

Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza (CCEN)
Programa de Pós Graduação em Ciências de Materiais

**COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS: Síntese, Intensificação da
Luminescência, Análise Estrutural e Dinâmica por RMN**

Gerson Pereira de Castro Junior

Recife

2019

Gerson Pereira de Castro Junior

**COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS: Síntese, Intensificação da
Luminescência, Análise Estrutural e Dinâmica por RMN**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de Mestre em Ciências de Materiais

Área de concentração: Materiais não metálicos

Orientadora: Prof^a Simone Maria da Cruz Gonçalves

Co-orientador: Prof. Fernando Hallwass

Co-orientador externo: Prof. Alfredo Mayall Simas

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

C355c Castro Junior, Gerson Pereira de
Complexos de lantanídeos: síntese, intensificação da
luminescência, análise estrutural e dinâmica por RMN / Gerson
Pereira de Castro Junior. – 2019.
153 f.: il., fig., tab.

Orientadora: Simone Maria da Cruz Gonçalves
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2019.
Inclui referências e apêndices.

1. Materiais não metálicos. 2. Par iônico. 3. Luminescência. 4.
Complexos de lantanídeos. I. Gonçalves, Simone Maria da Cruz
(orientadora). II. Título.

620.19

CDD (22. ed.)

UFPE-CCEN 2020-42

GERSON PEREIRA DE CASTRO JUNIOR

**COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS: Síntese, Intensificação Da Luminescência,
Análise Estrutural E Dinâmica Por Rmn**

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

Aprovada em: 09/08/2019.

BANCA EXAMINADORA

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

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

Prof^o. Dr. Ricardo Luiz Longo (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Agradecimentos

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

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

Ao professor Alfredo M. Simas pelos ensinamentos e co-orientação neste trabalho.

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

Aos colegas do LOM, laboratório de orgânico metálico: Anderson, Douglas, Lizandra Miriam, Rayane e Vanessa.

Aos colegas do NMRDev, Laboratório de Desenvolvimento de Metodologias de RMN: Adonias, Cleyton, Danilo e Daiane.

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

Aos integrantes do BSTR por toda 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 CNPq pela bolsa e a FACEPE/PRONEX.

Resumo

No presente trabalho de dissertação, após uma breve introdução e as fundamentações teóricas, apresentaremos uma investigação conjunta por RMN e espectroscopia de luminescência da estrutura em solução de complexos aniônicos de lantanídeos, em diversos solventes. Os dados analisados por RMN do complexo sugerem que sua estrutura é alterada à medida que o seu contraíon (cátion orgânico de líquido iônico) se afasta ou se aproxima do complexo em solventes de maior ou menor polaridade. Esta mudança estrutural também foi observada nos espectros de emissão após uma análise da transição do $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do íon Eu^{3+} nos solventes estudados, o que corroborou os dados obtidos por RMN. A partir do efeito nuclear Overhauser (NOE) e de medidas de pseudocontato (PCs), observamos interações entre os pares iônicos de contato e entre os pares iônicos de não contato nos solventes analisados. Estudando a dinâmica dos complexos verificamos através dos experimentos de RMN, em diferentes campos magnéticos e com temperatura variável, que os complexos têm isômeros fluxionais. As mudanças nas distâncias entre os pares iônicos em solução geraram um impacto direto no aumento da luminescência do complexo de Eu^{3+} . Além disso, sintetizamos um complexo misto do tipo $\text{K}[\text{Sm}(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{NTA})(\text{TTA})]$, utilizando a abordagem de mistura de ligantes, o qual se mostrou ser o mais luminescente da literatura.

Palavras chave: Par iônico. Luminescência. Complexos de lantanídeos. Líquidos iônicos.

Abstract

In the present dissertation, after a brief introduction and the theoretical basis, we present a combined investigation by NMR and luminescence spectroscopy of the solution structure of anionic lanthanide complexes in several solvents. The NMR analyzed data of the complex suggest that its structure is modified while the counter anion (organic cation of ionic liquid) moves away or close the complex in solvents of greater or lesser polarity. This structural change was also observed in the emission spectra after the analysis of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition of the Eu^{3+} ion in the studied solvents, which corroborated the data obtained by NMR. From the nuclear Overhauser effect (*NOE*) and pseudocontact shift (*PCs*) measurements, we observed interactions between the ionic contact pairs and the non-contact ion pairs in the analyzed solvents. By studying the dynamics of the complexes we verified through the NMR experiments, in different magnetic fields and with variable temperature, that the complexes have fluxional isomers. The changes in the distances between the ionic pairs in solution generated a direct impact on the increase of the luminescence of the Eu^{3+} complex. In addition, we synthesized a mixed $\text{K}[\text{Sm}(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{NTA})(\text{TTA})]$ complex using the binder mixing approach, which proved to be the most luminescent in the literature.

Keywords: Ionic pair. Luminescence. Lanthanide Complexes. Ionic liquids.

Lista de Figuras

Figura 1 - Série dos lantanídeos com uma representação da variação do raio atômico. Os únicos lantanídeos diamagnéticos são La e Lu, que apresentam momento magnético efetivo (μ_{eff}) do núcleo nulo.	18
Figura 2 - Representação de poliedros de coordenação onde as arestas dos poliedros são ocupadas pelos átomos que coordenam com o íon Ln^{3+} . As geometrias também representam grupos pontuais.	30
Figura 3 - Espectro do íon Eu^{3+} em solução em que mostra as transições observadas na região do visível.	31
Figura 4 - Representação da quebra de degenerescência das configurações dos íons Sm^{3+} 4f5 e Eu^{3+} 4f6 . Atenção para as degenerescências dos estados fundamentais que não estão representadas nesta imagem.	33
Figura 5 - Adaptação do diagrama de Jablonski para representar os processos envolvidos no mecanismo do efeito antena.	37
Figura 6 - 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.	44
Figura 7 - Estrutura dos ligantes, 4,4,4-trifluoro-1-fenilbutano-1,3-diona (HBTFA), 1,3-difenilpropano-1,3-diona (HDBM), 4,4,4-trifluoro -1- (naftalen-2-il) butano-1,3-diona (HNTA) e 4,4,4-trifluoro-1- (tiofen-2-il) butano-1,3-diona (HTTA).	47
Figura 8 - Espectros de emissão sobrepostos dos cinco complexos sintetizados. Todos os experimentos foram obtidos na temperatura ambiente e na mesma concentração, em solução de clorofórmio.	49
Figura 9 - Estrutura do ligante 4,4,4-trifluoro-1-fenilbutano-1,3- dione (HBTFA) e contraíon cloreto de 1-metil-3 isoprano imidazolio utilizado (MBIm).	53
Figura 10 - Espectros de RMN de ^1H (400 MHz) do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$ em diferentes solventes. Benzeno (preto), clorofórmio (vermelho), diclorometano (verde), acetona (azul) e acetonitrila (roxo). ...	55
Figura 11 - Mapa de correlação do espectro de RMN ^1H - ^1H COSY para o composto $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$ em clorofórmio, adquirido em um espectrômetro de 400 MHz.	56
Figura 12 - Mapa de correlação do espectro ROESY de RMN ^1H - ^1H para o composto $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$ em clorofórmio, adquirido em um espectrômetro de 400 MHz.	57
Figura 13 - Mapa de correlação do espectro de RMN ^1H - ^{13}C HSQC editado, para o composto $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$ em benzeno- d_6 , adquirido em um espectrômetro de 400 MHz.	58

Figura 14 - Espectros de RMN de ^1H (400 MHz) do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4][\text{MBIm}]$ em diferentes solventes. Benzeno (preto), clorofórmio (vermelho), diclorometano (verde), acetona (azul) e acetonitrila (roxo).	61
Figura 15 - Mapa de correlação do espectro ROESY de RMN ^1H - ^1H para o composto $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em acetonitrila- d_3 , adquirido em um espectrofotômetro de 400 MHz.....	64
Figura 16 - Efeito da variação da temperatura nos espectros de ^1H no solvente CDCl_3 , adquiridos em um espectrofotômetro RMN de 950 MHz. As temperaturas são 25 °C (1), 10 °C (2), 0 °C (3), -10 °C (4) e -20 °C (5).	68
Figura 17 - Efeito da variação da temperatura nos espectros de ^1H no solvente CD_2Cl_2 , adquiridos em um espectrofotômetro RMN de 950 MHz. As temperaturas são 25 °C (1), 10 °C (2), 0 °C (3), -10 °C (4) e -20 °C (5).	69
Figura 18 - Efeito da variação da temperatura nos espectros de ^1H no solvente acetonitrila- d_3 adquiridos em um espectrofotômetro RMN de 950 MHz. As temperaturas são 25 °C (1), 10 °C (2), 0 °C (3), -10 °C (4) e -20 °C (5).	70
Figura 19 - Espectros de RMN ^1H em 400 MHz (superior) e 950 MHz (inferior) do composto $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em acetonitrila- d_3	71
Figura 20 - Espectro ROESY ^1H - ^1H do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em clorofórmio- d . Efeito observado do par iônico de contato através do <i>NOE</i>	73
Figura 21 - Espectro ROESY ^1H - ^1H do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em benzeno- d_6 . Efeito observado do par iônico de contato através do <i>NOE</i>	74
Figura 22 - Espectro ROESY ^1H - ^1H do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em diclorometano- d_2 . Efeito observado do par iônico de contato através do <i>NOE</i>	76
Figura 23 - Espectro de emissão do composto de $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$. A figura mostra a mudança da transição do $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ para os solventes analisados. Benzeno (preto), clorofórmio (vermelho), diclorometano (verde), acetona (azul) e acetonitrila (roxo).	79
Figura 24 - Espectro de excitação do $\text{K}[\text{Sm}(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{NTA})(\text{TTA})]$, com máximo de excitação em $\lambda=377$ nm	101
Figura 25 - Espectro de excitação do $\text{K}[\text{Sm}(\text{TTA})_4]$; máximo de excitação em $\lambda= 375$ nm.	102
Figura 26 - Espectro de excitação do $\text{K}[\text{Sm}(\text{BTFA})_4]$; máximo de excitação em $\lambda=364$ nm.	102

Figura 27 - Espectro de excitação do $K[Sm(NTA)_4]$; máximo de excitação em $\lambda=360$ nm.	102
Figura 28 - Espectro de excitação do $K[Sm(DBM)_4]$; máximo de excitação em $\lambda=390$ nm. O espectro apresenta baixa relação sinal/ruído devido à sua baixa luminescência.	103
Figura 29 - Espectro de emissão do complexo $K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)]$; comprimento de onda de excitação em $\lambda=377$ nm; com absorvância $A = 0,19790$	103
Figura 30 - Espectro de emissão do complexo $K[Sm(TTA)_4]$; comprimento de onda de excitação em $\lambda=375$ nm; com absorvância $A = 0,18939$	104
Figura 31 - Espectro de emissão do complexo $K[Sm(BTFA)_4]$; comprimento de onda de excitação em $\lambda=364$ nm; com absorvância $A = 0,02807$	104
Figura 32 - Espectro de emissão do complexo $K[Sm(NTA)_4]$; comprimento de onda de excitação em $\lambda=360$ nm, com absorvância $A = 0,15535$	105
Figura 33 - Espectro de emissão do complexo $K[Sm(DBM)_4]$; comprimento de onda de excitação em $\lambda=390$ nm, com absorvância $A = 0,002769$	105
Figura 34 - Espectro de tempo de vida do complexo $K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)]$	106
Figura 35 - Espectro de tempo de vida do complexo $K[Sm(TTA)_4]$	106
Figura 36 - Espectro de tempo de vida do complexo $K[Sm(BTFA)_4]$	107
Figura 37 - Espectros de absorção UV-Vis sobrepostos dos complexos: $K[Sm(DBM)_4]$ (preto), $K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)]$ (laranja), $K[Sm(BTFA)_4]$ (azul), $K[Sm(TTA)_4]$ (verde), and $K[Sm(NTA)_4]$ (vermelho). Os asteriscos correspondem às frequências máximas dos respectivos espectros de excitação de cada complexo.	108
Figura 38 - Replicata 1 do espectro de excitação do padrão rodamina B; com máximo de excitação em $\lambda= 355$ nm.	108
Figura 39 : Replicata 2 do espectro de excitação do padrão rodamina B; com máximo de excitação em $\lambda= 355$ nm.	108
Figura 40 - Replicata 1 do espectro de emissão do padrão rodamina B; Absorvância $A = 0,21011$	109
Figura 41 - Replicata 1 do espectro de emissão do padrão rodamina B; Absorvância $A = 0,22674$	109
Figura 42 - Espectro de absorção de ambas as replicatas do padrão rodamina B. Replicata 1 (preto) e replicata 2 (vermelho). Os asteriscos correspondem ao máximo do espectro de excitação.	110

Figura 43 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{NTA})(\text{TTA})]$ para a síntese assistida por micro-ondas. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3 , δ 7,27 (s, CH), δ 8.53-7,42 (m, Ar.), δ 6.99 (s, CH), δ 6.87 (s, CH), δ 6.73 (s, CH).	111
Figura 44 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{TTA})_4]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3 , δ 7.79-7.55 (m, Ar.), δ 7.10 (s, CH).	111
Figura 45 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{BTFA})_4]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3 , δ 7.84-7.24 (m, Ar.), δ 7.05 (s, CH).	112
Figura 46 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{NTA})_4]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3 , δ 8,37-7,46 (m, Ar.), δ 8,21 (s, CH).	112
Figura 47 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{DBM})_4]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3 , δ 16.83 (s, CH), δ 7.98-6.49 (m, Ar.).	113
Figura 48 - Espectro de infravermelho do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{NTA})(\text{TTA})]$. Adquirido com pastilha de KBr; $\nu = \text{C-H}$ 3027 cm^{-1} , $\nu = \text{C=O}$ 1634 cm^{-1} , $\nu = \text{C=O}$ 1612 cm^{-1} , $\nu = \text{C=O}$ 1596 cm^{-1} , $\nu = \text{C-F}$ 1196 cm^{-1} , $\nu = \text{C-F}$ 1176 cm^{-1}	114
Figura 49 - Espectro de infravermelho do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{TTA})_4]$. Adquirido com pastilha de KBr; $\nu = \text{C-H}$ 3060 cm^{-1} , $\nu = \text{C=O}$ 1618 cm^{-1} , $\nu = \text{C-F}$ 1143 cm^{-1}	114
Figura 50 - Espectro de infravermelho do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{BTFA})_4]$. Adquirido com pastilha de KBr; $\nu = \text{C-H}$ 3054 cm^{-1} , $\nu = \text{C=O}$ 1612 cm^{-1} , $\nu = \text{C-F}$ 1141 cm^{-1}	115
Figura 51 - Espectro de infravermelho do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{NTA})_4]$. Adquirido com pastilha de KBr; $\nu = \text{O-H}$ 3609-3363 cm^{-1} , $\nu = \text{C-H}$ 3093 cm^{-1} , $\nu = \text{C=O}$ 1606 cm^{-1} , $\nu = \text{C-F}$ 1134 cm^{-1}	115
Figura 52 - Espectro de infravermelho do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{DBM})_4]$. Adquirido com pastilha de KBr; $\nu = \text{C-H}$ 3065-3013 cm^{-1} , $\nu = \text{C=O}$ 1617 cm^{-1}	116
Figura 53 - Espectro de excitação do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, em benzeno; com máximo de excitação em $\lambda = 365$ nm.	117
Figura 54 - Espectro de excitação do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, em clorofórmio; com máximo de excitação em $\lambda = 366$ nm.	117
Figura 55 - Espectro de excitação do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, em diclorometano; com máximo de excitação em $\lambda = 366$ nm.	118

Figura 56 - Espectro de excitação do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], em acetona ; com máximo de excitação em $\lambda = 363$ nm.	118
Figura 57 - Espectro de excitação do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], em acetonitrila; com máximo de excitação em $\lambda = 366$ nm.	119
Figura 58 - Espectro de emissão do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], em benzeno; com máximo de emissão em $\lambda = 611$ nm.	119
Figura 59 - Espectro de emissão do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], em clorofórmio; com máximo de emissão em $\lambda = 611$ nm.	120
Figura 60 - Espectro de emissão do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], em diclorometano; com máximo de emissão em $\lambda = 611$ nm.	120
Figura 61 - Espectro de emissão do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], em acetona; com máximo de emissão em $\lambda = 611$ nm.	121
Figura 62 - Espectro de emissão do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], em acetonitrila; com máximo de emissão em $\lambda = 611$ nm.	121
Figura 63 - Espectro de tempo de vida do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], em benzeno, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 365$ nm e $\lambda = 611$ nm, respectivamente.	122
Figura 64 - Espectro de tempo de vida do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], em clorofórmio, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 366$ nm e $\lambda = 611$ nm, respectivamente.	122
Figura 65 - Espectro de tempo de vida do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], em diclorometano, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 366$ nm e $\lambda = 611$ nm, respectivamente.	123
Figura 66 - Espectro de tempo de vida do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], em acetona, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 363$ nm e $\lambda = 611$ nm, respectivamente.	123
Figura 67 - Espectro de tempo de vida do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], em acetonitrila, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 366$ nm e $\lambda = 611$ nm, respectivamente.	124
Figura 68 - Espectro 1D de ¹ H do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], (benzeno- <i>d</i> ₆ , 400 MHz).	126
Figura 69 - Espectro 1D de ¹³ C do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], (benzeno- <i>d</i> ₆ , 400 MHz).	126
Figura 70 - Espectro 2D de COSY ¹ H- ¹ H, do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], (benzeno- <i>d</i> ₆ , 400 MHz).	127
Figura 71 - Espectro 2D de HSQC ¹ H- ¹³ C, do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], (benzeno- <i>d</i> ₆ , 400 MHz).	127

Figura 72 - Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], mixing time: 400 ms (benzeno- <i>d</i> ₆ , 400 MHz).	128
Figura 73 - Espectro 1D de ^1H do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], (clorofórmio- <i>d</i> , 400 MHz).	128
Figura 74 - Espectro 1D de ^{13}C do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], (clorofórmio- <i>d</i> , 400 MHz).	129
Figura 75 - Espectro 2D de COSY ^1H - ^1H , do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], (clorofórmio- <i>d</i> , 400 MHz).	129
Figura 76 - Espectro 2D de HSQC ^1H - ^{13}C , do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], (clorofórmio- <i>d</i> , 400 MHz).	130
Figura 77 - Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], mixing time: 400 ms (clorofórmio- <i>d</i> , 400 MHz).	130
Figura 78 - Espectro 1D de ^1H do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], (diclorometano- <i>d</i> ₂ , 400 MHz).	131
Figura 79 - Espectro 1D de ^{13}C do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], (diclorometano- <i>d</i> ₂ , 400 MHz).	131
Figura 80 - Espectro 2D de COSY ^1H - ^1H , do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], (diclorometano- <i>d</i> ₂ , 400 MHz).	132
Figura 81 - Espectro 2D de HSQC ^1H - ^{13}C , do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], (diclorometano- <i>d</i> ₂ , 400 MHz).	132
Figura 82 - Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], mixing time: 400 ms (diclorometano- <i>d</i> ₂ , 400 MHz).	133
Figura 83 - Espectro 1D de ^1H do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], (acetona- <i>d</i> ₆ , 400 MHz).	133
Figura 84 - Espectro 1D de ^{13}C do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], (acetona- <i>d</i> ₆ , 400 MHz).	134
Figura 85 - Espectro 2D de COSY ^1H - ^1H , do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], (acetona- <i>d</i> ₆ , 400 MHz).	134
Figura 86 - Espectro 2D de HSQC ^1H - ^{13}C , do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], (acetona- <i>d</i> ₆ , 400 MHz).	135
Figura 87 - Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], mixing time: 400 ms (acetona- <i>d</i> ₆ , 400 MHz).	135
Figura 88 - Espectro 1D de ^1H do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], (acetonitrila- <i>d</i> ₃ , 400 MHz).	136
Figura 89 - Espectro 1D de ^{13}C do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], (acetonitrila- <i>d</i> ₃ , 400 MHz).	136
Figura 90 - Espectro 2D de COSY ^1H - ^1H , do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], (acetonitrila- <i>d</i> ₃ , 400 MHz).	137
Figura 91 - Espectro 2D de HSQC ^1H - ^{13}C , do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], (acetonitrila- <i>d</i> ₃ , 400 MHz).	137
Figura 92 - Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo [MBIm][La(BTFA) ₄], mixing time: 400 ms (acetonitrila- <i>d</i> ₃ , 400 MHz).	138
Figura 93 - Espectro 1D de ^1H do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], (benzeno- <i>d</i> ₆ , 400 MHz).	140
Figura 94 - Espectro 1D de ^{13}C do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], (benzeno- <i>d</i> ₆ , 400 MHz).	140

Figura 95 - Espectro 2D de COSY ^1H - ^1H , do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], (benzeno- <i>d</i> ₆ , 400 MHz).....	141
Figura 96 - Espectro 2D de HSQC ^1H - ^{13}C , do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], (benzeno- <i>d</i> ₆ , 400 MHz).	141
Figura 97 - Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], mixing time: 400 ms. (benzeno- <i>d</i> ₆ , 400 MHz).	142
Figura 98 - Espectro 1D de ^1H do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], (clorofórmio- <i>d</i> , 400 MHz).....	142
Figura 99 - Espectro 1D de ^{13}C do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], (clorofórmio- <i>d</i> , 400 MHz).	143
Figura 100 - Espectro 2D de COSY ^1H - ^1H , do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], (clorofórmio- <i>d</i> , 400 MHz).	143
Figura 101 - Espectro 2D de HSQC ^1H - ^{13}C , do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], (clorofórmio- <i>d</i> , 400 MHz).	144
Figura 102 - Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], mixing time: 400 ms (clorofórmio- <i>d</i> , 400 MHz).	144
Figura 103 - Espectro 1D de ^1H do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], (diclorometano- <i>d</i> ₂ , 400 MHz).	145
Figura 104 - Espectro 1D de ^{13}C do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], (diclorometano- <i>d</i> ₂ , 400 MHz).....	145
Figura 105 - Espectro 2D de COSY ^1H - ^1H , do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], (diclorometano- <i>d</i> ₂ , 400 MHz)...	146
Figura 106 - Espectro 2D de HSQC ^1H - ^{13}C , do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], (diclorometano- <i>d</i> ₂ , 400 MHz). .	146
Figura 107 - Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], mixing time: 400 ms (diclorometano- <i>d</i> ₂ , 400 MHz).	147
Figura 108 - Espectro 1D de ^1H do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], (acetona- <i>d</i> ₆ , 400 MHz).	147
Figura 109 - Espectro 1D de ^{13}C do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], (acetona- <i>d</i> ₆ , 400 MHz).	148
Figura 110 - Espectro 2D de COSY ^1H - ^1H , do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], (acetona- <i>d</i> ₆ , 400 MHz).....	148
Figura 111 - Espectro 2D de HSQC ^1H - ^{13}C , do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], (acetona- <i>d</i> ₆ , 400 MHz).	149
Figura 112 - Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], mixing time: 400 ms (acetona- <i>d</i> ₆ , 400 MHz).....	149
Figura 113 - Espectro 1D de ^1H do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], (acetonitrila- <i>d</i> ₃ , 400 MHz).....	150
Figura 114 - Espectro 1D de ^{13}C do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], (acetonitrila- <i>d</i> ₃ , 400 MHz).....	150
Figura 115 - Espectro 2D de COSY ^1H - ^1H , do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], (acetonitrila- <i>d</i> ₃ , 400 MHz).	151
Figura 116 - Espectro 2D de HSQC ^1H - ^{13}C , do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], (acetonitrila- <i>d</i> ₃ , 400 MHz).....	151
Figura 117 - Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo [MBIm][Eu(BTFA) ₄], mixing time: 400 ms (acetonitrila- <i>d</i> ₃ , 400 MHz).....	152

Figura 118 - Espectro de infravermelho do complexo [La(BTFA)₄][MBIm]; Adquirido com pastilha 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⁻¹.153

Figura 119 - Espectro de infravermelho do complexo [Eu(BTFA)₄][MBIm]; Adquirido com pastilha 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⁻¹.153

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Quantificação da remoção da degenerescência $2J + 1$ para um termo $2s + 1LJ$ para cada classe de simetria, com $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6 .	35
Tabela 2 - Quantificação da remoção da degenerescência para um termo $7FJ$ para cada ponto de grupo de simetria, com $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 .	35
Tabela 3 - Visão geral das características das transições do íon Eu^{3+} a partir do estado emissor 5D_0 .	35
Tabela 4 - Dados dos rendimentos quânticos e tempos de vida dos complexos dos cinco complexos de Sm^{3+} sintetizados	48
Tabela 5 - Rendimentos quânticos de luminescência de complexos de samário III em solução previamente reportados na literatura, bem como o complexo quaternário misto preparado neste trabalho.	50
Tabela 6 - Valores experimentais de deslocamento químico (δ , ppm) obtidos para ^1H e ^{13}C em diferentes solventes, para os ligantes BTFA e contraíon [MBIm], referentes aos complexos com La^{3+} .	59
Tabela 7 - Valores experimentais de deslocamento químico (δ , ppm) obtidos para ^1H e ^{13}C em diferentes solventes, para os ligantes BTFA e contraíon [MBIm], referentes ao complexo líquido iônico com Eu^{3+} .	62
Tabela 8 - Valores experimentais de <i>pseudocontact shift</i> para os solventes analisados para o complexo paramagnético de Eu^{3+} .	65
Tabela 9 - Propriedades de luminescência, onde estão relacionados com os dados de RMN	77
Tabela 10 - Solventes e reagentes utilizados nesta dissertação.	88
Tabela 11 - Equipamentos utilizados para realizar todas as análises desta dissertação.	89
Tabela 12 - Valores experimentais de deslocamento químico (δ ppm) obtidos para ^1H e ^{13}C em diferentes solventes, para os ligantes BTFA e contraíon [MBIm], referentes aos complexos com La^{3+} .	125
Tabela 13 - Valores experimentais de deslocamento químico (δ ppm) obtidos para ^1H e ^{13}C em diferentes solventes, para os ligantes BTFA e contraíon [MBIm], referentes aos complexos com Eu^{3+} .	139

Sumário

1 Introdução	18
1.1 Objetivos.....	27
1.1.1 Gerais.....	27
1.1.2 Específicos.....	28
1.2 Fundamentações Teóricas.....	29
1.2.1 As Transições 4f-4f.....	29
1.2.2 Mecanismos de Transferências de Energia e Propriedades Luminescentes.....	36
1.2.3 Espectroscopia de RMN	39
1.2.4 Deslocamento químico	41
1.2.5 Acoplamento Dipolar – Nuclear Overhauser effect.....	45
2 Intensificação do Rendimento Quântico do Complexo Quaternário de Samário (III) por Diversificação de Ligantes	46
2.1 Estratégia de Intensificação da Luminescência.....	47
2.2 Propriedades Luminescentes	48
3 Análise Combinada de Pseudocontact shift e Efeito Nuclear Overhauser na Elucidação da Luminescência de Complexos de Líquidos Iônicos de Lantanídeos	52
3.1 Análises de RMN de ^1H e de ^{13}C em diferentes solventes para o complexo de La^{3+}	54
3.2 Análises de RMN de ^1H e de ^{13}C em diferentes solventes para o complexo de Eu^{3+}	60
3.3 Pseudocontact Shift.....	64
3.4 Dinâmica do complexo de Eu^{3+} em solução	66
3.5 Formações de pares iônicos de contatos (ICP) por análise de NOE.....	72
3.6 Propriedades Fotofísicas	77
4 Conclusões e Perspectivas.....	81
4.1 Conclusões	81
4.2 Perspectivas.....	82
5 Materiais e Métodos	84
5.1 Procedimentos Experimentais	84
5.1.1 Procedimento One-Pot de obtenção do complexo quaternário de Sm^{3+} assistido por Micro-ondas.....	84
5.1.2 Síntese dos sais de β -dicetonas	84
5.1.3 Síntese do complexo quaternário $\text{K}[\text{Sm}(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{NTA})(\text{TTA})]$	84
5.1.4 Procedimento de obtenção dos complexos tetrakis $\text{K}[\text{Sm}(\beta\text{-dic})_4]$	85

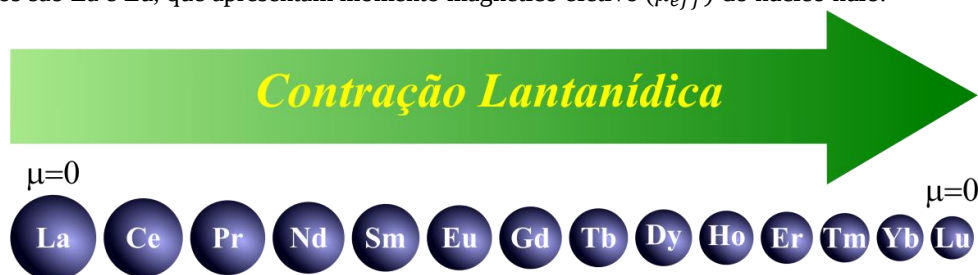
5.1.5 Procedimento de obtenção do complexo líquido iônico [MBIm][Eu(BTFA) ₄] assistido por Micro-ondas	87
5.2 Reagentes e solventes utilizados.....	88
5.3 Caracterização estrutural e Equipamentos.....	89
5.3.1 Análise elementar.....	89
5.3.2 Espectrometria de massa MALDI-TOF	89
5.3.3 Espectroscopia de Infravermelho.....	90
5.3.4 Espectroscopia de RMN	90
5.3.5 Medidas das propriedades fotofísicas	90
Referências	92
Apêndice A - Dados de caracterização	101
Apêndice B - Dados de caracterização.....	117

1 Introdução

Na ampla família dos complexos da química de coordenação, os complexos com íons lantanídeos com um ou múltiplos centros são de especial interesse para a ciência de materiais. Principalmente devido às suas propriedades físico-químicas que conferem características próprias aos complexos, como, por exemplo, magnéticas, altas intensidades de luminescência na região do visível e do infravermelho onde apresentam bandas estreitas e com grandes deslocamentos de Stokes, além de elevados números de coordenação (BÜNZLI; ELISEEVA, 2013; JIA et al., 2019).

Na série dos lantanídeos, no bloco f , podemos encontrar catorze elementos. A forma iônica mais estável desses elementos em solução é a trivalente (Ln^{3+}), com uma peculiaridade de preenchimento gradativo do subnível $4f$, que é mais energético que o $6s$, no entanto é mais interno. A camada $4f$ encontra-se “blindada” do ambiente químico de coordenação pelas subcamadas $4f^n 5s^2 5p^6$ especialmente mais externas (SEITZ; OLIVER; RAYMOND, 2007). Além disso, o raio atômico dos lantanídeos diminui mais do que o esperado pela tendência periódica, antes e após a série, o que é conhecido como contração lantanídica (SEITZ; OLIVER; RAYMOND, 2007). A Figura 1 mostra a uma representação da contração lantanídica. Nesta Figura, μ é o momento magnético efetivo do núcleo.

Figura 1: Série dos lantanídeos com uma representação da variação do raio atômico. Os únicos lantanídeos diamagnéticos são La e Lu, que apresentam momento magnético efetivo (μ_{eff}) do núcleo nulo.



Fonte: Autoria própria (2019).

Com relação às propriedades magnéticas, os estudos dos complexos paramagnéticos são explorados no aperfeiçoamento de imagens como agentes de contraste, em que normalmente se utiliza o íon Gd (III) (BLUMFIELD et al., 2019; CLOUGH et al., 2019). Além disso, os sistemas “*Single-Molecule Magnets*” (SMMs) à base de íons lantanídeos estão sendo empregados em dispositivos spintrônicos (BOGANI; WERNSDORFER, 2008), para armazenamento de informações de alta densidade (AFFRONTI, 2009), computação quântica (LEUENBERGER; LOSS, 2001), contribuindo, nos últimos anos, para um desenvolvimento considerável nesta área.

Na área da fotofísica, a luminescência ocupa um lugar de destaque. Alguns dos complexos que contêm um único íon Ln^{3+} possuem propriedades fotoluminescentes, quando são irradiados com luz UV, como, por exemplo: $\text{Sm}^{3+} (4f^5)$, $\text{Eu}^{3+} (4f^6)$, $\text{Tb}^{3+} (4f^8)$ ou $\text{Tm}^{3+} (4f^{13})$ os quais emitem luz na região do espectro visível, respectivamente, no laranja, vermelho, verde e azul (FENG; ZHANG, 2013). Complexos com múltiplos centros também podem apresentar luminescência. Normalmente, nesses casos, as proporções de cada centro podem ser diversificadas e com isso as emissões dos complexos irradiados por UV são modificadas. Por exemplo, um complexo com quatro centros metálicos emitiu luz azul quando irradiado com luz UV. Entretanto, nenhum dos lantanídeos utilizados emitia luz na região do azul (SØRENSEN et al., 2013).

Desta forma, as luminescências desses complexos são utilizadas em vários materiais, com aplicações diversas, como, por exemplo: *organic light-emitting devices (OLED's)* (LIMA et al., 2014; ZINNA et al., 2017), *Metal Organic Frameworks (MOF's)* (LIU et al., 2015) e dispositivos poliméricos emissores de luz (*PLEDs*) (GIBELLI et al., 2013). Mais recentemente, podem-se destacar novos materiais empregando esses 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) e sensores para determinação de pH(SHINODA; TSUKUBE, 2011; WANG et al., 2009).

Além disso, esses complexos são importantes para aplicações biologicamente orientadas 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., 2015a); estudos de interação de complexos luminescentes de európio com DNA(DENG et al., 2015) e biomarcadores para tumores carcinoides(WU et al., 2018).

Neste momento, o estado da arte nesta área envolve a busca por materiais moleculares que possuam propriedades multifuncionais que combinem luminescência, magnetismo, carreamento de fármacos e outras propriedades.

A investigação das propriedades magnéticas e luminescentes dos complexos de lantanídeos evidenciou que, a coordenação dos íons Ln^{3+} desempenha um papel fundamental em suas características físico-químicas e funcionais; portanto, investigar o *design* e as novas geometrias de coordenação desses complexos é um desafio permanente.

Para atingir esses objetivos no âmbito da luminescência, muitos pesquisadores estão concentrando seus esforços na síntese de novos ligantes buscando prever qual deles será uma boa antena, ou seja, que possua maior eficiência na capacidade de absorção e transferência de energia, resultando em um maior rendimento quântico, isto envolve muitos fatores, tais como: a energia

do estado de tripleto dos ligantes, simetria, osciladores O-H, N-H e C-H, etc(BEEBY et al., 1999).

O európio tem sido o mais estudado dos lantanídeos, devido às suas propriedades fotofísicas especiais, as quais são obtidas a partir da interpretação do espectro de emissão(BINNEMANS, 2015; DE SÁ et al., 2000; TANNER, 2013). Embora menos estudado, o Sm^{3+} apresenta uma vantagem sobre o íon Eu^{3+} , por ser um íon de emissão dupla, tanto nas regiões visível (*Vis*) como no infravermelho próximo (*NIR*). No entanto, esse íon tem uma menor intensidade de luminescência na região do visível, com um rendimento quântico de luminescência mais fraco devido à sua estrutura eletrônica, uma vez possui canais de decaimentos radiativos no infravermelho (Figura 4). Contudo, o samário se torna relevante em diversas aplicações(HASEGAWA; KITAGAWA; NAKANISHI, 2018; HASEGAWA; NAKANISHI, 2015; SHI et al., 2018) e a intensificação da luminescência desses complexos é essencial.

Em 2016, Daumann et al. obtiveram um rendimento quântico inferior a 1% para complexos de samário utilizando β -dicetonas sinteticamente modificadas como ligantes(DAUMANN et al., 2016). Lo e colaboradores, também usando β -dicetonas modificadas, prepararam um complexo de samário com um rendimento quântico de 4,9% em benzeno(LO et al., 2015), que eles descreveram como sendo o “mais alto registrado” até aquele momento.

O rendimento quântico de emissão (ϕ) é uma propriedade importante, que quantifica a luminescência de uma amostra, sendo expresso como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos, Equação 1. Além disso, o rendimento quântico também pode ser descrito como o produto da eficiência de sensibilização (η_{sens}), pelo rendimento quântico

intrínseco ou eficiência quântica de emissão (η) do Ln^{3+} , Equação 2. Ambas as propriedades de ϕ e η refletem a eficácia da conversão da radiação ultravioleta em luz visível pelo complexo. Devido a isso, há um grande interesse na literatura por complexos luminescentes de lantanídeos que possuam altos valores destas propriedades: quanto maior for o valor do rendimento quântico de emissão ou da eficiência quântica de emissão, maiores serão as possibilidades de aplicação.

$$\phi = \frac{\#Fótons_{emitidos}}{\#Fótons_{absorvidos}} \quad (1)$$

$$\phi = \eta \cdot \eta_{sens} \quad (2)$$

Portanto, uma situação ideal para se obter um bom rendimento quântico reside na escolha de um ligante orgânico que absorva energia no UV e que a possa transferir eficientemente para o estado emissor do íon Ln^{3+} , o chamado efeito de antena. As β -dicetonas são excelentes sensibilizadores do estado emissor, devido à sua capacidade de absorver fótons na região do UV. A transferência de energia dependerá das energias relativas do estado tripleto e o estado aceitador, dos ligantes e do íon lantanídeo, respectivamente.

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (3)$$

A eficiência quântica, envolve as taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e de decaimento não radiativo (A_{nrad}). A soma dessas taxas de emissão é o inverso do tempo de vida (τ_{obs}), Equação 3. Lima e colaboradores elaboraram uma estratégia para potencializar o rendimento quântico da luminescência de complexos *triskis* de európio coordenando ligantes não iônicos diferentes aos mesmos (LIMA et al., 2013). Esta estratégia é formalizada em termos de uma conjectura que afirma que o rendimento quântico de um complexo luminescente heteroléptico deve ser maior ou igual que a média dos rendimentos quânticos dos complexos homolépticos

correspondentes. Recentemente, Silva e colaboradores relataram uma intensificação significativa de luminescência devido à presença de apenas um ligante antena, com o íon Cl^- como quebrador de simetria(SILVA et al., 2017). Esses efeitos possuem algo em comum, o proposto aumento da luminescência. Estas abordagens visam romper a centrossimetria na primeira esfera de coordenação do metal, que ao utilizar ligantes diversificados diminuem a simetria do sistema e resulta em transições $f-f$ mais permitidas e, por conseguinte levam a um aumento das propriedades de luminescência.

Em um primeiro momento, buscando ampliar a conjectura de coordenação de ligantes diferentes, dedicamos atenção a um complexo inédito de samário que possui fórmula estrutural $\text{K}[\text{Sm}(\beta^{\text{i}}, \beta^{\text{ii}}, \beta^{\text{iii}}, \beta^{\text{iv}})]$, em que, cada β representa um ligante β -dicetonato diferente(MELO; CASTRO; GONÇALVES, 2019).

Geralmente a estrutura cristalográfica dos complexos de íons lantanídeos é determinada utilizando-se o método de raios X e estudos teóricos de estrutura tridimensional por modelagem molecular através de diversos modelos de química quântica computacional que utilizam métodos semiempíricos ou *ab initio*. Em muitos artigos, a estrutura molecular em solução desses complexos é relacionada e/ou atribuída a partir da sua estrutura cristalina. Contudo, nem sempre a estrutura cristalográfica irá corresponder à estrutura espectroscópica observada em solução. Por exemplo, Pereira e colaboradores(PEREIRA et al., 2013) identificaram uma mudança na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ para um complexo de európio aniônico em solventes diferentes. Essa transição está relacionada intimamente ao ambiente químico do európio, o que pode sugerir mudanças na estrutura do complexo em solventes diferentes. Embora, tendo essa hipótese sido levantada pelos autores, as explicações apresentadas a respeito do fenômeno foram atribuídas à basicidade do solvente.

Esses compostos podem apresentar uma grande variedade de isômeros em solução. Silva e colaboradores desenvolveram uma metodologia teórica na qual é possível quantificar as possibilidades de estereoisômeros em cada grupo pontual, para várias geometrias em vários números de coordenação (SILVA; LINS; SIMAS, 2018). Além disso, podem acontecer de os dados obtidos por RMN sugerirem mudanças significativas em solução, ou até mesmo várias estruturas, as quais não correspondem necessariamente à estrutura cristalina obtida por raios X.

Normalmente, a RMN é utilizada para determinação estrutural em solução para inferir a geometria espacial dos complexos estudados, através das 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 outra alternativa útil para determinar a estrutura em solução é a utilização da espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Paramagnética (RMN-p) como metodologia/recurso para elucidar a estrutura tridimensional desses complexos em solução.

Ao longo de quase meio século, as teorias de magnetismo de Belaney fornecem a base teórica, como ponto de partida, para os pesquisadores discutirem o comportamento dos complexos de 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. Desta forma, são obtidas as informações que não estariam presentes em sistemas diamagnéticos.

Essas informações são provenientes majoritariamente das interações de pseudocontato (*pseudocontact shift* - PCs) e em alguns casos especiais de contato (*contact shift*), e alterações na

relaxação nuclear, ocasionados pelos elétrons desemparelhados do íon lantanídeo. Essas novas interações observáveis são essencialmente de natureza geométrica, porque dependem da distância na qual o núcleo afetado está do íon metálico(SATTERLEE, 1990a, 1990b).

Além disso, ultimamente, tem se explorado a utilização dos parâmetros de RMN de origem anisotrópica, como: *residual dipolar coupling (RDC)*, *residual chemical shift anisotropy (RCSAs)* e *residual quadrupolar coupling (RQCs)*, para se 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; TELES et al., 2015). 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, esse alinhamento externo é dispensável, uma vez que, essas moléculas se alinham parcialmente na presença de um campo magnético externo. Desta forma, pode-se obter dados de *RDCs*, que podem fornecer outras informações a respeito da estrutura dos complexos em solução, por exemplo, a mobilidade das cadeias dos ligantes(DAMJANOVIC et al., 2013).

Os parâmetros de *PCs* e *RDCs* têm sido utilizados para determinação da estrutura de complexos em solução que são utilizados em aplicações que resultem das suas propriedades magnéticas(BLACKBURN et al., 2016; DAMJANOVIC et al., 2013; DAMJANOVIĆ et al., 2015a, 2015b, HILLER et al., 2016, 2017; HORII et al., 2018; LIANG et al., 2017; MORITA et al., 2018).

Para explorarmos o potencial de todos esses parâmetros de RMN dedicaremos atenção para uma espécie de complexos luminescentes que nos últimos anos vem ganhando destaque na

literatura. São os complexos de lantanídeos aniônicos com contraíon de líquidos iônicos (CLI) que possuem fórmula $[\text{CLI}][\text{Ln}(\text{L})_n]$, em que L é um ligante que pode ser mono, bi ou polidentado, por exemplo halogênios ou β -dicetonas e, CLI um cátion orgânico, que frequentemente encontramos cátions imidazólio ou fosfônio (BRUNO et al., 2009; CHENG et al., 2018; EGOROVA; GORDEEV; ANANIKOV, 2017; FENG et al., 2010; GOOSSENS et al., 2008, 2016; HAN et al., 2014; LE BIDEAU; VIAU; VIOUX, 2011; LEAL et al., 2017; LI et al., 2015b; LUNSTROOT et al., 2009; MEHDI et al., 2010; MONTEIRO et al., 2017; NOCKEMANN et al., 2005, 2006, PEREIRA et al., 2013, 2015; PRODIUS; MUDRING, 2018; SÁNCHEZ et al., 2018; TANG et al., 2014; TANG; MUDRING, 2009; YI et al., 2017; ZHANG et al., 2016). Para essa investigação deveremos considerar dois aspectos importantes. O primeiro ponto é a escolha de um sistema onde possamos obter um espectro de RMN de ^1H com as menores possibilidades de sobreposição de sinais do par iônico. O segundo ponto é baseado em uma observação, para alguns sistemas similares reportados na literatura, onde as suas estruturas cristalográficas mostram que o CLI está a uma distância tal que pode ser inferida como uma ligação de hidrogênio com os átomos de oxigênio coordenados ao íon lantanídeo (BRUNO et al., 2009; GOOSSENS et al., 2008; LUNSTROOT et al., 2009; MEHDI et al., 2010; NOCKEMANN et al., 2005; TANG et al., 2014; TANG; MUDRING, 2009).

Os complexos de lantanídeos aniônicos com contraíon de líquidos iônicos apresentam, na maioria dos casos, propriedades de líquidos iônicos, que são um grupo de compostos químicos que nos últimos 25 anos encontraram um lugar de destaque na ciência moderna dos materiais. Desde o primeiro artigo reportado por Wilkes e Zaworotko em 1992, vários pesquisadores a partir de estudos fundamentais de estrutura, dinâmica e propriedades, encontraram aplicações diversas nas áreas de síntese química e catálise, eletroquímica, produção e processamento de

combustíveis, cristais líquidos e biotecnologia(EGOROVA; GORDEEV; ANANIKOV, 2017; GOOSSENS et al., 2016; PRODIUS; MUDRING, 2018). Portanto, estudar as perspectivas da inserção de líquidos iônicos na química de lantanídeos é fundamental para novos materiais. Além do fato de esses compostos apresentarem boas propriedades luminescentes.

Em vista disso, a partir das propriedades magnéticas dos Ln^{3+} podemos aplicar a RMN paramagnética para entender o comportamento dessa classe de compostos em solução e relacionar este comportamento com os efeitos da luminescência em solução. Até o momento não encontramos nenhum trabalho onde os dados de RMN paramagnéticos e acoplamentos dipolares sejam utilizados para estudar e explicar a luminescência dos complexos de lantanídeos em solução, decorrentes do impacto da alteração da geometria em diferentes solventes. Principalmente em sistemas de líquidos iônicos contendo complexos de lantanídeo como contraíon.

1.1 Objetivos

1.1.1 Gerais

Nesta dissertação, inicialmente, objetivamos utilizar a abordagem de ligantes mistos para projetar um complexo inédito de samário com elevada luminescência, coordenado por quatro ligantes β -dicetonatos diferentes.

Posteriormente, sintetizar, via micro-ondas, dois complexos do tipo $[\text{MBIm}][\text{Ln}(\text{BTFA})_4]$, onde $\text{Ln} = \text{La}^{3+}$ e Eu^{3+} , os quais são conhecidos por apresentarem propriedades de líquidos iônicos. Com estes complexos, demonstrar, pela primeira vez, a aplicação da RMN-p na elucidação estrutural em solução, através dos parâmetros de *pseudocontact shift* e efeito nuclear *Overhauser* (NOE). Em seguida, correlacionar os dados de RMN com dos dados de eficiência

quântica de emissão em diferentes solventes, no complexo líquido iônico de fórmula [MBIm][Eu(BTFA)₄].

1.1.2 Específicos

Primeiramente, confirmaremos a conjectura definida por Lima e colaboradores (LIMA et al., 2013) para complexos de európio, ampliando a conjectura para o complexo quaternário de samário totalmente misto provando que o rendimento quântico de um complexo quaternário é maior ou igual que a média dos rendimentos quânticos dos complexos *tetrakis* correspondentes. O complexo possui fórmula estrutural $K[Sm(\beta^i, \beta^{ii}, \beta^{iii}, \beta^{iv})]$, em que, cada β representa um ligante β -dicetonato diferente.

Na segunda etapa, sintetizaremos os complexos [MBIm][La(BTFA)₄] (diamagnético) e [MBIm][Eu(BTFA)₄] (paramagnético), via micro-ondas. Em seguida, elucidaremos todos os sinais de RMN de ¹H e ¹³C para os complexos líquidos iônicos. Uma vez atribuídos todos os sinais, utilizaremos experimentos de RMN com temperatura variável para estudar a dinâmica de fluxionalização da estrutura destes complexos e como esta é afetada nos diferentes solventes utilizados. Realizaremos experimentos em diferentes campos magnéticos (400 MHz e 950 MHz) para observar a dependência do alinhamento da susceptibilidade magnética com a intensidade do campo. Em seguida, examinaremos a presença de pares iônicos de contato (*ion contact pair, ICP*) e não contato (*non ion pair contact, NICP*), utilizando *NOE* em busca de uma correlação com a propriedade de eficiência quântica de emissão para o composto [MBIm][Eu(BTFA)₄]. Através da análise do *pseudocontact shift* calcularemos as posições de cada núcleo de ¹H no ligante em relação ao metal e, por conseguinte a posição relativa de cada núcleo de ¹H do contraíon [MBIm] em relação ao complexo. Isso será feito empregando os dados experimentais de *PCs* com o auxílio cálculos computacionais.

1.2 Fundamentações Teóricas

1.2.1 As Transições $4f-4f$

A radiação eletromagnética pode ser representada por dois campos perpendiculares que formam dipolos elétricos e magnéticos que oscilam no tempo. Quando um fóton é absorvido sua energia provoca uma transição de um estado com menor energia para um de maior energia. As transições eletrônicas $f-f$ podem ocorrer através interações multipolares da radiação com o ligante e por um mecanismo de transferência de energia. As interações mais fortes ocorrem através do operador do momento de dipolo elétrico da radiação (DE) e as interações mais fracas surgem através do operador do momento de dipolo magnético (DM) e do operador quadrupolo elétrico (QE) da luz. A excitação direta do íon Ln^{3+} é ineficiente devido aos seus baixos coeficientes de absorvidade molar, por isso a excitação é mais eficiente quando o metal é coordenado com ligantes orgânicos.

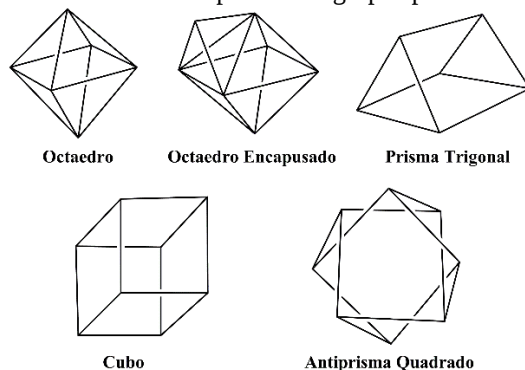
Contudo, existem regras que determinam se uma transição é potencialmente proibida ou permitida. Para uma melhor compreensão deveremos tratar os termos “proibidos” e “permitidos” como “baixa probabilidade” e “alta probabilidade”, respectivamente. Por que as regras de seleção são derivadas com base em várias hipóteses que nem sempre são completamente satisfeitas, em muitos casos essas regras são relaxadas por outros mecanismos.

(I) Por exemplo, a regra de seleção de Laporte (LAPORTE; MEGGERS, 1925) afirma que transições $f-f$, de mesma paridade, são proibidas por mecanismos de DE, ao mesmo tempo em que são permitidas por mecanismos de DM, com intensidades fracas. Entretanto, o campo ligante pode relaxar essa regra de tal modo que as transições proibidas por mecanismos de DE tornam-se mais permitidas. Nestes casos o mecanismo é conhecido como dipolo elétrico forçado (DEF). Isto

é resultado da mistura de estados eletrônicos de paridades opostas, quando um íon Ln^{3+} está sob influência de um campo ligante que promovem a quebra da simetria esférica (BINNEMANS, 2015; BÜNZLI, 2015; TANNER, 2013).

(II) Portanto, as intensidades das transições $f-f$ dependem do ambiente químico no qual se encontram os íons Ln^{3+} e dos seus estados eletrônicos. O ambiente químico é formado pelos átomos coordenados ao metal. Quanto menor a simetria ou quanto mais eficientemente a simetria for quebrada pelos ligantes, maiores serão as intensidades das transições e consequentemente as propriedades luminescentes. Ou seja, agora surgem novas regras de seleção que são determinadas pelo grupo pontual (pela simetria) do ambiente que o íon Ln^{3+} ocupa (Figura 2). Na Figura 2, temos um grupo pontual O_h para o cubo com simetria e um grupo pontual D_{4d} para o antiprisma quadrado. Podemos perceber que, quando o íon lantanídeo ocupa o sítio O_h , ele está em um grupo pontual mais simétrico em relação ao D_{4d} . Na Tabela 2, por exemplo, temos os casos em que as transições são permitidas ou proibidas de acordo com o grupo pontual do poliedro de coordenação no qual o íon Eu^{3+} está inserido. Para essa regra de seleção, devemos entender que existem grupos pontuais de alta e baixa simetria.

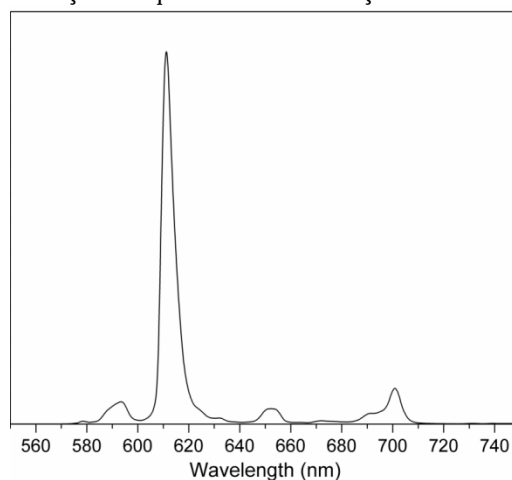
Figura 2: Representação de poliedros de coordenação onde as arestas dos poliedros são ocupadas pelos átomos que coordenam com o íon Ln^{3+} . As geometrias também representam grupos pontuais.



Fonte: Autoria própria (2019).

(III) Se a transição for proibida por um mecanismo, ela ainda pode ser observada através de outro mecanismo mais fraco, de modo que as regras de seleção satisfaçam o modelo particular de aproximação empregado (BINNEMANS, 2015; BÜNZLI, 2015). O modelo mais conhecido e empregado baseia-se na teoria de Judd-Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962). A utilização desse modelo dá origem a regras de seleção menos restritivas que dão suporte para explicar a presença de transições proibidas que, mesmo assim são observadas nos espectros de emissão com intensidades fracas, como, por exemplo, as transições do $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, 7F_3 do Eu^{3+} , Figura 3. Além disso, podemos calcular as intensidades das transições através deste modelo.

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



Fonte: Autoria própria (2019).

O modelo de Judd-Ofelt leva em consideração a mistura de estados eletrônicos de paridades opostas. Devido a isso, podemos observar transições que são proibidas por outras regras de seleção. Outra contribuição importante deste modelo é que podemos calcular as intensidades das transições permitidas por simetria. Malta utilizou este modelo agregando ao mesmo o modelo da superposição simples, *SOM* (“simple overlap model”) (MALTA, 1982) e, a partir disso, tendo obtido os parâmetros de intensidades Ω_2 e Ω_4 com uma melhor precisão.

Entender a estrutura dos estados eletrônicos das configurações $4f^n$ (n é igual ao número de elétrons) é importante para compreendermos os espectros de emissão. Examinaremos como exemplo o caso do íon Eu^{3+} que tem configuração $4f^6$. A quebra de degenerescência dessa configuração é parcialmente ou totalmente produzida por interações do tipo: repulsões eletrônicas (interações eletrostáticas entre os elétrons $4f^6$), acoplamento spin-orbita (um efeito relativístico com origem nas interações resultantes 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 é a separação dos níveis de energia, como resultado da aplicação de um campo magnético externo. Após a introdução da repulsão eletrônica, os termos são descritos sob o esquema de acoplamento de Russell-Saunders $^{2S+1}L_J$. A degenerescência de cada termo é $2S + 1$, $2L + 1$ e $2J + 1$. Em que, S é número quântico de spin total, L é o número quântico orbital total e J é o número quântico de momento angular total indica a orientação relativa do spin (BINNEMANS, 2015; TANNER, 2013).

O termo L é indicado por letras maiúsculas do alfabeto latino: S ($L = 0$), P ($L = 1$), D ($L = 2$), F ($L = 3$), G ($L = 4$), H ($L = 5$), etc.

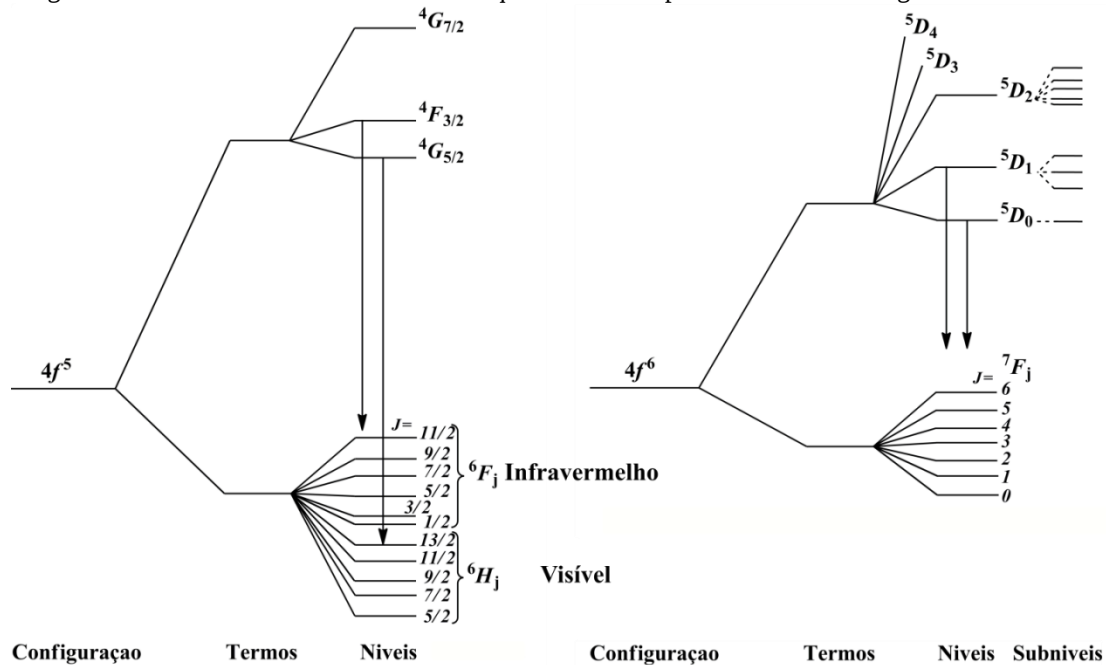
$2S + 1$ é a multiplicidade de spin do termo. A nomenclatura para multiplicidade de spin é singleto, duplete, tripleto, quarteto, quinteto, sexteto, septeto, respectivamente, para $2S + 1 = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$.

O termo com a maior multiplicidade de spin para a configuração $4f^6$ é um septeto, que corresponde aos seis elétrons não pareados: $S = \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right] = 3$, ou seja, $2S + 1 = 7$.

Logo, o valor L para este septeto é 3 (ou um termo F), que corresponde à soma dos valores de m_l : $L = [(+3) + (+2) + (+1) + 0 + (-1) + (-2)] = 3$. Para configurações com um número par e ímpar de elétrons, todos os termos possuem multiplicidade ímpar e par, respectivamente. Apenas dupletos, quartetos, sextetos ocorrem para configuração $4f^5$ do Sm^{3+} e tripletos, quintetos e septetos para a configuração $4f^6$ do Eu^{3+} , por exemplo.

Os valores possíveis de J são $J = [(L + S), (L + S - 1), (L + S - 2), \dots (L - S)]$. Para o termo 7F , temos que $L = 3$ e $S = 3$. Assim, os possíveis valores de J são 6, 5, 4, 3, 2, 1 e 0. A Figura 4 mostra a quebra de degenerescência para os íons Sm^{3+} ($4f^5$) e Eu^{3+} ($4f^6$).

Figura 4: Representação da quebra de degenerescência das configurações dos íons Sm^{3+} $4f^5$ e Eu^{3+} $4f^6$. Atenção para as degenerescências dos estados fundamentais que não estão representadas nesta imagem.



Fonte: Autoria própria (2019).

A partir desse diagrama podemos observar que para cada transição do 5D_0 podemos obter $2J + 1$ para cada estado do 7F_J . Logo, por exemplo, para a transição do estado fundamental $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ observaremos apenas uma banda para esta transição $(2(0) + 1) = 1$, caso essa transição seja permitida por simetria.

Em resumo, podemos determinar através das regras de seleção se uma transição pode ser proibida ou permitida e podemos explicar como determinadas transições são permitidas e quais suas intensidades esperadas utilizando o modelo de Judd-Ofelt.

A Tabela 1 apresenta as possibilidades de encontrarmos todas as bandas de transição no espectro de Eu^{3+} a partir da remoção da degenerescência $2J + 1$ de um termo 7F_J , para o caso em que todas as transições são permitidas. É importante destacar que essa tabela de degenerescência depende da classe de simetria e não do grupo pontual em si. Na Tabela 2 encontram-se os números de bandas para cada grupo pontual para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$. São mostrados os casos onde as transições são permitidas e proibidas, ou seja, quando a banda tiver numero zero essa transição é proibida para determinado grupo pontual. Na Tabela 3 encontra-se uma visão geral para o caso do íon Eu^{3+} na qual estão indicados os mecanismos da transição, e alguns comentários.

Chamamos atenção para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ que só é observada em alguns grupos e possui puramente um caráter magnético, respectivamente. Estas duas transições serão importantes para discussão do próximo tópico e discussão dos resultados do Capítulo 3.

Essas tabelas serão importantes para as discussões do Capítulo 3 dessa dissertação por que irão nortear a interpretação dos dados de luminescência em solução para determinar qual geometria o complexo apresenta em solução.

Tabela 1: Quantificação da remoção da degenerescência $2J + 1$ para um termo $^{2s+1}L_J$ para cada classe de simetria, com $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6 .

Classe de Simetria	Grupos Pontuais	J=0	J=1	J=2	J=3	J=4	J=5	J=6
icosaedra	I_h, I	1	1	1	2	2	3	4
Cúbico	O_h, O, T_d, T_h, T	1	1	2	3	4	4	6
Octogonal	D_8, C_{8v}, S_8, D_{4d}	1	2	3	4	6	7	8
Hexagonal	$D_{6h}, D_6, C_{6v}, C_{6h}, C_6, D_{3h}, C_{3h}$	1	2	3	5	6	7	9
Pentagonal	$D_{5h}, D_5, C_{5v}, C_{5h}, C_5$	1	2	3	4	5	7	8
Tetragonal	$D_{4h}, D_4, C_{4v}, C_{4h}, C_4, S_4, D_{2d}$	1	2	4	5	7	8	10
Trigonal	$D_{3d}, D_3, C_{3v}, C_{3i}, S_6, C_3$	1	2	3	5	6	7	9
Ortorrômbica	D_{2h}, D_2, C_{2v}	1	3	5	7	9	11	13
Monoclínico	C_{2h}, C_2, C_s	1	3	5	7	9	11	13
Triclínico	C_1, C_i	1	3	5	7	9	11	13

Fonte: Adaptada da referência (BINNEMANS, 2015).

Tabela 2: Quantificação da remoção da degenerescência para um termo 7F_J para cada ponto de grupo de simetria, com $J = 0, 1, 2, 3$ e 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).

Tabela 3: Visão geral das características das transições do íon Eu^{3+} a partir do estado emissor 5D_0 .

Transição	Operador/Caráter ^a	λ (nm) ^b	Intensidade Relativa ^c	Comentários
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	DEF	570-585	mp até g	Apenas observadas em simetrias C_n , C_{nv} e C_s
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	DM	585-600	p até g	A intensidade independe do ambiente químico
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	DEF	610-630	g até mg	Transição hipersensível ao ambiente químico
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	DEF	640-660	mp até p	Transição altamente dependente da simetria
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	DEF	680-710	m até g	Intensidade depende do ambiente, mas não é hipersensível

$^5D_0 \rightarrow ^7F_5$	DEF	740-770	mp	Transição altamente dependente da simetria
$^5D_0 \rightarrow ^7F_6$	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).

1.2.2 Mecanismos de Transferências de Energia e Propriedades Luminescentes

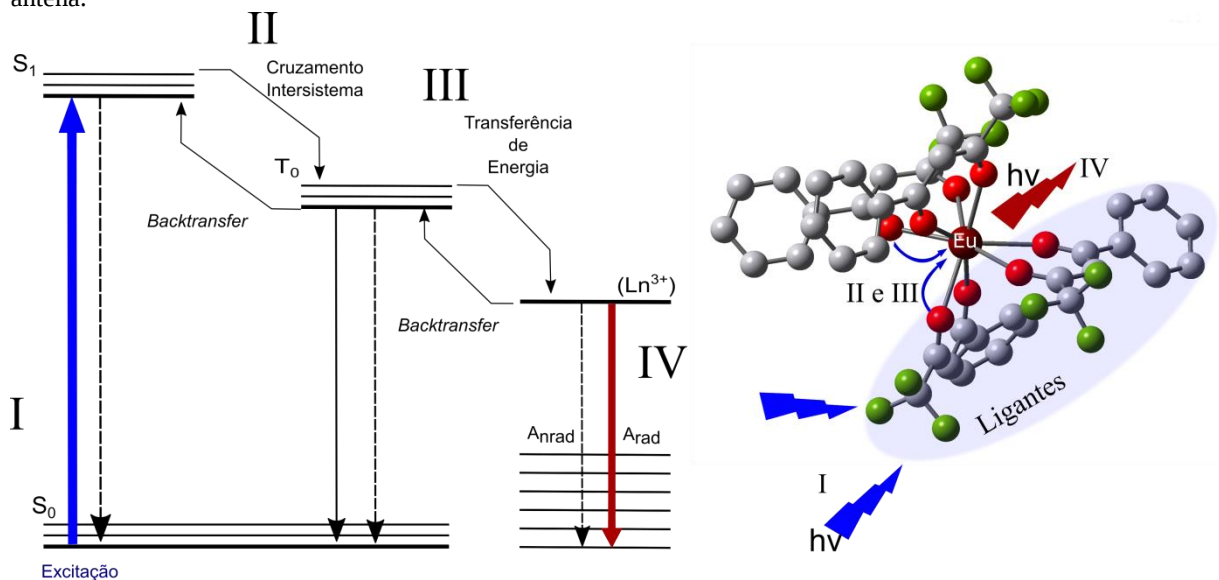
Como mencionado no início do tópico anterior, a emissão de um complexo de lantanídeo ocorre através de um mecanismo de transferência de energia. Entretanto, a origem da transição está intrinsecamente ligada às regras de seleção. Vejamos, a seguir, os processos de absorção e de transferência de energia envolvidos entre os estados eletrônicos.

- (I) O complexo absorve energia através dos ligantes quando irradiado com luz, geralmente na região do ultravioleta (UV) levando-o a níveis excitados de mais alta energia.
- (II) Quando os ligantes estão nos níveis excitados singletos (S_1) podem decair novamente para o estado fundamental de baixa energia de forma não radiativa ou, quando coordenados a átomos mais pesados, transferem energia para um estado excitado tripleto (T_0) de nível ligeiramente mais baixo que é conhecido como cruzamento intersistema.
- (III) A partir do ponto em que a energia se encontra no estado T_0 , podem ocorrer vários processos: pode ocorrer retorno da energia para o estado S_1 conhecido como retorno de energia; pode ocorrer transferência de energia para o estado emissor do íon Ln^{3+} , conhecido como processo de transferência de energia. Porém, a transição do T_0 para o estado fundamental singlete é proibida por spin.
- (IV) Quando o elétron se encontra no estado emissor do Ln^{3+} , pode ocorrer *backtransfer* para o estado T_0 , caso o estado T_0 seja um nível com energia próxima à do estado emissor do Ln^{3+} . Finalmente, pode ocorrer a emissão do complexo pelo íon Ln^{3+} , que é constituída de

processos radiativos A_{rad} (emissão de luz visível ou NIR) ou então e concomitantemente, desativação do estado emissor através de processos não-radiativos A_{nrad} (supressão da emissão).

Os processos de I a IV estão representados na Figura 5.

Figura 5: Adaptação do diagrama de Jablonski para representar os processos envolvidos no mecanismo do efeito antenna.



Fonte: Autoria própria (2019).

O conjunto de todos esses processos é conhecido como sensibilização, os quais podem ser afetados pela distância de ligação do metal com o ligante. Quando o lantânídeo está coordenado por moléculas que possuem osciladores vibracionais de alta frequência, como ligações O-H e N-H, então o estado emissor poderá ser desativado por processos não radiativos (BEEBY et al., 1999) expressos por A_{nrad} . A configuração dos estados eletrônicos dos Ln^{3+} também influencia os processos de emissão. De modo que com os íons emitindo na região do infravermelho como, Sm^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , e Yb^{3+} , as energias emitidas pelos estados emissores dos lantânídeos serão divididas entre as regiões do visível e do infravermelho, como mostrado na Figura 4 para o caso do estado emissor $^4G_{5/2}$ do Sm^{3+} . É estimado que cerca de 30% da luminescência do Sm^{3+} é

direcionada para o NIR. Portanto, é incorreto generalizar a afirmação que: quanto menor a energia do estado excitado do íon Ln^{3+} , mais eficiente será a desativação por acoplamento vibrônico (ARMELAO et al., 2010; SCHUURMANS; VAN DIJK, 1984). Outros fatores que podem afetar, são: a migração da energia de excitação para locais “supressores” em materiais concentrados, fotoionização (YEN, 2005), mecanismos de transferência de carga (BOUTINAUD et al., 2007).

As propriedades que representam e descrevem a eficiência dos processos acima, de forma global, é o rendimento quântico (ϕ) e/ou sua parte relacionada unicamente à emissão, a eficiência quântica de emissão do íon lantanídeo $\eta_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$. O rendimento quântico é definido pela Equação 1 e também pode ser expresso pela Equação 2 que é o produto do eficiência quântica de emissão do lantanídeo pela eficiência de sensibilização, a qual representa a eficiência dos processos de transferência de energia até o estado emissor do íon lantanídeo. A Equação 1 indica que o rendimento quântico deve ser obtido através de uma esfera de integração.

$$\phi = \frac{\#Fótons_{emitidos}}{\#Fótons_{absorvidos}} \quad (1)$$

$$\phi = \eta \cdot \eta_{\text{sens}} \quad (2)$$

Já a η representa a eficiência do íon lantanídeo em converter a energia que é recebida no seu estado emissor em fótons. Esta eficiência quântica de emissão só pode ser obtido para o íon európio, devido à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ que possui um caráter puramente de DM cujo tempo de vida não é afetado pelo ambiente químico no qual o íon Eu^{3+} se insere, é conhecido e é utilizado como referência para o cálculo do termo A_{rad} . O denominador da equação é obtido através do tempo de vida da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Este tempo de vida (τ_{obs}) é constituído de componentes radiativas

(A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}) e é definido como o tempo necessário para a população do estado emissor decair 1/e da população inicial.

$$\eta_{Ln}^{Ln} = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (3)$$

1.2.3 Espectroscopia de RMN

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma das técnicas mais importantes para a determinação estrutural de moléculas orgânicas. Assim como todas as outras espectroscopias a RMN é originada a partir da interação da matéria com a radiação eletromagnética, porém na presença de um campo magnético externo. A interação se dá através da radiação eletromagnética na região de radiofrequência (RF) com os spins nucleares.

Os núcleos atômicos que tem massa ímpar ou número atômico ímpar (ou ambos) possuem spins (I) semi-inteiros ($I = 1/2, 3/2, 5/2 \dots$), dessa forma o núcleo possui momento magnético (μ). O momento magnético de um núcleo é proporcional ao I e a constante giromagnética deste núcleo (γ), Equação 4.

$$\mu = \frac{h I \gamma}{2\pi} \quad (4)$$

Para $I = 1/2$, temos dois estados de spins, α ($m_I = +1/2$) e β ($m_I = -1/2$), que são degenerados. Esses estados perdem a degenerescência quando um campo magnético externo (B_0) é aplicado na amostra e adquirem estados paralelos e antiparalelos ao campo, em que o estado de menor energia é paralelo ao B_0 . No momento que amostra está submetida ao B_0 os spins nucleares precessam em torno de B_0 , com uma determinada frequência. A diferença de energia (ΔE) entre os estados é proporcional ao B_0 aplicado na amostra, sendo igual a:

$$E = |\vec{\mu}| B_0$$

(5)

$$\Delta E = \frac{h \Delta m \gamma}{2\pi} B_0$$

(6)

Na condição de ressonância $\Delta E = h\nu$ e $\Delta m = 1$ para $I = 1/2$, portanto, temos que a frequência de ressonância é

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

(7)

Em um eixo de coordenadas o B_0 pode ser fixado sobre o eixo Z e para obtermos algum sinal aplicamos um pulso de radio frequência (RF) levando a magnetização resultante para um plano XY. Essa magnetização é conhecida como “magnetização transversal observável” ou como frequência de Larmor, Equação 7. A partir disso, o vetor resultante da magnetização inicia um processo de precessão em torno de B_0 e relaxamento para retornar ao seu estado fundamental.

Os parâmetros observáveis nos espectros de RMN são quatro: (i) o deslocamento químico, (ii) o acoplamento escalar (interações entre spins via ligações químicas), (iii) o acoplamento quadrupolar, em núcleos com quadrupolo nuclear ($I > 1/2$), e o (iv) acoplamento dipolar (interações espaciais entre dois spins nucleares ou spins nucleares e spins dos elétrons desemparelhados). Para os compostos paramagnéticos surge uma nova interação conhecida como de contato de Fermi ou deslocamento hiperfino, que nada mais é que um acoplamento dipolar, porém, agora com os spins dos elétrons desemparelhados.

O deslocamento químico observado (δ_{obs}) nos espectros de RMN reflete o ambiente químico que o núcleo está submetido. Em um meio isotrópico onde as moléculas movimentam-se randomicamente, sem nenhum tipo de alinhamento físico ou magnético com relação ao campo

externo, o δ_{obs} corresponde ao valor médio de todas as contribuições dos momentos magnéticos em todas as direções. Neste caso o acoplamento dipolar resultante é zero e o acoplamento escalar é conservado.

Diferentemente, em um meio anisotrópico as moléculas apresentam uma orientação preferencial em solução e o momento magnético resultante é diferente de zero. Neste caso o acoplamento escalar é conservado e existe um acoplamento dipolar residual.

Esse alinhamento pode ser obtido através de dois modos: alinhamento externo ou alinhamento interno. O alinhamento externo pode ser obtido pela introdução das moléculas de interesse em fases parcialmente alinhadas como: cristais líquidos ou géis poliméricos. O alinhamento interno é observado quando a amostra é paramagnética e o momento magnético é diferente de zero e por consequência disso surge um tensor de susceptibilidade magnética ($\Delta\chi$) que é alinhado parcialmente com o campo magnético externo. Uma vantagem desse método é que não teremos sobreposição de sinais do meio de alinhamento externo com a molécula alvo, uma vez que o alinhamento é inerente à molécula.

1.2.4 Deslocamento químico

O deslocamento químico tem sua origem na interação da densidade eletrônicas em torno do núcleo com o campo magnético externo aplicado. Ao ser aplicado, o campo magnético externo B_0 , induz campos magnéticos locais secundários, σB_0 , em cada núcleo da molécula. Estes novos campos magnéticos são proporcionais ao campo aplicado, que podem se opor ou se somar ao campo externo. Comumente esse termo, σ , é chamado de blindagem química e é proporcional à densidade eletrônica sentida pelo núcleo e refere-se ao ambiente químico ao qual o núcleo ocupa.

$$B_{local} = B_0 - \bar{\sigma}B_0 = (1 - \bar{\sigma})B_0 \quad (8)$$

Portanto, agora podemos reescrever o deslocamento químico observável como um tensor de blindagem centrado no núcleo, com momento resultante zero, ao campo magnético externo. Logo, a nova frequência de ressonância, Equação 10, dependerá intrinsecamente desse novo campo magnético experimentado pelos núcleos:

$$\nu = (1 - \bar{\sigma}) \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (10)$$

Como a diferença de frequência para cada núcleo pode ser muito pequena, convencionou-se uma nova escala para o deslocamento químico. Essa escala é descrita em partes por milhão (ppm) e é aferida a partir de uma referência, Equação 11.

$$\delta_{obs} = \frac{\nu_{substância} - \nu_{referência}}{\nu_{referência}} \times 10^6 \quad (11)$$

Na presença de um íon paramagnético, o δ_{obs} (Equação 12) apresentará contribuição de uma nova interação conhecida como contato de Fermi. Essa contribuição é a soma de duas outras contribuições que são conhecidas como deslocamento de contato (*contact shift*, δ_{FC}) e pseudocontato (*pseudocontact shift*, δ_{PCs}). Além disso, teremos contribuição diamagnética (δ_{dia}) que sempre estará presente que é o deslocamento químico no composto diamagnético (La^{3+} , Lu^{3+} ou Y^{3+}). A contribuição de contato de Fermi ou deslocamento hiperfino que surge quando a susceptibilidade magnética do íon paramagnético é anisotrópica (parcialmente alinhada). (BLEANEY, 1972; FUNK et al., 2015; SATTERLEE, 1990a, 1990b)

$$\delta_{obs} = \delta_{dia} + \delta_{FC} + \delta_{PCs} \quad (12)$$

Normalmente para compostos de lantanídeos a contribuição *contact shift* é insignificante para o deslocamento químico e geralmente é desconsiderado para o cálculo. Esta contribuição de *contact shift* é normalmente mais relevante quando estamos analisando complexos do bloco *d*, porque os elétrons desemparelhados estão deslocalizados sobre os ligantes. Enquanto que, nos lantanídeos os elétrons desemparelhados da camada *4f* estão centrados no metal e não participam das ligações químicas e estão protegidos do ambiente químico, como já mencionado inicialmente.

Para os núcleos paramagnéticos analisados nesse trabalho a contribuição dominante é de *pseudocontact shift*. Portanto, a Equação 12 pode ser reescrita desta forma:

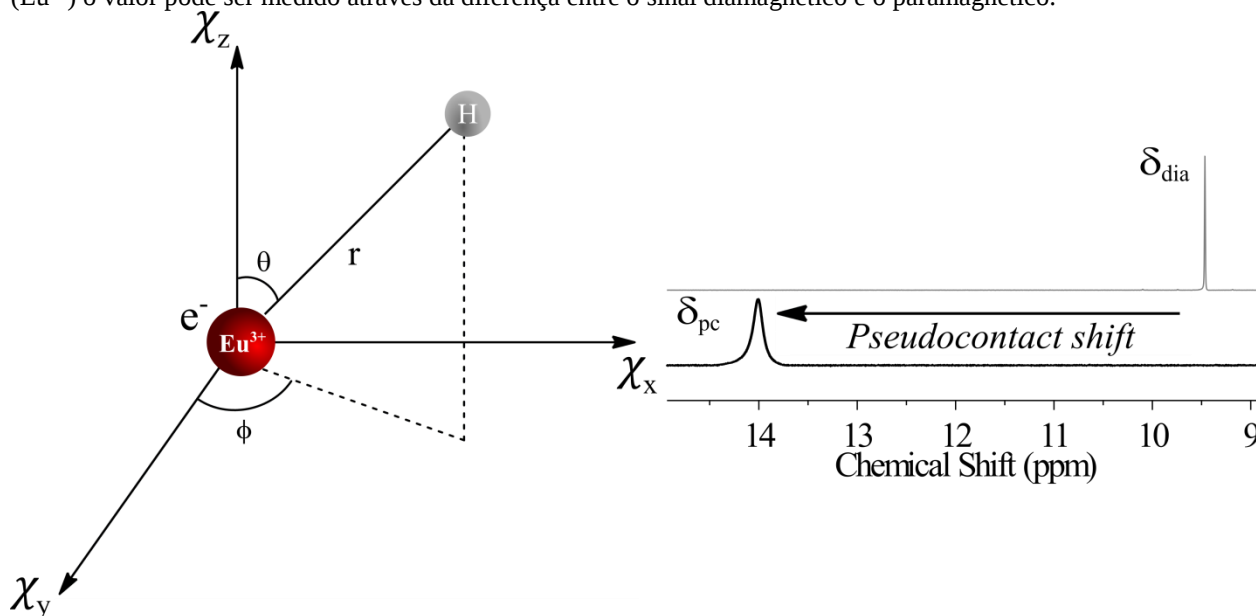
$$\delta_{obs} \cong \delta_{dia} + \delta_{PC} \quad (13)$$

Belaney em 1976 foi um dos pioneiros a desenvolver a teoria do *pseudocontact shift* (PCs) (BLEANEY, 1972). No caso particular dos complexos de 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. Desta forma, são obtidas as informações que não estariam presentes em sistemas diamagnéticos. Esses dados são provenientes majoritariamente das interações PCs e alterações na relaxação nuclear, ocasionados pelos elétrons desemparelhados do íon lantanídeo.

Essas novas interações observáveis são essencialmente de natureza geométrica, porque dependem da distância na qual o núcleo afetado está do centro metálico (*r*) e do ângulo (*θ*) que o $\vec{r}$ faz com o eixo principal do tensor de susceptibilidade magnética (χ_z) (Figura 6). Portanto, como todos os deslocamentos químicos de ^1H , são consequências de *pseudocontact shift*, torna-se possível determinar as posições dos respectivos núcleos em solução. Essas informações

adicionais são utilizadas para determinar as distâncias e os ângulos em que os hidrogênios estão em relação ao íon metálico e até mesmo o grupo pontual ao qual o íon lantanídeo encontra-se.

Figura 6: 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: Autoria própria (2019).

A partir da Equação 14, deduzida por Belaney, podemos calcular o PCs a partir da estrutura cristalográfica ou realizar um procedimento inverso no qual a partir dos dados experimentais podemos obter as posições relativas dos átomos em relação ao íon metálicos. Com a Equação 13 podemos calcular os valores experimentais de PCs e determinar o ângulo e a distância em que o núcleo de análise está ao centro paramagnético. A equação ainda pode ser simplificada para a Equação 15 quando a simetria dos complexos for axial.

$$\Delta\delta_{PC} = \frac{1}{12\pi r^3} \left[\Delta\chi_{ax}(3 \cos^2 \theta - 1) + \Delta\chi_{rh} \frac{3}{2} \sin^2 \theta \cos 2\Omega \right] \quad (14)$$

$$\Delta\delta_{PC} = \frac{\Delta\chi_{ax}}{12\pi} \left(\frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{r^3} \right) \quad (15)$$

1.2.5 Acoplamento Dipolar – Nuclear Overhauser effect

Podemos ter ainda, como já mencionado, o acoplamento entre spins nucleares. Esse acoplamento possui uma magnitude menor e geralmente é observado em distâncias internucleares menores que 5 angstroms. Essa interação é conhecida como interação dipolar núcleo – núcleo. O *Nuclear Overhauser effect* (NOE) é uma observação indireta deste acoplamento dipolar. Esse efeito é fundamental para determinação de configurações relativa e conformações de moléculas pequenas. Foi aplicado para líquidos iônicos para determinação do grau de ordenamento e do empilhamento orientacional molecular e na observação de pares iônicos em solução. Além disso, é amplamente utilizado para predição da 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 entre os hidrogênios intra e inter molecular. Isto é realizado medindo as intensidades dos picos de cruzamento dos espectros de NOESY ou ROESY RMN 2D.

2 Intensificação do Rendimento Quântico do Complexo Quaternário de Samário (III) por Diversificação de Ligantes

Complexos de lantanídeos que exibem alta luminescência têm atraído a atenção de pesquisadores nas últimas décadas devido ao seu potencial de se tornarem candidatos na aplicação de materiais para as áreas tecnológicas e biológicas. Para isso as modificações estruturais são cruciais nesse contexto, a fim de se obter esses complexos.

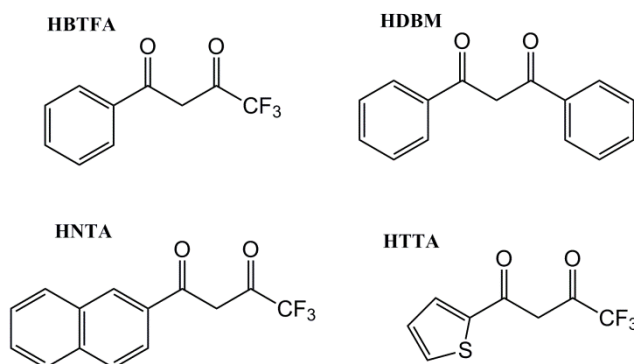
Como mencionado na introdução, o Sm^{3+} é um dos lantanídeos menos estudados. Em 2016, Daumann et al. obtiveram um rendimento quântico inferior a 1% para complexos de samário utilizando β -dicetonas sinteticamente modificadas, gerando seus β -dicetonatos correspondentes como ligantes (DAUMANN et al., 2016). Lo e colaboradores, também usando β -dicetonatos modificados, prepararam um complexo de samário com um rendimento quântico de 4,9% em benzeno, que descreveram como sendo o “mais alto registrado” até aquele momento (LO et al., 2015).

Neste capítulo, relatamos a síntese de um complexo com quatro ligantes diferentes de samário (III) para provar a generalização da conjectura definida por Lima et al. (LIMA et al., 2013), em que, o rendimento quântico de um complexo quaternário de ligantes totalmente mistos é maior ou igual à média dos rendimentos quânticos dos complexos *tetrakis* correspondentes. Até onde sabemos este novo complexo quaternário exibiu o mais alto rendimento quântico em solução para um complexo de samário.

Para sintetizar os complexos utilizamos os ligantes iônicos β -dicetonatos que são mostrados na Figura 7. Os complexos sintetizados foram $\text{K}[\text{Sm}(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{NTA})(\text{TTA})]$, $\text{K}[\text{Sm}(\text{BTFA})_4]$, $\text{K}[\text{Sm}(\text{DBM})_4]$, $\text{K}[\text{Sm}(\text{NTA})_4]$ e $\text{K}[\text{Sm}(\text{TTA})_4]$. Os procedimentos de síntese

dos complexos, bem como os dados de caracterização e rendimento de reação encontram-se na seção 5.

Figura 7: Estrutura dos ligantes, 4,4,4-trifluoro-1-fenilbutano-1,3-diona (HBTFA), 1,3-difenilpropano-1,3-diona (HDBM), 4,4,4-trifluoro-1-(naftalen-2-il)butano-1,3-diona (HNTA) e 4,4,4-trifluoro-1-(tiofen-2-il)butano-1,3-diona (HTTA).



Fonte: Autoria própria (2019).

2.1 Estratégia de Intensificação da Luminescência

Nos últimos anos, nosso grupo de pesquisa tem direcionado esforços no *design* de complexos de lantanídeos cada vez mais luminescentes. Assim, procuramos verificar se a conjectura apresentada por Lima et al. poderia ser generalizada para complexos quaternários de samário na forma da seguinte desigualdade:

$$\phi_{K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)]} \geq \frac{\phi_{K[Sm(BTFA)_4]} + \phi_{K[Sm(DBM)_4]} + \phi_{K[Sm(NTA)_4]} + \phi_{K[Sm(TTA)_4]}}{4} \quad (16)$$

Ou seja, o rendimento quântico do complexo heteroléptico quaternário $K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)]$ deveria ser maior ou igual que a média dos rendimentos quânticos de todos os quatro complexos *tetrakis* correspondentes: $K[Sm(BTFA)_4]$, $K[Sm(DBM)_4]$, $K[Sm(NTA)_4]$ e $K[Sm(TTA)_4]$. Portanto, para confirmar a Equação 16, medimos as propriedades de luminescência de todos os cinco complexos.

2.2 Propriedades Luminescentes

A Tabela 4 apresenta os rendimentos quânticos (Φ) e tempos de vida de luminescência (τ_{obs}) para o complexo quaternário heteroléptico, bem como para os quatro complexos *tetrakis* de samário. Os dados foram obtidos usando a mesma concentração de $5,00 \times 10^{-5}$ M em clorofórmio para todos os compostos. Os valores de rendimentos quânticos foram calculados por um procedimento de padrão externo, usando Rodamina B como referência e que está descrito na seção experimental.

A simetria em torno do íon metálico desempenha um papel significativo nas emissões $4f$ dos íons lantanídeos. Diferentemente dos ligantes DBM, os outros ligantes, BTFA, NTA e TTA, são todos ligantes assimétricos; portanto, nos seus complexos *tetrakis*, eles promovem um ambiente de coordenação no íon Sm^{3+} menos simétrico e, assim, seus complexos *tetrakis* exibiram maiores rendimentos quânticos. A diferença do complexo *tetrakis* com o ligante NTA assimétrico para os *tetrakis* com ligantes assimétricos BTFA ($\Phi = 3,3\%$) e TTA ($\Phi = 2,9\%$), sugere que o ligante NTA ($\Phi = 0,18\%$) não deve ser uma boa antena para o íon Sm^{3+} .

Tabela 4: Dados dos rendimentos quânticos e tempos de vida dos complexos dos cinco complexos de Sm^{3+} sintetizados

Complexes	Parameters	
	τ_{obs} (ms)	Φ_{overall} (%)
K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)]	0,127	7,8
K[Sm(TTA)4]	0,126	2,9
K[Sm(BTFA)4]	0,116	3,3
K[Sm(NTA)4]	-	0,18
K[Sm(DBM)4]	-	0,07

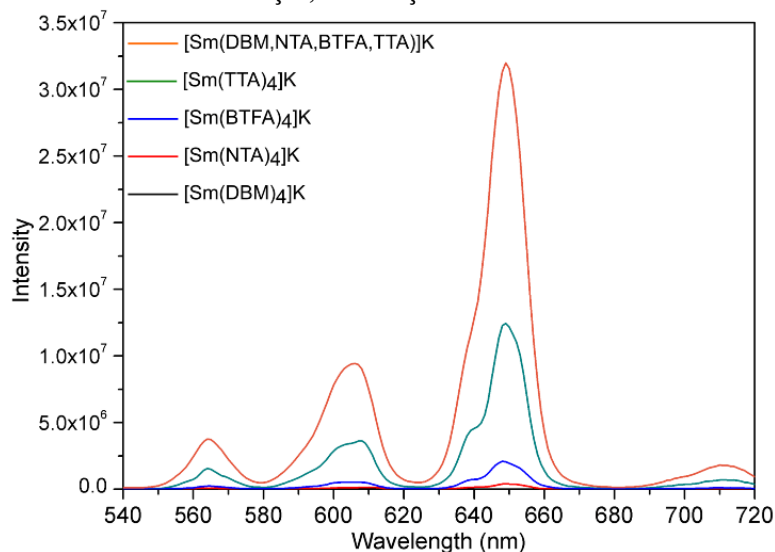
Fonte: Autoria própria (2019).

O rendimento quântico medido para o novo complexo K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)] foi de 7,8%. Este valor é maior que a média dos rendimentos quânticos dos quatro complexos

tetrakis correspondentes, que é de 1,6%. Portanto, o rendimento quântico do complexo misto-ligante é mais de quatro vezes o valor da média, indicando que, pelo menos para este caso, pudemos provar que a generalização da conjectura de Lima et al. se verifica para este complexo de samário. Dados do nosso grupo de pesquisa adquiridos recentemente mostram que essa generalização é verdadeira para complexos similares de Eu^{3+} . Possivelmente, essa generalização se mostrará verdadeira também para outros complexos de lantanídeos, como íon térbio.

Este aumento na luminescência para o complexo com ligantes diferentes pode ser claramente detectado nos espectros de emissão sobrepostos para os cinco complexos presentes na Figura 8, que foram todos medidos sob as mesmas condições e concentrações em soluções de clorofórmio.

Figura 8: Espectros de emissão sobrepostos dos cinco complexos sintetizados. Todos os experimentos foram obtidos na temperatura ambiente e na mesma concentração, em solução de clorofórmio.



Fonte: Autoria própria (2019)

Realizamos uma pesquisa na literatura sobre a luminescência dos mais diferentes tipos de complexos de samário (III) em solução nos últimos 10 anos. É importante ressaltar que o rendimento quântico obtido em solução para nosso complexo quaternário foi maior que os

valores dos rendimentos quânticos obtidos para outros complexos Sm^{3+} em solução previamente relatados na literatura, como pode ser visto na Tabela 5. Portanto, a nossa abordagem de mistura de ligantes para o propósito de intensificar o rendimento quântico de luminescência de complexos de samário, se mostrou até o momento mais eficiente.

Tabela 5: Rendimentos quânticos de luminescência de complexos de samário III em solução previamente reportados na literatura, bem como o complexo quaternário misto preparado neste trabalho.

Complexo [†]	Φ_{overall} (%)	Solvente	Ano	Referência
K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)]	7.8	clorofórmio	2018	Este trabalho
[Sm ₂ (BTP) ₃ (bpy) ₂ (CH ₂ Cl ₂) ₂]	6.0	acetonitrila	2013	(SHI et al., 2013)
[Sm(hfa) ₃ (dpepo)]	5.0	acetona- <i>d</i> ₆	2011	(MIYATA et al., 2011)
[Sm(TTA) ₃ (DEP)]	4.9	benzeno	2015	(LO et al., 2015)
[Sm(hfa) ₃ (TPPO) ₂]	4.1	acetona	2008	(KAWAI et al., 2009)
[Sm(hfa) ₂ (xantpo) ₂]	3.8	acetona	2011	(MIYATA et al., 2011)
[C ₆ mim][Sm(tta) ₄]	2.84	acetonitrila	2009	(LUNSTROOT et al., 2009)
[Sm(hfa) ₃ (phen) ₂]	2.7	piridina	2008	(HASEGAWA et al., 2008)
NBu ₄ [Sm(L1)]	2.5	dimetilformamida	2013	(BIJU et al., 2013)
[Sm(hfa) ₃ (tBu-xantpo)]	2.4	acetona- <i>d</i> ₆	2011	(MIYATA et al., 2011)
[Sm ₂ (BTP) ₃ (DME) ₂]	2.0	acetonitrila	2013	(SHI et al., 2013)
[C ₆ mim][Sm(nta) ₄]	1.91	acetonitrila	2009	(LUNSTROOT et al., 2009)
[Sm(hfa) ₃ (phen) ₂]	1.90	acetona	2008	(KAWAI et al., 2009)
[Sm(pytz) ₃](NHEt ₃) ₃]	1.8	água	2013	(WARTENBERG et al., 2013)
[Sm(hfa) ₃ (bpy) ₂]	1.6	acetona	2008	(KAWAI et al., 2009)
[C ₆ mim][Sm(tta) ₄]	1.60	[C ₆ mim][Tf ₂ N]	2009	(LUNSTROOT et al., 2009)
[Sm(pytz) ₃](NHOct ₃) ₃]	1.4	metanol	2013	(WARTENBERG et al., 2013)
[Sm(hfa) ₃ (phen) ₂]	1.4	acetona	2008	(HASEGAWA et al., 2008)
[C ₆ mim][Sm(nta) ₄]	1.37	[C ₆ mim][Tf ₂ N]	2009	(LUNSTROOT et al., 2009)
[Sm(hfaa) ₃ (impy) ₂]	1.3	etanol	2018	(DAR; GANAIE; IFTIKHAR, 2018)
[Sm(hfa) ₃ (phen) ₂]	1.3	acetonitrila	2008	(HASEGAWA et al., 2008)
[Sm-MOF]	1.28	dimetilsulfóxido	2016	(CHEN et al., 2016)
[Sm(hfaa) ₃ (pz) ₂]	1.2	clorofórmio	2012	(AHMED; AHMED DAR; IFTIKHAR, 2012)
[Sm(L ₄)(NO ₃) ₃]	1.0	acetonitrila	2017	(G. LEACH et al., 2017)
[Sm(acac) ₃ (pyz) ₂]	0.92	etanol	2016	(DAR; IFTIKHAR,

				2016)
[Sm(TACN)]	0,91	metanol	2015	(BUI et al., 2015)
[Sm(DBM) ₃ (Phen)]	0.86	acetonitrila	2010	(STANLEY et al., 2010)
[SmL _{5b}]	0.82	metanol	2018	(HAMON et al., 2018)
[Sm(dppz)(DMF) ₂ (H ₂ O)Cl ₃]	0.56	água	2016	(DASARI et al., 2016)

Fonte: Autoria própria (2019).

Neste capítulo apresentamos as propriedades de luminescência de quatro complexos de *tetrakis* samário e de um novo complexo quaternário com todos os ligantes mistos, que apresentou o maior rendimento quântico de luminescência já observado para um complexo de samário em solução. O rendimento quântico de luminescência do complexo quaternário foi maior que a média dos rendimentos quânticos dos quatro complexos *tetrakis*, com um aumento de 383%. Também foi 30% maior que valor previamente medido.

3 Análise Combinada de *Pseudocontact shift* e Efeito Nuclear *Overhauser* na Elucidação da Luminescência de Complexos de Líquidos Iônicos de Lantanídeos

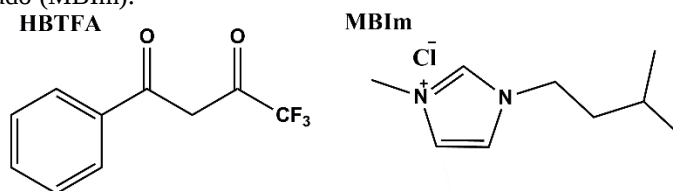
Na literatura encontramos vários estudos que descrevem as propriedades luminescentes em solução e no estado sólido de complexos com íons lantanídeos e contração de CLI (BRUNO et al., 2009; GOOSSENS et al., 2008; HAN et al., 2014; LUNSTROOT et al., 2009; MEHDI et al., 2010; NOCKEMANN et al., 2005; PEREIRA et al., 2013, 2015; PRODIUS; MUDRING, 2018; SÁNCHEZ et al., 2018; TANG et al., 2014; TANG; MUDRING, 2009). Contudo, sob o ponto de vista dos líquidos iônicos comuns (Cl, Br BF₄ e PF₆ como ânions), existem vários estudos relacionados às propriedades dessa classe de compostos com experimentos de RMN. Nos trabalhos citados acima, a luminescência e o RMN desses líquidos iônicos, são tratados como tópicos independentes (ANANIKOV, 2011; CONSORTI et al., 2005; DUPONT et al., 2000; GIERNOTH; BANKMANN; SCHLÖRER, 2005; LINGSCHEID; ARENZ; GIERNOTH, 2012; MANTZ et al., 1995; MELE et al., 2006).

Nossa hipótese neste trabalho é que as diferentes eficiências quânticas encontradas para o nosso complexo em diferentes solventes, sejam dependentes e possam ser explicadas pelas proximidades dos pares iônicos. Dessa forma, utilizamos os dados obtidos com os experimentos de RMN para correlacionar com os dados observados por luminescência. Quanto mais próximo o par iônico estiver um do outro, maiores serão suas interações (*ICP*, *NICP* e *PCs*), ou seja, maiores serão as distorções do poliedro de coordenação que conseqüentemente, levarão a propriedades de luminescência distintas. Naturalmente estes efeitos de *ICP*, *NICP* e *PCs* se tornam muito importantes e até o momento não foram relatados na literatura correlações com a

luminescência para complexos *tetrakis* aniônicos de Eu^{3+} com contraíon de líquidos iônicos. Neste capítulo apresentaremos: abordagem do comportamento estrutural e dinâmico em solução a partir de dados de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C , a formação dos pares iônicos em solução através do efeito nuclear *Overhauser* (para os compostos de La^{3+} e Eu^{3+}), suas propriedades luminescentes em diferentes solventes (para o composto de Eu^{3+}) e finalmente as análises dos *pseudocontact shifts*.

Os complexos sintetizados para este estudo foram os $[\text{MIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$ (diamagnético) e $[\text{MIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ (paramagnético). As estruturas dos ligantes e do contraíon encontram-se na Figura 9. As sínteses foram realizadas em um reator de micro-ondas e foram adaptadas do trabalho (MELO; CASTRO; GONÇALVES, 2019) apresentado no Capítulo 2 desta dissertação. Os compostos foram caracterizados por RMN de ^1H e de ^{13}C , infravermelho e MALDI-TOF os dados encontram-se na seção de caracterização e procedimentos experimentais na seção 5, bem como os rendimentos e os tempos de reação.

Figura 9: Estrutura do ligante 4,4,4-trifluoro-1-fenilbutano-1,3- dione (HBTFA) e contraíon cloreto de 1-metil-3 isoprano imidazolio utilizado (MIm).



Fonte: Autoria própria (2019).

A maioria dos complexos de lantanídeos é paramagnética, e fornece um deslocamento químico adicional de *pseudocontact shift*, que é inversamente proporcional à distância entre o núcleo de interesse e o centro paramagnético. Este efeito será abordado detalhadamente no item 3.3. Nos próximos itens, 3.1 e 3.2, passamos a analisar o comportamento estrutural dos

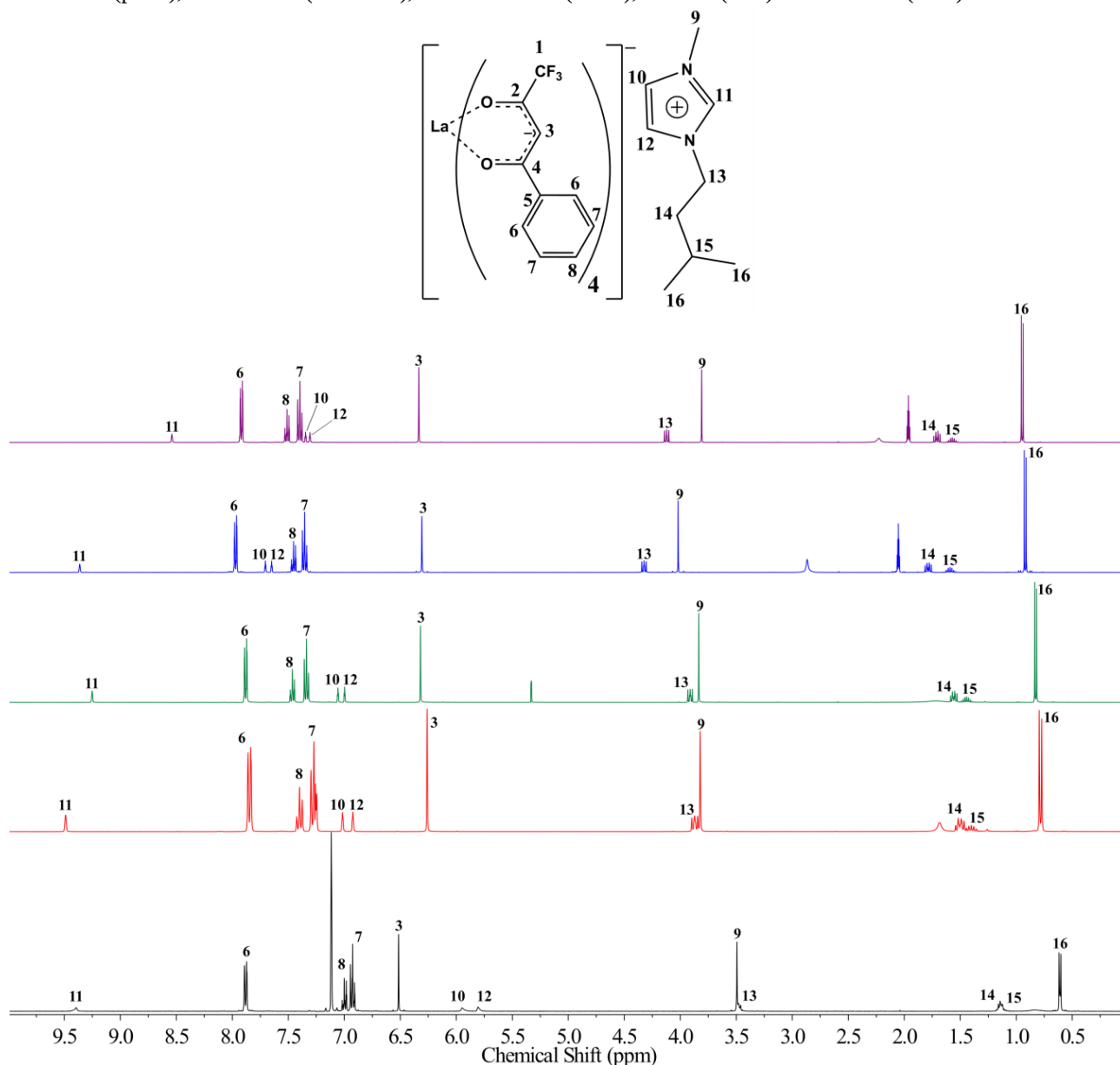
compostos de lantânio (diamagnético) e európio (paramagnético) em solventes com diferentes momentos dipolo: benzeno (0,0 D; 2,27), clorofórmio (1,04 D; 4,81), diclorometano (1,60 D; 8,93), acetona (2,88 D; 20,7) e acetonitrila (3,92 D; 37,5).

3.1 Análises de RMN de ^1H e de ^{13}C em diferentes solventes para o complexo de La^{3+}

Inicialmente, os experimentos de RMN unidimensional (^1H e ^{13}C) e bidimensional (COSY, ROESY e HSQC) foram necessários para realizar a elucidação/atribuição completa de todos os sinais de ressonância de ^1H e ^{13}C da estrutura dos compostos $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$ e $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, para cada solvente investigado. Todos os espectros encontram-se no apêndice. As integrais obtidas mostram uma proporção esperada de 4:1, quatro ligantes BTFA para um contraíon $[\text{MBIm}]$. A Figura 10 mostra os espectros de RMN ^1H , em cada solvente investigado, para o composto com La^{3+} .

A atribuição completa dos sinais dos hidrogênios dos ligantes BTFA e $[\text{MBIm}]$ foram confirmadas com a técnica COSY e ROESY. Veremos um exemplo para o composto em clorofórmio-*d*, procedimento análogo de atribuição foi realizado para os outros solventes. O espectro de COSY (Figura 11) mostra picos de cruzamentos entre os sinais 6, 7 e 8, o deslocamento químico, a multiplicidade e as integrais dos sinais indicam que são os hidrogênios aromáticos. A técnica COSY não permitiu atribuir com exatidão o H-3. Da mesma forma, ocorre para os H do $[\text{MBIm}]$, onde encontramos todas as correlações da parte alquílica e do anel imidazólio.

Figura 10: Espectros de RMN de ^1H (400 MHz) do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$ em diferentes solventes. Benzeno (preto), clorofórmio (vermelho), diclorometano (verde), acetona (azul) e acetonitrila (roxo).

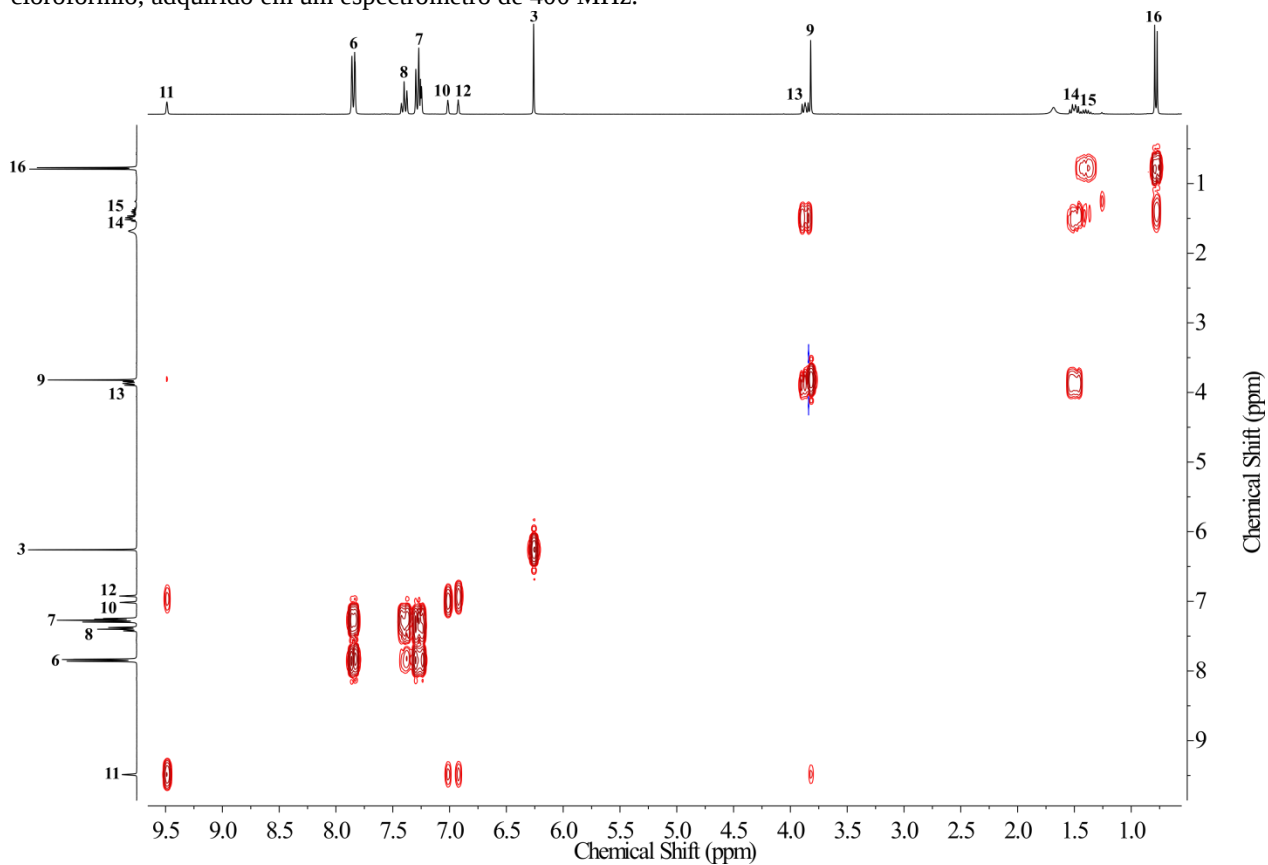


Fonte: Autoria própria.

No entanto a partir do mapa de correlação ROESY (Figura 12), para o composto de La^{3+} em clorofórmio pudemos atribuir, com precisão, o H-3, visto que, este hidrogênio possui uma correlação espacial com o H-6. Também com mais precisão pudemos observar mais correlações entre os hidrogênios do [MBIm], por exemplo, entre os H-11, 10 e 12 com os H-13, 9 e 14. Os

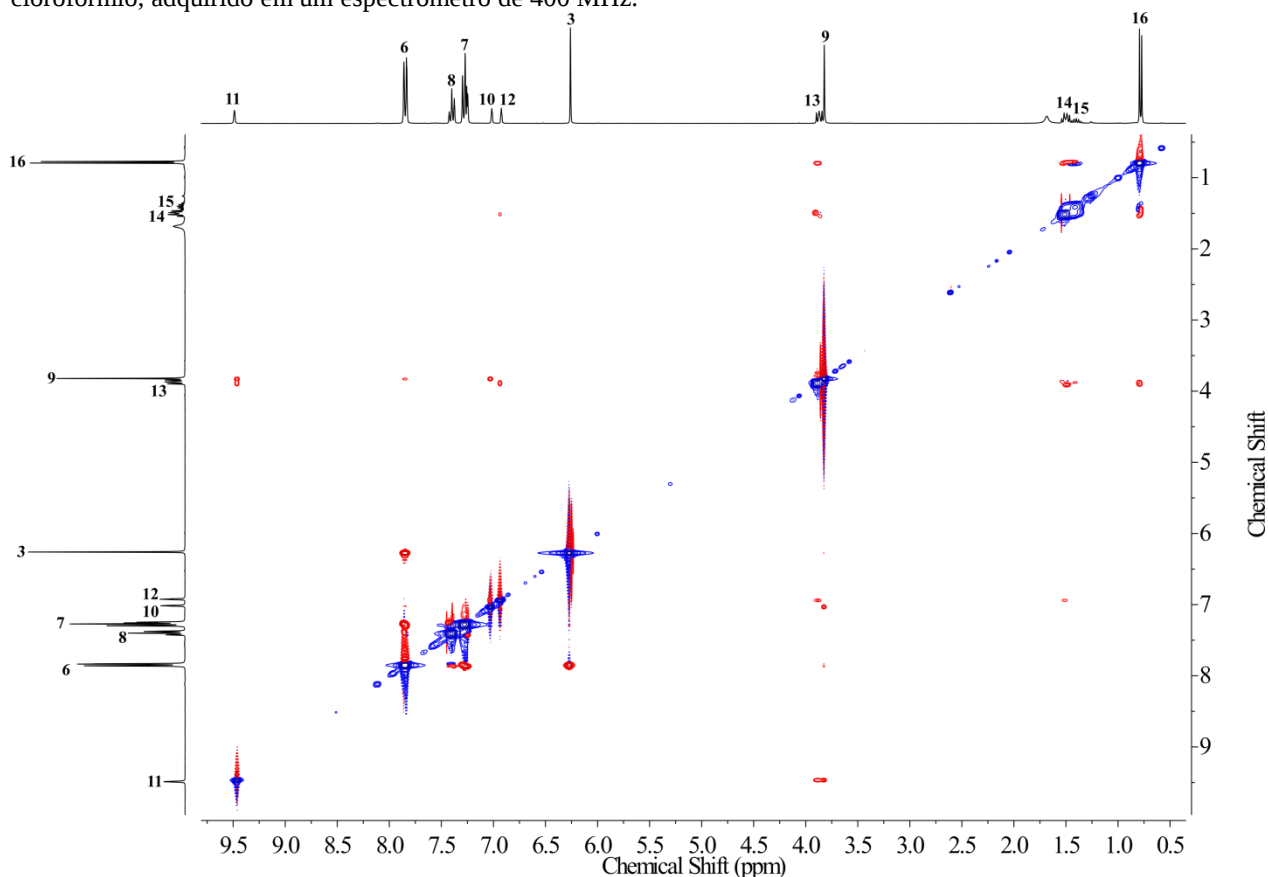
hidrogênios 10, 11 e 12 do anel imidazólio foram atribuídos com o experimento COSY (Figura 11) e confirmado com o experimento ROESY (Figura 12).

Figura 11: Mapa de correlação do espectro de RMN ^1H - ^1H COSY para o composto $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$ em clorofórmio, adquirido em um espectrômetro de 400 MHz.



Fonte: Autoria própria (2019).

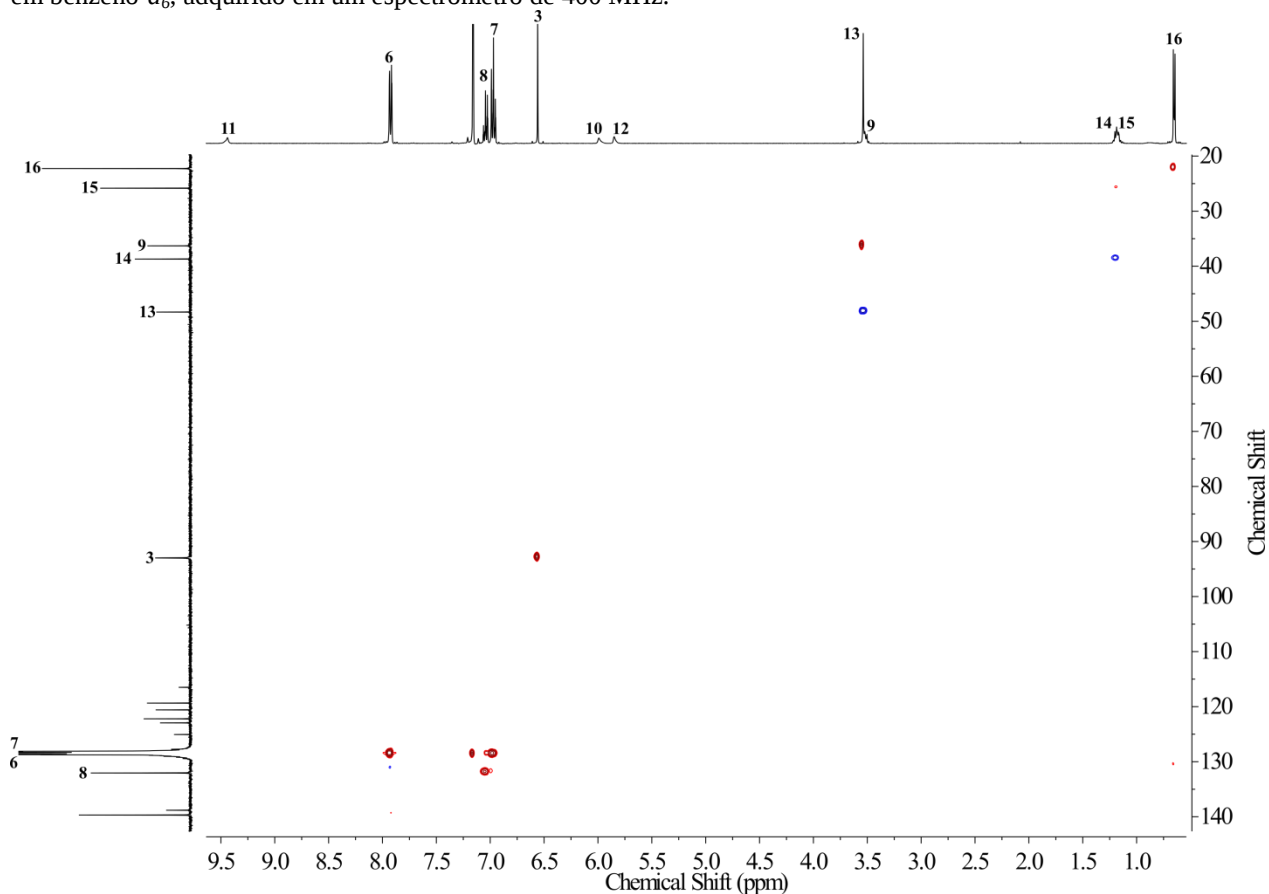
Figura 12: Mapa de correlação do espectro ROESY de RMN ^1H - ^1H para o composto $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$ em clorofórmio, adquirido em um espectrômetro de 400 MHz.



Fonte: Autoria própria (2019).

Com relação aos hidrogênios do contraíon $[\text{MBIm}]$, podemos observar a partir da Figura 10 que ocorre uma sobreposição parcial dos sinais, nos solventes: benzeno- d_6 e clorofórmio- d . Nestes casos utilizamos o experimento “HSQC editado” para confirmar a atribuição dos sinais. Este experimento é bem útil porque ele possui em sua sequência de pulso o artifício do experimento DEPT (distinções entre carbonos CH_3 , CH_2 e CH), assim podemos identificar na sobreposição a presença dos hidrogênios 9 com 13 e 14 com 15 a partir dos carbonos CH e CH_2 . Os carbonos CH e CH_3 são mostrados em fase positiva (cor vermelha) e CH_2 em fase negativa (cor azul). Na Figura 13, podemos observar um exemplo de HSQC editado para o composto de La^{3+} em benzeno- d_6 que mostra as sobreposições dos H-9 com H-13 e H-14 com H-15.

Figura 13: Mapa de correlação do espectro de RMN ^1H - ^{13}C HSQC editado, para o composto $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$ em benzeno- d_6 , adquirido em um espectrômetro de 400 MHz.



Fonte: Autoria própria (2019).

Uma vez atribuídos todos os sinais de hidrogênio partimos para os espectros de ^{13}C , e novamente com o auxílio do experimento HSQC editado, onde havíamos atribuído todas as correlações entre os ^1H com seus ^{13}C correspondentes. Na Tabela 6, encontram-se todos os valores dos deslocamentos químicos atribuídos para cada ^1H e ^{13}C dos ligantes BTFA e contraíon $[\text{MBIm}]$, para composto com La^{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 [MBIm], referentes aos complexos com La^{3+} .

Núcleo	Deslocamento Químico (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	--	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: Autoria própria (2019).

Na ausência de efeitos de *PCs*, nos espectros do composto com La^{3+} , observamos variações no deslocamento químico apenas devido às mudanças estruturais. Estas considerações podem ser conferidas na Figura 10 e nos dados apresentados na Tabela 6.

Uma vez atribuídos todos os sinais de ^1H e ^{13}C para o composto de La^{3+} , passamos agora a investigar seus padrões de acoplamento e deslocamento químico. As variações observadas no deslocamento químico foram de até 1 ppm nos hidrogênios 10, 11 e 12. Esta variação aumenta quando o momento dipolar do solvente é maior em relação a um solvente menos polar. Para os hidrogênios 13 e 9, 14 e 15 da parte alquílica do [MBIm] quando em solução de solventes menos polares ocorre uma sobreposição dos sinais, enquanto que em solventes mais polares observamos um afastamento dos sinais. Para os hidrogênios dos ligantes BTFA encontramos uma mudança de aproximadamente até 0,5 ppm para os hidrogênios aromáticos e de até 0,25 ppm para o H-3.

Estas mudanças simultâneas no complexo e no contraíon sugerem que esteja ocorrendo uma mudança na posição do contraíon e estrutural no complexo quando alteramos o solvente.

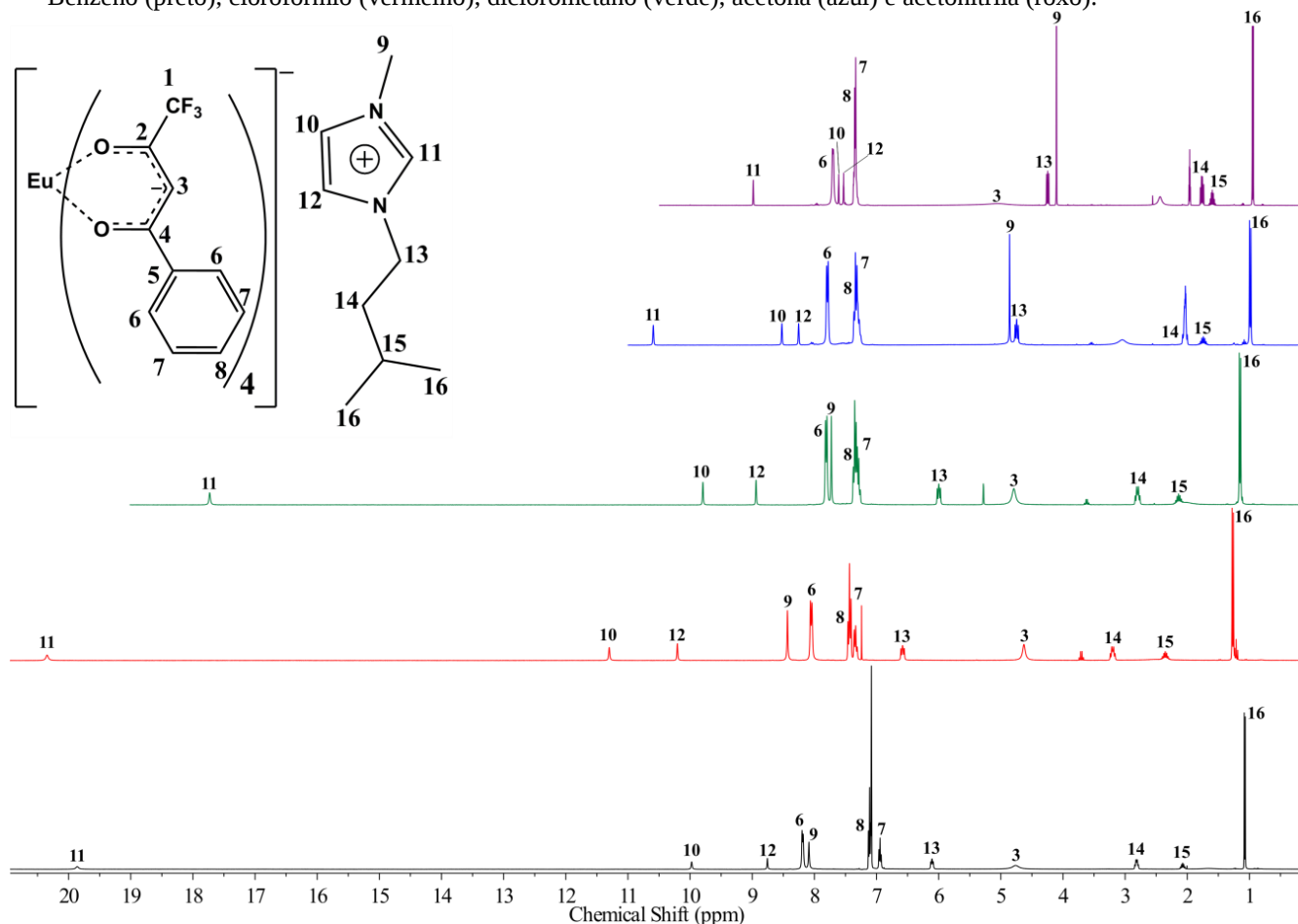
Quando analisamos o [MBIm], os padrões de acoplamento com relação à multiplicidade dos sinais dos hidrogênios 13 e 14 pudemos observar que independe da variação do solvente. Possivelmente a mudança de deslocamento químico que vemos na Figura 10 desses mesmos hidrogênios deve representar apenas uma alteração entre as distâncias espaciais do par iônico e, devido a isso, a conformação do [MBIm] é mantida. Com relação aos ligantes BTFA observamos mudanças no deslocamento químico, que atribuímos a alguma alteração na geometria do complexo que é dependente do solvente utilizado. Nossa hipótese é que em solventes menos polares o par iônico estaria mais próximo, *ion contact pair (ICP)*, porque os íons que os constituem estariam menos solvatados. As causas desse efeito serão detalhadas na seção 3.4 e 3.5. Não foram observadas diferenças significativas nos deslocamentos químicos de ^{13}C devido à variação do solvente.

3.2 Análises de RMN de ^1H e de ^{13}C em diferentes solventes para o complexo de Eu^{3+}

A Figura 14 mostra os espectros relativos ao complexo [MBIm][Eu(BTFA)₄] em diferentes solventes. O efeito paramagnético do íon Eu^{3+} passa agora a dominar os efeitos de deslocamento químico sobre os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C , provenientes dos elétrons desemparelhados da camada $4f^6$ do íon Eu^{3+} . Este efeito fica bastante evidente no aumento da janela espectral observado para este complexo, por exemplo, que foi de ~9 ppm para o solvente acetonitrila- d_3 de ~ 19 ppm, em clorofórmio- d , espectro roxo e espectro vermelho da Figura 14, respectivamente.

É importante destacar que o efeito é mais predominante nos solventes menos polares. Isso já sugere que esteja ocorrendo um distanciamento do par iônico em solução com solventes polares.

Figura 14: Espectros de RMN de ^1H (400 MHz) do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4][\text{MBIm}]$ em diferentes solventes. Benzeno (preto), clorofórmio (vermelho), diclorometano (verde), acetona (azul) e acetonitrila (roxo).



Fonte: Autoria própria (2019).

Na atribuição dos sinais de ressonância de ^1H e ^{13}C do composto de Eu^{3+} utilizamos experimentos 1D e 2D de RMN, e a mesma linha de raciocínio que utilizamos para o composto diamagnético com La^{3+} . Os espectros encontram-se no apêndice (Figura 93 a Figura 117). Na

Tabela 7 encontram-se todos os valores de deslocamento químico para ambos os núcleos analisados em diferentes solventes.

Tabela 7: Valores experimentais de deslocamento químico (δ , ppm) obtidos para ^1H e ^{13}C em diferentes solventes, para os ligantes BTFA e contraíon [MBIm], referentes ao complexo líquido iônico com Eu^{3+} .

Núcleo	Deslocamento Químico (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	--		--	61.48	--		--		--	
2	--		--	163.36	--		--	177.88	--	164.11
3	4.84	64.71	4.63	64.53	4.85	65.58	--	--	5.01	35.53
4	--		--	180.45	--		--	163.03	--	179.29
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: Autoria própria (2019).

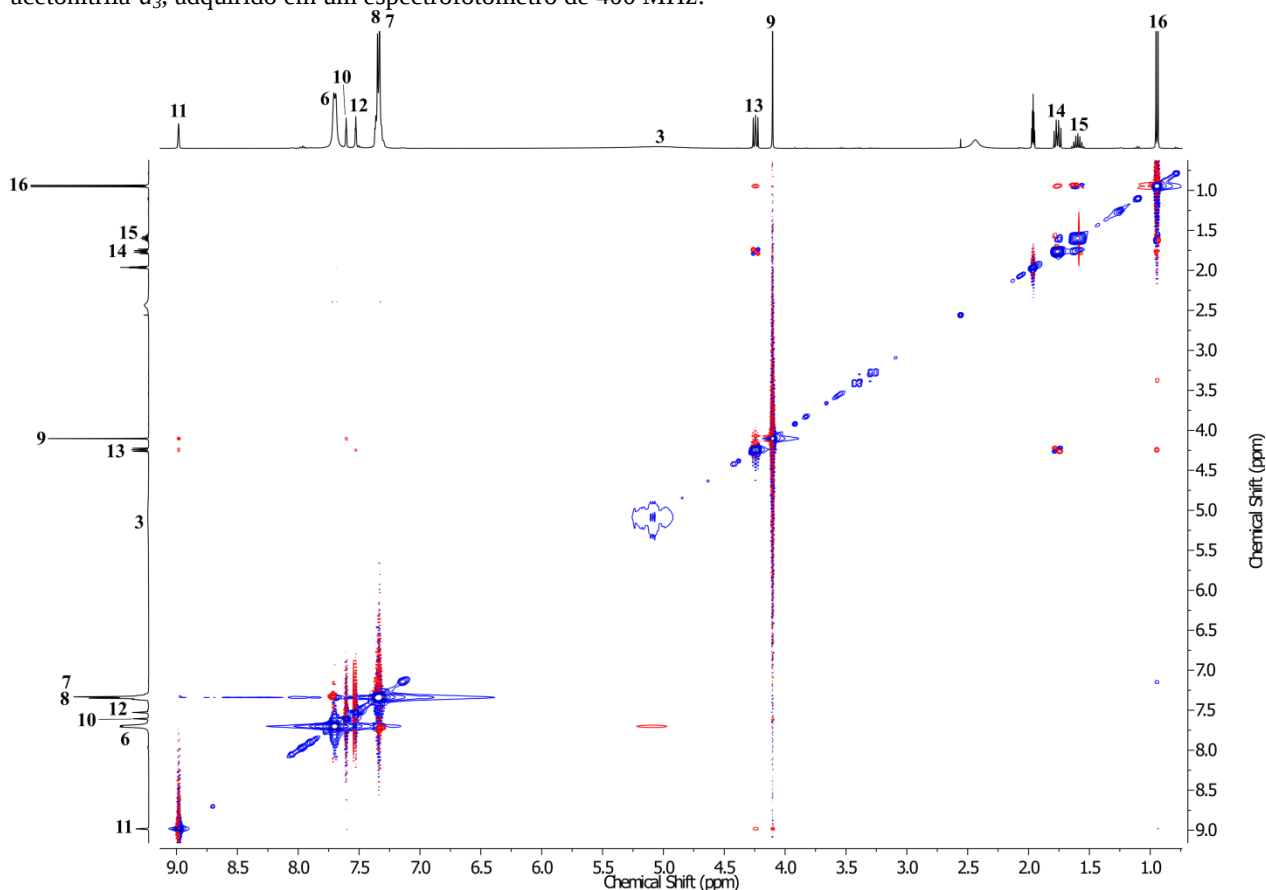
Como já mencionado, o *pseudocontact shift* está intrinsecamente correlacionado com a distância (r^{-3}) do núcleo em análise ao centro paramagnético. Conforme esperado o PCs (Figura 14), é maior em solventes menos polares, o que indica que a distância entre o par iônico é menor do que quando o mesmo composto está dissolvido em solventes com maior polaridade. Ou seja, em solventes com maior polaridade o par iônico encontra-se mais solvatado pelas moléculas do solvente, o que por sua vez aumenta a distância entre o complexo e o seu contraíon, isto é o PCs do contraíon é menor. Como consequência podemos inferir que quando aumentamos a polaridade (constante dielétrica) do solvente ocorre uma mudança de deslocamento químico nos ^1H do [MBIm]. Portanto, a tendência segue ordem: $\text{CDCl}_3 > \text{C}_6\text{D}_6 > \text{CD}_2\text{Cl}_2$ (não polar)

$>\text{C}_3\text{D}_6\text{O}>\text{CD}_3\text{CN}(\text{polar})$, baseado no deslocamento químico do H-11 por ser o mais próximo do complexo aniônico de Eu^{3+} .

Quando o composto está dissolvido em acetona- d_6 ou acetonitrila- d_3 , podemos observar que ocorre uma sobreposição dos sinais H-7 e H-8 dos ligantes BTFA no complexo. Além disso, não foi possível detectarmos o sinal nos espectros 1D do H-3 em acetona- d_6 provavelmente devido ao mecanismo de relaxação paramagnética entre esse hidrogênio e os elétrons desemparelhados do Eu^{3+} , Figura 14, espectro azul. Em acetonitrila- d_3 o sinal é tão alargado que se torna fácil confundir com a linha de base, logo, sua atribuição foi confirmada utilizando o experimento ROESY, no qual conseguimos observar uma correlação espacial entre o H-3 e o H-6 do BTFA, esse efeito pode ser visto na Figura 15.

O tempo de relaxação pode estar sendo afetado pela taxa de conversão dos isômeros fluxionais e pelo impedimento estérico que é influenciado pela magnitude da distância do ânion [MBIm], além da relaxação paramagnética do PCs. Portanto, a taxa de relaxação do H-3 é tão alta devido ao centro paramagnético, quanto também devido à fatores estruturais, por isso a dificuldade em de detectar o sinal H-3. Caso semelhante acontece no solvente diclorometano- d_2 , entretanto ainda conseguimos observar o H-3.

Figura 15: Mapa de correlação do espectro ROESY de RMN ^1H - ^1H para o composto $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em acetonitrila- d_3 , adquirido em um espectrofotômetro de 400 MHz.



Fonte: Autoria própria (2019).

3.3 Pseudocontact Shift

A base para uma análise detalhada de RMN paramagnética é a atribuição inequívoca de todos os sinais de ressonância. Isto foi realizado com sucesso na seção anterior para os compostos com o íon La^{3+} e Eu^{3+} . Como já mencionado, para núcleos em análise, o *PCs* é responsável pela maior contribuição do deslocamento químico observado para compostos paramagnéticos. Para extrairmos os dados experimentais de *PCs* utilizamos a Equação 13 e sempre usamos os compostos diamagnéticos e paramagnéticos isoestruturais dissolvidos no mesmo solvente. Com isso, eliminamos qualquer o efeito do solvente no deslocamento químico observado.

Observando os espectros do composto de Eu^{3+} na Figura 14, podemos perceber que quando esse composto está dissolvido em acetonitrila- d_3 ou em acetona- d_6 os deslocamentos químicos dos hidrogênios do [MBIm] se assemelham bastante ao composto diamagnético com La^{3+} . Justamente onde teremos o menor *pseudocontact shift* para esses núcleos também teremos a maior distância entre o cátion e o ânion de acordo com as equações, o que corrobora com nossa hipótese. Ou seja, os deslocamentos químicos do contraíon [MBIm] quase não experimentam o efeito do *pseudocontact shift* do íon Eu^{3+} , comportando-se quase como um cátion isolado nos solventes polares, como pode ser observado na Figura 10.

Tabela 8: Valores experimentais de *pseudocontact shift* para os solventes analisados para o complexo paramagnético de Eu^{3+}

Núcleo	<i>Pseudo contact shift (ppm)</i>									
	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	--	--	--	-6.76	--	--	--	--	--	--
3	-1.72	-28.28	-1.63	-27.57	-1.47	-27.07	--	--	-1.32	-54.50
4	--	--	--	-7.99	--	--	--	--	--	--
5	--	--	--	4.81	--	--	--	--	--	--
6	0.33	-1.26	0.22	-1.19	-0.03	-0.91	-0.16	--	-0.22	-2.15
7	0.22	2.44	0.16	-1.75	0.06	4.86	0	--	-0.07	-2.60
8	-0.02	0.66	-0.04	1.47	-0.13	-5.60	0.12	--	-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	3.2	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: Autoria própria (2019).

Os dados de *PCs* não mostram somente o distanciamento do contraíon, mas também uma mudança da geometria do complexo em solução. Porque os deslocamentos químicos do núcleo

em análise dependem da distância e do ângulo que faz com o vetor da susceptibilidade magnética, que é centrado no íon paramagnético.

Isto pode ser observado nos *PCs* do H-3 e C-3 (Tabela 8). Em uma condição ideal, sem modificação da geometria do complexo e considerando apenas o distanciamento do contraíon – com a mudança do solvente – os deslocamentos químicos dos núcleos do ligante BTFA não sofreriam mudanças tão significativas. Entretanto, isto não ocorre. Para o H-3 temos o maior *PCs* em benzeno-*d*₆ de -1,72 ppm e para acetonitrila-*d*₃ de -1,32 ppm. Para o C-3 o *PCs* é ainda maior. Sendo -28,28 ppm e em acetonitrila-*d*₃ de -54,50. Estes desvios de *PCs* indicam que pode estar ocorrendo uma mudança de geometria no complexo. Dessa forma, a geometria deve estar sofrendo influência da distância do contraíon ao complexo.

3.4 Dinâmica do complexo de Eu^{3+} em solução

Verificamos que a dinâmica do complexo de Eu^{3+} foi alterada nos diferentes solventes, os quais alteraram a distância do par iônico e consequentemente a estrutura do complexo em solução. Devido a isso, resolvemos realizar experimentos de RMN em temperaturas variáveis em cada solvente para entendermos melhor as mudanças significativas nos espectros. Portanto, foram realizados experimentos nas temperaturas de 25 °C, 10 °C, 0 °C, -10 °C e -20 °C.

As evidências encontradas nos dados de RMN analisados sugerem que temos duas estruturas em processo de troca muito rápida na temperatura ambiente, em que observamos apenas um sinal para o H-3 dos ligantes BTFA em todos os solventes analisados

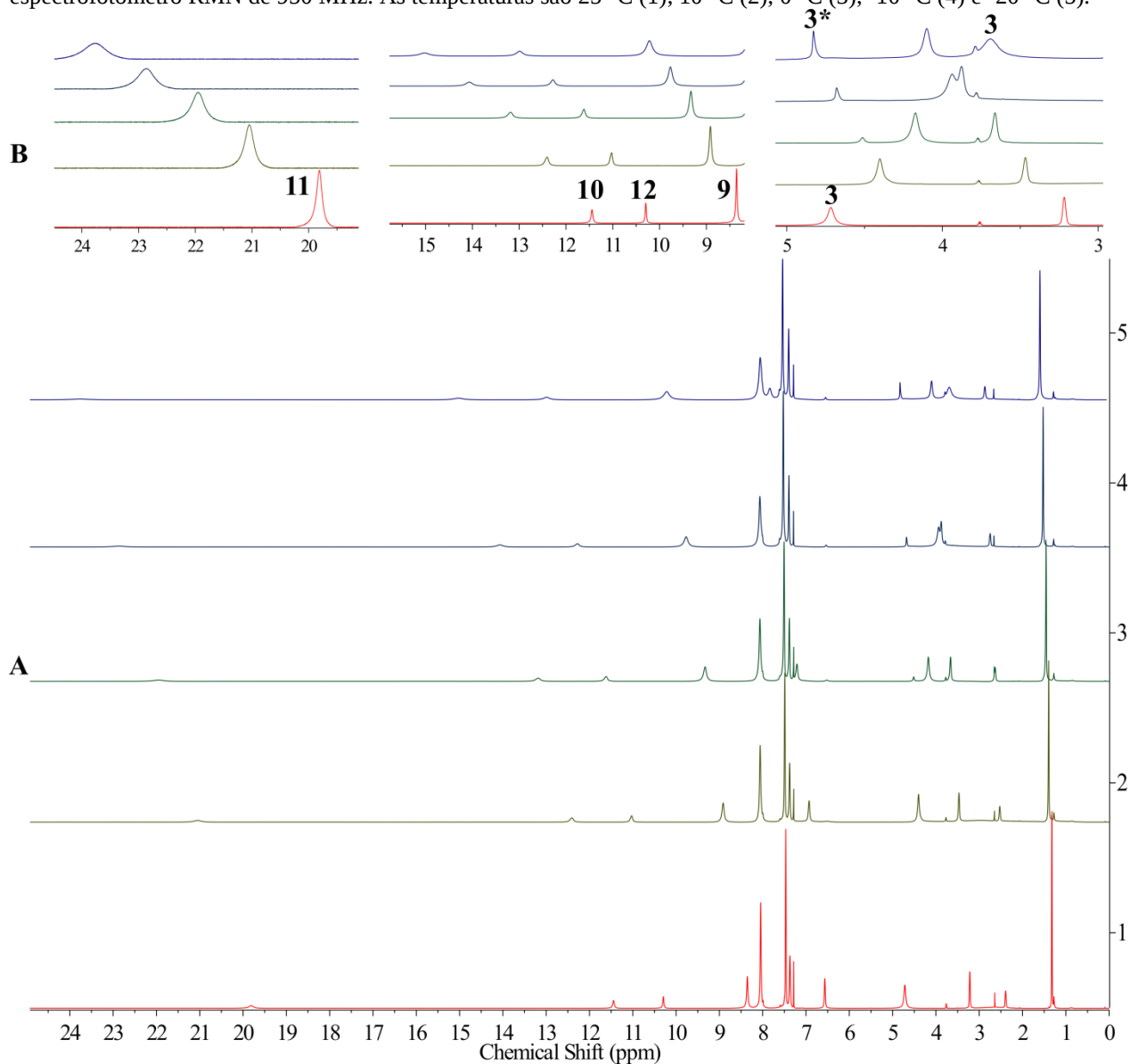
Na escala de tempo de RMN na temperatura ambiente em todos os solventes estudados pode ocorrer um processo de troca de ligantes não equivalentes dentro da geometria, dessa forma

há interconversão de duas (ou mais) estruturas em solução. Por isso observamos apenas um sinal para o H-3 dos ligantes BTFA.

Nas temperaturas de 0 °C, -10 °C e -20 °C o sinal do H-3 é dividido em dois. Isso sugere que o processo de interconversão de estruturas está estabilizada nessas faixas de temperatura e por isso a divisão de sinal é observada. Foi observado que surge um novo sinal quando diminuimos a temperatura, indicando que a interconversão de duas estruturas é mais lenta em temperaturas mais baixas. Isso pode ser verificado nas Figura 16, Figura 17 e Figura 18. Não foi possível realizar essas medidas no solvente benzeno- d_6 devido a sua solidificação ocorrer próximo a 0 °C.

Além do mais, observamos para o H-3 que ocorreu uma diferença nas intensidades dos sinais como também nos seus deslocamentos químicos nessas faixas de temperatura para cada solvente. Isso pode sugerir que cada solvente deve estar estabilizando melhor uma geometria em detrimento a outra, uma vez que as proporções das integrais são diferentes para cada solvente na mesma faixa de temperatura. Por exemplo, para o [MBIm][Eu(BTFA)₄] em clorofórmio- d na Figura 16, o sinal 3* é maior que o sinal 3 e as suas integrais mostram uma proporção de 3:1, respectivamente. Enquanto que para o mesmo composto em acetonitrila- d_3 ocorre uma inversão na proporção 1:3, respectivamente.

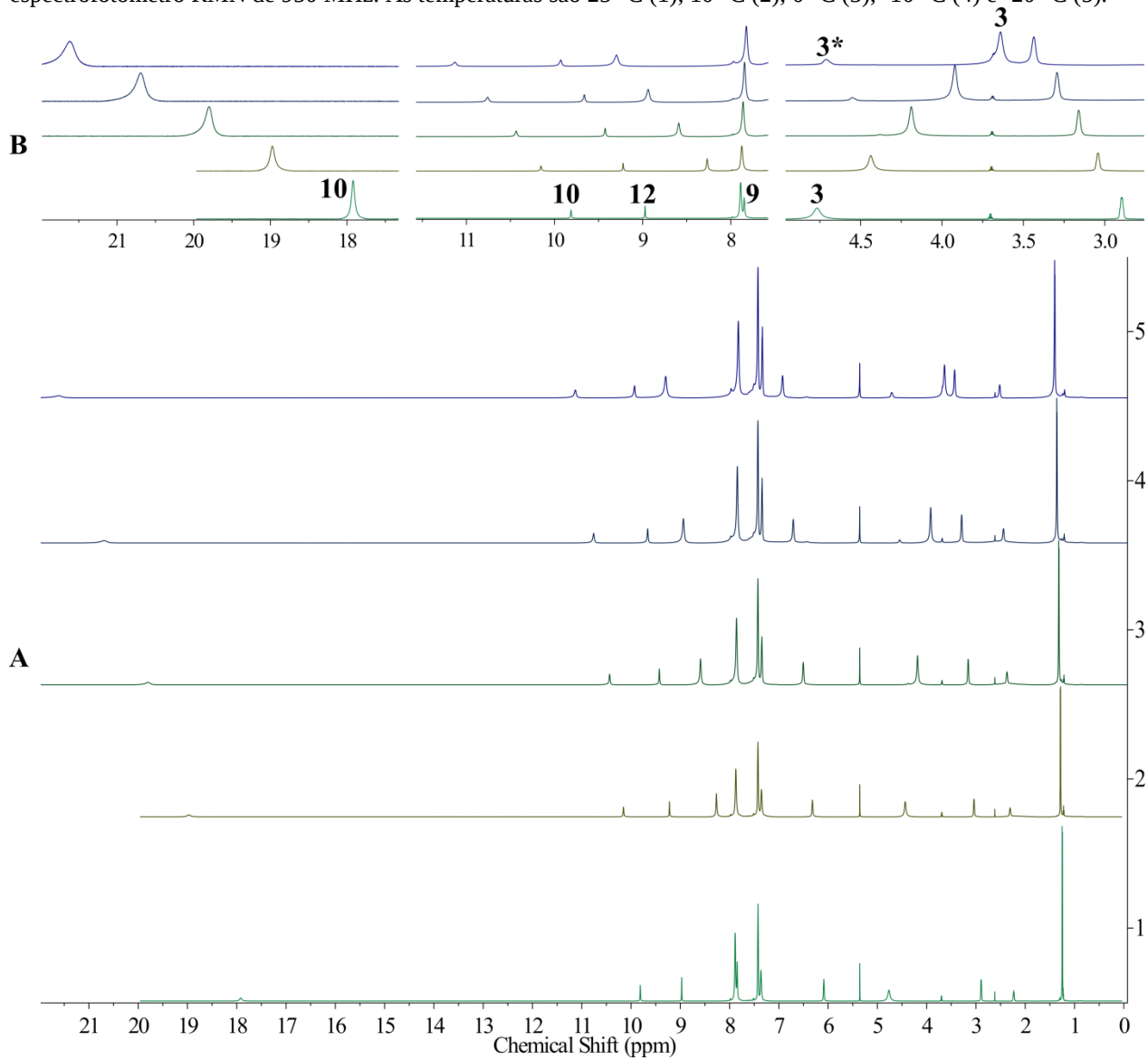
Figura 16: Efeito da variação da temperatura nos espectros de ^1H no solvente CDCl_3 , adquiridos em um espectrofotômetro RMN de 950 MHz. As temperaturas são 25 °C (1), 10 °C (2), 0 °C (3), -10 °C (4) e -20 °C (5).



Fonte: Autoria própria (2019).

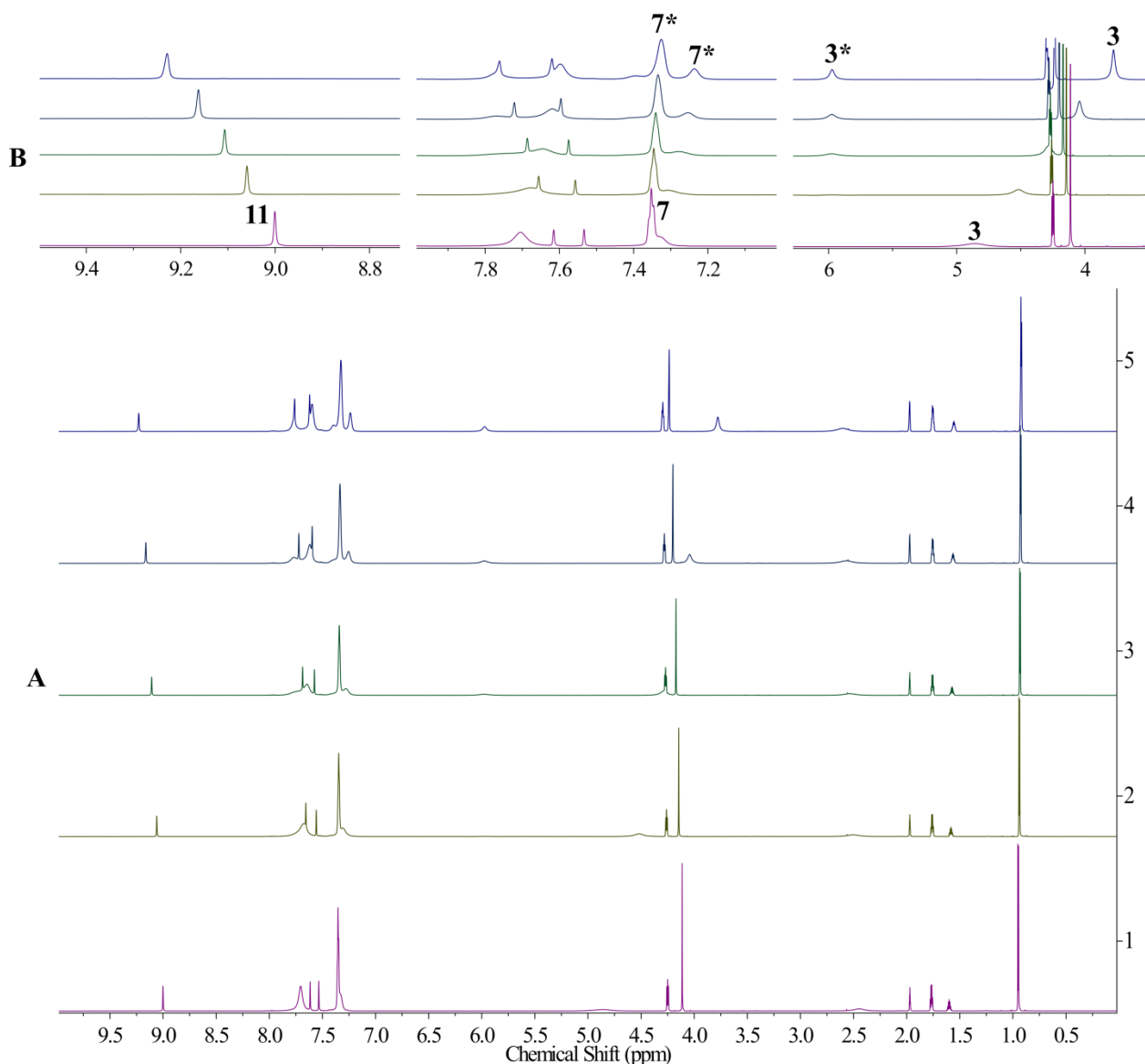
Com relação aos hidrogênios do [MBIm] não observamos divisão de sinais para nenhuma frequência de ressonância nas temperaturas e em todos os solventes estudados. Nos solventes menos polares, o efeito de *pseudocontact shift* domina a variação de deslocamento químico e o alargamento dos sinais dos ^1H . Esperávamos isso devido à natureza dos PCs.

Figura 17: Efeito da variação da temperatura nos espectros de ^1H no solvente CD_2Cl_2 , adquiridos em um espectrofotômetro RMN de 950 MHz. As temperaturas são 25 °C (1), 10 °C (2), 0 °C (3), -10 °C (4) e -20 °C (5).



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 18: Efeito da variação da temperatura nos espectros de ^1H no solvente acetonitrila- d_3 adquiridos em um espectrofotômetro RMN de 950 MHz. As temperaturas são 25 °C (1), 10 °C (2), 0 °C (3), -10 °C (4) e -20 °C (5).

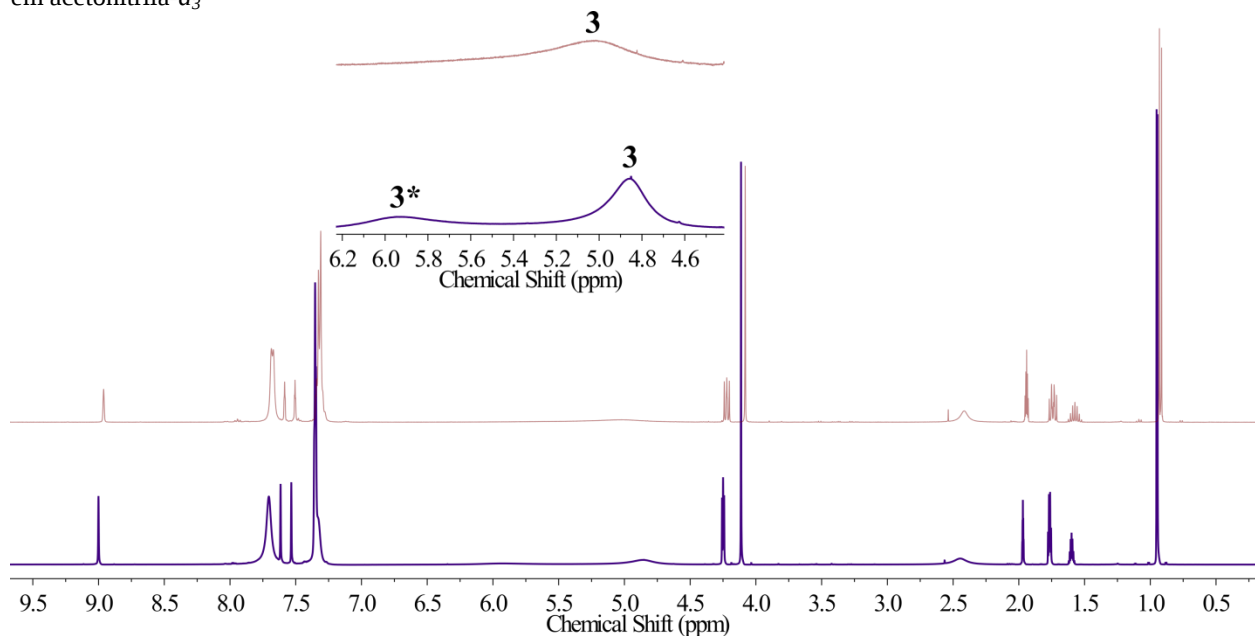


Fonte: Autoria própria (2019).

Por exemplo, no solvente menos polar, clorofórmio- d (Figura 16), a variação do sinal H-11 é de aproximadamente de 4 ppm que é acompanhada de um alargamento devido à relaxação nuclear. Enquanto que para o mesmo H-11 em acetonitrila- d_3 (Figura 18) a mudança de deslocamento químico é de apenas 0,2 ppm, e não é acompanhada de uma mudança significativa da largura do sinal.

Para o composto $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ dissolvido em acetonitrila- d_3 , Figura 19, observamos que, ao compararmos os espectros de ^1H em 400 MHz e 950 MHz, em temperatura ambiente, o complexo experimenta diferente intensidade de alinhamentos e regimes de troca química diferentes. Um sinal alargado (3^*) foi observado o lado do sinal do H-3 no campo de 950 MHz a temperatura ambiente, o que sugere um alinhamento parcial com o campo de outra estrutura em solução.

Figura 19: Espectros de RMN ^1H em 400 MHz (superior) e 950 MHz (inferior) do composto $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em acetonitrila- d_3



Fonte: Autoria própria (2019).

Ou seja, a fluxionalização pode estar sofrendo efeitos do campo externo para complexos paramagnéticos, uma vez que este fenômeno não foi observado para o espectro do complexo com La. Isso pode estar relacionado ao grau de alinhamento e rigidez do composto paramagnético com o campo, tornando a fluxionalização mais impedida.

3.5 Formações de pares iônicos de contatos (ICP) por análise de NOE

A RMN bidimensional com íons paramagnéticos é desafiadora, uma vez que os espectros 1D podem ser difíceis de interpretar e as resoluções dos espectros 2D podem ser pequenas devido aos tamanhos das janelas de deslocamento químico. Ela é, entretanto, considerada uma enorme fonte de informações estruturais. Para essa classe de compostos de lantanídeos, interações de *ion contact pair* (ICP) e *non ion pair contact* (NICP) ainda não foram relatadas na literatura. Os estudos em diferentes solventes, para compostos similares aos estudados aqui, estão relacionados apenas aos dados de luminescência.

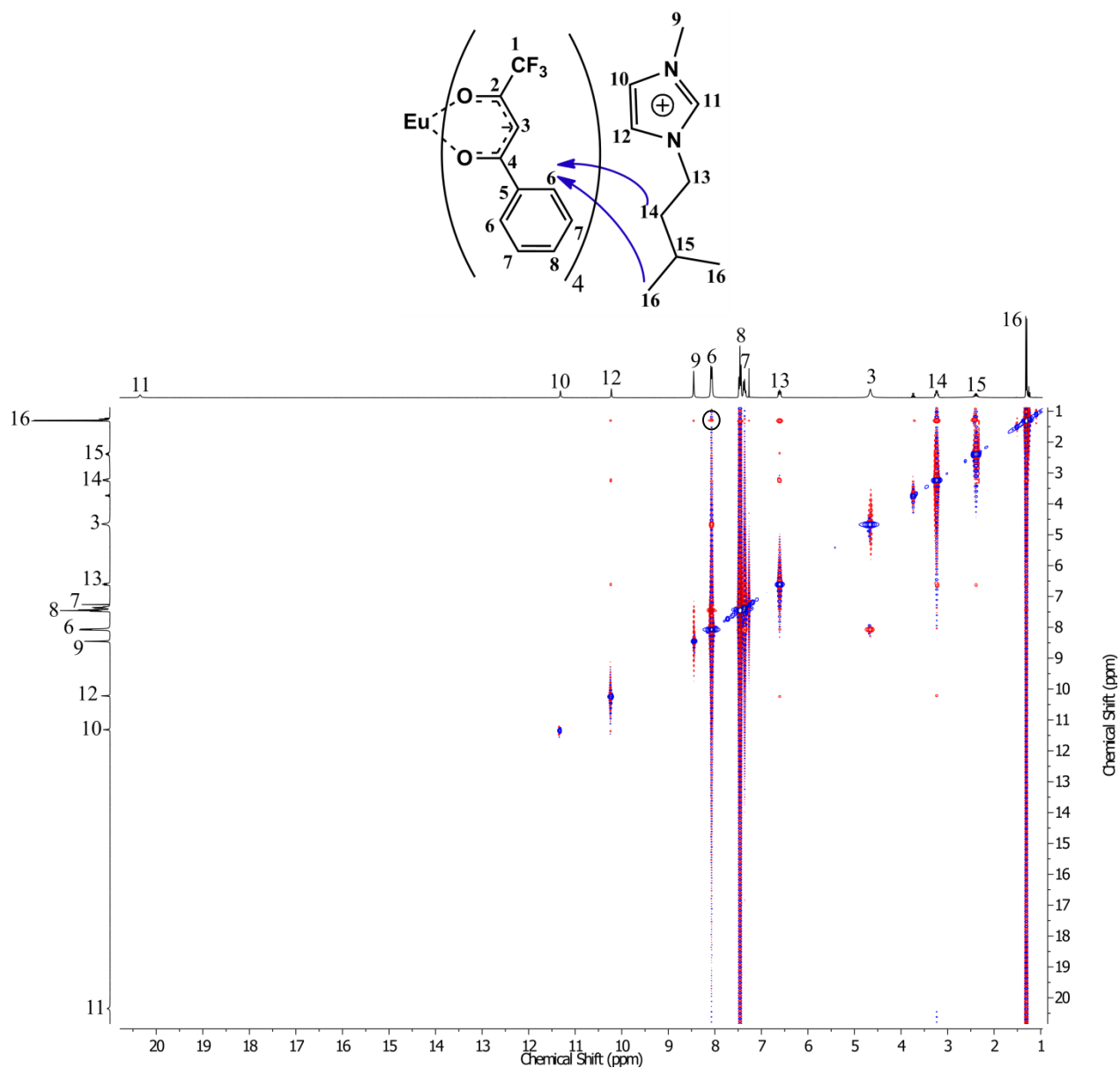
O efeito do acoplamento dipolar, observado através do NOE, ocorre entre as distâncias de até 5 Å entre os spins nucleares e diminuem na ordem de r^{-6} .(ANANIKOV, 2011) Ou seja, a correlação agora ocorre entre núcleos de hidrogênios próximos, não mais entre os spins dos elétrons desemparelhados com os spins nucleares.

Particularmente, o efeito NOE possibilita a identificação de interações de contato entre pares iônicos de líquidos iônicos comuns(ANANIKOV, 2011; CONSORTI et al., 2005; DUPONT et al., 2000; GIERNOTH; BANKMANN; SCHLÖRER, 2005; LINGSCHEID; ARENZ; GIERNOTH, 2012; MELE et al., 2006). Neste trabalho, observamos interações de ICP do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]^-$ com o $[\text{MBIm}]^+$ nos solventes com baixa polaridade como benzeno- d_6 , clorofórmio- d e diclorometano- d_2 . Não observamos essas interações de contato nos solventes com maior polares, acetona- d_6 e acetonitrila- d_3 , que são denominados de par iônico de não contato - NICP.

Para observar o NOE realizamos o experimento ROESY , uma vez que, os complexos apresentam massa molar acima de 800 g/mol(ANANIKOV, 2011). O mapa de contorno ROESY

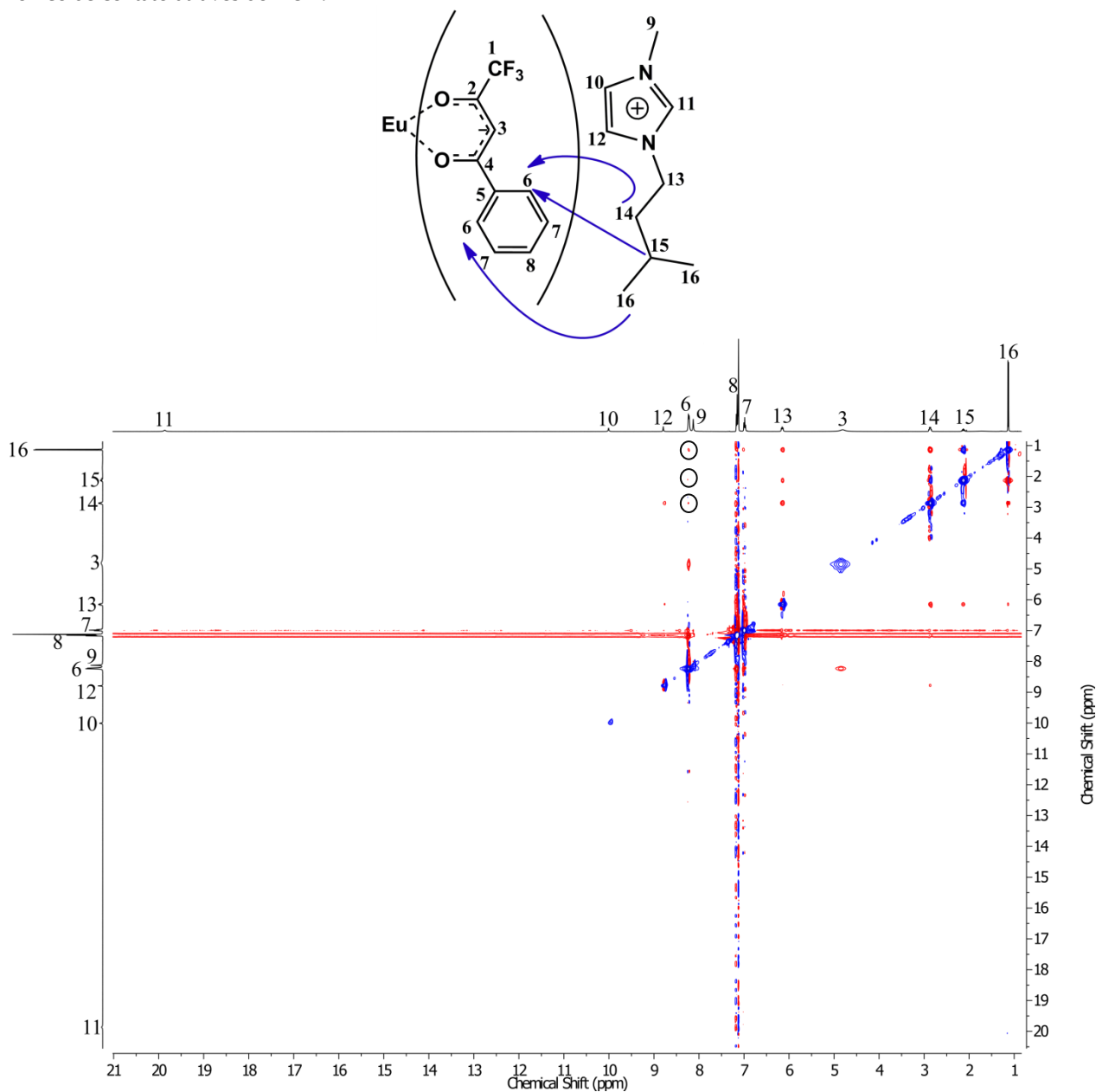
do [BMIm][Eu(BTFA)₄] em clorofórmio-*d* indica claramente a presença de *ICP* entre os sinais dos H-6 do BTFA com os sinais dos H-16 e H-14 do [BMIm], (Figura 20). Para o mesmo composto em benzeno observamos as correlações entre os H-6 do BTFA com sinais dos H-16, H-15 e H-14, (Figura 21).

Figura 20: Espectro ROESY ¹H-¹H do complexo [MBIm][Eu(BTFA)₄] em clorofórmio-*d*. Efeito observado do par iônico de contato através do NOE.



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 21: Espectro ROESY 1H-1H do complexo [MBIm][Eu(BTFA)₄] em benzeno-*d*₆. Efeito observado do par iônico de contato através do NOE.



Fonte: Autoria própria (2019).

Quando analisamos o composto com o íon lantânio, [BMIm][La(BTFA)₄], observamos correlações diferentes. Com isso eliminamos a possibilidade de interferência dos elétrons desemparelhados com o efeito NOE, porque o La³⁺ não possui elétrons 4*f*. O mapa de contorno ROESY, em benzeno-*d*₆ e clorofórmio-*d* (Figura 72 e Figura 77) mostra a correlação do H-6 com

o H-9 e nenhuma correlação entre os H-6 com os H-14, H-15 ou H-16. Diferentes tipos de interações para compostos isoestruturais indicam formas diferentes de agregação em solução (CONSORTI et al., 2005). Isso pode ser devido ao tamanho do íon lantanídeo que se reflete no tamanho do complexo e por sua vez na forma de agregação em solução.

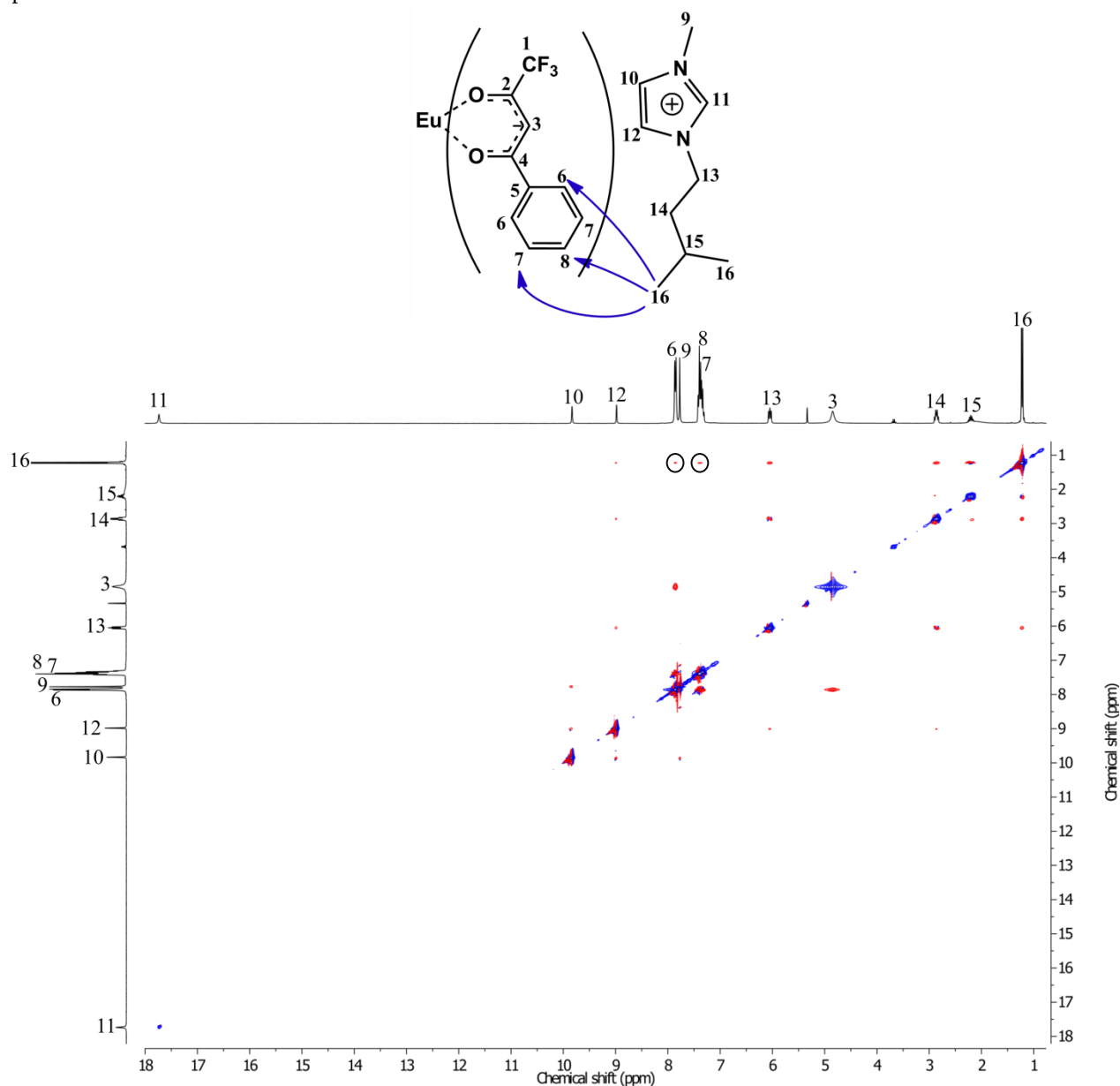
As interações de *ICP*, do composto de Eu^{3+} para o solvente diclorometano- d_2 (Figura 22) também são diferentes às encontradas em benzeno- d_6 e clorofórmio- d . Para o composto com o íon Eu^{3+} as interações de *ICP* ocorrem entre os H-6 e H-7 ou H-8, do BTFA, com os H-16 do BMIm. Isso pode indicar que neste solvente, por ter um momento dipolo intermediário, o [BMIm] deve estar afastando do complexo. Além disso, sugere que o agregamento dos pares iônicos em solução também é diferente. Isso explica o motivo da sobreposição dos sinais H-7 e H-8 neste solvente, ocasionada por mudanças estruturais. Para o composto com íon La^{3+} em diclorometano- d_2 observamos interações de *NICP*, Figura 82 no apêndice.

Nos solventes, acetona- d_6 e acetonitrila- d_3 que são menos polares não foram observadas nenhuma correlação entre os ^1H do [MBIm] com ambos os complexos de Eu^{3+} (ver Figura 112 e Figura 117) e La^{3+} (ver Figura 87 e Figura 92). Isto indica a presença de *NICP* entre esses pares iônicos.

Alguns compostos análogos aos nossos foram sintetizados por Nockeman et al. (NOCKEMANN et al., 2005), Sofia Bruno et al. (BRUNO et al., 2009) e Lunstrot et al. (LUNSTROOT et al., 2009). A análise de raios X mostra que suas estruturas cristalinas possuem os ^1H do anel imidazólio próximos o suficiente do complexo para formar uma ligação de hidrogênio com os oxigênios das β -dicetonas TTA e NTA, além disso, os dados de luminescência foram obtidos em solução. Entretanto, mostramos que em solução, o

comportamento desses compostos é diferente e muda com o solvente e com o tamanho o íon lantanídeo. Em solventes menos polares os compostos apresentam comportamento de *ICP*, para o composto de Eu^{3+} essa proximidade se dá através da parte alquílica do contraíon e não pelos ^1H do anel imidazólio como foi previamente relatado.

Figura 22: Espectro ROESY ^1H - ^1H do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ em diclorometano- d_2 . Efeito observado do par iônico de contato através do NOE.



Fonte: Autoria própria (2019).

3.6 Propriedades Fotofísicas

Os dados de eficiência quântica e das demais propriedades fotofísicas foram calculados no programa LUPAC(DUTRA; BISPO; FREIRE, 2014). Para isso, foi necessário realizarmos experimentos de obtenção de espectros de excitação, emissão e tempo de vida do complexo de [MBIm][Eu(BTFA)₄]. Os experimentos foram realizados nos mesmo solventes em que adquirimos os dados de RMN: benzeno, clorofórmio, diclorometano, acetona e acetonitrila. As concentrações foram de 1×10^{-4} mol.L⁻¹ para todos os casos. Os procedimentos realizados estão descritos na seção experimental.

Na Tabela 9 encontram-se os dados de luminescência para o composto com Eu³⁺ e os dados de *ICP NICK* e *PCs*. Desta forma, pudemos correlacionar os dados de *ICP NICK* e *PCs* com dados de luminescência obtidos para cada solvente. Como demonstrado na seção anterior, a solvatação leva a um distanciamento dos pares iônicos em meio polar, o que por sua vez, pode levar a modificações estruturais no complexo de Eu³⁺ o que induziu alterações nas suas propriedades fotofísicas como é mostrado na tabela abaixo.

Tabela 9: Propriedades de luminescência, onde estão relacionados com os dados de RMN

Parâmetros	[MBIm][Eu(BTFA) ₄]				
	Benzeno	Clorofórmio	Diclorometano	Acetona	Acetonitrila
τ_{obs} (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_{Ln}^{Ln} (%)	47.22	55.25	44.65	39.10	37.98
NOE	Observado	Observado	Observado	Não-Observado	Não-Observado
PCs H-11	9.56	10.84	8.49	1.36	0.42

Fonte: Autoria própria (2019).

Agora podemos correlacionar os efeitos de *ICP* e *NICP* entre o par iônico e a eficiência quântica. Na Tabela 9, podemos observar que na presença de *ICP* em solução de benzeno, clorofórmio e diclorometano, temos os maiores rendimentos quânticos intrínsecos. Nestes mesmos solventes encontramos os maiores *PCs*. Podemos observar também que o inverso ocorre com os solventes mais polares onde encontramos os menores valores para a eficiência quântica.

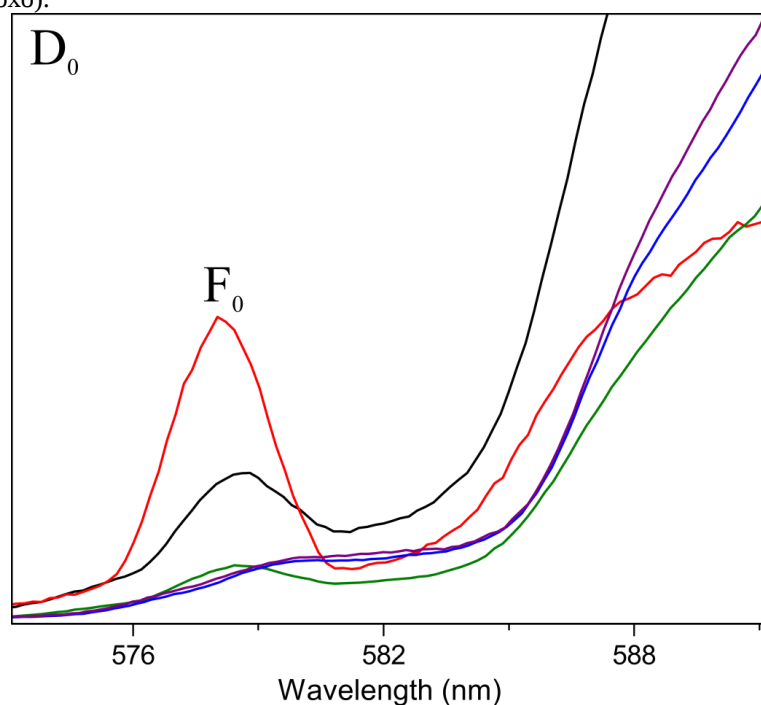
O principal impacto está sobre a propriedade de A_{rad} , onde, encontramos uma diferença de 443 s^{-1} entre o complexo no solvente clorofórmio (maior eficiência quântica) e em comparação com acetonitrila (menor eficiência quântica). Isto representa um aumento de 74% nas taxas radiativas do complexo. Enquanto, simultaneamente, temos um aumento no A_{nrad} de 133 s^{-1} para acetonitrila, que corresponde a 15%.

É do conhecimento da literatura, que a troca de ligantes na esfera de coordenação leva a mudanças nas propriedades espectroscópicas observadas. Além dessa mudança, outros fatores podem alterar as propriedades, como uma substituição pequena nos ligantes doadores de carga (BLACKBURN et al., 2016). Portanto, nossos dados mostram que além do sítio de coordenação devemos considerar todo o conjunto, desde a primeira esfera de coordenação até mesmo a separação de pares iônicos em solução, em vez de apenas o próprio metal e o poliedro de coordenação. Uma vez que esse também pode ser afetado pela distância dos pares iônicos.

Como mencionado na fundamentação teórica, a transição do ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ está intimamente ligada ao sítio de coordenação e ao grupo pontual do poliedro de coordenação e do íon Eu^{3+} . Analisando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ na Figura 23, verificamos que quando aumentamos a polaridade do solvente, esta transição se torna mais proibida. Isto indica uma mudança de geometria do complexo para uma situação possivelmente mais centrossimétrica, quando temos a presença de

NICP. Isto sugere que o complexo pode estar adquirindo uma geometria na qual o íon Eu^{3+} ocupa um local com um grupo pontual onde a transição é proibida. Quando temos a presença em solução de *ICP*, a transição se torna permitida e complexo adquiriu uma geometria na qual o íon Eu^{3+} pode ocupar um local que possui um grupo pontual de menor simetria.

Figura 23: Espectro de emissão do composto de $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$. A figura mostra a mudança da transição do $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ para os solventes analisados. Benzeno (preto), clorofórmio (vermelho), diclorometano (verde), acetona (azul) e acetonitrila (roxo).



Fonte: Autoria própria.

Pereira et al (PEREIRA et al., 2013) observaram um comportamento similar quando dissolveram um complexo de líquido iônico com formula estrutural $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ em solventes com polaridades diferentes. Eles atribuíram essa alteração à basicidade do solvente, apontando para uma coordenação lábil do solvente com o íon európio. Ou seja, quanto mais básico o solvente, mais fácil o solvente coordenaria com o íon Eu^{3+} e mais intensa seria a transição do $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$.

Se fossemos considerar a basicidade (CATALÁN, 2009) (mesma fonte que Pereira et al) como propriedade limitante para as mudanças estruturais, para os solventes utilizados neste trabalho, teremos a seguinte ordem: clorofórmio (0,071), benzeno (0,124), diclorometano (0,178), acetona (0,475) e acetonitrila (0,286). Podemos perceber que a transição é mais intensa nos solventes com a menor basicidade, o inverso tendo ocorrido no trabalho de Pereira e colaboradores.

Além disso, temos dois fatores que precisam ser considerados. Para o nosso caso, que os solventes menos polares, onde a transição aparece, não tem sítios de coordenação, logo, eles não coordenam com o Eu^{3+} . Os solventes mais polares, que possuem um único átomo coordenante (monodentado) não teriam força suficiente para deslocar uma β -dicetona (bidentada). Ainda que o solvente coordenasse na primeira esfera, ele diminuiria a simetria do poliedro de coordenação e aumentaria o número de coordenação para 9. Além disso, não encontramos nenhuma evidência de coordenação de solventes no complexo.

O segundo ponto a considerar é o tamanho do contra-íon $[\text{P}_{6,6,6,14}]$. Este ânion é muito grande e devido a isso necessita de um solvente mais polar para solvatá-lo e consequentemente separá-lo do ânion complexo de Eu^{3+} , o que leva a mudanças na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$.

Mostramos aqui que, através dos dados de RMN, essa alteração é devido à proximidade do contra-íon [MIBm] ao complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]^-$ que varia com a polaridade do solvente. Como consequência, os resultados desses dados indicam que o complexo de Eu^{3+} esteja sofrendo modificações estruturais.

4 Conclusões e Perspectivas

4.1 Conclusões

Com o objetivo de intensificar a luminescência em complexos de samário, buscamos diminuir a simetria de complexos de samário a partir do aumento da diversidade de ligantes coordenados. Propusemos, inicialmente, estender a conjectura de Lima et al. e de fato verificamos que o rendimento quântico de luminescência do complexo inédito quaternário com todos os ligantes β -dicetonatos distintos é maior do que a média dos complexos *tetrakis* correspondentes. O rendimento quântico de luminescência do complexo quaternário foi maior que a média dos rendimentos quânticos dos quatro complexos *tetrakis*, com um aumento de 383%. Além disso, apresentou o maior rendimento quântico de luminescência já observado para um complexo de samário em solução. O trabalho apresentado no Capítulo 2 foi aceito e publicado na revista *Inorganic Chemistry* (MELO; CASTRO; GONÇALVES, 2019).

No sentido de ampliar os estudos de estrutura e luminescência de compostos de Eu^{3+} em solução, realizamos uma análise combinada de espectroscopia RMN e luminescência. Nossos dados mostraram que além do sítio de coordenação devemos considerar todo o conjunto, desde a primeira esfera de coordenação até mesmo a separação de pares iônicos em solução, em vez de apenas o próprio metal e o poliedro de coordenação. Uma vez que, o poliedro de coordenação também pode ser afetado pela distância dos pares iônicos. Os dados de RMN em solução forneceram informações das mudanças estruturais sofridas pelos complexos de La^{3+} e Eu^{3+} , as quais também foram observadas nos espectros de emissão do íon Eu^{3+} através da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. Além disso, observamos interações de *ICP* e *NICP*, simultaneamente, as interações de *PCs*, entre o complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]^-$ e o contraíon $[\text{MBIm}]^+$, que foram essenciais para compreendermos as modificações estruturais e os motivos de diferentes eficiências quânticas para

o complexo de Eu^{3+} em diferentes solventes. Os resultados indicam que quanto maior a polaridades do solvente maiores serão as distancias entre o par iônico e menores serão as eficiências quânticas.

Levando em consideração, que em muitos casos, as estruturas de cristalográficas de complexos de lantanídeos são relacionadas às estruturas espectroscópicas encontradas em solução, decidimos investigar a dinâmica dos complexos de Eu^{3+} em solução. Novamente a RMN foi crucial para podemos compreender da fluxionalidade do complexo em solução. Os dados de RMN com temperaturas variáveis sugerem que temos duas estruturas em solução que estão se interconvertendo. Além disso, quando alteramos o campo magnético aplicado observamos o alinhamento de uma nova estrutura para composto paramagnético de Eu^{3+} resultado similar o que também foi observada com variação de temperatura. Isso indica que devemos levar em consideração o grau de alinhamento desses compostos se formos realizar experimentos de RMN em alto campo.

Em conclusão, propomos uma nova conjectura para compostos de samário que levaram a um aumento significativo no rendimento quântico. A análise combinada de RMN e luminescência se provaram um conjunto poderoso de para compreensão dos fenômenos de emissão de complexos de európio em solução. Esperamos que o escopo do trabalho desenvolvido nessa dissertação possa auxiliar em projetos de desenvolvimento de novos compostos luminescentes de íons lantanídeos, em especial o com íon Eu^{3+} .

4.2 Perspectivas

Mais uma conjectura foi testada e provada para ligantes iônicos em um complexo quaternário. É importante estender experimentalmente a validade dessa conjectura para

complexos totalmente mistos tanto para outras classes de ligantes quanto para outros lantanídeos. Da mesma forma, temos como perspectiva estender essa conjectura inicialmente para o íon Eu^{3+} e Tb^{3+} com ligantes cíclicos, ácidos carboxílicos, cetonas e ligantes polidentados.

Na próxima etapa, dando continuidade ao trabalho, iremos finalizar o ultimo objetivo proposto para cálculos computacionais de estrutura. As análises de *pseudocontact shift*, de dinâmica estrutural e cálculos computacionais, iremos determinar as posições relativas de cada núcleo em relação ao íon Eu^{3+} , além disso, pretendemos utilizar outros complexos com os íons Sm^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+} que no momento já foram sintetizados e caracterizados. Juntamente, com os dados de *RDCs*, que já dispomos, iremos acoplar com os resultados de *PCs* para refinar melhor as estruturas em solução.

Observamos mudanças significativas em solução em relação às estruturas cristalográficas de compostos similares aos sintetizados no Capítulo 3 desta dissertação. Em vista disso, temos como perspectivas realizar novos experimentos de RMN, como RMN de ^{17}O e experimentos de RMN 2D HOESY (^1H - ^{19}F), para compreendermos melhor as estruturas observadas em solução e também o agregamento dos pares iônicos em solução.

Pretendemos ainda estender essa abordagem combinada de RMN e luminescência para outros tipos de complexos, com ligantes diferentes, neutros e aniônicos.

5 Materiais e Métodos

5.1 Procedimentos Experimentais

5.1.1 Procedimento One-Pot de obtenção do complexo quaternário de Sm^{3+} assistido por Micro-ondas

5.1.2 Síntese dos sais de β -dicetonas

Inicialmente, no frasco do reator, dissolveram-se 1,5 mmol de β -dicetonas (HDBM, HNTA, HBTFA ou HTTA) em 7 mL de etanol. Em seguida adicionou-se 2,0 mmol de KOH. A síntese foi realizada no reator de microondas a 35°C e 50 W de potência, por 5 min. A solução foi transferida para um balão de 50 mL e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida. O sal formado (KDBM, KNTA, KBTFA ou KTTA) foi seco sob vácuo na presença de P_2O_5 durante 2h.

5.1.3 Síntese do complexo quaternário $\text{K}[\text{Sm}(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{NTA})(\text{TTA})]$

Este procedimento seguiu uma ordem de adição de ligantes iônicos previamente estabelecida: $\text{DBM} > \text{NTA} > \text{BTFA} > \text{TTA}$. Inicialmente em um frasco de reator, adicionou-se 0,5 mmol de KDBM a uma solução etanólica de 0,5 mmol de $[\text{SmCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$. As condições de reação no reator de micro-ondas foram ajustadas para 60°C e 50 W durante 3 min. Em sequência, adicionou-se 0,5 mmol de NTAK ao mesmo frasco repetiram-se as mesmas condições reacionais. Em seguida, o BTFAK foi adicionado à reacional, repetindo as mesmas condições usadas anteriormente. No último passo, o ligando KTTA foi adicionado frasco. As condições neste passo foram: 6 min, 25 °C e 50 W. Finalmente, o recipiente foi colocado em um refrigerador por 2 h para acelerar a precipitação de KCl, seguido por filtração e evaporação lenta do solvente em um

béquer durante 1 dia. O produto obtido foi recristalizado em etanol e seco sob vácuo com P_2O_5 durante 5 h.

K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)] ($C_{47}H_{29}F_9O_8SKSm$)

Cristais beges; rendimento = 69%; Anal. Analise elementar – calculada (encontrada): C, 50.66% (50.20%); H, 2.62% (2.56%) MALDI-TOF/MS $[M+H]^+$ (m/z) – calculada (encontrada): 1115.24 g/mol (1115.94); Infravermelho (KBr): 3055, 2890 cm^{-1} (C–H); 1683, 1617, 1599 cm^{-1} (C=O), 1204, 1183, 1132 cm^{-1} (C–F); 1107 cm^{-1} (C–O); RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 16.84 (s, OH), 7.27 (s, CH of DBM), 8.53–7.42 (m, Ar.), 6.99 (s, CH of BTFA), 6.87 (s, CH of TTA), 6.73 (s, CH of NTA)

5.1.4 Procedimento de obtenção dos complexos tetrakis K[Sm(β -dic) $_4$]

Adicionou-se lentamente uma solução etanólica de KOH (2 mmol) à 2 mmol de TTA dissolvido em etanol (10 mL), sob agitação constante durante 30 min. Em sequência, 10 mL de uma solução etanólica de $[SmCl_2(H_2O)_6]Cl$ (0,5 mmol) foram adicionados à solução inicial. Esta mistura reaccional foi agitada durante 4 h e depois mantida sob refrigeração durante uma noite para precipitação do KCl formado. O precipitado foi filtrado e solvente evaporado lentamente em béquer. O produto cristalino puro foi formado após 5 dias. O mesmo procedimento foi utilizado para sintetizar complexos K[Sm(DBM) $_4$], K[Sm(NTA) $_4$] e K[Sm(BTFA) $_4$].

K[Sm(TTA) $_4$] ($C_{32}H_{16}F_{12}O_8S_4KSm$)

Cristais brancos; rendimento = 76%; Analise elementar – calculada (encontrada): C 35.78% (35.23%); H, 1.50% (1.57%); MALDI-TOF/MS $[M+H]^+$ (m/z) – calculada (encontrada):

1075.17 g/mol (1076.87); Infravermelho (KBr): 3060 cm^{-1} (C–H), 1618 cm^{-1} (C=O), 1143 cm^{-1} (C–F); RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.79–7.55 (m, Ar.), 7.10 (s, CH).

K[Sm(DBM)₄] (C₆₀H₄₄O₈KSm)

Cristais amarelos claros; rendimento = 64%; Análise elementar – calculada (encontrada): C, 66.58% (66.18%); H, 4.10% (4.19%); MALDI-TOF/MS [M+H]⁺ (m/z) – calculada (encontrada): 1083.45 g/mol (1084.85); Infravermelho (KBr): 3065–3013 cm^{-1} (C–H) 1617 cm^{-1} (C=O); RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.98–6.49 (m, Ar.), 16.83 (s, CH).

K[Sm(BTFA)₄] (C₄₀H₂₄F₁₂O₈KSm)

Cristais brancos; rendimento = 86%; Análise elementar – calculada (encontrada): C, 45.75% (45.30%); H, 2.30% (2.15%); MALDI-TOF/MS [M+H]⁺ (m/z) – calculada (encontrada): 1051.06 g/mol (1052.56) ; Infravermelho (KBr): 3609–3363 cm^{-1} (O–H), 3093 cm^{-1} (C–H), 1612 cm^{-1} (C=O), 1141 cm^{-1} (C–F); RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.84–7.24 (m, Ar.), 7.05 (s, CH).

K[Sm(NTA)₄] (C₅₆H₃₂F₁₂O₈KSm)

Cristais amarelos beges; rendimento = 73%; Análise elementar – calculada (encontrada): C, 53.80% (53.69%); H, 2.58% (2.59%); MALDI-TOF/MS [M+H]⁺ (m/z) – calculada (encontrada): 1250.29 g/mol (1251.79 g/mol); Infravermelho (KBr): 3054 cm^{-1} (C–H), 1606 cm^{-1} (C=O), 1134 cm^{-1} (C–F); RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.37–7.46 (m, Ar.), 7.21 (s, CH).

5.1.5 Procedimento de obtenção do complexo líquido iônico [BMIm][Eu(BTFA)₄] assistido por Micro-ondas

Inicialmente, 1,08 mmol de KOH foi adicionado lentamente à 0,9 mmol de HBTFA dissolvido em etanol (7 mL), levando à desprotonação sob as seguintes condições do reator: 35 °C e 100 watts de potência por 5 minutos.

Em seguida, 0,18 mmol de [EuCl₂(H₂O)₆]Cl foi adicionado ao mesmo tubo e levado ao reator de micro-ondas nas sob as mesmas condições acima. O sal KCl formado foi filtrado e a solução foi transferida para um novo tubo contendo 0,18 mmol do líquido iônico BMImCl. Esta mistura reacional foi levada ao reator de micro-ondas para reagir nas mesmas condições. Após esse tempo, este recipiente foi colocado no refrigerador por uma hora para permitir uma maior 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 com recristalizações em etanol.

Esse mesmo procedimento foi utilizado para sintetizar o complexo [BMIm][La(BTFA)₄], Para obter os complexos de lantânio, o material de partida usado foi o sal [LaCl₂(H₂O)₇]Cl.

[BMIm][La(BTFA)₄] (C₄₉H₄₁F₁₂O₈ N₂La)

Cristais brancos; rendimento = 77%; MALDI-TOF/MS [M+H]⁺ (m/z) – calculada (encontrada): 1252.74 g/mol (1253.41 g/mol); 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.

[BMIm][Eu(BTFA)₄] (C₄₉H₄₁F₁₂O₈ N₂Eu)

Cristais amarelos; rendimento = 89%; MALDI-TOF/MS [M+H]⁺ (m/z) – calculada (encontrada): 1166.80 g/mol (1166.55 g/mol); 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.

5.2 Reagentes e solventes utilizados

Tabela 10: Solventes e reagentes utilizados nesta dissertação.

Abreviação/Formula	Reagentes	Fonte
BTFA	4,4,4-Trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona, 99%	Sigma Aldrich
DBM	1,3-difenilpropano-1,3-diona, 99%	Sigma Aldrich
NTA	4,4,4-Trifluoro-1-nafitil-1,3-butanodiona, 99%	Sigma Aldrich
TTA	4,4,4-Trifluoro-1-tenoil-1,3-butanodiona, 99%	Sigma Aldrich
Eu ₂ O ₃	Óxido de Európio (III), 99.9%	Sigma Aldrich
Sm ₂ O ₃	Óxido de Samário (III), 99.9%	Sigma Aldrich
[MBIm]	1-metil-3isobutil imidazolio	--
KOH	Hidróxido de potássio PA	FNaia
Abreviação/Formula	Solventes	Fonte
	Acetona $\geq 99.9\%$	Sigma Aldrich
	Acetona- <i>d</i> ₆ 99.9 atom% D	Sigma Aldrich
	Acetonitrila HPLC $\geq 99.9\%$	Merck/Sigma Aldrich
	Acetonitrila- <i>d</i> ₆ 99.9 atom% D	
	Benzeno $\geq 99.9\%$	Sigma Aldrich
	Benzeno- <i>d</i> ₆ 99.6 atom% D	Sigma Aldrich
	Diclorometano 99.9 atom% D	Merck/Sigma Aldrich

Diclorometano- d_2 99.9 atom% D	Cambridge Isotope
Clorofórmio anidro HPLC $\geq 99.9\%$	Sigma Aldrich
Clorofórmio- d 99.8 atom% D	Sigma Aldrich
Etanol anidro, $\geq 99.9\%$ HPLC	Honeywell

5.3 Caracterização estrutural e Equipamentos

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

Tabela 11: Equipamentos utilizados para realizar todas as análises desta dissertação.

Técnica	Equipamento/modelo
Análise elementar	PerkinElmer CHN2400
Fluorescência	Fotomultiplicador Fluorolog-3 Horiba Jobin Yvon with a Hamamatsu R928P
Infravermelho	Método de pastilhas de KBr com janela espectral de 4000–400 cm^{-1} no espectrômetro Bruker Model IFS 66
MALDI-TOF	Modelo Autoflex 3 Smart Beam Vertical spectrometer Bruker Daltonics, USA
Ressonância Magnética Nuclear	Agilent 400 MHz, Bruker 950 MHz
UV-Vis	
Micro-ondas	CEM Discover Microwave System for Chemical Synthesis 908005

5.3.1 Análise elementar

Realizamos os experimentos de análise elementar dos átomos de carbono e hidrogênio em um equipamento Perkin-Elmer CHN 2400.

5.3.2 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.

5.3.3 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 cm^{-1} - 400 cm^{-1} ,

5.3.4 Espectroscopia de RMN

Realizamos todos os experimentos de RMN ^1H do Capítulo 2 em soluções de CDCl_3 à temperatura ambiente, no espectrômetro Agilent 400 MHz.

Para os complexos do Capítulo 3 realizamos experimentos de RMN unidimensional (^1H e ^{13}C) e bidimensional (COSY, ROESY e HSQC). Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente e com temperatura variável soluções de benzeno- d_6 , clorofórmio- d , diclorometano- d_2 , acetona- d_6 e acetonitrila- d_3 . Todos os experimentos. Todos os experimentos citados foram adquiridos no espectrômetro Agilent 400 MHz, em temperatura ambiente. Os experimentos de RMN de ^1H com temperatura variável foram adquiridos no espectrômetro Bruker 950 MHz.

5.3.5 Medidas das propriedades fotofísicas

Os rendimentos quânticos de luminescência dos complexos de Sm^{3+} foram determinados pelo padrão externo rodamina B ($\Phi = 50\%$), de acordo com a Equação 17. Os dados foram obtidos utilizando uma concentração de $5,00 \times 10^{-5}\text{ molL}^{-1}$, em solução de clorofórmio na temperatura ambiente para todos os complexos.

$$\phi_x = \phi_s \frac{I_{(em)x}}{I_{(em)s}} \frac{A_{(ex)s}}{A_{(ex)x}} \left(\frac{n_x}{n_s} \right)^2 \quad (17)$$

Na Equação 17 os subscritos “x” e “s” correspondem à amostra e ao padrão, respectivamente; $I_{(em)}$ é a intensidade integrada de emissão; $A_{(ex)}$ é a absorbância no comprimento de onda de excitação; e n é o índice de refração. Nesta equação, a razão $A_{(ex)S}/I_{(em)S}$ é fixada para o cálculo do rendimento quântico de todos os complexos sintetizados. Portanto, calculamos essa razão para cada uma das réplicas 1 e 2 do padrão da rodamina B, respectivamente $3,564 \times 10^{-11}$ e $3,395 \times 10^{-11}$, e usamos seu valor médio: $3,480 \times 10^{-11}$.

A eficiência quântica de luminescência do complexo de Eu^{3+} foi obtida utilizando a Equação 3. Os dados foram obtidos em temperatura ambiente, na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para os solventes: benzeno, clorofórmio, diclometano, acetona, acetonitrila.

$$\eta_{Ln}^{Ln} = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (3)$$

Referências

- AFFRONTI, M. Molecular nanomagnets for information technologies. **J. Mater. Chem.**, v. 19, n. 12, p. 1731–1737, 2009.
- AHMED, Z.; AHMED DAR, W.; IFTIKHAR, K. Synthesis and luminescence study of a highly volatile Sm(III) complex. **Inorganica Chimica Acta**, v. 392, p. 446–453, set. 2012.
- ANANIKOV, V. P. Characterization of Molecular Systems and Monitoring of Chemical Reactions in Ionic Liquids by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 2, p. 418–454, 9 fev. 2011.
- ARMELAO, L. et al. Reply to “Luminescent lanthanide complexes: Selection rules and design”. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 23–24, p. 3029, 2010.
- 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 new tetrakis β -diketone ligand for NIR emitting Ln(III) ions: luminescent doped PMMA films and flexible resins for advanced photonic applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 42, p. 6935, 2013.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, jul. 2015.
- BLACKBURN, O. A. et al. Electromagnetic susceptibility anisotropy and its importance for paramagnetic NMR and optical spectroscopy in lanthanide coordination chemistry. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 16, p. 6782–6800, 2016.
- 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.
- BLUMFIELD, E. et al. Gadolinium-based contrast agents — review of recent literature on magnetic resonance imaging signal intensity changes and tissue deposits, with emphasis on pediatric patients. **Pediatric Radiology**, v. 49, n. 4, p. 448–457, 29 abr. 2019.
- BOGANI, L.; WERNSDORFER, W. Molecular spintronics using single-molecule magnets. **Nature Materials**, v. 7, n. 3, p. 179–186, mar. 2008.
- 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, jun. 2009.
- BUI, A. T. et al. Unexpected Efficiency of a Luminescent Samarium(III) Complex for Combined

Visible and Near-Infrared Biphotonic Microscopy. **Chemistry - A European Journal**, v. 21, n. 49, p. 17757–17761, 1 dez. 2015.

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

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

CATALÁN, J. Toward a Generalized Treatment of the Solvent Effect Based on Four Empirical Scales: Dipolarity (SdP, a New Scale), Polarizability (SP), Acidity (SA), and Basicity (SB) of the Medium. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 17, p. 5951–5960, 30 abr. 2009.

CHEN, L. et al. An Efficient Visible and Near-Infrared (NIR) Emitting Sm III Metal-Organic Framework (Sm-MOF) Sensitized by Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Ligand. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 11, n. 12, p. 1765–1769, 21 jun. 2016.

CHENG, K.-L. et al. Fluorescogenic Magnetofluids Based on Gadolinium, Terbium, and Dysprosium-Containing Imidazolium Salts. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 11, p. 6376–6390, 4 jun. 2018.

CLOUGH, T. J. et al. Ligand design strategies to increase stability of gadolinium-based magnetic resonance imaging contrast agents. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 1420, 29 dez. 2019.

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, 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. Ligand π -Radical Interaction with f-Shell Unpaired Electrons in Phthalocyaninato-Lanthanoid Single-Molecule Magnets: A Solution NMR Spectroscopic and DFT Study. **Chemistry - A European Journal**, v. 21, n. 41, p. 14421–14432, 5 out. 2015a.

DAMJANOVIĆ, M. et al. α -Substituted Bis(octabutoxyphthalocyaninato)Terbium(III) Double-Decker Complexes: Preparation and Study of Protonation by NMR and DFT. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 24, p. 11986–11992, 21 dez. 2015b.

DAR, W. A.; GANAIE, A. B.; IFTIKHAR, K. Synthesis and photoluminescence study of two new complexes [Sm(hfaa) 3 (impy) 2] and [Eu(hfaa) 3 (impy) 2] and their PMMA based hybrid films. **Journal of Luminescence**, v. 202, p. 438–449, out. 2018.

DAR, W. A.; IFTIKHAR, K. Phase controlled colour tuning of samarium and europium complexes and excellent photostability of their PVA encapsulated materials. Structural elucidation, photophysical parameters and the energy transfer mechanism in the Eu 3+ complex

by Sparkle/PM3 calc. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 21, p. 8956–8971, 2016.

DASARI, S. et al. Photosensitized samarium(III) and erbium(III) complexes of planar N,N-donor heterocyclic bases: crystal structures and evaluation of biological activity. **CrystEngComm**, v. 18, n. 23, p. 4313–4322, 2016.

DAUMANN, L. J. et al. Effects of Ligand Geometry on the Photophysical Properties of Photoluminescent Eu(III) and Sm(III) 1-Hydroxypyridin-2-one Complexes in Aqueous Solution. **Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 1, p. 114–124, 4 jan. 2016.

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

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.

DUPONT, J. et al. C-H- π Interactions in 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Tetraphenylborate Molten Salt: Solid and Solution Structures. **Chemistry - A European Journal**, v. 6, n. 13, p. 2377–2381, 3 jul. 2000.

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 Pharmaceuticals and Medicine. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 10, p. 7132–7189, 24 maio 2017.

FENG, J.; ZHANG, H. Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: a review. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, n. 1, p. 387–410, 2013.

FENG, Y. et al. A transparent and luminescent ionogel based on organosilica and ionic liquid coordinating to Eu^{3+} ions. **J. Mater. Chem.**, v. 20, n. 5, p. 972–975, 2010.

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.

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.

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

GIBELLI, E. B. et al. Photoluminescent PMMA polymer films doped with Eu^{3+} - β -diketonate crown ether complex. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 251, p. 154–159, jan. 2013.

GIERNOTH, R.; BANKMANN, D.; SCHLÖRER, N. High performance NMR in ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 7, n. 5, p. 279, 2005.

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.

GOOSSENS, K. et al. Imidazolium Ionic Liquid Crystals with Pendant Mesogenic Groups. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 1, p. 157–168, jan. 2008.

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

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.

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

HAN, Y. et al. (BMI) 3 LnCl 6 Crystals as Models for the Coordination Environment of LnCl 3 (Ln = Sm, Eu, Dy, Er, Yb) in 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic-Liquid Solution. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 11, p. 5494–5501, 2 jun. 2014.

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

HASEGAWA, Y.; KITAGAWA, Y.; NAKANISHI, T. Effective photosensitized, electrosensitized, and mechanosensitized luminescence of lanthanide complexes. **NPG Asia Materials**, v. 10, n. 4, p. 52–70, 4 abr. 2018.

HASEGAWA, Y.; NAKANISHI, T. Luminescent lanthanide coordination polymers for photonic applications. **RSC Advances**, v. 5, n. 1, p. 338–353, 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.

HILLER, M. et al. Paramagnetic NMR Analysis of Substituted Biscyclooctatetraene Lanthanide Complexes. **Organometallics**, v. 35, n. 11, p. 1916–1922, 13 jun. 2016.

HILLER, M. et al. Ligand-Field Energy Splitting in Lanthanide-Based Single-Molecule Magnets by NMR Spectroscopy. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 24, p. 15285–15294, 18 dez. 2017.

HORII, Y. et al. Supramolecular Approach for Enhancing Single-Molecule Magnet Properties of Terbium(III)-Phthalocyaninato Double-Decker Complexes with Crown Moieties. **Chemistry - A European Journal**, v. 24, n. 17, p. 4320–4327, 20 mar. 2018.

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.

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

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 BIDEAU, J.; VIAU, L.; VIOUX, A. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. **Chem. Soc. Rev.**, v. 40, n. 2, p. 907–925, 2011.

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.

LEUENBERGER, M. N.; LOSS, D. Quantum computing in molecular magnets. **Nature**, v. 410, n. 6830, p. 789–793, abr. 2001.

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, 2015a.

LI, Q.-F. et al. Water-soluble Tb 3+ and Eu 3+ complexes based on task-specific ionic liquid ligands and their application in luminescent poly(vinyl alcohol) films. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 38, p. 16810–16817, 2015b.

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.

LIANG, Z. et al. Proton Control of the Lanthanoid Single-Ion Magnet Behavior of a Double-Decker Complex with an Indolenine-Substituted Annulene Ligand. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 11, p. 6512–6521, 5 jun. 2017.

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

LIMA, P. P. et al. White OLED based on a temperature sensitive Eu3+/Tb3+ β -diketonate complex. **Organic Electronics**, v. 15, n. 3, p. 798–808, mar. 2014.

LINGSCHIED, Y.; ARENZ, S.; GIERNOTH, R. Heteronuclear NOE Spectroscopy of Ionic Liquids. **ChemPhysChem**, v. 13, n. 1, p. 261–266, 16 jan. 2012.

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.

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

LUNSTROOT, K. et al. Visible and Near-Infrared Emission by Samarium(III)-Containing Ionic Liquid Mixtures. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 7, p. 3018–3026, 6 abr. 2009.

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.

MANTZ, R. A. et al. ROESY NMR of Basic Ambient-Temperature Chloroaluminate Ionic Liquids. **Inorganic Chemistry**, v. 34, n. 14, p. 3846–3847, jul. 1995.

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, nov. 2017.

MEHDI, H. et al. Hydrophobic ionic liquids with strongly coordinating anions. **Chem. Commun.**, v. 46, n. 2, p. 234–236, 2010.

MELE, A. et al. The Local Structure of Ionic Liquids: Cation–Cation NOE Interactions and Internuclear Distances in Neat [BMIM][BF₄] and [BDMIM][BF₄]. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 7, p. 1123–1126, 6 fev. 2006.

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.

MIYATA, K. et al. Remarkable Luminescence Properties of Lanthanide Complexes with Asymmetric Dodecahedron Structures. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, n. 2, p. 521–528, 10 jan. 2011.

MONTEIRO, B. et al. A thermochromic europium(Eu^{3+}) room temperature ionic liquid with thermally activated anion–cation interactions. **Chemical Communications**, v. 53, n. 5, p. 850–853, 2017.

MORITA, T. et al. Comparison of the Magnetic Anisotropy and Spin Relaxation Phenomenon of Dinuclear Terbium(III) Phthalocyaninato Single-Molecule Magnets Using the Geometric Spin Arrangement. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 8, p. 2995–3007, 28 fev. 2018.

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.

NOCKEMANN, P. et al. Anionic Rare-Earth Thiocyanate Complexes as Building Blocks for Low-Melting Metal-Containing Ionic Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 42, p. 13658–13659, out. 2006.

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, 11 abr. 2013.

PEREIRA, C. C. L. et al. Dy, Tb, Gd and Eu complexes with low melting point and magnetic behavior. **Polyhedron**, v. 91, p. 42–46, maio 2015.

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.

SÁNCHEZ, I. et al. Designing Eu- β -diketonate complexes as a support of ionic liquid crystals (ILCs) with additional luminescent properties. **Dyes and Pigments**, v. 159, p. 395–405, dez. 2018.

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.

SCHUURMANS, M. F. H.; VAN DIJK, J. M. F. On radiative and non-radiative decay times in the weak coupling limit. **Physica B+C**, v. 123, n. 2, p. 131–155, jan. 1984.

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, set. 2007.

SHI, J. et al. Crystal Structure and Highly Luminescent Properties Studies of Bis- β -diketonate Lanthanide Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 9, p. 5013–5022, 6 maio 2013.

SHI, J. et al. A new near-infrared persistent luminescence nanoparticle as a multifunctional nanoplatform for multimodal imaging and cancer therapy. **Biomaterials**, v. 152, p. 15–23, jan. 2018.

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, A. I. S. et al. Europium Complexes: Luminescence Boost by a Single Efficient Antenna Ligand. **ACS Omega**, v. 2, n. 10, p. 6786–6794, 31 out. 2017.

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.

SØRENSEN, T. J. et al. Preparation and study of an f,f,f,f' covalently linked tetranuclear hetero-trimetallic complex – a europium, terbium, dysprosium triad. **Chem. Commun.**, v. 49, n. 8, p. 783–785, 2013.

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.

STANLEY, J. M. et al. Synthesis, X-ray crystal structure and photophysical properties of tris(dibenzoylmethanido)(1,10-phenanthroline)samarium(III). **Polyhedron**, v. 29, n. 12, p. 2511–2515, ago. 2010.

TANG, S.-F. et al. Highly Luminescent Salts Containing Well-Shielded Lanthanide-Centered Complex Anions and Bulky Imidazolium Countercations. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 17, p. 9027–9035, 2 set. 2014.

TANG, S.-F.; MUDRING, A.-V. Terbium β -Diketonate Based Highly Luminescent Soft Materials. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2009, n. 19, p. 2769–2775, jul. 2009.

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.

TELES, R. R. et al. STEREOCHEMICAL ASSIGNMENT OF α -SANTONIN USING RESIDUAL DIPOLAR COUPLING. **Química Nova**, 2015.

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.

WARTENBERG, N. et al. Multicolour Optical Coding from a Series of Luminescent Lanthanide Complexes with a Unique Antenna. **Chemistry - A European Journal**, v. 19, n. 10, p. 3477–3482, 4 mar. 2013.

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.

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. “Rigid” Luminescent Soft Materials: Europium-Containing Lyotropic Liquid

Crystals Based on Polyoxyethylene Phytosterols and Ionic Liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 121, n. 39, p. 9302–9310, 5 out. 2017.

ZHANG, H. et al. Dual-Lanthanide-Chelated Silica Nanoparticles as Labels for Highly Sensitive Time-Resolved Fluorometry. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 24, p. 5875–5881, nov. 2007.

ZHANG, S. et al. Beyond solvents and electrolytes: Ionic liquids-based advanced functional materials. **Progress in Materials Science**, v. 77, p. 80–124, abr. 2016.

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 caracterização

Espectros de Excitação

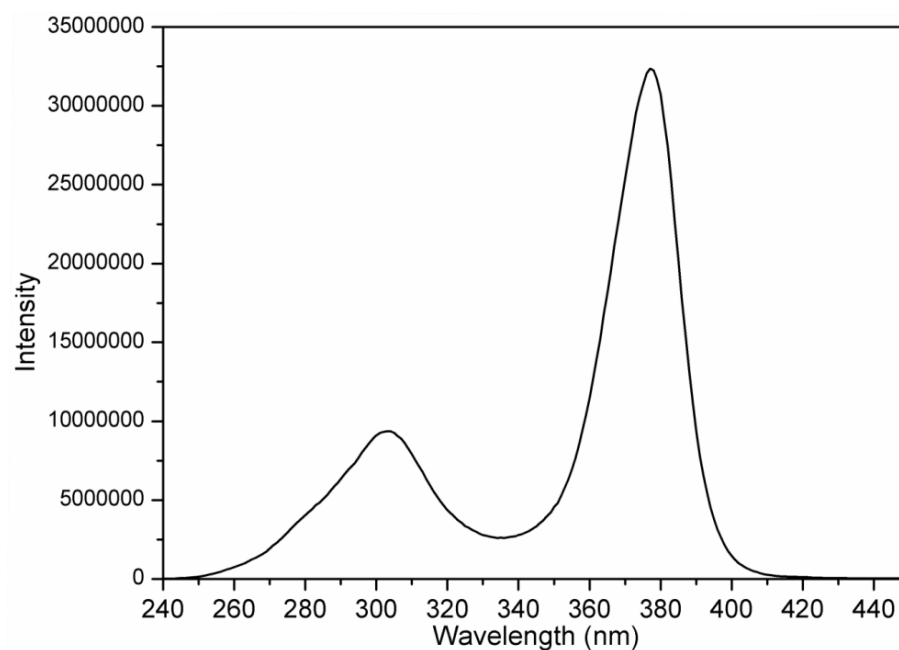


Figura 24: Espectro de excitação do K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)], com máximo de excitação em $\lambda=377$ nm

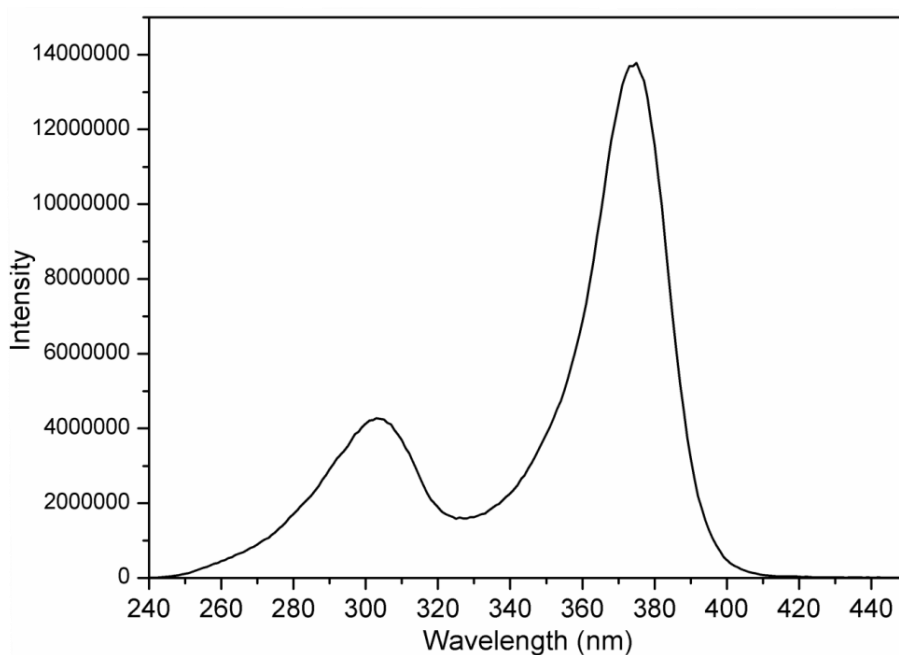


Figura 25: Espectro de excitação do $\text{K}[\text{Sm}(\text{TTA})_4]$; máximo de excitação em $\lambda = 375 \text{ nm}$.

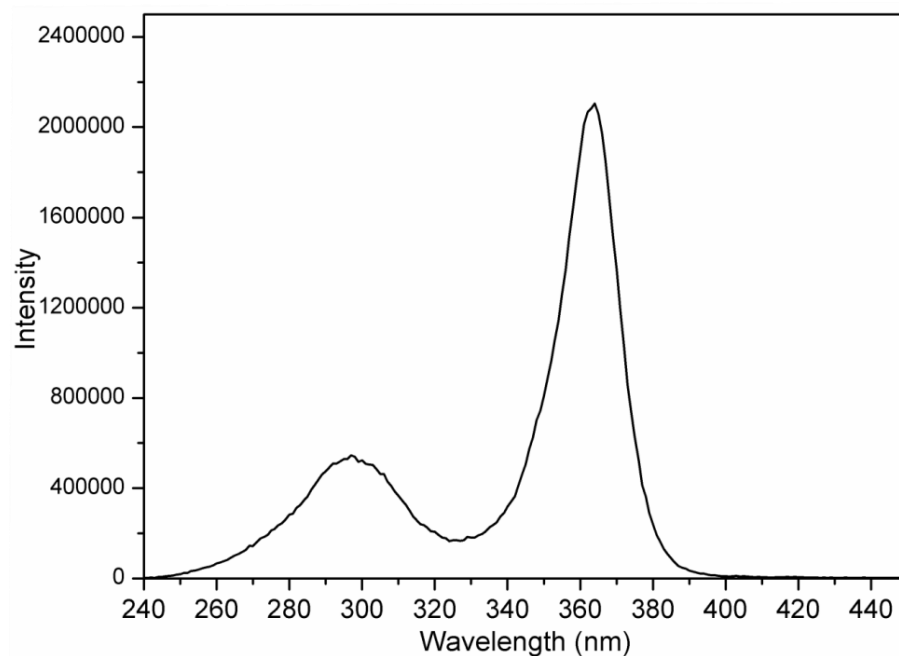


Figura 26: Espectro de excitação do $\text{K}[\text{Sm}(\text{BTFA})_4]$; máximo de excitação em $\lambda = 364 \text{ nm}$.

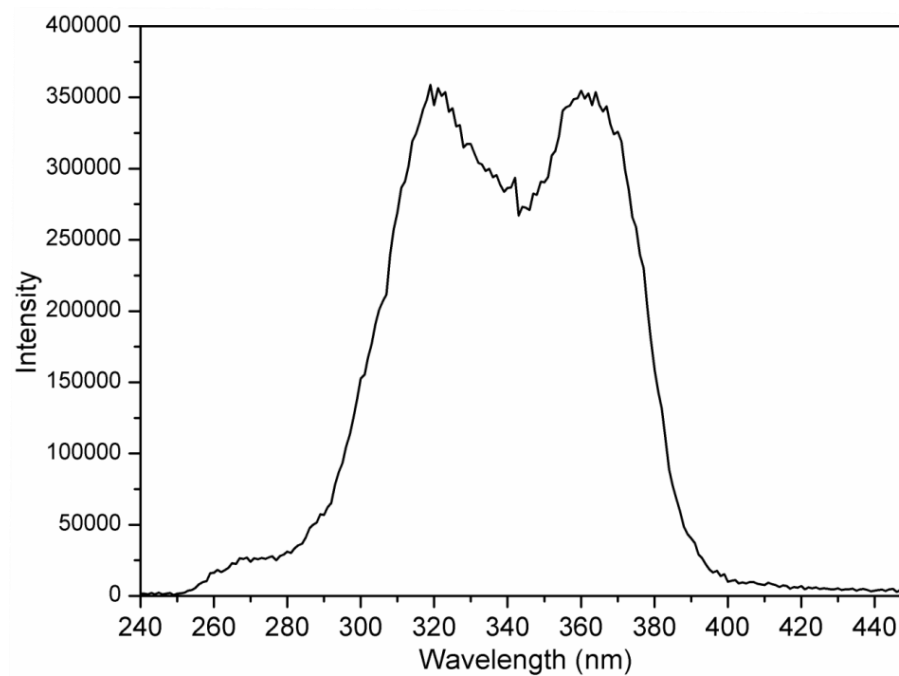


Figura 27: Espectro de excitação do $\text{K}[\text{Sm}(\text{NTA})_4]$; máximo de excitação em $\lambda = 360 \text{ nm}$.

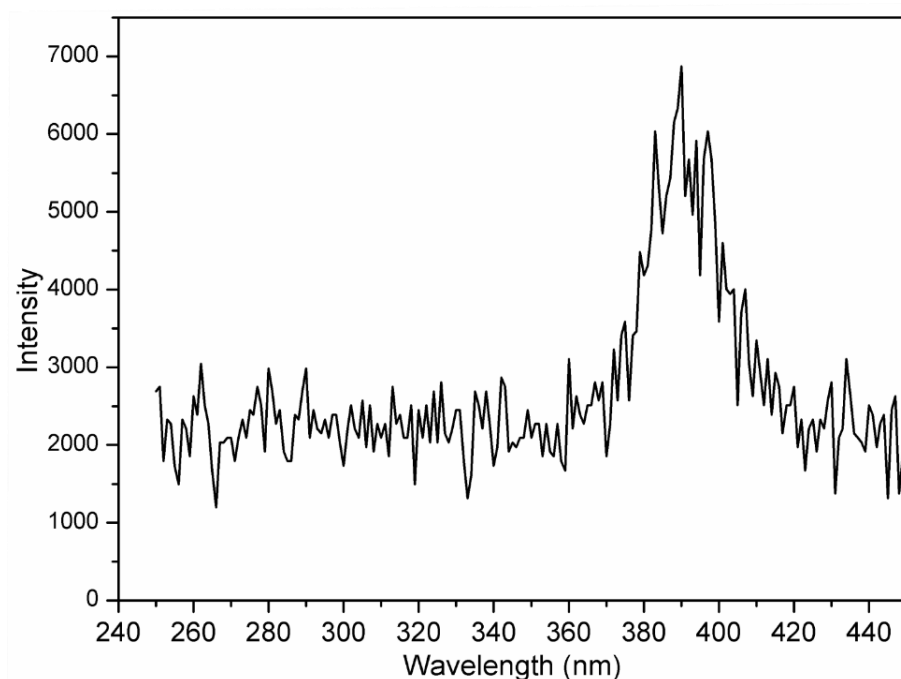


Figura 28: Espectro de excitação do $\text{K}[\text{Sm}(\text{DBM})_4]$; máximo de excitação em $\lambda=390$ nm. O espectro apresenta baixa relação sinal/ruído devido à sua baixa luminescência.

Espectros de Emissão

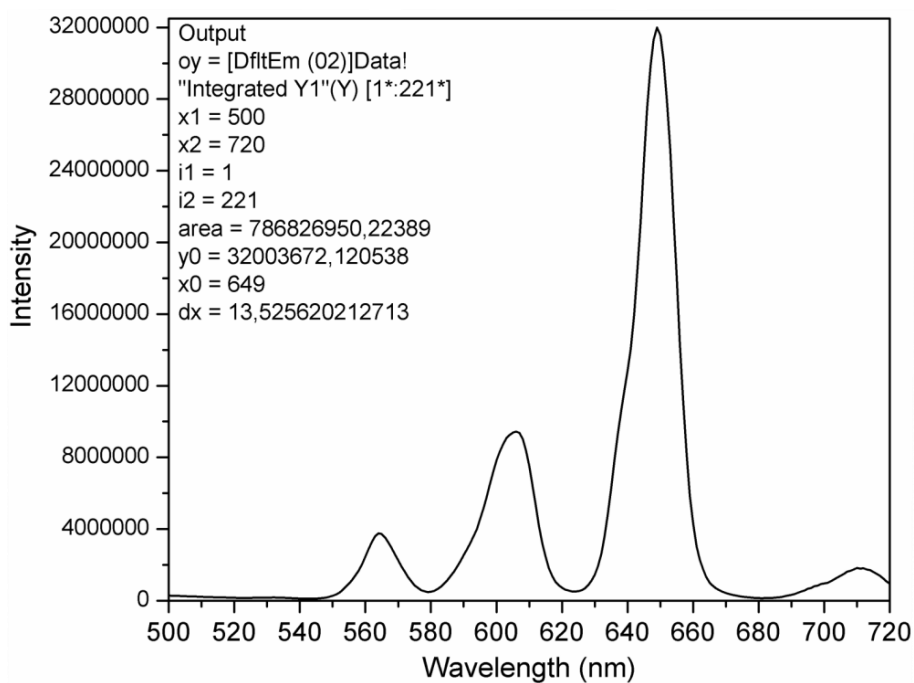


Figura 29: Espectro de emissão do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{NTA})(\text{TTA})]$; comprimento de onda de excitação em $\lambda=377$ nm; com absorvância $A = 0,19790$.

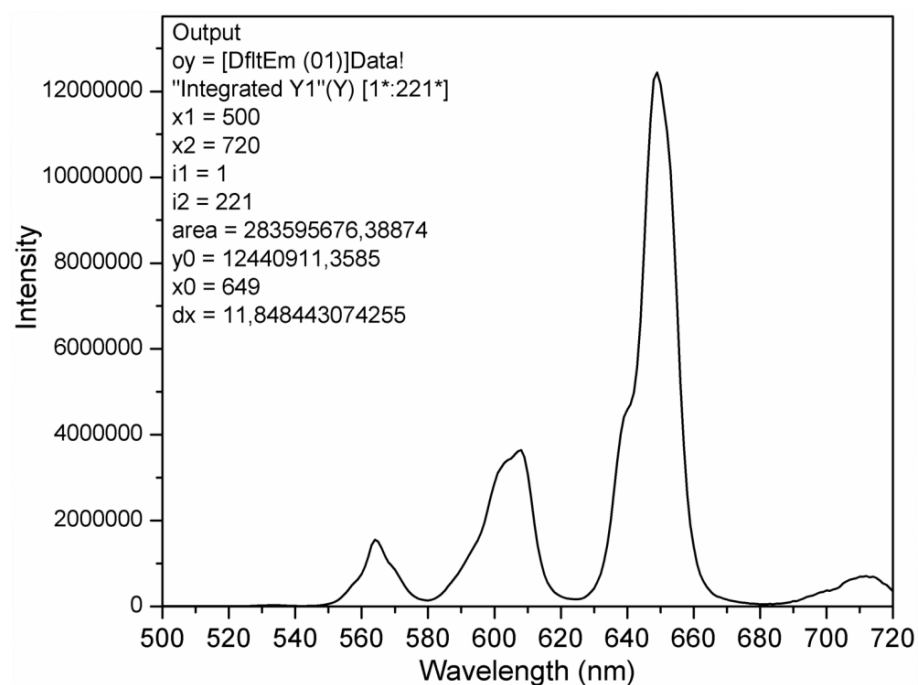


Figura 30: Espectro de emissão do complexo $K[Sm(TTA)_4]$; comprimento de onda de excitação em $\lambda=375$ nm; com absorvância $A = 0,18939$.

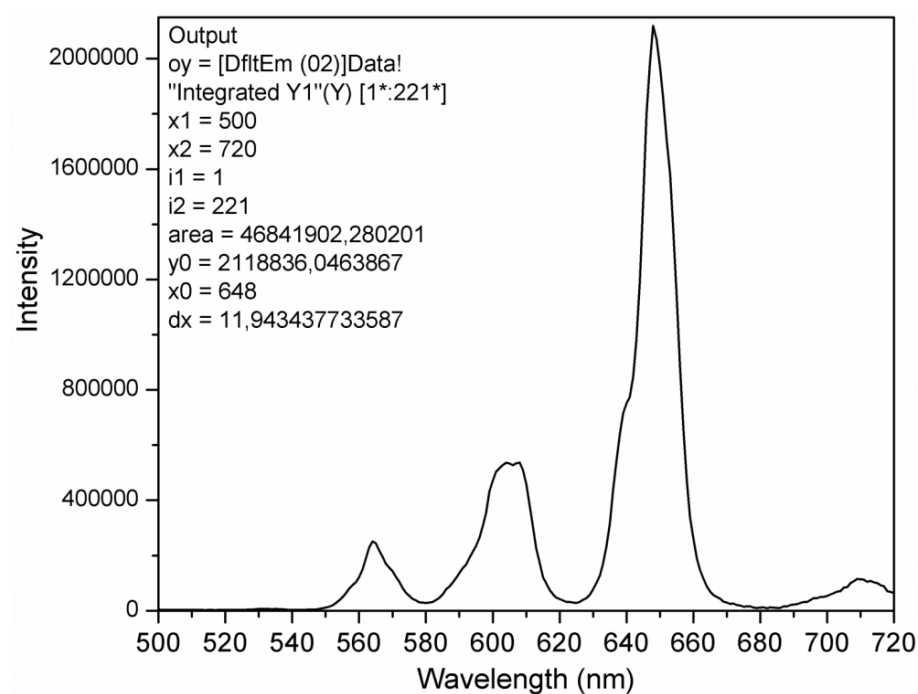


Figura 31: Espectro de emissão do complexo $K[Sm(BTFA)_4]$; comprimento de onda de excitação em $\lambda=364$ nm; com absorvância $A = 0,02807$

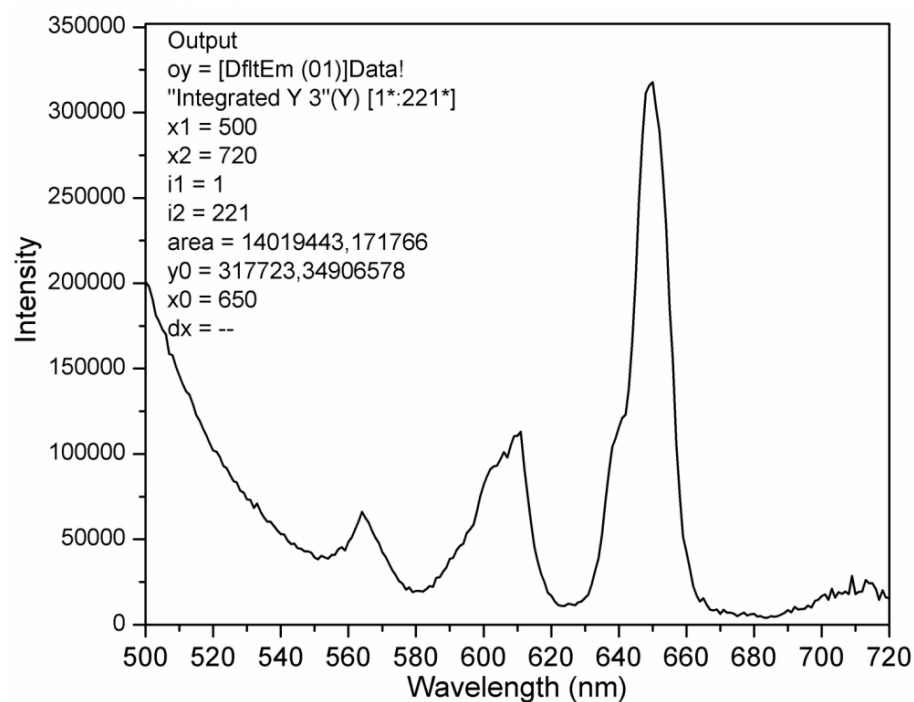


Figura 32: Espectro de emissão do complexo $K[Sm(NTA)_4]$; comprimento de onda de excitação em $\lambda=360$ nm, com absorvância $A = 0,15535$.

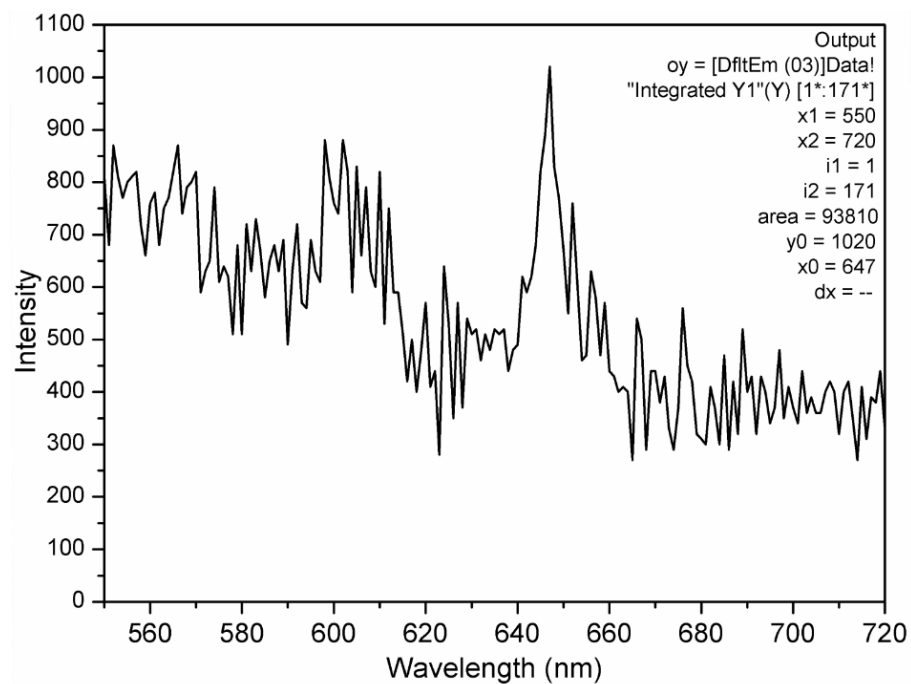


Figura 33: Espectro de emissão do complexo $K[Sm(DBM)_4]$; comprimento de onda de excitação em $\lambda=390$ nm, com absorvância $A = 0,002769$.

Curvas de tempo de vida

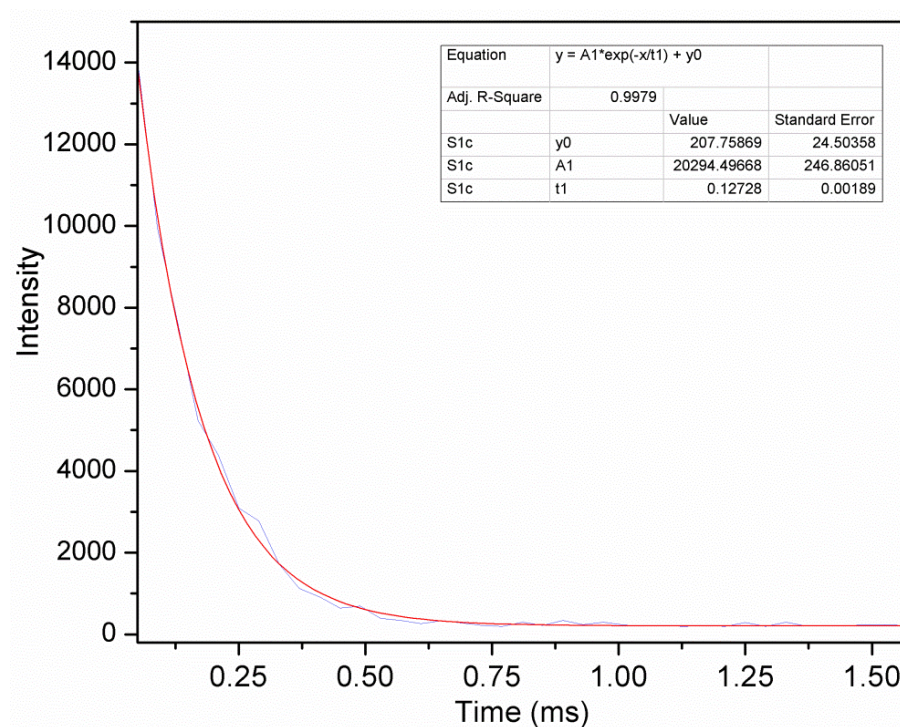


Figura 34: Espectro de tempo de vida do complexo K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)].

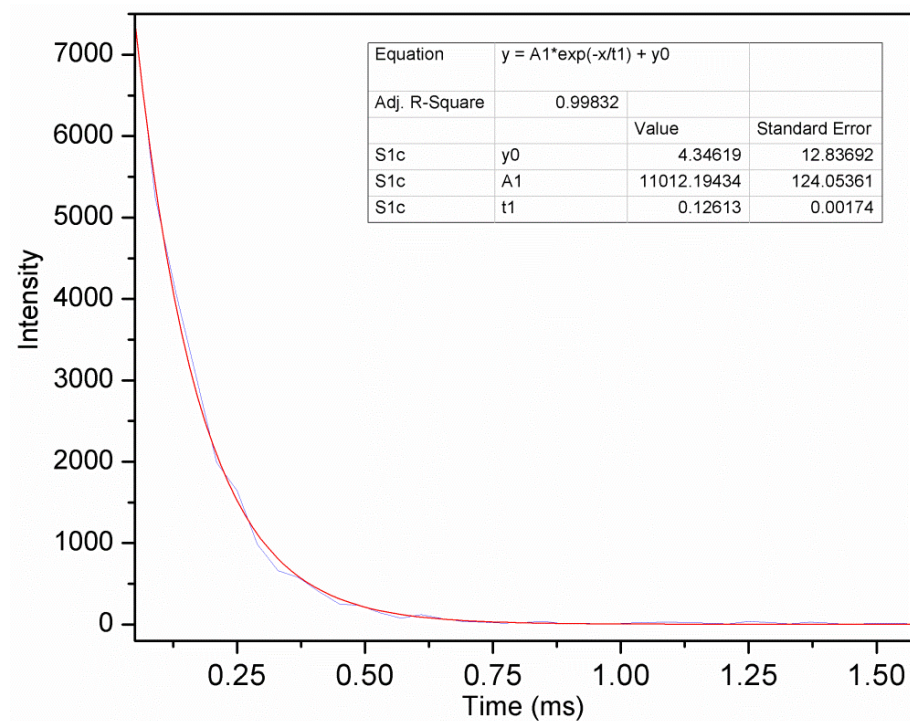


Figura 35: Espectro de tempo de vida do complexo K[Sm(TTA)4].

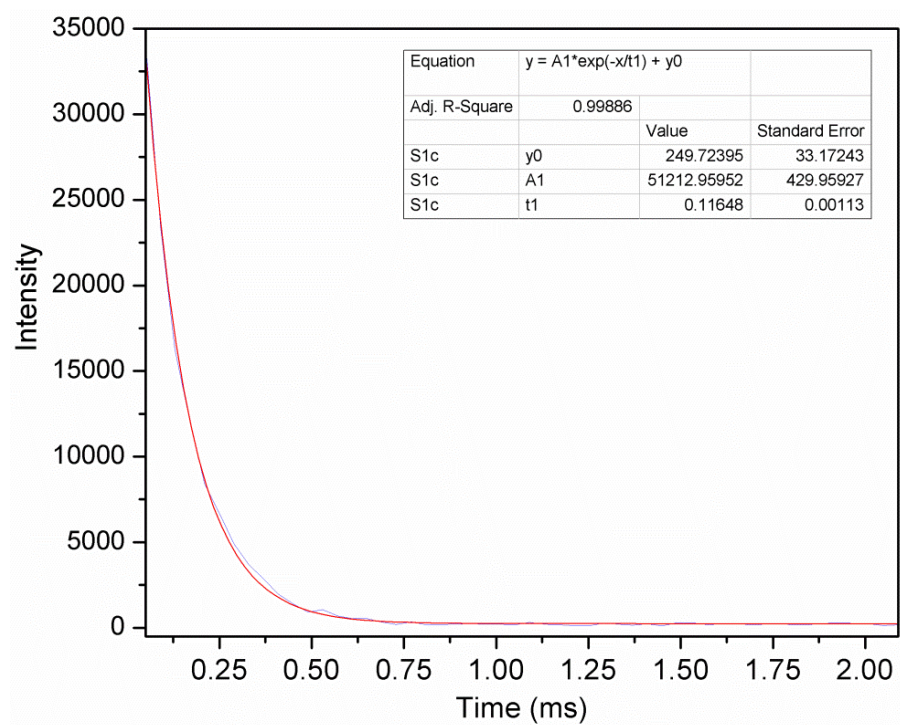


Figura 36: Espectro de tempo de vida do complexo $K[Sm(BTFA)_4]$.

Espectros de UV-Vis

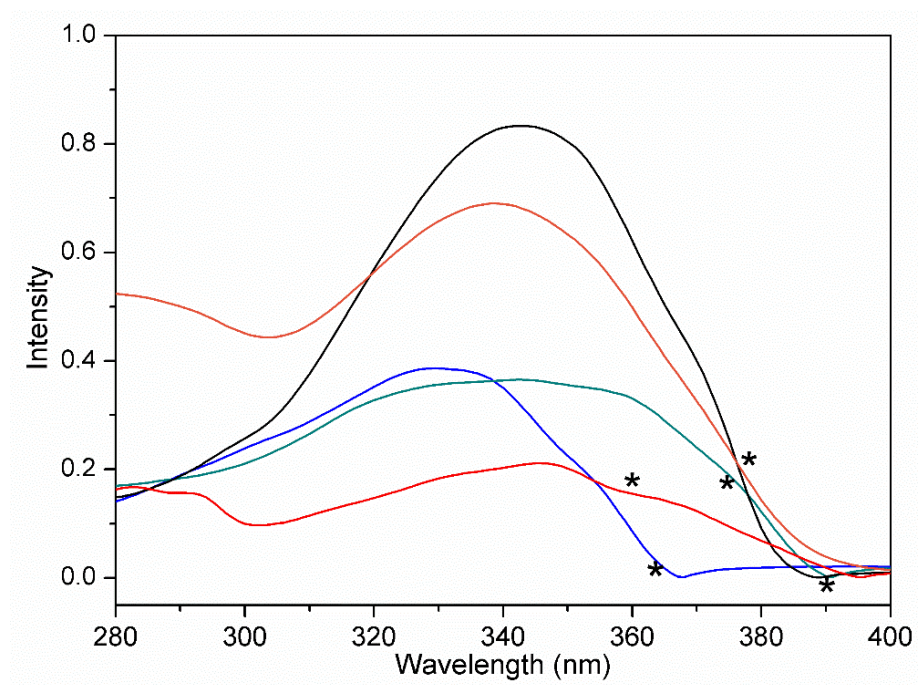


Figura 37: Espectros de absorção UV-Vis sobrepostos dos complexos: K[Sm(DBM)₄] (preto), K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)] (laranja), K[Sm(BTFA)₄] (azul), K[Sm(TTA)₄] (verde), and K[Sm(NTA)₄] (vermelho). Os asteriscos correspondem às frequências máximas dos respectivos espectros de excitação de cada complexo.

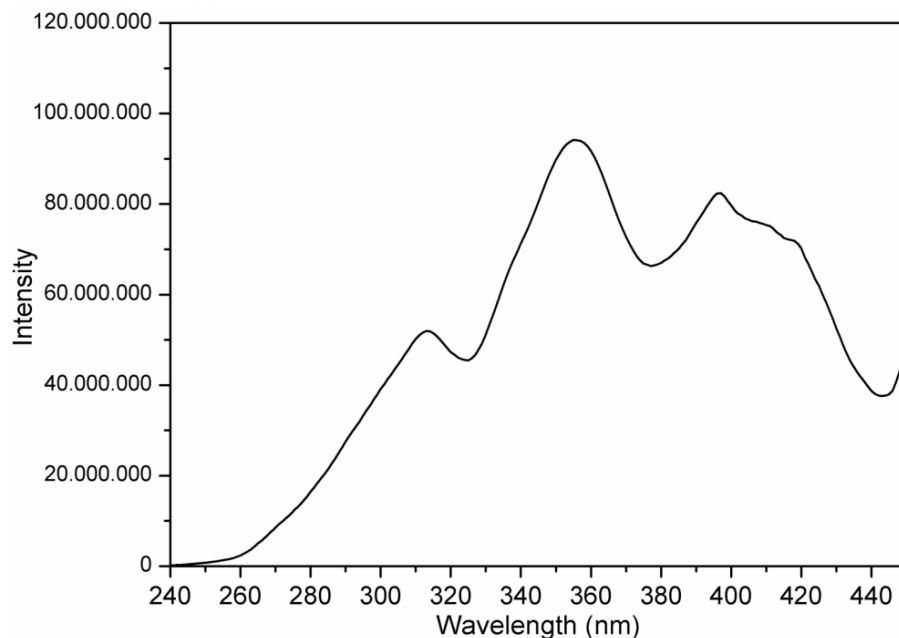


Figura 38: Replicata 1 do espectro de excitação do padrão rodamina B; com máximo de excitação em $\lambda = 355$ nm.

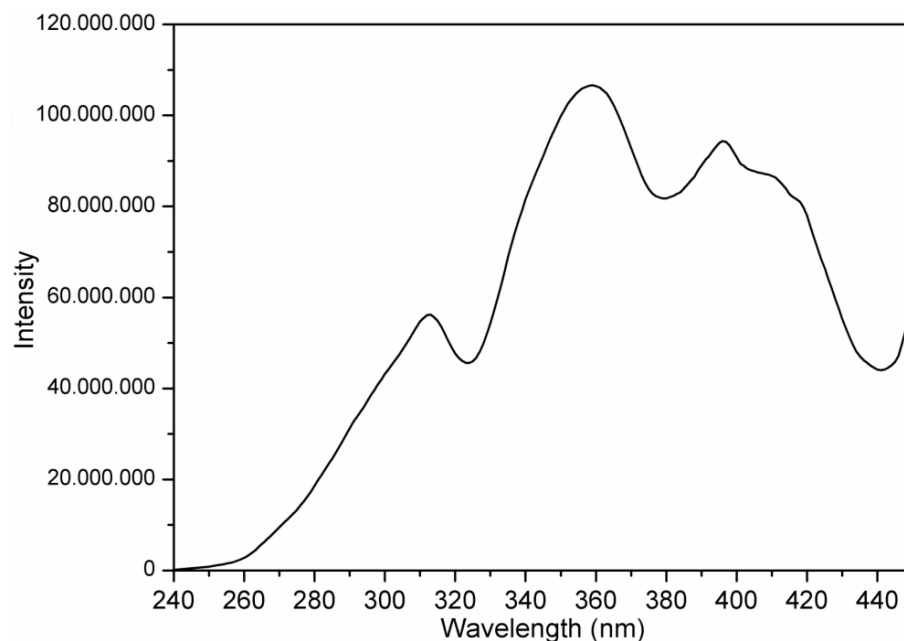


Figura 39: Replicata 2 do espectro de excitação do padrão rodamina B; com máximo de excitação em $\lambda = 355$ nm.

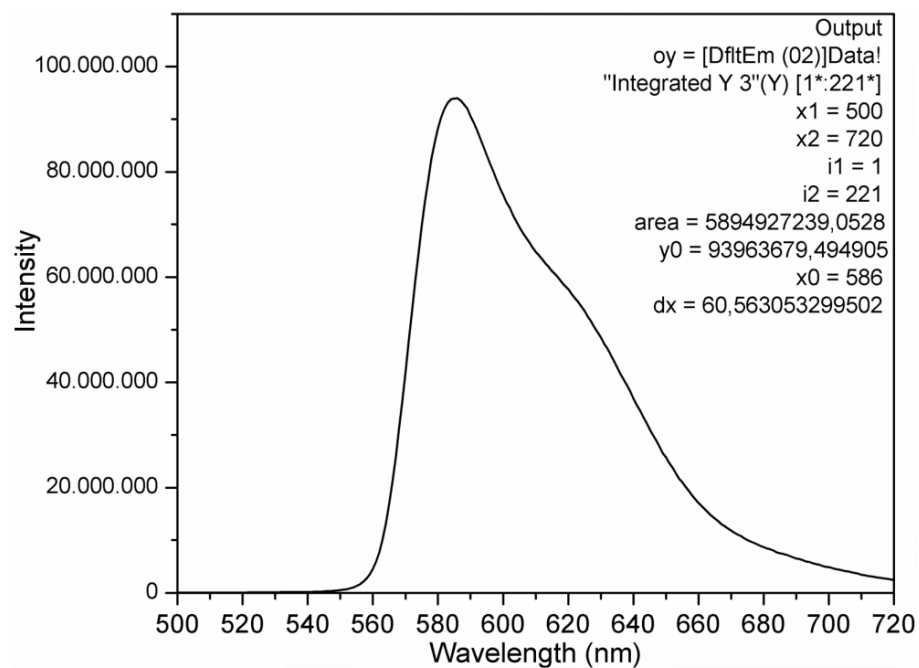


Figura 40: Replicata 1 do espectro de emissão do padrão rodamina B; Absorbância $A = 0,21011$.

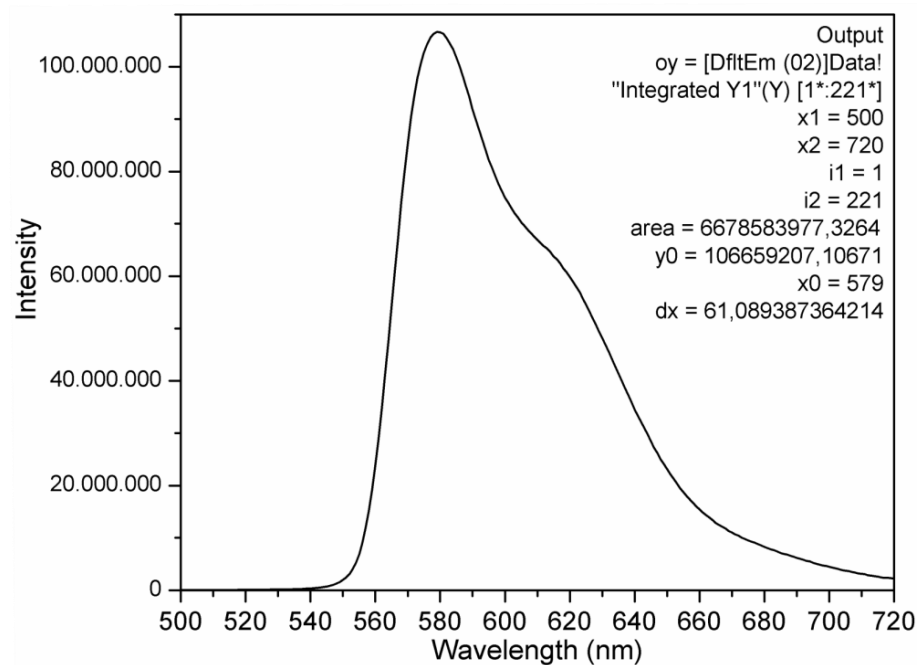


Figura 41: Replicata 1 do espectro de emissão do padrão rodamina B; Absorbância $A = 0,22674$.

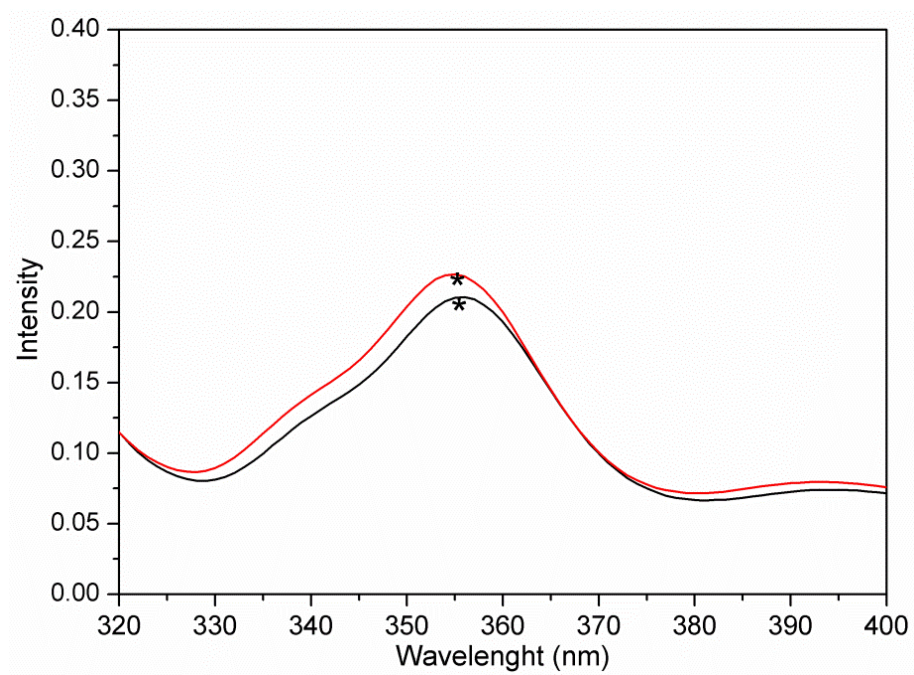


Figura 42: Espectro de absorção de ambas as replicatas do padrão rodamina B. Replicata 1 (preto) e replicata 2 (vermelho). Os asteriscos correspondem ao máximo do espectro de excitação.

Espectros de RMN ^1H

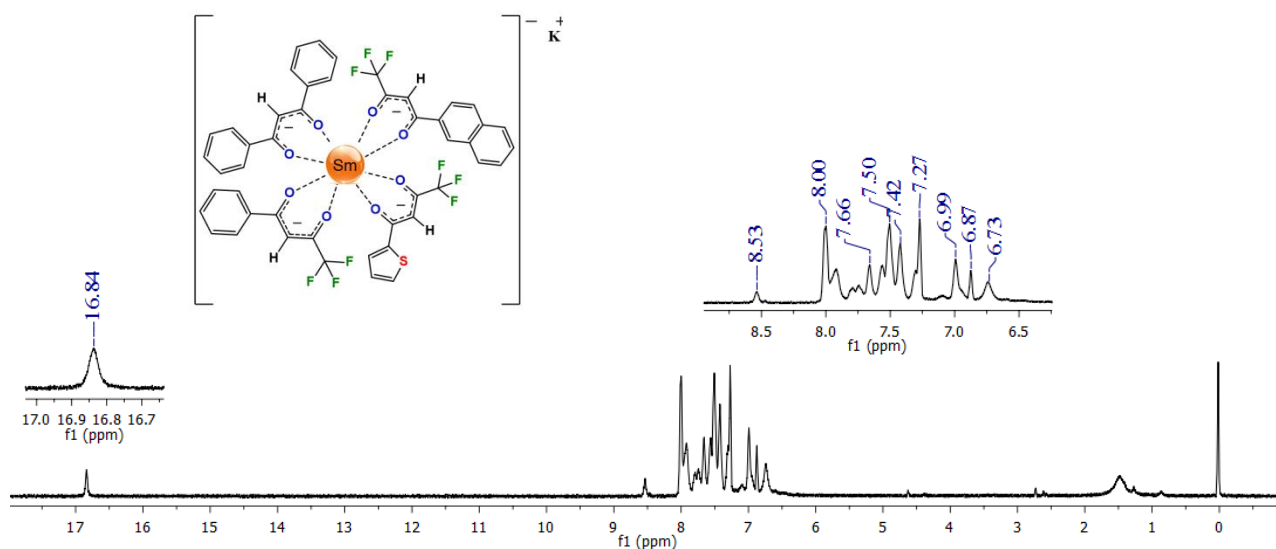


Figura 43: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{BTFA})(\text{DBM})(\text{NTA})(\text{TTA})]$ para a síntese assistida por micro-ondas. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3 , δ 7,27 (s, CH), δ 8,53-7,42 (m, Ar.), δ 6,99 (s, CH), δ 6,87 (s, CH), δ 6,73 (s, CH).

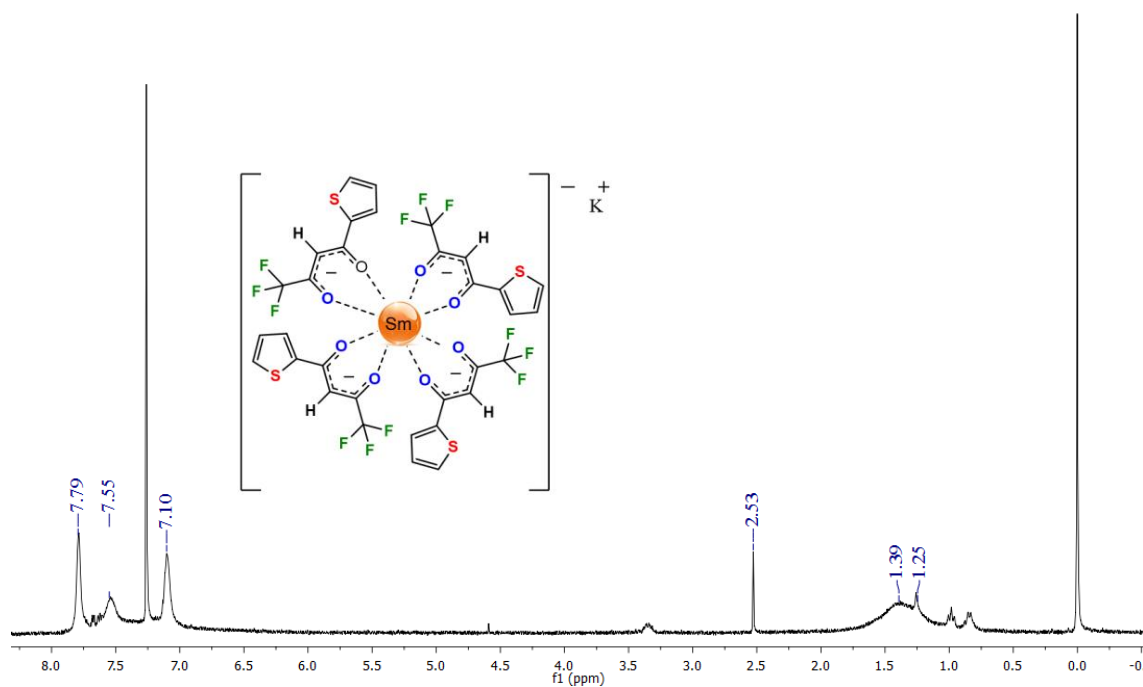


Figura 44: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{TTA})_4]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3 , δ 7,79-7,55 (m, Ar.), δ 7,10 (s, CH).

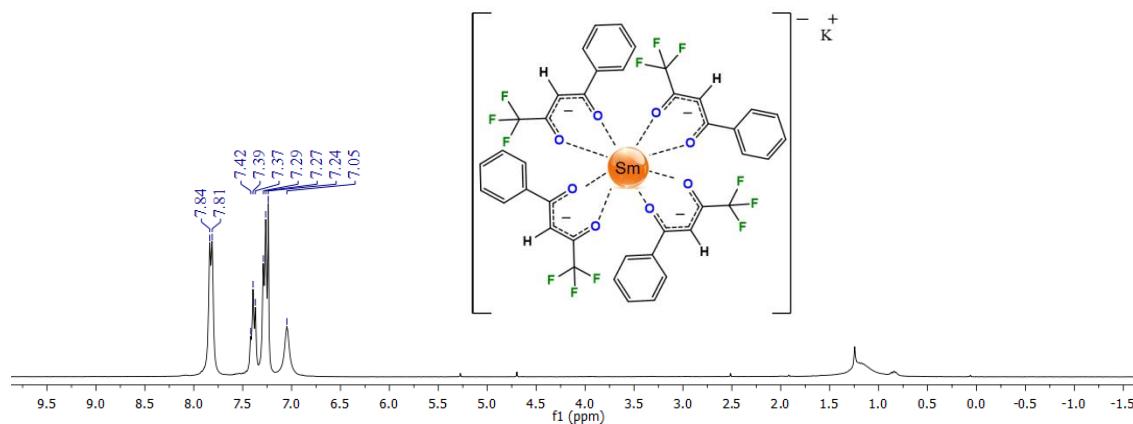


Figura 45: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{BTFA})_4]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3 , δ 7.84-7.24 (m, Ar.), δ 7.05 (s, CH).

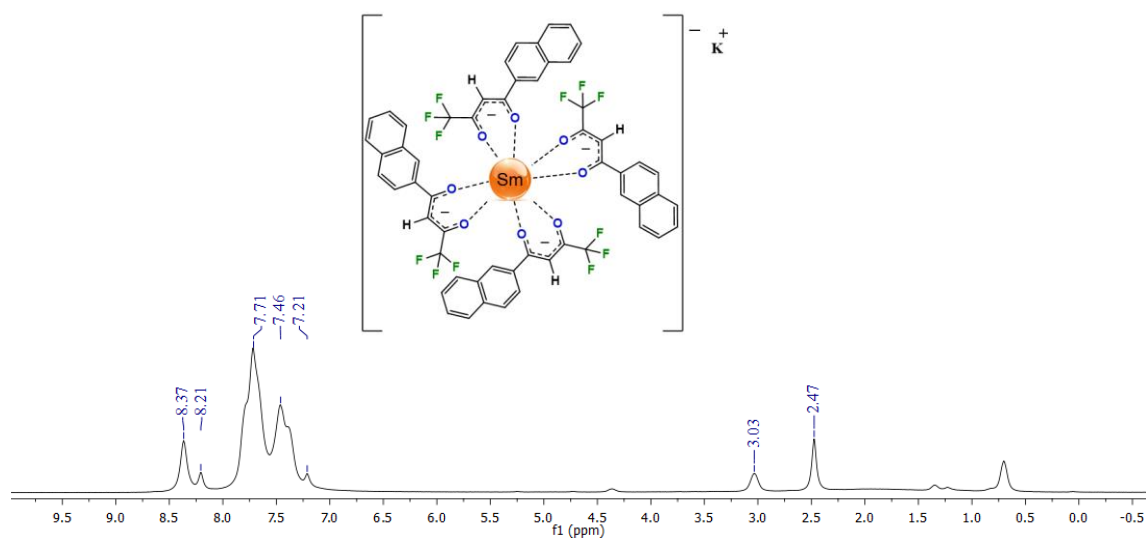


Figura 46: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{NTA})_4]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em CDCl_3 , δ 8.37-7.46 (m, Ar.), δ 8.21 (s, CH).

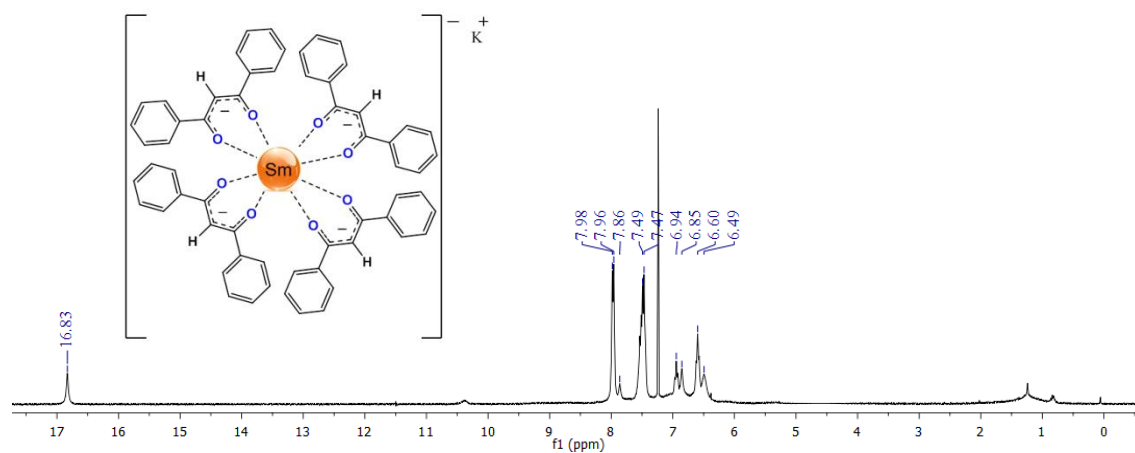


Figura 47: Espectro de RMN de 1H do complexo $K[Sm(DBM)_4]$. Adquirido em espectrômetro de 400 MHz em $CDCl_3$, δ 16.83 (s, CH), δ 7.98-6.49 (m, Ar.).

Espectros de Infravermelho

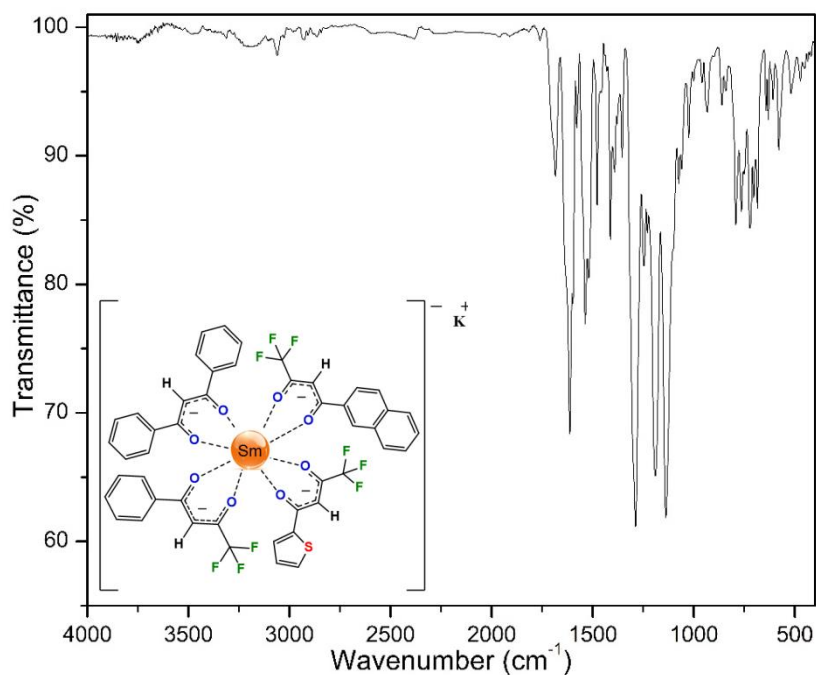


Figura 48: Espectro de infravermelho do complexo $K[Sm(BTFA)(DBM)(NTA)(TTA)]$. Adquirido com pastilha de KBr; $\nu = C-H$ 3027 cm^{-1} , $\nu = C=O$ 1634 cm^{-1} , $\nu = C=O$ 1612 cm^{-1} , $\nu = C=O$ 1596 cm^{-1} , $\nu = C-F$ 1196 cm^{-1} , $\nu = C-F$ 1176 cm^{-1} .

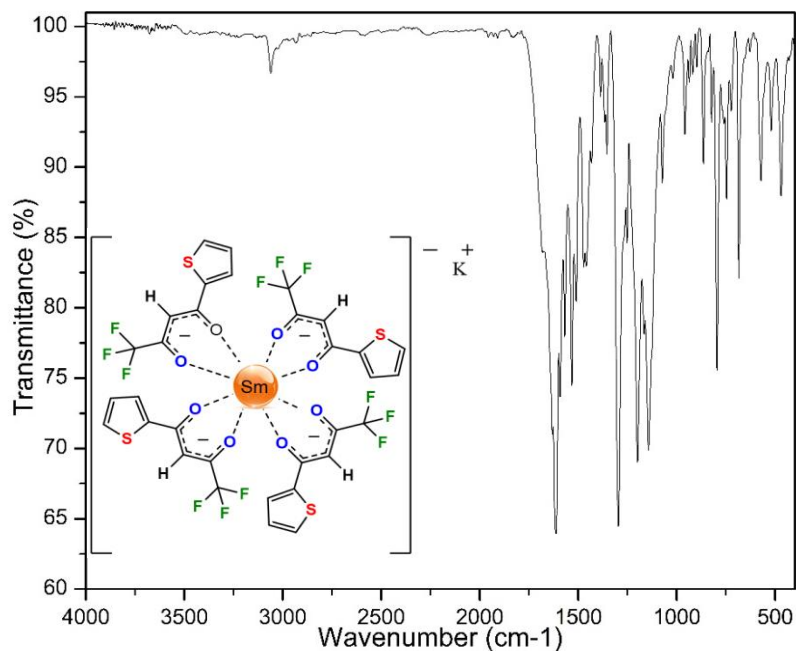


Figura 49: Espectro de infravermelho do complexo $K[Sm(TTA)_4]$. Adquirido com pastilha de KBr; $\nu = C-H$ 3060 cm^{-1} , $\nu = C=O$ 1618 cm^{-1} , $\nu = C-F$ 1143 cm^{-1} .

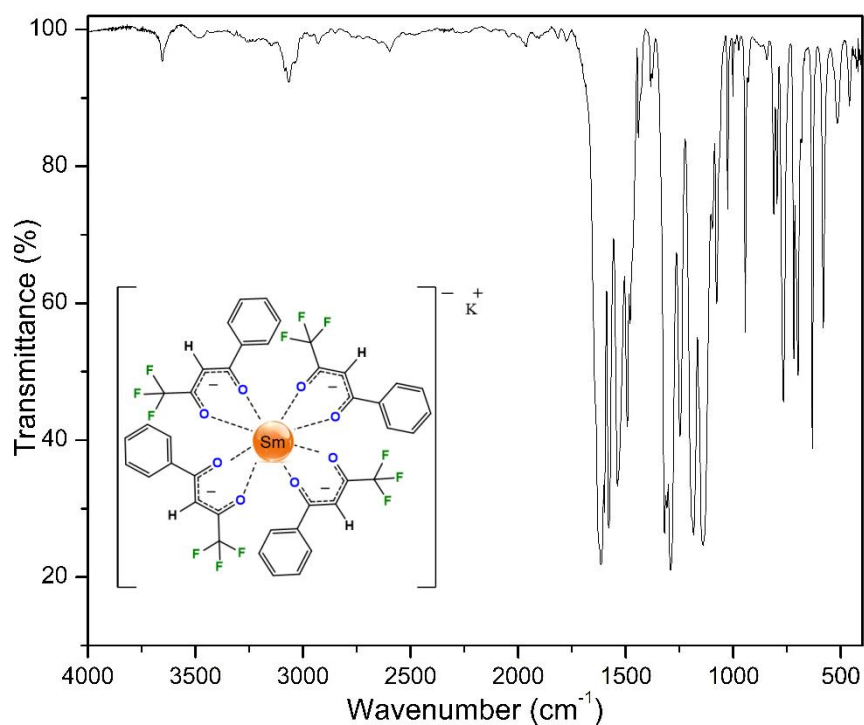


Figura 50: Espectro de infravermelho do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{BTFA})_4]$. Adquirido com pastilha de KBr; $\nu=\text{C}-\text{H}$ 3054 cm^{-1} , $\nu=\text{C}=\text{O}$ 1612 cm^{-1} , $\nu=\text{C}-\text{F}$ 1141 cm^{-1} .

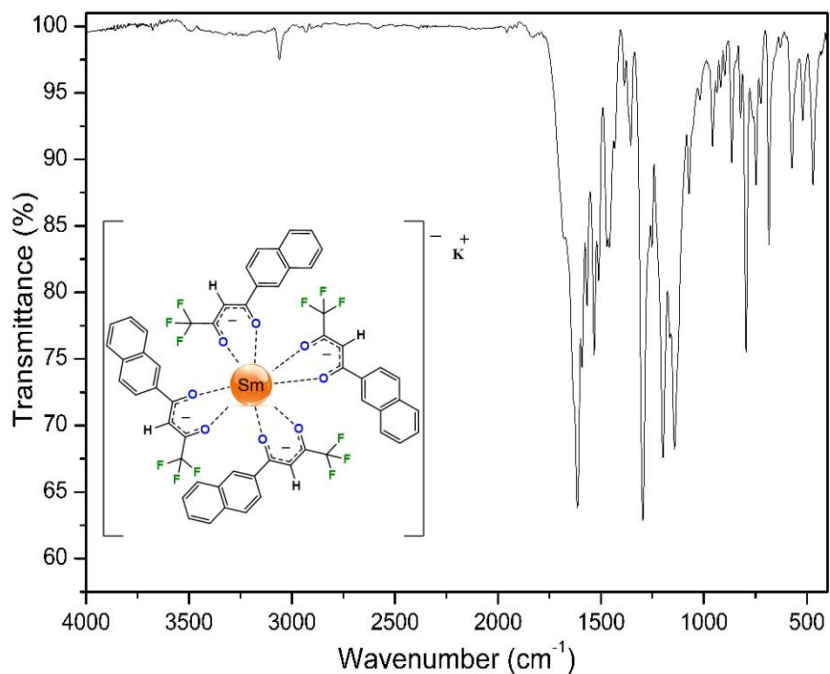


Figura 51: Espectro de infravermelho do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{NTA})_4]$. Adquirido com pastilha de KBr; $\nu=\text{O}-\text{H}$ 3609-3363 cm^{-1} , $\nu=\text{C}-\text{H}$ 3093 cm^{-1} , $\nu=\text{C}=\text{O}$ 1606 cm^{-1} , $\nu=\text{C}-\text{F}$ 1134 cm^{-1} .

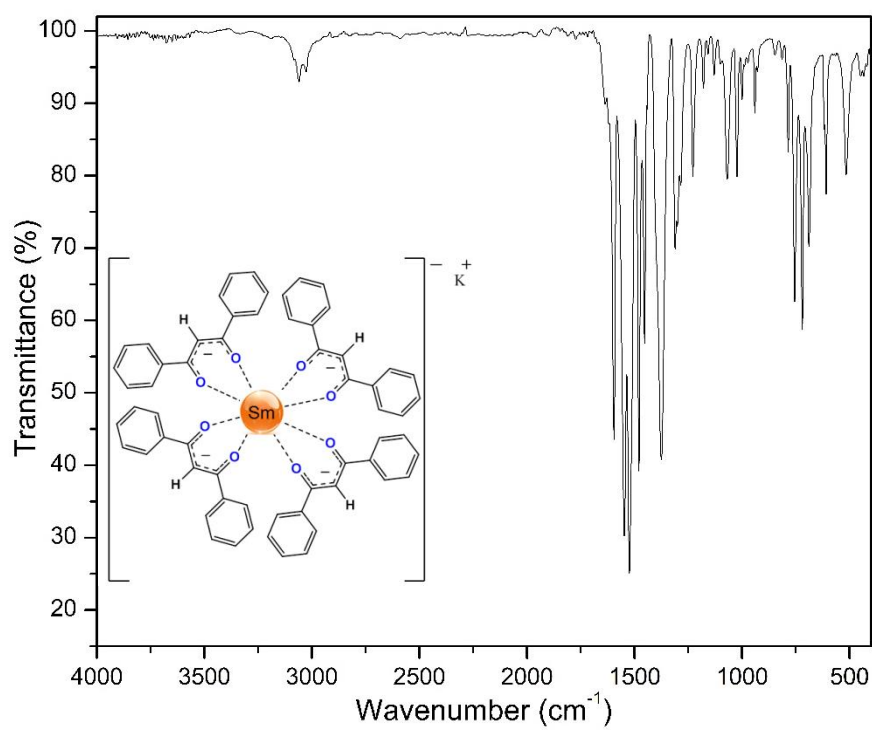


Figura 52: Espectro de infravermelho do complexo $\text{K}[\text{Sm}(\text{DBM})_4]$. Adquirido com pastilha de KBr; $\nu=\text{C}-\text{H}$ 3065-3013 cm^{-1} , $\nu=\text{C}=\text{O}$ 1617 cm^{-1}

Apendice B - Dados de caracterização

Espectros de excitação

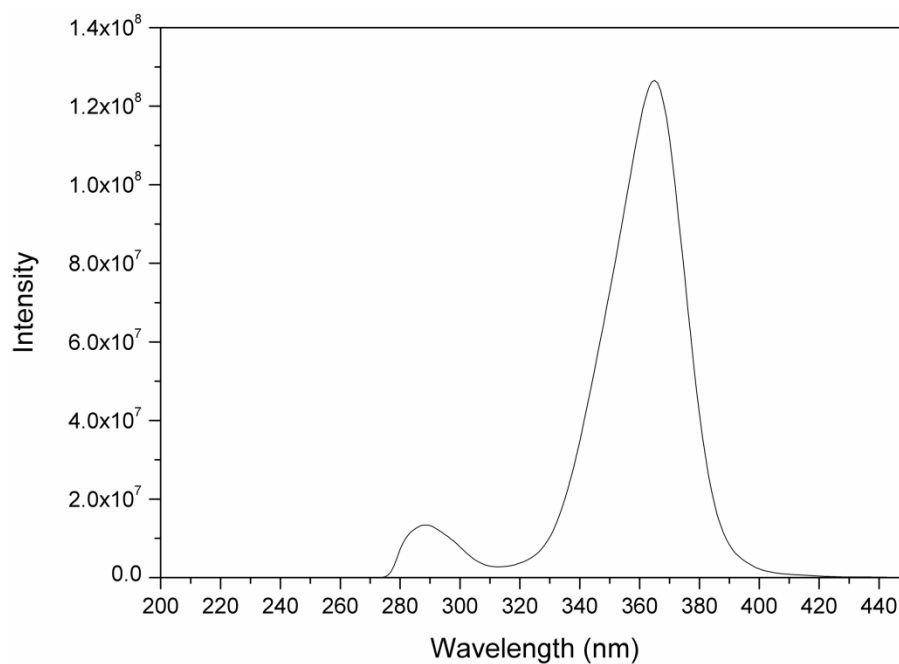


Figura 53: Espectro de excitação do complexo [MBIm][Eu(BTFA)₄], em benzeno; com máximo de excitação em $\lambda = 365$ nm.

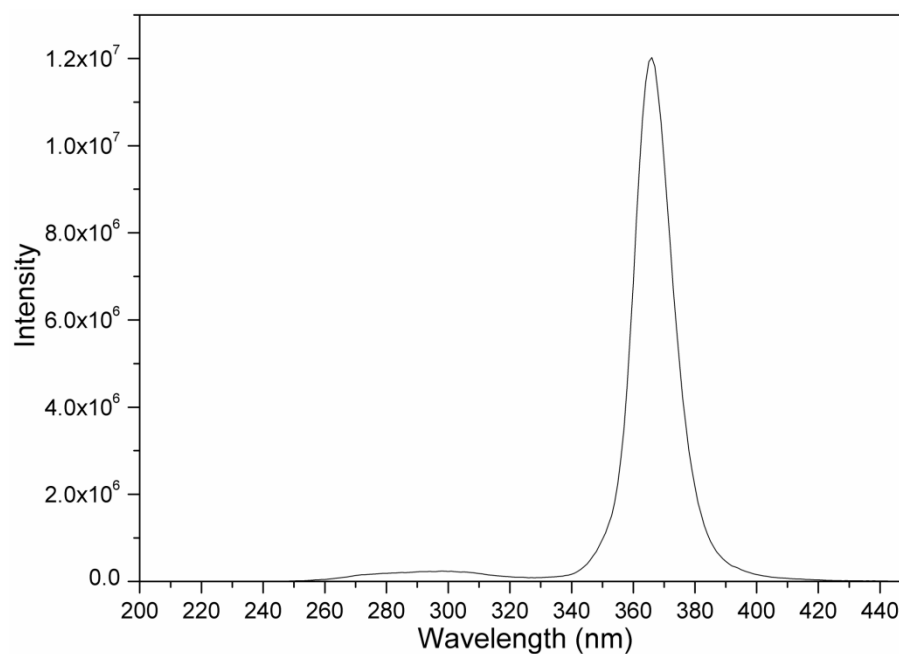


Figura 54: Espectro de excitação do complexo [MBIm][Eu(BTFA)₄], em clorofórmio; com máximo de excitação em $\lambda = 366$ nm.

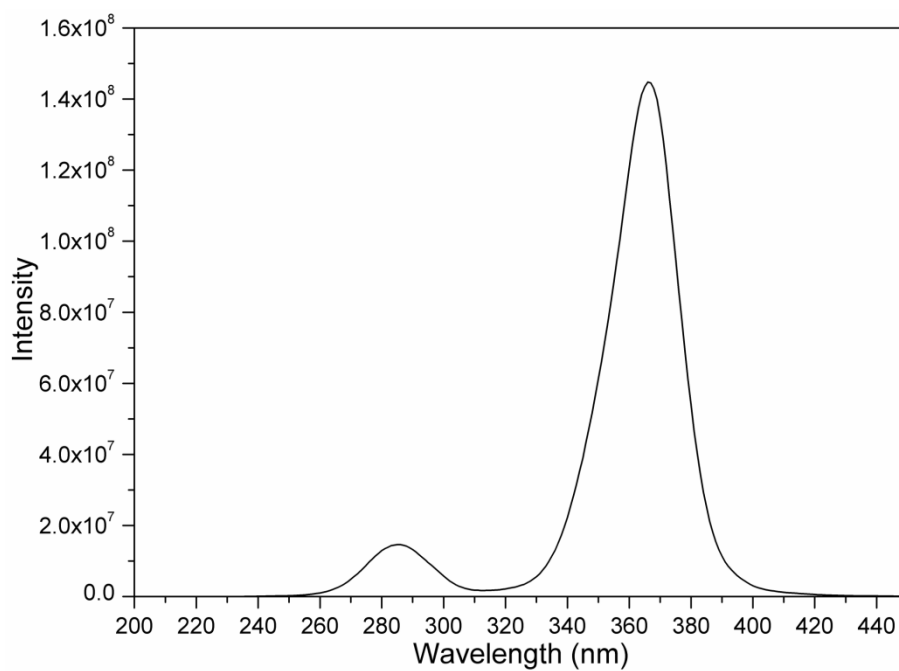


Figura 55: Espectro de excitação do complexo [MBIm][Eu(BTFA)₄], em diclorometano; com máximo de excitação em $\lambda = 366$ nm.

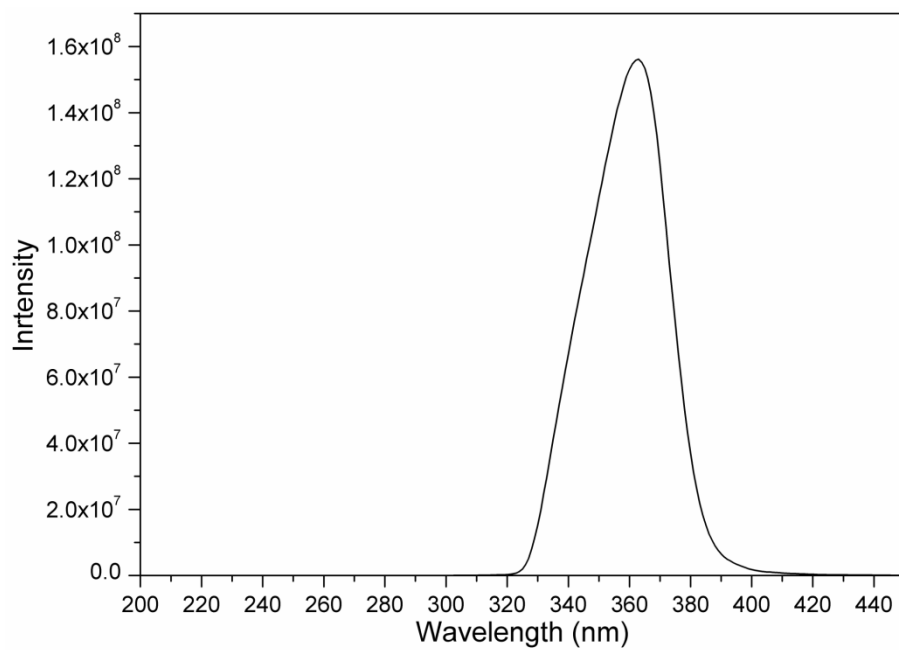


Figura 56: Espectro de excitação do complexo [MBIm][Eu(BTFA)₄], em acetona ; com máximo de excitação em $\lambda = 363$ nm.

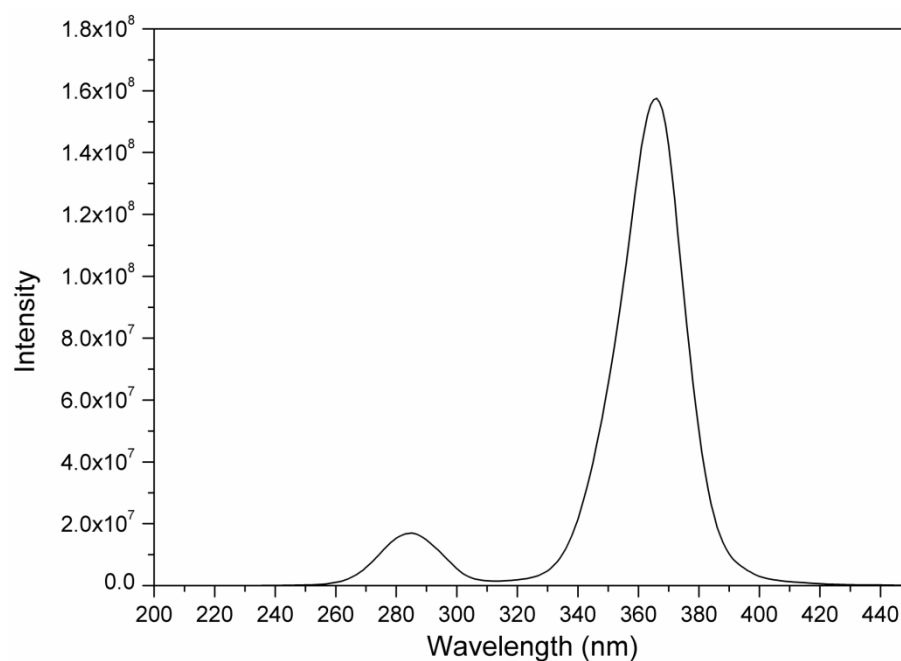


Figura 57: Espectro de excitação do complexo [MBIm][Eu(BTFA)₄], em acetonitrila; com máximo de excitação em $\lambda = 366$ nm.

Espectros de emissão

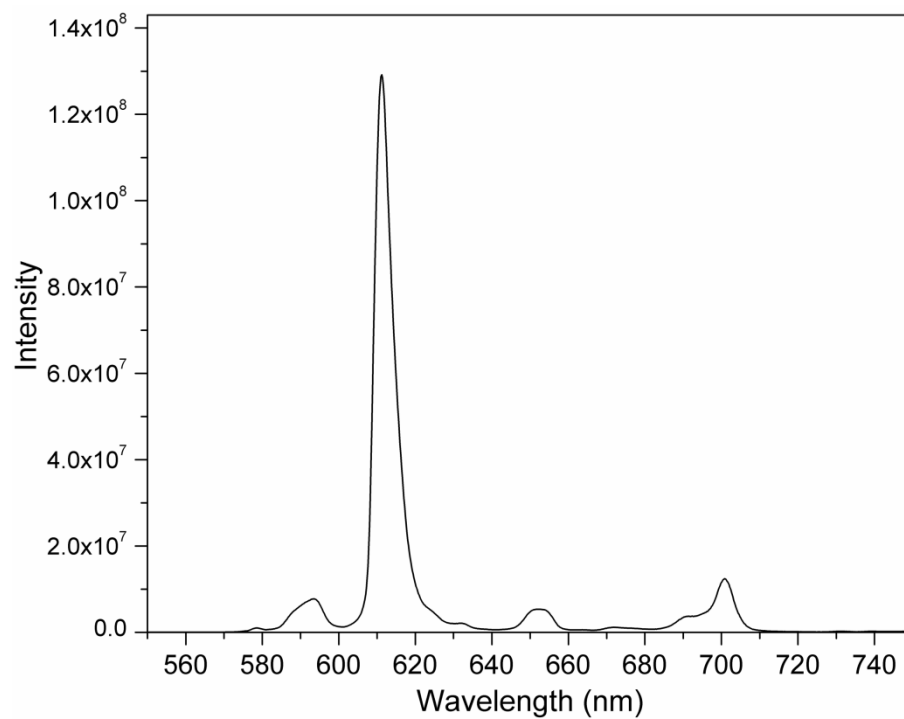


Figura 58: Espectro de emissão do complexo [MBIm][Eu(BTFA)₄], em benzeno; com máximo de emissão em $\lambda = 611$ nm.

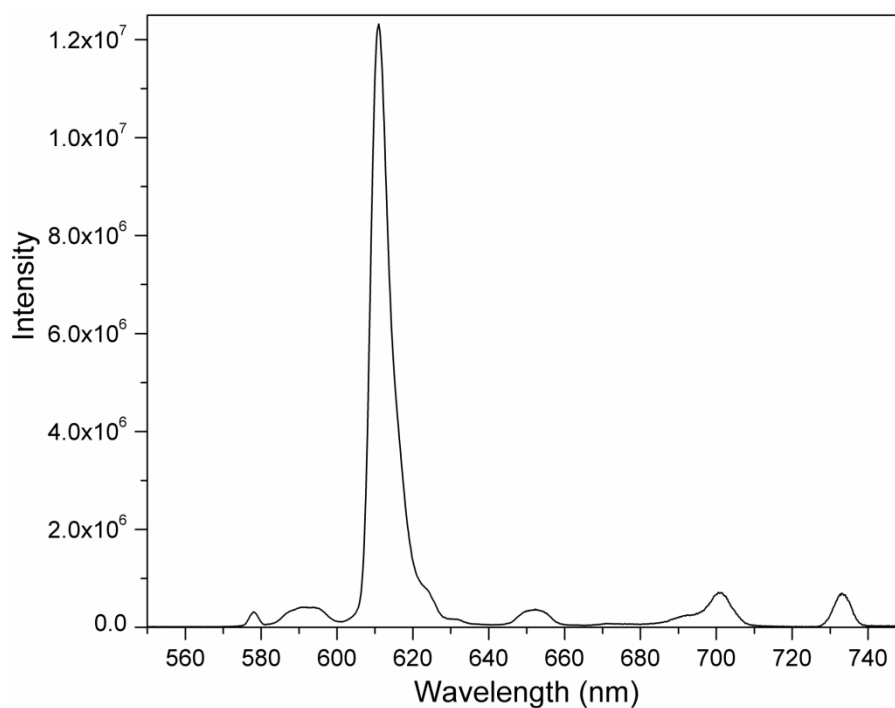


Figura 59: Espectro de emissão do complexo [MBIm][Eu(BTFA)₄], em clorofórmio; com máximo de emissão em $\lambda = 611$ nm.

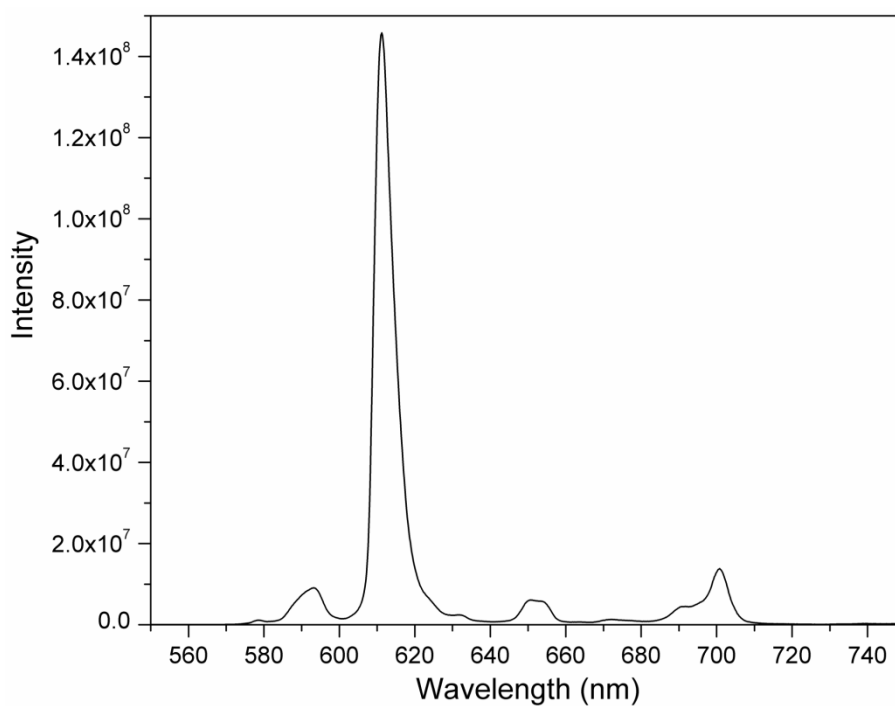


Figura 60: Espectro de emissão do complexo [MBIm][Eu(BTFA)₄], em diclorometano; com máximo de emissão em $\lambda = 611$ nm.

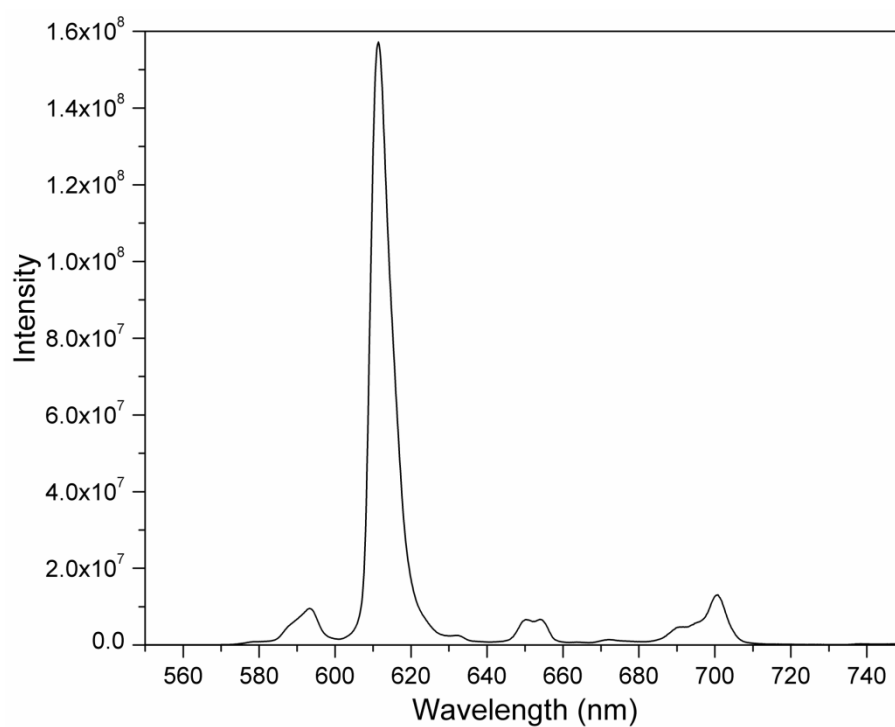


Figura 61: Espectro de emissão do complexo [MBIm][Eu(BTFA)₄], em acetona; com máximo de emissão em $\lambda=611$ nm.

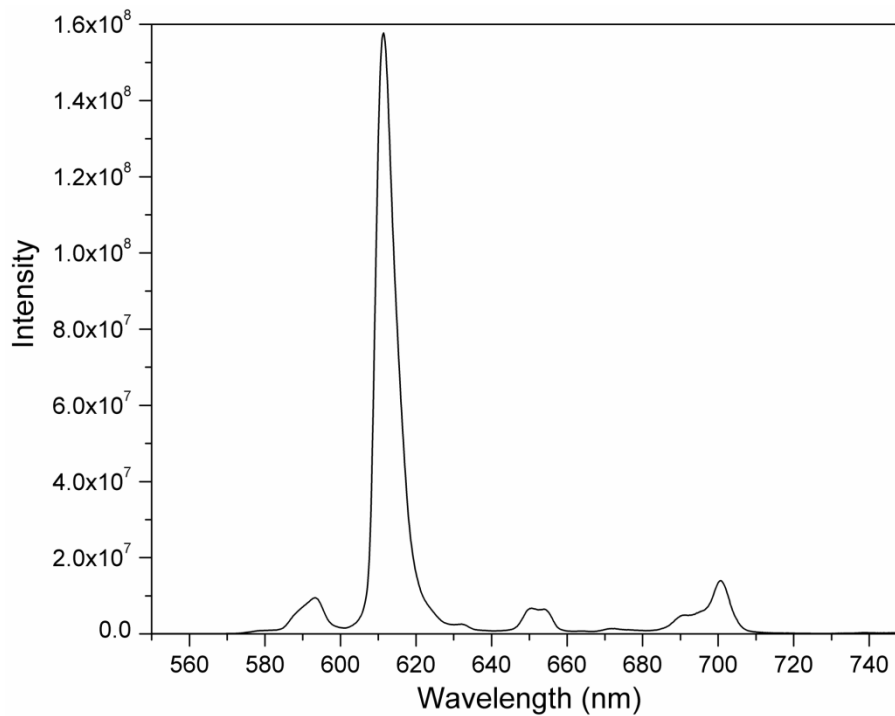


Figura 62: Espectro de emissão do complexo [MBIm][Eu(BTFA)₄], em acetonitrila; com máximo de emissão em $\lambda=611$ nm.

Curvas de tempo de vida

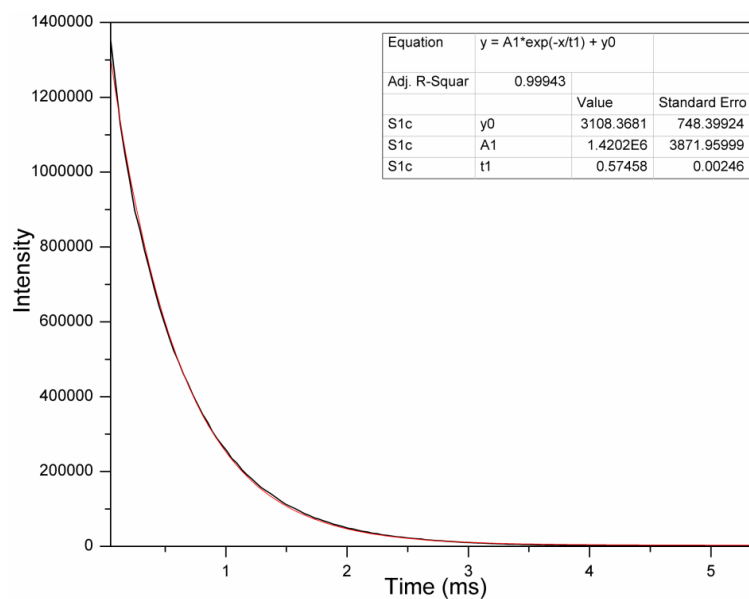


Figura 63: Espectro de tempo de vida do complexo [MBIm][Eu(BTFA)₄], em benzeno, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 365$ nm e $\lambda = 611$ nm, respectivamente.

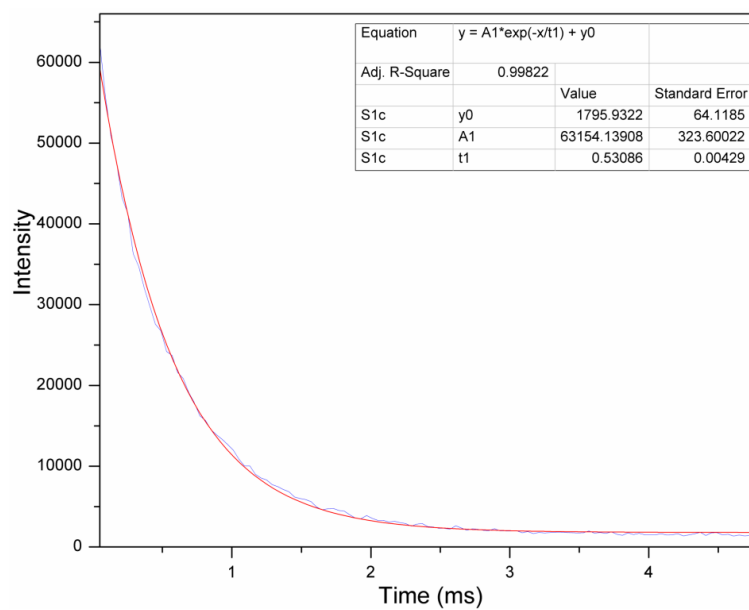


Figura 64: Espectro de tempo de vida do complexo [MBIm][Eu(BTFA)₄], em clorofórmio, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 366$ nm e $\lambda = 611$ nm, respectivamente

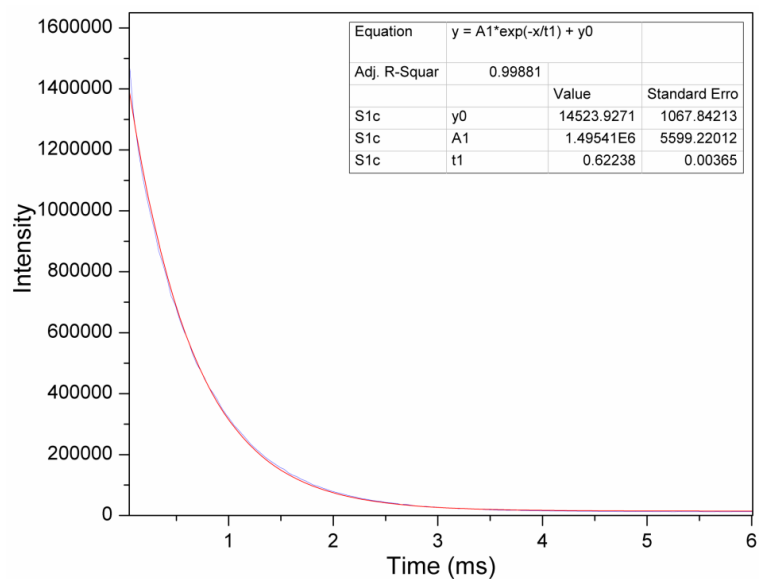


Figura 65: Espectro de tempo de vida do complexo [MBIm][Eu(BTFA)₄], em diclorometano, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 366$ nm e $\lambda = 611$ nm, respectivamente.

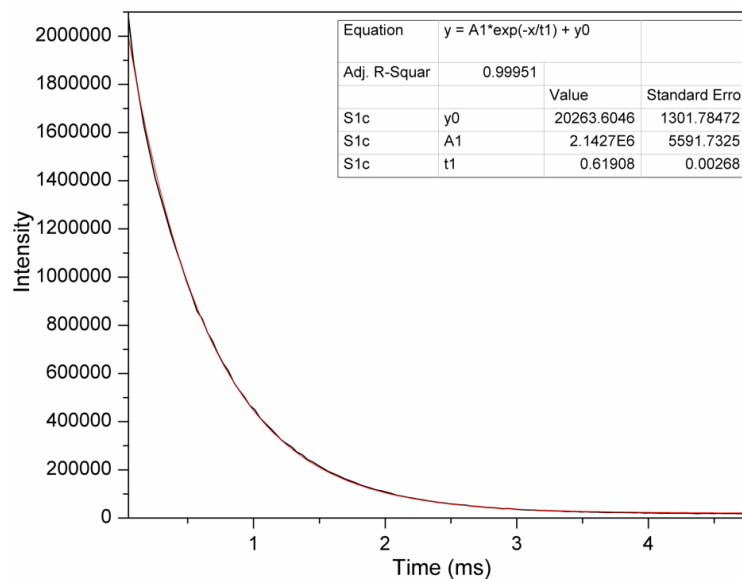


Figura 66: Espectro de tempo de vida do complexo [MBIm][Eu(BTFA)₄], em acetona, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 363$ nm e $\lambda = 611$ nm, respectivamente.

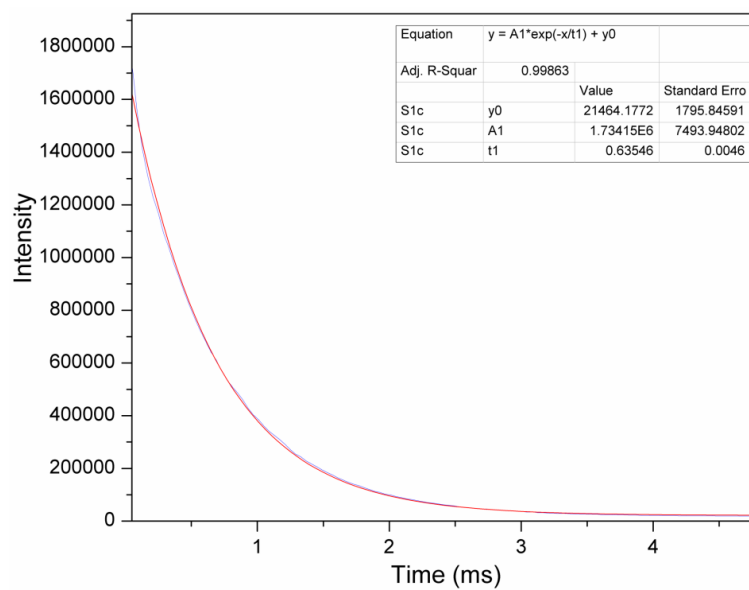
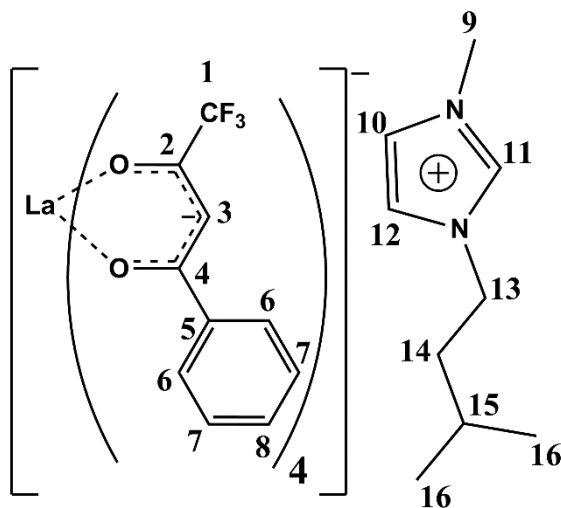


Figura 67: Espectro de tempo de vida do complexo [MBIm][Eu(BTFA)₄], em acetonitrila, com máximo de excitação e emissão em $\lambda = 366$ nm e $\lambda = 611$ nm, respectivamente.

Espectros 1D e 2D de RMN

Tabela 12: Valores experimentais de deslocamento químico (δ ppm) obtidos para ^1H e ^{13}C em diferentes solventes, para os ligantes BTFA e contraíon [MBIm], 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



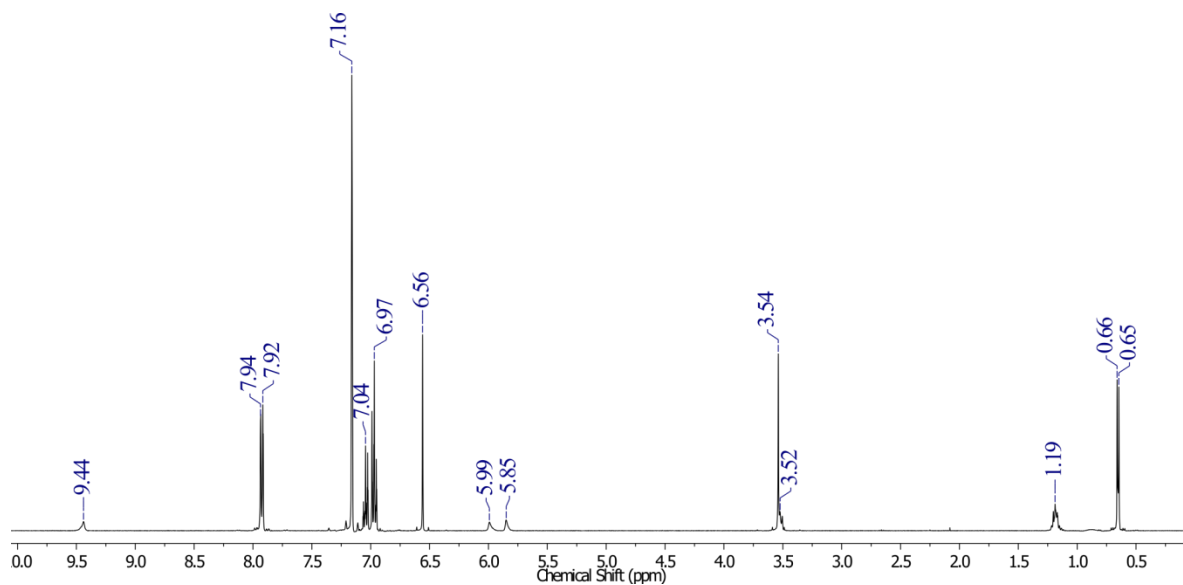


Figura 68: Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (benzeno- d_6 , 400 MHz).

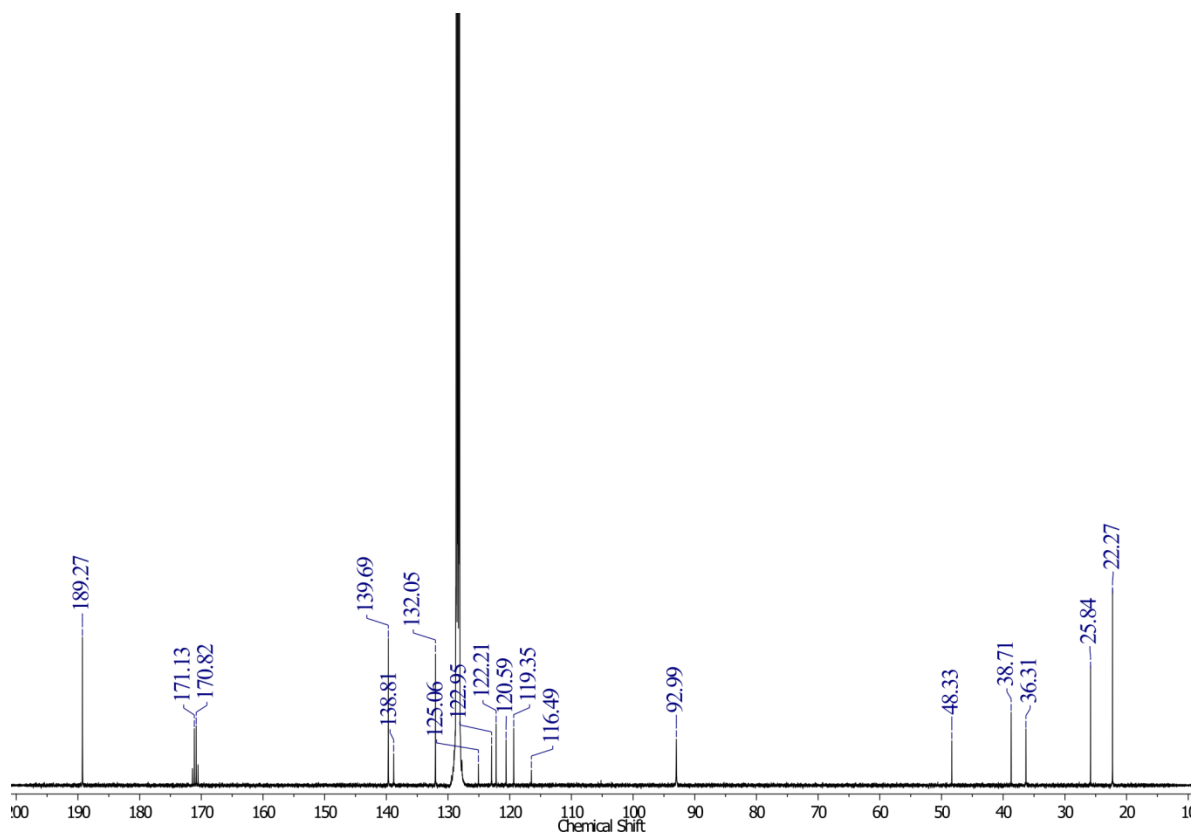


Figura 69: Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (benzeno- d_6 , 400 MHz).

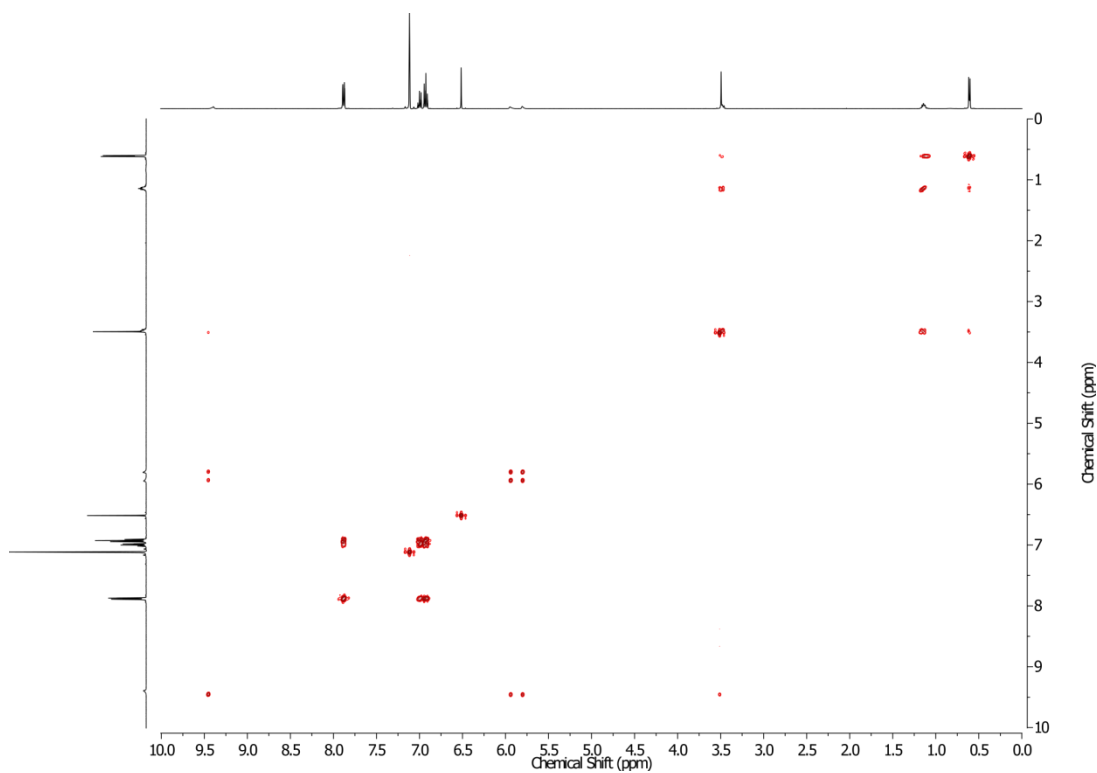


Figura 70: Espectro 2D de COSY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (benzeno- d_6 , 400 MHz).

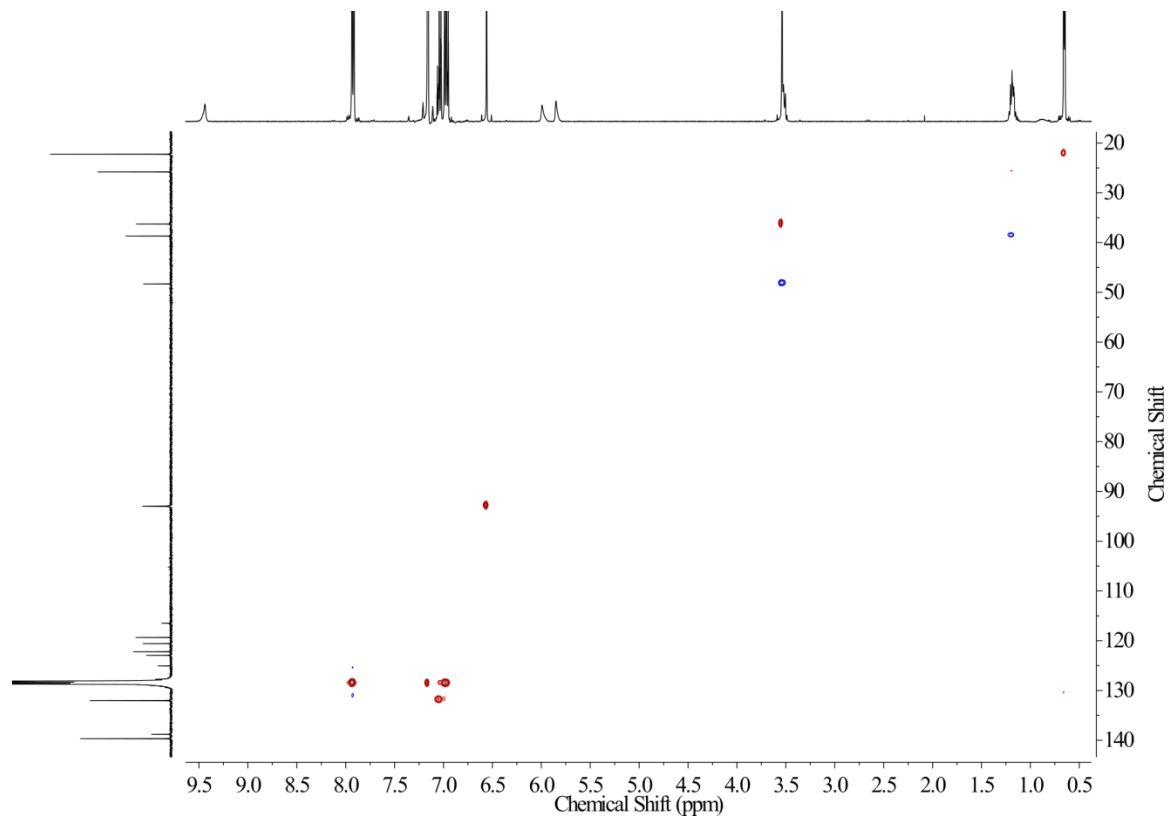


Figura 71: Espectro 2D de HSQC ^1H – ^{13}C , do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (benzeno- d_6 , 400 MHz).

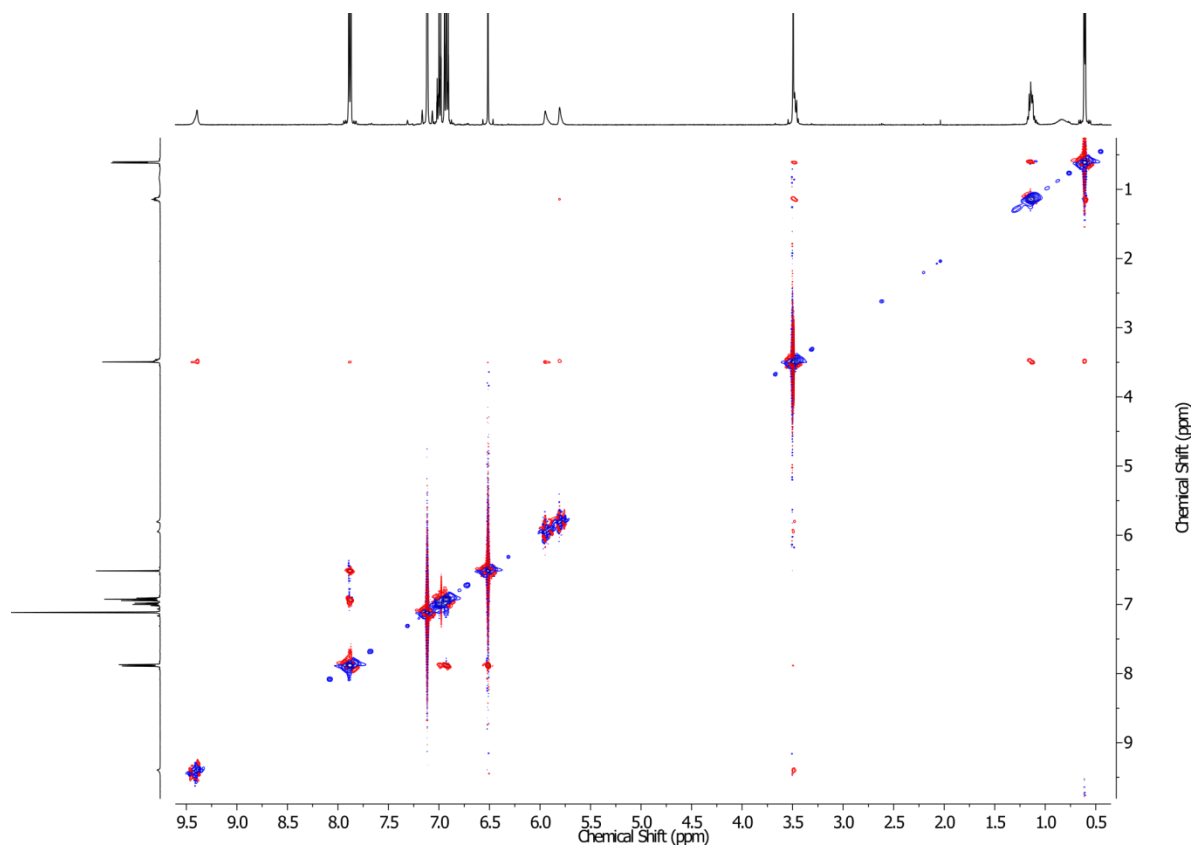


Figura 72: Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (benzeno- d_6 , 400 MHz).

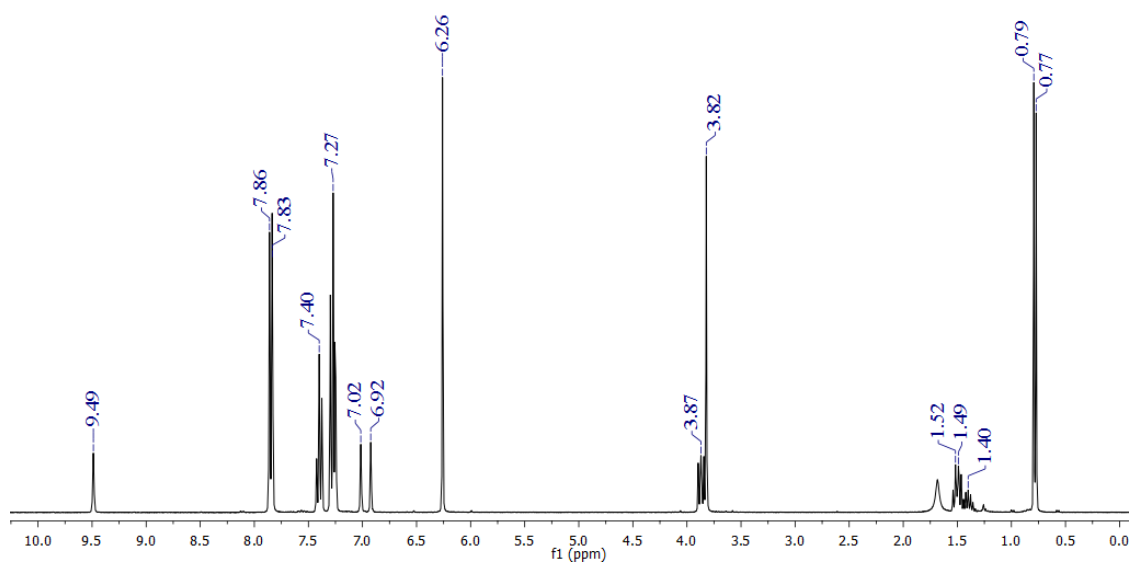


Figura 73: Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (clorofórmio- d , 400 MHz).

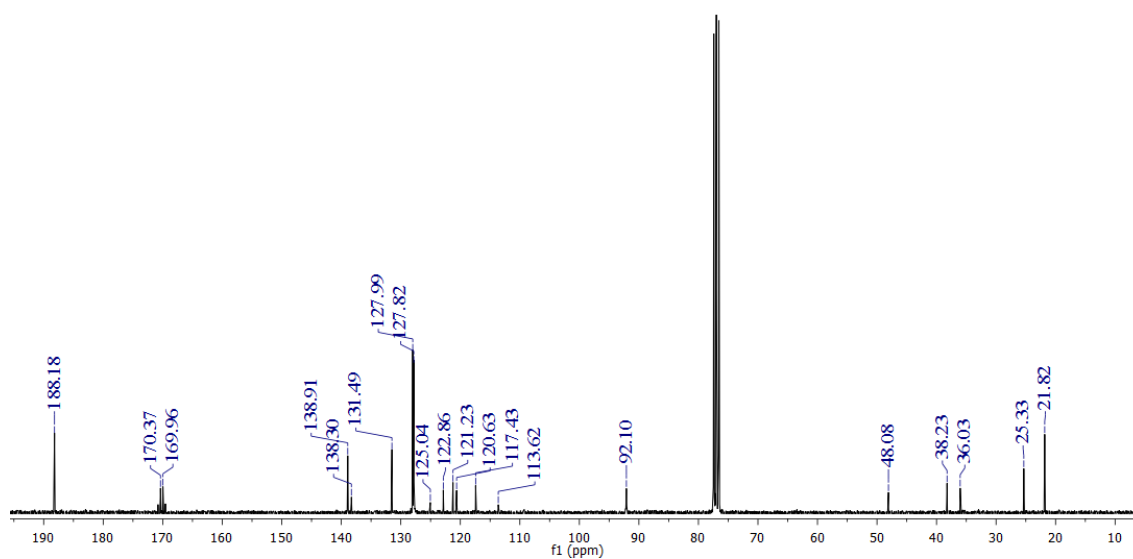


Figura 74: Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (clorofórmio-*d*, 400 MHz).

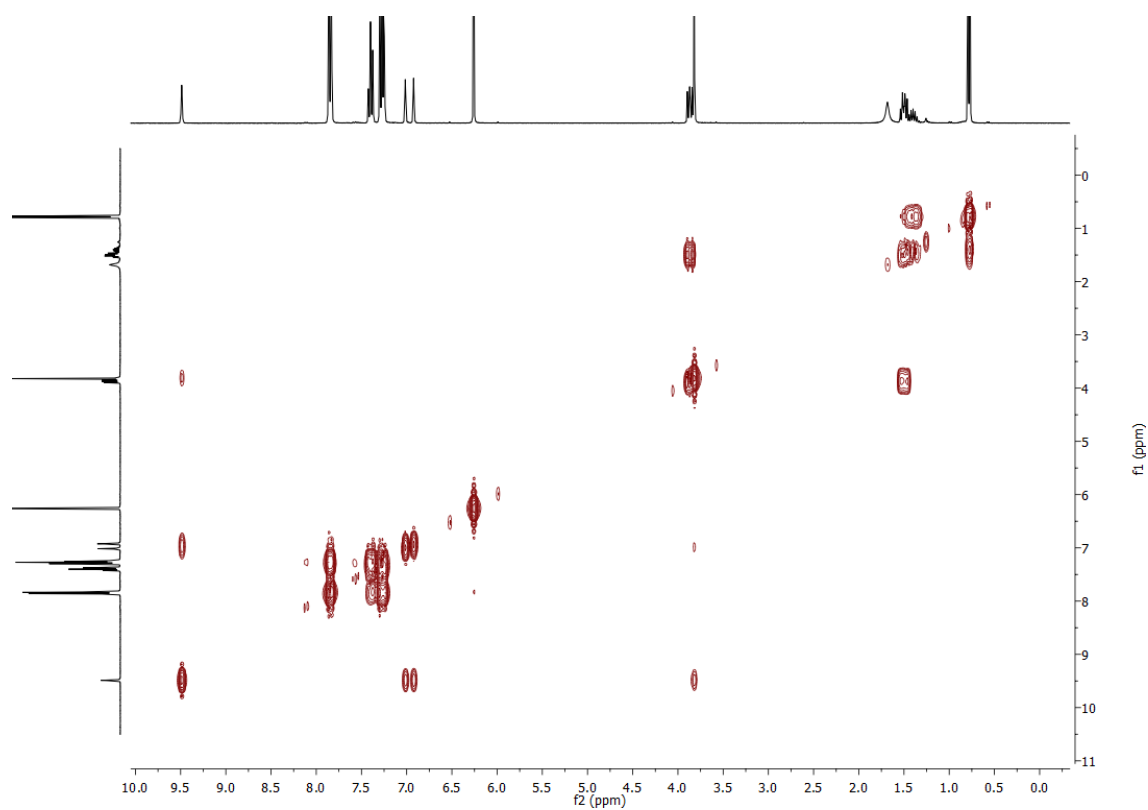


Figura 75: Espectro 2D de COSY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (clorofórmio-*d*, 400 MHz).

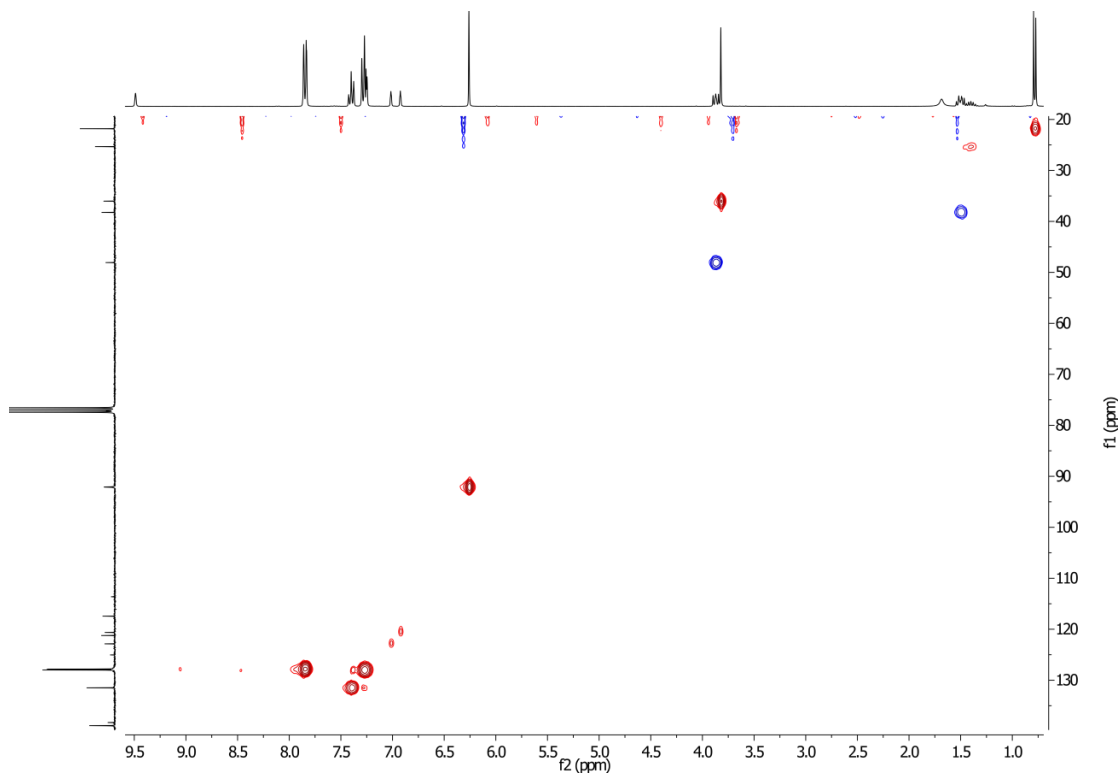


Figura 76: Espectro 2D de HSQC ^1H - ^{13}C , do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (clorofórmio- d , 400 MHz).

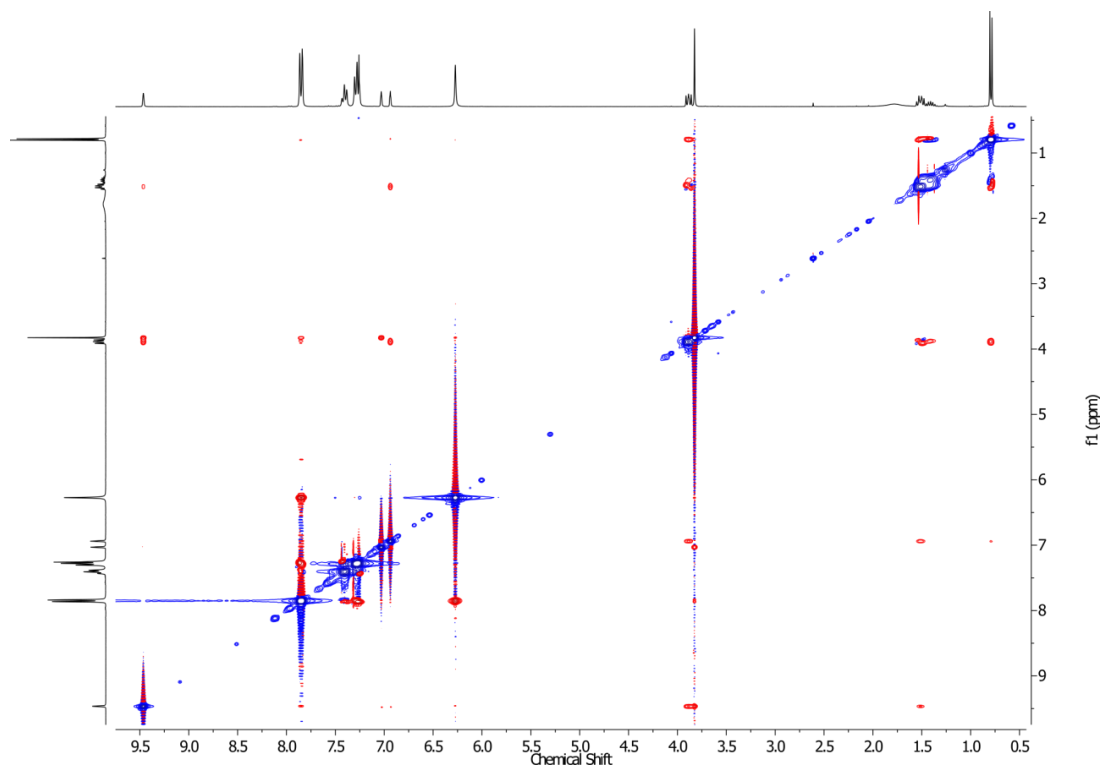


Figura 77: Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (clorofórmio- d , 400 MHz).

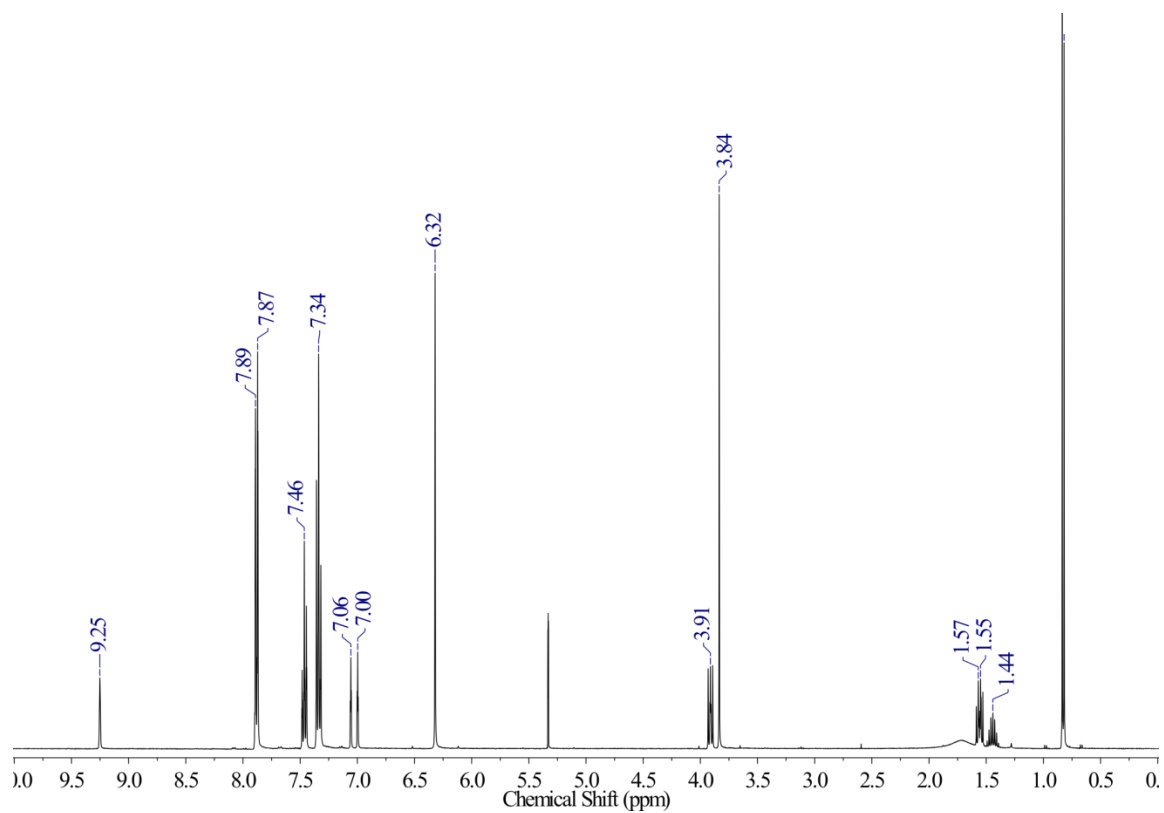


Figura 78: Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (diclorometano- d_2 , 400 MHz).

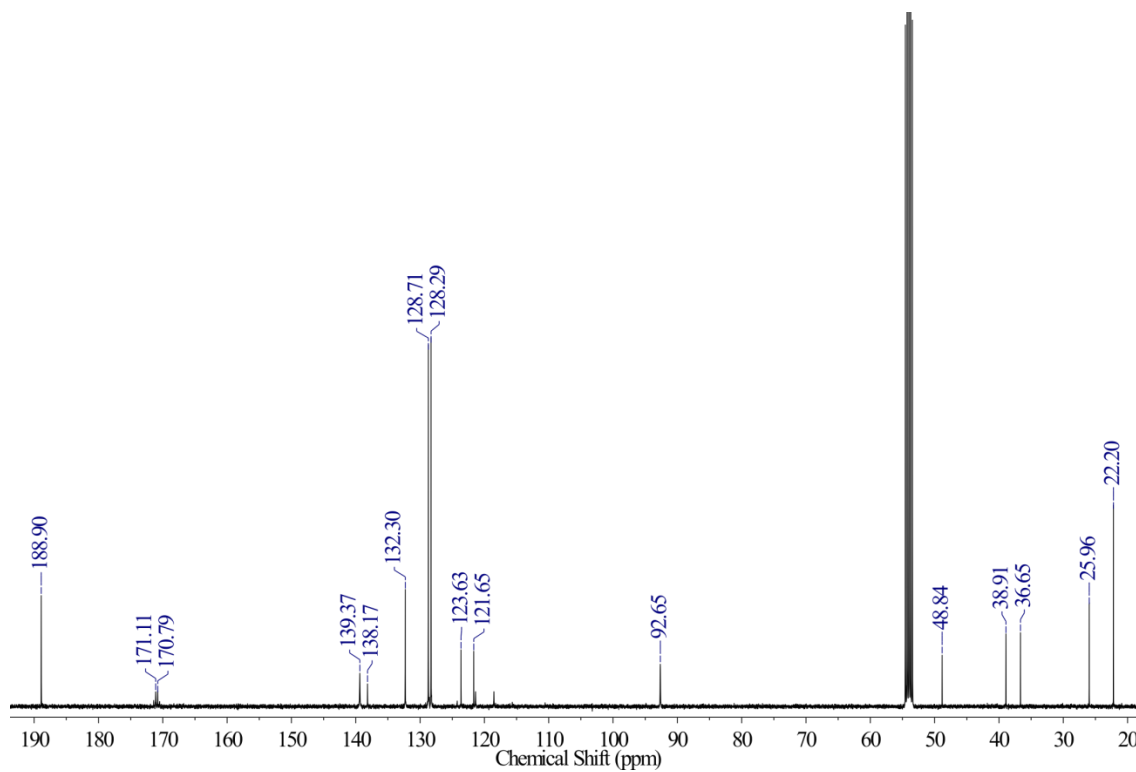


Figura 79: Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (diclorometano- d_2 , 400 MHz).

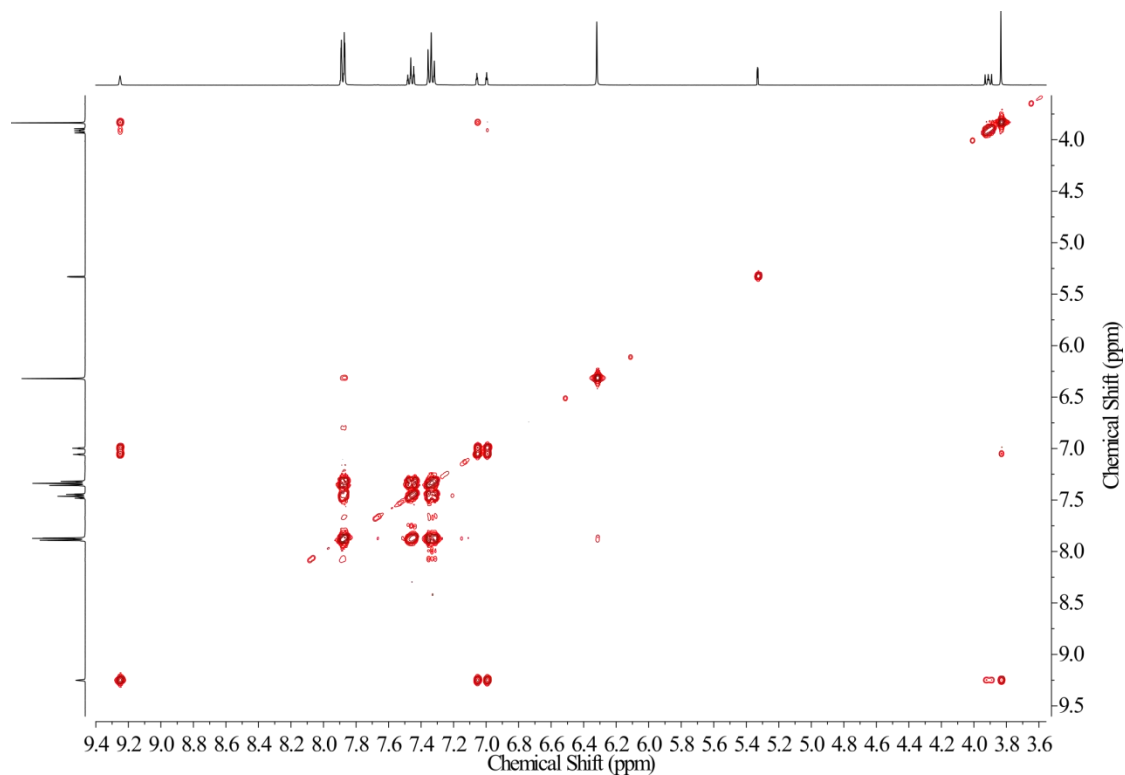


Figura 80: Espectro 2D de COSY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (diclorometano- d_2 , 400 MHz).

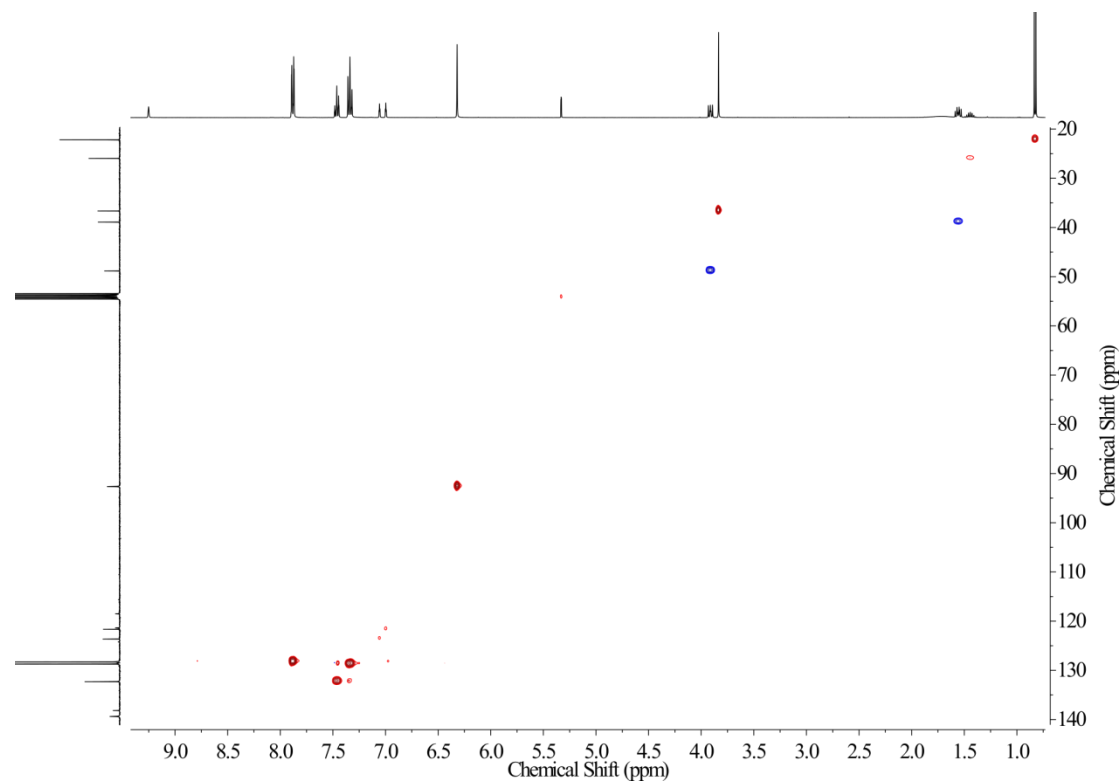


Figura 81: Espectro 2D de HSQC ^1H - ^{13}C , do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (diclorometano- d_2 , 400 MHz).

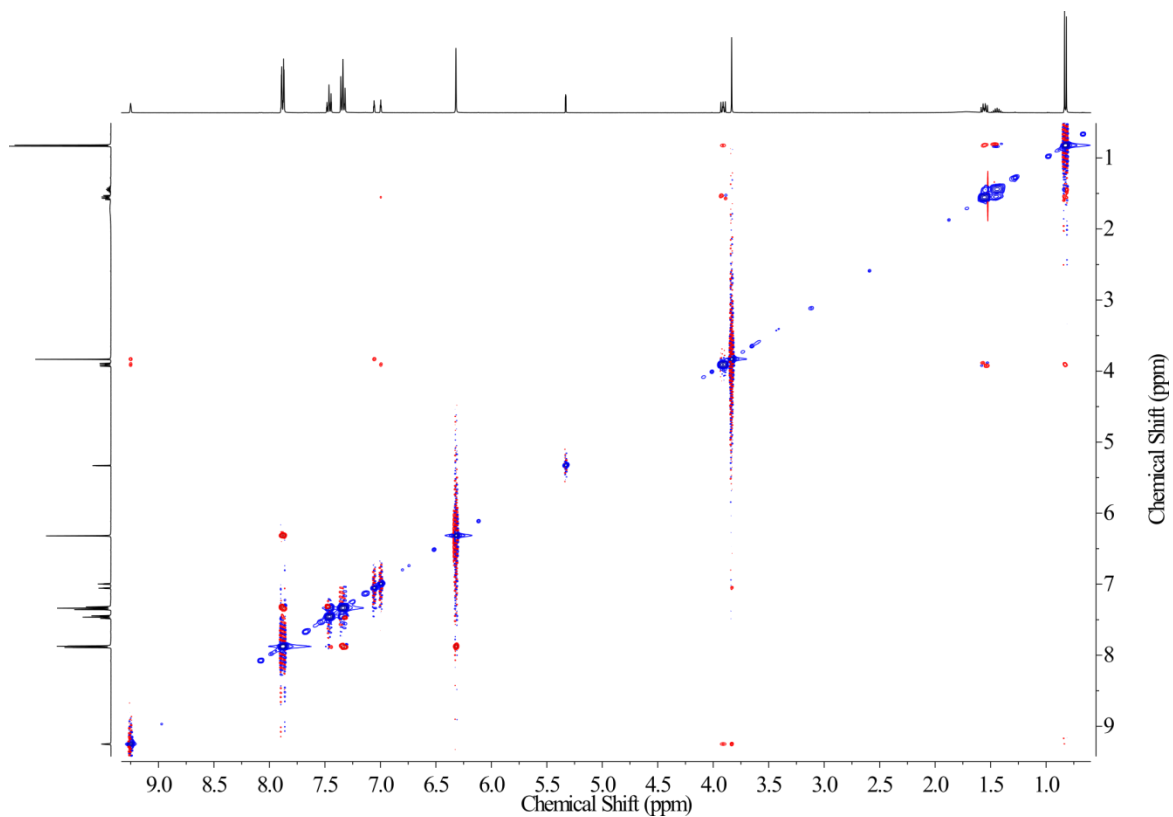


Figura 82: Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (diclorometano- d_2 , 400 MHz).

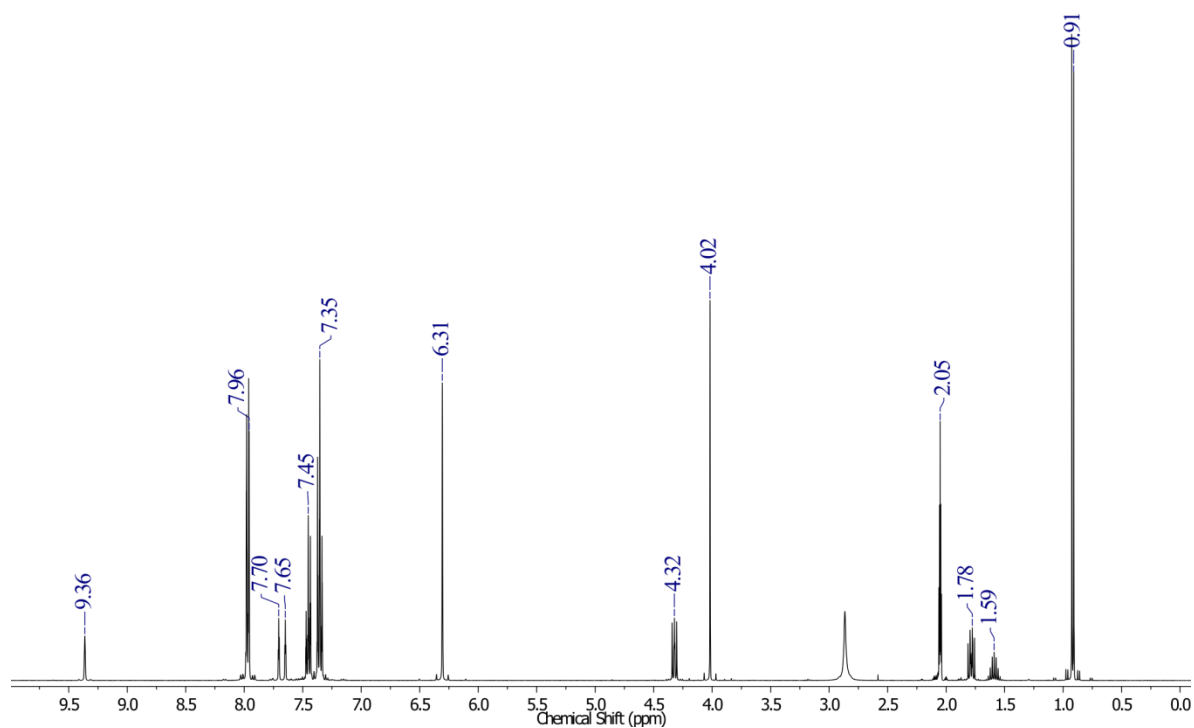


Figura 83: Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (acetona- d_6 , 400 MHz).

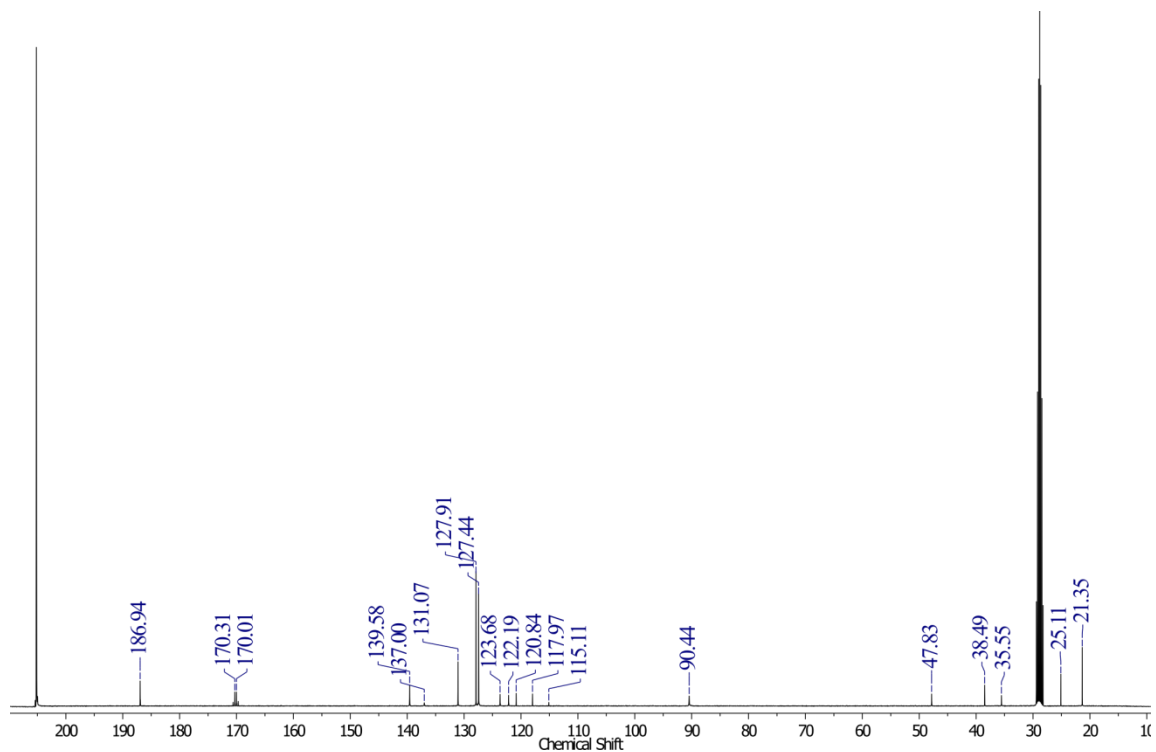


Figura 84: Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (acetona- d_6 , 400 MHz).

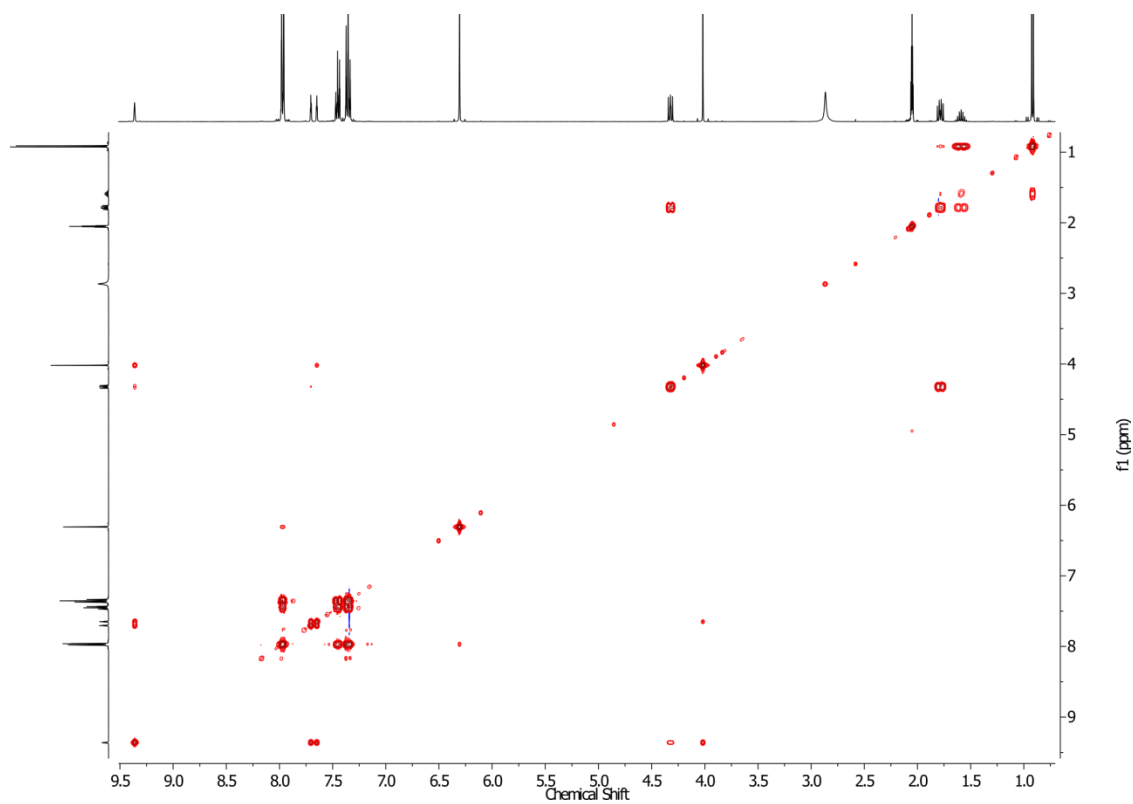


Figura 85: Espectro 2D de COSY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (acetona- d_6 , 400 MHz).

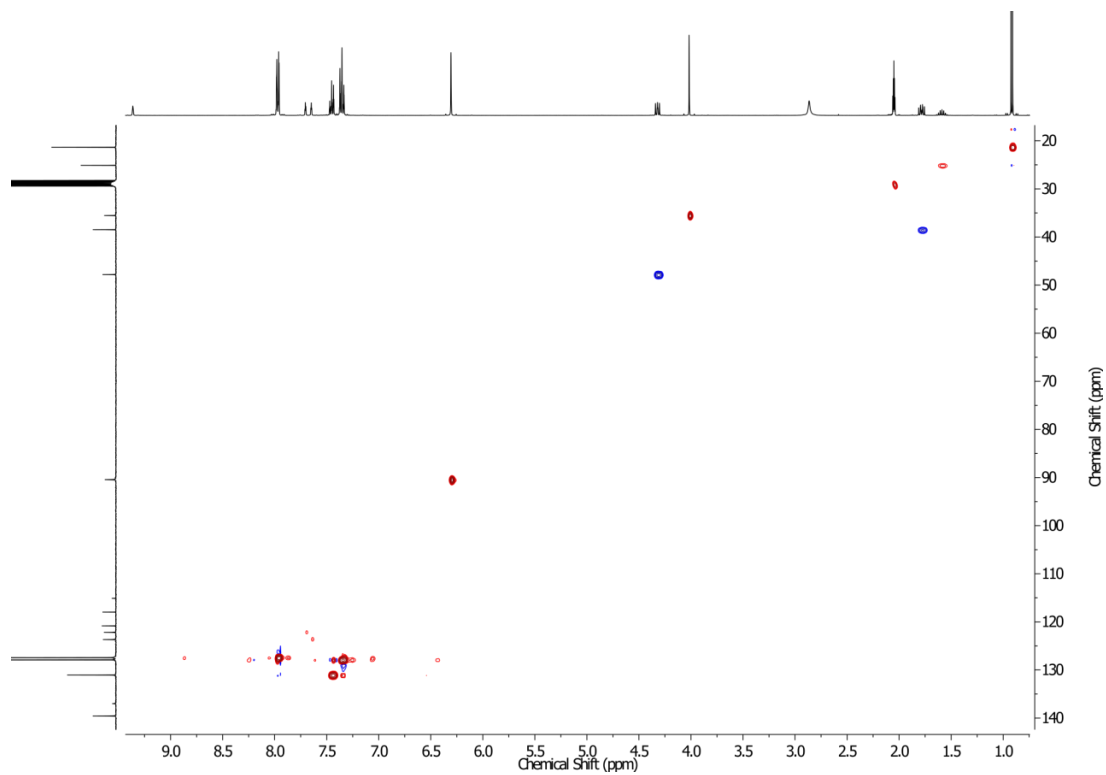


Figura 86: Espectro 2D de HSQC ^1H - ^{13}C , do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (acetona- d_6 , 400 MHz).

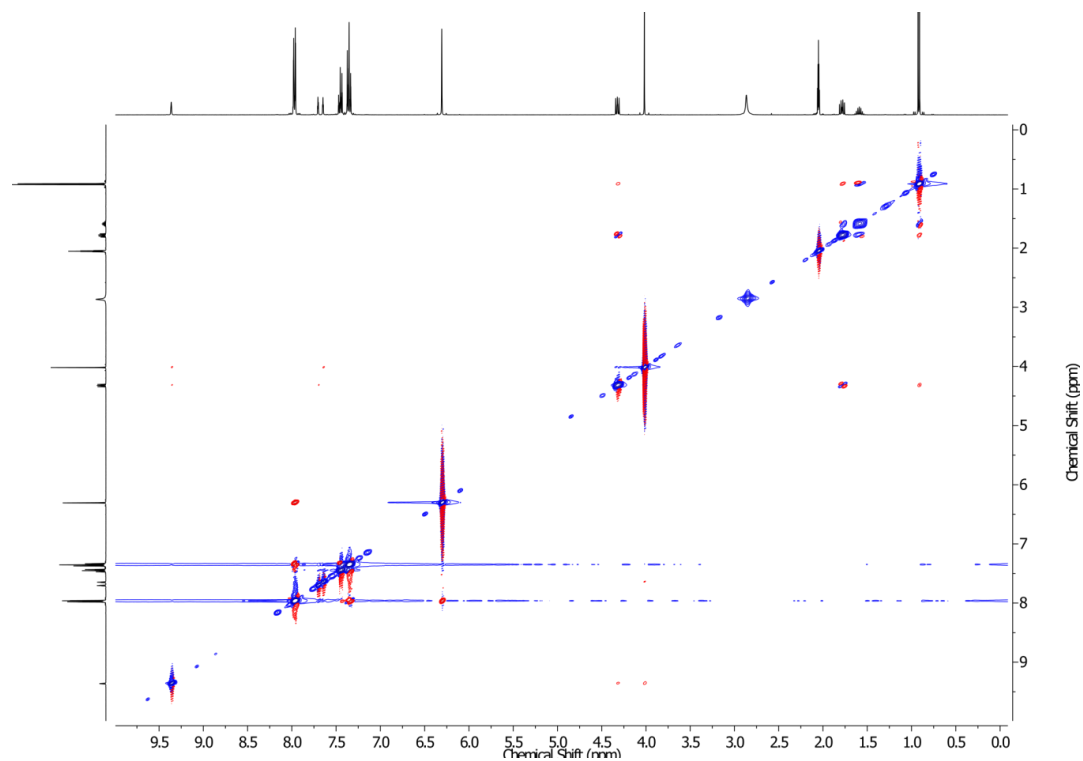


Figura 87: Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (acetona- d_6 , 400 MHz).

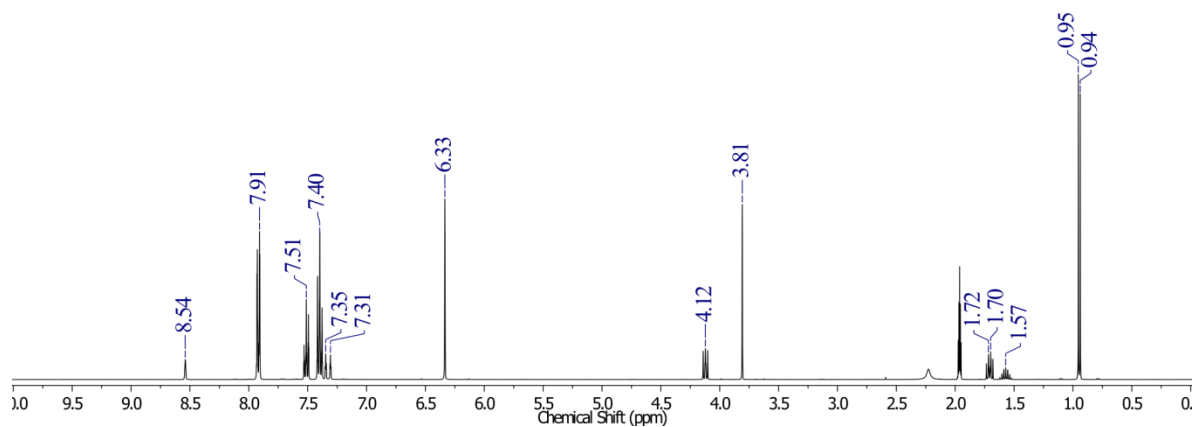


Figura 88: Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).

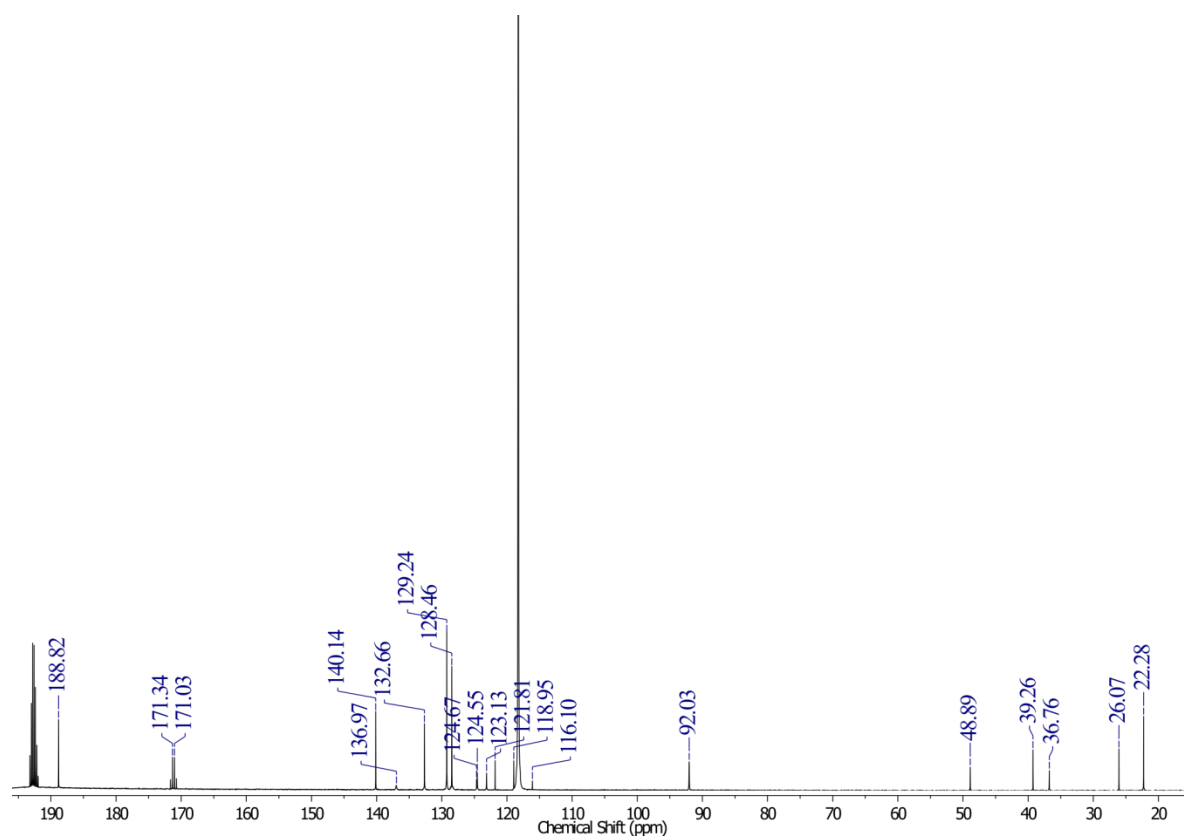


Figura 89: Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).

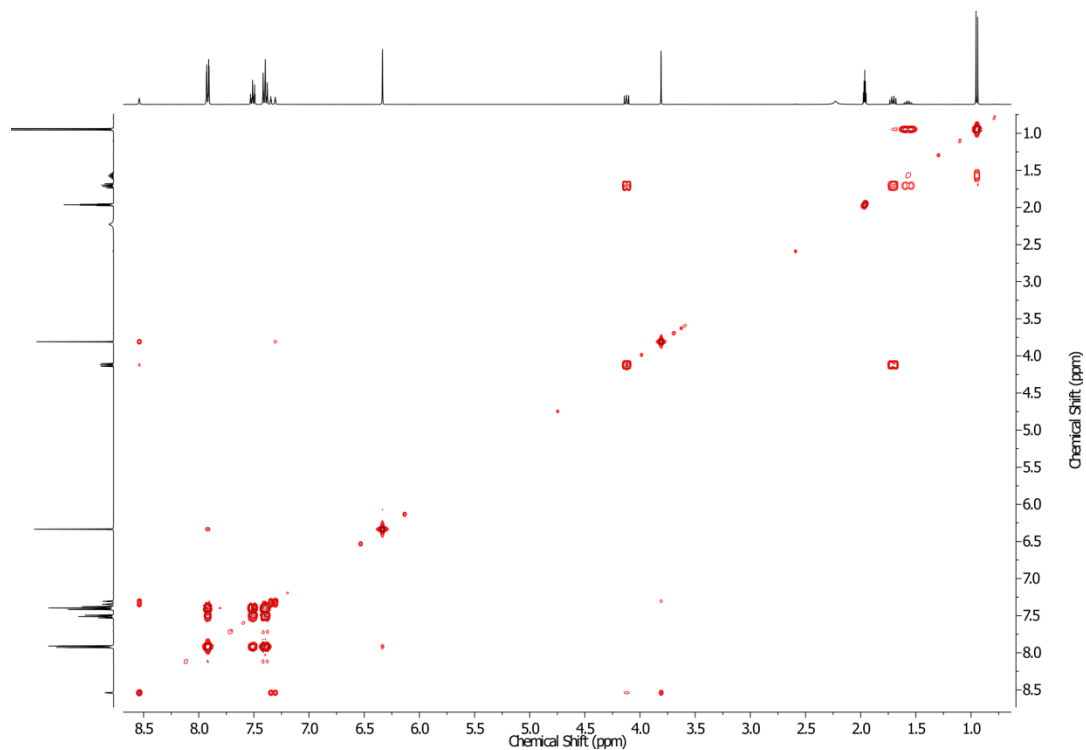


Figura 90: Espectro 2D de COSY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).

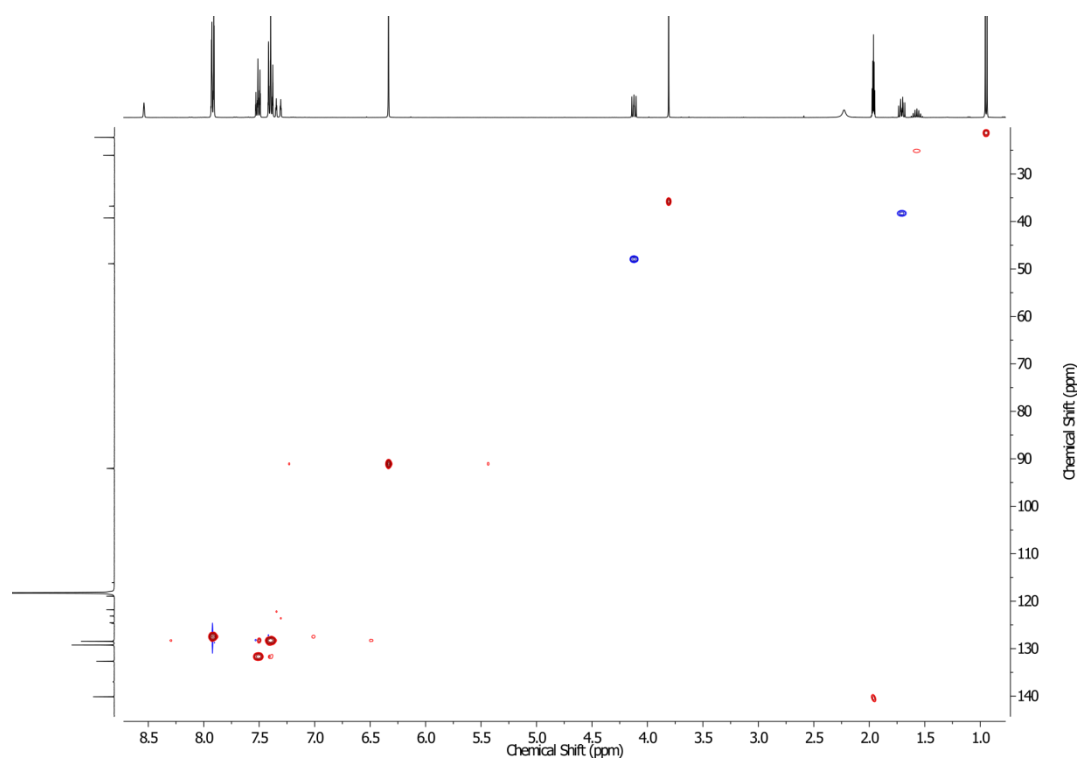


Figura 91: Espectro 2D de HSQC ^1H - ^{13}C , do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).

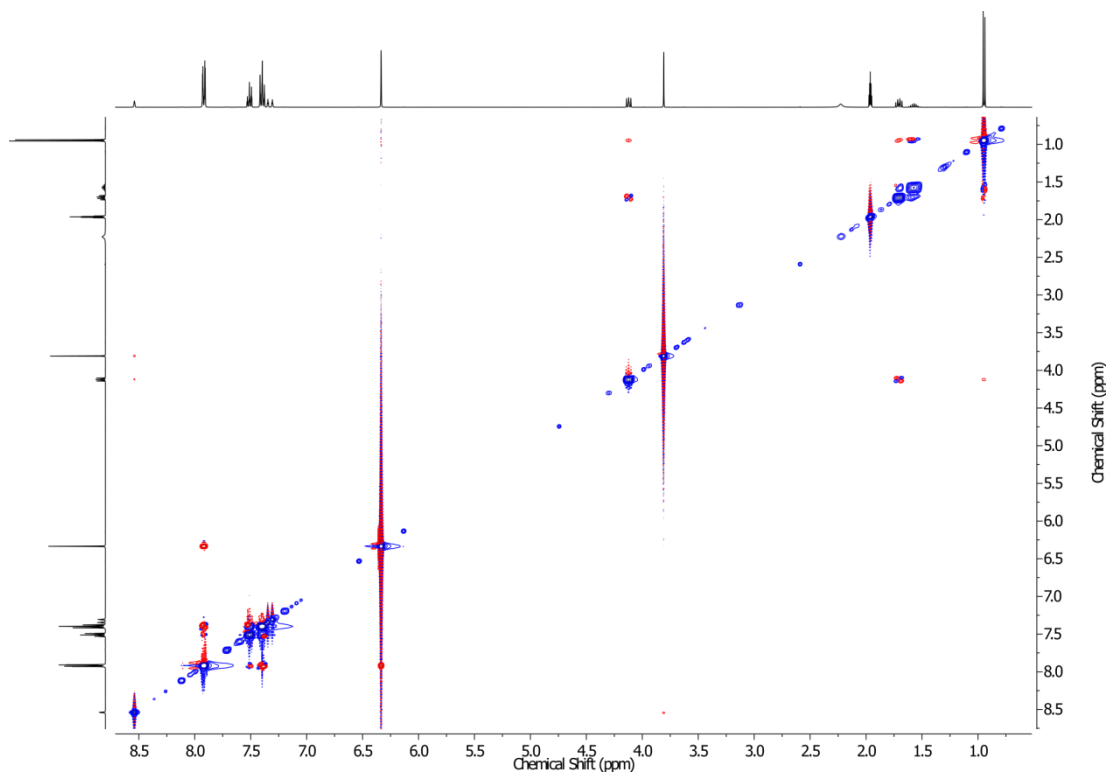
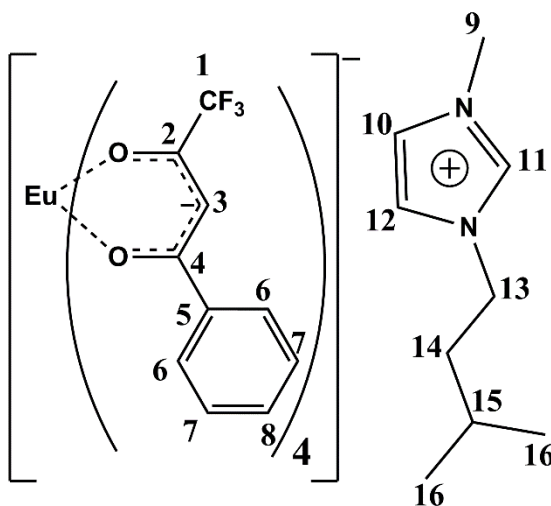


Figura 92: Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{MBIm}][\text{La}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).

Tabela 13: Valores experimentais de deslocamento químico (δ ppm) obtidos para ^1H e ^{13}C em diferentes solventes, para os ligantes BTFA e contraíon [MBIm], 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



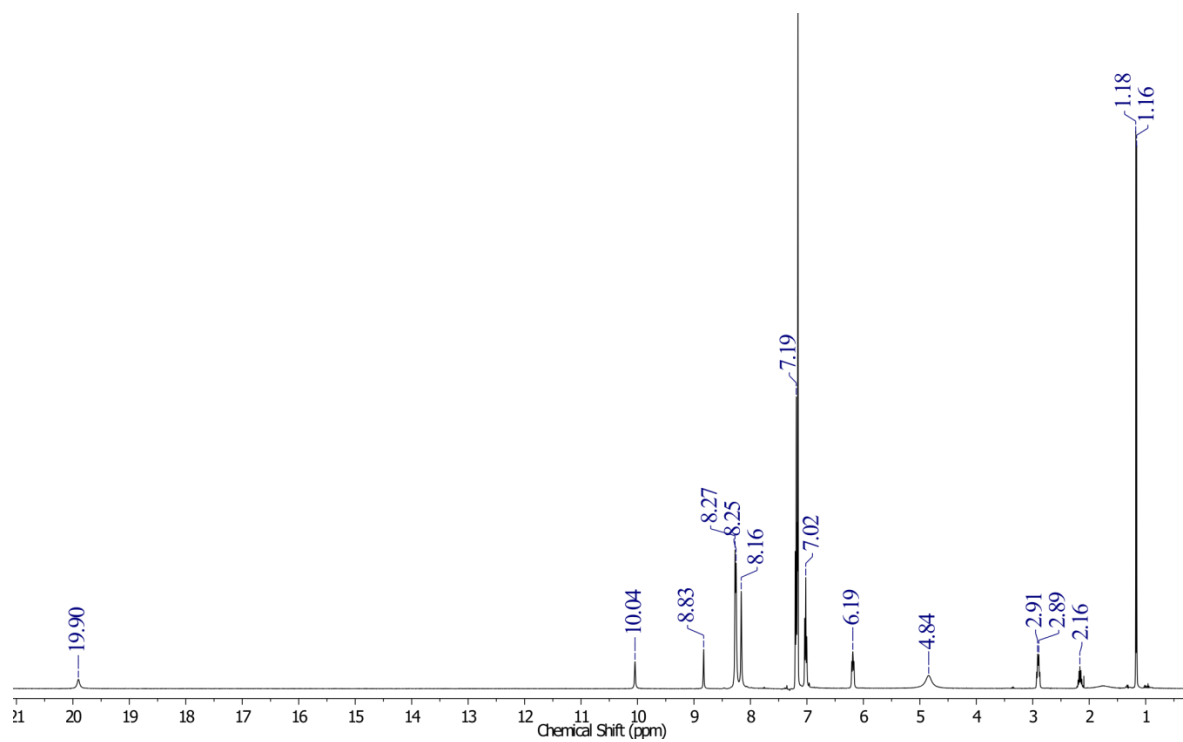


Figura 93: Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (benzeno- d_6 , 400 MHz).

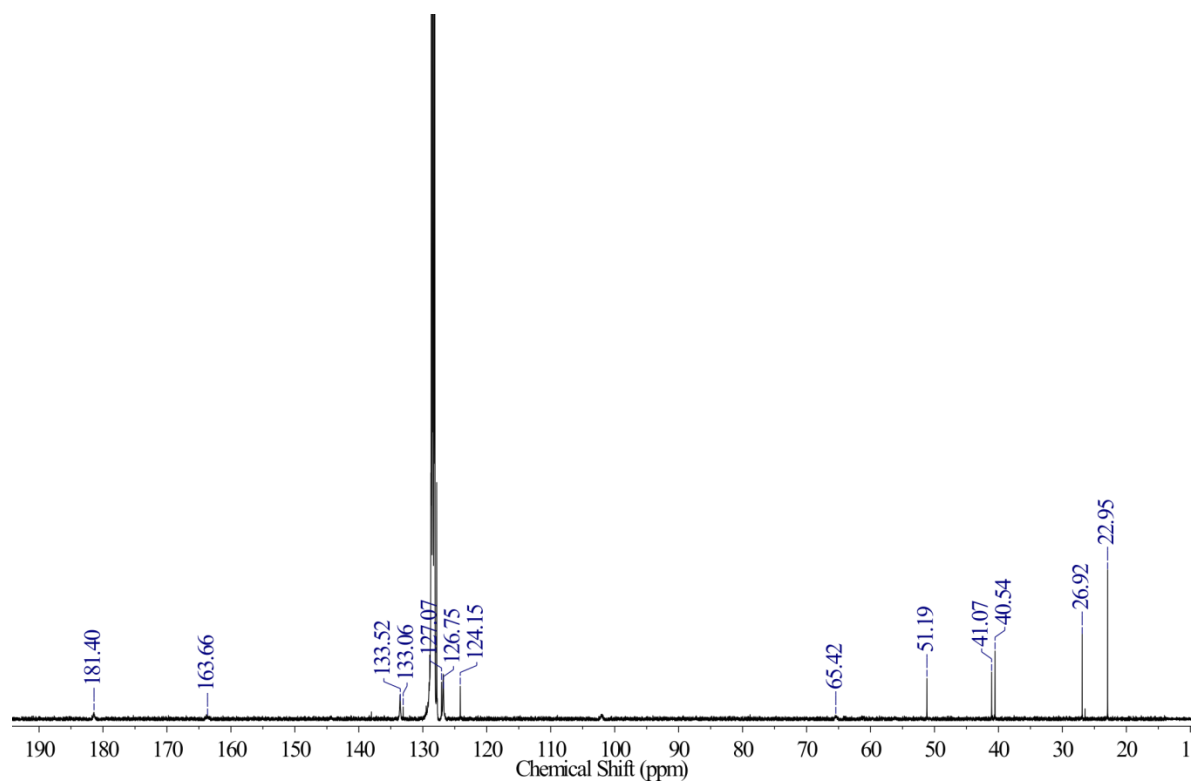


Figura 94: Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (benzeno- d_6 , 400 MHz).

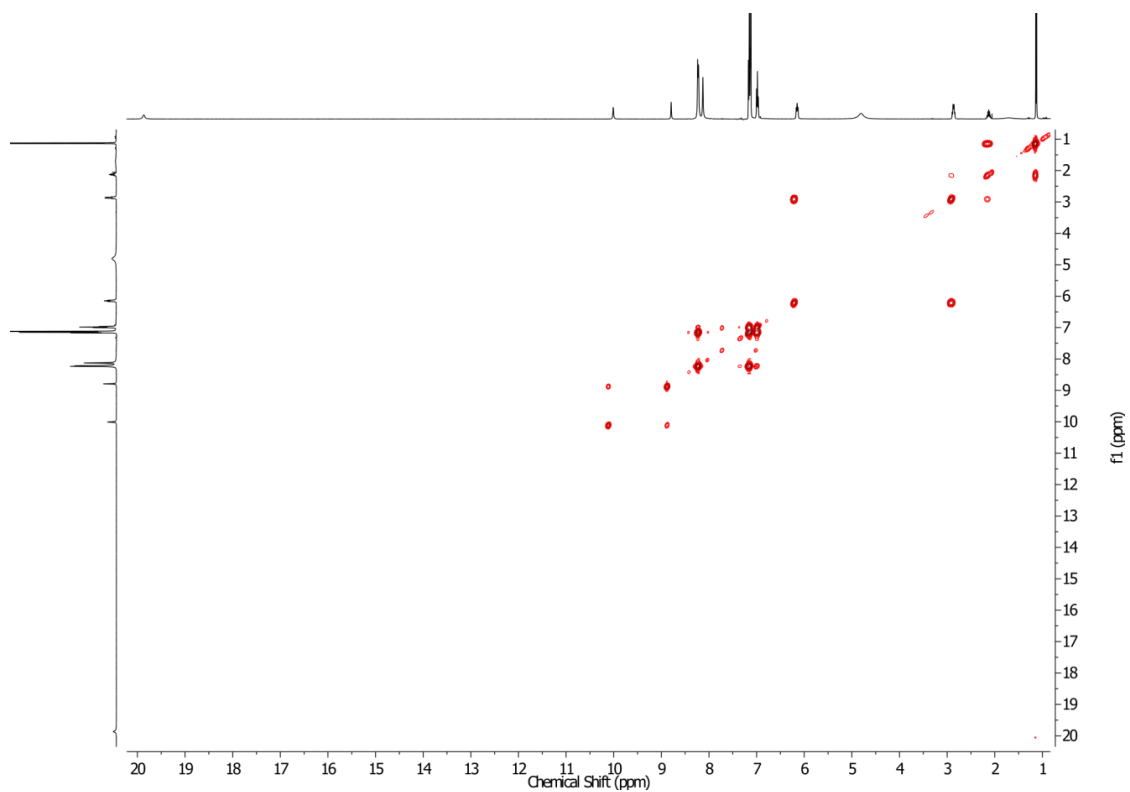


Figura 95: Espectro 2D de COSY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (benzeno- d_6 , 400 MHz).

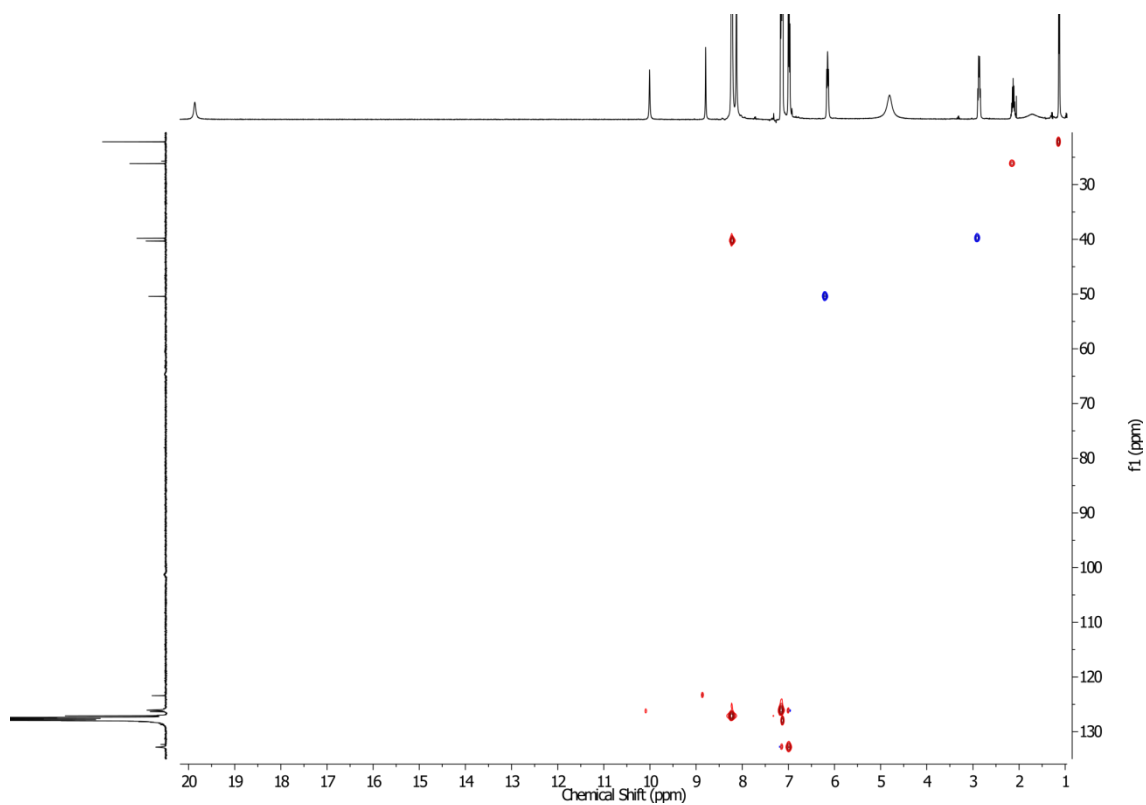


Figura 96: Espectro 2D de HSQC ^1H - ^{13}C , do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (benzeno- d_6 , 400 MHz).

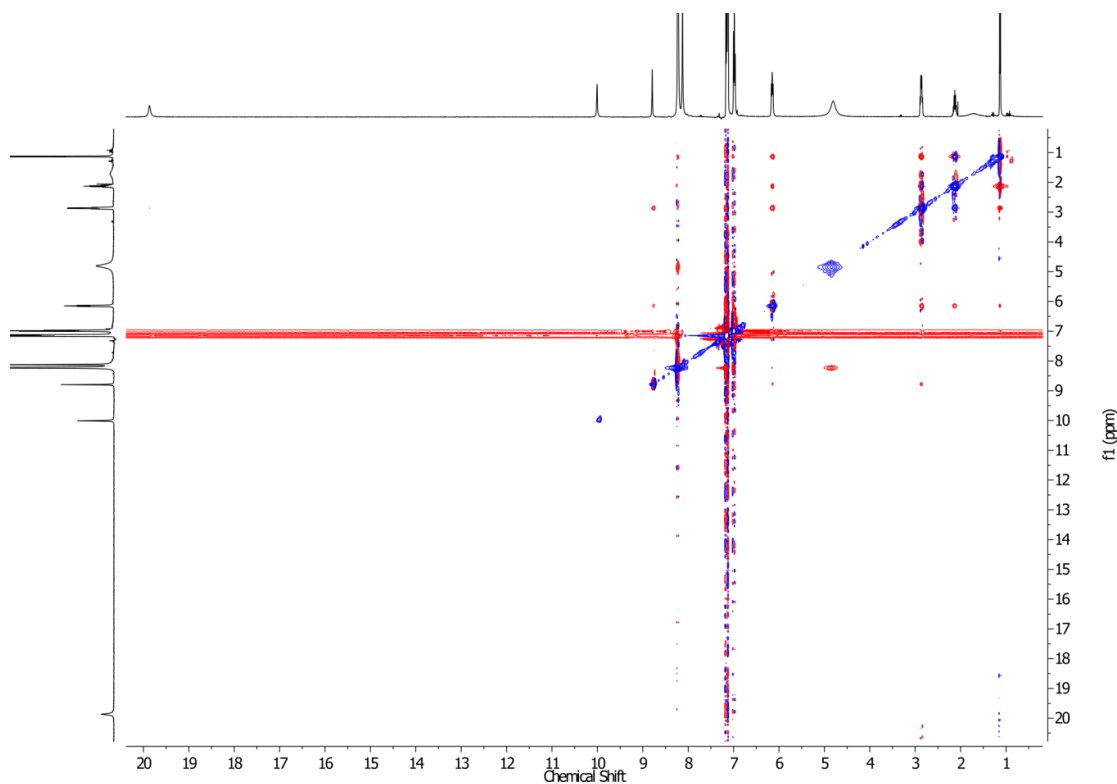


Figura 97: Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms. (benzeno- d_6 , 400 MHz).

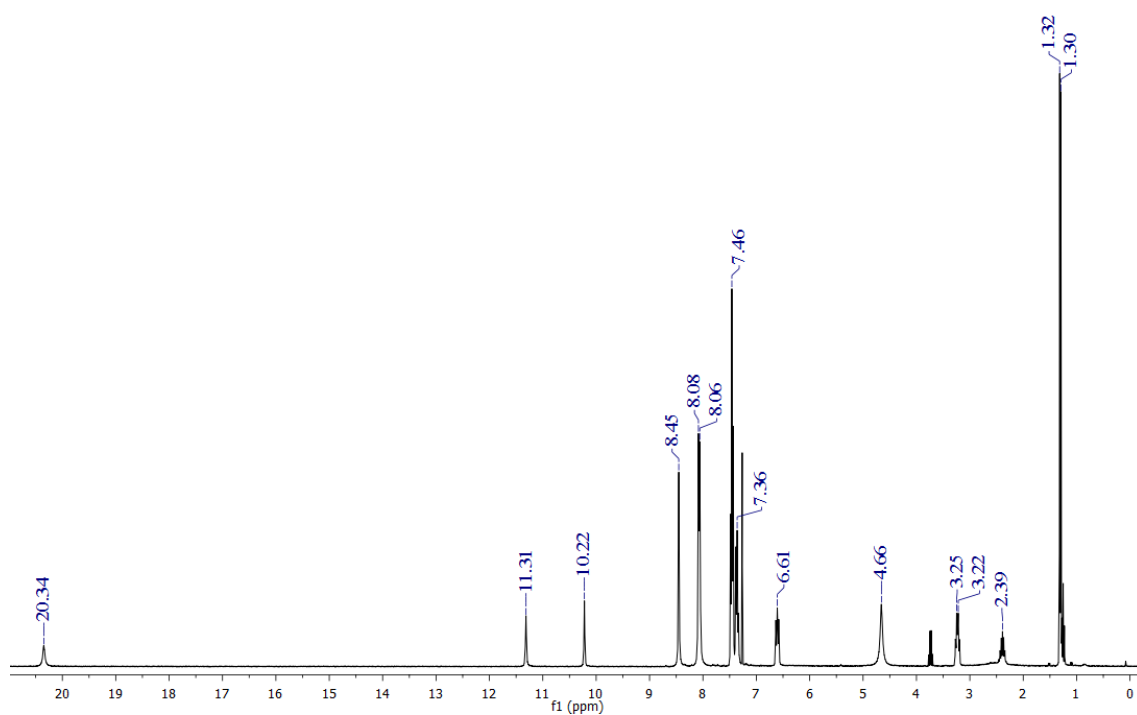


Figura 98: Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (clorofórmio- d , 400 MHz).

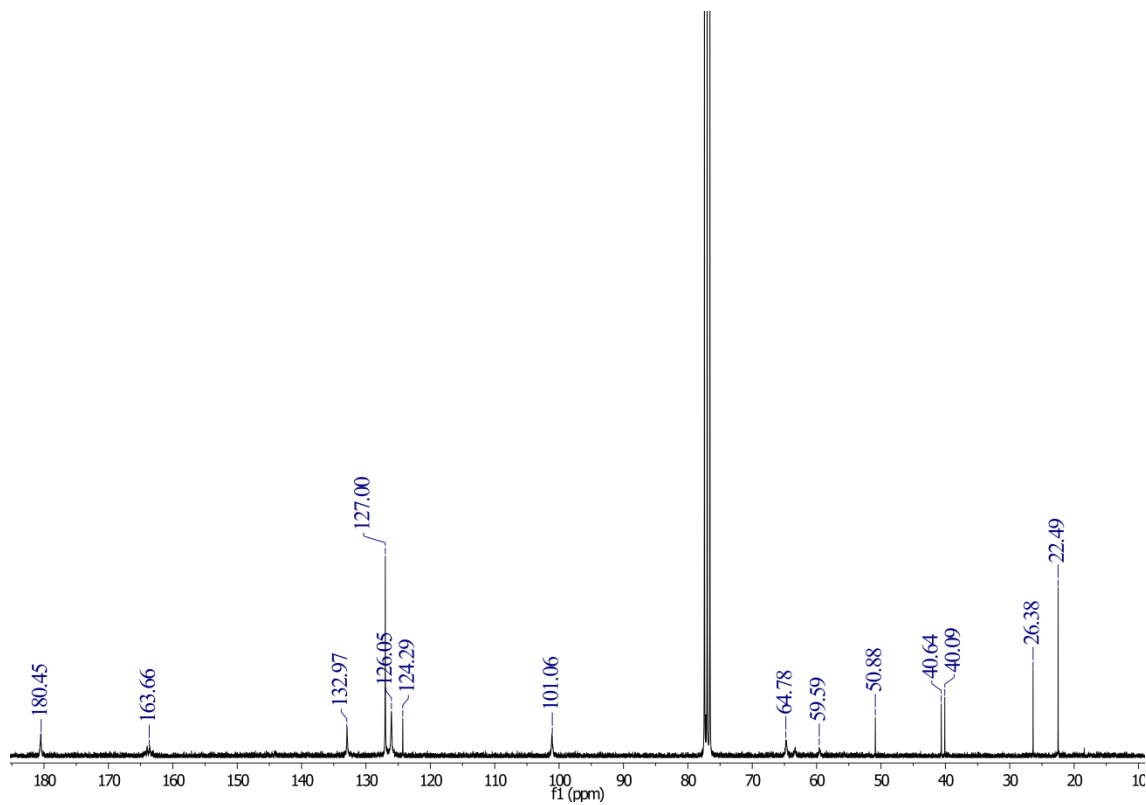


Figura 99: Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (clorofórmio-*d*, 400 MHz).

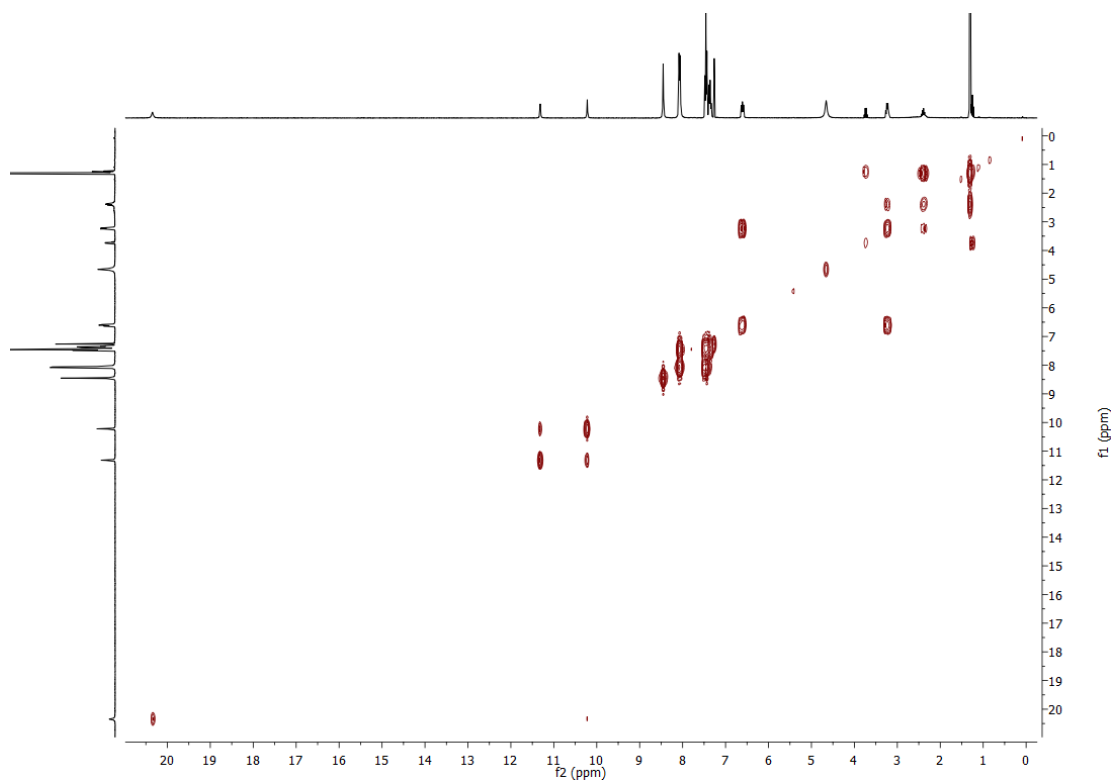


Figura 100: Espectro 2D de COSY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (clorofórmio-*d*, 400 MHz).

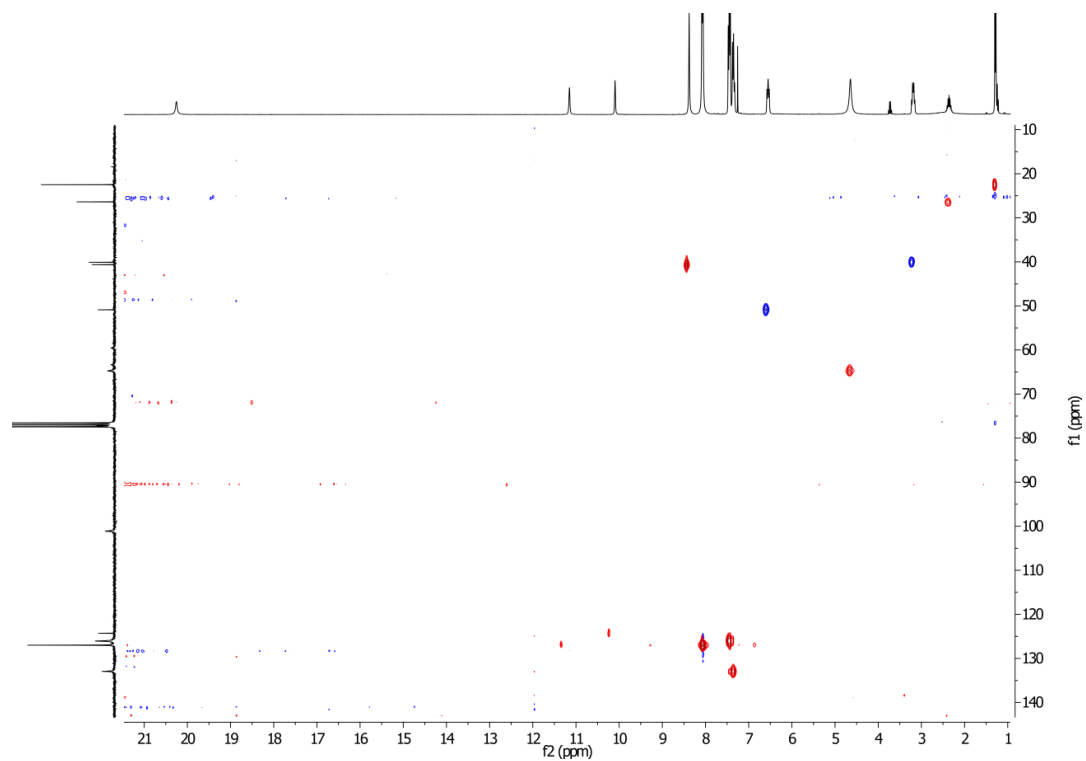


Figura 101: Espectro 2D de HSQC ^1H – ^{13}C , do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (clorofórmio- d , 400 MHz).

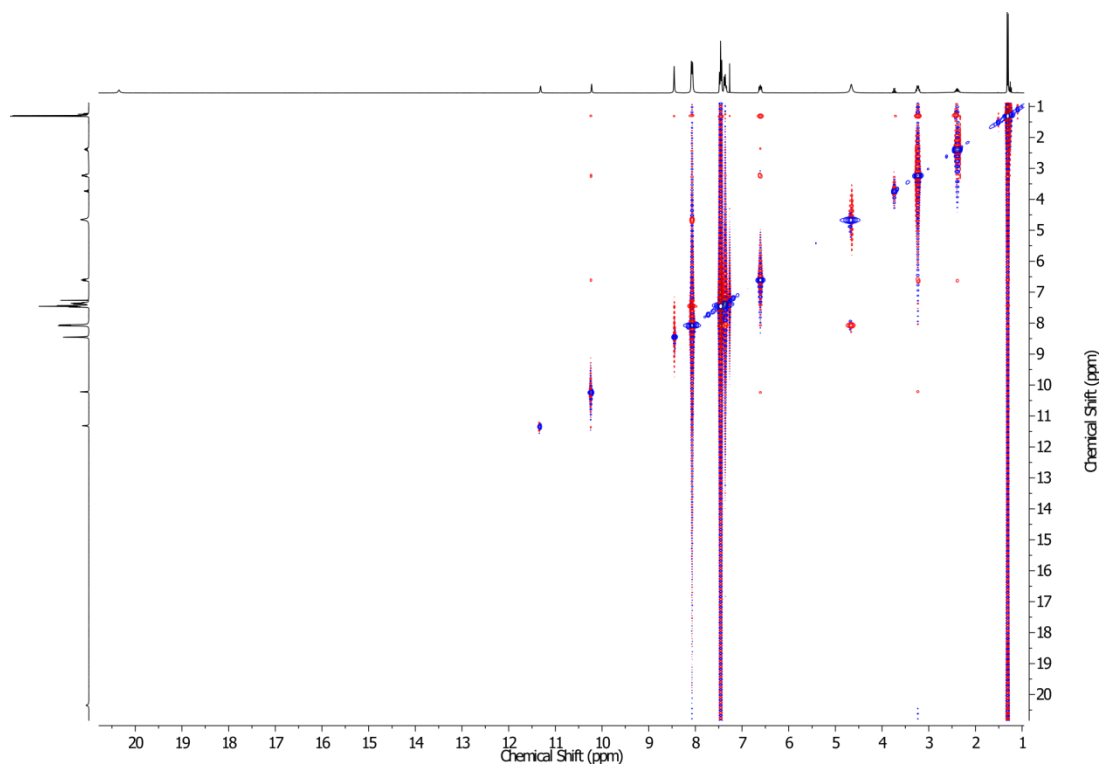


Figura 102: Espectro 2D de ROESY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (clorofórmio- d , 400 MHz).

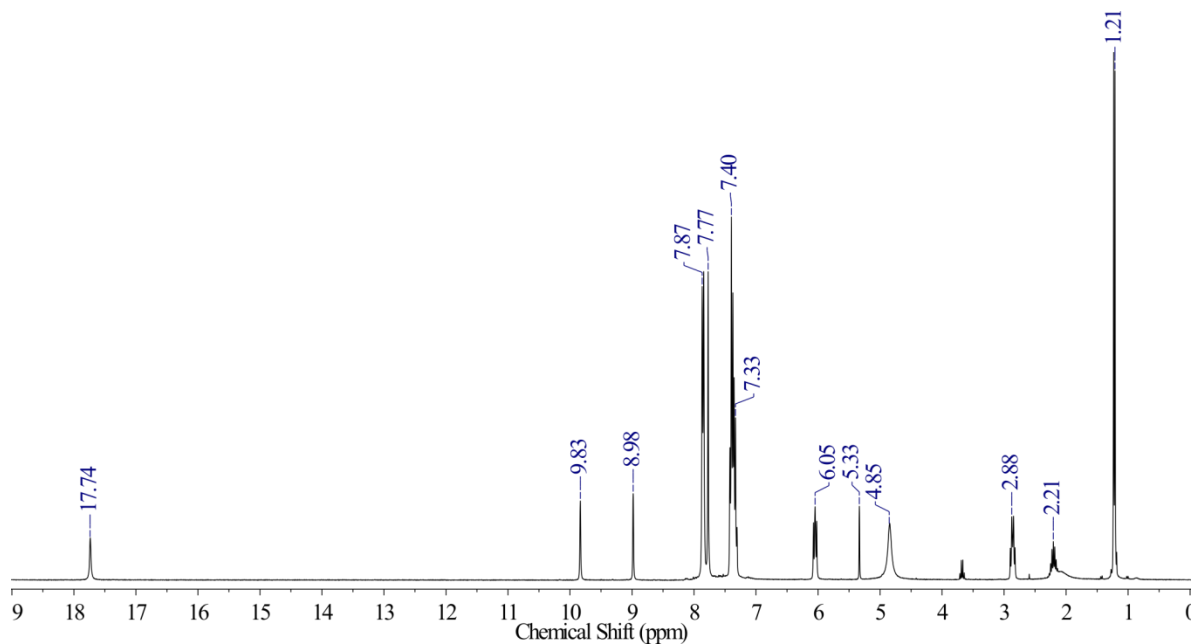


Figura 103: Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (diclorometano- d_2 , 400 MHz).

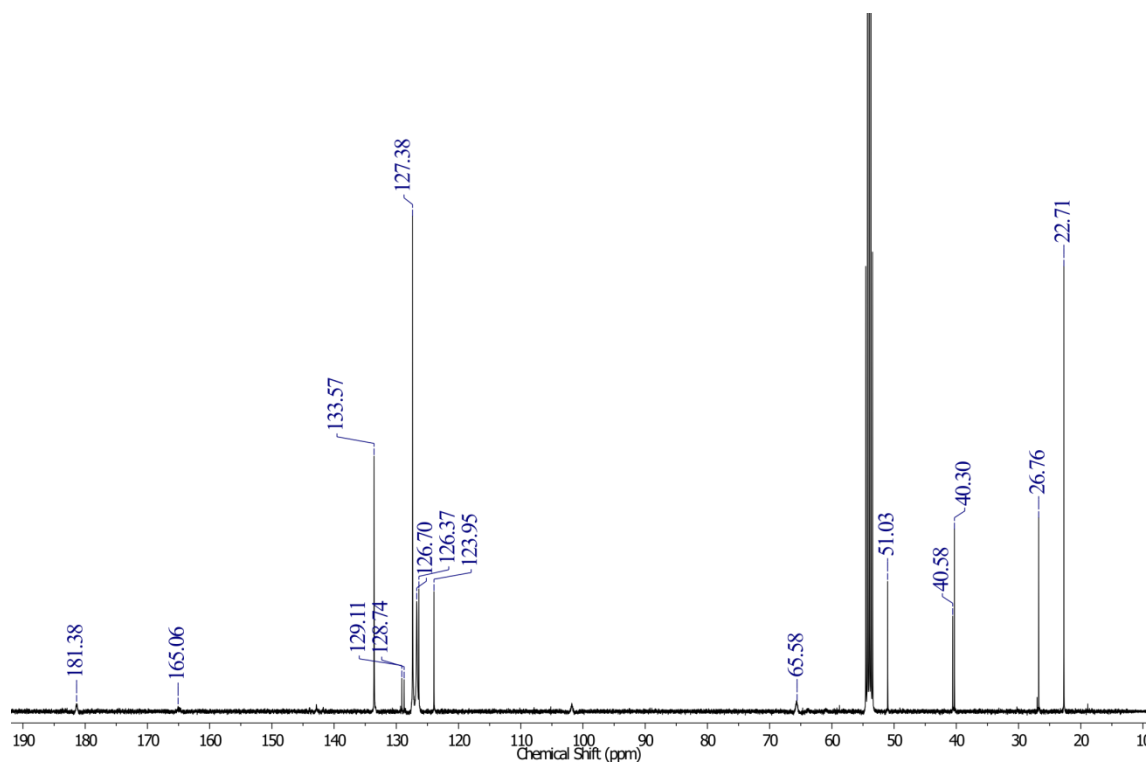


Figura 104: Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (diclorometano- d_2 , 400 MHz).

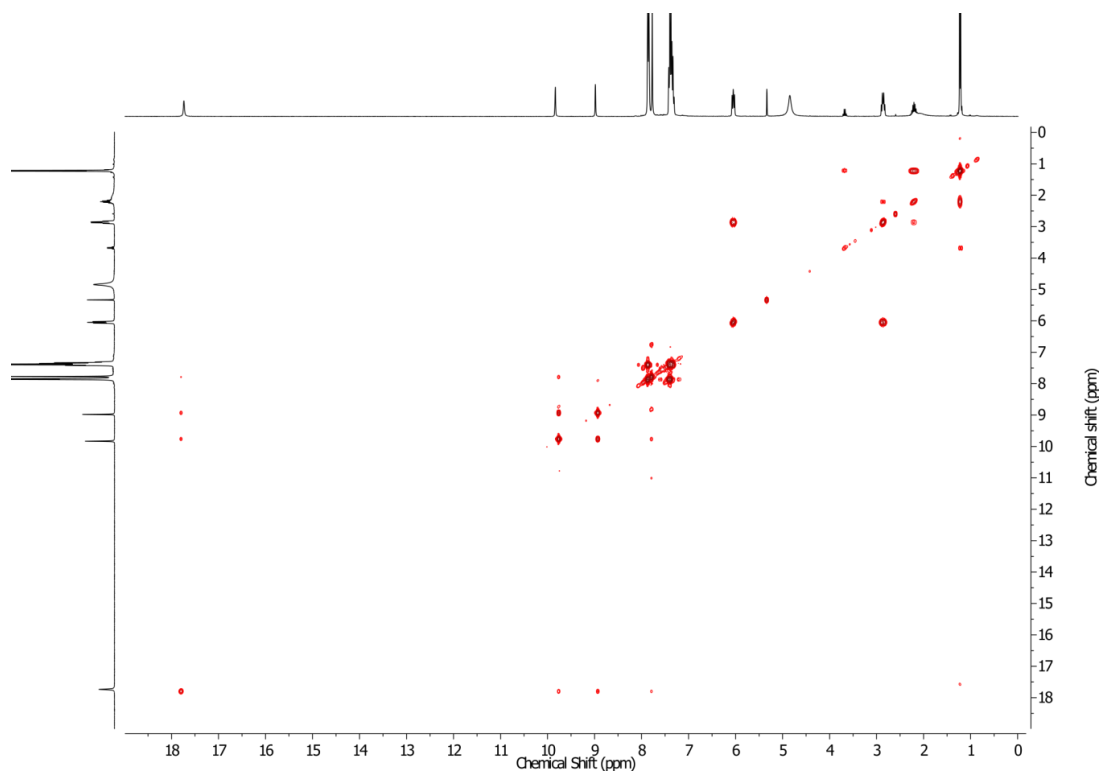


Figura 105: Espectro 2D de COSY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (diclorometano- d_2 , 400 MHz).

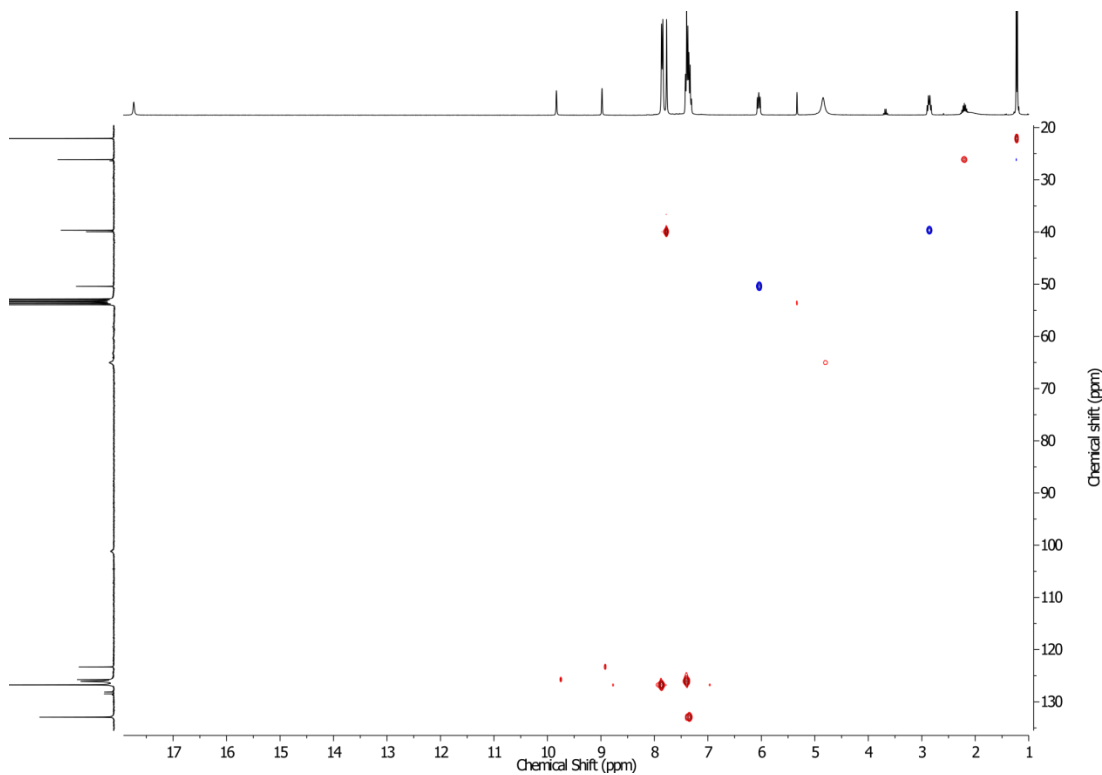


Figura 106: Espectro 2D de HSQC ^1H – ^{13}C , do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (diclorometano- d_2 , 400 MHz).

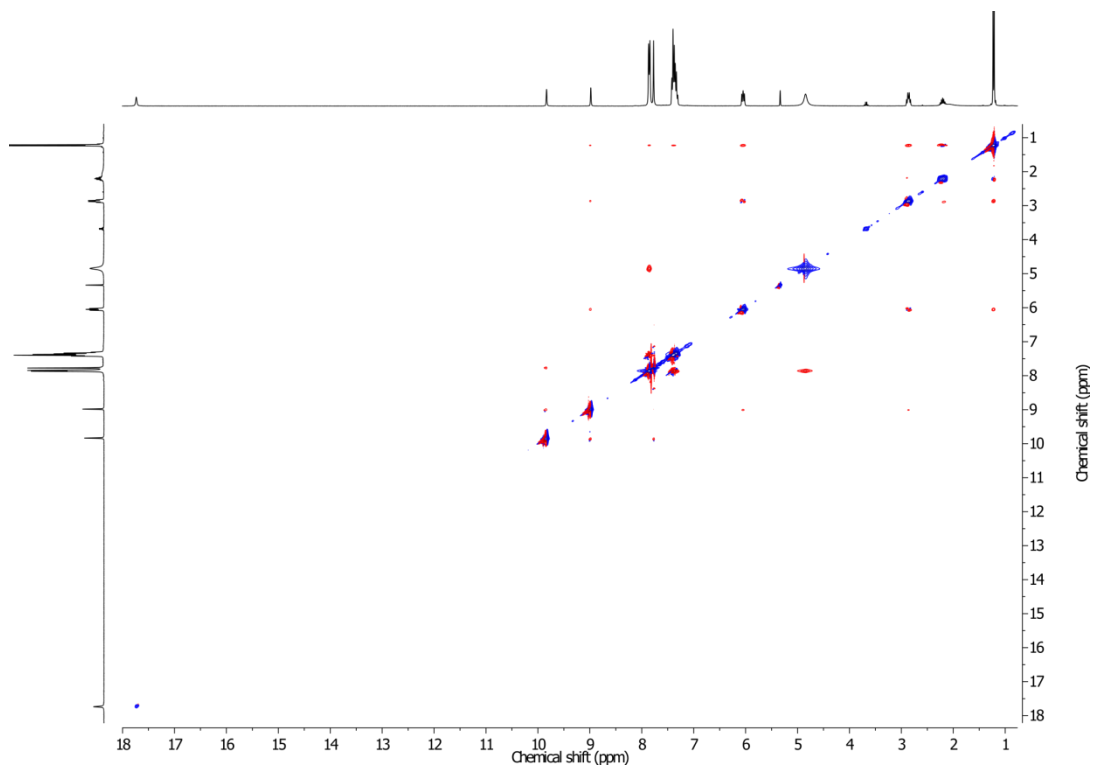


Figura 107: Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (diclorometano- d_2 , 400 MHz).

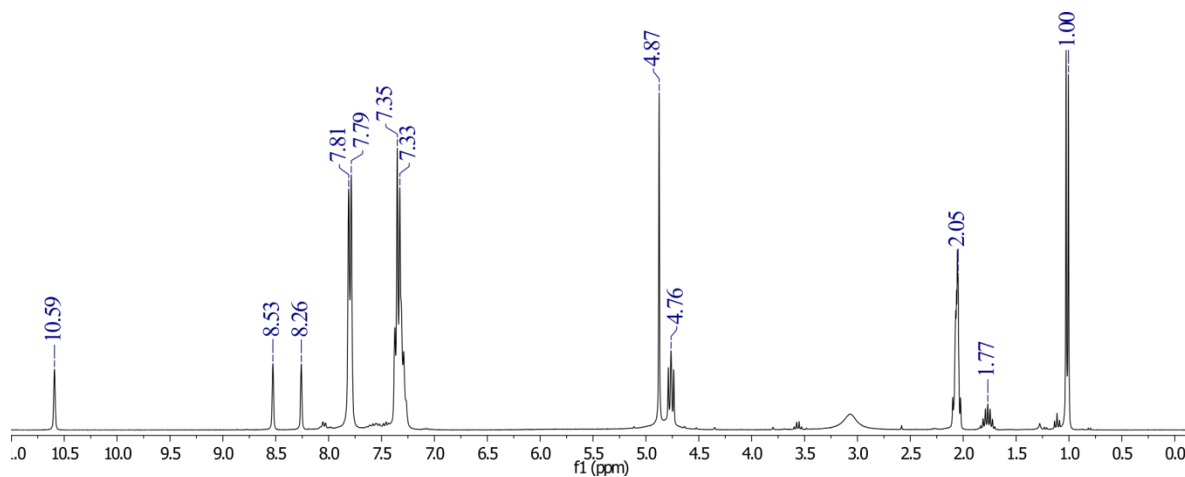


Figura 108: Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (acetona- d_6 , 400 MHz).

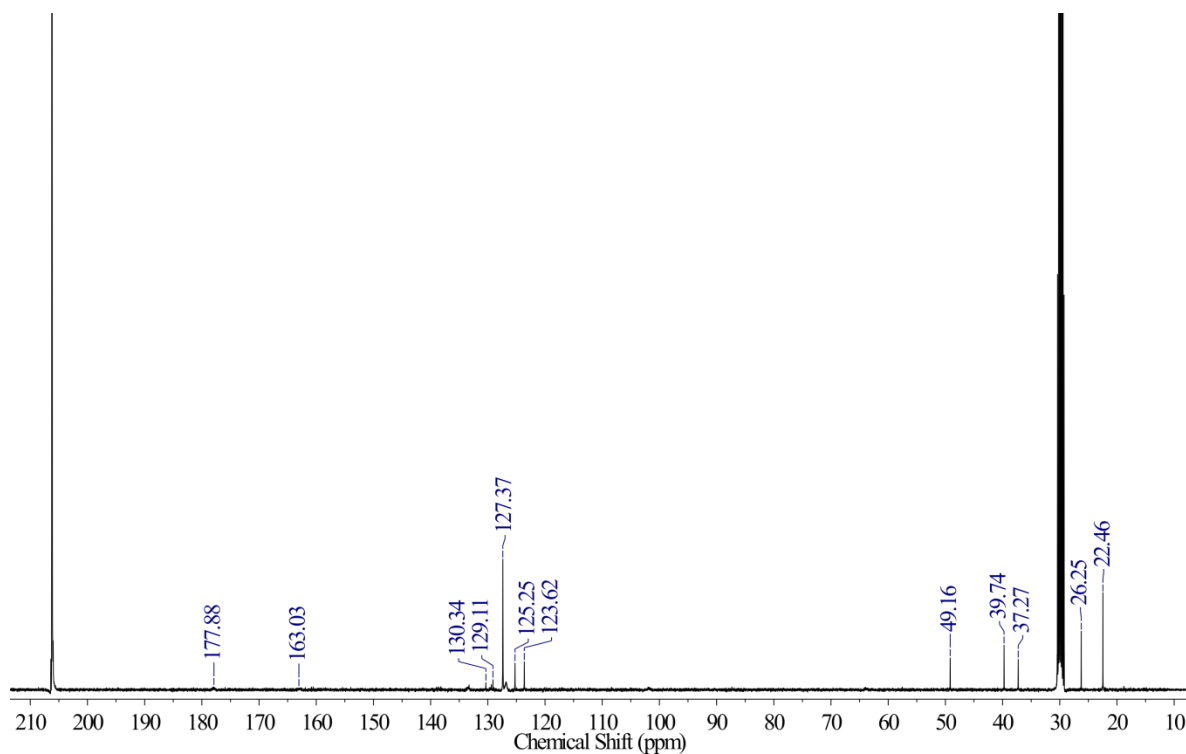


Figura 109: Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (acetona- d_6 , 400 MHz).

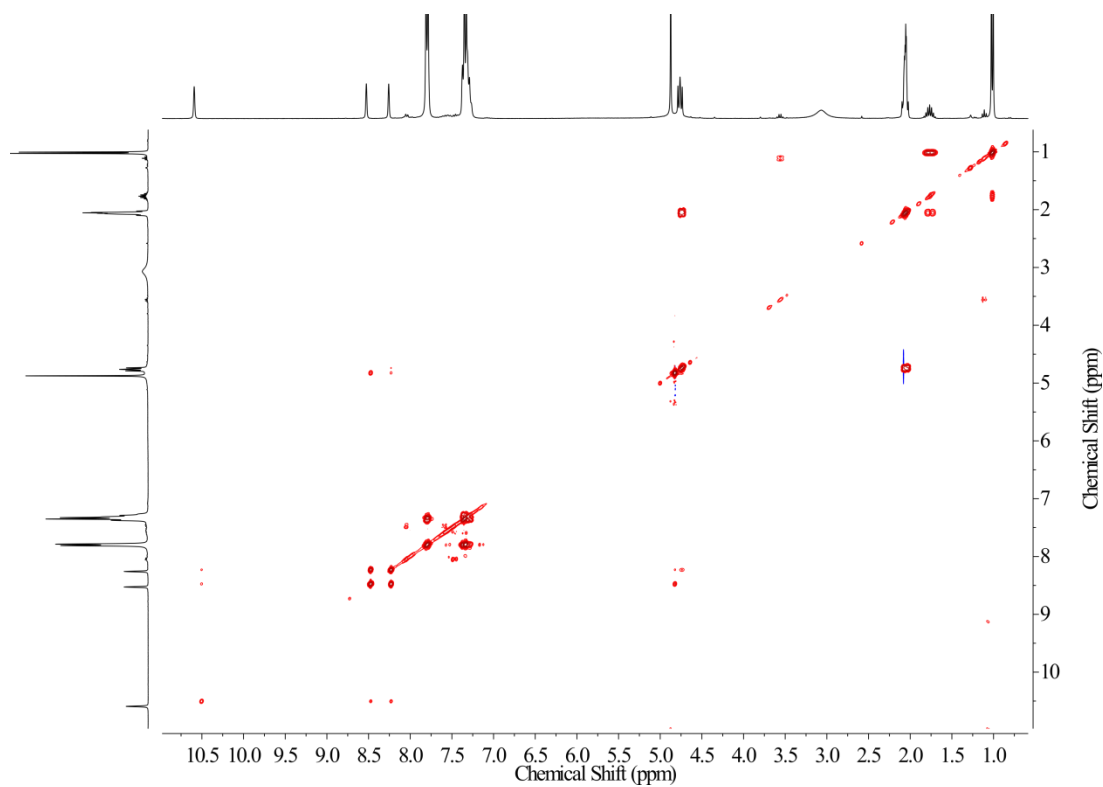


Figura 110: Espectro 2D de COSY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (acetona- d_6 , 400 MHz).

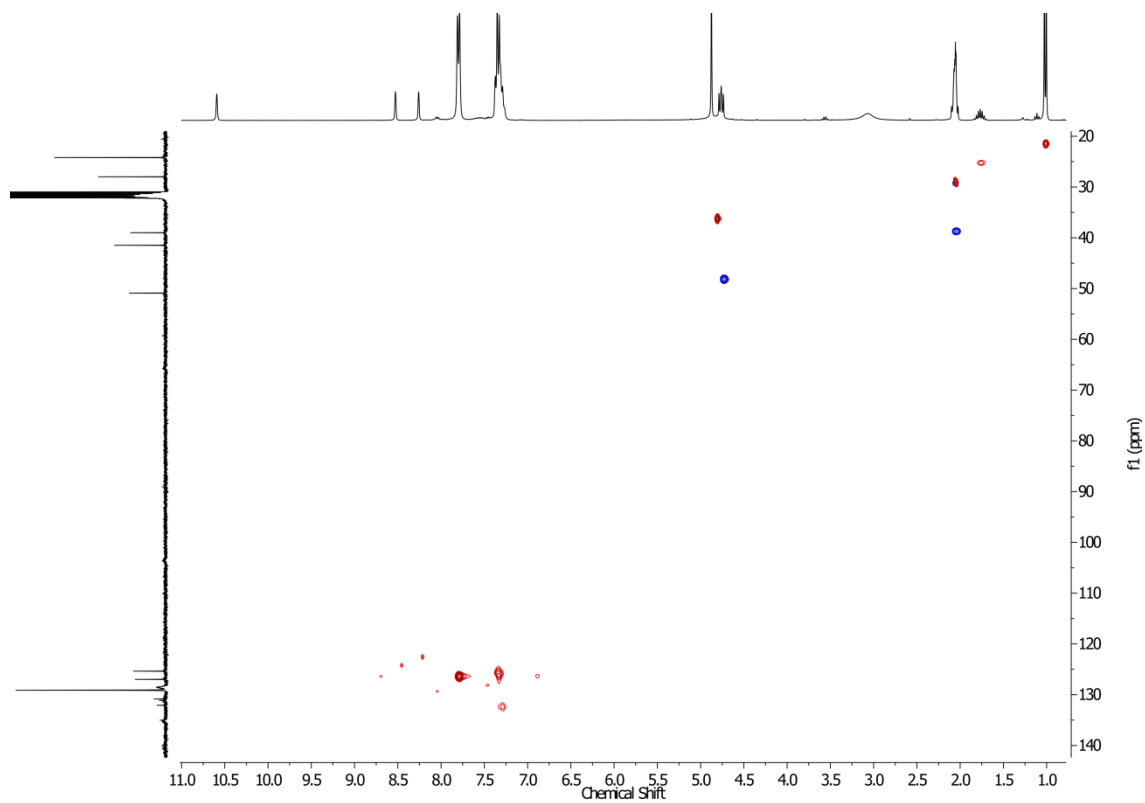


Figura 111: Espectro 2D de HSQC ^1H - ^{13}C , do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (acetona- d_6 , 400 MHz).

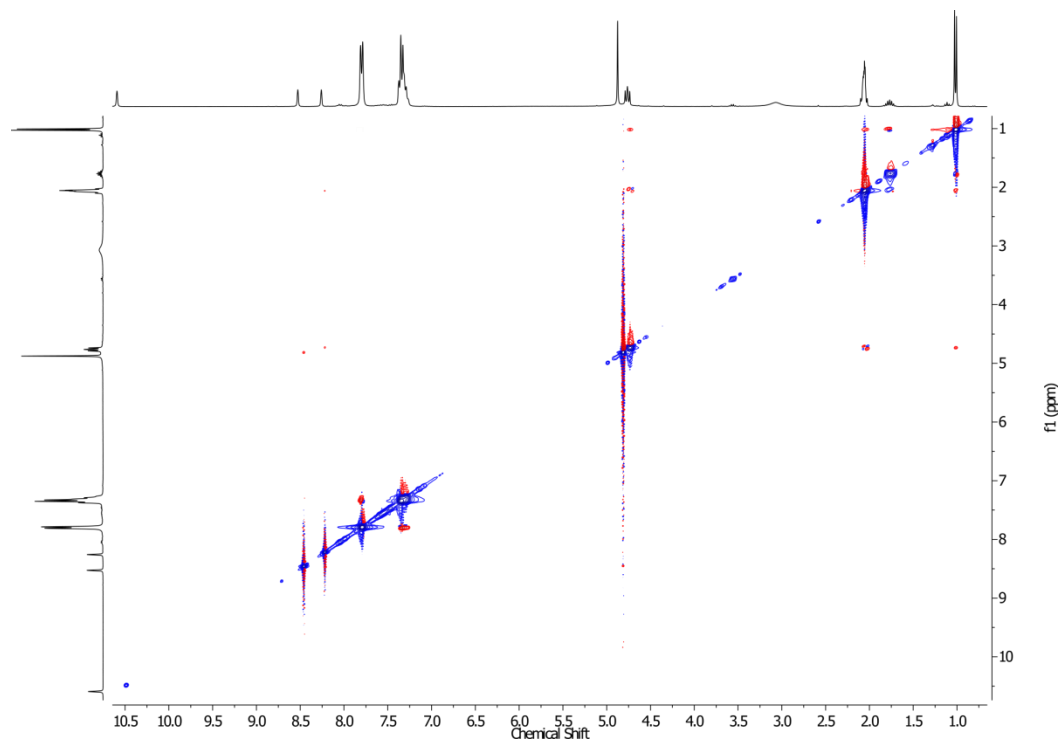


Figura 112: Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (acetona- d_6 , 400 MHz).

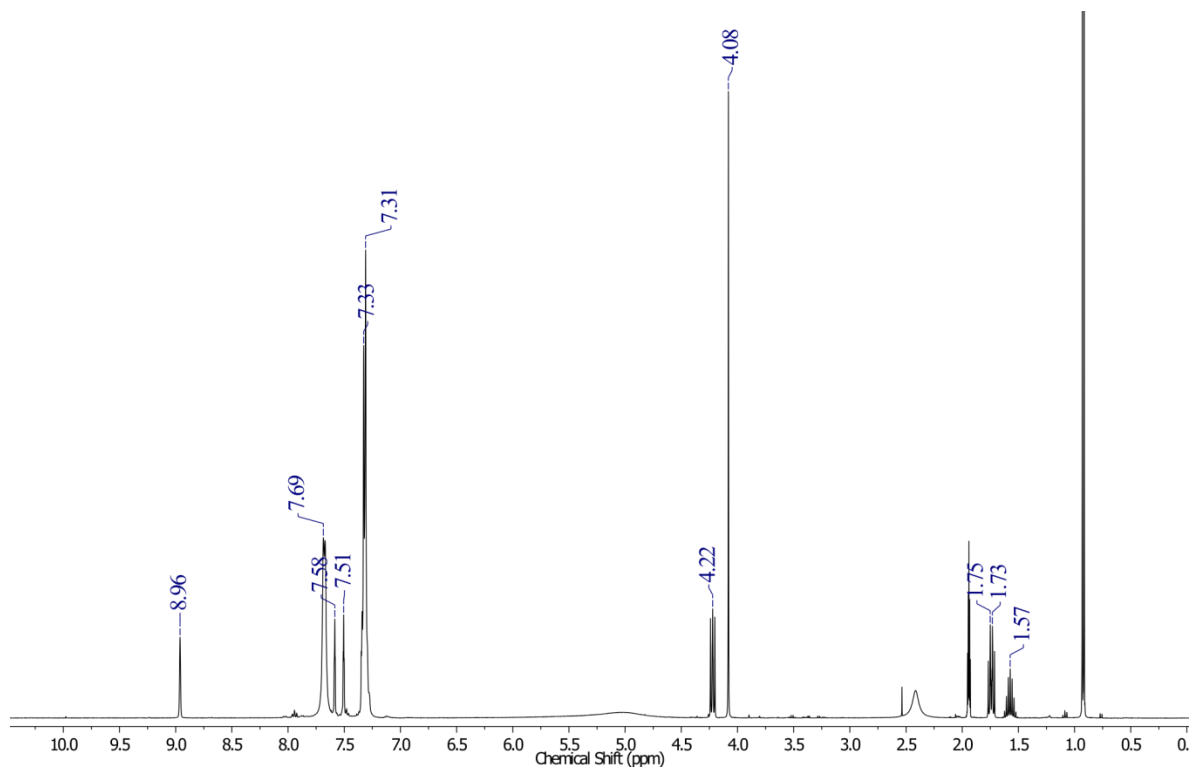


Figura 113: Espectro 1D de ^1H do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).

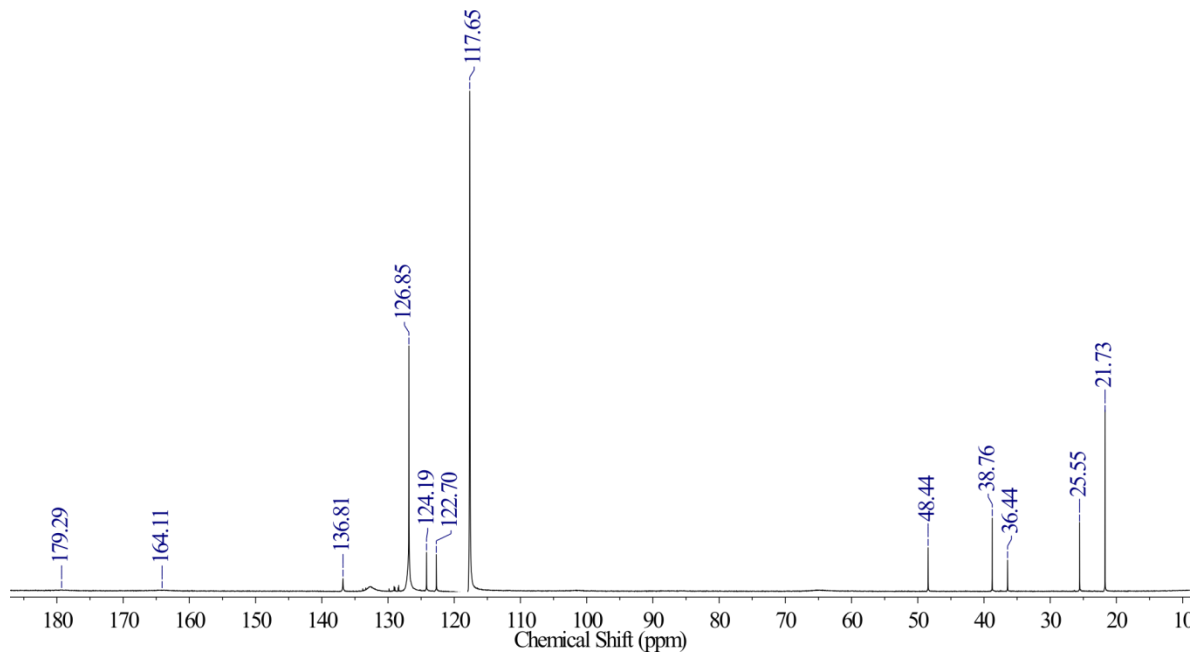


Figura 114: Espectro 1D de ^{13}C do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).

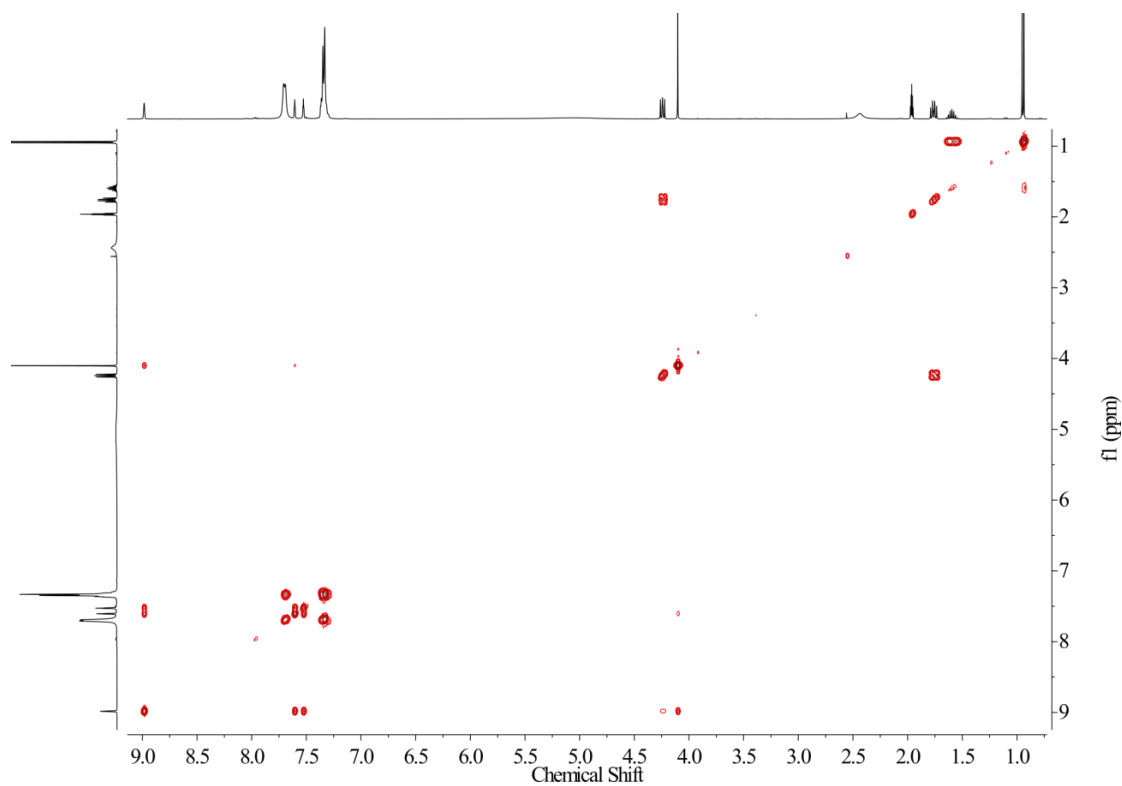


Figura 115: Espectro 2D de COSY ^1H – ^1H , do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).

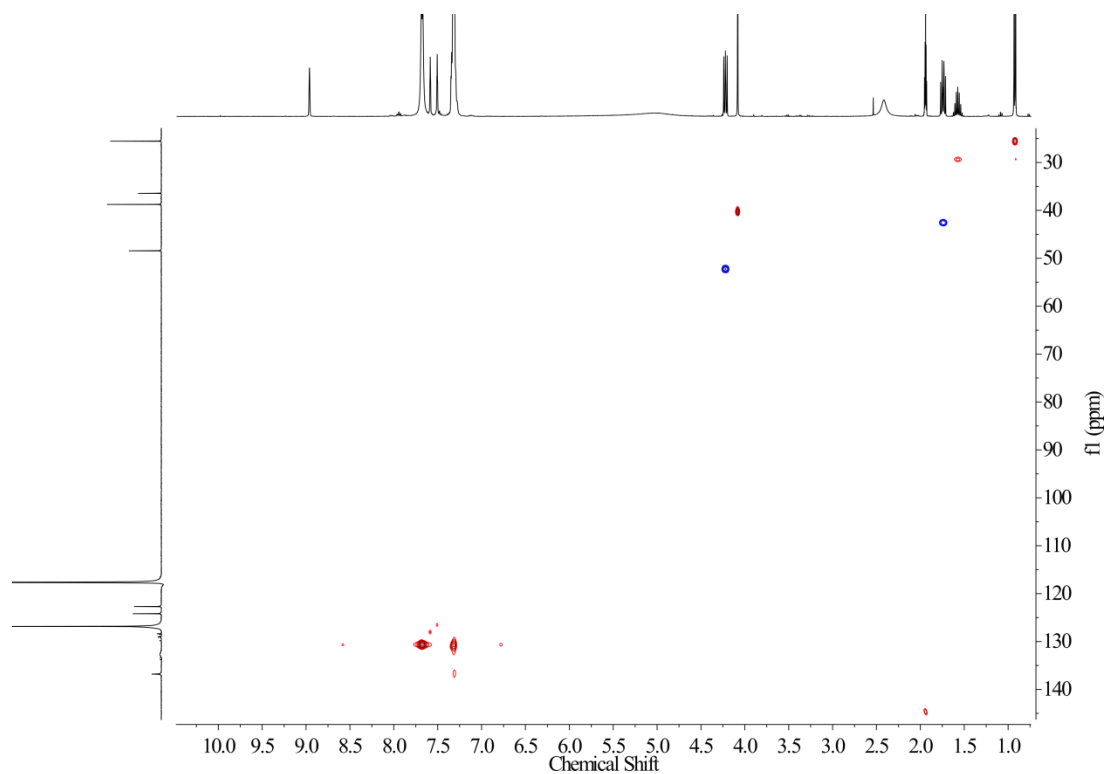


Figura 116: Espectro 2D de HSQC ^1H – ^{13}C , do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).

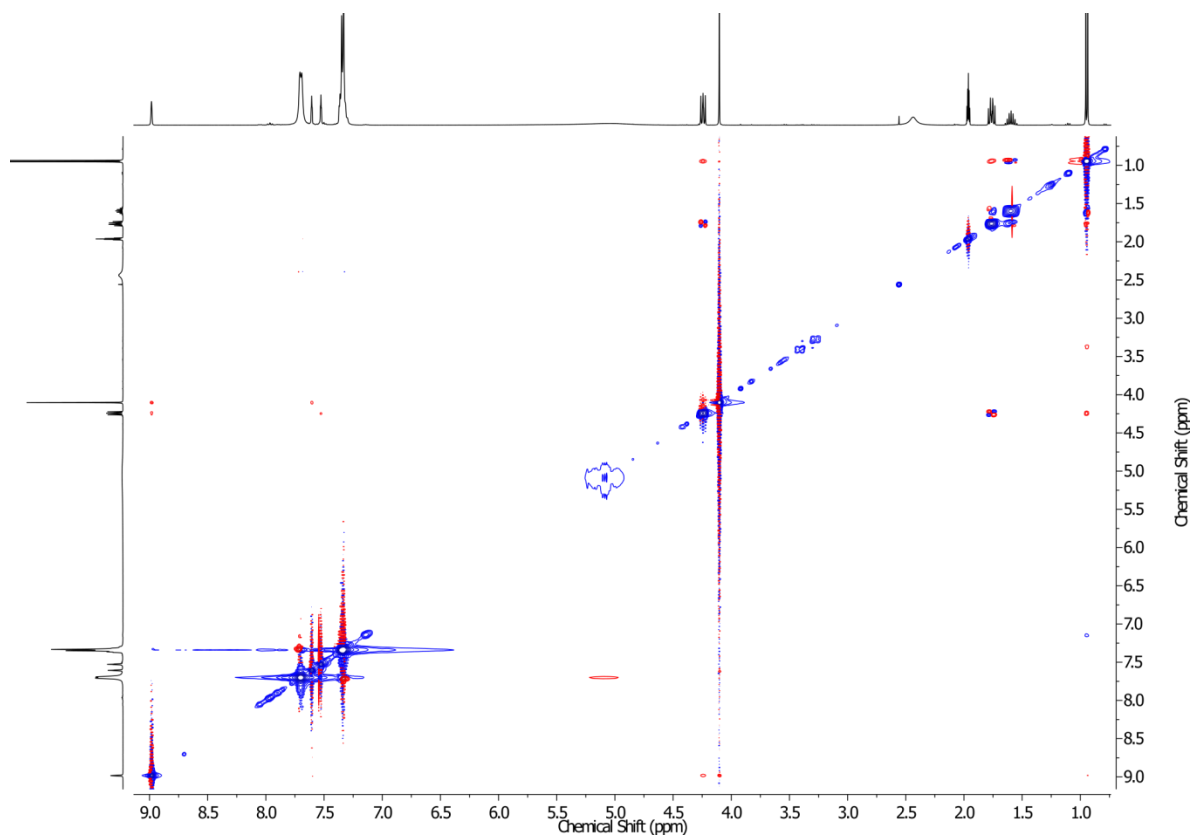


Figura 117: Espectro 2D de ROESY ^1H - ^1H , do complexo $[\text{MBIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, mixing time: 400 ms (acetonitrila- d_6 , 400 MHz).

Espectros de Infravermelho

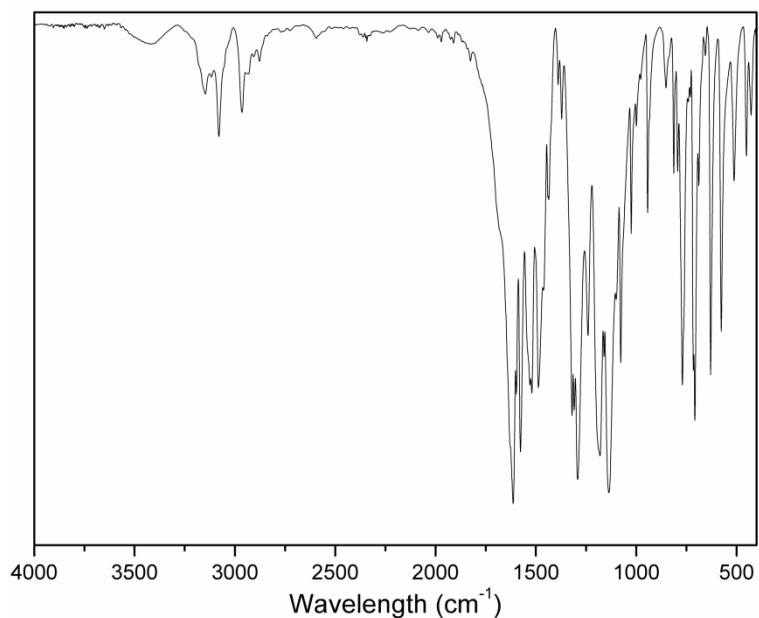


Figura 118: Espectro de infravermelho do complexo $[\text{La}(\text{BTFA})_4][\text{MBIm}]$; Adquirido com pastilha KBr, C–H (CH_3) $\nu = 3147 \text{ cm}^{-1}$, C–H ($=\text{CH}$, ar) $\nu = 3089 \text{ cm}^{-1}$, C–H (CH_2) $\nu = 3147 \text{ cm}^{-1}$, C=O $\nu = 1613 \text{ cm}^{-1}$, C=N $\nu = 1371 \text{ cm}^{-1}$, C–F $\nu = 1249 \text{ cm}^{-1}$.

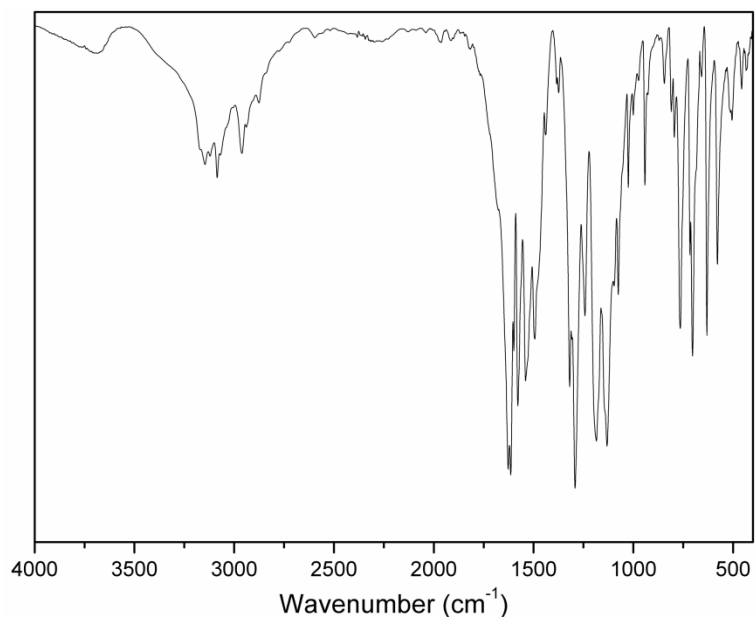


Figura 119: Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4][\text{MBIm}]$; Adquirido com pastilha KBr, C–H (CH_3) $\nu = 3157 \text{ cm}^{-1}$, C–H ($=\text{CH}$, ar) $\nu = 3080 \text{ cm}^{-1}$, C–H (CH_2) $\nu = 3147 \text{ cm}^{-1}$, C=O $\nu = 1618 \text{ cm}^{-1}$, C=N $\nu = 1361 \text{ cm}^{-1}$, C–F $\nu = 1241 \text{ cm}^{-1}$.