



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

ANDERSON IRINEU SOARES SILVA

**NOVOS COMPLEXOS MISTOS DE EURÓPIO: Desenvolvimento de Síntese,
Assimetria, Intensificação da Luminescência e Incorporação em Nanopartículas
Metálicas**

Recife

2021

ANDERSON IRINEU SOARES SILVA

**NOVOS COMPLEXOS MISTOS DE EURÓPIO: Desenvolvimento de Síntese,
Assimetria, Intensificação da Luminescência e Incorporação em Nanopartículas
Metálicas**

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

Orientadora: Profa. Dra. Simone Maria da Cruz Gonçalves

Co-Orientadora: Profa. Dra. Patrícia Maria Albuquerque de Farias

Recife

2021

Catálogo na fonte
Bibliotecária Monick Raquel Silvestre da S. Portes, CRB4-1217

S586n Silva, Anderson Irineu Soares
Novos complexos mistos de európio: desenvolvimento de síntese, assimetria, intensificação da luminescência e incorporação em nanopartículas metálicas / Anderson Irineu Soares Silva. – 2021.
244 f.: il., fig., tab.

Orientadora: Simone Maria da Cruz Gonçalves.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2021.

Inclui referências e apêndice.

1. Materiais não metálicos. 2. Assimetria. 3. Nanopartículas. I. Gonçalves, Simone Maria da Cruz (orientadora). II. Título.

620.19 CDD (23. ed.) UFPE - CCEN 2022-121

ANDERSON IRINEU SOARES SILVA

**NOVOS COMPLEXOS MISTOS DE EURÓPIO: DESENVOLVIMENTO DE
SÍNTESE, ASSIMETRIA, INTENSIFICAÇÃO DA LUMINESCÊNCIA E
INCORPORAÇÃO EM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

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

Aprovada em: 08/04/2021.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof^a. Dr^a. Daniela Maria do Amaral Ferraz Navarro (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Wagner de Mendonça Faustino (Examinador Externo)
Universidade Federal da Paraíba

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

Prof^o. Dr. Fernando Hallwass (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico essa tese a professor Simone Maria da Cruz Gonçalves e aos meu pais por todos os ensinamentos/aprendizagens durante todos esses anos.

AGRADECIMENTOS

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

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

À Nathália Lima por todas as contribuições científicas e aprendizagens.

Aos estudantes do Laboratório BSTR pela utilização do Fluorímetro para obter as medidas fotofísicas de luminescência.

Aos funcionários da Central Analítica do Departamento de Química Fundamental e ao Departamento de Física da UFPE pelas análises de caracterizações.

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

À Talita Nathália pelas análises de MET, absorbância e nanotubos de ouro.

Aos laboratórios CEMENE, Central Multiusuário de Espectroscopia do Nordeste.

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

RESUMO

Neste trabalho desenvolvemos duas metodologias de síntese para diferentes complexos ternários de európio trivalente empregando ligantes iônicos β -dicetonatos. Realizamos cálculos computacionais com o modelo RM1 e através dos dados termodinâmicos obtidos foi possível prever uma rota sintética mais eficaz para a preparação do complexo de európio com ligantes iônicos mistos, o $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$. Comprovamos experimentalmente que esta rota sintética era de fato, a melhor. Foi possível através destes resultados experimentais e teóricos determinarmos uma ordem ligantoquímica para a adição dos ligantes β -dicetonatos, ($\text{DBM} > \text{BTFA} > \text{TTA}$). A metodologia utilizada foi a da Síntese Rápida (SR) com adaptações. Uma segunda metodologia sintética que desenvolvemos foi a da SR via *One Pot*, realizada num mesmo balão. Vários complexos ternários de Eu^{3+} foram obtidos por esta rota que resultou em menos tempo de reação, menor volume de solvente e melhor rendimento. Estes complexos apresentaram bons dados de luminescência através das medidas das taxas radiativas (A_{rad}) e não radiativas (A_{nrad}) e de Eficiência Quântica (η). Investigamos quais fatores interferiram nas propriedades da eficiência quântica a partir do tipo e quantidade de ligantes iônicos e não iônicos utilizados no complexo. Constatamos que apenas um ligante quebrador de simetria e uma boa antena são necessários para intensificar a luminescência desses complexos, por exemplo, ao se trocar um ligante BTFA por um íon cloreto. Por outro lado, quando obtivemos um complexo que possui todos os seus ligantes diferentes verificamos que não houve intensificação da sua luminescência. Determinamos que a melhor antena de coordenação foi o 4,4,4-trifluór-1-fenil-1,3-butanodiona (BTFA) com íon európio, dentre os ligantes iônicos estudados. Em Ciência de Materiais estudamos a luminescência de sistemas formados por Nanopartículas (NPs) esféricas de Ag de 30 nm e/ou de nanotubos de Au de 25x12 nm quando adicionamos complexos luminescentes de európio. Verificamos as mudanças nas eficiências quânticas ocorridas. Numa colaboração na área da construção civil empregamos a técnica da Microscopia de Fluorescência (MF) na análise do cimento, da resistência em blocos de concreto e otimização das misturas de argamassa, emboço e chapisco. Os resultados da MF para o cimento mostraram ser possível o acompanhamento das reações de compostos inorgânicos e hidratação, bem como identificar o tempo de deterioração do mesmo quando armazenado em áreas tropicais.

Palavras-chave: síntese; complexo; európio; assimetria; luminescência; nanopartículas.

ABSTRACT

In this work we developed two synthetic methodologies for different ternary trivalent europium complexes using β -diketonate ionic ligands. We performed computational calculations with the RM1 model and through the thermodynamic data obtained, it was possible to achieve a more effective synthetic route for the preparation of one europium complex with mixed ionic ligands, the $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$. We proved experimentally that this synthetic route was, in fact, the best. Through these experimental and theoretical results, it was possible to determine a preferred ligand-chemical order for the addition of β -diketonate ligands ($\text{DBM} > \text{BTFA} > \text{TTA}$). The methodology used was that of Fast Synthesis (FS) with adaptations. A second synthetic methodology that we developed was that of FS via One Pot, synthesis of a complex carried out in the same flask that resulted in less reaction time, less solvent volume and better yield. The complexes obtained this way, showed good luminescence data through measurements of radiative (A_{rad}) and non-radiative (A_{nrad}) and quantum efficiency (η) rates. We investigated in detail which factors interfered with the properties of quantum efficiency based on the type and quantity of ionic and non-ionic ligands used to form the complex. We found that only a symmetry-breaking ligand and a good antenna are needed to intensify the luminescence of these trivalent europium complexes, for example, when exchanging a BTFA ligand for a chloride ion. On the other hand, when we obtained a complex that has a total diversity of ligands, we verified that there was no intensification of its luminescence. We determined that the best coordination antenna was 4,4,4-trifluor-1-phenyl-1,3-butanedione (BTFA) with a europium ion, among all the ionic ligands studied. In Materials Science we studied the luminescent properties of systems formed by spherical Nanoparticles (NPs) of Ag (30 nm) and / or Au nanotubes (25 x 12 nm) when we added different europium complexes. We also verified the changes in quantum efficiencies that occurred in these systems. In a partnership in the civil construction area, we used the Fluorescence Microscopy (MF) technique to analyze cement, strength in concrete blocks and optimize mixtures of mortar, plaster and roughcast. The results of MF for cement showed that it is possible to monitor the reactions of inorganic compounds and hydration, as well as to identify the time of its deterioration when stored in tropical areas.

Keywords: synthesis; complexes; europium; asymmetry; luminescence; nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Transições eletrônicas do ligante e o íon Terras Raras ¹⁰	25
Figura 2 -	Ligantes iônicos e não-iônicos comumente utilizados em complexos de európio.	26
Figura 3 -	Equação da Eficiência Quântica de luminescência.....	26
Figura 4 -	Comparação das rotas de síntese para complexos de európio do tipo Eu(β - dic) ₃ (L) ₂ ⁴³	28
Figura 5 -	Estratégia sintética para formação dos complexos do tipo Eu(DBM) ₃ (L) ₂ com complexos do tipo Eu(DBM) ₃ (L, L') ⁴²	29
Figura 6 -	Taça de Licurgo no Museu Britânico ⁶⁰	30
Figura 7 -	Cerâmicas da Idade Média ⁶¹	30
Figura 8 -	Nanopartículas de ouro em diferentes tamanhos em solução ⁶⁹	32
Figura 9 -	Roupas inteligentes ⁸⁰	33
Figura 10 -	Chapisco, emboço e reboco em uma parede ¹⁴⁰	36
Figura 11 -	Aditivo metacaulim ¹⁴¹	37
Figura 12 -	Esquema das etapas de reação a síntese de complexos mistos de európio com ligantes iônicos utilizando a rota rápida para cloreto ou nitrato (sequência A)...	53
Figura 13 -	Esquema das etapas de reação a síntese de complexos mistos de európio com ligantes iônicos com a utilização da rota rápida (sequência B).	53
Figura 14 -	Espectro de Infravermelho do Eu(TTA)(BTFA)(TPPO) ₂ Cl.	55
Figura 15 -	Espectro RMN de ¹ H do Eu(DBM)(TPPO) ₃ Cl ₂	56
Figura 16 -	Espectros de RMN de ¹⁹ F dos pré-ligantes TTAH (A) em - 76 ppm, BTFAH (B) em - 77 ppm e do complexo Eu(TTA)(BTFA)(TPPO) ₂ Cl (C) dois sinais em - 92 ppm.	57
Figura 17 -	Espectros de RMN de ³¹ P do pré-ligante TPPO em 28 ppm (A) e do complexo Eu(TTA)(BTFA)(TPPO) ₂ Cl em -72 ppm e 29 ppm (B).	57
Figura 18 -	Esquema de reações de deslocamentos de ligantes ¹⁰⁷	61
Figura 19 -	Esquema de síntese do complexo iônico misto utilizando a metodologia <i>One Pot</i>	64
Figura 20 -	Efeito da triboluminescência do complexo Eu(TTA)(BTFA)(DBM)(TPPO) ₂ via <i>One Pot</i>	65

Figura 21 - Espectros de RMN de ^1H dos complexos finais $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via <i>One Pot</i> (espectro acima) comparado com o de etapa por etapa (espectro abaixo).	66
Figura 22 - Espectros de RMN de ^{19}F dos complexos finais $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$ via <i>One Pot</i> (esquerda) comparado com o de etapa por etapa (direita).	66
Figura 23 - Espectros de RMN de ^{31}P dos complexos finais $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$ via <i>One Pot</i> (esquerda) comparado com o de etapa por etapa (direita).	67
Figura 24 - Esquema de síntese dos complexos utilizando a metodologia <i>One Pot</i> do tipo $\text{Eu}(\beta)(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$	69
Figura 25 - Esquema de síntese dos complexos utilizando a metodologia <i>One Pot</i> do tipo $\text{Eu}(\beta)_2(\text{TPPO})_2\text{Cl}$	69
Figura 26 - Geometria otimizada da estrutura do complexo $\text{EuCl}(\beta)_2(\text{TPPO})_2$ com dois ligantes TPPO.	72
Figura 27 - Geometria otimizada da estrutura do complexo $\text{EuCl}_2(\beta)(\text{TPPO})_3$ com três ligantes TPPO.	73
Figura 28 - Estrutura dos ligantes não iônicos utilizados (L) na formação dos complexos com a indicação dos carbonos sp^3 para o DBSO.	79
Figura 29 - Complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ isolado e o complexo com adição de NPs de Ag em solução de etanol excitados por uma lâmpada UV.	82
Figura 30 - Complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ e $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ isolados e com adição de nanopartículas excitados por uma lâmpada UV.	84
Figura 31 - Espectros de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ isolado e do complexo com adição de NPs com unidades arbitrárias no eixo y.	85
Figura 32 - Imagens de TEM do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ e com NPs de Ag e nanotubos de Au.	87
Figura 33 - Gráfico de absorbância dos sistemas contendo os complexos $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ e os mesmo complexos com adição de NPs de Ag e nanotubos de Au.	88
Figura 34 - Imagens de microscopias fosforescência do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_2\text{Cl}_2$ sem levedura (1, 2 e 3) e com levedura (4, 5 e 6) em diferentes regiões de emissão.	90
Figura 35 - Imagens de MF dos precursores e das argamassas finais. Precursores: cimento, areia e cal hidratada, revestimentos das argamassas finais: argamassa chapisco e	

argamassa emboço. O comprimento de onda de excitação foi de 546 nm e 366 nm para a região do vermelho e do azul.	91
Figura 36 - Imagens de MF na região do vermelho dos precursores: cimento PC II, areia, pó de pedra e metacaulim, e dos seis blocos de concreto com diferentes quantidades de metacaulim. O comprimento de onda de excitação foi de 546 nm.	93
Figura 37 - Imagens de MF na região do verde dos precursores: cimento PC II, areia, pó de pedra e metacaulim, e dos seis blocos de concreto com diferentes quantidades de metacaulim. O comprimento de onda de excitação foi de 488 nm.....	93
Figura 38 - Imagens de MF na região do azul dos precursores: cimento PC II, areia, pó de pedra e metacaulim, e dos seis blocos de concreto com diferentes quantidades de metacaulim. O comprimento de onda de excitação foi de 366 nm.....	94
Figura 39 - Imagens de Microscopia de Fluorescência do cimento anidro Portland do tipo II em diferentes regiões 546 nm (vermelho), 488 nm (verde) e 366 nm (azul). Imagens com resolução de 200 µm.	95
Figura 40 - Cimento Portland de referência e o mesmo cimento em diferentes temperaturas de armazenamento (10 °C, 30 °C e 50 °C) durante 45 dias.....	96
Figura 41 - Imagens de MF do cimento Portland em diferentes temperaturas de armazenamento (10 °C, 30 °C e 50 °C) durante 45 dias. Imagens com resolução de 200 µm.	96
Figura 42 - Imagens de MF do cimento Portland em diferentes temperaturas de armazenamento (10 °C, 30 °C e 50 °C) durante 120 dias. Imagens com resolução de 200 µm.	97
Figura 43 - Espectro de Infravermelho do Ligante Livre DBM.....	111
Figura 44 - Espectro de Infravermelho do Ligante Livre TTA.	111
Figura 45 - Espectro de Infravermelho do Ligante Livre BTFA.....	112
Figura 46 - Espectro de Infravermelho do Ligante Livre TPPO.	112
Figura 47 - Espectro RMN de ¹ H do Ligante Livre DBM.	113
Figura 48 - Espectro RMN de ¹ H do Ligante Livre TTA.....	113
Figura 49 - Espectro RMN de ¹ H do Ligante Livre BTFA.	114
Figura 50 - Espectro RMN de ¹ H do Ligante Livre TPPO.....	114
Figura 51 - Espectro RMN de ¹⁹ F do Ligante Livre TTA.	115
Figura 52 - Espectro RMN de ¹⁹ F do Ligante Livre BTFA.....	115
Figura 53 - Espectro RMN de ³¹ P do Ligante Livre TPPO.	116

Figura 54 - Espectro de Infravermelho do $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$	116
Figura 55 - Espectro de Infravermelho do $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$	117
Figura 56 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$	117
Figura 57 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	118
Figura 58 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$	118
Figura 59 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$	119
Figura 60 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	119
Figura 61 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto. ..	120
Figura 62 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3$	120
Figura 63 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	121
Figura 64 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via nitrato. ...	121
Figura 65 - Espectro RMN de ^1H do $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$	122
Figura 66 - Espectro RMN de ^1H do $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$	122
Figura 67 - Espectro RMN de ^1H do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$	123
Figura 68 - Espectro RMN de ^1H do $\text{EuCl}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	123
Figura 69 - Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$	124
Figura 70 - Espectro RMN de ^1H do $\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3$	124
Figura 71 - Espectro RMN de ^1H do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	125
Figura 72 - Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto.	125
Figura 73 - Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3$	126
Figura 74 - Espectro RMN de ^1H do $\text{EuNO}_3(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	126
Figura 75 - Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via nitrato.....	127
Figura 76 - Espectro RMN de ^{19}F do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$	127
Figura 77 - Espectro RMN de ^{19}F do $\text{EuCl}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	128
Figura 78 - Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$	128
Figura 79 - Espectro RMN de ^{19}F do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	129
Figura 80 - Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto.	129
Figura 81 - Espectro RMN de ^{19}F do $\text{EuNO}_3(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	130
Figura 82 - Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via nitrato.	130
Figura 83 - Espectro RMN de ^{31}P do $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$	131
Figura 84 - Espectro RMN de ^{31}P do $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$	131
Figura 85 - Espectro RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$	132
Figura 86 - Espectro RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	132
Figura 87 - Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$	133

Figura 88 - Espectro RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3$	133
Figura 89 - Espectro RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	134
Figura 90 - Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto.....	134
Figura 91 - Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3$	135
Figura 92 - Espectro RMN de ^{31}P do $\text{EuNO}_3(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	135
Figura 93 - Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via nitrato.	136
Figura 94 - Espectro de Emissão do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$	136
Figura 95 - Espectro de Emissão do $\text{EuCl}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	137
Figura 96 - Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$	137
Figura 97 - Espectro de Emissão do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	138
Figura 98 - Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto.....	138
Figura 99 - Espectro de Emissão do $\text{EuNO}_3(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	139
Figura 100 - Espectro de Emissão do $\text{EuNO}_3(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$ via nitrato.	139
Figura 101 - Tempo de Vida do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$	140
Figura 102 - Tempo de Vida do $\text{EuCl}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	140
Figura 103 - Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$	141
Figura 104 - Tempo de Vida do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	141
Figura 105 - Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto.	142
Figura 106 - Tempo de Vida do $\text{EuNO}_3(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	142
Figura 107 - Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via nitrato.	143
Figura 108 - Espectro de Infravermelho do $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	143
Figura 109 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3$	144
Figura 110 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$	144
Figura 111 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3$	145
Figura 112 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$	145
Figura 113 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	146
Figura 114 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$	146
Figura 115 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}(\text{DBM})_2(\text{TPPO})_2$	147
Figura 116 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$	147
Figura 117 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2$	148
Figura 118 - Espectro de RMN de ^1H do $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	148
Figura 119 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3$	149
Figura 120 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$	149
Figura 121 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3$	150

Figura 122 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.	150
Figura 123 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.	151
Figura 124 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{EuCl}(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.	151
Figura 125 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{EuCl}(\text{DBM})_2(\text{TPPO})_2$.	152
Figura 126 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$.	152
Figura 127 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2$.	153
Figura 128 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3$.	153
Figura 129 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$.	154
Figura 130 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.	154
Figura 131 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.	155
Figura 132 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{EuCl}(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.	155
Figura 133 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$.	156
Figura 134 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2$.	156
Figura 135 - Espectro de RMN de ^{31}P do $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.	157
Figura 136 - Espectro de RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3$.	157
Figura 137 - Espectro de RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$.	158
Figura 138 - Espectro de RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3$.	158
Figura 139 - Espectro de RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.	159
Figura 140 - Espectro de RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.	159
Figura 141 - Espectro de RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.	160
Figura 142 - Espectro de RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}(\text{DBM})_2(\text{TPPO})_2$.	160
Figura 143 - Espectro de RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$.	161
Figura 144 - Espectro de RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2$.	161
Figura 145 - Espectro de excitação do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$.	162
Figura 146 - Espectro de excitação do $\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3$.	162
Figura 147 - Espectro de excitação do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.	163
Figura 148 - Espectro de excitação do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.	163
Figura 149 - Espectro de excitação do $\text{EuCl}(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.	164
Figura 150 - Espectro de excitação do $\text{EuCl}(\text{DBM})_2(\text{TPPO})_2$.	164
Figura 151 - Espectro de excitação do $\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$.	165
Figura 152 - Espectro de excitação do $\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2$.	165
Figura 153 - Espectro de emissão do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$.	166
Figura 154 - Espectro de emissão do $\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3$.	166
Figura 155 - Espectro de emissão do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.	167

Figura 156 - Espectro de emissão do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.	167
Figura 157 - Espectro de emissão do $\text{EuCl}(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.	168
Figura 158 - Espectro de emissão do $\text{EuCl}(\text{DBM})_2(\text{TPPO})_2$.	168
Figura 159 - Espectro de emissão do $\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$.	169
Figura 160 - Espectro de emissão do $\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2$.	169
Figura 161 - Espectro de tempo de vida do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$.	170
Figura 162 - Espectro de tempo de vida do $\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3$.	170
Figura 163 - Espectro de tempo de vida do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.	171
Figura 164 - Espectro de tempo de vida do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.	171
Figura 165 - Espectro de tempo de vida do $\text{EuCl}(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.	172
Figura 166 - Espectro de tempo de vida do $\text{EuCl}(\text{DBM})_2(\text{TPPO})_2$.	172
Figura 167 - Espectro de tempo de vida do $\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$.	173
Figura 168 - Espectro de tempo de vida do $\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2$.	173
Figura 169 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$.	174
Figura 170 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$.	174
Figura 171 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$.	175
Figura 172 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.	175
Figura 173 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.	176
Figura 174 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.	176
Figura 175 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.	177
Figura 176 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.	177
Figura 177 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.	178
Figura 178 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.	178
Figura 179 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$.	179
Figura 180 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$.	179
Figura 181 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$.	180
Figura 182 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.	180
Figura 183 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.	181
Figura 184 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.	181
Figura 185 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.	182
Figura 186 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.	182
Figura 187 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.	183
Figura 188 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.	183
Figura 189 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$.	184

Figura 190 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$	184
Figura 191 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$	185
Figura 192 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$	185
Figura 193 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	186
Figura 194 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$	186
Figura 195 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$	187
Figura 196 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	187
Figura 197 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$	188
Figura 198 - Espectro de RMN de P^{31} do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$	188
Figura 199 - Espectro de RMN de P^{31} do $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$	189
Figura 200 - Espectro de RMN de P^{31} do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$	189
Figura 201 - Espectro de RMN de P^{31} do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$	190
Figura 202 - Espectro de RMN de P^{31} do $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$	190
Figura 203 - Espectro de RMN de P^{31} do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$	191
Figura 204 - Espectro de RMN de P^{31} do $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	191
Figura 205 - Espectro de RMN de P^{31} do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	192
Figura 206 - Espectro de RMN de P^{31} do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$	192
Figura 207 - Espectro de RMN de P^{31} do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$	193
Figura 208 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$	193
Figura 209 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$	194
Figura 210 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$	194
Figura 211 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$	195
Figura 212 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$	195
Figura 213 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$	196
Figura 214 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	196
Figura 215 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	197
Figura 216 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$	197
Figura 217 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$	198
Figura 218 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$	198
Figura 219 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$	199
Figura 220 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$	199
Figura 221 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$	200
Figura 222 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$	200
Figura 223 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$	201

Figura 224 - Espectro de emissão do Eu(TTA) ₂ (BTFA)(TPPO) ₂	201
Figura 225 - Espectro de emissão do Eu(DBM) ₂ (BTFA)(TPPO) ₂	202
Figura 226 - Espectro de emissão do Eu(BTFA) ₂ (DBM)(TPPO) ₂	202
Figura 227 - Espectro de emissão do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂	203
Figura 228 - Espectro de tempo de vida do Eu(BTFA) ₃ (TPPO) ₂	203
Figura 229 - Espectro de tempo de vida do Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂	204
Figura 230 - Espectro de tempo de vida do Eu(DBM) ₂ (TTA)(TPPO) ₂	204
Figura 231 - Espectro de tempo de vida do Eu(TTA) ₂ (DBM)(TPPO) ₂	205
Figura 232 - Espectro de tempo de vida do Eu(BTFA) ₂ (TTA)(TPPO) ₂	205
Figura 233 - Espectro de tempo de vida do Eu(DBM) ₂ (BTFA)(TPPO) ₂	206
Figura 234 - Espectro de tempo de vida do Eu(BTFA) ₂ (DBM)(TPPO) ₂	206
Figura 235 - Espectro de tempo de vida do Eu(TTA) ₂ (BTFA)(TPPO) ₂	207
Figura 236 - Espectro de tempo de vida do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂	207
Figura 237 - Espectro de infravermelho do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂	208
Figura 238 - Espectro de infravermelho do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(DBSO) ₂	208
Figura 239 - Espectro de infravermelho do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(PTSO) ₂	209
Figura 240 - Espectro de infravermelho do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO, DBSO).	209
Figura 241 - Espectro de infravermelho do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO, PTSO).	210
Figura 242 - Espectro de infravermelho do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(DBSO, PTSO).	210
Figura 243 - Espectro de RMN de ¹ H do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂	211
Figura 244 - Espectro de RMN de ¹ H do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(DBSO) ₂	211
Figura 245 - Espectro de RMN de ¹ H do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO, PTSO).....	212
Figura 246 - Espectro de RMN de ¹ H do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO, DBSO).....	212
Figura 247 - Espectro de RMN de ¹ H do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO, PTSO).....	213
Figura 248 - Espectro de RMN de ¹ H do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(DBSO, PTSO).....	213
Figura 249 - Espectro de RMN de ¹⁹ F do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂	214
Figura 250 - Espectro de RMN de ¹⁹ F do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(DBSO) ₂	214
Figura 251 - Espectro de RMN de ¹⁹ F do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(PTSO) ₂	215
Figura 252 - Espectro de RMN de ¹⁹ F do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO, DBSO).	215
Figura 253 - Espectro de RMN de ¹⁹ F do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO, PTSO).....	216
Figura 254 - Espectro de RMN de ¹⁹ F do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(DBSO, PTSO).....	216
Figura 255 - Espectro de RMN de ³¹ P do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂	217
Figura 256 - Espectro de RMN de ³¹ P do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO, DBSO).....	217
Figura 257 - Espectro de RMN de ³¹ P do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO, PTSO).....	218

Figura 258 - Espectro de excitação do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂	218
Figura 259 - Espectro de excitação do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(DBSO) ₂	219
Figura 260 - Espectro de excitação do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(PTSO) ₂	219
Figura 261 - Espectro de excitação do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO, DBSO).	220
Figura 262 - Espectro de excitação do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO, PTSO).	220
Figura 263 - Espectro de excitação do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(DBSO, PTSO).	221
Figura 264 - Espectro de emissão do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂	221
Figura 265 - Espectro de emissão do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(DBSO) ₂	222
Figura 266 - Espectro de emissão do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(PTSO) ₂	222
Figura 267 - Espectro de emissão do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO, DBSO).	223
Figura 268 - Espectro de emissão do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO, PTSO).	223
Figura 269 - Espectro de emissão do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(DBSO, PTSO).	224
Figura 270 - Espectro de tempo de vida do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂	224
Figura 271 - Espectro de tempo de vida do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(DBSO) ₂	225
Figura 272 - Espectro de tempo de vida do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(PTSO) ₂	225
Figura 273 - Espectro de tempo de vida do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO, DBSO).	226
Figura 274 - Espectro de tempo de vida do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO, PTSO).	226
Figura 275 - Espectro de tempo de vida do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(DBSO, PTSO).	227
Figura 276 - Espectro de infravermelho do Eu(DBM) ₂ (TTA)(TPPO) ₂ isolado.	227
Figura 277 - Espectro de infravermelho do Eu(DBM) ₂ (TTA)(TPPO) ₂ + NPs Ag.	228
Figura 278 - Espectro de infravermelho do Eu(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ ClO ₄ isolado.	228
Figura 279 - Espectro de infravermelho do Eu(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ ClO ₄ + NPs Ag.	229
Figura 280 - Espectro de infravermelho do Eu(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ ClO ₄ + NPs Au.	229
Figura 281 - Espectro de infravermelho do Eu(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ ClO ₄ + NPs de Ag e Au. ...	230
Figura 282 - Espectro de excitação do Eu(DBM) ₂ (TTA)(TPPO) ₂ isolado.	230
Figura 283 - Espectro de excitação do Eu(DBM) ₂ (TTA)(TPPO) ₂ + NPs Ag.	231
Figura 284 - Espectro de excitação do Eu(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ ClO ₄ isolado.	231
Figura 285 - Espectro de excitação do Eu(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ ClO ₄ + NPs Ag.	232
Figura 286 - Espectro de excitação do Eu(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ ClO ₄ + NPs Au.	232
Figura 287 - Espectro de excitação do Eu(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ ClO ₄ + NPs de Ag e Au.	233
Figura 288 - Espectro de emissão do Eu(DBM) ₂ (TTA)(TPPO) ₂ isolado.	233
Figura 289 - Espectro de emissão do Eu(DBM) ₂ (TTA)(TPPO) ₂ + NPs Ag.	234
Figura 290 - Espectro de emissão do Eu(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ ClO ₄ isolado.	234
Figura 291 - Espectro de emissão do Eu(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ ClO ₄ + NPs Ag.	235

Figura 292 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4 + \text{NPs Au}$	235
Figura 293 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4 + \text{NPs de Ag e Au}$	236
Figura 294 - Espectro de tempo de vida do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ isolado.....	236
Figura 295 - Espectro de tempo de vida do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2 + \text{NPs Ag}$	237
Figura 296 - Espectro de tempo de vida do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ isolado.....	237
Figura 297 - Espectro de tempo de vida do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4 + \text{NPs Ag}$	238
Figura 298 - Espectro de tempo de vida do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4 + \text{NPs Au}$	238
Figura 299 - Espectro de tempo de vida do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4 + \text{NPs de Ag e Au}$	239

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Rendimentos de síntese das reações dos complexos formados.	54
Tabela 2 - Espectrometria MALDI-TOF/MS calculadas (c) e encontrada (e) dos complexos.	58
Tabela 3 - Análises elementar % calculadas (c) e % encontrada (e) dos complexos.	58
Tabela 4 - Eficiência quântica dos complexos sintetizados.	59
Tabela 5 - Dados termodinâmicos RM1 a 298K para cada etapa das possibilidades de reações sucessivas, todas levado a preparação do complexo de ligantes iônicos mistos [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂] a partir do precursor [EuCl ₂ (TPPO) ₄] ⁺ . Os ligantes β-dicetonato são DBM, TTA ou BTFA ¹⁰⁷	62
Tabela 6 - Análises elementares calculadas (c) e encontrada (e) dos complexos via <i>One Pot</i> comparado com o de etapa por etapa.	67
Tabela 7 - Espectrometria MALDI-TOF/MS calculadas (c) e encontrada (e) dos complexos via <i>One Pot</i> comparado com o de etapa por etapa.	68
Tabela 8 - Dados de luminescência para todos os 20 complexos considerados- tempos de vida τ; taxas de decaimento total, A _{tot} ; taxas de decaimento radiativo, A _{rad} ; taxas de decaimento não radiativo, A _{nrad} ; e eficiência quântica de emissão, η.	70
Tabela 9 - Efeito da adição, um por um, de antenas eficientes em relação à eficiência quântica de emissão, η, dos complexos de európio considerados neste trabalho.	71
Tabela 10 - Efeito da adição de um ligante de cloreto como um quebrador de simetria de coordenação sobre a eficiência quântica da luminescência, η, de complexos de európio do tipo [Eu(β) ₃ (TPPO) ₂].	74
Tabela 11 - Efeito da adição de um ligante β-dicetonato diferente como um quebrador de simetria de coordenação na eficiência quântica de emissão, η, de complexos de európio do tipo Eu(β) ₃ (TPPO) ₂	74
Tabela 12 - Efeito da adição de um ligante β-dicetonato diferente que age simultaneamente como uma antena e quebrador de simetria de coordenação na eficiência quântica de emissão, η, de complexos de európio Eu(DBM) ₃ (TPPO) ₂ e EuCl ₃ (TPPO) ₄ .3H ₂ O.	75

Tabela 13 - Dados de luminescência para alguns complexos considerados da Tabela 8- taxas de decaimento radiativo, A_{rad} ; taxas de decaimento não radiativo, A_{nrad} ; e eficiência quântica de emissão, η	76
Tabela 14 - Dados de rendimento de reação dos três complexos do tipo $\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')(L)_2$ e dos três totalmente mistos do tipo $\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')(L,L')$	77
Tabela 15 - Dados de luminescência dos três complexos do tipo $\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')(L)_2$ e dos três totalmente mistos do tipo $\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')(L,L')$	78
Tabela 16 - Dados foto-físicos do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{Cl}$ e do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$	80
Tabela 17 - Sistemas de complexos isolados e de sistemas com complexos adicionados de nanopartículas de prata e/ou ouro.	81
Tabela 18 - Dados foto-físicos dos complexos isolados $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4]$ e dos sistemas (complexo + nanopartículas).	82
Tabela 19 - Dados fotofísicos de tempo de vida dos complexos isolados $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ e $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ e dos sistemas (complexo + nanopartículas).	86
Tabela 20 - Rendimentos de síntese das reações dos complexos formados.	240
Tabela 21 - Análises elementares calculadas (c) e encontrada (e) dos complexos sintetizados.	241
Tabela 22 - Espectrometria MALDI-TOF/MS calculadas (c) e encontrada (e) dos complexos sintetizados.	242

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

λ_{exc} -	Comprimento de onda de excitação.
DBSO -	Dibenzil sulfóxido.
FTIR -	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada Fourier.
MALDI-TOF/MS -	Espectrometria de massa com ionização por matriz aquecida a laser.
TPPO -	Óxido de trifenilfosfina.
PTSO -	Para-toluil sulfóxido.
RM1 -	Recife Model 1.
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.
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.

LISTA DE SÍMBOLOS

δ -	Deslocamento químico.
η -	Eficiência quântica.
β -dic -	Ligante iônico desprotonado.
L -	Ligante não-iônico.
A_{nrad} -	Taxa de decaimento não radiativo.
A_{rad} -	Taxa de emissão radiativa.
ΔG_r -	Variação da energia livre de Gibbs de reação.
ΔH_r -	Variação da entalpia de reação.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
2	OBJETIVOS	39
2.1	Objetivo Geral	39
2.2	Objetivos Específicos	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1	Materiais e Equipamentos	41
3.1.1	Reagentes Utilizados	41
3.1.2	Equipamentos Utilizados	41
3.2.1	Métodos de Equipamentos e Ferramentas	42
3.2.2	Procedimentos Experimentais	44
3.2.2.1	<i>Procedimento Experimental dos Complexos de Partida⁴³</i>	<i>44</i>
3.2.2.2	<i>Procedimento Experimental dos Complexos Intermediários Utilizando a Síntese Rápida⁴³ (Etapa por Etapa).....</i>	<i>45</i>
3.2.2.3	<i>Procedimento Experimental dos Complexos Intermediários Utilizando a Síntese Rápida via One Pot</i>	<i>48</i>
4	DESENVOLVIMENTO: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
4.1	Complexos Ternários de Európio.....	51
4.1.1	Aumento da Assimetria de Complexos Ternários de Európio Empregando a Síntese Rápida com Ligantes Iônicos Mistos	52
4.1.2	Intensificação da Luminescência com o Aumento da Assimetria nos Complexos Ternários de Európio	58
4.2	Aumento da Assimetria de Complexos Ternários de Európio Empregando a Síntese Rápida com Ligantes Iônicos Mistos	59
4.3	Aplicação da Síntese Rápida (SR)⁴³ na Obtenção de Complexos Ternários de Európio com Ligantes Iônicos Mistos via <i>One Pot</i>⁴⁶.....	63
4.4	Espécies Quebradoras de Simetria de Coordenação em Complexos de Európio Luminescentes¹⁰⁸	68
4.5	Complexos de Európio com Nanopartículas: Propriedades e Aplicações	79
5	CONCLUSÕES.....	99
6	PERSPECTIVAS.....	101
	REFERÊNCIAS	102
	APÊNDICE A - CARACTERIZAÇÕES	111

1 INTRODUÇÃO

Os complexos de coordenação de európio com ligantes β -dicetonatos geralmente possuem propriedades luminescentes quando expostos à radiação ultravioleta¹.

Sistemas de complexos de európio trivalente com funcionalizadores podem aumentar a sensibilidade de luminescência dos complexos e sugerir aplicações em materiais tecnológicos¹. Estes sistemas de lantanídeos merecem uma atenção especial, pois suas aplicações podem ser diversas, como: lentes, lasers ópticos, telecomunicações, materiais magnéticos, tintas de segurança, etiquetas de falsificação, catálise, biociências, medicina, etc¹. Por isso, neste trabalho mostramos estratégias de aumento da luminescência de complexos de európio para aplicações em materiais.

1.1 Complexos Luminescentes de Európio

A série dos lantanídeos é composta por 15 elementos químicos metálicos com números atômicos distribuídos de $Z = 57$ (lantânio) até $Z = 71$ (lutécio)². 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 semelhantes².

As distribuições de elétrons em um átomo, dentro da série dos lantanídeos, dão propriedades magnéticas e espectroscópicas consideráveis. O efeito dos orbitais f nessa série é o que os distingue dos metais de transição. A distribuição eletrônica resumida dos lantanídeos em relação ao aumento dos níveis energéticos é descrita 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 ítrio². Sendo assim, embora os elétrons estejam no $4f$, eles se encontram blindados por elétrons mais externos, isto é, são preenchidos internamente na 4ª camada. Com isso, o aumento da carga nuclear no átomo relacionada com o preenchimento em camadas mais internas se permite observar a diminuição do raio atômico, fenômeno conhecido como contração lantanídica².

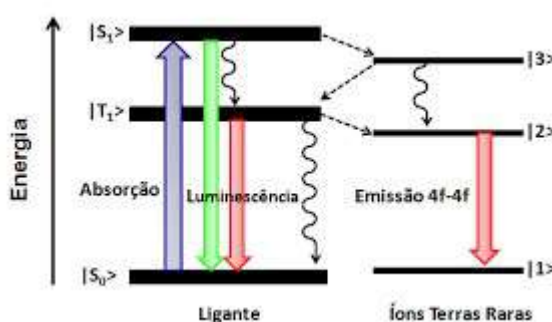
A contração lantanídica associada às diferentes distribuições eletrônicas no orbital f nos fornece características diferentes e importantes². Os elétrons desemparelhados nos orbitais f se refletem nas propriedades magnéticas e paramagnéticas, com exceções de La, Yb e Lu, que não possuem elétrons f desemparelhados². Os íons dos lantanídeos trivalentes formam complexos de coordenação e podem possuir propriedades luminescentes em diferentes cores, por exemplo, laranja/vermelho para európio, laranja para samário e verde para térbio. Os complexos de coordenação são constituídos por um ou mais ácido de Lewis

(metal do complexo) ligado a uma ou mais bases de Lewis (ligantes dos metais no complexo)². Por 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 podem possuir propriedades triboluminescentes e/ou luminescentes, esta última geralmente quando induzida à radiação ultravioleta². A triboluminescência é um fenômeno de emissão de luz que está associado ao atrito no complexo, sob pressão ou extensão súbita. Já a luminescência, é provocada pela exposição do complexo com energia na região ultravioleta que leva aos elétrons a se excitar a níveis de energias mais altos que, em seguida, voltam ao seu estado fundamental liberando energia². A liberação de energia pode ocorrer de forma não radiativa (liberada por relaxações e vibrações dos complexos) ou de forma radiativa (liberando fótons), que muitas vezes ocorre na região do visível para o processo da luminescência^{3, 4, 5}. Por este efeito muitos estudos foram realizados para intensificar a emissão e a luminescência⁶.

O efeito da luminescência dos complexos de íons lantanídeos ocorre através da absorção de energia dos ligantes (antenas) com transferência da energia para o íon central, que em seguida, o íon central emite energia na forma de fótons na região do visível^{8 e 9}. Esse efeito de transferência de energia é chamado de Efeito Antena. A Figura 1 mostra a transferência de energia entre os ligantes e o íon metálico.

Figura 1 - Transições eletrônicas do ligante e o íon Terras Raras¹⁰.

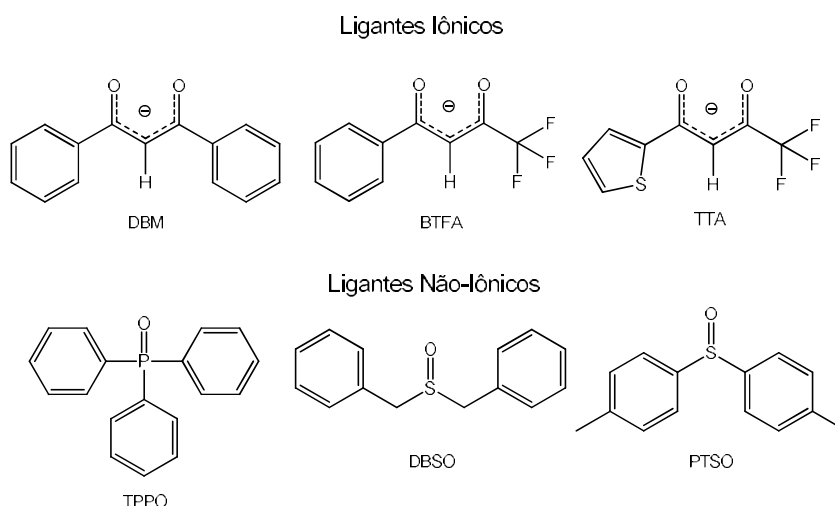


Fonte: PUC Rio (2006).

Um bom ligante que funciona como uma ótima antena, isto é, um ótimo conversor de energia para o átomo central deve possuir as seguintes propriedades: alto coeficiente de absorção, boa estabilidade, eficiência na transferência de energia com o íon central e capacidade de proteger o íon central do solvente, minimizando as perdas das energias não radiativas¹¹. 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 eficiente¹⁰. Por isso, é importante conhecer a natureza dos ligantes e os fatores que podem levar a um aumento da luminescência. Alguns ligantes iônicos e não-iônicos utilizados na coordenação de complexos de lantanídeos estão apresentados na Figura 2.

Figura 2 - Ligantes iônicos e não-iônicos comumente utilizados em complexos de európio.



Fonte: Anderson Irineu (2019).

A luminescência do complexo está associada a razão da quantidade totais de fótons emitidos e o total de fótons absorvidos, e a eficiência quântica está associada a quantidade de fótons que são absorvidos pelo complexo e são emitidos pelo próprio complexo. Então, os aspectos que podemos avaliar na luminescência de complexos podem ser através das suas propriedades de rendimento quântico e eficiência quântica¹². A obtenção dos dados de luminescência através da eficiência quântica nos complexos de európio é feita através do cálculo do decaimento das taxas radiativas no metal excitado, A_{rad} , e do decaimento de suas taxas não-radiativas, A_{nrad} . A equação abaixo (Figura 3) mostra como calcular a eficiência quântica desses complexos.

Figura 3 - Equação da Eficiência Quântica de luminescência.

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

Fonte: Anderson Irineu (2019).

Os valores de A_{rad} podem ser obtidos a partir dos espectros de emissão, e o termo $A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$ pode ser obtido a partir do decaimento nos espectros de tempo de vida. O tempo de vida está relacionado com a emissão de fótons no estado excitado para o estado fundamental¹². A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ está compreendida entre 200 μ s e 1 ms¹² para maioria dos complexos de lantanídeos.

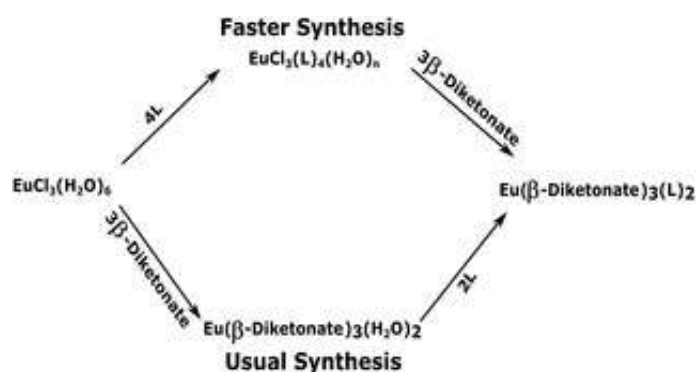
Os complexos luminescentes de európio trivalentes com ligantes β -dicetonatos podem possuir muitas características importantes, como: luminescência de um tempo de vida longo^{13 e 14}, estabilidade térmica elevada¹⁵, banda estreita de emissão e altas propriedades fotoluminescentes tanto em estado sólido quanto em solução¹⁶. Vale a pena ressaltar que, existem vastas aplicações desses complexos em ciência de materiais com essas características e propriedades, como: telecomunicações^{17 e 18}, sensores analíticos^{19, 21, 51}, bioimagem de ressonância magnética⁵⁴, tintas de segurança²¹, imagiologia biomédica^{22 e 23}, conversão de energia solar²⁴, polímeros^{17, 18, 19 e 20}, diodo emissores de luz^{25, 26, 27 e 28}, detecção de imagem celular^{54 e 56}, sondas fluorescentes^{29, 30, 31 e 32}, OLEDs^{33, 52, 34, 35 e 36}, sensor biométrico^{37 e 55}, LEDs^{38, 39, 40, 47, 49, 50}.

Estas numerosas aplicações vêm despertando interesse e faz-se necessário desenvolver novas estratégias sintéticas e estruturais buscando obter complexos de európio altamente luminescentes^{41, 42}. Uma das estratégias para obtenção de complexos mais luminescentes realizada pelo nosso grupo tratou de gerar assimetria nas estruturas de coordenação com diferentes ligantes, criando complexos ternários mistos de európio a partir de ligantes iônicos e/ou ligantes não-iônicos^{41, 42, 46}.

Na síntese desses complexos ternários de európio, os ligantes β -dicetonatos são ligantes bidentados que podem ter propriedades de serem uma boa antena, como no complexo do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_2$, onde $\beta\text{-dic}$ são ligantes iônicos β -dicetonatos e L são ligantes não-iônicos⁴³, como os mostrados na Figura 2 acima. Para formar esses tipos de complexos ternários, a metodologia comumente utilizada consistia na adição ao sal de európio, $\text{EuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$, de três equivalentes do ligante iônico, e em seguida, após a purificação e cristalização do $(\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2)$, são adicionados dois equivalentes de ligantes não-iônicos⁴⁴. No entanto, os intermediários do tipo $(\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2)$ são de difíceis purificação e recristalização, podendo demorar várias semanas a depender do β -dicetonato utilizado na reação. Por esse motivo, buscamos desenvolver novas técnicas de síntese para esses complexos⁴³.

A nossa metodologia desenvolvida foi denominada Síntese Rápida, para obter complexos de európio⁴³. Nessa nova metodologia a estratégia utilizada foi a seguinte: são adicionados primeiramente quatro equivalentes dos ligantes não iônicos ($\text{EuCl}_3(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})_3$), e depois três equivalentes dos ligantes iônicos ($\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_2$), isto é, inverte-se a ordem de adição para obter intermediários diferentes, que constatamos de serem mais fáceis e mais rápidos de purificar e recrystalizar (Figura 4)⁴³.

Figura 4 - Comparação das rotas de síntese para complexos de európio do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_2$ ⁴³.



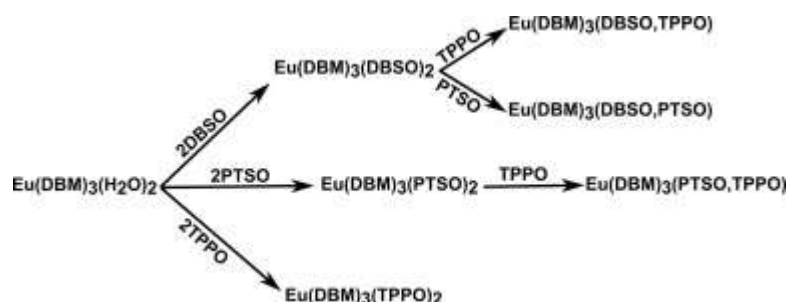
Fonte: Nathália Lima (2015).

Na segunda etapa, na adição dos três equivalentes do ligante iônico ao intermediário $\text{EuCl}_3(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})_3$, ocorre inicialmente a troca de 2 equivalentes do ligante L para formar o complexo do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_2$. Essa troca de deslocamento de ligantes acrescenta uma etapa no procedimento experimental, a lavagem do complexo final para retirar os ligantes não iônicos deslocados, mesmo assim há um ganho de tempo significativo quando comparado com o tempo total de síntese utilizando-se outras metodologias⁴⁴. Na síntese rápida, o tempo médio diminuiu de 20 para 10 dias com a utilização de todas as etapas da reação e o rendimento global aumentou de 42% para 69%⁴³. Com isso, a Síntese Rápida se mostrou eficaz como metodologia de obtenção de complexos ternários de európio utilizando os ligantes iônicos DBM, BTFA e TTA⁴³.

Para se intensificar a luminescência de complexos de európio outras estratégias podem ser exploradas. Uma delas é aumentar a diversidade de ligantes coordenados ao európio^{41, 42}. Nosso grupo de pesquisa verificou que complexos de ligantes mistos são mais luminescentes que os correspondentes compostos com ligantes repetidos^{41, 42, 46}. A validade dessa conjectura para complexos foi comprovada ao se comparar complexos do tipo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_2$ com complexos do tipo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}, \text{L}')$, em que todas as combinações possíveis para os ligantes

não-iônicos, DBSO, PTSO e TPPO, foram estudadas^{41, 42}. As sínteses foram realizadas a partir de reações de deslocamento dos complexos de partida $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, passando pelos intermediários $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_2$ e depois pelo deslocamento de L por L', segundo o esquema da Figura 5^{41, 42}.

Figura 5 - Estratégia sintética para formação dos complexos do tipo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L})_2$ com complexos do tipo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{L}, \text{L}')$ ⁴².



Fonte: Nathália Lima (2015).

Os resultados mostraram que o aumento na diversidade de ligantes intensificou a luminescência dos complexos obtidos, comprovado pelas medidas foto-físicas dos valores de A_{rad} ⁴². Os valores de A_{rad} dos complexos com mais diversidade de ligantes foram maiores do que a média dos valores para complexos com ligantes não-iônicos semelhantes, o que torna viável aumentar a diversidade de ligantes para intensificar a luminescência⁴².

Nesse contexto, com intuito de estender essa conjectura do efeito da assimetria na luminescência, nosso grupo empregou inclusive outros ligantes iônicos (BTFA e TTA), mantendo-se a diversidade de ligantes não iônicos (L e $\text{L}' = \text{DBSO}$, PTSO e TPPO), do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L}, \text{L}')^{41}$.

Com intuito de comprovar ainda mais que a diversidade de ligantes nos complexos intensificam a luminescência, foi demonstrado durante a minha dissertação que é possível, aumentando a assimetria ligantes iônicos, para complexos do tipo $\text{Eu}(\beta)(\beta')_2(\text{TPPO})_2$ e $\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')(\text{TPPO})_2$ ^{45, 46}. Os aumentos das eficiências quânticas nessa classe de complexos foram muito superiores quando comparados com a dos complexos de ligantes iônicos iguais ($\text{Eu}(\beta)_3(\text{TPPO})_2$), pois a taxa de decaimento radiativo (A_{rad}) cresceu⁴⁶.

Neste trabalho propomos sintetizar complexos de európio ainda mais luminescentes empregando novas estratégias de síntese para aplicação em materiais.

1.2 Nanomateriais Luminescentes

Os nanomateriais, ainda que atualmente estejam fortemente associados à ciência e a tecnologias de ponta, possuem uma longa trajetória. Registros de materiais históricos mostram que já no século IV, artesãos faziam uso de nanomateriais como pode ser verificado na famosa taça de Licurgo (Figura 6), feita de vidro dicróico com a inserção de nanopartículas metálicas de ouro na matriz vítrea e com técnica específica de resfriamento^{57, 58, 59}.

Figura 6 - Taça de Licurgo no Museu Britânico⁶⁰.



Fonte: Wikimédia.

Em recipientes de argila encontrados na região da antiga Mesopotâmia e datadas como tendo sido produzidas no século IX, a presença de nanomateriais tem sido associada ao efeito cintilante observado na superfície deles. Atualmente, cerâmicas produzidas durante a Idade Média e a Renascença ainda apresentam brilho metálico diferenciado, tal como pode ser visto na Figura 7^{57, 58, 59}.

Figura 7 - Cerâmicas da Idade Média⁶¹.



Fonte: Istokephoto.

Esse brilho apresentado pelas cerâmicas mostradas na Figura 7, é atribuído a um filme metálico que foi aplicado na superfície do material na época, que ainda pode ser visível nos dias de hoje, indicando que o filme ainda resiste à oxidação atmosférica^{58, 59}. O brilho se origina dentro do próprio filme, que contém nanopartículas de prata e cobre dispersas homogeneamente na matriz vítrea do material cerâmico. Essas nanopartículas foram criadas pelos artesãos com a adição de sais e óxidos de cobre e de prata, juntamente com vinagre, ocre e argila na superfície da cerâmica esmaltada⁵⁹. Os artesãos antigos tinham um conhecimento sofisticado sobre a técnica de usar o brilho em materiais. Essa necessidade surgiu a partir da proibição do uso do ouro em materiais artísticos, então, eles procuraram criar um efeito similar sem a utilização do ouro. A solução que encontraram foi utilizar adição de nanopartículas para tornar o material como efeito similar ao brilho do ouro^{59, 62}.

Em seu artigo clássico de 1857, Michael Faraday foi o primeiro que descreveu em termos científicos as propriedades ópticas dos metais em escala nanométrica⁶³. Em seguida, em trabalho posterior, descreveram também sobre as propriedades e características ópticas dos metais: "É bem conhecido que quando folhas finas de ouro ou prata são montadas sobre o vidro e aquecidas a uma temperatura bem abaixo de um calor vermelho ($\sim 500^{\circ}\text{C}$), ocorre uma mudança notável de propriedades, em que a continuidade do filme metálico é destruída. O resultado é que a luz branca é agora transmitida livremente, a reflexão é correspondentemente diminuída, enquanto a resistividade elétrica é enormemente aumentada"^{64, 65}.

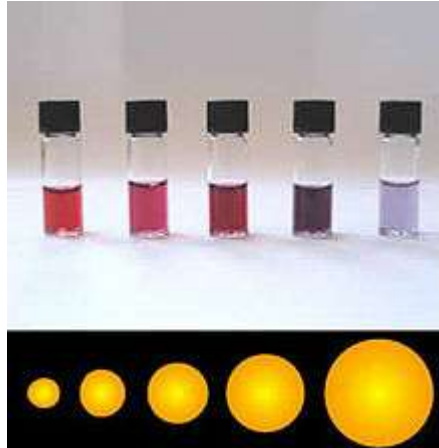
De acordo com as especificações da norma ISO 80004, uma nanopartícula é definida como um nano objeto com as três dimensões em nano escala, cujos eixos mais longos e mais curtos não podem diferir de um fator de pelo menos 3⁶⁶.

Um material maior que um micrômetro (ou micron), a sua superfície é insignificante em relação ao seu volume, ou seja, não depende da superfície de contato para mudança de suas propriedades. No entanto, dependendo do tamanho do material, outras propriedades mudam à medida que seu tamanho se aproxima da escala nano⁶⁷. Quanto às nanopartículas: *As propriedades interessantes e às vezes inesperadas das nanopartículas são, portanto, em grande parte devido à sua grande área de superfície, que domina as contribuições feitas pelo pequeno volume do material*⁶⁷.

As nanopartículas geralmente possuem propriedades ópticas características, de uma faixa de tamanho restrita, sendo pequenas o suficiente para confinar seus elétrons e produzir

efeitos quânticos⁶⁸. Por exemplo, nanopartículas de ouro podem ter colorações diferentes dependendo do tamanho da nanopartícula em solução, Figura 8.

Figura 8 - Nanopartículas de ouro em diferentes tamanhos em solução⁶⁹.



Fonte: Wikipédia.

Nanopartículas de ouro fundem a temperaturas muito baixas ($\sim 300^{\circ}\text{C}$ para um tamanho de 2,5 nm) em relação às placas de ouro (1064°C)⁷⁰; a absorção de radiação solar é muito maior em materiais compostos de nanopartículas do que em filmes finos de folhas contínuas do material. Nas aplicações fotovoltaicas, dependendo do tamanho, formato e tipo de material das partículas, é possível controlar a absorção solar^{71, 72, 73, 74}. Estas nanopartículas podem possuir simultaneamente ressonâncias magnéticas e elétricas, demonstrando propriedades inteiramente novas^{71, 72, 73, 74}.

Outras mudanças de propriedades dependentes do tamanho incluem confinamento quântico em partículas semicondutoras, como *Ressonância de Plasmons de Superfície* (LSPR)^{68, 76} e superparamagnetismo em materiais magnéticos⁶⁸. A LSPR ocorre quando um campo eletromagnético interage com nanopartículas metálicas, causando um deslocamento coletivo na superfície das nanopartículas⁷⁶. As mudanças decorrentes do tamanho resultam em propriedades físicas nem sempre desejáveis, por exemplo, materiais ferromagnéticos menores que 10 nm podem mudar sua direção de magnetização usando energia térmica a partir da temperatura ambiente, tornando-os inadequados para armazenamento de memória⁷⁵.

Suspensão de nanopartículas são possíveis quando a interação da superfície da partícula com o solvente é forte o suficiente para superar as diferenças de densidade, que em caso contrário resultam em um material que afunda ou que flutua no líquido. A área superficial elevada para relação de volume da nanopartícula fornece uma força muito grande na sua difusão no meio, especialmente a temperaturas elevadas. Além disso, descobriu-se que

as nanopartículas transmitem algumas propriedades extras a vários produtos do dia a dia, por exemplo, a presença de nanopartículas de dióxido de titânio confere o que chamamos de efeito de autolimpeza, e sendo seu tamanho na faixa nano, as partículas não podem ser observadas. As partículas de óxido de zinco têm propriedades superiores de bloqueio de UV. Esta é uma das razões pelas quais ela é frequentemente usada na preparação de loções para proteção solar⁷⁸ sendo completamente fotoestável⁷⁷.

Nanopartículas na argila, quando incorporadas em matrizes poliméricas, aumentam a resistência, possibilitando a produção de plásticos mais fortes, mais resistentes a temperaturas mais altas e melhores propriedades mecânicas em geral⁷⁹. Estas quando incorporadas às fibras têxteis criam roupas inteligentes e funcionais que regulam até a temperatura do corpo, Figura 9⁷⁹.

Figura 9 - Roupas inteligentes⁸⁰.



Fonte: Renato Cunha (2015).

As nanopartículas metálicas, dielétricas e semicondutoras são formadas, muitas vezes, como estruturas híbridas (por exemplo, nanopartículas núcleo-casca)⁸¹. Também aquelas feitas de material semicondutor podem ser marcadas como pontos quânticos (*quantum dots*) se forem pequenas o suficiente (aproximadamente abaixo de 10 nm) para que ocorra a quantificação dos níveis de energia eletrônica. Essas partículas, em escala nano são usadas em aplicações biomédicas como transportadores de drogas ou como agentes de imagem que procuram entender as propriedades dinâmicas do fluido (por exemplo, forças de arrasto) em aplicações de escala nano^{82, 83}.

Os nanomateriais podem ser produzidos de várias formas, através de métodos físicos, químicos e biológicos. Nanopartículas podem ser produzidas através do uso de radiação gama, por radiólise. Essa técnica relativamente simples, incluem água, um sal metálico solúvel, um removedor de radicais (geralmente um álcool secundário) e um surfactante (agente orgânico de proteção)⁸⁴. A formação de nanopartículas utilizando o método de

radiólise permite adaptar o tamanho e a forma das partículas ajustando as concentrações dos precursores e a dose de raios gama⁸⁴. Os precursores químicos listados acima para a síntese de nanopartículas por radiólise, são exatamente os mesmos utilizados em muitas rotas de síntese química de nanopartículas, tais como ocorre em métodos sol-gel⁸⁴.

O processo sol-gel é uma técnica utilizada principalmente para a fabricação de materiais (tipicamente um óxido de metal) partindo de uma solução química (*sol*, abreviação de solução), que atua como o precursor de uma rede integrada (ou *gel*) de partículas discretas pela adição de vários monômeros idênticos (polímeros de cadeia)⁸⁵. Materiais derivados de sol-gel têm diversas aplicações em óptica, eletrônica, energia, biosensores, medicina (por exemplo, liberação controlada de drogas) e tecnologia de separação (por exemplo, cromatografia)^{86, 87}.

As nanopartículas têm propriedades diversificadas dependendo da característica física como tamanho, forma, propriedades de superfície, cristalinidade e estado de dispersão. Além disso, a amostragem e os procedimentos laboratoriais podem perturbar seu estado de dispersão ou distorcer a distribuição de outras propriedades^{88, 89}. No contexto ambiental, um desafio adicional é que muitos métodos não conseguem detectar baixas concentrações de nanopartículas que podem ter um efeito diferenciado⁸⁸.

Existem várias maneiras gerais de métodos usados para caracterizar nanopartículas. Os métodos de microscopia geram imagens de nanopartículas individuais para caracterizar sua forma, tamanho e localização, como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET) são os métodos mais comuns. A microscopia óptica não é útil, pois as nanopartículas têm um tamanho abaixo do limite de difração da luz visível. Microscópios eletrônicos podem ser acoplados a métodos espectroscópicos que podem realizar análises a fim de obter informações adicionais. Os métodos de microscopia são destrutivos e são diferenciados a partir da preparação da amostra, ou da geometria da ponta da sonda no caso da MEV. Além disso, a microscopia é baseada em medições de partículas individuais, o que significa que um grande número de partículas individuais deve ser caracterizado para poder estimar suas propriedades^{88, 89}.

A espectroscopia, que mede a interação das partículas com a radiação eletromagnética em função do comprimento de onda, é útil para algumas classes de nanopartículas determinar a concentração, tamanho, forma e estrutura. Nessas caracterizações as espectroscopias de Raios-X, Ultravioleta-Visível (UV), Infravermelho (IV) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) podem ser usadas para caracterizar as nanopartículas^{88, 89}. Métodos de espalhamento de luz usando laser, raios-X ou espalhamento de nêutron são

usados para determinar o tamanho das partículas^{88, 89}. Alguns outros métodos são: eletroforese para carga de superfície, o método de *Brunauer-Emmett-Teller* para área de superfície e difração de raios-X para estrutura cristalina⁸⁸, bem como espectrometria de massa⁸⁹. Outras técnicas são utilizadas para separar nanopartículas por tamanho ou outras propriedades físicas, como cromatografia, centrifugação e filtração, tais técnicas podem ser utilizadas antes ou durante o processo de separação ou de caracterização⁸⁸.

O revestimento da superfície das nanopartículas determina muitas de suas propriedades físicas e químicas, principalmente estabilidade, solubilidade e confinamento, isso se deve a partir da funcionalização. Funcionalização é a introdução de moléculas orgânicas ou polímeros na superfície da nanopartícula. Um exemplo, são os catalisadores funcionalizados que podem ser usados para catalisar muitas reações orgânicas conhecidas⁸⁸. As nanopartículas podem ser ligadas a moléculas biológicas que podem atuar como marcadores biológicos, carreadores de nanopartículas para locais específicos dentro do corpo⁹⁰, organelas específicas dentro da célula⁹¹, ou para seguir especificamente o movimento de moléculas individuais de proteínas ou RNA em células vivas⁹². Isso mostra que as nanopartículas podem ter várias aplicações biológicas.

O estudo e a avaliação toxicológica é importante nesse ramo. Muitos trabalhos foram realizados para compreender a toxicidade na composição, na forma e no tamanho dos nanomateriais^{93, 94, 95, 96, 97}. A elevada razão entre superfície e volume, pode tornar essas as partículas muito reativas ou catalíticas⁹⁸. Nanomateriais podem ser capazes de passar através de estruturas biológicas, tais como membranas e poros de membranas celulares⁹⁷ para originar diferentes funcionalidades⁹⁷.

Nanopartículas de semicondutores em regime de confinamento quântico, *quantum dots*, são passíveis de apresentar emissão de luz em comprimentos de onda na faixa visível do espectro eletromagnético, bem como no infra-vermelho, a partir da excitação de radiação. *Quantum dots* representam uma forte contribuição da nanotecnologia a áreas distintas tais como: bioimagem e células fotovoltaicas, entre outras^{98, 99, 100, 101, 102}.

O cádmio é muito importante nas aplicações em regime de confinamento quântico, principalmente ligados quimicamente a elementos do grupo 16, como enxofre, selênio e telúrio¹⁰³. Pontos quânticos desse grupo apresentam propriedades ópticas e físico químicas particulares, tanto para absorção quanto para emissão de luz, mas a toxicidade do cádmio apresenta uma grande desvantagem¹⁰³. A toxicidade torna-se mais complexa porque incluem fatores como tamanho, carga, concentração, oxidação, composição, etc¹⁰⁴, o que pode causar até morte celular após a exposição à radiação ultravioleta ou oxidação do ar atmosférico¹⁰⁵.

Além disso, a toxicidade pode induzir mutações no DNA, o que pode se propagar causando doenças a futuras gerações¹⁰⁶.

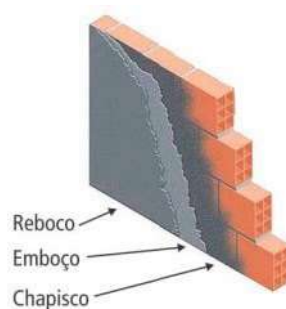
Complexos de európio com funcionalizadores podem aumentar a sensibilidade de luminescência dos complexos, podendo substituir materiais com alta toxicidade. Estes sistemas de lantanídeos merecem uma atenção especial, pois suas aplicações podem ser diversas, como mencionado anteriormente. Então, faz-se necessário criar estratégias para obter compostos com baixa toxicidade e com uma maior luminescência, esse é um dos objetivos desse trabalho.

1.3 Materiais na Construção Civil

A engenharia civil projeta, executa e planeja obras e empreendimento, ajudando na qualidade de vida das pessoas¹⁰⁹. Essa área do conhecimento dedica-se a construções de casas, edifícios, pontes, túneis, estradas, indústrias e vários tipos de estruturas. Essas construções estão relacionadas com o contexto social, econômico e ambiental da população¹⁰⁹.

Revestimentos de argamassas são muito utilizados na construção civil, principalmente para proteção de agentes externos: água, algas e cianobactérias^{110, 112, 113}. Essa proteção acontece, inicialmente, com uma camada de chapisco e depois uma camada de um material com maior trabalhabilidade (emboço)^{114, 115}. A argamassa chapisco é composta por cimento Portland¹⁴² e areia (tempo de cura mais rápido), enquanto a argamassa emboço tem adição de cal hidratada, além de cimento e areia^{115, 116}. Essa diferença entre o chapisco e o emboço fornece uma maneira rápida e fácil para um melhor acabamento¹¹⁶. Já o reboco é a etapa final do acabamento, que deixa a parede plana e lisa. Na Figura 10 abaixo é possível observar o chapisco, emboço e reboco em uma parede.

Figura 10 - Chapisco, emboço e reboco em uma parede¹⁴⁰.



Fonte: Constantino Bueno (2016).

Para produzir tanto o chapisco como o emboço são colocados os precursores (cimento, areia e cal hidratada) e depois é adicionado apenas água¹¹⁵. Para avaliar as propriedades desses revestimentos são feitos ensaios físicos de resistência à tração¹¹⁷. Esses precursores são formados essencialmente de compostos inorgânicos: óxido de cálcio, óxido de silício e hidróxido de cálcio. Análises químicas podem ser importantes para avaliação desse material, principalmente porque envolvem reações de hidratação para formação dos seus respectivos hidróxidos.

Na construção civil também são muito utilizados blocos de concreto para pavimentação^{118, 119}. Esses blocos são preparados utilizando agregados (areia, cascalho e pó de pedra), cimento e água^{120, 121, 122, 123}. Uma das estratégias encontradas para aprimorar as propriedades desses blocos é adicionar aditivos, como metacaulim (mistura de dióxido de silício e óxido de alumínio)^{124, 125, 126}. Exemplos de propriedades aprimoradas são: qualidades mecânicas^{124, 126}, trabalhabilidade¹²⁷, resistência¹²⁵ e durabilidade^{127, 128}. A Figura 11 apresenta a imagem do metacaulim.

Figura 11 - Aditivo metacaulim¹⁴¹.



Fonte: Aline Figueredo (2019).

Embora o metacaulim aprimore as propriedades dos blocos de concreto, estudos revelam que em condições de chuva há perda de massa quando adicionados maior ou igual a 15% de metacaulim por cimento Portland¹²⁷. Nesse sentido essas reações de formação desses blocos de concreto podem também serem avaliados de um ponto de vista químico, tendo em vista transformações de óxidos em hidróxidos^{124, 125, 126, 120}. Por isso, a química fornece uma maneira eficiente de acompanhar as reações de hidratação na formação dos blocos de concreto para obter propriedades aprimoradas sem perda de massa pelo excesso de metacaulim.

Na construção de pontes, viadutos e edifícios, o cimento Portland¹⁴² é muito utilizado. Mas, apesar desse cimento ser produzido em aproximadamente 1450 °C, é armazenado em temperatura ambiente, que num ambiente tropical pode ser deteriorado^{129, 130, 131, 132, 133, 134}. Essa deterioração pode ser um problema causado pelos sistemas biológicos presentes no ambiente como também de seus dejetos no ciclo de vida^{129, 130, 134, 135, 136, 137} que leva o prazo de validade desse produto a 90 dias.

O cimento Portland é frequentemente utilizado a temperatura ambiente em regiões tropicais¹³⁸, por isso, essa condição pode contribuir para deterioração com impacto na sua durabilidade¹³⁹. Nesse sentido, os fabricantes recomendam o seu armazenamento em ambientes mais anidros.

A técnica de análise química nesse contexto se torna muito importante. Neste sentido, a Microscopia de Fluorescência (MF) pode ser muito útil para acompanhar as reações de compostos inorgânicos de hidratação presentes no cimento, e também, na identificação de deterioração do cimento armazenado em áreas tropicais (presença de água, algas e cianobactérias).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar complexos ternários de európio trivalentes altamente luminescentes com o desenvolvimento de novas metodologias mais simples e eficientes intensificando a luminescência para aplicação em materiais tecnológicos em Ciência de Materiais.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar vários complexos ternários inéditos de európio com diferentes ligantes iônicos (β -dicetonatos) e não iônicos.
- Adaptar a metodologia da Síntese Rápida (SR) para a síntese desses complexos ternários de európio.
- Realizar experimentos e cálculos computacionais para determinar a sequência de adição dos ligantes iônicos de acordo com sua força de coordenação.
- Comparar as metodologias de síntese (rendimento, cristalização, cor, tempo de reação, solvente) e de propriedades de luminescência na série de complexos do tipo: $\text{Eu}(\beta)_2(\text{TPPO})_2\text{Cl}$, $\text{Eu}(\beta)_2(\text{TPPO})_2\text{NO}_3$, $\text{Eu}(\beta)(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$, $\text{Eu}(\beta)(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_2$, partindo dos diferentes sais de európio ($\text{EuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6$ e $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6$).
- Sintetizar os diferentes complexos para determinar qual a melhor antenna dos ligantes iônicos a serem utilizados (DBM, BTFA e TTA).
- Empregar cálculos computacionais com o modelo RM1 através de dados termodinâmicos na otimização de uma rota sintética na preparação do complexo ternário de európio com ligantes iônicos mistos $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.
- Desenvolver uma nova metodologia experimental, a Rota Rápida via *One Pot*, para reduzir o tempo de reação, volume de solvente e melhor rendimento global afim de formar o mesmo complexo ternário iônico misto $(\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2)$ e comparar os resultados da síntese e caracterização por outra rota.
- Verificar quais os fatores interferem na eficiência quântica de luminescência dos complexos ternários de európio.

- Verificar se muita diversidade de ligantes de coordenação contribui para o aumento da eficiência quântica.
- No estudo de ciência de materiais, verificar se a adição de nanopartículas metálicas a diferentes em complexos ternários de európio conduzem a propriedades mais luminescentes e avaliar o *Efeito de Plasmons de Superfície* desses sistemas.
- Obter imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Absorbância (UV-VIS) para avaliar a presença, os diferentes tipos, tamanhos e concentração das nanopartículas dispersas nos complexos de európio.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais e Equipamentos

3.1.1 Reagentes Utilizados

DBM: 99% Alfa Aesar; BTFA: 99% Alfa Aesar; TTA: 99% Alfa Aesar; TPPO: 98% Aldrich; Eu_2O_3 : 99,9% Alfa Aesar; Etanol: 99% J. T. Baker; Clorofórmio: 99% J. T. Baker; Hexano: 98% Aldrich; Acetona: 99% Aldrich; AgCl_2 : 99,9% Alfa Aesar; NaBH_4 : 90% Aldrich; NaOH: 98% Dinâmica; KOH: 98% Dinâmica.

3.1.2 Equipamentos Utilizados

- **Análise Elementar (AE)**

Equipamento Perkin-Elmer CHN 2400.

- **Espectrometria de Massa MALDI-TOF/MS**

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

- **Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)**

Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Perkin Elmer® Frontier), considerando o acessório de refletância difusa (NIRA) e espectrofotômetro Bruker model IFS 66, variando de 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} .

- **Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

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

- **Medidas no Fluorímetro**

Equipamento Fluorolog-3 Horiba Jobin Yvon equipado com um fotomultiplicador Hamamatsu R928P com um fósforo SPEX 1934 D com uma lâmpada de xênon 150 W.

- **Microscopia de Fluorescência (MF)**

Equipamento Axio Vision com Clear Field e DIC, com filtros DAPI e Alexa com emissões nas regiões vermelho, verde e azul.

- **Medidas de Absorbância (Espectrofotômetro - UV/VIS)**

Perkin Elmer, Lambda 650 com região de 190 nm a 900 nm.

- **Microscopia de Microscopia de Transmissão (TEM)**

Equipamento Morgagni 268D (FEI-Quanta) de 100 kV.

- **Cálculos Computacionais**

Software de química quântica MOPAC 2012 e bases de estruturas cristalográficas do Cambridge Structural Database.

3.2 Métodos

3.2.1 Métodos de Equipamentos e Ferramentas

- **Espectrometria de Massa MALDI-TOF/MS**

Os dados foram obtidos no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). Foram dissolvidos os sólidos dos complexos em 2 mL de etanol, utilizando o ácido α -ciano-4-hidroxiciâmico como matriz. A solução foi gotejada na placa metálica e análises e forma feitas a partir do software do equipamento.

- **Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)**

Para os experimentos de espectroscopia de infravermelho, foram feitas pastilhas de KBr. Para a obtenção dos espectros na região do infravermelho próximo, foi utilizado um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Perkin Elmer® Frontier), considerando o acessório de refletância difusa (NIRA). Os espectros foram adquiridos na região de 4000-400 nm, resolução 2,5x10⁶ nm (4 cm) e 16 varreduras. Durante a análise, as condições eram umidade 43% e temperatura 23,40°C. Todos os dados foram processados no software The Unscrambler® X, versão 10.2.

- **Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

Todos os experimentos de RMN 1D e 2D foram realizados em espectrômetro Agilent 400 MHz, operando a 298 K, com frequências de ressonância de 399,75 MHz para ^1H e 100,52 MHz para ^{13}C , em tubo de RMN de 5 mm. Esses experimentos foram realizados usando os cinco diferentes solventes: benzeno- d_6 , clorofórmio- d , diclorometano- d_2 , acetona- d_6 e acetonitrila- d_3 . As preparações das amostras foram feitas seguindo procedimentos usuais e estabelecidos. Os espectros ROESY foram obtidos usando um tempo de mistura de 400 ms. Todos os espectros ROESY foram preenchidos com zero até 2.048 pontos complexos e a linha de base foi corrigida usando o algoritmo Whitaker-Smoother. As atribuições de ^1H foram auxiliadas pelos seguintes experimentos de RMN 2D: gCOSY, gHSQC e ROESY.

- **Medidas no Fluorímetro**

Os espectros de emissão, excitação e tempo de vida foram feitos em temperatura ambiente, clorofórmio deuterado com concentração do complexo em 10^{-4} mol/L. As larguras de fendas utilizadas foram de 1,0 para emissão e 1,0 de excitação e os comprimentos de onda utilizados foram de 386 nm até 403 nm. Os dados foram obtidos pelo software disponibilizado pela Horiba-Jobin-Y. As taxas de decaimento radiativo dos complexos em solução, A_{rad} , foram calculadas através do programa LUMPAC e da equação: $A_{\text{rad}} = 1/\tau_{\text{rad}} = A_{\text{MD},0} \cdot n^3 \cdot (I_{\text{tot}}/I_{\text{MD}})$, onde $A_{\text{MD},0}$ é a taxa de emissão espontânea para $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ à vácuo ($14,65 \text{ s}^{-1}$), n é o índice de refração do solvente (1,45 para o clorofórmio) e $(I_{\text{tot}}/I_{\text{MD}})$ é a relação entre a área integrada total do espectro de emissão por área integrada da transição do dipolo magnético $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$.

- **Microscopia de Fluorescência (MF)**

Alguns grãos das amostras dos precursores (cimento, areia e cal hidratada) e os revestimentos alvo (chapisco e argamassa de gesso) foram colocados entre as lâminas fixadas com fita adesiva. Posteriormente, essas amostras foram colocadas no microscópio para a obtenção das imagens de fluorescência. Os comprimentos de onda de excitação empregados foram 366 nm e 546 nm para emissões de azul e vermelho, respectivamente. Todos os experimentos de microscopia de fluorescência foram realizados utilizando-se um equipamento de microscópio Axio Vision com Clear Field e DIC, com filtros Alexa e DAPI para emissões nas regiões vermelha e azul, respectivamente. Finalmente, os dados de fluorescência foram tratados no

software ApoTome. O Material Suplementar apresenta todas as imagens de microscopia de fluorescência das espécies (precursores e revestimentos alvo).

• Metodologia dos Cálculos Computacionais

A primeira etapa de cada cálculo computacional foi feita com a otimização completa da geometria RM1 das espécies envolvidas nas reações químicas com o software de química quântica MOPAC 2012. As palavras-chave usadas foram: RM1 GNORM = 0.25 BFGS XYZ. Posteriormente, realizamos cálculos dos modos vibracionais e das propriedades termodinâmicas, utilizando o mesmo modelo e software. As palavras-chave utilizadas neste passo seguinte foram: RM1 AUX FORCE THERMO XYZ. Para os complexos com contra-íons nas suas estruturas, tais como os complexos precursores do tipo $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4]\text{Cl}$, consideramos para os cálculos computacionais apenas as espécies presentes no poliedro de coordenação, $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4]^+$ e o íon cloreto, cada um como uma espécie isolada. Para essas espécies, uma das palavras-chave CHARGE=+1 ou CHARGE=-1, conforme apropriado, foi usada nos cálculos. Para realizar os cálculos, tivemos que considerar uma configuração de coordenação para os complexos. Com base em estruturas cristalográficas semelhantes depositadas no Cambridge Structural Database.

3.2.2 Procedimentos Experimentais

Nesse tópico estão descritos todos os procedimentos experimentais gerais dos complexos de európio: complexos de partida (3.2.2.1), complexos intermediários realizados etapa por etapa com a utilização da Síntese Rápida (3.2.2.2) e os complexos ternários adaptada da Síntese Rápida via *One Pot* (3.2.2.3). Todos os dados de rendimento de reação e de caracterização se encontram na discussão e no Apêndice.

3.2.2.1 Procedimento Experimental dos Complexos de Partida⁴³

Preparação geral dos sais de európio $\text{EuX}_3(\text{H}_2\text{O})_6$, onde $X = \text{Cl}$ ou NO_3 ou ClO_4

Em um béquer de 500 mL contendo Eu_2O_3 (5,0 g, 14,2 mmol), adicionou-se 300 mL de água destilada, sob agitação constante, e se formou rapidamente uma mistura branca. Em seguida, gota a gota, adicionou-se o ácido de interesse (HCl ou HNO_3 ou HClO_4) concentrado até que toda mistura ficou incolor depois da sua dissolução. Posteriormente, a solução foi deixada sob agitação constante à temperatura de 150°C, para que a água fosse evaporando aos poucos. No

início o pH é praticamente 0, é necessário o pH 5.0 para garantir a formação completa do sal de európio, para isto, se adicionou água aos poucos mantendo-se a evaporação até quase a cristalização do produto. Repetimos este procedimento até o pH se tornar igual a 5,0. Por fim, os cristais formados foram recristalizados em etanol.

Procedimento experimental para preparação do complexo $[Eu(L)_4Cl_2.3H_2O]Cl$, onde $L = TPPO$ ou $DBSO$ ou $PTSO$

Em um balão de 100 mL, contendo $[EuCl_2.(H_2O)_6]Cl$ (4 mmol) dissolvido em 30 mL de etanol, foi adicionada lentamente à reação, uma solução constituída por 12 mmol do ligante não iônico (TPPO ou DBSO ou PTSO) dissolvido em 20 mL de etanol. A mistura reacional resultante foi deixada sob refluxo a 80°C com agitação constante por 24 h. Após este tempo, o solvente foi deixado evaporar lentamente por alguns dias até a formação de um sólido amarelo que foi purificado por recristalização em etanol.

3.2.2.2 Procedimento Experimental dos Complexos Intermediários Utilizando a Síntese Rápida⁴³ (Etapa por Etapa)

Procedimento experimental para preparação do complexo do tipo $EuX_2(DBM)(TPPO)_3$, $X = Cl$ ou NO_3 a partir da Síntese Rápida (Sequência A)

Preparou-se uma solução do complexo $[EuX_2(TPPO)_4]X$ (4 mmol) em 100 mL de etanol puro sob agitação constante à temperatura ambiente. Subsequentemente, adicionou-se lentamente 4 mmol do ligante β -dicetonato DBM (anteriormente desprotonado com 4 mmol de KOH em 30 mL de etanol puro), à solução do complexo de európio. O pH da solução foi então ajustado para 6,5 se utilizando uma solução etanólica de KOH 0,1 mol/L. Esta mistura reacional foi deixada com agitação e sob refluxo a 75°C durante 24h. Finalmente, o solvente foi deixado evaporar lentamente à temperatura ambiente até formar os cristais. Obteve-se um sólido amarelo e lavou-se com água para remover o sal de KCl formado. Em seguida, adicionou-se hexano quente para remover o ligante de TPPO deslocado. O sólido foi recristalizado se utilizando etanol.

Procedimento experimental para preparação do complexo do tipo $EuX(DBM)(BTFA)(TPPO)_2$, $X = Cl$ ou NO_3 a partir da Síntese Rápida (Sequência A)

Preparou-se uma solução de complexo $EuX_2(DBM)(TPPO)_2$ (4 mmol) em 100 mL de etanol puro sob agitação constante à temperatura ambiente. Subsequentemente,

adicionou-se 4 mmol lentamente o segundo ligante β -dicetonato BTFA (seguindo a ordem ligantoquímica para ligantes iônicos) que foi anteriormente desprotonado com 4 mmol de KOH em 30 mL de etanol puro, na solução de európio. O pH da solução foi então ajustado para 6,5 se utilizando uma solução etanólica de KOH 0,1 mol/L. Esta mistura reacional foi deixada com agitação e sob refluxo a 75°C durante 24h. Finalmente, o solvente foi deixado evaporar lentamente à temperatura ambiente até formar os cristais. Obteve-se um sólido amarelo e lavou-se com água para remover o sal de KCl formado. Em seguida, adicionou-se hexano quente para remover o ligante de TPPO deslocado. O sólido foi recristalizado se utilizando etanol.

Procedimento experimental para preparação do complexo do tipo $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ a partir da Síntese Rápida (Sequência A)

Preparou-se uma solução de complexo $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$ (4 mmol) em 100 mL de etanol puro sob agitação constante à temperatura ambiente. Subsequentemente, adicionou-se lentamente o ligante β -dicetonato TTA (seguindo a ordem ligantoquímica para ligantes iônicos) (4 mmol), que foi anteriormente desprotonado com 4 mmol de KOH em 30 mL de etanol puro, na solução de európio. O pH da solução foi então ajustado para 6,5 se utilizando uma solução etanólica de KOH 0,1 mol/L. Esta mistura reacional foi deixada com agitação e sob refluxo a 75°C durante 24h. Finalmente, o solvente foi deixado evaporar lentamente à temperatura ambiente até formar os cristais. Obteve-se um sólido amarelo e lavou-se com água para remover o sal de KCl formado. Em seguida, adicionou-se hexano quente para remover o ligante de TPPO deslocado. O sólido foi recristalizado se utilizando etanol.

Procedimento experimental para preparação do complexo do tipo $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$ a partir da Síntese Rápida (Sequência B)

Preparou-se uma solução do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4]\text{Cl}$ (4 mmol) em 100 mL de etanol puro sob agitação constante à temperatura ambiente. Subsequentemente, adicionou-se lentamente 4 mmol do ligante β -dicetonato TTA (anteriormente desprotonado com 4 mmol de KOH em 30 mL de etanol puro), à solução do complexo de európio. O pH da solução foi então ajustado para 6,5 se utilizando uma solução etanólica de KOH 0,1 mol/L. Esta mistura reacional foi deixada com agitação e sob refluxo a 75°C durante 24h. Finalmente, o solvente

foi deixado evaporar lentamente à temperatura ambiente até formar os cristais. Obteve-se um sólido amarelo e lavou-se com água para remover o sal de KCl formado. Em seguida, adicionou-se hexano quente para remover o ligante de TPPO deslocado. O sólido foi recristalizado se utilizando etanol.

Procedimento experimental para preparação do complexo do tipo $\text{EuCl}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$ a partir da Síntese Rápida (Sequência B)

Preparou-se uma solução de complexo $\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$ (4 mmol) em 100 mL de etanol puro sob agitação constante à temperatura ambiente. Subsequentemente, adicionou-se 4 mmol lentamente o segundo ligante β -dicetonato BTFA (seguindo a ordem ligantoquímica para ligantes iônicos) que foi anteriormente desprotonado com 4 mmol de KOH em 30 mL de etanol puro, na solução de európio. O pH da solução foi então ajustado para 6,5 se utilizando uma solução etanólica de KOH 0,1 mol/L. Esta mistura reacional foi deixada com agitação e sob refluxo a 75°C durante 24h. Finalmente, o solvente foi deixado evaporar lentamente à temperatura ambiente até formar os cristais. Obteve-se um sólido amarelo e lavou-se com água para remover o sal de KCl formado. Em seguida, adicionou-se hexano quente para remover o ligante de TPPO deslocado. O sólido foi recristalizado se utilizando etanol.

Procedimento experimental para preparação do complexo do tipo $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$ a partir da Síntese Rápida (Sequência B)

Preparou-se uma solução de complexo $\text{EuCl}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$ (4 mmol) em 100 mL de etanol puro sob agitação constante à temperatura ambiente. Subsequentemente, adicionou-se lentamente o ligante β -dicetonato TTA (seguindo a ordem ligantoquímica para ligantes iônicos) (4 mmol), que foi anteriormente desprotonado com 4 mmol de KOH em 30 mL de etanol puro, na solução de európio. O pH da solução foi então ajustado para 6,5 se utilizando uma solução etanólica de KOH 0,1 mol/L. Esta mistura reacional foi deixada com agitação e sob refluxo a 75°C durante 24h. Finalmente, o solvente foi deixado evaporar lentamente à temperatura ambiente até formar os cristais. Obteve-se um sólido amarelo e lavou-se com água para remover o sal de KCl formado. Em seguida, adicionou-se hexano quente para remover o ligante de TPPO deslocado. O sólido foi recristalizado se utilizando etanol.

3.2.2.3 Procedimento Experimental dos Complexos Intermediários Utilizando a Síntese Rápida via One Pot

Procedimento para preparação do complexo ternário de európio $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ utilizando a metodologia Síntese Rápida via One Pot

A um balão de 100 mL, contendo $[\text{EuCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$, (0,4 mmol) e 30 mL de etanol, foi adicionado TPPO (1,2 mmol) dissolvido em 20 mL de etanol colocando lentamente à reação à temperatura ambiente. 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 (0,4 mmol) de uma β -dicetona (DBM, seguindo a ordem ligantoquímica para ligantes iônicos) previamente desprotonada com 0,4 mmol 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, com 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 0,1 mol/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, com a adição do BTFA. Depois o terceiro ligante iônico (TTA) foi adicionado utilizando-se o mesmo procedimento experimental. Em seguida, depois de 18 horas sob refluxo, a mistura reacional foi transferida para um béquer de 250 mL 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 final. Esse complexo ao ser raspado com espátula apresentou o efeito da triboluminescência.

Procedimento para preparação do complexo de európio do tipo $\text{Eu}(\beta)_3(\text{TPPO})_2$ e do tipo $\text{Eu}(\beta)_2(\beta'')(\text{TPPO})_2$ utilizando a metodologia Síntese Rápida via One Pot

A um balão de 100 mL, contendo $[\text{EuCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ (0,4 mmol) e 30 mL de etanol, foi adicionado TPPO (1,2 mmol) dissolvido em 20 mL de etanol colocando lentamente à reação à temperatura ambiente. 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 (0,4 mmol) de uma β -dicetona (BDM ou BTFA ou TTA, seguindo a ordem ligantoquímica para ligantes iônicos) previamente desprotonada com 0,4 mmol 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, com 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 0,1 mol/L, se necessário. A mistura reacional foi então resfriada até à temperatura ambiente para adição do segundo ligante iônico (DBM ou BTFA ou TTA), seguindo-se então o mesmo procedimento experimental anterior, e em seguida, utilizando o mesmo procedimento o terceiro ligante β -dicetonato. Depois desse último ligante iônico adicionado, deixou-se mais 18 horas sob refluxo. A mistura reacional foi transferida para um béquer de 250 mL 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 final.

Procedimento para preparação do complexo de európio do tipo $\text{EuX}(\beta)_2(\text{TPPO})_2$ e do tipo $\text{EuX}(\beta)(\beta')(\text{TPPO})_2$, $X = \text{Cl}$ ou ClO_4 , utilizando a metodologia Síntese Rápida via One Pot

A um balão de 100 mL, contendo $[\text{EuX}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}$ (0,4 mmol) e 30 mL de etanol, foi adicionado TPPO (1,2 mmol) dissolvido em 20 mL de etanol colocando lentamente à reação à temperatura ambiente. 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 (0,4 mmol) de uma β -dicetona (BDM ou BTFA ou TTA, seguindo a ordem ligantoquímica para ligantes iônicos) previamente desprotonada com 0,4 mmol 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, com 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 0,1 mol/L, se necessário. A mistura reacional foi então resfriada até à temperatura ambiente para adição do segundo ligante iônico (DBM ou BTFA ou TTA), seguindo-se então o mesmo procedimento experimental anterior. Depois desse último ligante iônico adicionado, deixou-se mais 18 horas sob refluxo. A mistura reacional foi transferida para um béquer de 250 mL 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 final.

Procedimento para preparação do complexo de európio do tipo $\text{EuX}_2(\beta)(\text{TPPO})_3$, $X = \text{Cl}$ ou ClO_4 , utilizando a metodologia Síntese Rápida via One Pot

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

uma β -dicetona (BDM ou BTFA ou TTA, seguindo a ordem ligantoquímica para ligantes iônicos) previamente desprotonada com 0,4 mmol 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, com 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 0,1 mol/L, se necessário. A mistura reacional foi transferida para um béquer de 250 mL 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 final.

Procedimento para síntese das nanopartículas de prata

Em um béquer de 100 mL, uma solução de 30 mL de borohidreto de sódio, com concentração de 2,0 mmol/L, foi colocado em um banho de gelo para seu resfriamento. Colocou-se em outro béquer 10 mL de uma solução de nitrato de prata (1,0 mmol/L). Em seguida adicionou-se gota-a-gota (uma gota por segundo) dessa solução de nitrato de prata na solução de borohidreto de sódio com intensa agitação magnética durante 3 minutos. A barra magnética foi retirada rapidamente depois de um minuto. Durante a adição, a solução resultante ficou levemente amarelada, o que garantiu a formação das nanopartículas de prata.

Procedimento para síntese dos nanotubos de ouro

Os nanotubos de ouro foram feitos e disponibilizados por Talita Nathália, aluna do programa de Materiais. Em um béquer de 100,0 mL de uma solução aquosa de $2,5 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ de H₂AuCl₄ foram aquecidos até à ebulição em um erlenmeyer, com agitação. 5,0 mL de solução de citrato de sódio a 1% foram adicionados rapidamente e a solução foi fervida, tampada com um vidro de relógio, por 10 min, enquanto era agitada. Após esse tempo, o aquecimento do sistema foi suspenso e a agitação foi mantida por mais 15 min em outra placa de agitação, mas sem aquecimento. A barra magnética foi removida e a solução foi resfriada à temperatura ambiente na ausência de um banho de gelo.

Adição das nanopartículas de prata e/ou nanotubos no complexo de európio

Colocou-se 20mL (ordem de 10^{16} partículas por L) da solução das nanopartículas em um béquer. Em outro béquer colocou-se 0,5g de um dos complexos de európio em 1mL de acetona e agitou-se até sua completa dissolução, em seguida, completou-se

com 9,0mL de água. A próxima etapa foi adicionar gota-a-gota a solução das nanopartículas à solução do complexo, sob agitação magnética. O solvente foi evaporado sob chapa de aquecimento num banho com óleo à 120°C até a obtenção de um sólido amarelado.

4 DESENVOLVIMENTO: RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Complexos Ternários de Európio

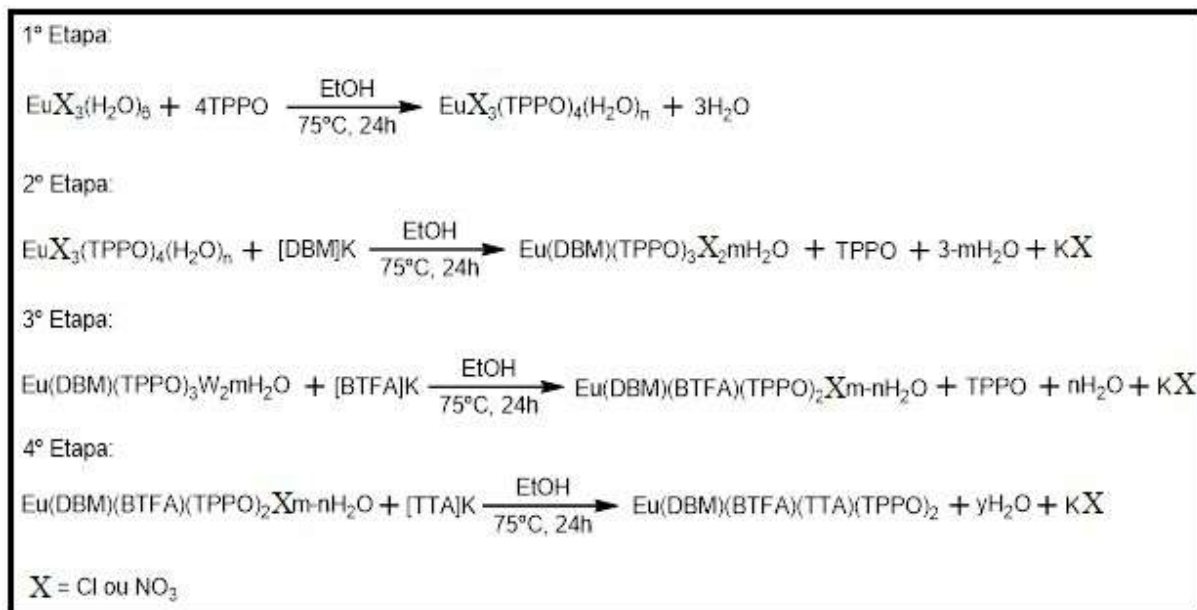
4.1.1 Aumento da Assimetria de Complexos Ternários de Európio Empregando a Síntese Rápida com Ligantes Iônicos Mistos

A aplicação da metodologia da Síntese Rápida (SR)⁴³ na formação dos complexos ternários (diferentes ligantes iônicos) foi realizada com algumas adaptações. Seguindo essa metodologia SR primeiramente se adicionam os quatro ligantes não iônicos iguais (TPPO) ao sal de lantanídeo (primeira etapa dos esquemas das Figuras 12 e 13). Em seguida, se adicionam o(s) ligante(s) iônico(s) se obtendo o complexo desejado. Os resultados que obtivemos para os vários complexos sintetizados⁴¹ foram mais um desafio que superamos no nosso trabalho: introdução de uma assimetria nos complexos de Eu^{3+} para sintetizar complexos ternários mistos variando-se os ligantes iônicos levando em consideração a ordem de adição desses diferentes ligantes e analisar a contribuição de cada um deles pela análise dos dados de luminescência pela eficiência quântica (η).

O *design* de adaptação da metodologia da SR para obtenção desses novos complexos foi conseguido através de vários experimentos. Inicialmente colocamos os ligantes iônicos numa sequência que provavelmente estariam mais fortemente ligados ao íon európio ($\text{DBM} > \text{BTFA} > \text{TTA}$), **sequência A**. Numa segunda fase experimental invertemos a ordem de adição desses ligantes, TTA, depois o BTFA e posteriormente o DBM, **sequência B**. Essas duas estratégias foram feitas para avaliar qual a rota de síntese mais eficaz para se chegar ao mesmo produto, o complexo de európio com ligantes iônicos mistos.

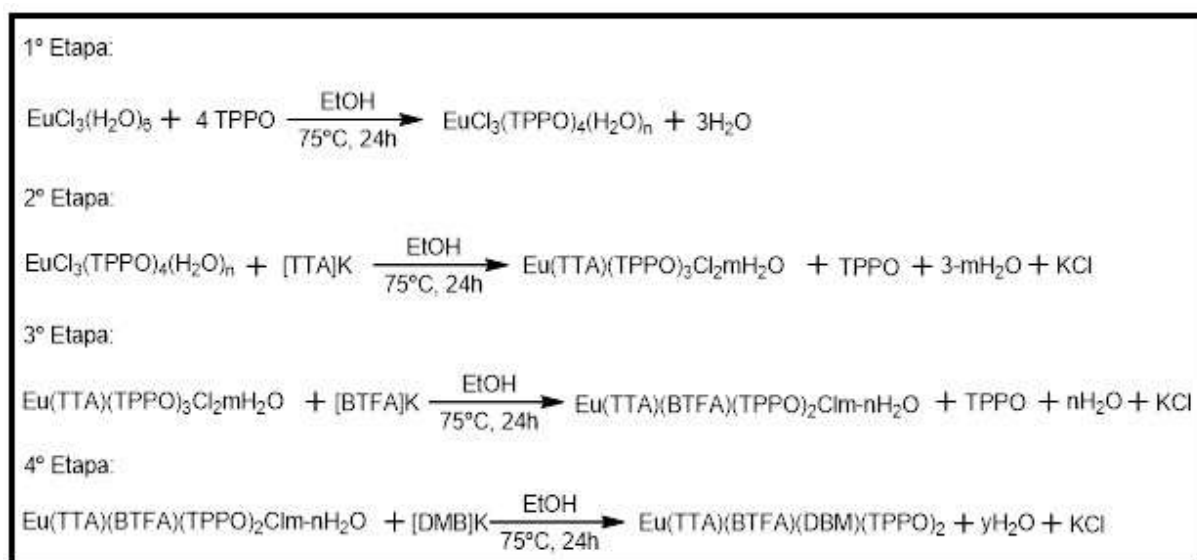
Outra consideração feita neste *design* foi verificar qual o sal de európio que obteríamos um melhor desempenho o $(\text{EuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6)$ ou $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6$, em que num partiríamos do cloreto e no outro, do nitrato ($W = \text{cloreto ou nitrato}$). Nessa abordagem utilizamos a **sequência A**. Para síntese desses complexos mistos nessa parte do nosso trabalho, propusemos as rotas de síntese apresentadas nos esquemas das Figuras 12 e 13 abaixo, conforme a metodologia adaptada.

Figura 12 - Esquema das etapas de reação a síntese de complexos mistos de európio com ligantes iônicos utilizando a rota rápida para cloreto ou nitrato (sequência A).



Fonte: Anderson Irineu (2016).

Figura 13 - Esquema das etapas de reação a síntese de complexos mistos de európio com ligantes iônicos com a utilização da rota rápida (sequência B).



Fonte: Anderson Irineu (2016).

Ao final dos 12 experimentos, foi possível constatar a partir dos rendimentos de reações que a melhor rota para sintetizar esses complexos foi utilizando os ligantes iônicos segundo a ordem que ficam mais fortemente ligados ao íon európio, **sequência A**. Cada etapa

da síntese aconteceu com extração, caracterização e cristalização dos complexos intermediários e finais. Por exemplo, na adição do primeiro ligante DBM, a cristalização dos complexos foi mais rápida e apresentou melhores rendimentos, Tabela 1. Quando à comparação entre os íons cloreto e nitrato utilizados, o íon nitrato apresentou melhores rendimentos, inclusive um aumento discreto nas Eficiências Quânticas, no entanto nos espectros de RMN de ^1H ocorreu o aparecimento de outros sinais que dificultam a interpretação.

Na Tabela 1 são apresentados os rendimentos de todas as etapas e sequências utilizando os diferentes *designs*.

Tabela 1 - Rendimentos de síntese das reações dos complexos formados.

Sequências		Complexo	Rendimento da Reação
	1	$\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$	100%
Sequência A	2	$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$	93%
	3	$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$	87%
	4	$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via Cl	94%
	5	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$	98%
	6	$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_2$	89%
	7	$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2(\text{NO}_3)$	85%
	8	$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via NO_3	99%
Sequência B	9	$\text{Eu}(\text{TTA})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$	65%
	10	$\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$	72%
	11	$\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$ via Cl	78%

Fonte: Anderson Irineu (2016).

Na Tabela 1 apresentamos os rendimentos para os 11 complexos obtidos. A **sequência A** foi a que apresentou melhores rendimentos tanto para o sal de cloreto (linhas 2, 3, 4) quanto para o sal de nitrato (linhas 6, 7, 8), quando comparados com a **sequência B** (linhas 9, 10, 11). A **sequência A** confirmou uma tendência na preferência de adição, seguindo a ordem ligantoquímica (**DBM > BTFA > TTA**).

Caracterização dos Complexos por FTIR, RMN, MALDI-TOF/MS e AE

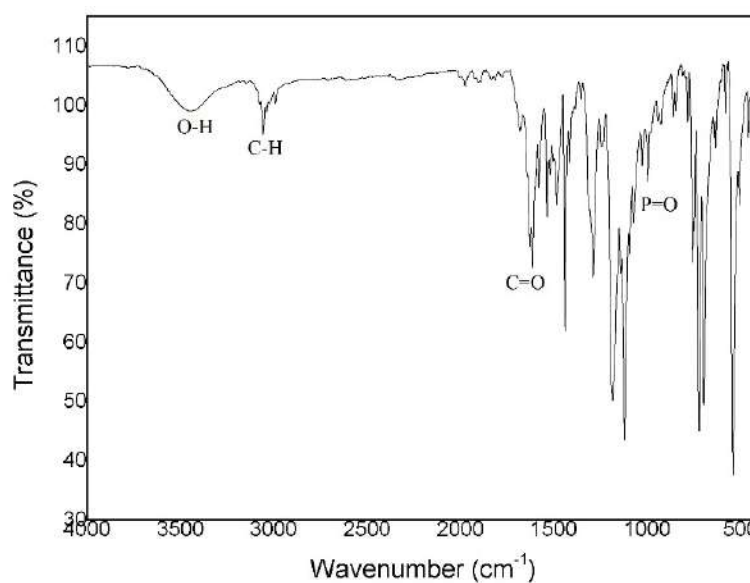
Os complexos obtidos foram caracterizados via Espectroscopia no Infravermelho com Transformada Fourier (FTIR), Espectroscopia de RMN de ^1H , ^{31}P e ^{19}F , Espectrometria MALDI-TOF/MS e Análise Elementar (AE). Todos os espectros se encontram no apêndice desse trabalho.

Caracterização dos Complexos por FTIR

Para a obtenção dos espectros de FTIR foram utilizadas pastilhas de KBr. Os grupos funcionais presentes na estrutura do complexo foram investigados. Observou-se a presença de dois sinais referentes aos estiramentos (ν) C=O das carbonilas na região entre $1590\text{--}1679\text{ cm}^{-1}$; do grupo CF_3 com estiramentos (ν) C-F na região entre $1114\text{--}1324\text{ cm}^{-1}$; do grupo P=O com estiramentos (ν) em torno de 1070 cm^{-1} .

Na Figura 14 abaixo temos um exemplo do espectro de FTIR para o complexo $\text{EuCl}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$ em que os estiramentos dos principais grupo funcionais apareceram em: $\nu\text{O-H } 3443\text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{C-H } 3067 - 3033\text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{C=O } 1617\text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{P=O } 1121\text{ cm}^{-1}$, o que mostra uma pequena diferença entre os ligantes sozinhos e complexados.

Figura 14 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.

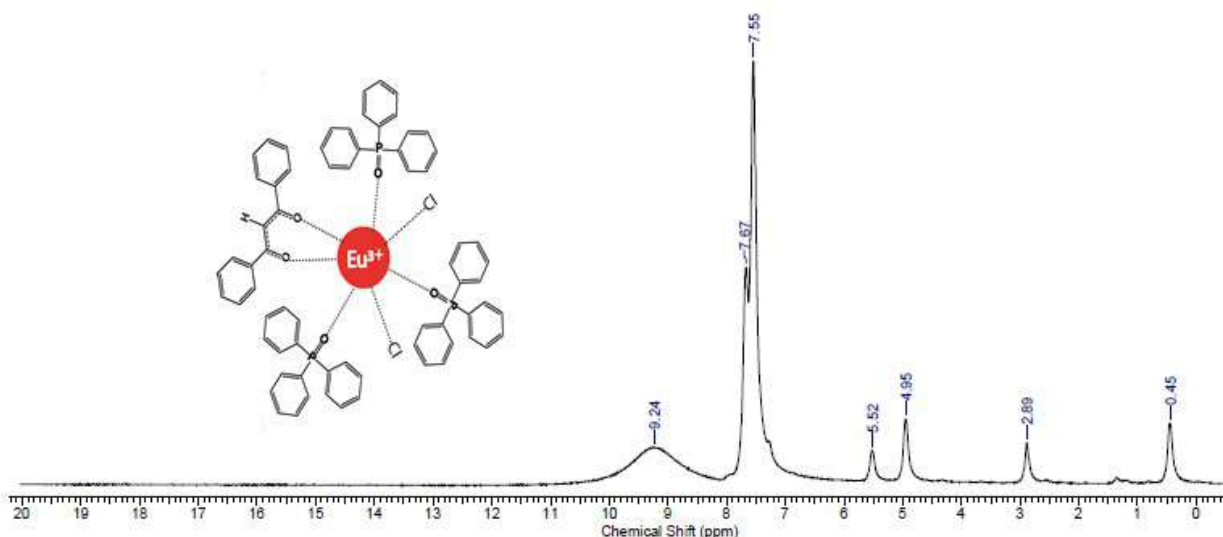


Fonte: Anderson Irineu (2017).

Espectroscopia de RMN de ^1H , ^{31}P e ^{19}F

De uma forma geral os espectros de RMN de ^1H nos informam sobre os núcleos de hidrogênio presentes na estrutura dos complexos 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 β -dicetonatos e dos hidrogênios aromáticos dos ligantes TPPO; também observamos sinais alargados, acima de $\delta 8,0$ ppm, referentes ao núcleo de hidrogênio alfa entre as carbonilas das β -dicetonas; e que o fator paramagnético de európio, de uma forma geral, alarga mais os sinais dos núcleos de hidrogênio de todos os espectros. Um exemplo abaixo é mostrado na Figura 15 para o complexo $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$.

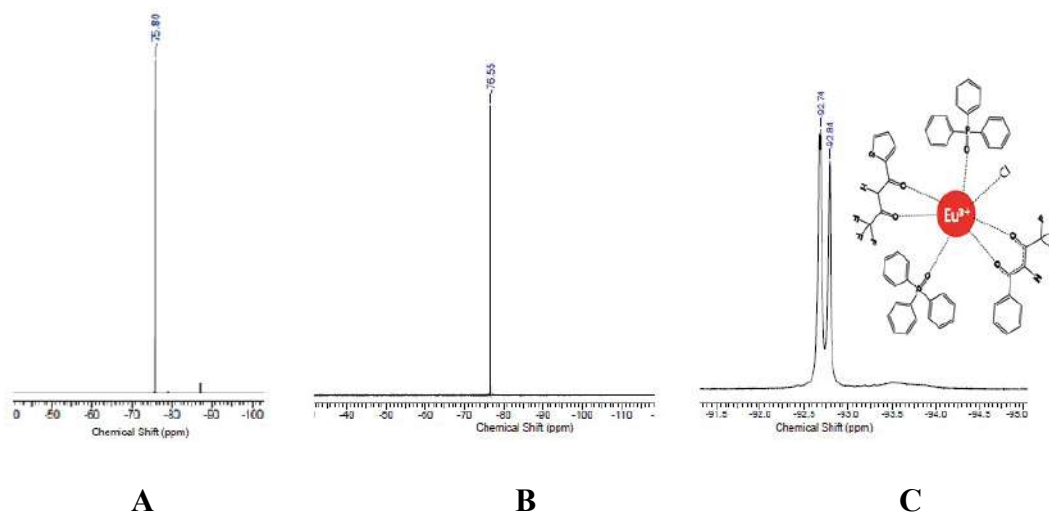
Figura 15 - Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$.



Fonte: Anderson Irineu (2017).

Analisamos a partir do RMN de ^{19}F os núcleos de flúor dos ligantes BTFA e TTA presente na estrutura dos complexos de európio. Observamos que ocorreu um deslocamento dos sinais de flúor no complexo em relação aos das β -dicetonas isoladas (BTFAH e TTAH), da mesma forma observamos um alargamento desses sinais. Na Figura 16 abaixo mostramos o deslocamento e alargamento dos sinais dos núcleos de ^{19}F em um complexo em relação aos pré-ligantes livres TTAH e BTFAH.

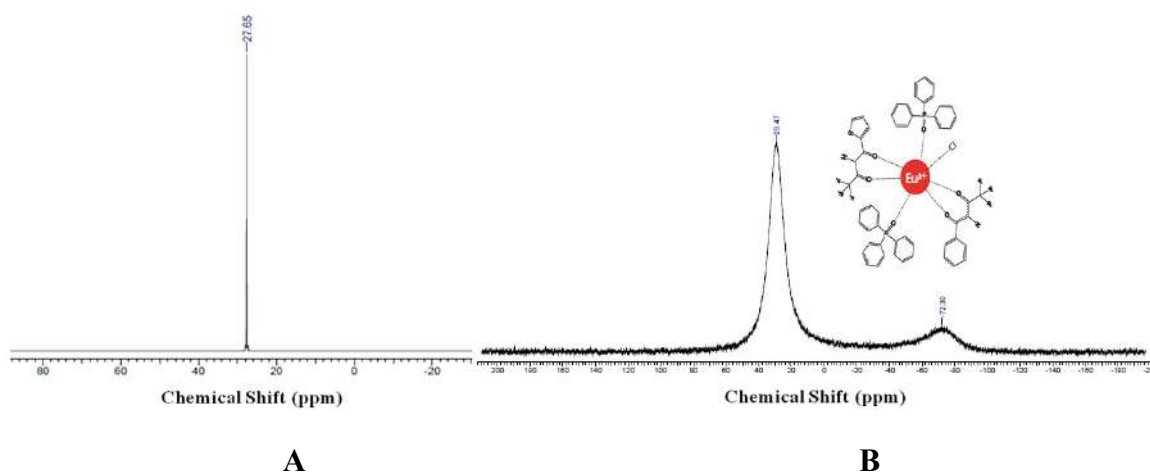
Figura 16 - Espectros de RMN de ^{19}F dos pré-ligantes TTAH (A) em - 76 ppm, BTFAH (B) em - 77 ppm e do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$ (C) dois sinais em - 92 ppm.



Fonte: Anderson Irineu (2017).

Na espectroscopia de RMN de ^{31}P identificamos a existência dos núcleos de fósforo oriundos do TPPO. O núcleo de fósforo é bastante sensível ao ambiente químico. Para cada adição de um ligante iônico, o sinal do núcleo de fósforo sofre um deslocamento. Além disso, apresenta um alargamento dos sinais em relação ao reagente de partida TPPO. Na Figura 17 abaixo mostramos o deslocamento e o alargamento dos sinais dos núcleos de ^{31}P em um complexo $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$ em relação ao pré-ligante livre TPPO.

Figura 17 - Espectros de RMN de ^{31}P do pré-ligante TPPO em 28 ppm (A) e do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$ em -72 ppm e 29 ppm (B).



Fonte: Anderson Irineu (2017).

MALDI-TOF/MS e AE

Nas Tabelas 2 e 3 abaixo apresentamos os dados da Espectrometria MALDI-TOF/MS e análises elementares dos valores calculados (Cc) e encontrados (Ce) para os complexos Eu(DBM)(TPPO)₃Cl₂ e Eu(TTA)(BTFA)(TPPO)₂Cl, respectivamente.

Tabela 2 - Espectrometria MALDI-TOF/MS calculadas (c) e encontrada (e) dos complexos.

Complexos	MM_c (g/mol)	Massa Molar_e + H⁺ (m/z)
Eu(DBM)(TPPO) ₃ Cl ₂ C₆₉H₅₇Cl₂EuO₅P₃	1282,20	1283,13
Eu(DBM)(BTFA)(TPPO) ₂ Cl C₆₁H₄₉ClEuF₃O₆P₂	1185,19	1185,26

Fonte: Anderson Irineu (2017).

Tabela 3 - Análises elementar % calculadas (c) e % encontrada (e) dos complexos.

Complexos	MM (g/mol)	%C_c	%C_e	%H_c	%H_e
Eu(DBM)(TPPO) ₃ Cl ₂ C₆₉H₅₇Cl₂EuO₅P₃	1281,20	64,65	64,44	4,48	4,57
Eu(TTA)(BTFA)(TPPO) ₂ Cl C₅₄H₄₂ClEuF₆O₆P₂S	1182,10	54,86	55,64	3,58	3,09

Fonte: Anderson Irineu (2017).

A partir da Tabela 2 e 3, percebemos que os valores experimentais encontrados a partir das análises estão próximos dos valores teóricos calculados. Os dados de todos os outros complexos estão em anexo.

4.1.2 Intensificação da Luminescência com o Aumento da Assimetria nos Complexos Ternários de Európio

Uma vez sintetizados e caracterizados, foram realizadas as medidas de luminescência (emissão, excitação e tempo de vida) com a finalidade de calcular a Eficiência Quântica. Para isso foram utilizados os cálculos das taxas radioativas e não radioativas com os respectivos decaimentos do tempo de vida ($\eta = A_{\text{rad}} / A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$). Os dados das eficiências quânticas dos

complexos sintetizados estão listados na Tabela 4. A descrição da obtenção dessas medidas se encontra no procedimento experimental.

Tabela 4 - Eficiência quântica dos complexos sintetizados.

Linha	Complexo	Eficiência Quântica
1	Eu(TTA)(TPPO) ₃ Cl ₂	49%
2	Eu(TTA)(BTFA)(TPPO) ₂ Cl	35%
3	Eu(TTA)(BTFA)(DBM)(TPPO) ₂ via Cl	44%
4	Eu(DBM)(BTFA)(TPPO) ₂ Cl	34%
5	Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂ via Cl	45%
6	Eu(DBM)(TPPO) ₃ (NO ₃) ₂	~0%
7	Eu(DBM)(BTFA)(TPPO) ₂ (NO ₃)	52%
8	Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂ via NO ₃	45%

Fonte: Anderson Irineu (2017).

Na Tabela 4, foi possível observar que o complexo final (Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO)₂) independente da sequência de síntese, **A ou B**, e do sal de európio utilizado (cloreto ou nitrato) as eficiências quânticas foram semelhantes (linhas 3, 5 e 8).

Artigo publicado no link abaixo:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/RA/C7RA02019H#!divAbstract>.

4.2 Aumento da Assimetria de Complexos Ternários de Európio Empregando a Síntese Rápida com Ligantes Iônicos Mistos

A síntese dos complexos de íon európio trivalente, especialmente de complexos de ligantes mistos, é um desafio para o químico experimental, pois pode se deparar com várias rotas sintéticas. Neste contexto nem sempre é óbvio qual das alternativas das rotas sintéticas será a mais eficaz com maiores rendimentos.

Nesta etapa do nosso trabalho fizemos cálculos computacionais para mostrar que, usando o modelo RM1⁴⁵, o químico experimental tem uma alta probabilidade de prever uma rota sintética mais eficiente. Os cálculos foram realizados para determinar a capacidade de deslocamento de diferentes classes de ligantes em reações de

substituição de complexos ternários de európio. Esses cálculos foram feitos a partir das propriedades termodinâmicas das diferentes reações de substituição dos ligantes.

A partir dos resultados obtidos pelo modelo RM1, realizamos uma avaliação teórica de seis possibilidades de rotas sintéticas para a preparação do complexo de ligantes iônicos completamente mistos, $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$. Dentre estas seis possibilidades, identificamos as que deveriam ser as melhores e as mais desfavoráveis do ponto de vista termodinâmico. A partir dos resultados termodinâmicos teóricos chegamos uma série de deslocamentos de ligantes em termos de força de ligação de coordenação para ligantes iônicos, sendo comparado com os nossos dados obtidos experimentalmente.

Em suma, dados teóricos são importantes para avaliar previsões experimentais afim de reduzir tempo de reação, reagentes, energia, etc. Propusemos nesta etapa do projeto a aplicação do modelo semiempírico RM1, originalmente desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa, para verificar se o modelo RM1 é robusto para prever propriedades termodinâmicas de reações de deslocamento de ligantes em complexos de íons lantanídeos. Os cálculos foram feitos para prever a ordem de adição de ligantes iônicos na síntese do complexo ternário $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.

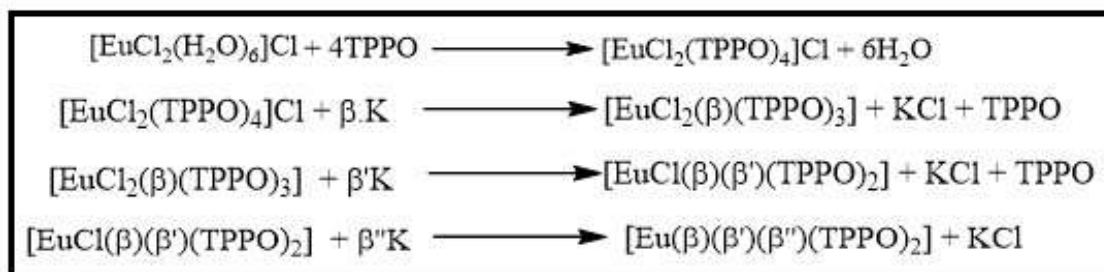
As entalpias de reação calculadas pelo modelo RM1, ΔH_f , são calculadas para moléculas isoladas e podem ser comparadas com a entalpia experimental de formação em fase gasosa a 298K para um mol de um composto. Isto decorre da maneira como os métodos semiempíricos são parametrizados. Portanto, qualquer entalpia de reação calculada pelo modelo RM1 é para a reação em fase gasosa no estado padrão.

As entropias podem ser calculadas para as moléculas isoladas a 298K utilizando as frequências vibracionais (energias) e os momentos de inércia da molécula de acordo com as técnicas teóricas padrão que correspondem às entropias absolutas da molécula em fase gasosa à 298K. Os modelos semiempíricos são capazes de calcular entropias absolutas de fase gasosa com precisão e próximas aos valores experimentais.

Na predição para a melhor rota de síntese do complexo ternário $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$, escolha do ligante não iônico TPPO foi devido ao fato dele coordenar mais fortemente ao íon európio dentre os ligantes que já utilizamos em trabalhos anteriores. A escolha da estratégia computacional foi baseada na metodologia da Síntese Rápida (SR), em que a primeira etapa envolve uma reação de deslocamento de ligantes não-iônicos, seguido pela adição dos ligantes iônicos, levando ao complexo final. O esquema de

síntese para o complexo $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ está esquematizado abaixo (Figura 18):

Figura 18 - Esquema de reações de deslocamentos de ligantes¹⁰⁷.



Fonte: Nathália Lima (2017).

O β , β' e β'' são três diferentes ligantes β -dicetonato. Entretanto, a questão é qual seria a melhor ordem de adição destes três ligantes iônicos. Supondo que os β , β' e β'' sejam os ligantes β -dicetonatos TTA, BTFA ou DBM, existem seis possibilidades de adição:

- 1) TTA, em seguida BTFA e em seguida DBM.
- 2) TTA, em seguida DBM e em seguida BTFA.
- 3) BTFA, em seguida TTA e em seguida DBM.
- 4) BTFA, em seguida DBM e em seguida TTA.
- 5) DBM, em seguida TTA e em seguida BTFA.
- 6) DBM, em seguida BTFA e em seguida TTA.

Na primeira etapa da síntese do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$, quatro equivalentes do ligante não iônico TPPO são adicionados ao sal $\text{EuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ para formar o complexo intermediário $\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4$ (etapa 1 dos esquemas das Figuras 12 e 13). Para esta etapa da reação cálculos RM1 revelaram que os valores de $\Delta_r G$, $\Delta_r H$ e $-\Delta_r S$ são -495 kJ/mol, -494 kJ/mol e -1kJ/mol, respectivamente. Em seguida, determinamos qual ligante β que deveria ser adicionado ao complexo intermediário $\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4$, para levar ao complexo $\text{EuCl}_2(\beta)(\text{TPPO})_3$. Os outros ligantes, β' e β'' , foram simulados em sucessão, levando aos complexos $\text{EuCl}(\beta)(\beta')(\text{TPPO})_2$, e, em seguida, ao complexo final $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$. A Tabela 5 abaixo mostra as propriedades termodinâmicas dos cálculos RM1 de todas as possibilidades das três etapas de síntese para obter o complexo final baseado nas 6 possibilidades de ordem de adição.

Tabela 5 - Dados termodinâmicos RM1 a 298K para cada etapa das possibilidades de reações sucessivas, todas levando a preparação do complexo de ligantes iônicos mistos [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO)₂] a partir do precursor [EuCl₂(TPPO)₄]⁺. Os ligantes β-dicetonato são DBM, TTA ou BTFA¹⁰⁷.

Possibilidade 1	Δ_rG (kJ)	Δ_rH (kJ)	-TΔ_rS (kJ)
[EuCl ₂ TPPO ₄] ⁺ + Cl ⁻ + K ⁺ + TTA ⁻ → [EuCl ₂ (TTA)(TPPO) ₃] + KCl + TPPO	-761	-750	-11
[EuCl ₂ (TTA)(TPPO) ₃] + K ⁺ + BTFA ⁻ → [EuCl(TTA)(BTFA)(TPPO) ₂] + KCl + TPPO	-288	-248	-40
[EuCl(TTA)(BTFA)(TPPO) ₂] + K ⁺ + DBM ⁻ → [Eu(DBM)(TTA)(BTFA)(TPPO) ₂] + KCl	-435	-445	10
Possibilidade 2	Δ_rG (kJ)	Δ_rH (kJ)	-TΔ_rS (kJ)
[EuCl ₂ TPPO ₄] ⁺ + Cl ⁻ + K ⁺ + TTA ⁻ → [EuCl ₂ (TTA)(TPPO) ₃] + KCl + TPPO	-761	-750	-11
[EuCl ₂ (TTA)(TPPO) ₃] + K ⁺ + DBM ⁻ → [EuCl(TTA)(DBM)(TPPO) ₂] + KCl + TPPO	-386	-329	-57
[EuCl(TTA)(DBM)(TPPO) ₂] + K ⁺ + BTFA ⁻ → [Eu(DBM)(TTA)(BTFA)(TPPO) ₂] + KCl	-337	-364	27
Possibilidade 3	Δ_rG (kJ)	Δ_rH (kJ)	-TΔ_rS (kJ)
[EuCl ₂ TPPO ₄] ⁺ + Cl ⁻ + K ⁺ + BTFA ⁻ → [EuCl ₂ (BTFA)(TPPO) ₃] + KCl + TPPO	-782	-754	-28
[EuCl ₂ (BTFA)(TPPO) ₃] + K ⁺ + TTA ⁻ → [EuCl(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂] + KCl + TPPO	-267	-244	-23
[EuCl(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂] + K ⁺ + DBM ⁻ → [Eu(DBM)(TTA)(BTFA)(TPPO) ₂] + KCl	-435	-445	10
Possibilidade 4	Δ_rG (kJ)	Δ_rH (kJ)	-TΔ_rS (kJ)
[EuCl ₂ TPPO ₄] ⁺ + Cl ⁻ + K ⁺ + BTFA ⁻ → [EuCl ₂ (BTFA)(TPPO) ₃] + KCl + TPPO	-782	-754	-28
[EuCl ₂ (BTFA)(TPPO) ₃] + K ⁺ + DBM ⁻ → [EuCl(BTFA)(DBM)(TPPO) ₂] + KCl + TPPO	-363	-330	-33
[EuCl(BTFA)(DBM)(TPPO) ₂] + K ⁺ + TTA ⁻ → [Eu(DBM)(TTA)(BTFA)(TPPO) ₂] + KCl	-339	-359	20
Possibilidade 5	Δ_rG (kJ)	Δ_rH (kJ)	-TΔ_rS (kJ)
[EuCl ₂ TPPO ₄] ⁺ + Cl ⁻ + K ⁺ + DBM ⁻ → [EuCl ₂ (DBM)(TPPO) ₃] + KCl + TPPO	-871	-841	-30
[EuCl ₂ (DBM)(TPPO) ₃] + K ⁺ + TTA ⁻ → [EuCl(DBM)(TTA)(TPPO) ₂] + KCl + TPPO	-276	-238	-38
[EuCl(DBM)(TTA)(TPPO) ₂] + K ⁺ + BTFA ⁻ → [Eu(DBM)(TTA)(BTFA)(TPPO) ₂] + KCl	-337	-364	27
Possibilidade 6	Δ_rG (kJ)	Δ_rH (kJ)	-TΔ_rS (kJ)
[EuCl ₂ TPPO ₄] ⁺ + Cl ⁻ + K ⁺ + DBM ⁻ → [EuCl ₂ (DBM)(TPPO) ₃] + KCl + TPPO	-871	-841	-30
[EuCl ₂ (DBM)(TPPO) ₃] + K ⁺ + BTFA ⁻ → [EuCl(DBM)(BTFA)(TPPO) ₂] + KCl + TPPO	-274	-243	-31
[EuCl(DBM)(BTFA)(TPPO) ₂] + K ⁺ + TTA ⁻ → [Eu(DBM)(TTA)(BTFA)(TPPO) ₂] + KCl	-339	-359	20

Fonte: Nathália Lima (2017).

Considerando que o Δ_rG mais negativo (mais espontânea) pode estar associado a um maior valor de rendimento da reação. A partir da Tabela 5, a primeira adição de um ligante (das seis possibilidades) indicou que o DBM deveria ser adicionado primeiro (possibilidades 5 e 6), uma vez que seu valor de Δ_rG é o mais negativo, -871 kJ, quando comparado com Δ_rG do BTFA (-782 kJ) e do TTA (-761 kJ). Isto pode ser explicado pela força de ligação de

coordenação: $\text{DBM} > \text{BTFA} \approx \text{TTA}$. Assim, podemos inferir que a melhor estratégia sintética seria preparar o complexo $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ usando a seguinte ordem de adição de ligantes iônicos: primeiro DBM, depois BTFA, e por último TTA, correspondendo a possibilidade 6. A possibilidade 5 é equivalente a possibilidade 6 e também poderia ser utilizada.

Experimentalmente (no laboratório LOM) foram realizadas a síntese na sequência **A** e na **B**. A ordem prevista pelo RM1 (**sequência A**), em que primeiramente é adicionado o ligante DBM, o rendimento global da reação foi de 76% para o complexo $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$. A ordem oposta (**sequência B**), em que o ligante TTA que foi o primeiro a ser adicionado, levou a um rendimento global de reação de 37% para mesmo complexo $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$. A reação da **sequência B** se mostrou a pior rota de síntese. No entanto, nesta rota, quando realizamos a última etapa, envolvendo a adição do ligante DBM, esta apresentou o maior rendimento de reação, 78%. Ainda na **sequência B**, as duas outras etapas anteriores (TTA e BTFA) apresentaram rendimentos de reação mais baixos, respectivamente, 65% e 72%, estando este resultado em concordância com os prognósticos dos cálculos computacionais. Portanto, esses dados, utilizando o modelo RM1, mostram que foi possível prever a ordem de adição de ligantes na formação de complexos de európio, otimizando tempo e aumentando o rendimento.

Artigo publicado no link abaixo:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/RA/C7RA02019H#!divAbstract>.

4.3 Aplicação da Síntese Rápida (SR)⁴³ na Obtenção de Complexos Ternários de Európio com Ligantes Iônicos Mistos via *One Pot*⁴⁶

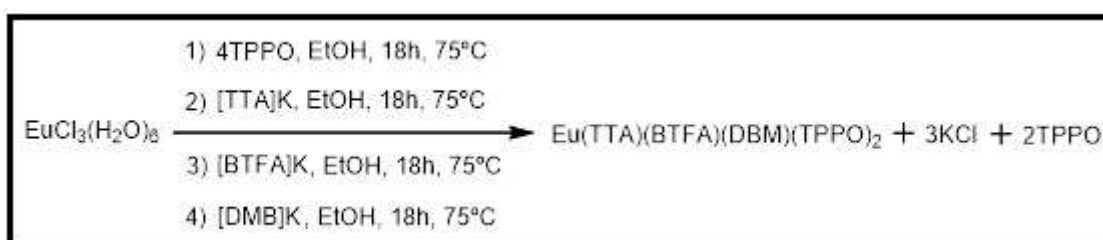
O potencial de aplicação dos complexos de európio luminescentes com ligantes iônicos mistos é irrefutável⁴⁶. Neste sentido, resolvemos aperfeiçoar uma rota sintética mais simples que proporcionasse uma maior eficiência de reação, com menor tempo, melhores rendimentos globais e redução na quantidade dos 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.

O complexo $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$ foi inicialmente sintetizado através da metodologia SR, em que cada etapa da reação envolveu caracterização, purificação e

cristalização. Este procedimento resultou em um tempo maior porque envolveu várias etapas. Por isso, resolvemos preparar o mesmo complexo através da metodologia SR via *One Pot*, onde a adição de cada ligante iônico ocorre de etapa por etapa, de uma forma contínua, até formar o mesmo complexo final é realizado num único balão.

O emprego da SR ao trocar o ligante iônico por ligantes não iônicos (TPPO) foi favorável, uma vez que cálculos termodinâmicos indicaram essa preferência. O esquema da Figura 19 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 19 - Esquema de síntese do complexo iônico misto utilizando a metodologia *One Pot*.



Fonte: Anderson Irineu (2018).

De acordo com a Figura 19 do esquema, o tempo de reação foi reduzido utilizando essa metodologia (*via One Pot*) em que realizamos a adição dos ligantes iônicos sem necessitar do processo de extração, 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 do meio durante a adição lenta de cada ligante. Ao diminuir a temperatura e aumentar o tempo de adição garantimos que cada ligante coordene uma única vez em cada etapa da síntese.

Esses resultados mostraram que o procedimento *One Pot* é bastante eficaz para síntese de complexos ternários de európio altamente luminescentes, reduzindo o tempo global de reação (aproximadamente 75%), simplificando o procedimento experimental e, principalmente, diminuindo significativamente a quantidade dos reagentes de partida utilizados em 50% e aumentando o rendimento da reação.

Verificamos que durante o desenvolvimento dessa reação, *via One Pot*, que este complexo ($\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$) apresentou o efeito da triboluminescência, isto é, emitem luz quando mecanicamente atritados (Figura 20). Esse efeito só se verificou quando empregamos as rotas da SR *via One Pot*.

Figura 20 - Efeito da triboluminescência do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$ via *One Pot*.



Fonte: Anderson Irineu (2018).

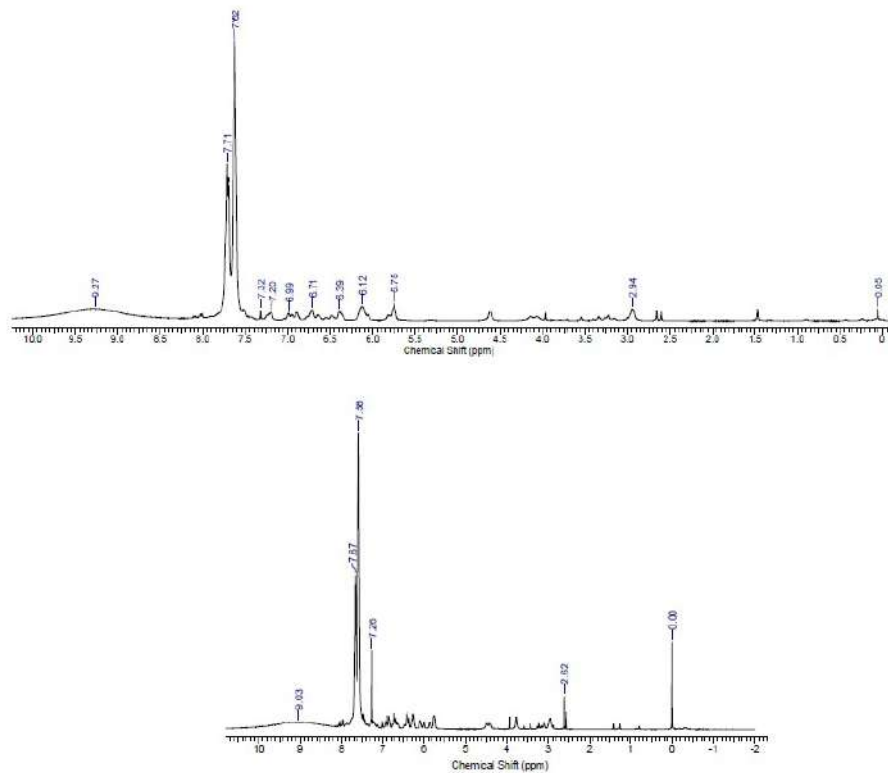
O complexo triboluminescente $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$ sintetizado pela metodologia *One Pot* foi friccionado mecanicamente várias vezes. Verificou-se que a sua luminescência vai diminuindo. No entanto, ela pode ser totalmente recuperada quando a recristalização do complexo é feita em etanol.

4.3.1. Caracterização do Complexo por RMN, MALDI-TOF/MS e AE

Para comprovar que o complexo $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$ foi realmente sintetizado via *One Pot*, realizamos as seguintes caracterizações: RMN de ^1H , ^{19}F e de ^{31}P , Espectrometria de Massa (MALDI-TOF/MS) e Análise Elementar.

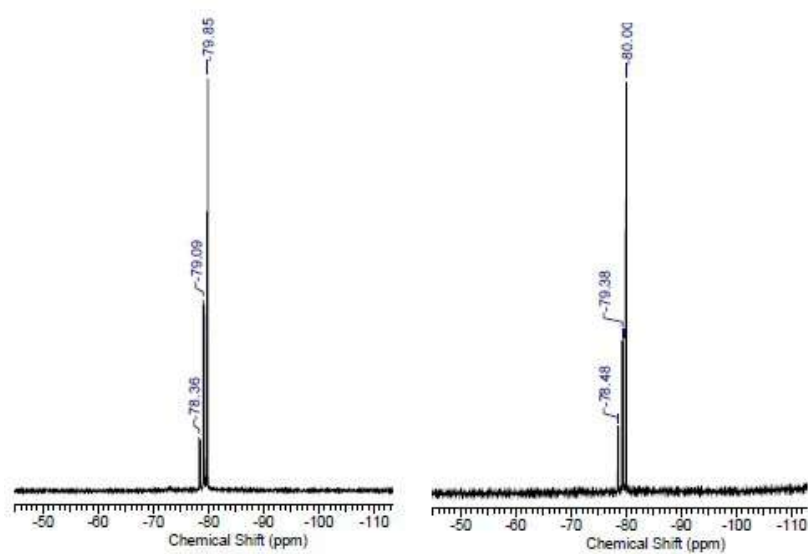
Abaixo estão apresentados os espectros de RMN de ^1H , ^{19}F e de ^{31}P (Figuras 21, 22 e 23) mostrando as semelhanças entre eles pelas duas metodologias empregadas, via *One Pot* e pela etapa por etapa. Esses resultados de caracterização mostram a viabilidade de otimização de síntese com a utilização da *One Pot*.

Figura 21 - Espectros de RMN de ^1H dos complexos finais $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via *One Pot* (espectro acima) comparado com o de etapa por etapa (espectro abaixo).



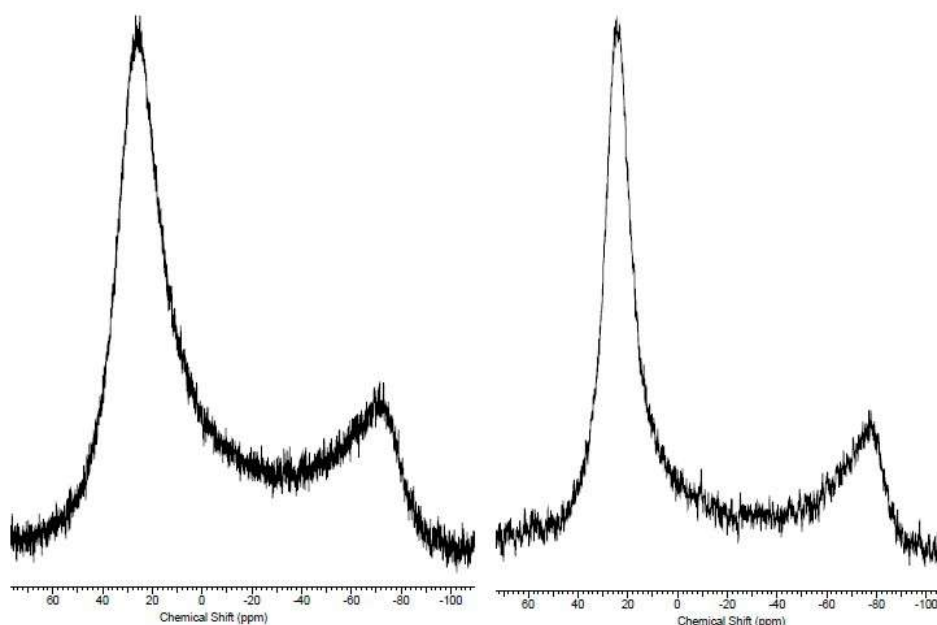
Fonte: Anderson Irineu (2018).

Figura 22 - Espectros de RMN de ^{19}F dos complexos finais $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$ via *One Pot* (esquerda) comparado com o de etapa por etapa (direita).



Fonte: Anderson Irineu (2018).

Figura 23 - Espectros de RMN de ^{31}P dos complexos finais $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$ via *One Pot* (esquerda) comparado com o de etapa por etapa (direita).



Fonte: Anderson Irineu (2018).

Nas Tabelas 6 e 7 abaixo apresentamos as semelhanças dos dados da Espectrometria MALDI-TOF/MS e análises elementares dos valores teóricos calculados (C_c) e valores experimentais encontrados (C_e) para os complexos finais $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via *One Pot* e o de etapa por etapa.

Tabela 6 - Análises elementares calculadas (c) e encontrada (e) dos complexos via *One Pot* comparado com o de etapa por etapa.

Complexos	MM (g/mol)	% C_c	% C_e	% H_c	% H_e
$\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$ via <i>One Pot</i> $\text{C}_{69}\text{H}_{54}\text{EuF}_6\text{O}_8\text{P}_2\text{S}$	1371,21	60,44	60,35	3,97	3,81
$\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$ via etapa por etapa $\text{C}_{69}\text{H}_{54}\text{EuF}_6\text{O}_8\text{P}_2\text{S}$	1371,21	60,44	60,21	3,97	3,44

Fonte: Anderson Irineu (2018).

Tabela 7 - Espectrometria MALDI-TOF/MS calculadas (c) e encontrada (e) dos complexos via *One Pot* comparado com o de etapa por etapa.

Complexos	MM _c (g/mol)	Massa Molar _e (m/z)
Eu(TTA)(BTFA)(DBM)(TPPO) ₂ via <i>One Pot</i> C₆₉H₅₄EuF₆O₈P₂S	1372,21	1372,90
Eu(TTA)(BTFA)(DBM)(TPPO) ₂ via etapa por etapa C₆₉H₅₄EuF₆O₈P₂S	1372,21	1372,32

Fonte: Anderson Irineu (2018).

Nas Tabelas 6 e 7, percebemos que os valores experimentais encontrados a partir das análises estão próximos dos valores teóricos calculados. Os dados de todos os outros complexos estão em anexo.

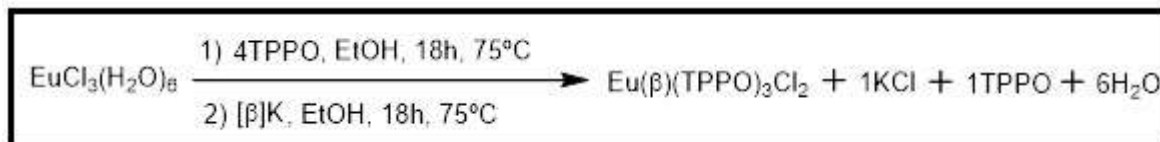
4.4 Espécies Quebradoras de Simetria de Coordenação em Complexos de Európio Luminescentes¹⁰⁸

Nos trabalhos anteriores^{42, 46} ao analisar as propriedades luminescentes dos complexos intermediários com apenas 1 ou 2 ligantes iônicos da classe Eu(β)(TPPO)₃Cl₂ e [Eu(β)₂(TPPO)₂Cl], percebemos que estes apresentaram uma eficiência quântica elevada, em relação ao complexo com a maior diversidade, três ligantes iônicos diferentes, Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO)₂. Resolvemos então verificar se a utilização de três ligantes iônicos como antena era realmente necessário e essencial para a obtenção de complexos mais luminescentes. Dando sequência a essa estratégia, sintetizamos pela Rota Rápida via *One Pot*, cinco novos complexos: Eu(BTFA)(TPPO)₃Cl₂, Eu(DBM)₂(TPPO)₂Cl, Eu(BTFA)₂(TPPO)₂Cl, Eu(TTA)₂(TPPO)₂Cl e Eu(DBM)(TTA)(TPPO)₂Cl. Adicionalmente com o intuito de avaliar a luminescência destes complexos de európio, reunimos outros 15 complexos sintetizados anteriormente do tipo: Eu(β)(TPPO)₃Cl₂, Eu(β)₂(TPPO)₂Cl, Eu(β)(β')(TPPO)₂Cl e Eu(β)(β')(β'')(TPPO)₂, onde $\beta \neq \beta' \neq \beta''$ são ligantes iônicos β -dicetonatos, os quais podem ser TTA, BTFA ou DBM, preservando os mesmos ligantes não-iônicos, TPPO.

A síntese desses cinco novos complexos foi também realizada pela rota sintética SR

via *One Pot*. O esquema a seguir mostra a síntese geral *One Pot* a partir de 2 ou 3 etapas para a formação dos complexos iônicos de európio, esquemas das Figuras 24 e 25 abaixo. É importante enfatizar que seguimos a ordem ligantoquímica na Figura do esquema 25, isto é, primeiro DBM, depois BTFA, e por último TTA.

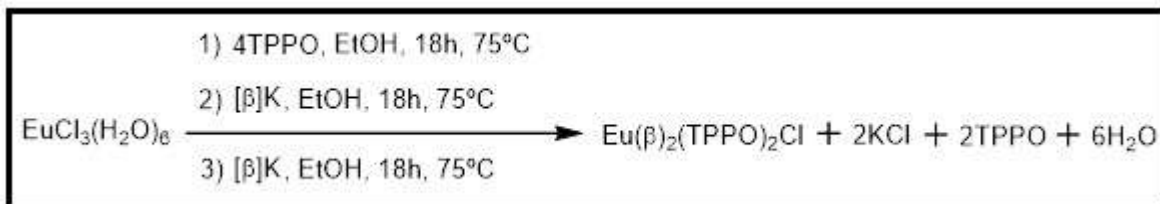
Figura 24 - Esquema de síntese dos complexos utilizando a metodologia *One Pot* do tipo $\text{Eu}(\beta)(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$.



Fonte: Anderson Irineu (2017).

É importante enfatizar que seguimos a ordem ligantoquímica no esquema 23, isto é, primeiro DBM, depois BTFA, e por último TTA para síntese dos complexos.

Figura 25 - Esquema de síntese dos complexos utilizando a metodologia *One Pot* do tipo $\text{Eu}(\beta)_2(\text{TPPO})_2\text{Cl}$.



Fonte: Anderson Irineu (2017).

Caracterização dos Complexos por FTIR, RMN, MALDI-TOF/MS e AE

Os complexos obtidos foram caracterizados via Espectroscopia no Infravermelho com Transformada Fourier (FTIR), Espectroscopia de RMN de ^1H , ^{31}P e ^{19}F , Espectrometria MALDI-TOF/MS e Análise Elementar (AE). Todos os espectros, AE E MALDI-TOF/MS se encontram no apêndice desse trabalho.

Nesta etapa do projeto, depois dos complexos sintetizados e caracterizados, tivemos como objetivo seguinte coletar os dados de luminescência para avaliar o papel de cada ligante iônico que atuou como antena, além disso, analisar este efeito nas estruturas dos complexos. Na série de complexos sintetizados apenas os ligantes iônicos foram variados, preservando os mesmos ligantes não-iônicos, TPPO. A escolha do TPPO como ligante não-iônico é devido a sua estrutura ser relativamente mais rígida e volumosa, consequentemente, não deve

contribuir significativamente para os processos não-radiativos. As propriedades de luminescência dos 20 complexos analisados são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Dados de luminescência para todos os 20 complexos considerados: tempos de vida τ ; taxas de decaimento total, A_{tot} ; taxas de decaimento radiativo, A_{rad} ; taxas de decaimento não radiativo, A_{nrad} ; e eficiência quântica de emissão, η . O tracejado ----- indica que os dados não puderam ser medidos devido à pouca luminescência do sistema.

Grupo	Complexo	τ (ms)	A_{tot} (s ⁻¹)	τ_{rad} (ms)	A_{rad} (s ⁻¹)	τ_{nrad} (ms)	A_{nrad} (s ⁻¹)	η (%)
(a)	EuCl ₃ (TPPO) ₄ .3H ₂ O	-----	-----	-----	-----	-----	-----	~ 0
(b)	EuCl ₂ (DBM)(TPPO) ₃	-----	-----	-----	-----	-----	-----	~ 0
	EuCl ₂ (TTA)(TPPO) ₃	0.465	2151	0.943	1061	0.917	1090	49
	EuCl ₂ (BTFA)(TPPO) ₃	0.583	1715	0.941	1063	1.531	652	62
(c)	EuCl(DBM) ₂ (TPPO) ₂	0.131	7634	0.779	1283	0.157	6351	17
	EuCl(TTA) ₂ (TPPO) ₂	0.425	2352	1.229	814	0.650	1539	35
	EuCl(BTFA) ₂ (TPPO) ₂	0.503	1987	0.876	1142	1.183	845	57
(d)	EuCl(DBM)(TTA)(TPPO) ₂	0.393	2545	1.193	838	0.586	1707	33
	EuCl(DBM)(BTFA)(TPPO) ₂	0.420	2380	1.241	806	0.635	1574	34
	EuCl(TTA)(BTFA)(TPPO) ₂	0.423	2364	1.215	823	0.649	1541	35
(e)	Eu(DBM) ₃ (TPPO) ₂	-----	-----	2.985	335	-----	-----	~ 0
	Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂	0.350	2857	1.256	796	0.485	2061	28
	Eu(BTFA) ₃ (TPPO) ₂	0.367	2725	1.088	919	0.554	1806	34
(f)	Eu(DBM) ₂ (TTA)(TPPO) ₂	0.415	2410	0.924	1082	0.753	1328	45
	Eu(TTA) ₂ (DBM)(TPPO) ₂	0.424	2359	0.951	1052	0.765	1307	45
	Eu(DBM) ₂ (BTFA)(TPPO) ₂	0.423	2364	0.985	1015	0.741	1349	43
	Eu(BTFA) ₂ (DBM)(TPPO) ₂	0.473	2114	0.884	1131	1.017	983	53
	Eu(TTA) ₂ (BTFA)(TPPO) ₂	0.435	2299	0.915	1093	0.829	1206	48
	Eu(BTFA) ₂ (TTA)(TPPO) ₂	0.458	2184	0.945	1058	0.888	1126	48
(g)	Eu(DBM)(TTA)(BTFA)(TPPO) ₂	0.434	2303	0.967	1034	0.788	1269	45

Fonte: Anderson Irineu (2017).

Para analisar as propriedades de luminescência dos 20 complexos de európio (III) separamos em grupos com a seguinte classificação: (a) EuCl₃(TPPO)₄; (b) EuCl₂(β)(TPPO)₃; (c) EuCl(β)₂(TPPO)₂; (d) EuCl(β)(β')(TPPO)₂; (e) Eu(β)₃(TPPO)₂; (f) Eu(β)₂(β')(TPPO)₂ e

(g) $\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')(\text{TPPO})_2$.

A Tabela 8 acima apresenta os dados foto-físicos (tempos de vida, taxas de decaimento total, taxas de decaimento radiativo, taxas de decaimento não radiativo, e eficiência quântica de emissão) para todos os 20 complexos. Observando a Tabela, item (a), o complexo $\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ apresenta uma luminescência tão baixa que a sua eficiência quântica, η , pode ser considerada como sendo essencialmente 0%. Isto pode ser explicado pela ausência de boas antenas na estrutura do complexo, que contém apenas ligantes cloretos e TPPO. Observando o grupo (b) para o primeiro complexo com o ligante iônico DBM, a luminescência também é próxima do zero por DBM não ser uma boa antenna. Por outro lado, ainda no grupo (b) com um ligante β -dicetonatos TTA ou BTFA, se mostram antenas eficientes, apresentando uma eficiência quântica 49% e 62%, respectivamente.

Para que luminescência seja alta é importante que haja pelo menos uma boa antenna presente na estrutura do complexo. No entanto, nossos resultados indicam que mais de uma antenna não necessariamente melhora a luminescência, como pode ser visto na Tabela 9 abaixo, quando os complexos com apenas uma antenna, exibem a maior eficiência quântica, η .

Tabela 9 - Efeito da adição, um por um, de antenas eficientes em relação à eficiência quântica de emissão, η , dos complexos de európio considerados neste trabalho.

Antena	Complexo	η (%)
-----	$\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4\text{Cl}$	~ 0
TTA	$\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$	49
	$\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$	35
	$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$	28
BTFA	$\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3$	62
	$\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2$	57
	$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$	34

Fonte: Anderson Irineu (2017).

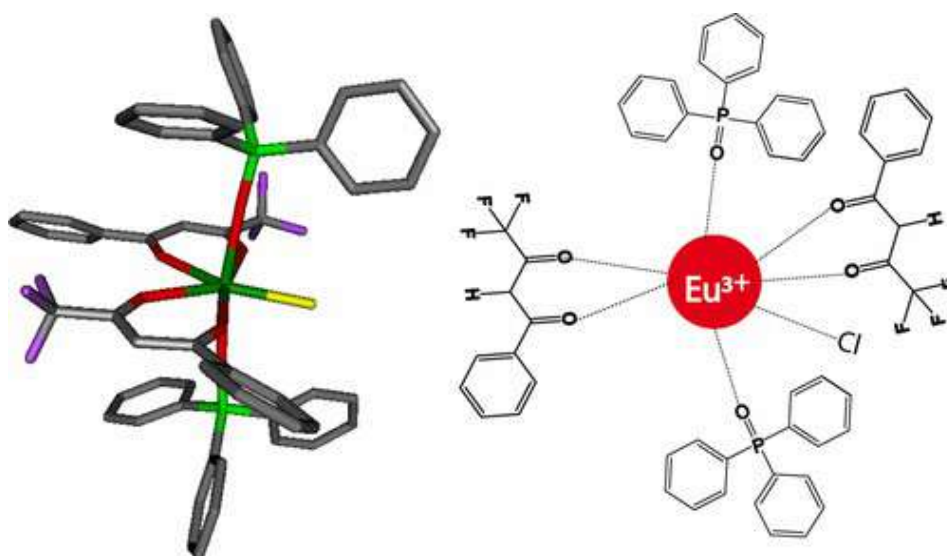
Esses resultados mostram que adicionar mais antenas não melhora necessariamente a eficiência quântica (Tabela 9), indicando que há mais fatores que merecem uma avaliação mais aprofundada.

A regra de Laporte afirma que as transições atômicas f-f são proibidas em situações

em que existe uma centrossimetria, isto é, complexos mais simétricos. Portanto, para tornar o decaimento radiativo menos proibido e, conseqüentemente, mais provável de ocorrer, a quebra da centrossimetria deve acontecer. Uma maneira de quebrar a centrossimetria de complexos de európio (III) é introduzir uma diversidade de ligantes no poliedro de coordenação. Ao misturar estrategicamente os ligantes, pode-se quebrar a centrossimetria de uma maneira mais eficiente do que, por exemplo, através de vibrações térmicas.

O ligante não-iônico TPPO, com os seus três grupos fenila ligados ao grupo óxido de fosfina é um ligante muito volumoso. Assim, quando há apenas dois deles ligados ao íon európio, eles preferem se posicionar opostos um ao outro, aumentando assim a centrossimetria do complexo, Figura 26.

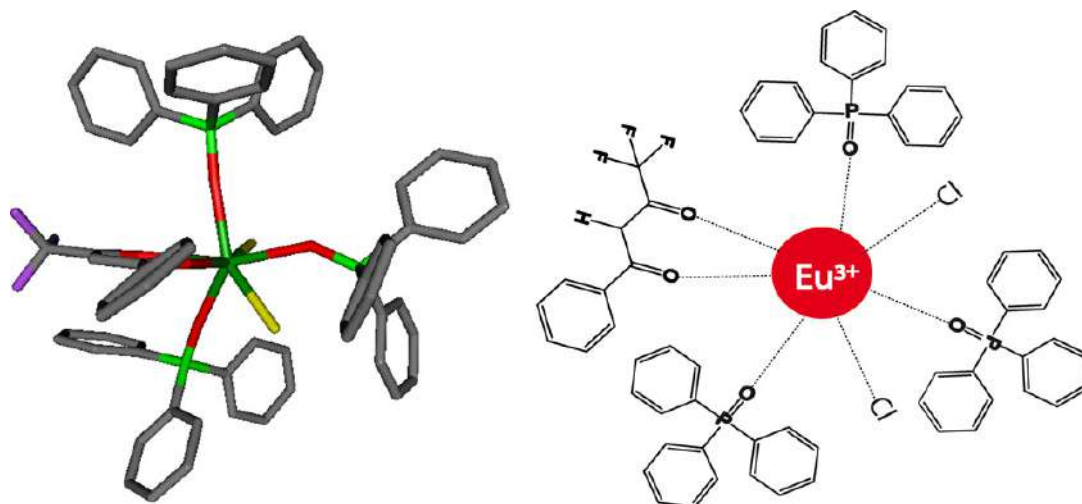
Figura 26 - Geometria otimizada da estrutura do complexo $\text{EuCl}(\beta)_2(\text{TPPO})_2$ com dois ligantes TPPO.



Fonte: Anderson Irineu (2017).

Por outro lado, quando há três deles, dois permanecem relativamente opostos um ao outro, mas o terceiro se posiciona de forma que leva a reduzir a centrossimetria do complexo, Figura 27 abaixo. Isso explica por que os complexos com três TPPO têm maiores valores de eficiências quânticas, 49% para $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$, quando comparados com o complexo com dois ligantes TPPO, 35% para $\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$, Tabela 9.

Figura 27 - Geometria otimizada da estrutura do complexo $\text{EuCl}_2(\beta)(\text{TPPO})_3$ com três ligantes TPPO.



Fonte: Anderson Irineu (2017).

Em uma outra análise, dos dados foto-físicos da tabela 9, verificamos que o ligante cloreto, por ser um único átomo, também pode ser considerado um eficiente quebrador de simetria de coordenação, pois aumenta a luminescência de forma significativa. Isso pode ser observado quando comparamos os complexos que têm ligante(s) cloreto(s) com os que não possuem. A Tabela 9 mostra que a eficiência quântica média dos complexos do tipo $\text{Eu}(\beta)_3(\text{TPPO})_2$ é de $\eta = 21\%$, e nos complexos do tipo $\text{EuCl}(\beta)_2(\text{TPPO})_2$ de $\eta = 36\%$, levando um aumento significativo na intensidade da eficiência quântica com presença do cloreto.

Como vimos anteriormente, o ligante DBM mesmo sendo um ligante β -dicetonato, é uma antena muito ineficiente ($\eta \sim 0\%$). Assim, decidimos avaliar se substituindo um DBM no complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ por um ligante cloreto, $\text{EuCl}(\text{DBM})_2(\text{TPPO})_2$, se ocorreria um aumento significativo na eficiência quântica de luminescência. Verificamos que de fato aumentou de 0% para 17% com a introdução do ligante cloreto, Tabela 10.

Tabela 10 - Efeito da adição de um ligante de cloreto como um quebrador de simetria de coordenação sobre a eficiência quântica da luminescência, η , de complexos de európio do tipo $[\text{Eu}(\beta)_3(\text{TPPO})_2]$.

Quebrador de simetria de coordenação	Complexo	η (%)
-----	$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$	~ 0
	$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$	28
	$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$	34
Cl^-	$\text{EuCl}(\text{DBM})_2(\text{TPPO})_2$	17
	$\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$	35
	$\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2$	57

Fonte: Anderson Irineu (2017).

Se um ligante simples como o cloreto é capaz de quebrar a simetria de coordenação de complexos de európio (III) e aumentar a luminescência, então possivelmente um β -dicetonato diferente para substituir o cloro poderia desempenhar um papel similar como um quebrador de simetria de coordenação. Assim, vamos considerar o impacto na luminescência entre os complexos $\text{Eu}(\beta)_3(\text{TPPO})_2$ e $\text{Eu}(\beta)_2(\beta')(\text{TPPO})_2$, onde o ligante β' age como um quebrador de simetria de coordenação que substituiu o ligante cloreto. Os resultados estão apresentados na Tabela 11 abaixo.

Tabela 11 - Efeito da adição de um ligante β -dicetonato diferente como um quebrador de simetria de coordenação na eficiência quântica de emissão, η , de complexos de európio do tipo $\text{Eu}(\beta)_3(\text{TPPO})_2$.

Quebrador de Simetria de Coordenação	Complexo	η (%)
-----	$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$	28
BTFA	$\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$	48
DBM	$\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$	45
-----	$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$	34
TTA	$\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$	48
DBM	$\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$	53

Fonte: Anderson Irineu (2017).

A eficiência quântica média (Tabela 11) apresentada pelos complexos do tipo $\text{Eu}(\beta)_3(\text{TPPO})_2$ foi $\eta = 21\%$, enquanto que adicionando um ligante β -dicetonato diferente, β' , como um quebrador de simetria de coordenação, $\text{Eu}(\beta)_2(\beta')(\text{TPPO})_2$, a eficiência quântica

média é intensificada para $\eta = 48\%$. Os resultados de luminescência dos complexos com cloreto ou com β -dicetonato como quebradores de simetria, intensificaram a luminescência. Portanto, a natureza química do ligante que quebra a simetria de coordenação aparentemente não é tão relevante como mostram esses exemplos.

Uma vez que estabelecemos a necessidade de pelo menos um ligante que seja simultaneamente uma antena eficiente e um quebrador de simetria de coordenação, vamos agora examinar os casos em que um único ligante age simultaneamente como antena e quebrador de simetria de coordenação.

Verificamos que o complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$, não contém antenas eficientes ($\eta \sim 0\%$). Portanto, quando substituímos um ligante DBM por um BTFA ou TTA, observamos que o ligante adicionado se comporta tanto como uma antena quanto como um quebrador de simetria de coordenação levando a um aumento na luminescência, de essencialmente zero para um valor bem maior, $\eta = 45\%$ para $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ e $\eta = 43\%$ para $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.

Da mesma forma, vamos considerar agora complexo $\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que não possui uma boa antena em sua estrutura, e, portanto, exibe uma eficiência quântica de essencialmente zero. No entanto, ao adicionar um ligante DBM, que não é uma antena eficiente, mas que poderia funcionar como um quebrador de simetria, a sua eficiência quântica permaneceu baixa e não mensurável. Por outro lado, quando se adiciona um quebrador de simetria que é uma boa antena, como TTA ou BTFA, a eficiência quântica é bastante intensificada, até um máximo de $\eta = 62\%$ para $\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3$ (Tabela 12). Apesar desse complexo possuir cloretos e TPPOs como ligantes ruins, apenas com a presença de uma única boa antena (BTFA) e que atua como quebrador de simetria foi suficiente para desempenhar um excelente papel na intensificação luminescência.

Tabela 12 - Efeito da adição de um ligante β -dicetonato diferente que age simultaneamente como uma antena e quebrador de simetria de coordenação na eficiência quântica de emissão, η , de complexos de európio $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ e $\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Quebrador de Simetria de Coordenação	Complexo	η (%)
-----	$\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0
DBM	$\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3$	0
TTA	$\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$	49
BTFA	$\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3$	62

Fonte: Anderson Irineu (2017).

Se um único quebrador de simetria de coordenação é capaz de aumentar significativamente a eficiência quântica da luminescência de complexos de európio (III), se poderia imaginar que a adição de vários ligantes iônicos diferentes poderia gerar também essa assimetria de coordenação, que levaria a um complexo ainda mais luminescente. No entanto, verificamos que a adição desses vários ligantes diferentes convergiu rapidamente para um valor constante de eficiência quântica.

Tabela 13 - Dados de luminescência para alguns complexos considerados da Tabela 8: taxas de decaimento radiativo, A_{rad} ; taxas de decaimento não radiativo, A_{nrad} ; e eficiência quântica de emissão, η .

Grupo	Complexo	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	η (%)
(c)	EuCl(DBM) ₂ (TPPO) ₂	1283	6351	17
	EuCl(TTA) ₂ (TPPO) ₂	814	1539	35
	EuCl(BTFA) ₂ (TPPO) ₂	1142	845	57
(f)	Eu(DBM) ₂ (TTA)(TPPO) ₂	1082	1328	45
	Eu(TTA) ₂ (DBM)(TPPO) ₂	1052	1307	45
	Eu(DBM) ₂ (BTFA)(TPPO) ₂	1015	1349	43
	Eu(BTFA) ₂ (DBM)(TPPO) ₂	1131	983	53
	Eu(TTA) ₂ (BTFA)(TPPO) ₂	1093	1206	48
	Eu(BTFA) ₂ (TTA)(TPPO) ₂	1058	1126	48
(g)	Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂	1034	1269	45

Fonte: Anderson Irineu (2017).

Na Tabela 13, para os complexos dos grupos **c**, é possível entender porque os valores de A_{nrad} são mais importantes para a luminescência de eficiência quântica (variação de 5506 s^{-1}) do que os efeitos de A_{rad} (variação de 469 s^{-1}). Nesse caso uma explicação para isso é a natureza do ligante iônico, onde o BTFA se apresentou como a melhor antena frente ao TTA e DBM.

Comparando os valores de A_{nrad} dessa vez do grupo **(f)** com o grupo **(g)**, onde **(f)** é o grupo do tipo $\text{Eu}(\beta)_2(\beta')(\text{TPPO})_2$ e o grupo **(g)** é o grupo do tipo $\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')(\text{TPPO})_2$. Concluimos que muita diversidade de coordenação parece não ser vantajosa para A_{nrad} , onde também não temos uma grande variação na eficiência quântica (η), com exceção do

$\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$, que confirma que o BTFA é a melhor antena.

Inovando no aspecto da diversidade de coordenação a partir de ligantes não iônicos na intensificação da luminescência, sintetizamos seis novos complexos: três mistos com ligantes iônicos diferentes e dois ligantes não iônicos iguais do tipo $\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')(\text{L})_2$, e três totalmente mistos do tipo $\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')(\text{L},\text{L}')$, isto é, complexos de európio com ligantes iônicos diferentes (DBM, BTFA e TTA) e também com não iônicos diferentes ($\text{L} = \text{TPPO}$, DBSO e PTSO). Essas sínteses foram realizadas seguindo a metodologia da Síntese Rápida⁴³ via *One Pot*. Para os complexos do tipo $\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')(\text{L},\text{L}')$ houve adição de uma última etapa, em que o ligante não iônico L foi trocado por outro ligante não iônico L'. A ordem de adição dos ligantes não iônicos seguiu da ordem ligantoquímica crescente ($\text{DBSO} > \text{PTSO} > \text{TPPO}$)⁴¹.

Caracterização dos Complexos por FTIR, RMN, MALDI-TOF/MS e AE

Os complexos obtidos foram caracterizados via Espectroscopia no Infravermelho com Transformada Fourier (FTIR), Espectroscopia de RMN de ^1H , ^{31}P e ^{19}F , Espectrometria MALDI-TOF/MS e Análise Elementar (AE). Todos os espectros, AE E MALDI-TOF/MS se encontram no apêndice desse trabalho. Os rendimentos de todos os complexos foram bons, mostrando assim que essa metodologia se mostrou bastante eficaz no tempo e no rendimento. A Tabela 14 apresenta os rendimentos dos complexos formados.

Tabela 14 - Dados de rendimento de reação dos três complexos do tipo $\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')(\text{L})_2$ e dos três totalmente mistos do tipo $\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')(\text{L},\text{L}')$.

Complexo	Rendimento da Reação
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$	85%
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{DBSO})_2$	81%
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{PTSO})_2$	84%
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO}, \text{DBSO})$	86%
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO}, \text{PTSO})$	83%
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{DBSO}, \text{PTSO})$	78%

Fonte: Anderson Irineu (2017).

Os dados de luminescência dos três complexos do tipo $\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')(\text{L})_2$ e dos três

totalmente mistos do tipo $\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')(\text{L},\text{L}')$ estão na Tabela 15.

Tabela 15 - Dados de luminescência dos três complexos do tipo $\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')(\text{L})_2$ e dos três totalmente mistos do tipo $\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')(\text{L},\text{L}')$.

Complexos	τ (ms)	A_{total} (s⁻¹)	A_{rad} (s⁻¹)	A_{nrad} (s⁻¹)	η (%)
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$	0,4336	2303,98	1034,2 2	1269,76	45
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{DBSO})_2$	0,3263	3064,67	670,01	2394,66	22
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{PTSO})_2$	0,4226	2366,31	679,35	1686,96	29
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO}, \text{DBSO})$	0,3578	2794,86	794,40	2000,46	28
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO}, \text{PTSO})$	0,4419	2262,96	792,02	1470,94	35
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{DBSO}, \text{PTSO})$	0,3033	3295,97	616,28	2679,69	19

Fonte: Anderson Irineu (2017).

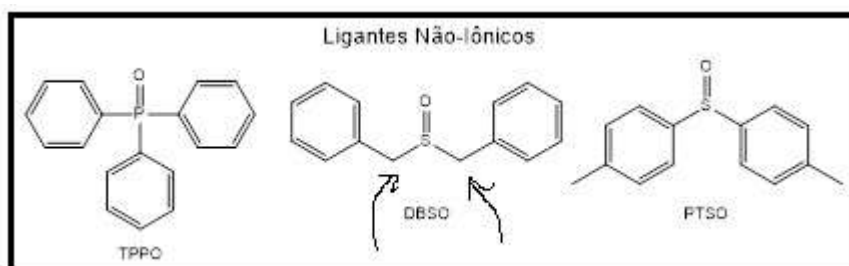
Os dados apresentados na Tabela 15, mostraram que muita diversidade de coordenação de ligantes não é muito relevante para o aumento da eficiência quântica de luminescência quando comparamos aos dados dos complexos da Tabela 13. A diversidade empregada nos complexos totalmente mistos ($\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')(\text{L},\text{L}')$) diminui as eficiências quânticas de luminescência quando comparados aos complexos com menor diversidade empregada ($\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')(\text{L})_2$).

A partir da Tabela 15, também verificamos que o complexo com dois ligantes TPPO é o que apresentou melhores resultados de eficiência quântica ($\eta = 45\%$), seguido do complexo com PTSO ($\eta = 29\%$) e DBSO ($\eta = 22\%$), respectivamente. Esses resultados sugerem que o ligante não iônico TPPO pode ser uma melhor antena quando comparado com os outros dois ligantes não iônicos L utilizados (valores de A_{rad} maiores). Por outro lado, o complexo com dois ligantes não iônicos TPPO, deixou sistema mais rígido (valores de A_{nrad} menores), o que também contribui para um aumento da eficiência quântica.

Dando continuidade com a Tabela 15, os complexos que contêm dois ligantes não iônicos DBSO e PTSO possuem A_{rad} próximos (670 s^{-1} e 679 s^{-1}), respectivamente, mas A_{nrad}

bem diferentes (2395 s^{-1} e 1687 s^{-1}), o que diminui a eficiência quântica de luminescência para o complexo que possui 2 DBSO. Isso pode ser explicado devido à presença dos dois carbonos sp^3 do metileno (CH_2) em cada ligante DBSO, o que acaba deixando o sistema com menor rigidez, o que pode ser observado nas estruturas dos ligantes não iônicos da Figura 28.

Figura 28 - Estrutura dos ligantes não iônicos utilizados (L) na formação dos complexos com a indicação dos carbonos sp^3 para o DBSO.



Fonte: Anderson Irineu (2020).

Artigos publicados nos links abaixo:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.7b00647> e

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/RA/C6RA20609C#!divAbstract>.

4.5 Complexos de Európio com Nanopartículas: Propriedades e Aplicações

Verificamos em trabalhos anteriores^{46, 108} que as propriedades luminescentes de eficiência quântica são elevadas quando temos um complexo que possua ao menos um ligante que seja simultaneamente uma antena eficiente e um bom quebrador de simetria de coordenação, Tabelas 9, 10 e 11¹⁰⁸.

Dando seguimento a esse estudo, nesta etapa do trabalho preparamos nanopartículas (NPs) metálicas de prata e utilizamos nanobastões de ouro incorporadas aos complexos de európio trivalente. Sintetizamos também dois complexos diferentes que foram incorporados às nanopartículas para avaliar as propriedades luminescentes do sistema resultante frente ao fenômeno de *Ressonância de Plasmons de Superfície* (LSPR).

Inicialmente, os complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ e $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ foram sintetizados de acordo com a metodologia da Síntese Rápida⁴³ via *One Pot*, partindo de um sal de európio diferente, o $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$. Esses complexos foram escolhidos porque se destacam no processo de eficiência quântica de luminescência, tendo em vista que um possui um ligante iônico como quebrador de simetria e o outro se destaca possuindo um íon

perclorato que também atua como quebrador de simetria. Como esperado, o complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ apresentou um valor de eficiência quântica ($\eta = 45\%$) idêntico ao do complexo formado a partir do sal cloreto de európio ($\text{EuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$) como reagente de partida.

Para o complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ pudemos comparar a sua eficiência quântica com a do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{Cl}$ sintetizado anteriormente, tendo em vista que temos uma diferença, um complexo com o ligante perclorato e o outro com cloreto, em que ambos atuam como quebradores de simetria. Na Tabela 16 podemos analisar os dados de eficiência quântica de luminescência para esses dois complexos.

Tabela 16 - Dados foto-físicos do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{Cl}$ e do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$.

Complexo	τ (ms)	A_{tot} (s^{-1})	τ_{rad} (ms)	A_{rad} (s^{-1})	τ_{nrad} (ms)	A_{nrad} (s^{-1})	η (%)
$\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{Cl}$	0.503	1987	0.876	1142	1.183	845	57
$\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$	0.458	2181	0.874	1143	0.964	1037	53

Fonte: Anderson Irineu (2019).

Nesta Tabela, percebemos que os valor de eficiência quântica do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{Cl}$ ($\eta = 57\%$) é superior ao do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ ($\eta = 53\%$). Os valores de A_{rad} para os dois complexos são muito próximos (1142 s^{-1} para 1143 s^{-1}), o que sugere que as duas estruturas, que apesar de acompanhadas por dois diferentes ligantes (cloreto e perclorato) ambos atuam como quebradores de simetria de coordenação. Contudo, as taxas de A_{nrad} são diferentes 845 s^{-1} e 1037 s^{-1} , respectivamente. o que mostra que a diferença da eficiência quântica de luminescência é, principalmente, devido à processos vibracionais e/ou transferência de carga.

Em sequência, passamos para a síntese das nanopartículas esféricas de prata metálica (Ag^0) e bastões de ouro metálico (Au^0), que foram, em seguida, misturados com esses complexos para avaliar as novas propriedades luminescentes desses sistemas. As nanopartículas de prata foram obtidas a partir da redução do nitrato de prata com borohidreto de sódio em água, já os bastões de ouro foram obtidos a partir da redução do HAuCl_4 em solução de citrato de sódio sob agitação até a obtenção de uma suspensão, conforme procedimento experimental no tópico 3.2.2.3. Os bastões de Au utilizados nos experimentos foram recebidos já preparados.

Na Tabela 17, se encontram descritos os sistemas de nanopartículas (NPs) com complexos e dos complexos isolados.

Tabela 17 - Sistemas de complexos isolados e de sistemas com complexos adicionados de nanopartículas de prata e/ou ouro.

Sistemas
Eu(DBM) ₂ (TTA)(TPPO) ₂ isolado
Eu(DBM) ₂ (TTA)(TPPO) ₂ + Ag NPs
Eu(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ ClO ₄ isolado
Eu(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ ClO ₄ + Ag NPs
Eu(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ ClO ₄ + Au NPs
Eu(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ ClO ₄ + NPs de Ag e Au

Fonte: Anderson Irineu (2019).

Uma vez esses sistemas preparados, foram feitas análises fotofísicas dos complexos isolados e dos sistemas contendo a mistura do complexo com as nanopartículas afim de avaliar a interferência das nanopartículas no processo de luminescência. Os dados fotofísicos estão listados na Tabela 18.

Tabela 18 - Dados foto-físicos dos complexos isolados [Eu(DBM)₂(TTA)(TPPO)₂] e [Eu(BTFA)₂(TPPO)₂ClO₄] e dos sistemas (complexo + nanopartículas).

Sistemas	t (ms)	A_{tot} (s ⁻¹)	t_{rad} (ms)	A_{rad} (s ⁻¹)	t_{nrad} (ms)	A_{nrad} (s ⁻¹)	η (%)
Complexo Isolado Eu(DBM) ₂ (TTA)(TPPO) ₂	0.415	2410	0.924	1082	0.753	1328	45
Complexo Eu(DBM) ₂ (TTA)(TPPO) ₂ + NPs Ag	0.719	1390	1.267	789	1.661	601	57
Complexo Isolado Eu(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ ClO ₄	0.458	2181	0.874	1143	0.964	1037	53
Complexo Eu(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ ClO ₄ + NPs de Ag	0.427	2344	0.868	1151	0.838	1193	49
Complexo Eu(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ ClO ₄ + NPs de Au	0.374	2675	0.884	1130	0.647	1545	42
Complexo Eu(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ ClO ₄ + NPs de Ag e Au	0.409	2443	0.854	1171	0.786	1271	48

Fonte: Anderson Irineu (2019).

De acordo com os dados da Tabela 18, podemos observar que há um aumento de 12% na eficiência quântica do complexo $(\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2)$ quando se adiciona as NPs de Ag formando o sistema $(\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2 + \text{Ag NPs})$, indo de 45% para 57%. Esse aumento pode ser explicado devido às taxas não-radiativas (A_{nrad}) que diminuem 1328 s^{-1} para 601 s^{-1} , respectivamente, o que sugere que existe um sistema mais rígido, levando a intensificação da luminescência. Por outro lado, percebemos que para as taxas radiativas (A_{rad}) estas diminuem, de 1082 s^{-1} para 789 s^{-1} , o que contribui para pequena diminuição eficiência quântica de luminescência. Isso mostra que o aumento da eficiência quântica é devido principalmente à diminuição do A_{nrad} . O que podemos inferir também é que a estrutura do complexo pode ter sido modificada quando são adicionadas às NPs de Ag, pois há uma diferença entre as taxas radiativas, A_{rad} . A Figura 29 abaixo mostra a diferença de emissão das duas soluções do complexo isolado (esquerda) e a do complexo com as NPs de Ag (direita), sob excitação de lâmpada UV ($\lambda_{\text{exc}} \sim 395 \text{ nm}$).

Figura 29 - Complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ isolado e o complexo com adição de NPs de Ag em solução de etanol excitados por uma lâmpada UV.



Fonte: Anderson Irineu (2019).

Também de acordo com os dados da Tabela 18, podemos observar que a eficiência quântica do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ isolado foi maior que a eficiência quântica do sistemas com a adição de NPs de Ag (de 53% para 49%, respectivamente). Isso pode ser explicado pelo aumento das taxas não-radiativas, de 1037 s^{-1} para 1193 s^{-1} . Comparando essas duas amostras podemos perceber que as taxas de A_{rad} são próximas (1143 s^{-1} e 1151 s^{-1}), o que indica que a estrutura do complexo deve permanecer a mesma, ou semelhante, quando adicionada às NPs.

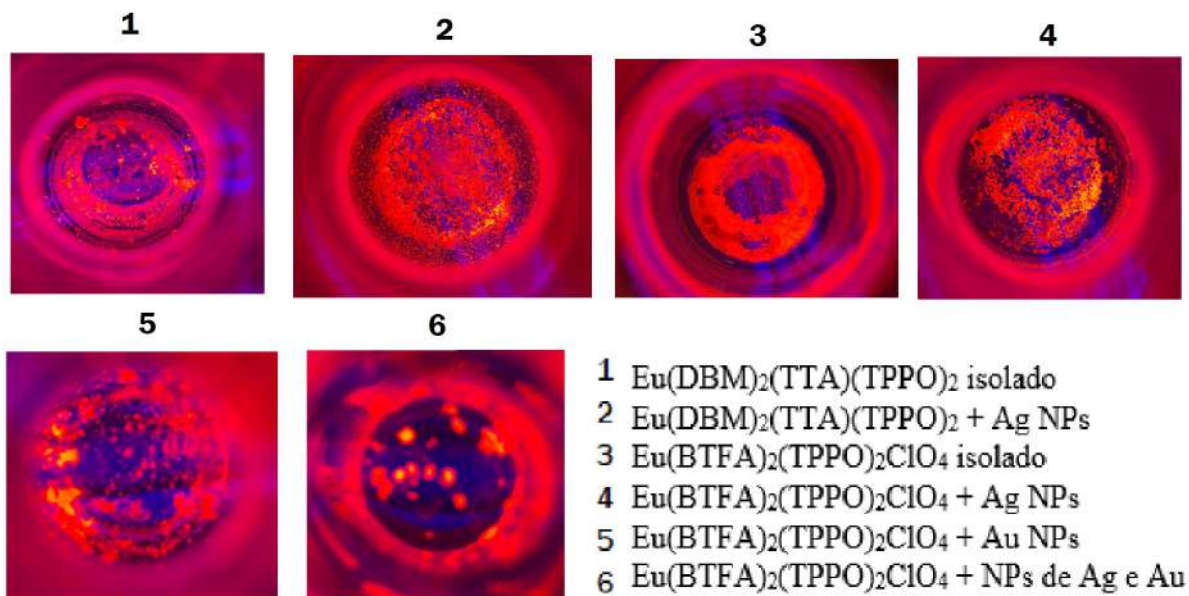
Como podemos observar, a adição de NPs de Ag aumenta a eficiência quântica do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$, mas quando adicionadas ao complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ causa uma pequena diminuição. Uma explicação para esse efeito é que a carga negativa resultante do ligante ClO_4^- anula a carga e o efeito de ressonância plasmônica de superfície da prata, tornando o sistema com o efeito mais brando. Isso mostra que embora tenhamos complexos isolados mais luminescentes com quebradores de simetria, eles atrapalham o processo de luminescência quando adicionado às NPs por perderem energia de forma não-radiativa.

Quando comparamos as nanopartículas de Ag esféricas e nanobastões de Au, nos dois sistemas, com o complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$, percebemos que as NPs de Au aumentam ainda mais as taxas não-radiativas, o que atrapalha no aumento de η . As NPs de Au não também não mudam a estrutura final do sistema, mas mudam muito o valor de A_{nrad} , o que torna o ambiente mais flexível em perder energia.

Quando realizamos uma mistura estequiométrica nos dois tipos de NPs utilizadas anteriormente (NPs de Ag e nanobastões de Au) com o complexo $(\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4)$, temos uma diminuição de η em relação ao η do complexo isolado, de $\eta = 53\%$ para $\eta = 48\%$ (Tabela 18). Neste caso, os valores de A_{rad} ficaram quase inalterados (1143 s^{-1} e 1171 s^{-1}), o que mostra que esses tipos de NPs não interferem na estrutura final do sistema contendo o complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$. Ao observar as taxas de A_{nrad} , observamos que esta aumenta quando comparada à do complexo isolado (1037 s^{-1} para 1271 s^{-1} , respectivamente). Aqui verificamos diferentes comportamentos de complexos luminescentes de terras raras, na presença de nanopartículas metálicas.

A Figura 30 abaixo mostra imagens do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ isolado, complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ com NPs de Ag, complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ isolado, complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ com NPs de Ag, complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ com NPs de Au e complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ com NPs de Ag e Au, respectivamente, sob excitação de lâmpada UV ($\lambda_{\text{exc}} \sim 395 \text{ nm}$).

Figura 30 - Complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ e $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ isolados e com adição de nanopartículas excitados por uma lâmpada UV.

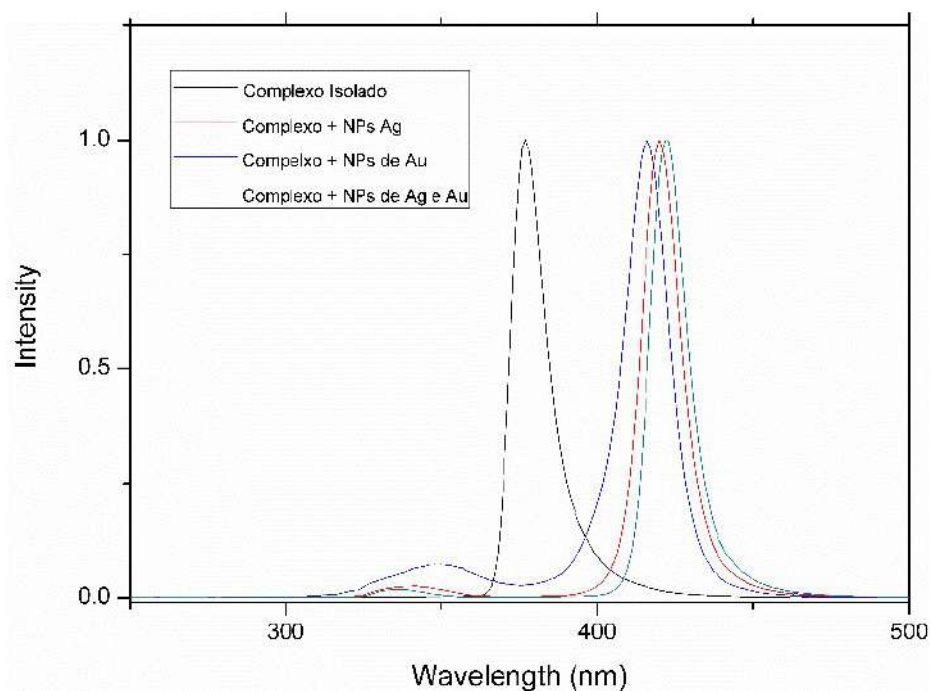


Fonte: Anderson Irineu (2020).

Observando a Figura 30, observamos visualmente que o complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ isolado (1) apresenta uma luminescência menor, comparado com esse mesmo complexo com adição de NPs de Ag (2), aumento de 12% de η . Também observamos que as imagens (5) e (6) apresentaram grãos maiores quando adicionadas nanotubos de Au em relação ao complexos isolado $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ (3) e o mesmo complexo com adição de NP de Ag (4), somente.

Observando os dados de luminescência (emissão, absorção e tempo de vida) de todos esses sistemas listados na Tabela 18, percebemos que os espectros de excitação possuem uma característica para o complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$: o deslocamento do comprimento de onda de absorção de energia do complexo isolado em relação aos sistemas com adição(ões) de NPs. A Figura 31 abaixo mostra os espectros de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ isolado, complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ com NPs de Ag, complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ com NPs de Au e complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ com NPs de Ag e Au.

Figura 31 - Espectros de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ isolado e do complexo com adição de NPs com unidades arbitrárias no eixo y.



Fonte: Anderson Irineu (2020).

Na Figura 31, observamos que quando são adicionada NPs de Ag ou de Au no complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ tivemos excitações e emissões deslocadas para maiores comprimentos de onda, isto é, para valores menores de energia de excitação e emissão. Verificamos que ao adicionar as NPs nesse complexo os novos sistemas deslocaram a excitação e emissão para valores dentro espectro visível de luz, entre 700 nm para 400 nm, o que sugere novas propriedades e aplicações diferentes.

Nos casos estudados, percebemos que as NPs de Ag podem aumentar ou diminuir o tempo de vida dos diferentes complexos de európio, como também podemos ter mudanças no tempo de vida adicionando NPs de Au. Na Tabela 19 abaixo estão apresentando os tempos de vida dos dois complexos isolados e dos complexos adicionados de NPs.

Tabela 19 - Dados fotofísicos de tempo de vida dos complexos isolados $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ e $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ e dos sistemas (complexo + nanopartículas).

Sistemas	t (ms)
Complexo Isolado $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$	0.415
Complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ + NPs Ag	0.719
Complexo Isolado $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$	0.458
Complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ + NPs de Ag	0.427
Complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ + NPs de Au	0.374
Complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ + NPs de Ag e Au	0.409

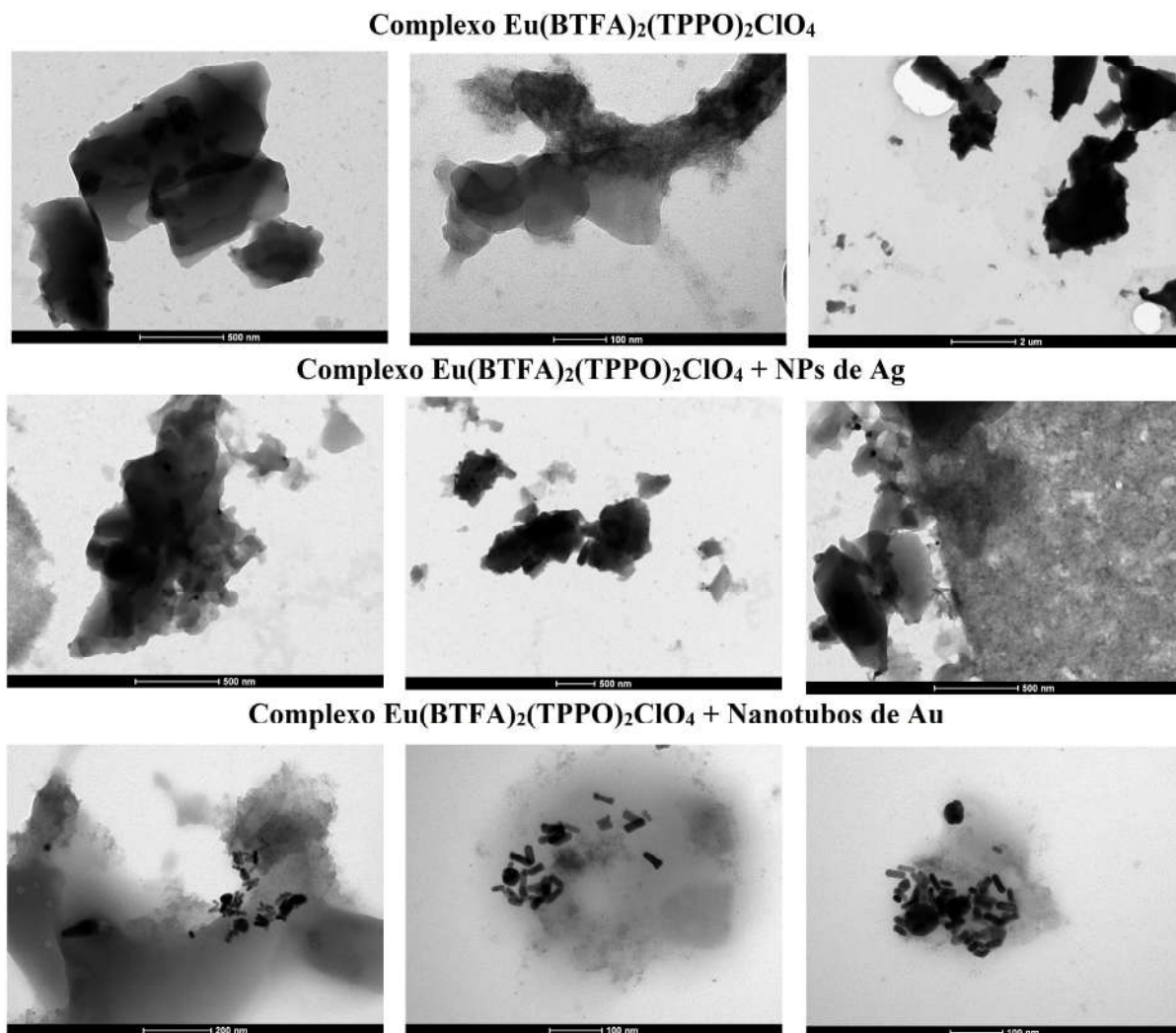
Fonte: Anderson Irineu (2019).

De acordo com a Tabela 19, observamos que para o complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ o valor do tempo de vida aumenta com a adição de NPs de Ag (de 0,415 ms para 0,719 ms), enquanto que para o complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ a adição de NPs de Ag e Au diminui os tempos de vida (de 0,458 ms para 0,427 ms). Para maiores valores de tempo de vida temos valores de espaçamento de energia mais estreitos, nos quais o par elétron-lacuna pode ser preso entre a banda de valência e a banda de condução, melhorando a redução dos elétrons e lacunas à caminhos de recombinação não radiativa localizados na superfície do material. Verificamos também, que com a inserção simultânea e isoladas de NPs de Ag e de Au no complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ o tempo de vida é menor do que se obteve para o complexo isolado. Então, o complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ com adição de NPs tornou-se promissor em deslocar excitações e emissões para valores na faixa de luz visível, e o complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ tornou-se promissor em avaliar e tornar as bandas de valência e de condução mais próximas, e ainda aumentando a η .

Depois dos sistemas sintetizados e analisados em relação os dados fotofísicos, foram feitas também imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) para avaliar

diferentes nanopartículas dispersas no complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ e o seu tamanho. As imagens do TEM estão apresentadas na Figura 32.

Figura 32 - Imagens de TEM do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ e com NPs de Ag e nanotubos de Au.

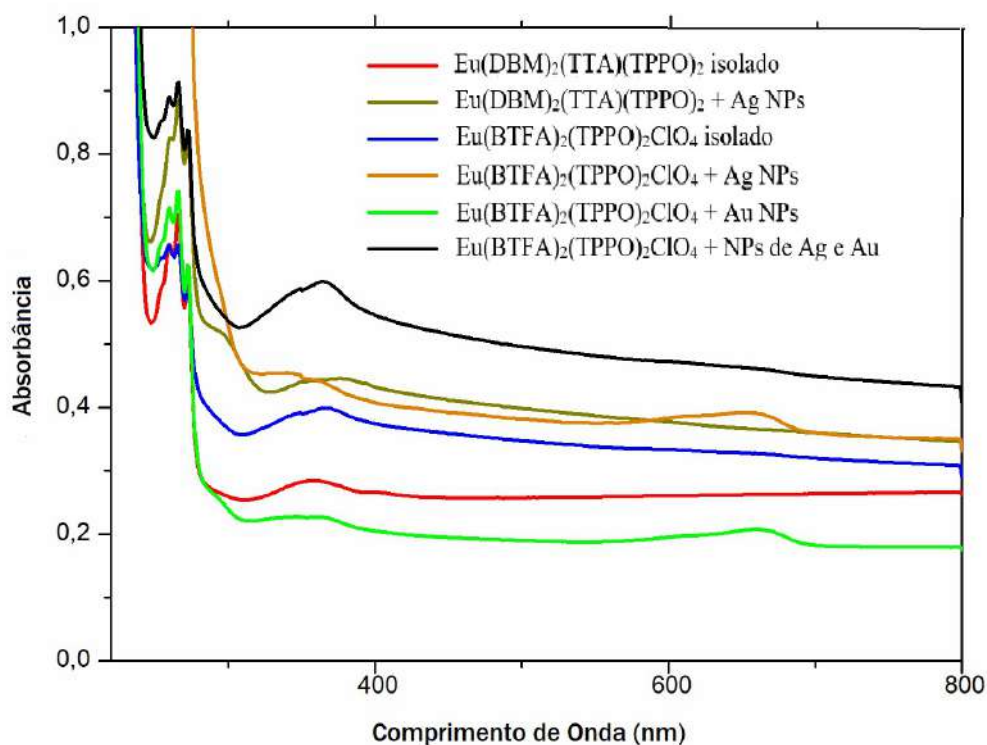


Fonte: Anderson Irineu (2020).

Na Figura 32, observamos as imagens de TEM do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$, o complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ com NPs esféricas de Ag e o complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ com nanotubos de Au. Observamos que para o sistema $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ + NPs de Ag há uma pequena quantidade de NPs de Ag distribuída no complexo com tamanho médio de 30 nm. No sistema com o complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ + NPs de Au observamos os nanobastões de forma bem significativa (comprimento de 25 nm e diâmetro de 12 nm, de valor médio), o que mostra que mesmo com quantidade elementar superior ao da prata os nanobastões não foram capazes de intensificar a luminescência.

A partir desses dados, foram feitas análises de absorvância para observar a presença de nanopartículas nos seis sistemas formados, como mostrados na Figura 33.

Figura 33 - Gráfico de absorvância dos sistemas contendo os complexos $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ e os mesmo complexos com adição de NPs de Ag e nanotubos de Au.



Fonte: Anderson Irineu (2020).

Na Figura 33, observamos o gráfico de absorvância dos sistemas formados. Verificamos que a presença dos complexos deixou os sinais das absorvâncias pouco intensas, sinais que são características das NPs de Ag e Au de acordo com sua forma, tamanho, concentração, etc. Os sinais pouco intensos podem ser explicados pela baixa concentração de NPs utilizado na formação dos sistemas e/ou pela própria interferência das nanopartículas para os complexos na transferência de energia. A concentração de nanopartículas esféricas de prata e nanotubos de ouro foi da ordem de 10^{16} partículas por L, de acordo com a metodologia utilizada para essas suspensões. Mesmo em baixa concentração, esses dados mostram como as nanopartículas interferem no processo de luminescência dos complexos, isto é, como os complexos são sensíveis a presença de nanopartículas.

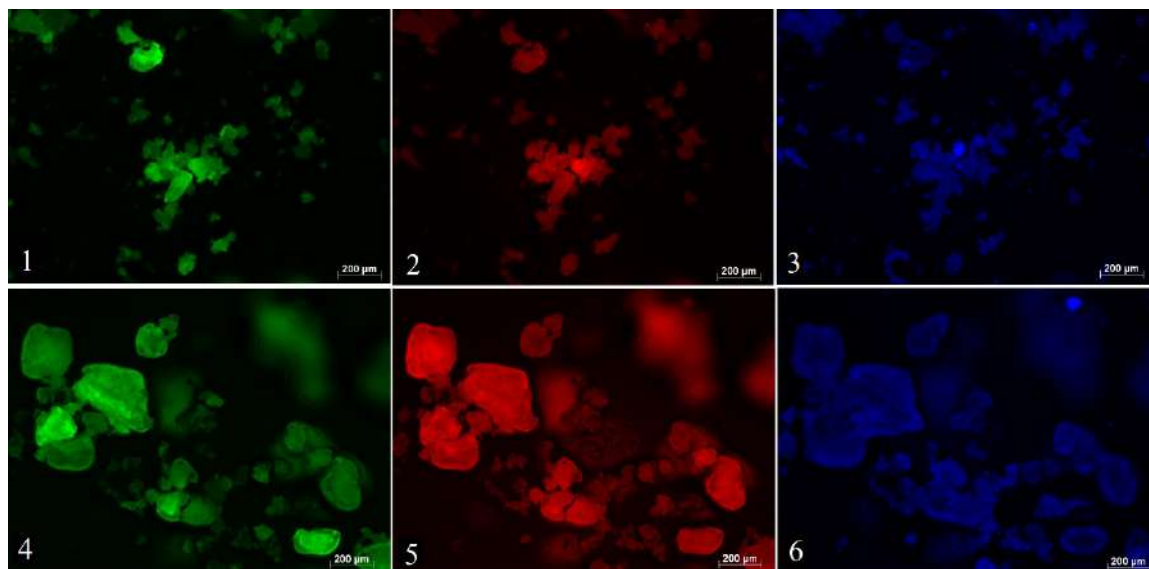
O efeito LSPR (Ressonância Localizada de *Plasmons* de Superfície) que ocorre nas nanopartículas metálicas é responsivo a pequenas mudanças no ambiente químico no qual estão as nanopartículas. Esse recurso é bastante adequado para utilização e desenvolvimento

de nanosensores, que podem ter limite de detecção muito baixo e sensibilidade alta. O efeito LSPR ocorre em nanopartículas metálicas sob ação de campo eletromagnético com frequências correspondentes às das regiões de absorção de fótons pelas nanopartículas metálicas. LSPR ocorre como uma oscilação coletiva dos elétrons mais externos das nanopartículas, induzida pela absorção desses fótons. o que pode explicar as variações obtidas para os tempos de vida, conforme apresentado na tabela 18.

Outros fatores também podem influenciar no aumento ou diminuição da luminescência desses sistemas, são eles: concentração das NPs, forma, tamanho, solvente no qual o sistema encontra-se disperso, o tipo do complexo envolvido e seus ligantes, além da geometria dos complexos associado a presença de um pequeno ligante. Isso acontece porque a faixa transferência de energia muda com a mudança desses parâmetros.

Para avaliar um complexo (já sintetizado e caracterizado anteriormente nos trabalhos anteriores, $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_2\text{Cl}_2$) frente a intensidade de luminescência em aplicações biológicas, foram feitos ensaios de Microscopia de Fluorescência (MF) em diferentes regiões de emissão (vermelho, azul e verde). Esse complexo foi utilizado porque apresentou excitações na região do visível. Utilizando apenas o complexo foram observadas as três diferentes emissões, e, em seguida, foram observadas as três emissões de células de levedura (*saccharomyces cerevisiae*) marcadas com o mesmo complexo. Na Figura 34 abaixo podemos observar algumas imagens de Microscopia de Fluorescência do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_2\text{Cl}_2$ com e sem a levedura.

Figura 34 - Imagens de microscopias fosforescência do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_2\text{Cl}_2$ sem levedura (1, 2 e 3) e com levedura (4, 5 e 6) em diferentes regiões de emissão.



Fonte: Anderson Irineu (2017).

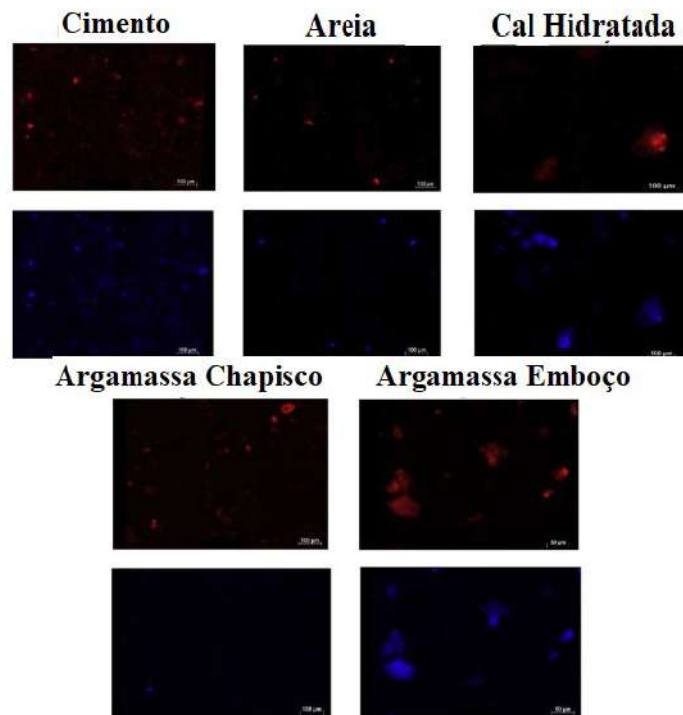
Na Figura 34 acima observamos as Figuras sem levedura (1, 2 e 3) e com levedura (4, 5 e 6). Constatamos que a intensidade de fluorescência é maior para a levedura marcada com o complexo $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_2\text{Cl}_2$, comparada com a intensidade de fluorescência obtida para esses mesmo complexo sem a levedura. Foram então, realizados ensaios de Microscopia de Fluorescência para outros complexos. Em todos os ensaios verificou-se que a levedura não inibe a luminescência do complexo e ainda, em todos os sistemas investigados (complexo + levedura), a intensidade de luminescência emitida é maior do que a intensidade de luminescência do respectivo complexo sem levedura. Além disso, as células de levedura mantiveram-se viáveis durante todo o tempo de experimento, não tendo sido observada nenhuma alteração morfológica ou de atividade. Esses resultados mostram que, para o tempo observado os complexos mantiveram a viabilidade das leveduras e apontam para a potencial utilização dos complexos como marcadores luminescentes em bioimagem.

Trabalhos Desenvolvidos na Área da Construção Civil Utilizando a Microscopia de Fluorescência

Dando prosseguimento a pesquisa, houve uma colaboração com a Professora Nathália Lima sobre estudos de materiais na construção civil em que tivemos dois artigos publicados e um terceiro artigo submetido. Utilizamos a Microscopia de Fluorescência (MF) para acompanhar as reações de compostos inorgânicos e de hidratação presentes no cimento, e também, na identificação da deterioração do cimento armazenado em áreas tropicais. Nestes trabalhos utilizamos essa estratégia de MF para compreender melhor os materiais e suas reações no âmbito da construção civil.

Inicialmente, colaboramos com o aluno Rogério Júnior de iniciação científica da professora Nathália com o objetivo de racionalizar a química envolvida no processamento e aplicação dos revestimentos nas propriedades da argamassa. Foi utilizada a MF para avaliar os precursores inorgânicos: cimento, areia e cal hidratada bem como os revestimentos das argamassas finais: argamassa chapisco e argamassa emboço, Figura 35.

Figura 35 - Imagens de MF dos precursores e das argamassas finais. Precursores: cimento, areia e cal hidratada, revestimentos das argamassas finais: argamassa chapisco e argamassa emboço. O comprimento de onda de excitação foi de 546 nm e 366 nm para a região do vermelho e do azul, respectivamente.



Fonte: Nathália Lima (2018).

A partir dos dados da Figura 34, verificamos que os sistemas precursores emitem a luz vermelha e azul quando excitados em comprimentos de onda de 546 nm e de 366 nm, respectivamente. O cimento apresentou emissão mais forte em relação aos outros precursores (areia e cal hidratada). Também foi possível observar que o cimento foi transformado em um material diferente, pois apresentou emissões diferentes (baixa intensidade e área emitida menor) nas argamassas chapisco e emboço. Essas imagens mostraram uma maneira eficaz de acompanhar essas reações inorgânicas pelo consumo de óxido de cálcio presente no cimento para a formação do hidróxido de cálcio no chapisco e no emboço. As semelhanças de baixas emissões de fluorescências da argamassa de chapisco foi devido a grande quantidade de areia. A partir desses dados de MF da Figura 35, também foi percebido que a argamassa de emboço se apresentou semelhante a cal hidratada que está contido em maior quantidade no emboço. Esses resultados de MF mostraram que há fluorescências semelhantes da argamassa de chapisco com a da areia, bem como a fluorescências semelhantes da argamassa de emboço com a da cal hidratada.

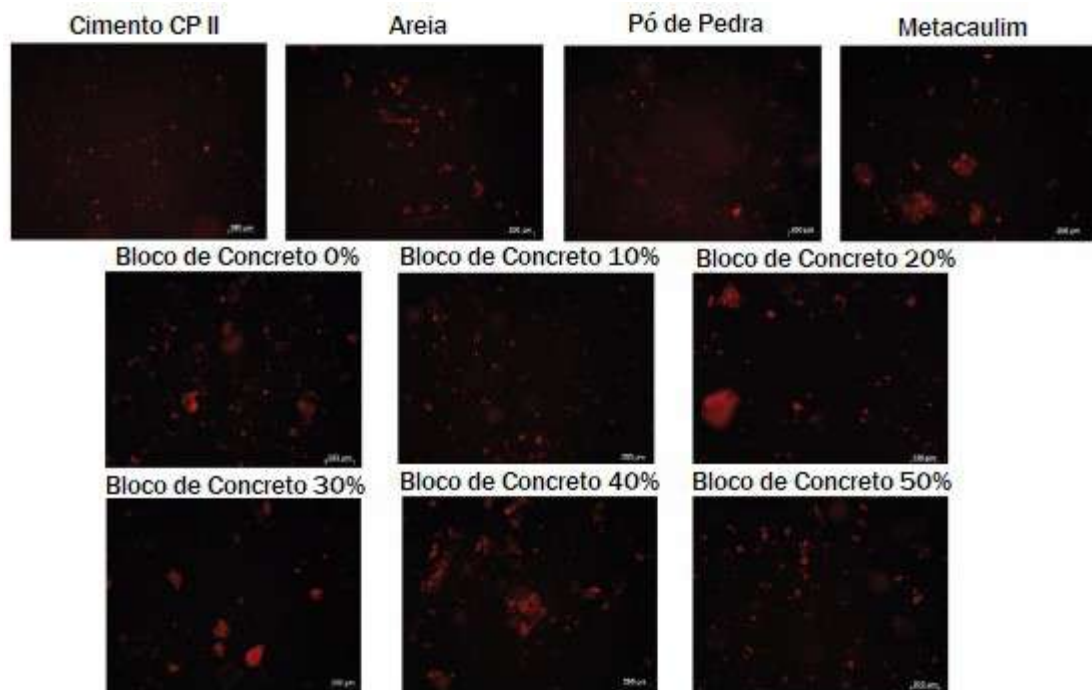
Artigo publicado no link abaixo:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286018303818?via%3Dihub#fd3>.

Na segunda etapa, colaboramos com a aluna Amanda Estolano da professora Nathália. O trabalho consistiu em avaliar as propriedades estruturais, termodinâmicas, ópticas e mecânicas de blocos de concreto usados na pavimentação. Resolvemos utilizar a MF para acompanhar as reações de hidratação desses blocos de concreto e avaliar a quantidade de metacaulim utilizada na sua formação.

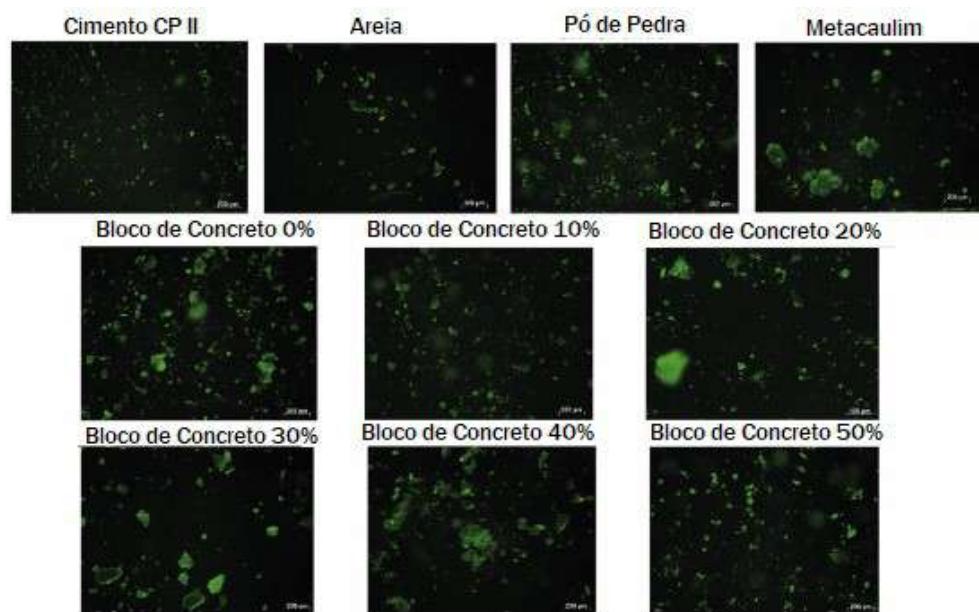
Para determinar as reações de hidratação e determinar a quantidade de metacaulim na formação dos blocos, foram feitas análises de MF em diferentes regiões visíveis (vermelho, verde e azul) dos precursores: cimento PC II, areia, pó de pedra e metacaulim, e dos seis blocos de concreto com diferentes quantidades de metacaulim, Figuras 36, 37 e 38 abaixo.

Figura 36 - Imagens de MF na região do vermelho dos precursores: cimento PC II, areia, pó de pedra e metacaulim, e dos seis blocos de concreto com diferentes quantidades de metacaulim. O comprimento de onda de excitação foi de 546 nm.



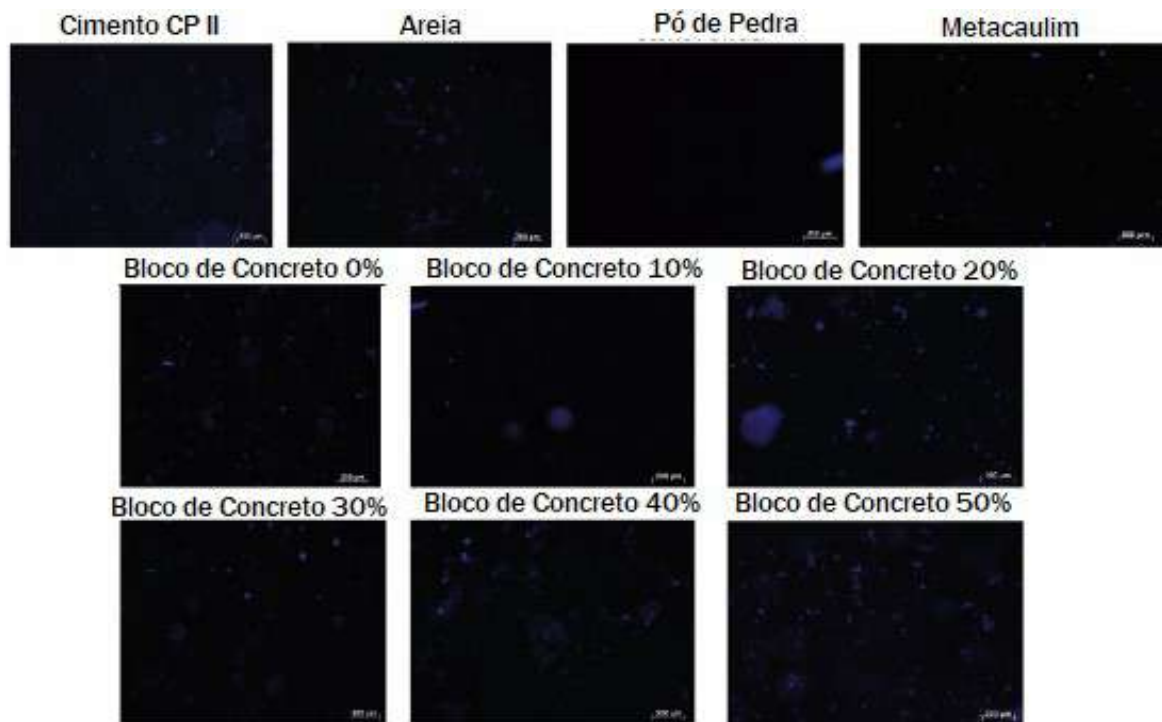
Fonte: Nathália Lima (2019).

Figura 37 - Imagens de MF na região do verde dos precursores: cimento PC II, areia, pó de pedra e metacaulim, e dos seis blocos de concreto com diferentes quantidades de metacaulim. O comprimento de onda de excitação foi de 488 nm.



Fonte: Nathália Lima (2019).

Figura 38 - Imagens de MF na região do azul dos precursores: cimento PC II, areia, pó de pedra e metacaulim, e dos seis blocos de concreto com diferentes quantidades de metacaulim. O comprimento de onda de excitação foi de 366 nm.



Fonte: Nathália Lima (2019).

Nas Figuras 36, 37 e 38 acima, os dados de MF mostraram que os precursores e os blocos de concreto são capazes de exibir fluorescência na região vermelha, verde e azul, com exceção do pó de pedra que não tem emissão na região do azul. Observamos que os blocos de concreto apresentam fluorescência por conter cimento do tipo CP II, pois na região do azul os precursores metacaulim e pó de pedra têm baixa intensidade. Com isso, a utilização da MF foi considerada uma boa estratégia para avaliar a qualidade das reações de hidratação envolvidas na formação dos blocos, isso aconteceu porque as reações de hidratação do cimento tiveram baixa emissão no azul.

Na Figura 38, percebemos que o concreto de referência (0% de metacaulim) como o concreto com 10% de metacaulim apresentaram uma emissão baixa no azul quando comparados com os outros blocos com outras porcentagens (20%, 30%, 40% e 50%). Isso pode ser explicado pela transformação dos óxidos (cálcio e alumínio, no metacaulim) em seus respectivos hidróxidos quando se adiciona água. O bloco de concreto com 30% de metacaulim ou mais apresentou semelhança de emissão precursor metacaulim. Portanto, esses experimentos provaram que grandes adições de metacaulim (maior que 30%) não converte totalmente os seus óxidos a hidróxidos, isto é, não reagem totalmente. Assim sendo, a MF se

mostrou uma técnica eficaz no acompanhamento das reações de hidratação na formação dos blocos de concreto e foi determinante na quantidade de metacaulim empregada (10% de metacaulim), corroborando com os dados de compressão à força.

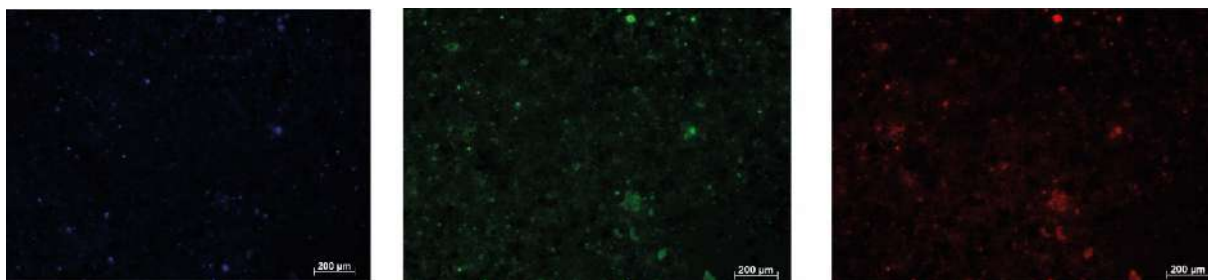
Artigo publicado no link abaixo:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286019301796?via%3Dihub>.

Na terceira etapa, colaboramos com o aluno Nathan Lima e a professora Nathália. O trabalho consistiu no estudo sobre as condições de armazenamento de cimento em ambientes tropicais. Nesta pesquisa avaliamos em que condições de armazenamento se aumenta a durabilidade do cimento do tipo Portland, e mais uma vez a MF foi muito importante na identificação dos sinais de deterioração desse cimento.

Inicialmente, foram feitos dados de MF para o cimento anidro Portland do tipo II, Figura 39.

Figura 39 - Imagens de Microscopia de Fluorescência do cimento anidro Portland do tipo II em diferentes regiões 546 nm (vermelho), 488 nm (verde) e 366 nm (azul). Imagens com resolução de 200 μ m.

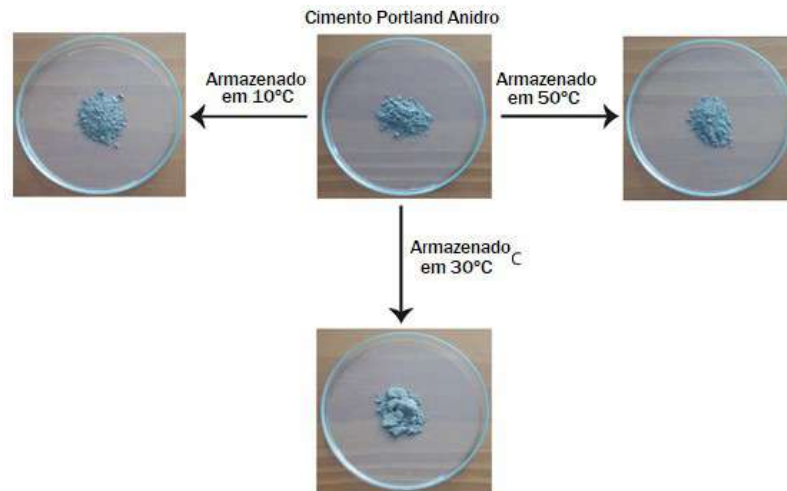


Fonte: Nathália Lima (2020).

De acordo com a Figura 39, o cimento Portland foi capaz de emitir fracamente nas três regiões. Essa Figura 37 serviu como padrão de referência desse cimento anidro para se comparar com outras amostras em condições diferentes.

Posteriormente, três amostras do cimento Portland foram expostas a diferentes temperaturas de armazenamento (10 °C, 30 °C e 50 °C) durante os primeiros 45 dias (metade do tempo de validade). Visualmente foi possível observar que quando o cimento foi submetido à 10 °C e a 50 °C a característica de pó fino foi conservado, Figura 40.

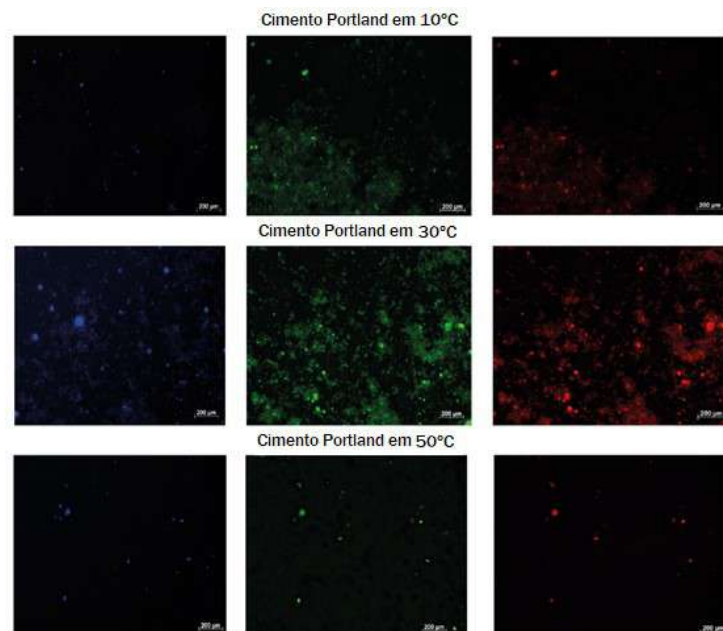
Figura 40 - Cimento Portland de referência e o mesmo cimento em diferentes temperaturas de armazenamento (10 °C, 30 °C e 50 °C) durante 45 dias.



Fonte: Nathália Lima (2020).

De acordo com a Figura 40, a condição ambiental relacionada à temperatura afeta fortemente a macroestrutura do cimento em 30 °C. Por isso, foram feitos dados de MF nas três regiões (vermelho, verde e azul) das três amostras após os 45 dias afim de comparar com a imagem da MF do cimento padrão, Figura 41.

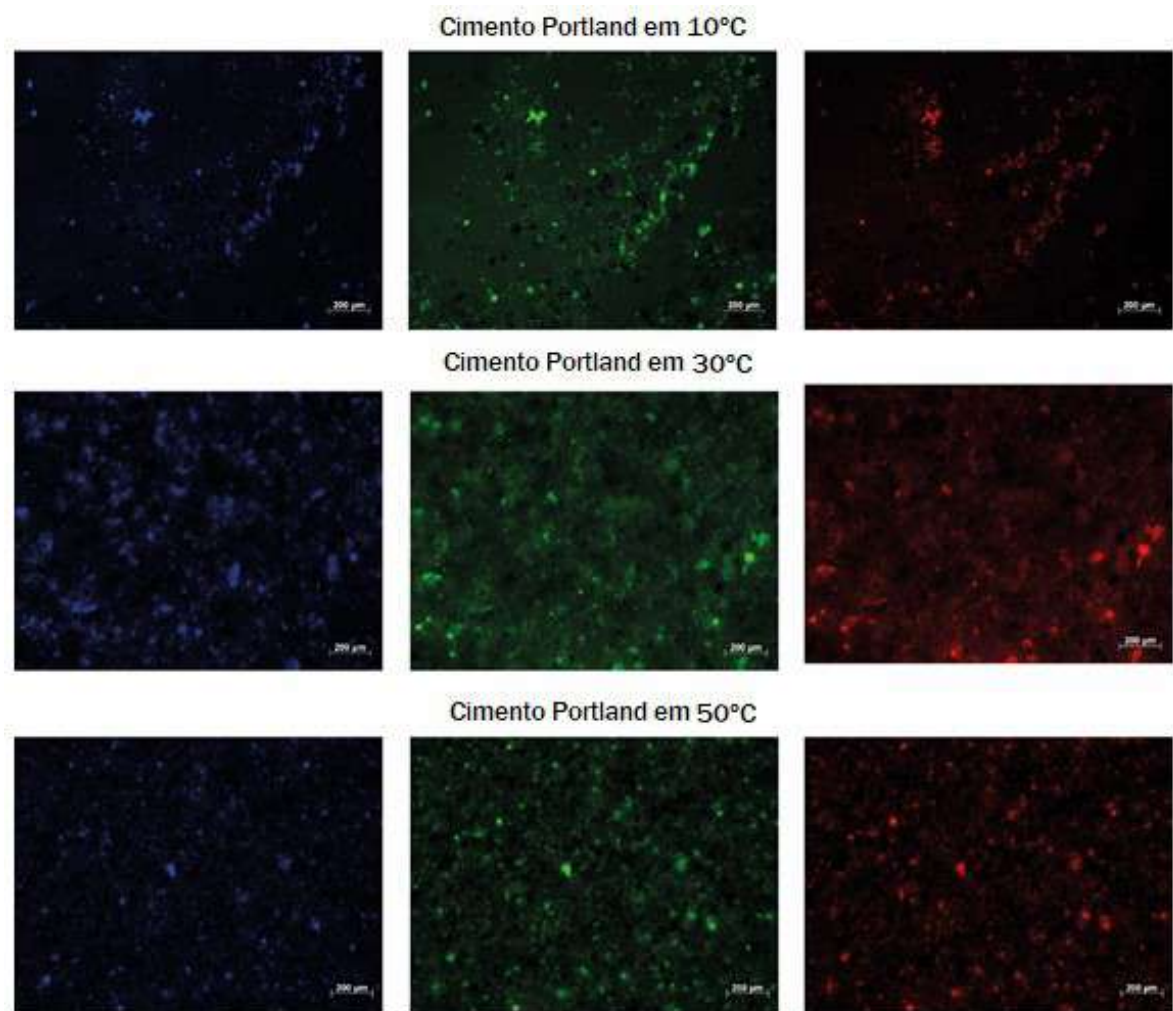
Figura 41 - Imagens de MF do cimento Portland em diferentes temperaturas de armazenamento (10 °C, 30 °C e 50 °C) durante 45 dias. Imagens com resolução de 200 μm .



Fonte: Nathália Lima (2020).

Na Figura 41, o cimento Portland armazenado a 50 °C durante 45 dias apresentou fraquíssima fluorescência nas três regiões investigadas (vermelha, verde, e azul), como também apresentou uma fraca fluorescência o cimento armazenado a 10 °C, semelhantes as imagens de MF do cimento padrão. Entretanto, quando o cimento que foi armazenado a 30 °C (condição ambiental tropical) a fluorescência foi bastante intensa. Isso pôde ser explicado pela presença de microrganismos fluorescentes que afetam a durabilidade do cimento em climas tropicais, como conhecido. Em seguida, também foram feitos os mesmos experimentos para um período de armazenamento maior (120 dias) nas três mesmas condições de temperatura, Figura 42.

Figura 42 - Imagens de MF do cimento Portland em diferentes temperaturas de armazenamento (10 °C, 30 °C e 50 °C) durante 120 dias. Imagens com resolução de 200 μm .



Fonte: Nathália Lima (2020).

De acordo com a imagem 42, o tempo de armazenamento também foi capaz de

facilmente identificar uma deterioração do cimento em todas as temperaturas estudadas. Por isso, chegamos as seguintes alternativas que ajudam a conservar o cimento: temperaturas muito frias ou muito quentes, manter pelo menos o prazo de validade do produto (90 dias). Esses resultados mostraram a importância da colaboração da química na pesquisa da construção civil.

Artigo submetido em outubro de 2020.

A colaboração com a professora Nathália Lima na pesquisa sobre materiais na construção civil resultou num grande sucesso. Nestes três trabalhos fui responsável pela técnica de Microscopia de Fluorescência (MF) em pesquisas da construção civil. A MF serviu para acompanhar as reações de compostos inorgânicos, reações de hidratação presentes no cimento e na identificação da deterioração do cimento armazenado em áreas tropicais.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho sintetizamos mais de 24 complexos ternários inéditos de európio trivalente com ligantes iônicos β -dicetonatos. Todos os complexos obtidos foram caracterizados por FTIR, RMN de ^1H , ^{19}F e ^{31}P , MALDI-TOF/MS e AE.

Realizamos cálculos computacionais com o modelo RM1 e através dos dados termodinâmicos obtidos chegamos, dentre seis rotas possíveis, a uma rota sintética que mostrou melhores resultados para a obtenção do complexo de európio com três ligantes iônicos mistos, o $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$. Verificamos que a ordem de adição dos diferentes ligantes iônicos era determinante. Comprovamos experimentalmente que esta era a melhor rota sintética numa média acima de 39% de rendimento da segunda melhor rota. Desta forma, determinamos experimentalmente e computacionalmente a ordem ligantoquímica preferencial para a adição dos ligantes β -dicetonatos ($\text{DBM} > \text{BTFA} > \text{TTA}$) com a utilização da metodologia Síntese Rápida (SR) com adaptações.

Desenvolvemos uma segunda metodologia sintética, a SR via *One Pot*. Essa metodologia consistiu em sintetizar um complexo de európio num mesmo balão que resultou em 75% de redução no tempo de reação, 50% de redução no volume de solvente e num aumento de 36% no rendimento em relação à metodologia anterior.

Os complexos ternários de európio trivalentes que foram sintetizados apresentaram bons dados de luminescência através das medidas das taxas radiativas (A_{rad}) e não radiativas (A_{nrad}) e de Eficiência Quântica (η). Verificamos com detalhes quais fatores interferiram nas propriedades da eficiência quântica a partir do tipo e quantidade de ligantes iônicos e não iônicos utilizados para formar o complexo. Constatamos que apenas um ligante iônico (BTFA, TTA) quebrador de simetria e boa antena é necessário para intensificar a luminescência desses complexos de európio. Por outro lado, quando obtivemos um complexo que possui todos os seus ligantes diferentes ($\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')(L,L')$) verificamos houve uma diminuição global de 5% de η . A melhor antena de coordenação foi o 4,4,4-trifluor-1-fenil-1,3-butanodiona (BTFA) com íon európio, com a média de 30% melhor de η dentre todos os ligantes iônicos estudados.

Em Ciência de Materiais determinamos as propriedades luminescentes dos sistemas formados por Nanopartículas (NPs) esféricas de Prata (Ag) de 30 nm e/ou de nanotubos de Ouro (Au) de 25 x 12 nm quando adicionamos dois diferentes complexos de európio. Observamos variações nas eficiências quânticas ocorridas nesses sistemas, com aumento de 12% ou com uma diminuição de 11% na η , dependendo do complexo e do tipo da

nanopartícula.

Numa colaboração na área da construção civil empregamos a técnica da Microscopia de Fluorescência (MF) na análise do cimento, da resistência em blocos de concreto e otimização das misturas de argamassa, emboço e chapisco. Os resultados mostraram que a MF é uma técnica bastante viável no acompanhamento das reações de compostos inorgânicos e hidratação, bem como identificamos o tempo de deterioração do mesmo quando armazenado em áreas tropicais.

6 PERSPECTIVAS

Os complexos ternários de európio com ligantes β -dicetonatos sintetizados, as caracterizações dos complexos, a avaliação das propriedades luminescentes desses complexos (com e sem adição de nanopartículas), e ainda, o desenvolvimento de técnicas de MF para avaliar propriedades dos materiais na construção civil foram importantes no desenvolvimento da ciência. No entanto, há ainda muito a ser desenvolvido nessa pesquisa dessa tese.

A partir das nossas conclusões descrevemos várias perspectivas de continuação desse nosso trabalho:

- Desenvolver uma nova metodologia de síntese de complexos ternários de európio com a utilização do micro-ondas para reduzir ainda mais o tempo de reação, volume de solvente e melhor rendimento global.
- Utilizar outros sais de európio para obter complexos com diferentes quebradores de simetria a fim de avaliar as propriedades luminescentes.
- Utilizar outros ligantes iônicos e não iônicos para comparar a síntese e as propriedades luminescentes.
- Utilizar outros lantanídeos na formação de novos complexos para obtenção de diferentes propriedades luminescentes.
- Analisar de forma quantitativa o *Efeito Plasmônico de Superfície* e a transferência de carga das nanopartículas (tipos, formatos e concentração) no processo de luminescência.
- Quantificar e associar os dados de MF com os dados de eficiência quântica de complexos com diferentes leveduras de marcação.
- Avaliar a estabilidade térmica e tempo de vida sob radiação de luz (UVA, UVB e UVC) dos complexos sintetizados e dos complexos funcionalizados.
- Fazer um estudo das propriedades dos complexos triboluminescentes buscando aplicações em materiais.
- Utilizar outras técnicas de caracterização/propriedades dos sistemas estudados de complexos + nanopartículas, como: Difractometria de Raio-X, Microscopia de Varredura, Avaliação do Potencial Zeta de bandas e estados eletrônicos.

REFERÊNCIAS

1. Bunzli, J. C. G., *J. Coord. Chem.*, 2014, 67, 3706-3733;
2. Shriver, Duward; Atkins, Peter. *Química Inorgânica*; 4º Edição; Bookman; Porto Alegre, 2008;
3. Crosby, G. A. Whan and R. M. Alire, *J. Chem. Phys.*, 1961, 34, 743;
4. Kleinerman, M. Bull, *Amer. Phys. Soc.*, 1964, 9, 265;
5. Bhaumik, M. L.; El-Sayed, M. A., *J. Chem. Phys.*, 1965, 42, 787;
6. Melson, G. A.; Olszanski, D. J.; Roach, E. T. J., *Chem. Soc. Chem Comm.*, 1974, 226;
7. Júnior, Severino A.; Almeida, F. V; Sá, G. F; Donegá, C. de Mello., *J. Lumin.*, 1997, 72-74, 226;
8. Mesquita, M. E.; Sá, G. F.; Malta, O. I., *J. Chem. Res.*, 1996, s, 120;
9. Horrocks Jr., W.; Albim, M., *Prog. Inorg. Chem.*, 1984, 31, 9;
10. Tese de Doutorado, *PUC Rio*, número: 0922005/CA;
11. Frey, S. T.; Gong, M. L.; Horrocks Jr., W. D. *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 3229-3234;
12. Júnior, S. Alves, Estudos Espectroscópicos de Complexos Mistos de β -dicetonas com Íons Lantanídeos (III), *Tese de Doutorado*, UFPE, 1998;
13. Ramya, A. R.; Sharma, D., Natarajan, S.; Reddy, M. L. P., *Inor. Chem.*, 2012, 51, 8818-8826;
14. Ramya, A. R.; Reddy, M. L. P.; Cowley, A. H.; Vasudevan, K. V., *Inorg. Chem*, 2010, 49, 2407-2415;
15. Jinshan, W.; Xinjun, X.; Yuan, T.; Chuang, Y; Ronghua, L.; Lidong, L., *J. Mater. Chem.*, 2015, 3, 2856-2864;
16. 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;
17. Carlos, L. D.; Ferreira, R. A. S.; Zea Bermudez, V.; Ribeiro, S. J. L., *Adv. Mater*, 2009, 21, 509-534;
18. J. Rocha, L. D.; Carlos, F. A.; Paz, D. Ananias, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 926-940;
19. Butler, S. J.; Parker, D., *Chem. Soc. Rev.*, 2003, 42, 1652-1666;
20. Yuanjing, C.; Banglin, C.; Guodong, Q., *Coord. Chem. Rev.*, 2014, 273, 76-86;
21. Bunzli, J. C. G., *J. Coord. Chem.*, 2014, 67, 3706-3733;
22. Datão, T.; Wei, Z.; Yongsheng, L.; Haomiao, Z.; Xuenyuan, C., *Coord. Chem. Rev.*, 2014, 273, 13-29;
23. Reddy, M. L. P.; Divya, V.; Pavithran, R., *Dalton Trans.*, 2013, 42, 15249-15262;

24. Huang, X.; Han, S.; Huang, W.; Liu, X., *Chem. Soc. Rev*, 2013, 42, 173-201;
25. Kido, J.; Okamoto, Y., *Chem. Rev*, 2002, 102, 2357-2368;
26. Sun, P. P.; Duan, J. P.; Lih, J. J; Cheng, C. H., *Adv. Funct. Mater.*, 2003, 13, 683-691;
27. Wang, Q. M.; Yan, B., *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, 2006, 177, 1-5;
28. Pei, J.; Liu, X. L.; Yu, W. L.; Lai, Y. L.; Niu, Y. H., Cao, Y., *Macromolecules*, 2002, 35, 7274-7280;
29. 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;
30. Tsukube, H.; Shinoda, S., *Chem. Rev.*, 2002, 102, 2389-2403;
31. Elhabiri, M.; Hamacek, J.; Humbert, N.; Bunzlib, J. C. G.; Albrecht-Gary, A. M., *New J. Chem.*, 2004, 28, 1096-1099;
32. Tan, M.; Wang, G.; Hai, X.; Y, Z.; Yuan, J., *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 2896-2901;
33. Kido, L; Nagai, K.; Okamoto, Y., *Chem. Lett.*, 1991, 1267;
34. Kido, L; Nagai, K.; Okamoto, Y., *J. Alloys. Compd.*, 1993, 30, 192;
35. Nakada, N.; Tsutsui, T.; Saito, S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, 33, 863;
36. Huang, L.; Wang, K. Z.; Huang, C. H.; Li, F. Y.; Huang, Y. Y., *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 790;
37. Eliseeva, S. V.; Bunzli, J. C. G., *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 189;
38. Iwanaga, H.; Amano, A.; Aiga, F.; Harada, K. Oguchi., *J. Alloys Compd.*, 2006, 408-412, 921;
39. Aiga, F.; Iwanaga, H.; Amano, A., *J. Phys. Chem. A.*, 2005, 109, 11312;
40. Wang, H.; Ele, P.; Liu, S., Shi, J.; Gong, M., *Appl. Phys. B.*, 2009, 97, 481;
41. Lima, Nathalia B. D.; Gonçalves, Simone M. C.; Júnior, Severino A.; Simas, Alfredo M., *SCI REP-UP*, 2013, 3, 2395;
42. Lima, Nathalia B. D.; Silva, Anderson I. S.; Gonçalves, Simone M. C.; Simas, Alfredo M., *J. of Luminescence*, 2015, 170, 505-512;
43. Lima, Nathalia B. D.; Silva, Anderson I. S.; Junior, G. P. C.; Simas, Alfredo M.; Gonçalves, Simone M. C., *Plos One*, 2015, 10, 0143998;
44. Binnemans K. Rare-earth beta-diketonates. *Handb Phys Chem Rare Earths*. 2005; 35: 107–272;
45. 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;
46. Silva, A. I. S.; Santos, V.F.C.; Lima, Nathalia B.DE; Simas, A.; Gonçalves, S.M.C.

- Substantial luminescence enhancement in ternary europium complexes by coordination of different ionic ligands. *RSC Advances*, 2016, v. 00, p. 1-11;
47. Yang, D.; Xu, Y.; Yao, Y.; Zhang, J.; Wang, J.; Wang, Y. Um complexo Ionic Europium (III) emissor de luz vermelha Aplicado perto do sintetizador LED UV. *Conh.* 2016, 221, 236 – 241;
 48. Dom, N.; Zhao, X.; Yang, Y.; Li, L.; Zhang, A.; Jia, H.; Liu, X. Síntese e propriedades luminescentes do complexo de térbio contendo ácido 4-benzoilbenzóico para aplicação em LEDs baseados em NUV. *J. Terras Raras* 2016, 34, 130 – 136;
 49. Zhao, Y.-W.; Zhang, F.-Q.; Zhang, X.-M. Híbridos de Lantanídeos de Componentes Únicos Baseados em Estrutura Metáico-Orgânica para Luz Branca Ultravioleta LED. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 24123- 24130;
 50. Kalyakina, AS; Utochnikova, VV; Sokolova, EY; Vashchenko, AA; Lepnev, LS; Van Deun, R.; Trigub, AL; Zubavichus, YV; Hoffmann, M.; Mühl, S. Fabricação de filme fino OLED a partir de O-fenoxibenzoato de Terbium mal solúvel através de complexos de ligantes mistos solúveis. *Org. Elétron.* 2016, 28, 319 – 329;
 51. Utochnikova, V.; Kalyakina, AS; Bushmarinov, IS; Vashchenko, AA; Marciniak, L.; Kaczmarek, AM; Van Deun, R.; Bräse, S.; Kuzmina, NP Lanthanide 9-Anthracenate: Emissores solúveis em solução para Efficient Purely NIR que emitem OLEDs sem host. *J. Mater. Chem. C* 2016, 4, 9848 – 9855;
 52. Jia, L.; Zhou, T.; Xu, J.; Xu, Z.; Zhang, M.; Wang, Y.; Li, Z.; Zhu, T. Nanocompósitos Poliméricos de Lantanídeos Induzidos por Luz Visível Baseados em Argilas para Aplicações em Bioimagens. *J. Mater. Sci.* 2016, 51, 1324 – 1332;
 53. Zhu, T.; Tao, Z.; Jia, L.; Luo, Y.-F.; Xu, J.; Chen, R.-H.; Ge, Z.-J.; Mãe, T.-L.; Chen, H. multifuncional. Nanocomposite Baseado em haloisita Nanotubos luminescentes para a eficiente Bioimaging e Imagem por Ressonância Magnética. *Int. J. Nanomed.* 2016, 11, 4765 – 4776;
 54. Zhao, C.; dom, Y.; Ren, J.; Qu, X. Progresso Recente em Complexos de Lantanídeos para Detecção de DNA e Direcionamento de Estruturas Específicas de DNA. *Inorg. Chim. Acta* 2016 , 452 , 50 – 61;
 55. Jiang, X.; Tian, F.; Yang, F.; Dou, X.; Wang, J.; Canção, Y. Projeto e Síntese de uma Sonda Fluorescente de Novos Lantanídeos (EuIII-Dtpa- (Bis) melamina) e Aplicação em Detecção de Melamina em Sensores de Produtos de Leite, *B*, 2017 , 238 , 605 – 612;
 56. George, TM; Krishna, MS; Reddy, MLP Uma Biossonda Luminescente Lysosome Visível Baseada em um Complexo de β -Dicetonato de Európio para Aplicações de Imagem Celular. *Dalton Trans.* 2016, 45, 18719- 18729;
 57. Nanotechnology Timeline Nano, www.nano.gov, 2016;
 58. Reiss, Gunter; Hutten, Andreas; Magnetic Nanoparticles. *Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots*, 2010;
 59. Khan, Firdos Alam; *Biotechnology Fundamentals*. CRC Press. 2012, pag. 328;

60. Link <https://incrivel.club/admiracao-curiosidades/6-tecnologias-do-passado-cujos-segredos-se-perderam-251810/amp>, acessado em 12 de dezembro de 2020;
61. Link <https://www.istockphoto.com/br/foto/louças-início-da-idade-média-gm507401005-45343598>, acessado em 12 de dezembro de 2020;
62. Rawson, Philip S.; *Ceramics. University of Pennsylvania Press*, 1984;
63. Faraday, Michel; Experimental Relations of Gold (and other metals) to Light. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 1857, 147, 145-181;
64. Beilby, G. T.; The Effects of Heat and of Solvents on Thin Films of Metal. *Proceedings of the Royal Society A.* 1903, 72, 477-486;
65. Torner, T.; Transparent Silver and Metallic Films. *Proceedings of the Royal Society A.* 1908, 81 (548), 301-310;
66. ISO 80004-2; Nanotechnologies – Vocabulary – Part 2: Nano-Objects. *International Organization for Standardization*, 2015;
67. Beilby, G.T. "The Effects of Heat and of Solvents on Thin Films of Metal". *Proceedings of the Royal Society A.* 1903, 72 (477–486): 226–235;
68. Hewakuruppu, Y. L.; Dombrovsky, L. A.; Chen, C.; Timchenko, V.; Jiang, X.; Baek, S.; Taylor, R. A. "Plasmonic "pump–probe" method to study semi-transparent nanofluids". *Applied Optics.* 2013, 52 (24): 6041–6050;
69. Link https://en.wikipedia.org/wiki/Colloidal_gold, acessado em 12 de dezembro de 2020;
70. Buffat, Ph.; Borel, J.-P. "Size effect on the melting temperature of gold particles". *Physical Review A.* 1976, 13 (6): 2287–2298;
71. Wu, Jiang; Yu, Peng; Susha, Andrei S.; Sablon, Kimberly A.; Chen, Haiyuan; Zhou, Zhihua; Li, Handong; Ji, Haining; Niu, Xiaobin. "Broadband efficiency enhancement in quantum dot solar cells coupled with multispiked plasmonic nanostars". *Nano Energy.* 2015, 13: 827–835;
72. Taylor, Robert A; Otanicar, Todd; Rosengarten, Gary. "Nanofluid-based optical filter optimization for PV/T systems". *Light: Science & Applications.* 2012, 1 (10);
73. Taylor, Robert A.; Otanicar, Todd P.; Herukerrupu, Yasitha; Bremond, Fabienne; Rosengarten, Gary; Hawkes, Evatt R.; Jiang, Xuchuan; Coulombe, Sylvain. "Feasibility of nanofluid-based optical filters". *Applied Optics.* 2013, 52 (7): 1413–22;
74. Taylor, Robert A; Phelan, Patrick E; Otanicar, Todd P; Adrian, Ronald; Prasher, Ravi. "Nanofluid optical property characterization: Towards efficient direct absorption solar collectors". *Nanoscale Research Letters.* 2011, 6 (1): 225;
75. Gubin, Sergey P. *Magnetic nanoparticles. Wiley-VCH*, 2009;
76. Farias, Patricia M.A.; Andrade, Arnaldo C.S.D.; Cardozol, Olavo D.F.; Tabosa, Terezinha; Silva, Tania M.B.; Silva, Josivandro N.; Plasmonic nanocomposites: Synthesis, characterization and applications in biosensing. *Microscopy: advances in scientific research and education.* 2015, 863-867;

77. Mitchnick, MA; Fairhurst, D; Pinnell, SR (1999). "Microfine zinc oxide (Z-cote) as a photostable UVA/UVB sunblock agent". *Journal of the American Academy of Dermatology*. 1999, 40 (1): 85–90;
78. Sunscreen. U.S. *Food and Drug Administration*, 2016;
79. "The Textiles Nanotechnology Laboratory". *nanotextiles.human.cornell.edu*, 2016;
80. Link <https://www.stylourbano.com.br/as-roupas-inteligentes-sao-o-futuro-da-industria-eletronica/>, acessado em 20 de dezembro de 2020;
81. Taylor, Robert; Coulombe, Sylvain; Otanicar, Todd; Phelan, Patrick; Gunawan, Andrey; Lv, Wei; Rosengarten, Gary; Prasher, Ravi; Tyagi, Himanshu. "Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids". *Journal of Applied Physics*. 2013, 113 (1): 011301–011301–19;
82. Evans, B. "Nano-particle drag prediction at low Reynolds number using a direct Boltzmann–BGK solution approach" (PDF). *Journal of Computational Physics*. 2018, 352: 123–141;
83. Granqvist, C. G.; Buhrman, R. A. "Ultrafine metal particles". *Journal of Applied Physics*. 1976, 47 (5): 2200–2219;
84. Hennes, M.; Lotnyk, A.; Mayr, S. G. "Plasma-assisted synthesis and high-resolution characterization of anisotropic elemental and bimetallic core–shell magnetic nanoparticles". *Beilstein J. Nanotechnol.* 2014, 5: 466–475;
85. Llamasa, D.; Ruano, M.; Martinez, L.; Mayoral, A.; Roman, E.; García-Hernández, M.; Huttel, Y. "The ultimate step towards a tailored engineering of core@shell and core@shell nanoparticles". *Nanoscale*. 2014, 6 (22): 13483–13486;
86. Corriu, Robert & Anh, Nguyễn Trong. *Molecular Chemistry of Sol-Gel Derived Nanomaterials*. John Wiley and Sons, 2009;
87. Agam, M. A.; Guo, Q. "Electron Beam Modification of Polymer Nanospheres". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2007, 7 (10): 3615–9;
88. Kralj, Slavko; Makovec, Darko. "Magnetic Assembly of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticle Clusters into Nanochains and Nanobundles". *ACS Nano*. 2015, 9 (10): 9700–9707;
89. Murphy, C.J. "Materials science. Nanocubes and nanoboxes". *Science*. 2002, 298 (5601): 2139–41;
90. Powers, Kevin W.; Palazuelos, Maria; Moudgil, Brij M.; Roberts, Stephen M. "Characterization of the size, shape, and state of dispersion of nanoparticles for toxicological studies". *Nanotoxicology*. 2007, 1 (1): 42–51;
91. Tiede, Karen; Boxall, Alistair B. A.; Tear, Steven P.; Lewis, John; David, Helen; Hassellöv, Martin. "Detection and characterization of engineered nanoparticles in food and the environment". *Food Additives & Contaminants: Part A*. 2008, 25 (7): 795–821;

92. Linsinger, Thomas P.J.; Roebben, Gert; Solans, Conxita; Ramsch, Roland. "Reference materials for measuring the size of nanoparticles". *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2011, 30 (1): 18–27;
93. Hoshino, A; Fujioka, K; Oku, T; Nakamura, S; Suga, M; Yamaguchi, Y; Suzuki, K; Yasuhara, M; Yamamoto, K (2004). "Quantum dots targeted to the assigned organelle in living cells". *Microbiology and Immunology*. 2004, 48 (12): 985–94;
94. Suzuki, KG; Fujiwara, TK; Edidin, M; Kusumi, A. "Dynamic recruitment of phospholipase C γ at transiently immobilized GPI-anchored receptor clusters induces IP $_3$ –Ca $^{2+}$ signaling: single-molecule tracking study 2". *The Journal of Cell Biology*. 2007, 177 (4): 731–42;
95. Sung, KM; Mosley, DW; Peelle, BR; Zhang, S; Jacobson, JM. "Synthesis of monofunctionalized gold nanoparticles by fmoc solid-phase reactions". *Journal of the American Chemical Society*. 2004, 126 (16): 5064–5;
96. Howarth, M; Liu, W; Puthenveetil, S; Zheng, Y; Marshall, LF; Schmidt, MM; Wittrup, KD; Bawendi, MG; Ting, AY. "Monovalent, reduced-size quantum dots for imaging receptors on living cells". *Nature Methods*. 2008, 5 (5): 397–9;
97. H; Yang, H; Alivisatos, AP. "Discrete nanostructures of quantum dots/Au with DNA". *Journal of the American Chemical Society*. 2004, 126 (35): 10832–3;
98. "Nanoparticles play at being red blood cells", 2011;
99. Farias, Patrícia M. A.; Galembeck, André; Mendonça, Wilson S.; Stingl, Andreas. The Colloidal Quantum Dots Suitability for Long Term Cell Imaging. *Journal of Advances in Chemistry*. 2018, v. 15, p. 6275-6281;
100. Farias, P. M. A.; Santos, B. S.; Thomaz, A. A.; Ferreira, R. C.; Menezes, F. D.; César, C. L.; Fontes, A. Fluorescent II-VI Semiconductor Quantum Dots in Living Cells: Nonlinear Microspectroscopy in an Optical Tweezers System. *Journal of Physical Chemistry*. 2008, B, v. 112, p. 2734-2737;
101. Farias, Patrícia M. A.; Fontes, Adriana; Galembeck, André; Figueiredo, Regina C. B. Q.; Santos, Beate S. Fluorescent II-VI semiconductor Quantum Dots: potential tools for biolabeling and diagnostic. *Journal of Brazilian Chemical Society*. 2008, v. 19, p. 1200-1206;
102. Farias, P; Santos, B; Fontes, A.; Vieira, A.; Silva, D.; Castro Neto, A.; Chaves, C.; Da Cunha, A.; Scordo, D.; Amaral, J. Colloidal semiconductor quantum dots: Potential tools for new diagnostic methods. *Applied Surface Science*, 2008, v. 255, p. 691-693;
103. Silva, Fernanda Oliveira; Viol, L. C. de Souza; Ferreira, D. L.; Alves, J. L. A.; Schiavon, M. A.; O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. *Química Nova*. 2010, 33, 1933-1939;
104. Hardman, Ron; A toxicologic review of *Quantum Dots*: Toxicity depends on physicochemical and environmental factors. *Environmental Health Perspectives*. 2006, 114 (2): 165-172;
105. Derfus, Austin M.; Probing the cytotoxicity of semiconductor *Quantum Dots*. *Nano Letters*. 2004, 4 (1), 11-18;

106. Parak, W.J.; Boudreau, R.; Gros, M. Le; Gerion, D.; Zanchet, D.; Micheel, C.M.; Williams, S.C.; Alivisatos, A.P.; Larabell, C. Cell Motility and Metastatic Potential Studies Based on Quantum Dot Imaging of Phagokinetic Tracks. *Advanced Materials*. 2002, 14 (12), 1521-4095;
107. Lima, Nathalia B. D.; Silva, Anderson I. S.; Santos, Vanessa F. C.; Gonçalves, Simone M. C.; Simas, Alfredo M. Europium complexes: choice of efficient synthetic routes from RM1 thermodynamic quantities as figures of merit. *RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences*. 2017, v. 7, p. 20811-20823;
108. Silva, Anderson I. S.; Lima, Nathalia B. D.; Simas, Alfredo M.; Gonçalves, Simone M. C; Europium Complexes: Luminescence Boost by a Single Efficient Antenna Ligand. *ACS Omega*. 2017, v. 2, p. 6786-6794;
109. Ramos, Carlos Matias; Figueiredo, Elói; Engenharia Civil: Uma perspectiva sobre a formação e a profissão. 2020, Lisboa: Edições Universitárias Lusófonas;
110. F. Pino, P. Fermo, M. LaRussa, S. Ruffolo, V. Comite, J. Baghdachi, E. Pecchioni, F. F ratini, G. Cappelletti, Advanced mortar coatings for cultural heritage protection. Durability towards prolonged UV and outdoor exposure *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2017, 24, pp. 12608-12617;
111. H. Paiva, L.P. Esteves, P.B. Cachim, V.M. Ferreira, Rheology and hardened properties of single-coat render mortars with different types of water retaining agentes. *Construct. Build. Mater.* 2009, 23, pp. 1141-1146;
112. H. Barberousse, B. Ruot, C. Yéprémian, G. Boulon, An assessment of façade coatings against colonisation by aerial algae and cyanobacteria. *Build. Environ.* 2007, 42, pp. 2555-2561;
113. M.C. Ramos, J.A. Barbosa, Basic unit cost simulation from free-stall design to dairy cattle confinement using different construction techniques. *Eng. Agrícola*. 2016, 36, pp. 972-983;
114. S. Botas, R. Veiga, A. Velosa, Bond strength in mortar/ceramic tile interface-testing procedure and adequacy evaluation. *Mater. Struct.* 2017, 50, p. 211;
115. NBR 7200 - Execução de revestimento de paredes e tetos de argamassas inorgânicas – Procedimento, 1998;
116. A.K. Padmini, K. Ramamurthy, M.S. Mathews, Influence of parent concrete on the properties of recycled aggregate concrete. *Construct. Build. Mater.* 2009, 23, pp. 829-836;
117. C.C. Santos, L.O.V. dalla Valentina, F.C. Cuzinsky, L.C. Witsmiszyn, Interlocking concrete paving blocks produced with foundry sand waste. *Mater. Sci. Forum*. 2018, 912, pp. 191-195;
118. Z. Chen, J.S. Li, C.S., Poon, Combined use of sewage sludge ash and recycled glass cullet for the production of concrete blocks. *J. Clean. Prod.* 2018, 171, pp. 1447-1459;
119. T.R. Naik, V.M. Patel, D.M. Parikh, M.P, Tharaniyil, Utilization of used foundry sand in concrete. *J. Mater. Civ. Eng.* 1994, 6, pp. 254-263;

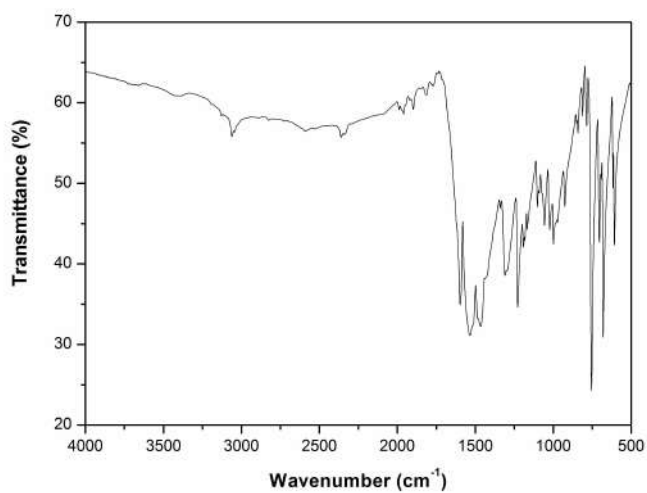
120. A.S. Al-Harthy, M.A. Halim, R. Taha, K.S. Al-Jabri, The properties of concrete made with fine dune sand. *Constr. Build. Mater.* 2007, 21, pp. 1803-1808;
121. K. Sakr, E. EL-Hakim, Effect of high temperature or fire on heavy weight concrete properties. *Cement Concr. Res.* 2005, 35, pp. 590-596;
122. B. Walker, Fish assemblages associated with artificial reefs of concrete aggregates or quarry stone offshore Miami Beach, Florida, USA, *Aquat. Living Resour.* 2002, 15, pp. 95-105;
123. J.-T.D., Z. Li, Effects of metakaolin and silica fume on properties of concrete, *ACI Mater. J.* 2002, 99, pp. 393-398;
124. M.S.E. Mohamed, M. Rashwan, Abdel Rahman Megahed, Effect of local metakaolin on properties of concrete and its sulphuric acid resistance, *J. Eng. Sci. Assiut Univ. Fac. Eng.* 2015, 43, pp. 183-199;
125. M. Narmatha, T.F. Kala, Analyse the mechanical properties of metakaolin using as a partial replacement of cement in concrete, *Int. J. Civ. Eng.* 2017, 4, pp. 25-30;
126. M.L. de S. Rezende, J.W.B. do Nascimento, G. de A. Neves, H.C. Ferreira, The effect of metakaolin on the durability of concrete hollow blocks used in masonry: evaluation of degradation caused by driving rain, *Rem Rev. Esc. Minas.* 2015, 68, pp. 21-27;
127. E. Badogiannis, S. Tsivilis, Exploitation of poor Greek kaolins: durability of metakaolin concrete, *Cement Concr. Compos.* 2009, 31, pp. 128-133;
128. R. Mirmoghtadaei, M. Mohammadi, N. Ashraf Samani, S. Mousavi, The impact of surface preparation on the bond strength of repaired concrete by metakaolin containing concrete, *Constr. Build. Mater.* 2015, 80, pp. 76-83;
129. O. Ortega-Morales, J.L. Montero-Muñoz, J.A. Baptista Neto, I.B. Beech, J. Sunner, C. Gaylarde, Deterioration and microbial colonization of cultural heritage stone buildings in polluted and unpolluted tropical and subtropical climates: A meta-analysis, *Int. Biodeterior. Biodegradation.* 2019, 143, 104734;
130. V.G. Rosato, Pathologies and biological growths on concrete dams in tropical and arid environments in Argentina, *Mater. Struct.* 2008, 41, 1327–1331;
131. T.C. Tim, Challenges and opportunities in tropical concreting, *Procedia Eng.* 2014, 95, 348–355
132. C. Niken, Rainal, M. Karami, P. Sasana, Deep-hair-cracks mechanism of rigid pavement in humid tropical weather, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2020, 857, 012028;
133. T. Chu, J. Zheng, D. Chen, T. Nguyen, E. Elbashiry, V. Tang, Utilization of Industrial Waste in Cement in a Marine Environment with a Tropical Climate, *J. Mar. Sci. Eng.* 2019, 7, 245;
134. C. Lors, E. Dorelle, H. Miokono, D. Damidot, Interactions between *Halothiobacillus neapolitanus* and mortars: Comparison of the biodeterioration between Portland cement and calcium aluminate cement, *Int. Biodeterior. Biodegradation.* 2017, 121, 19–25;

135. S. Uthaman, R.P. George, V. Vishwakarma, D. Ramachandran, B. Anandkumar, U. Kamachi Mudali, Enhanced biodeterioration resistance of nanophase modified fly ash concrete specimens: Accelerated studies in acid producing microbial cultures, *Environ. Prog. Sustain. Energy*. 2019, 38, 457–466;
136. M. Harilal, B. Anandkumar, B.B. Lahiri, R.P. George, J. Philip, S.K. Albert, Enhanced biodeterioration and biofouling resistance of nanoparticles and inhibitor admixed fly ash based concrete in marine environments, *Int. Biodeterior. Biodegradation*. 2020, 155, 105088;
137. J.F. Marquez-Peñaranda, M. Sanchez-Silva, J. Husserl, E. Bastidas-Arteaga, Effects of biodeterioration on the mechanical properties of concrete, *Mater. Struct.* 2016, 49, 4085–4099;
138. N.B.D. Lima, V.A. Rogerio, M.K.D.L. Belarmino, A.I.S. Silva, R.U.F. Ioras, R.A. Oliveira, N.B.D. Lima; A chemical rationalization of the processing and application of the mortar coatings: structural, thermodynamic, and fluorescence properties. *J. Mol. Struct.* 2018, 1164, pp. 546-555;
139. J.J.P. Stewart; Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *J. Mol. Model.* 2013, 19, pp. 1-32;
140. Figura do site <https://blogdaliga.com.br/funcao-chapisco-emboco-e-reboco/>, acessado em 03 de janeiro de 2020;
141. Figura do site <https://reciclos.ufop.br/news/materiais-cimenticios-suplementares-alto-desempenho-tecnologico>, acessado em 03 de janeiro de 2020;
142. Guia Básico de Utilização do Cimento Portland (BT-106); Associação Brasileira do Cimento Portland; São Paulo, 2002.

APÊNDICE A - CARACTERIZAÇÕES

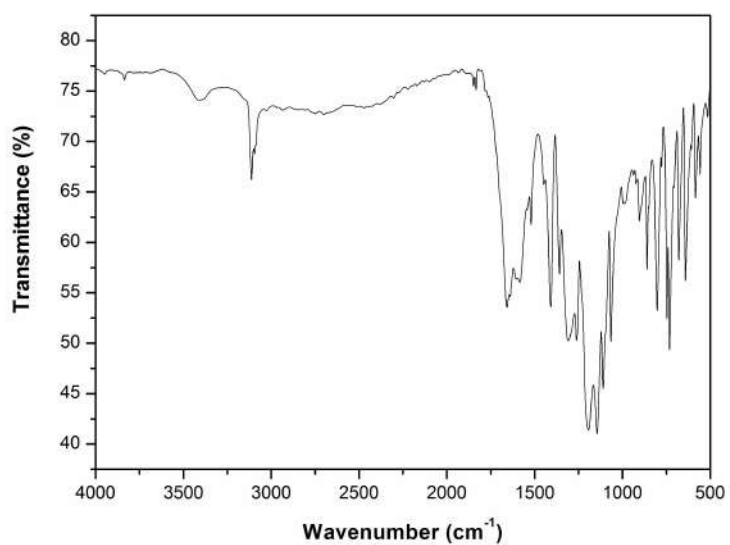
Ligantes Livres

Figura 43 - Espectro de Infravermelho do Ligante Livre DBM.



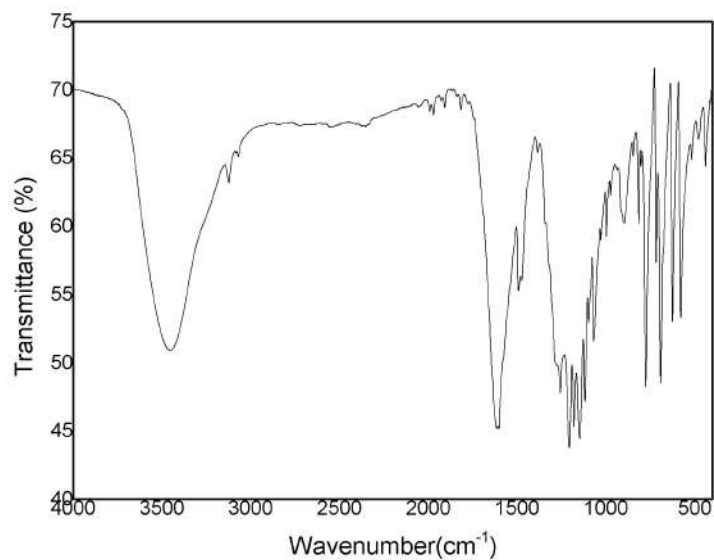
Ligante Livre DBM (pastilha de KBr): ν =C-H 3060 cm^{-1} –3038 cm^{-1} , ν C=O 1599 cm^{-1} .

Figura 44 - Espectro de Infravermelho do Ligante Livre TTA.



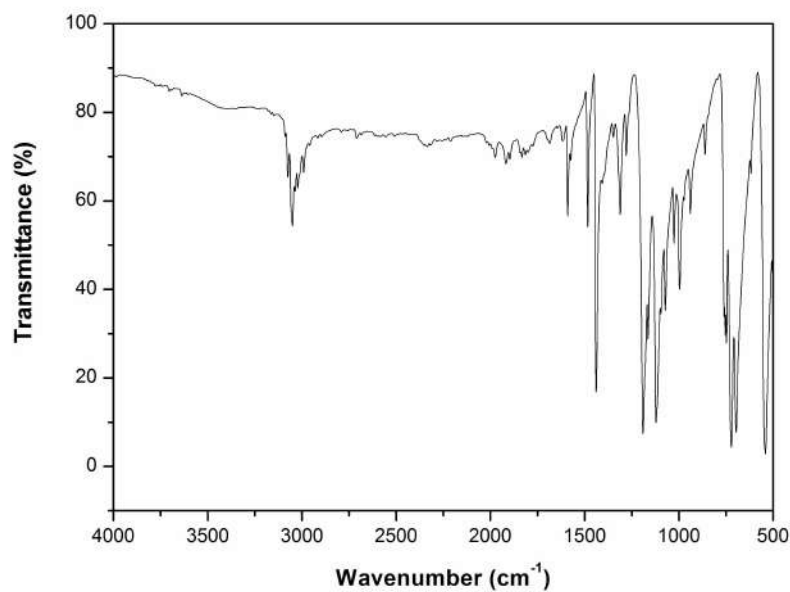
Ligante Livre TTA (pastilha de KBr): ν =C-H 3107 cm^{-1} –3087 cm^{-1} , ν C=O 1655 cm^{-1} .

Figura 45 - Espectro de Infravermelho do Ligante Livre BTFA.

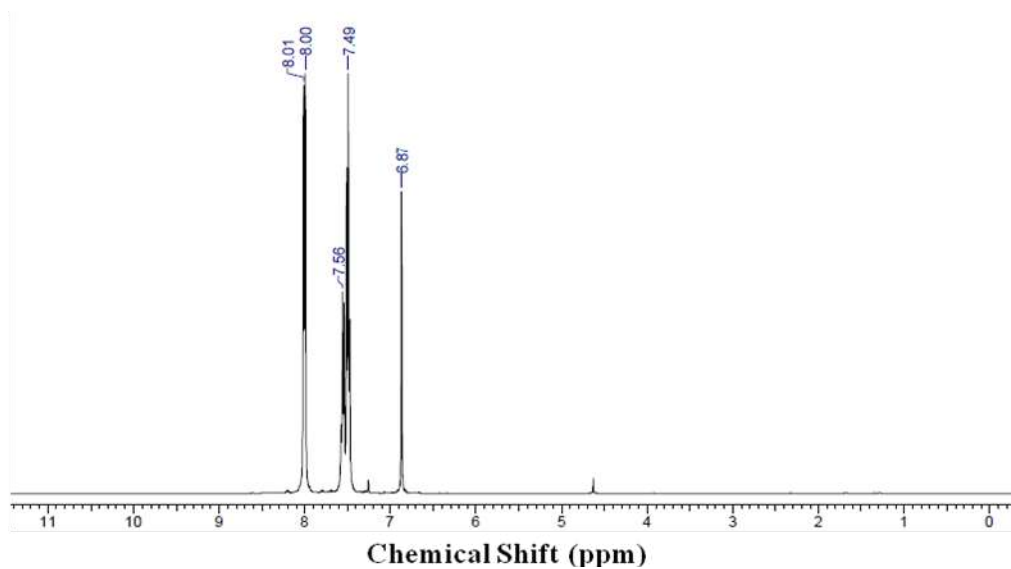


Ligante Livre BTFA (pastilha de KBr): ν =C-H 3111 cm^{-1} –3097 cm^{-1} , ν C=O 1635 cm^{-1} .

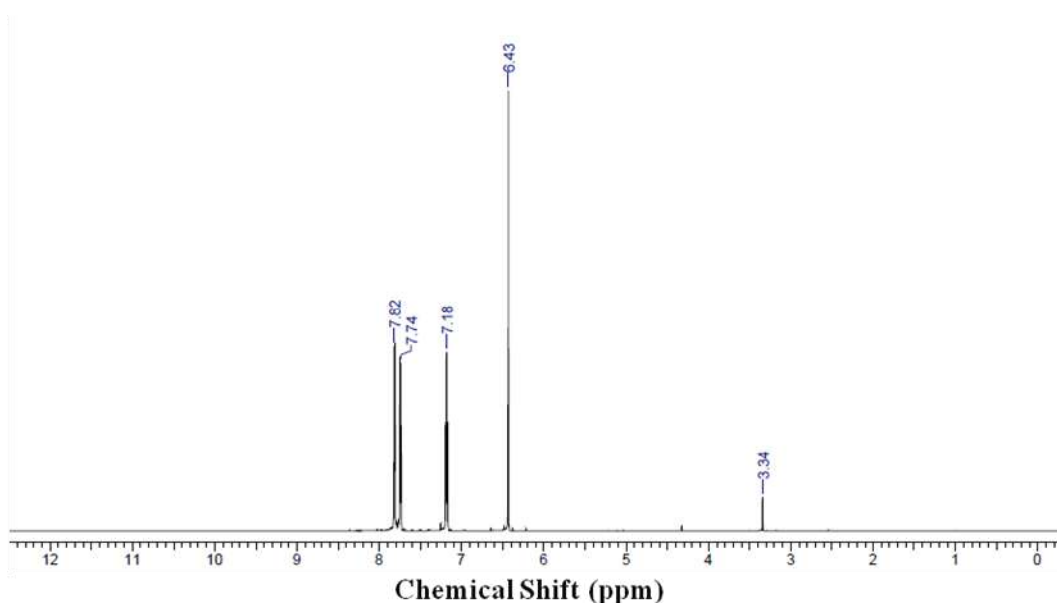
Figura 46 - Espectro de Infravermelho do Ligante Livre TPPO.



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

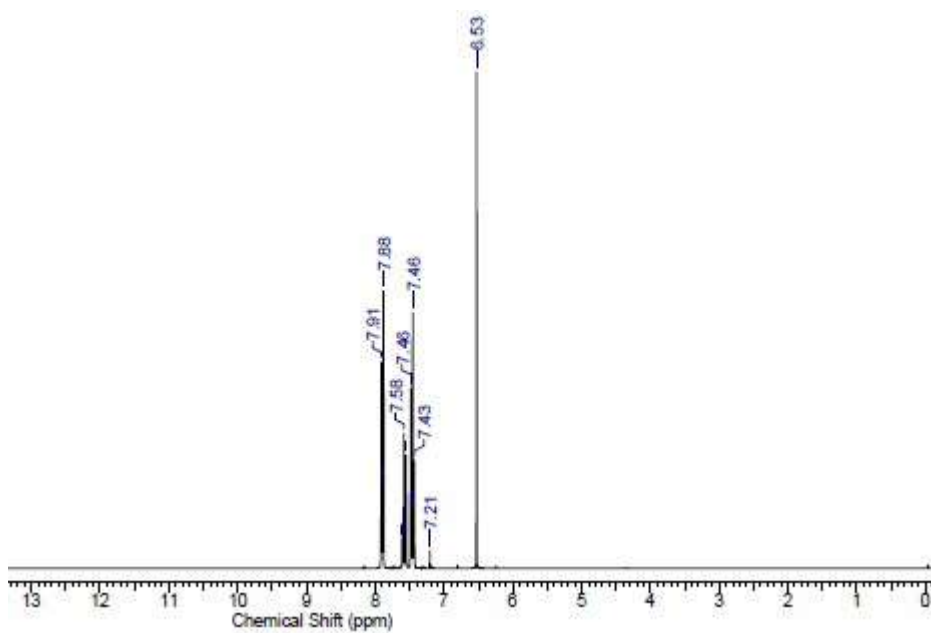
Figura 47 - Espectro RMN de ^1H do Ligante Livre DBM.

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

Figura 48 - Espectro RMN de ^1H do Ligante Livre TTA.

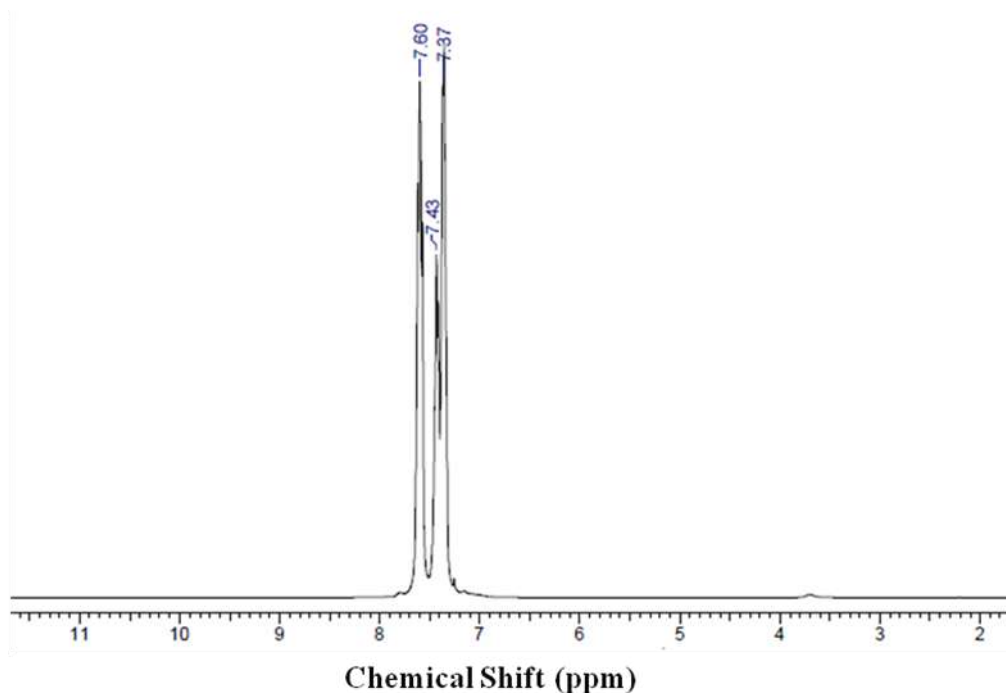
Ligante Livre TTA (400 MHz, CDCl_3): 8.72-6.43 ppm (m, Ar.), 3.34 ppm (m, CH_2).

Figura 49 - Espectro RMN de ^1H do Ligante Livre BTFA.



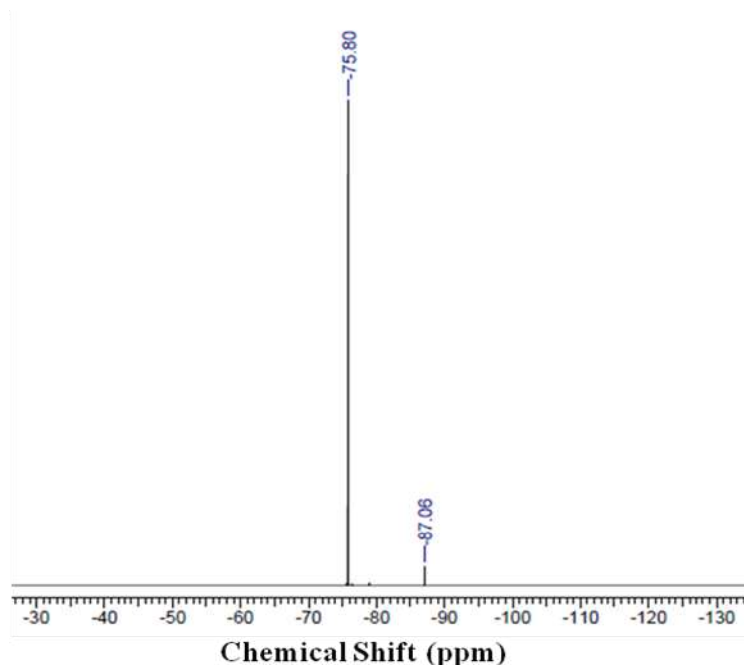
Ligante Livre BTFA (400 MHz, CDCl_3): δ 7.91-6.53 ppm (m, Ar.).

Figura 50 - Espectro RMN de ^1H do Ligante Livre TPPO.



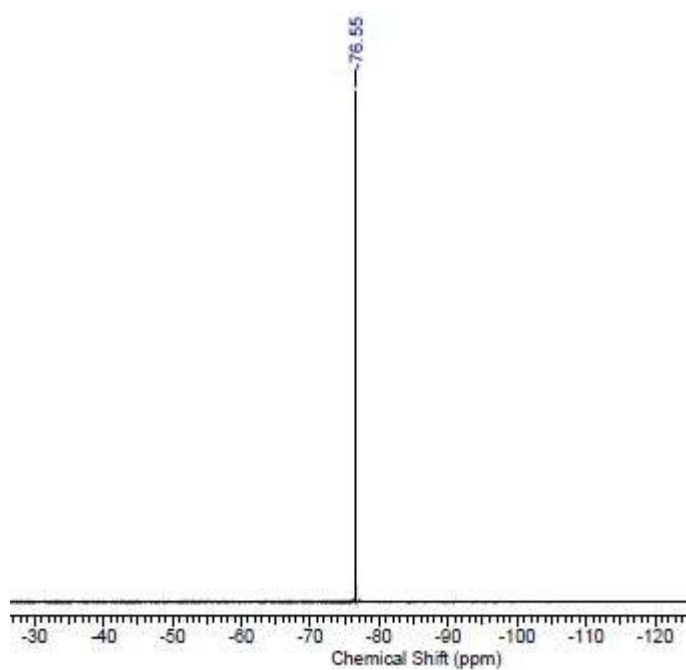
Ligante Livre TPPO (400 MHz, CDCl_3): δ 7.60-7.37 ppm (m, Ar.).

Figura 51 - Espectro RMN de ^{19}F do Ligante Livre TTA.



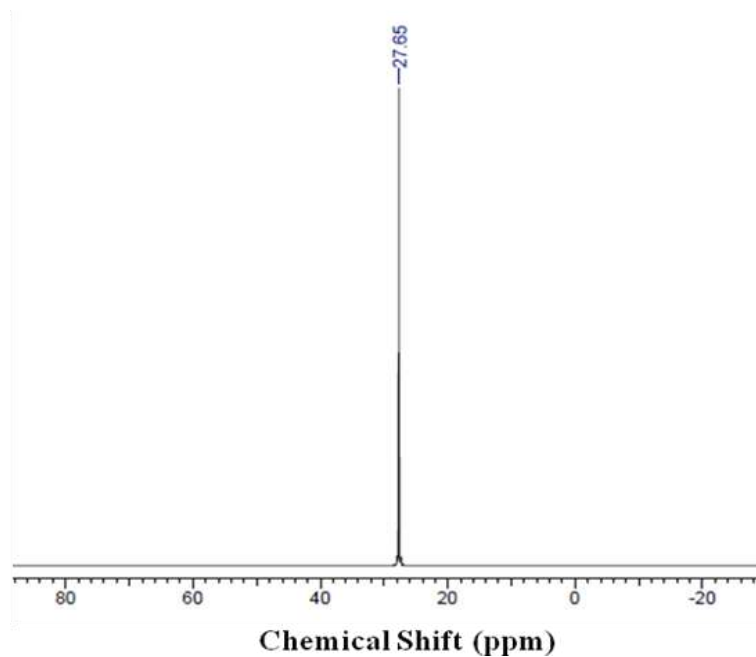
Ligante Livre TTA (400 MHz, CDCl_3): δ -75.80 ppm.

Figura 52 - Espectro RMN de ^{19}F do Ligante Livre BTFA.



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

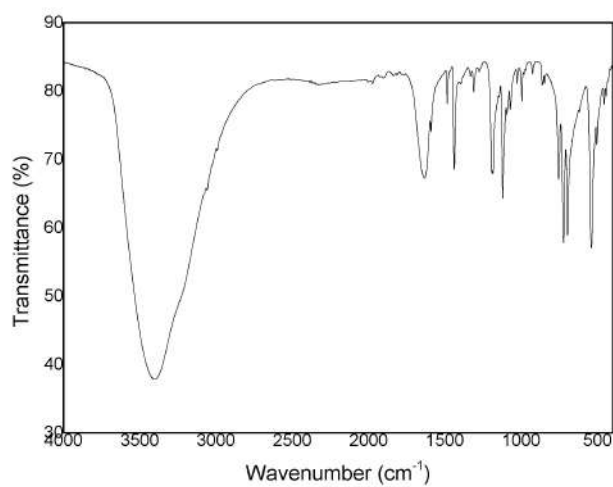
Figura 53 - Espectro RMN de ^{31}P do Ligante Livre TPPO.



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

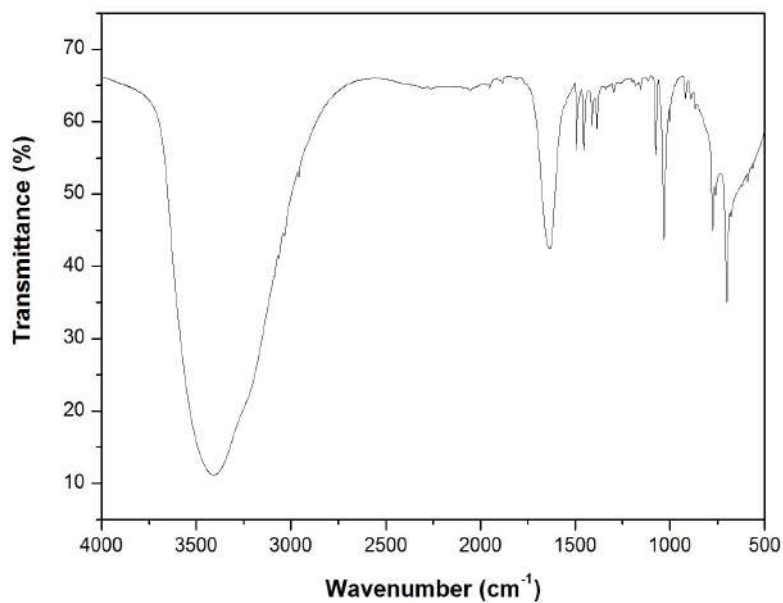
Complexos Sintetizados de Etapa por Etapa pela Síntese Rápida

Figura 54 - Espectro de Infravermelho do $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$.



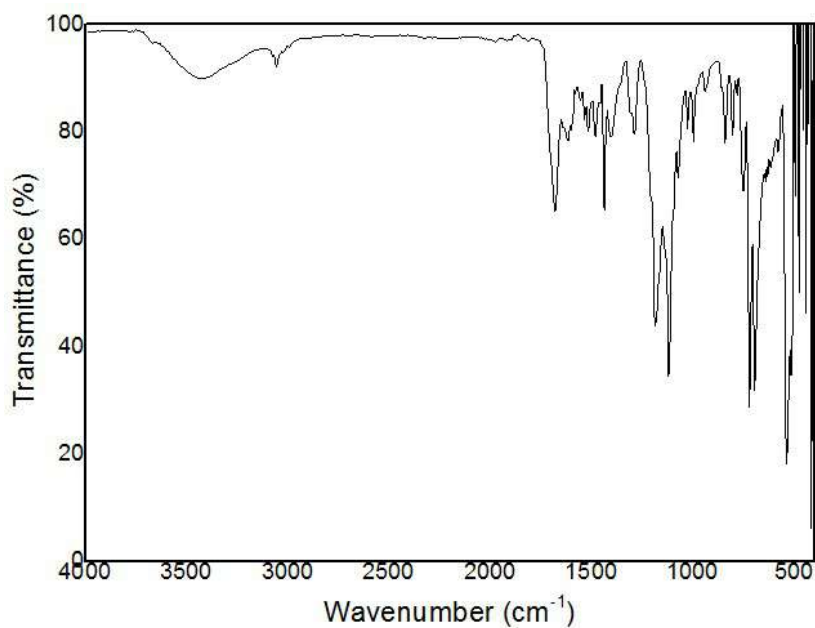
$[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ (pastilha de KBr): $\nu_{\text{O-H}}$ 3435 cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}}$ 1118 cm^{-1} .

Figura 55 - Espectro de Infravermelho do $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$.



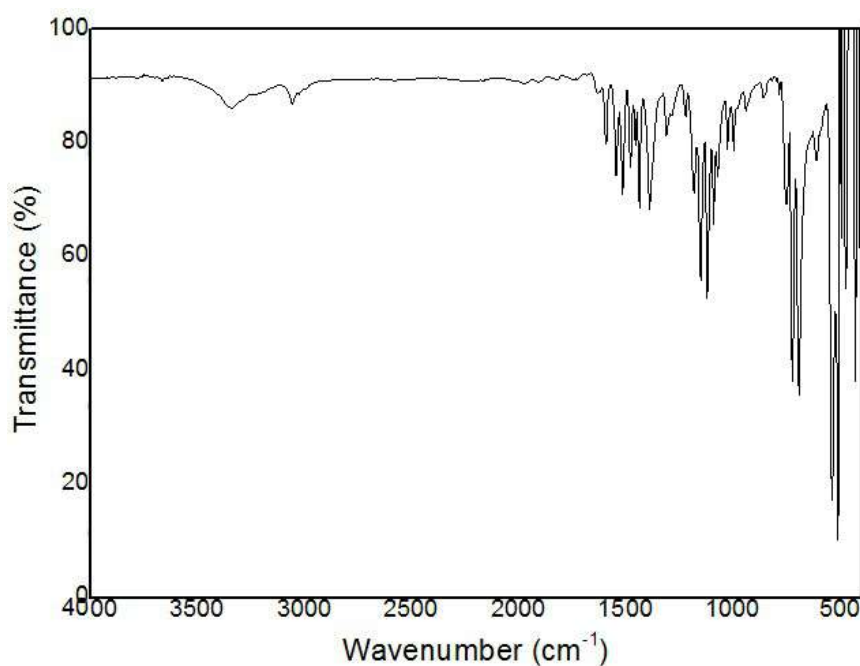
$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ (pastilha de KBr): $\nu_{\text{O-H}}$ 3424 cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}}$ 1099 cm^{-1} .

Figura 56 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$.



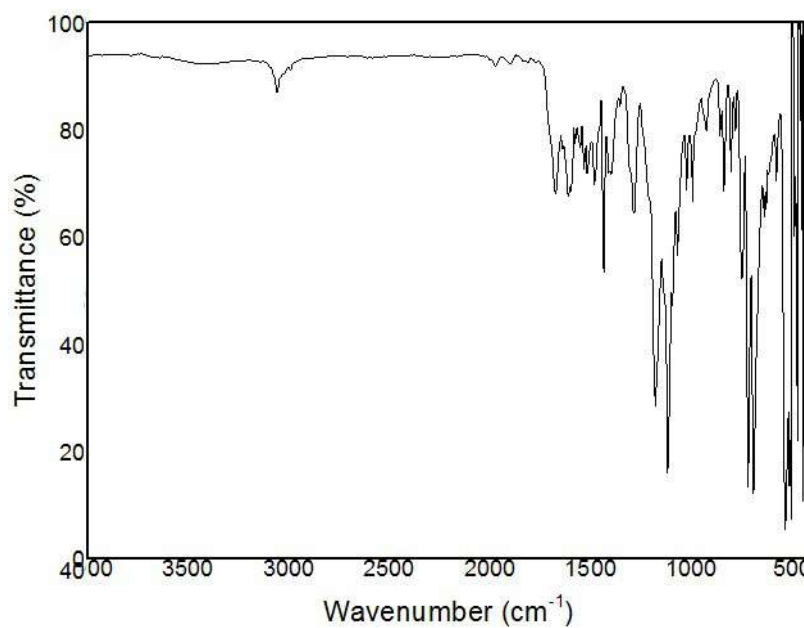
$\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$ (pastilha de KBr): $\nu_{\text{O-H}}$ 3429 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1612 cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}}$ 1109 cm^{-1} .

Figura 57 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.



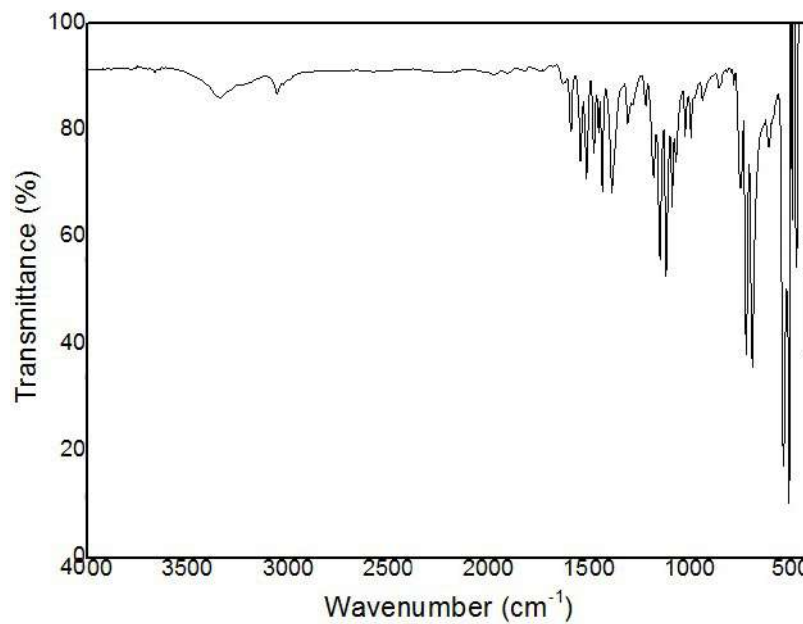
$\text{EuCl}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$ (pastilha de KBr): $\nu=\text{O}-\text{H}$ 3441 cm^{-1} , $\nu\text{C}-\text{H}$ 3063–3042 cm^{-1} , $\nu\text{C}=\text{O}$ 1626 cm^{-1} , $\nu\text{P}=\text{O}$ 1116 cm^{-1} .

Figura 58 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.



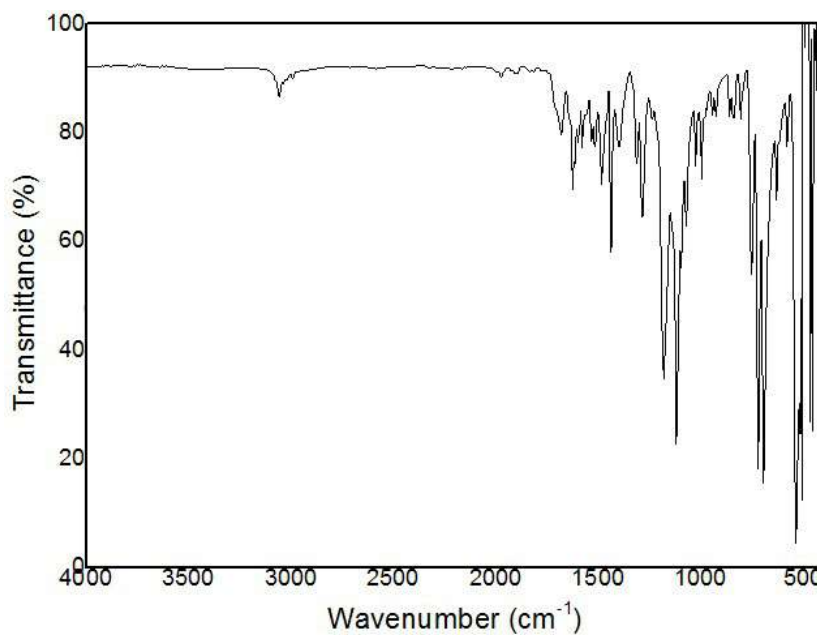
$\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$ (pastilha de KBr): $\nu=\text{O}-\text{H}$ 3444 cm^{-1} , $\nu\text{C}-\text{H}$ 3066–3031 cm^{-1} , $\nu\text{C}=\text{O}$ 1608 cm^{-1} , $\nu\text{P}=\text{O}$ 1113 cm^{-1} .

Figura 59 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.



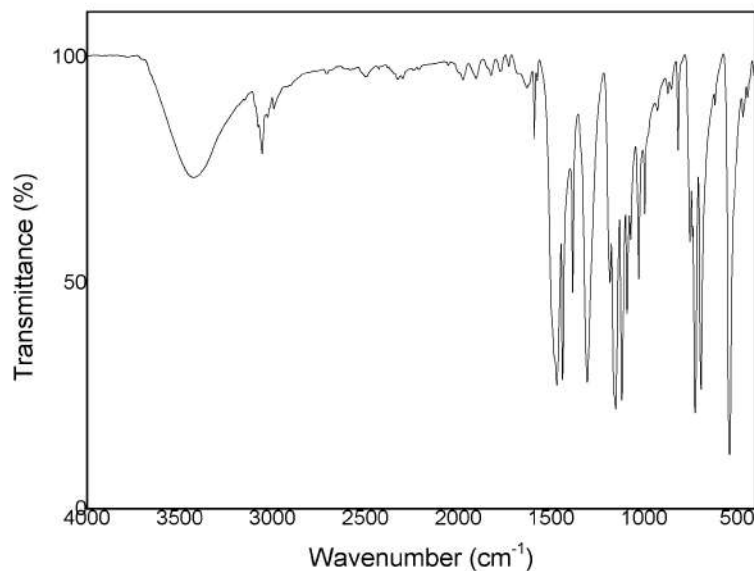
$\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$ (pastilha de KBr): $\nu_{\text{C-H}}$ 3046–3037 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1607 cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}}$ 1116 cm^{-1} .

Figura 60 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.



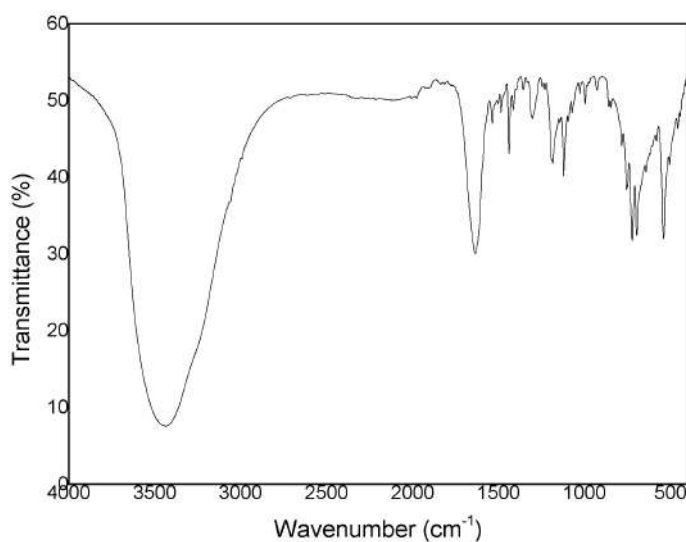
$\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$ (pastilha de KBr): $\nu_{\text{O-H}}$ 3449 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H}}$ 3048–3037 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1603 cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}}$ 1115 cm^{-1} .

Figura 61 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto.



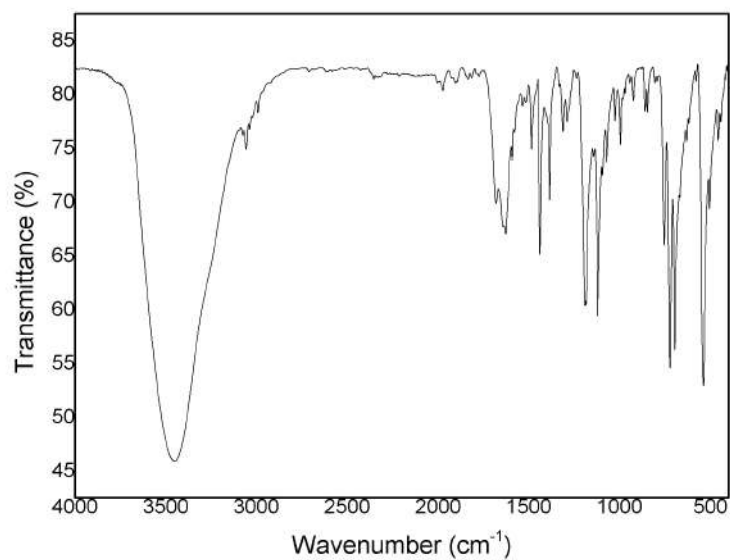
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto (pastilha de KBr): $\nu(\text{O-H})$ 3434 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H})$ $3060\text{--}3032\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=O})$ 1611 cm^{-1} , $\nu(\text{P=O})$ 1117 cm^{-1} .

Figura 62 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3$.



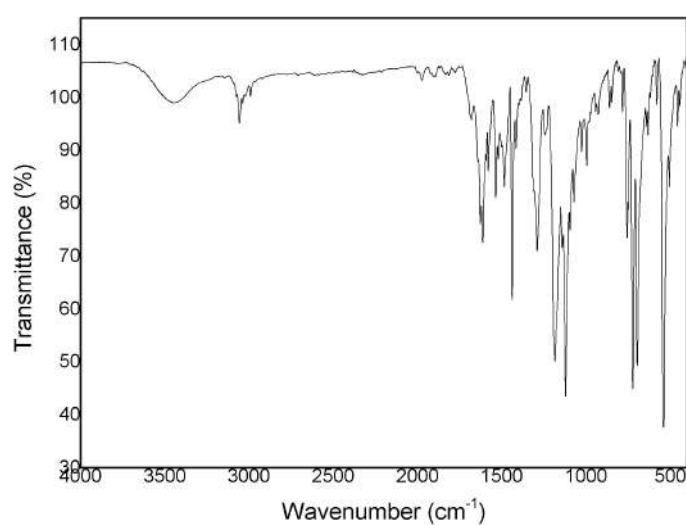
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3$ (pastilha de KBr): $\nu(\text{O-H})$ 3446 cm^{-1} , $\nu(\text{C=O})$ 1622 cm^{-1} , $\nu(\text{P=O})$ 1124 cm^{-1} .

Figura 63 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.



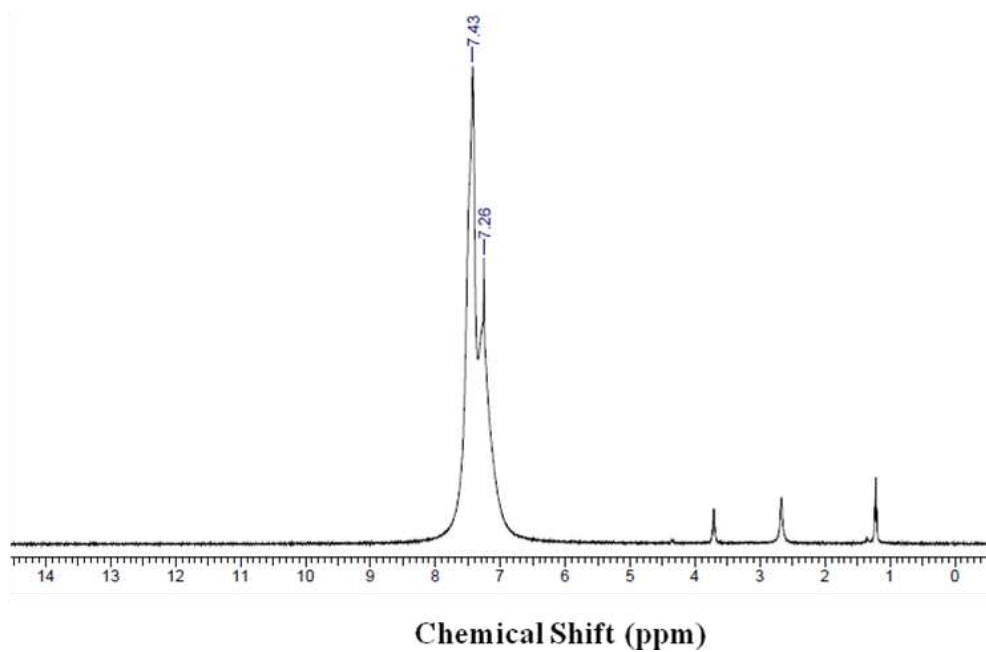
$\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$ (pastilha de KBr): $\nu=\text{O}-\text{H}$ 3445 cm^{-1} , $\nu\text{C}-\text{H}$ $3066\text{--}3030\text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{C}=\text{O}$ 1614 cm^{-1} , $\nu\text{P}=\text{O}$ 1120 cm^{-1} .

Figura 64 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via nitrato.



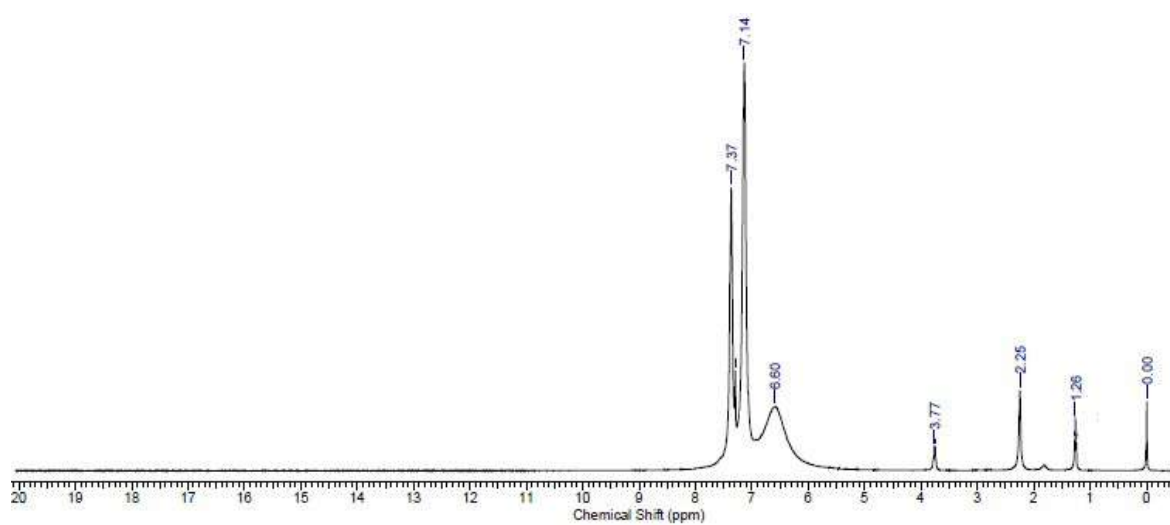
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via nitrato (pastilha de KBr): $\nu=\text{O}-\text{H}$ 3452 cm^{-1} , $\nu\text{C}-\text{H}$ $3060\text{--}3039\text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{C}=\text{O}$ 1619 cm^{-1} , $\nu\text{P}=\text{O}$ 1115 cm^{-1} .

Figura 65 - Espectro RMN de ^1H do $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$.



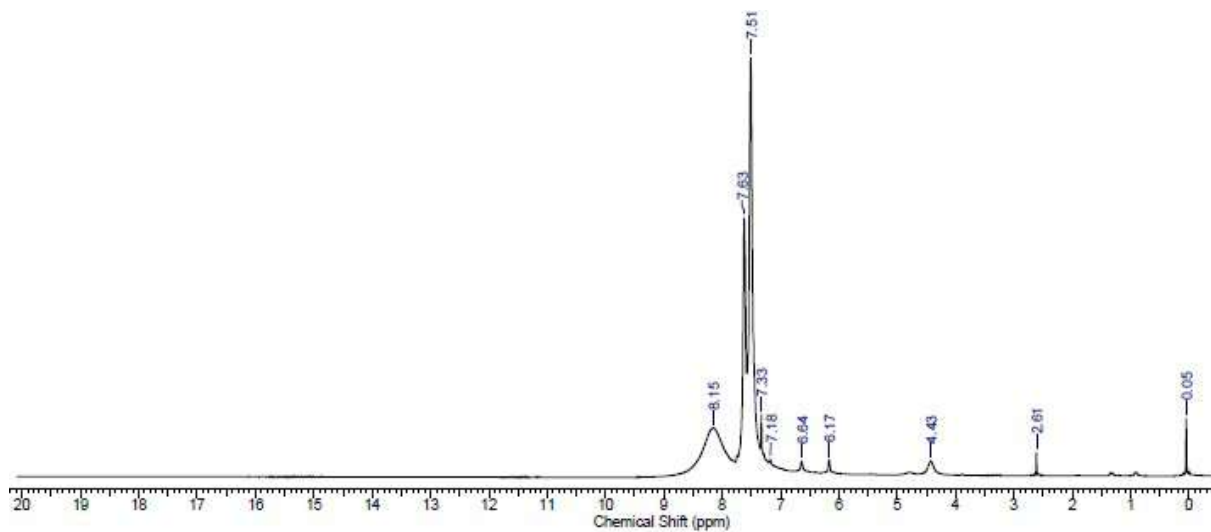
$[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.43 ppm (m, Ar.).

Figura 66 - Espectro RMN de ^1H do $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$.



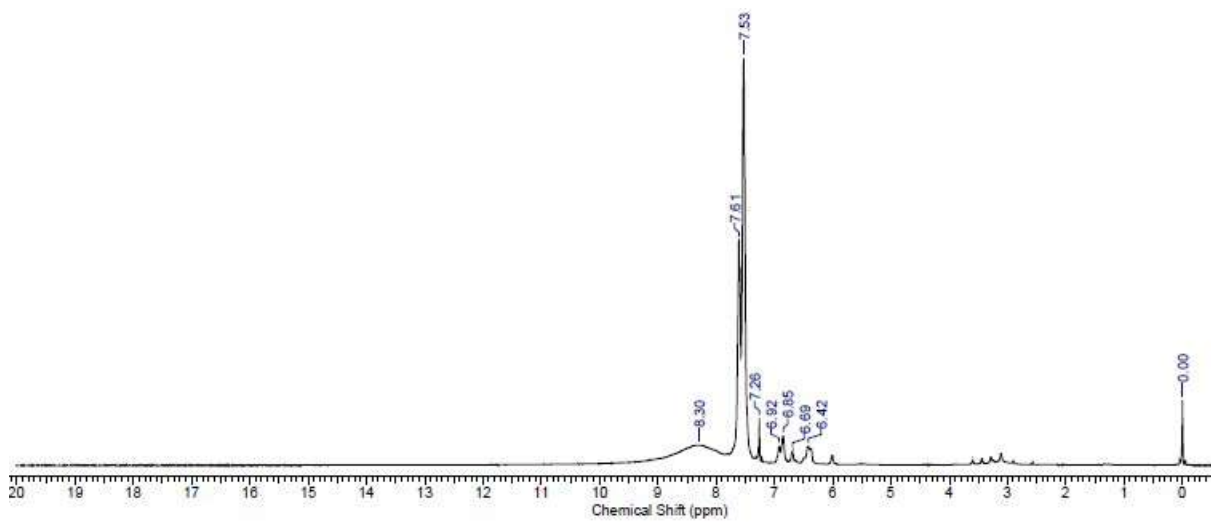
$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.37–6.60 ppm (m, Ar.).

Figura 67 - Espectro RMN de ^1H do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$.



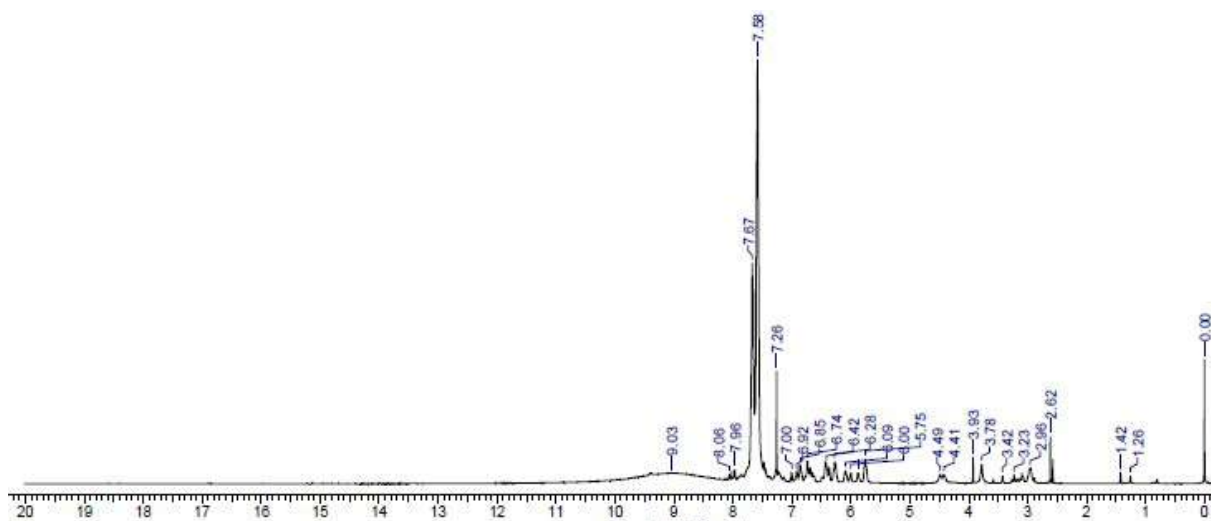
$\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.63–6.17 ppm (m, Ar), δ 8.15 ppm (s, CH).

Figura 68 - Espectro RMN de ^1H do $\text{EuCl}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.



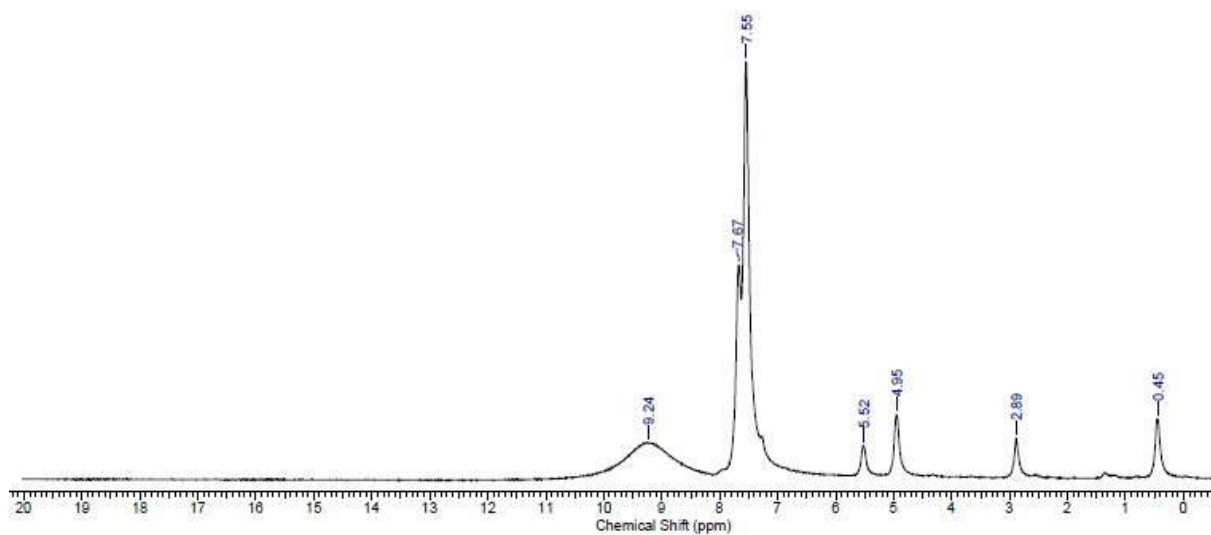
$\text{EuCl}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.61–6.42 ppm (m, Ar), δ 8.30 ppm (s, CH).

Figura 69 - Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.



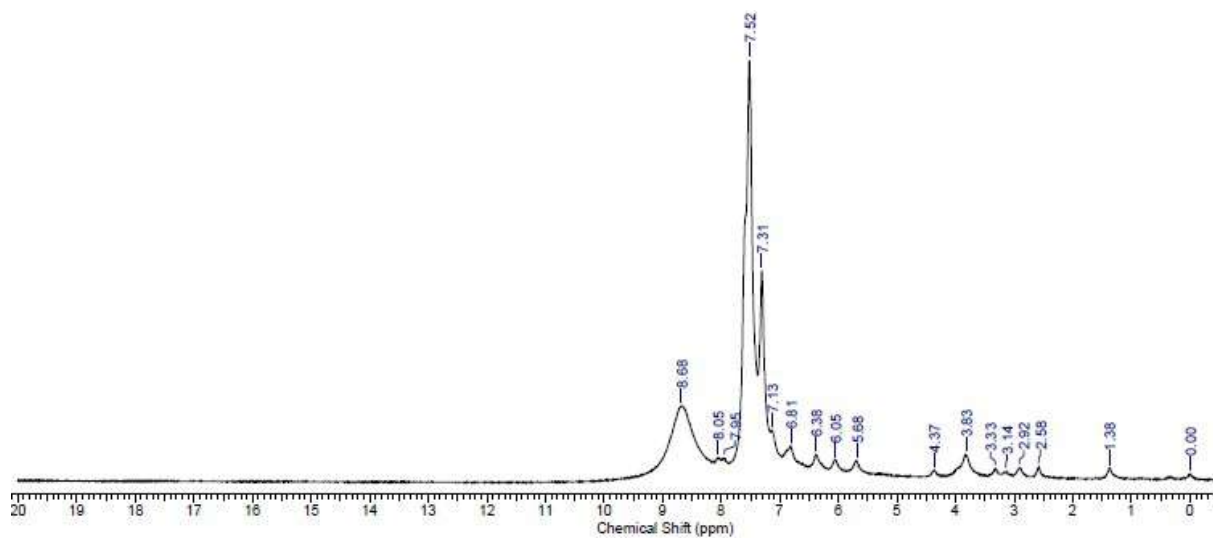
$\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.67–6.74 ppm (m, Ar), δ 9.03 ppm (s, CH).

Figura 70 - Espectro RMN de ^1H do $\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3$.



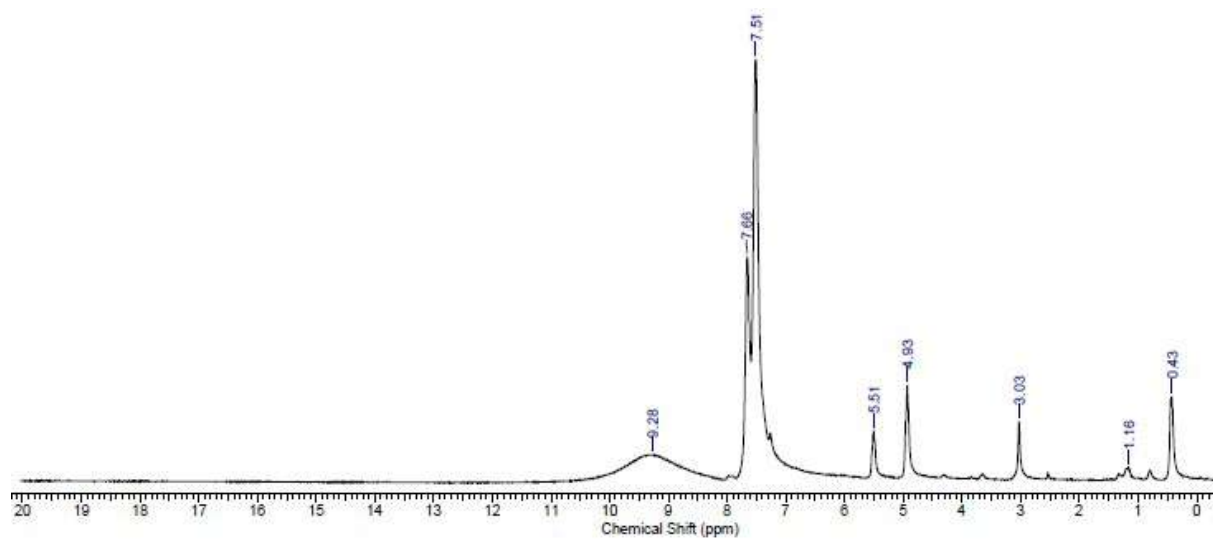
$\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.67–7.55 ppm (m, Ar), δ 9.24 ppm (s, CH).

Figura 71 - Espectro RMN de ^1H do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.



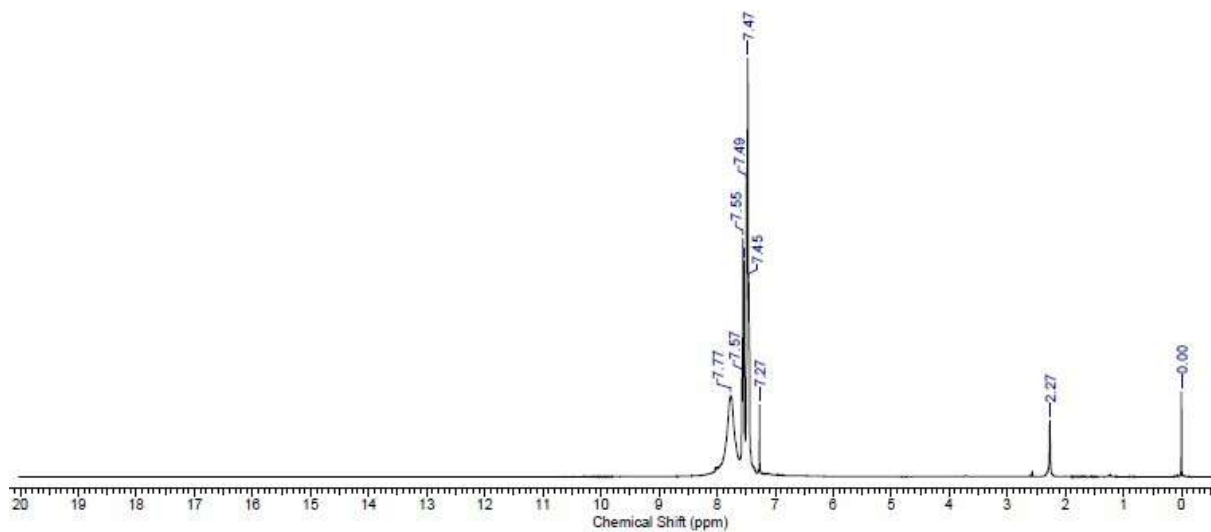
$\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.52–6.08 ppm (m, Ar), δ 8.68 ppm (s, CH).

Figura 72 - Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto.



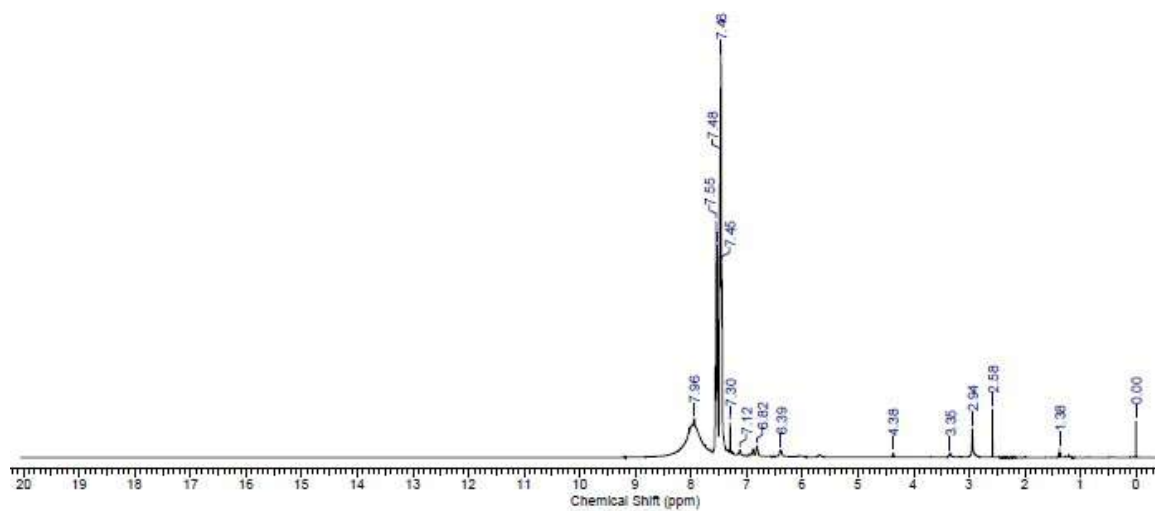
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto (400 MHz, CDCl_3): δ 7.68–7.51 ppm (m, Ar), δ 9.28 ppm (s, CH).

Figura 73 - Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3$.



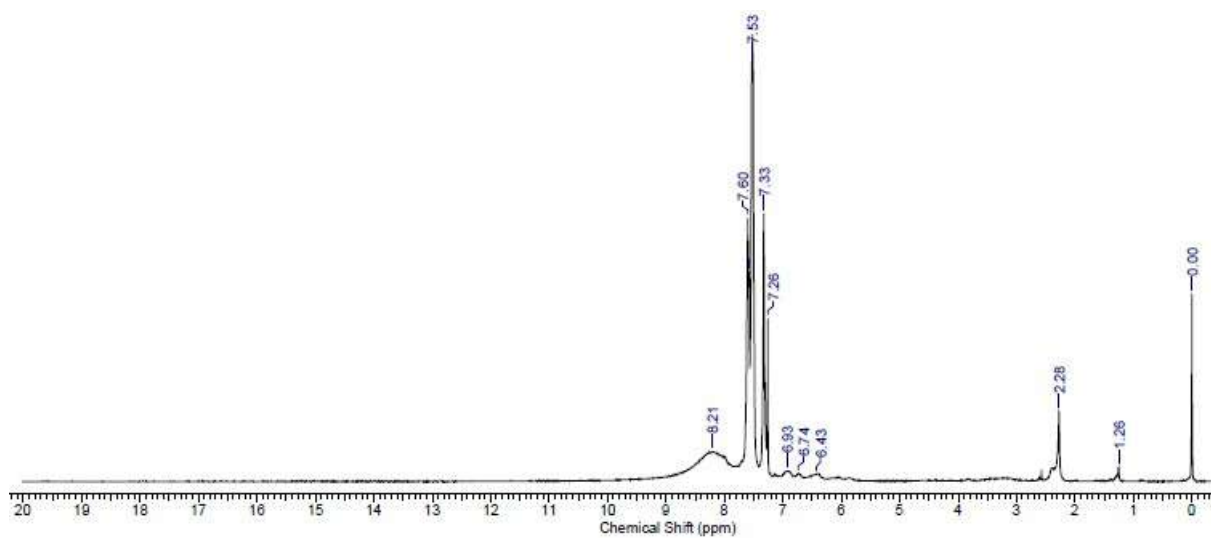
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta 7.57\text{--}7.27$ ppm (m, Ar), $\delta 7.77$ ppm (s, CH).

Figura 74 - Espectro RMN de ^1H do $\text{EuNO}_3(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.



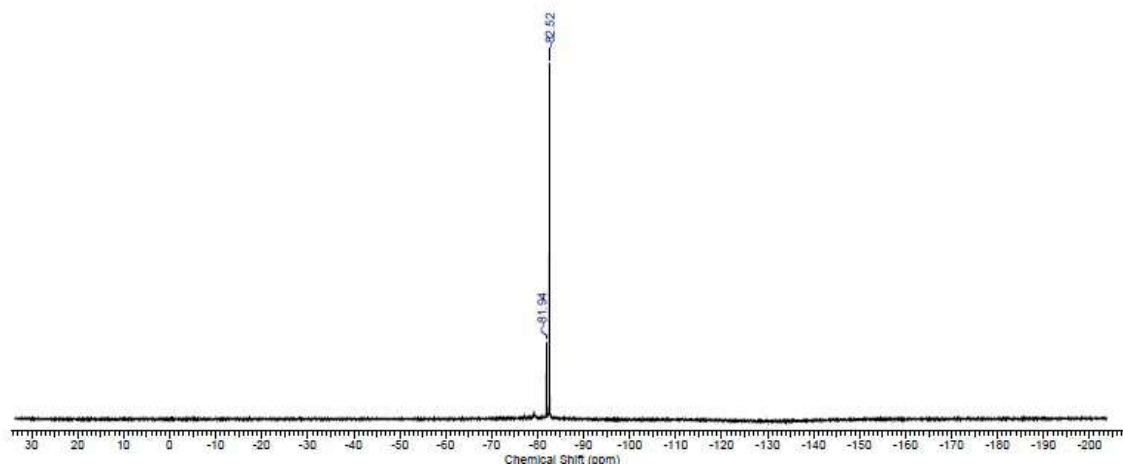
$\text{EuNO}_3(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta 6.82\text{--}7.55$ ppm (m, Ar), $\delta 7.96$ ppm (s, CH).

Figura 75 - Espectro RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via nitrato.



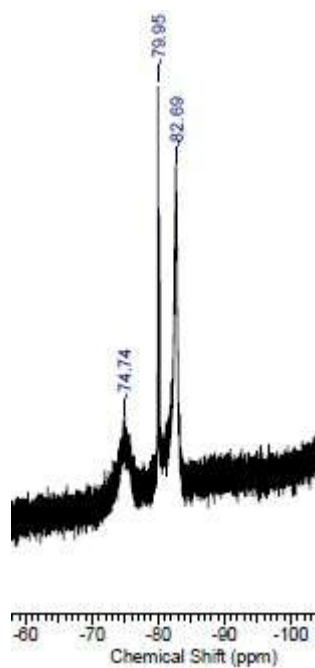
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via nitrato (400 MHz, CDCl_3): δ 7.60–6.43 ppm (m, Ar), δ 8.21 ppm (s, CH).

Figura 76 - Espectro RMN de ^{19}F do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$.



$\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$ (400 MHz, CDCl_3): δ -82 e -83 ppm.

Figura 77 - Espectro RMN de ^{19}F do $\text{EuCl}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.



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

Figura 78 - Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.



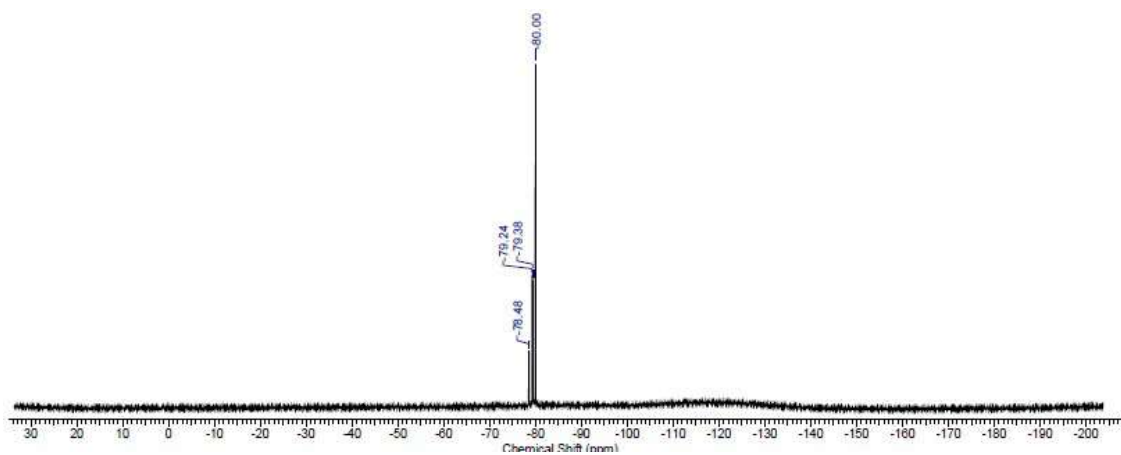
$\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$ (400 MHz, CDCl_3): δ -80 ppm.

Figura 79 - Espectro RMN de ^{19}F do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.



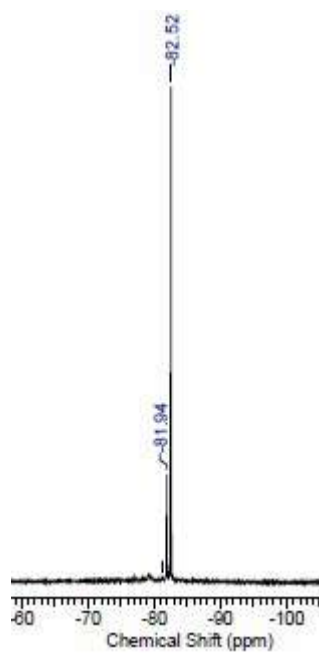
$\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$ (400 MHz, CDCl_3): δ -80 e -79 ppm.

Figura 80 - Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto.



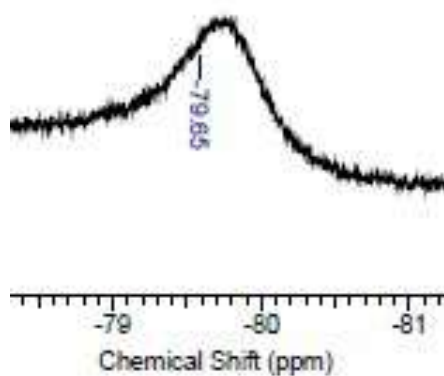
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto (400 MHz, CDCl_3): δ -80 e 79 ppm.

Figura 81 - Espectro RMN de ^{19}F do $\text{EuNO}_3(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.



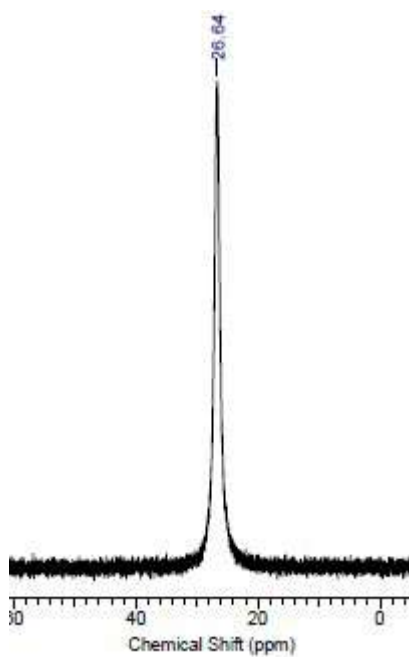
$\text{EuNO}_3(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$ (400 MHz, CDCl_3) - δ -82 ppm.

Figura 82 - Espectro RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via nitrato



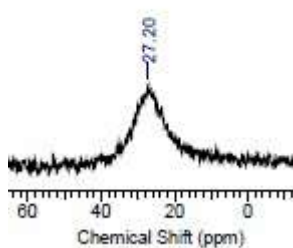
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via nitrato (400 MHz, CDCl_3) - δ -80 ppm.

Figura 83 - Espectro RMN de ^{31}P do $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$.

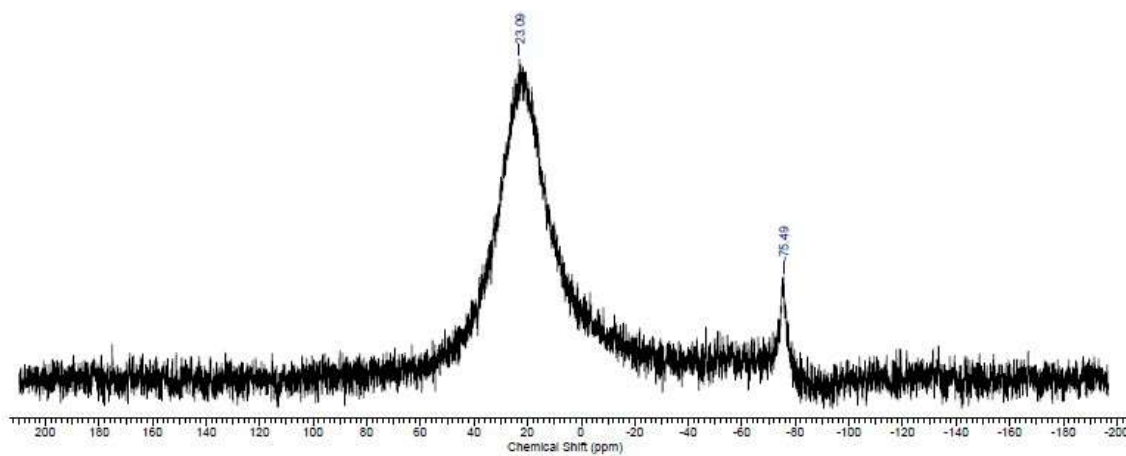


$[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 26 ppm.

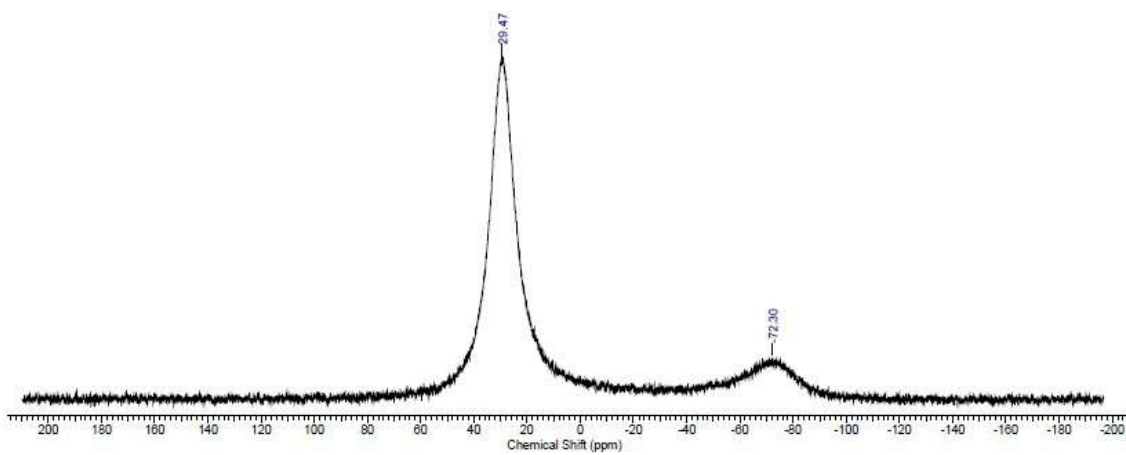
Figura 84 - Espectro RMN de ^{31}P do $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$.



$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ (400 MHz, CDCl_3): δ 27 ppm.

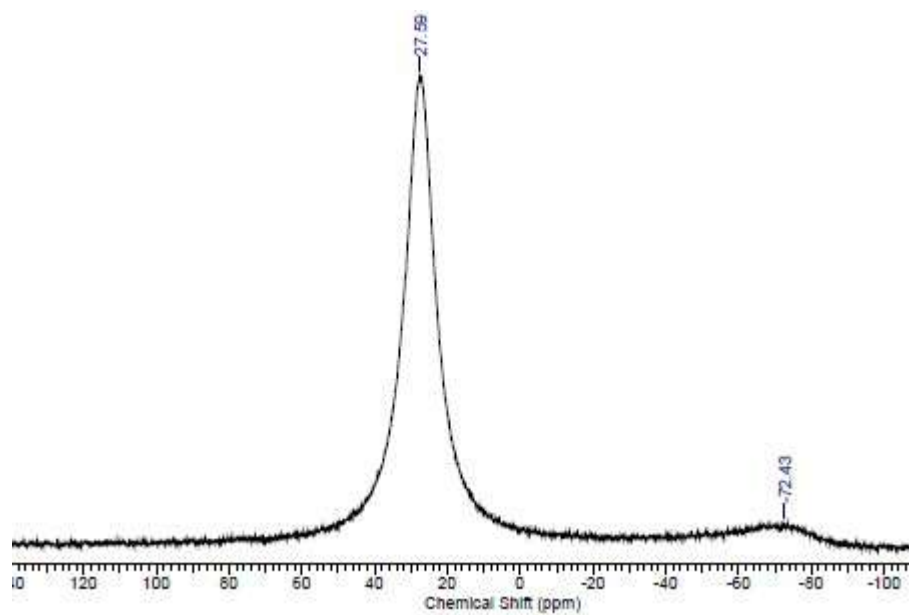
Figura 85 - Espectro RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$.

$\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$ (400 MHz, CDCl_3): δ 23 e -75 ppm.

Figura 86 - Espectro RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.

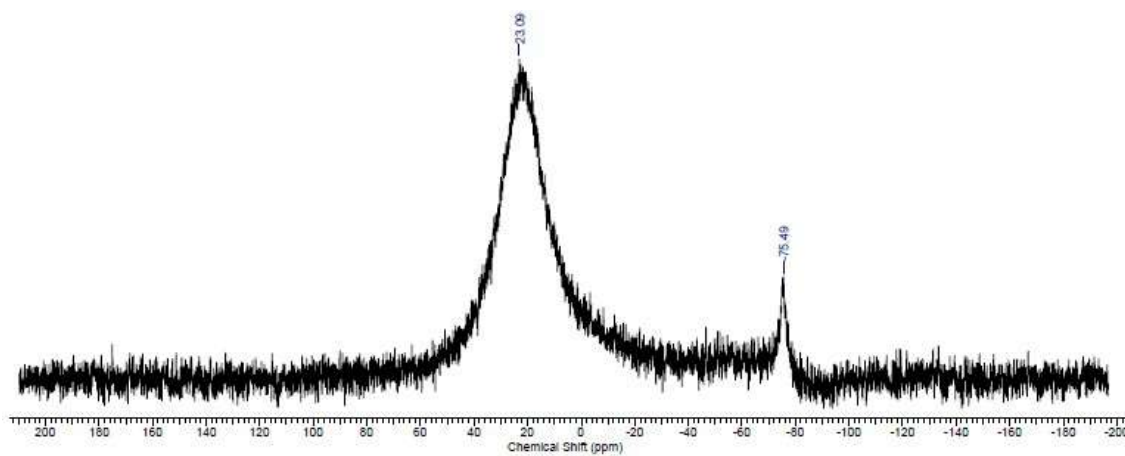
$\text{EuCl}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$ (400 MHz, CDCl_3): δ 29 e -72 ppm.

Figura 87 - Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.



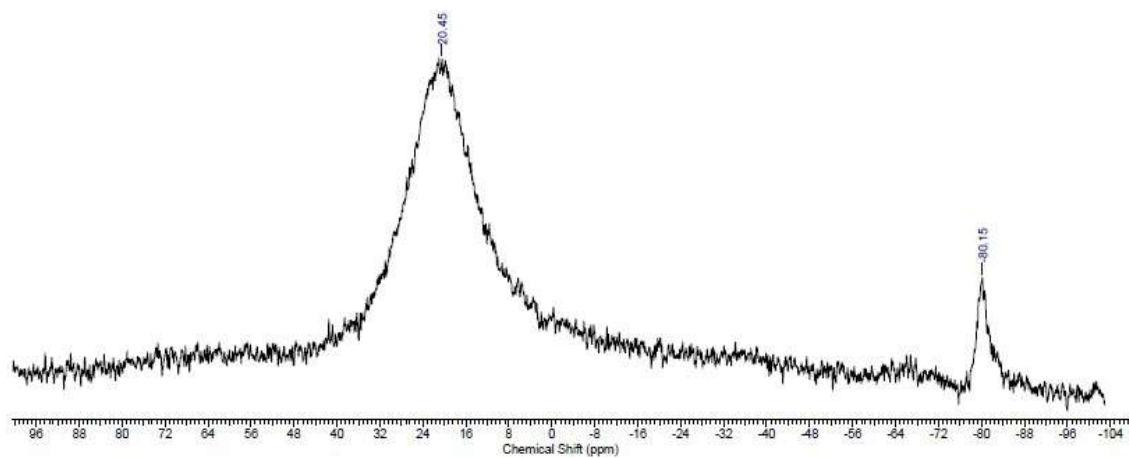
$\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$ (400 MHz, CDCl_3): δ 28 e -72 ppm.

Figura 88 - Espectro RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3$.



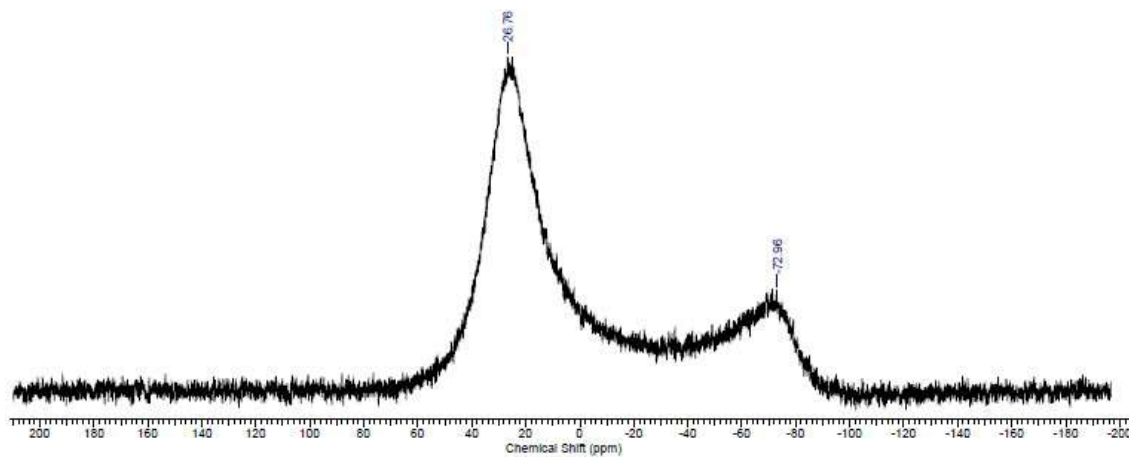
$\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3$ (400 MHz, CDCl_3): δ 23 e -75 ppm.

Figura 89 - Espectro RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.



$\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$ (400 MHz, CDCl_3): δ 21 e -80 ppm.

Figura 90 - Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto.



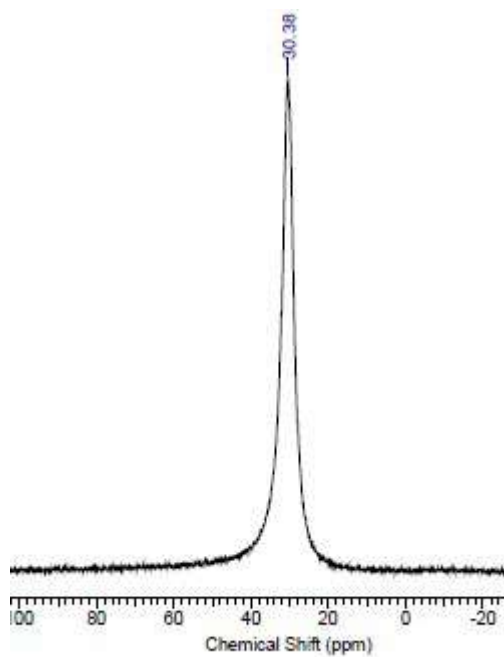
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto (400 MHz, CDCl_3): δ 27 e -73 ppm.

Figura 91 - Espectro RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3$.



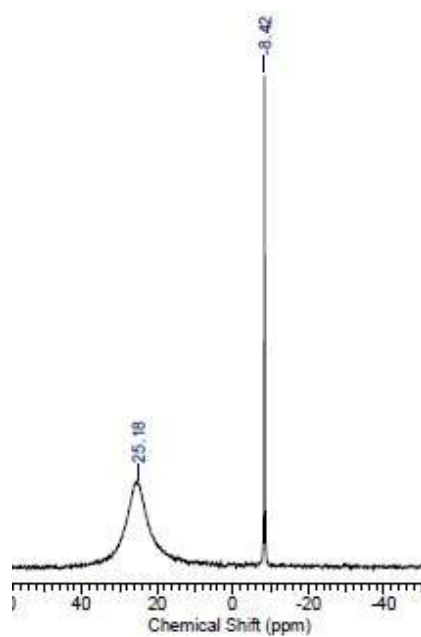
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3$ (400 MHz, CDCl_3): δ 29 ppm.

Figura 92 - Espectro RMN de ^{31}P do $\text{EuNO}_3(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.



$\text{EuNO}_3(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$ (400 MHz, CDCl_3): δ 30 ppm.

Figura 93 - 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 94 - Espectro de Emissão do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$.

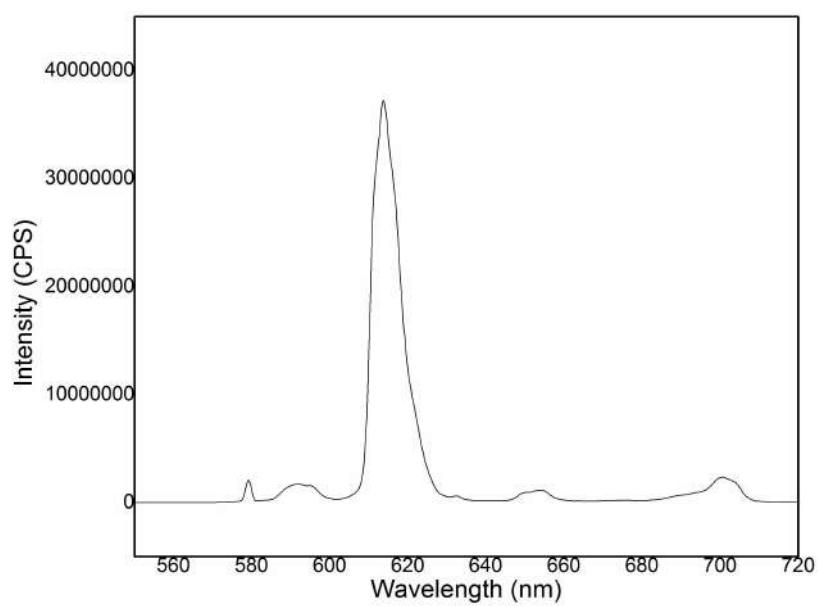


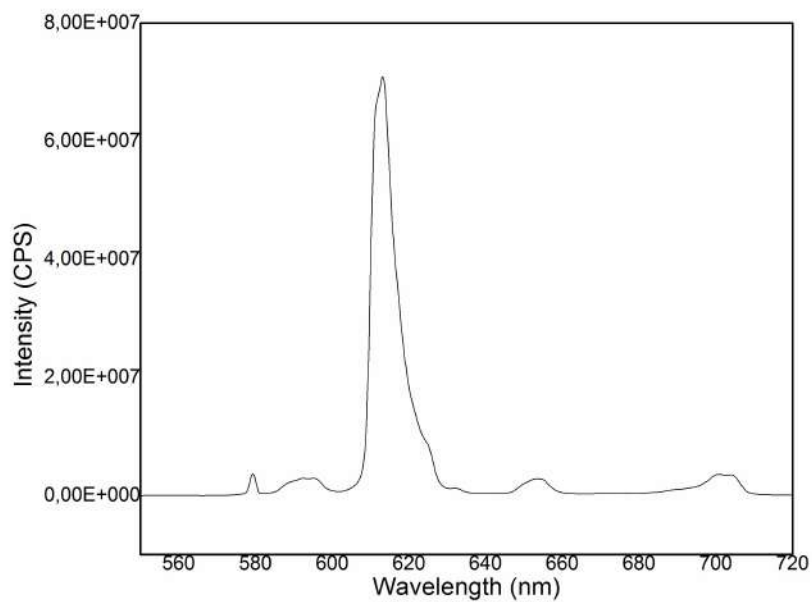
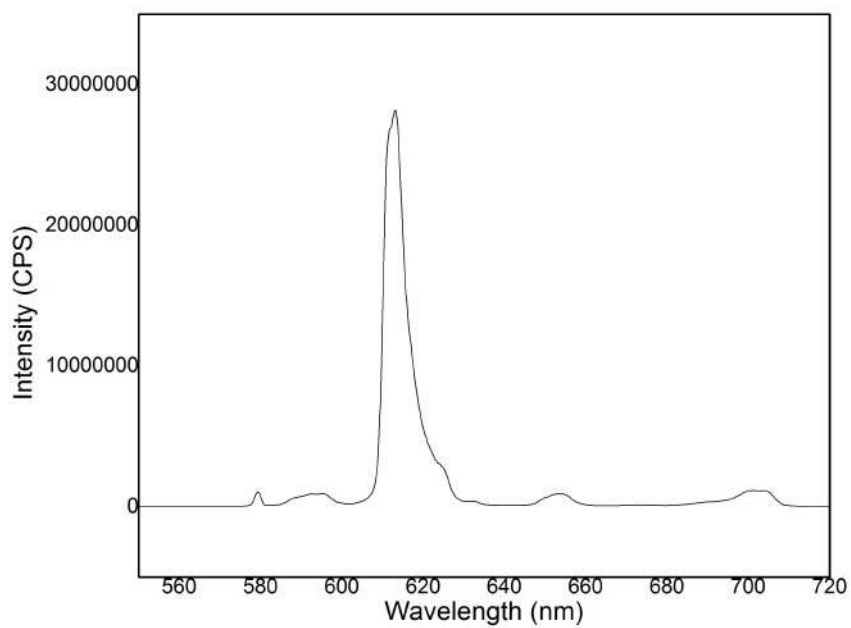
Figura 95 - Espectro de Emissão do $\text{EuCl}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.Figura 96 - Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.

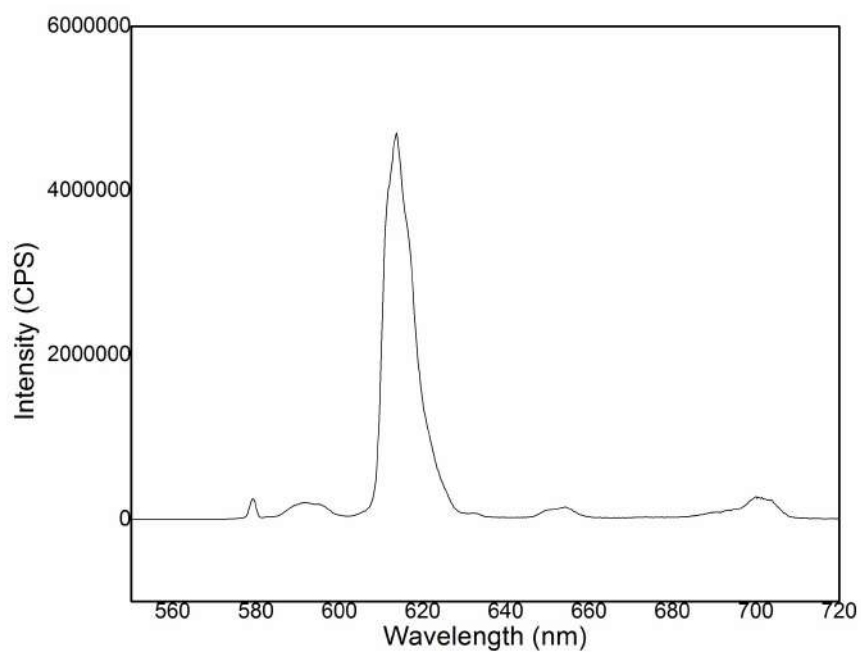
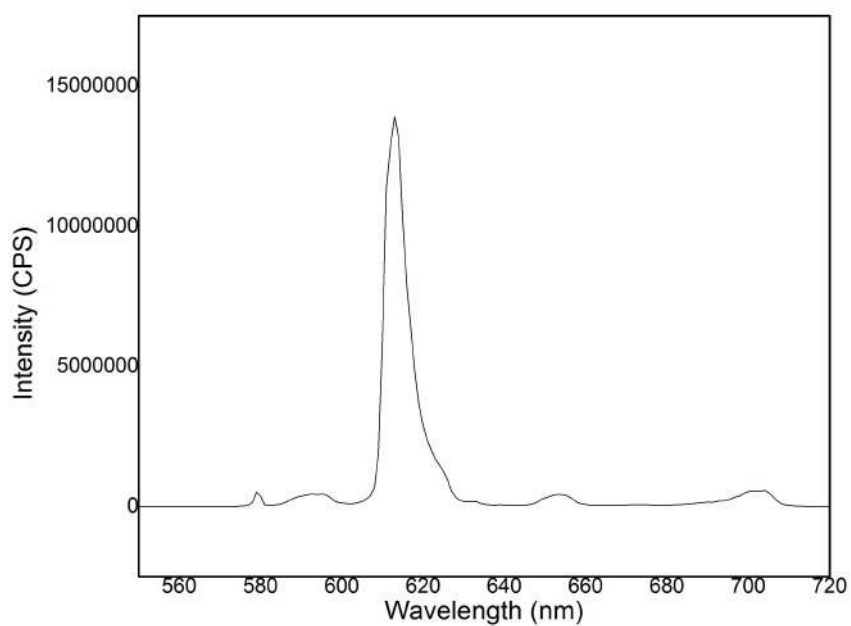
Figura 97 - Espectro de Emissão do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.Figura 98 - Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via cloreto.

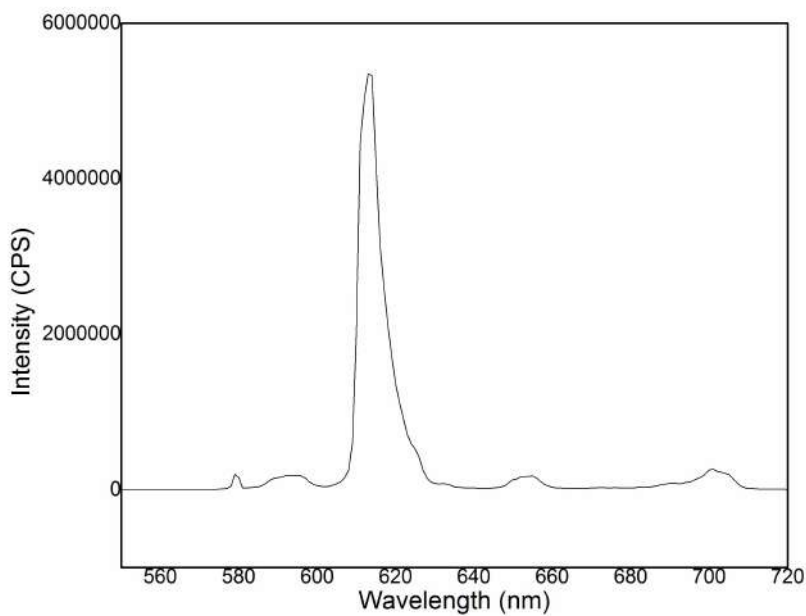
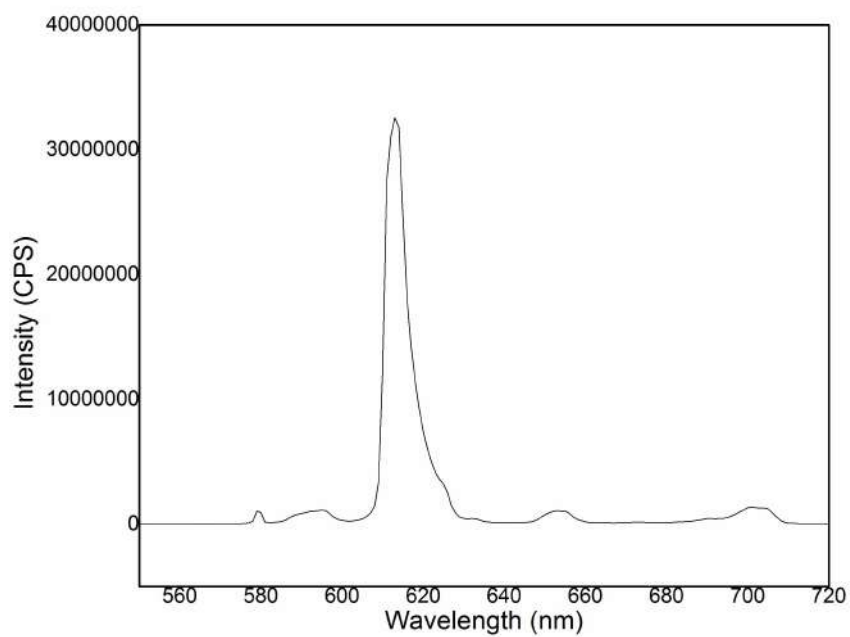
Figura 99 - Espectro de Emissão do $\text{EuNO}_3(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.Figura 100 - Espectro de Emissão do $\text{EuNO}_3(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$ via nitrato.

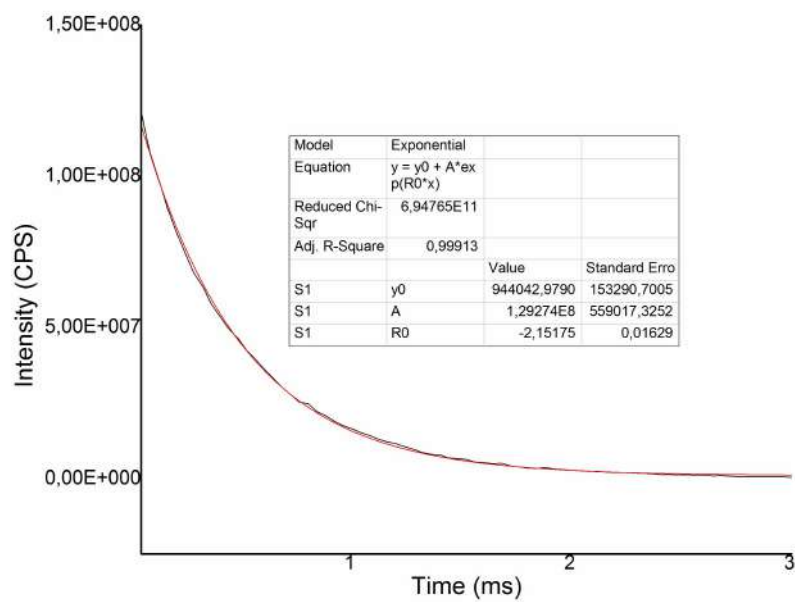
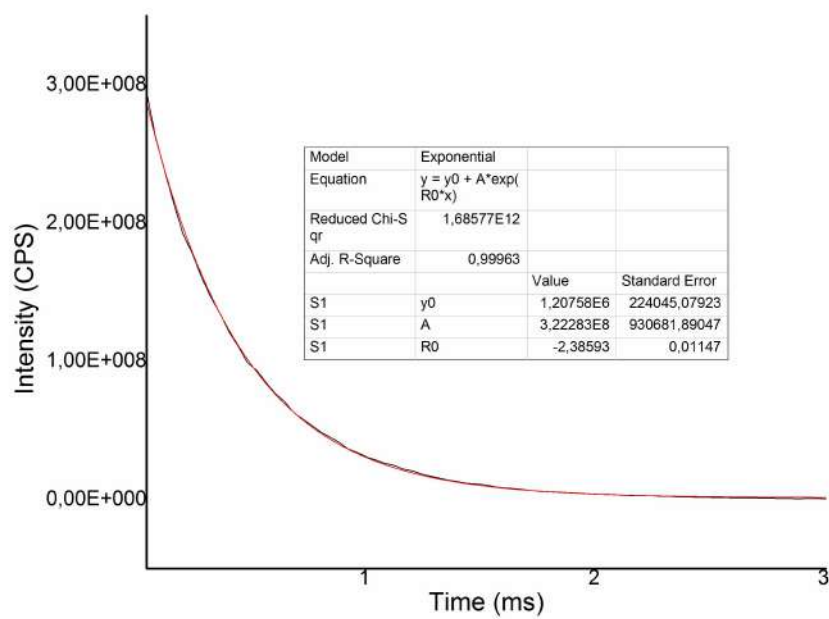
Figura 101 - Tempo de Vida do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$.Figura 102 - Tempo de Vida do $\text{EuCl}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.

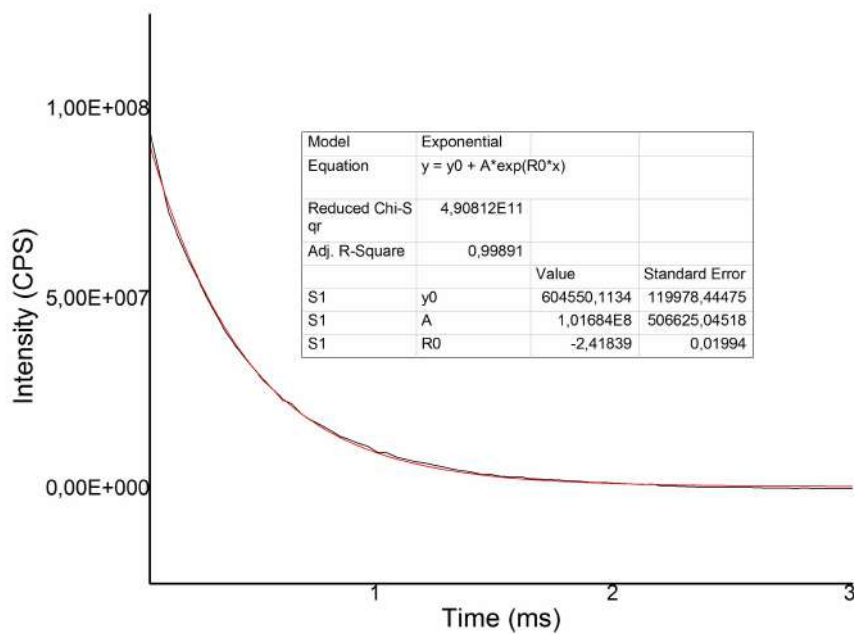
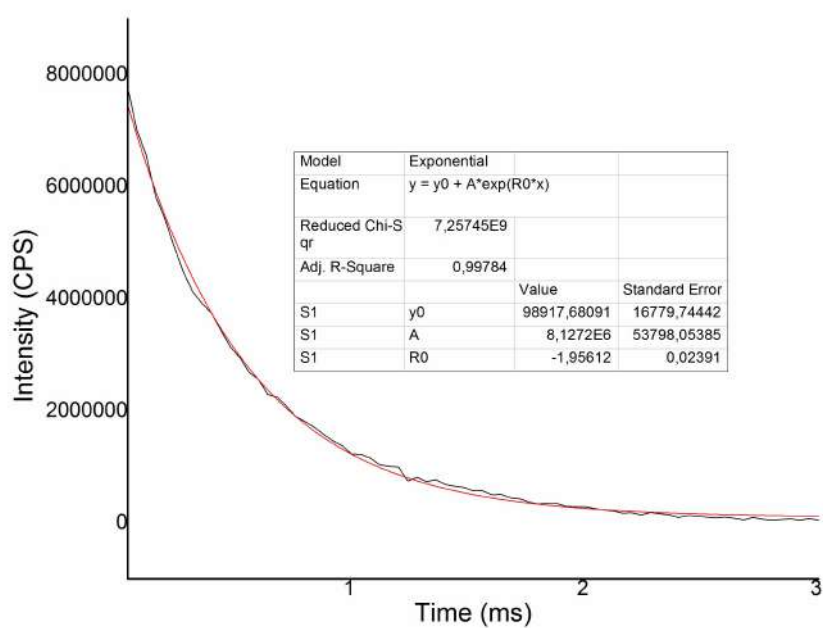
Figura 103 - Tempo de Vida do Eu(TTA)(BTFA)(DBM)(TPPO)₂.Figura 104 - Tempo de Vida do EuCl(DBM)(BTFA)(TPPO)₂.

Figura 105 - Tempo de Vida do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO)₂ via cloreto.

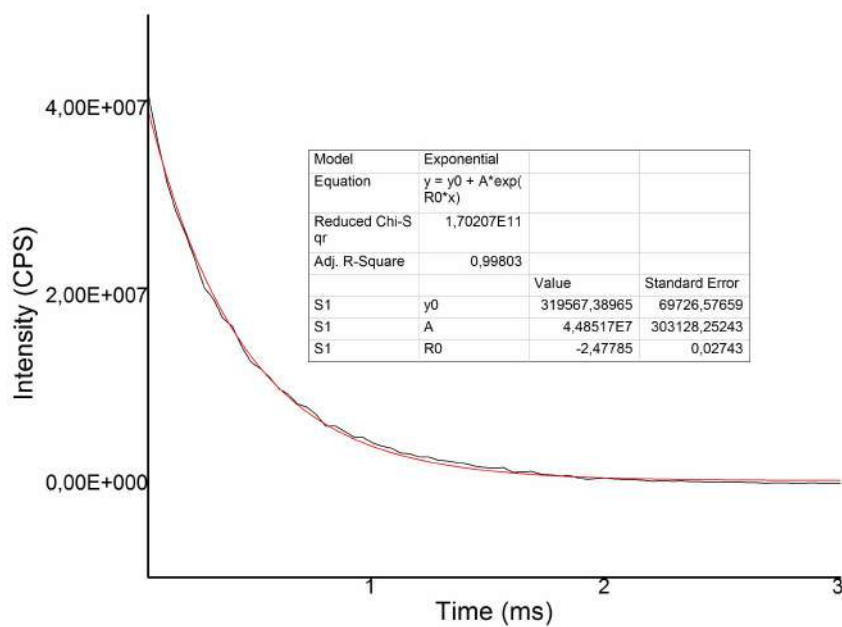


Figura 106 - Tempo de Vida do EuNO₃(DBM)(BTFA)(TPPO)₂.

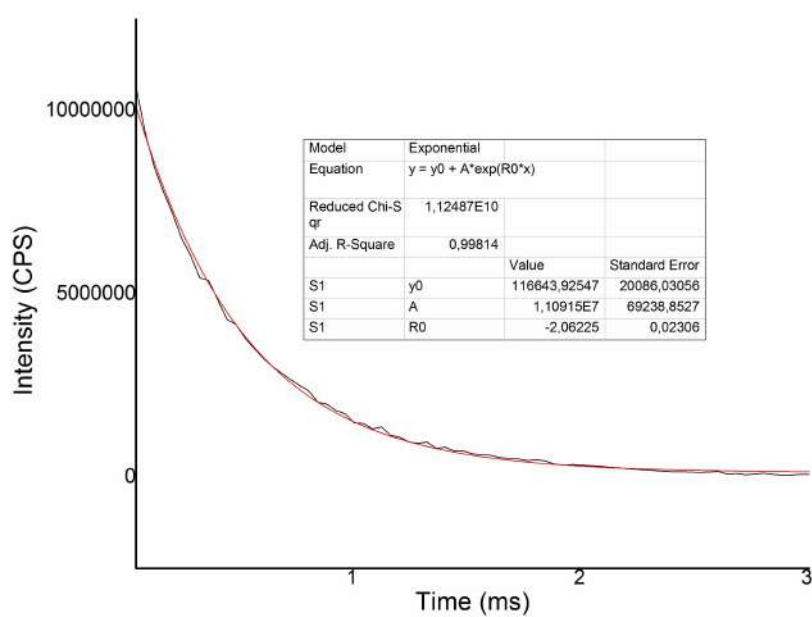
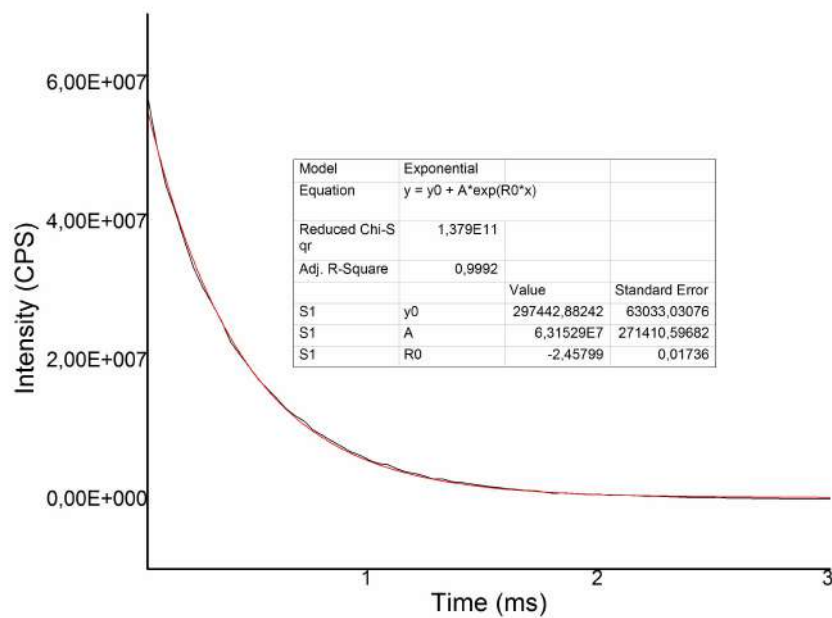
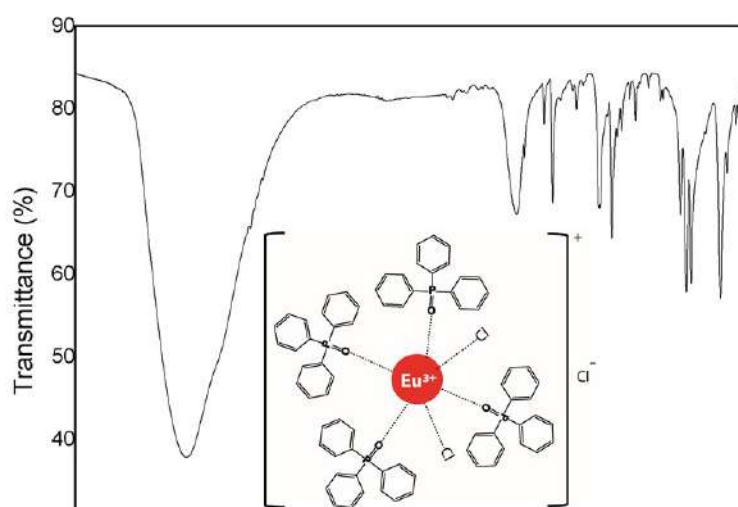


Figura 107 - Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via nitrato.



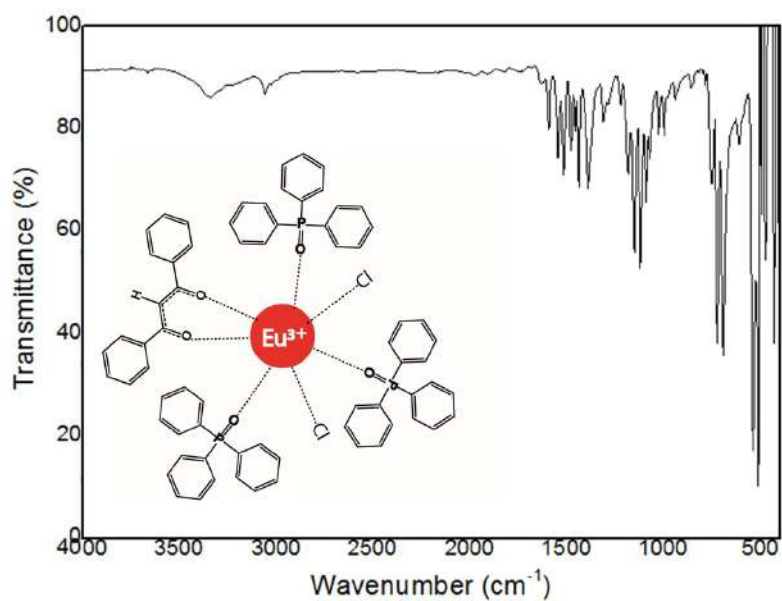
Complexos Sintetizados pela Síntese Rápida via One Pot

Figura 108 - Espectro de Infravermelho do $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.



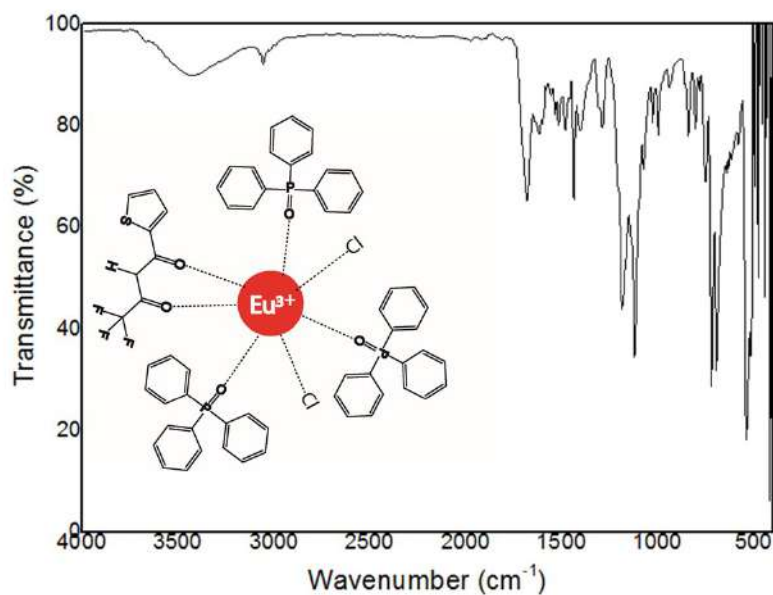
$[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (pastilha de KBr): $\nu_{\text{O-H}}$ 3461 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C-H}}$ 3090 cm^{-1} - 3015 cm^{-1} ; $\nu_{\text{P=O}}$ 1087 cm^{-1} .

Figura 109 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3$.



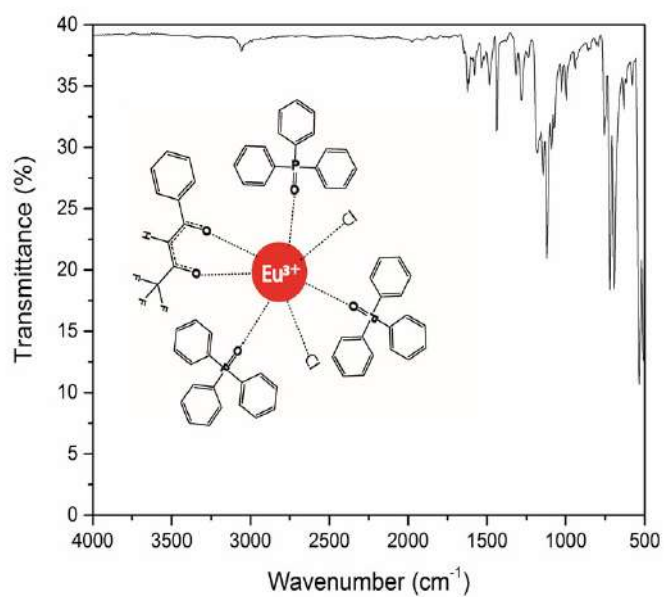
$\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3$ (pastilha de KBr): $\nu_{\text{C-H}}$ 3062 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1594 cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}}$ 1148-1128 cm^{-1} , e $\nu_{\text{C-F}}$ 1173 cm^{-1} .

Figura 110 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$.



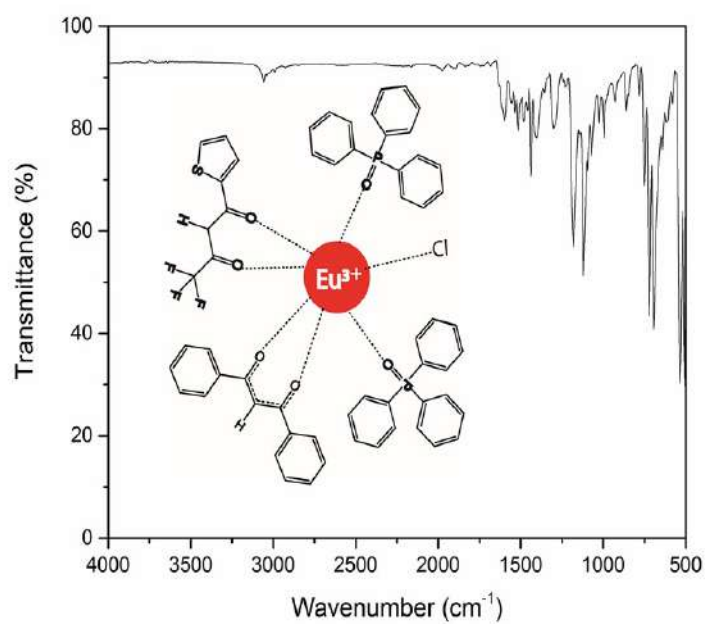
$\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$ (pastilha de KBr): $\nu_{\text{C-H}}$ 3056 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1688 cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}}$ 1179-1115 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-F}}$ 1287 cm^{-1} , e $\nu_{\text{S=C}}$ 1065 cm^{-1} .

Figura 111 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3$.

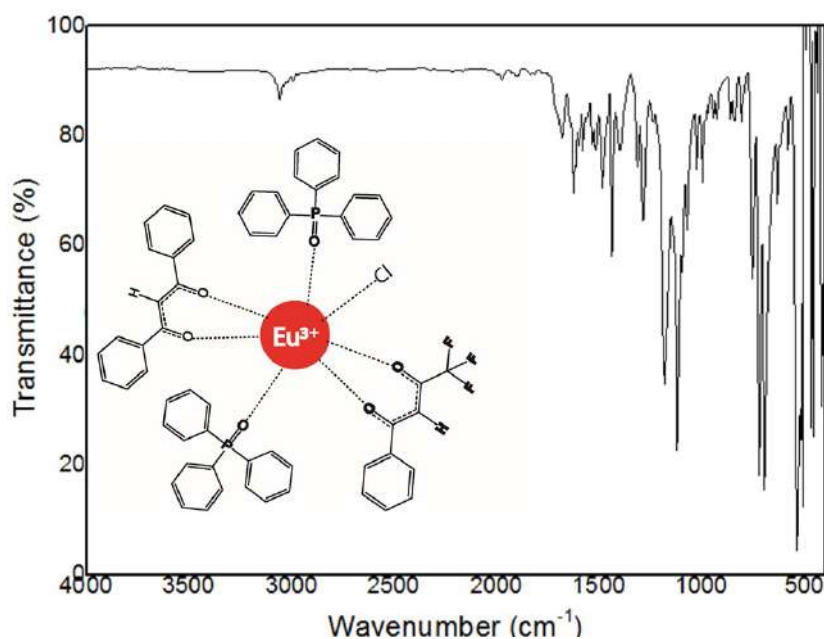


$\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3$ (pastilha de KBr): $\nu\text{C-H}$ 3055 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1625 cm^{-1} , $\nu\text{P=O}$ 1180-1185 cm^{-1} , e $\nu\text{C-F}$ 1075 cm^{-1} .

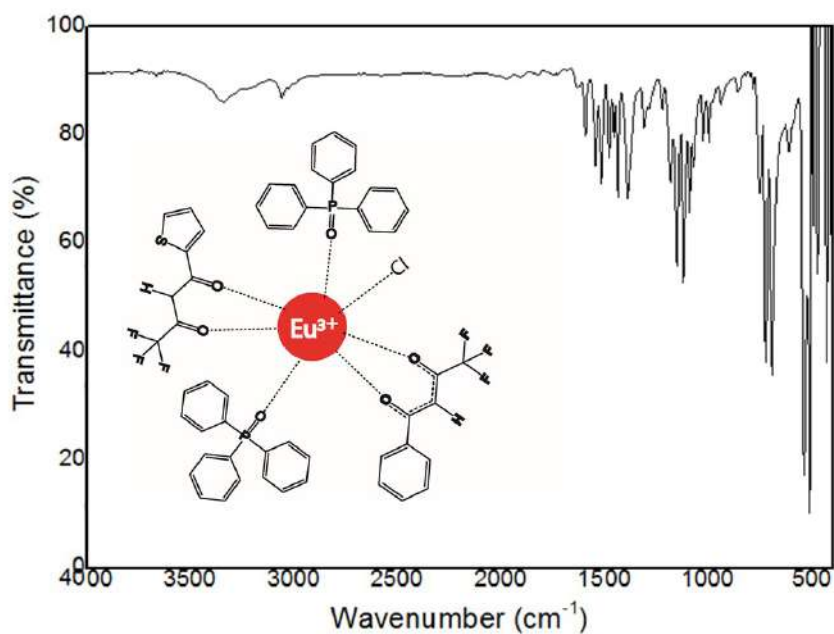
Figura 112 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.



$\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ (pastilha de KBr): $\nu\text{C-H}$ 3055 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1600 cm^{-1} , $\nu\text{P=O}$ 1120-1180 cm^{-1} , $\nu\text{C-F}$ 1070 cm^{-1} , e $\nu\text{S=C}$ 1068 cm^{-1} .

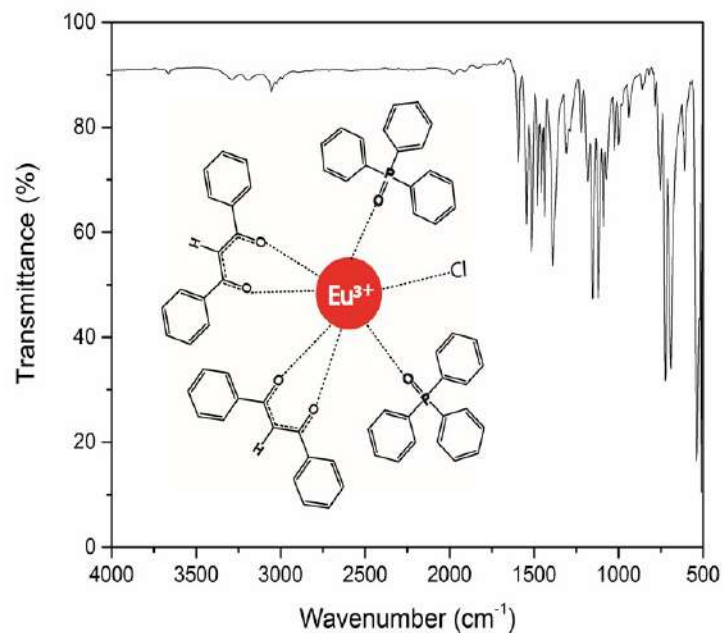
Figura 113 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.

$\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$ (pastilha de KBr): $\nu_{\text{C-H}}$ 3056 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1681 cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}}$ 1179-1116 cm^{-1} , e $\nu_{\text{C-F}}$ 1287 cm^{-1} .

Figura 114 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.

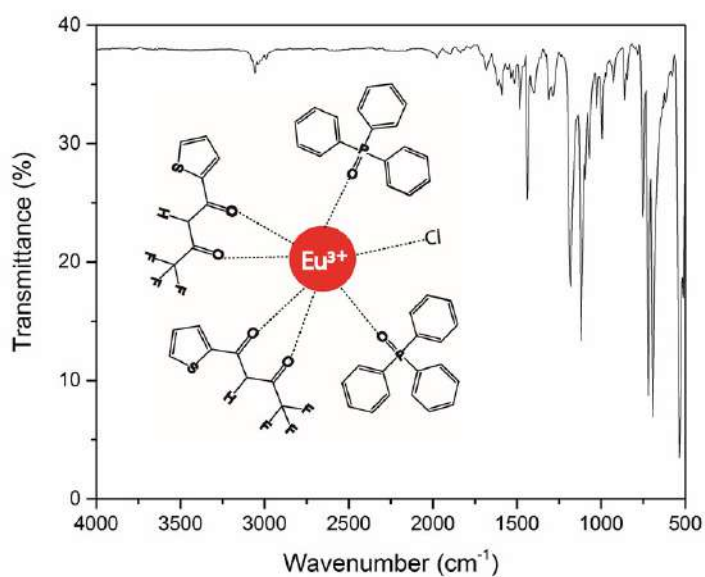
$\text{EuCl}(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ (pastilha de KBr disk): $\nu_{\text{C-H}}$ 3062 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1599 cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}}$ 1154-1116 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-F}}$ 1185 cm^{-1} , e $\nu_{\text{S=C}}$ 1084 cm^{-1} .

Figura 115 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}(\text{DBM})_2(\text{TPPO})_2$.



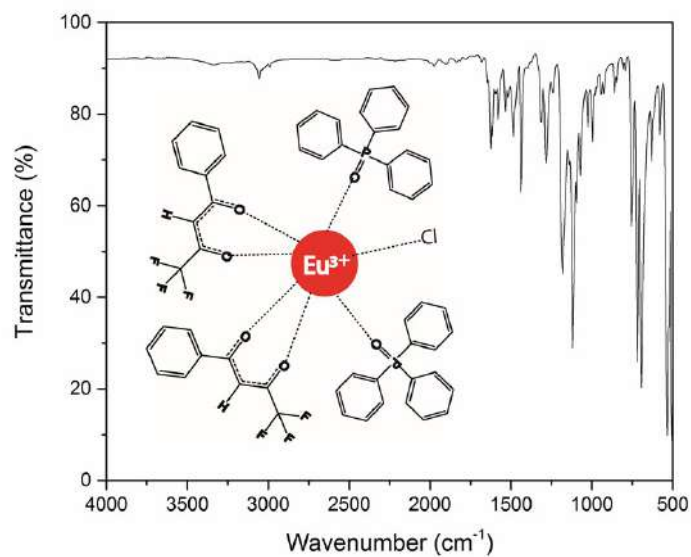
$\text{EuCl}(\text{DBM})_2(\text{TPPO})_2$ (pastilha de KBr): $\nu\text{C-H}$ 3054 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1595 cm^{-1} , $\nu\text{P=O}$ 1115-1120 cm^{-1} , e $\nu\text{C-F}$ 1090 cm^{-1} .

Figura 116 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$.



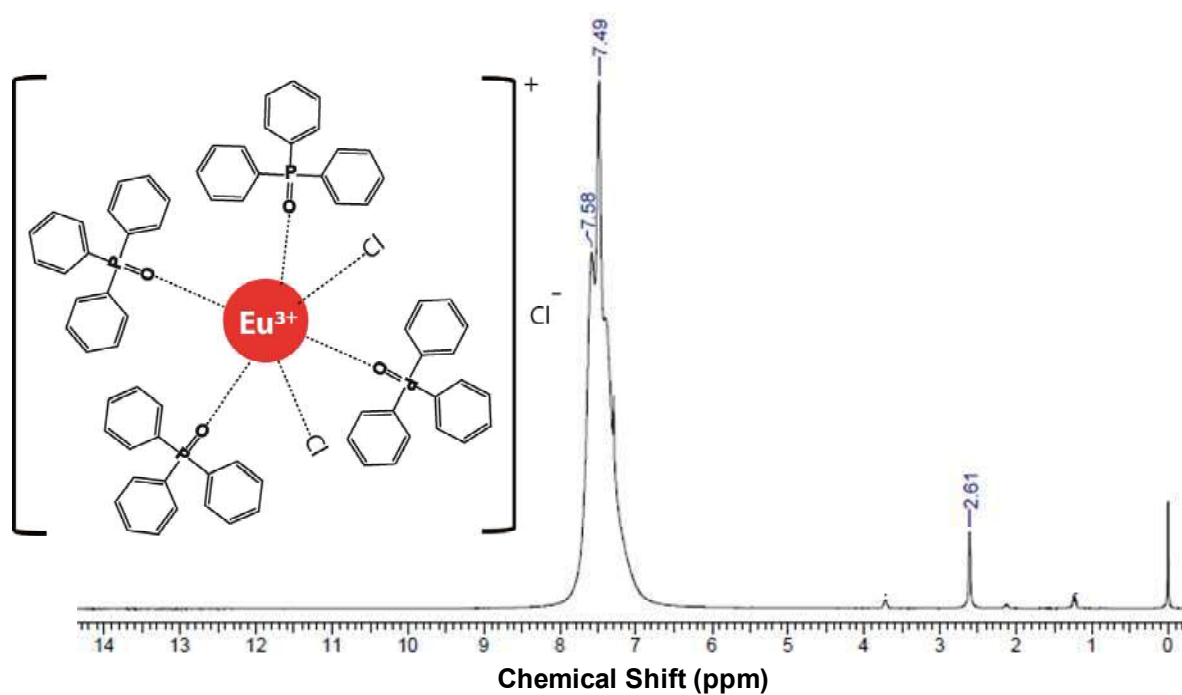
$\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$ (pastilha de KBr): $\nu\text{C-H}$ 3055 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1680 cm^{-1} , $\nu\text{P=O}$ 1120-1180 cm^{-1} , $\nu\text{C-F}$ 1070 cm^{-1} , e $\nu\text{S=C}$ 1070 cm^{-1} .

Figura 117 - Espectro de Infravermelho do $\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2$.



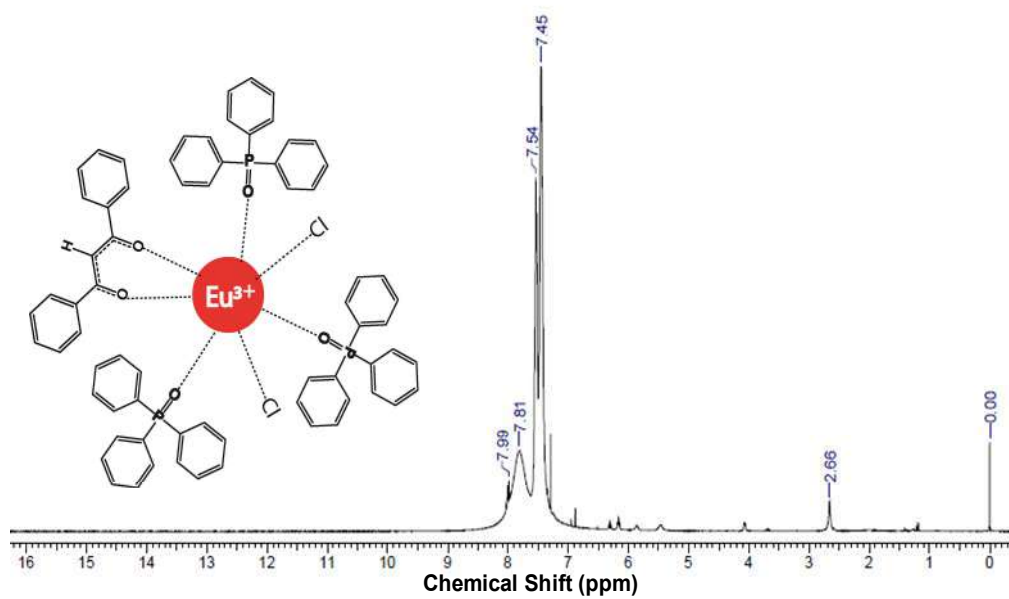
$\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2$ (pastilha de KBr): $\nu_{\text{C-H}}$ 3055 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1680 cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}}$ 1120-1180 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-F}}$ 1070 cm^{-1} .

Figura 118 - Espectro de RMN de ^1H do $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.



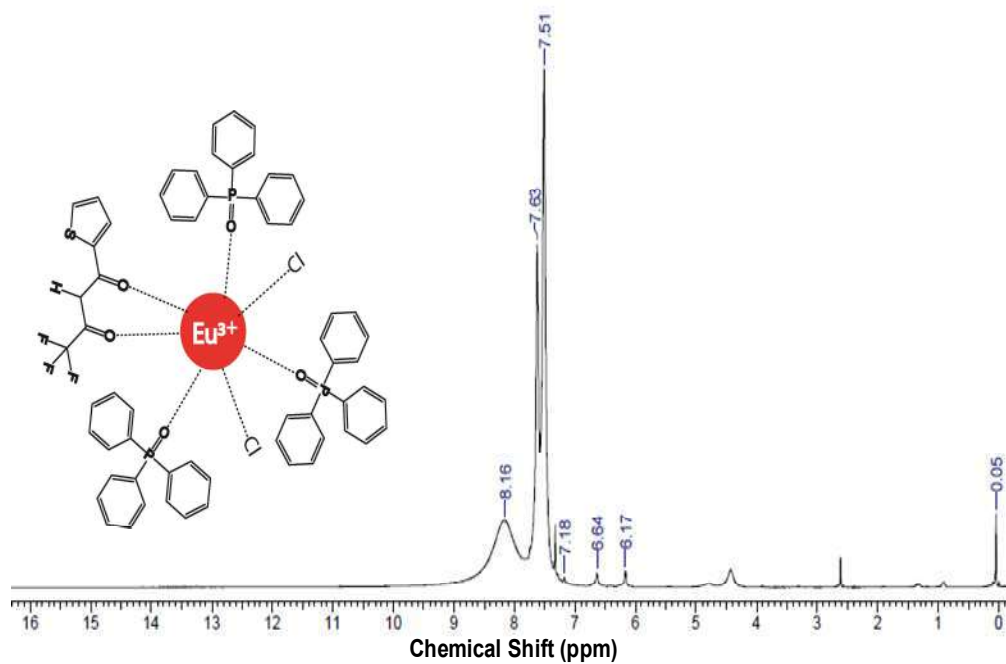
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.60-7.31 (m, Ar.), e 2.61 (s, OH).

Figura 119 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3$.



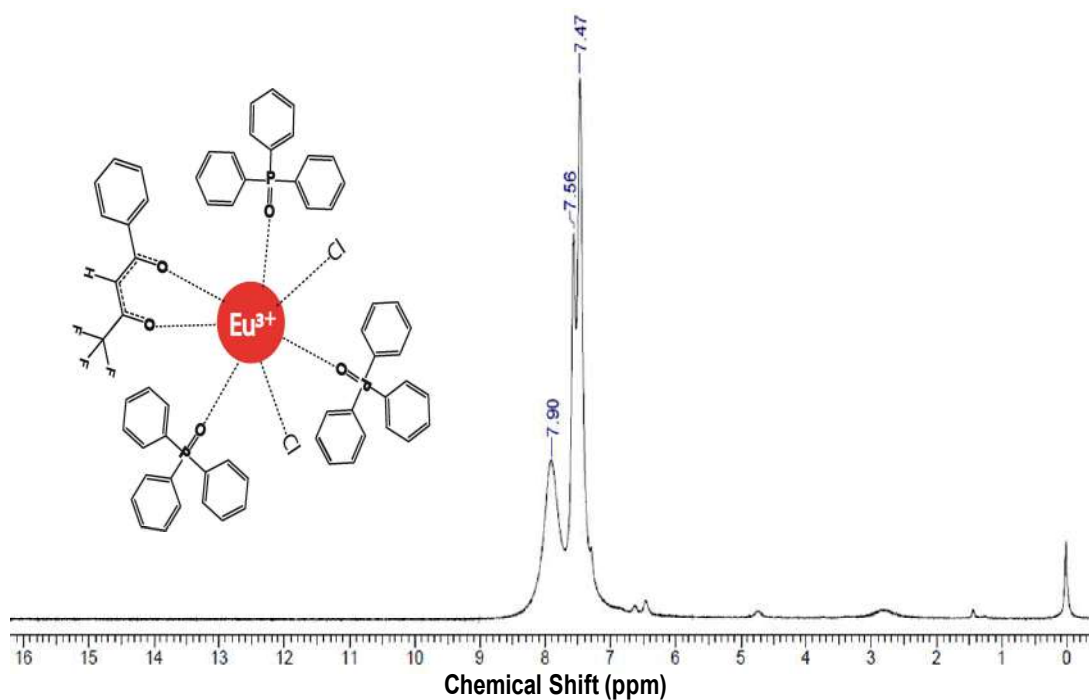
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.56–7.36 ppm (m, Ar.), e δ 7.81 ppm (s, CH).

Figura 120 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$.



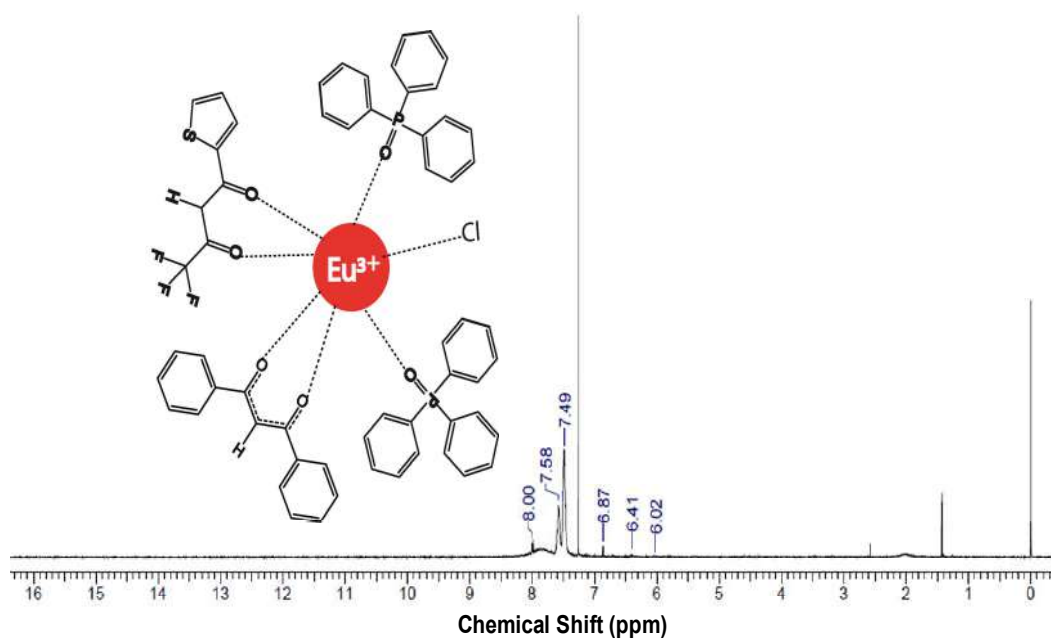
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.66–7.48 ppm (m, Ar.), δ 8.16 ppm (s, CH), e δ 7.18–6.17 ppm (m, 3H).

Figura 121 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3$.



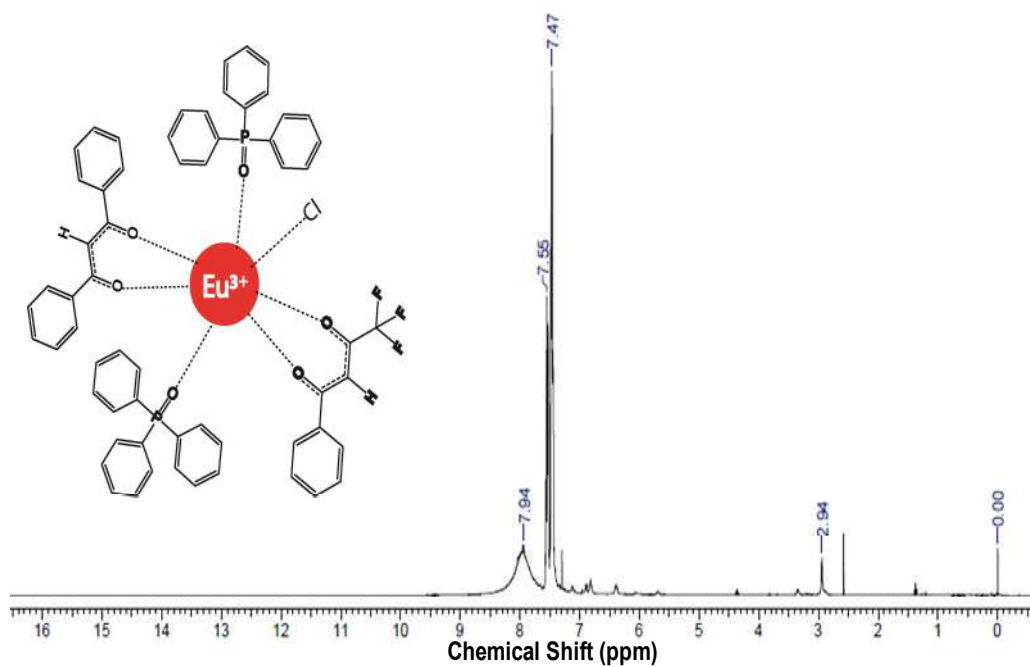
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.59–7.44 ppm (m, Ar.), e δ 7.90 ppm (s, CH).

Figura 122 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.



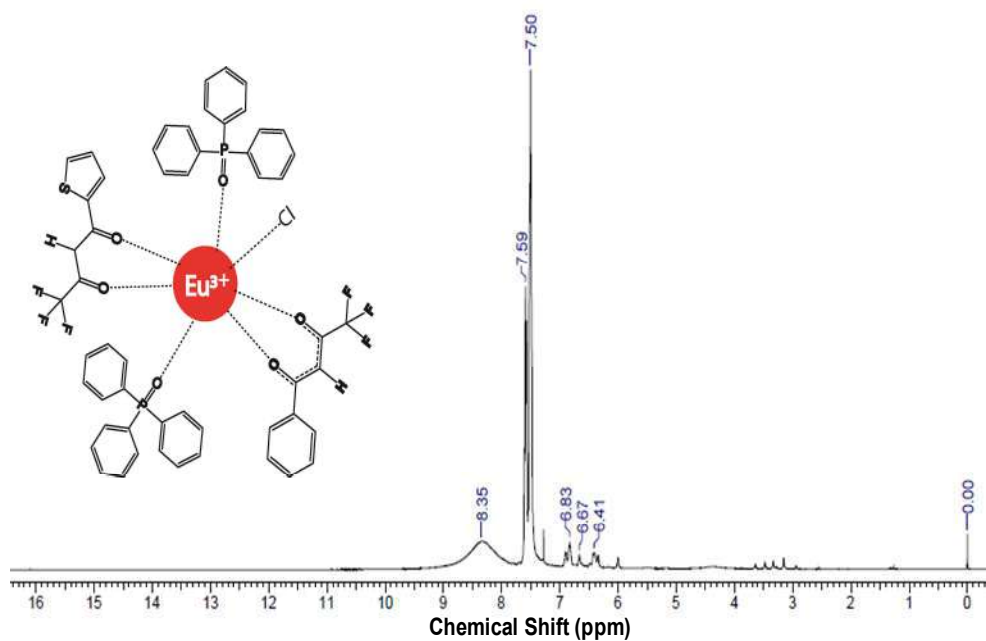
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.61–7.46 ppm (m, Ar.), e δ 6.87–6.02 ppm (m, 3H).

Figura 123 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.



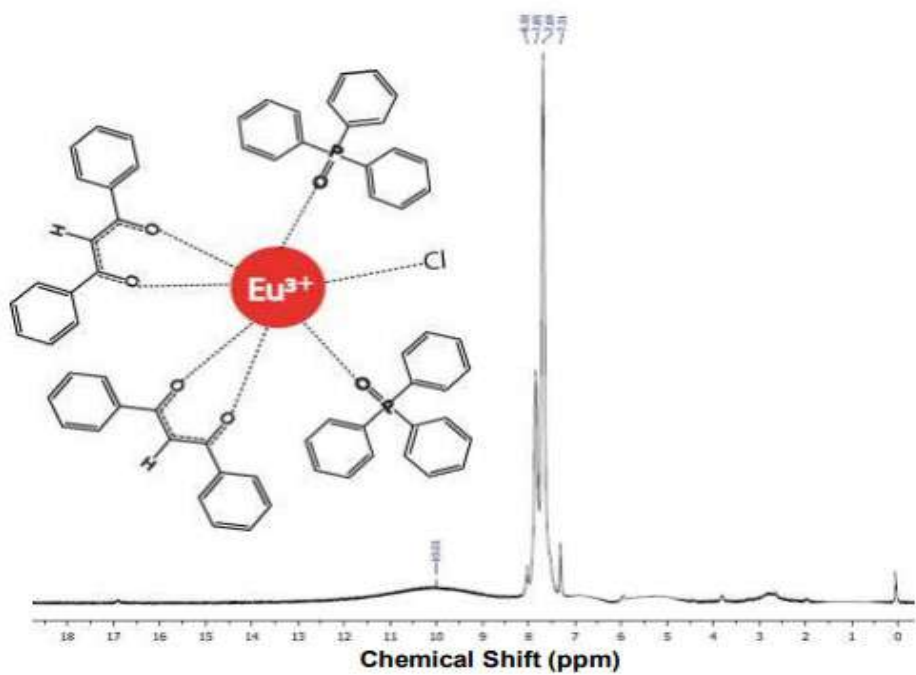
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.57–7.44 ppm (m, Ar.), e δ 7.94 ppm (s, CH).

Figura 124 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{EuCl}(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.



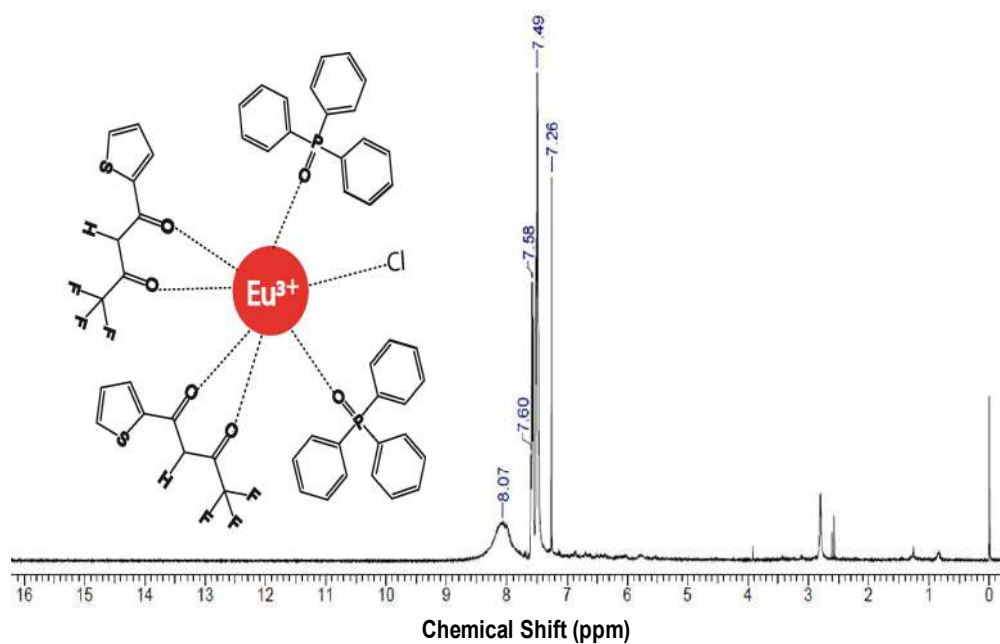
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.62–7.48 ppm (m, Ar.), δ 8.35 ppm (s, CH), e δ 6.86–6.39 ppm (m, 3H).

Figura 125 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{EuCl}(\text{DBM})_2(\text{TPPO})_2$.



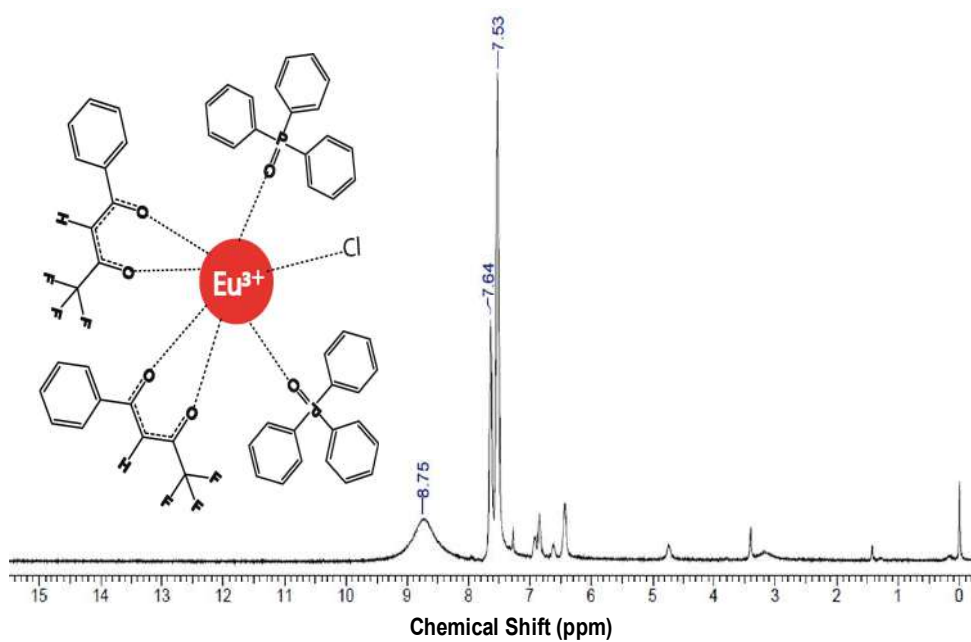
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8.06–7.66 ppm (m, Ar.), e δ 10.01 ppm (s, CH).

Figura 126 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$.



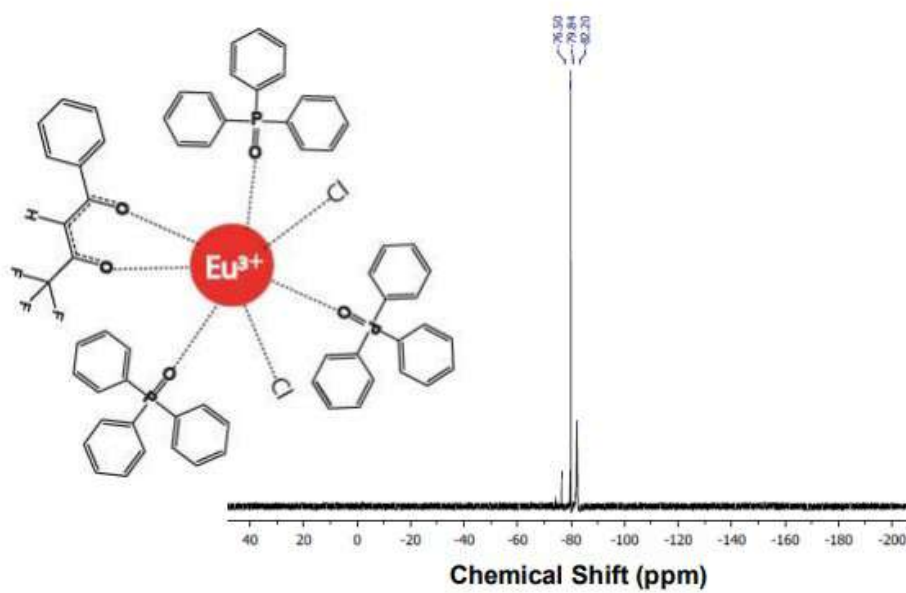
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.63–7.46 ppm (m, Ar.), e δ 8.07 ppm (s, CH).

Figura 127 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2$.



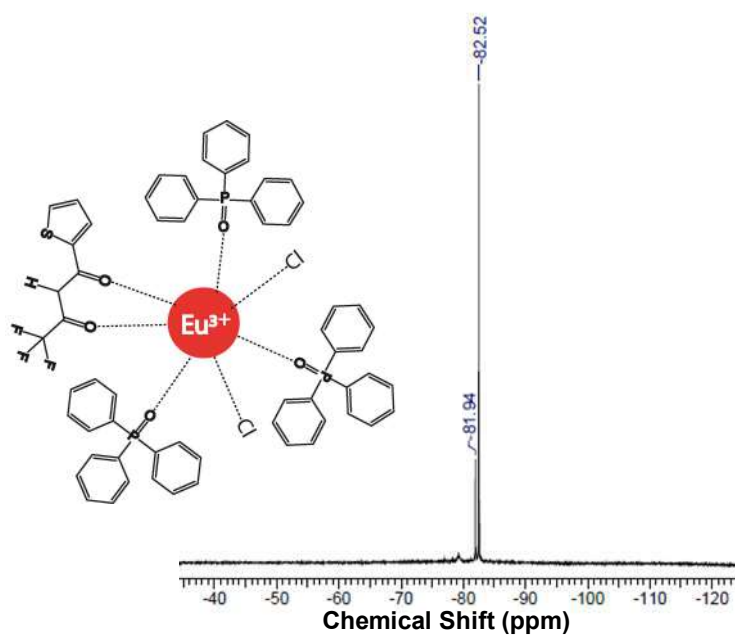
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.67–7.50 ppm (m, Ar.), e δ 8.75 ppm (s, CH).

Figura 128 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3$.



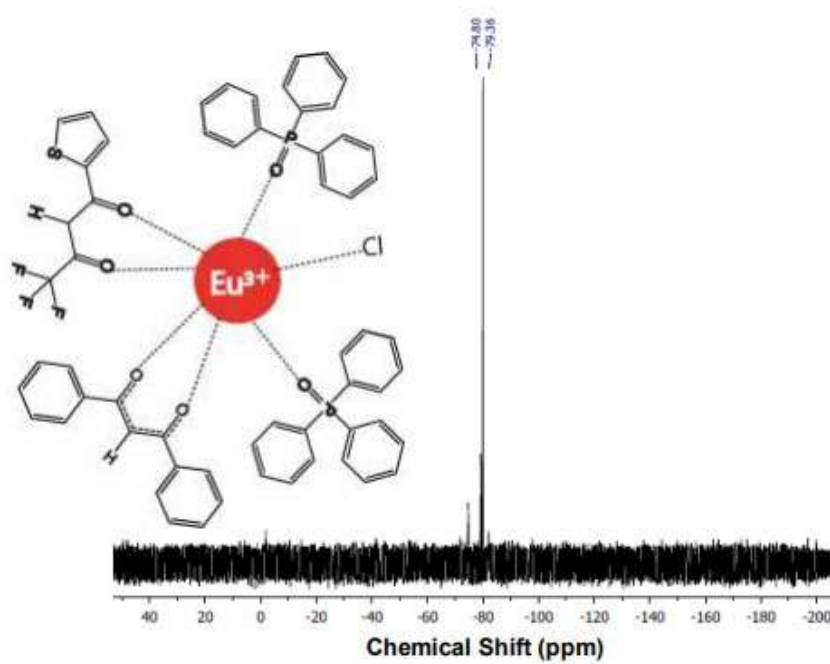
RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3): δ -80 ppm, e δ -82 ppm.

Figura 129 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$.



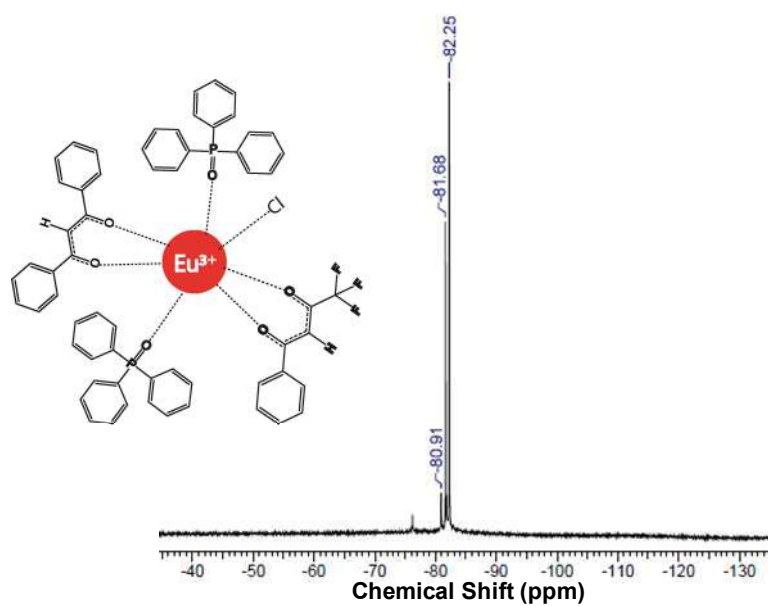
RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3): δ -82 ppm, e δ -83 ppm.

Figura 130 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.



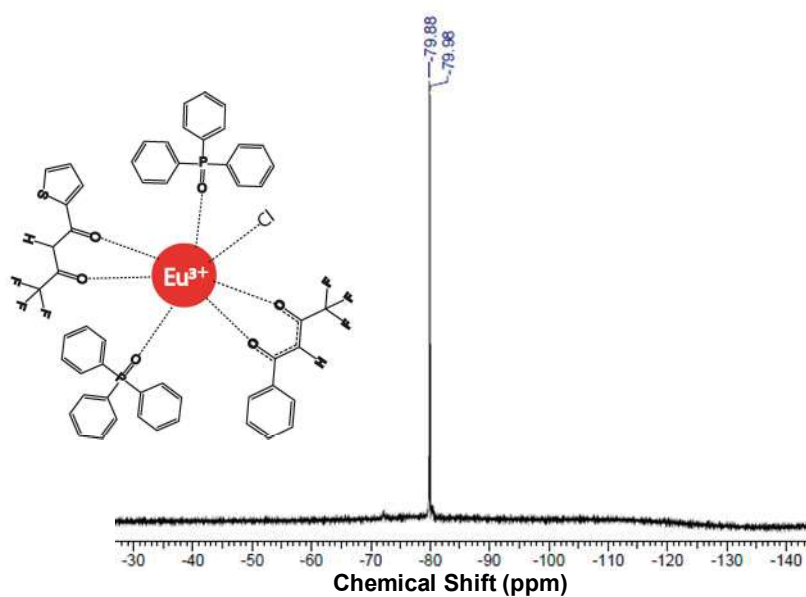
RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3): δ -75 ppm, e δ -79 ppm.

Figura 131 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.



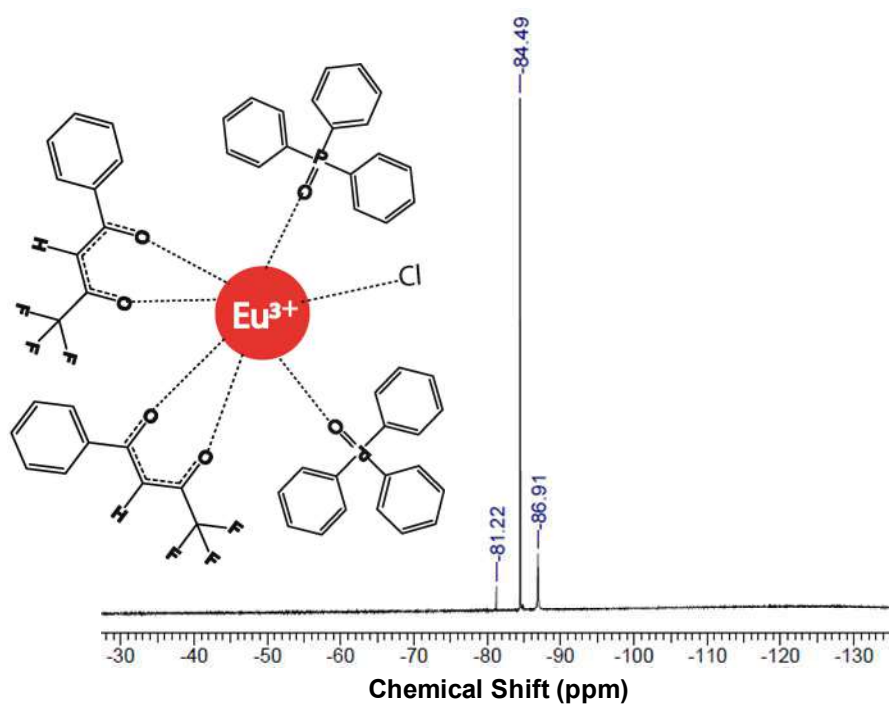
RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3): δ -81 ppm, e δ -82 ppm.

Figura 132 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{EuCl}(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.



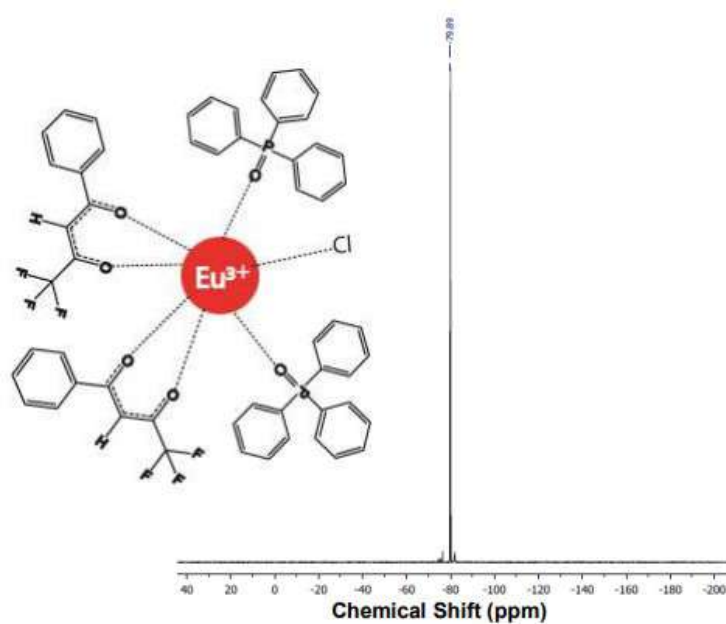
RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3): δ -80 ppm, e δ -80 ppm.

Figura 133 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$.



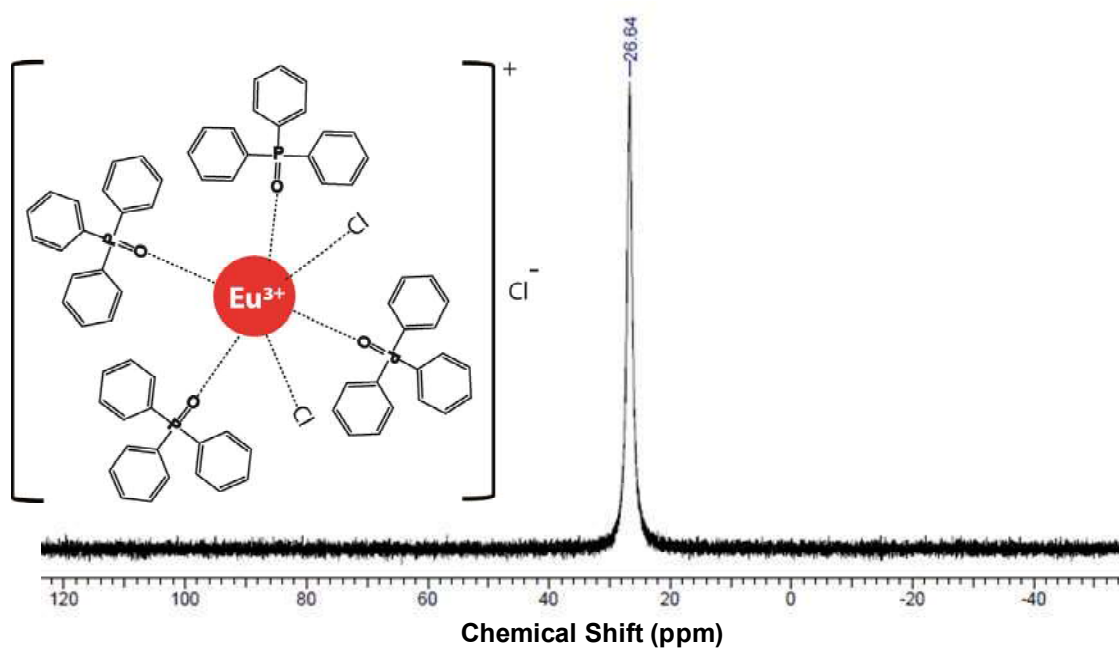
RMN de ^{19}F (282 MHz, CDCl_3): δ -87 ppm, e δ -84 ppm.

Figura 134 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2$.



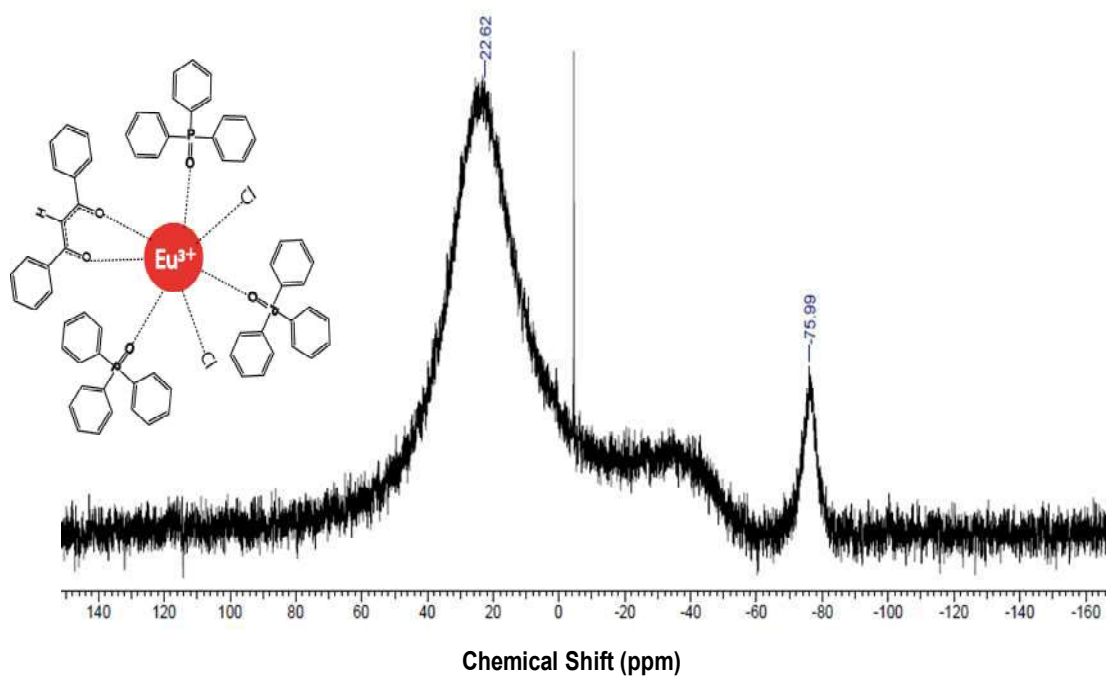
RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3): δ -80 ppm.

Figura 135 - 1Espectro de RMN de ^{31}P do $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.



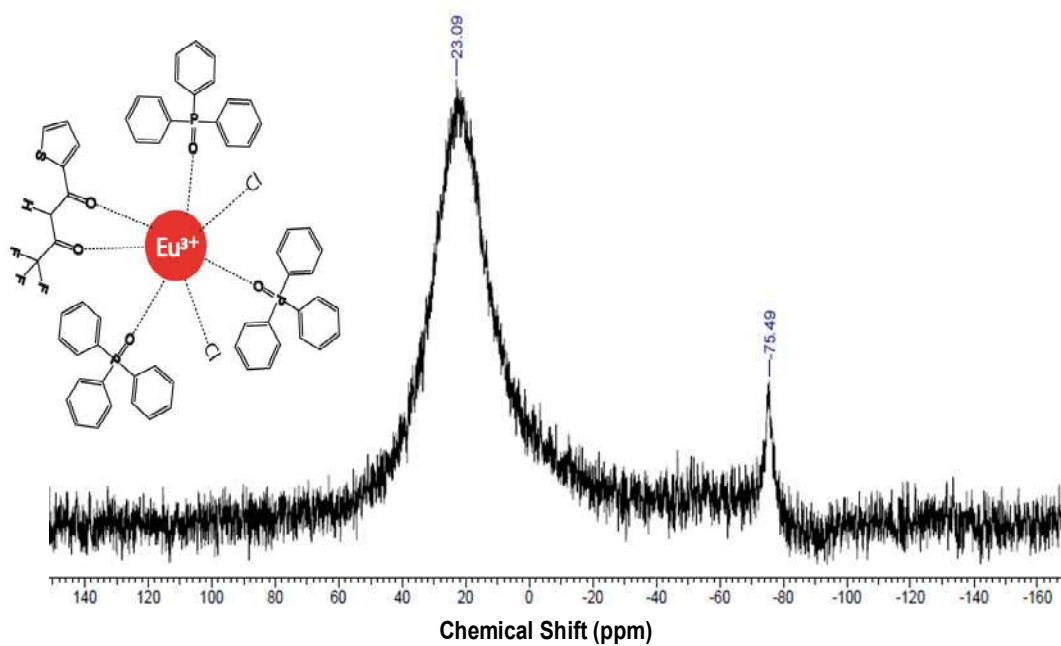
RMN de ^{31}P (162 MHz, CDCl_3): δ 27 ppm.

Figura 136 - Espectro de RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3$.



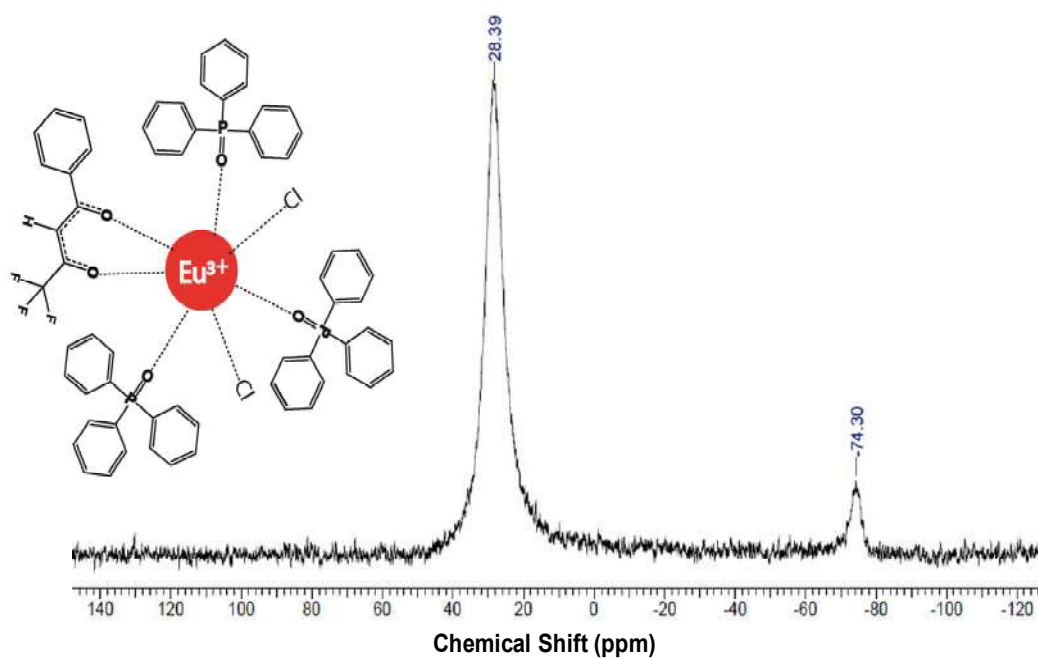
RMN de ^{31}P (162 MHz, CDCl_3): δ 23 ppm e δ -76 ppm.

Figura 137 - Espectro de RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$.



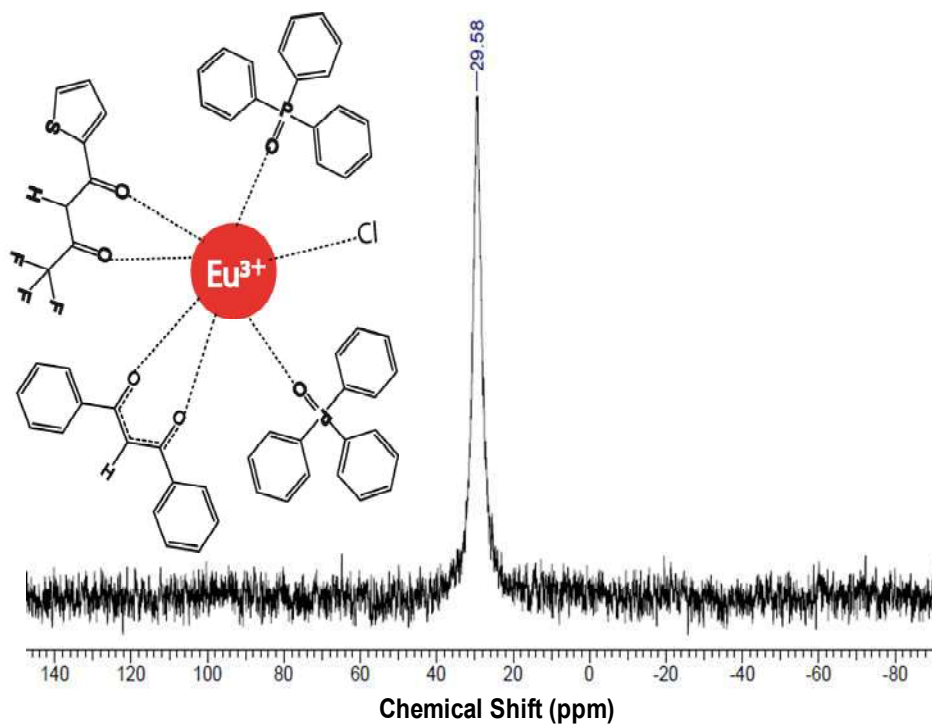
RMN de ^{31}P (162 MHz, CDCl_3): δ 23 ppm e δ -75 ppm.

Figura 138 - Espectro de RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3$.



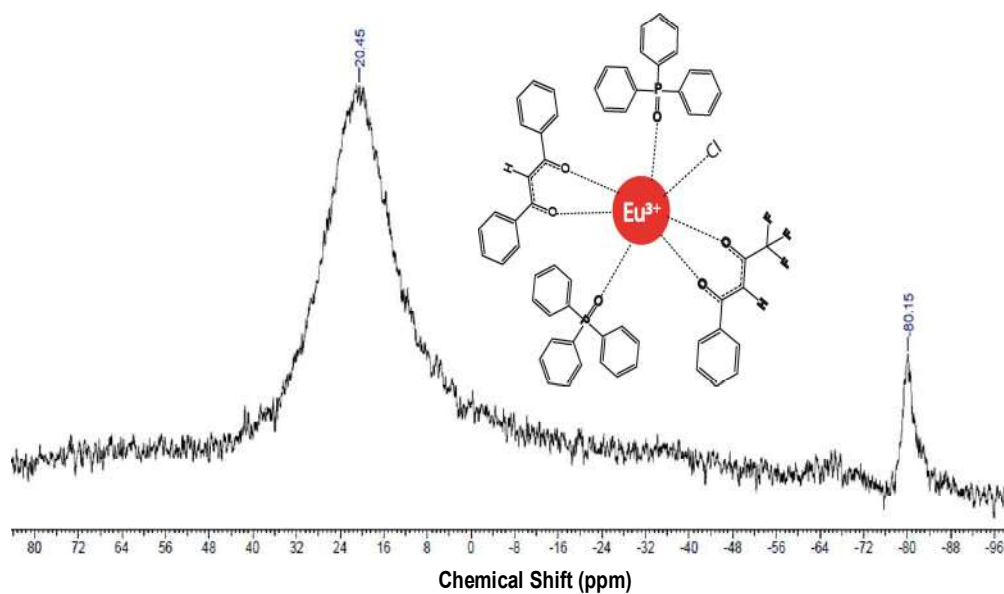
RMN de ^{31}P (162 MHz, CDCl_3): δ 28 ppm e δ -74 ppm.

Figura 139 - Espectro de RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.



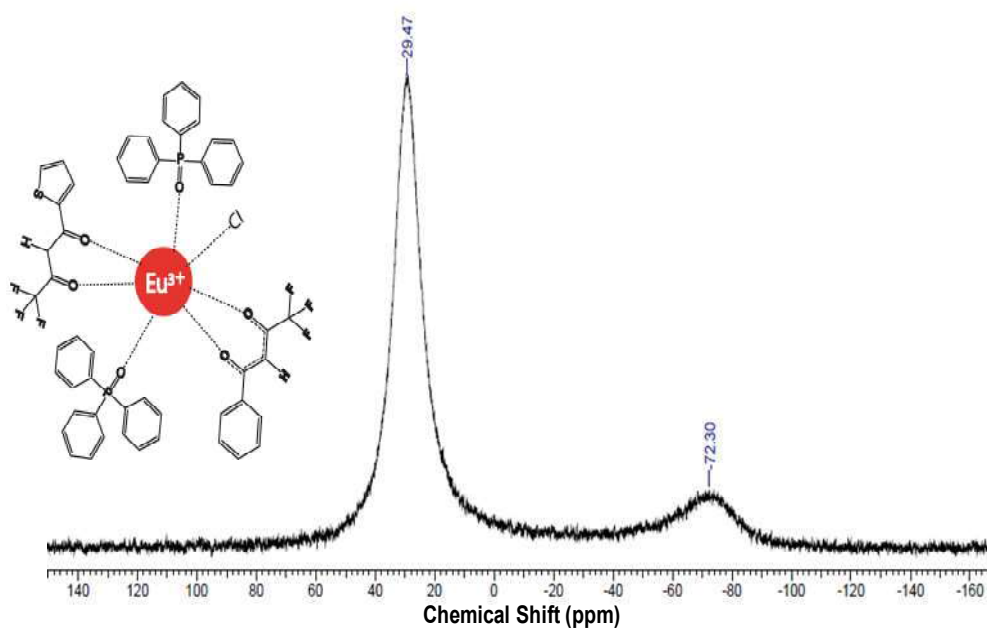
RMN de ^{31}P (162 MHz, CDCl_3): δ 29 ppm.

Figura 140 - Espectro de RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.



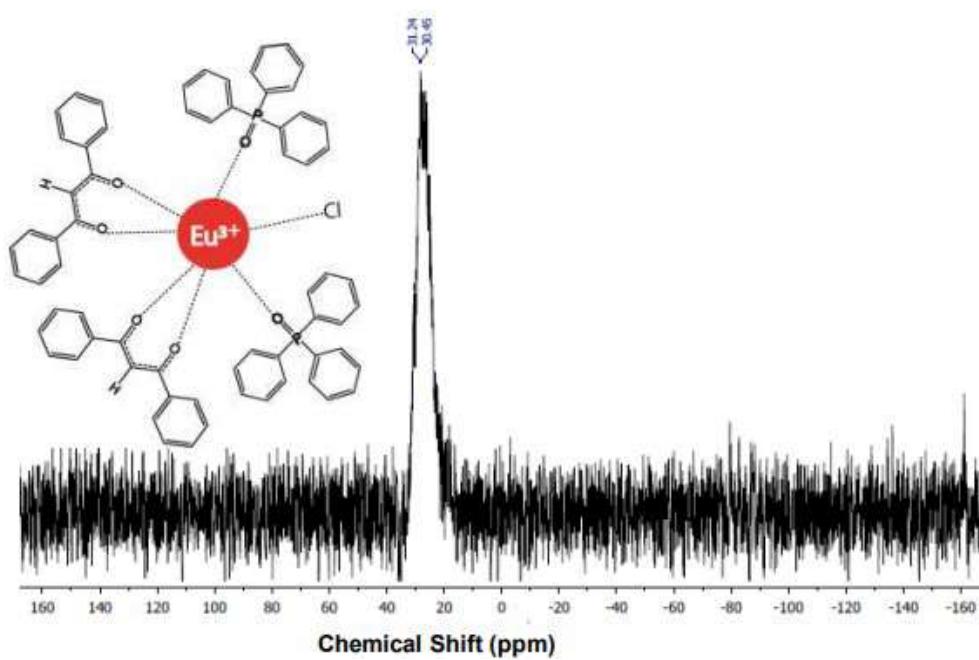
RMN de ^{31}P (162 MHz, CDCl_3): δ 20 ppm e δ -80 ppm.

Figura 141 - Espectro de RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.



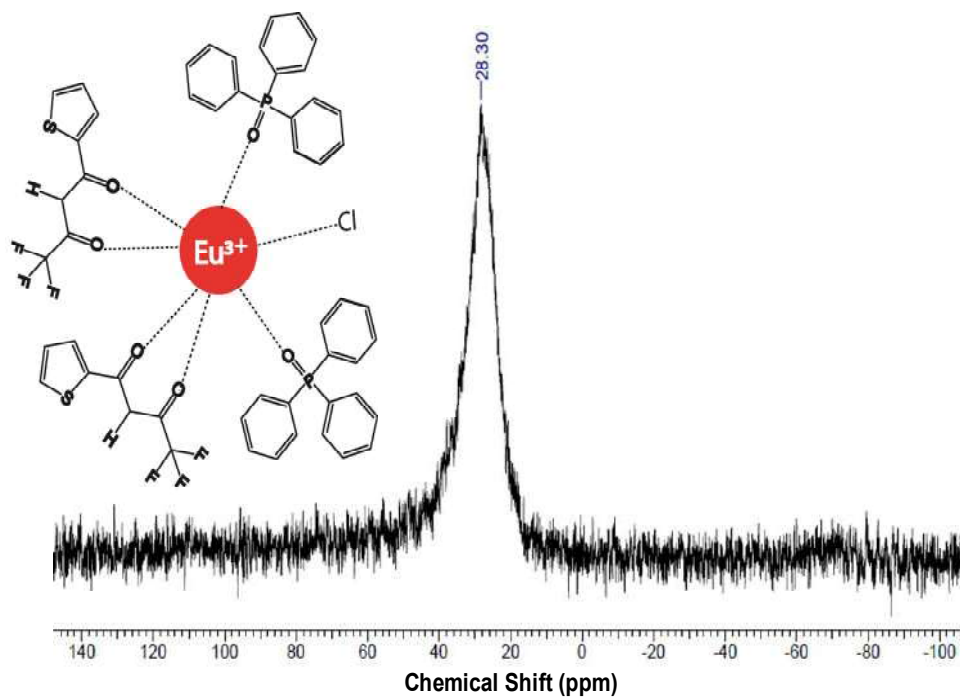
RMN de ^{31}P (162 MHz, CDCl_3): δ 29 ppm e δ -72 ppm.

Figura 142 - Espectro de RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}(\text{DBM})_2(\text{TPPO})_2$.



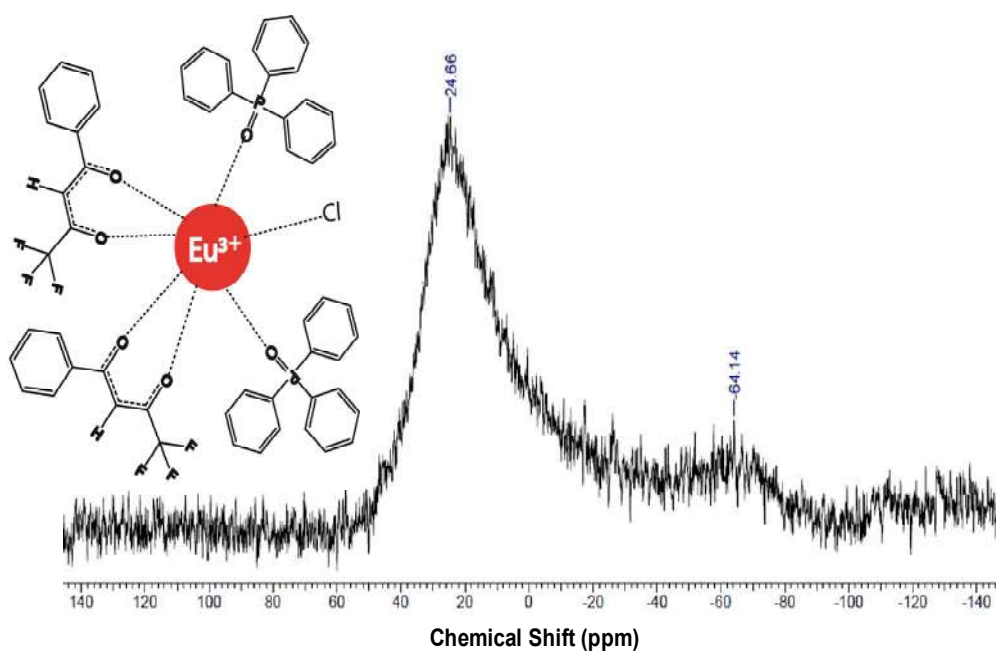
RMN de ^{31}P (162 MHz, CDCl_3): δ 31 ppm.

Figura 143 - Espectro de RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$.



RMN de ^{31}P (162 MHz, CDCl_3): δ 28 ppm.

Figura 144 - Espectro de RMN de ^{31}P do $\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2$.



RMN de ^{31}P (162 MHz, CDCl_3): δ 25 ppm e δ -64 ppm.

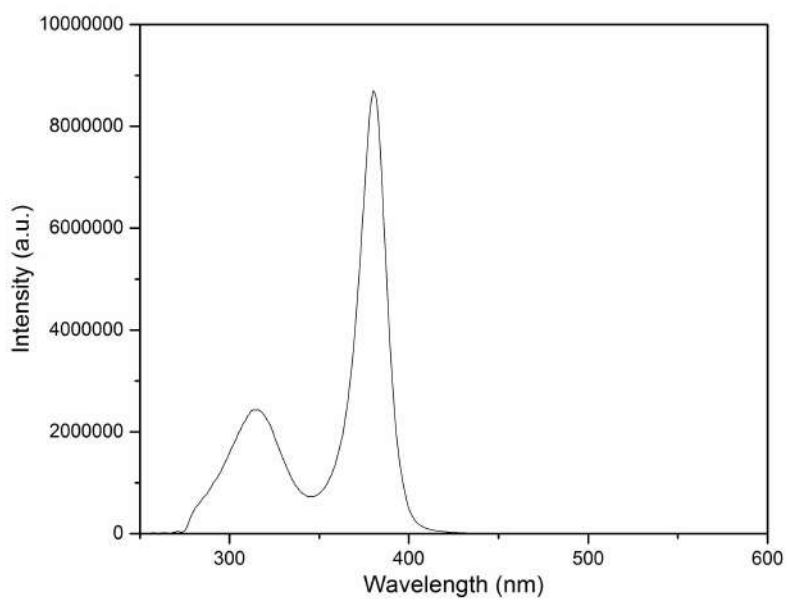
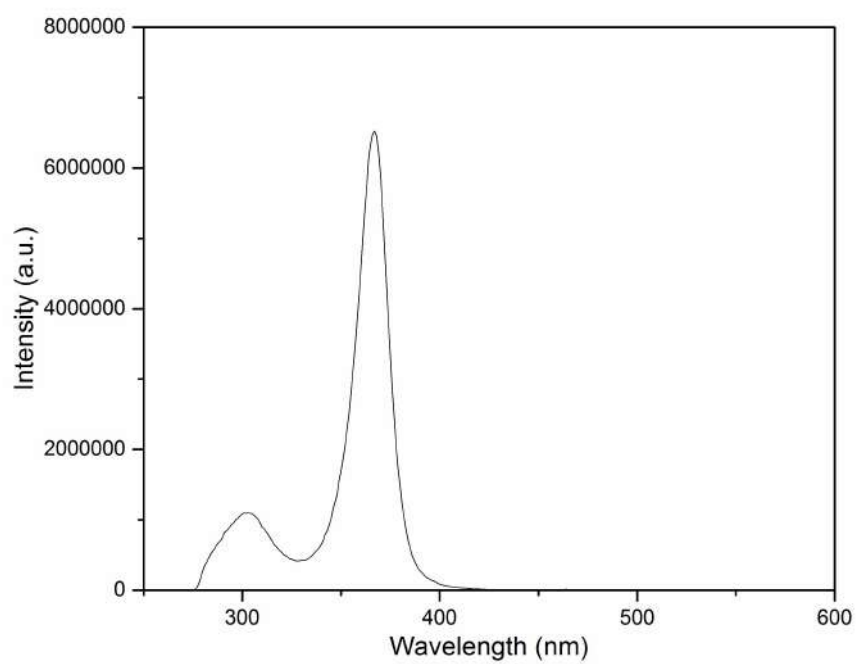
Figura 145 - Espectro de excitação do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$.Figura 146 - Espectro de excitação do $\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3$.

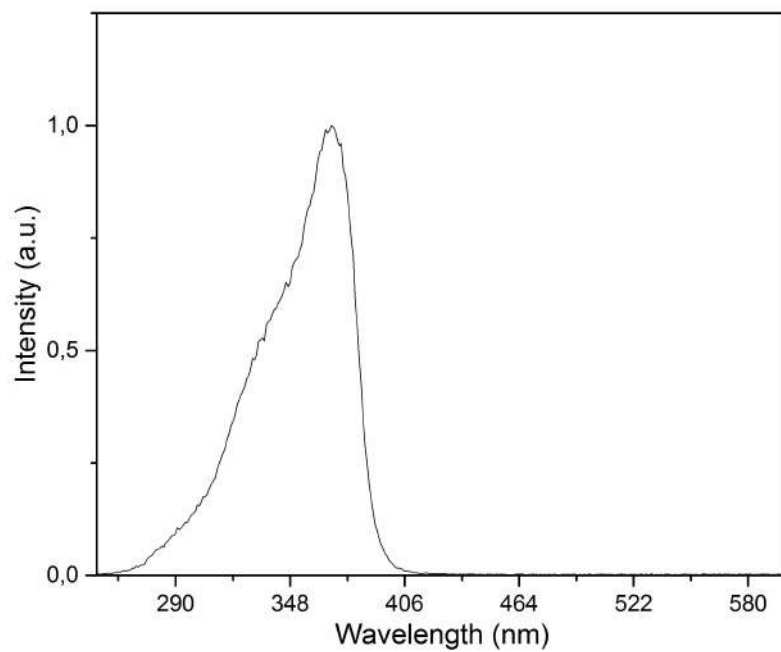
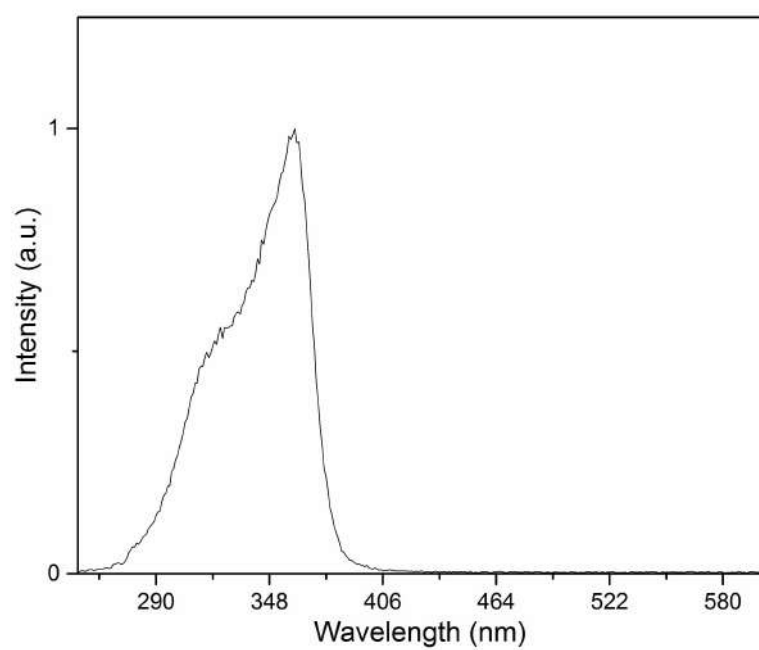
Figura 147 - Espectro de excitação do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.Figura 148 - Espectro de excitação do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.

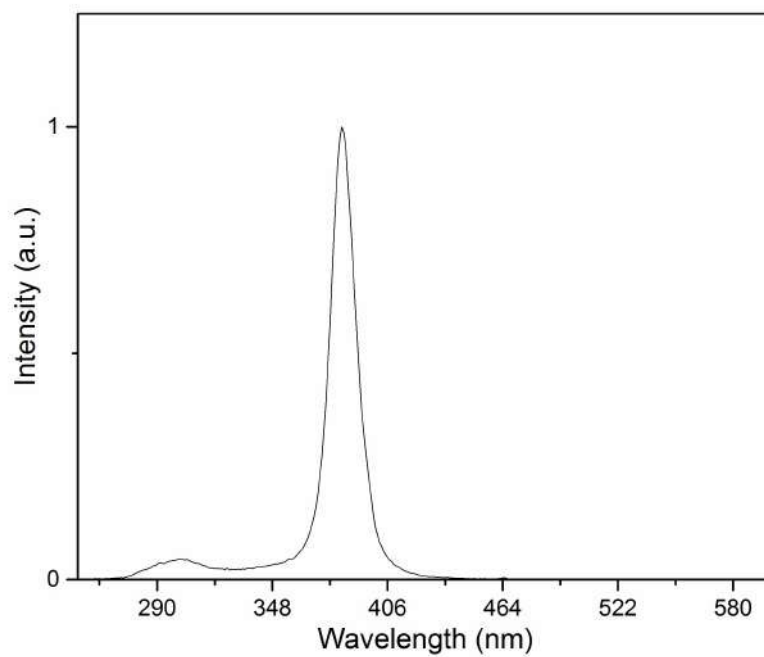
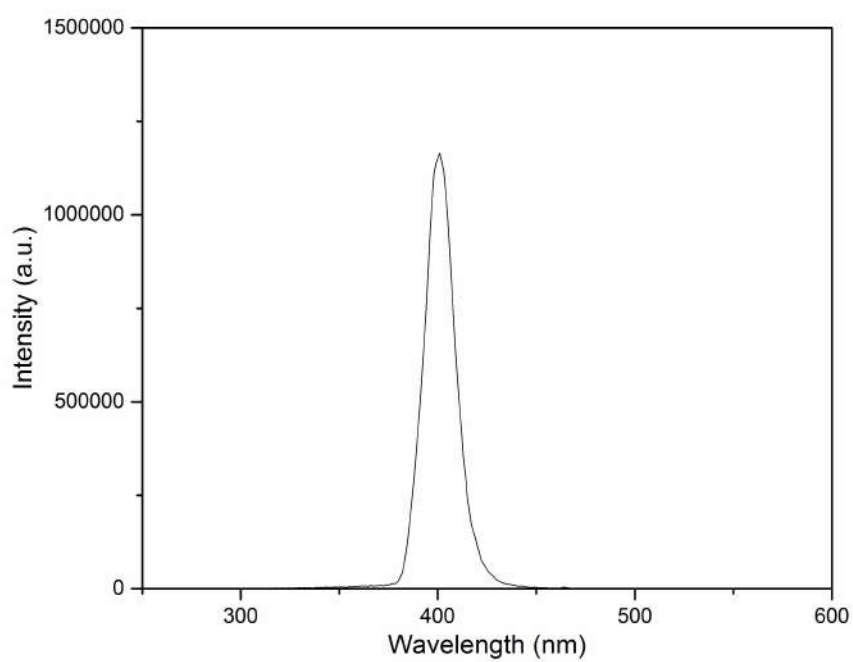
Figura 149 - Espectro de excitação do $\text{EuCl}(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.Figura 150 - Espectro de excitação do $\text{EuCl}(\text{DBM})_2(\text{TPPO})_2$.

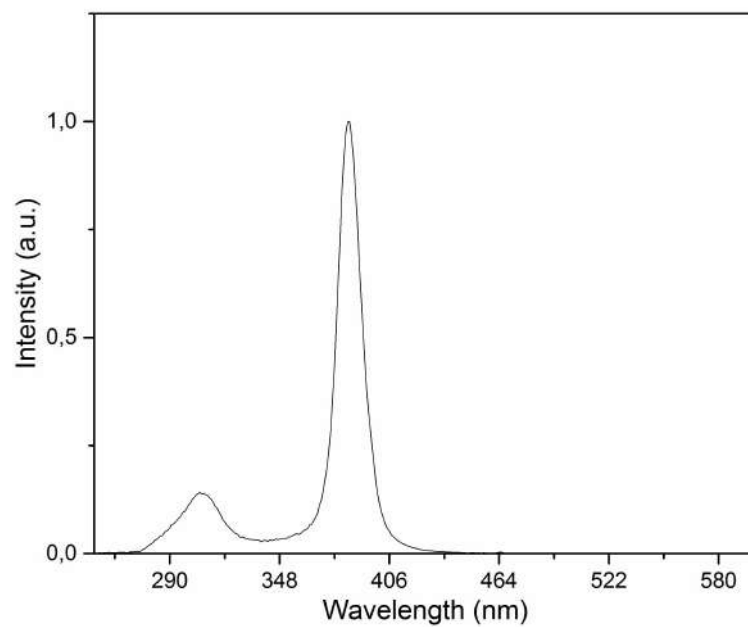
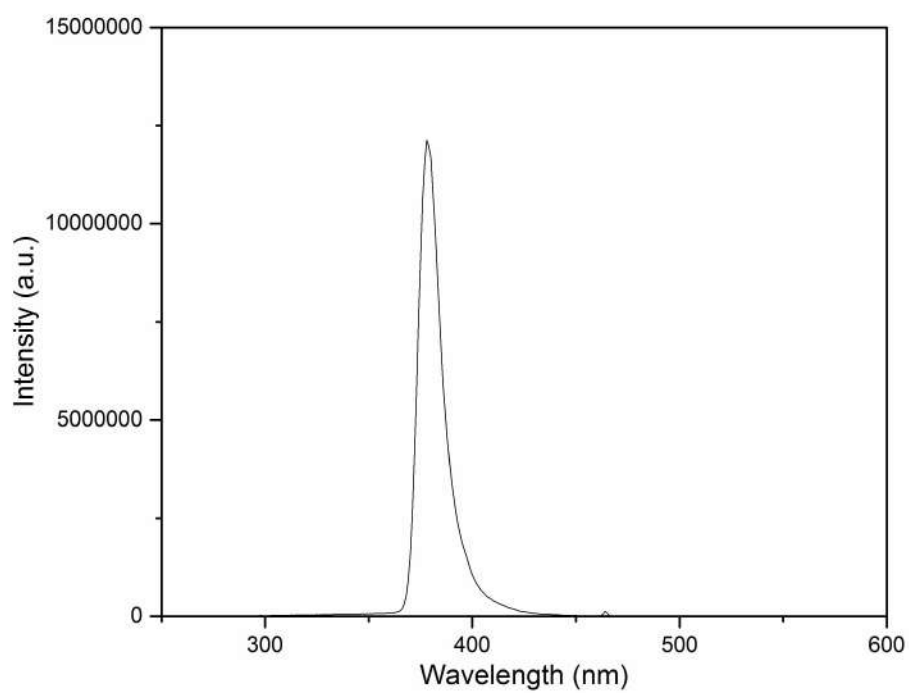
Figura 151 - Espectro de excitação do $\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$.Figura 152 - Espectro de excitação do $\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2$.

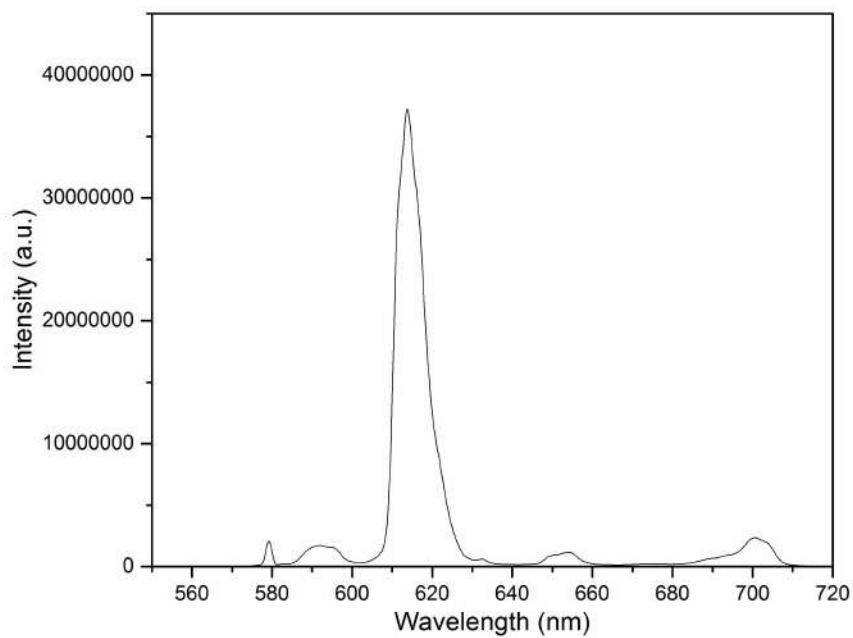
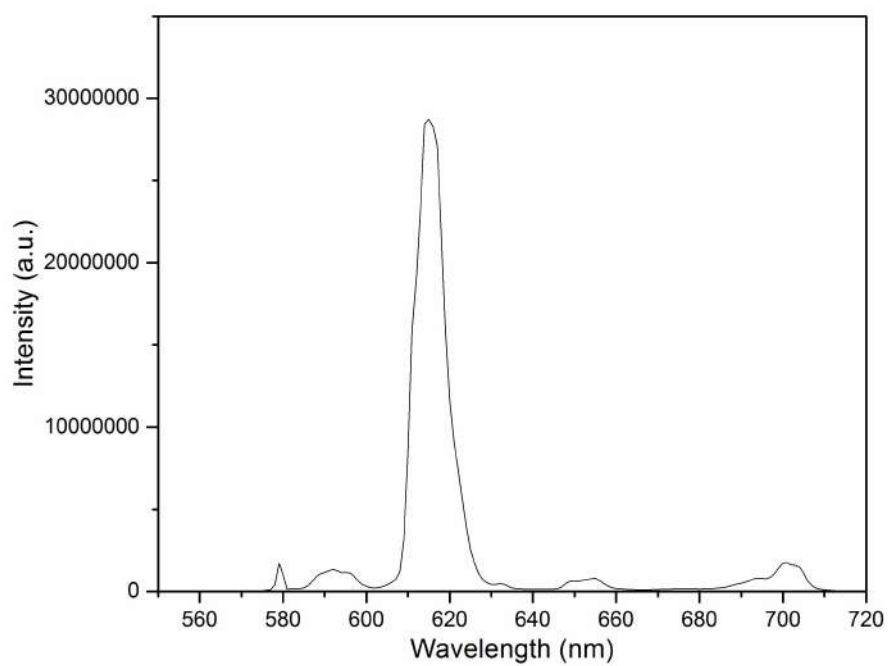
Figura 153 - Espectro de emissão do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$.Figura 154 - Espectro de emissão do $\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3$.

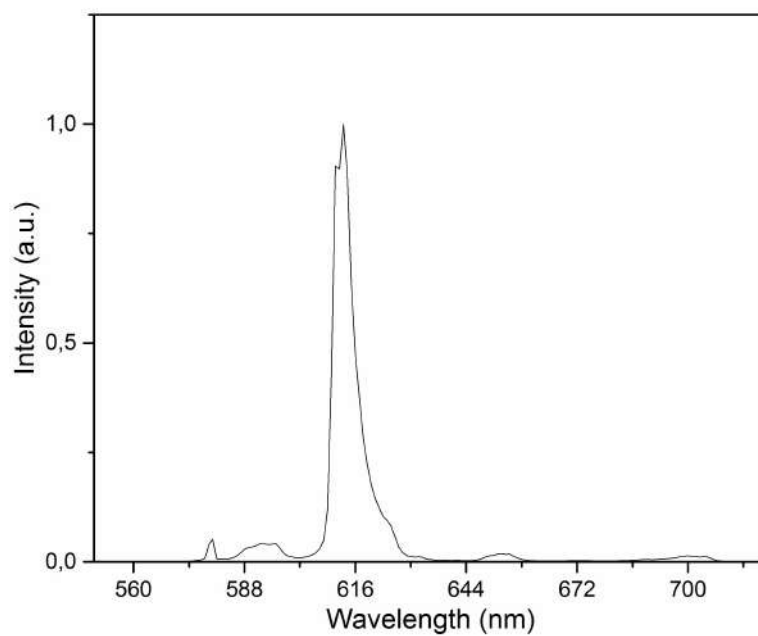
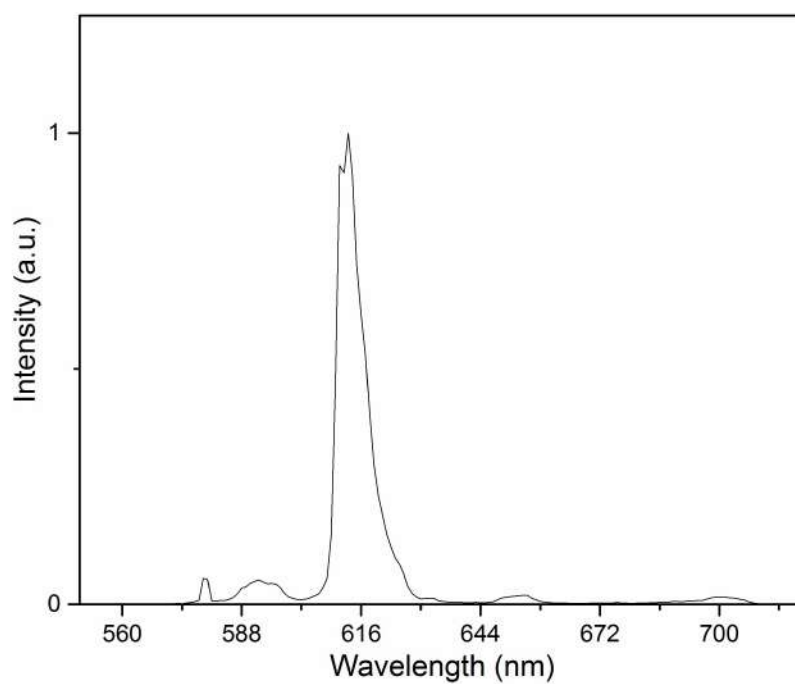
Figura 155 - Espectro de emissão do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.Figura 156 - Espectro de emissão do $\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.

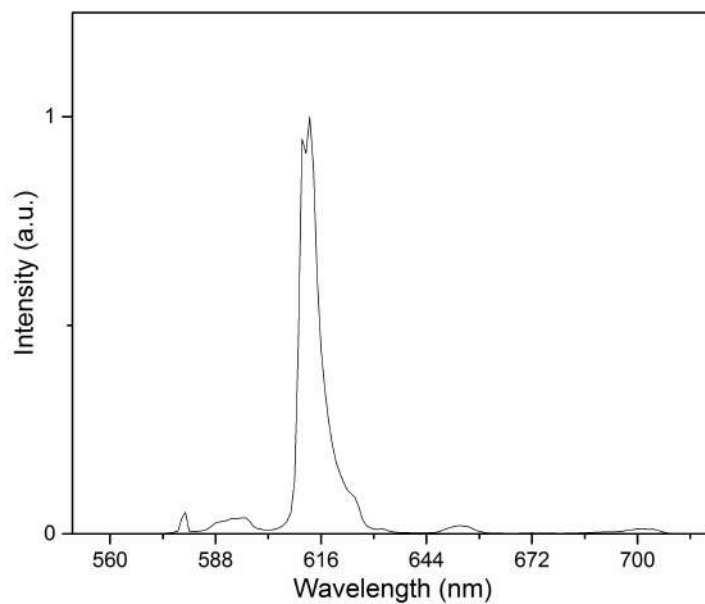
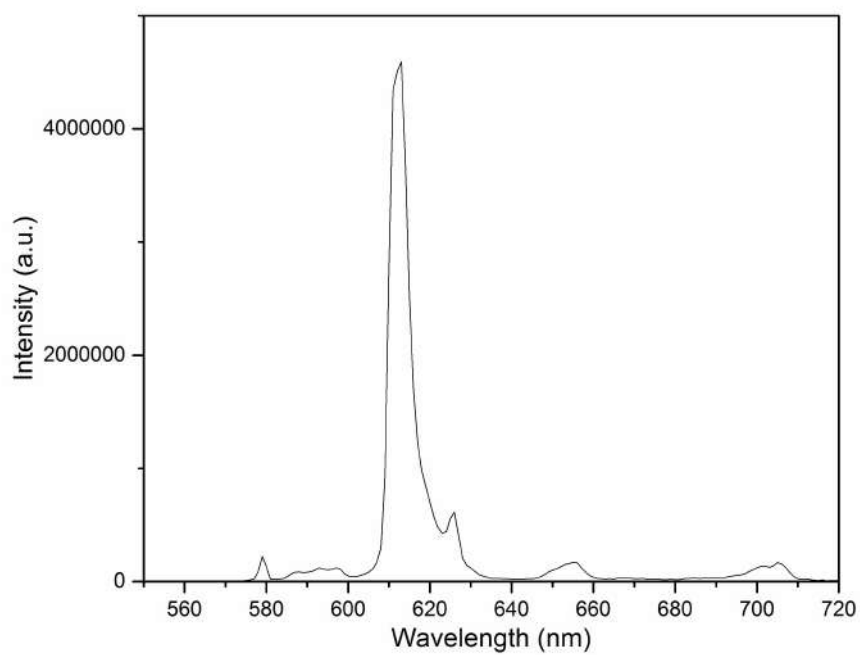
Figura 157 - Espectro de emissão do $\text{EuCl}(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.Figura 158 - Espectro de emissão do $\text{EuCl}(\text{DBM})_2(\text{TPPO})_2$.

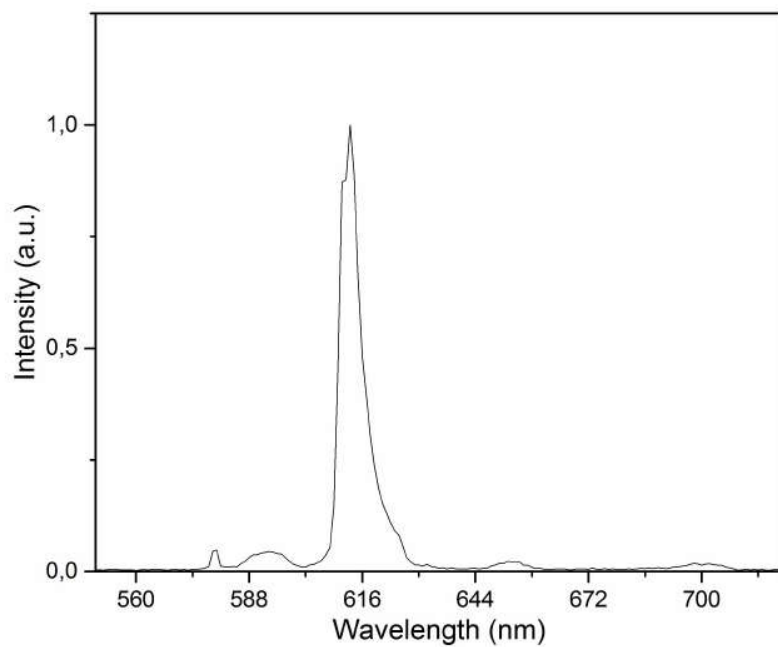
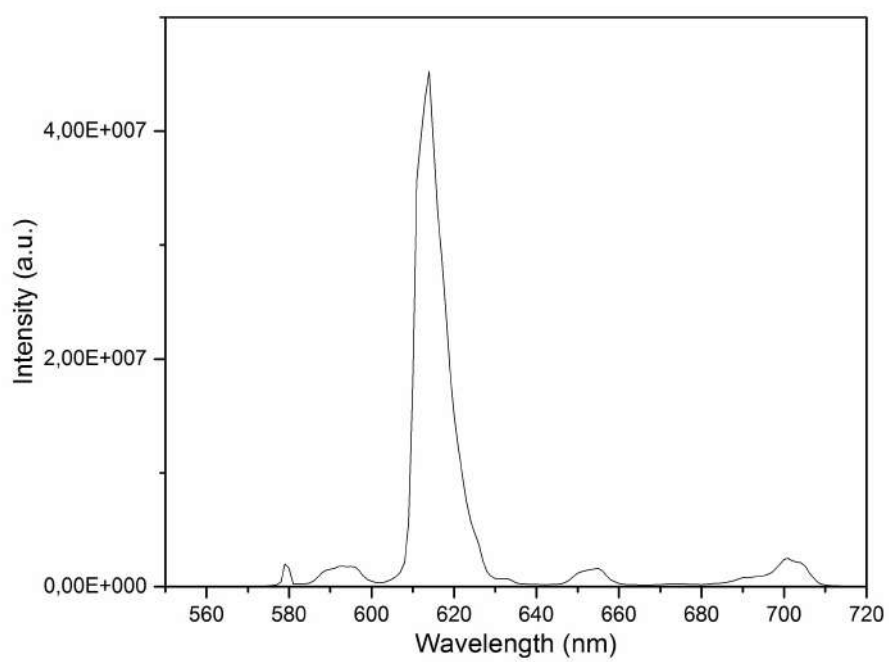
Figura 159 - 2Espectro de emissão do $\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$.Figura 160 - Espectro de emissão do $\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2$.

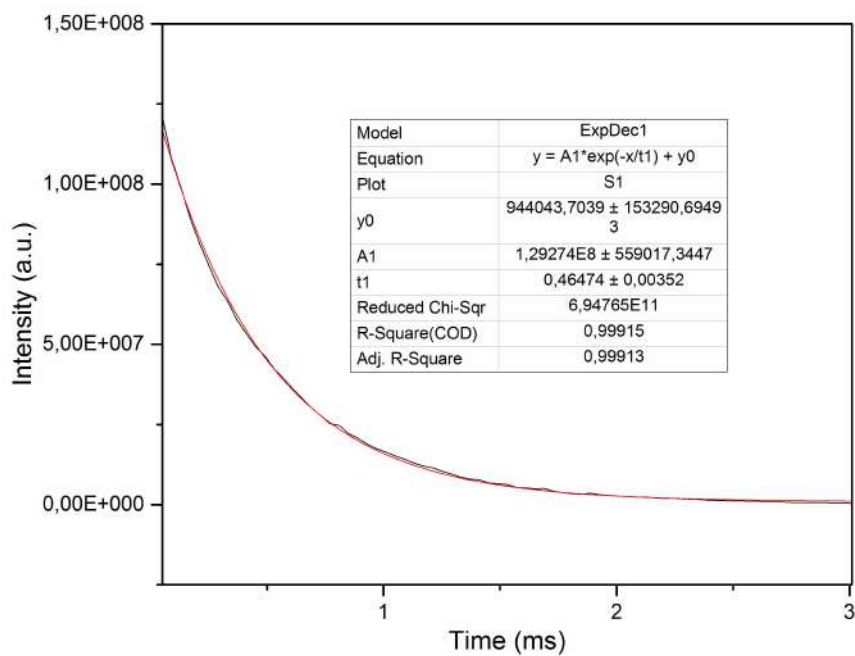
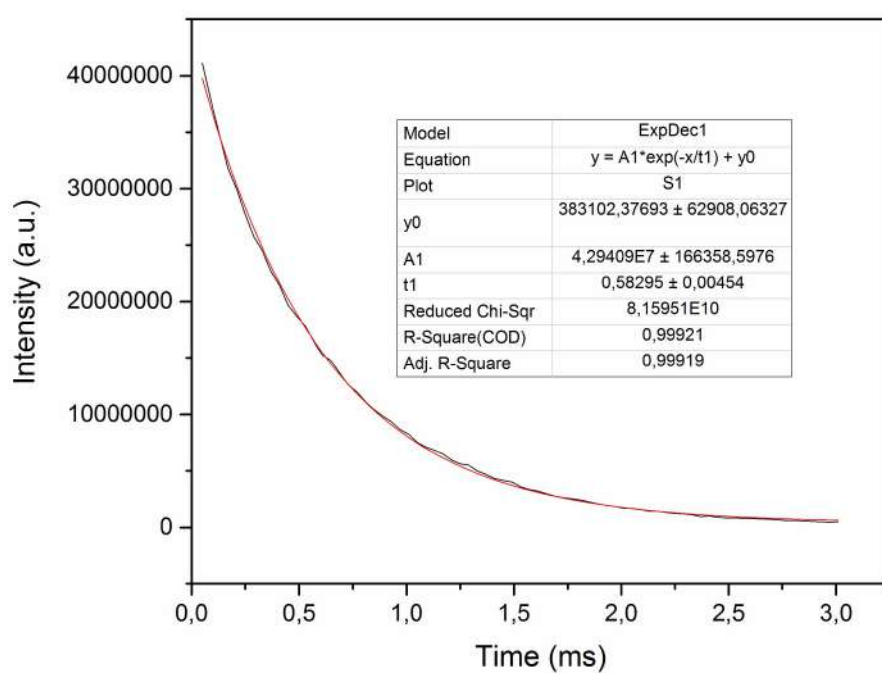
Figura 161 - Espectro de tempo de vida do $\text{EuCl}_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_3$.Figura 162 - Espectro de tempo de vida do $\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3$.

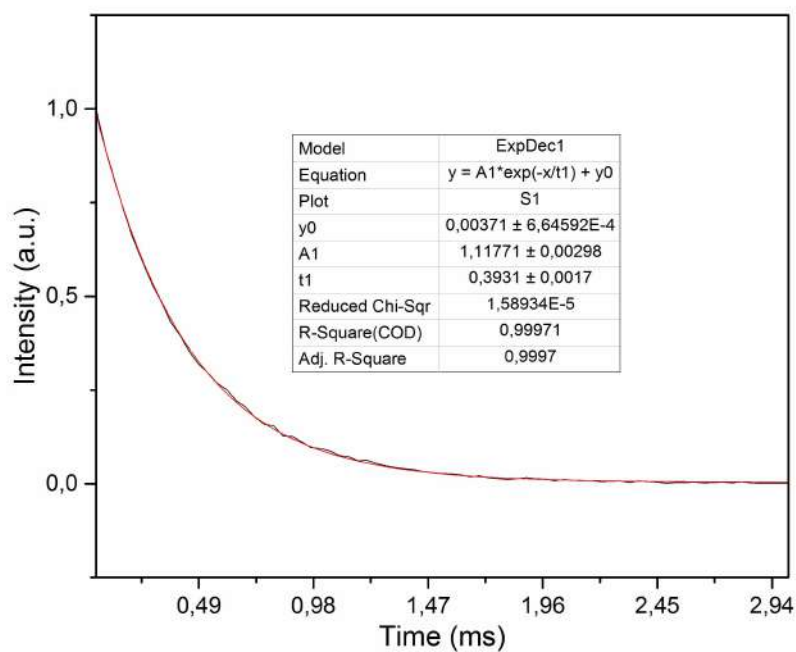
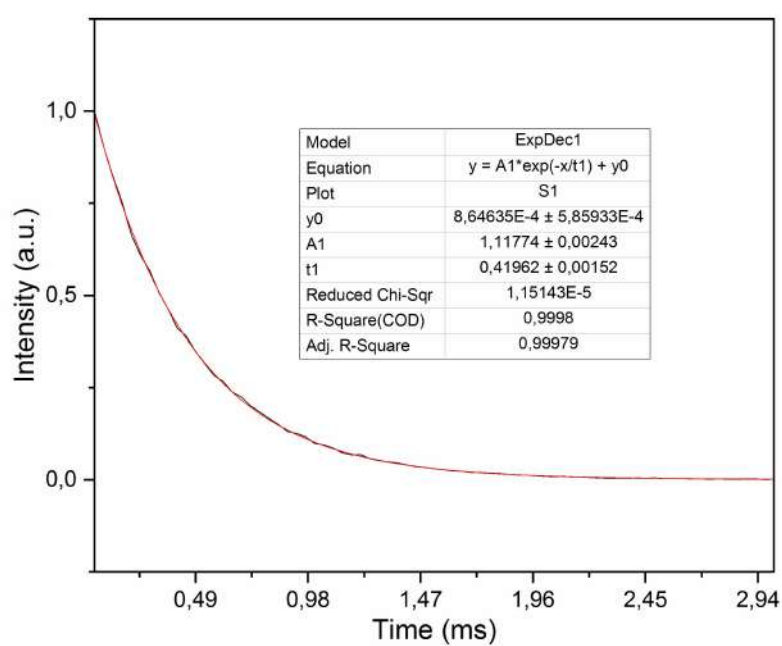
Figura 163 - Espectro de tempo de vida do EuCl(DBM)(TTA)(TPPO)₂.Figura 164 - Espectro de tempo de vida do EuCl(DBM)(BTFA)(TPPO)₂.

Figura 165 - Espectro de tempo de vida do EuCl(BTFA)(TTA)(TPPO)₂.

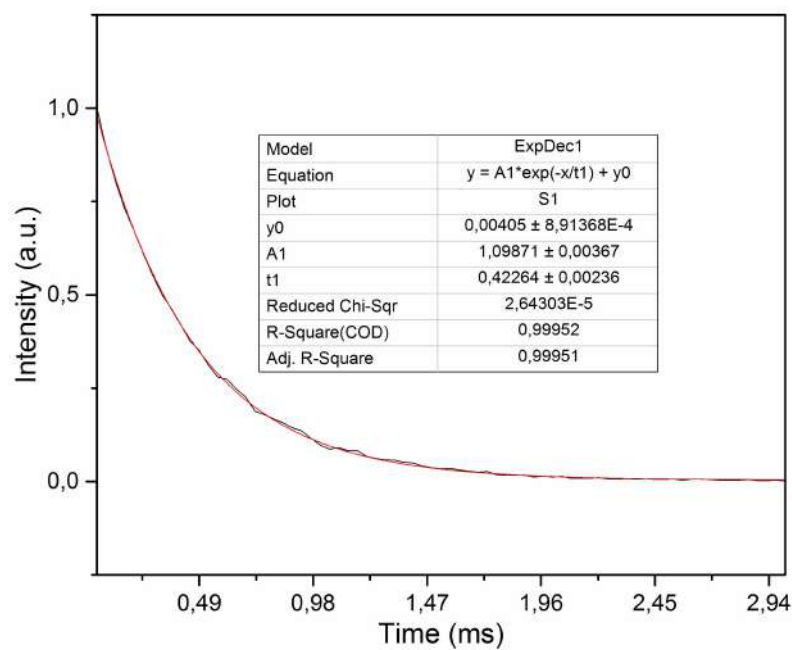


Figura 166 - Espectro de tempo de vida do EuCl(DBM)₂(TPPO)₂.

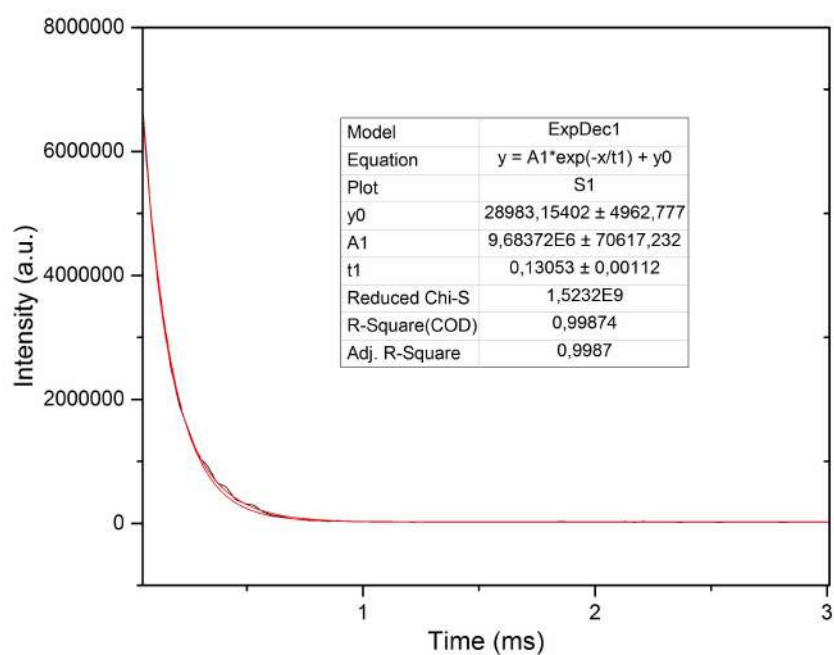


Figura 167 - Espectro de tempo de vida do $\text{EuCl}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2$.

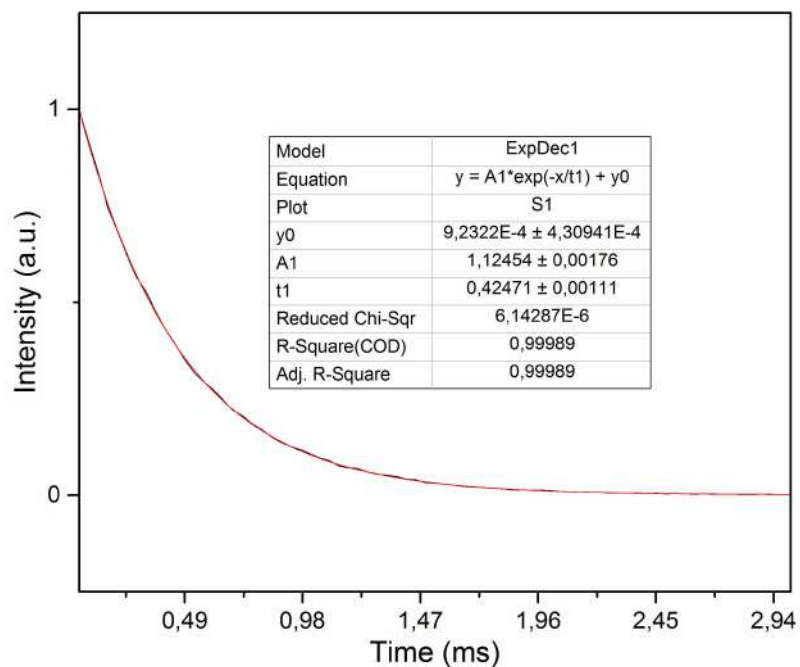


Figura 168 - Espectro de tempo de vida do $\text{EuCl}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2$.

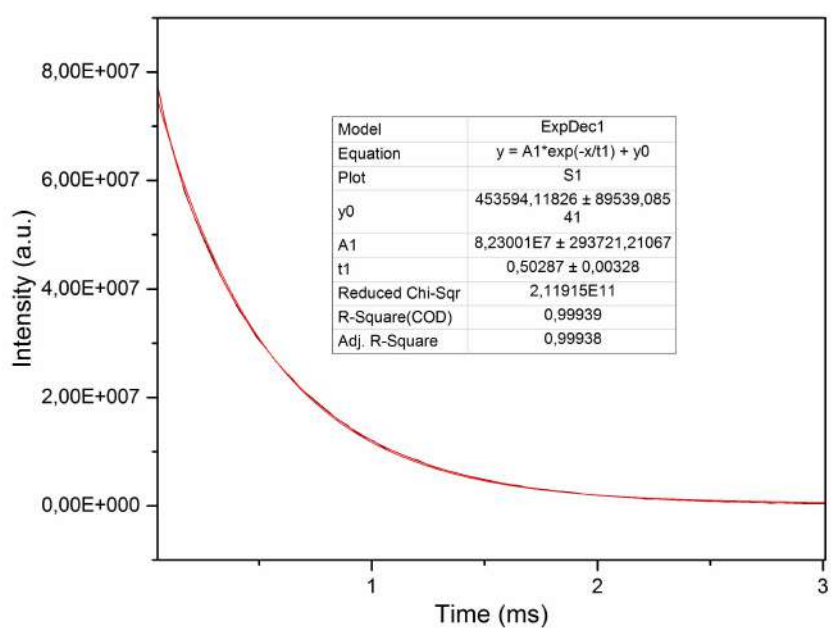
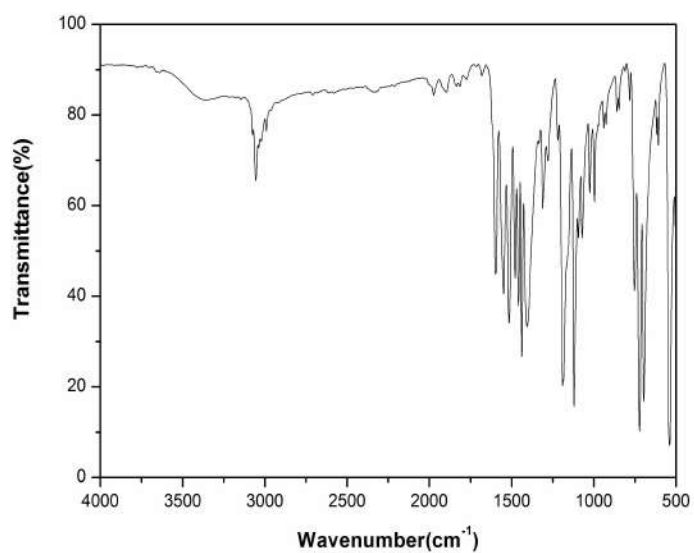
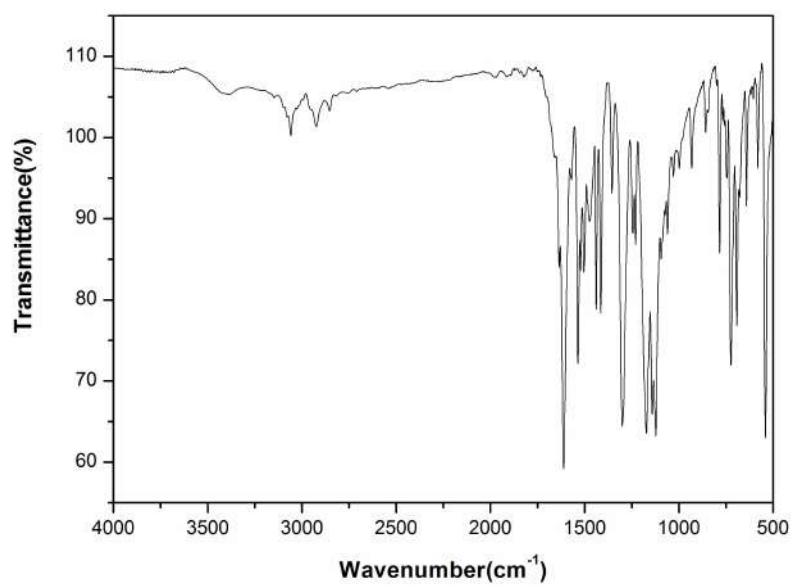


Figura 169 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$.

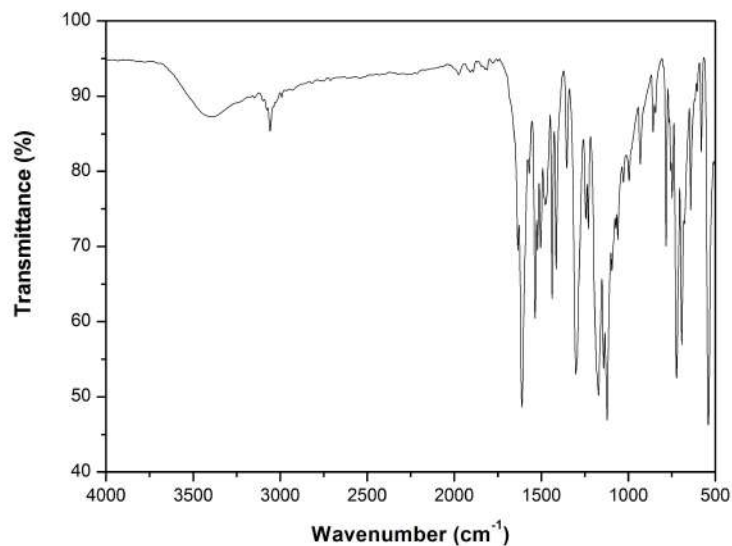


$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$ (pastilha de KBr): $\nu_{\text{C-H}}$ 3067 cm^{-1} – 3020 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1597 cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}}$ 1074 cm^{-1} .

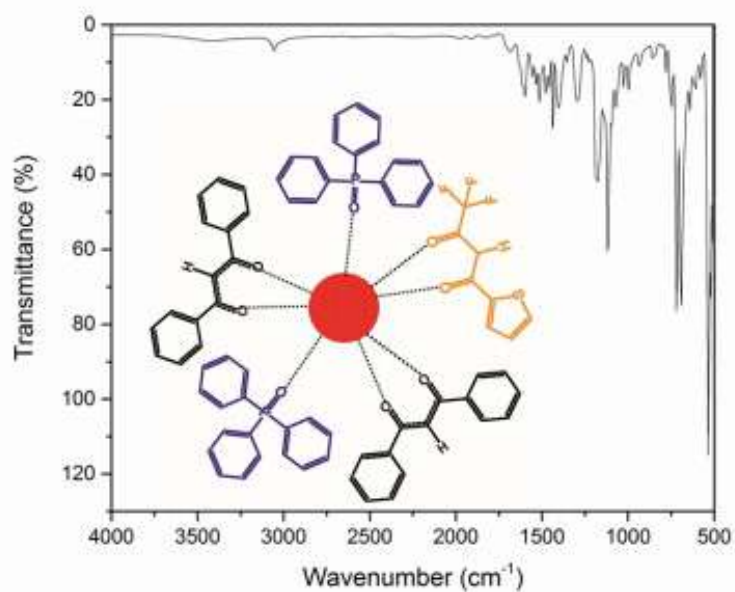
Figura 170 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$.



$\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$ (pastilha de KBr): $\nu_{\text{C-H}}$ 3102 cm^{-1} – 3032 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1608 cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}}$ 1065 cm^{-1} .

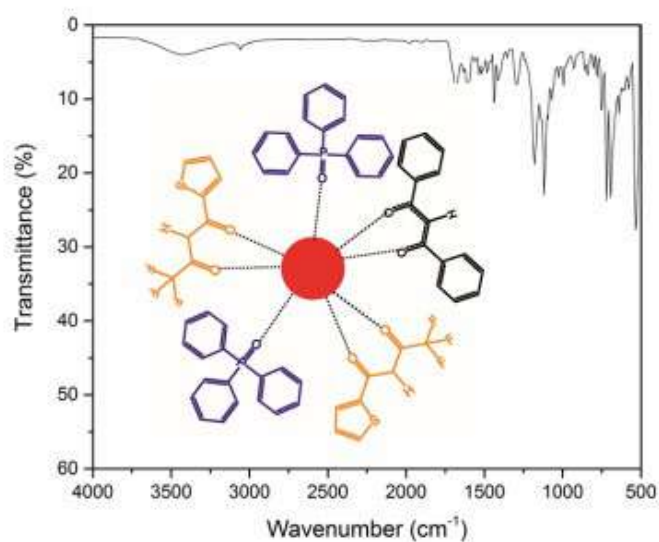
Figura 171 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$.

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

Figura 172 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.

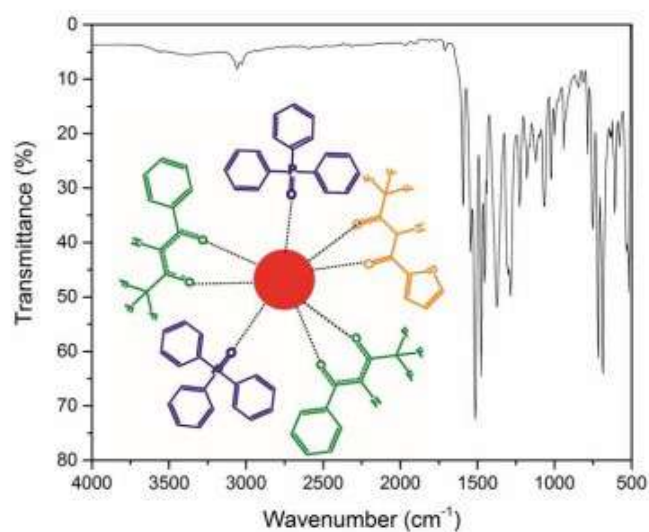
$\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ (pastilha de KBr): $\nu_{\text{C-H}}$ 3075 cm^{-1} - 3054 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C-H}}$ 2990 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$ 1685 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$ 1600 cm^{-1} ; $\nu_{\text{P=O}}$ 1113 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=F}}$ 1179 cm^{-1} .

Figura 173 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.



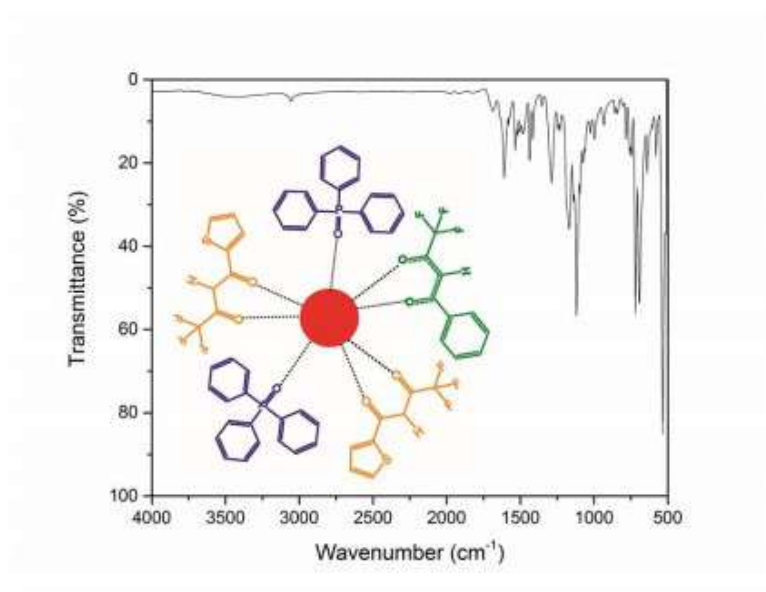
$\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$ (pastilha de KBr): $\nu_{\text{C-H}}$ 3076 cm^{-1} - 3056 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C-H}}$ 2989 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$ 1680 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$ 1608 cm^{-1} ; $\nu_{\text{P=O}}$ 1118 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=F}}$ 1182 cm^{-1} .

Figura 174 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.



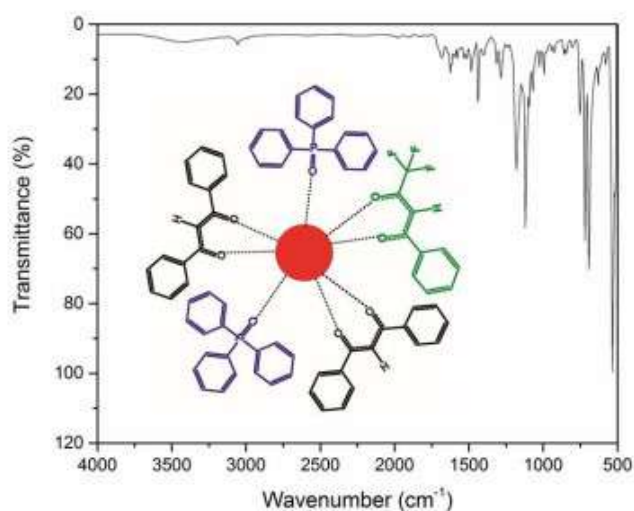
$\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ (pastilha de KBr): $\nu_{\text{C-H}}$ 3061 cm^{-1} - 3026 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$ 1595 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$ 1545 cm^{-1} ; $\nu_{\text{P=O}}$ 1068 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=F}}$ 1177 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=F}}$ 1118 cm^{-1} .

Figura 175 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.



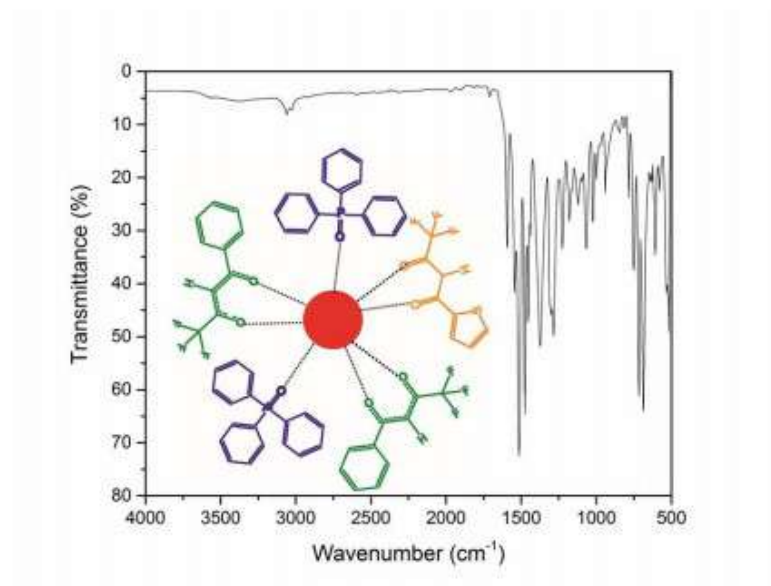
$\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$ (pastilha de KBr): $\nu_{\text{C-H}}$ 3074 cm^{-1} - 3056 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$ 1684 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$ 1610 cm^{-1} ; $\nu_{\text{P=O}}$ 1120 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=F}}$ 1188 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=F}}$ 1168 cm^{-1} .

Figura 176 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.



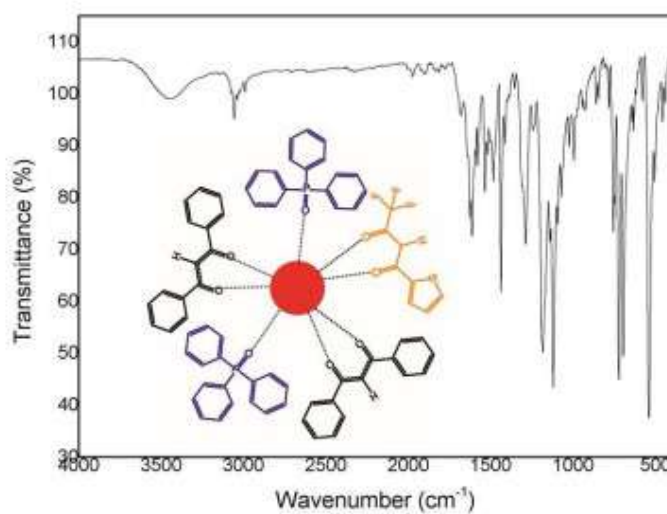
$\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$ (pastilha de KBr): $\nu_{\text{C-H}}$ 3078 cm^{-1} - 3055 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$ 1684 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$ 1621 cm^{-1} ; $\nu_{\text{P=O}}$ 1118 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=F}}$ 1184 cm^{-1} .

Figura 177 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.



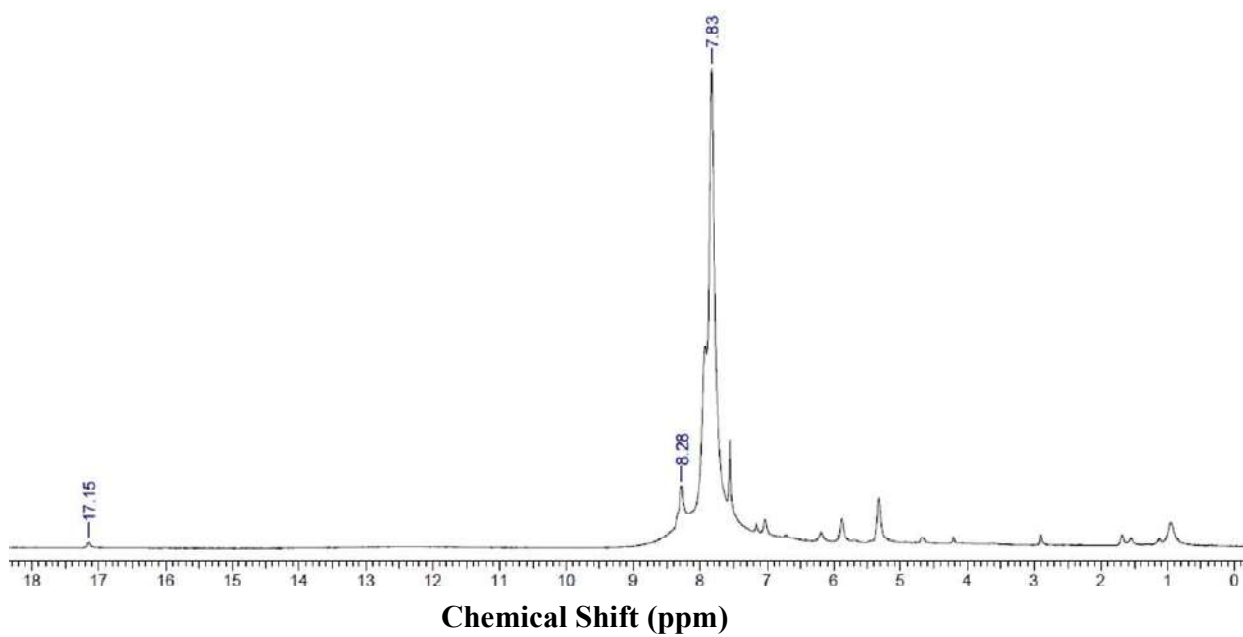
$\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$ (pastilha de KBr): $\nu_{\text{C-H}}$ 3076 cm^{-1} - 3054 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$ 1681 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$ 1625 cm^{-1} ; $\nu_{\text{P=O}}$ 1117 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=F}}$ 1181 cm^{-1} .

Figura 178 - Espectro de Infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.



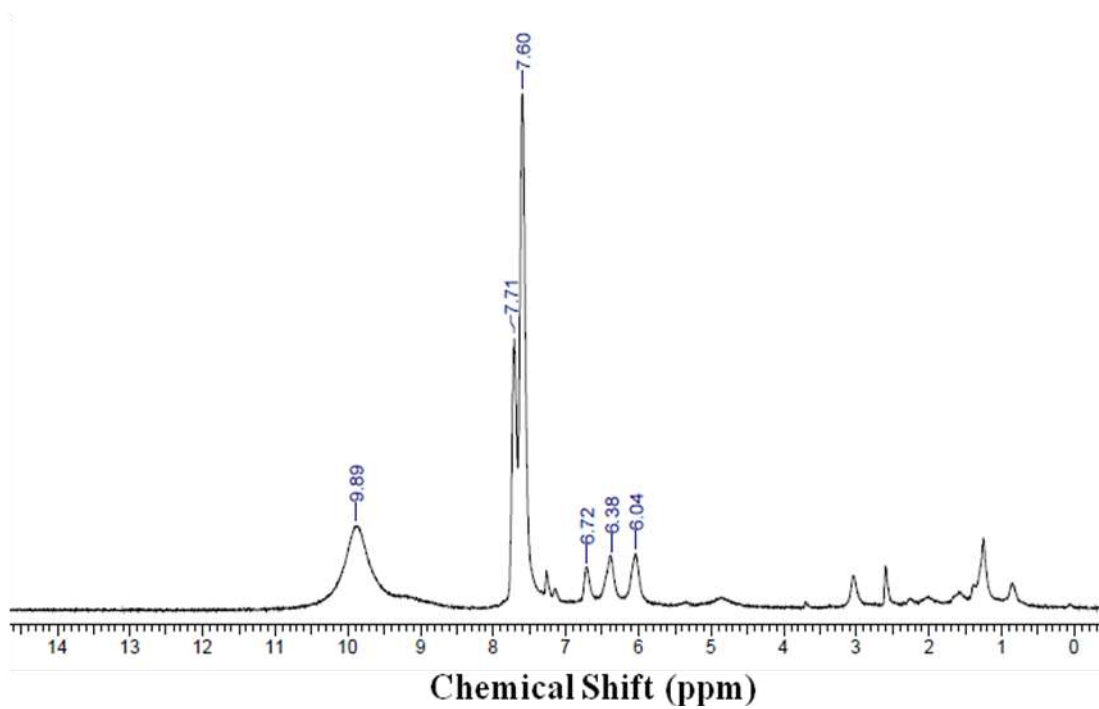
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ (pastilha de KBr): $\nu_{\text{O-H}}$ 3452 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H}}$ 3060–3039 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1619 cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}}$ 1115 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=F}}$ 1182 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=F}}$ 1174 cm^{-1} .

Figura 179 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$.



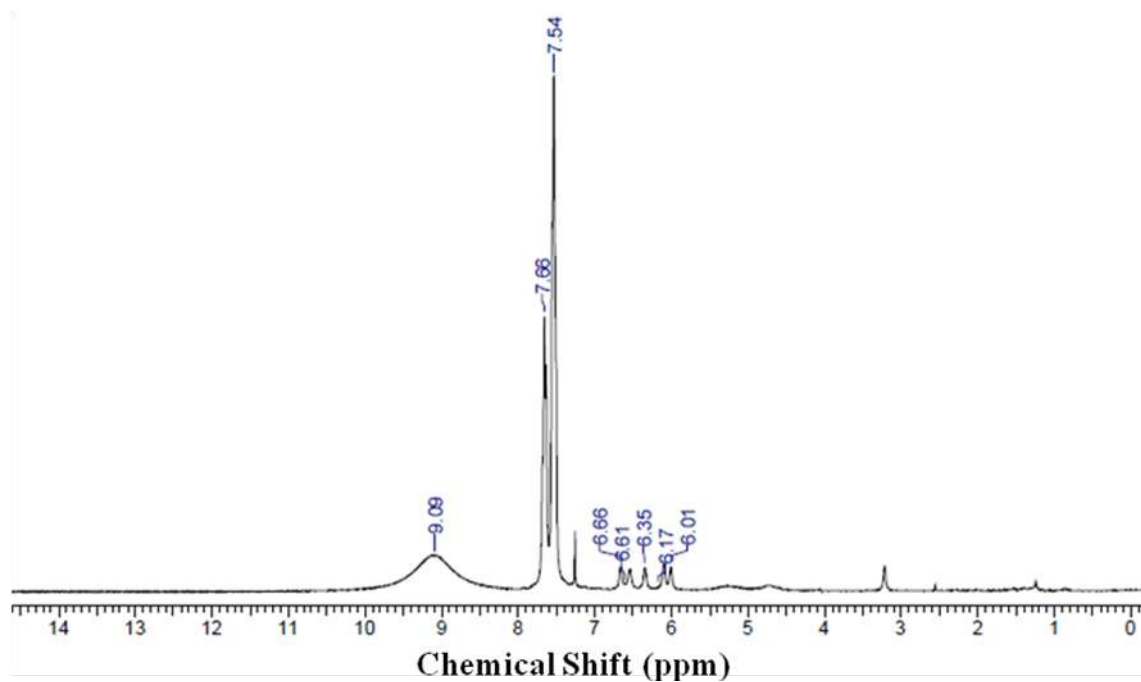
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 17.15 ppm (s, CH), δ 8.28-7.83 ppm (m, Ar.).

Figura 180 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$.



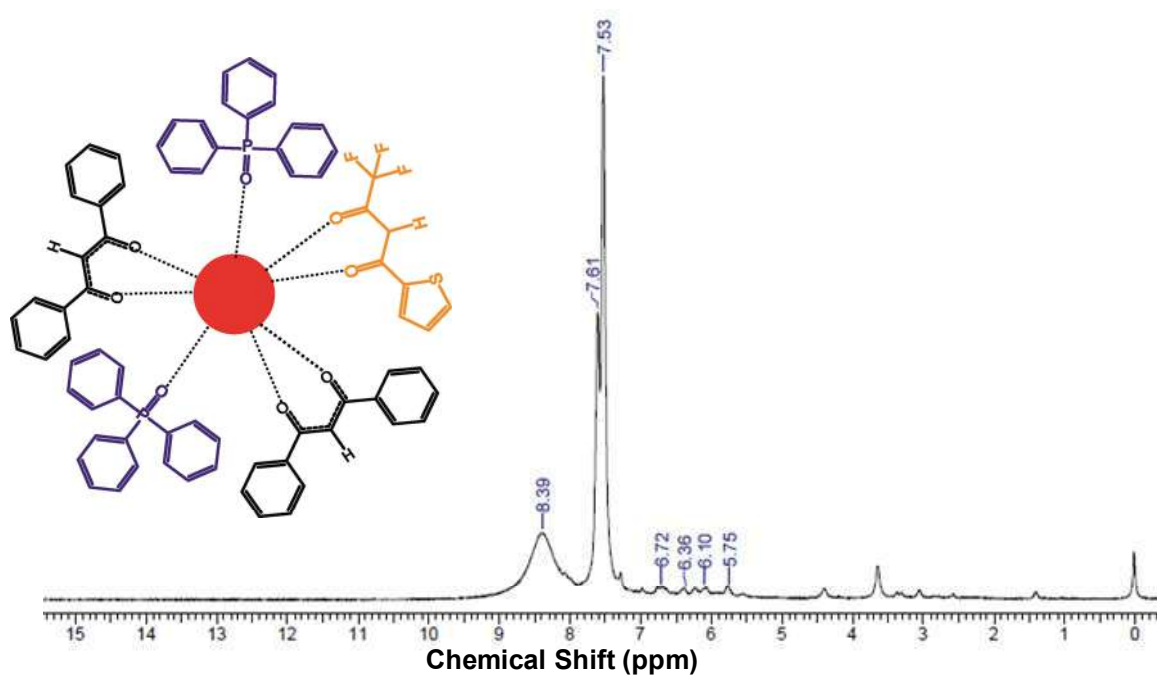
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 9.89 ppm (s, CH), δ 7.71-6.04 ppm (m, Ar.).

Figura 181 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$.

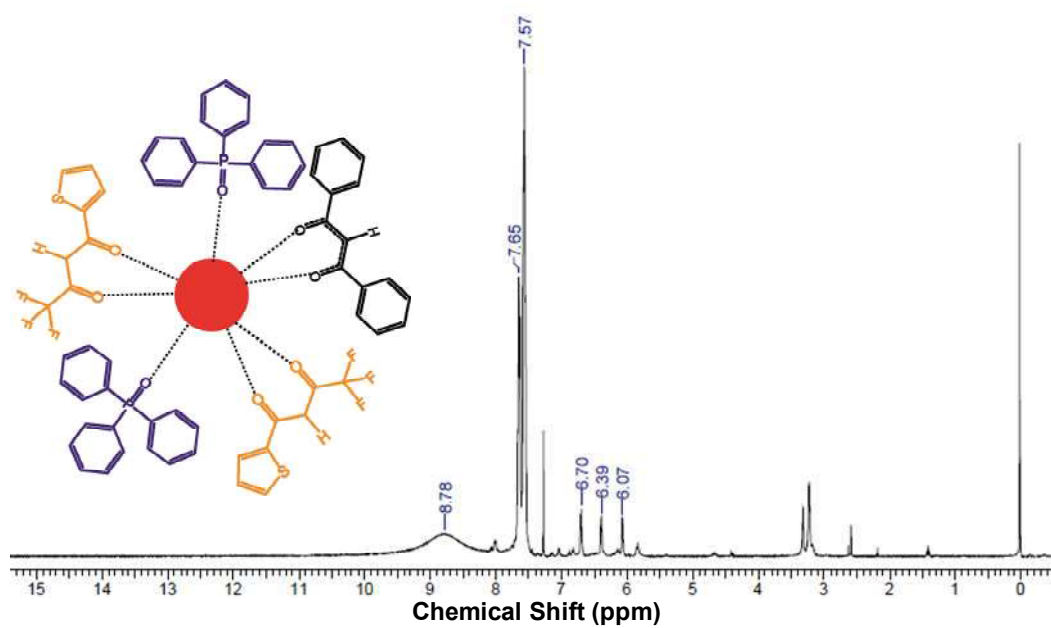


RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 9.09 ppm (s, CH), δ 7.66-6.01 ppm (m, Ar.).

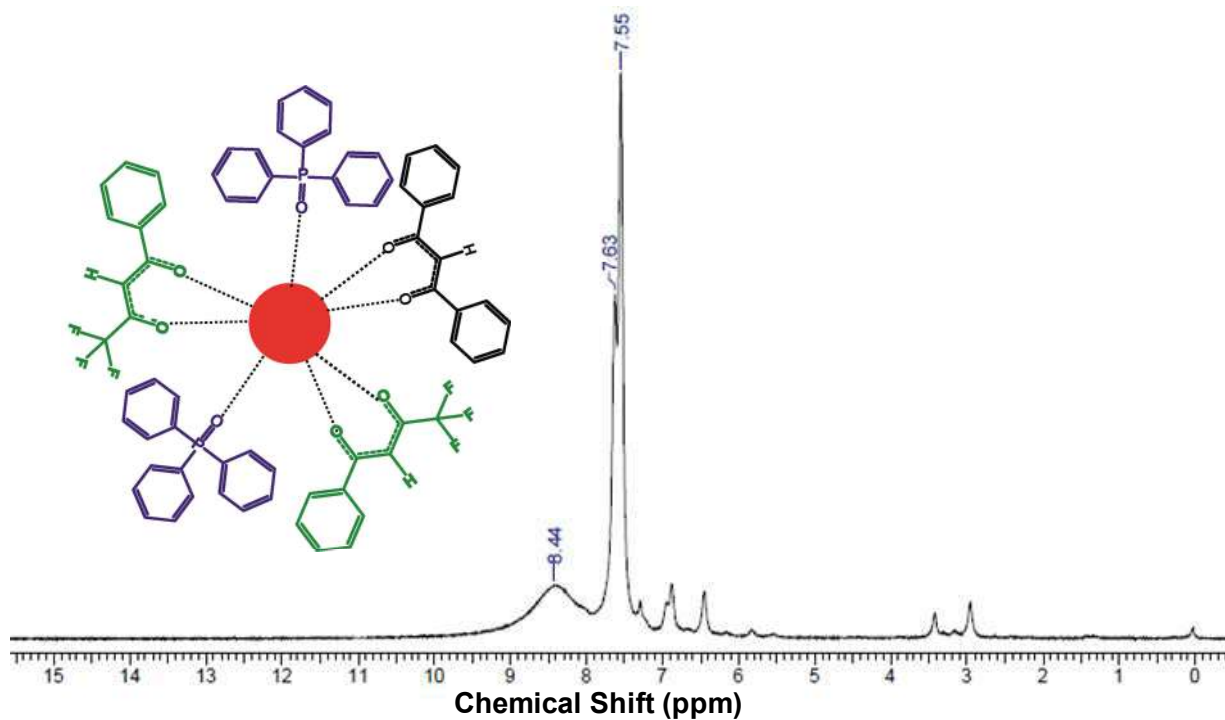
Figura 182 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.



RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8.39 (s, CH), 7.85-5.75 (m, Ar.).

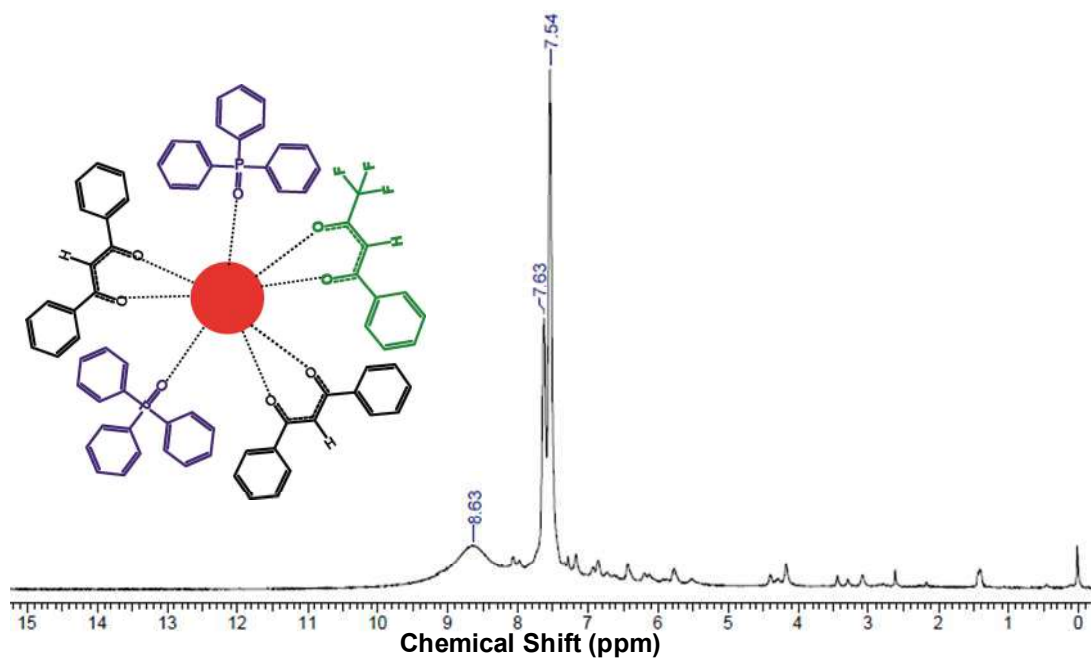
Figura 183 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8.78 (s, CH), 7.82-6.07 (m, Ar.).

Figura 184 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.

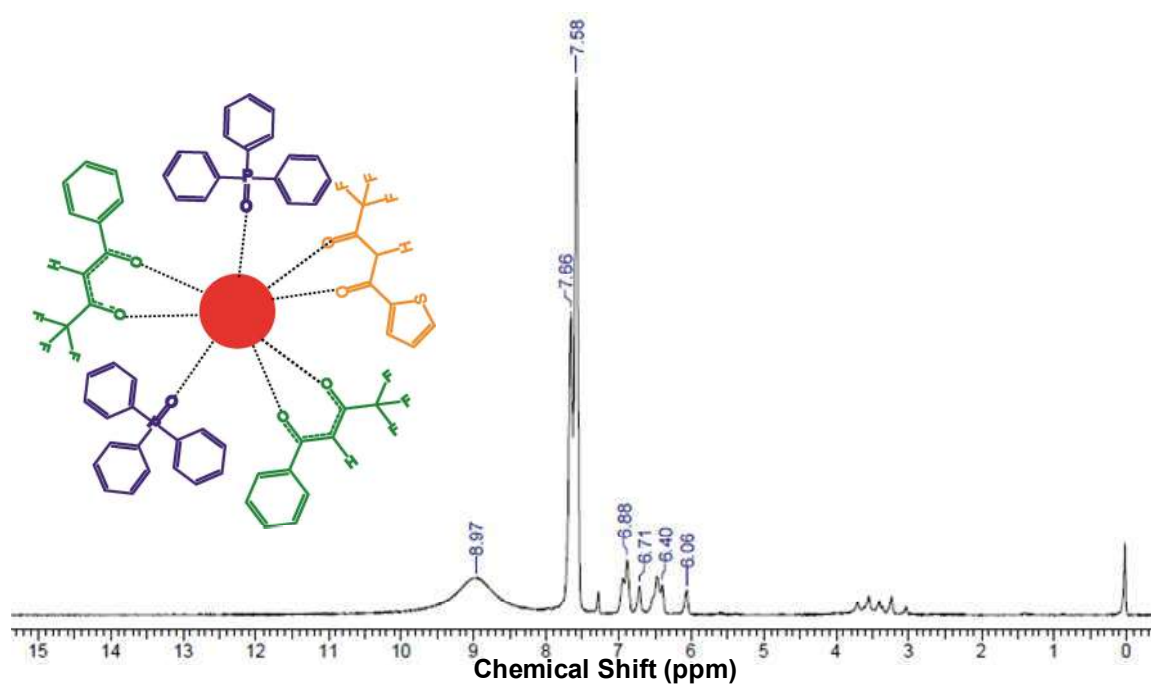
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8.44 (s, CH), 7.91-7.55 (m, Ar.).

Figura 185 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.



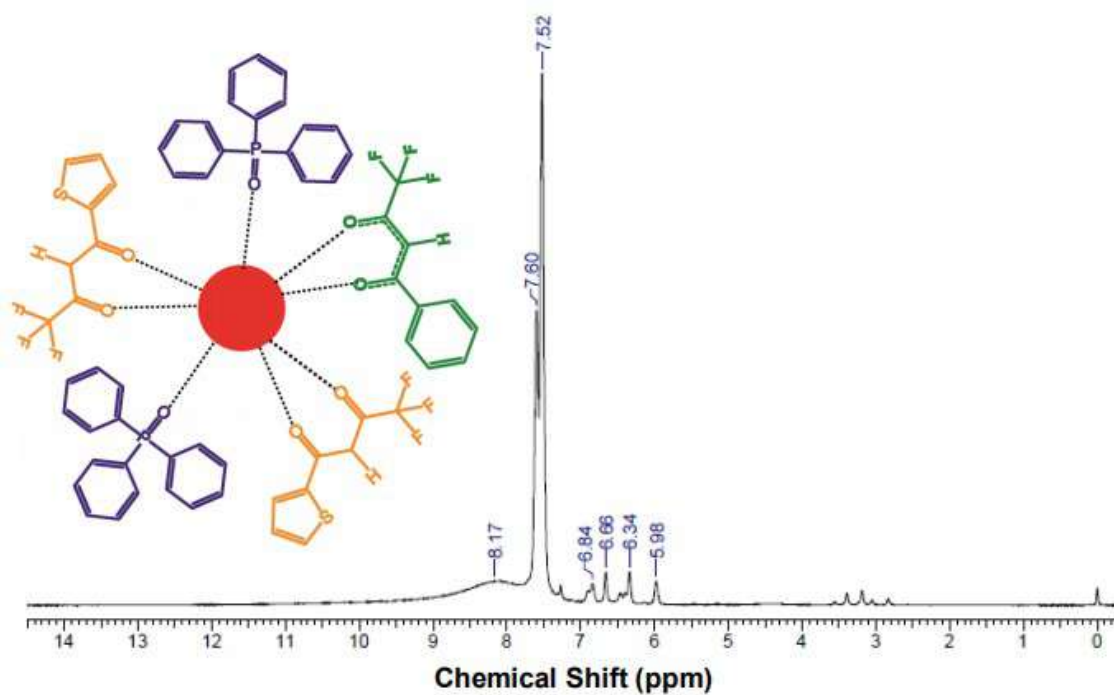
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8.63 (s, CH), 7.90-7.54 (m, Ar.).

Figura 186 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.



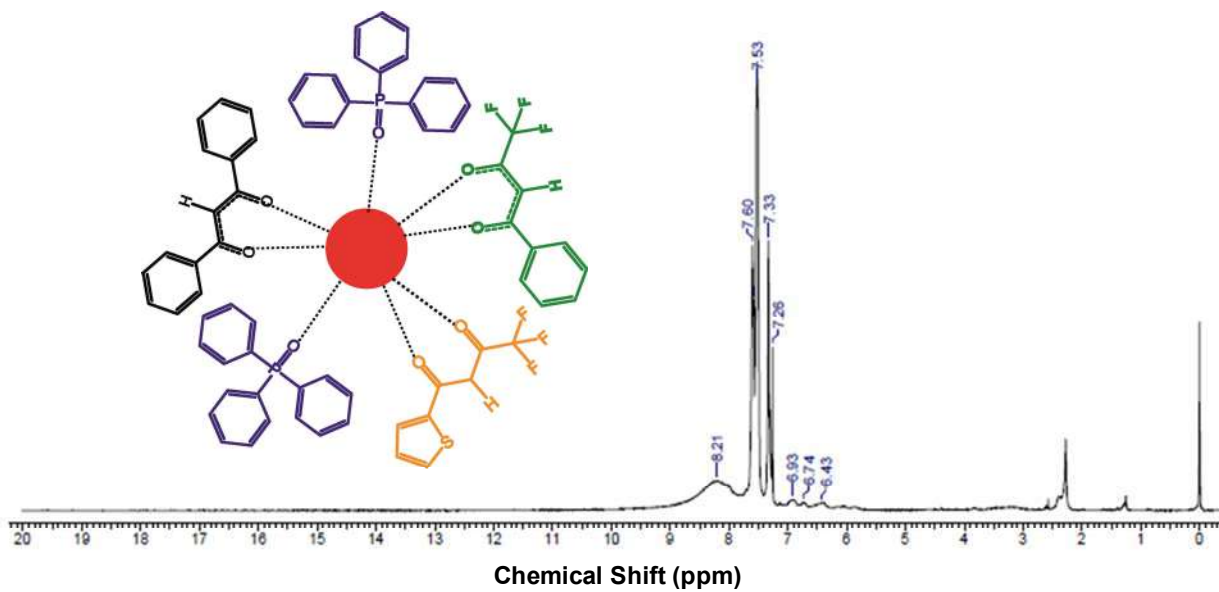
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8.97 (s, CH), 7.84-6.06 (m, Ar.).

Figura 187 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.



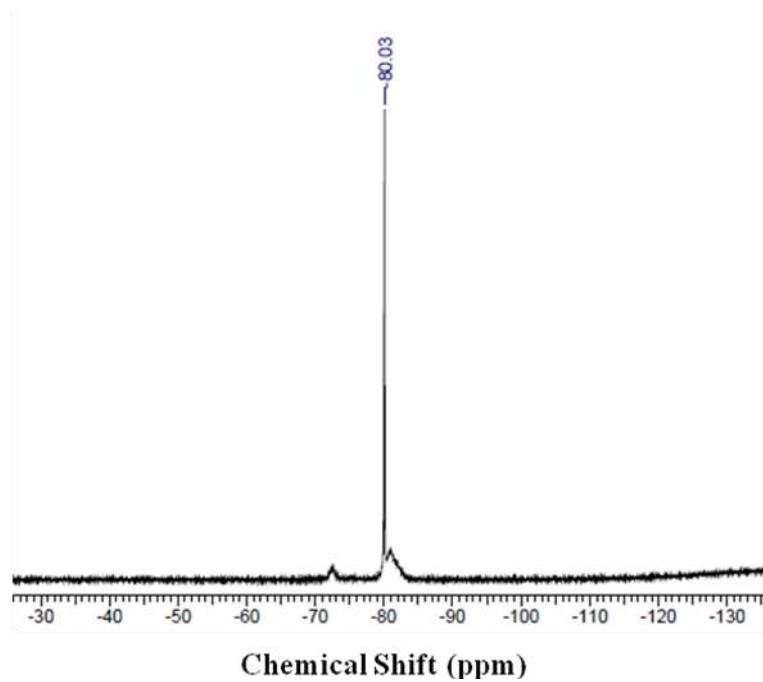
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8.15 (s, CH), 7.85-7.34 (m, Ar.).

Figura 188 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.



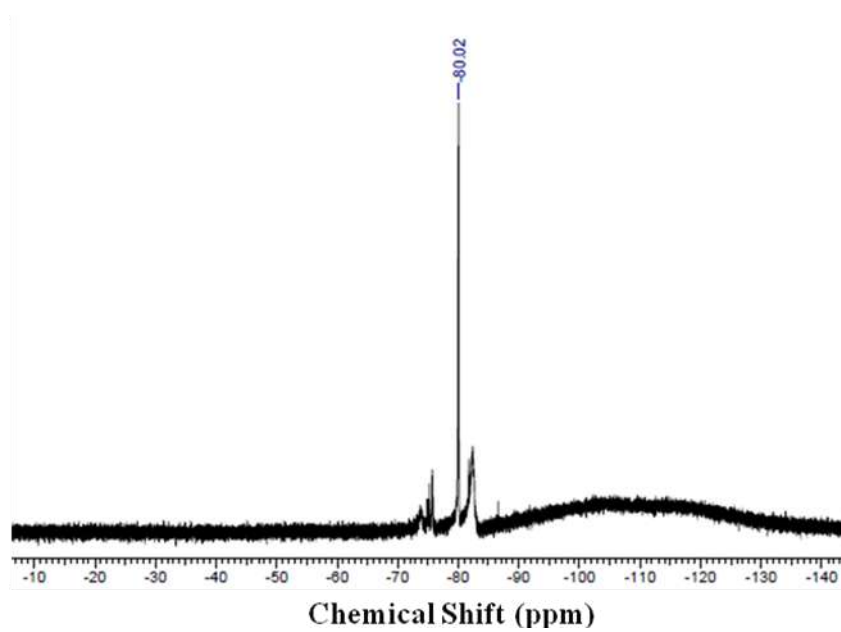
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8.21 (s, CH), 7.79-6.43 (m, Ar.).

Figura 189 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$.



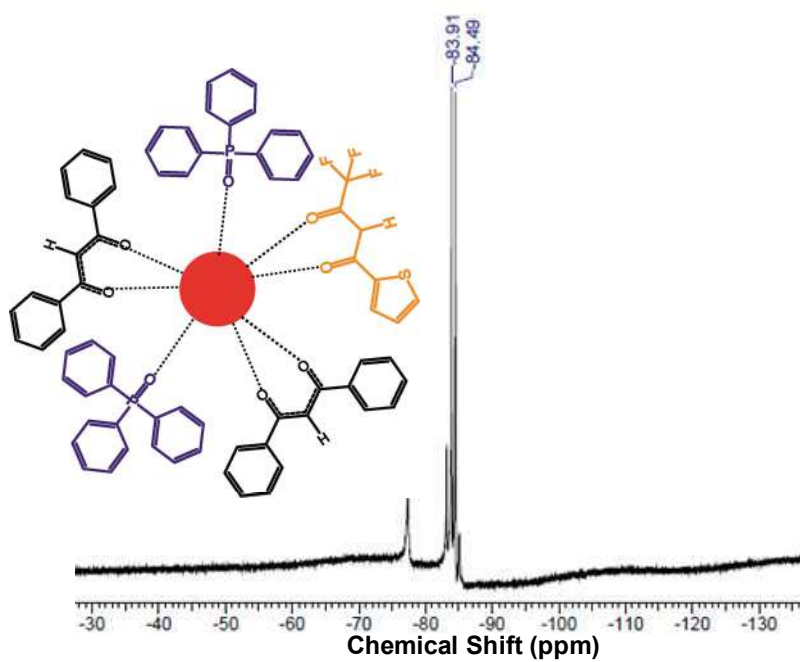
RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3): δ -80 ppm.

Figura 190 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$.



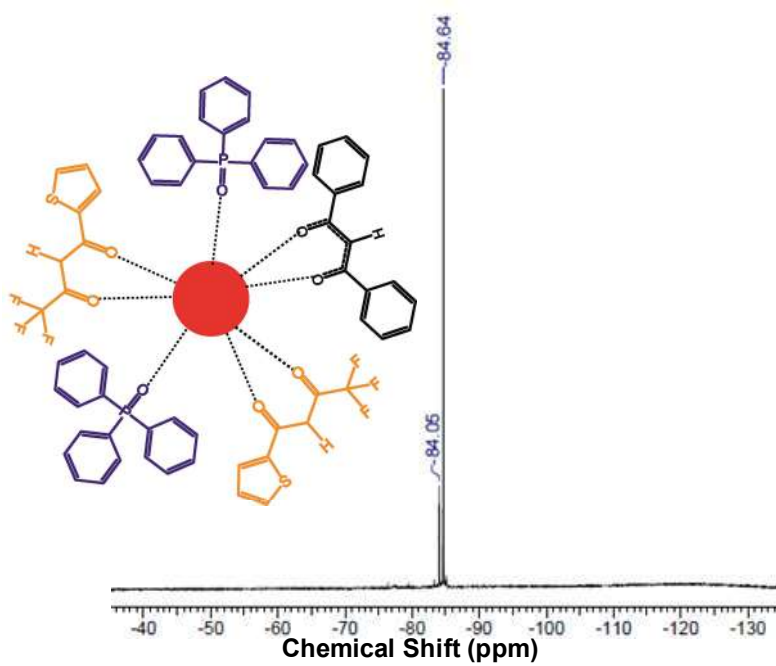
RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3): δ -80 ppm.

Figura 191 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.



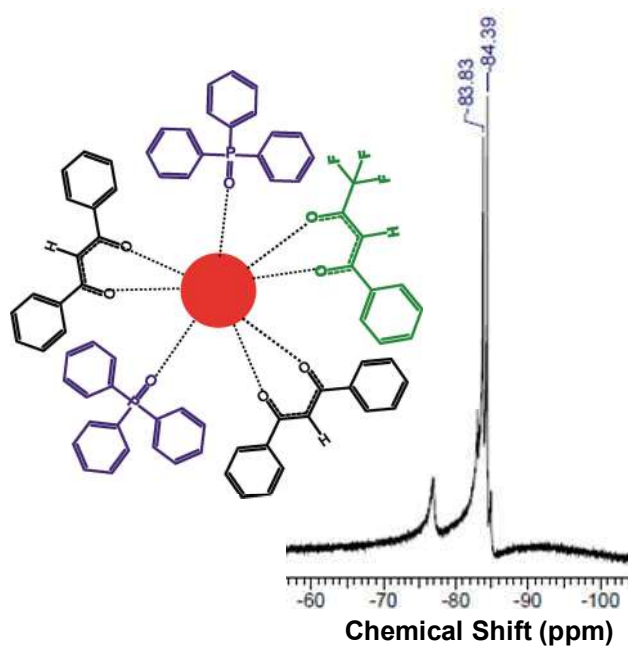
RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3): δ -84 ppm e -84 ppm.

Figura 192 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.



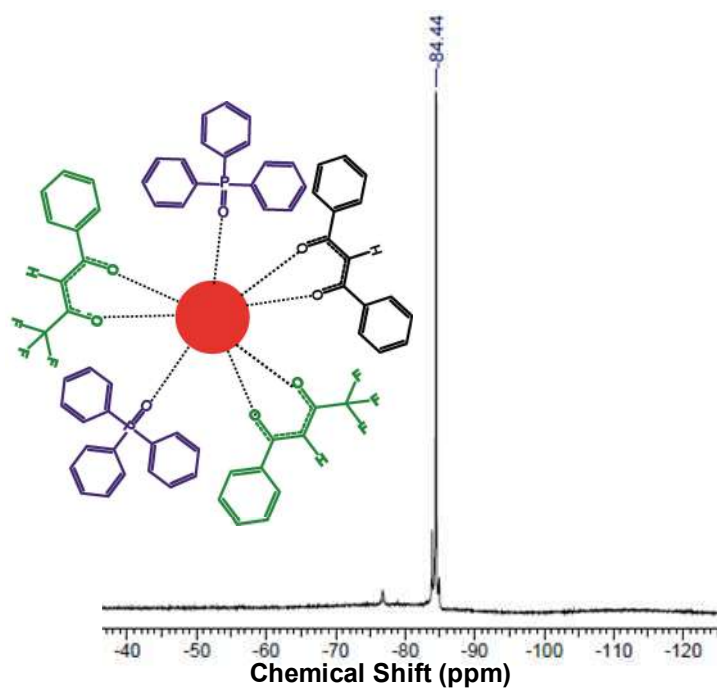
RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3): δ -85 ppm e -84 ppm.

Figura 193 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.



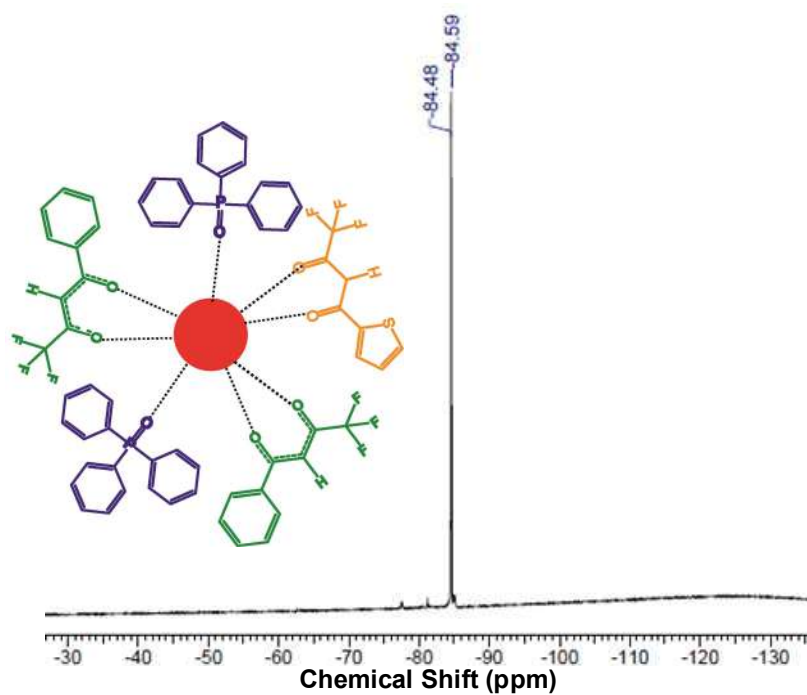
RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3): δ -84 ppm e -84 ppm.

Figura 194 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.



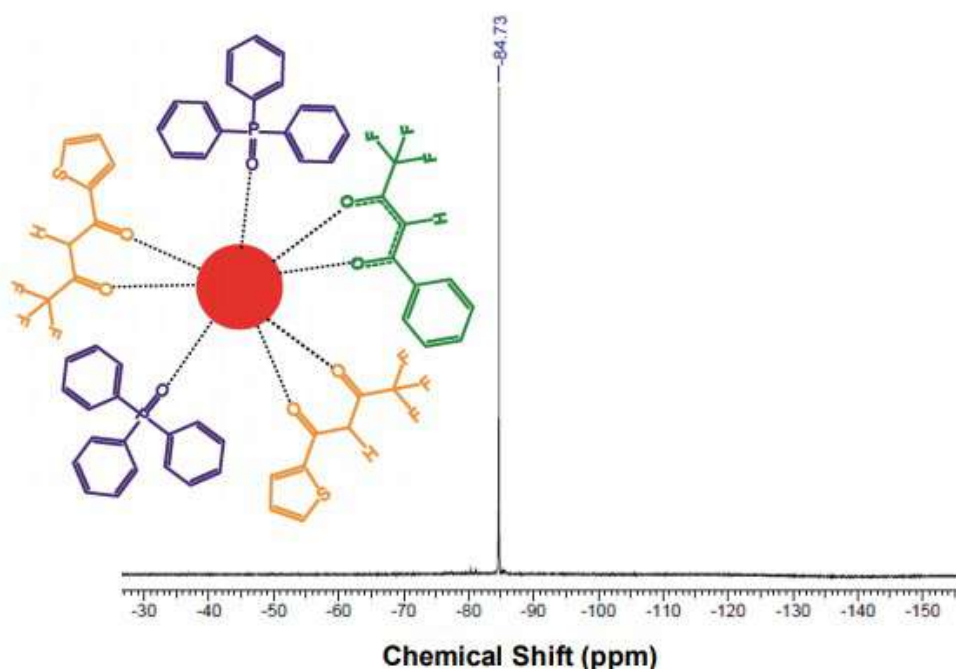
RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3): δ -84 ppm.

Figura 195 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.



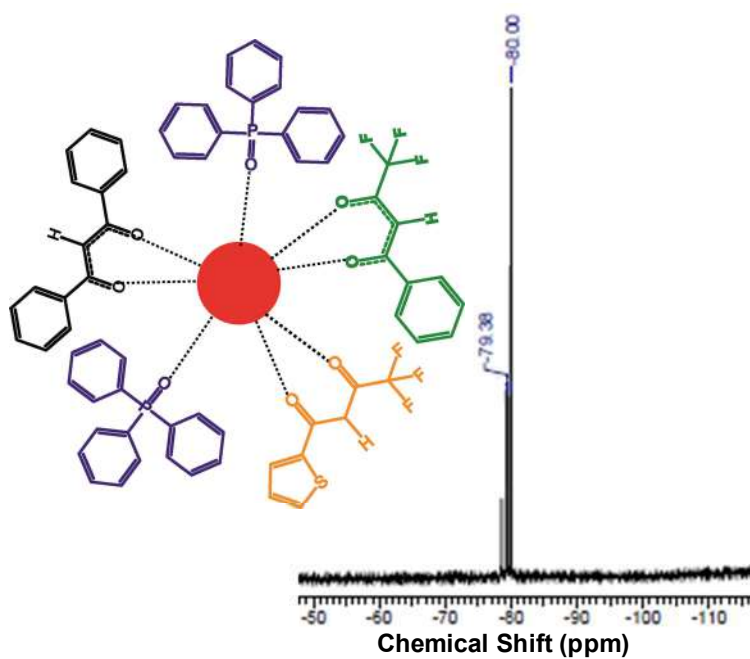
RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3): δ -85 ppm e -84 ppm.

Figura 196 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.



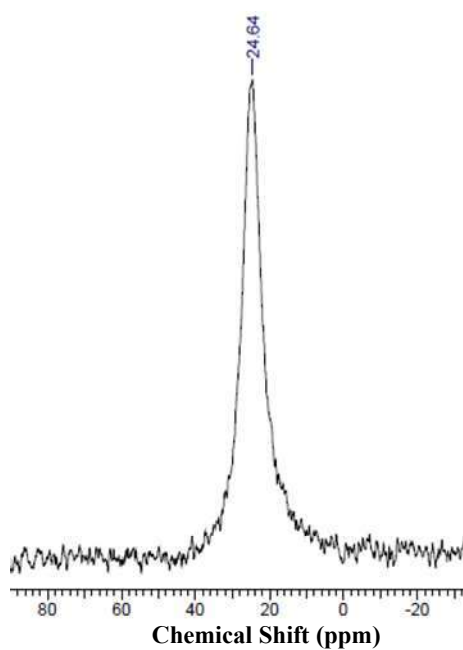
RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3): δ -85 ppm.

Figura 197 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.



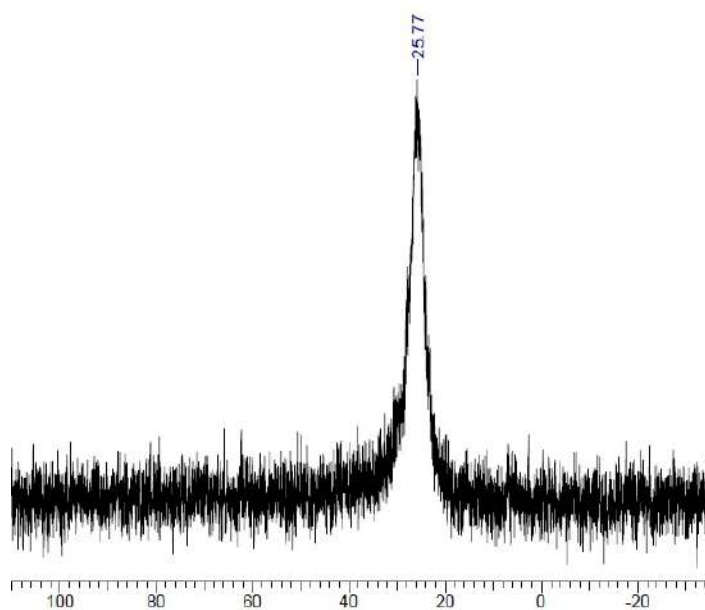
RMN de ^{19}F (282 MHz, CDCl_3): δ -79 ppm e -80 ppm.

Figura 198 - Espectro de RMN de P^{31} do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$.



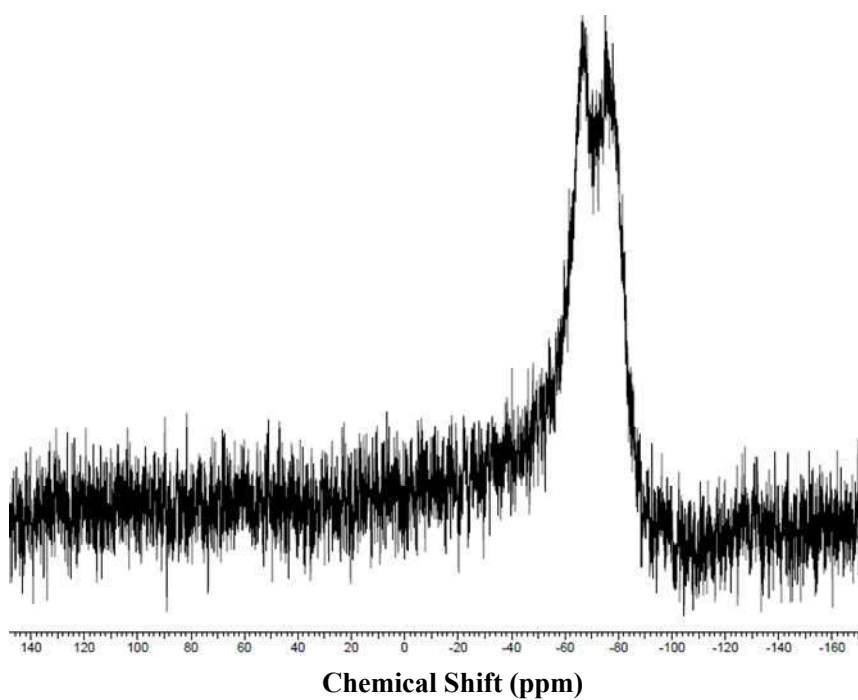
NMR de ^{31}P (162 MHz, CDCl_3): δ -25 ppm.

Figura 199 - Espectro de RMN de P^{31} do $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$.



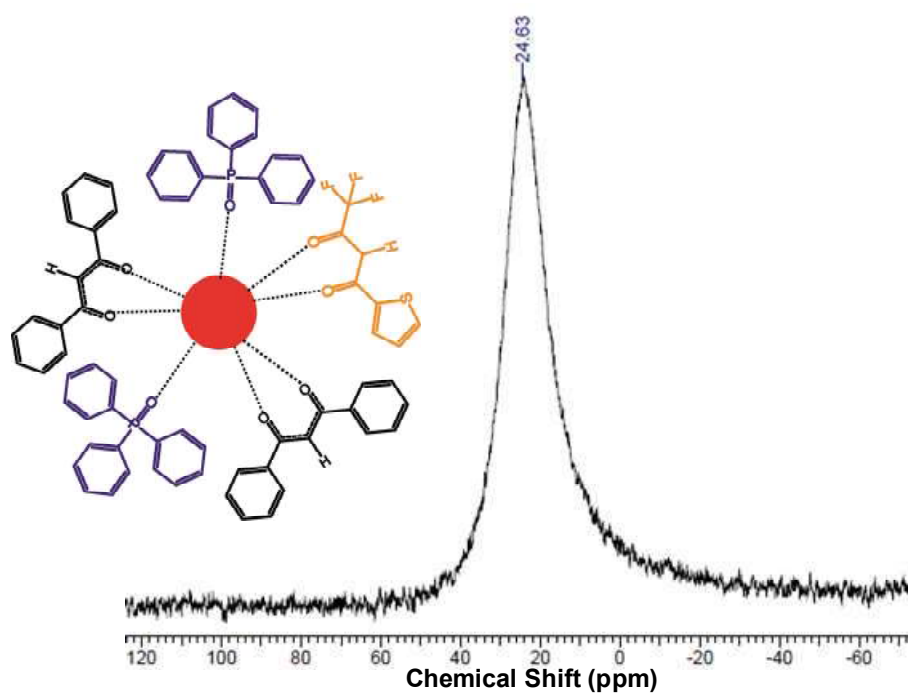
NMR de ^{31}P (162 MHz, CDCl_3): δ -26 ppm.

Figura 200 - Espectro de RMN de P^{31} do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$.



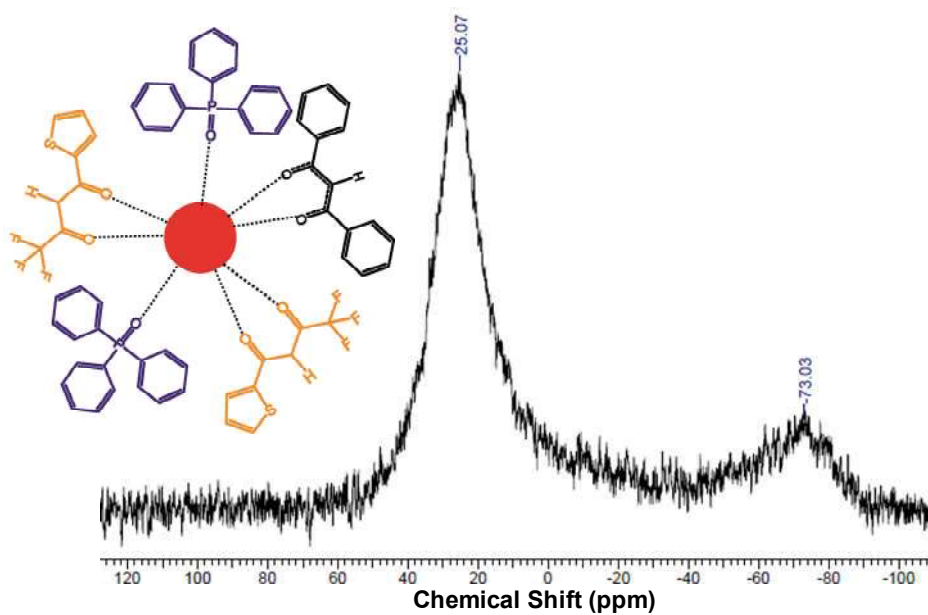
NMR de ^{31}P (162 MHz, CDCl_3): δ -78 e -68 ppm.

Figura 201 - Espectro de RMN de P^{31} do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.



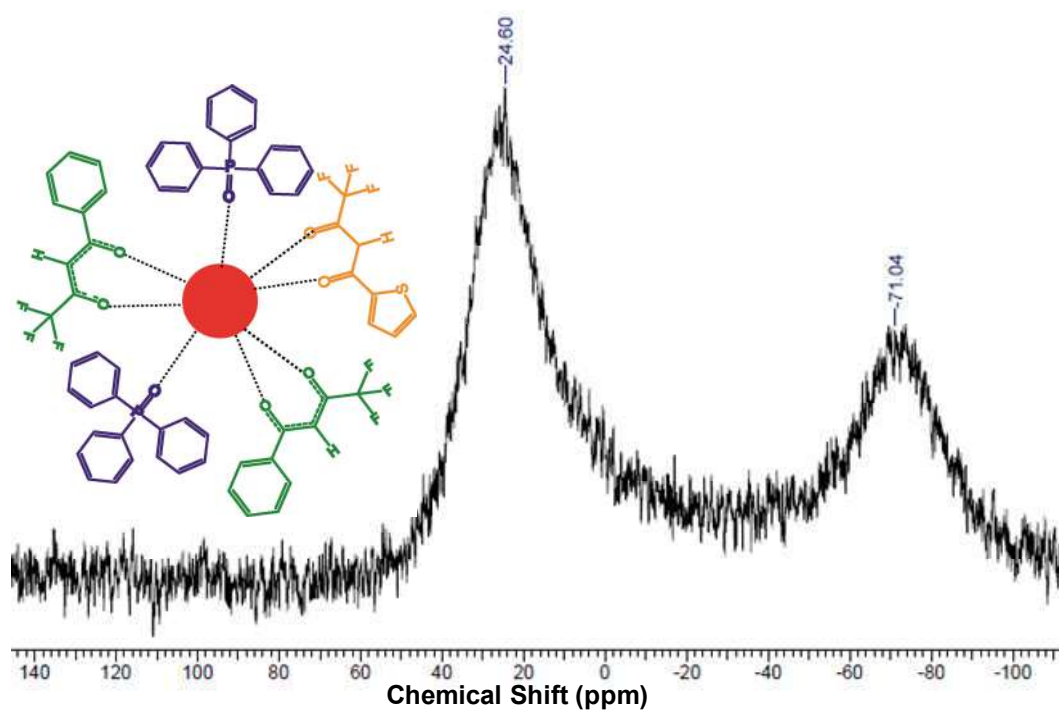
NMR de ^{31}P (162 MHz, CDCl_3): δ 25 ppm.

Figura 202 - Espectro de RMN de P^{31} do $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.



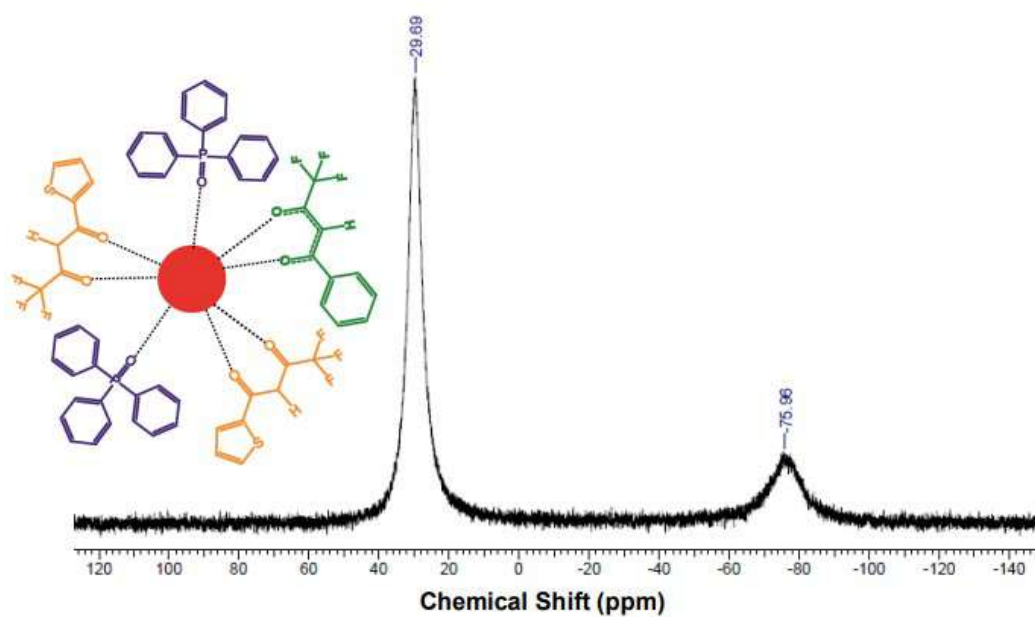
NMR de ^{31}P (162 MHz, CDCl_3): δ 25 ppm and -73 ppm.

Figura 203 - Espectro de RMN de P^{31} do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.



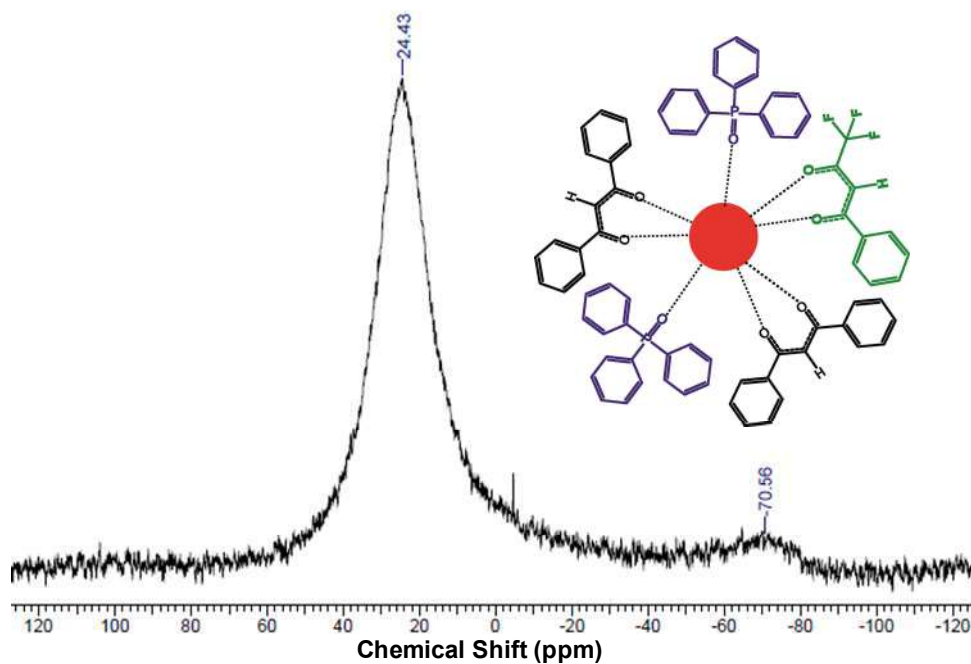
NMR de ^{31}P (162 MHz, CDCl_3): δ 25 ppm and -71 ppm.

Figura 204 - Espectro de RMN de P^{31} do $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.



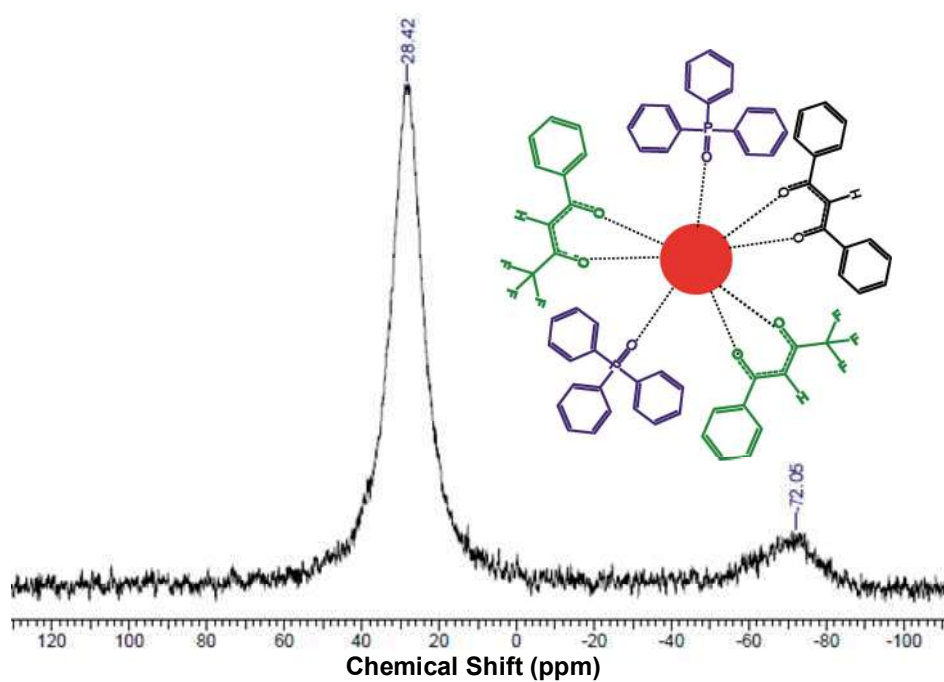
NMR de ^{31}P (162 MHz, CDCl_3): δ 30 ppm e -76 ppm.

Figura 205 - Espectro de RMN de P^{31} do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.



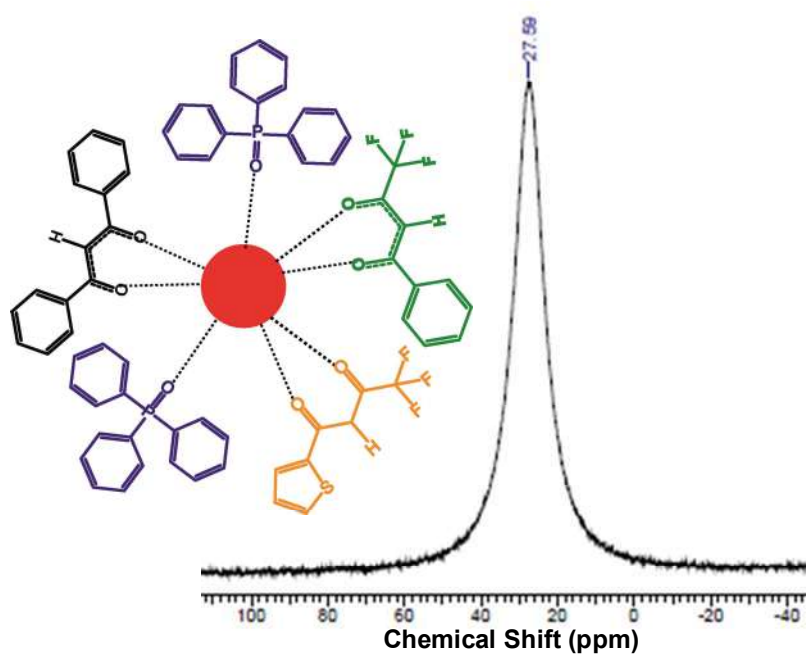
NMR de ^{31}P (162 MHz, CDCl_3): δ 24 ppm e -71 ppm.

Figura 206 - Espectro de RMN de P^{31} do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.



NMR de ^{31}P (162 MHz, CDCl_3): δ 28 ppm e -72 ppm.

Figura 207 - Espectro de RMN de P^{31} do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.



NMR de ^{31}P (162 MHz, CDCl_3): δ 28 ppm.

Figura 208 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$.

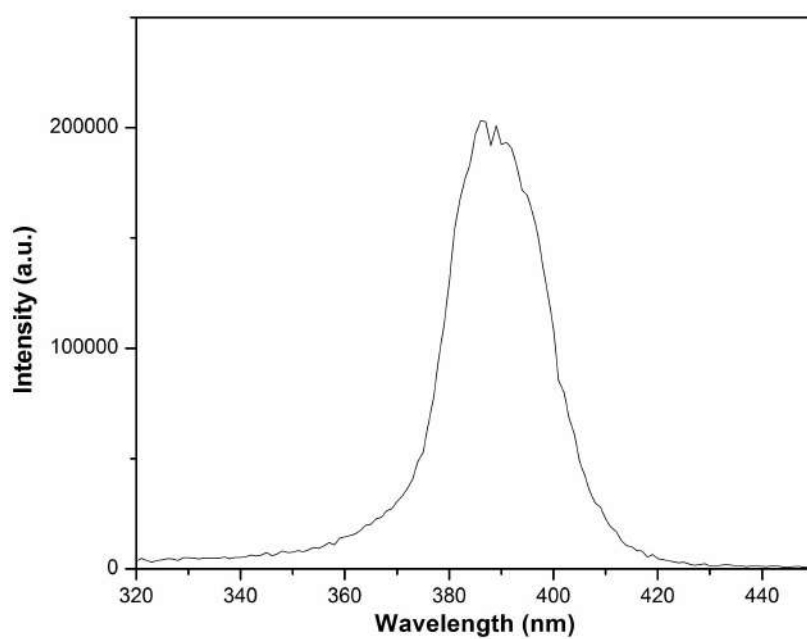


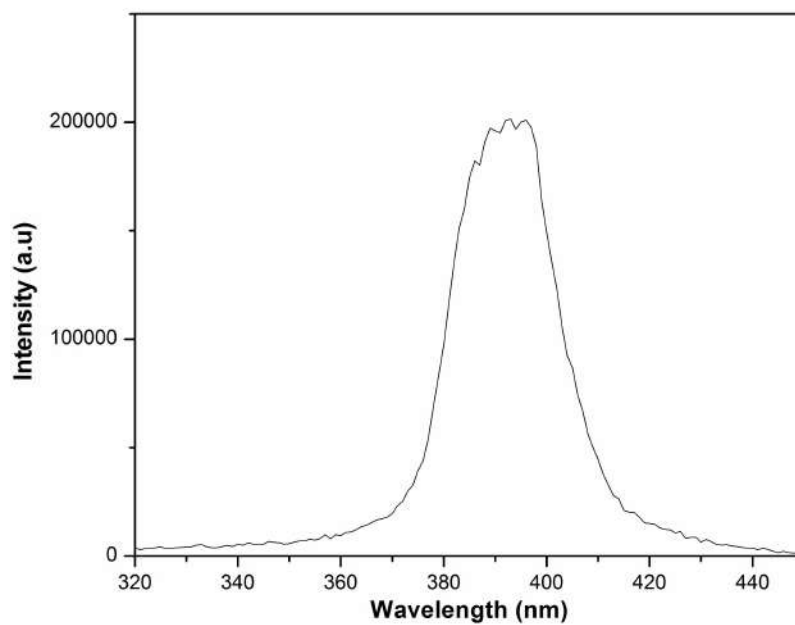
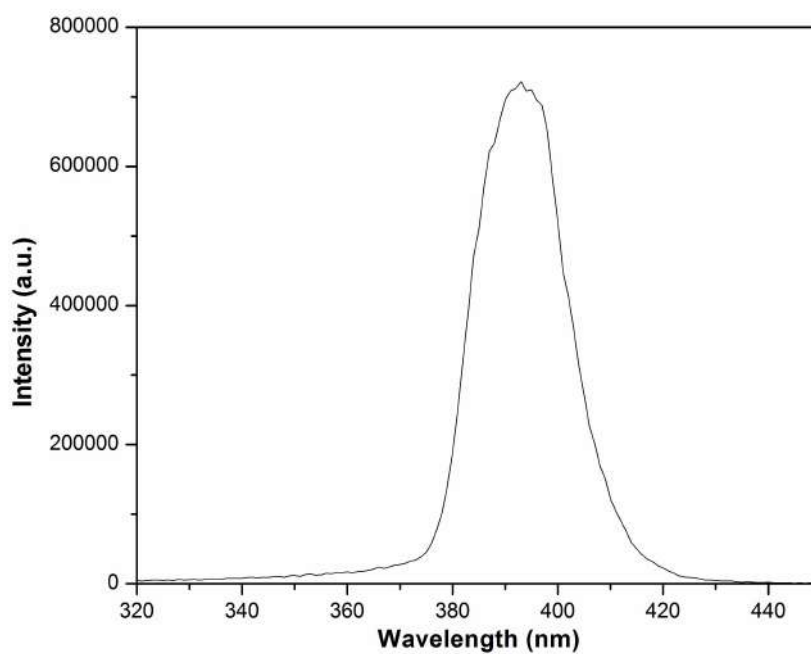
Figura 209 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$.Figura 210 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$.

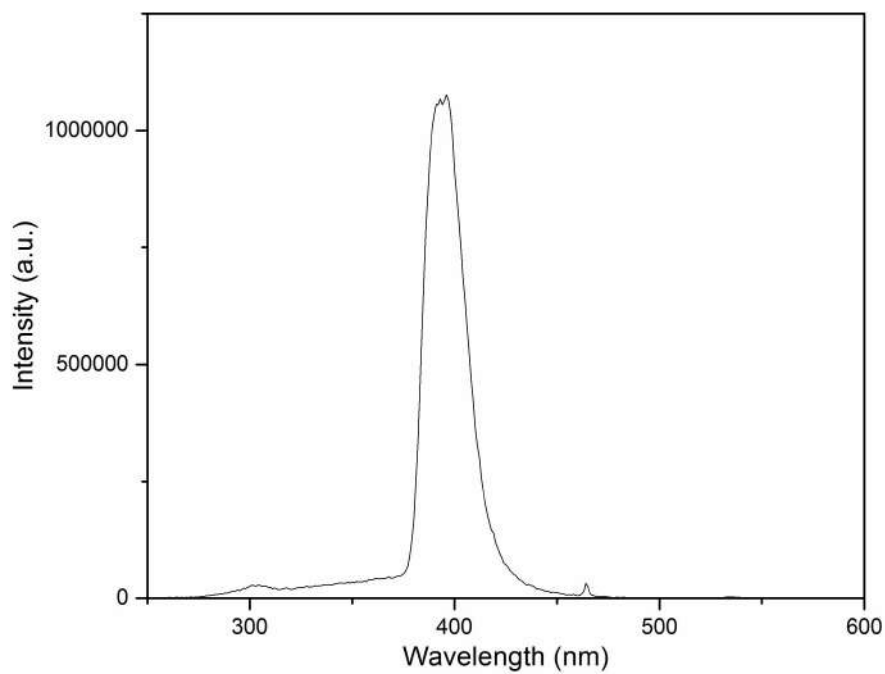
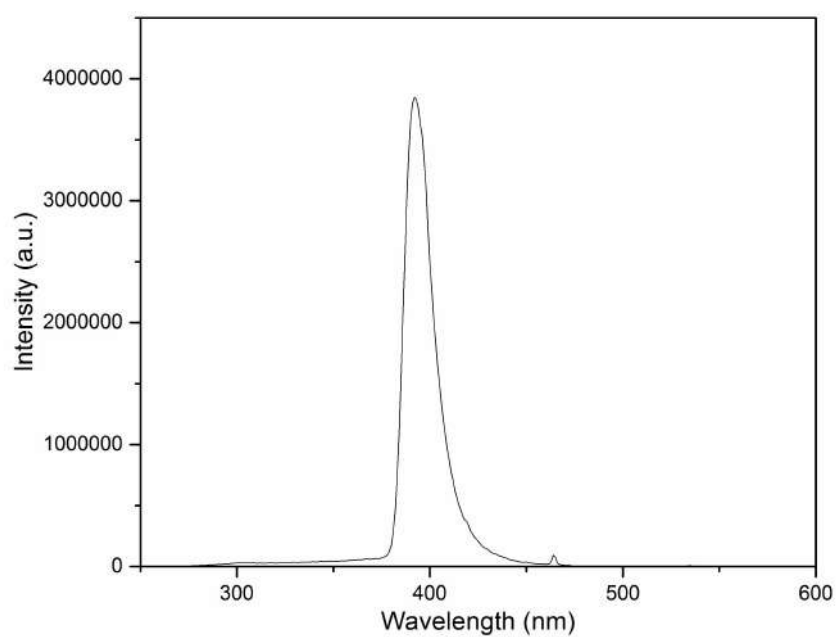
Figura 211 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.Figura 212 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.

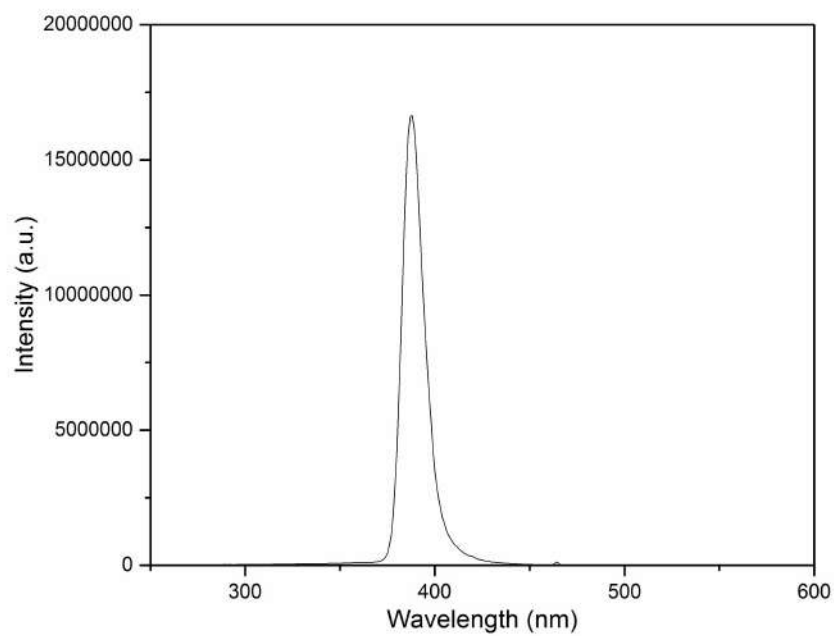
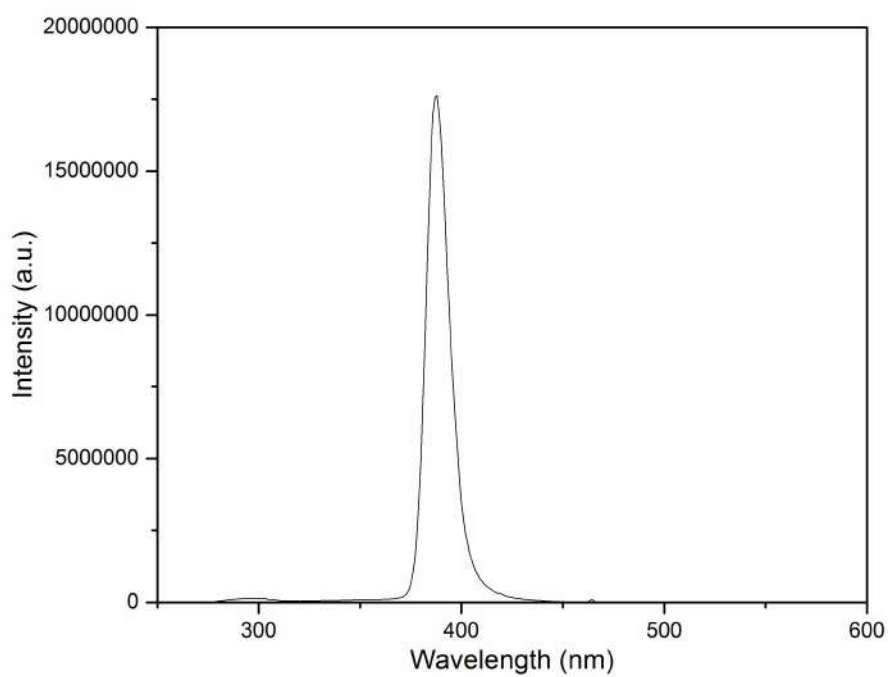
Figura 213 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.Figura 214 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.

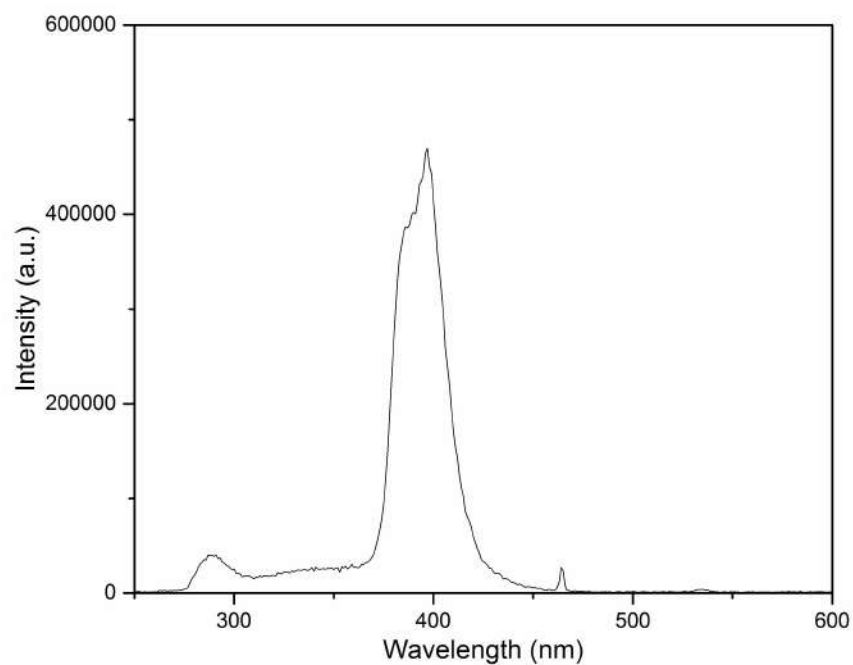
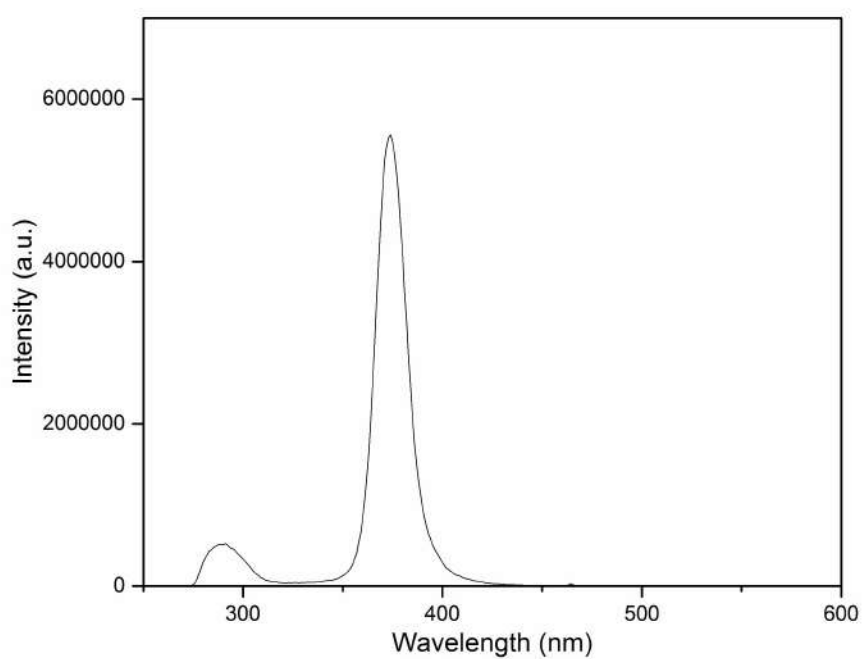
Figura 215 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.Figura 216 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.

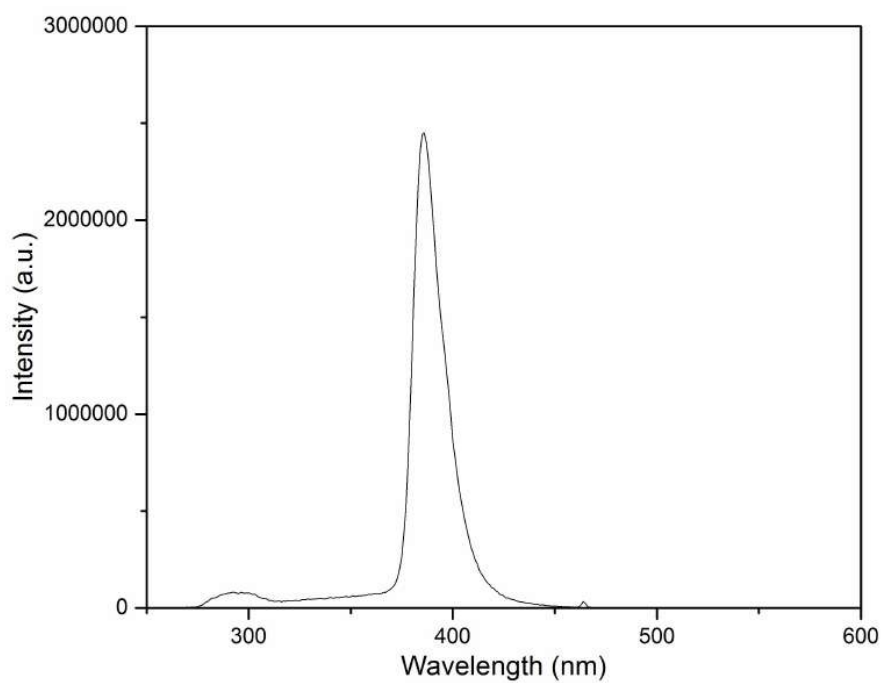
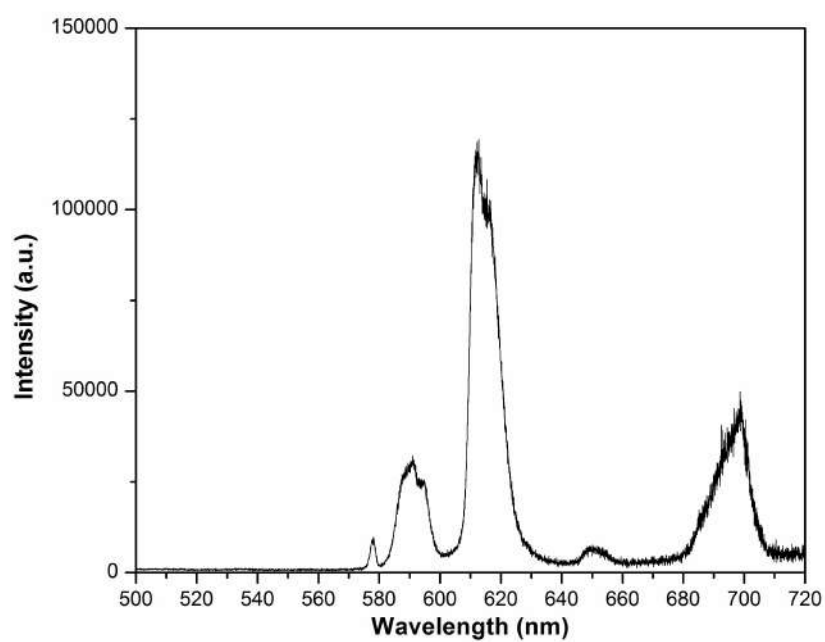
Figura 217 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.Figura 218 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$.

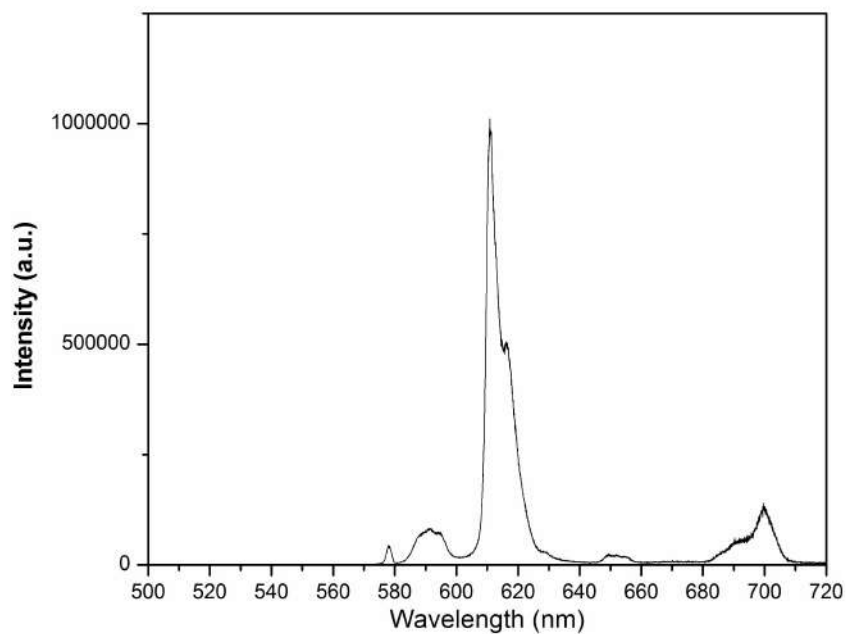
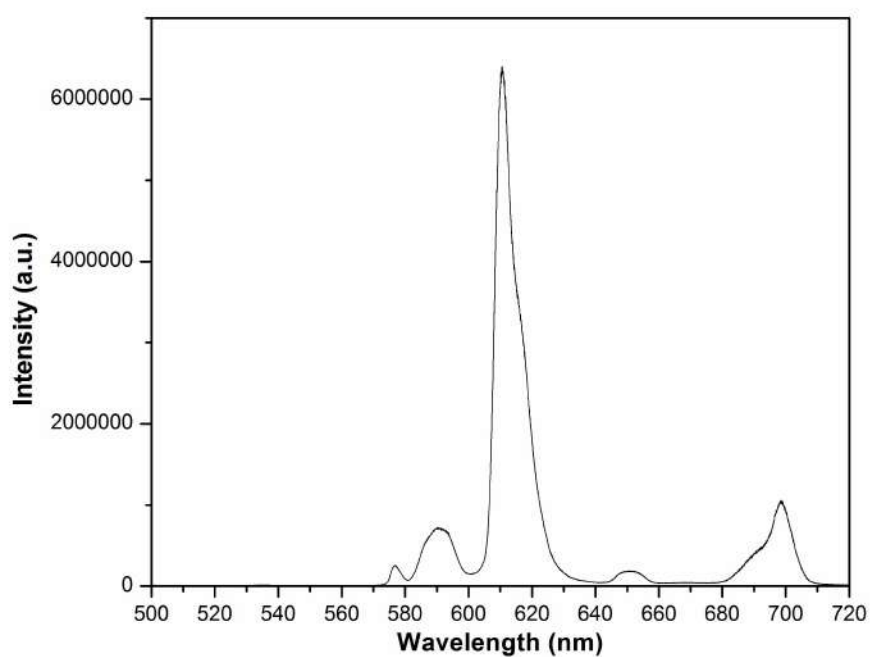
Figura 219 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$.Figura 220 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$.

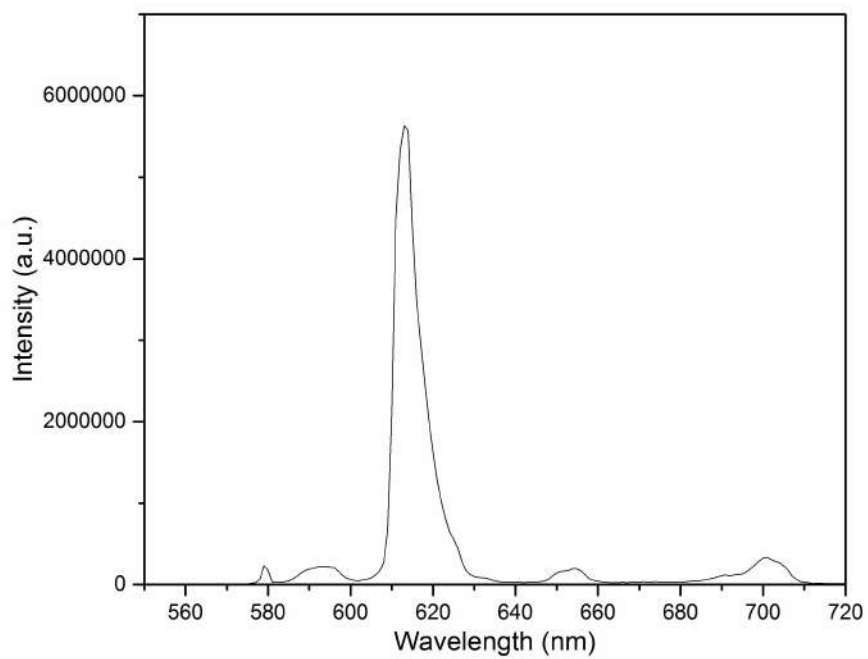
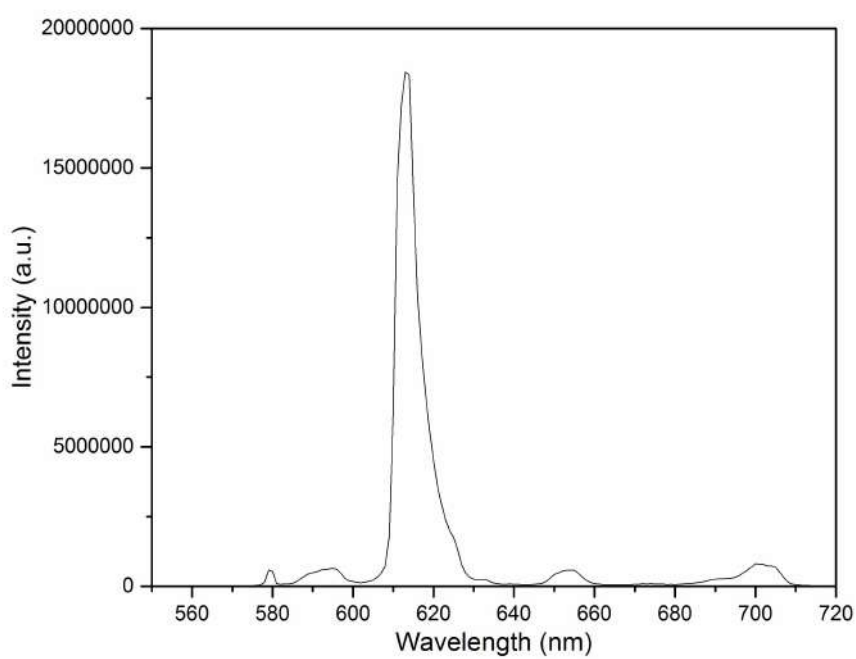
Figura 221 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.Figura 222 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.

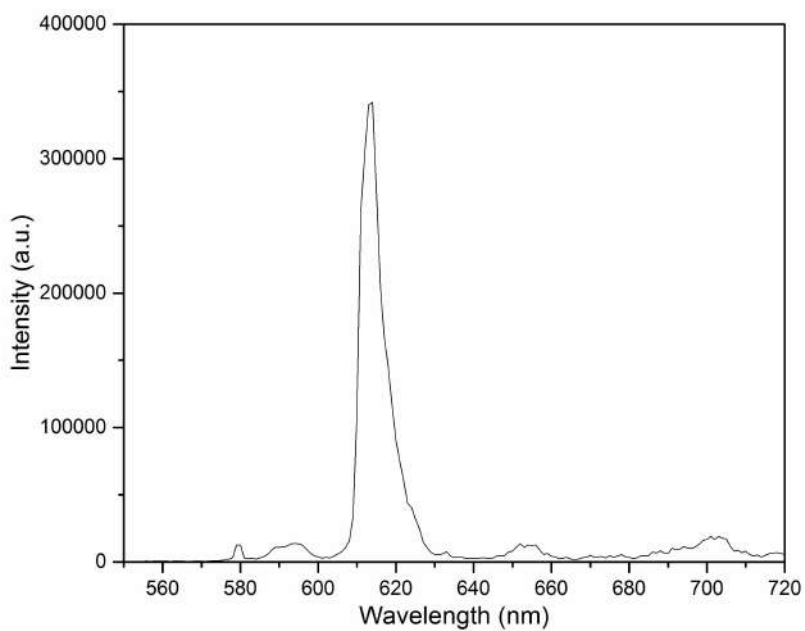
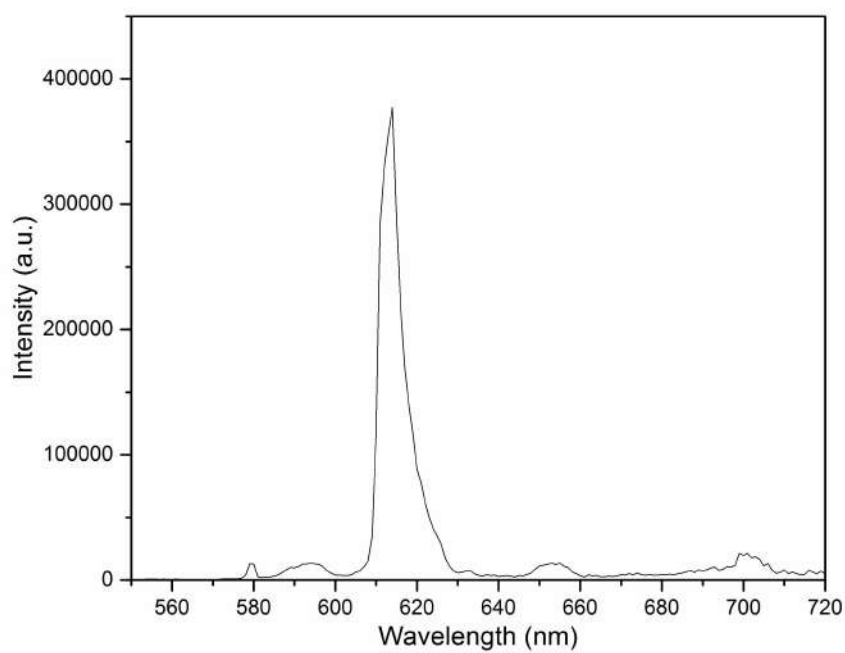
Figura 223 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.Figura 224 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.

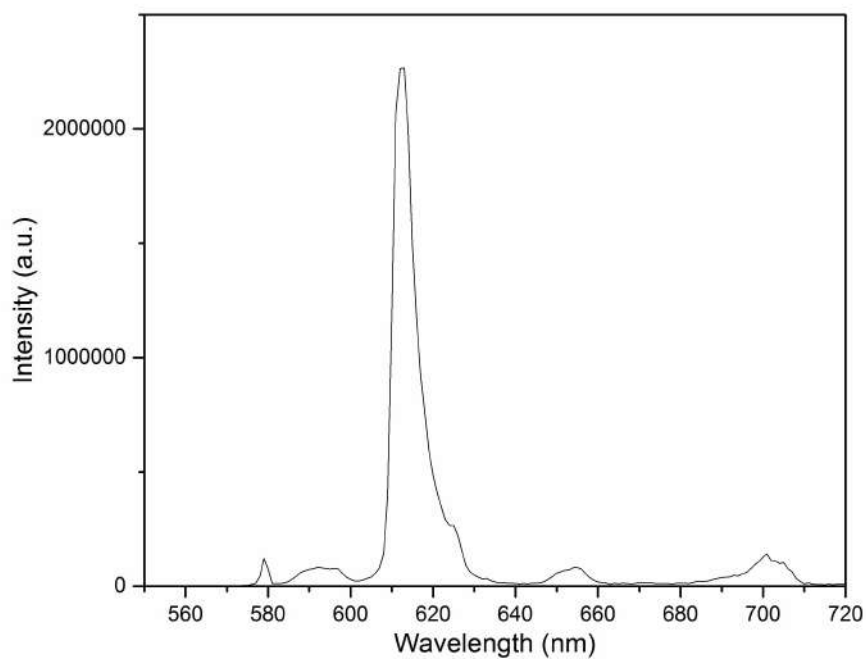
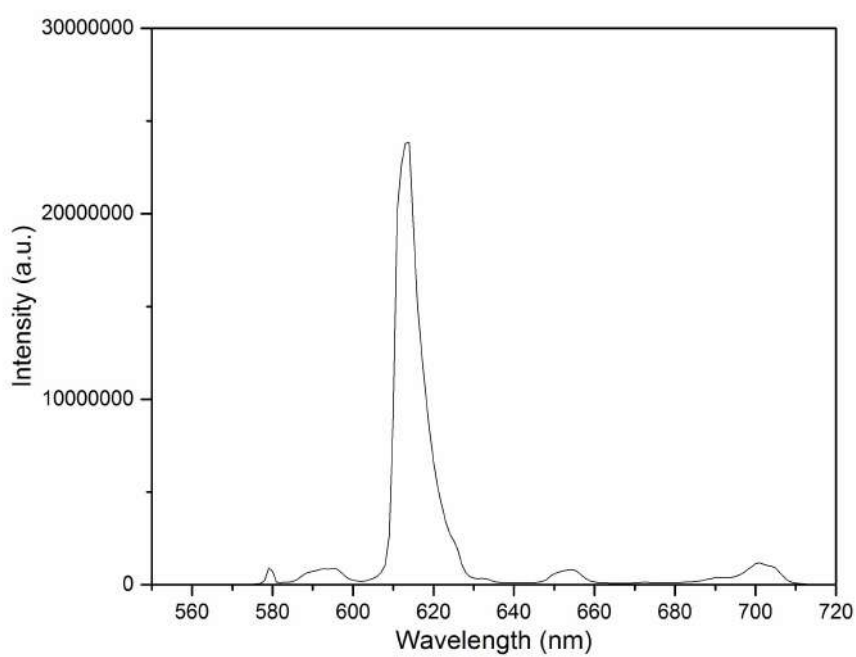
Figura 225 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.Figura 226 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.

Figura 227 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.

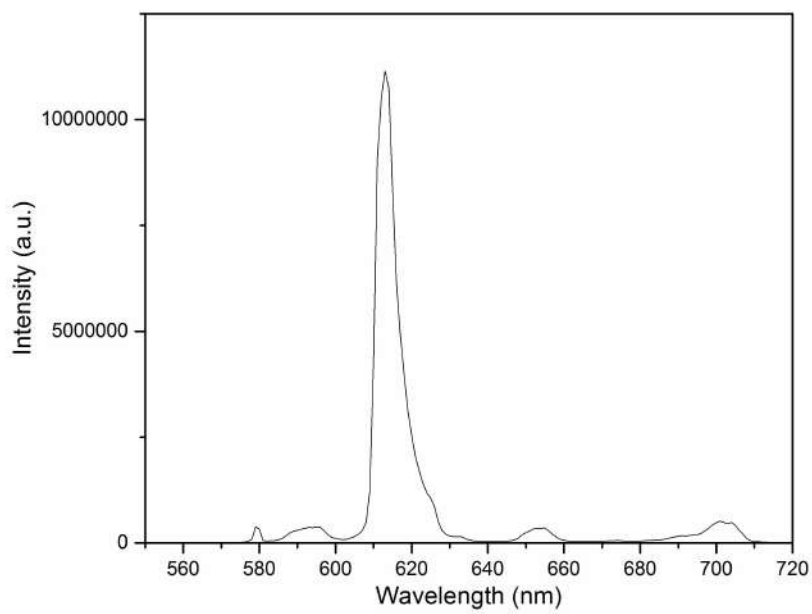


Figura 228 - Espectro de tempo de vida do $\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$.

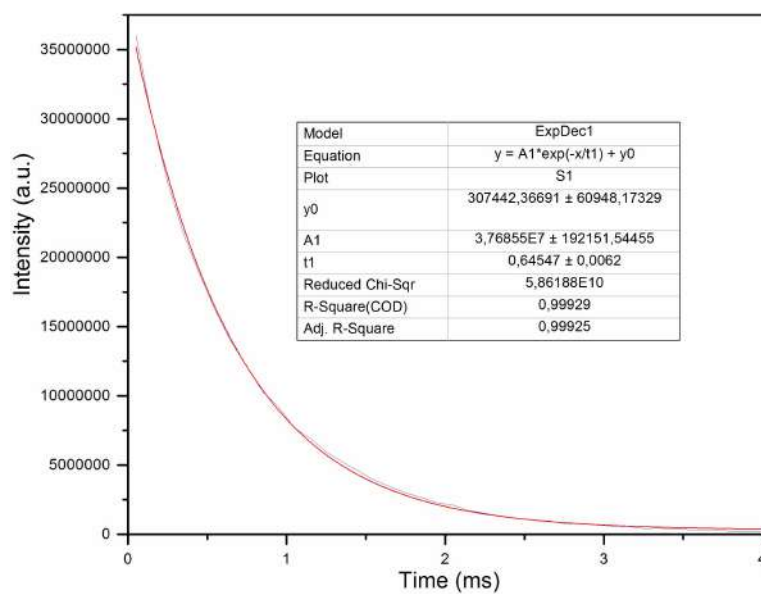


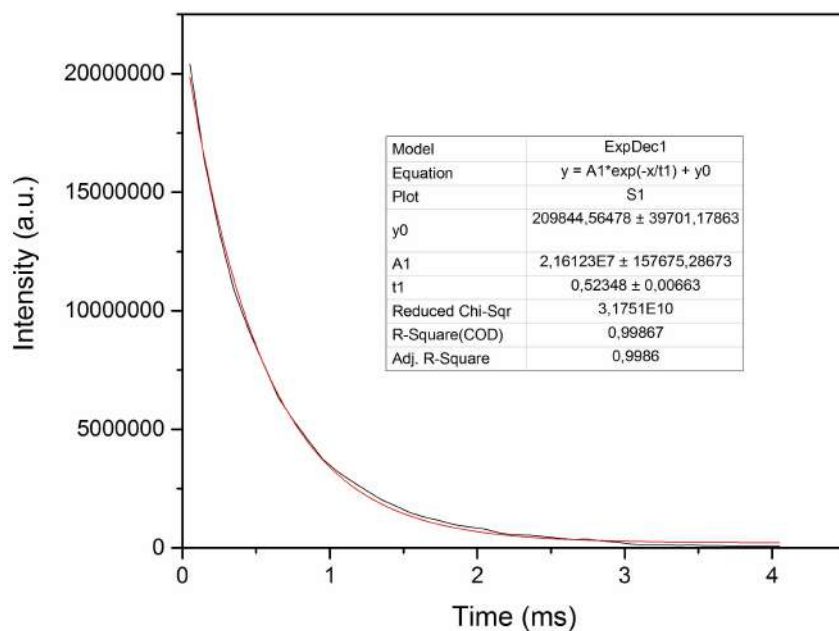
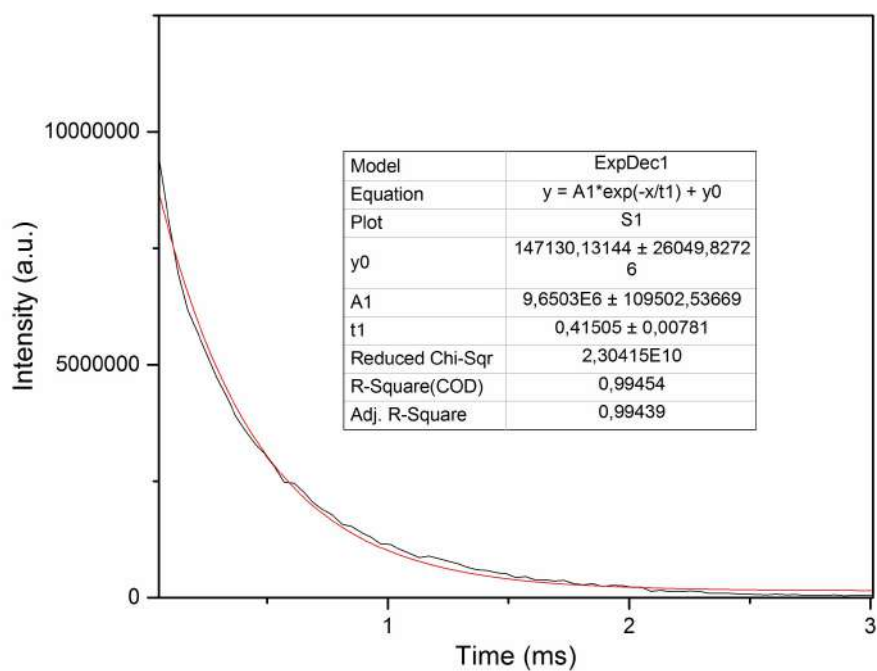
Figura 229 - Espectro de tempo de vida do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$.Figura 230 - Espectro de tempo de vida do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.

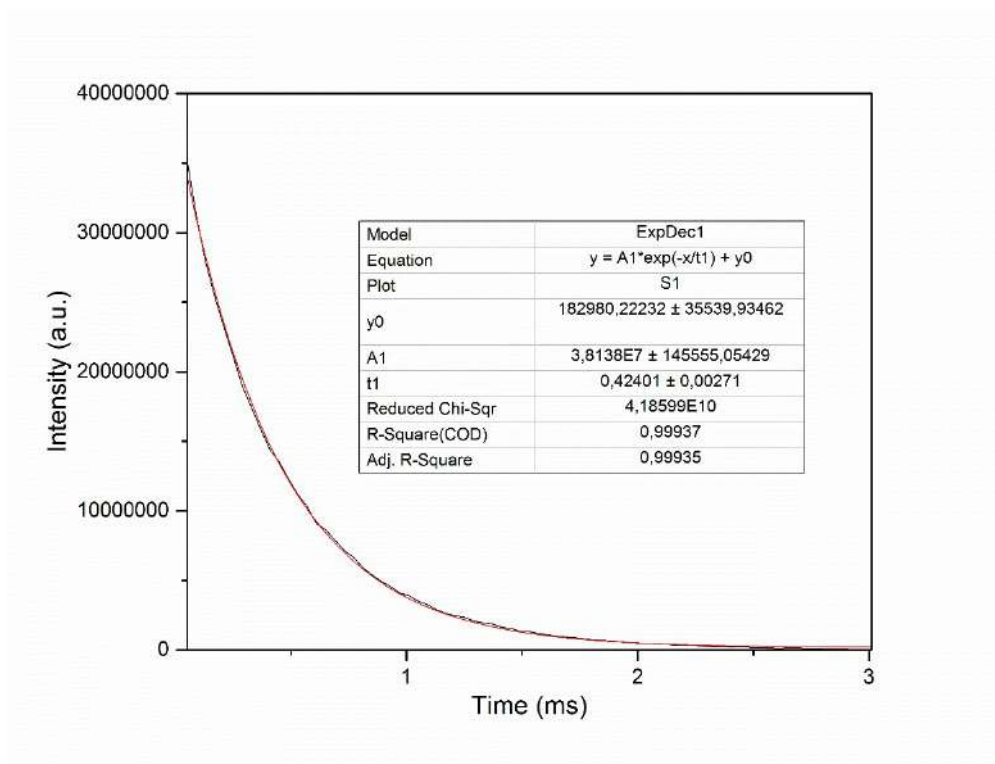
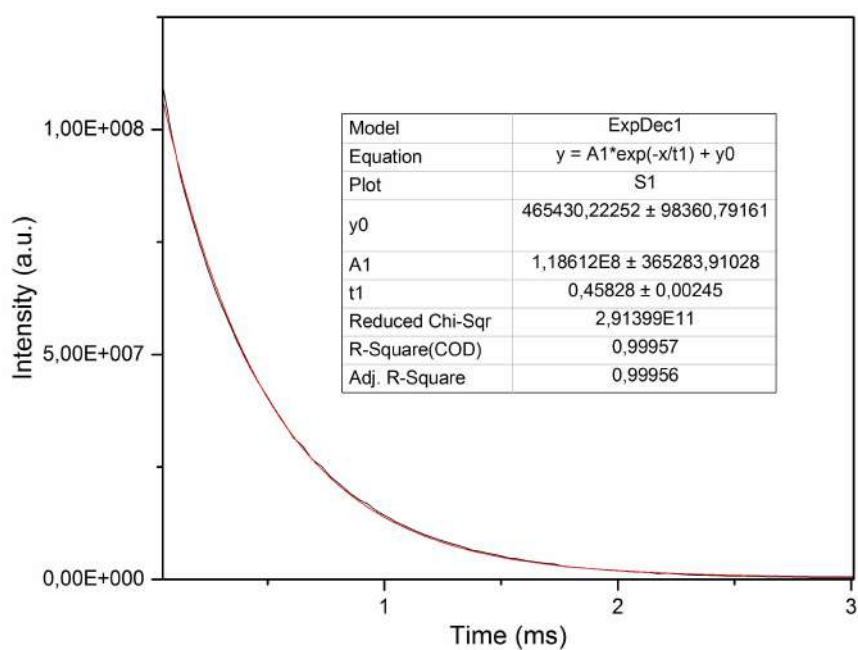
Figura 231 - Espectro de tempo de vida do $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.Figura 232 - Espectro de tempo de vida do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.

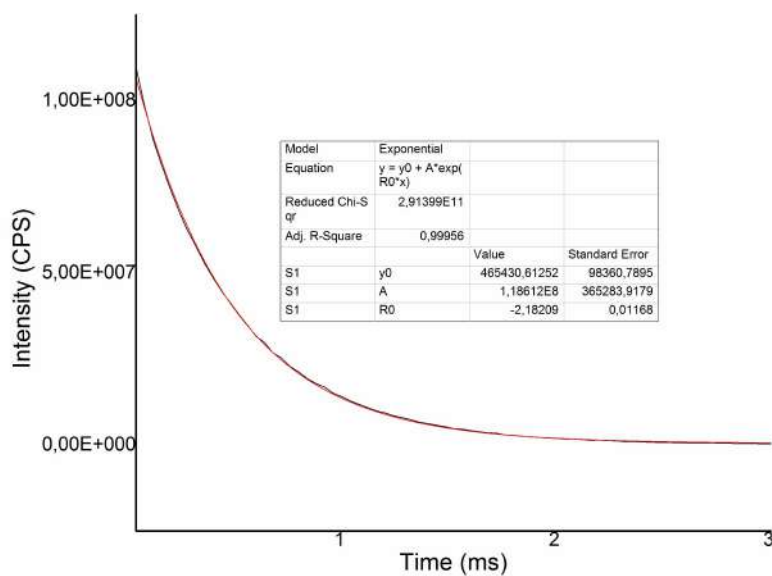
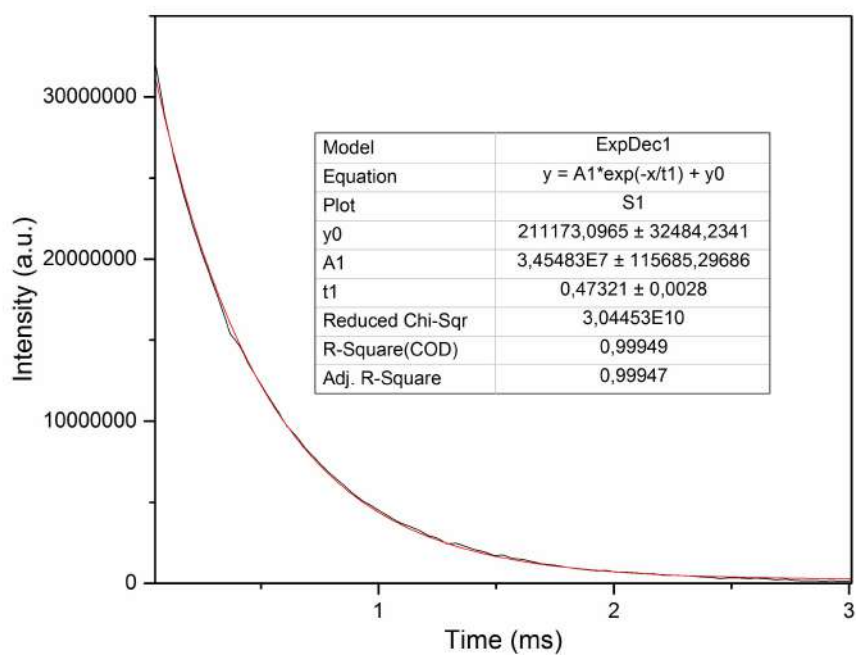
Figura 233 - Espectro de tempo de vida do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.Figura 234 - Espectro de tempo de vida do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$.

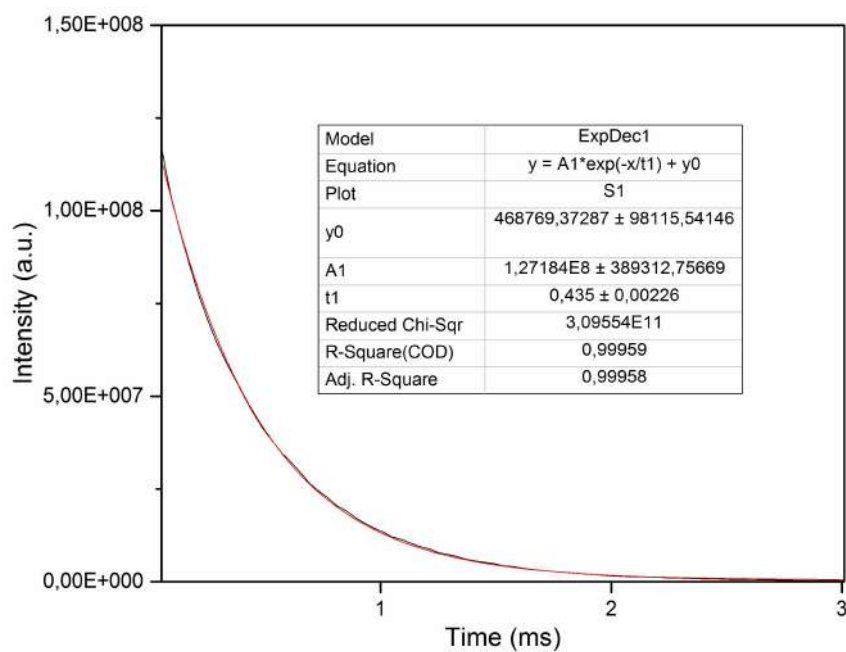
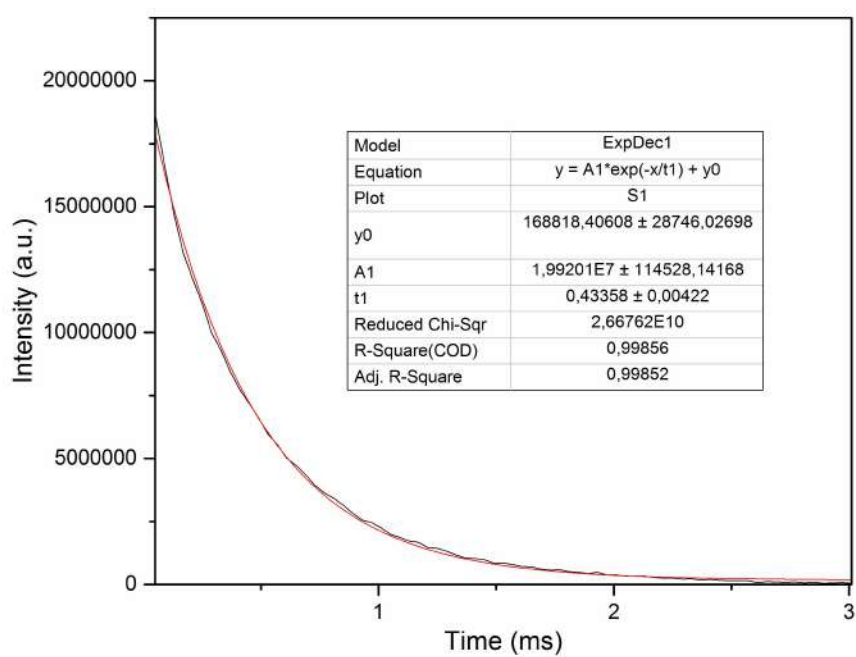
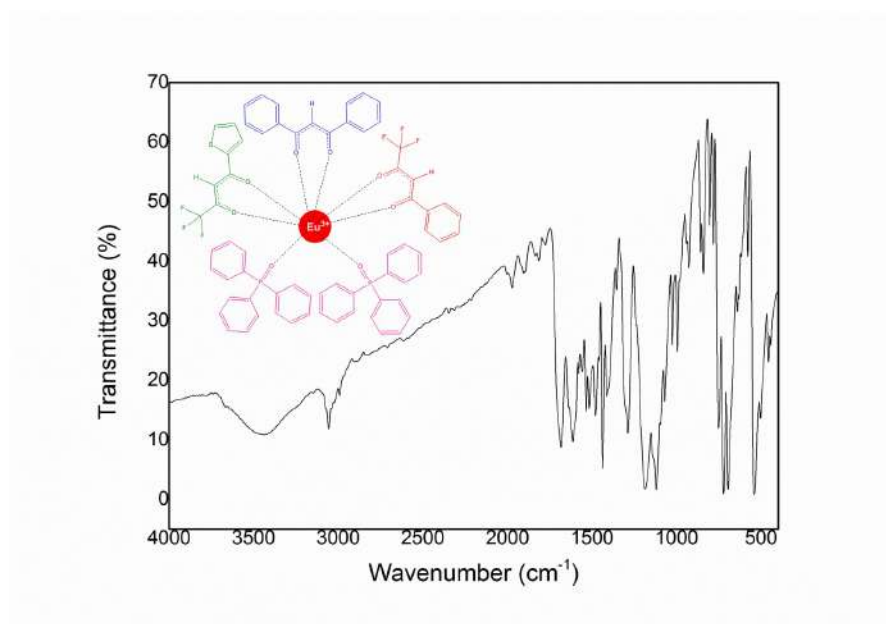
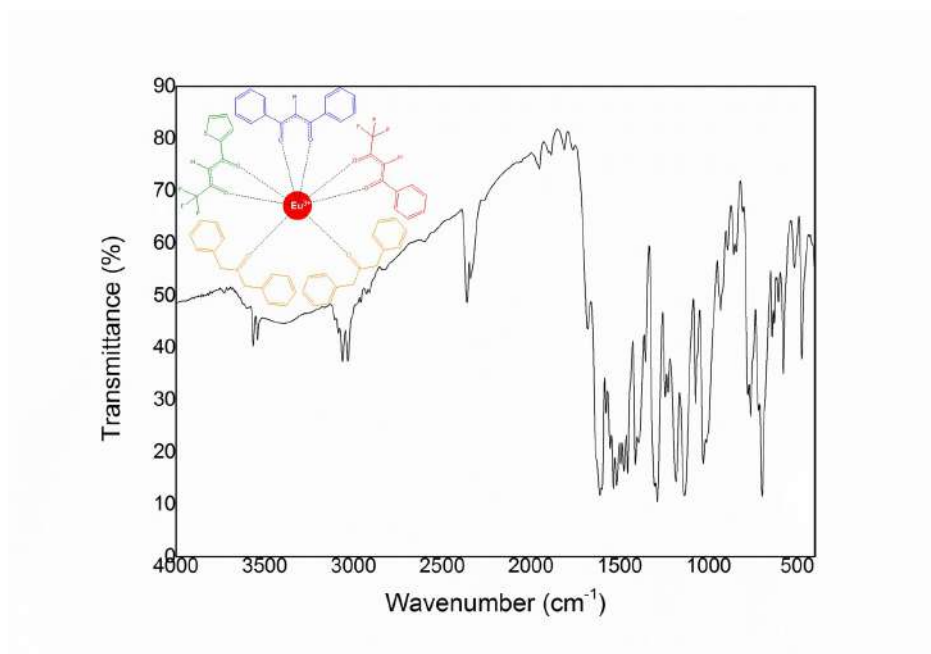
Figura 235 - Espectro de tempo de vida do $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2$.Figura 236 - Espectro de tempo de vida do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.

Figura 237 - Espectro de infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$



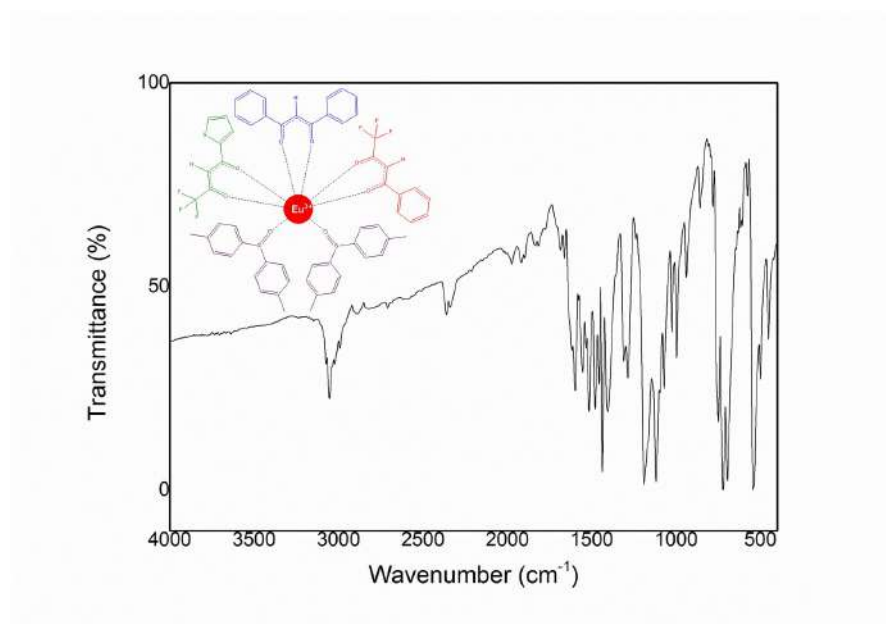
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ (pastilha de KBr): $\nu_{\text{C-H}}$ 3030-3068 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1612 e 1688 cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}}$ 1122 e 1186 cm^{-1} , e $\nu_{\text{C-F}}$ 1071 cm^{-1} .

Figura 238 - Espectro de infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{DBSO})_2$.



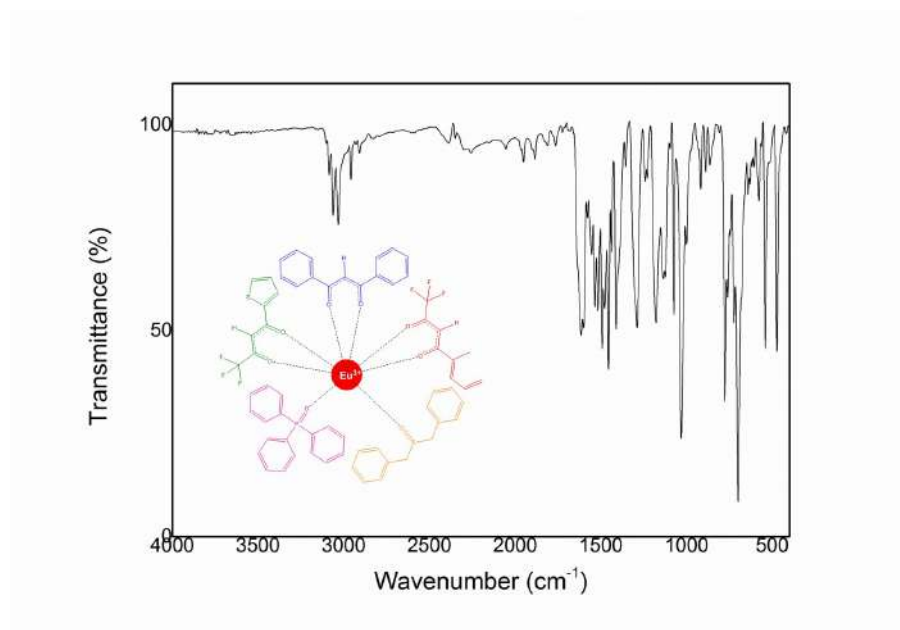
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{DBSO})_2$ (partilha de KBr): $\nu_{\text{C-H}}$ 3017-3087 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H}}$ 2960 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1617 e 1681 cm^{-1} , $\nu_{\text{S=O}}$ 1453 cm^{-1} , e $\nu_{\text{C-F}}$ 1071 cm^{-1} .

Figura 239 - Espectro de infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{PTSO})_2$.



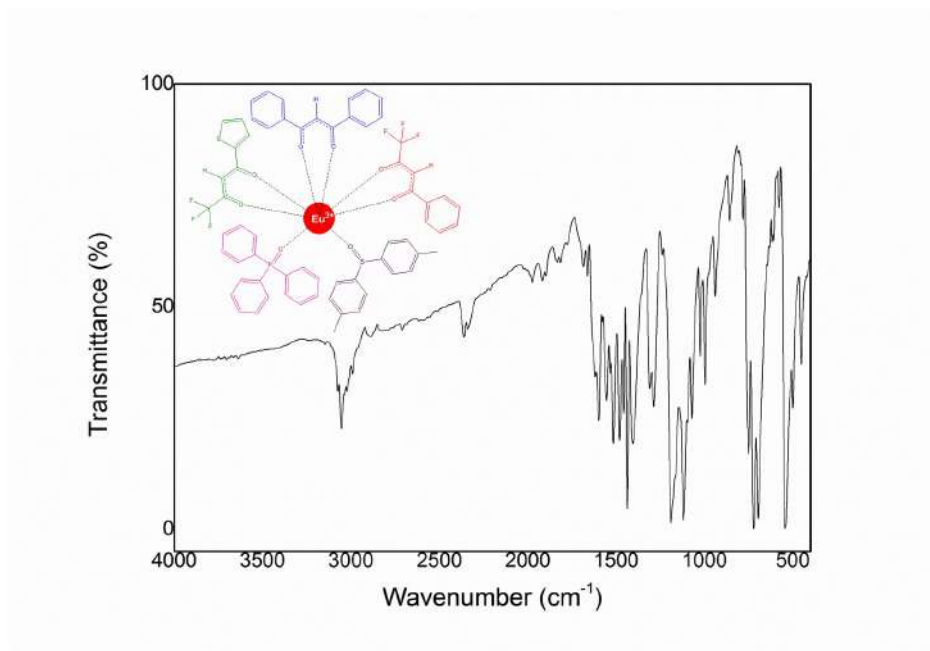
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{PTSO})_2$ (pastilha de KBr): $\nu_{\text{C-H}}$ 3011-3081 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H}}$ 2985 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1600 e 1617 cm^{-1} , $\nu_{\text{S=O}}$ 1446 cm^{-1} , e $\nu_{\text{C-F}}$ 1078 cm^{-1} .

Figura 240 - Espectro de infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO}, \text{DBSO})$.



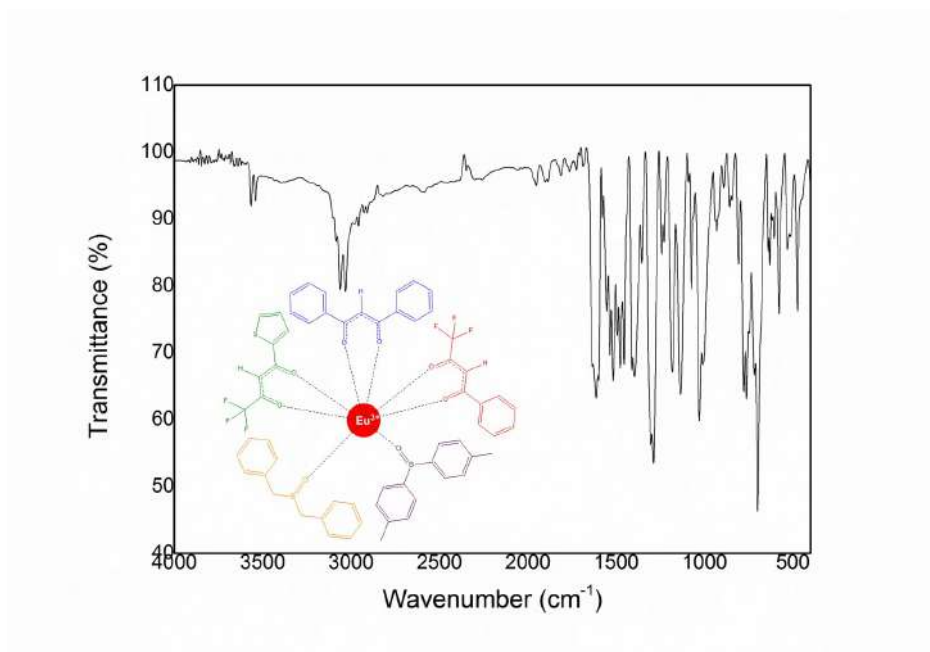
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO}, \text{DBSO})$ (pastilha de KBr): $\nu_{\text{C-H}}$ 3016-3081 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H}}$ 2989 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1605 e 1625 cm^{-1} , $\nu_{\text{S=O}}$ 1446 cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}}$ 1116 e 1186 cm^{-1} , e $\nu_{\text{C-F}}$ 1065 cm^{-1} .

Figura 241 - Espectro de infravermelho do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO, PTSO).



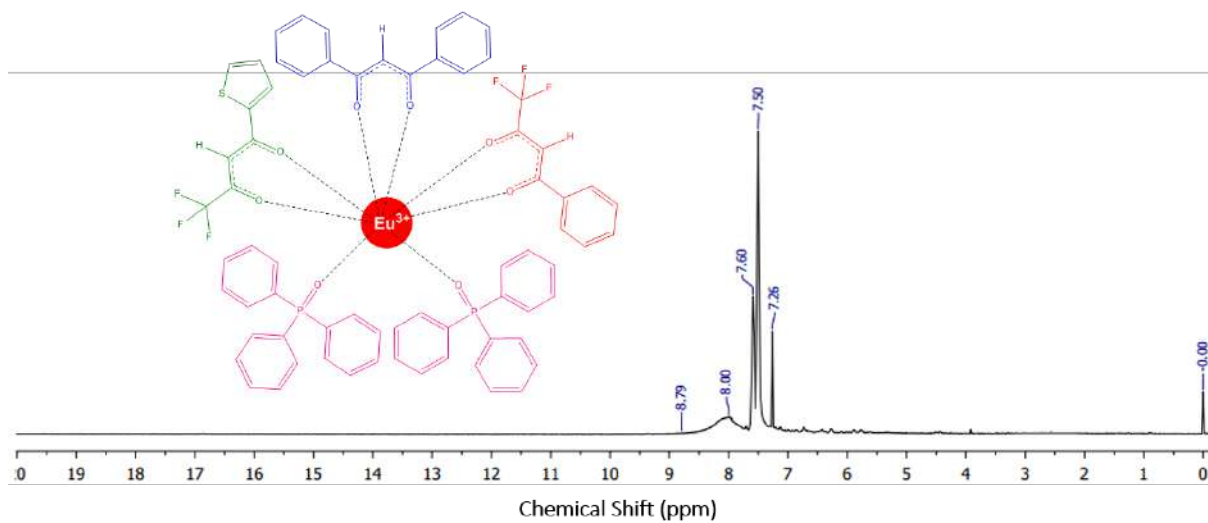
Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO, PTSO) (pastilha de KBr): ν C-H 3024-3083 cm⁻¹, ν C-H 2960 cm⁻¹, ν C=O 1600 e 1618 cm⁻¹, ν S=O 1452 cm⁻¹, ν P=O 1134 e 1185 cm⁻¹, e ν C-F 1071 cm⁻¹.

Figura 242 - Espectro de infravermelho do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(DBSO, PTSO).



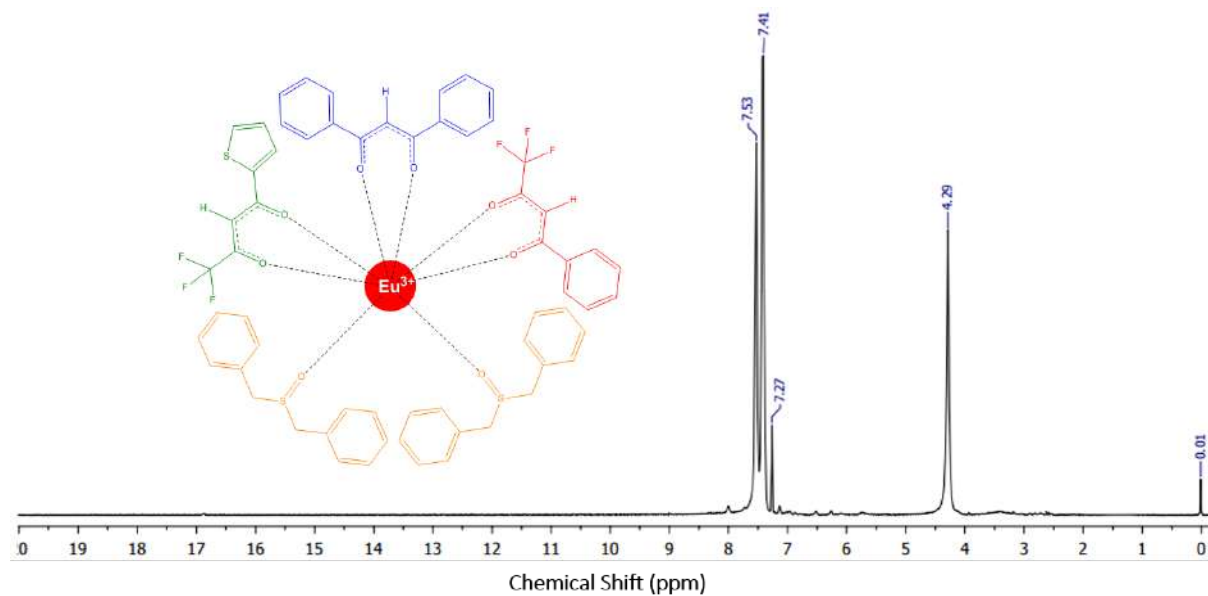
Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(DBSO, PTSO) (pastilha de KBr): ν C-H 3011-3087 cm⁻¹, ν C-H 2959 cm⁻¹, ν C=O 1617 e 1637 cm⁻¹, ν S=O 1453 cm⁻¹, e ν C-F 1078 cm⁻¹.

Figura 243 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.



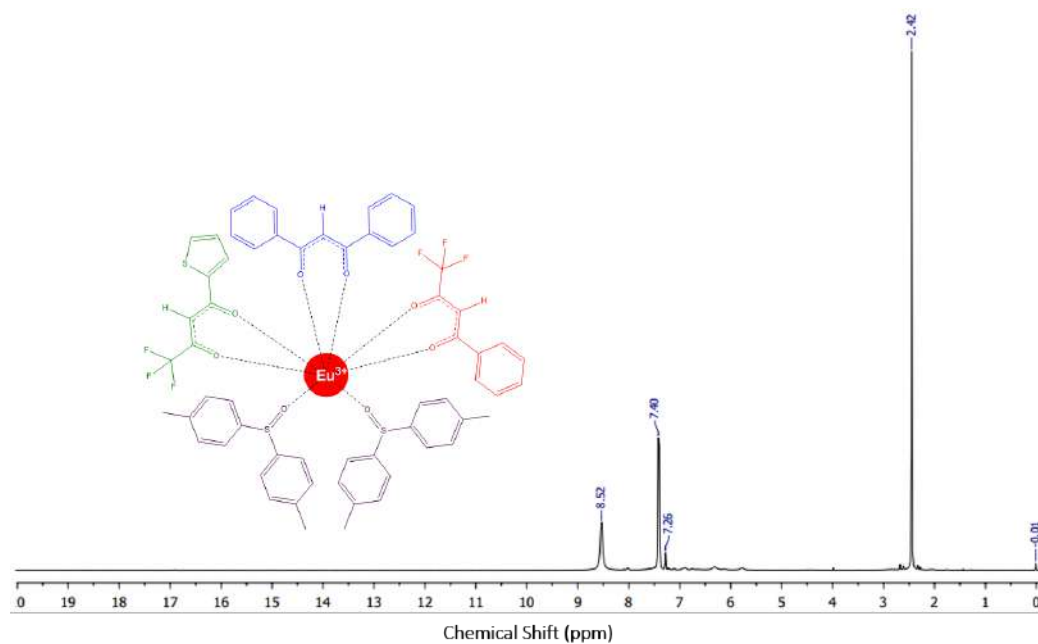
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8.00 ppm (s, CH), e δ 7.64–7.46 ppm (m, Ar.).

Figura 244 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{DBSO})_2$.



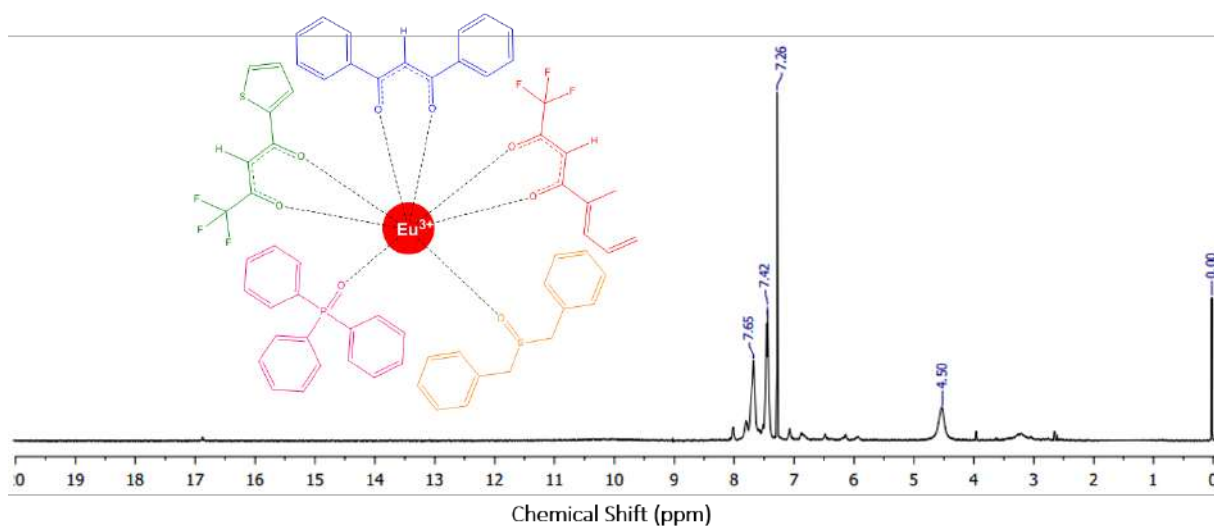
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.57–7.37 ppm (m, Ar.), e δ 4.29 ppm (s, CH_2).

Figura 245 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO}, \text{PTSO})$.



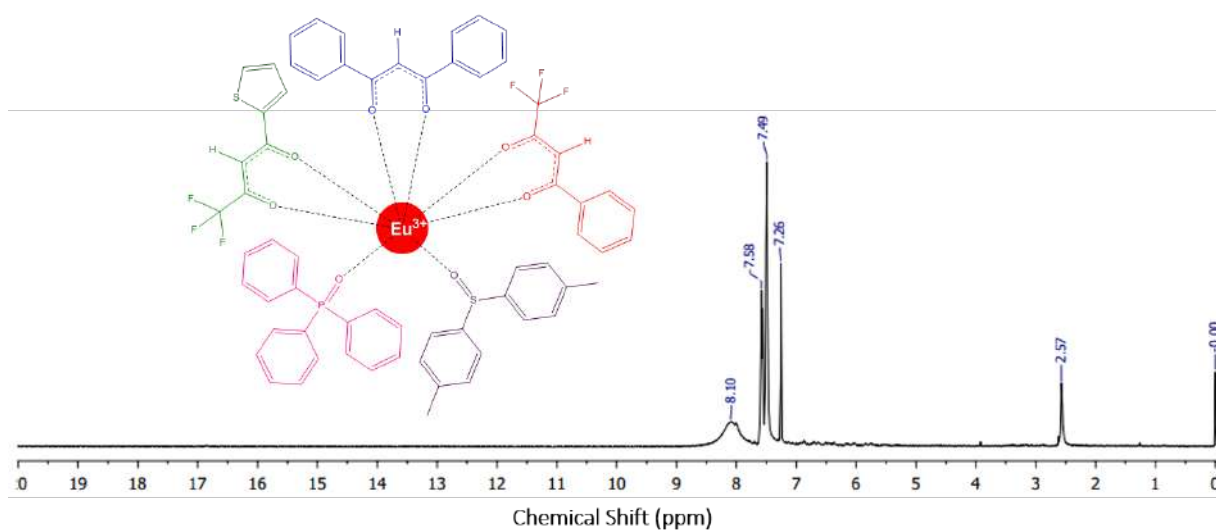
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8.52 ppm (s, CH), δ 7.44–7.36 ppm (m, Ar.), e δ 2.42 ppm (s, CH_3).

Figura 246 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO}, \text{DBSO})$.



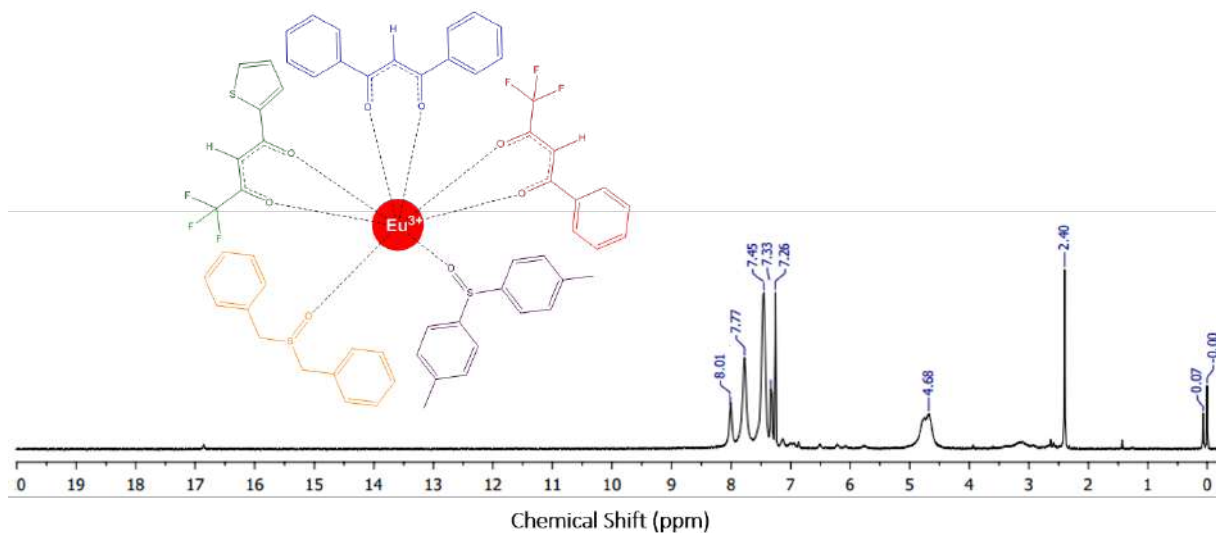
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.69–7.38 ppm (m, Ar.), e δ 4.50 ppm (s, CH_2).

Figura 247 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO}, \text{PTSO})$.



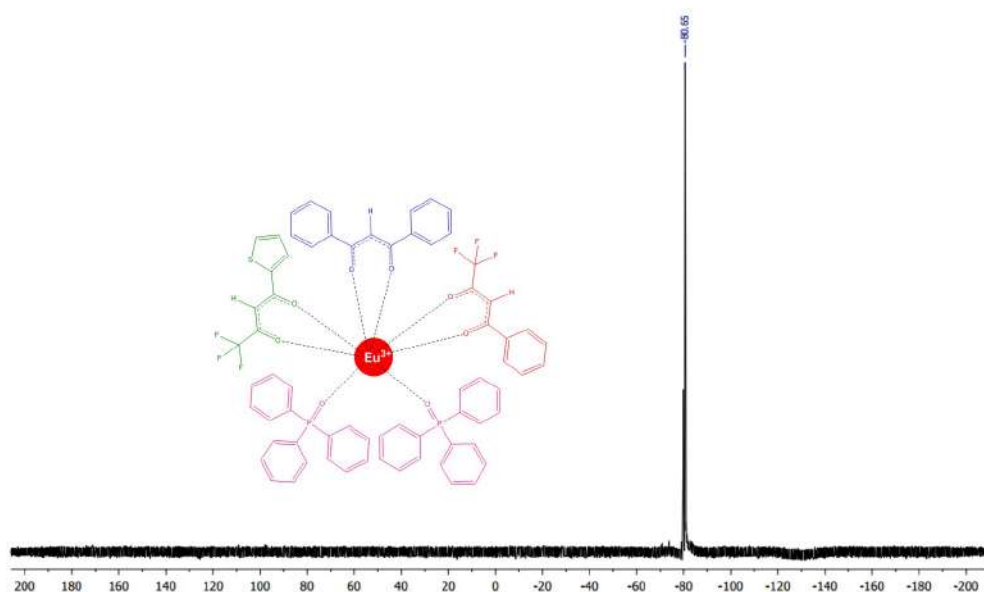
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8.10 ppm (s, CH), δ 7.62–7.45 ppm (m, Ar.), e δ 2.57 ppm (s, CH_3).

Figura 248 - Espectro de RMN de ^1H do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{DBSO}, \text{PTSO})$.



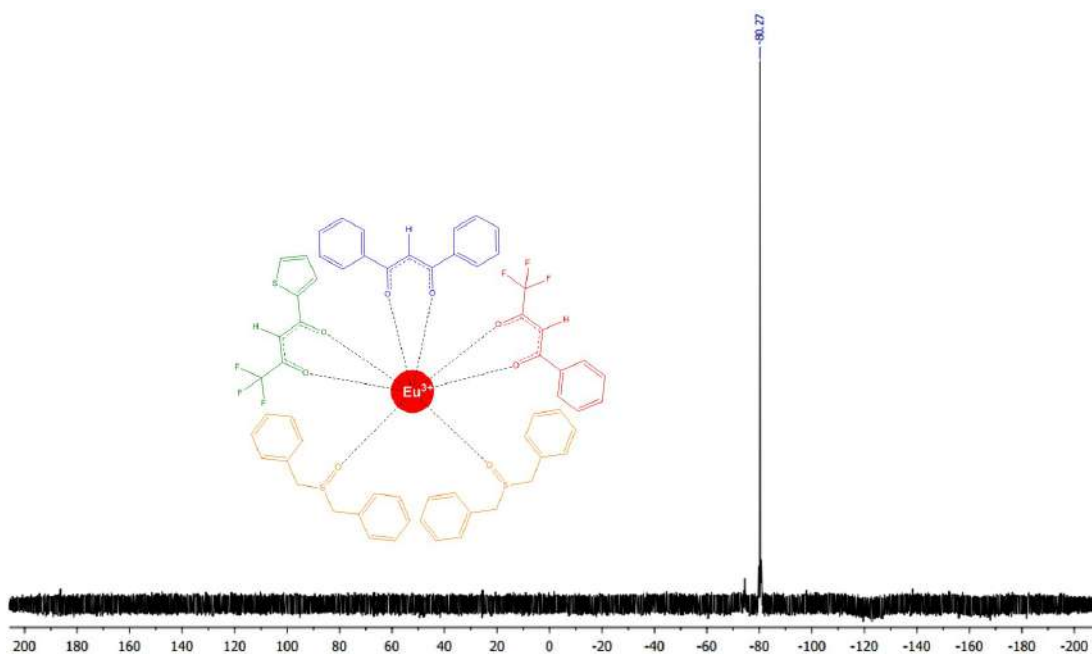
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8.01 ppm (s, CH), δ 7.81–7.29 ppm (m, Ar.), δ 4.68 ppm (s, CH_2), e δ 2.40 ppm (m, CH_3).

Figura 249 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.



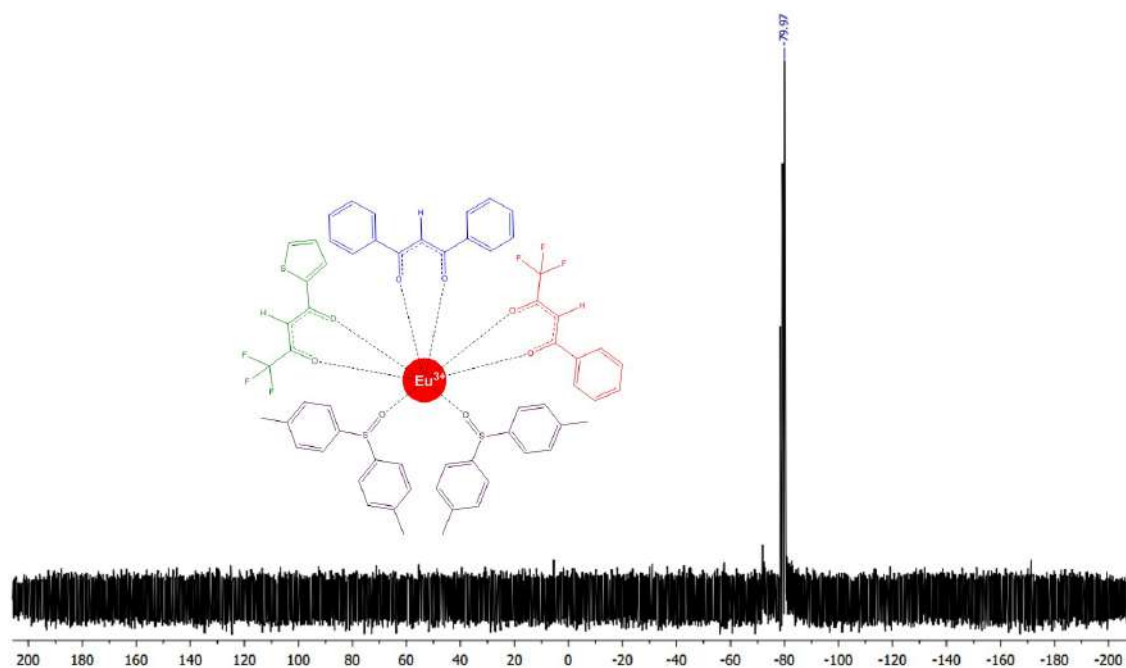
RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3): $\delta -81$ ppm.

Figura 250 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{DBSO})_2$.



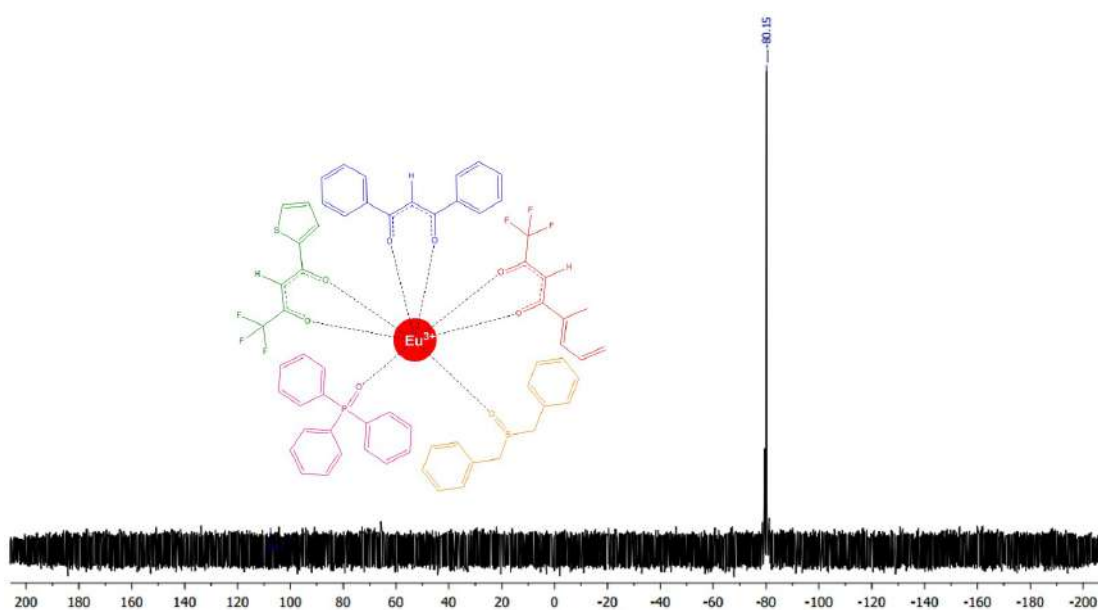
RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3): $\delta -80$ ppm.

Figura 251 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{PTSO})_2$.



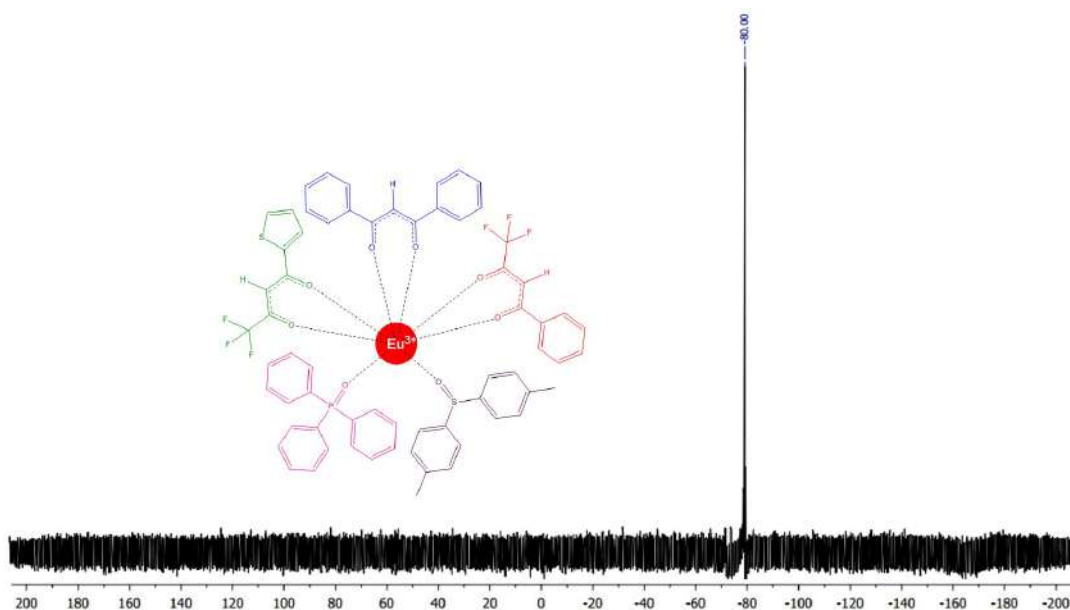
RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3): δ -80 ppm.

Figura 252 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO}, \text{DBSO})$.



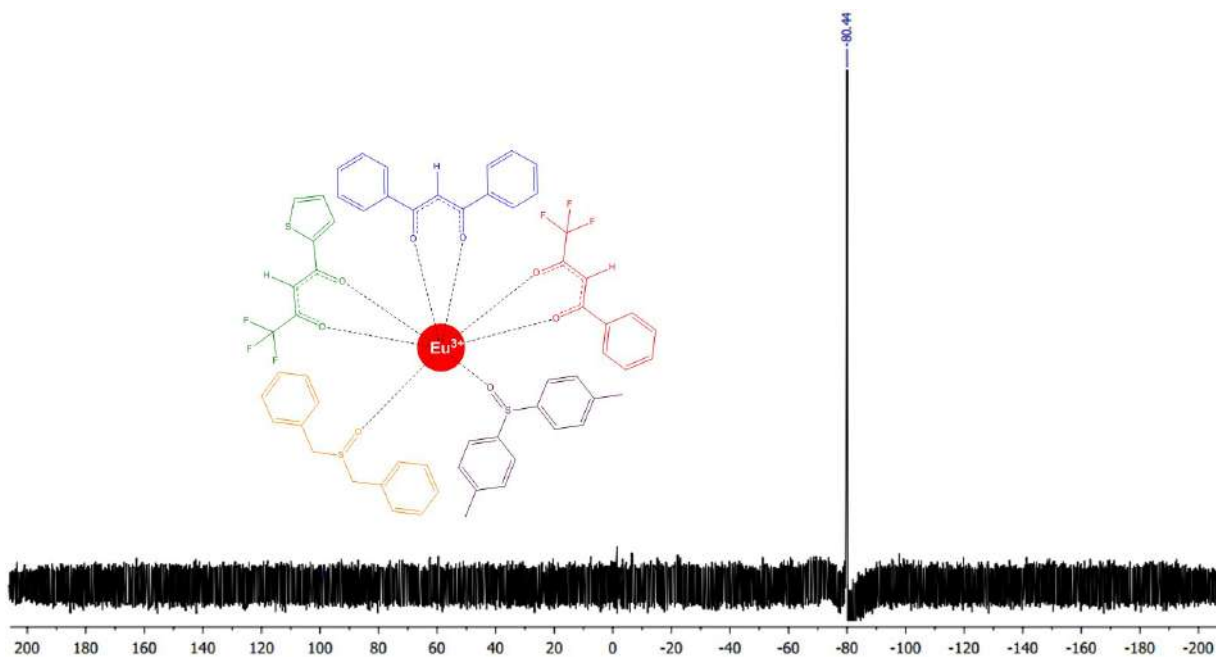
RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3): δ -80 ppm.

Figura 253 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO}, \text{PTSO})$.

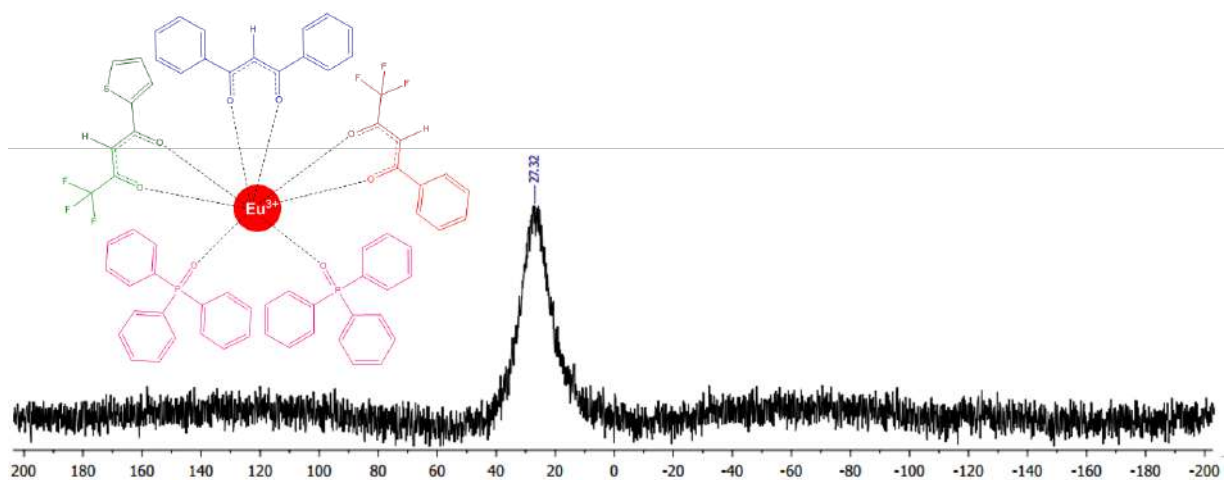


RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3): $\delta -80$ ppm.

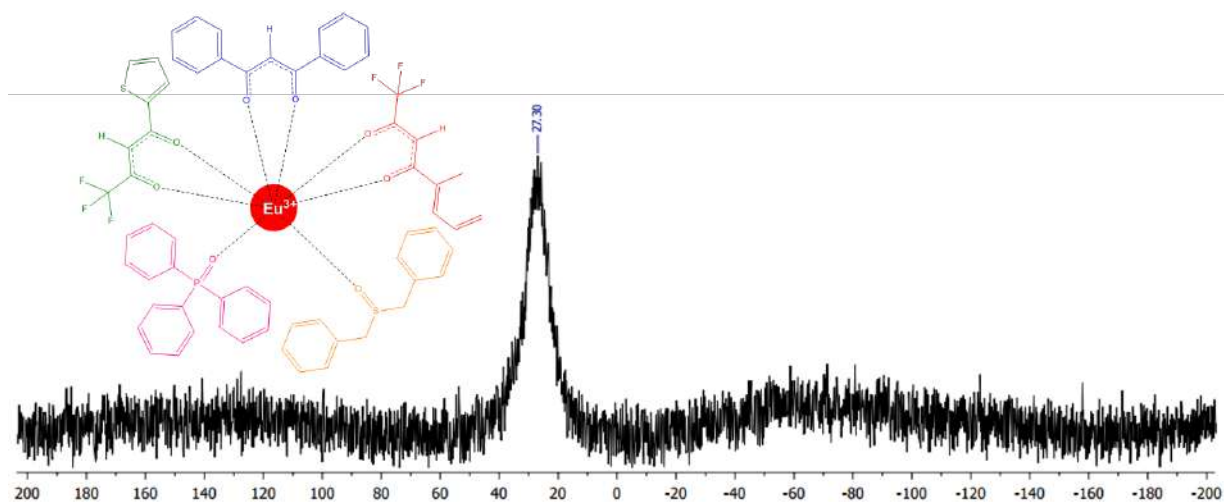
Figura 254 - Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{DBSO}, \text{PTSO})$.



RMN de ^{19}F (282 MHz, CDCl_3): $\delta -80$ ppm.

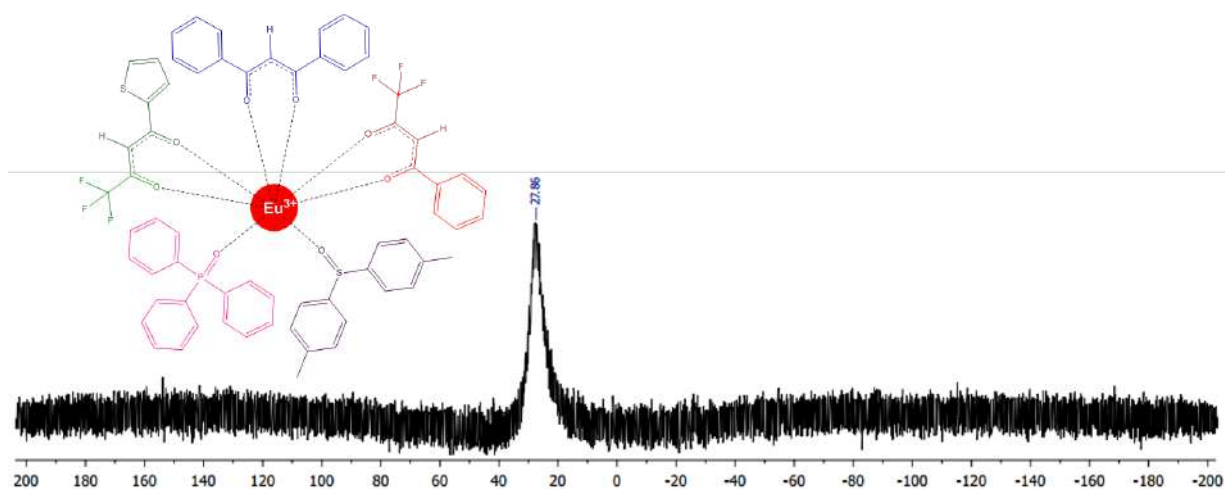
Figura 255 - Espectro de RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.

RMN de ^{31}P (162 MHz, CDCl_3): δ 27 ppm.

Figura 256 - Espectro de RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO}, \text{DBSO})$.

RMN de ^{31}P (162 MHz, CDCl_3): δ 27 ppm.

Figura 257 - Espectro de RMN de ^{31}P do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO}, \text{PTSO})$.



RMN de ^{31}P (162 MHz, CDCl_3): δ 28 ppm.

Figura 258 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.

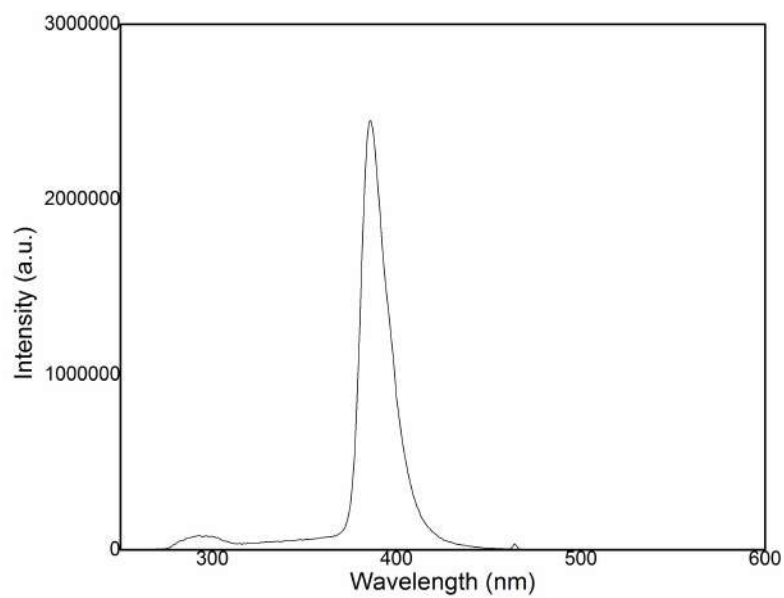


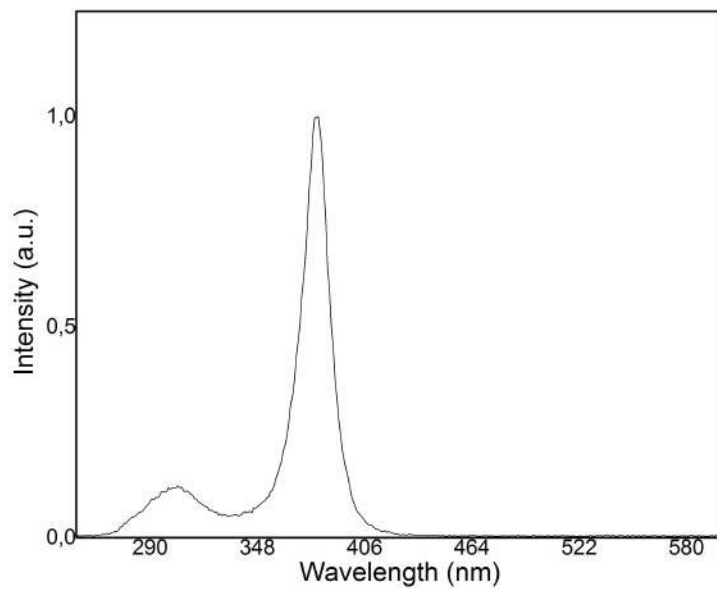
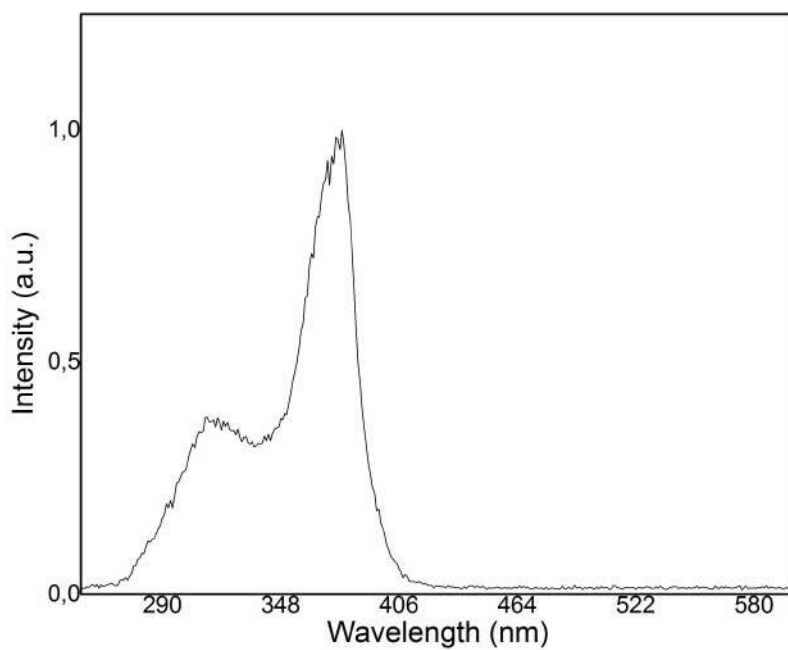
Figura 259 - Espectro de excitação do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(DBSO)₂.Figura 260 - Espectro de excitação do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(PTSO)₂.

Figura 261 - Espectro de excitação do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO, DBSO).

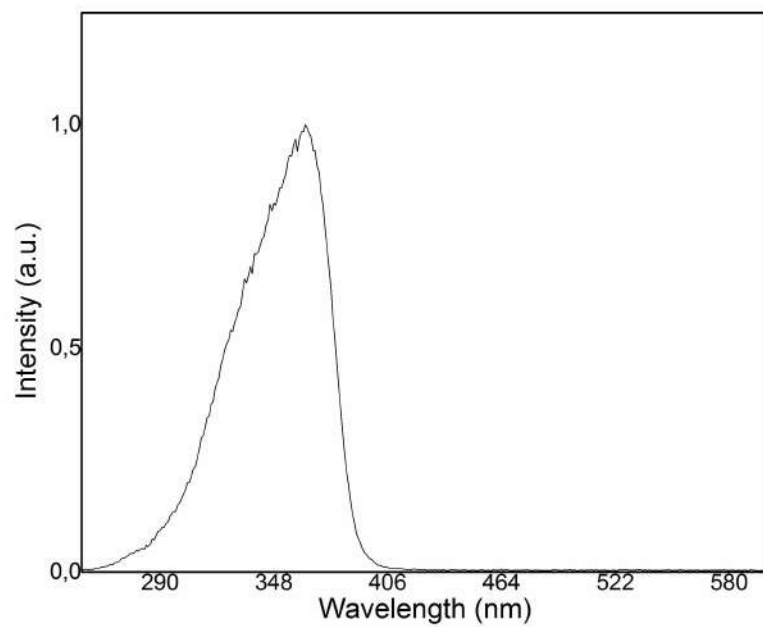


Figura 262 - Espectro de excitação do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO, PTSO).

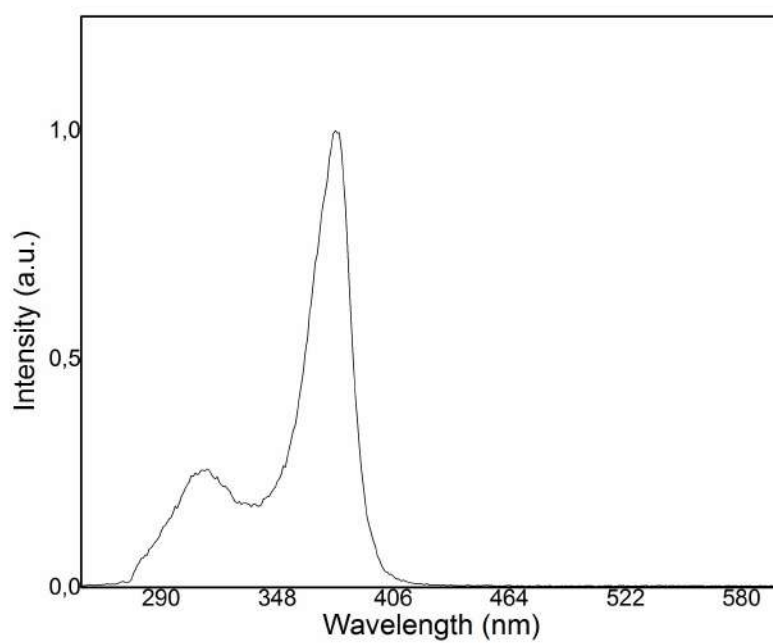


Figura 263 - Espectro de excitação do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(DBSO, PTSO).

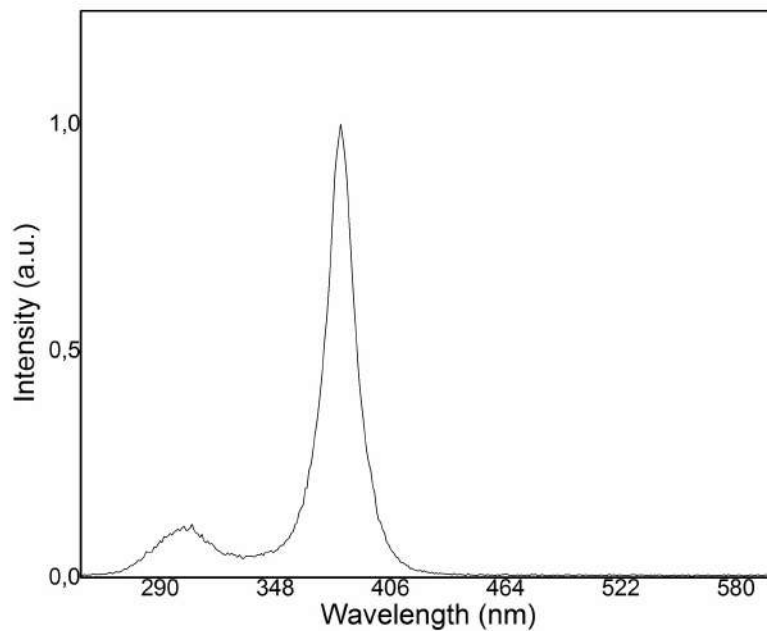


Figura 264 - Espectro de emissão do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO)₂.

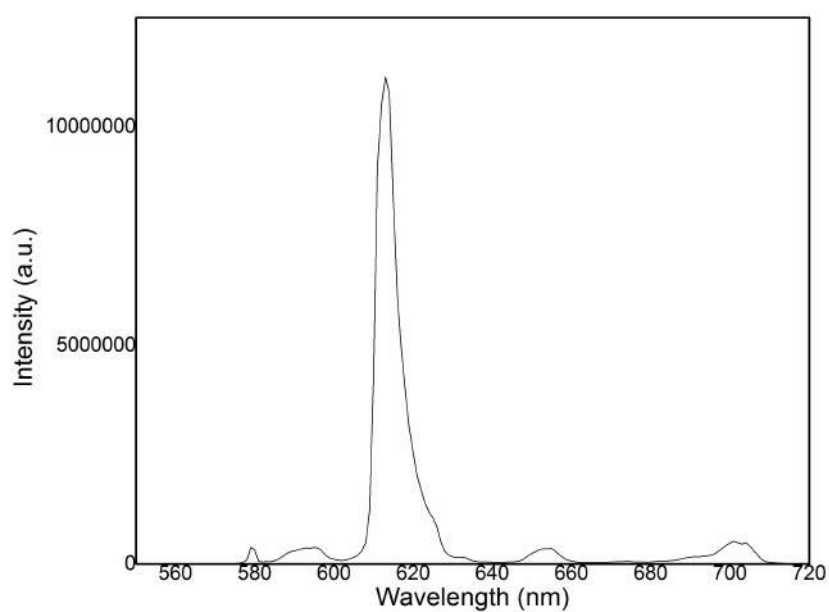


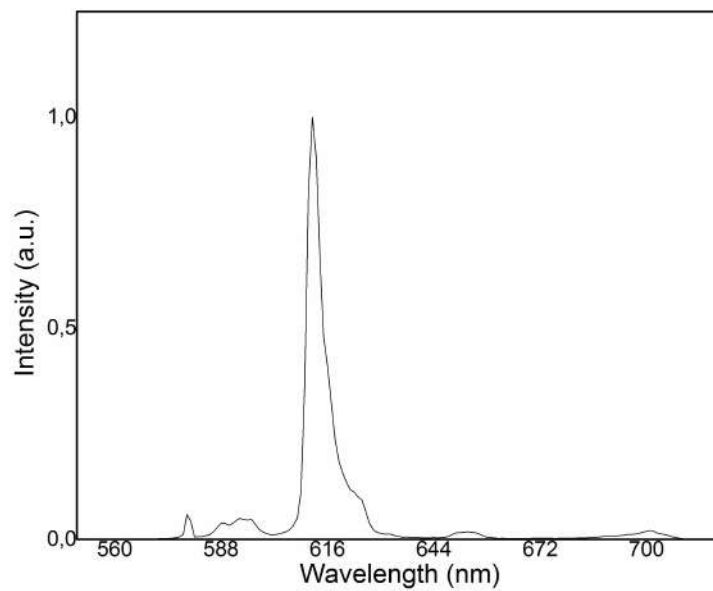
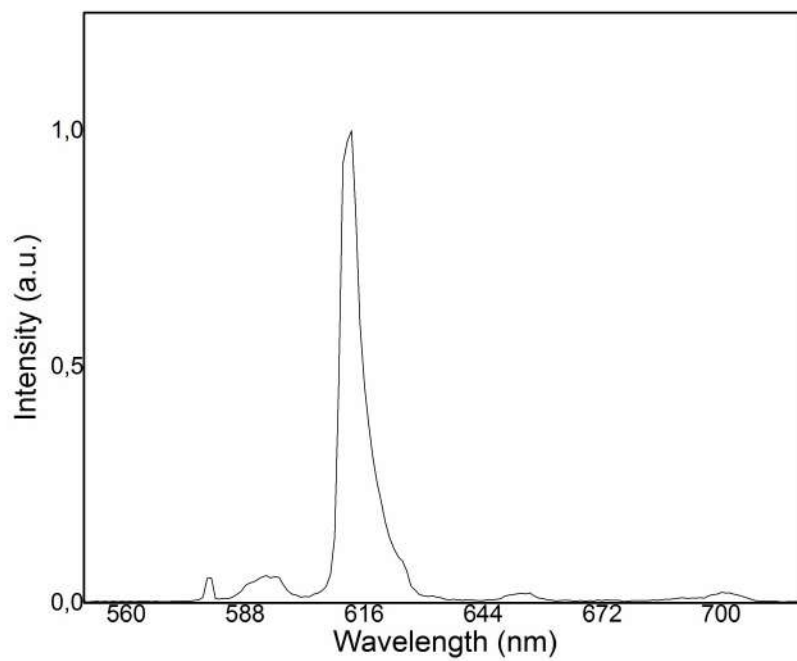
Figura 265 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{DBSO})_2$.Figura 266 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{PTSO})_2$.

Figura 267 - Espectro de emissão do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO, DBSO).

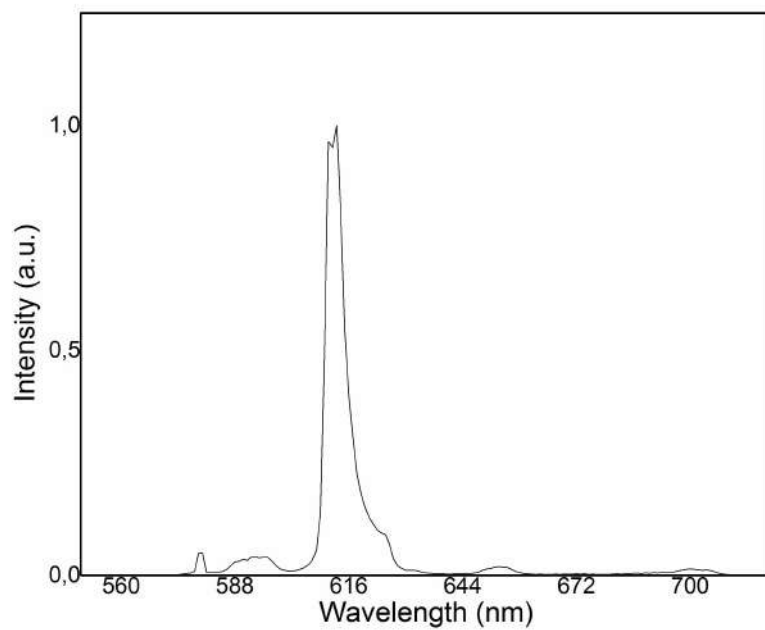


Figura 268 - Espectro de emissão do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO, PTSO).

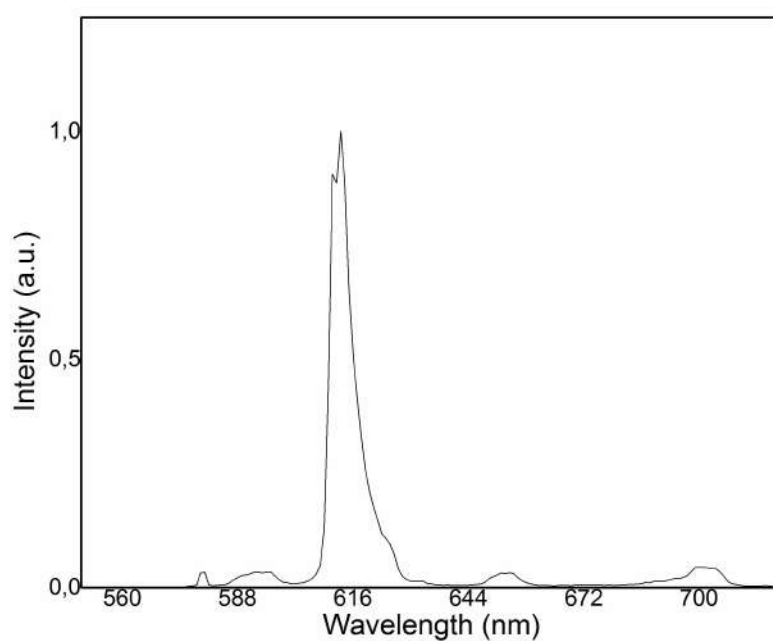


Figura 269 - Espectro de emissão do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(DBSO, PTSO).

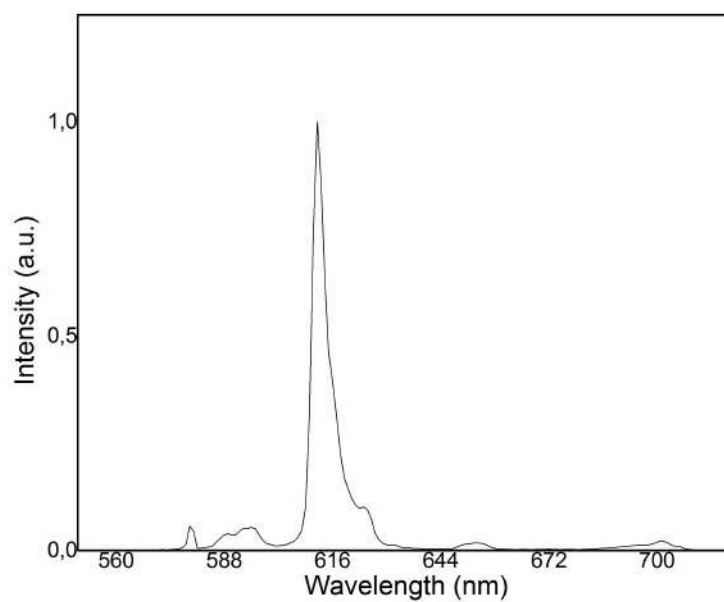


Figura 270 - Espectro de tempo de vida do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO)₂.

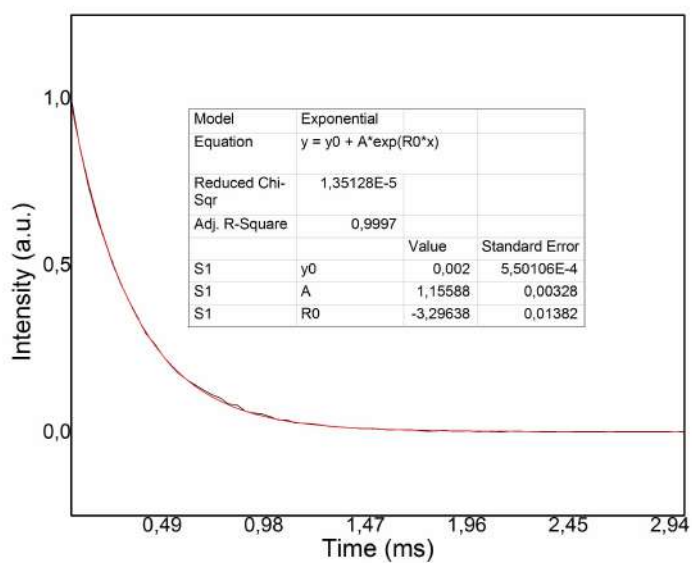


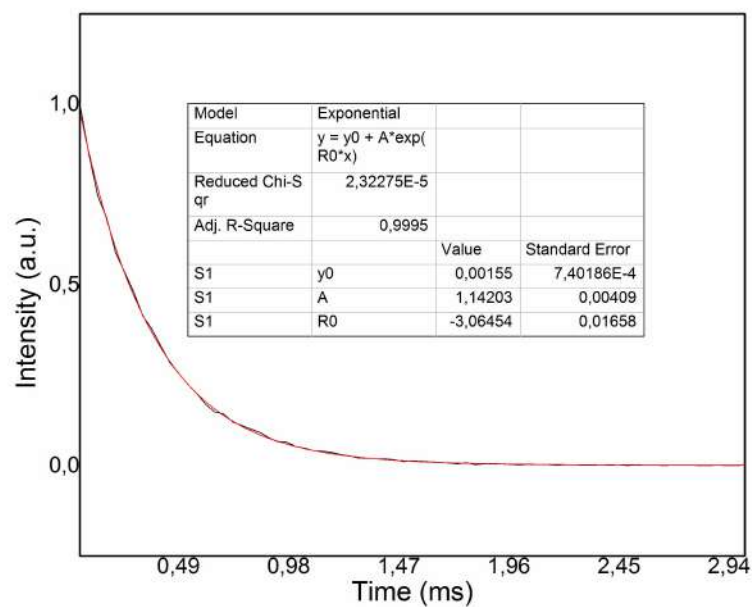
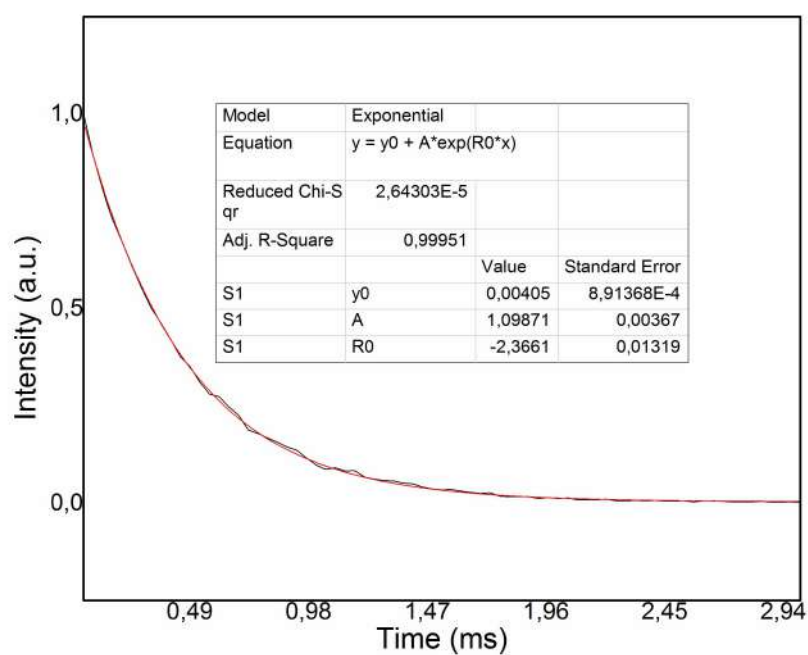
Figura 271 - Espectro de tempo de vida do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(DBSO)₂.Figura 272 - Espectro de tempo de vida do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(PTSO)₂.

Figura 273 - Espectro de tempo de vida do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO, DBSO).

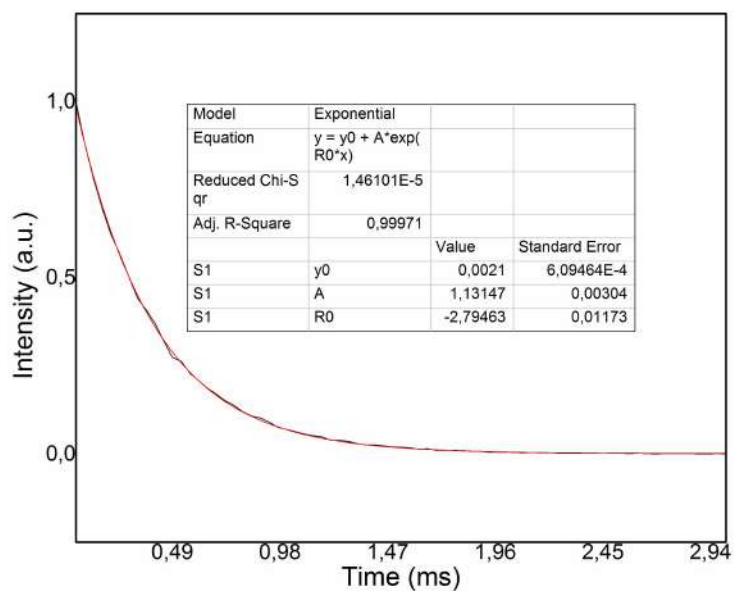


Figura 274 - Espectro de tempo de vida do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO, PTSO).

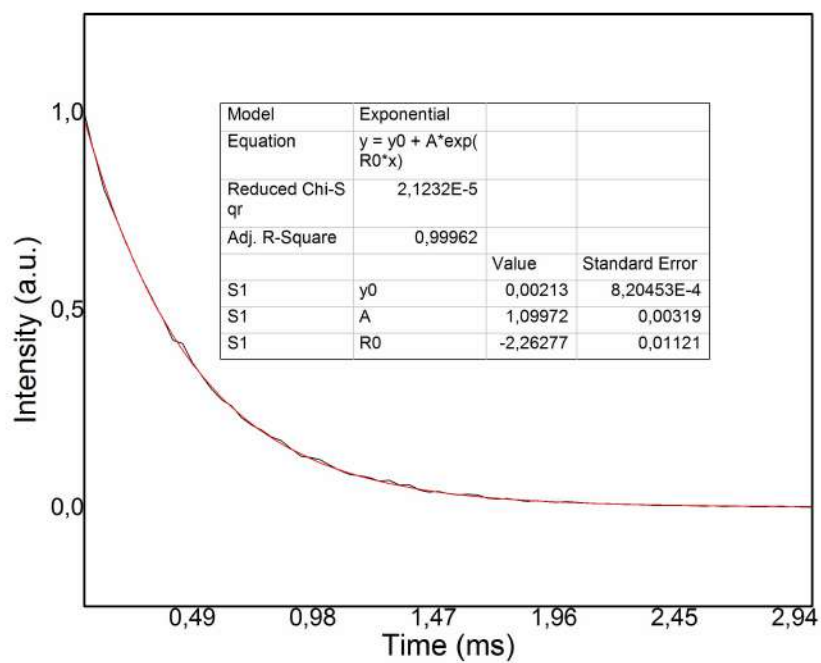
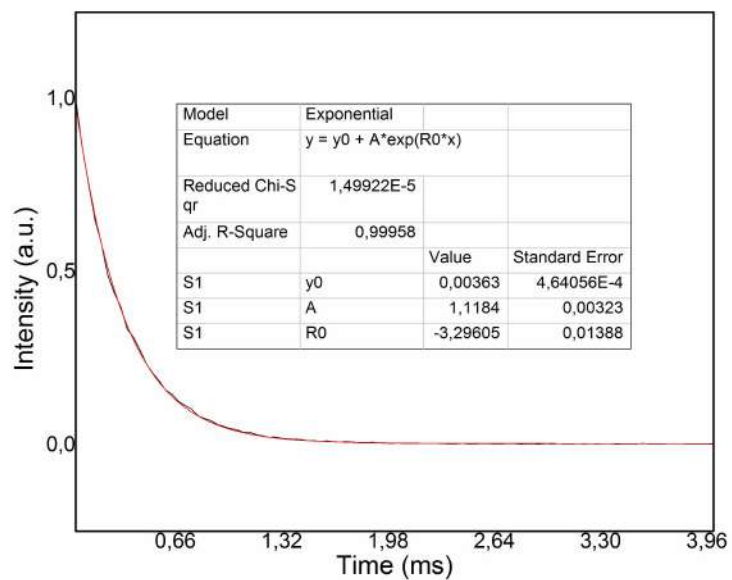
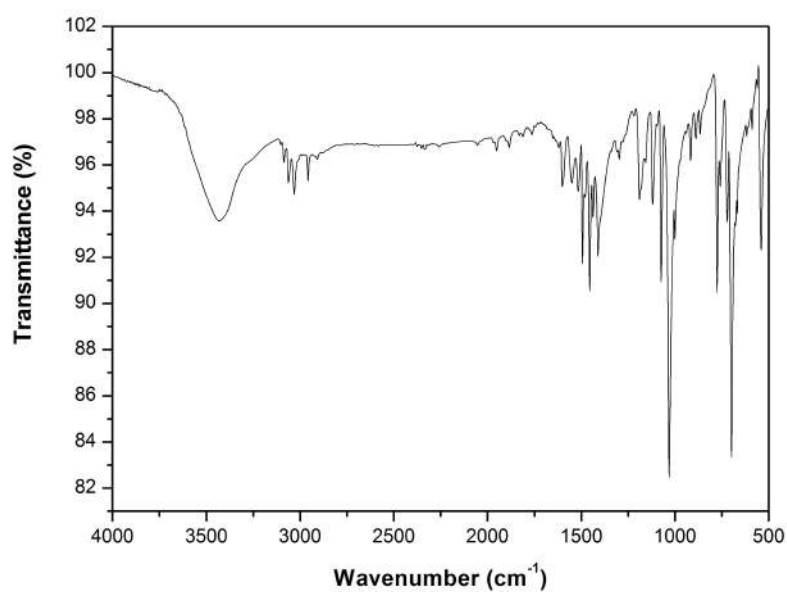
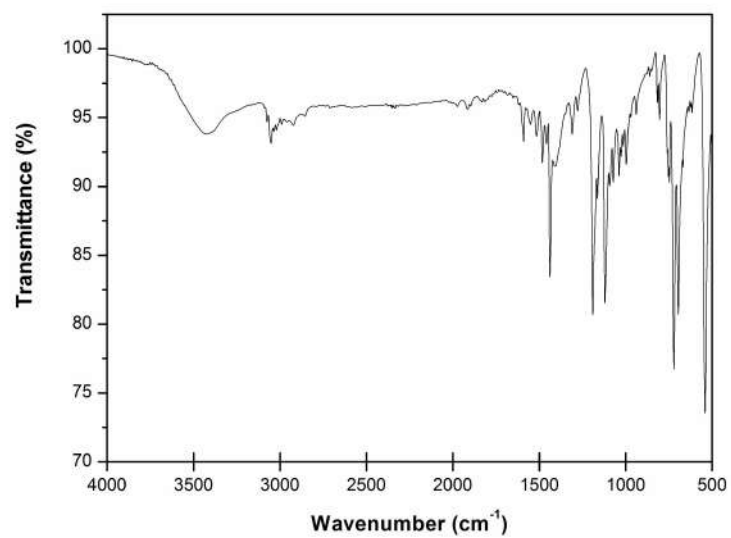


Figura 275 - Espectro de tempo de vida do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(DBSO, PTSO).

Figura 276 - Espectro de infravermelho do Eu(DBM)₂(TTA)(TPPO)₂ isolado.

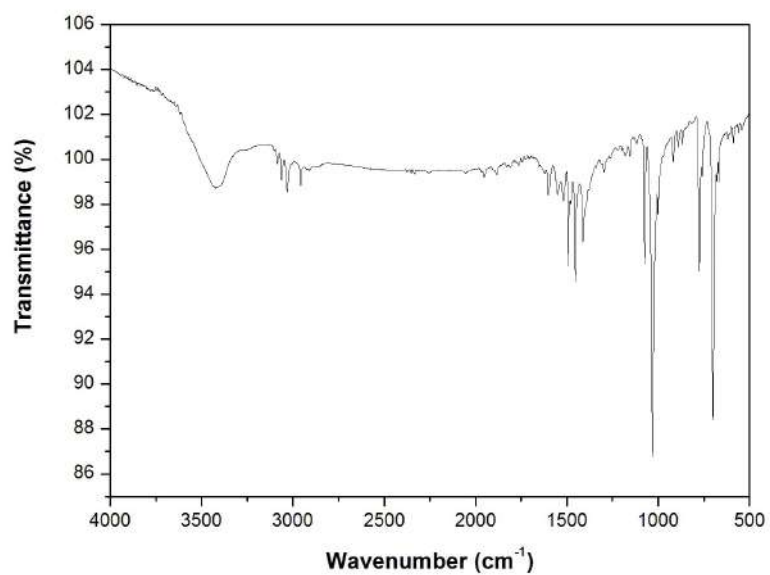
Eu(DBM)₂(TTA)(TPPO)₂ isolado (pastilha de KBr): $\nu(\text{C-H})$ 3020-3080 cm^{-1} , νCH_2 2958 cm^{-1} , $\nu \text{C=O}$ 1658 cm^{-1} , $\nu \text{S=O}$ 1450 cm^{-1} , $\nu \text{P=O}$ 1118 cm^{-1} .

Figura 277 - Espectro de infravermelho do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2 + \text{NPs Ag}$.



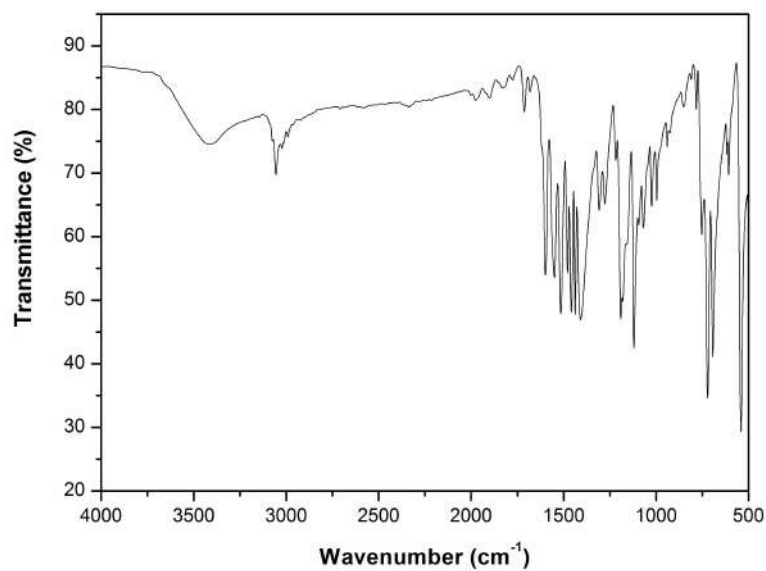
$\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2 + \text{NPs Ag}$ (pastilha de KBr): $\nu(\text{C-H})$ 3022-3080 cm^{-1} , νCH_2 2955 cm^{-1} , $\nu \text{C=O}$ 1701 cm^{-1} , $\nu \text{S=O}$ 1454 cm^{-1} , $\nu \text{P=O}$ 1125 cm^{-1} .

Figura 278 - Espectro de infravermelho do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ isolado.



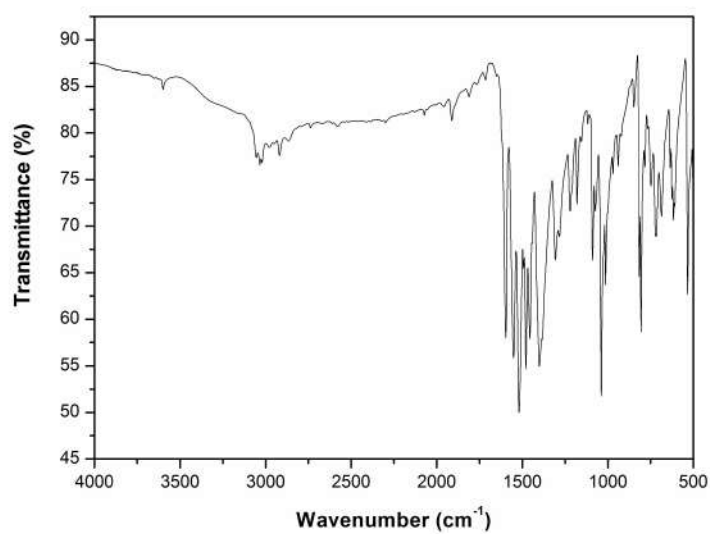
$\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ isolado (pastilha de KBr): $\nu(\text{C-H})$ 3022-3078 cm^{-1} , νCH_2 2960 cm^{-1} , $\nu \text{C=O}$ 1657 cm^{-1} , $\nu \text{S=O}$ 1451 cm^{-1} , $\nu \text{P=O}$ 1114 cm^{-1} .

Figura 279 - Espectro de infravermelho do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4 + \text{NPs Ag}$.



$\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4 + \text{NPs Ag}$ (pastilha de KBr): $\nu(\text{=C-H})$ 3020-3084 cm^{-1} , νCH_2 2959 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1655 cm^{-1} , $\nu\text{S=O}$ 1452 cm^{-1} , $\nu\text{P=O}$ 1121 cm^{-1} .

Figura 280 - Espectro de infravermelho do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4 + \text{NPs Au}$.



$\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4 + \text{NPs Au}$ (pastilha de KBr): $\nu(\text{=C-H})$ 3025-30879 cm^{-1} , νCH_2 2955 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1654 cm^{-1} , $\nu\text{S=O}$ 1449 cm^{-1} , $\nu\text{P=O}$ 1114 cm^{-1} .

Figura 281 - Espectro de infravermelho do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ + NPs de Ag e Au.

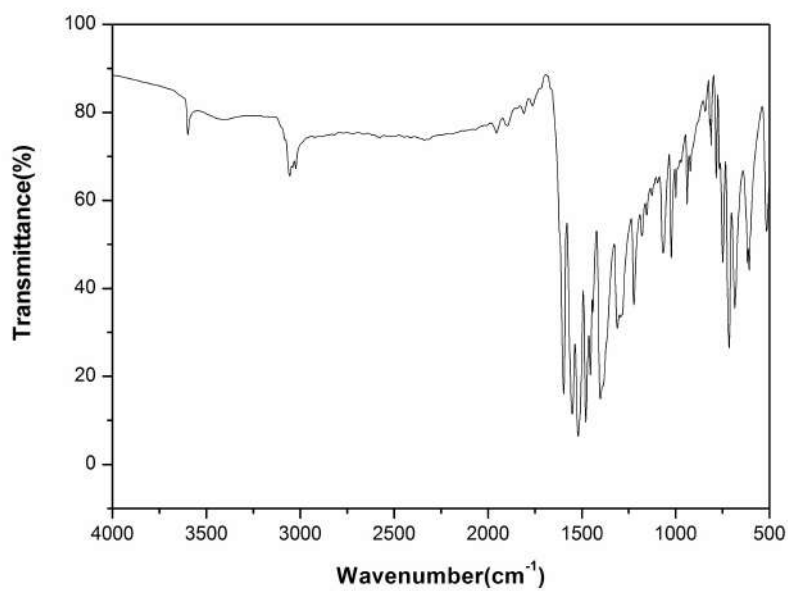


Figura 282 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ isolado.

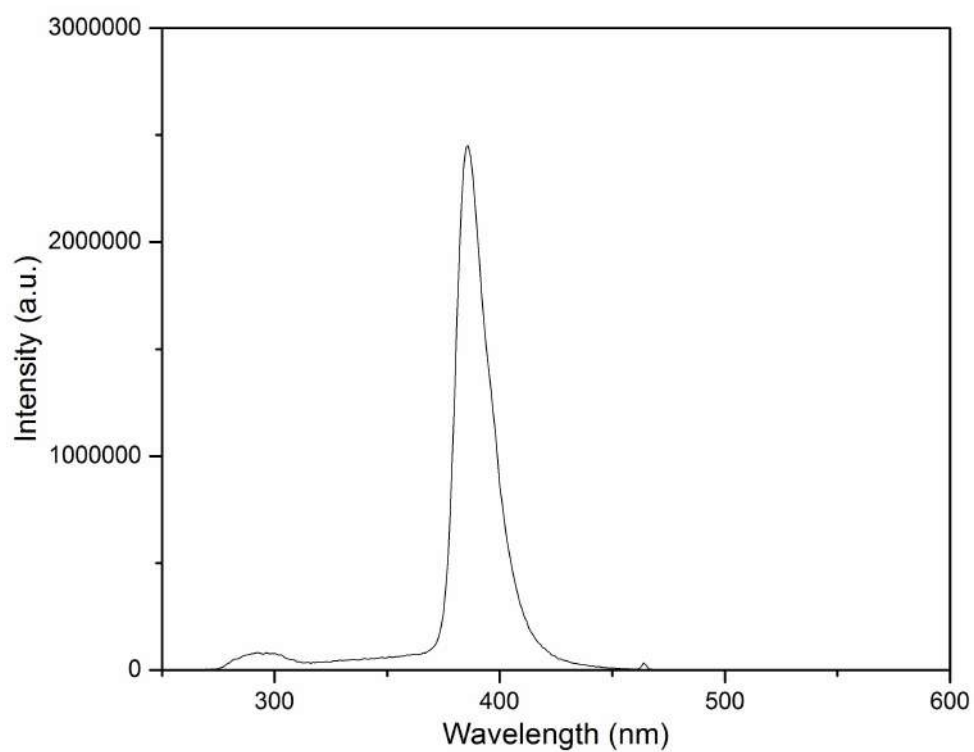


Figura 283 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2 + \text{NPs Ag}$.

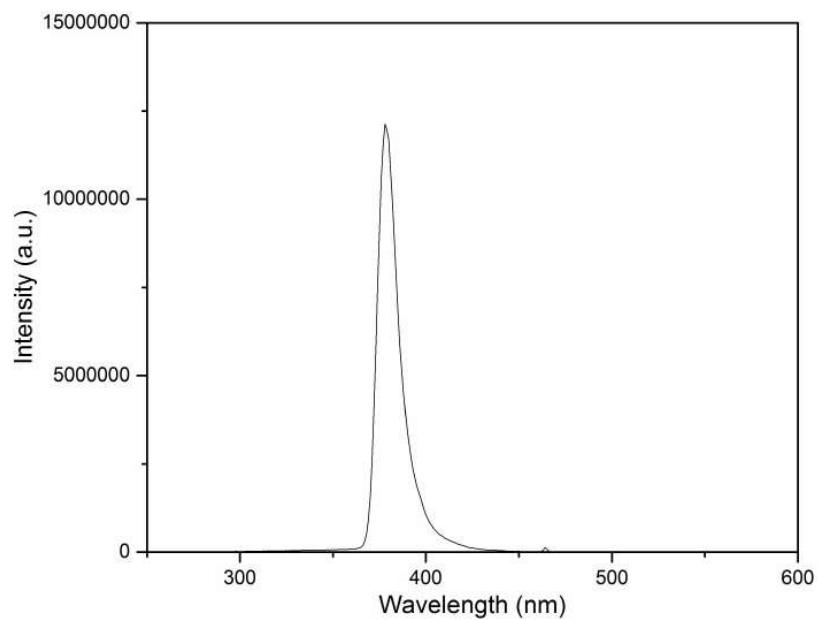


Figura 284 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ isolado.

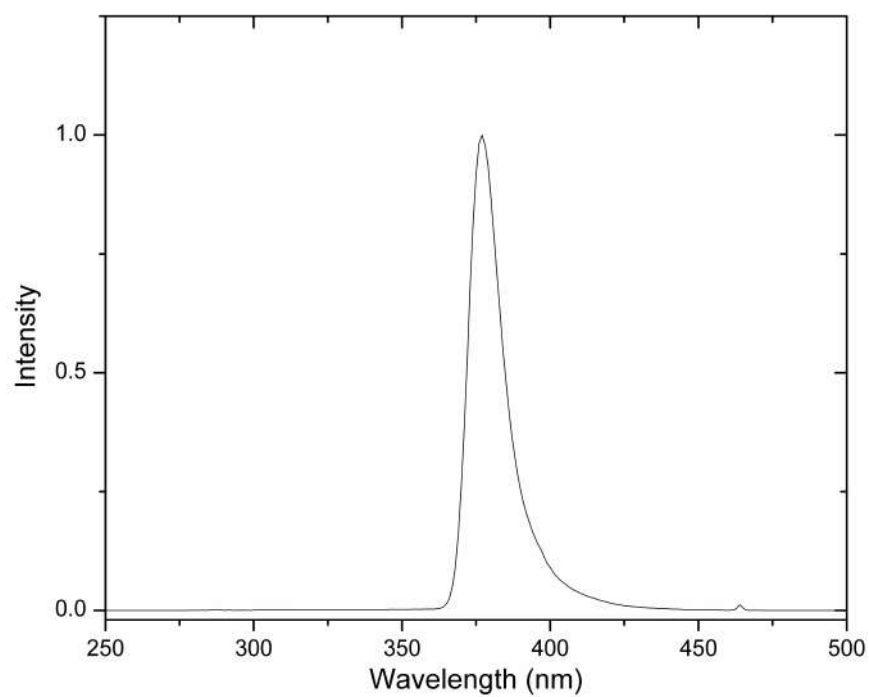


Figura 285 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4 + \text{NPs Ag}$.

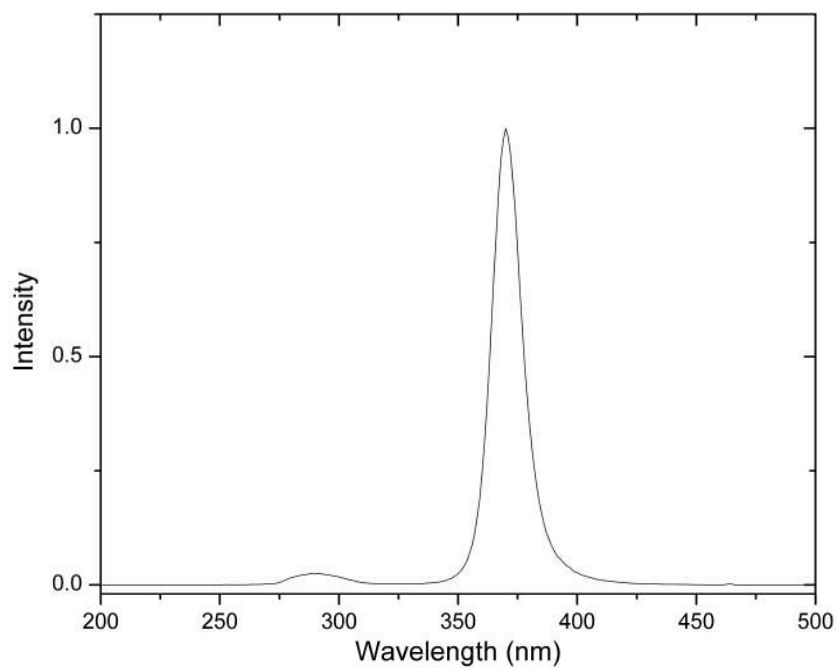


Figura 286 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4 + \text{NPs Au}$.

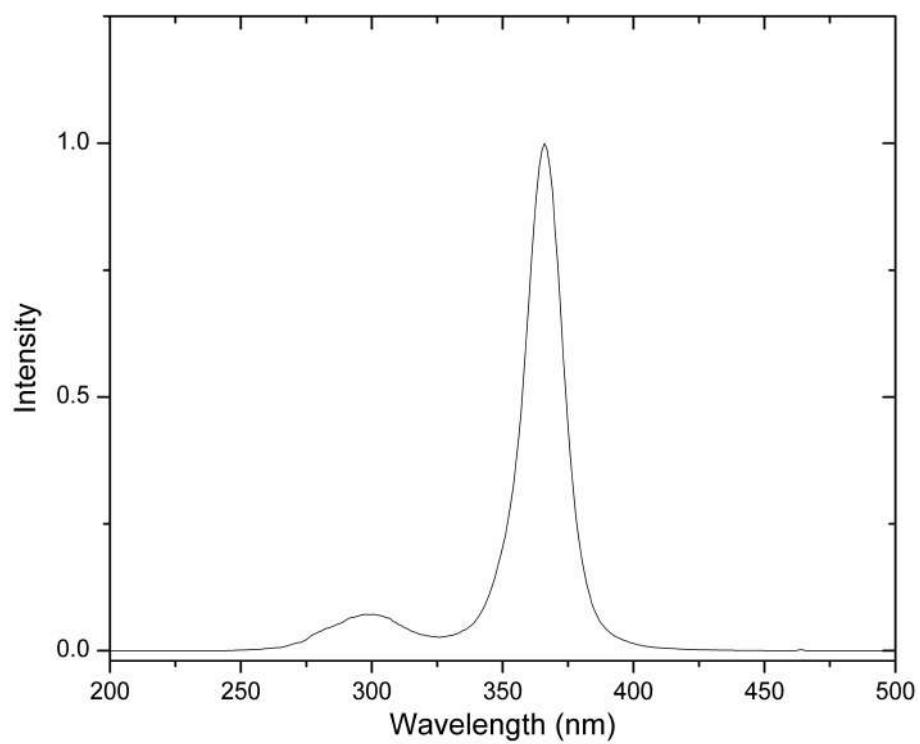


Figura 287 - Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ + NPs de Ag e Au.

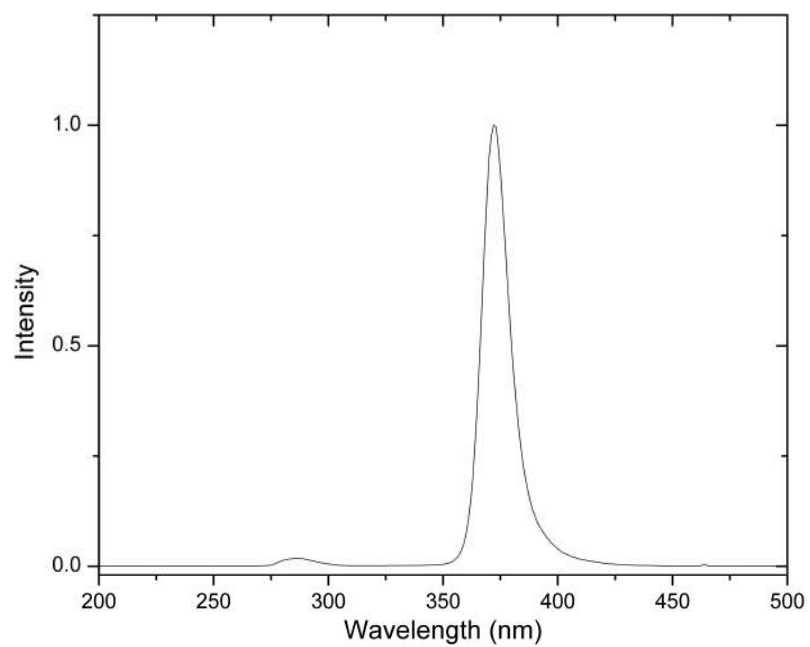


Figura 288 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ isolado.

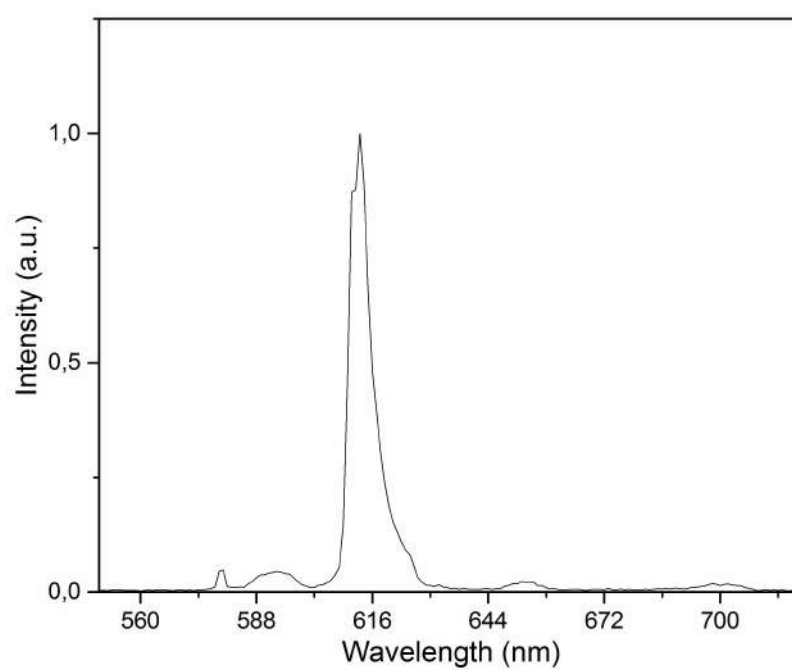


Figura 289 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2 + \text{NPs Ag}$.

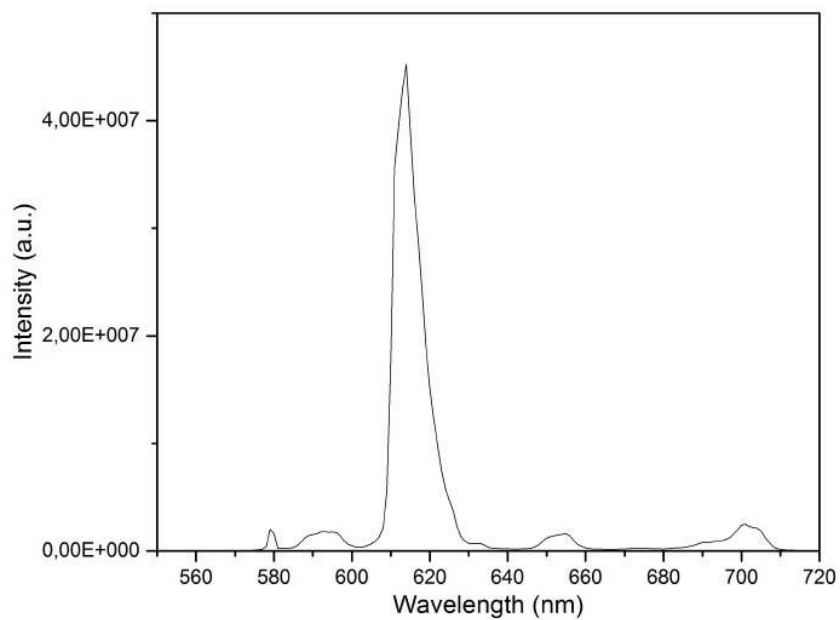


Figura 290 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ isolado.

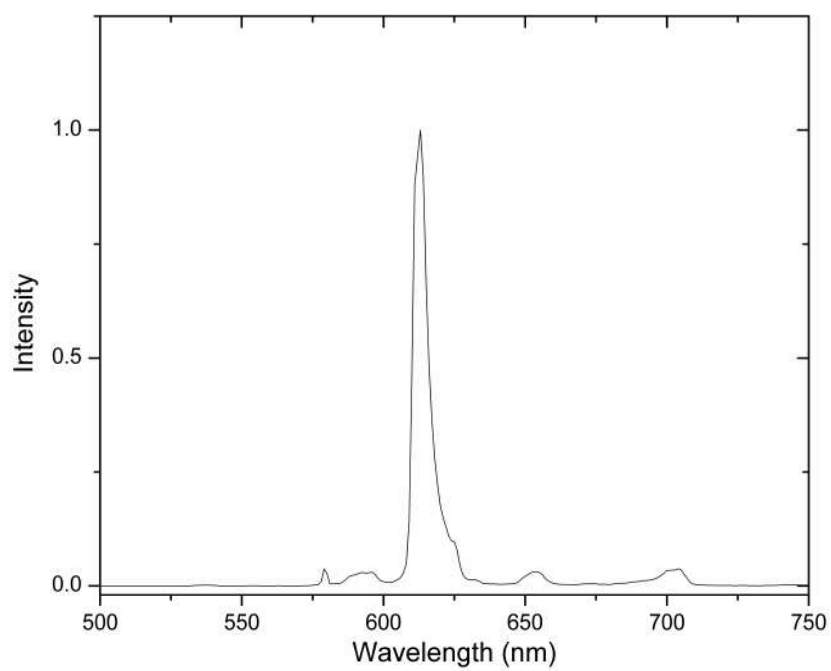


Figura 291 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4 + \text{NPs Ag}$.

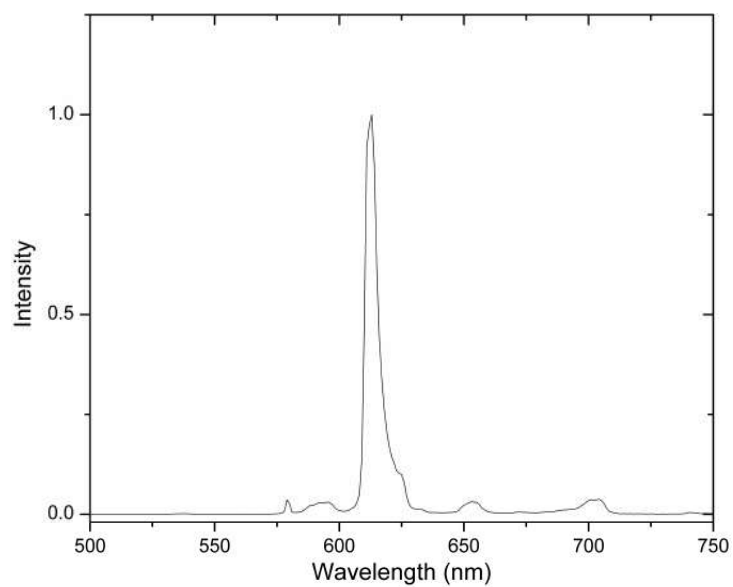


Figura 292 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4 + \text{NPs Au}$.

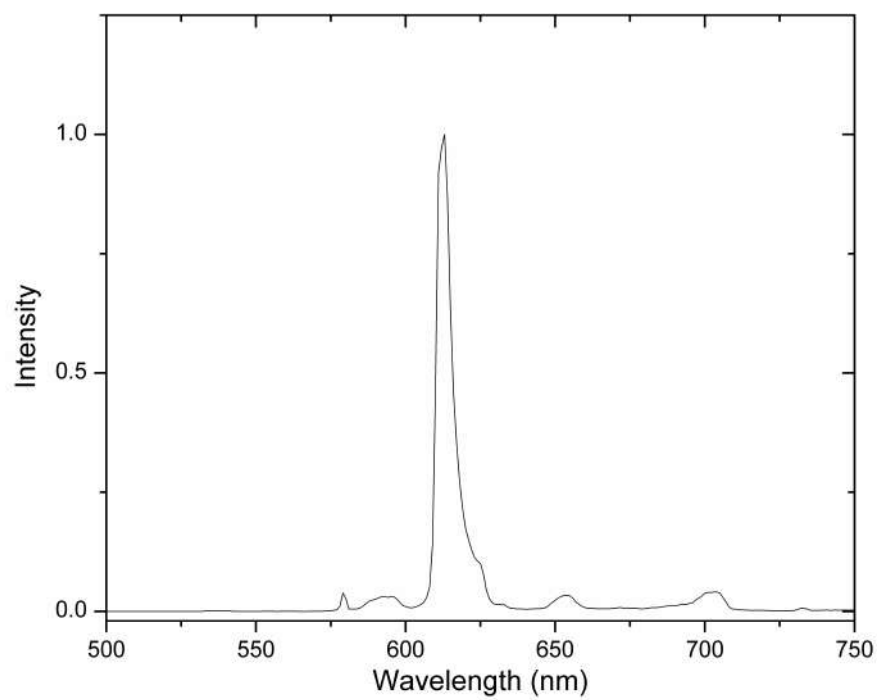


Figura 293 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ + NPs de Ag e Au.

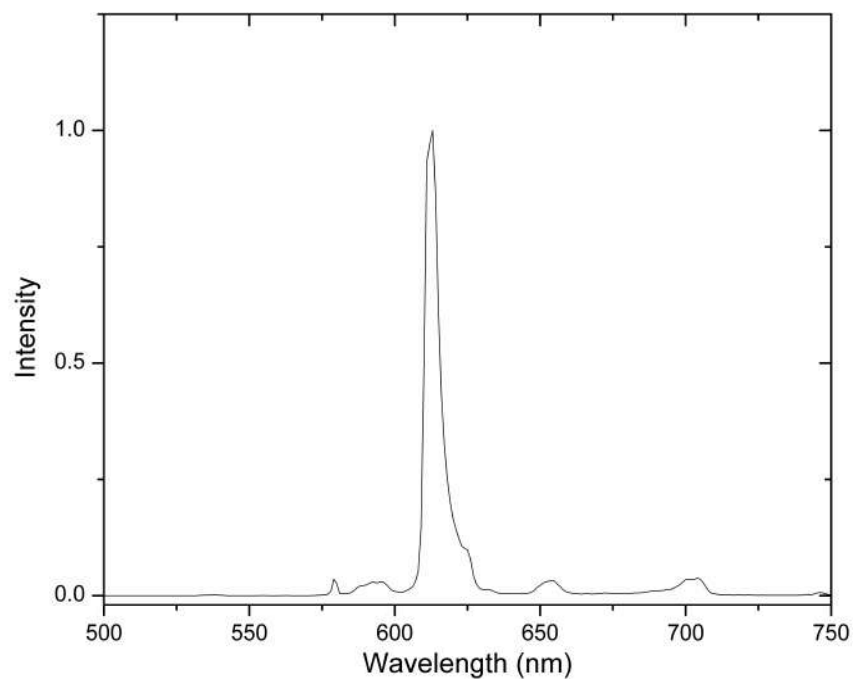


Figura 294 - Espectro de tempo de vida do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ isolado.

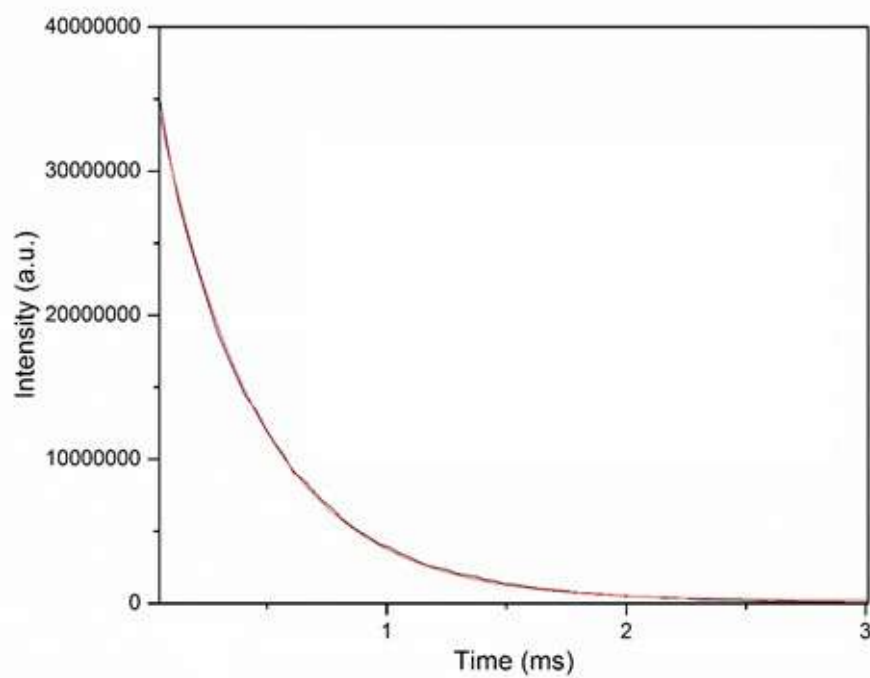


Figura 295 - Espectro de tempo de vida do $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{TPPO})_2 + \text{NPs Ag}$.

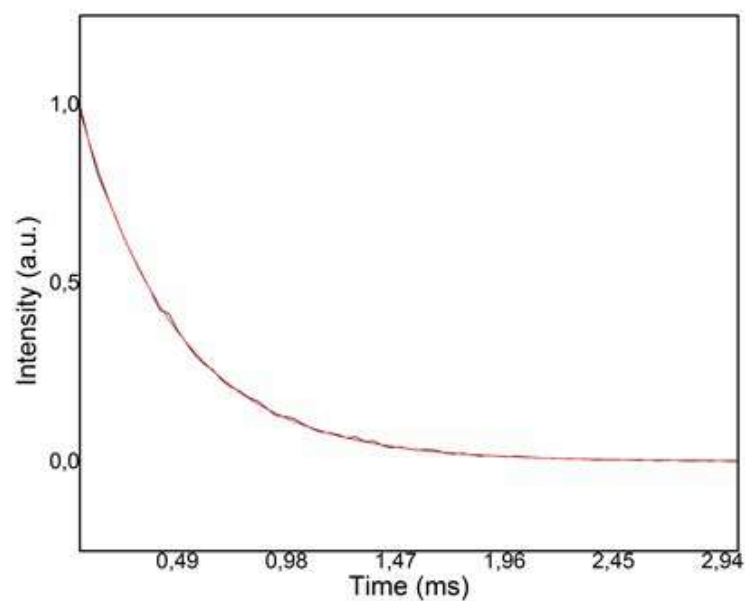


Figura 296 - Espectro de tempo de vida do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ isolado.

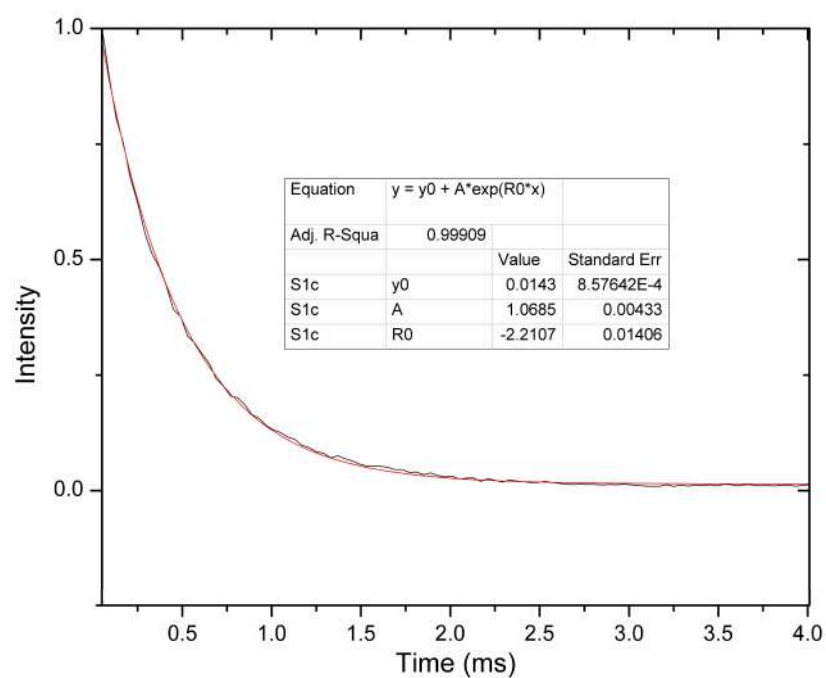


Figura 297 - Espectro de tempo de vida do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4 + \text{NPs Ag}$.

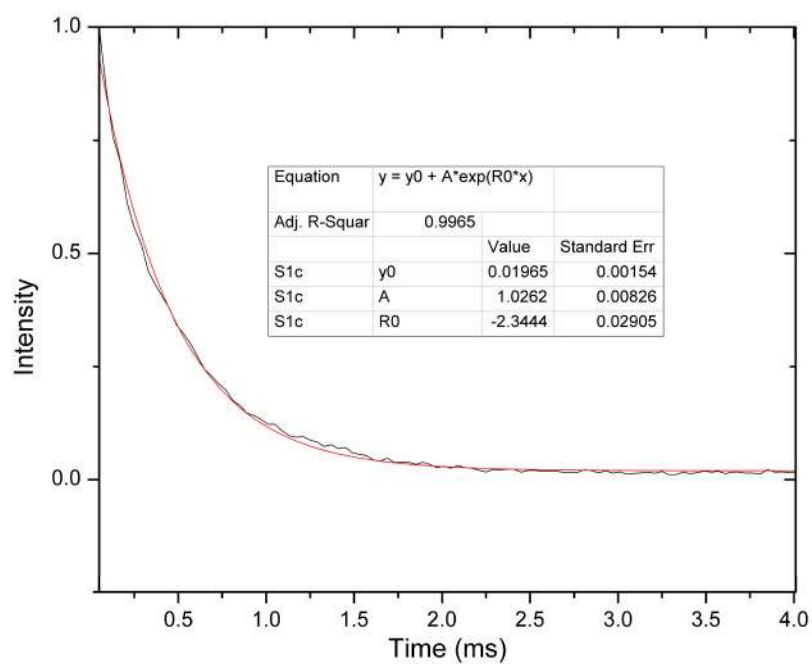


Figura 298 - Espectro de tempo de vida do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4 + \text{NPs Au}$.

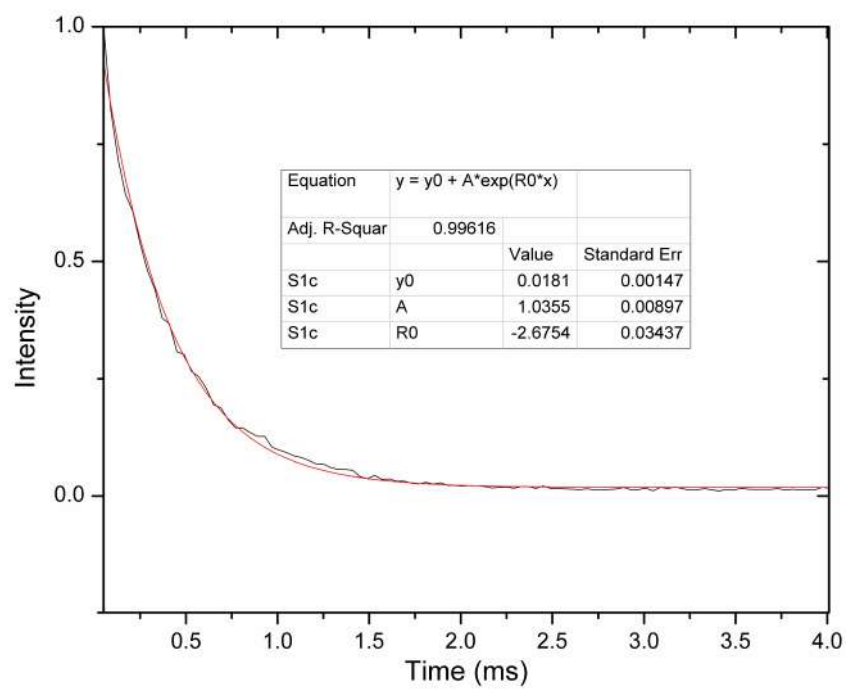


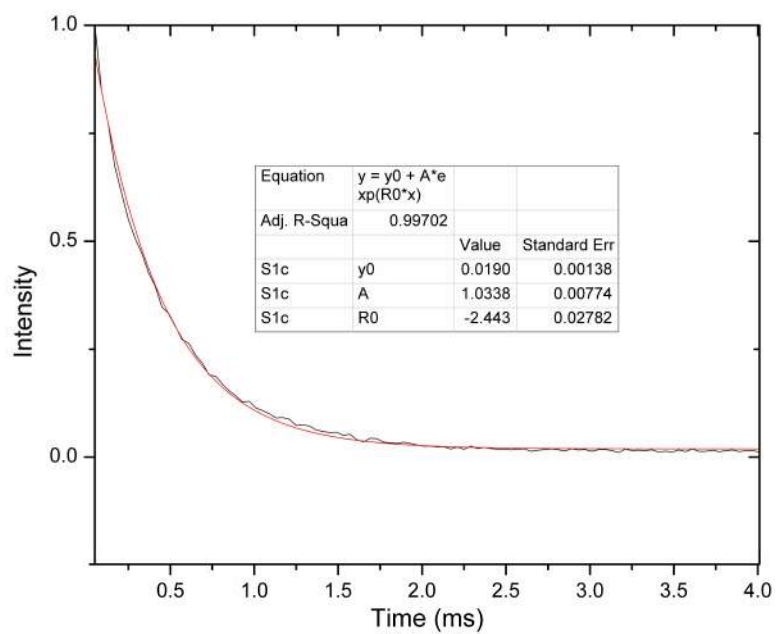
Figura 299 - Espectro de tempo de vida do $\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{TPPO})_2\text{ClO}_4$ + NPs de Ag e Au.

Tabela 20 - Rendimentos de síntese das reações dos complexos formados.

Sequências		Complexo	Rendimento da Reação
	1	$\text{EuCl}_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$	100%
Sequência A	2	$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$	93%
	3	$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$	87%
	4	$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via Cl	94%
	5	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$	98%
	6	$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_2$	89%
	7	$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2(\text{NO}_3)$	85%
	8	$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via NO_3	99%
Sequência B	9	$\text{Eu}(\text{TTA})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$	65%
	10	$\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$	72%
	11	$\text{Eu}(\text{TTA})(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{TPPO})_2$ via Cl	78%
Complexos		Rendimento de Reação	
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via <i>One Pot</i>		99%	
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$ via etapa por etapa		94%	
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$		85%	
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{DBSO})_2$		81%	
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{PTSO})_2$		84%	
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO}, \text{DBSO})$		86%	
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO}, \text{PTSO})$		83%	
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{DBSO}, \text{PTSO})$		78%	
$[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$		99%	
$\text{Eu}(\text{TTA})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$		65%	
$\text{Eu}(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2\text{Cl}$		72%	
$\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{TPPO})_2\text{Cl}$		70%	
$\text{Eu}(\text{DBM})(\text{TPPO})_3\text{Cl}_2$		93%	

Eu(DBM)(BTFA)(TPPO) ₂ Cl	87%
Eu(DBM) ₂ (TPPO) ₂ Cl	90%
Eu(DBM)(TTA)(TPPO) ₂ Cl	74%
Eu(BTFA)(TPPO) ₃ Cl ₂	84%
Eu(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ Cl	81%

Tabela 21 - Análises elementares calculadas (c) e encontrada (e) dos complexos sintetizados.

Complexos	MM (g/mol)	%C _c	%C _e	%H _c	%H _e
Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂ <i>via One Pot</i> C ₆₉ H ₅₄ EuF ₆ O ₈ P ₂ S	1371,21	60,44	60,35	3,97	3,81
Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂ <i>via etapa por etapa</i> C ₆₉ H ₅₄ EuF ₆ O ₈ P ₂ S	1371,21	60,44	60,21	3,97	3,44
[EuCl ₂ (TPPO) ₄ .3H ₂ O]Cl C ₇₂ H ₆₆ Cl ₃ EuO ₇ P ₄	1424,20	60,66	60,60	4,67	4,61
Eu(TTA)(TPPO) ₃ Cl ₂ C ₆₂ H ₅₀ Cl ₂ EuF ₃ O ₅ P ₃ S	1279,11	58,18	58,84	3,94	4,20
Eu(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂ Cl C ₅₄ H ₄₂ ClEuF ₆ O ₆ P ₂ S	1182,10	54,86	54,94	3,58	3,49
Eu(TTA) ₂ (TPPO) ₂ Cl C ₅₂ H ₄₀ ClEuF ₆ O ₆ P ₂ S ₂	1188,05	52,56	52,39	3,39	3,30
Eu(DBM)(TPPO) ₃ Cl ₂ C ₆₉ H ₅₇ Cl ₂ EuO ₅ P ₃	1281,20	64,65	64,44	4,48	4,57
Eu(DBM)(BTFA)(TPPO) ₂ Cl C ₆₁ H ₄₉ ClEuF ₃ O ₆ P ₂	1184,19	61,86	61,97	4,17	3,79
Eu(DBM) ₂ (TPPO) ₂ Cl C ₆₆ H ₅₄ ClEuO ₆ P ₂	1192,23	66,47	66,62	4,56	4,65
Eu(DBM)(TTA)(TPPO) ₂ Cl C ₅₉ H ₄₇ ClEuF ₃ O ₆ P ₂ S	1190,14	59,53	59,55	3,98	4,09

Eu(BTFA)(TPPO) ₃ Cl ₂ C ₆₄ H ₅₂ Cl ₂ EuF ₃ O ₅ P ₃	1273,16	60,34	59,97	4,11	4,06
Eu(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ Cl C ₅₆ H ₄₄ ClEuF ₆ O ₆ P ₂	1176,14	57,18	57,42	3,77	3,93
EuCl ₃ (TPPO) ₄ (H ₂ O) ₃ C ₇₂ H ₆₆ Cl ₃ EuO ₇ P ₄	1424,20	60,66	60,60	4,67	4,61
Eu(TTA)(TPPO) ₃ Cl ₂ C ₆₂ H ₅₀ Cl ₂ EuF ₃ O ₅ P ₃ S	1279,11	58,18	58,84	3,94	4,20
Eu(TTA)(BTFA)(TPPO) ₂ Cl C ₅₄ H ₄₂ ClEuF ₆ O ₆ P ₂ S	1182,10	54,86	55,64	3,58	3,09
Eu(TTA)(BTFA)(DBM)(TPPO) ₂ via Cl C ₆₉ H ₅₄ EuF ₆ O ₈ P ₂ S	1371,21	60,44	60,27	3,97	3,80
Eu(DBM)(TPPO) ₃ Cl ₂ C ₆₉ H ₅₇ Cl ₂ EuO ₅ P ₃	1281,20	64,65	64,55	4,48	4,27
Eu(DBM)(BTFA)(TPPO) ₂ Cl C ₆₁ H ₄₉ ClEuF ₃ O ₆ P ₂	1184,19	61,86	61,97	4,17	3,79
Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂ via Cl C ₆₉ H ₅₄ EuF ₆ O ₈ P ₂ S	1371,21	60,44	60,31	3,97	3,56

Tabela 22 - Espectrometria MALDI-TOF/MS calculadas (c) e encontrada (e) dos complexos sintetizados.

Complexos	MM _c (g/mol)	Massa Molar _e (m/z)
Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂ via <i>One Pot</i> C ₆₉ H ₅₄ EuF ₆ O ₈ P ₂ S	1372,21	1372,90
Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂ via etapa por etapa C ₆₉ H ₅₄ EuF ₆ O ₈ P ₂ S	1372,21	1372,32
[EuCl ₂ (TPPO) ₄ .3H ₂ O]Cl	1424,20	1425,23

$C_{72}H_{66}Cl_3EuO_7P_4$		
Eu(TTA)(TPPO) ₃ Cl ₂ $C_{62}H_{50}Cl_2EuF_3O_5P_3S$	1280,11	1279,98
Eu(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂ Cl $C_{54}H_{42}ClEuF_6O_6P_2S$	1183,10	1183,16
Eu(TTA) ₂ (TPPO) ₂ Cl $C_{52}H_{40}ClEuF_6O_6P_2S_2$	1189,05	1189,13
Eu(DBM)(TPPO) ₃ Cl ₂ $C_{69}H_{57}Cl_2EuO_5P_3$	1282,20	1283,13
Eu(DBM)(BTFA)(TPPO) ₂ Cl $C_{61}H_{49}ClEuF_3O_6P_2$	1185,19	1185,26
Eu(DBM) ₂ (TPPO) ₂ Cl $C_{66}H_{54}ClEuO_6P_2$	1193,23	1193,34
Eu(DBM)(TTA)(TPPO) ₂ Cl $C_{59}H_{47}ClEuF_3O_6P_2S$	1191,14	1191,20
Eu(BTFA)(TPPO) ₃ Cl ₂ $C_{64}H_{52}Cl_2EuF_3O_5P_3$	1274,16	1274,31
Eu(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ Cl $C_{56}H_{44}ClEuF_6O_6P_2$	1177,14	1176,98
EuCl ₃ (TPPO) ₄ (H ₂ O) ₃ $C_{72}H_{66}Cl_3EuO_7P_4$	1425,20	1425,23
Eu(TTA)(TPPO) ₃ Cl ₂ $C_{62}H_{50}Cl_2EuF_3O_5P_3S$	1280,11	1279,98
Eu(TTA)(BTFA)(TPPO) ₂ Cl $C_{54}H_{42}ClEuF_6O_6P_2S$	1181,10	1183,16
Eu(TTA)(BTFA)(DBM)(TPPO) ₂ via Cl $C_{69}H_{54}EuF_6O_8P_2S$	1372,21	1372,24
Eu(DBM)(TPPO) ₃ Cl ₂ $C_{69}H_{57}Cl_2EuO_5P_3$	1282,20	1282,13
Eu(DBM)(BTFA)(TPPO) ₂ Cl $C_{61}H_{49}ClEuF_3O_6P_2$	1185,19	1185,26
Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂ via	1372,21	1372,31

Cl C ₆₉ H ₅₄ EuF ₆ O ₈ P ₂ S		
[EuCl ₂ (TPPO) ₄ ·3H ₂ O]Cl C ₇₂ H ₆₆ Cl ₃ EuO ₇ P ₄	1424,20	1425,23
Eu(TTA)(TPPO) ₃ Cl ₂ C ₆₂ H ₅₀ Cl ₂ EuF ₃ O ₅ P ₃ S	1280,11	1279,98
Eu(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂ Cl C ₅₄ H ₄₂ ClEuF ₆ O ₆ P ₂ S	1183,10	1183,16
Eu(TTA) ₂ (TPPO) ₂ Cl C ₅₂ H ₄₀ ClEuF ₆ O ₆ P ₂ S ₂	1189,05	1189,13
Eu(DBM)(TPPO) ₃ Cl ₂ C ₆₉ H ₅₇ Cl ₂ EuO ₅ P ₃	1282,20	1283,13
Eu(DBM)(BTFA)(TPPO) ₂ Cl C ₆₁ H ₄₉ ClEuF ₃ O ₆ P ₂	1185,19	1185,26
Eu(DBM) ₂ (TPPO) ₂ Cl C ₆₆ H ₅₄ ClEuO ₆ P ₂	1193,23	1193,34
Eu(DBM)(TTA)(TPPO) ₂ Cl C ₅₉ H ₄₇ ClEuF ₃ O ₆ P ₂ S	1191,14	1191,20
Eu(BTFA)(TPPO) ₃ Cl ₂ C ₆₄ H ₅₂ Cl ₂ EuF ₃ O ₅ P ₃	1274,16	1274,31
Eu(BTFA) ₂ (TPPO) ₂ Cl C ₅₆ H ₄₄ ClEuF ₆ O ₆ P ₂	1177,14	1176,98