



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

LIZANDRA LETICIA LOPES DE SOUZA MELO

**Intensificação da luminescência e estudo da fotoestabilidade de complexos
de samário e európio sintetizados via micro-ondas**

Recife

2020

LIZANDRA LETICIA LOPES DE SOUZA MELO

**Intensificação da luminescência e estudo da fotoestabilidade de complexos
de samário e európio sintetizados via micro-ondas**

Dissertação submetida ao Departamento de Química Fundamental na Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de mestre em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

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

Recife

2020

Catalogação na fonte
Bibliotecária Mariana de Souza Alves CRB4-2105

M528i Melo, Lizandra Letícia Lopes de Souza

Intensificação da luminescência e estudo da fotoestabilidade de complexos de samário e európio sintetizados via micro-ondas / Lizandra Letícia Lopes de Souza Melo. – 2020.

142f.: il., fig., tab.

Orientadora: Simone Maria da Cruz Gonçalves.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Química, Recife, 2020.

Inclui referências e apêndices.

1. Química Inorgânica. 2. Luminescência. 3. Fotoestabilidade. 4. Complexos. I. Gonçalves, Simone Maria da Cruz. (orientadora) II. Título.

546

CDD (22. ed.)

UFPE-CCEN 2020-186

LIZANDRA LETICIA LOPES DE SOUZA MELO

**INTENSIFICAÇÃO DA LUMINESCÊNCIA E ESTUDO DA
FOTOESTABILIDADE DE COMPLEXOS DE SAMÁRIO E EURÓPIO
SINTETIZADOS VIA MICRO-ONDAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 29/01/2020

BANCA EXAMINADORA

Profa. Simone Maria da Cruz Gonçalves (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

Profa. Rosa Maria Souto Maior
Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

Profa. Daniela Maria do Amaral Ferraz Navarro
Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

- Dedico à Deus por me guiar nas minhas decisões e me proporcionar tudo que tenho hoje na vida e por todas as pessoas que colocou no meu caminho.
- Aos meus pais, Maria Edilene e Wilson por toda educação e incentivo dado.
- À minha família, por sempre acreditar em mim, em especial a meu primo Bruno e à minha prima Deyse por aguentarem meus estresses e desabafos devido às coisas da faculdade.
- Às minhas irmãs Kátia e Wilma, por todos os momentos que compartilhamos juntas.
- À Gerson Castro, pela parceria, por ter paciência comigo e suportar meus dias de estresse. Sou grata por sempre me aconselhar a fazer as escolhas certas e me inspirar a ser uma pessoa independente e profissional.
- À Profa. Dra. Simone Gonçalves, por além de orientadora, ser amiga, por se preocupar com meus problemas e querer sempre ajudar, me contagiando com seu bom humor e sua alegria de viver.
- Aos colegas do LOM, Laboratório de Organometálicos, por toda contribuição científica deste trabalho.
- A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para eu estar onde estou hoje.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dr. Simone M^a. C. Gonçalves, pela orientação e por todo conhecimento passado durante este tempo no laboratório.

Ao Prof. Dr. Alfredo Mayall Simas, por toda contribuição científica na realização deste trabalho.

Aos integrantes do LOM, Laboratórios de Organometálicos, em especial à Gerson Castro, pela parceria neste trabalho e por suas contribuições para o entendimento das análises de RMN.

Aos funcionários do DQF, em especial, à Eliete, pela disposição em ajudar para a análise de Ressonância Magnética Nuclear.

À Central Analítica do Departamento de Química Fundamental pelas análises necessárias para a caracterização estrutural dos complexos sintetizados nesta monografia.

Ao Land-Fóton, Laboratório Associado de Nanodispositivos Fotônicos, em especial ao Prof Petrus pela utilização dos equipamentos para medir a fotoestabilidade e à Felipe por todo ensinamento nos experimentos.

Ao LES, Laboratório de Eletrossíntese Orgânica, em especial ao Prof. Dr. Marcelo Navarro pela utilização do UV-Vis e a Brenand por todo ensinamento no uso do equipamento.

Ao PNC, Laboratório de Polímeros não Convencionais, em particular ao Prof. Dr. Celso pinto pela autorização do uso dos equipamentos do laboratório e ao bacharel Edson por todo ensinamento para uso do espectrômetro de Infravermelho.

Ao LCCQS, Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície da UFPB, em especial ao Prof. Dr. Wagner Faustino pelas análises de fluorescência.

Ao CEMENE e ao BSTR pelas medidas fotofísicas dos complexos.

Ao CETENE, em especial, à Dra. Julia Campos, pelas análises de MALDI-TOF/MS.

Aos órgãos financiadores deste trabalho, PRONEX – Facepe, CNPq, CAPES.

RESUMO

Nesta dissertação, uma abordagem comparativa foi feita em termos de rendimentos globais, tempo decorridos de síntese e volume de solvente utilizado para duas rotas sintéticas. Inicialmente, foi realizada a síntese do um complexo totalmente misto K[Sm(DBM,NTA,BTFA,TTA)] por duas rotas sintéticas: (i) assistida por micro-ondas e (ii) rota rápida desenvolvida pelo nosso grupo adaptada para complexos quaternários. A síntese via micro-ondas mostrou-se mais simples, rápida e verde como método para obter o complexo de ligantes mistos usando menor volume de solvente e duração de 15 minutos ao invés de 4 dias. Além disso, o rendimento global aumentou de 30% para 66% para a metodologia assistida por micro-ondas. Em seguida, foram investigadas as propriedades de luminescência de quatro complexos tetrakis de samário diferentes e do complexo quaternário misto sintetizado com o intuito de testar e validar a conjectura desenvolvida no grupo. O rendimento quântico medido do complexo K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)] foi de 7,8%, apresentando um aumento relativo de 383% quando comparado à média dos rendimentos quânticos dos quatro complexos tetrakis correspondentes, que é de 1,6%. Na segunda parte da dissertação investigamos a estabilidade fotofísica sob as radiações UVA, UVB e UVC de complexos tetrakis com contrá-íons diferentes, sendo dois cátions inorgânicos (K^+ e Na^+) e dois orgânicos (BMIm $^+$ e P6,6,6,14 $^+$). Adicionalmente, avaliamos o efeito de diversos solventes na fotoestabilidade do complexo BMIm[Eu(BTFA)4] correlacionando com dados fotofísicos e com o efeito do par iônico em solução. Os resultados mostraram que os complexos com a maior e menor fotodegradação foram Phos[Eu(BTFA)4] e Na[Eu(BTFA)4], indicando uma relação com o tamanho do cátion. Em relação aos solventes, podemos observar que em polaridades maiores, onde não há a presença do efeito do par iônico, os valores para a eficiência quântica são baixos e as fotoestabilidades altas, o que pode indicar uma modificação estrutural do complexo em solução.

Palavras-chave: Luminescência. Fotoestabilidade. Complexos. Micro-ondas.

ABSTRACT

In this work, a comparative approach was made in terms of overall yields, elapsed time of synthesis and volume of solvent used for two synthetic routes. Initially, we synthesized a totally mixed complex K[Sm(DBM,NTA,BTFA,TTA)] by: (i) microwave-assisted synthesis and (ii) fast synthesis which was developed by our research group and adapted for quaternary complexes. The microwave-assisted synthesis was simpler, faster and greener as a method to obtain the mixed-ligand complex using less solvent volume and time of 15 minutes instead of 4 days. Moreover, overall yield increased from 30% to 66% for microwave-assisted methodology. Then, the luminescence properties of four different tetrakis samarium complexes and the synthesized mixed quaternary complex were investigated in order to test and validate a conjecture developed in our research group. The measured quantum yield of the K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)] complex was 7.8%, a relative increase of 383% when compared to the average of the quantum yields of the four corresponding tetrakis complexes which was 1.6%. In the second part of this work, we investigated the photophysical stability under UVA, UVB and UVC radiation of tetrakis complexes with different counterions, two inorganic (K⁺ and Na⁺) and two organic (BMIm⁺ e P6,6,6,14⁺) cations. Additionally, we evaluated the effect of several solvents on the photostability of the BMIm[Eu(BTFA)₄] complex correlating with photophysical data and the effect of the ionic pair in solution. The results showed that the complexes with the highest and lowest photodegradation were Phos[Eu(BTFA)₄] and Na[Eu(BTFA)₄], indicating a relationship with cation size. Regarding the solvents, we can observe that in higher polarities, where there is no presence of the ionic pair effect, the values for quantum efficiency and photostability are low and high, respectively. This outcome may indicate a structural modification of the complex in solution.

Keywords: Luminescence. Photostability. Complexes. Microwave.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação do processo de transferência de energia nos mecanismos (a), (b) e (c). CIS significa cruzamento intersistema, TE é transferência de energia e RT é retrotransferência .	25
Figura 2- Estrutura de ligantes, 4, 4, 4-trifluoro-1-fenilbutano-1,3-diona (HBTFA), 1,3-difenilpropano-1, 3-Diona (HDBM), 4, 4, 4-trifluoro-1-(naftalen-2-il) butano-1,3-diona (HNTA), e 4, 4, 4-trifluoro-1-(tiofen-2-il) butano-1,3-diona (HTTA).....	30
Figura 3- Reações envolvidas na preparação do complexo K[Sm (DBM, NTA, BTFA, TTA)]; Esquema 1- síntese convencional e esquema 2- síntese assistida por micro-ondas.	31
Figura 4- Espectro de ^1H RMN do complexo K[Sm(DBM,NTA,BTFA,TTA)] via convencional.....	32
Figura 5- Espectro de ^1H RMN do complexo K[Sm(DBM,NTA,BTFA,TTA)] via micro-ondas.	32
Figura 6 - Espectro de infravermelho do complexo K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)].	33
Figura 7- Espectros de emissão para todos os complexos sintetizados neste trabalho. Todos os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e na concentração de $5,00 \times 10^{-5}\text{M}$ em clorofórmio. ..	35
Figura8- Espectros de infravermelho dos complexos K[Eu(BTFA) ₄], Na[Eu(BTFA) ₄], BMim[Eu(BTFA) ₄] e Phos[Eu(BTFA) ₄].....	39
Figura 9- Estrutura dos contra-íons orgânicos imidazólio e fosfônio respectivamente.	40
Figura 10- Espectros de RMN de ^1H dos complexos K[Eu(BTFA) ₄] e Na[Eu(BTFA) ₄].	41
Figura 11- Espectro de RMN de ^1H do complexo [Phos][Eu(BTFA) ₄].	42
Figura 12- Curvas de emissão do complexo K[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio após diferentes doses de irradiação UVA.	43
Figura 13- Curvas de emissão da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do complexo Na[Eu(BTFA) ₄] e Phos[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio após diferentes doses de irradiação UVA.....	44
Figura 14- Curvas I/I ₀ em função das doses acumuladas de UVA para os complexos Na[Eu(BTFA) ₄], K[Eu(BTFA) ₄], BMIm[Eu(BTFA) ₄] e Phos[Eu(BTFA) ₄]	45
Figura 15- Espectros de fotoestabilidade sob as radiações UVA, UVB e UVC do complexo [BMIm][Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio (à direita); Gráficos dos máximos de intensidade em função da dose em ambas as lâmpadas (à esquerda).	47
Figura 16- Curvas I/I ₀ em função das doses acumuladas de UVA para o BMIm[Eu(BTFA) ₄] nos solventes- benzeno, clorofórmio, acetonitrila, diclorometano e clorofórmio.....	48

Figura 17- Curvas I/I ₀ em função das doses acumuladas de UVB para o BMIm[Eu(BTFA) ₄] nos solventes- benzeno, clorofórmio, acetonitrila, diclorometano e clorofórmio.....	49
Figura 18- Espectros de RMN de ¹ H (400 MHz) do complexo [BMIm][Eu(BTFA) ₄] em diferentes solventes. Benzeno (preto), clorofórmio (vermelho), diclorometano (verde), acetona (azul) e acetonitrila (roxo).	51
Figura 19- Espectro ROESY ¹ H- ¹ H do complexo [BMIm][Eu(BTFA) ₄] em Benzeno- <i>d</i> ₆	52
Figura 20- Espectro ROESY ¹ H- ¹ H do complexo [BMIm][Eu(BTFA) ₄] em diclorometano- <i>d</i> ₂	53
Figura 21- Espectro de excitação do complexo [Eu(BTFA) ₄][MBIm], em acetona.	55
Figura 22- Espectro de excitação do complexo K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)]; comprimento de onda máximo de $\lambda=377$ nm.....	71
Figura 23- Espectro de excitação do complexo K[Sm(TTA) ₄]; comprimento de onda máximo de $\lambda=375$ nm.....	71
Figura 24- Espectro de excitação do complexo K[Sm(BTFA) ₄]; comprimento de onda máximo de $\lambda=364$ nm.	72
Figura 25- Espectro de excitação do complexo K[Sm(NTA) ₄]; comprimento de onda máximo de $\lambda=360$ nm.....	72
Figura 26- Espectro de excitação do complexo K[Sm(DBM) ₄]; Comprimento de onda máximo de $\lambda=390$ nm. O espetro é ruidoso devido a baixa luminescência.	73
Figura 27- Espectro de emissão do complexo K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)]K ; Comprimento de onda de excitação máximo de $\lambda=377$ nm; com absorbância A = 0,19790.....	74
Figura 28- Espectro de emissão do complexo K[Sm(TTA) ₄]; comprimento de onda de excitação de $\lambda=375$ nm; com absorbância A = 0,18939.	74
Figura 29- Espectro de emissão do complexo K[Sm(BTFA) ₄]; comprimento de onda de excitação em $\lambda=364$ nm; com absorbância A = 0,02807.....	75
Figura 30- Espectro de emissão do complexo K[Sm(NTA) ₄] ; comprimento de onda de excitação de $\lambda=360$ nm, com absorbância A = 0,15535.....	75
Figura 31- Espectro de emissão do complexo K[Sm(DBM) ₄]; comprimento de onda de excitação de $\lambda=390$ nm, com absorbância A = 0,002769.....	76
Figura 32- Curva de tempo de vida do complexo K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)].....	77
Figura 33- Curva de tempo de vida do complexo K[Sm(TTA) ₄].	77

Figura 34- Curva de tempo de vida do complexo K[Sm(BTFA) ₄].	78
Figura 35- Espectros de absorção dos espectros K[Sm(DBM) ₄] (preto), K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)] (laranja), K[Sm(BTFA) ₄] (azul), K[Sm(TTA) ₄] (verde), e K[Sm(NTA) ₄] (vermelho). Os asteriscos indicam as frequências correspondentes ao máximo no espectro de excitação dos respectivos complexos.	79
Figura 36- Espectro de excitação da Replicata 1 do padrão Rodamina B. Comprimento de onda máximo de $\lambda = 355$ nm.	80
Figura 37- Espectro de excitação da Replicata 2 do padrão Rodamina B. Comprimento de onda máximo de $\lambda = 355$ nm	80
Figura 38- Espectro de emissão da replicata 1 do padrão Rodamina B. Absorbância $A_S = 0,21011..$	81
Figura 39- Espectro de emissão da replicata 2 do padrão Rodamina B. Absorbância $A_S = 0,22674..$	81
Figura 40- Espectros de absorção das replicatas do padrão rodamina B. Replicata 1 (preto) e replicata 2 (vermelho). Os asteriscos indicam as frequências correspondentes aos máximos nos respectivos espectros de excitação das replicatas.....	82
Figura 41- Espectro de infravermelho do complexo K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)]. Adquirido em pastilha de KBr- $\nu = C-H$ 3027 cm ⁻¹ , $\nu = C=O$ 1634 cm ⁻¹ , $\nu = C=O$ 1612 cm ⁻¹ , $\nu = C=O$ 1596 cm ⁻¹ , $\nu = C-F$ 1196 cm ⁻¹ , $\nu = C-F$ 1176 cm ⁻¹	83
Figura 42- Espectro de infravermelho do complexo K[Sm(TTA) ₄]. Adquirido em pastilhas de KBr- $\nu = C-H$ 3060 cm ⁻¹ , $\nu = C=O$ 1618 cm ⁻¹ , $\nu = C-F$ 1143 cm ⁻¹	83
Figura 43- Espectro de infravermelho do complexo K[Sm(BTFA) ₄]. Adquirido em pastilhas de KBr- $\nu = C-H$ 3054 cm ⁻¹ , $\nu = C=O$ 1612 cm ⁻¹ , $\nu = C-F$ 1141 cm ⁻¹	84
Figura 44- Espectro de infravermelho do complexo k[Sm(NTA) ₄]. Adquirido em pastilhas de KBr- $\nu = O-H$ 3609-3363 cm ⁻¹ , $\nu = C-H$ 3093 cm ⁻¹ , $\nu = C=O$ 1606 cm ⁻¹ , $\nu = C-F$ 1134 cm ⁻¹	84
Figura 45- Espectro de infravermelho do complexo K[Sm(DBM) ₄]. Adquirido em pastilhas de KBr- $\nu = C-H$ 3065-3013 cm ⁻¹ , $\nu = C=O$ 1617 cm ⁻¹	85
Figura 46- Espectro de ¹ H RMN do ligante livre DBM. Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em CDCl. δ 16,91(S,OH), δ 7,97-7,95 (D, Ar), δ 7,53-7,42(T, Ar), δ 6,82 (S,CH) , δ 4,58 (CH ₂).	86
Figura 47- Espectro de ¹ H RMN do ligante livre NTA. Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em CDCl. δ 15,24(s,OH) 8,53-7,59 (m, Ar.), δ 6,72 (s, CH).	86
Figura 48- Espectro de ¹ H RMN do ligante BTFA livre. Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em CDCl. δ 7,95-7,94 (D, Ar), δ 7,65–7,49(T, Ar), δ 6,58 (S,CH)	87

Figura 49- Espectro de ^1H RMN do ligante TTA livre. Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em CDCl_3 . δ 7,82-7,74 (D, Tio), δ 7,17 (T, Tio), δ 6,43 (S,CH), δ 3,34 (S,CH ₂).....	87
Figura 50- Espectro de RMN de ^1H do complexo K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)] pela síntese convencional. Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em CDCl_3 , δ 8,49-7,09 (m, Ar.), δ 6,98 (s, CH do TTA), δ 6,85 (s, CH do BTFA).....	88
Figura 51- Espectro de RMN de ^1H do complexo K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)] pela síntese assistida por micro-ondas. Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em CDCl_3 , δ 7,27 (s, CH do DBM), δ 8,53-7,42 (m, Ar.), δ 6,99 (s, CH do BTFA), δ 6,87 (s, CH do TTA), δ 6,73 (s, CH do NTA)	88
Figura 52- Espectro de RMN de ^1H do complexo K[Sm(TTA) ₄]. Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em CDCl_3 , δ 7,79-7,55 (m, Ar.), δ 7,10 (s, CH).....	89
Figura 53 - Espectro de RMN de ^1H do complexo K[Sm(BTFA) ₄]. Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em CDCl_3 , δ 7,84-7,24 (m, Ar.), δ 7,05 (s,CH).....	89
Figura 54- Espectro de RMN de ^1H do complexo K[Sm(NTA) ₄]. Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em CDCl_3 , δ 8,37-7,46 (m, Ar.), δ 8,21 (s, CH).....	90
Figura 55- Espectro de RMN de ^1H do complexo K[Sm(DBM) ₄]. Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em CDCl_3 , δ 16,83 (s, CH), δ 7,98-6,49 (m, Ar.)	90
Figura 56- Espectro de excitação do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄] em benzeno; com máximo de excitação em $\lambda= 365$ nm.....	91
Figura 57- Espectro de excitação do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄], em clorofórmio; com máximo de excitação em $\lambda= 366$ nm.....	91
Figura 58- Espectro de excitação do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄], em diclorometano; com máximo de excitação em $\lambda= 366$ nm.....	92
Figura 59- Espectro de excitação do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄], em acetona ; com máximo de excitação em $\lambda= 363$ nm.....	92
Figura 60- Espectro de excitação do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄], em acetonitrila; com máximo de excitação em $\lambda= 366$ nm.....	93
Figura 61- Espectro de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄] em benzeno; com máximo de emissão em $\lambda= 611$ nm.....	94
Figura 62- Espectro de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄], em clorofórmio; com máximo de emissão em $\lambda= 611$ nm.....	94

Figura 63- Espectro de emissão do complexo [BMim][Eu(BTFA) ₄], em diclorometano; com máximo de emissão em $\lambda= 611$ nm.....	95
Figura 64- Espectro de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄] em acetona; com máximo de emissão em $\lambda= 611$ nm.....	95
Figura 65- Espectro de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄] em acetonitrila; com máximo de emissão em $\lambda= 611$ nm.....	96
Figura 66- Espectro de tempo de vida do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄] em benzeno, com máximo de excitação e emissão em $\lambda= 365$ nm e $\lambda= 611$ nm, respectivamente.....	97
Figura 67- Espectro de tempo de vida do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio, com máximo de excitação e emissão em $\lambda= 366$ nm e $\lambda= 611$ nm, respectivamente.....	97
Figura 68- Espectro de tempo de vida do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄] em diclorometano, com máximo de excitação e emissão em $\lambda= 366$ nm e $\lambda= 611$ nm, respectivamente.....	98
Figura 69- Espectro de tempo de vida do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], em acetona, com máximo de excitação e emissão em $\lambda= 363$ nm e $\lambda= 611$ nm, respectivamente.....	98
Figura 70- Espectro de tempo de vida do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄] em acetonitrila, com máximo de excitação e emissão em $\lambda= 366$ nm e $\lambda= 611$ nm, respectivamente.....	99
Figura 71- Curvas de emissão do complexo K[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio após diferentes doses de irradiação UVA.	100
Figura 72- Curvas de emissão do complexo Na[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio após diferentes doses de irradiação UVA.	100
Figura 73- Curvas de emissão do complexo Na[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio após diferentes doses de irradiação UVB.....	101
Figura 74- Curvas de emissão do complexo Na[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio após diferentes doses de irradiação UVC.....	101
Figura 75- Curvas de emissão do complexo Phos[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio após diferentes doses de irradiação UVA.	102
Figura 76- Curvas de emissão do complexo Phos[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio após diferentes doses de irradiação UVB.....	102
Figura 77- Curvas de emissão do complexo Phos[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio após diferentes doses de irradiação UVC.....	103
Figura 78- Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio após diferentes doses de irradiação UVA.....	103

Figura 79- Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio após diferentes doses de irradiação UVB.....	104
Figura 80- Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio após diferentes doses de irradiação UVC.....	104
Figura 81- Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄] em Acetonitrila após diferentes doses de irradiação UVA.....	105
Figura 82- Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄] em Acetonitrila após diferentes doses de irradiação UVB.....	105
Figura 83- Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄] em Acetonitrila após diferentes doses de irradiação UVC.....	106
Figura 84- Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄] em Acetona após diferentes doses de irradiação UVA.	106
Figura 85- Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄] em Acetona após diferentes doses de irradiação UVB.....	107
Figura 86- Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄] em Acetona após diferentes doses de irradiação UVC.....	107
Figura 87- Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄] em Diclorometano após diferentes doses de irradiação UVA.....	108
Figura 88- Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄] em diclorometano após diferentes doses de irradiação UVB.....	108
Figura 89- Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄] em diclorometano após diferentes doses de irradiação UVC.....	109
Figura 90- Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄] em benzeno após diferentes doses de irradiação UVA.	109
Figura 91- Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄] em benzeno após diferentes doses de irradiação UVB.....	110
Figura 92- Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA) ₄] em benzeno após diferentes doses de irradiação UVC.....	110
Figura 93- Variação do máximo do espectro de emissão do K[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVA.(Fit Exponencial).	111
Figura 94- Variação do máximo do espectro de emissão do Na[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVA.(Fit Exponencial).	111

Figura 95- Variação do máximo do espectro de emissão do Na[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVB.(Fit Exponencial).	112
Figura 96- Variação do máximo do espectro de emissão do Na[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVC.(Fit Exponencial).	112
Figura 97- Variação do máximo do espectro de emissão do Phos[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVA.(Fit exponencial).	113
Figura 98- Variação do máximo do espectro de emissão do Phos[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVB.(Fit Exponencial).	113
Figura 99 - Variação do máximo do espectro de emissão do Phos[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVC.(Fit Exponencial).	114
Figura 100- Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVA.(Fit Exponencial).	114
Figura 101- Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVB.(Fit Exponencial).	115
Figura 102- Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVC.(Fit Exponencial).	115
Figura 103- Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA) ₄] em Acetonitrila em função da dose de radiação UVA.(Fit Exponencial).	116
Figura 104- Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA) ₄] em Acetonitrila em função da dose de radiação UVB.(Fit Exponencial).	116
Figura 105- Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA) ₄] em Acetonitrila em função da dose de radiação UVC.(Fit Exponencial).	117
Figura 106- Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA) ₄] em Acetona em função da dose de radiação UVA.(Fit Exponencial).	117
Figura 107- Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA) ₄] em Acetona em função da dose de radiação UVB.(Fit Exponencial).	118
Figura 108- Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA) ₄] em Acetona em função da dose de radiação UVC.(Fit Exponencial).	118
Figura 109- Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA) ₄] em Diclorometano em função da dose de radiação UVA.(Fit Exponencial).	119
Figura 110- Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA) ₄] em Diclorometano em função da dose de radiação UVB.(Fit Exponencial).	119

Figura 111- Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA) ₄] em Diclorometano em função da dose de radiação UVC.(Fit Exponencial).	120
Figura 112- Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA) ₄] em Benzeno em função da dose de radiação UVB.(Fit Exponencial).	121
Figura 113- Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA) ₄] em Benzeno em função da dose de radiação UVC.(Fit Exponencial).	121
Figura 114- Supressão da luminescência do K[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVA.....	122
Figura 115- Supressão da luminescência do Na[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVA.....	122
Figura 116- Supressão da luminescência do Na[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVB.....	123
Figura 117- Supressão da luminescência do Na[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVC.....	123
Figura 118- Supressão da luminescência do Phos[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVA.....	124
Figura 119 - Supressão da luminescência do Phos[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVB.....	124
Figura 120- Supressão da luminescência do Phos[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVC.....	125
Figura 121- Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVA.....	125
Figura 122- Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVB.	126
Figura 123- Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA) ₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVC.	126
Figura 124- Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA) ₄] em Acetonitrila em função da dose de radiação UVA.	127
Figura 125- Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA) ₄] em Acetonitrila em função da dose de radiação UVB.	127
Figura 126- Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA) ₄] em Acetonitrila em função da dose de radiação UVC.	128

Figura 127- Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA)4] em Acetona em função da dose de radiação UVA.....	128
Figura 128- Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA)4] em Acetona em função da dose de radiação UVB.....	129
Figura 129- Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA)4] em Acetona em função da dose de radiação UVC.....	129
Figura 130- Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA)4] em Diclorometano em função da dose de radiação UVA.....	130
Figura 131- Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA)4] em Diclorometano em função da dose de radiação UVB.....	130
Figura 132- Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA)4] em Diclorometano em função da dose de radiação UVC.....	131
Figura 133- Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA)4] em Benzeno em função da dose de radiação UVA.....	131
Figura 134- Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA)4] em Benzeno em função da dose de radiação UVB.....	132
Figura 135- Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA)4] em Benzeno em função da dose de radiação UVC.....	132
Figura 136-Espectro de infravermelho do complexo K[Eu(BTFA)4]. Adquirido em pastilha de KBr- ν =C–H 3042 cm ⁻¹ , ν =C=O 1616 cm ⁻¹ , ν C–F 1136 cm ⁻¹	133
Figura 137- Espectro de infravermelho do complexo Na[Eu(BTFA)4]. Adquirido em pastilha de KBr- ν =C–H 3069 cm ⁻¹ , ν =C=O 1622 cm ⁻¹ , ν =C–F 1138 cm ⁻¹	133
Figura 138- Espectro de infravermelho do complexo [BMIm][Eu(BTFA)4]. Adquirido com pastilha KBr, – ν = C–H 3089 cm ⁻¹ , ν C=O 1618 cm ⁻¹ , ν = C–F 1134 e 1130 cm ⁻¹ , , ν = C–H ₂ 2850-2960 cm ⁻¹ , ν = C=N 1578 e1612 cm ⁻¹	134
Figura 139- Espectro de infravermelho do complexo Phos[Eu(BTFA)4]; Adquirido em pastilha de KBr, C–H (CH ₃) ν = 3068 cm ⁻¹ , C–H (CH ₂) ν = 2926-2855 cm ⁻¹ , C=O ν = 1624 cm ⁻¹ , C–F ν = 1134cm ⁻¹	134
Figura 140- Espectro de ¹ H RMN do contra-íon BMIIm ⁺ livre. Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em Clorofórmio- <i>d</i>	135
Figura 141- Espectro de ¹ H RMN do contra-íon Phos ⁺ livre. Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em Clorofórmio- <i>d</i>	135

Figura 142- Espectro de RMN de ^1H do complexo K[Eu(BTFA) ₄]. Adquirido em espetrômetro de 400 MHz em Acetona deuterada.....	136
Figura 143- Espectro de RMN de ^1H do complexo Na[Eu(BTFA) ₄]. Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em acetona deuterada.....	136
Figura 144- Espectro de RMN de ^1H do complexo Phos[Eu(BTFA) ₄]. Adquirido em espetrômetro de 400 MHz em acetona deuterada.....	137
Figura 145- Espectro de RMN de ^1H do complexo [BMIm][Eu(BTFA) ₄]. Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em Clorofórmio- <i>d</i>	137
Figura 146- Espectro de RMN de ^1H do complexo [BMIm][Eu(BTFA) ₄]. Adquirido em espetrômetro de 400 MHz em Acetonitrila deuterada.....	138
Figura 147- Espectro de RMN de ^1H do complexo [Eu(BTFA) ₄][BMIm]. Adquirido em espetrômetro de 400 MHz em Acetona deuterada.....	138
Figura 148- Espectro de RMN de ^1H do complexo [BMIm][Eu(BTFA) ₄]. Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em Diclorometano- <i>d</i> ₂	139
Figura 149- Espectro de RMN de ^1H do complexo [Eu(BTFA) ₄][BMIm]. Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em Benzeno- <i>d</i> ₆	139
Figura 150- Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em benzeno- <i>d</i> ₆	140
Figura 151- Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo [BMIm][Eu(BTFA) ₄], Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em clorofórmio- <i>d</i>	140
Figura 152- Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo [BMIm][Eu(BTFA) ₄], (diclorometano- <i>d</i> ₂ , 400 MHz).	141
Figura 153- Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], (acetona- <i>d</i> ₆ , 400 MHz).	141
Figura 154- Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], mixing time- 400 ms (acetonitrila- <i>d</i> ₆ , 400 MHz).....	142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Massas molares e porcentagens de carbono e hidrogênio do complexo misto. T= teórico e O = obtido.....	33
Tabela 2- Tempo de vida τ_{obs} e rendimento quântico, Φ , de luminescência para os cinco complexos sintetizados.	34
Tabela 3- Rendimentos quânticos gerais de luminescência de complexos trivalentes de samário em solução relatada anteriormente na literatura, bem como do nosso complexo de ligantes mistos K[Sm (BTFA) (DBM) (DBM) (NTA) (TTA)]	36
Tabela 4- Supressão da luminescência do complexo X[Eu(BTFA) ₄] em variados contra-íons sob radiação UVA em solução de clorofórmio.	45
Tabela 5- Supressão da luminescência do complexo BMIm[Eu(BTFA) ₄] em variados solventes sob radiação UVA e UVB.....	49
Tabela 6- Valores de eficiência quântica, valores da taxa de decaimento radiativo (A_{rad}) , taxa de decaimento não radiativo (A_{nrad}) e tempo de vida (τ) do complexo [BMIm][Eu(BTFA) ₄] em diversos solventes.....	55
Tabela 7- Valores de eficiência quântica, valores da supressão de luminescência (S) e dados de efeito nuclear <i>Overhauser</i> do complexo [BMIm][Eu(BTFA) ₄] em diversos solventes.	56
Tabela 8- Reagentes e solventes utilizados nas sínteses	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BMI ⁺	Íon imidazólio
BMI ⁺ Cl	Cloreto de 1-(2metil-butil)-3 metil Imidazólio
BTFA	4,4,4-Trifluoro-1-fenil 1,3-butanodiona
DBM	1,3-difenil1,propan-1,3-diona
IV	Infravermelho.
KOH	Hidróxido de Potássio
NTA	4,4,4- Trifluoro-1-(2-naftil)-(1,3-butanodiona)
P _(6,6,6,14) Cl	Cloreto de Trihexiltetradecilfosfônio
Phos ⁺	íon fosfônio
RMN de ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio.
TTA	2-Tenoiltrifluoracetona
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
β-dic	Beta-dicetonatos
ICP	Ionic Contact Pair
NICP	Non Ionic Contact Pair
NOE	Nuclear overhouser effect

LISTA DE SÍMBOLOS

δ	Deslocamento químico
η	Eficiência quântica
Φ	Rendimento quântico de emissão
$\Delta\delta$	Variação do deslocamento químico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
1.1	OBJETIVOS GERAIS	27
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
2	SÍNTESE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS E INTENSIFICAÇÃO DO RENDIMENTO QUÂNTICO DE COMPLEXOS DE SAMÁRIO A PARTIR DA DIVERSIDADE DE LIGANTES	29
2.1	SÍNTESE RÁPIDA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DO COMPLEXO QUATERNÁRIO MISTO DE SAMÁRIO	29
2.2	ESTRATÉGIA DE INTENSIFICAÇÃO DA LUMINESCÊNCIA E PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DOS COMPLEXOS	34
3	FOTOESTABILIDADE DE COMPLEXOS COM CONTRA-ÍONS DIFERENTES E RELAÇÃO DOS SOLVENTES COM A FOTOESTABILIDADE, LUMINESCÊNCIA E RMN	38
3.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS COMPLEXOS	38
3.1.1	Análises de Infravermelho do complexo X[Eu(BTFA)4] com diferentes contra-íons	38
3.1.2	Análise de RMN de 1H do complexo Eu(BTFA)4- com diferentes contra-íons	40
3.2	ANÁLISE DO EFEITO DO CONTRA-ÍON NA FOTOESTABILIDADE DOS COMPLEXOS TETRAKIS	42
3.3	ANÁLISE DO EFEITO DO SOLVENTE NA FOTOESTABILIDADE DO COMPLEXO BMIM[EU(BTFA)4]	46
3.4	ANÁLISE DO EFEITO DO PAR IÔNICO NO COMPLEXO BMIM[EU(BTFA)4] NOS DIVERSOS SOLVENTES	50
3.5	ANÁLISE DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DO [BMIM][EU(BTFA)4] EM DIFERENTES SOLVENTES	54
4	CONCLUSÕES	58
5	PERSPECTIVAS	59
6	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	60
6.1	REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS	60
6.2	PROCEDIMENTO PARA OBTENÇÃO DO K[SM(TTA)4]	60

6.3	PROCEDIMENTO ONE POT PARA OBTENÇÃO DO K[SM(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)]	61
6.4	PROCEDIMENTO ONE POT ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS PARA OBTENÇÃO DO COMPLEXO QUATERNÁRIO	62
6.4.1	Síntese do sal do β-dicetonato	62
6.4.2	Síntese do complexo K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)]	62
6.5	PROCEDIMENTO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS PARA OBTENÇÃO DO COMPLEXO BMIM [EU(BTFA)4]	63
6.6	PROCEDIMENTO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS PARA OBTENÇÃO DO COMPLEXO PHOS[EU(BTFA)4]	64
6.7	PROCEDIMENTO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS PARA OBTENÇÃO DO COMPLEXO X[EU(BTFA)4]	64
6.8	EQUIPAMENTOS E CARACTERIZAÇÃO	65
6.8.1	Análise Elementar	65
6.8.2	Espectroscopia de Infravermelho	65
6.8.3	Espectroscopia de massa MALDI-TOF	65
6.8.4	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	65
6.8.5	Espectroscopia de Ultravioleta-Visível	65
6.8.6	Medidas das propriedades fotofísicas	66
6.8.7	Medidas de fotoestabilidade	66
	REFERÊNCIAS	68
	APÊNDICE A – ESPECTROS DE EXCITAÇÃO DOS COMPLEXOS ENVOLVIDOS NO ESTUDO DA DIVERSIDADE DOS LIGANTES	71
	APÊNDICE B – ESPECTROS DE EMISSÃO DOS COMPLEXOS ENVOLVIDOS NO ESTUDO DA DIVERSIDADE DOS LIGANTES	74
	APÊNDICE C – CURVAS DE TEMPO DE VIDA DOS COMPLEXOS ENVOLVIDOS NO ESTUDO DA DIVERSIDADE DOS LIGANTES	77
	APÊNDICE D – ESPECTROS DE ABSORÇÃO DOS COMPLEXOS ENVOLVIDOS NO ESTUDO DA DIVERSIDADE DOS LIGANTES	79
	APÊNDICE E – ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO PADRÃO RODAMINA B	80

APÊNDICE F – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS COMPLEXOS ENVOLVIDOS NO ESTUDO DA DIVERSIDADE DOS LIGANTES	83
APÊNDICE G – ESPECTROS DE RMN ^1H DOS COMPLEXOS ENVOLVIDOS NO ESTUDO DA DIVERSIDADE DOS LIGANTES	86
APÊNDICE H – ESPECTROS DE EXITAÇÃO DOS COMPLEXOS ENVOLVIDOS NO ESTUDO DA FOTOESTABILIDADE	91
APÊNDICE I – ESPECTROS DE EMISSÃO DOS COMPLEXOS ENVOLVIDOS NO ESTUDO DA FOTOESTABILIDADE	94
APÊNDICE J – CURVAS DE TEMPO DE VIDA DOS COMPLEXOS ENVOLVIDOS NO ESTUDO DA FOTOESTABILIDADE	97
APÊNDICE K – ESPECTROS DE FOTOESTABILIDADE DOS COMPLEXOS ENVOLVIDOS NO ESTUDO DA FOTOESTABILIDADE	100
APÊNDICE L – ESPECTROS DOSE X INTENSIDADE DOS COMPLEXOS	111
APÊNDICE M – GRÁFICOS DE SUPRESSÃO DE LUMINESCÊNCIA	122
APÊNDICE N – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS COMPLEXOS ENVOLVIDOS NO ESTUDO DA FOTOESTABILIDADE	133
APÊNDICE O – ESPECTROS DE RMN ^1H DOS COMPLEXOS ENVOLVIDOS NO ESTUDO DA FOTOESTABILIDADE	135

1 INTRODUÇÃO

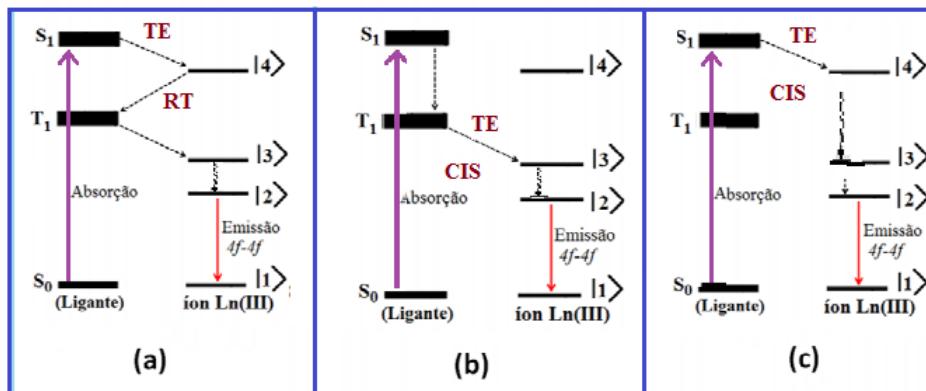
Na química de coordenação, os complexos com íons lantanídeos, com um ou vários centros metálicos, são de especial interesse para o desenvolvimento de novos materiais devido às suas propriedades luminescentes e magnéticas. Alguns destes complexos, por exemplo, de $\text{Sm}^{3+}(4f^5)$, $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$, $\text{Tb}^{3+}(4f^8)$ ou $\text{Tm}^{3+}(4f^{12})$, podem apresentar luminescência desde a região do visível até o infravermelho próximo (*NIR*), e podem possuir elevados momentos magnéticos devido aos seus elétrons desemparelhados ($4f^n$). Esses complexos se apresentam na forma neutra ou aniônica (geralmente com um contra-íon orgânico ou metal alcalino). As suas propriedades luminescentes podem ser utilizadas em novos materiais com aplicações diversas como, por exemplo, líquidos iônicos(PEREIRA et al., 2013), QR CODEs (RAMALHO et al., 2018) e dispositivos medidores de temperatura(SOUZA, A.S.; NUNES, L. A. O. ; SILVA, IVAN G. N.; OLIVEIRA, F. A. M.; LUZ, L. L.; BRITO, H. F.; FELINTO, M. C. F. C., FERREIRA, R. A. S., JÚNIOR, S. A; CARLOS , L. D.; MALTA, 2016), e inclusive em aplicações biológicas, como em bioensaios para hepatite(ZHANG et al., 2007) e biomarcadores para tumores carcinóides(WU et al., 2018).

Os lantanídeos caracterizam-se pelos elementos no estado de oxidação (+III), o que favorece a formação de compostos de coordenação através da interação com ligantes que possuem alta densidade de carga eletrônica(CARLOS et al., 2009). A luminescência por excitação direta destes íons lantanídeos não é favorecida, devido aos seus baixos coeficientes de absorvividade molar, consequentes das transições 4f-4f serem proibidas pelas regras de seleção de Laporte e de Spin. No entanto, quando se coordena a esses íons, ligantes β -dicetonatos, por exemplo, uma intensa luminescência pode ser observada.

Dentre os íons lantanídeos, o Európio tem sido o mais explorado, devido às suas propriedades fotofísicas e pela maior facilidade na interpretação dos espectros de emissão(BINNEMANS, 2015)(DE SÁ et al., 2000). Apesar do íon samário não desempenhar o mesmo papel que o Európio, ele apresenta uma vantagem sobre os outros lantanídeos, por ser um íon emissor duplo que emite tanto na região visível quanto no infravermelho próximo (*NIR*). Diante disso, explorar o potencial de complexos de lantanídeos é essencial para o desenvolvimento de novos materiais.

A emissão de um complexo de lantanídeo ocorre devido ao processo de transferência de energia intramolecular entre os íons Ln^{3+} e seus ligantes coordenados, o qual é denominado Efeito Antena. Os mecanismos de transferência de energia envolvidos entre os estados eletrônicos estão representados na figura 1.

Figura 1: Representação do processo de transferência de energia nos mecanismos (a), (b) e (c). CIS significa cruzamento intersistema, TE é transferência de energia e RT é retrotransferência



Em (a), o ligante absorve energia passando do nível fundamental (S_0) para seu nível excitado (S_1), em seguida ocorre a transferência de energia para o estado excitado de maior energia do lantanídeo, que retro-transfere (RT) para o estado tripleto de menor energia do ligante (T_1). Desta maneira este estado transfere energia para os estados excitados de mais baixa energia do íon Ln^{3+} (3 ou 2) que decai radiativamente no visível.

Em (b) ocorre a transferência de energia de S_1 para o estado excitado do lantanídio (4), seguido da transferência de energia do íon para o estado tripleto do ligante (T_1) e assim a transferência de T_1 para o estado emissor do íon, e assim decai emitindo no visível. Em (c) o estado S_1 do ligante decai para seu estado tripleto (conversão intersistema) e em seguida o estado tripleto decai para o estado emissor do íon lantanídeo e enfim decai radiativamente para o estado fundamental. Os três processos ocorrem simultaneamente, porém o mecanismo (c) é o predominante.

A capacidade do complexo em converter a radiação ultravioleta em luz visível, pode ser medida a partir de dois parâmetros importantes da luminescência dos complexos: o rendimento quântico de emissão (Φ) e a eficiência quântica de emissão (η).

O rendimento quântico é um parâmetro importante para analisar a luminescência de uma amostra, sendo expressa como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos (Eq.1). Além disso, também pode ser determinado por

comparação, em que utiliza-se um padrão externo(BROUWER, 2011), e calcula-se com base da equação definida abaixo pela IUPAC (ISHIDA; BÜNZLI; BEEBY, 2016) (Eq.2):

$$\phi = \frac{\#Fótons_{emitidos}}{\#Fótons_{absorvidos}} \quad \text{Eq.1}$$

$$\phi_x = \phi_s \frac{I_{(em)x}}{I_{(em)s}} \frac{A_{(ex)s}}{A_{(ex)x}} \left(\frac{n_x}{n_s}\right)^2 \quad \text{Eq. 2}$$

onde os subscritos "x" e "s" correspondem, respectivamente, à amostra desconhecida e ao padrão; $I_{(em)}$ é a intensidade integrada de emissão; $A_{(ex)}$ é a absorbância no comprimento de onda de excitação; e n é o índice de refração.

A eficiência quântica de emissão η , eq.3, pode ser definida como a razão entre a taxa de decaimento radiativo (A_{rad}) e a taxa de decaimento total (A_{total}). A A_{rad} está relacionada aos fótons que são emitidos do nível excitado do metal na forma de luz visível, já a A_{total} é a soma das taxas ($A_{rad}+A_{nrad}$), onde A_{nrad} é a taxa de decaimento do nível excitado do metal por processos não radiativos. Estas propriedades podem ser determinadas a partir dos valores de tempo de vida de decaimento (τ) e do espectro de emissão.

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad \text{Eq.3}$$

O entendimento dos mecanismos da luminescência é de extrema importância para a química inorgânica de complexos. Nesse sentido, o nosso grupo de pesquisa vem contribuindo bastante, como por exemplo, no entendimento da fenomenologia da luminescência dos lantanídeos. Em trabalhos iniciais, desenvolvemos uma conjectura que permitiu o *design* de complexos ternários de europio com ligantes iônicos assimétricos, cujos apresentaram altos valores de rendimentos quânticos e eficiências quânticas utilizando simplesmente a diversidade de bons ligantes não iônicos coordenados ao íon europio, com um *boost* de até 81% no rendimento quântico(LIMA et al., 2013). Validar esta conjectura (em que complexos com ligantes mistos possuem propriedades luminescentes maiores do que a média dos respectivos complexos com ligantes não-mistas) para outras classes de complexos, ou outros lantanídeos é importante para o desenvolvimento de complexos cada vez mais luminescentes.

Diante da experiência do grupo, além de estender esta conjectura, que mostra que complexos com ligantes mistos, descrita acima para uma nova classe de complexos, iremos considerar a fotoestabilidade em solução como um dos fatores importantes a serem estudados neste trabalho, tendo em vista que esta desempenha um papel significativo na competitividade das aplicações desses materiais como centros emissores de luz.

Pouco está descrito na literatura sobre os mecanismos de fotodegradação dos complexos em solução. Alguns exemplos na literatura de trabalhos sobre fotoestabilidade de complexos envolvem aplicações interessantes, como na obtenção de materiais de lantanídeos luminescentes sensibilizados por cromóforo orgânico para fins comerciais, como antifotobranqueamento(WEI, H.; ZHAO, Z.; WEI, C.; YU, G.; LIU, Z.; ZHANG, B.; BIAN, J.; BIAN, Z.; HUANG, 2016).

Modificações estruturais que podem afetar a fotoestabilidade podem ser acompanhadas por experimentos espectroscópicos de RMN. O acoplamento entre spins nucleares possui uma magnitude menor e geralmente é observado em distâncias internucleares menores que 5 angstrons. Essa interação é conhecida como interação dipolar núcleo – núcleo. O *Nuclear Overhauser effect (NOE)* é uma observação indireta deste acoplamento dipolar. Esse efeito é fundamental para determinação de configurações relativa e conformações de moléculas pequenas. Este efeito foi aplicado neste trabalho na observação de pares iônicos em solução.

1.1 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho de dissertação tem como objetivos gerais a síntese de um complexo inédito quaternário de samário com ligantes mistos e análise de suas propriedades fotofísicas, com o intuito de testar e validar a conjectura já comprovada anteriormente para complexos ternários de Európio(LIMA et al., 2013). Paralelamente iremos desenvolver uma metodologia sintética para complexos quaternários mistos e não mistos utilizando um reator de micro-ondas. Além disso, realizaremos um estudo da fotoestabilidade desses complexos variando-se os cátions orgânicos e inorgânicos que serão utilizados. Adicionalmente, avaliaremos o efeito de diversos solventes na luminescência, na fotoestabilidade e nas propriedades de RMN de um dos complexos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos desta dissertação são:

- 1) a) Desenvolver uma nova metodologia de síntese assistida por micro-ondas para complexos quaternários de samário (III), com quatro β -dicetonatos diferentes.
b) Realizar uma comparação entre esta nova rota sintética via micro-ondas e a rota rápida desenvolvida pelo nosso grupo para complexos ternários(LIMA et al., 2015), realizando uma adaptação para complexos quaternários;
- 2) Sintetizar via micro-ondas, quatro complexos do tipo $[X][Eu(BTFA)_4]$, sendo dois deles com contra-íons inorgânicos ($X= K^+$ e Na^+) e dois com contra-íons orgânicos ($X= BMIm^+$ e $P_{6,6,6,14}^+$);
- 3) Caracterizar os complexos sintetizados pelas técnicas de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), espectroscopia de Infravermelho (IV), Análise Elementar (AE) e Espectrometria de Massa (MALDI-TOF);
- 4) Realizar medidas das propriedades fotofísicas dos complexos de Eu^{3+} e Sm^{3+} , como espectros de emissão, de excitação e curvas de tempo de vida;
- 5) Testar e validar a conjectura da diversidade dos ligantes para o complexo quaternário de samário;
- 6) Realizar os testes de fotoestabilidade para todos os complexos do tipo $[X][Eu(BTFA)_4]$. sob radiação UVA, UVB e UVC. Além disso, iremos realizar os testes de fotoestabilidade em diversos solventes para o complexo $[BMIm][Eu(BTFA)_4]$;
- 7) Realizar experimentos 2D de RMN, especificamente ROESY, para avaliar a existência do par iônico pelo deslocamento químico no complexo $[BMIm][Eu(BTFA)_4]$ em diversos solventes;
- 8) Estabelecer uma correlação dos dados de RMN com os dados de eficiência quântica de emissão e com os dados de fotoestabilidade do complexo nos diferentes solventes.

2 SÍNTESE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS E INTENSIFICAÇÃO DO RENDIMENTO QUÂNTICO DE COMPLEXOS DE SAMÁRIO A PARTIR DA DIVERSIDADE DE LIGANTES

As aplicações tecnológicas e biológicas de materiais luminescentes tornam cada vez mais interessantes os estudos em torno dos lantanídeos e seus complexos. Diante disso, modificações estruturais podem ser extremamente importantes para obtenção de complexos mais luminescentes.

Nesta seção, abordamos a síntese de um novo complexo de samário (III) com quatro ligantes diferentes e validamos a conjectura levantada por Lima et al(LIMA et al., 2013), de que, o rendimento quântico de um complexo quaternário de ligantes mistos é maior ou igual à média dos rendimentos quânticos dos complexos *tetrakis* correspondentes.

2.1 SÍNTESE RÁPIDA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DO COMPLEXO QUATERNÁRIO MISTO DE SAMÁRIO.

Buscando sintetizar um complexo quaternário de samário - quatro ligantes iônicos diferentes- foi essencial estudar a estratégia de obtenção desse complexo. Pelo fato de envolver ligantes diferentes, devemos ter uma atenção especial à ordem de adição dos ligantes que será empregada. Dessa forma, tomamos como base a ordem de adição de ligantes utilizada por Lima et.al(LIMA et al., 2013) para síntese de complexos ternários mistos de Európio, cuja ordem ligantoquímica determinada foi: DBM>BTFA>TTA e adaptamos para este complexo com quatro ligantes.

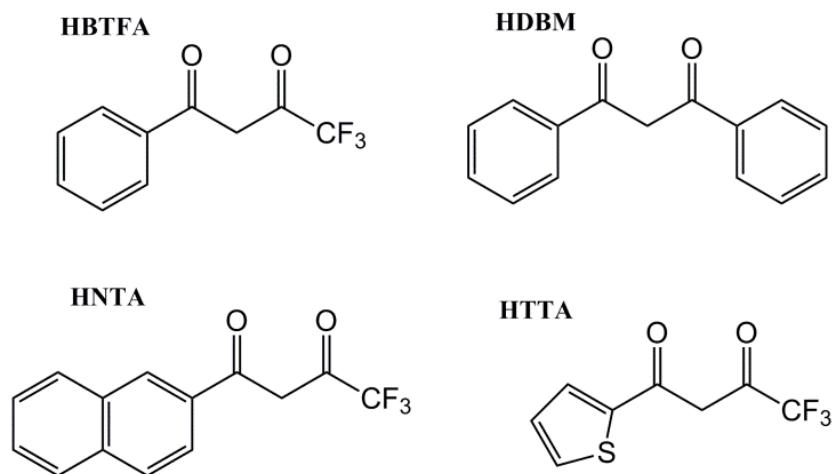
Assim, inicialmente buscamos verificar se essa ordem é seguida para um lantanídeo diferente, o samário, além de incluir mais um ligante na ordem de adição, o NTA. Contudo, para síntese desse complexo, apresentamos o desafio de mudar a classe de complexos envolvidos, de ternários, para quaternários; além de utilizar um reator de micro-ondas para a realização da síntese que era realizada de forma convencional (sob refluxo na bancada).

Levando em consideração os pontos abordados acima, foram realizadas as sínteses. Ambas foram feitas em quatro etapas, sendo a primeira realizada num procedimento de um único balão (síntese convencional), que apresentou algumas desvantagens, como por exemplo: o tempo de obtenção do complexo final foi muito

extenso, o tempo de evaporação do solvente também foi longo e o rendimento de reação mostrou-se baixo. Devido as dificuldades encontradas nesta metodologia, desenvolvemos uma nova rota para sintetizar este complexo quaternário utilizando um reator de micro-ondas, que resultou em melhores rendimentos, baixo consumo de solvente e menores tempos de reação.

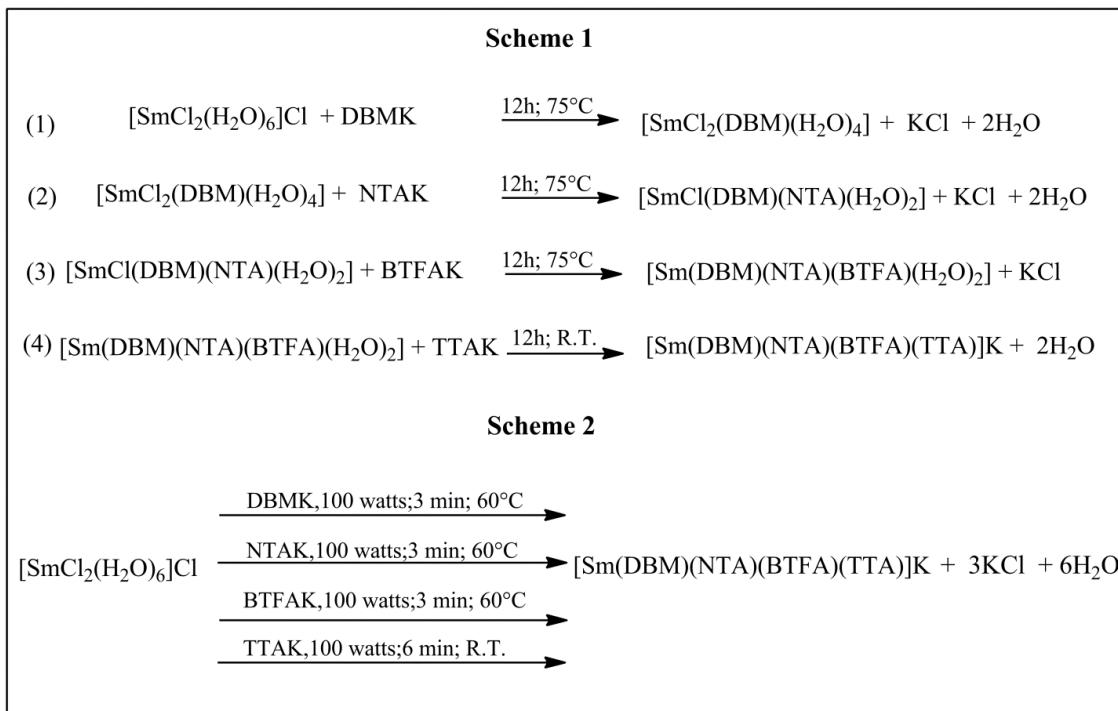
Os dois esquemas de reação são apresentados na figura 3. O complexo sintetizado foi o complexo quaternário de samário K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)], cujos ligantes estão representados na figura 2. Ambas as metodologias sintéticas estão descritas na seção 6.

Figura 2: estrutura de ligantes, 4, 4, 4-trifluoro-1-fenilbutano-1,3-diona (HBTFA), 1,3-difenilpropano-1,3-Diona (HDBM), 4, 4, 4-trifluoro-1-(naftalen-2-il) butano-1,3-diona (HNTA), e 4, 4, 4-trifluoro-1-(tiofeno-2-il) butano-1,3-diona (HTTA).



Fonte: A autora (2019)

Figura 3: Reações envolvidas na preparação do complexo K[Sm (DBM, NTA, BTFA, TTA)]; Esquema 1: síntese convencional e esquema 2: síntese assistida por micro-ondas.



Fonte: A autora (2019)

No esquema 1, apresentamos as quatro etapas da síntese convencional em que cada etapa envolveu a adição sucessiva dos ligantes DBM, NTA, BTFA e TTA. Nas três primeiras etapas a reação manteve-se aquecida a 75°C durante intervalos de 12h. Na última etapa, a reação ocorreu à temperatura ambiente por mais 12h.

No esquema 2, apresentamos a síntese no reator de micro-ondas, seguimos a mesma ordem de adição dos ligantes. Neste caso, para cada uma das três primeiras etapas empregamos um tempo de reação de 3 minutos e temperatura de 60 °C. Na etapa final, o tempo de reação foi 6 minutos à temperatura ambiente.

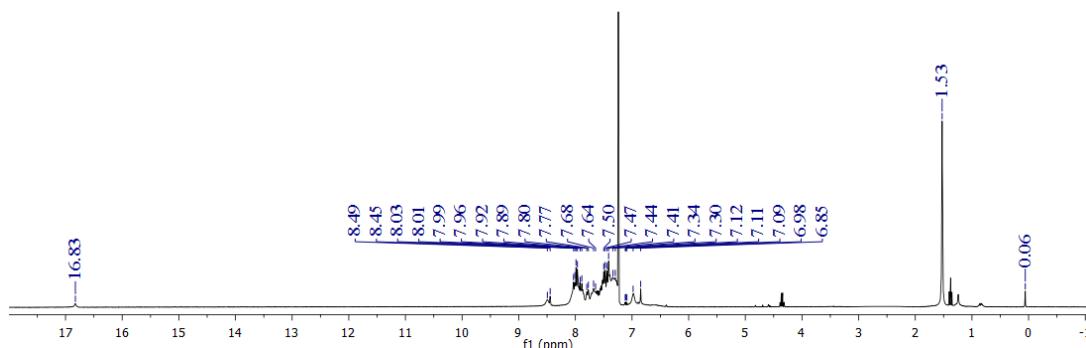
A síntese assistida por micro-ondas do complexo quaternário misto mostrou-se mais simples, mais rápida e levou a um rendimento superior quando comparado à via sintética convencional. Este fato foi verificado ao se comparar os produtos obtidos por ambas rotas em termos de rendimentos globais, tempo decorrido de síntese e o volume de solvente utilizado.

Dessa forma, o complexo K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)] apresentou para a síntese convencional um rendimento global de 30% e para a síntese assistida por micro-ondas um rendimento de 69%, ou seja, o emprego do micro-ondas na síntese resultou numa melhoria de 130% em termos de rendimento global. Com respeito aos tempos de

reação, observamos uma redução de 2 dias na síntese convencional para 15 minutos na síntese em reator de micro-ondas. Quanto ao volume de solvente utilizado houve uma redução de 1/3 na rota via micro-ondas.

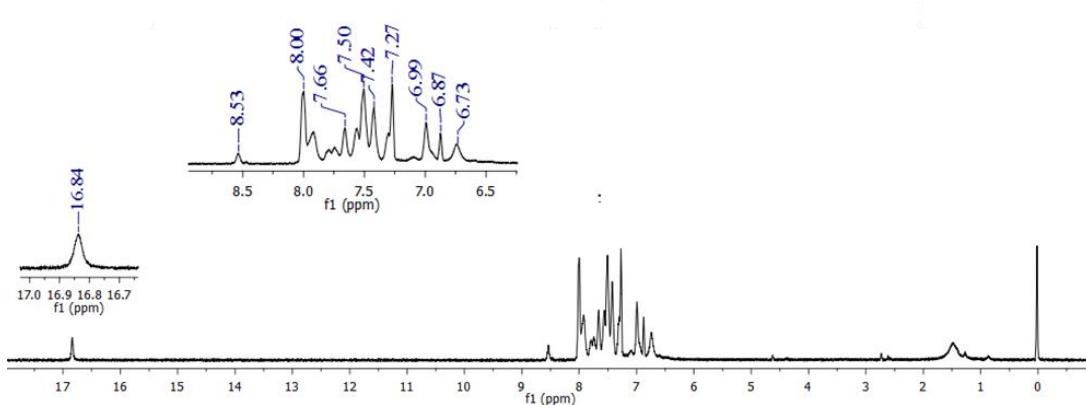
Uma vez purificados e recristalizados, seguimos para a caracterização estrutural do complexo obtido pelas duas rotas. Na análise do espectro de RMN de ^1H do complexo obtido pela rota convencional (Fig 4), observou-se a presença dos sinais referentes ao solvente e a água, que dificultou a sua interpretação. Já na fig 5 (via micro-ondas), o espectro obtido se apresentou bem mais resolvido, indicando que um produto de maior pureza. Pudemos identificar todos os sinais: os núcleos de hidrogênios dos aromáticos que estão entre δ 8,53 e 7,42 ppm, os núcleos de C-H encontrados em δ 7,27 ppm para o DBM; δ 6,99 ppm para o NTA; δ 6,87 para o BTFA e em δ 6,73 ppm para o TTA.

Figura 4: Espectro de ^1H RMN do complexo K[Sm(DBM,NTA,BTFA,TTA)] via convencional.



Fonte: A autora (2019)

Figura 5: Espectro de ^1H RMN do complexo K[Sm(DBM,NTA,BTFA,TTA)] via micro-ondas.



Fonte: A autora (2019)

Nas caracterizações seguintes, foram realizadas as medidas de análise elementar e espectroscopia de MALDI-TOF, cujos valores obtidos estão representados na tabela 1. Podemos observar uma melhor concordância entre os valores teóricos e experimentais na rota assistida por micro-ondas.

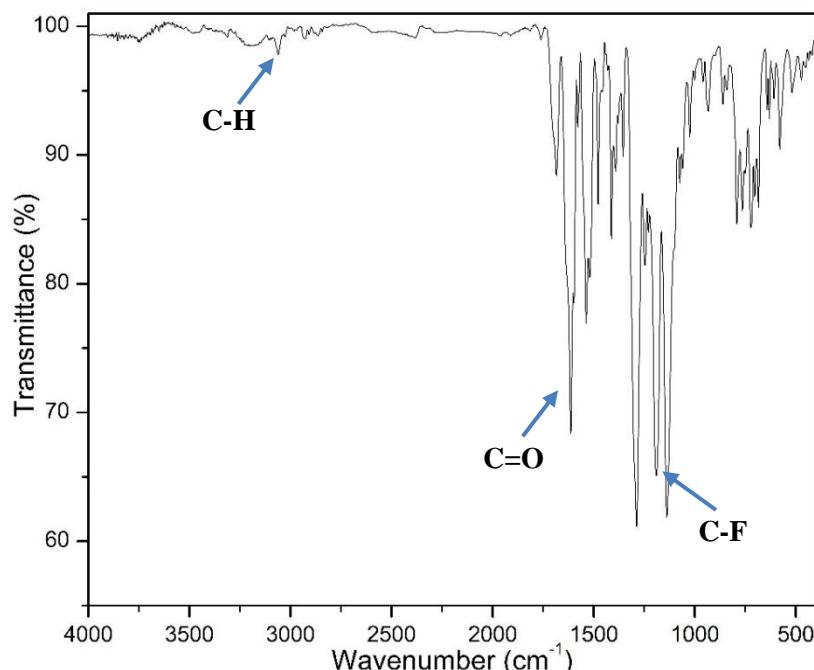
Tabela 1: Massas molares e porcentagens de carbono e hidrogênio do complexo misto. T= teórico e O = obtido.

Complexo	M _T	M _O	% C _T	% C _O	% H _T	% H _O
Rota convencional	1115,24	1116,55	50,66	49,21	2,62	2,38
Rota via micro-ondas	1115,24	1115,94	50,66	50,20	2,62	2,56

Fonte: A autora (2019)

No espectro de infravermelho do complexo K[Sm(DBM,NTA,BTFATTA)] obtido via micro-ondas, figura 6, pudemos identificar três sinais referentes à carbonila C=O com estiramentos em 1634cm⁻¹, 1612 cm⁻¹ e 1596 cm⁻¹; dois sinais referentes à ligação C–F, com estiramentos em 1196 cm⁻¹ e 1176 cm⁻¹ e um sinal em 3027 cm⁻¹ referente ao estiramento da ligação C-H.

Figura 6 : Espectro de infravermelho do complexo K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)].



Fonte: A autora (2019)

2.2 ESTRATÉGIA DE INTENSIFICAÇÃO DA LUMINESCÊNCIA E PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DOS COMPLEXOS

Nos últimos anos, nosso grupo de pesquisa tem se dedicado a desenvolver métodos que ajudem a compreender quais fatores estruturais afetam e modificam a luminescência de complexos de lantanídeos e tornando-os cada vez mais luminescentes. Diante disso, buscou-se verificar e estudar se a conjectura apresentada por Lima e colaboradores(LIMA et al., 2013), de que “o rendimento quântico de luminescência de um complexo ternário com dois ligantes iônicos diferentes é maior que a média do rendimento quântico de seus complexos correspondentes com dois ligantes idênticos”. Nesse contexto, procuramos verificar se esta conjectura pode ser aplicada e generalizada para complexos quaternários de samário de acordo com a seguinte inequação:

$$\phi_{K[Sm(BTFA),(DBM)(NTA)(TTA)]} \geq \frac{\phi_{K[Sm(BTFA)_4]} + \phi_{K[Sm(DBM)_4]} + \phi_{K[Sm(NTA)_4]} + \phi_{K[Sm(TTA)_4]}}{4} \quad \text{Ineq.1}$$

Ou seja, o rendimento quântico do complexo quaternário K[Sm (BTFA)(DBM) (NTA)(TTA)] deve ser maior ou igual à média do rendimento quântico dos quatro complexos *tetrakis* correspondentes: K[Sm(BTFA)₄], K[Sm (DBM)₄], K[Sm (NTA)₄] e K[Sm(TTA)₄].

Para confirmar a inequação 1, medimos as propriedades fotofísicas de todos os complexos, apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Tempo de vida τ_{obs} e rendimento quântico, Φ , de luminescência para os cinco complexos sintetizados.

Complexo	Parâmetro	
	τ_{obs} (ms)	$\Phi_{overall}$ (%)
K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)]	0.127	7.8
K[Sm(TTA) ₄]	0.126	2.9
K[Sm(BTFA) ₄]	0.116	3.3
K[Sm(NTA) ₄]	-	0.18
K[Sm(DBM) ₄]	-	0.07

Fonte: A autora (2019)

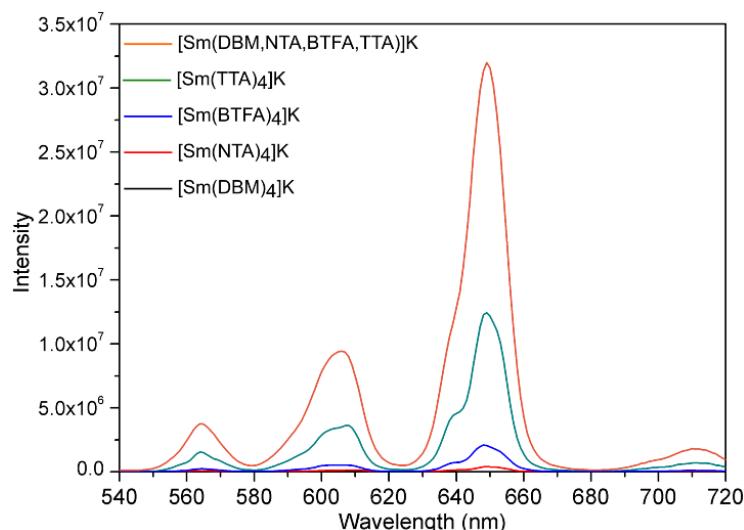
A Tabela 2 apresenta os rendimentos quânticos (Φ) e o tempo de vida (τ_{obs}) para o complexo quaternário, como também para os quatro complexos *tetrakis* de samário. Os

dados foram obtidos usando a concentração de $5,00 \times 10^{-5}$ M em clorofórmio para todos os compostos. Os valores dos rendimentos quânticos foram calculados por um procedimento de padrão externo, usando a rodamina B como referência (BÜNZLI, 2015)(ISHIDA; BÜNZLI; BEEBY, 2016) (BROUWER, 2011).

A simetria em torno do íon metálico pode desempenhar um papel importante nas emissões $f-f$ do íon lantanídeo. Contrariamente ao DBM, os demais ligantes, BTFA, NTA e TTA são bidentados assimétricos e, portanto, em seus complexos *tetrakis*, cercam o íon samário com um ambiente de coordenação menos simétrico e, portanto, seus complexos *tetrakis*, devem exibir rendimentos quânticos maiores, como observado neste trabalho. O complexo com o ligante NTA apresentou um rendimento quântico inferior (0,18 %) quando comparado aos complexos com TTA (2,9 %) e BTFA (3,3 %), sugerindo que o ligante NTA não seria uma antena muito adequada para o íon Sm^{3+} .

O rendimento quântico medido do complexo com ligantes mistos $\text{K}[\text{Sm(BTFA)}(\text{DBM})(\text{NTA})(\text{TTA})]$ foi de 7,8%. Este valor é superior à média dos rendimentos quânticos dos quatro complexos *tetrakis* correspondentes, que é de 1,6%. Este aumento na luminescência da mistura dos ligantes pode ser claramente detectado nos espectros de emissão sobrepostos para os cinco complexos presentes na Fig 7, que foram todos medidos nas mesmas condições e concentrações em soluções de clorofórmio.

Figura 7: Espectros de emissão para todos os complexos sintetizados neste trabalho. Todos os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e na concentração de $5,00 \times 10^{-5}$ M em clorofórmio.



Fonte: A autora (2019)

É importante enfatizar que o rendimento quântico obtido em solução para o nosso complexo quaternário foi superior aos valores de rendimentos quânticos obtidos para outros complexos de Sm³⁺ em solução previamente relatada na literatura, como pode ser observado na Tabela 3. Por exemplo Miyata et.al relataram as propriedades fotofísicas de complexos com estrutura de dodecaedro trigonal, em que o complexo [Sm(hfa)₃(dpepo)](MIYATA et al., 2011) apresentou rendimento quântico de 5,0%, onde o autor designou como sendo o maior rendimento quântico de um complexo de samário até aquele momento.

Logo, para o objetivo de intensificar o rendimento quântico de luminescência dos complexos de samário, podemos considerar que pode ser bem mais eficiente misturar ligantes existentes ao invés de tentar sintetizar novos ligantes. Contudo, a síntese de novos ligantes torna-se importante para estudo de transferência de energia entre estados triplets de ligantes e estados aceitadores dos lantanídeos, além de aplicações biológicas.

Tabela 3: Rendimentos quânticos gerais de luminescência de complexos trivalentes de samário em solução relatada anteriormente na literatura, bem como do nosso complexo de ligantes mistos K[Sm(BTFA)(DBM)(DBM)(NTA)(TTA)]

Complexo [†]	Φ (%)	Solvente	Ano	Referência
K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)]	7.8	Clorofórmio	2019	(MELO, L. L. L. S.; CASTRO, G. P.; GONÇALVES, 2019)
[Sm ₂ (BTP) ₃ (bpy) ₂ (CH ₂ Cl ₂) ₂]	6.0	Acetonitrila	2013	(SHI et al., 2013)
[Sm(hfa) ₃ (dpepo)]	5.0	Acetona-d6	2011	(MIYATA et al., 2011)
[Sm(TTA) ₃ (DEP)]	4.9	Benzeno	2015	(LO et al., 2015)
[Sm(hfa) ₃ (TPPO) ₂]	4.1	Acetona	2008	(KAWAI et al., 2009)
[Sm(hfa) ₂ (xantpo) ₂]	3.8	Acetona	2011	(MIYATA et al., 2011)
[C ₆ mim][Sm(tta) ₄]	2.84	Acetonitrila	2009	(LUNSTROOT et al., 2009a)
[Sm(hfa) ₃ (phen) ₂]	2.7	Piridina	2008	(HASEGAWA et al., 2008)
NBu ₄ [Sm(L1)]	2.5	Dimetilformamida	2013	(BIJU et al., 2013)
[Sm(hfa) ₃ (tBu-xantpo)]	2.4	Acetona-d6	2011	(MIYATA et al., 2011)
[Sm ₂ (BTP) ₃ (DME) ₂]	2.0	Acetonitrila	2013	(SHI et al., 2013)
[C ₆ mim][Sm(nta) ₄]	1.91	Acetonitrila	2009	(LUNSTROOT et al., 2009a)
[Sm(hfa) ₃ (phen) ₂]	1.90	Acetona	2008	(KAWAI et al., 2009)
[Sm(pytz) ₃](NHEt ₃) ₃]	1.8	Água	2013	(WARTENBERG et al., 2013)
[Sm(hfa) ₃ (bpy) ₂]	1.6	Acetona	2008	(KAWAI et al., 2009)
[C ₆ mim][Sm(tta) ₄]	1.60	[C ₆ mim][Tf ₂ N]	2009	(LUNSTROOT et al., 2009a)
[Sm(pytz) ₃](NHOct ₃) ₃]	1.4	Metanol	2013	(WARTENBERG et al., 2013)
[Sm(hfa) ₃ (phen) ₂]	1.4	Acetona	2008	(HASEGAWA et al., 2008)
[C ₆ mim][Sm(nta) ₄]	1.37	[C ₆ mim][Tf ₂ N]	2009	(LUNSTROOT et al., 2009a)
[Sm(hfaa) ₃ (impy) ₂]	1.3	Etanol	2018	(DAR; GANAIE; IFTIKHAR, 2018)
[Sm(hfa) ₃ (phen) ₂]	1.3	Acetonitrila	2008	(HASEGAWA et al., 2008)
[Sm-MOF]	1.28	Dimetilsulfóxido	2016	(CHEN et al., 2016)
[Sm(hfaa) ₃ (pz) ₂]	1.2	Clorofórmio	2012	(AHMED; AHMED DAR; IFTIKHAR, 2012)

[Sm(L ₄)(NO ₃) ₃]	1.0	Acetonitrila	2017	(LEACH et al., 2017)
[Sm(acac) ₃ (pyz) ₂]	0.92	Etanol	2016	(DAR; IFTIKHAR, 2016)
[Sm(TACN)]	0.91	Metanol	2015	(BUI et al., 2015)
[Sm(DBM) ₃ (Phen)]	0.86	Acetonitrila	2010	(STANLEY et al., 2010)
[SmL _{5b}]	0.82	Metanol	2018	(HAMON et al., 2018)
[Sm(dppz)(DMF) ₂ (H ₂ O)Cl ₃]	0.56	Água	2016	(DASARI et al., 2016)

Sucintamente, esta parte da dissertação apresentou as propriedades de síntese e luminescência de quatro complexos tetrakis de samário e de um complexo quaternário com os ligantes mistos, em que este exibiu o maior rendimento quântico de luminescência já observado para um complexo de samário em solução, apresentando uma percentual de 30% maior que o maior valor obtido anteriormente. Estes resultados nos rendeu uma publicação na *Inorganic Chemistry*, intitulado *Substantial Intensification of the Quantum Yield of Samarium(III) Complexes by Mixing Ligands: Microwave-Assisted Synthesis and Luminescence Properties*(MELO, L. L. L. S.; CASTRO, G. P.; GONÇALVES, 2019).

3 FOTOESTABILIDADE DE COMPLEXOS COM CONTRA-ÍONS DIFERENTES E RELAÇÃO DOS SOLVENTES COM A FOTOESTABILIDADE, LUMINESCÊNCIA E RMN

A estabilidade fotoquímica é um fator importante a ser considerado quando é avaliada a aplicação de complexos de lantanídeos (III) em dispositivos luminescentes. Os complexos podem ser instáveis a uma longa exposição à radiação UV, por isso nosso interesse nesse estudo.

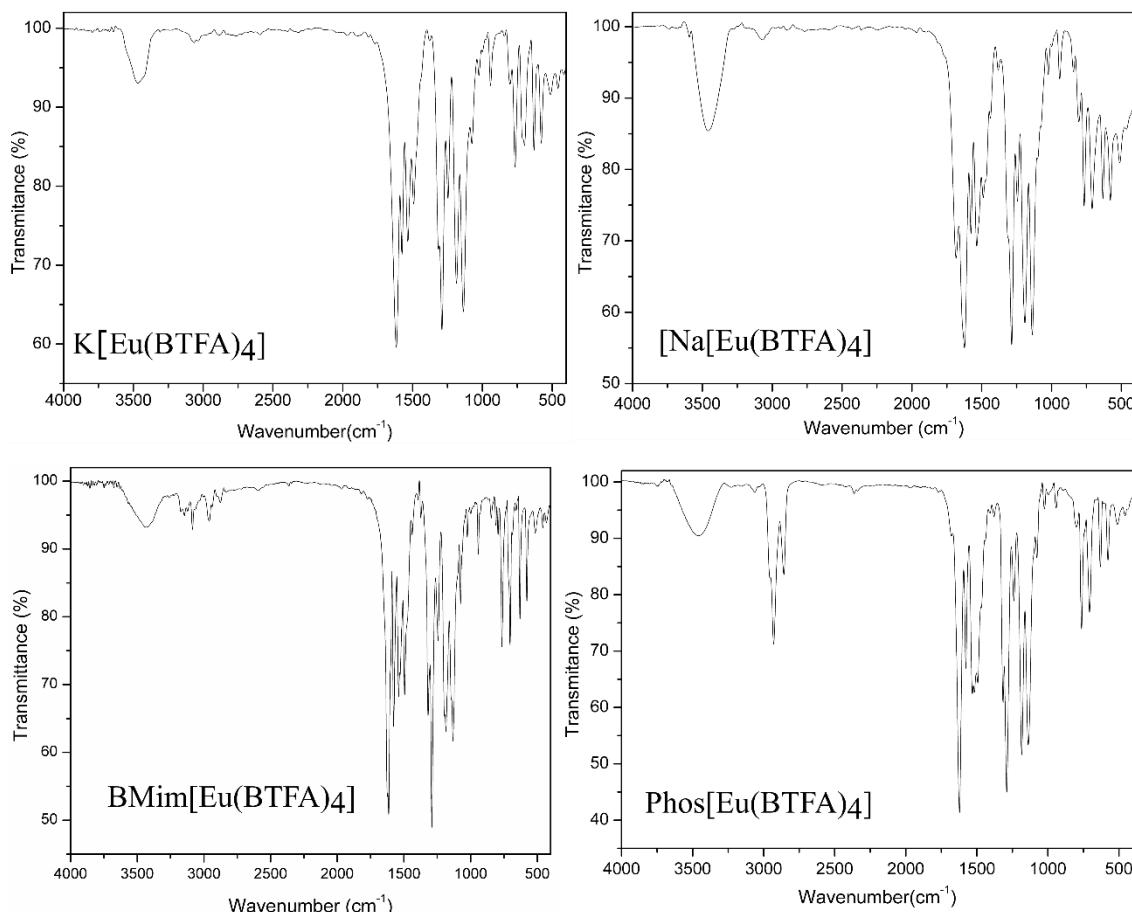
Assim buscamos nesta parte do trabalho avaliar o impacto de mudanças estruturais na fotoestabilidade de complexos *tetrakis* com contra-íons diferentes (Figura 9), sendo dois cátions inorgânicos (K^+ e Na^+) e dois orgânicos ($BMIm^+$ e $P_{6,6,6,14}^+$). Em seguida será abordado o estudo do efeito do solvente na estabilidade fotoquímica e na eficiência quântica, buscando ampliar a compreensão do efeito do solvente em complexos aniônicos. A caracterização dos complexos foi feita por espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética nuclear.

3.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS COMPLEXOS

3.1.1 Análises de Infravermelho do complexo X[Eu(BTFA)4] com diferentes contra-íons.

Na figura 8 estão apresentados os espectros de infravermelho dos quatro complexos sintetizados para o estudo da fotoestabilidade. Podemos observar nos espectros as bandas referentes aos principais grupos funcionais das estruturas dos complexos. Para o $K[Eu(BTFA)_4]$ observou-se a presença do sinal referente à carbonila $C=O$ com estiramentos em torno de 1616 cm^{-1} ; da ligação C-F, estiramento em 1136 cm^{-1} e um sinal em torno de 3042 cm^{-1} , estiramento referente à ligação C-H. Para o $Na[Eu(BTFA)_4]$ observou-se a presença do sinal referente à carbonila $C=O$ com estiramentos em torno de 1622 cm^{-1} ; da ligação C-F, estiramento em 1138 cm^{-1} e um sinal em torno de 3069 cm^{-1} referente à ligação C-H.

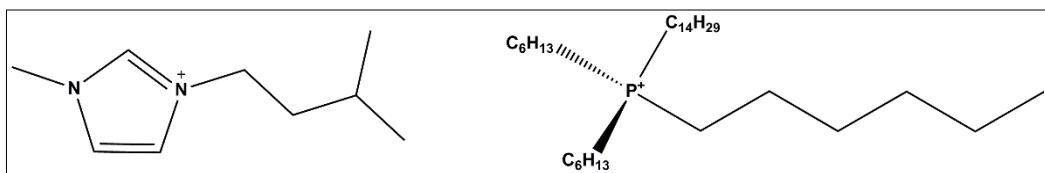
Figura 8: Espectros de infravermelho dos complexos K[Eu(BTFA)₄], Na[Eu(BTFA)₄], BMim[Eu(BTFA)₄] e Phos[Eu(BTFA)₄].



Fonte: A autora (2019)

Analisando os espectros dos complexos *tetrakis* com os contra-íons orgânicos (Fig 9), que podem também ser conhecidos como complexos líquidos iônicos, podemos observar para o [BMIm][Eu(BTFA)₄] a presença do sinal referente à carbonila C=O dos ligantes β -dicetonatos com estiramentos em torno de 1618 cm⁻¹; da ligação C-F, estiramentos em 1181 e 1130 cm⁻¹ e um sinal em torno de 3089 cm⁻¹, estiramento referente à ligação C-H do ligante. Ainda foi possível identificar as bandas referentes ao contra-íon, da ligação C=N com estiramentos em 1578 e 1612 cm⁻¹ e da ligação C-H dos carbonos secundários com estiramentos entre 2850 e 2960 cm⁻¹.

Figura 9: Estrutura dos contra-íons orgânicos imidazólio e fosfônio respectivamente.



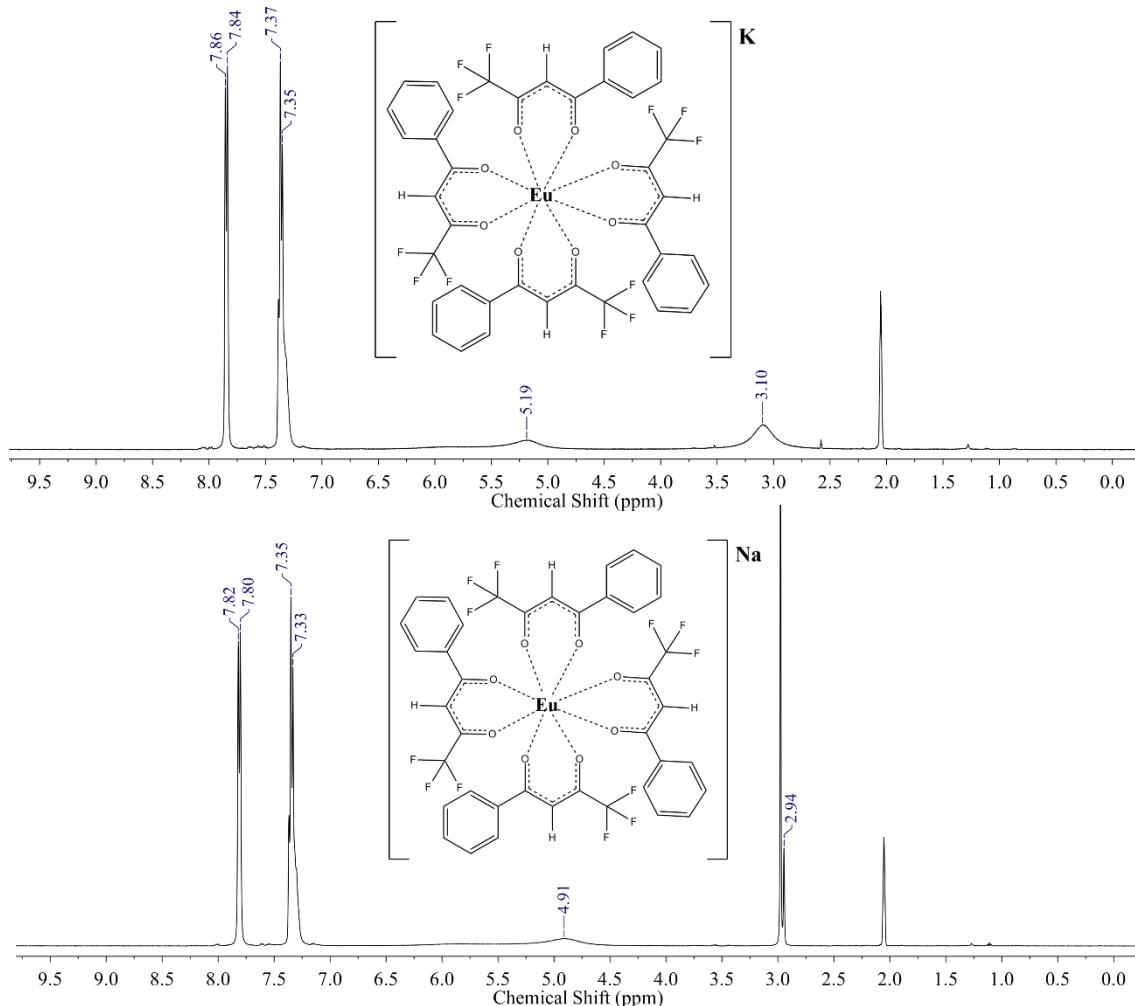
Fonte: A autora (2019)

Para o complexo $[\text{Phos}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, observou-se a presença do sinal referente à carbonila $\text{C}=\text{O}$ em 1624 cm^{-1} ; dois sinais referentes à ligação $\text{C}-\text{F}$, com estiramentos em 1180 cm^{-1} e 1134 cm^{-1} , um sinal em 3068 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação $\text{C}-\text{H}$ do β -dicetonato, e bandas entre $2926-2855 \text{ cm}^{-1}$ referentes a diversas ligações CH do carbono secundário.

3.1.2 Análise de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_4^-$ com diferentes contra-íons

Analizando os espectros de RMN de ^1H , foi possível identificar para os referidos complexos os principais núcleos de prótons correspondentes e uma modificação nos sinais dos núcleos de hidrogênio dos ligantes coordenados com o samário em relação aos ligantes livres. Os espectros do $\text{K}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ e $\text{Na}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ estão representados na figura 10. Para o $\text{K}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ pode-se observar os picos correspondentes aos hidrogênios dos anéis aromáticos estão entre δ 7.86-7.35 ppm. O C-H da β -dicetona encontra-se em δ 5,19 ppm, apresentando um deslocamento $\Delta\delta$ de -1,39 ppm, quando comparado ao ligante livre (figura 48 do apêndice). O espectro do $\text{Na}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ é semelhante ao anterior, em que pode-se também observar os sinais dos hidrogênios aromáticos entre δ 7.82-7.33 ppm. O C-H da β -dicetona em δ 4,91 ppm, apresentando um maior deslocamento, $\Delta\delta$, de -1,67 ppm, quando comparado ao ligante livre.

Figura 10: Espectros de RMN de ^1H dos complexos $\text{K}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ e $\text{Na}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$.

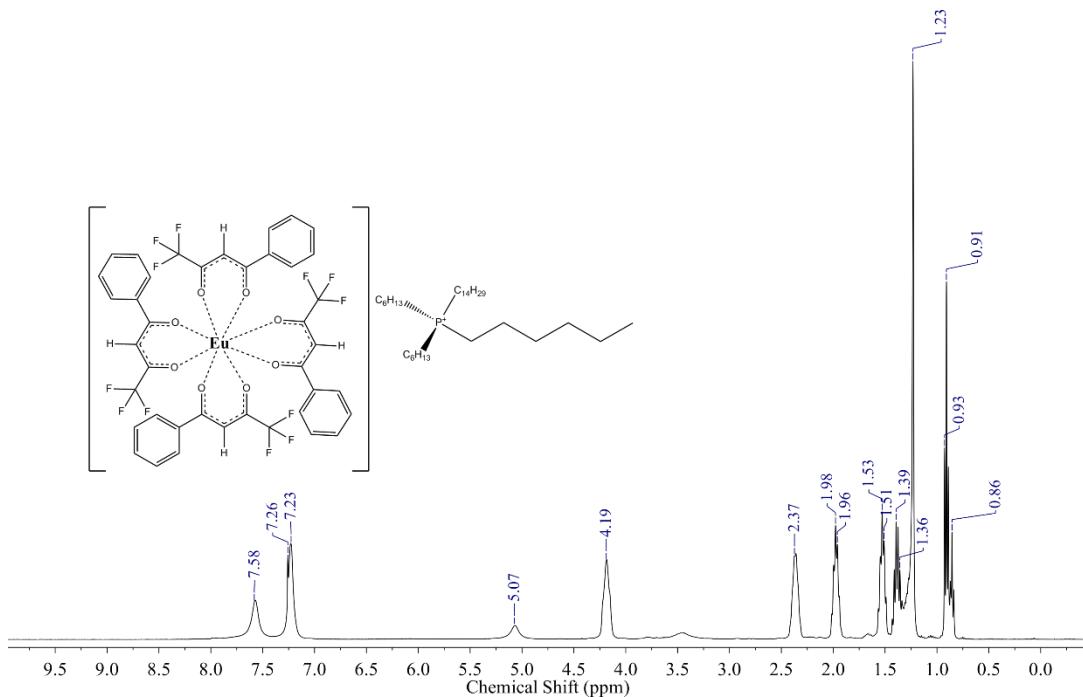


Fonte: A autora (2019)

Analisando o complexo $[\text{Phos}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, figura 11 podemos identificar os principais sinais de hidrogênio do contra-íon fosfônio e do ânion complexo. Assim, foi possível observar os sinais referentes aos hidrogênios dos aromáticos entre δ 7.58-7.23 ppm; sinal do C-H da β -dicetona em δ 5,07 ppm, apresentando um deslocamento $\Delta\delta$ de -1,51 ppm, quando comparado ao ligante livre HBTFA; sinal correspondente aos hidrogênios do $\text{CH}_2\text{-P}$ em δ 4,19 ppm com $\Delta\delta$ de 0,86 ppm; sinal referente ao hidrogênio $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}$ em δ 2,37 ppm; sinais referentes aos demais hidrogênios do CH_2 entre δ 1,98-1,23 ppm e sinais referentes ao CH_3 entre 0,91-0,86 ppm.

A análise de RMN de ^1H do complexo $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ será discutida profundamente na seção 3.4.

Figura 11: Espectro de RMN de ^1H do complexo [Phos][Eu(BTFA)₄].



Fonte: A autora (2019)

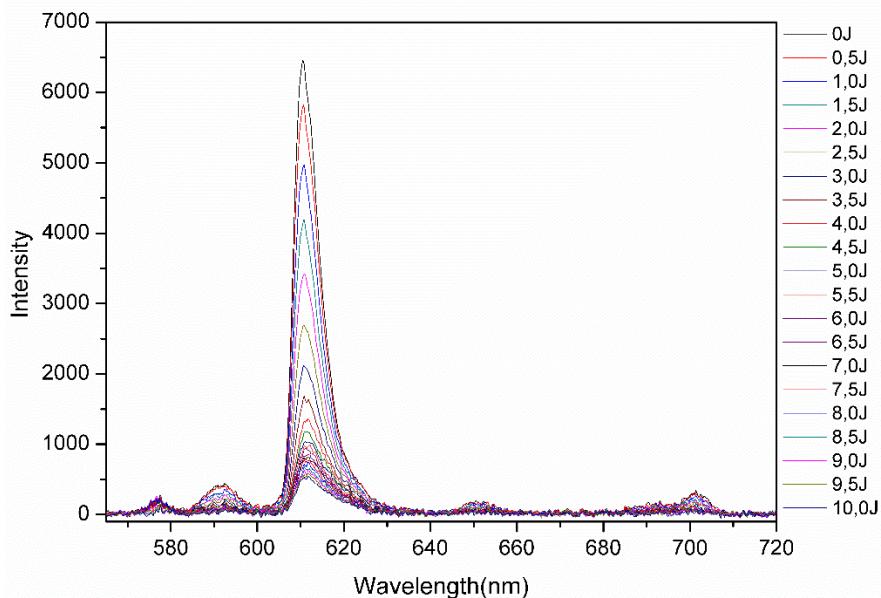
3.2 ANÁLISE DO EFEITO DO CONTRA-ÍON NA FOTOESTABILIDADE DOS COMPLEXOS TETRAKIS

Procurando entender um pouco mais a respeito dos complexos *tetrakis*, buscamos nessa seção analisar a fotoestabilidade destes compostos inclusive empregando cátions diferentes. Assim decidimos sintetizar quatro complexos, sendo dois com contra-íons inorgânicos (K^+ e Na^+) e dois com contra-íons orgânicos (BMIm^+ e $\text{P}_{6,6,6,14}^+$)(Fig 9).

Antes de realizar estas medidas, foi necessário calibrar o equipamento utilizando um dosímetro com calibração NIST. Uma vez calibrado o aparelho, realizamos todas as medidas de fotoestabilidade sob irradiação das lâmpadas UVA, UVB e UVC. Para a lâmpada UVA a irradiação foi feita até uma dose acumulada de 10 joules para os complexos. Com respeito as doses de UVB e UVC, as mesmas variaram de acordo com a velocidade de fotodegradação dos complexos. Utilizamos para todos estes experimentos o clorofórmio como solvente, uma vez que é o solvente mais utilizado em medidas de luminescência de complexos.

Na figura 12, cujos gráficos se referem ao complexo $\text{K}[\text{Eu(BTFA)}_4]$ em clorofórmio, pode-se observar claramente nos espectros de emissão as transições características do európio $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$). Nesta figura, as diversas curvas coloridas referem-se às diferentes doses de radiação no complexo.

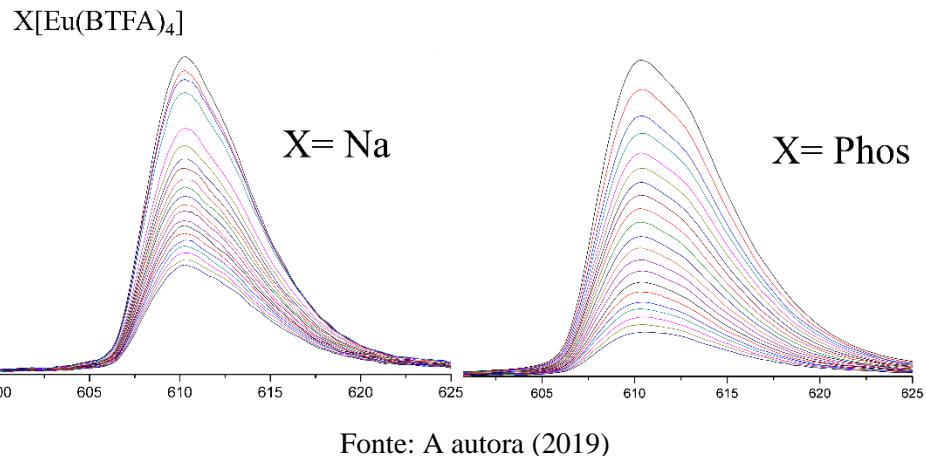
Figura 12: Curvas de emissão do complexo $\text{K}[\text{Eu(BTFA)}_4]$ em clorofórmio após diferentes doses de irradiação UVA.



Fonte: A autora (2019)

Dessa forma, como a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é a mais intensa, esta foi utilizada para analisar o decréscimo da intensidade de emissão. Na figura 13, podemos ver os exemplos da variação de intensidade para os complexos $\text{Na}[\text{Eu(BTFA)}_4]$ e $\text{Phos}[\text{Eu(BTFA)}_4]$, sob a radiação UVA. Neste caso, aos compararmos os dois conjuntos de curvas já é possível observar visualmente uma maior degradação para o complexo com $\text{X}=\text{Phos}$ em relação ao complexo com $\text{X}=\text{Na}$, enfatizando que a quantidade de dose recebida foi a mesma. Todos os demais gráficos estão no apêndice.

Figura 13: Curvas de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do complexo $\text{Na}[\text{Eu(BTFA)}_4]$ e $\text{Phos}[\text{Eu(BTFA)}_4]$ em clorofórmio após diferentes doses de irradiação UVA.

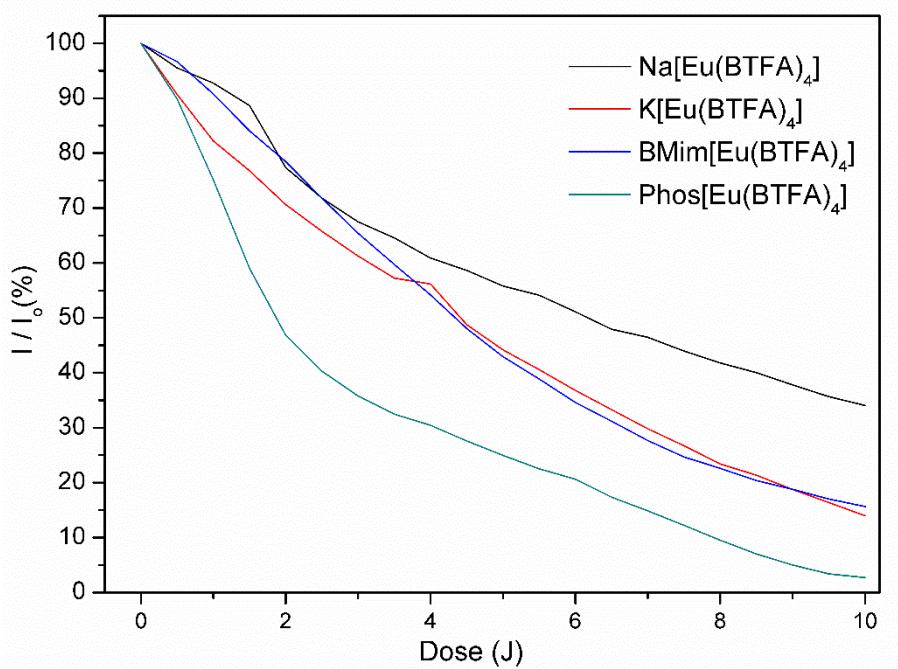


Fonte: A autora (2019)

Diante desses dados foi possível observar um comportamento exponencial entre os máximos de intensidade e as doses acumuladas, tanto para UVA, UVB e UVC. Esses gráficos também estão no apêndice.

Ao plotar os gráficos da razão I/I_0 em função da dose acumulada de UVA, onde I é a intensidade máxima numa dose correspondente e I_0 é a intensidade máxima no início do experimento, pudemos observar nitidamente que o $\text{Phos}[\text{Eu(BTFA)}_4]$, cuja curva (verde) está mais próxima a linha do zero, apresenta uma menor fotoestabilidade dentre os demais complexos. Nos casos dos complexos com contra-íons orgânicos (curvas azul e verde) as curvas experimentais são mais facilmente ajustáveis quando comparados as curvas do complexo com K e Na (curvas preta e vermelha).

Figura 14: Curvas I/I₀ em função das doses acumuladas de UVA para os complexos Na[Eu(BTFA)₄], K[Eu(BTFA)₄], BMIm[Eu(BTFA)₄] e Phos[Eu(BTFA)₄]



Fonte: A autora (2019)

Para se obter valores percentuais do quanto essa luminescência foi reduzida, utilizou- se a equação 4 para calcular a fração da supressão da luminescência, em função da dose acumulada, onde a supressão (S) é a diferença entre a intensidade de luminescência medida antes (I_0) e depois da exposição à radiação (I). Os valores de supressão estão descritos na tabela 4.

$$S = \frac{I_0 - I}{I_0} \times 100\% \quad \text{eq. 4}$$

Tabela 4: Supressão da luminescência do complexo X[Eu(BTFA)₄] em variados contra-íons sob radiação UVA em solução de clorofórmio.

Contra-íon	Supressão da luminescência (%)	
	UVA	Visível
K	86,01	75,00
Na	65,96	60,00
BMIm	84,35	75,00
P _{6,6,14}	97,29	90,00

Fonte: A autora (2019)

Diante destes resultados podemos observar que para o complexo com Phos, a fotodegradação foi mais acentuada, 97,29 %, o que pode estar relacionado principalmente com a estrutura do contra-íon tendo em vista que a cadeia alifática possa ser mais facilmente quebrada no decorrer do experimento quando comparada, por exemplo, ao complexo com íon imidazólio, cujo mesmo possui um anel aromático na sua estrutura(Fig.9). Com relação aos íons K^+ e Na^+ , podemos inferir que a menor supressão da luminescência do complexo com Na^+ esteja relacionado ao seu menor tamanho e sua maior interação cátion-ânion. O comportamento foi semelhante para as lâmpadas UVB e UVC.

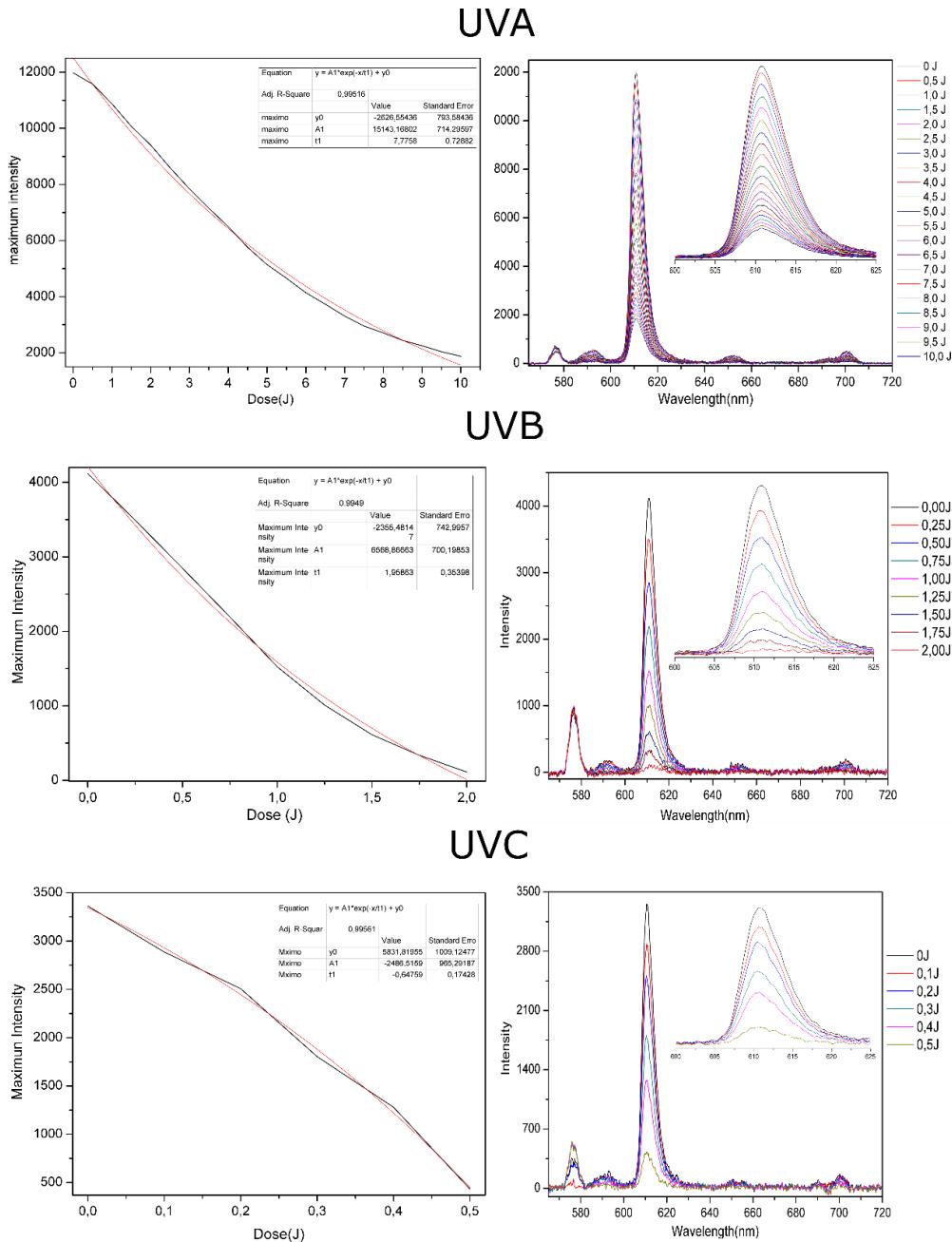
3.3 ANÁLISE DO EFEITO DO SOLVENTE NA FOTOESTABILIDADE DO COMPLEXO BMIM[EU(BTFA)₄]

Expandindo ainda mais nosso estudo, nesta seção analisamos o efeito do solvente na fotoestabilidade do complexo do tipo quaternário em solução. Com isso, escolhemos o complexo BMIm[Eu(BTFA)₄], tendo em vista que este possui diversos núcleos de hidrogênio e assim pudemos aliar a técnica de RMN na melhor compreensão do efeito.

Para UVA, utilizou-se doses cumulativas de 0 a 10 J, com incrementos de 0.5 J, para o UVB e UVC, as doses de irradiação variaram dependendo do solvente. A concentração utilizada foi 1×10^{-4} mol.L⁻¹ nos seguintes solventes: benzeno, clorofórmio, diclorometano, acetona, acetonitrila.

A figura 15 mostra os espectros de fotoestabilidade do complexo em clorofórmio, juntamente com os gráficos da dose em função da intensidade máxima de emissão, sob radiação das lâmpadas UVA, UVB e UVC. Pode-se observar o decréscimo das intensidades máximas dos espectros de luminescência para as três lâmpadas, sendo que, como já esperado, uma resistência menor nas lâmpadas UVB e UVC. O complexo em clorofórmio fotodegradou quase que totalmente em 2 J para a UVB e 0,5 J para UVC. A figura também mostra o ajuste exponencial para a diminuição da intensidade da luminescência em função da dose. Todos os gráficos apresentados no apêndice, para os padrões irradiados nas três lâmpadas, apresentaram a diminuição da intensidade e se ajustaram melhor a uma curva exponencial. As curvas de calibração apresentam coeficiente de variância, R^2 , superior a 0,980, com exceção ao benzeno.

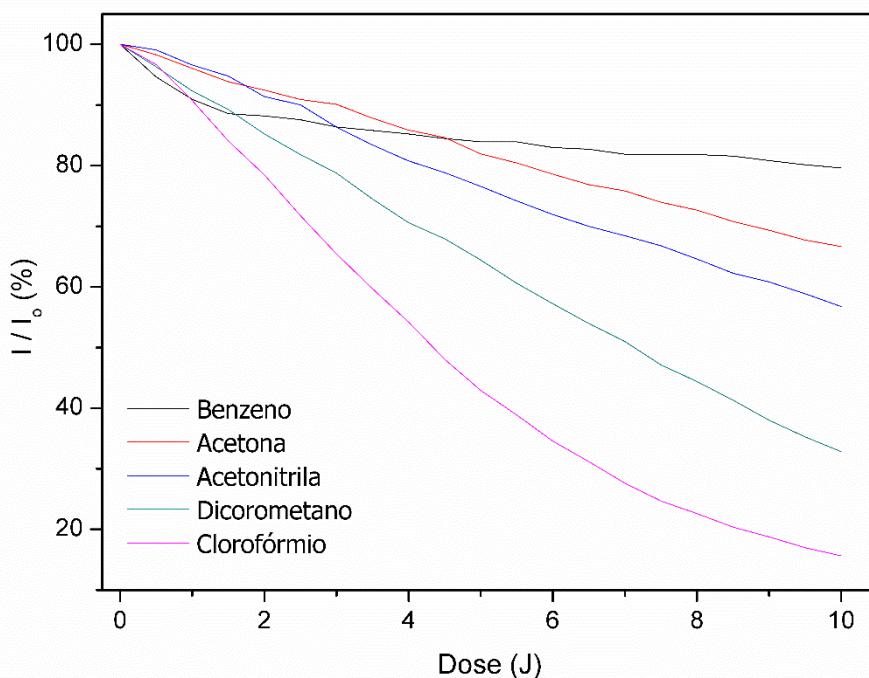
Figura 15: Espectros de fotoestabilidade sob as radiações UVA, UVB e UVC do complexo [BMIm][Eu(BTFA)₄] em clorofórmio (à direita); Gráficos dos máximos de intensidade em função da dose em ambas as lâmpadas (à esquerda).



Fonte: A autora (2019)

Os gráficos foram obtidos para os demais solventes e comparados entre si. Considerando a radiação UVA, a figura 16 mostra a relação entre a razão I/I₀ e a dose em J, onde I é a intensidade máxima numa dose correspondente e I₀ é a intensidade máxima no início do experimento. Nitidamente pode-se ver que o complexo em clorofórmio (curva rosa) apresentou maior fotodegradação, tendo em vista que após a dose de UVA acumulada de 10J, a intensidade foi a quase zero.

Figura 16: Curvas I/I₀ em função das doses acumuladas de UVA para o BMIm[Eu(BTFA)₄] nos solventes: benzeno, clorofórmio, acetonitrila, diclorometano e clorofórmio.

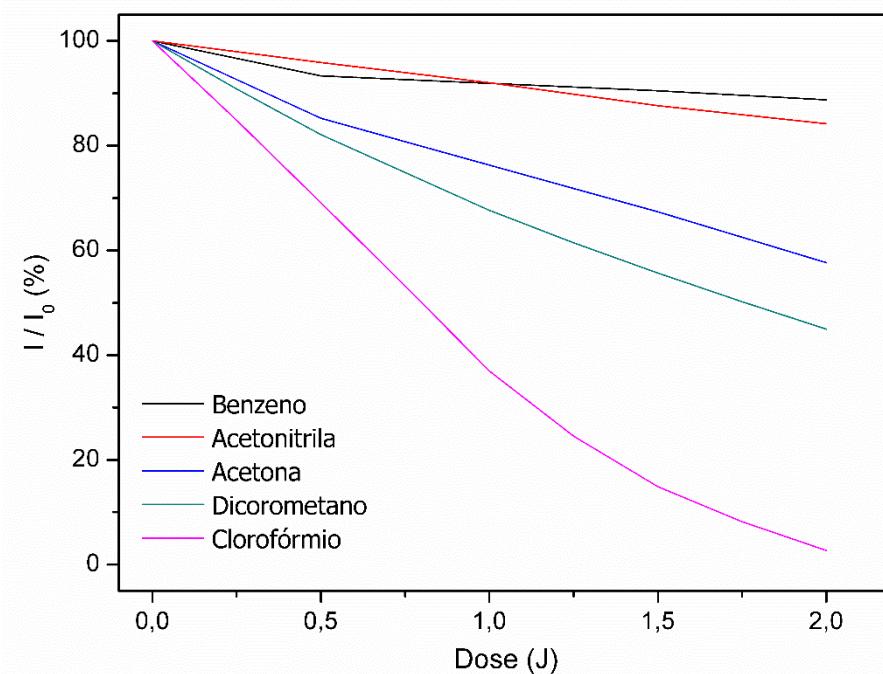


Fonte: A autora (2019)

Os valores percentuais estão expressos na tabela 5, em que podemos observar que a fotodegradação após uma dose de 10 J de radiação UVA é maior nos solventes menos polares, clorofórmio e diclorometano, 84 e 67 % de supressão respectivamente, porém isso não foi observado para o benzeno que é totalmente apolar e apresentou apenas 20,38 % ; nos solventes acetona e acetonitrila a supressão foi de 33 e 43% .

Em relação a UVB, considerou-se para comparação o intervalo de 0 a 2 J já que para o clorofórmio, a degradação foi praticamente total até esta dose. Como podemos ver na figura 17 e na tabela 5, o complexo em solventes menos polares fotodegradaram mais rápido, sendo no clorofórmio a maior fotodegradação (curva rosa). O comportamento foi semelhante aos resultados na radiação UVA.

Figura 17: Curvas I/I₀ em função das doses acumuladas de UVB para o BMIm[Eu(BTFA)₄] nos solventes: benzeno, clorofórmio, acetonitrila, diclorometano e clorofórmio.



Fonte: A autora (2019)

Na UVC, o complexo nos solventes acetona e acetonitrila apresentou bastante resistência, tendo valores de supressão de 52 e 23% respectivamente, com uma dose acumulada de 5J, ao inverso do clorofórmio que degradou totalmente com dose de 0,5 J. Os valores não estão representados na tabela pois a quantidade de dose de UVC não foi a mesma nos diversos solventes, logo não se pode comparar todos entre si.

Tabela 5: Supressão da luminescência do complexo BMIm[Eu(BTFA)₄] em variados solventes sob radiação UVA e UVB.

Solvente	Supressão da luminescência (%)	
	UVA	UVB
Benzeno	20,38	11,24
Acetona	33,35	42,36
Acetonitrila	43,24	15,31
Diclorometano	67,16	55,05
Clorofórmio	84,35	97,32

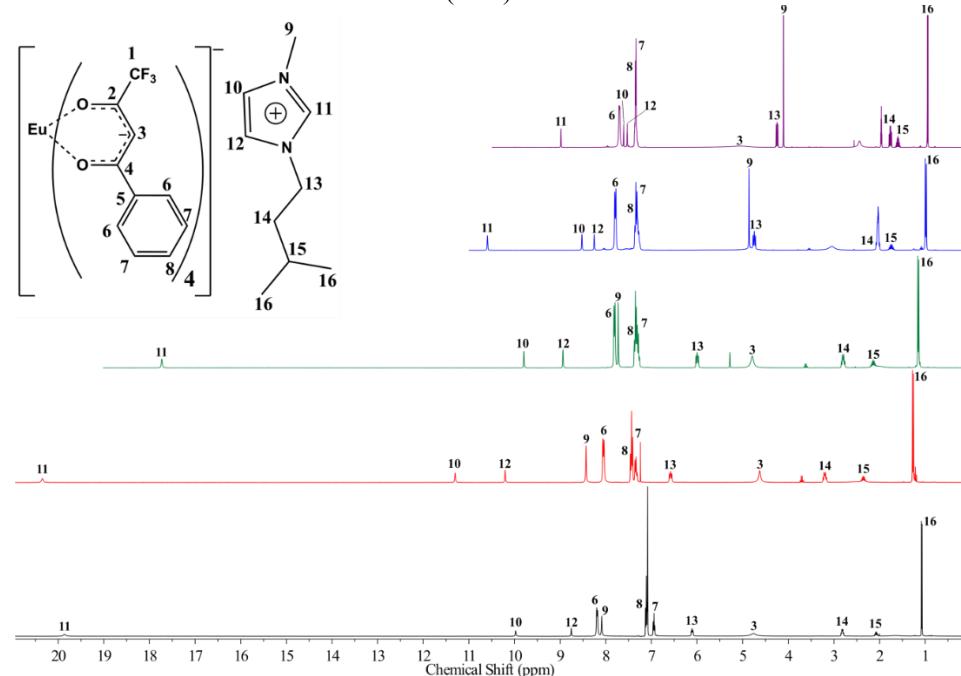
Fonte: A autora (2019)

Dessa forma, a hipótese sobre a degradação fotofísica dos complexos em diversos solventes poderia estar relacionada com a polaridade dos mesmos, tendo em vista que os complexos nos solventes com maior polaridade, acetona e acetonitrila, se mostraram mais fotoestáveis. Em contrapartida o complexo em clorofórmio e diclorometano, que são solventes pouco polares, se apresentou menos fotoestável. Em exceção, apesar do benzeno ser apolar, e esperarmos um comportamento semelhante ao clorofórmio e diclorometano, este apresentou uma boa fotoestabilidade, o que pode ser um indicativo de que não só a polaridade pode estar envolvida nesse processo. Outro detalhe importante a ressaltar que a volatilidade do benzeno pode ter influenciado na veracidade dos resultados, visto que as curvas dos complexos em benzeno apresentaram um ajuste exponencial menos preciso.

3.4 ANÁLISE DO EFEITO DO PAR IÔNICO NO COMPLEXO BMIM[EU(BTFA)4] NOS DIVERSOS SOLVENTES

Nesta seção, seguimos analisando o complexo BMIm[Eu(BTFA)₄], porém utilizando a espectroscopia de ressonância magnética nuclear com o intuito de entender melhor o efeito dos solventes na fotoestabilidade deste complexo. Os solventes com seus respectivos momentos de dipolo foram: benzeno (0,0 D), clorofórmio (1,04 D), diclorometano (1,60 D), acetona (2,88 D) e acetonitrila (3,92 D). Como podemos ver na figura 18, os sinais referentes aos núcleos de hidrogênio do ânion complexo e os hidrogênios do anel imidazólio foram atribuídos em todos os solventes.

Figura 18: Espectros de RMN de ^1H (400 MHz) do complexo [BMIm][Eu(BTFA)₄] em diferentes solventes. Benzeno (preto), clorofórmio (vermelho), diclorometano (verde), acetona (azul) e acetonitrila (roxo).



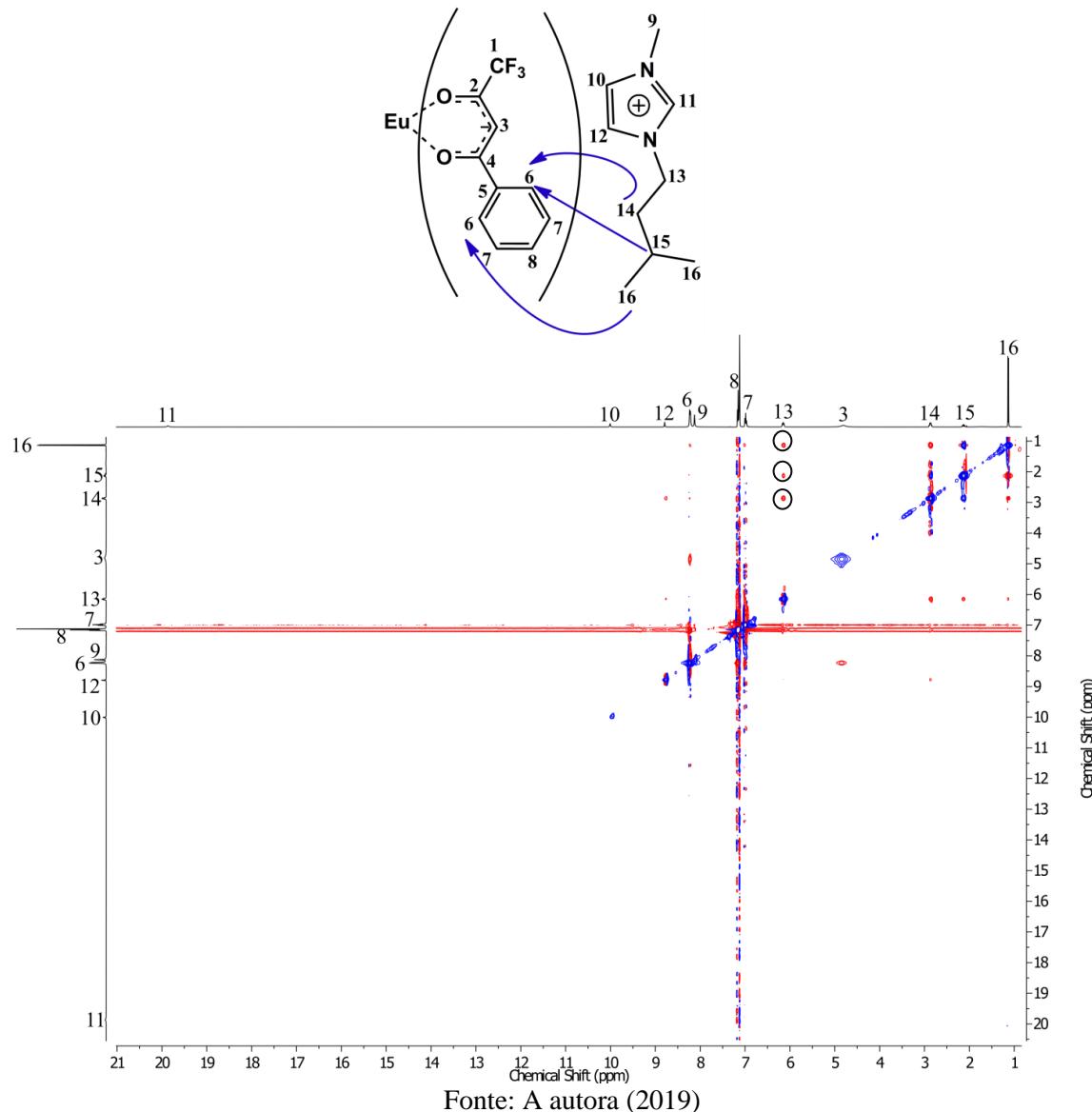
Fonte: A autora (2019)

Além disso, também foi possível observar a variação na janela espectral dos deslocamentos químicos referentes ao contra-íon imidazólio no complexo. No caso dos espectros feitos no solvente mais polar, acetonitrila, a janela espectral foi aproximadamente 9 ppm, enquanto que no clorofórmio, solvente pouco polar, foi expandida para cerca de 20 ppm (espectro roxo e espectro vermelho, respectivamente, da Figura 18). Essa variação está relacionada ao efeito do paramagnetismo do íon Eu³⁺ que influencia diretamente os deslocamentos químicos dos espectros de RMN de ^1H . Isso ocorre devido ao efeito de *pseudocontact shift* que está relacionado com o acoplamento dipolar entre os spins nucleares dos átomos de hidrogênios e os spins dos elétrons desemparelhados do íon Eu³⁺. O *pseudocontact shift* depende do inverso da distância (r^{-3}) entre os spins acoplados.

Além dos espectros 1D, os espectros bidimensionais também podem nos fornecer informações importantes em relação à estrutura e ao arranjo espacial do complexo em solução. Dessa forma, neste trabalho, também foram obtidos e analisados os espectros de ROESY, com o intuito de analisar a presença de *ion contact pair* (ICP) e *non ion pair contact* (NICP), utilizando o *Nuclear Overhauser effect*, em busca de uma relação com a fotoestabilidade do complexo nos diferentes solventes.

A figura 19 mostra o espectro ROESY $^1\text{H}-^1\text{H}$ do complexo [BMIm][Eu(BTFA)₄] em Benzeno-*d*₆, em que pode-se observar a presença de *ICP*, pois observou-se a interação entre os sinais dos H-6 do BTFA com os sinais dos H-16, H-15 e H-14 do [BMIm] (interações circuladas no espectro). Da mesma forma, a presença de *ICP* foi observada para o complexo em clorofórmio-*d*₁ (Figura 151 do apêndice), exceto com o H-15 do BMIm.

Figura 19: Espectro ROESY $^1\text{H}-^1\text{H}$ do complexo [BMIm][Eu(BTFA)₄] em Benzeno-*d*₆.

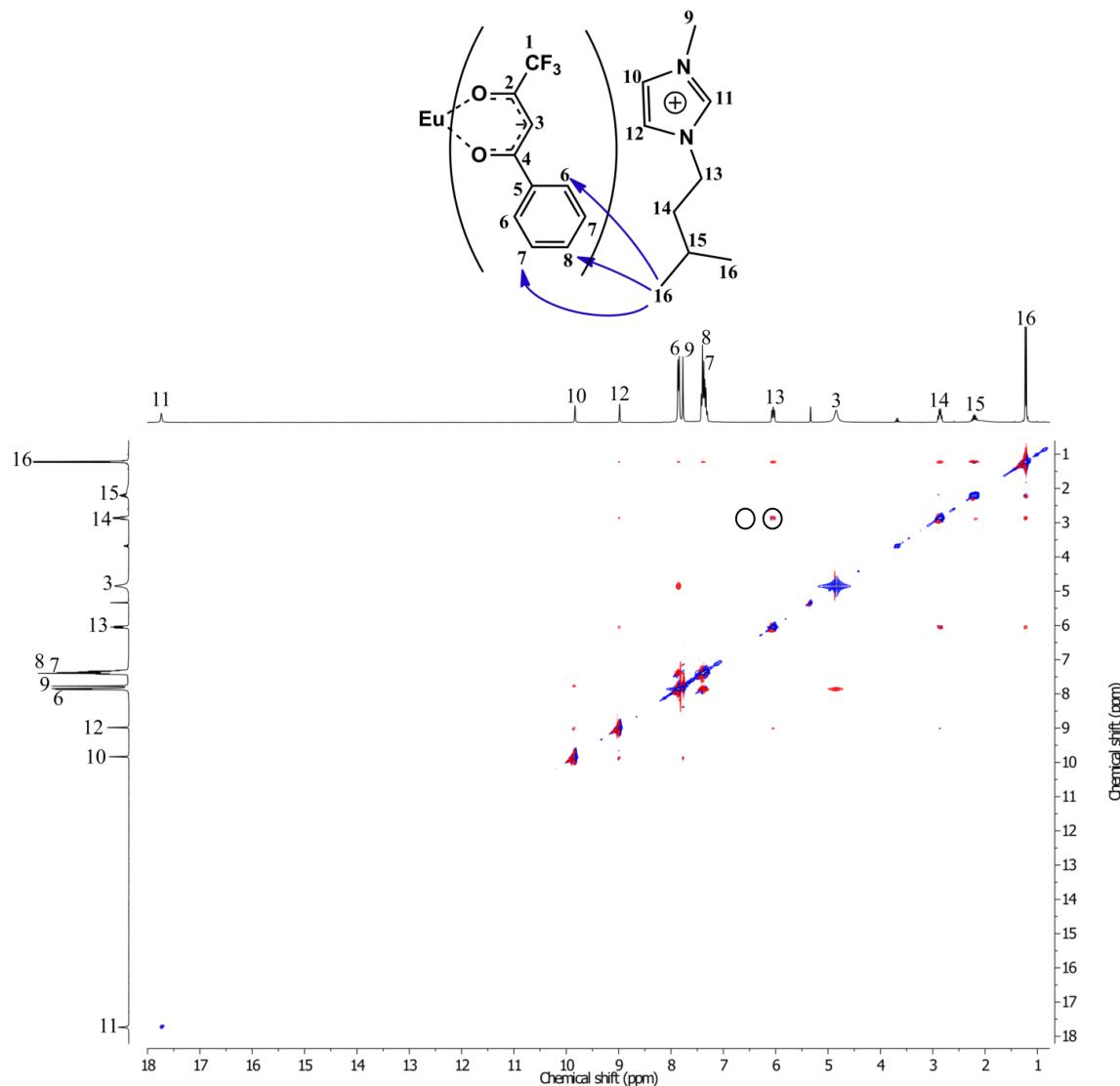


Fonte: A autora (2019)

Também foi observada a presença de *ICP* para o complexo em diclorometano-*d*₂, figura 20, que diferentemente do benzeno-*d* e clorofórmio-*d*, as interações ocorrem entre os H-6 e H-7 ou H-8, do BTFA, com os H-16 do BMIm. Por ter um momento de dipolo intermediário, o [BMIm] pode estar se afastando do complexo neste solvente.

Já nos solventes acetona-*d*₆ e acetonitrila-*d*₃ que possuem momentos de dipolos maiores não foram observadas correlações entre os hidrogênios do contra-íon com os núcleos do BTFA.(Figuras 153 e 154), indicando a presença de *NICP* dentre os pares iônicos.

Figura 20: Espectro ROESY ¹H-¹H do complexo [BMIm][Eu(BTFA)₄] em diclorometano-*d*₂.



Fonte: A autora (2019)

Compostos análogos aos desse trabalho foram estudados na literatura, e mostraram através das análises de raio X que podem formar ligações de hidrogênios entre o anel imidazólio e os oxigênios dos β-dicetonatos. Porém, observamos nesta dissertação que em solventes pouco polares há a presença de *ICP*, enquanto nos mais polares não é observado. Possa ser que a presença deste efeito varie o comportamento estrutural dos complexos(LUNSTROOT et al., 2009b)(LI et al., 2015)(BRUNO et al., 2009).

Correlacionando os efeitos de *ICP* e *NICP* de par iônico e a fotoestabilidade, podemos observar que na presença de *ICP* em solução de clorofórmio e diclorometano, apresenta as piores fotoestabilidades. Observou-se também que o inverso ocorre com os solventes mais polares onde encontramos uma melhor fotoestabilidade. Novamente o benzeno é uma exceção, mesmo com a presença de ICP apresenta uma boa estabilidade.

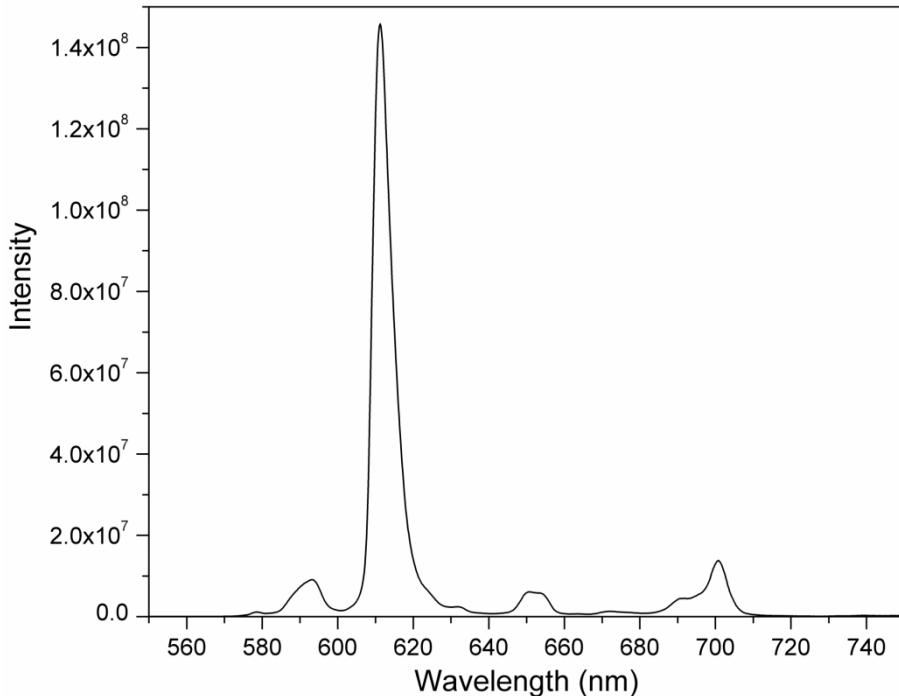
3.5 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DO [BMIM][EU(BTFA)₄] EM DIFERENTES SOLVENTES.

Como último tópico a ser abordado nesta dissertação, avaliamos de que forma a eficiência quântica (η) do complexo [BMIm][Eu(BTFA)₄], é afetada diante a utilização de diversos solventes para a preparação das soluções de concentração 1×10^{-4} mol.L⁻¹.do complexo. Como mencionado nas seções anteriores, os solventes considerados foram benzeno, clorofórmio, diclorometano, acetona e acetonitrila. Assim foram obtidos os espectros de emissão, excitação e curvas de tempo de vida e os dados fotofísicos foram extraídos através do programa LUMPAC(DUTRA, J. D. L.; BISPO, T. D.; FREIRE, 2014a), em que utiliza o tempo de vida e a área do espectro de emissão para realizar o cálculo. De maneira mais comum, a eficiência quântica é calculado a partir da razão entre a taxa de decaimento radiativo (A_{rad}) e o somatório da taxa de decaimento não radiativo com a taxa de decaimento radiativo ($A_{nrad} + A_{rad}$), como podemos ver na equação 5.

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad \text{Eq. 5}$$

A figura 21 mostra um exemplo do espetro [BMIm][Eu(BTFA)₄] em acetona, cujas bandas de emissão do complexo foram identificadas, sendo elas $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é a mais intensa e é hipersensível. Sua maior intensidade reflete um ambiente altamente polarizável ao redor do Eu³⁺ e muda com a mudança do solvente. As bandas de emissão são mais intensas em clorofórmio, benzeno e diclorometano em comparação com acetona e acetonitrila que são solventes que podem ser coordenados.

Figura 21: Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4][\text{MBIm}]$, em acetona.



Fonte: A autora (2019)

Diante dos experimentos feitos, reunimos na tabela 6 os dados fotofísicos dos complexos nos diversos solventes, dentre eles: os valores de eficiência quântica, valores da taxa de decaimento radiativo (A_{rad}), taxa de decaimento não radiativo (A_{nrad}) e tempo de vida (τ).

Tabela 6: Valores de eficiência quântica, valores da taxa de decaimento radiativo (A_{rad}), taxa de decaimento não radiativo (A_{nrad}) e tempo de vida (τ) do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em diversos solventes.

Parâmetros	$[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$				
	Benzeno	Clorofórmio	Diclorometano	Acetona	Acetonitrila
$\tau_{\text{obs}}(\text{ms})$	0.5745	0.5308	0.6223	0.6190	0.6354
$A_{\text{tot}} (\text{s}^{-1})$	1740,64	1883,95	1606,95	1615,51	1573,81
$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$	821,97	1040.83	717.44	631.71	597.77
$A_{\text{nrad}} (\text{s}^{-1})$	918.67	843.12	889.51	983.80	976.04
$\eta_{\text{Ln}}^{L_n} (\%)$	47.22	55.25	44.65	39.10	37.98

Fonte: A autora (2019)

Comparando-se as medidas fotofísicas para dois exemplos, sendo eles, o de menor e maior eficiência quântica respectivamente, podemos observar que o clorofórmio apresentou um valor de $1040,83 \text{ s}^{-1}$ referente ao A_{rad} , taxa radiativa, apresentando uma

diferença de 443 s^{-1} em relação à acetonitrila. Além disso houve uma diminuição de 133 cm^{-1} nas taxas de decaimento não radiativo, A_{nrad} , para o clorofórmio. Além disso, os valores de τ_{obs} demonstram que a vida útil da luminescência do íon Eu^{3+} não é constante e varia com a mudança no ambiente químico do íon.

A polaridade do solvente ajuda a afastar os ânions dos cátions (efeito do par iônico), levando a mudanças estruturais, que por sua vez diminuem ou aumentam a eficiência quântica. Logo, para baixos valores de momento de dipolo dos solventes os complexos se apresentam com os melhores dados fotofísicos, cujo solvente que apresentou melhor eficiência quântica e melhores resultados de A_{rad} e A_{nrad} foi o clorofórmio.

Ao relacionarmos os dados obtidos pelo NOE na seção 3.4, a fotoestabilidade e a eficiência quântica, podemos observar que na presença de *ICP* em solução de solventes polares: benzeno, clorofórmio e diclorometano, os valores de eficiência quântica são maiores. Em contrapartida, para os solventes deste tipo as fotoestabilidades são menores, com exceção ao benzeno. Da mesma forma, em solventes mais polares os complexos apresentam os menores valores para a eficiência quântica e maiores fotoestabilidades.

Tabela 7: Valores de eficiência quântica, valores da supressão de luminescência (S) e dados de efeito nuclear *Overhauser* do complexo $[\text{BMIm}][\text{Eu(BTFA)}_4]$ em diversos solventes.

Parâmetros	$[\text{BMIm}][\text{Eu(BTFA)}_4]$				
	Benzeno	Clorofórmio	Diclorometano	Acetona	Acetonitrila
η_{Ln}^{Ln} (%)	47.22	55.25	44.65	39.10	37.98
S (%)	20,38	97,29	67,16	33,35	43,24
<i>NOE</i>	Observado	Observado	Observado	Não-Observado	Não-Observado

Fonte: A autora (2019)

À medida que se aumenta a polaridade do solvente a intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ se torna proibida. Esta transição indica mudança na simetria do poliedro de coordenação. Logo esta transição só é permitida em alguns grupos de ponto com baixa simetria. Portanto, isso indica que o efeito do par iônico está modificando a estrutura do complexo em solução.

Dessa forma, a presença de *NICP* provavelmente modifica a geometria do complexo para uma situação mais centrossimétrica, sugerindo que íon Eu^{3+} ocupa um local com um grupo pontual onde a transição é proibida. Já na presença de *ICP*, a transição

se torna permitida e complexo adquiriu uma geometria na qual o íon Eu³⁺ pode ocupar um local que possui um grupo pontual de menor simetria.

4 CONCLUSÕES

Na primeira parte da dissertação apresentamos as propriedades de síntese e luminescência de quatro complexos tetrakis de samário e de um novo complexo quaternário de samário com os ligantes mistos, o qual exibiu o maior rendimento quântico de luminescência já observado para um complexo de samário em solução, 30% maior que o maior valor medido anteriormente. O rendimento quântico de luminescência do complexo quaternário foi superior à média dos rendimentos quânticos dos quatro complexos tetrakis, com um aumento de 383%. Esses resultados comprovam a generalização da conjectura de Lima et al. para este complexo quaternário de samário. Além disso, uma metodologia sintética mais simples, rápida e ecológica também foi desenvolvida e apresentada usando um reator de micro-ondas para obter o complexo de ligantes mistos, onde utilizou-se bem menos solvente e uma duração de apenas 15 minutos em vez de 4 dias. Além disso, o rendimento global aumentou de 30% para 66% para a metodologia assistida por micro-ondas. Assim, estes resultados podem contribuir para o projeto de complexos de samário ainda mais luminescentes, sintetizados por uma metodologia significativamente mais rápida e ecológica.

Em relação aos resultados da fotoestabilidade, podemos observar que o tamanho do cátion pode estar intimamente relacionado com a fotodegradação dos complexos, tendo em vista que o complexo com o maior contra-íon Phos[Eu(BTFA)₄] apresentou a uma degradação de 97,5%, enquanto o complexo com menor cátion, Na[Eu(BTFA)₄], apresentou uma redução de 66% na intensidade de emissão, indicando uma relação com o tamanho do cátion. Em relação ao efeito do solvente, pudemos concluir que em solventes mais polares, em que o efeito do par iônico não é observado, o complexo apresenta maiores fotoestabilidades e menores eficiências quânticas. Pudemos observar, que existe uma relação entre a ausência do efeito do par iônico com as melhores fotoestabilidades e com menores eficiências quânticas.

5 PERSPECTIVAS

Neste trabalho testamos e comprovamos para a classe de complexos quaternários mistos de samário, a conjectura anteriormente descrita no nosso grupo para complexos ternários mistos de Európio. Como continuidade buscaremos estender a validade desta conjectura para complexos mistos com diferentes tipos de ligantes como cílicos, ácidos carboxílicos, cetonas e ligantes polidentados; além de outros lantanídeos como o Tb^{3+} e Eu^{3+} .

Diante dos resultados obtidos sobre a fotoestabilidade, pretendemos avaliar outras classes de complexos, com variados tipos de ligantes, inclusive outros lantanídeos luminescentes. Buscaremos aliar outras técnicas de caracterização às já utilizadas neste trabalho, e com a ajuda da química computacional tentar identificar os possíveis mecanismos de degradação dos complexos em solução.

6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

6.1 REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

Tabela 8: Reagentes e solventes utilizados nas sínteses

Reagentes /Solventes	Sigla	Procedência
Óxido de Samário	Sm ₂ O ₃	Alfa Aesar
Óxido de Európio	Eu ₂ O ₃	Sigma Aldrich
Difenil-1,3-proanodiona	HDBM	Sigma Aldrich
2-Tenoiltrifluoracetona	HTTA	Sigma Aldrich
4,4,4Trifluoro-1-fenil 1,3-butanodiona	HBTFA	Alfa Aesar
Trifluoro-1-(2-naftil)-(1,3-butanodiona)	HNTA	Sigma Aldrich
Cloreto de Trihexiltetradecilfosfônio	P _{6,6,6,14} Cl	Sigma Aldrich
Cloreto de 1-(2metil-butil)-3 metil Imidazólio	BMimCl	-----
Hidróxido de sódio	NaOH	Dinâmica
Hidróxido de potássio	KOH	Dinâmica
Ácido Clorídrico	HCl	Química Moderna
Rodamina B.	----	Sigma Aldrich
Etanol	EtOH	Honeywell
Clorofórmio	CHCl ₃	Sigma Aldrich
Acetona	----	Sigma Aldrich
Acetonitrila	-----	Merck/Sigma Aldrich
Diclorometano	-----	Sigma Aldrich
Benzeno	-----	Sigma Aldrich

Fonte: A autora (2019)

6.2 PROCEDIMENTO PARA OBTENÇÃO DO K[SM(TTA)₄]

Uma solução etanólica de KOH (2 mmol) foi lentamente adicionada a 2 mmol de HTTA dissolvido em etanol (10 mL), sob agitação constante durante 30 min. Em sequência, adicionou-se 10 mL de uma solução etanólica de [SmCl₂.(H₂O)₆]Cl (0,5 mmol) à solução de HTTA desprotonada. Esta mistura reacional foi agitada durante 4 h e depois mantida sob-refrigeração durante uma noite para precipitação com KCl. O precipitado foi filtrado e o filtrado foi deixado a evaporar lentamente. O produto cristalino

puro foi formado após 5 dias. O mesmo procedimento foi utilizado para sintetizar os complexos K[Sm(DBM)₄], K[SmBTFA)₄], K[Sm(NTA)₄].

K[Sm(TTA)₄] (C₃₂H₁₆F₁₂O₈S₄KS_m): Cristais brancos; Rendimento: 76 %; Anal. calculada(encontrada): C, 35.78 % (35.23 %); H, 1.50 % (1.57 %); MALDI-TOF/MS [M + H]⁺ (*m/z*) calculada (encontrada): 1075.17 g/mol (1076.87) ; Infravermelho (KBr): 3060 cm⁻¹ (C–H), 1618 cm⁻¹ (C=O), 143 cm⁻¹ (C–F); e RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃)δ (ppm): 7.79-7.55 (m, Ar.), 7.10 (s, CH).

K[Sm(DBM)₄] (C₆₀H₄₄O₈KS_m): Cristais amarelo-claros; Rendimento: 64 %; Anal. calculada(encontrada): C, 66.58 % (66.18 %); H, 4.10 % (4.19 %); MALDI-TOF/MS [M + H]⁺ (*m/z*) calculada(encontrada): 1083.45 g/mol (1084.85); Infravermelho (KBr): 3065-3013 cm⁻¹ (C–H) 1617 cm⁻¹ (C=O); e RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃)δ (ppm): 7.98-6.49 (m, Ar.), 16.83 (s, CH).

K[Sm(BTFA)₄] (C₄₀H₂₄F₁₂O₈KS_m): Cristais brancos; Rendimento: 86 %; Anal. calculada(encontrada): C, 45.75 % (45.30 %); H, 2.30 % (2.15 %); MALDI-TOF/MS [M + H]⁺ (*m/z*) calculada(encontrada): 1051.06 g/mol (1052.56) ; Infravermelho (KBr): 3609-3363cm⁻¹ (O–H), 3093 cm⁻¹ (C–H), 1612 cm⁻¹ (C=O), 1141 cm⁻¹ (C–F); e RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃)δ (ppm): 7.84-7.24 (m, Ar.), 7.05 (s, CH).

K[Sm(NTA)₄] (C₅₆H₃₂F₁₂O₈KS_m): Cristais bege amarelados; Rendimento: 73 %; Anal. calculada(encontrada): C, 53.80 % (53.69 %); H, 2.58 % (2.59 %); MALDI-TOF/MS [M + H]⁺ (*m/z*) calculada(encontrada): 1250.29 g/mol (1251.79 g/mol); Infravermelho (KBr): 3054 cm⁻¹ (C–H), 1606 cm⁻¹ (C=O), 1134 cm⁻¹ (C–F); e RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃)δ (ppm): 8.37-7.46 (m, Ar.), 7.21 (s, CH).

6.3 PROCEDIMENTO ONE POT PARA OBTENÇÃO DO K[SM(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)]

Este procedimento seguiu a ordem de adição do ligante iônico previamente estabelecida (DBM> NTA> BTFA> TTA)(LIMA et al., 2017). Uma solução etanoica de KOH (0,4 mmol) foi adicionada lentamente a 2 mmol de HDBM dissolvido em etanol (5 mL), sob agitação constante por 30 min. A solução de HDBM desprotonada foi adicionada a uma solução de 5 mL de [SmCl₂.(H₂O)₆]Cl (0,4 mmol). A mistura foi agitada durante 12 h sob refluxo a 75°C. Em seguida, adicionou-se 0,4 mmol da segunda

solução do ligante desprotonado (NTA) e agitou-se por mais 12 horas sob-refluxo a 75°C. Em seguida, adicionou-se 0,4 mmol de HBTFA desprotonado à mistura reacional, seguido de 12 h de refluxo a 75 ° C. Finalmente, 0,4 mmol de HTTA desprotonado foram adicionados à mistura reacional durante 12 horas, à temperatura ambiente. O precipitado foi removido por filtração (KC1) e o filtrado foi deixado em repouso à temperatura ambiente para uma evaporação lenta do solvente. Após 12 dias, o produto foi formado.

K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)] ($C_{47}H_{29}F_9O_8SKSm$): Cristais beges; Rendimento: 30 %; Anal. calculada(encontrada): C, 50.66 % (50.20 %); H, 2.62 % (2.56 %); MALDI-TOF/MS $[M + H]^+$ (*m/z*) calculada(encontrada): 1115.24 g/mol (1116.55); Infravermelho (KBr): 3055, 2890 cm^{-1} (C–H); 1683, 1617, 1599 cm^{-1} (C=O); 1204, 1183, 1132 cm^{-1} (C–F); 1107 cm^{-1} (C–O); e RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 16.83 (s, OH), 7.12 (s, CH do DBM), 8.49-7.30 (m, Ar.), 6.98 (s, CH do BTFA), 6.85 (s, CH do TTA).

6.4 PROCEDIMENTO ONE POT ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS PARA OBTENÇÃO DO COMPLEXO QUATERNÁRIO

6.4.1 Síntese do sal do β -dicetonato

Inicialmente, no reator, dissolveram-se 1,5 mmol de dicetona (HDBM ou HNTA ou HBTFA ou HTTA) em 7 mL de etanol e depois adicionou-se 2,0 mmol de KOH. A síntese no reator de micro-ondas foi realizada a 35°C e 50 Watts de potência, por 5 minutos. O tubo reacional foi removido e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida. O sólido formado (KDBM, KTA, KBTFA ou KTTA) foi seco sob vácuo com P_2O_5 durante 2 horas.

6.4.2 Síntese do complexo K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)]

Como na síntese usual, este procedimento também seguiu a ordem de adição do ligante iônico (DBM> NTA> BTFA> TTA)(LIMA et al., 2017). Inicialmente, 0,5 mmol de uma solução etanólica $[\text{SmCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ e 0,5 mmol de DBMK foram adicionados a um tubo reator. As condições de micro-ondas foram ajustadas para 60°C e 50 watts por 3 minutos. Na sequência, adicionou-se 0,5 mmol de KNTA ao mesmo tubo e ligou-se o micro-ondas nas mesmas condições. Em seguida, o KBTFA foi adicionado à mistura reacional repetindo as mesmas condições usadas anteriormente. No último passo, o ligante KTTA foi adicionado ao tubo e o micro-ondas foi ligado. As condições foram

novamente repetidas, porém, nesta etapa, o tempo foi ajustado para 6 minutos e a temperatura para 25°C. Finalmente, o recipiente foi colocado na geladeira por duas horas para acelerar a precipitação de KCl, seguido de filtração e evaporação do solvente por um dia. O produto obtido foi recristalizado em etanol e o sólido amarelo escuro formado foi seco sob vácuo com P₂O₅ durante 5 horas.

K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)] (C₄₇H₂₉F₉O₈SKSm): cristais beges; Rendimento: 69 %; Anal. calculada(encontrada): C, 50.66 % (50.20 %); H, 2.62 % (2.56 %); MALDI-TOF/MS [M + H]⁺ (*m/z*) calculada(encontrada): 1115.24 g/mol (1115.94); Infravermelho (KBr): 3055, 2890 cm⁻¹ (C–H); 1683, 1617, 1599 cm⁻¹ (C=O), 1204, 1183, 1132 cm⁻¹ (C–F); 1107 cm⁻¹ (C–O); e RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃)δ (ppm): 16.84 (s, OH), 7.27 (s, CH do DBM), 8.53-7.42 (m, Ar.), 6.99 (s, CH do BTFA), 6.87 (s, CH do TTA), 6.73 (s, CH do NTA).

6.5 PROCEDIMENTO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS PARA OBTENÇÃO DO COMPLEXO BMIM [EU(BTFA)₄]

Inicialmente, no tubo reacional, dissolveram-se 0,9 mmol de HBTFA em 7 mL de etanol e depois adicionou-se 1,08 mmol de KOH para a desprotonação. A síntese foi realizada no reator de micro-ondas a 35 °C e 100 W de potência, por 5 minutos. Em seguida, 0,18 mmol de [EuCl₃.(H₂O)₆]Cl foi adicionado ao mesmo tubo e deixado reagir durante 5 minutos nas mesmas condições. O sal formado foi removido por filtração e a solução foi transferida para um novo tubo contendo 0,18 mmol do sal de contra-íon (BMImCl). Esta mistura reacional foi levada ao micro-ondas deixando reagir durante 5 minutos no reator nas mesmas condições. O recipiente foi colocado no refrigerador durante uma hora para permitir uma precipitação mais elevada de KCl, seguido por filtração e evaporação lenta do solvente durante um dia. O produto obtido foi recristalizado em etanol.

BMim[Eu(BTFA)₄] (C₄₉H₄₁F₁₂O₈N₂Eu): cristais brancos; Rendimento: 89 %; Infravermelho (KBr): 3089 cm⁻¹ (C–H), 2960-2850 cm⁻¹ (C–H₂), 1618 cm⁻¹ (C=O), 1612, 1578 cm⁻¹ (C=N), 1181, 1130 cm⁻¹ (C–F), e RMN de ¹H δ 20,34(s,CHN₂), δ 11,31 (s,Ar BMIm), δ 10,22 (s,Ar BMIm), δ 8,45 (S,CH₃N), δ 8,07-7,36 (m,Ar complexo), δ 6,61 (t,CH₂N), δ 4,63(s, CH complexo), δ 3,23(m, CH₂), δ 2,39(m,CH), δ 1,31 (d,CH₃).

6.6 PROCEDIMENTO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS PARA OBTENÇÃO DO COMPLEXO PHOS[EU(BTFA)₄]

Primeiramente para realizar a desprotonação, 1,08 mmol de KOH foram adicionados à 7 mL de uma solução de HBTFA (0,9 mmol) num tubo de reação. A síntese foi feita no micro-ondas à 35° C e 100 W de potência, por 5 minutos. Em sequência, foi adicionado ao tubo, 0,18 mmol de [EuCl₂.(H₂O)₆]Cl e deixou-se reagir durante 5 minutos nas mesmas condições. Realizou-se a filtração para retirada do sal formado e transferiu-se a solução para outro tubo contendo 0,18 mmol do sal de contráion (*P*_{6,6,14Cl}). Em seguida, a mistura reacional foi levada ao reator deixando reagir 5 minutos no reator nas mesmas condições. O tubo foi deixado no refrigerador por uma hora para uma precipitação mais acentuada de KCl, seguido por filtração e evaporação lenta do solvente durante um dia. O produto obtido foi recristalizado em etanol.

Phos[Eu(BTFA)₄] (C₄₂H₉₂F₁₂O₈PEu): cristais amarelos; Rendimento: 85 %; Infravermelho (KBr): 3068 cm⁻¹ (C–H), 2926-2855 cm⁻¹ (C–H₂), 1624 cm⁻¹ (C=O), 1180, 1134 cm⁻¹ (C–F) e RMN de ¹H: δ 7,58-7,23 (m, Ar), δ 5,07 (CH) δ 4,19 (CH₂-P), δ 2,37 (CH₂-CH₂-P), δ 2,37 (CH₂-CH₂-P), δ 1,98-1,23 (CH₂), δ 0,91-0,86 (CH₃).

6.7 PROCEDIMENTO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS PARA OBTENÇÃO DO COMPLEXO X[EU(BTFA)₄].

Inicialmente dissolveu-se 0,9 mmol de HBTFA em 7 mL de etanol. Em seguida 1,08 mmol de X (X=NaOH ou KOH) foi adicionado ao tubo para desprotonação da β-dicetona. A reação foi realizada no reator de micro-ondas a 35°C, potência de 100 W por 5 minutos. Em sequência, foi adicionado ao tubo, 0,18 mmol de [EuCl₂.(H₂O)₆]Cl e deixou-se reagir durante 5 minutos nas mesmas condições. Para uma melhor precipitação do sal, o recipiente foi deixado no refrigerador por uma hora, seguido por filtração e evaporação do solvente. Em seguida o produto foi recristalizado em etanol. O procedimento foi seguido para obtenção dos complexos Na[Eu(BTFA)₄] e K[Eu(BTFA)₄].

Na[Eu(BTFA)₄] (C₄₀H₂₄F₁₂O₈NaEu): cristais brancos; Rendimento: 87 %; Infravermelho (KBr): 3069 cm⁻¹ (C–H), 1622 cm⁻¹ (C=O), 1138 cm⁻¹ (C–F); e RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.82-7.33 (m, Ar.), 4.91 (s, CH).

K[Eu(BTFA)4] (C₄₀H₂₄F₁₂O₈KEu): cristais beges; Rendimento: 86 %; Infravermelho (KBr): 3042 cm⁻¹ (C–H), 1616 cm⁻¹ (C=O), 1136 cm⁻¹ (C–F); e RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.86-7.35 (m, Ar.), 5,19 (s, CH).

6.8 EQUIPAMENTOS E CARACTERIZAÇÃO

6.8.1 Análise Elementar

A análise elementar foi realizada pela Central Analítica do Departamento de Química Fundamental, no equipamento Perkin-Elmer CHN 2400.

6.8.2 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros foram obtidos num espectrofotômetro ITRacer-100 SHIMADZU, 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹, utilizando pastilha de KBr.

6.8.3 Espectroscopia de massa MALDI-TOF

O equipamento foi calibrado com um padrão de peptídeos (Bruker) e utilizamos a matrix ácido α-ciano-4-hidroxicinâmico. O equipamento utilizado foi o espectrômetro Autoflex 3 Smart Beam Vertical por Brucker Daltonics, USA.

6.8.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Para os complexos referentes à seção 2 foram realizados os experimentos de RMN unidimensional de ¹H. Para os complexos da seção 3 além dos espectros 1D também foram obtidos os espectros bidimensionais (ROESY), inclusive em diversos solventes, sendo eles benzeno-*d*₆, clorofórmio-*d* , diclorometano-*d*₂, acetona-*d*₆ e acetonitrila-*d*₃. Todos os espectros foram feitos no espectrômetro de ressonância magnética nuclear Agilent 400 MHz.

6.8.5 Espectroscopia de Ultravioleta-Visível

As medidas de absorção foram feitas apenas para os complexos da seção 2, e utilizou-se um espectrofotômetro com arranjo de diodos Agilent 8453, com uma cubeta de quartzo com duas faces lisas e caminho óptico de 1 cm. A concentração utilizada para obtenção dos espectros foi 5x10⁻⁵ M para todos os complexos.

6.8.6 Medidas das propriedades fotofísicas

Na seção 2 foram analisados os dados de rendimento quântico de luminescência, estes que foram determinados por comparação, utilizando como padrão externo a rodamina B ($\phi = 50\%$) 9, e calculados com base na equação definida abaixo pela IUPAC:

$$\phi_x = \phi_s \frac{I_{(em)x}}{I_{(em)s}} \frac{A_{(ex)s}}{A_{(ex)x}} \left(\frac{n_x}{n_s}\right)^2$$

onde os subscritos "x" e "s" correspondem, respectivamente, à amostra desconhecida e ao padrão; I (em) é a intensidade integrada de emissão; A (ex) é a absorbância no comprimento de onda de excitação; e n é o índice de refração. Os dados foram obtidos na mesma concentração de $5,00 \times 10^{-5}$ M em clorofórmio para todos os complexos de samário, o que leva a absorbâncias abaixo de 0,5 para ambos, de acordo com as recomendações da IUPAC(DUTRA, J. D. L.; BISPO, T. D.; FREIRE, 2014b). Para facilitar os cálculos do rendimento quântico foi fixado o valor da razão $A_{(ex)s}/I_{(em)s}$ que é a mesma para todos os casos. Assim os valores desta razão para as replicatas 1 e 2 do padrão da rodamina B, foram $3,564 \times 10^{-11}$ e $3,395 \times 10^{-11}$, onde foi considerado o valor médio: $3,480 \times 10^{-11}$.

Na seção 3, o parâmetro analisado foi a eficiência quântica de luminescência, para isso, foram necessários a obtenção dos espectros de emissão, excitação e tempo de vida dos complexos de európio. Os dados foram obtidos em temperatura ambiente, numa concentração de 1×10^{-4} mol.L⁻¹ nos seguintes solventes: benzeno, clorofórmio, diclorometano, acetona, acetonitrila. A equação utilizada para o cálculo da eficiência:

$$\eta_{Ln}^{Ln} = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}}$$

em que A_{rad} são as taxas de decaimento radiativo e A_{nrad} são as taxas de decaimento não-radiativo.

Todos os espectros foram obtidos à temperatura ambiente num Fluorolog-3 Horiba Jobin Yvon com um fotomultiplicador Hamamatsu R928P, um fosforímetro SPEX 1934 D e uma lâmpada de xenônio pulsada de 150 W. A fenda usada nas experiências foi de 1,0 nm.

6.8.7 Medidas de fotoestabilidade

Na seção 3, para estudo da fotoestabilidade, foi utilizado um espectrômetro USB 4000 Ocean Optics (com fibra óptica de 100) acoplado a um Transilluminator

Crosslinking (UVP) com radiômetro para irradiações em doses específicas e em tempo real. Foram utilizadas lâmpadas Santeo Denki-Japan UVA, UVB e UVC para o experimento. Para as medidas, foi preciso realizar uma calibração do Translinker, onde um dosímetro com calibração NIST foi utilizado. Os fatores de correção foram 1,42; 1,25 e 2,6 para as lâmpadas UVA, UVB e UVC respectivamente. Dessa forma as medidas foram feitas considerando esses fatores. A concentração utilizada foi 1×10^{-4} mol.L⁻¹ nos seguintes solventes: benzeno, clorofórmio, diclorometano, acetona, acetonitrila.

REFERÊNCIAS

- AHMED, Z.; AHMED DAR, W.; IFTIKHAR, K. Synthesis and luminescence study of a highly volatile Sm(III) complex. **Inorganica Chimica Acta**, v. 392, p. 446–453, set. 2012.
- BIJU, S. et al. A new tetrakis β -diketone ligand for NIR emitting LnIII ions: luminescent doped PMMA films and flexible resins for advanced photonic applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 42, p. 6935, 2013.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, jul. 2015.
- BROUWER, A. M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, n. 12, p. 2213–2228, 31 ago. 2011.
- BRUNO, S. M. et al. Structural and Photoluminescence Studies of a Europium(III) Tetrakis(β -diketonate) Complex with Tetrabutylammonium, Imidazolium, Pyridinium and Silica-Supported Imidazolium Counterions. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 11, p. 4882–4895, jun. 2009.
- BUI, A. T. et al. Unexpected Efficiency of a Luminescent Samarium(III) Complex for Combined Visible and Near-Infrared Biphotonic Microscopy. **Chemistry - A European Journal**, v. 21, n. 49, p. 17757–17761, 1 dez. 2015.
- BÜNZLI, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293–294, p. 19–47, jun. 2015.
- CARLOS, L. D. et al. Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: A bet on the future. **Advanced Materials**, v. 21, n. 5, p. 509–534, 2009.
- CHEN, L. et al. An Efficient Visible and Near-Infrared (NIR) Emitting Sm III Metal-Organic Framework (Sm-MOF) Sensitized by Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Ligand. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 11, n. 12, p. 1765–1769, 21 jun. 2016.
- DAR, W. A.; GANAIE, A. B.; IFTIKHAR, K. Synthesis and photoluminescence study of two new complexes [Sm(hfaa)₃ (impy)₂] and [Eu(hfaa)₃ (impy)₂] and their PMMA based hybrid films. **Journal of Luminescence**, v. 202, p. 438–449, out. 2018.
- DAR, W. A.; IFTIKHAR, K. Phase controlled colour tuning of samarium and europium complexes and excellent photostability of their PVA encapsulated materials. Structural elucidation, photophysical parameters and the energy transfer mechanism in the Eu³⁺ complex by Sparkle/PM3 calc. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 21, p. 8956–8971, 2016.
- DASARI, S. et al. Photosensitized samarium(III) and erbium(III) complexes of planar N,N-donor heterocyclic bases: Crystal structures and evaluation of biological activity. **CrystEngComm**, v. 18, n. 23, p. 4313–4322, 2016.
- DE SÁ, G. . et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 165–195,

jan. 2000.

DUTRA, J. D. L.; BISPO, T. D.; FREIRE, R. O. LUMPAC Lanthanide Luminescence Software: Efficient and User Friendly. **J. Comput. Chem.**, v. 35, n. 10, p. 772–775, 2014a.

DUTRA, J. D. L.; BISPO, T. D.; FREIRE, R. O. LUMPAC Lanthanide Luminescence Software: Efficient and User Friendly. **J. Comput. Chem.**, v. 35, n. 10, p. 772–775, 2014b.

HAMON, N. et al. Combining a pyclen framework with conjugated antenna for the design of europium and samarium luminescent bioprobes. **Chemical Communications**, v. 54, n. 48, p. 6173–6176, 2018.

HASEGAWA, Y. et al. Enhanced Deep-Red Luminescence of Tris(hexafluoroacetylacetonato)samarium(III) Complex with Phenanthroline in Solution by Control of Ligand Coordination. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 5, p. 803–807, fev. 2008.

ISHIDA, H.; BÜNZLI, J.-C.; BEEBY, A. Guidelines for measurement of luminescence spectra and quantum yields of inorganic and organometallic compounds in solution and solid state (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 88, n. 7, 1 jan. 2016.

KAWAI, H. et al. Emission properties of Sm(III) complexes having remarkably deep-red emission band. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, n. 2, p. 612–614, dez. 2009.

LEACH, E. G. et al. X-ray crystallographic, luminescence and NMR studies of phenacyldiphenylphosphine oxide with the Ln(iii) ions Sm, Eu, Gd, Tb and Dy. **Dalton Transactions**, v. 46, n. 44, p. 15458–15469, 2017.

LI, Q. F. et al. Water-soluble Tb³⁺ and Eu³⁺ complexes based on task-specific ionic liquid ligands and their application in luminescent poly(vinyl alcohol) films. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 38, p. 16810–16817, 2015.

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

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

LIMA, N. B. D. et al. Europium complexes: choice of efficient synthetic routes from RM1 thermodynamic quantities as figures of merit. **RSC Advances**, v. 7, n. 34, p. 20811–20823, 2017.

LO, W.-S. et al. Highly Luminescent Sm III Complexes with Intraligand Charge-Transfer Sensitization and the Effect of Solvent Polarity on Their Luminescent Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 8, p. 3725–3727, 20 abr. 2015.

LUNSTROOT, K. et al. Visible and Near-Infrared Emission by Samarium (III) - Containing Ionic Liquid Mixtures. **Society**, v. 48, n. 7, p. 3018–3026, 2009a.

- LUNSTROOT, K. et al. Visible and Near-Infrared Emission by Samarium(III)-Containing Ionic Liquid Mixtures. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 7, p. 3018–3026, 6 abr. 2009b.
- MELO, L. L. L. S.; CASTRO, G. P.; GONÇALVES, S. M. C. Substantial Intensification of the Quantum Yield of Samarium(III) Complexes by Mixing Ligands: Microwave-Assisted Synthesis and Luminescence Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 58, n. 5, p. 3265–3270, 2019.
- MIYATA, K. et al. Remarkable Luminescence Properties of Lanthanide Complexes with Asymmetric Dodecahedron Structures. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, n. 2, p. 521–528, 10 jan. 2011.
- PEREIRA, C. C. L. et al. Europium(III) tetrakis(β -diketonate) complex as an ionic liquid: A calorimetric and spectroscopic study. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 7, p. 3755–3764, 2013.
- RAMALHO, J. F. C. B. et al. Luminescent QR codes for smart labelling and sensing. **Optics & Laser Technology**, v. 101, p. 304–311, maio 2018.
- SHI, J. et al. Crystal Structure and Highly Luminescent Properties Studies of Bis- β -diketonate Lanthanide Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 9, p. 5013–5022, 6 maio 2013.
- SOUZA, A.S.; NUNES, L. A. O. ; SILVA, IVAN G. N.; OLIVEIRA, F. A. M.; LUZ, L. L.; BRITO, H. F.; FELINTO, M. C. F. C., FERREIRA, R. A. S., JÚNIOR, S. A; CARLOS , L. D.; MALTA, O. High-sensitive Eu³⁺ ratiometric thermometers based on excited state absorption with predictable calibration. **Nanoscale**, v. 8, n. 9, p. 5327–5333, 2016.
- STANLEY, J. M. et al. Synthesis, X-ray crystal structure and photophysical properties of tris(dibenzoylmethanido)(1,10-phenanthroline)samarium(III). **Polyhedron**, v. 29, n. 12, p. 2511–2515, ago. 2010.
- WARTENBERG, N. et al. Multicolour Optical Coding from a Series of Luminescent Lanthanide Complexes with a Unique Antenna. **Chemistry - A European Journal**, v. 19, n. 10, p. 3477–3482, 4 mar. 2013.
- WEI, H.; ZHAO, Z.; WEI, C.; YU, G.; LIU, Z.; ZHANG, B.; BIAN, J.; BIAN, Z.; HUANG, C. Europium Chromophores: Antiphoto bleaching: A Type of Structurally Rigid Chromophore Ready for Constructing Highly Luminescent and Highly Photostable Europium Complexes. **Advanced Funcional Materials**, v. 26, n. 13, p. 2219–2219, 2016.
- WU, S. et al. Rapid Detection of the Biomarkers for Carcinoid Tumors by a Water Stable Luminescent Lanthanide Metal-Organic Framework Sensor. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 17, p. 1707169, abr. 2018.
- ZHANG, H. et al. Dual-Lanthanide-Chelated Silica Nanoparticles as Labels for Highly Sensitive Time-Resolved Fluorometry. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 24, p. 5875–5881, nov. 2007.

APÊNDICE A – ESPECTROS DE EXCITAÇÃO DOS COMPLEXOS ENVOLVIDOS NO ESTUDO DA DIVERSIDADE DOS LIGANTES

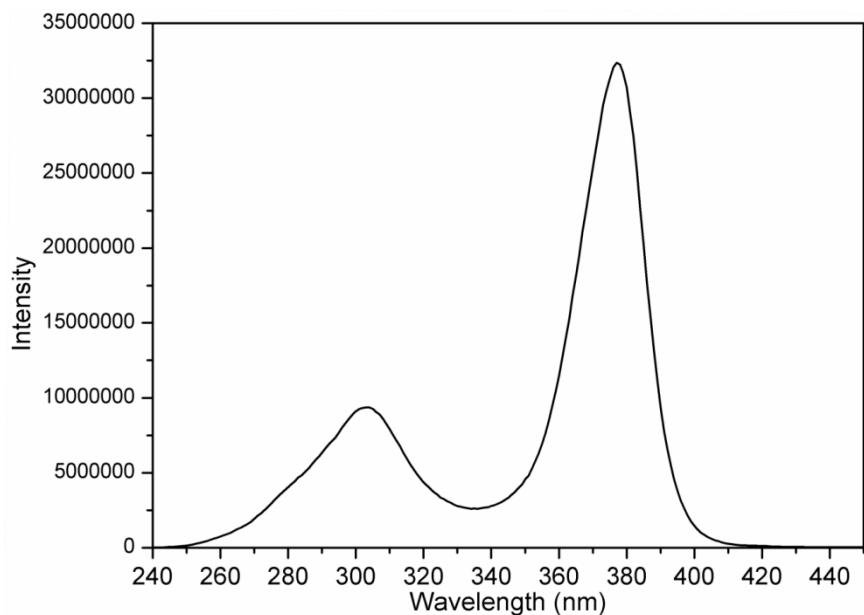


Figura 22: Espectro de excitação do complexo K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)]; comprimento de onda máximo de $\lambda=377$ nm.

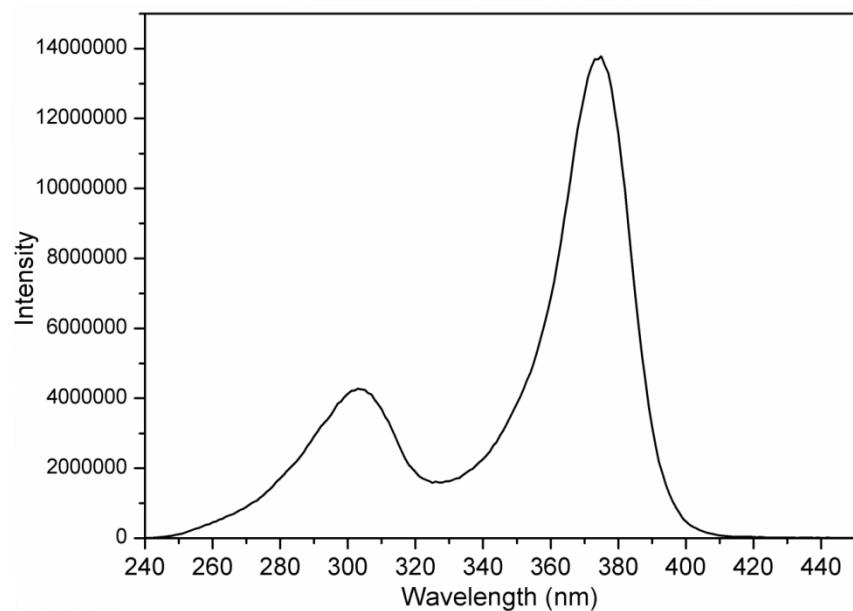


Figura 23: Espectro de excitação do complexo K[Sm(TTA)₄]; comprimento de onda máximo de $\lambda=375$ nm.

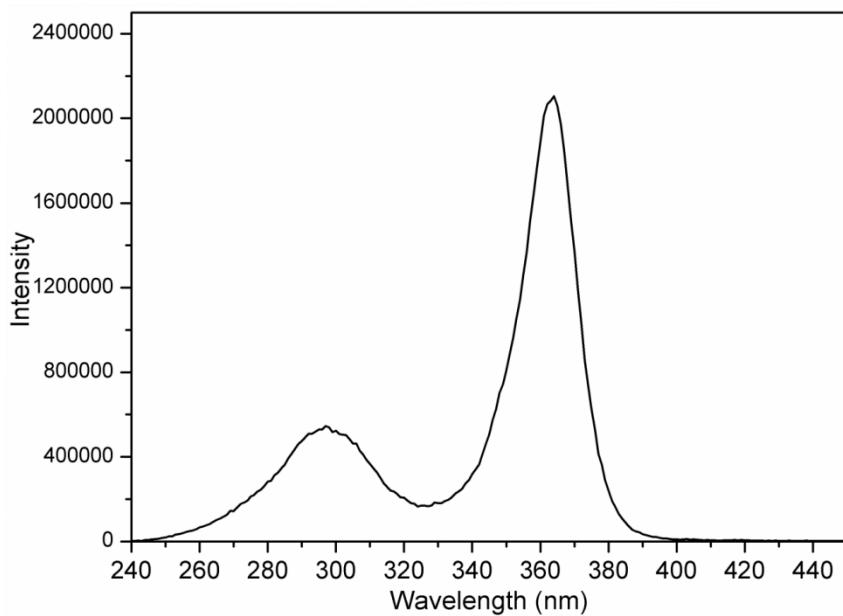


Figura 24: Espectro de excitação do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{BTFA})_4]$; comprimento de onda máximo de $\lambda=364$ nm.

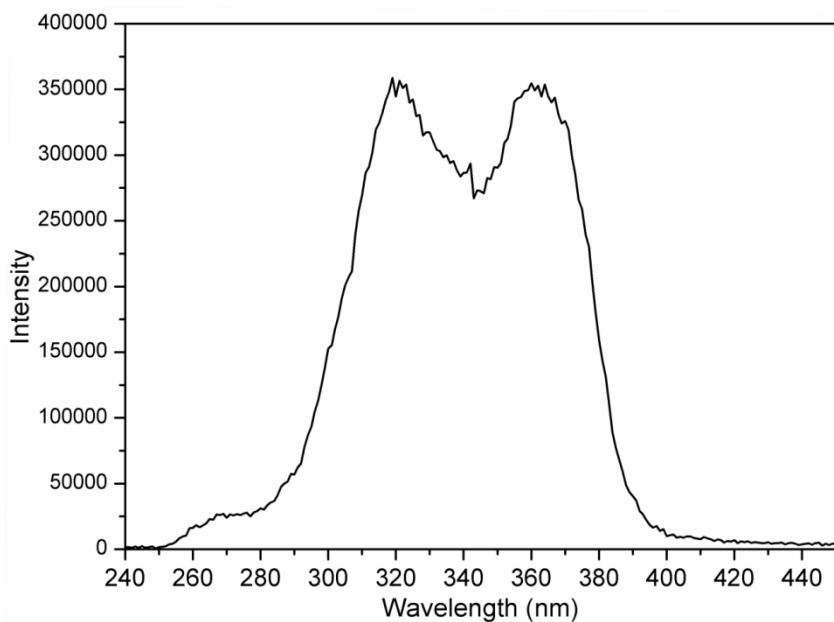


Figura 25: Espectro de excitação do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{NTA})_4]$; comprimento de onda máximo de $\lambda=360$ nm.

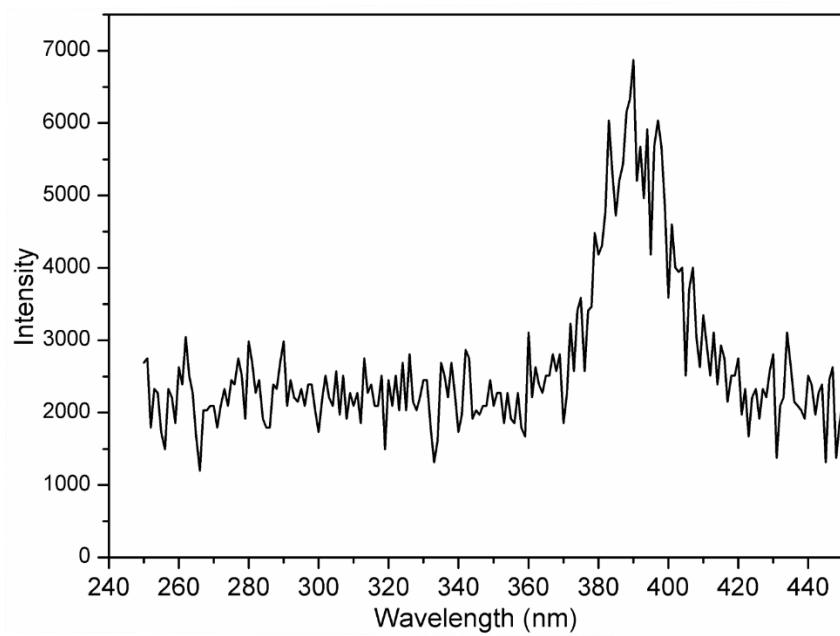


Figura 26: Espectro de excitação do complexo K[Sm(DBM)₄]; Comprimento de onda máximo de $\lambda=390$ nm. O espectro é ruidoso devido a baixa luminescência.

APÊNDICE B – ESPECTROS DE EMISSÃO DOS COMPLEXOS ENVOLVIDOS NO ESTUDO DA DIVERSIDADE DOS LIGANTES

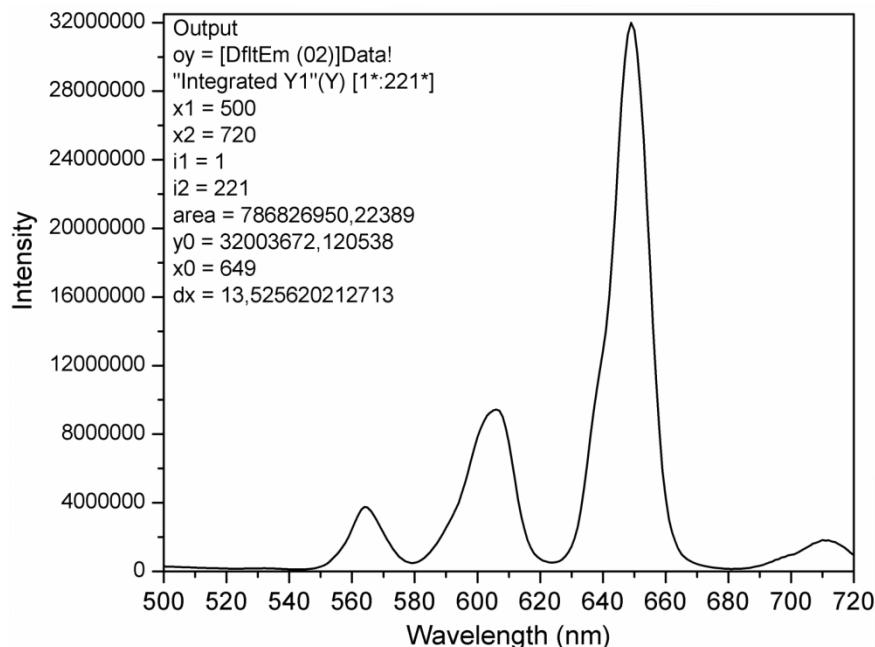


Figura 27: Espectro de emissão do complexo $K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)]K$; Comprimento de onda de excitação máximo de $\lambda=377$ nm; com absorbância $A = 0,19790$.

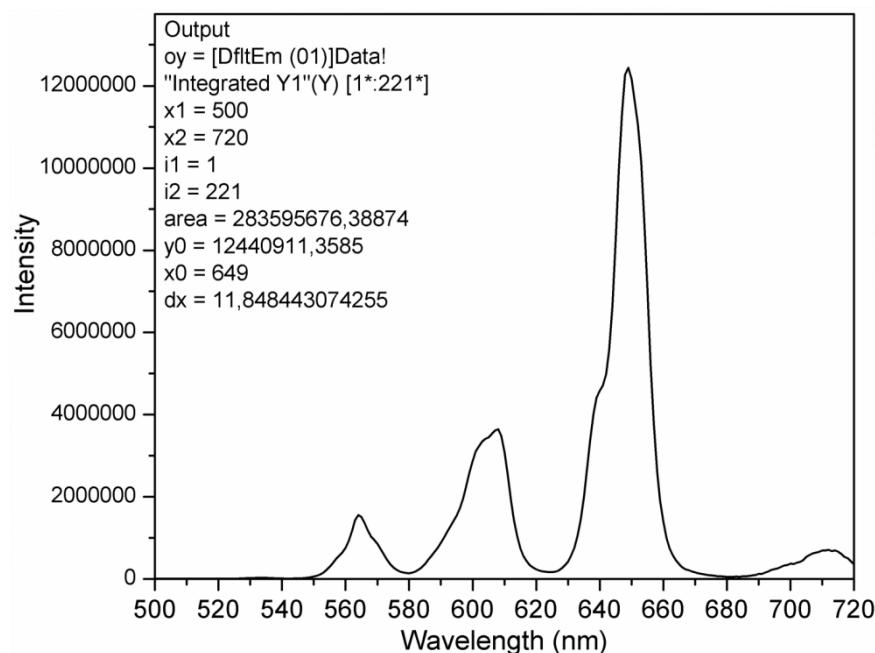


Figura 28: Espectro de emissão do complexo $K[Sm(TTA)_4]$; comprimento de onda de excitação de $\lambda=375$ nm; com absorbância $A = 0,18939$.

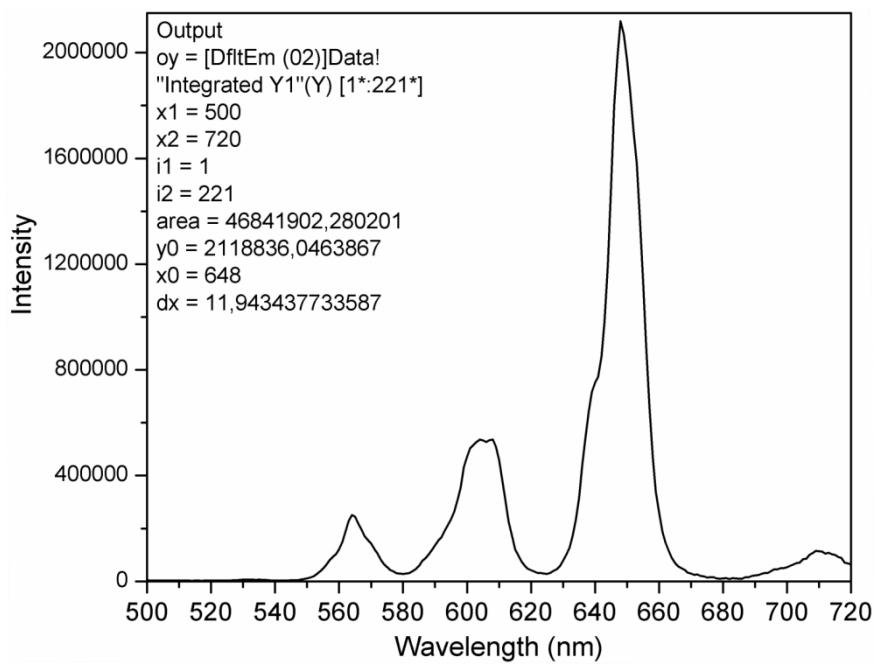


Figura 29: Espectro de emissão do complexo $K[Sm(BTFA)_4]$; comprimento de onda de excitação em $\lambda=364$ nm; com absorbância $A = 0,02807$.

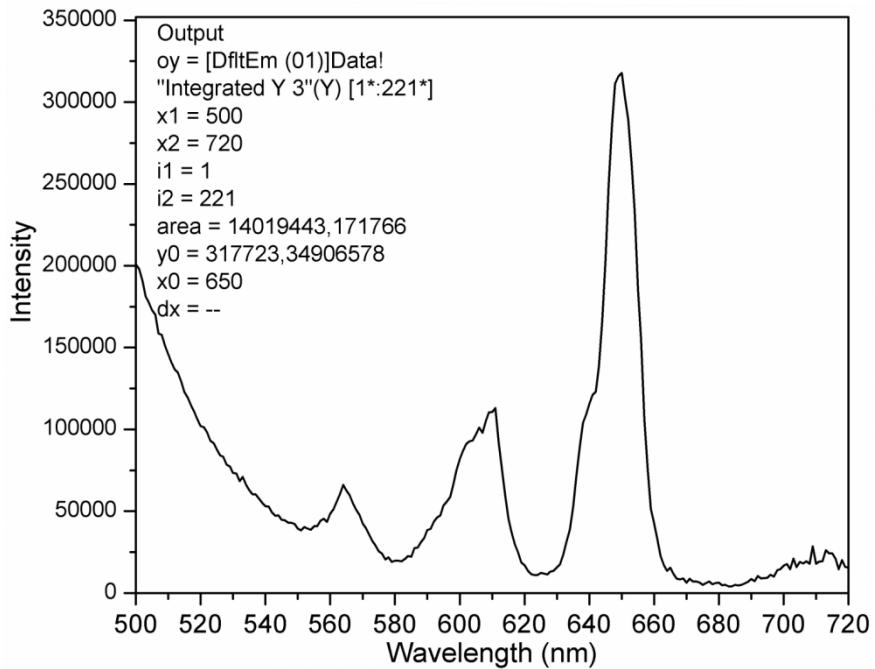


Figura 30: Espectro de emissão do complexo $K[Sm(NTA)_4]$; comprimento de onda de excitação de $\lambda=360$ nm, com absorbância $A = 0,15535$.

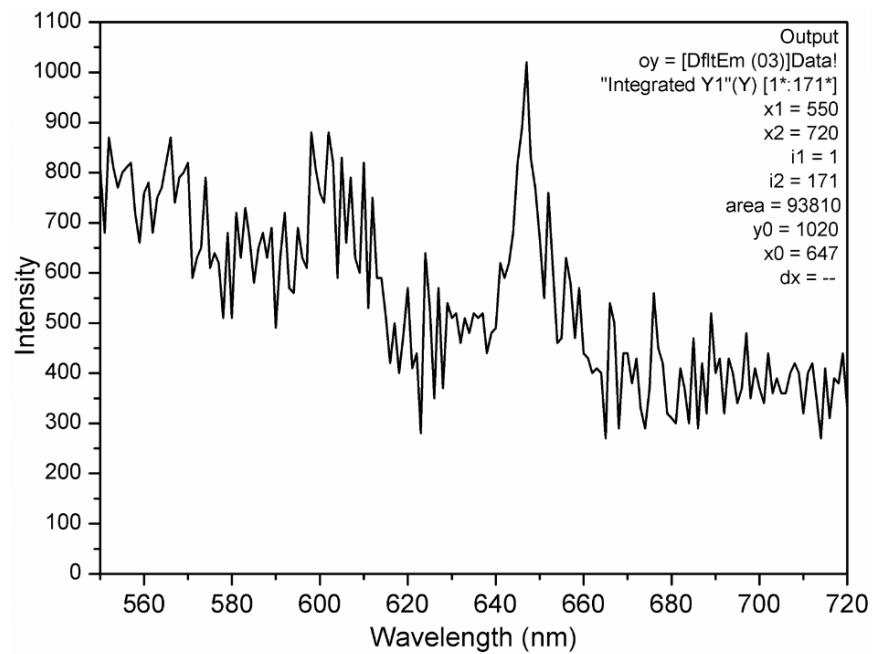


Figura 31: Espectro de emissão do complexo $K[Sm(DBM)_4]$; comprimento de onda de excitação de $\lambda=390$ nm, com absorbância $A = 0,002769$.

APÊNDICE C – CURVAS DE TEMPO DE VIDA DOS COMPLEXOS ENVOLVIDOS NO ESTUDO DA DIVERSIDADE DOS LIGANTES

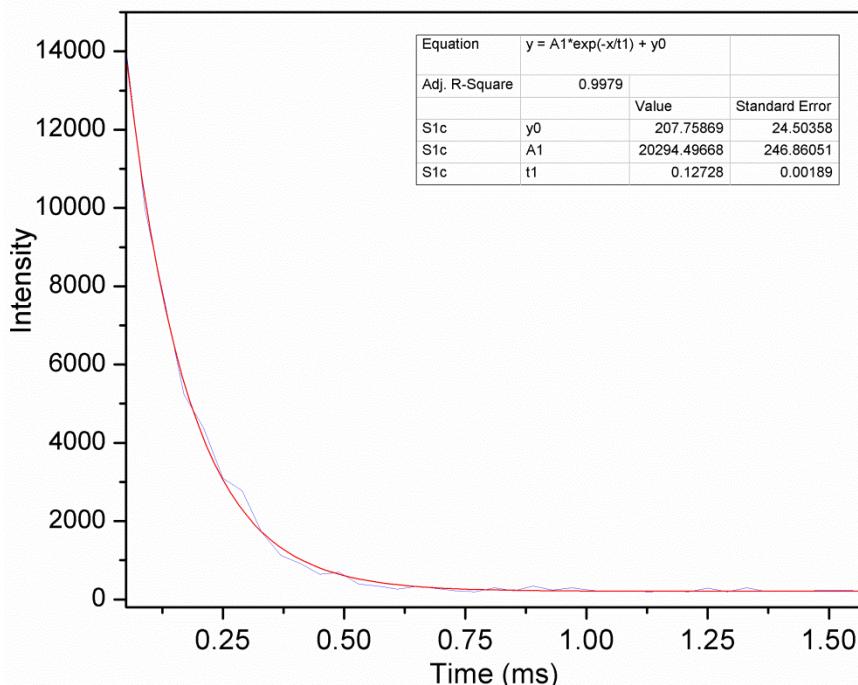


Figura 32: Curva de tempo de vida do complexo K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)].

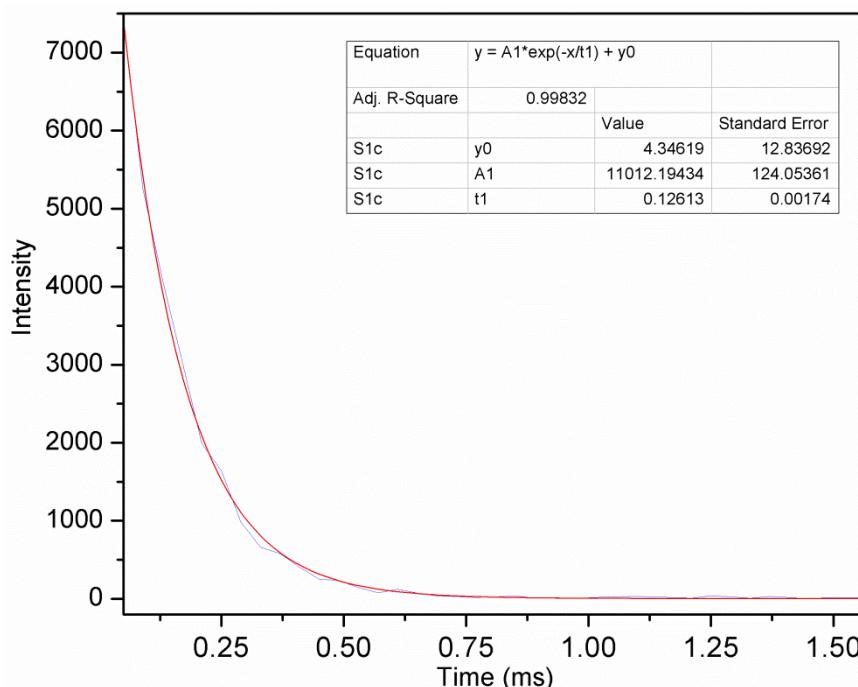


Figura 33: Curva de tempo de vida do complexo K[Sm(TTA)₄].

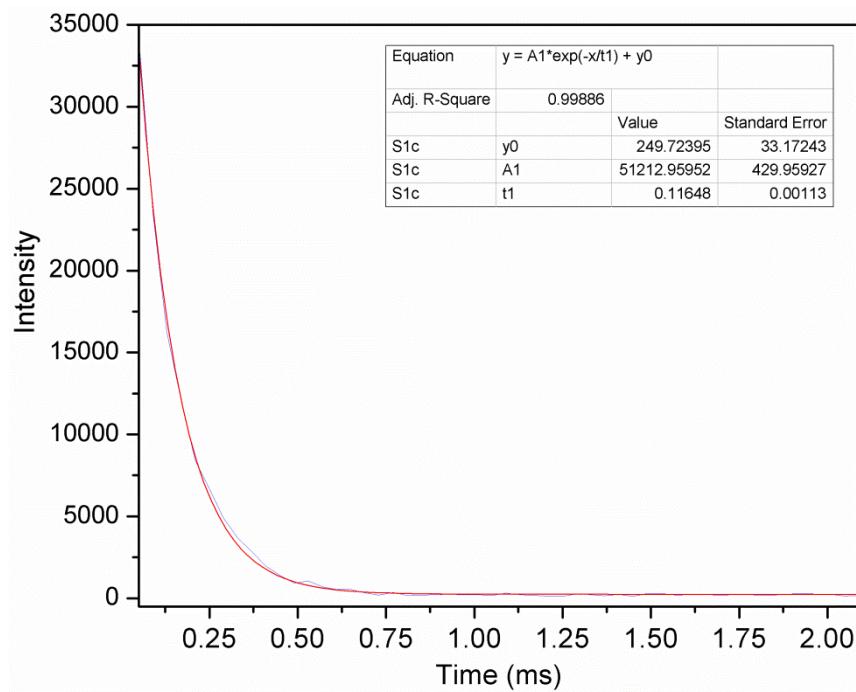


Figura 34: Curva de tempo de vida do complexo K[Sm(BTFA)₄].

APÊNDICE D – ESPECTROS DE ABSORÇÃO DOS COMPLEXOS ENVOLVIDOS NO ESTUDO DA DIVERSIDADE DOS LIGANTES

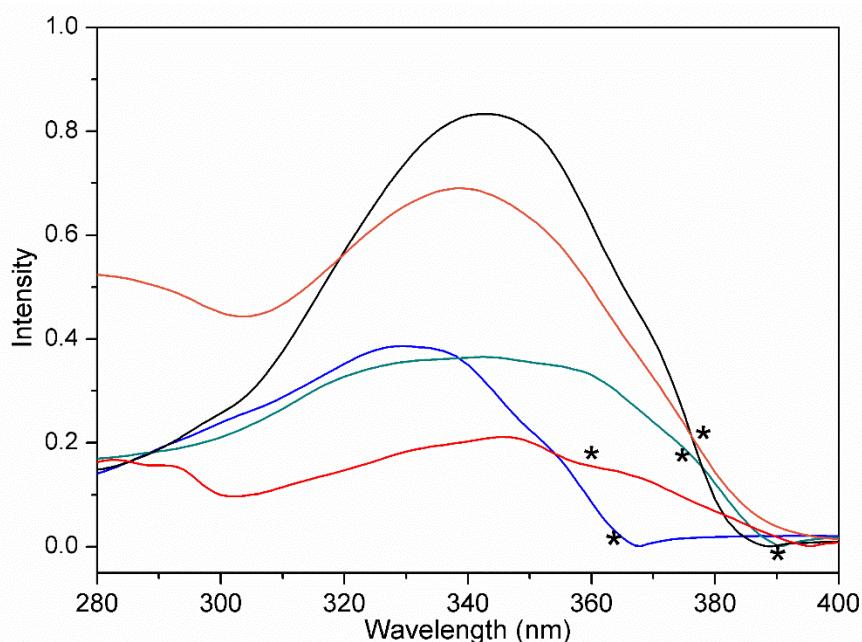


Figura 35: Espectros de absorção dos espetros $K[Sm(DBM)_4]$ (preto), $K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)]$ (laranja), $K[Sm(BTFA)_4]$ (azul), $K[Sm(TTA)_4]$ (verde), e $K[Sm(NTA)_4]$ (vermelho). Os asteriscos indicam as frequências correspondentes ao máximo no espetro de excitação dos respectivos complexos.

APÊNDICE E – ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO PADRÃO RODAMINA B

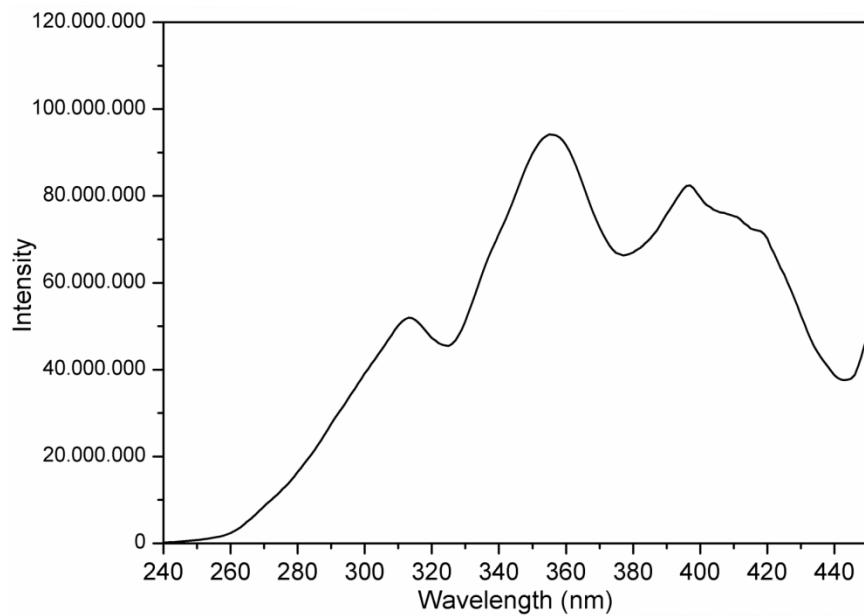


Figura 36: Espectro de excitação da Replicata 1 do padrão Rodamina B.
Comprimento de onda máximo de $\lambda = 355$ nm.

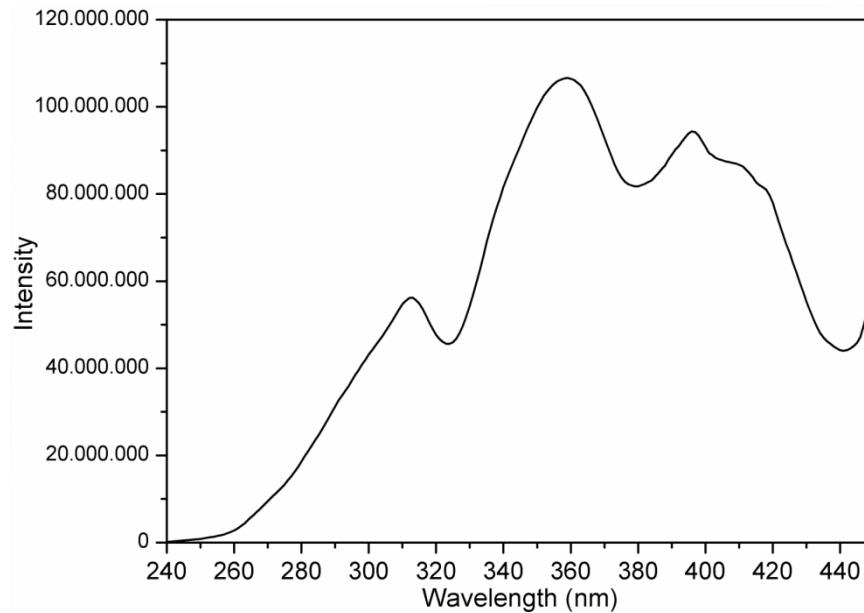


Figura 37: Espectro de excitação da Replicata 2 do padrão Rodamina B.
Comprimento de onda máximo de $\lambda = 355$ nm

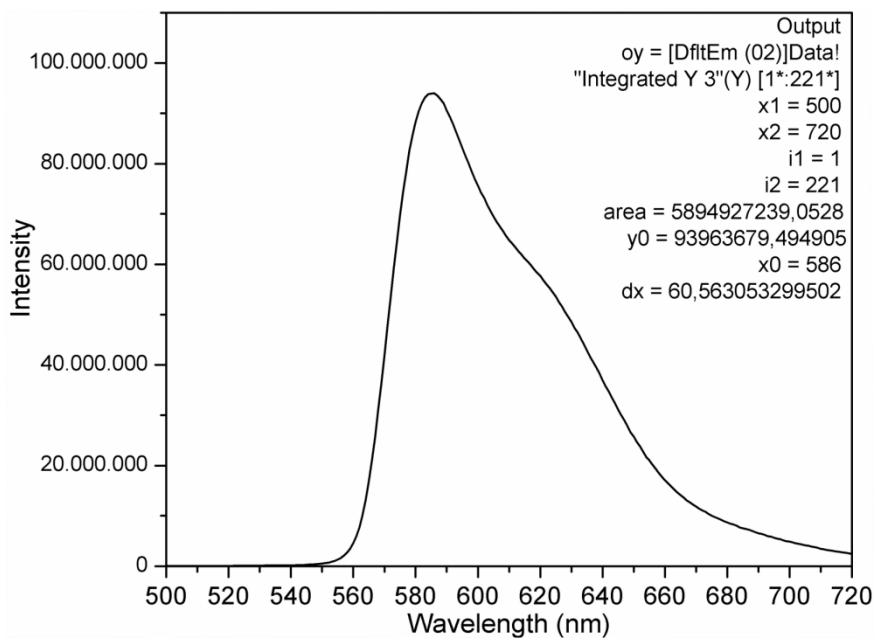


Figura 38: Espectro de emissão da replicata 1 do padrão Rodamina B.
Absorbância $A_S = 0,21011$.

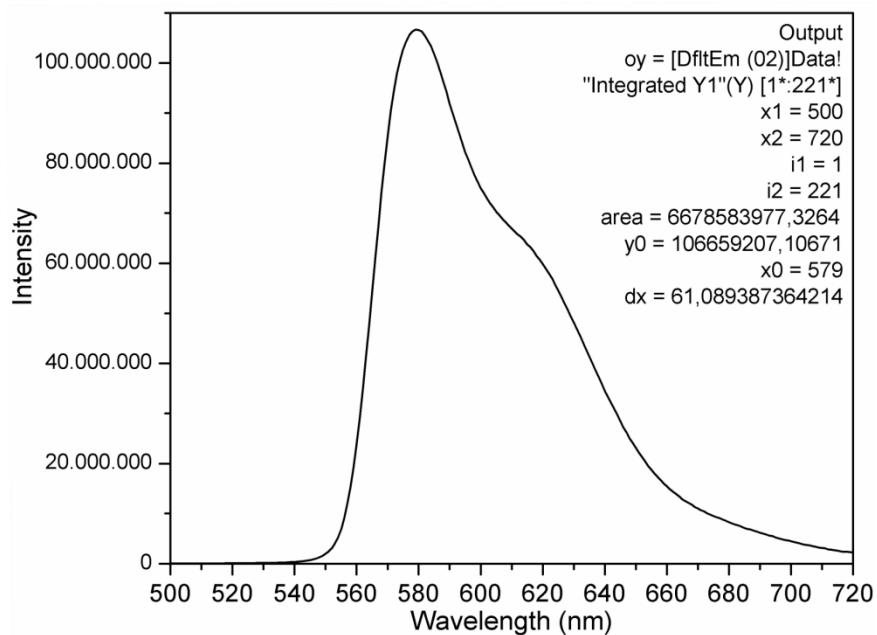


Figura 39: Espectro de emissão da replicata 2 do padrão Rodamina B.
Absorbância $A_S = 0,22674$.

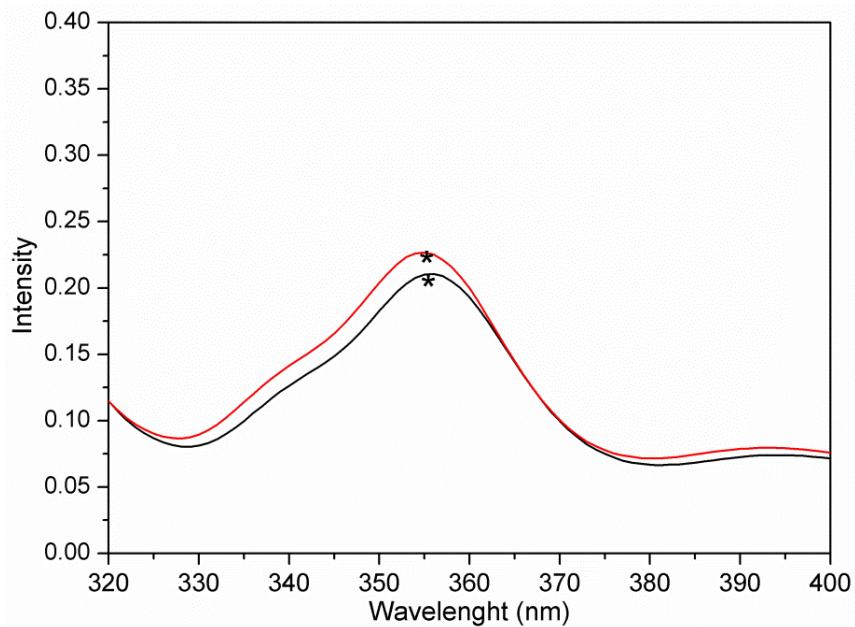


Figura 40: Espectros de absorção das replicatas do padrão rodamina B. Replicata 1 (preto) e replicata 2 (vermelho). Os asteriscos indicam as frequências correspondentes aos máximos nos respectivos espectros de excitação das replicatas.

APÊNDICE F – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS COMPLEXOS ENVOLVIDOS NO ESTUDO DA DIVERSIDADE DOS LIGANTES

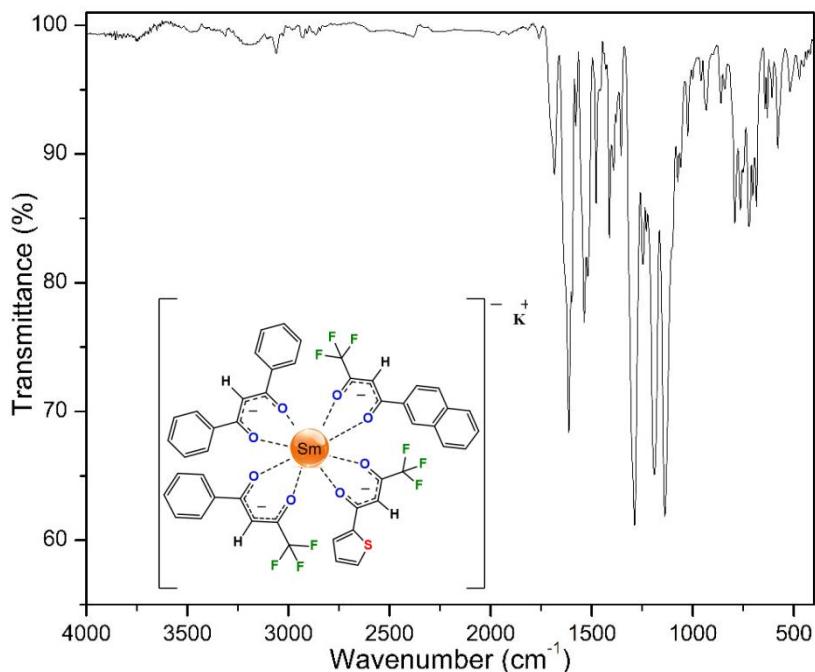


Figura 41: Espectro de infravermelho do complexo $K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)]$. Adquirido em pastilha de KBr: $\nu = C-H$ 3027 cm^{-1} , $\nu = C=O$ 1634 cm^{-1} , $\nu = C=O$ 1612 cm^{-1} , $\nu = C=O$ 1596 cm^{-1} , $\nu = C-F$ 1196 cm^{-1} , $\nu = C-F$ 1176 cm^{-1} .

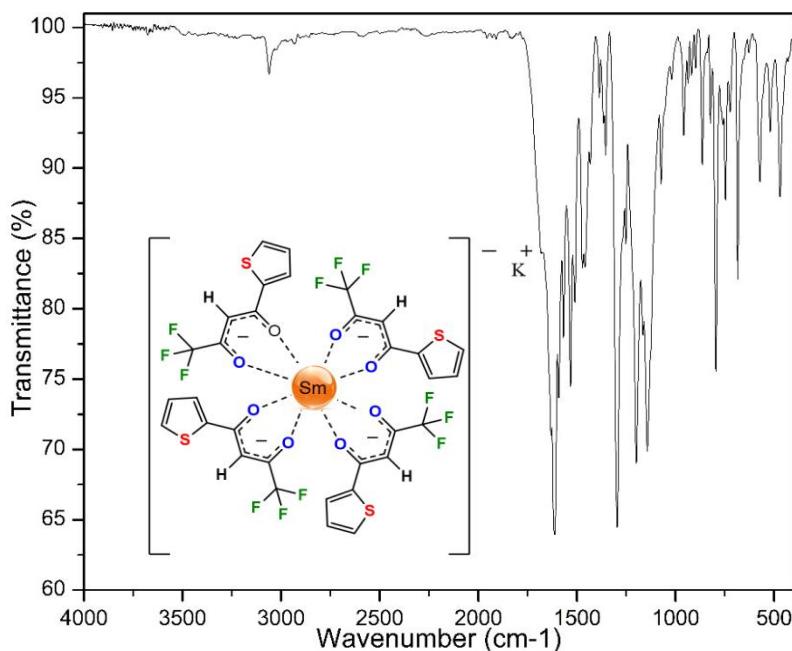


Figura 42: Espectro de infravermelho do complexo $K[Sm(TTA)_4]$. Adquirido em pastilhas de KBr: $\nu = C-H$ 3060 cm^{-1} , $\nu = C=O$ 1618 cm^{-1} , $\nu = C-F$ 1143 cm^{-1} .

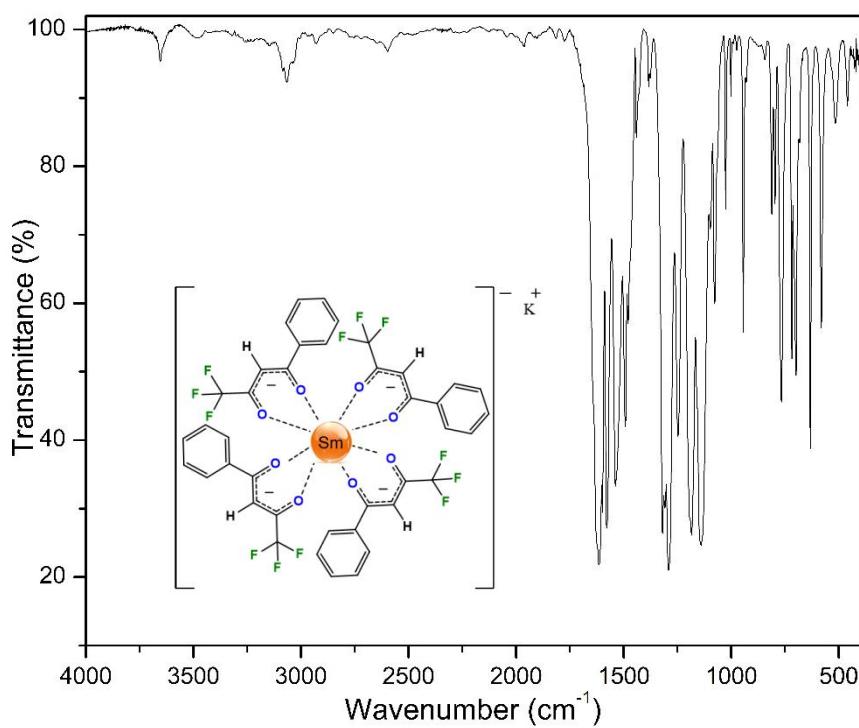


Figura 43: Espectro de infravermelho do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{BTFA})_4]$. Adquirido em pastilhas de KBr: $\nu=\text{C}-\text{H}$ 3054 cm^{-1} , $\nu=\text{C}=\text{O}$ 1612 cm^{-1} , $\nu=\text{C}-\text{F}$ 1141 cm^{-1} .

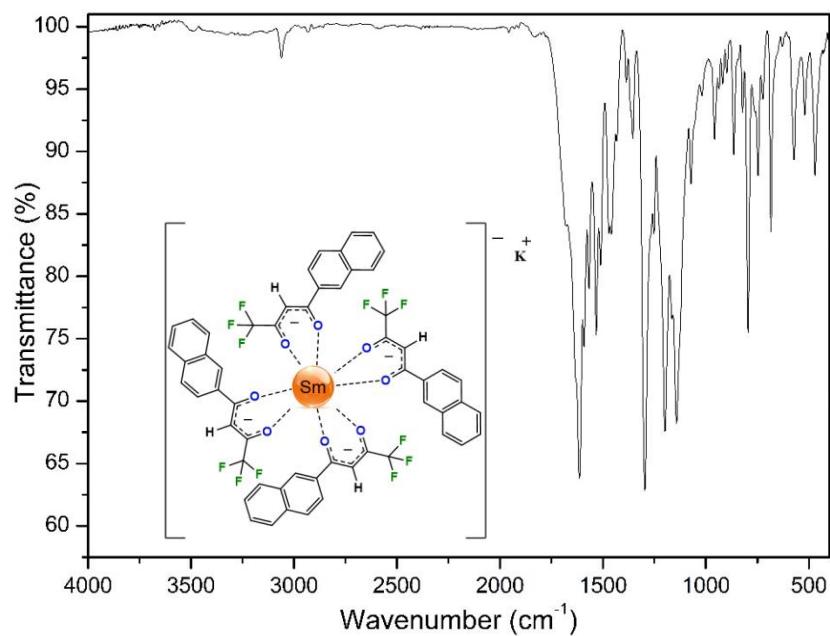


Figura 44: Espectro de infravermelho do complexo $\text{k}[\text{Sm}(\text{NTA})_4]$. Adquirido em pastilhas de KBr: $\nu=\text{O}-\text{H}$ $3609-3363 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = \text{C}-\text{H}$ 3093 cm^{-1} , $\nu=\text{C}=\text{O}$ 1606 cm^{-1} , $\nu=\text{C}-\text{F}$ 1134 cm^{-1} .

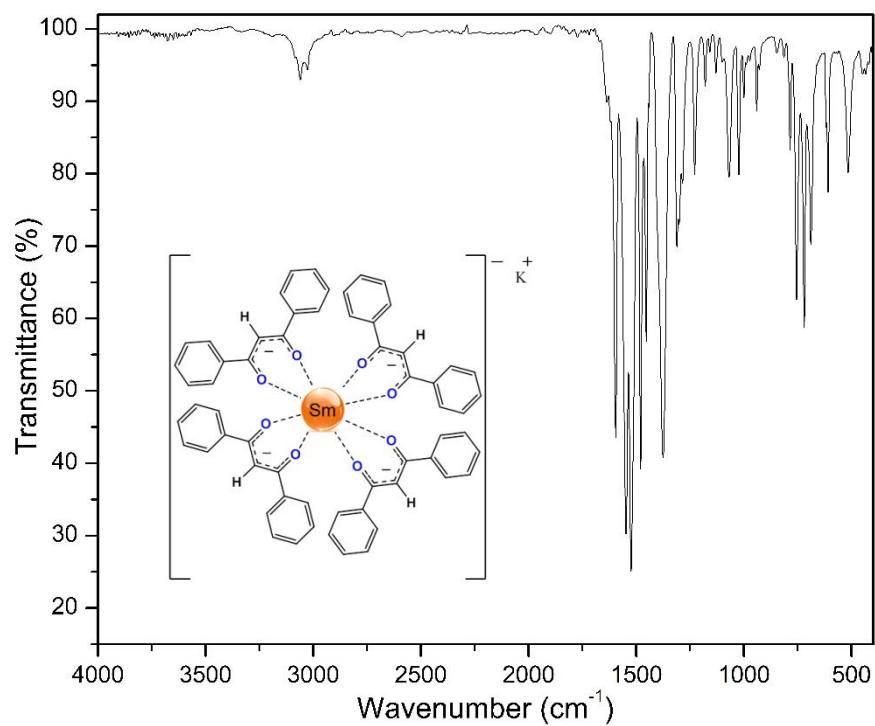


Figura 45: Espectro de infravermelho do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{DBM})_4]$. Adquirido em pastilhas de KBr: $\nu=\text{C}-\text{H}$ $3065-3013 \text{ cm}^{-1}$, $\nu=\text{C}=\text{O}$ 1617 cm^{-1} .

APÊNDICE G – ESPECTROS DE RMN ^1H DOS COMPLEXOS ENVOLVIDOS NO ESTUDO DA DIVERSIDADE DOS LIGANTES

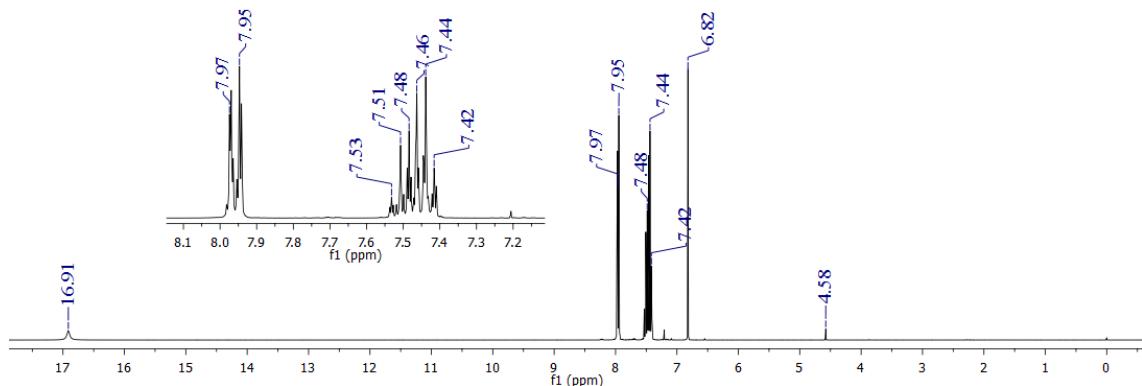


Figura 46: Espectro de ^1H RMN do ligante livre DBM. Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em CDCl_3 . δ 16,91(S,OH), δ 7,97-7,95 (D, Ar), δ 7,53-7,42(T, Ar), δ 6,82 (S,CH) , δ 4,58 (CH₂).

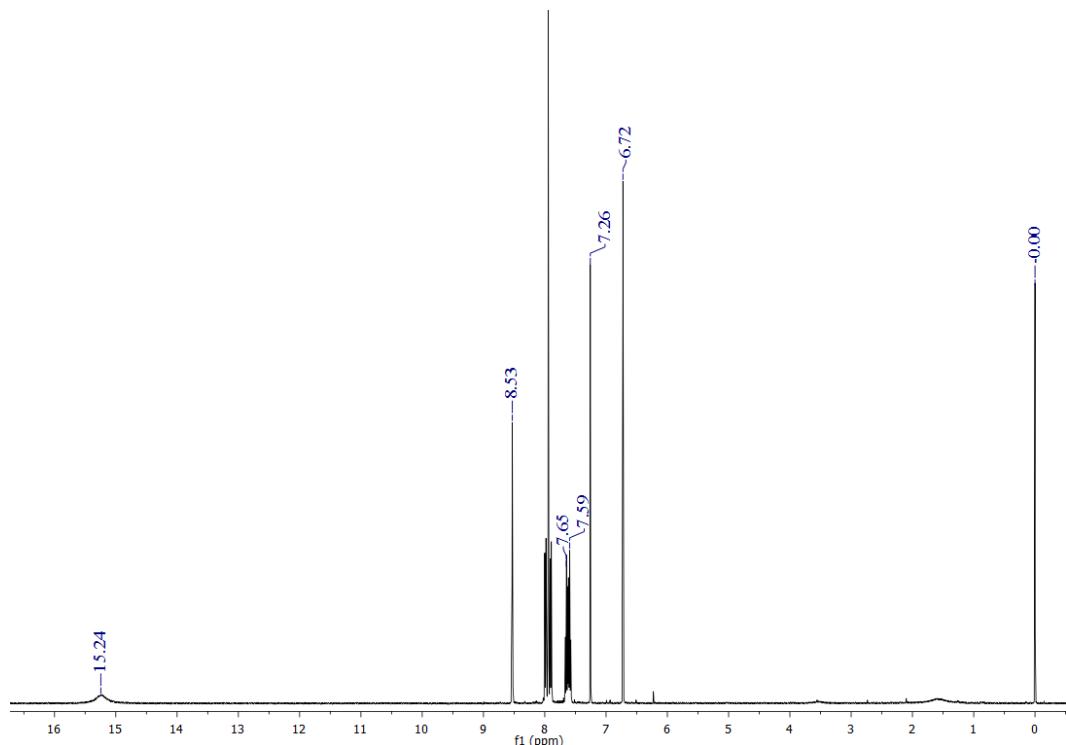


Figura 47: Espectro de ^1H RMN do ligante livre NTA. Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em CDCl_3 . δ 15,24(s,OH) 8,53-7,59 (m, Ar.), δ 6,72 (s, CH).

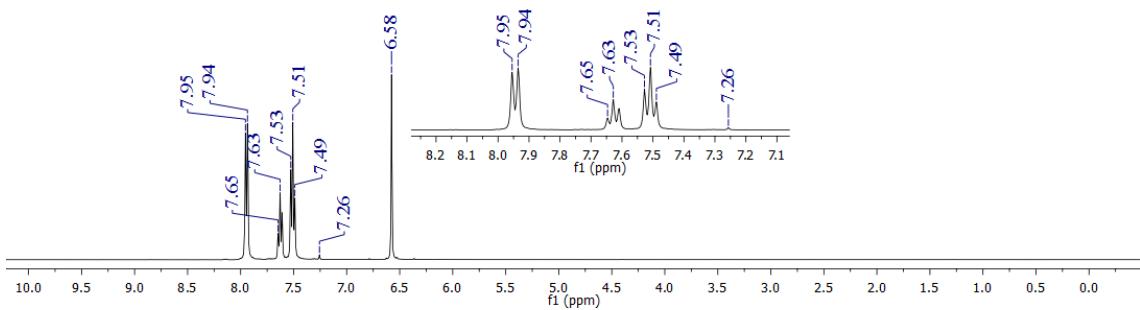


Figura 48: Espectro de ^1H RMN do ligante BTFA livre. Adquirido num espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3 . 87,95-7,94 (D, Ar), δ 7,65-7,49(T, Ar), δ 6,58 (S,CH)

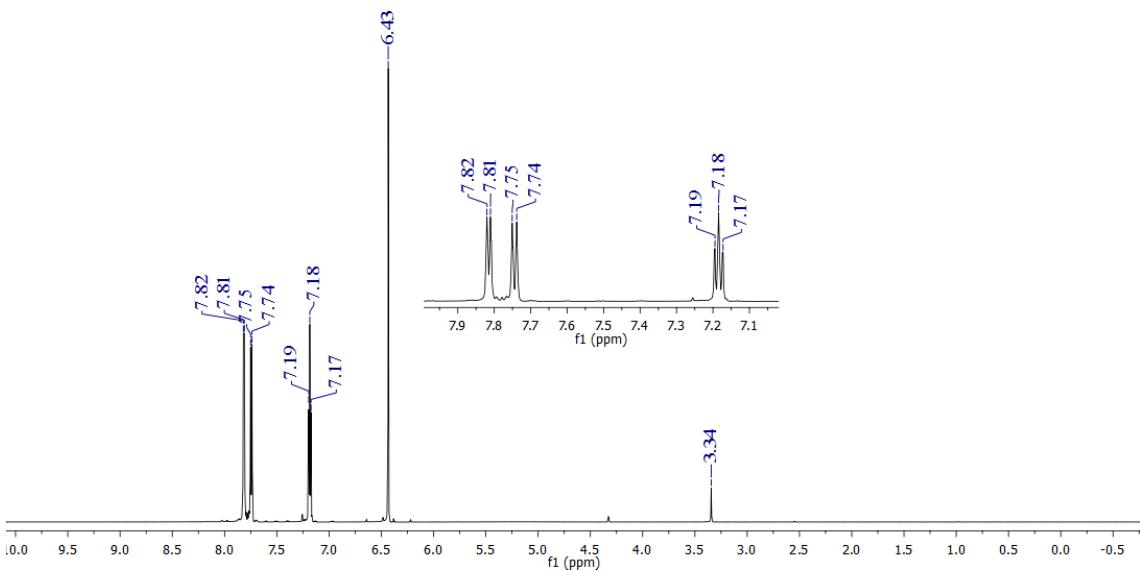


Figura 49: Espectro de ^1H RMN do ligante TTA livre. Adquirido num espetrómetro de 400 MHz em CDCl_3 . δ 7,82-7,74 (D, Tio), δ 7,19-7,17 (T, Tio), δ 6,43 (S,CH), δ 3,34 (S,CH₂).

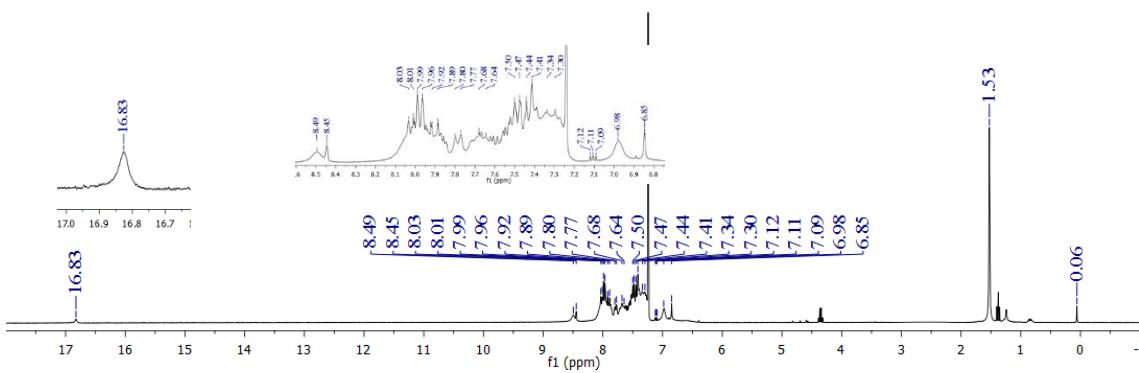


Figura 50: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{NTA})(\text{TTA})]$ pela síntese convencional. Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em CDCl_3 , $\delta 8.49$ - 7.09 (m, Ar.), $\delta 6.98$ (s, CH do TTA), $\delta 6.85$ (s, CH do BTFA).

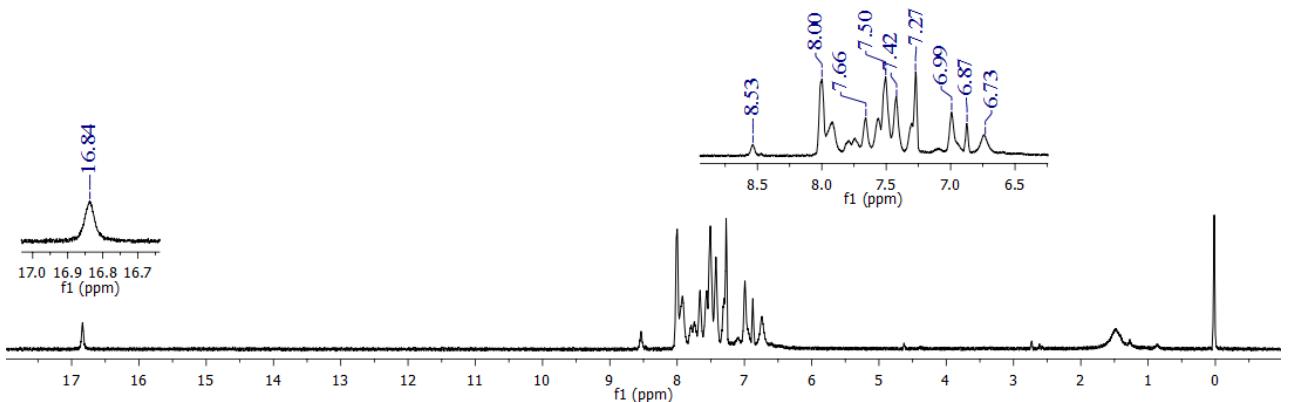


Figura 51: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{NTA})(\text{TTA})]$ pela síntese assistida por micro-ondas. Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em CDCl_3 , $\delta 87.27$ (s, CH do DBM), $\delta 88.53$ - 7.42 (m, Ar.), $\delta 6.99$ (s, CH do BTFA), $\delta 6.87$ (s, CH do TTA), $\delta 6.73$ (s, CH do NTA).

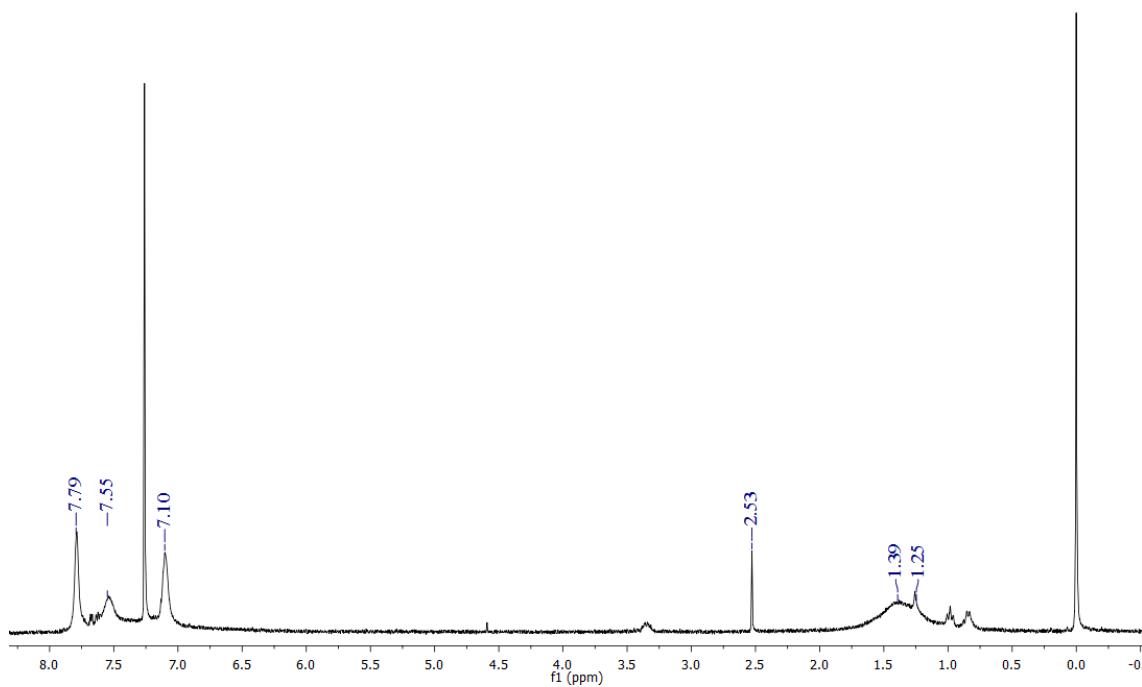


Figura 52: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{TTA})_4]$. Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em CDCl_3 , δ 7.79-7.55 (m, Ar.), δ 7.10 (s, CH).

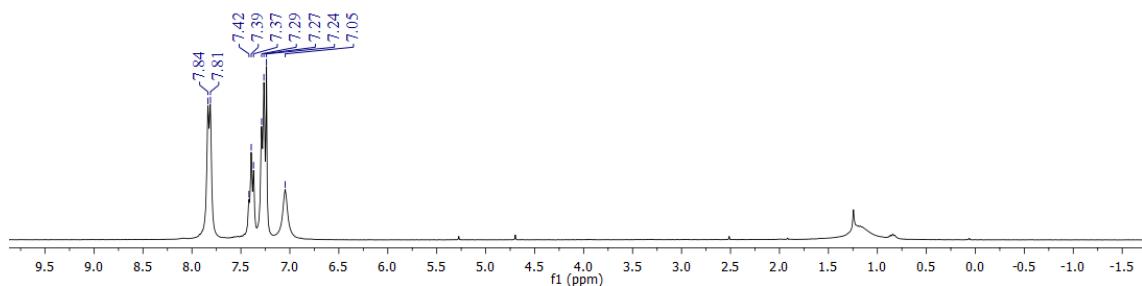


Figura 53 : Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{BTFA})_4]$. Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em CDCl_3 , δ 7.84-7.24 (m, Ar.), δ 7.05 (s, CH).

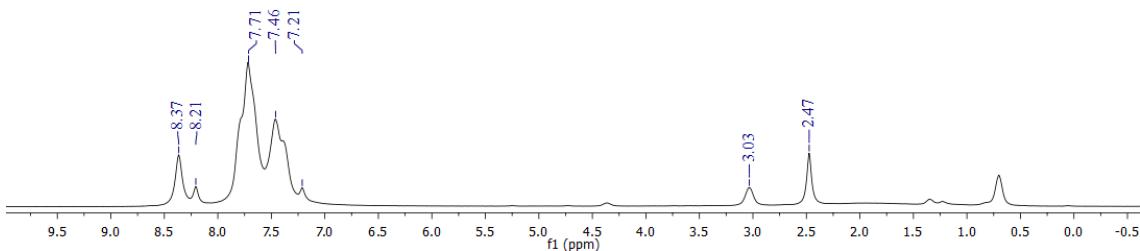


Figura 54: Espectro de RMN de ¹H do complexo K[Sm(NTA)₄]. Adquirido num espectrômetro de 400 MHz em CDCl₃, δ 8,37-7,46 (m, Ar.), δ 8,21 (s, CH).

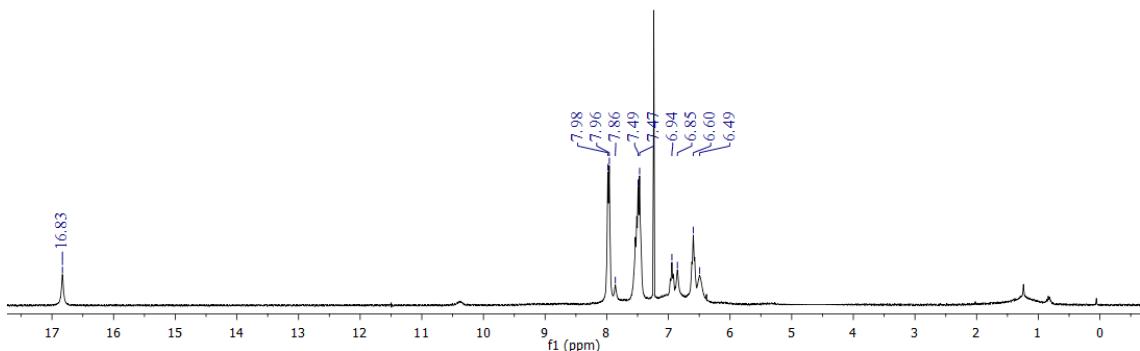


Figura 55: Espectro de RMN de ¹H do complexo K[Sm(DBM)₄]. Adquirido num espectrômetro de 400 MHz em CDCl₃, δ 16.83 (s, CH), δ 7.98-6.49 (m, Ar.).

APÊNDICE H – ESPECTROS DE EXCITAÇÃO DOS COMPLEXOS ENVOLVIDOS NO ESTUDO DA FOTOESTABILIDADE

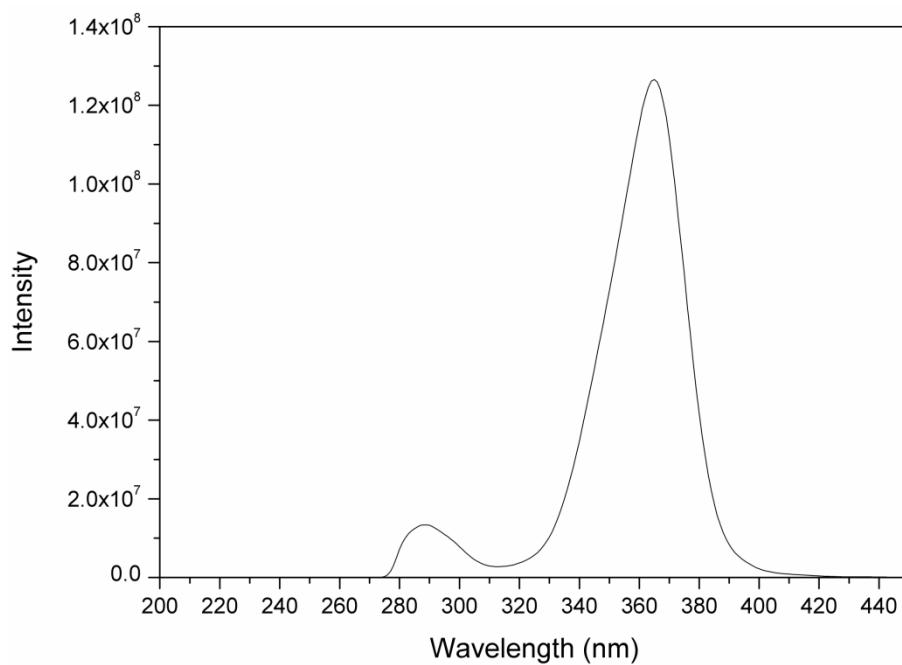


Figura 56: Espectro de excitação do complexo BMim[Eu(BTFA)₄] em benzeno; com máximo de excitação em $\lambda=365$ nm.

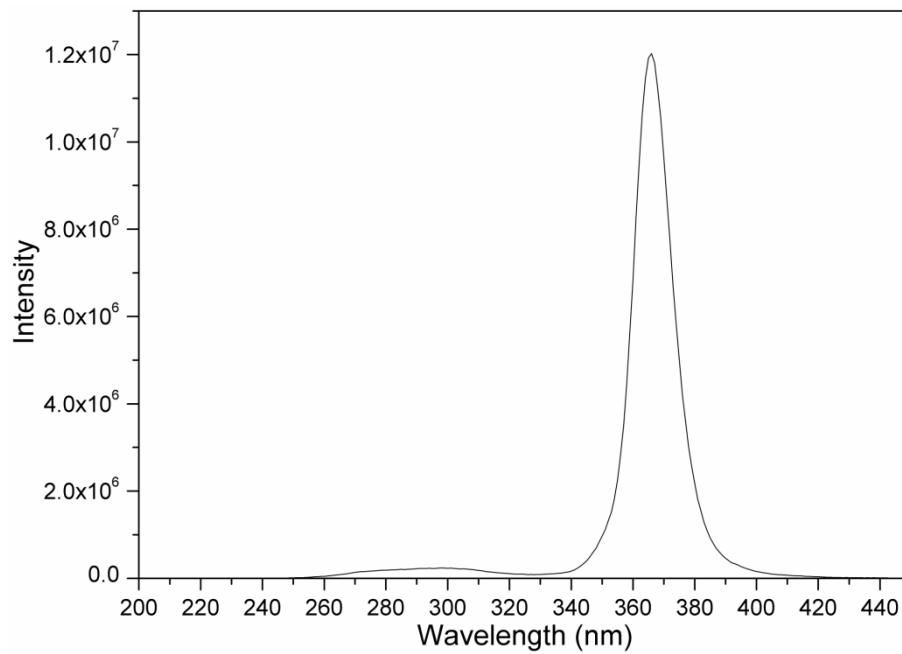


Figura 57: Espectro de excitação do complexo BMim[Eu(BTFA)₄], em clorofórmio; com máximo de excitação em $\lambda=366$ nm.

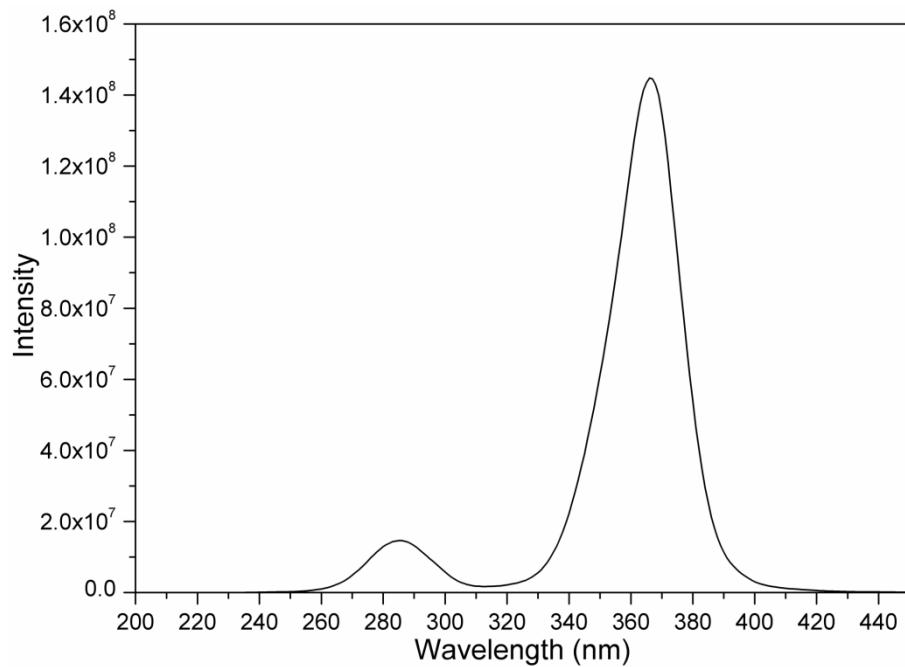


Figura 58: Espectro de excitação do complexo BMim[Eu(BTFA)₄], em diclorometano; com máximo de excitação em $\lambda = 366$ nm.

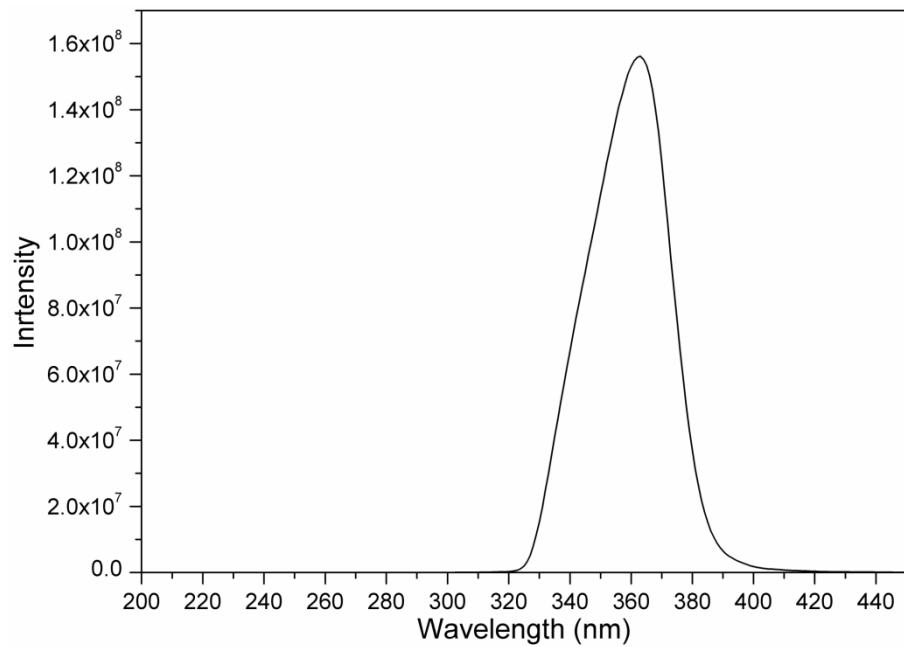


Figura 59: Espectro de excitação do complexo BMim[Eu(BTFA)₄], em acetona ; com máximo de excitação em $\lambda = 363$ nm.

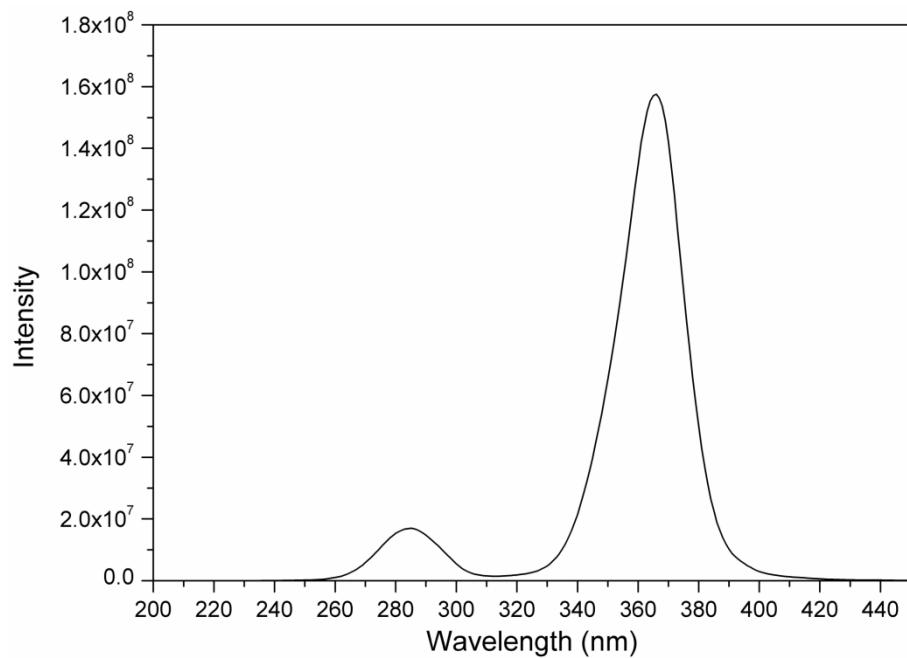


Figura 60: Espectro de excitação do complexo BMim[Eu(BTFA)₄], em acetonitrila; com máximo de excitação em $\lambda = 366$ nm.

APÊNDICE I – ESPECTROS DE EMISSÃO DOS COMPLEXOS ENVOLVIDOS NO ESTUDO DA FOTOESTABILIDADE

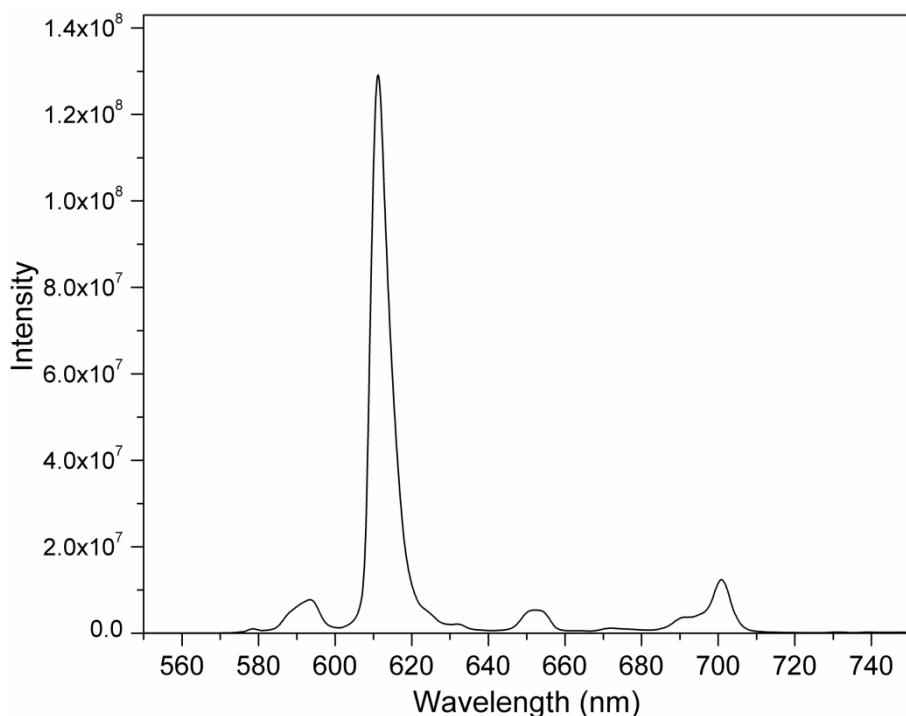


Figura 61: Espectro de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA)₄] em benzeno; com máximo de emissão em $\lambda = 611$ nm.

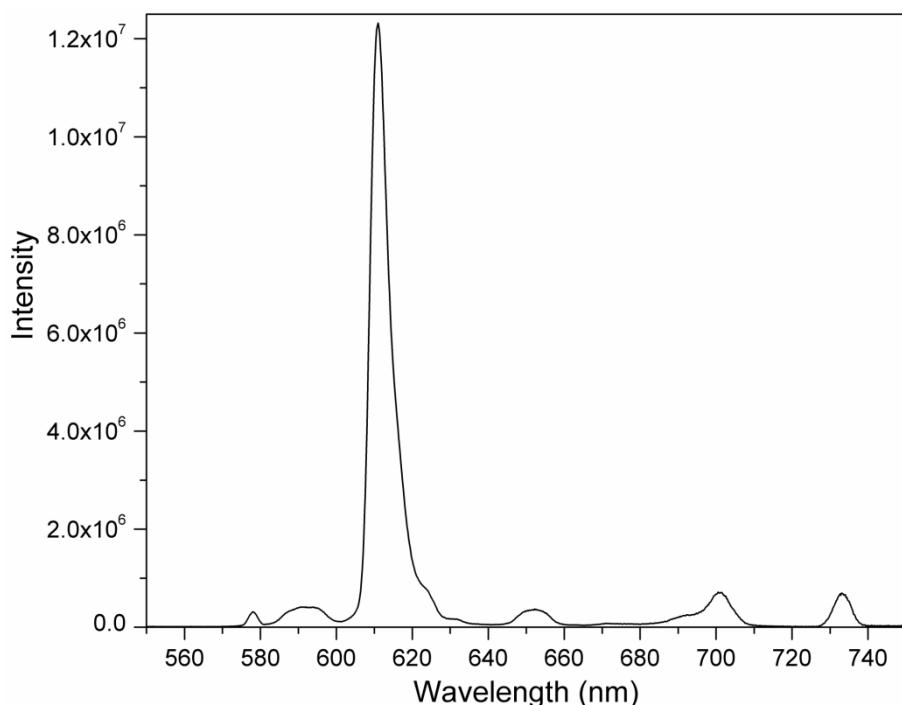


Figura 62: Espectro de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA)₄], em clorofórmio; com máximo de emissão em $\lambda = 611$ nm.

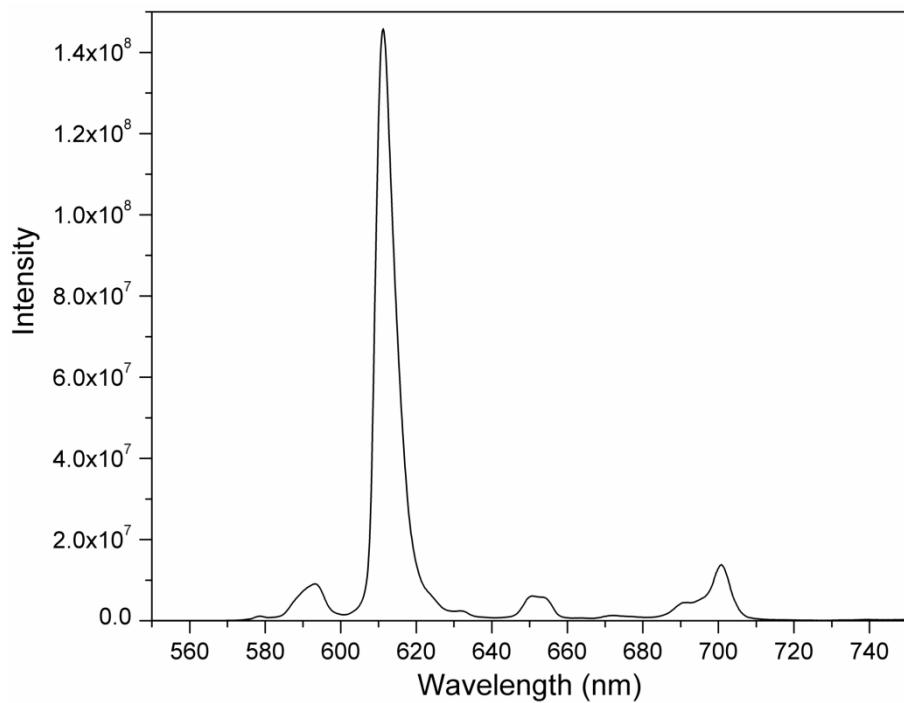


Figura 63: Espectro de emissão do complexo $[\text{BMim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, em diclorometano; com máximo de emissão em $\lambda = 611$ nm.

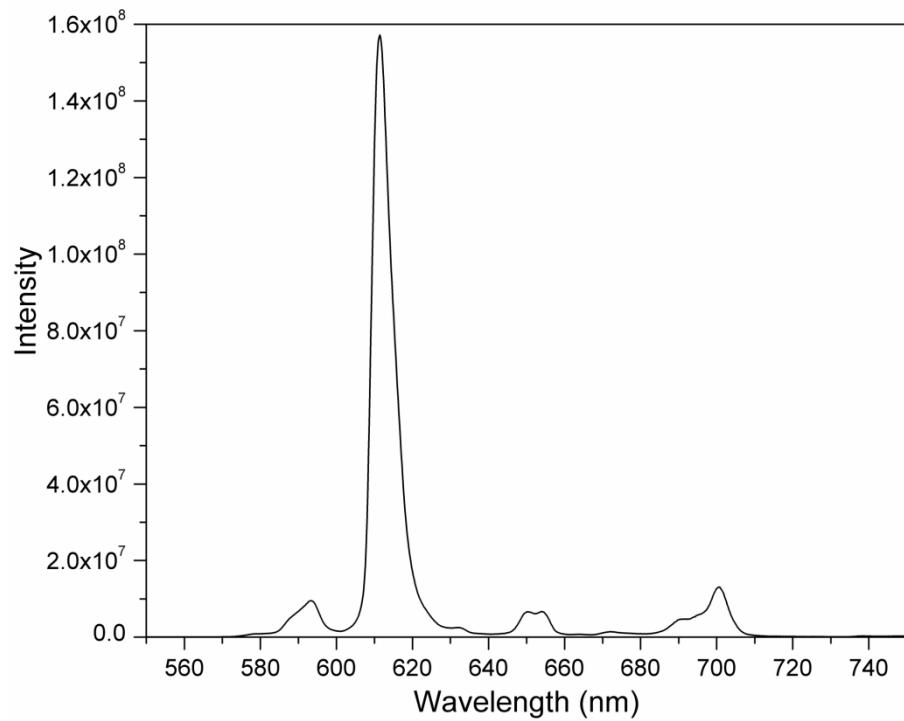


Figura 64: Espectro de emissão do complexo $\text{BMim}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em acetona; com máximo de emissão em $\lambda = 611$ nm.

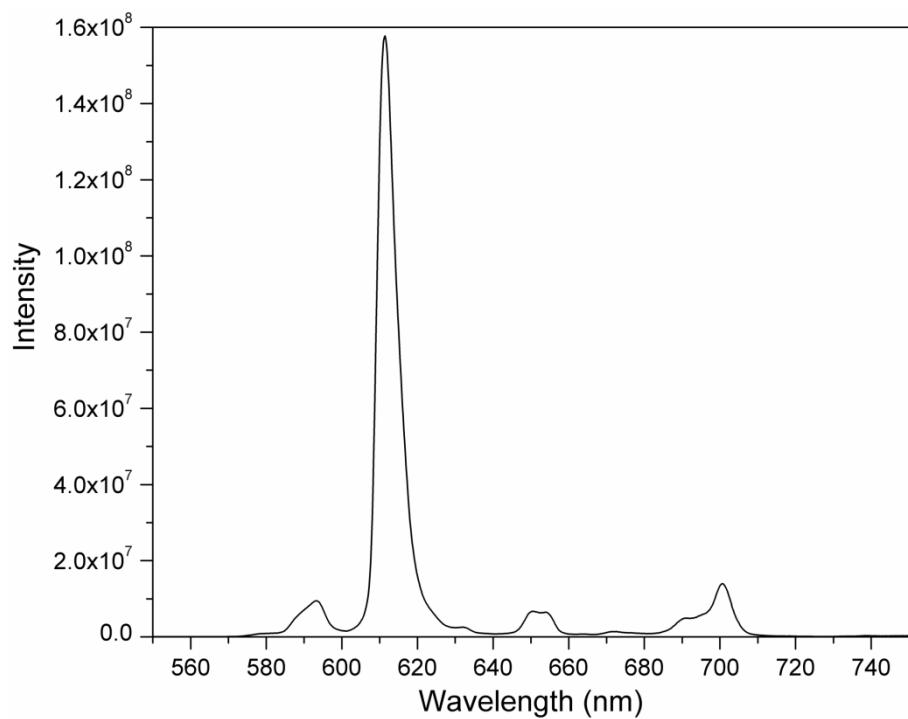


Figura 65: Espectro de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA)₄] em acetonitrila; com máximo de emissão em $\lambda = 611$ nm.

APÊNDICE J – CURVAS DE TEMPO DE VIDA DOS COMPLEXOS ENVOLVIDOS NO ESTUDO DA FOTOESTABILIDADE

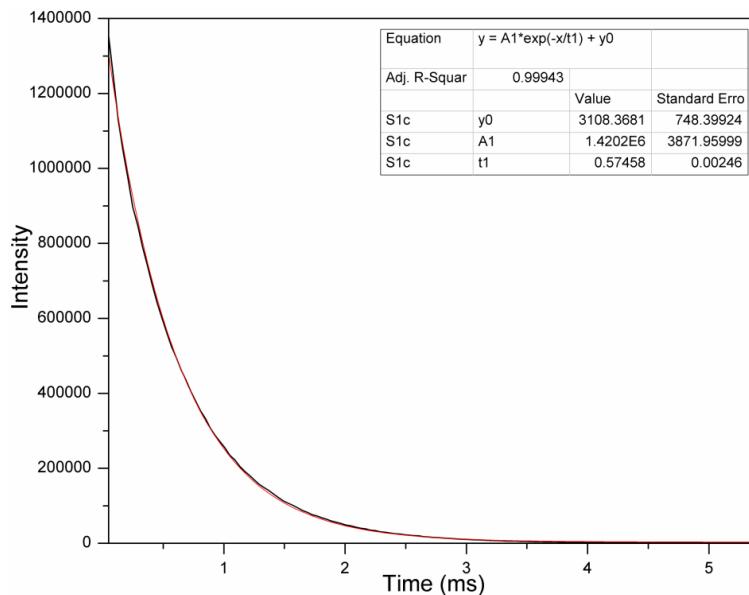


Figura 66: Espectro de tempo de vida do complexo BMim[Eu(BTFA)₄] em benzeno, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 365$ nm e $\lambda = 611$ nm, respectivamente.

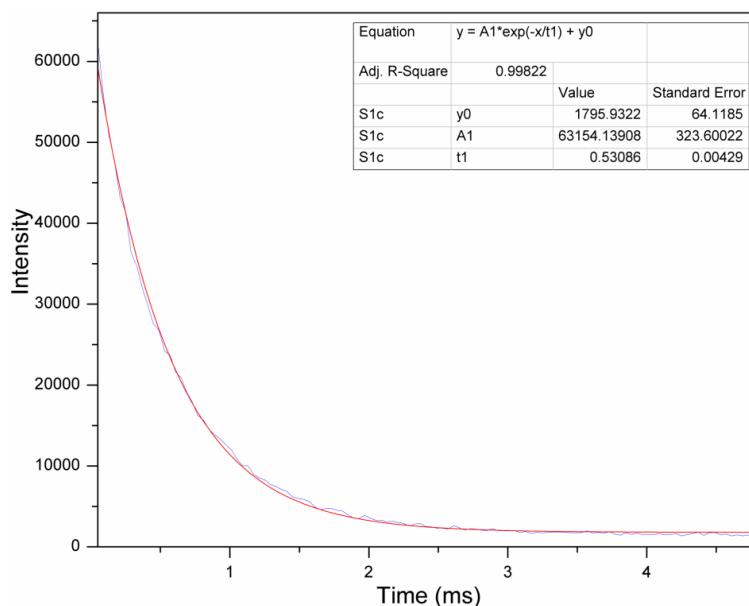


Figura 67: Espectro de tempo de vida do complexo BMim[Eu(BTFA)₄] em clorofórmio, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 366$ nm e $\lambda = 611$ nm, respectivamente

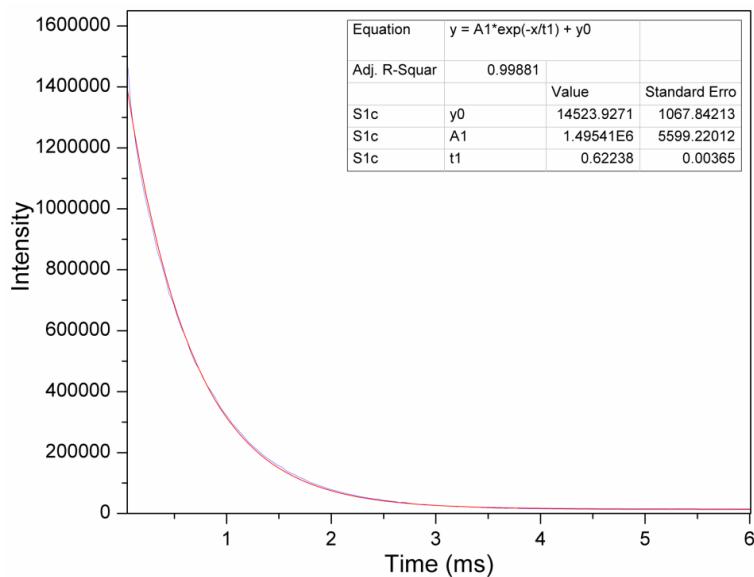


Figura 68: Espectro de tempo de vida do complexo BMIm[Eu(BTFA)₄] em diclorometano, com máximo de excitação e emissão em $\lambda=366$ nm e $\lambda=611$ nm, respectivamente.

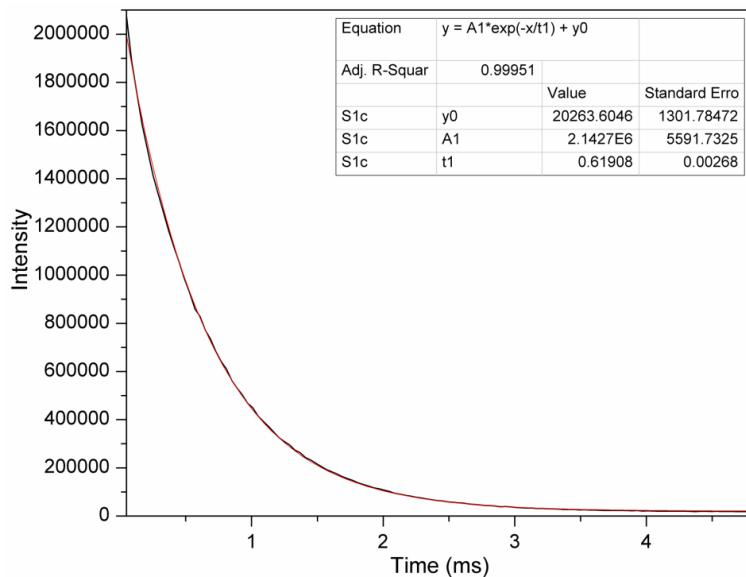


Figura 69: Espectro de tempo de vida do complexo [MBIm][Eu(BTFA)₄], em acetona, com máximo de excitação e emissão em $\lambda=363$ nm e $\lambda=611$ nm, respectivamente.

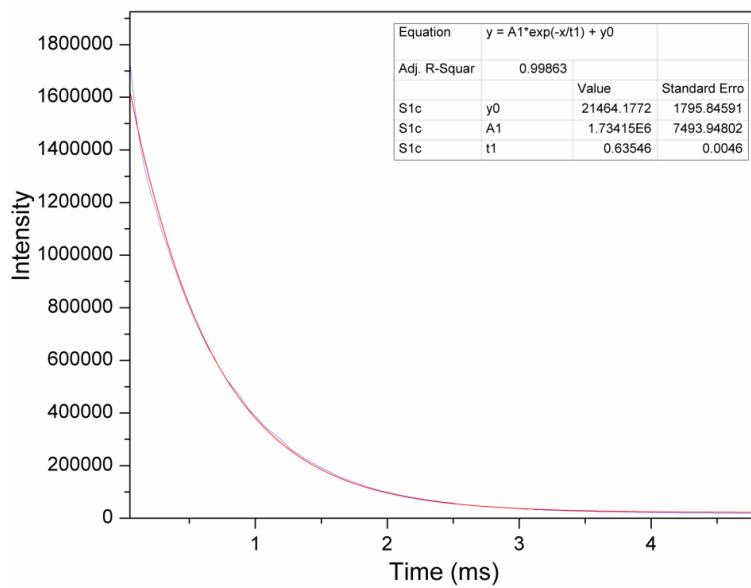


Figura 70: Espectro de tempo de vida do complexo BMim[Eu(BTFA)₄] em acetonitrila, com máximo de excitação e emissão em $\lambda=366$ nm e $\lambda=611$ nm, respectivamente.

APÊNDICE K – ESPECTROS DE FOTOESTABILIDADE DOS COMPLEXOS ENVOLVIDOS NO ESTUDO DA FOTOESTABILIDADE

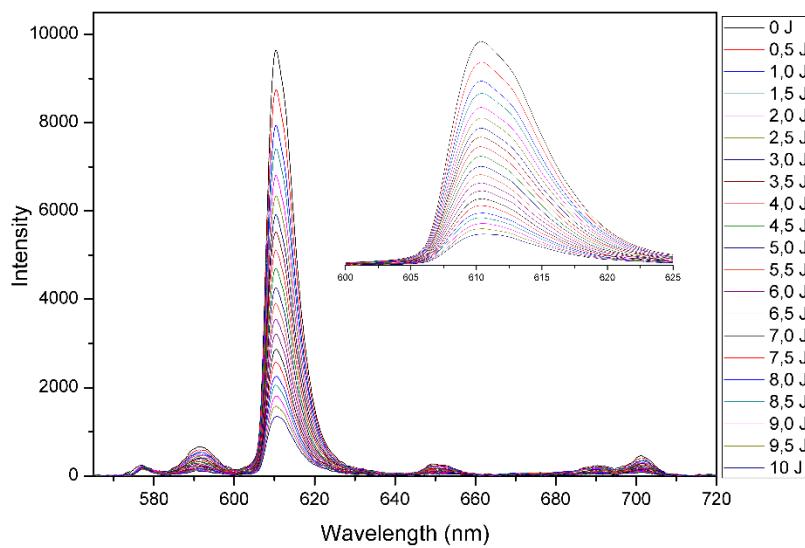


Figura 71: Curvas de emissão do complexo K[Eu(BTFA)₄] em clorofórmio após diferentes doses de irradiação UVA.

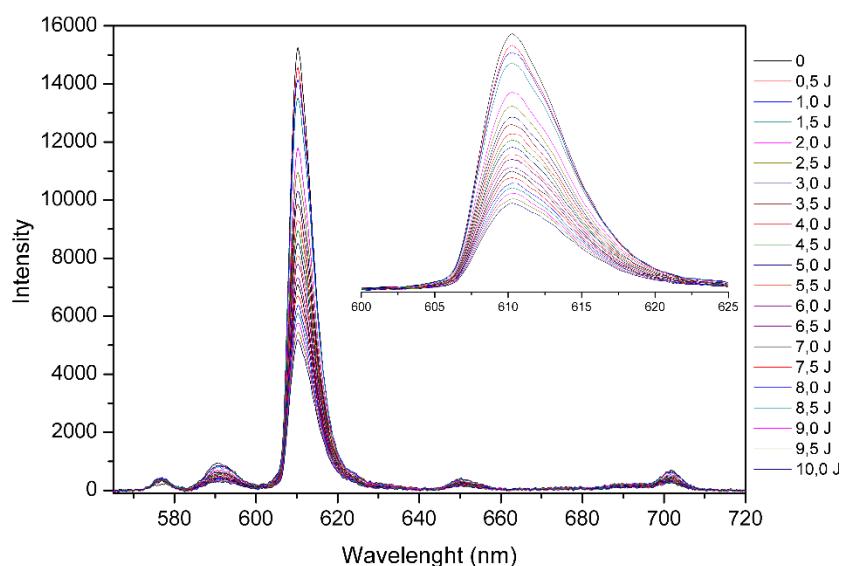


Figura 72: Curvas de emissão do complexo Na[Eu(BTFA)₄] em clorofórmio após diferentes doses de irradiação UVA.

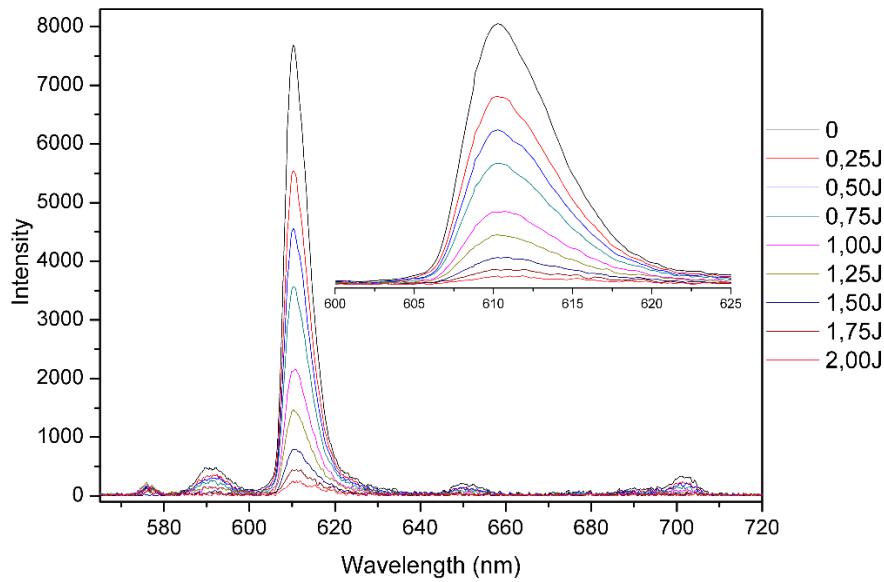


Figura 73: Curvas de emissão do complexo $\text{Na}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em clorofórmio após diferentes doses de irradiação UVB.

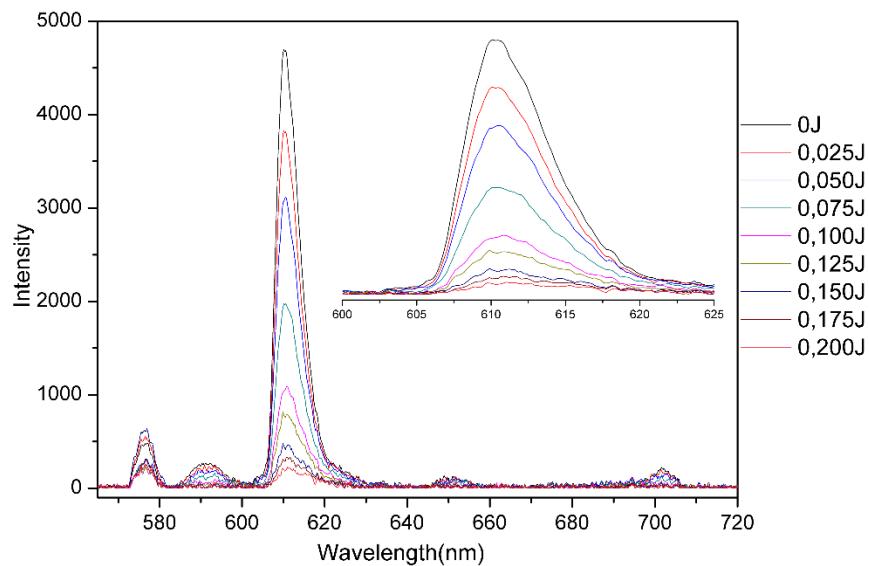


Figura 74: Curvas de emissão do complexo $\text{Na}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em clorofórmio após diferentes doses de irradiação UVC.

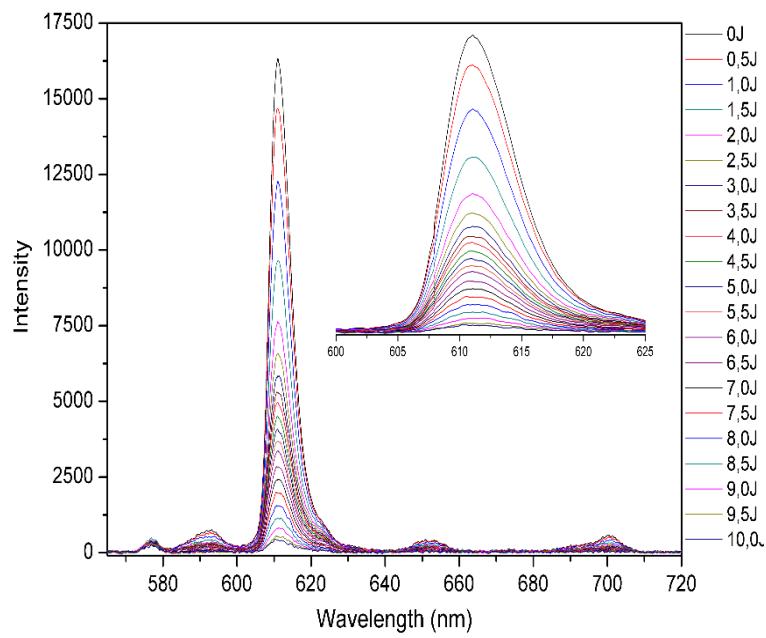


Figura 75: Curvas de emissão do complexo Phos[Eu(BTFA)₄] em clorofórmio após diferentes doses de irradiação UVA.

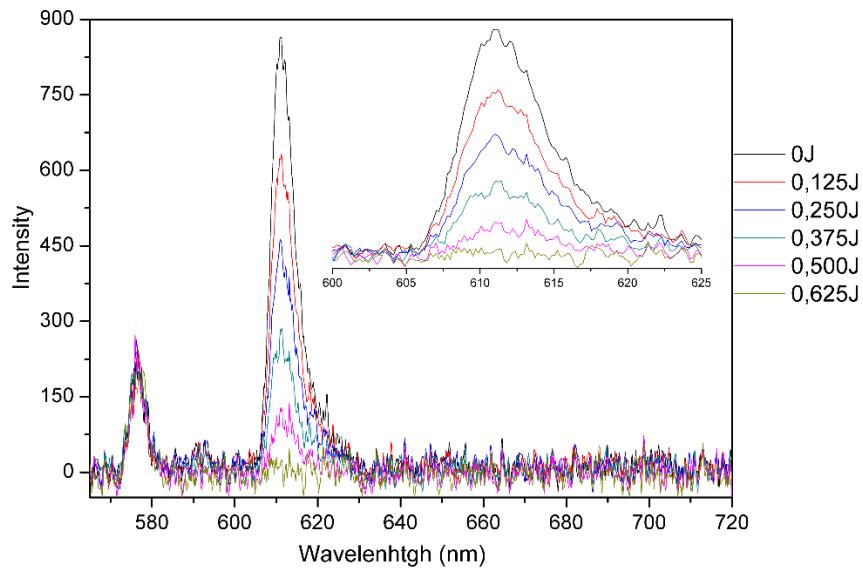


Figura 76: Curvas de emissão do complexo Phos[Eu(BTFA)₄] em clorofórmio após diferentes doses de irradiação UVB.

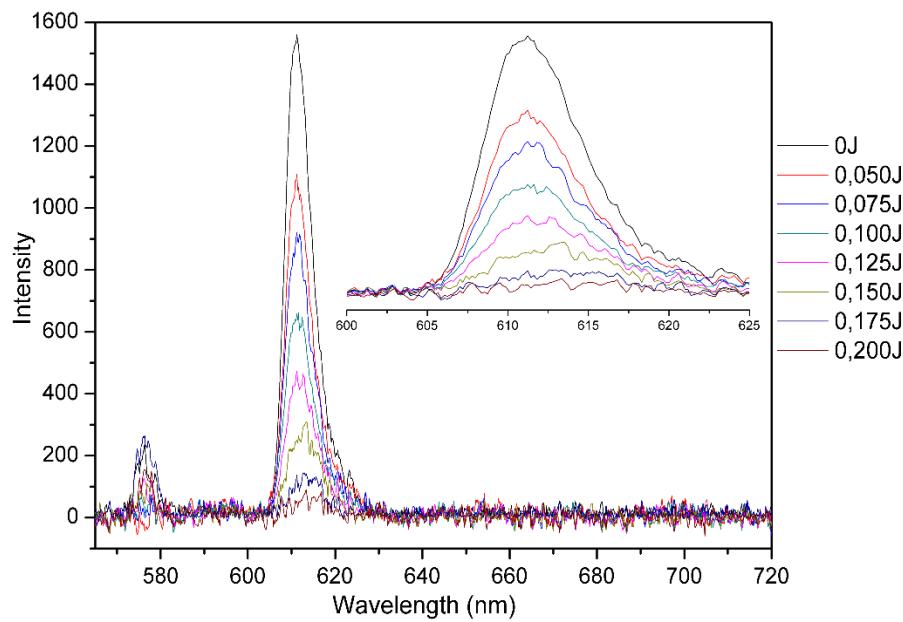


Figura 77: Curvas de emissão do complexo Phos[Eu(BTFA)₄] em clorofórmio após diferentes doses de irradiação UVC.

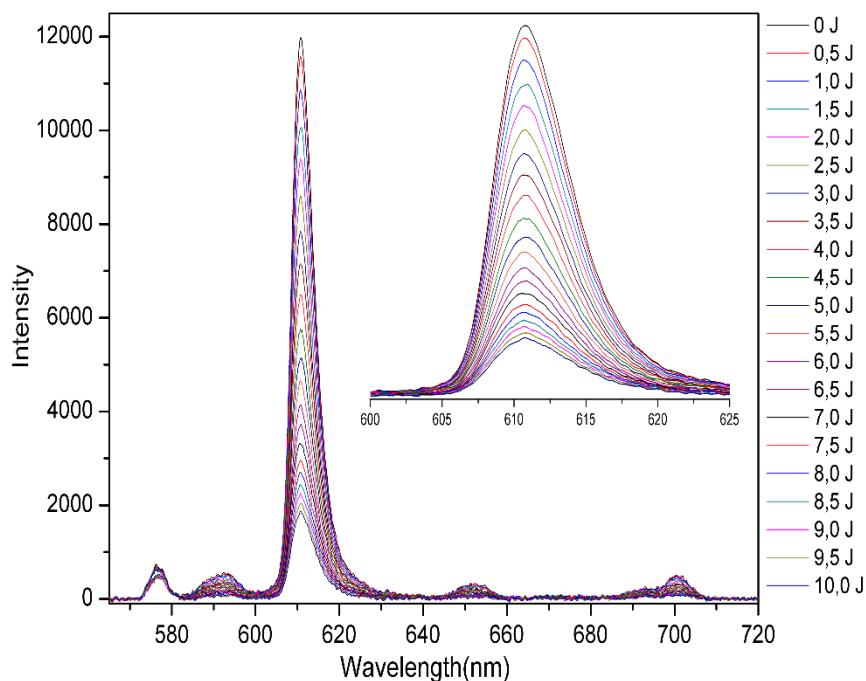


Figura 78: Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA)₄] em clorofórmio após diferentes doses de irradiação UVA.

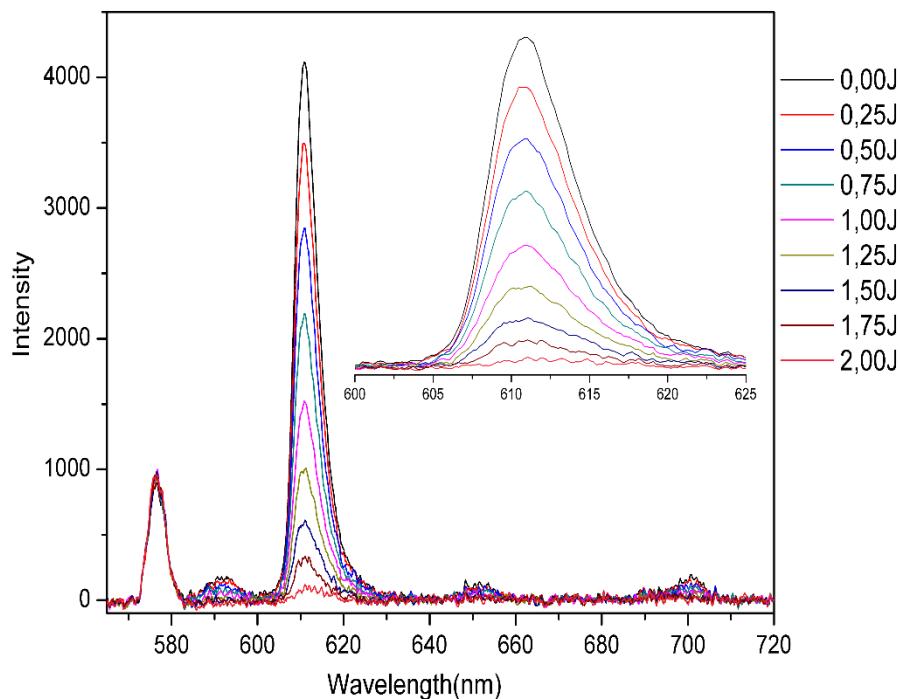


Figura 79: Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA)₄] em clorofórmio após diferentes doses de irradiação UVB.

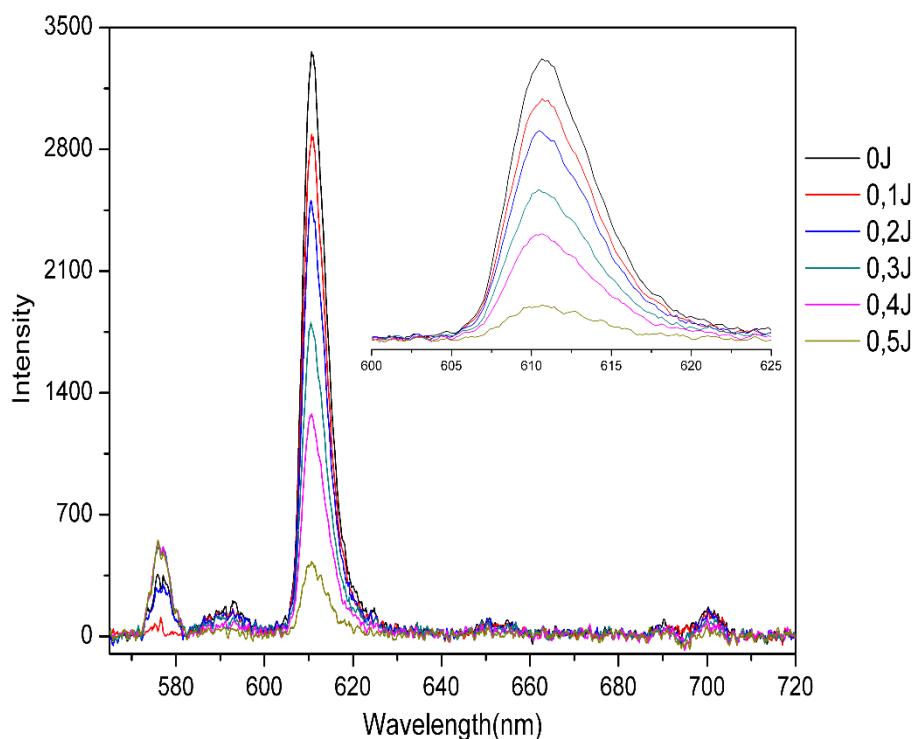


Figura 80: Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA)₄] em clorofórmio após diferentes doses de irradiação UVC.

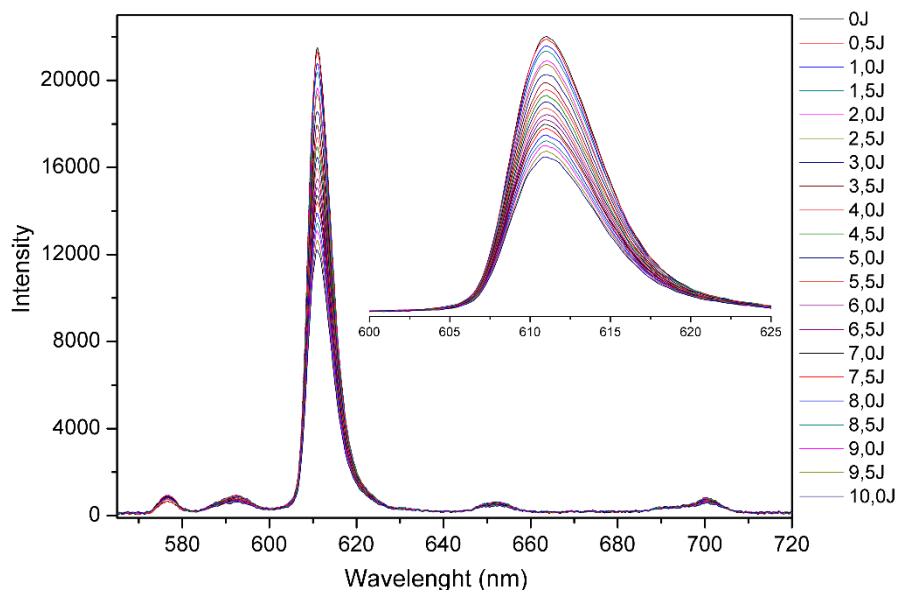


Figura 81: Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA)₄] em Acetonitrila após diferentes doses de irradiação UVA.

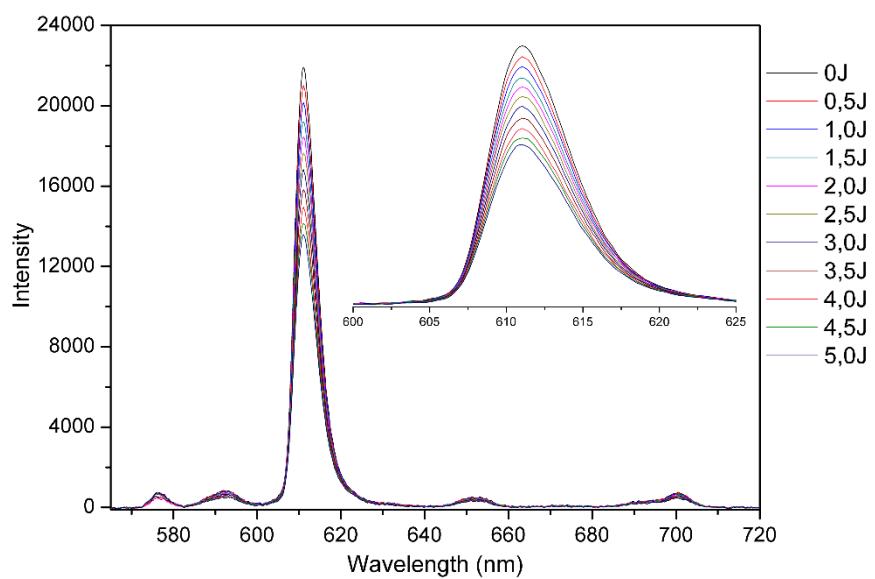


Figura 82: Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA)₄] em Acetonitrila após diferentes doses de irradiação UVB.

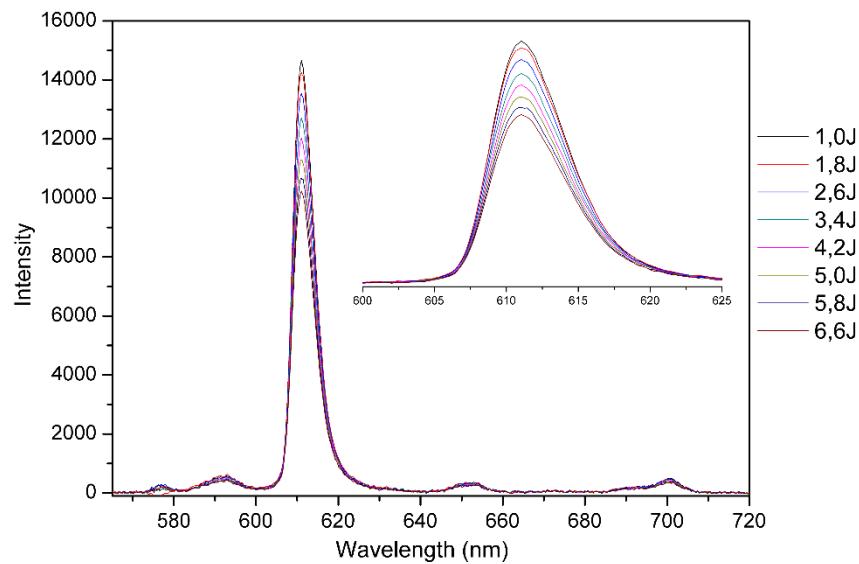


Figura 83: Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA)₄] em Acetonitrila após diferentes doses de irradiação UVC.

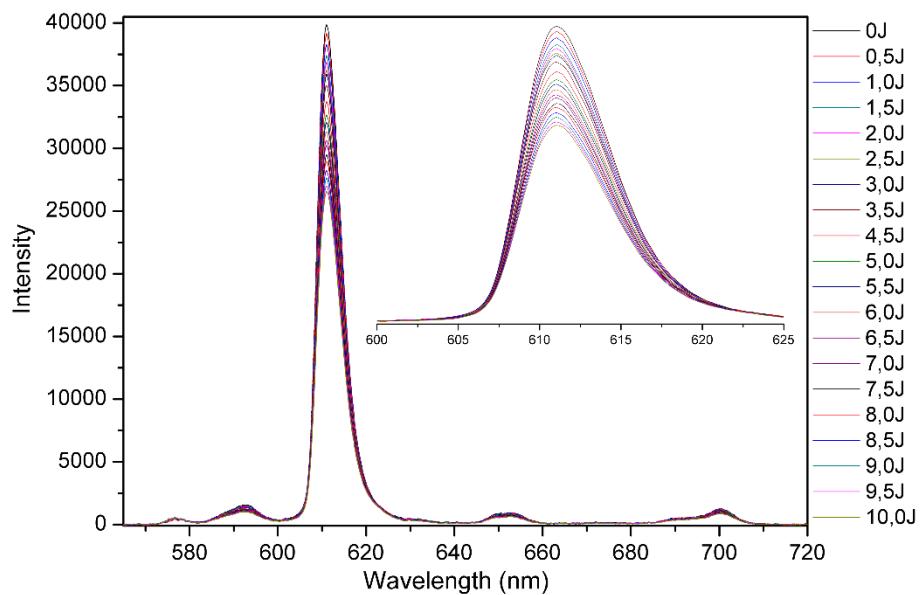


Figura 84: Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA)₄] em Acetona após diferentes doses de irradiação UVA.

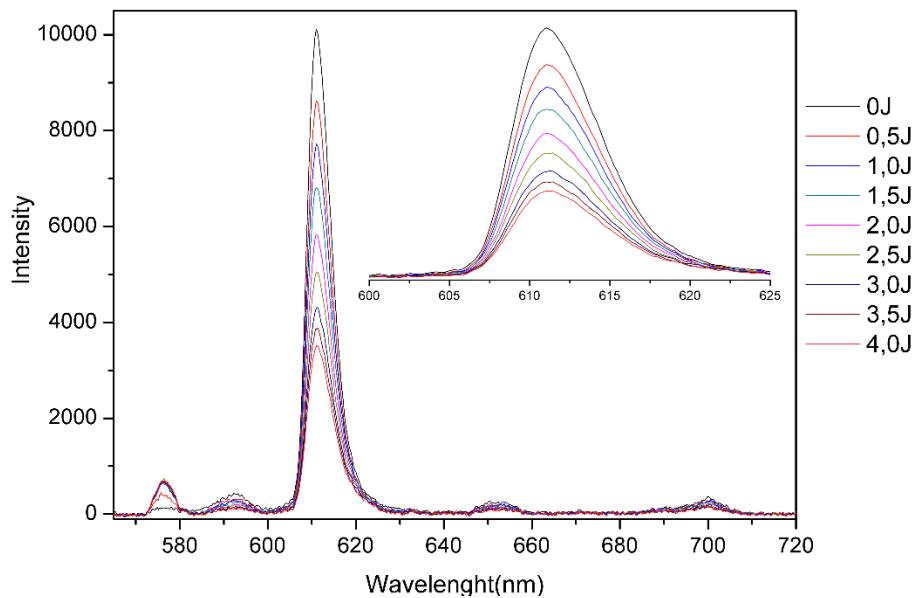


Figura 85: Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA)₄] em Acetona após diferentes doses de irradiação UVB.

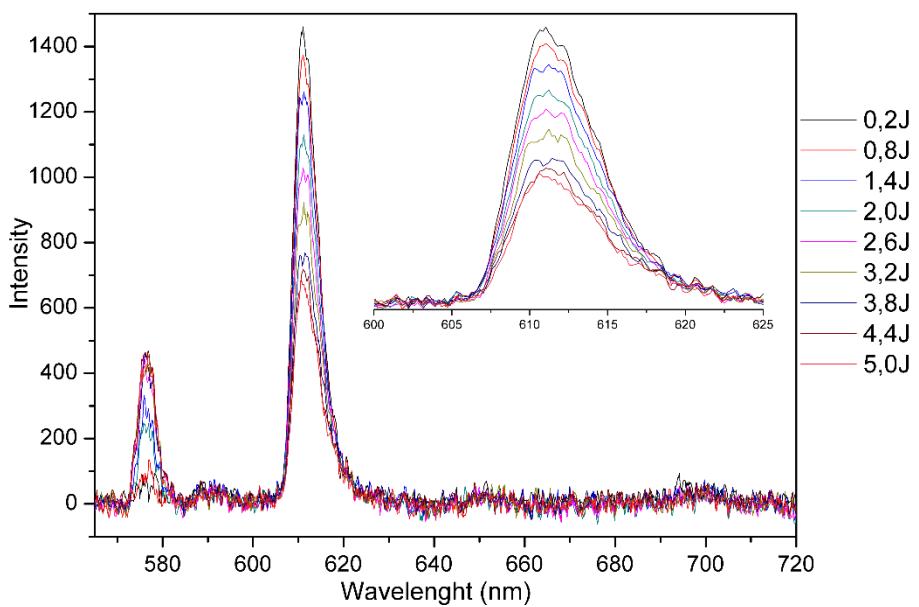


Figura 86: Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA)₄] em Acetona após diferentes doses de irradiação UVC.

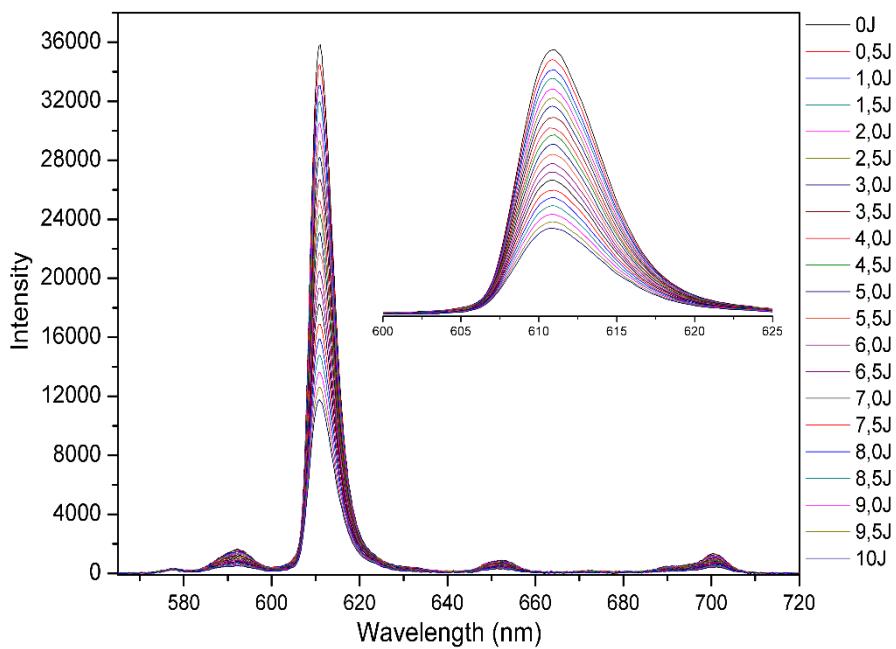


Figura 87: Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA)₄] em Diclorometano após diferentes doses de irradiação UVA.

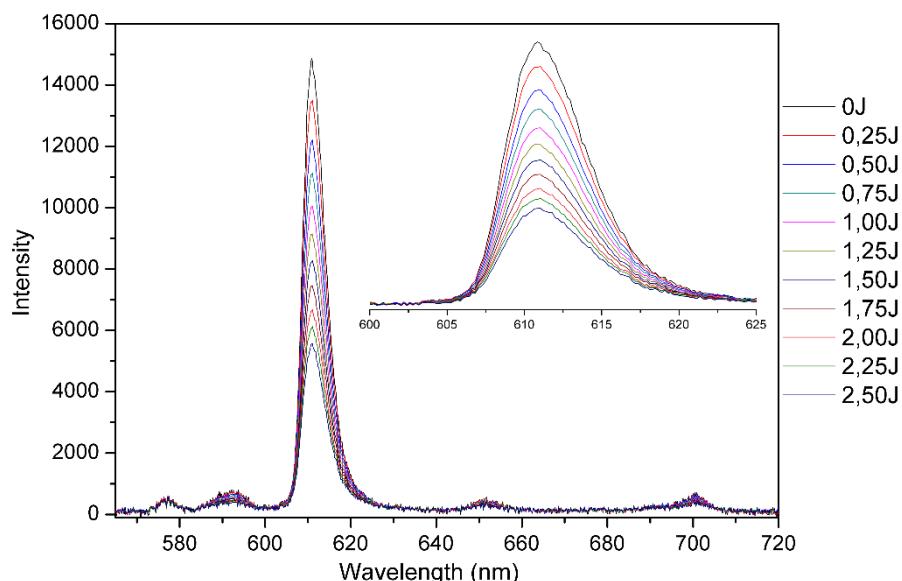


Figura 88: Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA)₄] em diclorometano após diferentes doses de irradiação UVB.

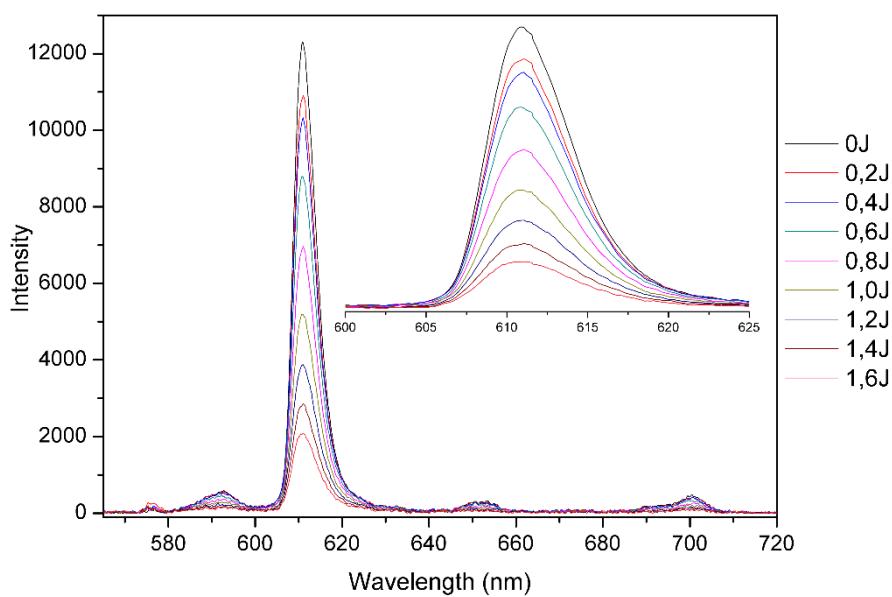


Figura 89: Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA)₄] em diclorometano após diferentes doses de irradiação UVC.

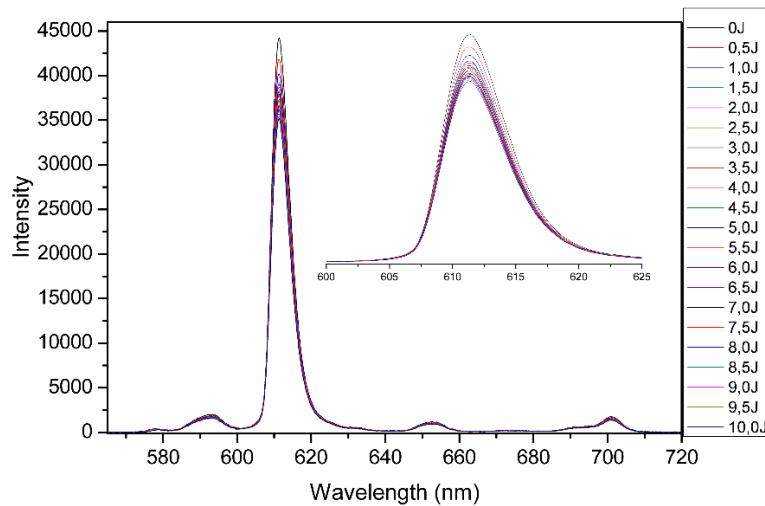


Figura 90: Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA)₄] em benzeno após diferentes doses de irradiação UVA.

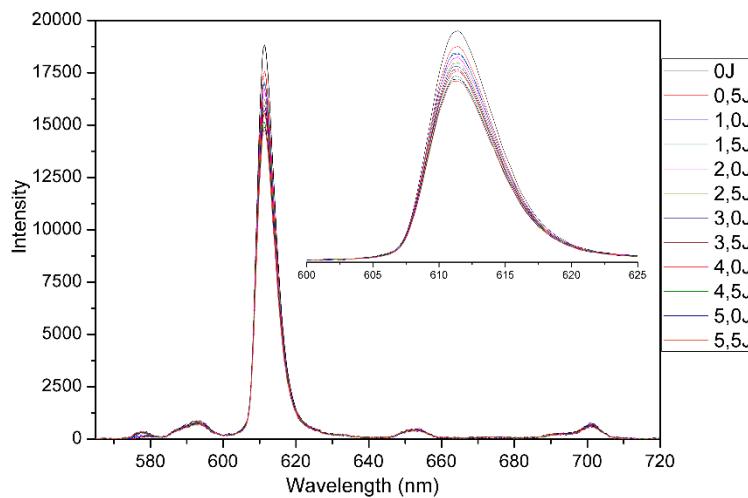


Figura 91: Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA)₄] em benzeno após diferentes doses de irradiação UVB.

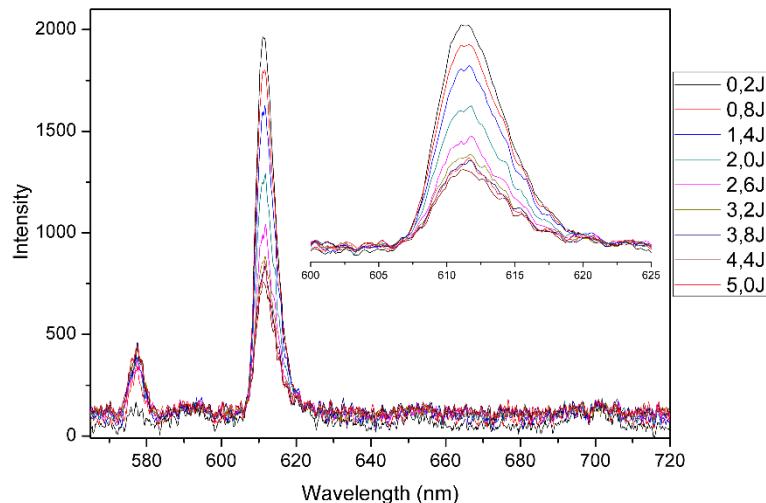


Figura 92: Curvas de emissão do complexo BMim[Eu(BTFA)₄] em benzeno após diferentes doses de irradiação UVC.

APÊNDICE L – ESPECTROS DOSE X INTENSIDADE DOS COMPLEXOS

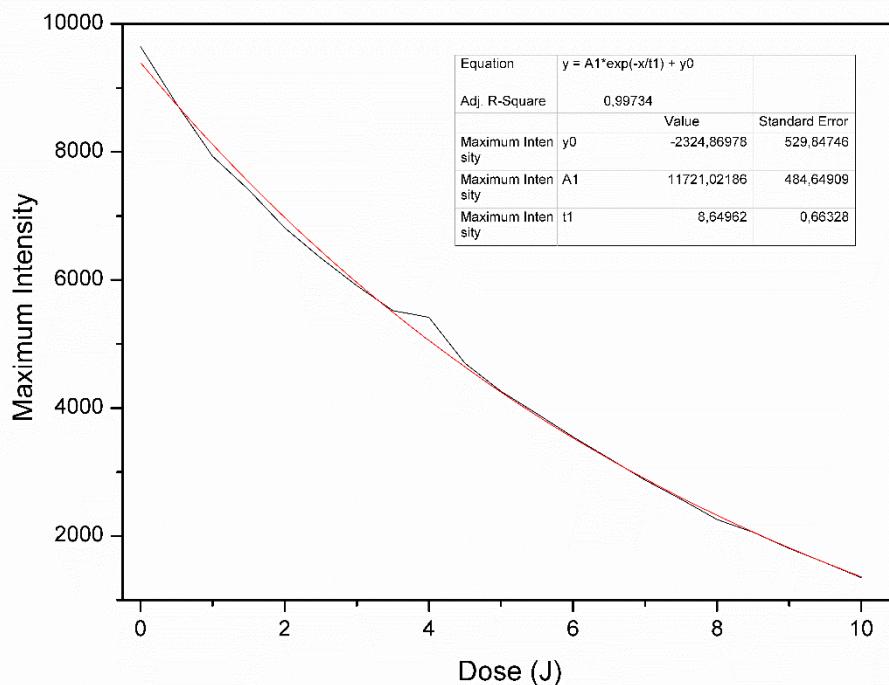


Figura 93: Variação do máximo do espectro de emissão do $\text{K}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em clorofórmio em função da dose de radiação UVA.(Fit Exponencial).

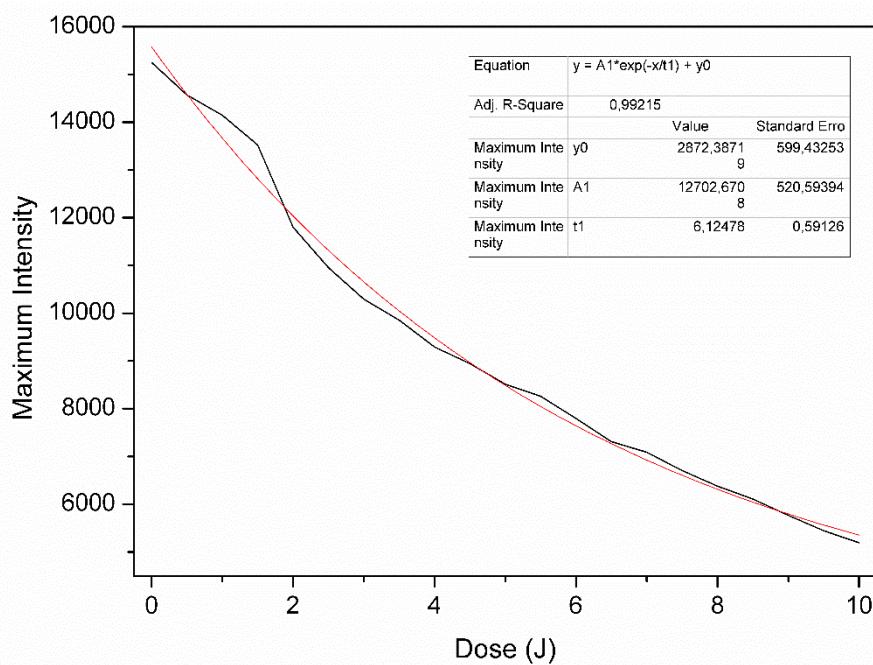


Figura 94: Variação do máximo do espectro de emissão do $\text{Na}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em clorofórmio em função da dose de radiação UVA.(Fit Exponencial).

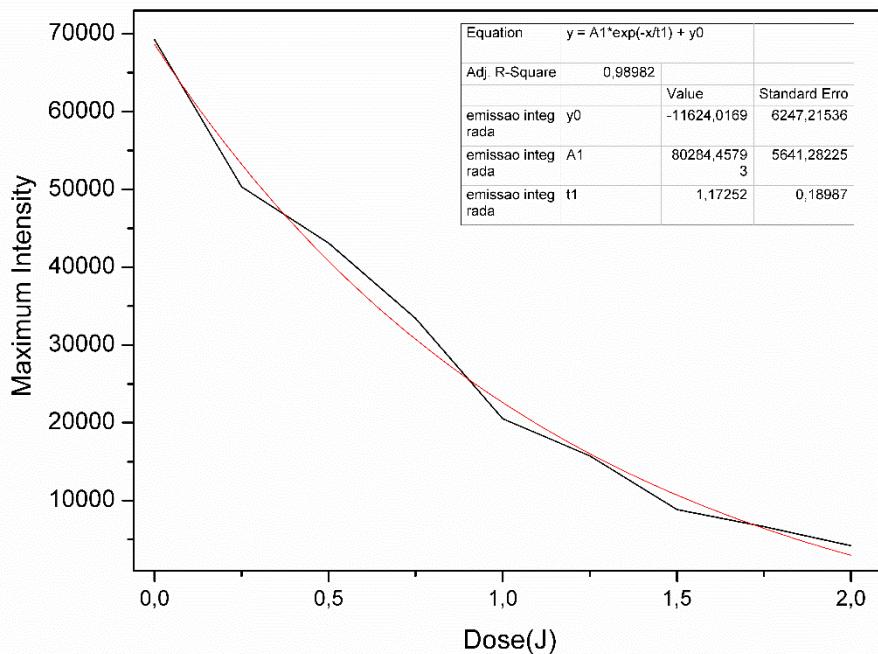


Figura 95: Variação do máximo do espectro de emissão do Na[Eu(BTFA)₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVB.(Fit Exponencial).

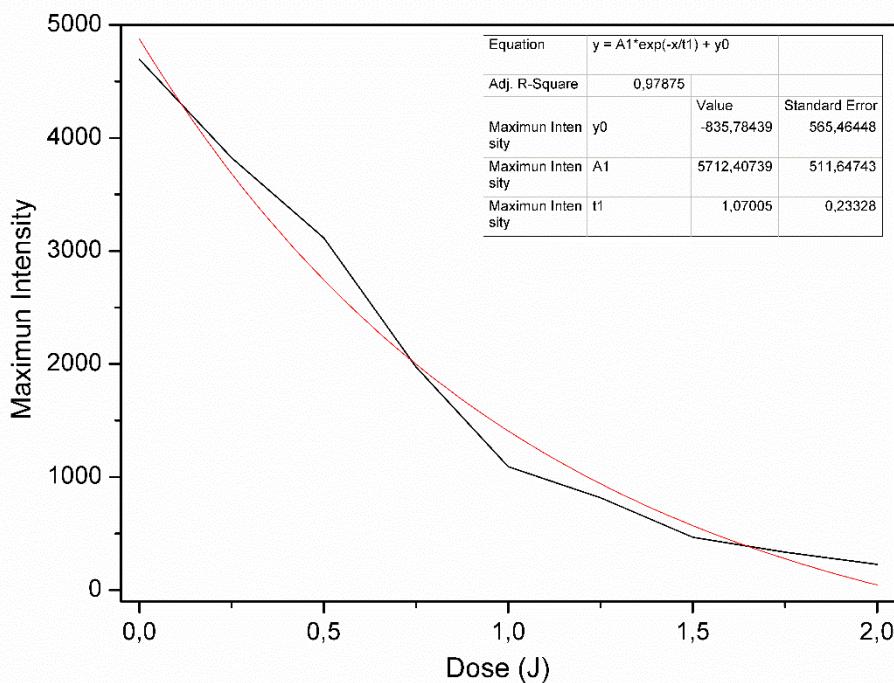


Figura 96: Variação do máximo do espectro de emissão do Na[Eu(BTFA)₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVC.(Fit Exponencial).

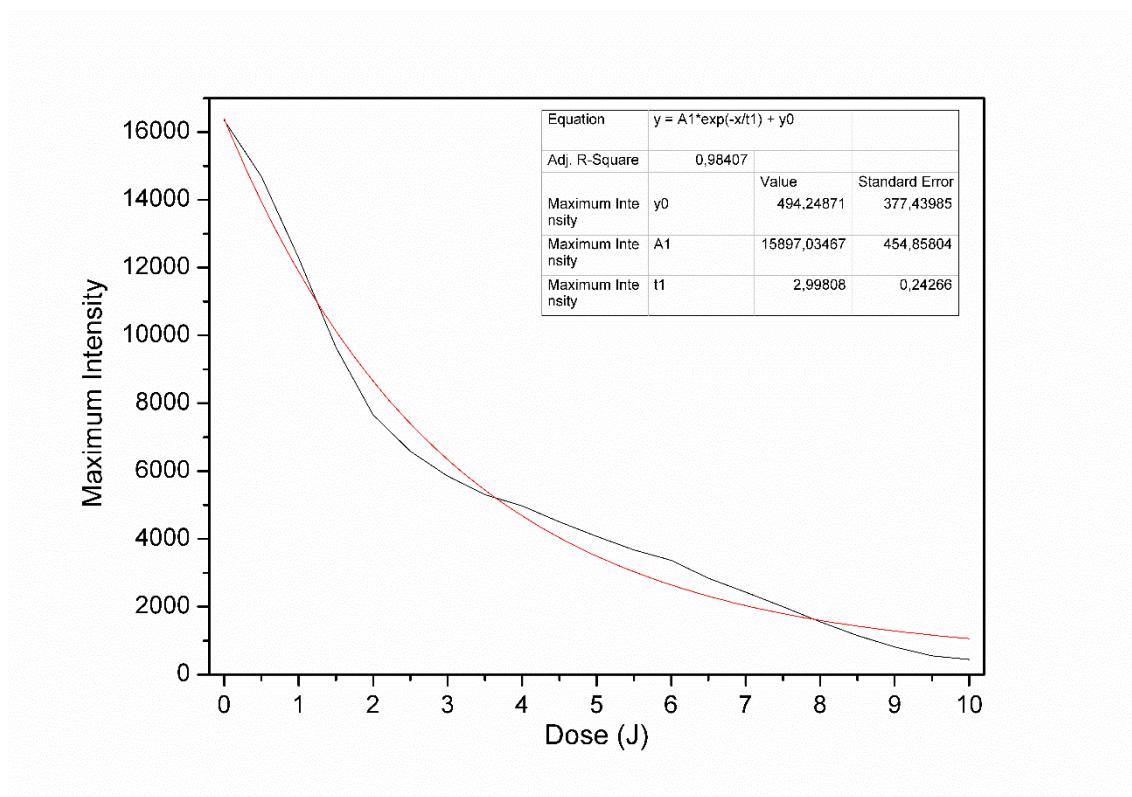


Figura 97: Variação do máximo do espectro de emissão do Phos[Eu(BTFA)₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVA.(Fit exponencial).

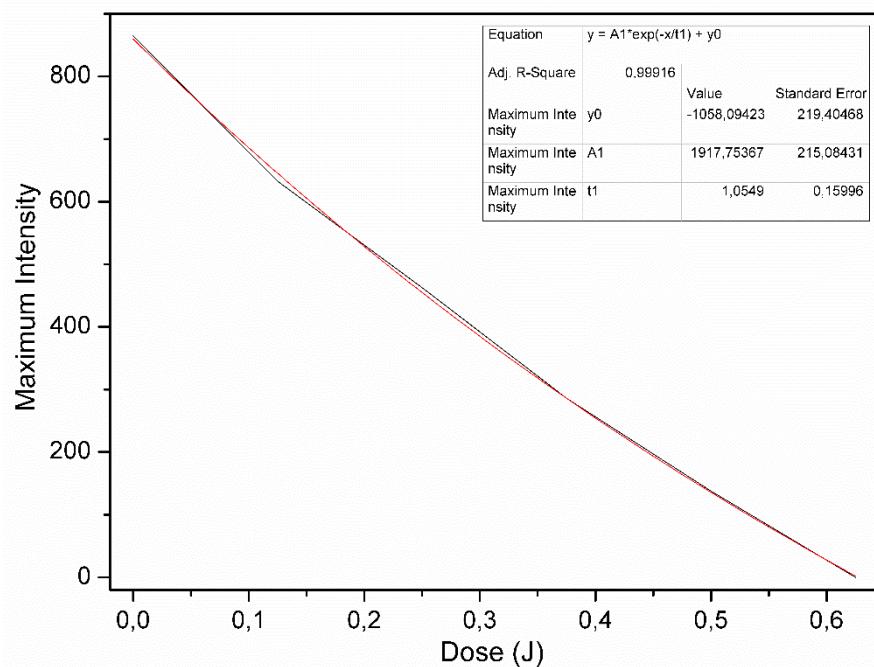


Figura 98: Variação do máximo do espectro de emissão do Phos[Eu(BTFA)₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVB.(Fit Exponencial).

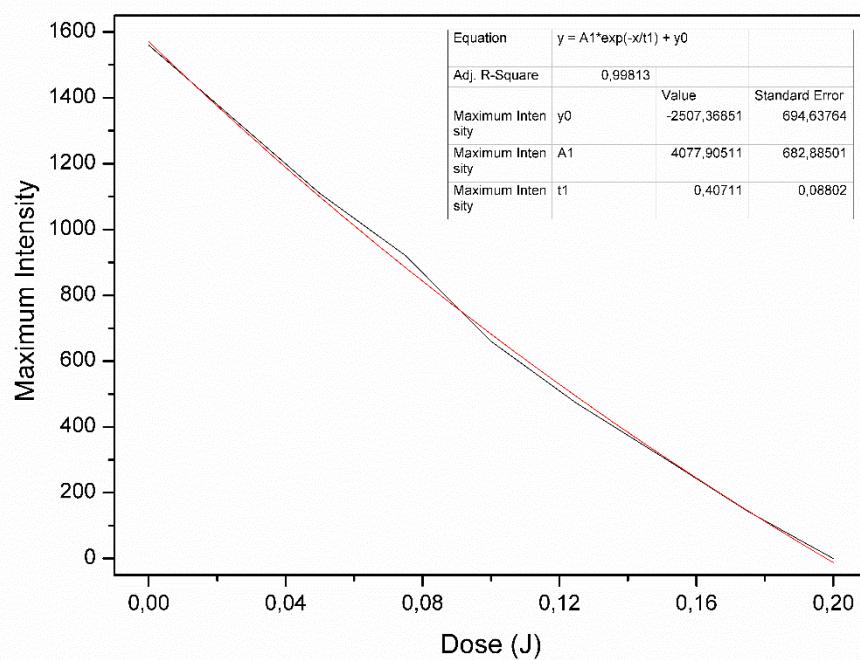


Figura 99 : Variação do máximo do espectro de emissão do Phos[Eu(BTFA)₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVC.(Fit Exponencial).

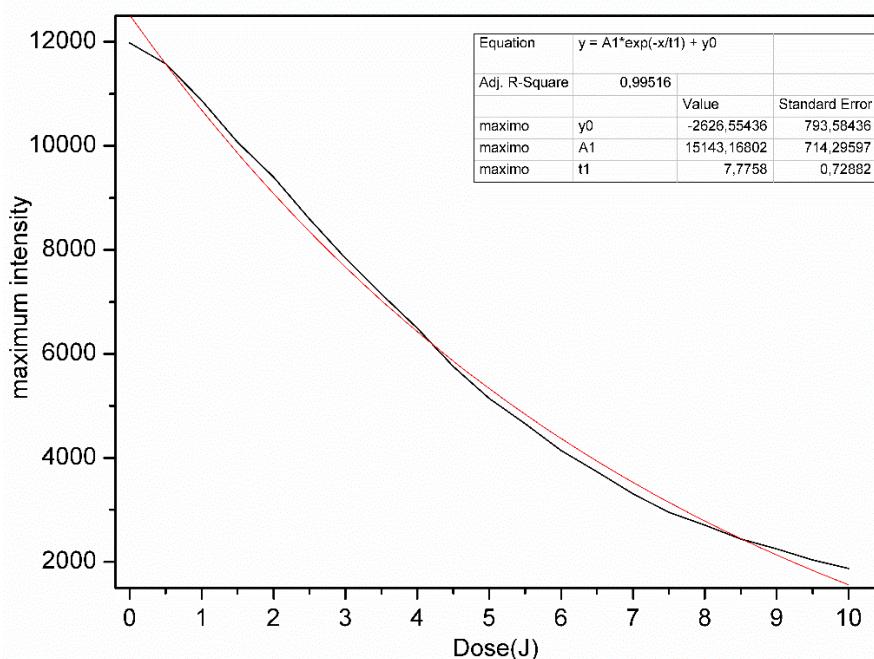


Figura 100: Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA)₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVA.(Fit Exponencial).

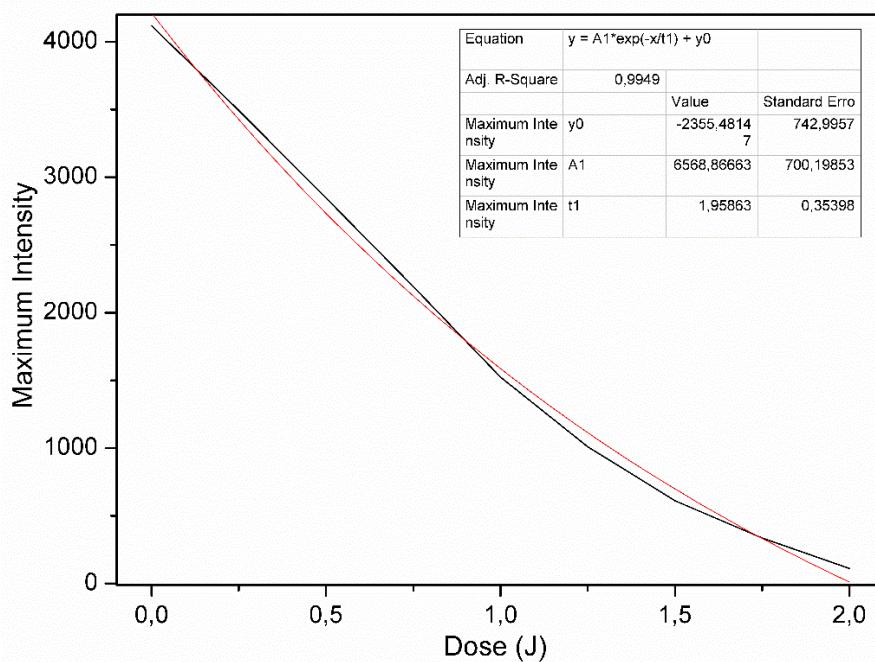


Figura 101: Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA)₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVB.(Fit Exponencial).

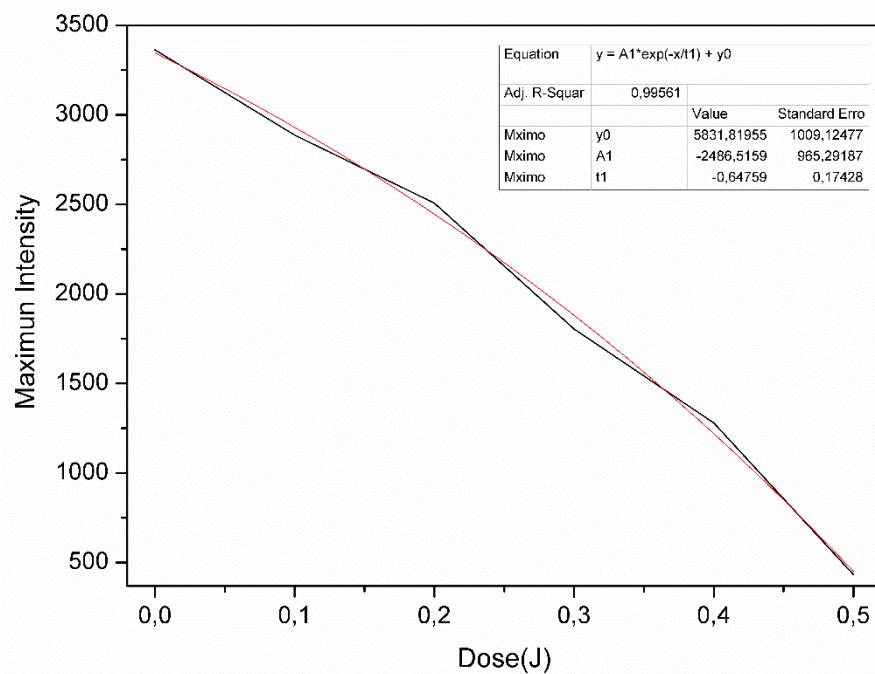


Figura 102: Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA)₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVC.(Fit Exponencial).

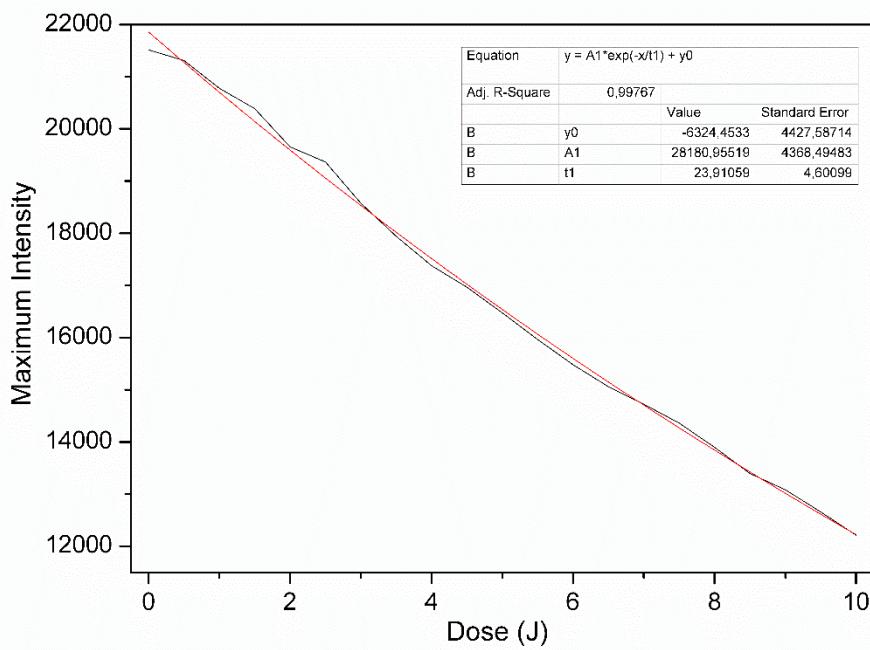


Figura 103: Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA)₄] em Acetonitrila em função da dose de radiação UVA.(Fit Exponencial).

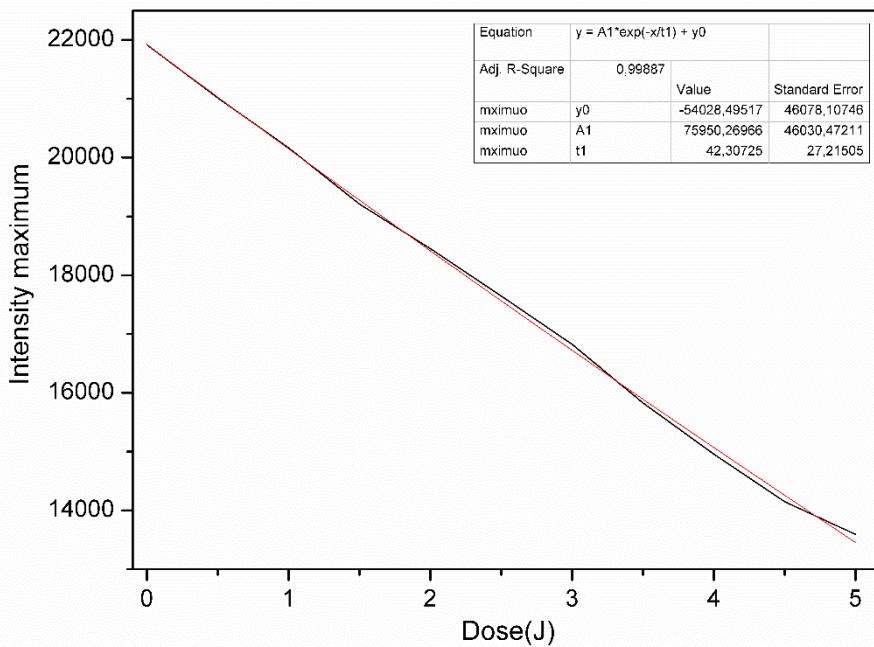


Figura 104: Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA)₄] em Acetonitrila em função da dose de radiação UVB.(Fit Exponencial).

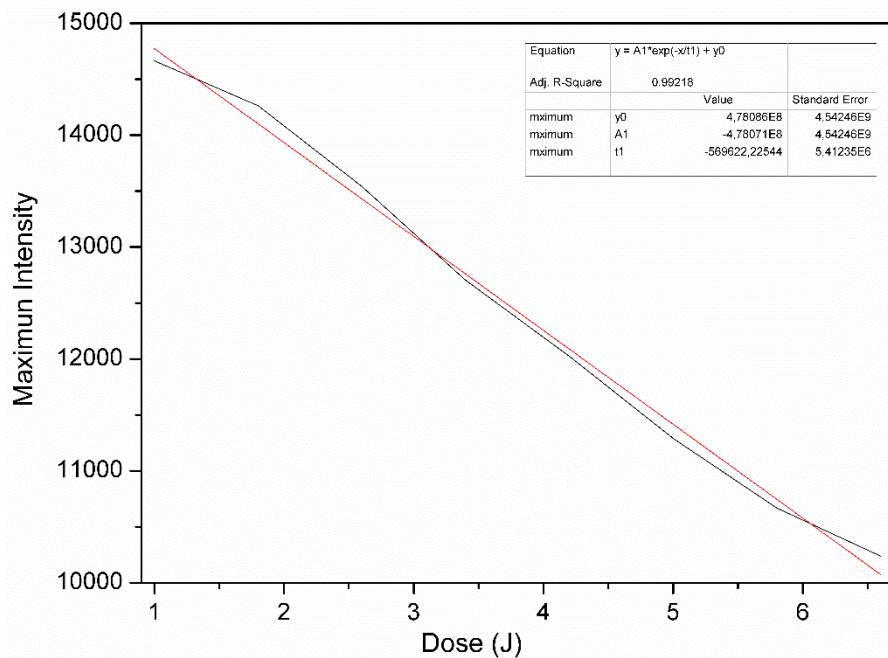


Figura 105: Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA)₄] em Acetonitrila em função da dose de radiação UVC.(Fit Exponencial).

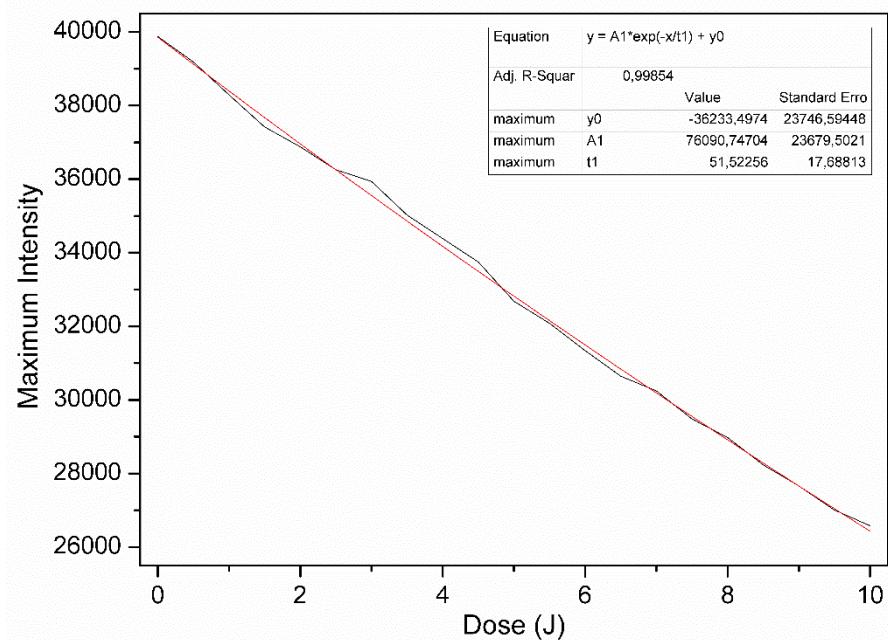


Figura 106: Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA)₄] em acetona em função da dose de radiação UVA.(Fit Exponencial).

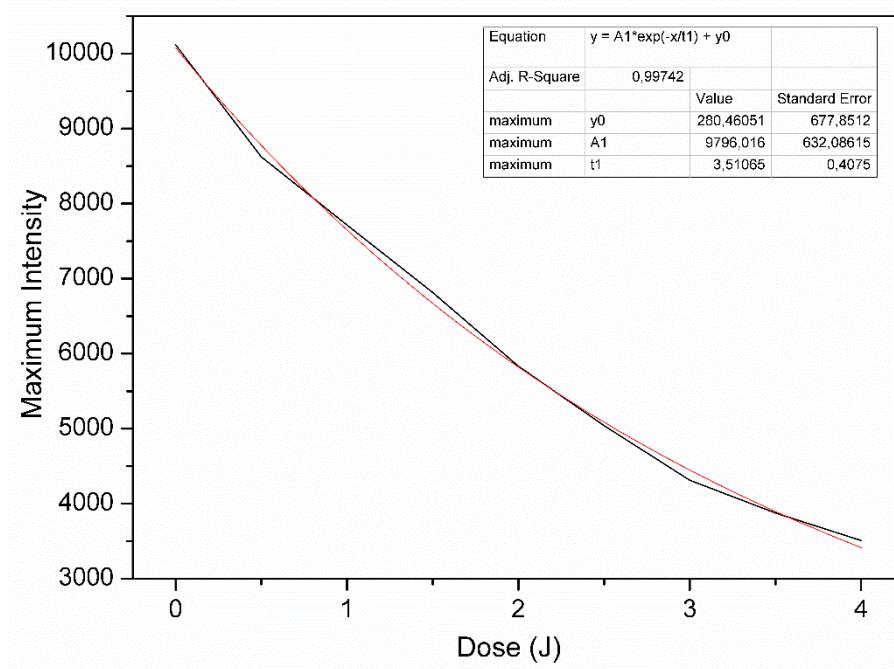


Figura 107: Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA)₄] em Acetona em função da dose de radiação UVB.(Fit Exponencial).

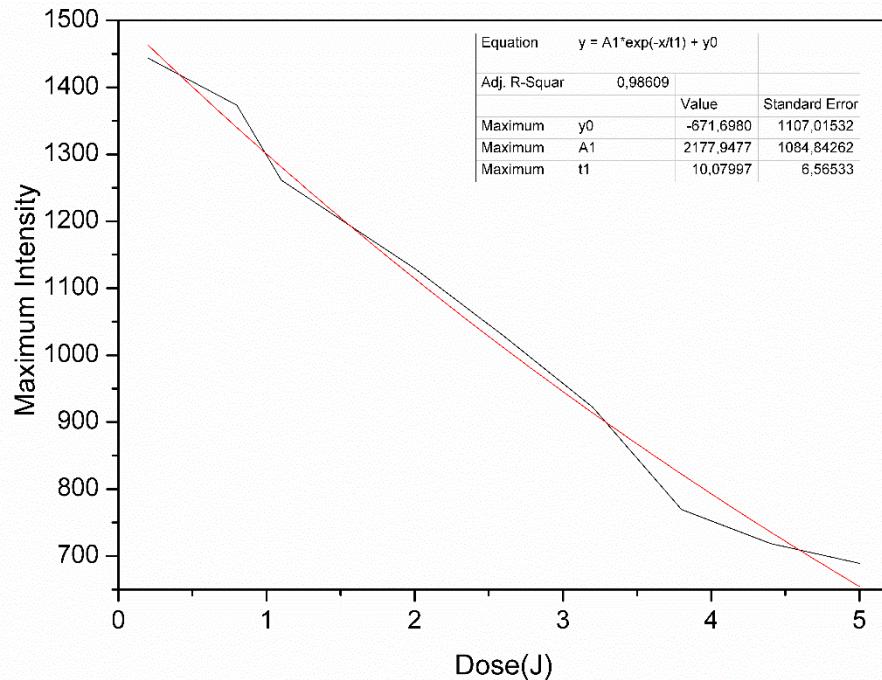


Figura 108: Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA)₄] em Acetona em função da dose de radiação UVC.(Fit Exponencial).

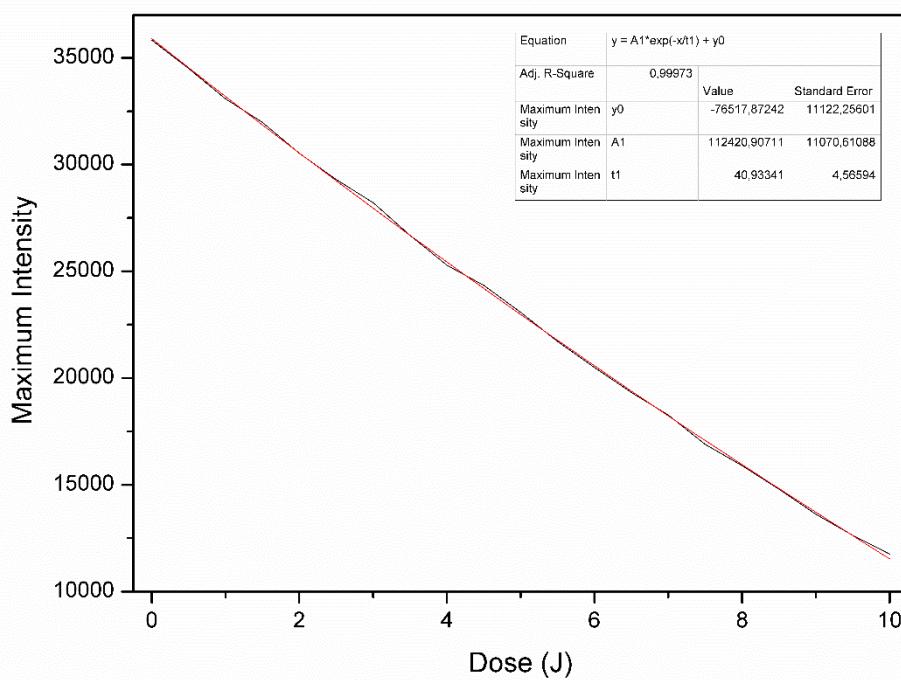


Figura 109: Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA)₄] em Diclorometano em função da dose de radiação UVA.(Fit Exponencial).

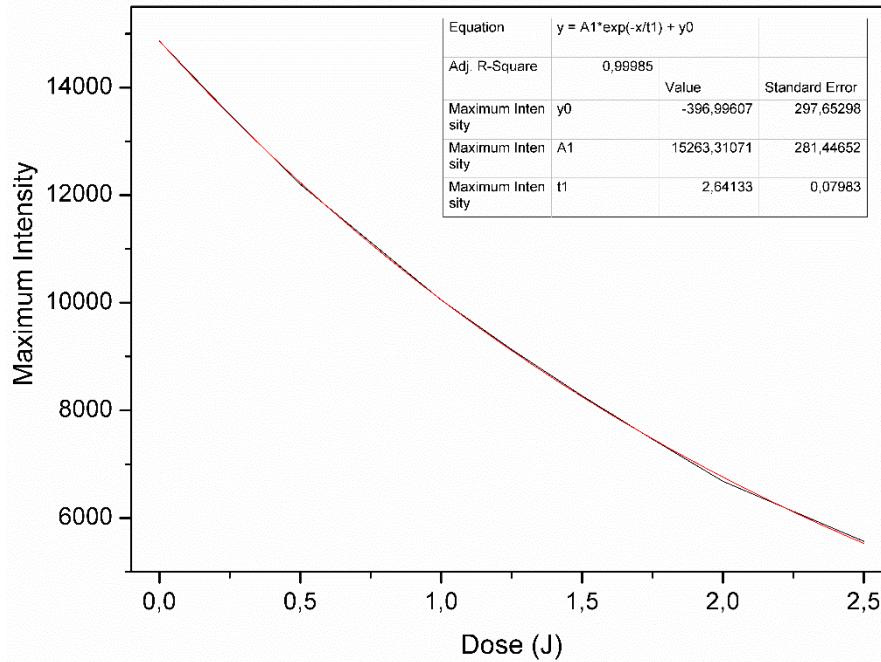


Figura 110: Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA)₄] em Diclorometano em função da dose de radiação UVB.(Fit Exponencial).

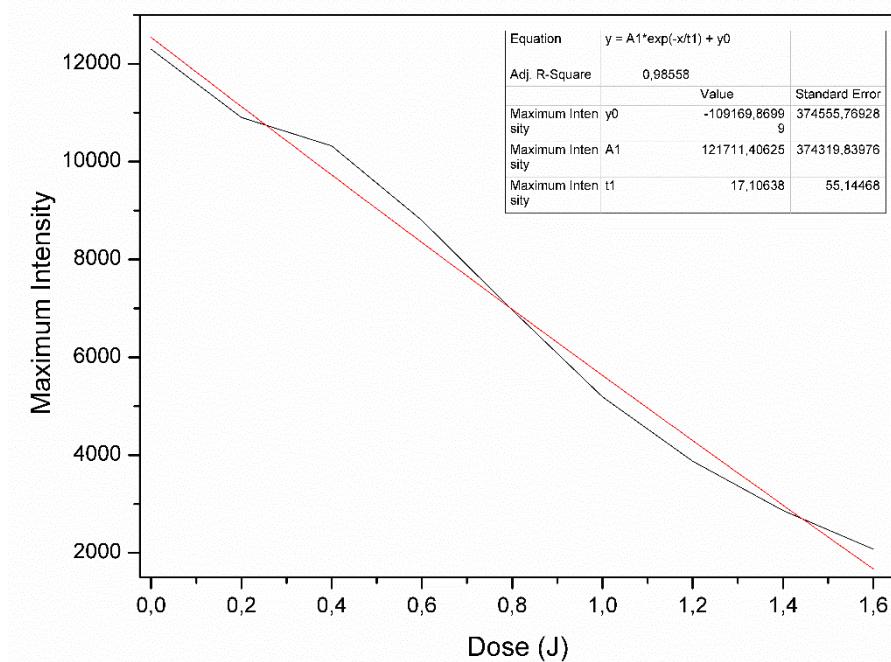


Figura 111: Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA)₄] em Diclorometano em função da dose de radiação UVC.(Fit Exponencial).

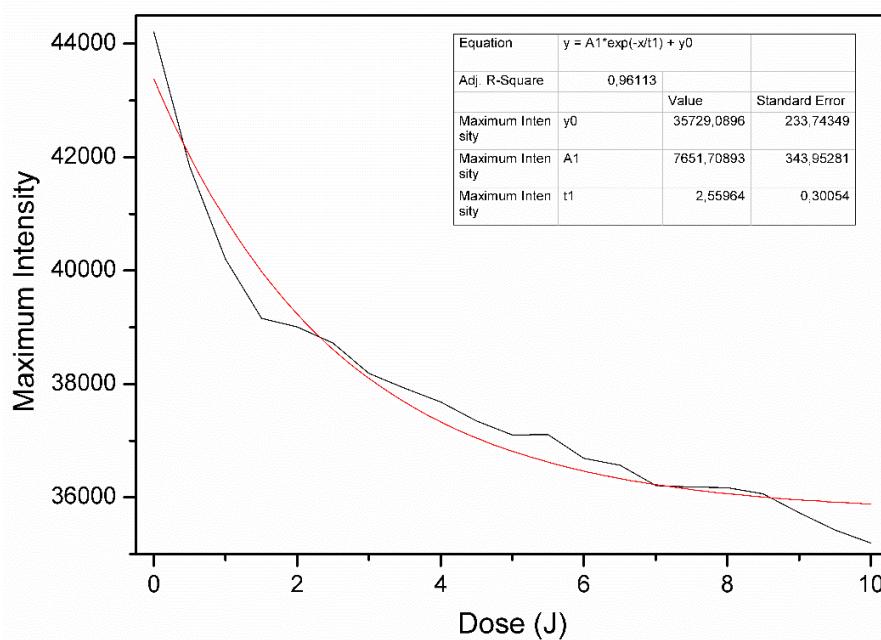


Figura 120: Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA)₄] em Benzeno em função da dose de radiação UVA.(Fit Exponencial).

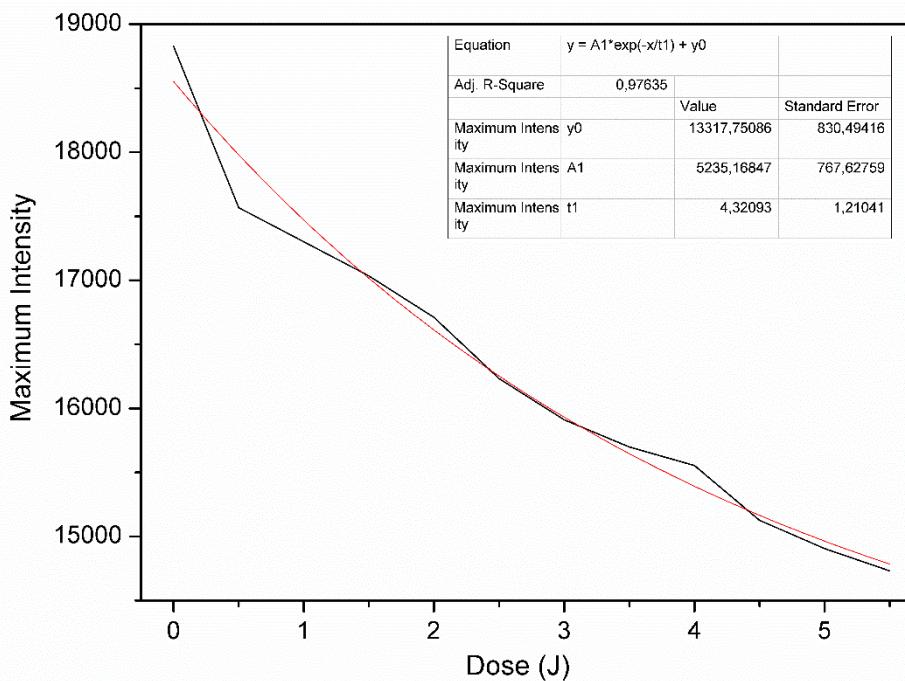


Figura 112: Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA)₄] em Benzeno em função da dose de radiação UVB.(Fit Exponencial).

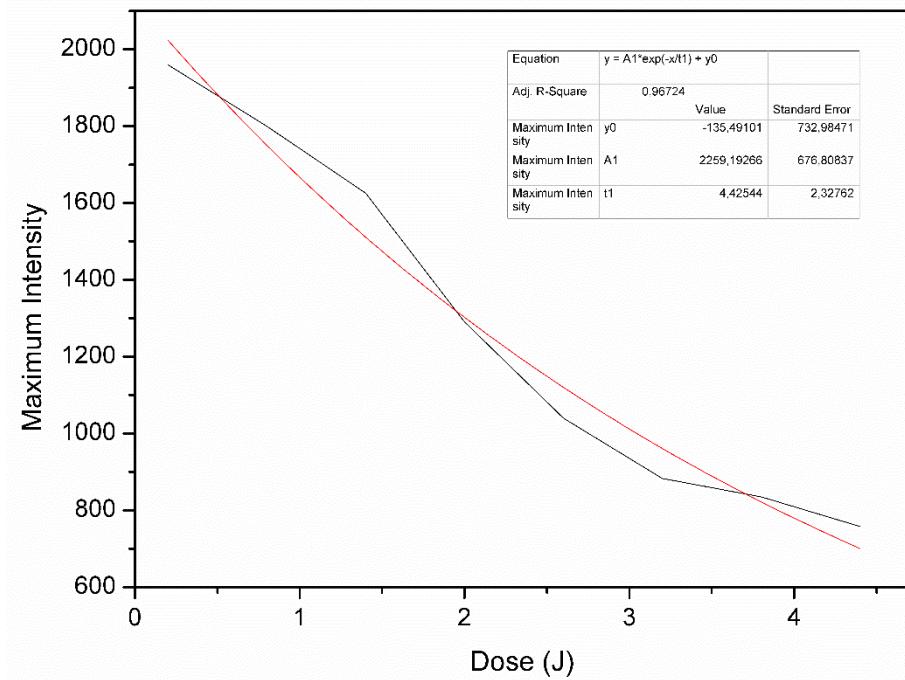


Figura 113: Variação do máximo do espectro de emissão do BMim[Eu(BTFA)₄] em Benzeno em função da dose de radiação UVC.(Fit Exponencial).

APÊNDICE M – GRÁFICOS DE SUPRESSÃO DE LUMINESCÊNCIA

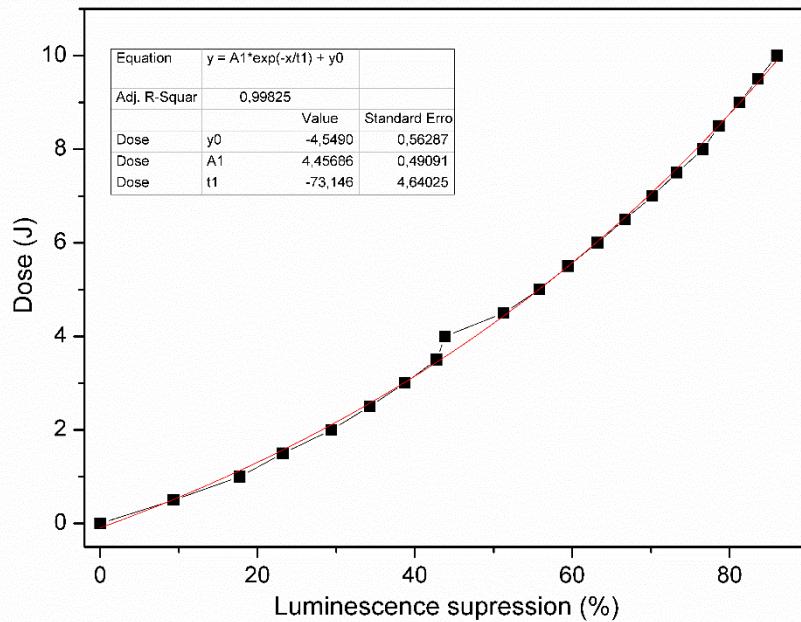


Figura 114: Supressão da luminescência do $\text{K}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em clorofórmio em função da dose de radiação UVA.

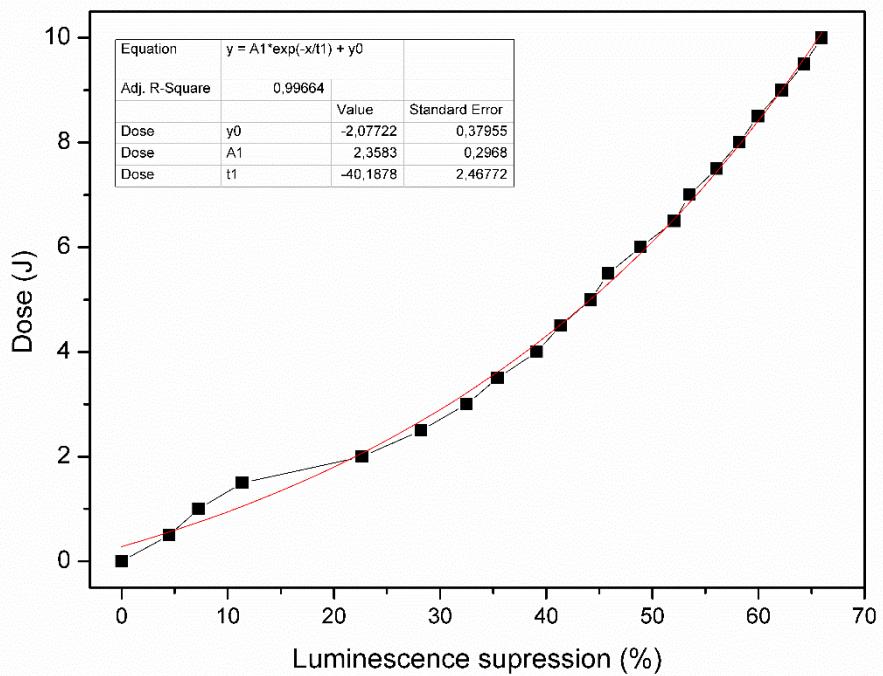


Figura 115: Supressão da luminescência do $\text{Na}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em clorofórmio em função da dose de radiação UVA.

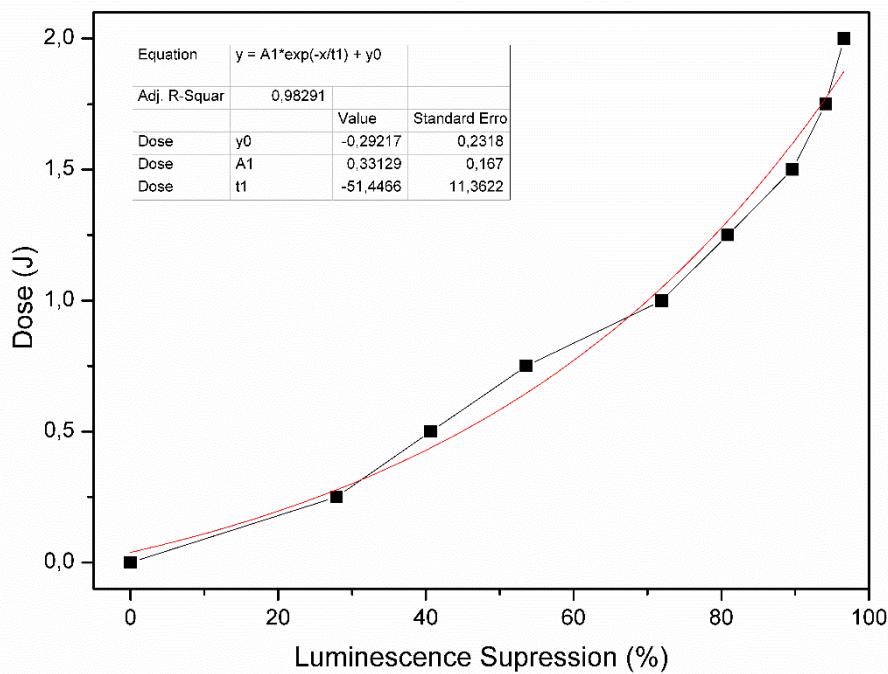


Figura 116: Supressão da luminescência do $\text{Na}[\text{Eu(BTFA)}_4]$ em clorofórmio em função da dose de radiação UVB.

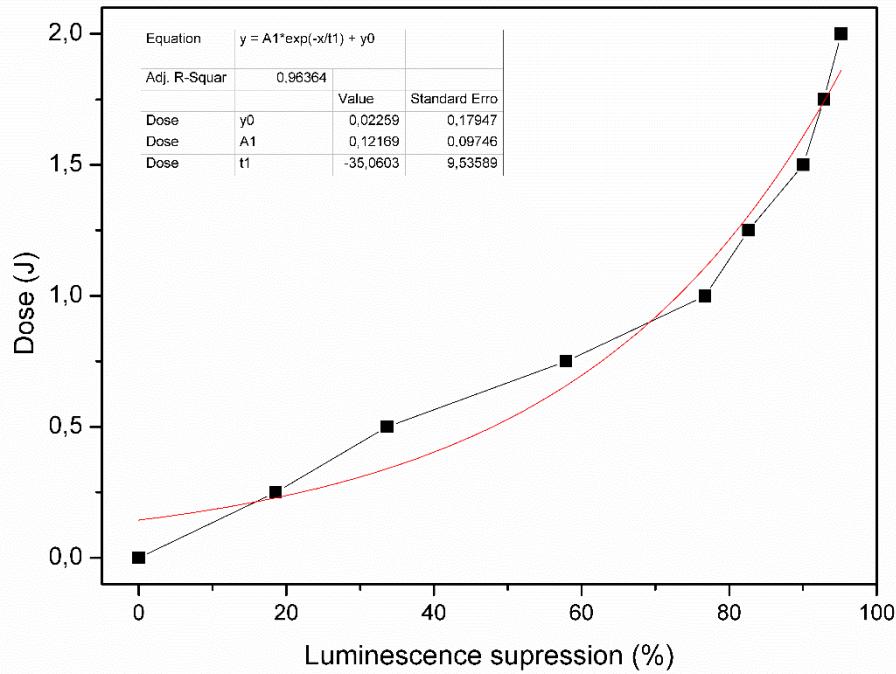


Figura 117: Supressão da luminescência do $\text{Na}[\text{Eu(BTFA)}_4]$ em clorofórmio em função da dose de radiação UVC.

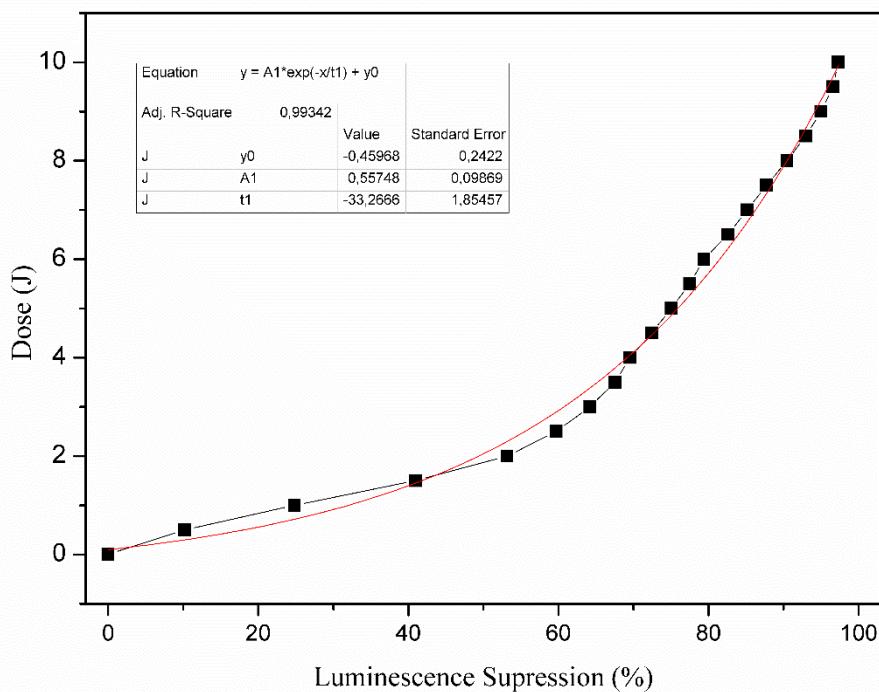


Figura 118: Supressão da luminescência do Phos[Eu(BTFA)₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVA.

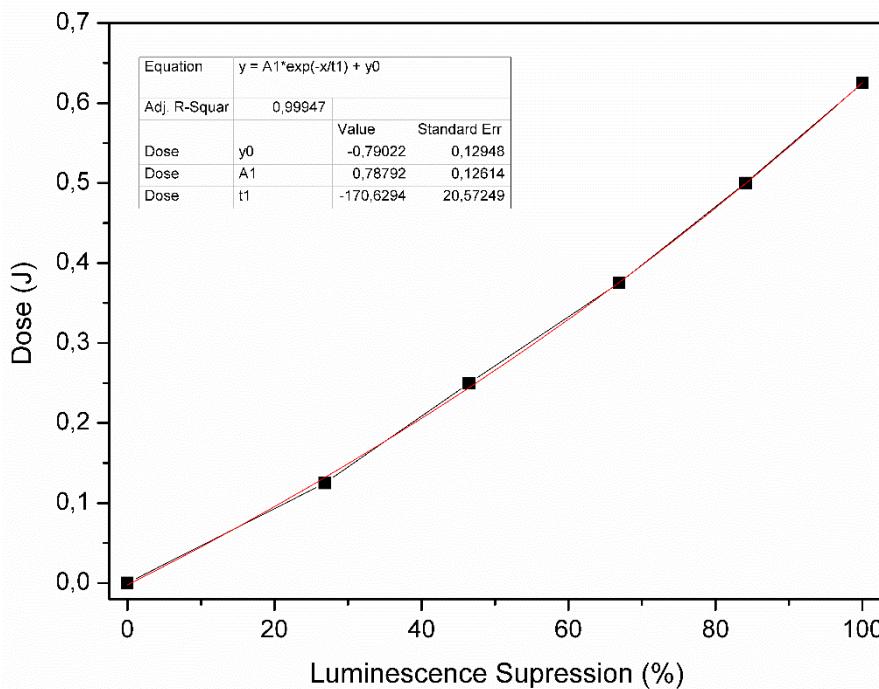


Figura 119 : Supressão da luminescência do Phos[Eu(BTFA)₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVB.

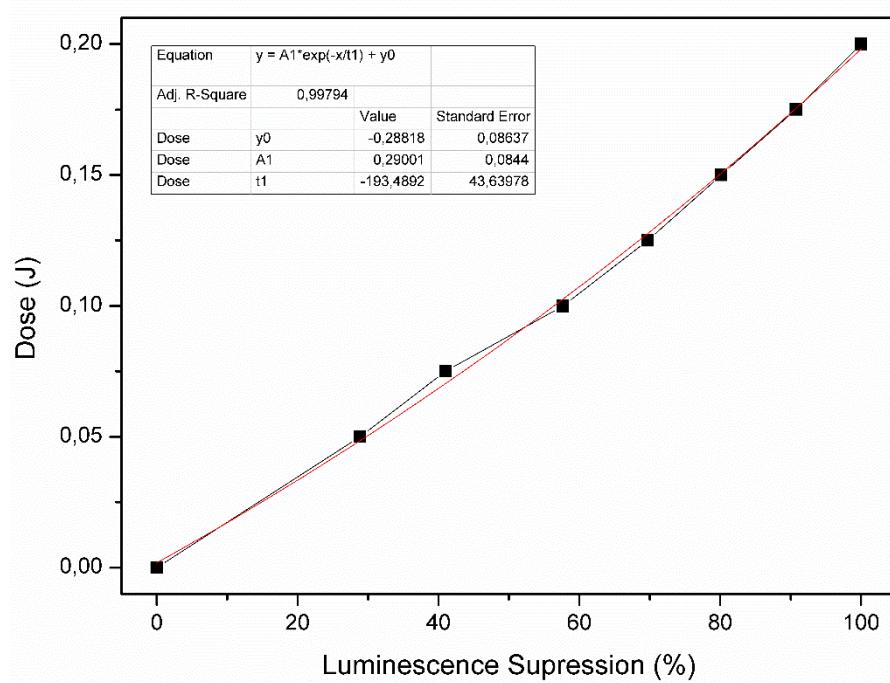


Figura 120: Supressão da luminescência do Phos[Eu(BTFA)₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVC.

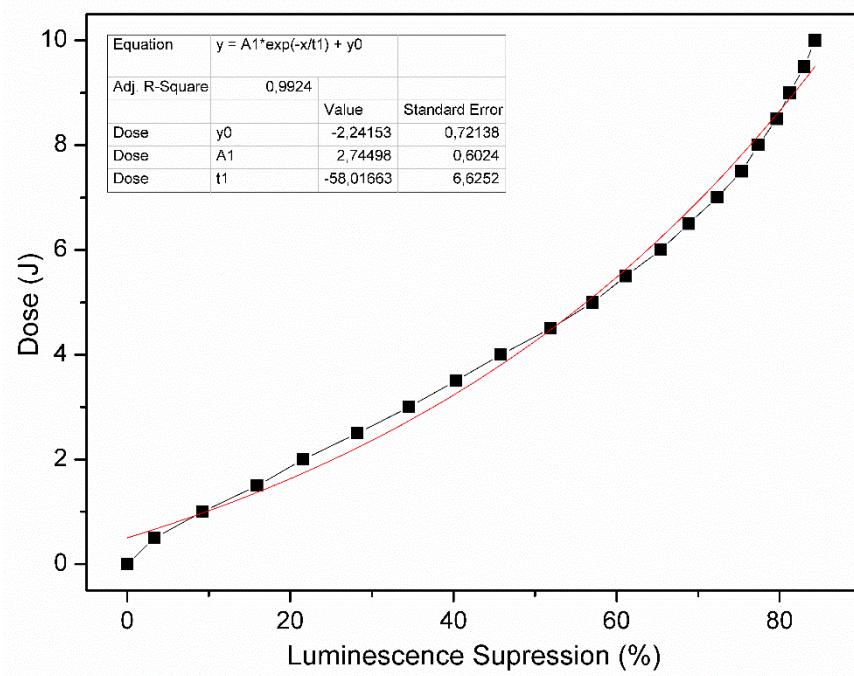


Figura 121: Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA)₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVA.

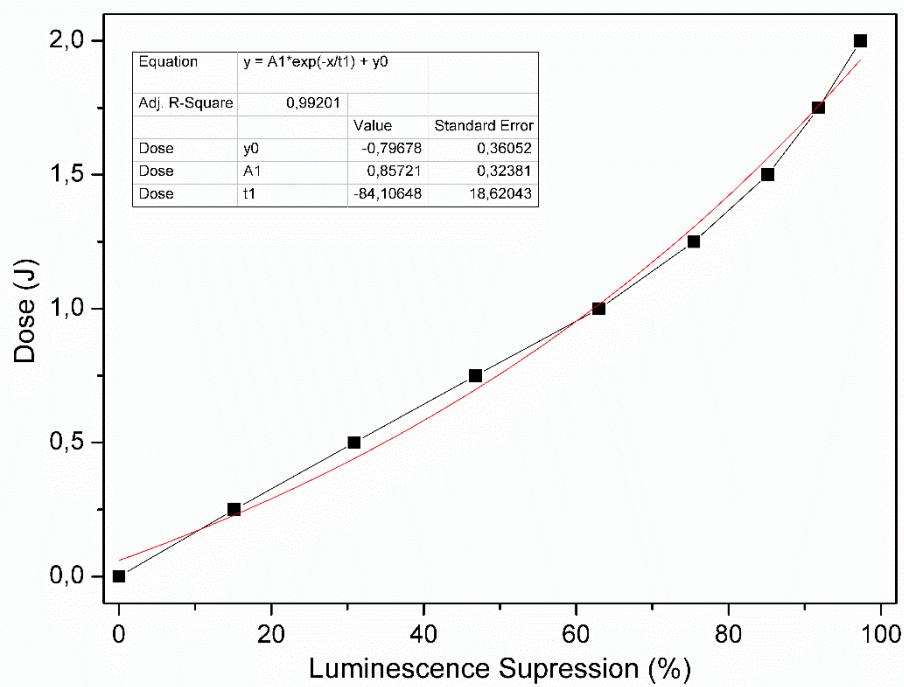


Figura 122: Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA)₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVB.

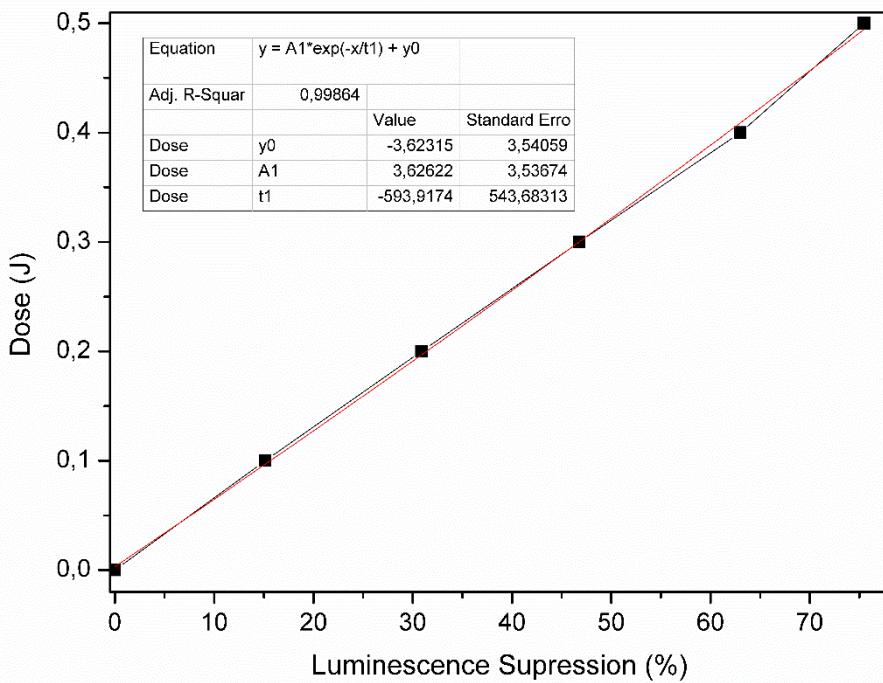


Figura 123: Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA)₄] em clorofórmio em função da dose de radiação UVC.

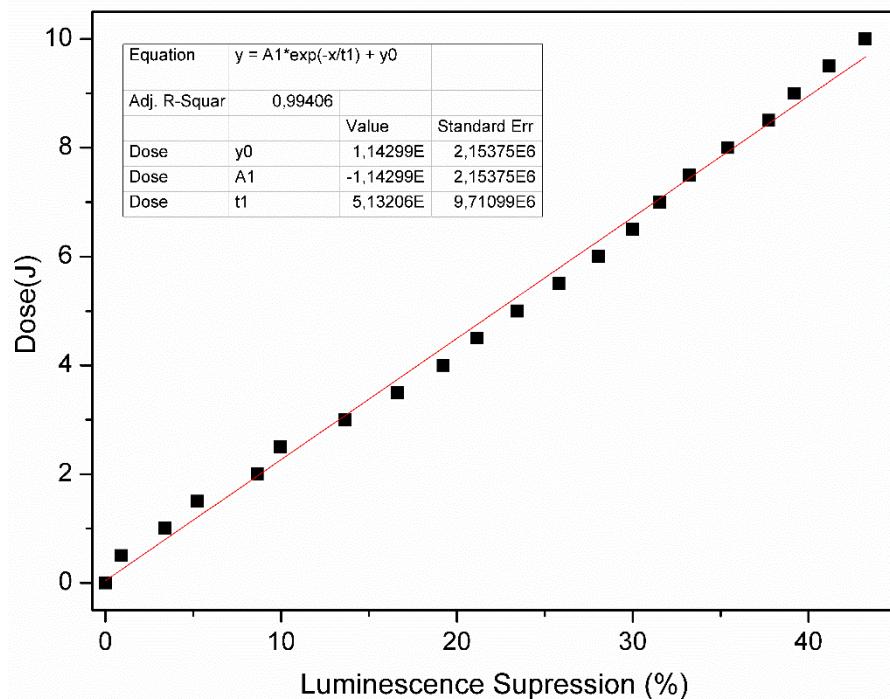


Figura 124: Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA)4] em Acetonitrila em função da dose de radiação UVA.

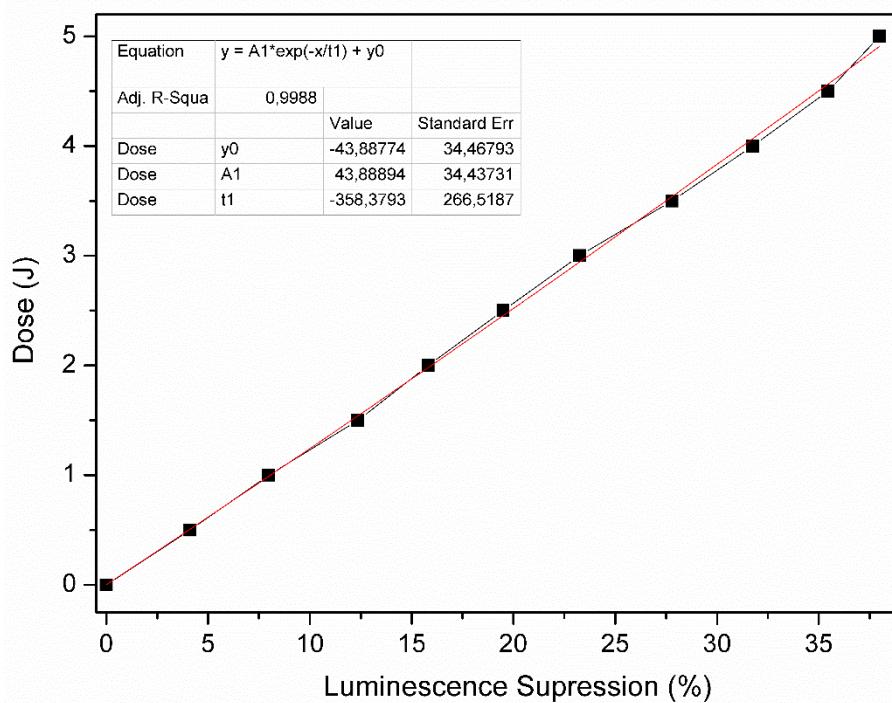


Figura 125: Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA)4] em Acetonitrila em função da dose de radiação UVB.

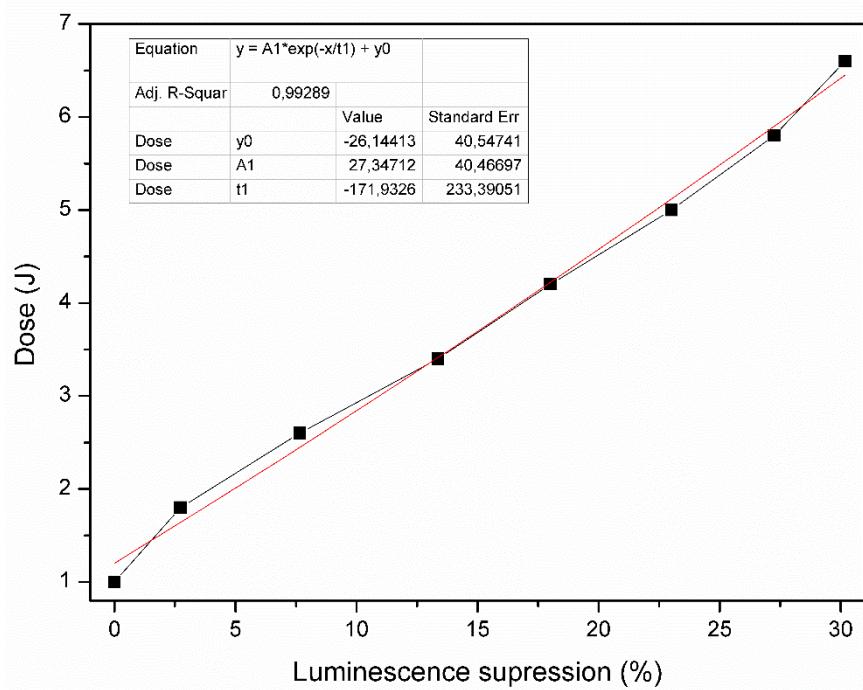


Figura 126: Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA)4] em Acetonitrila em função da dose de radiação UVC.

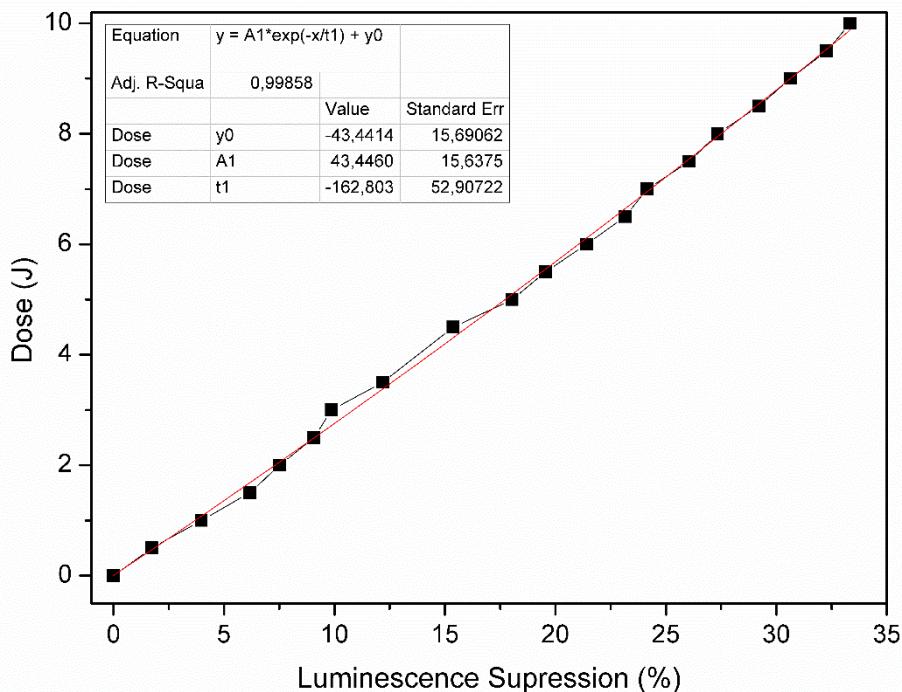


Figura 127: Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA)4] em Acetona em função da dose de radiação UVA.

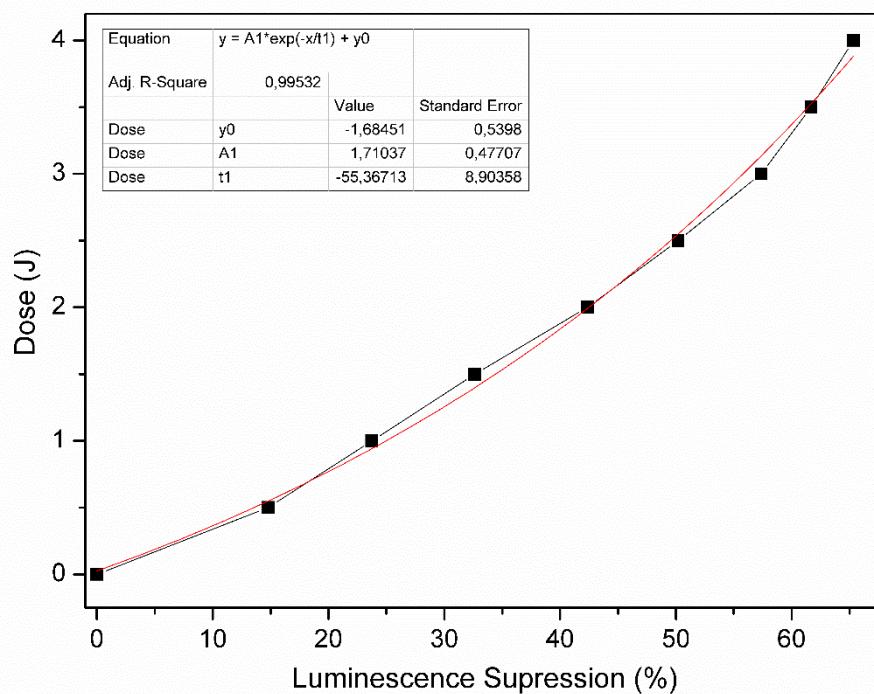


Figura 128: Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA)4] em Acetona em função da dose de radiação UVB.

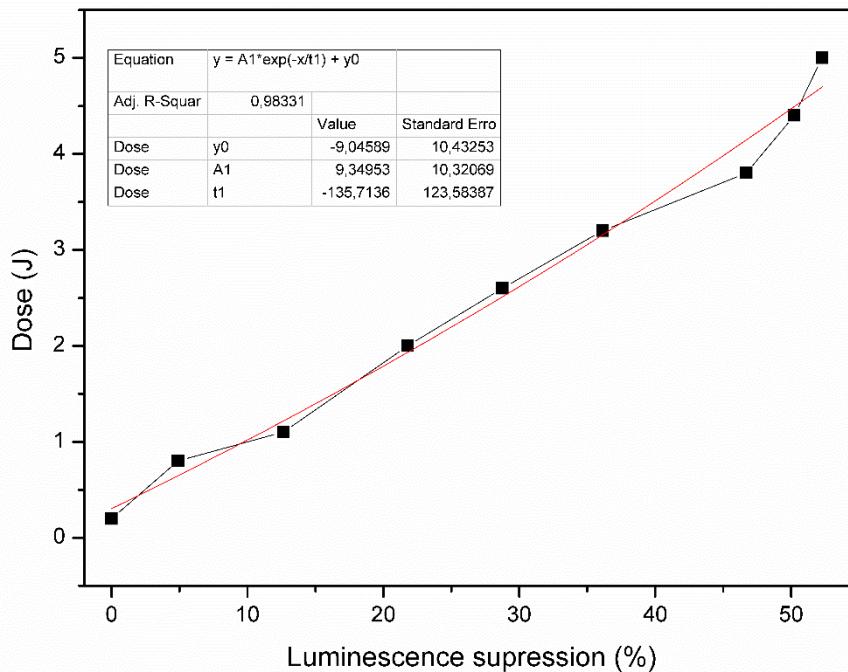


Figura 129: Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA)4] em Acetona em função da dose de radiação UVC.

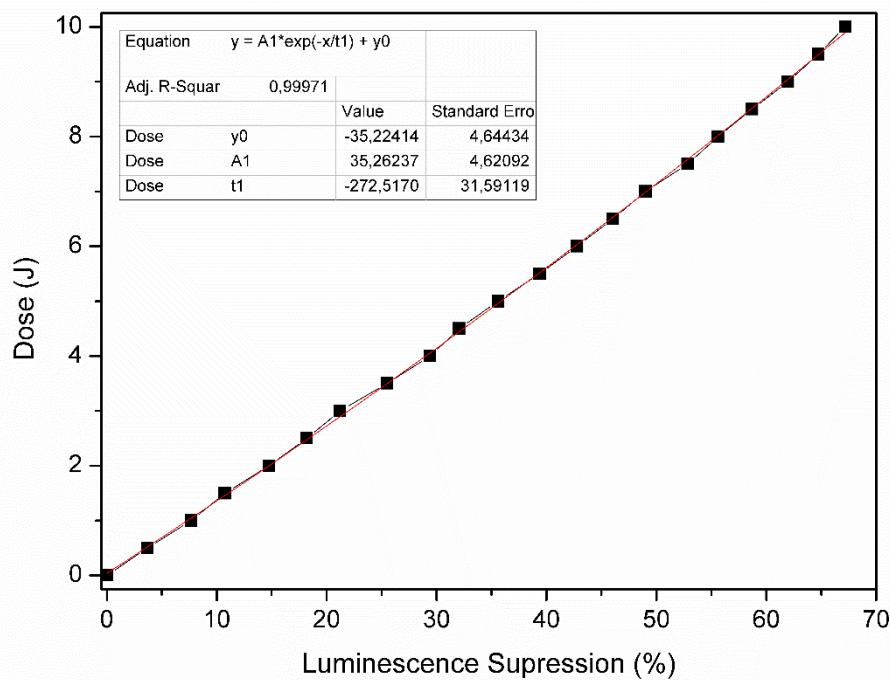


Figura 130: Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA)4] em Diclorometano em função da dose de radiação UVA.

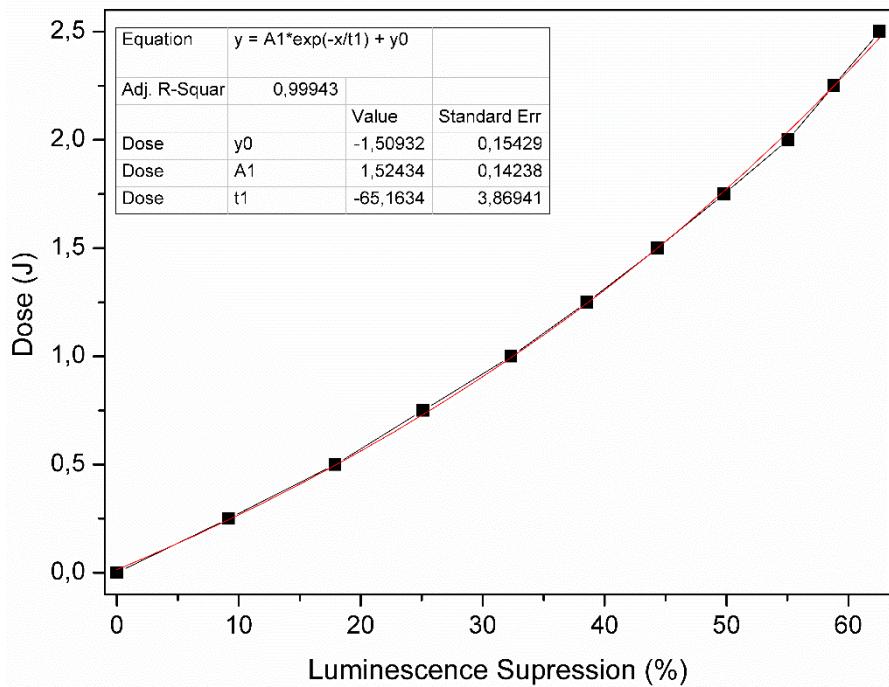


Figura 131: Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA)4] em Diclorometano em função da dose de radiação UVB.

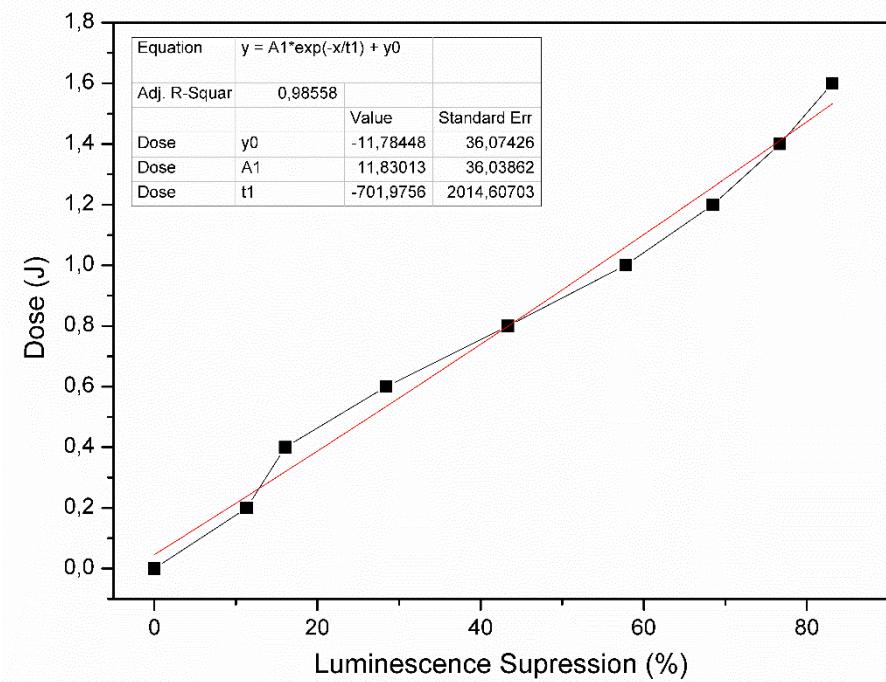


Figura 132: Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA)4] em Diclorometano em função da dose de radiação UVC.

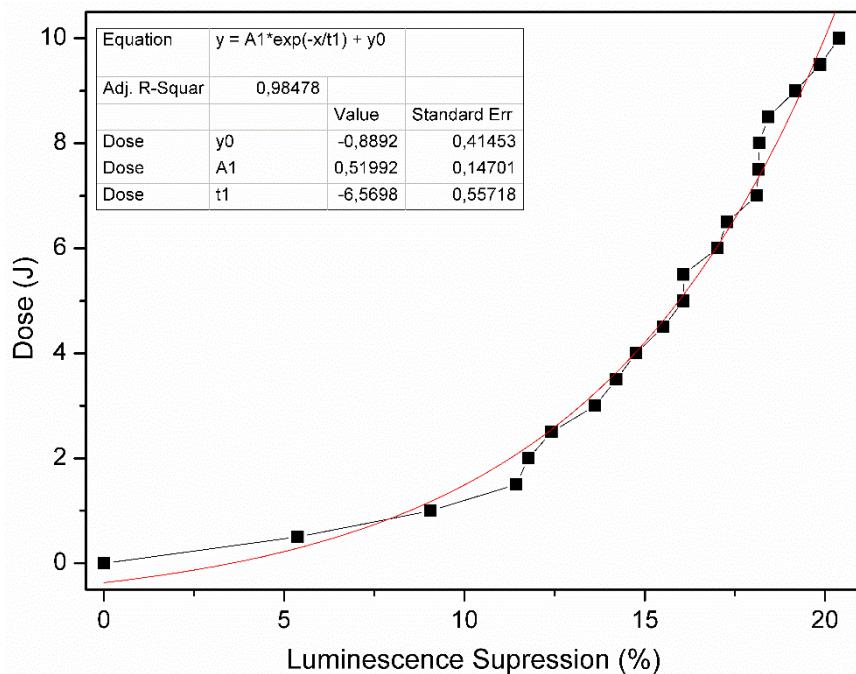


Figura 133: Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA)4] em Benzeno em função da dose de radiação UVA.

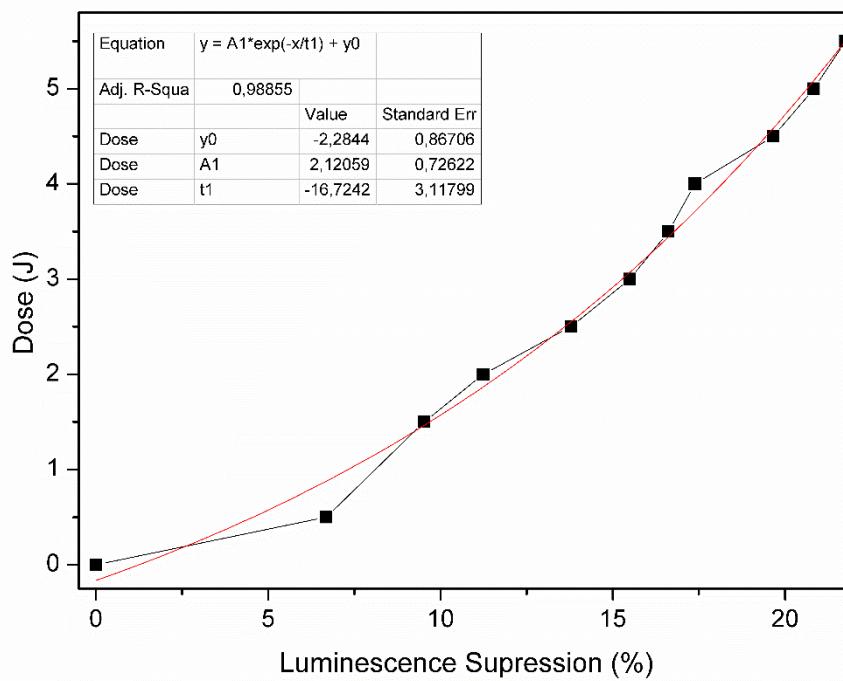


Figura 134: Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA)4] em Benzeno em função da dose de radiação UVB.

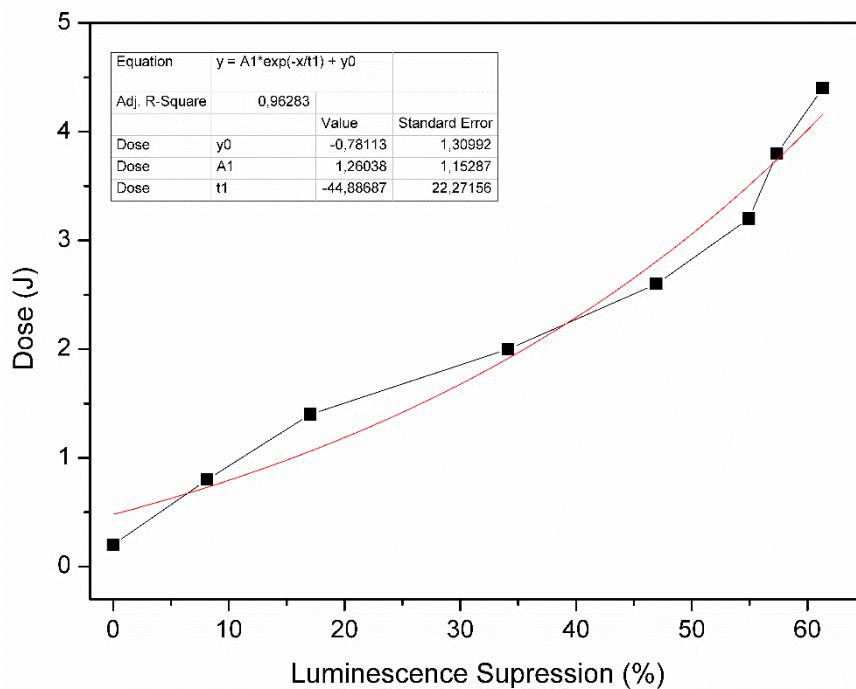


Figura 135: Supressão da luminescência do BMim[Eu(BTFA)4] em Benzeno em função da dose de radiação UVC.

APÊNDICE N – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS COMPLEXOS ENVOLVIDOS NO ESTUDO DA FOTOESTABILIDADE

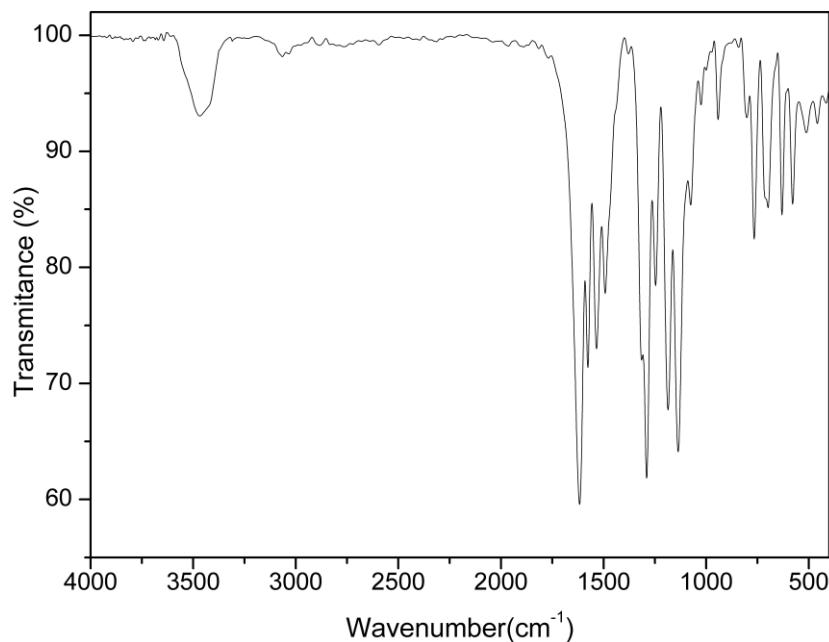


Figura 136: Espectro de infravermelho do complexo K[Eu(BTFA)4]. Adquirido em pastilha de KBr: ν =C–H 3042 cm^{-1} , ν =C=O 1616 cm^{-1} , ν =C–F 1136 cm^{-1} .

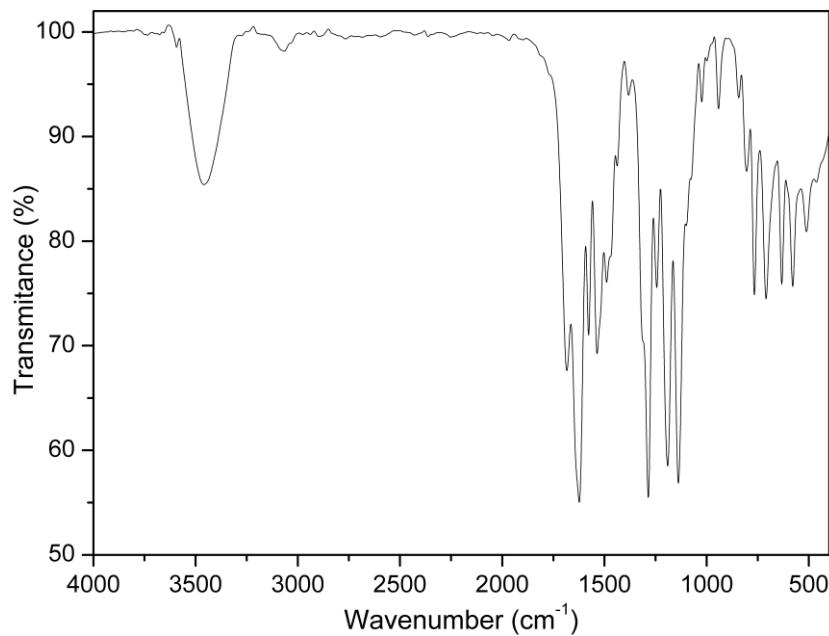


Figura 137: Espectro de infravermelho do complexo Na[Eu(BTFA)4]. Adquirido em pastilha de KBr: ν =C–H 3069 cm^{-1} , ν =C=O 1622 cm^{-1} , ν =C–F 1138 cm^{-1} .

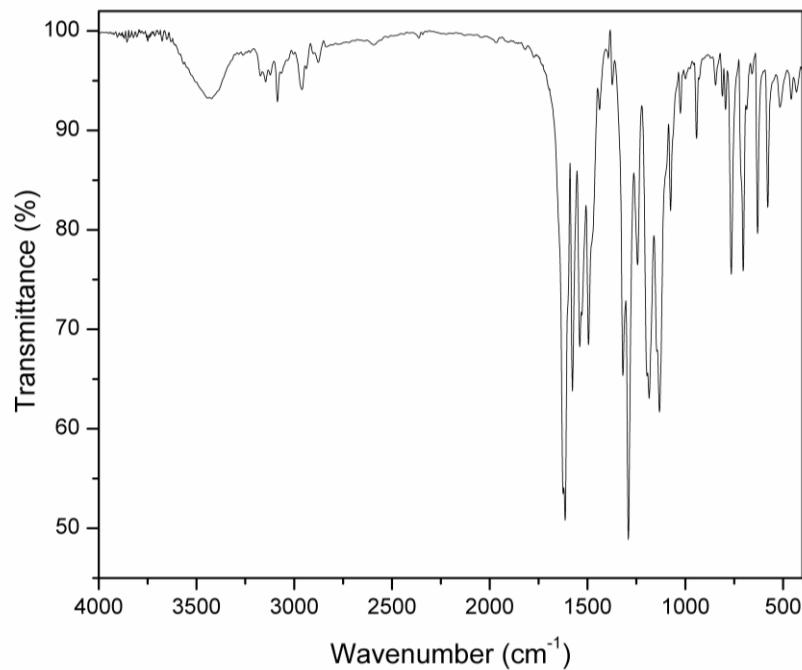


Figura 138: Espectro de infravermelho do complexo [BMIm][Eu(BTFA)₄]. Adquirido com pastilha KBr, : ν = C–H 3089 cm⁻¹, ν C=O 1618 cm⁻¹, ν = C–F 1134 e 1130 cm⁻¹, ν = C–H₂ 2850–2960 cm⁻¹, ν = C=N 1578 e 1612 cm⁻¹.

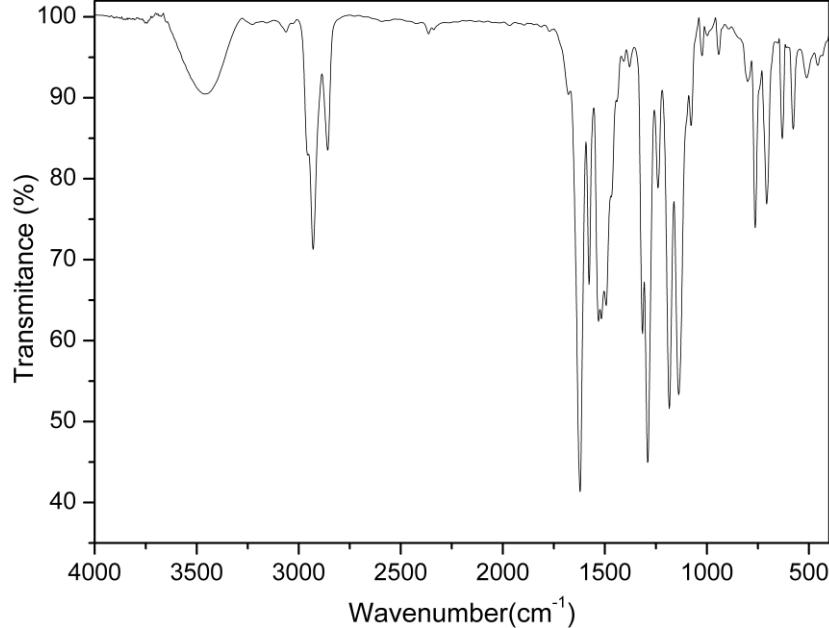
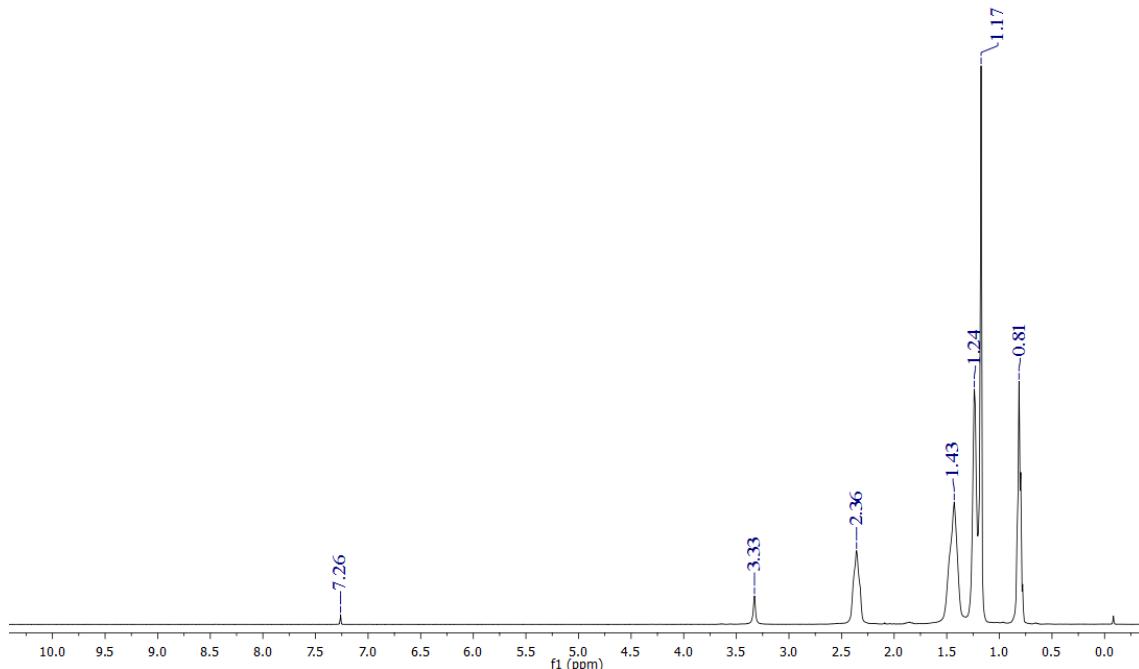
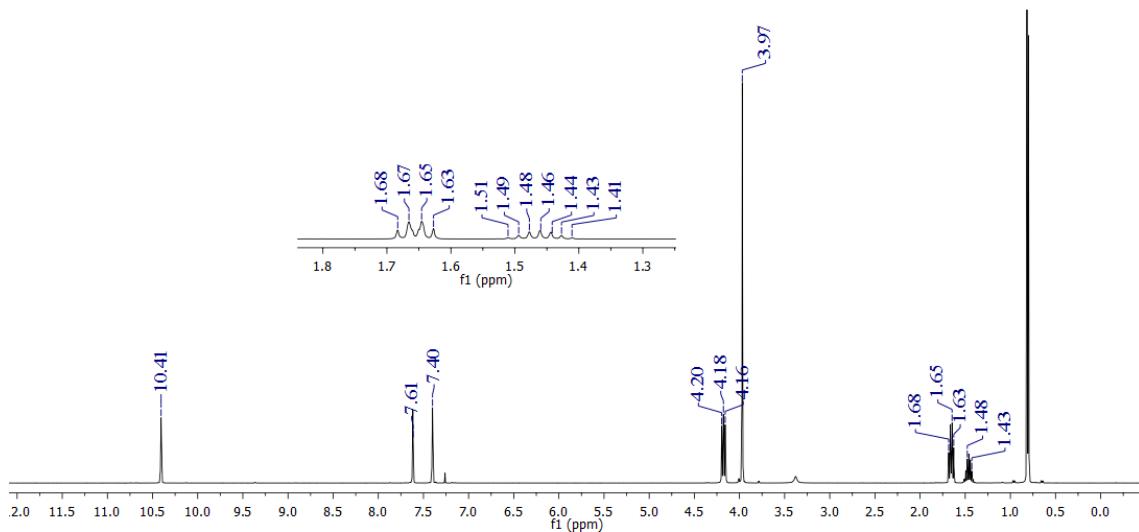


Figura 139: Espectro de infravermelho do complexo Phos[Eu(BTFA)₄]; Adquirido em pastilha de KBr, C–H (CH_3) ν = 3068 cm⁻¹, C–H (CH_2) ν = 2926–2855 cm⁻¹, C=O ν = 1624 cm⁻¹, C–F ν = 1134cm⁻¹.

APÊNDICE O – ESPECTROS DE RMN ^1H DOS COMPLEXOS ENVOLVIDOS NO ESTUDO DA FOTOESTABILIDADE



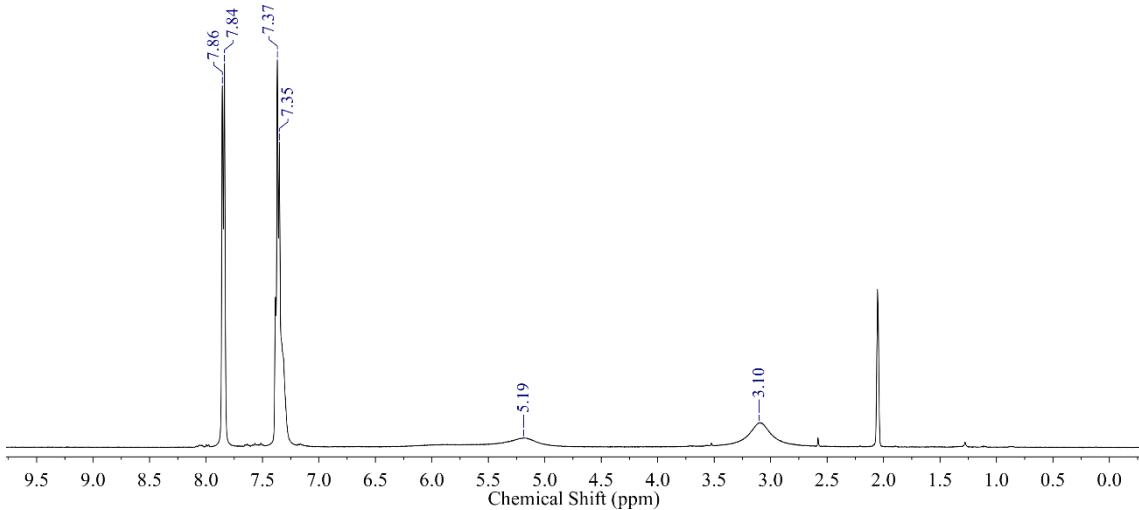


Figura 142: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{K}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$. Adquirido em espetrômetro de 400 MHz em Acetona deuterada.

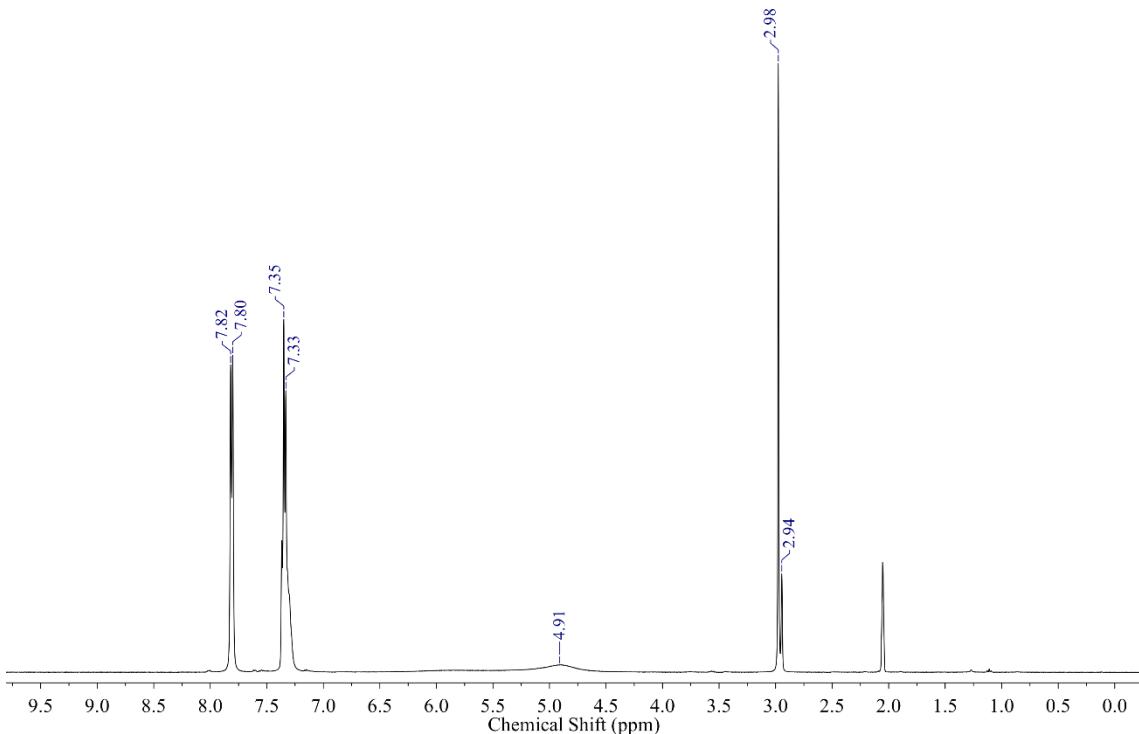


Figura 143: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Na}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$. Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em acetona deuterada.

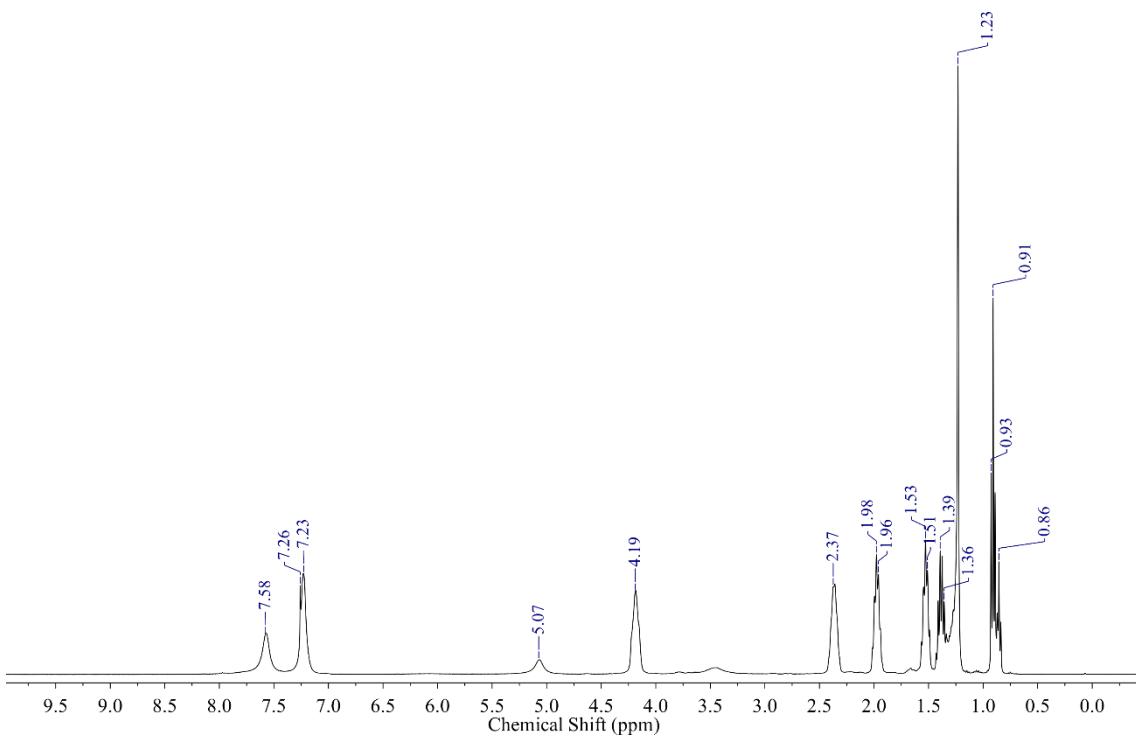


Figura 144: Espectro de RMN de ^1H do complexo Phos[Eu(BTFA)₄]. Adquirido em espetrômetro de 400 MHz em acetona deuterada.

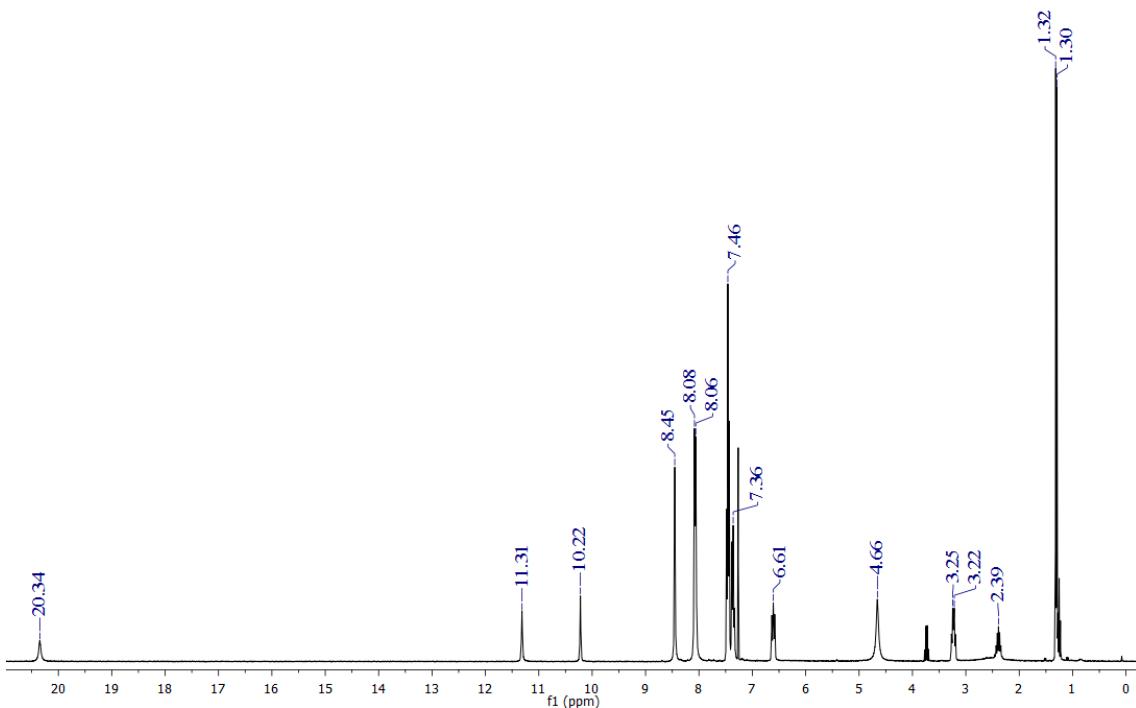


Figura 145: Espectro de RMN de ^1H do complexo [BMIm][Eu(BTFA)₄]. Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em Clorofórmio-*d*.

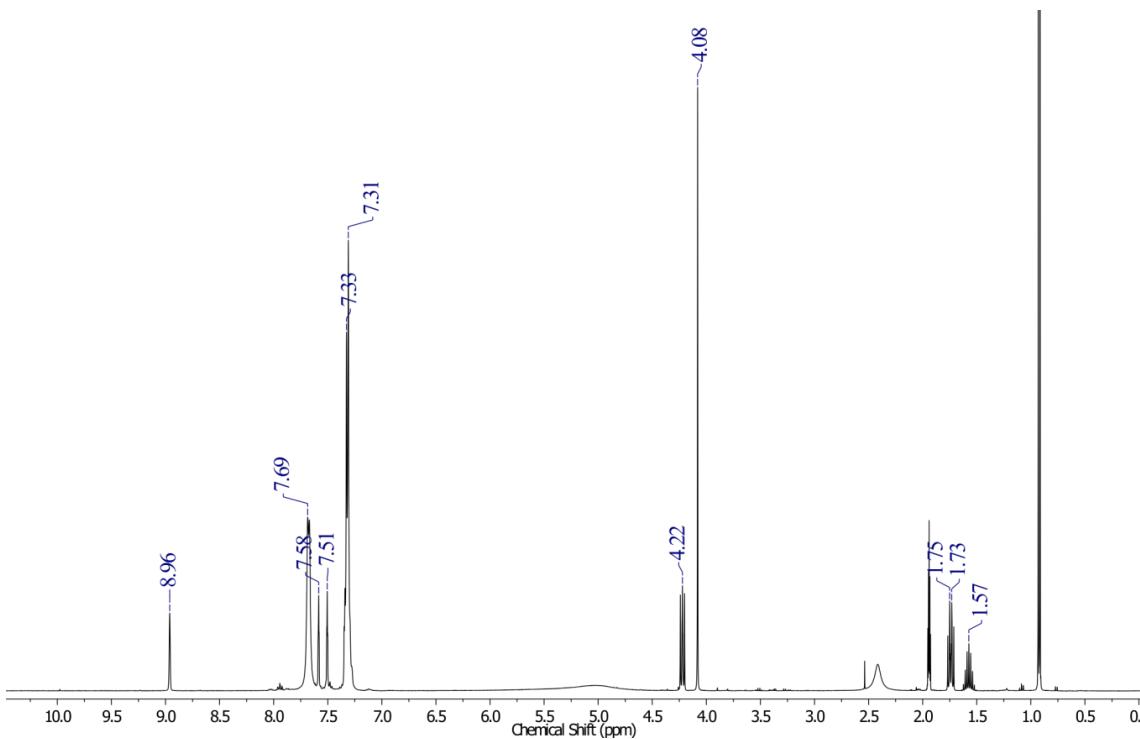


Figura 146: Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em Acetonitrila deuterada.

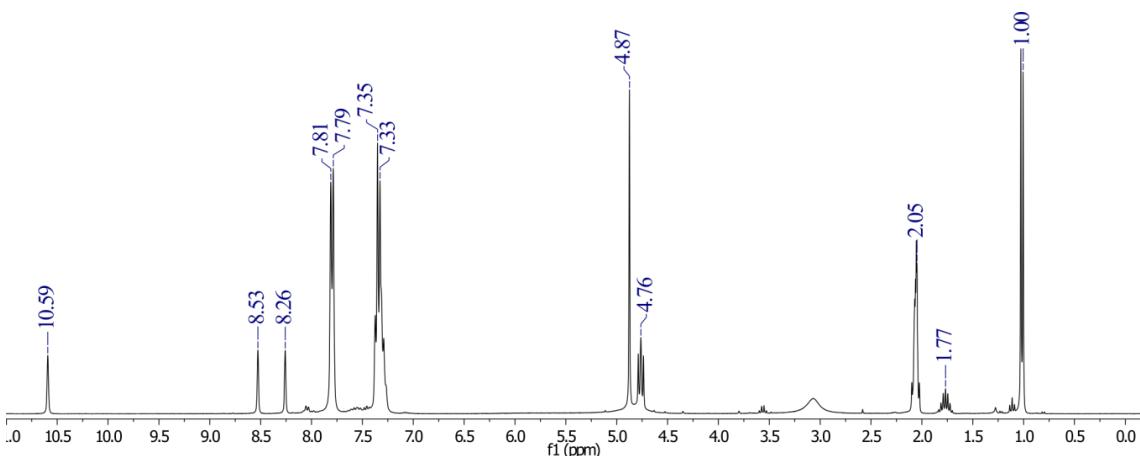


Figura 147: Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4][\text{BMIm}]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em Acetona deuterada.

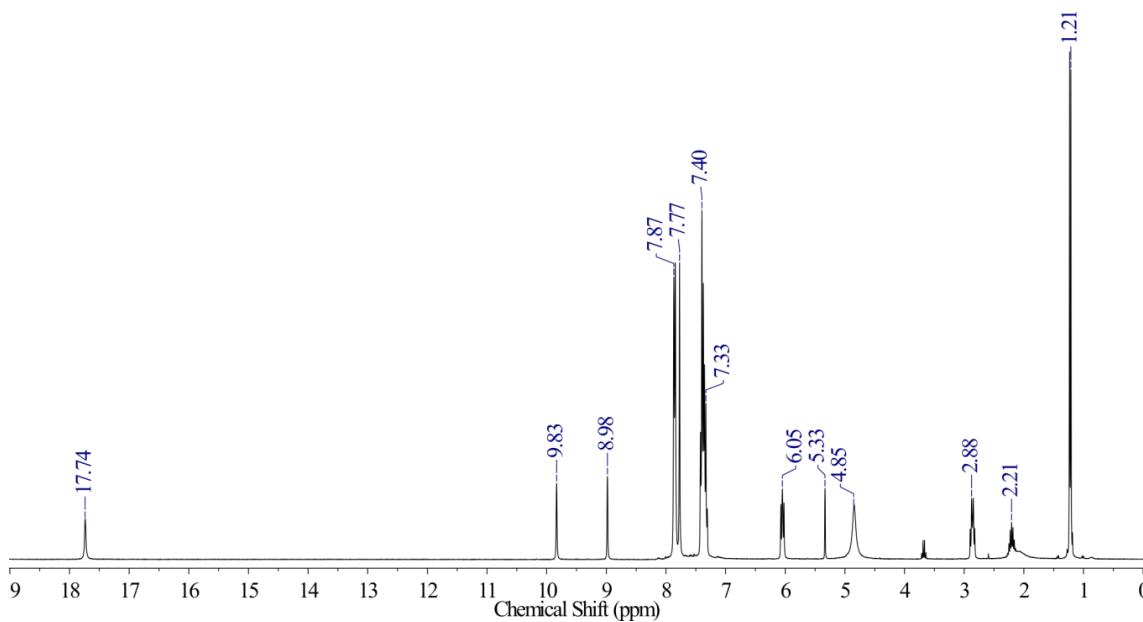


Figura 148: Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$. Adquirido num espectrômetro de 400 MHz em Diclorometano- d_2 .

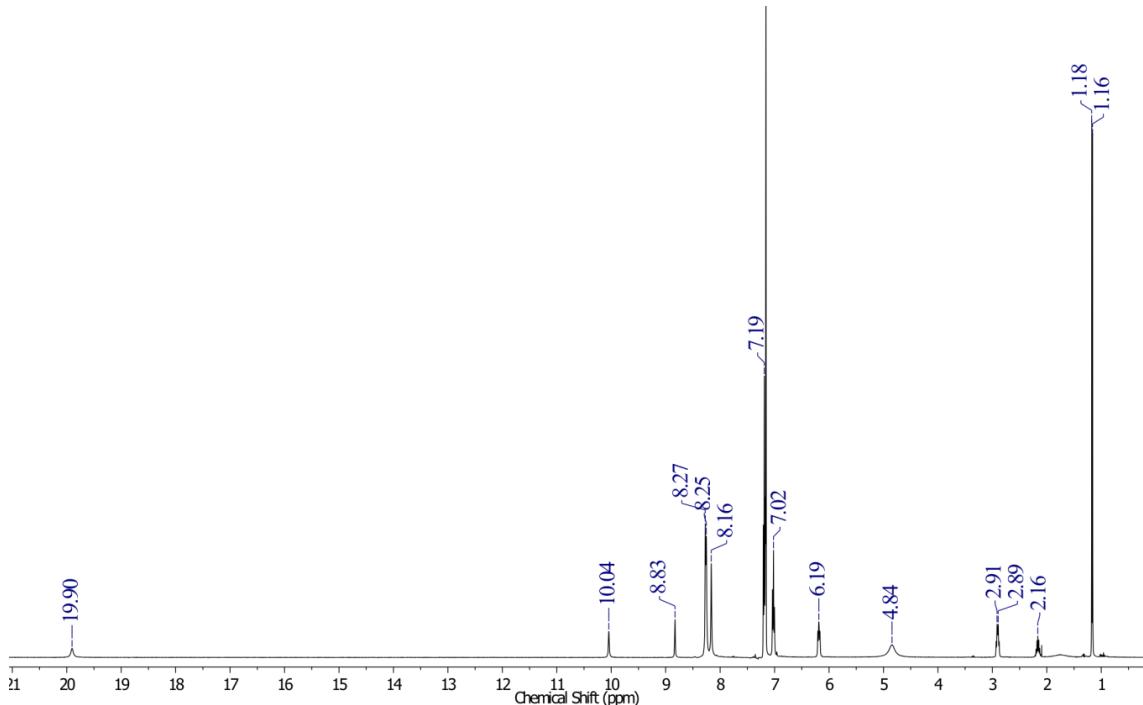


Figura 149: Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4][\text{BMIm}]$. Adquirido num espectrômetro de 400 MHz em Benzeno- d_6 .

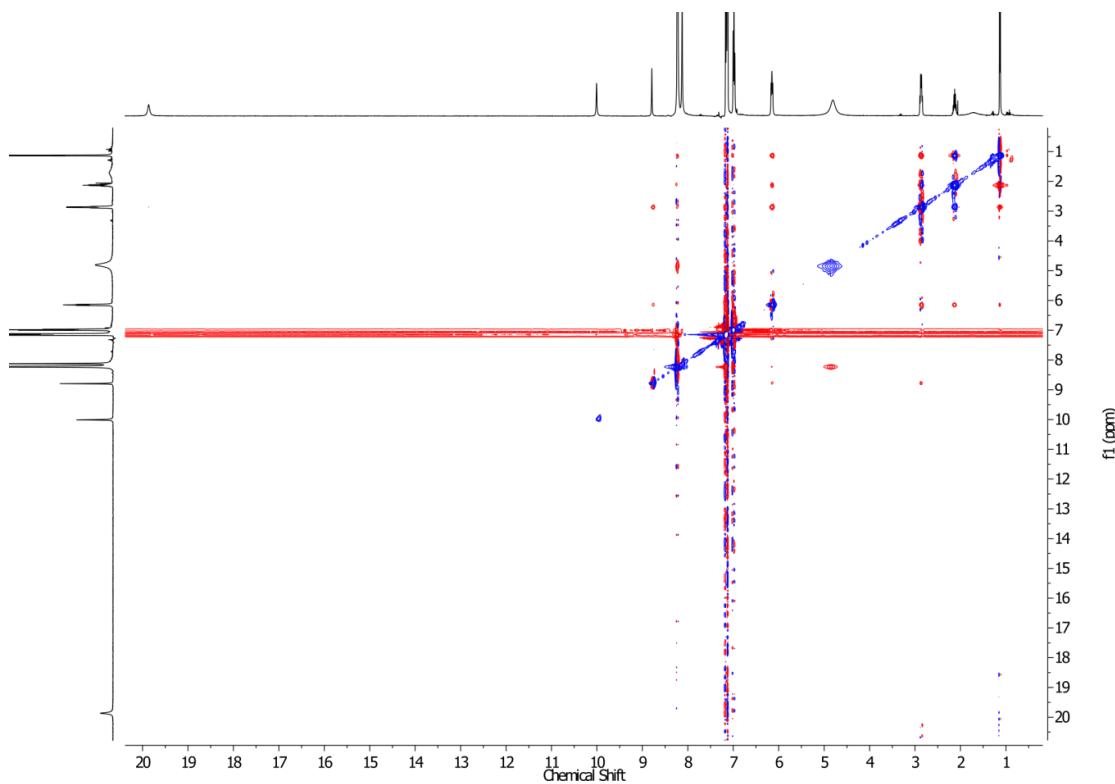


Figura 150: Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$. Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em benzeno- d_6 .

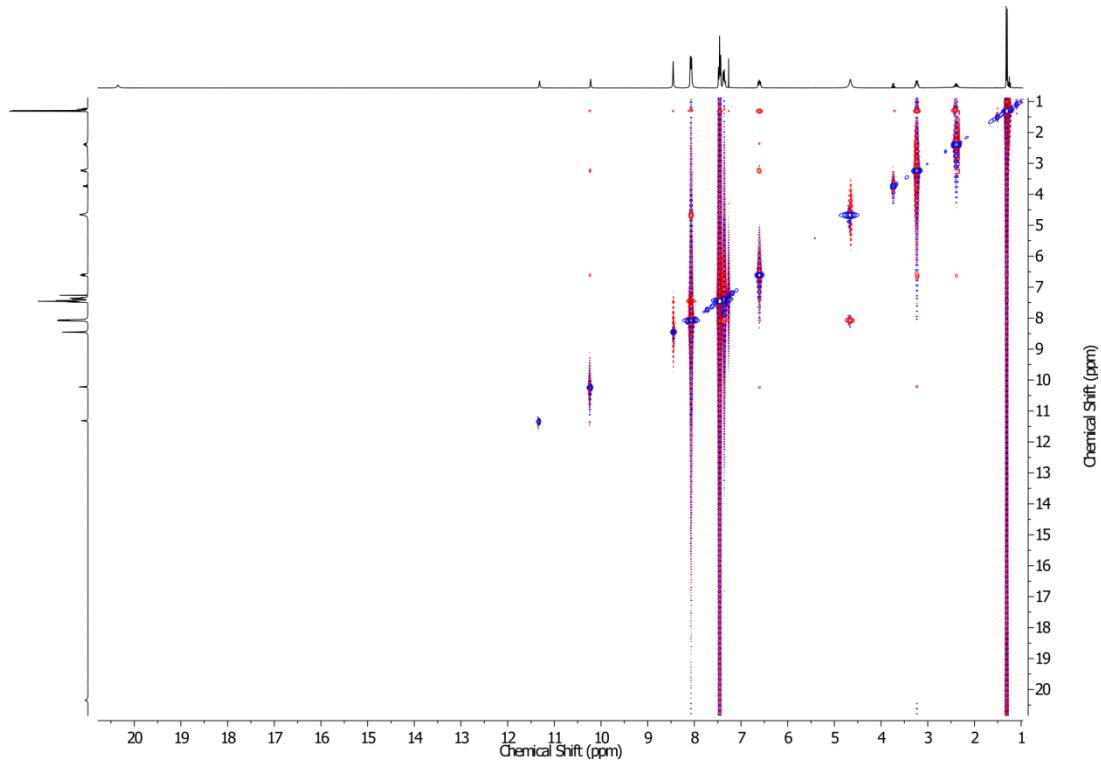


Figura 151: Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, Adquirido num espetrômetro de 400 MHz em clorofórmio- d .

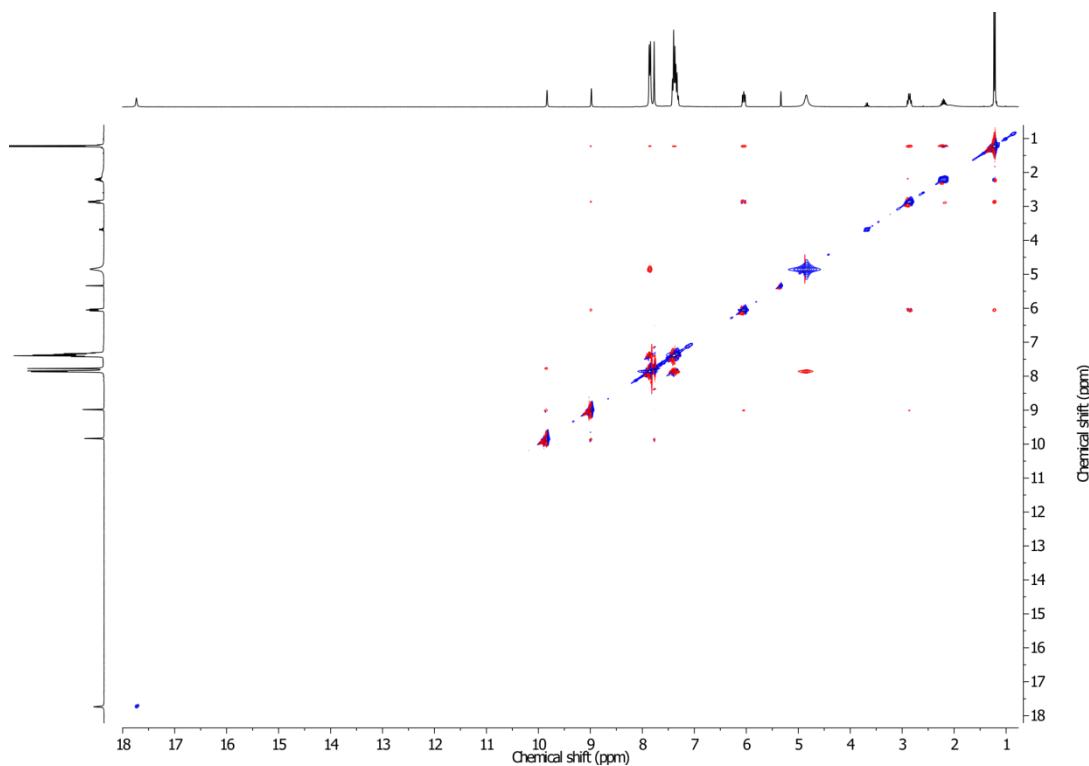


Figura 152: Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (diclorometano- d_2 , 400 MHz).

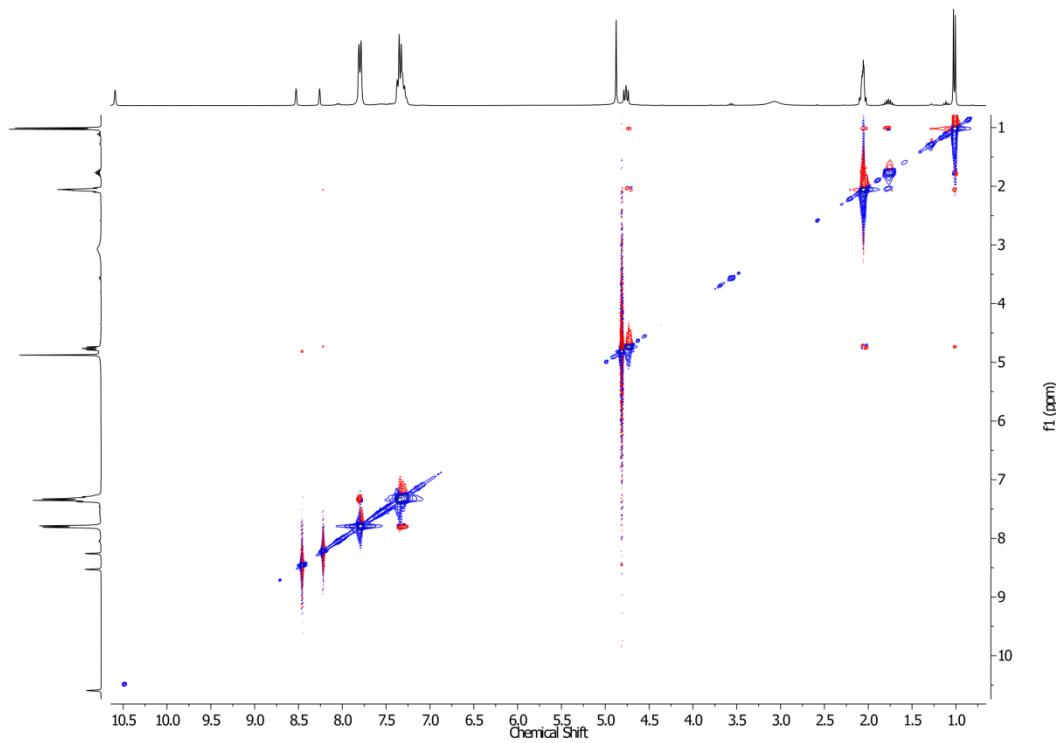


Figura 153: Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (acetona- d_6 , 400 MHz).

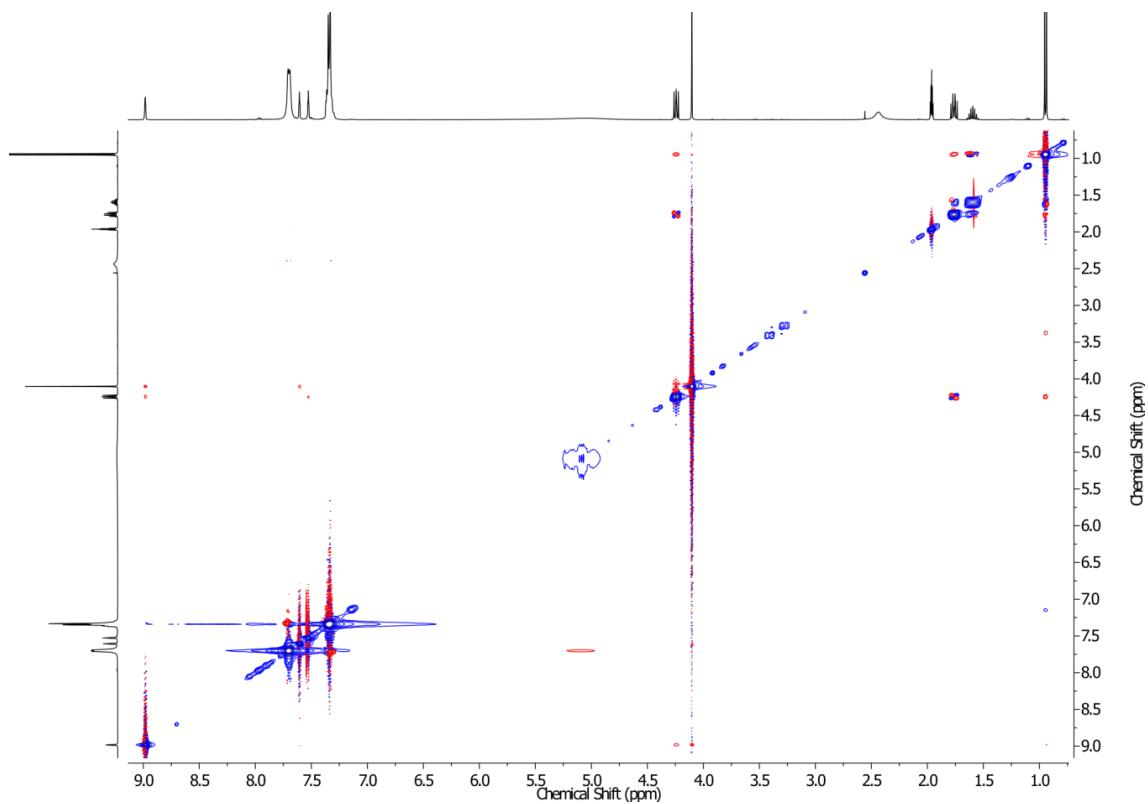


Figura 154: Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).