

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Eduarda Couto Queiroz

Síntese, caracterização e estudo fotofísico de complexos de lantanídeos contendo ligantes cromóforos com potencial aplicação em dispositivos luminescentes

Juiz de Fora

2024

Eduarda Couto Queiroz

Síntese, caracterização e estudo fotofísico de complexos de lantanídeos contendo ligantes cromóforos com potencial aplicação em dispositivos luminescentes

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito para a obtenção do grau de Doutorado em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Profa. Dra. Flávia Cavalieri Machado

Juiz de Fora

2024

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Queiroz, Eduarda Couto.

Síntese, caracterização e estudo fotofísico de complexos de lantanídeos contendo ligantes cromóforos com potencial aplicação em dispositivos luminescentes / Eduarda Couto Queiroz. -- 2024. 196 f.

Orientador: Flávia Cavalieri Machado

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.

1. Lantanídeos. 2. OLEDs. 3. Beta-dicetonas. 4. Ligantes carboxilatos. 5. Fotoluminescência. I. Machado, Flávia Cavalieri, orient. II. Título.

Eduarda Couto Queiroz

Síntese, caracterização e estudo fotofísico de complexos de lantanídeos contendo ligantes cromóforos com potencial aplicação em dispositivos luminescentes

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química. Área de concentração: Química.

Aprovada em 26 de agosto de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Flávia Cavalieri Machado - Orientadora
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari
Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Dr. Willian Ricardo Rocha
Universidade Federal de Minas Gerais

Profa. Dra. Maribel Coromoto Navarro Acosta
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Alexandre Cuin
Universidade Federal de Juiz de Fora



Documento assinado eletronicamente por **Flavia Cavalieri Machado, Professor(a)**, em 26/08/2024, às 17:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maribel Coromoto Navarro Acosta, Professor(a)**, em 26/08/2024, às 17:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jefferson Luis Ferrari, Usuário Externo**, em 26/08/2024, às 17:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **WILLIAN RICARDO ROCHA, Usuário Externo**, em 26/08/2024, às 18:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Cuin, Professor(a)**, em 26/08/2024, às 18:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1935470** e o código CRC **011B8D7A**.

Dedico esse trabalho aos meus pais, César e Dagmar, e ao meu marido, Luiz Eduardo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, César e Dagmar, e ao meu marido Luiz Eduardo pelo apoio e por sempre terem acreditado em mim, sem eles nada disso seria possível. Aos meus primos Ana Carolina, Thales, Isabella e a toda a minha família que sempre estiveram comigo. Aos meus amigos que durante essa jornada estiveram serem presentes. A minha orientadora Dra. Flávia Cavaleri Machado pela confiança. Aos professores Dr. Lippy Faria Marques, Dr. Douglas Faza Franco, Dra. Rita de Cássia de Oliveira Sebastião, Dr. Ricardo Freire. A Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) e aos órgãos de fomento, CAPES, FAPEMIG E CNPq.

“O conhecimento é a chave para a liberdade.” (George Washington Carver)

RESUMO

Neste trabalho, foram sintetizados e caracterizados novos complexos de lantanídeos contendo ligantes dicarboxilatos e ligantes nitrogenados neutros, além de complexos de Eu(III) contendo ligantes β -dicetonas e ligantes nitrogenados neutros, com o objetivo de serem utilizados em Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMLCs). Os complexos metálicos foram caracterizados, e suas propriedades luminescentes foram estudadas. Esses complexos metálicos apresentaram estruturas químicas distintas com fórmulas gerais de $[\text{Ln}(\text{Furan})(44\text{Dmbpy})(\text{NO}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ln}_2(\text{Biq})_3(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu(III)}$, Tb(III) e Gd(III) , $44\text{Dmbpy} = 4,4'$ -dimetil-2,2'-bipiridina, $\text{Furan} = 2,5$ -furanodicarboxílico, $\text{Biq} = \text{ácido } 2,2'$ -biquinolina-4,4'-dicarboxílico) e $[\text{Sm}(\text{Phen})(\text{Chelo})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Phen} = \text{fenantrolina}$, $\text{Chelo} = \text{ácido quelidônico}$) para os dicarboxilatos. Enquanto que, para os β -dicetonatos, os complexos metálicos apresentaram as seguintes fórmulas: $[\text{Eu}(\text{TFB})_355\text{Dmbpy}]$, $[\text{Eu}(\text{TTA})_355\text{Dmbpy}]$, $[\text{Eu}_2(\text{TTA})_8]^{2-} \cdot \text{TMDP}^{2+}$, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TMDP}]$, $[\text{Eu}(\text{TFB})_3\text{TMDP}]$, $[\text{Eu}(\text{TFB})_4]^- \cdot (66\text{Dmbpy})^+$, $[\text{Eu}(\text{TFB})_3\text{Bato}]$ e $[\text{Eu}_2(\text{TTA})_6\text{Pyra}]$ ($\text{TFB} = 4,4,4$ -trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona, $\text{TTA} = 2$ -tenoiltrifluoroacetona, $55\text{Dmbpy} = 5,5'$ -dimetil-2,2'-bipiridina, $\text{TMDP} = 4,4'$ -trimetilenodipiridina, $66\text{Dmbpy} = 6,6'$ -dimetil-2,2'-bipiridina, $\text{Bato} = \text{batofenantrolina}$, $\text{Pyra} = \text{pirazina carboxiamida}$). O processo de transferência de energia entre o ligante e o íon Ln(III) foi estudado por meio de análises fotoluminescentes, e a eficiência quântica (η) foi calculada para os complexos de Eu(III). Os complexos metálicos β -dicetonatos apresentaram alta eficiência quântica, com destaque para o complexo $[\text{Eu}(\text{TFB})_355\text{Dmbpy}]$, que atingiu a maior eficiência quântica de 68,92%. Devido à alta luminescência, os complexos $[\text{Eu}(\text{TFB})_355\text{Dmbpy}]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_355\text{Dmbpy}]$ foram utilizados na fabricação de OLEDs (diodos orgânicos emissores de luz) com diferentes arquiteturas, resultando em dispositivos com alta pureza de cor e luminância. Os OLEDs mais eficientes apresentaram luminâncias de 883 e 2291 cd/m^2 para os complexos metálicos $[\text{Eu}(\text{TFB})_355\text{Dmbpy}]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_355\text{Dmbpy}]$, respectivamente. O complexo $[\text{Eu}(\text{TFB})_4]^- \cdot (66\text{Dmbpy})^+$ apresenta um caráter iônico e, por isso, foi utilizado na fabricação de LECs (light-emitting electrochemical cell), apresentando propriedades luminescentes. Contudo, a emissão foi imperceptível ao olho humano devido à baixa eficiência desse dispositivo.

Palavras-chave: Lantanídeos; OLEDs; β -dicetonas; ligantes carboxilatos; fotoluminescência.

ABSTRACT

In this work, new lanthanide complexes containing dicarboxylate ligands and neutral nitrogen ligands, as well as Eu(III) complexes containing β -diketone ligands and neutral nitrogen ligands, were synthesized and characterized for use in Light-Converting Molecular Devices (LCMDs). The complexes were characterized, and their luminescent properties were studied. These complexes exhibited distinct chemical structures with general formulas of $[\text{Ln}(\text{Furan})(44\text{Dmbpy})(\text{NO}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ln}_2(\text{Biq})_3(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu(III)}$, Tb(III) , and Gd(III)), $44\text{Dmbpy} = 4,4'$ -dimethyl-2,2'-bipyridine, $\text{Furan} = 2,5$ -furandicarboxylic acid, $\text{Biq} = 2,2'$ -biquinoline-4,4'-dicarboxylic acid, and $[\text{Sm}(\text{Phen})(\text{Chelo})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Phen} = \text{phenanthroline}$, $\text{Chelo} = \text{chelidonic acid}$) for the dicarboxylates. For the β -diketonates, the complexes had the following formulas: $[\text{Eu}(\text{TFB})_355\text{Dmbpy}]$, $[\text{Eu}(\text{TTA})_355\text{Dmbpy}]$, $[\text{Eu}_2(\text{TTA})_8]^{2-} \cdot \text{TMDP}^{2+}$, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TMDP}]$, $[\text{Eu}(\text{TFB})_3\text{TMDP}]$, $[\text{Eu}(\text{TFB})_4]^- \cdot (66\text{Dmbpy})^+$, $[\text{Eu}(\text{TFB})_3\text{Bato}]$, and $[\text{Eu}_2(\text{TTA})_6\text{Pyra}]$ ($\text{TFB} = 4,4,4$ -trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione, $\text{TTA} = 2$ -thenoyltrifluoroacetone, $55\text{Dmbpy} = 5,5'$ -dimethyl-2,2'-bipyridine, $\text{TMDP} = 4,4'$ -trimethylenedipyridine, $66\text{Dmbpy} = 6,6'$ -dimethyl-2,2'-bipyridine, $\text{Bato} = \text{bathophenanthroline}$, $\text{Pyra} = \text{pyrazinecarboxamide}$). The energy transfer process between the ligand $\rightarrow \text{Ln(III)}$ was studied through photoluminescent analyses, and the quantum efficiency (η) was calculated for the Eu(III) complexes. The β -diketonate complexes exhibited high quantum efficiency, with $[\text{Eu}(\text{TFB})_355\text{Dmbpy}]$ achieving the highest quantum efficiency of 68.92%. Due to their high luminescence, the complexes $[\text{Eu}(\text{TFB})_355\text{Dmbpy}]$ and $[\text{Eu}(\text{TTA})_355\text{Dmbpy}]$ were used in OLEDs (organic light-emitting diodes) with different architectures, resulting in devices with high color purity and luminance. The most efficient OLEDs showed luminance of 883 and 2291 cd/m^2 for complexes $[\text{Eu}(\text{TFB})_355\text{Dmbpy}]$ and $[\text{Eu}(\text{TTA})_355\text{Dmbpy}]$, respectively. The $[\text{Eu}(\text{TFB})_4]^- \cdot (66\text{Dmbpy})^+$ complex, having an ionic character, was used in the fabrication of LECs (light-emitting electrochemical cells), exhibiting luminescent properties. However, the emission was imperceptible to the human eye due to the low efficiency of the device.

Keywords: Lanthanides; OLEDs; β -diketones; carboxylate ligands; photoluminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Diagrama dos níveis de energia parcial para Eu(III), Tb(III) e Gd(III).....	27
Figura 2 - Representação esquemática do efeito antena.....	28
Figura 3 - Diagrama de Jablonski para Eu(III), Tb(III) e Gd(III).	29
Figura 4 - Relaxamento do estado excitado do Tb(III) e do Eu(III) através da excitação de vibrações dos grupos O-H e C-H, respectivamente.....	30
Figura 5 - Estrutura do primeiro OLED de (A) 1 camada e (B) duas camadas.....	35
Figura 6 - Estrutura dos OLEDs de multicamadas.....	36
Figura 7 - Estruturas das moléculas (A) Alq3 e (B) CuPc.	37
Figura 8 - Estruturas das moléculas (A) BCP, (B) TMPYPB e (C) β -NPB.....	38
Figura 9 - Esquema do processo de eletroluminescência nos OLEDs.	39
Figura 10 - Estrutura do CBP.	40
Figura 11 - Arquitetura do LEEC.....	41
Figura 12 - Esquema de funcionamento da LEEC.	42
Figura 13 - Estrutura do PEDOT: PSS.....	43
Figura 14 - Estruturas dos ligantes ácidos dicarboxílicos, β -dicetonas e nitrogenados neutros.	44
Figura 15 - Esquema de síntese solvotérmica.	52
Figura 16 - Imagens no microscópio dos cristais EuTTATMDP: (A) antes da recristalização e (B) depois da recristalização.....	54
Figura 17 - Esquema de reação para os complexos de Eu(III) com os ligantes TTA ou TFB e o ligante 55Dmbpy.	55
Figura 18 - Imagens (A) da câmara onde foram depositados os materiais orgânicos, (B) da câmara para a deposição do Al, (C) do EuTTA55Dmbpy no cadinho utilizado para a evaporação e (D) do suporte para os substratos de vidro.	57
Figura 19 - Equipamento de spin coating.....	58
Figura 20 - Eletrodos antes e depois do polimento.	59
Figura 21 - Espectros na região do infravermelho (A) 44Dmby, (B) Na ₂ Biph e (C) TbBiph44Dmbpy(EtOH).....	61
Figura 22 - Espectros Raman dos ligantes (A) 44Dmby, (B) Na ₂ Biph e do complexo (C) TbBiph44Dmbpy(EtOH).....	63
Figura 23 - Espectros na região do infravermelho (A) Na ₂ Furan, (B) 44Dmby e (C) TbFuran44Dmbpy.	65

Figura 24 - Espectros na região do infravermelho dos complexos (A) EuFuran44Dmbpy e (B) GdFuran44Dmbpy.....	66
Figura 25 - Espectros Raman (A) Na ₂ Furan, (B) 44Dmbpy e (C) TbFuran44Dmbpy.	68
Figura 26 - Espectros Raman dos complexos (A) EuFuran44Dmbpy e (B) GdFuran44Dmbpy.	69
Figura 27 - Curvas TG e DTA para os complexos (A) TbFuran44Dmbpy, (B) EuFuran44Dmbpy e (C) GdFuran44Dmbpy.	71
Figura 28 - Difratoogramas dos ligantes (A) Furan, (B) 44Dmbpy e do complexo (C) TbFuran44Dmbpy..	72
Figura 29 - Difratoogramas dos complexos (A) EuFuran44Dmbpy e (B) GdFuran44Dmbpy.	73
Figura 30 - Espectros na região do infravermelho (A) do ligante K ₂ Biq e dos complexos (B) EuBiq44Dmbpy e (C) TbBiq44Dmbpy.....	75
Figura 31- Espectros na região do infravermelho dos complexos (A) EuBiqDMF, (B) TbBiqDMF e (C) GdBiqDMF.....	76
Figura 32 - Espectros Raman do ligante (A) K ₂ Biq e dos complexos (B) EuBiq44Dmbpy e (C) TbBiq44Dmbpy.....	78
Figura 33 -Espectros Raman dos complexos (A) EuBiqDMF, (B) TbBiqDMF e (C) GdBiqDMF.....	79
Figura 34 - Curvas termogravimétricas para os complexos (A) TbBiqDMF, (B) EuBiqDMF e (C) GdBiqDMF.	81
Figura 35 - Difratoogramas para o ligante (A) K ₂ Biq, para o complexo (B) EuBiqDMF, e o difratograma simulado do complexo (C) [Er ₂ (Biq) ₃ (DMF) ₃ (H ₂ O)]·DMF·H ₂ O.....	82
Figura 36 - Espectro de fosforescência do complexo GdFuran44Dmbpy com excitação em 320 nm.	84
Figura 37 - Espectro de fosforescência do complexo GdBiqDMF com excitação em 370 nm.	85
Figura 38 - Espectros de excitação dos complexos (A) EuFuran44Dmbpy e (B) EuBiqDMF a 298 K.	86
Figura 39 - Espectros de emissão dos complexos (A) EuFuran44Dmbpy e (B) EuBiqDMF a 298K.	87
Figura 40 - Espectros da transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₀ dos complexos de Eu(III).	88
Figura 41 - Espectros de excitação e emissão do complexo TbFuran44Dmbpy.....	89
Figura 42 - Espectro de emissão do complexo TbBiqDMF.	90

Figura 43 - Diagrama de cromaticidade para os complexos de EuBiqDMF, EuFuran44Dmbpy e TbFuran44Dmbpy.....	91
Figura 44 - Curvas de decaimento radiativo para os complexos (A) EuFuran44Dmbpy e (B) EuBiqDMF.	92
Figura 45 - Curva de decaimento para o complexo TbFuran44Dmbpy.	93
Figura 46 - Espectros na região do infravermelho do (A) Na ₂ Chelo (B) Phen e (C) SmCheloPhen.	94
Figura 47 -Unidade assimétrica do composto SmCheloPhenMono. Elipsóides desenhados com 50% de probabilidade.	97
Figura 48 - Representação poliédrica do complexo de Sm(III) formado pela unidade [SmO ₈ N ₂].	98
Figura 49 - Expansão da cadeia polimérica do SmCheloPhenMono..	99
Figura 50 - Rede supramolecular 2D formada pelas ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas.	100
Figura 51 - Comparação entre os difratogramas dos compostos (A) policristalino e (B) do monocristal simulado.....	101
Figura 52 - (A) Unidade assimétrica da estrutura cristalina do complexo EuTTA55Dmbpy. As representações ORTEP mostram elipsóides desenhados com 25% de probabilidade. (B) Representação poliédrica da esfera de coordenação do Eu(III) formada pela unidade [EuO ₆ N ₂].	104
Figura 53 - (A) Unidade assimétrica da estrutura cristalina do complexo EuTFB55Dmbpy. As representações ORTEP mostram elipsóides desenhados com 25% de probabilidade. (B) Representação poliédrica da esfera de coordenação do Eu(III) formada pela unidade [EuO ₆ N ₂].	104
Figura 54 - Unidade assimétrica da estrutura cristalina do complexo EuTFBBato. As representações ORTEP mostram elipsóides desenhados com 25% de probabilidade. (B) Representação poliédrica da esfera de coordenação do Eu(III) formada pela unidade [EuO ₆ N ₂].	105
Figura 55 - Ligações de hidrogênio clássicas e não clássicas responsáveis pela formação de estruturas bimetalicas supramoleculares e pela estabilização do empacotamento cristalino dos compostos (A) EuTTA55Dmbpy e (B) EuTFB55Dmbpy..	107
Figura 56 - (A) Ligações de hidrogênio do tipo clássica (C- F1···H50Ai e C- F2···H50Ai) e (B) estrutura supramolecular 3D do complexo EuTFBBato.	108

Figura 57- (A) Unidade assimétrica da estrutura cristalina EuTTATMDP. As representações ORTEP mostram elipsóides desenhados com 25% de probabilidade. (B) Representação poliédrica da geometria dos centros metálicos Eu1 e Eu2, formadas pela unidade [EuO ₈]...	110
Figura 58 - (A) Ligações de hidrogênio do tipo clássica (N1-H1...O4i) e (N1-H1...O7i) (C) e (B) estrutura supramolecular 2D do complexo EuTTATMDP.	112
Figura 59 - (A) Estrutura cristalina do complexo EuTFB66Dmbpy. As representações ORTEP mostram elipsóides desenhados com 25% de probabilidade. (B) Representação poliédrica da esfera de coordenação do Eu(III) formada pela unidade [EuO ₈].....	114
Figura 60 - (A) Ligação de hidrogênio do tipo clássica (C-H13...F3i) e (B) estrutura supramolecular 2D do complexo EuTFB66Dmbpy.	116
Figura 61 - (A) Unidade assimétrica da estrutura cristalina do complexo EuTTAPyra. As representações ORTEP mostram elipsóides desenhados com 25% de probabilidade. (B) Representação poliédrica da esfera de coordenação do Eu(III) formada pela unidade [EuO ₈ N ₁].	118
Figura 62 - (A) Ligações de hidrogênio do tipo clássica e (B) estrutura supramolecular 3D do complexo EuTTAPyra.....	120
Figura 63 - Difratoograma do complexo EuTFBTMDP.	121
Figura 64 - Espectros na região do infravermelho dos ligantes (A) TTA e (B) TFB.....	122
Figura 65 - Espectros na região do infravermelho do ligante (A) 55Dmbppy e dos complexos (B) EuTFB55Dmbpy e (C) EuTTA55Dmbpy.....	123
Figura 66 - Espectros na região do infravermelho do (A) TMDP, e dos complexos (B) EuTTATMDP e (C) EuTFBTMDP.....	125
Figura 67 - Espectros na região do infravermelho do (A) 66Dmbpy, (B) EuTFB66Dmbpy, (C) Bato e (D) EuTFBBato.	127
Figura 68 - Espectros na região do infravermelho do ligante (A) Pyra e do complexo (B) EuTTAPyra.....	129
Figura 69 - Espectros Raman dos ligantes (A) TTA e (B) TFB.....	130
Figura 70 - Espectros Raman do ligante (A) 55Dmbpy, e dos complexos (B) EuTFB55Dmbpy e (C) EuTTA55Dmbpy.....	131
Figura 71 - Espectros Raman do ligante (A) TMDP e dos complexos (B) EuTTATMDP e (C)EuTFBTMDP.....	132
Figura 72 - Espectros Raman do (A) 66Dmbpy, (B) EuTFB66Dmbpy, (C) Bato e (D) EuTFBBato.....	134
Figura 73 - Espectros Raman do ligante (A) Pyra e do complexo (B) EuTTAPyra.	135

Figura 74 - Curvas TG e DTA para os complexos (A) EuTFB55Dmbpy e (B) EuTTA55Dmbpy.	138
Figura 75 - Curvas TG e DTA para os complexos (A) EuTFBTMDP e (B) EuTTATMDP.	140
Figura 76 - Curvas TG e DTA para os complexos (A) EuTFB66Dmbpy e (B) EuTFBBato.	142
Figura 77 - Espectros de excitação dos complexos (A) EuTFB55Dmbpy, (B) EuTTA55Dmbpy, (C) EuTTATMDP e (D) EuTFBTMDP.	144
Figura 78 - Espectros de excitação dos complexos (A) EuTFB66Dmbpy, (B) EuTTABato, (C) EuTTAPyra.....	145
Figura 79 - Espectros de emissão dos complexos (A) EuTFB55Dmbpy, (B) EuTTA55Dmbpy, (C) EuTFBTMDP e (D) EuTTATMDP.	147
Figura 80 - Espectros de emissão dos complexos (A) EuTFB66Dmbpy, (B) EuTTABato, (C) EuTTAPyra.....	148
Figura 81- Espectros das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ a 77K para os complexos (A) EuTFB55Dmbpy, (B) EuTTA55Dmbpy, (C) EuTFBTMDP, (D) EuTTATMDP, (E) EuTTABato, (F) EuTTAPyra e (G) EuTFB66Dmbpy.	149
Figura 82 - Diagrama de cromaticidade para os complexos (A) EuTTA55Dmbpy e EuTFB55Dmbpy, (B) EuTFBTMDP e EuTTATMDP, (C) EuTFBBato e EuTTAPyra, e (D) EuTFB66Dmbpy.	150
Figura 83 - Curvas de decaimentos para os complexos (A) EuTFB55Dmbpy, (B)EuTTA55Dmbpy, (C) EuTFBTMDP, (D) EuTTATMDP, (E) EuTFB66Dmbpy, (F) EuTFBBato e (G) EuTTAPyra.	152
Figura 84 - Diagrama de transferência de energia para os complexos (A) EuTTA55Dmbpy e (B) EuTFB55Dmbpy.	156
Figura 85 - (A) Espectro de absorção na região do UV-VIS do filme do complexo Eu1 e (B) determinação do gap óptico para o filme Eu1.	158
Figura 86 - (A) Espectro de absorção na região do UV-VIS do filme do complexo Eu2 e (B) determinação do gap óptico para o filme Eu2.	158
Figura 87- Diagrama de energia com HOMO, LUMO, Eg, IP e EA.	159
Figura 88 - Voltamograma cíclico do complexo Eu1 com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹	160
Figura 89 - Voltamograma cíclico do complexo Eu2 com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹	160
Figura 90 - Arquitetura do OLED 1.	162
Figura 91 - Diagrama dos níveis de energia para o OLED 1.	162

Figura 92 - (A) Espectros de emissão do OLED 1 sob as tensões de 28, 29 e 30 V e (B) imagem do OLED 1 sob a tensão de 28 V.	163
Figura 93 - Gráficos (A) da densidade de corrente em relação à luminância e (B) da densidade de corrente em relação à eficiência de corrente para o OLED 1.	164
Figura 94 - Diagrama de cromaticidade para o OLED 1.....	166
Figura 95 - Arquitetura do (A) OLED 2 e (B) OLED 3.....	167
Figura 96 - Diagrama dos níveis de energia para os OLEDs 2 e 3.	167
Figura 97 - (A) Espectros de emissão dos OLEDs 2 e 3 e imagens dos OLEDs (B) 2 e (C) 3.	168
Figura 98 - Gráficos (A) da densidade de corrente em relação à luminância e (B) da densidade de corrente em relação à eficiência de corrente para os OLEDs 2 e 3.	169
Figura 99 - Diagrama de cromaticidade para os OLEDs 2 e 3.....	170
Figura 100 - Arquitetura dos OLEDs (A) 4 e (B) 5.....	171
Figura 101 - Diagrama dos níveis de energia para os OLEDs 4 e 5.	171
Figura 102 - (A) Espectros de emissão dos OLEDs 4 e 5, e imagens dos OLEDs (B) 4 e (C) 5.	172
Figura 103 - Gráficos (A) da densidade de corrente em relação à luminância e (B) da densidade de corrente em relação à eficiência de corrente para os OLEDs 4 e 5.	173
Figura 104 - Diagrama de cromaticidade para os OLEDs 4 e 5.....	175
Figura 105 - Arquitetura do OLED 6.	176
Figura 106 - Diagrama dos níveis de energia para o OLED 6.	176
Figura 107 - (A) Espectros de emissão e (B) imagem do OLED 6.....	177
Figura 108 - Gráficos (A) da densidade de corrente em relação à luminância e (B) da densidade de corrente em relação à eficiência de corrente para o OLED 6.	178
Figura 109 - Diagrama de cromaticidade para o OLED 6.....	179
Figura 110 - Voltamograma cíclico do complexo EuTFB66Dmbpy.	180
Figura 111 - Arquitetura do dispositivo (A) com PEDOT:PSS e (B) sem PEDOT:PSS.....	181
Figura 112 - Gráfico de tensão versus corrente para os dispositivos, mostrando as diferentes concentrações de 10, 50 e 100 mg/mL do complexo EuTFB66Dmbpy.....	181
Figura 113 - Gráfico de tensão versus corrente para os dispositivos contendo PEDOT:PSS e o complexo com concentrações de 10, 50 e 100 mg/mL.....	182
Figura 114 - Imagem de microscopia óptica do dispositivo contendo 50 mg/mL do complexo EuTFB66Dmbpy sob luz UV.	183

Figura 115 - Gráfico de tensão versus corrente para os dispositivos com 50 e 100 μL da solução do complexo EuTFB66Dmbpy.....	184
Figura 116 - Gráfico de tensão versus potência luminosa do dispositivo utilizando 100 μL da solução do complexo EuTFB66Dmbpy.	185

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Configuração eletrônica dos lantanídeos e dos íons Ln(III).	25
Tabela 2 - Valores dos estiramentos $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$, $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$ e do $\Delta\nu$, obtidos através dos espectros na região do infravermelho.	67
Tabela 3 - Análise elementar dos complexos TbFuran44Dmbpy, EuFuran44Dmbpy e GdFuran44Dmbpy.	70
Tabela 4 - Valores dos estiramentos $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$, $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$ e do $\Delta\nu$, obtidos através dos espectros na região do infravermelho para o K_2Biq e os complexos EuBiqDMF, TbBiqDMF e GdBiqDMF.	77
Tabela 5 - Análise elementar dos complexos EuBiqDMF, TbBiqDMF e GdBiqDMF.	80
Tabela 6 - Coordenadas X e Y do CIE para os complexos EuBiqDMF, EuFuran44Dmbpy e TbFuran44Dmbpy.	92
Tabela 7 - Dados cristalográficos para o composto SmCheloPhenMono.	96
Tabela 8 - Distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio no complexo SmCheloPhenMono.	99
Tabela 9 - Dados cristalográficos para o EuTTA55Dmbpy, EuTFB55Dmbpy e EuTFBBato.	102
Tabela 10 - Distâncias de ligação selecionadas (Å) para os complexos EuTTA55Dmbpy, EuTFB55Dmbpy e EuTFBBato.	106
Tabela 11 - Dados cristalográficos e parâmetros da coleta e do refinamento estrutural para o complexo EuTTATMDP.	109
Tabela 12 - Distâncias de ligação selecionadas (Å) para o complexo EuTTATMDP.	111
Tabela 13 - Dados cristalográficos para o complexo EuTFB66Dmbpy.	113
Tabela 14 - Distâncias de ligação selecionadas (Å) para o complexo EuTFB66Dmbpy.	115
Tabela 15 - Dados cristalográficos para o complexo EuTTAPyra.	117
Tabela 16 - Distâncias de ligação selecionadas (Å) para o complexo EuTTAPyra.	119
Tabela 17 - Análise elementar dos complexos de Eu(III) com os ligantes β -dicetonatos e ligantes nitrogenados neutros.	137
Tabela 18 - Coordenadas X e Y para os complexos de Eu(III) com ligantes β -dicetonatos e ligantes neutros nitrogenados.	151
Tabela 19 - Valores dos parâmetros de intensidade experimentais de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4), taxas de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), tempo de vida (τ) e eficiência quântica (η) para os complexos de Eu(III).	153

Tabela 20 - Valores calculados de transferência de energia intramolecular e taxas de retrotransferência para os complexos EuTTA55Dmbpy e EuTFB55Dmbpy.	155
Tabela 21 - Luminosidade, voltagem e densidade de corrente para alguns OLEDs com complexos de Eu(III) na camada emissora.....	165
Tabela 22 - Desempenho do OLED 1.	166
Tabela 23 - Desempenho dos OLEDs 2 e 3.....	170
Tabela 24 - Desempenho de alguns OLEDs descritos na literatura contendo complexos de Eu(III) e um material hospedeiro na camada emissora.	174
Tabela 25 - Desempenho dos OLEDs 4 e 5.....	175
Tabela 26 - Desempenho do OLED 6.	179

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ln(III)	Íon lantanídeo trivalente
DMCL	Dispositivos moleculares conversores de luz
OLEDs	<i>Organic light-emitting diode</i>
LEEC	<i>Light-emitting electrochemical cell</i>
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia
TADF	<i>Thermally activated delayed fluorescence</i>
TG	Análise termogravimétrica
DTA	Análise térmica diferencial
DRX	Difração de Raios X
IV	Infravermelho
CIE	Camada injetora de elétrons
CTE	Camada transportadora de elétrons
CE	Camada emissora
CTB	Camada transportadora de buracos
CIB	Camada injetora de buracos
ITO	Óxido de índio e estanho
Biph	Ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico
Biq	Ácido 2,2'-biquinolina-4,4'-dicarboxílico
Furan	2,5-furanodicarboxílico
Chelo	Ácido quelidônico
K ₂ Biq	2,2'-biquinolina-4,4'-dicarboxílico dipotássio trihidratado
TFB	4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona
TTA	2-tenoiltrifluoroacetona
Phen	Fenantrolina
44Dmbpy	4,4-dimetil-2,2'-bipiridina
55Dmbpy	5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina
66 Dmbpy	6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina
Bato	Batofenantrolina
TMDP	4,4'-trimetilenodipiridina
Pyra	Pirazina carboxiamida
PEDOT:PSS	Poli(2,3-dihidrotiofeno-1,4-dioxina)-poli(estireno sulfonato)

CBP	4,4'-Bis(N-carbazolil)-1,1'-bifenil
Alq3	Tris(8-hidroxiquinolato) de alumínio
BCP	2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina
TMPYPB	1,3,5-Tri[(3-piridil)-fen-3-il]benzeno
β -NPB	<i>N,N'</i> -Bis(naftalen-2-il)- <i>N,N'</i> -bis(fenil)benzidina
CuPC	ftalocianina de cobre(II)
ETOH	Álcool etílico
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional

LISTA DE SÍMBOLOS

ν	Estiramento
A_{rad}	Taxas de decaimento radiativo
A_{Nrad}	Taxas de decaimento não radiativo
A_{Total}	Taxas de decaimento total
Ω_{λ}	Parâmetros de Intensidade de Judd-Ofelt
η	Eficiência quântica
$A_{0 \rightarrow J}$	Coefficiente de emissão espontânea de Einstein
τ	Tempo de vida
I	Intensidade de emissão
t	Tempo
k_1	Constante de velocidade do processo de decaimento de energia
λ	Comprimento de onda
ΔE	Variação de energia
ω	Frequência angular da transição
χ	Fator de Lorentz
S_0	Estado singleto fundamental
S_1	Estado singleto excitado
T_1	Estado tripleto excitado
e	Carga do elétron
c	Velocidade da luz
	Constante de Planck reduzida
n	Índice de refração do meio
l	Número quântico do momento angular orbital
n	Número quântico principal
m_l	Número quântico magnético
m_s	Número quântico de spin
L	Momento angular orbital total
S	Momento angular de spin total
J	Momento angular total orbital-spin

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
1.1 ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS AROMÁTICOS	30
1.2 BETA-DICETONAS	31
1.3 PARÂMETROS DE INTENSIDADE EXPERIMENTAL PARA OS COMPLEXOS DE EURÓPIO(III)	32
1.4 TEMPO DE VIDA DE DECAIMENTO DOS COMPLEXOS DE LANTANÍDEO(III) ..	34
1.5 OLEDs (<i>ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES</i> - DIODOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ).....	34
1.6 LEEC	41
2 OBJETIVO	45
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1 REAGENTES	46
3.2 MÉTODOS INSTRUMENTAIS.....	46
3.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).....	47
3.2.2 Espectroscopia Raman.....	47
3.2.3 Análise elementar	47
3.2.4 Análise térmica	47
3.2.5 Difração de Raios X por monocristal	48
3.2.6 Difração de raios X por policristais.....	48
3.2.7 Espectros de emissão, excitação e tempo de vida	48
3.2.8 UV-VIS.....	49
3.2.9 Voltametria cíclica.....	49
3.2.10 Caracterização dos dispositivos.....	49
3.3 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE LANTANÍDEO(III).....	50
3.3.1 Síntese do complexo TbBiph44Dmbpy.....	50
3.3.2 Síntese do complexo TbBiph44Dmbpy(ETOH)	50

3.3.3 Síntese do complexo LnFuran44Dmbpy	50
3.3.4 Síntese do complexo EuBiq44Dmbpy.....	51
3.3.5 Síntese do complexo TbBiq44Dmbpy.....	51
3.3.6 Síntese do complexo TbBiq44Dmbpy(2).....	51
3.3.7 Síntese dos complexos de Ln(III) com os ligantes Biq em DMF.....	52
3.3.8 Síntese do complexo SmCheloPhen.....	53
3.3.9 Síntese do complexo EuTFB66Dmbpy	53
3.3.10 Síntese do complexo EuTFBBato.....	53
3.3.11 Síntese do complexo EuTTATMDP.....	53
3.3.12 Síntese do complexo EuTFBTMDP	54
3.3.13 Síntese do complexo de EuTTAPyra.....	54
3.3.14 Síntese do complexo de EuTFB55Dmbpy	55
3.3.15 Síntese do complexo de EuTTA55Dmbpy	55
3.4 FABRICAÇÃO DOS OLEDs E LEECS.....	56
3.4.1 Limpeza do substrato de vidro.....	56
3.4.2 Deposição dos filmes finos nos OLEDs.....	56
3.4.3 Deposição dos filmes finos nas LEECs.....	57
3.4.3.1 Fabricação dos LEECs – Primeira série	57
3.4.3.2 Fabricação das LEECS – Segunda série.....	58
3.5 FABRICAÇÃO DO ELETRODO PARA VOLTAMETRIA CÍCLICA	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE LANTANÍDEO(III) COM OS LIGANTES BIPH E 44DMBPY	60
4.1.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	60
4.1.2 Espectroscopia Raman.....	62
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE LANTANÍDEO(III) COM OS LIGANTES FURAN E 44DMBPY	64
4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho.....	64

4.2.2 Espectroscopia Raman.....	67
4.2.3 Análise elementar	69
4.2.4 Análise térmica	70
4.2.5 Difração de Raios X por policristal	72
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE LANTANÍDEO(III) COM O LIGANTE BIQ	73
4.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	74
4.3.2 Espectroscopia Raman.....	78
4.3.3 Análise elementar	80
4.3.4 Análise térmica	80
4.3.5 Difração de Raios X por policristal	82
4.4 ESTUDOS FOTOFÍSICOS DOS COMPLEXOS DE LANTANÍDEO(III) CONTENDO LIGANTES DICARBOXÍLICOS	83
4.4.1 Fosforescência dos complexos de Gd(III)	83
4.4.2 Espectros de emissão e excitação para os complexos de Eu(III) e Tb(III).....	86
4.4.3 Decaimento da luminescência	92
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE SAMÁRIO(III) COM OS LIGANTES CHELO E PHEN	93
4.5.1 Caracterização do complexo na região do infravermelho	94
4.5.2 Difração de Raios X por monocristal	95
4.5.3 Difração de raios X por policristal	100
4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE EURÓPIO(III) COM LIGANTES NITROGENADOS NEUTROS E BETA-DICETONAS	101
4.6.1 Caracterização por difração de raios X por monocristal	101
4.6.2 Difração de raios X por policristal	121
4.6.3 Caracterização dos complexos de Eu(III) por espectroscopia na região do infravermelho.	122
4.6.4 Espectroscopia Raman.....	130

4.6.5 Análise elementar	136
4.6.6 Análise térmica	137
4.6.7 Espectro de emissão e excitação dos complexos de Eu(III).....	143
4.6.8 Decaimento da luminescência	151
4.7 MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA NOS COMPLEXOS DE EURÓPIO(III)	153
4.8 OLEDs	156
4.8.1 Espectroscopia UV-VIS	157
4.8.2 Voltametria cíclica.....	159
4.8.3 OLED 1	161
4.8.4 OLEDs 2 e 3	166
4.8.5 OLEDs 4 e 5	170
4.8.6 OLED 6	176
4.8.7 Fabricação das LEECs.....	179
4.8.7.1 Fabricação da primeira série de dispositivos.....	180
4.8.7.2 Fabricação da segunda série de dispositivos	183
5 CONCLUSÕES.....	186
REFERÊNCIAS	187
ANEXO A – Artigo publicado em periódico	196

1 INTRODUÇÃO

Os lantanídeos constituem um grupo de 15 metais, incluindo: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu. Estes elementos geralmente exibem um estado de oxidação +3, devido à blindagem dos elétrons $4f$. No entanto, estados de oxidação alternativos, como +2, +4 e, em casos raros, +5 (para o Pr em espécies gasosas) também foram relatados (KVASHNINA; BUTORIN; GLATZEL, 2011; ZHANG, QINGNAN *et al.*, 2016). Na Tabela 1, é apresentada a estrutura eletrônica dos lantanídeos e de seus íons no estado de oxidação +3 (MIYATA, 2014).

Tabela 1 - Configuração eletrônica dos lantanídeos e dos íons Ln(III).

Elemento	Configuração Ln	Configuração Ln(III)
Lantânio (La)	$[\text{Xe}]5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]$
Cério (Ce)	$[\text{Xe}]4f^1 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^1$
Praseodímio (pr)	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^2$
Neodímio (Nd)	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^3$
Promécio (Pm)	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^4$
Samário (Sm)	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^5$
Európio (Eu)	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^6$
Gadolínio (Gd)	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^7$
Térbio (Tb)	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^8$
Disprósio (Dy)	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^9$
Hólmio (Ho)	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10}$
Érbio (Er)	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{11}$
Túlio (Tm)	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{12}$
Itérbio (yb)	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{13}$
Lutécio (Lu)	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}$

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O orbital $4f$ é blindado pelos orbitais $5s^2$ e $5p^6$ preenchidos (ZIEKHRÜ; PHUCHO; INDIRA DEVI, 2021). Devido a isso, os lantanídeos apresentam características como emissão com linhas finas, gerando assim alta pureza de cor e longo tempo de vida (ms). Além disso, os

Ln(III) apresentam emissão em diferentes regiões do espectro de emissão, com emissão no vermelho para o Eu(III), no verde para o Tb(III) e no laranja para o Sm(III) (FENG; ZHANG, 2013). A transição $f-f$ é proibida por paridade (regra de Laporte); no entanto, essa transição é observada pela mistura dos estados $4f$ e $5d$ através do campo ligante (MIYATA, 2014). O desdobramento do campo ligante para os complexos de lantanídeos apresenta um desdobramento na ordem de centenas de cm^{-1} , devido a blindagem do orbital $4f$ (MIYATA, 2014; YIP et al., 2012). O desdobramento do campo ligante pode ser calculado a partir dos termos espectroscópicos. Na Figura 1, tem-se o diagrama parcial do nível de energia para os lantanídeos Tb(III), Gd(III) e Eu(III). Os termos espectroscópicos são calculados a partir das equações abaixo.

$$l = n - 1 \quad (1)$$

$$m_l = 2l + 1 \quad (2)$$

$$m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (3)$$

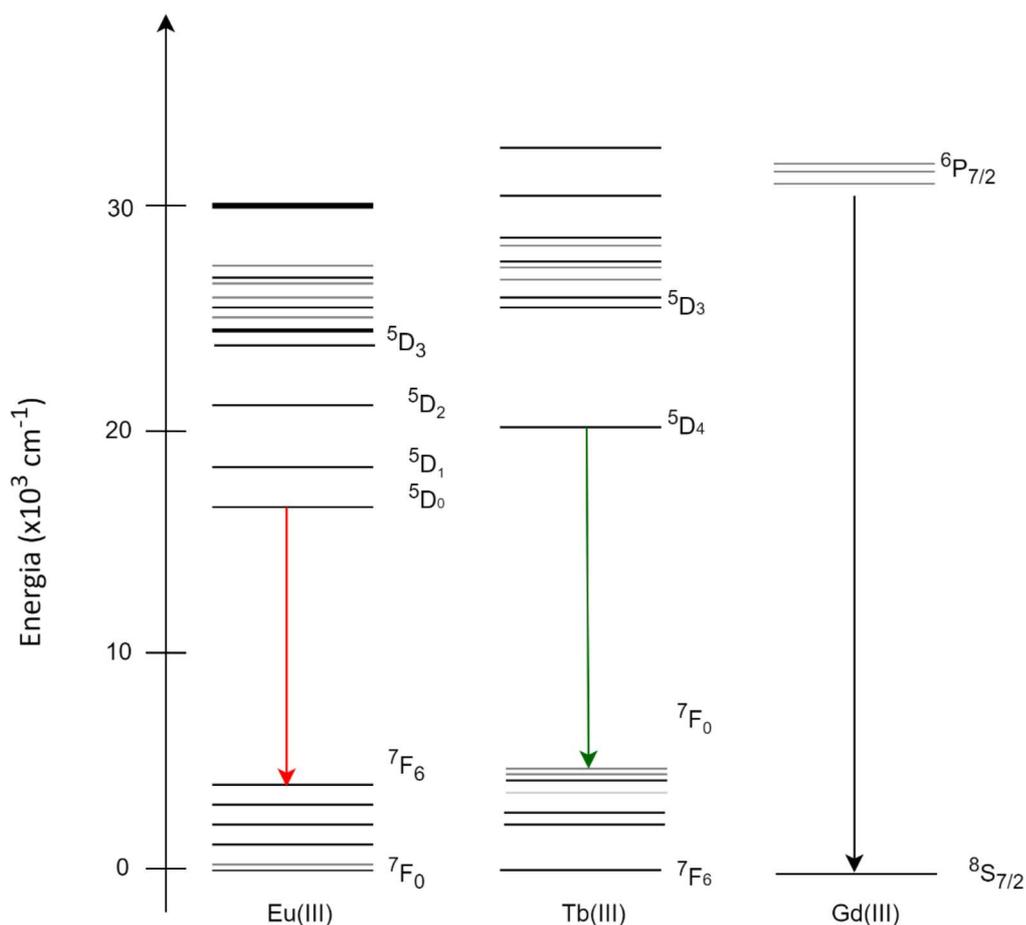
$$L = \sum_i l_i \quad (4)$$

$$S = m_s \hbar \quad (5)$$

$$J = (S + L) \quad (6)$$

Onde l é o número quântico do momento angular orbital, n é o número quântico principal, m_l é o número quântico magnético, m_s é o número quântico de spin, L é o momento angular orbital total, S é o momento angular de spin total, \hbar é a constante reduzida de Planck e J é o momento angular total orbital-spin. O acomplamento de Russell-Saunders são descritos como $^{2S+1}L_J$ para o íon livre Ln(III). Porém, a presença do ligante destrói a simetria esférica da estrutura eletrônica do Ln(III) e o nível J degenera-se em $2J+1$ (BETTENCOURT-DIAS, 2014; HANNINEN, 2011)

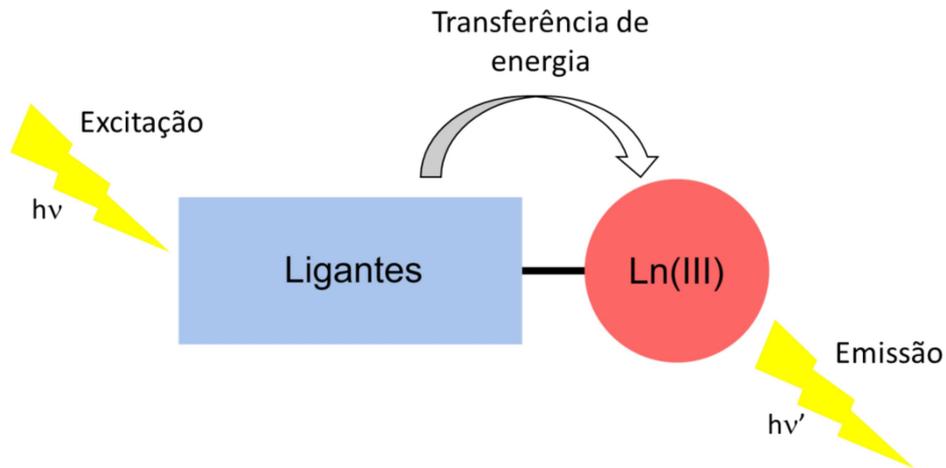
Figura 1- Diagrama dos níveis de energia parcial para Eu(III), Tb(III) e Gd(III).



Fonte: Adaptado SAFDAR *et al.*, (2020).

Devido a esses desdobramentos, os estados eletrônicos com paridades se misturam, causando um relaxamento nas regras de transição e permitindo parcialmente as transições por dipolo elétrico (BÜNZLI; ELISEEVA, 2010). No entanto, uma forma de aumentar a intensidade de emissão dos íons lantanídeos é a utilização de ligantes orgânicos que possuem grupos cromóforos, os quais transferirão energia para o Ln(III). Esse fenômeno é conhecido como efeito antena (Figura 2) (JUNKER *et al.*, 2018).

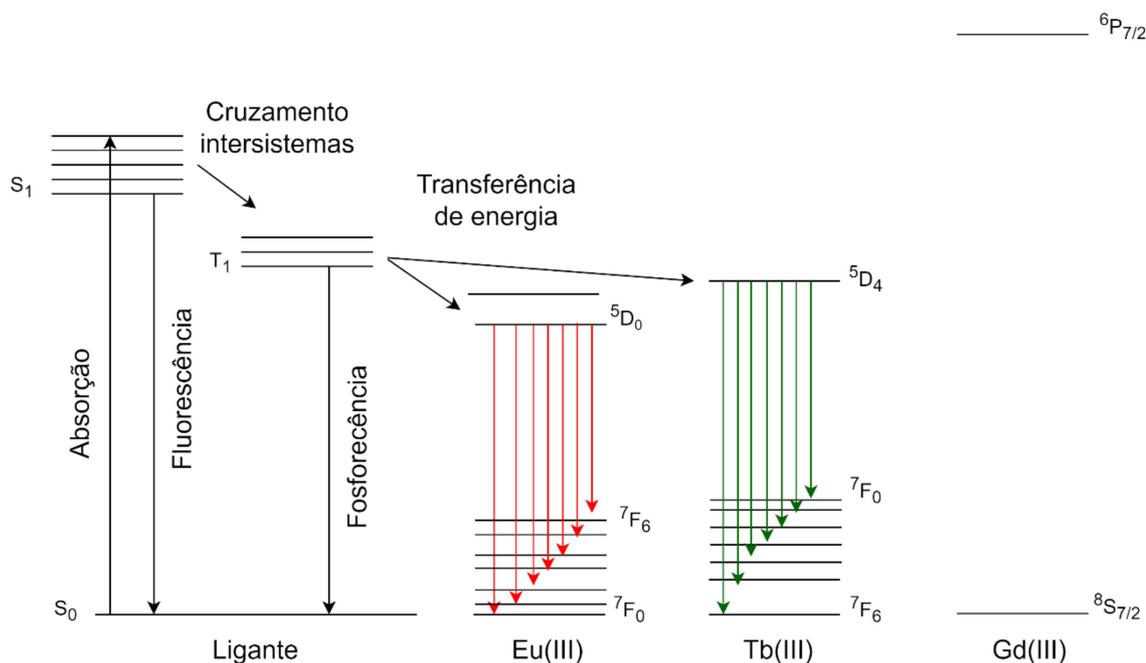
Figura 2 - Representação esquemática do efeito antena.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

As transferências de energia entre o ligante e o Ln(III) podem ser explicadas pelo diagrama de Jablonski (Figura 3). Nesse processo, o ligante orgânico absorve energia e é excitado do estado fundamental S_0 para o estado excitado singleto S_1 . Em seguida, a energia é transferida através de um cruzamento intersistema do estado singleto S_1 para o estado tripleto T_1 . Finalmente, a energia é transferida do estado tripleto T_1 para o estado excitado do íon lantanídeo, que então decai, emitindo luz ao retornar ao estado fundamental do Ln(III) (SAFDAR *et al.*, 2020).

Figura 3 - Diagrama de Jablonski para Eu(III), Tb(III) e Gd(III).

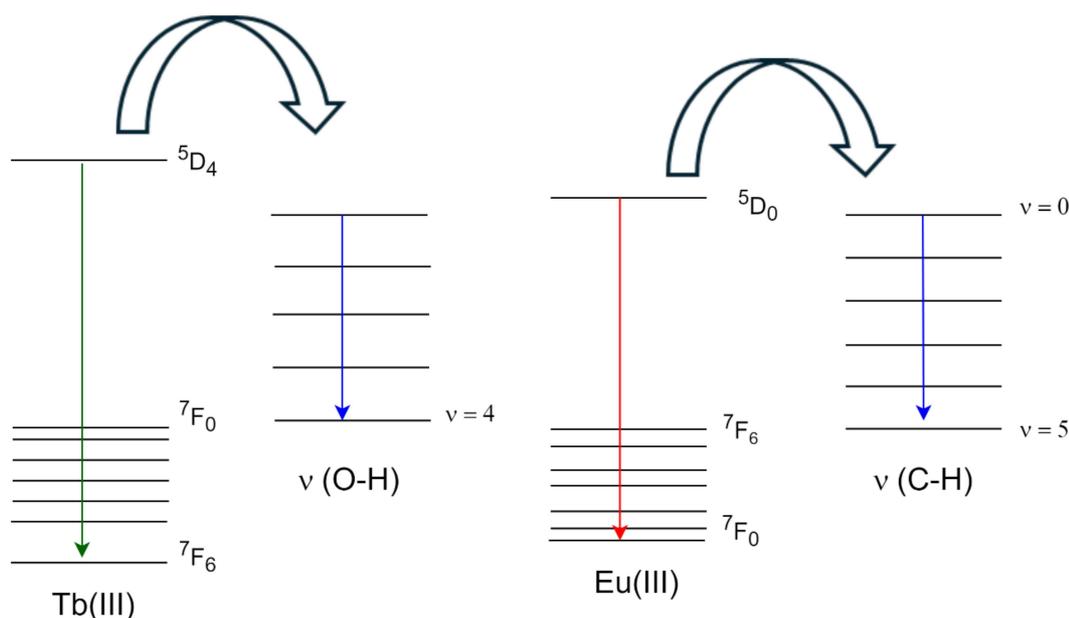


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

No entanto, vários decaimentos não radiativos podem ocorrer durante esse processo de sensibilização, como fluorescência, onde o decaimento ocorre do estado excitado singlete S_1 para o estado fundamental S_0 , a fosforescência, onde o decaimento ocorre do excitado tripleto T_1 para o estado fundamental S_0 , a retrotransferência, onde a transferência de energia ocorre entre o nível excitado do Ln(III) para o estado tripleto T_1 do ligante, e o decaimento vibracional, que pode ocorrer devido a coordenação de moléculas de água ao Ln(III) (Figura 4) (AULSEBROOK *et al.*, 2018). Esses decaimentos não radiativos afetam a intensidade de emissão da luz. Uma forma de evitar a retrotransferência é escolher um ligante que possua um estado tripleto com energia próxima à do íon Ln(III). No entanto, se o intervalo de energia (ΔE) entre o estado tripleto do ligante e o nível emissor do Ln(III) for menor ou igual a 1850 cm^{-1} , a retrotransferência é observada (BETTENCOURT-DIAS, 2014). A transferência entre o estado tripleto do ligante e o Gd(III) não é observada devido à energia do estado tripleto do ligante ser menor que a do nível emissor do Gd(III), que possui o menor nível excitado emissor ($6P_{7/2}$) com um valor de 32000 cm^{-1} (OYLUMLUOGLU, 2018). Outra forma de evitar o decaimento não radiativo é adicionar um ligante nitrogenado neutro para completar a esfera de coordenação do Ln(III), evitando assim a coordenação de moléculas de solvente, como a água, que apresentam decaimentos não radiativos causados pelo relaxamento vibracional do grupo O-H (QUEIROZ

et al., 2022). Além disso, o grupo C-H apresenta frequências vibracionais que combinam com o gap de energia do Eu(III) ($^5D_0 \rightarrow ^7F_6$), aumentando assim, os decaimentos não radiativos (Figura 4) (HASEGAWA; KITAGAWA, 2019).

Figura 4 - Relaxamento do estado excitado do Tb(III) e do Eu(III) através da excitação de vibrações dos grupos O-H e C-H, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Diversos complexos de Ln(III) foram relatados utilizando-se ligantes de diferentes classes, como β -dicetonas e ácidos carboxílicos aromáticos. Esses complexos metálicos são destacados por sua alta emissão de luz e pureza de cor (NEHRA *et al.*, 2022; UTOCHNIKOVA, V. V.; KUZMINA, 2016).

1.1 ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS AROMÁTICOS

Os complexos de Ln(III) contendo ligantes carboxilatos exibem características notáveis devido à forte afinidade dos íons carboxilatos por esses metais. Isso ocorre porque os Ln(III) são ácidos de Lewis duros, que preferem coordenar-se com bases de Lewis duras, como os átomos de oxigênio presentes nos ligantes carboxilatos. Esta afinidade resulta em complexos metálicos altamente estáveis apresentando diversos modos de coordenação, tais como monodentado, bidentado, quelato, ponte, entre outros, podendo formar redes metalorgânicas de

uma, duas ou três dimensões (ZHAI *et al.*, 2023). Além disso, vários ácidos carboxílicos apresentam estados tripletos com energia entre 20000-30000 cm^{-1} , valores estes compatíveis com os necessários para a transferência de energia entre o estado tripleto do ligante para o Eu(III) ($^5D_0 = 17200 \text{ cm}^{-1}$) e Tb(III) ($^5D_4 = 20400 \text{ cm}^{-1}$), o que resulta em complexos de Ln(III) com carboxilatos com alta intensidade de emissão. Os ácidos carboxílicos aromáticos permitem a adição de heteroátomos no anel aromático, o que pode afetar tanto as propriedades quanto a estrutura dos complexos metálicos formados. A influência desses substituintes no anel benzênico depende da natureza do átomo introduzido. Se o heteroátomo for um aceitador de elétrons, haverá um aumento na energia do estado excitado, impactando diretamente as propriedades eletrônicas e luminescentes do complexo (UTOCHNIKOVA; KUZMINA, 2016). Essas características fazem com que os complexos de Ln(III) com carboxilatos sejam excelentes candidatos como ligantes para complexos de Ln(III).

Devido à baixa solubilidade de alguns ácidos carboxílicos, um método de síntese muito utilizado é a síntese hidrotérmica ou solvotérmica, que ocorre em temperaturas e pressões (>1 bar) mais altas. Essas sínteses podem ser realizadas em soluções aquosas, solventes orgânicos ou na mistura destes solventes (HUANG, 2010).

1.2 BETA-DICETONAS

Os complexos de Ln(III) contendo β -dicetonas são extensivamente estudados devido às suas características notáveis, tais como a formação de complexos metálicos voláteis e termicamente estáveis. Além disso, o intervalo de energia entre o estado tripleto das β -dicetonas e o estado excitado do Eu(III) é ideal para evitar a retrotransferência de energia, garantindo uma eficiente emissão luminescente. Essas propriedades tornam esses complexos metálicos altamente relevantes para aplicações em diversas áreas tecnológicas (ILMI; IFTIKHAR, 2012). No entanto, as β -dicetonas com substituintes aromáticos não são eficientes sensibilizadores para o Tb(III), pois o estado tripleto do ligante possui energia inferior ao estado excitado 5D_4 (NEHRA *et al.*, 2022). Além dessas características, alguns ligantes β -dicetonatos apresentam o grupo CF_3 , que suprime os decaimentos não radiativos induzidos por grupos C-H, aumentando assim a eficiência de emissão dos complexos de Eu(III) (NEHRA *et al.*, 2022).

Essas características fazem com que os complexos metálicos com β -dicetonas exibam luminescência mais intensa do que os complexos metálicos com carboxilatos (ZHAO *et al.*, 2007) e fazem com que esses complexos metálicos contendo β -dicetonas sejam muito

utilizados como material na camada emissora de OLEDs (*organic light-emitting diodes*) (KORSHUNOV; AMBROZEVICH; KAREVA, 2019; MARQUES *et al.*, 2017; NEHRA *et al.*, 2022).

1.3 PARÂMETROS DE INTENSIDADE EXPERIMENTAL PARA OS COMPLEXOS DE EURÓPIO(III)

Os parâmetros de Judd-Ofelt, Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6), são determinados através das intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=2, 4$ e 6) do íon Eu(III). Utilizando os espectros de emissão dos complexos de Eu(III), pode-se estabelecer uma relação entre a intensidade ($I_{0 \rightarrow J}$), a energia de transição ($\hbar\omega_{0 \rightarrow J}$), o coeficiente de emissão de Einstein ($A_{0 \rightarrow J}$), a população do nível emissor 5D_0 (N_0) e as áreas de emissão correspondentes às transições do Eu(III) ($S_{0 \rightarrow J}$). Essa relação é expressa na eq. (7):

$$I_{0 \rightarrow J} = \hbar\omega_{0 \rightarrow J} A_{0 \rightarrow J} N_0 = S_{0 \rightarrow J} \quad (7)$$

A partir dessa equação, os valores de $A_{0 \rightarrow J}$ podem ser determinados utilizando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ como referência, uma vez que essa é uma transição de dipolo magnético e não sofre influência do campo cristalino, ou seja, sua intensidade independe do ambiente químico ao redor do Eu(III) (GUEDES, 2007). Com isso, é possível determinar os valores de $A_{0 \rightarrow J}$ para as transições de dipolo elétrico induzido (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}$) utilizando a eq. 8:

$$A_{0 \rightarrow J(exp)} = \left(\frac{\sigma_{0 \rightarrow 1}}{s_{0 \rightarrow 1}} \right) \left(\frac{s_{0 \rightarrow J}}{\sigma_{0 \rightarrow J}} \right) A_{0 \rightarrow 1} \quad (8)$$

Onde, $\sigma_{0 \rightarrow J}$ é a média das frequências de emissão das transições, também conhecido como baricentro (NASSAR; SERRA; SOUZA-AGUIAR, 1998). A eq. 9 apresenta o coeficiente de emissão espontânea de Einstein para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$:

$$A_{0 \rightarrow J} = 0,31 \cdot 10^{-11} n^3 \sigma^3 \quad (9)$$

Onde n é o índice de refração do meio. Com isso, tem-se que $A_{0 \rightarrow 1}$ é aproximadamente 50s^{-1} (GUEDES, 2007). O coeficiente de emissão espontânea de Einstein para os níveis emissores ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=2, 4$ e 6) são obtidos pela teoria padrão das intensidades (DE SÁ *et al.* 2000), eq. 10:

$$A_{0 \rightarrow J} = \frac{4e^2 \omega^3}{3\hbar c^3} \chi \frac{1}{(2J+1)} \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle \alpha J \| U^{(\lambda)} \| \alpha' J' \rangle^2 \quad (10)$$

Onde \hbar é a constante de Planck reduzida ($1,05 \times 10^{-27} \text{ erg.s}^{-1}$), χ é o termo de correção de Lorentz para o campo local (χ), e é a carga do elétron ($4,8063 \times 10^{-10} \text{ g.cm}^3.\text{s}^{-2}$), ω é a frequência angular da transição, c é a velocidade da luz ($2,9979 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$), n é o índice de refração do meio e χ é o parâmetro de intensidade experimental e os elementos de matriz reduzidos possuem valores de 0,0032 para a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, 0,0023 para ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ e 0,0002 para ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ (MONTEIRO, 2014). A_{rad} (taxa total das contribuições radiativas) é calculado pela soma dos coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{0 \rightarrow J}$ para as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ (eq. 11) (MARQUES, 2014):

$$A_{\text{rad}} = \sum J = 2,4,6 A_{0 \rightarrow J} \quad (11)$$

A taxa de decaimento total ($A_{\text{rad}} + A_{\text{Nrad}}$), é calculada a partir dos valores de tempo de vida de decaimento experimentais (τ) (eq. 12):

$$\frac{1}{\tau} = A_{\text{rad}} + A_{\text{Nrad}} \quad (12)$$

A eficiência quântica (η) do nível emissor ${}^5\text{D}_0$ do Eu(III) é calculada utilizando-se essas taxas de decaimento (eq. 13).

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{Nrad}}} \quad (13)$$

A eficiência quântica é um parâmetro que se refere à probabilidade de emissão do Ln(III) a partir do seu nível emissor (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, $J=0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6). Esta emissão pode ocorrer

através da transferência de energia do ligante ou da excitação direta do íon lantanídeo. (MARQUES, 2014).

1.4 TEMPO DE VIDA DE DECAIMENTO DOS COMPLEXOS DE LANTANÍDEO(III)

Quando estão no estado excitado, os íons Ln(III) tendem a relaxar para o estado fundamental por meio de decaimentos radiativos e não radiativos. Esses decaimentos seguem uma cinética de ordem um ou pseudo-ordem um (FRANÇA, 2018). A taxa de decaimento é determinada pela eq. 14:

$$\frac{dl}{dt} = -k_1 I \quad \text{ou} \quad \frac{dl}{l} = -k_1 dt \quad (14)$$

Onde I é a intensidade no tempo t e k_1 é a constante de velocidade. A partir da integração da Equação 14, obtém-se a eq.15:

$$I = I_0 e^{-kt} \quad (15)$$

Onde I_0 é a intensidade no tempo zero.

O tempo de vida representa a média do período em que o sistema permanece em estado excitado. O símbolo τ denota o tempo exigido para que a população de um estado excitado diminua para $1/e$ da população inicial (GUEDES, 2007; MARQUES, 2014), onde e é aproximadamente 2,71828, sendo a base do logaritmo natural. Utiliza-se a eq. 16 para calcular-se o tempo de vida.

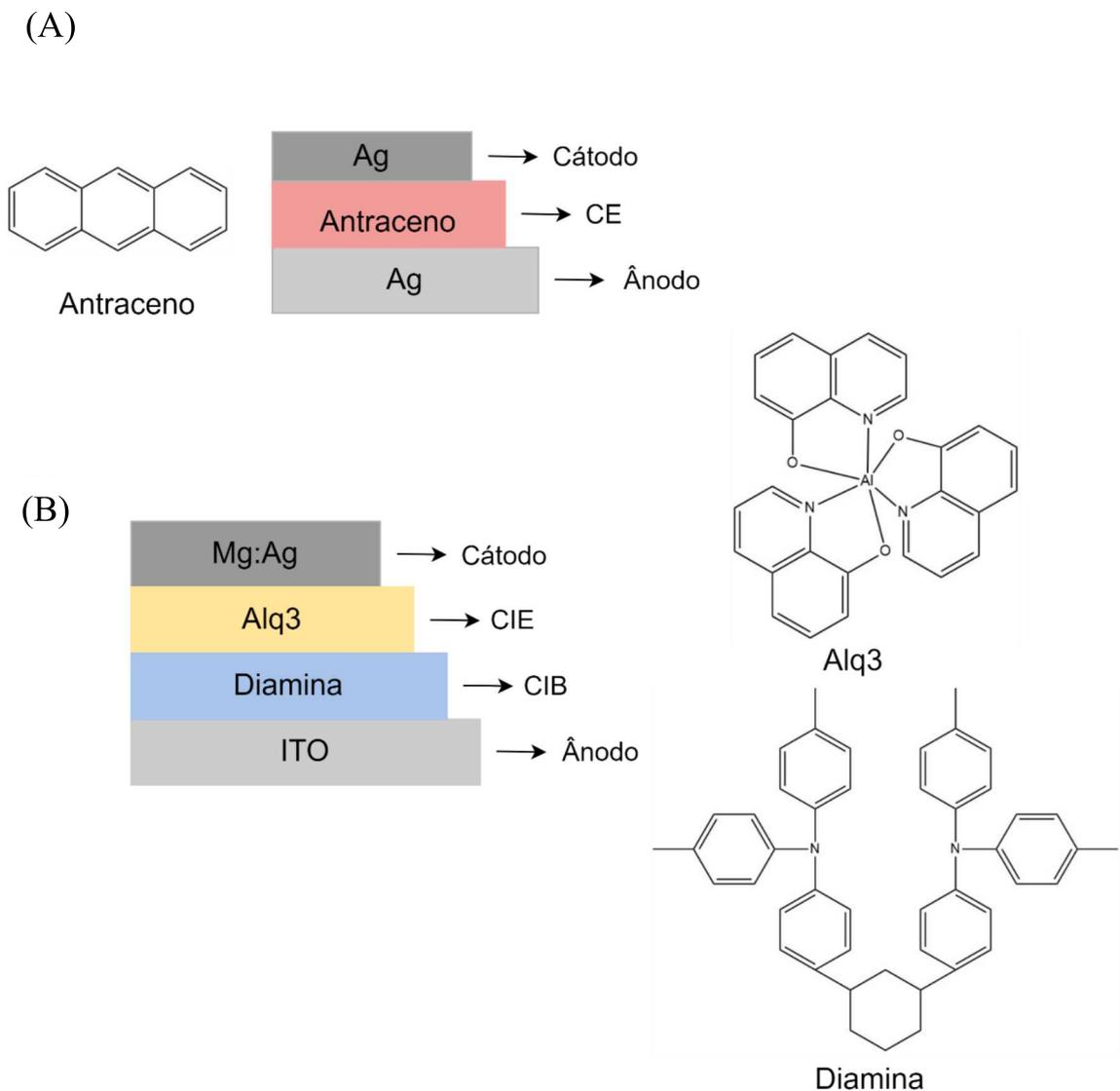
$$\tau = \frac{1}{k_1} \quad (16)$$

1.5 OLEDS (*ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES* - DIODOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ)

Em 1963, Pope e colaboradores observaram a eletroluminescência de cristais de antraceno utilizando eletrodos de prata a 400 V. Este dispositivo consistia apenas na camada emissora (CE) (Figura 5(A)) e apresentou uma alta voltagem de operação (POPE; KALLMANN; MAGNANTE, 1963). Devido à baixa condutividade dos materiais orgânicos, a

eficiência do dispositivo era limitada, o que levou à adição de camadas injetoras de elétrons (CIE) e de buracos (CIB) nos dispositivos subsequentes. Em 1987, Tang *et al.* relataram o primeiro OLED contendo duas camadas, uma para transporte de buracos (CTB) e outra para transporte de elétrons (CTE), onde a emissão ocorria entre essas camadas (Figura 5(B)). Este dispositivo demonstrou alta luminância a uma baixa voltagem (HONG *et al.*, 2021)

Figura 5 - Estrutura do primeiro OLED de (A) 1 camada e (B) duas camadas.

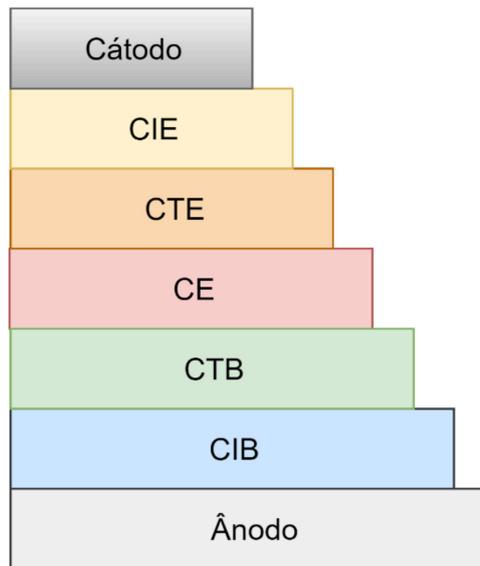


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Porém, devido à diferença na mobilidade entre os elétrons e os buracos, a formação do éxciton pode ocorrer fora da camada emissora, resultando em uma diminuição da

luminescência. Para mitigar esse problema, foram adicionadas duas novas camadas aos dispositivos: uma camada transportadora de elétrons (CTE) e uma camada transportadora de buracos (CTB) (Figura 6) (YADAV; MITTAL; NEGI, 2022).

Figura 6 - Estrutura dos OLEDs de multicamadas.

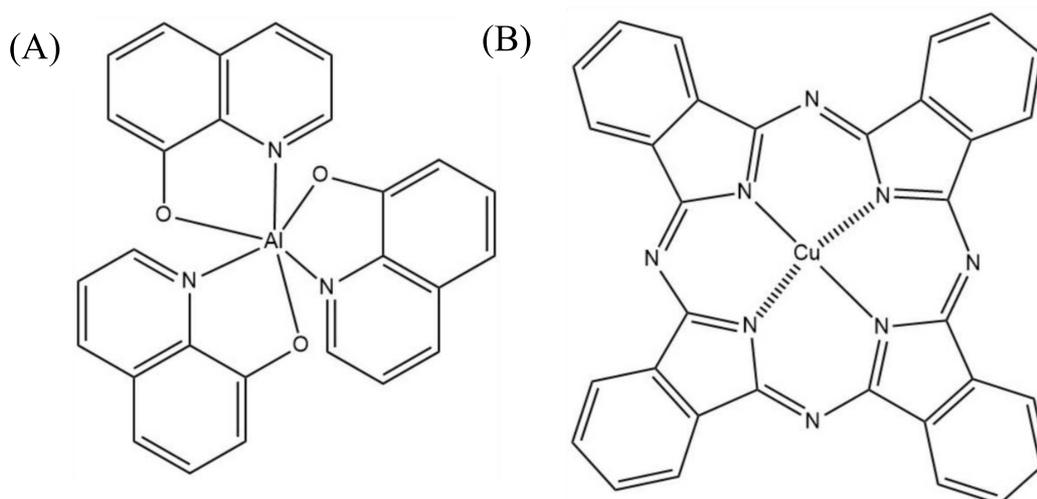


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

As camadas inseridas nos OLEDs desempenham funções específicas dentro da estrutura do dispositivo. A camada de injetora de buracos (CIB) e a camada de injetora de elétrons (CIE) são utilizadas para facilitar a injeção de buracos e elétrons, respectivamente. Esses materiais são incorporados nos OLEDs para reduzir as barreiras de energia do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) e do orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO) no dispositivo, o que aumenta sua eficiência (YADAV; MITTAL; NEGI, 2022). Os buracos precisam ultrapassar uma barreira de energia, que consiste na diferença entre as energias do HOMO e a função trabalho do ânodo. Os elétrons, por sua vez, ultrapassam uma barreira de energia entre o LUMO e a função trabalho do cátodo (MARTINS, 2017). Se essas barreiras possuírem uma diferença de energia muito grande entre o HOMO ou o LUMO a injeção de carga não será eficiente (KULKARNI *et al.*, 2004), tornando crucial a escolha desses materiais para obter uma eficiência mais alta. Devido a esses fatores, diferentes materiais podem ser utilizados como injetores de elétrons e buracos, e a escolha desses materiais depende das barreiras do HOMO/LUMO da camada emissora. Materiais como LiF e Alq3 (tris(8-

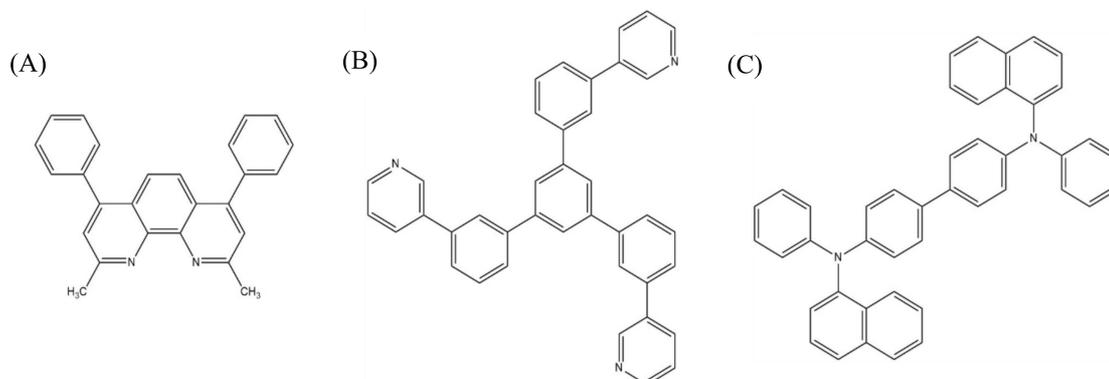
hidroxiquinolinato) de alumínio) podem ser usados na CIE, enquanto CuPc (ftalocianina de cobre(II)) pode ser utilizado na CIB. Na Figura 7, estão as estruturas do Alq3 e CuPc.

Figura 7 - Estruturas das moléculas (A) Alq3 e (B) CuPc.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

As camadas transportadoras de elétrons e buracos têm como principal função facilitar o transporte de elétrons e buracos, respectivamente, para a camada emissora. Atualmente, moléculas como BCP (2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina) e TMPYPB (1,3,5-Tri[(3-piridil)-fen-3-il]benzeno) podem atuar na camada transportadora de elétrons (CTE), enquanto β -NPB (N,N'-Bis(naftalen-2-il)-N,N'-bis(fenil)benzidina) pode atuar na camada transportadora de buracos (CTB). Na Figura 8, são apresentadas as estruturas dessas moléculas.

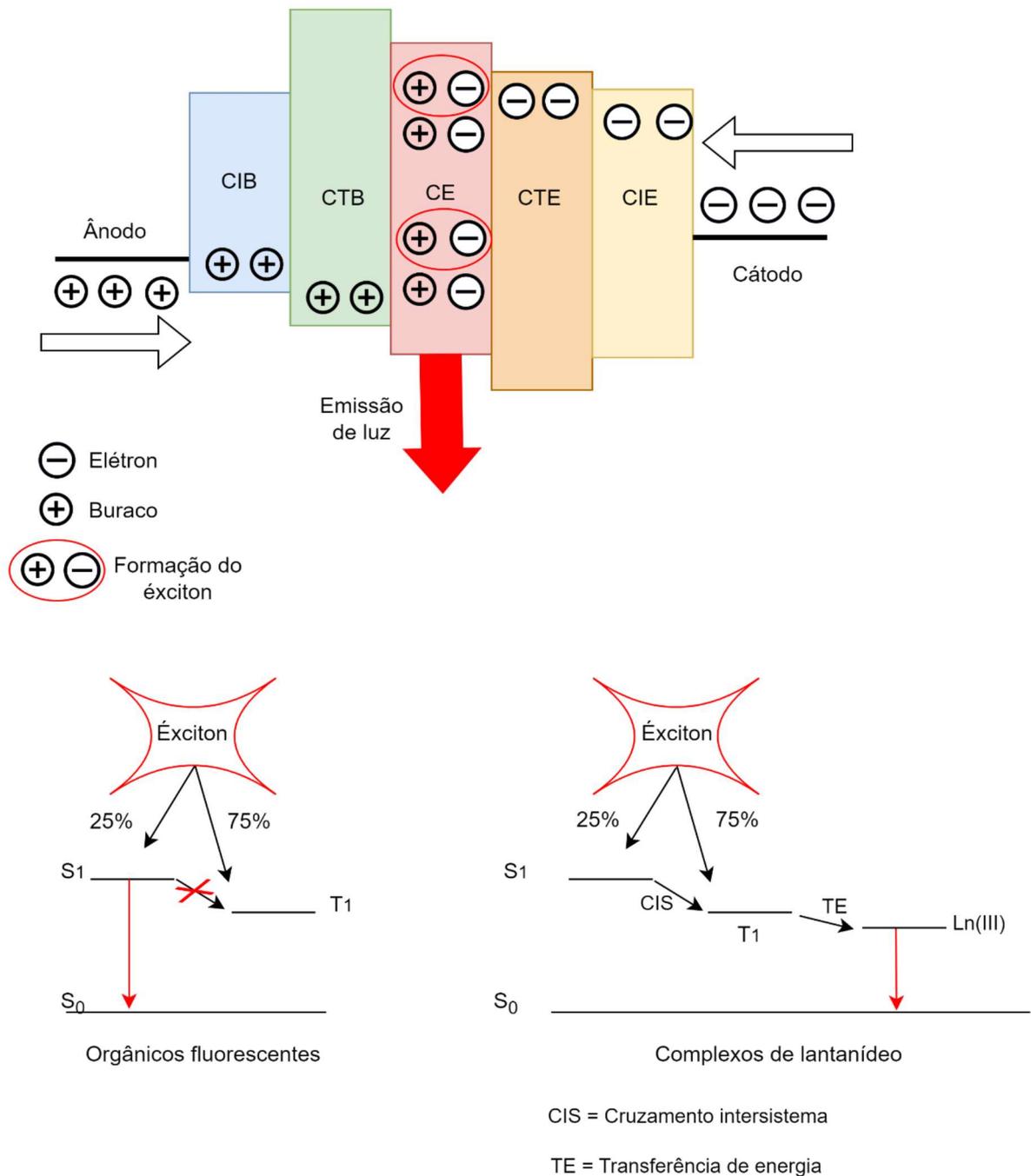
Figura 8 - Estruturas das moléculas (A) BCP, (B) TMPYPB e (C) β -NPB.

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Figura 9, é apresentado o esquema do processo de eletroluminescência. Na camada emissora, ocorre a formação do éxciton, uma quase partícula neutra gerada pela interação entre o buraco e o elétron. A energia de excitação do éxciton pode ser transferida para os estados moleculares singleto e tripleto do material da camada emissora, em uma proporção de 25% e 75%, respectivamente, devido à estatística de spin para os estados excitados. Para emissores orgânicos fluorescentes, a emissão de luz ocorre via fluorescência, resultando em baixa eficiência dos OLEDs baseados nesse material.

Os complexos de lantanídeos apresentam um metal central com acoplamento spin-órbita significativo. Devido a esse acoplamento spin-órbita, não ocorre emissão do estado singleto, pois toda a energia desse estado é transferida para o estado tripleto antes que a fluorescência possa ocorrer. Consequentemente, a eficiência quântica interna pode chegar a 100% nos OLEDs contendo complexos de lantanídeo, sendo estes denominados OLEDs fosforescente (RAVARO; ZANONI; DE CAMARGO, 2020).

Figura 9 - Esquema do processo de eletroluminescência nos OLEDs.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

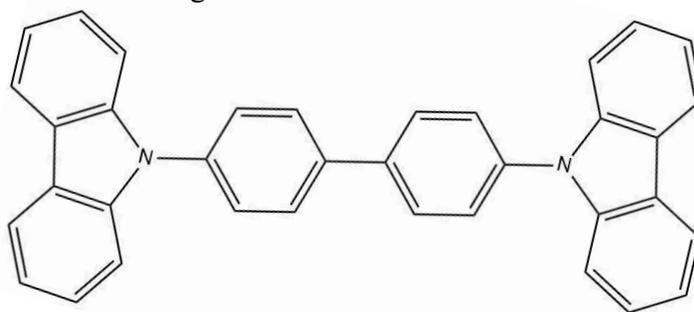
Porém OLEDs contendo complexos de lantanídeo apresentam luminância entre 10-100 cd m^{-2} , e luminância na ordem de 1000 cd m^{-2} é raro (UTOCHNIKOVA *et al.*, 2021). Com isso, uma maneira de aumentar a eficiência dos OLEDs é incorporar um material hospedeiro na

camada emissora, já que camadas emissoras puras tendem a sofrer autoextinção (*self-quenching*). A presença do material hospedeiro evita o processo de transferência de energia do estado excitado 5D_0 do Eu(III) para um estado de energia mais alta devido às distâncias entre os estados excitados das moléculas (LIANG *et al.*, 2001).

O material hospedeiro deve apresentar como característica um estado tripleto elevado, evitando assim a transferência do composto da camada emissora para o material hospedeiro. Além disso, os níveis de energia do material hospedeiro devem estar alinhados aos das camadas adjacentes para facilitar a injeção das cargas. A mobilidade de carga do material hospedeiro deve ser alta e balanceada, para que as zonas de recombinação possam ser dispersas na camada emissora.

Nos dispositivos contendo materiais hospedeiros, as cargas, quando alcançam a camada emissora, são confinadas pelo material emissor ou pela molécula hospedeira, juntamente com os éxcitons tripletos e singletos formados. Isso faz com que a camada de recombinação seja a camada emissora do OLED (LI; ZHOU; ZHANG, 2022; RODELLA *et al.*, 2020; WONG, Michael Y.; ZYSMAN-COLMAN, 2017). O material hospedeiro utilizado neste trabalho foi o CBP (4,4'-Bis(N-carbazolil)-1,1'-bifenil) (Figura 10), uma vez que este material é um dos mais amplamente utilizados como material hospedeiro.

Figura 10 - Estrutura do CBP.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Atualmente, os dispositivos OLEDs oferecem uma riqueza de cores, alta resolução, espessura fina, tempo de resposta rápida e podem ser flexíveis, o que os torna amplamente utilizados em celulares, TVs, computadores e outros dispositivos. Devido a esse grande apelo comercial, pesquisas para aumentar a pureza da cor e a eficiência desses dispositivos continuam sendo realizadas (KANG; LEE, 2022; KOZLOV *et al.*, 2023).

OLEDs contendo complexos de lantanídeos apresentam as maiores purezas de cor, porém apresentam intensidade luminosa mais baixa em comparação com complexos de irídio e materiais TADF (*thermally activated delayed fluorescence*) (KOZLOV *et al.*, 2023). Por isso, novos materiais contendo lantanídeos continuam sendo sintetizados com o objetivo de desenvolver OLEDs com alta eficiência.

1.6 LEEC

Em 1995, Pei e colaboradores descreveram um dispositivo emissor de luz utilizando polímeros conjugados, chamado LEEC (*light-emitting electrochemical cell*). Esses são dispositivos simples que consistem em uma camada emissora contendo íons móveis entre dois eletrodos (cátodo e ânodo), ou seja são dispositivos de apenas uma camada (Figura 11). Nessa camada pode se utilizar diversos materiais como polímeros conjugado e complexos de metais iônicos (MEIER *et al.*, 2014; SCHLINGMAN *et al.*, 2021).

Figura 11 - Arquitetura do LEEC.

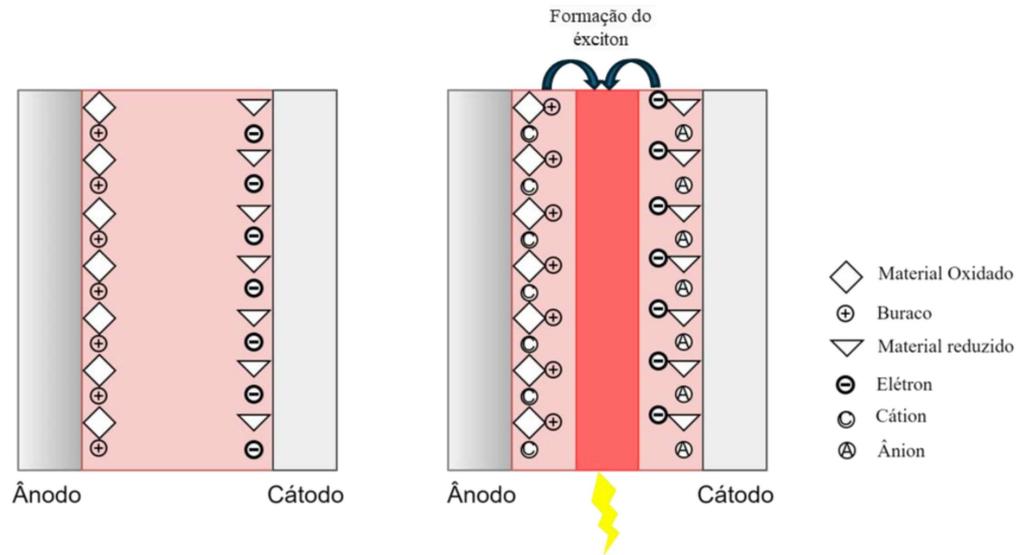


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O funcionamento desses dispositivos pode ser explicado pelo modelo unificado (Figura 12). Quando uma tensão é aplicada, os ânions são atraídos para o cátodo e os cátions para o ânodo. Esse movimento de íons cria uma dupla camada elétrica, gerando um campo elétrico intensificado que facilita a injeção de carga na camada emissora. Isso promove a oxidação do material emissor no ânodo e a redução no cátodo. As regiões tipo *n* (com excesso de elétrons) e tipo *p* (com excesso de buracos) avançam em direção à zona de recombinação, onde ocorrem reações de oxidação e redução, levando à formação de éxcitons. Esses éxcitons transferem sua energia ao material emissor. Esse material absorve a energia, promovendo elétrons do nível

HOMO para níveis energéticos superiores. Posteriormente, quando esses elétrons retornam ao estado fundamental, a energia é liberada na forma de luz. (SCHLINGMAN *et al.*, 2021).

Figura 12 - Esquema de funcionamento da LEEC.

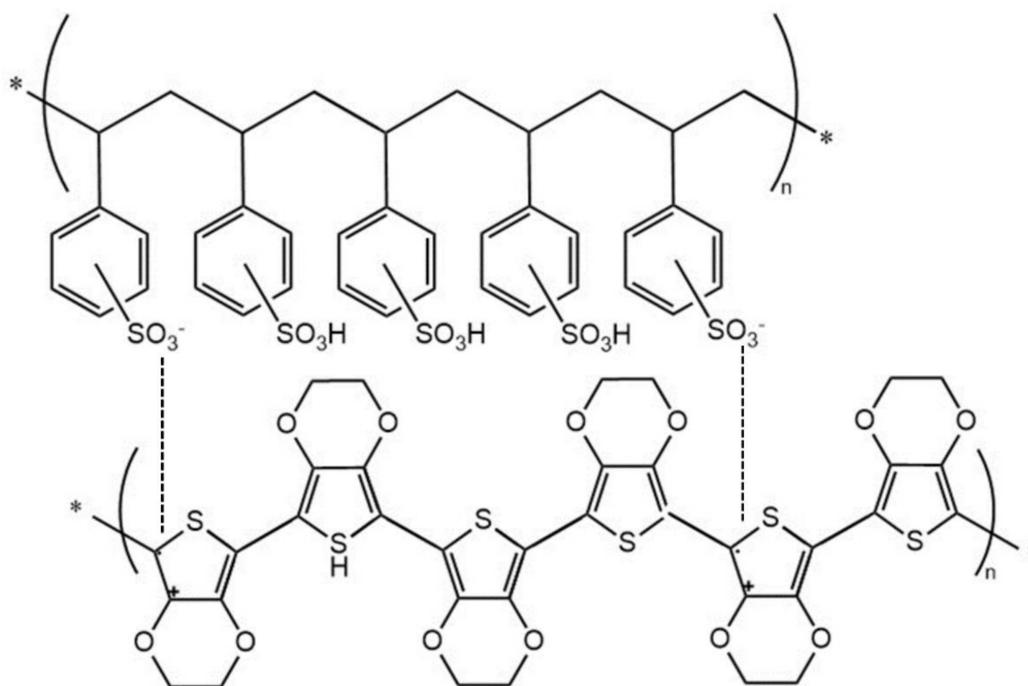


Fonte: Adaptado de YUMUSAK; ABBAS; SARICIFTCI (2013).

Esses dispositivos apresentam vantagens significativas, tais como a capacidade de serem transparentes e flexíveis, além de permitirem a emissão de luz em ambos os lados do dispositivo. O material pode ser facilmente depositado por métodos como *spin-coating*, impressão e outros. Além disso, são mais finos do que os OLEDs devido à deposição de apenas uma camada e não necessitam de alinhamento dos níveis HOMO e LUMO dos materiais. Apesar dessas características, os LEECs têm desempenho substancialmente inferior aos OLEDs (TANG; EDMAN, 2016) e uma velocidade de resposta lenta, devido ao processo de ativação que depende da redistribuição de íons volumosos para facilitar a injeção de cargas, além de apresentarem uma vida útil mais curta (KATSUMATA *et al.*, 2023).

Uma forma de aumentar essa mobilidade de cargas é adicionando uma camada de PEDOT:PSS (poli(2,3-dihidrotiofeno-1,4-dioxina)-poli(estireno sulfonato)) (Figura 13), um polímero altamente condutivo conhecido por sua alta flexibilidade mecânica, estabilidade térmica e baixo custo (XIA; DAI, 2021).

Figura 13 - Estrutura do PEDOT: PSS.



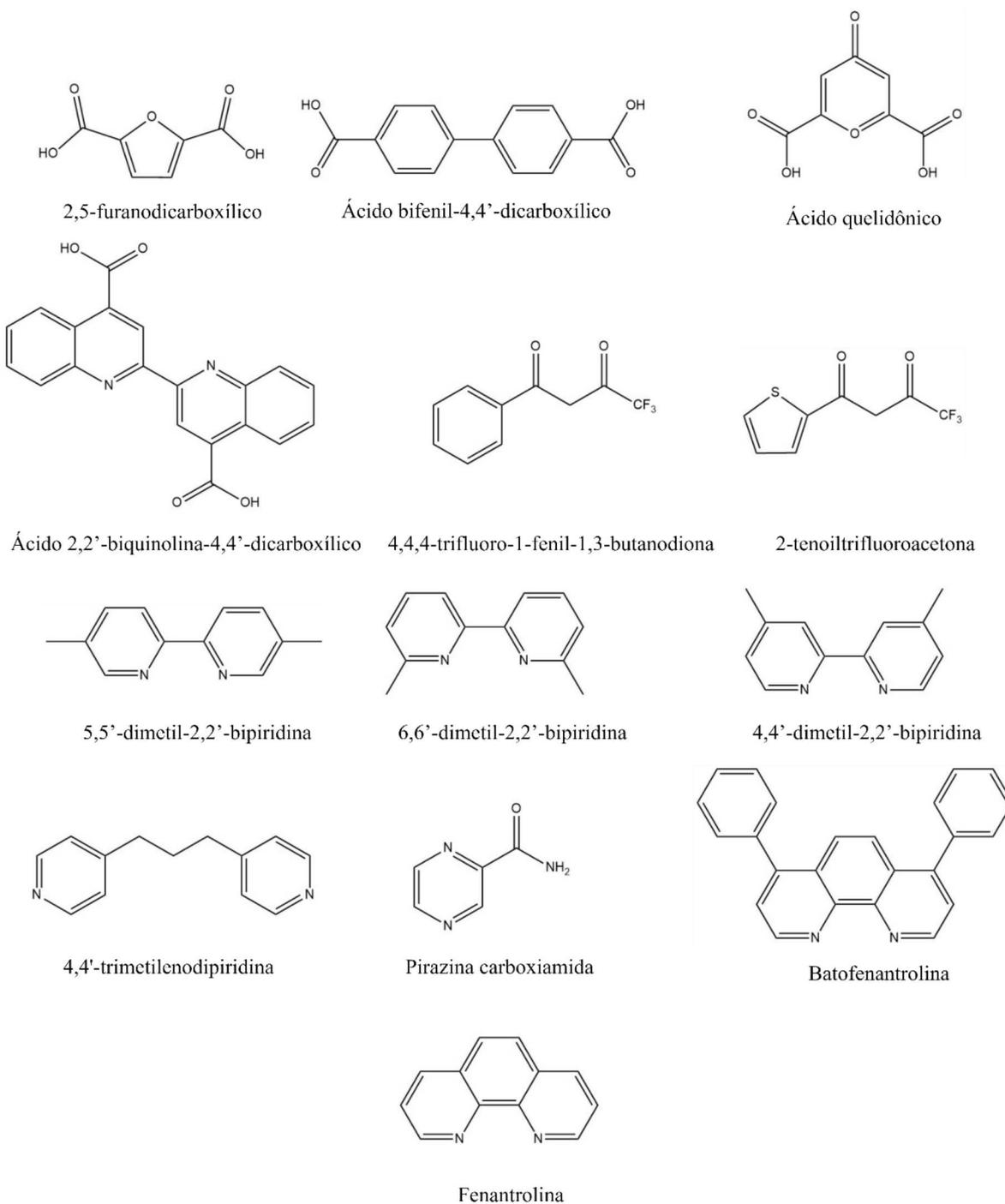
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Os LEECs encontrados na literatura utilizam em sua camada emissora complexos de metais de transição iônicos, principalmente de irídio (BAI *et al.*, 2020; HENWOOD; ZYSMAN-COLMAN, 2017) e polímeros conjugados (LIN *et al.*, 2024).

Devido às características como alta luminescência e pureza de cor, foram sintetizados novos complexos de lantanídeo contendo ácidos dicarboxílicos ou β -dicetonas com ligantes nitrogenados para completar a esfera de coordenação. Isso visa evitar decaimentos não radiativos devido à coordenação de moléculas de água ao íon Ln(III), melhorando a eficiência quântica desses complexos de Ln(III). Além disso, dois novos complexos de európio foram utilizados na camada emissora para fabricação de OLEDs, enquanto um complexo de európio iônico foi empregado na fabricação de LEECs, aproveitando a mobilidade iônica desse complexo. Nesse trabalho foram sintetizados complexos de Ln(III) com o ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (44Dmbpy) e com os ácidos dicarboxílicos: ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico (Biph), ácido 2,2'-biquinolina-4,4'-dicarboxílico (Biq) e 2,5-furanodicarboxílico (Furan); complexo de Sm(III) com o ácido quelidônico (Chelo) e a fenantrolina (Phen); e complexos de európio com as β -dicetonas : 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona (TFB) e 2-tenoiltrifluoroacetona (TTA) com os ligantes nitrogenados neutros: 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina

(55Dmbpy), 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina (66Dmbpy), batofenantrolina (Bato), 4,4'-trimetilenodipiridina (TMDP) e pirazina carboxiamida (Pyra). Na Figura 14, tem-se as estruturas dos ligantes utilizados nesse trabalho.

Figura 14 - Estruturas dos ligantes ácidos dicarboxílicos, β -dicetonas e nitrogenados neutros.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

2 OBJETIVO

Esse trabalho teve como objetivo geral sintetizar e caracterizar complexos de íons Ln(III) com ligantes ácidos dicarboxílicos ou β -dicetonas, além de ligantes nitrogenados neutros. Os objetivos específicos foram:

- a) sintetizar os complexos dos íons Ln(III) com o ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (44Dmbpy) e os ácidos carboxílicos: ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico (Biph), ácido 2,2'-biquinolina-4,4'-dicarboxílico (Biq) e ácido 2,5-furanodicarboxílico (Furan);
- b) sintetizar o complexo de Sm(III) com o ácido quelidônico (Chelo) e a fenantrolina (Phen);
- c) sintetizar os complexos de Eu(III) com as β -dicetonas: 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona (TFB) e 2-tenoiltrifluoroacetona (TTA), e com os ligantes nitrogenados: 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina (55Dmbpy), 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina (66Dmbpy), batofenantrolina (Bato), 4,4'-trimetilpiridina (TMDP) e pirazina carboxiamida (Pyra);
- d) sintetizar os complexos dos íons Ln(III) com intuito de obter uma alta luminescência;
- e) caracterizar os complexos de Ln(III) inéditos utilizando técnicas analíticas, como análise elementar (CHN) e análise térmica (TG/DTA), e técnicas espectroscópicas, como espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e espalhamento Raman. Sempre que possível, determinar as estruturas por difração de Raios X por monocristal ou policristal;
- f) investigar as propriedades luminescentes dos complexos de Ln(III) por meio dos espectros de emissão e excitação, determinando os valores de tempo de vida de decaimento, parâmetros de intensidade experimentais e eficiência quântica;
- g) fabricar e caracterizar OLEDs de diferentes estruturas, visando a otimização da eficiência, utilizando dois complexos de Eu(III) sintetizados neste estudo;
- h) fabricar LEECs empregando um novo complexo iônico desenvolvido nesta pesquisa.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, os materiais e métodos foram divididos em três partes: reagentes, métodos instrumentais e sínteses.

3.1 REAGENTES

Foram utilizados nos procedimentos experimentais os reagentes:

ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico (Sigma-Aldrich, 97%), ácido 2,2'-biquinolina-4,4'-dicarboxílico (Sigma-Aldrich, $\geq 90\%$), 2,5-furanodicarboxílico (Sigma-Aldrich, 97%), o ácido quelidônico (Sigma-Aldrich, $\geq 95\%$), 2,2'-biquinolina-4,4'-dicarboxílico dipotássio trihidratado (Sigma-Aldrich, 99%), 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona (Sigma-Aldrich-99%), 2-tenoiltrifluoroacetona (Sigma-Aldrich, 99%), fenantrolina (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), 4,4-dimetil-2,2'-bipiridina (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina (Sigma-Aldrich, 98%), 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina (Sigma-Aldrich, 98%), batofenantrolina (Sigma-Aldrich, 97%), 4,4'-trimetilenodipiridina (Sigma-Aldrich, 98%), pirazina carboxiamida (Sigma-Aldrich), nitrato de európio(III) pentahidratado (Sigma-Aldrich, 99,9%), cloreto de térbio(III) hexahidratado (Sigma-Aldrich, 99,9%), nitrato de térbio(III) pentahidratado (Sigma-Aldrich, 99,9%), nitrato de samário(III) hexahidratado (Sigma-Aldrich, 99,9%), hidróxido de sódio (NaOH) (Synth-97%), PEDOT:PSS (Sigma-Aldrich), 4,4'-Bis(N-carbazolil)-1,1'-bifenil (Ossila, $>99,5\%$), tris(8-hidroxiquinolinato) de alumínio (Ossila), 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina (Ossila, $>99,5\%$), 1,3,5-Tri[(3-piridil)-fen-3-il]benzeno (Ossila), N,N'-Bis(naftalen-2-il)-N,N'-bis(fenil)benzidina (Ossila, $>99,5\%$), ftalocianina de cobre(II) (Ossila), LiF (Sigma-Aldrich), grafite (Synth, 98%), Extran MA02 (MERCK), acetona (Dinâmica, P.A), álcool etílico (Vetec, 96%), N,N dimetilformamida (DMF) (Cinética, 99,8%), ciclo hexano (êxodo, P.A) e água deionizada, água Mili-Q.

3.2 MÉTODOS INSTRUMENTAIS

Os compostos obtidos neste trabalho foram caracterizados utilizando-se as técnicas a seguir.

3.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

A análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi realizada utilizando um espectrofotômetro FT-IR ATR da Bruker, modelo ALPHA e um espectrômetro infravermelho Bruker modelo Vertex70, equipado com módulo Hyperion acoplado, utilizando um acessório de refletância total atenuada (ATR) com superfície de diamante, resolução de 4 cm^{-1} e faixa espectral entre 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} . Os dados espectrais foram obtidos com 256 scans.

3.2.2 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram conduzidas utilizando um espectrômetro FT-Raman da Bruker, modelo RFS/100. Os espectros foram obtidos com radiação excitante de comprimento de onda $\lambda_0 = 1064\text{ nm}$, empregando um laser com potência de 100 mW e realizando 256 varreduras. Além disso, foi utilizado um espectrômetro Raman Sentera II da Bruker. Os espectros foram obtidos com radiação excitante de comprimento de onda $\lambda_0 = 785\text{ nm}$, empregando um laser com potência de 100 mW e realizando 3 coadições de 50 segundos cada.

3.2.3 Análise elementar

As análises da porcentagem de C, H e N nos complexos de Ln(III) foram realizadas utilizando o equipamento Perkin Elmer modelo 2400, localizado na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP).

3.2.4 Análise térmica

As curvas térmicas foram obtidas em uma termobalança DTG-60H Shimadzu, utilizando cadinho de alumina com cerca de 2,5 mg de amostra, medida com precisão, com fluxo de nitrogênio de 50 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Antes das análises, realizou-se uma curva de limpeza e um branco de método utilizando oxalato de cálcio monoidratado. A caracterização das etapas de decomposição e perda de massa, foi realizada utilizando o software Universal Analysis da Ta Instruments.

O equipamento utilizado pertence ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG.

3.2.5 Difração de Raios X por monocristal

As medidas de difração de raios X foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Carlos Basílio Pinheiro do Departamento de Física da UFMG. Os difratogramas foram obtidos utilizando-se os difratômetros Oxford Gemini com radiação $\text{MoK}\alpha$, e o XtalLAB Synergy com radiação $\text{CuK}\alpha$. Todos os experimentos foram realizados em torno de 300 K.

A integração dos dados de difração de Raios X e a escala das intensidades das reflexões foram realizadas utilizando o conjunto de programas CrysAlisPro 1.171.42.68a. Para a identificação do grupo espacial e a redução final dos dados, foi utilizado o programa XPREP e as estruturas foram resolvidas com o programa SHELXT implementado no Wingx. Os refinamentos foram realizados utilizando o programa SHELXL. As estruturas e seus fragmentos mostrados nas figuras foram desenhados utilizando os programas Mercury e Topos 4.0.

3.2.6 Difração de raios X por policristais

As medidas de difração de raios X por policristais foram adquiridas em um equipamento Bruker, modelo AXS D8 da Vinci difratômetro, equipado com radiação $\text{CuK}\alpha$ filtrada por Ni ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), um detector linear sensível à posição Lynxeye e os seguintes parâmetros ópticos foram ajustados: fendas feixe primário ($2,94^\circ$), divergência 0,6 mm, gerador de raios X 40 kV e 40 mA. Os difratogramas obtidos foram obtidos na faixa de 5 a 50 (2θ), com passo 0,020 e tempo de 1s por passo.

3.2.7 Espectros de emissão, excitação e tempo de vida

Os espectros de excitação e emissão dos complexos de Ln(III) foram adquiridos utilizando um espectrofluorímetro Jobin-Yvon modelo Fluorolog FL3-22, equipado com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928 e uma fonte de excitação de lâmpada de xenônio de 450 W. O equipamento possui monocromadores duplos TRIAX 320 para excitação e emissão.

Para os complexos de Eu(III), foram empregados filtros monocromáticos de 590 nm para excitação e 495 nm para emissão. Para os complexos de Tb(III), utilizaram-se filtros de 495 nm para excitação e 370 nm para emissão. As medidas de decaimento de emissão foram realizadas com os mesmos cromadores, utilizando uma lâmpada de xenônio pulsada.

O equipamento utilizado pertence ao Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Paulista Júlio de Mesquita Filho de Araraquara, UNESP.

3.2.8 UV-VIS

Os espectros de absorção eletrônica na faixa UV-VIS do filme fino depositado termicamente (com espessura de 50 nm) foram registrados com um espectrofotômetro UV-VIS da SHIMADZU, modelo UV-1800, utilizando um substrato de vidro limpo como referência.

3.2.9 Voltametria cíclica

Para as medidas de voltametria cíclica, utilizou-se um eletrodo de grafite com os complexos de európio fixados em um suporte impresso em 3D (FERNANDES *et al.*, 2023). Eletrodos de Ag/AgCl, KCl(sat) foram usados como eletrodo de referência e eletrodo auxiliar de platina, respectivamente, em uma solução contendo ferroceno a 5 mmol/L. As medidas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato PGSTAT-128N (Metrohm, Herisau, Suíça), conectado a um microcomputador com o software NOVA, versão 2.1.4, com uma taxa de varredura de 100 mV/s.

3.2.10 Caracterização dos dispositivos

As propriedades ópticas e elétricas dos dispositivos foram obtidas utilizando o programa LabView, uma fonte de tensão e corrente Keithley 2240, e um fotômetro Newport Power Meter modelo 1936-c. Os espectros de luminescência foram obtidos com um espectrofotômetro Ocean Optics USB2000.

Para a caracterização optoeletrônica dos dispositivos, foram realizadas medições de corrente elétrica (I) e tensão (V). A potência luminosa foi medida e a luminância (cd/m^2) foi

determinada. A Comissão Internacional de Iluminação (CIE) foi utilizada para determinar a percepção do olho humano em relação à cor da emissão do dispositivo.

3.3 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE LANTANÍDEO(III)

Na primeira série de complexos de lantanídeos sintetizados, foram sintetizados complexos de Tb(III) com os ligantes Biph e 44Dmbpy.

3.3.1 Síntese do complexo TbBiph44Dmbpy

Para a síntese do complexo TbBiph44Dmbpy, foram adicionados em uma autoclave 0,1 mmol de $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 0,05 mmol de H_2Biph , e 0,1 mmol de 44Dmbpy em 15 mL de H_2O . A solução foi mantida a $100^\circ C$ por 3 dias e, em seguida, resfriada lentamente a uma taxa de $5^\circ C/h$ até atingir a temperatura ambiente. Ao final do processo, foi obtido um sólido branco. Rendimento: 51 %.

3.3.2 Síntese do complexo TbBiph44Dmbpy(ETOH)

Em uma autoclave, foram adicionados 0,1 mmol de $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 0,05 mmol de H_2Biph , e 0,1 mmol de 44Dmbpy em 15 mL de etanol. A solução foi mantida a $100^\circ C$ por 3 dias, seguida por um resfriamento lento à taxa de $5^\circ C/h$ até atingir a temperatura ambiente. Ao final da síntese, foi obtido um sólido branco. Rendimento: 46 %.

Na segunda série de complexos de lantanídeos sintetizados, foram sintetizados complexos de Eu(III), Tb(III) e Gd(III) com os ligantes Furan e 44Dmbpy.

3.3.3 Síntese do complexo LnFuran44Dmbpy

Em uma autoclave, foram adicionados 0,1 mmol de $Ln(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ [$Ln = Eu, Tb$ e Gd], 0,05 mmol de H_2Furan , e 0,1 mmol de 44Dmbpy em 15 mL de etanol. A solução foi mantida a $100^\circ C$ por 3 dias, seguida por um resfriamento lento à taxa de $5^\circ C/h$ até atingir a temperatura ambiente. Ao final da síntese, foi obtido um sólido branco. Rendimento: EuFuran44Dmbpy: 55 %, TbFuran44Dmbpy: 52 % e GdFuran44Dmbpy: 49 %.

Na terceira série de complexos de lantanídeos sintetizados, foram sintetizados complexos de Eu(III) e Tb(III) com os ligantes Biq e 44Dmbpy.

3.3.4 Síntese do complexo EuBiq44Dmbpy

Em uma autoclave, foram adicionados 0,05 mmol de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,025 mmol de H_2Biq , e 0,05 mmol de 44Dmbpy em 2 mL de DMF e 13 mL de H_2O . A solução foi mantida a 100°C por 3 dias, seguida por um resfriamento lento à taxa de $5^\circ\text{C}/\text{h}$ até atingir a temperatura ambiente. Ao final da síntese, foi obtido um sólido branco. Rendimento: 62 %.

3.3.5 Síntese do complexo TbBiq44Dmbpy

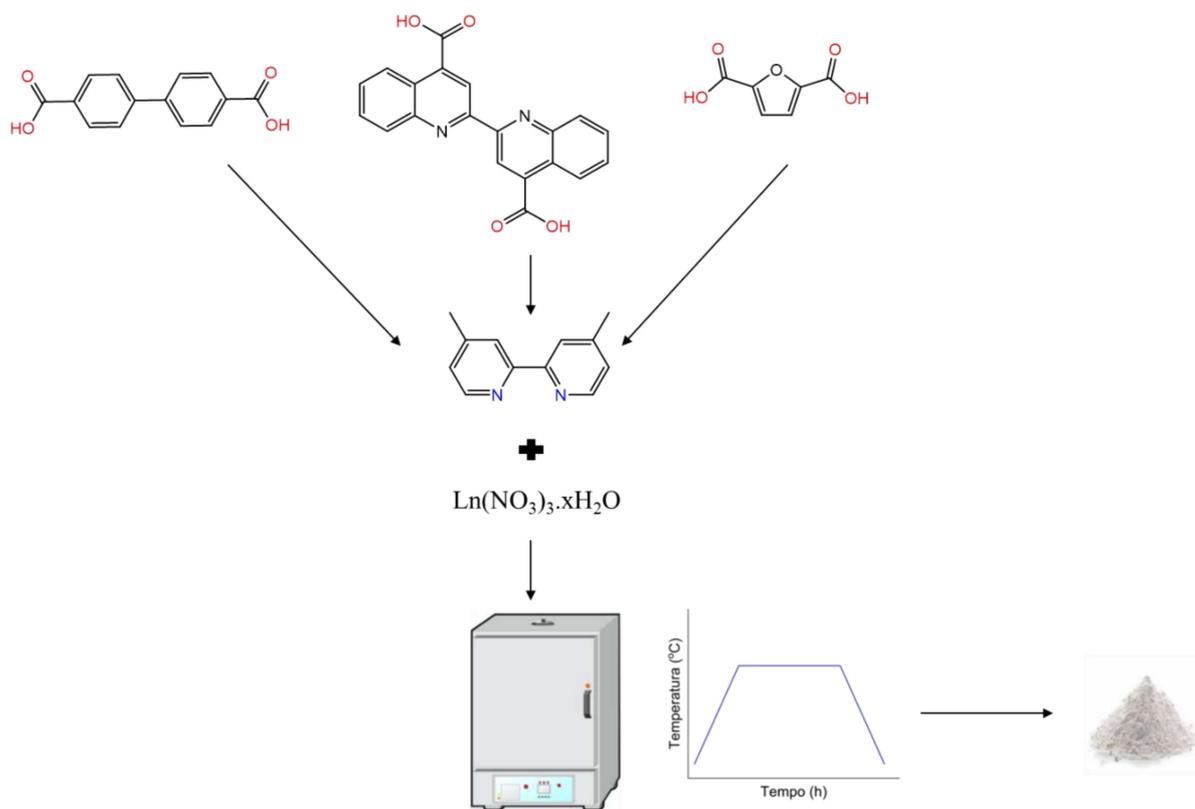
Em uma autoclave, foram adicionados 0,05 mmol de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,05 mmol de H_2Biq , e 0,1 mmol de 44Dmbpy em 15 mL de H_2O . A solução foi mantida a 150°C por 3 dias, seguida por um resfriamento lento à taxa de $5^\circ\text{C}/\text{h}$ até atingir a temperatura ambiente. Ao final da síntese, foi obtido um sólido branco. Rendimento: 58 %.

3.3.6 Síntese do complexo TbBiq44Dmbpy(2)

Em uma autoclave, foram adicionados 0,1 mmol de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,05 mmol de H_2Biq , e 0,1 mmol de 44Dmbpy em 15 mL de etanol. A solução foi mantida a 100°C por 3 dias, seguida por um resfriamento lento à taxa de $5^\circ\text{C}/\text{h}$ até atingir a temperatura ambiente. Ao final da síntese, foi obtido um sólido branco. Redimento: 55 %.

Na Figura 15, tem-se o esquema de síntese para os compostos acima.

Figura 15 - Esquema de síntese solvotérmica.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na quarta série de complexos de lantanídeos sintetizados, foram sintetizados complexos de Eu(III), Tb(III) e Gd(III) com o ligante Biq em DMF.

3.3.7 Síntese dos complexos de Ln(III) com os ligantes Biq em DMF

Foram adicionados 0,33 mmol de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb} \text{ e } \text{Gd}$) e 0,5 mmol de H_2Biq em 10 mL de DMF. Essa mistura foi agitada por 30 minutos, selada em uma autoclave e mantida a 85°C por 6 dias. Em seguida, a reação foi resfriada lentamente à taxa de $5^\circ\text{C}/\text{h}$ até atingir a temperatura ambiente. Um sólido (branco) foi coletado por filtração e lavado com DMF. Rendimento: EuBiqDMF : 45 %, TbBiqDMF : 48 % e GdBiqDMF : 40 %.

Na quinta série de complexos de lantanídeos sintetizados, sintetizou-se um complexo de Sm(III) com os ligantes Chelo e Phen.

3.3.8 Síntese do complexo SmCheloPhen

Adicionou-se 0,1 mmol de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 0,1 mmol de fenantrolina em 10 mL de etanol. Em seguida, foi acrescentada lentamente uma solução etanólica contendo 0,05 mmol de Chelo, previamente desprotonado com NaOH 1 mol/L. A solução foi mantida em refluxo e agitação por 2 horas. O sólido formado foi filtrado, e a solução mãe foi deixada em repouso. Após 8 semanas, um cristal incolor foi formado. Rendimento do pó: 15 %.

Na sexta série de complexos de lantanídeos sintetizados, foram sintetizados complexos de Eu(III) com os ligantes β -dicetonas e nitrogenados neutros.

3.3.9 Síntese do complexo EuTFB66Dmbpy

Adicionou-se 0,1 mmol de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 0,1 mmol de 66Dmbpy em 10 mL de etanol e agitou-se por 10 minutos. Em seguida, adicionou-se lentamente uma solução etanólica contendo 0,3 mmol de TFB, previamente desprotonado com NaOH 1 mol/L. A solução foi mantida em refluxo e agitação por 24 horas. A solução final foi deixada em repouso e após um mês, obteve-se uma mistura de cristais e pó. O pó foi recristalizado utilizando-se etanol, e após duas semanas, cristais amarelados em forma de agulha foram obtidos. Rendimento: 42 %.

3.3.10 Síntese do complexo EuTFBBato

Adicionou-se 0,1 mmol de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 0,1 mmol de Bato em 10 mL de metanol e agitou-se por 10 minutos. Em seguida, adicionou-se lentamente uma solução metanólica contendo 0,3 mmol de TFB, previamente desprotonado com NaOH 1 mol/L. A solução foi mantida em refluxo e agitação por 24 horas. A solução mãe foi deixada em repouso e, após 3 semanas, um pó foi obtido. Esse pó foi recristalizado utilizando etanol, e após uma semana, cristais incolores na forma de placas foram obtidos. Redimento: 62 %.

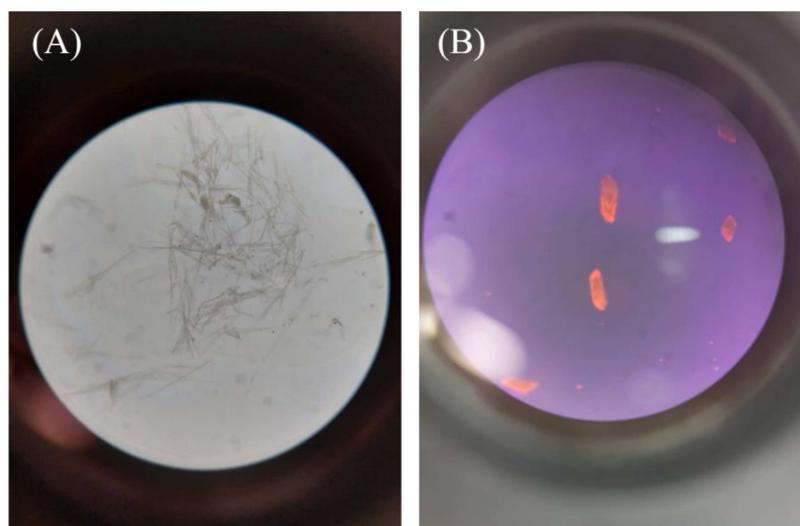
3.3.11 Síntese do complexo EuTTATMDP

O procedimento de síntese descrito no item 3.3.6.1 foi seguido, apenas substituindo o ligante 66Dmbpy por TMDP e o TFB por TTA. A solução mãe foi deixada em repouso e, após 5 semanas, foram obtidos cristais incolores muito finos geminados. Esses cristais foram

recristalizados utilizando etanol e ciclo-hexano na proporção 5:1, e após 3 semanas, cristais incolores na forma de agulhas maiores foram obtidos. Rendimento: 34 %.

Na Figura 16(A), estão os cristais obtidos após a síntese, enquanto na Figura 16(B), estão os cristais obtidos após o processo de recristalização.

Figura 16 - Imagens no microscópio dos cristais EuTTATMDP: (A) antes da recristalização e (B) depois da recristalização.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

3.3.12 Síntese do complexo EuTFBTMDP

O procedimento de síntese descrito no item 3.3.6.3 foi seguido, com a substituição apenas do ligante TTA por TFB. Apesar das tentativas de recristalização, o resultado foi a obtenção de um pó branco. Rendimento: 44 %.

3.3.13 Síntese do complexo de EuTTAPyra

O procedimento de síntese descrito no item 3.3.6.2 foi seguido, com a substituição do ligante Bato por Pyra e do TFB por TTA. Após duas semanas de repouso da solução resultante, foram obtidos pós e cristais. Os cristais foram identificados como o ligante Pyra. Para separá-lo do pó formado, o ligante Pyra foi solubilizado em metanol. Diversas tentativas de recristalização utilizando diferentes solventes foram realizadas e, após três meses, cristais

incolores na forma de agulhas do complexo desejado foram finalmente obtidos em uma solução contendo etanol e acetona na proporção de 1:1. Rendimento: 32 %.

3.3.14 Síntese do complexo de EuTFB55Dmbpy

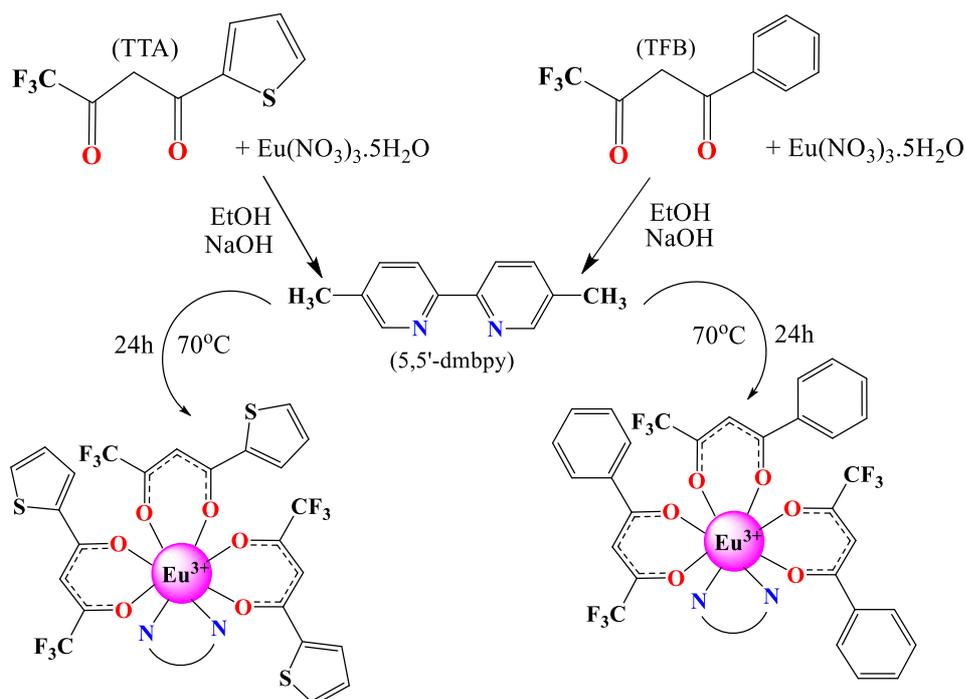
O procedimento de síntese descrito no item 3.3.6.1 foi seguido, alterando apenas o ligante 66Dmbpy por 55Dmbpy. A solução mãe foi deixada em repouso e, após 3 semanas, cristais incolores na forma de placas foram obtidos. Rendimento: 61 %.

3.3.15 Síntese do complexo de EuTTA55Dmbpy

O procedimento de síntese descrito no item 3.3.6.1 foi seguido, alterando apenas o ligante 66Dmbpy por 55Dmbpy e o TFB por TTA. Após 2 semanas de repouso da solução resultante, cristais amarelos foram obtidos. Rendimento: 58 %.

Na Figura 17, apresenta-se o esquema de reação para os complexos de Eu(III) contendo o ligante 55Dmbpy com as β -dicetonas TTA e TFB.

Figura 17 - Esquema de reação para os complexos de Eu(III) com os ligantes TTA ou TFB e o ligante 55Dmbpy.



Fonte: QUEIROZ et al. (2024).

3.4 FABRICAÇÃO DOS OLEDs E LEECS

A fabricação dos OLEDs e LEECs foi dividida em duas partes: limpeza do substrato de vidro e deposição dos filmes fino.

3.4.1 Limpeza do substrato de vidro

Os slides de vidro com deposição de óxido de índio e estanho (ITO) utilizados neste trabalho foram limpos utilizando o seguinte procedimento:

1. Os substratos foram lavados com água corrente e detergente neutro Extran MA02 (MERCK).
2. Os substratos foram limpos utilizando lenços de papel próprios para limpeza com éter de petróleo.
3. Os substratos foram colocados em uma cubeta contendo uma solução de água mili-Q e detergente na proporção de 10:1, a uma temperatura de 50°C, por 10 minutos. A solução foi trocada por água mili-Q cinco vezes, repetiu-se o processo no ultrassom.
4. A água mili-Q foi removida da cubeta e substituída por acetona, repetiu-se o processo no ultrassom.
5. A acetona foi removida e o processo foi repetido com álcool isopropílico.
6. Os substratos foram secos com um jato de nitrogênio e tratados com UV-Ozônio por 15 minutos.

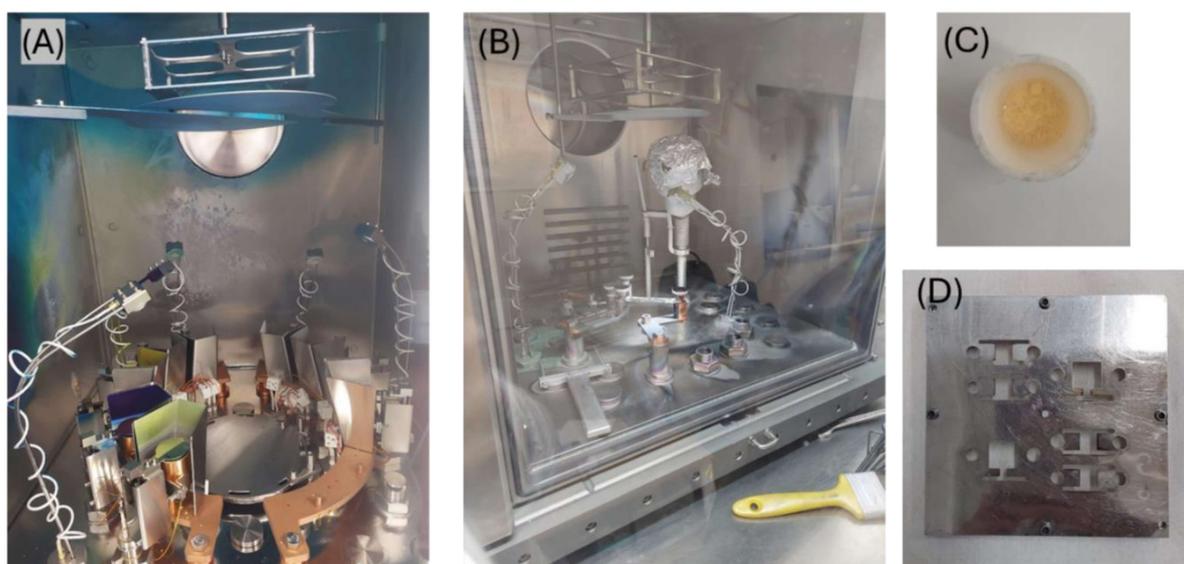
Este procedimento garante que os substratos estejam livres de contaminantes e prontos para uso.

3.4.2 Deposição dos filmes finos nos OLEDs

Para a deposição dos filmes utilizou-se uma evaporadora térmica e resistiva, que emprega um método de evaporação física do material em fase de vapor, dentro de uma *glove box* da MBRAUN. Os compostos orgânicos foram inseridos em um cadinho e aquecidos a alto vácuo (10^{-4} Pa). Após a evaporação e deposição sobre o substrato de vidro, o material se condensa e forma um filme fino. As camadas dos OLEDs foram fabricadas sequencialmente, uma de cada vez. A espessura do filme foi controlada através da taxa de deposição, medida em

angstroms por segundo ($\text{\AA}/\text{s}$), utilizando um sensor na câmara de vácuo. Na Figura 18, tem-se as imagens das câmaras de vácuo.

Figura 18 - Imagens (A) da câmara onde foram depositados os materiais orgânicos, (B) da câmara para a deposição do Al, (C) do EuTTA55Dmbpy no cadinho utilizado para a evaporação e (D) do suporte para os substratos de vidro.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

3.4.3 Deposição dos filmes finos nas LEECs

A fabricação dos LEECs foi dividida em duas séries: a primeira série contendo uma camada de PEDOT: PSS além da camada do complexo EuTFB66Dmbpy, e a segunda série contendo apenas camadas do complexo EuTFB66Dmbpy.

3.4.3.1 Fabricação dos LEECs – Primeira série

Para esses dispositivos, o complexo de lantanídeo EuTFB66Dmbpy foi solubilizado em etanol nas concentrações de 10, 50 e 100 mg/mL. Os dispositivos foram fabricados utilizando 50 μL de PEDOT:PSS, devido à boa condutividade elétrica apresentada por este material (SHAHRIM *et al.*, 2021). Na fabricação, uma camada de 50 μL de PEDOT:PSS foi aplicada aos dispositivos. Em seguida, foram aplicadas duas camadas de 50 μL da solução do complexo de EuTFB66Dmbpy. Os filmes foram formados utilizando um equipamento de *spin coating*

com rotação de 200 rpm por 1 minuto e de 500 rpm por 10 segundos para cada camada depositada. Para os dispositivos sem PEDOT:PSS, foi seguido o mesmo procedimento, porém sem a aplicação da camada de PEDOT:PSS. Na Figura 19, está o equipamento de *spin coating* utilizado no processo de fabricação dos dispositivos.

Figura 19 - Equipamento de spin coating.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

3.4.3.2 Fabricação das LEECS – Segunda série

Nessa série, uma solução de 50 mg/mL em DMSO do complexo de lantanídeo EuTFB66Dmbpy foi utilizada. Para a fabricação dos dispositivos, foram aplicadas 5 camadas de 50 μ L e 100 μ L da solução do complexo para cada dispositivo. Utilizou-se uma rotação de 200 rpm por 1 minuto e em seguida de 500 rpm por 10 segundos para cada camada formada. Não foi utilizado PEDOT:PSS nesses dispositivos, pois o PEDOT:PSS disponível não estava formando filmes uniformes.

3.5 FABRICAÇÃO DO ELETRODO PARA VOLTAMETRIA CÍCLICA

Adicionou-se grafite aos complexos de Eu(III) (EuTFB55Dmbpy, EuTT55Dmbpy e EuTFB66Dmbpy) na proporção de 1:9. Para obter uma dispersão homogênea, adicionou-se 1 mL de acetona P.A. e utilizou-se o ultrassom por 2 minutos. A mistura foi então deixada na

estufa a 100°C por 24 horas para secar o solvente. Posteriormente, adicionou-se à mistura uma base de esmalte comercial na proporção de 1:1 para a formação da tinta condutiva de grafite.

A fabricação do suporte foi realizada em uma impressora 3D, com dimensões de 35 mm de comprimento e 6 mm de diâmetro. Após a impressão do suporte, um fio de cobre foi adicionado para manter a condutividade. Em seguida, o material foi adicionado ao suporte e o conjunto foi seco em uma estufa por 24 horas a 60°C. A superfície do eletrodo foi polida com lixas d'água de grãos 400 e 2000 para obter um acabamento suave (FERNANDES *et al.*, 2023). Na Figura 20, tem-se a foto dos eletrodos antes e depois do polimento.

Figura 20 - Eletrodos antes e depois do polimento.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos nas sínteses dos complexos de lantanídeo, como a caracterização desses complexos por espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia Raman, análise elementar, análise térmica, difração de raios X por pó ou monocristal, e os espectros de emissão e excitação, o tempo de vida dos complexos de Eu(III), e a fabricação do OLED e LEEC, serão apresentados nas seções abaixo.

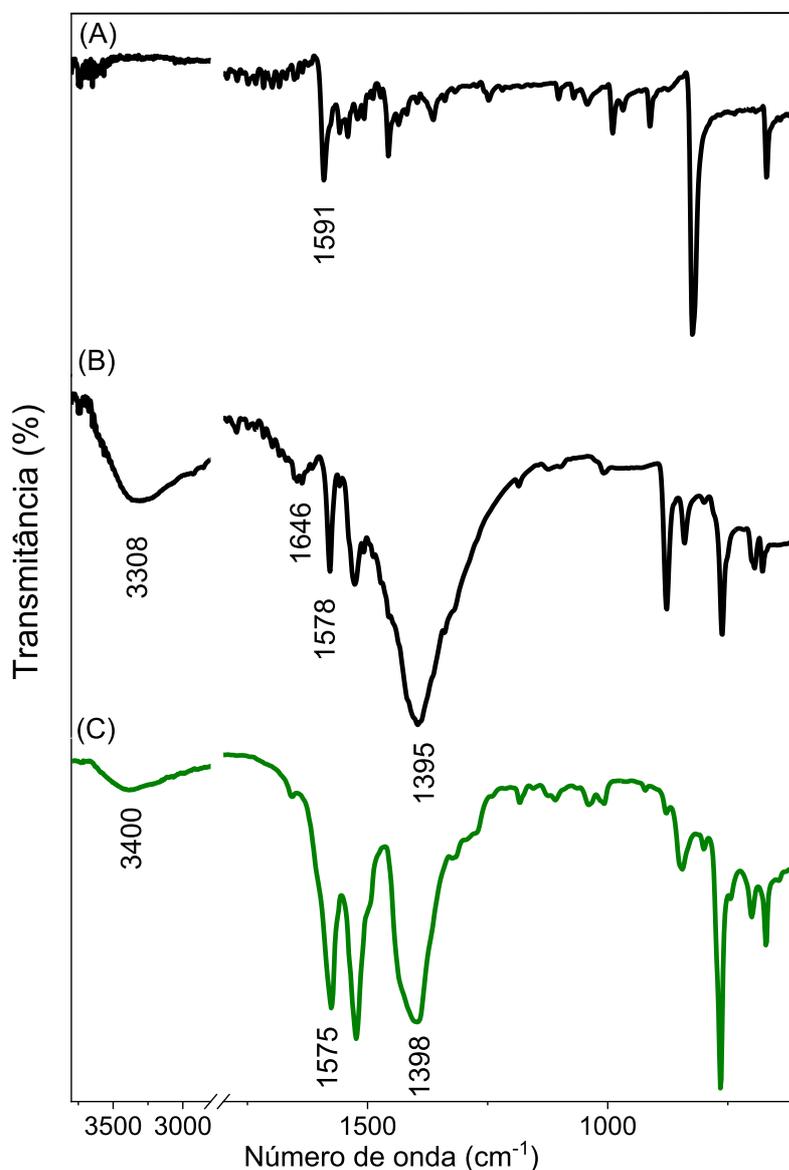
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE LANTANÍDEO(III) COM OS LIGANTES BIPH E 44DMBPY.

Nesta seção, serão descritos os resultados obtidos para o complexo TbBiph44Dmbpy(EtOH).

4.1.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais dos ligantes Na₂Biph e 44Dmbpy na região do infravermelho estão apresentados na Figura 21, juntamente com o espectro do complexo TbBiph44Dmbpy(ETOH).

Figura 21 - Espectros na região do infravermelho (A) 44Dmby, (B) Na₂Biph e (C) TbBiph44Dmbpy(EtOH).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O espectro do ligante 44Dmby apresenta uma banda em 1591 cm⁻¹, atribuída ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$. O espectro do ligante Na₂Biph, mostrado na Figura 21(B), exibe bandas em 1578 cm⁻¹ e 1395 cm⁻¹, correspondentes aos estiramentos $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$, respectivamente. Além disso, observa-se uma banda em 1646 cm⁻¹, referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$, e outra em 3327 cm⁻¹, correspondente ao estiramento $\nu(\text{O}-\text{H})$, sinalizando que uma parte do grupo OH não foi desprotonada. O complexo TbBiph44Dmbpy(EtOH) apresenta

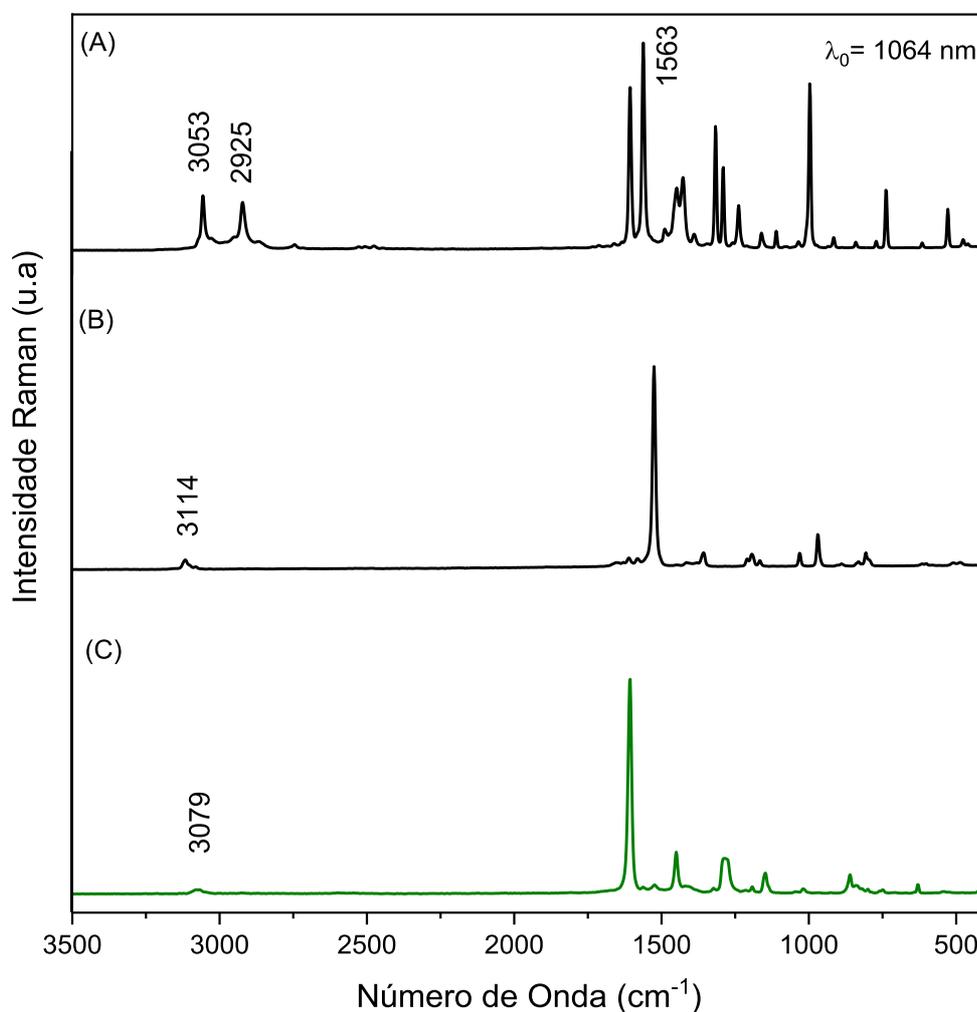
bandas em 1575 cm^{-1} e 1398 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos assimétricos ($\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$) e simétricos ($\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$) do ânion dicarboxilato, respectivamente. Há também uma banda em aproximadamente 3400 cm^{-1} , referente ao estiramento $\nu(\text{O-H})$. Estas observações indicam a presença de moléculas de água no complexo e que a coordenação ocorreu entre o ligante Biph e o íon Ln(III). A banda referente ao estiramento $\nu(\text{C=N})$ e as demais bandas do ligante 44Dmbpy não foram observadas no complexo. A partir da diferença dos valores das bandas do estiramento assimétrico e simétrico do carboxilato [$\Delta\nu = \nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$], pode-se inferir o tipo de coordenação entre o carboxilato e o íon metálico. Se o valor de $\Delta\nu$ no complexo for maior do que o $\Delta\nu$ do sal, sugere-se a coordenação monodentada; se o valor for menor, propõe-se a coordenação bidentada; e se o valor for muito próximo ao observado no sal, indica-se a coordenação em ponte (PALACIOS; JUÁREZ-LÓPEZ; MONHEMIUS, 2004). Esse complexo apresentou um valor de $\Delta\nu$ de 177 cm^{-1} , enquanto o sal apresentou um valor de $\Delta\nu$ de 183 cm^{-1} . Esses valores indicam que a coordenação em ponte entre o oxigênio do ligante e o Tb(III).

O complexo TbBiph44Dmbpy apresenta o mesmo perfil de bandas do complexo TbBiph44Dmbpy(EtOH), por isso, o espectro do complexo TbBiph44Dmbpy não será apresentado.

4.1.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos ligantes Na_2Biph e 44Dmbpy, assim como do complexo TbBiph44Dmbpy(EtOH), foram obtidos utilizando radiação com $\lambda_0 = 1064\text{ nm}$ (Figura 22). O complexo TbBiph44Dmbpy apresenta o mesmo perfil de bandas que o complexo TbBiph44Dmbpy(EtOH).

Figura 22 - Espectros Raman dos ligantes (A) 44Dmbpy, (B) Na₂Biph e do complexo (C) TbBiph44Dmbpy(EtOH).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O espectro do ligante 44Dmbpy apresenta bandas em 3053, 2925 e 1563 cm^{-1} , que correspondem, respectivamente, aos estiramentos $\nu_{\text{arom}}(\text{CH})$, $\nu_{\text{alif}}(\text{CH})$ e $\nu(\text{CN})$. Por outro lado, o espectro do ligante Na₂Biph mostra uma banda em 3114 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $\nu_{\text{arom}}(\text{CH})$.

No caso do complexo TbBiph44Dmbpy(EtOH), o espectro apresenta bandas em 3079 cm^{-1} , que são atribuídas aos estiramentos $\nu_{\text{arom}}(\text{CH})$. O espectro do complexo apresenta apenas as bandas características do ligante Na₂Biph, o que indica que somente o ligante Biph está coordenado com o Tb(III). A ausência das bandas associadas aos estiramentos $\nu_{\text{alif}}(\text{CH})$ e $\nu(\text{CN})$

do ligante 44Dmbpy sugere que esse ligante não está coordenado ao Tb(III). Esses resultados estão de acordo com os dados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho.

Após essas análises indicarem a ausência do ligante nitrogenado nesse complexo, outras caracterizações, como TG, CHN e DRX, não foram realizadas, uma vez que o intuito dessa síntese era a coordenação de ambos os ligantes.

Complexos de Ln(III) contendo apenas o ligante Biph com Ln(III) foram reportados por Sienkiewicz-Gromiuk e Rzączyńska (SIENKIEWICZ-GROMIUK; RZĄCZYŃSKA, 2013). Devido a isso, e à provável baixa intensidade de emissão desses complexos metálicos, uma vez que moléculas de água provavelmente estão coordenadas ao íon Ln(III), novas sínteses e caracterizações não foram realizadas.

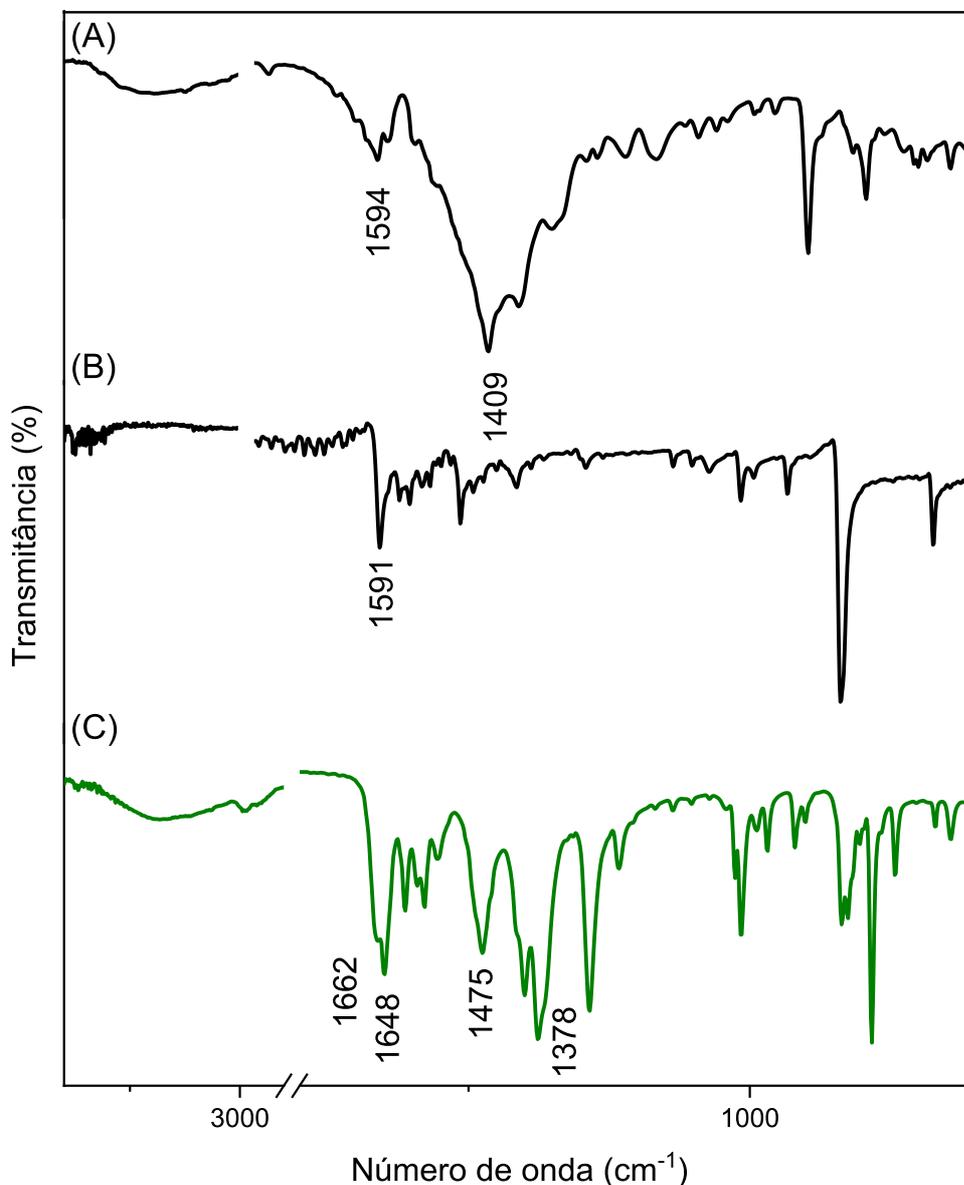
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE LANTANÍDEO(III) COM OS LIGANTES FURAN E 44DMBPY

Nesta seção, serão descritos os resultados obtidos para os complexos TbFuran44Dmbpy, EuFuran44Dmbpy e GdFuran44Dmbpy.

4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 23 apresenta os espectros na região do infravermelho dos ligantes Na₂Furan e 44Dmbpy, bem como do complexo TbFuran44Dmbpy. Os complexos EuFuran44Dmbpy e GdFuran44Dmbpy (Figura 24) exibiram o mesmo perfil de bandas no espectro infravermelho do que o complexo TbFuran44Dmbpy, por isso, apenas o complexos de Tb(III) será discutido.

Figura 23 - Espectros na região do infravermelho (A) Na₂Furan, (B) 44Dmbpy e (C) TbFuran44Dmbpy.

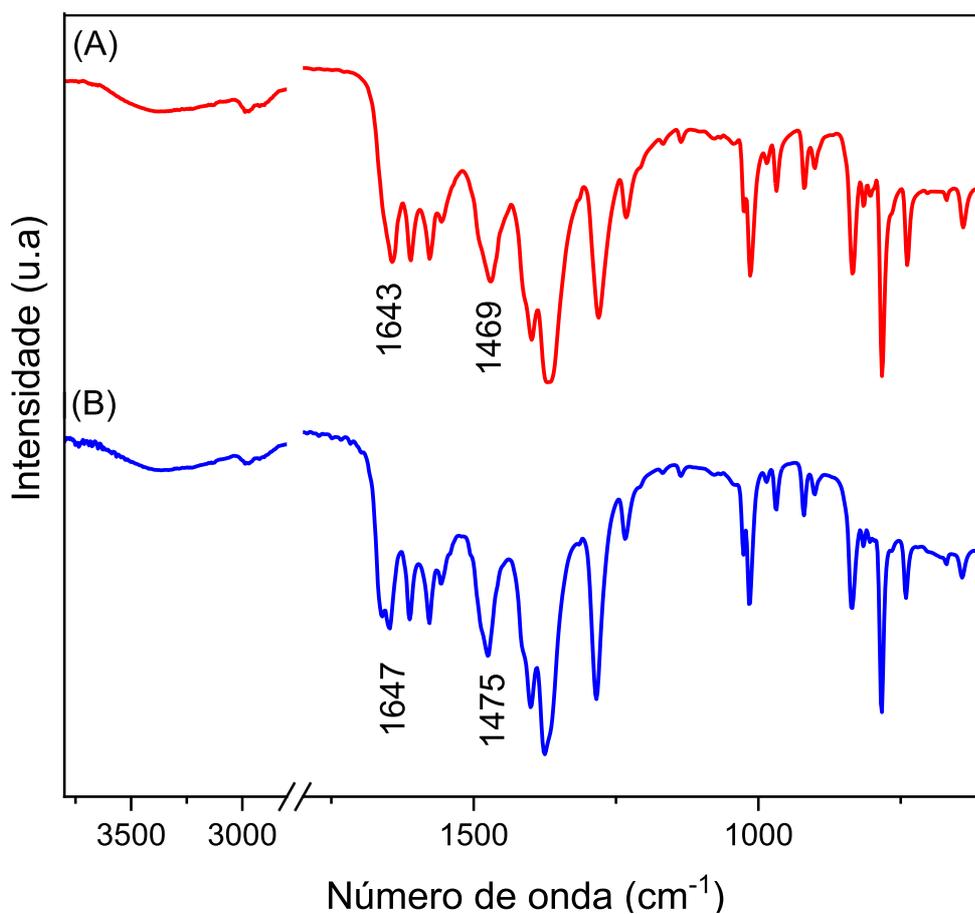


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O ligante Na₂Furan apresenta bandas em 1594 e 1409 cm⁻¹, correspondentes aos estiramentos $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$, respectivamente. Essas bandas são deslocadas para 1648 e 1475 cm⁻¹ nos complexos de Tb(III), indicando a coordenação do ligante Furan ao Tb(III) (KUMAR *et al.*, 2019; WANG, Hao; WEN; HU, 2014). Além disso, observa-se a banda referente ao $\nu(\text{CN})$ do ligante 44Dmbpy deslocada de 1591 cm⁻¹ no ligante livre para 1662 cm⁻¹ nos complexos de Tb(III), sugerindo a coordenação do átomo de nitrogênio do 44Dmbpy ao

Tb(III) (MARQUES *et al.*, 2017). A banda em 1378 cm^{-1} indica a coordenação do íon nitrato ao Tb(III). Em 3384 cm^{-1} , observa-se uma banda larga de baixa intensidade, sugerindo a presença de moléculas de H_2O no complexo.

Figura 24 - Espectros na região do infravermelho dos complexos (A) EuFuran44Dmbpy e (B) GdFuran44Dmbpy.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Tabela 2, estão apresentados os valores dos estiramentos $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$, $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$ e do $\Delta\nu$ para o ligante carboxilato na forma iônica e para os complexos de Ln(III).

Tabela 2 - Valores dos estiramentos $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$, $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$ e do $\Delta\nu$, obtidos através dos espectros na região do infravermelho.

	$\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu$
Na ₂ Furan	1594	1409	185
TbFuran44Dmbpy	1648	1475	173
EuFuran44Dmbpy	1643	1469	174
GdFuran44Dmbpy	1647	1475	172

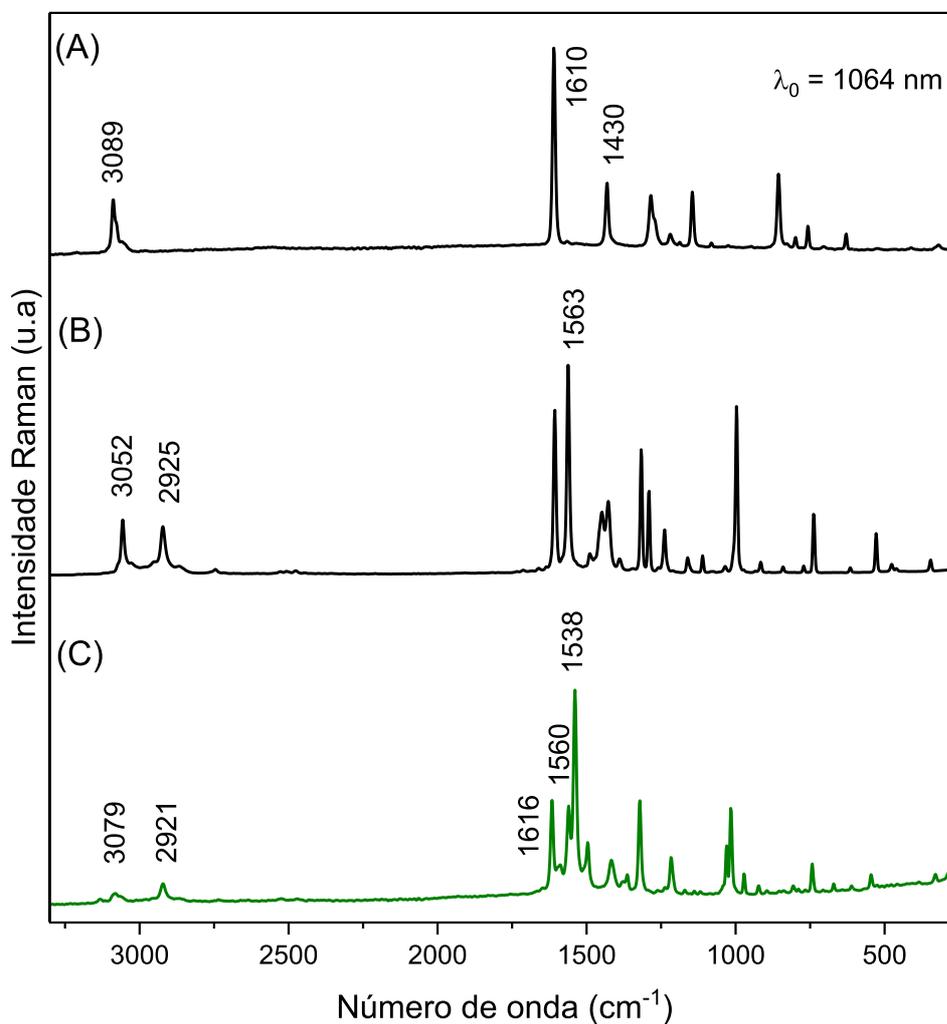
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A partir dos dados apresentados na Tabela 2, pode-se inferir que a coordenação entre os grupos carboxilato do ligante e o metal ocorre através do modo de coordenação quelato, uma vez que o valor de $\Delta\nu_{\text{sal}}$ é menor do que o $\Delta\nu_{\text{Complexo}}$ (PALACIOS; JUÁREZ-LÓPEZ; MONHEMIUS, 2004).

4.2.2 Espectroscopia Raman

Na Figura 25, são apresentados os espectros Raman utilizando a radiação de $\lambda_0 = 1064$ nm dos ligantes Na₂Furan e 44Dmbpy, bem como do complexo TbFuran44Dmbpy. Os complexos EuFuran44Dmbpy e GdFuran44Dmbpy (Figura 26) exibiram o mesmo perfil de bandas observado no espectro Raman do TbFuran44Dmbpy, por isso, apenas o complexo de Tb(III) será discutido.

Figura 25 - Espectros Raman (A) Na₂Furan, (B) 44Dmbpy e (C) TbFuran44Dmbpy.

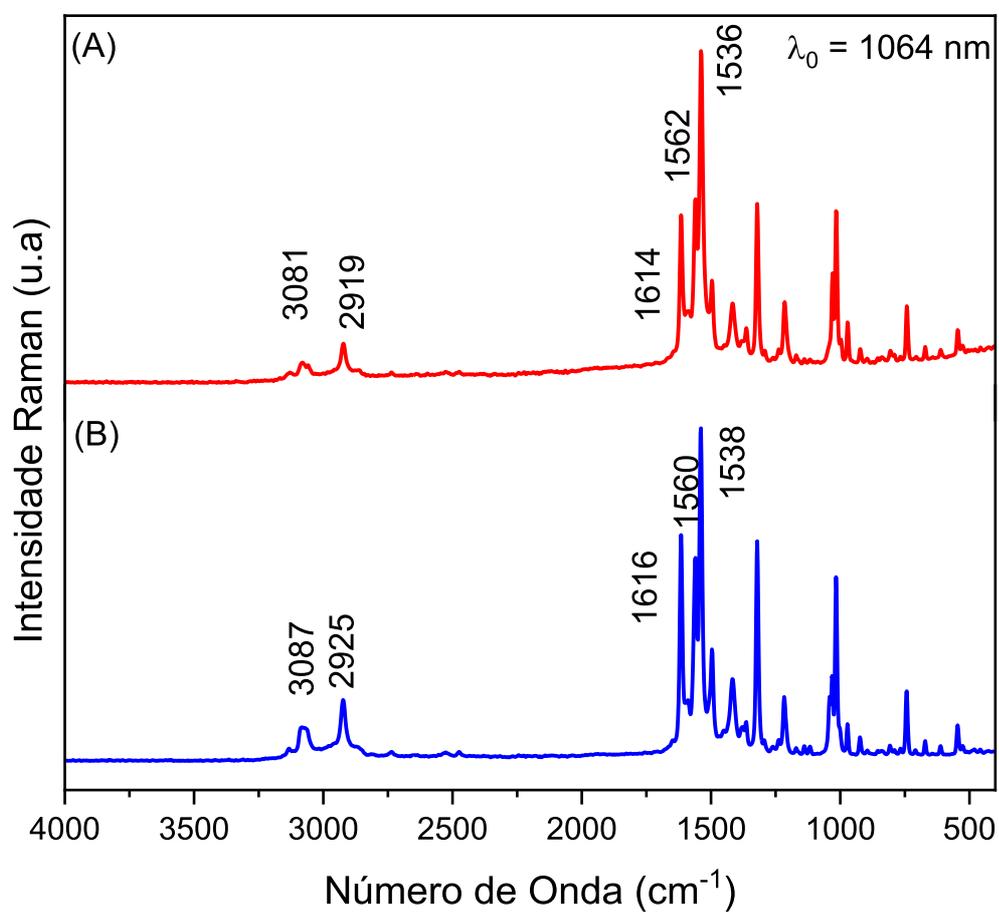


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O espectro do ligante Na₂Furan apresenta bandas em 3089, 1610 e 1430 cm⁻¹, referentes aos estiramentos $\nu_{\text{arom}}(\text{CH})$, $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$, respectivamente. Por sua vez, o espectro do ligante 44Dmbpy apresenta bandas em 3056, 2921 e 1561 cm⁻¹, correspondentes aos estiramentos $\nu_{\text{arom}}(\text{CH})$, $\nu_{\text{alif}}(\text{CH})$ e $\nu(\text{CN})$.

O complexo TbFuran44Dmbpy apresenta bandas em 3079-3056 e 2921 cm⁻¹, referentes aos estiramentos $\nu_{\text{arom}}(\text{CH})$ e $\nu_{\text{alif}}(\text{CH})$. Além disso, podem-se observar bandas em 1616 e 1538 cm⁻¹, correspondentes aos estiramentos $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$, respectivamente, indicando a coordenação do ligante Furan ao Tb(III). Além da banda associada ao estiramento $\nu_{\text{alif}}(\text{CH})$, a presença de uma banda em 1589 cm⁻¹, atribuída ao estiramento $\nu(\text{CN})$, no espectro do TbFuran44Dmbpy sugere a coordenação do ligante 44Dmbpy ao íon Tb(III).

Figura 26 - Espectros Raman dos complexos (A) EuFuran44Dmbpy e (B) GdFuran44Dmbpy.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

4.2.3 Análise elementar

Os dados obtidos na análise elementar dos complexos TbFuran44Dmbpy, EuFuran44Dmbpy e GdFuran44Dmbpy estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 - Análise elementar dos complexos TbFuran44Dmbpy, EuFuran44Dmbpy e GdFuran44Dmbpy.

Fórmula mínima	C (%)		H (%)		N (%)	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
TbC₁₈H₁₈N₃O₁₀ (TbFuran44Dmbpy)	35,46	36,30	2,44	3,02	6,81	7,06
EuC₁₈H₁₈N₃O₁₀ (EuFuran44Dmbpy)	34,38	36,73	2,28	3,06	7,09	7,14
GdC₁₈H₁₈N₃O₁₀ (GdFuran44Dmbpy)	34,87	36,42	2,50	3,06	7,04	7,08

Fonte: Elaborado pelo autor.

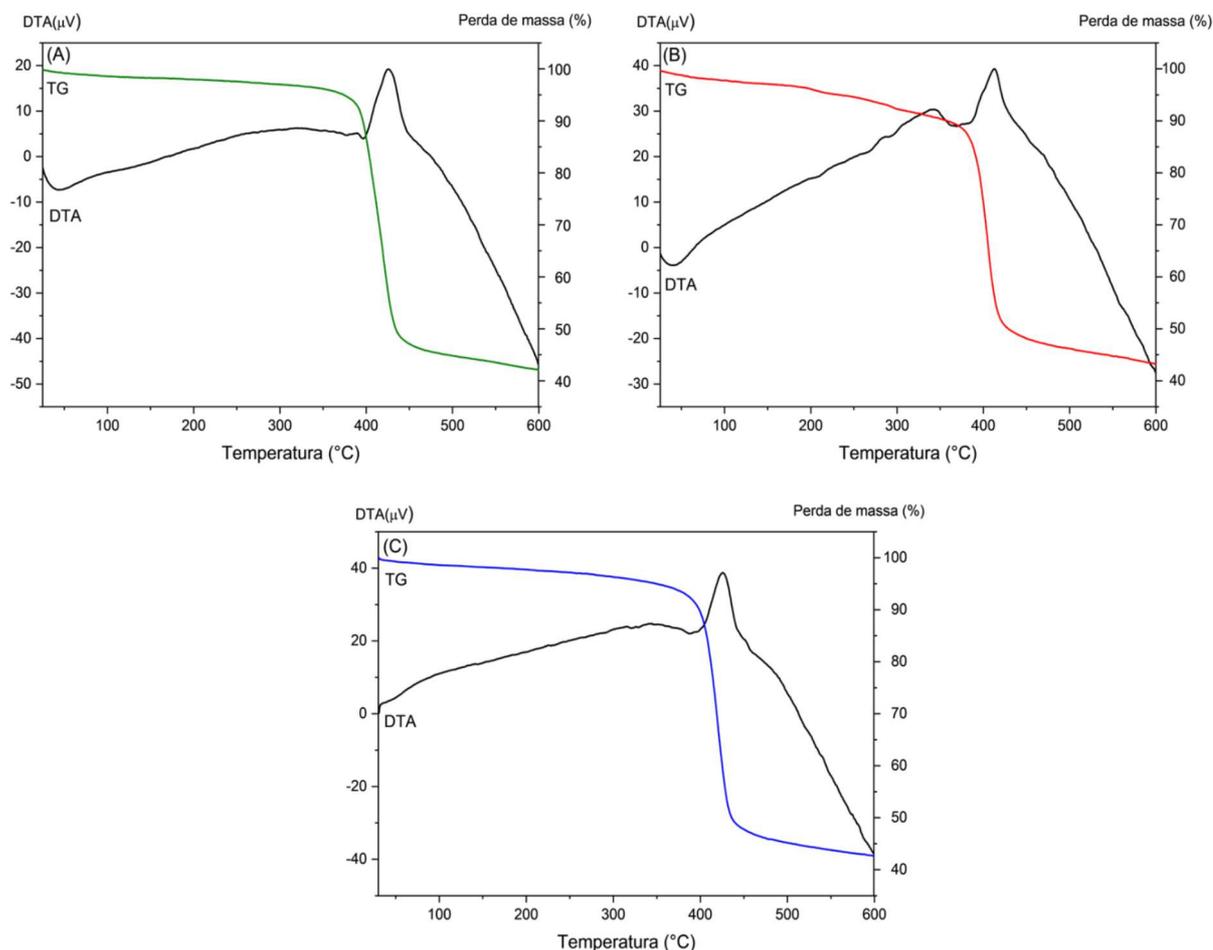
Foi calculada a porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio utilizando a fórmula mínima $\text{LnC}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_{10}$ para os complexos de Ln(III) estudados. Esta fórmula mínima corresponde aos seguintes complexos de Ln(III):

- a) $[\text{Eu}(\text{Furan})(44\text{Dmbpy})(\text{NO}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- b) $[\text{Tb}(\text{Furan})(44\text{Dmbpy})(\text{NO}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- c) $[\text{Gd}(\text{Furan})(44\text{Dmbpy})(\text{NO}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4.2.4 Análise térmica

Na Figura 27, apresentam-se as curvas termogravimétricas obtidas de 50 a 600°C em atmosfera de N_2 para os complexos TbFuran44Dmbpy, EuFuran44Dmbpy e GdFuran44Dmbpy.

Figura 27 - Curvas TG e DTA para os complexos (A) TbFuran44Dmbpy, (B) EuFuran44Dmbpy e (C) GdFuran44Dmbpy.



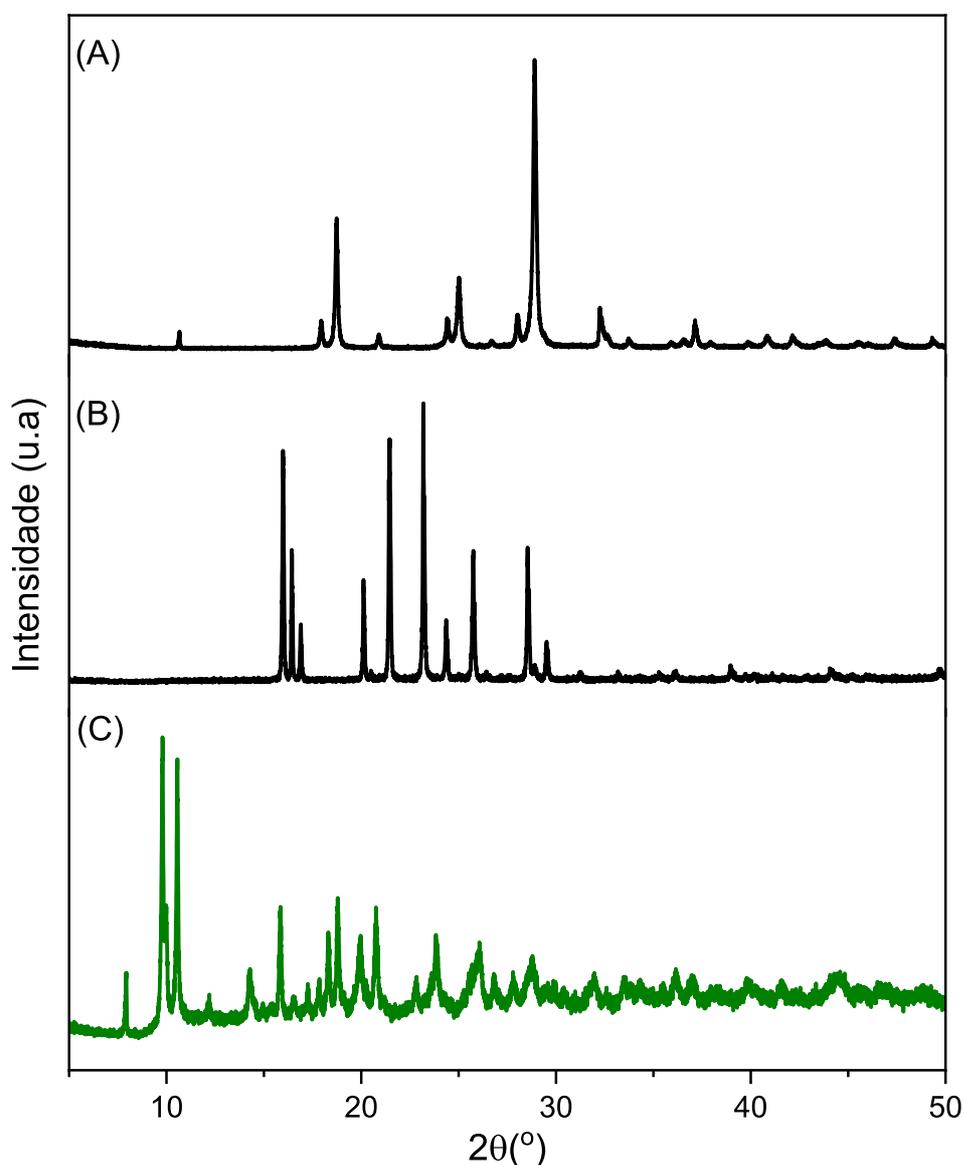
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O complexo de $[\text{Tb}(\text{Furan})(44\text{Dmbpy})(\text{NO}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresenta, de 50 a 400°C, uma pequena perda contínua de 6,16 %, referente à perda das duas moléculas de H_2O (Calculado: 6,04 %), conforme observado na curva TG. A decomposição dos ligantes orgânicos do complexo inicia-se aproximadamente aos 400°C, com uma perda de massa de 51,69 %, correspondente a uma molécula do ligante 44Dmbpy, ao nitrato e 0,5 mol do Furan (Calculado: 51,42%). Em 424°C, observa-se um pico exotérmico, indicando a perda do nitrato. Esse mesmo perfil e perdas são observados para os complexos de Eu(III) e Gd(III), indicando que esses complexos metálicos apresentam a mesma fórmula mínima.

4.2.5 Difração de Raios X por policristal

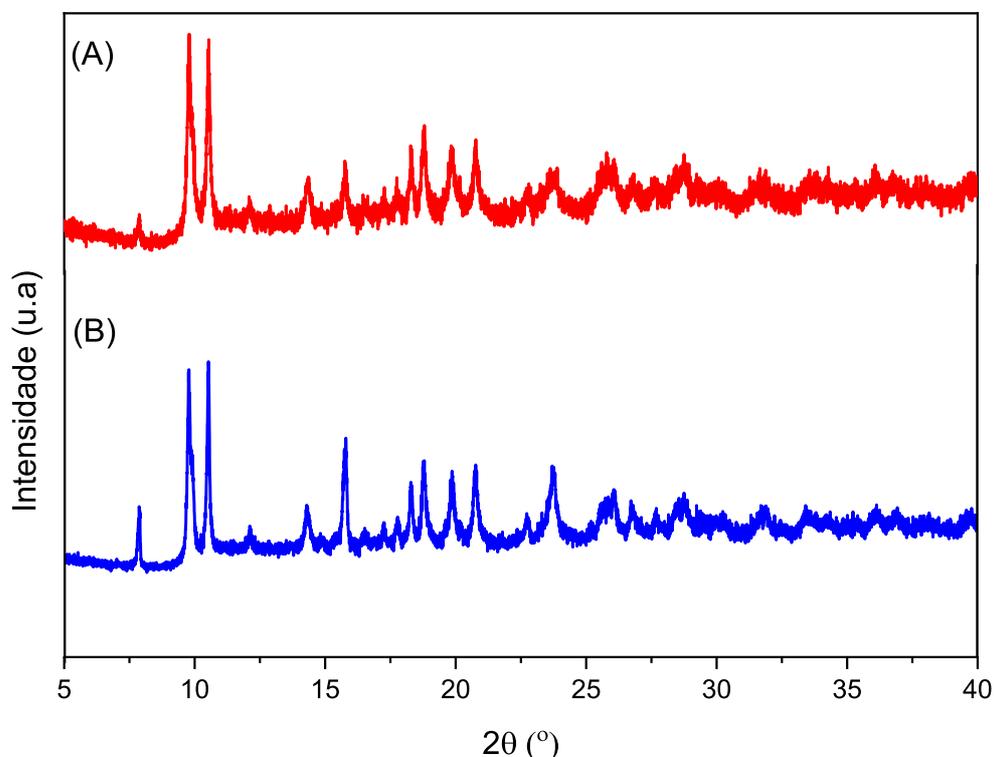
Várias sínteses e tentativas de recristalização foram realizadas com o intuito de se obter monocristais, porém, apenas pó foi obtido. A partir disso, utilizou-se a difração de Raios X por policristal. Na Figura 28, tem-se os difratogramas dos ligantes Furan e 44Dmbpy e para o complexo de TbFuran44Dmbpy. Na Figura 29, são apresentados os difratogramas para os complexos EuFuran44Dmbpy e TbFuran44Dmbpy.

Figura 28 - Difratogramas dos ligantes (A) Furan, (B) 44Dmbpy e do complexo (C) TbFuran44Dmbpy.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 29 - Difratomogramas dos complexos (A) EuFuran44Dmbpy e (B) GdFuran44Dmbpy.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Os complexos de Tb(III), Eu(III) e Gd(III) apresentam difratogramas semelhantes entre si, indicando que são isoestruturais. Além disso, o complexo TbFuran44Dmbpy exibe picos mais bem definidos, sugerindo que ele possui a maior cristalinidade em comparação aos outros complexos de Eu(III) e Gd(III). Enquanto isso, o complexo EuFuran44Dmbpy, apresentou a menor cristalinidade. A presença desses picos bem definidos confirma a natureza cristalina desses complexos de Ln(III).

Com base nas análises realizadas, pode-se concluir que a fórmula mínima $\text{LnC}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_{10}$ está correta para os complexos $[\text{Eu}(\text{Furan})(44\text{Dmbpy})(\text{NO}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Tb}(\text{Furan})(44\text{Dmbpy})(\text{NO}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Gd}(\text{Furan})(44\text{Dmbpy})(\text{NO}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE LANTANÍDEO(III) COM O LIGANTE BIQ

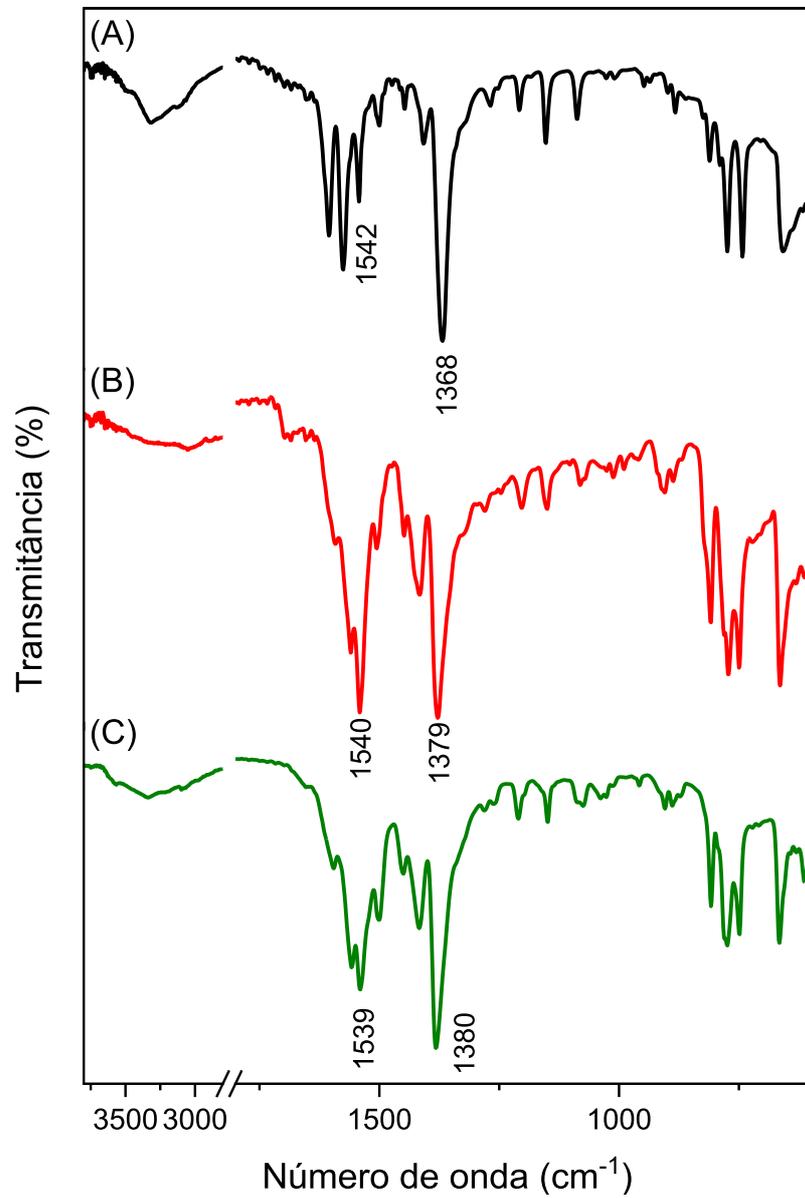
Nesta seção, serão descritos os resultados obtidos para os complexos EuBiq44Dmbpy, TbBiq44Dmbpy e TbBiq44Dmbpy(2).

4.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Para a série de sínteses com Ln(III) e os ligantes Biq e 44Dmbpy, observou-se o mesmo perfil de banda para os complexos EuBiq44Dmbpy, TbBiq44Dmbpy e TbBiq44Dmbpy(2). Portanto, apenas os complexos metálicos EuBiq44Dmbpy e TbBiq44Dmbpy serão mostrados aqui. Para a série de sínteses com Ln(III), o ligante Biq e DMF, serão apresentados os espectros dos complexos EuBiqDMF, TbBiqDMF e GdBiqDMF.

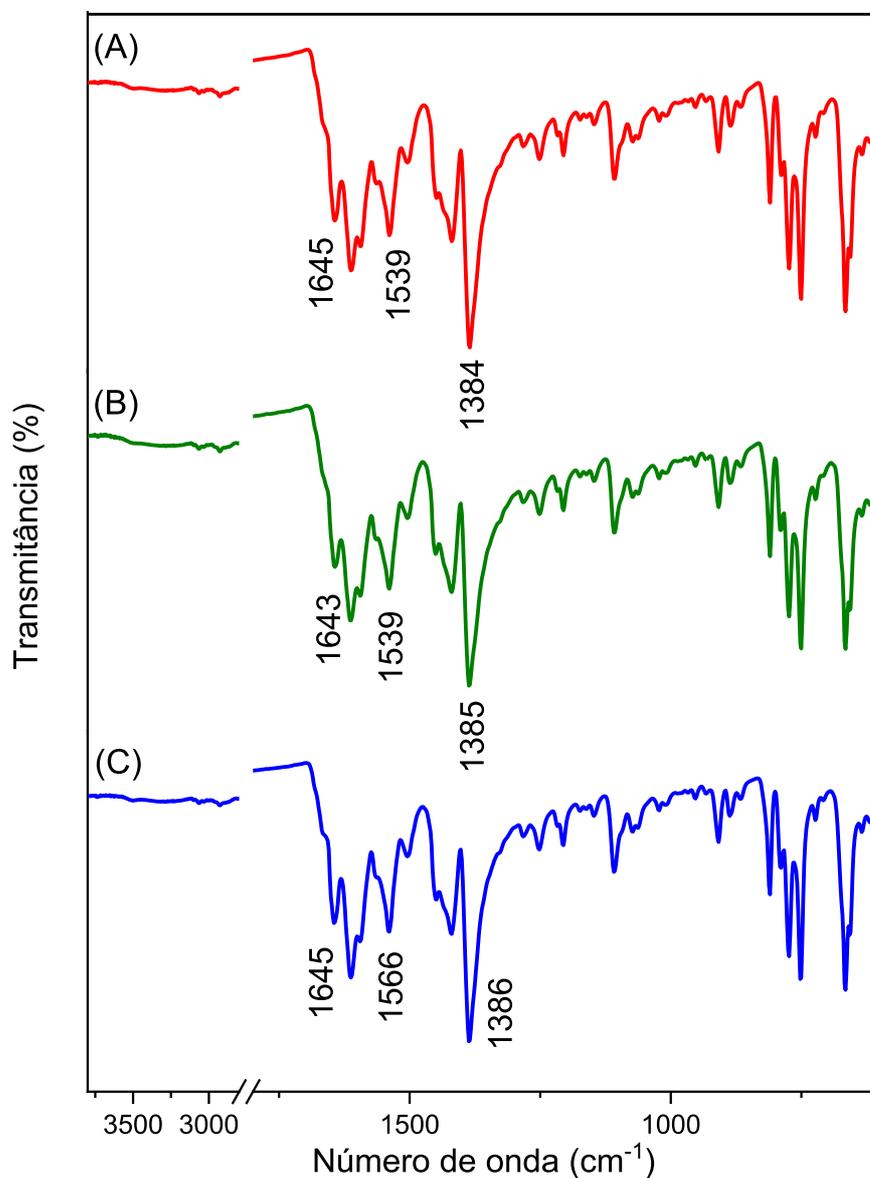
Na Figura 30, apresentam-se os espectros do ligante K_2 Biq e dos complexos EuBiq44Dmbpy e TbBiq44Dmbpy, enquanto na Figura 31, apresentam-se os espectros dos complexos EuBiqDMF, TbBiqDMF e GdBiqDMF.

Figura 30 - Espectros na região do infravermelho (A) do ligante K_2Biq e dos complexos (B) $EuBiq44Dmbpy$ e (C) $TbBiq44Dmbpy$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 31- Espectros na região do infravermelho dos complexos (A) EuBiqDMF, (B) TbBiqDMF e (C) GdBiqDMF.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O ligante K_2Biq apresenta bandas em 1542 e 1368 cm^{-1} , referentes aos estiramentos $\nu_{ass}(COO^-)$ e $\nu_{sim}(COO^-)$, respectivamente. A banda larga em aproximadamente 3323 cm^{-1} é atribuída ao estiramento $\nu(O-H)$, uma vez que esse sal é trihidratado (sal comercial).

Os complexos EuBiq44Dmbpy e TbBiq44Dmbpy apresentam bandas em aproximadamente 3335, 1540-1539, e 1380-1378 cm^{-1} , referentes aos estiramentos $\nu(O-H)$, $\nu_{ass}(COO^-)$ e $\nu_{sim}(COO^-)$, respectivamente. Esses resultados indicam a coordenação apenas do

ligante Biq aos íons Ln(III) e a presença de moléculas de água no complexo (TERMA; KOMPLEKS, 2011). Complexos de Ln(III) coordenados com moléculas de água e o ligante Biq foram reportados por Zhou e colaboradores (ZHOU *et al.*, 2009).

Por sua vez, os espectros dos complexos EuBiqDMF, TbBiqDMF e GdBiqDMF apresentam uma banda em 1645 cm^{-1} referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$, indicando uma possível coordenação do oxigênio proveniente do DMF ao Ln(III). Além dessa banda, observa-se bandas referentes aos estiramentos $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$ nos espectros para os complexos EuBiqDMF, TbBiqDMF e GdBiqDMF. Na Tabela 4, estão listados os valores observados para os estiramentos $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$, $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$ e $\Delta\nu$.

Tabela 4 - Valores dos estiramentos $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$, $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$ e do $\Delta\nu$, obtidos através dos espectros na região do infravermelho para o K_2Biq e os complexos EuBiqDMF, TbBiqDMF e GdBiqDMF.

	$\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu$
K_2Biq	1542	1368	174
EuBiqDMF	1564	1384	180
	1539		155
TbBiqDMF	1567	1385	182
	1539		154
GdBiqDMF	1566	1386	180
	1539		152

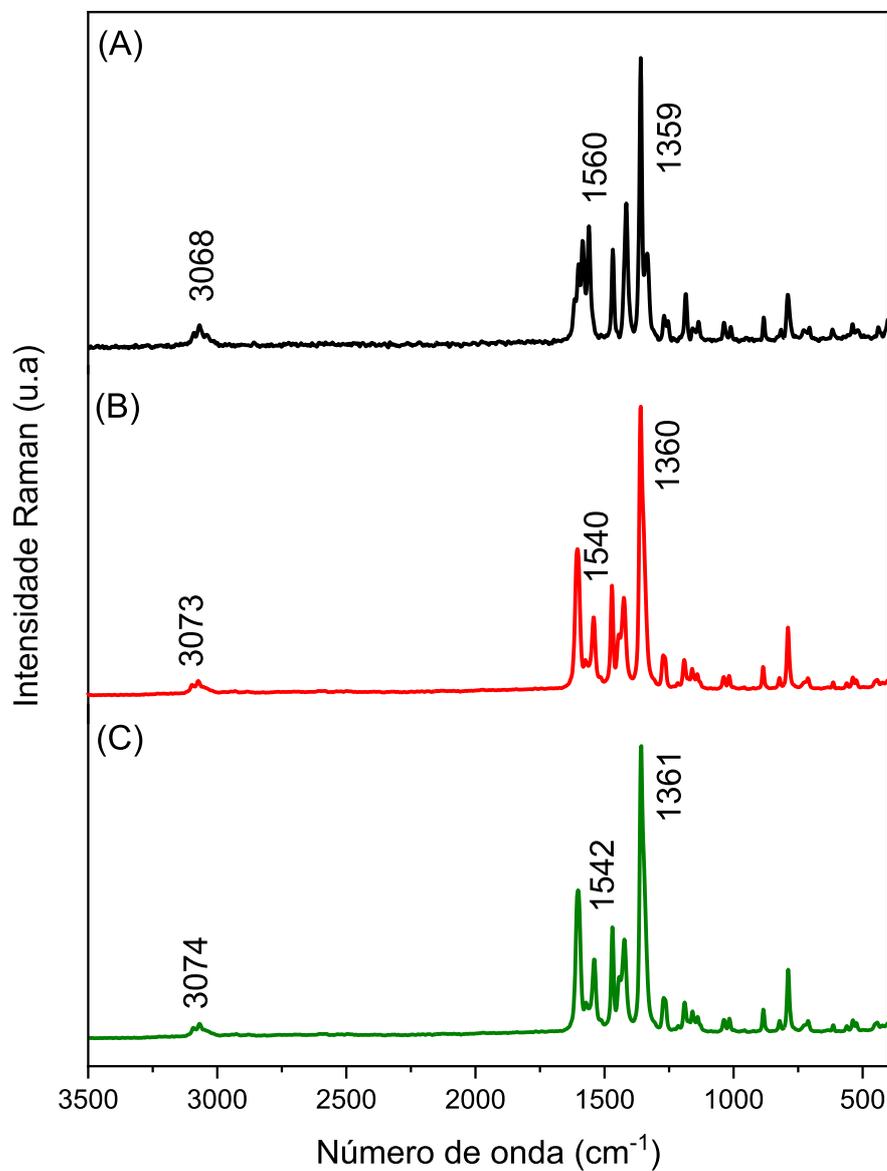
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A partir da Tabela 4, pode-se inferir que a coordenação ocorre entre os grupos carboxilatos do ligante e o metal através de dois modos de coordenação diferentes: modo quelato, uma vez que $\Delta\nu_{\text{sal}} > \Delta\nu_{\text{complexo}}$, e modo ponte, uma vez que $\Delta\nu_{\text{sal}} < \Delta\nu_{\text{complexo}}$. Os dados obtidos a partir dos espectros na região do infravermelho sugerem a coordenação pelos oxigênios do grupo carboxilato do Biq e pelo oxigênio do DMF.

4.3.2 Espectroscopia Raman

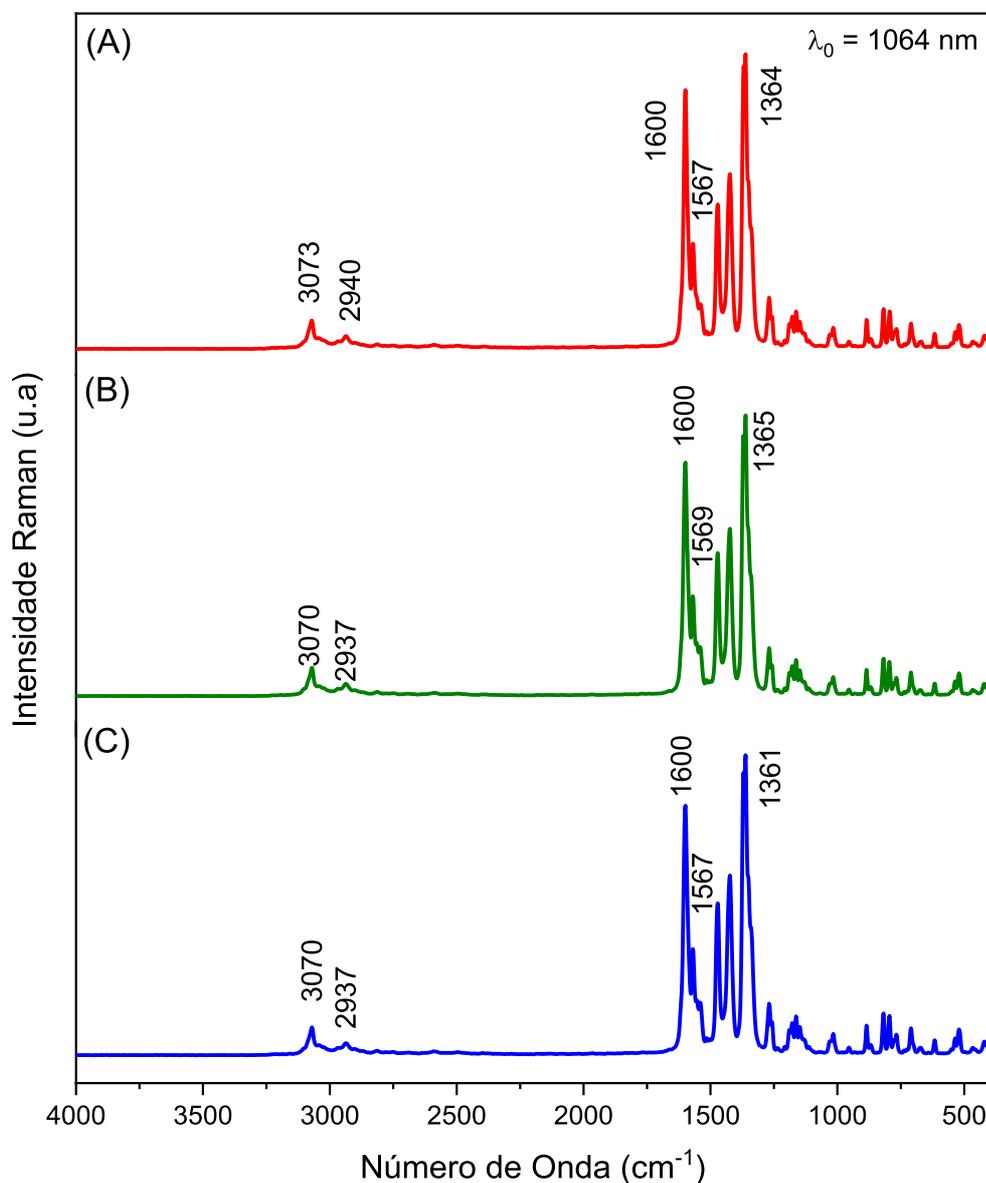
Na Figura 32, são apresentados os espectros Raman dos ligantes K_2Biq e dos complexos $EuBiq44Dmbpy$ e $TbBiq44Dmbpy$, utilizando radiação com comprimento de onda $\lambda_0=1064$ nm. Na Figura 33, são mostrados os espectros Raman dos complexos $EuBiqDMF$, $TbBiqDMF$ e $GdBiqDMF$.

Figura 32 - Espectros Raman do ligante (A) K_2Biq e dos complexos (B) $EuBiq44Dmbpy$ e (C) $TbBiq44Dmbpy$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 33 -Espectros Raman dos complexos (A) EuBiqDMF, (B) TbBiqDMF e (C) GdBiqDMF.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Os espectros dos complexos de Ln(III) apresentam bandas em 3073-3070 e 2940-2937 cm⁻¹, correspondentes aos estiramentos $\nu_{\text{arom}}(\text{CH})$ do ligante Biq e $\nu_{\text{alif}}(\text{CH})$ do DMF, respectivamente. Além dessas bandas, o complexo exibe bandas em 1600, 1569-1567 e 1365-1361 cm⁻¹, atribuídos aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$, respectivamente. Essas bandas evidenciam a coordenação do DMF e do ligante Biq ao íon Ln(III). Estes

resultados indicam a formação do complexo, e também corroboram os dados obtidos nos espectros de infravermelho (HUSHVAKTOV *et al.*, 2021).

4.3.3 Análise elementar

Na Tabela 5, são apresentados os dados obtidos na análise elementar para os complexos EuBiqDMF, TbBiqDMF e GdBiqDMF.

Tabela 5 - Análise elementar dos complexos EuBiqDMF, TbBiqDMF e GdBiqDMF.

Fórmula mínima	C (%)		H (%)		N (%)	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
Eu₂C₇₂H₆₄N₁₀O₁₉ (EuBiqDMF)	51,54	51,62	3,54	3,73	8,46	8,34
Tb₂C₇₂H₆₄N₁₀O₁₉ (TbBiqDMF)	50,87	51,19	3,51	3,69	8,62	8,29
Gd₂C₇₂H₆₄N₁₀O₁₉ (GdBiqDMF)	51,03	51,29	3,44	3,70	8,77	8,30

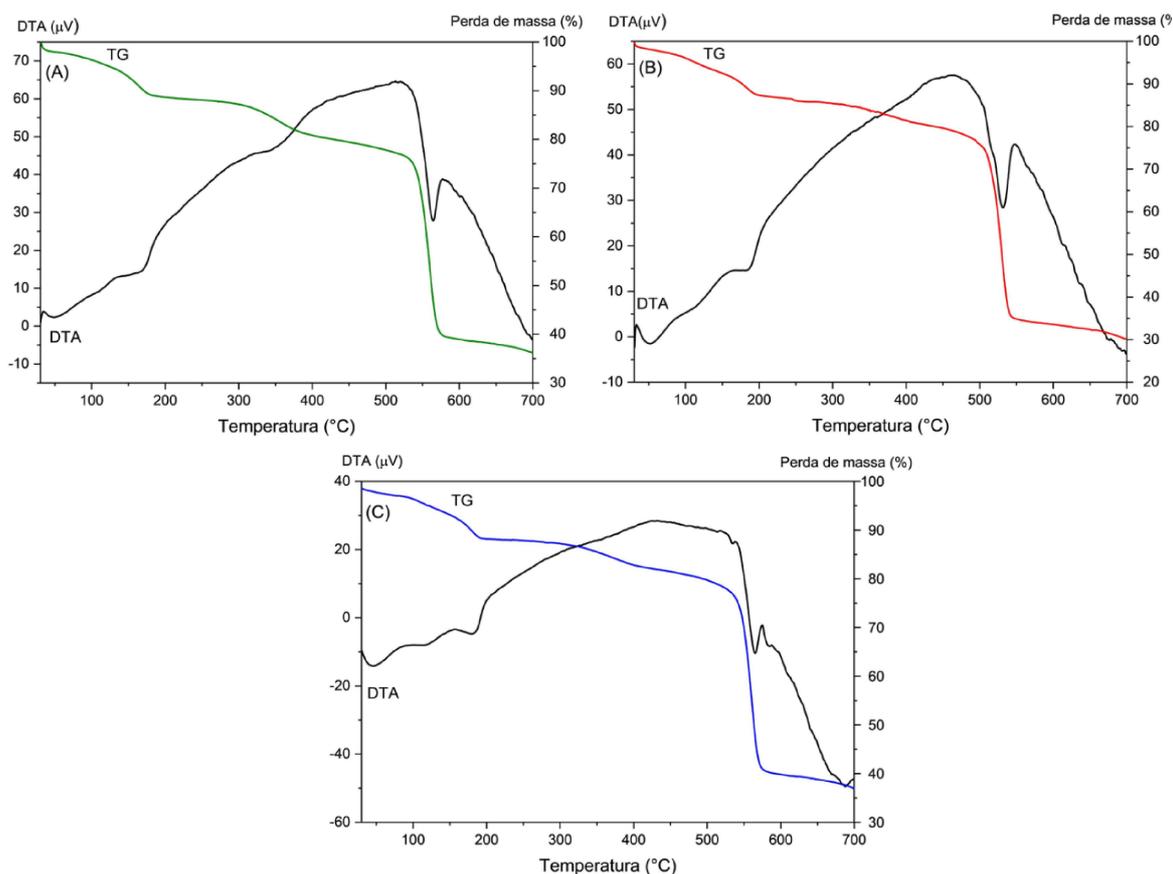
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Os valores foram calculados utilizando a fórmula molecular $[Ln_2(Biq)_3(DMF)_3(H_2O)] \cdot DMF \cdot 2H_2O$. Zhang et al. reportaram um complexo de Er(III) com a fórmula molecular $[Er_2(Biq)_3(DMF)_3(H_2O)] \cdot DMF \cdot H_2O$ (ZHANG, Yu *et al.*, 2008). Entretanto, os dados obtidos na análise elementar indicam que o complexo obtido neste trabalho está desidratado, diferentemente do complexo reportado na literatura.

4.3.4 Análise térmica

Na Figura 31 são apresentadas as curvas térmica (TG/DTA) obtidas de 50 a 700°C em atmosfera de N₂ para os complexos TbBiqDMF, EuBiqDMF e GdBiqDMF.

Figura 34 - Curvas termogravimétricas para os complexos (A) TbBiqDMF, (B) EuBiqDMF e (C) GdBiqDMF.



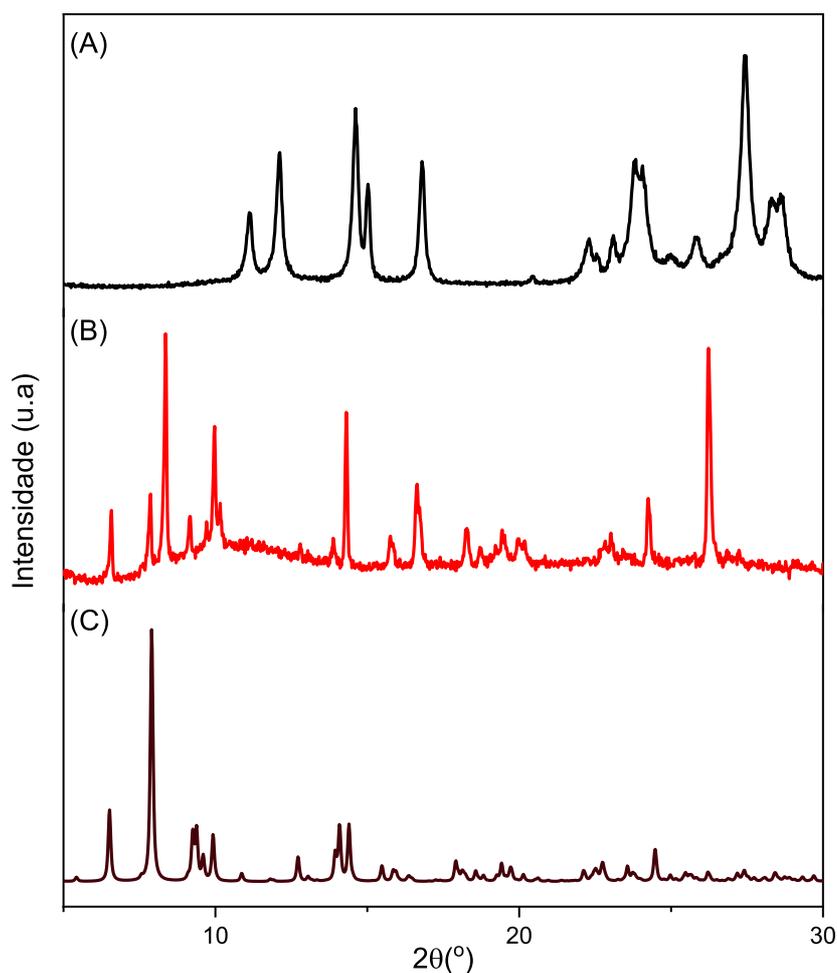
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O complexo $[\text{Tb}_2(\text{Biq})_3(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresenta, de 50 a 200°C, uma perda contínua de 11,75%, referente à perda de três moléculas de H_2O e duas moléculas de DMF (calculado: 11,83%), conforme observado na curva TG. De 200 a 400°C, observa-se uma segunda perda de 8,86%, correspondente à perda de uma molécula de DMF e ao grupo $-\text{C}_6\text{H}_5$ do ligante Biq (calculado: 8,88%). A decomposição restante dos ligantes orgânicos do complexo ocorre aproximadamente a 400°C. A 500°C, observa-se uma grande queda, e a 600°C, uma perda contínua, com uma perda de massa total de 46,04%, correspondente a duas moléculas e meia do ligante Biq (calculado: 46,04%). A massa residual corresponde a massa de meia molécula do ligante Biq e uma molécula de Tb_2O_3 . Essas perdas são acompanhadas por picos endotérmicos na curva DTA. Os complexos de EuBiqDMF e GdBiqDMF apresentam o mesmo perfil de perdas.

4.3.5 Difração de Raios X por policristal

Diversas sínteses e tentativas de recristalização foram realizadas com o objetivo de obter monocristais, porém, apenas pós foram obtidos. Em vista disso, utilizou-se a difração de raios X por policristal. Na Figura 35, são apresentados os difratogramas experimentais para o ligante K_2Biq , $EuBiqDMF$, e o difratograma simulado do complexo $[Er_2(Biq)_3(DMF)_3(H_2O)] \cdot DMF \cdot H_2O$ descrito na literatura (ZHANG, Yu *et al.*, 2008). Os difratogramas dos complexos $TbBiqDMF$ e $GdBiqDMF$ apresentaram o mesmo perfil que o difratograma do complexo $EuBiqDMF$, indicando que são isoestruturais. Portanto, apenas o difratograma do complexo $EuBiqDMF$ será apresentado.

Figura 35 - Difratogramas para o ligante (A) K_2Biq , para o complexo (B) $EuBiqDMF$, e o difratograma simulado do complexo (C) $[Er_2(Biq)_3(DMF)_3(H_2O)] \cdot DMF \cdot H_2O$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O difratograma do complexo EuBiqDMF apresenta picos coincidentes com os picos observados no monocrystal ($[\text{Er}_2(\text{Biq})_3(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$), sugerindo que esses complexos de Eu(III) e Er(III) podem apresentar a mesma estrutura. No entanto, a presença de outros picos sugere a existência de uma fase cristalina adicional no complexo, distinta da fase cristalina do complexo de Er(III).

Compostos podem apresentar mais de uma fase cristalina, um fenômeno conhecido como polimorfismo. Isso pode indicar que o complexo apresenta duas fases distintas: uma correspondente ao monocrystal, que apresenta apenas uma molécula de água de hidratação, e outra provavelmente referente ao complexo di-hidratado. Dessa forma, a análise elementar refletiria uma média entre esses complexos de Ln(III). Os valores obtidos pela análise elementar mostram que os complexos de Ln(III) apresentam um erro relativo maior do que o esperado, o que pode ser atribuído à presença dessas fases em proporções distintas.

4.4 ESTUDOS FOTOFÍSICOS DOS COMPLEXOS DE LANTANÍDEO(III) CONTENDO LIGANTES DICARBOXÍLICOS

Nesta seção, serão descritos os estudos fotofísicos, como a fosforescência dos complexos de Gd(III), os espectros de emissão e excitação, e o tempo de vida dos complexos de Eu(III) e Tb(III).

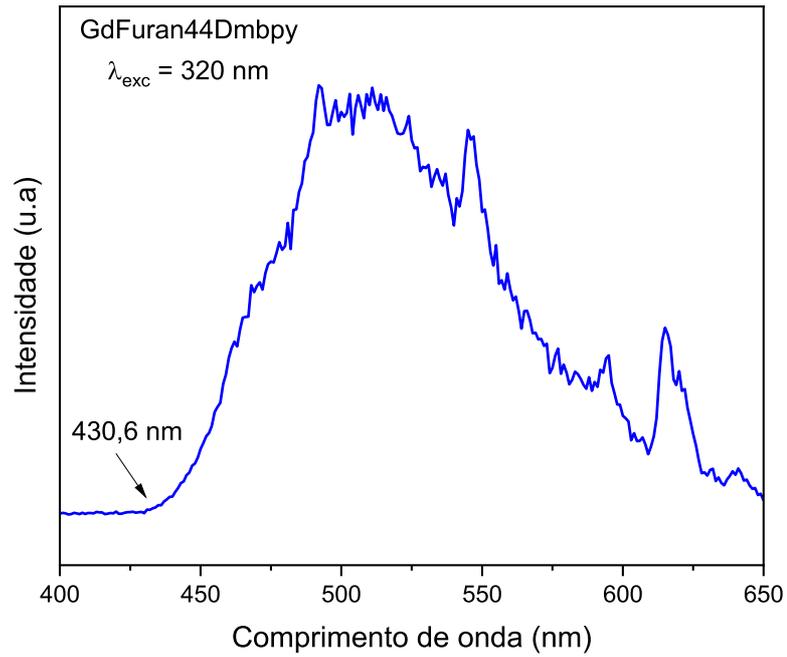
4.4.1 Fosforescência dos complexos de Gd(III)

A partir do espectro de emissão dos complexos dos íons Gd(III), é possível identificar o estado tripleto dos ligantes orgânicos. Isso ocorre porque o primeiro estado excitado do íon Gd(III) (${}^6\text{P}_{7/2}$) está localizado a 32000 cm^{-1} acima do estado fundamental. Utochnikova e colaboradores reportaram que o estado tripleto de alguns ligantes orgânicos está, entre 18300 e 29155 cm^{-1} (UTOCHNIKOVA, V. V.; KUZMINA, 2016). A energia dos estados tripletos é determinada pela transição 0-0 fônons, que está localizada no início da banda de fosforescência. Esses dados são obtidos através do espectro de emissão do complexo resolvido no tempo, uma vez que a fosforescência apresenta um tempo de emissão mais longo do que a fluorescência, fazendo com que a banda de fluorescência não apareça.

Na Figura 36, é apresentado o espectro de emissão do complexo GdFuran44Dmbpy, resolvido no tempo com um intervalo de 1 ms. Na Figura 37, apresenta-se o espectro de emissão

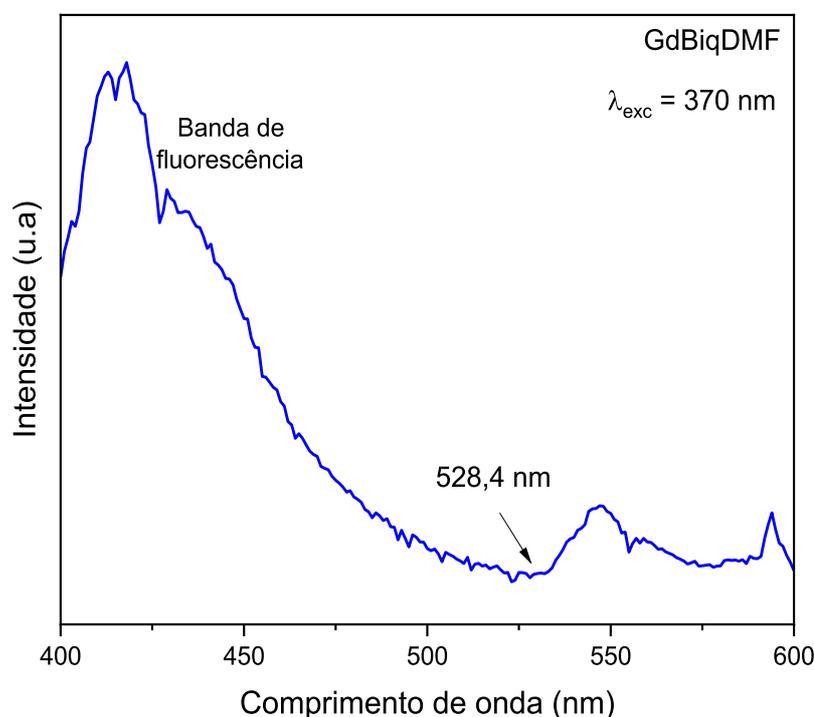
do complexo GdBiqDMF, exibido sem resolução temporal, pois este apresentou a banda de fosforescência com melhor resolução.

Figura 36 - Espectro de fosforescência do complexo GdFuran44Dmbpy com excitação em 320 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 37 - Espectro de fosforescência do complexo GdBiqDMF com excitação em 370 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Figura 36, observa-se a banda de fosforescência do complexo GdFuran44Dmbpy, com máximo em aproximadamente 509,0 nm. A banda de fluorescência não é observada, uma vez que esse espectro foi resolvido no tempo (1ms). A transição 0-0 fônons ocorre em 430,6 nm (23223 cm^{-1}). Para o complexo GdBiqDMF, observam-se duas bandas: a primeira, referente à banda de fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$), em aproximadamente 417 nm, e uma banda de menor intensidade em aproximadamente 580 nm (18925 cm^{-1}). A banda de fosforescência para esse complexo apresenta uma intensidade muito menor do que a banda de fluorescência, indicando que o cruzamento intersistema ($S_1 \rightarrow T_1$) não é efetivo.

Latva et al. indicaram que a posição mais baixa do estado tripleto em relação ao estado emissor do íon Ln(III) é um dos principais fatores para a eficiência da transferência de energia. Eles concluíram que, para uma boa transferência de energia entre o Eu(III) e o estado tripleto do ligante, o gap de energia (ΔE) deve estar na faixa de $2500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. Para o Tb(III), o gap de energia deve estar na faixa de $2000\text{-}4300 \text{ cm}^{-1}$. Além disso, se $\Delta E \leq 1850 \text{ cm}^{-1}$, a retrotransferência é observada (BETTENCOURT-DIAS, 2014).

Com base nesses valores, pode-se inferir que a diferença entre o estado tripleto e o nível emissor 5D_0 para o íon Eu(III) é de 5973 cm^{-1} e 1625 cm^{-1} para os complexos EuFuran44Dmbpy

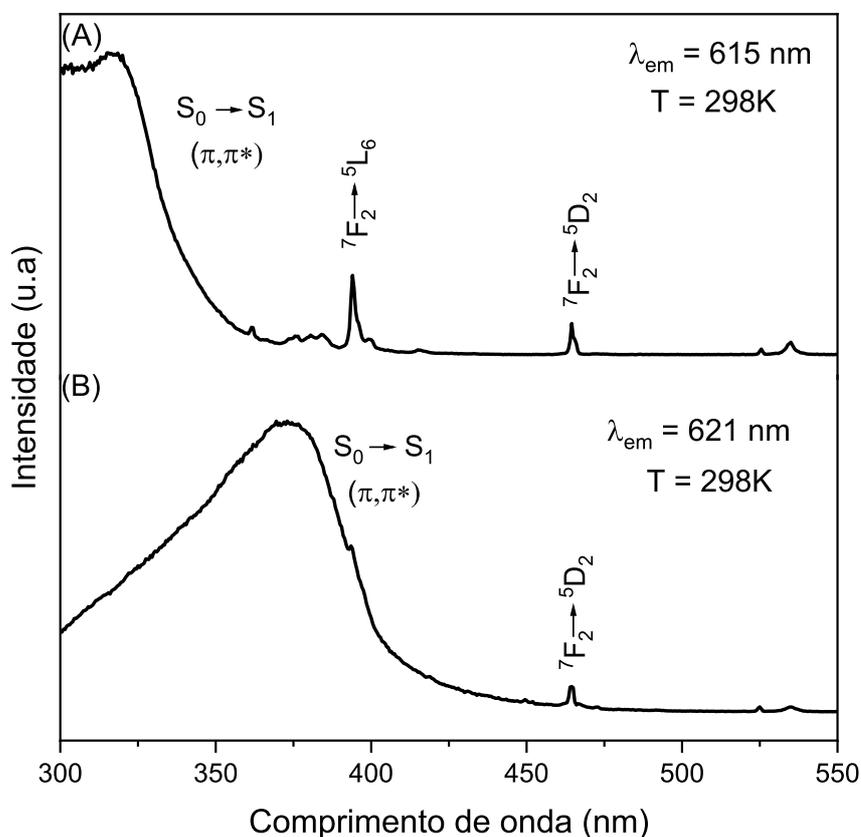
e EuBiqDMF, respectivamente. Para o nível emissor 5D_4 do Tb(III), a diferença é de 2823 cm^{-1} e 1475 cm^{-1} para os complexos TbFuran44Dmbpy e TbBiqDMF, respectivamente.

Esses valores indicam que os ligantes não promovem uma efetiva transferência de energia para os complexos de Ln(III), resultando em retrotransferência, especialmente no complexo EuBiqDMF. No entanto, o complexo TbFuran44Dmbpy apresenta uma boa transferência de energia, enquanto o complexo TbBiqDMF não, devido à retrotransferência.

4.4.2 Espectros de emissão e excitação para os complexos de Eu(III) e Tb(III)

Nas Figuras 38 e 39, são apresentados os espectros de excitação e emissão dos complexos de Eu(III). Esses espectros fornecem informações cruciais sobre a transferência de energia entre o ligante e o íon Ln(III), bem como sobre a intensidade de emissão desses complexos de Ln(III).

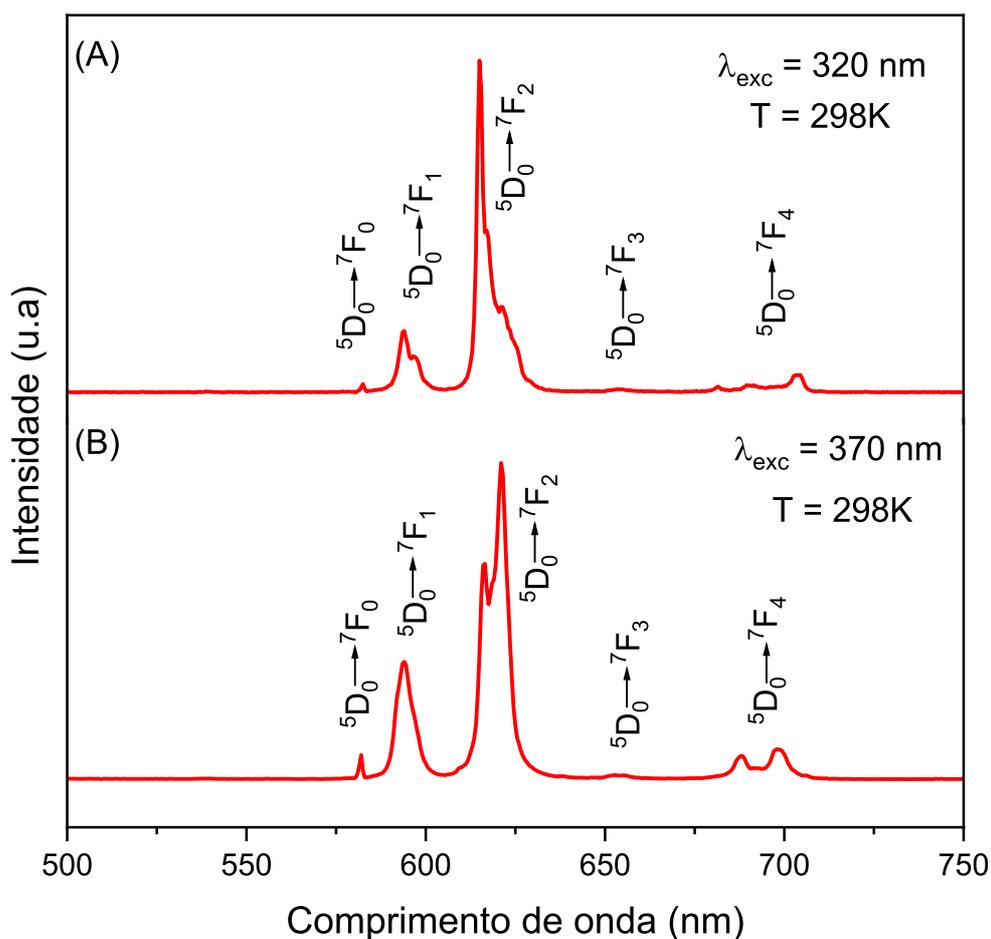
Figura 38 - Espectros de excitação dos complexos (A) EuFuran44Dmbpy e (B) EuBiqDMF a 298 K.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Nos espectros de excitação, observa-se a presença de uma banda larga e de alta intensidade referente à transição $S_0 \rightarrow S_1$, associada à porção aromática dos ligantes, bem como a presença de bandas finas de menor intensidade correspondentes às transições $4f-4f$ do Eu(III). Para o complexo EuFuran44Dmbpy, são observadas duas bandas referentes às transições ${}^7F_2 \rightarrow {}^5L_6$ (394 nm) e ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_2$ (464 nm). Para o complexo EuBiqDMF, é observada uma transição ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_2$ (464 nm). Essas bandas apresentam intensidade menor do que a banda atribuída ao ligante, indicando que a transferência de energia para os complexos de Eu(III) é mais eficaz do que a sensibilização direta do Eu(III).

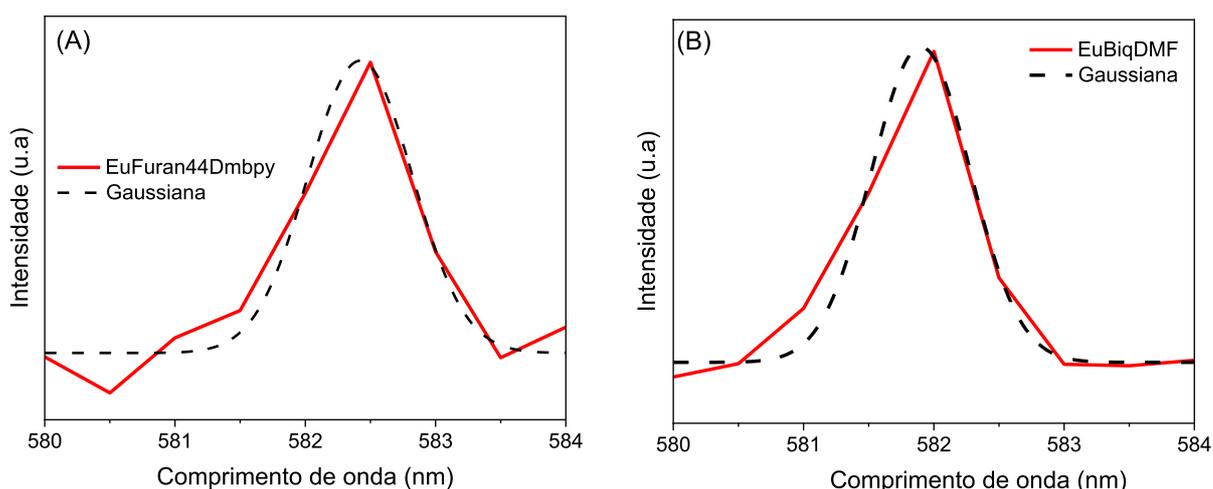
Figura 39 - Espectros de emissão dos complexos (A) EuFuran44Dmbpy e (B) EuBiqDMF a 298K.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Ao analisar os complexos de Eu(III), observa-se que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ apresenta maior intensidade em comparação com a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, o que sugere predominância dos mecanismos de dipolo elétrico forçado e dinâmico sobre o mecanismo de dipolo magnético (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$). Isso sugere que os íons Eu(III) estão localizados em sítios de baixa simetria. A presença da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ reforça essa conclusão, uma vez que este pico ocorre exclusivamente para grupos pontuais de simetria baixa, como C_{nv} , C_n e C_s . Além disso, a ausência de desdobramento nesta transição indica que os íons Eu(III) estão situados em sítios de simetria única (Figura 40).

Figura 40 - Espectros da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ dos complexos de Eu(III).

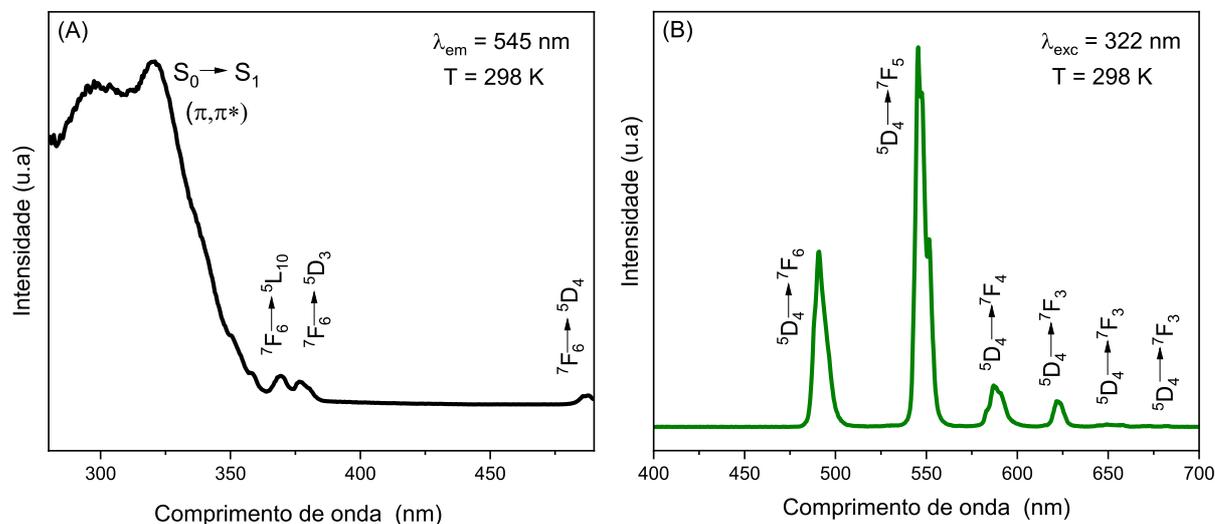


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A partir dessa transição, pode-se estimar quantitativamente o grau de covalência das ligações entre o Eu(III) e os ligantes. Quanto menor o valor de energia dessa transição, maior é o grau de covalência. No caso dos complexos de Ln(III) estudados, o valor para EuBiqDMF é de 18939 cm^{-1} , enquanto para EuFuran44Dmbpy é de 18921 cm^{-1} . Isso indica que o complexo EuFuran44Dmbpy apresenta um maior grau de covalência. Esse aumento no caráter covalente é atribuído à presença de ligações Eu-N, pois o nitrogênio é considerado um átomo mais "mole" do que o oxigênio, segundo o princípio de Pearson (MONTEIRO, 2014).

Na Figura 41, são apresentados os espectros de excitação e emissão do complexo TbFuran44Dmbpy.

Figura 41 - Espectros de excitação e emissão do complexo TbFuran44Dmbpy.



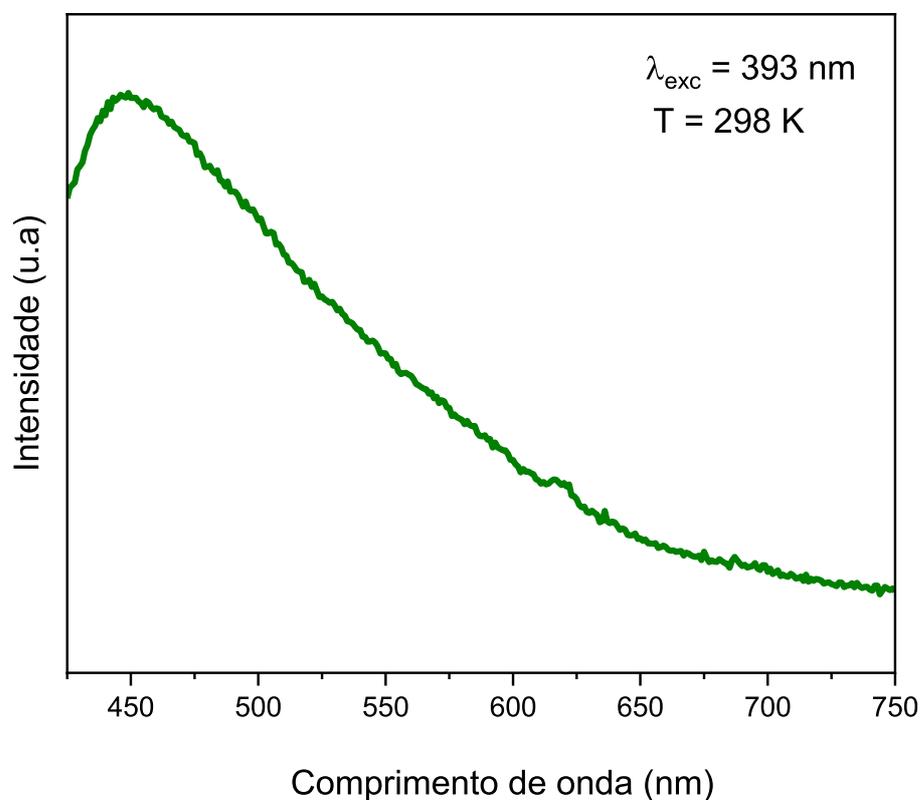
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Os espectros de excitação apresentam uma banda de maior intensidade, correspondente à transição $S_0 \rightarrow S_1$, atribuída à porção aromática dos ligantes. Observam-se também bandas finas e de menor intensidade referentes às transições $4f-4f$ do Tb(III). Essas bandas são: ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$ (369,5 nm), ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$ (377 nm) e ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ (487,5 nm). Como essas bandas apresentam intensidades menores do que a banda $S_0 \rightarrow S_1$, conclui-se que a sensibilização pelo ligante orgânico é mais eficaz do que a sensibilização direta do Tb(III).

O espectro de emissão para o complexo de Tb(III) exibe as bandas características dos complexos de Tb(III), correspondentes às transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 6, 5, 4, 3, 2$ e 1). A banda ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ é a principal responsável pela emissão do complexo na região do verde.

Na Figura 42 é apresentado o espectro de emissão do complexo TbBiqDMF.

Figura 42 - Espectro de emissão do complexo TbBiqDMF.



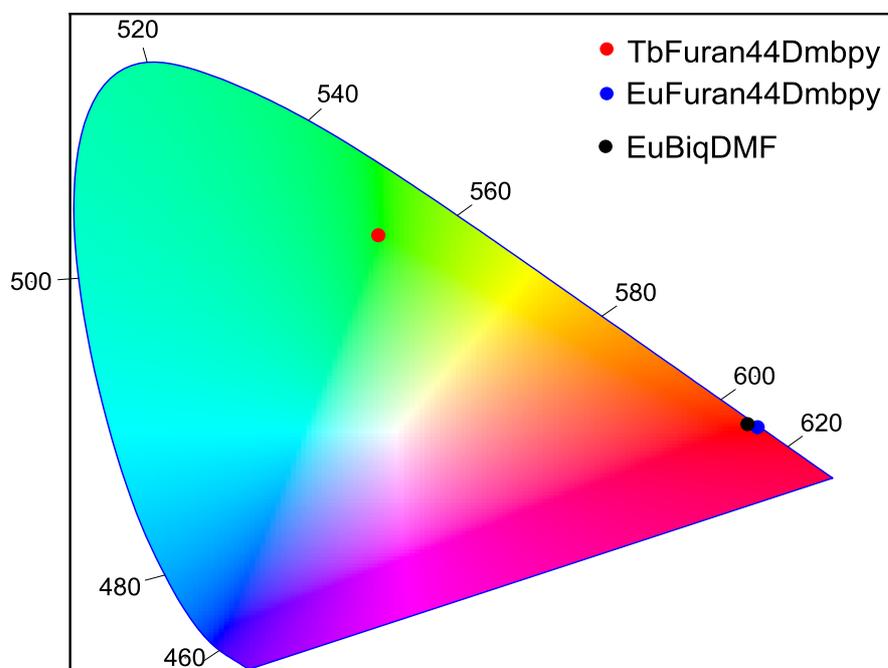
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O complexo TbBiqDMF não exibiu as bandas características das transições do Tb(III). Em vez disso, a banda observada é atribuída à fosforescência dos ligantes, sugerindo que a transferência de energia do ligante para o Tb(III) não é eficaz. Este comportamento já era previsto devido à diferença energética entre o estado tripleto do ligante e o nível emissor do Tb(III), que favorece a retrotransferência de energia. Consequentemente, esta foi a única medida realizada para este complexo.

Utilizando os espectros de emissão dos complexos de Ln(III), é possível determinar sua posição no diagrama de cromaticidade (CIE). Na Figura 43, é apresentado o diagrama de cromaticidade correspondente a esses complexos de Ln(III).

Figura 43 - Diagrama de cromaticidade para os complexos de EuBiqDMF, EuFuran44Dmbpy e TbFuran44Dmbpy.

CIE 1931



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O diagrama de cromaticidade representa as cores percebidas pelo olho humano. As bordas do diagrama representam as cores espectrais mais puras, enquanto as áreas internas apresentam misturas de cores. O ponto central representa a luz branca, que é a combinação de todas as cores do espectro visível.

A partir desses dados, observamos que os complexos de Eu(III) apresentam uma alta pureza de cor na região do vermelho. Por outro lado, o complexo de TbFuran44Dmbpy apresenta uma emissão no verde, mas com menos pureza em comparação aos complexos de Eu(III). Na Tabela 6, são apresentadas as coordenadas X e Y do CIE.

Tabela 6 - Coordenadas X e Y do CIE para os complexos EuBiqDMF, EuFuran44Dmbpy e TbFuran44Dmbpy.

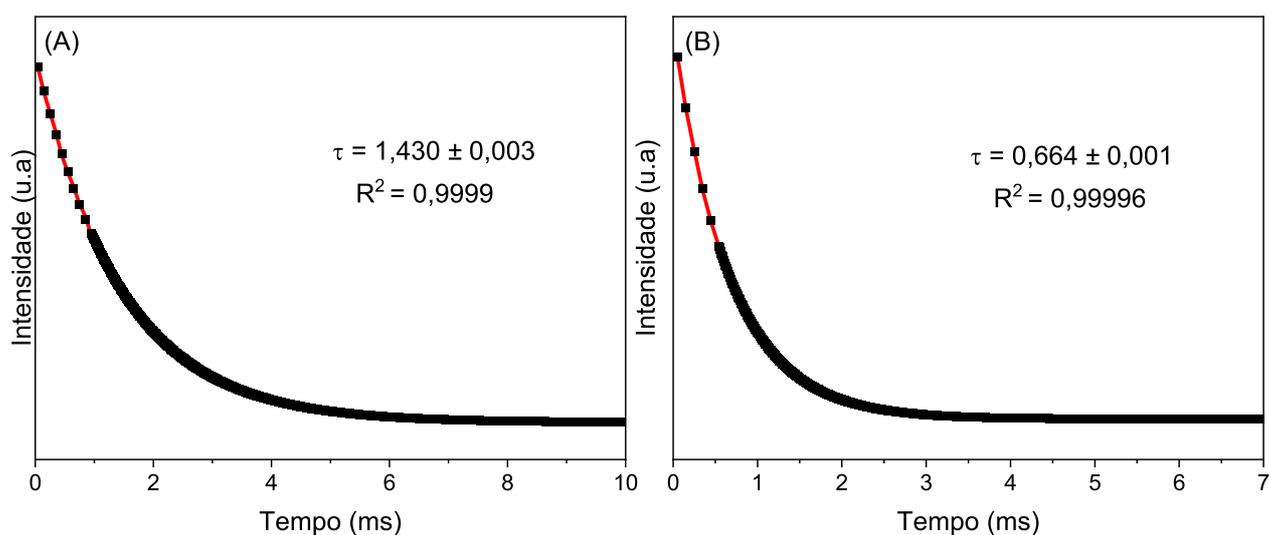
Compostos	X	Y
EuBiqDMF	0,6529	0,3392
EuFuran44Dmbpy	0,6625	0,3349
TbFuran44Dmbpy	0,2969	0,5974

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

4.4.3 Decaimento da luminescência

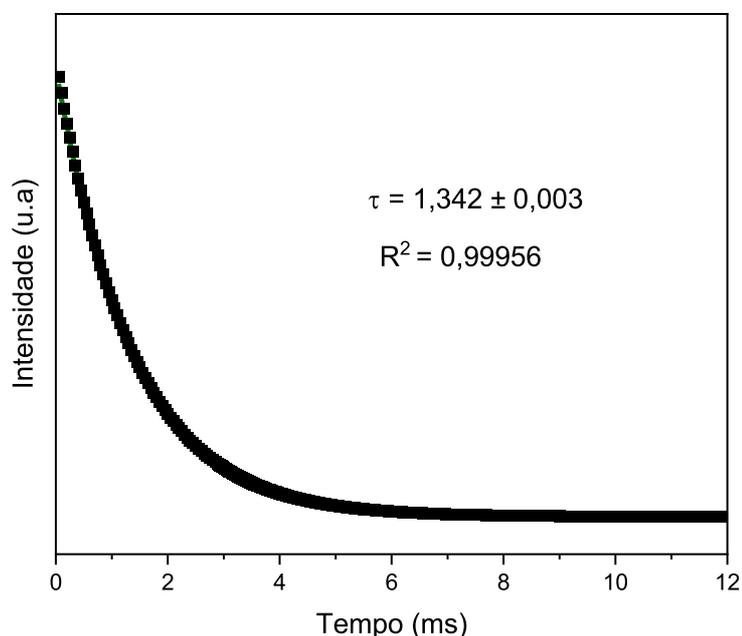
Os tempos de vida de emissão (τ) para esses complexos de Eu(III) foram obtidos a 298 K. Nas Figuras 44 e 45, apresentam-se as curvas de decaimento para os complexos de Eu(III) e o complexo TbFuran44Dmbpy, respectivamente. As curvas de decaimento seguem uma lei monoexponencial, e a equação foi utilizada para determinar o tempo de vida.

Figura 44 - Curvas de decaimento radiativo para os complexos (A) EuFuran44Dmbpy e (B) EuBiqDMF.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 45 - Curva de decaimento para o complexo TbFuran44Dmbpy.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A partir desses dados, pode-se observar que o complexo EuBiqDMF apresenta um tempo de vida mais curto em comparação com o complexo EuFuran44Dmbpy. Isso provavelmente ocorre devido aos processos de decaimento não radiativo, influenciados pela presença dos grupos $-CH_3$ na molécula de DMF. Em contraste, os complexos TbFuran44Dmbpy e EuFuran44Dmbpy exibem tempos de vida mais longos, indicando que a transferência de energia entre os ligantes Furan e 44Dmbpy e o íon Ln(III) está ocorrendo com maior eficiência nesses complexos metálicos do que no EuBiqDMF.

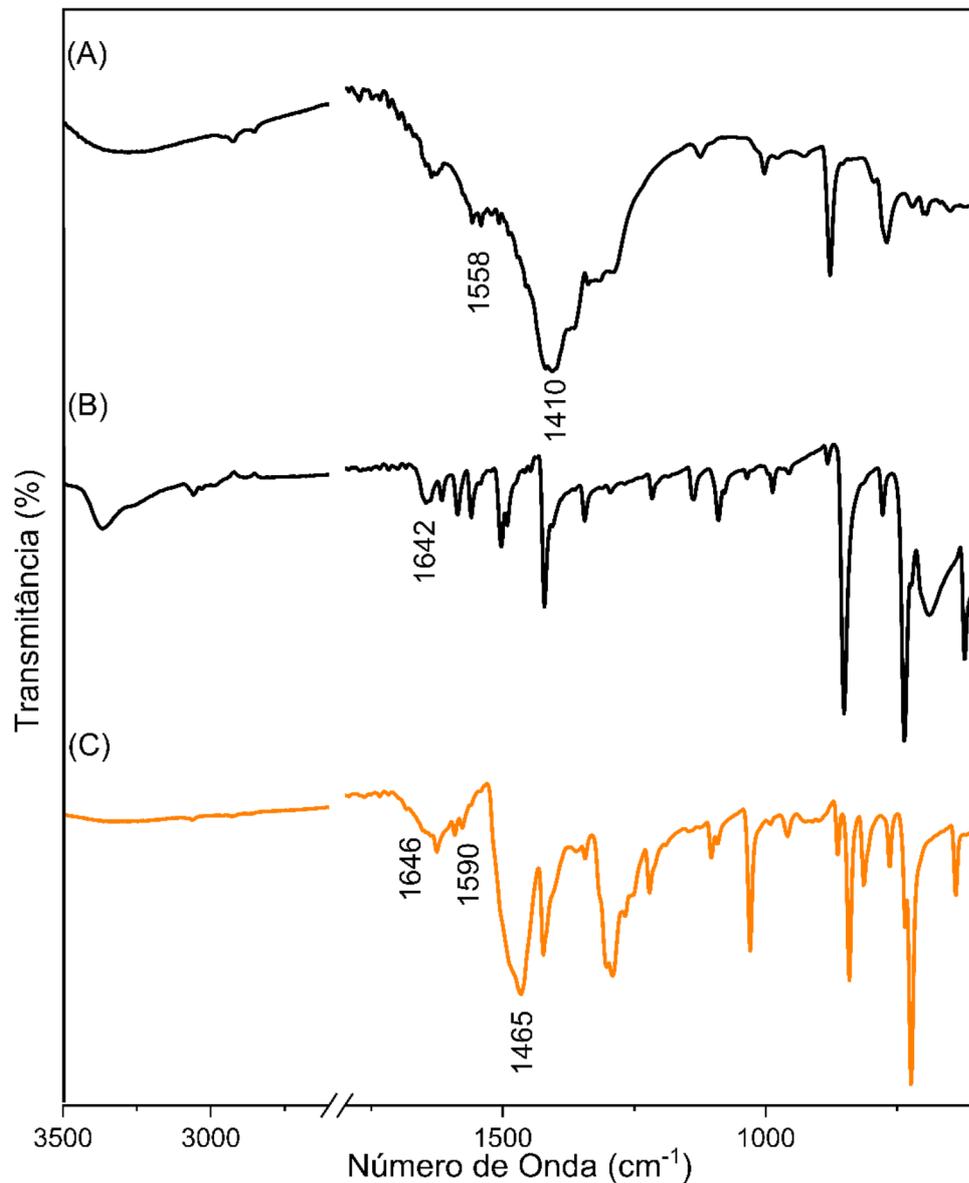
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE SAMÁRIO(III) COM OS LIGANTES CHELO E PHEN

Para essa síntese, foram obtidos monocristais e pó. No entanto, a síntese não foi reprodutível, e a quantidade de material obtido (pó e monocristais) não foi suficiente para realizar outras análises. As análises possíveis incluíram espectroscopia na região do infravermelho do pó e difração de Raios X por monocristais e policristais.

4.5.1 Caracterização do complexo na região do infravermelho

Na Figura 46, são apresentados os espectros na região do infravermelho dos ligantes Na_2Chelo e Phen, bem como do pó obtido do complexo SmCheloPhen .

Figura 46 - Espectros na região do infravermelho do (A) Na_2Chelo (B) Phen e (C) SmCheloPhen .



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O espectro do ligante Na_2Chelo apresenta bandas em 1558 e 1405 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$, respectivamente. Essas bandas são

deslocadas para 1590 e 1465 cm^{-1} no complexo, indicando a coordenação do Sm(III) com o ligante Chelo. A banda atribuída ao estiramento $\nu(\text{CN})$ sofre um deslocamento de 1642 cm^{-1} no ligante livre para 1646 cm^{-1} no complexo, sugerindo a coordenação do nitrogênio da fenantrolina ao Sm(III). Além dessas bandas, observa-se uma banda em 3297 cm^{-1} , indicando a presença de água no complexo (LIMA; MALTA; ALVES, 2005). A diferença $\Delta\nu$ para o Na_2Chelo e para o complexo é de 153 e 125 cm^{-1} , respectivamente, sugerindo assim a coordenação no modo quelato, uma vez que $\Delta\nu_{\text{complexo}} < \Delta\nu_{\text{sal}}$.

Não foi possível realizar a medida no Raman devido ao fundo de fluorescência apresentado pelo complexo nesta técnica. Além disso, devido à quantidade limitada de material obtido nesta síntese, não foi possível realizar outras análises além da difração de Raios X por policristal.

4.5.2 Difração de Raios X por monocristal

Obteve-se na síntese um monocristal denominado SmCheloPhenMono. Este cristalizou-se em um sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial $Pbca$ (Tabela 7).

Tabela 7 - Dados cristalográficos para o composto SmCheloPhenMono.

Fórmula	C₁₉H₁₀N₃O₁₁Sm
Massa molar (g mol⁻¹)	610,68
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	Pbca
a (Å)	20,0793(3)
b(Å)	7,59066(11)
c(Å)	27,5468(3)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å³)	4198,55(10)
Z	8
ρ_{calc}(mg cm⁻³)	1,932
Radiação	CuKα (λ = 1,54184)
Reflexões medidas	40225
Reflexões independentes	3779 [R _{int} = 0,1282]
Dados/restricções/parâmetros	3779/1/312
Índices R final [I>2σ(I)]	^a R ₁ = 0,0521, ^b wR ₂ = 0,1372
Índices R final [todos os dados]	R ₁ = 0,0560, wR ₂ = 0,1421
c (GOF) sobre F²	1,048
Δρ_{max} / Δρ_{min} (e.Å⁻³)	2,89/-1,48

Legenda: $a_R = \frac{\|F_0 - F_c\|}{\sum \|F_0\|}$, $b_{wR} = \left[\frac{w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2} \right]^{\frac{1}{2}}$

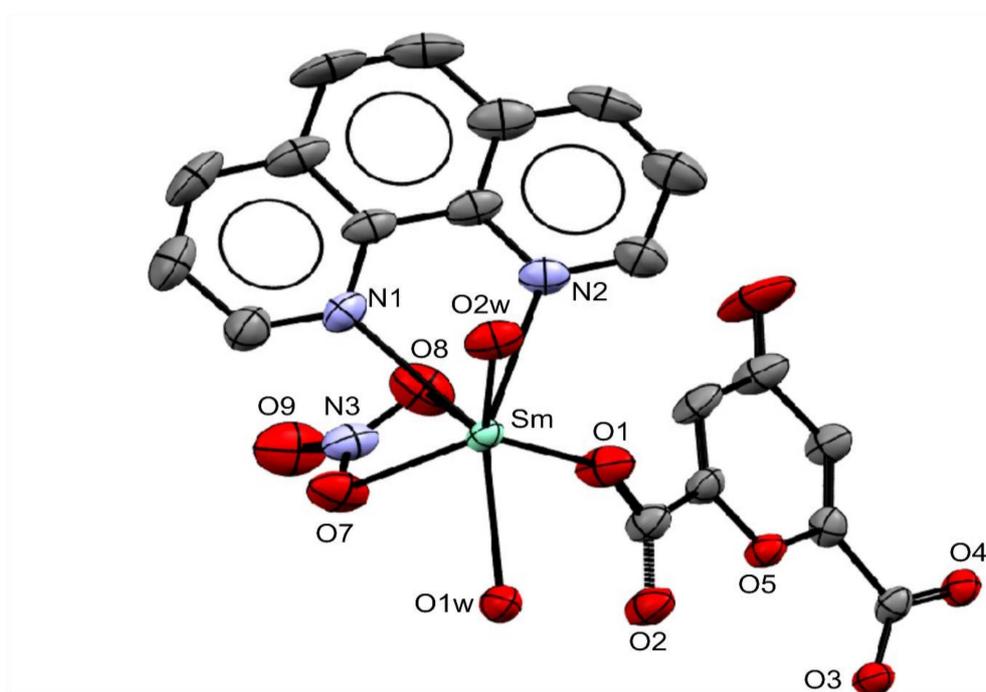
Onde: $w[\sigma^2(F_0^2 + \alpha P)^2]^{-1}$, $\alpha = 1 \times 10^{-1}$, F_0 = fator de estrutura observado, F_c = fator de estrutura calculado e w = função peso.

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A unidade assimétrica deste composto é constituída por centro metálico de Sm(III) coordenado por duas moléculas de água através dos átomos de oxigênio, por um ligante fenantrolina coordenado pelos dois nitrogênios dos anéis piridínicos de modo quelato, por um grupo nitrato coordenado de modo quelato através de dois átomos de oxigênio, e por um oxigênio em ponte do quelidonato (Figura 47). Além disso, este composto apresenta coordenação tridentada através dos oxigênios do quelidonato. Cada íon de Sm(III) é coordenado por dez átomos diferentes: dois átomos de nitrogênio e oito átomos de oxigênio. A geometria de coordenação pode ser descrita como antiprisma quadrado biencapuzado (Figura 48).

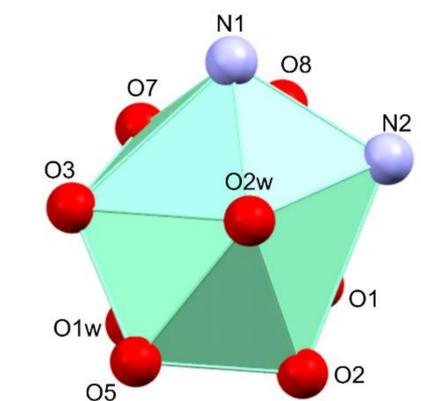
As distâncias Sm–O variam de 2,400(4) a 2,782(4) Å, enquanto as distâncias Sm–N são $d(\text{Sm–N1}) = 2,591(5)$ Å e $d(\text{Sm–N2}) = 2,607(5)$ Å. Essas distâncias Sm–O são comparáveis aos valores encontrados na literatura para outros complexos de Sm(III) com modos de coordenação similares (SMIRNOVA *et al.*, 2022).

Figura 47 -Unidade assimétrica do composto SmCheloPhenMono. Elipsóides desenhados com 50% de probabilidade.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 48 - Representação poliédrica do complexo de Sm(III) formado pela unidade $[\text{SmO}_8\text{N}_2]$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

No modo de coordenação, os átomos de oxigênio do carboxilato atuam de duas formas: como tridentado, através dos átomos O2, O3 e O5, com distâncias de 2,553(4), 2,428(4) Å e 2,783(4) Å, respectivamente. O átomo O1 atua como ponte monoatômica, formando uma ligação com outro íon Sm(III), com uma distância de 2,399(4) Å. Complexos de Ln(III) envolvendo fenantrolina são usualmente coordenados de modo quelato (MARQUES, 2014).

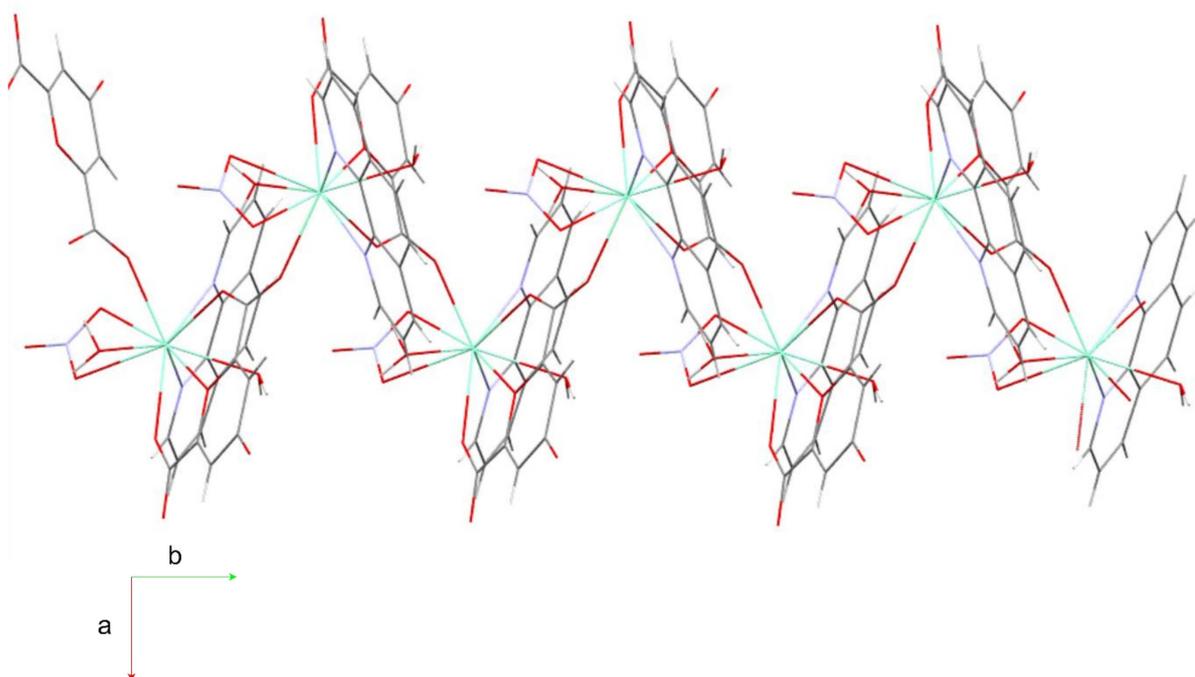
A estrutura cristalina forma um polímero 1D através do oxigênio do carboxilato (Figura 46). Essa expansão ocorre devido à coordenação entre o oxigênio O1 de modo em ponte com o íon Sm(III), estendendo o polímero em uma dimensão ao longo do eixo cristalográfico *b*. As cadeias poliméricas se conectam por meio de ligações de hidrogênio que envolvem os átomos de hidrogênio das moléculas de água e os átomos de oxigênio dos ligantes. As distâncias e ângulos dessas interações estão detalhados na Tabela 8. Essas ligações de hidrogênio resultam na formação de uma cadeia supramolecular bidimensional (2D) que se estende ao longo dos eixos cristalográficos *b* e *a*, conforme mostrado na Figura 50.

Tabela 8 - Distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio no complexo SmCheloPhenMono.

O	H	O2	d(O-H) (Å)	d(H...O2) (Å)	O-H-O (°)
O1w	H1wA	O4	0,850	1,938	166,41
O1w	H1wB	O2	0,851	1,954	164,98
O2w	H2wA	O4	0,849	1,814	165,90
O2w	H2wB	O9	0,851	2,090	167,69

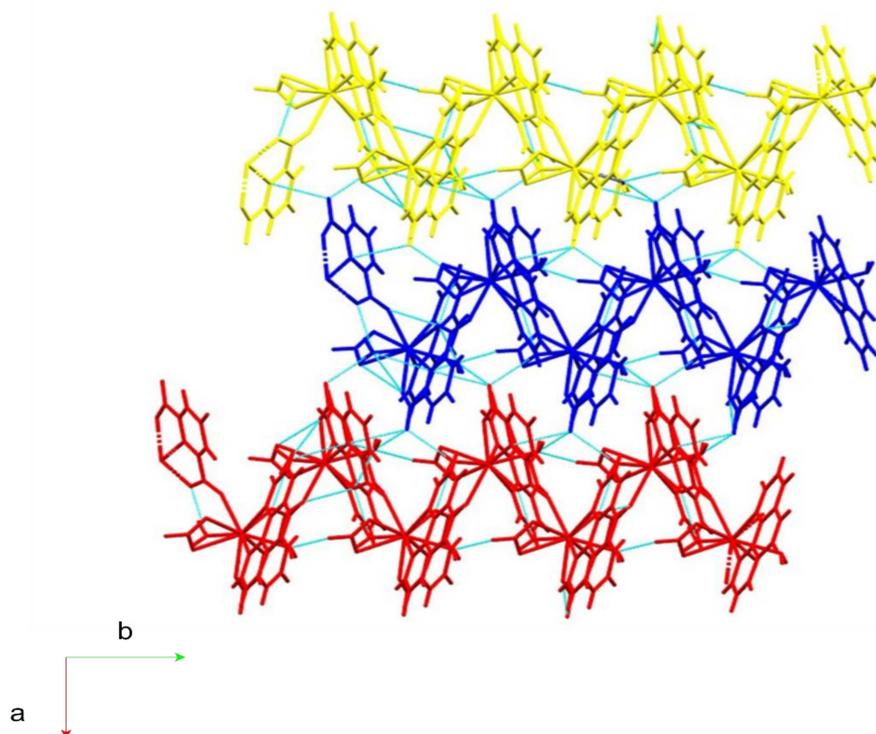
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 49 - Expansão da cadeia polimérica do SmCheloPhenMono. Códigos de simetria: (i) $\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z$; (ii) $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (iii) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z$; (iv) $-x, -y, -z$; (v) $\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}-z$; (vi) $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (vii) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 50 - Rede supramolecular 2D formada pelas ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas.

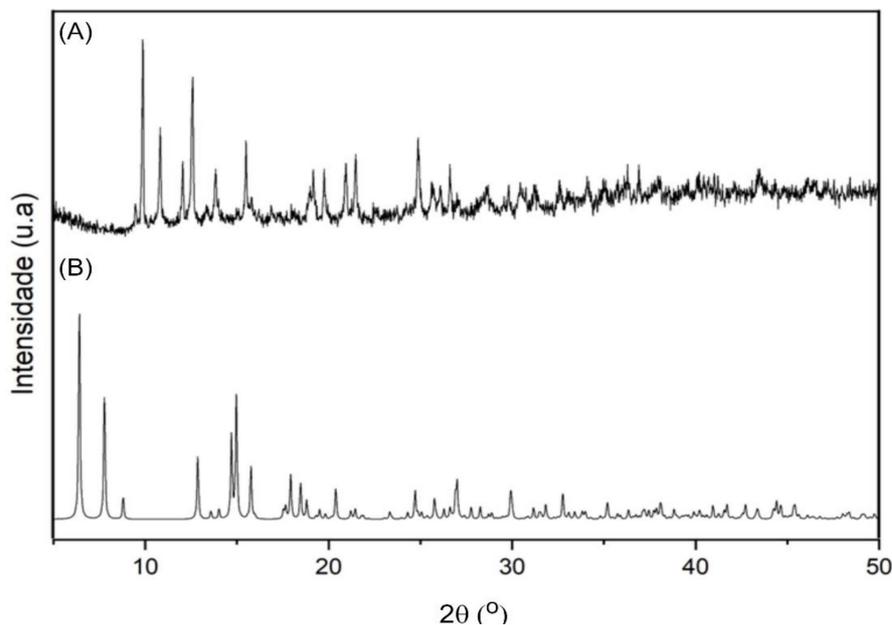


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

4.5.3 Difração de raios X por policristal

Realizou-se a medida de difração de raios X por policristais no sólido obtido (Figura 51). A partir desses dados, observa-se que o difratograma do complexo apresenta diferenças significativas em relação ao difratograma simulado (obtido pelo programa Mercury, com base no monocristal SmCheloPhenMono). Essas discrepâncias sugerem que o sólido policristalino e o monocristal obtidos estão em fases cristalinas diferentes ou não tem a mesma fórmula química. No entanto, devido à falta de reprodutibilidade da síntese e ao baixo rendimento obtido, não foi possível realizar outras análises para determinar a composição do complexo SmCheloPhen.

Figura 51 - Comparação entre os difratogramas dos compostos (A) policristalino e (B) do monocristal simulado.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE EURÓPIO(III) COM LIGANTES NITROGENADOS NEUTROS E BETA-DICETONAS

Nesta seção, serão descritos os resultados obtidos para os complexos de Eu(III) com os ligantes β -dicetonas e ligantes nitrogenados neutros.

4.6.1 Caracterização por difração de raios X por monocristal

Os complexos EuTFB55Dmbpy, EuTTA55Dmbpy, EuTTATMDP, EuTFB66Dmbpy, EuTFBBato e EuTFBPyra foram isolados como monocristais e analisados por difração de raios X. Os complexos EuTFB55Dmbpy, EuTTA55Dmbpy e EuTFBBato serão relatados em conjunto, uma vez que apresentam estruturas quimicamente similares.

O composto EuTTA55Dmbpy cristaliza no sistema triclinico, no grupo espacial P-1, enquanto os compostos EuTFB55Dmbpy e EuTFBBato cristalizam no sistema monoclinico e no grupo espacial P2₁/n. Os dados cristalográficos, apresentando os parâmetros de célula unitária, da coleta e do refinamento para esses complexos de Eu(III), estão listados na Tabela 9.

Tabela 9 - Dados cristalográficos para o EuTTA55Dmbpy, EuTFB55Dmbp e EuTFBBato.

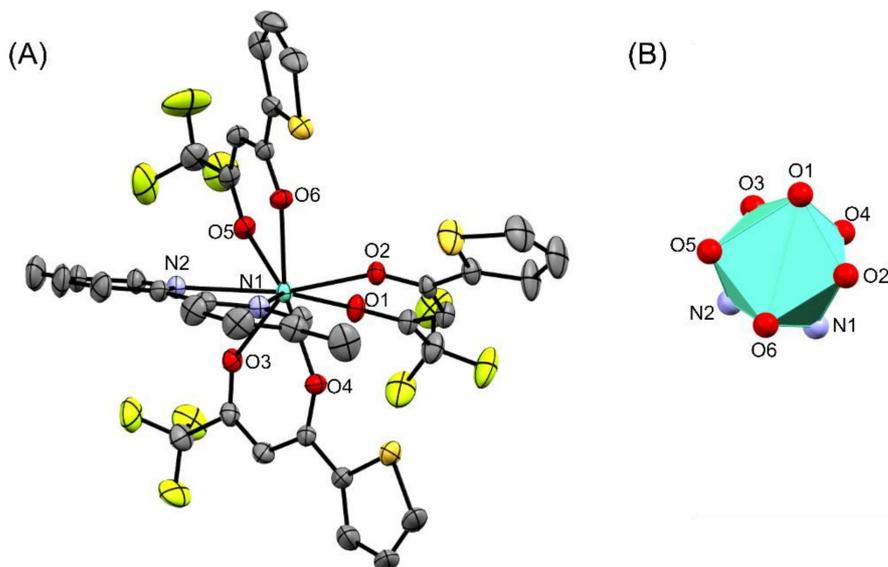
	EuTTA55Dmbpy	EuTFB55Dmbp	EuTFBBato
		y	
Fórmula empírica	EuC ₃₆ H ₂₇ F ₉ N ₂ O ₆ S ₃	EuC ₄₂ H ₃₃ F ₉ N ₂ O ₆	EuC ₅₄ H ₃₇ F ₉ N ₂ O ₆
Massa molar (g mol⁻¹)	1002,75	984,66	1132,83
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P-1</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
Radiação (Å)	Mo <i>Kα</i>	Cu <i>Kα</i>	Mo <i>Kα</i>
a (Å)	10,2204(2)	14,4413(4)	14,3599(6)
b(Å)	12,4585(3)	17,1159(6)	21,4115(8)
c(Å)	16,0031(3)	15,6568(2)	16,0160(7)
α^o	94,979(2)	90	90
β^o	97,971(2)	92,123(2)	90,291
γ^o	98,582(2)	90	90
V (Å³)	1983,35(7)	4135,12(19)	4924,33
Z	1	4	4
ρ_{calc}/g cm⁻³	1,679	1,582	1,528
Reflexões medidas	48117	130618	42803
Reflexões independentes	12132	8446	11631
	[R _{int} = 0,0336, R _{sigma} = 0,0461]	[R _{int} = 0,113, R _{sigma} = 0,1187]	[R _{int} = 0,0527, R _{sigma} = 0,0755]
Índices R final [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0372, wR ₂ = 0,0844	R ₁ = 0,0629, wR ₂ = 0,1272	R ₁ = 0,0551, wR ₂ = 0,0938
Dados/restricções/parâmetros	12132/98/588	8446/24/595	11631/30/775
Índices R final [todos os dados]	R ₁ = 0,048, wR ₂ = 0,0894	R ₁ = 0,0962, wR ₂ = 0,1424	R ₁ = 0,12, wR ₂ = 0,1135
c (GOF) sobre F²	1,058	1,073	1,042
Δρ_{max} / Δρ_{min} (e.Å⁻³)	1,04 /-0,76	0,42/-0,55	0,62/-0,42

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Os centro metálico nesses complexos de Eu(III) são coordenados por três ligantes β -dicetonatos e por apenas um ligante nitrogenado. Esses complexos de Eu(III) são conhecidos como tris-dicetonatos clássicos, nos quais a carga negativa desses três ligantes neutralizam a carga 3+ do íon metálico do lantanídeo. Observa-se que nestes complexos de Eu(III), o centro metálico se apresenta saturado pelos ligantes N- e O-doadores, impedindo totalmente a coordenação de solventes ao centro metálico. O número de coordenação dos centros metálicos Eu(III) nesses complexos de Eu(III) é oito, provenientes de uma geometria antiprisma de base quadrada distorcida. Os ligantes β -dicetonatos e os ligantes nitrogenados neutros coordenam-se ao centro metálico Eu(III) de forma bidentada, formando anéis quelatos.

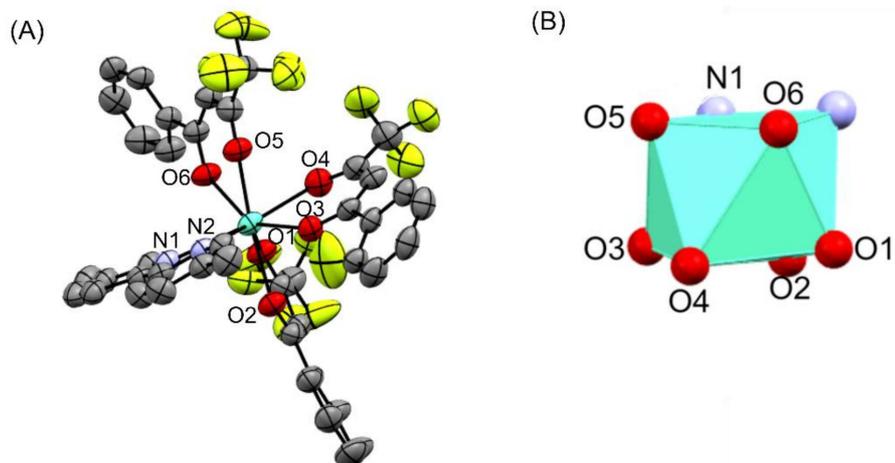
A Figura 52(A) descreve a estrutura cristalina do complexo EuTTA55Dmbpy, em que o centro metálico Eu(III) está coordenado por três ligantes TTA através de seus átomos de oxigênio β -dicetonatos (O1/O2, O3/O4 e O5/O6) e também por átomos de nitrogênio (N1 e N2), provenientes do ligante 55Dmbpy; resultando em uma geometria do centro metálico Eu(III) do tipo antiprisma de base quadrada distorcida (Figura 52 (B)). Similarmente, a Figura 53(A) mostra a unidade assimétrica do complexo EuTFB55Dmbpy que apresenta três ligantes TFB que se coordenam ao centro metálico Eu(III) por átomos de oxigênio β -dicetonatos (O1/O2, O3/O4 e O5/O6) e também por átomos de nitrogênio (N1 e N2), provenientes do ligante 55Dmbpy, resultando em uma geometria antiprisma de base quadrada distorcida do centro metálico (Figura 53(B)). Por fim, a Figura 54(A) mostra a unidade assimétrica do composto EuTFBBato em que três ligantes TFB se coordenam ao centro metálico Eu(III) por átomos de oxigênio β -dicetonatos (O1/O2, O3/O4 e O5/O6) e também por átomos de nitrogênio (N1 e N2), provenientes do ligante Bato, resultando em uma geometria antiprisma de base quadrada distorcida.

Figura 52 - (A) Unidade assimétrica da estrutura cristalina do complexo EuTTA55Dmbpy. As representações ORTEP mostram elipsóides desenhados com 25% de probabilidade. (B) Representação poliédrica da esfera de coordenação do Eu(III) formada pela unidade $[\text{EuO}_6\text{N}_2]$.



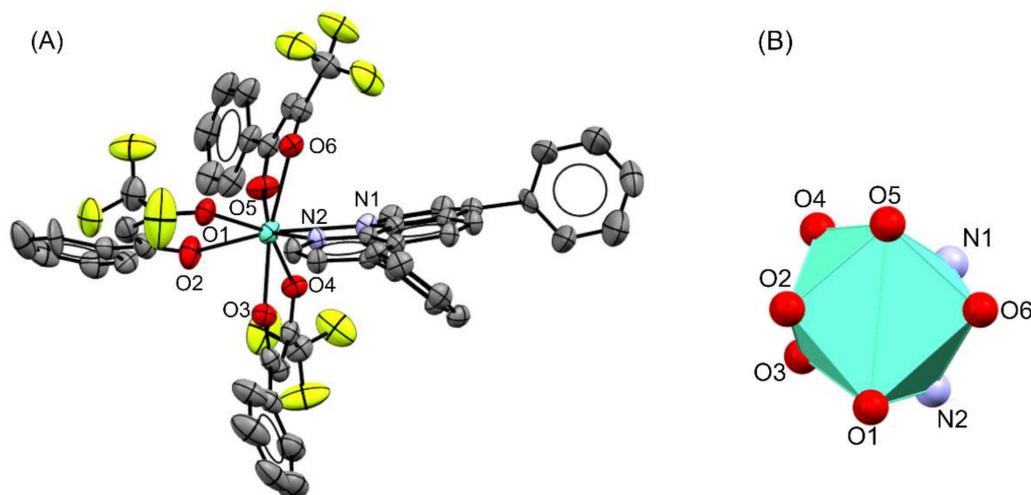
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 53 - (A) Unidade assimétrica da estrutura cristalina do complexo EuTFB55Dmbpy. As representações ORTEP mostram elipsóides desenhados com 25% de probabilidade. (B) Representação poliédrica da esfera de coordenação do Eu(III) formada pela unidade $[\text{EuO}_6\text{N}_2]$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 54 - Unidade assimétrica da estrutura cristalina do complexo EuTFBBato. As representações ORTEP mostram elipsóides desenhados com 25% de probabilidade. (B) Representação poliédrica da esfera de coordenação do Eu(III) formada pela unidade $[\text{EuO}_6\text{N}_2]$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Vários complexos de Ln(III) contendo β -dicetonas e ligantes doadores N,N' , como fenantrolina, batofenantrolina, 2,2'-bipiridina e 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, são relatados na literatura (BATISTA *et al.*, 1998; MARQUES *et al.*, 2017). Os complexos EuTTA55Dmbpy, EuTFB55Dmbpy e EuTFBBato exibem o mesmo modo de coordenação e estruturas semelhantes a esses complexos de Ln(III).

As distâncias de ligação Eu-O variam de 2,3493(19) a 2,3793(19) Å para o complexo EuTTA55Dmbpy, de 2,348(4) a 2,362(4) Å para o complexo EuTFB55Dmbpy e 2,334(3) e 2,393(3) Å para o complexo EuTFBBato. As distâncias de ligação Eu-N são mais longas, com $d(\text{Eu-N1}) = 2,597(5)$ Å e $d(\text{Eu-N2}) = 2,593(5)$ Å para o complexo EuTTA55Dmbpy, $d(\text{Eu-N1}) = 2,580(2)$ Å e $d(\text{Eu-N2}) = 2,598(2)$ Å para o complexo EuTFB55Dmbpy e $d(\text{Eu-N1}) = 2,563(4)$ Å e $d(\text{Eu-N2}) = 2,583(3)$ Å para o complexo EuTFBBato (Tabela 10). Esses resultados são comparáveis a modos de coordenação semelhantes de outros complexos de Ln(III) com os ligantes TTA e TFB (BATISTA *et al.*, 1998; ZHENG *et al.*, 2002). Os complexos de Eu(III) apresentam desordem no grupo trifluorometil terminal (-CF₃), o que é comum na determinação de complexos de Ln(III) com -CF₃ provenientes das β -dicetonas, devido a desordem orientacional. Além disso, esses complexos de Eu(III) apresentaram desordem em alguns anéis

aromáticos, as quais foram ocultadas nas Figuras 52(A), 53(A) e 54(A) para facilitar a visualização da unidade assimétrica dos complexos de Eu(III).

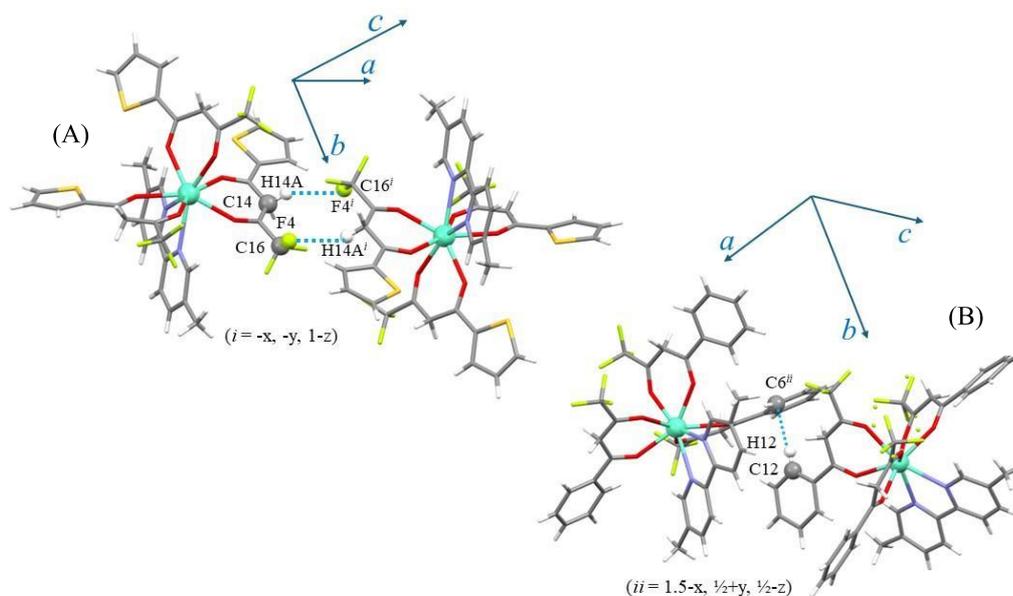
Tabela 10 - Distâncias de ligação selecionadas (Å) para os complexos EuTTA55Dmbpy, EuTFB55Dmbpy e EuTFBBato.

	EuTTA55Dmbpy	EuTFB55Dmbpy	EuTFBBato
	Distância de ligação (Å)		
Eu-O1	2,351(4)	2,360(2)	2,348 (3)
Eu-O2	2,352(4)	2,375(2)	2,358(4)
Eu-O3	2,362(4)	2,362(2)	2,351(3)
Eu-O4	2,354(5)	2,349(2)	2,336(3)
Eu-O5	2,361(4)	2,379 (2)	2,334(3)
Eu-O6	2,348(4)	2,365(2)	2,393(3)
Eu-N1	2,597(5)	2,580(2)	2,563(4)
Eu-N2	2,593(5)	2,598(2)	2,583(3)

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

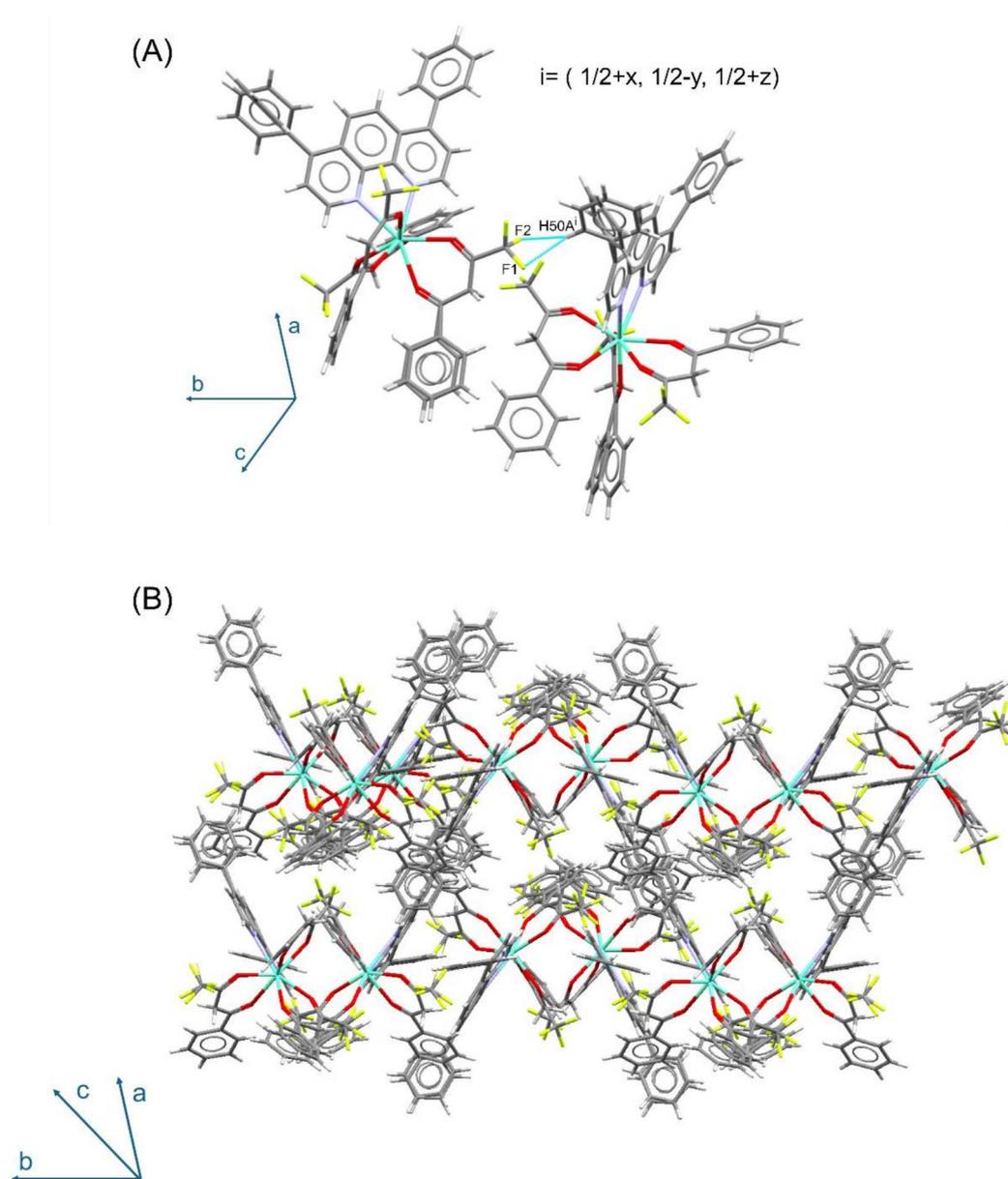
A natureza supramolecular das estruturas EuTTA55Dmbpy, EuTFB55Dmbpy e EuTFBBato origina-se de ligações de hidrogênio clássicas do tipo C-F \cdots H e não clássicas do tipo C-H \cdots C. No complexo EuTTA55Dmbpy, encontra-se apenas um tipo de ligação de hidrogênio clássica, com $d(\text{C-H}\cdots\text{F}) = 2,603 \text{ \AA}$, e diferentes ligações de hidrogênio não clássicas do tipo (C-H \cdots C). No composto EuTFB55Dmbpy, encontram-se apenas ligações de hidrogênio não clássicas, do tipo (C-H \cdots C). No complexo EuTFBBato, encontram-se ligações do tipo C-F \cdots H e ligações de hidrogênio não clássicas (C-H \cdots C). As distâncias das ligações C-F \cdots H variam de 2,264 a 2,624 Å. Essas interações são responsáveis pela formação de unidades supramoleculares bimetálicas dos complexos EuTTA55Dmbpy e EuTFB55Dmbpy, bem como pela estabilização do empacotamento cristalino (Figura 55). Devido à desordem dos átomos nesse complexo, várias ligações de hidrogênio do tipo clássica e não clássica ocorrem. Por isso, apenas duas ligações do tipo clássica (C-F1 \cdots H50Aⁱ e C-F2 \cdots H50Aⁱ) serão apresentadas na Figura 56(A) para o complexo EuTFBBato. Além disso, essas interações são responsáveis pela formação de unidades supramoleculares tridimensionais (3D) (Figura 56).

Figura 55 - Ligações de hidrogênio clássicas e não clássicas responsáveis pela formação de estruturas bimetais supramoleculares e pela estabilização do empacotamento cristalino dos compostos (A) EuTTA55Dmbpy e (B) EuTFB55Dmbpy. Códigos de simetria: $i = -x, -y, 1-z$;
 $ii = 3/2-x, 1/2+y, 1/2-z$.



Fonte: Queiroz et al. (2024).

Figura 56 - (A) Ligações de hidrogênio do tipo clássica (C- F1...H50Ai e C- F2...H50Ai) e (B) estrutura supramolecular 3D do complexo EuTFBBato. Código de simetria: $i = \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O complexo EuTTATMDP cristaliza-se no sistema triclinico e no grupo espacial P-1. Os dados cristalográficos, apresentando os parâmetros de célula unitária, da coleta e do refinamento são listados na Tabela 11.

Tabela 11 - Dados cristalográficos e parâmetros da coleta e do refinamento estrutural para o complexo EuTTATMDP.

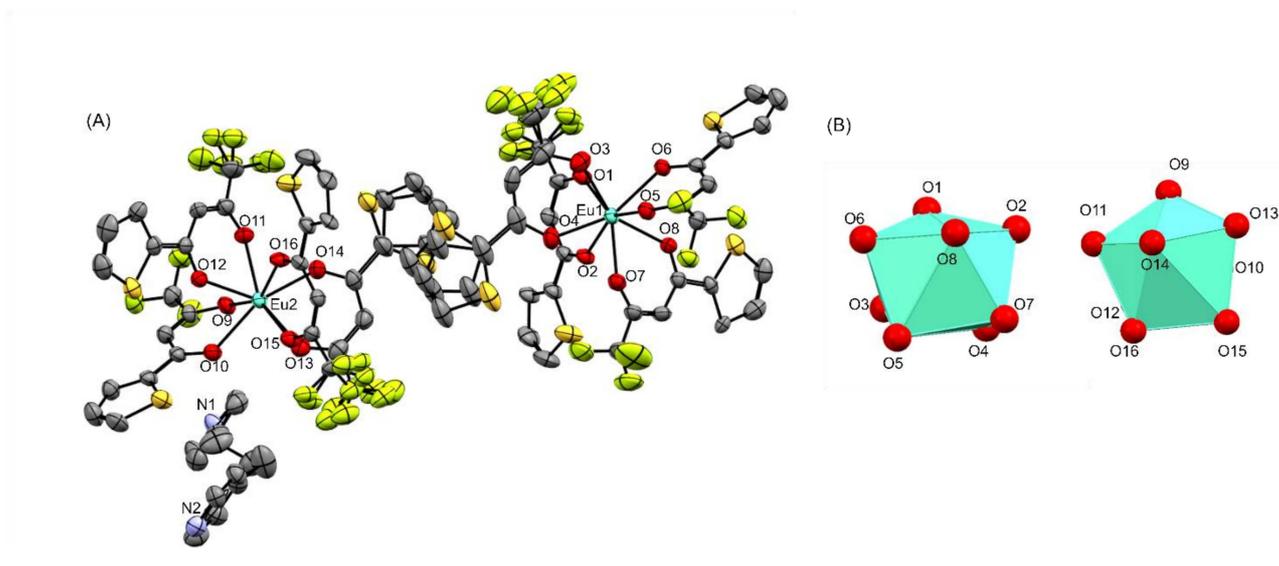
EuTTATMDP	
Fórmula empírica	Eu ₂ C ₇₇ H ₅₆ F ₂₄ N ₂ O ₁₆ S ₈
Massa molar (g mol⁻¹)	2281,63
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P-1</i>
Radiação (Å)	Cu K α
a (Å)	11,8080(5)
b(Å)	16,4384(6)
c(Å)	23,4239(8)
α°	78,772(3)
β°	84,154(3)
γ°	89,001(3)
V (Å³)	4436,5(3)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,708
Reflexões medidas	30996
Reflexões independentes	15942 [R _{int} = 0,0800, R _{sigma} = 0,0822]
Índices R final [I\geq2σ (I)]	R ₁ = 0,0887, wR ₂ = 0,2295
Dados/restricções/parâmetros	15942/756/1280
Índices R final [todos os dados]	R ₁ = 0,1141, wR ₂ = 0,2644
c (GOF) sobre F²	1,000
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ (e.Å⁻³)	1,50/-1,47

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na estrutura cristalina do complexo EuTTATMDP há dois centros metálicos cristalograficamente independentes, Eu1 e Eu2, cada qual coordenados por oito átomos de oxigênio provenientes de quatro ligantes TTA. Já o ligante TMDP está presente na rede cristalina dessa estrutura. O centro metálico Eu1 apresenta número de oxidação igual a +3, e os ligantes β -dicetonatos possuem uma carga de -1 cada, resultando na estrutura tetrakis-

dicetonato aniônica, com carga de -1. Assim como ocorre para o centro metálico Eu2, o balanço de cargas é feito através da carga de +2 do ligante TMDP que está protonado (Figura 57(A)). O número de coordenação dos centros metálicos desse complexo é oito, resultando em uma geometria antiprisma de base quadrada distorcida (Figura 57(B)). As β -dicetonas coordenam de forma bidentada, por meio dos átomos de oxigênio.

Figura 57- (A) Unidade assimétrica da estrutura cristalina EuTTATMDP. As representações ORTEP mostram elipsóides desenhados com 25% de probabilidade. (B) Representação poliédrica da geometria dos centros metálicos Eu1 e Eu2, formadas pela unidade $[\text{EuO}_8]$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

As distâncias Eu-O variam de 2,340(7) a 2,420(7) Å para o Eu1 e de 2,325(6) a 2,444(7) para o Eu2 (Tabela 12). Esses resultados são comparáveis aos modos de coordenação semelhantes ao de outros complexos de Ln(III) tetrakis-dicetonatos (WONG, Ho Yin *et al.*, 2017).

O complexo apresenta desordem no grupo trifluorometil terminal ($-\text{CF}_3$). Além disso, esses complexos apresentaram desordem no átomo de enxofre de dois anéis aromáticos.

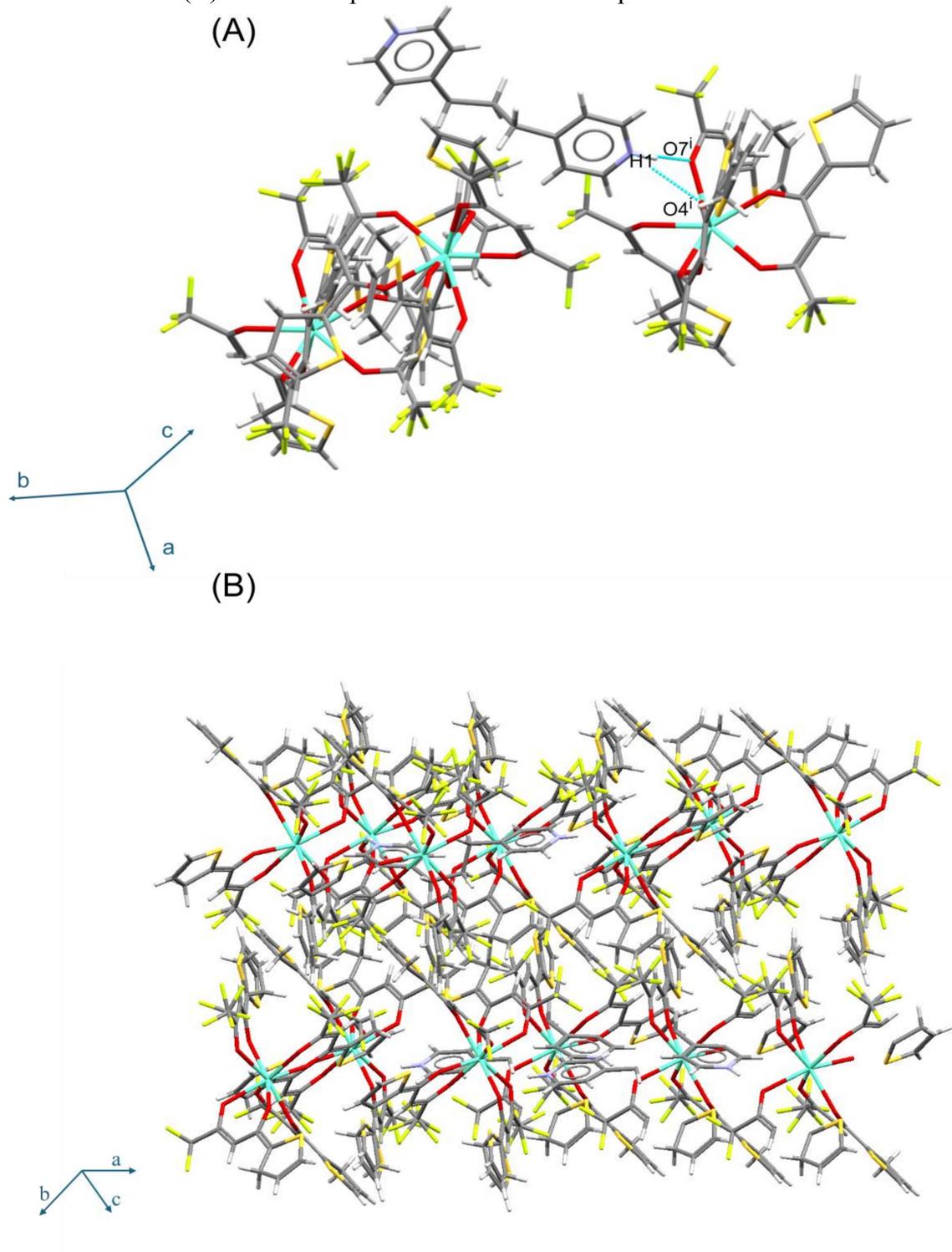
Tabela 12 - Distâncias de ligação selecionadas (Å) para o complexo EuTTATMDP.

	Distância de ligação (Å)		
Eu1-O1	2,340(7)	Eu2-O9	2,440(7)
Eu1-O2	2,355(5)	Eu2-O10	2,379(7)
Eu1-O3	2,420(7)	Eu2-O11	2,393(6)
Eu1-O4	2,380(1)	Eu2-O12	2,403(7)
Eu1-O5	2,375(6)	Eu2-O13	2,449(7)
Eu1-O6	2,395(6)	Eu2-O14	2,359(8)
Eu-O7	2,407(6)	Eu2-O15	2,325(6)
Eu-O8	2,382(7)	Eu2-O16	2,360(5)

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A natureza supramolecular do complexo EuTTATMDP resulta de ligações de hidrogênio do tipo N-H \cdots O, especificamente entre os átomos O7 e H1, O4 e H1, e O9 e H2. Além dessas, existem também ligações clássicas do tipo C-F \cdots H e não clássicas do tipo C-H \cdots C. As distâncias observadas para as ligações de hidrogênio são $d(\text{N1-H1}\cdots\text{O4}^i) = 2,249 \text{ \AA}$, $d(\text{N1-H1}\cdots\text{O7}^i) = 2,385 \text{ \AA}$ e $d(\text{N2-H2}\cdots\text{O9}^i) = 2,011 \text{ \AA}$ (Figura 58(A)). Essas interações são cruciais para a formação de uma rede supramolecular bidimensional (2D), contribuindo significativamente para a estabilidade estrutural do complexo (Figura 58(B)).

Figura 58 - (A) Ligações de hidrogênio do tipo clássica (N1-H1...O4i) e (N1-H1...O7i) (C) e (B) estrutura supramolecular 2D do complexo EuTTATMDP.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O complexo EuTFB66Dmbpy cristaliza-se no sistema monoclinico e no grupo espacial C2/c. Os dados cristalográficos, apresentando os parâmetros de célula unitária, da coleta e do refinamento para esse complexo de Eu(III) é listado na Tabela 13.

Tabela 13 - Dados cristalográficos para o complexo EuTFB66Dmbpy.

EuTFB66Dmbpy	
Fórmula empírica	EuC ₅₂ H ₄₀ F ₁₂ N ₂ O ₈
Massa molar (g mol⁻¹)	1200,82
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	C2/c
Radiação (Å)	Mo K α
a (Å)	19,0780(11)
b(Å)	13,1100(11)
c(Å)	21,2322(7)
α/°	90
β/°	107,072(6)
γ/°	90
V (Å³)	5076,44
Z	4
ρ_{calc}/g cm⁻³	1,571
Reflexões medidas	67606
Reflexões independentes	7957 [R _{int} = 0,0419, R _{sigma} =0,0565]
Índices R final [I\geq2σ (I)]	R ₁ = 0,0336, wR ₂ = 0,083
Dados/restricções/parâmetros	7957/0/486
Índices R final [todos os dados]	R ₁ = 0,0582, wR ₂ = 0,0934
c (GOF) sobre F²	1,002
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ (e.Å⁻³)	0,58/-1

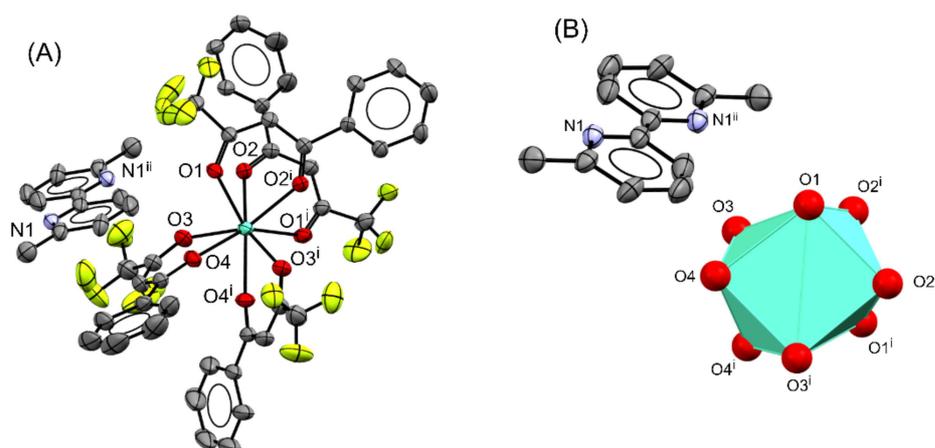
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A estrutura cristalina do complexo EuTFB66Dmbpy apresenta um centro metálico, Eu(III), coordenado por oito átomos de oxigênio provenientes de quatro ligantes TFB. O ligante nitrogenado 66Dmbpy está presente na rede cristalina desta estrutura como cátion monovalente.

O número de oxidação do Eu é +3, e cada ligante β -dicetonato apresenta carga -1. Conseqüentemente, a estrutura tetrakis-dicetonato exibe uma carga total de -1, que é compensada por uma carga de +1 no ligante 66Dmbpy, que deve estar parcialmente protonado (Figura 59(A)). O número de coordenação deste complexo de Eu(III) é oito, resultando em uma geometria antiprisma quadrada distorcida (Figura 59(B)). Os ligantes β -dicetonatos se coordenam de forma bidentado quelato ao centro metálico.

Figura 59 - (A) Estrutura cristalina do complexo EuTFB66Dmbpy. As representações ORTEP mostram elipsóides desenhados com 25% de probabilidade. (B) Representação poliédrica da esfera de coordenação do Eu(III) formada pela unidade $[\text{EuO}_8]$.

Códigos de simetria: (i= -x, y, $\frac{1}{2}$ -z) e (ii= -x, -y, -z).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

As distâncias Eu-O variam de 2,388 a 2,434 Å (Tabela 14). Esses resultados são comparáveis aos modos de coordenação e distâncias de ligações observadas no complexo EuTTATMDP, bem como em outros complexos de Eu(III) tetrakis-dicetonatos reportados na literatura (WONG, Ho Yin *et al.*, 2017). O complexo de Eu(III) apresenta desordem no grupo trifluorometil terminal ($-\text{CF}_3$). Além disso, esses complexos de Eu(III) apresentaram desordem no anel aromático do ligante 66Dmbppy.

Tabela 14 - Distâncias de ligação selecionadas (Å) para o complexo EuTFB66Dmbpy.

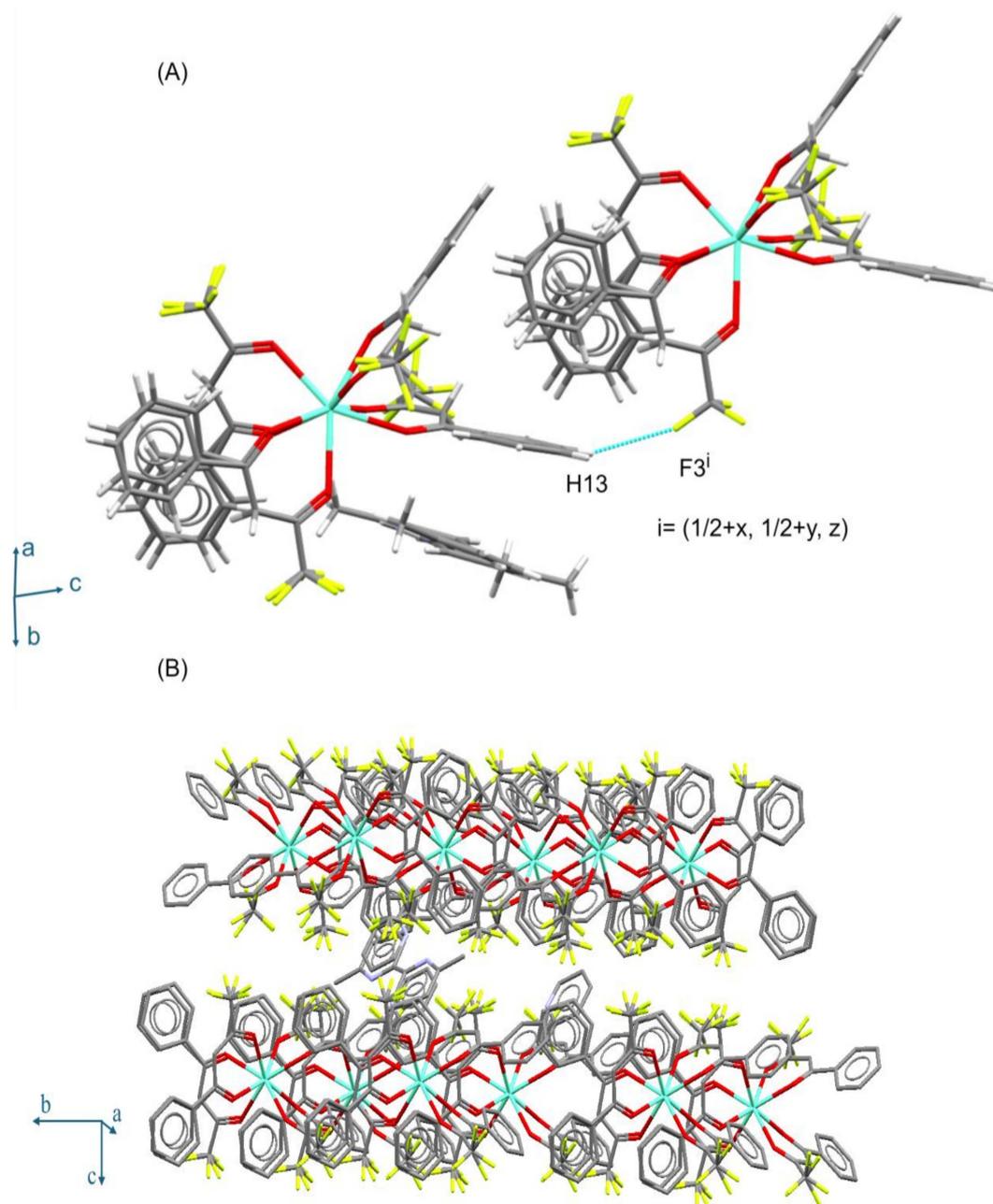
	Distância de ligação (Å)
Eu-O1	2,434
Eu-O2	2,390
Eu-O3	2,388
Eu-O4	2,391

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A estrutura supramolecular do complexo EuTFB66Dmbpy é sustentada por interações clássicas do tipo C-F \cdots H e interações não clássicas do tipo C-H \cdots C. Devido à desordem dos átomos nesse complexo de Eu(III), várias ligações de hidrogênio do tipo clássica e não clássica ocorrem. Por isso, apenas a ligação do tipo clássica C-H13 \cdots F3ⁱ será apresentadas na Figura 60(A) para o complexo EuTFB66Dmbpy. Essas interações são responsáveis pela formação de uma rede supramolecular bidimensional (2D), sendo essenciais para a estabilidade estrutural do complexo de Eu(III) (Figura 60(B)).

Figura 60 - (A) Ligação de hidrogênio do tipo clássica (C-H13...F3i) e (B) estrutura supramolecular 2D do complexo EuTFB66Dmbpy.

Código de simetria: $i = (\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z)$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O complexo EuTTAPyra cristaliza-se no sistema monoclinico e no grupo espacial $P2_1/c$. Os dados cristalográficos, apresentando os parâmetros de célula unitária, coleta e do refinamento para esse complexo de Eu(III), estão listados na Tabela 15.

Tabela 15 - Dados cristalográficos para o complexo EuTTAPyra.

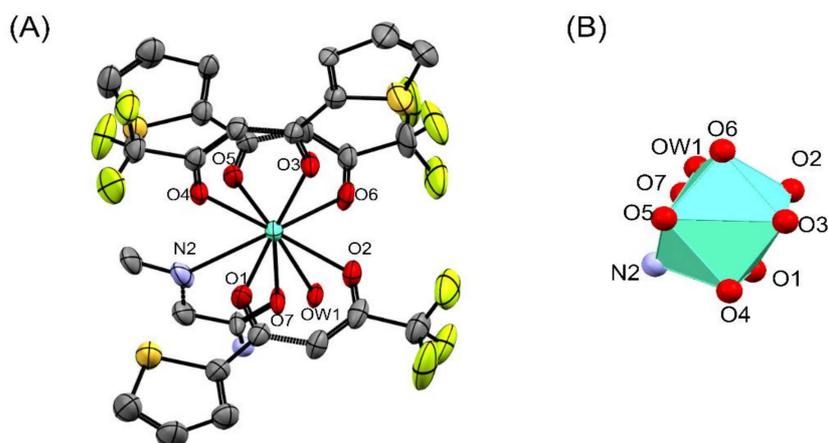
EuTTAPyra	
Fórmula empírica	$\text{Eu}_2\text{C}_{53}\text{H}_{26}\text{F}_{18}\text{N}_3\text{O}_{14}\text{S}_6$
Massa molar (g mol^{-1})	1767,07
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Radiação (Å)	$\text{Cu } K\alpha$
a (Å)	10,44080(10)
b (Å)	14,9772(2)
c (Å)	21,3243(3)
α°	90
β°	97,8730(10)
γ°	90
V (Å^3)	3303,13
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,777
Reflexões medidas	135111
Reflexões independentes	7158 [$R_{\text{int}} = 0,0849$, $R_{\text{sigma}} = 0,0785$]
Índices R final [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0897$, $wR_2 = 0,1937$
Dados/restricções/parâmetros	7158/2/450
Índices R final [todos os dados]	$R_1 = 0,0949$, $wR_2 = 0,1967$
c (GOF) sobre F^2	1,206
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ (e.Å^{-3})	1,28/-0,90

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O centro metálico é coordenado por oito átomos de oxigênio, sendo seis oxigênios provenientes de três ligantes TTA, um oxigênio proveniente de uma molécula de água e de um oxigênio proveniente do ligante Pyra, além de um átomo de nitrogênio proveniente do ligante

mesmo ligante nitrogenado. O centro metálico possui carga +3, enquanto cada ligante β -dicetonato apresenta carga -1. A coordenação entre os átomos de nitrogênio e oxigênio provenientes do ligante Pyra, juntamente com a coordenação com uma molécula de água, completa a esfera de coordenação deste complexo de Eu(III) (Figura 61(A)). O número de coordenação deste complexo de Eu(III) é nove, resultando em uma geometria prisma trigonal triencapuzada distorcida (Figura 61(B)).

Figura 61 - (A) Unidade assimétrica da estrutura cristalina do complexo EuTTAPyra. As representações ORTEP mostram elipsóides desenhados com 25% de probabilidade. (B) Representação poliédrica da esfera de coordenação do Eu(III) formada pela unidade $[\text{EuO}_8\text{N}_1]$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

As distâncias Eu-O variam de 2,334(7) a 2,55(1) Å, sendo a distância mais longa a distância entre o Eu-OW1. A ligação Eu-N é mais longa, com $d(\text{Eu-N2}) = 2,670(1)$ Å (Tabela 16). Esses resultados são comparáveis às distâncias de ligações observadas nesses complexos de Eu(III).

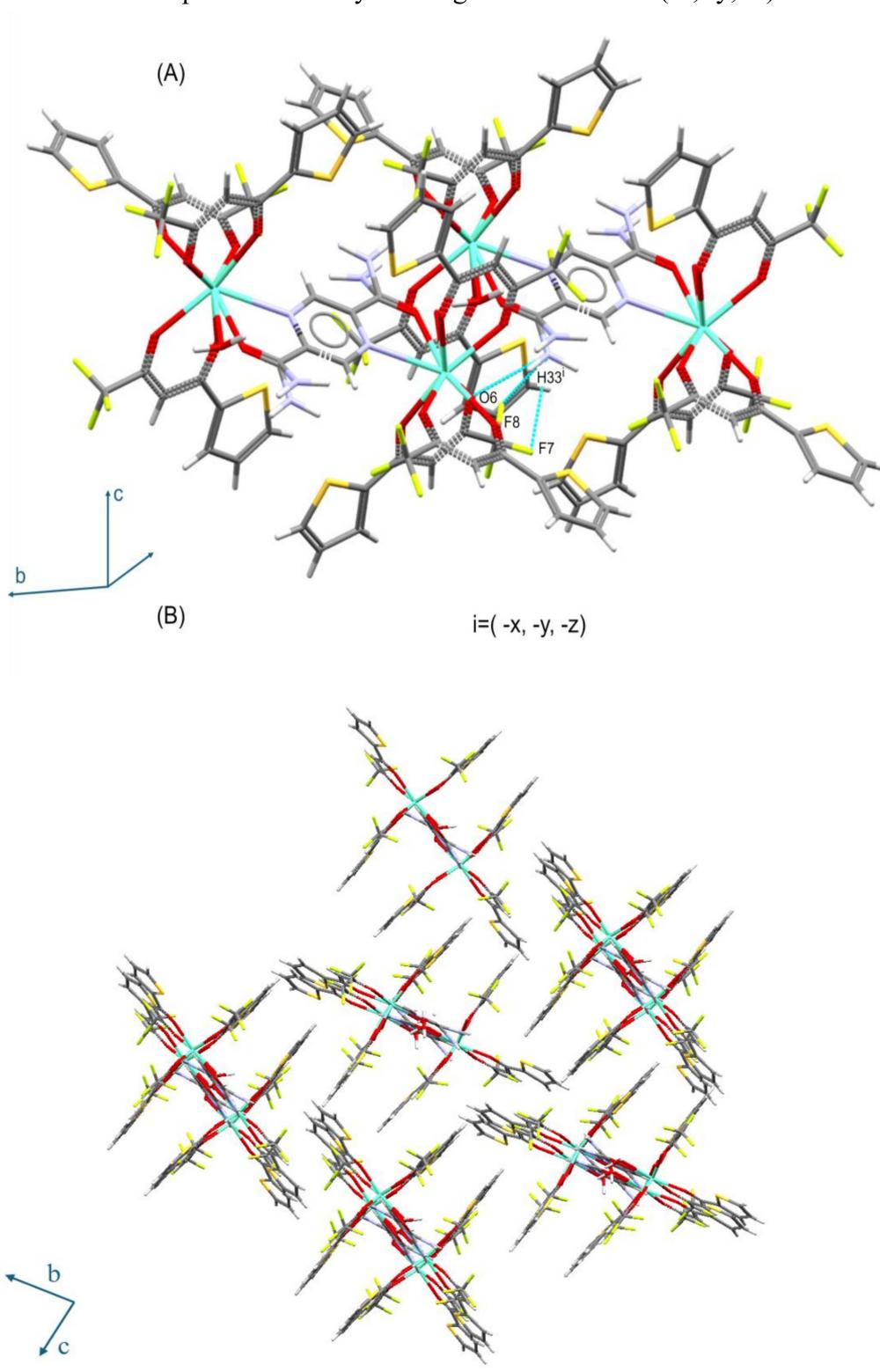
Tabela 16 - Distâncias de ligação selecionadas (Å) para o complexo EuTTAPyra.

	Distância de ligação (Å)
Eu-O1	2,334(7)
Eu-O2	2,364(7)
Eu-O3	2,334(8)
Eu-O4	2,362(6)
Eu-O5	3,343(6)
Eu-O6	2,364(8)
Eu-O7	2,380(1)
Eu-OW1	2,55(1)
Eu-N2	2,67(1)

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A estrutura supramolecular do complexo EuTTAPyra é sustentada por interações clássicas do tipo C-F...H e C-O...H e interações não clássicas do tipo C-H...C. As interações do tipo C-O...H ocorrem entre os oxigênios das β -dicetonas e os hidrogênios provenientes do grupo NH_2 do ligante Pyra, e entre os hidrogênios das moléculas de água e o oxigênio O7 proveniente da β -dicetona. Devido à desordem dos átomos nesse complexo de Eu(III), várias ligações de hidrogênio do tipo clássica e não clássica ocorrem. Por isso, apenas três ligações do tipo clássica ($\text{C-F7}\cdots\text{H33}^i$, $\text{C-F8}\cdots\text{H33}^i$ e $\text{C-O6}\cdots\text{H33}^i$) serão apresentadas na Figura 62(A) para o complexo EuTTAPyra. Essas interações são responsáveis pela formação de uma rede supramolecular tridimensional (3D), sendo essenciais para a estabilidade estrutural do complexo de Eu(III) (Figura 62(B)).

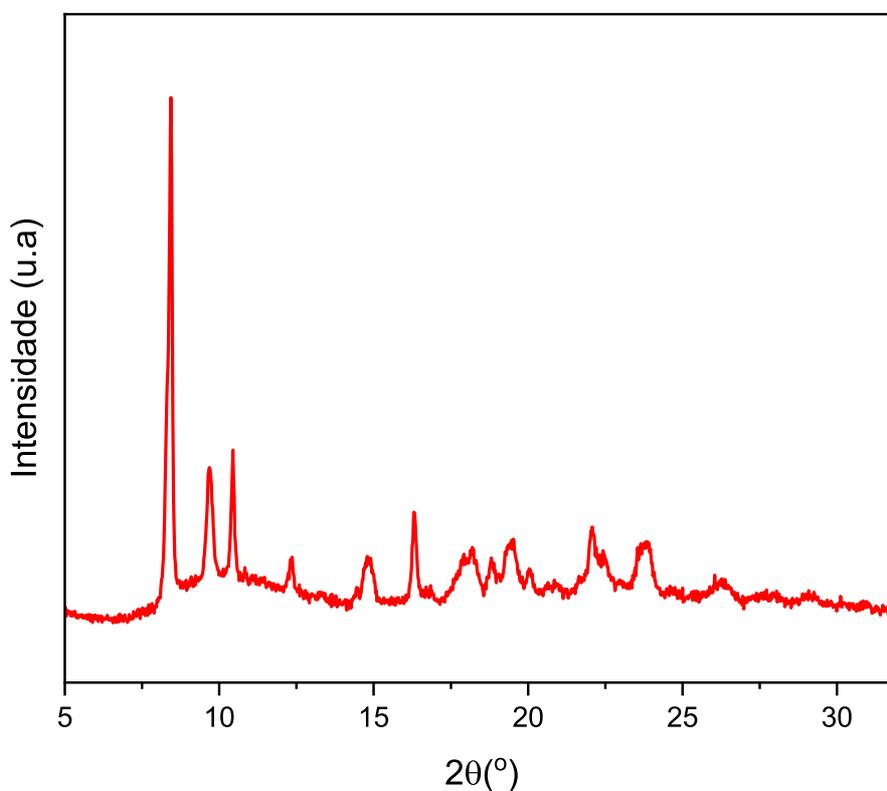
Figura 62 - (A) Ligações de hidrogênio do tipo clássica e (B) estrutura supramolecular 3D do complexo EuTTAPyra. Código de simetria: $i = (-x, -y, -z)$.



4.6.2 Difração de raios X por policristal

Diversas tentativas de recristalização foram realizadas com o intuito de obter um monocristal para o complexo EuTFBTMDP, porém não foi possível obter esses cristais. Na Figura 63, é apresentado o difratograma do complexo EuTFBTMDP.

Figura 63 - Difratograma do complexo EuTFBTMDP.



Fonte: Elaborado pelo auto (2024).

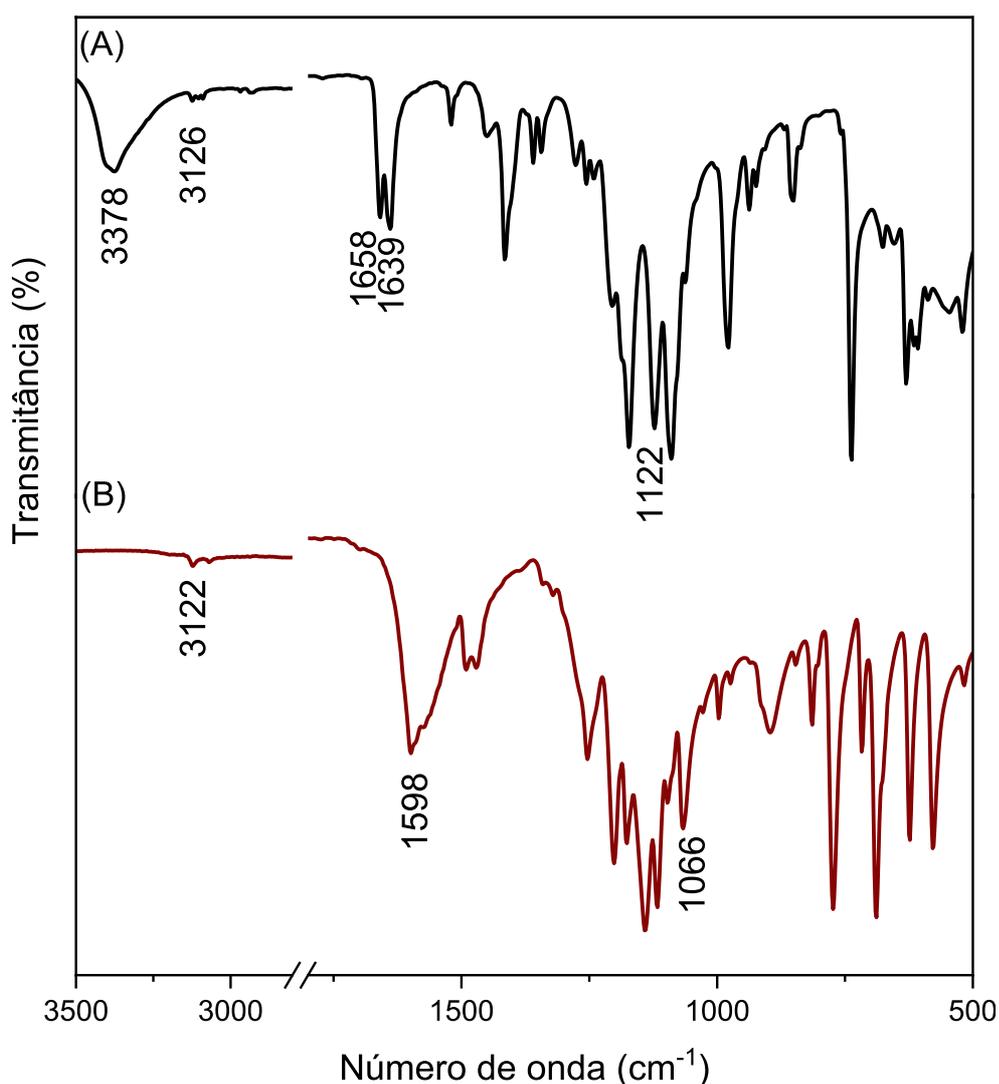
O complexo metálico apresenta um difratograma com picos definidos, indicando que é um complexo de Eu(III) cristalino. Foram realizadas tentativas com o intuito de encontrar e refinar a estrutura cristalina desses complexos metálicos, utilizando o método *ab initio* para determinação e refinamento de estruturas cristalinas por difração de raios X em policristais (método de Pawley, *Simulated Annealing* e, por fim, Rietveld).

4.6.3 Caracterização dos complexos de Eu(III) por espectroscopia na região do infravermelho.

Foram sintetizados sete complexos de Eu(III), utilizando como ligantes as β -dicetonas TTA e TFB, além de ligantes nitrogenados neutros. Desses sete complexos de Eu(III), seis são inéditos, uma vez que o complexo EuTFBBato foi reportado em agosto de 2023 (ILMI *et al.*, 2023). As análises desse complexo de Eu(III) serão apresentadas, uma vez que foram realizadas antes da publicação desse complexo de Eu(III).

Na Figura 64, apresentam-se os espectros na região do infravermelho dos ligantes TTA e TFB.

Figura 64 - Espectros na região do infravermelho dos ligantes (A) TTA e (B) TFB.

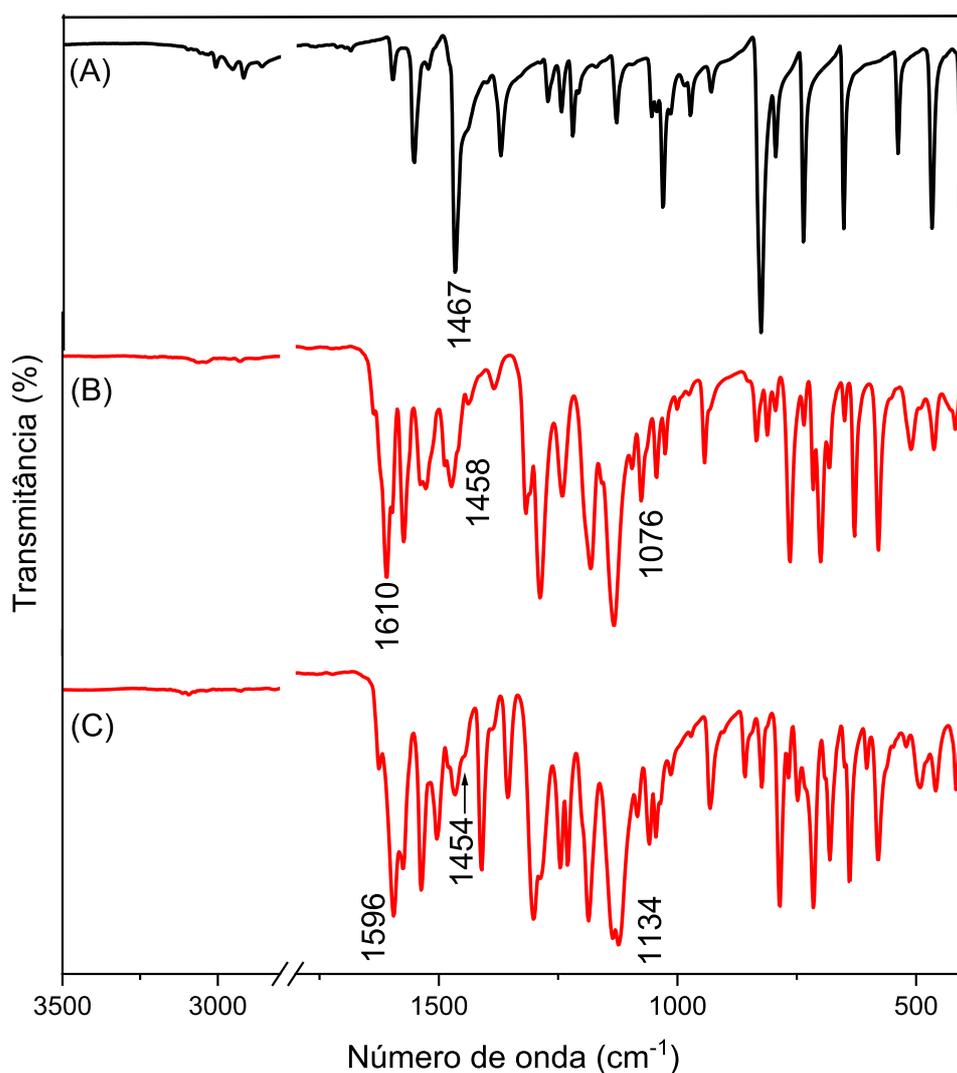


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O espectro do ligante TFB exibe bandas em 1598 e 1066 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}-\text{F})$, respectivamente. O espectro do ligante TTA apresenta bandas em 1658 e 1639 cm^{-1} , associadas aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$, e uma banda em 1122 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{F})$ (NEKOEI *et al.*, 2009). Adicionalmente, observa-se uma banda em 3382 cm^{-1} , correspondente aos estiramentos $\nu(\text{O}-\text{H})$. Além disso, ambos os complexos de Eu(III) apresentam bandas em 3122-3126 cm^{-1} ($\nu(\text{CH})$).

Na Figura 65, são apresentados os espectros na região do infravermelho do ligante 55Dmbpy e dos complexos EuTFB55Dmbpy e EuTTA55Dmbpy.

Figura 65 - Espectros na região do infravermelho do ligante (A) 55Dmbppy e dos complexos (B) EuTFB55Dmbpy e (C) EuTTA55Dmbpy.

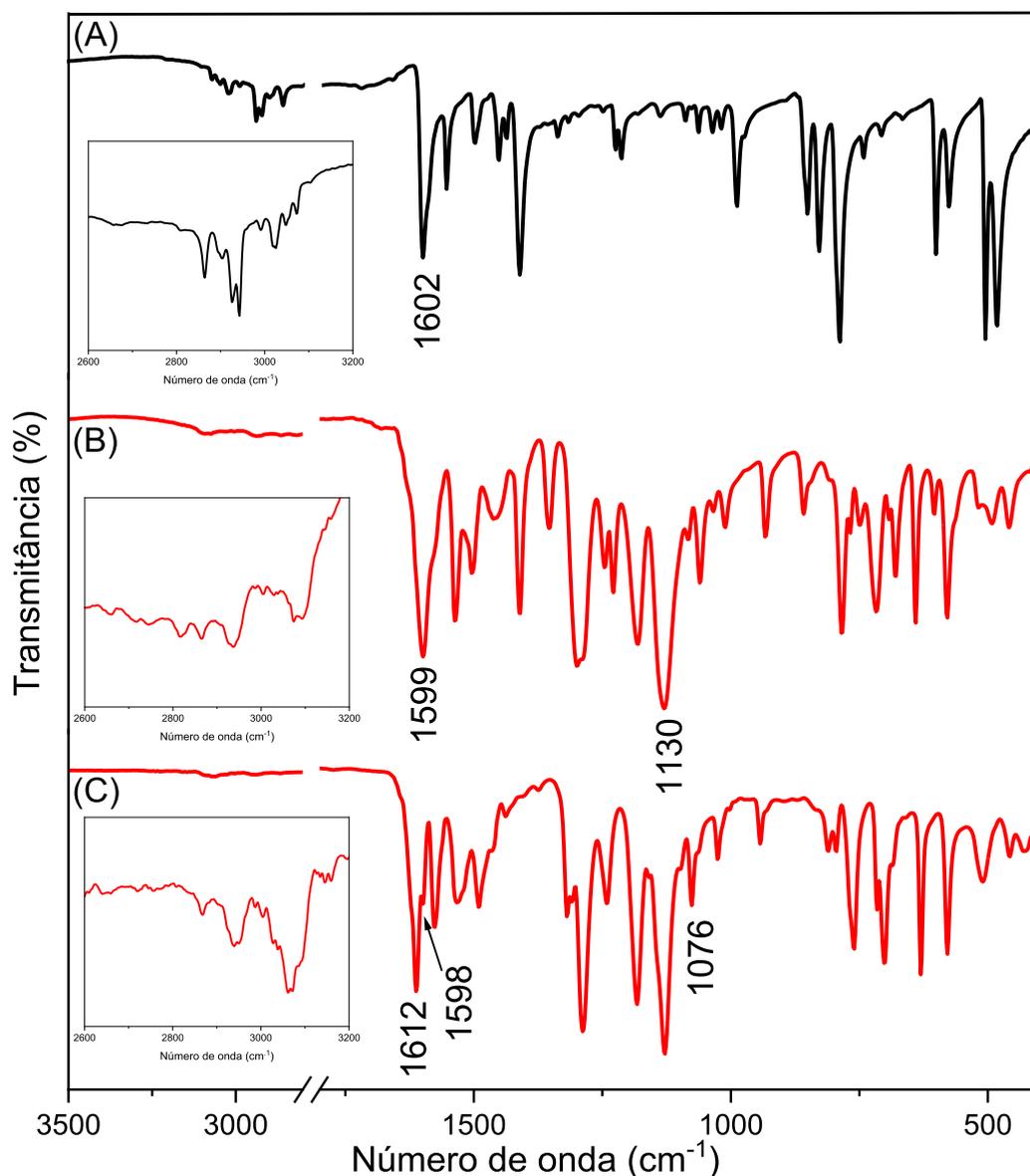


No complexo EuTFB55Dmbpy, as bandas referentes aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}-\text{F})$ são deslocadas para números de onda mais altos: 1610 e 1076 cm^{-1} , respectivamente. As bandas observadas em 549 e 462 cm^{-1} em ambos os complexos de Eu(III) podem ser atribuídas às vibrações de estiramento $\nu(\text{Ln}-\text{O})$ e $\nu(\text{Ln}-\text{N})$, respectivamente. De maneira semelhante, no complexo EuTTA55Dmbpy, as bandas referentes aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}-\text{F})$ são deslocadas para 1596 e 1134 cm^{-1} , respectivamente. Além disso, as bandas observadas em 547 e 459 cm^{-1} no complexo de Eu(III) podem ser atribuídas às vibrações de estiramento $\nu(\text{Ln}-\text{O})$ e $\nu(\text{Ln}-\text{N})$, respectivamente (JIMÉNEZ *et al.*, 2021).

Esses deslocamentos indicam a coordenação dos átomos de oxigênio dos ligantes β -dicetonatos ao íon Eu(III) em ambos os complexos de Eu(III). A ausência de uma banda larga na faixa de 3200-3500 cm^{-1} sugere a ausência de moléculas de água nos complexos de Eu(III). Além disso, as bandas observadas em 1458 e 1454 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$ nos complexos EuTFB55Dmbpy e EuTTA55Dmbpy, respectivamente. Essas bandas são deslocadas para números de onda mais altos em comparação com os ligantes livres (1467 cm^{-1}), indicando a coordenação do átomo de nitrogênio no anel de piridina ao íon Eu(III) nos complexos EuTFB55Dmbpy e EuTTA55Dmbpy (DU; REN; ZHANG, 2021).

Na Figura 66, estão apresentados os espectros na região do infravermelho do ligante TMDP e dos complexos EuTTATMDP e EuTFBTMDP.

Figura 66 - Espectros na região do infravermelho do (A) TMDP, e dos complexos (B) EuTTATMDP e (C) EuTFBTMDP.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

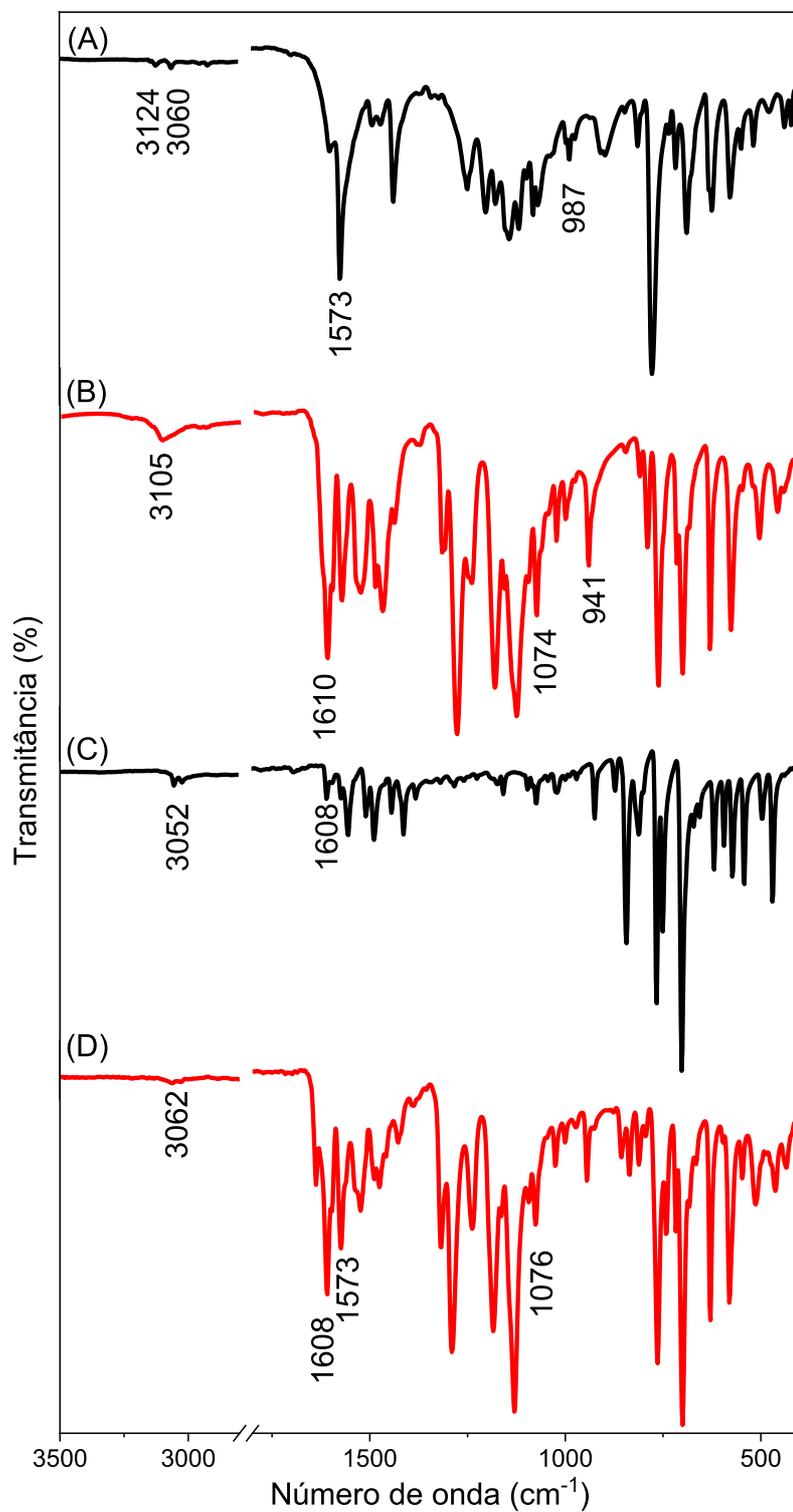
No complexo EuTTATMDP, as bandas correspondentes aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}-\text{F})$ são deslocadas para 1599 cm^{-1} e 1130 cm^{-1} , respectivamente. Além disso, é observada uma banda em 518 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $\nu(\text{Ln}-\text{O})$, o que indica a coordenação do oxigênio do ligante TTA com o Eu(III).

O complexo EuTFBTMDP apresenta bandas em 1612 , 1598 e 1076 cm^{-1} para os estiramentos $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}-\text{F})$, respectivamente, além de uma banda em 513 cm^{-1} para

o estiramento $\nu(\text{Ln-O})$. No espectro do ligante TMDP, uma banda em 1602 cm^{-1} está relacionada ao estiramento $\nu(\text{C=N})$. No complexo EuTTATMDP, a banda $\nu(\text{C=N})$ está possivelmente encoberta pela banda de estiramento $\nu(\text{C=O})$ (KHAN; DEB; DOEDENS, 2006). Adicionalmente, são observadas bandas em 3074 cm^{-1} e 2921 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos $\nu(\text{NH}_2)$. Essas mesmas bandas são observadas nos complexos de Eu(III), indicando assim a presença da molécula do ligante TMDP nesses complexos de Eu(III). Para o EuTFBTMDP, a coordenação do nitrogênio do ligante com o Eu(III) é evidenciada pelo deslocamento da banda $\nu(\text{C=N})$ (BRITES *et al.*, 2010).

Na Figura 67, são apresentados os espectros na região do infravermelho dos ligantes 66Dmbpy e Bato, bem como dos complexos EuTFB66Dmbpy e EuTFBBato.

Figura 67 - Espectros na região do infravermelho do (A) 66Dmbpy, (B) EuTFB66Dmbpy, (C) Bato e (D) EuTFBBato.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

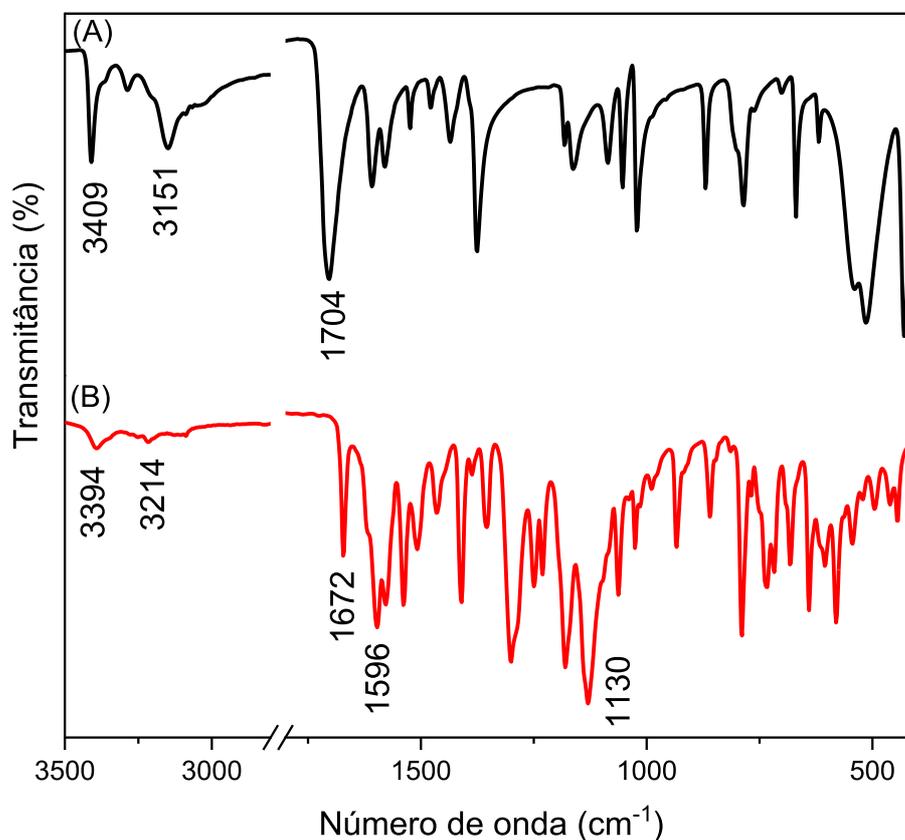
Os espectros de infravermelho fornecem informações essenciais sobre a coordenação dos ligantes ao íon Eu(III) nos complexos de Eu(III) sintetizados. As bandas correspondentes aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}-\text{F})$ no complexo EuTFB66Dmbpy sofrem um deslocamento para 1610 e 1074 cm^{-1} , respectivamente. Além dessas bandas, observa-se uma nova banda em 503 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento $\nu(\text{Ln}-\text{O})$. Esses deslocamentos e a nova banda indicam a coordenação do oxigênio do ligante TFB ao Eu(III).

O ligante 66Dmbpy exibe bandas características em 3124 cm^{-1} ($\nu(\text{CH})$), 3060 cm^{-1} ($\nu(\text{CH})$), 1573 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{C})$), e 987 cm^{-1} (deformação do anel). No complexo EuTFB66Dmbpy, as bandas $\nu(\text{CH})$ e deformação do anel aparecem em 3105 e 941 cm^{-1} , respectivamente, confirmando a presença deste ligante no complexo de Eu(III) (SEYFI *et al.*, 2017). A banda referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{C})$ provavelmente está sobreposta por outras bandas, dificultando assim sua interpretação.

Da mesma forma, no complexo EuTFBBato, as bandas $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}-\text{F})$ se deslocam para 1608 e 1076 cm^{-1} , respectivamente. Há também uma banda em 487 cm^{-1} correspondente ao estiramento $\nu(\text{Ln}-\text{O})$, evidenciando a formação da ligação entre o oxigênio do ligante TFB e o Eu(III). O espectro do ligante Bato apresenta bandas em 3052 cm^{-1} ($\nu(\text{CH})$) e 1608 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{N})$). No complexo EuTFBBato, a banda referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$ sofre um deslocamento para 1573 cm^{-1} , indicando a coordenação através do nitrogênio do ligante Bato (ILMI *et al.*, 2023).

Na Figura 68, apresentam-se os espectros na região do infravermelho do ligante Pyra e do complexo EuTTAPyra.

Figura 68 - Espectros na região do infravermelho do ligante (A) Pyra e do complexo (B) EuTTAPyra.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

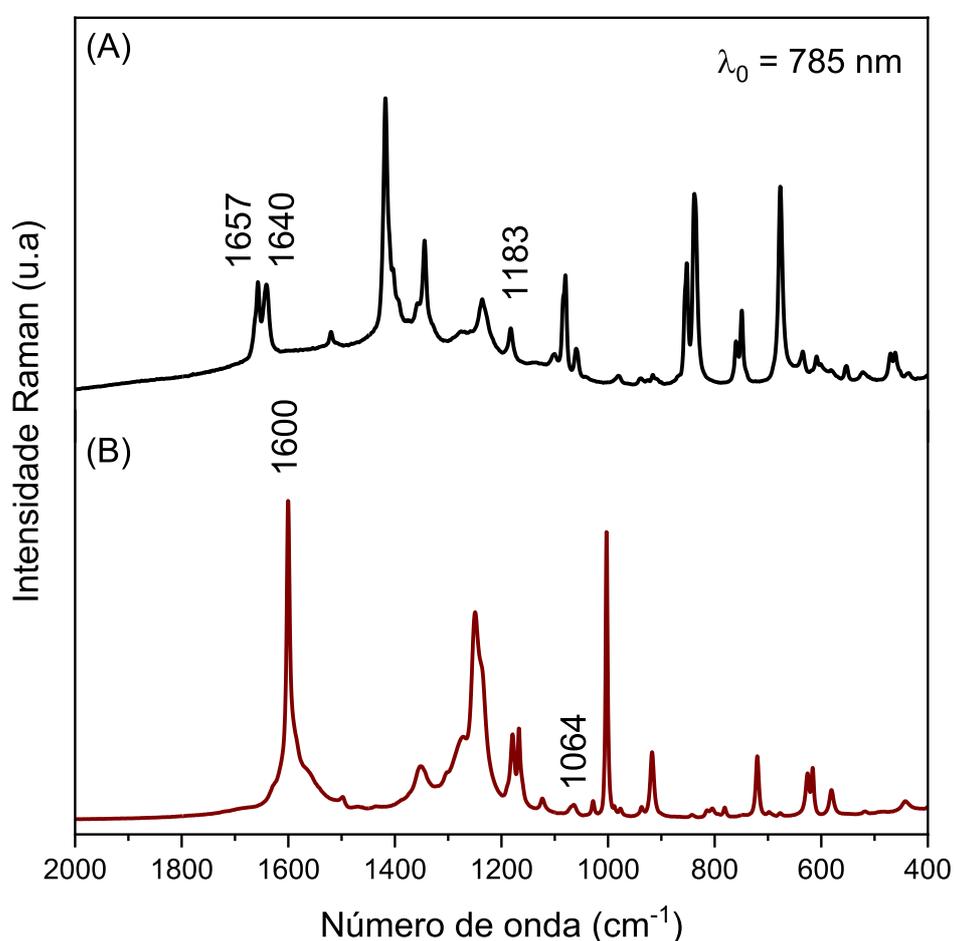
O ligante Pyra exibe bandas em 3409 cm^{-1} ($\nu_{\text{ass}}(\text{NH}_2)$), 3151 cm^{-1} ($\nu_{\text{sim}}(\text{NH}_2)$) e 1704 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{N})$) (ROBERT *et al.*, 2020). Essas bandas sofrem um deslocamento para 3394 cm^{-1} , 3214 cm^{-1} e 1672 cm^{-1} , respectivamente, no complexo EuTTAPyra. Essas mudanças indicam a coordenação do oxigênio e do nitrogênio do ligante Pyra com o Eu(III). Além dessas características, o complexo de Eu(III) mostra bandas em 1596 cm^{-1} e 1130 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}-\text{F})$, indicando a coordenação do oxigênio do ligante TTA com o Eu(III). Observa-se também uma banda em 522 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento $\nu(\text{Ln}-\text{O})$.

4.6.4 Espectroscopia Raman

Os sete complexos de Eu(III) sintetizados com os ligantes TFB/TTA e com os ligantes nitrogenados neutros foram caracterizados por espectroscopia Raman, utilizando radiação com comprimento de onda $\lambda_0 = 785$ nm.

Na Figura 69, são apresentados os espectros Raman dos ligantes TTA e TFB.

Figura 69 - Espectros Raman dos ligantes (A) TTA e (B) TFB.

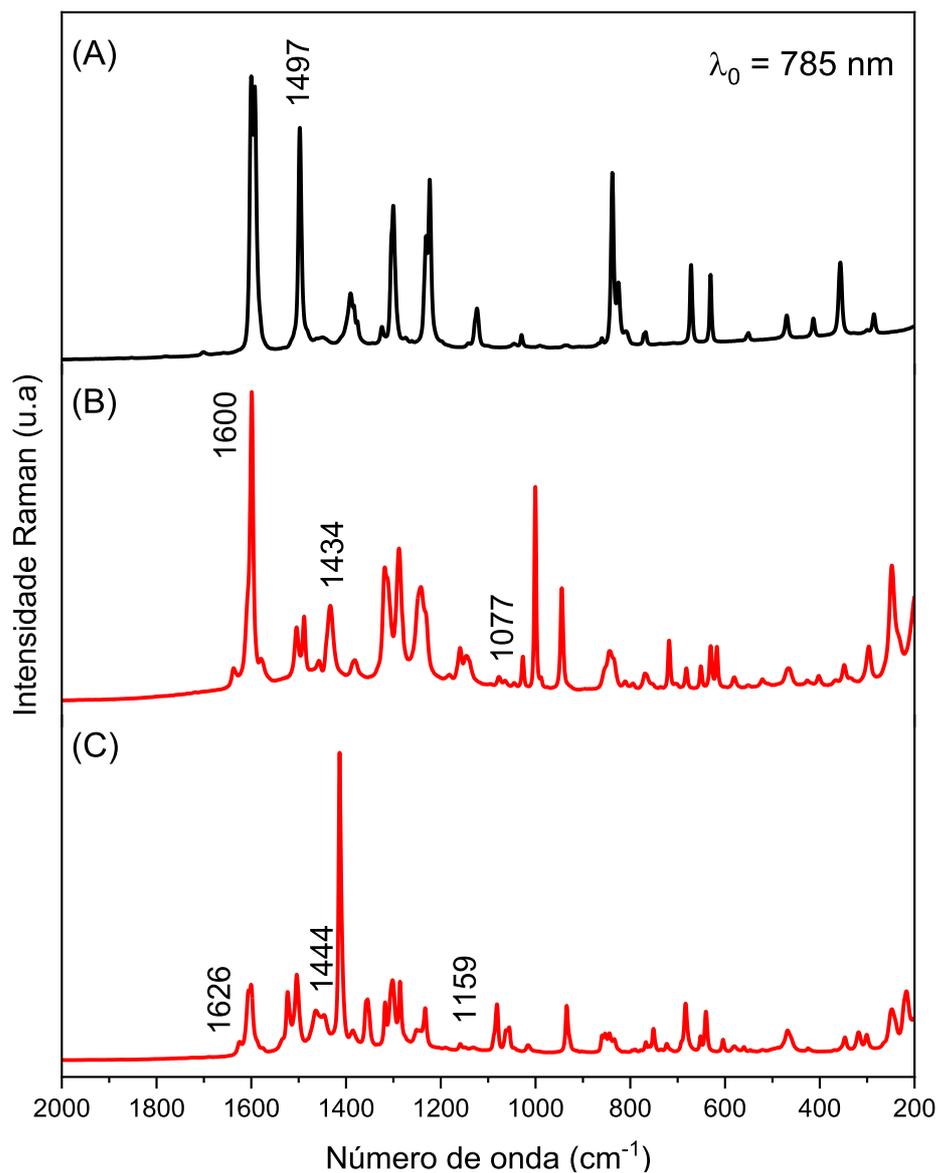


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O espectro do ligante TTA apresenta bandas em 1640 cm^{-1} e 1183 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}-\text{F})$, respectivamente (NEKOEI *et al.*, 2009). O espectro do ligante TFB, por sua vez, exibe uma banda em 1600 cm^{-1} e outra em 1064 cm^{-1} , também atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}-\text{F})$ (MARQUES *et al.*, 2017).

Na Figura 70, são apresentados os espectros Raman do ligante 55Dmbpy e dos complexos EuTFB55Dmbpy e EuTTA55Dmbpy.

Figura 70 - Espectros Raman do ligante (A) 55Dmbpy, e dos complexos (B) EuTFB55Dmbpy e (C) EuTTA55Dmbpy.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

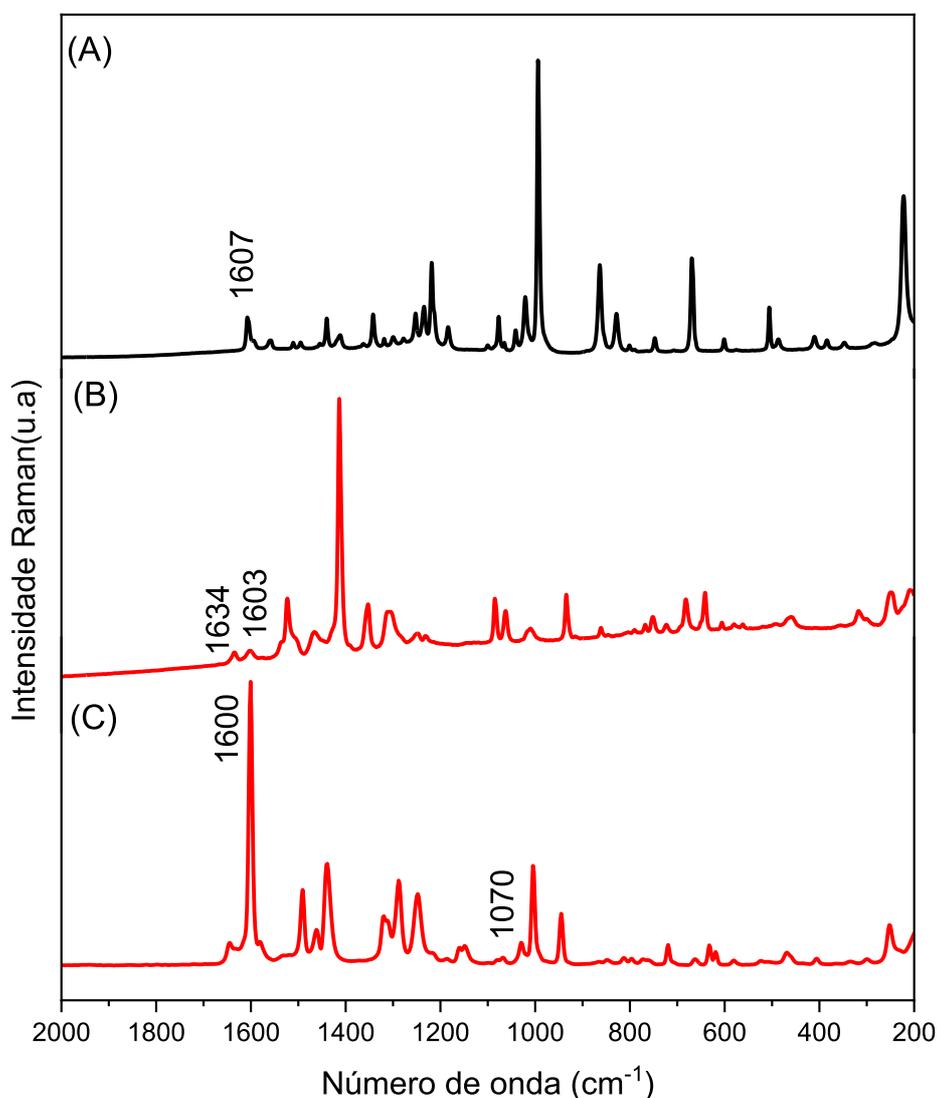
O complexo EuTFB55Dmbpy apresenta bandas em 1600, 1444 e 1077 cm⁻¹, referentes aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ e $\nu(\text{C}-\text{F})$, respectivamente. O complexo EuTTA55Dmbpy

exibe bandas em 1626, 1444 e 1159 cm^{-1} , também correspondentes aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ e $\nu(\text{C}-\text{F})$, respectivamente.

Esses dados indicam a coordenação dos átomos de oxigênio e nitrogênio dos ligantes β -dicetonatos e 55Dmbpy, respectivamente, ao íon $\text{Eu}(\text{III})$ (DU; REN; ZHANG, 2021). Esses resultados são consistentes com os obtidos pela espectroscopia na região do infravermelho.

Na Figura 71, são apresentados os espectros Raman do ligante TMDP e dos complexos EuTTATMDP e EuTFBTMDP .

Figura 71 - Espectros Raman do ligante (A) TMDP e dos complexos (B) EuTTATMDP e (C) EuTFBTMDP .

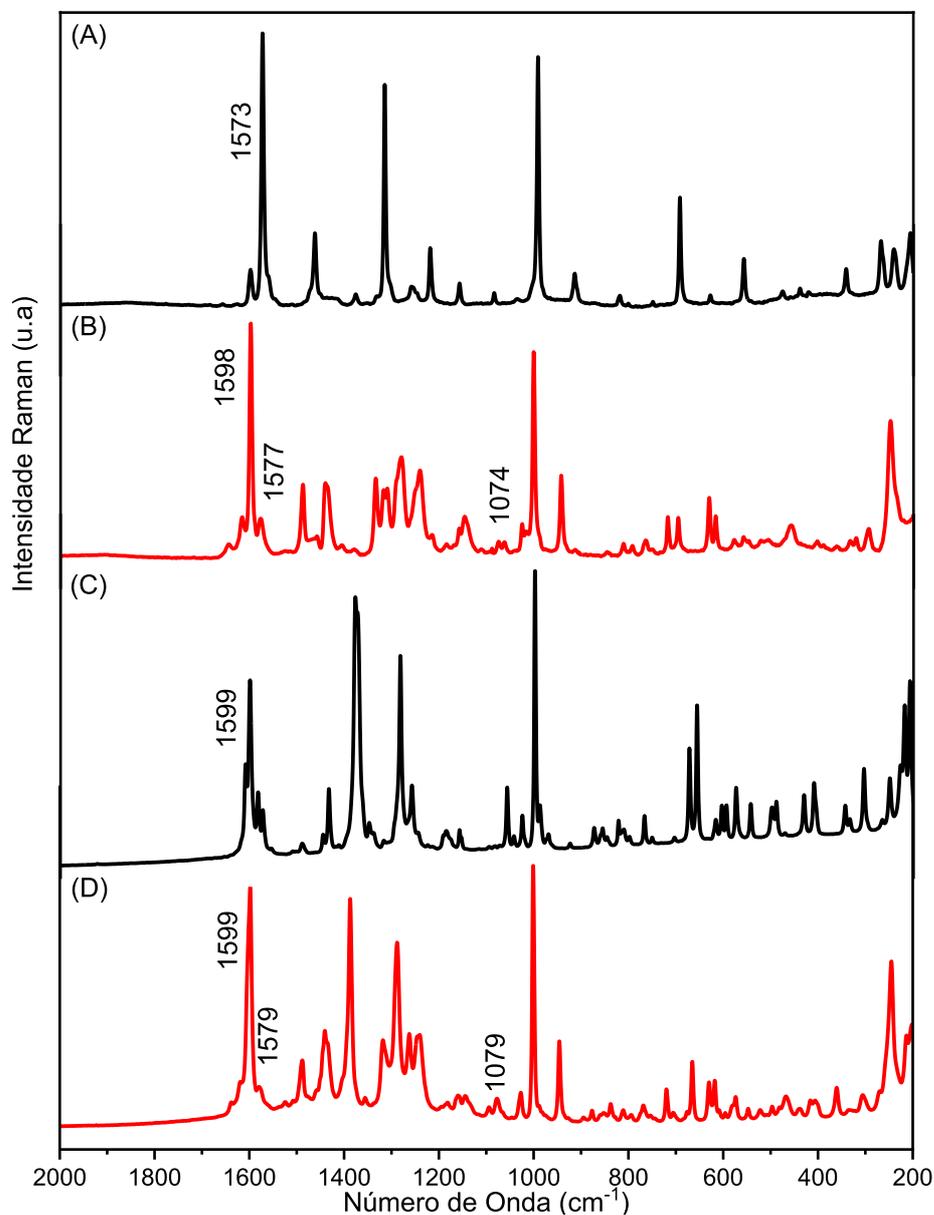


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O espectro do ligante TMDP apresenta uma banda em 1607 cm^{-1} , referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$. No complexo EuTTATMDP, observam-se bandas em 1634 e 1603 cm^{-1} , referentes aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}=\text{N})$, respectivamente. Já no complexo EuTFBTMDP, as bandas estão localizadas em 1600 e 1070 cm^{-1} , referentes aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{N})$ e $\nu(\text{C}-\text{F})$. Esses dados indicam a coordenação do oxigênio dos ligantes β -dicetonatos ao íon Eu(III), assim como a presença do ligante TMDP nesse complexo de Eu(III).

Na Figura 72, são apresentados os espectros Raman dos ligantes 66Dmbpy e Bato, bem como dos complexos EuTFB66Dmbpy e EuTFBBato.

Figura 72 - Espectros Raman do (A) 66Dmbpy, (B) EuTFB66Dmbpy, (C) Bato e (D) EuTFBBato.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

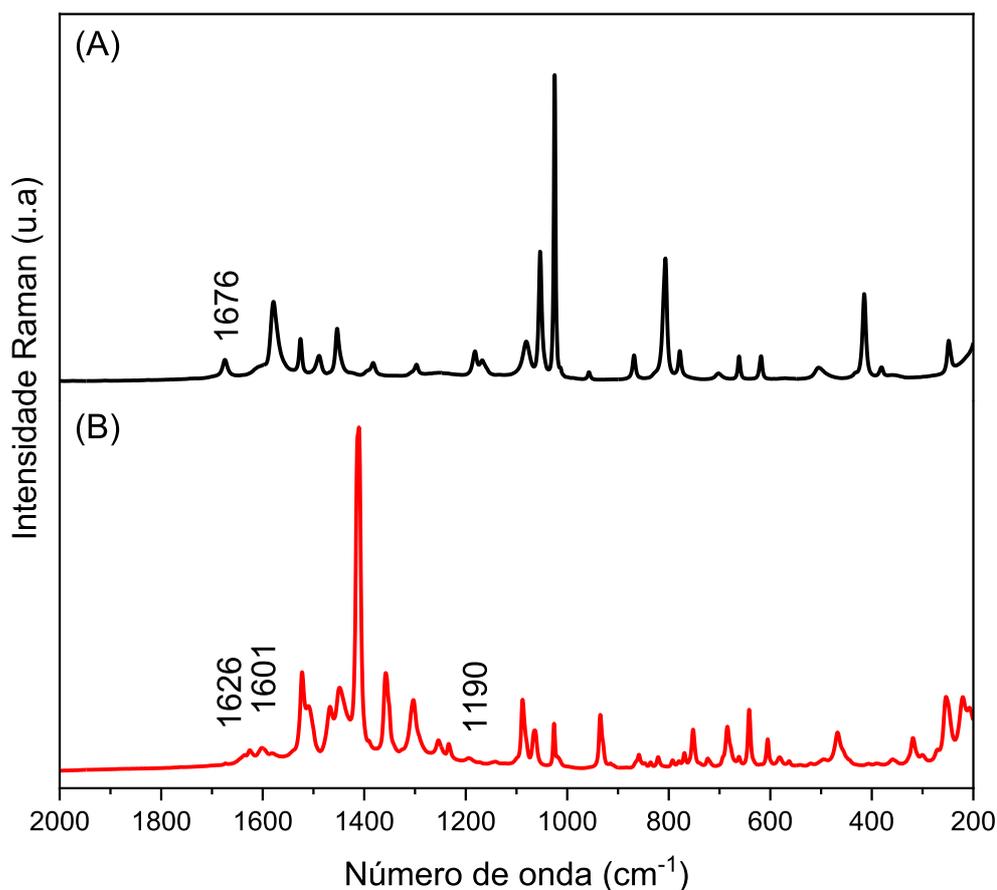
No complexo EuTFB66Dmbpy, observam-se bandas em 1598, 1577 e 1074 cm⁻¹, correspondentes aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ e $\nu(\text{C}-\text{F})$, respectivamente. O ligante 66Dmbpy exibe uma banda em 1573 cm⁻¹, referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$, apresentando um deslocamento muito pequeno em relação ao ligante livre, indicando a presença do ligante 66Dmbpy no complexo EuTFB66Dmbpy.

O espectro do ligante Bato apresenta uma banda em 1599 cm^{-1} , referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$. Esta banda sofre um deslocamento para 1579 cm^{-1} no complexo de Eu(III) , indicando a coordenação do nitrogênio do anel piridínico do ligante Bato com o Eu(III) . Além disso, observam-se deslocamentos das bandas de estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}-\text{F})$ para 1599 e 1079 cm^{-1} , respectivamente.

Esses resultados confirmam que ambos os complexos de Eu(III) apresentam coordenação entre o oxigênio do ligante TFB e o Eu(III) , conforme evidenciado pelos deslocamentos nos espectros de infravermelho.

Na Figura 73, são apresentados os espectros Raman do ligante Pyra e do complexo EuTTAPyra .

Figura 73 - Espectros Raman do ligante (A) Pyra e do complexo (B) EuTTAPyra .



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O ligante Pyra apresenta uma banda em 1676 cm^{-1} , referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{O})$. Esta banda sofre um deslocamento para 1626 cm^{-1} no complexo EuTTAPyra ,

indicando uma modificação significativa devido à coordenação. Além dessa banda, observa-se uma banda em 1601 cm^{-1} e outra em 1190 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}-\text{F})$, respectivamente. Esses deslocamentos indicam a coordenação dos átomos de oxigênio do ligante TTA ao íon $\text{Eu}(\text{III})$. Esses resultados corroboram os dados obtidos na região do infravermelho, confirmando a interação entre os ligantes e o íon $\text{Eu}(\text{III})$. A análise espectroscópica evidencia a formação do complexo EuTTAPyra , demonstrando a presença e a coordenação dos ligantes Pyra e TTA com o íon $\text{Eu}(\text{III})$.

4.6.5 Análise elementar

A análise elementar realizada para determinar o percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos complexos de $\text{Eu}(\text{III})$ com os ligantes β -dicetonatos e ligantes nitrogenados neutros apresentou resultados coerentes com os valores esperados. A Tabela 17 apresenta os percentuais experimentais e calculados de C, H e N para as fórmulas mínimas dos complexos de $\text{Eu}(\text{III})$.

Tabela 17 - Análise elementar dos complexos de Eu(III) com os ligantes β -dicetonatos e ligantes nitrogenados neutros.

Fórmula mínima	C (%)		H (%)		N (%)	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
EuC₄₂H₃₃F₉N₂O₆ [Eu(TFB)₃55Dmbpy]	51,23	51,16	3,37	3,08	2,84	2,72
EuC₃₆H₂₇F₉N₂O₆S₃ [Eu(TTA)₃55Dmbpy]	43,11	43,27	2,71	2,35	2,79	2,83
Eu₂C₇₇H₅₆F₂₄N₂O₁₆S₈ [Eu₂(TTA)₈]²⁻.TMDP²⁺	40,53	40,60	2,47	2,64	1,23	1,31
EuC₄₅H₃₄F₉N₂O₆ [Eu (TFB)₃TMDP]	52,89	52,04	3,35	3,16	2,74	2,51
EuC₅₂H₄₀F₁₂N₂O₈ [Eu(TFB)₄]¹⁻66Dmbpy⁺¹	52,01	52,23	3,36	3,05	2,33	2,38
EuC₅₄H₃₇F₉N₂O₆ [Eu(TFB)₃Bato]	57,25	57,32	3,29	3,12	2,47	2,63
Eu₂C₅₃H₂₆F₁₈N₃O₁₄S₆ [Eu₂(TTA)₆Pyra]	36,02	36,19	1,48	1,78	2,37	2,55

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

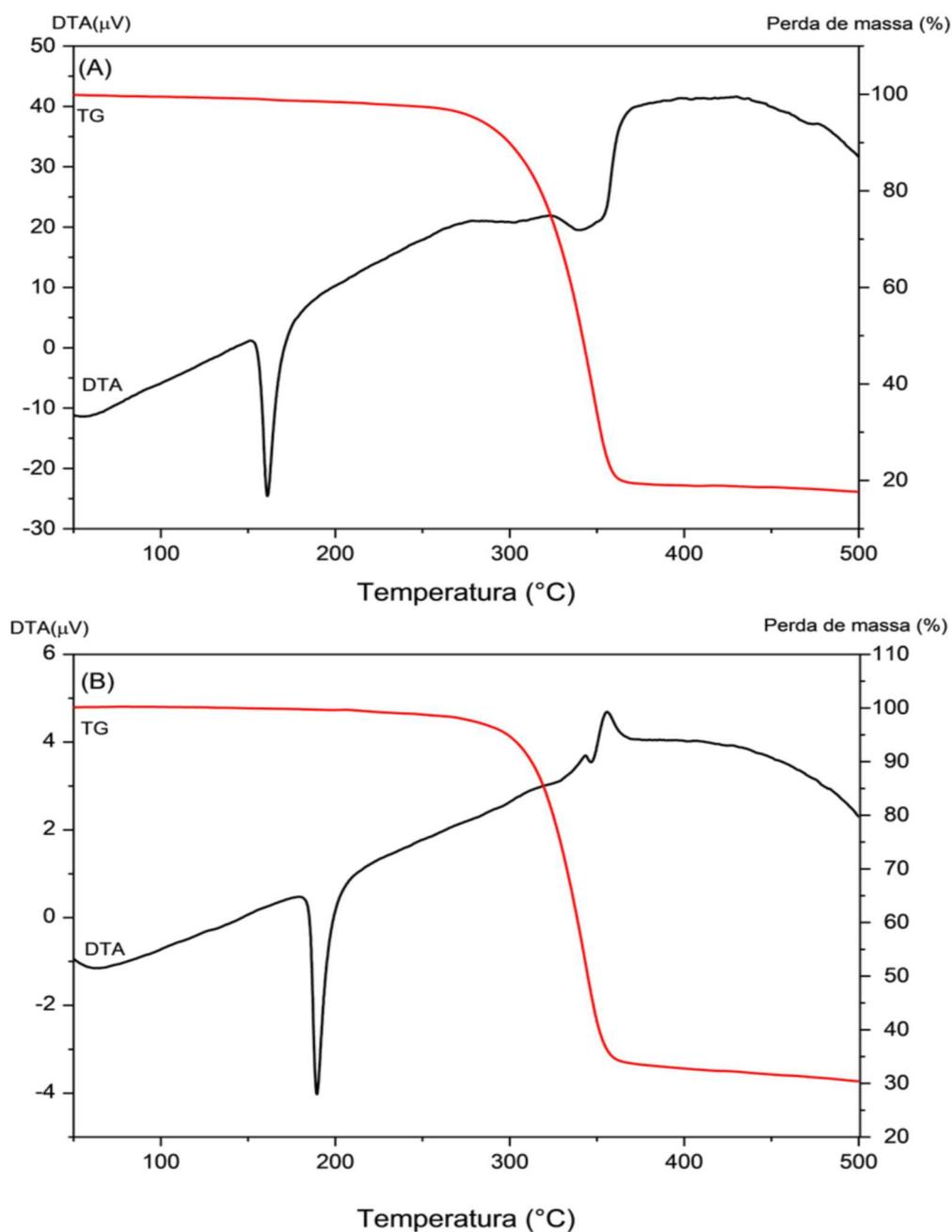
Esses dados evidenciam que a fórmula mínima utilizada para calcular a porcentagem de C, H e N está de acordo com os resultados obtidos na difração de Raios X por monocristal para os complexos de Eu(III). Além disso, indicam que a fórmula mínima estabelecida para o complexo EuTFBTMDP está correta.

4.6.6 Análise térmica

As curvas TG e DTA foram obtidas para os complexos de Eu(III) com ligantes β -dicetonatos e ligantes nitrogenados neutros. No entanto, a análise não foi realizada para o complexo EuTTAPyra, pois a quantidade obtida desse complexo de Eu(III) não foi suficiente para todas as análises necessárias. Tentativas adicionais de síntese foram feitas, mas as sínteses não foram reprodutíveis para esse complexo de Eu(III).

Na Figura 74, são apresentadas as curvas TG e DTA para os complexos EuTFB55Dmbpy e EuTTA55Dmbpy. Essas curvas foram obtidas de 50 a 500 °C em atmosfera de N₂.

Figura 74 - Curvas TG e DTA para os complexos (A) EuTFB55Dmbpy e (B) EuTTA55Dmbpy.



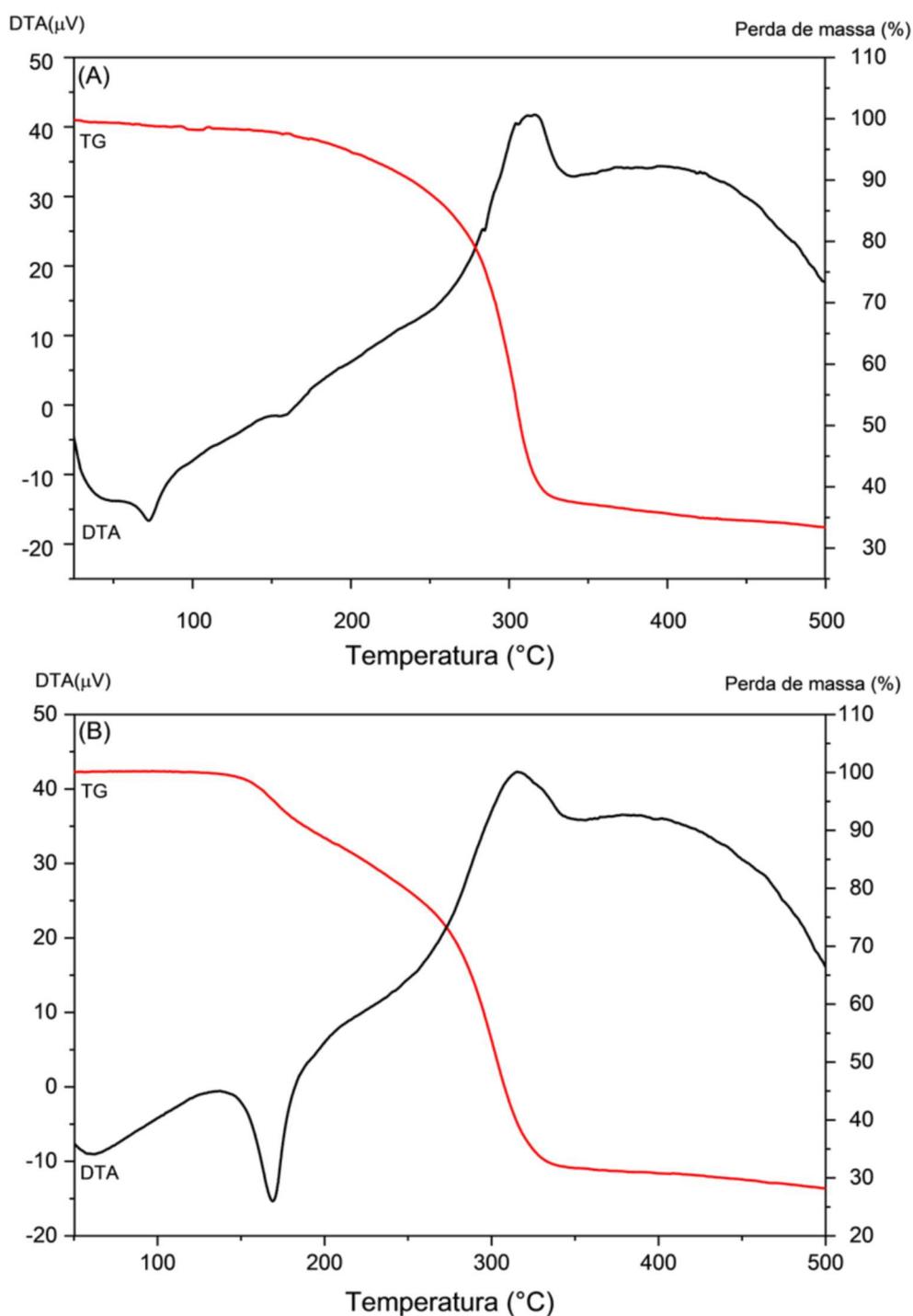
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O primeiro evento endotérmico, correspondente ao ponto de fusão dos complexos de Eu(III), ocorre em 161°C para o complexo EuTFB55Dmbpy e em 189°C para o complexo EuTTA55Dmbpy. Além disso, as curvas mostram um patamar de estabilidade térmica dos compostos até 267°C e 275°C para EuTFB55Dmbpy e EuTTA55Dmbpy, respectivamente.

No complexo EuTFB55Dmbpy, a perda de massa observada (77%) é consistente com a liberação de uma molécula de 55Dmbpy, dois ligantes TFB, e os grupos $-CF_3$ e $-C_6H_5$ do terceiro ligante TFB (calculado: 77%). A massa residual a 500°C corresponde a aproximadamente meio mol de Eu_2O_3 (calculado: 17,9%, observado: 17,6%). Já no complexo EuTTA55Dmbpy, a perda de massa observada (64%) corresponde à liberação dos ligantes 55Dmbpy e dois ligantes TTA (calculado: 63%).

Na Figura 75, são apresentadas as curvas TG e DTA para os complexos EuTTATMDP e EuTFBTMDP. Essas curvas foram obtidas de 50 a 500 °C em atmosfera de N_2 .

Figura 75 - Curvas TG e DTA para os complexos (A) EuTFBTMDP e (B) EuTTATMDP.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

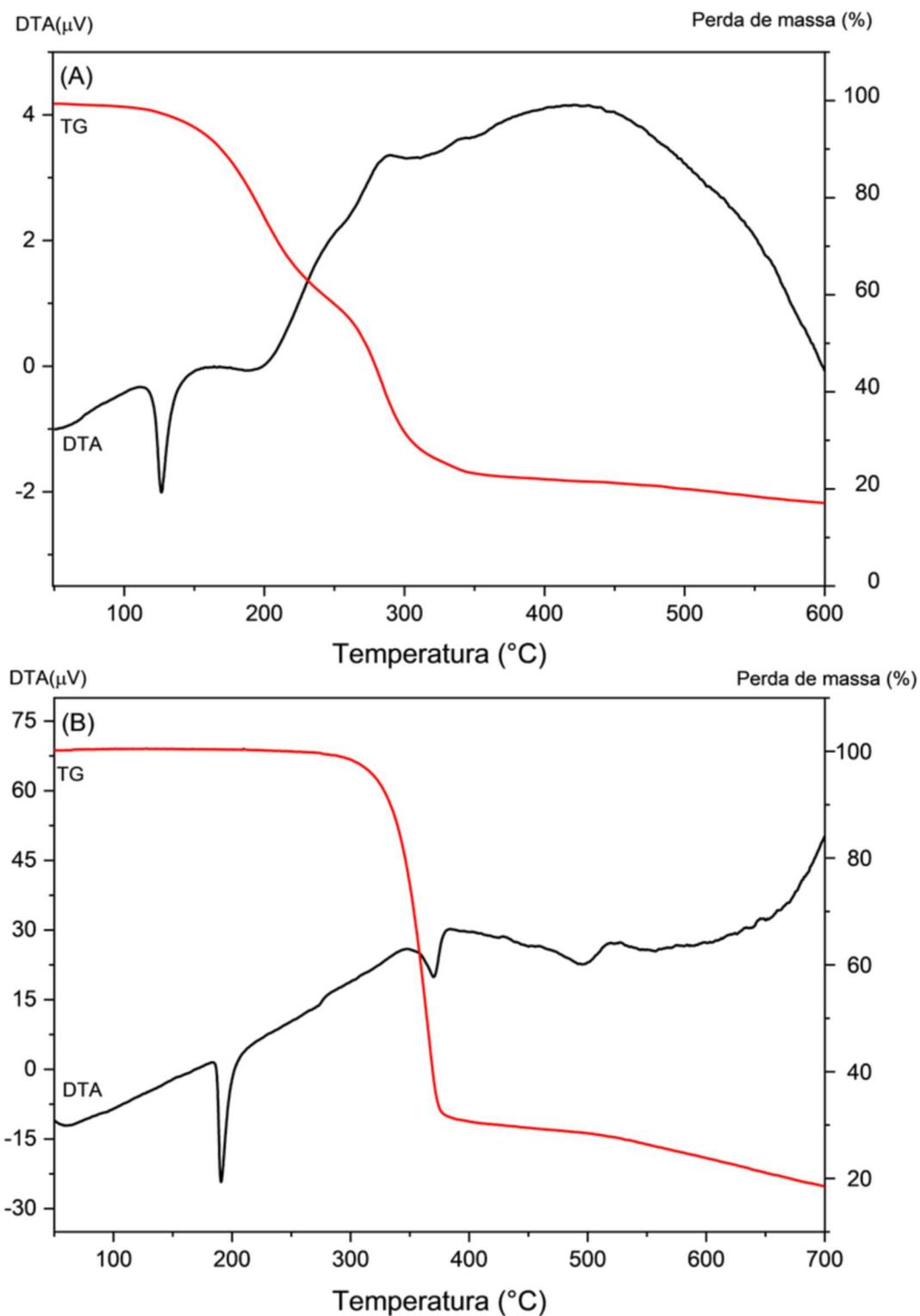
A primeira perda de massa é observada a 164°C para o complexo EuTFBTMDP e a 145°C para o complexo EuTTATMDP. A estabilidade térmica do complexo EuTTATMDP é menor, provavelmente devido ao fato do ligante TMDP não estar coordenado ao íon Eu(III).

Para o complexo EuTFBTMDP, uma perda de massa de 66,4% é observada, correspondendo à perda de 2,2 mols de TFB e 1 mol de TMDP (calc.: 66,1%). A 500°C, a massa residual é de 33,4%, representando meio mol de Eu_2O_3 e o restante do ligante TFB (valor calculado: 33,9%).

Para o complexo EuTTATMDP, a primeira perda de massa corresponde à liberação de um ligante β -dicetonato e do ligante TMDP (calc.: 18,5%; obs.: 18,8%). A segunda perda de massa está associada à perda de cinco moléculas do ligante TTA (calc.: 48,2%; obs.: 47,8%). A 500°C, a massa residual é de 34,2%, correspondente a um mol de Eu_2O_3 e o restante do ligante TTA (obs.: 33,4%).

Na Figura 76, são apresentadas as curvas TG e DTA para os complexos EuTFB66Dmbpy e EuTFBBato. Essas curvas foram obtidas na faixa de 50 a 600°C e 50 a 700°C em atmosfera de N_2 para os complexos EuTFB66Dmbpy e EuTFBBato, respectivamente.

Figura 76 - Curvas TG e DTA para os complexos (A) EuTFB66Dmbpy e (B) EuTFBBato.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O primeiro evento endotérmico nos complexos EuTFB66Dmbpy e EuTFBBato ocorre a 123°C e 191°C, respectivamente, indicando o ponto de fusão dos compostos, como evidenciado pela ausência de inflexões na curva TG. O complexo EuTFB66Dmbpy apresenta estabilidade até 128°C, enquanto o EuTFBBato é estável até 270°C. Essa diferença ocorre devido ao fato de o ligante 66Dmbpy não estar coordenado diretamente ao íon metálico no complexo EuTFB66Dmbpy.

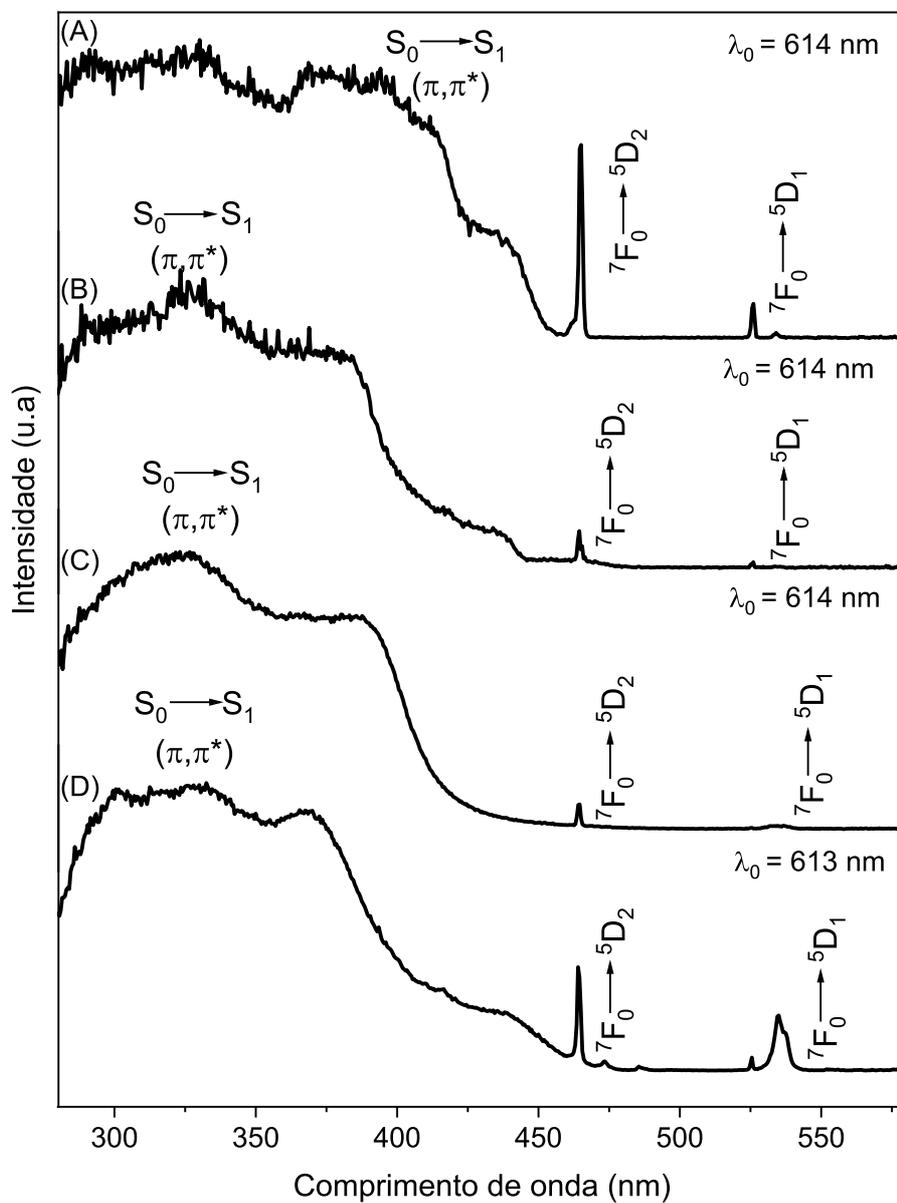
A primeira perda de massa para o complexo EuTFB66Dmbpy ocorre entre 128°C e 231°C, com uma perda de massa de 39,1%, que corresponde a uma molécula do ligante 66Dmbpy, uma molécula do ligante TFB e um grupo $-CF_3$ deste ligante (calculado: 38,8%). Na segunda etapa de decomposição, ocorre a perda do restante da molécula de TFB e 1,76 mol de TFB (calculado: 43,7%, observado: 43,9%). A 600°C, a massa residual é de 17,13%, correspondendo a meio mol de Eu_2O_3 e ao restante do ligante TFB (calculado: 17,4%, observado: 17,1%).

O complexo EuTFBBato apresenta o início da decomposição dos ligantes orgânicos após 270°C, com uma perda de massa de 67,9%, correspondente à perda de uma molécula do ligante Bato e duas moléculas do ligante TFB (calculado: 67,5%). Esse processo é marcado por um evento endotérmico com pico centrado em 370°C. A 700°C, a porcentagem residual consiste em meio mol de Eu_2O_3 (calculado: 17,9%, observado: 18,5%).

4.6.7 Espectro de emissão e excitação dos complexos de Eu(III)

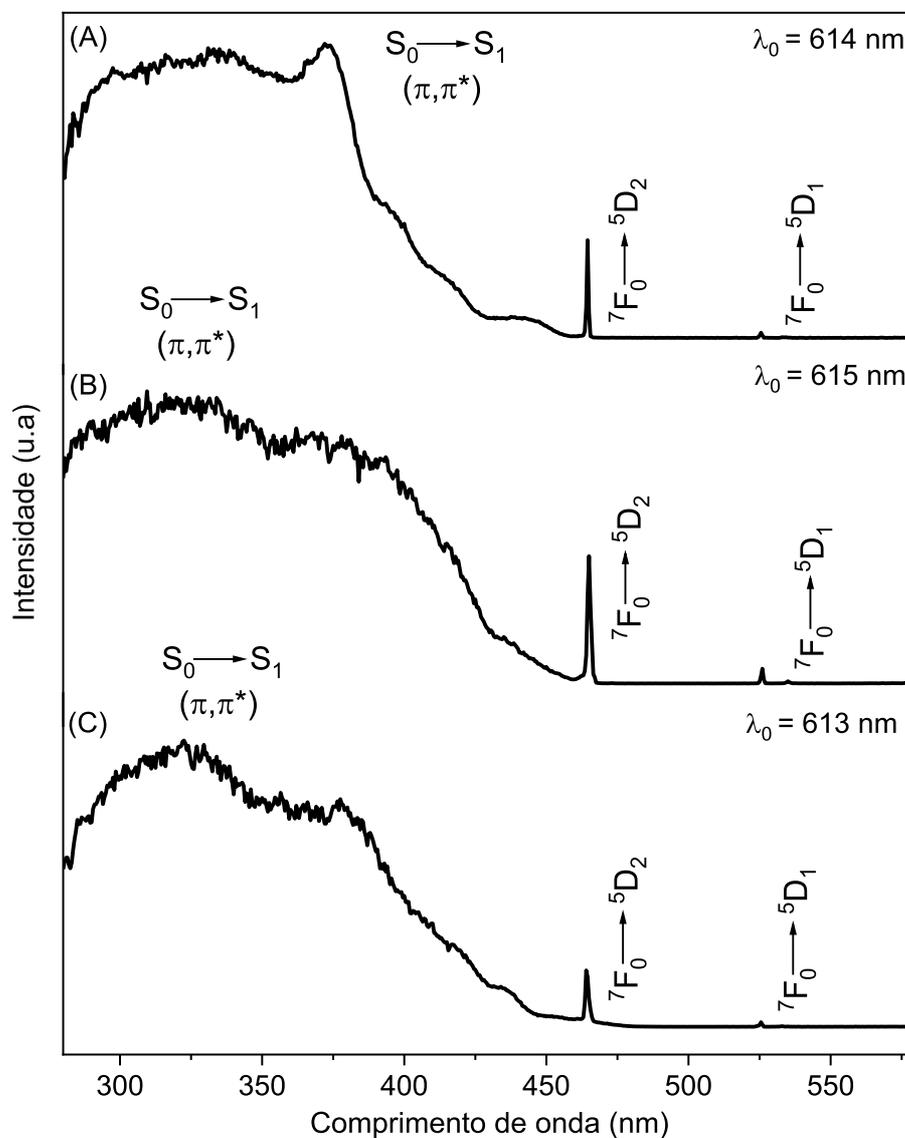
Nas Figuras 77 e 78, são apresentados os espectros de excitação dos complexos de Eu(III) com os ligantes β -dicetonatos e os ligantes nitrogenados neutros.

Figura 77 - Espectros de excitação dos complexos (A) EuTFB55Dmbpy, (B) EuTTA55Dmbpy, (C) EuTTATMDP e (D) EuTFBTMDP.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 78 - Espectros de excitação dos complexos (A) EuTFB66Dmbpy, (B) EuTTABato, (C) EuTTAPyra.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

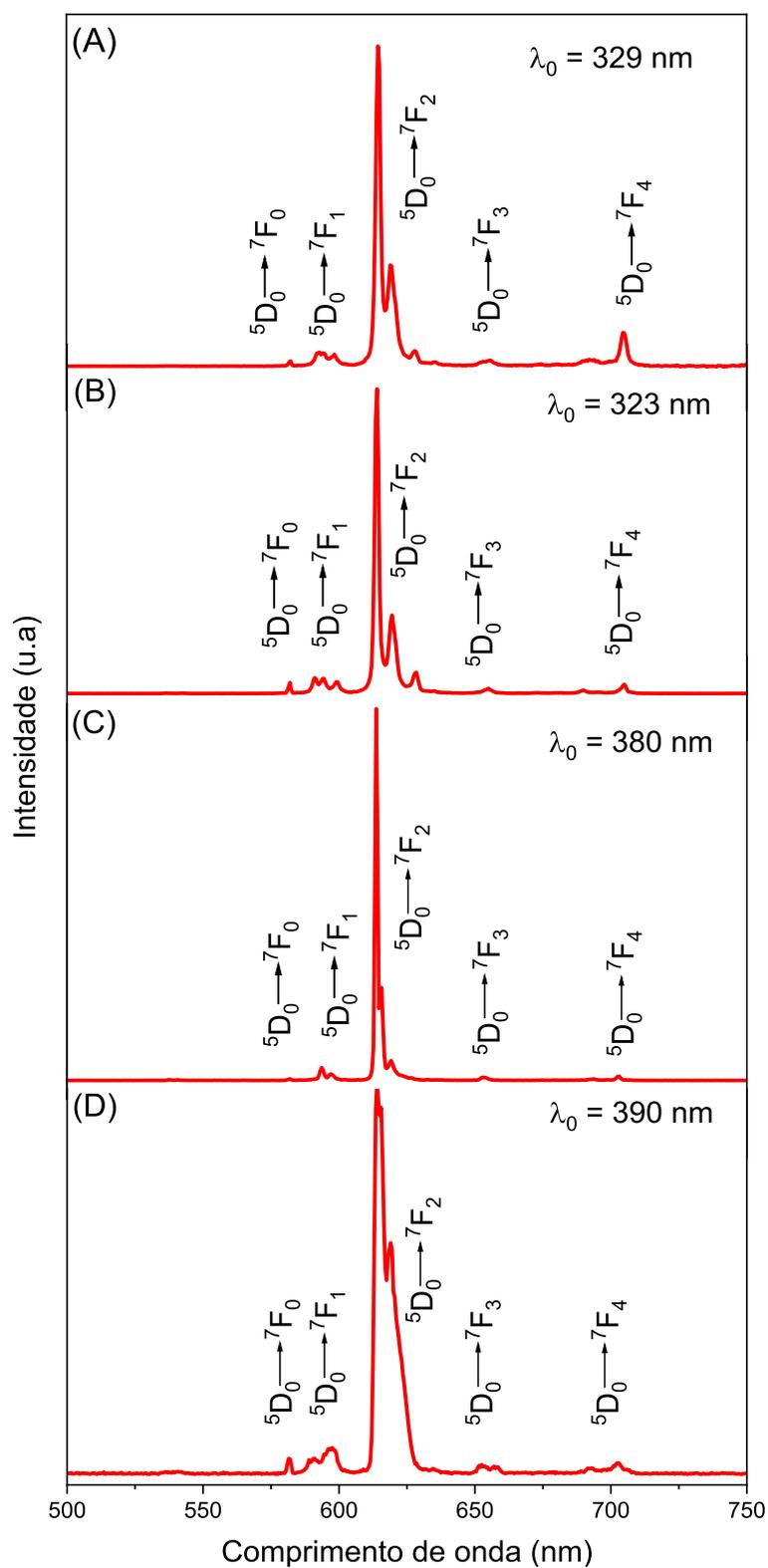
A Figura 77 e a Figura 78 exibem os espectros de excitação para os complexos de Eu(III) com os ligantes β -dicetonatos e ligantes nitrogenados neutros. Todos os espectros mostram uma banda larga de 280 a aproximadamente 450 nm, atribuída à transição $S_0 \rightarrow S_1$ (π, π^*) do sistema de ligantes, com máximos observados em 329,0 nm (EuTFB55Dmbpy), 323,5 nm (EuTTA55Dmbpy), 323,0 nm (EuTTATMDP), 328,0 nm (EuTFBTMDP), 372,5 nm (EuTFB66Dmbpy), 324,5 nm (EuTFBBato) e 322,5 nm (EuTTAPyra). Essas bandas largas cobrem algumas transições intraconfiguracionais clássicas do íon Eu(III), como ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_3$

(~360 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_4$ (~374 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ (~380 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_5$ (~385 nm) e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (~393 nm).

As bandas de excitação largas se aproximam da região do espectro visível, demonstrando que esses compostos são excelentes absorvedores de luz. Esses espectros diferem principalmente pela intensidade da transição intraconfiguracional ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (centrada em 465,0 nm para EuTFB55Dmbpy, 463,0 nm para EuTTA55Dmbpy, 464,5 nm para EuTTATMDP, 464,0 nm para EuTFBTMDP, 464,5 nm para EuTFB66Dmbpy, 465,0 nm para EuTFBBato e 464,0 nm para EuTTAPyra) e pela transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (centrada em 526,0 nm para EuTFB55Dmbpy, 526,0 nm para EuTTA55Dmbpy, 537,5 nm para EuTTATMDP, 535,0 nm para EuTFBTMDP, 525,5 nm para EuTFB66Dmbpy, 526,0 nm para EuTFBBato e 533,0 nm para EuTTAPyra).

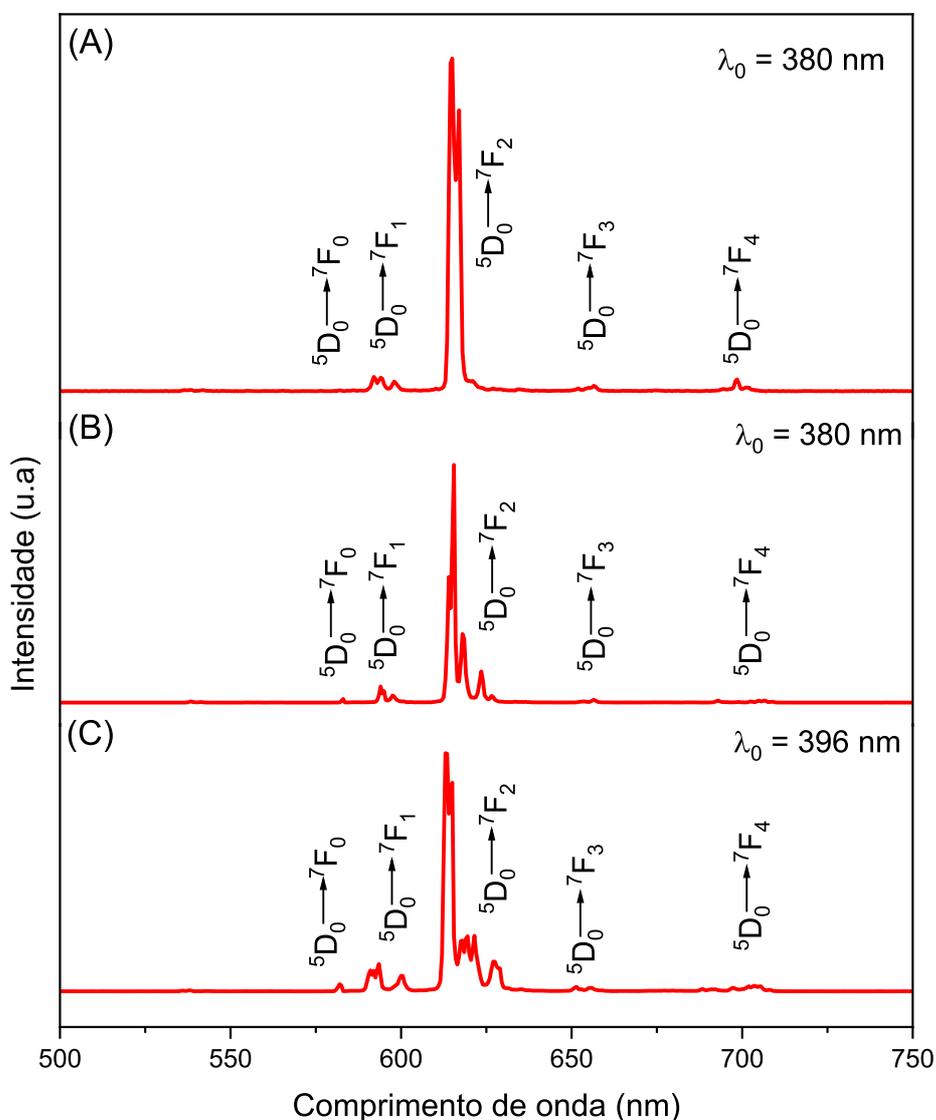
Na Figura 79 e 80, são apresentados os espectros de emissão para os complexos de Eu(III) com os ligantes β -dicetonatos e os ligantes nitrogenados neutros.

Figura 79 - Espectros de emissão dos complexos (A) EuTFB55Dmbpy, (B) EuTTA55Dmbpy, (C) EuTFBTMDP e (D) EuTTATMDP.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

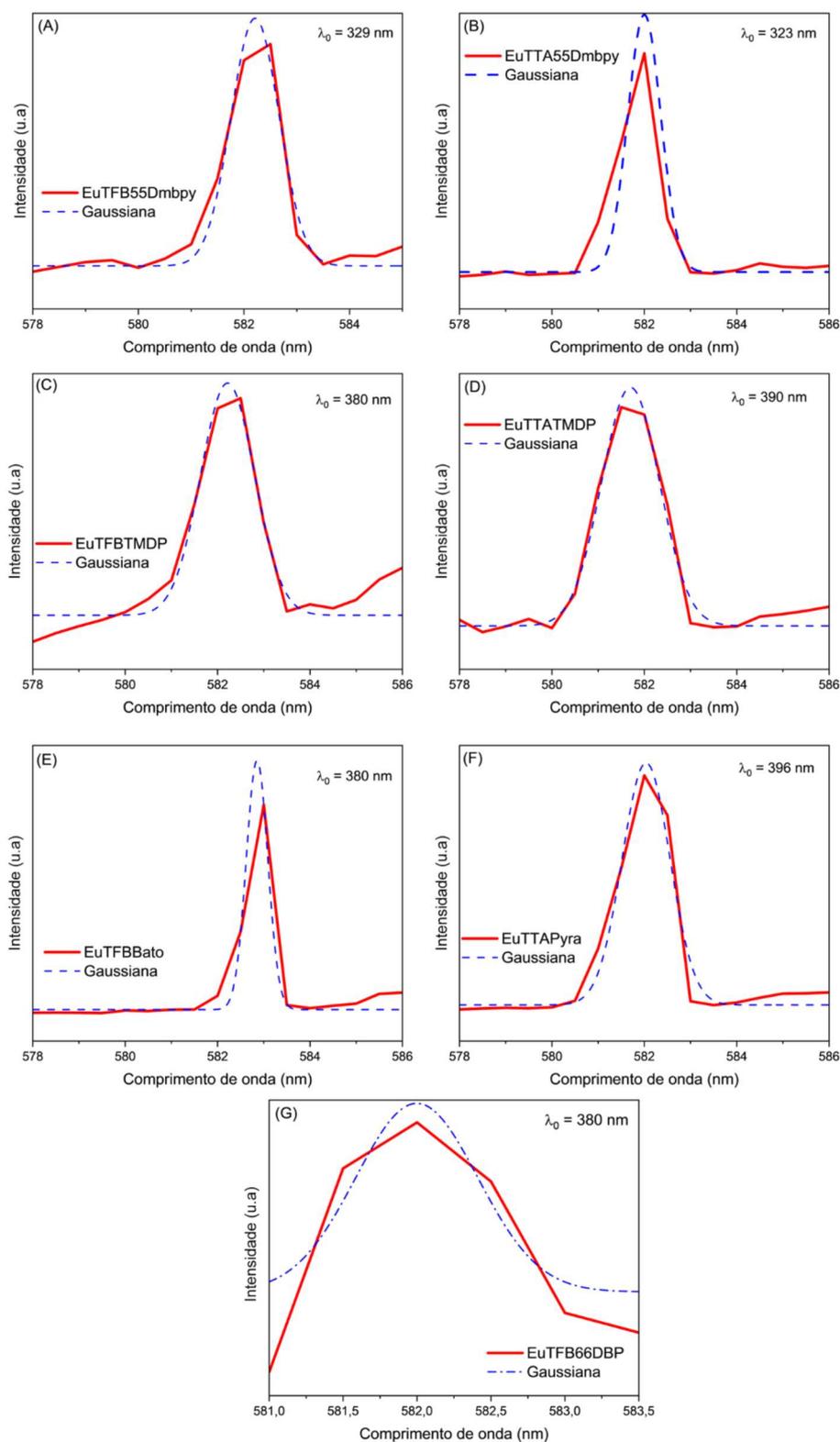
Figura 80 - Espectros de emissão dos complexos (A) EuTFB66Dmbpy, (B) EuTTABato, (C) EuTTAPyra.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Os espectros de emissão dos compostos exibem as transições características ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) dos íons Eu(III). A banda dominante nesses espectros é a transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (614,5 nm para EuTFB55Dmbpy, 614,5 nm para EuTTA55Dbmbpy, 614,0 nm para EuTFBTMDP, 614,0 nm para EuTTATMDP, 614,5 nm para EuTFB66Dmbpy, 615,5 nm para EuTFBBato e 613,5 nm para EuTTAPyra), o que explica a emissão na região do vermelho nos compostos estudados. Na Figura 81 é apresentada a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ para os complexos de Eu(III).

Figura 81- Espectros das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ a 77K para os complexos (A) EuTFB55Dmbpy, (B) EuTTA55Dmbpy, (C) EuTFBTMDP, (D) EuTTATMDP, (E) EuTTABato, (F) EuTTAPyra e (G) EuTFB66Dmbpy.

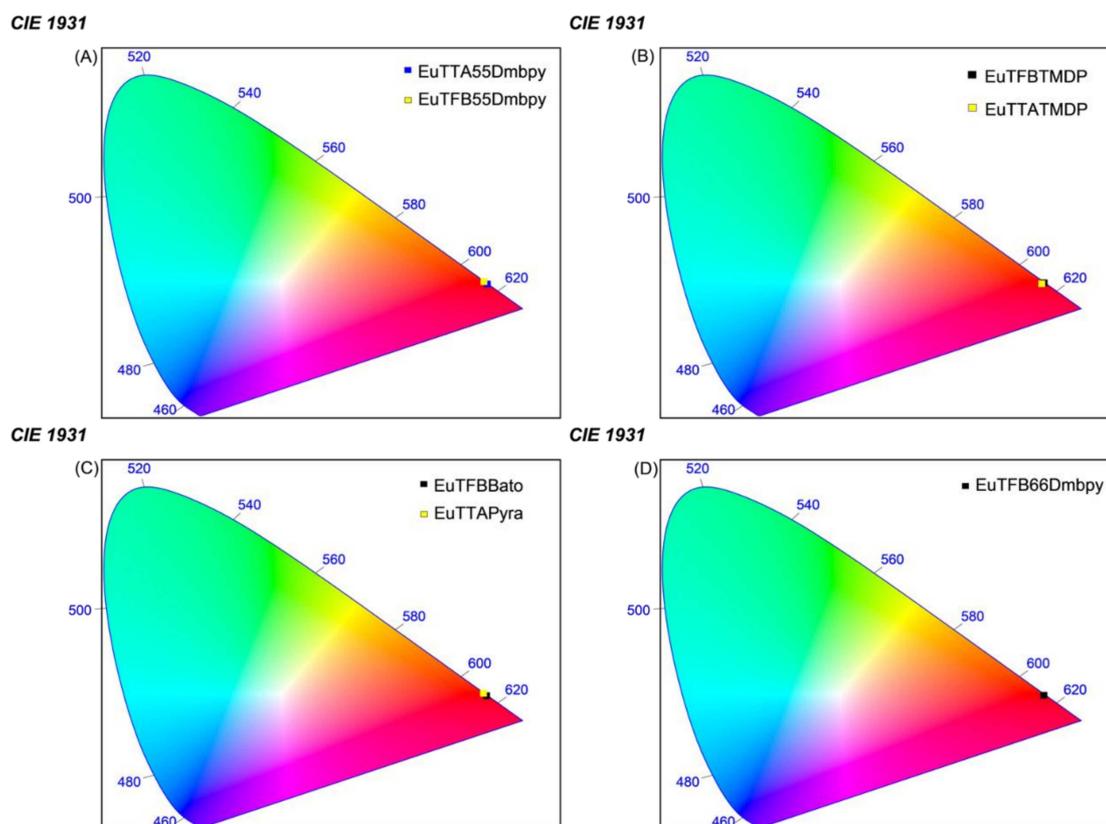


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, estritamente proibida pelas regras de seleção da teoria de Judd-Ofelt, é observada em todos os compostos. Essa observação indica que os íons Eu(III) nos compostos estão situados em um ambiente de microsimetria C_{nv} , C_n ou C_s . Para o complexo EuTFB66Dmbpy, essa banda apresenta uma baixa intensidade, provavelmente devido à intensidade dessa banda ser muito baixa em relação à banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Além disso, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ apresenta apenas um pico para os complexos de Eu(III), sugerindo uma força de campo cristalino uniforme experimentada por todos os centros Eu(III).

Na Figura 82, são apresentados os diagramas de cromaticidade dos complexos de Eu(III) com os ligantes β -dicetonatos e os ligantes nitrogenados neutros.

Figura 82 - Diagrama de cromaticidade para os complexos (A) EuTTA55Dmbpy e EuTFB55Dmbpy, (B) EuTFBTMDP e EuTTATMDP, (C) EuTFBBato e EuTTAPyra, e (D) EuTFB66Dmbpy.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A partir desses dados, observa-se que os complexos de Eu(III) apresentam uma alta pureza de cor na região do vermelho, uma vez que todos os compostos estão na borda do

diagrama CIE. Na Tabela 18, são apresentadas as coordenadas X e Y para os complexos de Eu(III).

Tabela 18 - Coordenadas X e Y para os complexos de Eu(III) com ligantes β -dicetonatos e ligantes neutros nitrogenados.

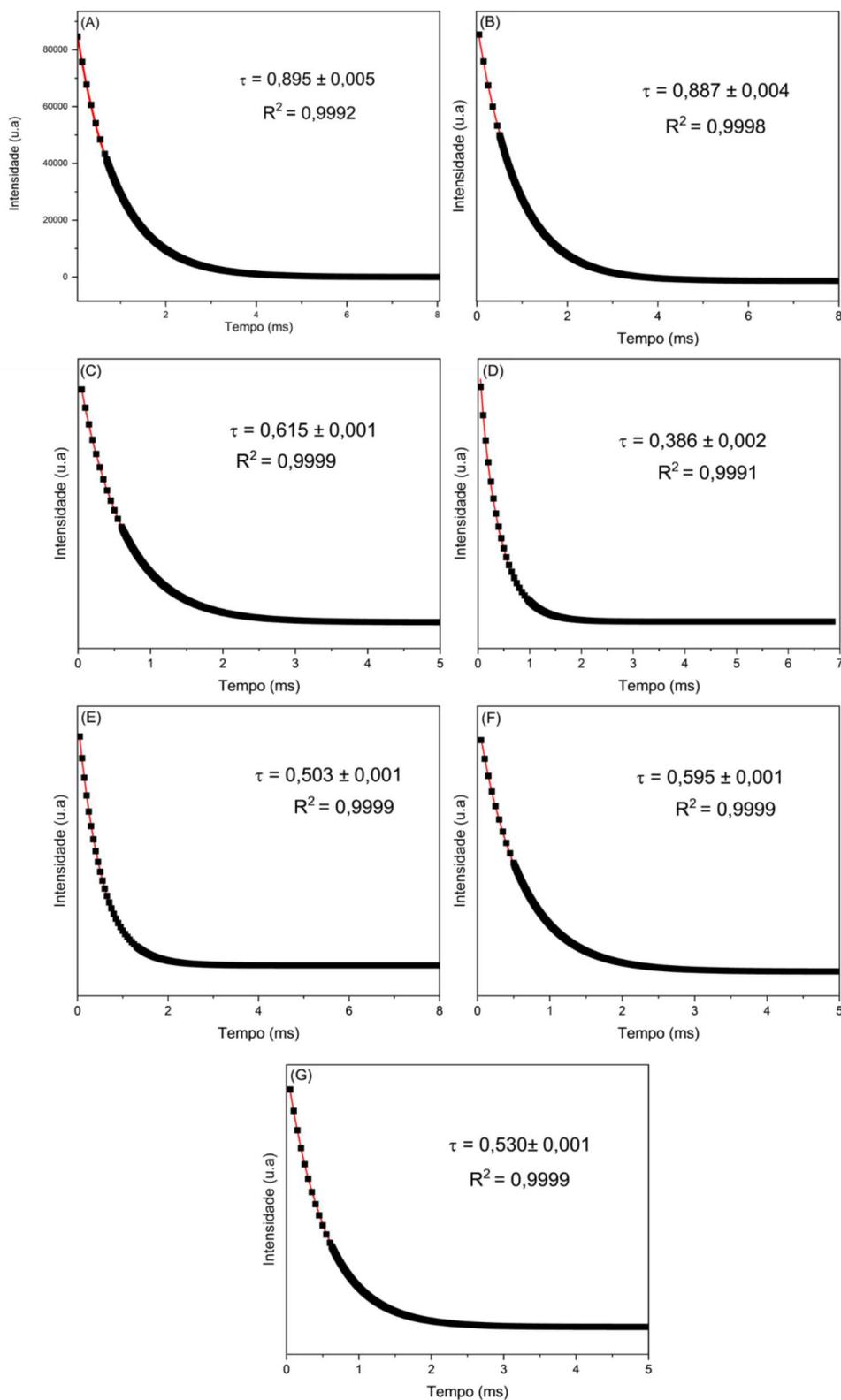
Composto	X	Y
EuTFB55Dmbpy	0,6726	0,3259
EuTTA55Dmbpy	0,6669	0,3318
EuTFBTMDP	0,6696	0,3285
EuTTATMDP	0,6656	0,3266
EuTFBBato	0,6711	0,3264
EuTTAPyra	0,6659	0,3320
EuTFB66Dmbpy	0,6692	0,3273

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

4.6.8 Decaimento da luminescência

Na Figura 83, são apresentados os tempos de vida dos complexos de Eu(III) com os ligantes β -dicetonatos e ligantes nitrogenados neutros. Esses dados foram obtidos através da excitação do estado singleto da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ para o íon Eu(III).

Figura 83 - Curvas de decaimentos para os complexos (A) EuTFB55Dmbpy, (B) EuTTA55Dmbpy, (C) EuTFBTMDP, (D) EuTTATMDP, (E) EuTFB66Dmbpy, (F) EuTFBBato e (G) EuTTAPyra.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Os tempos de vida de luminescência dos compostos investigados foram de $0,895 \pm 0,005$ ms para EuTFB55Dmbpy, $0,887 \pm 0,004$ ms para EuTTA55Dmbpy, $0,615 \pm 0,001$ ms para EuTFBTMDP, $0,386 \pm 0,002$ ms para EuTTATMDP, $0,503 \pm 0,001$ ms para EuTFB66Dmbpy, $0,595 \pm 0,001$ ms para EuTFBBato e $0,530 \pm 0,001$ ms para EuTTAPyra. Esses dados indicam que o complexo EuTFB55Dmbpy apresenta o maior tempo de vida e o complexo EuTTATMDP, apresenta o menor tempo de vida.

4.7 MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA NOS COMPLEXOS DE EURÓPIO(III)

Os parâmetros de intensidade experimentais de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4), taxas de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), a eficiência quântica (η) foram determinados a partir do espectro de emissão dos complexos de Eu(III) (Tabela 19), utilizando o software LUMPAC (DUTRA; BISPO; FREIRE, 2014).

Tabela 19 - Valores dos parâmetros de intensidade experimentais de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4), taxas de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), tempo de vida (τ) e eficiência quântica (η) para os complexos de Eu(III).

Complexos de Eu(III)	Ω_2 (10^{-20}cm^2)	Ω_4 (10^{-20}cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)
EuFuran44Dmbpy	9,42	2,26	363,06	335,80	1,43	51,95
EuBiqDMF	5,86	1,79	250,30	1255,27	0,664	16,62
EuTFB55Dmbpy	20,33	6,60	769,26	346,94	0,895	68,92
EuTTA55Dmbpy	14,89	1,60	530,65	595,86	0,887	47,11
EuTFBTMDP	27,87	0,84	899,12	726,89	0,610	55,30
EuTTATMDP	23,22	1,84	772,87	1817,80	0,386	29,83
EuTFB66Dmbpy	26,27	1,87	861,16	1126,91	0,503	43,32
EuTFBBato	24,78	0,83	801,50	879,17	0,595	47,69
EuTTAPyra	13,85	1,55	487,63	1399,17	0,530	25,84

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A partir dos dados na Tabela 19, observa-se que o complexo EuTTA55Dmbpy apresenta a maior eficiência quântica, enquanto o complexo EuBiqDMF apresenta a menor eficiência quântica. Isso ocorre devido à transferência intersistema para esse compostos não ser muito efetiva, além da presença dos grupos C-H que promovem o *quenching* da luminescência devido à vibração desses átomos.

Os complexos EuTFB66Dmbpy, EuTTA66DMbpy e EuTTAPyra apresentam os maiores valores de taxas de decaimento não radiativo. Isso ocorre provavelmente devido às moléculas dos ligantes nitrogenados neutros não estarem coordenadas aos íons Eu(III) nos complexos EuTFB66Dmbpy e EuTTATMDP, enquanto o complexo EuTTAPyra apresenta uma coordenação entre uma molécula de água e o íon Eu(III). A taxa de decaimento não radiativo é de suma importância para a eficiência quântica do compostos, uma vez que quanto maior a perda de energia por esses decaimentos, menor será a eficiência quântica do composto.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é conhecida como uma transição de dipolo magnético, cuja intensidade não é afetada pelo ambiente químico ao redor do íon Eu(III). Por outro lado, a intensidade da transição "hipersensível" $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ está intimamente ligada à simetria do sítio ocupado pelo íon de európio central. A razão total de intensidade integrada entre essas duas transições, $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ é frequentemente usada para quantificar o grau de assimetria na esfera de coordenação do Eu(III).

Os complexos de Eu(III) apresentam as seguintes razões: 9,40 para EuTFB55Dmbpy, 8,61 para EuTTA55Dmbpy, 15,21 para EuTFB66Dmbpy, 14,38 para EuTFBBato, 13,36 para EuTTATMDP, 16,29 para EuTFBTMDP, 7,91 para EuTTAPyra, 5,39 para EuFuran44Dmbpy e 3,31 para EuBiqDMF.

Uma razão de intensidade mais alta geralmente indica uma menor simetria de coordenação do complexo Eu(III). Notavelmente, o complexo EuTFB66Dmbpy exibe um valor elevado, sugerindo um sítio de simetria menos simétrico em comparação com outros compostos. Isso pode ser atribuído ao volume molecular do cátion 66Dmbpy, que induz uma distorção do complexo de β -dicetonato de Eu(III). Os dados da razão de intensidade, indicam que o complexo EuTFBTMDP é o menos simétrico, enquanto o complexo EuBiqDMF apresenta a maior simetria em torno do íon Eu(III) (YI *et al.*, 2016).

A relação entre os maiores valores de Ω_2 e a maior razão de intensidade indica que o parâmetro Ω_2 está correlacionado com o ambiente químico ao redor do Eu(III).

Os complexos EuTFBTMDP e EuTTATMDP apresentam uma boa eficiência quântica, porém o tempo de vida é mais curto, sugerindo assim, que os estados excitados desses

compostos não são tão estáveis quanto os outros compostos com maior tempo de vida, uma vez que o estado excitado persiste por menos tempo antes de relaxar para o estado fundamental.

Devido à alta eficiência quântica dos complexos EuTTA55Dmbpy e EuTFB55Dmbpy, os valores de transferência de energia intramolecular (W_{ET}) e as taxas de retrotransferência de energia (W_{BT}) foram calculados para esses compostos (Tabela 20), utilizando o modelo Sparkle/PM3. As taxas de transferência de energia intramolecular, bem como as taxas de retrotransferência de energia, são interpretadas considerando os níveis doador do sistema de ligantes (S_1 e T_1) e os principais níveis emissores do íon Eu(III) (5D_1 e 5D_0).

Tabela 20 - Valores calculados de transferência de energia intramolecular e taxas de retrotransferência para os complexos EuTTA55Dmbpy e EuTFB55Dmbpy.

EuTTA55Dmbpy	W_{ET} (s^{-1})		W_{BT} (s^{-1})	
Sparkle/PM3	$S_1 \rightarrow ^5D_4$	$2,78 \times 10^4$	$^5D_4 \rightarrow S_1$	$3,75 \times 10^{-8}$
	$T_1 \rightarrow ^5D_1$	$1,50 \times 10^9$	$^5D_1 \rightarrow T_1$	$4,32 \times 10^7$
	$T_1 \rightarrow ^5D_0$	$2,00 \times 10^9$	$^5D_0 \rightarrow T_1$	$1,41 \times 10^4$
EuTFB55Dmbpy	W_{ET} (s^{-1})		W_{BT} (s^{-1})	
Sparkle/PM3	$S_1 \rightarrow ^5D_4$	$2,16 \times 10^4$	$^5D_4 \rightarrow S_1$	$1,66 \times 10^{-11}$
	$T_1 \rightarrow ^5D_1$	$6,00 \times 10^9$	$^5D_1 \rightarrow T_1$	$2,52 \times 10^8$
	$T_1 \rightarrow ^5D_0$	$8,14 \times 10^9$	$^5D_0 \rightarrow T_1$	$8,35 \times 10^4$

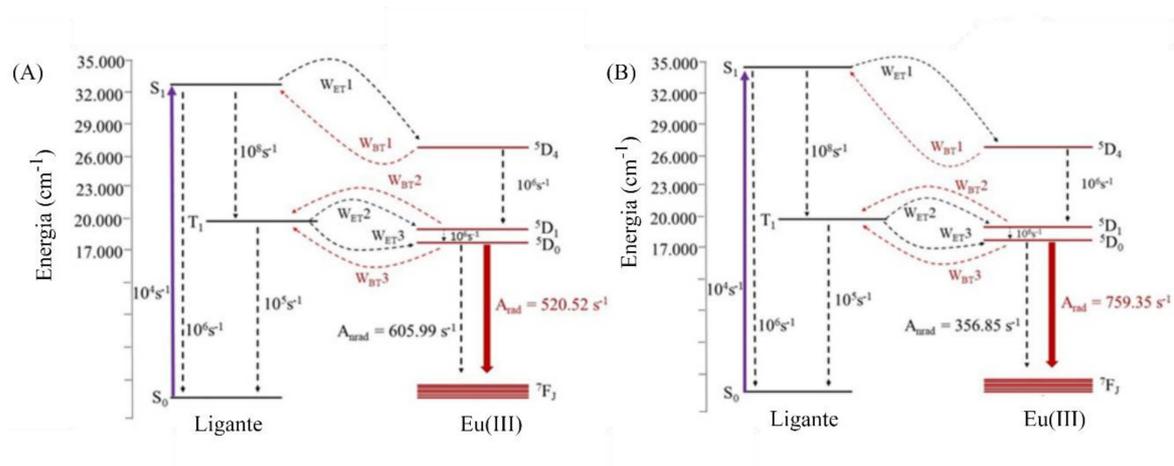
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

As taxas de transferência de energia são maiores do que as taxas de retrotransferência de energia para ambos os complexos de Eu(III), justificando assim, a intensa luminescência desses complexos de Eu(III). As principais taxas de transferência de energia ($T_1 \rightarrow ^5D_1$ e $T_1 \rightarrow ^5D_0$) são da mesma ordem de grandeza para ambos os complexos (EuTTA55Dmbpy e EuTFB55Dmbpy).

No entanto, a taxa de retrotransferência $^5D_4 \rightarrow S_1$ no composto EuTFB55Dmbpy é menor devido ao valor mais elevado do estado singlete ($S_1 = 34843,60 \text{ cm}^{-1}$), em comparação com o estado S_1 do composto EuTTA55Dmbpy, que é cerca de $33285,00 \text{ cm}^{-1}$. Para a retrotransferência $^5D_1 \rightarrow T_1$, observa-se uma taxa mais alta para o complexo EuTFB55Dmbpy, devido à melhor condição de ressonância entre o estado T_1 e o nível 5D . A eficiência da transferência de energia do Eu(III) para o ligante pode ser explicada pela regra empírica de

Latva (LATVA *et al.*, 1997). Para o complexo EuTTA55Dmbpy, essa diferença é $\Delta(T_1 - {}^5D_0) = 2584,26 \text{ cm}^{-1}$, enquanto para EuTFB55Dmbpy é $\Delta(T_1 - {}^5D_0) = 2520,42 \text{ cm}^{-1}$, sugerindo assim uma eficiente transferência de energia do ligante para o Eu(III) em ambos os compostos. A Figura 84 apresenta os diagramas de transferência de energia para os β -dicetonatos de Eu(III), onde as linhas sólidas representam canais radiativos, as linhas pontilhadas indicam canais não radiativos, e as linhas curvas descrevem os processos de transferência e retrotransferência de energia.

Figura 84 - Diagrama de transferência de energia para os complexos (A) EuTTA55Dmbpy e (B) EuTFB55Dmbpy.



Fonte: Adaptada de QUEIROZ *et al.* (2024).

Devido a essas características e à sua estabilidade térmica, os complexos EuTFB55Dmbpy e EuTTA55Dmbpy foram selecionados como materiais emissores na fabricação de OLEDs.

4.8 OLEDs

Nesta seção, serão descritas as caracterizações e o funcionamento dos OLEDs fabricados.

4.8.1 Espectroscopia UV-VIS

Nas Figuras 85 e 86 são apresentadas as curvas de absorção na região UV-VIS dos complexos EuTTA55Dmbpy (Eu1) e EuTFB55Dmbpy (Eu2), respectivamente. As medidas de absorção foram realizadas utilizando filmes finos de 50 nm dos complexos de Eu(III), os quais foram obtidos por deposição térmica dos materiais sobre um substrato de quartzo. O espectro de absorção do composto Eu1 revela duas bandas com máximos em 241 nm e 312 nm, além de um ombro em 344 nm. As bandas em 312 nm e 344 nm correspondem às transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante TTA, respectivamente (JIMÉNEZ *et al.*, 2021). Por outro lado, o composto Eu2 exibe três bandas com máximos em 268 nm, 313 nm e 328 nm. As bandas de absorção em 268 nm e 328 nm correspondem às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ do ligante TFB, respectivamente (MARQUES *et al.*, 2017).

Os espectros de absorção dos complexos de Eu(III) foram utilizados para determinar a energia do gap óptico (E_g) dos materiais, seguindo o procedimento descrito por Morita e colaboradores (MORITA *et al.*, 1995), no qual os valores do eixo X são convertidos em energia (eq. 17) e o eixo Y é convertido em $[\text{energia} \times \text{absorbância}]^2$ (eq. 18).

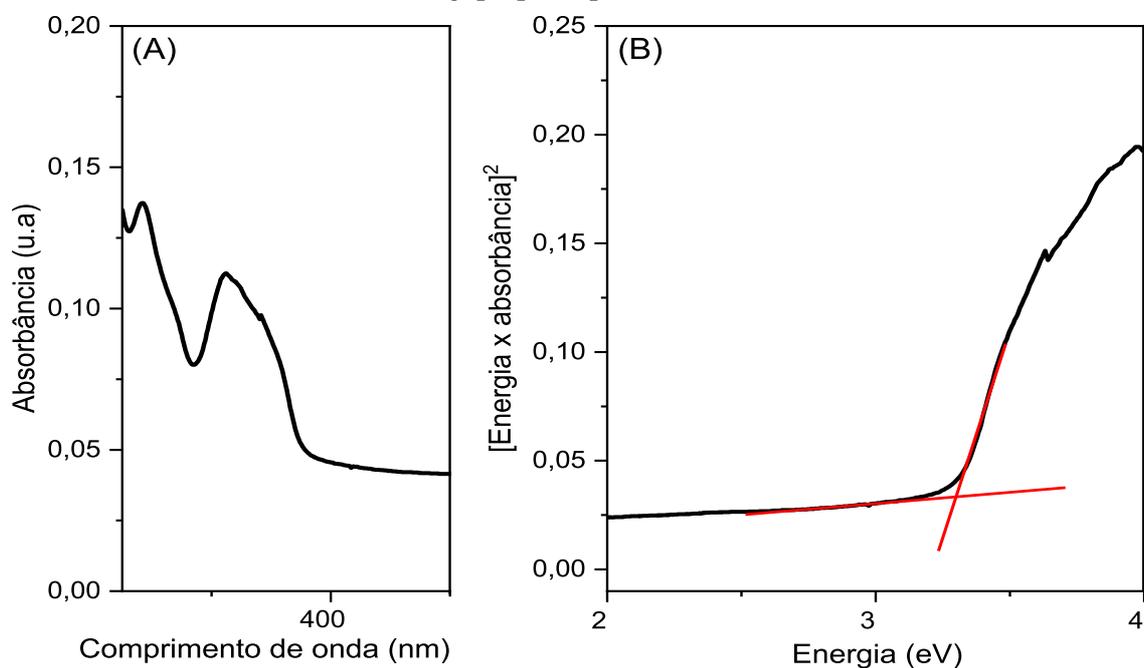
$$\text{Energia (eV)} = \frac{X}{hc} = \frac{X}{1240 \text{ eV nm}} \quad (17)$$

$$[\text{Energia} \times \text{absorbância}]^2 = (1240 \times Y)^2 \quad (18)$$

Onde, h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz.

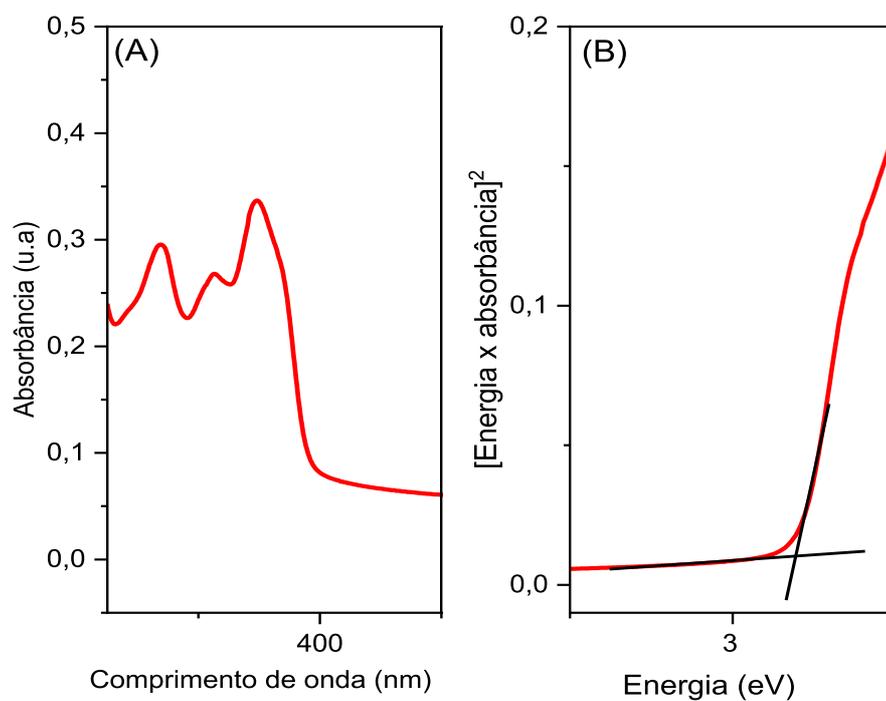
O valor de E_g é obtido através do ponto de interseção entre duas retas tangentes inseridas no gráfico, como mostrado na Figura 82(B) e Figura 83(B). Através desse procedimento, determina-se que os valores de E_g são 3,30 eV e 3,19 eV para os compostos Eu1 e Eu2, respectivamente.

Figura 85 - (A) Espectro de absorção na região do UV-VIS do filme do complexo Eu1 e (B) determinação do gap óptico para o filme Eu1.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 86 - (A) Espectro de absorção na região do UV-VIS do filme do complexo Eu2 e (B) determinação do gap óptico para o filme Eu2.

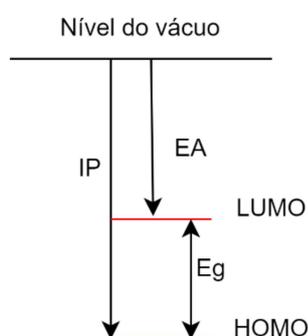


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

4.8.2 Voltametria cíclica

O HOMO e o LUMO podem ser estimados a partir dos potenciais de oxidação e redução obtidos pela voltametria cíclica (Figura 87) (ADENIYI; NGAKE; CONRADIE, 2020), uma vez que esses orbitais estão relacionados com os parâmetros eletroquímicos de potencial de ionização (IP) e afinidade eletrônica (EA).

Figura 87- Diagrama de energia com HOMO, LUMO, Eg, IP e EA.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

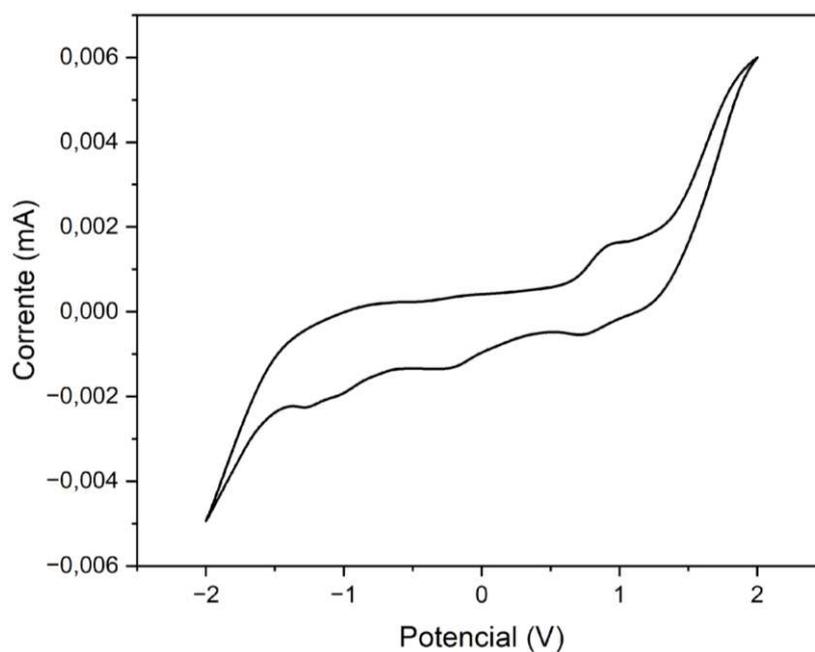
Para interpretar o comportamento eletroquímico e estimar o potencial de ionização (IP) e a afinidade eletrônica (EA), é essencial correlacionar os potenciais eletroquímicos com o nível do vácuo, conforme definido por Brédas et al. (eq. 19) (BRÉDAS *et al.*, 1983).

$$IP = [E'_{ox} + 4,99 \text{ eV}] \quad (19)$$

Onde 4,99 eV representa o potencial do ferroceno no vácuo (KISSLING; RUHSTALLER; PERNSTICH, 2023).

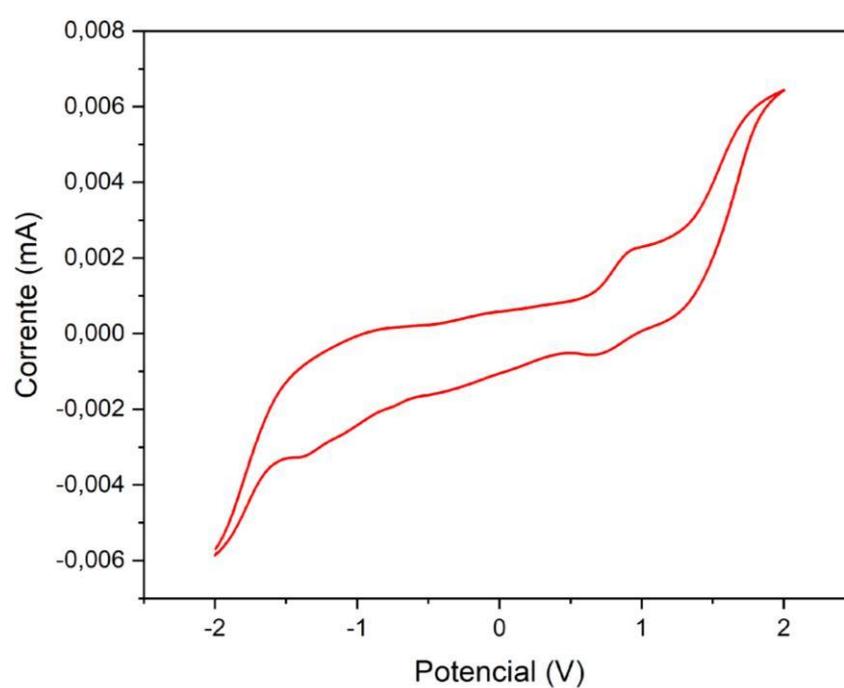
Na Figura 88 e 89, estão representados os voltamogramas cíclicos dos compostos Eu1 e Eu2, respectivamente. A partir desses voltamogramas, podem-se observar picos relacionados ao E'ox e ao E'red. O E'ox é de 0,82 eV, e o valor do HOMO (eq. 20) é de -5,81 eV para o composto Eu1, enquanto o potencial redox é de 0,80 eV e o valor do HOMO é de -5,79 eV para o composto Eu2.

Figura 88 - Voltamograma cíclico do complexo Eu1 com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 89 - Voltamograma cíclico do complexo Eu2 com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Para estimar a afinidade eletrônica (EA), subtrai-se a energia do gap óptico (E_g) do IP.

$$EA = E_g + IP \quad (20)$$

Por fim, a correspondência com a energia do HOMO é fundamentada em uma interpretação resumida de Koopmans (KOOPMANS, 1934), onde o LUMO é calculado utilizando a eq. 21.

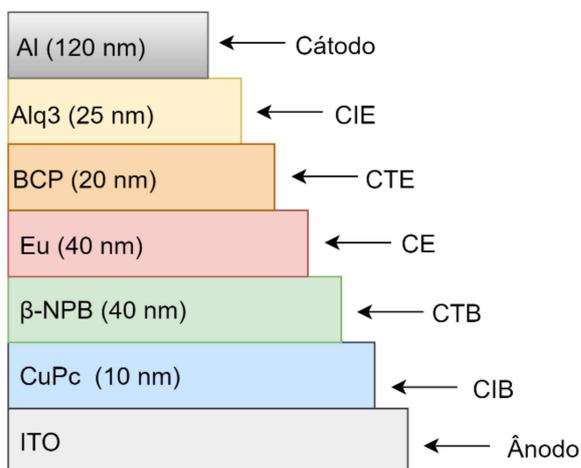
$$LUMO = E_g + HOMO \quad (21)$$

A partir dessa equação, obtém-se que o valor do LUMO é -2,51 eV e 2,60 eV para os complexos Eu1 e Eu2, respectivamente.

4.8.3 OLED 1

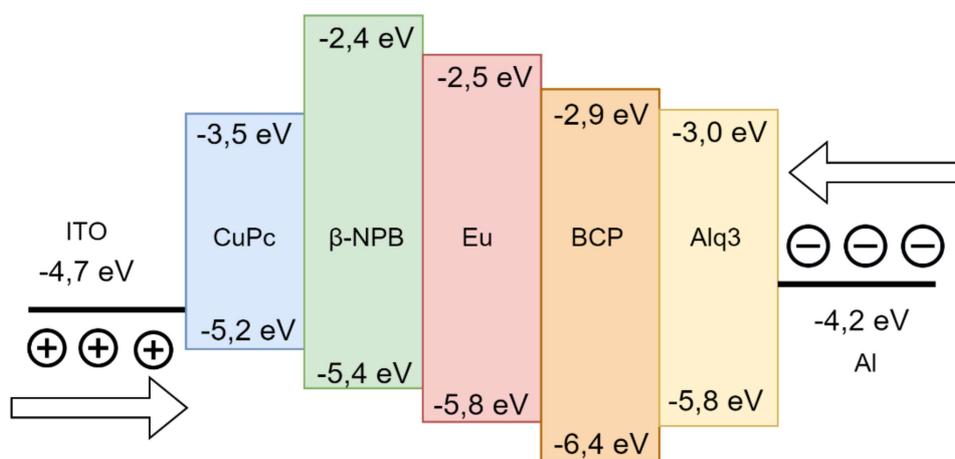
Na Figura 90, é apresentada a arquitetura do OLED 1, onde um OLED de múltiplas camadas foi utilizado para avaliar o desempenho do Eu1 como material emissor de luz. Na Figura 91, é mostrado o diagrama de energia do OLED 1. A partir deste diagrama, observa-se que a diferença das barreiras de energia do LUMO dos materiais é de 0,1 e 0,4 eV entre o β -NPB e o Eu1, e entre o Eu1 e o BCP, respectivamente. Esses valores indicam uma alta recombinação entre as cargas para formar o exciton, uma vez que a formação deste é altamente sensível ao nível de energia entre as barreiras. Além disso, o LUMO do material emissor é mais importante na dinâmica de recombinação das cargas do que o HOMO do material (YADAV; MITTAL; NEGI, 2022).

Figura 90 - Arquitetura do OLED 1.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 91 - Diagrama dos níveis de energia para o OLED 1.

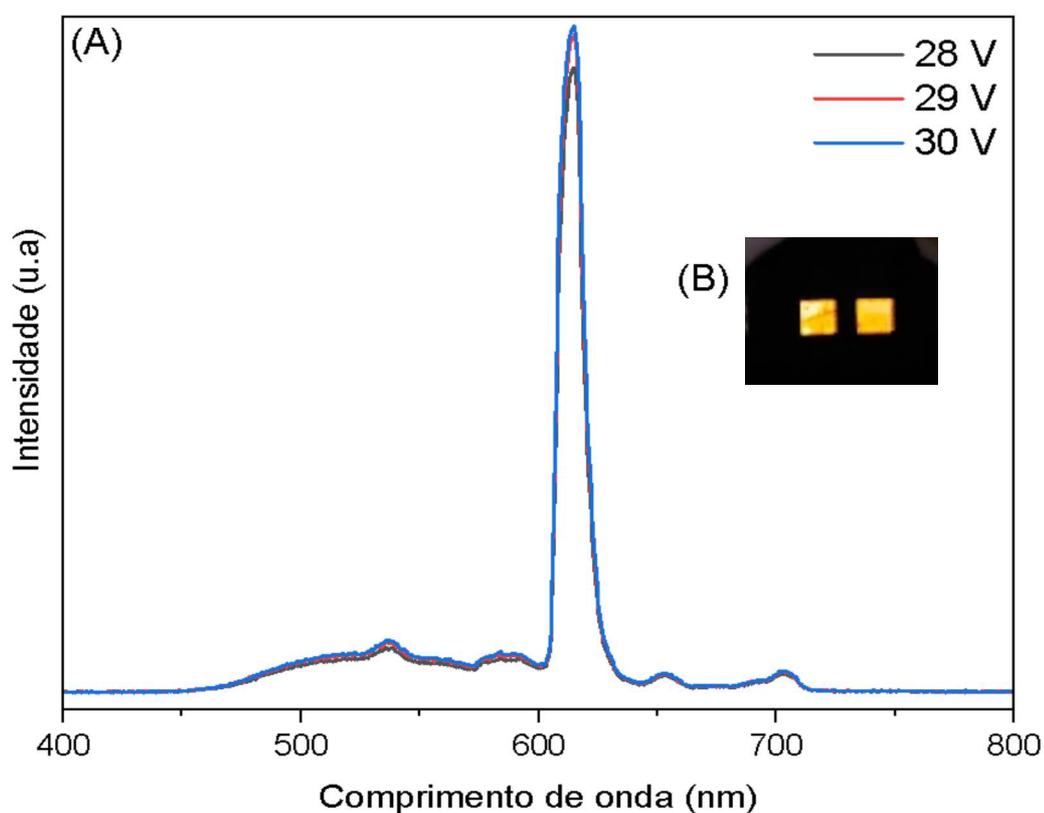


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Figura 92(A), são apresentados os espectros de eletroluminescência do OLED 1 sob tensões de 28, 29 e 30 V. Os espectros mostram uma banda larga na região verde em torno de 520 nm, indicando a emissão do Alq3, material conhecido por emitir nessa faixa (SAEED; ALSHAHRIE; SALAH, 2020). Além disso, há uma banda intensa em 615 nm, correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ responsável pela emissão vermelha do Eu(III), e duas bandas em 652 nm e 703 nm, correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, respectivamente. Com o aumento da voltagem, aparecem duas novas bandas nos espectros em 537 nm e 584 nm, relacionadas às transições $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_1 \rightarrow ^7F_3$, respectivamente. Este

fenômeno ocorre devido ao processo de *biexcitonic quenching*, onde há transferência de energia do estado excitado 5D_0 do lantanídeo para um estado excitado de maior energia, seguido pelo relaxamento para um nível de energia mais baixo. Esse processo resulta na emissão de outros níveis do lantanídeo, como o 5D_1 (LIANG *et al.*, 2011). Na Figura 92(B), está a imagem do OLED 1 sob uma tensão de 28 V, onde é observada emissão na região laranja, originada pela emissão do complexo Eu1 e do Alq3.

Figura 92 - (A) Espectros de emissão do OLED 1 sob as tensões de 28, 29 e 30 V e (B) imagem do OLED 1 sob a tensão de 28 V.



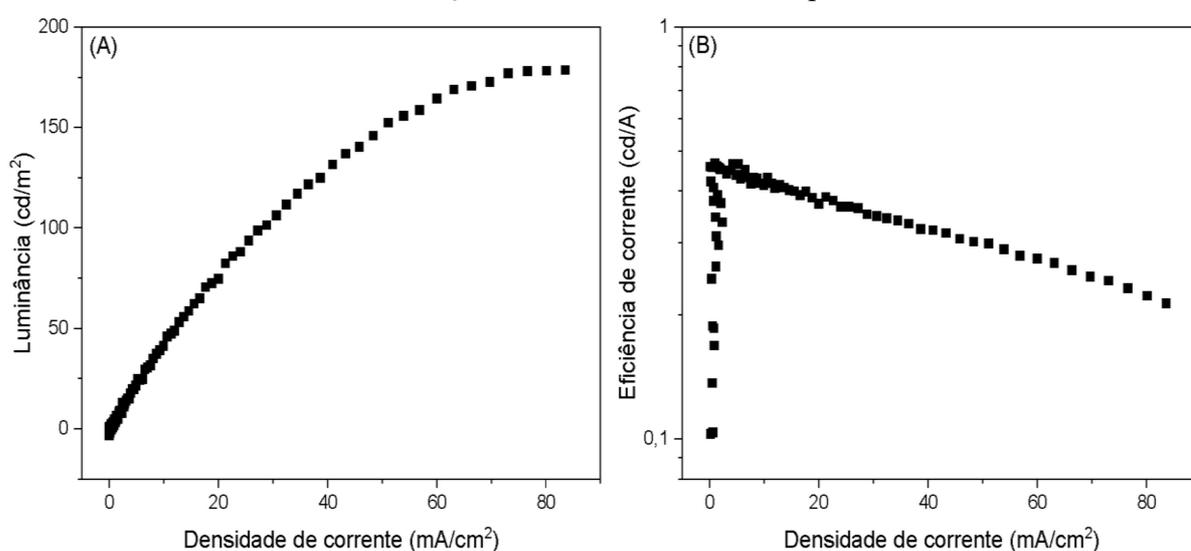
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Figura 93(A), é apresentado o gráfico de luminância em função da densidade de corrente para o OLED 1. Observa-se que a luminância máxima atinge 178 cd/m^2 a uma densidade de corrente de 80 mA/cm^2 . Na Figura 93(B), é mostrado o gráfico de eficiência de corrente em função da densidade de corrente. A eficiência de corrente para uma densidade de 80 mA/cm^2 é de $0,2 \text{ cd/A}$, o que é condizente com a baixa luminância observada neste OLED.

O pico de eficiência deste dispositivo ocorre a uma densidade de corrente de 1,06 A/cm² com uma eficiência de 0,47 cd/A.

Esses valores de eficiência de corrente são consistentes com o fenômeno de *biexcitonic quenching*, onde o aumento da tensão aumenta a população do estado excitado ⁵D₁. A tensão de operação para alcançar uma luminância de 1 cd/m² é de 14,6 V.

Figura 93 - Gráficos (A) da densidade de corrente em relação à luminância e (B) da densidade de corrente em relação à eficiência de corrente para o OLED 1.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Tabela 21, estão listados os valores de luminância, voltagem e densidade de corrente de alguns OLEDs que contêm complexos de Eu(III) na camada emissora.

Tabela 21 - Luminosidade, voltagem e densidade de corrente para alguns OLEDs com complexos de Eu(III) na camada emissora.

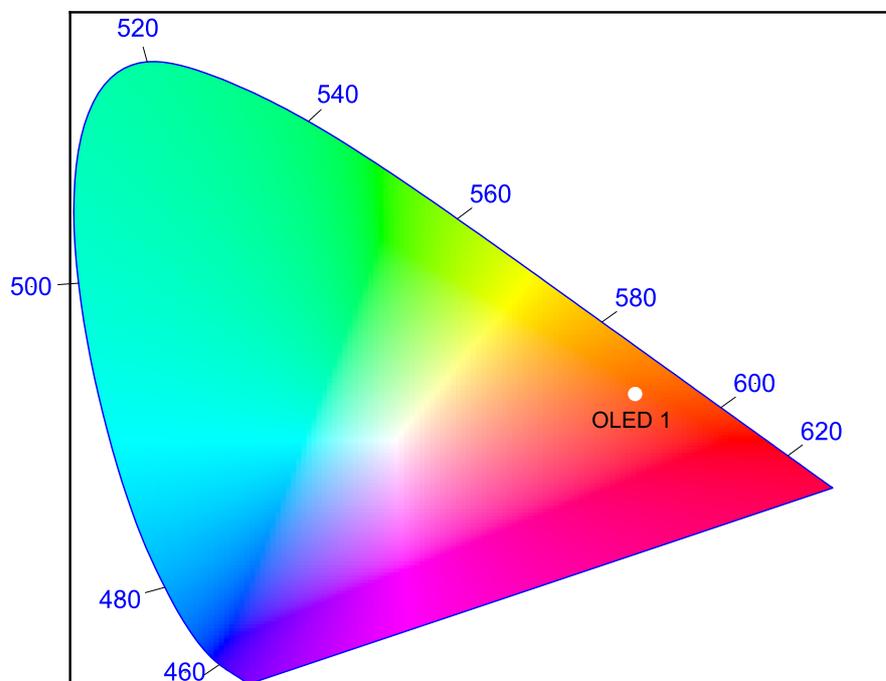
Complexos de Eu(III)	Luminância cd/m ²	Voltagem V	Eficiência	Referências
[Eu(TTA) ₃ Phen]	30	20	0,025 a 14,5 V	(MALE; SALATA; CHRISTOU, 2002)
[Eu(DBM) ₃ Bato]	380	-	13,7 a 0,02 mA/cm ²	(CANZLER; KIDO, 2006)
[Eu(TAPO) ₂ (TTA) ₃]	1195	19,6	2,08 a 100 cd m ⁻²	(XU; YIN; HUANG, 2007)
[Eu(NaDAPO) ₂ (TTA) ₃]	1158	18	1,92a 100 cd m ⁻²	(XU; YIN; HUANG, 2007)
[Eu(CPPO) ₂ (TTA) ₃]	852	22,2	1,44 a 100 cd m ⁻²	(XU; YIN; HUANG, 2007)
[Eu(TFB) ₃ (44Dmbpy)]	193	17,2	3,90 cd A ⁻¹	(MARQUES <i>et al.</i> , 2017)
[Eu(TFB) ₃ Bato]	557	3,5	8,58 cd A ⁻¹	(ILMI <i>et al.</i> , 2023)

Legenda: Phen : fenantrolina, DBM: dibenzoilmetano, TAPO: (4-diphenylaminophenyl)diphenylphosphine oxide, NaDAPO: (4-naphthalen-1-yl-phenylaminophenyl)diphenylphosphine oxide, CPPO: 9-[4-(diphenylphosphinoyl)phenyl]-9H-carbazole, 44Dmbpy: 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base nos dados da Tabela 22, verifica-se que o complexo Eu1 possui uma luminância comparável ao complexo [Eu(TFB)₃(44Dmbpy)], porém o OLED 1 apresenta baixa eficiência, sugerindo que essa arquitetura não é ideal para esse composto. A Figura 94 exibe o diagrama de cromaticidade do OLED 1 com o complexo Eu1, que demonstrou uma emissão de cor laranja devido aos efeitos combinados do complexo Eu1 e do Alq3. A cor dominante tem um comprimento de onda de 594 nm (região laranja). A Tabela 22 resume o desempenho deste OLED, evidenciando a necessidade de desenvolver OLEDs com novas arquiteturas para aprimorar tanto a eficiência quanto a emissão na faixa do vermelho.

Figura 94 - Diagrama de cromaticidade para o OLED 1.

CIE 1931

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Tabela 22 - Desempenho do OLED 1.

	V_{inicial} (V)	Luminância (cd/m²)	Eficiência de corrente (cd/A)	CIE Coordenadas (x,y)	Comprimento de onda dominante (nm)
OLED 1	14,6	178	0,47	0,5445; 0,3907	594

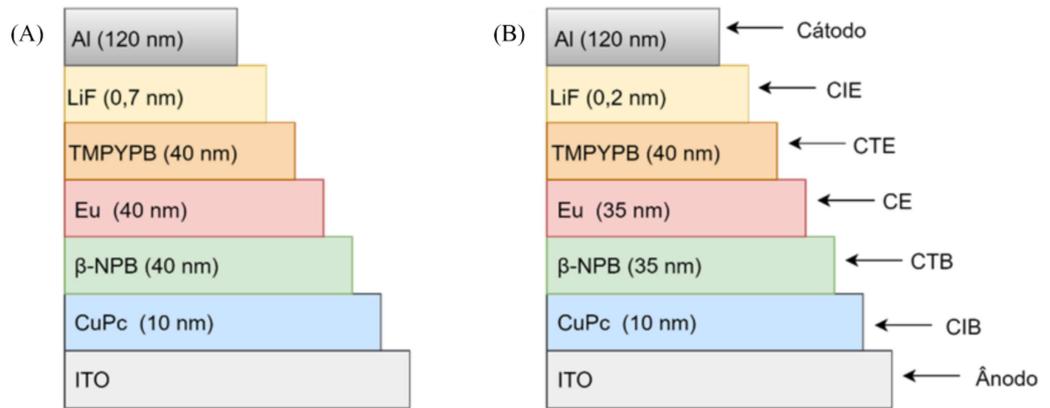
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

4.8.4 OLEDs 2 e 3

Na Figura 95, são apresentadas as arquiteturas dos OLEDs 2 e 3. Nestes dispositivos, houve uma modificação na camada injetora de elétrons (CIE), substituindo o Alq3 por uma camada contendo LiF, e na camada transportadora de elétrons (CTE), substituindo o BCP pelo TMPYPB. Essas mudanças foram implementadas devido à emissão na região do vermelho observada com o Alq3 no OLED 1. O TMPYPB foi selecionado como material transportador de elétrons e bloqueador de lacunas devido aos seus níveis de HOMO e LUMO com valores de

6,68 eV e 2,73 eV, respectivamente (LIU *et al.*, 2015), resultando em uma diferença de 0,23 eV entre o Eu1 e o TMPYPB, o que indica uma alta recombinação entre as cargas para a formação do éxciton. Além disso, houve ajustes na espessura dos filmes de algumas camadas, uma vez que essa espessura influencia diretamente na eficiência do dispositivo.

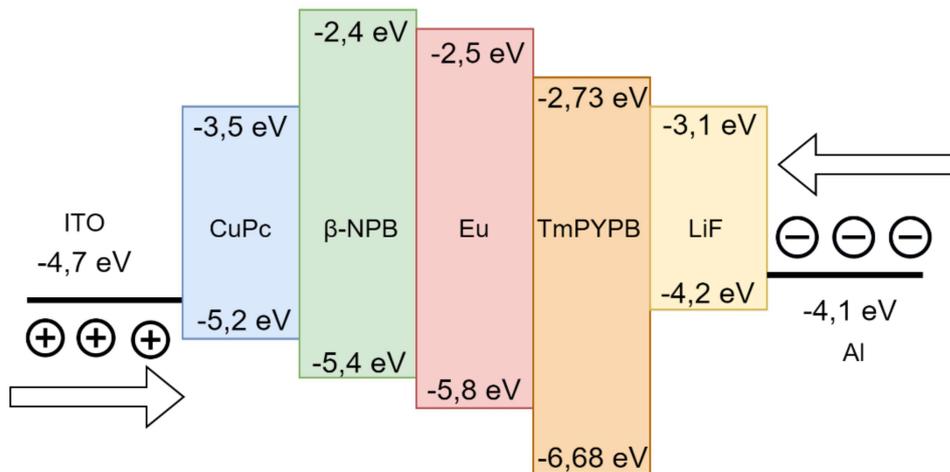
Figura 95 - Arquitetura do (A) OLED 2 e (B) OLED 3.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Figura 96, estão representados os diagramas de níveis de energia para os OLEDs 2 e 3.

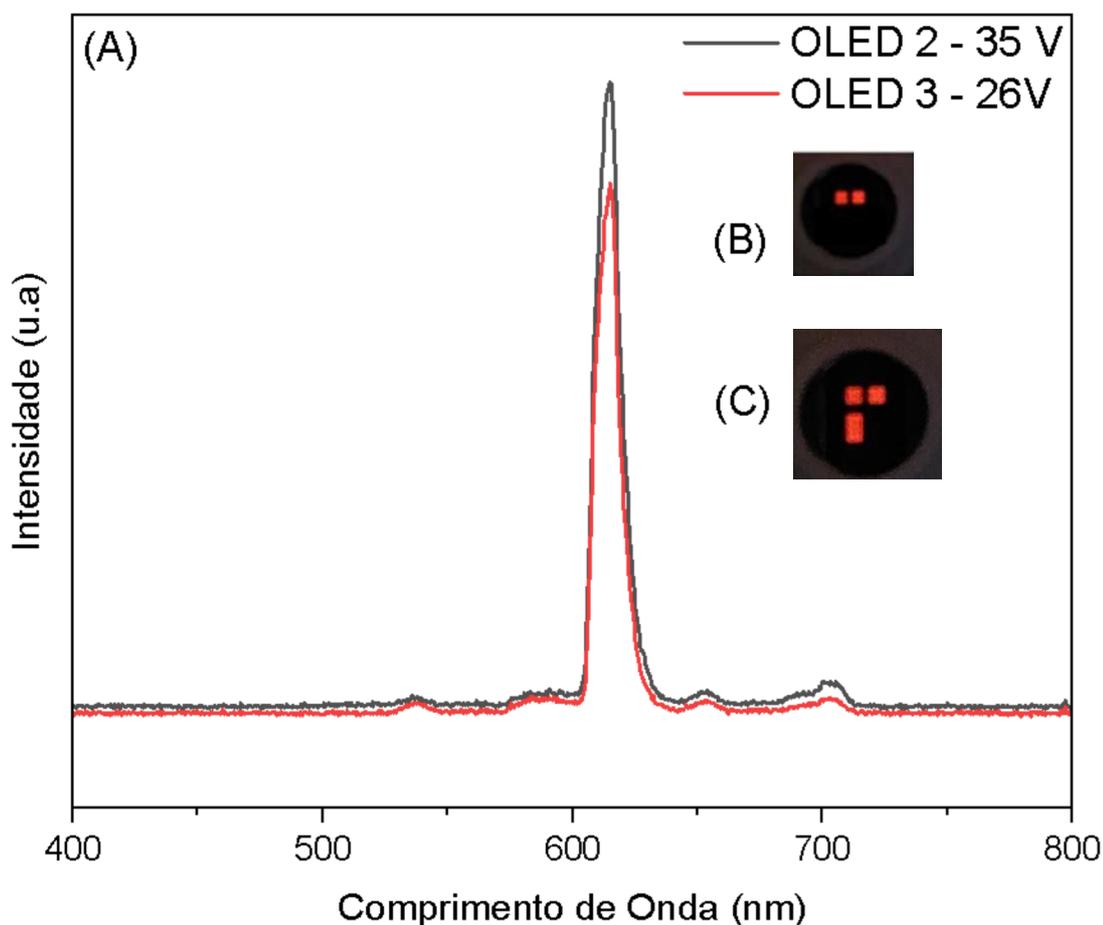
Figura 96 - Diagrama dos níveis de energia para os OLEDs 2 e 3.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Figura 97(A), são apresentados os espectros de eletroluminescência dos OLEDs 2 e 3 sob as tensões de 31 V e 26 V, respectivamente. Os espectros mostram as bandas características de emissão do Eu(III) em 613 nm, 656 nm e 703 nm, que correspondem às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, respectivamente. Além disso, são observadas duas bandas em 536 nm e 584 nm, referentes às transições $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_1 \rightarrow ^7F_3$, respectivamente. A banda em torno de 520 nm não é mais evidente, devido à ausência do Alq3 nas arquiteturas desses OLEDs. Na Figura 97(B) e 97(C), são apresentadas as imagens dos OLEDs 2 e 3, respectivamente.

Figura 97 - (A) Espectros de emissão dos OLEDs 2 e 3 e imagens dos OLEDs (B) 2 e (C) 3.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Figura 98(A), são apresentados os gráficos da densidade de corrente em função da luminância para os OLEDs 2 e 3. O OLED 2 exibe um valor máximo de luminância de 21 cd/m² a uma densidade de corrente de 18,8 mA/cm², enquanto o OLED 3 alcança uma luminância

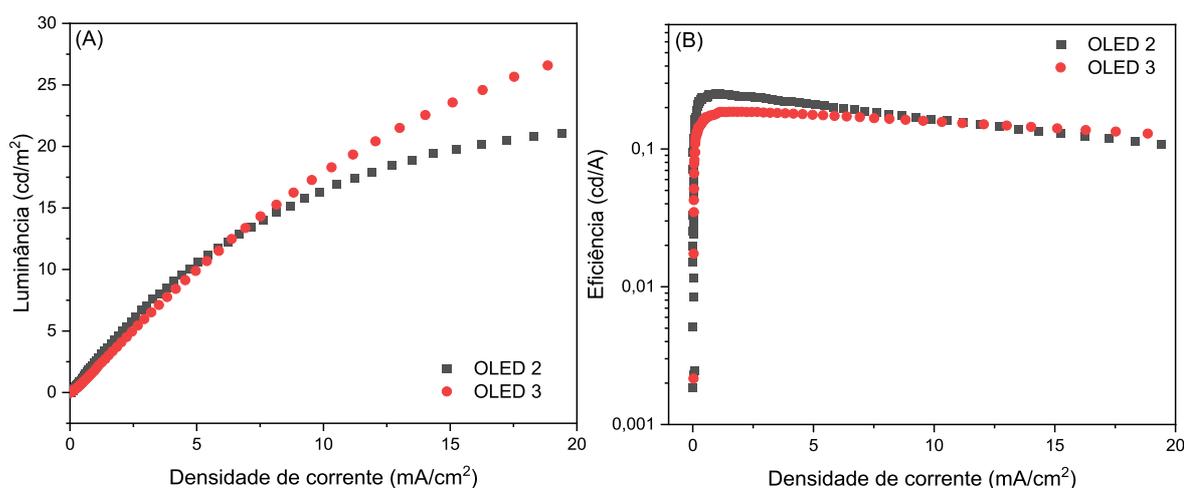
máxima de 26 cd/m² a 19 mA/cm². Esses valores são menores do que os obtidos no OLED 1, devido à ausência do Alq₃, que contribuiu para a luminância do OLED 1.

As eficiências máximas dos OLEDs foram de 0,25 cd/A a 0,60 mA/cm² para o OLED 2 e de 0,18 cd/A a 0,68 mA/cm² para o OLED 3. A uma densidade de corrente de aproximadamente 19 mA/cm², as eficiências dos OLEDs foram de 0,11 e 0,13 cd/A, respectivamente.

Com base nesses dados, observa-se que o OLED 3 apresenta uma luminância e uma eficiência de corrente maiores em densidades de corrente mais altas em comparação com o OLED 2. Isso pode estar relacionado a uma maior eficiência no transporte e injeção de elétrons.

As tensões de funcionamento para uma luminância de 1 cd/m² são de 24,9 V para o OLED 2 e 20,2 V para o OLED 3.

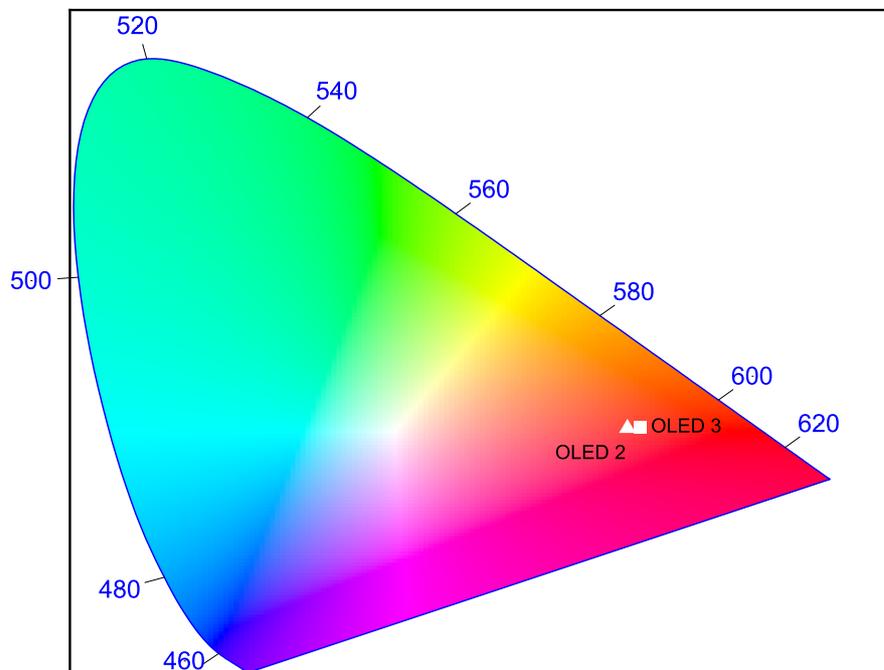
Figura 98 - Gráficos (A) da densidade de corrente em relação à luminância e (B) da densidade de corrente em relação à eficiência de corrente para os OLEDs 2 e 3.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Figura 99, estão representados os diagramas de cromaticidade dos OLEDs 2 e 3 para o complexo Eu1. A partir desse diagrama, observa-se que os OLEDs 2 e 3 apresentam uma emissão na região do vermelho. Com base nesses resultados, novos OLEDs foram construídos com o objetivo de aprimorar a emissão e a pureza de cor. Os detalhes de desempenho dos OLEDs 2 e 3 estão resumidos na Tabela 23.

Figura 99 - Diagrama de cromaticidade para os OLEDs 2 e 3

CIE 1931

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Tabela 23 - Desempenho dos OLEDs 2 e 3.

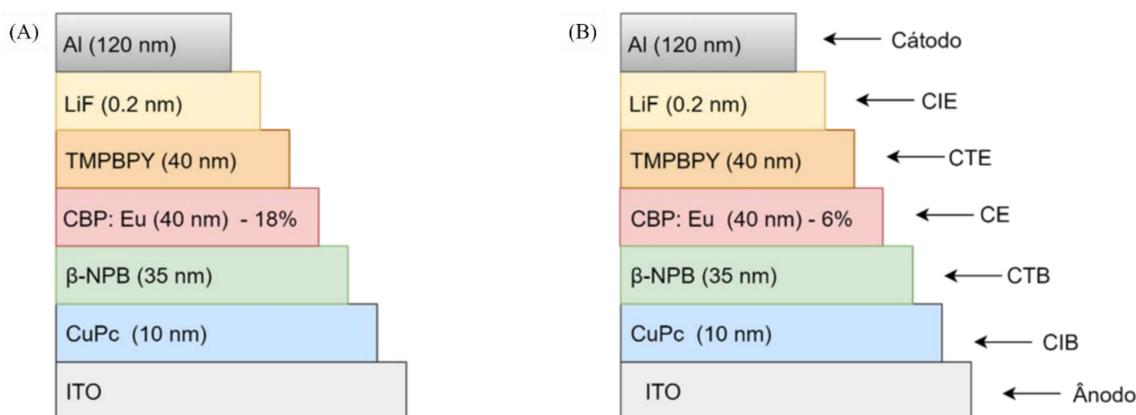
	V_{inicial} (V)	Luminância (cd/m²)	Eficiência de corrente (cd/A)	CIE Coordenadas (x,y)	Comprimento de onda dominante (nm)
OLED 2	24,9	21	0,25	0,5390; 0,3345	610
OLED 3	20,2	26	0,18	0,5517; 0,3355	610

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

4.8.5 OLEDs 4 e 5

Na Figura 100, estão representadas as arquiteturas dos OLEDs 4 e 5 para o complexo Eu1. Estes OLEDs apresentam uma co-deposição de 18% e 6% do complexo Eu1 no material hospedeiro, nos OLEDs 4 e 5, respectivamente.

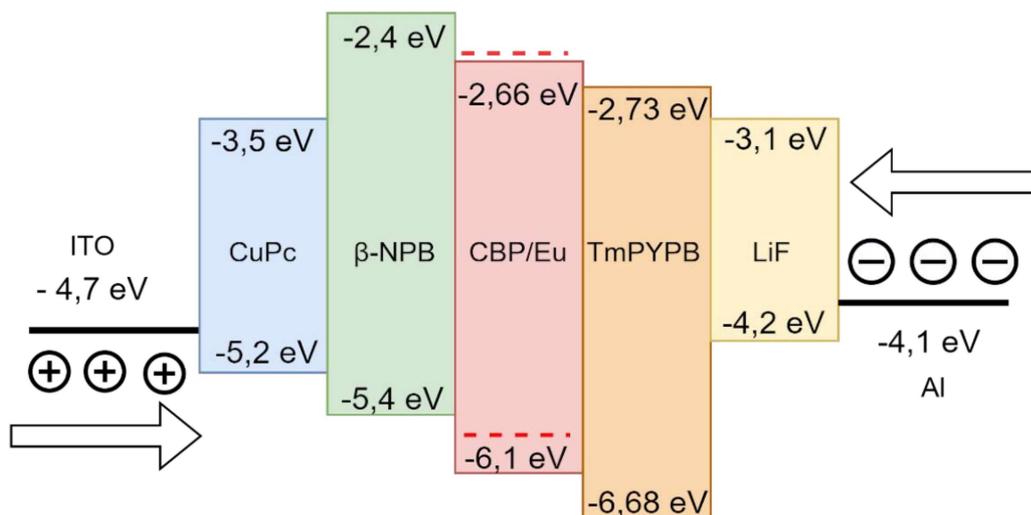
Figura 100 - Arquitetura dos OLEDs (A) 4 e (B) 5.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Figura 101, é apresentado o diagrama dos níveis de energia para os OLEDs 4 e 5. O HOMO do material hospedeiro possui um valor de 2,60 eV, enquanto o HOMO do complexo de Eu(III) apresenta um valor de 2,51 eV. Como esses valores são bem próximos, conclui-se que este material hospedeiro pode ser utilizado na construção desses OLEDs.

Figura 101 - Diagrama dos níveis de energia para os OLEDs 4 e 5.

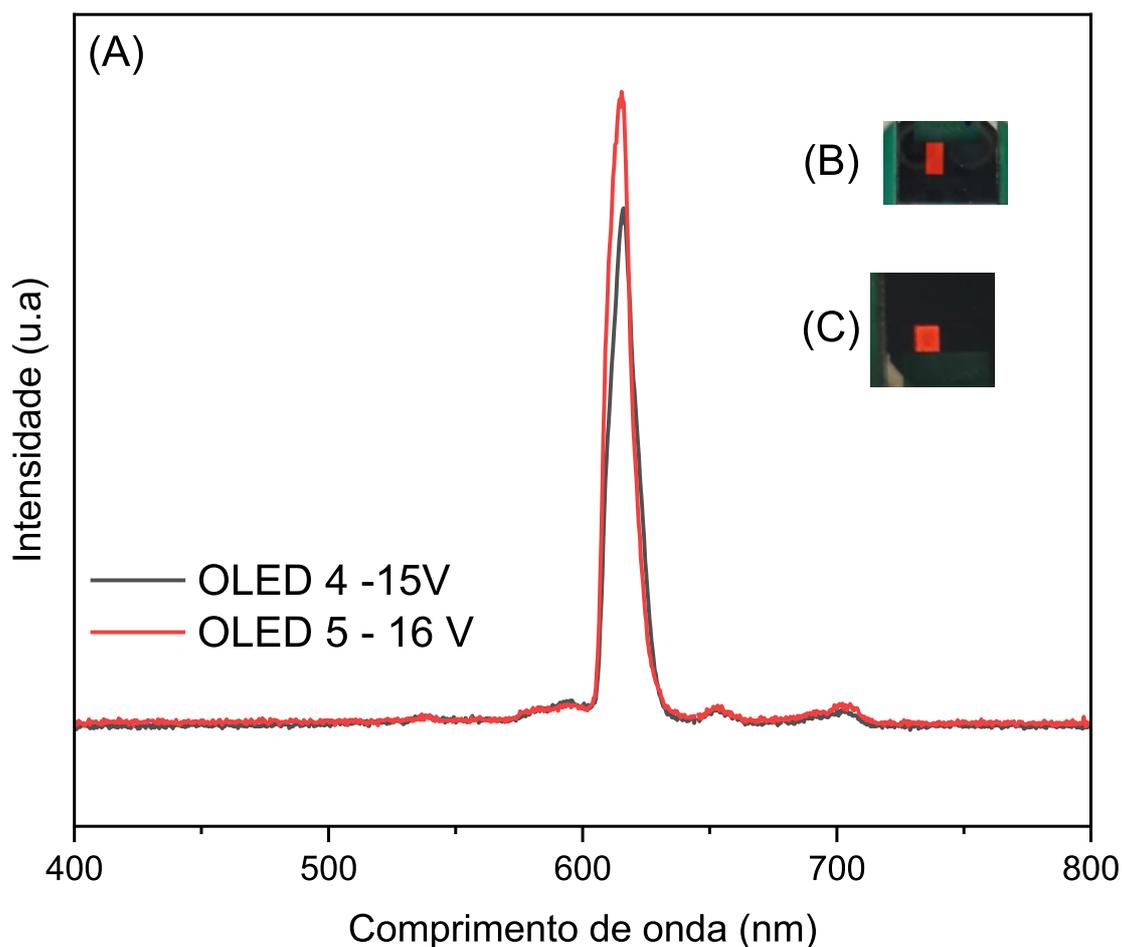


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Figura 102(A), estão os espectros de eletroluminescência dos OLEDs 4 e 5 sob as tensões de 15 V e 16 V, respectivamente. Os espectros exibem as bandas características de emissão do Eu(III) em 615, 651 e 701 nm, correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 2, 3, 4$).

Além dessas bandas, observam-se também duas bandas em 536 e 584 nm, associadas às transições $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_1 \rightarrow ^7F_3$, respectivamente. Para minimizar o processo de *biexcitonic quenching*, a concentração do complexo de európio na matriz de CBP deve ser de 2% (LIANG *et al.*, 2001).

Figura 102 - (A) Espectros de emissão dos OLEDs 4 e 5, e imagens dos OLEDs (B) 4 e (C) 5.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

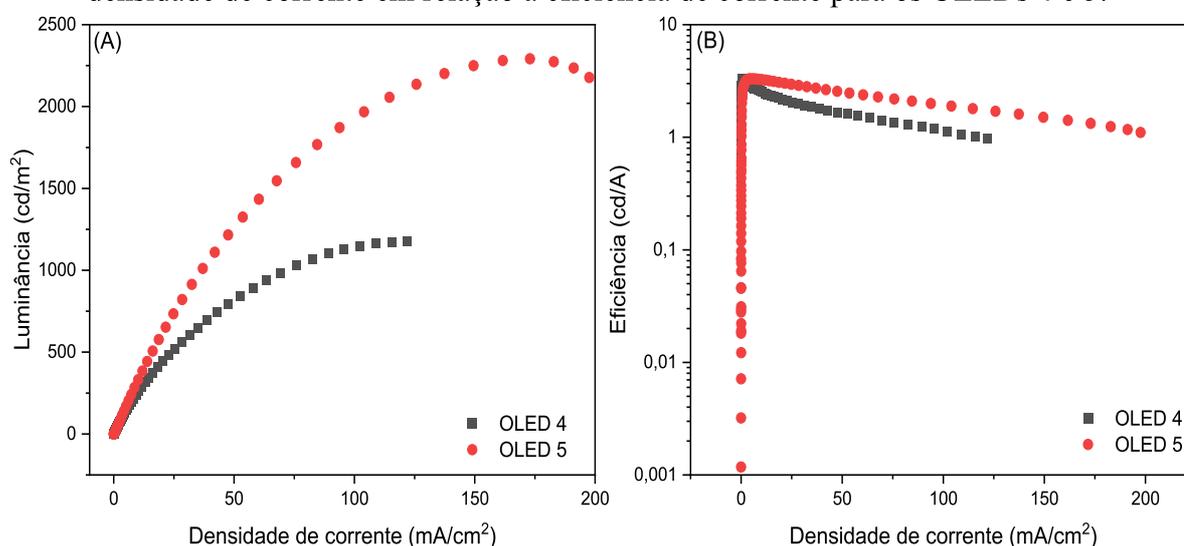
Na Figura 103, estão apresentados os gráficos de luminância versus densidade de corrente e eficiência versus densidade de corrente para os OLEDs 4 e 5. O OLED 4 atinge uma luminância máxima de 1177 cd/m² a uma densidade de corrente de 121 mA/cm², enquanto o OLED 5 alcança uma luminância máxima de 2291 cd/m² a 172 mA/cm² de densidade de corrente.

A uma densidade de corrente de 125 mA/cm², o OLED 5 exibe uma luminância de 2135 cd/m², 1,8 vezes maior do que a do OLED 4, indicando que a co-deposição de 6% resulta em

uma luminância superior à co-deposição de 18%. Isso se deve ao espaçamento aumentado entre as moléculas e à conseqüente redução na transferência de energia do nível excitado do Eu(III) para níveis de energia mais altos.

As eficiências dos OLEDs a 4,28 mA/cm² são de 2,83 cd/A para o OLED 4 e 3,30 cd/A para o OLED 5. As tensões de operação a 1 cd/m² são de 10,2 V para o OLED 4 e 9,8 V para o OLED 5.

Figura 103 - Gráficos (A) da densidade de corrente em relação à luminância e (B) da densidade de corrente em relação à eficiência de corrente para os OLEDs 4 e 5.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Tabela 24, são apresentados os valores de luminância para diversos OLEDs contendo complexos de Eu(III) e um material hospedeiro na camada emissora. Os OLEDs 4 e 5 destacam-se pela luminância significativamente alta em comparação com os demais OLEDs listados na Tabela 24.

Tabela 24 - Desempenho de alguns OLEDs descritos na literatura contendo complexos de Eu(III) e um material hospedeiro na camada emissora.

Complexos de Eu(III)	Luminância (cd/m²)	Densidade de corrente (mA cm⁻²)	Referências
[Eu(DBM)₃BPhen]:TPD (1:2)	1000	120	(CANZLER; KIDO, 2006)
[Eu(TTA)₃Phen]:CBP (10%)	240	780	(TAYDAKOV <i>et al.</i> , 2016)
[Eu(NTA)₃Phen]:CBP (10%)	100	700	(TAYDAKOV <i>et al.</i> , 2016)
[Eu(NTA)₃Bath]:CBP (10%)	280	800	(TAYDAKOV <i>et al.</i> , 2016)
[Eu(L1)₃Phen]:CBP (10%)	210	390	(TAYDAKOV <i>et al.</i> , 2016)
[Eu(L2)₃Phen]:CBP (10%)	140	390	(TAYDAKOV <i>et al.</i> , 2016)
[Eu(TTA)₃SFXPO]:CBP:PBD (30:70) (5% Eu(III))	620	-	(PIETRASZKIEWICZ <i>et al.</i> , 2013)
[EuZnL₃(TTA)₂(μ-tfa)]:CBP (10%)	1982.5	350	(WANG, Shimin <i>et al.</i> , 2013)
Eu(TTA)₃(DPPz):CBP (4.5%)	1670	-	(WANG, Shimin <i>et al.</i> , 2013)
[Eu(TTA)₃DPPz]:CBP (2%)	2046	-	(SUN <i>et al.</i> , 2003)
[Eu(DPM)₃]: BCP (1:1)	2123	62	(OYAMADA <i>et al.</i> , 2004)

*Legenda: DBM: dibenzoilmetano. TPD: derivado de trifenildiamina. Bphen and Bath: batofenantrolina. Phen: fenantrolina. NTA: 4,4,4-trifluoro-1-(2-naftalenil)-1,3 butanodiona. L1: 4,4,5,5,6,6,6-Heptafluoro-1-(1-metil-1H-pirazol-4-il)hexano-1,3-diona. L2: 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-Tridecafluoro-1-(1-metil-1H-pirazol-4-il)nonano-1,3-diona. SFXPO: spiro-fluoreno-xanteno-bis(difenilfosfine) dióxido. PBD: 2-(terc-butilfenil)-5-bifenilil-1,3,4-oxidiazol. L3: N,N'-bis(salicilideno)-2,3-propanodiamina. μ-tfa: trifluoroacetato. DPPz: dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazino). [Eu(DPM)₃]: bis(dipivaloimetanato)europio.

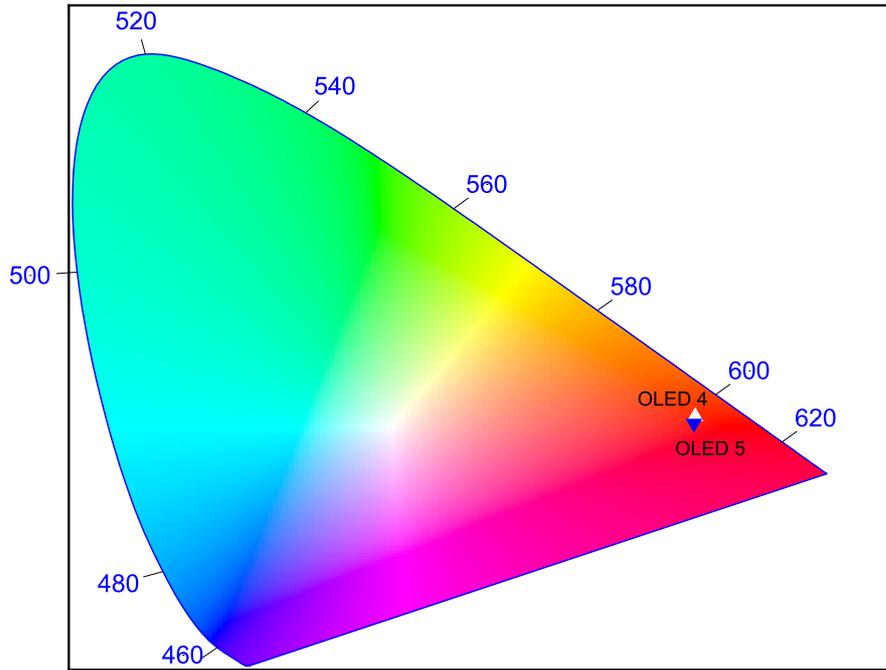
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Figura 104, é mostrado o diagrama de cromaticidade dos OLEDs 4 e 5. Esses diagramas revelam uma emissão consideravelmente mais pura em comparação com outros

OLEDs fabricados nesta tese. A Tabela 25 oferece uma visão detalhada do desempenho dos OLEDs 4 e 5.

Figura 104 - Diagrama de cromaticidade para os OLEDs 4 e 5.

CIE 1931



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Tabela 25 - Desempenho dos OLEDs 4 e 5.

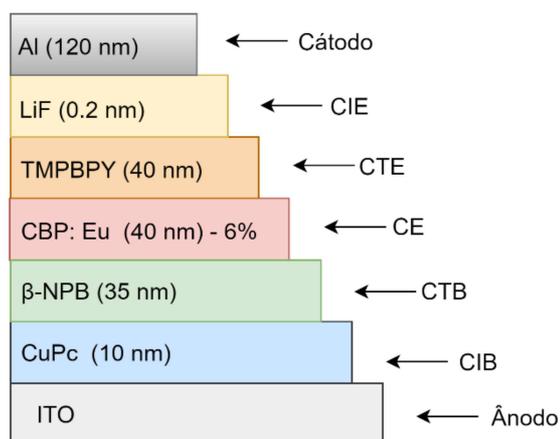
	V _{inicial} (V)	Luminância (cd/m ²)	Eficiência de corrente (cd/A)	CIE Coordenadas (x,y)	Comprimento de onda dominante (nm)
OLED 4	10,2	1177	2,83	0,60734; 0,3427	608
OLED 5	9,8	2291	3,30	0,6079; 0,3324	610

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

4.8.6 OLED 6

O complexo Eu2 foi utilizado para fabricar um OLED com a mesma arquitetura do OLED 5, visto que essa configuração demonstrou os melhores valores de luminância e eficiência de corrente. Na Figura 105, é apresentada a arquitetura do OLED 6.

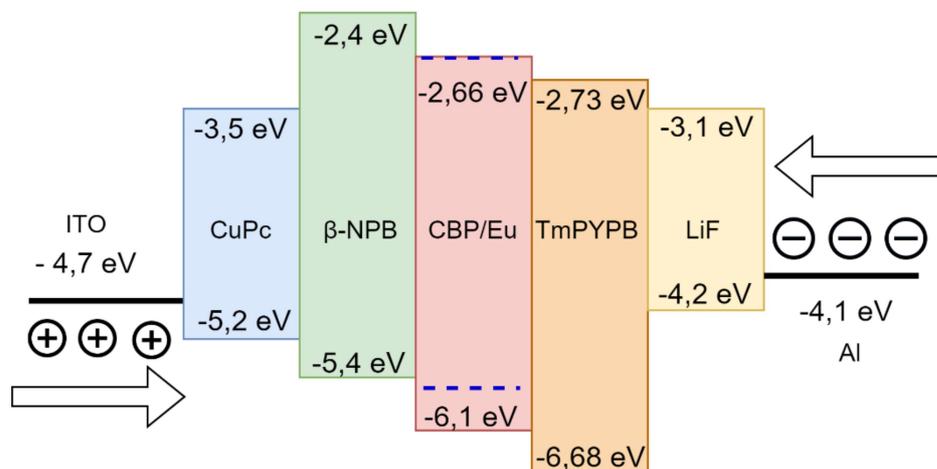
Figura 105 - Arquitetura do OLED 6.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Figura 106, é apresentado o diagrama dos níveis de energia do OLED 6. O HOMO do CBP e do Eu2 apresentam um valor de aproximadamente 2,60 eV, indicando que o CBP é um bom material hospedeiro para esse complexo de Eu(III).

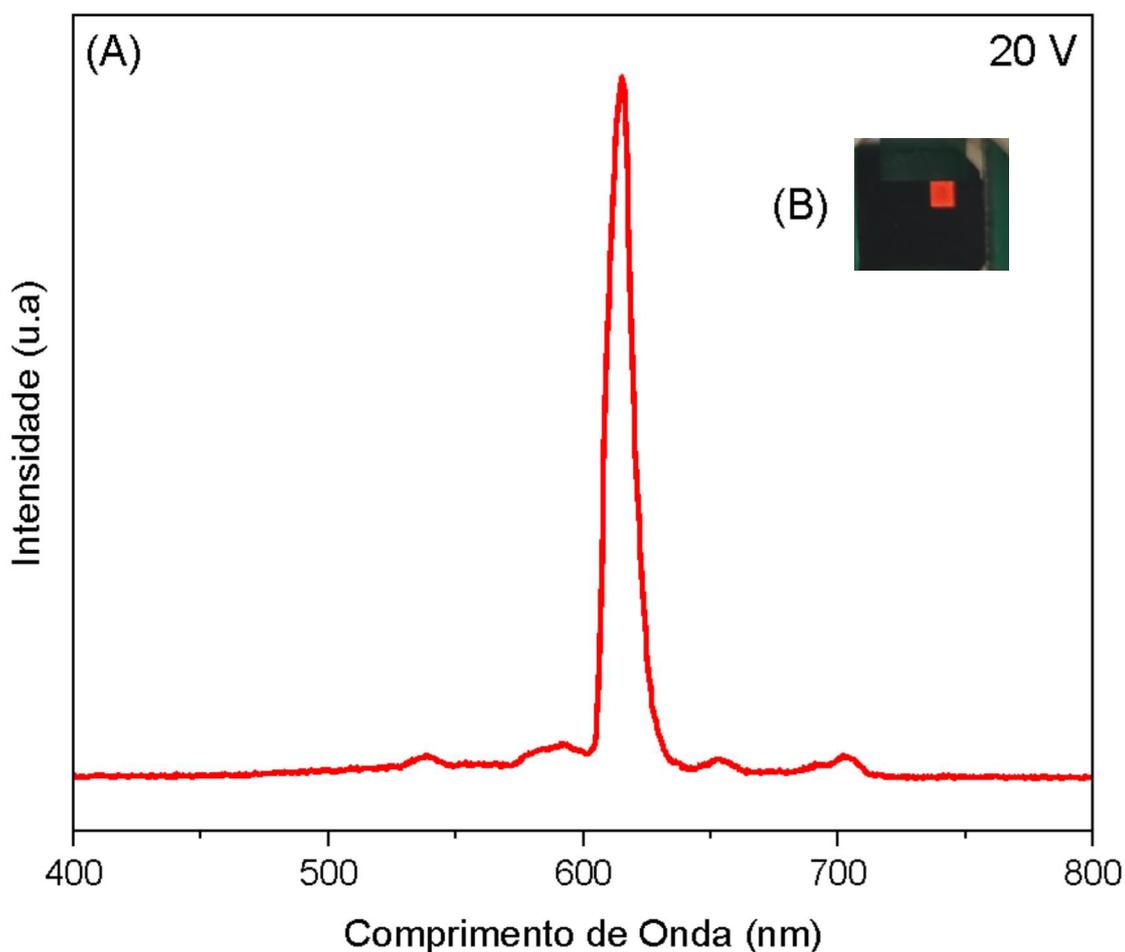
Figura 106 - Diagrama dos níveis de energia para o OLED 6.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Figura 107, é apresentado o espectro de luminescência para o OLED 6. O espectro de luminescência mostra bandas em 614, 652 e 701 nm, correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($J=2, 3, 4$), características do Eu(III). Além disso, são observadas duas bandas em 537 e 584 nm, associadas às transições $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_1 \rightarrow ^7F_3$, respectivamente.

Figura 107 - (A) Espectros de emissão e (B) imagem do OLED 6.

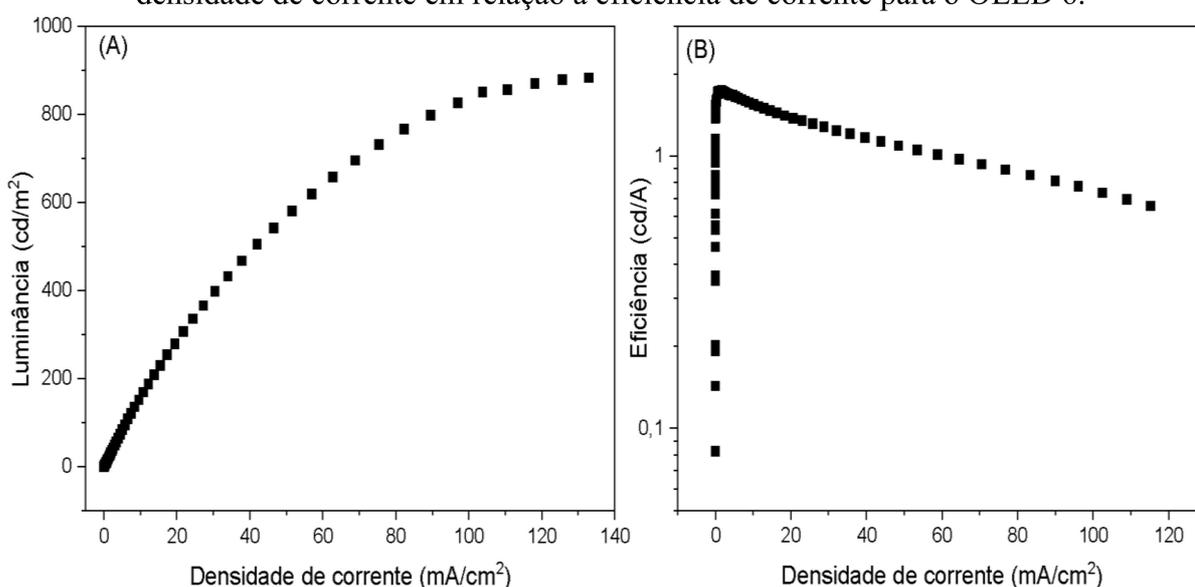


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Figura 108, são apresentados os gráficos de luminância em função da densidade de corrente e de eficiência de corrente em função da densidade de corrente. A tensão de funcionamento a 1 cd/m^2 é de 11,0 V. Este dispositivo alcançou uma luminância máxima de 883 cd/m^2 a uma densidade de corrente de 144 mA/cm^2 . A eficiência de corrente máxima é de $1,66 \text{ cd/A}$ a $1,03 \text{ mA/cm}^2$. A uma densidade de corrente de 115 mA/cm^2 , a eficiência de corrente é de $0,6 \text{ cd/A}$. Em comparação com o OLED 5, que opera na mesma corrente, o OLED com complexo Eu1 apresenta uma eficiência de corrente de $1,75 \text{ cd/A}$. Isso sugere que o complexo

Eu1 demonstra maior eficiência de corrente e luminância em relação ao complexo Eu2. Uma possível explicação para esses resultados está relacionada ao tempo de vida mais curto do complexo Eu1 (0,887 ms), em comparação com o complexo Eu2 (0,895 ms). Um tempo de vida mais longo para os níveis excitados dos lantanídeos resulta em menos fótons gerados por unidade de tempo, o que pode levar a OLEDs com menor luminância (UTOCHNIKOVA *et al.*, 2021).

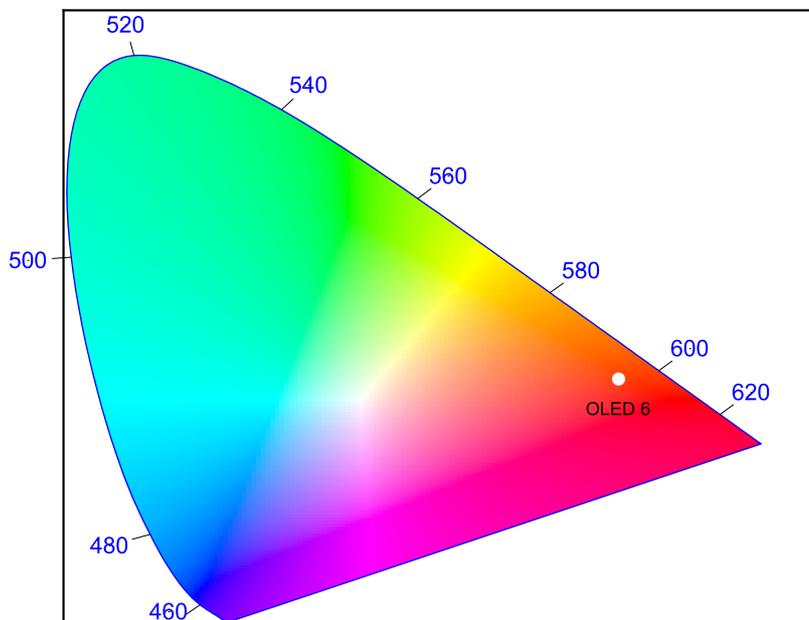
Figura 108 - Gráficos (A) da densidade de corrente em relação à luminância e (B) da densidade de corrente em relação à eficiência de corrente para o OLED 6.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Figura 109, é apresentado o diagrama de cromaticidade para o OLED 6. A partir deste diagrama, observa-se que o OLED 5 apresenta uma pureza de cor maior do que o OLED 6. Na Tabela 26, são detalhados os resultados de desempenho do OLED 6.

Figura 109 - Diagrama de cromaticidade para o OLED 6.

CIE 1931

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Tabela 26 - Desempenho do OLED 6.

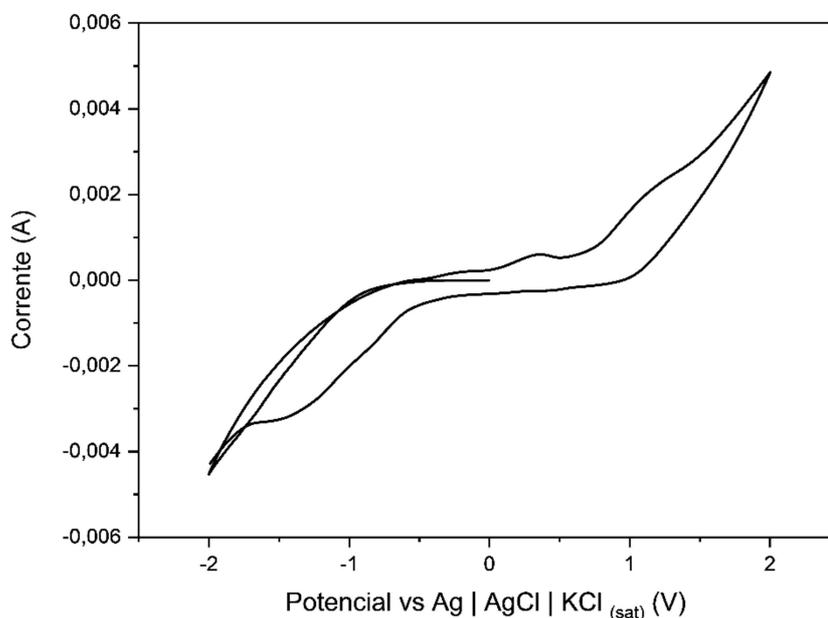
	V_{inicial} (V)	Luminância (cd/m²)	Eficiência de corrente (cd/A)	CIE Coordenadas (x,y)	Comprimento de onda predominante (nm)
OLED 6	11,0	883	1,66	0,5847, 0,3603	603

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

4.8.7 Fabricação das LEECs

A camada emissora dos LEECs geralmente é composta apenas pelo material emissor, acompanhado de um polímero eletrolítico ou materiais iônicos, uma vez que esses dispositivos podem ser fabricados com apenas uma camada (STROPPA *et al.*, 2019). Para verificar a viabilidade do complexo EuTFB66Dmbpy como material emissor, foi realizado o voltamograma cíclico do complexo de Eu(III), conforme mostrado na Figura 110.

Figura 110 - Voltamograma cíclico do complexo EuTFB66Dmbpy.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O pico catódico do complexo de Eu(III) ocorre a 1,07 V e o pico anódico a -1,47 V. A presença desses dois picos indica que esse material pode atuar como um semicondutor do tipo n e p. O ânion $[Eu(TFB)_4]^-$ é do tipo n, enquanto o cátion $66Dmbpy^+$ é do tipo p (HOLT; LEGER; CARTER, 2005). Com base nesses resultados, concluiu-se que esse complexo de Eu(III) poderia ser utilizado na camada emissora das LEECs.

4.8.7.1 Fabricação da primeira série de dispositivos

Os dispositivos foram preparados utilizando o complexo de Eu(III) solubilizado em etanol em concentrações de 10, 50 e 100 mg/mL. Foram fabricados dispositivos tanto com PEDOT:PSS quanto sem, uma vez que a boa condutividade elétrica do PEDOT:PSS é amplamente conhecida (Figura 111) (SHAHRIM *et al.*, 2021). Esses dispositivos foram construídos com duas camadas de 50 μ L da solução do complexo de Eu(III) e uma camada de 50 μ L de PEDOT. Para os dispositivos sem PEDOT: PSS essa etapa de adição foi omitida.

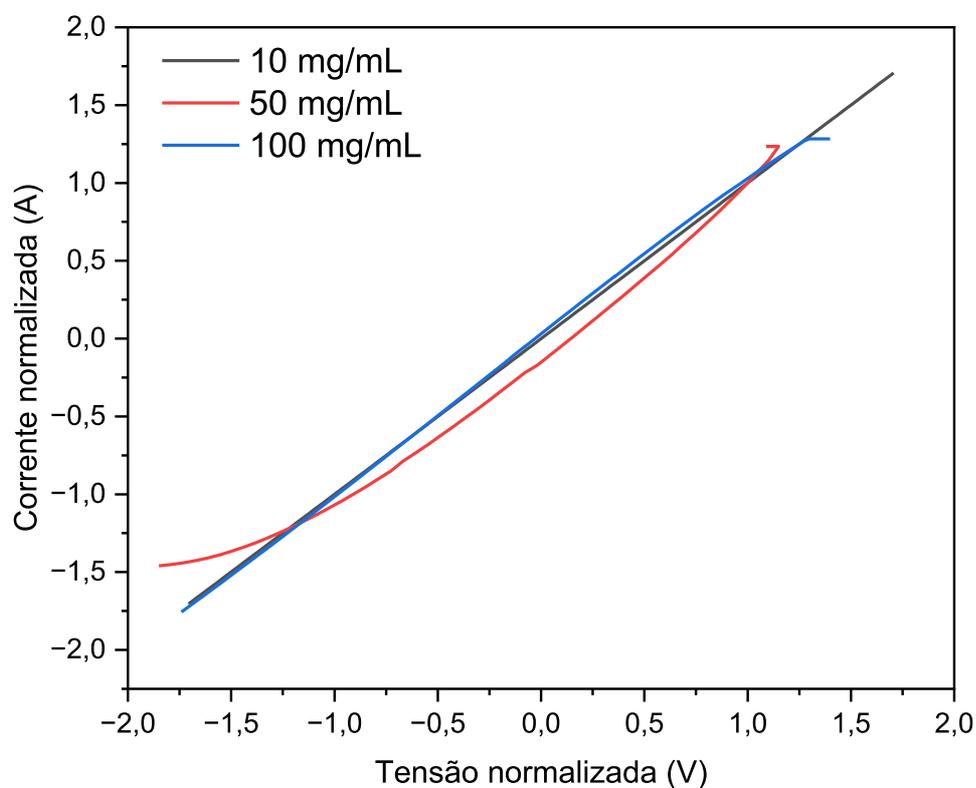
Figura 111 - Arquitetura do dispositivo (A) com PEDOT:PSS e (B) sem PEDOT:PSS.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Figura 112, é apresentado o gráfico normalizado da tensão em função da corrente elétrica dos dispositivos para as concentrações de 10, 50 e 100 mg/mL do complexo EuTFB66Dmbpy.

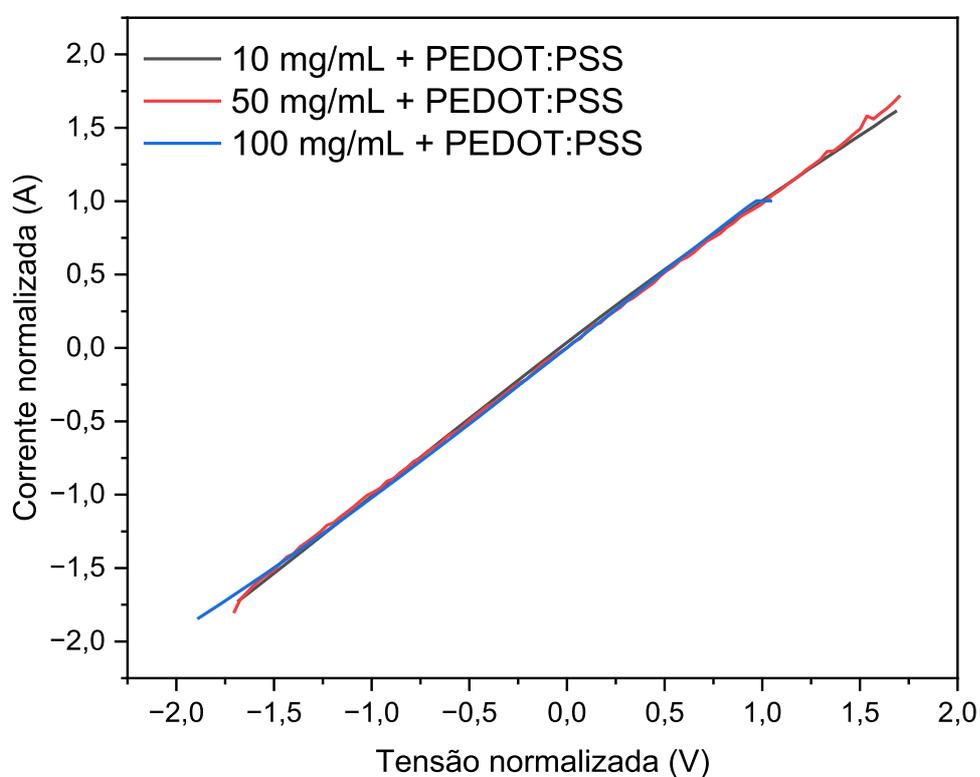
Figura 112 - Gráfico de tensão versus corrente para os dispositivos, mostrando as diferentes concentrações de 10, 50 e 100 mg/mL do complexo EuTFB66Dmbpy.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A partir desse gráfico, observa-se que esses dispositivos apresentam um comportamento semelhante ao de resistores, indicando que o material oferece resistência à passagem de corrente elétrica. Na Figura 113, encontra-se o gráfico normalizado de tensão versus corrente elétrica dos dispositivos, onde cada dispositivo contém duas camadas: uma de PEDOT:PSS e outra do material emissor, com concentrações de 10, 50 e 100 mg/mL.

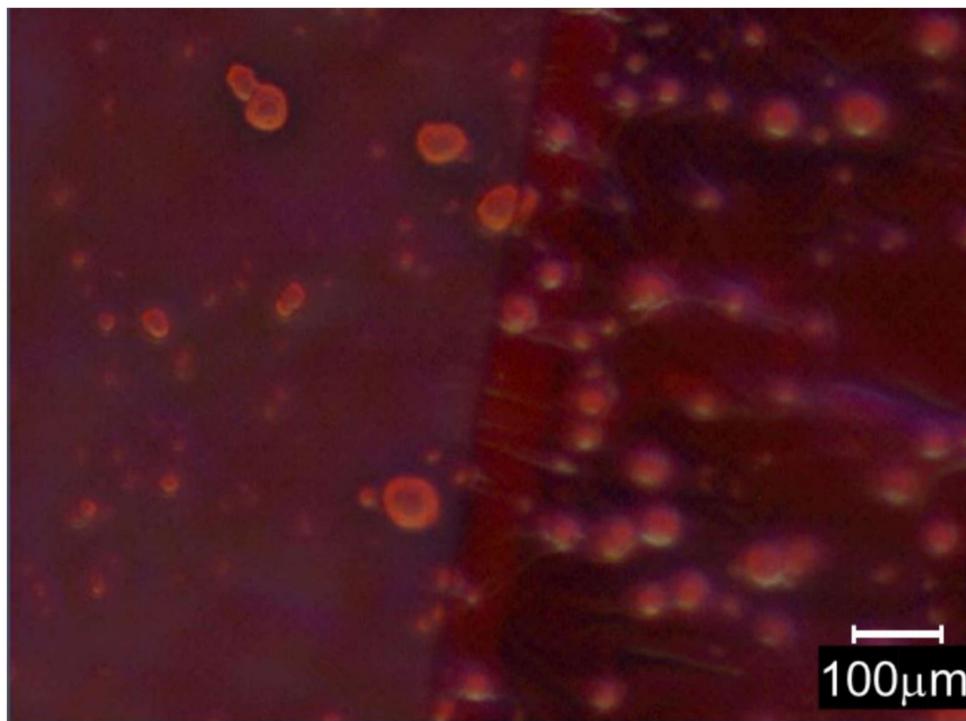
Figura 113 - Gráfico de tensão versus corrente para os dispositivos contendo PEDOT:PSS e o complexo com concentrações de 10, 50 e 100 mg/mL.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A partir desse gráfico, nota-se que os dispositivos também demonstram um comportamento semelhante ao de resistores. Com base nesses resultados, foi decidido substituir o solvente etanol por DMSO. O etanol, devido à sua menor viscosidade e ponto de ebulição, resulta em uma menor uniformidade do filme depositado, o que pode causar uma injeção desigual de carga. Na Figura 114, é apresentada a imagem do dispositivo contendo 50 mg/mL do complexo de Eu(III), capturada utilizando um microscópio.

Figura 114 - Imagem de microscopia óptica do dispositivo contendo 50 mg/mL do complexo EuTFB66Dmbpy sob luz UV.

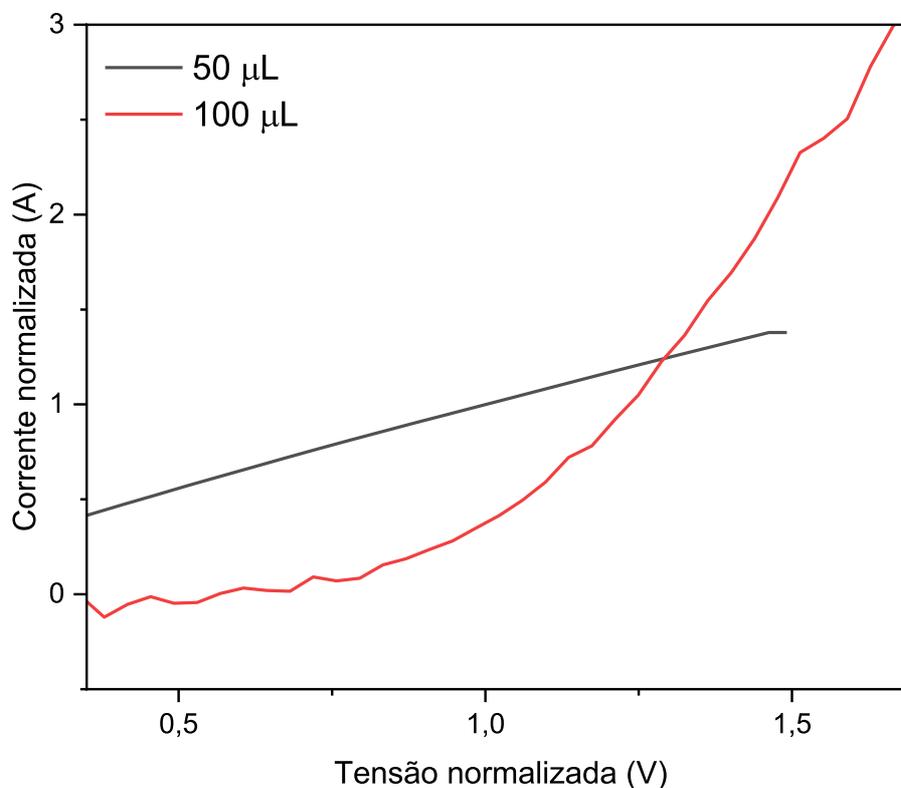


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

4.8.7.2 Fabricação da segunda série de dispositivos

Nessa série, foi utilizada uma solução de 50 mg/mL em DMSO do complexo EuTFB66Dmbpy. Para a fabricação desses dispositivos, foram aplicadas 5 camadas de 50 ou 100 μ L da solução do complexo de Eu(III) em cada dispositivo. Não foi utilizado PEDOT: PSS nesses dispositivos devido à falta de uniformidade nos filmes, o que foi observado visualmente a olho nu. Na Figura 112, é apresentado o gráfico normalizado de tensão versus corrente para cada dispositivo.

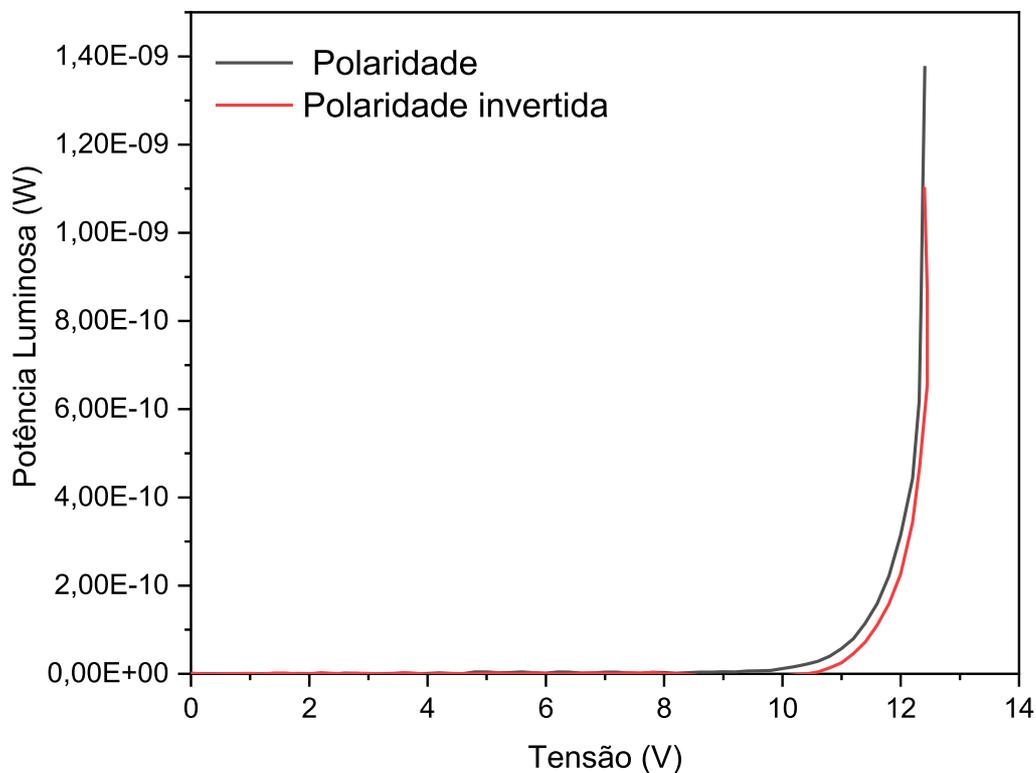
Figura 115 - Gráfico de tensão versus corrente para os dispositivos com 50 e 100 μL da solução do complexo EuTFB66Dmbpy.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Com base nos dados do gráfico, observa-se que o dispositivo com 5 camadas de 50 μL exibe características de um resistor, enquanto o dispositivo com 100 μL demonstra comportamento de um diodo, permitindo a passagem de corrente com baixa resistência. Na Figura 113, é apresentado o gráfico de tensão versus potência luminosa do dispositivo utilizando 100 μL . Este gráfico exibe curvas em ambas as polaridades, indicando que o dispositivo pode operar com a polaridade invertida.

Figura 116 - Gráfico de tensão versus potência luminosa do dispositivo utilizando 100 μL da solução do complexo EuTFB66Dmbpy.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Esses dados indicam que o dispositivo começa a emitir potência luminosa a partir de 10 V, porém esse valor é muito baixo e a emissão do dispositivo é imperceptível ao olho humano. Esse fenômeno é atribuído ao tamanho dos íons, que interferem na mobilidade das cargas e no desempenho dos dispositivos. Uma estratégia para melhorar esse dispositivo seria adicionar sais de menor tamanho à camada ativa, o que poderia aumentar a densidade de corrente e resultar em dispositivos com injeção de carga mais equilibrada, maior luminância e eficiência de corrente (SHEN *et al.*, 2013).

A partir desses resultados tem-se que este material possui a propriedade de eletroluminescência, sugerindo que pode ser utilizado na camada ativa dos dispositivos. No entanto, é crucial o uso de sais junto com o complexo de Eu(III) na camada emissora para que o dispositivo alcance boa luminância e eficiência.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram sintetizados quatorze novos complexos de Ln(III), sendo sete contendo ácidos dicarboxílicos e sete β -dicetonas. Os complexos de Ln(III) foram amplamente caracterizados e suas propriedades fotofísicas foram investigadas detalhadamente. O complexo EuTFB55Dmbpy destacou-se pela maior eficiência quântica, atingindo 68,92%, enquanto o complexo EuBiqDMF apresentou a menor eficiência quântica, com 16,62%. A coordenação dos ligantes nitrogenados neutros contribuiu significativamente para a eficiência quântica, impedindo assim, a coordenação de solventes ao Ln(III).

O complexo TbBiqDMF revelou uma banda de fosforescência do ligante no espectro de emissão, indicando que a transferência de energia ligante \rightarrow Ln(III) não é eficaz, enquanto isso, os demais complexos de Ln(III) não apresentaram essa banda, evidenciando a maior eficiência da transferência de energia em comparação com a excitação direta do Ln(III).

Além disso, os parâmetros experimentais de luminescência dos complexos EuTFB55Dmbpy e EuTTA55Dmbpy foram comparados aos valores calculados usando o modelo Sparkle/PM3, e demonstraram excelente concordância. As principais taxas de transferência de energia para esses dois complexos de Eu(III) foram $T_1 \rightarrow ^5D_1$ e $T_1 \rightarrow ^5D_0$. Devido à alta luminescência e estabilidade térmica desses complexos de Eu(III), foram fabricados cinco OLEDs para o complexo EuTTA55Dmbpy, variando a arquitetura dos dispositivos e a composição de algumas camadas, e um OLED para o complexo EuTFB55Dmbpy, os quais exibiram alta pureza de cor, aproximadamente 80%, e luminância de 2291 e 883 cd/m², respectivamente. Esses resultados destacam a alta eficiência desses complexos de Eu(III), tornando-os adequados para aplicações em dispositivos eletrônicos orgânicos.

Adicionalmente, foram fabricados LEECs utilizando o complexo EuTFB66Dmbpy, demonstrando propriedades eletroluminescentes promissoras. No entanto, são necessários estudos adicionais para otimizar a eficiência quântica desses dispositivos.

REFERÊNCIAS

- ADENIYI, A. A.; NGAKE, T. L.; CONRADIE, J. Cyclic Voltammetric Study of 2-Hydroxybenzophenone (HBP) Derivatives and the Correspondent Change in the Orbital Energy Levels in Different Solvents. **Electroanalysis**, vol. 32, no. 12, p. 2659–2668, 2020. <https://doi.org/10.1002/elan.202060163>.
- AULSEBROOK, M. L.; GRAHAM, B.; GRACE, M. R.; TUCK, K. L. Lanthanide complexes for luminescence-based sensing of low molecular weight analytes. **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 375, p. 191–220, 2018. DOI 10.1016/j.ccr.2017.11.018.
- BAI, R.; MENG, X.; WANG, X.; HE, L. Blue-Emitting Iridium(III) Complexes for Light-Emitting Electrochemical Cells: Advances, Challenges, and Future Prospects. **Advanced Functional Materials**, vol. 30, no. 33, p. 1–28, 2020. <https://doi.org/10.1002/adfm.201907169>.
- BATISTA, H. J.; DE ANDRADE, A. V. M.; LONGO, R. L.; SIMAS, A. M.; DE SÁ, G. F.; ITO, N. K.; THOMPSON, L. C. Synthesis, X-ray Structure, Spectroscopic Characterization, and Theoretical Prediction of the Structure and Electronic Spectrum of Eu(btfa)₃·bipy and an Assessment of the Effect of Fluorine as a β-Diketone Substituent on the Ligand-Metal Energy Transfer Process. **Inorganic Chemistry**, vol. 37, no. 14, p. 3542–3547, 1998. <https://doi.org/10.1021/ic971602v>.
- BETTENCOURT-DIAS, A., Luminescence of lanthanide ions in coordination compounds and nanomaterials. Ed. Wiley, Nevada, 2014.
- BRÉDAS, J. L.; SILBEY, R.; BOUDREAUX, D. S.; CHANCE, R. R. Chain-Length Dependence of Electronic and Electrochemical Properties of Conjugated Systems: Polyacetylene, Polyphenylene, Polythiophene, and Polypyrrole. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 105, no. 22, p. 6555–6559, 1983. <https://doi.org/10.1021/ja00360a004>.
- BRITES, C. D. S.; LIMA, P. P.; SILVA, N. J. O.; MILLÁN, A.; AMARAL, V. S.; PALACIO, F.; CARLOS, L. D. A luminescent molecular thermometer for long-term absolute temperature measurements at the nanoscale. **Advanced Materials**, vol. 22, no. 40, p. 4499–4504, 2010. <https://doi.org/10.1002/adma.201001780>.
- BÜNZLI, J.; ELISEEVA, S. V. Basics of Lanthanides Photophysics. In Lanthanide Luminescence. **Hänninen P., Härmä H. (eds) Lanthanide Luminescence. Springer Series on Fluorescence (Methods and Applications)**, vol. 7, p. 1–45, 2010. DOI 10.1007/4243.
- CANZLER, T. W.; KIDO, J. Exciton quenching in highly efficient europium-complex based organic light-emitting diodes. **Organic Electronics**, vol. 7, no. 1, p. 29–37, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2005.10.004>.
- De SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; DONEGÁ, C. M.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SILVA Jr.; E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 165-195,

2000. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00054-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00054-5)

DU, D. D.; REN, N.; ZHANG, J. J. A series of lanthanide complexes with 2-fluorobenzoic acid and 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine: Synthesis, supramolecular structures, spectroscopy and thermal behaviour. **Journal of Solid State Chemistry**, vol. 300, p. 122198, 2021. DOI 10.1016/j.jssc.2021.122198.

DUTRA, J. D. L.; BISPO, T. D.; FREIRE, R. O. LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly. **Journal of Computational Chemistry**, vol. 35, no. 10, p. 772–775, 2014. <https://doi.org/10.1002/jcc.23542>.

FENG, J.; ZHANG, H. Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: A review. **Chemical Society Reviews**, vol. 42, no. 1, p. 387–410, 2013. <https://doi.org/10.1039/c2cs35069f>.

FERNANDES, B. L. M.; LISBOA, T. P.; DE OLIVEIRA, W. B. V.; MATOS, R. C.; LOWINSOHN, D. A new sustainable approach using a composite material based on dimethylglyoxime and graphite immobilized on a 3D printed support for selective nickel detection. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 941, p. 117538, 2023. DOI 10.1016/j.jelechem.2023.117538.

FRANÇA, T. C. O. Síntese, caracterização e estudos das propriedades fotoluminescentes de carboxilatos de lantanídeos derivados do anti-inflamatório ibuprofeno. 2018. Dissertação (Mestrado em Química)-Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

GUEDES, M. A. Comportamento fotoluminescente dos ânions complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) de íons terras raras - Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} . 2007. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

HASEGAWA, Y.; KITAGAWA, Y. Thermo-sensitive luminescence of lanthanide complexes, clusters, coordination polymers and metal-organic frameworks with organic photosensitizers. **Journal of Materials Chemistry C**, vol. 7, no. 25, p. 7494–7511, 2019. <https://doi.org/10.1039/c9tc00607a>.

HENWOOD, A. F.; ZYSMAN-COLMAN, E. Luminescent Iridium Complexes Used in Light-Emitting Electrochemical Cells (LEECs). **Photoluminescent Materials and Electroluminescent Devices**, p. 25-65, 2017. https://doi.org/10.1007/978-3-319-59304-3_2.

HOLT, A. L.; LEGER, J. M.; CARTER, S. A. Electrochemical and optical characterization of p- and n-doped poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]. **Journal of Chemical Physics**, vol. 123, no. 4, 2005. <https://doi.org/10.1063/1.1949188>.

HONG, G.; GAN, X.; LEONHARDT, C.; ZHANG, Z.; SEIBERT, J.; BUSCH, J. M.; BRÄSE, S. A Brief History of OLEDs—Emitter Development and Industry Milestones. **Advanced Materials**, vol. 33, no. 9, 2021. <https://doi.org/10.1002/adma.202005630>.

HUANG, C. Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications. **Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications**, 2010.

<https://doi.org/10.1002/9780470824870>.

HUSHVAKTOV, H.; JUMABAEV, A.; DOROSHENKO, I.; ABSANOV, A. Raman spectra and non-empirical calculations of dimethylformamide molecular clusters structure.

Vibrational Spectroscopy, vol. 117, no. October, p. 103315, 2021. DOI 10.1016/j.vibspec.2021.103315.

ILMI, R.; IFTIKHAR, K. Luminescent nine-coordinate lanthanide complexes derived from fluorinated β -diketone and 2,4,6-tris (2-pyridyl)-1,3,5-triazine. **Journal of Coordination Chemistry**, vol. 65, no. 3, p. 403–419, 2012. <https://doi.org/10.1080/00958972.2011.649737>.

Journal of Coordination Chemistry, vol. 65, no. 3, p. 403–419, 2012. <https://doi.org/10.1080/00958972.2011.649737>.

ILMI, R.; LI, X.; AL RASBI, N. K.; ZHOU, L.; WONG, W. Y.; RAITHBY, P. R.; KHAN, M. S. Two new red-emitting ternary europium(iii) complexes with high photoluminescence quantum yields and exceptional performance in OLED devices. **Dalton Transactions**, vol. 52, no. 36, p. 12885–12891, 2023. <https://doi.org/10.1039/d3dt02147e>.

JIMÉNEZ, G. L.; ROSALES-HOZ, M. J.; LEYVA, M. A.; REYES-RODRÍGUEZ, J. L.; GALINDO-GARCÍA, U.; FALCONY, C. Structural analysis of an Europium-Sodium complex containing 2-thenoyltrifluoroacetone and succinimide as ligands, a highly photoluminescent material. **Journal of Molecular Structure**, vol. 1228, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129778>.

JUNKER, A. K. R.; HILL, L. R.; THOMPSON, A. L.; FAULKNER, S.; SØRENSEN, T. J. Shining light on the antenna chromophore in lanthanide based dyes. **Dalton Transactions**, vol. 47, no. 14, p. 4794–4803, 2018. <https://doi.org/10.1039/c7dt04788f>.

KANG, C.; LEE, H. Recent progress of organic light-emitting diode microdisplays for augmented reality / virtual reality applications. 2022. DOI 10.1080/15980316.2021.1917461.

KATSUMATA, J.; OSAWA, F.; SATO, G.; SATO, A.; MIWA, K.; ONO, S.; MARUMOTO, K. Investigating the operation mechanism of light-emitting electrochemical cells through operando observations of spin states. **Communications Materials**, vol. 4, no. 1, 2023. <https://doi.org/10.1038/s43246-023-00366-3>.

KHAN, M. I.; DEB, S.; DOEDENS, R. J. A new inorganic-organic hybrid material containing a neutral three-dimensional open framework: Synthesis and characterization of $[\{Co_2(4,4'\text{-tmdp})_4\}V_4O_{12}]$ (4,4'-tmdp = 4,4'-trimethylenedipyridine). **Inorganic Chemistry Communications**, vol. 9, no. 1, p. 25–28, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2005.09.033>.

KISLING, G. P.; RUHSTALLER, B.; PERNSTICH, K. P. Measuring frontier orbital energy levels of OLED materials using cyclic voltammetry in solution. **Organic Electronics**, vol. 122, no. May, p. 106888, 2023. DOI 10.1016/j.orgel.2023.106888.

KOOPMANS, T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. **Physica**, vol. 1, no. 1–6, p. 104–113, 1934. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)90011-2](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90011-2).

KORSHUNOV, V. M.; AMBROZEVICH, S. A.; KAREVA, E. R. Novel Eu³⁺ complex based on β -diketonate ligand for OLED application. **Journal of Physics: Conference Series**,

vol. 1348, no. 1, 2019. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1348/1/012042>.

KOZLOV, M. I.; VASHCHENKO, A. A.; PAVLOV, A. A.; GOLOVESHKIN, A. S.; LATIPOV, E. V.; KUZMINA, N. P.; UTOCHNIKOVA, V. V. The increase of europium-based OLED luminance through reducing the excited state lifetime by mixed-ligand complex formation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, vol. 25, no. 29, p. 20042–20048, 2023. <https://doi.org/10.1039/d3cp02082g>.

KULKARNI, A. P.; TONZOLA, C. J.; BABEL, A.; JENEKHE, S. A. Electron transport materials for organic light-emitting diodes. **Chemistry of Materials**, vol. 16, no. 23, p. 4556–4573, 2004. <https://doi.org/10.1021/cm049473l>.

KUMAR, M.; SHEIKH, H. N.; FRACONETTI, A.; ZARĘBA, J. K.; SAHOO, S. C.; FRONTERA, A. 2,5-Furandicarboxylic acid as a linker for lanthanide coordination polymers: The role of heteroaromatic π - π Stacking and hydrogen bonding. **New Journal of Chemistry**, vol. 43, no. 5, p. 2179–2195, 2019. <https://doi.org/10.1039/c8nj05701j>.

KVASHNINA, K. O.; BUTORIN, S. M.; GLATZEL, P. Direct study of the f-electron configuration in lanthanide systems. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, vol. 26, no. 6, p. 1265–1272, 2011. <https://doi.org/10.1039/c0ja00142b>.

LATVA, M.; TAKALOB, H.; MUKKALA, V. M.; MATACHESCU, C.; RODRÍGUEZ-UBIS, J. C.; KANKARE, J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. **Journal of Luminescence**, vol. 75, no. 2, p. 149–169, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00113-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00113-0).

LI, S.; ZHOU, L.; ZHANG, H. Investigation progresses of rare earth complexes as emitters or sensitizers in organic light-emitting diodes. **Light: Science and Applications**, vol. 11, no. 1, 2022. <https://doi.org/10.1038/s41377-022-00866-w>.

LIANG, C. J.; WONG, T. C.; HUNG, L. S.; LEE, S. T., HONG, Z. R.; LI, W. L. Self-quenching of excited europium ions in $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ bath-based organic electroluminescent devices. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 34, no. 12, p. 61-64, 2001.

LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; ALVES, S. Estudo espectroscópico de complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. **Química Nova**, vol. 28, no. 5, p. 805–808, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000500014>.

LIN, L.; KE, S.; YANG, W.; ZHANG, Y.; CUI, Q.; LOU, Z.; HOU, Y.; TENG, F.; HU, Y. Electrical current modeling for polymer light-emitting electrochemical cells: Contributions from electrons, ions, and oxygen. **Organic Electronics**, vol. 127, p. 107007, 2024. DOI 10.1016/j.orgel.2024.107007.

LIU, J.; ZHANG, H.; DONG, H.; MENG, L.; JIANG, L.; JIANG, L.; WANG, Y.; YU, J.; SUN, Y.; HU, W.; HEEGER, A. J. High mobility emissive organic semiconductor. **Nature Communications**, vol. 6, p. 0–7, 2015. <https://doi.org/10.1038/ncomms10032>.

MALE, N. A. H.; SALATA, O. V.; CHRISTOU, V. Enhanced electroluminescent efficiency from spin-coated europium(III) organic light-emitting device. **Synthetic Metals**, vol. 126, no.

1, p. 7–10, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00373-3](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00373-3).

MARQUES, L. F.; SANTOS, H. P.; D'OLIVEIRA, K. A.; BOTEZINE, N. P.; FREITAS, M. C. R.; FREIRE, R. O.; DUTRA, J. D. L.; MARTINS, J. S.; LEGNANI, C.; QUIRINO, W. G.; MACHADO, F. C. New photo/electroluminescent europium(III) β -diketonate complex containing a p,p'-disubstituted bipyridine ligand: Synthesis, solid state characterization, theoretical and experimental spectroscopic studies. **Inorganica Chimica Acta**, vol. 458, p. 28–38, 2017. DOI 10.1016/j.ica.2016.12.022.

MARQUES, L.F. Novos complexos de lantanídeos contendo ânions carboxilatos ligantes nitrogenados: busca por novos dispositivos moleculares conversores de luz. 2014. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora.

MARTINS, J. S. Fabricação e caracterização de OLEDs utilizando novos transportadores de buracos e novos emissores de luz para aplicações em eletrônica orgânica. 2017. Tese (Doutorado em Física), Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora.

MEIER, S. B.; TORDERA, D.; PERTEGÁS, A.; ROLDÁN-CARMONA, C.; ORTÍ, E.; BOLINK, H. J. Light-emitting electrochemical cells: Recent progress and future prospects. **Materials Today**, vol. 17, no. 5, p. 217–223, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.04.029>.

MIYATA, K. **Highly Luminescent Lanthanide Complexes with Specific Coordination Structures**. vol. 73, 2014.

MONTEIRO, J. H. S. K. Propriedades fotofísicas de complexos de íons lantanídeos no estado sólido e em solução aquosa: imageamento e atividade citotóxica. 2014. Dissertação (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MORITA, S.; AKASHI, T.; FUJII, A.; YOSHIDA, M.; OHMORI, Y.; YOSHIMOTO, K.; KAWAI, T.; ZAKHIDOV, A. A.; LEE, S. B.; YOSHINO, K. Unique electrical and optical characteristics in poly(p-phenylene)-C60 system. **Synthetic Metals**, vol. 69, no. 1–3, p. 433–434, 1995. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)02517-3](https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)02517-3).

NASSAR, E. J.; SERRA, O. A.; SOUZA-AGUIAR, E. F. Troca iônica no estado sólido de Európio³⁺ em zeólita Y: Influência do tempo de reação. **Química Nova**, vol. 21, no. 2, p. 121–124, 1998. <https://doi.org/10.1590/s0100-40421998000200002>.

NEHRA, K.; DALAL, A.; HOODA, A.; BHAGWAN, S.; SAINI, R. K.; MARI, B.; KUMAR, S.; SINGH, D. Lanthanides β -diketonate complexes as energy-efficient emissive materials: A review. **Journal of Molecular Structure**, vol. 1249, p. 131531, 2022. DOI 10.1016/j.molstruc.2021.131531.

NEKOEI, A. R.; TAYYARI, S. F.; VAKILI, M.; HOLAKOEI, S.; HAMIDIAN, A. H.; SAMMELSON, R. E. Conformation and vibrational spectra and assignment of 2-thenoyltrifluoroacetone. **Journal of Molecular Structure**, vol. 932, no. 1–3, p. 112–122,

2009. DOI 10.1016/j.molstruc.2009.05.045.

OYAMADA, T.; KAWAMURA, Y.; KOYAMA, T.; SASABE, H.; ADACHI, C. Formation of europium chelate complexes by vacuum co-deposition and their application in organic light-emitting diodes. **Advanced Materials**, vol. 16, no. 13, p. 1082–1086, 2004. <https://doi.org/10.1002/adma.200400090>.

PALACIOS, E. G.; JUÁREZ-LÓPEZ, G.; MONHEMIUS, A. J. Infrared spectroscopy of metal carboxylates: II. Analysis of Fe(III), Ni and Zn carboxylate solutions. **Hydrometallurgy**, vol. 72, no. 1–2, p. 139–148, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00137-3](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00137-3).

PIETRASZKIEWICZ, M.; MACIEJCZYK, M.; SAMUEL, I. D. W.; ZHANG, S. Highly photo- and electroluminescent 1,3-diketonate Eu(III) complexes with spiro-fluorene-xantphos dioxide ligands: Synthesis and properties. **Journal of Materials Chemistry C**, vol. 1, no. 48, p. 8028–8032, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3tc30783b>.

POPE, M.; KALLMANN, H. P.; MAGNANTE, P. Electroluminescence in organic crystals [16]. **The Journal of Chemical Physics**, vol. 38, no. 8, p. 2042–2043, 1963. <https://doi.org/10.1063/1.1733929>.

QUEIROZ, E. C.; FRANCO, C. H. J.; FERREIRA, M. S.; FREIRE, R. O.; MACHADO, F. C. Photoluminescent complexes of Eu(III), Tb(III) and Gd(III) with 3-thiopheneacetate and 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine: Synthesis, characterization and photophysical properties. **Journal of Luminescence**, vol. 249, p. 118990, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118990>.

QUEIROZ, E. C.; MARQUES, L. F.; CARVALHO, G. R.; GOMES, E. M.; FRANCO, D. F.; QUIRINO, W. G.; RODRIGUES, J. S. M.; FREIRE, R. O.; FREITAS-MARQUES, M. B.; ARAÚJO, N. R. S.; YOSHIDA, M. I.; SEBASTIÃO, R. C. O.; PINHEIRO, C. B.; MACHADO, L. O. M.; MACHADO, F. C. Thermal, kinetic of decomposition, theoretical and experimental photoluminescent studies of two Eu³⁺-betadiketonate containing the 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine ancillary ligand: Preparation of two efficient OLEDs devices. **Optical Materials**, vol. 154, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115672>.

QUIRINO, W. G. Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β-dicetonatos de terras-raras. 2007. Tese (Doutorado em Física), Instituto de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

RAVARO, L. P.; ZANONI, K. P. S.; DE CAMARGO, A. S. S. Luminescent Copper(I) complexes as promising materials for the next generation of energy-saving OLED devices. **Energy Reports**, vol. 6, p. 37–45, 2020. DOI 10.1016/j.egy.2019.10.044.

ROBERT, H. M.; USHA, D.; AMALANATHAN, M.; GEETHA, R. R. J.; MARY, M. S. M. Spectroscopic (IR, Raman, UV, NMR) characterization and investigation of reactive properties of pyrazine-2-carboxamide by anti-bacterial, anti-mycobacterial, Fukui function, molecular docking and DFT calculations. **Chemical Data Collections**, vol. 30, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100583>.

RODELLA, F.; BAGNICH, S.; DUDA, E.; MEIER, T.; KAHLE, J.; ATHANASOPOULOS, S.; KÖHLER, A.; STROHRIEGL, P. High Triplet Energy Host Materials for Blue TADF OLEDs—A Tool Box Approach. **Frontiers in Chemistry**, vol. 8, p. 1–16, 2020. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00657>.

SAEED, A.; ALSHAHRIE, A.; SALAH, N. Fabrication of highly efficient organic light-emitting diode based on dysprosium-incorporated tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, vol. 31, no. 24, p. 22179–22189, 2020. DOI 10.1007/s10854-020-04721-9.

SAFDAR, M.; GHAZY, A.; LASTUSAARI, M.; KARPPINEN, M. Lanthanide-based inorganic-organic hybrid materials for photon-upconversion. **Journal of Materials Chemistry C**, vol. 8, no. 21, p. 6946–6965, 2020. <https://doi.org/10.1039/d0tc01216e>.

SCHLINGMAN, K.; CHEN, Y.; CARMICHAEL, R. S.; CARMICHAEL, T. B. 25 Years of Light-Emitting Electrochemical Cells: A Flexible and Stretchable Perspective. **Advanced Materials**, vol. 33, no. 21, p. 1–20, 2021. <https://doi.org/10.1002/adma.202006863>.

SEYFI, S.; ALIZADEH, R.; GANJI, M. D.; AMANI, V. Molecular, electronic structure and spectroscopic properties of 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine and HgI₂ complex: Experimental and DFT investigations. **Vacuum**, vol. 139, p. 9–22, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.02.002>.

SHAHRIM, N. A.; AHMAD, Z.; WONG AZMAN, A.; FACHMI BUYS, Y.; SARIFUDDIN, N. Mechanisms for doped PEDOT:PSS electrical conductivity improvement. **Materials Advances**, vol. 2, no. 22, p. 7118–7138, 2021. <https://doi.org/10.1039/d1ma00290b>.
SHEN, Y.; KUDDER, D. D.; NAQUIN, C. A.; HESTERBERG, T. W.; KUSMIERZ, C.; HOLLIDAY, B. J.; SLINKER, J. D. Improving light-emitting electrochemical cells with ionic additives. **Applied Physics Letters**, vol. 102, no. 20, 2013. <https://doi.org/10.1063/1.4807674>.

SIENKIEWICZ-GROMIUK, J.; RZĄCZYŃSKA, Z. Structural, thermal, and spectral investigations of the lanthanide(III) biphenyl-4,4'-dicarboxylates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol. 112, no. 2, p. 877–884, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2590-1>.

SMIRNOVA, K. S.; IVANOVA, E. A.; POZDNYAKOV, I. P.; RUSSKIKH, A. A.; ELTSOV, I. V.; DOTSENKO, V. V.; LIDER, E. V. 2D polymeric lanthanide(III) compounds based on novel bright green emitting enaminone ligand. **Inorganica Chimica Acta**, vol. 542, no. March, p. 121107, 2022. DOI 10.1016/j.ica.2022.121107.

STROPPA, P. H. F.; MARTINS, J. S.; DIAS, R. C.; SALLA, C. A. M.; BECHTOLD, I. H.; LEGNANI, C.; FRAGNEAUD, B.; QUIRINO, W. G.; DAVID DA SILVA, A. High efficient Light-Emitting Electrochemical Cells based on ionic liquids 1,2,3-triazolium. **Organic Electronics**, vol. 73, no. December 2018, p. 172–181, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.05.043>.

SUN, P. P.; DUAN, J. P.; LIH, J. J.; CHENG, C. H. Synthesis of new europium complexes and their application in electroluminescent devices. **Advanced Functional Materials**, vol.

13, no. 9, p. 683–691, 2003. <https://doi.org/10.1002/adfm.200304378>.

TANG, S.; EDMAN, L. Light-Emitting Electrochemical Cells: A Review on Recent Progress. **Topics in Current Chemistry**, vol. 374, no. 4, p. 1–21, 2016. <https://doi.org/10.1007/s41061-016-0040-4>.

TAYDAKOV, I. V.; AKKUZINA, A. A.; AVETISOV, R. I.; KHOMYAKOV, A. V.; SAIFUTYAROV, R. R.; AVETISSOV, I. C. Effective electroluminescent materials for OLED applications based on lanthanide 1.3-diketonates bearing pyrazole moiety. **Journal of Luminescence**, vol. 177, p. 31–39, 2016. DOI 10.1016/j.jlumin.2016.04.017.

TERMA, S.; KOMPLEKS, D. Synthesis, Characterization and Thermal Properties of Two Novel Lanthanide 2, 2'-. vol. 40, no. 9, p. 999–1006, 2011. .

UTOCHNIKOVA, V. V.; KUZMINA, N. P. Photoluminescence of lanthanide aromatic carboxylates. **Russian Journal of Coordination Chemistry/Koordinatsionnaya Khimiya**, vol. 42, no. 10, p. 679–694, 2016. <https://doi.org/10.1134/S1070328416090074>.

UTOCHNIKOVA, Valentina V.; ASLANDUKOV, A. N.; VASHCHENKO, A. A.; GOLOVESHKIN, A. S.; ALEXANDROV, A. A.; GRZIBOVSKIS, R.; BÜNZLI, J. C. G. Identifying lifetime as one of the key parameters responsible for the low brightness of lanthanide-based OLEDs. **Dalton Transactions**, vol. 50, no. 37, p. 12806–12813, 2021. <https://doi.org/10.1039/d1dt02269e>.

WANG, H.; WEN, R. M.; HU, T. L. Two series of lanthanide metal-organic frameworks constructed from crown-ether-like secondary building units. **European Journal of Inorganic Chemistry**, no. 7, p. 1185–1191, 2014. <https://doi.org/10.1002/ejic.201301324>.

WANG, S.; ZHANG, B.; HOU, Y.; DU, C.; WU, Y. A highly pure red luminescent europium(iii) complex with a Schiff base zinc(ii) complex as a neutral ligand. **Journal of Materials Chemistry C**, vol. 1, no. 3, p. 406–409, 2013. <https://doi.org/10.1039/c2tc00279e>.

WONG, H. Y.; LO, W. S.; CHAN, W. T. K.; LAW, G. L. Mechanistic Investigation of Inducing Triboluminescence in Lanthanide(III) β -Diketonate Complexes. **Inorganic Chemistry**, vol. 56, no. 9, p. 5135–5140, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00273>.

WONG, M. Y.; ZYSMAN-COLMAN, E. Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes. **Advanced Materials**, vol. 29, no. 22, 2017. <https://doi.org/10.1002/adma.201605444>.

XIA, Y.; DAI, S. Review on applications of PEDOTs and PEDOT:PSS in perovskite solar cells. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, vol. 32, no. 10, p. 12746–12757, 2021. DOI 10.1007/s10854-020-03473-w.

XU, H.; YIN, K.; HUANG, W. Highly improved electroluminescence from a series of novel Eu(III) complexes with functional single-coordinate phosphine oxide ligands: Tuning the intramolecular energy transfer, morphology, and carrier injection ability of the complexes. **Chemistry - A European Journal**, vol. 13, no. 36, p. 10281–10293, 2007. <https://doi.org/10.1002/chem.200700678>.

YADAV, S.; MITTAL, P.; NEGI, S. Recent advancements over a decade for organic light-emitting diodes: from structural diversity, role of layers, colour emission, material classification, performance improvement, fabrication to applications. **Bulletin of Materials Science**, vol. 45, no. 3, 2022. DOI 10.1007/s12034-022-02680-x.

YI, S.; YAO, M.; WANG, J.; CHEN, X. Highly luminescent and stable lyotropic liquid crystals based on a europium β -diketonate complex bridged by an ethylammonium cation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, vol. 18, no. 39, p. 27603–27612, 2016. <https://doi.org/10.1039/c6cp05940f>.

YUMUSAK, C.; ABBAS, M.; SARICIFTCI, N. S. Optical and electrical properties of electrochemically doped organic field effect transistors. **Journal of Luminescence**, vol. 134, p. 107–112, 2013. DOI 10.1016/j.jlumin.2012.09.003.

ZHAI, H.; CHEN, Q.; YILMAZ, M.; WANG, B. Enhancing Aqueous Carbonation of Calcium Silicate through Acid and Base Pretreatments with Implications for Efficient Carbon Mineralization. 2023. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c03942>.

ZHANG, Q.; HU, S. X.; QU, H.; SU, J.; WANG, G.; LU, J. B.; CHEN, M.; ZHOU, M.; LI, J. Pentavalent Lanthanide Compounds: Formation and Characterization of Praseodymium(V) Oxides. **Angewandte Chemie - International Edition**, vol. 55, no. 24, p. 6896–6900, 2016. <https://doi.org/10.1002/anie.201602196>.

ZHANG, Y.; YANG, J.; LI, G. D.; ZHANG, F.; CHEN, J. S. Synthesis, structures and photoluminescence of two Er(III) coordination polymers. **Journal of Coordination Chemistry**, vol. 61, no. 6, p. 945–955, 2008. <https://doi.org/10.1080/00958970701411361>.

ZHAO, X. H.; HUANG, K. L.; LIU, Z. G.; JIAO, F. P.; LI, Z. J.; HU, S. Q. Synthesis and luminescent properties of Eu(III) complexes of 2-thienyltrifluoroacetate, terephthalic acid and trioctylphosphine oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 437, no. 1–2, p. 254–259, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.07.094>.

ZHENG, Z.; WANG, J.; LIU, H.; CARDUCCI, M. D.; PEYGHAMBARIAN, N.; JABBOURB, G. E. A triboluminescent europium(III) complex. **Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications**, vol. 58, no. 1, p. m50–m52, 2002. <https://doi.org/10.1107/S0108270101016432>.

ZHOU, J.; YAN, S.; YUAN, D.; ZHENG, X.; LI, L.; JIN, L. Structural diversity of lanthanide coordination polymers with 2,2'-biquinoline-4,4'-dicarboxylate. **CrystEngComm**, vol. 11, no. 12, p. 2640–2649, 2009. <https://doi.org/10.1039/b911100j>.

ZIEKHRÜ, M.; PHUCHO, T.; INDIRA DEVI, M. Theoretical computation of interaction parameters for the complexation of GSH with Pr(III) and Mg(II) in solution: Analysis of their reaction dynamics and thermodynamic characters. **Journal of the Indian Chemical Society**, vol. 98, no. 12, p. 100232, 2021. DOI 10.1016/j.jics.2021.100232.

ANEXO A – Artigo publicado em periódico

Optical Materials 154 (2024) 115672



Contents lists available at ScienceDirect

Optical Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/optmat

Research Article

Thermal, kinetic of decomposition, theoretical and experimental photoluminescent studies of two Eu^{3+} -betadiketonate containing the 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine ancillary ligand: Preparation of two efficient OLEDs devices

Eduarda C. Queiroz^a, Lippy F. Marques^{b,*,**}, Giovanni R. Carvalho^d, Emmanuel M. Gomes^b, Douglas F. Franco^c, Welber G. Quirino^d, Jocelia S.M. Rodrigues^e, Ricardo O. Freire^e, Maria B. Freitas-Marques^f, Natália R.S. Araújo^g, Maria I. Yoshida^g, Rita C.O. Sebastião^g, Carlos B. Pinheiro^h, Lucas O.M. Machado^h, Flavia C. Machado^{a,*}

^a Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 36036-330, Brazil

^b Grupo de Química de Coordenação e Espectroscopia de Lantanídeos (GQCEL), Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 20550-013, Brazil

^c Laboratório de Vidros Especiais (LAVIE) e Materiais Fotônicos (LAMF), Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica (DAFQI), Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, SP, 14800-900, Brazil

^d Grupo de Nanociência e Nanotecnologia (NANO), Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 36036-330, Brazil

^e Pople Computational Chemistry, Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 49100-000, Brazil

^f Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 37130-001, Brazil

^g Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil

^h Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Photophysical properties
Diketonate complexes
Lanthanides
OLEDs

ABSTRACT

The Eu^{3+} -betadiketonate coordination compounds are intensively studied due to their intense photoluminescence, which places them as promising materials with different applications, such as ammunition markers, biological sensors, and mainly as electroluminescent materials in *Organic Light Emitting Diodes* (OLEDs). This work reports the synthesis, thermal and kinetic study, crystal structures, experimental and theoretical photoluminescence analysis of two new Eu^{3+} -betadiketonates of general formula $[\text{Eu}(\text{tta})_2(5,5\text{-dmbpy})]$ 1 and $[\text{Eu}(\text{btfa})_2(5,5\text{-dmbpy})]$ 2, where Htta = 4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione, Hbtfa = 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione and 5,5'-dmbpy = 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine. Photoluminescence spectroscopy data revealed that the compounds can be sensitized directly by the metal ion or through of the excitation of the excited states of the ligand system. Due to the high quantum efficiencies found for both complexes, they were used in the preparation of two OLED devices, with these devices exhibiting excellent efficiency and color purity, making them well-suited for organic electronic applications.

1. Introduction

Since the emergence of OLED technology, the development and research surrounding these devices have significantly progressed. Owing to their rich colors, potential for use in flexible displays, high resolution, faster response time, and slim profile, OLEDs find applications in TVs, smartphones, and various other display technologies [1–3].

Currently, OLEDs are commercially available and are manufactured using vacuum deposition methods. This deposition method holds a key advantage as it allows for the direct creation of intricate multilayer devices with uniform thickness [2,4]. However, there is still a need for further optimization and increased efficiency of OLEDs to effectively compete with other display technologies [1–3].

Due to their remarkable attributes such as high luminescence,

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: lippymarquesuerj@gmail.com (L.F. Marques), flavia.machado@ufjf.br (F.C. Machado).

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115672>

Received 16 March 2024; Received in revised form 24 May 2024; Accepted 11 June 2024

0925-3467/© 2024 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.