos (L). Os resultados indicaram que os complexos mais diversificados apresentaram valores significativamente superior de eficiência quântica, aumento variando de 100% a 543% (SILVA, 2016).

Aplicando de forma generalizada a conjectura de diversidade de ligantes, observou-se um aumento da luminescência num complexo quaternário de samário com ligantes iônicos β -dicetonatos, com um rendimento quântico de luminescência de 7,8% sendo este valor, superiores aos relatados anteriormente na literatura para tais complexos em solução (MELO, 2019).

Recentemente, nosso grupo de pesquisa observou que a utilização de apenas um ligante que diversifique o ambiente de coordenação, ou seja, um quebrador de simetria, e de uma boa antena são suficientes para melhorar a eficiência quântica de luminescência, como ilustrado na Figura 4.

Figura 4 – Ilustração das estruturas dos complexos ternários de Eu^{3+} e seus respectivos valores de eficiência quântica.



Fonte: Silva (2017).

Na Figura 4, o aumento da eficiência quântica, η , pode ser verificado passando do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com $\eta = 0\%$ para o novo complexo $[\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$, onde TPPO significa óxido de trifenilfosfina, com $\eta = 62\%$ (SILVA, 2017). Assim, mostrando que esta substituição de um ligante Cl^- por um ligante BTFA, vem a se tornar uma estratégia para obtenção de complexos com maiores valores de eficiência quântica e menos substituídos na esfera de coordenação, ou seja, menos etapas de síntese.

Dessa forma, utilizamos a estratégia de diversificar o ambiente de coordenação para potencializar as propriedades de luminescência de uma série de complexos e adaptamos para um reator de micro-ondas a metodologia SR via *One Pot*, pois ele possibilita uma química mais verde, ao reduzir o tempo de síntese, diminuir o uso de energia elétrica e de reagentes, além de aumentar os rendimentos de síntese e proporcionar uma maior pureza aos produtos obtidos (MELO, 2019).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Adaptar a metodologia síntese rápida, para ser realizada via *one pot* no reator de micro-ondas, a fim de sintetizar novos complexos quebradores de simetria, a partir de diferentes sais de európio e intensificar suas propriedades de luminescência.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar via micro-ondas complexos quebradores de simetria do tipo: $[\text{EuX}_2(\beta)(\text{L})_3]$ e $[\text{EuX}(\beta)_2(\text{L})_2]$, onde β são BTFA ou TTA, X pode ser Cl^- ou NO_3^- e L são ligantes não iônicos TPPO ou PTSO;
- Caracterizar os complexos sintetizados por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H , ^{19}F e ^{31}P , Espectroscopia no Infravermelho e Análise Elementar;
- Avaliar a variação de energia livre de Gibbs na troca de ligantes iônicos inorgânicos (Cl^- e NO_3^-) por ligantes iônicos β -dicetonatos (BTFA e TTA);
- Realizar medidas foto físicas como emissão, excitação e curva de tempo de vida a fim de observar as propriedades de luminescência dos complexos sintetizados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

Na Tabela 1, encontram-se os reagentes e solventes utilizados na síntese dos complexos deste trabalho.

Tabela 1 – Reagentes e solventes utilizados nas sínteses.

Abreviação/Fórmula	Reagente	Fonte
Eu ₂ O ₃	Óxido de európio (III), 99,5%	Sigma Aldrich
HBTFa	4,4,4-trifluoro-1-fenilbutano-1,3-diona, 99%	Sigma Aldrich
HTTA	4,4,4-trifluoro-1-tiofen-2-il-butano-1,3-diona, 99%	Sigma Aldrich
TPPO	Óxido de trifenilfosfina, 99%	Alfa Aesar
PTSO	p-toluilsulfóxido, 97%	Sigma Aldrich
HCl	Ácido clorídrico, 37%	Neon
HNO ₃	Ácido nítrico, 70%	Alphatec
KOH	Hidróxido de potássio PA	F Maia
Abreviação/Fórmula	Solvente	Fonte
EtOH	Etanol ≥ 99%	Honeywell
C ₆ H ₁₄	Hexano PA	Química Moderna
CHCl ₃	Clorofórmio ≥ 99,9%	Sigma Aldrich

Fonte: O autor (2023).

3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.2.1 Sínteses dos sais de európio

Em um béquer de 250 mL para 1,0 mmol de Eu₂O₃ foi adicionado 100 mL de água destilada e a mistura foi colocada sob agitação. Foi observada a formação de uma solução branca e turva. Em seguida, foi adicionado lentamente gota a gota um ácido (HCl ou HNO₃), sob agitação até que a solução ficasse hialina com pH 0. Posteriormente, a solução foi aquecida até completa evaporação da água. Foi adicionada mais água, suficiente para dissolver o sólido formado, o processo de evaporação foi repetido até que o pH atingisse 5. Depois disso, foi adicionado 100 mL de etanol e a solução foi aquecida até que o solvente evaporasse completamente, formando um sólido amorfo branco.

3.2.2 Sínteses assistidas por micro-ondas dos complexos $[\text{EuX}_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{EuX}_3(\text{PTSO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$

Inicialmente, 0,8 mmol de TPPO ou PTSO dissolvido em etanol foi adicionado, gota a gota, a 0,2 mmol de sal de európio de uma solução etanólica, presente num tubo de micro-ondas. As condições de síntese foram ajustadas para 60°C e 100 W por 5 min, transferidos posteriormente para um béquer. Após evaporação do solvente à temperatura ambiente, foi observado um sólido amorfo branco. Em seguida, foram adicionados 6 mL de hexano quente ao sólido, a solução resultante foi removida com uma pipeta Pasteur e o sólido purificado deixado secando na bancada a temperatura ambiente.

$[\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ Rendimento: 99%; $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ Rendimento: 90%.

3.2.3 Sínteses assistidas por micro-ondas via *one pot* dos complexos: $[\text{EuCl}_2(\beta)(\text{TPPO})_3]$, $[\text{EuCl}_2(\beta)(\text{PTSO})_3]$, $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\beta)(\text{TPPO})_3]$, $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\beta)(\text{PTSO})_3]$

Em um tubo de micro-ondas, 0,2 mmol de KOH dissolvido em etanol foi adicionada a uma solução etanólica de 0,2 mmol de ligante H β (HBTFa ou HTTA). A mistura foi então colocada em um reator de micro-ondas operando com potência de 100 W e temperatura de 30°C por 5 minutos. Em seguida, num outro tubo de micro-ondas, a solução do sal BTFAK ou TTAK foi gotejada na solução etanólica do $[\text{EuX}_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ ou $[\text{EuX}_3(\text{PTSO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$, que foi inserida no reator de micro-ondas nas condições de 60°C e 100 W por 5 min.

Foi observada a formação de um precipitado branco, o qual foi filtrado e a solução resultante foi transferida para um béquer e deixada à temperatura ambiente até completa evaporação do solvente. Formou-se um sólido cristalino que foi lavado com hexano quente para purificação, como descrito no item 3.2.2. A purificação final do sólido foi feita lavando-o com água destilada. A solução resultante foi removida com uma pipeta Pasteur e o sólido puro deixado para secar na bancada.

3.2.4 Sínteses assistidas por micro-ondas via *one pot* dos complexos:
 $[\text{EuCl}(\beta)_2(\text{TPPO})_2]$, $[\text{EuCl}(\beta)_2(\text{PTSO})_2]$, $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\beta)_2(\text{TPPO})_2]$,
 $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\beta)_2(\text{PTSO})_2]$

Preparada como no item anterior, 3.2.3, uma solução etanólica 0,2 mmol de ligante βK (BTFAK ou TTAk) foi adicionado a uma solução do complexo $[\text{EuCl}_2(\beta)(\text{TPPO})_3]$ ou $[\text{EuCl}_2(\beta)(\text{PTSO})_3]$ em etanol num tubo de micro-ondas, nas condições de 60 °C e 100 W por 5 min, sendo transferida para um bquer em seguida para evaporação de todo o solvente e realizando o processo de purificação e secagem do item 3.2.3. Para preparar os complexos com nitrato, $\text{Eu}(\text{NO}_3)(\beta)_2(\text{TPPO})_2$ e $\text{Eu}(\text{NO}_3)(\beta)_2(\text{PTSO})_2$, foram utilizadas as mesmas condições experimentais.

3.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E EQUIPAMENTOS

Seguem na Tabela 2, os equipamentos utilizados para realizar caracterização estrutural e medidas de luminescência dos complexos sintetizados nesta dissertação.

Tabela 2 – Equipamentos utilizados nas análises de caracterização estrutural.

Técnica	Equipamento/Modelo
Espectroscopia no infravermelho	Espectrofotômetro Bruker modelo IFS 66
Espectroscopia de fluorescência	Fluorolog-3 Horiba Jobin Yvon com fotomultiplicador Hamamatsu R928P, fosforímetro SPEX 1934 D e lâmpada de xenônio pulsada de 150 W
Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H	Varian Unity Plus 400 MHz
Micro-ondas	CEM Discover Microwave System for Chemical Synthesis 908005

Fonte: O autor (2023).

3.3.1 Espectroscopia no Infravermelho

As análises de Espectroscopia no Infravermelho (IR) foram realizadas utilizando pastilhas de KBr, numa varredura espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , para todos os complexos e ligantes presentes neste trabalho.

3.3.2 Espectroscopia de fluorescência e dados de luminescência

Para obter os espectros de emissão, excitação e as curvas de tempo de vida dos complexos sintetizados neste trabalho, foram preparadas soluções em clorofórmio numa concentração de 10^{-4} mol/L, destes complexos. Foram realizadas varreduras espectrais para excitação de 200 nm a 440 nm e para emissão de 550 nm a 720 nm. As curvas de tempo de vida foram obtidas numa contagem de até 4 ms, utilizando os comprimentos de onda máximos de excitação e de emissão dos complexos. Em todas estas análises, foi utilizada uma fenda de 2 nm e foram realizadas em temperatura ambiente.

Os dados de luminescência discutidos no item 4.3, tais como: eficiência quântica, taxas de decaimento radiativo e não radiativo, foram obtidas a partir dos espectros de emissão e curvas de tempo de vida, utilizando o software LUMPAC, seguindo o passo a passo descrito no seu manual *on-line*.

3.3.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN foram obtidos em soluções de clorofórmio deuterado, CDCl_3 , a temperatura ambiente, onde foram realizadas varreduras espectrais de 0 a 20 ppm para RMN ^1H .

3.4 CÁLCULOS COMPUTACIONAIS

Para os cálculos das propriedades termodinâmicas (ΔH , ΔS e ΔG) discutidas no item 4.1.2, foram utilizados os seguintes softwares:

- Hyperchem 8.0
- Complex Biuld v.1.1.0
- MOPAC 2016

Foram utilizadas duas linhas de comando, para a otimização das estruturas: SPARKLE RM1 LET GEO-OK XYZ EF GNORM=2E-2 SCFCRT=1E-7 CYCLES=10000000 METAL=(Eu(+3)) CHARGE=0, já para o cálculo das propriedades termodinâmicas: SPARKLE RM1 LET GEO-OK XYZ THERMO FORCE GNORM=2E-2 SCFCRT=1E-7 CYCLES=10000000 METAL=(Eu(+3)) CHARGE=0. Para os ligantes BTFA⁻ e TTA⁻ CHARGE=-1.

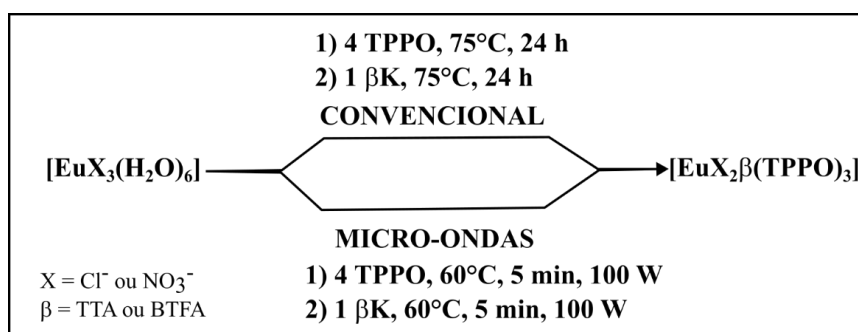
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE ASSISTIDA POR MICROONDAS DE COMPLEXOS LUMINESCENTES DE Eu³⁺ QUEBRADORES SIMETRIA

Nesta dissertação, procedemos à síntese de complexos ternários envolvendo Eu³⁺ e ligantes iônicos NO₃⁻ e Cl⁻, visando quebrar a simetria do poliedro de coordenação do complexo. Para tal, utilizamos como partida os sais de európio [EuCl₂(H₂O)₆]Cl e [Eu(NO₃)₃(H₂O)₆], derivados do Eu₂O₃, conforme detalhado nos procedimentos experimentais descritos na seção 3.2. A metodologia para a obtenção dos complexos foi adaptada da Síntese Rápida, desenvolvida anteriormente por nosso grupo de pesquisa, e agora foi aplicada no reator de micro-ondas.

Inicialmente, os ligantes não iônicos (L) foram adicionados ao sal de európio contido no tubo de reação. Em seguida, introduzimos os ligantes iônicos β-dicetonatos (β) no mesmo tubo, seguindo a ordem de adição de ligantes estabelecida pela metodologia da Síntese Rápida, conforme esquematizado abaixo.

Figura 5 – Esquema de reação para obtenção do complexo EuX₂β(TPPO)₃, utilizando a SR com aquecimento convencional e com aquecimento via micro-ondas.

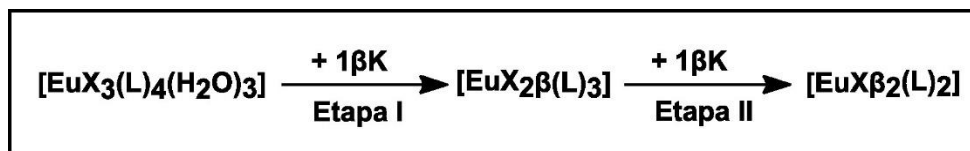


Fonte: O autor (2023).

Conforme ilustrado na Figura 5, foram realizadas diversas modificações no processo, incluindo a redução significativa do tempo de síntese, de 24 horas para apenas 5 minutos em cada etapa, e a diminuição da temperatura de reação de 75°C para 60°C. Além disso também houve redução do volume de solvente e reagentes, considerando as dimensões mais restritas do tubo de micro-ondas. Uma alteração crucial foi a transição da forma convencional de aquecimento para o aquecimento por micro-ondas.

Após a definição das modificações sintéticas necessárias para a obtenção dos complexos quebradores de simetria no reator de micro-ondas, procedemos conforme o esquema ilustrado na Figura 6. Em cada etapa desse processo, ocorre a adição de um ligante β -dicetonato, que promove a substituição de um ligante Cl^- ou NO_3^- .

Figura 6 – Esquema para a adição de ligantes β -dicetonatos, onde $\text{X} = \text{Cl}^-$ ou NO_3^- , $\beta = \text{BTFA}$ ou TTA , e $\text{L} = \text{TPPO}$ ou PTSO .



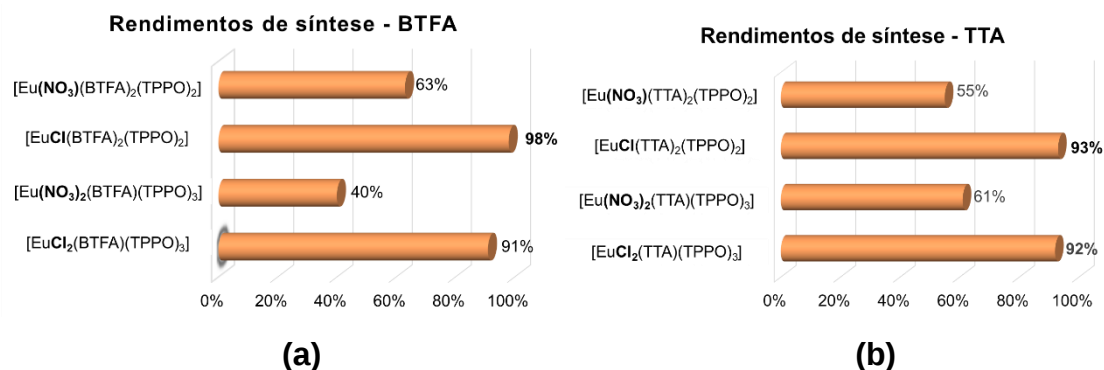
Fonte: O autor (2023).

Na Figura 6, observamos o esquema que foi utilizado para obter os complexos quebradores de simetria $[\text{EuX}_2\beta(\text{L})_3]$ (etapa I – adição do primeiro ligante β) e $[\text{EuX}\beta_2(\text{L})_2]$ (etapa II – adição do segundo ligante β), a partir dos complexos $[\text{EuX}_3(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$, onde $\text{X} = \text{NO}_3^-$ ou Cl^- , $\text{L} = \text{TPPO}$ ou PTSO , $\beta = \text{BTFA}$ ou TTA . Todos os detalhes dos procedimentos experimentais relacionados à síntese desses complexos estão descritos na seção 3.2.

4.1.1 Rendimentos de síntese dos complexos $[\text{EuX}_2\beta(\text{L})_3]$ e $[\text{EuX}\beta_2(\text{L})_2]$

Inicialmente foram sintetizados 08 complexos do tipo $[\text{EuX}_2\beta(\text{L})_3]$ e $[\text{EuX}\beta_2(\text{L})_2]$, onde $\text{X} = \text{NO}_3^-$ ou Cl^- , $\text{L} = \text{TPPO}$ ou PTSO , $\beta = \text{BTFA}$ ou TTA . Na Figura 7, encontramos os rendimentos de síntese dos complexos obtidos nas etapas I e II com o ligante não iônico TPPO, os quais foram calculados pela razão entre a massa complexo obtida experimentalmente e a massa teórica para 0,2 mmol do complexo, multiplicado por 100%.

Figura 7 – (a) Rendimentos de síntese dos complexos sintetizados com o ligante BTFA. (b) Rendimentos de síntese dos complexos sintetizados com o ligante TTA.



Fonte: O autor (2023).

Na Figura 7, é evidente uma diferença significativa nos rendimentos de síntese ao compararmos os complexos contendo Cl^- e NO_3^- em suas estruturas. Na Figura 7a, os valores de rendimento são notavelmente mais elevados para os complexos que apresentam um ou dois ligantes Cl^- na estrutura. Essa tendência é corroborada pelos dados da Figura 7b, onde os rendimentos de síntese para os complexos com o ligante Cl^- também superam aqueles dos complexos com o ligante NO_3^- . Por exemplo, os complexos $[\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$ e $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$ exibem uma diferença de até 51% (Figura 7a), enquanto $[\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$ apresentam uma discrepância de até 38% (Figura 7b).

Ao analisar o comportamento dos rendimentos de síntese em relação à presença dos ligantes iônicos β -dicetonatos, observou-se que, embora os rendimentos sejam bastante próximos, os complexos contendo dois ligantes BTFA (Figura 7a) exibem rendimentos de síntese superiores aos complexos com dois ligantes TTA (Figura 7b). Por outro lado, os complexos com um ligante TTA (Figura 7b) apresentam rendimentos de síntese mais elevados do que os complexos com um ligante BTFA (Figura 7a).

É importante destacar que os rendimentos de síntese obtidos a partir da síntese realizada no micro-ondas são superiores aos encontrados na literatura (SILVA, 2017; LIMA, 2017), onde a síntese foi realizada utilizando o aquecimento convencional, como podemos observar para os complexos: $[\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$ 84%, $[\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3]$ 65%, $[\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$ 70%, $[\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$ 81%.

Posteriormente, foram realizadas sínteses de complexos correspondentes aos descritos até o momento neste item, com os ligantes não iônico PTSO no lugar do TPPO, para verificar se a tendência encontrada de comportamentos dos rendimentos de síntese seria reprodutível.

Tabela 3 – Rendimentos de síntese dos complexos do tipo, $[\text{EuX}_2\beta(\text{PTSO})_3]$.

Complexo	Rendimento	Complexo	Rendimento
$\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{PTSO})_3$	45%	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})(\text{PTSO})_3$	33%
$\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{PTSO})_3$	98%	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{TTA})(\text{PTSO})_3$	74%

Fonte: O autor (2023).

Ao realizarmos a troca de um ligante Cl^- ou NO_3^- por um BTFA ou TTA, como mostra a etapa I da Figura 7, os complexos com o ligante Cl^- possuem rendimentos de síntese superiores aos complexos correspondentes com o ligante NO_3^- . Por tanto, observamos que a tendência encontrada nos complexos sintetizados como ligante não iônico TPPO se reproduz, tornando assim a viável a utilização de outros ligantes não iônicos, como foi o caso do PTSO.

4.1.2 Estudo das propriedades termodinâmicas do deslocamento de ligantes na síntese dos complexos $[\text{EuX}_2\beta(\text{L})_3]$ e $[\text{EuX}\beta_2(\text{L})_2]$

Para compreender melhor a tendência encontrada nos rendimentos de síntese discutidos no item 4.1.1, foram realizadas simulações computacionais para obter e determinar as propriedades termodinâmicas das reações envolvidas nas sínteses dos complexos, seguindo o esquema mostrado na Figura 7.

Na tabela 4, encontramos as variações de energia envolvidas no processo de deslocamento na troca dos ligantes X (Cl^- ou NO_3^-) e β -dicetonatos (BTFA ou TTA), onde na etapa I temos a troca de um ligante X por um ligante β -dicetonato, no complexo precursor $[\text{EuX}_3(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$, obtendo como produto $[\text{EuX}_2\beta(\text{L})_3]$. Na etapa II, ocorre a troca de mais um ligante X por um ligante β -dicetonato, desta vez, utilizando como complexo precursor dessa etapa o produto da etapa I.

Tabela 4 – Valores de entalpia (ΔH_r), entropia (ΔS_r) e energia livre de Gibbs (ΔG_r) da síntese dos complexos sintetizados.

Troca de ligantes na Etapa I			
Síntese do complexo	ΔH_r (kcal.mol ⁻¹)	T. ΔS_r (kcal.k ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔG_r (kcal.mol ⁻¹)
EuCl ₂ (BTFA)(TPPO) ₃	1,5	0,11	-31,0
EuCl ₂ (TTA)(TPPO) ₃	1,1	0,10	-29,0
Eu(NO ₃) ₂ (BTFA)(TPPO) ₃	0,2	0,09	-27,0
Eu(NO ₃) ₂ (TTA)(TPPO) ₂	-0,3	0,08	-25,0
Troca de ligantes na Etapa II			
Síntese do complexo	ΔH_r (kcal.mol ⁻¹)	T. ΔS_r (kcal.k ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔG_r (kcal.mol ⁻¹)
EuCl(BTFA) ₂ (TPPO) ₂	-1,3	-0,01	0,6
EuCl(TTA) ₂ (TPPO) ₂	-2,0	-0,02	3,0
Eu(NO ₃)(BTFA) ₂ (TPPO) ₂	-2,7	-0,01	2,0
Eu(NO ₃)(TTA) ₂ (TPPO) ₂	-3,2	-0,02	3,0

Fonte: O autor (2023).

Ao observar os dados na Tabela 4, os menores valores de ΔG_r chamam a atenção para as sínteses dos complexos com o ligante Cl⁻, pois são mais energeticamente favoráveis, assim colaborando com a tendência dos maiores valores de rendimentos de síntese observados na figura 7.

Também observamos que a etapa I é mais energeticamente favorável do que a etapa II, por tanto, a síntese de um complexo com apenas β -dicetonato torna-se mais viável, uma vez que a diferença do rendimento de síntese entre a etapa I e etapa II se mostrou pouco significativa, como podemos constatar na Figura 7.

4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS COMPLEXOS SINTETIZADOS

4.2.1 Espectroscopia no Infravermelho

Apresentamos na Tabela 5 as frequências de estiramento dos principais grupos funcionais presentes nos ligantes, são eles: $=C-H$, $C-F$, $C=O$ e $P=O$. Os espectros no infravermelho podem ser encontrados na sessão Apêndice D.

Tabela 5 – Frequências de estiramento no infravermelho, ν , com seus principais estiramentos característicos dos ligantes presentes no complexo.

Complexo	Comprimento de onda (cm^{-1})			
	$\nu(=C-H)$	$\nu(C-F)$	$\nu(C=O)$	$\nu(P=O)$
[EuCl(BTFA) ₂ (TPPO) ₂]	3146-3024	1180-1072	1626	1180-1072
[EuCl(TTA) ₂ (TPPO) ₂]	3147-3024	1183-1061	1611	1183-1061
[Eu(NO ₃)(BTFA) ₂ (TPPO) ₂]	3147-3013	1190-1072	1630	1190-1072
[Eu(NO ₃)(TTA) ₂ (TPPO) ₂]	3146-3013	1185-1071	1609	1185-1071
[EuCl ₂ (BTFA)(TPPO) ₃]	3122-3001	1190-1070	1610	1190-1070
[EuCl ₂ (TTA)(TPPO) ₃]	3145-3021	1184-1071	1610	1184-1071
[Eu(NO ₃) ₂ (BTFA)(TPPO) ₃]	3147-3014	1182-1072	1627	1182-1072
[Eu(NO ₃) ₂ (TTA)(TPPO) ₃]	3103-3000	1184-1093	1624	1184-1093

Fonte: O autor (2023).

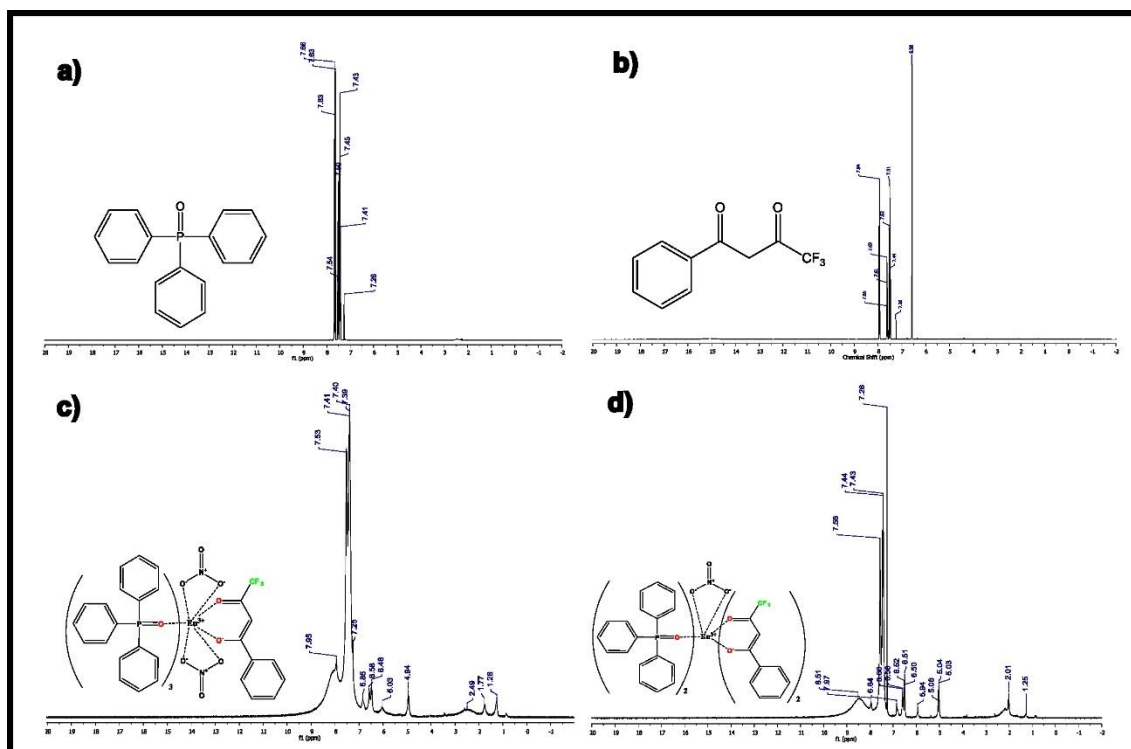
Na Tabela 5, observamos os estiramentos característicos de ligações $C-H$ de anéis aromáticos e carbonos alfa dos β -dicetonatos (BTFA e TTA) na região de 3000 a 3147 cm^{-1} . Além disso, sinais na região de 1070 a 1190 cm^{-1} foram observados, que podem ser atribuídos às ligações $C-F$ dos grupos CF_3 presentes nos ligantes BTFA e TTA, juntamente com os estiramentos $P=O$ dos ligantes TPPO, também observamos em torno de 1610 cm^{-1} sinais referentes ao grupo $C=O$, que corresponde às carbonilas dos ligantes BTFA e TTA. Essas

descobertas fornecem informações valiosas sobre a estrutura e ligação desses compostos.

4.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Na espectroscopia de ressonância magnética nuclear, podemos observar os sinais referentes aos núcleos de prótons dos átomos de hidrogênio presentes nas estruturas dos ligantes livres e coordenados ao íon Eu^{3+} , como mostra a Figura 8.

Figura 8 – Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H . a) Pré-ligante TPPO; b) Pré-ligante HBTFa; c) Complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$; d) Complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$.



Fonte: O autor (2023).

Os espectros de RMN ^1H ilustrados na Figura 8, mostram como principal indicativo de complexação o deslocamento e alargamento dos sinais dos ligantes livres (Figuras 8a e 8b) quando comparados com os complexos de európio nas Figuras 8c e 8d, devido ao paramagnetismo do íon Eu^{3+} .

Podemos observar os sinais referente aos anéis aromáticos ligantes TPPO e BTFA numa região de $\delta 7,66 - 7,49$ ppm (Figuras 8a e 8b) quando não coordenados, já quando coordenados estes sinais se deslocam para esquerda,

como podemos ver na Figura 8c e 8d. Devido ao alargamento dos sinais, inviabiliza-se uma atribuição detalhada dos hidrogênios presentes na estrutura dos ligantes, para as condições que foram realizados os experimentos. Observamos que o sinal C-H do ligante BTFA, aparece em $\delta 6,58$ ppm, quando ainda como ligante livre, já quando complexado possivelmente aparece em torno de $\delta 5,00$ ppm, porém experimentos estão em andamento para confirmação destes deslocamentos.

4.3 AUMENTO DE LUMINESCÊNCIA EM COMPLEXOS DE EURÓPIO POR LIGANTES DE QUEBRA DE SIMETRIA NITRATO E CLORETO

Foram realizadas análises de luminescência para os complexos do tipo $[\text{EuX}_2\beta(\text{L})_3]$ e $[\text{EuX}\beta_2(\text{L})_2]$, onde $\text{X} = \text{NO}_3^-$ ou Cl^- , $\text{L} = \text{TPPO}$ ou PTSO , $\beta = \text{BTFA}$ ou TTA . A partir das medidas de emissão, excitação e tempo de vida, foram calculadas utilizando o software LUMPAC (DUTRA, 2014) as seguintes propriedades de luminescentes: taxas de decaimento radiativo (A_{rad}), taxas de decaimento não radiativo (A_{nrad}) e taxas totais de decaimento (A_{Total}).

Tabela 6 – Medidas de tempo de vida (τ), A_{total} , A_{rad} e A_{nrad} dos complexos sintetizados.

	Complexo	τ (ms)	A_{total} (s^{-1})	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})
1	$[\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$	0,49894	2004,41	1076,72	927,69
2	$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$	0,63860	1565,93	948,21	617,72
3	$[\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3]$	0,53311	1875,11	626,03	1249,08
4	$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3]$	0,54688	1828,82	882,40	946,42
5	$[\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$	0,43344	2307,34	1099,29	1208,05
6	$[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$	0,36634	2730,00	1054,17	1675,83
7	$[\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$	0,41640	2401,54	1034,51	1367,03
8	$[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$	0,35169	2843,33	915,68	1927,65

Fonte: O autor (2023).

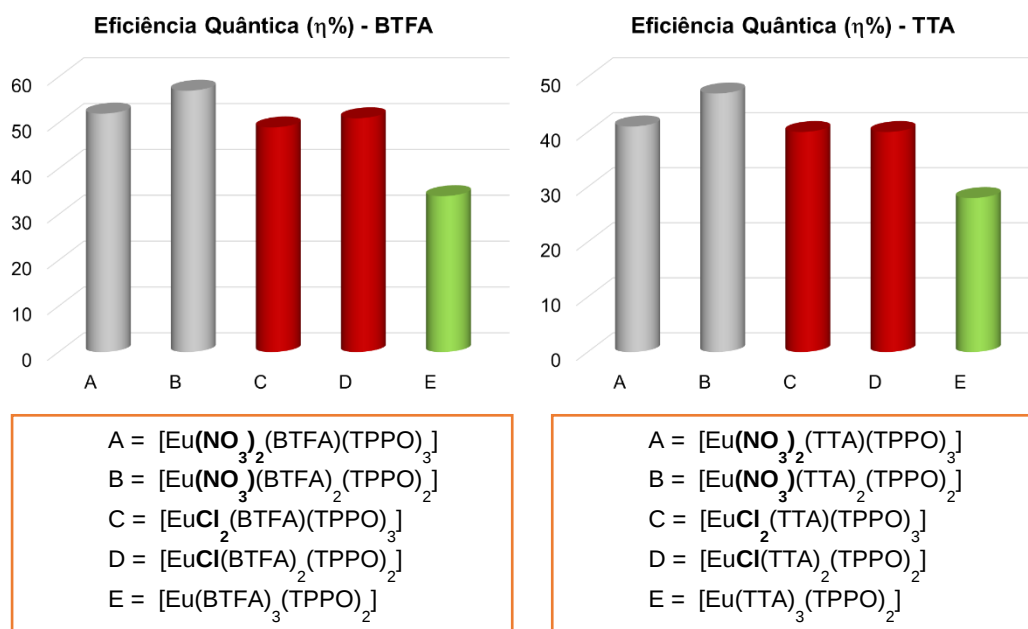
Na Tabela 6, observamos diferenças notáveis nas propriedades de luminescência dos complexos de európio, evidenciando a influência significativa dos ligantes iônicos Cl^- e NO_3^- em sua estrutura. Quando comparamos os complexos 1, 2, 3 e 4, aqueles que possuem o ligante Cl^- ,

exibem tempos de vida menores, porém maiores valores para as taxas de decaimento não radiativo (A_{nrad}) e para as taxas de decaimento radiativo (A_{rad}).

Já quando observamos os complexos 5, 6, 7 e 8, os que contém o ligante NO_3^- , apresentam tempos de vida mais curtos, taxas de decaimento radiativo menores e taxas de decaimento não radiativo maiores. Essa variação nas propriedades luminescentes ressalta a sensibilidade desses complexos à composição da esfera de coordenação, enfatizando a importância desses aspectos no design de materiais luminescentes direcionados a aplicações específicas.

Observamos abaixo o impacto do ligante quebrador de simetria do poliedro de coordenação na eficiência quântica.

Figura 9 – Valores de eficiência quântica ($\eta\%$) obtidos na concentração 10^{-4} M em CHCl_3 .



Fonte: O autor (2023).

Na Figura 9, podemos observar que, de modo geral, os complexos ternários que não possuem a esfera de coordenação totalmente preenchida por ligantes iônicos β -dicetonatos possuem valores de eficiência quântica maiores. Sendo os complexos que possuem o ligante iônico NO_3^- , aqueles que expressam valores mais acentuados, por tanto, tornando este o maior impulsionador no aumento da eficiência quântica, o que provavelmente ocorre devido à quebra da simetria do poliedro de coordenação, contribuindo de forma mais significativa para o aumento da eficiência quântica. Onde os complexos $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$ com $\eta = 57\%$ e $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$ com $\eta = 47\%$, são os que apresentam maiores valores de eficiência quântica.

Os complexos com o ligante Cl^- também mostraram resultados bastante reprodutivos, seguindo a mesma tendência dos complexos com NO_3^- , descrita no parágrafo anterior, por tanto, mostrando que possivelmente devido à quebra da simetria do poliedro de coordenação os valores de eficiência quântica são maiores. Os complexos com maiores valores de eficiência quântica foram $[\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$ com $\eta = 51\%$ e $[\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$ com $\eta = 40\%$.

Diante dos resultados de eficiência quântica obtidos na Figura 9, propomos uma aproximação da conjectura publicada pelo nosso grupo de pesquisa, que leva em consideração a diversidade de ligantes iônicos como estratégia para aumentar a luminescência de complexos ternários de európio.

$$\eta[\text{EuX}(\beta)_2(\text{L})_2] \geq \frac{(\eta[\text{EuX}_2(\beta)(\text{L})_3] + \eta[\text{Eu}(\beta)_3(\text{L})_2])}{2}$$

De modo geral, nossa conjectura afirma que: a eficiência quântica dos complexos com 1 ligante iônico X é maior ou igual a média dos complexos com 0 e 2 ligantes iônicos X, onde $\text{X} = \text{NO}_3^-$ ou Cl^- , $\text{L} = \text{TPPO}$, $\beta = \text{BTFA}$ ou TTA . Logo, podemos encontrar abaixo os seguintes valores de $\eta\%$ aplicando a conjectura.

$$\begin{aligned} \eta[\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2] &\geq \frac{(\eta[\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3] + \eta[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2])}{2} & 51\% > 41,5\% \\ \eta[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2] &\geq \frac{(\eta[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3] + \eta[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2])}{2} & 57\% > 43\% \\ \eta[\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2] &\geq \frac{(\eta[\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3] + \eta[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2])}{2} & 40\% > 34\% \\ \eta[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2] &\geq \frac{(\eta[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3] + \eta[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2])}{2} & 47\% > 34,5\% \end{aligned}$$

De acordo com os resultados apresentados acima, observamos que a conjectura foi aplicada para todos os exemplos. Por tanto, é muito provável que os maiores valores de eficiência quântica alcançados sejam decorrentes da quebra de simetria de coordenação, sendo ela mais eficiente em complexos com apenas um ligante iônico Cl^- ou NO_3^- .

5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Neste trabalho desenvolvemos uma adaptação da síntese rápida via *One Pot*, no reator de micro-ondas, para complexos ternários de európio do tipo $\text{EuX}_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{EuX}_2(\beta)(\text{L})_3$ e $\text{EuX}(\beta)_2(\text{L})_2$ com rendimentos de síntese entre 91% e 98% para complexos com o ânion Cl^- e para complexos com o ânion NO_3^- rendimentos entre 40% e 63%.

Foram realizados cálculos das propriedades termodinâmicas, a partir de programas de química computacional, para avaliar a variação de energia livre de Gibbs nas trocas de ligantes iônicos inorgânicos (Cl^- e NO_3^-) por ligantes iônicos β -dicetonatos (BTFA e TTA), nos complexos do tipo $\text{EuX}_2(\beta)(\text{L})_3$ e $\text{EuX}(\beta)_2(\text{L})_2$ o deslocamento dos ligantes nas sínteses com o ligante Cl^- são mais energeticamente favoráveis, dados esses que corroboram com os altos rendimentos de síntese encontrados experimentalmente para estes complexos.

Também iniciamos uma investigação para avaliar o impacto do ligante não iônico PTSO nas propriedades de luminescência destes complexos. Uma série de 04 complexos análogos aos complexos com o ligante TPPO, os quais até o momento apresentaram rendimentos de síntese preliminares de 33% - 98%, onde observamos que foi reprodutível a tendência dos complexos com o ligante Cl^- , apresentarem melhores resultados de rendimentos de síntese, como observado nos complexos sintetizados como ligante não iônico TPPO, tornando assim viável a utilização de outros ligantes não iônicos.

Todos os complexos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética nuclear ^1H , ^{19}F e ^{31}P , contudo os complexos contendo PTSO estão em análise.

Analisando os dados de luminescência dos complexos $\text{EuX}_2(\beta)(\text{TPPO})_3$ e $\text{EuX}(\beta)_2(\text{TPPO})_2$, foi possível observar que como quebrador de simetria o ligante NO_3^- mostrou melhor desempenho, onde os complexos $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$ com $\eta = 57\%$ e $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$ com $\eta = 47\%$, apresentaram os maiores valores de eficiência quântica. No mesmo sentido, o ligante Cl^- também demonstrou ser um bom quebrador de simetria com eficiência quântica com maiores valores de eficiência quântica para os complexos $[\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$ com $\eta = 51\%$ e $[\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$ com $\eta = 40\%$. Também foi possível desenvolver uma

conjectura a qual afirma que: a eficiência quântica dos complexos com 1 ligante iônico X é maior ou igual a média dos complexos com 0 e 2 ligantes iônicos X, onde $X = \text{NO}_3^-$ ou Cl^- , $L = \text{TPPO}$, $\beta = \text{BTFA}$ ou TTA . Logo, estes resultados reforçam que, como estratégia no *design* de complexos luminescentes, a utilização de ligantes quebradores de simetria, se mostrou bastante eficiente para alcançar complexos com elevados valores de eficiência quântica, através de rotas sintéticas mais simples e econômicas.

Por tanto, temos como perspectivas deste trabalho, concluir as caracterizações por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H , ^{19}F e ^{31}P e espectroscopia no infravermelho, realizar as medidas foto-físicas para os complexos com o ligante não iônico PTSO, a fim de avaliar o comportamento das suas propriedades de luminescência, além de complementar a caracterização dos complexos com Análise Elementar, experimentos de DRX (difração de raio X) e MEV (microscopia eletrônica de varredura). Como outra perspectiva buscar-se-á encontrar outros ligantes iônicos inorgânicos que sejam possíveis quebradores de simetria, variando o sal de európio e o ligante não iônico, assim como, uma aplicação para estes complexos na área de Ciências de Materiais.

REFERÊNCIAS

- BINNEMANS, K. Rare-earth beta-diketonates. *Handb Phys Chem Rare Earths*, 35, 107–272, 2005.
- BINNEMANS, K., et al. Rare Earths and the Balance Problem: How to Deal with Changing Markets? *J. Sustain. Metall.*, 4, 126–146, 2018.
- CARNEIRO NETO, A. N., et al. Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances, 55–162, 2019.
- DUTRA, J. D. L., et al. LUMPAC Lanthanide Luminescence Software: Efficient and User-Friendly. *Journal of Computational Chemistry*, 35(10), 772–775, 2014.
- FRANCIS, B., et al. Efficient Visible-Light-Excitable Eu³⁺ Complexes for Red Organic Light-Emitting Diodes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1260–1270, 2020.
- GEIBLER, D. S., et al. Six-Color Time-Resolved Förster Resonance Energy Transfer for Ultrasensitive Multiplexed Biosensing. *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 1102–1109, 2013.
- GIBELLI, E. B., et al. Photoluminescent PMMA Polymer Films Doped with Eu³⁺- β -diketonate Crown Ether Complex. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 251, 154–159, 2013.
- GOOSSENS, K., et al. Imidazolium Ionic Liquid Crystals with Pendant Mesogenic Groups. *Chem. Mater.*, 20, 157–168, 2008.
- GOOSSENS, K., et al. Ionic Liquid Crystals: Versatile Materials. *Chemical Reviews*, 116(8), 4643–4807, 2016.
- GUO, L., et al. Color-tunable Luminescent Ln³⁺ Composite as Self-referencing and Ratiometric Sensor for Low-level Water Detection in Ethanol. *J. Lumin.*, 215, 116610, 2019.
- JUNIOR, G. P. C., et al. NMR and Luminescence Experiments Reveal the Structure and Symmetry Adaptation of a Europium Ionic Liquid to Solvent Polarity. *Dalton Trans*, 50, 10193–10205, 2021.
- KITAGAWA, Y., et al. The Role of π -f Orbital Interactions in Eu(III) Complexes for an Effective Molecular Luminescent Thermometer. *Inorg. Chem.*, 59, 5865–5871, 2020.
- KIM, J. S., et al. Real-Time Tracking of Highly Luminescent Mesoporous Silica Particles Modified with Europium β -Diketone Chelates in Living Cells. *Nanomaterials*, 11, 343, 2021.
- LI, Z., et al. Organic-Inorganic Hierarchical Self-Assembly into Robust Luminescent Supramolecular Hydrogel. *Advanced Functional Materials*, 27(2), 1604379, 2017.

- LIU, J.-Q., et al. A Combined Experimental and Computational Study of Novel Nanocage-based Metal–organic Frameworks for Drug Delivery. *Dalton Transactions*, 44, 19370–19382, 2015.
- LIMA, N. B. D., et al. Faster Synthesis of Beta-Diketonate Ternary Europium Complexes: Elapsed Times & Reaction Yields. *Plos One*, 10, 0143998, 2015.
- LIMA, N. B. D., et al. Europium Complexes: Choice of Efficient Synthetic Routes from RM1 Thermodynamic Quantities as Figures of Merit. *RSC Adv.*, 7, 20811–20823, 2017.
- LIMA, N. B. D., et al. A Comprehensive Strategy to Boost the Quantum Yield of Luminescence of Europium Complexes. *SCI REP-UP*, 3, 2395, 2013.
- LIMA, Nathalia B., Complexos de Európio: Intensificação da Luminescência, Nova Rota de Síntese e seus Aspectos Termodinâmicos. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.
- MCADAMS, S. G., et al. Dual Functionalization of Liquid-Exfoliated Semiconducting 2 H- MoS 2 with Lanthanide Complexes Bearing Magnetic and Luminescence Properties. *Advanced Functional Materials*, 27(42), 1703646, 2017.
- MELO, L. L. L. S., et al. Substantial Intensification of the Quantum Yield of Samarium (III) Complexes by Mixing Ligands: Microwave-Assisted Synthesis and Luminescence Properties. *Inorganic Chemistry*, 58(5), 3265–3270, 2019.
- OLIVEIRA, Miriam K. N. G.: Síntese de Complexos Tetrakis e Quaternários de Európio Via Micro-ondas e Intensificação Da Luminescência Pela Diversificação de Ligantes. 2020. Dissertação de Mestrado em Ciências de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.
- Pesquisa, Luminosidade. Manual do Software LUMPAC: Módulo 3 - Análise de Luminescência. Disponível em: <https://lumpac.pro.br/module-3>. Acesso em: novembro de 2023.
- PRODIUS, D., et al. Rare Earth Metal-containing Ionic Liquids. *Coordination Chemistry Reviews*, 363, 1–16, 2018.
- SILVA, A. I. S., et al. Substantial luminescence enhancement in ternary europium complexes by coordination of different ionic ligands. *RSC Advances*, 6(93), 90934–90943, 2016.
- SILVA, A. I. S., Novos Complexos Mistos de Európio: Desenvolvimento de Síntese, Assimetria, Intensificação da Luminescência e Incorporação em Nanopartículas

Metálicas. Tese (Doutorado em Ciências de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2021.

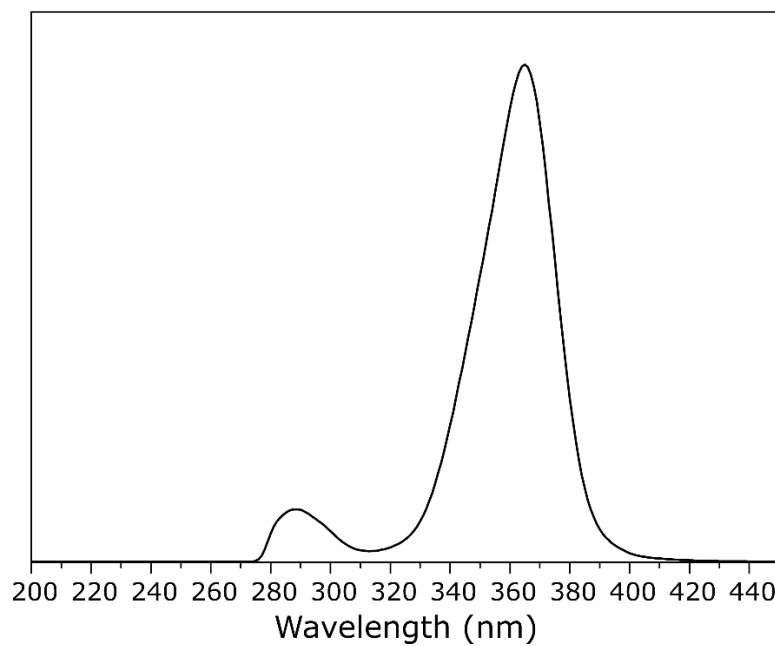
SOUSA FILHO, P. C. de & Serra, O. A. Rare Earths in Brazil: Historical Aspects, Production and Perspectives. *Quim. Nova*, 37, 2014.

ZINNA, F., et al. Design of Lanthanide-Based OLEDs with Remarkable Circularly Polarized Electroluminescence. *Advanced Functional Materials*, 27(1), 1603719, 2017.

APÊNDICE A – ESPECTROS DE CARACTERIZAÇÃO

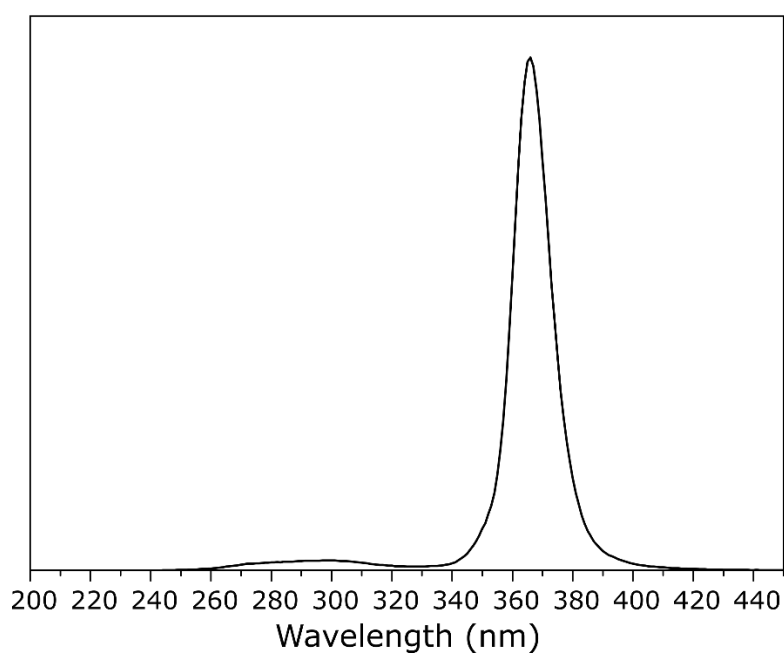
ESPECTROS DE EXCITAÇÃO

Figura 10 – Espectro de excitação normalizado do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$, em CHCl_3 , com comprimento máximo de excitação em $\lambda = 362 \text{ nm}$.



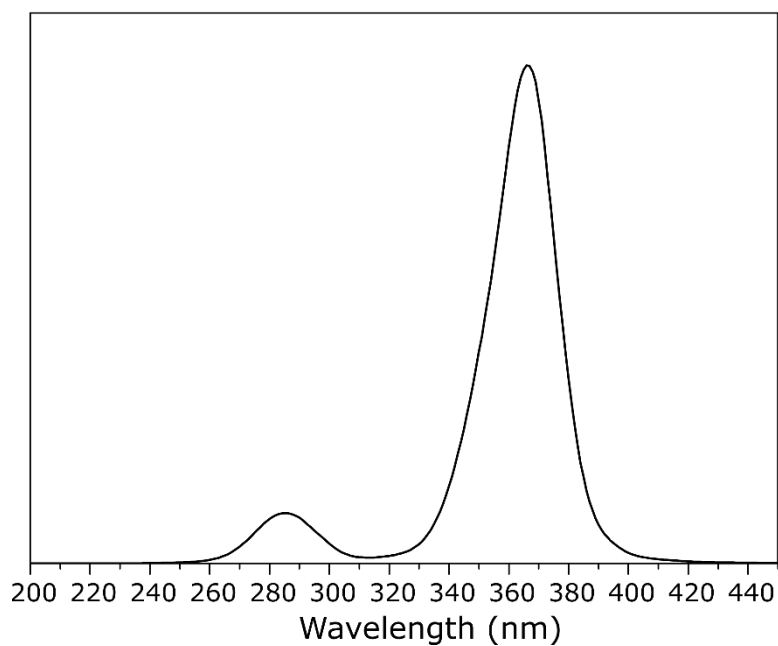
Fonte: O autor (2023).

Figura 11 – Espectro de excitação normalizado do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3]$, em CHCl_3 , com comprimento máximo de excitação em $\lambda = 370 \text{ nm}$.



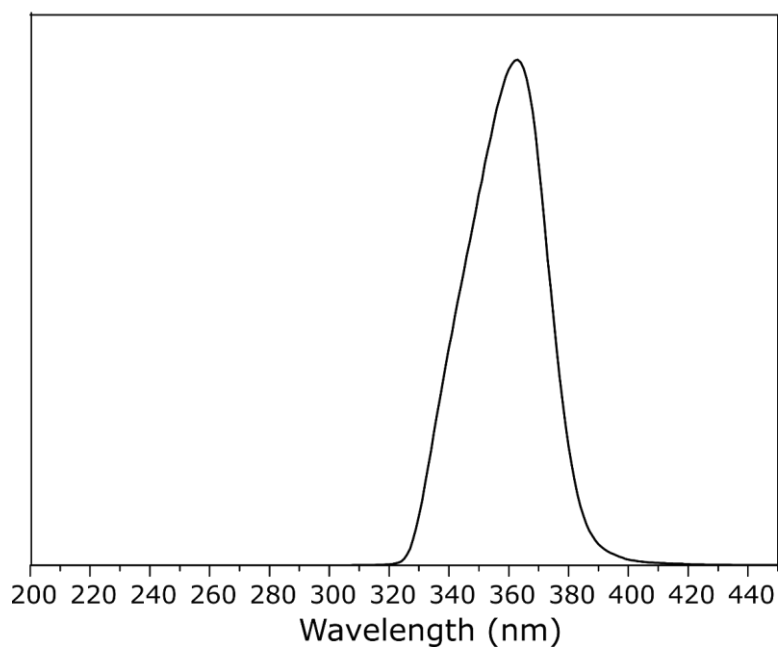
Fonte: O autor (2023).

Figura 12 – Espectro de excitação normalizado do complexo $[\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$ em CHCl_3 , com comprimento máximo de excitação em $\lambda = 361 \text{ nm}$.



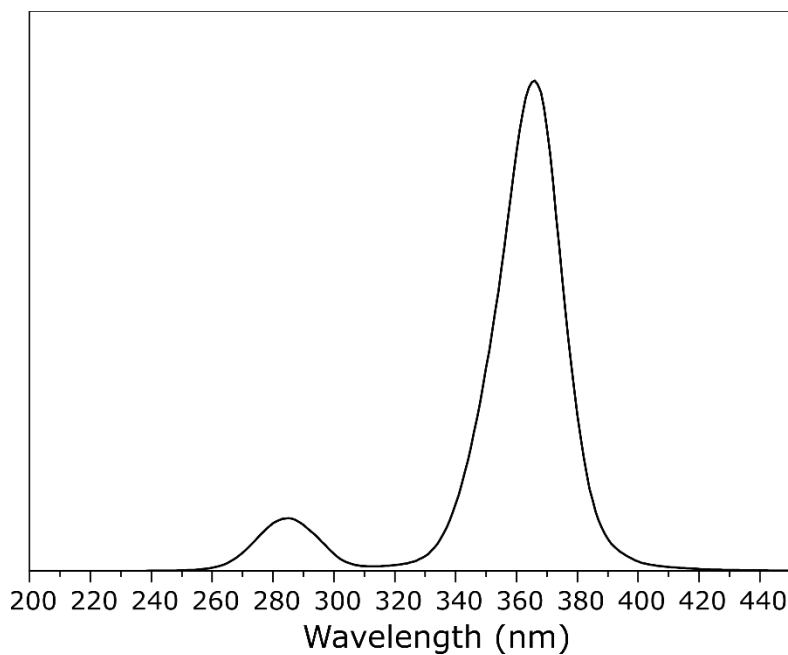
Fonte: O autor (2023).

Figura 13 – Espectro de excitação normalizado do complexo $[\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$ em CHCl_3 , com comprimento máximo de excitação em $\lambda = 376 \text{ nm}$.



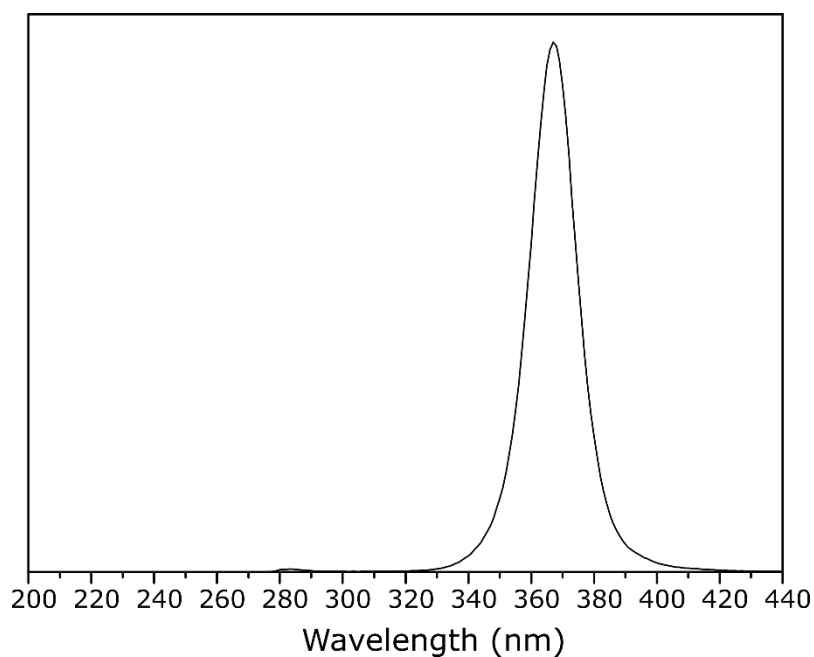
Fonte: O autor (2023).

Figura 14 – Espectro de excitação normalizado do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$ em CHCl_3 , com comprimento máximo de excitação em $\lambda = 361 \text{ nm}$.



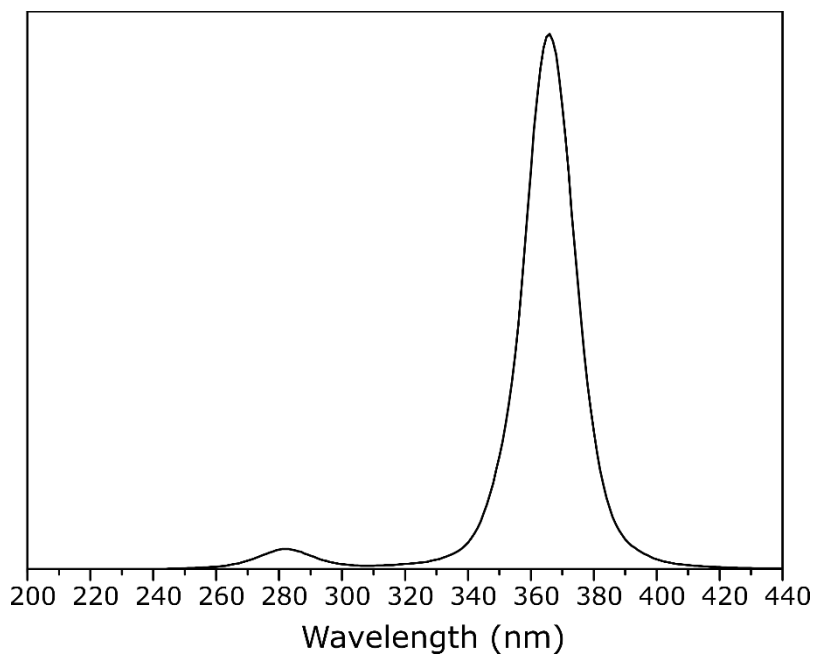
Fonte: O autor (2023).

Figura 15 – Espectro de excitação normalizado do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3]$ em CHCl_3 , com comprimento máximo de excitação em $\lambda = 378 \text{ nm}$.



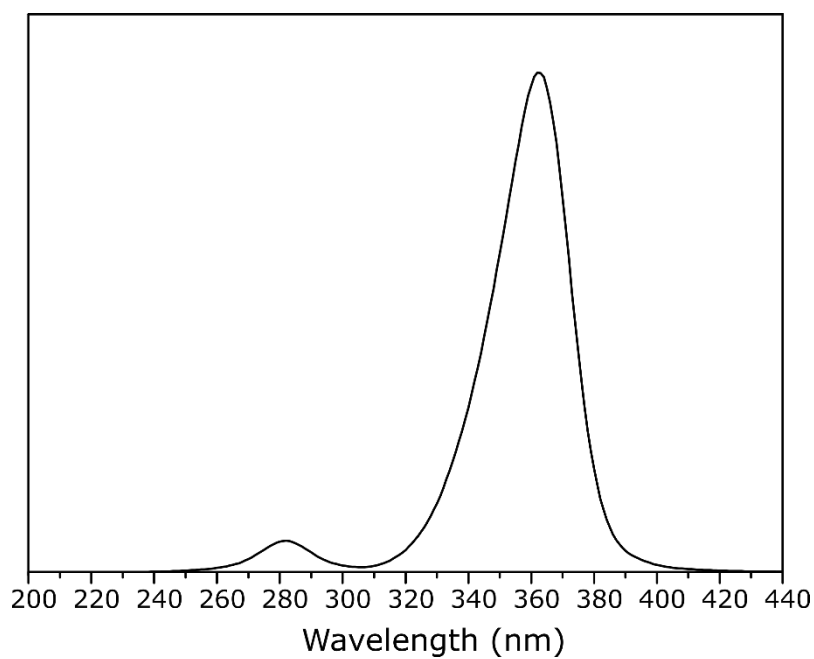
Fonte: O autor (2023).

Figura 16 – Espectro de excitação normalizado do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BFTA})_2(\text{TPPO})_2]$ em CHCl_3 , com comprimento máximo de excitação em $\lambda = 364 \text{ nm}$.



Fonte: O autor (2023).

Figura 17 – Espectro de excitação normalizado do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$ em CHCl_3 , com comprimento máximo de excitação em $\lambda = 371 \text{ nm}$.



Fonte: O autor (2023).

ESPETROS DE EMISSÃO

Figura 18 – Espectro de emissão normalizado do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$, em CHCl_3 , com o comprimento máximo de emissão em $\lambda = 611 \text{ nm}$.

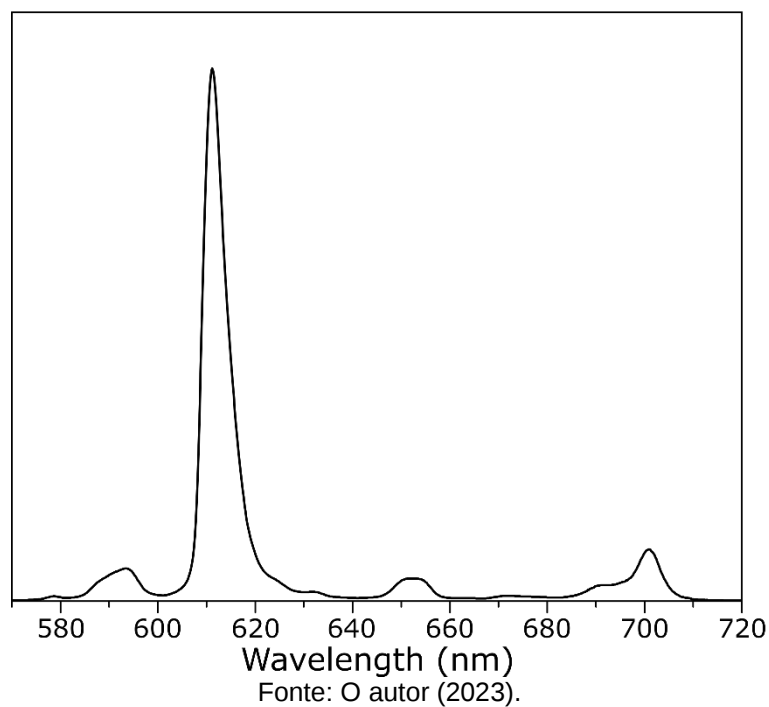


Figura 19 – Espectro de emissão normalizado do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3]$, em CHCl_3 , com o comprimento máximo de emissão em $\lambda = 612 \text{ nm}$.

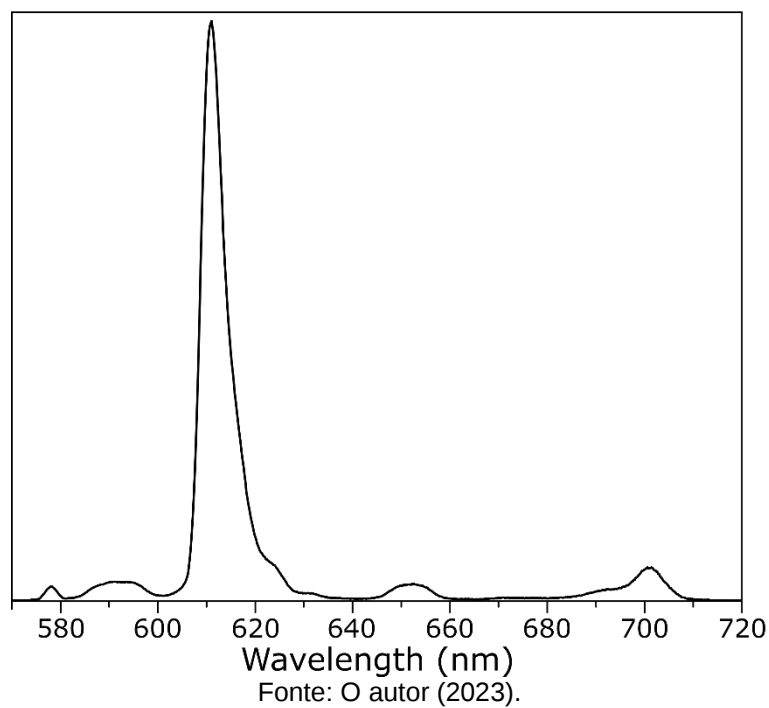


Figura 20 – Espectro de emissão normalizado do complexo $[\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$, em CHCl_3 , com o comprimento máximo de emissão em $\lambda = 612 \text{ nm}$.

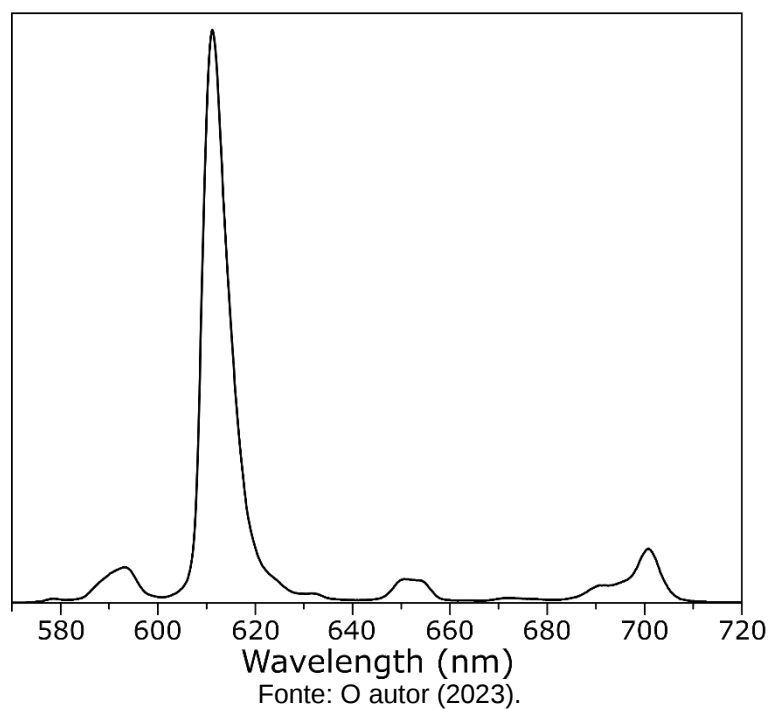


Figura 21 – Espectro de emissão normalizado do complexo $[\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$, em CHCl_3 , com o comprimento máximo de emissão em $\lambda = 612 \text{ nm}$.

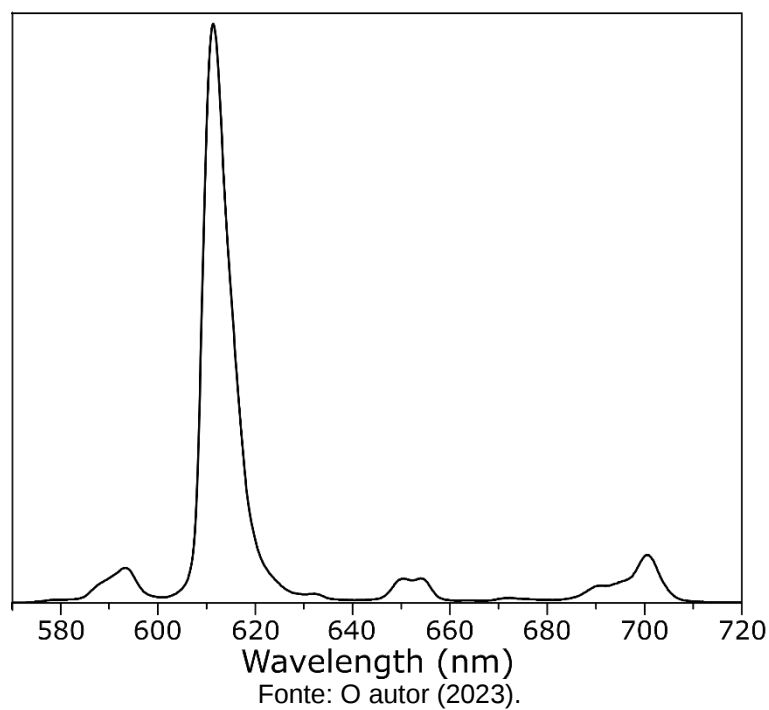


Figura 22 – Espectro de emissão normalizado do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$, em CHCl_3 , com o comprimento máximo de emissão em $\lambda = 614 \text{ nm}$.

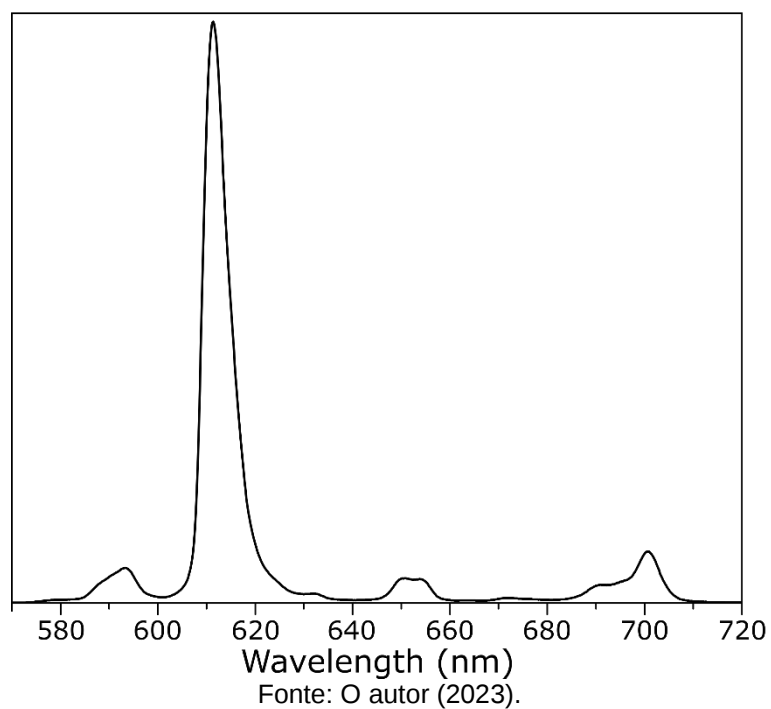


Figura 23 – Espectro de emissão normalizado do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3]$, em CHCl_3 , com o comprimento máximo de emissão em $\lambda = 614 \text{ nm}$.

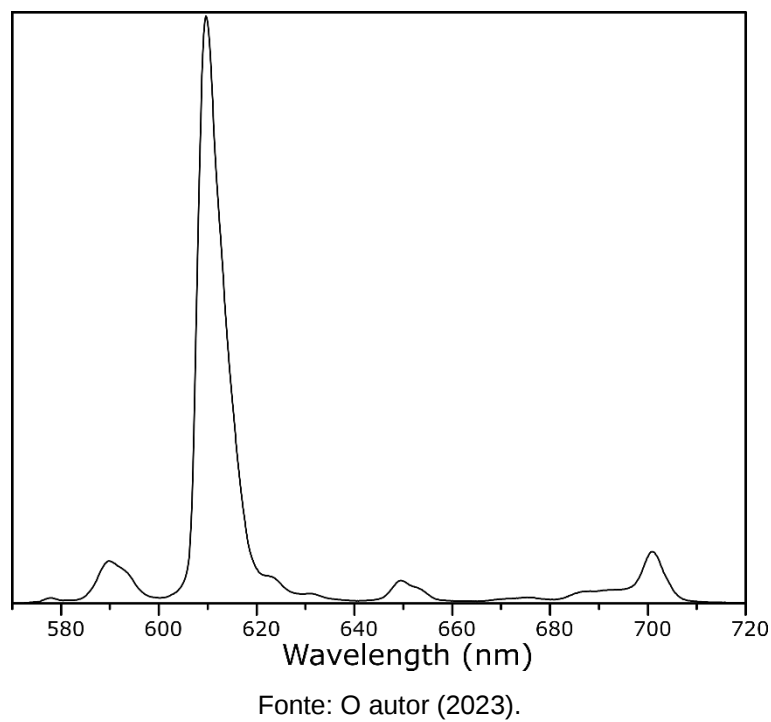
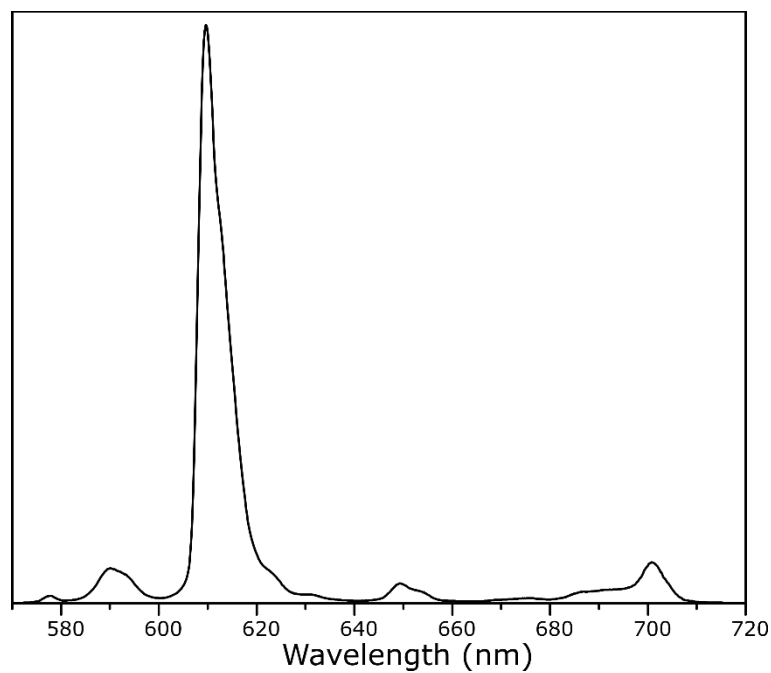
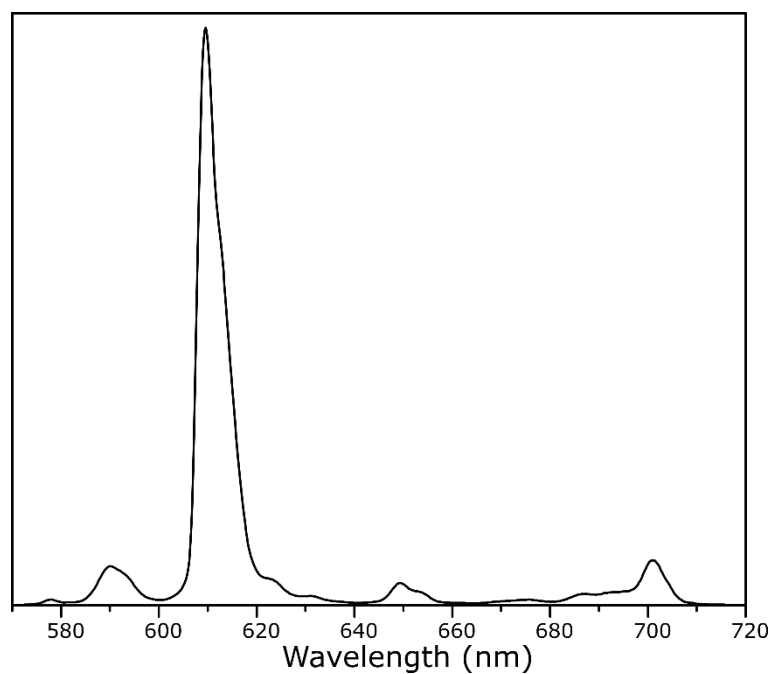


Figura 24 – Espectro de emissão normalizado do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BFTA})_2(\text{TPPO})_2]$, em CHCl_3 , com o comprimento máximo de emissão em $\lambda = 614 \text{ nm}$.



Fonte: O autor (2023).

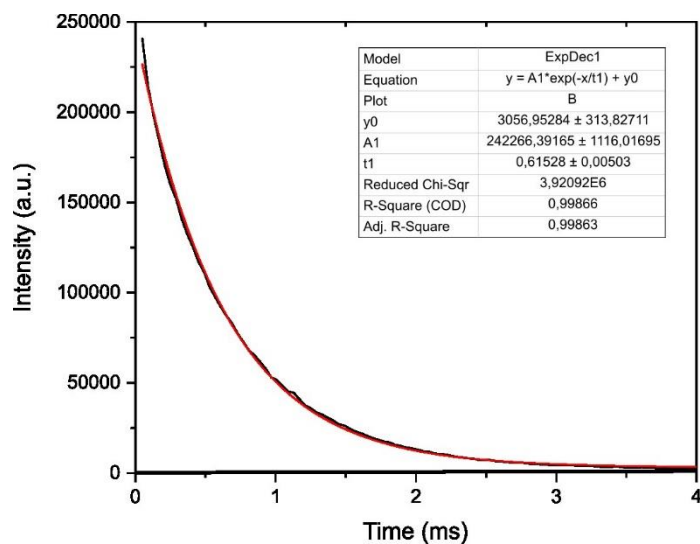
Figura 25 – Espectro de emissão normalizado do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$, em CHCl_3 , com o comprimento máximo de emissão em $\lambda = 614 \text{ nm}$.



Fonte: O autor (2023).

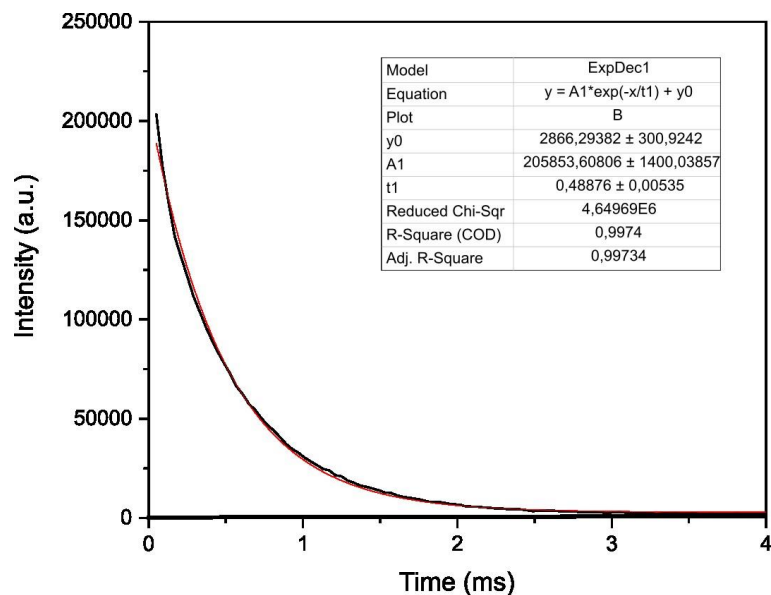
CURVAS DE TEMPO DE VIDA

Figura 26 – Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$, em CHCl_3 , com comprimento máximo de emissão e excitação em $\lambda = 364 \text{ nm}$ e $\lambda = 614 \text{ nm}$.



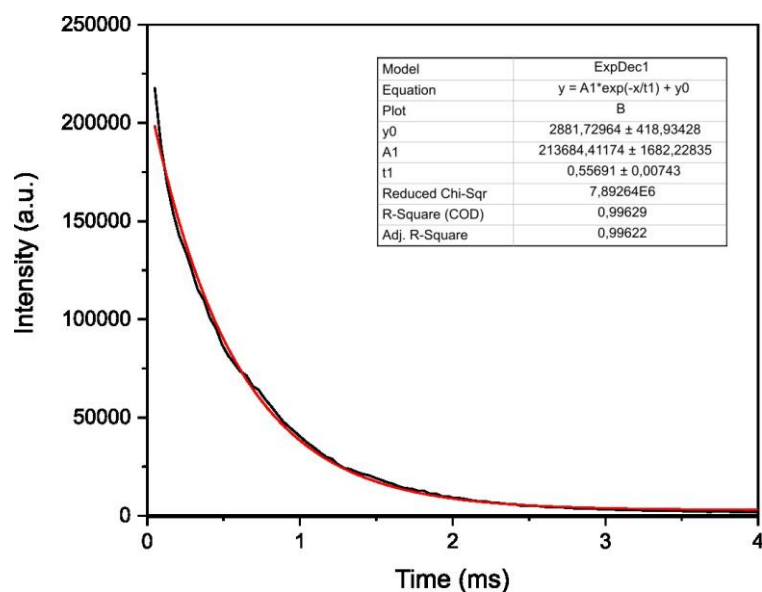
Fonte: O autor (2023).

Figura 27 – Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$, em CHCl_3 , com comprimento máximo de emissão e excitação em $\lambda = 371 \text{ nm}$ e $\lambda = 614 \text{ nm}$.



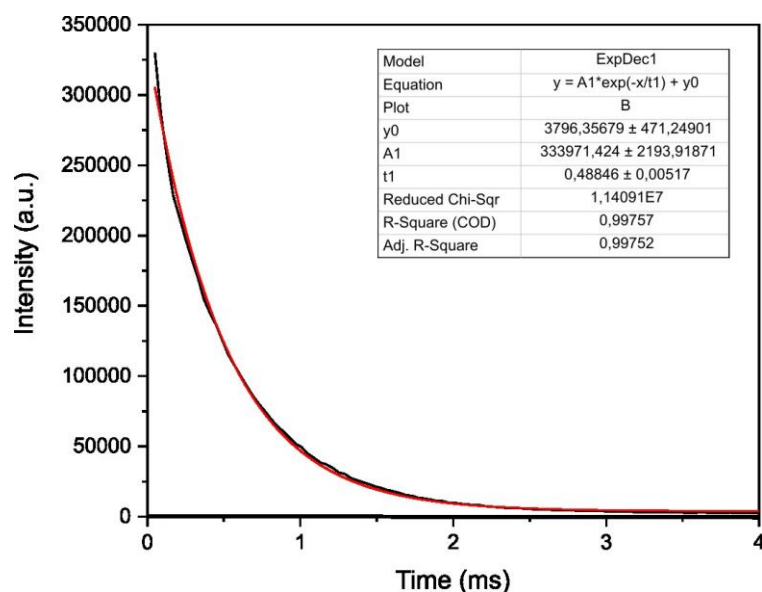
Fonte: O autor (2023).

Figura 28 – Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$, em CHCl_3 , com comprimento máximo de emissão e excitação em $\lambda = 361 \text{ nm}$ e $\lambda = 614 \text{ nm}$.



Fonte: O autor (2023).

Figura 29 – Curva de tempo de vida do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3]$, em CHCl_3 , com comprimento máximo de emissão e excitação em $\lambda = 378 \text{ nm}$ e $\lambda = 614 \text{ nm}$.



Fonte: O autor (2023).

Figura 30 – Curva de tempo de vida do complexo $[\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$, em CHCl_3 , com comprimento máximo de emissão e excitação em $\lambda = 361 \text{ nm}$ e $\lambda = 612 \text{ nm}$.

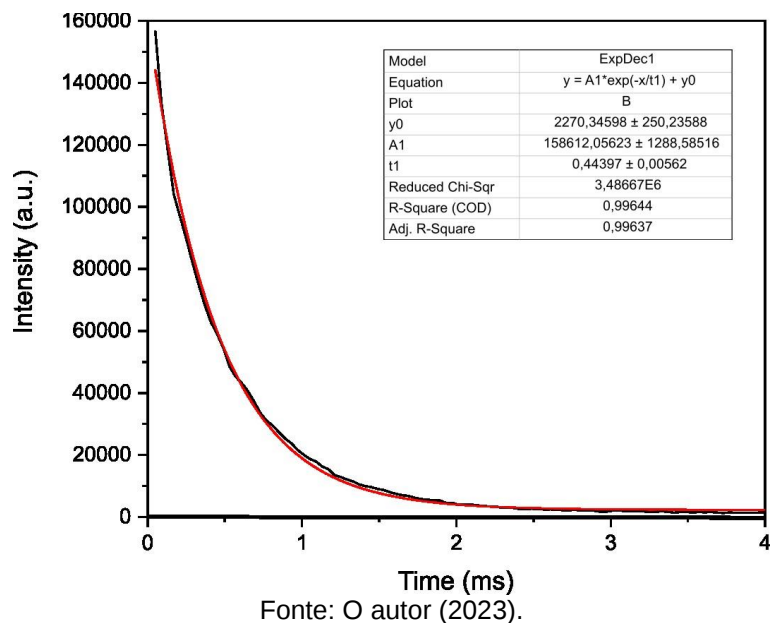


Figura 31 – Curva de tempo de vida do complexo $[\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$, em CHCl_3 , com comprimento máximo de emissão e excitação em $\lambda = 376 \text{ nm}$ e $\lambda = 612 \text{ nm}$.

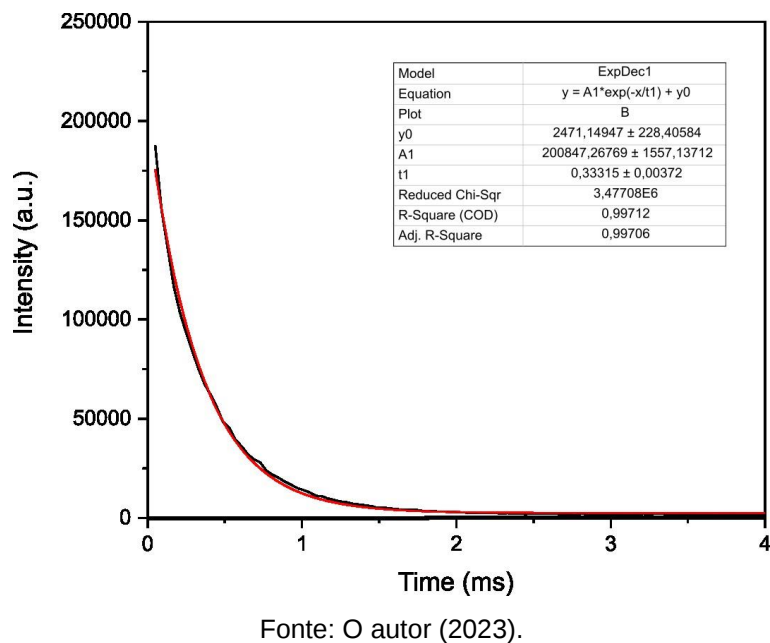
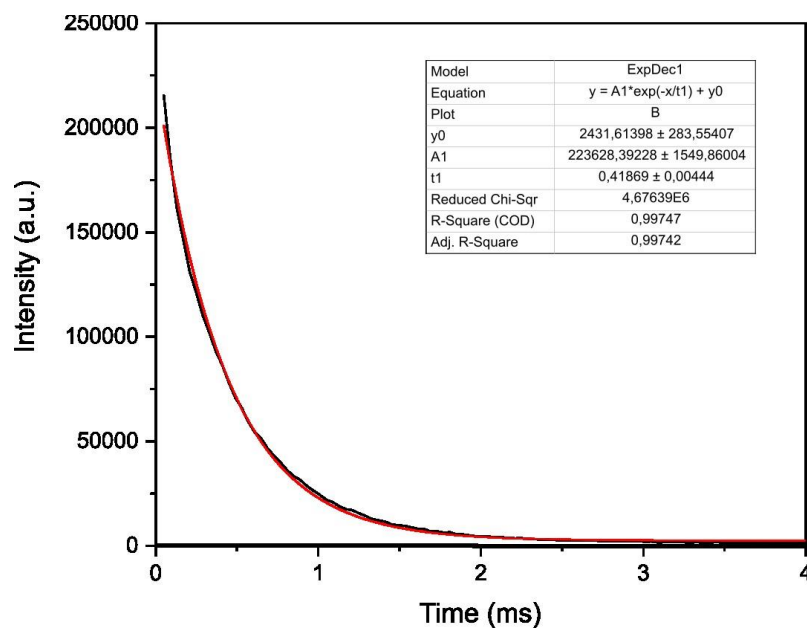
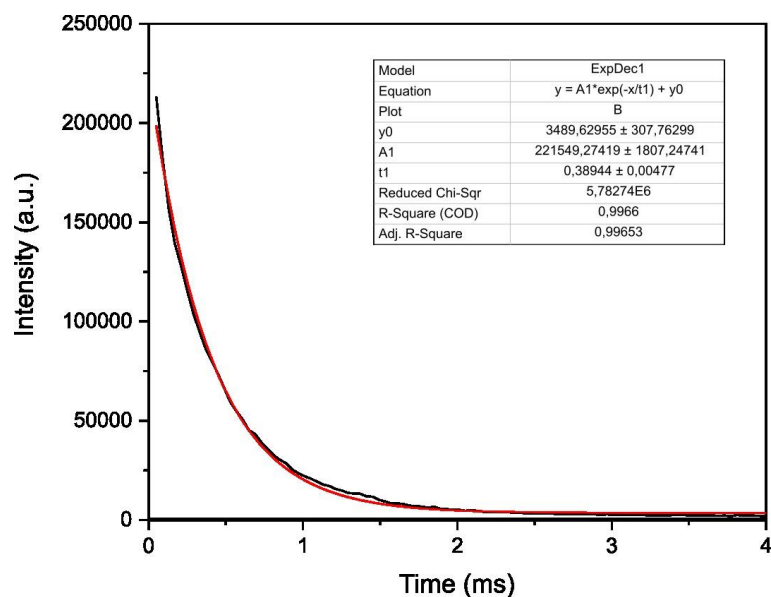


Figura 32 – Curva de tempo de vida do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$, em CHCl_3 , com comprimento máximo de emissão e excitação em $\lambda = 362 \text{ nm}$ e $\lambda = 611 \text{ nm}$.



Fonte: O autor (2023).

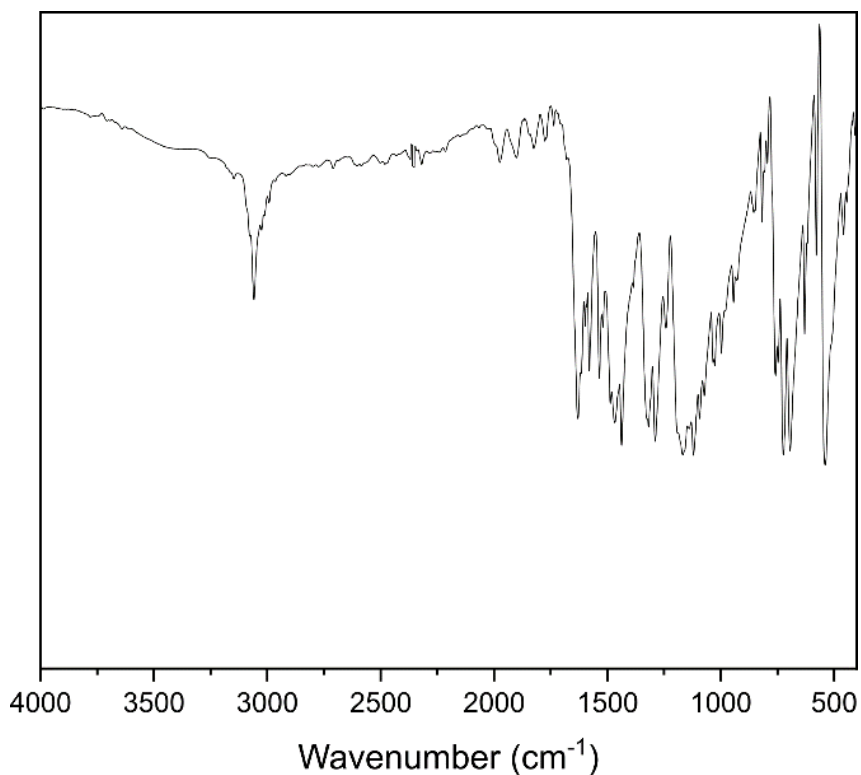
Figura 33 – Curva de tempo de vida do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3]$, em CHCl_3 , com comprimento máximo de emissão e excitação em $\lambda = 370 \text{ nm}$ e $\lambda = 612 \text{ nm}$.



Fonte: O autor (2023).

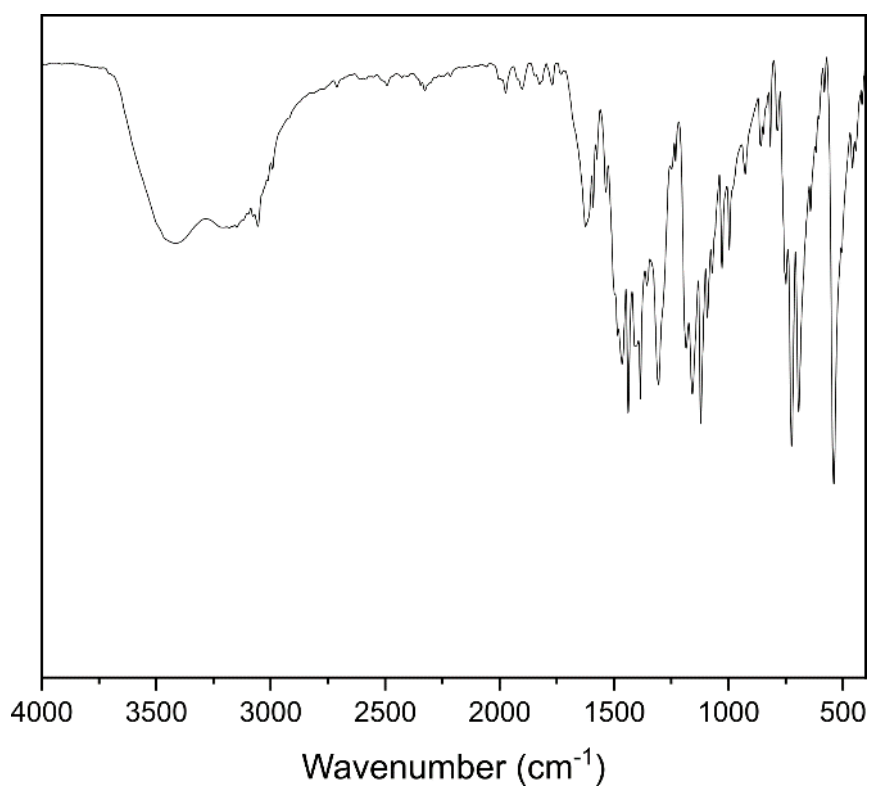
ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

Figura 34 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$, adquirido em pastilha de KBr.



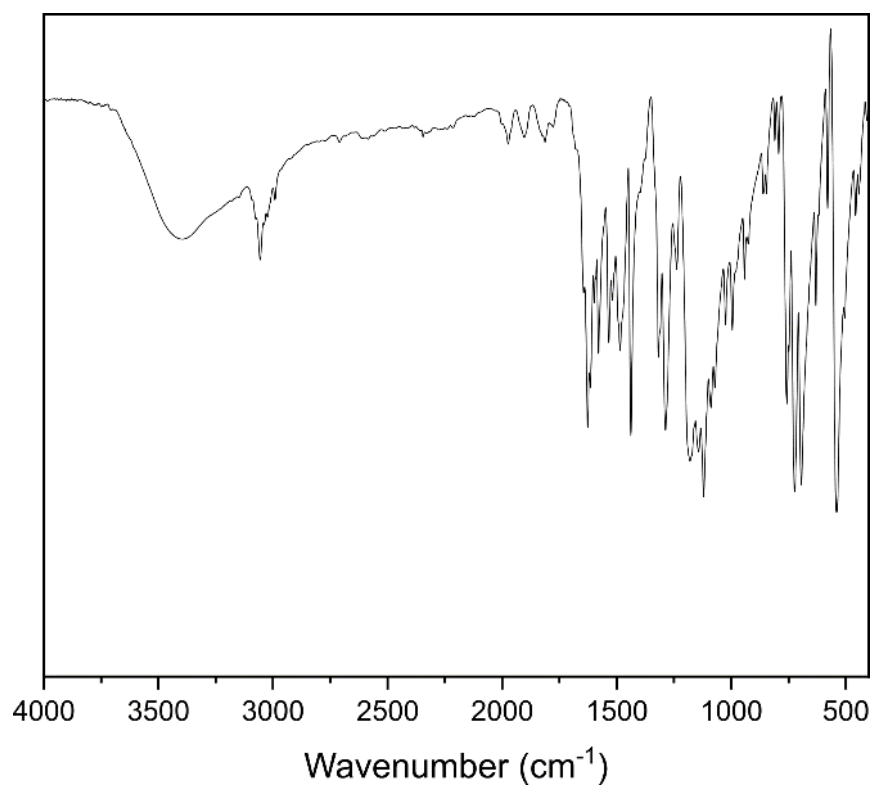
Fonte: O autor (2023).

Figura 35 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$, adquirido em pastilha de KBr.



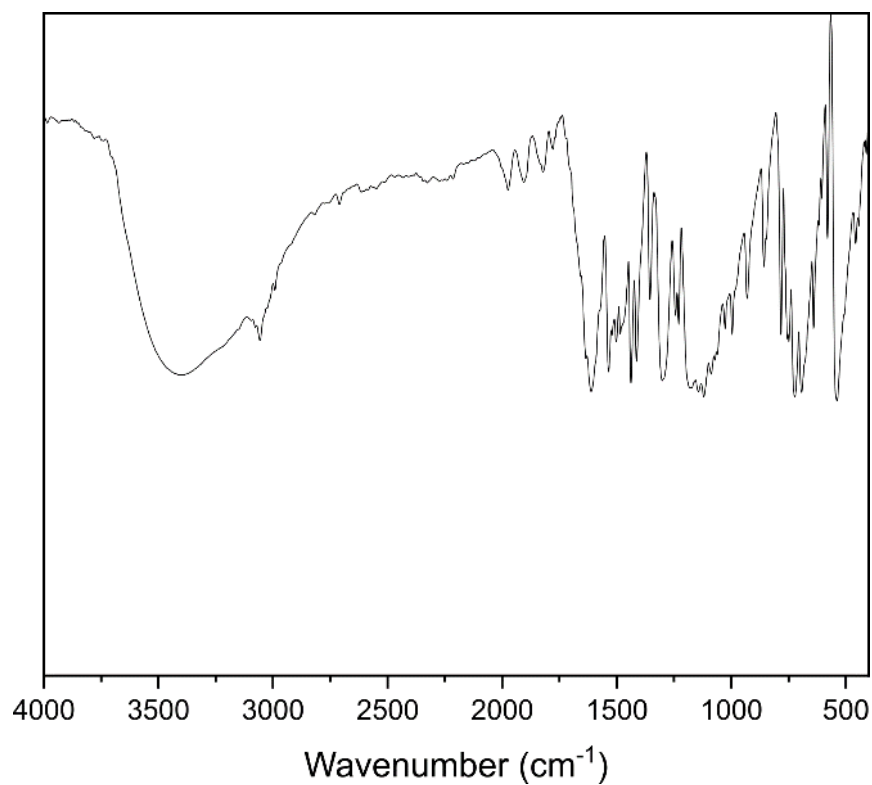
Fonte: O autor (2023).

Figura 36 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$, adquirido em pastilha de KBr.



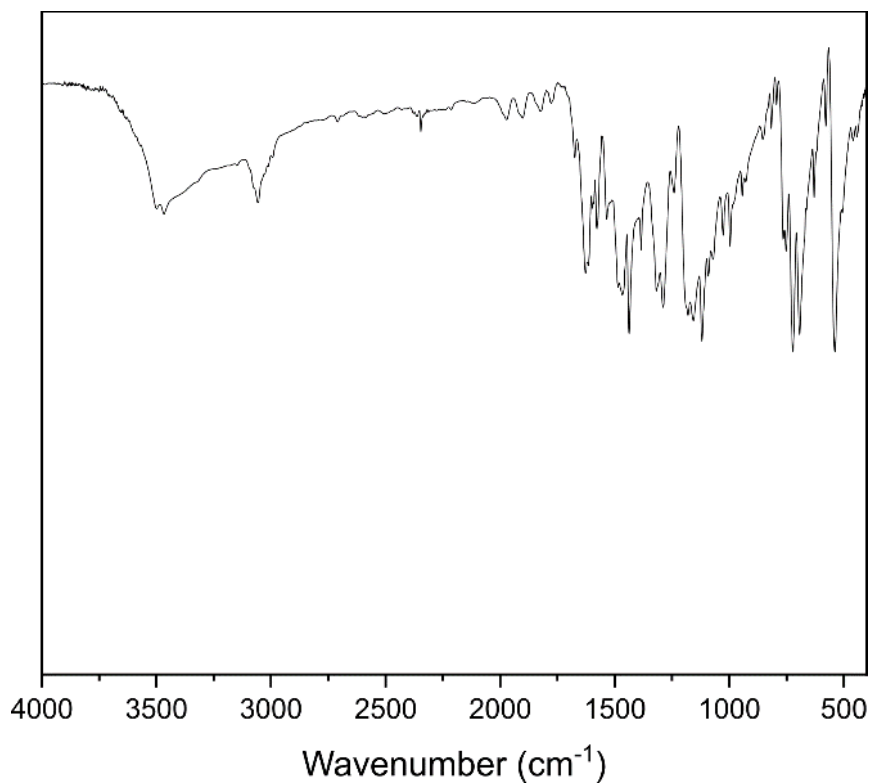
Fonte: O autor (2023).

Figura 37 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$, adquirido em pastilha de KBr.



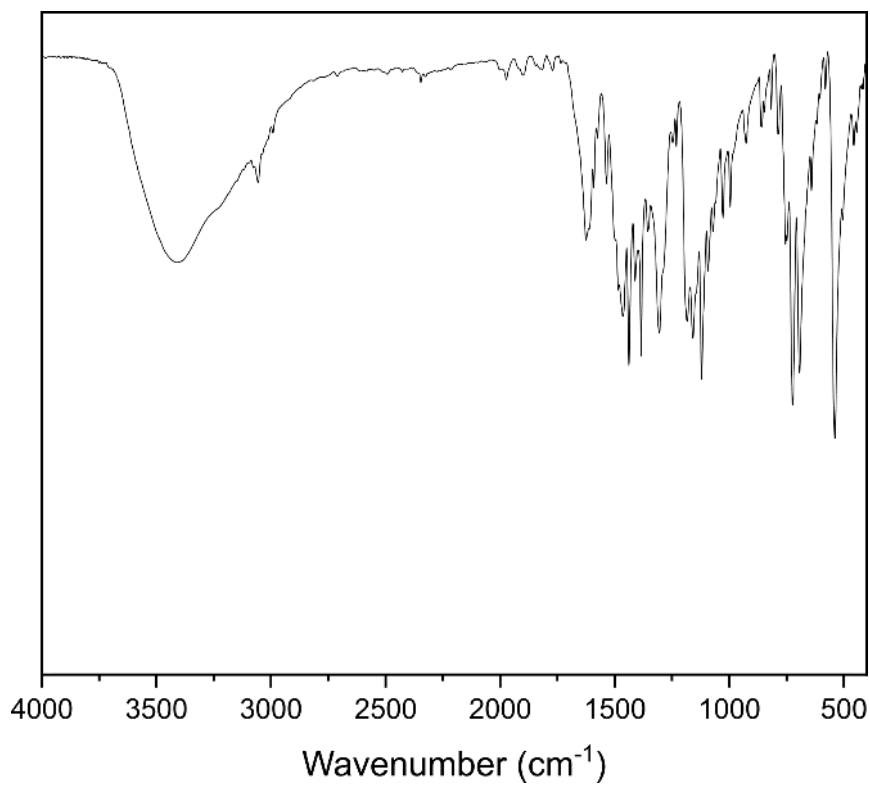
Fonte: O autor (2023).

Figura 38 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$, adquirido em pastilha de KBr.



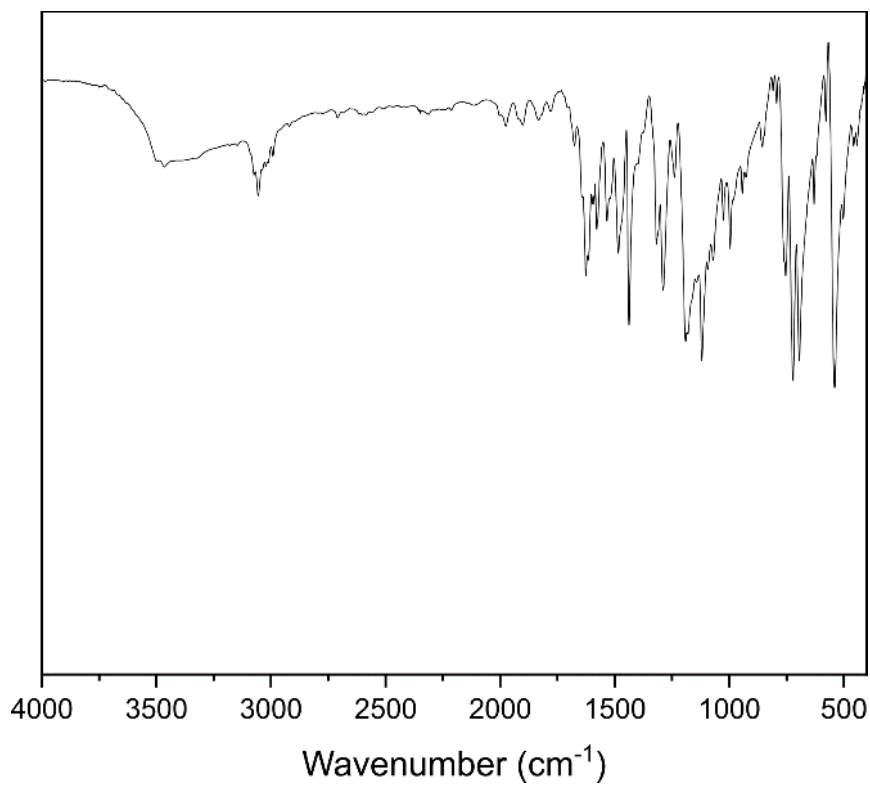
Fonte: O autor (2023).

Figura 39 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3]$, adquirido em pastilha de KBr.



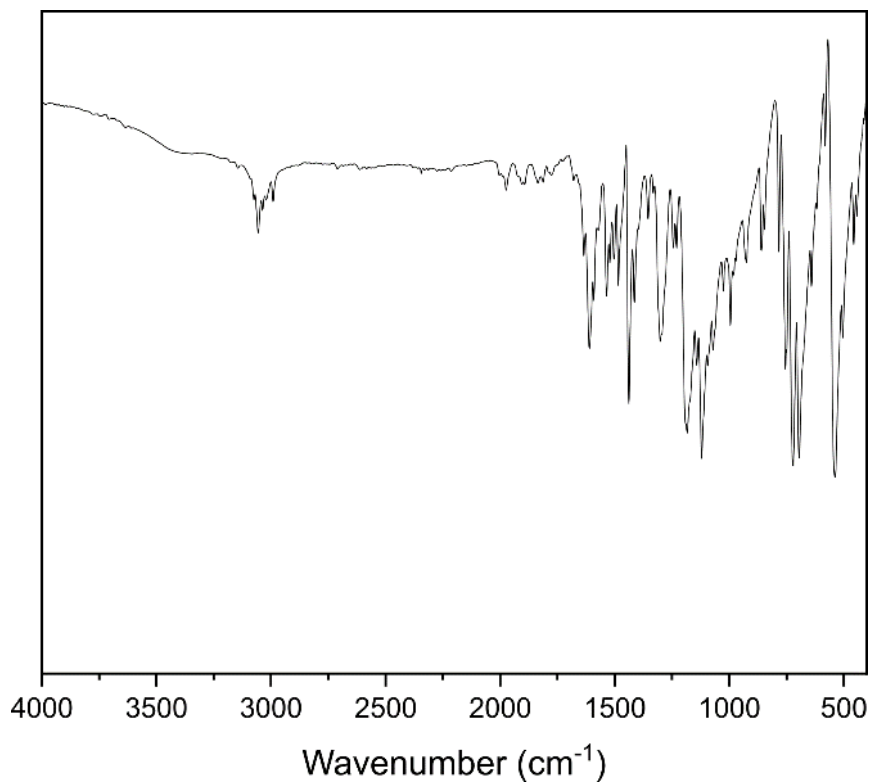
Fonte: O autor (2023).

Figura 40 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$, adquirido em pastilha de KBr.



Fonte: O autor (2023).

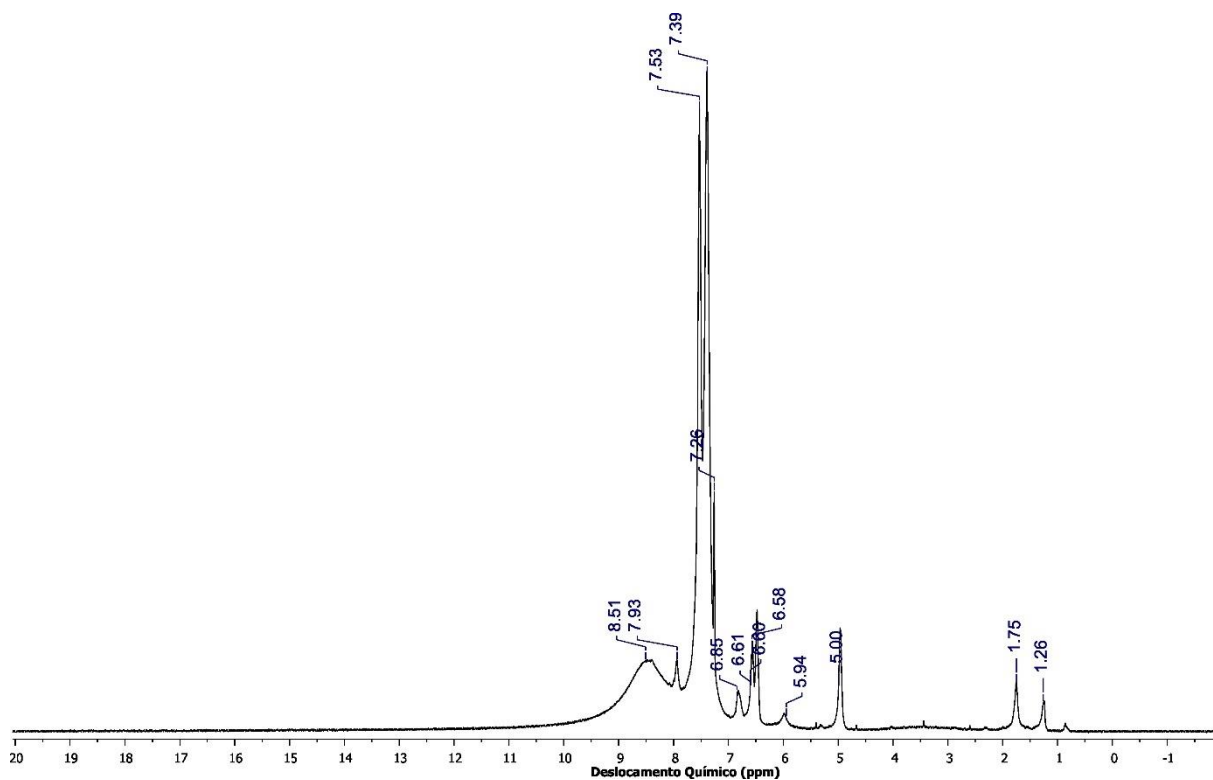
Figura 41 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3]$, adquirido em pastilha de KBr.



Fonte: O autor (2023).

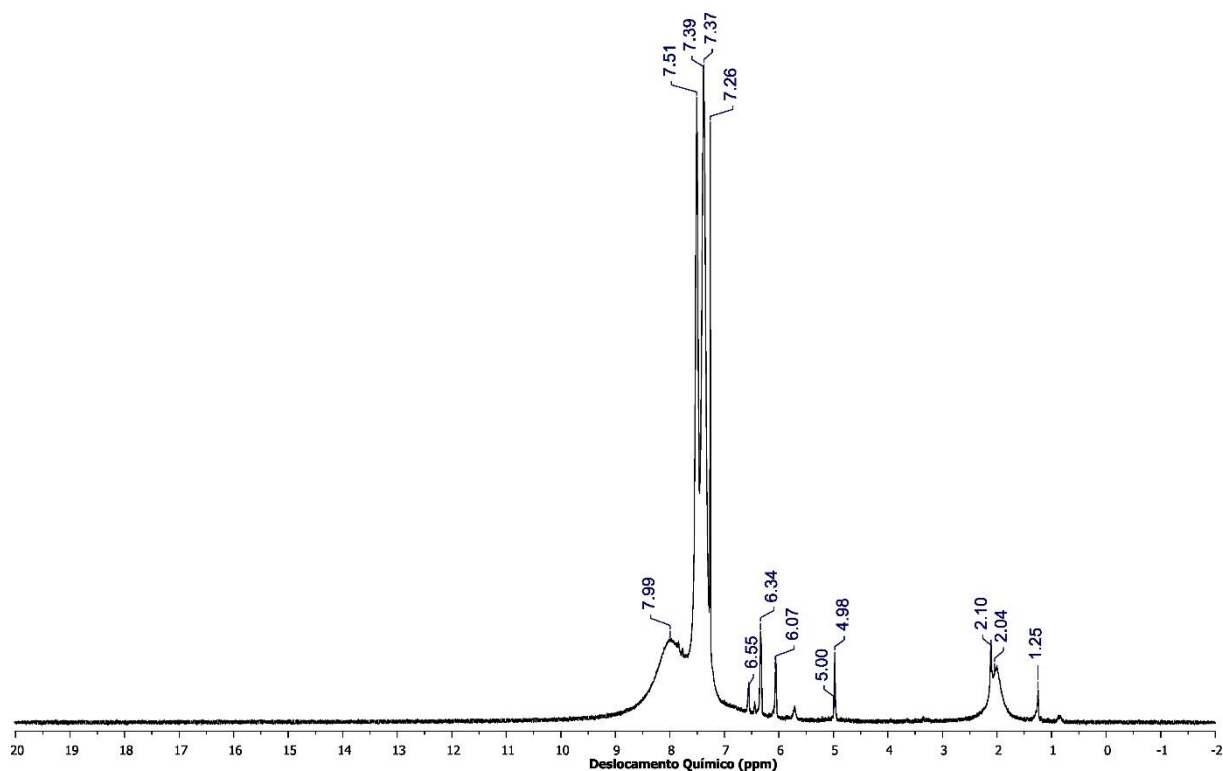
ESPECTROS DE RMN ^1H

Figura 42 – Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3 .



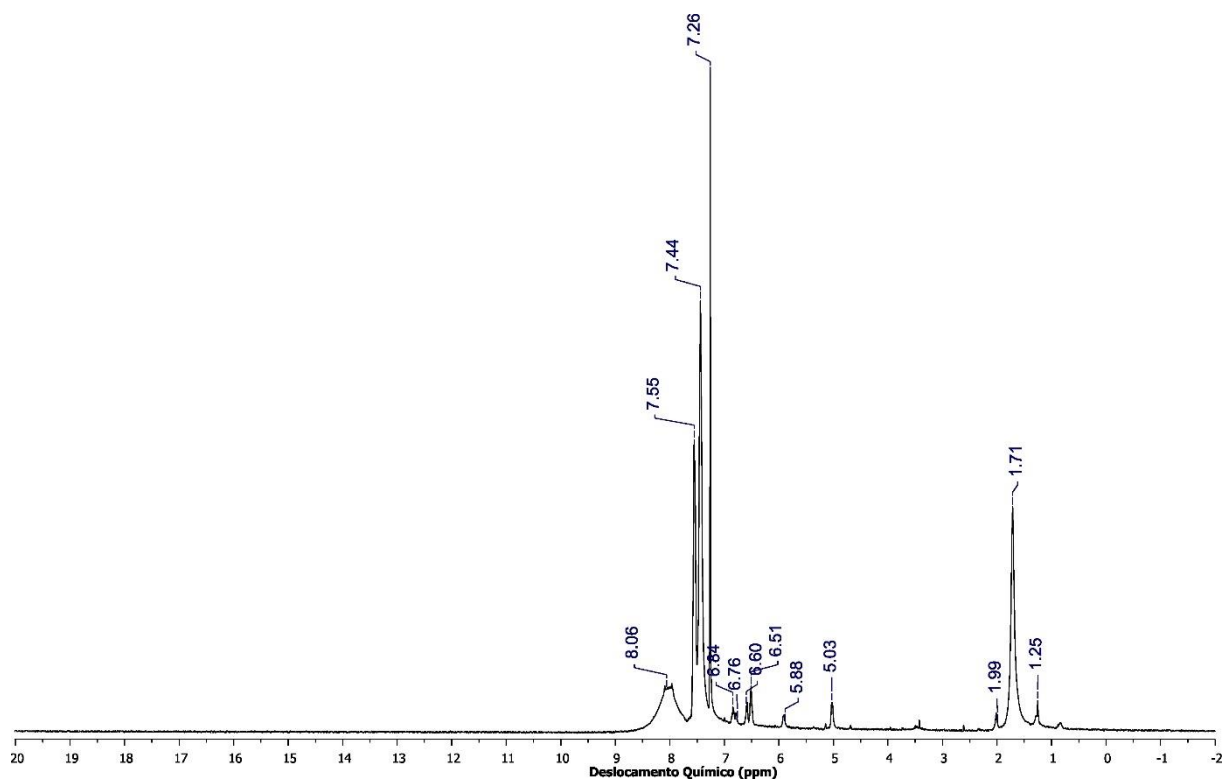
Fonte: O autor (2023).

Figura 43 – Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3 .



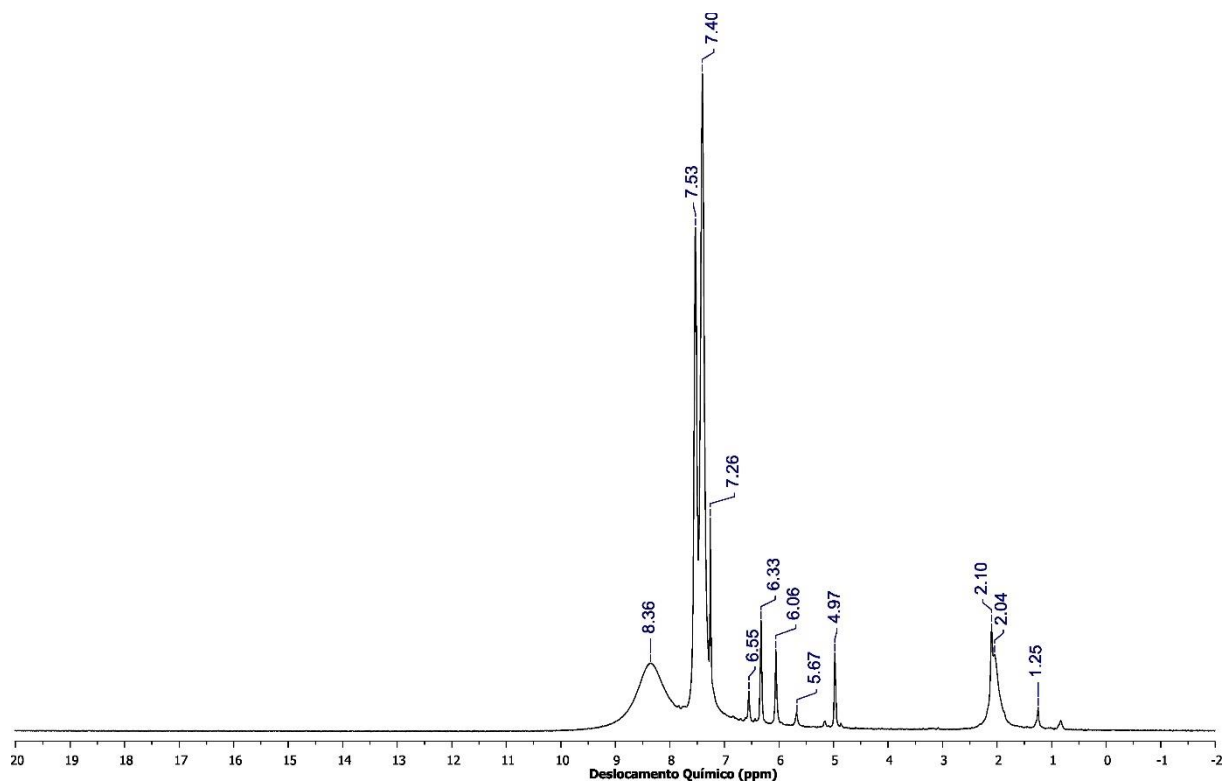
Fonte: O autor (2023).

Figura 44 – Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3 .



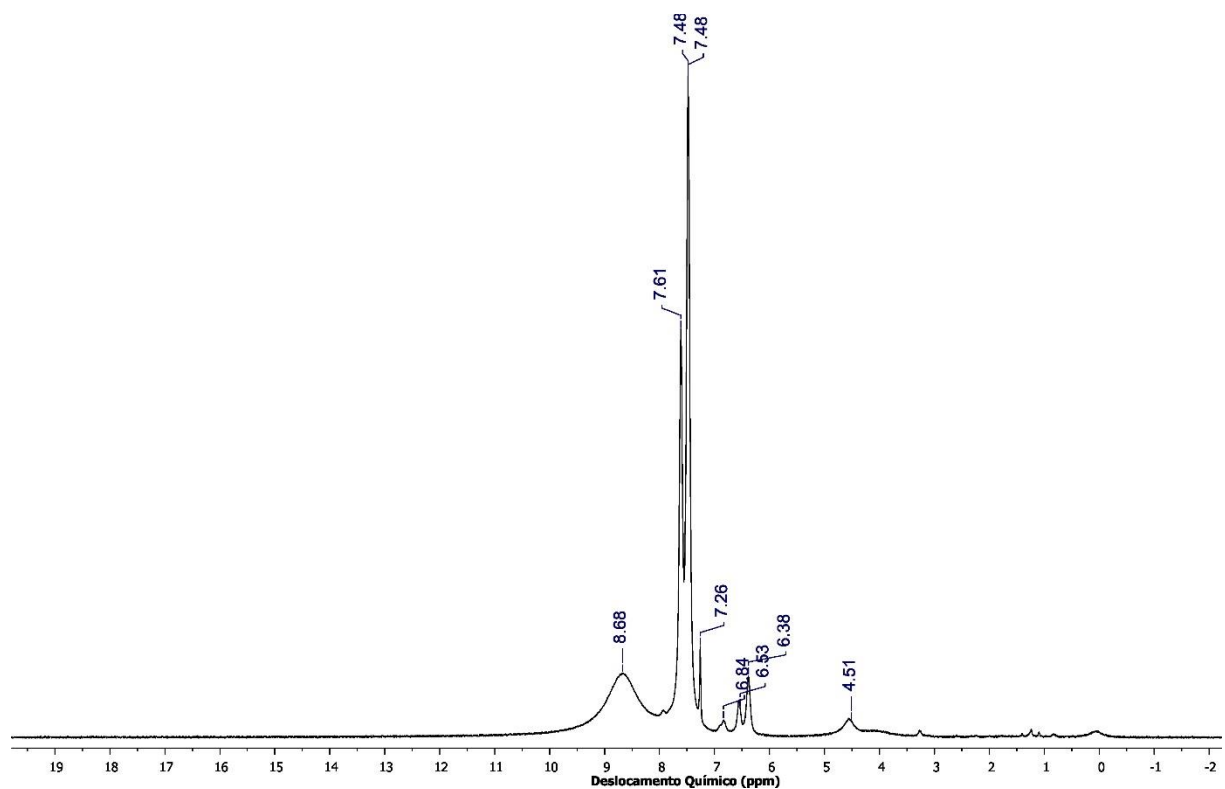
Fonte: O autor (2023).

Figura 45 – Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3 .



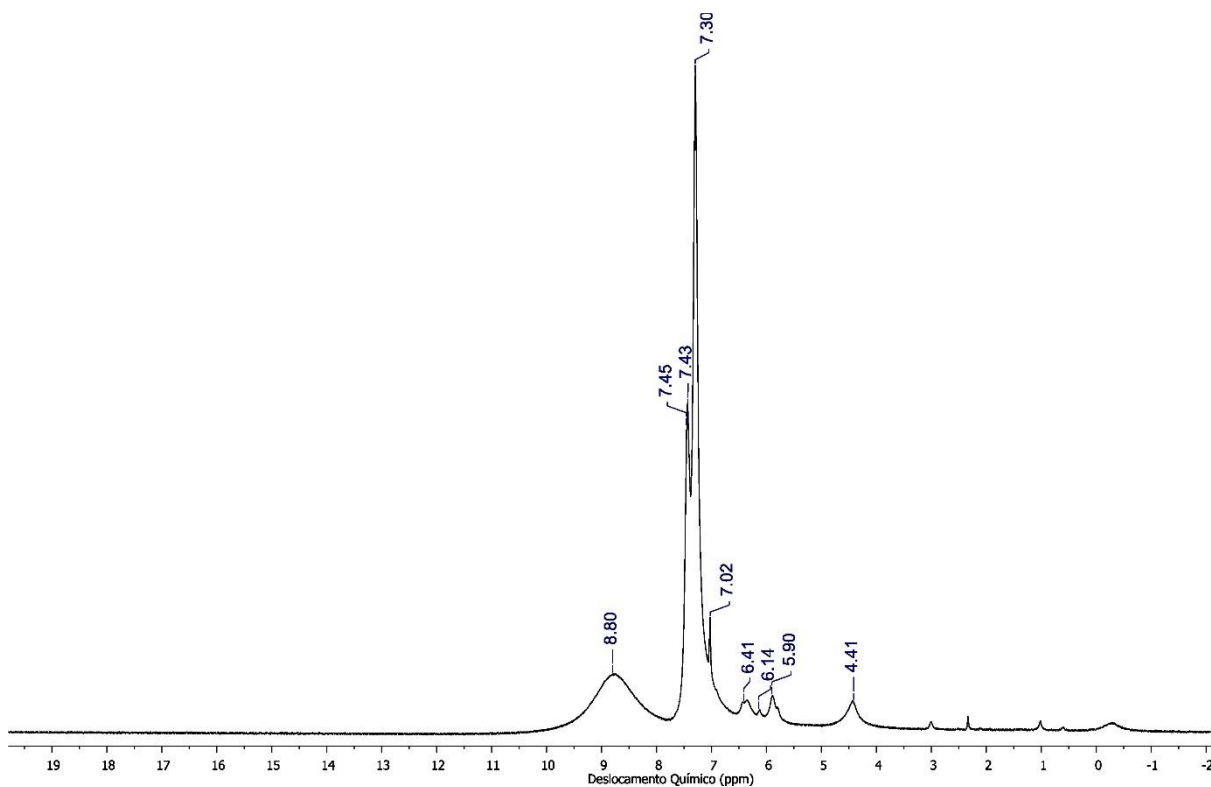
Fonte: O autor (2023).

Figura 46 – Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3 .



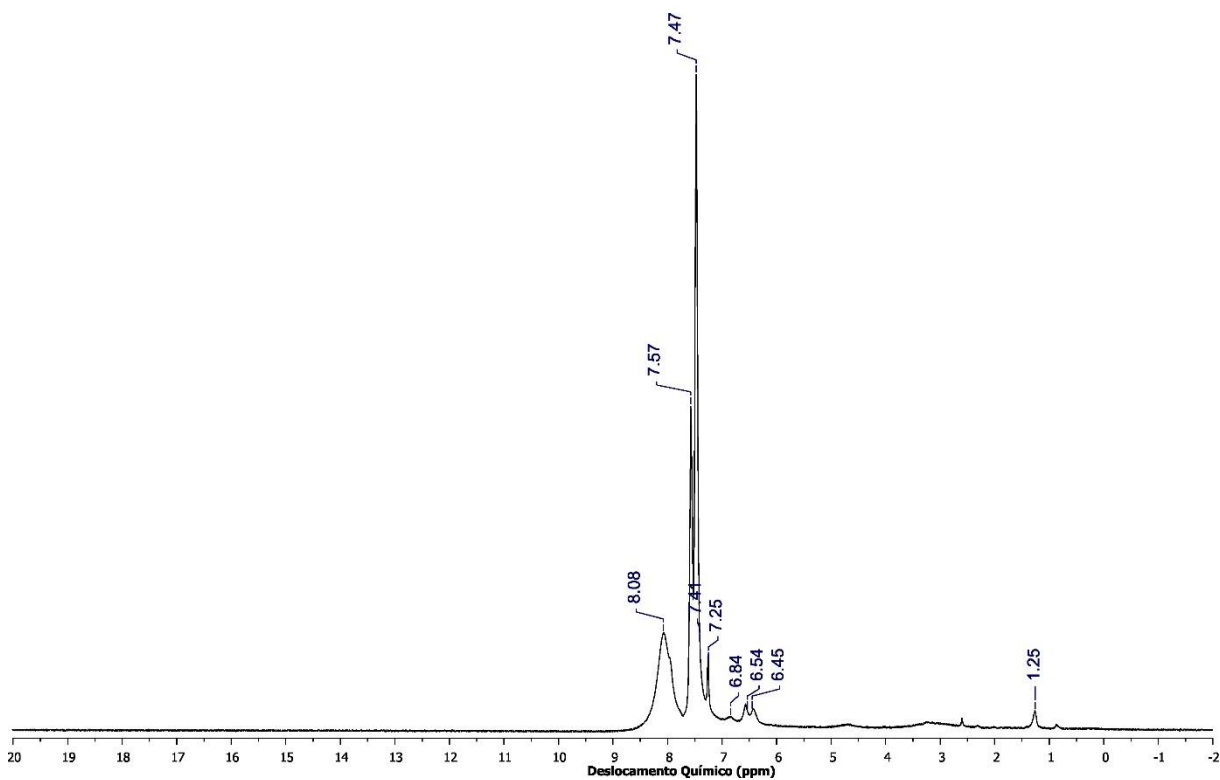
Fonte: O autor (2023).

Figura 47 – Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3 .



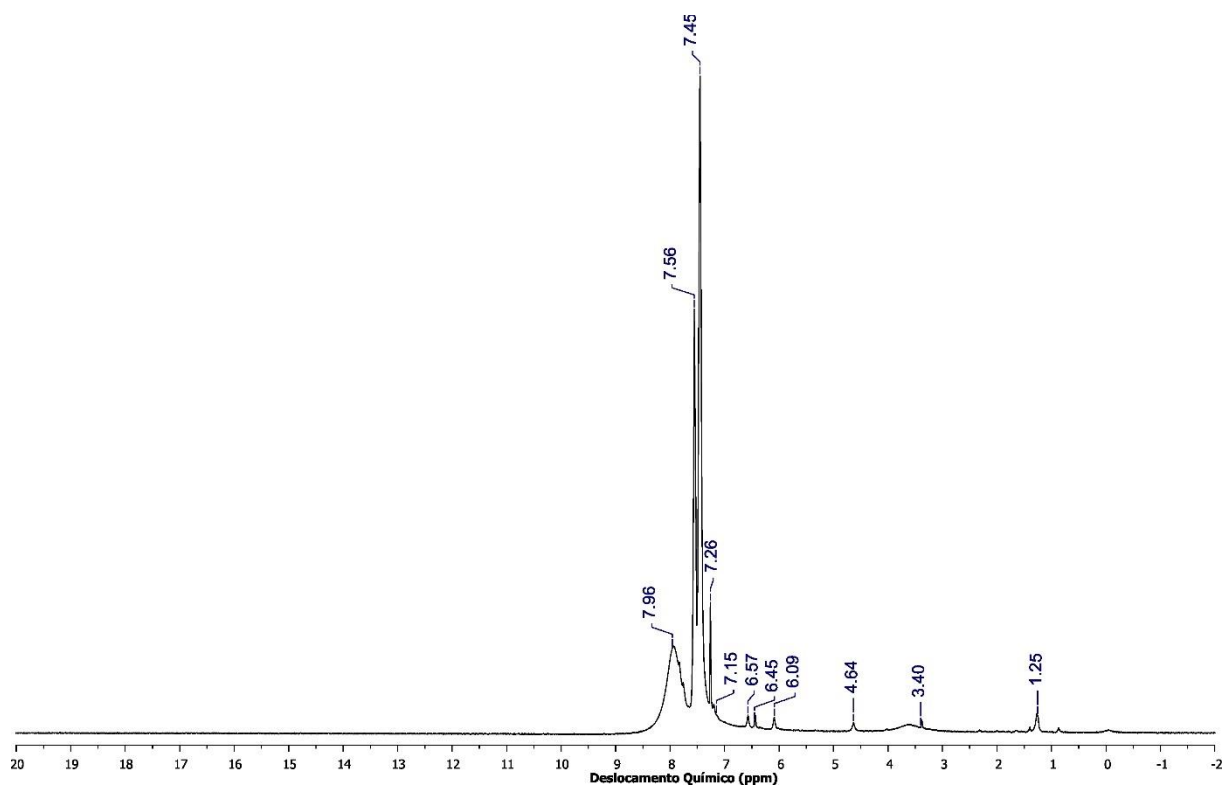
Fonte: O autor (2023).

Figura 48 – Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3 .



Fonte: O autor (2023).

Figura 49 – Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3 .



Fonte: O autor (2023).