

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

ANDERSON IRINEU SOARES SILVA

Novas Rotas de Síntese para Complexos Mistos de Európio
Altamente Luminescentes

RECIFE

2016

ANDERSON IRINEU SOARES SILVA*

**Novas Rotas de Síntese para Complexos Mistos de Európio
Altamente Luminescentes**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Pernambuco, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, com área de concentração em Materiais Luminescentes, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior

Orientadora: Profa. Dra. Simone Maria da Cruz Gonçalves

Co-Orientador: Prof. Dr. Fernando Hallwass

*Bolsista CNPq

RECIFE

2016

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB 4-572

S586n Silva, Anderson Irineu Soares.
Novas rotas de síntese para complexos mistos de európio altamente luminescentes / Anderson Irineu Soares Silva. – 2016.
145 f.: fig., tab.

Orientadores: Simone Maria da Cruz Gonçalves e Severino Alves Júnior
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2016.
Inclui referências e apêndice.

1. Química inorgânica. 2. Luminescência. 3. Európio. I. Gonçalves, Simone Maria da Cruz e Alves Júnior, Severino (Orientadores). II. Título.

546 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2016-44

ANDERSON IRINEU SOARES SILVA
**NOVAS ROTAS DE SÍNTESE PARA COMPLEXOS MISTOS DE EURÓPIO ALTAMENTE
LUMINESCENTES**

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

Aprovada em: 28/03/2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Severino Alves Júnior (Orientador) Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Giovannia Araújo de Lima Pereira (Examinadora Externa) Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Ronaldo Nascimento de Oliveira (Examinador Externo) Universidade Federal Rural de Pernambuco

*Dedico essa dissertação aos professores Simone Maria da Cruz Gonçalves e Severino Alves
Júnior por todos os ensinamentos/aprendizagens durante todos esses anos.*

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial, Gleicirlene (esposa), Patrícia (irmã) e Kaylane (sobrinha).

Aos colegas do Laboratório de Organometálicos (LOM): Douglas, Gerson, Miriam, Rayanne e Vanessa pela amizade durante esse período.

À Nathália por todas as contribuições científicas e aprendizagens.

Aos estudantes do Laboratório BSTR pela utilização do fluorímetro para obter as medidas fotofísicas.

Aos funcionários da Central Analítica do Departamento de Química Fundamental pelas análises de caracterizações.

Ao CETENE, em particular, a Dra Júlia Campos, pelas análises de MALDI-TOF/MS.

Aos órgãos financiadores: PRONEX, FACEPE, CNPq, PROPESQ, INAMI.

RESUMO

Inicialmente confirmamos a intensificação da luminescência em complexos de európio com ligantes não-iônicos mistos do tipo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}, \text{L}')$, onde DBM (1,3-difenilpropano-1,3-diona) é o ligante iônico do tipo β -dicetonato e L são ligantes não-iônicos (DBSO (dibenzil sulfóxido), PTSO (*p*-toluol sulfóxido) e TPPO (óxido de trifenilfosfina)), quando comparados com complexos muito conhecidos do tipo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_2$. A rota empregada no laboratório foi a partir da mesma metodologia de outros exemplos semelhantes de complexos mistos. Os rendimentos obtidos de cada etapa ficaram na faixa de 51-70%. Também, comprovamos experimentalmente que existe uma ordem ligantoquímica para os ligantes não-iônicos: $\text{TPPO} > \text{PTSO} > \text{DBSO} > \text{H}_2\text{O}$. Esses dados foram corroborados a partir de cálculos teóricos do software MOPAC utilizando o modelo RM1 orbitais. As medidas de A_{rad} obtidas para estes complexos fizeram a previsão da mesma conjectura usada anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa: que o aumento da luminescência está relacionado com o aumento da assimetria dos complexos mistos sintetizados. Além disso, desenvolvemos uma nova metodologia de síntese, que denominamos síntese rápida (SR), para complexos do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_2$ com diminuição no tempo de obtenção dos complexos puros (diminuição em 50% na média global) e aumento nos rendimentos globais de reação (aumento de 27% na média global). Este procedimento baseia-se na ordem de adição invertida dos ligantes (primeiramente não-iônicos e em seguida os iônicos) em relação à rota usualmente empregada na literatura. Sintetizamos também complexos de európio com ligantes iônicos mistos do tipo $\text{Eu}(\beta', \beta'', \beta''')(\text{TPPO})_2$ para comprovar que a assimetria de complexos com a utilização de ligantes iônicos também intensifica a luminescência. Os dados da luminescência obtidos comprovaram. Aperfeiçoamos a rota sintética anterior (SR) e aplicamos esta nova rota em complexos de európio que contêm ligantes iônicos mistos, realizando-a integralmente no balão de reação via *One Pot*. Isso proporcionou um menor tempo de reação, melhores rendimentos globais e redução na quantidade utilizada dos reagentes de partida. Foi possível também observar o efeito da triboluminescência em complexos mistos. Os complexos intermediários e finais obtidos foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho, Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , Espectroscopia de RMN de ^{19}F , Espectroscopia de RMN de ^{31}P , Espectrometria de Massas MALDI-TOF e Análise Elementar. Por fim, apresentamos rotas eficientes de sintetizar e de intensificar a luminescência em complexos de európio para várias aplicações em ciência dos materiais.

Palavras-Chave: Európio. Complexos. Mistos. Intensificação. Luminescência.

ABSTRACT

Initially we confirmed that the intensification of the luminescence of mixed europium complexes of the type $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}, \text{L}')$, where DBM (1,3-diphenylpropane-1,3-dione) is the ionic ligand and L or L' are the non-ionic ligands: DBSO (dibenzyl sulphoxide), PTSO (p-tolyl sulphoxide) and TPPO (triphenylphosphine oxide) when compared with known complexes of the type $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_2$. They were all synthesized by the same synthetic route mostly used in the literature. The reaction yields obtained ranged from 51% to 70%. It is important to mention that it was experimentally proved that there is a chemical bond order for the non-ionic ligand to attach to the central atom, as follows: $\text{TPPO} > \text{PTSO} > \text{DBSO} > \text{H}_2\text{O}$. In addition, theoretical calculations performed with the MOPAC software, using the RMI orbitals model comproved this same behavior. Another interesting result that we achieved was concerning the A_{rad} data obtained from these mixed europium complexes, they were able to predict the same conjecture used previously and it was in agreement to the quantum yield data determined for the other mixed L,L' complexes: luminescence increasesment can be directly related to the assymetry of the ligands in the europium mixed complex. Furthermore, we developed a new synthetic route named Fast Synthesis (FS), to obtain complexes of the type $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_2$. The application of this methodology brought great advantages: significant decrease in reaction time to obtain the pure complexes (in average 50% decrease in reaction time); increase the global reaction yield (in average 27% of reaction yield increase). This synthetic procedure is based on the inverted order of addition of the ligands to the coordination atom or else, firstly the non-ionic ligands are added, followed by the ionic ones when compared to the synthetic route commonly employed by the inorganic chemists. Using the FS methodology we prepared assymmetric europium complexes coordinated with different ionic ligands like, $\text{Eu}(\beta', \beta'', \beta''')(\text{TPPO})_2$, envisaging to comprove that structure assymetry enhances luminescence. The data of quantum efficiency obtained were in accodance with previous luminescence results. Another important step was introduced to improve our FS route in obtaining europium complexes with mixed ionic ligands, this time performing the experiment via *One Pot* procedure. The results of the synthesis *One Pot* was astonishing: much less reaction time, much better yields and pronounced reduction on initial reagents quantities. Unexpectedly, it was possible to observe the triboluminence phenomenon, when crystals of the complex $\text{Eu}(\text{DBM}, \text{BTFA}, \text{TTA})\text{TPPO}_2$ were frictioned with a spatula and luminescent glares of light appeared. All the complex intermediates and final

ones had their structures characterized by IR Spectroscopy, NMR Spectroscopy of ^1H , ^{19}F and ^{31}P ; Mass Spectrometry MALDI-TOF and Elemental Analysis. To conclude, we have developed two new synthetic routes, synthesized 23 new complexes, including a new class of luminescent europium complexes of the type $\text{Eu}(\beta', \beta'', \beta''')(\text{TPPO})_2$, opening a new branch for application in Science of Materials.

Keywords: Europium. Complexes. Quantum yield. Luminescence.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Ligantes iônicos e não-iônicos comumente utilizados em complexos de európio.	21
Figura 2: Síntese de complexos com não-iônicos mistos diferentes em três etapas.....	31
Figura 3: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO}, \text{DBSO})_2$	35
Figura 4: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO}, \text{DBSO})_2$	36
Figura 6: Primeira etapa de síntese da rota usual.	38
Figura 7: Segunda etapa de síntese da síntese usual.	38
Figura 8: Esquema da síntese rápida em duas etapas.	38
Figura 9: Primeira etapa de síntese da síntese rápida.	39
Figura 10: Segunda etapa de síntese da rota rápida.....	39
Figura 11: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ e do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$	42
Figura 12: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ e do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$	43
Figura 13: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ e do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$	44
Figura 14: Espectro de RMN de ^{19}F do pré-ligante TTA e do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$	45
Ilustração 15: Espectro de RMN de ^{31}P do pré-ligante TPPO e dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ e $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$	45
Figura 16: Etapas de reação a síntese de complexos mistos de európio com ligantes iônicos com a utilização da rota rápida.	47
Figura 17: Etapas de reação a síntese de complexos mistos de európio com ligantes iônicos utilizando a rota rápida para cloreto ou nitrato como contra íons.	48
Figura 18: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$	51
Figura 19: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$	52
Ilustração 20: Espectros de RMN de ^{19}F dos pré-ligantes TTAH, BTFAH e do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$	52
Figura 21: Espectros de RMN de ^{31}P do pré-ligante TPPO e do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$	53
Figura 22: Esquema de síntese do complexo iônico misto utilizando a metodologia <i>One Pot</i>	56
Figura 23: Espectros de RMN de ^1H dos complexos finais $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via <i>One Pot</i> comparado com o $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$	57
Figura 24: Espectros de RMN de ^{19}F dos complexos finais $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via <i>One Pot</i> comparado com o $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$	58
Figura 25: Espectros de RMN de ^{31}P dos complexos finais $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via <i>One Pot</i> comparado com o $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$	58
Figura 26: Espectro de Infravermelho do Ligante Livre DBMH.	64
Figura 27: Espectro de Infravermelho do Ligante Livre TTAH.	64

Figura 28: Espectro de Infravermelho do Ligante Livre BTFAH.....	65
Figura 29: Espectro de Infravermelho do Ligante Livre DBSO.	65
Figura 30: Espectro de Infravermelho do Ligante Livre PTSO.	66
Figura 31: Espectro de Infravermelho do Ligante Livre TPPO.	66
Figura 32: Espectro RMN de ^1H do Ligante Livre DBMH.....	67
Figura 33: Espectro RMN de ^1H do Ligante Livre TTAH.....	67
Figura 34: Espectro RMN de ^1H do Ligante Livre BTFAH.	68
Figura 35: Espectro RMN de ^1H do Ligante Livre DBSO.....	68
Figura 36: Espectro RMN de ^1H do Ligante Livre PTSO.....	69
Figura 37: Espectro RMN de ^1H do Ligante Livre TPPO.....	69
Figura 38: Espectro RMN de ^{19}F do Ligante Livre TTAH.	70
Figura 39: Espectro RMN de ^{19}F do Ligante Livre BTFAH.....	70
Figura 40: Espectro RMN de ^{31}P do Ligante Livre TPPO.	71
Figura 41: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	71
Figura 42: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$	72
Figura 43: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$	72
Figura 44: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$	73
Figura 45: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$	73
Figura 46: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$	74
Figura 47: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{DBSO})$	75
Figura 48: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	75
Figura 49: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$	76
Figura 50: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$	76
Figura 51: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$	77
Figura 52: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$	77
Figura 53: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$	78
Figura 54: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{DBSO})$	78
Figura 55: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$	79
Figura 56: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$	79
Figura 57: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$	80
Figura 58: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$	80
Figura 59: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$	81
Figura 60: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{DBSO})$	81
Figura 61: Espectro de Excitação do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$	82
Figura 62: Espectro de Excitação do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$	82
Figura 63: Espectro de Excitação do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$	83
Figura 64: Espectro de Excitação do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$	83

Figura 65: Espectro de Excitação do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$.	84
Figura 66: Espectro de Excitação do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{DBSO})$.	84
Figura 67: Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$.	85
Figura 68: Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}_3(\text{DBSO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$.	85
Figura 69: Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}_3(\text{PTSO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$.	86
Figura 70: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.	86
Figura 71: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.	87
Figura 72: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese usual.	87
Figura 73: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese rápida.	88
Figura 74: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese usual.	88
Figura 75: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese rápida.	89
Figura 76: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ usando a síntese usual.	89
Figura 77: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ usando a síntese rápida.	90
Figura 78: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$ usando a síntese usual.	90
Figura 79: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$ usando a síntese rápida.	91
Figura 80: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ usando a síntese usual.	91
Figura 81: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ usando a síntese rápida.	92
Figura 82: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ usando a síntese usual.	93
Figura 83: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ usando a síntese rápida.	93
Figura 84: Espectro RMN de ^1H do $\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$.	94
Figura 85: Espectro RMN de ^1H do $\text{EuCl}_3(\text{DBSO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$.	94
Figura 86: Espectro RMN de ^1H do $\text{EuCl}_3(\text{PTSO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$.	95
Figura 87: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.	95
Figura 88: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.	96
Figura 89: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese usual.	96
Figura 90: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese rápida.	97
Figura 91: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese usual.	97
Figura 92: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese rápida.	98
Figura 93: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ usando a síntese usual.	98
Figura 94: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ usando a síntese rápida.	99
Figura 95: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$ usando a síntese usual.	99
Figura 96: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$ usando a síntese rápida.	100
Figura 97: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ usando a síntese usual.	100
Figura 98: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ usando a síntese rápida.	101
Figura 99: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ usando a síntese usual.	101
Figura 100: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ usando a síntese rápida.	102
Figura 101: Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.	102

Figura 102: Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese usual.....	103
Figura 103: Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese rápida.	103
Figura 104: Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$ usando a síntese usual.....	104
Figura 105: Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$ usando a síntese rápida.	104
Figura 106: Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ usando a síntese usual.....	105
Figura 107: Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ usando a síntese rápida.	106
Figura 108: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$	106
Figura 109: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese usual.	107
Figura 110: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese rápida.....	107
Figura 111: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese usual.....	108
Figura 112: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese rápida.	108
Figura 113: Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$	109
Figura 114: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$	109
Figura 115: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$	110
Figura 116: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$	110
Figura 117: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$	111
Figura 118: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$	112
Figura 119: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto.....	112
Figura 120: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_2$	113
Figura 121: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2(\text{NO}_3)$	113
Figura 122: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via nitrato.	114
Figura 123: Espectro RMN de ^1H do $\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$	114
Figura 124: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$	115
Figura 125: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$	115
Figura 126: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$	116
Figura 127: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$	116
Figura 128: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$	117
Figura 129: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$	117
Figura 130: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto.	118
Figura 131: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_2$	119
Figura 132: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{NO}_3$	119
Figura 133: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via nitrato.	119
Figura 134: Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$	120
Figura 135: Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$	121
Figura 136: Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$	121
Figura 137: Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$	122
Figura 138: Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto.	122

Figura 139: Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{NO}_3$.	123
Figura 140: Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via nitrato.	123
Figura 141: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$.	124
Figura 142: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$.	124
Figura 143: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$.	125
Figura 144: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.	126
Figura 145: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.	126
Figura 146: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$.	127
Figura 147: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.	127
Figura 148: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto.	128
Figura 148: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_2$.	128
Figura 149: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{NO}_3$.	129
Figura 150: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via nitrato.	129
Figura 151: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$.	130
Figura 152: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.	130
Figura 153: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.	131
Figura 154: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.	131
Figura 155: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto.	132
Figura 156: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2(\text{NO}_3)$.	132
Figura 157: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$ via nitrato.	133
Figura 158: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.	133
Figura 159: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$.	134
Figura 160: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.	134
Figura 161: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2$.	135
Figura 162: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$.	135
Figura 163: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.	136
Figura 164: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.	136
Figura 165: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{BTFA})(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$.	137
Figura 166: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.	138
Figura 167: Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$.	138
Figura 168: Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.	138
Figura 169: Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.	139
Figura 170: Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.	140
Figura 171: Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto.	140
Figura 172: Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2(\text{NO}_3)$.	141
Figura 173: Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$ via nitrato.	141
Figura 174: Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.	142

Figura 175: Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$.	142
Figura 176: Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.	143
Figura 177: Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2$.	143
Figura 178: Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$.	143
Figura 179: Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.	144
Figura 180: Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.	144
Figura 181: Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{BTFA})(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$.	145
Figura 182: Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.	145

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Variações das energias de entalpia e da variação das energias Livres de Gibbs no deslocamento de água por um ligante não-iônico.	32
Tabela 2: Variações das energias de entalpia e da variação das energias Livres de Gibbs no deslocamento de um ligante não-iônico por outro.....	33
Tabela 3: Valores de A_{rad} para complexos de európio sintetizados utilizando ligantes não-iônicos.....	34
Tabela 4: Rendimentos de reação dos complexos obtidos.	34
Tabela 5: Fórmula molecular, massa molar e porcentagem dos elementos, C e H, dos complexos sintetizados desejados com valores calculados, c, e encontrados, e.	36
Tabela 6: Fórmula molecular, massa molar e porcentagem dos elementos, C e H, dos complexos intermediários sintetizados com valores calculados, c, e encontrados, e.....	37
Tabela 7: Complexos finais sintetizados a partir das duas etapas de síntese com as duas rotas em relação aos dias de obtenção.....	39
Tabela 8: Complexos finais sintetizados a partir das duas etapas de síntese com as duas rotas em relação aos rendimentos de reação.	40
Tabela 9: Fórmula molecular, massa molar e porcentagem dos elementos, C e H, dos complexos sintetizados desejados com valores calculados, c, e encontrados, e.	46
Tabela 10: Fórmula molecular, massa molar e porcentagem dos elementos, C e H, dos complexos intermediários sintetizados com valores calculados, c, e encontrados, e.....	46
Tabela 11: Massa molar calculada (Massa Molar_c) e massa molar encontrada (Massa Molar_e ($M+H^+$)) das análises de MALDI-TOF dos complexos intermediários inéditos.....	46
Tabela 12: Rendimentos de síntese das reações dos complexos formados.	49
Tabela 13: Eficiência quântica dos complexos sintetizados.....	49
Tabela 14: Fórmula molecular, massa molar e porcentagem dos elementos, C e H, dos complexos sintetizados desejados com valores calculados, c, e encontrados, e.	53
Tabela 15: Fórmula molecular, massa molar e porcentagem dos elementos, C e H, dos complexos intermediários.	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IV: Infravermelho.

RMN de ^1H : Ressonância magnética nuclear de próton.

RMN de ^{31}P : Ressonância magnética nuclear de fósforo-31.

RMN de ^{19}F : Ressonância magnética nuclear de flúor-19.

MALDI-TOF/MS: Espectrometria de massa com ionização por matriz com aquecimento a laser.

TTA: 1-(2-tenoil),3,3,3-trifluoroacetona.

BTFA: 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona

DBM: 1,3-difenilpropano-1,3-diona.

DBSO: Dibenzil sulfóxido.

PTSO: Para-toluil sulfóxido.

TPPO: Óxido de trifenilfosfina.

RM1: Recife Model 1.

LISTA DE SÍMBOLOS

δ : Deslocamento químico.

η : Eficiência quântica.

A_{rad} : Taxa de emissão radiativa.

A_{nrad} : Taxa de decaimento não radiativo.

L: Ligante não-iônico.

β -dic: Ligante iônico desprotonado.

ΔG_r : Variação da energia livre de Gibbs de reação.

ΔH_r : Variação da entalpia de reação.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	20
2. OBJETIVOS	23
2.1. Objetivo Geral	23
2.2. Objetivos Específicos	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1. Materiais	24
3.2. Métodos	24
3.3. Procedimentos	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1. Previsão do Aumento da Luminescência pela Introdução da Assimetria na Estrutura dos Complexos de Európio Utilizando Diferentes Ligantes Não-Iônicos	31
4.1.1. Caracterização dos Complexos	34
4.2. Síntese Rápida (SR)	37
4.2.1. Caracterização dos Complexos	41
4.3. Aplicação da Síntese Rápida no Aumento da Assimetria de Complexos de Európio Utilizando Diferentes Ligantes Iônicos.....	47
4.3.1. Caracterização dos Complexos	50
4.4. Nova Estratégia de Otimização da Síntese de Complexos Ternários Mistos de Európio com ligantes Iônicos via <i>One Pot</i>	55
4.4.1. Caracterização do Complexo	56
5. CONCLUSÕES	59
6. PERSPECTIVAS	61
REFERÊNCIAS	62
APÊNDICE	64

1. INTRODUÇÃO

A série dos lantanídeos, conhecidos também como a série dos lantanóides, é composta por 15 elementos químicos metálicos com números atômicos distribuídos de $Z = 57$ (lantânio) até $Z = 71$ (lutécio). Esses elementos juntamente com escândio ($Z = 21$) e ítrio ($Z = 39$) são conhecidos como “terras raras” devido às suas propriedades químicas e físicas serem bastante semelhantes. Apesar do nome “terras raras” o cério é o 26º elemento mais abundante na crosta terrestre e o neodímio é mais abundante que o ouro.

As distribuições de elétrons em um átomo, dentro da série dos lantanídeos, dão propriedades magnéticas e espectroscópicas respeitáveis. O efeito dos orbitais f nessa série é o que o distingue dos metais de transição. A distribuição eletrônica resumida dos lantanídeos em relação ao aumento dos níveis energéticos é descrito como $[\text{Xe}] 6s^2 4f^n$, e a configuração eletrônica é descrita como $[\text{Xe}] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$, exceto para escândio e ítrio¹. Sendo assim, embora que os elétrons mais energéticos estejam no $4f$, eles se encontram blindados por elétrons mais externos. Com isso, o aumento da carga nuclear no átomo relacionado com preenchimento em camadas mais internas permite observar a diminuição do raio atômico, fenômeno conhecido como contração lantanídica¹.

A contração lantanídica associado às diferentes distribuições eletrônicas no orbital f nos fornece características diferentes e importantes. Os elétrons desemparelhados nos orbitais f refletem em propriedades magnéticas e paramagnéticas, com exceções de La, Yb e Lu, que não tem elétrons desemparelhados f . Os íons de lantanídeos trivalentes formam complexos de coordenação e podem possuir propriedades luminescentes em diferentes cores, vermelho para európio, laranja para samário e verde para térbio. Os complexos de coordenação são constituídos por um ou mais ácido de Lewis ligado a uma ou mais bases de Lewis¹, onde o metal atua como ácido de Lewis e os ligantes atuam como bases¹. Como exemplo, o complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$, o ácido de Lewis é o Eu^{3+} e as bases de Lewis são os ligantes DBM e TPPO.

Os complexos de coordenação de európio trivalente com ligantes β -dicetonatos possuem propriedades triboluminescentes e luminescentes, esta última induzida à exposição de radiação. A triboluminescência é um fenômeno de emissão de luz que está associado no atrito do complexo, sob pressão ou extensão súbita. Já a luminescência, é provocada pela exposição do complexo com energia na região ultravioleta, onde leva o elétrons a se excitar a

níveis de energias mais altos que, em seguida, volta ao seu estado fundamental liberando energia. Essa liberação de energia pode ocorrer de forma não radiativa (liberada por relaxações e vibrações dos complexos em contato com os solventes) ou de forma radiativa (liberando fótons), muitas vezes na região do visível para ocorrer o processo da luminescência^{2, 3, 4}. Por este efeito, muitos estudos foram feitos para intensificar a emissão e a luminescência dos complexos⁵.

Os complexos que contêm β -dicetonatos fluorados têm apresentado eficiências quânticas significativas⁶. De forma geral, o efeito da luminescência nos complexos de íons lantanídeos ocorre através da absorção de energia dos ligantes (antenas) com transferência da energia para o íon central, em seguida, o íon central emite energia na forma de fótons na região do visível^{7 e 8}. Esse efeito de transferência de energia é chamado de Efeito Antena.

Um bom ligante que funciona como uma ótima antena, isto é, um ótimo conversor de energia para o átomo central deve ter os seguintes aspectos: alto coeficiente de absorção molar, boa estabilidade, interação com o íon central na conversão de energia e ter a capacidade de proteger o íon central do solvente, minimizando as perdas das energias não radiativas⁹. Além disso, o nível de energia do ligante deve ser um pouco maior em relação ao íon central para que a conversão de energia seja eficiente⁹. Por isso, é importante conhecer a natureza dos ligantes e os fatores que podem provocar o aumento da luminescência. Os ligantes iônicos e não iônicos bastante utilizados nesses complexos estão apresentados na figura 1.

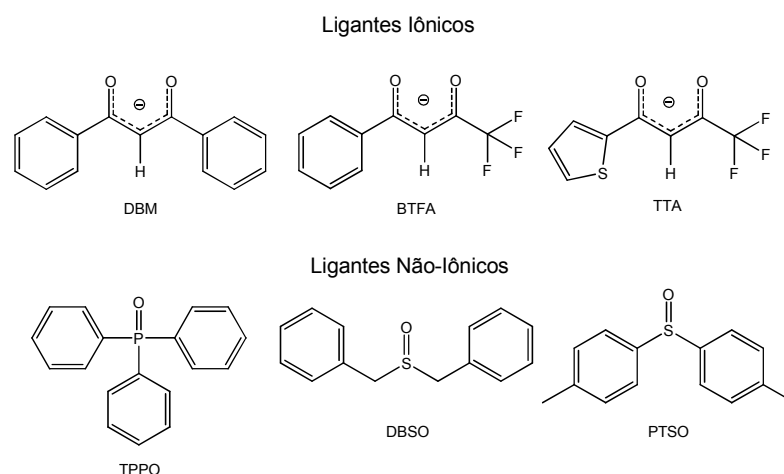


Figura 1: Ligantes iônicos e não-iônicos comumente utilizados em complexos de európio.

O nosso grupo de pesquisa publicou um artigo que mostra que é possível intensificar a luminescência em complexos de európio do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_2$ aumentando o grau de

assimetria estrutural com ligantes não-iônicos diferentes do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L}, \text{L}')^{39 \text{ e } 40}$, onde $\beta\text{-dic}$ = DBM, BTFA, TTA e L = DBSO, TPPO, PTSO. Por isso, é necessário desenvolver estratégias que possam aumentar a assimetria desses complexos de európio de modo a intensificar ainda mais a luminescência.

Para obter dados de luminescência em complexos de európio em termos da eficiência quântica é necessário calcular o decaimento de taxas radiativas no metal excitado em luz visível, A_{rad} , e o decaimento de taxas não-radiativas, A_{nrad} . A equação abaixo informa como calcular a eficiência quântica desses complexos.

$$\eta = A_{\text{rad}} / A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$$

Os valores de A_{rad} podem ser obtidos a partir dos espectros de emissão dos complexos e $A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$ pode ser obtido a partir do decaimento observado nos espectros de tempo de vida. O tempo de vida está relacionado com a emissão de fótons no estado excitado com o tempo de decaimento de $1/\exp$ para o estado fundamental¹⁰. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ são compreendidos entre $200\mu\text{s}$ e 1 ms ¹⁰ para maioria dessa classe de complexos.

Os complexos de európio luminescentes com ligantes β -dicetonatos possuem muitas características importantes, como: longa vida luminescente^{11 e 12}, estabilidade térmica elevada¹³, banda estreita de emissão e altas propriedades fotoluminescentes (tanto em estado sólido quanto em solução)¹⁴. Existem também vastas aplicações desses complexos em materiais, como: telecomunicações^{15 e 16}, sensores analíticos^{17 e 18}, tintas de segurança¹⁹, imageologia biomédica^{20 e 21}, conversão de energia solar²², polímeros^{15, 16, 17 e 18}, diodo emissores de luz^{23, 24, 25 e 26}, sondas fluorescentes^{27, 28, 29 e 30}, OLEDs^{31, 32, 33 e 34}, sensor biomético³⁵, LEDs^{36, 37 e 38}.

Dentro desse contexto, faz-se necessário desenvolver novas estratégias sintéticas e estruturais buscando obter complexos de európio altamente luminescentes. Por isso, esse trabalho buscou desenvolver novas metodologias sintéticas e diferentes estruturas de complexos que apresentem melhores rendimentos de reação, diminuição nos tempos de reação, menores quantidades de reagentes, intensificação da luminescência para esses novos complexos. A estratégia para obtenção de complexos mais luminescentes tratou introduzir a assimetria nas estruturas criando complexos mistos tanto com ligantes iônicos quanto com ligantes não-iônicos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Intensificar a luminescência em complexos de európio com o desenvolvimento de novas rotas de síntese.

2.2. Objetivos Específicos

- Aumentar a assimetria de complexos utilizando ligantes não-iônicos mistos do tipo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_2$ para $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}, \text{L}')$;
- Comprovar a ordem ligantoquímica experimentalmente e através da química computacional, utilizando RM1 orbitais para lantanídeos com o software MOPAC;
- Desenvolver uma nova metodologia sintética e comparar com uma bastante utilizada na literatura.
- Buscar mais eficiência nos principais parâmetros, rendimento e tempo reacional para a formação de complexos de európio com β -dicetonas.
- Empregar utilizando as novas rotas sintéticas ligantes não iônicos diferentes ou iônicos diferentes na coordenação com o átomo central para formar complexos mistos de európio.
- Caracterizar os complexos de európio com Espectroscopia de IV, RMN de ^1H , RMN de ^{19}F , RMN de ^{31}P , Análise Elementar e Espectrometria MALDI-TOF/MS.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

DBM: 99% Alfa Aesar.

BTFA: 99% Alfa Aesar.

TTA: 99% Alfa Aesar.

TPPO: 98% Aldrich.

DBSO: 99% Aldrich.

PTSO: 99% Aldrich.

Eu₂O₃: 99.9% Alfa Aesar.

Etanol: J. T. Baker.

Clorofórmio: J. T. Baker.

Hexano: Aldrich.

Acetona: Aldrich.

3.2. Métodos

Análise Elementar

Equipamento Perkin-Elmer CHN 2400.

Espectrometria de Massa MALDI-TOF

Espectrômetro Autoflex 3 Smart-ciano-4-hidroxicinâmico do fabricante Bruker Daltonics utilizando calibrador com matriz ácida de peptídeos.

Espectroscopia de Infravermelho

Foram feitos em pastilhas de KBr em um espectrofotômetro Bruker model IFS 66, 4000 cm⁻¹ - 400 cm⁻¹.

Espectroscopia de RMN

Varian Unity Plus 300 MHz e Varian Unity Plus 400 MHz com os complexos dissolvidos em clorofórmio deuterado.

Medidas no Fluorímetro

Equipamento Fluorolog-3 Horiba Jobin Yvon com uma lâmpada de xênon 150 W utilizando o complexo dissolvido em clorofórmio com uma concentração de 10^{-4} .

3.3. Procedimentos

Preparação do $[EuCl_2(H_2O)_6]Cl$

Em um béquer de 500mL contendo Eu_2O_3 (5,00g, 14,2mmol), foi adicionado 300ml de água destilada, sob agitação constante, onde uma mistura branca se forma. Gota a gota, foi adicionado HCl concentrado (37%) até que toda mistura se tornasse incolor depois da dissolução. Posteriormente, a solução foi deixada sob agitação constante à temperatura de $150^{\circ}C$, de tal forma que a água fosse evaporada. Uma vez que nesta etapa o pH é praticamente 0, existe a necessidade de ajustá-lo até pH 5.0, para isto, foi adicionada água aos poucos e evaporada até quase cristalização do produto. Repetimos este procedimento até o pH se tornar 5.0. Por fim, os cristais formados foram recristalizados em etanol. O rendimento foi de 99% para o $[EuCl_2(H_2O)_6]Cl$.

Preparação do $Eu(\beta\text{-dic})_3(H_2O)_2$

Uma solução de $[EuCl_2(H_2O)_6]Cl$ (0,37g, 1mmol) em 250mL de etanol puro foi preparada sob condições de agitação. Ao mesmo tempo, o sal de beta-dicetonato DBMK (0,78g, 3mmol) ou TTAK (0,79g, 3mmol) foi preparado por dissolução de 3mmol da beta-dicetona respectiva, DBMH (0,67g, 3mmol) ou TTAH (0,67g, 3mmol), em etanol e por adição lenta de hidróxido de potássio (0,17g, 3mmol) em solução de etanol/água (10: 1). Uma vez formada, a solução etanólica de DBMK ou TTAK foi adicionada, gota a gota, ao $[EuCl_2(H_2O)_6]Cl$ em solução. O pH foi controlado, com isso, foram adicionadas algumas gotas de solução etanólica de KOH até o pH se estabilizar em torno de 6,0 ~ 6,5. Após pelo menos 30 minutos de agitação, um precipitado branco de sal de cloreto de potássio foi formado, que foi em seguida removido por filtração. Se pequenas quantidades do complexo amarelo estiverem presentes no sal será necessário filtrar e lavar com ~ 15 mL de etanol puro. O filtrado foi uma solução amarela do complexo. Em seguida, o filtrado foi agitado sob refluxo a $78^{\circ}C$ durante 24 horas para completar a reação e para se obter uma solução de $Eu(\beta\text{-dic})_3(H_2O)_2$. Posteriormente, o solvente foi deixado evaporar lentamente até à formação dos cristais, à temperatura ambiente. Um sólido amarelo de $Eu(\beta\text{-dic})_3(H_2O)_2$ foi obtido, no qual ainda pode conter alguns cristais de cloreto de potássio. É por isso que a lavagem do sólido com ~ 30mL de água foi necessário. Finalmente, o complexo foi recristalizado com uma

solução de hexano/acetona (10: 1) e o sobrenadante foi removido com uma pipeta de Pasteur. O sólido foi seco sob vácuo durante 24h. Os rendimentos foram: 60% para $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

Preparação do $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_2$

Uma solução do complexo intermediário, $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (0,17g, 0,2mmol) ou $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (0,17g, 0,2mmol), foi preparado em 30 ml de etanol puro sob condições de agitação. Lentamente, adicionou-se o ligante não-iônico, TPPO (0,11g, 0,4mmol), DBSO (0,09g, 0,4mmol) ou PTSO (0,09g, 0,4mmol), previamente dissolvido em 30 mL de etanol. Em seguida, o sistema foi deixado durante a noite e foi agitada sob refluxo à 78°C. Em seguida, o solvente foi deixado evaporar à temperatura ambiente até secar. Um sólido amarelo de $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_2$ foi obtido, e em seguida foi seco sob vácuo durante 24h. Finalmente, o complexo foi recristalizado com uma solução de hexano/acetona (10:1) e o sobrenadante foi removido por pipeta de Pasteur. O sólido foi seco sob vácuo durante 24h. Os rendimentos foram: 60% para $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$, 51% para $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ e 53% para $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$.

Preparação do $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L}, \text{L}')$

Inicialmente, sob condições de agitação, dissolveu-se 0,2mmol de $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_2$, onde $\text{L} = \text{DBSO}$ ou PTSO , em 30 ml de etanol puro. Em seguida, foram adicionados, de forma extremamente lenta, 0,1mmol, do ligando L não-iônico (PTSO ou TPPO) dissolvido em 15 mL de etanol. Deixou-se a agitação do sistema e sob refluxo a 75°C durante a noite. Em seguida, permitiu-se o solvente evaporar-se lentamente à temperatura ambiente até secar. Posteriormente, obtemos sólido amarelo do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}, \text{L}')$. A seguir, lavou-se o complexo de $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}, \text{L}')$, três vezes, com 5ml de hexano quente a fim de remover o excesso do ligante L residual, e secou-se sob vácuo durante 24h. Finalmente, foi recristalizado com uma solução de hexano/acetona (10:1). L' deve ser capaz de deslocar L no complexo de acordo com a ordem de deslocamento do ligando mencionado. Os rendimentos foram: 70% para $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$, 62% para $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$ e 60% para $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$.

Preparação do $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ – Primeira Etapa da Síntese Usual

Uma solução de $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ (0,37g, 1mmol) em 250mL de etanol puro foi preparada sob condições de agitação. Ao mesmo tempo, o sal de beta-dicetonato DBMK

(0,78g, 3mmol) ou TTAK (0,79g, 3mmol) foi preparado por dissolução de 3mmol da beta-dicetona respectiva, DBMH (0,67g, 3mmol) ou TTAH (0,67g, 3mmol), em etanol e por adição lenta de hidróxido de potássio (0,17g, 3mmol) em solução de etanol/água (10: 1). Uma vez formada, a solução etanólica de DBMK ou TTAK foi adicionada, gota a gota, ao $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ em solução. O pH foi controlado, com isso, foram adicionadas algumas gotas de solução etanólica de KOH até o pH se estabilizar em torno de 6,0 ~ 6,5. Após pelo menos 30 minutos de agitação, um precipitado branco de sal de cloreto de potássio foi formado, que foi em seguida removido por filtração. Se pequenas quantidades do complexo amarelo estiverem presentes no sal será necessário filtrar e lavar com ~ 15 mL de etanol puro. O filtrado foi uma solução amarela do complexo. Em seguida, o filtrado foi agitado sob refluxo a 78°C durante 24 horas para completar a reação e para se obter uma solução de $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. Posteriormente, o solvente foi deixado evaporar lentamente até à formação dos cristais, à temperatura ambiente. Um sólido amarelo de $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ foi obtido, no qual ainda pode conter alguns cristais de cloreto de potássio. É por isso que a lavagem do sólido com ~ 30mL de água foi necessário. Finalmente, o complexo foi recristalizado com uma solução de hexano/acetona (10: 1) e o sobrenadante foi removido com uma pipeta de Pasteur. O sólido foi seco sob vácuo durante 24h. Os rendimentos foram: 60% para $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e 73% para $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

Preparação do $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_2$ – Segunda Etapa da Síntese Usual

Uma solução do complexo intermediário, $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (0,17g, 0,2mmol) ou $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (0,17g, 0,2mmol), foi preparado em 30 ml de etanol puro sob condições de agitação. Lentamente, adicionou-se o ligante não-iônico, TPPO (0,11g, 0,4mmol), DBSO (0,09g, 0,4mmol) ou PTSO (0,09g, 0,4mmol), previamente dissolvido em 30 mL de etanol. Em seguida, o sistema foi deixado durante a noite e foi agitada sob refluxo à 78°C. Em seguida, o solvente foi deixado evaporar à temperatura ambiente até secar. Um sólido amarelo de $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_2$ foi obtido, e em seguida foi seco sob vácuo durante 24h. Finalmente, o complexo foi recristalizado com uma solução de hexano/acetona (10:1) e o sobrenadante foi removido por pipeta de Pasteur. O sólido foi seco sob vácuo durante 24h. Os rendimentos foram: 51% para $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$, 80% para $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, 52% para $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$, 75% para $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$, 53% para $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ e 65% para $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$.

Preparação do $\text{Eu}(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})_n$ – Primeira Etapa da Síntese Rápida

Uma solução de $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ (0,37g, 1mmol) em 250 mL de etanol puro foi preparado sob condições de agitação. A esta solução, foi adicionado lentamente o ligante L não-iônico, TPPO (1,11g, 4mmol), DBSO (0,92g, 4mmol) ou PTSO (0,92g, 4mmol), que foi previamente dissolvido em 50 mL de etanol. Em seguida, o sistema foi deixado durante a noite com agitação sob refluxo à 78°C. Em seguida, o solvente foi evaporado por rotação. Um sólido de $\text{EuCl}_3(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})_n$ (branco para L = TPPO e PTSO, e amarelo para L = DBSO) foi obtido. O complexo foi recristalizado com uma solução de água/EtOH (10: 1), o sobrenadante foi removido com uma pipeta de Pasteur e o sólido resultante foi seco sob vácuo durante 24h. Os rendimentos foram: 89% para $\text{Eu}(\text{TPPO})_4\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, 92% para $\text{Eu}(\text{DBSO})_4\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_4$ e 86% para $\text{Eu}(\text{PTSO})_4\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_4$.

Preparação do $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_2$ – Segunda Etapa da Síntese Rápida

Uma solução do complexo intermediário, $\text{Eu}(\text{TPPO})_4\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ (0,28g, 0,2mmol), $\text{Eu}(\text{DBSO})_4\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_4$ (0,25g, 0,2mmol) ou $\text{Eu}(\text{PTSO})_4\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_4$ (0,25g, 0,2mmol), em 30 mL de etanol foi preparada e, ao mesmo tempo, o $\beta\text{-dicK}$, TTAK (0,16g, 0,6mmol) ou DBMK (0,16g, 0,6mmol) de sal, foi preparada dissolvendo o $\beta\text{-dicH}$, TTAH (0,13g, 0,6mmol) ou DBMH (0,13g, 0,6mmol), em etanol separadamente por adição lenta de hidróxido de potássio (0,03g, 0,6mmol) em solução de etanol/água (10:1) sob condição de agitação. Uma vez formada, a solução etanólica de $\beta\text{-dicK}$ foi adicionada, gota a gota, ao longo da solução de $\text{Eu}(\text{L})_4\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 3$ para L = TPPO e $n = 4$ para L = DBSO ou PTSO). O pH foi verificado e, se ainda fosse ácida, eram adicionadas mais algumas gotas de solução etanólica de KOH até o pH se estabilizar em torno de 6,0 ~ 6,5. Após 30 minutos de agitação, um precipitado branco de sal de cloreto de potássio foi formado, que foi em seguida removido por filtração. Se pequenas quantidades do complexo amarelo estavam presentes no sal filtrou-se e lavou-se com ~ 15 mL de etanol puro. O filtrado foi uma solução amarela do complexo com reagentes. Em seguida, o filtrado foi agitado sob refluxo à 78°C durante 24 horas para completar a reação para à obtenção de uma solução amarela de $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_2$. Em seguida, o solvente foi deixado evaporar lentamente até a conclusão, à temperatura ambiente. Um sólido amarelo de $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_2$ foi obtido, o qual ainda pôde conter alguns sais de cloreto de potássio. Por isso, foi importante lavar o sólido com ~ 30 mL de água para remover o sal restante. Em sequência, foi necessária a utilização de hexano em ebulição para remover os ligantes L deslocados. Finalmente, o complexo foi recristalizado com uma solução de

hexano/acetona (10:1), o sobrenadante foi removido com uma pipeta de Pasteur e o sólido foi seco sob vácuo durante 24h. Os rendimentos foram: 88% para $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, 86% para $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$, 70% para $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$, 68% para $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$, 75% para $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ e 80% para $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$.

Preparação do $\text{Eu}(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$

Uma solução de $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ (0,37g, 1mmol) em 250 mL de etanol puro foi preparado sob condições de agitação. A esta solução, foi adicionado lentamente o ligante TPPO (1,11g, 4mmol) que foi previamente dissolvido em 50 mL de etanol. Em seguida, o sistema foi deixado durante a noite com agitação sob refluxo à 78°C. Em seguida, o solvente foi evaporado por rotação. Um sólido branco de $\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ foi obtido. O complexo foi recristalizado com uma solução de água/EtOH (10: 1), o sobrenadante foi removido com uma pipeta de Pasteur e o sólido resultante foi seco sob vácuo durante 24h. O rendimento foi de 89% para $\text{Eu}(\text{TPPO})_4\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$.

Procedimento geral para adição de cada ligante iônico para formar como produtos finais $\text{Eu}(\beta')(\beta'')(\beta''')(\text{TPPO})_2$ ou $\text{Eu}(\beta')_2(\beta'')(\text{TPPO})_2$ e seus intermediários

Uma solução de 100mL, contendo $\text{Eu}(\text{TPPO})_4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3$ (4mmol) sob agitação é formada em 30mL de etanol. Neste balão é adicionado, lentamente, uma solução de (4mmol) um β -dicetonato (TTAK ou BTFAK ou DBMK) previamente desprotonado com 4mmol de NaOH. O pH da solução foi ajustado por volta de 6,5 adicionando-se uma solução etanólica de NaOH 0,1mol/L, quando necessário. A mistura foi deixada sob refluxo a 80°C e agitação constante por 24h. Após 24h, o solvente foi evaporado lentamente em alguns dias num béquer em temperatura ambiente e o sólido formado foi lavado com água gelada e hexano quente, e em seguida, recristalizado em etanol. Um sólido seco é obtido para a caracterização e preparação, quando necessário, de outro complexo na adição de outro ligante iônico β -dicetonato, utilizando o mesmo procedimento, até chegar ao complexo misto iônico desejado. Os rendimento encontram-se descritos na tabela 12.

Procedimento geral para preparação dos complexos de európio mistos iônicos do tipo $\text{Eu}(\beta')(\beta'')(\beta''')(\text{TPPO})_2$ utilizando a metodologia One Pot

A um balão de 100mL, contendo $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ (0,4mmol) e 30mL de etanol, foi adicionado TPPO (1,2mmol) dissolvido em 20mL de etanol colocando lentamente à reação. A

mistura reagente foi deixada sob refluxo de 75°C e agitação constante por 24h. Após 24h, o sistema foi resfriado para 25°C e foi adicionado (0,4mmol) de uma β -dicetona (TTA ou BTFA ou DBM) previamente desprotonada com 0,4mmol de KOH, que foi adicionado lentamente a essa mistura sob agitação magnética. Após esta adição, foi-se aumentando vagarosamente a temperatura de 25°C até atingir 75°C em intervalos de 2 horas, e ao final deixando-se reagir durante 18 horas. O pH da solução foi ajustado por volta de 6,5 adicionando-se uma solução etanólica de NaOH 0,1mol/L, se necessário. A mistura reacional foi então resfriada até à temperatura ambiente para adição do segundo ligante iônico, seguindo-se então o mesmo procedimento experimental anterior. Depois o terceiro ligante iônico foi adicionado utilizando-se o mesmo procedimento experimental, onde depois das 18 horas sob refluxo, a mistura reacional foi transferida para um béquer de 250mL e deixada evaporar até um sólido seco ser obtido. Posteriormente o sólido foi lavado com água e hexano à quente até se obter o complexo cristalino desejado.

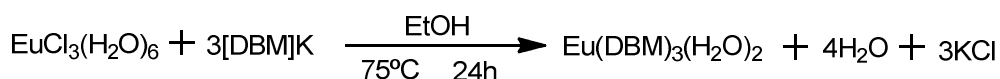
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Previsão do Aumento da Luminescência pela Introdução da Assimetria na Estrutura dos Complexos de Európio Utilizando Diferentes Ligantes Não-Iônicos

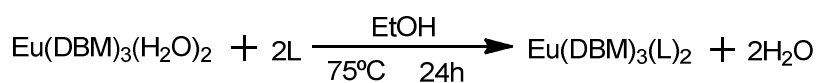
A intensificação da luminescência em complexos de európio é bastante estudada, pois existem muitas aplicações a esses tipos de estruturas. Recentemente publicamos um artigo⁴⁰ em que mostramos que complexos de európio com ligantes mistos do tipo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}, \text{L}')$ apresentam uma maior luminescência que complexos com ligantes repetidos, ou seja mais simétricos, $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_2$. Neste trabalho, a validação desta conjectura foi realizada através de experimentos em que complexos um pouco mais simétricos do tipo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_2$, onde o $\text{L} = \text{TPPO}$, DBSO e PTSO , foram comparados com a síntese de complexos em que uma assimetria foi introduzida no mesmo através da adição de ligantes não iônicos diferentes formando-se estruturas do tipo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}, \text{L}')$. Nestes experimentos várias combinações de ligantes não-iônicos foram realizadas e como consequência obtivemos um enorme *boost* na luminescência destes complexos, comprovando a importância da assimetria na sua estrutura.

A síntese destes complexos de európio com ligantes não-iônicos mistos foi realizada em 3 etapas: a) adição de 3 equivalentes de DBMK ao cloreto de európio hexahidratado; b) adição de 2 equivalentes de L; c) adição de 1 equivalente de L' de forma que este pudesse deslocar 1 equivalente de L, como mostrado no esquema a seguir.

1º Etapa:



2º Etapa:



3º Etapa:

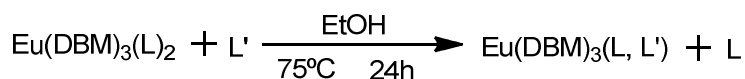


Figura 2: Síntese de complexos com não-iônicos mistos diferentes em três etapas.

Para vencer a terceira e última etapa da síntese foi necessário realizarmos um estudo experimental para termos conhecimento sobre a ordem de força de ligação do ligante não-iônico L' ao coordenar com o íon európio que permitisse o deslocamento de L, pois se não soubéssemos esta sequência de deslocamentos, o êxito da reação ficaria comprometido, pois

poderia não acontecer a formação do complexo assimétrico. A série decrescente da força de deslocamento encontrada foi TPPO>PTSO>DBSO>H₂O, publicado por nosso grupo de pesquisa^{39 e 40}.

A partir desta comprovação experimental, foi possível se prever através de cálculos teóricos de química quântica, no caso, o modelo Sparkle/RM1⁴² de orbitais moleculares para lantanídeos disponível no pacote de software MOPAC. Os cálculos foram feitos utilizando a otimização das geometrias das estruturas isoladas através do mínimo de energia verificado pela ausência de frequências vibracionais, para obter dados dos aspectos termodinâmicos das estruturas do tipo *trans*, que são todas energeticamente mais favoráveis em relação à estruturas do tipo *cis*.

Em relação às análises de comparação com as distâncias entre os átomos de oxigênios dos ligantes não-iônicos e o íon de Eu³⁺ foi possível verificar que a distância da água e dos ligantes não-iônicos para o európio trivalente foi de, respectivamente, 2,59Å e 2,41Å, indicando que água pode ser facilmente deslocada por qualquer um dos ligantes não-iônicos mencionados acima.

A Tabela abaixo mostra os resultados das variações das energias de entalpia e da variação das energias Livres de Gibbs no deslocamento de água por um ligante não-iônico.

Tabela 1: Variações das energias de entalpia e da variação das energias Livres de Gibbs no deslocamento de água por um ligante não-iônico.

Reação de Síntese do Eu(DBM)₃(DBSO)₂	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r G$ (kcal/mol)
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ + 2DBSO → Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂ + 2H ₂ O	-47.8	-42.9
Reação de Síntese do Eu(DBM)₃(PTSO)₂	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r G$ (kcal/mol)
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ + 2PTSO → Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂ + 2H ₂ O	-50.8	-42.9
Reação de Síntese do Eu(DBM)₃(TPPO)₂	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r G$ (kcal/mol)
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ + 2TPPO → Eu(DBM) ₃ (TPPO) ₂ + 2H ₂ O	-56.7	-49.7

Os resultados da Tabela 1 também nos fornecem a informação de que todos os ligantes não-iônicos deslocam as moléculas de água presentes na estrutura do complexo, pois as energias Livre de Gibbs são negativas para formar complexos do tipo Eu(DBM)₃(L)₂ (etapa 2).

Utilizando mais uma vez os dados teóricos, prevemos o comportamento da ordem ligantoquímica para esses ligantes não-iônicos. Ao compararmos os resultados das reações experimentais de deslocamento (etapa 3) com os da previsão computacional em relação as variações das energias de entalpia e da variação das energias Livres de Gibbs, os valores na adição dos ligantes não-iônicos foram coerentes com os resultados experimentais, como mostrado na tabela a seguir.

Tabela 2: Variações das energias de entalpia e da variação das energias Livres de Gibbs no deslocamento de um ligante não-iônico por outro.

Reação de Síntese do Eu(DBM)₃(DBSO,TPPO)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r G$ (kcal/mol)
Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂ + TPPO → Eu(DBM) ₃ (DBSO,TPPO) + DBSO	-5.0	-5.3
Eu(DBM) ₃ (TPPO) ₂ + DBSO → Eu(DBM) ₃ (DBSO,TPPO) + TPPO	3.9	1.5
Reação de Síntese do Eu(DBM)₃(PTSO,TPPO)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r G$ (kcal/mol)
Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂ + TPPO → Eu(DBM) ₃ (PTSO,TPPO) + PTSO	-2.6	-4.5
Eu(DBM) ₃ (TPPO) ₂ + PTSO → Eu(DBM) ₃ (PTSO,TPPO) + TPPO	3.3	-3.7
Reação de Síntese do Eu(DBM)₃(DBSO,PTSO)	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	$\Delta_r G$ (kcal/mol)
Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂ + PTSO → Eu(DBM) ₃ (DBSO,PTSO) + DBSO	0.3	6.3
Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂ + DBSO → Eu(DBM) ₃ (DBSO,PTSO) + PTSO	3.3	6.4

De acordo com os dados da Tabela 2, podemos perceber que o ligante TPPO ao deslocar o DBSO a energia Livre de Gibbs é negativa, já o contrário é positivo. Isso indica que o ligante TPPO desloca DBSO. Do mesmo modo é possível verificar que o ligante TPPO desloca PTSO e que este desloca DBSO. Com os dados teóricos da Tabela 1 e 2 foi possível comprovar a série de deslocamento de ligantes não-iônicos: TPPO>PTSO>DBSO>H₂O.

Na equação da eficiência quântica, foi possível prever que quanto maior o valor de A_{rad} , para os outros valores constantes, maior a luminescência do complexo. A_{rad} foi medido através de: $A_{rad} = 1/\tau_{rad} = A_{MD,0} \cdot n^3 \cdot (I_{TOT}/I_{MD})$, onde $A_{MD,0}$ é a emissão espontânea de probabilidade para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ no vácuo ($14,65s^{-1}$), n é o índice de refração do solventes (1,45 de clorofórmio) e (I_{TOT}/I_{MD}) é a razão entre a intensidade integrada da transição dipolomagnético $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

A Tabela 3 mostra os valores de A_{rad} para complexos de ligantes não-iônicos iguais e ligantes não-iônicos diferentes sintetizados.

Tabela 3: Valores de A_{rad} para complexos de európio sintetizados utilizando ligantes não-iônicos.

Complexos	$A_{\text{rad}}(\text{s}^{-1})$
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$	652
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$	572
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$	540
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$	522
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$	459
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$	335

De acordo com a tabela 3 é possível obter a informação que na medida em que aumentamos o grau de assimetria desses complexos colocando não-iônicos diferentes temos um aumento no valor de A_{rad} , consequentemente na previsão da luminescência do complexo, comparando complexos que têm dois ligantes L iguais. Com isso, surge a necessidade de comprovar essa condição agora para ligantes iônicos, que foi um dos nossos objetivos nesse trabalho, sendo descrito posteriormente.

Na tabela 4 a seguir mostramos os rendimentos de reação para os complexos obtidos.

Tabela 4: Rendimentos de reação dos complexos obtidos.

Complexos Obtidos	Rendimentos (%)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$	70
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$	62
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$	60
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$	51
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$	53
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$	60
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	60

Verificamos que para os complexos finais os melhores rendimentos acontecem para os complexos que contêm o ligante não-iônico DBSO e o pior rendimento acontece com o PTSO. Além disso, o intermediário $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ é o que possui o melhor rendimento de reação.

4.1.1. Caracterização dos Complexos

Os complexos obtidos foram caracterizados por Espectroscopia de IV, RMN de ^1H , Espectrometria MALDI-TOF/MS e Análise Elementar, apresentados posteriormente.

Nos espectros de IV foram obtidas informações sobre os principais estiramentos ($\nu\text{C}=\text{O}$, $\nu\text{S}=\text{O}$, $\nu\text{P}=\text{O}$, $\nu\text{C}-\text{H}$ do grupo CH_3 e do grupo CH_2) os quais apresentaram absorções

em aproximadamente: 1603 cm^{-1} , 1029 cm^{-1} , 1102 cm^{-1} , 3051 cm^{-1} , 2932 cm^{-1} , respectivamente. A figura a seguir mostra um espectro de IV do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO}, \text{DBSO})$ e seus principais estiramentos.

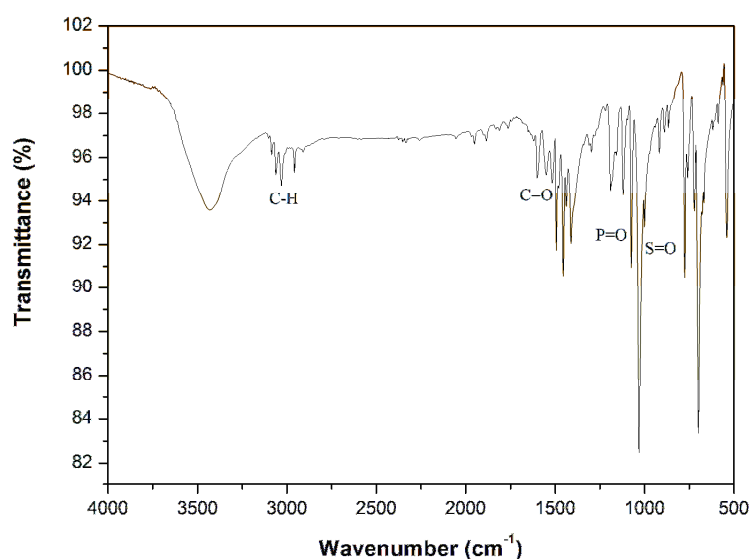


Figura 3: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO}, \text{DBSO})_2$.

Nos espectros da figura 3 acima, observamos a presença dos estiramentos para $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$: $\nu(\text{=C-H})$ $3097\text{-}3027\text{ cm}^{-1}$, νCH_2 2960 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1597 cm^{-1} , $\nu\text{S=O}$ 1027 , $\nu\text{P=O}$ 1082 cm^{-1} .

Na figura 4 abaixo, o espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO}, \text{DBSO})$ mostra que os sinais dos núcleos de hidrogênios aparecem alargados em comparação com os núcleos de hidrogênio dos pré-ligantes livres, devido ao paramagnetismo do íon európio. Os sinais dos núcleos de hidrogênio dos grupos aromáticos e do CH_2 do DBSO são facilmente detectados no espectro, em $\delta 7,36\text{-}7,30$ e $\delta 3,90$, respectivamente.

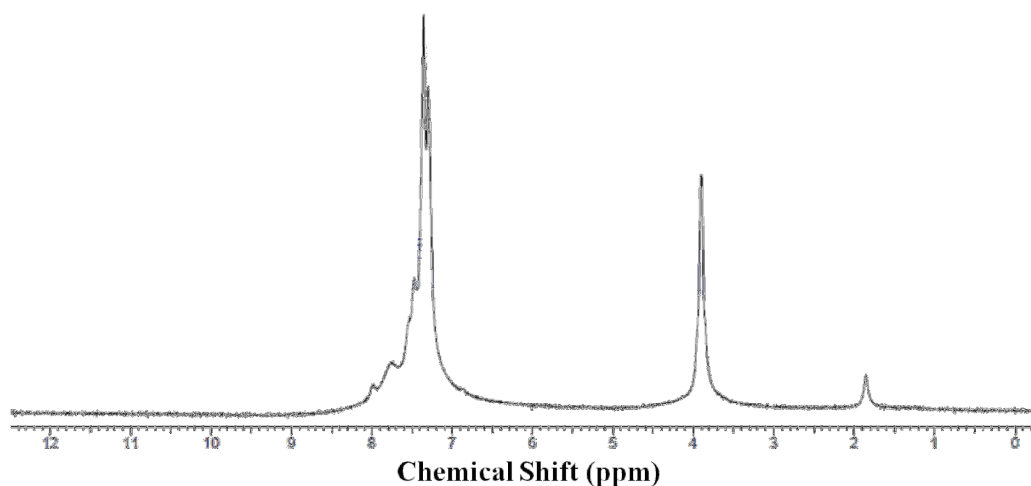


Figura 4: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO}, \text{DBSO})_2$.

As tabelas abaixo mostram os resultados das Análises Elementares com os valores das porcentagens em massa do C e H dos valores calculados ($\%_c$) e dos valores encontrados ($\%_e$) e os valores encontrados na espectrometria MALDI-TOF/MS para os complexos finais obtidos e para os seus intermediários.

Tabela 5: Fórmula molecular, massa molar e porcentagem dos elementos, C e H, dos complexos sintetizados desejados com valores calculados, c, e encontrados, e.

Complexos Obtidos	MM (g/mol)	$\% \text{C}_c$	$\% \text{C}_e$	$\% \text{H}_c$	$\% \text{H}_e$
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$ $\text{EuC}_{77}\text{H}_{62}\text{O}_8\text{PS}$	1330.31	69.52	69.45	4.70	4.80
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{PTSO})$ $\text{EuC}_{73}\text{H}_{61}\text{O}_8\text{S}_2$	1282.30	68.37	68.23	4.79	4.87
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{TPPO})$ $\text{EuC}_{77}\text{H}_{62}\text{O}_8\text{PS}$	1330.31	69.52	69.68	4.70	4.67
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ $\text{EuC}_{73}\text{H}_{61}\text{O}_8\text{S}_2$	1282.30	68.37	68.56	4.79	4.61
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ $\text{EuC}_{73}\text{H}_{61}\text{O}_8\text{S}_2$	1282.30	68.37	68.41	4.79	4.90
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ $\text{EuC}_{81}\text{H}_{63}\text{O}_8\text{P}_2$	1378.28	70.59	70.72	4.61	4.64
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ $\text{EuC}_{45}\text{H}_{37}\text{O}_8$	858.17	63.01	62.90	4.35	4.28

Tabela 6: Fórmula molecular, massa molar e porcentagem dos elementos, C e H, dos complexos intermediários sintetizados com valores calculados, c, e encontrados, e.

Complexos Finais Obtidos	Massa Molar_c (g/mol)	Massa Molar_e [M+H]⁺(m/z)
Eu(DBM) ₃ (DBSO,TPPO)	1330.31	1331.28
Eu(DBM) ₃ (DBSO,PTSO)	1282.30	1283.12
Eu(DBM) ₃ (PTSO,TPPO)	1330.31	1331.23

A tabela acima fornece a informação dos resultados de MALDI-TOF/MS com o valor da massa molar calculada (Massa Molar_c) e massa molar encontrada (Massa Molar_e (M+H⁺)) para os complexos finais obtidos

4.2. Síntese Rápida (SR)

Num trabalho anterior do nosso laboratório comprovamos que quando aumentamos o grau de assimetria de complexos de Eu⁺³ a luminescência desses complexos é intensificada em comparação com os complexos correspondentes da mesma classe que não tem esse elevado grau de assimetria^{39 e 40}, para complexos do tipo Eu(DBM)₃(L, L').

Para realização deste trabalho empregamos a metodologia tradicional de síntese (SU) para complexos ternários^{39 e 40}, e percebemos que o procedimento levava muito tempo e apresentava rendimentos globais não muito bons. O nosso grupo de pesquisa refletiu sobre esse problema e projetou um novo *design* para a síntese desses complexos. Em decorrência disso publicamos um trabalho onde comprovamos a eficiência em tempo e rendimento de reação através de uma nova rota sintética rápida (SR)⁴¹ em que a ordem de adição dos ligantes é invertida em comparação com a síntese usualmente descrita na literatura (SU)

As duas metodologias (SU e SR) de síntese dos complexos foram realizadas em duas etapas, em que os complexos intermediários formados são diferentes, mas chega-se aos mesmos complexos desejados.

Síntese Usual

Empregando-se a rota tradicional (SU) os complexos de európio luminescentes do tipo Eu(β-dic)₃(L)₂, onde β-dic são os ligantes iônicos e L são os ligantes não-iônicos. Essa rota é

geralmente é feita reagindo-se primeiramente três equivalentes de um beta-dicetonato com o tricloreto de európio ($\text{EuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$) para formar o complexo intermediário ($\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2$), mostrado no esquema seguir.

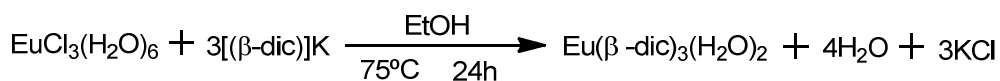


Figura 5: Primeira etapa de síntese da rota usual.

Podemos observar no esquema acima que há formação de KCl e que sua remoção se faz por filtração, o que contribui para diminuir o rendimento global da reação na formação do complexo. Dois fatores atrapalham o processo de purificação do complexo, um é a presença do KCl que é formado como sub-produto, e o outro depende do tipo do beta-dicetonato utilizado. Esses fatores são responsáveis pelo tempo necessário na fase de cristalização, que pode levar até semanas.

Uma vez obtido o complexo intermediário, a etapa final (figura 7) consiste na adição dos ligantes não-iônicos ao complexo que geralmente ocorre de forma mais simples e mais fácil resultando no complexo esperado. Mesmo assim o tempo total da síntese (etapas 1 e 2) levou entre 11 e 29 dias, conforme apresentado na tabela 7 mais adiante.

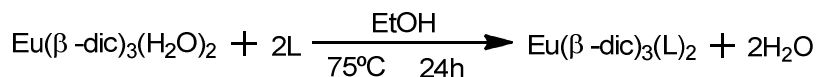


Figura 6: Segunda etapa de síntese da síntese usual.

Síntese Rápida

Neste trabalho descrevemos que a metodologia da síntese rápida, SR, foi bem sucedida para os complexos de európio do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_2$, onde o $\beta\text{-dic}$ = DBM e TTA e L = TPPO, DBSO e PTSO, apresentado no esquema 8 abaixo.

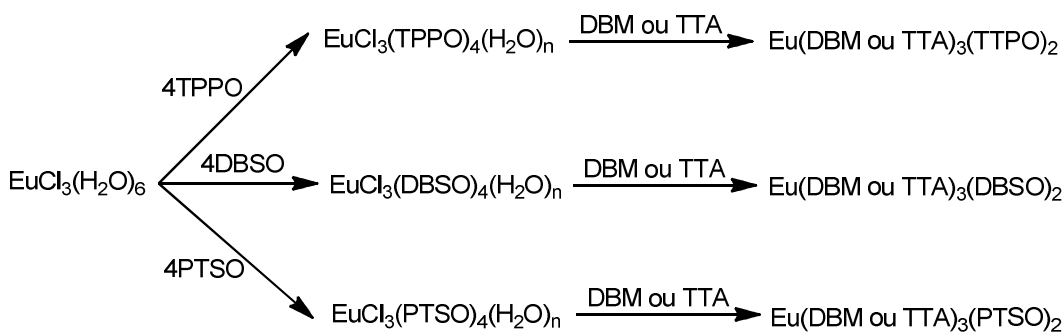


Figura 7: Esquema da síntese rápida em duas etapas.

Nessa metodologia, a primeira etapa consiste na adição de quatro equivalentes de ligantes não-iônicos L para formar um intermediário diferente ($\text{Eu}(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})_3$), como esquematizado a seguir:

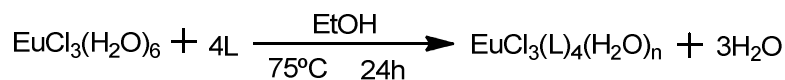


Figura 8: Primeira etapa de síntese da síntese rápida.

Nessa nova metodologia, SR, os intermediários da primeira etapa são formados e facilmente cristalizados, pois não há formação de KCl e são pouco solúveis no meio reacional com etanol. Deixamos em repouso até todo etanol evaporar, obtendo o complexo intermediário como um sólido.

Na segunda etapa de reação são adicionados os ligantes iônicos aos intermediários para formar os complexos desejados, figura 10.

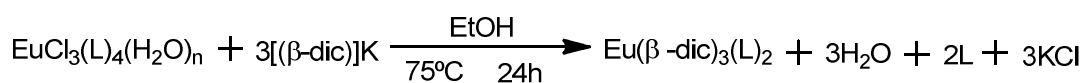


Figura 9: Segunda etapa de síntese da rota rápida.

É possível observar que nessa segunda etapa da síntese rápida ocorre a liberação de KCl na reação, mesmo assim os complexos desejados são mais fáceis de cristalizar, apesar da precipitação desse sal.

A seguir é mostrada uma tabela de todos os complexos finais sintetizados através das duas rotas SU e SR em que realizamos uma comparação dos tempos de reação para a obtenção de cada complexo obtido.

Tabela 7: Complexos finais sintetizados a partir das duas etapas de síntese com as duas rotas em relação aos dias de obtenção.

Complexos Obtidos	Síntese Usual – Tempo (dias)			Síntese Rápida – Tempo (dias)		
	Etapa 1	Etapa 2	Total	Etapa 1	Etapa 2	Total
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$	7	4	11	2	5	7
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$	21	4	25	2	5	7
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$	7	6	13	4	7	11

Eu(TTA) ₃ (DBSO) ₂	21	7	28	4	7	11
Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂	7	9	16	4	7	11
Eu(TTA) ₃ (PTSO) ₂	21	8	29	4	10	14
Média Global	14	6	20	3	7	10

Podemos observar que na tabela acima a segunda etapa da síntese rápida contribui muito com uma diminuição no tempo médio global de síntese desses complexos em 50%. Comparando-se de forma geral as duas rotas empregadas podemos apreender: na etapa que contém a liberação de KCl leva-se mais tempo na etapa de cristalização independente da metodologias usada; que os complexos que contém o ligante TTA é mais difícil de cristalizar, possivelmente por ter menos grupos aromáticos em sua estrutura; que os complexos que contém o ligante não-iônico PTSO são mais difíceis de cristalizar, seguido de DBSO, por terem grupos CH₃ e CH₂ em suas estruturas, respectivamente.

Além da rapidez com a utilização da síntese rápida os rendimentos da reação são melhores em comparação aos da síntese usual. Na tabela a seguir apresentamos os rendimentos de reação das duas etapas para as duas rotas de síntese correspondentes.

Tabela 8: Complexos finais sintetizados a partir das duas etapas de síntese com as duas rotas em relação aos rendimentos de reação.

Complexos Obtidos	Síntese Usual - Rendimentos			Síntese Rápida - Rendimentos		
	Etapa 1 (%)	Etapa 2 (%)	Total (%)	Etapa 1 (%)	Etapa 2 (%)	Total (%)
Eu(DBM) ₃ (TPPO) ₂	60	51	31	89	86	77
Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂	73	80	58	89	88	78
Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂	60	52	31	92	68	63
Eu(TTA) ₃ (DBSO) ₂	73	75	55	92	70	64
Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂	60	53	32	86	80	69

Eu(TTA) ₃ (PTSO) ₂	73	65	47	86	75	65
Média Global	14	63	42	89	78	69

Na tabela acima foi visto que os rendimentos de síntese foram melhores para a SR em todos os casos e que os rendimentos globais comparando-se as duas metodologias mostraram uma diferença de 27% a mais em prol da SR; foi visto também que além da diferença em todas as etapas de síntese satisfatórias para SR foi verificado que a grande diferença ocorreu na primeira etapa da síntese; foi possível verificar que os complexos que tiveram os maiores rendimentos de reação em relação aos ligantes iônicos foram os que contêm TTA em sua estrutura; foi visto também que os complexos que tiveram os maiores rendimentos de reação em relação aos ligantes não-iônicos na sua estrutura foram os que contêm TPPO, confirmando que forma uma ligação mais forte.

4.2.1. Caracterização dos Complexos

Todos os complexos obtidos pelas duas rotas de síntese para as duas etapas envolvidas foram caracterizados por espectroscopia de IV, RMN de ¹H, RMN de ¹⁹F para os que contêm flúor, RMN de ³¹P para os que contêm fósforo, espectrometria MALDI-TOF/MS e Análise Elementar apresentados no apêndice no final desta dissertação. Após a análise de caracterização verificamos que os complexos finais de cada rota de síntese foram idênticos.

Nos espectros de IV foram observados informações sobre os principais estiramentos ($\nu\text{C}=\text{O}$, $\nu\text{S}=\text{O}$, $\nu\text{P}=\text{O}$, $\nu\text{C}-\text{H}$ do grupo CH_3 e do grupo CH_2) os quais foram aproximadamente: 1610 cm^{-1} , 1010 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 3050 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} , respectivamente. A figura a seguir mostra dois espectros de IV dos complexos Eu(DBM)₃(TPPO)₂ e do Eu(TTA)₃(DBSO)₂ e seus principais estiramentos.

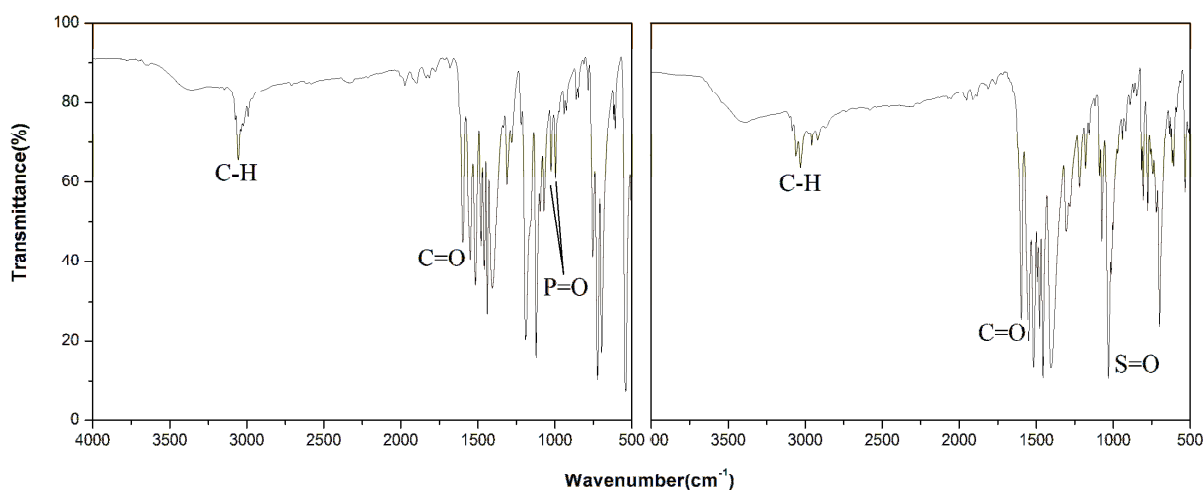


Figura 10: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ e do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$.

Nos espectros da figura 11 acima, observamos a presença dos estiramentos para $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$: $\nu\text{C-H}$ 3067 cm^{-1} – 3020 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1597 cm^{-1} , $\nu\text{P=O}$ 1074 cm^{-1} e para $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$: $\nu\text{C-H}$ 3107 cm^{-1} – 3031 cm^{-1} , νCH_2 2975 cm^{-1} - 2919 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1606 cm^{-1} , $\nu\text{S=O}$ 1012 cm^{-1} .

Na figura 12 abaixo, os espectros de RMN de ^1H mostram que os sinais dos núcleos de hidrogênios aparecem alargados em comparação com os núcleos de hidrogênio dos pré-ligantes livres, devido ao paramagnetismo do íon európio. Os sinais dos núcleos de hidrogênio dos grupos CH_2 e CH_3 ligados aos anéis aromáticos, são facilmente detectados nos espectros, aparecendo para os complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ e o $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ os seguintes deslocamentos químicos de $\delta 4,00\text{ ppm}$ e $\delta 2,32\text{ ppm}$, respectivamente.

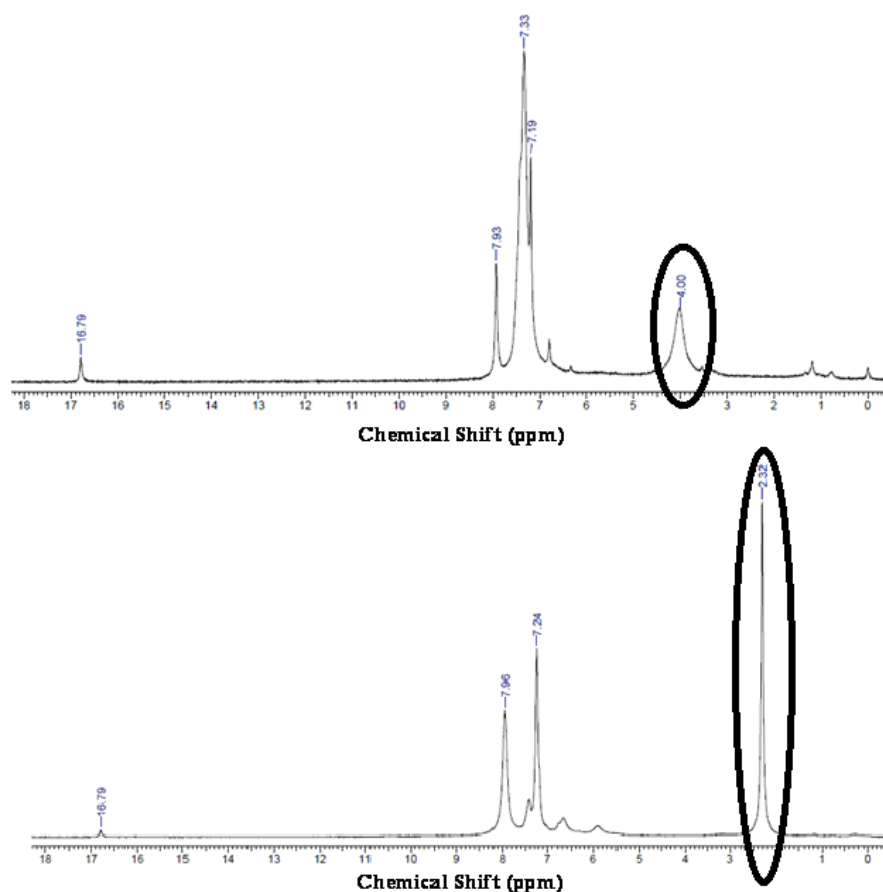


Figura 11: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ e do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$.

Na figura 12 o grupo metino ($=\text{CH}$) no RMN de ^1H , aparece aproximadamente em 10 ppm para complexos que contêm TTA na sua estrutura e em torno de 18 ppm quando contém DBM, neste último ocorre uma desblindagem maior que podemos atribuir ao efeito paramagnético do Eu^{3+} , possivelmente devido dos dois anéis aromáticos. Por exemplo, ao se comparar o complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ e o $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ o sinal do hidrogênio no grupo metino aparecem em $\delta 16,79$ ppm e $\delta 9,43$ ppm, respectivamente.

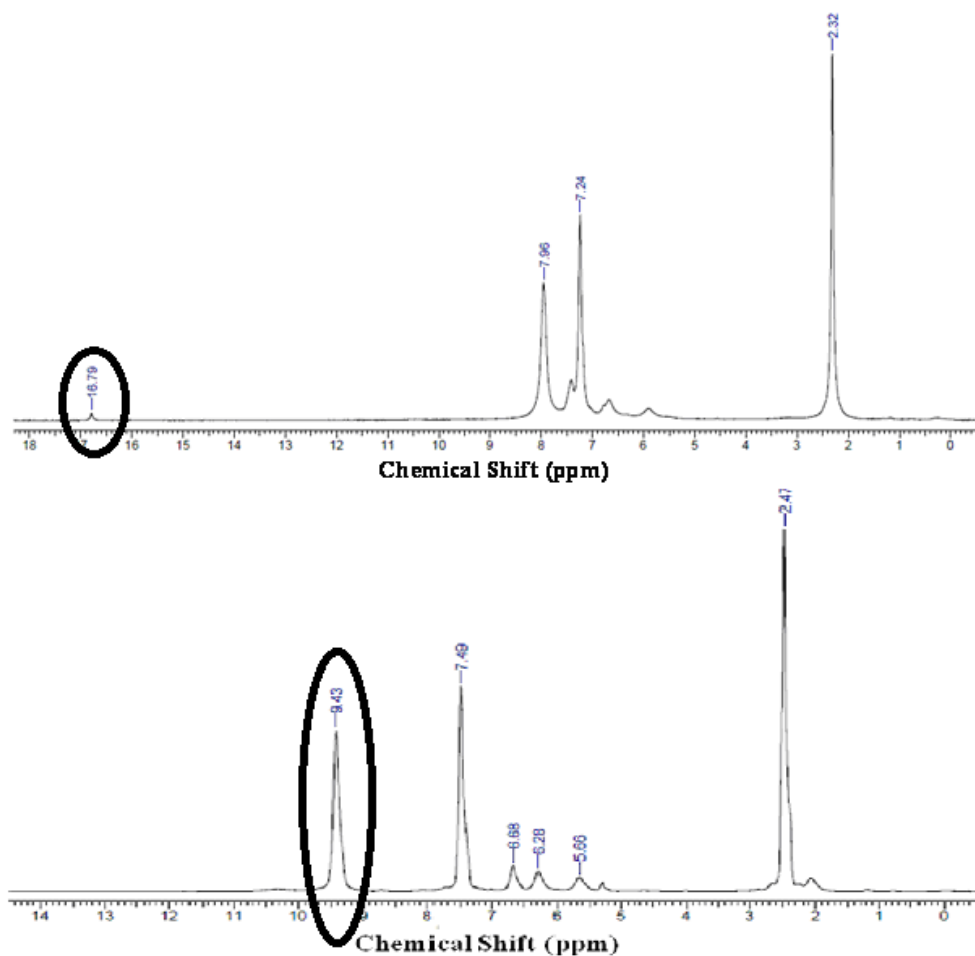


Figura 12: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ e do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$.

Na figura 14 do espectro do RMN de ^{19}F , os sinais dos núcleos de flúor saem mais alargados em relação ao do pré-ligante livre e há uma diferença no deslocamento químico de $\Delta\delta 5$ ppm nos complexos comparando-se o sinal do flúor no pré-ligante TTA com o sinal do núcleo de flúor no complexo que contém TTA.

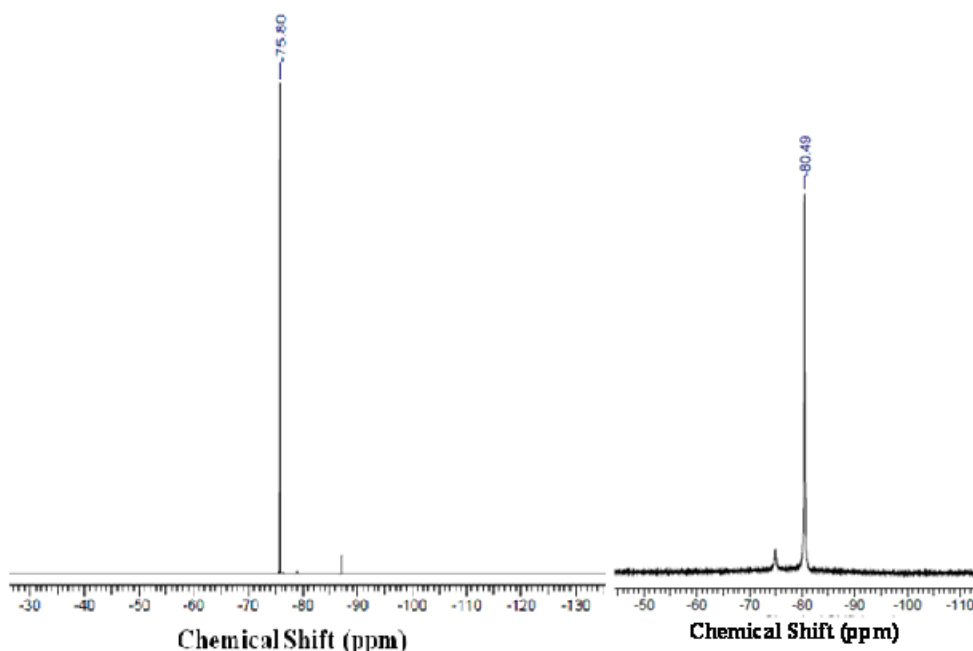


Figura 13: Espectro de RMN de ^{19}F do pré-ligante TTA e do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$.

Para o RMN de ^{31}P , os sinais do núcleo de fósforo aparecem também mais alargados em relação ao pré-ligante livre TPPO ($\delta 28$ ppm). No complexo com DBM e TPPO na sua estrutura ocorre uma variação no deslocamento químico do núcleo de fósforo que fica em torno de $\Delta\delta 4$ ppm. No complexo com TTA e TPPO na sua estrutura ocorre uma grande variação no deslocamento de $\Delta\delta 94$ ppm, como mostra a figura 15.

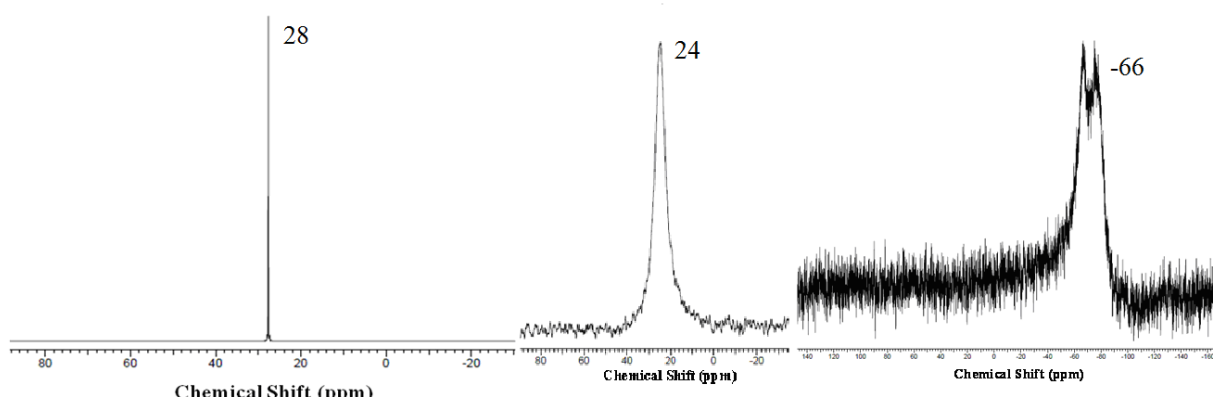


Ilustração 14: Espectro de RMN de ^{31}P do pré-ligante TPPO e dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ e $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$.

As tabelas abaixo mostram os resultados das Análises Elementares com os valores das porcentagens em massa do C e H dos valores calculados ($\%_c$) e dos valores encontrados ($\%_e$)

para os complexos finais obtidos e para os intermediários.

Tabela 9: Fórmula molecular, massa molar e porcentagem dos elementos, C e H, dos complexos sintetizados desejados com valores calculados, c, e encontrados, e.

Complexos Obtidos	Massa Molar (g/mol)	Síntese Usual				Síntese Rápida			
		% C _c	% C _e	% H _c	% H _e	% C _c	% C _e	% H _c	% H _e
Eu(DBM) ₃ (TPPO) ₂ EuC₈₁H₆₃O₈P₂	1378,32	70,59	70,72	4,61	4,64	70,59	70,51	4,61	4,77
Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂ EuC₆₀H₄₂O₈P₂S₃F₉	1372,06	52,52	52,42	3,09	3,06	52,52	52,70	3,09	3,05
Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂ EuC₇₃H₆₁O₈S₂	1282,30	68,37	68,56	4,79	4,61	68,37	68,46	4,79	4,91
Eu(TTA) ₃ (DBSO) ₂ EuC₅₂H₄₀O₈S₅F₉	1276,04	48,94	48,83	3,16	3,12	48,94	48,85	3,16	3,03
Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂ EuC₇₃H₆₁O₈S₂	1282,30	68,37	68,41	4,79	4,90	68,37	68,34	4,79	4,94
Eu(TTA) ₃ (PTSO) ₂ EuC₅₂H₄₀O₈S₅F₉	1276,04	48,94	48,65	3,16	3,27	48,94	48,86	3,16	3,19

Tabela 10: Fórmula molecular, massa molar e porcentagem dos elementos, C e H, dos complexos intermediários sintetizados com valores calculados, c, e encontrados, e.

Complexo Intermediário	Massa Molar (g/mol)	% C _c	% C _e	% H _c	% H _e
EuCl ₃ (TPPO) ₄ (H ₂ O) ₃ EuC₇₂H₆₆O₇P₄Cl₃	1424,20	60,66	60,60	4,67	4,55
EuCl ₃ (DBSO) ₄ (H ₂ O) ₄ EuC₅₆H₆₄O₈S₄Cl₃	1250,18	53,74	53,72	5,15	5,28
EuCl ₃ (PTSO) ₄ (H ₂ O) ₄ EuC₅₆H₆₄O₈S₄Cl₃	1250,18	53,74	53,78	5,15	5,32
Eu(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂ EuC₄₅H₃₇O₈	858,17	63,01	63,13	4,35	4,29
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂ EuC₂₄H₁₆O₈S₃F₉	851,91	33,85	33,68	1,89	1,74

A tabela abaixo fornece a informação dos resultados de MALDI-TOF com o valor da massa molar calculada (Massa Molar_c) e massa molar encontrada (Massa Molar_e (M+H⁺)) para os complexos intermediários inéditos.

Tabela 11: Massa molar calculada (Massa Molar_c) e massa molar encontrada (Massa Molar_e (M+H⁺)) das análises de MALDI-TOF dos complexos intermediários inéditos.

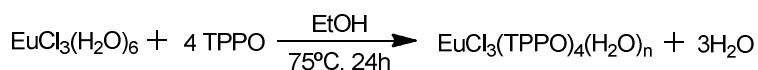
Complexos Inéditos	Massa Molar _c (g/mol)	Massa Molar _e (M+H ⁺) (g/mol)
EuCl ₃ (TPPO) ₄ (H ₂ O) ₃	1424,20	1425,22
EuCl ₃ (DBSO) ₄ (H ₂ O) ₄	1250,18	1251,15
EuCl ₃ (PTSO) ₄ (H ₂ O) ₄	1250,18	1251,16

4.3. Aplicação da Síntese Rápida no Aumento da Assimetria de Complexos de Európio Utilizando Diferentes Ligantes Iônicos

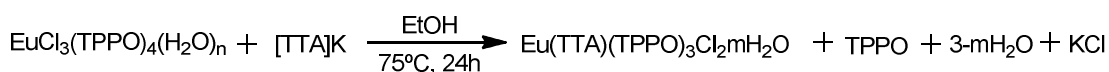
Como consequências dos resultados que obtivemos com a aplicação da síntese rápida nos vários complexos sintetizados dois fatores podem ser correlacionados levando-se adiante mais um desafio no nosso trabalho: a assimetria dos complexos de Eu^{3+} poderia ser introduzida variando-se os ligantes iônicos para se obter complexos mistos e utilizar a bem sucedida metodologia da síntese rápida na formação desses complexos iônicos mistos. Além disso, fazer uma análise nos dados de luminescência de forma a poder avaliar a contribuição na eficiência quântica de cada ligante iônico na formação desses complexos.

Para síntese desses complexos mistos nessa parte do nosso trabalho experimental, propusemos as seguintes rotas de síntese apresentadas nas figuras 16 e 17, com adaptação da rota rápida, (SR), descrita anteriormente.

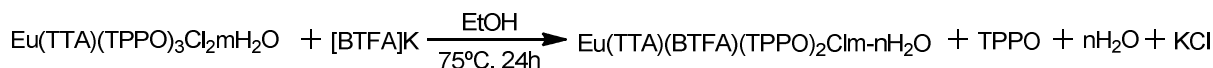
1º Etapa:



2º Etapa:



3º Etapa:



4º Etapa:

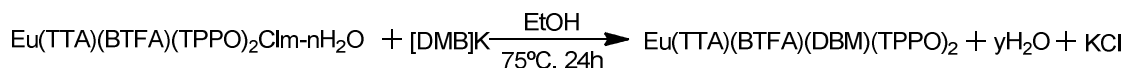
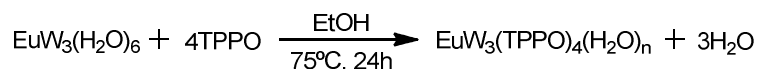


Figura 15: Etapas de reação a síntese de complexos mistos de európio com ligantes iônicos com a utilização da rota rápida.

1º Etapa:



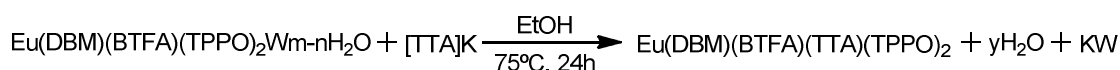
2º Etapa:



3º Etapa:



4º Etapa:



W = Cl ou NO₃

Figura 16: Etapas de reação a síntese de complexos mistos de európio com ligantes iônicos utilizando a rota rápida para cloreto ou nitrato como contra íons.

A adaptação da metodologia da SR para obtenção desses complexos foi feita levando-se em consideração tanto colocando primeiro os ligantes iônicos na ordem que ficam mais fortemente ligados ao íon európio (DBM > BTFA > TTA), figura 17, quanto se colocando também os ligantes que ficam menos fortemente ligados, TTA, depois o BTFA e posteriormente o DBM (figura 16), na tentativa de buscar avaliar a rota de síntese mais eficaz para se chegar ao mesmo produto, o complexo de európio com ligantes iônicos mistos. Quando iniciamos colocando primeiramente o DBMK, os contra-íons do európio empregados foram, particularmente, o cloreto e o nitrato.

Ao final dos experimentos, foi possível constatar que a melhor rota para sintetizar esses complexos foi utilizando os ligantes iônicos na ordem que ficam mais fortemente ligados ao íon európio, pois a cristalização de complexos que contêm DBM na sua estrutura é mais rápida e apresentam melhores rendimentos. Quando na comparação entre os contra-íons utilizados, cloreto e nitrato, a utilização do íon nitrato apresentou melhores rendimentos de reação, melhor cristalização e melhores eficiências quânticas, mas leva ao aparecimento de outros sinais na espectroscopia de RMN de ¹H que dificulta as interpretações dos espectros.

Os resultados dos rendimentos de reação dos produtos de cada etapa desses complexos se encontram na tabela 12 abaixo.

Tabela 12: Rendimentos de síntese das reações dos complexos formados.

Complexo	Rendimento da Reação
EuCl ₃ (TPPO) ₄ (H ₂ O) ₃	100%
Eu(TTA)(TPPO) ₃ Cl ₂	65%
Eu(TTA)(BTFA)(TPPO) ₂ Cl	72%
Eu(TTA)(BTFA)(DBM)(TPPO) ₂ via Cl	78%
Eu(DBM)(TPPO) ₃ Cl ₂	93%
Eu(DBM)(BTFA)(TPPO) ₂ Cl	87%
Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂ via Cl	94%
Eu(NO ₃) ₃ (TPPO) ₄ (H ₂ O) ₃	98%
Eu(DBM)(TPPO) ₃ (NO ₃) ₂	89%
Eu(DBM)(BTFA)(TPPO) ₂ (NO ₃)	85%
Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂ via NO ₃	99%
Eu(DBM) ₂ (TPPO) ₂ Cl	73%
Eu(DBM)(TPPO) ₃ Cl ₂	93%
Eu(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ Cl	65%
Eu(BTFA)(TPPO)Cl ₂	80%
Eu(DBM) ₂ (BTFA)(TPPO) ₂	82%
Eu(DBM)(BTFA) ₂ (TPPO) ₂	94%
Eu(DBM)(TTA) ₂ (TPPO) ₂	98%
Eu(DBM) ₂ (TTA)(TPPO) ₂	94%
Eu(BTFA) ₂ (TTA)(TPPO) ₂	89%
Eu(BTFA)(TTA) ₂ (TPPO) ₂	84%

As medidas de luminescência (emissão, excitação e tempo de vida) foram feitas para calcular a eficiência quântica dos complexos sintetizados. Para os cálculos da eficiência quântica foram utilizados os cálculos das taxas radioativas e não radioativas com os respectivos decaimentos do tempo de vida ($\eta = A_{\text{rad}} / A_{\text{rad}} + A_{\text{nr}} \text{rad}$). Os dados das eficiências quânticas de cada complexo sintetizado estão listados na tabela 13.

Tabela 13: Eficiência quântica dos complexos sintetizados.

Complexo	Eficiência Quântica
Eu(TTA)(TPPO) ₃ Cl ₂	44%

Eu(TTA)(BTFA)(TPPO) ₂ Cl	41%
Eu(TTA)(BTFA)(DBM)(TPPO) ₂ via Cl	44%
Eu(DBM)(BTFA)(TPPO) ₂ Cl	50%
Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂ via Cl	45%
Eu(DBM)(TPPO) ₃ (NO ₃) ₂	-
Eu(DBM)(BTFA)(TPPO) ₂ (NO ₃)	52%
Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂ via NO ₃	45%
Eu(DBM) ₂ (TPPO) ₂ Cl	15%
Eu(DBM)(TPPO) ₃ Cl ₂	-
Eu(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ Cl	51%
Eu(BTFA)(TPPO)Cl ₂	57%
Eu(DBM) ₂ (BTFA)(TPPO) ₂	33%
Eu(DBM)(BTFA) ₂ (TPPO) ₂	50%
Eu(DBM)(TTA) ₂ (TPPO) ₂	47%
Eu(DBM) ₂ (TTA)(TPPO) ₂	41%
Eu(BTFA) ₂ (TTA)(TPPO) ₂	47%
Eu(BTFA)(TTA) ₂ (TPPO) ₂	47%

Na tabela 13, foi possível observar que os complexos finais (última etapa) de cada exemplo são os mesmos, embora que sintetizados por rotas diferentes. Também é possível observar que há um aumento significativo na eficiência quântica quando o BTFA faz parte da estrutura do complexo, mostrando assim que esse ligante é bastante assimétrico. Os aumentos da eficiência quântica desses complexos mostraram a capacidade desses ligantes de serem uma melhor antena é BTFA>TTA>DBM, embora que os maiores rendimentos de síntese tenham sido para DBM>BTFA>TTA.

4.3.1. Caracterização dos Complexos

Os complexos formados foram caracterizados via espectroscopia de IV, RMN de ¹H, RMN de ³¹P, RMN de ¹⁹F para os que contêm flúor, espectrometria MALDI-TOF, Análise Elemental, e ainda foram feitos dados de luminescência de cada complexo (emissão, excitação e tempo de vida).

Para os espectros de IV foi utilizada pastilha de KBr para fazer as medidas e foi possível obter informações dos grupos funcionais presentes na estrutura do complexo. Foi possível observar a presença de dois sinais referentes à carbonila C=O com estiramentos na região entre 1590-1679 cm^{-1} ; do grupo CF_3 com estiramentos C-F na região entre 1114-1324 cm^{-1} ; do grupo P=O com estiramentos em torno de 1070 cm^{-1} .

Na figura abaixo temos um exemplo de espectro de IV para o complexo $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$ em que os estiramentos dos principais grupo funcionais apareceram em: $\nu\text{O-H}$ 3443 cm^{-1} , $\nu\text{C-H}$ 3067 – 3033 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1617 cm^{-1} , $\nu\text{P=O}$ 1121 cm^{-1} .

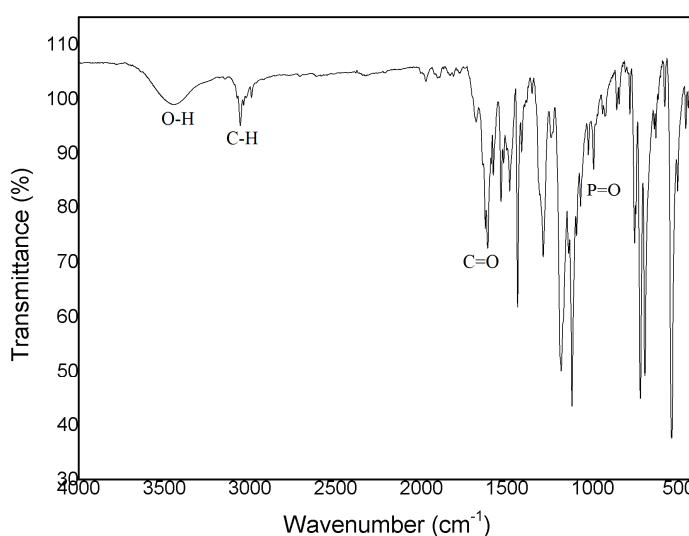


Figura 17: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.

Nos espectros de RMN de ^1H para os complexos sintetizados nos fornecem a informação a respeito dos núcleos de hidrogênio presentes na estrutura em diferentes ambientes químicos e acoplamentos com outros núcleos de hidrogênio. Foi possível observar a presença dos hidrogênios aromáticos entre $\delta 7,0$ - $8,0$ ppm dos ligantes betadiketetonatos quanto dos hidrogênios aromáticos do TPPO; também foi possível observar sinais alargados acima de $\delta 8,0$ ppm referentes ao núcleo de hidrogênio alfa entre as carbonilas das beta-dicetonas; verificamos em torno de $\delta 2$ ppm sinais de hidrogênio da água hidratada; e que o fator paramagnético de európio de uma forma geral alargaram os sinais dos núcleos de hidrogênio de todos os espectros. Um exemplo de espectro para esses tipos de complexo é mostrado a seguir.

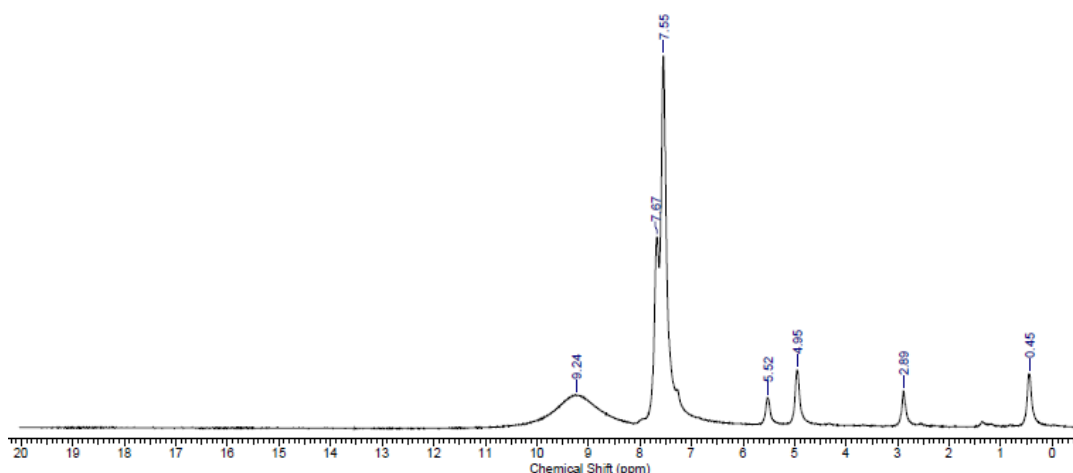


Figura 18: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$.

Nos espectros de RMN de ^{19}F verificamos núcleos de flúor referentes às estruturas dos complexos que continham BTFA e TTA. Observamos que ocorreu um deslocamento dos sinais para cada adição de ligantes iônicos na estrutura do complexo. Em todos os espectros de RMN de ^{19}F observou-se um alargamento dos sinais dos complexos em relação aos reagentes de partida BTFAH e TTAH. Na figura x mostramos o deslocamento e alargamento dos sinais dos núcleos de ^{19}F em um complexo em relação aos pré-ligantes livres TTAH e BTFAH.

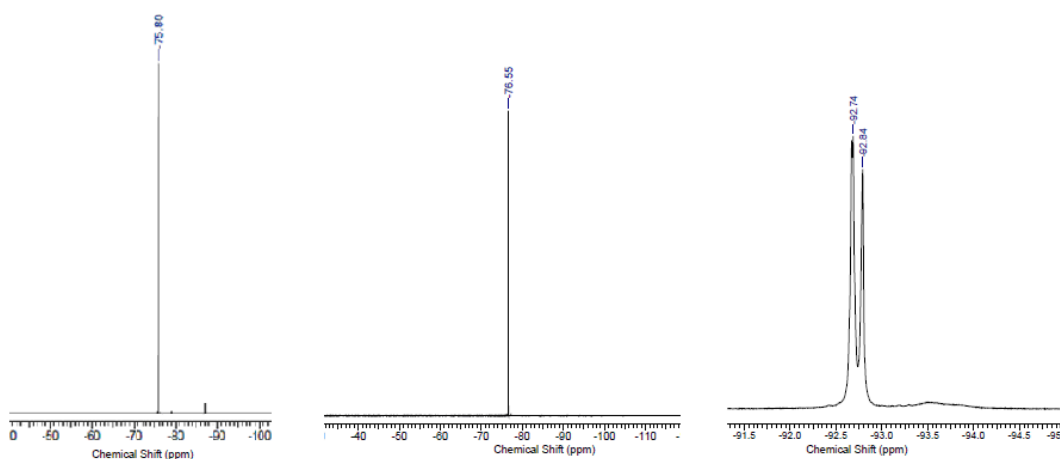


Ilustração 19: Espectros de RMN de ^{19}F dos pré-ligantes TTAH, BTFAH e do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.

Na espectroscopia de RMN de ^{31}P identificamos a existência de núcleos de fósforo oriundos do TPPO. O núcleo de fósforo é bastante sensível ao ambiente químico. Para cada adição de ligantes iônicos na estrutura do complexo o sinal do núcleo de fósforo sofre um deslocamento, além disso, mostra um alargamento dos sinais em relação ao reagente de

partida TPPO. Na figura x mostramos o deslocamento e alargamento dos sinais dos núcleos de ^{19}F em um complexo em relação aos pré-ligantes livres TTAH e BTFAH.

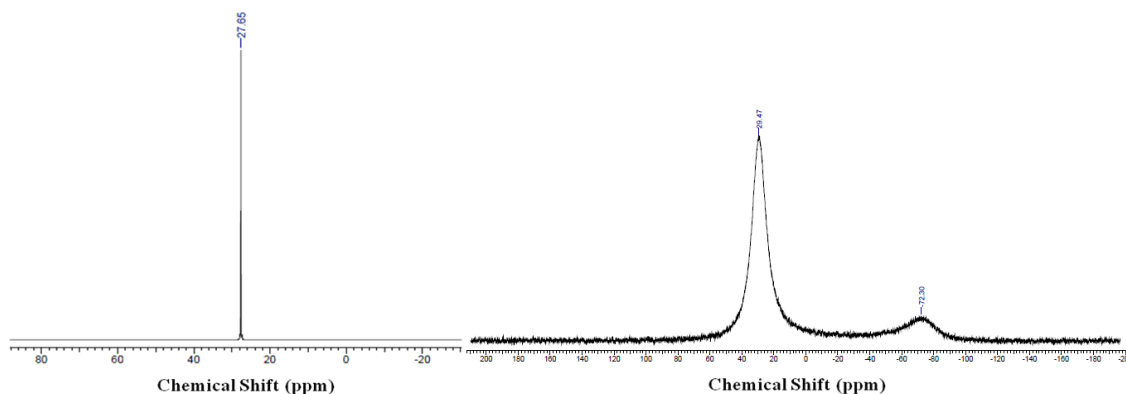


Figura 20: Espectros de RMN de ^{31}P do pré-ligante TPPO e do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.

As tabelas 14 e 15, mostram os resultados das Análises Elementares com os valores das porcentagens em massa do C e H dos valores calculados ($\%_c$) e dos valores encontrados ($\%_e$) e os valores encontrados na espectrometria MALDI-TOF/MS para os complexos finais obtidos.

Tabela 14: Fórmula molecular, massa molar e porcentagem dos elementos, C e H, dos complexos sintetizados desejados com valores calculados, c, e encontrados, e.

Complexos Obtidos	MM (g/mol)	$\% \text{C}_c$	$\% \text{C}_e$	$\% \text{H}_c$	$\% \text{H}_e$
$\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ $\text{C}_{72}\text{H}_{66}\text{Cl}_3\text{EuO}_7\text{P}_4$	1424,2	60,66	60,60	4,67	4,61
$\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$ via Cl $\text{C}_{69}\text{H}_{54}\text{EuF}_6\text{O}_8\text{P}_2\text{S}$	1371,21	60,44	60,27	3,97	3,80
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via Cl $\text{C}_{69}\text{H}_{54}\text{EuF}_6\text{O}_8\text{P}_2\text{S}$	1371,21	60,44	60,31	3,97	3,56
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ $\text{C}_{72}\text{H}_{66}\text{EuN}_3\text{O}_{16}\text{P}_4$	1505,26	57,45	57,59	4,42	4,35
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via NO_3 $\text{C}_{69}\text{H}_{54}\text{EuF}_6\text{O}_8\text{P}_2\text{S}$	1371,21	60,44	60,30	3,97	3,88

Eu(DBM) ₂ (BTFA)(TPPO) ₂ C₇₆H₆₁EuF₃O₈P₂	1373,3	66,47	66,67	4,48	4,35
Eu(DBM)(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ C₇₁H₅₆EuF₆O₈P₂	1365,26	62,47	62,64	4,13	3,93
Eu(DBM)(TTA) ₂ (TPPO) ₂ C₆₇H₅₂EuF₆O₈P₂S₂	1377,17	58,43	58,45	3,81	3,77
Eu(DBM) ₂ (TTA)(TPPO) ₂ C₇₄H₅₉EuF₃O₈P₂F	1379,26	64,44	64,64	4,31	4,37
Eu(BTFA) ₂ (TTA)(TPPO) ₂ C₆₄H₄₉EuF₉O₈P₂S	1363,17	56,40	56,86	3,62	3,74
Eu(BTFA)(TTA) ₂ (TPPO) ₂ C₆₂H₄₇EuF₉O₈P₂S₂	1369,13	54,39	54,53	3,46	3,48

Tabela 15: Fórmula molecular, massa molar e porcentagem dos elementos, C e H, dos complexos intermediários.

Complexos Finais Obtidos	MM (g/mol)	Massa Molar_e [M+H]⁺(m/z)
EuCl ₃ (TPPO) ₄ (H ₂ O) ₃ C₇₂H₆₆Cl₃EuO₇P₄	1424,20	1425,23
Eu(TTA)(BTFA)(DBM)(TPPO) ₂ via Cl C₆₉H₅₄EuF₆O₈P₂S	1371,21	1372,24
Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂ via Cl C₆₉H₅₄EuF₆O₈P₂S	1371,21	1372,31
Eu(NO ₃) ₃ (TPPO) ₄ (H ₂ O) ₃ C₇₂H₆₆EuN₃O₁₆P₄	1505,26	1506,37
Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂ via NO ₃ C₆₉H₅₄EuF₆O₈P₂S	1371,21	1372,25
Eu(DBM) ₂ (BTFA)(TPPO) ₂ C₇₆H₆₁EuF₃O₈P₂	1373,30	1374,44

Eu(DBM)(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ C₇₁H₅₆EuF₆O₈P₂	1365,26	1366,43
Eu(DBM)(TTA) ₂ (TPPO) ₂ C₆₇H₅₂EuF₆O₈P₂S₂	1377,17	1378,28
Eu(DBM) ₂ (TTA)(TPPO) ₂ C₇₄H₅₉EuF₃O₈P₂F	1379,26	1380,39
Eu(BTFA) ₂ (TTA)(TPPO) ₂ C₆₄H₄₉EuF₉O₈P₂S	1363,17	1364,27
Eu(BTFA)(TTA) ₂ (TPPO) ₂ C₆₂H₄₇EuF₉O₈P₂S₂	1369,13	1370,18

A tabela abaixo fornece a informação dos resultados de MALDI-TOF com o valor da massa molar calculada (Massa Molar_c) e massa molar encontrada (Massa Molar_e (M+H⁺)) para os complexos finais obtidos.

4.4. Nova Estratégia de Otimização da Síntese de Complexos Ternários Mistos de Európio com ligantes Iônicos via *One Pot*

O potencial de aplicação destes complexos iônicos mistos de európio é irrefutável. Neste sentido, resolvemos aperfeiçoar uma rota sintética mais simples que proporcionasse uma maior eficiência, com menos tempo de reação, melhores rendimentos globais e redução importante dos reagentes de partida. Com esse objetivo foi utilizada a metodologia denominada de *One Pot* que consiste em se adicionar, em um único balão de reação, diferentes ligantes iônicos de forma ordenada e controlada para se obter o complexo iônico misto final. Complexos análogos foram preparados com a introdução de cada ligante iônico de etapa por etapa até formar o complexo final iônico misto (ver capítulo anterior) idêntico ao complexo iônico misto sintetizado num único balão que será descrito a seguir.

Escolhemos fazer essa reação utilizando a síntese rápida descrita anteriormente (capítulo anterior) com adição de ligantes iônicos, para garantir que houvesse a troca com o ligante não-iônico TPPO, uma vez que acreditamos que dessa forma garantimos que os fatores cinéticos e termodinâmicos nessa troca sejam melhores que os fatores na troca de ligantes iônicos por água na síntese usual (SU). O esquema a seguir mostra a síntese geral a partir de 4 etapas num único balão para a formação do complexo iônico misto de európio

utilizando essa metodologia *One Pot*.

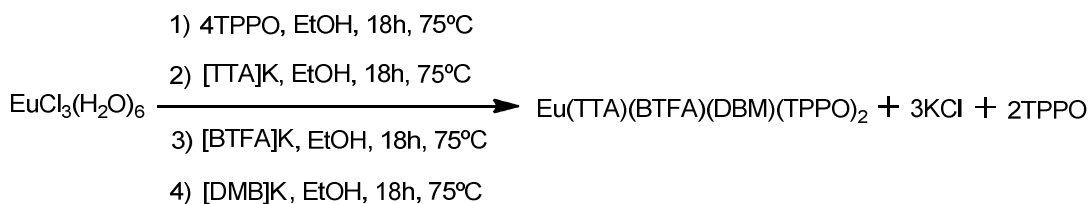


Figura 21: Esquema de síntese do complexo iônico misto utilizando a metodologia *One Pot*.

O tempo de reação é reduzido utilizando essa metodologia porque temos a adição dos ligantes iônicos sem precisar esperar o processo de extração da reação, purificação e cristalização de cada etapa. A estratégia de se obter o complexo final foi fazer o controle termodinâmico e cinético de reação: diminuindo-se a temperatura da reação na adição de cada ligante e aumentando o tempo de adição. Ao diminuir a temperatura de reação na adição de cada ligante e o aumento no tempo de adição é para garantir que cada ligante entre em uma estrutura diferente em cada etapa. Quanto aos fatores termodinâmicos esses são controlados com o aumento gradativo da temperatura. Esse procedimento na adição desses ligantes iônicos é feito de maneira semelhante, pois é necessário fazer esse procedimento para se garantir a obtenção de uma mesma estrutura de complexo.

Os complexos de európio que possuem dois ou mais ligantes iônicos do tipo β -dicetonatos podem ter o efeito da triboluminescência observado. Verificamos que esse efeito ficou mais evidenciado quando adicionamos três ligantes iônicos diferentes empregando as rotas da SR e *One Pot*. Esta última, aparentemente apresentou um efeito mais intenso da triboluminescência.

O complexo sintetizado pela metodologia *One Pot* ($\text{Eu(TTA)(BTFA)(DBM)(TPPO)}_2$) com a continuidade ao friccionar várias vezes os dados de luminescência mostraram que a eficiência quântica vai diminuindo, mas pode ser recuperada com a recristalização do produto em etanol.

4.4.1. Caracterização do Complexo

Os complexos formados por essa metodologia foram caracterizados via Espectroscopia de IV, de RMN de ^1H , de RMN de ^{19}F , de RMN de ^{31}P , Espectrometria de Massa (MALDI-TOF/MS), Análise Elementar, e os dados obtidos foram semelhantes aos dados dos complexos utilizando-se a metodologia já descrita anteriormente no capítulo anterior. Esses resultados mostraram que o procedimento *One Pot* é bastante eficaz para

síntese de complexos iônicos mistos de európio altamente luminescentes, reduzindo o tempo global de reação, facilitando o procedimento experimental e, principalmente, diminuindo significativamente a quantidade dos reagentes de partida utilizados em até 50%.

Na figura a seguir mostramos as semelhanças nos espectros de RMN de ^1H , de RMN de ^{19}F e do RMN de ^{31}P nos complexos finais $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via *One Pot* comparado com o $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$, que é mesmo complexo em duas rotas diferentes.

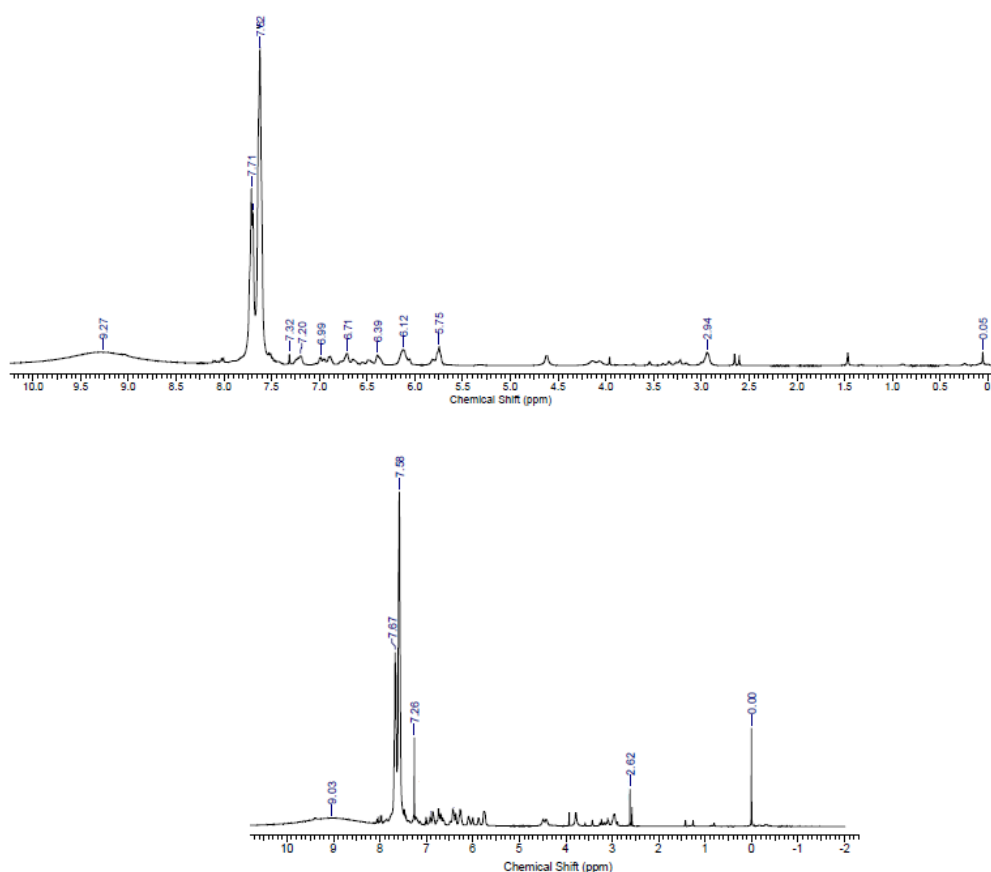


Figura 22: Espectros de RMN de ^1H dos complexos finais $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via *One Pot* comparado com o $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.

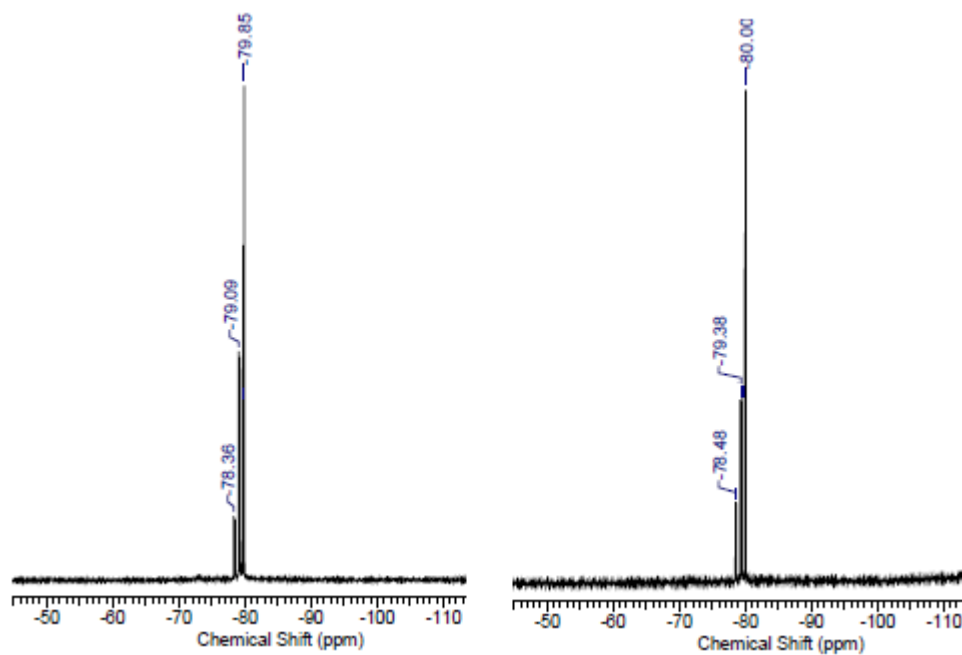


Figura 23: Espectros de RMN de ^{19}F dos complexos finais $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via *One Pot* comparado com o $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.

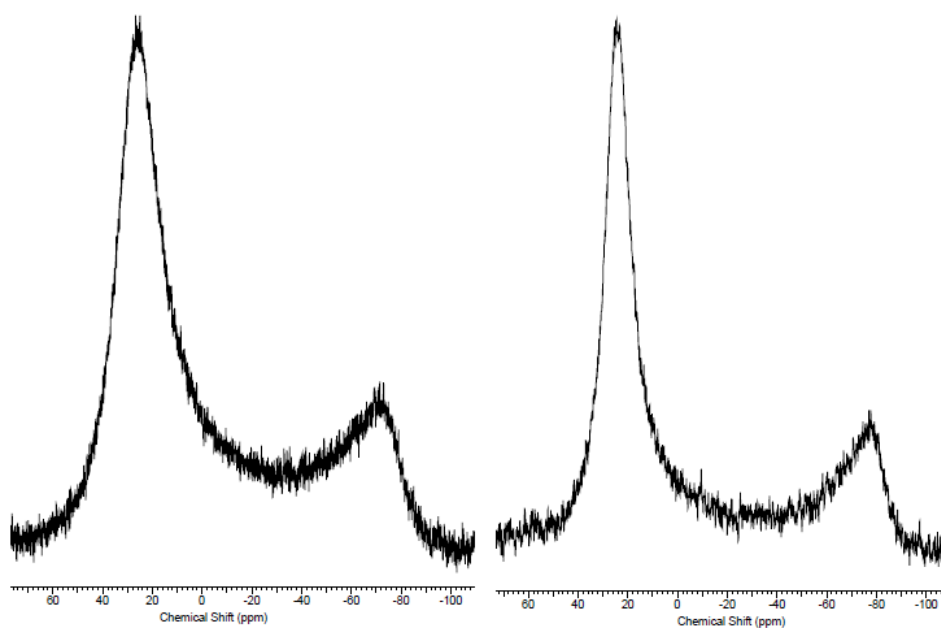


Figura 24: Espectros de RMN de ^{31}P dos complexos finais $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via *One Pot* comparado com o $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.

5. CONCLUSÕES

As duas novas estratégias de síntese desenvolvidas neste trabalho para complexos luminescentes de Eu^{3+} utilizando como ligantes iônicos β -dicetonatos foram muito bem sucedidas. A primeira delas denominada por nós de Síntese Rápida (SR) resultou na formação de 6 complexos do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_2$ que culminou numa diminuição de cerca de 50% na média global do tempo de reação para a obtenção dos complexos puros e num aumento de 27% na média global dos rendimentos de reação, em comparação com os mesmos 6 complexos utilizando a metodologia mais utilizada na literatura. Essa metodologia da SR se mostrou como a maneira mais eficaz de se obter complexos desse tipo e é a atualmente adotada no nosso laboratório.

A metodologia da síntese rápida foi também aplicada no processo de introdução de uma assimetria na estrutura de 3 complexos de Eu^{3+} resultando numa considerável intensificação das suas luminescências. Estas assimetrias foram geradas tanto a partir de ligantes não-iônicos diferentes levando a complexos mistos do tipo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}, \text{L}')$ quanto a partir de ligantes iônicos diferentes produzindo complexos mistos do tipo $\text{Eu}(\beta', \beta'', \beta''')(\text{TPPO})_2$.

Para os complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}, \text{L}')$, os rendimentos das reações (SR) ficaram entre 51-70% o que comprovamos experimentalmente e, em seguida, teoricamente, que uma ordem ligantoquímica é obedecida e que para os ligantes não-iônicos ficou: $\text{TPPO} > \text{PTSO} > \text{DBSO} > \text{H}_2\text{O}$. Além disso, nesta parte do trabalho demonstramos que as medidas de A_{rad} puderam ser utilizadas na previsão do aumento da luminescência dos complexos formados quando comparados com os dados de A_{rad} dos complexos conhecidos do tipo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_2$.

Utilizando a SR na formação de complexos iônicos mistos do tipo $\text{Eu}(\beta', \beta'', \beta''')(\text{TPPO})_2$ comprovamos mais uma vez que o aumento na assimetria dos complexos aumenta a eficiência quântica em cerca de 20% em relação aos complexos menos assimétricos.

A segunda estratégia sintética desenvolvida foi muito impactante nos seus resultados para a obtenção dos complexos mistos do tipo $\text{Eu}(\beta', \beta'', \beta''')(\text{TPPO})_2$. Neste caso inovamos ao utilizar a metodologia denominada de *One Pot*, pois proporcionou menores tempos de reação, melhores rendimentos globais e uma grande redução na utilização dos reagentes de

partida, contribuindo assim para uma química mais verde.

De forma surpreendente observamos o efeito da triboluminescência em alguns complexos de iônicos mistos sintetizados ao atritarmos seus cristais com uma espátula faíscas de luz luminescente surgiram. Percebemos também que esse efeito foi mais acentuado para complexos que foram sintetizados a partir da metodologia *One Pot*, com três ligantes iônicos mistos. O efeito da triboluminescência possui muitas aplicações na ciência de materiais.

Tanto os complexos intermediários quanto os complexos finais sintetizados neste trabalho foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho, Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , Espectroscopia de RMN de ^{19}F , Espectroscopia de RMN de ^{31}P , Espectrometria de Massas MALDI-TOF/MS e Análise Elementar, onde foram obtidas e alguns estão apresentados no corpo do texto do trabalho bem como no apêndice. Foi possível, através das análises e dos espectros, inferir que os complexos são os esperados por ambas as rotas.

6. PERSPECTIVAS

- Utilizar a técnica de Raio-X de monocristal para determinar exatamente a estrutura dos principais complexos sintetizados.
- Desenvolver uma nova metodologia, a síntese ultrarápida, para obtenção de complexos mistos via *One Pot*. A inovação dessa rota seria adicionando inicialmente ligantes não-iônicos seguido da adição de ligantes iônicos, sem o deslocamento ligantes.
- Sintetizar complexos de európio totalmente mistos, com ligantes não-iônicos e iônicos mistos, buscando intensificar ainda mais a luminescência.
- Verificar a estabilidade térmica e tempo de vida sob radiação de luz.
- Buscar aplicações em materiais para complexos com β -dicetonatos com alta eficiência quântica .
- Introduzir os complexos triboluminescentes em polímeros, para serem utilizados para acompanhar tensões em filmes poliméricos de acordo com a luminescência.

REFERÊNCIAS

1. Shriver, Duward; Atkins, Peter. Química Inorgânica; 4º Edição; Bookman; Porto Alegre, **2008**;
2. Crosby, G. A. Whan and R. M. Alire, *J. Chem. Phys.*, **1961**, 34, 743;
3. Kleinerman, M. Bull, *Amer. Phys. Soc.*, **1964**, 9, 265;
4. Bhaumik, M. L.; El-Sayed, M. A., *J. Chem. Phys.*, **1965**, 42, 787;
5. Melson, G. A.; Olszanski, D. J.; Roach, E. T. J., *Chem. Soc. Chem Comm.*, **1974**, 226;
6. Júnior, Severino A.; Almeida, F. V.; Sá, G. F.; Donegá, C. de Mello., *J. Lumin.*, **1997**, 72-74, 226;
7. Mesquita, M. E.; Sá, G. F.; Malta, O. I., *J. Chem. Res.*, **1996**, s, 120;
8. Horrocks Jr., W.; Albim, M., *Prog. Inorg. Chem.*, **1984**, 31, 9;
9. Frey, S. T.; Gong, M. L.; Horrocks Jr., W. D. *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 3229-3234;
10. Júnior, S. Alves, Estudos Espectroscópicos de Complexos Mistos de β -dicetonas com Íons Lantanídeos (III), *Tese de Doutorado*, UFPE, **1998**;
11. Ramya, A. R.; Sharma, D., Natarajan, S.; Reddy, M. L. P., *Inor. Chem.*, **2012**, 51, 8818-8826;
12. Ramya, A. R.; Reddy, M. L. P.; Cowley, A. H.; Vasudevan, K. V., *Inorg. Chem*, **2010**, 49, 2407-2415;
13. Jinshan, W.; Xinjun, X.; Yuan, T.; Chuang, Y; Ronghua, L.; Lidong, L., *J. Mater. Chem.*, **2015**, 3, 2856-2864;
14. Gusev, A. N.; Shul'gin, V. F.; Meshkova, S. B.; Doga, P. G.; Hasegawa, M.; Aleksandrov, G. G.; Eremenko, I. L.; Linert, W., *Inorg. Chim. Acta.*, **2012**, 387, 321;
15. Carlos, L. D.; Ferreira, R. A. S.; Zea Bermudez, V.; Ribeiro, S. J. L., *Adv. Mater*, **2009**, 21, 509-534;
16. J. Rocha, L. D.; Carlos, F. A.; Paz, D. Ananias, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 926-940;
17. Butler, S. J.; Parker, D., *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 42, 1652-1666;
18. Yuanjing, C.; Banglin, C.; Guodong, Q., *Cood. Chem. Rev.*, **2014**, 273, 76-86;
19. Bunzli, J. C. G., *J. Cood. Chem.*, **2014**, 67, 3706-3733;
20. Datão, T.; Wei, Z.; Yongsheng, L.; Haomiao, Z.; Xuenyuan, C., *Cood. Chem. Rev.*, **2014**, 273, 13-29;
21. Reddy, M. L. P.; Divya, V.; Pavithran, R., *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 15249-15262;
22. Huang, X.; Han, S.; Huang, W.; Liu, X., *Chem. Soc. Rev*, **2013**, 42, 173-201;

23. Kido, J.; Okamoto, Y., *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 2357-2368;
24. Sun, P. P.; Duan, J. P.; Lih, J. J.; Cheng, C. H., *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, 13, 683-691;
25. Wang, Q. M.; Yan, B., *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **2006**, 177, 1-5;
26. Pei, J.; Liu, X. L.; Yu, W. L.; Lai, Y. L.; Niu, Y. H.; Cao, Y., *Macromolecules*, **2002**, 35, 7274-7280;
27. Sá, G. F.; Malta, O. L.; Mello, D. C.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P. A.; Silva, F. E. J., *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 196, 165-195;
28. Tsukube, H.; Shinoda, S., *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 2389-2403;
29. Elhabiri, M.; Hamacek, J.; Humbert, N.; Bunzlib, J. C. G.; Albrecht-Gary, A. M., *New J. Chem.*, **2004**, 28, 1096-1099;
30. Tan, M.; Wang, G.; Hai, X.; Y, Z.; Yuan, J., *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 2896-2901;
31. Kido, L; Nagai, K.; Okamoto, Y., *Chem. Lett.*, **1991**, 1267;
32. Kido, L; Nagai, K.; Okamoto, Y., *J. Alloys. Compd.*, **1993**, 30, 192;
33. Nakada, N.; Tsutsui, T.; Saito, S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1994**, 33, 863;
34. Huang, L.; Wang, K. Z.; Huang, C. H.; Li, F. Y.; Huang, Y. Y., *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 790;
35. Eliseeva, S. V.; Bunzli, J. C. G., *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 189;
36. Iwanaga, H.; Amano, A.; Aiga, F.; Harada, K. Oguchi., *J. Alloys Compd.*, **2006**, 408-412, 921;
37. Aiga, F.; Iwanaga, H.; Amano, A., *J. Phys. Chem. A.*, **2005**, 109, 11312;
38. Wang, H.; Ele, P.; Liu, S., Shi, J.; Gong, M., *Appl. Phys. B.*, **2009**, 97, 481;
39. Lima, Nathalia B. D.; Gonçalves, Simone M. C.; Júnior, Severino A.; Simas, Alfredo M., *SCI REP-UP*, **2013**, 3, 2395;
40. Lima, Nathalia B. D.; Silva, Anderson I. S.; Gonçalves, Simone M. C.; Simas, Alfredo M., *J. of Luminescence*, **2015**, 170, 505-512;
41. Lima, Nathalia B. D.; Silva, Anderson I. S.; Junior, G. P. C.; Simas, Alfredo M.; Gonçalves, Simone M. C., *Plos One*, **2015**, 10, 0143998;
42. Filho, M. a. M.; Dutra, J. D. L.; Rocha, G. B.; Freire, R. O.; Simas, A. M., Sparkle/RM1 Parameters for the Semiempirical Quantum Chemical Calculation of Lanthanide Complexes, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 16747.

APÊNDICE

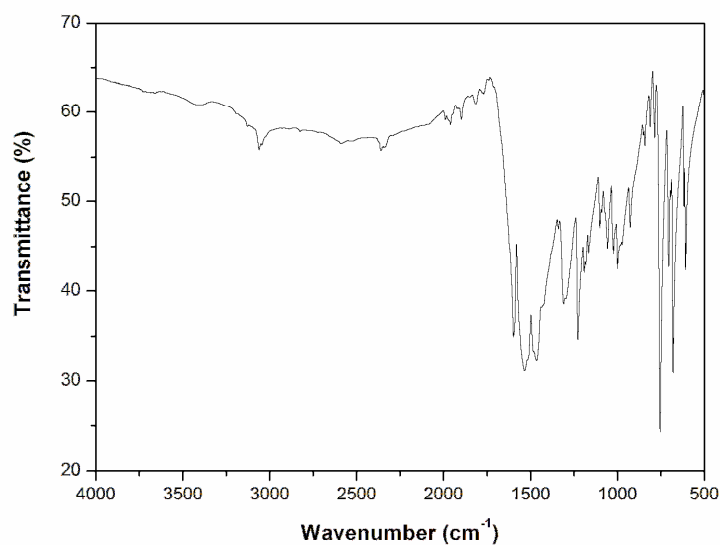


Figura 25: Espectro de Infravermelho do Ligante Livre DBMH.

Ligante Livre DBMH (pastilha de KBr): ν =C-H 3060 cm^{-1} –3038 cm^{-1} , ν C=O 1599 cm^{-1} .

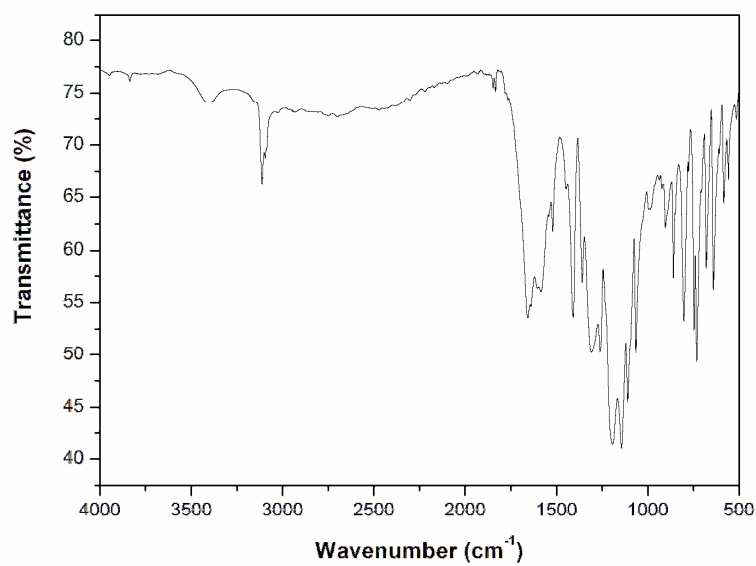


Figura 26: Espectro de Infravermelho do Ligante Livre TTAH.

Ligante Livre TTAH (pastilha de KBr): ν =C-H 3107 cm^{-1} –3087 cm^{-1} , ν C=O 1655 cm^{-1} .

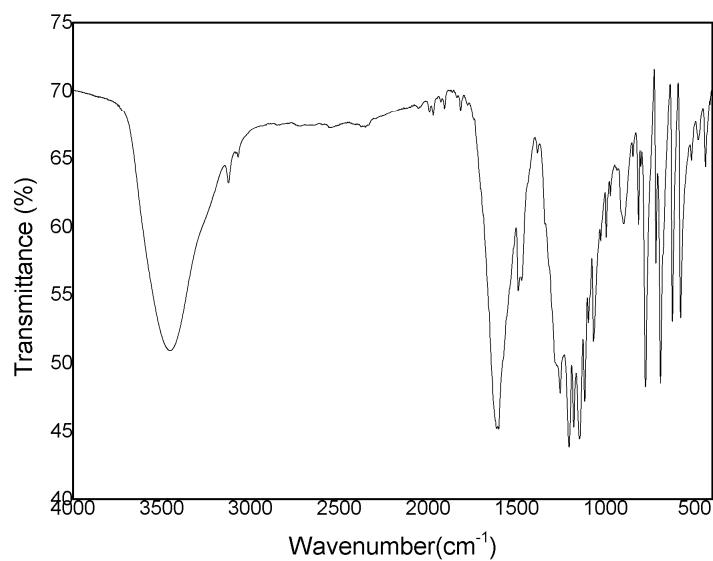


Figura 27: Espectro de Infravermelho do Ligante Livre BTFAH.

Ligante Livre BTFAH (pastilha de KBr): ν =C-H 3111 cm^{-1} –3097 cm^{-1} , ν C=O 1635 cm^{-1} .

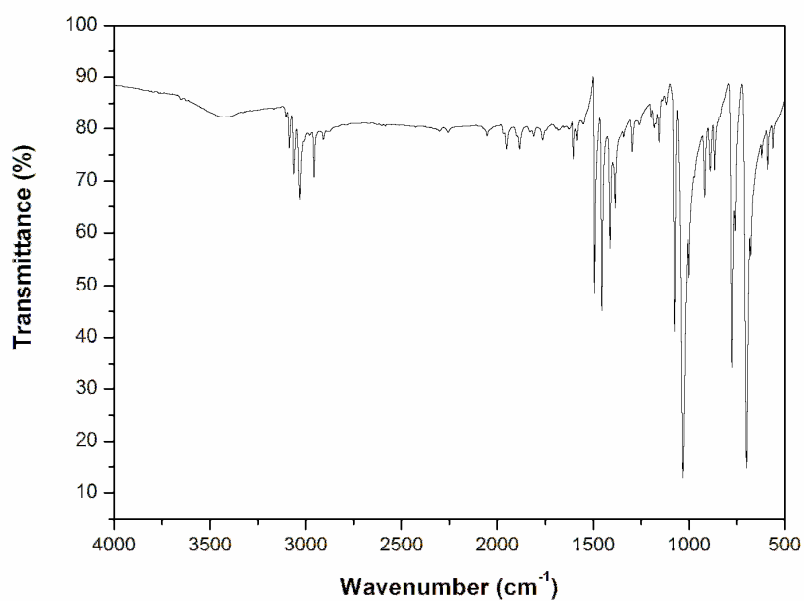


Figura 28: Espectro de Infravermelho do Ligante Livre DBSO.

Ligante Livre DBSO (pastilha de KBr): ν =C-H 3102 cm^{-1} –3036 cm^{-1} , ν CH₂ 2960 cm^{-1} –2913 cm^{-1} , ν S=O 1032 cm^{-1} .

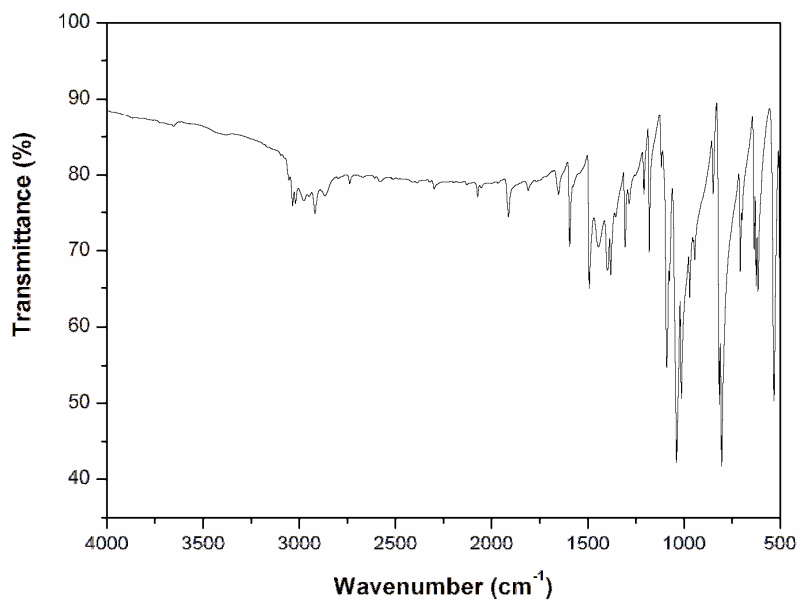


Figura 29: Espectro de Infravermelho do Ligante Livre PTSO.

Ligante Livre PTSO (pastilha de KBr): $\nu=\text{C-H}$ 3051 cm^{-1} –3017 cm^{-1} , νCH_3 2975 cm^{-1} –2862 cm^{-1} , $\nu\text{S=O}$ 1037 cm^{-1} .

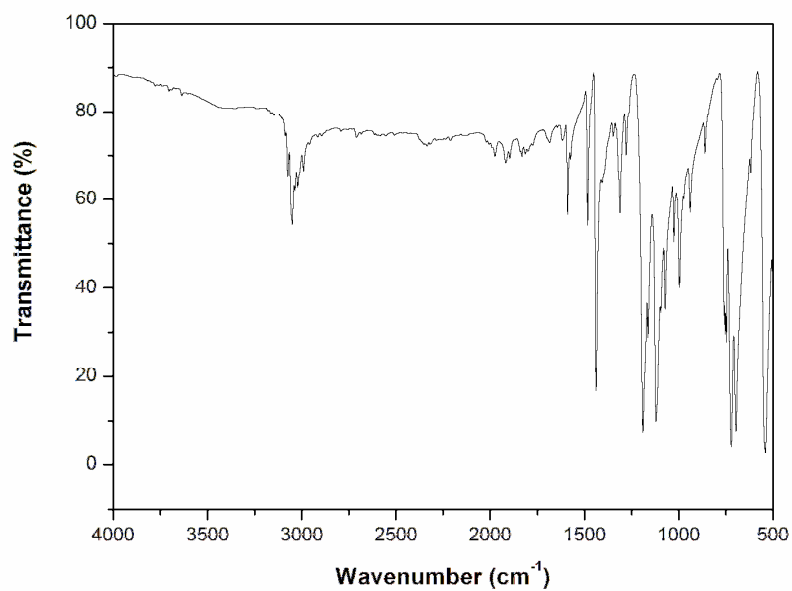


Figura 30: Espectro de Infravermelho do Ligante Livre TPPO.

Ligante Livre TPPO (pastilha de KBr): $\nu=\text{C-H}$ 3091 cm^{-1} –3000 cm^{-1} , $\nu\text{P=O}$ 1118 cm^{-1} .

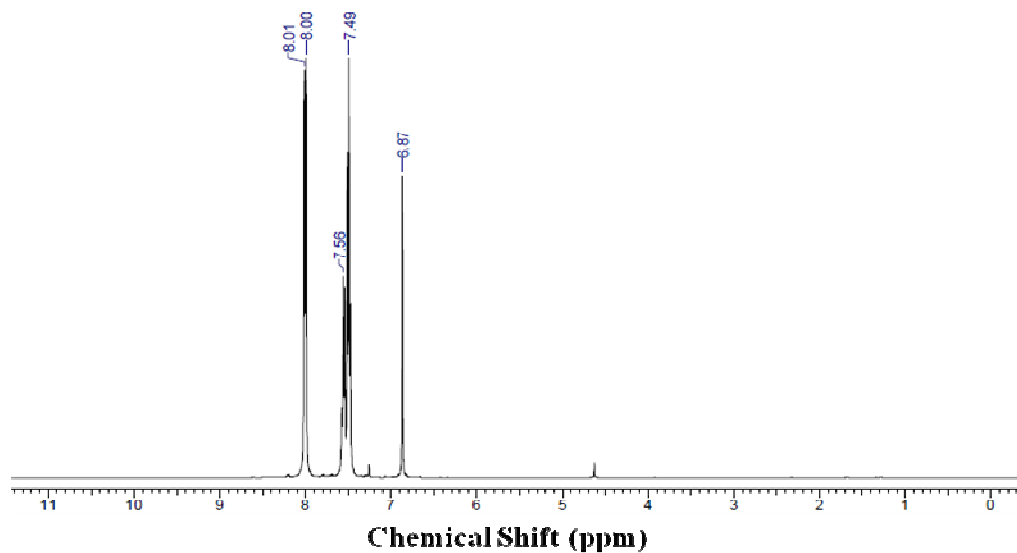


Figura 31: Espectro RMN de ^1H do Ligante Livre DBMH.

Ligante Livre DBMH (400 MHz, CDCl_3): δ 8.01-6.67 ppm (m, Ar.), 4.69 ppm (m, CH_2).

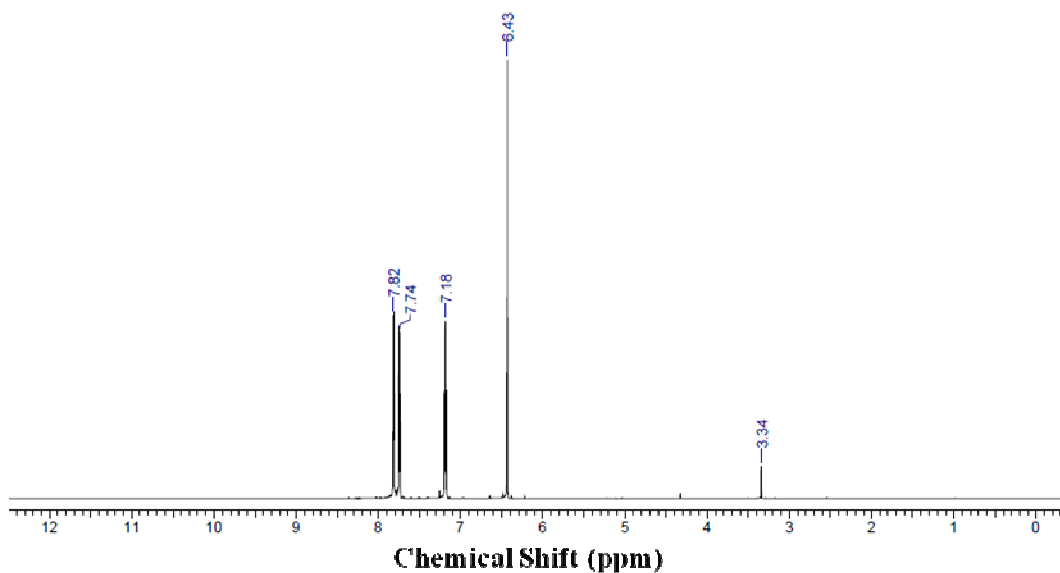


Figura 32: Espectro RMN de ^1H do Ligante Livre TTAH.

Ligante Livre TTAH (400 MHz, CDCl_3): δ 7.62-6.43 ppm (m, Ar.), 3.34 ppm (m, CH_2).

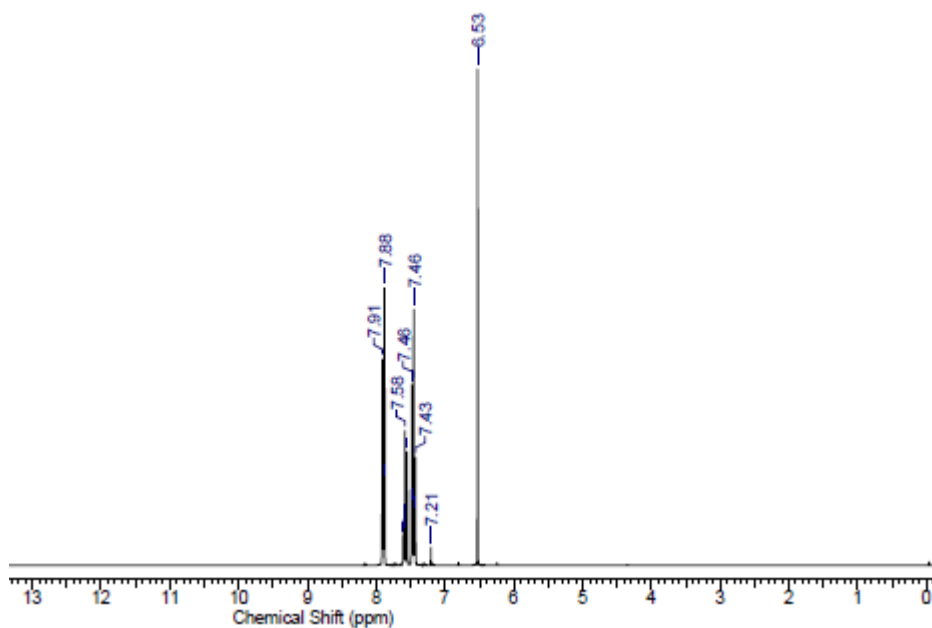


Figura 33: Espectro RMN de ^1H do Ligante Livre BTFAH.

Ligante Livre BTFAH (400 MHz, CDCl_3): δ 7.91-6.53 ppm (m, Ar.).

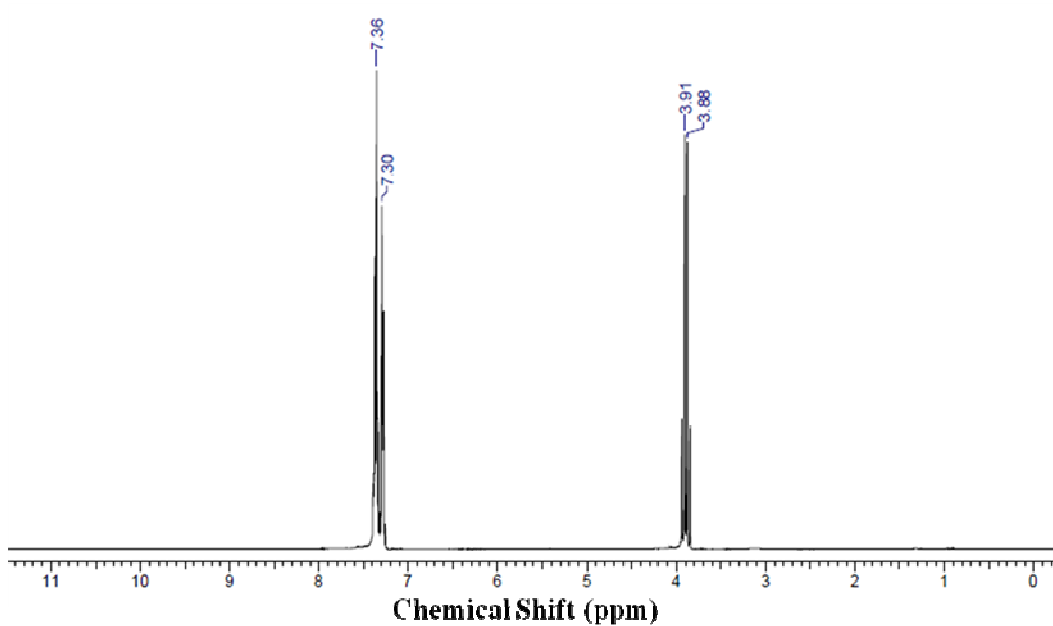


Figura 34: Espectro RMN de ^1H do Ligante Livre DBSO.

Ligante Livre DBSO (400 MHz, CDCl_3): δ 7.36-7.30 ppm (m, Ar.), 3.91-3.88 ppm (m, CH_2).

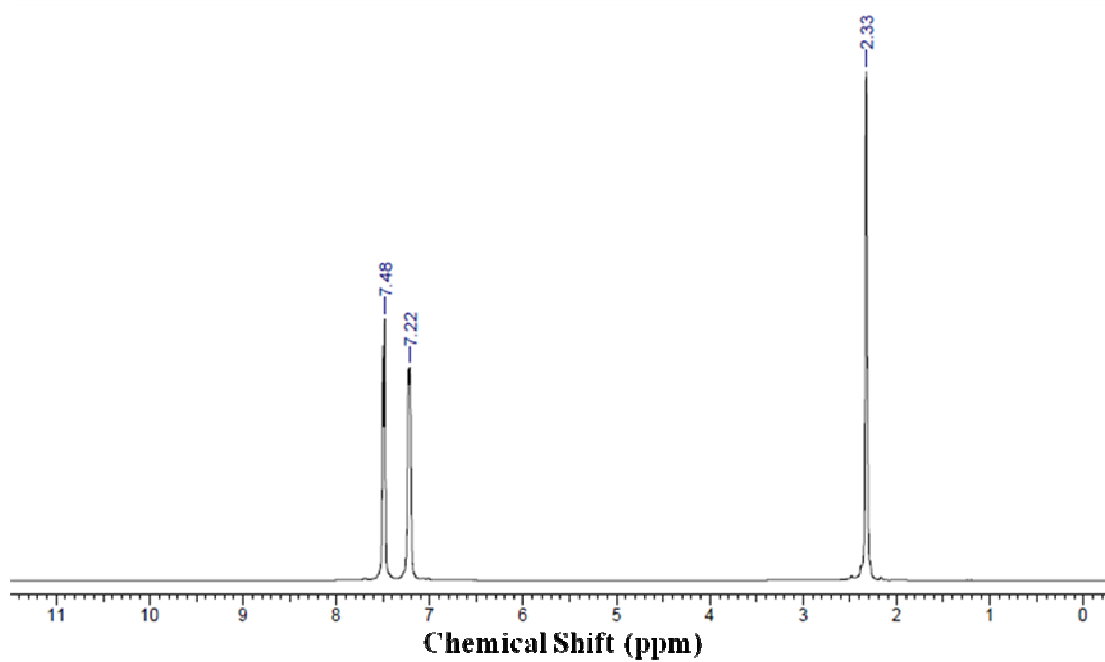


Figura 35: Espectro RMN de ^1H do Ligante Livre PTSO.

Ligante Livre PTSO (400 MHz, CDCl_3): δ 7.48-7.22 ppm (m, Ar.), 2.33 ppm (s, CH_3).

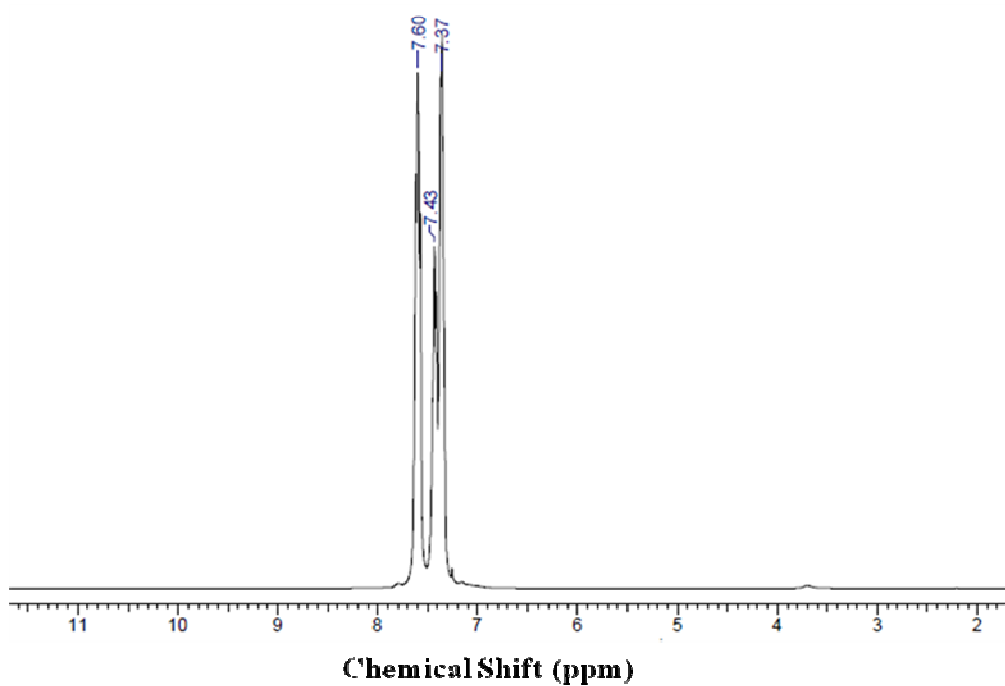


Figura 36: Espectro RMN de ^1H do Ligante Livre TPPO.

Ligante Livre TPPO (400 MHz, CDCl_3): δ 7.60-7.37 ppm (m, Ar.).

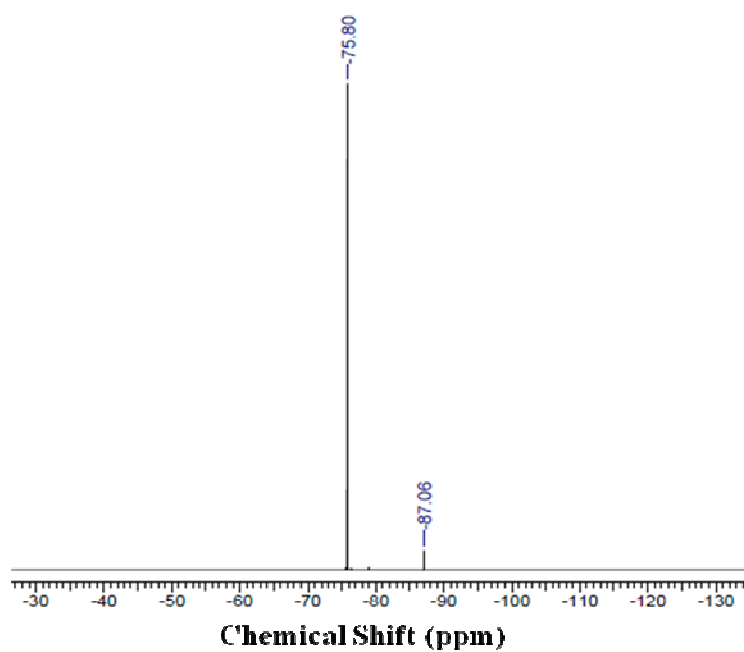


Figura 37: Espectro RMN de ^{19}F do Ligante Livre TTAH.

Ligante Livre TTAH (400 MHz, CDCl_3): δ -75.80 ppm.

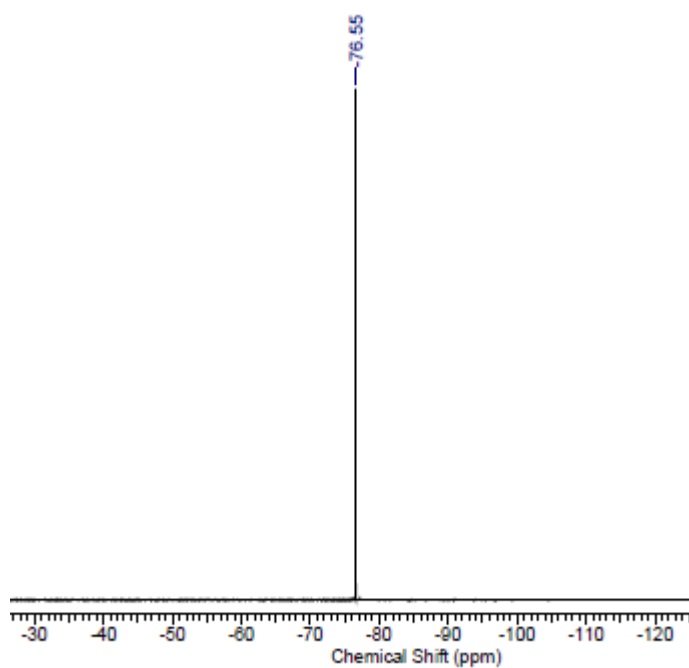


Figura 38: Espectro RMN de ^{19}F do Ligante Livre BTFAH.

Ligante Livre BTFAH (400 MHz, CDCl_3): δ -76.55 ppm.

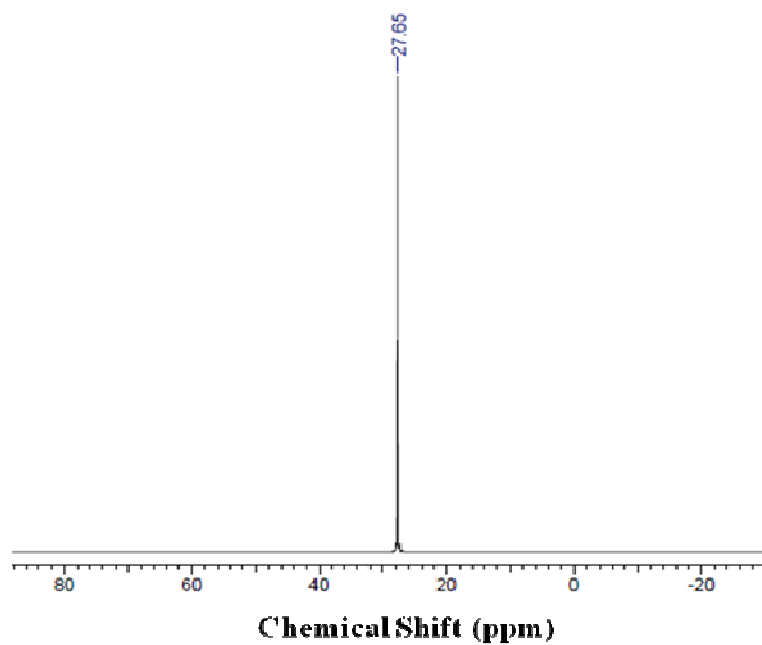


Figura 39: Espectro RMN de ^{31}P do Ligante Livre TPPO.

Ligante Livre TPPO (400 MHz, CDCl_3): δ 28 ppm.

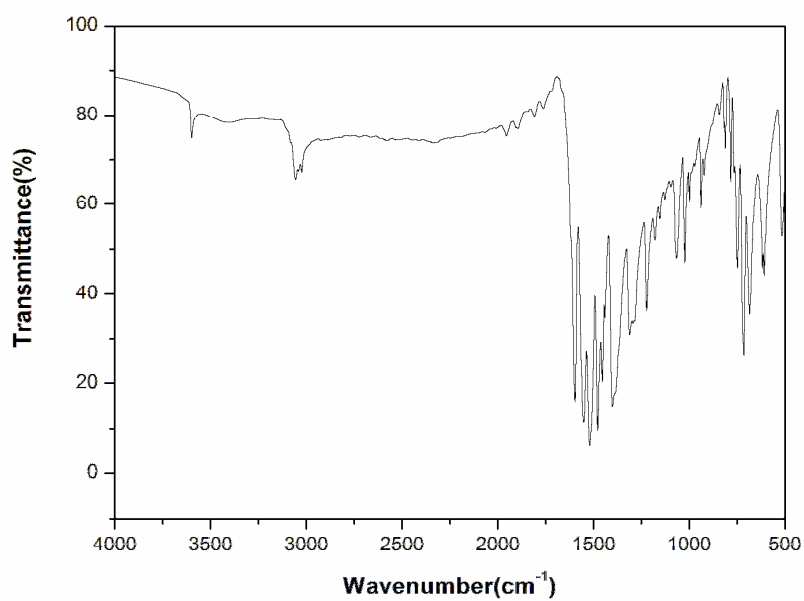


Figura 40: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (pastilha de KBr): $\nu_{\text{O-H}}$ 3604 cm^{-1} , $\nu_{\text{(=C-H)}}$ 3060-3015 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1596 cm^{-1} .

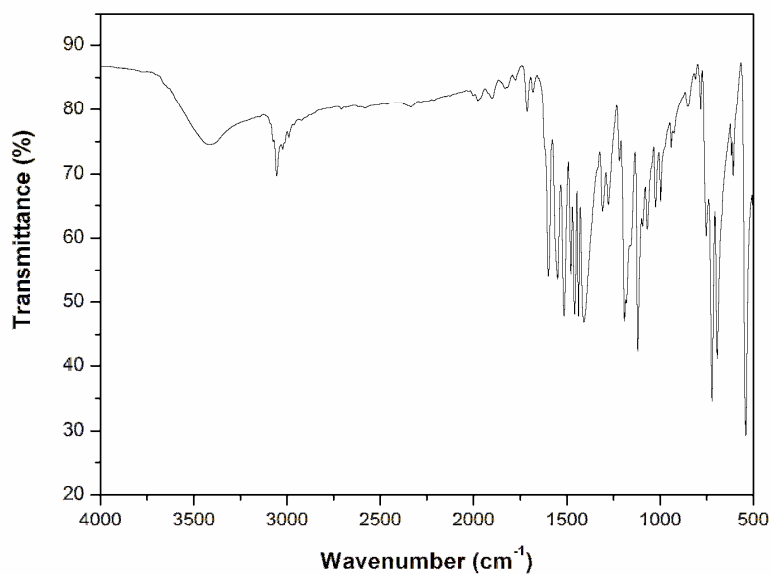


Figura 41: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$.

$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ (pastilha de KBr): $\nu=\text{C}-\text{H}$ 3082-3027 cm^{-1} , $\nu\text{C}=\text{O}$ 1599 cm^{-1} , $\nu\text{P}=\text{O}$ 1070 cm^{-1} .

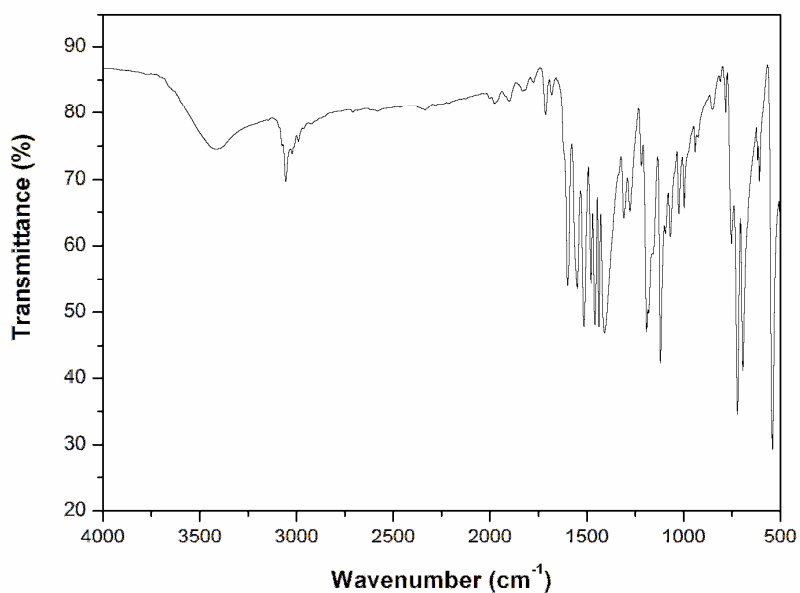


Figura 42: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$.

$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ (pastilha de KBr): $\nu(=\text{C}-\text{H})$ 3055 -3018 cm^{-1} , νCH_2 2956 cm^{-1} , $\nu\text{C}=\text{O}$ 1594 cm^{-1} , $\nu\text{S}=\text{O}$ 1022 cm^{-1} .

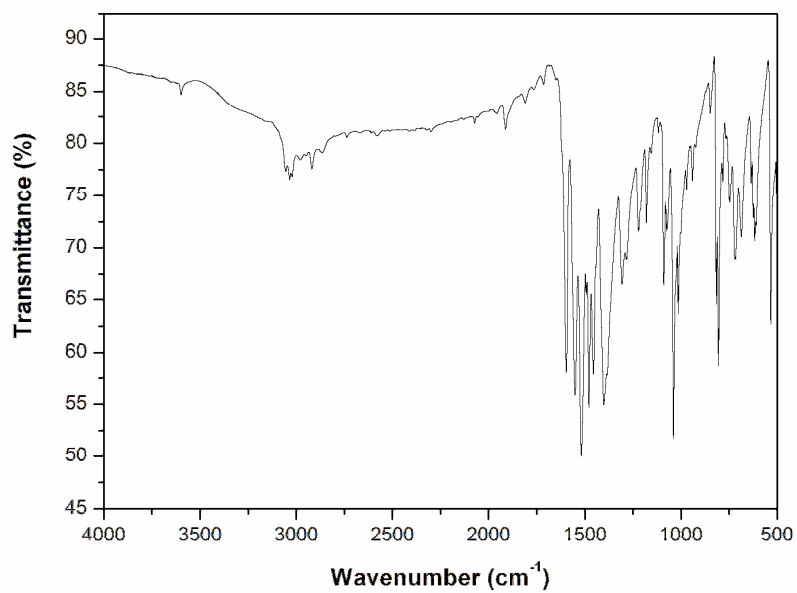


Figura 43: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$.

$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ (pastilha de KBr): $\nu(\text{=C-H})$ 3060–3013 cm^{-1} , νCH_3 2980–2861 cm^{-1} ,
 $\nu\text{C=O}$ 1595 cm^{-1} , $\nu\text{S=O}$ 1012 cm^{-1} .

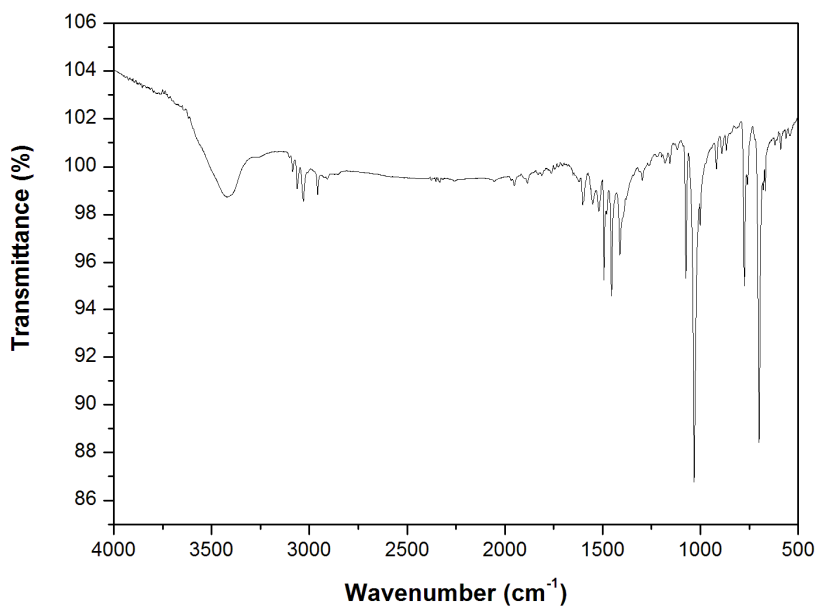


Figura 44: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO, TPPO})$.

Eu(DBM)₃(DBSO, TPPO) (pastilha de KBr): $\nu(\text{=C-H})$ 3097-3027 cm^{-1} , νCH_2 2960 cm^{-1} ,
 $\nu\text{C=O}$ 1597 cm^{-1} , $\nu\text{S=O}$ 1027 cm^{-1} , $\nu\text{P=O}$ 1082 cm^{-1} .

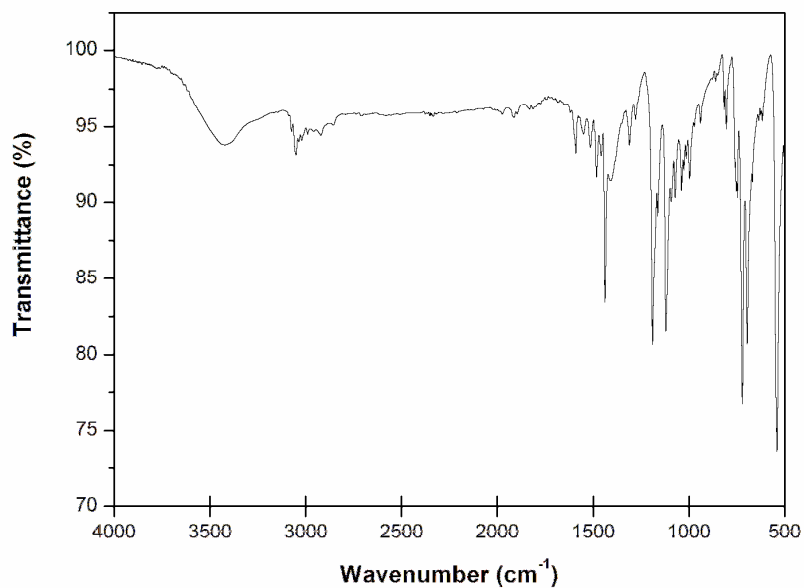


Figura 45: Espectro de Infravermelho do Eu(DBM)₃(PTSO, TPPO).

Eu(DBM)₃(PTSO, TPPO) (pastilha de KBr): $\nu(\text{=C-H})$ 3074-3022 cm^{-1} , νCH_3 2984-2913 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1584 cm^{-1} , $\nu\text{S=O}$ 999 cm^{-1} , $\nu\text{P=O}$ 1073 cm^{-1} .

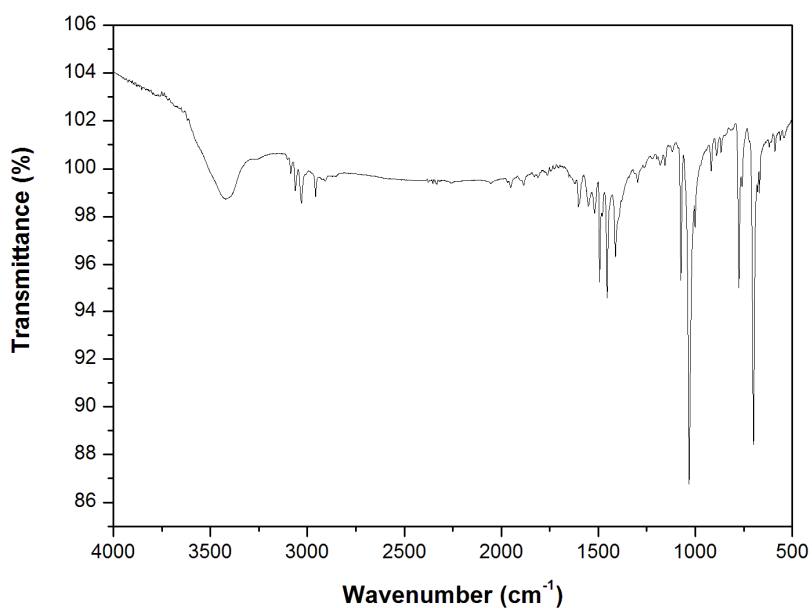


Figura 46: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{DBSO})$.

$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO}, \text{DBSO})_2$ (pastilha de KBr): $\nu(\text{=C-H})$ 3094 -3022 cm^{-1} , νCH_2 2961 cm^{-1} , νCH_3 2914-2857 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1599 cm^{-1} , $\nu\text{S=O}$ 1031 e 998 cm^{-1} .

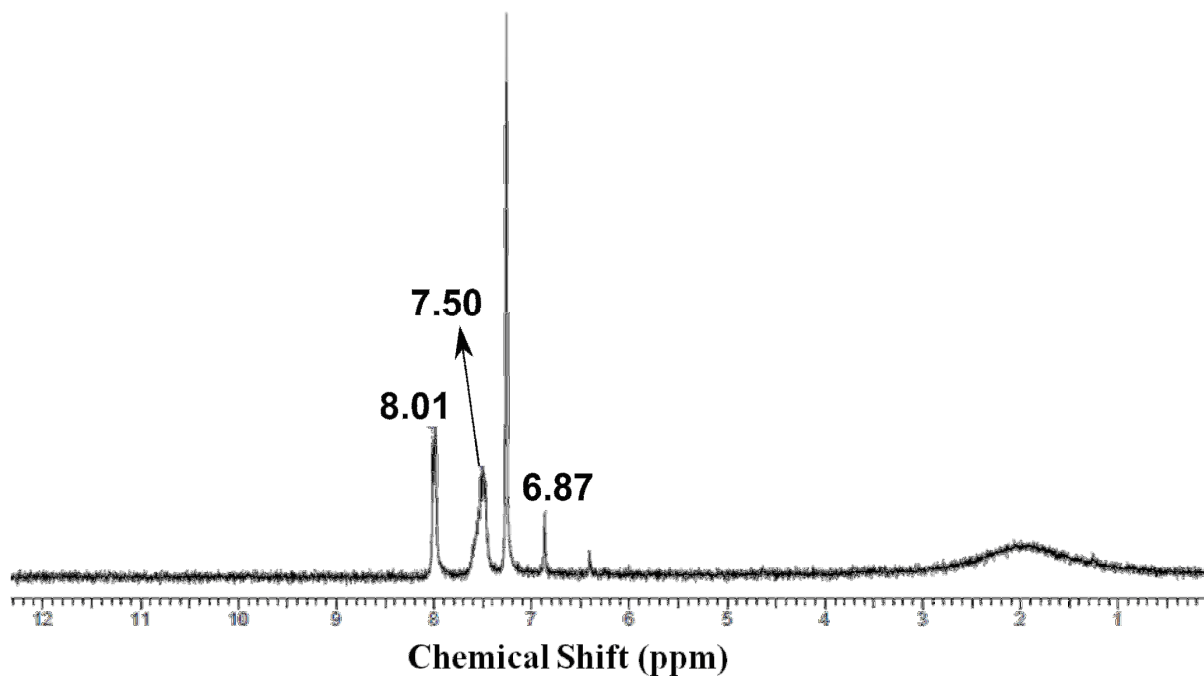


Figura 47: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8.01-6.87 ppm (m, Ar.).

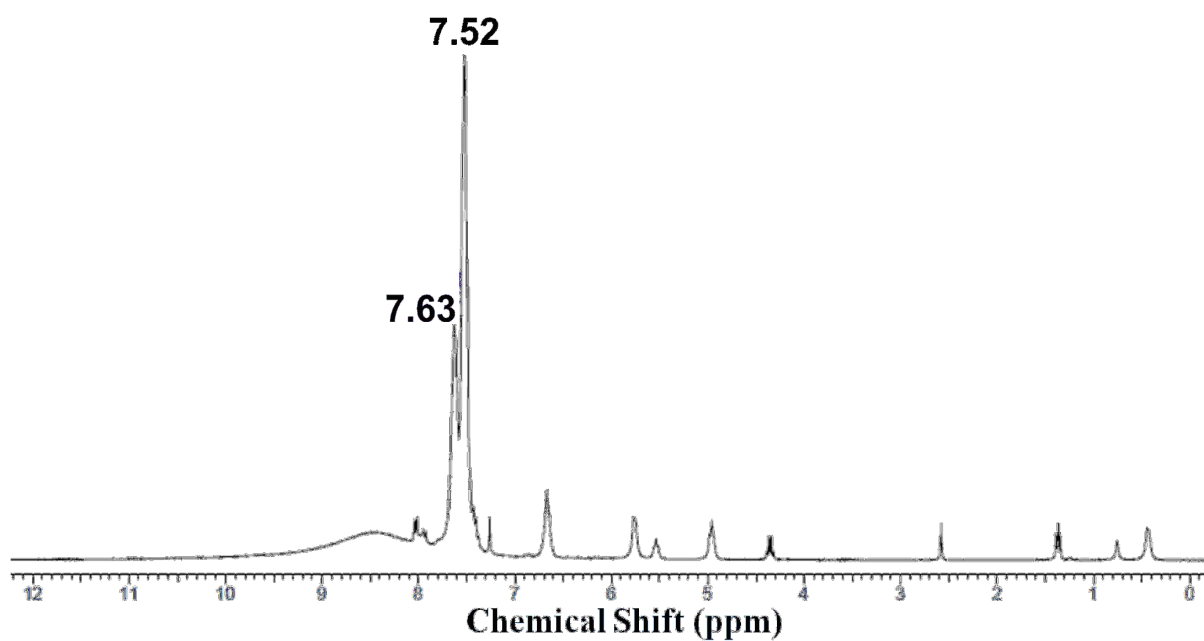


Figura 48: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$.

$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.63-7.52 ppm (m, Ar.).

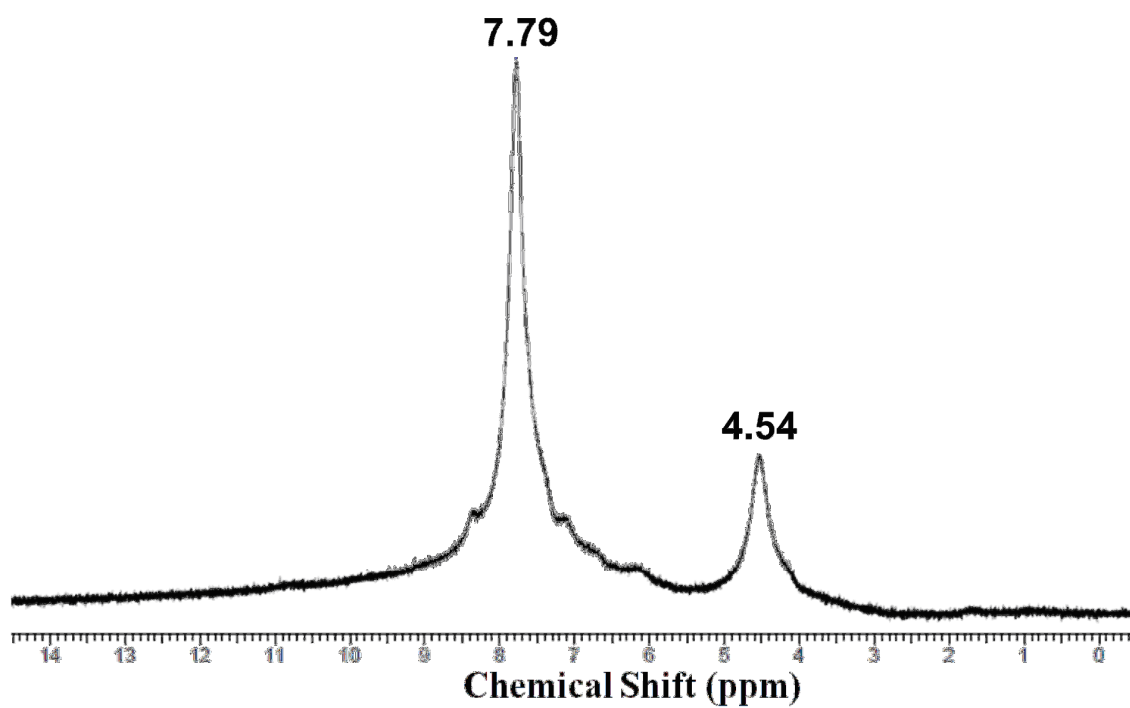


Figura 49: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$.

$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.79 ppm (m, Ar.), 4.54 ppm (m, CH_2).

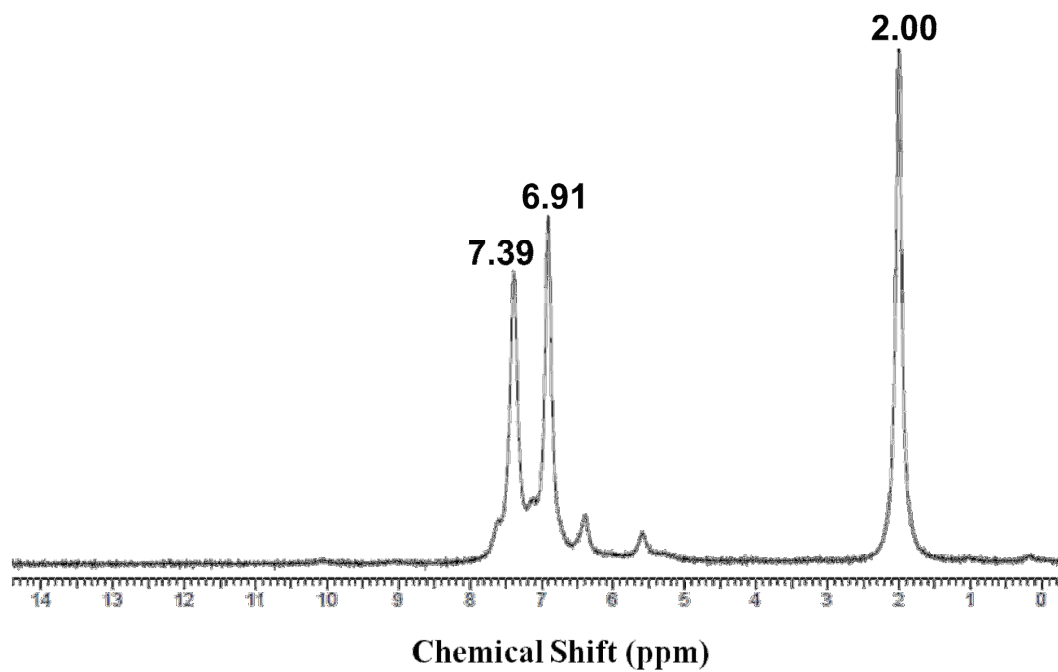


Figura 50: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$.

$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.39-6.91 ppm (m, Ar.), 2.00 ppm (m, CH_3).

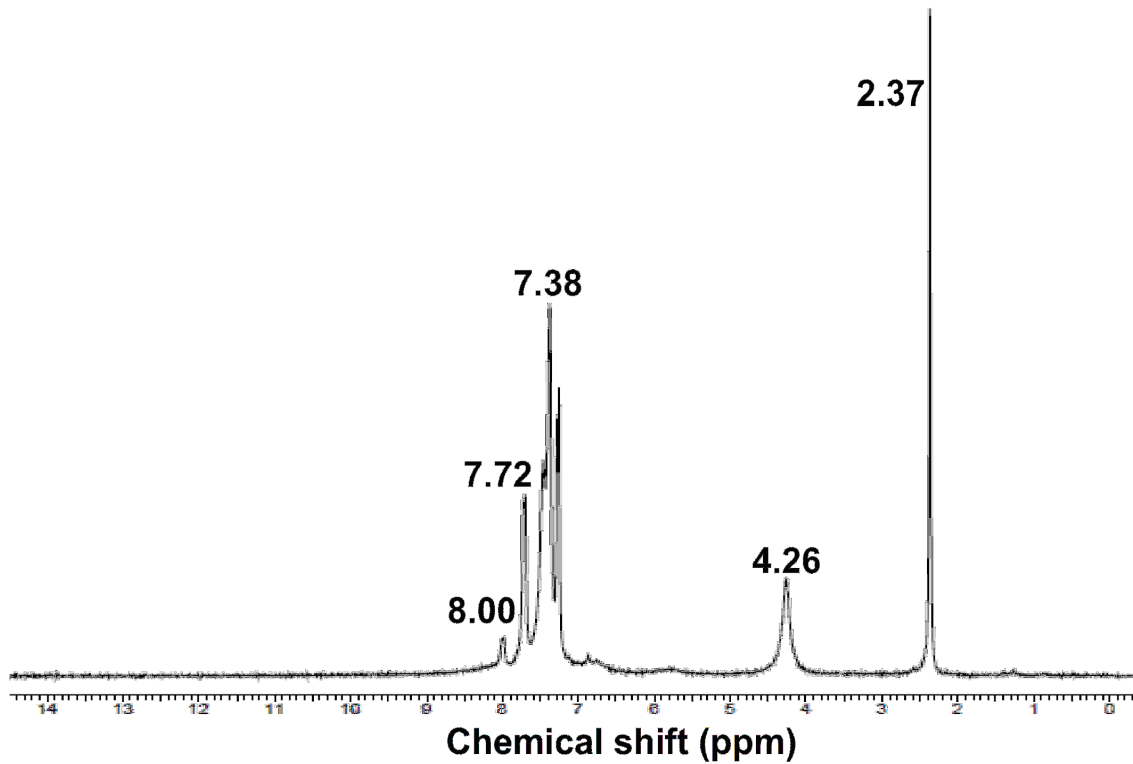


Figura 51: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO}, \text{TPPO})$.

Eu(DBM)₃(DBSO, TPPO) (300 MHz, CDCl₃): δ 7.36-7.30 ppm (m, Ar.), 3.90 ppm (m, CH₂).

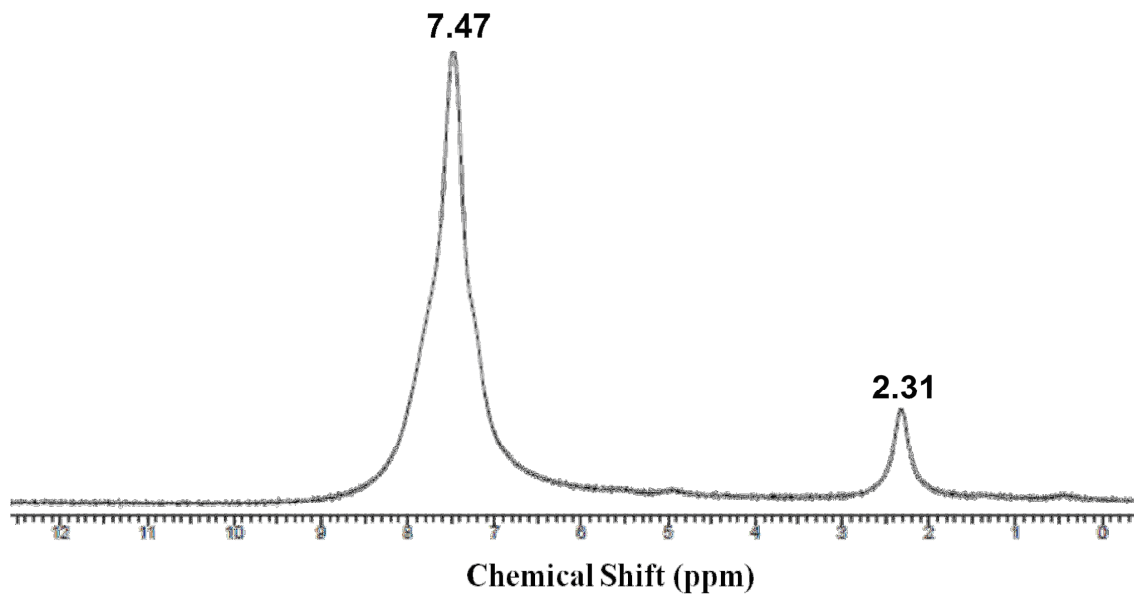


Figura 52: Espectro de RMN de ¹H do Eu(DBM)₃(PTSO, TPPO).

Eu(DBM)₃(PTSO, TPPO) (300 MHz, CDCl₃): δ 7.47 ppm (m, Ar.), 2.31 ppm (s, CH₃).

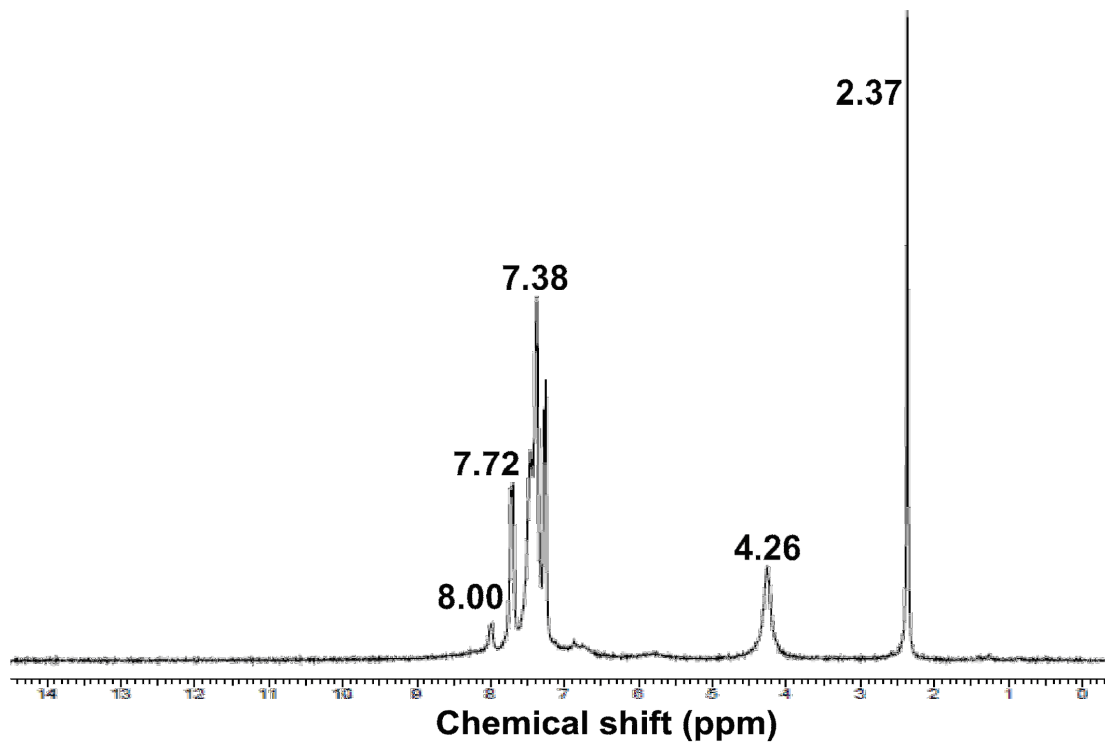


Figura 53: Espectro de RMN de ¹H do Eu(DBM)₃(PTSO, DBSO).

Eu(DBM)₃(PTSO, TPPO) (300 MHz, CDCl₃): δ 8.00–7.38 ppm (m, Ar.), 4.26 ppm (s, CH₂), 2.37 ppm (s, CH₂).

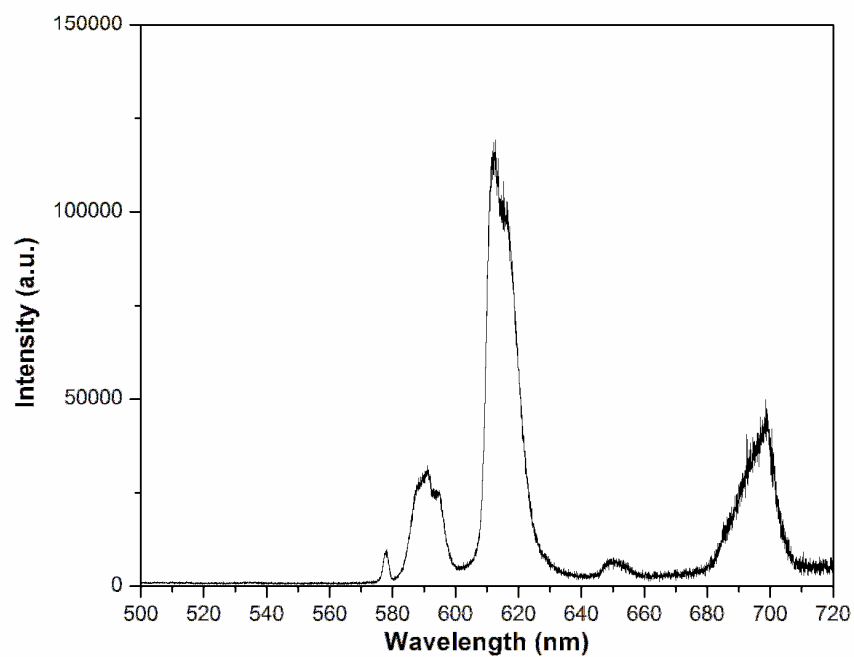


Figura 54: Espectro de Emissão do Eu(DBM)₃(TPPO)₂.

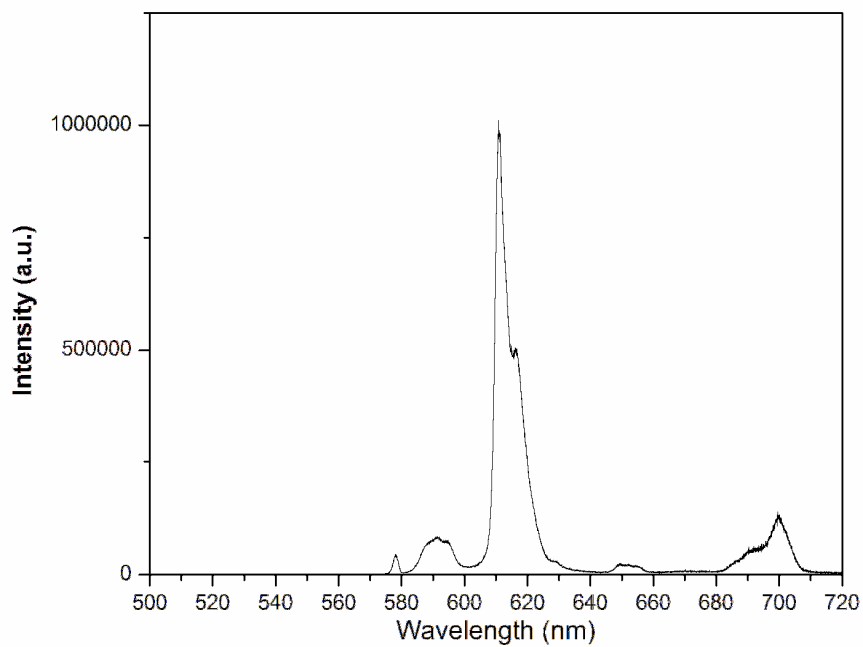


Figura 55: Espectro de Emissão do Eu(DBM)₃(DBSO)₂.

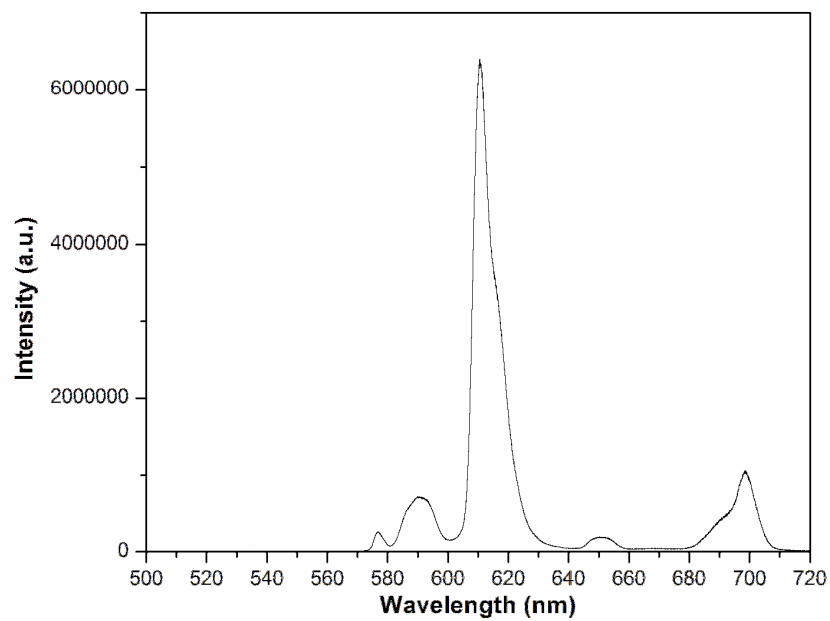


Figura 56: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$.

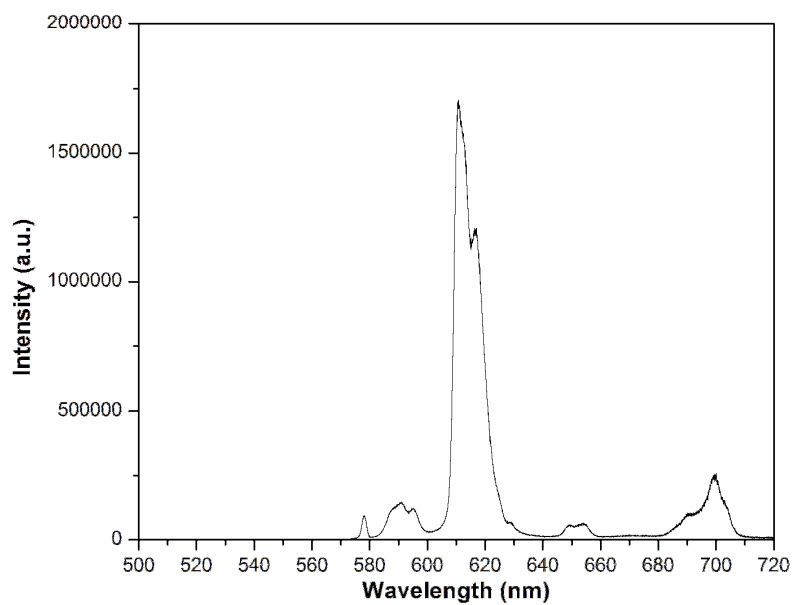


Figura 57: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO, TPPO})$.

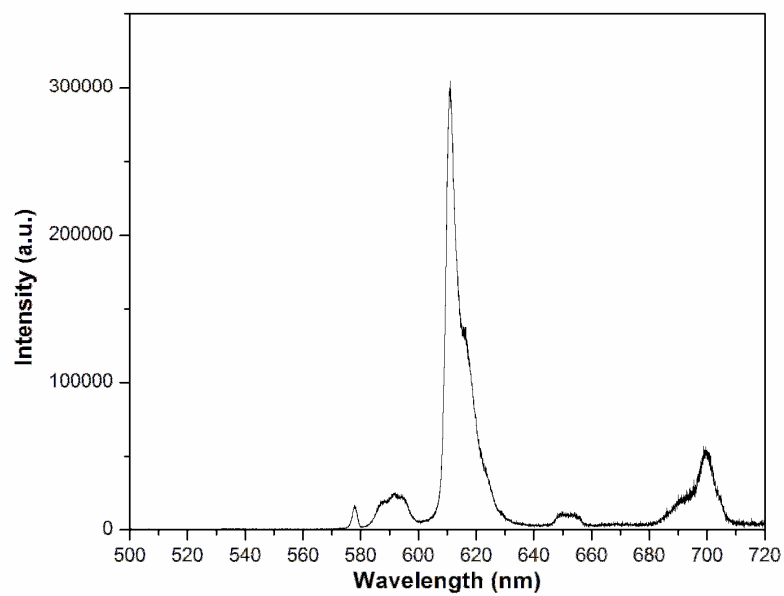


Figura 58: Espectro de Emissão do Eu(DBM)₃(PTSO, TPPO).

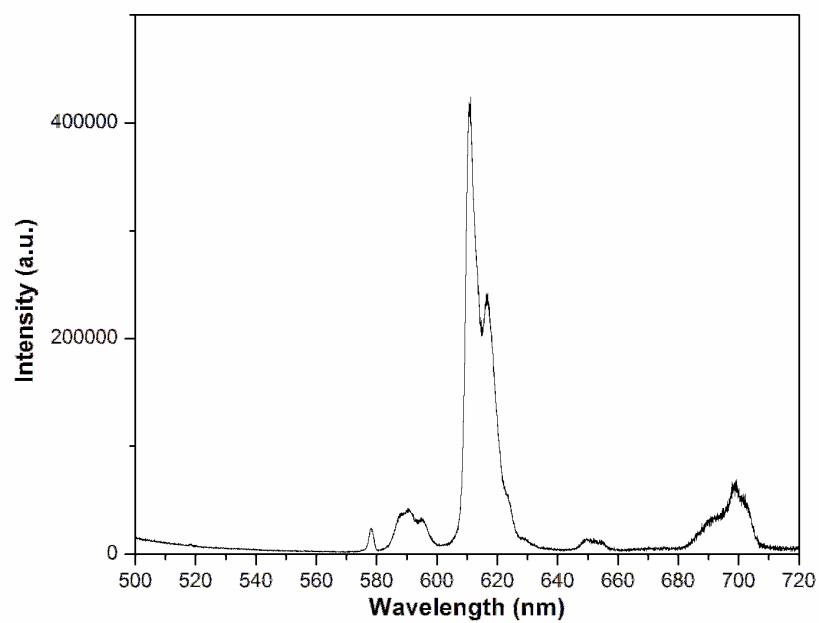


Figura 59: Espectro de Emissão do Eu(DBM)₃(PTSO, DBSO).

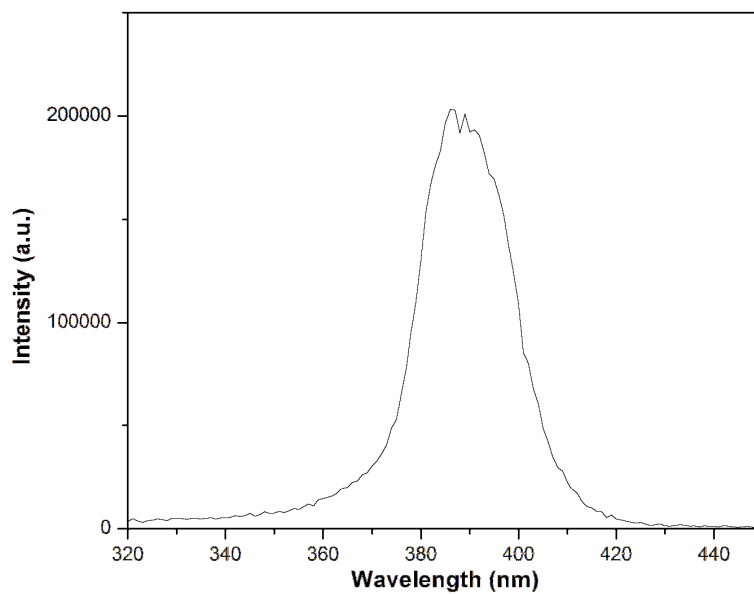


Figura 60: Espectro de Excitação do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$.

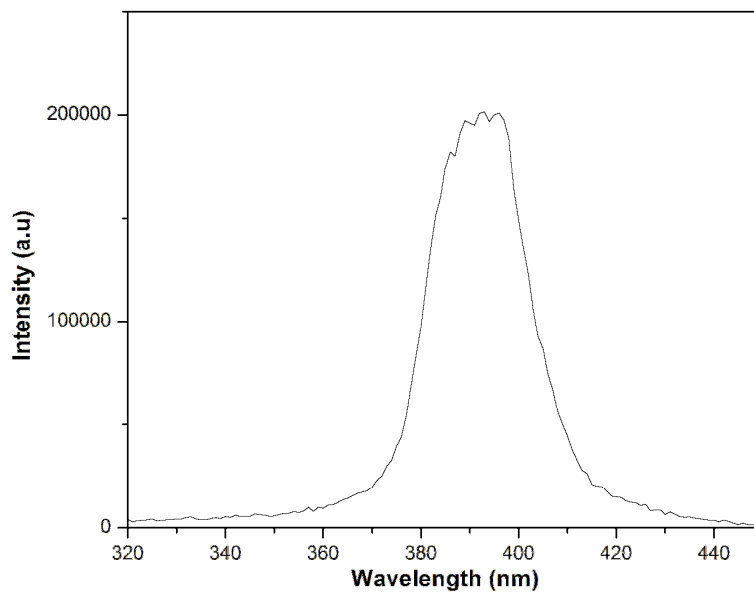


Figura 61: Espectro de Excitação do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$.

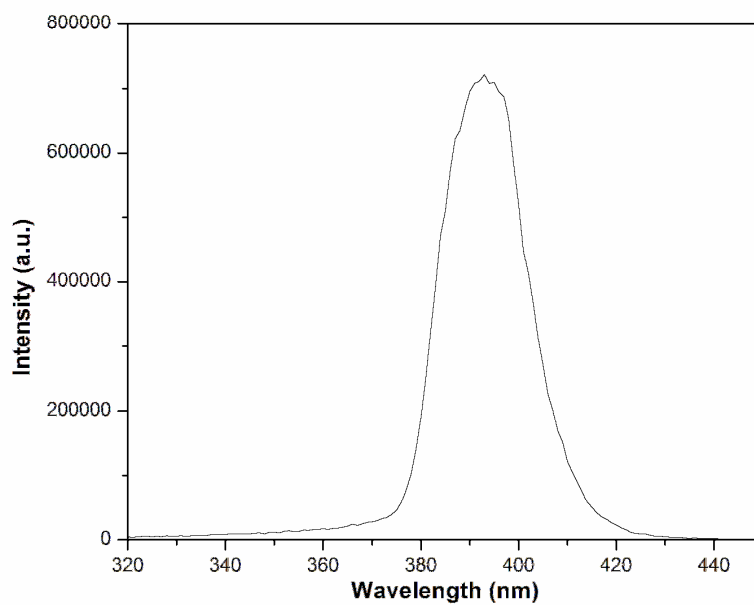


Figura 62: Espectro de Excitação do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$.

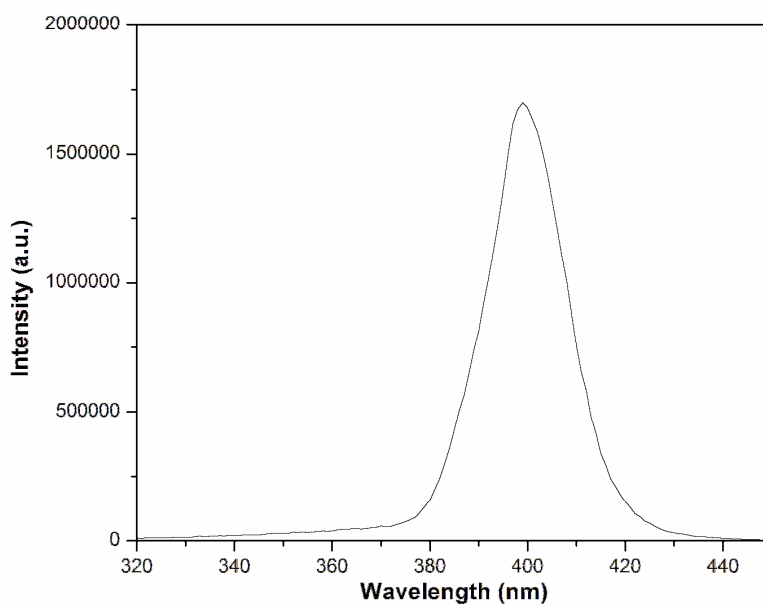


Figura 63: Espectro de Excitação do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO, TPPO})$.

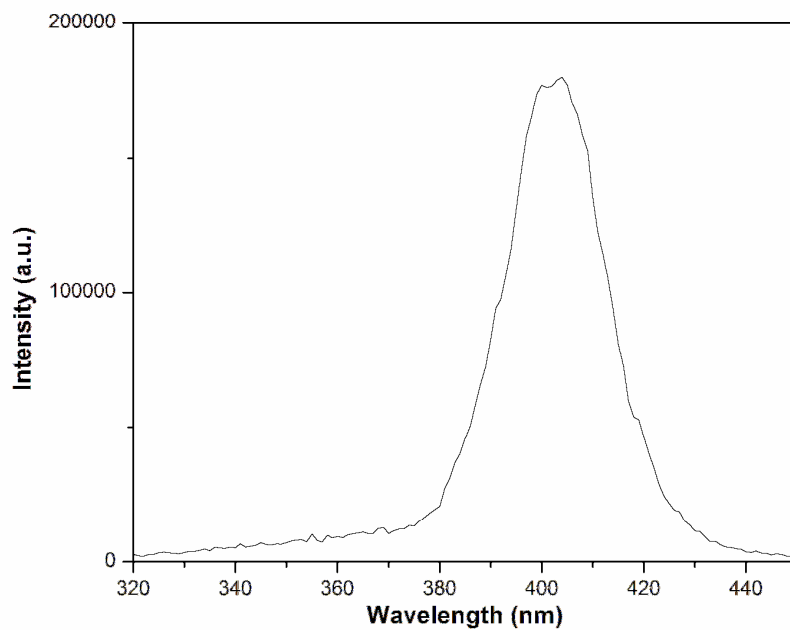


Figura 64: Espectro de Excitação do Eu(DBM)₃(PTSO, TPPO).

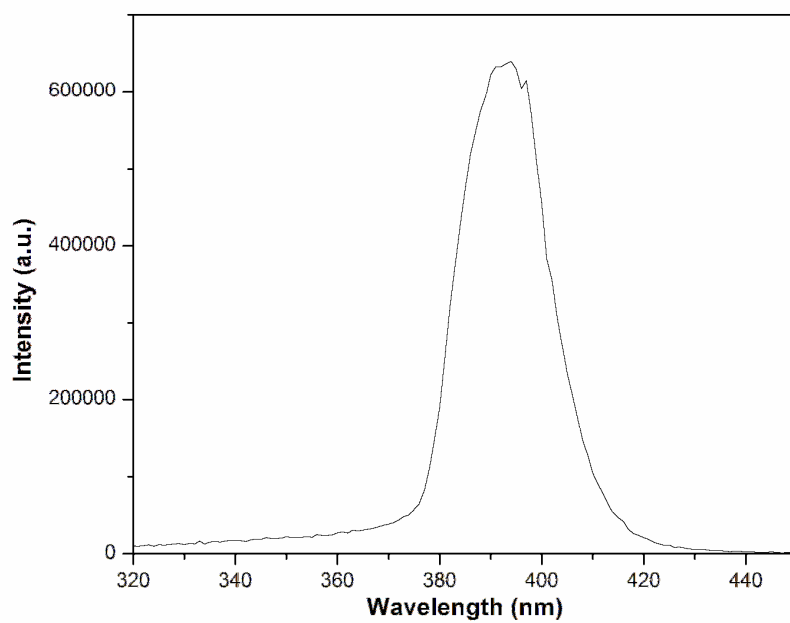


Figura 65: Espectro de Excitação do Eu(DBM)₃(PTSO, DBSO).

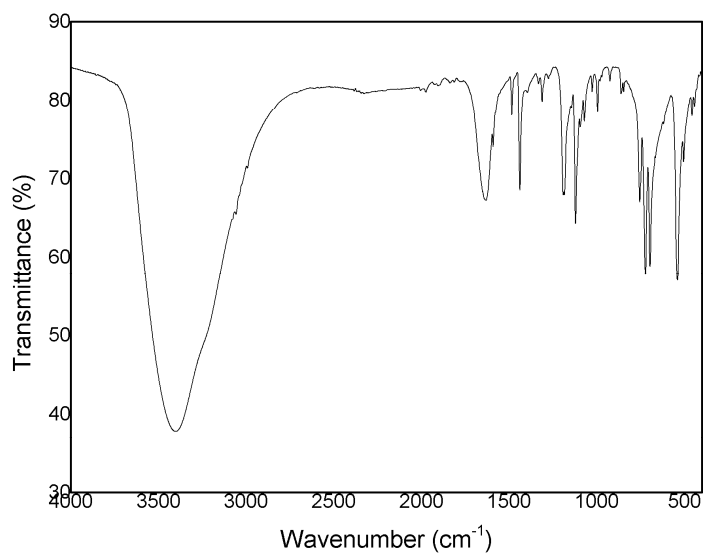


Figura 66: Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$.

$\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ (pastilha de KBr): $\nu\text{O-H}$ 3461 cm^{-1} , $\nu\text{C-H}$ 3090 cm^{-1} – 3015 cm^{-1} ,
 $\nu\text{P=O}$ 1087 cm^{-1} .

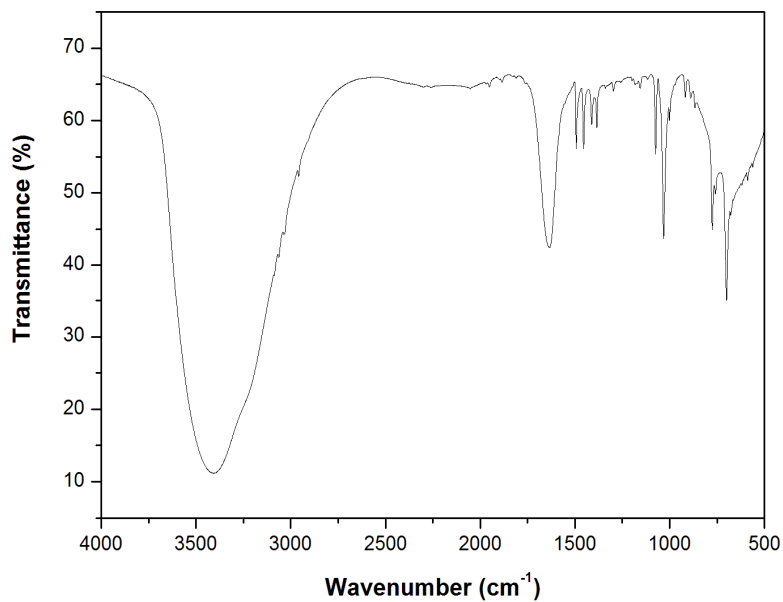


Figura 67: Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}_3(\text{DBSO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$.

$\text{EuCl}_3(\text{DBSO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ (pastilha de KBr): $\nu\text{O-H}$ 3407 cm^{-1} , $\nu\text{S=O}$ 1031 cm^{-1} .

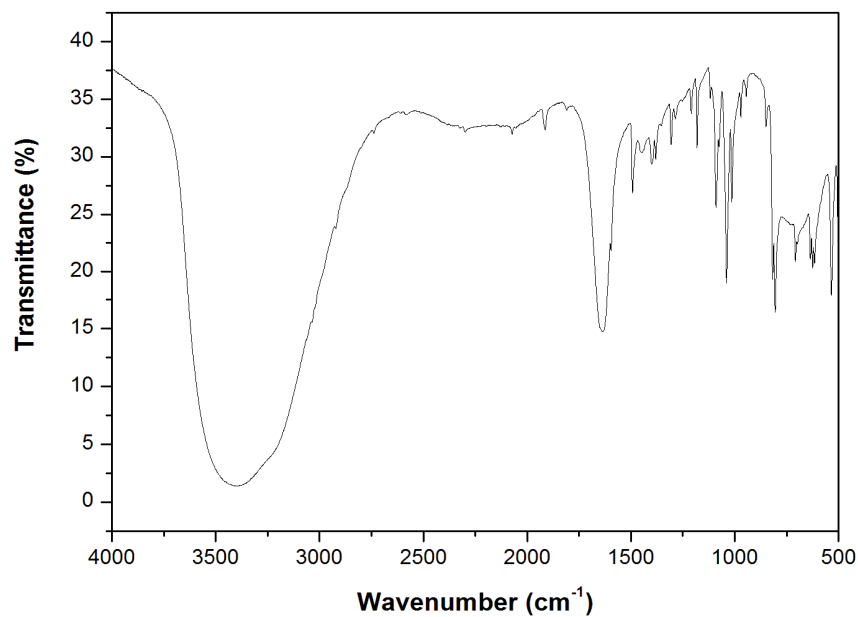


Figura 68: Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}_3(\text{PTSO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$.

$\text{EuCl}_3(\text{PTSO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ (pastilha de KBr): $\nu\text{O-H}$ 3704 cm^{-1} , $\nu\text{S=O}$ 1036 cm^{-1} .

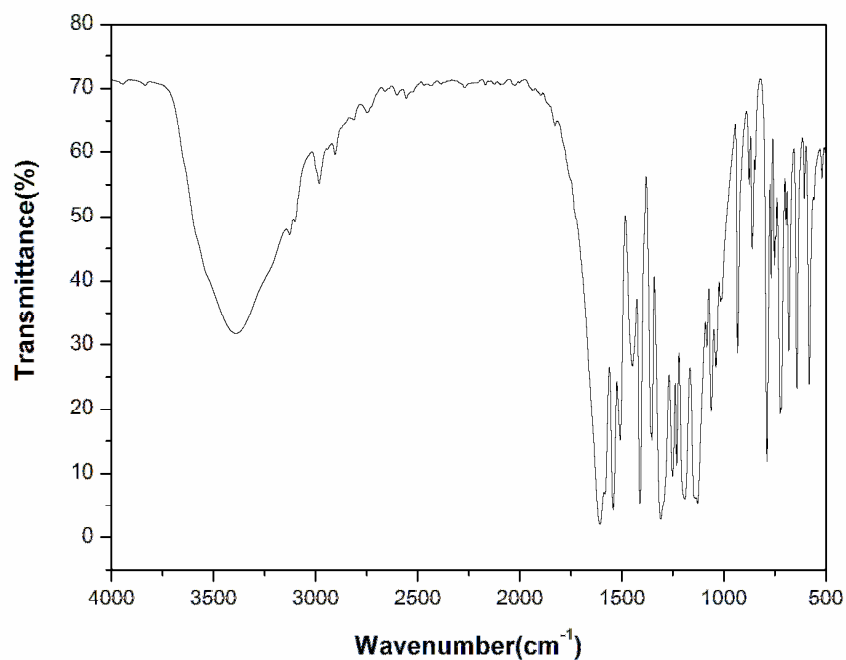


Figura 69: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (pastilha de KBr): $\nu\text{O-H}$ 3394 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1617 cm^{-1} .

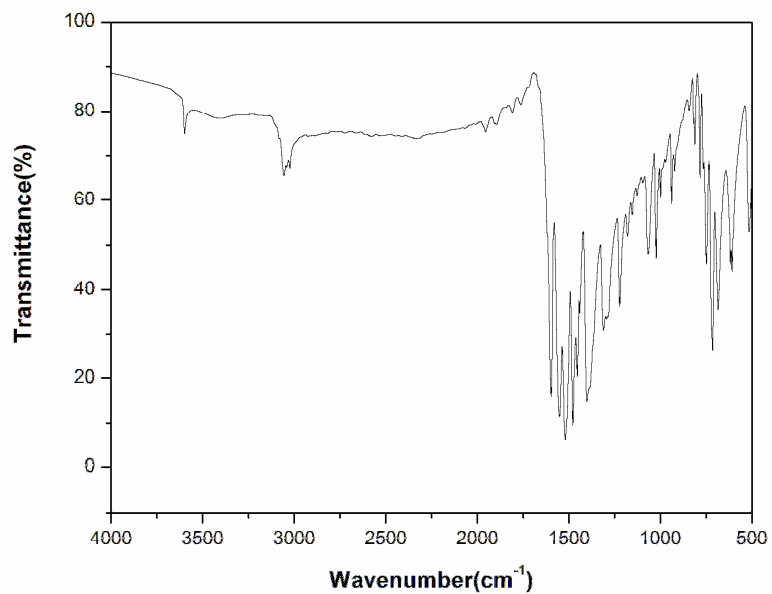


Figura 70: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (pastilha de KBr): $\nu\text{O-H}$ 3604, $\nu(\text{=C-H})$ 3060 - 3015 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1596 cm^{-1} .

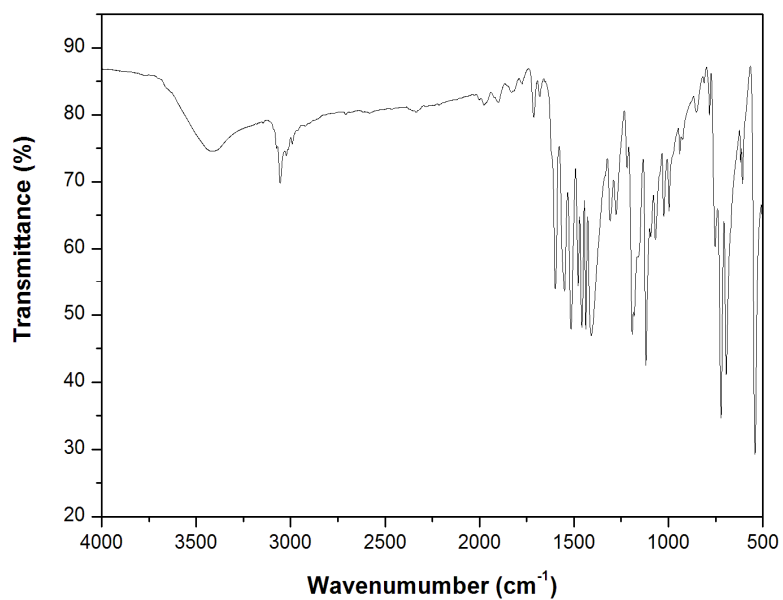


Figura 71: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese usual.

$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese usual (pastilha de KBr): $\nu(\text{=C-H})$ 3082-3027 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1599 cm^{-1} , $\nu\text{P=O}$ 1070 cm^{-1} .

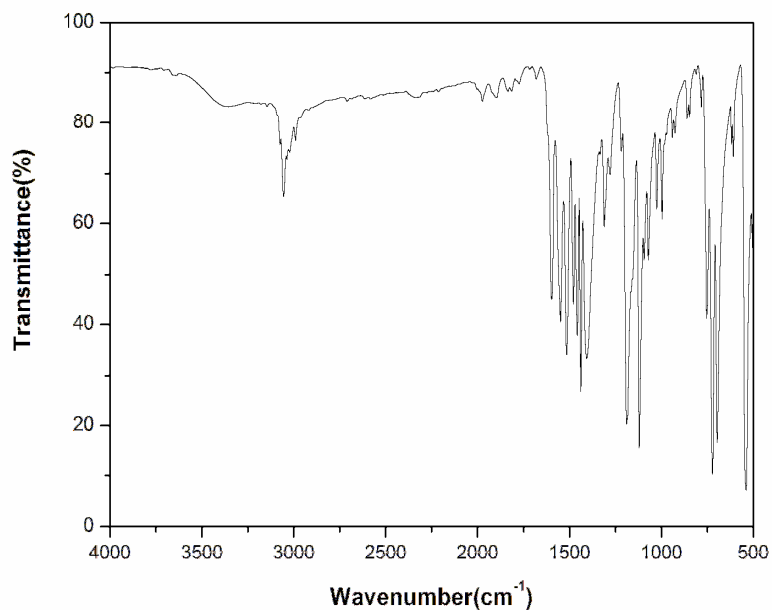


Figura 72: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese rápida.

$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese rápida (pastilha de KBr): $\nu=\text{C-H}$ $3067\text{ cm}^{-1} - 3020\text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{C=O}$ 1597 cm^{-1} , $\nu\text{P=O}$ 1074 cm^{-1} .

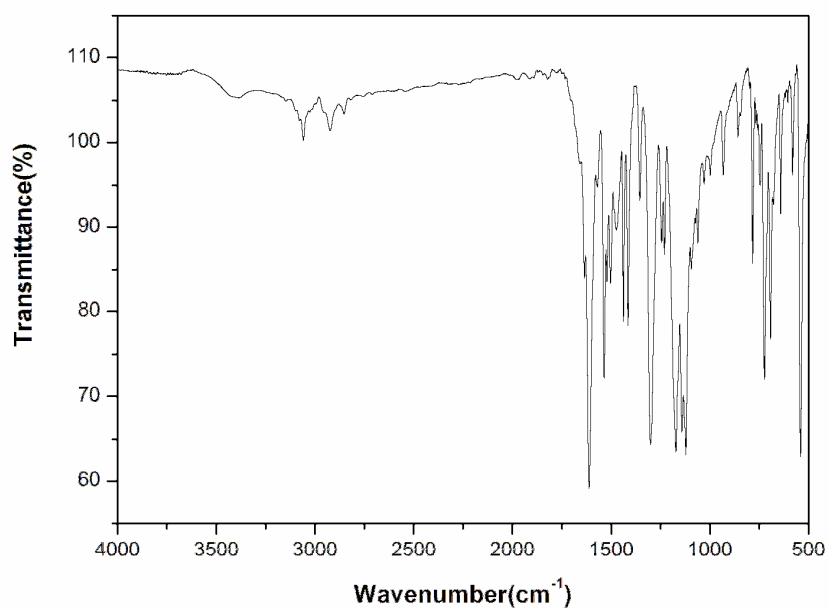


Figura 73: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese usual.

$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese usual (pastilha de KBr): $\nu=\text{C-H}$ $3102\text{ cm}^{-1} - 3032\text{ cm}^{-1}$.

¹, $\nu\text{C}=\text{O}$ 1608 cm^{-1} , $\nu\text{P}=\text{O}$ 1065 cm^{-1} .

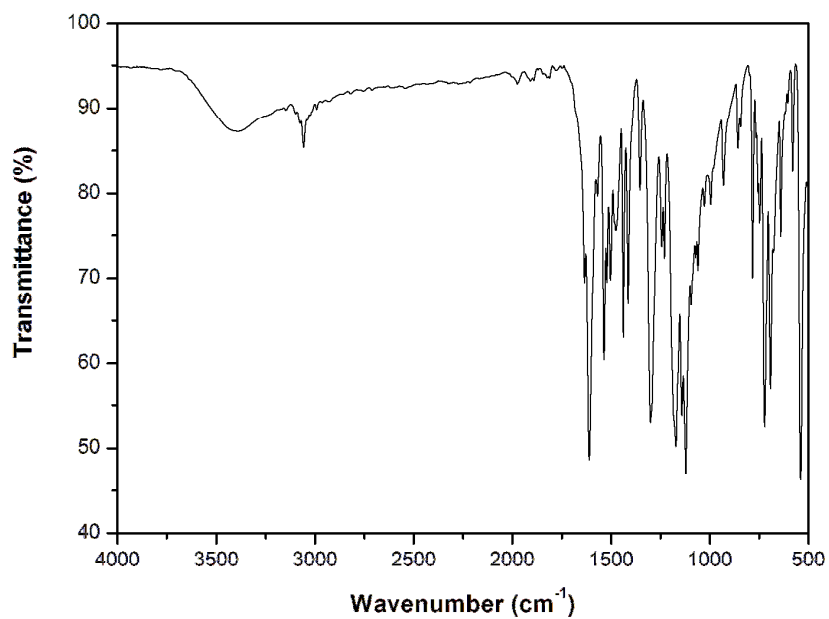


Figura 74: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese rápida.

$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese rápida (pastilha de KBr): $\nu\text{C-H}$ $3104\text{ cm}^{-1} - 3030\text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{C}=\text{O}$ 1607 cm^{-1} , $\nu\text{P}=\text{O}$ 1060 cm^{-1} .

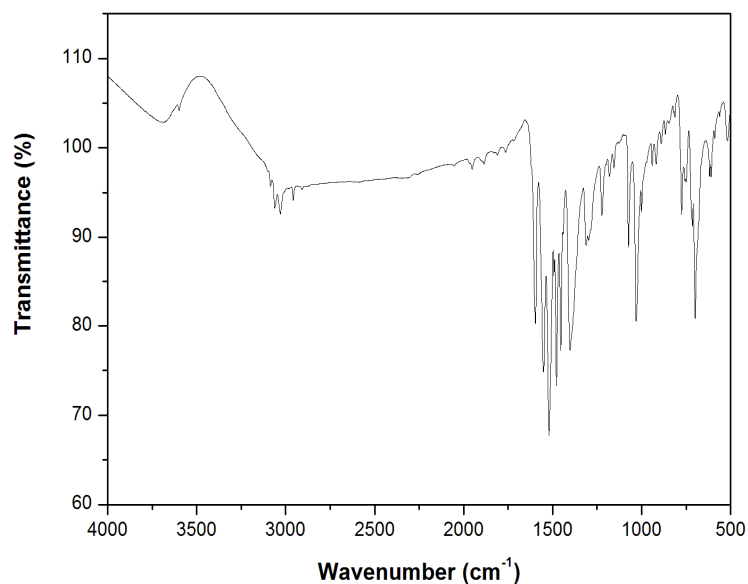


Figura 75: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ usando a síntese usual.

$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ usando a síntese usual (pastilha de KBr): $\nu(\text{C-H})$ $3055 - 3018\text{ cm}^{-1}$,

νCH_2 2956 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1594 cm^{-1} , $\nu\text{S=O}$ 1022 cm^{-1} .

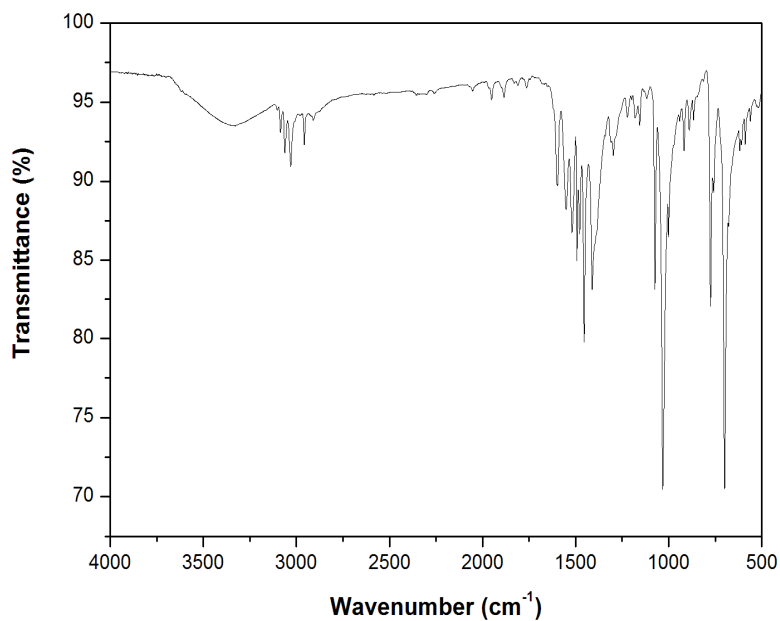


Figura 76: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ usando a síntese rápida.

$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ usando a síntese rápida (pastilha de KBr): $\nu\text{C-H}$ 3083 cm^{-1} – 3032 cm^{-1} , νCH_2 2960 cm^{-1} - 2913 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1599 cm^{-1} , $\nu\text{S=O}$ 1028 cm^{-1} .

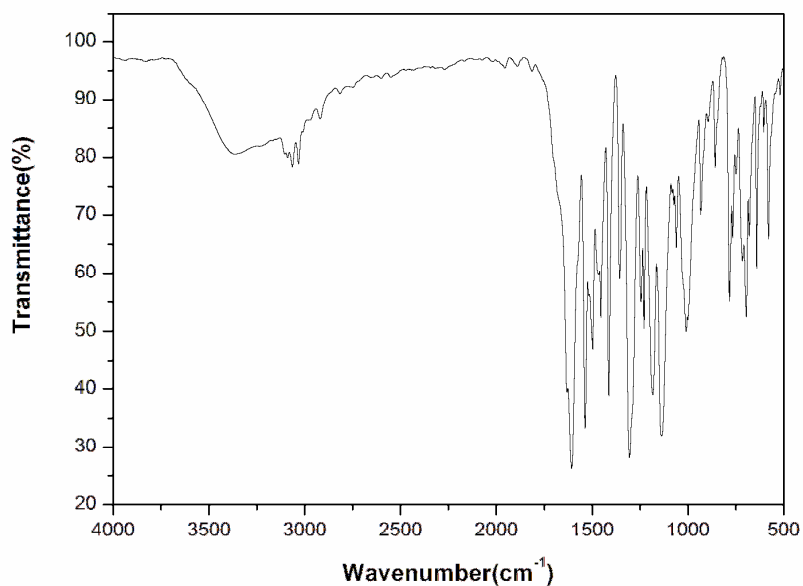


Figura 77: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$ usando a síntese usual.

Eu(TTA)₃(DBSO)₂ usando a síntese usual (pastilha de KBr): $\nu=\text{C-H}$ 3107 cm^{-1} – 3031 cm^{-1} , νCH_2 2975 cm^{-1} - 2919 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1606 cm^{-1} , $\nu\text{S=O}$ 1012 cm^{-1} .

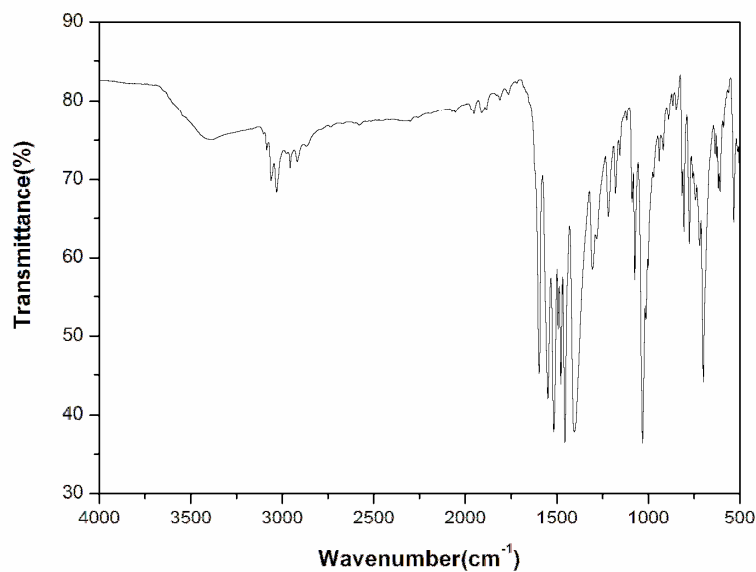


Figura 78: Espectro de Infravermelho do Eu(TTA)₃(DBSO)₂ usando a síntese rápida.

Eu(TTA)₃(DBSO)₂ usando a síntese rápida (pastilha de KBr): $\nu=\text{C-H}$ 3107 cm^{-1} – 3031 cm^{-1} , νCH_2 2975 cm^{-1} - 2919 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1606 cm^{-1} , $\nu\text{S=O}$ 1012 cm^{-1} .

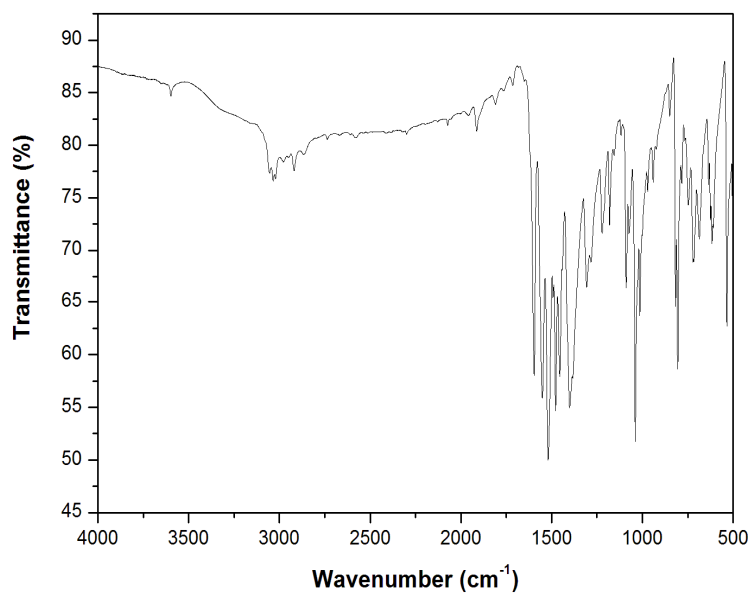


Figura 79: Espectro de Infravermelho do Eu(DBM)₃(PTSO)₂ usando a síntese usual.

Eu(DBM)₃(PTSO)₂ usando a síntese usual (pastilha de KBr): $\nu(\text{C-H})$ 3060 – 3013 cm^{-1} ,
 νCH_3 2980 - 2861 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1595 cm^{-1} , $\nu\text{S=O}$ 1012 cm^{-1} .

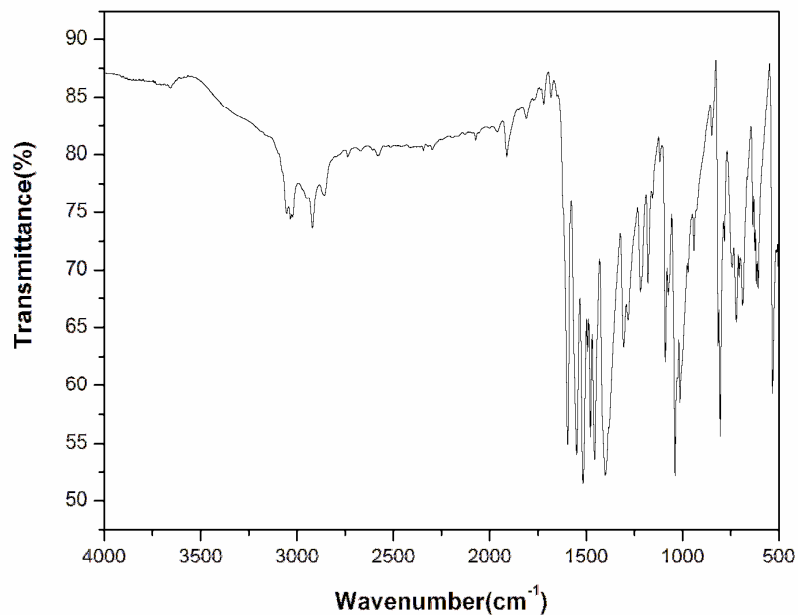


Figura 80: Espectro de Infravermelho do Eu(DBM)₃(PTSO)₂ usando a síntese rápida.

Eu(DBM)₃(PTSO)₂ usando a síntese rápida (pastilha de KBr): $\nu(\text{C-H})$ 3059 cm^{-1} – 3027 cm^{-1} , νCH_3 2947 cm^{-1} - 2857 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1599 cm^{-1} , $\nu\text{S=O}$ 1018 cm^{-1} .

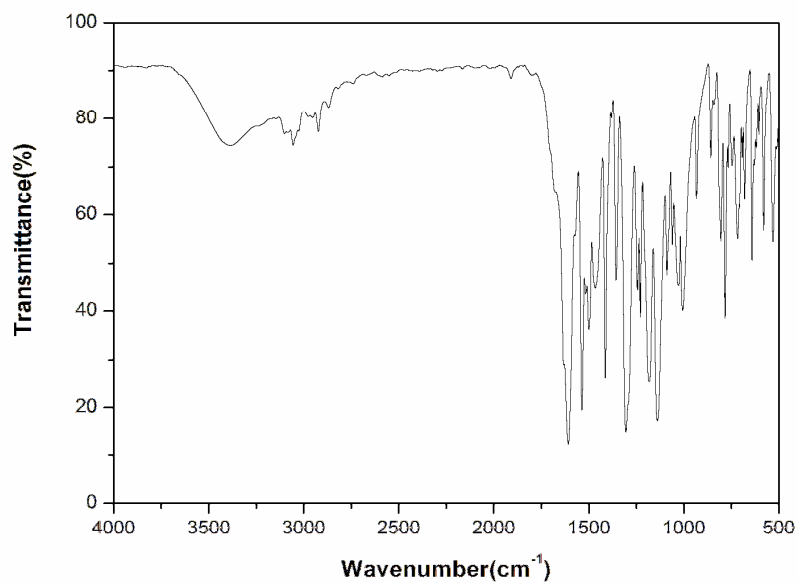


Figura 81: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ usando a síntese usual.

$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ usando a síntese usual (pastilha de KBr): $\nu=\text{C-H}$ $3097\text{ cm}^{-1} - 3021\text{ cm}^{-1}$, νCH_3 $2975\text{ cm}^{-1} - 2866\text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{C=O}$ 1603 cm^{-1} , $\nu\text{S=O}$ 1022 cm^{-1} .

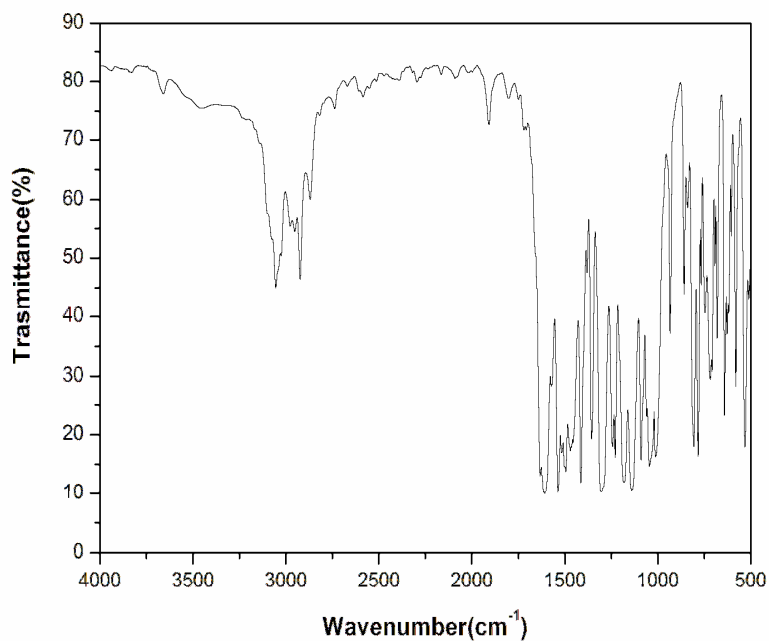


Figura 82: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ usando a síntese rápida.

$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ usando a síntese rápida (pastilha de KBr): $\nu=\text{C-H}$ $3102\text{ cm}^{-1} - 3032\text{ cm}^{-1}$, νCH_3 $2975\text{ cm}^{-1} - 2871\text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{C=O}$ 1604 cm^{-1} , $\nu\text{S=O}$ 1012 cm^{-1} .

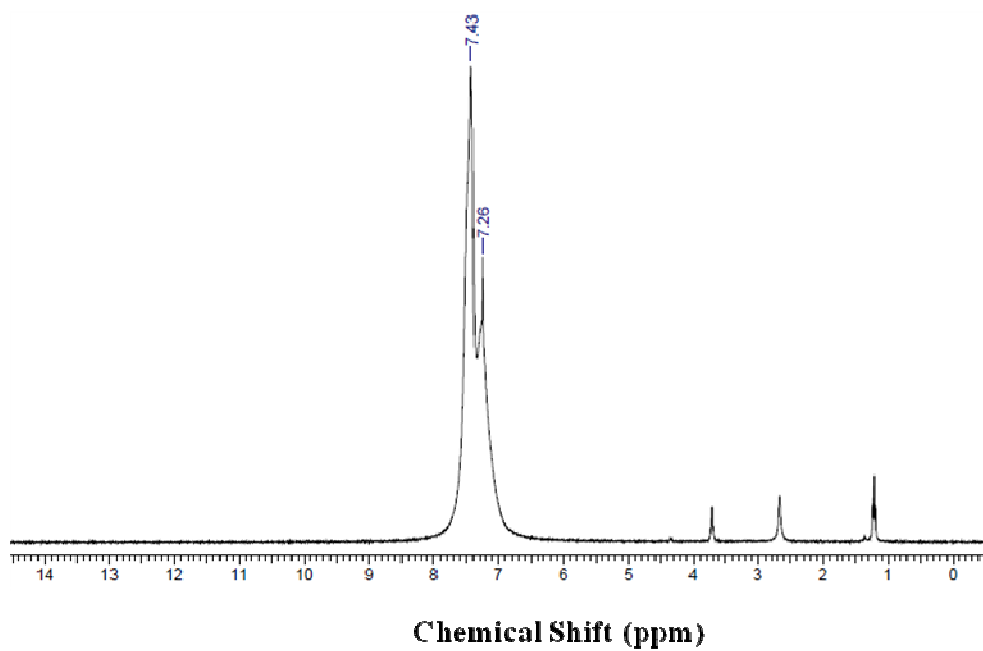


Figura 83: Espectro RMN de ^1H do $\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$.

$\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta 7.43$ ppm (m, Ar.).

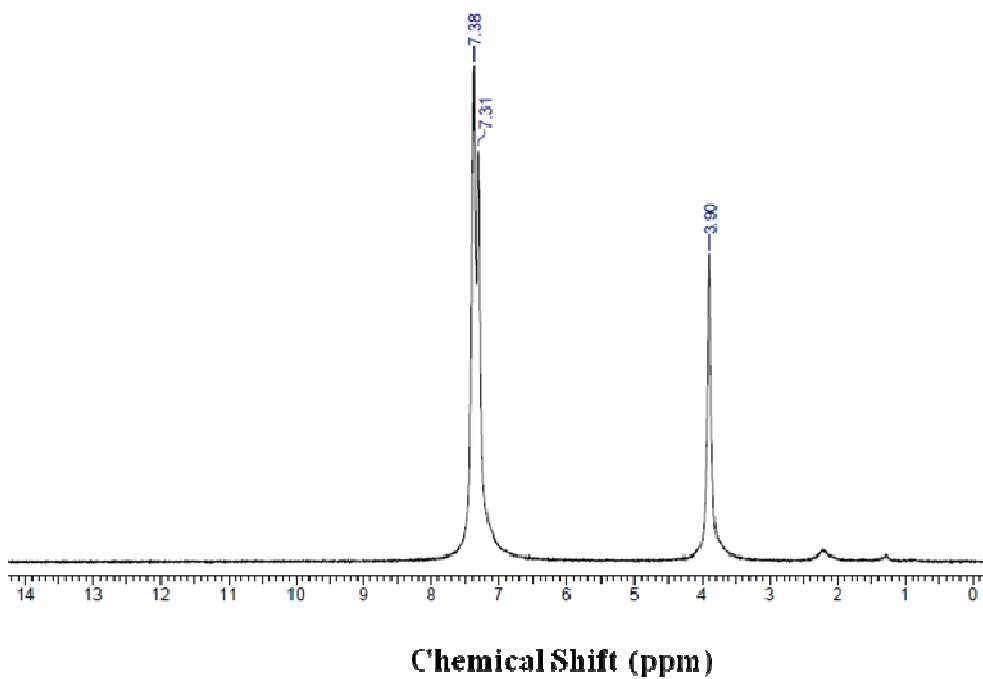


Figura 84: Espectro RMN de ^1H do $\text{EuCl}_3(\text{DBSO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$.

$\text{EuCl}_3(\text{DBSO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta 7.38$ - 7.31 ppm (m, Ar.) e $\delta 3.90$ ppm (m, CH_2).

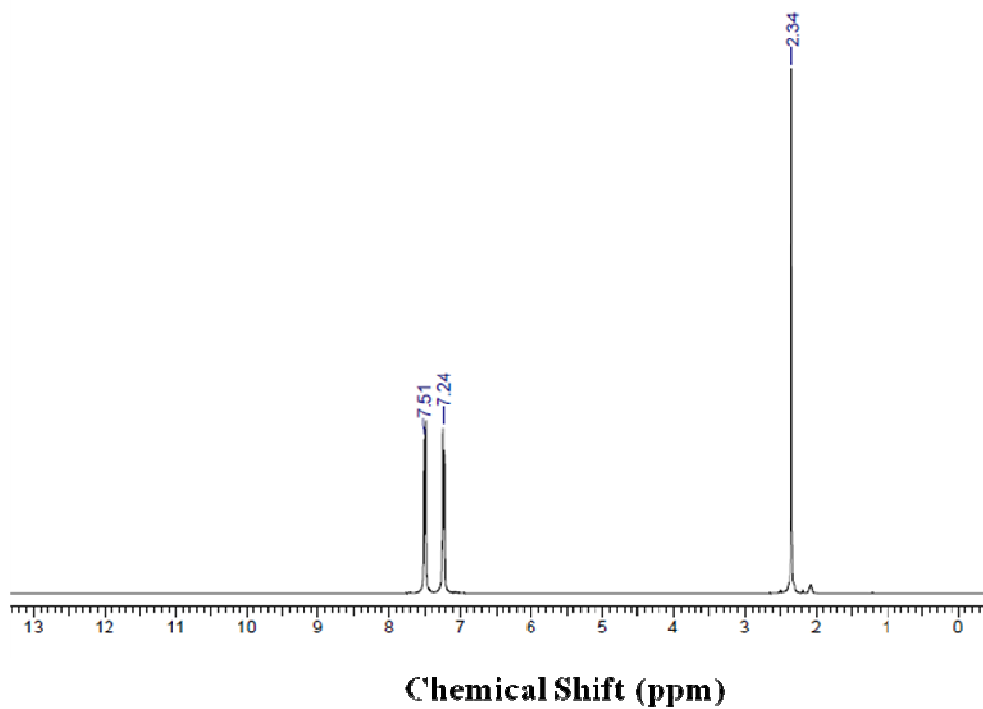


Figura 85: Espectro RMN de ^1H do $\text{EuCl}_3(\text{PTSO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$.

$\text{EuCl}_3(\text{PTSO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta 7.51\text{--}7.24$ ppm (m, Ar.) e $\delta 2.34$ ppm (s, CH_3).

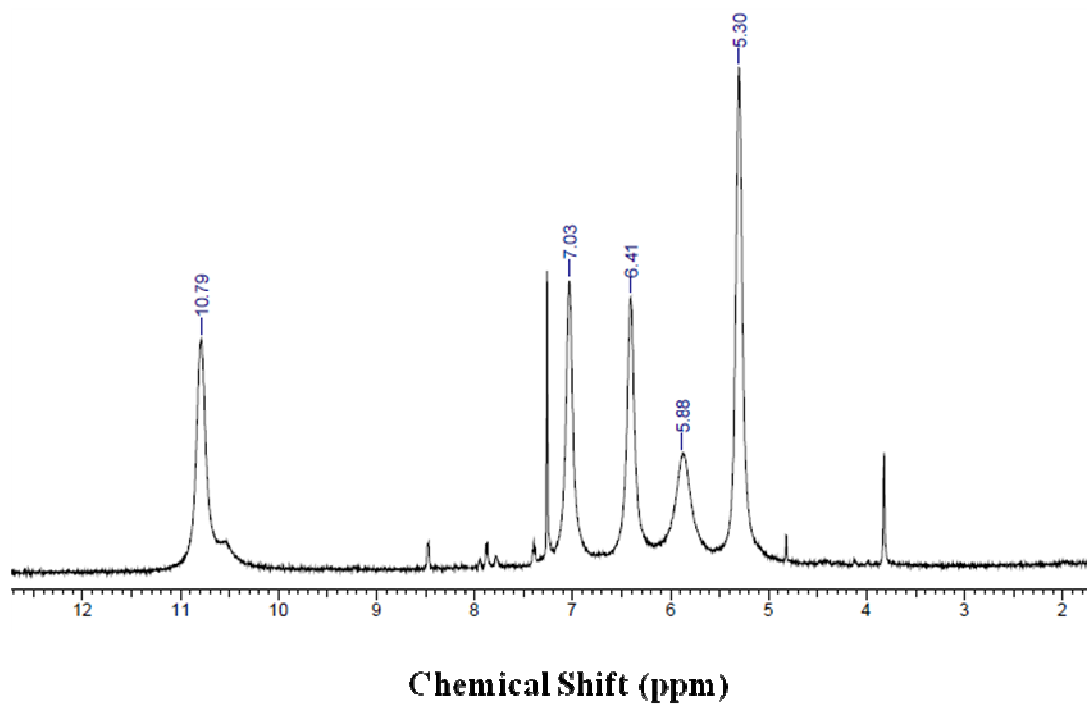


Figura 86: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta 10.79$ ppm (s, CH), $\delta 7.03\text{--}5.30$ ppm (m, Ar.).

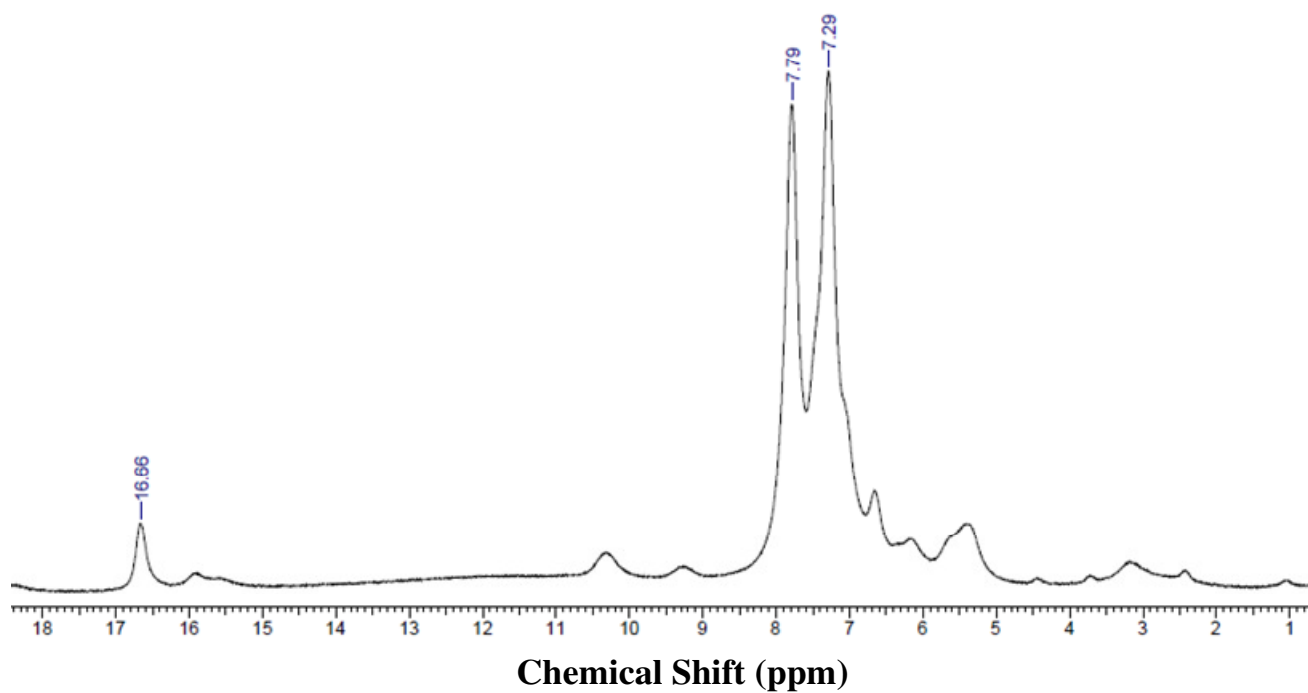


Figura 87: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (400 MHz, CDCl_3): δ 16.66 ppm (s, CH), δ 8.01 - 7.29 ppm (m, Ar.).

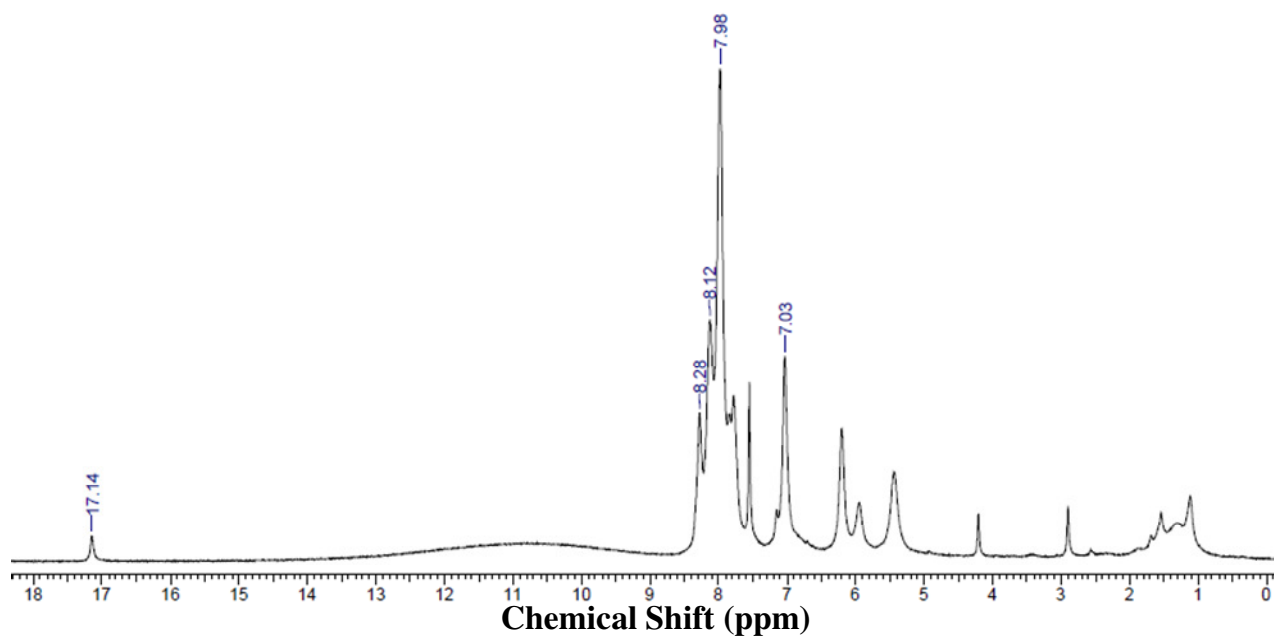


Figura 88: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese usual.

$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese usual (400 MHz, CDCl_3): δ 17.14 ppm (s, CH), δ 8.28 - 7.03 ppm (m, Ar.).

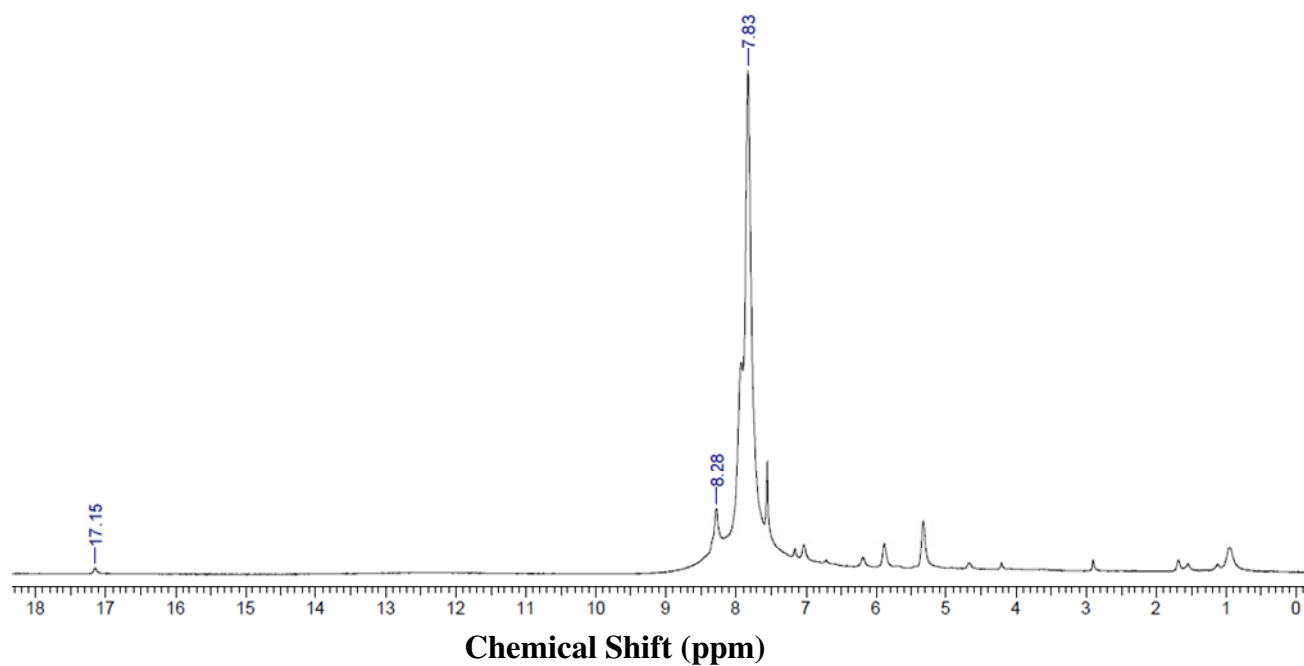


Figura 89: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese rápida.

$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese rápida (400 MHz, CDCl_3): $\delta 17.15$ ppm (s, CH),
 $\delta 8.28$ - 7.83 ppm (m, Ar.).

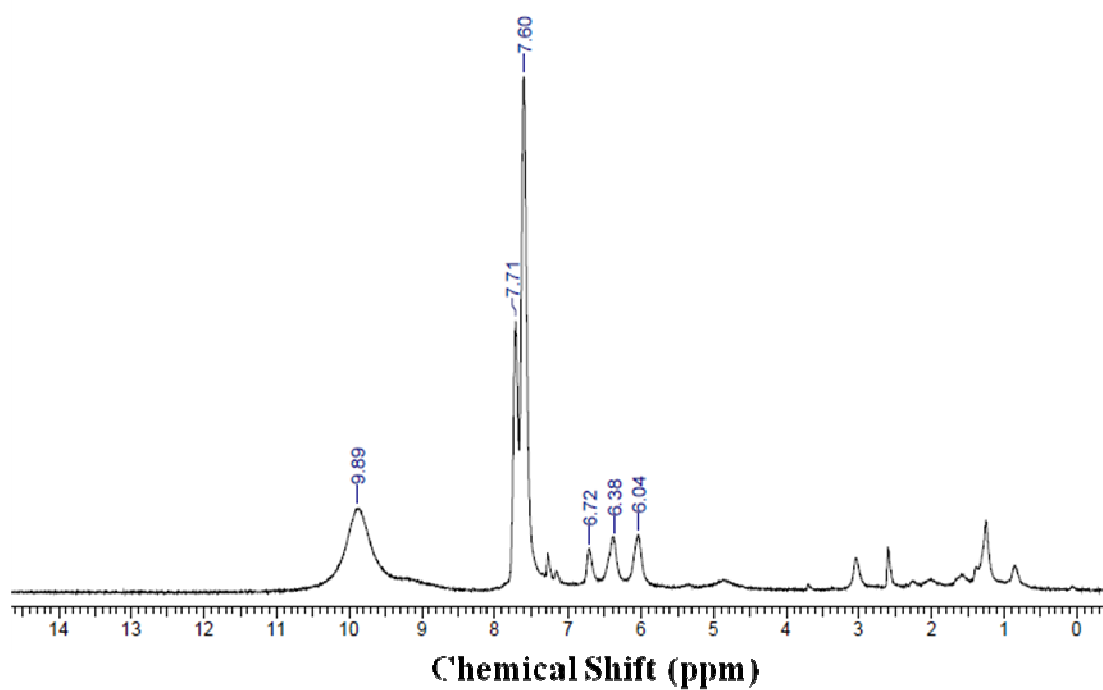


Figura 90: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese usual.

$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese usual (400 MHz, CDCl_3): $\delta 9.89$ ppm (s, CH), $\delta 7.71$ -
 6.04 ppm (m, Ar.).

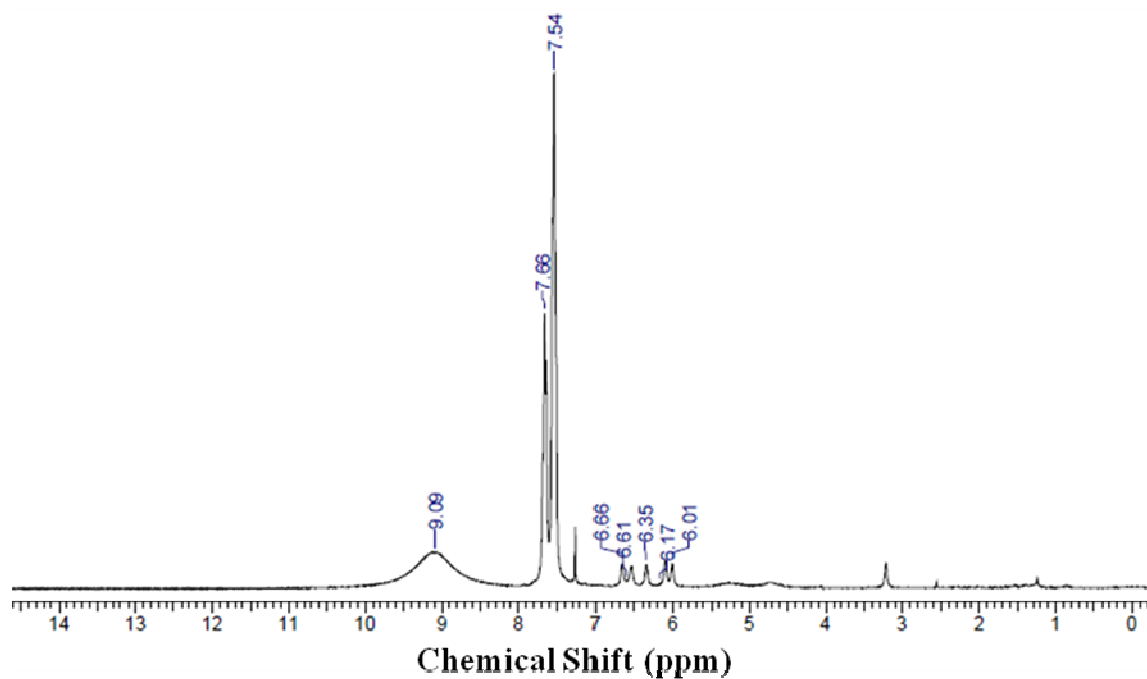


Figura 91: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese rápida.

$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese rápida (400 MHz, CDCl_3): $\delta 9.09$ ppm (s, CH), $\delta 7.66$ -
6.01 ppm (m, Ar.).

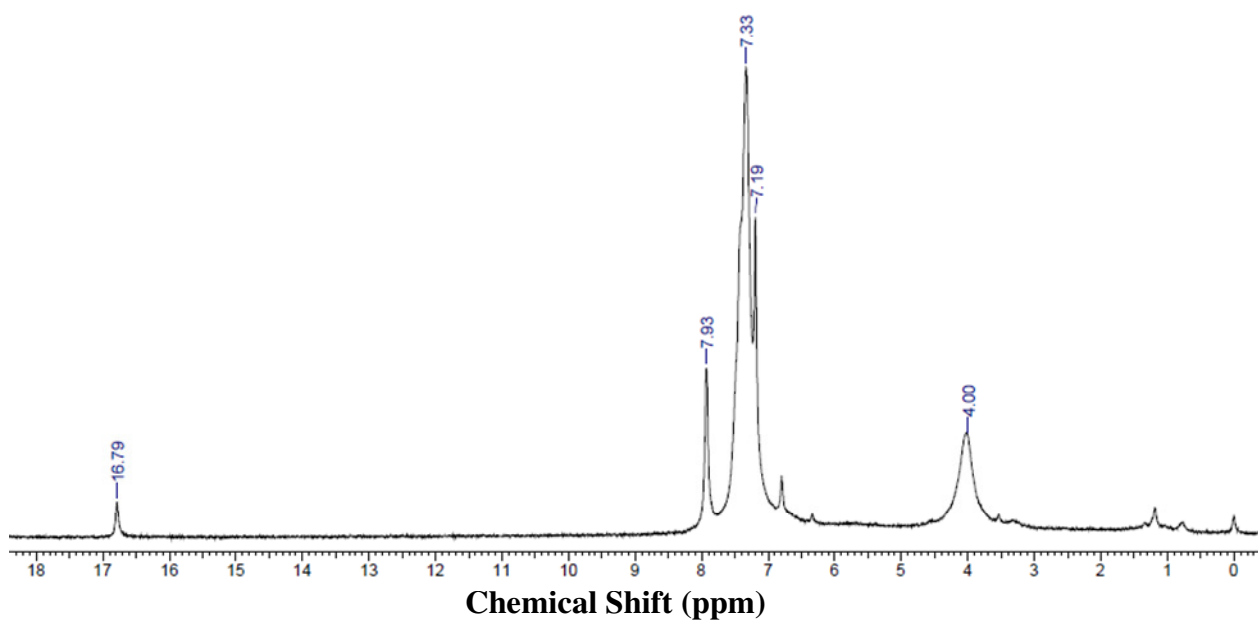


Figura 92: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ usando a síntese usual.

$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ usando a síntese usual (400 MHz, CDCl_3): $\delta 16.79$ ppm (s, CH), $\delta 7.93$ -
7.19 ppm (m, Ar.) e 4.00 ppm (m, CH_2).

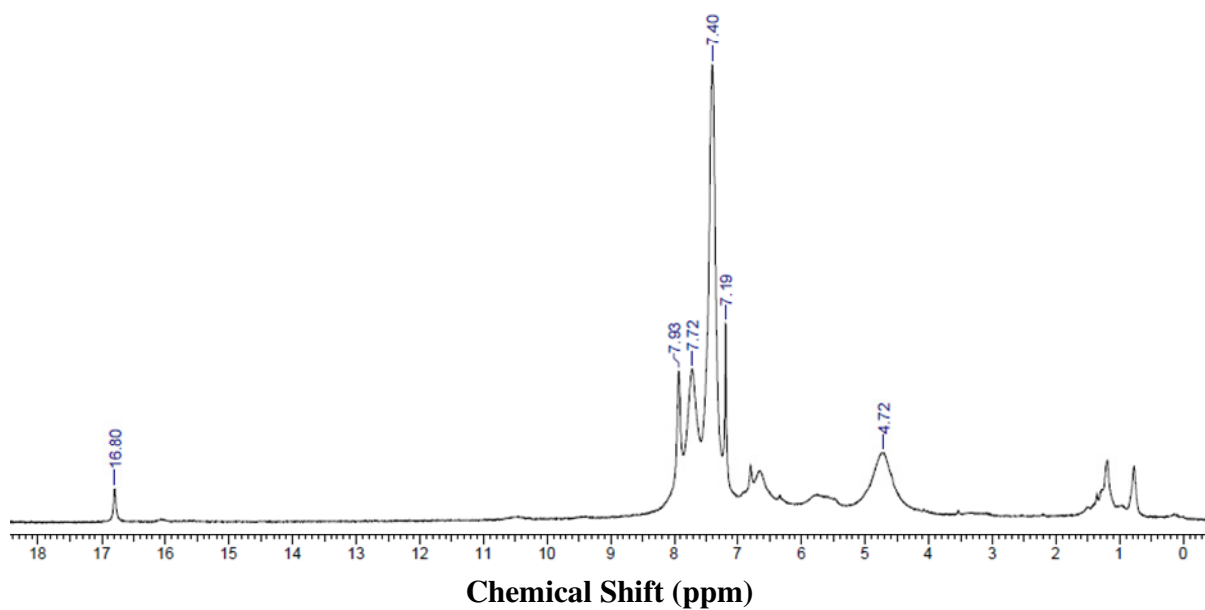


Figura 93: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ usando a síntese rápida.

$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBSO})_2$ usando a síntese rápida (400 MHz, CDCl_3): δ 16.80 ppm (s, CH), δ 7.93-7.19 ppm (m, Ar.) e δ 4.72 ppm (m, CH_2).

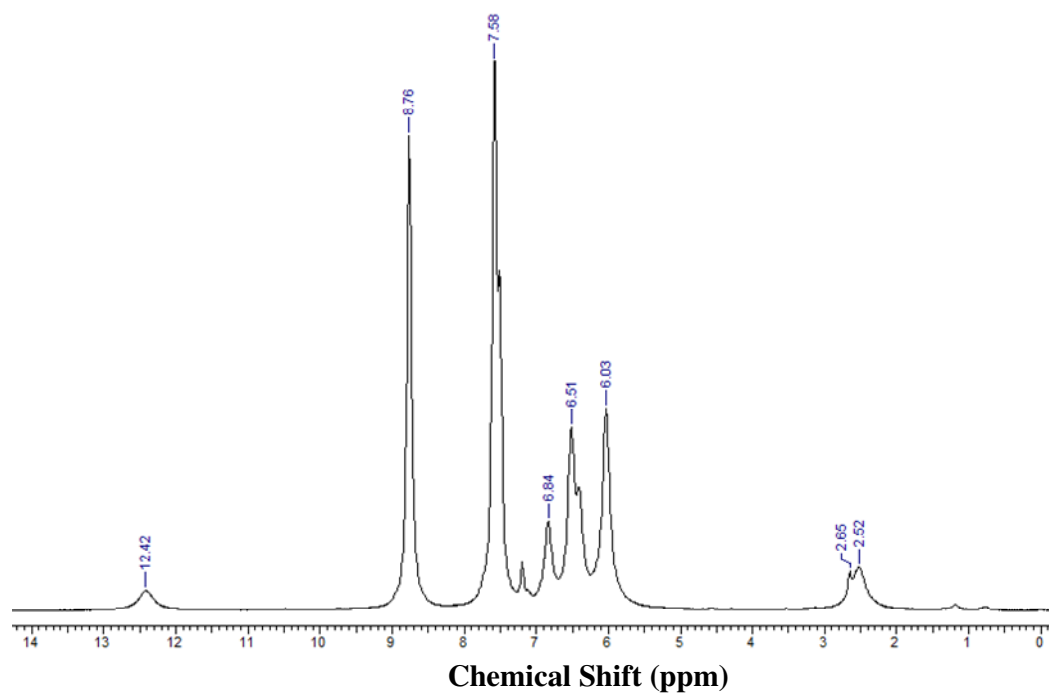


Figura 94: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$ usando a síntese usual.

$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$ usando a síntese usual (400 MHz, CDCl_3): δ 12.42 ppm (s, CH), δ 8.76 - 6.03 ppm (m, Ar.) e δ 2.65 - 2.52 ppm (m, CH_2).

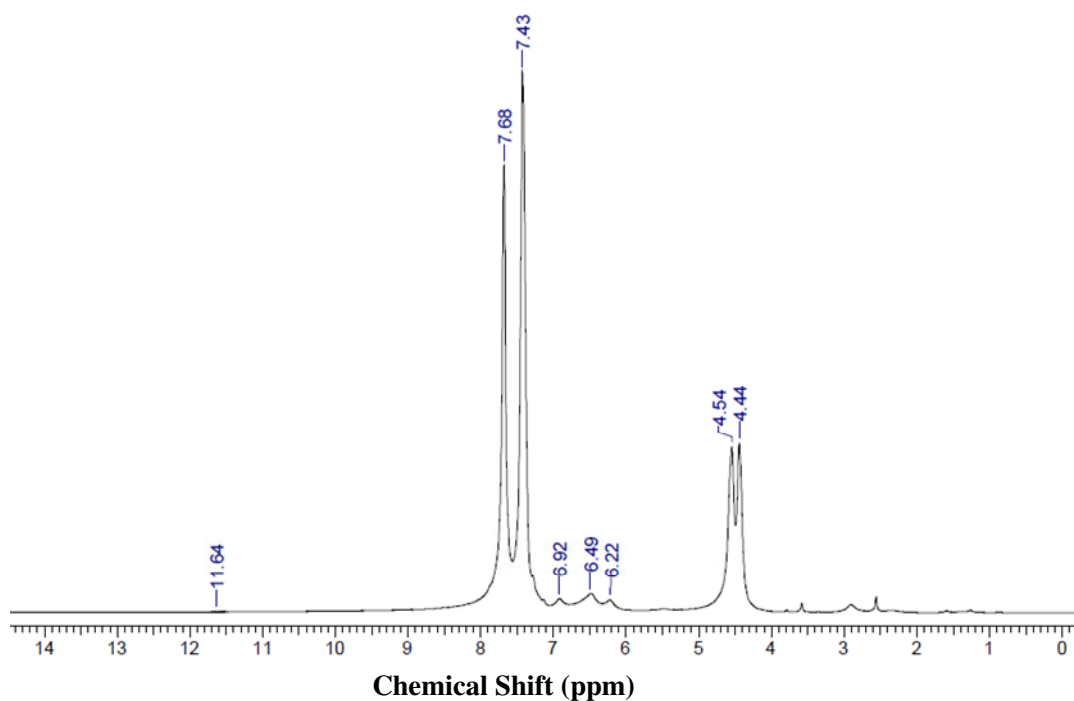


Figura 95: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$ usando a síntese rápida.

$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2$ usando a síntese rápida (400 MHz, CDCl_3): δ 11.64 ppm (s, CH), δ 7.68–6.22 ppm (m, Ar.) e δ 4.54 - 4.44 ppm (m, CH₂).

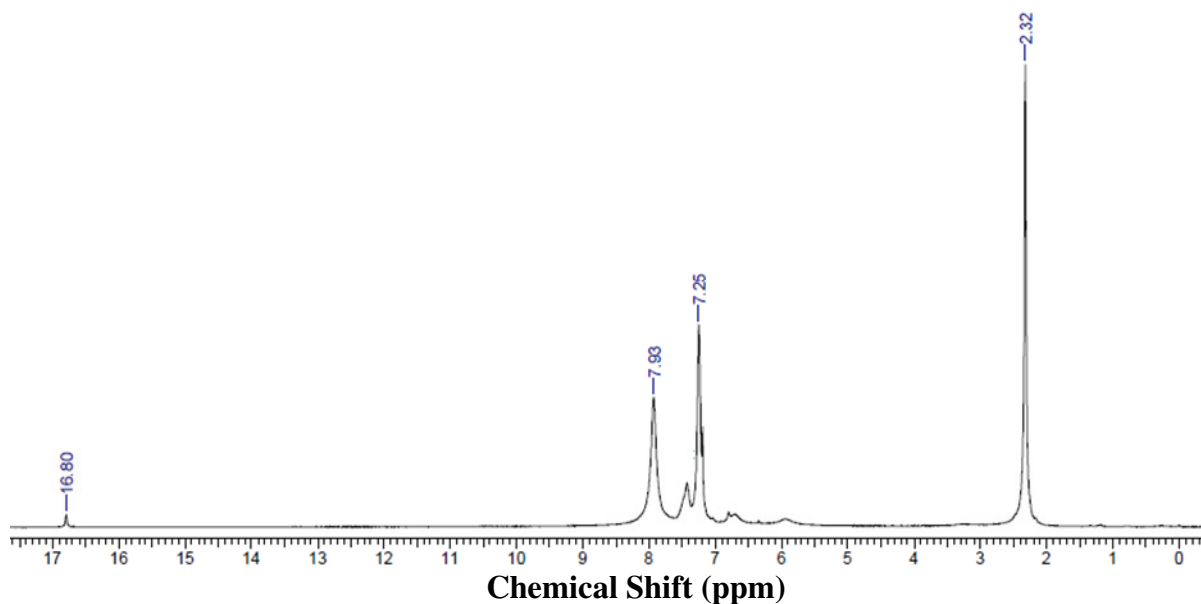


Figura 96: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ usando a síntese usual.

$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ usando a síntese usual (400 MHz, CDCl_3): δ 16.80 ppm (s, CH), δ 7.93-7.25 ppm (m, Ar) e δ 2.32 ppm (m, CH₃).

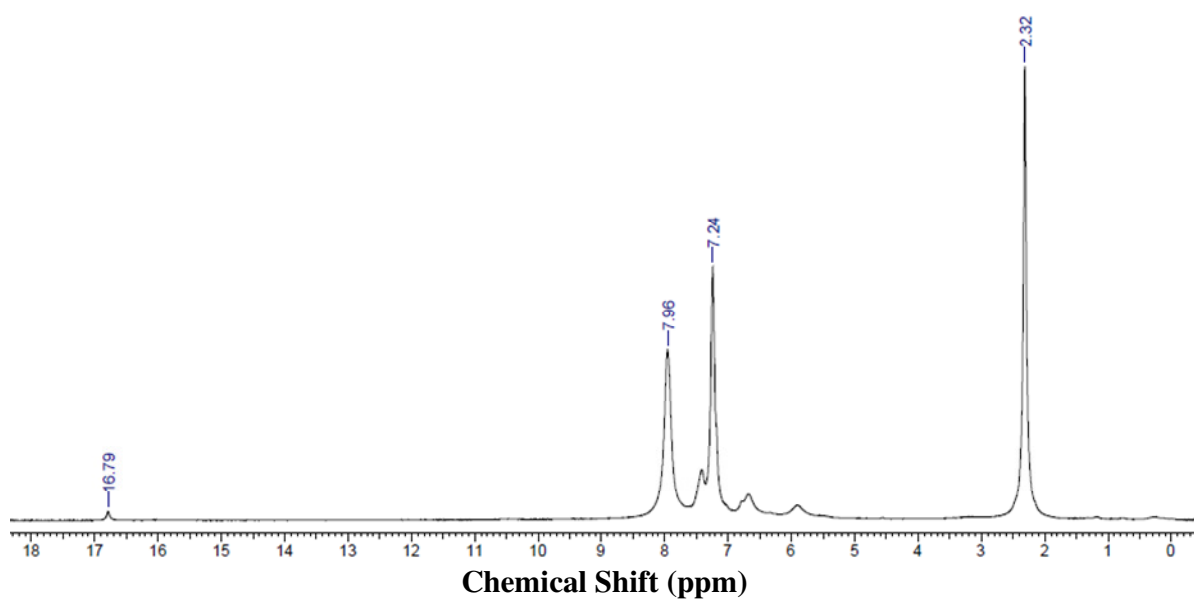


Figura 97: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ usando a síntese rápida.

$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ usando a síntese rápida (400 MHz, CDCl_3): δ 16.79 ppm (s,CH) δ 7.96 - 7.24 ppm (m, Ar.) e δ 2.32 ppm (m, CH_3).

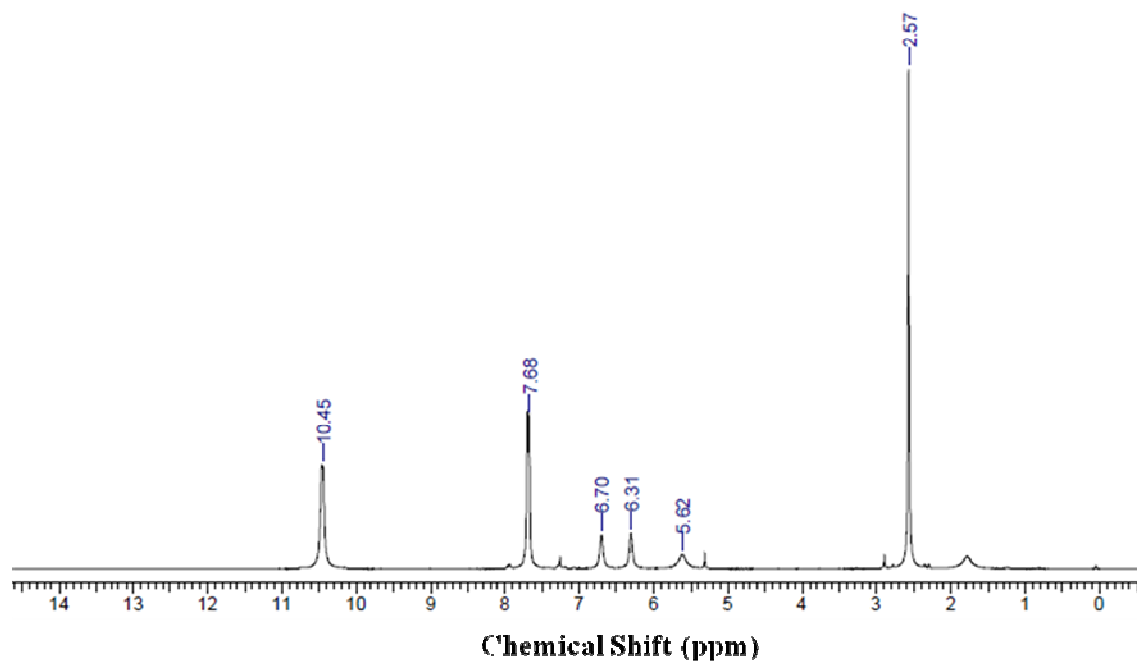


Figura 98: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ usando a síntese usual.

$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ usando a síntese usual (400 MHz, CDCl_3): δ 10.45 ppm (s,CH), δ 7.68 - 5.62 ppm (m, Ar.) e δ 2.57 ppm (m, CH_3).

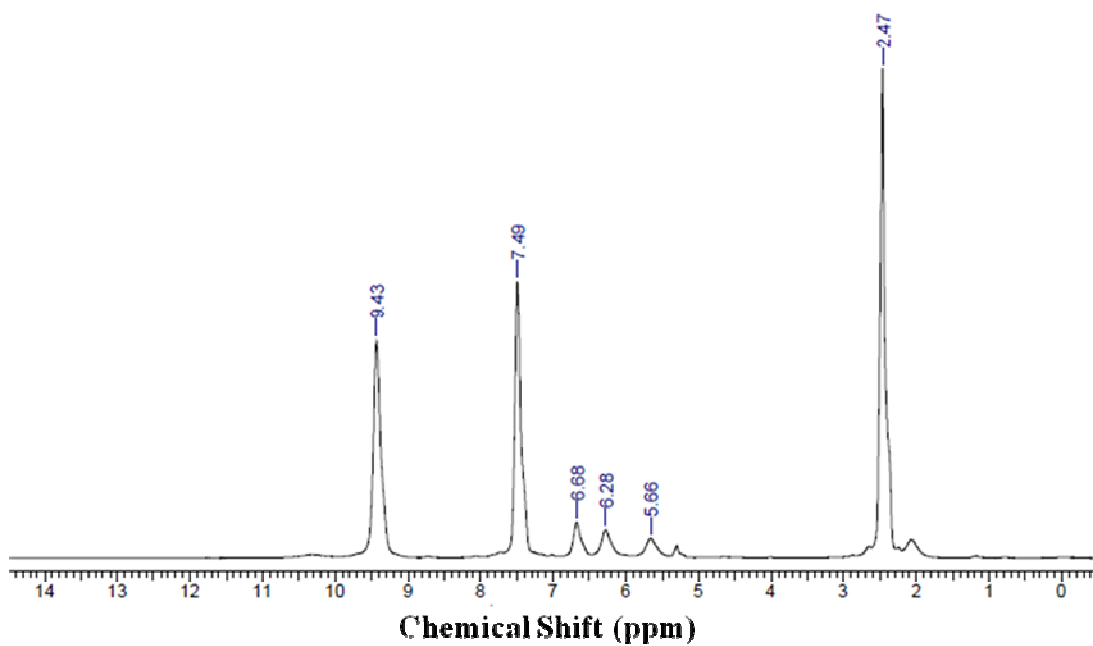


Figura 99: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ usando a síntese rápida.

$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ usando a síntese rápida (400 MHz, CDCl_3): δ 9.43 ppm (s, CH_3), δ 7.49 - 5.66 ppm (m, Ar.) e δ 2.47 ppm (m, CH_3).

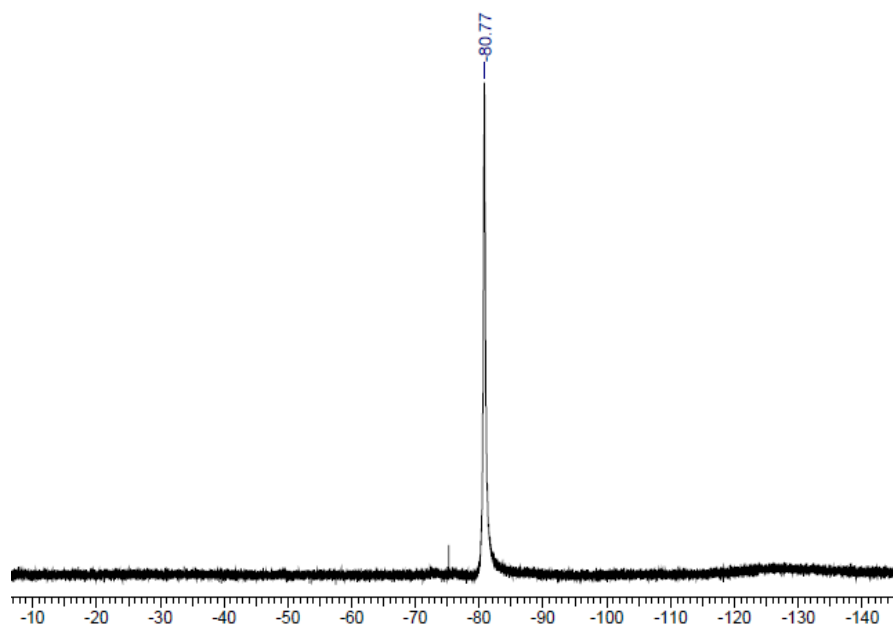


Figura 100: Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

Eu(TTA)₃(H₂O)₂ (400 MHz, CDCl₃): δ -80.77 ppm.

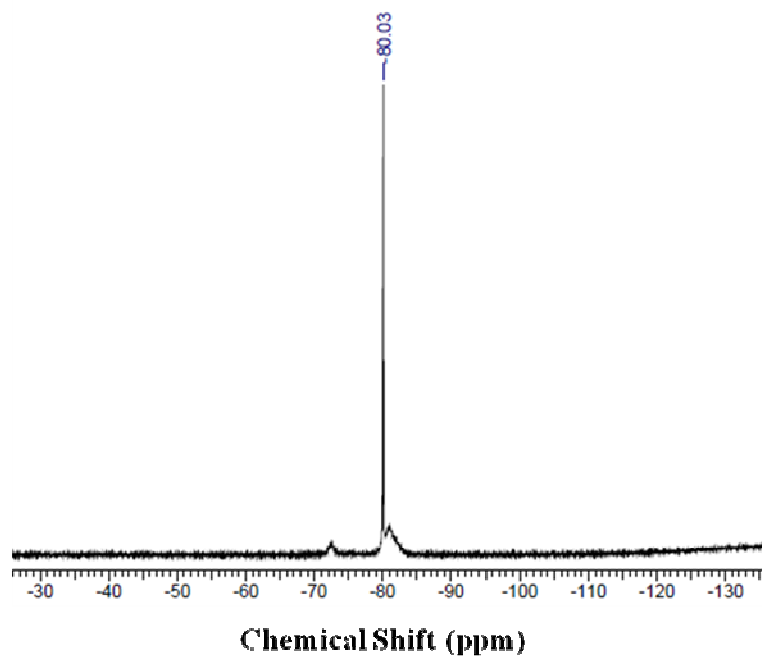


Figura 101: Espectro RMN de ¹⁹F do Eu(TTA)₃(TPPO)₂ usando a síntese usual.

Eu(TTA)₃(TPPO)₂ usando a síntese usual (400 MHz, CDCl₃): δ -80.03 ppm.

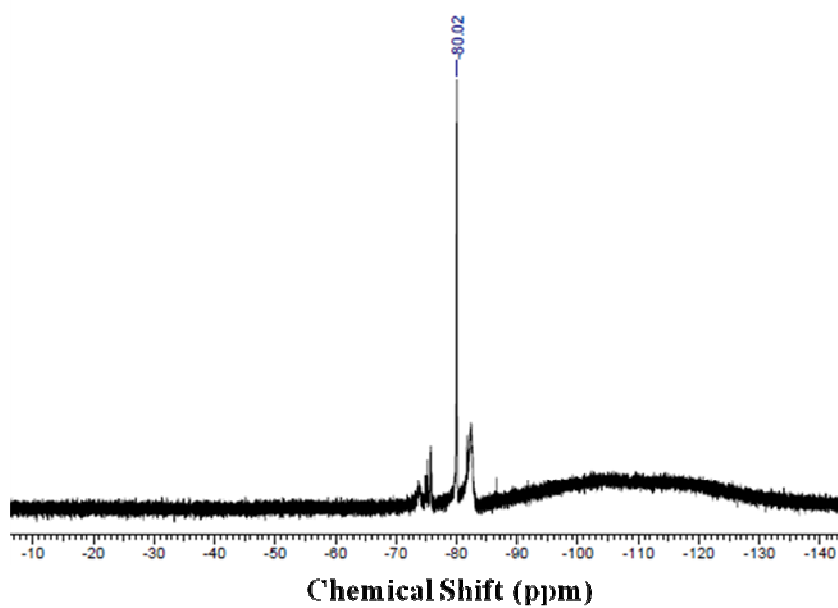


Figura 102: Espectro RMN de ¹⁹F do Eu(TTA)₃(TPPO)₂ usando a síntese rápida.

Eu(TTA)₃(TPPO)₂ usando a síntese rápida (400 MHz, CDCl₃): δ-80.02 ppm.

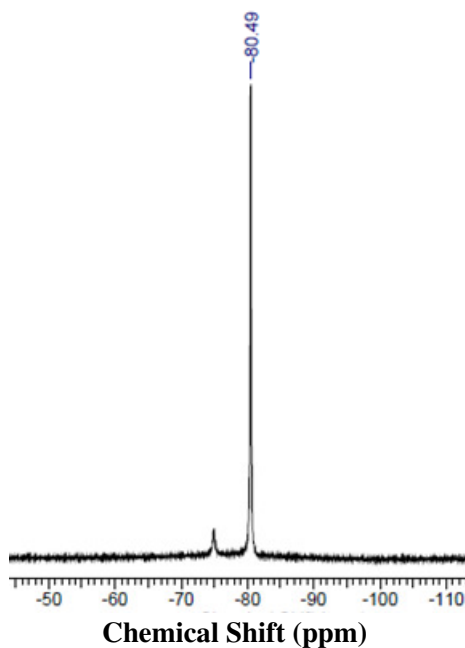


Figura 103: Espectro RMN de ¹⁹F do Eu(TTA)₃(DBSO)₂ usando a síntese usual.

Eu(TTA)₃(DBSO)₂ usando a síntese usual (400 MHz, CDCl₃): δ-80.49 ppm.

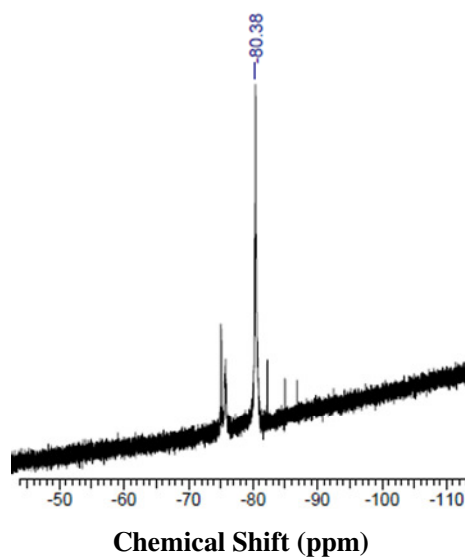


Figura 104: Espectro RMN de ¹⁹F do Eu(TTA)₃(DBSO)₂ usando a síntese rápida.

Eu(TTA)₃(DBSO)₂ usando a síntese rápida (400 MHz, CDCl₃): δ -80.38 ppm.

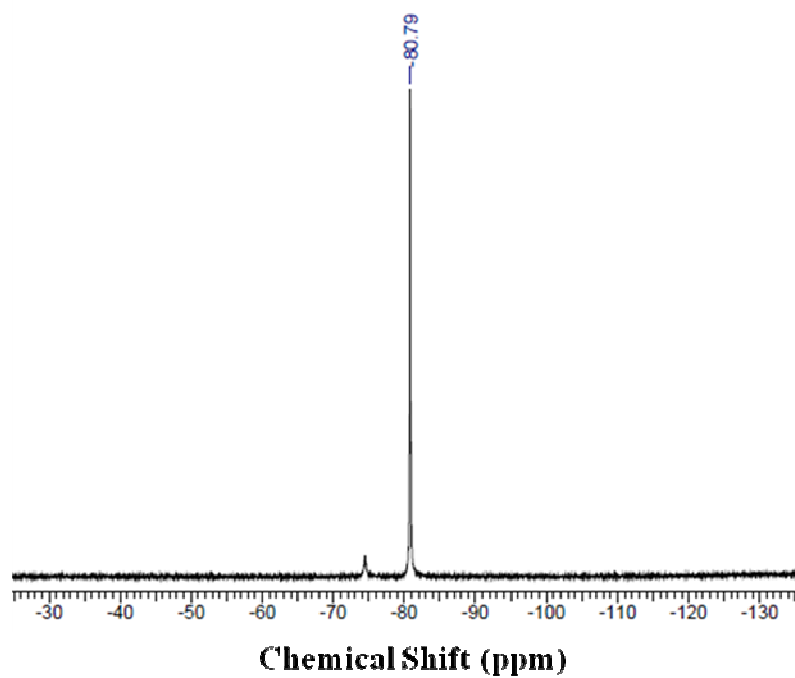


Figura 105: Espectro RMN de ¹⁹F do Eu(TTA)₃(PTSO)₂ usando a síntese usual.

Eu(TTA)₃(PTSO)₂ usando a síntese usual (400 MHz, CDCl₃): δ -80.79 ppm.

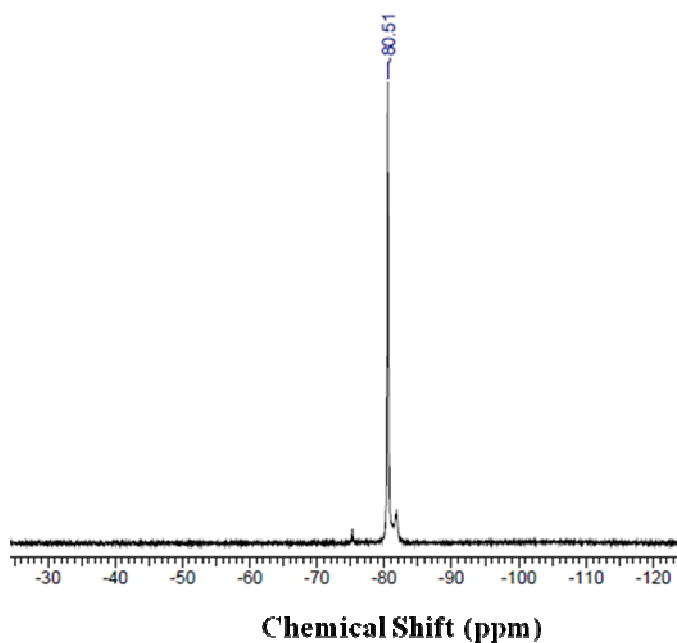


Figura 106: Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ usando a síntese rápida.

$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ usando a síntese rápida (400 MHz, CDCl_3): δ -80.51 ppm.

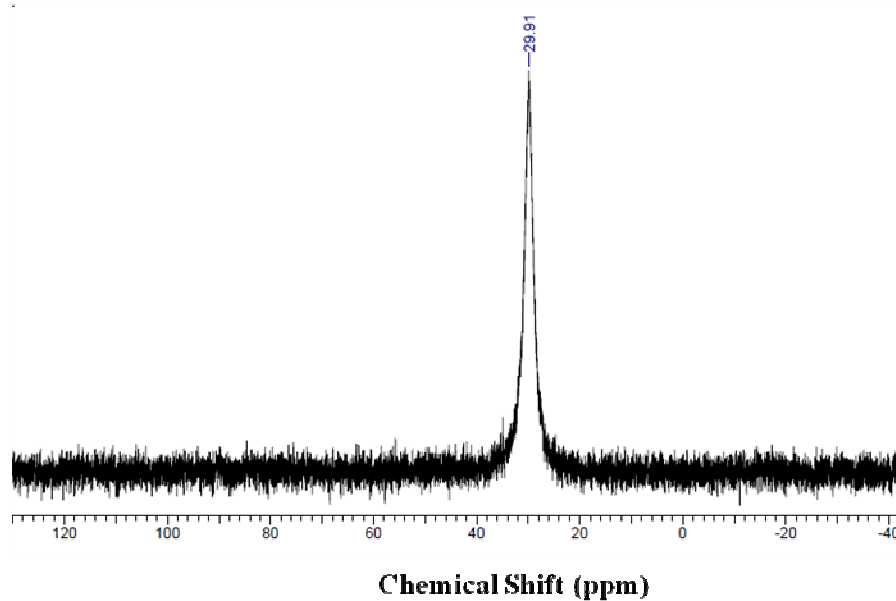


Figura 107: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$.

$\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ (400 MHz, CDCl_3): δ 30 ppm.

-25.77

Figura 108: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese usual.

$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese usual (400 MHz, CDCl_3): $\delta 26$ ppm.

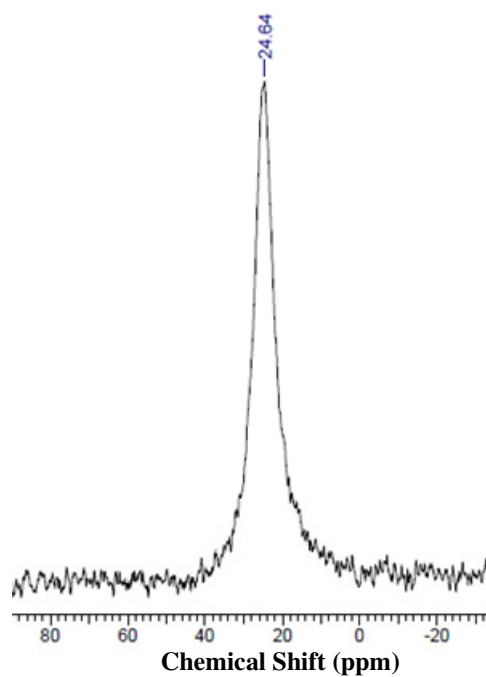


Figura 109: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese rápida.

$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese rápida (400 MHz, CDCl_3): $\delta 25$ ppm.

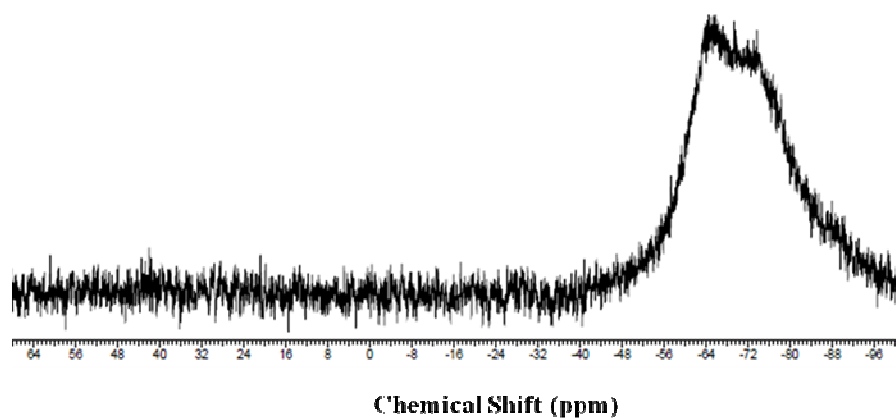


Figura 110: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese usual.

$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese usual (400 MHz, CDCl_3): δ -66 ppm.

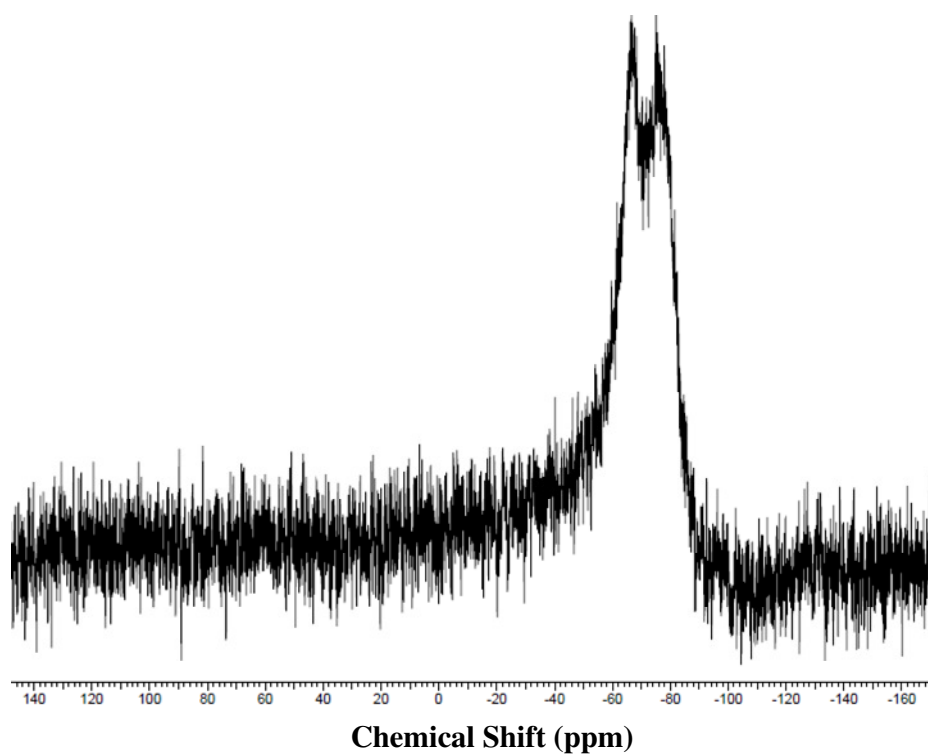


Figura 111: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese rápida.

$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ usando a síntese rápida (400 MHz, CDCl_3): δ -66 ppm.

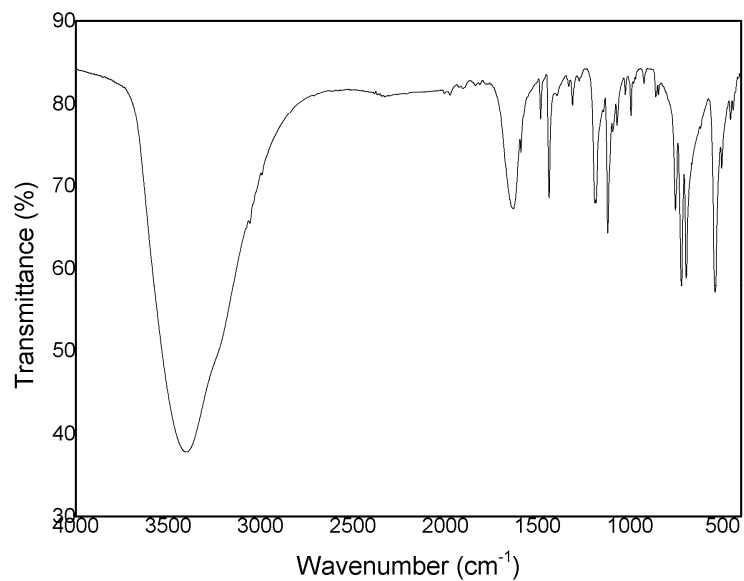


Figura 112: Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$.

$\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ (pastilha de KBr): $\nu\text{O-H}$ 3435 cm^{-1} , $\nu\text{P=O}$ 1118 cm^{-1} .

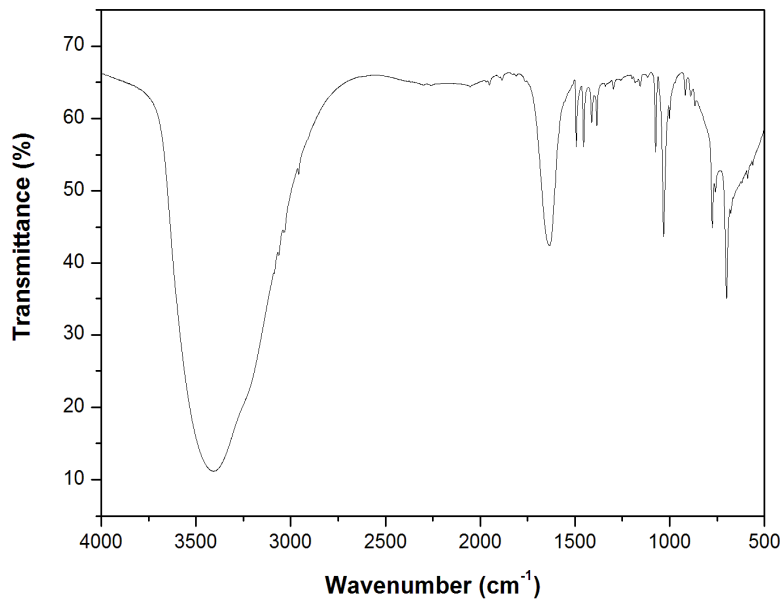


Figura 113: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$.

$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ (pastilha de KBr): $\nu\text{O-H}$ 3424 cm^{-1} , $\nu\text{P=O}$ 1099 cm^{-1} .

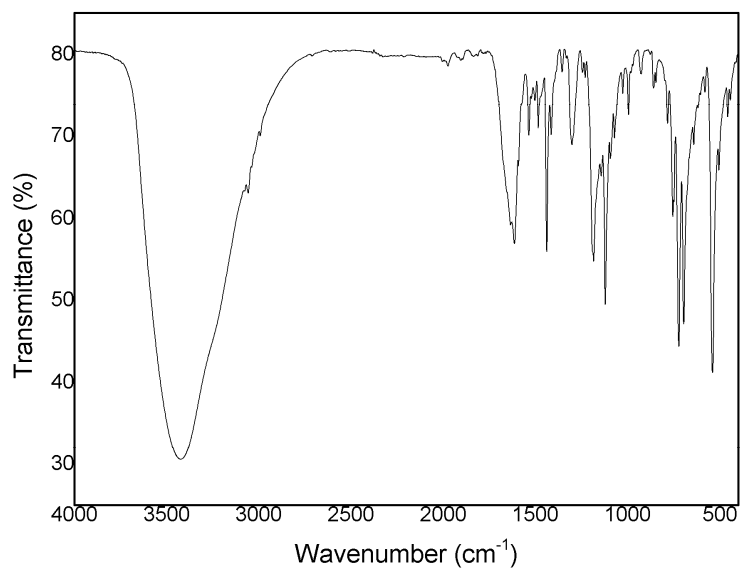


Figura 114: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$.

$\text{Eu}(\text{TTA})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$ (pastilha de KBr): $\nu\text{O-H}$ 3429 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1612 cm^{-1} , $\nu\text{P=O}$ 1109 cm^{-1} .

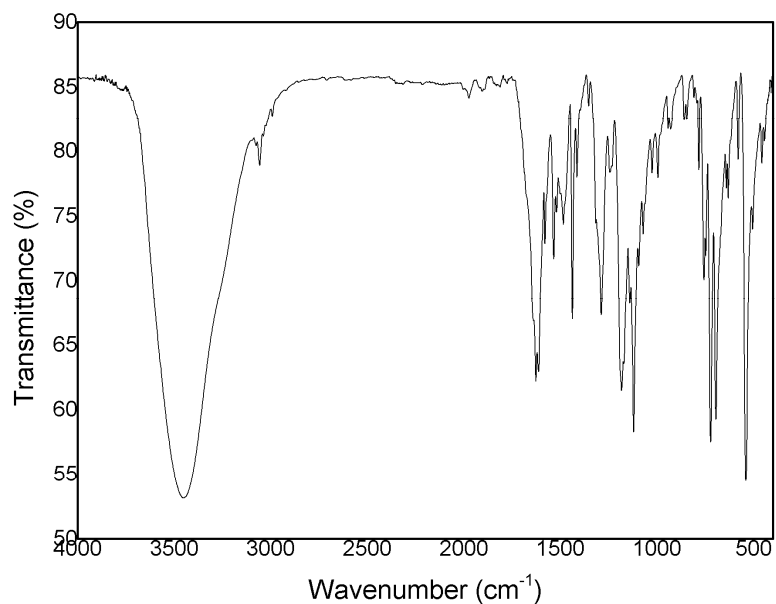


Figura 115: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.

Eu(TTA)(BTFA)(TPPO)₂Cl (pastilha de KBr): ν =O-H 3441 cm^{-1} , ν C-H 3063–3042 cm^{-1} ,
 ν C=O 1626 cm^{-1} , ν P=O 1116 cm^{-1} .

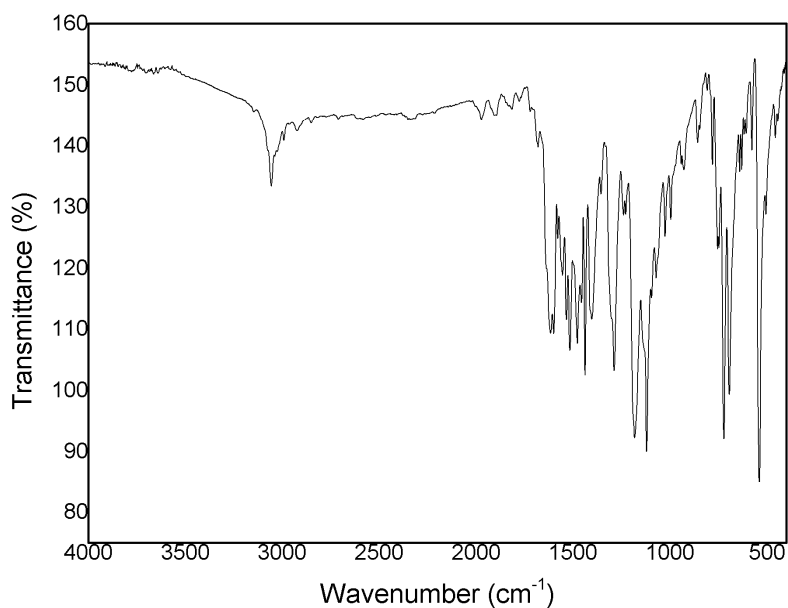


Figura 116: Espectro de Infravermelho do Eu(TTA)(BTFA)(DBM)(TPPO)₂.

Eu(TTA)(BTFA)(DBM)(TPPO)₂ (pastilha de KBr): ν =O-H 3444 cm^{-1} , ν C-H 3066–3031 cm^{-1} , ν C=O 1608 cm^{-1} , ν P=O 1113 cm^{-1} .

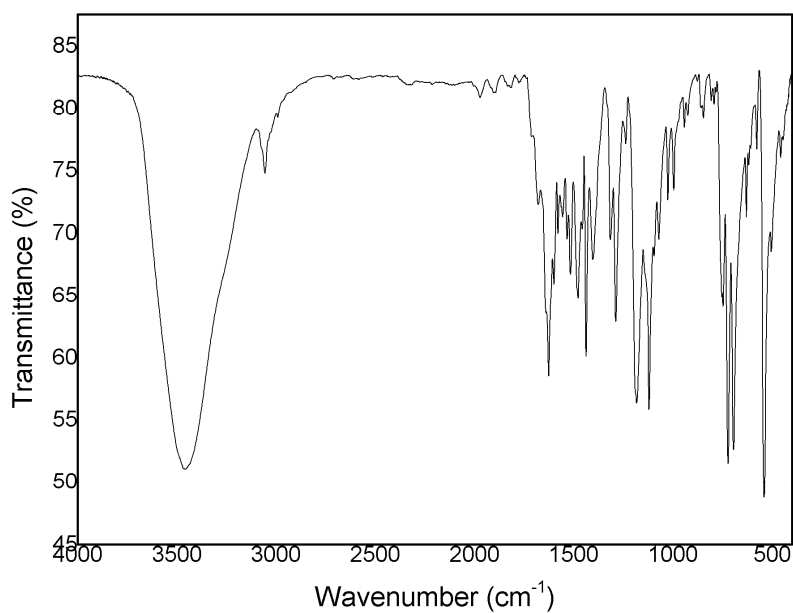


Figura 117: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.

$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$ (pastilha de KBr): $\nu=\text{O}-\text{H}$ 3449 cm^{-1} , $\nu\text{C}-\text{H}$ $3048\text{--}3037\text{ cm}^{-1}$,
 $\nu\text{C}=\text{O}$ 1603 cm^{-1} , $\nu\text{P}=\text{O}$ 1115 cm^{-1} .

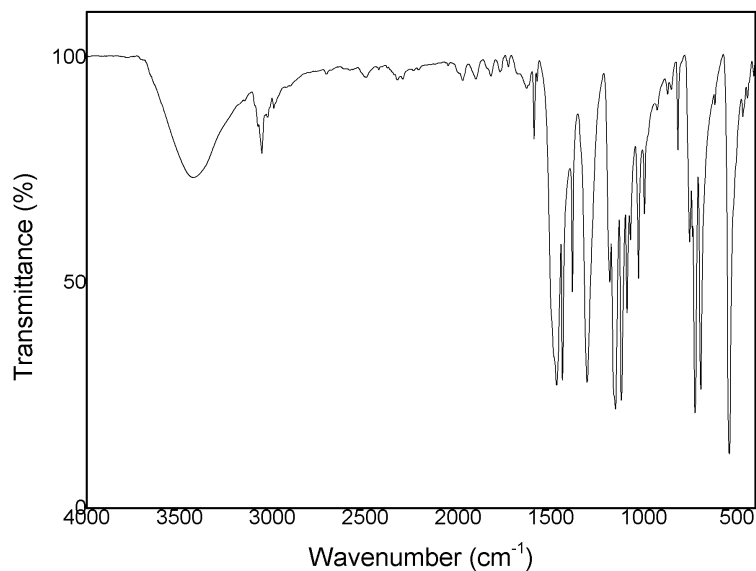


Figura 118: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto.

$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto (pastilha de KBr): $\nu=\text{O}-\text{H}$ 3434 cm^{-1} , $\nu\text{C}-\text{H}$ $3060\text{--}3032\text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{C}=\text{O}$ 1611 cm^{-1} , $\nu\text{P}=\text{O}$ 1117 cm^{-1} .

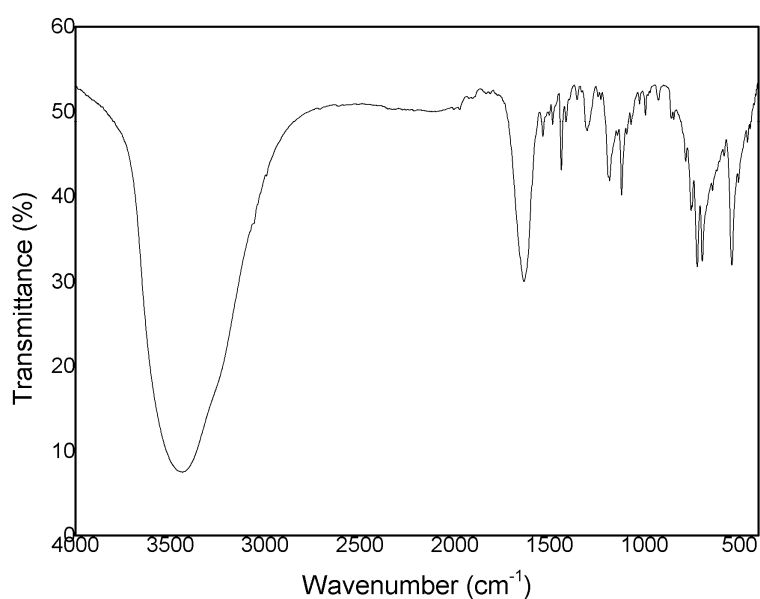


Figura 119: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_2$.

$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_2$ (pastilha de KBr): $\nu=\text{O}-\text{H}$ 3446 cm^{-1} , $\nu\text{C}=\text{O}$ 1622 cm^{-1} , $\nu\text{P}=\text{O}$ 1124 cm^{-1} .

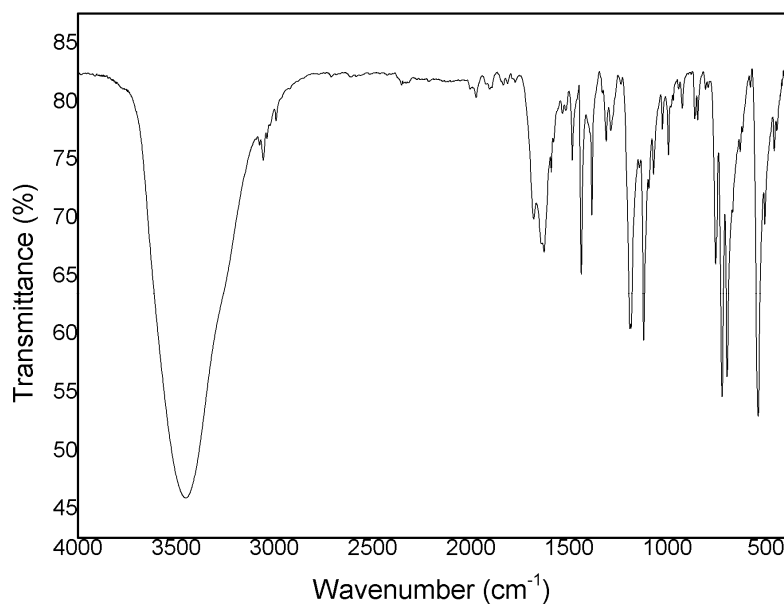


Figura 120: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2(\text{NO}_3)$.

$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2(\text{NO}_3)$ (pastilha de KBr): $\nu=\text{O}-\text{H}$ 3445 cm^{-1} , $\nu\text{C}-\text{H}$ $3066\text{--}3030\text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{C}=\text{O}$ 1614 cm^{-1} , $\nu\text{P}=\text{O}$ 1120 cm^{-1} .

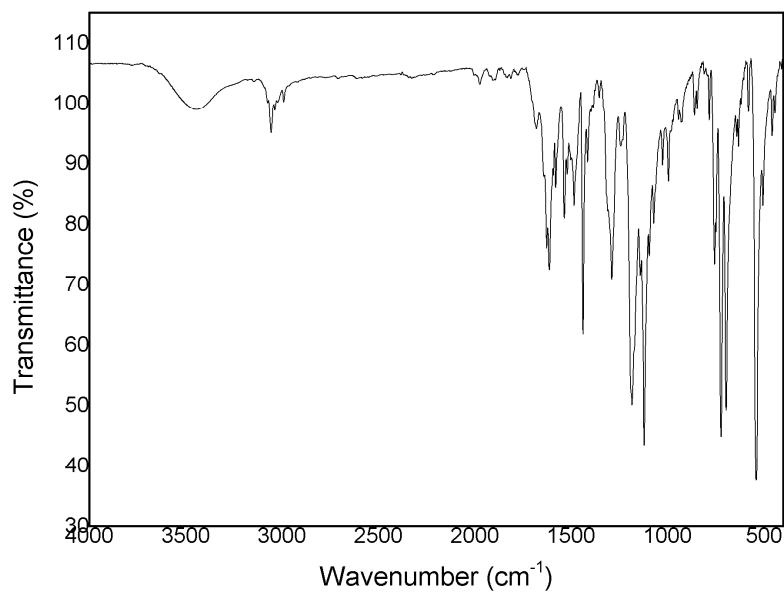


Figura 121: Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via nitrato.

$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via nitrato (pastilha de KBr): $\nu=\text{O}-\text{H}$ 3452 cm^{-1} , $\nu\text{C}-\text{H}$ $3060\text{--}3039\text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{C}=\text{O}$ 1619 cm^{-1} , $\nu\text{P}=\text{O}$ 1115 cm^{-1} .

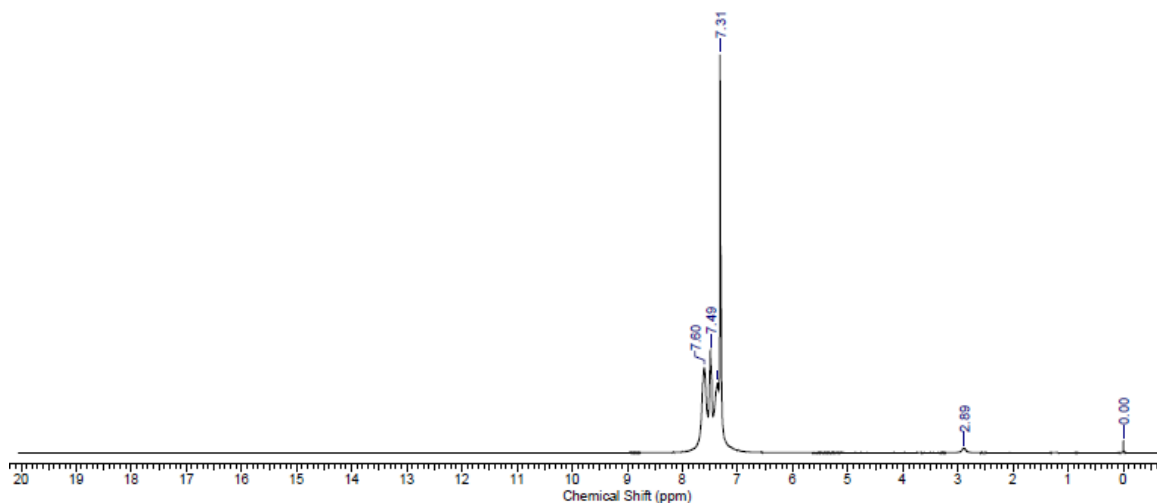


Figura 122: Espectro RMN de ^1H do $\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$.

$\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta 7.60\text{--}7.31\text{ ppm}$ (m, Ar).

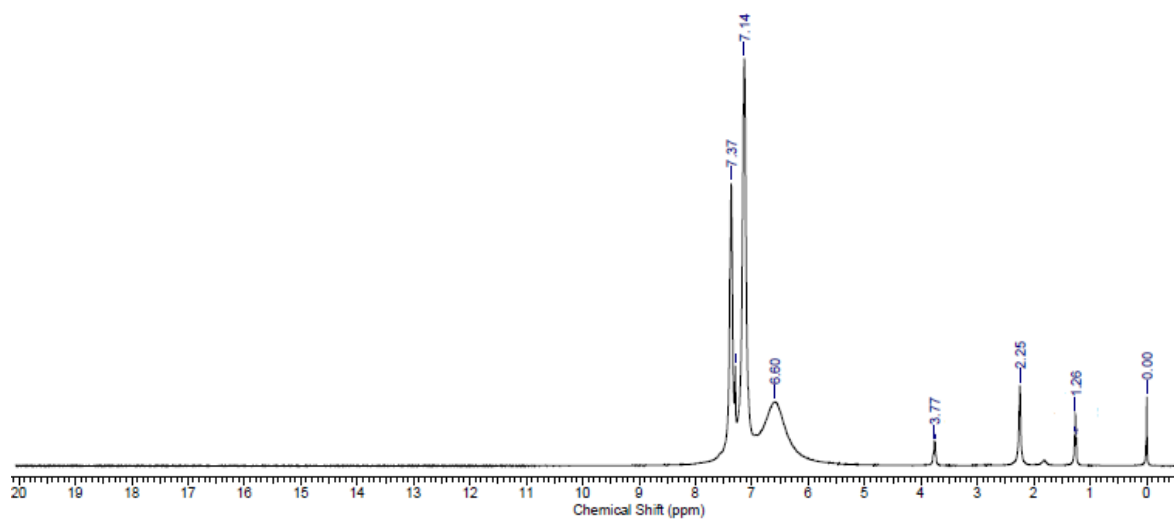


Figura 123: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$.

$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.37–6.60 ppm (m, Ar).

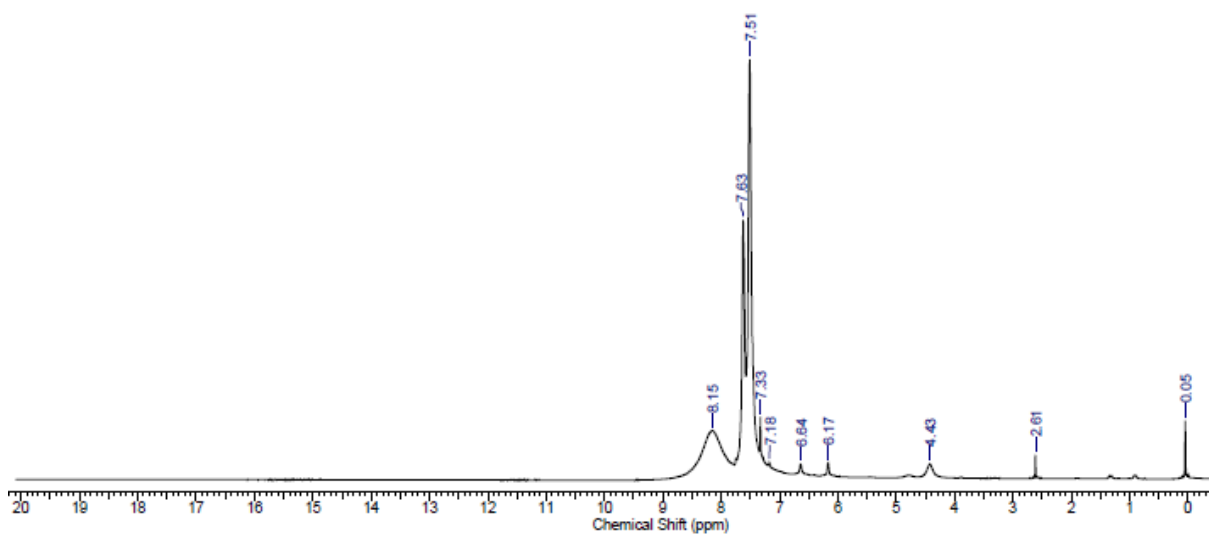


Figura 124: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$.

$\text{Eu}(\text{TTA})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.63–6.17 ppm (m, Ar), δ 8.15 ppm (s, CH).

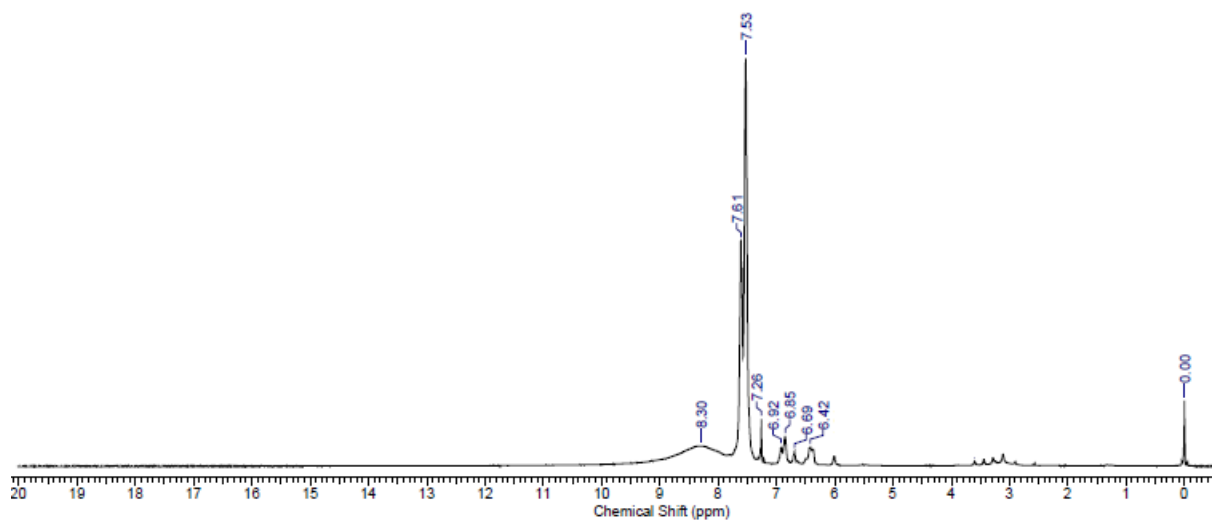


Figura 125: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.

$\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta 7.61\text{--}6.42$ ppm (m, Ar), $\delta 8.30$ ppm (s, CH).

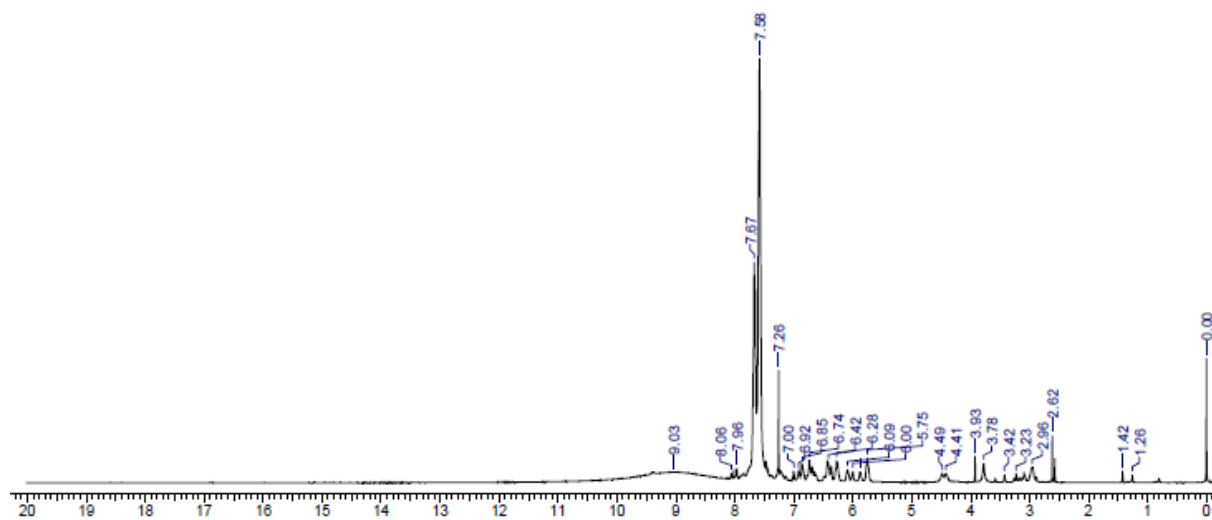


Figura 126: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.

$\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta 7.67\text{--}6.74$ ppm (m, Ar), $\delta 9.03$ ppm (s, CH).

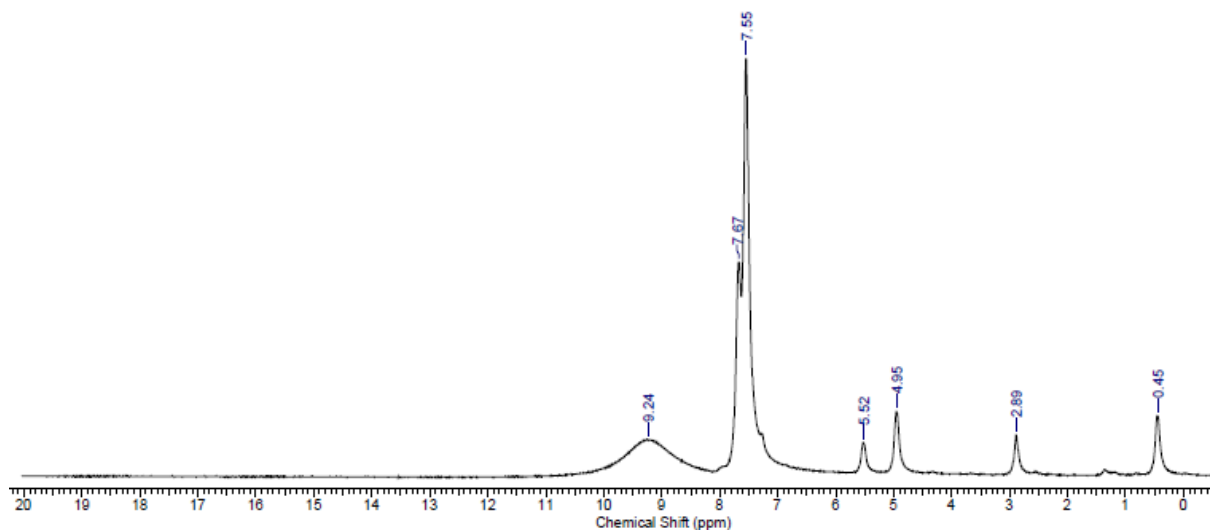


Figura 127: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$.

$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta 7.67\text{--}7.55$ ppm (m, Ar), $\delta 9.24$ ppm (s, CH).

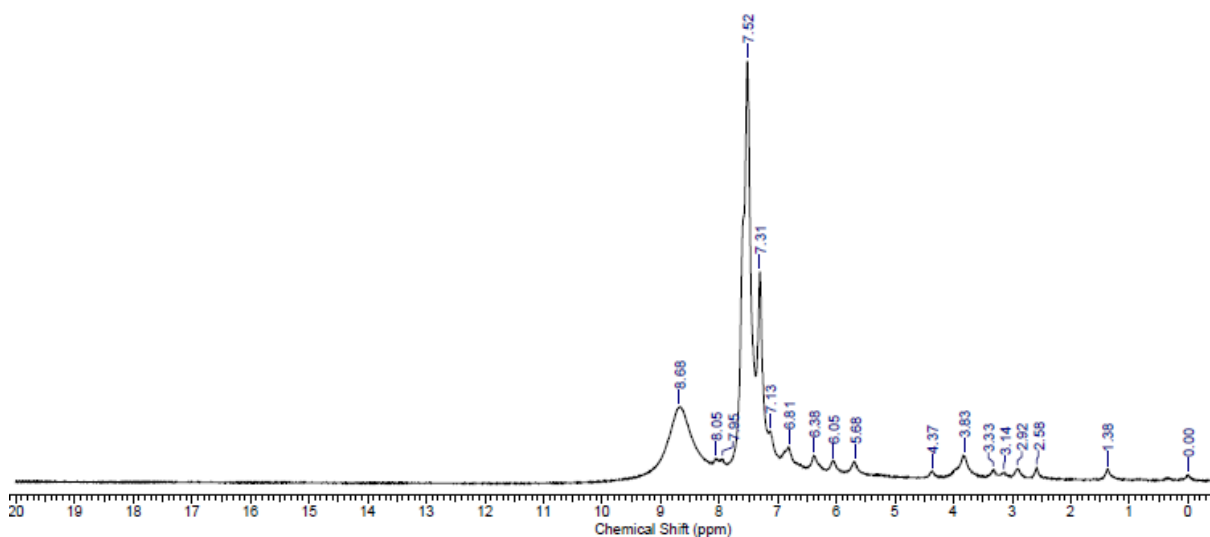


Figura 128: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.

$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta 7.52\text{--}6.08$ ppm (m, Ar), $\delta 8.68$ ppm (s,

CH).

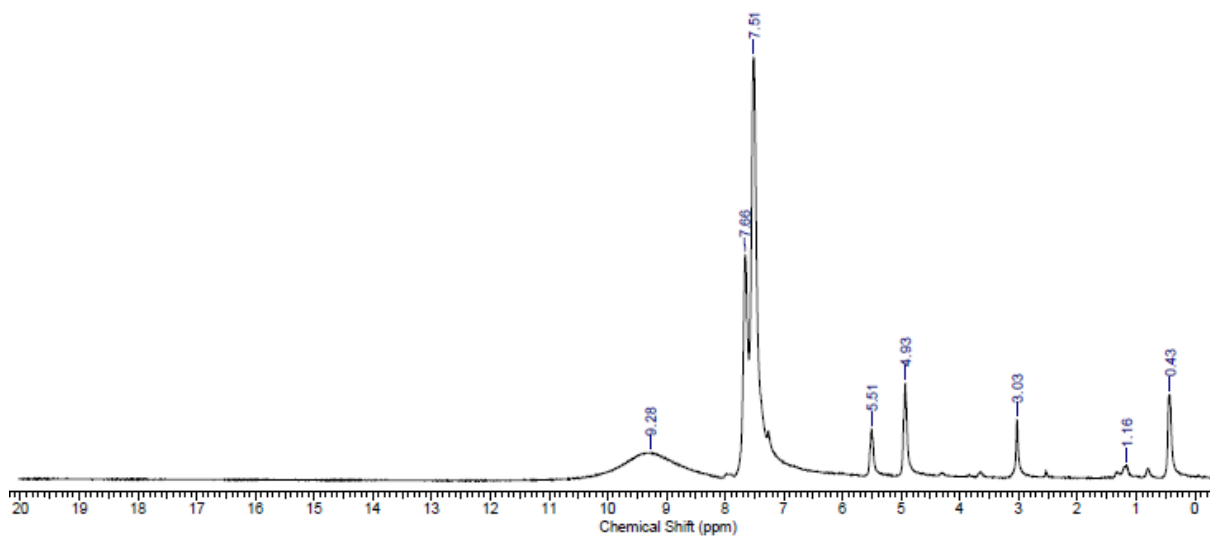


Figura 129: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto.

$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto (400 MHz, CDCl_3): $\delta 7.68\text{--}7.51$ ppm (m, Ar),
 $\delta 9.28$ ppm (s, CH).

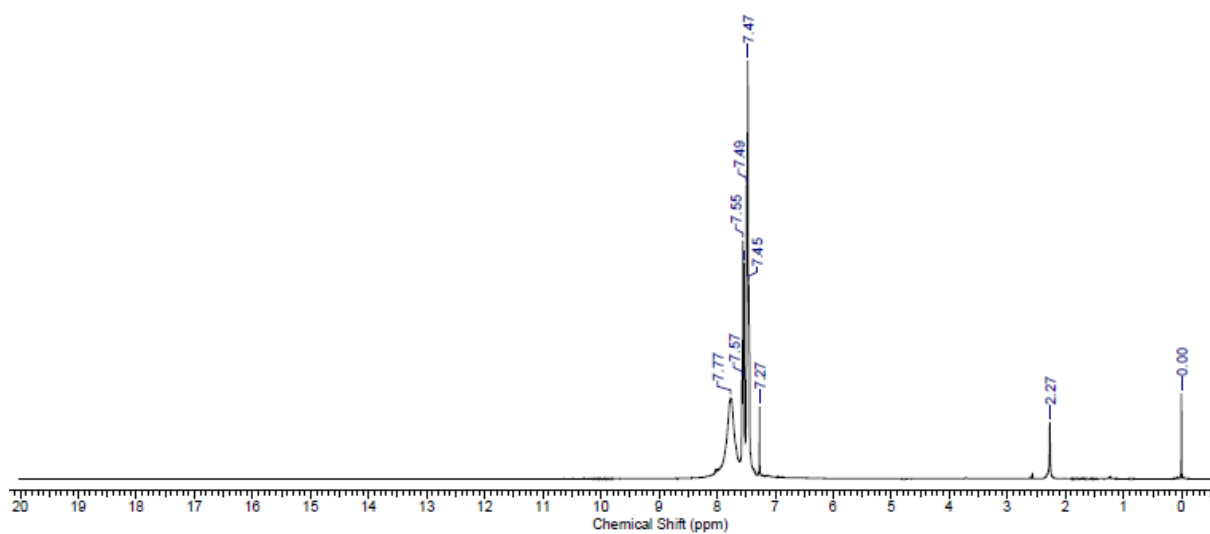
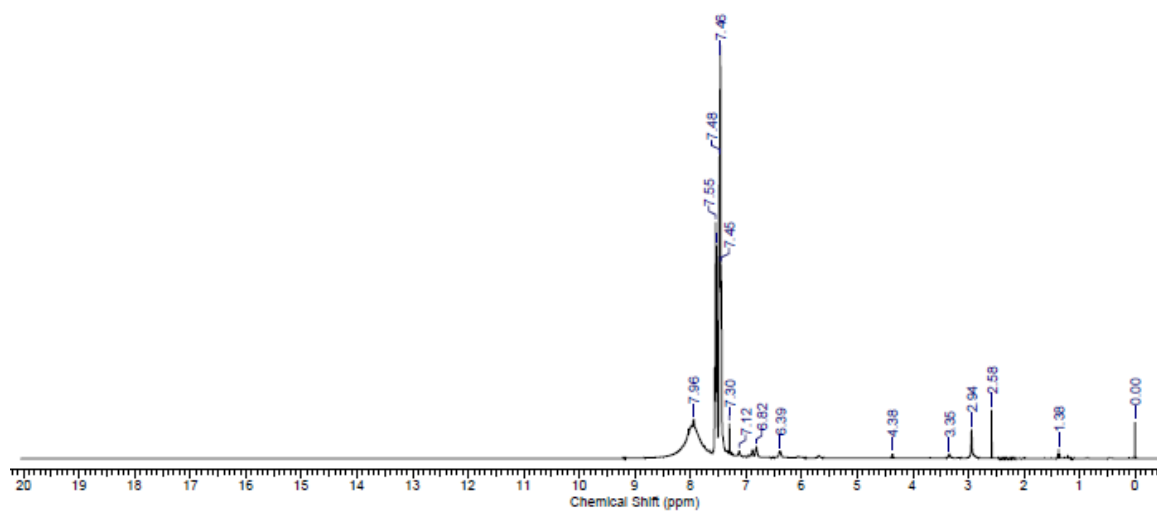
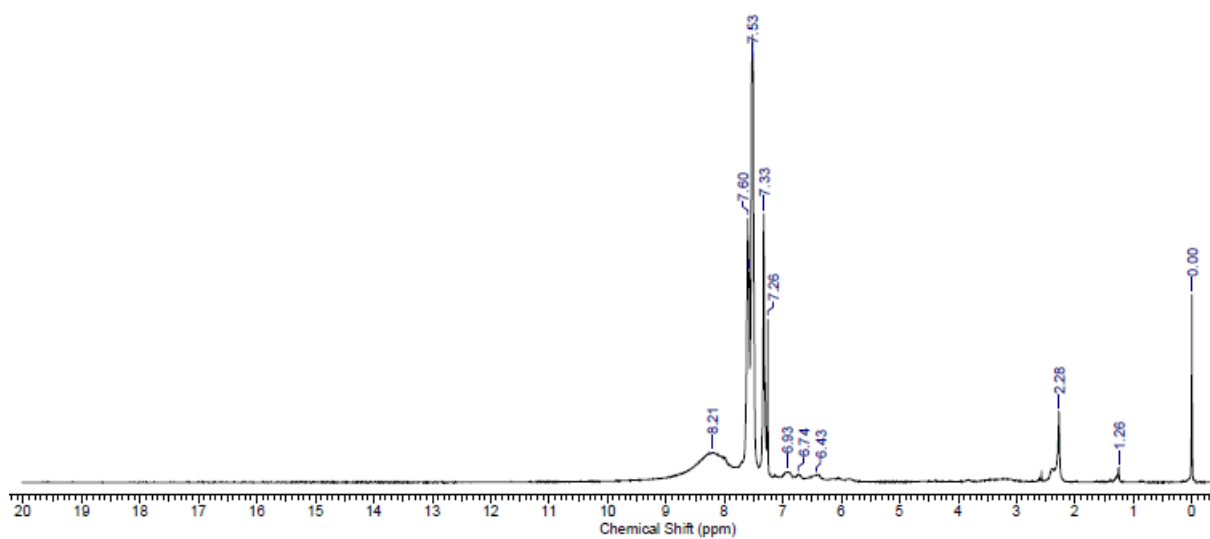


Figura 130: Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_2$.

$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_2$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta 7.57\text{--}7.27$ ppm (m, Ar), $\delta 7.77$ ppm (s, CH).

**Figura 131:** Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{NO}_3$.

$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{NO}_3$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta 6.82\text{--}7.55$ ppm (m, Ar), $\delta 7.96$ ppm (s, CH).

**Figura 132:** Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via nitrato.

Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO)₂ via nitrato (400 MHz, CDCl₃): δ 7.60–6.43 ppm (m, Ar),
 δ 8.21 ppm (s, CH).

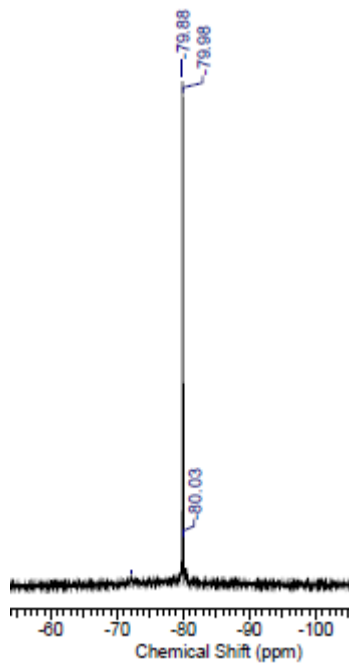


Figura 133: Espectro RMN de ¹⁹F do Eu(TTA)(TPPO)₃Cl₂.

Eu(TTA)(TPPO)₃Cl₂ (400 MHz, CDCl₃): δ -80 ppm.

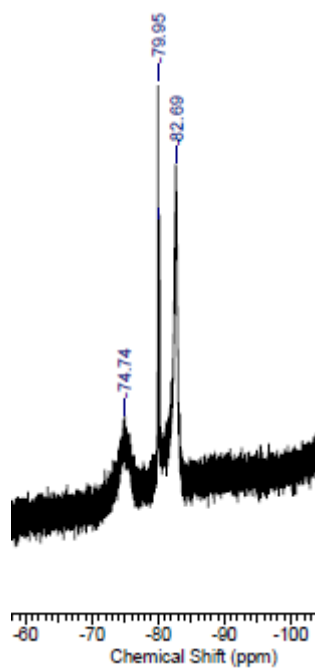


Figura 134: Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.

$\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$ (400 MHz, CDCl_3): δ -80 e -83 ppm.

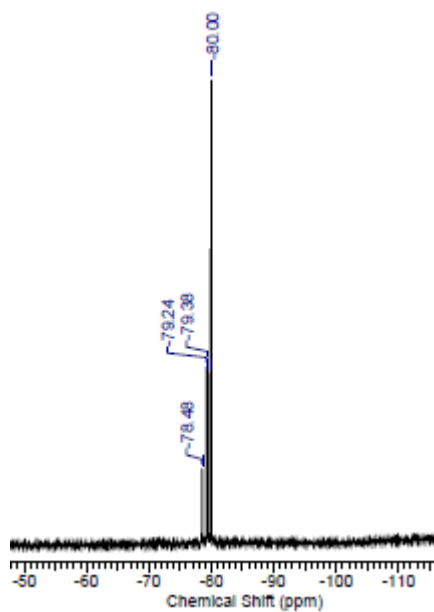


Figura 135: Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.

$\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$ (400 MHz, CDCl_3): δ -80 ppm.

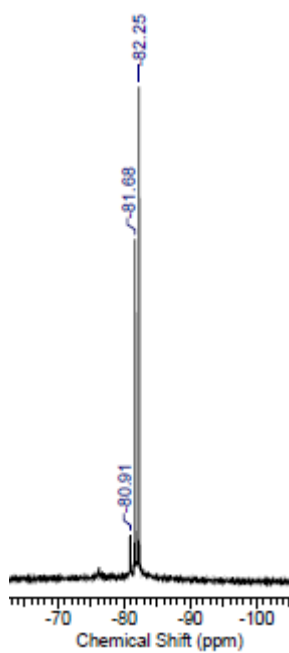


Figura 136: Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.

$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$ (400 MHz, CDCl_3): δ -80 e -79 ppm.

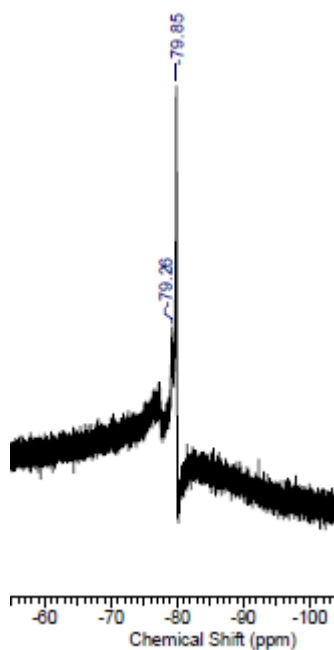


Figura 137: Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto.

Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO)₂ via cloreto (400 MHz, CDCl₃): δ -80 e 79 ppm.

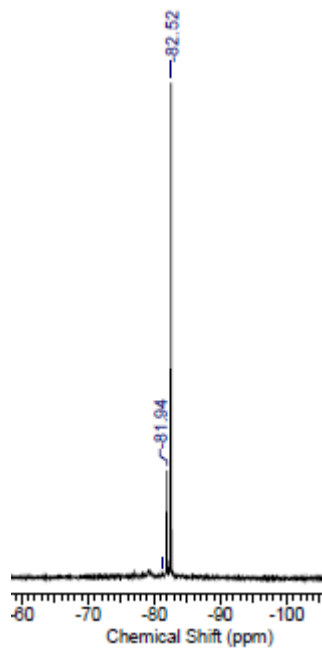


Figura 138: Espectro RMN de ¹⁹F do Eu(DBM)(BTFA)(TPPO)₂NO₃.

Eu(DBM)(BTFA)(TPPO)₂NO₃ (400 MHz, CDCl₃): δ -82 ppm.

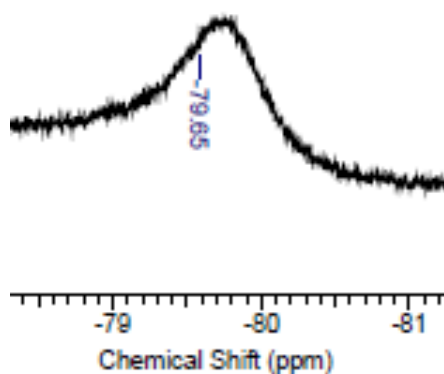


Figura 139: Espectro RMN de ¹⁹F do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO)₂ via nitrato.

Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO)₂ via nitrato (400 MHz, CDCl₃): δ -80 ppm.

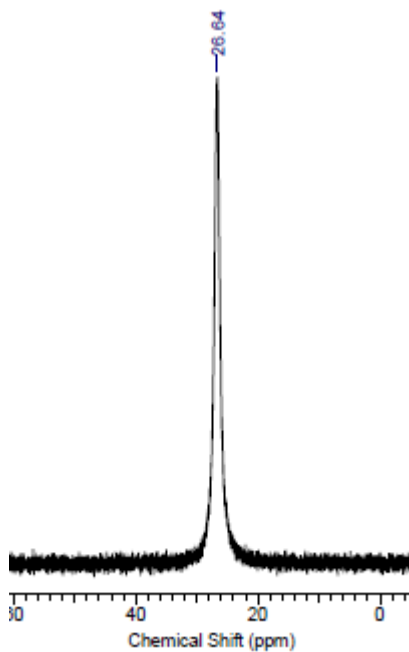


Figura 140: Espectro RMN de ³¹P do EuCl₃(TPPO)₄(H₂O)₃.

EuCl₃(TPPO)₄(H₂O)₃ (400 MHz, CDCl₃): δ 26 ppm.

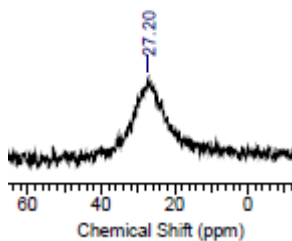


Figura 141: Espectro RMN de ³¹P do Eu(NO₃)₃(TPPO)₄(H₂O)₃.

Eu(NO₃)₃(TPPO)₄(H₂O)₃ (400 MHz, CDCl₃): δ 27 ppm.

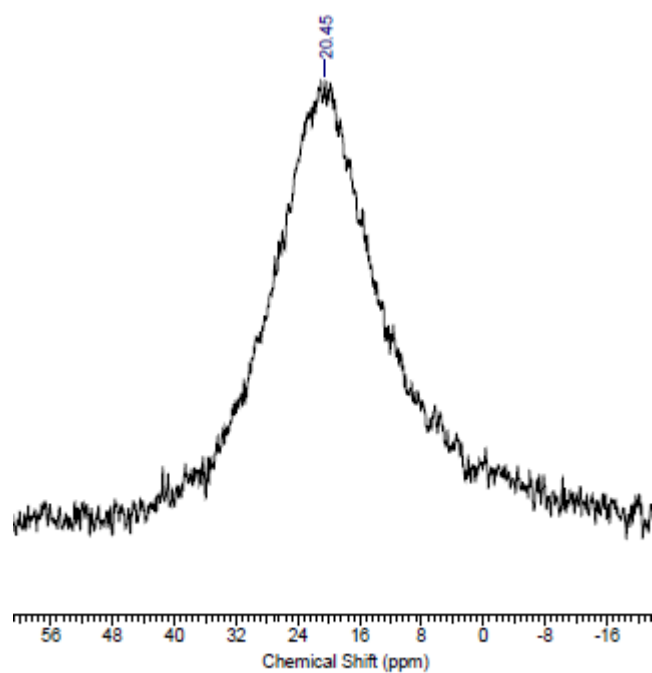


Figura 142: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$.

$\text{Eu}(\text{TTA})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$ (400 MHz, CDCl_3): δ 20 ppm.

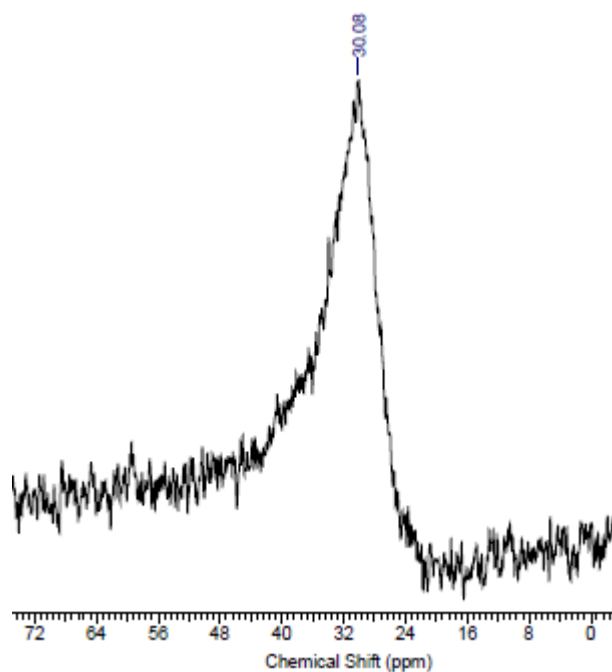


Figura 143: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.

$\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 30 ppm.

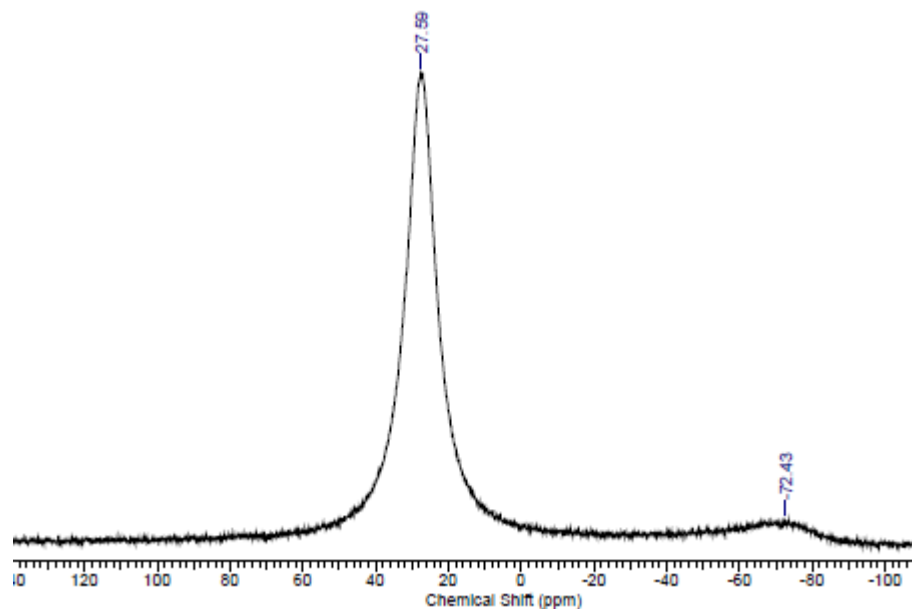


Figura 144: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.

$\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$ (400 MHz, CDCl_3): δ 28 e -72 ppm.

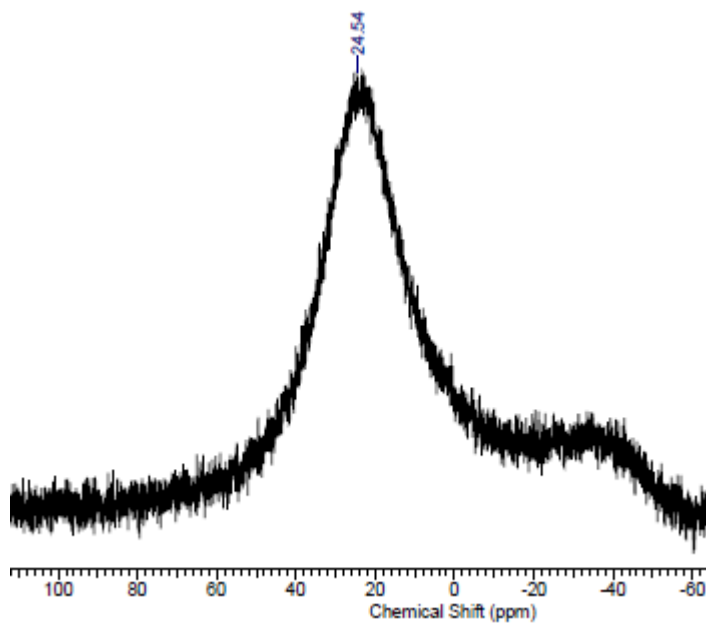


Figura 145: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$.

$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$ (400 MHz, CDCl_3): δ 25 ppm.

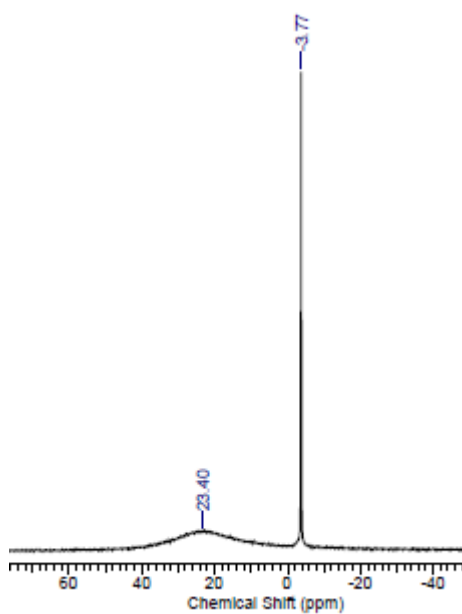


Figura 146: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.

$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 23 e 4 ppm.

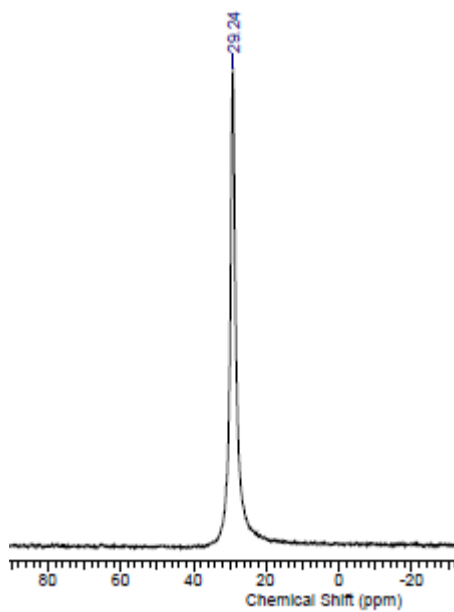


Figura 147: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto.

$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto (400 MHz, CDCl_3): $\delta 29$ ppm.

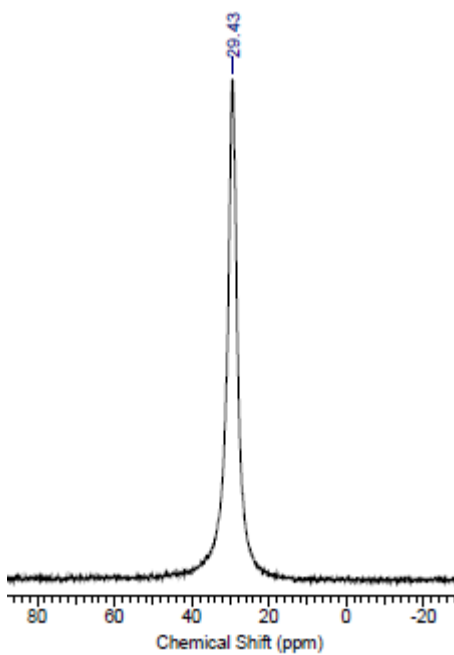


Figura 148: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_2$.

$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_2$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta 29$ ppm.

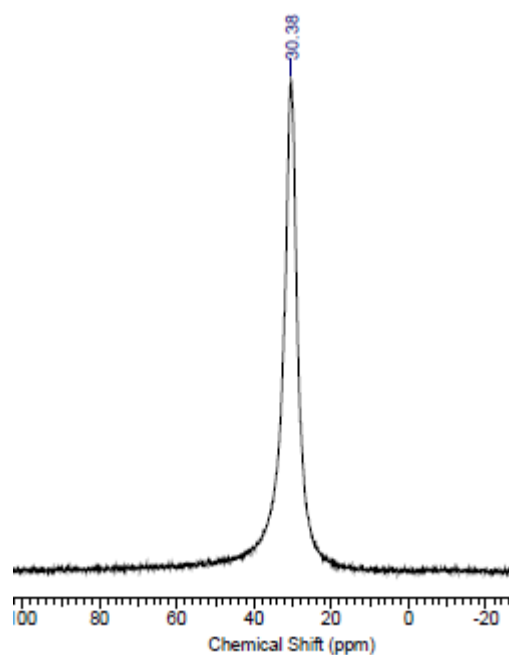


Figura 149: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{NO}_3$.

$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{NO}_3$ (400 MHz, CDCl_3): δ 30 ppm.

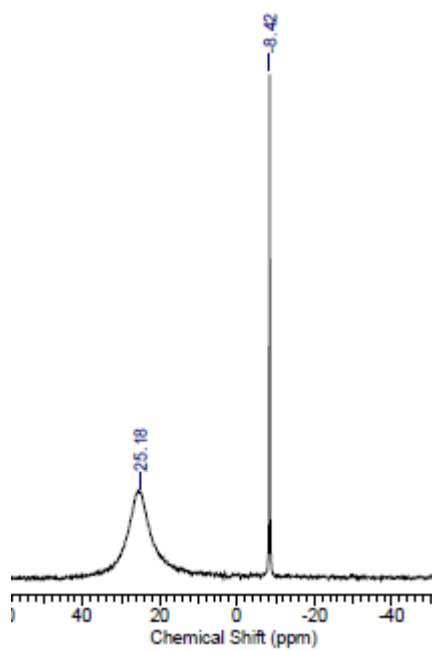


Figura 150: Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via nitrato.

$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via nitrato (400 MHz, CDCl_3): δ 25 e 8 ppm.

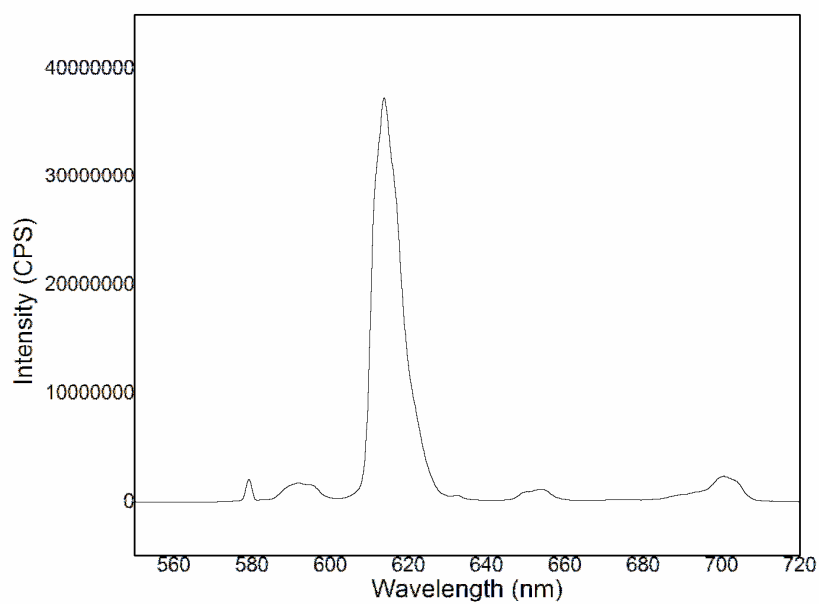


Figura 151: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$.

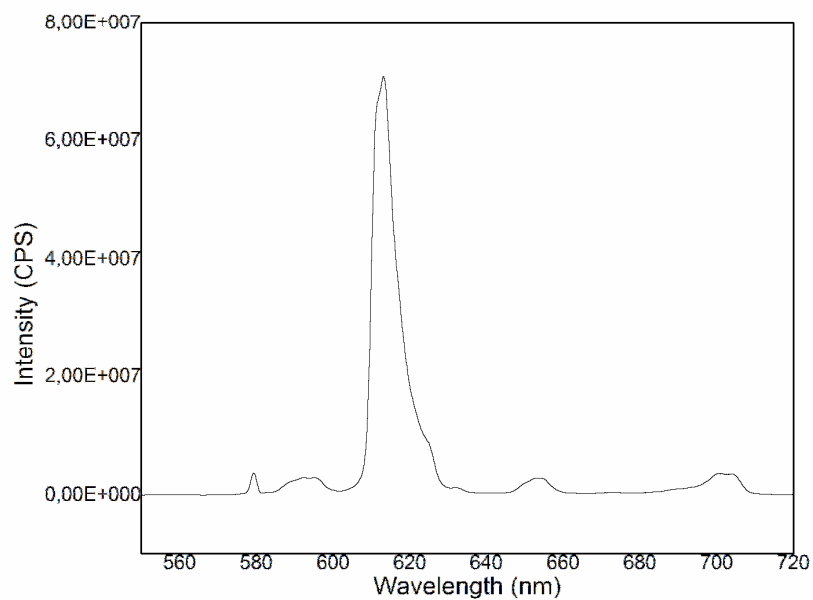


Figura 152: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.

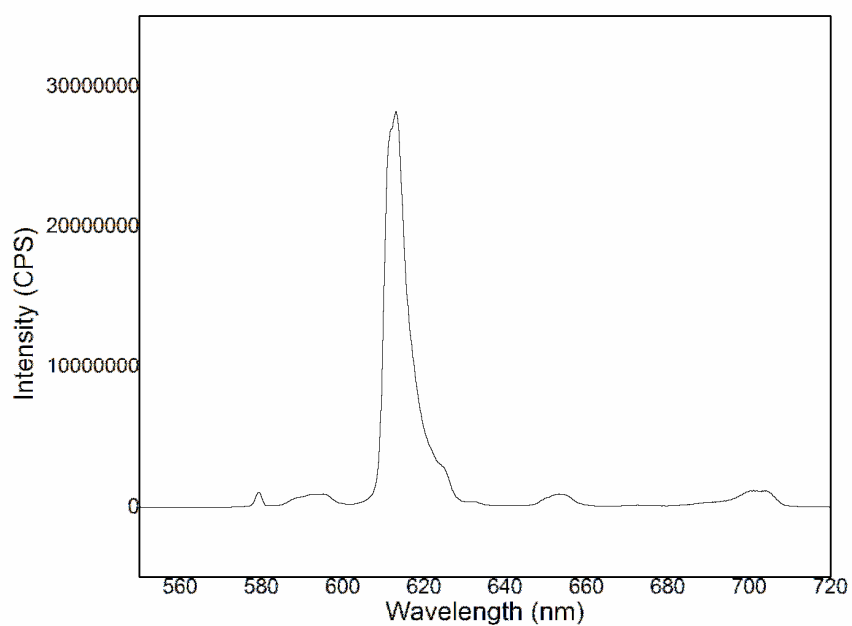


Figura 153: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.

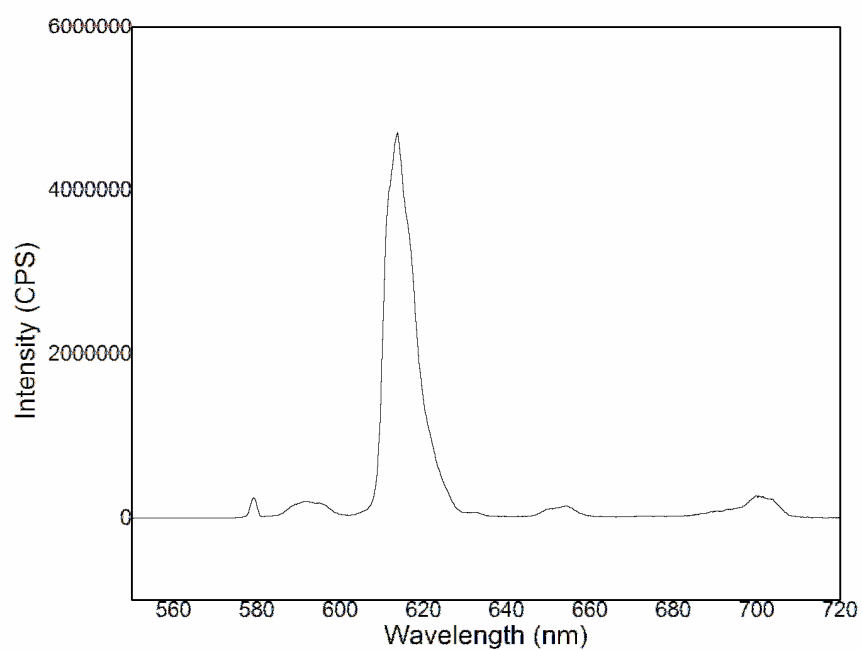


Figura 154: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.

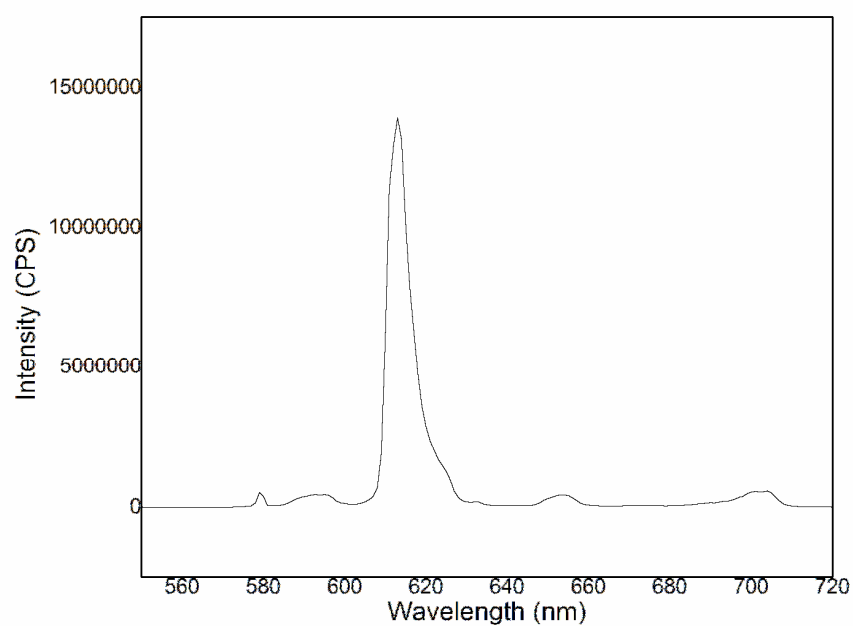


Figura 155: Espectro de Emissão do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO)₂ via cloreto.

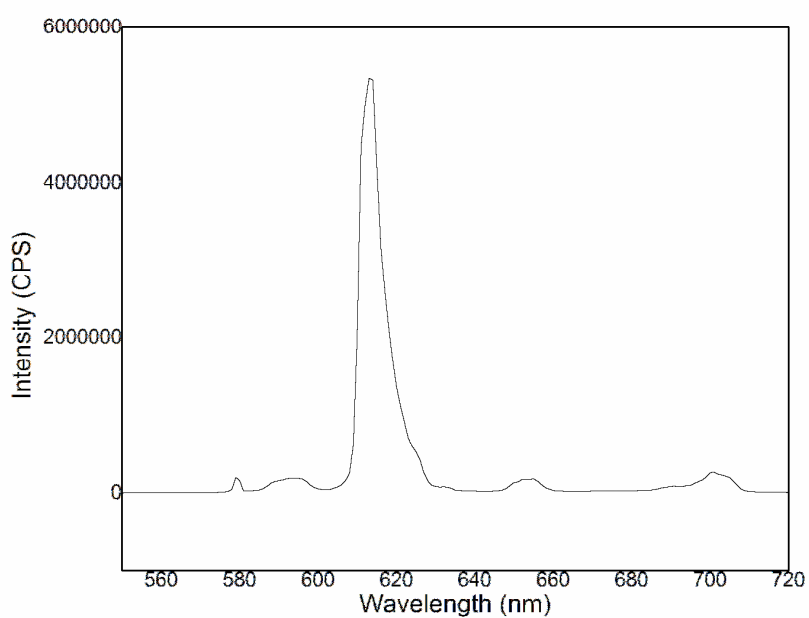


Figura 156: Espectro de Emissão do Eu(DBM)(BTFA)(TPPO)₂(NO₃).

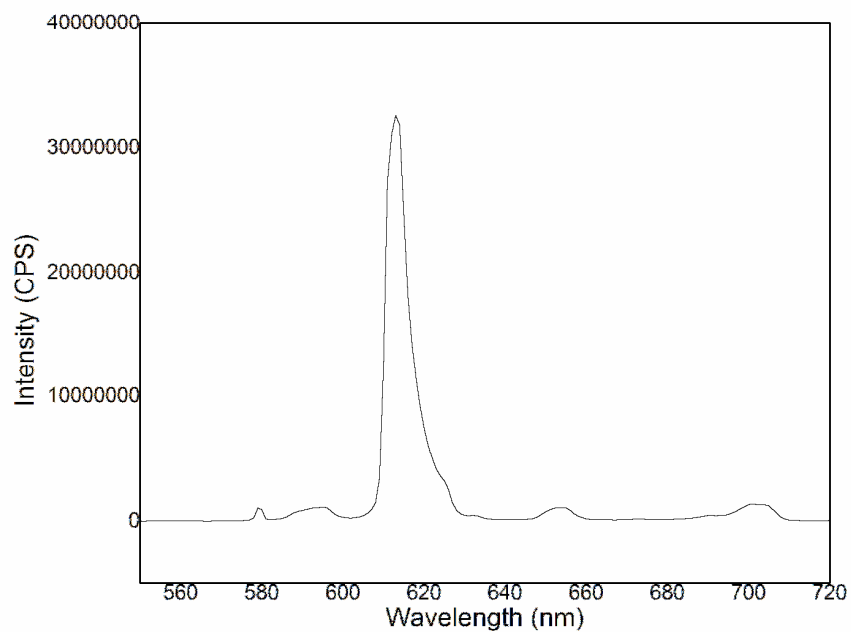


Figura 157: Espectro de Emissão do Eu(DBM)(BTFA)(TPPO)₂ via nitrato.

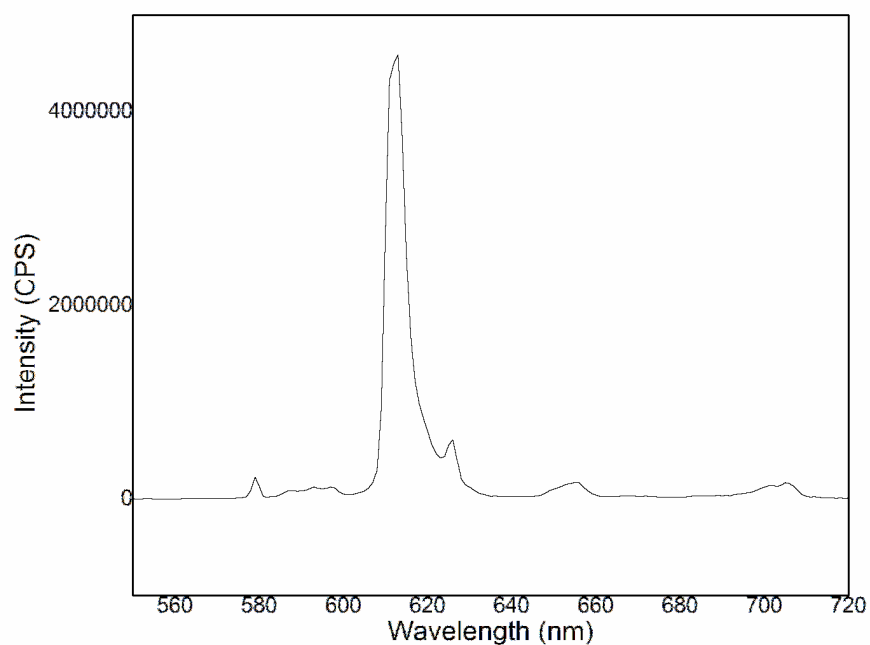


Figura 158: Espectro de Emissão do Eu(DBM)₂(TPPO)₂Cl.

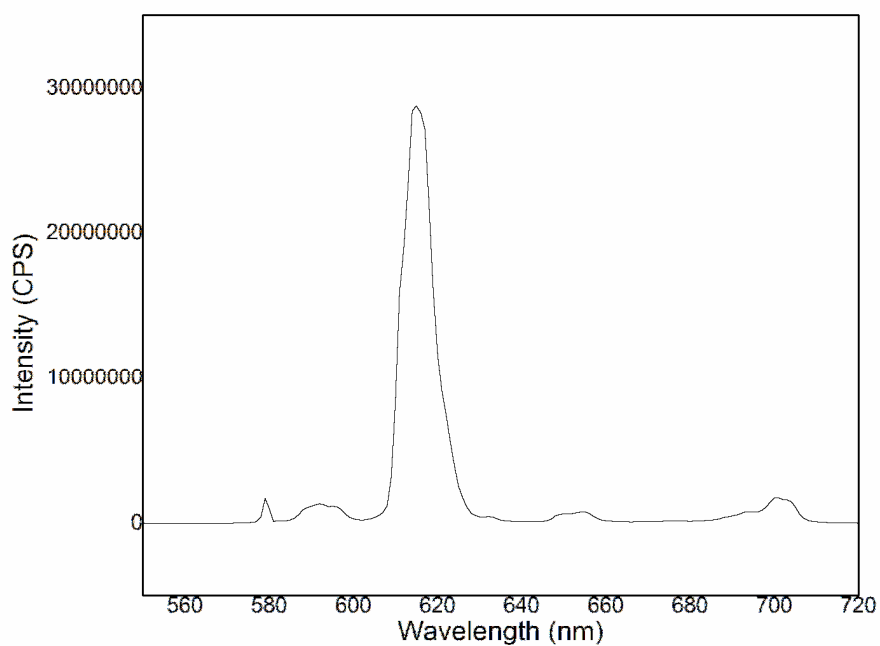


Figura 159: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$.

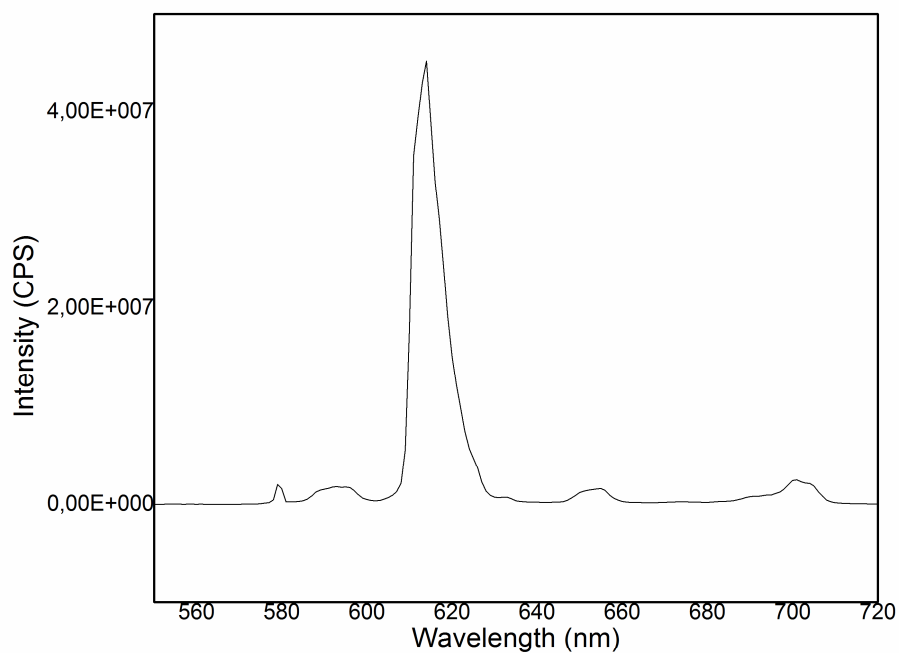


Figura 160: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.

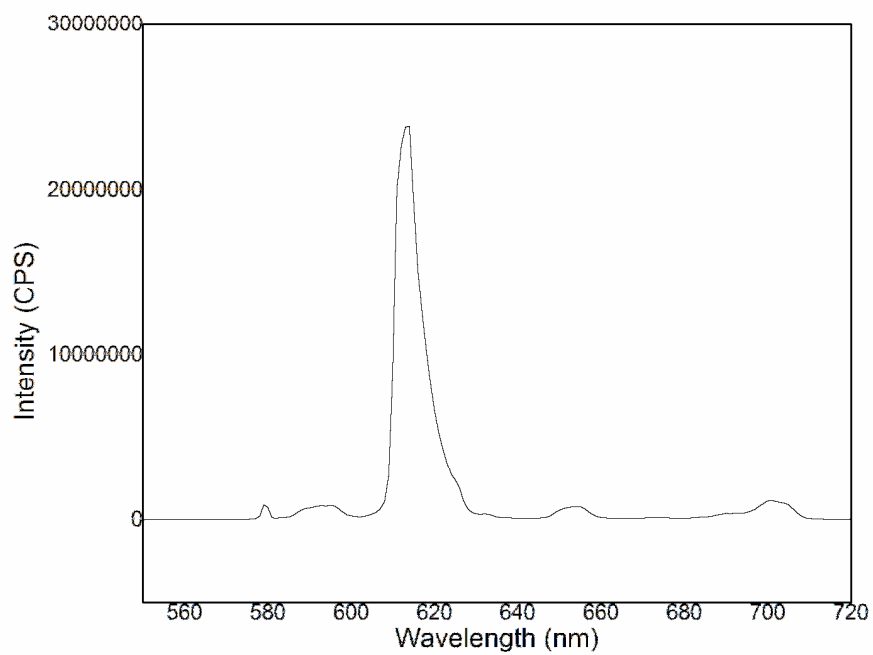


Figura 161: Espectro de Emissão do Eu(DBM)(BTFA)₂(TPPO)₂.

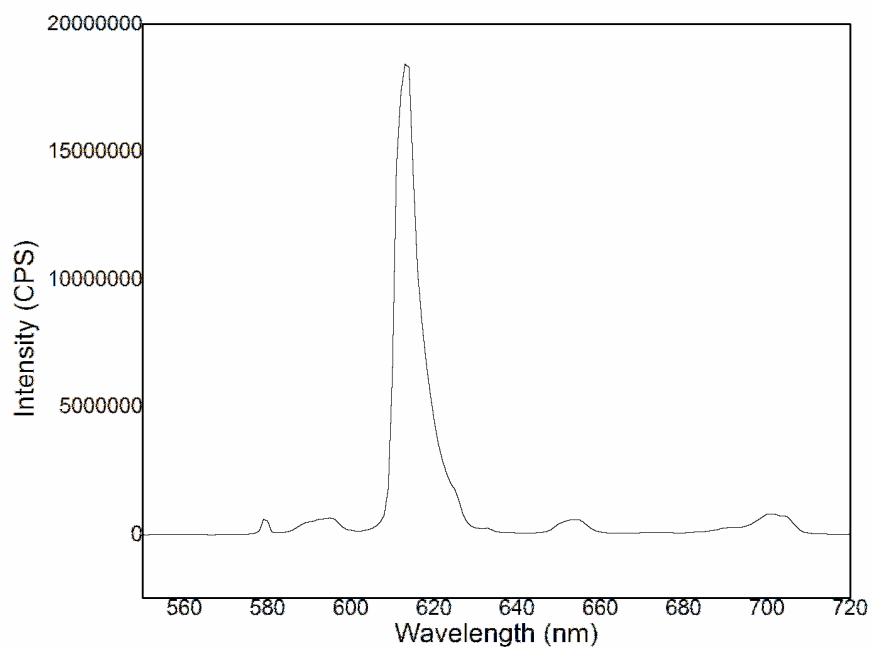


Figura 162: Espectro de Emissão do Eu(DBM)(TTA)₂(TPPO)₂.

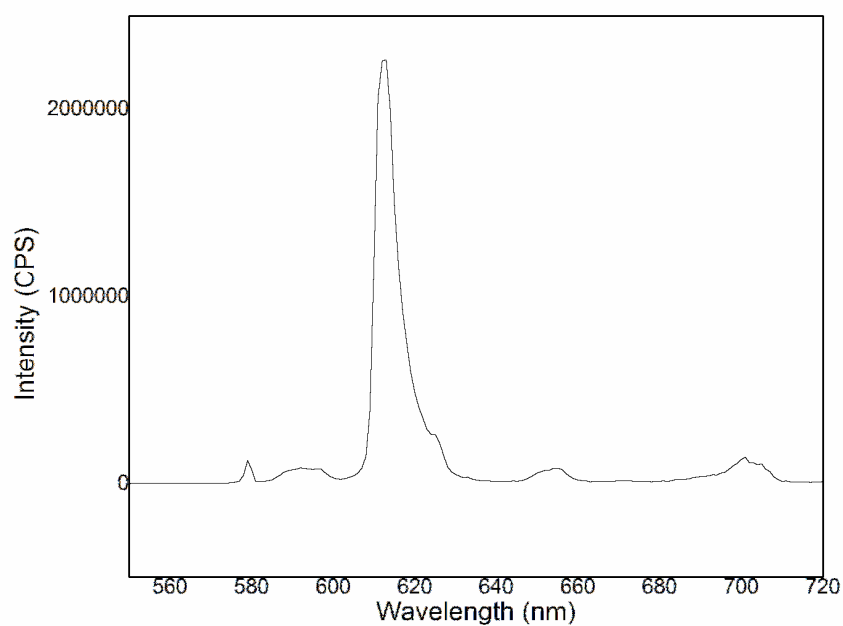


Figura 163: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.

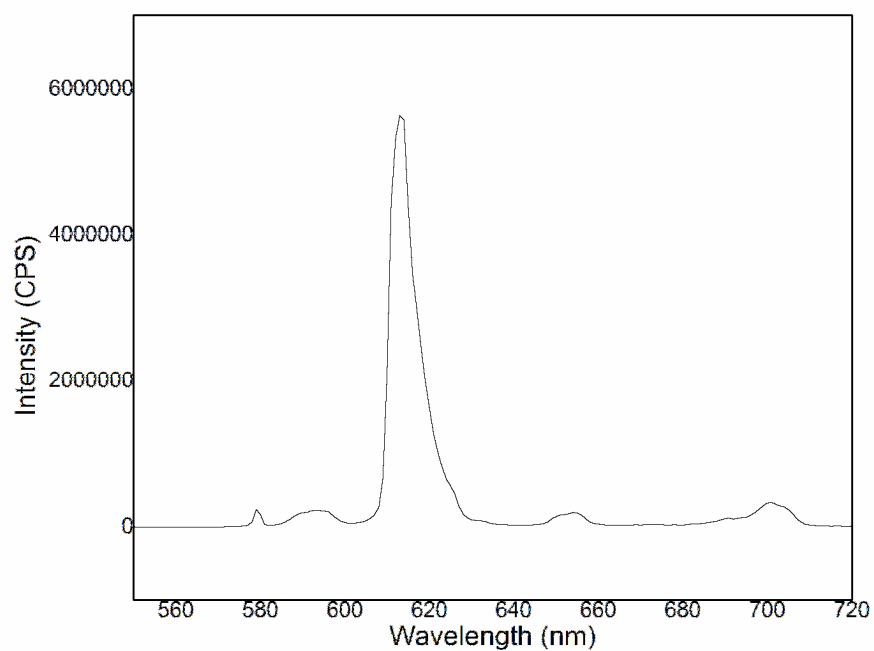


Figura 164: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.

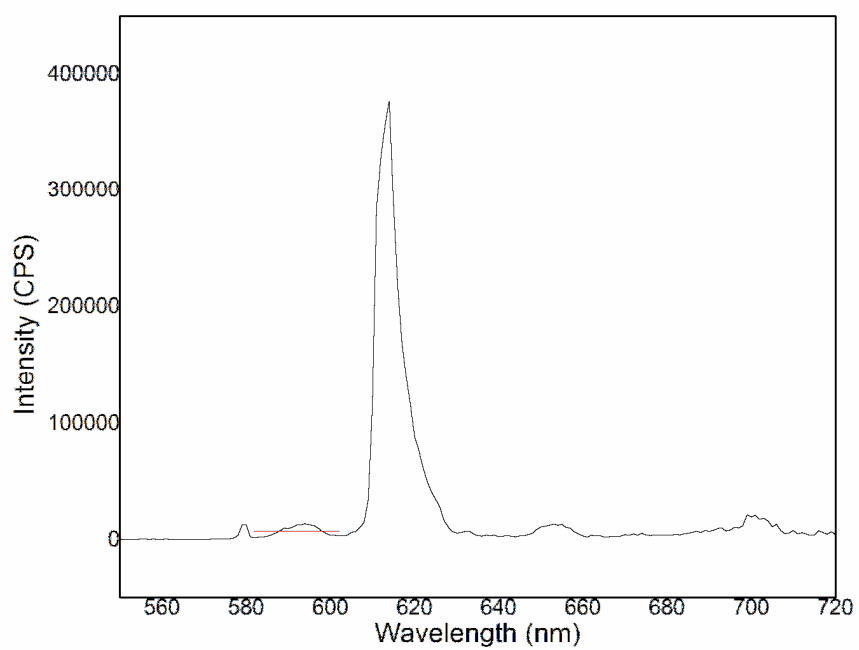


Figura 165: Espectro de Emissão do Eu(BTFA)(TTA)₂(TPPO)₂.

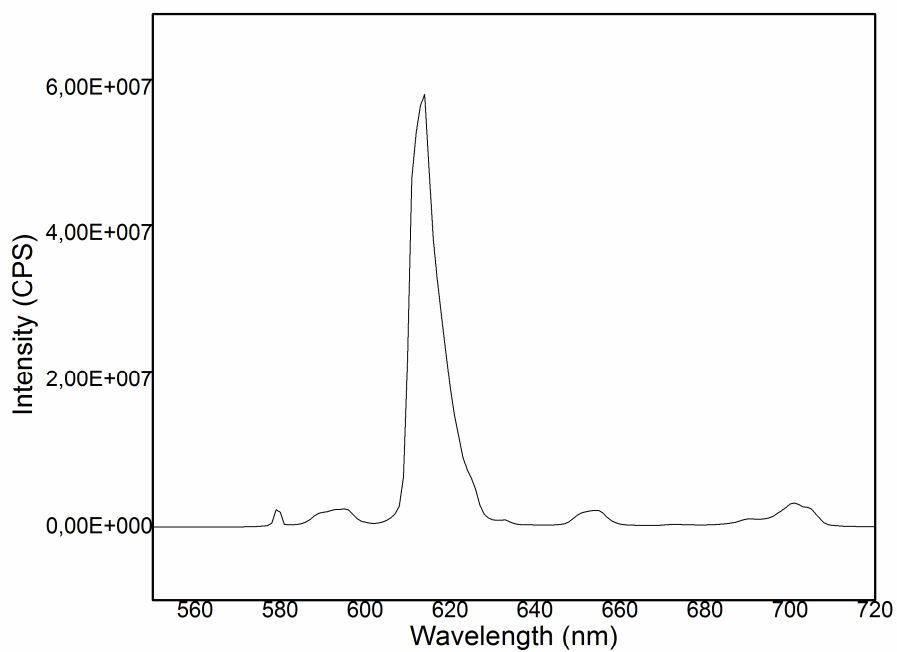
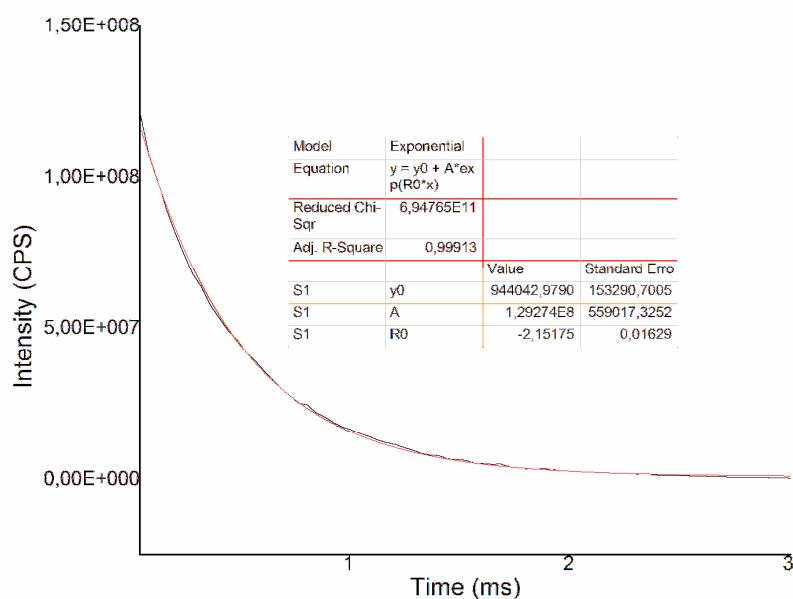
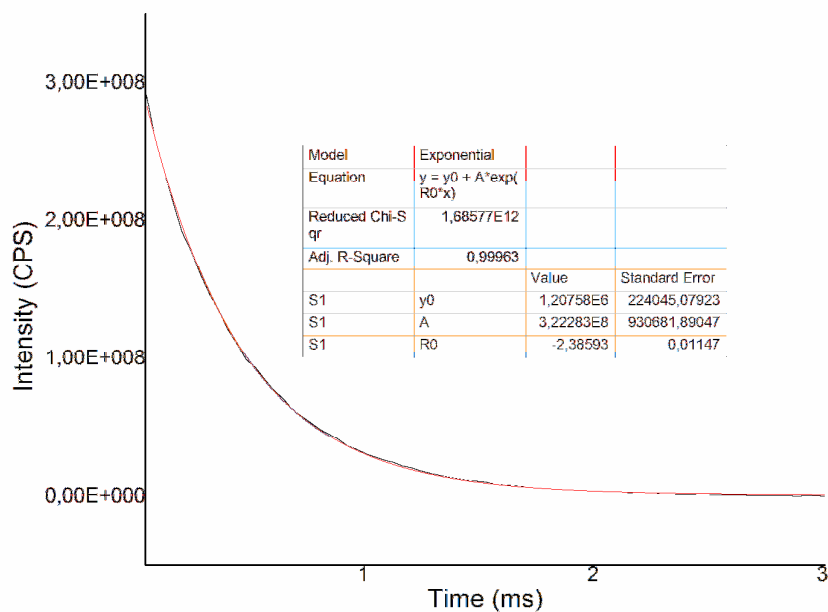


Figura 166: Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.**Figura 167:** Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$.**Figura 168:** Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.

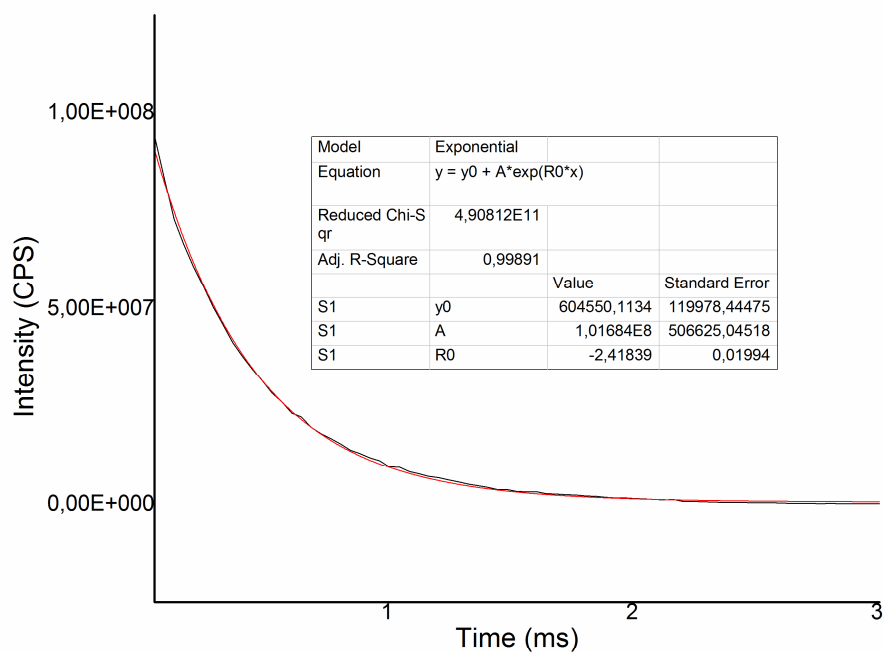


Figura 169: Tempo de Vida do Eu(TTA)(BTFA)(DBM)(TPPO)₂.

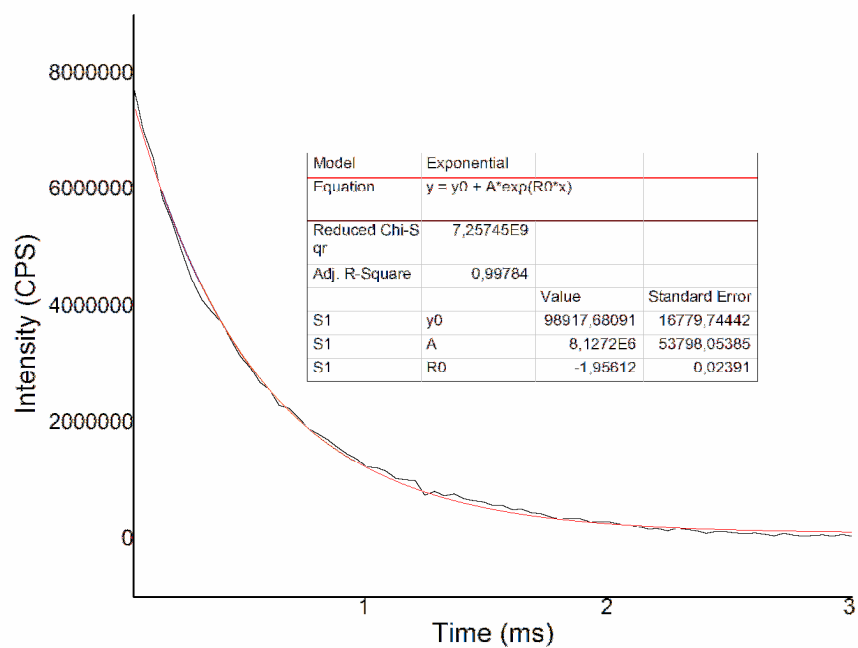


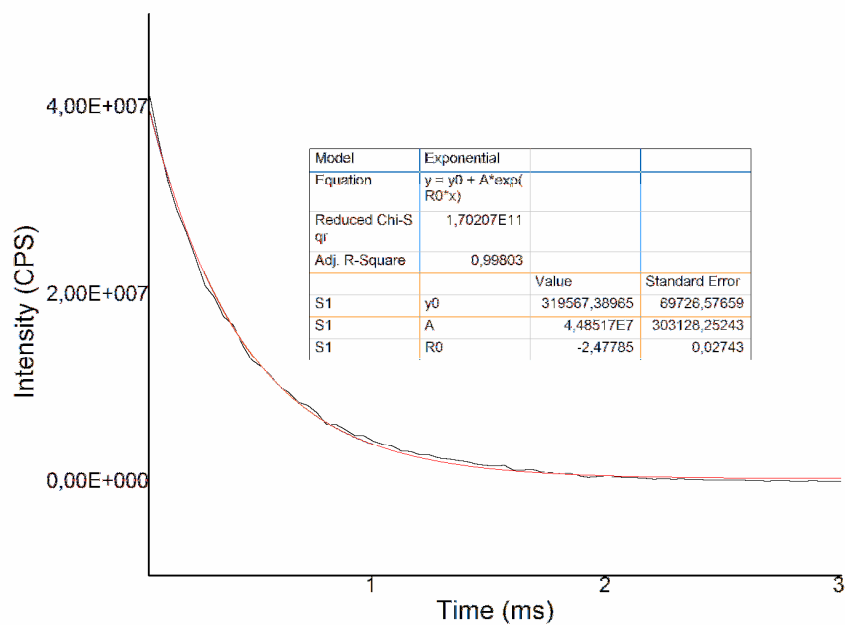
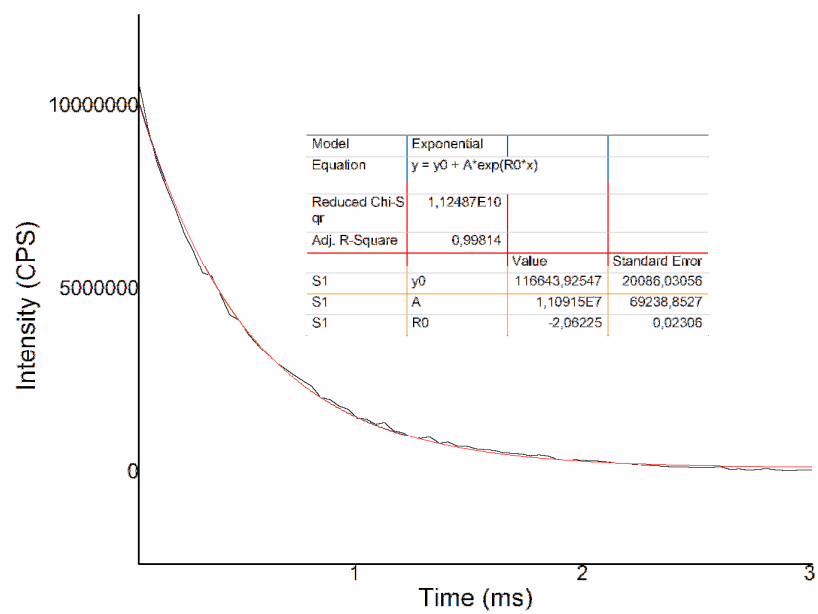
Figura 170: Tempo de Vida do Eu(DBM)(BTFA)(TPPO)₂Cl.**Figura 171:** Tempo de Vida do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO)₂ via cloreto.

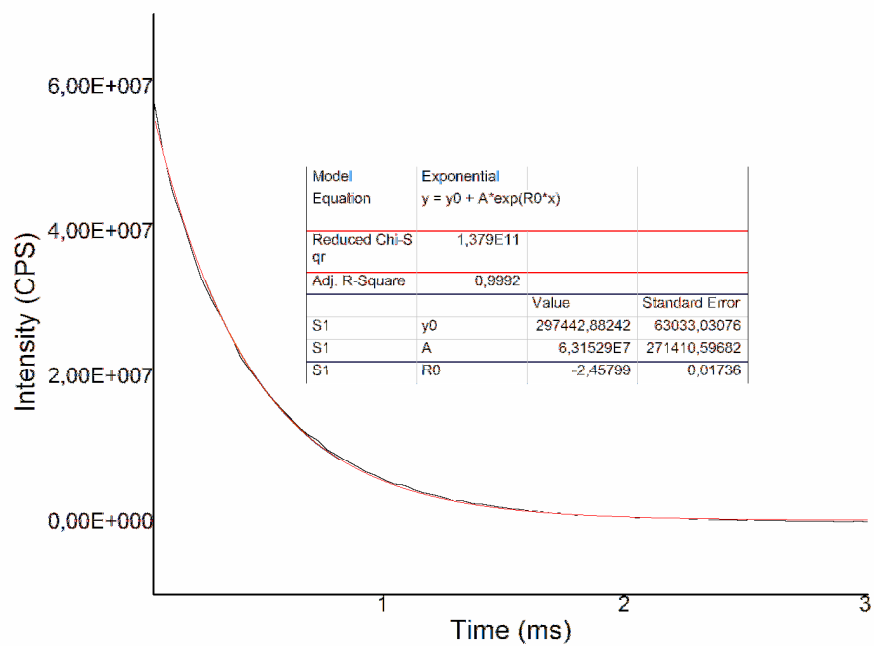
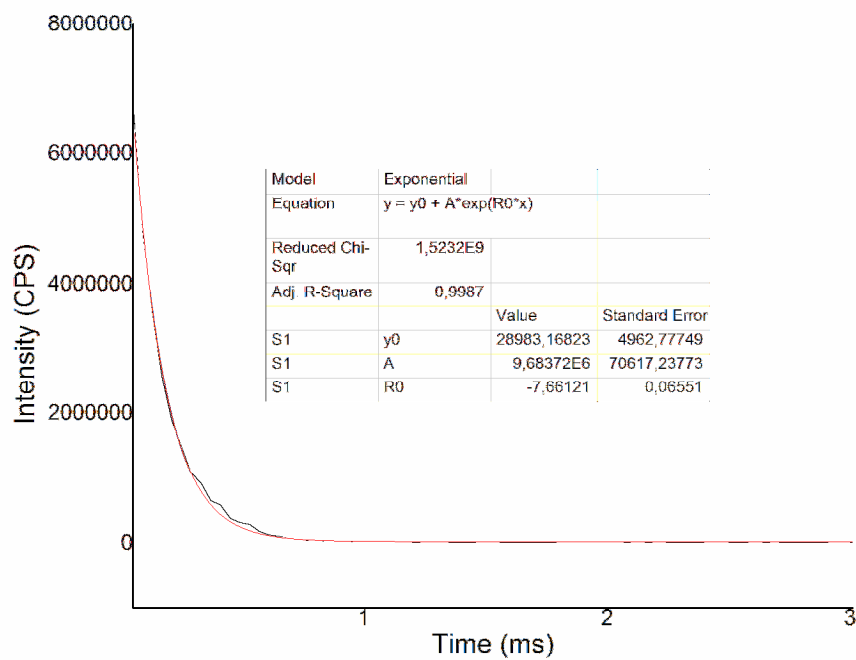
Figura 172: Tempo de Vida do Eu(DBM)(BTFA)(TPPO)₂(NO₃).**Figura 173:** Tempo de Vida do Eu(DBM)(BTFA)(TPPO)₂ via nitrato.

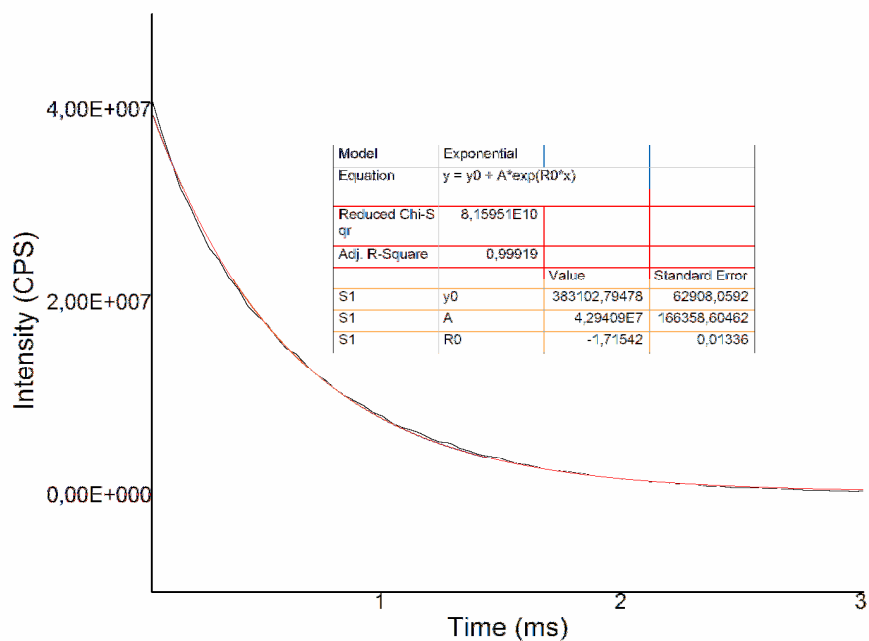
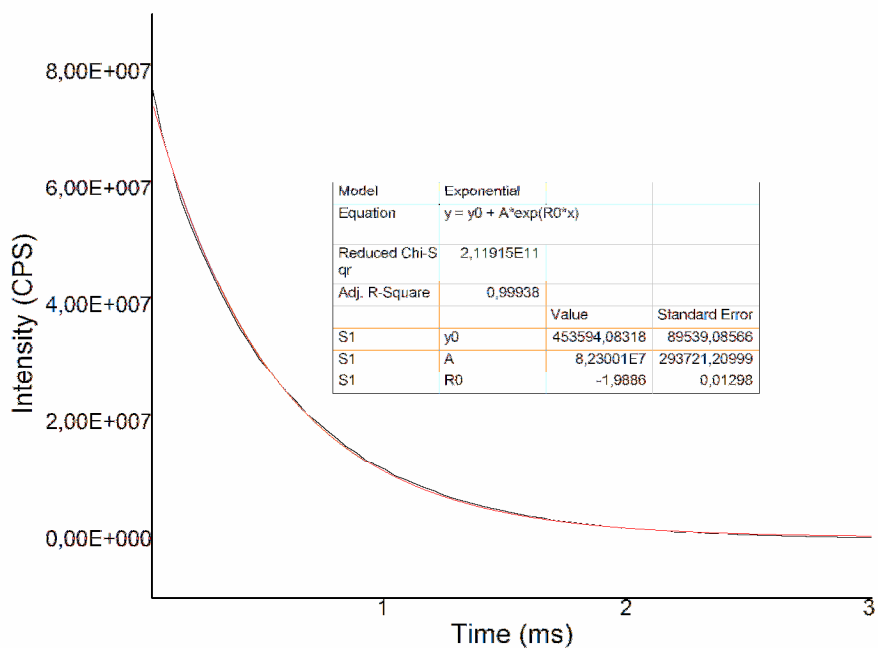
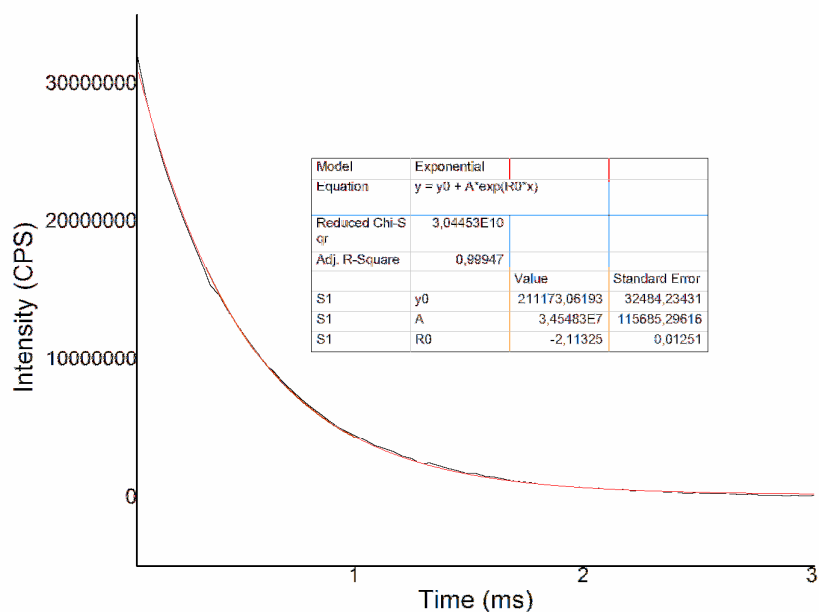
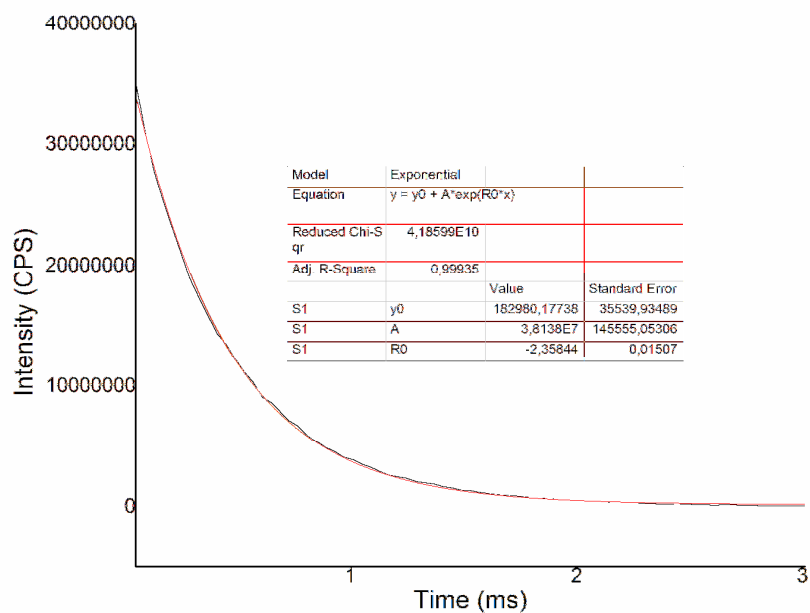
Figura 174: Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.**Figura 175:** Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$.

Figura 176: Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.**Figura 177:** Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2$.**Figura 178:** Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$.

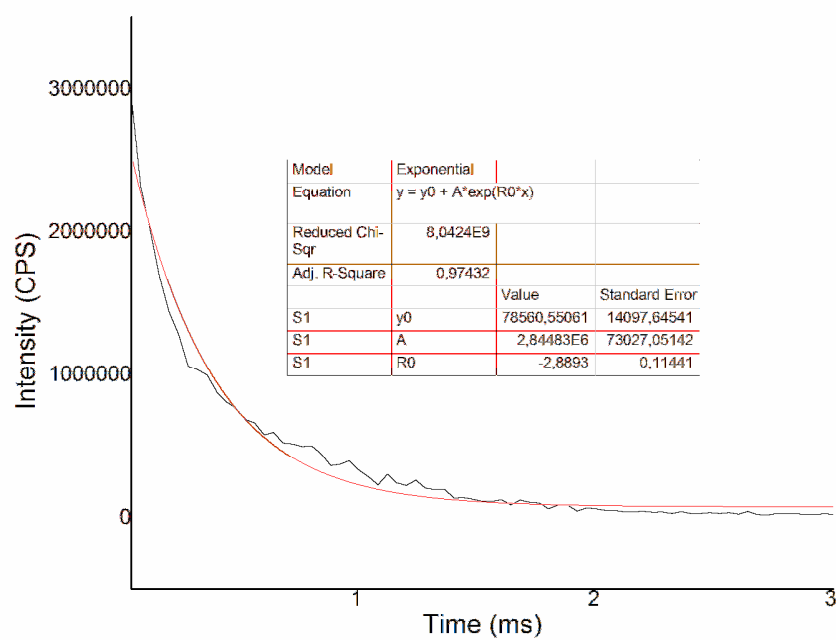


Figura 179: Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.

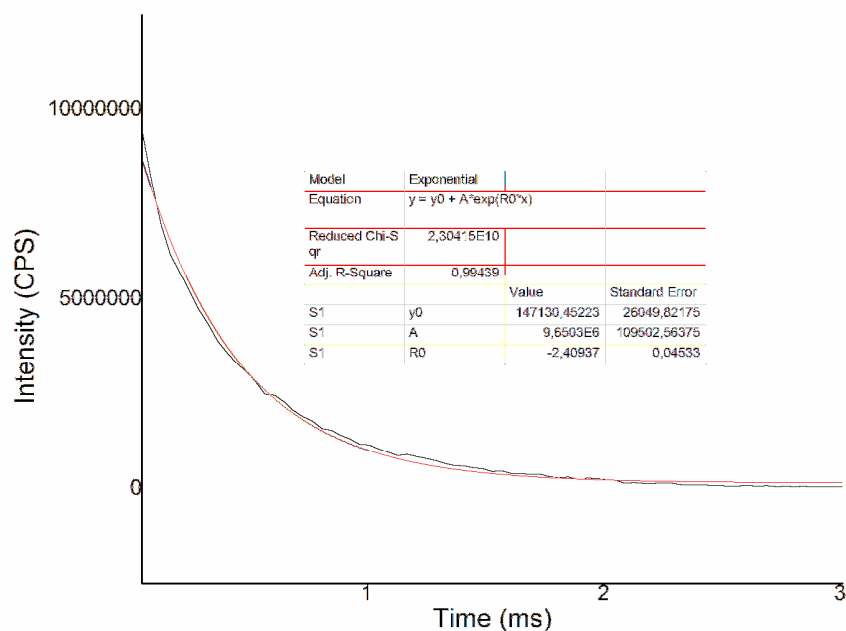


Figura 180: Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.

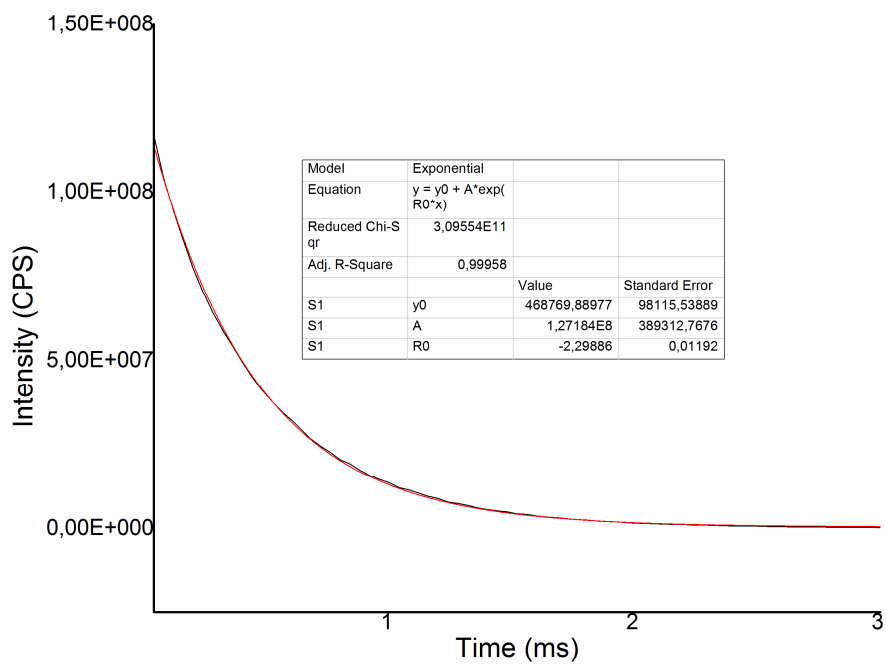


Figura 181: Tempo de Vida do Eu(BTFA)(TTA)₂(TPPO)₂.

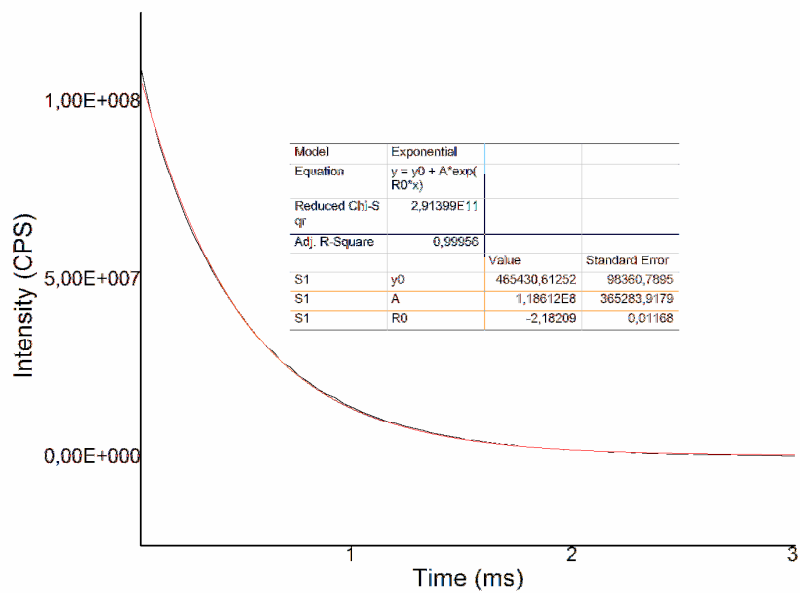


Figura 182: Tempo de Vida do Eu(BTFA)₂(TTA)(TPPO)₂.