

Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Programa de Pós-Graduação em Química

Gerson Pereira de Castro Junior

**Pares iônicos de contato em complexos de európio
[Eu(BTFA)₄]⁻ reduzem a simetria do poliedro de
coordenação, intensificando a luminescência**

Recife

2024

Gerson Pereira de Castro Junior

**Pares iônicos de contato em complexos de európio
[Eu(BTFA)₄]⁻ reduzem a simetria do poliedro de
coordenação, intensificando a luminescência**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.
Área de concentração: química inorgânica

Orientador: Prof Alfredo Mayall Simas

Coorientadora: Prof^a. Simone Maria da Cruz Gonçalves

Recife

2024

Catálogo na fonte
Bibliotecária: Luiza de Oliveira/CRB 1316

C355p Castro Júnior, Gerson Pereira de.

Pares iônicos de contato em complexos de európio [Eu(BTFA)₄] - reduzem a simetria do poliedro de coordenação, intensificando a luminescência / Gerson Pereira de Castro Júnior. – 2024.

146 f.: il.

Orientador: Alfredo Mayall Simas.

Coorientadora: Simone Maria da Cruz Gonçalves

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-graduação em Química, Recife, 2024.

Inclui referências e apêndices.

1. Complexos de európio. 2. Ressonância magnética nuclear. 3. Pares iônicos de contato. 4. Luminescência. 5. Simetria de coordenação. I. Simas, Alfredo Mayall. II. Gonçalves, Simone Maria da Cruz. III. Título.

546

CDD (23. ed.)

UFPE - CCEN 2024 – 79

GERSON PEREIRA DE CASTRO JUNIOR

Pares iônicos de contato em complexos de európio [Eu(BTFA)₄]⁻ reduzem a simetria do poliedro de coordenação, intensificando a luminescência

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: química inorgânica

Aprovada em: 06/02/2024

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alfredo Mayall Simas
(Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández
(Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Dr. Leonis Lourenço da Luz
(Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Daniela Maria do Amaral Ferraz Navarro
(Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Ricardo Oliveira da Silva
(Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Agradecimentos

À professora Simone M. C. Gonçalves pela orientação deste trabalho e pelos últimos anos de aprendizado, pelo seu incentivo, por sua disposição, e por todos os seus ensinamentos, conselhos e conversas científicas e pessoais.

Ao professor Alfredo M. Simas pela orientação neste trabalho e pelos ensinamentos nestes últimos anos de aprendizado, pelo seu incentivo, por sua disposição e discussões científicas.

Ao professor Fernando Hallwass pela orientação deste trabalho e pelos ensinamentos sobre RMN.

Ao professor Armando Navarro pelos ensinamentos de RMN e pelas reuniões de grupo.

Aos colegas do LOM, Laboratório de Organometálicos: Anderson, Douglas, Lizandra, Miriam e Vanessa.

Aos colegas do NMRDev, Laboratório de Desenvolvimento de Metodologias de RMN.

Ao Instituto Max Planck pela disponibilidade dos equipamentos de RMN de 400 e 950 MHz.

Aos integrantes do BSTR por toda a ajuda nas medidas fotofísicas.

À central analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE pelas análises. Ao CETENE, pelas análises de MALDI-TOF.

Aos órgãos de fomento: CAPES, pela bolsa e auxílio e à FACEPE pelo auxílio PRONEX.

Resumo

Na presente pesquisa, realizamos uma análise abrangente por meio de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e espectroscopia de luminescência para investigar a influência da distância entre pares iônicos na estrutura de complexos aniônicos de íons lantanídeos, em diferentes solventes. Os dados de RMN de *pseudocontact shift* e efeito nuclear Overhauser revelaram a presença de pares iônicos de contato (CIP) em solventes apolares, como benzeno, clorofórmio e diclorometano. Essa maior proximidade iônica provocou uma distorção no poliedro de coordenação do íon Eu^{3+} , resultando na diminuição da simetria e no aumento da luminescência. A diminuição na simetria foi confirmada pelas análises das transições do íon Eu^{3+} e cálculos computacionais com o modelo RM1. Por outro lado, em solventes polares, como acetona e acetonitrila, os resultados de RMN indicaram a existência de pares de íons separados pelo solvente (SSIP). Nesse cenário, o complexo de európio assumiu uma estrutura de simetria mais elevada, reduzindo sua eficiência quântica em 22% nos solventes polares. A análise da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ do íon Eu^{3+} , aliada aos cálculos computacionais, sugeriu que em solventes apolares o poliedro de coordenação exibe simetria C_1 , enquanto em solventes polares apresenta simetria D_{2d} ou S_4 . Esses resultados não apenas expandem nosso entendimento sobre os mecanismos de interação iônica em complexos de lantanídeos, como também têm implicações significativas para a modulação da luminescência desses sistemas em diferentes solventes.

Palavras-chave: complexos de európio; ressonância magnética nuclear; pares iônicos de contato; luminescência; simetria de coordenação.

Abstract

In this thesis, we conducted a comprehensive analysis using Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and luminescence spectroscopy to investigate the influence of the distance between ionic pairs on the structure of lanthanide ion anionic complexes in various solvents. Pseudocontact shift NMR data and nuclear Overhauser effect revealed the presence of contact ionic pairs (CIP) in nonpolar solvents such as benzene, chloroform, and dichloromethane. This closer ionic proximity induced a distortion in the coordination polyhedron of the Eu^{3+} ion, resulting in decreased symmetry and increased luminescence. Symmetry reduction was confirmed by analyses of Eu^{3+} ion transitions and computational calculations using the RM1 model. Conversely, in polar solvents like acetone and acetonitrile, NMR results indicated the existence of solvent-separated ion pairs (SSIP). In this scenario, the europium complex adopted a higher symmetry structure, reducing its quantum efficiency by 22% in polar solvents. Analysis of the Eu^{3+} ion's $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition, combined with computational calculations, suggested that in nonpolar solvents, the coordination polyhedron exhibits C_1 symmetry, while in polar solvents, it exhibits D_{2d} or S_4 symmetry. These findings not only enhance our understanding of ionic interaction mechanisms in lanthanide complexes but also hold significant implications for modulating the luminescence of these systems in different solvents.

Keywords: europium complexes; nuclear magnetic resonance; contact ion pairs; luminescence; coordination symmetry.

Lista de Figuras

Figura 1 – Exemplos de estruturas químicas de β -dicetonas com diversos substituintes alifáticos e aromáticos. As moléculas estão representadas na forma cetônica. As estruturas que não contém siglas não as tiveram pré-estabelecidas pelos autores.	21
Figura 2 – Exemplos de estruturas químicas de cátions e ânions comumente usados em líquidos iônicos (LIs).....	22
Figura 3 – Dois tipos de pares de íons: pares de íons de contato (<i>CIP</i>) e pares de íons separados por solvente (<i>SSIP</i>). Os círculos vermelhos representam as moléculas de solvente.	23
Figura 4 – Série dos lantanídeos com uma representação da variação do raio atômico. Os únicos lantanídeos diamagnéticos são La e Lu, que apresentam momento magnético efetivo do núcleo (μ_{eff}) nulo.	29
Figura 5 – Representação gráfica da densidade eletrônica das camadas 4f, 5d, 6s e 6p e da blindagem aos elétrons 4f.	30
Figura 6 – Representação de poliedros de coordenação em que as arestas dos poliedros são ocupadas pelos átomos que se coordenam ao íon Ln^{3+} . As geometrias também podem representar grupos pontuais.	33
Figura 7 – Espectro do íon Eu^{3+} em solução em que mostra as transições observadas na região do visível.	33
Figura 8 – Representação da quebra de degenerescência das configurações dos íons Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}	35
Figura 9 – Adaptação do diagrama de Jablonski para representação dos processos envolvidos no mecanismo de sensibilização dos itens I ao IV descritos acima.	37
Figura 10 – Representação esquemática do efeito de <i>pseudocontact shift</i> na presença de um centro paramagnético (Eu^{3+}) o valor pode ser medido através da diferença entre o sinal diamagnético e o paramagnético.....	43
Figura 11 – Estruturas do ligante 4,4,4-trifluoro-1-fenilbutano-1,3-dione (BTFA) (a) e do líquido iônico utilizado cloreto de 1-metil-3-isopentil imidazólio utilizado (C_5mim), (b), com as marcações das posições atômicas de cada estrutura para fins de caracterização.	54
Figura 12 – Espectros de RMN de ^1H (400 MHz) do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$ em diferentes solventes. Benzeno (preto), clorofórmio (vermelho), diclorometano (verde), acetona (azul) e acetonitrila (violeta).	56
Figura 13 – Mapa de correlação do espectro de RMN ^1H - ^1H COSY para o composto $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$ em clorofórmio- <i>d</i> , adquirido em um espectrômetro de 400 MHz.....	57

Figura 14 – Mapa de correlação do espectro ROESY de RMN ^1H – ^1H para o composto $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$ em clorofórmio- <i>d</i> , adquirido em um espectrômetro de 400 MHz.....	58
Figura 15 – Mapa de correlação do espectro de RMN ^1H – ^{13}C HSQC editado, para o composto $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$ em clorofórmio- <i>d</i> , adquirido em um espectrômetro de 400 MHz.	59
Figura 16 – Espectros de RMN de ^1H (400 MHz) do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em diferentes solventes. Benzeno (preto), clorofórmio (vermelho), diclorometano (verde), acetona (azul) e acetonitrila (violeta).	62
Figura 17 – Mapa de correlação do espectro ROESY de RMN ^1H – ^1H para o composto $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em acetonitrila- <i>d</i> ₃ , adquirido em um espectrofotômetro de 400 MHz.	64
Figura 18 – Espectro ROESY ^1H – ^1H do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em benzeno- <i>d</i> ₆ . Efeito observado do par iônico de contato através do NOE.	71
Figura 19 – Espectro ROESY ^1H – ^1H do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em clorofórmio- <i>d</i> . Efeito observado do par iônico de contato através do NOE.	72
Figura 20 – Comparação dos espectros de RMN 2D ROESY do $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ para os solventes deuterados diclorometano (20a) e acetonitrila (20b).....	72
Figura 21 – Espectros de emissão normalizados dos compostos $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ (a) e $\text{Na}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ (b). Zoom da transição do $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ para os complexos $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ (d) e $\text{Na}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ (c). A figura mostra a mudança dos perfis espectrais de emissão para os complexos para todos os solventes analisados. Benzeno (preto), clorofórmio (vermelho), diclorometano (verde), acetona (azul) e acetonitrila (violeta).	78
Figura 22 – Geometrias otimizadas para (a) o par iônico $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ para a configuração de poliedro de coordenação SAPR-8 C1; (b) para o ânion $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ isolado na configuração TDD-8 D2d; (c) para o cátion $[\text{C}_5\text{mim}]^+$ isolado; e (d) para o ânion $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]^-$ isolado na configuração CU-8 S ₄	84
Figura 23 – Espectro de excitação do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, em benzeno; com máximo de excitação em $\lambda = 365$ nm.	101
Figura 24 – Espectro de excitação do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, em clorofórmio; com máximo de excitação em $\lambda = 366$ nm.	101

Figura 25 – Espectro de excitação do complexo [C ₅ mim][Eu(BTFA) ₄], em diclorometano; com máximo de excitação em $\lambda = 366$ nm.	102
Figura 26 – Espectro de excitação do complexo [C ₅ mim][Eu(BTFA) ₄], em acetona ; com máximo de excitação em $\lambda = 363$ nm.	102
Figura 27 – Espectro de excitação do complexo [C ₅ mim][Eu(BTFA) ₄], em acetonitrila; com máximo de excitação em $\lambda = 366$ nm.	103
Figura 28 – Espectro de excitação do complexo Na[Eu(BTFA) ₄], em benzeno; com máximo de excitação em $\lambda = 367$ nm.	103
Figura 29 – Espectro de excitação do complexo Na[Eu(BTFA) ₄], em clorofórmio; com máximo de excitação em $\lambda = 366$ nm.	104
Figura 30 – Espectro de excitação do complexo Na[Eu(BTFA) ₄], em diclorometano; com máximo de excitação em $\lambda = 362$ nm.	104
Figura 31 – Espectro de excitação do complexo Na[Eu(BTFA) ₄], em acetona ; com máximo de excitação em $\lambda = 367$ nm.	105
Figura 32 – Espectro de excitação do complexo Na[Eu(BTFA) ₄], em acetonitrila ; com máximo de excitação em $\lambda = 369$ nm.	105
Figura 33 – Espectro de emissão do complexo [C ₅ mim][Eu(BTFA) ₄], em benzeno; com máximo de emissão em $\lambda = 611$ nm.	106
Figura 34 – Espectro de emissão do complexo [C ₅ mim][Eu(BTFA) ₄], em clorofórmio; com máximo de emissão em $\lambda = 611$ nm.	106
Figura 35 – Espectro de emissão do complexo [C ₅ mim][Eu(BTFA) ₄], em diclorometano; com máximo de emissão em $\lambda = 611$ nm.	107
Figura 36 – Espectro de emissão do complexo [C ₅ mim][Eu(BTFA) ₄], em acetona; com máximo de emissão em $\lambda = 611$ nm.	107
Figura 37 – Espectro de emissão do complexo [C ₅ mim][Eu(BTFA) ₄], em acetonitrila; com máximo de emissão em $\lambda = 611$ nm.	108
Figura 38 – Espectro de emissão do complexo Na[Eu(BTFA) ₄], em benzeno; com máximo de emissão em $\lambda = 610$ nm	108

Figura 39 – Espectro de emissão do complexo Na[Eu(BTFA) ₄], em clorofórmio; com máximo de emissão em $\lambda = 610$ nm.....	109
Figura 40 – Espectro de emissão do complexo Na[Eu(BTFA) ₄], em diclorometano; com máximo de emissão em $\lambda = 610$ nm.....	109
Figura 41 – Espectro de emissão do complexo Na[Eu(BTFA) ₄], em acetona; com máximo de emissão em $\lambda = 610$ nm.....	110
Figura 42 – Espectro de emissão do complexo Na[Eu(BTFA) ₄], em acetonitrila; com máximo de emissão em $\lambda = 610$ nm.....	110
Figura 43 – Espectro de tempo de vida do complexo [C ₅ mim][Eu(BTFA) ₄], em benzeno, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 365$ nm e $\lambda = 611$ nm, respectivamente.....	111
Figura 44 – Espectro de tempo de vida do complexo [C ₅ mim][Eu(BTFA) ₄], em clorofórmio, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 366$ nm e $\lambda = 611$ nm, respectivamente.....	111
Figura 45 – Espectro de tempo de vida do complexo [C ₅ mim][Eu(BTFA) ₄], em diclorometano, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 366$ nm e $\lambda = 611$ nm, respectivamente.....	112
Figura 46 – Espectro de tempo de vida do complexo [C ₅ mim][Eu(BTFA) ₄], em acetona, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 363$ nm e $\lambda = 611$ nm, respectivamente.....	112
Figura 47 – Espectro de tempo de vida do complexo [C ₅ mim][Eu(BTFA) ₄], em acetonitrila, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 366$ nm e $\lambda = 611$ nm, respectivamente.....	113
Figura 48 – Espectro de tempo de vida do complexo Na[Eu(BTFA) ₄], em benzeno, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 367$ nm e $\lambda = 610$ nm, respectivamente.....	113
Figura 49 – Espectro de tempo de vida do complexo Na[Eu(BTFA) ₄], em clorofórmio, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 366$ nm e $\lambda = 610$ nm, respectivamente.....	114
Figura 50 – Espectro de tempo de vida do complexo Na[Eu(BTFA) ₄], em diclorometano, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 362$ nm e $\lambda = 610$ nm, respectivamente.....	114
Figura 51 – Espectro de tempo de vida do complexo Na[Eu(BTFA) ₄], em acetona, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 367$ nm e $\lambda = 610$ nm, respectivamente.....	115
Figura 52 – Espectro de tempo de vida do complexo Na[Eu(BTFA) ₄], em acetonitrila, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 367$ nm e $\lambda = 610$ nm, respectivamente.....	115

Figura 53 – Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (benzeno- d_6 , 400 MHz).....	117
Figura 54 – Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (benzeno- d_6 , 400 MHz).....	117
Figura 55 – Espectro 2D de COSY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (benzeno- d_6 , 400 MHz).....	118
Figura 56 – Espectro 2D de HSQC ^1H – ^{13}C , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (benzeno- d_6 , 400 MHz).....	118
Figura 57 – Espectro 2D de ROESY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (benzeno- d_6 , 400 MHz).....	119
Figura 58 – Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (clorofórmio- d , 400 MHz).	119
Figura 59 – Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (clorofórmio- d , 400 MHz).	120
Figura 60 – Espectro 2D de COSY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (clorofórmio- d , 400 MHz).....	120
Figura 61 – Espectro 2D de HSQC ^1H – ^{13}C , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (clorofórmio- d , 400 MHz).....	121
Figura 62 – Espectro 2D de ROESY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (clorofórmio- d , 400 MHz).....	121
Figura 63 – Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (diclorometano- d_2 , 400 MHz).	122
Figura 64 – Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (diclorometano- d_2 , 400 MHz).	122
Figura 65 – Espectro 2D de COSY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (diclorometano- d_2 , 400 MHz). ...	123
Figura 66 – Espectro 2D de HSQC ^1H – ^{13}C , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (diclorometano- d_2 , 400 MHz). ..	123
Figura 67 – Espectro 2D de ROESY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (diclorometano- d_2 , 400 MHz).	124
Figura 68 – Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (acetona- d_6 , 400 MHz).	124
Figura 69 – Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (acetona- d_6 , 400 MHz).	125
Figura 70 – Espectro 2D de COSY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (acetona- d_6 , 400 MHz).	125
Figura 71 – Espectro 2D de HSQC ^1H – ^{13}C , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (acetona- d_6 , 400 MHz).	126
Figura 72 – Espectro 2D de ROESY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (acetona- d_6 , 400 MHz).....	126
Figura 73 – Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).	127
Figura 74 – Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).	127
Figura 75 – Espectro 2D de COSY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).....	128
Figura 76 – Espectro 2D de HSQC ^1H – ^{13}C , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).	128

Figura 77 – Espectro 2D de ROESY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).	129
Figura 78 – Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (benzeno- d_6 , 400 MHz).	131
Figura 79 – Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (benzeno- d_6 , 400 MHz).	131
Figura 80 – Espectro 2D de COSY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (benzeno- d_6 , 400 MHz).	132
Figura 81 – Espectro 2D de HSQC ^1H – ^{13}C , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (benzeno- d_6 , 400 MHz).	132
Figura 82 – Espectro 2D de ROESY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms. (benzeno- d_6 , 400 MHz).	133
Figura 83 – Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (clorofórmio- d , 400 MHz).	133
Figura 84 – Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (clorofórmio- d , 400 MHz).	134
Figura 85 – Espectro 2D de COSY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (clorofórmio- d , 400 MHz).	134
Figura 86 – Espectro 2D de HSQC ^1H – ^{13}C , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (clorofórmio- d , 400 MHz).	135
Figura 87 – Espectro 2D de ROESY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (clorofórmio- d , 400 MHz).	135
Figura 88 – Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (diclorometano- d_2 , 400 MHz).	136
Figura 89 – Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (diclorometano- d_2 , 400 MHz).	136
Figura 90 – Espectro 2D de COSY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (diclorometano- d_2 , 400 MHz). ...	137
Figura 91 – Espectro 2D de HSQC ^1H – ^{13}C , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (diclorometano- d_2 , 400 MHz). ..	137
Figura 92 – Espectro 2D de ROESY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (diclorometano- d_2 , 400 MHz).	138
Figura 93 – Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (acetona- d_6 , 400 MHz).	138
Figura 94 – Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (acetona- d_6 , 400 MHz).	139
Figura 95 – Espectro 2D de COSY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (acetona- d_6 , 400 MHz).	139
Figura 96 – Espectro 2D de HSQC ^1H – ^{13}C , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (acetona- d_6 , 400 MHz).	140
Figura 97 – Espectro 2D de ROESY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (acetona- d_6 , 400 MHz).	140
Figura 98 – Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).	141
Figura 99 – Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).	141

Figura 100 – Espectro 2D de COSY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).	142
Figura 101 – Espectro 2D de HSQC ^1H – ^{13}C , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).	142
Figura 102 – Espectro 2D de ROESY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).....	143
Figura 103 – Espectro de RMN de ^1H do líquido iônico ClC_5mim (clorofórmio- d , 400 MHz).....	143
Figura 104 – Espectro de RMN de ^1H do ligante BTFA (clorofórmio- d , 400 MHz).....	144
Figura 105 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$; Adquirido com pastilha KBr.....	145
Figura 106 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$; Adquirido com pastilha KBr.	145

Lista de Tabelas

Tabela 1 –	Quantificação da remoção da degenerescência para o estado fundamental 7F_j do íon Eu^{3+} a partir do 5D_0 para cada grupo pontual de simetria, com $J=0-4$32
Tabela 2 –	Visão geral das características das transições do íon Eu^{3+} a partir do estado emissor 5D_036
Tabela 3 –	Dados de caracterização para os compostos da seção 4.146
Tabela 4 –	Solventes e reagentes utilizados nesta tese.47
Tabela 5 –	Valores experimentais de deslocamento químico (δ , ppm) obtidos para ${}^1\text{H}$ e ${}^{13}\text{C}$ em diferentes solventes, para os ligantes BTFA e contraíon $[\text{C}_5\text{mim}]$, referentes aos complexos com La^{3+}60
Tabela 6 –	Valores experimentais de deslocamento químico (δ , ppm) obtidos para ${}^1\text{H}$ e ${}^{13}\text{C}$ em diferentes solventes, para os ligantes BTFA e contraíon $[\text{C}_5\text{mim}]^+$, referentes ao complexo líquido iônico com Eu^{3+}63
Tabela 7 –	Valores experimentais de <i>pseudocontact shift</i> de ${}^1\text{H}$ e ${}^{13}\text{C}$ para o complexo paramagnético $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$68
Tabela 8 –	Propriedades de luminescência para o complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ e respectivos dados de RMN, grupo pontual e <i>shape</i> do poliedro de coordenação.76
Tabela 9 –	Propriedades de luminescência para o complexo $\text{Na}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$77
Tabela 10 –	Momentos dipolares, μ (D) e entalpias de formação dos pares iônicos ($\Delta_f H_{\text{ion-pair}}$); entalpias de formação (kJ.mol^{-1}) dos íons isolados tomados em conjunto, $\Delta_f H_{\text{Anion+ cation}}$, e suas diferenças (kJ.mol^{-1}) em relação à estrutura C_1 SAPR-8 ($\Delta_f H_{\text{C1}}$).84
Tabela 11 –	Valores experimentais de deslocamento químico (δ ppm) obtidos para ${}^1\text{H}$ e ${}^{13}\text{C}$ em diferentes solventes, para os ligantes BTFA e contraíon $[\text{C}_5\text{mim}]$, referentes aos complexos com La^{3+}116
Tabela 12 –	Valores experimentais de deslocamento químico (δ ppm) obtidos para ${}^1\text{H}$ e ${}^{13}\text{C}$ em diferentes solventes, para os ligantes BTFA e contraíon $[\text{C}_5\text{mim}]$, referentes aos complexos com Eu^{3+}130

Lista de Abreviaturas

RMN	ressonância magnética nuclear
^1H	denota hidrogênios nos espectros de RMN
^{13}C	denota carbonos nos espectros de RMN
COSY	<i>correlation spectroscopy</i>
NOE	<i>nuclear overhauser effect</i>
NOESY	<i>nuclear overhauser spectroscopy</i>
ROE	<i>rotating frame overhauser effect</i>
ROESY	<i>rotating frame overhauser effect spectroscopy</i>
HMBC	<i>heteronuclear multiple-bond correlation</i>
HSQC	<i>heteronuclear single-quantum correlation</i>
s	singlete
d	duplete
t	triplete
q	quarteto
qui	quinteto
sex	sexteto
sep	septeto
m	multiplete (denota padrão complexo nos espectros de RMN)
dd	duplete de dupletos
dt	duplete de tripletos
td	triplete de dupletos
br	<i>broadened signal</i> (sinal alargado)
Ln^{3+}	íons lantanídeos trivalentes
LIs	Líquidos iônicos
CIP	<i>Contact Ion Pairs</i> (pares de íons de contato)
SSIP	<i>Solvent Separated Ion Pairs</i> (pares de íons separados por solvente)
MW	<i>microwave</i> (micro-ondas)
MWAS	<i>microwave assisted synthesis</i> (síntese assistida por micro-ondas)

S_0	estado singleto fundamental
S_1	estado singleto excitado
T_0	estado tripleto excitado
FTIR	espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Sumário

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS.....	28
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	29
3.1	<i>Características gerais dos íons lantanídeos.....</i>	<i>29</i>
3.2	<i>As Transições 4f-4f.....</i>	<i>31</i>
3.3	<i>Mecanismos de Transferências de Energia.....</i>	<i>36</i>
3.4	<i>Espectroscopia de RMN</i>	<i>38</i>
3.5	<i>Deslocamento químico</i>	<i>40</i>
3.6	<i>Acoplamento Dipolar – Nuclear Overhauser effect (NOE).....</i>	<i>44</i>
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1	<i>Procedimentos Experimentais.....</i>	<i>45</i>
4.1.1	<i>Procedimentos experimentais para obtenção dos compostos da seção 4.1.</i>	<i>45</i>
4.1.1.1	<i>Síntese dos complexos líquidos iônicos [C₅mim][Ln(BTFA)₄] assistida por micro-ondas, Ln = La³⁺ e Eu³⁺</i>	<i>45</i>
4.1.1.2	<i>Síntese do complexo Na[Eu(BTFA)₄] assistida por micro-ondas</i>	<i>46</i>
4.2	<i>Reagentes e solventes utilizados.....</i>	<i>47</i>
4.3	<i>Caracterização estrutural e Equipamentos</i>	<i>48</i>
4.3.1	<i>Análise elementar</i>	<i>48</i>
4.3.2	<i>Espectrometria de massa MALDI-TOF.....</i>	<i>48</i>
4.3.3	<i>Espectroscopia de Infravermelho.....</i>	<i>48</i>
4.3.4	<i>Espectroscopia de RMN</i>	<i>48</i>
4.3.5	<i>Medidas fotofísicas</i>	<i>49</i>
4.3.6	<i>Procedimentos computacionais.....</i>	<i>50</i>

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	<i>Influência de Pares de Íons na Estrutura e Luminescência de Complexos</i>	
	<i>Aniônicos de Európio em Solução.....</i>	52
5.1.1	<i>Síntese dos complexos assistida por micro-ondas.....</i>	53
5.1.2	<i>Atribuição e Análises dos Espectros de RMN ¹H e de ¹³C em diferentes solventes para o [C₅mim][La(BTFA)₄]</i>	54
5.1.3	<i>Atribuição e Análises dos Espectros de RMN ¹H e de ¹³C em diferentes solventes para o [C₅mim][Eu(BTFA)₄]</i>	62
5.1.4	<i>Análise por Pseudocontact Shift em Diferentes Solventes</i>	67
5.1.5	<i>Formação de pares de íons de contato (CIP) e pares de íons separados por solvente (SSIP) por análise de ROESY.....</i>	70
5.1.6	<i>Propriedades Fotofísicas dos Complexos Aniônicos de Európio [C₅mim][Eu(BTFA)₄] e Na[Eu(BTFA)₄]</i>	75
5.1.7	<i>Modelagem molecular do complexo [Eu(BTFA)₄]⁻</i>	81
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	86
6.1	<i>Conclusões</i>	86
6.2	<i>Perspectivas.....</i>	89
	REFERÊNCIAS	90
	APÊNDICE A - DADOS DE CARACTERIZAÇÕES DA SEÇÃO 4.1	101
	APÊNDICE B – NOTA DE IMPRENSA	146

1 INTRODUÇÃO

A exploração de materiais que unem propriedades magnéticas e emissão de luz nas regiões do visível e infravermelho próximo tem sido um ponto central de interesse na comunidade científica, despertando uma atenção especial da indústria. Atualmente, o estado da arte concentra-se na busca por materiais moleculares dotados de propriedades multifuncionais, que abrangem não apenas luminescência e magnetismo, mas também capacidades de carregamento de fármacos dentre outras. Desta forma, os horizontes de investigação nessas linhas temáticas expandem-se ainda mais.

Neste campo de pesquisa, os compostos que incorporam íons lantanídeos, seja em configurações mononucleares ou multinucleares, ganham destaque como protagonistas e representam escolhas excepcionais para a síntese de materiais inovadores. Isso se deve, principalmente, às propriedades físico-químicas intrínsecas desses compostos, que conferem características distintas, tais como propriedades magnéticas marcantes, intensa luminescência na faixa do visível ao infravermelho e a capacidade de alcançar elevados números de coordenação (BÜNZLI; ELISEEVA, 2013; JIA et al., 2019).

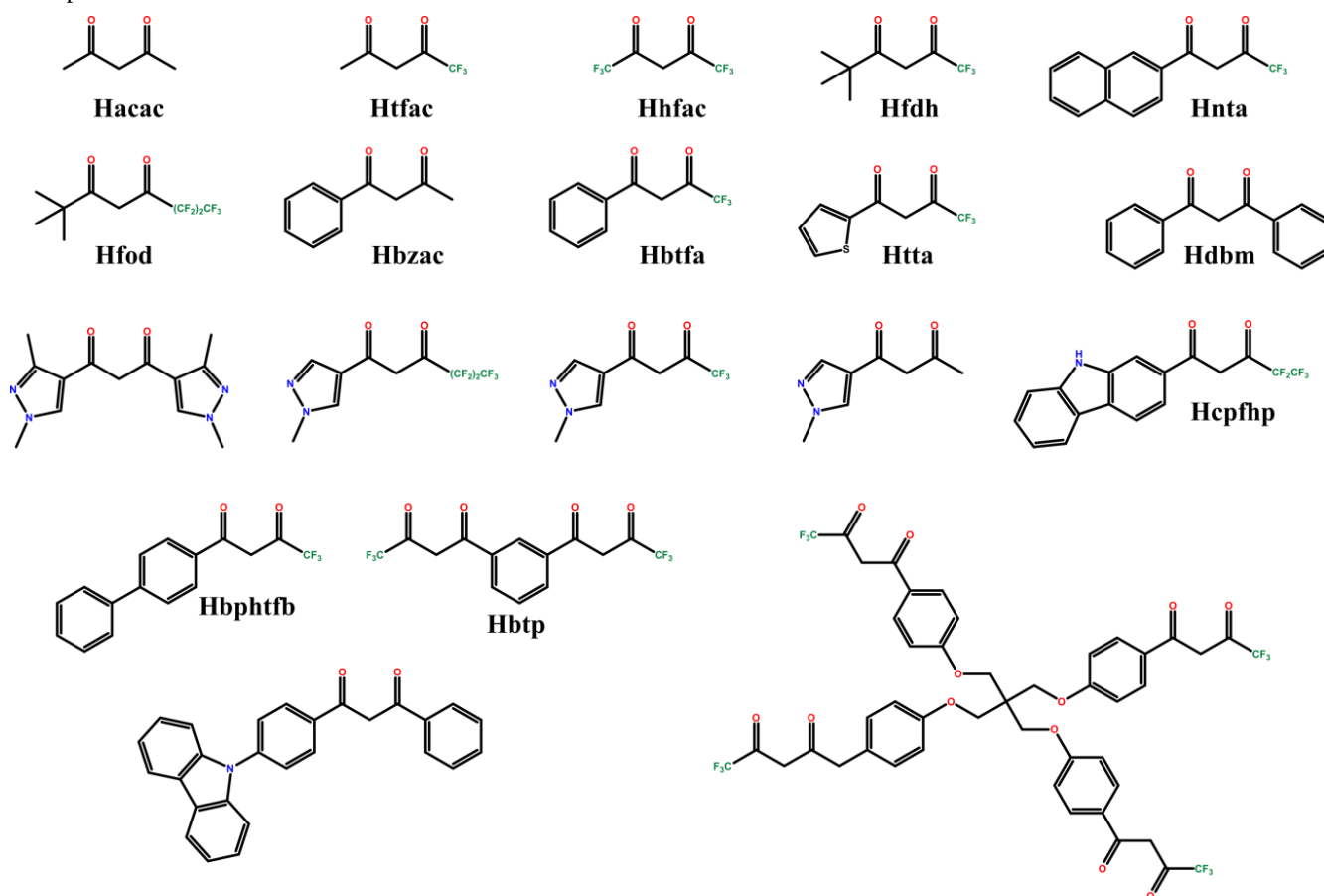
Assim sendo, os estudos focados em complexos de íons lantanídeos têm conduzido à identificação de novos materiais que apresentam uma diversidade de funcionalidades. Entre elas, destacam-se: *organic light-emitting devices (OLED's)* (FRANCIS et al., 2020; ZINNA et al., 2017) e *Metal Organic Frameworks (MOF's)* (LIU et al., 2015). Mais recentemente, merecem destaque os avanços em materiais que incorporam complexos com íons lantanídeos em: líquidos iônicos (GOOSSENS et al., 2016; PRODIUS; MUDRING, 2018), QR CODEs (RAMALHO et al., 2018), materiais 2D (MCADAMS et al., 2017), hidrogéis (LI et al., 2017), filmes finos luminescentes utilizados como sensores de pH (YANG et al., 2016), impressos aplicados contra falsificação (DA

LUZ et al., 2015), dispositivos medidores de temperatura (SOUZA et al., 2016), sensores para determinação de pH (SHINODA; TSUKUBE, 2011; WANG et al., 2009) e dispositivos à base de sílica MCM48 para aplicações avançadas antifraude (DE AZEVEDO et al., 2021). Além disso, os materiais com íons lantanídeos são importantes nas áreas biológicas como: nanotubos de carbono que foram utilizados como luminóforos em um *aptasensor* eletroluminescente para a trombina (WU et al., 2015); bioensaios para hepatite (ZHANG et al., 2007), monitoramento *in situ* do fármaco antitumoral cisplatina através da liberação de fótons emitidos pelo íon európio (LI et al., 2015); estudos de interação de complexos luminescentes de európio com DNA (DENG et al., 2015); biomarcadores para tumores carcinóides (WU et al., 2018) e aplicações em teranóstica aplicada a câncer de colo retal (VIANA et al., 2020).

Diante desse contexto, torna-se importante aprofundar os estudos das propriedades estruturais e, sobretudo, as de luminescência. Pesquisas dedicadas a essas propriedades dos complexos de íons lantanídeos têm revelado que a estrutura e a simetria de coordenação dos íons Ln^{3+} desempenham um papel crucial no seu comportamento físico-químico e nas aplicações a que se destinam. Por exemplo, Shavaleev et al investigaram o efeito do meio na simetria de coordenação de complexos de Eu^{3+} e observaram uma diminuição da simetria do poliedro de coordenação de C_3 para C_1 ao transitar do estado sólido para o de solução (SHAVALEEV et al., 2015). Wada et al também relataram modificações estruturais, mais especificamente nas distâncias de ligações entre o íon Eu^{3+} e os ligantes cloretos, quando se variou o tipo de contraíon na 2ª esfera de coordenação (WADA et al., 2008). Vonci et al analisaram o efeito de pequenas modificações no poliedro de coordenação de íons Ln^{3+} por meio de deslocamentos químicos de *pseudocontact shift* (VONCI et al., 2017).

Dessa forma, o *design* de novos complexos, as suas geometrias de coordenação e a compreensão dos fatores ainda desconhecidos que influenciam suas estruturas e propriedades são um desafio constante. Tais considerações revelam-se cruciais tanto para complexos neutros quanto para aniônicos, estes últimos obtidos seletivamente ao se variar a proporção de ligantes iônicos.

Figura 1 – Exemplos de estruturas químicas de β -dicetonas com diversos substituintes alifáticos e aromáticos. As moléculas estão representadas na forma cetônica. As estruturas que não contém siglas não as tiveram pré-estabelecidas pelos autores.



Fonte: O autor (2024)

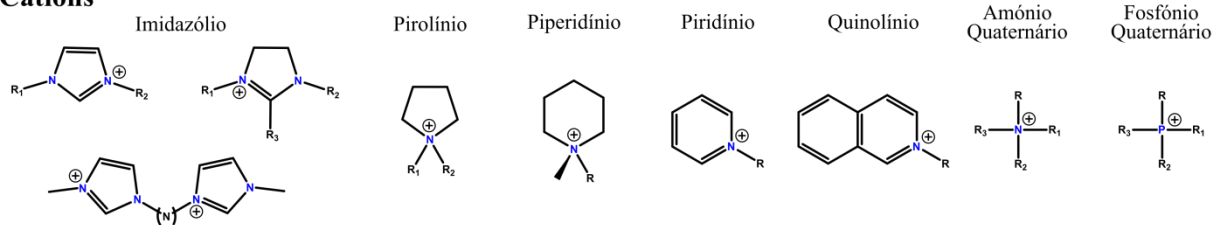
Entre as classes de ligantes amplamente empregadas na síntese de complexos de íons lantanídeos, os β -dicetonatos se destacam (Figura 1). Além de figurarem entre os mais utilizados, esses ligantes são reconhecidos como excelentes sensibilizadores de luminescência para íons Ln^{3+} (BINNEMANS, 2005; BÜNZLI, 2015). A preparação dos β -dicetonatos ocorre por meio da

desprotonação das β -dicetonas correspondentes, geralmente com uma base de metal alcalino. As diversidades de estrutura dessa classe de ligantes são amplas, como pode ser observado na Figura 1. Dentre as mais utilizadas, DBM, BTFA e TTA ganham destaque.

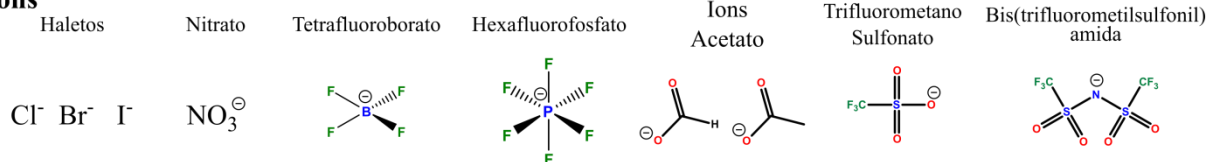
Os líquidos iônicos (LIs) constituem outra classe de compostos amplamente explorada em inúmeras aplicações (EGOROVA; GORDEEV; ANANIKOV, 2017; HAYES; WARR; ATKIN, 2015). Os LIs são frequentemente projetados combinando-se ânions e cátions específicos (GOOSSENS et al., 2016), apresentando propriedades em comum entre as variadas estruturas disponíveis (Figura 2). Destacam-se propriedades como uma baixa pressão de vapor, uma alta condutividade iônica, uma estabilidade térmica e química, além de serem caracterizados por serem sais com temperatura de fusão abaixo de 100°C.

Figura 2 – Exemplos de estruturas químicas de cátions e ânions comumente usados em líquidos iônicos (LIs).

Cátions



Ânions



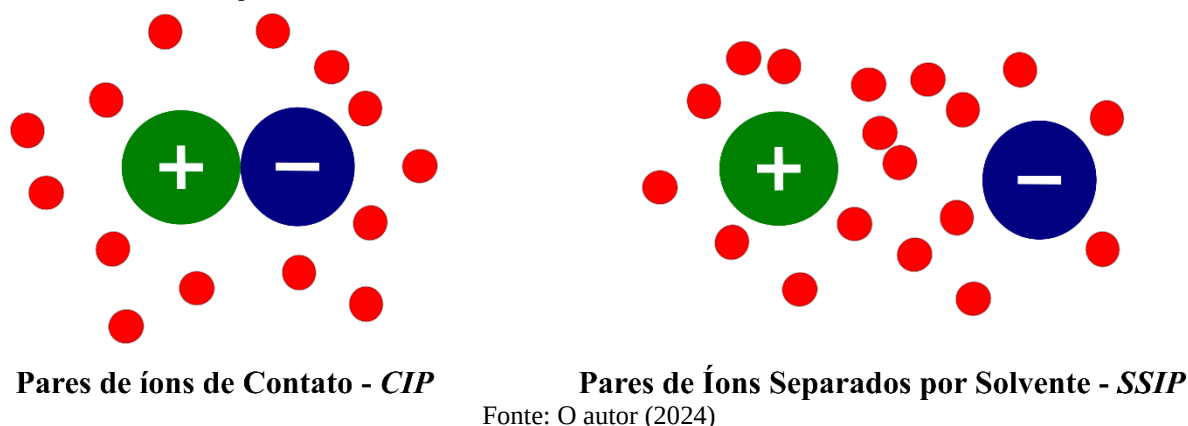
Fonte: O autor (2024)

A organização estrutural e as propriedades físico-químicas desses LIs mais conhecidos têm sido extensivamente estudadas. Nas fases sólida e líquida, as estruturas desses compostos permanecem praticamente inalteradas devido às forças de Coulomb e a interações intermoleculares entre cátions e ânions. Essa estabilidade conduz à formação de pares iônicos e de aglomerados de

íons que, por sua vez, influenciam diretamente as propriedades físico-químicas (HAYES; WARR; ATKIN, 2015).

Nesse cenário, a dinâmica dos pares iônicos desses LIs assume importância significativa, seja em contato próximo ou separados por moléculas de solvente. A formação de pares de íons de contato (CIPs) ou pares de íons separados por solvente (SSIPs), Figura 3, em líquidos iônicos é essencial (HU et al., 2011; PREGOSIN, 2017; STASSEN et al., 2015; ZHAO et al., 2009), especialmente porque nesses compostos o pareamento de íons pode afetar muitas propriedades, tais como: condutividade iônica e difusividade (GREAVES; DRUMMOND, 2015; LE et al., 2012; SILVA et al., 2020).

Figura 3 – Dois tipos de pares de íons: pares de íons de contato (*CIP*) e pares de íons separados por solvente (*SSIP*). Os círculos vermelhos representam as moléculas de solvente.



Assim, surge a possibilidade de combinar um complexo aniônico luminescente *tetrakis* de lantanídeo com um cátion orgânico volumoso, capaz de formar um líquido iônico luminescente e, assim, fornecer um sal de complexo metálico luminescente com propriedades de líquidos iônicos, Figura 11 (GOOSSENS et al., 2016; PRODIUS; MUDRING, 2018).

Ao longo da última década, várias publicações têm relatado estudos sobre as estruturas e as propriedades fotofísicas de complexos aniônicos de lantanídeos explorando diferentes cátions de

LIs, tais como: imidazólio ($C_{(n)}mim^+$), tetrabutilamônio (NBu_4^+) e tetraalquilsfosfônio ($P_{6,6,6,14}^+$). Pereira et al, por exemplo, descreveram alterações na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ para o complexo $[P_{6,6,6,14}][Eu(NTA)_4]$, ao aumentar a basicidade do solvente (PEREIRA et al., 2013). Nockeman et al observaram que a fotoestabilidade do $[C_6mim][Eu(TTA)_4]$ foi melhorada quando o complexo foi dissolvido em um líquido iônico comum, $[HMIM][Tf_2N]$ (NOCKEMANN et al., 2005).

Por outro lado, estudando o complexo homólogo $[C_6mim][Sm(TTA)_4]$, Lunstrot et al. demonstraram por cristalografia de raios-X que o anel de imidazólio está próximo o suficiente do poliedro de coordenação formando uma ligação de hidrogênio entre os hidrogênios do anel imidazólio e os oxigênios dos ligantes β -dicetonato TTA (LUNSTROOT et al., 2009). Além disso, cátions diferentes podem modificar a estrutura do ânion, como mostrado por Bruno et al ao examinarem por cristalografia a influência dos cátions $[NBu_4]^+$, $[C_4mim]^+$ e $[C_4mpyr]^+$ no poliedro de coordenação e nas propriedades ópticas do complexo aniônico $[Eu(NTA)_4]^-$ (BRUNO et al., 2009). Comportamento semelhante foi demonstrado por Adati et al., em que a simetria do poliedro de coordenação do íon Eu^{3+} foi afetada pela interação das cadeias laterais dos cátions amônio $[N(C_2H_5)_4]^+$, $[(N(C_4H_9)_4)]^+$ e $[(N(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2)]^+$ com os ligantes TTA e BMDM (ADATI et al., 2019). Li et al. sintetizaram dois complexos de európio $[Eu(TTA)_3]$ e $[Eu(pybox)_3Cl_3]$ (luminescentes), que foram dissolvidos em um líquido iônico e empregados para aumentar a eficiência de células solares à base de silício (ZHANG et al., 2017). Mais recentemente, Guimarães et al. desenvolveram novos sensores de temperatura baseados em complexos *tetrakis*, $[C_4mim][Tb_{1-x}Eu_x(BTFA)_4]$, de Eu^{3+}/Tb^{3+} com o cátion imidazólio como contraíon (GUIMARÃES et al., 2020). Esses estudos e muitos outros reportam muito bem como os ligantes ou contraíons podem modificar a estrutura, propriedades e aplicações desses compostos.

Contudo, nota-se uma lacuna nos estudos em relação à importância de se considerar a distância entre os pares iônicos. Apesar dessa escassez, alguns artigos reportaram investigações sobre o emparelhamento de íons com complexos aniônicos de lantanídeos (DAMJANOVIĆ et al., 2016; LÖBLE et al., 2013). No entanto, esses estudos não abordam o impacto da formação de pares de íons de contato (CIPs) ou pares de íons separados por solvente (SSIPs) na estrutura e nas propriedades fotofísicas dos complexos de lantanídeos. Conhecer mais profundamente como o pareamento de íons ocorre em solução é essencial porque as propriedades físicas e a reatividade química dos pares de íons são fortemente influenciadas pela maneira como eles interagem em solução (DAMJANOVIĆ et al., 2016), e nós esperamos que a relação luminescência e estrutura também sejam afetadas.

Geralmente a estrutura dos complexos de íons lantanídeos é determinada utilizando-se o método de raios X e estudos teóricos de estrutura tridimensional por modelagem molecular por meio de diversos modelos de química quântica computacional (semiempíricos ou *ab initio*). Embora muitos artigos relacionem a estrutura molecular em solução desses complexos à sua estrutura cristalina, nem sempre a estrutura cristalográfica corresponde à estrutura espectroscópica observada em solução. Por exemplo, esses compostos podem apresentar uma grande variedade de estereoisômeros. Silva e colaboradores desenvolveram uma metodologia teórica na qual é possível quantificar as possibilidades de estereoisômeros em cada grupo pontual, para várias geometrias em diversos números de coordenação (SILVA; LINS; SIMAS, 2018). Posteriormente, essa metodologia foi automatizada em um programa, *Complex Build*, que pode fornecer uma variedade de estruturas de estereoisômeros que podem ser utilizadas como *input* para otimização da geometria (MUNGUBA et al., 2021).

Experimentalmente a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma ferramenta fundamental que pode fornecer informações não apenas estruturais, mas também sobre *CIP* e *SSIP*. Podemos obter esses dados por meio de experimentos 1D, e 2D como NOESY ou por meio de medições de coeficientes de difusão. Normalmente, utiliza-se para determinação estrutural medidas de: (i) deslocamento químico, (ii) acoplamento escalar (interações entre os spins nucleares via ligações químicas), e (iii) acoplamento dipolar (interações espaciais entre spins nucleares ou spins nucleares e spins dos elétrons desemparelhados).

Uma alternativa valiosa para elucidar a estrutura tridimensional desses complexos em solução é a aplicação da espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Paramagnética (RMN-p). Nessa linha de pesquisa, as teorias de magnetismo de Bleaney servem como base teórica, oferecendo aos pesquisadores um ponto de partida para discutir o comportamento dos complexos de íons lantanídeos em solução (BLEANEY, 1972; FUNK et al., 2015). No caso particular dos complexos com íons lantanídeos paramagnéticos, a presença de um centro paramagnético na estrutura altera os parâmetros de RMN dos núcleos presentes nos ligantes, em diferentes graus, dependendo da sua proximidade, natureza e ligação química. Desta forma, são obtidas informações que não poderiam ser extraídas de sistemas diamagnéticos.

Essas informações cruciais derivam predominantemente das interações de *pseudocontact shift*, em alguns casos especiais de *contact shift*, e alterações na relaxação nuclear, ocasionadas pelos elétrons desemparelhados do íon lantanídeo. Essas interações observáveis são, fundamentalmente, de natureza geométrica, sendo sua magnitude influenciada pela distância entre o núcleo afetado e o íon metálico (SATTERLEE, 1990a, 1990b).

Recentemente, diversos métodos têm sido investigados, incluindo a utilização de parâmetros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de origem anisotrópica. Por exemplo, *residual dipolar coupling* (RDC), *residual chemical shift anisotropy* (RCSAs) e *residual quadrupolar coupling* (RQCs), são eficazes em refinar a estrutura molecular tridimensional em solução (FRANÇA et al., 2017; GIL, 2011; HALLWASS et al., 2011; HELLEMANN et al., 2016; LIU et al., 2019; NATH et al., 2016). Estes parâmetros surgem quando as moléculas apresentam certo grau de restrição orientacional na solução. Nas moléculas orgânicas, esta restrição é induzida pelo uso de cristais líquidos ou géis de alinhamento. No caso dos complexos de íons lantanídeos paramagnéticos, tal restrição é inerente, dispensando o uso de cristais líquidos ou géis de alinhamento. A presença de um campo magnético externo alinha parcialmente essas moléculas, permitindo a obtenção de dados de RDCs que fornecem informações adicionais sobre a estrutura dos complexos em solução, incluindo a mobilidade das cadeias dos ligantes (DAMJANOVIC et al., 2013).

Neste contexto, esta tese propõe-se a investigar e preencher a lacuna existente na literatura sobre a influência da distância de pares de íons na estrutura e nas propriedades fotofísicas de líquidos iônicos de complexos de íons Ln^{3+} . Para isso, empregamos uma abordagem combinada de análise espectroscópica e computacional, integrando a espectroscopia de RMN, a espectroscopia de luminescência e cálculos computacionais. Além disso, apresentamos também uma rota de síntese assistida por micro-ondas dos compostos alvos.

2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

- ¹ Analisar a influência das distância entre pares de íons de contato e separados pelo solvente na estrutura, a simetria do poliedro de coordenação do íon Eu^{3+} e nas propriedades de luminescência, empregando cinco solventes diferentes.
 - ² Sintetizar dois complexos líquidos iônicos: $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$ e $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ via síntese assistida por micro-ondas.
 - Analisar e atribuir todos os espectros de ^1H e ^{13}C em benzeno, clorofórmio, diclorometano, acetona e acetonitrila.
 - Analisar as contribuições do *pseudocontact shift* em todos os solventes para o complexo líquido iônico $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$.
 - Investigar a formação de pares de íons de contato (CIP) e pares de íons separados por solvente (SSIP) em todos os solventes, utilizando experimentos de ROESY.
 - Sondar a influência de *CIP* e *SSIP* na simetria do poliedro de coordenação e nas propriedades fotofísicas do complexo líquido iônico $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$. Além disso, comparar os dados fotofísicos com o complexo $\text{Na}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$.
 - Realizar cálculos de química quântica para determinar os possíveis estereoisômeros presentes em solução, alinhados com os dados experimentais usando o programa *Complex Build* e o modelo RM1 para lantanídeos.

• ¹ Objetivos gerais

➤ ² Objetivos específicos

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Características gerais dos íons lantanídeos

Dentre os 15 elementos lantanídeos, pertencentes ao bloco *f* (Figura 4), destaca-se o íon európio (Eu^{3+}), como um dos mais estudados e presentes na literatura. Tal destaque se deve, sobretudo, às suas notáveis propriedades fotofísicas, caracterizadas por elevados rendimentos quânticos de luminescência, bem como por seu perfil espectral o qual pode conter fontes relevantes de informações estruturais (BINNEMANS, 2015; DE SÁ et al., 2000; TANNER, 2013). Outros íons, como samário (Sm^{3+}) e disprósio (Dy^{3+}), apresentam emissões duplas, abrangendo as regiões visível e infravermelho próximo, conferindo-lhes uma vantagem particular para aplicações biológicas. No entanto, é comum observar rendimentos quânticos mais modestos nesses íons, em semelhança aos dos íons Er^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+} e Tm^{3+} , devido ou às suas estruturas eletrônicas intrínsecas ou à presença de ligantes com eficiência de sensibilização limitada, ou ambas as razões.

Figura 4 – Série dos lantanídeos com uma representação da variação do raio atômico. Os únicos lantanídeos diamagnéticos são La e Lu, que apresentam momento magnético efetivo do núcleo (μ_{eff}) nulo.

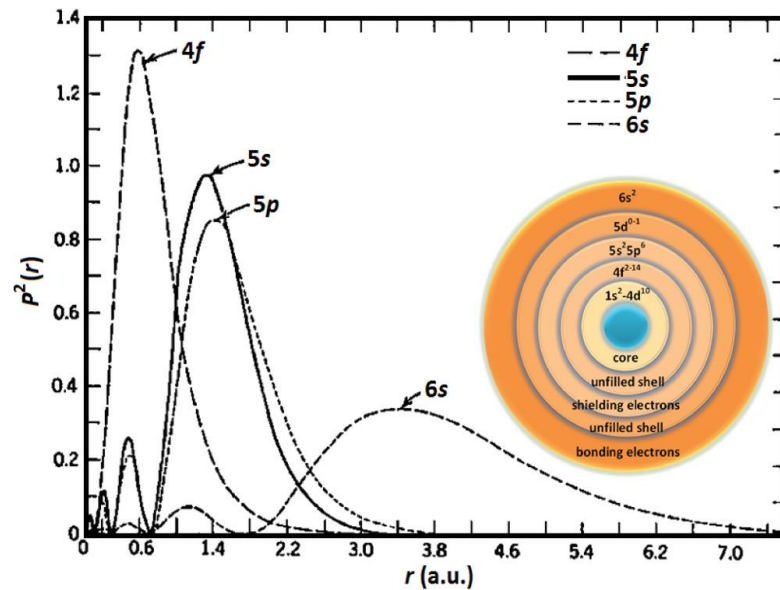


Fonte: O autor (2024).

A forma iônica mais comum dos íons lantanídeos em solução é a trivalente (Ln^{3+}). Além disso, o raio atômico dos lantanídeos diminui durante a série com o aumento do número atômico, fenômeno que é conhecido como a contração lantanídica (Figura 4) (Goldschmidt et al., 1925)(SEITZ; OLIVER; RAYMOND, 2007).

Outra característica fundamental desses íons é o preenchimento progressivo do subnível $4f$, que possui uma energia superior à do $6s$, porém está localizado na camada N , mais interna radialmente. Esse posicionamento mais interno da camada $4f$ resulta em uma “blindagem” desses elétrons pelas subcamadas mais externas $5s^2 5p^6 6s^2$, conforme ilustrado na Figura 5 (Goldschmidt et al., 1925) (SEITZ; OLIVER; RAYMOND, 2007). Devido a isso, os elétrons dessa camada não são especialmente afetados pelo ambiente químico. Além do mais, o caráter proibido das transições internas $f-f$ provoca um aumento no tempo de vida que se traduz em bandas mais estreitas nas transições eletrônicas, quando comparadas às transições observadas nos metais do bloco d ou em cromóforos orgânicos.

Figura 5 – Representação gráfica da densidade eletrônica das camadas $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ e da blindagem aos elétrons $4f$.



Fonte: (XIA et al., 2021)

3.2 As Transições 4f-4f

A excitação direta das transições f-f é notavelmente ineficiente devido aos baixos coeficientes de absortividade molar dos íons Ln^{3+} . Uma estratégia para contornar essa limitação é coordenar ligantes capazes de absorver e transferir energia aos íons lantanídeos, excitando-os de forma bem mais eficiente. As interações do íon lantanídeo mais fortes com a luz são interações de dipolo elétrico (DE), enquanto as mais fracas são as de dipolo magnético (DM) e de quadrupolo elétrico (QE).

Entretanto, há regras que determinam se uma transição é potencialmente proibida ou permitida. Para a realidade de estruturas moleculares flexíveis é mais realista interpretar os termos 'proibido' e 'permitido' como sendo 'baixa probabilidade' e 'alta probabilidade', respectivamente. Isso ocorre porque as regras de seleção rigorosas são flexibilizadas nas estruturas moleculares flexíveis por vibrações moleculares, assimetria de coordenação, etc.

Um exemplo é a regra de seleção de Laporte (LAPORTE; MEGGERS, 1925), que afirma que transições *f-f* de mesma paridade são inicialmente proibidas por mecanismos de DE, mas permitidas por mecanismos de DM, ainda que com intensidades reduzidas. Entretanto, a presença do campo ligante, ao quebrar a simetria esférica, pode atenuar essa restrição. Nesse contexto, as transições previamente proibidas pelo mecanismo de DE tornam-se menos proibidas, caracterizando um fenômeno conhecido como dipolo elétrico forçado (DEF). Essa mudança resulta da mistura de estados eletrônicos com paridades opostas, um efeito observado quando um íon Ln^{3+} está sob a influência de um campo ligante que promove a quebra da simetria esférica (BINNEMANS, 2015; BÜNZLI, 2015).

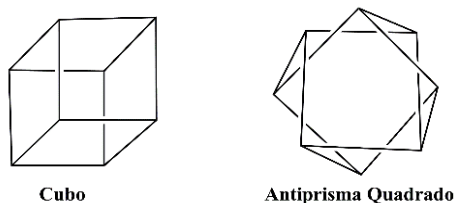
Tabela 1 – Quantificação da remoção da degenerescência para o estado fundamental 7F_j do íon Eu^{3+} a partir do 5D_0 para cada grupo pontual de simetria, com $J=0-4$

Grupo Pontual	Transição Final					Grupo Pontual	Transição Final				
	7F_0	7F_1	7F_2	7F_3	7F_4		7F_0	7F_1	7F_2	7F_3	7F_4
C_1	1	3	5	7	9	C_{4h}	0	2	0	0	0
C_s	1	3	5	7	9	C_{4v}	1	2	2	2	4
C_2	1	3	5	7	9	D_{4h}	0	2	0	0	0
C_{2v}	1	3	4	5	7	D_{4d}	0	2	0	1	2
C_i	0	3	0	0	0	S_4	0	2	3	4	4
C_{2h}	0	3	0	0	0	D_4	0	2	1	3	3
D_2	0	3	3	6	6	C_6	1	2	2	2	2
D_{2h}	0	3	0	0	0	C_{6v}	1	2	2	2	2
D_{2d}	0	2	2	3	3	D_6	0	2	1	2	1
D_3	0	2	2	4	4	C_{6h}	0	2	0	0	0
C_3	1	2	3	5	6	D_{6h}	0	2	0	0	0
C_{3v}	1	2	3	3	5	T	0	1	1	2	2
C_{3h}	0	2	1	3	4	T_d	0	1	1	1	1
C_{3i}	0	2	0	0	0	T_h	0	1	0	0	0
D_{3d}	0	2	0	0	0	O	0	1	0	1	1
D_{3h}	0	2	1	2	3	O_h	0	1	0	0	0
C_4	1	2	2	3	5	I_h	0	1	0	0	0

Fonte: Adaptada da referência (TANNER, 2013).

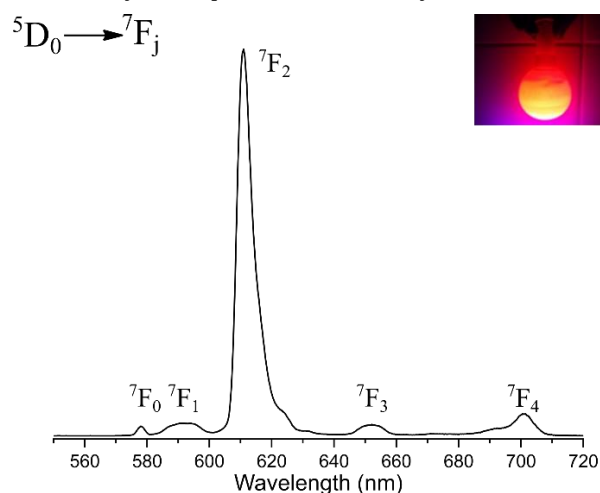
Assim, as intensidades das transições $f-f$ estão intrinsecamente ligadas ao ambiente químico dos íons Ln^{3+} e aos seus estados eletrônicos. Esse ambiente químico é determinado pelos átomos coordenados ao metal, sendo que a quebra de simetria provocada pelos ligantes exerce papel crucial. Quanto menor a simetria ou mais eficiente a quebra de simetria pelos ligantes, maior será a intensidade das transições e, por conseguinte, das propriedades luminescentes. Novas regras surgem, agora vinculadas ao grupo pontual (ou à simetria) do ambiente ocupado pelo íon Ln^{3+} . Para compreendê-las, é fundamental reconhecer a existência de grupos pontuais de alta e baixa simetria. Na Figura 6, ilustramos um grupo pontual O_h para o cubo e um grupo pontual D_{4d} para o antiprisma quadrado. Nota-se que, ao ocupar o grupo pontual O_h , o íon lantanídeo encontra-se em um ambiente mais simétrico em comparação ao D_{4d} . A Tabela 1, por exemplo, apresenta situações em que as transições são permitidas ou proibidas, conforme o grupo pontual do poliedro de coordenação que envolve o íon Eu^{3+} . Portanto, caso o íon Eu^{3+} , hipoteticamente, ocupasse um grupo pontual O_h teria apenas 1 transição com 1 banda permitida, enquanto ao ocupar o grupo pontual D_{4d} seriam possíveis 3 transições, como podemos ver na Tabela 1.

Figura 6 – Representação de poliedros de coordenação em que as arestas dos poliedros são ocupadas pelos átomos que se coordenam ao íon Ln^{3+} . As geometrias também podem representar grupos pontuais.



Fonte: O autor (2024).

Figura 7 – Espectro do íon Eu^{3+} em solução em que mostra as transições observadas na região do visível.



Fonte: O autor (2024).

Se uma transição for inicialmente proibida por regras de seleção, ainda assim pode ser observada por meio de outras regras de seleção mais abrangentes. Dessa forma, as regras de seleção são adaptadas para satisfazer ao modelo específico de aproximação empregado (BINNEMANS, 2015; BÜNZLI, 2015). Um dos modelos mais conhecidos e amplamente utilizado é baseado na teoria de Judd-Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962).

A aplicação desse modelo resulta em regras de seleção menos restritivas, que ajudam a explicar a presença de transições que, de outra forma, seriam proibidas, mas que ainda são observadas nos espectros de emissão com intensidades fracas. Por exemplo, podemos citar as

transições do 5D_0 para 7F_0 e 7F_3 do íon Eu^{3+} , conforme mostrado na Figura 7. Além disso, é possível calcular as intensidades das transições por meio desse modelo.

O modelo de Judd-Ofelt considera a mistura de estados eletrônicos de paridades opostas, que possibilita a observação de transições que são proibidas por outras regras de seleção. Outra contribuição importante desse modelo é a capacidade de calcular as intensidades das transições permitidas por simetria. Malta aprimorou esse modelo ao incorporar o modelo da superposição simples, SOM (*simple overlap model*), obtendo, assim, parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 com maior precisão (MALTA, 1982).

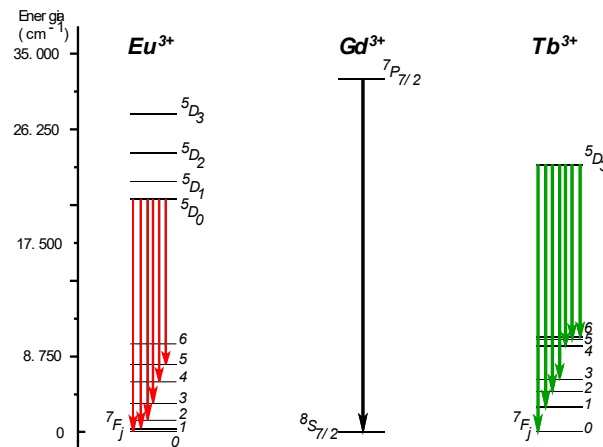
A compreensão da estrutura dos estados eletrônicos das configurações $4f^n$ (em que n é o número de elétrons) é importante para entender os espectros de emissão. Por exemplo, no caso do íon Eu^{3+} , com configuração $4f^6$, a quebra de degenerescência dessa configuração é parcial ou totalmente causada por diversas interações, como: repulsões eletrônicas (interações eletrostáticas entre os elétrons $4f^6$), acoplamento spin-orbita (efeito relativístico resultante das interações do momento magnético do spin dos elétrons $4f^6$ com o campo magnético criado pelos elétrons ao redor do núcleo), perturbação do campo cristalino (interações entre os elétrons $4f^6$ e os elétrons dos ligantes) e o efeito Zeeman (BINNEMANS, 2015; TANNER, 2013).

O efeito Zeeman refere-se à separação dos níveis de energia resultante da aplicação de um campo magnético externo (ligantes). Após a introdução da repulsão eletrônica, a separação dos termos é descrita pelo esquema de acoplamento de Russell-Saunders $2J + 1$.

No diagrama da Figura 8, observamos que para cada transição do estado 5D_0 , utilizando o acoplamento de Russell-Saunders, obtemos um número de bandas igual a $2J + 1$ para cada estado do 7F_J . Logo, por exemplo, para a transição para o estado fundamental $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, observaremos

apenas uma banda para esta transição, dado que $(2(0) + 1) = 1$, caso essa transição seja permitida por simetria.

Figura 8 – Representação da quebra de degenerescência das configurações dos íons Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} .



Fonte: O autor (2024).

Em resumo, as regras de seleção nos permitem determinar se uma transição é proibida ou permitida, e o modelo de Judd-Ofelt oferece uma explicação para as transições permitidas, incluindo suas intensidades esperadas.

Na Tabela 1 apresentamos os números de bandas para as transições do $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ em diferentes grupos pontuais. Nela, são destacados os casos em que as transições são permitidas ou proibidas. Quando o número da banda é zero, indica-se que a transição é proibida para o respectivo grupo pontual.

Na Tabela 2, destacamos uma visão geral para o íon Eu^{3+} , delineando os mecanismos da transição e fornecemos comentários relevantes. Podemos destacar a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, que é observada apenas para alguns grupos pontuais. Essa transição terá importância na discussão dos resultados de simetria e luminescência no item 5.1.6. Ambas as tabelas serão fundamentais para as

análises dos resultados também no item 5.1.6, orientando a interpretação dos dados de luminescência em solução para determinar a geometria que o complexo apresenta nesse meio.

Tabela 2 – Visão geral das características das transições do íon Eu^{3+} a partir do estado emissor $^5\text{D}_0$.

Transição	Operador/Caráter ^a	λ (nm) ^b	Intensidade Relativa ^c	Comentários
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	DEF	570-585	mp até g	Apenas observadas em simetrias C_n , C_{nv} e C_s
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	DM	585-600	p até g	A intensidade independe do ambiente químico
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	DEF	610-630	g até mg	Transição hipersensível ao ambiente químico
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	DEF	640-660	mp até p	Transição altamente dependente da simetria
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	DEF	680-710	m até g	Intensidade depende do ambiente, mas não é hipersensível
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$	DEF	740-770	mp	Transição altamente dependente da simetria
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$	DEF	810-840	mp-m	raramente são mensuradas

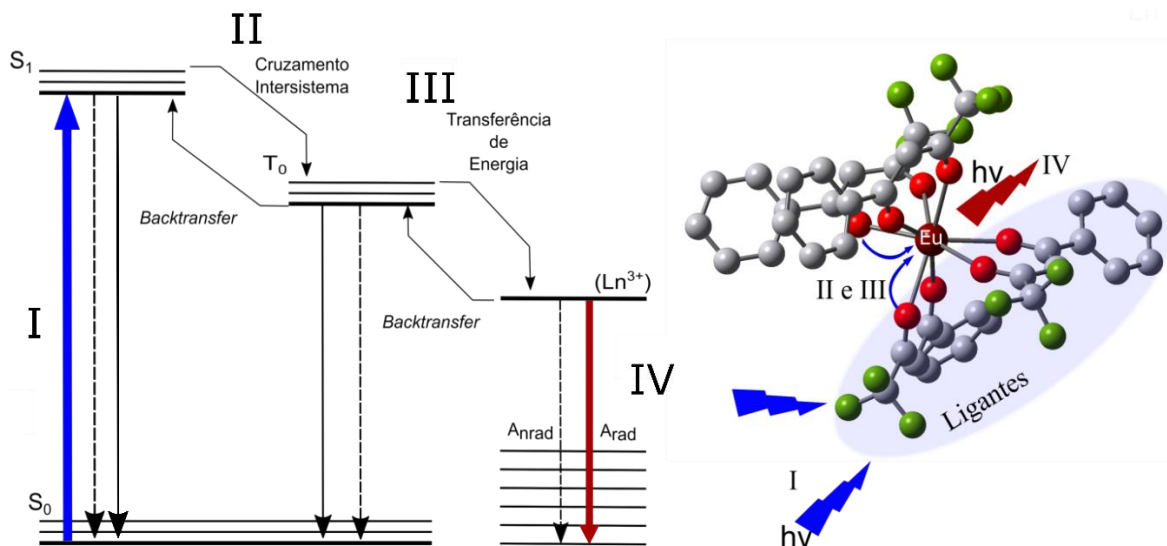
^a DEF – dipolo elétrico forçado, DM – dipolo magnético. ^b faixa de comprimento de onda. ^c mp – muito fraca, p – fraca, m – média, g – alta, mg – muito alta. Fonte: Adaptada da referência (BINNEMANS, 2015).

3.3 Mecanismos de Transferências de Energia

Investigar os mecanismos de transferência de energia (TE) é fundamental para a compreensão dos rendimentos quânticos de emissão dos lantanídeos. Abordaremos a seguir os processos de absorção e transferência de energia que ocorrem entre os estados eletrônicos nos complexos de európio. Na Figura 9, apresentamos uma representação visual de um diagrama de Jablonski em quatro etapas:

- (I) O complexo absorve energia por meio dos ligantes quando exposto à luz, geralmente na região do ultravioleta (UV), promovendo-os aos seus níveis excitados singletos (S_1), estados de energia mais elevados.
- (II) Quando os ligantes estão nos níveis excitados singletos (S_1), podem decair novamente para o estado fundamental. Alternativamente, quando coordenados a átomos mais pesados, decaem não radiativamente para um estado excitado tripleto (T_0) de energia mais baixa, também conhecido como cruzamento intersistema.

Figura 9 – Adaptação do diagrama de Jablonski para representação dos processos envolvidos no mecanismo de sensibilização dos itens I ao IV descritos acima.



Fonte: Autoria própria (2014).

- (III) Quando o ligante se encontra no estado T₀, diversos processos podem ocorrer: o retorno da energia para o estado S₁; a transferência de energia para algum estado emissor do íon Ln³⁺, conhecido como processo de transferência de energia; e ainda, um decaimento para o S₀, porém, essa transição, quando radiativa, é proibida por spin.
- (IV) Após a transferência de energia para o estado emissor do Ln³⁺, duas situações serão possíveis: emissão ou retro transferência (*backtransfer*). Caso o estado T₀ possua energia próxima ao estado emissor do Ln³⁺, poderá ocorrer retro transferência para o estado T₀. Finalmente, pode ocorrer a emissão de luz pelo complexo de íon Ln³⁺, que é constituída de processos radiativos A_{rad} (emissão de luz visível ou NIR) ou então e concomitantemente, a desativação do estado emissor para os estados de mais baixa energia através de processos não-radiativos A_{nrad}, que suprimem a emissão de luz.

O conjunto de todos esses processos é conhecido como sensibilização (ou efeito antena), e esses processos podem sofrer vários tipos de interferência. Por exemplo, a distância de ligação do

metal com o ligante (BÜNZLI, 2015) e a coordenação do lantanídeo por moléculas que possuem osciladores vibracionais de alta frequência, como ligações O-H e N-H, podem interferir desativando o estado emissor por processos não radiativos (*Anrad*) (BEEBY et al., 1999). Além disso, a sensibilização pode ser afetada por fatores como a migração da energia de excitação para locais “supressores” em materiais por fotoionização (YEN, 2005) e mecanismos de transferência de carga (BOUTINAUD et al., 2007). A configuração dos estados eletrônicos dos Ln^{3+} também influencia os processos de emissão. Em íons que emitem na região do infravermelho, como Sm^{3+} , Dy^{3+} e Yb^{3+} , os fótons emitidos pelos estados emissores desses lantanídeos são divididos nas regiões do visível e do infravermelho. Estima-se que cerca de 30% da luminescência do Sm^{3+} seja direcionada para o infravermelho próximo (NIR) (LUNSTROOT et al., 2009).

3.4 Espectroscopia de RMN

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) destaca-se como uma técnica essencial para a determinação estrutural de moléculas orgânicas. A espectroscopia de RMN pressupõe a amostra na presença de um campo magnético e, a partir daí, estuda o fenômeno da interação dos spins nucleares com radiação eletromagnética na faixa de radiofrequência (RF).

Núcleos atômicos com massa ímpar ou número atômico ímpar (ou ambos) apresentam spins (I) semi-inteiros ($I = 1/2, 3/2, 5/2 \dots$), conferindo ao núcleo um momento magnético (μ). A magnitude do momento magnético de um núcleo é proporcional a I e à constante magnetogírica desse núcleo, γ , como expresso na equação 1 abaixo.

$$\mu = \frac{h I \gamma}{2\pi} \quad (1)$$

Por exemplo, no caso de $I = 1/2$ existem dois estados de spins, α (+1/2) e β (-1/2), que são degenerados. Essa degenerescência é removida quando um campo magnético externo (B_0) é aplicado à amostra, resultando na formação de estados paralelos e antiparalelos ao campo, B_0 . O estado spin de menor energia é o que se alinha paralelamente a B_0 . Quando a amostra está submetida a B_0 , os spins nucleares precessionam em torno de B_0 com uma frequência específica. A diferença de energia (ΔE) entre esses estados é proporcional ao B_0 aplicado na amostra e é dada por:

$$\Delta E = \vec{\mu} B_0 \quad (2)$$

$$\Delta E = \frac{h\gamma}{2\pi} B_0 \quad (3)$$

Na condição de ressonância temos $\Delta E = h\nu$. Portanto, temos que a frequência de ressonância é

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (4)$$

Em um sistema de coordenadas, o campo magnético externo (B_0) pode ser fixado ao longo do eixo Z. Para obter um sinal, aplicamos um pulso de radiofrequência (RF), direcionando a magnetização resultante para o plano XY. Essa magnetização é conhecida como 'magnetização transversal observável' ou frequência de *Larmor*, conforme definido pela Equação 4. Posteriormente, o vetor resultante da magnetização inicia um processo de precessão ao redor de B_0 , seguido por um relaxamento para retornar ao estado fundamental.

Vários parâmetros observáveis podem ser detectados nos espectros de RMN, dentre eles temos: (i) deslocamento químico, (ii) acoplamento escalar (interações entre spins por meio de ligações químicas), (iii) acoplamento quadrupolar em núcleos com quadrupolo nuclear ($I > 1/2$), e

(iv) acoplamento dipolar (interações espaciais entre dois spins nucleares ou entre spins nucleares e spins dos elétrons desemparelhados). Para compostos paramagnéticos, surge uma nova interação denominada contato de Fermi ou deslocamento hiperfino, que se caracteriza como um acoplamento dipolar, mas que, nesse caso, envolve os spins dos elétrons desemparelhados.

O deslocamento químico observado (δ_{obs}) nos espectros de RMN reflete o ambiente químico ao qual o núcleo está exposto. Em um meio isotrópico, onde as moléculas se movem randomicamente sem qualquer alinhamento físico ou magnético em relação ao campo externo, o δ_{obs} corresponde ao valor médio de todas as contribuições dos momentos magnéticos em todas as direções. Nesse caso, o acoplamento dipolar resultante é zero, e o acoplamento escalar é preservado. Por outro lado, em um meio anisotrópico, as moléculas exibem uma orientação preferencial em solução, resultando em um momento magnético não nulo. Nessa situação, o acoplamento escalar é preservado e há um acoplamento dipolar residual.

3.5 Deslocamento químico

O deslocamento químico tem sua origem na interação da densidade eletrônica ao redor do núcleo com o campo magnético externo aplicado. Quando o campo magnético externo, B_0 , é aplicado, ele induz campos magnéticos locais secundários, σB_0 , em cada núcleo da molécula (Equação 5). Esses novos campos magnéticos são proporcionais ao campo aplicado, podendo se opor ou se somar ao campo externo. Comumente, esse termo, σ , é denominado blindagem química e está correlacionado à densidade eletrônica percebida pelo núcleo, ou seja, referindo-se ao ambiente químico no qual o núcleo está inserido.

$$B_{local} = B_0 - \bar{\sigma}B_0 = (1 - \bar{\sigma})B_0 \quad (5)$$

Assim, podemos reformular o deslocamento químico observável como um tensor de blindagem centrado no núcleo, com momento resultante zero em relação ao campo magnético externo. Logo, a nova frequência de ressonância (Equação 6) dependerá intrinsecamente desse novo campo magnético que afeta os núcleos:

$$\nu = (1 - \bar{\sigma}) \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (6)$$

Como a diferença de frequência para cada núcleo pode ser muito pequena, estabeleceu-se uma escala para o deslocamento químico, equação 7. Essa escala é medida em partes por milhão (ppm) e é aferida a partir de uma referência, que geralmente é o tetrametilsilano (TMS).

$$\delta_{obs} = \frac{\nu_{substância} - \nu_{referência}}{\nu_{referência}} \times 10^6 \quad (7)$$

Na presença de um íon paramagnético, o δ_{obs} apresentará contribuições de uma nova interação conhecida como contato de Fermi (Equação 8). Essa contribuição é a soma de duas outras partes identificadas como deslocamento de contato (*contact shift*, δ_{FC}) e deslocamento de pseudocontato (*pseudocontact shift*, δ_{PCs}). A contribuição de contato de Fermi ou deslocamento hiperfino surge quando a susceptibilidade magnética do íon paramagnético é anisotrópica (parcialmente alinhada) (FUNK et al., 2015; SATTERLEE, 1990a, 1990b), conforme apresentado na Equação 8 abaixo. Além disso, temos a contribuição diamagnética (δ_{dia}), sempre presente, que representa o deslocamento químico no composto diamagnético (La^{3+} , Lu^{3+} ou Y^{3+}).

$$\delta_{obs} = \delta_{dia} + \delta_{FC} + \delta_{PCs} \quad (8)$$

Geralmente, em compostos de lantanídeos, a contribuição do deslocamento de contato é insignificante para o deslocamento químico e, frequentemente, é desconsiderada nos cálculos dos deslocamentos químicos. Esta contribuição do deslocamento de contato é mais relevante quando

se analisam complexos do bloco d, onde os elétrons desemparelhados estão deslocalizados sobre os ligantes. Por outro lado, nos lantanídeos, os elétrons desemparelhados da camada $4f$ estão centralizados no metal, não participam diretamente das ligações químicas e ficam protegidos do ambiente químico, como mencionado anteriormente.

Para os núcleos paramagnéticos analisados neste trabalho, a contribuição dominante é a do deslocamento de pseudocontato. Assim, a Equação 8 pode ser reescrita da seguinte maneira:

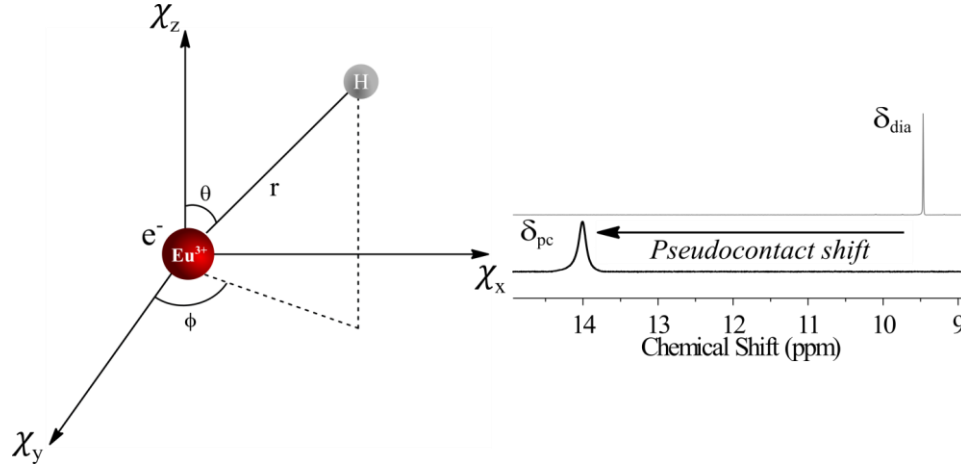
$$\delta_{PCs} \cong \delta_{obs} - \delta_{dia} \quad (9)$$

Bleaney, em 1972, foi um dos pioneiros a desenvolver a teoria do *pseudocontact shift* (PCs) (BLEANEY, 1972). Nos complexos de íons lantanídeos paramagnéticos, a presença de um centro paramagnético na estrutura modifica os parâmetros de RMN dos núcleos presentes nos ligantes em diferentes graus, dependendo de sua proximidade, natureza e ligação.

Desta forma, obtêm-se informações que não estariam disponíveis em sistemas diamagnéticos. Esses dados são predominantemente derivados das interações de deslocamento de pseudocontato e das alterações na relaxação nuclear, causadas pelos elétrons desemparelhados do íon lantanídeo.

Essas novas interações observáveis são essencialmente de natureza geométrica, pois dependem da distância do núcleo afetado em relação ao centro metálico ($\vec{r}$) e do ângulo (θ) que o $\vec{r}$ faz com o eixo principal do tensor de susceptibilidade magnética (χ_z) (Figura 10). Portanto, todos os deslocamentos químicos decorrem do pseudocontato, tornando-se possível determinar as posições dos respectivos núcleos em solução. Essas informações adicionais são empregadas para calcular distâncias e ângulos entre os hidrogênios em relação ao íon metálico, bem como até mesmo identificar o grupo pontual da coordenação em que o íon lantanídeo se encontra.

Figura 10 – Representação esquemática do efeito de *pseudocontact shift* na presença de um centro paramagnético (Eu^{3+}) o valor pode ser medido através da diferença entre o sinal diamagnético e o paramagnético.



Fonte: O autor (2024)

$$\delta_{PC} = \frac{1}{12\pi r^3} [\chi_{ax} \cos^2(\theta - 1) + 3\chi_{rh} \sin^2\theta \cos 2\varphi] \quad (10)$$

A partir da Equação 10, deduzida por Bleaney (BLEANEY, 1972), é possível calcular os deslocamentos de pseudocontato a partir da estrutura cristalográfica ou realizar um procedimento inverso. Isso significa que, a partir dos dados experimentais, podemos obter as posições relativas dos átomos em relação ao íon metálico. Com a Equação 9, calculamos os valores experimentais dos deslocamentos pseudocontato, determinando o ângulo e a distância do núcleo analisado em relação ao centro paramagnético. A equação 10 ainda pode ser simplificada para a Equação 11, pois a simetria dos complexos de lantanídeos é axial e a contribuição rômbrica da equação torna-se nula.

$$\delta_{PC} = \frac{\chi_{ax}}{12\pi} \left\langle \frac{\cos^2(\theta - 1)}{r^3} \right\rangle \quad (11)$$

3.6 *Acoplamento Dipolar – Nuclear Overhauser effect (NOE)*

Pode-se ainda considerar, como mencionado anteriormente, o acoplamento entre spins nucleares. Essa interação, conhecida como interação dipolar núcleo – núcleo, possui magnitude menor e é geralmente observada em distâncias internucleares inferiores a 5 angstrons.

O Efeito Overhauser Nuclear (*NOE*) é uma observação indireta desse acoplamento dipolar. Esse efeito desempenha um papel fundamental na determinação de configurações relativas e conformações de moléculas pequenas (GIL; NAVARRO-VÁZQUEZ, 2016). Em outros casos, o *NOE* foi aplicado a líquidos iônicos para a determinação do grau de ordenamento e empilhamento orientacional molecular, além de permitir a observação de pares iônicos em solução (CONSORTI et al., 2005). Além disso, é amplamente utilizado para prever a estrutura de proteínas, sendo um dos principais parâmetros utilizados.

Isso é possível porque, assim como a interação dipolar elétron–núcleo, a interação dipolar núcleo–núcleo também é de natureza geométrica. Portanto, podemos determinar as posições relativas intra e intermoleculares dos hidrogênios das moléculas. Isso é realizado medindo-se as intensidades dos picos de cruzamento nos espectros de NOESY ou ROESY.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Procedimentos Experimentais

4.1.1 Procedimentos experimentais para obtenção dos compostos da seção 4.1.

4.1.1.1 Síntese dos complexos líquidos iônicos $[C_5mim][Ln(BTFA)_4]$ assistida por micro-ondas, $Ln = La^{3+}$ e Eu^{3+}

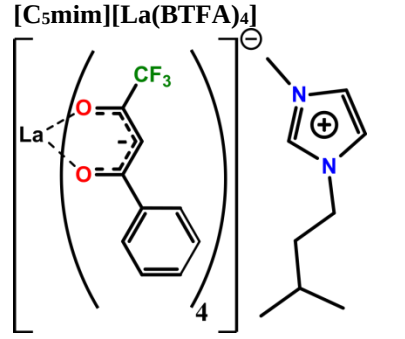
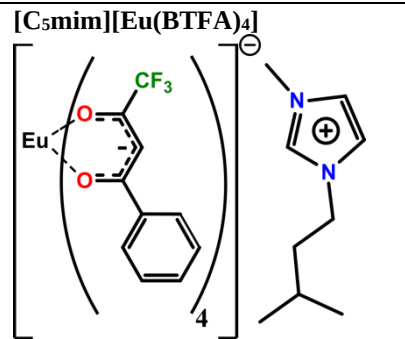
Inicialmente, uma solução etanólica de KOH (1,08 mmol) foi adicionada lentamente, gota a gota, a uma solução de HBTFA (0,9 mmol) em etanol (4 mL). Em seguida, levamos ao reator de micro-ondas sob as seguintes condições: 35 °C e 100 watts de potência por 5 minutos. Após esse tempo, uma solução de $[EuCl_2(H_2O)_6]Cl$ (0,18 mmol) dissolvido em etanol (3 mL) foi adicionada, gota a gota, ao mesmo tubo e levada ao reator de micro-ondas mantendo as condições anteriores. O sal de KCl formado foi filtrado e a solução foi transferida para um novo tubo contendo 0,18 mmol do líquido iônico C_5mimCl . Esta mistura reacional foi levada ao reator sob as mesmas condições. Após esse tempo, este recipiente foi colocado no refrigerador por uma hora para permitir uma melhor precipitação do KCl. Em sequência, o produto da reação foi filtrado e o solvente evaporado lentamente durante um dia em um béquer. Finalmente, o composto obtido foi purificado por recristalização em etanol. Rendimento de reação = 89%. Ponto de fusão = 88 °C. Os dados de caracterização encontram-se na tabela 9.

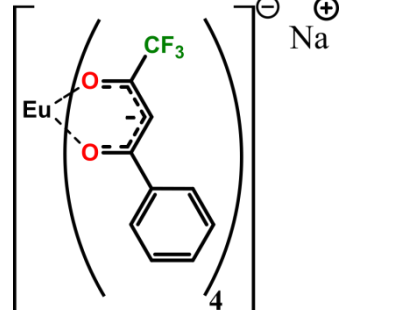
Esse mesmo procedimento foi utilizado para sintetizar o composto $[C_5mim][La(BTFA)_4]$. Para obter o complexo de lantânio, o material de partida usado foi o sal $[LaCl_2(H_2O)_7]Cl$. Rendimento de reação = 77%. Ponto de fusão = 92 °C. Os dados de caracterização encontram-se na tabela 9.

4.1.1.2 Síntese do complexo Na[Eu(BTFA)₄] assistida por micro-ondas

Em um frasco de reator, uma solução etanólica de NaOH (1,08 mmol; 3 mL) foi adicionada lentamente a 0,9 mmol de HBTFA dissolvido em 4 mL de etanol, levando à desprotonação sob as seguintes condições do reator de micro-ondas: 35 °C, potência de 100 watts e 5 minutos. Em sequência, 0,18 mmol de [EuCl₂(H₂O)₆]Cl foi adicionado ao meio reacional e levado ao MW por 5 minutos nas mesmas condições. O meio reacional tornou-se amarelado, foi filtrado e transferido para um béquer. Em seguida foi colocado no refrigerador por uma hora a 4 °C para permitir maior precipitação de NaCl. Na próxima etapa, a solução foi filtrada para um outro béquer e deixada na bancada para evaporação lenta do solvente por um dia. O produto obtido foi recristalizado em etanol. Rendimento de reação 87%. Os dados de caracterização encontram-se na tabela 9.

Tabela 3 – Dados de caracterização para os compostos da seção 4.1

[C₅mim][La(BTFA)₄] 	Fórmula química: C₄₉H₄₁F₁₂O₈N₂La. Massa molar: 1252.74 g/mol. Cristais amarelos. Rendimento de reação = 77%. Ponto de fusão = 88 °C Análise elemental calculada (encontrada): C, 51.05% (50.44%); H, 3.58% (3.48%); N, 2.43% (2.70%); MALDI-TOF/MS [M+H]⁺ (m/z) – calculada (encontrada): 1052.74 g/mol⁻¹ (1053.41 g/mol⁻¹); Infravermelho (KBr): C–H (CH₃) ν = 3147 cm⁻¹, C–H (=CH, ar) ν = 3089 cm⁻¹, C–H (CH₂) ν = 3147 cm⁻¹, C=O ν = 1613 cm⁻¹, C=N ν = 1371 cm⁻¹, C–F ν = 1249 cm⁻¹. Para detalhe das atribuições de ¹H e ¹³C em todos os solventes utilizados consulte a Tabela 3.
[C₅mim][Eu(BTFA)₄] 	Fórmula química: C₄₉H₄₁F₁₂O₈N₂Eu. Massa molar: 1166.80 g/mol. Cristais amarelos; rendimento de reação = 89%. Ponto de fusão = 92 °C Análise elemental calculada (encontrada): C, 50.48% (49.86%); H, 3.54% (3.48%); N, 2.40% (2.41%); MALDI-TOF/MS [M+H]⁺ (m/z) – calculada (encontrada): 1165.80 g/mol⁻¹ (1166.55 g/mol⁻¹); Infravermelho (KBr), C–H (CH₃) ν = 3157 cm⁻¹, C–H (=CH, ar) ν = 3080 cm⁻¹, C–H (CH₂) ν = 3147 cm⁻¹, C=O ν = 1618 cm⁻¹, C=N ν = 1361 cm⁻¹, C–F ν = 1241 cm⁻¹. Para detalhe das atribuições de ¹H e ¹³C em todos os solventes utilizados consulte a Tabela 4.

Na[Eu(BTFA)₄] 	Fórmula química: C₄₀H₂₄F₁₂O₈NaEu. Massa molar: 1166.80 g/mol. Pó cristalino branco; Rendimento da reação = 87%. Análise elemental calculada (encontrada): C, 46,39% (47,25%); H, 2,34% (2,67%); Infravermelho (KBr), $\nu = 3069\text{ cm}^{-1}$ (=C–H, ar), $\nu = 1622\text{ cm}^{-1}$ (C=O), $\nu = 1138\text{ cm}^{-1}$ (C–F). ¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO) δ ppm: 7,79 (d, 8H), 7,34 (t, 8H), 7,28 (d, 4H) 4,80 (br, 4H).
--	--

Fonte: O autor (2024)

4.2 Reagentes e solventes utilizados

Tabela 4 – Solventes e reagentes utilizados nesta tese.

Abreviação/Formula	Reagentes	Fonte
BTFA	4,4,4-Trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona, 99%	Sigma Aldrich
Eu ₂ O ₃	Óxido de európio (III), 99.9%	Sigma Aldrich
LaCl ₃ ·7H ₂ O	Cloreto de lantânio heptahidratado III 99,9%	Sigma Aldrich
[C ₅ mim]	1-metil-3isobutil imidazolio	--
NaOH	Hidróxido de sódio PA	Dinâmica
KOH	Hidróxido de potássio PA	Dinâmica

Abreviação/Formula	Solventes	Fonte
(CH ₃) ₂ CO	Acetona ≥99.9%	Sigma Aldrich
(CD ₃) ₂ CO	Acetona- <i>d</i> ₆ 99.9 atom% D	Sigma Aldrich
CH ₃ CN	Acetonitrila HPLC ≥99.9%	Merck/Sigma Aldrich
CD ₃ CN	Acetonitrila- <i>d</i> ₃ 99.9 atom% D	Sigma Aldrich
C ₆ H ₆	Benzeno ≥99.9%	Sigma Aldrich
C ₆ D ₆	Benzeno- <i>d</i> ₆ 99.6 atom% D	Sigma Aldrich
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano 99.9 atom% D	Merck/Sigma Aldrich
CD ₂ Cl ₂	Diclorometano- <i>d</i> ₂ 99.9 atom% D	Cambridge Isotope
CHCl ₃	Clorofórmio anidro HPLC ≥99.9%	Sigma Aldrich
CDCl ₃	Clorofórmio- <i>d</i> 99.8 atom% D	Sigma Aldrich

IPA	Isopropanol	
EtOH	Etanol anidro, $\geq 99.9\%$ HPLC	Honeywell

Fonte: O autor (2024)

4.3 *Caracterização estrutural e Equipamentos*

Abaixo estão descritos os equipamentos e programas que foram utilizados para realização de todas as medidas experimentais.

4.3.1 *Análise elementar*

Realizamos os experimentos de análise elementar CNH em um equipamento Perkin-Elmer CHN 2400 da central analítica da USP.

4.3.2 *Espectrometria de massa MALDI-TOF*

Os dados MALDI-TOF, foram obtidos com o espectrômetro Autoflex 3 Smart Beam Vertical por Bruker Daltonics, USA. Calibramos o equipamento com um padrão de peptídeos (Bruker). Utilizamos uma matriz de ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico nos experimentos.

4.3.3 *Espectroscopia de Infravermelho*

Preparamos e analisamos as amostras de todos os complexos na forma de pastilhas de KBr no espectrofotômetro Bruker model IFS 66, 4000-400 cm^{-1} .

4.3.4 *Espectroscopia de RMN*

Todos os experimentos de RMN 1D e 2D da seção 4.1. foram realizados em um espectrômetro Agilent 400 MHz, operando a 298 K, com frequências de ressonância de 399,75

MHz para ^1H e 100,52 MHz para ^{13}C , utilizando um tubo de RMN de 5 mm. Esses experimentos foram realizados com cinco solventes diferentes, a saber: benzeno- d_6 , clorofórmio- d , diclorometano- d_2 , acetona- d_6 e acetonitrila- d_3 . As amostras foram preparadas utilizando procedimentos usuais. Os espectros ROESY foram obtidos usando um tempo de mistura de 400 ms. Todos os espectros ROESY foram processados com *zero-filled* de 2.048 pontos complexos na dimensão f1 e 1048 pontos complexos na dimensão f2. A linha de base foi corrigida usando o algoritmo Whittaker-Smoother. Todas as atribuições de ^1H e ^{13}C foram auxiliadas pelos seguintes experimentos de RMN 2D: gCOSY, gHSQC e ROESY.

4.3.5 Medidas fotofísicas

Todos os experimentos de luminescência - espectros de excitação, espectros de emissão e curvas de vida - foram realizados usando um sistema com Fluorolog-3 Horiba Jobin Yvon por um método de coleta de ângulo reto, com um fotomultiplicador Hamamatsu R928P, um fosforímetro SPEX 1934 D, um 450 W lâmpada de arco Xe e lâmpada pulsada de 150 W Xe – Hg, em temperatura ambiente. As fendas usadas nos experimentos para excitação e emissão foram de 1 nm. Os dados foram obtidos em uma cubeta (comprimento óptico de 1 cm) na concentração de 1.00×10^{-4} M da amostra para cada solvente: benzeno, clorofórmio, diclorometano, acetona ou acetonitrila. Todos os espectros de excitação, espectros de emissão e curvas de vida útil são apresentados no apêndice A desta tese. Todos os experimentos para o complexo de sódio foram completamente repetidos em triplicata para avaliar a precisão de nossas medições, que verificamos estar, em média, dentro de um erro 5% dos valores relatados.

Os comprimentos de onda de excitação para o complexo líquido iônico $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em cada solvente foram $\lambda = 365$ nm (benzeno), $\lambda = 366$ nm (clorofórmio), λ

= 366 nm (diclorometano) , $\lambda = 363$ nm (acetona) e $\lambda = 366$ nm (acetonitrila). Para o complexo Na[Eu(BTFA)₄], os comprimentos de onda de excitação em cada solvente foram $\lambda = 367$ nm (benzeno), $\lambda = 366$ nm (clorofórmio), $\lambda = 362$ nm (diclorometano), $\lambda = 367$ nm (acetona) e $\lambda = 369$ nm (acetonitrila). As curvas de decaimento do tempo de vida foram obtidas monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, sob excitação nos comprimentos de onda mencionados acima. Os valores de tempo de vida experimental (τ_{obs}) do nível 5D_0 foram determinados pelo ajuste das curvas de decaimento de luminescência.

Para automatizar esse processo empregamos o programa LUMPAC (DUTRA; BISPO; FREIRE, 2014) para processar e determinar com mais facilidade essas propriedades fotofísicas, com base nos espectros de emissão e nos valores de tempo de vida do estado 5D_0 , de acordo com as equações abaixo e conforme detalhado no artigo LUMPAC.

$$\phi_{int}^{Eu} = \eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} = \frac{k_{rad}}{k_{rad} + k_{nrad}} = \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}} \quad (12)$$

$$\tau_{obs} = \frac{1}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (13)$$

$$A_{rad} = K_{rad} = \frac{1}{\tau_{rad}} = A_{MD,0} \times n^3 \times \left(\frac{I_{tot}}{I_{MD}} \right) \quad (14)$$

4.3.6 Procedimentos computacionais

Para os cálculos computacionais, construímos todas as estruturas utilizando o software HyperChem.v8.03 para o design estrutural, que foram então otimizadas usando o software de química quântica MOPAC 2016 com o modelo RM1. As palavras-chave utilizadas para várias otimizações foram RM1 GNORM = 0.00 EF PRECISE XYZ CHARGE = -1 (quando aplicável) T = 10D AUX. Posteriormente, realizamos cálculos dos modos vibracionais para garantir que as

estruturas fossem verdadeiros mínimos locais, utilizando o mesmo modelo e software. As palavras-chave usadas nesta etapa foram RM1 THERMO FORCE PRECISE XYZ CHARGE = -1 T = 10D AUX. Todas as estruturas e poliedros de coordenação foram desenhados usando o software VESTA.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Influência de Pares de Íons na Estrutura e Luminescência de Complexos Aniônicos de Európio em Solução

Os compostos de íons Ln^{3+} apresentam uma complexidade intrínseca, com várias possibilidades de estruturas e combinações de ligantes. Desta forma, analisar a interação entre pares de íons em solução e seu impacto na estrutura de complexos iônicos de lantanídeos é crucial. A forma como essa interação ocorre pode exercer fortes influências nas propriedades fotofísicas e na estrutura do complexo. Compreender as adaptações na estrutura e simetria é, portanto, fundamental para elucidar seu possível impacto nas propriedades relevantes desses compostos, propriedades que justificam sua ampla gama de aplicações tecnológicas.

Nesta seção, investigaremos como a proximidade entre cátions e ânions, em solução, pode ser observada por meio de técnicas avançadas de RMN, medições fotofísicas e cálculos computacionais. Essa abordagem combinada tem o potencial de oferecer uma descrição mais detalhada das estruturas dos complexos de európio aniônico em diferentes solventes.

Primeiramente, na seção 5.1.1, sintetizamos dois complexos alvos: $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$ e $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$. Para fins de comparação, também sintetizamos o complexo $\text{Na}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$. Em seguida, nas seções 4.1.2 a 4.1.5, realizamos a análise de uma série de experimentos de RMN 1D e 2D desses complexos em solventes com diferentes constantes dielétricas: benzeno (0,0 D; $\epsilon_r = 2,27$), clorofórmio (1,04 D; $\epsilon_r = 4,81$), diclorometano (1,60 D; $\epsilon_r = 8,93$), acetona (2,88 D; $\epsilon_r = 20,7$) e acetonitrila (3,92 D; $\epsilon_r = 37,5$). Investigamos também a formação de pares de íons de contato (CIPs) e pares de íons separados por solvente (SSIPs) por

meio de experimentos de ROESY. Simultaneamente, na seção 4.1.5, analisamos as medidas de luminescência nessas soluções e elucidamos os seus espectros de emissão do íon Eu^{3+} .

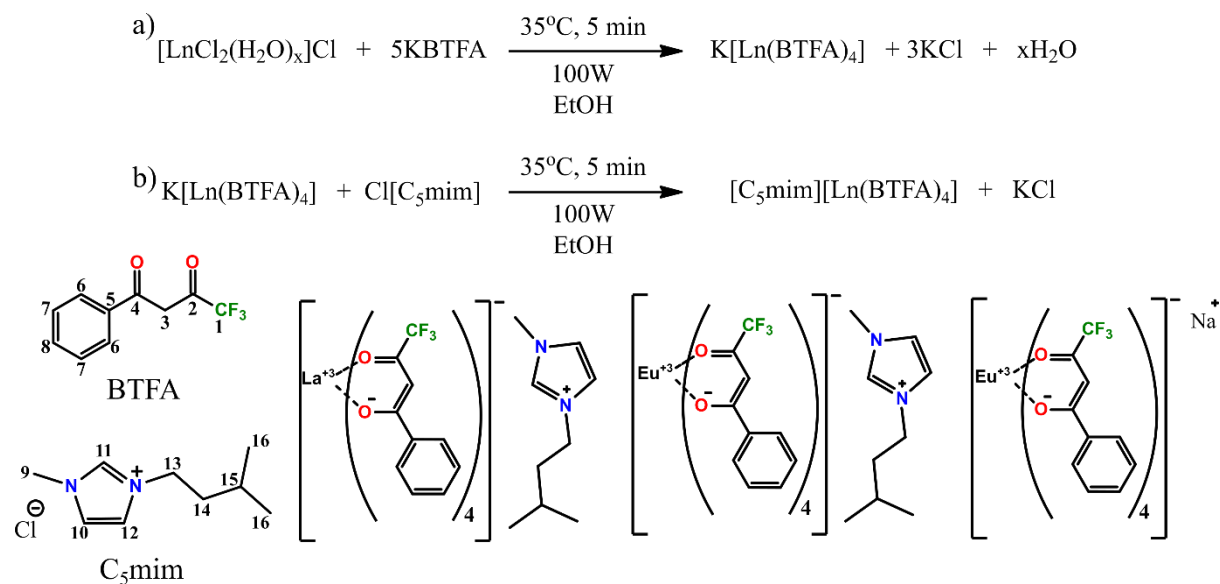
Finalmente, combinamos todos esses resultados e discutimos as implicações dos dados de RMN com as mudanças nas geometrias dos complexos a partir dos espectros de emissão do íon Eu^{3+} . A essa discussão, dos dados experimentais, nós refinamos com cálculos de mecânica quântica em que foram utilizados o modelo RM1 para lantanídeos e o software *Complex Build*. O conjunto de todos esses resultados se provou útil para desvendar as geometrias mais prováveis e como elas impactam a luminescência desses complexos de európio em solução.

5.1.1 Síntese dos complexos assistida por micro-ondas

A literatura relata sínteses de compostos similares aos nossos com tempos de reação que variam de 2 a 4 horas (BRUNO et al., 2009; GUIMARÃES et al., 2020; LEAL et al., 2017; YI et al., 2016; YI; WANG; CHEN, 2015). Inclusive, sínteses realizadas durante a noite (*overnight*) já foram relatadas (LUNSTROOT et al., 2010). Diante desse contexto, optamos por aprimorar a síntese assistida por micro-ondas de complexos *tetrakis*, previamente proposta por nosso grupo de pesquisa (MELO; CASTRO; GONÇALVES, 2019), para os nossos líquidos iônicos de complexos de lantanídeos. Desta forma, nosso objetivo principal consistiu em aumentar os rendimentos, reduzir os tempos de reação e aprimorar a pureza dos produtos.

As sínteses foram realizadas em um reator de micro-ondas conforme descrito na seção 4.1. Os compostos foram sintetizados em 10 minutos, a 35°C e 100W, conforme mostrado na equação química da Figura 11. Os compostos foram caracterizados por RMN de ^1H e de ^{13}C , infravermelho na região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , análise elementar e MALDI-TOF. Todos esses dados estão disponíveis na seção experimental 4.1.1, juntamente com os rendimentos e as condições de reação.

Figura 11 – Estruturas do ligante 4,4,4-trifluoro-1-fenilbutano-1,3-dione (BTFA) (a) e do líquido iônico utilizado cloreto de 1-metil-3-isopentil imidazólio utilizado (C_5mim), (b), com as marcações das posições atômicas de cada estrutura para fins de caracterização.



Fonte: O autor (2024).

A aplicação da nossa metodologia de síntese assistida por micro-ondas aos líquidos iônicos revelou-se mais simples e eficiente, resultando em bons rendimentos. Adicionalmente, os produtos sintetizados requereram apenas um único processo de purificação por cristalização. Os rendimentos de reações para os compostos $[C_5mim][La(BTFA)_4]$ e $[C_5mim][Eu(BTFA)_4]$, foram de 77% e 89%, respectivamente. Essas reações foram concluídas em 10 minutos, representando uma melhoria na velocidade de tempo de reação de 12 a 24 vezes em relação às sínteses convencionais previamente relatadas.

5.1.2 Atribuição e Análises dos Espectros de RMN 1H e de ^{13}C em diferentes solventes para o $[C_5mim][La(BTFA)_4]$

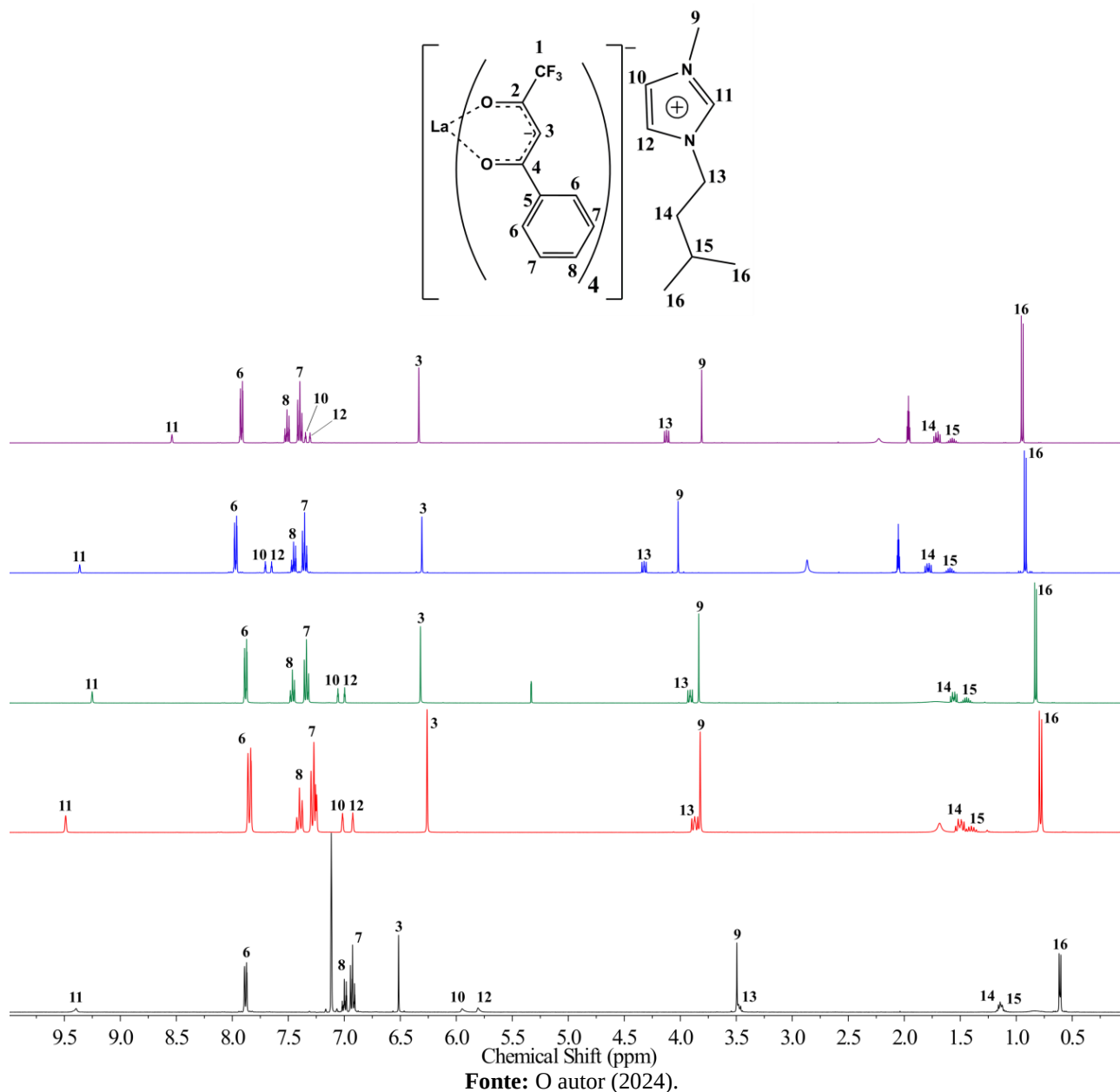
A maioria dos complexos de lantanídeos é paramagnética fornecendo um deslocamento químico adicional conhecido como *pseudocontact shift* (δ_{PC}), à exceção dos complexos de La^{3+} e

Lu^{3+} . Esse efeito é inversamente proporcional à distância entre o núcleo de interesse e o centro paramagnético, como já mencionado, sendo detalhadamente abordado no item 4.1.4 adiante.

Inicialmente, vamos direcionar nossa atenção ao complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$ (diamagnético), quando empregamos solventes deuterados, como benzeno, clorofórmio, diclorometano, acetona e acetonitrila para todos os experimentos de RMN (^1H e ^{13}C). Posteriormente, realizamos experimentos de RMN bidimensionais (COSY, ROESY e HSQC) para confirmar as atribuições de todos os deslocamentos químicos. Os valores dos deslocamentos químicos de ^1H e ^{13}C para cada posição podem ser verificados na Tabela , para cada um dos solventes utilizados. Todos esses espectros encontram-se no apêndice desta tese. As integrações das áreas dos sinais mostram uma proporção de 4:1, representando quatro ligantes BTFA para um contraíon $[\text{C}_5\text{mim}]$.

Na Figura 12, encontram-se os espectros de RMN de ^1H para o composto $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, em cada um dos solventes utilizados. É possível identificar duas regiões distintas de sinais correspondentes aos hidrogênios aromáticos (entre 9,5-5,5 ppm) e aos da cadeia alquílica do contraíon (entre 4,5-0,5 ppm). As atribuições completas dos sinais dos hidrogênios dos ligantes BTFA e $[\text{C}_5\text{mim}]^+$ foram confirmadas com a técnica COSY e ROESY. Para ilustrar melhor, fornecemos um exemplo de caracterização desse composto em clorofórmio-*d*. Um procedimento análogo de atribuição foi também realizado para esse composto nos outros solventes. Uma análise similar foi feita para o composto $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$.

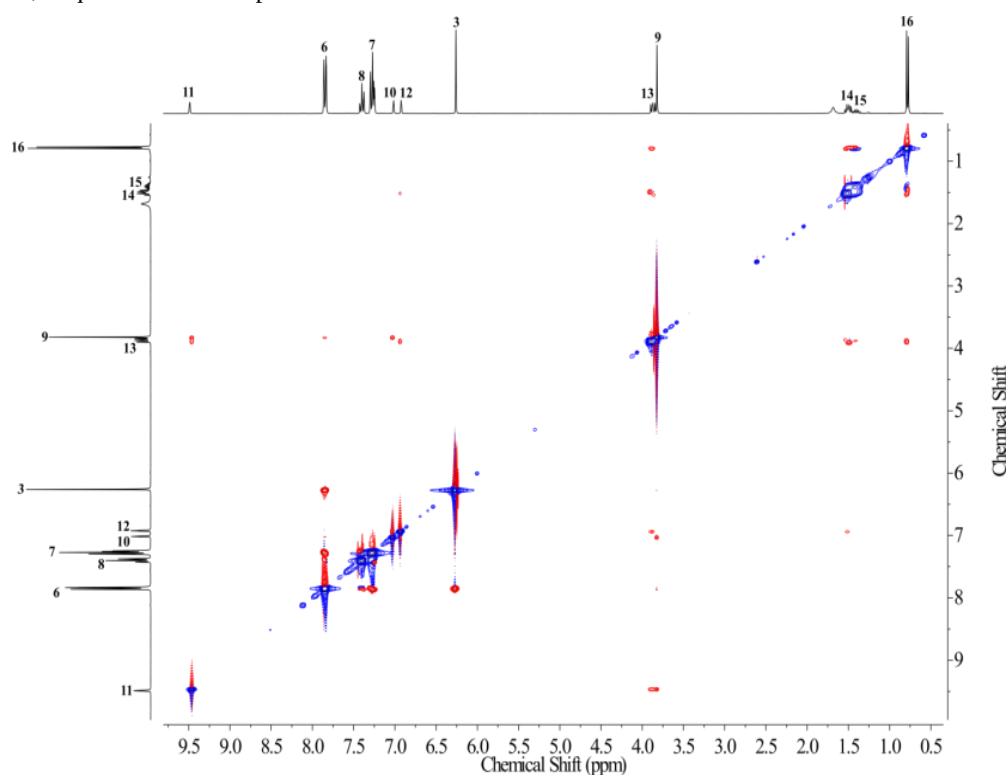
Figura 12 – Espectros de RMN de ^1H (400 MHz) do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$ em diferentes solventes. Benzeno (preto), clorofórmio (vermelho), diclorometano (verde), acetona (azul) e acetonitrila (violeta).



Inicialmente, analisamos o espectro de COSY (Figura 13, em clorofórmio- d), onde podemos observar um padrão de correlação na região de 7.90 – 7.30 ppm. Nesse espectro, os sinais na diagonal representam os sinais dos hidrogênios do espectro de ^1H e os sinais fora da diagonal representam a correlação entre os núcleos de hidrogênios próximos, em até quatro ligações de distância. Esses picos de cruzamentos entre os sinais 6, 8 e 7, o deslocamento químico, a

Analisando o contraíon $[C_5mim]^+$, no espectro de COSY (Figura 13), identificamos um conjunto de sinais de correlação em duas regiões distintas: (I) a parte aromática do anel imidazólio, entre δ 9.50 – δ 6.92 ppm, e (II) a parte da cadeia alquílica, entre δ 3.87 – δ 0.78 ppm. Esses sinais de cruzamento correspondem aos hidrogênios H-10, H-11, H-12 e H-9 (parte aromática); H-13, H-14, H-15 e H-16 (parte alquílica), respectivamente.

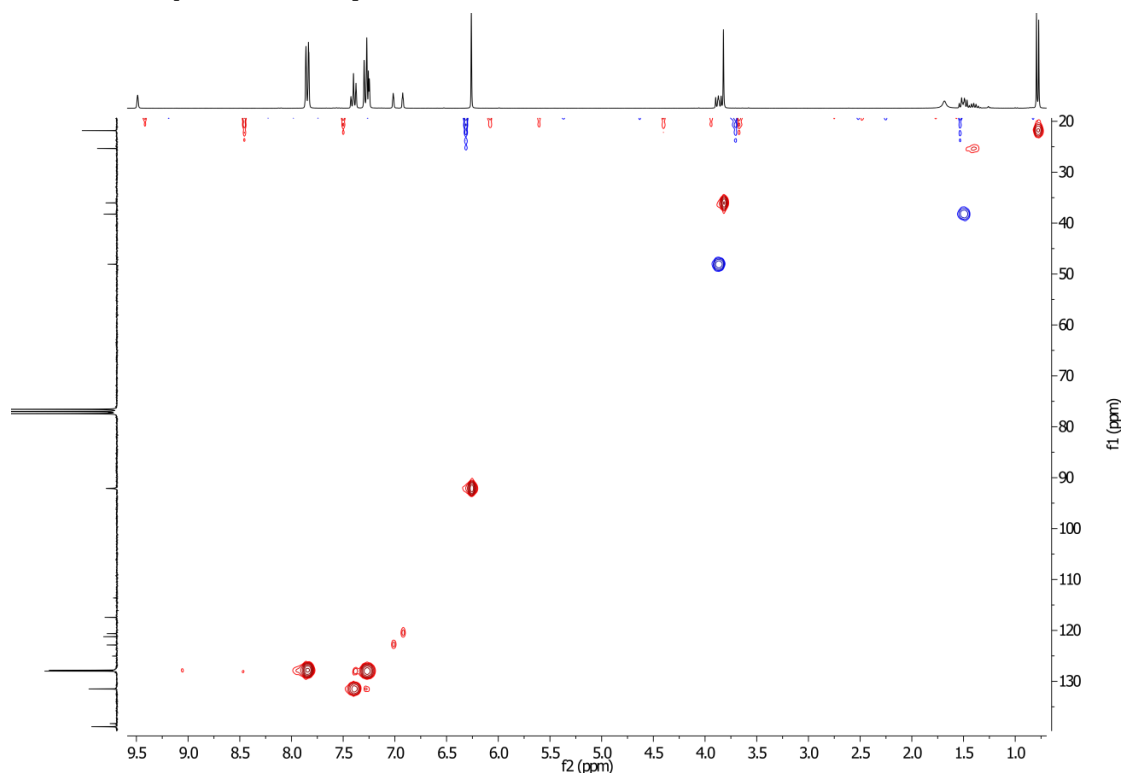
Figura 14 – Mapa de correlação do espectro ROESY de RMN 1H – 1H para o composto $[C_5mim][La(BTFA)_4]$ em clorofórmio-*d*, adquirido em um espectrômetro de 400 MHz.



Fonte: O autor (2024).

A confirmação dessas atribuições ocorreu por meio do espectro de ROESY, no qual observamos interações espaciais entre os hidrogênios aromáticos do anel imidazólio e a cadeia alquílica (sinais de correlação fora da diagonal principal), por exemplo, entre o H-11 e o H-13 e o H-12 e o H-14, conforme mostrado na Figura 14. Desta forma, conseguimos determinar toda a atribuição do espectro de RMN de 1H para o composto $[C_5mim][La(BTFA)_4]$ em clorofórmio-*d*.

Figura 15 – Mapa de correlação do espectro de RMN ^1H - ^{13}C HSQC editado, para o composto $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$ em clorofórmio- d , adquirido em um espectrômetro de 400 MHz.



Fonte: O autor (2024).

Com a atribuição completa dos sinais de hidrogênio, procedemos à identificação dos sinais de carbono no espectro de RMN de ^{13}C . Utilizamos os espectros de HSQC, nos quais os sinais de ^{13}C são associados aos sinais de ^1H . Este experimento é bem útil porque ele possui em sua sequência de pulso o artifício do experimento DEPT, permitindo a distinção entre carbonos CH_3 e CH (sinais vermelhos) e CH_2 (sinais azuis), conforme ilustrado na figura 15. Por exemplo, podemos observar dois sinais de correlação azul entre o hidrogênio na posição 13 (3,87 ppm) e 14 (1,50 ppm) e o carbono 13 (48,08 ppm) e 14 (38,23), respectivamente da cadeia alquílica do contraíon $[\text{C}_5\text{mim}]^+$. Também é possível observar todos os sinais de correlação vermelhos entre os hidrogênios dos ligantes BTFA e os carbonos correspondente na posição 3, 6, 7 e 8. Dessa maneira, concluímos a atribuição dos espectros de ^1H e ^{13}C para o composto $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$ em

clorofórmio-*d*. A tabela abaixo apresenta todos os deslocamentos químicos para o composto [C₅mim][La(BTFA)₄] em todos os solventes utilizados.

Tabela 5 – Valores experimentais de deslocamento químico (δ , ppm) obtidos para ¹H e ¹³C em diferentes solventes, para os ligantes BTFA e contraíon [C₅mim], referentes aos complexos com La³⁺.

Núcleo	Deslocamento Químico (ppm)									
	Benzeno- <i>d</i> ₆		Clorofórmio- <i>d</i>		Diclorometano- <i>d</i> ₂		Acetona- <i>d</i> ₆		Acetonitrila- <i>d</i> ₃	
	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C
1	--	120.80	--	119.53	--	119.96	--	119.42	--	120.35
2	--	170.90	--	170.12	--	170.90	--	170.16	--	171.20
3	6.56	92.99	6.26	92.10	6.32	92.65	6.31	90.38	6.33	90.03
4	--	189.27	--	188.44	--	188.90	--	186.94	--	188.82
5	--	139.69	--	138.89	--	139.37	--	139.58	--	140.14
6	7.93	128.39	7.85	128.20	7.88	128.29	7.96	127.51	7.91	128.46
7	6.97	128.41	7.27	127.81	7.34	128.71	7.35	127.89	7.40	129.24
8	7.04	132.05	7.40	131.49	7.46	132.30	7.45	131.20	7.51	132.66
9	3.54	36.31	3.82	36.30	3.89	36.65	4.02	35.58	3.81	36.76
10	5.99	122.95	7.10	122.80	7.06	123.63	7.65	123.56	7.31	123.13
11	9.44	138.81	9.50	138.26	9.25	138.17	9.36	137.00	8.54	136.97
12	5.85	120.59	6.92	120.49	7.00	121.65	7.70	122.18	7.35	122.18
13	3.52	48.33	3.87	48.08	3.91	48.84	4.32	47.84	4.12	48.89
14	1.19	37.71	1.50	38.23	1.56	38.65	1.78	38.29	1.71	39.26
15	1.19	25.84	1.40	25.33	1.44	25.96	1.59	25.13	1.57	26.07
16	0.64	22.27	0.78	21.82	0.83	22.20	0.91	21.42	0.95	22.28

Fonte: O autor (2024).

Com a atribuição concluída dos sinais de ¹H e ¹³C para o líquido iônico [C₅mim][La(BTFA)₄], agora podemos analisar o conjunto de dados obtidos em diferentes solventes (benzeno, clorofórmio, diclorometano, acetona e acetonitrila).

A Figura 12 e a Tabela evidenciam que não há diferenças significativas entre as larguras das janelas espectrais, que são aproximadamente 9.0 ppm. Este dado é particularmente relevante, dado que se trata de um lantanídeo diamagnético, aspecto que será abordado para o composto contendo o íon Eu³⁺ na seção 5.1.3. Contudo, observamos variações nos deslocamentos químicos dos hidrogênios do cátion [C₅mim]⁺. Essas variações são mais pronunciadas ao aumentar a

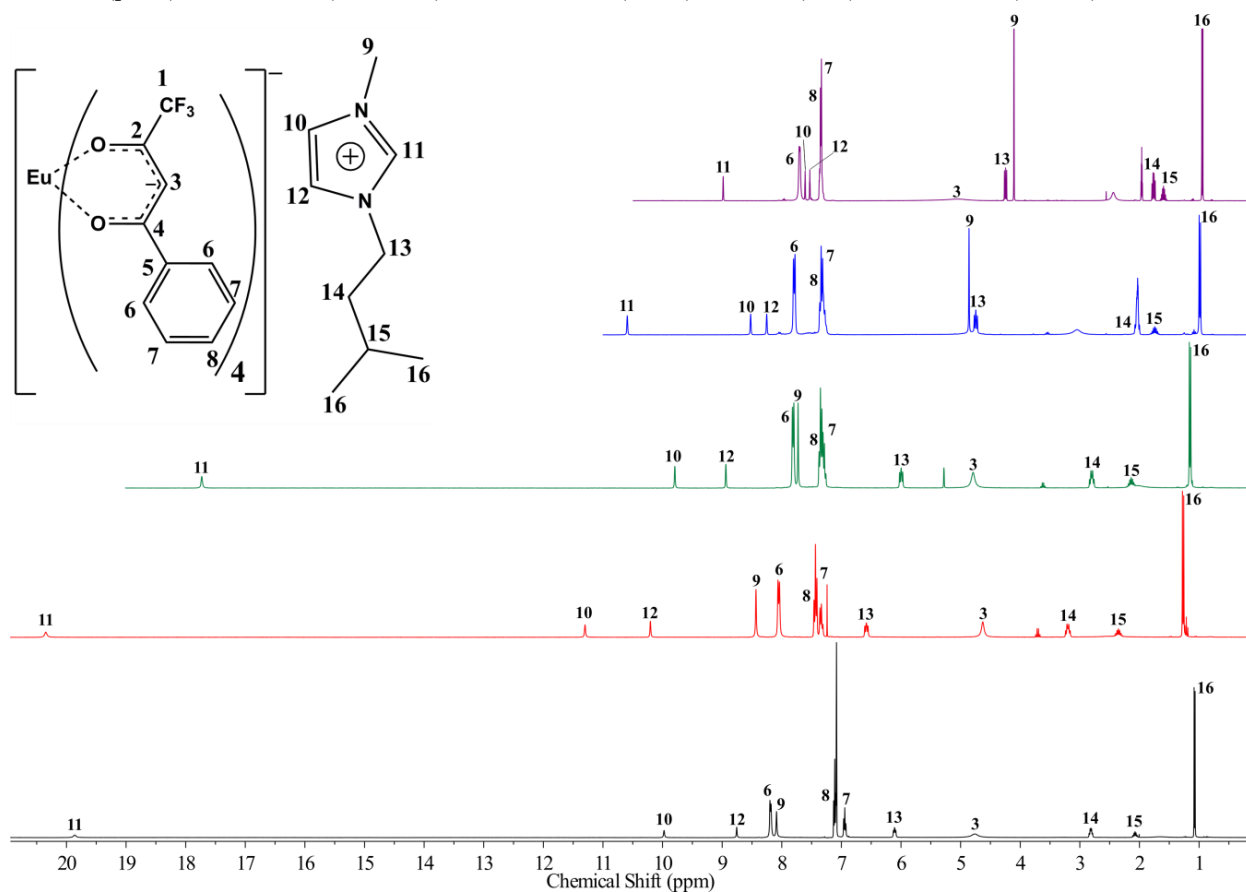
polaridade do solvente em relação a um solvente menos polar. Notamos variações de até 1 ppm para os H-10, H-11 e H-12 ao trocar de benzeno para acetonitrila. Em relação aos hidrogênios da cadeia alquílica do $[\text{C}_5\text{mim}]^+$, também é possível observar que os sinais se afastam em até 0,5 ppm à medida que aumenta a polaridade do solvente. Na Figura 12, observamos mudanças semelhantes para os hidrogênios dos ligantes BTFA, sendo estas de no máximo 0.5 ppm para os hidrogênios aromáticos. Quanto aos espectros de RMN de ^{13}C , não foram observadas mudanças significativas.

As mudanças observadas nos espectros de ^1H , tanto no cátion quanto no ânion desse composto diamagnético, sugerem possíveis alterações nas distâncias espaciais desse par iônico. Isso pode resultar em uma modificação na posição do contraíon $[\text{C}_5\text{mim}]^+$ e pequenas variações na geometria do complexo $[\text{La}(\text{BTFA})_4]^-$ ao aumentar a polaridade do solvente. Nossa hipótese é que em solventes menos polares, o par iônico pode se encontrar mais próximo, uma vez que os íons que os constituem estariam menos solvatados. Abordaremos esse ponto nas seções 5.1.4 e 5.1.5.

5.1.3 Atribuição e Análises dos Espectros de RMN ^1H e de ^{13}C em diferentes solventes para o $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$

A atribuição dos espectros de ^1H e ^{13}C para o composto contendo o íon Eu^{3+} (paramagnético) seguiu o mesmo procedimento adotado para o composto com o íon La^{3+} . Na Figura 16, é possível visualizar todos os espectros de ^1H para cada um dos solventes estudados. Os valores dos deslocamentos químicos para ambos os núcleos analisados em diferentes solventes encontram-se na Tabela . A seguir, destacamos dois pontos importantes provenientes dessas atribuições.

Figura 16 – Espectros de RMN de ^1H (400 MHz) do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em diferentes solventes. Benzeno (preto), clorofórmio (vermelho), diclorometano (verde), acetona (azul) e acetonitrila (violeta).



Fonte: O autor (2024).

Inicialmente, observamos a ausência do sinal de H-3, do BTFA, nos espectros de RMN de ^1H quando o solvente foi acetona- d_6 . Essa ausência do sinal pode ser atribuída, provavelmente, ao mecanismo de relaxação paramagnética entre esse hidrogênio e os elétrons desemparelhados do íon Eu^{3+} (espectro azul na Figura 16), que resulta no aumento do tempo relaxação T_2 . Ademais, o tempo de relaxação pode estar sendo afetado pela taxa de conversão dos isômeros fluxionais, ou seja, a interconversão de estruturas em solução. Além disso, o afastamento do contraíon $[\text{C}_5\text{mim}]^+$ contribui para um menor impedimento estérico do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]^-$. Portanto, a elevada taxa de relaxação do H-3 ocorre devido tanto ao centro paramagnético quanto a fatores estruturais, justificando a dificuldade em detectar o sinal H-3.

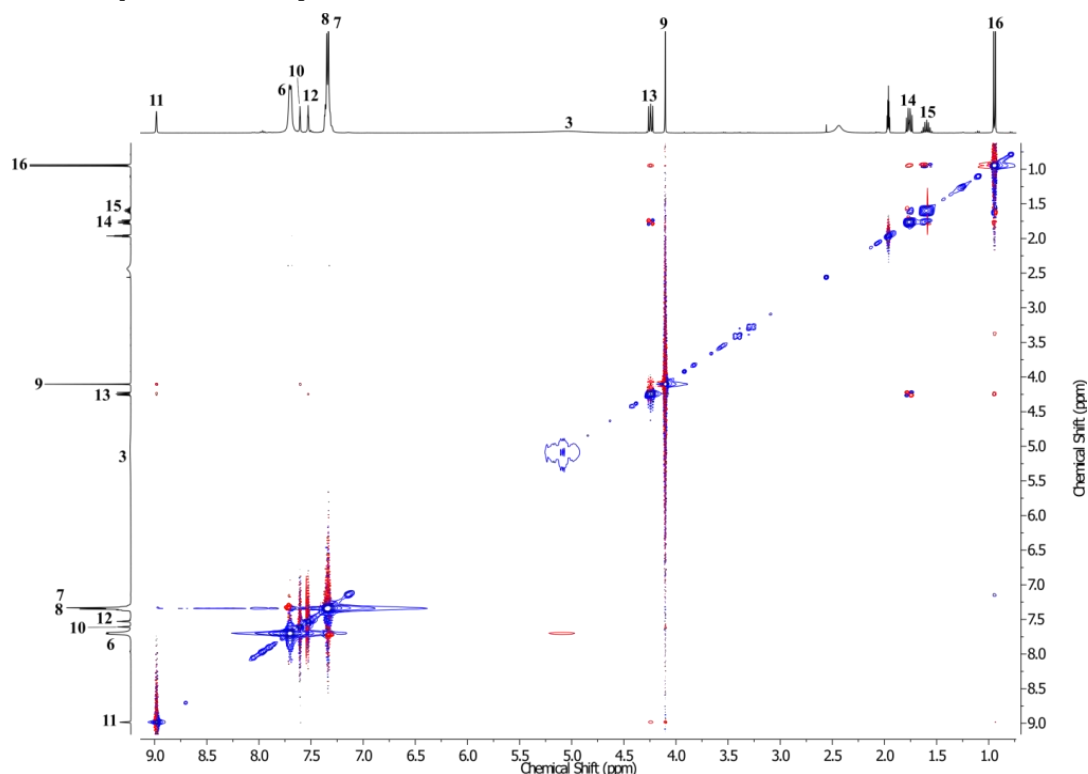
Tabela 6 – Valores experimentais de deslocamento químico (δ , ppm) obtidos para ^1H e ^{13}C em diferentes solventes, para os ligantes BTFA e contraíon $[\text{C}_5\text{mim}]^+$, referentes ao complexo líquido iônico com Eu^{3+} .

Núcleo	Deslocamento Químico (ppm)									
	Benzeno- d_6 $\epsilon_r = 2.274$		Clorofórmio- d $\epsilon_r = 4.89$		Diclorometano- d_2 $\epsilon_r = 9.02$		Acetona- d_6 $\epsilon_r = 21.36$		Acetonitrila- d_3 $\epsilon_r = 35.94$	
	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
1	--		--	61.48	--		--		--	
2	--	163,66	--	163.36	--	165,06	--	177.88	--	164.11
3	4.84	64.71	4.63	64.53	4.85	65.58	--	--	5.01	35.53
4	--	181,40	--	180.45	--	181,36	--	163.03	--	179.29
5	--		--	143.70	--		--		--	
6	8.26	127.13	8.07	127.01	7.85	127.38	7.80	126.50	7.69	126.31
7	7.19	125.97	7.43	126.06	7.40	133.57	7.35	125.95	7.33	126.64
8	7.02	132.71	7.36	132.96	7.33	126.70	7.33	132.54	7.31	132.43
9	8.16	40.06	8.45	40.66	7.77	40.30	4.87	36.38	4.08	36.10
10	10.04	126.15	11.31	126.96	9.83	126.37	8.53	124.34	7.58	123.83
11	19.00		20.34	137.10	17.74		10.59		8.96	
12	8.53	123.25	10.22	124.22	8.98	123.95	8.26	122.55	7.51	122.26
13	6.19	50.30	6.61	50.83	6.05	51.03	4.76	48.29	4.22	48.00
14	2.90	39.82	3.23	40.10	2.88	40.30	2.05	38.80	1.74	38.33
15	2.16	26.17	2.39	26.39	2.21	26.76	1.77	25.29	1.57	25.15
16	1.17	22.20	1.31	22.90	1.21	22.71	1.00	21.50	0.92	21.29

Fonte: O autor (2024).

Em acetonitrila- d_3 (espectro violeta, Figura 16), o sinal do H-3 tornou-se tão alargado que se confunde com a linha de base. Sua atribuição foi confirmada pelo experimento ROESY, revelando uma correlação espacial (sinal em vermelho fora da diagonal principal) entre o H-3 e o H-6 do BTFA, conforme destacado na Figura 17.

Figura 17 – Mapa de correlação do espectro ROESY de RMN ^1H - ^1H para o composto $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em acetonitrila- d_3 , adquirido em um espectrofotômetro de 400 MHz.



Fonte: O autor (2024).

Com todos os sinais de ^1H e ^{13}C atribuídos, podemos agora analisar o conjunto de dados em todos os solventes. É relevante ressaltar que as mudanças nos deslocamentos químicos são dominadas pelo efeito de *pseudocontact shift* (δ_{PCs}) do íon Eu^{3+} , resultando em um aumento na largura da janela espectral e no alargamento de alguns sinais nos espectros de ^1H .

Na Figura 16, podemos observar que esses efeitos se tornam evidentes nos solventes apolares, como benzeno (preto), clorofórmio (vermelho) e diclorometano (verde). Em clorofórmio,

por exemplo, a comparação do tamanho da janela espectral entre $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$ e $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ mostra um aumento de ~ 9 ppm para ~ 20 ppm, respectivamente. Esse aumento da janela espectral, principalmente para o contraíon $[\text{C}_5\text{mim}]^+$, sugere uma aproximação do par iônico em solução nos solventes apolares, pois a interação dipolar (espacial) entre os núcleos e os elétrons desemparelhados do íon Eu^{3+} é de natureza geométrica, como mencionado anteriormente. Podemos verificar isso observando os deslocamentos químicos dos hidrogênios 10, 11 e 12 referentes ao contraíon $[\text{C}_5\text{mim}]^+$.

Os espectros do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em benzeno- d_6 (preto), clorofórmio- d (vermelho) ou diclorometano- d_2 (verde), na Figura 16, indicam que os sinais de H-9, H-10, H-11, H-12 e H-13 do contraíon $[\text{C}_5\text{mim}]^+$ estão mais desblindados quando comparados ao restante da cadeia alquílica (hidrogênios 14, 15, 16). Por exemplo, observamos variações expressivas no deslocamento químico para H-11 de: δ 19 ppm (benzeno- d_6), δ 20 ppm (clorofórmio- d) e δ 17 ppm (diclorometano- d_2). Além disso, para um mesmo solvente, o sinal do H-11 apresenta um alargamento significativo em comparação com o sinal do H-11 no composto com o íon La^{3+} (diamagnético). Outro sinal bastante afetado do $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ é o do H-9. O deslocamento químico do grupo metila H-9 varia de δ 4,00 ppm em acetonitrila- d_3 para δ 8,4 ppm em clorofórmio- d (ver Tabela 1 e Figura 16). Ao compararmos esse mesmo sinal com o composto $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, em clorofórmio, a diferença de deslocamento químico é de 4,56 ppm. Por meio desses dados podemos inferir que a porção polar do imidazólio fica mais próxima do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]^-$ nesses solventes apolares e mais distante nos solventes polares.

Por outro lado, ao utilizar acetona- d_6 e acetonitrila- d_3 como solventes para o $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, observamos uma redução na janela espectral nos espectros de ^1H tornando-se mais estreita e semelhante às janelas espectrais exibidas pelo complexo diamagnético

[C₅mim][La(BTFA)₄] (Figura 12). Essas mudanças foram mais significativas nos sinais do [C₅mim]⁺ nos hidrogênios 10, 11 e 12 (Figura 16, espectros azul e violeta) variando de ~20 ppm (apolares) para ~10 ppm (polares). Essa semelhança aponta para uma melhor solvatação dos íons pelos solventes polares, resultando em um aumento na distância entre os pares iônicos em solução.

Com relação aos sinais de ¹H dos ligantes BTFA, observamos que, quando o composto está dissolvido em acetona-*d*₆ ou acetonitrila-*d*₃, ocorre uma sobreposição dos sinais H-7 e H-8, juntamente com a aproximação do sinal H-6. Isso pode indicar que o afastamento do par iônico em solventes polares pode influenciar no aumento da cinética de conversão dos isômeros fluxionais.

Uma outra abordagem importante são os dados de *pseudocontact* e os dados de ROESY. Quando combinados, esses métodos oferecem uma compreensão das preferências conformacionais médias do par de íons no líquido iônico em diferentes soluções. Os deslocamentos químicos de *pseudocontact* fornecem informações sobre a interação entre os átomos (ligantes e contraíon) e o íon európio, enquanto os sinais de correlação nos espectros ROESY podem elucidar as interações entre pares de átomos de hidrogênio. Analisaremos esses efeitos nas seções subsequentes 4.1.4 e 4.1.5.

5.1.4 Análise por Pseudocontact Shift em Diferentes Solventes

A base para uma análise detalhada de RMN paramagnética é a atribuição inequívoca de todos os sinais de ressonância, como realizado nas seções anteriores, para os compostos contendo os íons La^{3+} e Eu^{3+} . Os *pseudoscontact shift* (δ_{PCs}) são calculados a partir desses dois compostos isoestruturais, comparando-se os deslocamentos químicos do composto diamagnético (La^{3+}) e do paramagnético (Eu^{3+}), conforme a Eq. 9, ambos dissolvidos no mesmo tipo de solvente. Esse procedimento é executado para eliminar qualquer efeito proveniente do solvente. Como já mencionado, para os núcleos em análise, os δ_{PCs} são responsáveis pela maior contribuição para os deslocamentos químicos observados em compostos paramagnéticos. Na Tabela 5, encontram-se todos os δ_{PCs} calculados para o complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ nos cinco solventes utilizados.

$$\delta_{\text{PCs}} \cong \delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{dia}} \quad (9)$$

Os valores mais expressivos de δ_{PCs} nos ligantes BTFA foram registrados para o H-3 em todos os solventes, evidenciando, por exemplo, $\delta_{\text{PCs}} = -1,72$ ppm em benzeno- d_6 e $-1,32$ ppm em acetonitrila- d_3 . Esses valores δ_{PCs} são esperados já que o ligantes BTFA encontra-se fixo (coordenados ao íon Eu^{3+}) não podendo se distanciar do mesmo, mas apenas trocar de posição entre eles.

Em relação ao contra-íon $[\text{C}_5\text{mim}]^+$, destacam-se os maiores δ_{PCs} nos hidrogênios do anel imidazólio (H-10, H-11, H-12), assim como nos grupos metila (H-9) e metileno (H-13) adjacentes ao anel. Por exemplo, os δ_{PCs} para H-11 são $\delta_{\text{PCs}} = 9,56$ ppm (benzeno- d_6), $\delta_{\text{PCs}} = 10,84$ ppm (clorofórmio- d) e $\delta_{\text{PCs}} = 8,49$ ppm (diclorometano- d_2). Nos solventes polares, acetona- d_6 e acetonitrila- d_3 , observou-se uma considerável redução nos δ_{PCs} de H-11, sendo 1,23 e 0,42, respectivamente. Quanto aos hidrogênios H-14, H-15 e H-16, para os solventes apolares, os valores

de δ_{PCs} são menores, variando de 1,73 ppm a 0,38 ppm, conforme apresentado na Tabela . Observa-se que o núcleo mais afetado foi o H-14, enquanto o H-16 foi o menos impactado. Além disso, as variações nos δ_{PCs} da cadeia alquílica foram mais moderadas em acetona e acetonitrila, situando-se em uma faixa de 0,44 ppm para H-13 (acetona) a -0,03 ppm para o H-16, o menos afetado em acetonitrila.

Tabela 7 – Valores experimentais de *pseudocontact shift* de 1H e ^{13}C para o complexo paramagnético $[C_5mim][Eu(BTFA)_4]$

Posição	Solventes δ_{PCs} (ppm)									
	Benzeno- d_6		Clorofórmio- d		Diclorometano- d_2		Acetona- d_6		Acetonitrila- d_3	
	1H	^{13}C	1H	^{13}C	1H	^{13}C	1H	^{13}C	1H	^{13}C
1	--	--	--	-58.05	--	--	--	--	--	--
2	--	-7.24	--	-6.76	--	-5.84	--	7.13	--	-7.09
3	-1.72	-28.28	-1.63	-27.57	-1.47	-27.07	--	--	-1.32	--
4	--	-7.87	--	-7.99	--	-7.52	--	-9.06	--	-9.53
5	--	--	--	4.81	--	--	--	--	--	--
6	0.33	-1.26	0.22	-1.19	-0.03	-0.91	-0.16	-1.01	-0.22	-2.15
7	0.22	-2.44	0.16	-1.75	0.06	4.86	0	-1.94	-0.07	-2.60
8	-0.02	0.66	-0.04	1.47	-0.13	-5.60	-0.12	-1.34	-0.20	-0.23
9	4.62	3.75	4.63	4.36	3.88	3.65	0.85	0.8	0.27	-0.66
10	4.05	3.20	4.21	4.16	2.77	2.74	0.88	0.78	0.27	0.70
11	9.56	--	10.84	-1.16	8.49	--	1.23	--	0.42	--
12	2.68	2.66	3.3	3.73	1.98	2.30	0.56	0.37	0.16	0.08
13	2.67	1.97	2.74	2.75	2.14	2.19	0.44	0.45	0.10	-0.89
14	1.71	2.11	1.73	1.87	1.32	1.65	0.27	0.51	0.03	-0.93
15	0.97	0.33	0.99	1.06	0.77	0.80	0.18	0.16	0	-0.92
16	0.53	-0.07	0.53	1.08	0.38	0.51	0.09	0.08	-0.03	-0.99

Fonte: O autor (2024).

Também realizamos o cálculo dos δ_{PCs} para os espectros de RMN de ^{13}C . Os valores mais expressivos foram registrados na posição C-3 do complexo $[Eu(BTFA)_4]$: $\delta_{PCs} = -28,28$ ppm (benzeno- d_6), $\delta_{PCs} = -27,57$ ppm (clorofórmio- d) e $\delta_{PCs} = -27,07$ ppm (diclorometano- d_2). Quanto ao contraíon $[C_5mim]^+$, os valores variaram entre $\delta_{PCs} = 4,36$ ppm para C-9 (clorofórmio) e a $\delta_{PCs} = -0,99$ ppm para C-16 (acetonitrila).

Analisando os espectros de RMN de 1H do composto de Eu^{3+} na Figura 16, notamos que, quando dissolvido em acetonitrila- d_3 ou em acetona- d_6 , os sinais e deslocamentos químicos dos hidrogênios do $[C_5mim]^+$ assemelham-se consideravelmente ao composto diamagnético com La^{3+}

(Figura 12). Em resumo, δ_{PCs} menores foram observados em soluções de solventes polares, conforme indicado pelos experimentos nesses solventes - sugerindo um aumento na distância entre os íons dos pares iônicos.

Em outras palavras, à medida que a distância aumenta (r^{-3}), observamos uma diminuição no valor dos δ_{PCs} , indicando que o ambiente químico do cátion $[C_5mim]^+$ praticamente não sofre influência do efeito paramagnético do íon Eu^{3+} . Nesse cenário, o cátion se comporta, nos solventes polares, como um íon totalmente solvatado e isolado do seu contraíon $[Eu(BTFA)_4]^-$, adquirindo deslocamentos químicos da ordem de um composto diamagnético. Por outro lado, quando o cátion $[C_5mim]^+$ está próximo do $[Eu(BTFA)_4]^-$ os valores dos δ_{PCs} aumentam, devido a uma menor distância (r^{-3}) dos íons em solução.

Agora que estabelecemos a existência de uma proximidade relativa entre o anel imidazólio e o íon európio em solventes não polares, prosseguiremos nossa investigação. Utilizaremos experimentos ROESY para explorar mais detalhadamente o arranjo espacial desses pares iônicos, revelado por meio das interações diretas entre os núcleos de hidrogênio em cada uma das espécies iônicas.

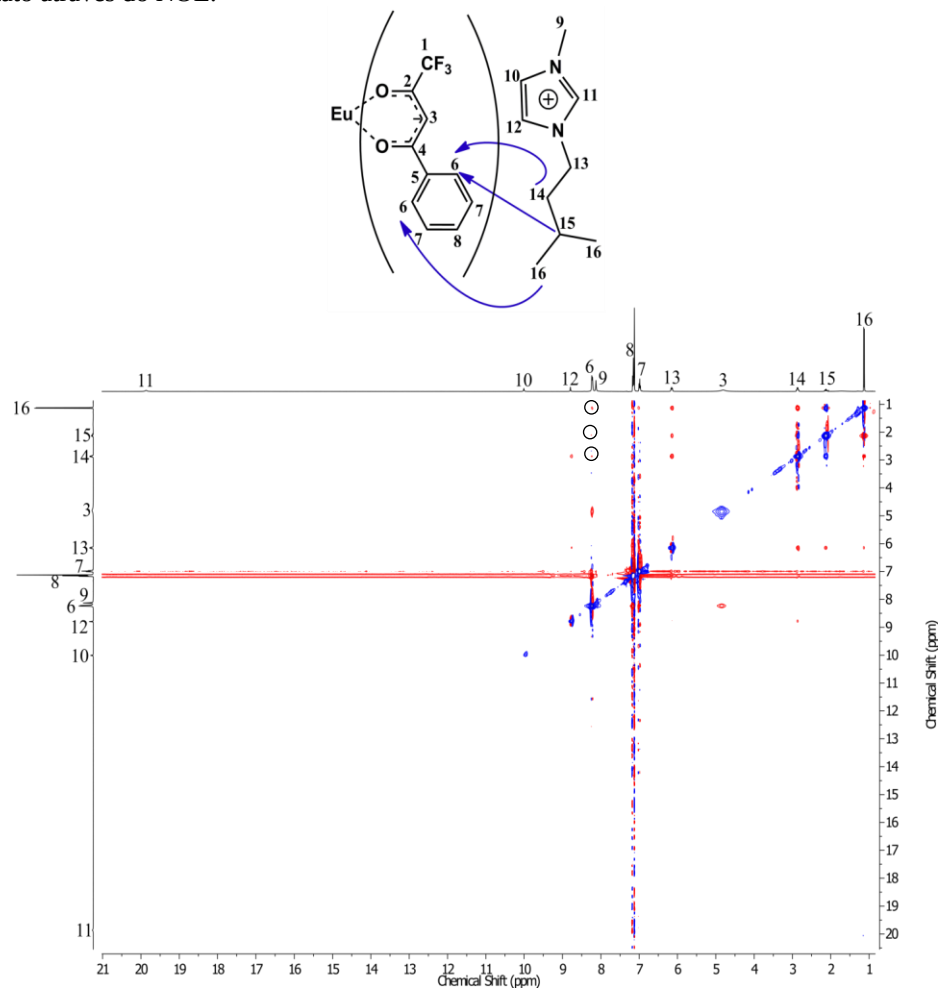
5.1.5 Formação de pares de íons de contato (CIP) e pares de íons separados por solvente (SSIP) por análise de ROESY

A ressonância magnética nuclear bidimensional (RMN-2D) com íons paramagnéticos é desafiadora. No entanto, é amplamente reconhecida como uma valiosa fonte de informações estruturais. Dessa forma, realizamos experimentos ROESY para os compostos $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ e $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$ em todos os cinco solventes utilizados.

O efeito do acoplamento dipolar, avaliado por meio do efeito nuclear Overhauser (NOE), ocorre em distâncias (r) de até 5 Å entre os spins nucleares, seguindo uma diminuição proporcional a r^{-6} (GIL; NAVARRO-VÁZQUEZ, 2016). Ou seja, a correlação observada agora ocorre entre núcleos de hidrogênio próximos, não mais entre os spins dos elétrons desemparelhados e os spins nucleares. O efeito NOE é amplamente empregado e facilita a identificação de interações de contato entre pares iônicos de líquidos iônicos comuns (BANKMANN; GIERNOTH, 2007; CONSORTI et al., 2005; STASSEN et al., 2015; ZHAO et al., 2009).

Na Figura 18, quando utilizamos benzeno- d_6 , observamos picos cruzados no espectro ROESY entre os hidrogênios H-16, H-15 e H-14 do cátion imidazólio e os hidrogênios H-6 e H-8 aromáticos dos ligantes BTFA. O espectro de ROESY do $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, em clorofórmio- d , indica a presença de pares de íons de contato (CIP), por meio da correlação entre os sinais do H-6 do BTFA com os sinais dos H-16 e H-14 do $[\text{C}_5\text{mim}]$, (Figura 19). Em diclorometano, as correlações foram detectadas entre H-16 com H-6, H-7 e H-8 (Figura 20a). Essas correlações de picos cruzados entre os hidrogênios do ânion $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]^-$ e os do cátion $[\text{C}_5\text{mim}]^+$ sugerem a presença de CIP nesses solventes.

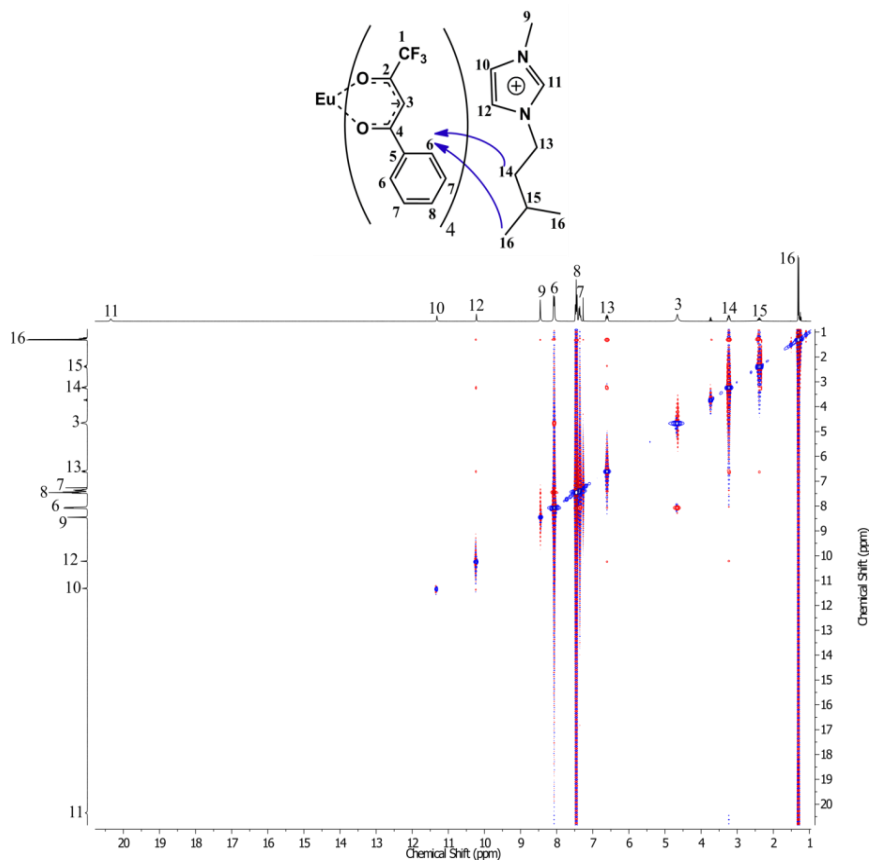
Figura 18 — Espectro ROESY ^1H - ^1H do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em benzeno- d_6 . Efeito observado do par iônico de contato através do NOE.



Fonte: Autoria própria (2019).

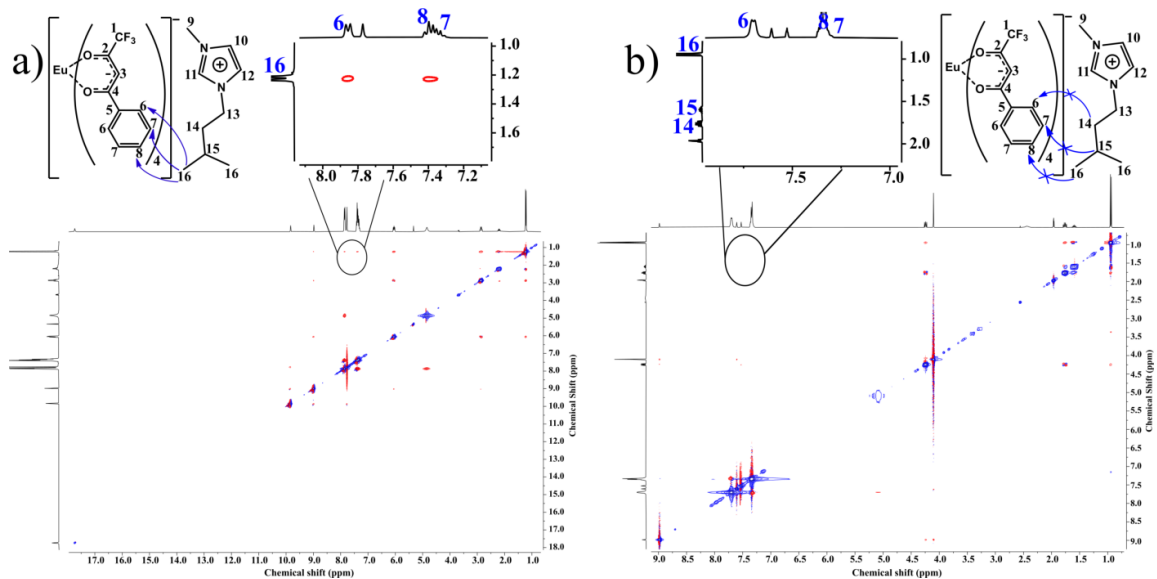
Por outro lado, ao utilizarmos os solventes de alta constante dielétrica, acetona- d_6 ou acetonitrila- d_3 , não foram identificados picos cruzados entre os hidrogênios do ânion e do cátion. A Figura 20 apresenta uma comparação entre os espectros obtidos em diclorometano e acetonitrila para o composto $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$. Nas Figuras 20a e 20b, observa-se que, na mesma região de ampliação dos espectros, os sinais de correlação são evidentes entre os hidrogênios do cátion e do ânion no solvente diclorometano, ao passo que tais sinais não são observados em acetonitrila.

Figura 19 – Espectro ROESY ^1H - ^1H do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em clorofórmio- d . Efeito observado do par iônico de contato através do NOE.



Fonte: O autor (2024)

Figura 20 – Comparação dos espectros de RMN 2D ROESY do $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ para os solventes deuterados diclorometano (20a) e acetonitrila (20b).



Fonte: O autor (2024)

Esses resultados reforçam que, apenas nos solventes apolares, o cátion imidazólio fica mais próximo do complexo de Eu^{3+} . Além disso, a cadeia alquílica do cátion $[\text{C}_5\text{mim}]^+$ está posicionada próxima aos anéis aromáticos dos ligantes BTFA, conforme sugerido pelos sinais de cruzamento observados.

Ademais, as interações de *CIP*, do composto de Eu^{3+} para o solvente diclorometano- d_2 (Figura 20a) também são diferentes das encontradas em benzeno- d_6 e clorofórmio- d . Podem ser observadas interações *CIP* entre os hidrogênios H-6 e H-7 e/ou H-8 do BTFA com os H-16 do $[\text{C}_5\text{mim}]^+$. Este padrão pode indicar que, no diclorometano- d_2 , devido ao seu momento de dipolo intermediário, o $[\text{C}_5\text{mim}]^+$ possivelmente inicia um distanciamento do complexo. Ao se comparar os espectros ROESY para os dois líquidos iônicos, $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$ e $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, em cada um dos cinco solventes, é possível observar sinais de correlação equivalentes. Esse dado sugere que ambos os complexos exibem configurações de proximidade análogas em cada um dos dois conjuntos, tanto em solventes apolares quanto em polares.

Compostos similares aos examinados neste trabalho já foram sintetizados por metodologias convencionais e tiveram suas estruturas cristalográficas de raios X determinadas (GOOSSENS et al., 2016; LUNSTROOT et al., 2009; NOCKEMANN et al., 2005). Essas análises estruturais revelam que, no estado sólido, os hidrogênios do anel imidazólio do contraíon encontram-se próximos aos complexos nos cristais, tendo sido possível considerar a formação de ligações de hidrogênio com os oxigênios dos β -dicetonatos. Além disso, empilhamento π - π em estruturas de raios-X entre os cátions imidazólio e os complexos também foram relatadas (BRUNO et al., 2009).

Certamente, as estruturas cristalográficas nem sempre são compatíveis com os resultados espectroscópicos obtidos em solução para tais compostos. Dessa forma, a hipótese de que as

estruturas permaneceriam inalteradas após a solvatação não é adequada, especialmente considerando a ausência de observação de ligações de hidrogênio ou empilhamento π - π nos experimentos em solução. Essa discrepância pode ser atribuída à dinâmica das mudanças estruturais induzidas pela solvatação. Essas mudanças ocorrem e são esperadas, especialmente em função do grande número de diferentes estereoisômeros (SILVA; LINS; SIMAS, 2018) que esses complexos aniônicos poderiam adotar para melhor se ajustar ao ambiente. Esse ajuste, sobretudo, ocorre em resposta à mudança nas distâncias dos íons em solução provocadas pela polaridade dos diversos solventes utilizados.

5.1.6 Propriedades Fotofísicas dos Complexos Aniônicos de Európio $[C_5mim][Eu(BTFA)_4]$ e $Na[Eu(BTFA)_4]$

Nosso objetivo agora consiste em investigar a relevância da distância entre os contraíons dos complexos de európio nas propriedades de luminescência, assim como nas possíveis reorganizações estruturais destes complexos, evidenciadas nos seus espectros de emissão.

Inicialmente, a análise dos espectros de emissão revelou diferenças decorrentes dos cinco solventes utilizados, principalmente nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, e nas eficiências quânticas dos complexos em solução. Com isso, comparamos os resultados de *CIP* e *SSIP* obtidos por RMN com os dados luminescência (conforme Tabela).

Para o complexo $[C_5mim][Eu(BTFA)_4]$, destacado na Tabela 6, e para o $Na[Eu(BTFA)_4]$, apresentado na Tabela 7, as eficiências quânticas (η) mais significativas situaram-se na faixa de 44% a 55%, com uma média de 51% em solventes apolares (baixa constante dielétrica), como benzeno, clorofórmio e diclorometano. Devemos destacar que, nesses solventes, foram detectadas as menores distâncias entre os íons do composto $[C_5mim][Eu(BTFA)_4]$, evidenciadas pelos maiores valores de δ_{PC} e pelos sinais de *NOE*, conforme ilustrado também na Tabela .

Por outro lado, para o composto $[C_5mim][Eu(BTFA)_4]$, nas soluções de solventes polares e (elevadas constantes dielétricas), como acetona e acetonitrila, obtivemos uma média de 40% de eficiência quântica. Estes resultados correspondem às soluções em que observamos os menores valores de δ_{PC} , além de não detectarmos sinais *NOE*, indicando uma significativa separação entre os íons. Assim, ao realizar a transição de solventes apolares para polares, a eficiência quântica foi reduzida, em média, em 22% (ver Tabela). Com relação às taxas de A_{rad} , a mudança de solventes

apolares para polares resultou numa redução média de 29% para o $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ e de 12% para o $\text{Na}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$.

As reduções tanto na eficiência quântica quanto nas taxas de A_{rad} em solventes polares indicam que as transições $f-f$ tornaram-se mais proibidas, o que é uma consequência do aumento da simetria do campo de ligante ao redor do íon európio. O *SSIP* detectado em solventes polares sugere que o cátion está mais distante do complexo aniônico do que em solventes apolares. Isso resulta em um campo ligante ao redor do íon Eu^{3+} com uma configuração de maior simetria, tornando, assim, a luminescência mais proibida.

Por outro lado, em solventes apolares, a detecção do *CIP* sugere que o cátion está mais próximo do complexo aniônico em comparação com os solventes polares. Isso induz o campo ligante ao redor do íon Eu^{3+} para uma configuração menos simétrica, resultando na intensificação da luminescência por meio do aumento da média de eficiência quântica e das taxas de A_{rad} .

Tabela 8 – Propriedades de luminescência para o complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ e respectivos dados de RMN, grupo pontual e *shape* do poliedro de coordenação.

	$[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$				
	Benzeno	Clorofórmio	Diclorometano	Acetona	Acetonitrila
ϵ_r	2.274	4.89	9.02	21.36	35.94
τ (ms)	0.5745	0.5308	0.6223	0.6190	0.6354
A_{tot} (s^{-1})	1740.64	1883.95	1606.95	1615.51	1573.81
A_{rad} (s^{-1})	821.97	1040.83	717.44	631.71	597.77
A_{nrad} (s^{-1})	918.67	843.12	889.51	983.80	976.04
η (%)	47.22	55.25	44.65	39.10	37.98
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	Detectável	Detectável	Detectável	Não Detectável	Não Detectável
NOE	Observado	Observado	Observado	Não Observado	Não Observado
$\delta_{\text{PCs}} \text{ } ^1\text{H-11}$	9.56	10.84	8.49	1.36	0.42
Shape	SAPR-8	SAPR-8	SAPR-8	TDD-8/CU-8	TDD-8/CU-8
Grupo Pontual	C_1	C_1	C_1	D_{2d}/S_4	D_{2d}/S_4

Constante Dielétrica, ϵ_r ; tempo de vida, τ ; taxas de composição total, A_{tot} ; taxas de decaimento radiativo, A_{rad} ; taxas de decaimento não radiativo, A_{nrad} ; eficiência quântica, η ; deslocamento de pseudocontato, δ_{PCs} ; efeito nuclear Overhauser, NOE (observado por ROESY); Características do poliedro de coordenação previsíveis pelo programa *Complex Build* (MUNGUBA et al., 2021) e pelo modelo RM1 (FILHO et al., 2014); formas e grupos pontuais correspondentes. Fonte: O autor (2024).

Tabela 9 – Propriedades de luminescência para o complexo Na[Eu(BTFA)₄].

	Na[Eu(BTFA) ₄]				
	Benzeno	Clorofórmio	Diclorometano	Acetona	Acetonitrila
ϵ_r	2.274	4.89	9.02	21.36	35.94
τ (ms)	0.678	0,6541	0,7783	0,6172	0,6455
A_{tot} (s ⁻¹)	1474.92	1528.81	1284.85	1620,22	1549,19
A_{rad} (s ⁻¹)	765.38	778.94	691.15	667.67	636.46
A_{nrad} (s ⁻¹)	709.54	749.87	593.70	952.55	912.73
η (%)	51.89	50.95	53.79	41.21	41.08
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	Detectável	Detectável	Detectável	Não Detectável	Não Detectável

Constante Dielétrica, ϵ_r ; tempo de vida, τ ; taxas de composição total, A_{tot} ; taxas de decaimento radiativo, A_{rad} ; taxas de decaimento não radiativo, A_{nrad} ; eficiência quântica, η . Os erros experimentais de luminescência dentro de um intervalo de confiança de 90% são: τ_{obs} , 4%; A_{tot} , 4%; A_{rad} , 3%; A_{nrad} , 8%; η , 5%; dos valores reportados Fonte: O autor (2024).

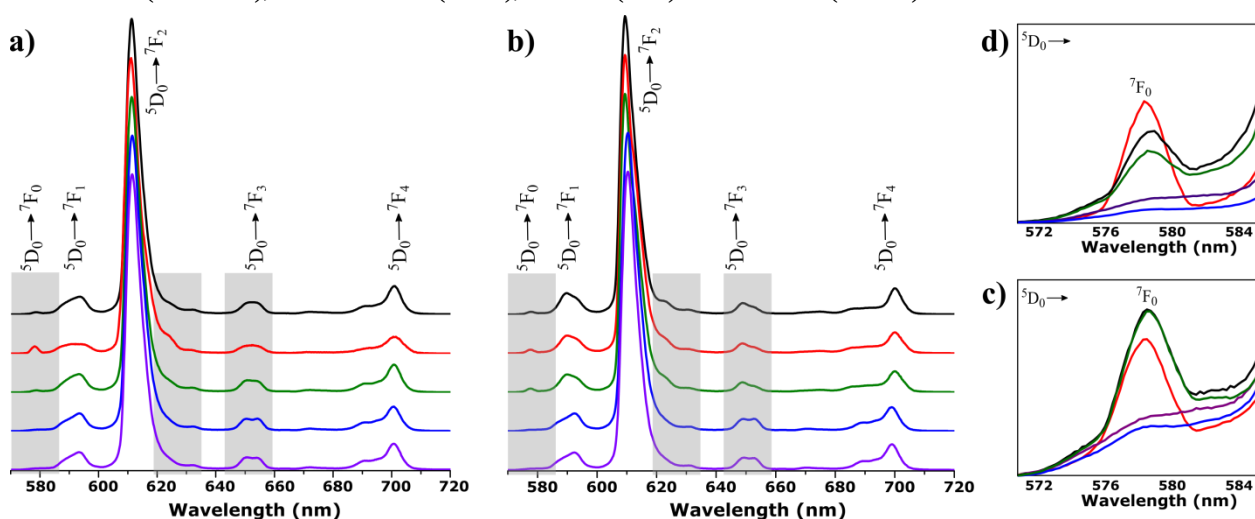
Além disso, observamos um aumento nas taxas não radiativas (A_{nrad}) em solventes polares (Tabelas 6 e 7). Essa observação pode ser atribuída a um grau maior de aglomeração de moléculas de solvente ao redor do ânion [Eu(BTFA)₄]⁻, proporcionando um meio para a dissipação não radiativa de energia para as moléculas solventes. Outros mecanismos de dissipação e um aumento na simetria do poliedro de coordenação também podem contribuir para essa tendência, resultando na redução da luminescência.

Conforme abordado na fundamentação teórica na seção 3.2, é possível inferir mudanças na simetria do campo ligante por meio do perfil espectral de emissão do íon Eu³⁺, o qual é fortemente influenciado pela forma de coordenação e pela simetria dos grupos pontuais. Dentre essas transições, ressaltamos a $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, que é permitida apenas nos grupos pontuais C_n , C_{nv} ou C_s (BINNEMANS, 2015; TANNER, 2013). Logo, essa transição está intrinsecamente relacionada ao sítio de coordenação e ao grupo pontual do poliedro de coordenação do íon Eu³⁺.

As Figuras 21c e 21d apresentam a seção dos espectros de emissão referentes à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ para os complexos [C₅mim][Eu(BTFA)₄] e Na[Eu(BTFA)₄] nos cinco solventes estudados. Nessa figura, destacam-se dois conjuntos de curvas: o primeiro, representado pelos três primeiros solventes em preto, vermelho e verde (solventes apolares), nos quais a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é permitida. O segundo conjunto, representado por duas linhas em azul e violeta na parte inferior,

correspondentes aos solventes polares de alta constante dielétrica. É possível ver que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é essencialmente permitida para as soluções em solventes apolares, nos quais detectamos *CIPs*. Por outro lado, essa transição se torna proibida para as soluções de solventes polares, em que *NOE* não foi observado, indicando interações *SSIP*.

Figura 21 – Espectros de emissão normalizados dos compostos $[C_5mim][Eu(BTFA)_4]$ (a) e $Na[Eu(BTFA)_4]$ (b). Zoom da transição do $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ para os complexos $[C_5mim][Eu(BTFA)_4]$ (d) e $Na[Eu(BTFA)_4]$ (c). A figura mostra a mudança dos perfis espectrais de emissão para os complexos para todos os solventes analisados. Benzeno (preto), clorofórmio (vermelho), diclorometano (verde), acetona (azul) e acetonitrila (violeta).



Fonte: O autor (2024)

De maneira mais específica, isso sugere que, como resultado do aumento das distâncias interiônicas (*SSIP*) em solventes polares, o poliedro de coordenação do complexo assume uma geometria pertencente a um dos vários grupos pontuais nos quais a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é proibida. O cenário oposto ocorre quando há a presença de *CIP* em soluções de solventes apolares, e o íon Eu^{3+} ocupa um sítio de coordenação que possui um grupo pontual de menor simetria, permitindo, assim, a transição. Como já discutido, essas possibilidades se limitam aos grupos pontuais C_n , C_{nv} ou C_s (BINNEMANS, 2015; TANNER, 2013).

Agora, procederemos à análise completa do espectro de emissão de ambas as espécies em diferentes solventes, conforme apresentado nas Figuras 21a e 21b. Em solução, as transições 5D_0

→ 7F_n tornam-se mais largas e tendem a ofuscar o número total de bandas de emissão (TANNER, 2013), as quais, geralmente, são mais resolvidas a baixa temperatura (-195,8 °C) no estado sólido.

No entanto, para a transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, observa-se um pequeno ombro após a linha mais intensa (retângulo hachurado) nos solventes apolares (cores preta, vermelha e verde), enquanto esse ombro desaparece nos solventes polares (cores azul e violeta). Isso sugere uma redução na simetria do poliedro de coordenação de $[Eu(BTFA)_4]^-$ em solventes não polares, resultando em três bandas de emissão na região entre 600 nm e 640 nm, conforme demonstrado nas Figuras 21a e 21b. Essa observação contrasta com os casos de solventes polares, nos quais apenas duas bandas de emissão podem ser observadas na mesma região.

Da mesma forma, para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, entre 640 nm e 660 nm, nas Figuras 21a e 21b, em contraste com uma banda de pico duplo em solventes polares, uma banda alargada é observada em solventes não polares. Essa ampliação é indicativa de uma divisão em um número maior de linhas sobrepostas, reforçando ainda mais a redução da simetria. Da mesma forma, para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, entre 640 nm e 660 nm, nas Figuras 21a e 21b, observa-se uma banda de pico duplo em solventes polares e uma banda alargada em solventes não polares, indicativa de divisão em um número maior de linhas sobrepostas, reforçando ainda mais uma redução da simetria.

Além disso, podemos comparar os perfis espectrais dos complexos com cada um dos seus contraíons específicos: $[C_5mim]^+$ e Na^+ . Podemos observar que as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_n$, nas Figs 21a e 21b, não exibem perfis espectrais semelhantes para os solventes apolares (benzeno, clorofórmio e diclorometano). Isso sugere que, devido às características muito diferentes entre os contraíons $[C_5mim]^+$ e Na^+ , é razoável se supor que, em solventes apolares, as proximidades destes às estruturas de seus complexos aniônicos, $[Eu(BTFA)_4]^-$, provavelmente conduzirão a distorções

no poliedro de coordenação de maneiras distintas. Por outro lado, em solventes polares, esperamos que o complexo aniônico $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]^-$, ao estar isolado, assuma estruturas bastante semelhantes, independentemente de o contraíon ser $[\text{C}_5\text{mim}]^+$ ou Na^+ . Isso é evidenciado pelas fortes semelhanças entre os perfis espectrais de ambos os compostos em solventes polares, acetona e acetonitrila figuras. 21a e 21b.

5.1.7 Modelagem molecular do complexo $[Eu(BTFA)_4]^-$

Com base nos resultados experimentais obtidos, conduzimos uma análise da geometria do complexo $[Eu(BTFA)_4]^-$ por meio de modelagem molecular, utilizando o modelo RM1 para íons lantanídeos (FILHO et al., 2014; ROCHA et al., 2006) e o software *Complex Build* (MUNGUBA et al., 2021).

Recentemente, Silva et al. publicaram tabelas abrangendo enumerações de estereoisômeros para complexos de lantanídeos com ligantes monodentados e bidentados, classificados por números de coordenação, formas de poliedros de coordenação e grupos pontuais, abordando várias fórmulas gerais (SILVA; LINS; SIMAS, 2018). Segundo a notação utilizada, o complexo aniônico $[Eu(BTFA)_4]^-$ possui a fórmula geral $M(AB)_4$, em que (AB) representa um ligante bidentado assimétrico, como é o caso do BTFA.

Na literatura, é relatado que os cristais de complexos com essa fórmula geral, $[Eu(BTFA)_4]^-$, tendem a exibir poliedros de coordenação com a forma de antiprisma quadrado (BIJU et al., 2014), podendo assumir simetrias correspondentes aos grupo pontuais C_1 , C_2 , D_2 e C_4 . Conforme as tabelas de Silva et al., essa forma de antiprisma quadrado engloba 42 estereoisômeros diferentes, todos manifestando quiralidade de coordenação. No entanto, após a dissolução, essas geometrias podem se adaptar ao novo meio, resultando em novos estereoisômeros de outras formas e grupos pontuais. Dessa forma, a geometria final é influenciada pelas acomodações estéricas dos ligantes ao redor do íon Ln^{3+} central, pela natureza e proximidade do contra-íon, assim como por suas interações com os solventes, conforme discutido nas seções anteriores.

No entanto, nem todos os estereoisômeros idealizados são viáveis devido à diversidade dos ligantes em termos de tamanhos, volumes e interações inter e intra-ligantes, que podem impedir

suas configurações ideais. Diante dessa complexidade, empregamos o modelo RM1 para lantanídeos com o objetivo de otimizar as estruturas idealizadas, chegando a configurações geométricas mais realistas, especialmente para o ânion $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]^-$, foco deste estudo. O modelo RM1 tem se destacado na previsão de estruturas de compostos de coordenação de íons Ln^{3+} (FILHO et al., 2014; LIMA et al., 2018), apresentando estruturas comparáveis às obtidas por cristalografia, com variações dentro de 0,06 Å de seus valores corretos (FILHO et al., 2014). Para a geração das geometrias iniciais, utilizamos o software Complex Build (MUNGUBA et al., 2021), a partir do qual foram criadas as 42 estruturas representativas iniciais dos estereoisômeros para o ânion $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]^-$. Posteriormente, essas estruturas foram totalmente otimizadas com o modelo RM1 para lantanídeos (FILHO et al., 2014).

Os resultados dos cálculos RM1 indicaram que as estruturas otimizadas dos estereoisômeros puderam se reorganizar em apenas quatro configurações distintas de poliedros de coordenação (Tabela e Fonte: O autor (2024))

Figura 22). Essas configurações incluem as seguintes geometrias: uma antiprismática quadrada (SAPR-8) com grupo pontual C_1 (36 estereoisômeros possíveis), um dodecaedro (TDD-8) com grupo pontual D_{2d} (2 estereoisômeros possíveis) e duas cúbicas (CU-8) com dois grupos pontuais diferentes: S_4 (2 estereoisômeros possíveis) e C_{4v} (1 estereoisômero possível).

Partindo do princípio da teoria de grupos, podemos estabelecer que o grupo pontual do poliedro de coordenação em solventes apolares deve ser C_n , C_{nv} ou C_s , dos quais somente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ foi permitida e observada (BINNEMANS, 2015; TANNER, 2013). Assim, entre as estruturas otimizadas pelo RM1, destacam-se duas candidatas para os solventes apolares: SAPR-8 (C_1) e CU-8 (C_{4v}). Para sabermos qual dessas seria mais provável, examinamos as

entalpias de formação calculadas para ambas as estruturas. A contribuição da entalpia será dominante em relação à energia livre devido à similaridade das estruturas dos ânions complexos; portanto, a variação da entropia será praticamente irrelevante. Essa análise revelou que SAPR-8 (C_1) é mais estável em 28 kJmol^{-1} do que a CU-8 C_{4v} . Esse resultado sugere que, dentre as estruturas geradas, SAPR-8 (C_1) é provavelmente a configuração do $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]^-$ nos solventes apolares.

Em soluções de solventes polares, por outro lado, podemos ter duas possibilidades de formas: TDD-8 D_{2d} ou CU-8 S_4 , uma vez que, para estas, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é proibida e não foi observada nos espectros de emissão apresentados na Figura 20. Contudo, neste caso, ambos os estereoisômeros exibiram entalpias de formação muito próximas, indicando que ambos são prováveis, podendo coexistir em equilíbrio nos solventes polares.

A proximidade do contraíon também deve distorcer os poliedros de coordenação ainda mais, aumentando a luminescência. Essa proximidade foi detectada por nossos deslocamentos de pseudocontato (δ_{PCs}) e experimentos de ROESY, conforme descrito nas seções anteriores. Diante disso, optamos por modelar essa proximidade de maneira mais detalhada. Para tanto, investigamos o pareamento entre o ânion $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]^-$ e o cátion $[\text{C}_5\text{mim}]^+$. Para isso, calculamos essas duas espécies juntas, em uma configuração consistente com os dados de RMN. Após explorarmos um espaço conformacional, encontramos um mínimo local mais apropriado para os pares iônicos, previstos pelo modelo RM1, considerando cada um dos grupos pontuais dos estereoisômeros do $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]^-$: C_1 , D_{2d} e S_4 .

Para o par iônico com o grupo pontual C_1 , as entalpias de formação foram previstas como sendo, em média, 8 kJ mol^{-1} mais estáveis que as outras duas opções (quarta linha da Tabela 8). Isso fortalece a hipótese de que, em solventes apolares, o estereoisômero com o par de íons do

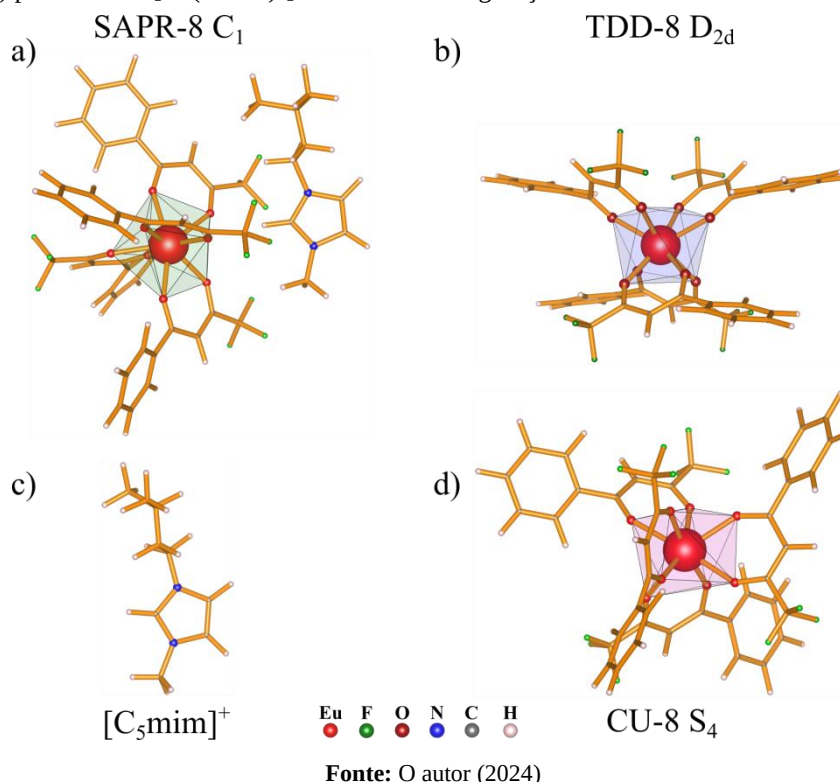
grupo pontual C_1 seria o mais provável. Por outro lado, conforme mostrado na Tabela 8, os momentos de dipolo são maiores para os pares de íons D_{2d} e S_4 , indicando que esses seriam os mais propensos a interagir mais favoravelmente com um solvente polar.

Tabela 10 – Momentos dipolares, μ (D) e entalpias de formação dos pares iônicos ($\Delta_f H_{\text{Ion-pair}}$); entalpias de formação (kJ.mol^{-1}) dos íons isolados tomados em conjunto, $\Delta_f H_{\text{Anion+}}$ cátion, e suas diferenças (kJ.mol^{-1}) em relação à estrutura C_1 SAPR-8 ($\Delta_f H_{C_1}$).

Propriedade	SAPR-8 C_1	TDD-8 D_{2d}	CU-8 S_4
μ	14	19	18
$\Delta_f H_{\text{Ion-pair}}$	-3.704	-3.696	-3.697
$\Delta_f H^{C_1}$	0	+9	+7
$\Delta_f H_{\text{Anion+Cation}}$	-3.481	-3.486	-3.486
$\Delta_f H^{C_1}$	0	-5	-5
$\Delta_f H_{\text{Anion}}$	-4.064	-4.069	-4.069
$\Delta_f H_{\text{Cation}}$	+583	+583	+583

Fonte: O autor (2024)

Figura 22 – Geometrias otimizadas para (a) o par iônico $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ para a configuração de poliedro de coordenação SAPR-8 C_1 ; (b) para o ânion $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ isolado na configuração TDD-8 D_{2d} ; (c) para o cátion $[\text{C}_5\text{mim}]^+$ isolado; e (d) para o ânion $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]^-$ isolado na configuração CU-8 S_4 .



Agora, procedemos à análise dos resultados do RM1 que descreveriam adequadamente os experimentos que apontaram a presença de *SSIP* entre o cátion $[\text{C}_5\text{mim}]^+$ e os estereoisômeros D_{2d}

e S_4 do $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]^-$. Para isso, comparamos a soma das entalpias de formação dos íons isolados com as entalpias de formação de cada par iônico. Os resultados apresentados na Tabela 8 indicam que os estereoisômeros D_{2d} e S_4 , quando separados do cátion $[\text{C}_5\text{mim}]^+$, são 5 kJ.mol^{-1} são mais estáveis do que o C_1 igualmente isolado. Isso reforça a probabilidade de que os estereoisômeros D_{2d} e S_4 estariam presentes em solventes polares.

A Figura 22 apresenta as geometrias otimizadas do $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]^-$ e $[\text{C}_5\text{mim}]^+$, como previsto pelos resultados experimentais e refinadas por cálculos para sua existência em solução. Inicialmente, configuram-se como um par de íons na configuração de poliedro de coordenação SAPR-8 C_1 em solventes apolares, e, posteriormente como cátion e ânion isolados, nas configurações TDD-8 D_{2d} e TDD-8 S_4 em solventes polares.

Portanto, os dados experimentais e computacionais combinados sugerem que em solventes polares o poliedro de coordenação do complexo provavelmente adota simetrias mais altas, como D_{2d} e/ou S_4 . Contrariamente, em solventes apolares, assume um grupo pontual de simetria muito menor, C_1 . Logo, podemos inferir que a redução da simetria do poliedro de coordenação, aliada à proximidade do contraíon revelada pelos δ_{PCs} e *NOE*, contribui para distorcer ainda mais o poliedro de coordenação, contribuindo para que as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_n$ sejam menos proibidas e, portanto, aumentando a luminescência do complexo na presença de solventes apolares.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1 Conclusões

Nesta tese, expandimos os métodos de síntese de líquidos iônicos de complexos de lantanídeos, empregando uma abordagem assistida por micro-ondas que se mostrou consideravelmente mais rápida, verde e simples. Foram sintetizados dois compostos: $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$ e $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$. Esta metodologia demonstrou ser até 24 vezes mais rápida do que os procedimentos convencionais presentes na literatura, revelando-se mais eficiente na obtenção desses líquidos iônicos. Além disso, os compostos foram caracterizados por análise elementar, infravermelho, espectrometria de massas, experimentos de RMN de ^1H e ^{13}C , e espectroscopia de fluorescência.

A partir dos dados de RMN, foi possível estimar se os íons (contraíons cátions e complexos aniônicos) estavam em contato próximo (CIP) ou afastados (SSIP). Utilizando os deslocamentos de pseudocontato (δ_{PC}), inferimos as distâncias entre os átomos de hidrogênio do contraíon $[\text{C}_5\text{mim}]^+$ e do complexo com íon európio (paramagnético) em diferentes solventes. Nos solventes apolares (benzeno, clorofórmio e diclorometano), observamos altos valores de δ_{PC} nos átomos de hidrogênio do anel imidazólio $[\text{C}_5\text{mim}]^+$, indicando maior proximidade do contraíon com o complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]^-$. Fato oposto ocorreu com os solventes polares (acetona e acetonitrila), quando encontramos pequenos valores de δ_{PC} . Os experimentos de ROESY revelaram como essa aproximação entre o par iônico ocorre. Em solventes apolares, foram identificados sinais de correlação entre os hidrogênios da cadeia alquílica do $[\text{C}_5\text{mim}]^+$ e os hidrogênios aromáticos dos ligantes BTFA do ânion $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]^-$. Esses resultados sugerem a presença de pares de íons de contato (CIP), indicando proximidade entre o par iônico. Em contraste, nenhum sinal de correlação

ROESY foi detectado para solventes polares, indicando um maior distanciamento, ou seja, pares de íons separados por solvente (*SSIP*). Esses resultados indicam que quanto maior for a polaridade do solvente, maiores serão as distâncias entre o par iônico.

De forma simultânea, os resultados de luminescência revelaram uma relação direta entre a menor distância entre os pares iônicos e as maiores eficiências quânticas. Dessa maneira, foi razoável inferir que a proximidade do contraíon ao complexo de lantanídeo induziria uma distorção no poliedro de coordenação, gerando maior assimetria e, conseqüentemente, intensificando a luminescência. Em contrapartida, em solventes polares, observa-se que quanto maior a polaridade do solvente, maiores serão as distâncias entre o par iônico, resultando em menores eficiências quânticas.

Os espectros de emissão, especificamente na região de transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do íon Eu^{3+} , classificaram as cinco soluções em dois grupos distintos: solventes apolares, nos quais a transição é permitida e observada, e solventes polares, nos quais essa transição é proibida. Isso confirma que a proximidade do contraíon efetivamente distorce o ambiente de coordenação do íon Eu^{3+} . Esses dados indicam uma alteração na geometria do poliedro de coordenação, pois essa transição está intrinsecamente relacionada ao sítio de coordenação do íon Eu^{3+} . Essa conclusão é corroborada por outras transições, como as correspondentes às $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, em ambos os complexos de európio com seus respectivos contraíons, $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ e $\text{Na}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$. Em solventes polares, ocorre um cenário oposto. Além disso, ao compararmos os espectros de emissão em solventes polares, observamos que esses compostos adotam estruturas muito semelhantes, independentemente da natureza do contraíon, seja $[\text{C}_5\text{mim}]^+$ ou Na^+ .

As análises teóricas de otimização de geometria realizadas por meio dos cálculos RM1 e o *Complex Build* mostraram três possíveis configurações de poliedros de coordenação para o ânion $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]^-$, representadas pelos grupos pontuais C_1 , D_{2d} e S_4 . Essas conclusões encontraram respaldo nos dados experimentais, especialmente nos resultados de luminescência em solventes apolares, que indicaram a existência de um poliedro de coordenação de baixa simetria, coerente com o grupo pontual C_1 . Já em solventes polares, os resultados sugeriram a presença de poliedros de coordenação de maior simetria, podendo ser associados aos grupos pontuais D_{2d} ou S_4 .

Em resumo, esses resultados não apenas expandem nosso entendimento sobre os mecanismos de interação iônica em complexos de lantanídeos, como também têm implicações significativas na modulação da luminescência desses sistemas em solução. Finalmente esse trabalho foi publicado na revista Dalton Transactions (doi: <https://doi.org/10.1039/D1DT01050F>)

6.2 Perspectivas

Nossa perspectiva estará focada em darmos continuidade e aprofundar as investigações sobre os pares iônicos, em especial nos líquidos iônicos com complexos de lantanídeos e em outros exemplos.

- (I) Pretendemos estudar a dinâmica estrutural com experimentos de RMN de temperatura variável com esses compostos – parcialmente realizados.
- (II) Em seguida, realizar um estudo computacional com dados de RMN de *pseudocontact shift*, *residual dipolar coupling* e *NOE* entre os pares iônicos para determinar as posições relativas de cada núcleo em relação ao íon Eu^{3+} . Além disso, pretendemos estender esses estudos para outros íons como, Y^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+} - já parcialmente realizados.

REFERÊNCIAS

- ADATI, R. et al. The Influence of Different Ammonium Cations on the Optical Properties of Tetrakis GdIII and EuIII Complexes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2019.
- BANKMANN, D.; GIERNOTH, R. Magnetic resonance spectroscopy in ionic liquids. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 51, n. 1, p. 63–90, 30 ago. 2007.
- BEEBY, A. et al. Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 3, p. 493–504, 1999.
- BIJU, S. et al. A Eu III Tetrakis(β -diketonate) Dimeric Complex: Photophysical Properties, Structural Elucidation by Sparkle/AM1 Calculations, and Doping into PMMA Films and Nanowires. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 16, p. 8407–8417, 18 ago. 2014.
- BINNEMANS, K. Rare-earth beta-diketonates. Em: [s.l: s.n.]. p. 107–272.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, jul. 2015.
- BLEANEY, B. Nuclear magnetic resonance shifts in solution due to lanthanide ions. **Journal of Magnetic Resonance (1969)**, v. 8, n. 1, p. 91–100, set. 1972.
- BOUTINAUD, P. et al. Quenching of Lanthanide Emission by Intervalence Charge Transfer in Crystals Containing Closed Shell Transition Metal Ions. **Spectroscopy Letters**, v. 40, n. 2, p. 209–220, mar. 2007.

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, 1 jun. 2009.

BÜNZLI, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293–294, p. 19–47, jun. 2015.

BÜNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Intriguing aspects of lanthanide luminescence. **Chemical Science**, v. 4, n. 5, p. 1939, 2013.

CONSORTI, C. S. et al. Identification of 1,3-Dialkylimidazolium Salt Supramolecular Aggregates in Solution. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 10, p. 4341–4349, 1 mar. 2005.

DA LUZ, L. L. et al. Inkjet Printing of Lanthanide–Organic Frameworks for Anti-Counterfeiting Applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 49, p. 27115–27123, 16 dez. 2015.

DAMJANOVIC, M. et al. Combined NMR Analysis of Huge Residual Dipolar Couplings and Pseudocontact Shifts in Terbium(III)-Phthalocyaninato Single Molecule Magnets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 38, p. 14349–14358, 25 set. 2013.

DAMJANOVIĆ, M. et al. How Ions Arrange in Solution: Detailed Insight from NMR Spectroscopy of Paramagnetic Ion Pairs. **ChemPhysChem**, v. 17, n. 21, p. 3423–3429, 4 nov. 2016.

DE AZEVEDO, L. A. et al. Multi-stimuli-responsive luminescent MCM48 hybrid for advanced anti-counterfeiting applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 9, n. 29, p. 9261–9270, 2021.

DE SÁ, G. F. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 165–195, jan. 2000.

DENG, Z. et al. Preparation, characterization, and DNA interaction studies of cationic europium luminescent copolymer. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, v. 26, n. 1, p. 16–31, 2 jan. 2015.

DUTRA, J. D. L.; BISPO, T. D.; FREIRE, R. O. LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly. **Journal of Computational Chemistry**, v. 35, n. 10, p. 772–775, 15 abr. 2014.

EGOROVA, K. S.; GORDEEV, E. G.; ANANIKOV, V. P. Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceutics and Medicine. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 10, p. 7132–7189, 24 maio 2017.

FILHO, M. A. M. et al. RM1 Model for the Prediction of Geometries of Complexes of the Trications of Eu, Gd, and Tb. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 10, n. 8, p. 3031–3037, 12 ago. 2014.

FRANÇA, J. A. A. et al. Complete NMR assignment and conformational analysis of 17- α -ethinylestradiol by using RDCs obtained in grafted graphene oxide. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 55, n. 4, p. 297–303, abr. 2017.

FRANCIS, B. et al. Efficient Visible-Light-Excitable Eu³⁺ Complexes for Red Organic Light-Emitting Diodes. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2020, n. 14, p. 1260–1270, 16 abr. 2020.

FUNK, A. M. et al. Critical analysis of the limitations of Bleaney's theory of magnetic anisotropy in paramagnetic lanthanide coordination complexes. **Chemical Science**, v. 6, n. 3, p. 1655–1662, 2015.

GIL, R. R. Constitutional, Configurational, and Conformational Analysis of Small Organic Molecules on the Basis of NMR Residual Dipolar Couplings. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 32, p. 7222–7224, 1 ago. 2011.

GIL, R. R.; NAVARRO-VÁZQUEZ, A. Chapter 1. Application of the Nuclear Overhauser Effect to the Structural Elucidation of Natural Products. Em: [s.l: s.n.]. p. 1–38.

GOOSSENS, K. et al. Ionic Liquid Crystals: Versatile Materials. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 8, p. 4643–4807, 27 abr. 2016.

GREAVES, T. L.; DRUMMOND, C. J. Protic Ionic Liquids: Evolving Structure–Property Relationships and Expanding Applications. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 20, p. 11379–11448, 28 out. 2015.

GUIMARÃES, L. B. et al. Highly sensitive and precise optical temperature sensors based on new luminescent Tb 3+ /Eu 3+ tetrakis complexes with imidazolic counterions. **Materials Advances**, v. 1, n. 6, p. 1988–1995, 2020.

HALLWASS, F. et al. Residual Chemical Shift Anisotropy (RCSA): A Tool for the Analysis of the Configuration of Small Molecules. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 40, p. 9487–9490, 26 set. 2011.

HAYES, R.; WARR, G. G.; ATKIN, R. Structure and Nanostructure in Ionic Liquids. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 13, p. 6357–6426, 8 jul. 2015.

HELLEMANN, E. et al. Mechanical Behavior of Polymer Gels for RDCs and RCSAs Collection: NMR Imaging Study of Buckling Phenomena. **Chemistry - A European Journal**, v. 22, n. 46, p. 16632–16635, 7 nov. 2016.

HU, X. et al. Anion–cation and ion–solvent interaction of some typical ionic liquids in solvents with different dielectric constant. **Chemical Physics Letters**, v. 516, n. 1–3, p. 35–39, nov. 2011.

JIA, J.-H. et al. Luminescent single-molecule magnets based on lanthanides: Design strategies, recent advances and magneto-luminescent studies. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 378, p. 365–381, jan. 2019.

JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1 ago. 1962.

LAPORTE, O.; MEGGERS, W. F. Some Rules of Spectral Structure*. **Journal of the Optical Society of America**, v. 11, n. 5, p. 459, 1 nov. 1925.

LE, T. et al. Quantitative Structure–Property Relationship Modeling of Diverse Materials Properties. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 5, p. 2889–2919, 9 maio 2012.

LEAL, J. P. et al. A Case of Self-Organization in Highly Emissive Eu III Ionic Liquids. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2017, n. 28, p. 3429–3434, 2 ago. 2017.

LI, H. et al. Real-time in situ monitoring via europium emission of the photo-release of antitumor cisplatin from a Eu–Pt complex. **Chemical Communications**, v. 51, n. 74, p. 14022–14025, 2015.

LI, Z. et al. Organic-Inorganic Hierarchical Self-Assembly into Robust Luminescent Supramolecular Hydrogel. **Advanced Functional Materials**, v. 27, n. 2, p. 1604379, jan. 2017.

LIMA, N. et al. RM1 Semiempirical Model: Chemistry, Pharmaceutical Research, Molecular Biology and Materials Science. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2018.

LIU, J.-Q. et al. A combined experimental and computational study of novel nanocage-based metal–organic frameworks for drug delivery. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 44, p. 19370–19382, 2015.

LIU, Y. et al. Application of anisotropic NMR parameters to the confirmation of molecular structure. **Nature Protocols**, v. 14, n. 1, p. 217–247, 14 jan. 2019.

LÖBLE, M. W. et al. Exploring the solution behavior of f-element coordination compounds: a case study on some trivalent rare earth and plutonium complexes. **Chemical Science**, v. 4, n. 9, p. 3717, 2013.

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. 2009.

LUNSTROOT, K. et al. Ionic liquid as plasticizer for europium(iii)-doped luminescent poly(methyl methacrylate) films. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 12, n. 8, p. 1879–1885, 2010.

MALTA, O. L. Theoretical crystal-field parameters for the YOCl:Eu^{3+} system. A simple overlap model. **Chemical Physics Letters**, v. 88, n. 3, p. 353–356, maio 1982.

MCADAMS, S. G. et al. Dual Functionalization of Liquid-Exfoliated Semiconducting 2 H- MoS₂ with Lanthanide Complexes Bearing Magnetic and Luminescence Properties. **Advanced Functional Materials**, v. 27, n. 42, p. 1703646, 8 nov. 2017.

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, 4 mar. 2019.

MUNGUBA, G. H. L. et al. The complex build algorithm to set up starting structures of lanthanoid complexes with stereochemical control for molecular modeling. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 21493, 2 dez. 2021.

NATH, N. et al. Determination of Relative Configuration from Residual Chemical Shift Anisotropy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 30, p. 9548–9556, 3 ago. 2016.

NOCKEMANN, P. et al. Photostability of a highly luminescent europium β -diketonate complex in imidazolium ionic liquids. **Chemical Communications**, n. 34, p. 4354, 2005.

OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 3, p. 511–520, ago. 1962.

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, 1 abr. 2013.

PREGOSIN, P. S. Applications of NMR diffusion methods with emphasis on ion pairing in inorganic chemistry: a mini-review. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 55, n. 5, p. 405–413, maio 2017.

PRODIUS, D.; MUDRING, A.-V. Rare earth metal-containing ionic liquids. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 363, p. 1–16, maio 2018.

RAMALHO, J. F. C. B. et al. [INVITED] Luminescent QR codes for smart labelling and sensing. **Optics & Laser Technology**, v. 101, p. 304–311, maio 2018.

ROCHA, G. B. et al. RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. **Journal of Computational Chemistry**, v. 27, n. 10, p. 1101–1111, 30 jul. 2006.

SATTERLEE, J. D. Fundamental Concepts of NMR in Paramagnetic Systems Part I: The Isotropic Shift. **Concepts in Magnetic Resonance**, v. 2, n. 2, p. 69–79, abr. 1990a.

SATTERLEE, J. D. Fundamental Concepts of NMR in Paramagnetic Systems. Part II: Relaxation Effects. **Concepts in Magnetic Resonance**, v. 2, n. 3, p. 119–129, jul. 1990b.

SEITZ, M.; OLIVER, A. G.; RAYMOND, K. N. The Lanthanide Contraction Revisited. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 36, p. 11153–11160, 1 set. 2007.

SHAVALEEV, N. M. et al. Influence of Symmetry on the Luminescence and Radiative Lifetime of Nine-Coordinate Europium Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 18, p. 9166–9173, 21 set. 2015.

SHINODA, S.; TSUKUBE, H. Luminescent lanthanide complexes as analytical tools in anion sensing, pH indication and protein recognition. **The Analyst**, v. 136, n. 3, p. 431–435, 2011.

SILVA, F. T.; LINS, S. L. S.; SIMAS, A. M. Stereoisomerism in Lanthanide Complexes: Enumeration, Chirality, Identification, Random Coordination Ratios. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 17, p. 10557–10567, 4 set. 2018.

SILVA, W. et al. Revisiting Ionic Liquid Structure-Property Relationship: A Critical Analysis. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 21, n. 20, p. 7745, 19 out. 2020.

SOUZA, A. S. et al. Highly-sensitive Eu ³⁺ ratiometric thermometers based on excited state absorption with predictable calibration. **Nanoscale**, v. 8, n. 9, p. 5327–5333, 2016.

STASSEN, H. K. et al. Imidazolium Salt Ion Pairs in Solution. **Chemistry - A European Journal**, v. 21, n. 23, p. 8324–8335, 1 jun. 2015.

TANNER, P. A. Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 12, p. 5090, 2013.

VIANA, R. DA S. et al. ¹⁷⁷Lu-Labeled Eu-Doped Mesoporous SiO₂ Nanoparticles as a Theranostic Radiopharmaceutical for Colorectal Cancer. **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, n. 9, p. 8691–8701, 25 set. 2020.

VONCI, M. et al. Rationalization of Anomalous Pseudocontact Shifts and Their Solvent Dependence in a Series of C₃-Symmetric Lanthanide Complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 40, p. 14166–14172, 11 out. 2017.

WADA, A. et al. Modification of the luminescence spectra of chloro(tetrapyridylcyclotetramine)europium complexes by fine tuning of the Eu–Cl distance with outer-sphere counterions in the solid state, in a polymer matrix and in solution. **Chemical Communications**, n. 14, p. 1671, 2008.

WANG, Q. et al. Smart pH sensitive luminescent hydrogel based on Eu(III) β-diketonate complex and its enhanced photostability. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 201, n. 2–3, p. 87–90, jan. 2009.

WU, D. et al. Application of Europium Multiwalled Carbon Nanotubes as Novel Luminophores in an Electrochemiluminescent Aptasensor for Thrombin Using Multiple Amplification Strategies. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 23, p. 12663–12670, 17 jun. 2015.

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.

XIA, X. et al. Quantum Point Defects for Solid-State Laser Refrigeration. **Advanced Materials**, v. 33, n. 23, p. 1905406, 14 jun. 2021.

YANG, D. et al. Carboxyl-Functionalized Ionic Liquid Assisted Preparation of Flexible, Transparent, and Luminescent Chitosan Films as Vapor Luminescent Sensor. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 30, p. 19709–19715, 3 ago. 2016.

YEN, W. M. General factors governing the efficiency of luminescence devices. **Optical Materials**, v. 27, n. 11, p. 1647–1652, out. 2005.

YI, S. et al. Highly luminescent and stable lyotropic liquid crystals based on a europium β -diketonate complex bridged by an ethylammonium cation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 39, p. 27603–27612, 2016.

YI, S.; WANG, J.; CHEN, X. Enhanced energy transfer efficiency and stability of europium β -diketonate complex in ionic liquid-based lyotropic liquid crystals. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 31, p. 20322–20330, 2015.

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, 1 nov. 2007.

ZHANG, X. et al. Large-area flexible, transparent, and highly luminescent films containing lanthanide (III) complex-doped ionic liquids for efficiency enhancement of silicon-based heterojunction solar cell. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 25, n. 12, p. 1015–1021, dez. 2017.

ZHAO, W. et al. Are There Stable Ion-Pairs in Room-Temperature Ionic Liquids? Molecular Dynamics Simulations of 1- n -Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 43, p. 15825–15833, 4 nov. 2009.

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

APÊNDICE A - DADOS DE CARACTERIZAÇÕES DA SEÇÃO 4.1

Espectros de excitação

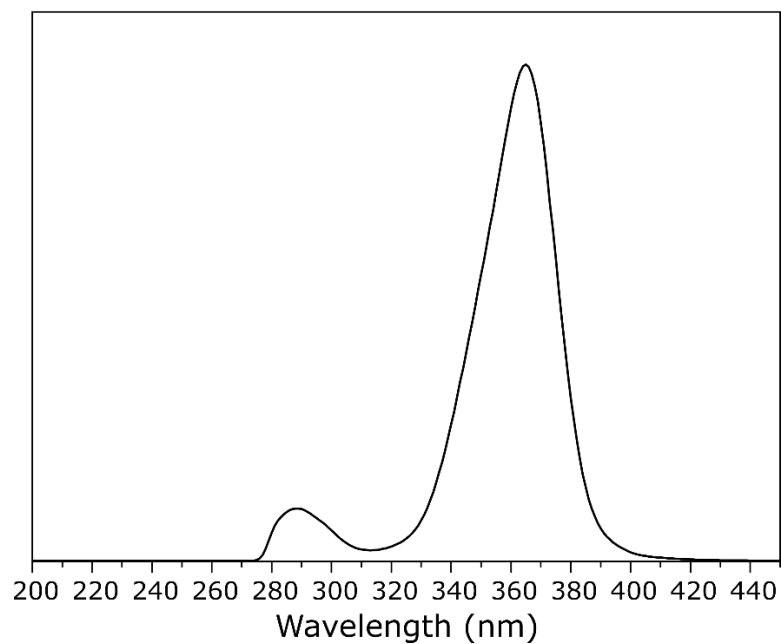


Figura 23 – Espectro de excitação do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, em benzeno; com máximo de excitação em $\lambda = 365$ nm.

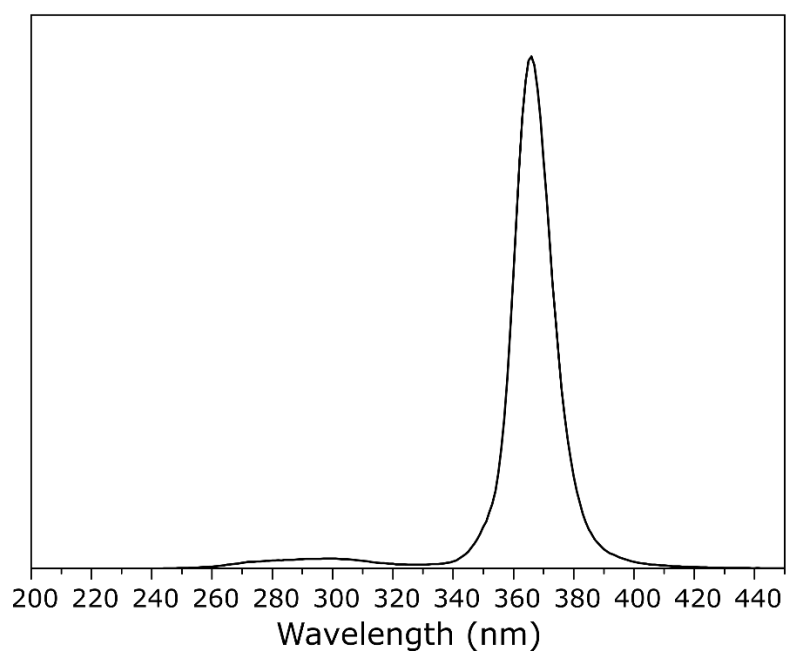


Figura 24 – Espectro de excitação do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, em clorofórmio; com máximo de excitação em $\lambda = 366$ nm.

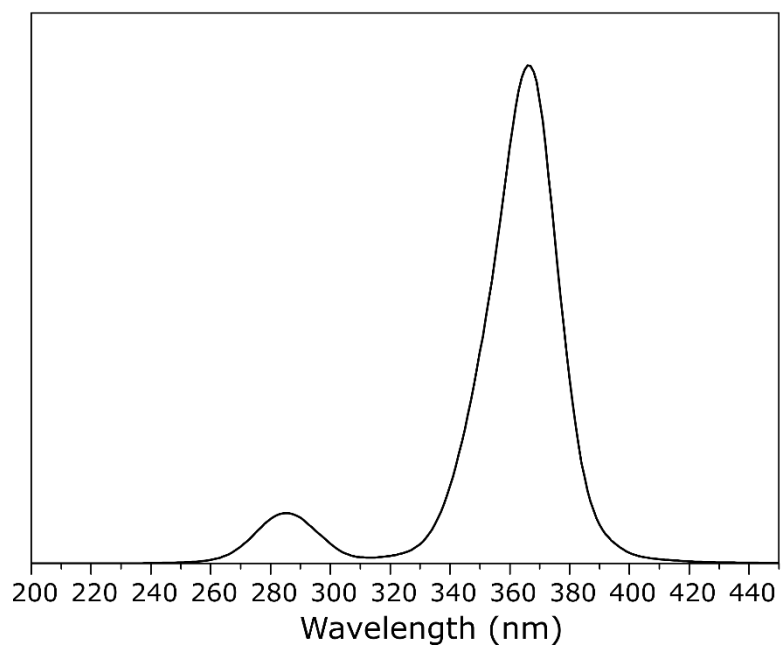


Figura 25 – Espectro de excitação do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, em diclorometano; com máximo de excitação em $\lambda = 366$ nm.

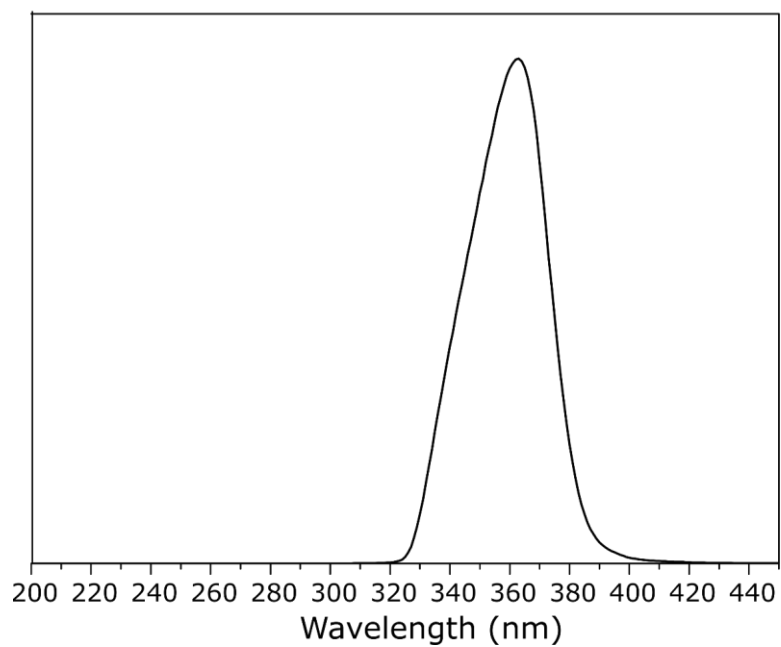


Figura 26 – Espectro de excitação do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, em acetona ; com máximo de excitação em $\lambda = 363$ nm.

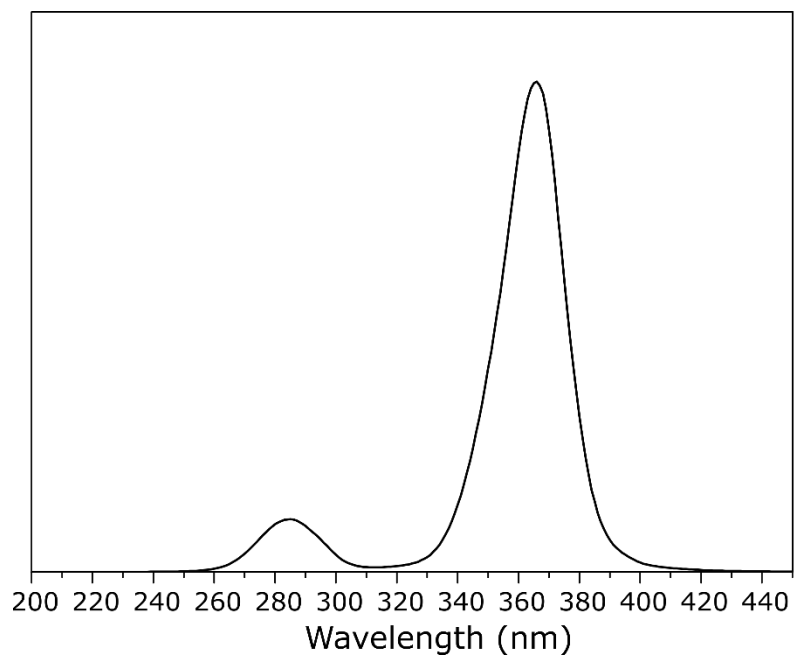


Figura 27 – Espectro de excitação do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, em acetonitrila; com máximo de excitação em $\lambda = 366$ nm.

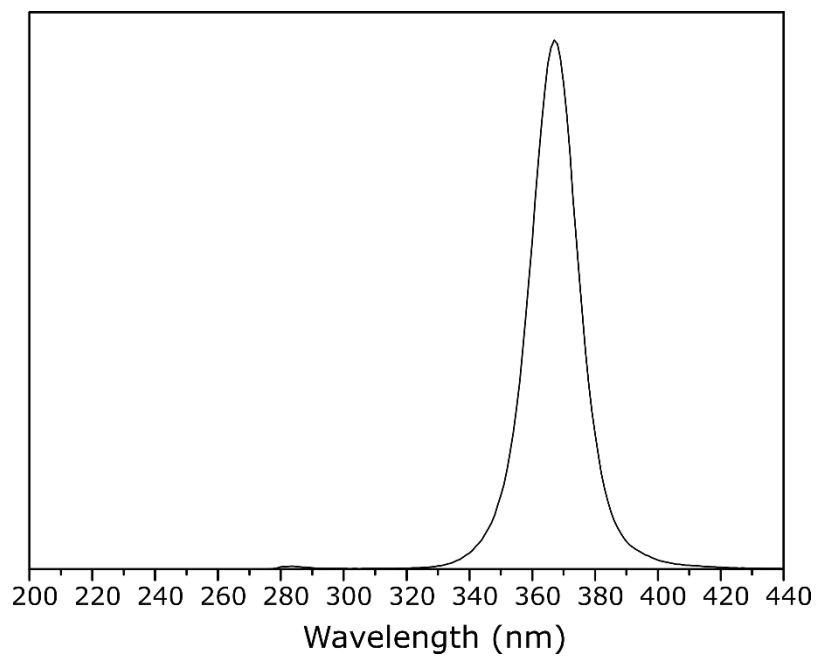


Figura 28 – Espectro de excitação do complexo $\text{Na}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, em benzeno; com máximo de excitação em $\lambda = 367$ nm.

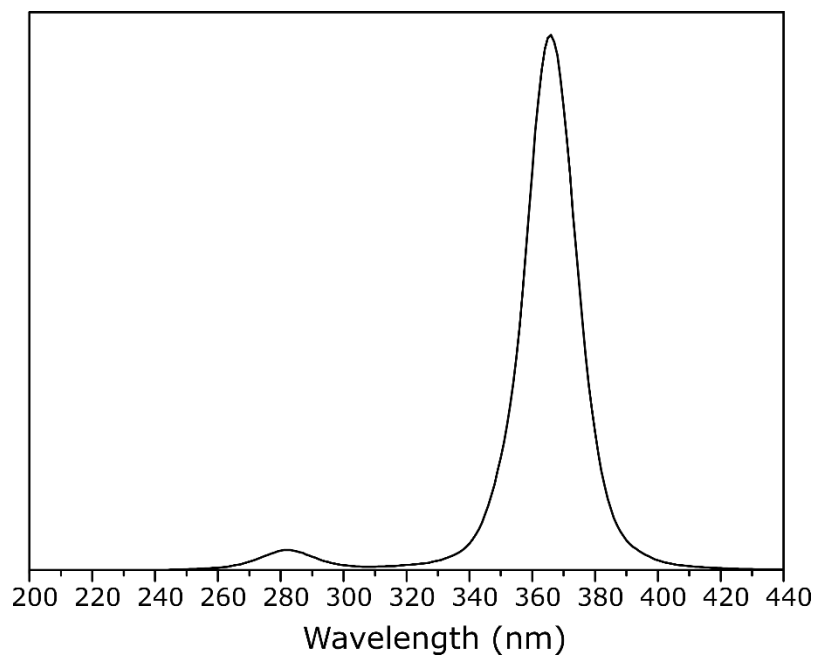


Figura 29 – Espectro de excitação do complexo $\text{Na}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, em clorofórmio; com máximo de excitação em $\lambda = 366$ nm.

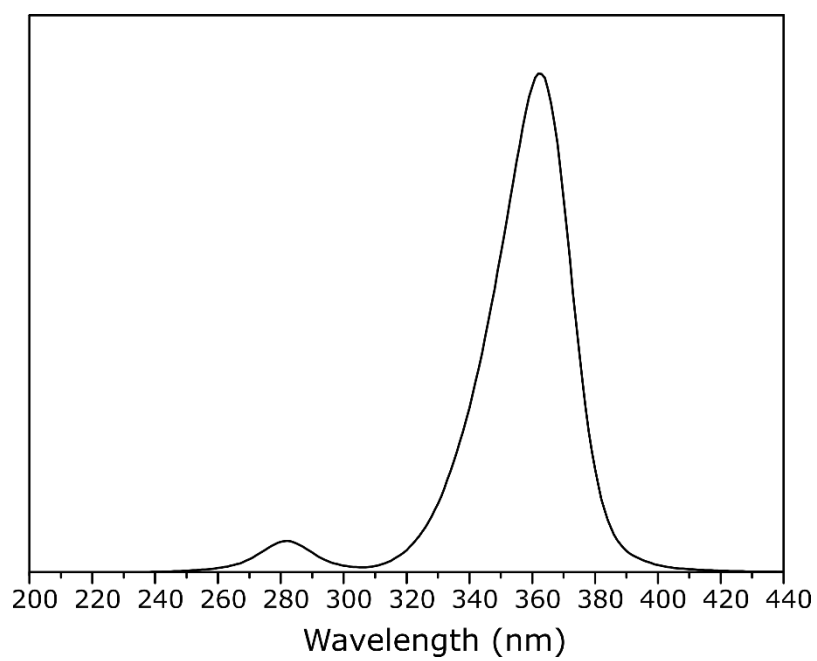


Figura 30 – Espectro de excitação do complexo $\text{Na}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, em diclorometano; com máximo de excitação em $\lambda = 362$ nm.

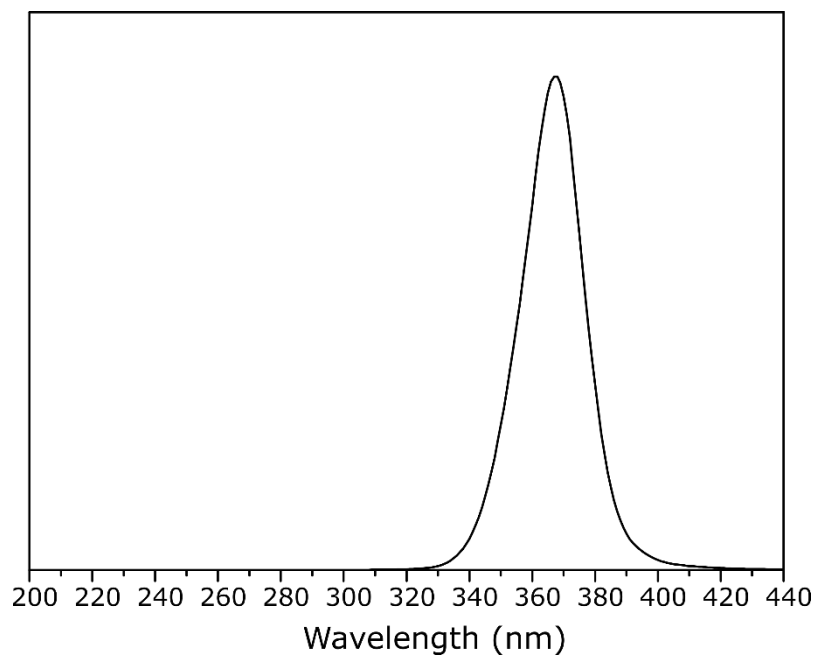


Figura 31 – Espectro de excitação do complexo Na[Eu(BTFA)₄], em acetona ; com máximo de excitação em $\lambda = 367$ nm.

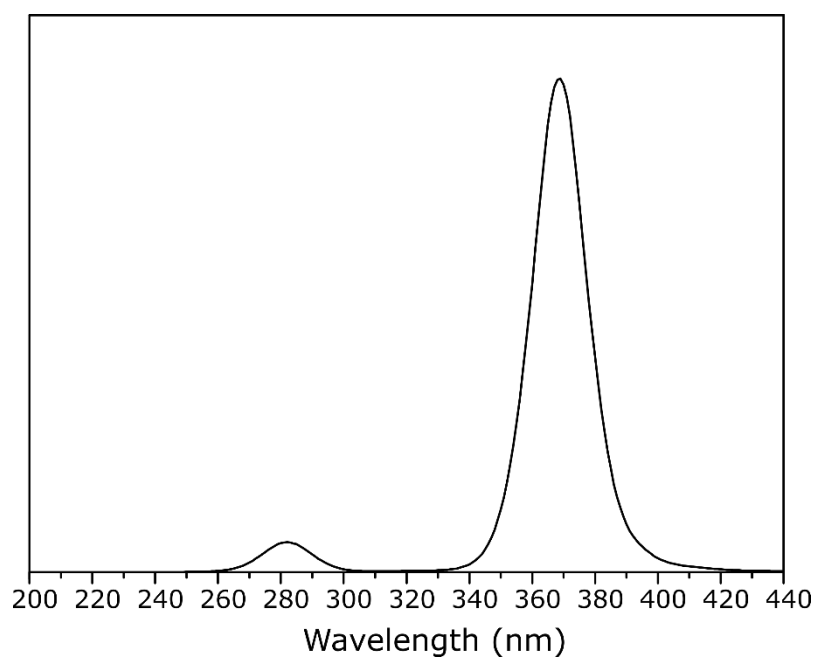


Figura 32 – Espectro de excitação do complexo Na[Eu(BTFA)₄], em acetonitrila ; com máximo de excitação em $\lambda = 369$ nm.

Espectros de emissão

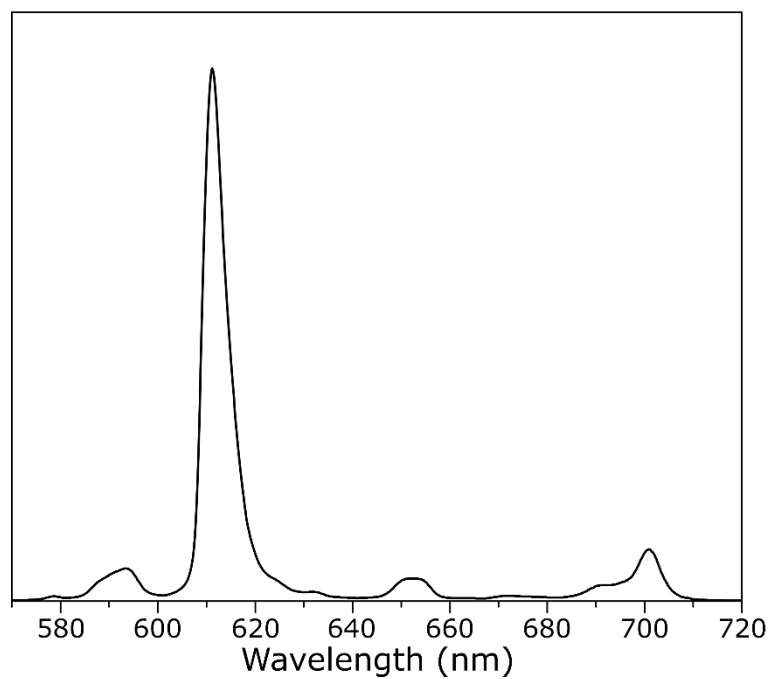


Figura 33 – Espectro de emissão do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, em benzeno; com máximo de emissão em $\lambda = 611$ nm.

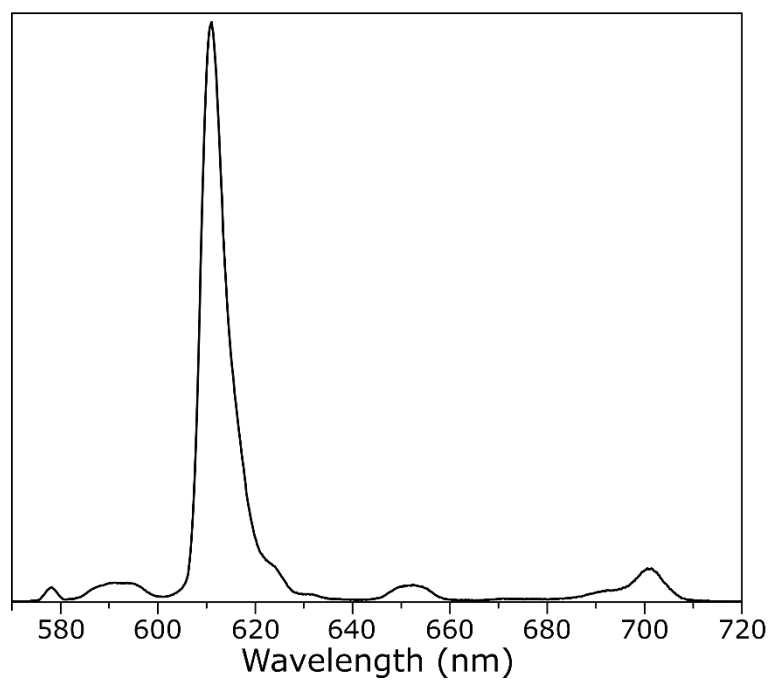


Figura 34 – Espectro de emissão do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, em clorofórmio; com máximo de emissão em $\lambda = 611$ nm.

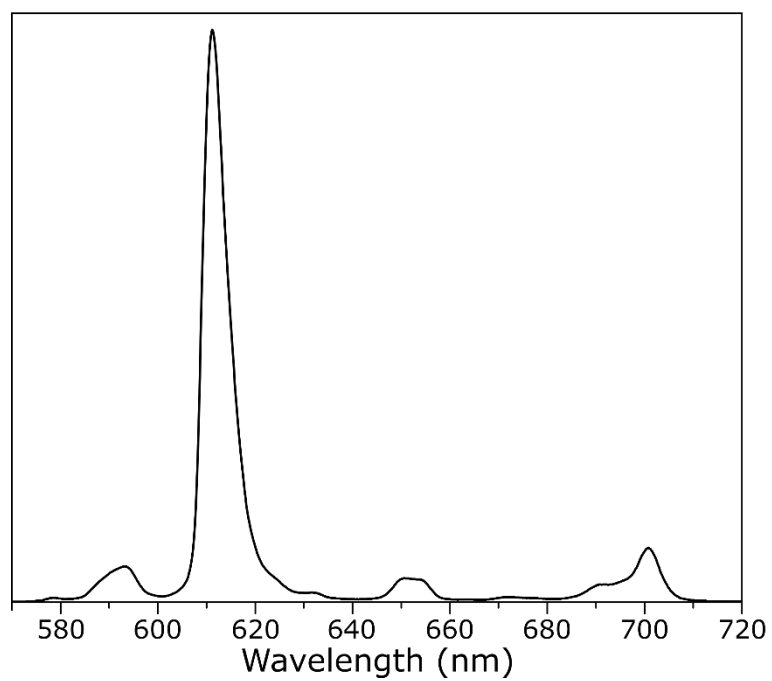


Figura 35 – Espectro de emissão do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, em diclorometano; com máximo de emissão em $\lambda = 611$ nm.

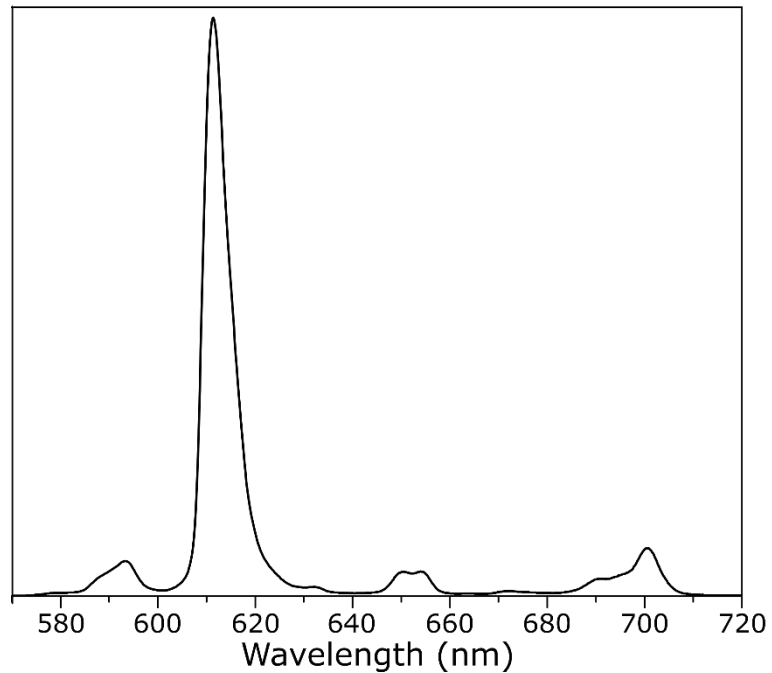


Figura 36 – Espectro de emissão do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, em acetona; com máximo de emissão em $\lambda = 611$ nm.

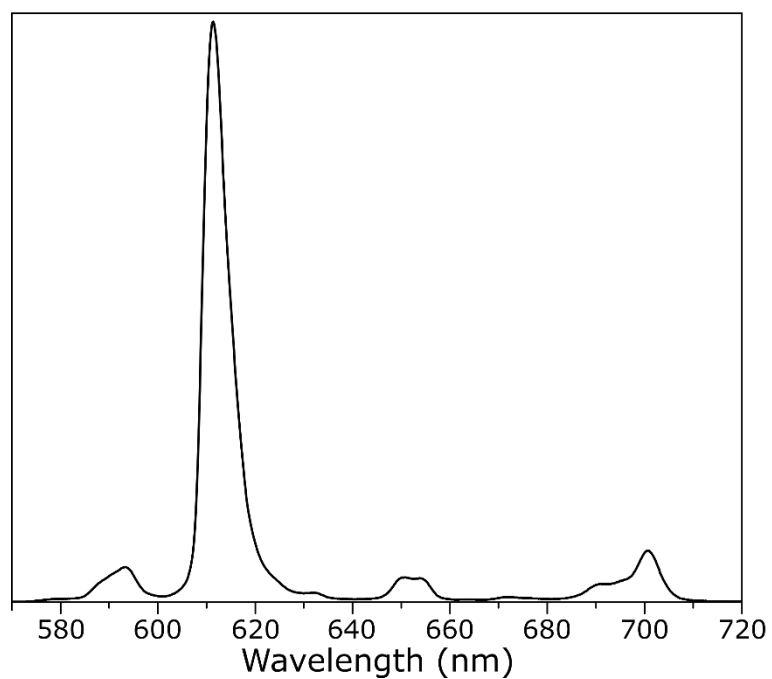


Figura 37 – Espectro de emissão do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, em acetonitrila; com máximo de emissão em $\lambda = 611$ nm.

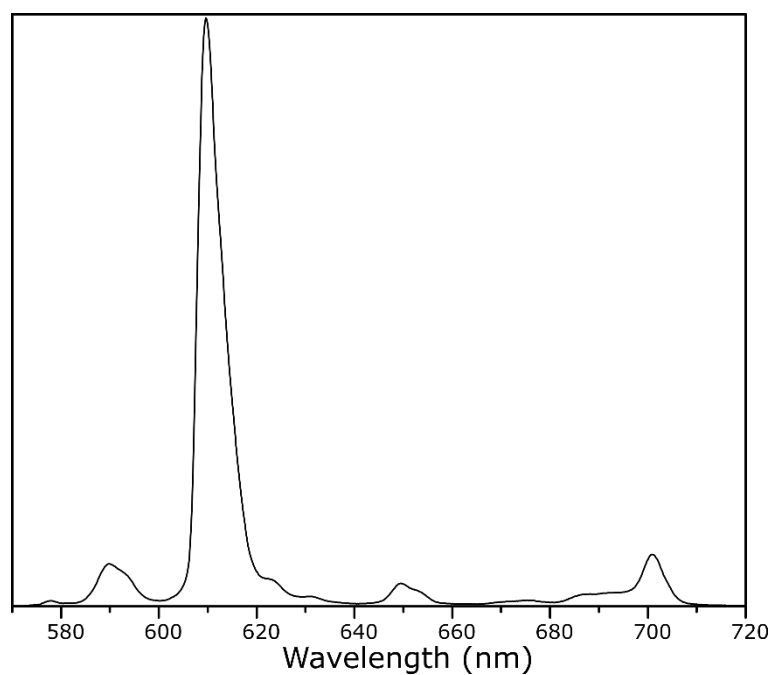


Figura 38 – Espectro de emissão do complexo $\text{Na}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, em benzeno; com máximo de emissão em $\lambda = 610$ nm

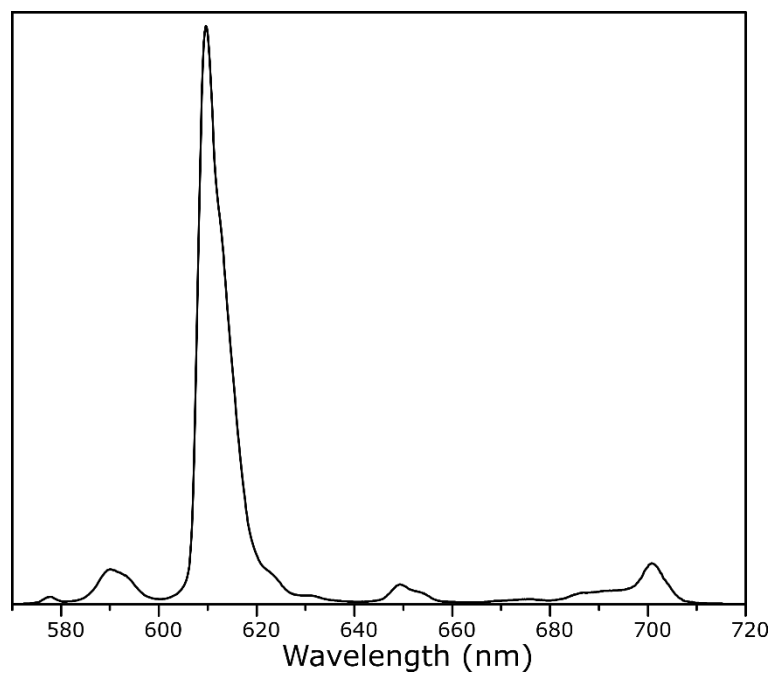


Figura 39 – Espectro de emissão do complexo Na[Eu(BTFA)₄], em clorofórmio; com máximo de emissão em $\lambda = 610$ nm

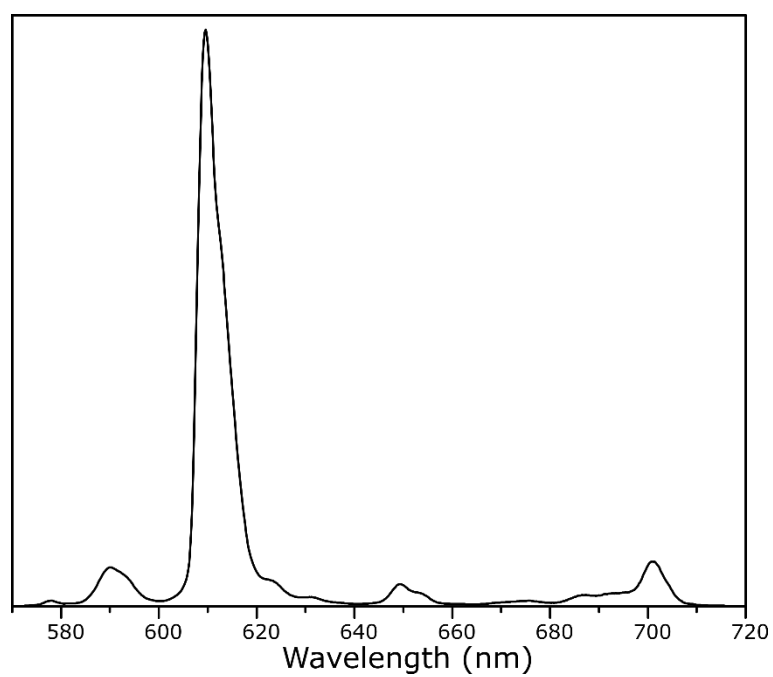


Figura 40 – Espectro de emissão do complexo Na[Eu(BTFA)₄], em diclorometano; com máximo de emissão em $\lambda = 610$ nm

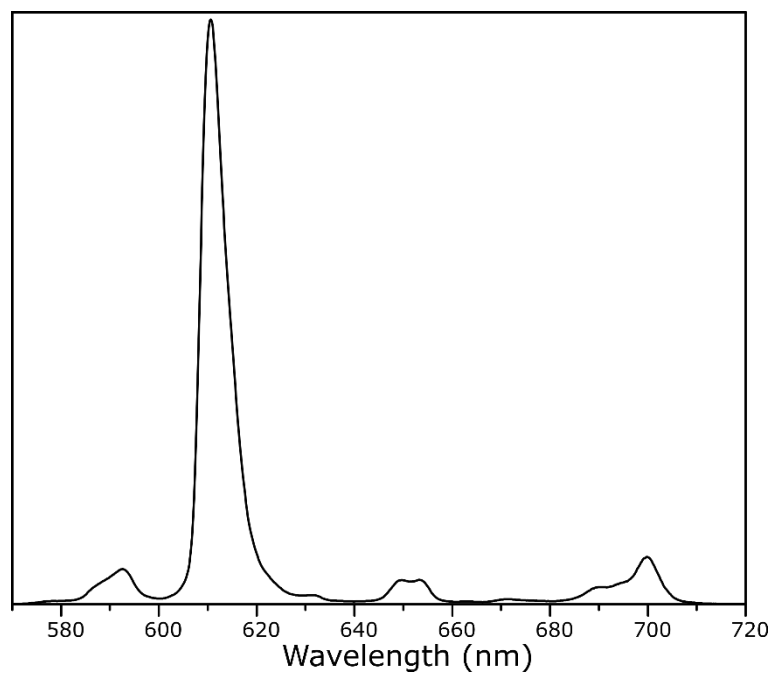


Figura 41 – Espectro de emissão do complexo Na[Eu(BTFA)₄], em acetona; com máximo de emissão em $\lambda = 610$ nm

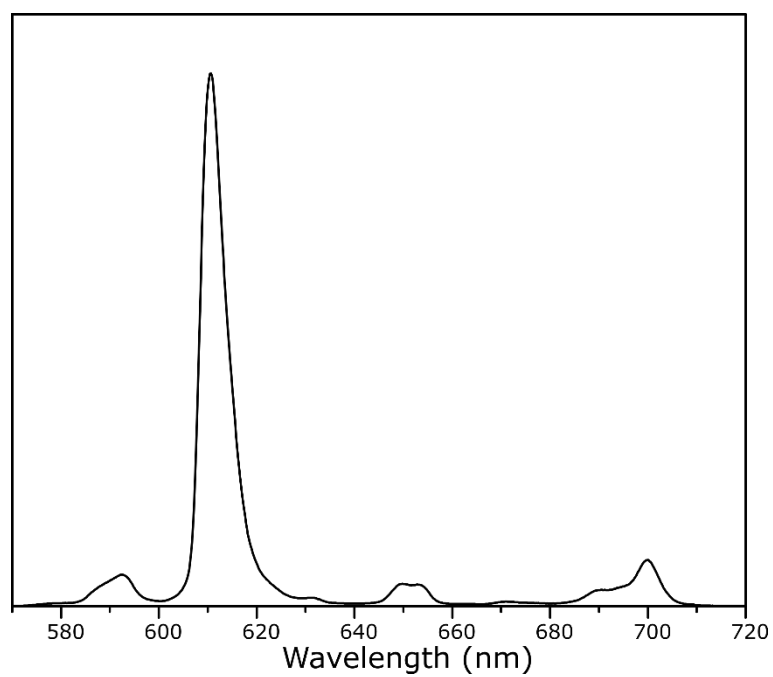


Figura 42 – Espectro de emissão do complexo Na[Eu(BTFA)₄], em acetonitrila; com máximo de emissão em $\lambda = 610$ nm

Curvas de tempo de vida

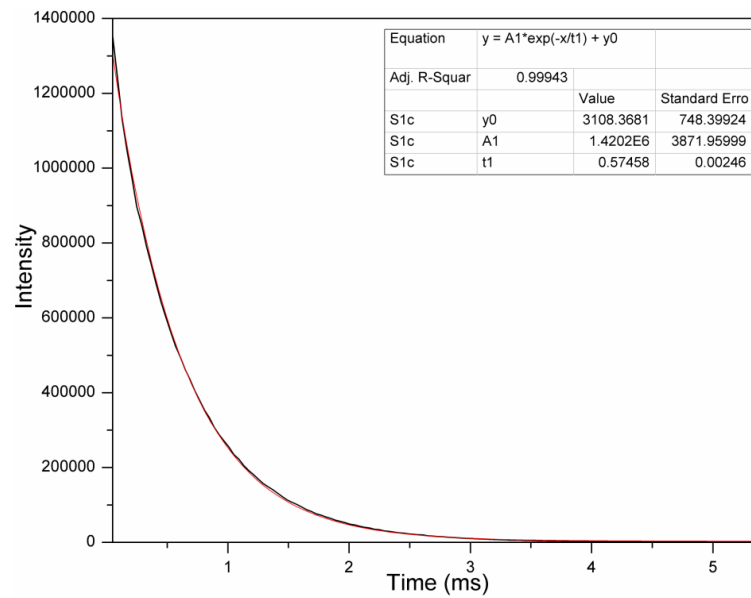


Figura 43 – Espectro de tempo de vida do complexo $[C_5mim][Eu(BTFA)_4]$, em benzeno, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 365$ nm e $\lambda = 611$ nm, respectivamente.

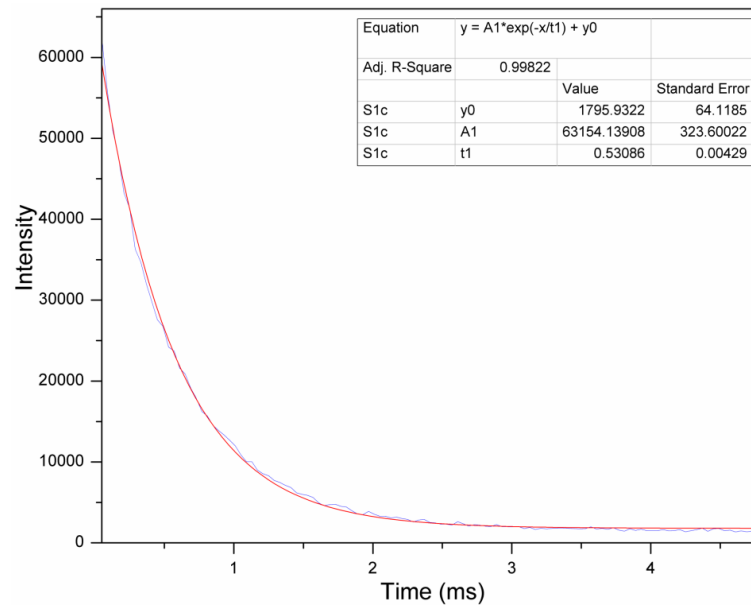


Figura 44 – Espectro de tempo de vida do complexo $[C_5mim][Eu(BTFA)_4]$, em clorofórmio, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 366$ nm e $\lambda = 611$ nm, respectivamente

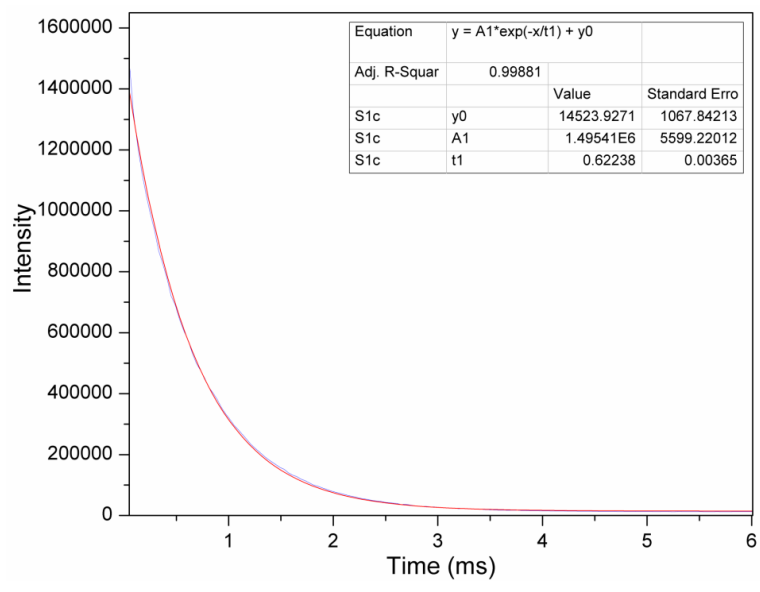


Figura 45 – Espectro de tempo de vida do complexo $[C_5mim][Eu(BTFA)_4]$, em diclorometano, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 366$ nm e $\lambda = 611$ nm, respectivamente.

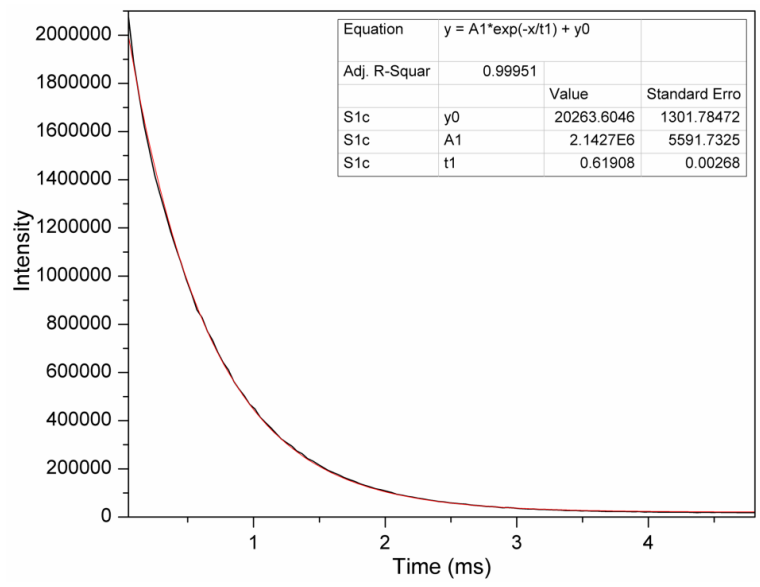


Figura 46 – Espectro de tempo de vida do complexo $[C_5mim][Eu(BTFA)_4]$, em acetona, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 363$ nm e $\lambda = 611$ nm, respectivamente.

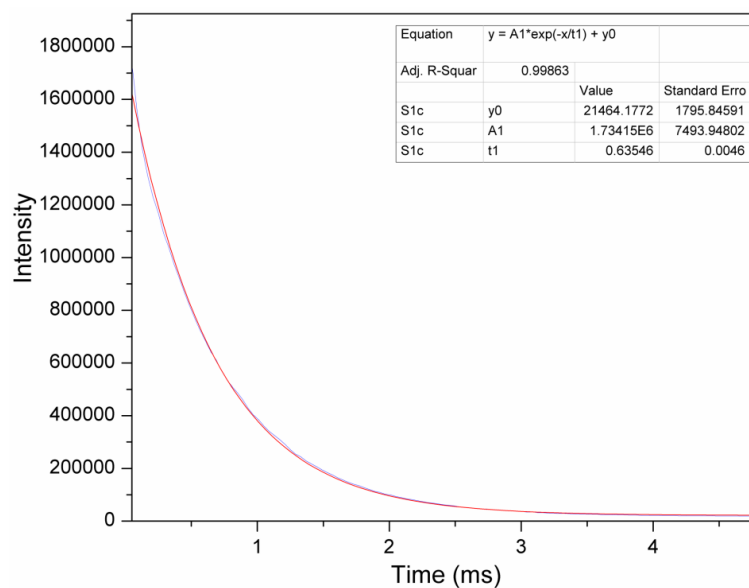


Figura 47 – Espectro de tempo de vida do complexo $[C_5mim][Eu(BTFA)_4]$, em acetonitrila, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 366$ nm e $\lambda = 611$ nm, respectivamente.

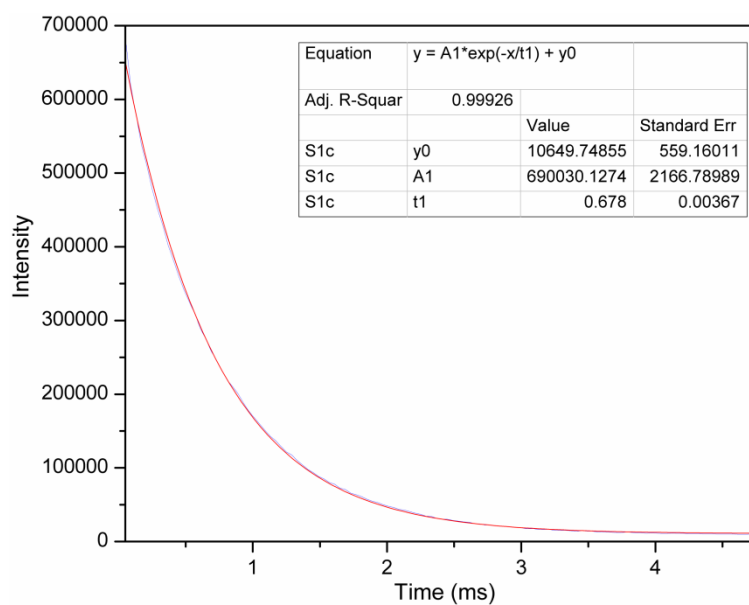


Figura 48 – Espectro de tempo de vida do complexo $Na[Eu(BTFA)_4]$, em benzeno, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 367$ nm e $\lambda = 610$ nm, respectivamente.

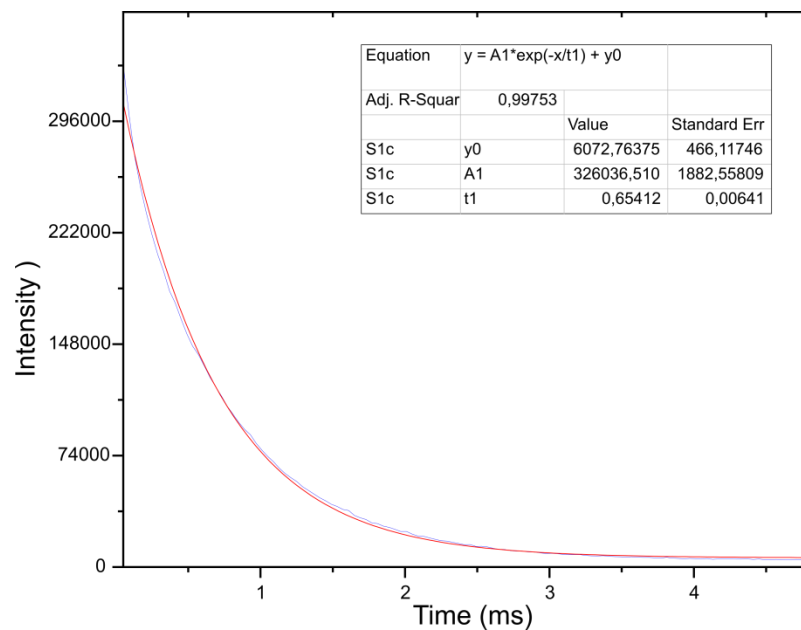


Figura 49 – Espectro de tempo de vida do complexo Na[Eu(BTFA)₄], em clorofórmio, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 366$ nm e $\lambda = 610$ nm, respectivamente.

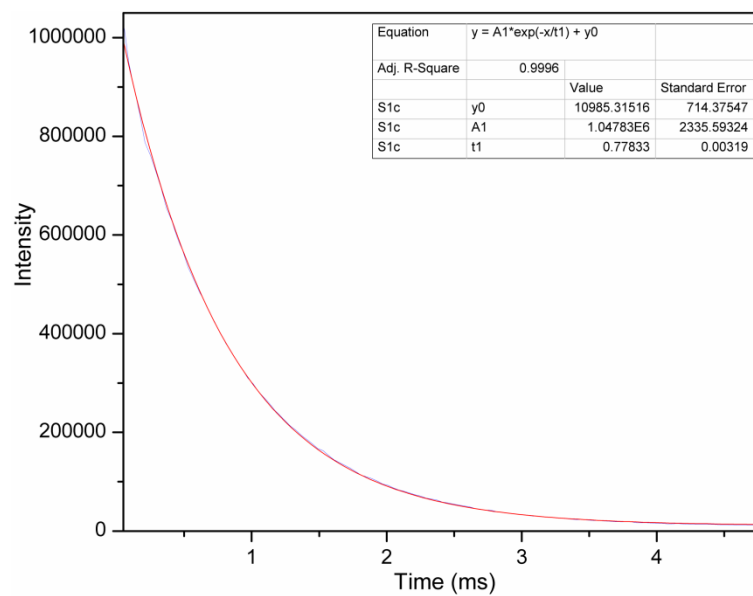


Figura 50 – Espectro de tempo de vida do complexo Na[Eu(BTFA)₄], em diclorometano, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 362$ nm e $\lambda = 610$ nm, respectivamente.

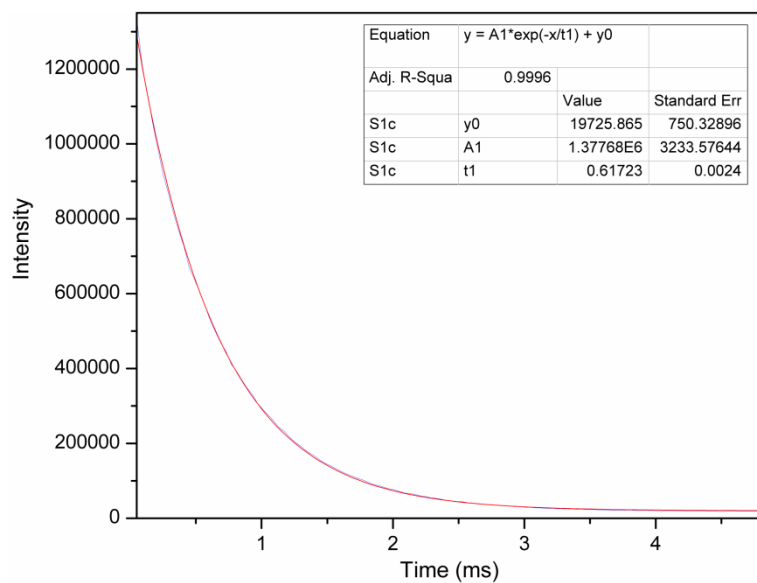


Figura 51 – Espectro de tempo de vida do complexo Na[Eu(BTFA)₄], em acetona, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 367$ nm e $\lambda = 610$ nm, respectivamente.

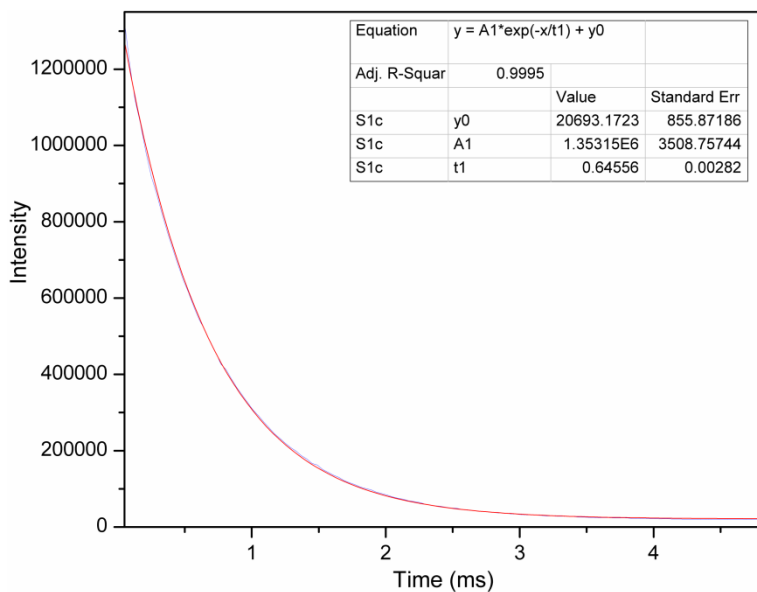


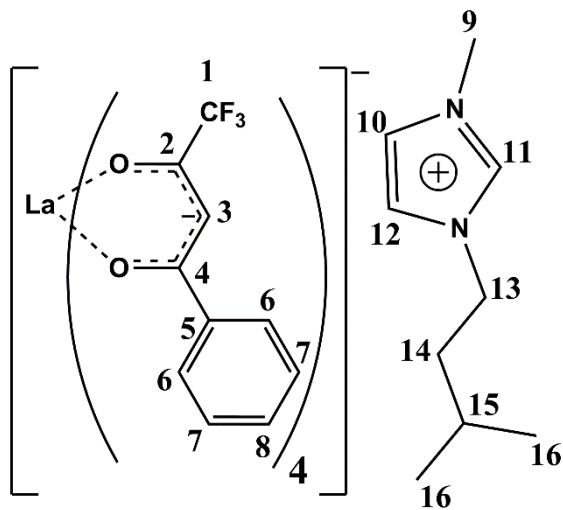
Figura 52 – Espectro de tempo de vida do complexo Na[Eu(BTFA)₄], em acetonitrila, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 367$ nm e $\lambda = 610$ nm, respectivamente.

Espectros 1D e 2D de RMN

Tabela 11 – Valores experimentais de deslocamento químico (δ ppm) obtidos para ^1H e ^{13}C em diferentes solventes, para os ligantes BTFA e contraíon $[\text{C}_5\text{mim}]$, referentes aos complexos com La^{3+} .

Núcleo	Solvente $\delta(\text{ppm})$									
	Benzeno		Clorofórmio		Diclorometano		Acetona		Acetonitrila	
	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
1	--	120.80	--	119.53	--	119.96	--	119.42	--	120.35
2	--	170.90	--	170.12	--	170.90	--	170.16	--	171.20
3	6.56	92.99	6.26	92.10	6.32	92.65	6.31	90.38	6.33	90.03
4	--	189.27	--	188.44	--	188.90	--	186.94	--	188.82
5	--	139.69	--	138.89	--	139.37	--	139.58	--	140.14
6	7.93	128.39	7.85	128.20	7.88	128.29	7.96	127.51	7.91	128.46
7	6.97	128.41	7.27	127.81	7.34	128.71	7.35	127.89	7.40	129.24
8	7.04	132.05	7.40	131.49	7.46	132.30	7.45	131.20	7.51	132.66
9	3.54	36.31	3.82	36.30	3.89	36.65	4.02	35.58	3.81	36.76
10	5.99	122.95	7.10	122.80	7.06	123.63	7.65	123.56	7.31	123.13
11	9.44	138.81	9.50	138.26	9.25	138.17	9.36	137.00	8.54	136.97
12	5.85	120.59	6.92	120.49	7.00	121.65	7.70	122.18	7.35	122.18
13	3.52	48.33	3.87	48.08	3.91	48.84	4.32	47.84	4.12	48.89
14	1.19	37.71	1.50	38.23	1.56	38.65	1.78	38.29	1.71	39.26
15	1.19	25.84	1.40	25.33	1.44	25.96	1.59	25.13	1.57	26.07
16	0.64	22.27	0.78	21.82	0.83	22.20	0.91	21.42	0.95	22.28

Fonte: O autor (2024)



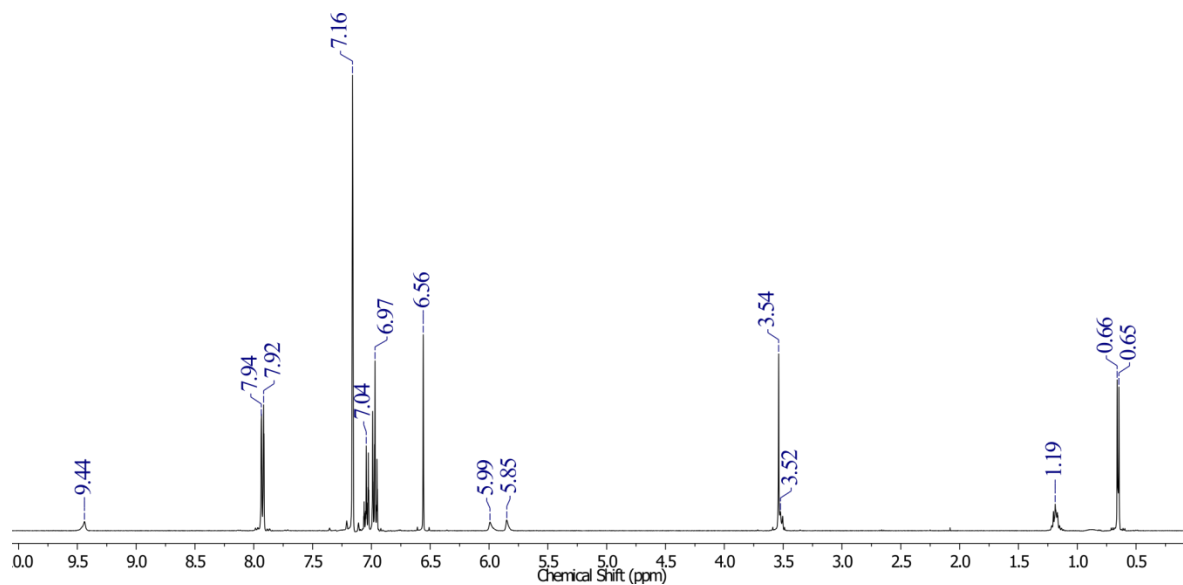


Figura 53 – Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (benzeno- d_6 , 400 MHz).

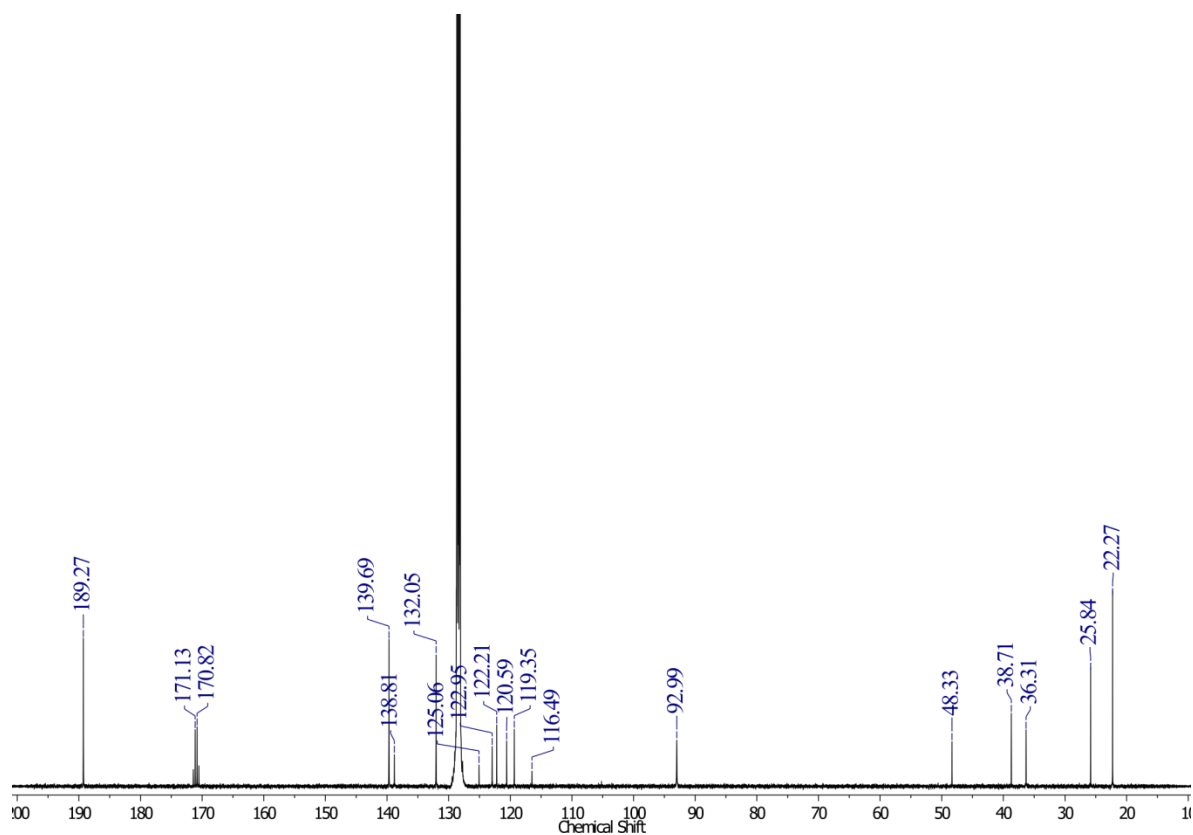


Figura 54 – Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (benzeno- d_6 , 400 MHz).

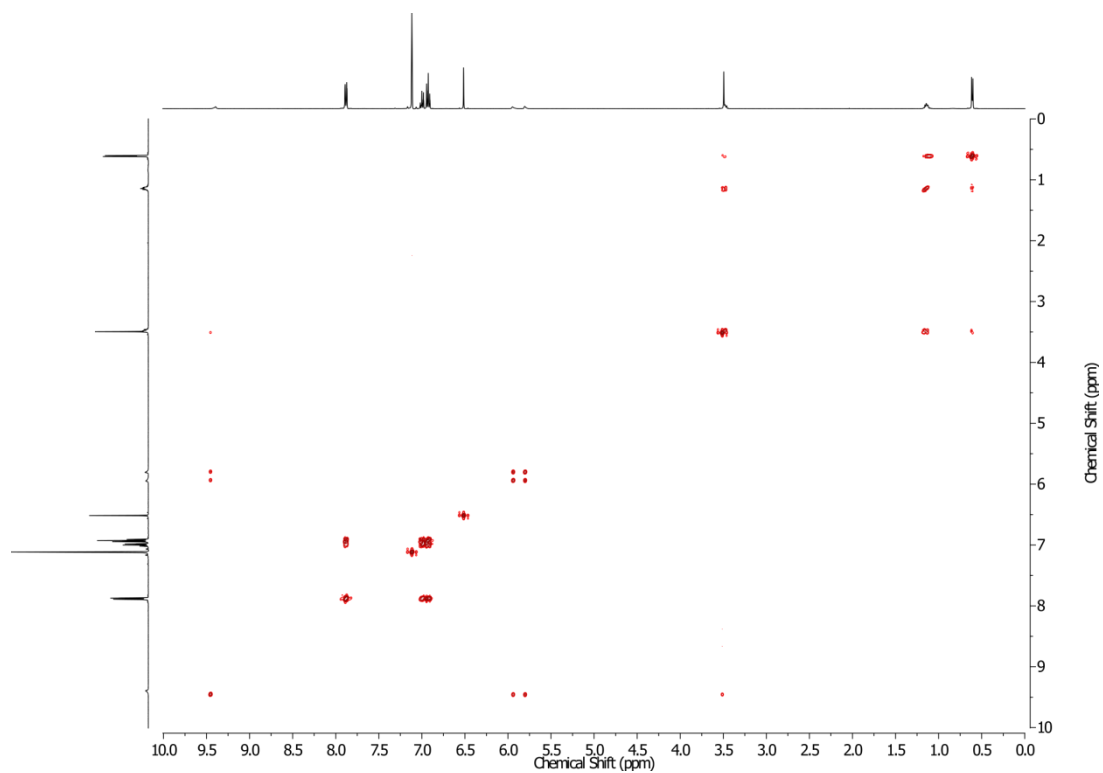


Figura 55 – Espectro 2D de COSY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C5mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (benzeno- d_6 , 400 MHz).

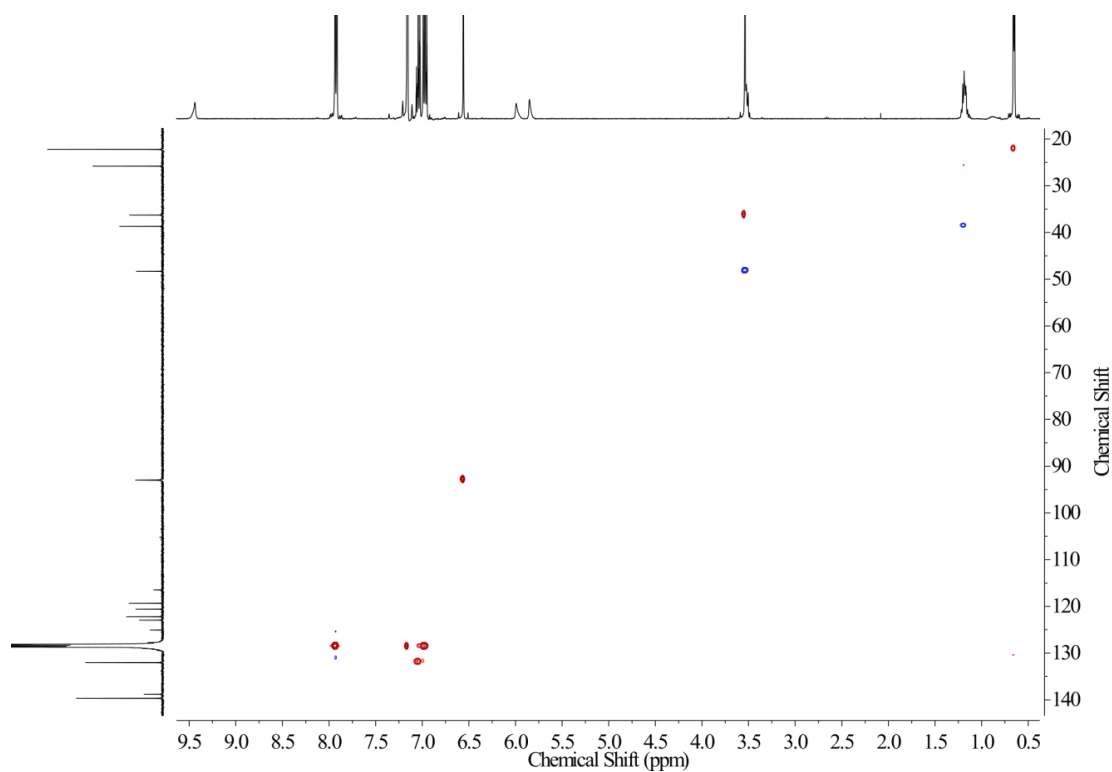


Figura 56 – Espectro 2D de HSQC ^1H – ^{13}C , do complexo $[\text{C5mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (benzeno- d_6 , 400 MHz).

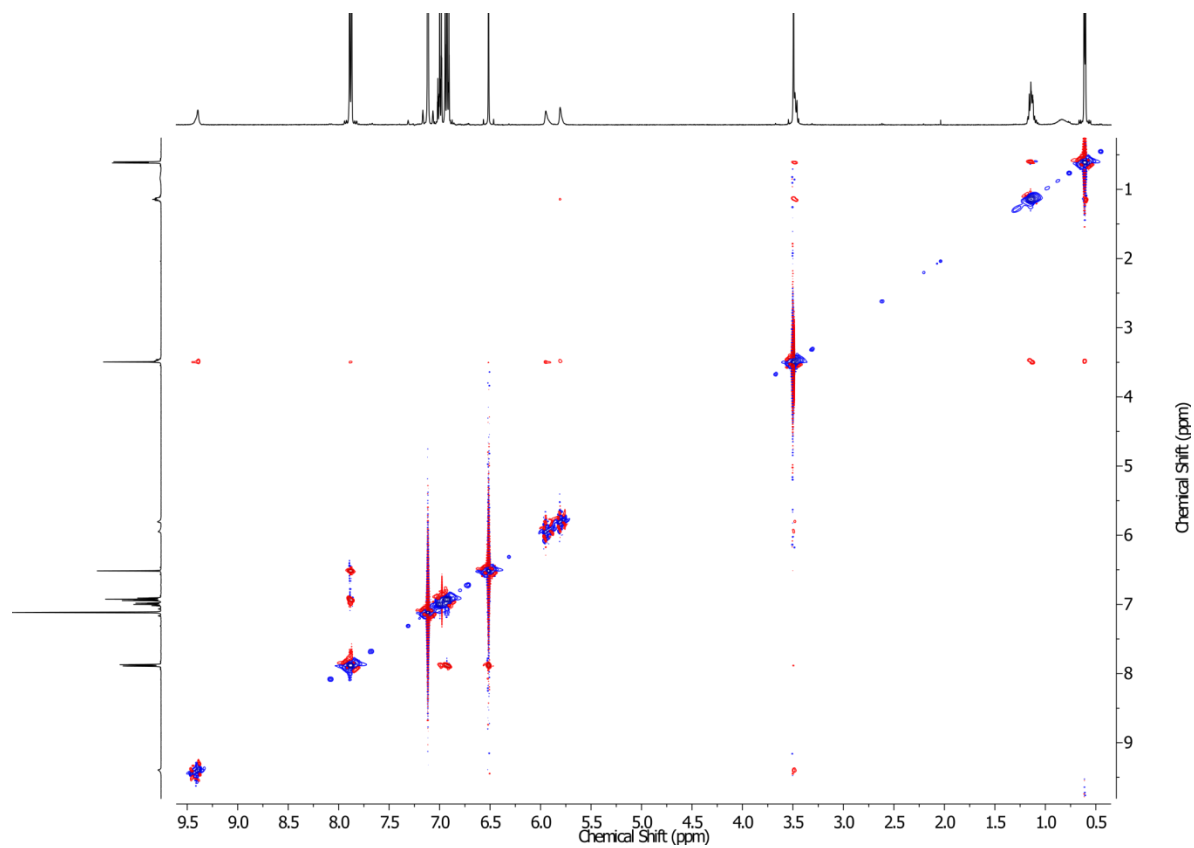


Figura 57 – Espectro 2D de ROESY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (benzeno- d_6 , 400 MHz).

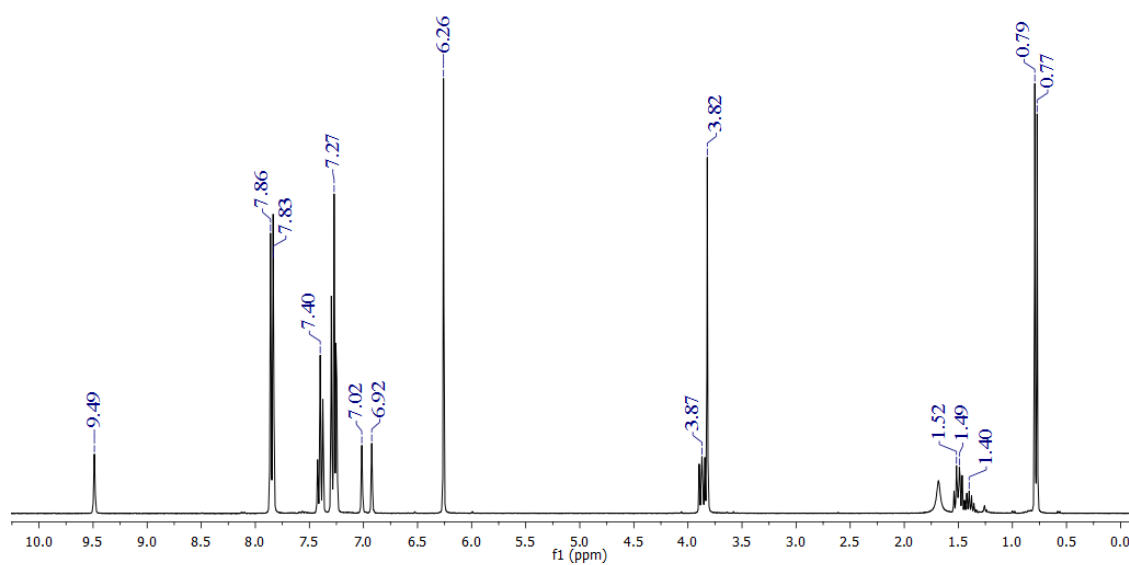


Figura 58 – Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (clorofórmio- d , 400 MHz).

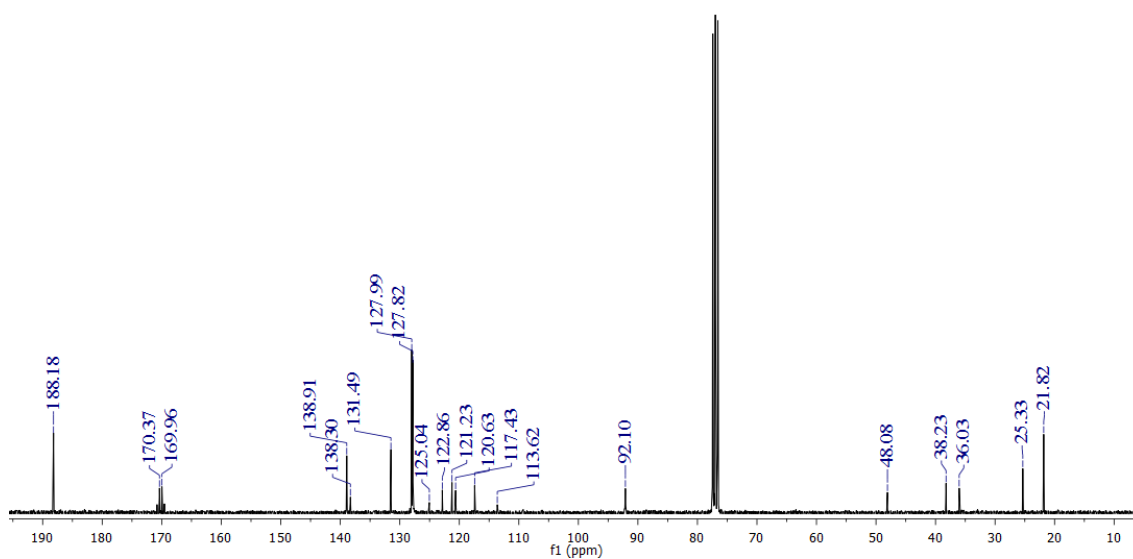


Figura 59 – Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (clorofórmio-*d*, 400 MHz).

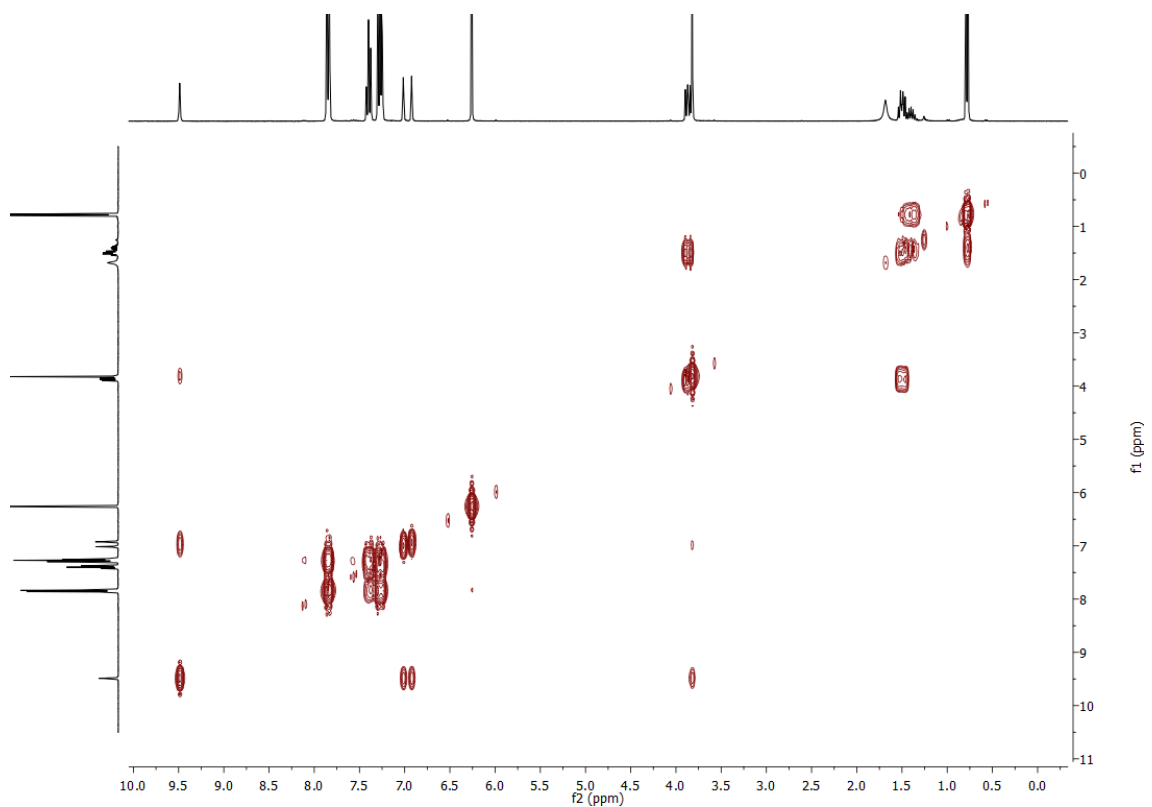


Figura 60 – Espectro 2D de COSY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (clorofórmio-*d*, 400 MHz).

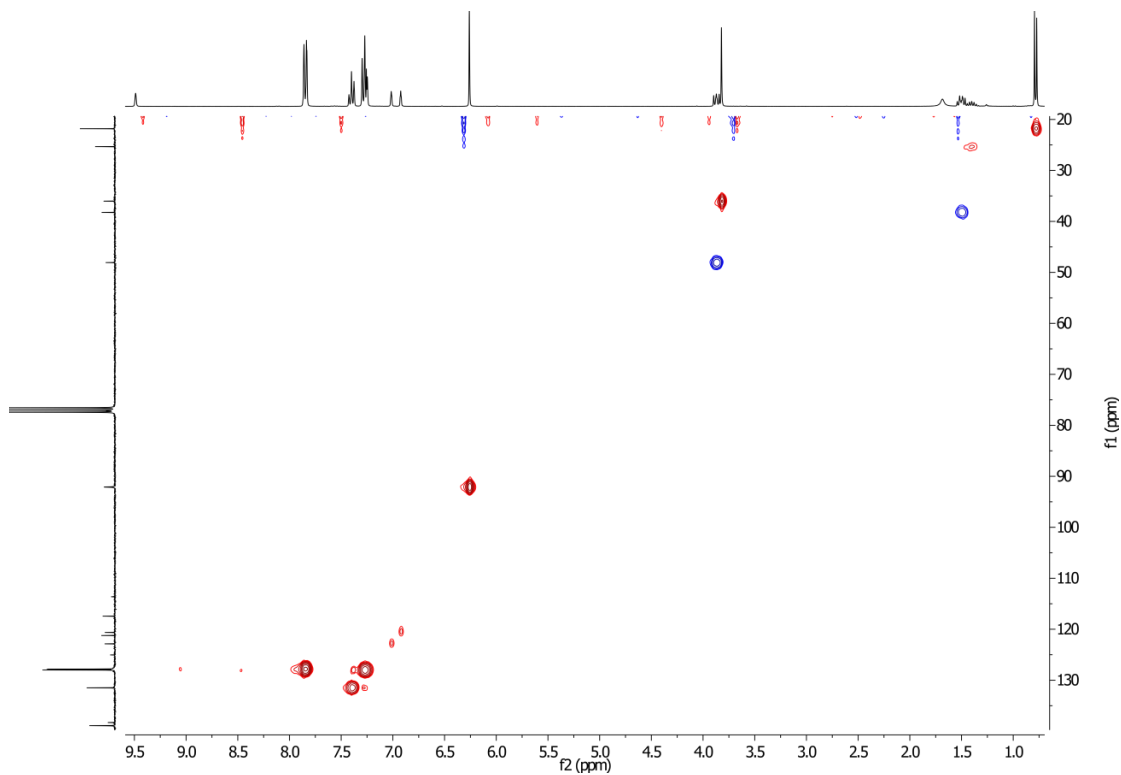


Figura 61 – Espectro 2D de HSQC ^1H - ^{13}C , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (clorofórmio- d , 400 MHz).

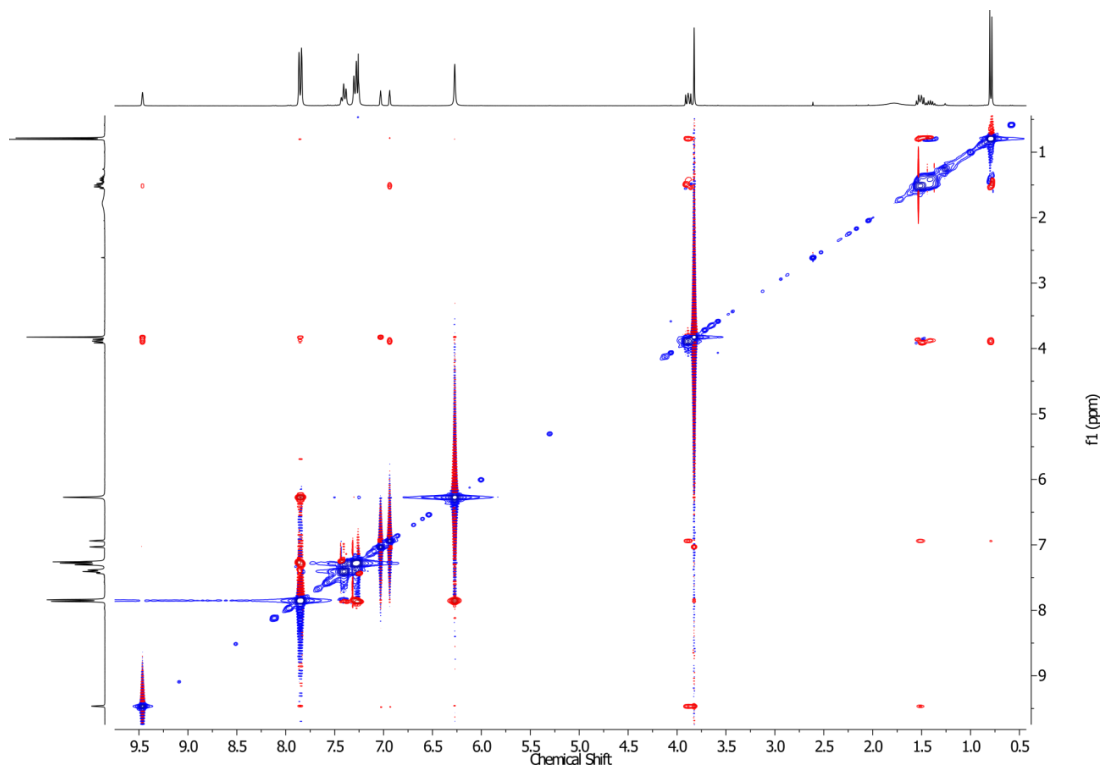


Figura 62 – Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (clorofórmio- d , 400 MHz).

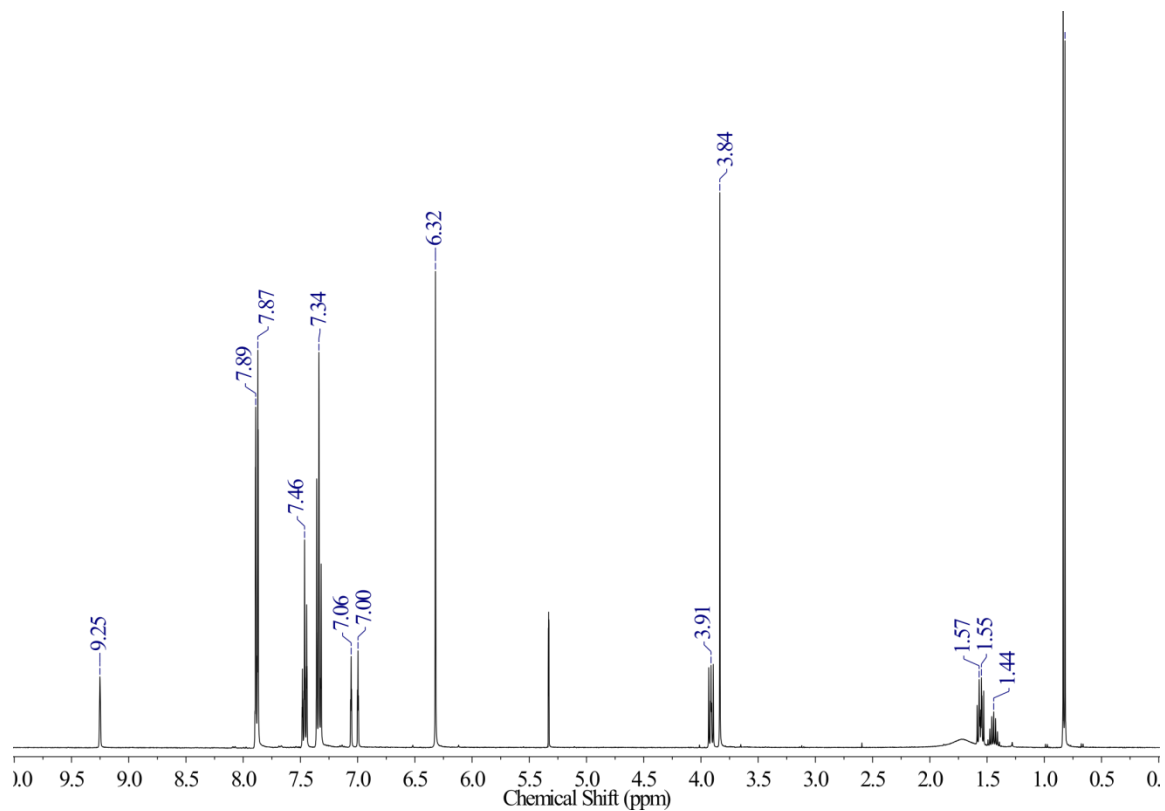


Figura 63 – Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (diclorometano- d_2 , 400 MHz).

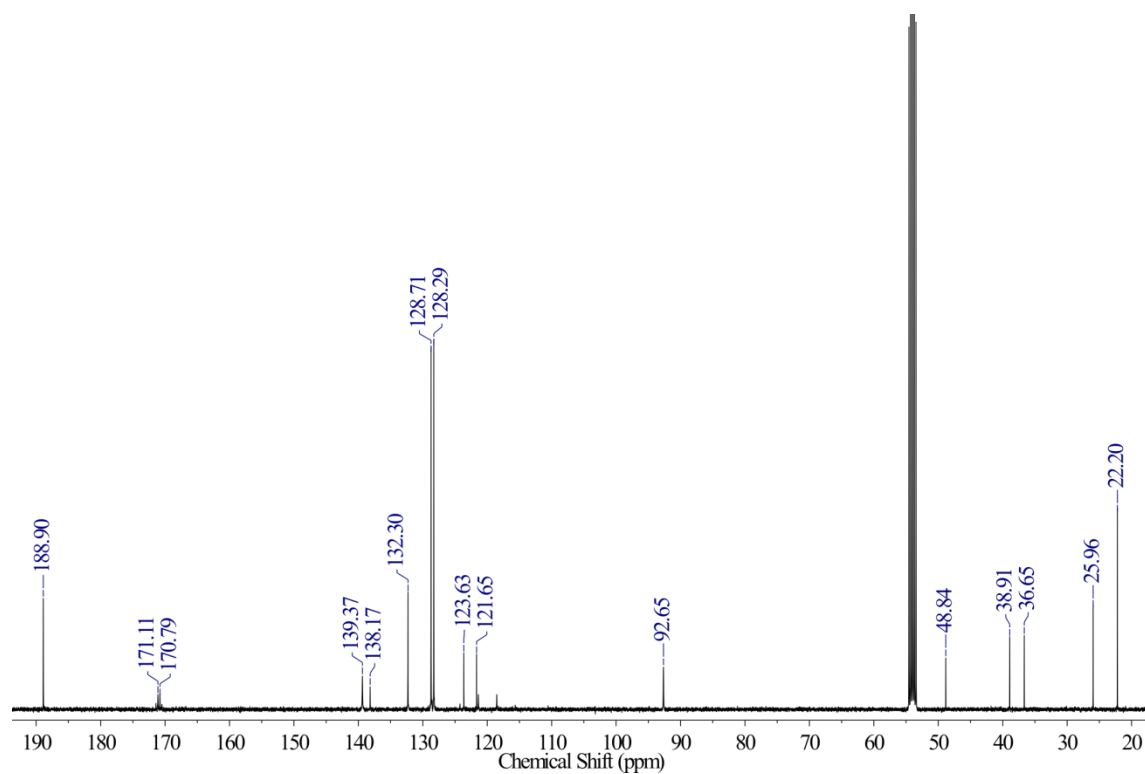


Figura 64 – Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (diclorometano- d_2 , 400 MHz).

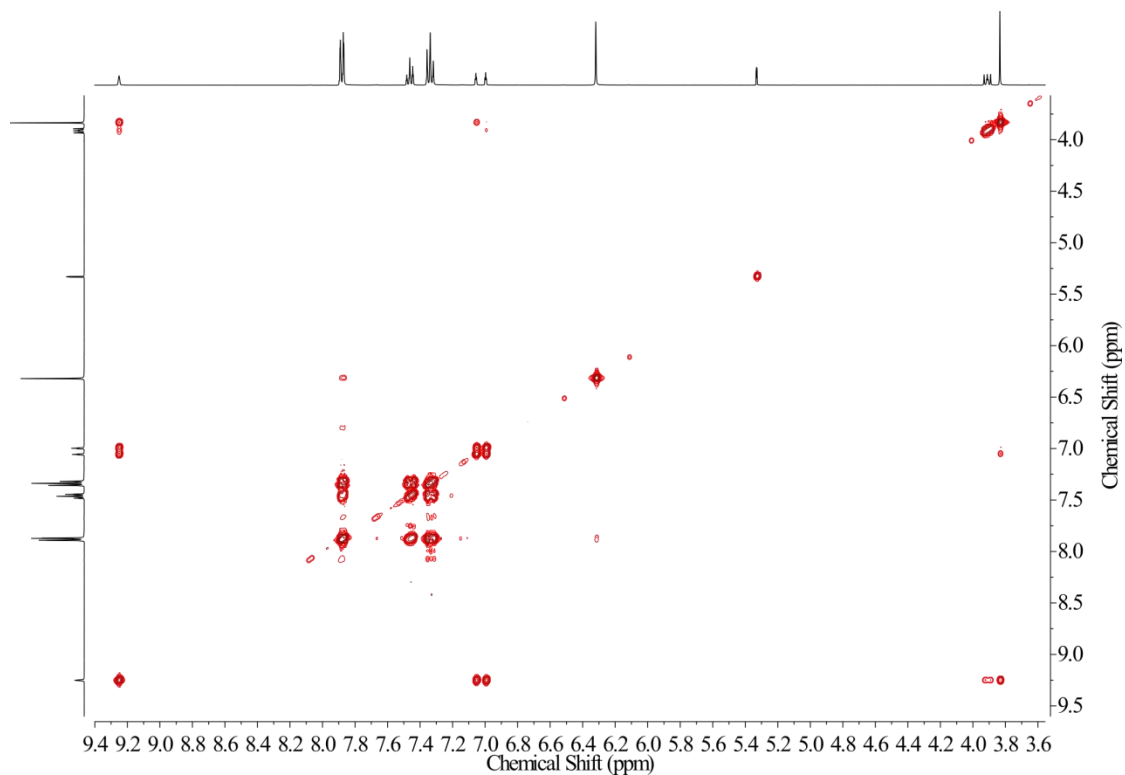


Figura 65 – Espectro 2D de COSY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (diclorometano- d_2 , 400 MHz).

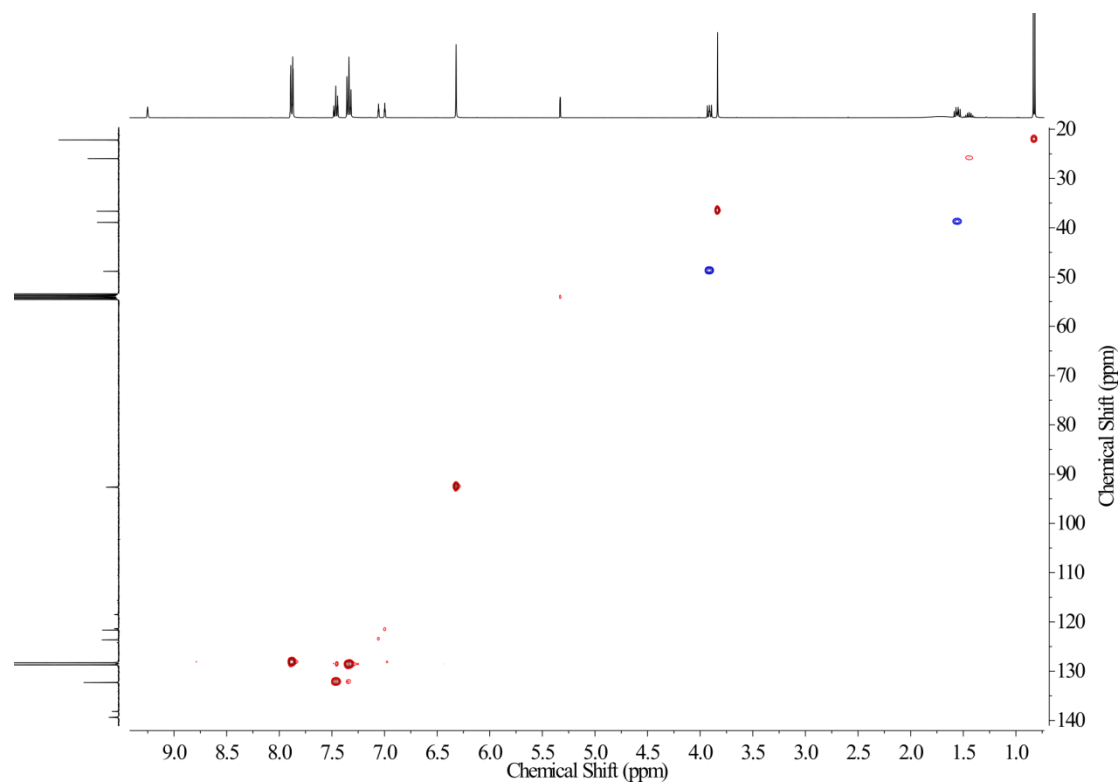


Figura 66 – Espectro 2D de HSQC ^1H – ^{13}C , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (diclorometano- d_2 , 400 MHz).

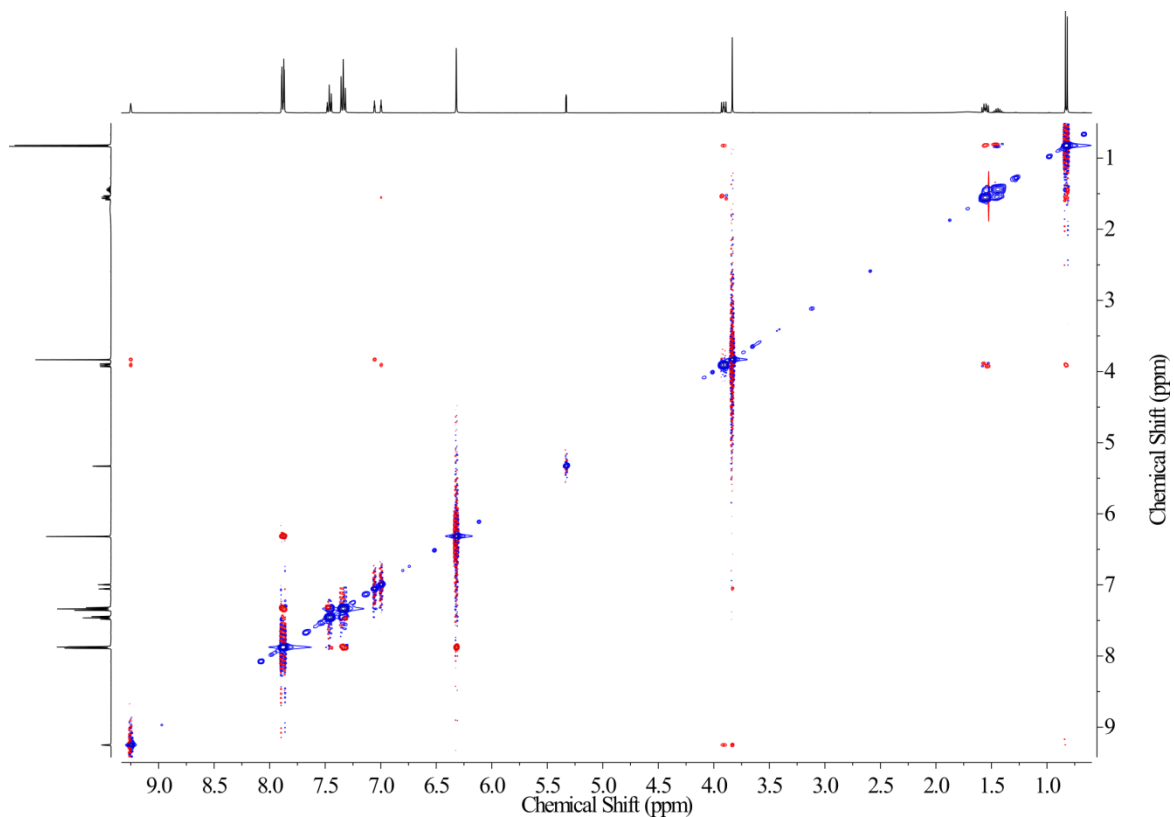


Figura 67 – Espectro 2D de ROESY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (diclorometano- d_2 , 400 MHz).

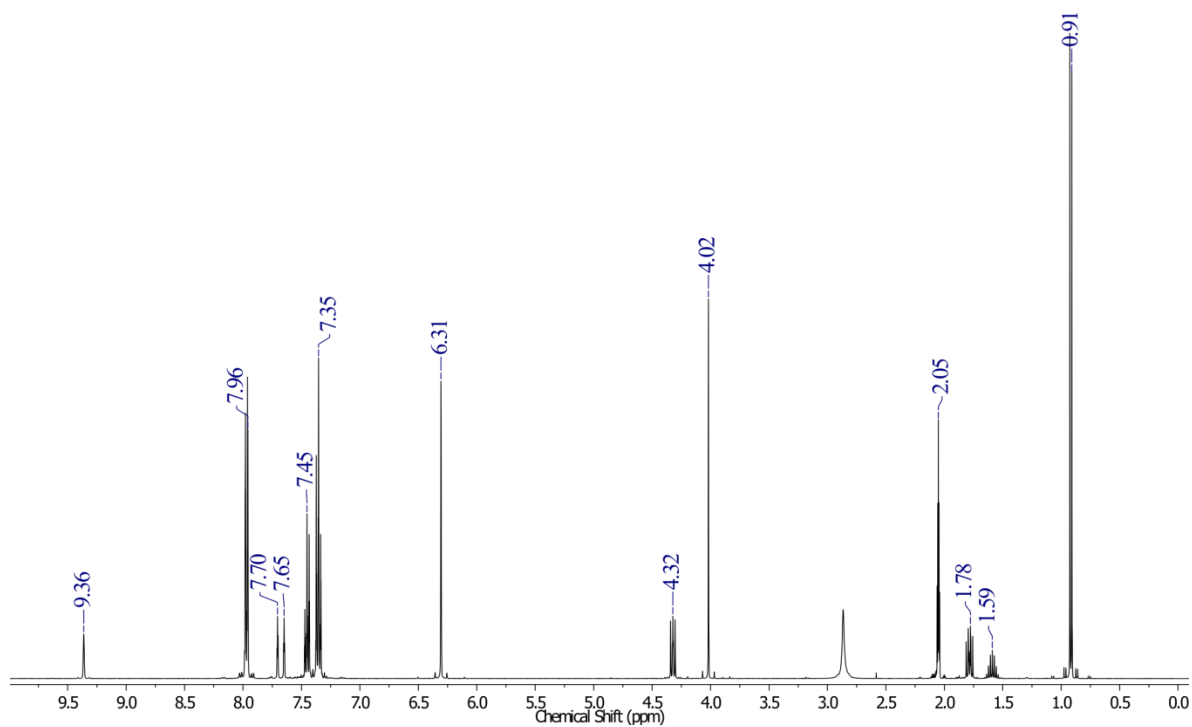


Figura 68 – Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (acetona- d_6 , 400 MHz).

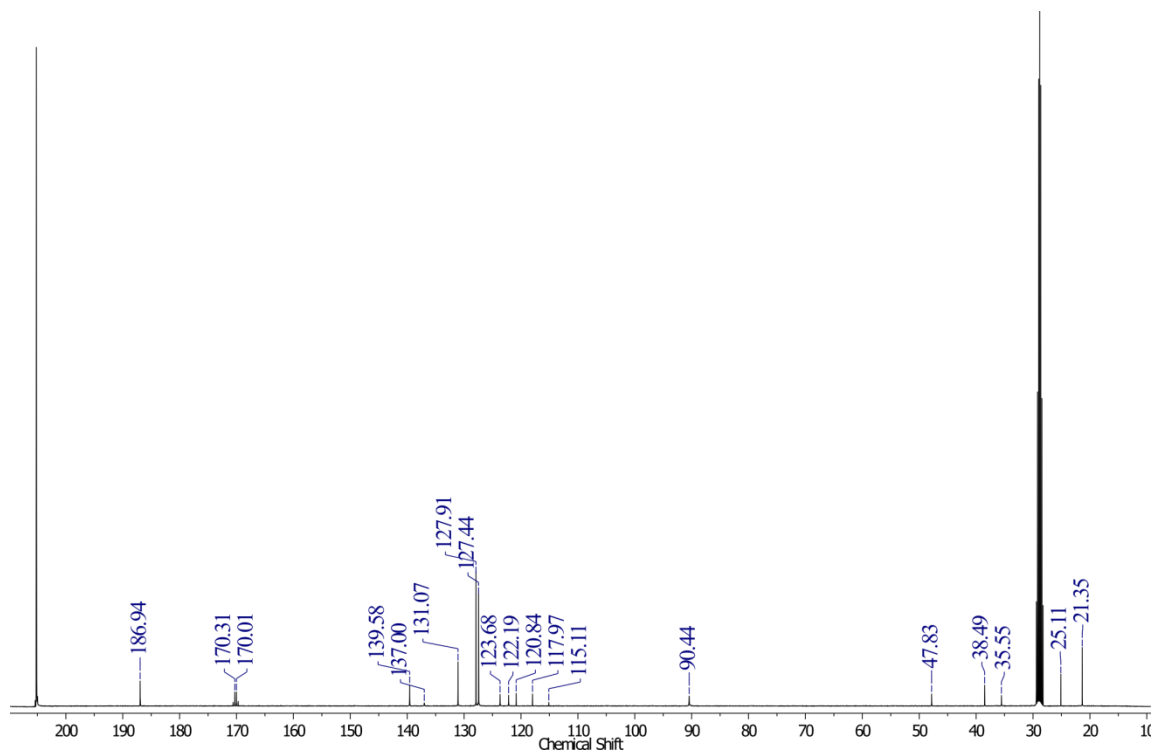


Figura 69 – Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (acetona- d_6 , 400 MHz).

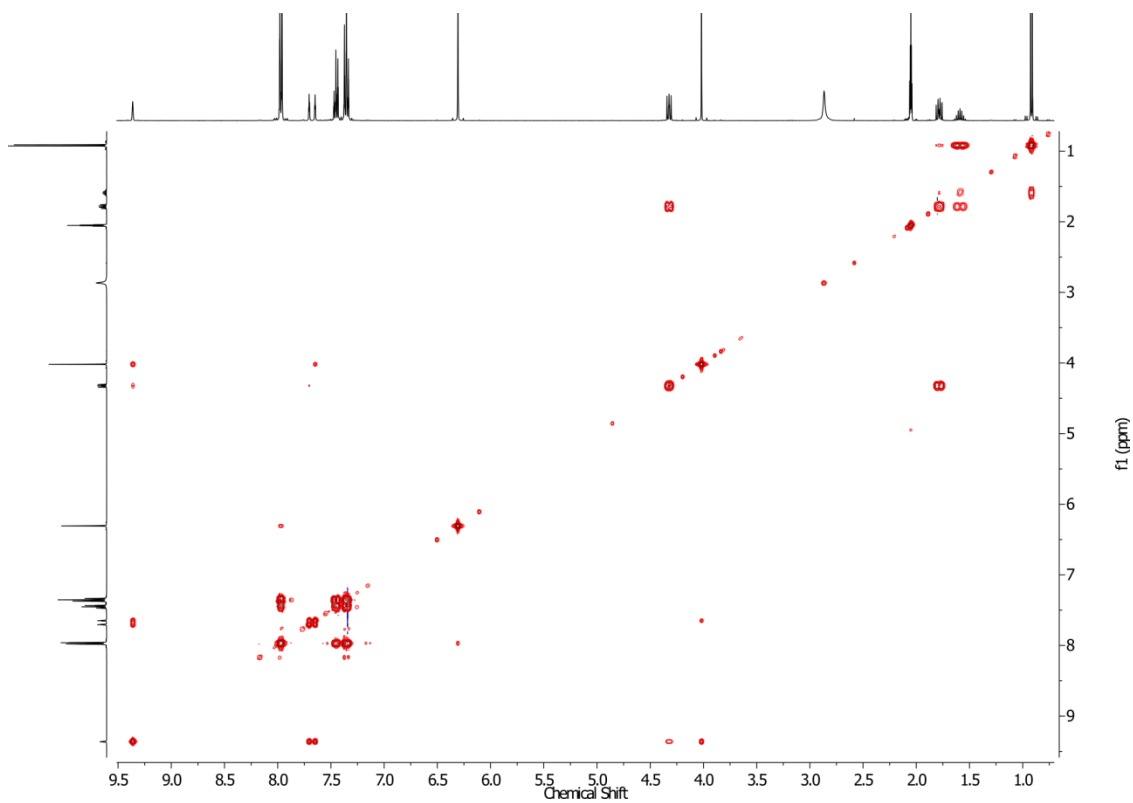


Figura 70 – Espectro 2D de COSY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (acetona- d_6 , 400 MHz).

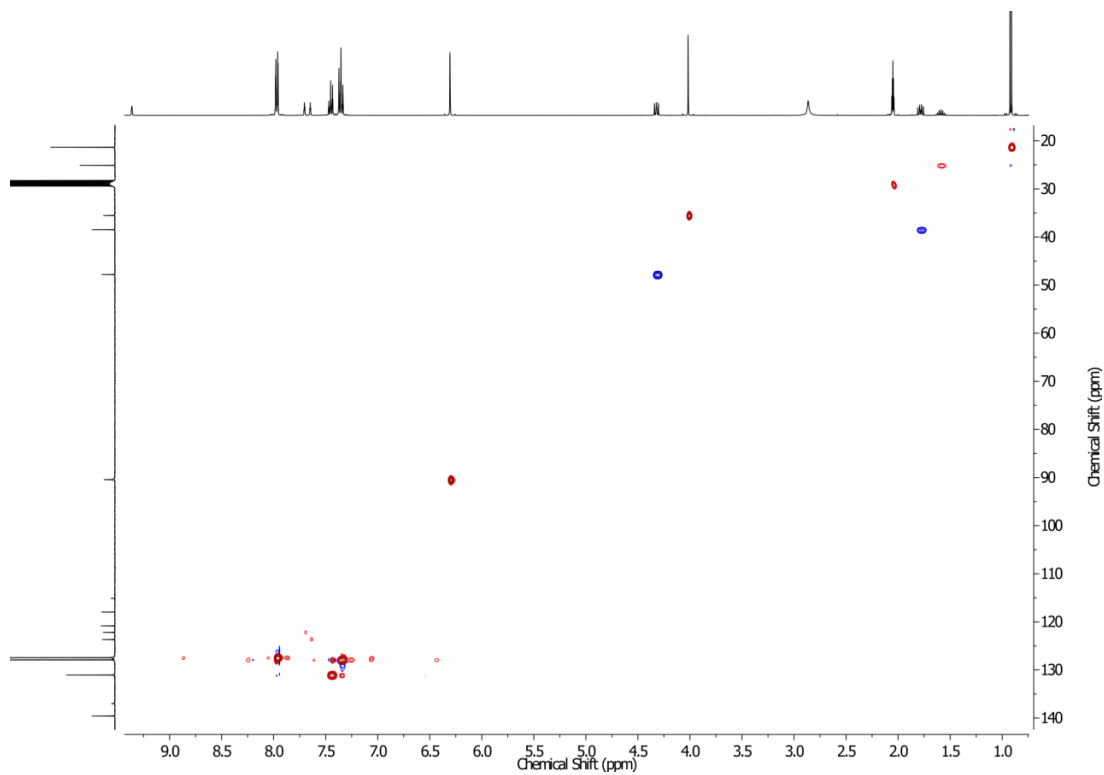


Figura 71 – Espectro 2D de HSQC ^1H - ^{13}C , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (acetona- d_6 , 400 MHz).

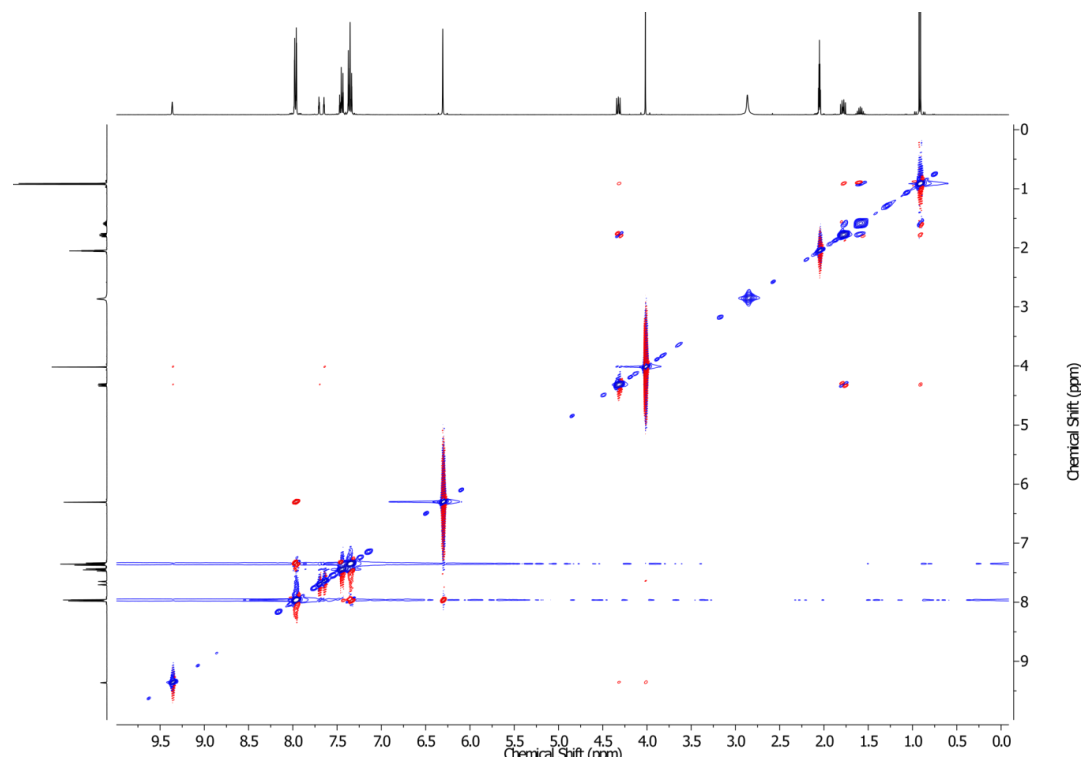


Figura 72 – Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (acetona- d_6 , 400 MHz).

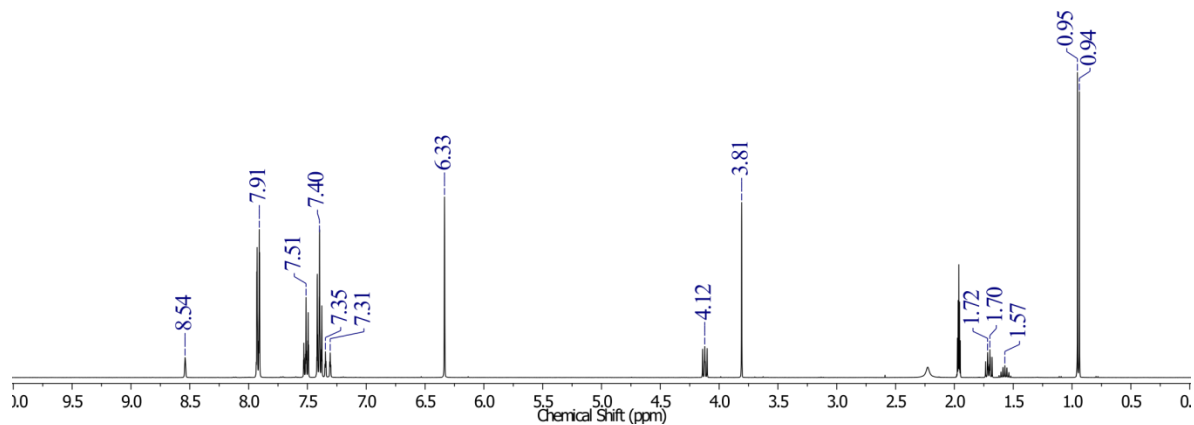


Figura 73 – Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).

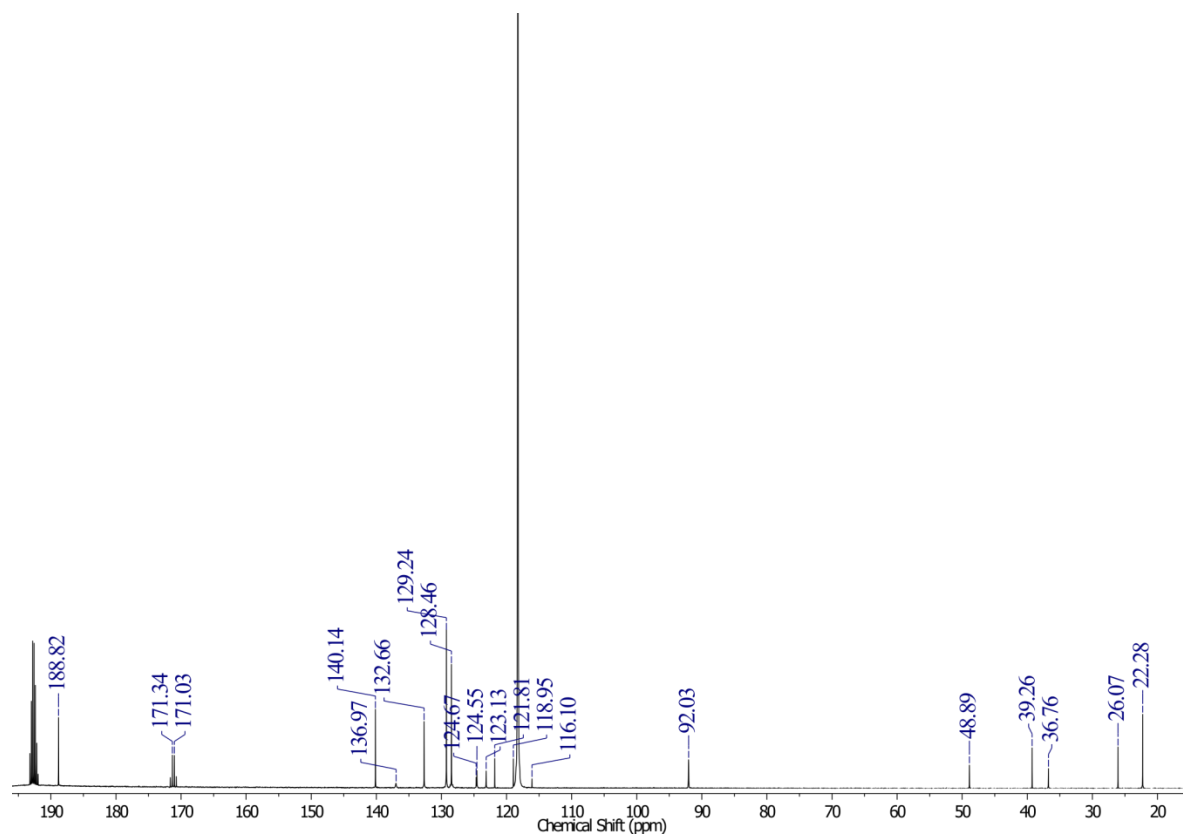


Figura 74 – Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).

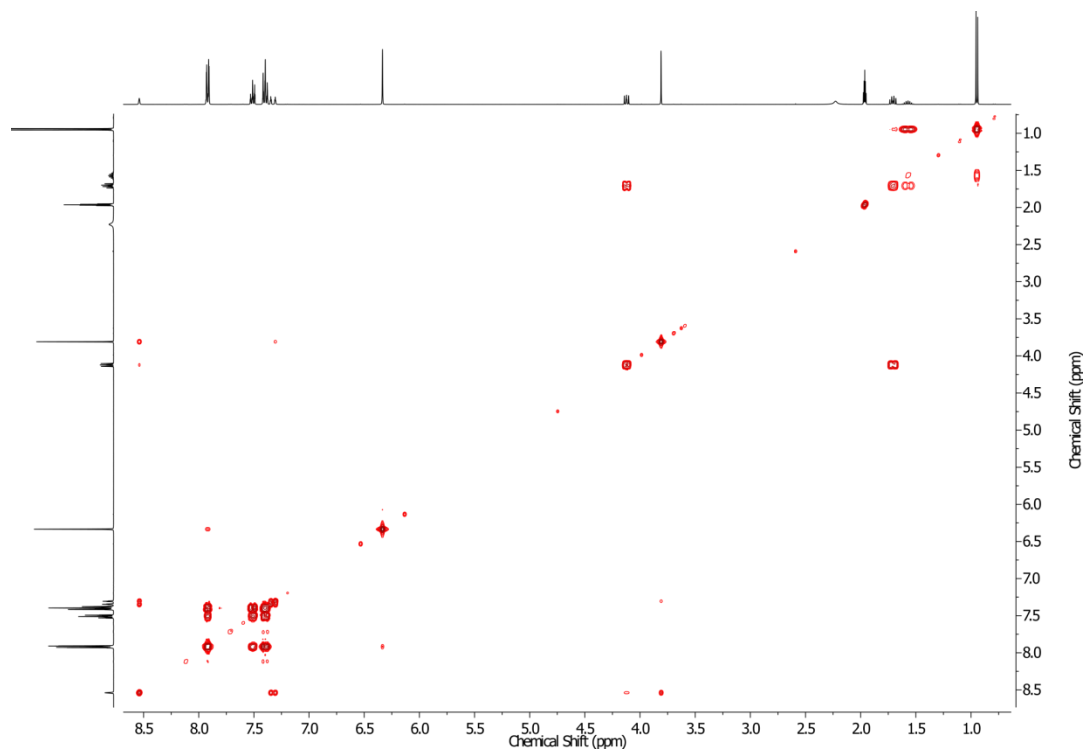


Figura 75 – Espectro 2D de COSY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).

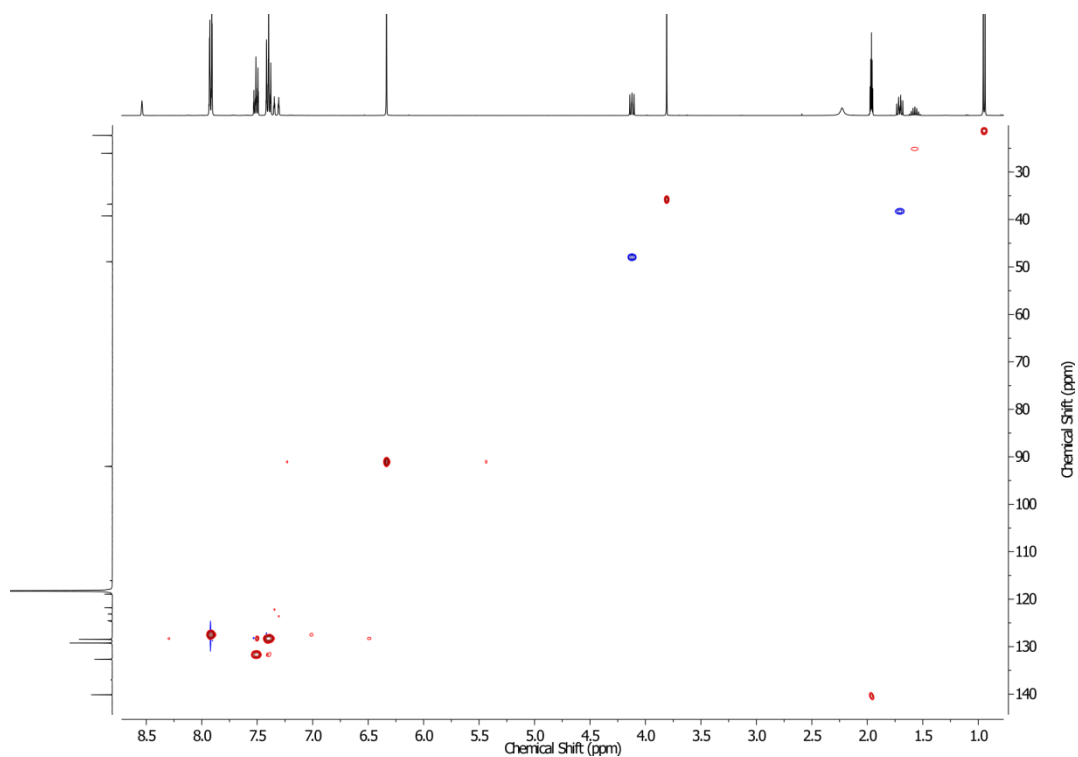


Figura 76 – Espectro 2D de HSQC ^1H – ^{13}C , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).

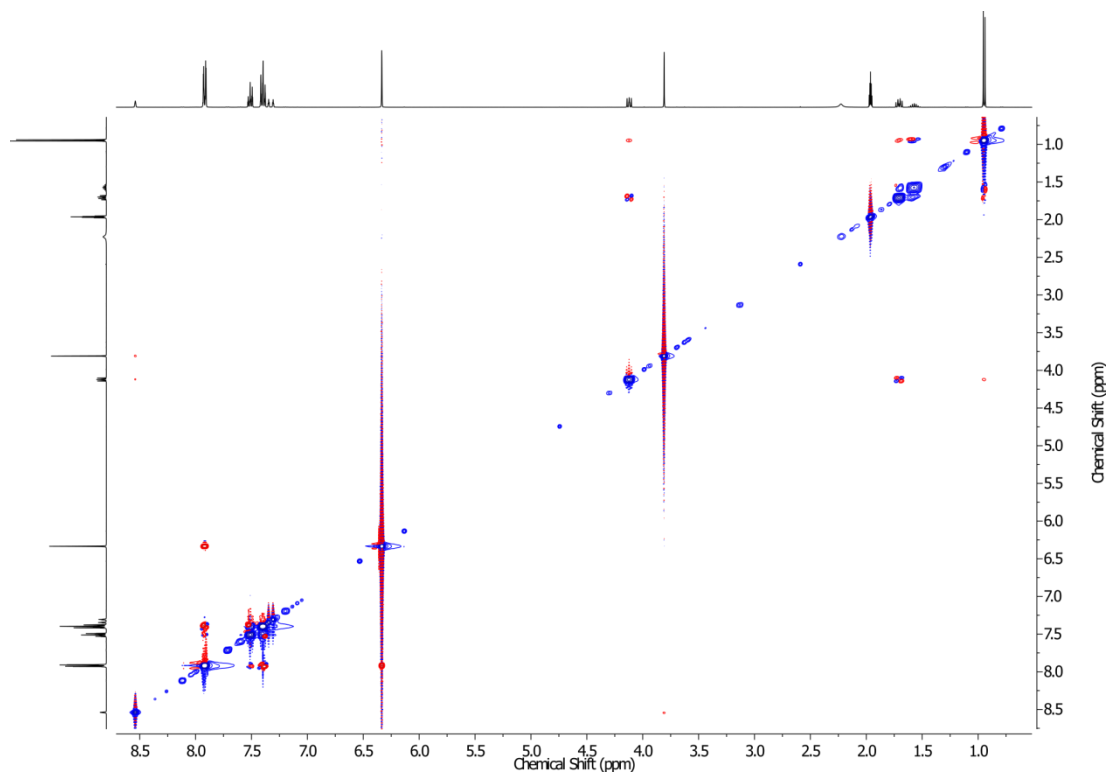
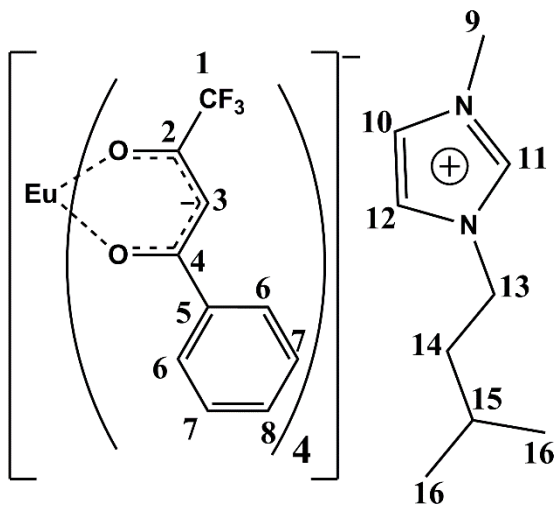


Figura 77 – Espectro 2D de ROESY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).

Tabela 12 – Valores experimentais de deslocamento químico (δ ppm) obtidos para ^1H e ^{13}C em diferentes solventes, para os ligantes BTFA e contraíon $[\text{C}_5\text{mim}]$, referentes aos complexos com Eu^{3+} .

Núcleo	Solventes (δ ppm)									
	Benzeno		Clorofórmio		Diclorometano		Acetona		Acetonitrila	
	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
1	--		--	61.48	--		--		--	
2	--		--	163.36	--		--		--	
3	4.84	64.71	4.63	64.53	4.85	65.58			5.01	35.53
4	--		--	180.45	--		--		--	
5	--		--	143.70	--		--		--	
6	8.26	127.13	8.07	127.01	7.85	127.38	7.80		7.69	126.31
7	7.19	125.97	7.43	126.06	7.40	133.57	7.35		7.33	126.64
8	7.02	132.71	7.36	132.96	7.33	126.70	7.33		7.31	132.43
9	8.16	40.06	8.45	40.66	7.77	40.30	4.87	36.38	4.08	36.10
10	10.04	126.15	11.31	126.96	9.83	126.37	8.53	124.34	7.58	123.83
11	19.00		20.34	137.10	17.74		10.59		8.96	
12	8.53	123.25	10.22	124.22	8.98	123.95	8.26	122.55	7.51	122.26
13	6.19	50.30	6.61	50.83	6.05	51.03	4.76	48.29	4.22	48.00
14	2.90	39.82	3.23	40.10	2.88	40.30	2.05	38.80	1.74	38.33
15	2.16	26.17	2.39	26.39	2.21	26.76	1.77	25.29	1.57	25.15
16	1.17	22.20	1.31	22.90	1.21	22.71	1.00	21.50	0.92	21.29

Fonte: O autor (2024)



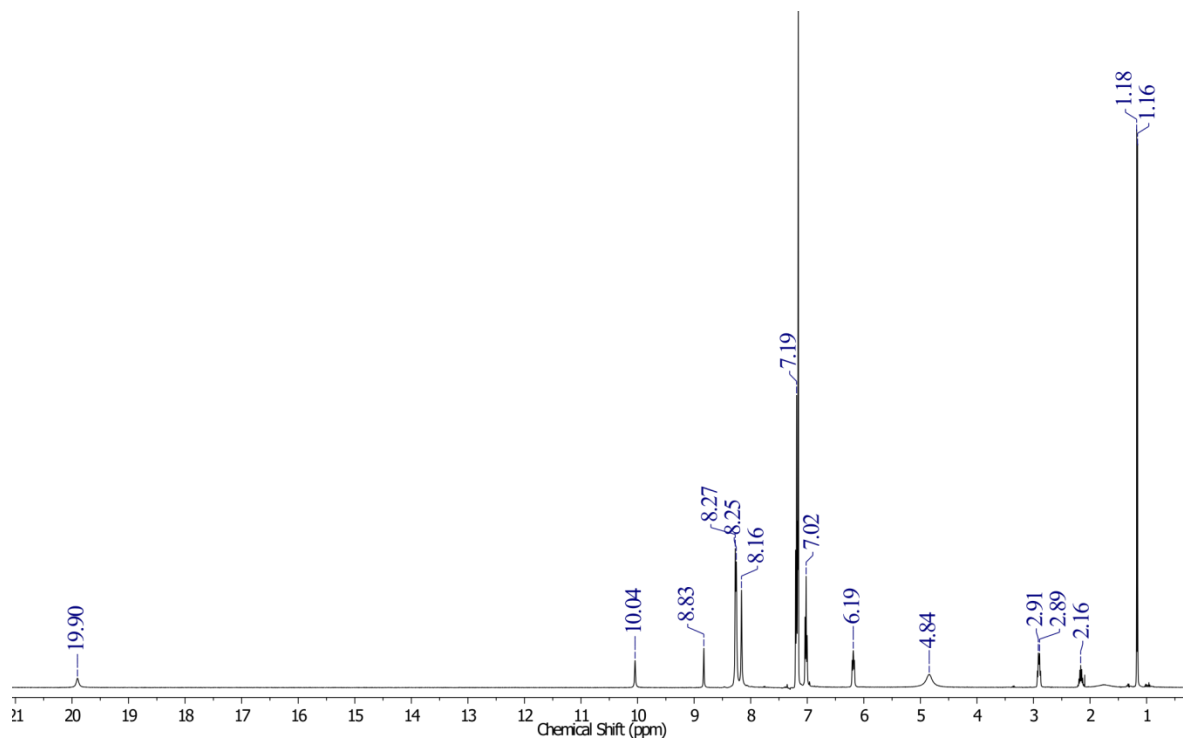


Figura 78 – Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (benzeno- d_6 , 400 MHz).

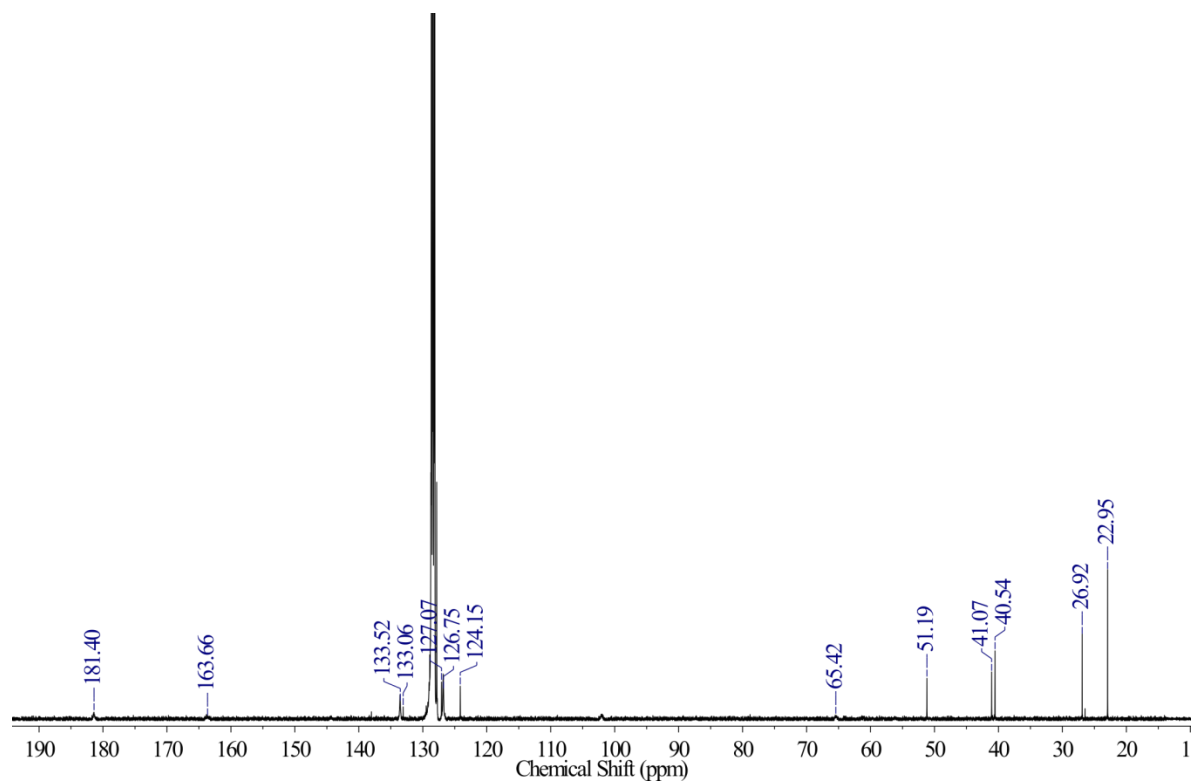


Figura 79 – Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (benzeno- d_6 , 400 MHz).

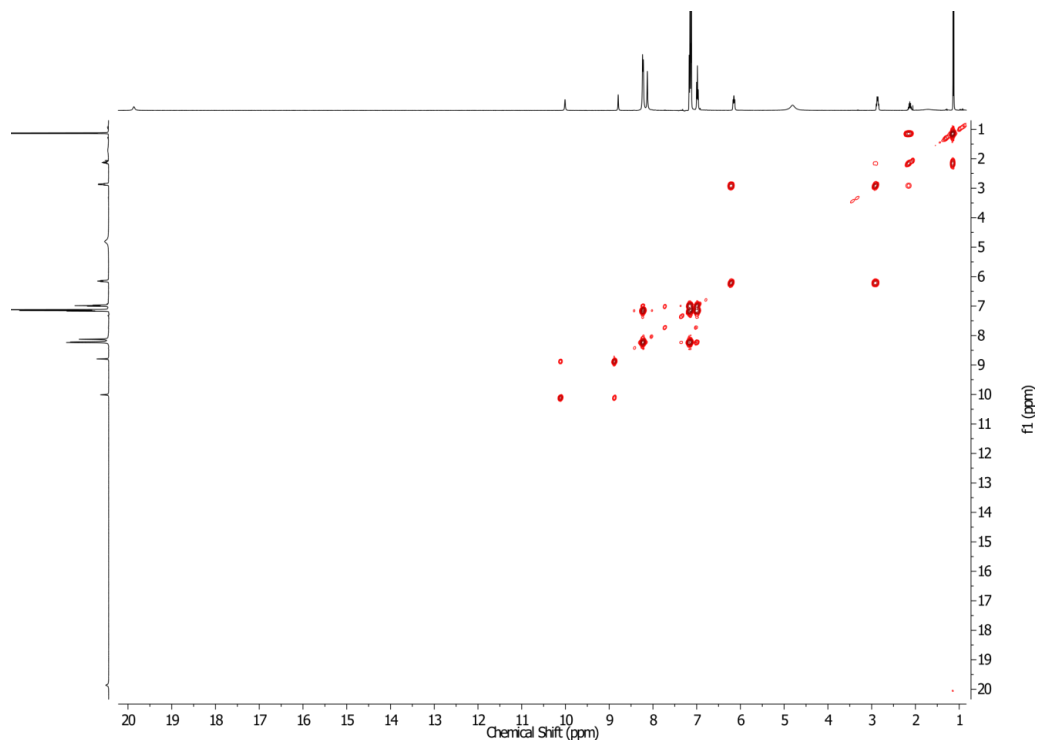


Figura 80 – Espectro 2D de COSY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (benzeno- d_6 , 400 MHz).

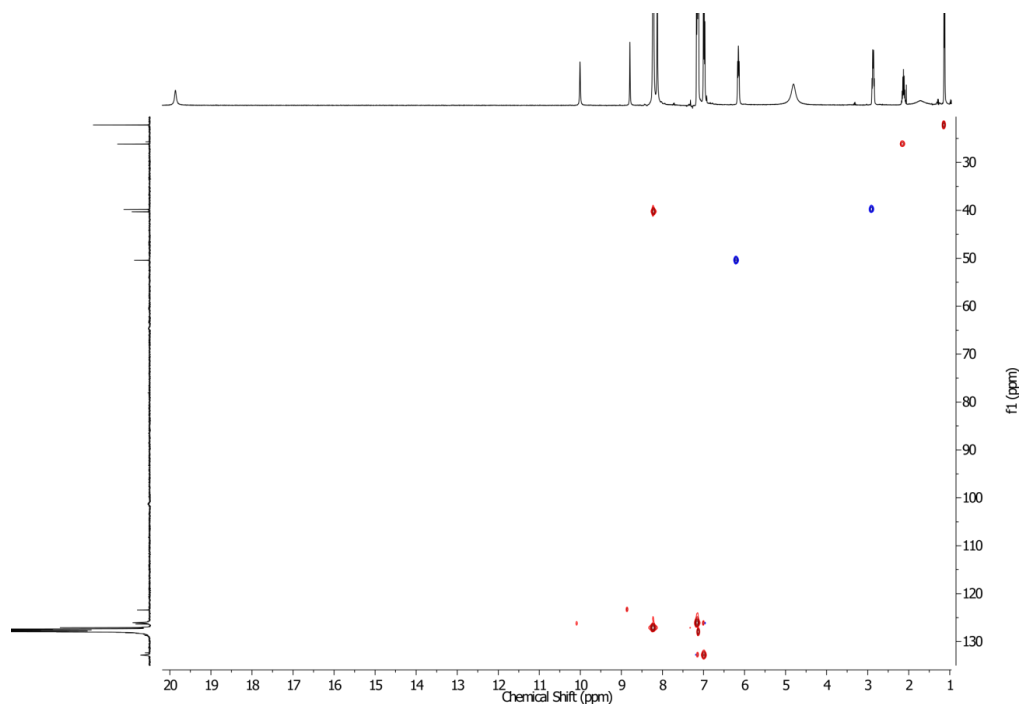


Figura 81 – Espectro 2D de HSQC ^1H – ^{13}C , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (benzeno- d_6 , 400 MHz).

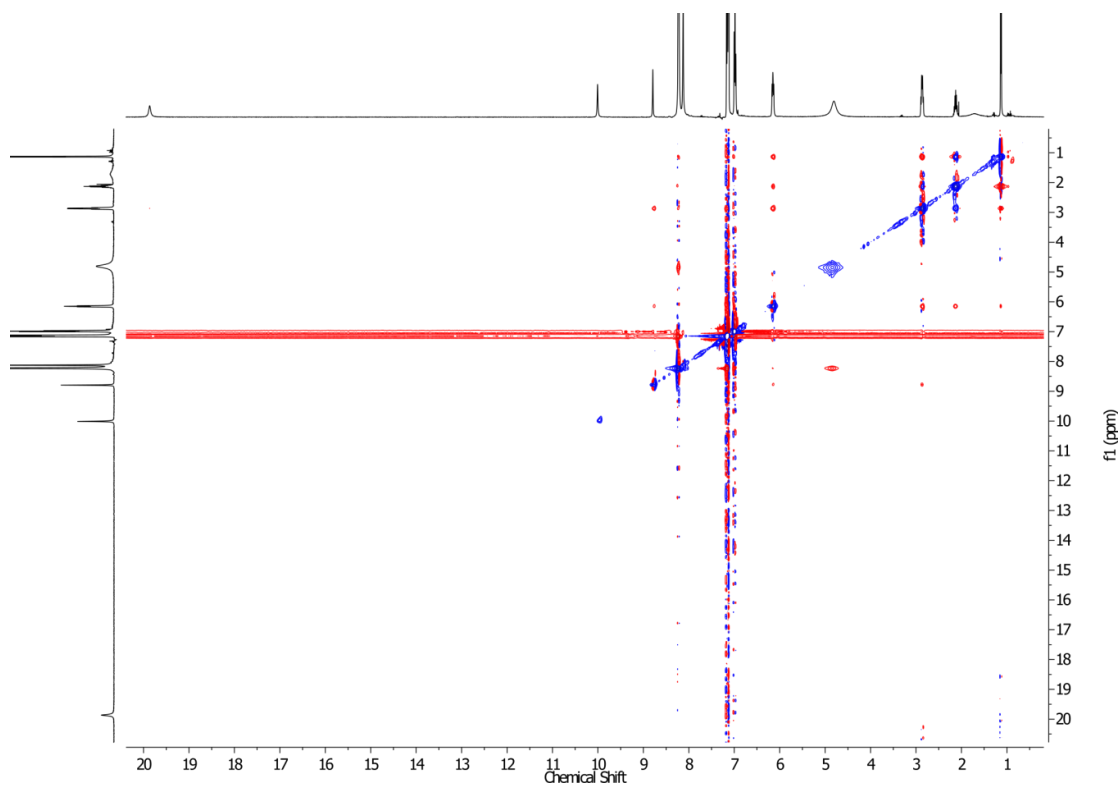


Figura 82 – Espectro 2D de ROESY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms. (benzeno- d_6 , 400 MHz).

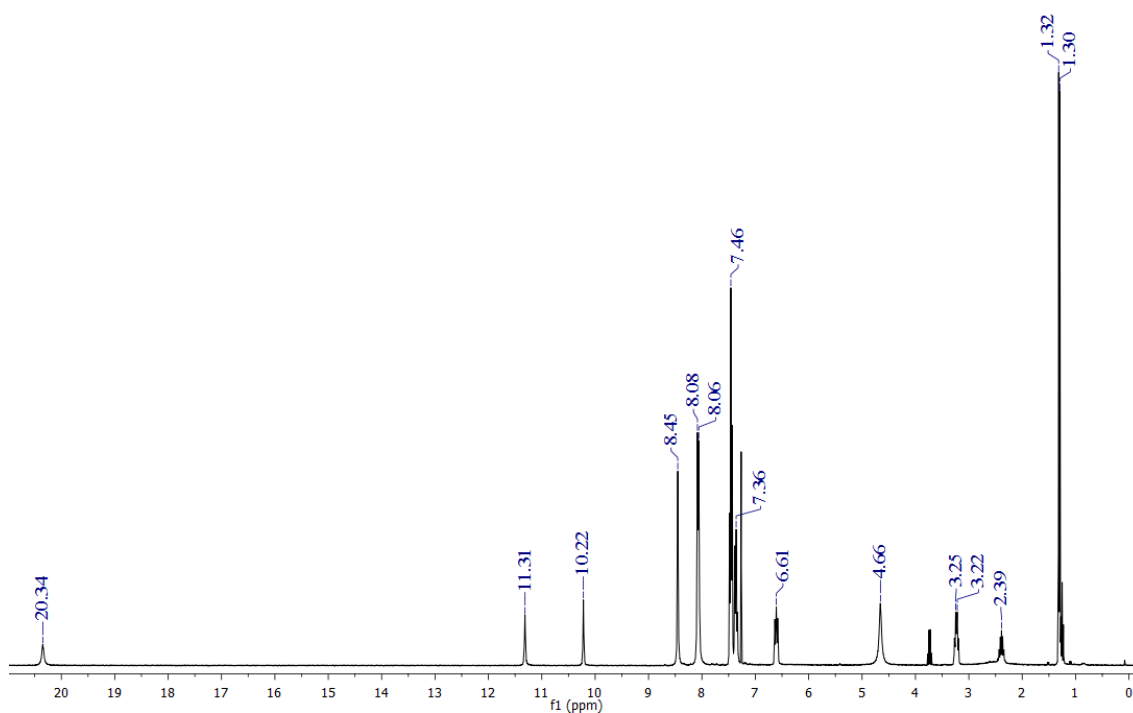


Figura 83 – Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (clorofórmio- d , 400 MHz).

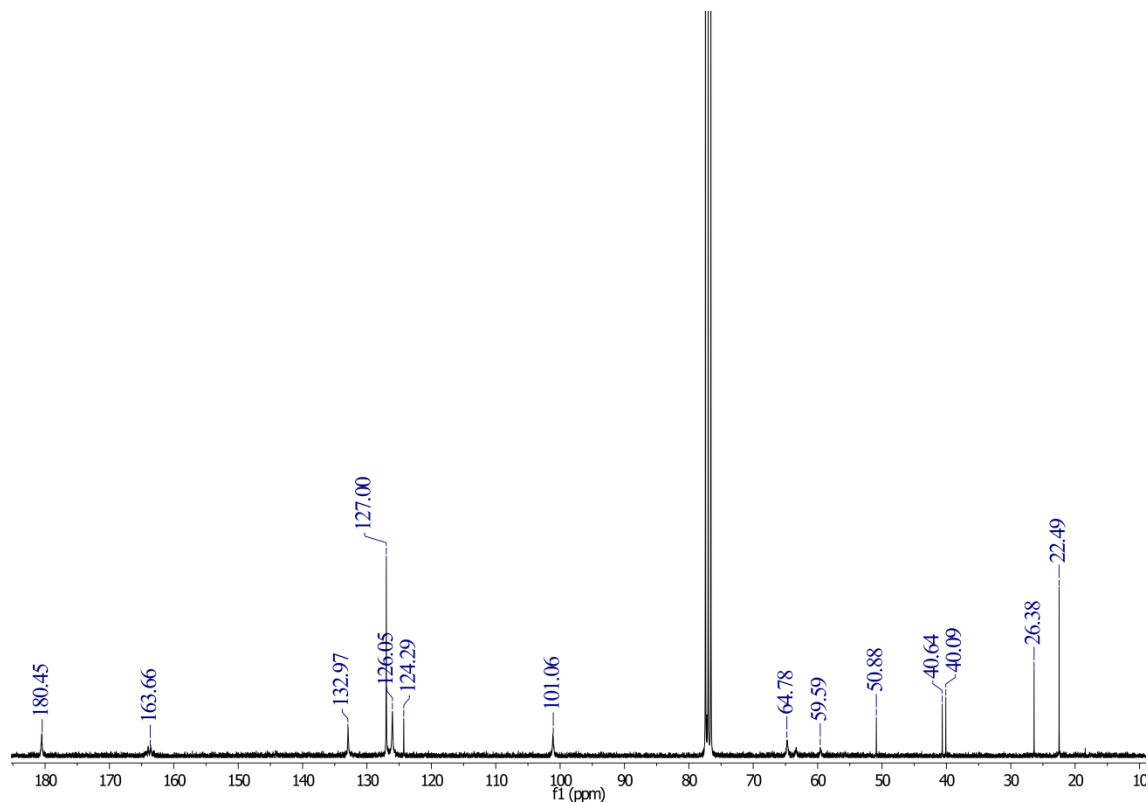


Figura 84 – Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (clorofórmio-*d*, 400 MHz).

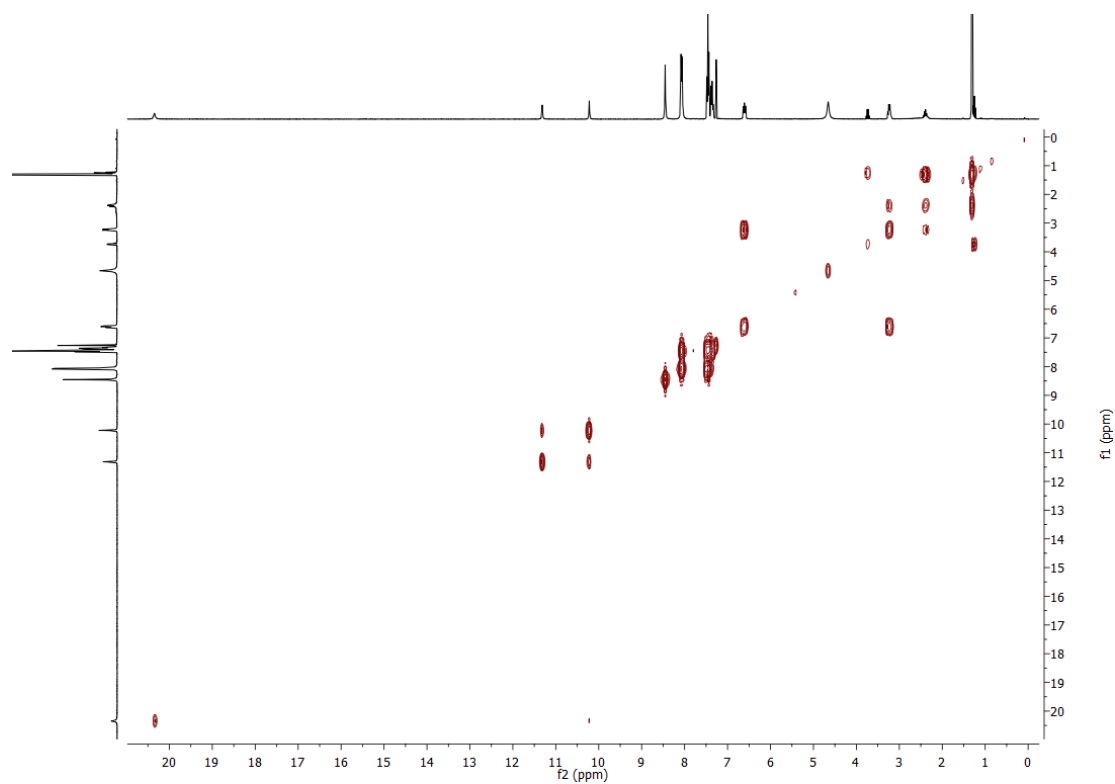


Figura 85 – Espectro 2D de COSY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (clorofórmio-*d*, 400 MHz).

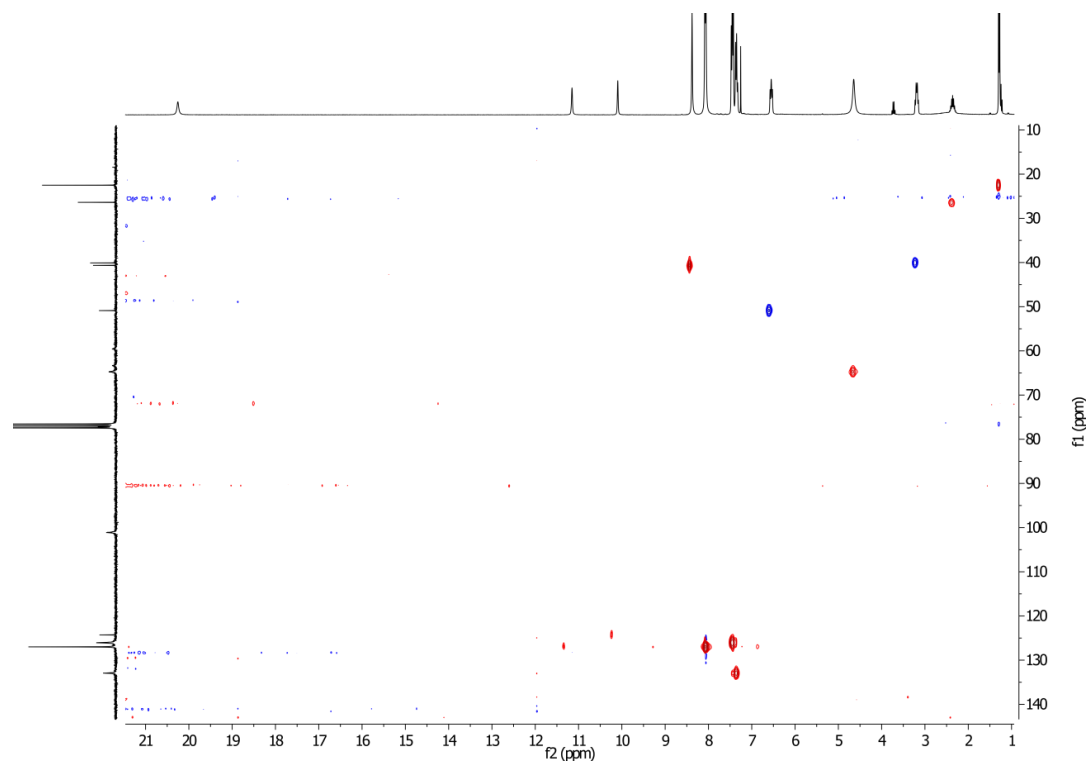


Figura 86 – Espectro 2D de HSQC ^1H - ^{13}C , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (clorofórmio-*d*, 400 MHz).

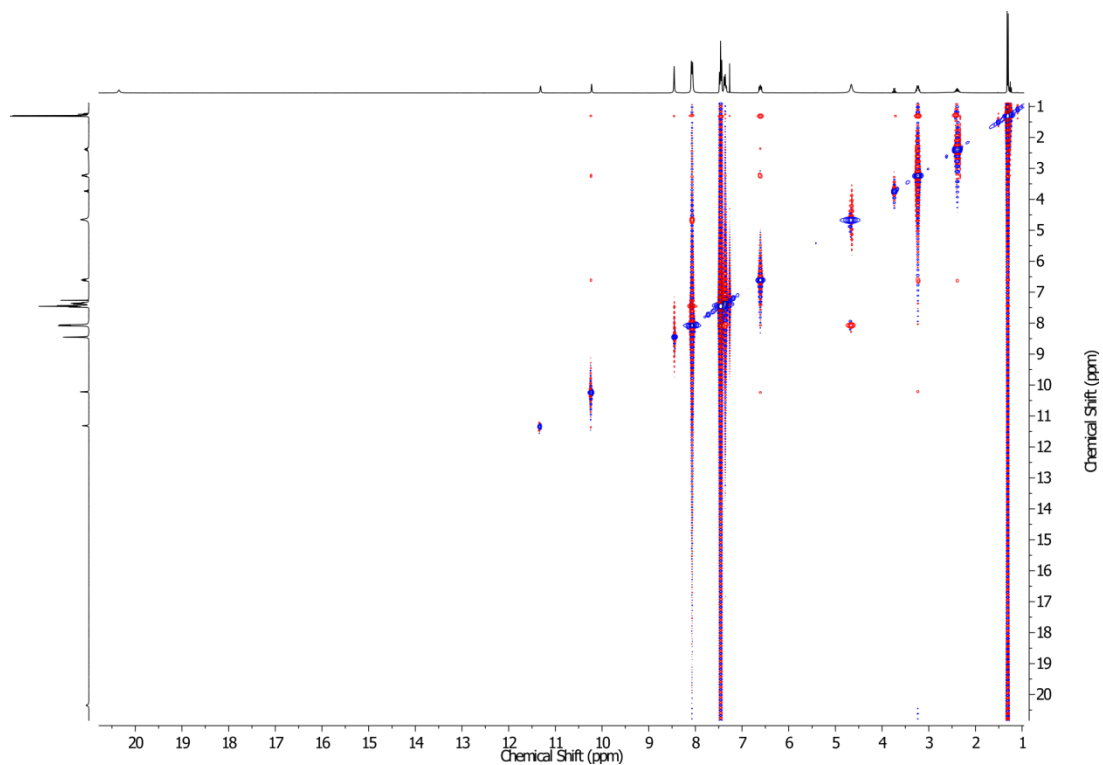


Figura 87 – Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (clorofórmio-*d*, 400 MHz).

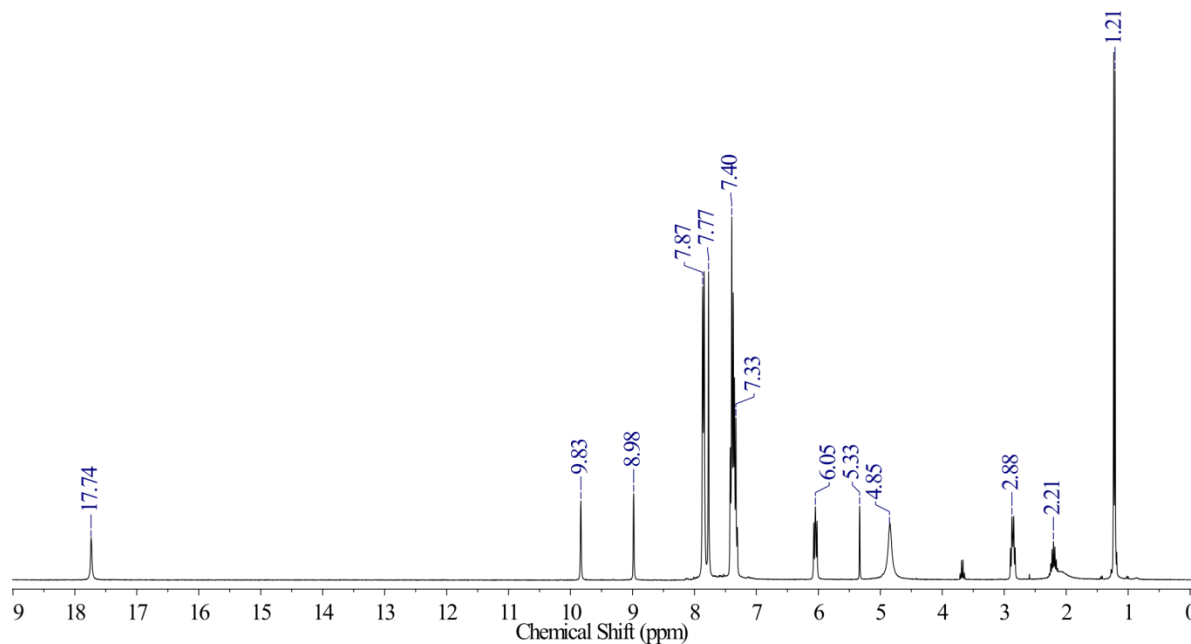


Figura 88 – Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (diclorometano- d_2 , 400 MHz).

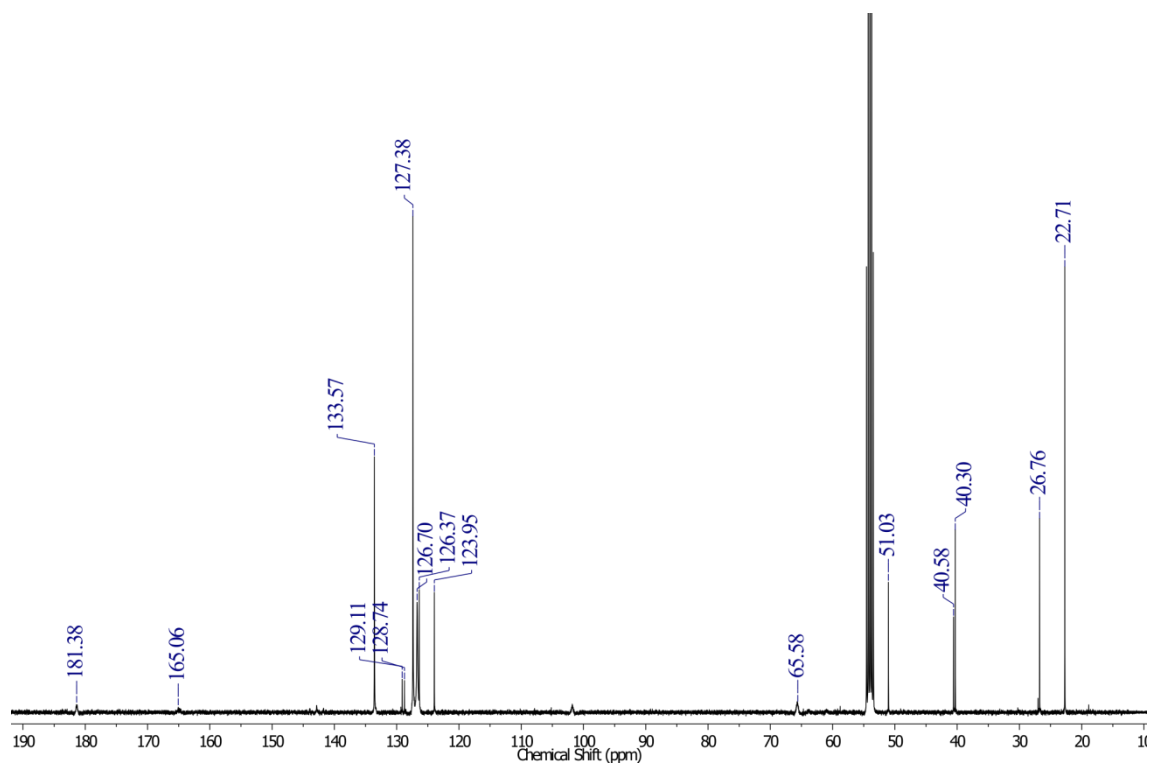


Figura 89 – Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (diclorometano- d_2 , 400 MHz).

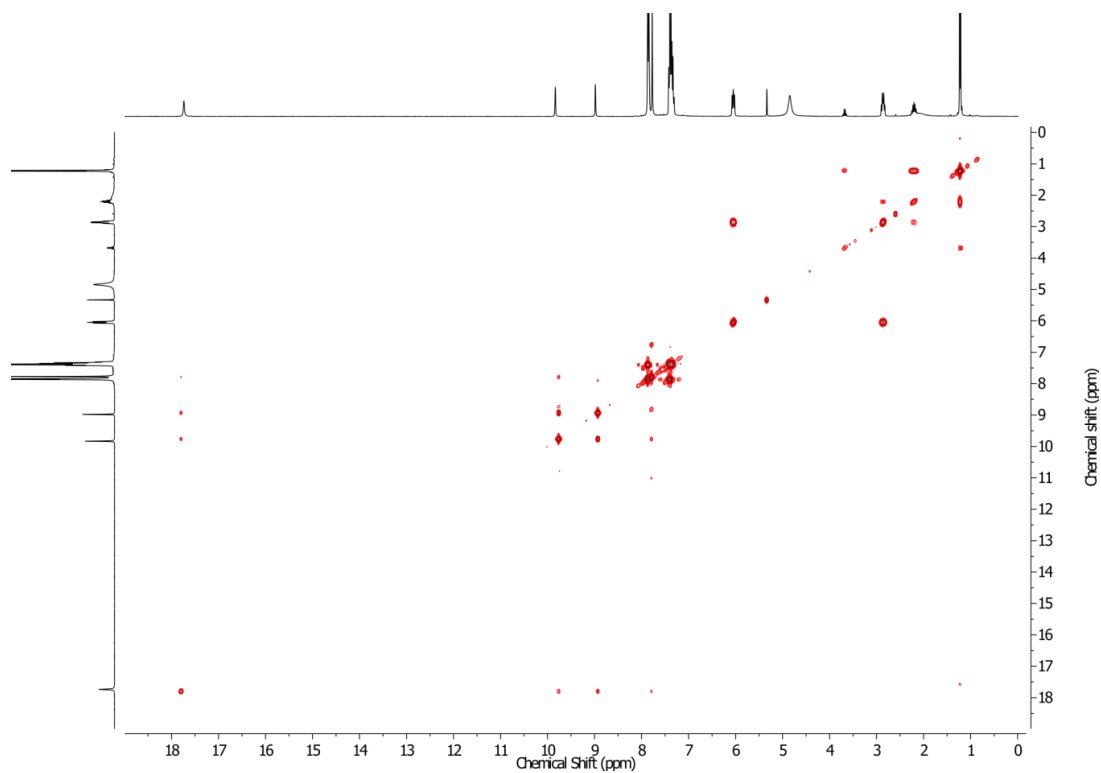


Figura 90 – Espectro 2D de COSY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (diclorometano- d_2 , 400 MHz).

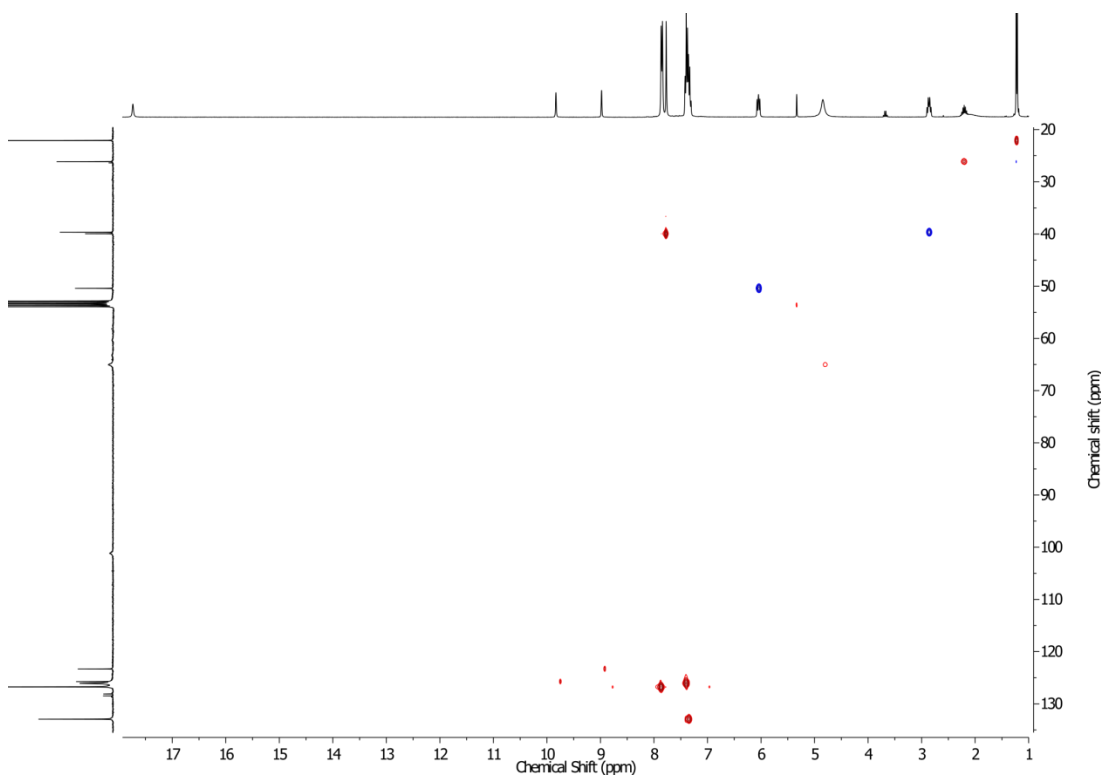


Figura 91 – Espectro 2D de HSQC ^1H – ^{13}C , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (diclorometano- d_2 , 400 MHz).

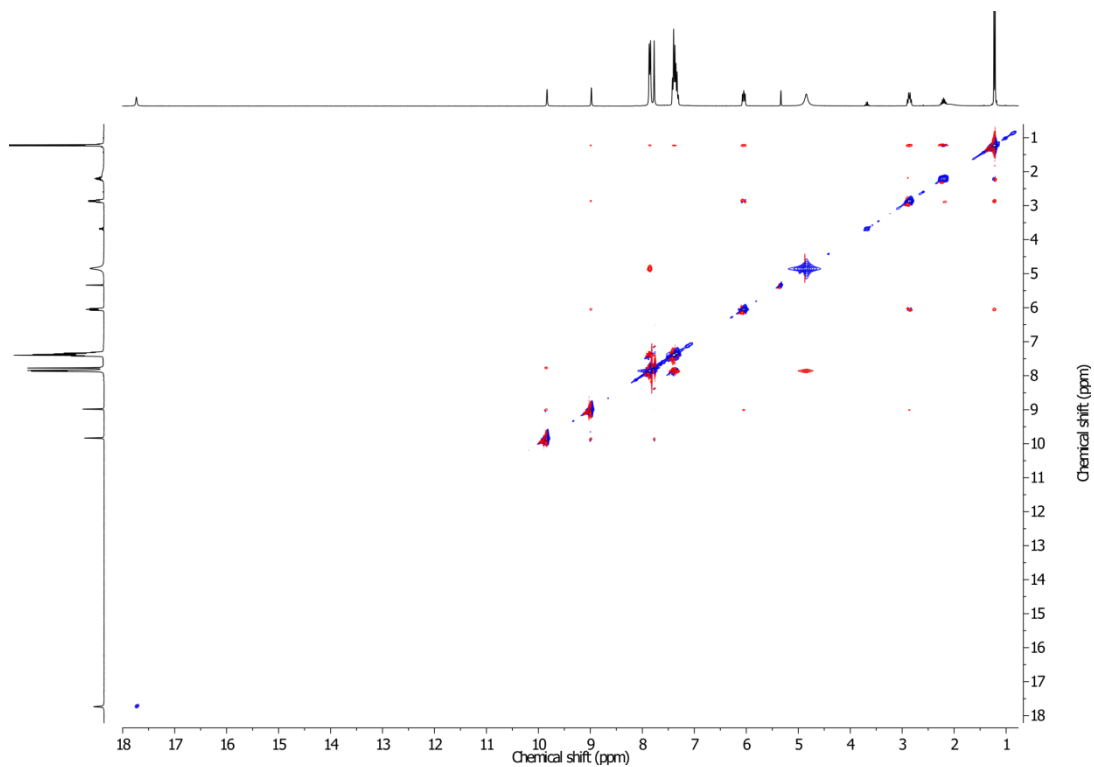


Figura 92 – Espectro 2D de ROESY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (diclorometano- d_2 , 400 MHz).

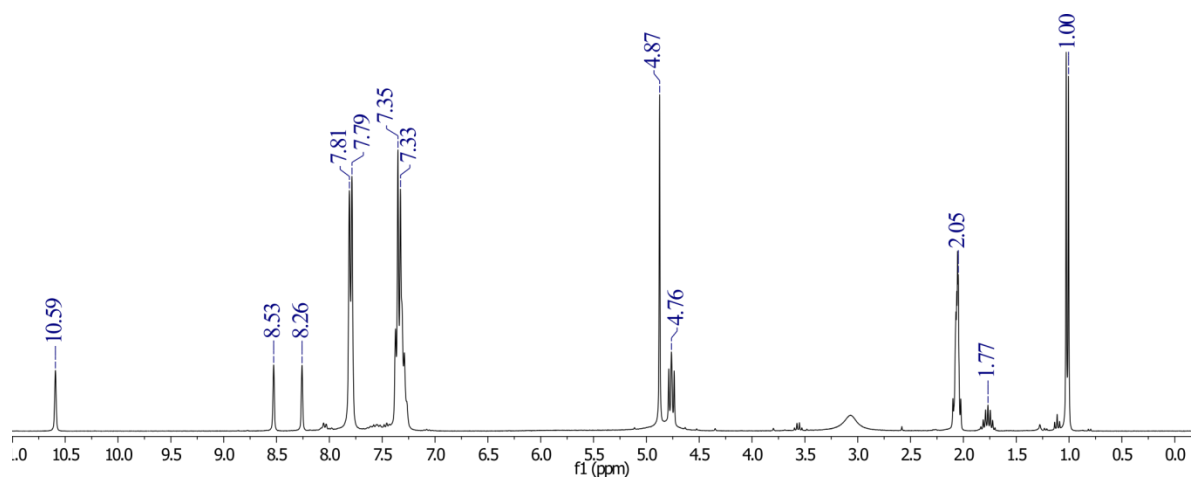


Figura 93 – Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (acetona- d_6 , 400 MHz).

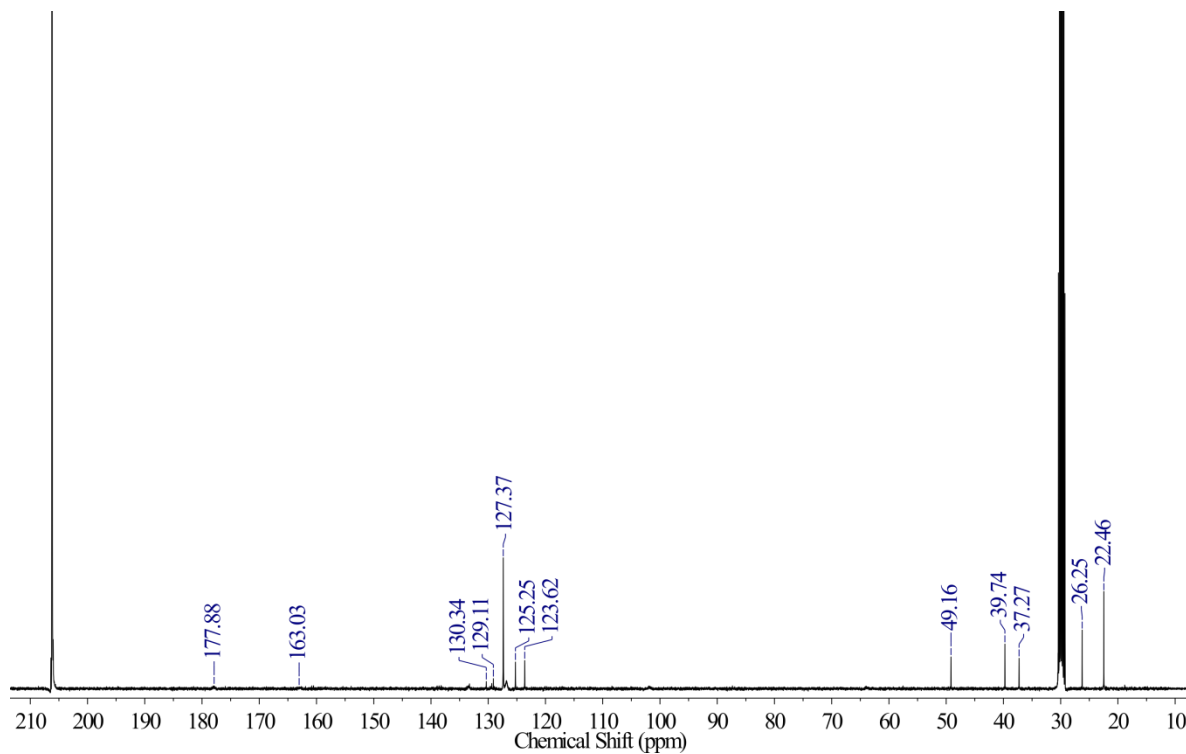


Figura 94 – Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (acetona- d_6 , 400 MHz).

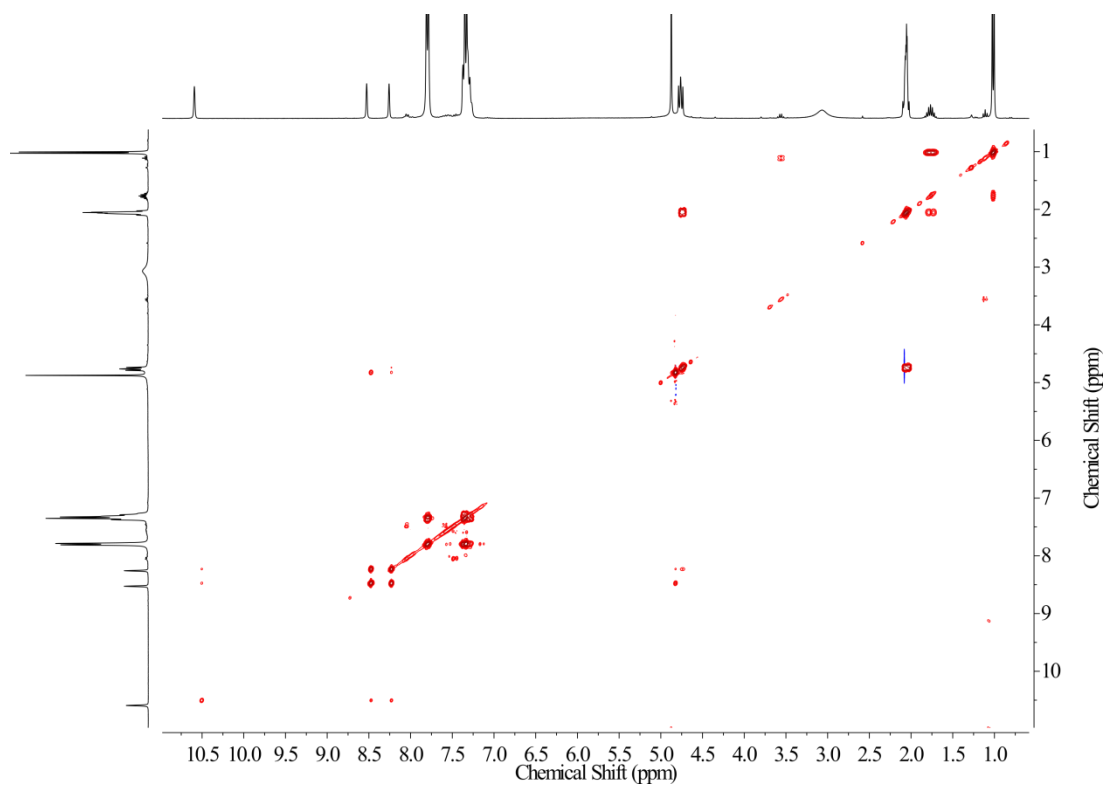


Figura 95 – Espectro 2D de COSY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (acetona- d_6 , 400 MHz).

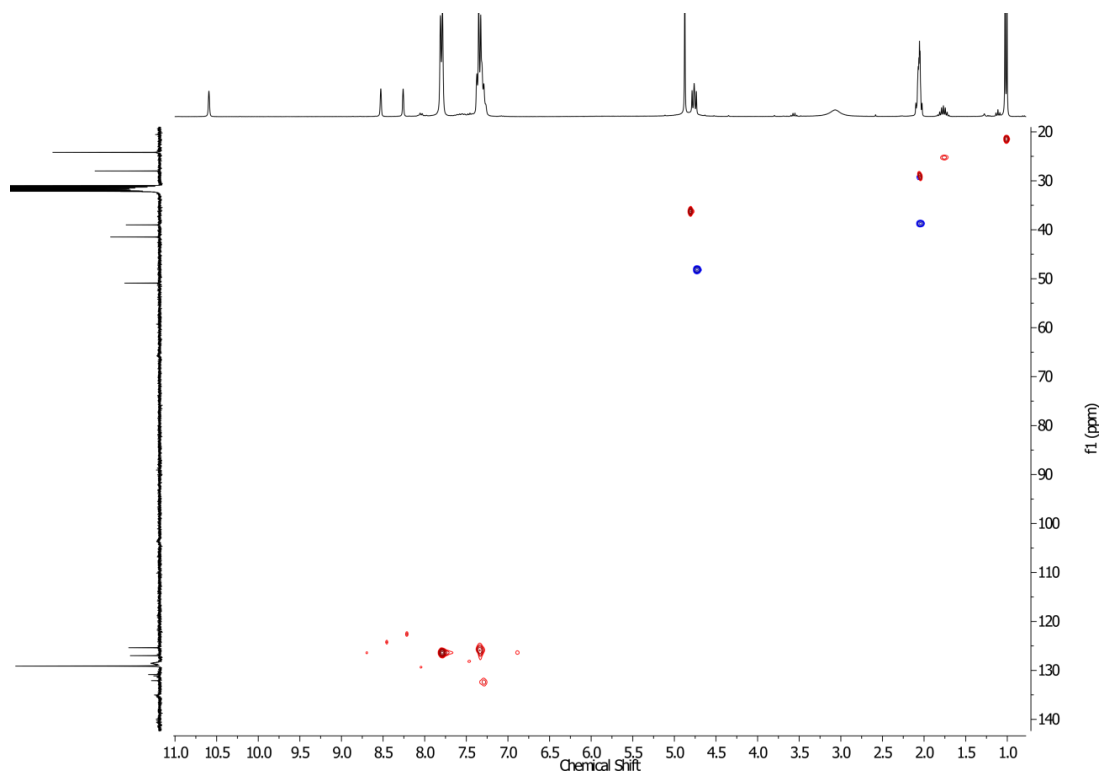


Figura 96 – Espectro 2D de HSQC ^1H - ^{13}C , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (acetona- d_6 , 400 MHz).

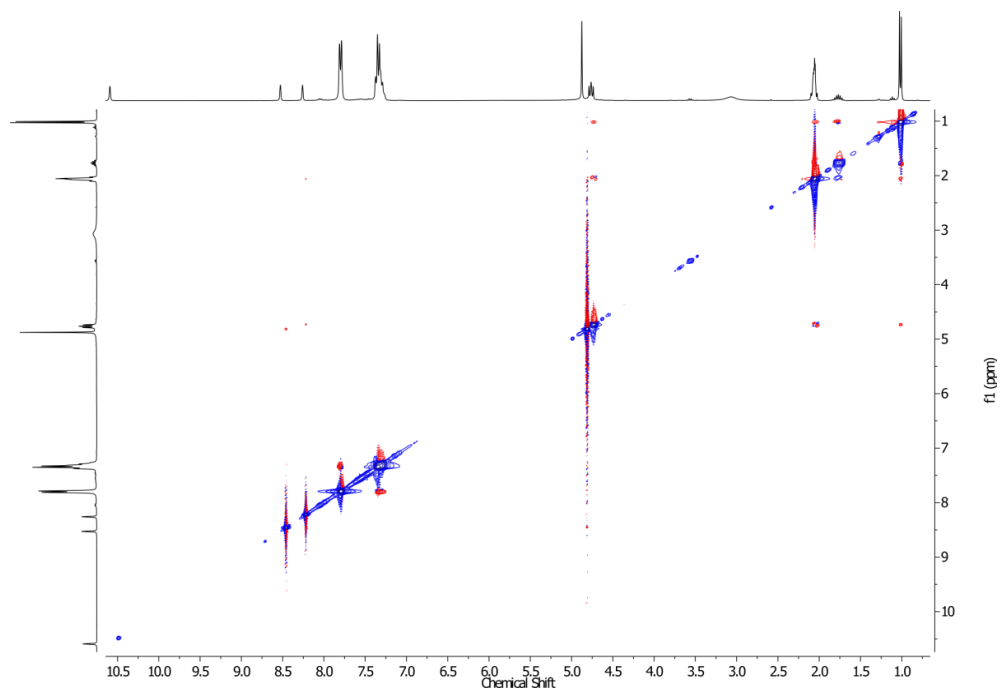


Figura 97 – Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (acetona- d_6 , 400 MHz).

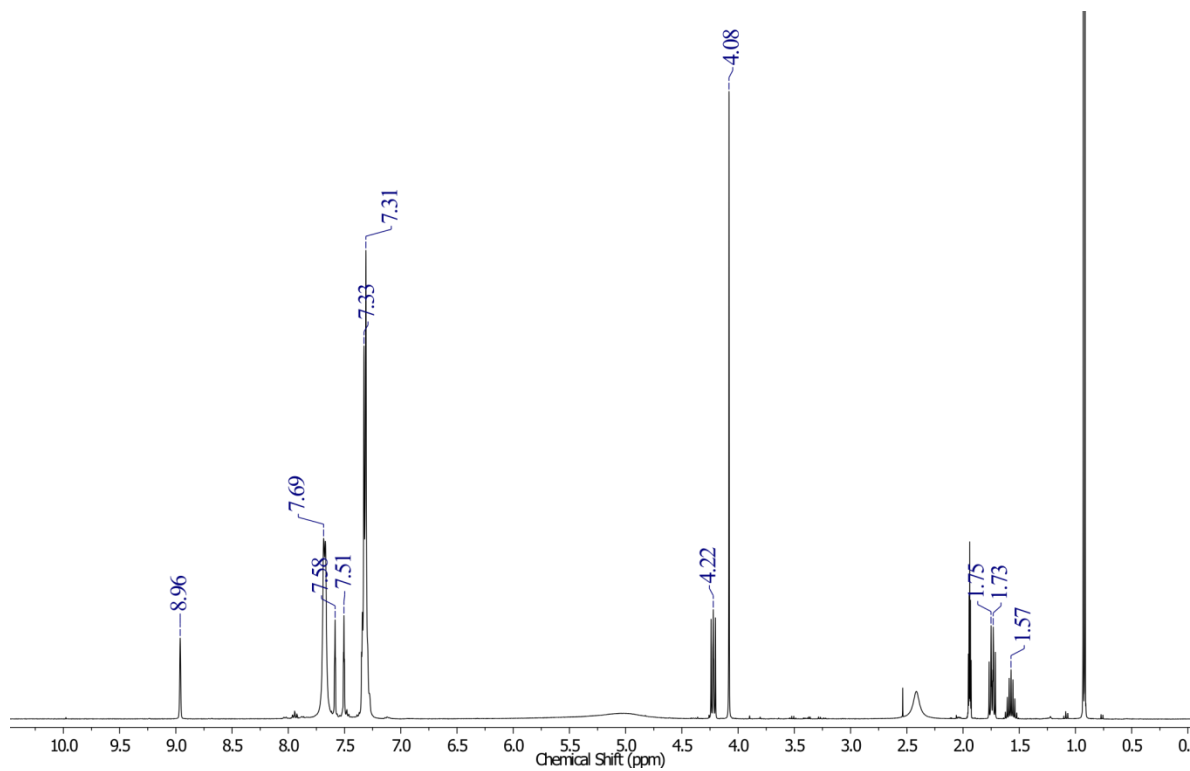


Figura 98 – Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).

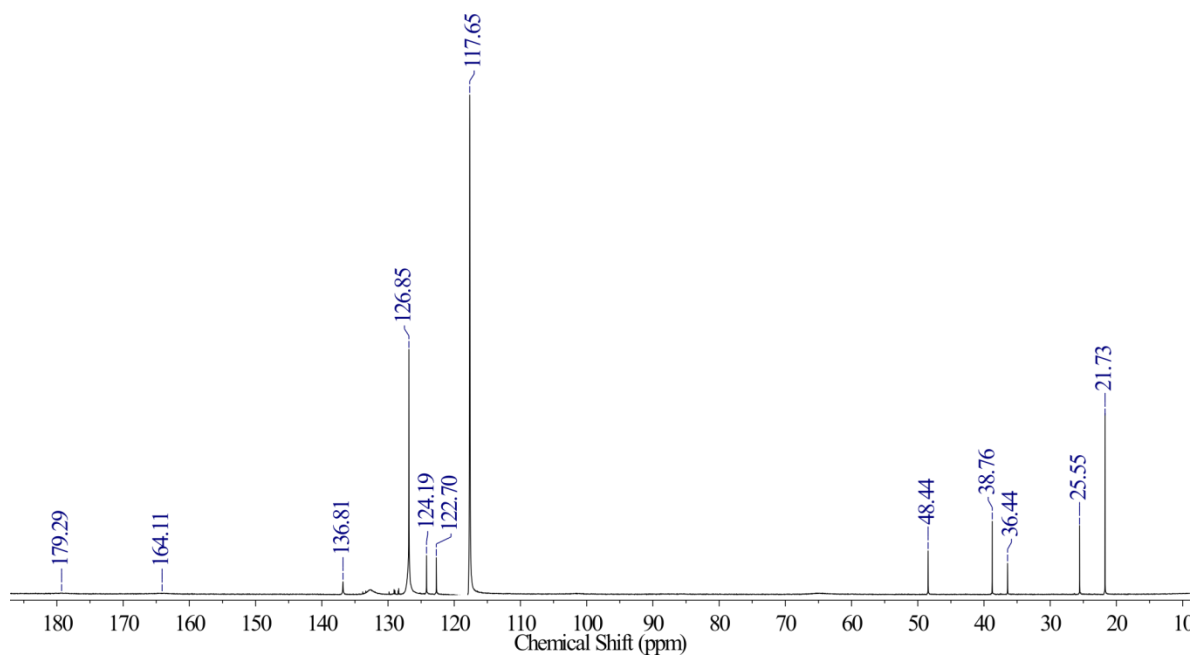


Figura 99 – Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).

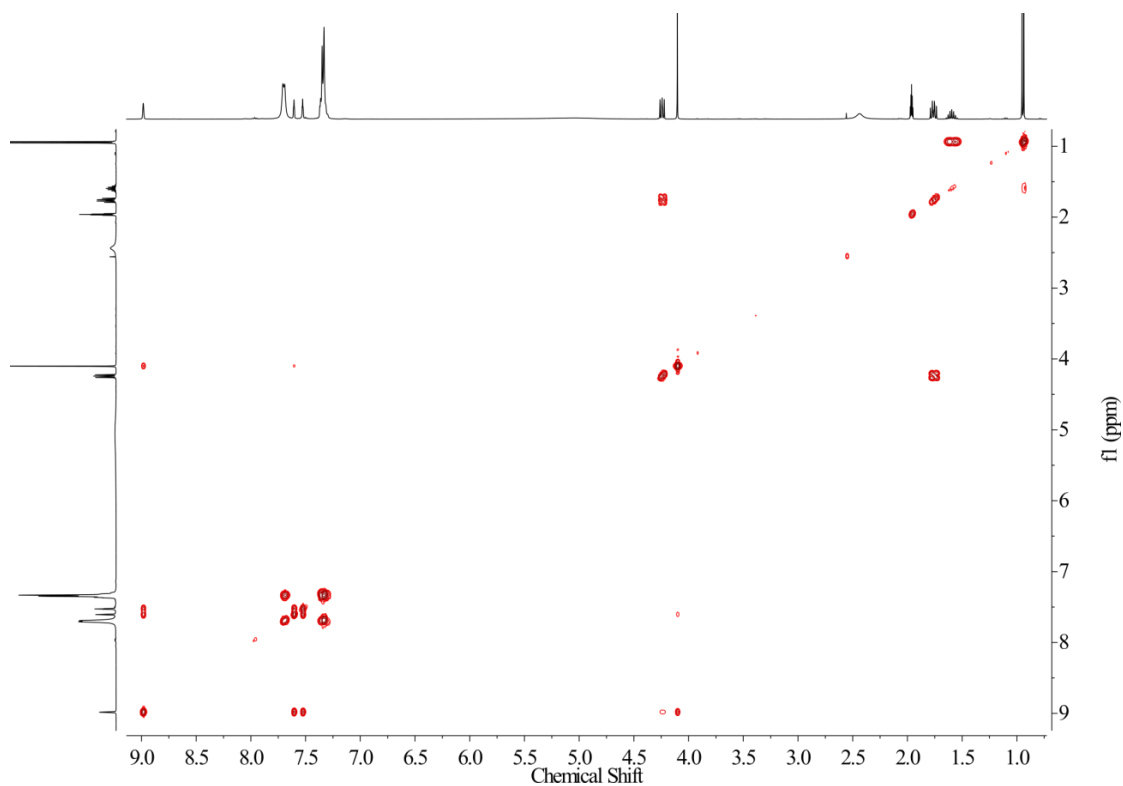


Figura 100 – Espectro 2D de COSY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).

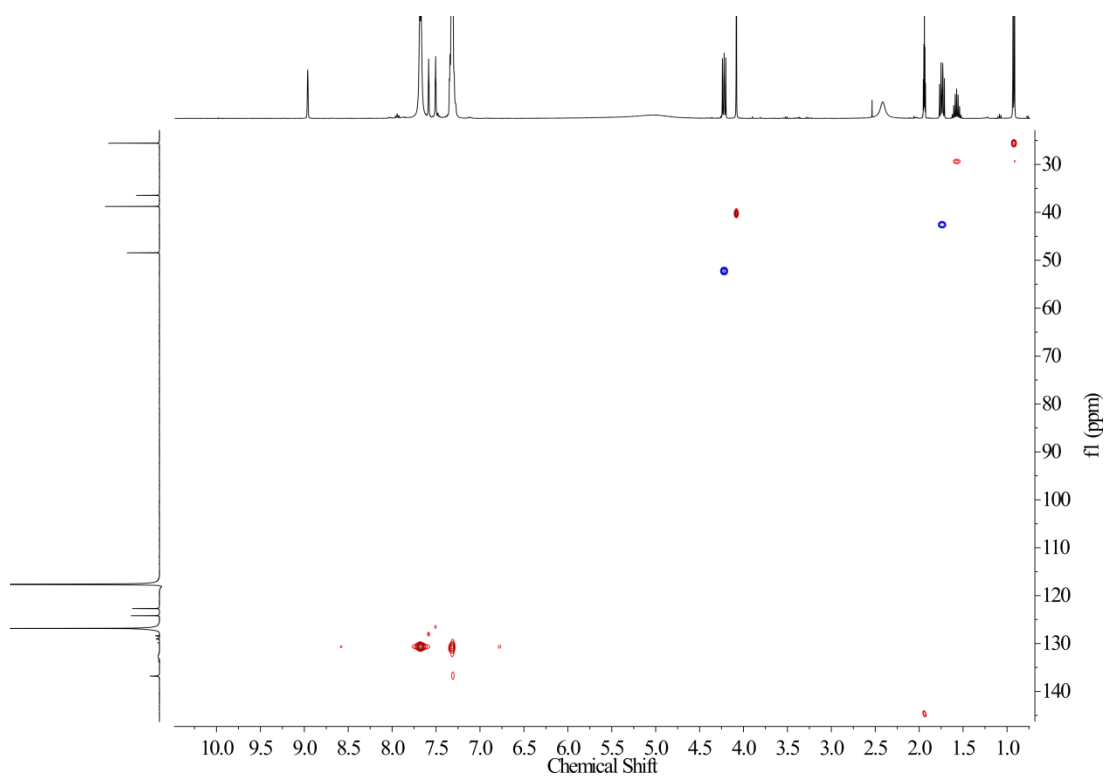


Figura 101 – Espectro 2D de HSQC ^1H – ^{13}C , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).

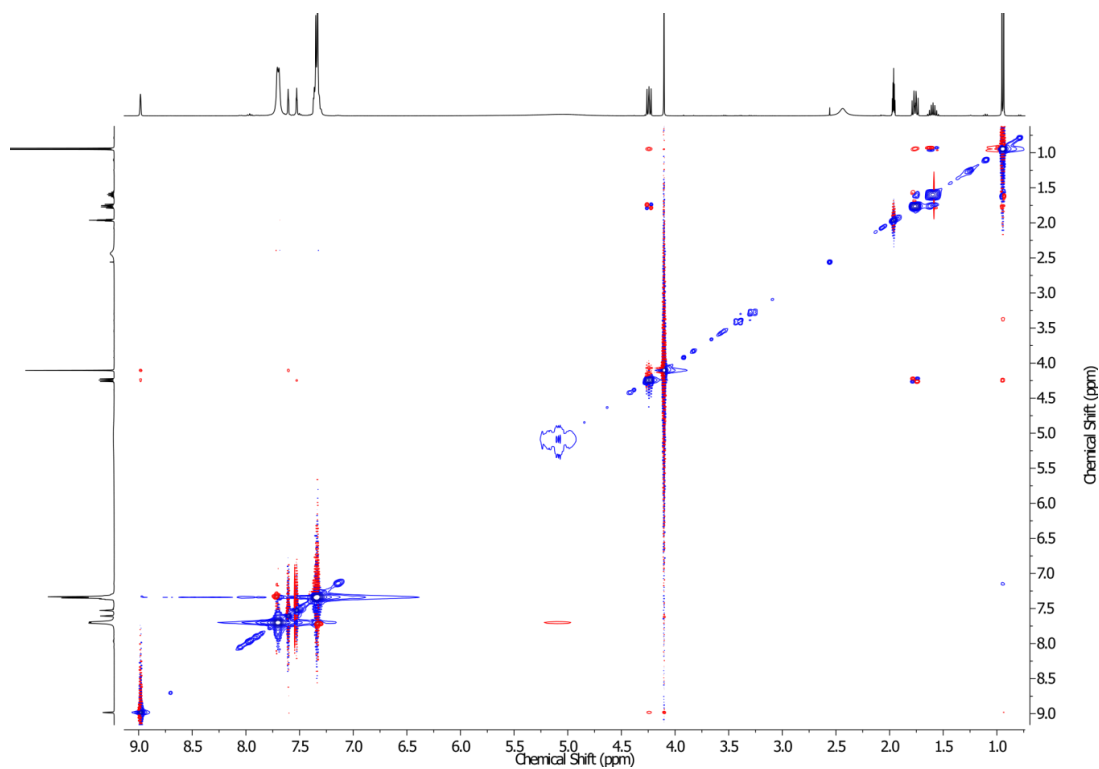


Figura 102 – Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).

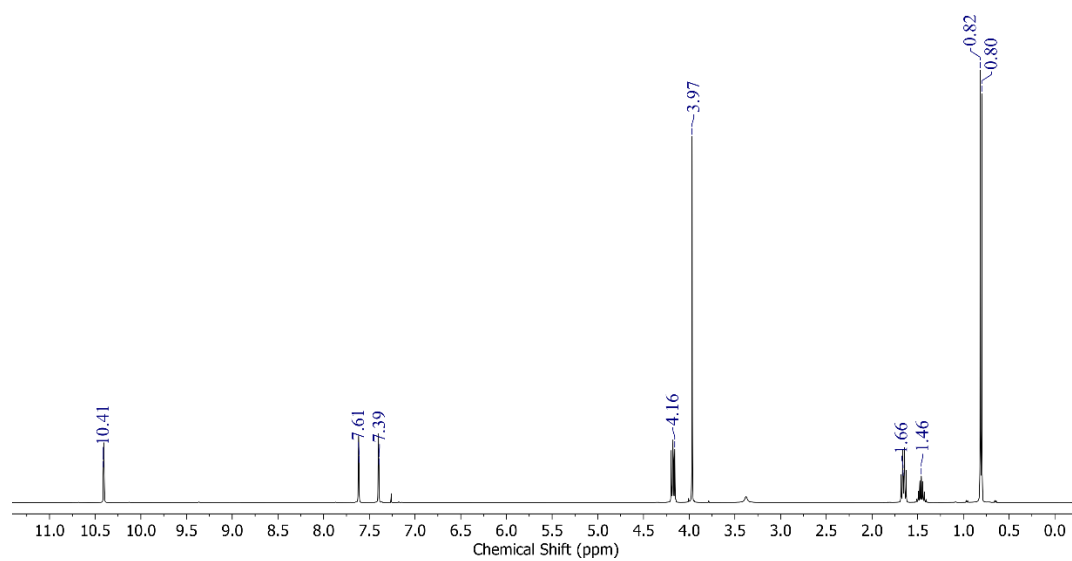


Figura 103 – Espectro de RMN de ^1H do líquido iônico ClC_5mim (clorofórmio- d , 400 MHz)

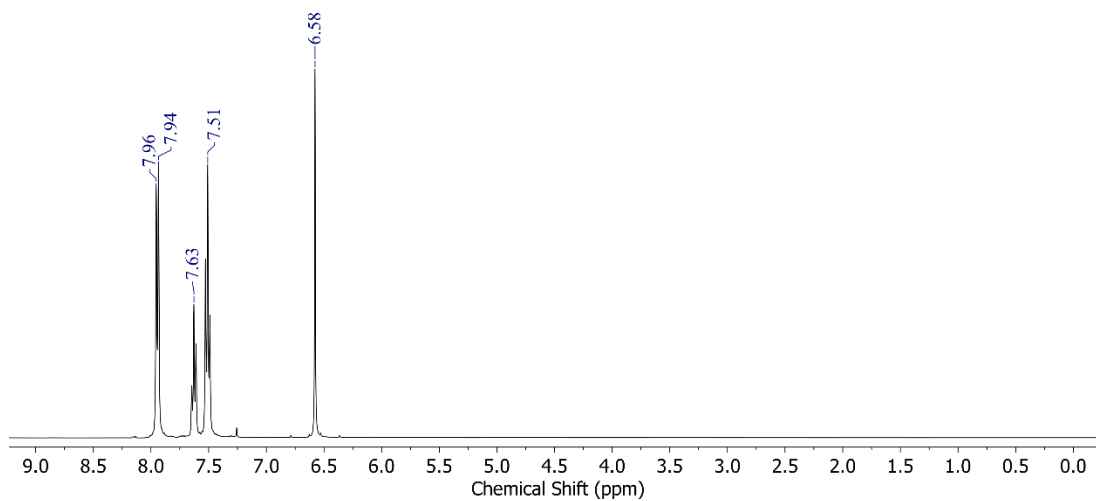


Figura 104 – Espectro de RMN de ^1H do ligante BTFA (clorofórmio-d, 400 MHz)

Espectros de Infravermelho

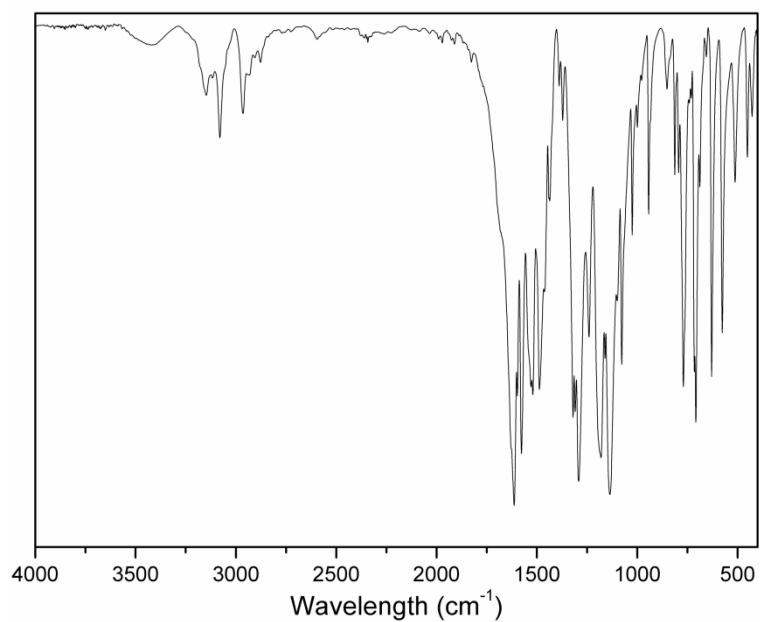


Figura 105 – Espectro de infravermelho do complexo [C₅mim][La(BTFA)₄]; Adquirido com pastilha KBr.

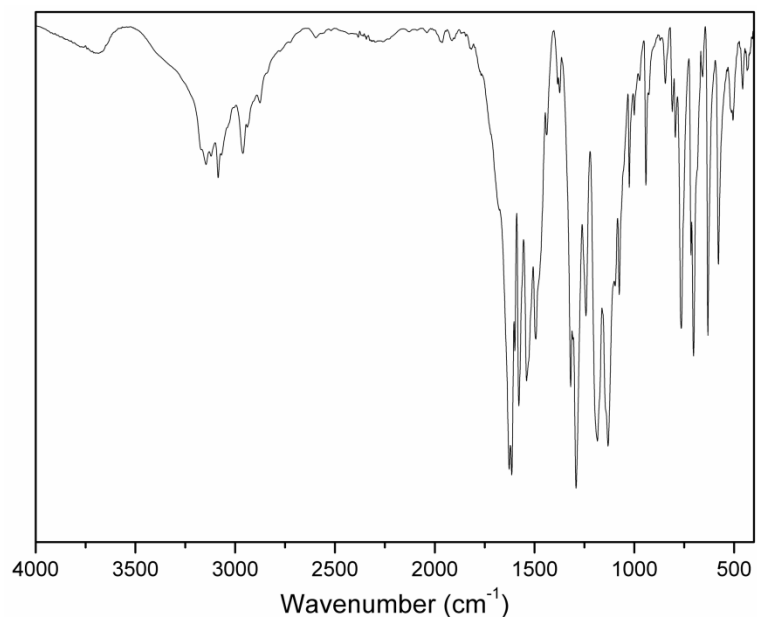


Figura 106 – Espectro de infravermelho do complexo [C₅mim][Eu(BTFA)₄]; Adquirido com pastilha KBr.

APÊNDICE B – NOTA DE IMPRENSA

Pesquisa de doutorado na UFPE descobre mecanismo para intensificar a luminescência em complexos de európio

Título do Trabalho: Pares iônicos de contato em complexos de európio [Eu(BTFA)₄]- reduzem a simetria do poliedro de coordenação, intensificando a luminescência

A pesquisa inovadora no campo da Química de Coordenação, realizada pelo doutorando Gerson Pereira de Castro Junior, investigou a influência da distância entre pares iônicos na estrutura de complexos aniônicos de íons lantanídeos, utilizando Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e espectroscopia de luminescência. Em solventes apolares, como benzeno e clorofórmio, foi revelada a presença de pares iônicos de contato (CIP), que causam uma distorção no poliedro de coordenação do íon Eu^{3+} , resultando em maior luminescência. Em solventes polares, como acetona e acetonitrila, foram identificados pares de íons separados pelo solvente (SSIP), resultando em uma simetria mais elevada e redução na eficiência quântica do complexo. Este estudo foi conduzido no Departamento de Química Fundamental, no Programa de Pós-Graduação em Química, sob a orientação do Prof. Alfredo Simas e coorientação da Profa. Simone Gonçalves. O projeto foi financiado pela Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE), com bolsa de doutorado concedida pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Esses achados expandem o entendimento dos mecanismos de interação iônica em complexos de lantanídeos e têm implicações significativas para a modulação da luminescência desses sistemas em diferentes solventes. O estudo avança no campo da Química de Coordenação, oferecendo novas perspectivas que podem influenciar futuras pesquisas e aplicações tecnológicas dependentes da luminescência, como dispositivos de iluminação, displays e sensores.