



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA

**COMPLEXOS DE EURÓPIO (III) COM DIFERENTES LIGANTES: NOVAS ROTAS
SINTÉTICAS, ASPECTOS TERMODINÂMICOS E PROPRIEDADES DE LUMI-
NESCÊNCIA**

VANESSA FERREIRA DA CRUZ DOS SANTOS

Recife
2022

VANESSA FERREIRA DA CRUZ DOS SANTOS

**COMPLEXOS DE EURÓPIO (III) COM DIFERENTES LIGANTES: NOVAS ROTAS
SINTÉTICAS, ASPECTOS TERMODINÂMICOS E PROPRIEDADES DE LUMI-
NESCÊNCIA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal de Pernam-
buco, como requisito parcial para obtenção do tí-
tulo de Doutora em Química.

Área de Concentração: Química Orgânica

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

Bolsista CAPES

Recife

2022

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

S237c Santos, Vanessa Ferreira da Cruz dos
Complexos de európio (III) com diferentes ligantes: novas rotas sintéticas, aspectos termodinâmicos e propriedades de luminescência / Vanessa Ferreira da Cruz dos Santos. – 2022.
114 f.: il., fig., tab.

Orientadora: Simone Maria da Cruz Gonçalves.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Química, Recife, 2022.
Inclui referências e apêndices.

1. Química orgânica. 2. Európio. 3. Termodinâmica. 4. Luminescência. 5. Líquidos iônicos I. Gonçalves, Simone Maria da Cruz (orientadora). II. Título.

547 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2023 - 85

VANESSA FERREIRA DA CRUZ DOS SANTOS

**COMPLEXOS DE EURÓPIO (III) COM DIFERENTES LIGANTES: NOVAS ROTAS
SINTÉTICAS, ASPECTOS TERMODINÂMICOS E PROPRIEDADES DE LUMI-
NESCÊNCIA**

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

Aprovada em: 17/06/2022

BANCA EXAMINADORA

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

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

Profa. Ivani Malvestiti
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Juliana Angeiras Batista da Silva
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof. Fernando Hallwass
Universidade Federal de Pernambuco

A Deus, fonte inesgotável de conhecimento, por está sempre comigo, por ser o meu amigo fiel me ajudando principalmente nestes últimos anos tão difíceis que estamos vivendo.

A meus pais, por todo ensino, amor, dedicação incondicional e constante incentivo.

Ao meu marido pelo carinho, apoio e por compartilhar comigo todos os momentos da minha vida.

Aos meus amados filhos Renan e Rafael por trazer alegria, todos os dias, à minha vida.

A toda a minha família que sempre tem estado ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Simone M^a. C. Gonçalves, por ser muito mais que uma orientadora, uma amiga, com quem adquiri não somente conhecimentos científicos, mas lições para toda área da vida.

Ao Prof. Alfredo Mayall Simas, por toda contribuição científica.

À Profa. Nathália B. de Lima, pelas colaborações científicas e palavras de motivação e incentivo.

Aos colegas do Laboratório de Organometálicos, Anderson, Douglas, Gerson, Letícia, Miriam e Rayane, por toda ajuda e contribuição ao trabalho desenvolvido.

À Dra. Julia Campos do CETENE pelas análises de MALDI-TOF. Ao BSTR pelas medidas fotofísicas dos complexos sintetizados.

Aos funcionários do DQF, em particular, Patrícia, por todo apoio que contribuiu para a elaboração deste trabalho.

À Central Analítica do DQF-UFPE, e à Central Analítica da USP, pelas análises necessárias para a caracterização estrutural dos complexos sintetizados nesta tese.

À FACEPE pelo apoio através do PRONEX-APQ-0792-1.06/14A CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

RESUMO

Inicialmente foram realizados estudos sobre estratégias sintéticas de complexos de európio (III) e de suas propriedades de luminescência. Cálculos computacionais com o modelo RM1, foram realizados com o intuito de compreender melhor os mecanismos destas sínteses. A partir disto, foram obtidos dados sobre propriedades termodinâmicas para um conjunto de possibilidades de reações químicas associado a duas sínteses do tipo *one pot* para a preparação dos seguintes complexos de európio (III): [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(FEN)] e [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(BIPI)]. Nesta parte da tese, com os resultados dos cálculos RM1, foram estabelecidas duas séries de ligantes em termos de suas capacidades relativas de deslocamento crescente em reações de substituição, foram elas: i) DBM>BTFA>TTA e ii) (TPPO, TPPO)>BIPI>FEN>(PTSO, PTSO)>(DBSO, DBSO)>TPPO>PTSO>DBSO>H₂O. Na sequência, foi otimizada por micro-ondas, a síntese dos complexos do tipo [Eu(X, □□FA,TTA)(FEN)] e [Eu(X, BTFA,TTA)(BIPI)], onde o X é Cl⁻ ou íon NO₃⁻ ou DBM. Além disso, foram realizados estudos das propriedades de luminescência destes complexos. Os dados fotofísicos sugeriram que há uma maior rigidez do ligante fenantrolina em comparação com a bipyridina, o que contribuiu para maiores valores da eficiência quântica dos complexos contendo a fenantrolina como ligante. Posteriormente, preparamos líquidos iônicos (LI), BMIm[Eu(β-dic)₄], a partir de complexos *tetrakis* de európio com ligantes beta-dicetonatos (β-dic), do tipo K[Eu(β-dic)₄], via duas metodologias sintéticas. Foram sintetizados, um total de oito compostos, sendo quatro complexos *tetrakis* e quatro líquidos iônicos, cujas estruturas foram caracterizadas por: espectroscopia de Infravermelho; espectroscopia de RMN de ¹H; espectroscopia de RMN de ¹⁹F, e análise elementar; tiveram ainda as massas de seus íons moleculares detectadas por espectrometria de massa MALDI-TOF. Os resultados revelaram que todos os líquidos iônicos tiveram os valores de eficiência quântica intensificados, em média 41%, em comparação com seus respectivos complexos quaternários de európio(III) de origem. Os resultados mostraram que a mudança no contra-íon parece afetar de forma bastante intensa os processos não radiativos, onde verificamos que o valor médio de A_{nrad} para os complexos K[Eu(β-dic)₄] foi de 1274 s⁻¹ enquanto o valor médio de A_{nrad} para os seus correspondentes líquidos iônicos, BMIm[Eu(β-dic)₄] foi de 811 s⁻¹, ou seja, houve uma diminuição, o que deve ter levado à intensificação da eficiência quântica de emissão.

Palavras-chave: európio; termodinâmica; luminescência; líquidos iônicos.

ABSTRACT

Initially, studies were carried out on synthetic strategies of europium (III) complexes and their luminescence properties. Computational calculations with the RM1 model were performed in order to better understand the mechanisms of these syntheses. From this, data on thermodynamic properties were obtained for a set of possibilities of chemical reactions associated with two one-pot procedure for the preparation of the following complexes of europium (III): [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(FEN)] and [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(BIPI)], using the compound [EuCl₂(TPPO)₄]Cl as the precursor complex. In this part of the work, with the results of the RM1 calculations, two series of ligands were established in terms of their relative abilities on increasing displacement in substitution reactions, they were: i) DBM > BTFA > TTA and ii) (TPPO, TPPO) > BIPI > FEN > (PTSO, PTSO) > (DBSO, DBSO) > TPPO > PTSO > DBSO > H₂O. This study resulted in one publication. Subsequently, the synthesis of complexes of the type [Eu(X,BTFA,TTA)(FEN)] and [Eu(X, BTFA,TTA)(BIPI)], where X is Cl⁻ or NO₃⁻ ion or DBM. In addition, studies were carried out on the luminescence properties of these complexes. Moreover, these results revealed due to the enhanced rigidity of the phenanthroline ligand compared to that of the bipyridine ligand seems to contribute to lower values of the non-radiative decay rate. Subsequently, we prepared ionic liquids (IL), BMIm[Eu(β)₄], from K[Eu(β-dic)₄] europium tetrakis complexes. In this stage of the work, a total of eight compounds were synthesized, being four tetrakis complexes and four ionic liquids, whose structures were characterized by: Infrared spectroscopy; ¹H NMR spectroscopy; ¹⁹F NMR spectroscopy, and elemental analysis; the masses of their molecular ions were detected by MALDI- TOF mass spectrometry. The results revealed that all ionic liquids had their quantum efficiency values intensified, on average of 41%, compared to their respective original quaternary europium (III) complexes. These results also showed that the change in the counter-ion seems to affect in a very intense way the non-radiative processes, where we verified that the average A_{nrad} value for the complexes K[Eu(β-dic)₄] was 1274 s⁻¹ while the value A_{nrad} average for their corresponding ionic liquids, BMIm [Eu(β)₄] was 811 s⁻¹, that is, there was a decrease of 41% which seems to have led to an intensification of the quantum emission efficiency.

Keywords: europium; synthetic methodologies; luminescence; ionic liquids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação esquemática do efeito antena em complexos de európio.....	19
	Representação do processo de transferência de energia.....	20
Figura 2 -		
Figura 3 -	Representação da formação de Líquidos Iônicos a partir do-complexo tetrakis de európio.....	25
Figura 4 -	Estruturas químicas dos ligantes iônicos β -dicetonatos (DBM, BTFA e TTA) e dos ligantes não iônicos (1,10 fenantrolina e 2,2 bipyridina) utilizados nas sínteses dos complexos.....	37
Figura 5 -	Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{BIPI}]$	40
Figura 6 -	Espectro de IV do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{BIPY}]$	40
Figura 7 -	Espectros de RMN ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{FEN}]$	41
Figura 8 -	Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{FEN})]$	41
Figura 9 -	Foto do Complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})\text{BIPY}]$	41
Figura 10 -	Estrutura dos ligantes β -dicetonatos e do contra-íon BMImCl....	43
Figura 11 -	Complexos tetrakis de európio com ligantes beta-dicetonatos sintetizados.....	44
Figura 12 -	LI's sintetizados.....	45
Figura 13 -	Espectro de Infravermelho do Líquido iônico $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$	48
Figura 14 -	Espectros de RMN ^1H do líquido iônico $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$	48
Figura 15 -	Espectros de emissão normalizados dos complexos tetrakis de európio e dos seus respectivos líquidos iônicos.....	52
Figura 16 -	Espectro de infravermelho do pré-ligante BTFAH.....	79
Figura 17 -	Espectro de infravermelho do pré-ligante TTAH.....	79
Figura 18 -	Espectro de infravermelho do pré-ligante DBMH.....	80
Figura 19 -	Espectro de infravermelho do pré-ligante FEN.....	80
Figura 20 -	Espectro de infravermelho do pré-ligante BIPI.....	81

Figura 21 -	Espectro de Infravermelho do $K[Eu(BTFA)_4]$	81
Figura 22 -	Espectro de Infravermelho do $[BMIm][Eu(BTFA)_4]$	82
Figura 23 -	Espectro de Infravermelho do $[BMIm][Eu(TTA)_4]$	82
Figura 24 -	Espectro de Infravermelho do $[BMIm][Eu(NTA)_4]$	83
Figura 25 -	Espectro de Infravermelho do $K[Eu(HFAC)_4]$	83
Figura 26 -	Espectro de Infravermelho do $[BMIm][Eu(HFAC)_4]$	84
Figura 27 -	Espectro de Infravermelho do $[Eu(NO_3)(BTFA)(TTA)FEN]$	84
Figura 28 -	Espectro de Infravermelho do $[Eu(NO_3)(BTFA)(TTA)BIPI]$	85
Figura 29 -	Espectro de RMN de 1H do pré-ligante DBMH.....	86
Figura 30 -	Espectro de RMN de 1H do pré-ligante TTAH.....	86
Figura 31 -	Espectro de RMN de 1H do pré-ligante TTAH.....	86
Figura 32 -	Espectro de RMN de 1H do pré-ligante BTFAH.....	87
Figura 33 -	Espectro de RMN de 1H do pré-ligante BIPI.....	87
Figura 34 -	Figura 34- Espectro de RMN de 1H do pré-ligante FEN.....	88
Figura 35 -	Espectro de RMN de 1H do contra-íon $[BMmI]Cl$	88
Figura 36 -	Espectro de RMN de 1H do $[Eu(NO_3)(BTFA)(TTA)BIPI]$	89
Figura 37 -	Espectro de RMN de 1H do $[EuCl_2(BTFA)FEN]$	89
Figura 38 -	Espectro de RMN de 1H do $[Eu(DBM)(BTFA)(TTA)FEN]$	90
Figura 39 -	Espectro de RMN de 1H do $[Eu(DBM)(BTFA)(TTA)BIPI]$	90
Figura 40 -	Espectro de RMN de 1H do $K[Eu(BTFA)_4]$	91
Figura 41 -	Espectro de RMN de 1H do $[BMIm][Eu(BTFA)_4]$	91
Figura 42 -	Espectro de RMN de 1H do $K[Eu(TTA)_4]$	92
Figura 43 -	Espectro de RMN de 1H do $[BMIm][Eu(TTA)_4]$	92
Figura 44 -	Espectro de RMN de 1H do $K[Eu(NTA)_4]$	93
Figura 45 -	Espectro de RMN de 1H do $[BMIm][Eu(NTA)_4]$	93
Figura 46 -	Espectro de RMN de 1H do $[BMIm][Eu(HFAC)_4]$	94
Figura 47 -	Espectro de RMN de ^{19}F do $[Eu(NO_3)(BTFA)(TTA)BIPI]$	95
Figura 48 -	Espectro de RMN de ^{19}F do $[Eu(NO_3)(BTFA)(TTA)FEN]$	95
Figura 49 -	Espectro de RMN de ^{19}F do $[Eu(DBM)(BTFA)(TTA)FEN]$	96
Figura 50 -	Espectro de RMN de ^{19}F do $[Eu(DBM)(BTFA)(TTA)BIPI]$	96
Figura 51 -	Espectro de RMN de ^{19}F do $K[Eu(BTFA)_4]$	97
Figura 52 -	Espectro de RMN de ^{19}F do $[BMIm][Eu(BTFA)_4]$	97
Figura 53 -	Espectro de RMN de ^{19}F do $[BMIm][Eu(TTA)_4]$	98

Figura 54 -	Espectro de RMN de ^{19}F do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{TTA})_4]$	98
Figura 55 -	Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{K}[\text{Eu}(\text{NTA})_4]$	99
Figura 56 -	Espectro de RMN de ^{19}F do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$	99
Figura 57 -	Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{K}[\text{Eu}(\text{HFAC})_4]$	100
Figura 58 -	Espectro de RMN de ^{19}F do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{HFAC})_4]$	100
Figura 59 -	Espectro de excitação do $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{FEN}]$	101
Figura 60 -	Espectro de excitação do $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{BIPY}]$	101
Figura 61 -	Espectro de excitação do $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})\text{FEN}]$	102
Figura 62 -	Espectro de excitação do $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})\text{BIPI}]$	102
Figura 63 -	Espectro de excitação do $[\text{EuCl}_3(\text{BTFA})\text{FEN}]$	103
Figura 64 -	Espectro de excitação do $[\text{EuCl}_3(\text{BTFA})\text{BIPI}]$	103
Figura 65 -	Espectro de excitação do $[\text{EuCl}_3(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{FEN}]$	104
Figura 66 -	Espectro de excitação do $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{BIPI}]$	104
Figura 67 -	Espectro de excitação do $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{FEN}]$	105
Figura 68 -	Espectro de excitação do $\text{K}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$	105
Figura 69 -	Espectro de excitação do $\text{K}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$	106
Figura 70 -	Espectro de excitação do $\text{K}[\text{Eu}(\text{NTA})_4]$	106
Figura 71 -	Espectro de excitação do $\text{K}[\text{Eu}(\text{HFAC})_4]$	107
Figura 72 -	Espectro de excitação do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$	107
Figura 73 -	Espectro de excitação do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{TTA})_4]$	108
Figura 74 -	Espectro de excitação do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$	108
Figura 75 -	Espectro de excitação do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{HFAC})_4]$	109
Figura 76 -	Espectro de Emissão do $\text{K}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$	109
Figura 77 -	Espectro de Emissão do $\text{K}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$	110
Figura 78 -	Espectro de Emissão do $\text{K}[\text{Eu}(\text{HFAC})_4]$	110
Figura 79 -	Espectro de Emissão do $\text{K}[\text{Eu}(\text{NTA})_4]$	111
Figura 80 -	Espectro de Emissão do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$	111
Figura 81 -	Espectro de Emissão do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{TTA})_4]$	112
Figura 82 -	Espectro de Emissão do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$	112
Figura 83 -	Espectro de Emissão do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{HFAC})_4]$	113
Figura 84 -	Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{FEN}$	113
Figura 85 -	Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{BIPY}$	114
Figura 86 -	Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})\text{BIPY}$	114

Figura 87 -	Espectro de Emissão do $\text{EuCl}_3(\text{BTFA})\text{BIPY}$	115
Figura 88 -	Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})\text{FEN}$	115
Figura 89 -	Espectro de Emissão do $\text{EuCl}_3(\text{BTFA})\text{FEN}$	116
Figura 90 -	Espectro de Emissão do $\text{EuCl}_3(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{FEN}$	116
Figura 91 -	Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{FEN}$	117
Figura 92 -	Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{BIPI}$	117
Figura 93 -	Curva de Tempo de Vida do $\text{K}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$	118
Figura 94 -	Curva de Tempo de Vida do $\text{K}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$	118
Figura 95 -	Curva de Tempo de Vida do $\text{K}[\text{Eu}(\text{HFAC})_4]$	119
Figura 96 -	Curva de Tempo de Vida do $\text{K}[\text{Eu}(\text{NTA})_4]$	119
Figura 97 -	Curva de Tempo de Vida do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$	120
Figura 98 -	Curva de Tempo de Vida do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{TTA})_4]$	120
Figura 99 -	Curva de Tempo de Vida do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{HFAC})_4]$	121
Figura 100 -	Curva de Tempo de Vida do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$	121
Figura 101 -	Curva de Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{FEN}$	122
Figura 102 -	Curva de Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{BIPY}$	122
Figura 103 -	Curva de Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})\text{BIPI}$	123
Figura 104 -	Curva de Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})\text{FEN}$	123
Figura 105 -	Curva de Tempo de Vida do $\text{EuCl}_2(\text{BTFA})\text{BIPI}$	124
Figura 106 -	Curva de Tempo de Vida do $\text{EuCl}_2(\text{BTFA})\text{FEN}$	124
Figura 107 -	Curva de Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{FEN}$	125
Figura 108 -	Curva de Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{BIPI}$	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Resultados dos cálculos RM1 das propriedades termodinâmicas.....	28
Tabela 2 -	Valores das propriedades termodinâmicas de energia de Gibbs de reação ($\Delta_r G$), entalpia de reação ($\Delta_r H$) e da contribuição da entropia à espontaneidade da reação ($-T\Delta_r S$) por RM1 para as possibilidades reacionais associadas a adição do ligante FEN ou BIPI.....	32
Tabela 3 -	Valores das propriedades termodinâmicas de energia de Gibbs de reação ($\Delta_r G$), entalpia de reação ($\Delta_r H$) e da contribuição da entropia à espontaneidade da reação ($-T\Delta_r S$) para as possibilidades reacionais associadas a adição do ligante DBM.....	32
Tabela 4 -	Valores das propriedades termodinâmicas de energia de Gibbs de reação ($\Delta_r G$), entalpia de reação ($\Delta_r H$) e da contribuição da entropia à espontaneidade da reação ($-T\Delta_r S$) para as possibilidades reacionais associadas a adição do ligante BTFA.....	34
Tabela 5 -	Valores das propriedades termodinâmicas de energia de Gibbs de reação ($\Delta_r G$), entalpia de reação ($\Delta_r H$) e da contribuição da entropia à espontaneidade da reação ($-T\Delta_r S$) para as possibilidades reacionais associadas a adição do ligante TTA.....	35
Tabela 6 -	Tempo total de obtenção dos complexos.....	39
Tabela 7 -	Tempo de vida, τ ; taxa de decaimento total, A_{tot} ; taxa de decaimento radioativo, A_{rad} ; taxa de decaimento não radioativo, A_{nrad} ; e eficiência quântica calculada a partir dos dados experimentais e do programa LUMPAC.....	42
Tabela 8 -	Tempos de obtenção e rendimentos reacionais dos complexos tetrakis e seus respectivos LI's.....	46
Tabela 9 -	Tempos de obtenção e rendimentos reacionais dos complexos tetrakis e seus respectivos LI's, via rota por micro-	46

	ondas.....	
Tabela 10 -	Valores dos intervalos de temperatura dos pontos de fusão obtidos para os Líquidos iônicos.....	47
Tabela 11 -	Valores dos deslocamentos químicos do núcleo de flúor (δ ^{19}F) nos espectros de RMN de ^{19}F . Para os complexos trakis de európio e seus respectivos LI's sintetizados.....	49
Tabela 12 -	Dados dos experimentos da análise elementar de carbono e hidrogênio teóricos (t) e os obtidos (o) do LI's sintetizados.....	50
Tabela 13 -	Dados de MALDI-TOF, para os complexos e LI's.....	50
Tabela 14 -	Tempo de vida, τ ; taxa de decaimento total, A_{tot} ; taxa de decaimento radioativo, A_{rad} ; taxa de decaimento não radioativo, A_{nrad} ; e eficiência quântica, η	51
Tabela 15 -	Reagentes e solventes utilizados na síntese dos complexos e nas suas caracterizações.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BIPI	2,2 Bipiridina
BTFA	4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona
DBM	1,3-difenilpropano-1,3-diona
EtOH	Etanol
FEN	1,10 Fenantrolina
IV	Infravermelho
MALDITOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight
RMN de ¹⁹F	Ressonância magnética nuclear de flúor-19
RMN de ¹H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio-1.
RMN de ³¹P	Ressonância magnética nuclear de fósforo-31.
TPPO	Óxido de trifenilfosfina
TTA	4,4,4-Trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodionato
UV-VIS	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível

LISTA DE SÍMBOLOS

δ	Deslocamento químico
η	Eficiência quântica de emissão
$\eta_{\text{méd}}$	Eficiência quântica de emissão média
Φ	Rendimento quântico de emissão
$\Phi_{\text{méd}}$	Rendimento quântico de emissão médio
A_{rad}	Taxa de emissão radiativa
A_{nrad}	Taxa de decaimento não radiativo
A_{obs}	Taxa total observada
τ_{rad}	Tempo de vida da emissão radiativa
τ_{nrad}	Tempo de vida do decaimento não radiativo
τ_{obs}	Tempo de vida observado
L	Ligante não-iônico
$\beta\text{-dic.}$	β -dicetonato

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	OBJETIVOS.....	27
2.1	GERAL.....	27
2.2	ESPECÍFICOS.....	27
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
3.1	ESTUDO COMPUTACIONAL, POR RM1, DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS SÍNTESES DOS COMPLEXOS [EU(DBM, BTFA,TTA) (FEN)] E [EU(DBM,BTFA,TTA)(BIPI)].....	28
3.1.1	Predição da ordem de deslocamento de uma série de ligantes não-iônicos.....	28
3.1.2	Aplicação do modelo RM1 para a elucidação de aspectos termodinâmicos da síntese de complexos [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(L')] via estratégia one pot.....	30
3.2	INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DE COMPLEXOS TERNÁRIOS DE EURÓPIO COM DIFERENTES LIGANTES NÃO IÔNICOS (FEN E BIPI) E IÔNICOS (NO ⁻ Cl ⁻ , DBM, BTFA E TTA).....	37
3.2.1	Otimização das sínteses por micro-ondas de todos os complexos ternários de európio.....	37
3.2.2	Caracterização Estrutural.....	39
3.2.3	Propriedades Fotofísicas.....	42
3.3	LÍQUIDOS IÔNICOS A PARTIR DE COMPLEXOS QUATERNÁRIOS DE EURÓPIO COM LIGANTES β-DICETONATOS - [EU(β-DIC) ₄ (BMImCl)].....	43
3.3.1	Síntese dos complexos tetrakis de európio e dos seus respectivos líquidos iônicos.....	43
3.3.2	Ponto de Fusão dos LI's.....	47
3.3.3	Caracterização Estrutural dos Complexos Tetrakis de Európio e Líquidos Iônicos Sintetizados.....	47
4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E COMPUTACIONAIS.....	54
4.1	REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS.....	54

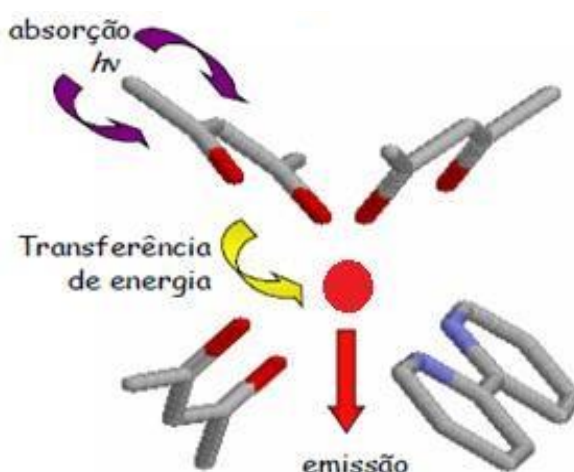
4.2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	54
4.2.1	Procedimento experimental para desprotonação das betadicetonas.....	54
4.3	METODOLOGIA COMPUTACIONAL UTILIZADA NA SECÇÃO 2.1...	58
4.4	EQUIPAMENTOS E MÉTODOS.....	58
4.4.1	Análise elementar.....	58
4.4.2	Espectrometria de massa MALDI-TOF.....	59
4.4.3	Espectroscopia de Infravermelho.....	59
4.4.4	Espectroscopia de RMN.....	59
4.4.5	Medidas das propriedades fotofísicas.....	59
5	CONCLUSÃO.....	71
5.1	PERSPECTIVAS.....	72
	REFERÊNCIAS.....	73
	APÊNDICE A - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO.....	79
	APÊNDICE B - ESPECTRO DE RMN DE ¹H.....	86
	APÊNDICE C - ESPECTRO DE RMN DE ¹⁹F.....	95
	APÊNDICE D - DADOS DE LUMINESCÊNCIA.....	101

1 INTRODUÇÃO

A série dos lantanídeos (Ln) é composta por quinze elementos químicos, indo do lantânio (La), de número atômico 57, ao Lutécio (Lu), de número atômico 71. Os lantanídeos (Ln) podem existir nos estados de oxidação Ln^{+2} , Ln^{+3} e Ln^{+4} , sendo o Ln^{+3} o predominante para esta série. A semelhança no comportamento químico destes íons está associada a este estado trivalente (BÜNZLI; PIGUET, 2005). Os lantanídeos são encontrados principalmente na forma de óxidos nos minérios ítria, céria e monazita (GALVÃO; MENEZES, Jorge Fernando S, 2016). Atualmente, os óxidos destes elementos têm amplas aplicações químicas na área de catálise, metalurgia, indústria de vidro, entre outras (MARTINS; ISOLANI, 2005). Segundo a teoria de Pearson, os íons lantanídeos são classificados como ácidos duros e, portanto, apresentam fortes afinidades por bases duras e ligantes neutros (PEARSON, 1963). Do ponto de vista de ligações químicas, os íons lantanídeos são capazes de formar complexos com moléculas contendo regiões de alta densidade eletrônica, tais como pares de elétrons isolados de átomos como flúor, oxigênio, nitrogênio e enxofre.

Devido às propriedades dos lantanídeos, principalmente as espectroscópicas e magnéticas, inúmeras aplicações destes íons vêm se desenvolvendo desde as suas descobertas (NEHRA *et al.*, 2022). Tais propriedades levam as aplicações em diversas áreas do conhecimento, como, por exemplo, na química, na física, na ciência de materiais e na biologia (GAN *et al.*, 2021); (GALAUP *et al.*, 2021). Os íons lantanídeos possuem absorvidades molares baixas, logo são pouco luminescentes quando excitados diretamente. Portanto, geralmente são utilizados ligantes, como por exemplo, os β -dicetonatos, que de maneira eficiente são capazes de absorver luz, a qual pode ser transferida na forma de energia para o íon lantanídeo que, por sua vez, pode emitir uma luz com comprimento de onda diferente do inicial. Este processo de transferência de energia intramolecular entre os íons Ln^{3+} e seus ligantes coordenados é conhecido como *Efeito Antena* (ALPHA *et al.*, 1990). Na figura 1 é possível observarmos uma representação esquemática deste processo, em complexos com o íon Eu^{3+} .

Figura 1 - Representação esquemática do efeito antena em complexos de európio.

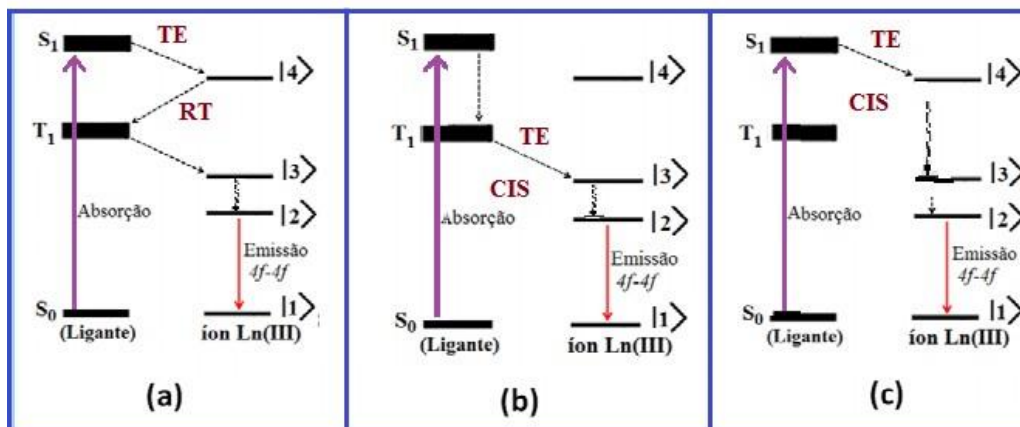


Fonte: A autora (2020)

Dentre os complexos de íons lantanídeos luminescentes, os complexos de íons Eu^{3+} são conhecidos pela sua alta intensidade de luminescência na região do vermelho; os complexos de íons Sm^{3+} são conhecidos por exibirem emissão alaranjada e os compostos dos íons Tb^{3+} apresentam luminescência na região do verde. Em particular, complexos de lantanídeos com ligantes β -dicetonatos vêm sendo bastante estudados. Estes, têm se mostrado promissores na contribuição para o aumento da luminescência dos íons lantanídeos (KAPEESHA NEHRA, 2022). Isto porque, possuem uma elevada eficiência de absortividade molar e o seu estado tripleto se encontra pouco acima do estado emissor dos íons Ln^{3+} , resultando em complexos com elevada luminescência (SABBATINI; GUARDIGLI; LEHN, 1993). Este tipo de complexo vem sendo extensivamente estudado e já foram utilizados em diversas aplicações, como, por exemplo, em biomarcadores (YUVAYAPAN *et al.*, 2021); para monitoramento da atividade enzimática (HEWITT; BUTLER, 2018); para monitoramento da pureza da água (ZHANG, X.; JIN; LI, Yuxin, 2021) como sensor de íons Al^{3+} (YU *et al.*, 2017) e pH (G ZHANG, L MEI, J DING, K SU, Q GUO, G LV, 2022); em aplicações fotônicas (MANZANI *et al.*, 2018); como sensores de mecanismos biomoleculares subjacentes ao desenvolvimento da doença de Alzheimer (GALAUP *et al.*, 2021), como também para fabricação de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs)(GALAUP *et al.*, 2021).

Em relação ao *Efeito Antena*, processo que se dá pela excitação na banda de absorção do ligante, com esta energia sendo transferida para os níveis emissores 4f do íon lantanídeo, seguido da emissão no visível. Este mecanismo de transferência de energia intramolecular com os íons Ln^{3+} e seus ligantes, pode acontecer de três maneiras, como mostra a Figura 2

Figura 2- Representação do processo de transferência de energia.



Fonte: Adaptado de (MARQUES, 2014).

No mecanismo apresentado na Figura 2(a) ocorre a transferência de energia (TE) da forma não radiativa do estado singlete S_1 para um estado excitado $|4\rangle$ de maior energia do Ln(III) , que retro-transfere (RT) para o estado tripleto de menor energia do ligante (T_1). Desta maneira este estado transfere energia para os estados excitados de mais baixa energia do íon Ln^{3+} $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ que decai radiativamente no visível. Na Figura 2(b) o estado singlete excitado S_1 do ligante, através de cruzamento intersistemas (CIS) decai de forma não radiativa para seu estado tripleto excitado (T_1) de menor energia, em seguida transfere esta energia para os estados de energia mais baixos do íon Ln^{3+} decaindo radiativamente para o estado fundamental. Em 2(c) o estado singlete excitado S_1 do ligante transfere energia de forma não radiativa para o estado excitado de maior energia do lantanídeo, que decai radiativamente para o estado emissor de menor energia e por fim decai também radiativamente para o estado fundamental emitindo no visível. Os três mecanismos de transferência de energia ocorrem conjuntamente, porém o processo 2(b) é o mais predominante (MALTA, 2008; MALTA; GONÇALVES E SILVA, 1998; MARCINIAK; BUONO-CORE, 1990).

O fenômeno de transformação da luz é conhecido como luminescência, ou seja, este fenômeno acontece quando há absorção de energia e posteriormente sua re-emissão. A luminescência pode receber diferentes classificações, dependendo da energia utilizada para excitar o material. Como por exemplo, triboluminescência, catodoluminescência, eletroluminescência, bioluminescência, termoluminescência, sonoluminescência. Entretanto, os processos mais comuns abordados em estudos sobre materiais luminescentes são os de fotoluminescência e radioluminescência (M. V. DOS S. REZENDE, V. C. TEIXEIRA, A. B. ANDRADE, N. S. FERREIRA; HORA, 2016) (TILLEY, 2020).

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

O rendimento quântico de emissão (Φ) é definido como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos pelos ligantes, que pode ser expresso pela equação 1.

$$\Phi = \text{\# fótons emitidos} / \text{\# de fótons absorvidos}$$

Eq. (1)

Por sua vez, a eficiência quântica de emissão η equação 3, pode ser definida como a razão da taxa de decaimento radiativo, A_{rad} , relacionada aos fótons que são emitidos do nível excitado do metal na forma de luz visível e da taxa de decaimento observada, A_{obs} , que é a soma das taxas A_{rad} e A_{nrad} equação 2, onde A_{nrad} é a taxa de decaimento do nível excitado do metal por processos não radiativos. Estas propriedades (rendimento e eficiência quântica) podem ser determinadas experimentalmente a partir dos valores de tempo de vida de decaimento (τ) e do espectro de emissão.

$$A_{obs} = A_{rad} + A_{nrad} \quad \text{Eq. (2)}$$

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nra}} \quad \text{Eq. (3)}$$

A partir da equação (3), é possível verificar que o valor da eficiência quântica está diretamente relacionado às suas taxas de decaimento radiativas A_{rad} e não radiativas A_{nrad} . Quanto maiores forem os resultados dos cálculos da eficiência quântica ou do rendimento quântico de emissão, mais luminescentes serão estes complexos, portanto maiores serão as possibilidades de aplicação em ciência de materiais. Em paralelo com a química experimental, os avanços tecnológicos favorecem a utilização da química teórica e computacional, fornecendo uma série de métodos e formalismos matemáticos para o cálculo de propriedades químicas e construção de novas moléculas. Dependendo do sistema a ser analisado, é possível determinar o tipo de abordagem que deve ser adotado.

Na química teórica molecular os métodos quânticos mais utilizados e publicados em trabalhos científicos são: Hartree-Fock (HF), que utiliza puramente os postulados da mecânica quântica, salvo algumas poucas aproximações para tornar o seu método aplicável, a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), na descrição de um sistema eletrônico utiliza a densidade eletrônica como variável fundamental, e os métodos Semiempíricos, que são baseados no formalismo de Hartree-Fock-Roothaan, e utiliza parâmetros derivados de resultados experimentais, ou a partir de cálculos *Ab Initio* mais exatos (MORGON, 2007; PINTO, 2009).

Os métodos semiempíricos surgiram da necessidade de se obter um método que retratasse dados experimentais com pouca margem de erro, e que necessitassem de um menor poder de processamento para serem realizados, quando sistemas reais de interesse fossem estudados. Com o passar do tempo, os métodos semiempíricos tornaram-se mais sofisticados em relação as correções, aproximações e melhoras no processo de parametrização, fato que os tornaram uma valiosa ferramenta para obter propriedades como geometria, entalpia de formação, energias de ionização, afinidades eletrônicas, momentos dipolares, energias de excitação, forças de osciladores, entre outras. Este método se torna ainda mais relevante quando consideramos moléculas com um grande número de átomos (PETER ATKINS, JULIO DE PAULA, 2011).

Dentre os métodos semiempíricos mais utilizados estão o AM1, PM3, PM7, PM6 e RM1. Em particular o modelo Recife Model 1 (RM1), foi publicado em 2006, pelo grupo de pesquisa do Prof. Alfredo Mayall Simas e consiste numa reparametrização mais robusta do modelo AM1 (ROCHA *et al.*, 2006). O RM1 possui a mesma estrutura algébrica do AM1 e apresenta o mesmo número de parâmetros, entretanto, com dados de parametrização ainda mais completos levando em consideração dados experimentais. O modelo RM1 tem se mostrado eficiente, tanto na área da química teórica, quanto auxiliando pesquisas na área da química experimental. Pesquisadores têm relatado aplicações em diversas áreas como química orgânica, física, analítica e inorgânica, bem como suas interfaces com a química medicinal, biológica e ciência dos materiais (LIMA *et al.*, 2019); O RM1 está parametrizado para 10 elementos químicos: H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br e I, e também para os 15 íons trivalentes da classe dos lantanídeos. Desde a sua parametrização para os elementos da série dos lantanídeos, tem sido utilizado também no *design* de complexos de íons lantanídeos luminescentes (FILHO *et al.*, 2013) (FILHO *et al.*, 2014, 2016).

Um novo avanço na área teórica e computacional, Munguba *et al* desenvolveram o *software Complex Build*, que consiste na projeção de um algoritmo para a construção específica, não apenas de estruturas individuais, mas também de conjuntos completos de geometrias inici-

ais de complexos de lantanídeos, considerando os seus devidos estereoisômeros. Uma vez geradas estas estruturas controladas estereoquimicamente elas podem ser otimizadas para obtenção de propriedades físico-químicas, por exemplo, utilizando o RM1 (MUNGUBA *et al.*, 2021).

Neste contexto, estudos teóricos de complexos ternários de európio com ligantes β -dicetonatos e ligantes não iônicos bidentados nitrogenados, como por exemplo, a bipyridina (BIPI) e fenantrolina (FEN), têm se mostrado bastante promissores. Um estudo experimental e teórico das estruturas e propriedades luminescentes de complexos mononuclear e homodinuclear de európio foi relatado por Donegá *et al.* Neste trabalho foi apresentado a síntese de dois novos complexos e seus dados experimentais foram utilizados no *software* LUMPAC para estudo das suas propriedades de luminescência (DONEGA; SILVA, E. F., 2000). Em outro trabalho reportado por Shao *et al.* um estudo por cálculos teóricos de DFT das estruturas e propriedades dos complexos do tipo $[\text{Eu}(\text{TFT})_3(\text{FEN})]$ e $[\text{Eu}(\text{TFT})_3(\text{BIPI})\cdot\text{Hex}]$ com $\text{TFT}=2$ -(2,2,2-trifluoroetil)-1-tetralona (TFT), e os resultados dos cálculos mostraram-se consistentes com os dados experimentais das estruturas de raios-X e análises espectrais destes complexos (SHAO *et al.*, 2017).

Portanto, estes estudos experimentais e teóricos de complexos ternários de európio, com ligantes β -dicetonatos e ligantes não iônicos bidentados nitrogenados, têm se mostrado promissores, entretanto, ainda há poucos relatos de estudos computacionais de propriedades físico-químicas das sínteses de obtenção destes tipos de complexos. Como também, estudos da influência nas propriedades de luminescência de diferentes ligantes, tanto iônicos como não iônicos, nestes complexos ternários de európio têm sido um desafio constante.

Neste contexto o nosso grupo de pesquisa vem realizando estudos teóricos e experimentais para o desenvolvimento de metodologias sintéticas mais eficientes visando a obtenção de complexos de íons lantanídeos altamente luminescentes (LIMA *et al.*, 2017). Na perspectiva de estratégias sintéticas, é importante ressaltar que já foram estabelecidas metodologias para a preparação de complexos ternários de íons Ln^{3+} com ligantes β -dicetonatos, $[\text{Ln}(\beta)_3(\text{L})_2]$. No entanto, tais estratégias apresentaram dificuldades no processo de purificação e cristalização dos compostos intermediários já na primeira etapa de reação. Esta etapa poderia levar até várias semanas dependendo do ligante β -dicetonato utilizado. Além disso, os rendimentos globais nestas metodologias não eram satisfatórios (MALTA *et al.*, 1997; ZHANG, R.-J. *et al.*, 1997; ZHAO; Y LINPING ZHANG, WENGANG LI, 2006). Foi reportado por Lima *et al.*, uma nova estratégia sintética para estes tipos de sistemas. Os resultados

dessa nova estratégia revelaram que tanto o tempo quanto rendimento global das reações estudadas foram significativamente melhorados (LIMA *et al.*, 2015).

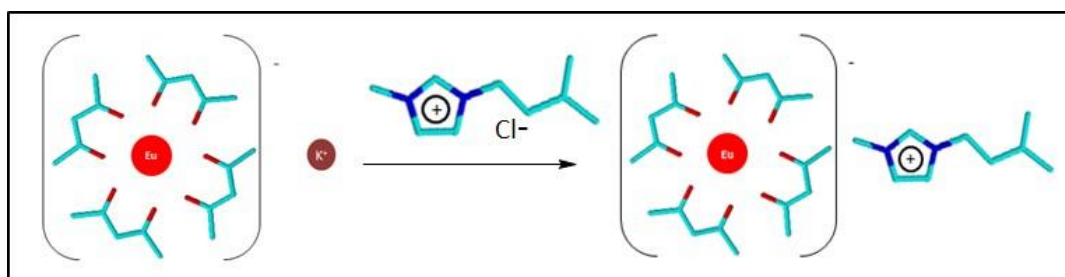
Adicionalmente, em outro trabalho Lima *et al.* reportou que a diversidade de ligantes não-iônicos ao redor do íon európio trivalente, aumenta a luminescência do complexo (LIMA *et al.*, 2016). Em outro estudo, Silva *et al.*, realizou um trabalho comparativo e revelou que ao utilizar ligantes iônicos diferentes em complexos do tipo $[\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')(L')_2]$ e $[\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')L]$, onde β = beta dicetonatos diferentes, L' = TPPO e L = 1,10-fenantrolina ou 2,2-bipiridina a luminescência destes sistemas foi intensificada ao comparar com os correspondentes complexos de ligantes iguais. Também foi verificado que ao substituir os dois ligantes TPPO por ligantes não iônicos bidentados FEN ou BIPI ocorre uma redução na taxa de decaimento não-radiativo (A_{nrad}) bastante significativa devido ao aumento da rigidez do ligante, intensificando a luminescência de tais sistemas (SILVA *et al.*, 2016).

A busca por métodos sintéticos ainda mais eficientes que aumentem os rendimentos reacionais diminuam os tempos das reações e intensifiquem a pureza dos produtos finais, tem sido um desafio permanente. Recentemente o nosso grupo de pesquisa reportou uma metodologia de síntese para complexos *tetrakis* de európio utilizando o reator de micro-ondas (MELO; CASTRO; GONÇALVES, 2019), esta se mostrou ainda mais rápida na obtenção dos complexos de interesse quando comparadas com as já existentes na literatura para complexos similares (LEAL, 2017) (BRUNO, 2009).

Além dos complexos ternários de íons lantanídeos com ligantes β -dicetonatos, os complexos *tetrakis* do tipo $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_4]^- \text{K}^+$, também vêm sendo estudados. Estes complexos consistem em quatro ligantes β -dicetonatos coordenados ao íon Ln^{3+} , além de um contra-íon, que pode ser, por exemplo, de um metal alcalino (MECH *et al.*, 2008). Recentemente, Melo *et al.*, sintetizaram um complexo de samário quaternário de ligantes β -dicetonatos com os quatro ligantes iônicos diferentes. Este complexo teve o rendimento quântico de luminescência de 7,8%, sendo este valor, até o presente momento, o maior relatado na literatura para complexos de íon Sm^{3+} em solução (MELO; CASTRO; GONÇALVES, 2019).

Adicionalmente, é possível se obter líquidos iônicos (LI's) a partir de complexos *tetrakis* de íons lantanídeos (PEREIRA *et al.*, 2013). Estes LI's podem ser preparados a partir da troca de um contra-íon alcalino, por exemplo, por um contra-íon orgânico volumoso (LUNSTROTT *et al.*, 2009). Na figura 3, é possível observar um exemplo de formação destes LI's, a partir de complexos *tetrakis* de Eu^{3+} com o cátion imidazólium.

Figura 3- Representação da formação de Líquidos Iônicos a partir do complexo tetrakis de európio.



Fonte: A autora (2020)

Os líquidos iônicos, LI's, são definidos como uma classe de sais orgânicos com um ponto de fusão inferior a 100 °C. Em geral, os LI's possuem propriedades interessantes como, uma elevada estabilidade térmica e química, elevada condutividade iônica, baixa pressão de vapor e uma larga janela eletroquímica (EHSAN KIANFAR; SAJJAD MAFI, 2020)(GHANDI, 2014). Devido as estas propriedades peculiares os estudos relacionados ao LI's vêm crescendo ao longo do tempo e importantes aplicações são atribuídas a esta classe de compostos, em diversas áreas, tais como: Química Orgânica (DOMÍNGUEZ DE MARÍA, 2008), Farmácia (FERRAZ *et al.*, 2012), Físico-Química (FORSYTH *et al.*, 2019) e Bioquímica (KHRAISHEH *et al.*, 2021).

As pesquisas relacionadas aos líquidos iônicos de íons Ln^{3+} luminescentes, vêm crescendo ao longo dos anos (BABAI; MUDRING, 2005; DAI *et al.*, 2019; DRIESEN; NOCKEMANN; BINNEMANS, 2004; GUILLET *et al.*, 2004; LIU, Haiwang *et al.*, 2016; TANG *et al.*, 2014)(PEREIRA *et al.*, 2021), estes sistemas apresentam propriedades bastante relevantes e importantes aplicações, tais como: na fabricação de componentes fotônicos ativos (ROLA *et al.*, 2019); na separação e reciclagem de terras-raras (RAMOS *et al.*, 2019); na fabricação de películas compósitas de PVA altamente luminescentes, transparentes e flexíveis (SUN; HUANG, K.; LIU, Huizhou, 2019); em estudos para a remoção seletiva ou recuperação de CO_2 de uma corrente de gás (ALBO *et al.*, 2012); em revestimento luminescente em células solares (LI, Q.-F. *et al.*, 2015); na produção de sensores luminescentes(DANG *et al.*, 2020), entre outras (LOOSER *et al.*, 2018; ZHENG *et al.*, 2017). Neste contexto, investigar o *design* de novos líquidos iônicos obtidos a partir de complexos tetrakis de íons Ln^{3+} e estudar as suas propriedades fotofísicas, como a contribuição de cada ligante para o aumento da luminescência, tem sido um desafio contínuo.

Assim, esta tese se propõe a investigar, por meio de cálculos computacionais, os caminhos reacionais mais favoráveis para a síntese dos complexos ternários de európio, como

também, estudar os aspectos químicos e de luminescência de diferentes ligantes nos complexos ternários, e de líquidos iônicos obtidos a partir de complexos tetrakis de európio com ligantes β -dicetonatos.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Desenvolvimento de novas metodologias de complexos ternários mistos de európio do tipo $[\text{Eu}(\beta\text{-dic},\beta\text{-dic}',\beta\text{-dic}'')(\text{L})]$ como também de Líquidos iônicos do tipo $\text{BMIm}[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_4]$, buscando a intensificação da luminescência e a utilização de ferramentas da Química Teórica/Computacional, para compreender os aspectos físico-químicos relacionados a algumas destas sínteses.

2.2 ESPECÍFICOS

- Aplicar o modelo RM1, buscando o entendimento dos aspectos físico-químicos relacionados à ordem liganto-química de ligantes na síntese dos complexos $[\text{Eu}(\text{DBM},\text{BTFA},\text{TTA})(\text{FEN})]$, $[\text{Eu}(\text{DBM},\text{BTFA},\text{TTA})(\text{BIPI})]$ via rota *one pot*;
- Otimizar via micro-ondas a síntese dos complexos ternários de európio (com ligantes iônicos β -dicetonatos e ligantes não iônicos bidentados nitrogenados, a partir dos sais de nitrato e cloreto de európio;
- Avaliar a importância dos ligantes, a partir dos dados fotofísicos destes complexos ternários de európio na intensificação da luminescência;
- Realizar um estudo comparativo entre a síntese usual e a síntese via reator micro-ondas de complexos tetrakis de Eu^{3+} com ligantes β -dicetonatos TTA, BTFA, NTA e HFAC;
- Desenvolver uma metodologia para a síntese de sistemas de líquidos iônicos, do tipo $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\beta\text{-dic})_4]$, a partir dos complexos *tetrakis* de Eu^{3+} preparados via síntese usual e via reator de micro-ondas;
- Caracterizar os complexos tetrakis de Eu^{3+} sintetizados e seus respectivos líquidos iônicos pelas seguintes técnicas: espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), espectroscopia de Infravermelho (IV), Análise Elementar (AE) e Espectrometria de Massa MALDI-TOF;
- Realizar medidas das propriedades fotofísicas dos complexos *tetrakis* de Eu^{3+} e de seus correspondentes líquidos iônicos pelas técnicas de espectroscopia de emissão; espectroscopia de excitação e curvas de tempo de vida.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ESTUDO COMPUTACIONAL, POR RM1, DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS SÍNTESES DOS COMPLEXOS [Eu(DBM,BTFA,TTA)(FEN)] E [Eu(DBM,BTFA,TTA)(BIPI)].

Esta etapa do trabalho envolve um estudo teórico da síntese de complexos ternários de európio totalmente mistos [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(FEN)] e [Eu(DBM,BTFA,TTA)(BIPI)], utilizando como ponto de partida o complexo precursor [EuCl₂(TPPO)₄]Cl. Estes complexos foram previamente sintetizados e caracterizados com sucesso, via síntese *one pot*, onde os ligantes são adicionados sequencialmente em um mesmo balão, durante o meu trabalho de mestrado. Neste trabalho de tese resolvemos entender melhor as etapas realizadas desta síntese, para responder a seguinte questão: verificar teoricamente se a melhor ordem de adição foi a obtida experimentalmente. Para isto, utilizamos cálculos teóricos pelo modelo RM1 para a predição da força de coordenação de um conjunto de ligantes em relação ao európio(III), onde foi considerado tanto a situação de um ligante bidentado ser capaz de deslocar um ligante monodentado, quanto a habilidade deste ligante bidentado deslocar um par de ligantes monodentados.

3.1.1 Predição da ordem de deslocamento de uma série de ligantes não-iônicos

Nesta etapa, aplicamos o modelo RM1 para lantanídeos para avaliar as propriedades termodinâmicas das sínteses dos complexos de ligantes iônicos mistos dos tipos: [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(L)₂], [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(L)] e [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(L')], em que L pode ser TPPO, PTSO ou DBSO e L' pode ser FEN ou BIPI.

A tabela 1 mostra os resultados dos cálculos RM1 das propriedades termodinâmicas ($\Delta_r G$), ($\Delta_r H$) e ($-T\Delta_r S$), para as reações globais de obtenção destes complexos com ligantes iônicos mistos.

Tabela 1 - Resultados dos cálculos RM1 das propriedades termodinâmicas

Reações globais para a preparação de complexos de ligantes iônicos mistos	$\Delta_r G$ (kJ)	$\Delta_r H$ (kJ)	$-T\Delta_r S$ (kJ)
[EuCl ₂ (H ₂ O) ₆] ⁺ + Cl ⁻ + 3K ⁺ + DBM ⁻ + BTFA ⁻ + TTA ⁻ + 2TPPO → [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂] + 3KCl + 6H ₂ O	-1979	-1937	-42
[EuCl ₂ (H ₂ O) ₆] ⁺ + Cl ⁻ + 3K ⁺ + DBM ⁻ + BTFA ⁻ + TTA ⁻ + 2PTSO → [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(PTSO) ₂] + 3KCl + 6H ₂ O	-1938	-1854	-84

$[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{Cl}^- + 3\text{K}^+ + \text{DBM}^- + \text{BTFA}^- + \text{TTA}^- + 2\text{DBSO} \rightarrow [\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{DBSO})_2] + 3\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$	-1923	-1847	-76
$[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{Cl}^- + 3\text{K}^+ + \text{DBM}^- + \text{BTFA}^- + \text{TTA}^- + \text{FEN} \rightarrow 5\text{-}[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{FEN})] + 3\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$	-1934	-1846	-88
$[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{Cl}^- + 3\text{K}^+ + \text{DBM}^- + \text{BTFA}^- + \text{TTA}^- + \text{BIPI} \rightarrow [\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{BIPI})] + 3\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$	-1970	-1883	-88
$[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{Cl}^- + 3\text{K}^+ + \text{DBM}^- + \text{BTFA}^- + \text{TTA}^- + \text{TPPO} \rightarrow [\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})] + 3\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$	-1911	-1862	-49
$7\text{-}[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{Cl}^- + 3\text{K}^+ + \text{DBM}^- + \text{BTFA}^- + \text{TTA}^- + \text{PTSO} \rightarrow [\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{PTSO})] + 3\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$	-1897	-1819	-78
$8\text{-}[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+ + \text{Cl}^- + 3\text{K}^+ + \text{DBM}^- + \text{BTFA}^- + \text{TTA}^- + \text{DBSO} \rightarrow [\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{DBSO})] + 3\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$	-1893	-1834	-59

Fonte: A autora (2018)

A partir da tabela 1 (Linha 1), é possível verificar que a síntese do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2]$ é a mais favorável, uma vez que o termo $\Delta_r G$ é o mais negativo, -1979 kJ. Este resultado indica que dois ligantes não iônicos TPPO são coordenados ao íon európio mais fortemente do que quando empregamos dois ligantes PTSO ou dois ligantes DBSO, para os quais os valores de $\Delta_r G$ das reações globais são -1938 kJ e -923 kJ, respectivamente.

É importante ressaltar que, em geral, ligantes bidentados são mais fortemente coordenados a íons metálicos quando comparados com ligantes monodentados. Passamos então a verificar se os ligantes bidentados 1,10-fenantrolina (FEN), e 2,2'-bipiridina (BIPI) são capazes de deslocar dois ligantes monodentados iguais como TPPO, PTSO, DBSO ou H_2O , (LIMA *et al.*, 2013, 2016). Nestes casos os valores $\Delta_r G$ obtidos para as reações globais envolvendo os ligantes bidentados, FEN ou BIPI foram, respectivamente, -1934 kJ e -1970 kJ (Tabela). Estes resultados sugerem que apenas BIPI seria capaz de deslocar ambos os ligantes PTSO ou DBSO. Porém, nem BIPI nem FEN seriam capazes de deslocar dois ligantes TPPO.

Na etapa seguinte comparamos as forças de ligação individual dos ligantes não-iônicos monodentados (TPPO, PTSO e DBSO) em relação aos ligantes bidentados (FEN e BIPI), desta vez considerando as propriedades termodinâmicas das reações envolvendo apenas um ligante não iônico monodentado, apresentados na (Tabela1). Os valores de $\Delta_r G$ para as reações globais de preparação dos complexos do tipo $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{L})]$ são -1911 kJ, -1897 kJ e -1893 kJ para os complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})]$, $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{PTSO})]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{DBSO})]$, respectivamente. Estes resultados indicam que os ligantes não iônicos monodentados L são mais fracamente

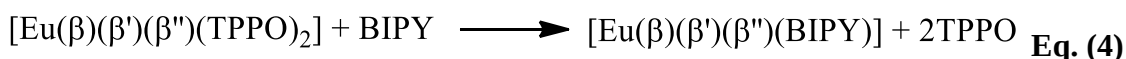
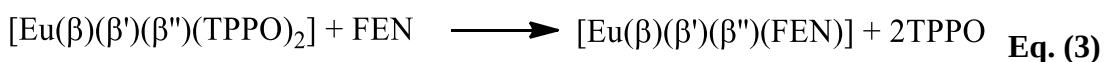
coordenados ao íon európio que os ligantes bidentados FEN e BIPI (Tabela1). Então, a partir destes resultados presentes na tabela 1, é possível ordenar as forças de ligação de todos os ligantes não iônicos e duplas de ligantes não iônicos considerados neste trabalho como: (TPPO,TPPO) > BIPY > PHEN > (PTSO,PTSO) > (DBSO,DBSO) > TPPO > PTSO > DBSO > H₂O.

3.1.2 Aplicação do modelo RM1 para a elucidação de aspectos termodinâmicos da síntese de complexos [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(L')] via estratégia *one pot*

Nesta parte da tese, passamos a investigar propriedades termodinâmicas de possíveis caminhos reacionais associados à síntese *one pot* dos complexos de ligantes iônicos totalmente mistos [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(FEN)] e [Eu(DBM,BTFA,TTA)(BIPI)] a partir do complexo precursor [EuCl₂(TPPO)₄]Cl. Para isto, realizamos os cálculos pelo modelo RM1.

Na seção anterior, o estudo realizado mostrou que tanto a FEN quanto a BIPI teoricamente não seriam capazes de deslocar um par de ligantes TPPO. Esta informação é importante porque quando se realiza uma síntese *one pot*, ou seja, quando um único meio é utilizado ao longo de todo o procedimento experimental, a ordem de adição dos ligantes pode determinar o sucesso da síntese. Por exemplo, no nosso caso, ao partirmos do complexo precursor [EuCl₂(TPPO)₄]Cl, uma escolha deve ser realizada: i) começar pela adição, dos ligantes iônicos DBM, BTFA e TTA e, posteriormente, adicionar o ligante não-iônico bidentado (FEN ou BIPI) ou ii) começar pela adição do ligante não-iônico bidentado (FEN ou BIPI), e posteriormente adicionar os ligantes iônicos DBM, BTFA e TTA.

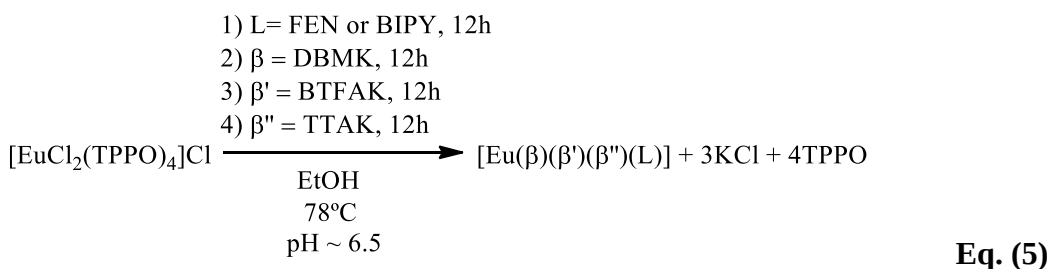
Vamos iniciar considerando a escolha (i). O nosso grupo de pesquisa reportou que ao realizar a síntese adicionando os ligantes iônicos DBM, BTFA e TTA ao complexo precursor [EuCl₂(TPPO)₄]Cl o complexo [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO)₂] foi formado (LIMA *et al.*, 2017) (SILVA, A. I. S. *et al.*, 2016). Ao considerar a formação deste complexo quando a escolha (i) é realizada, e continuarmos com esta escolha para em seguida adicionarmos o ligante FEN ou BIPI poderíamos, a princípio, levar a formação dos complexos ternários de európio de nosso interesse. Estas reações de substituição de ligantes não-iônicos podem ser vistas nas Eqs. 3 e 4.



Ao calcular o valor da energia de Gibbs para estas reações químicas pelo RM1, foram obtidos os seguintes dados: +45 kJ/mol para a reação química apresentada na Eq. (3) e +8kJ/mol para a reação química apresentada na Eq. (4), com valores de $\Delta G > 0$. Consequentemente, passamos a escolher a possibilidade (ii), ou seja, começar pela adição dos ligantes não-iônicos bidentados (FEN ou BIPI) ao complexo $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4]\text{Cl}$ para posteriormente, adicionarmos os ligantes iônicos.

É importante ressaltar que a ordem de adição dos ligantes iônicos que utilizamos foi a mesma prevista como sendo a melhor ordem de adição, ordem lingantoquímica DBM > BTFA > TTA reportada pelo nosso grupo de pesquisac(LIMA *et al.*, 2017).

Desta forma, realizamos com sucesso as seguintes sínteses, via *one pot*:



A partir da reação química global Eq. (5), passamos a estudar se propriedades termodinâmicas calculadas pelo RM1 foram capazes de elucidar e prever se a sequência de cada etapa é a mais provável de ocorrer nestas sínteses *one pot* realizadas.

Aplicando o modelo RM1 avaliamos as possibilidades reacionais, o primeiro ligante adicionado foi um ligante bidentado não-iônico L' que pode ser FEN ou BIPI. Nesta etapa, vamos considerar as possibilidades de deslocamento de um ou dois ligantes TPPO do complexo precursor, levando aos complexos $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_3(L')]\text{Cl}$ e $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_2(L')]\text{Cl}$, respectivamente. Estas reações químicas e seus valores de energia de Gibbs, de entalpia e de contribuição de entropia à espontaneidade das mesmas são mostradas na Tabela 2.

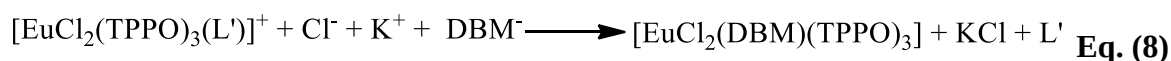
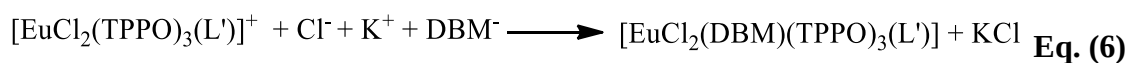
A partir da Tab. 2, os valores de $\Delta_r G$ para obtenção dos complexos $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_3(\text{FEN})]\text{Cl}$ e $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_3(\text{BIPY})]\text{Cl}$ são, respectivamente, -92 kJ/mol e -118 kJ/mol, enquanto para $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_2(\text{FEN})]\text{Cl}$ e $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_2(\text{BIPY})]\text{Cl}$, os valores são +48 kJ/mol e -4 kJ/mol, respectivamente. Estes resultados indicam que nesta situação inicial da síntese *one pot*, apenas um TPPO é deslocado por FEN ou BIPY, levando aos complexos intermediários do tipo $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_3(L')]\text{Cl}$.

Tabela 2 - Valores das propriedades termodinâmicas de energia de Gibbs de reação ($\Delta_r G$), entalpia de reação ($\Delta_r H$) e da contribuição da entropia à espontaneidade da reação ($-T\Delta_r S$) por RM1 para as possibilidades reacionais associadas a adição do ligante FEN ou BIPY.

Síntese dos complexos Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(FEN ou BIPY) –Adição 1	$\Delta_r G$ (kJ/mol)	$\Delta_r H$ (kJ/mol)	$-T\Delta_r S$ (kJ/mol)
$[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4]^+ + \text{Cl}^- + \text{FEN} \rightarrow [\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_3(\text{FEN})]^+ + \text{Cl}^- + \text{TPPO}$	-92	-69	-23
$[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4]^+ + \text{Cl}^- + \text{FEN} \rightarrow [\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_2(\text{FEN})]^+ + \text{Cl}^- + 2\text{TPPO}$	+48	+113	-65
$[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4]^+ + \text{Cl}^- + \text{FEN} \rightarrow [\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4(\text{FEN})]^+ + \text{Cl}^-$	+25	-56	+81
$[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4]^+ + \text{Cl}^- + \text{BIPY} \rightarrow [\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_3(\text{BIPY})]^+ + \text{Cl}^- + \text{TPPO}$	-118	-106	-12
$[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4]^+ + \text{Cl}^- + \text{BIPY} \rightarrow [\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_2(\text{BIPY})]^+ + \text{Cl}^- + 2\text{TPPO}$	-4	74	-78
$\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4]^+ + \text{Cl}^- + \text{BIPY} \rightarrow [\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4(\text{BIPY})]^+ + \text{Cl}^-$	-38	-94	+56

Fonte: A autora (2018)

Posteriormente, novos cálculos teóricos foram realizados para verificar as possibilidades de adição do ligante iônico DBM ao ser adicionado ao complexo $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_3(\text{L}')]\text{Cl}$, apresentadas na Eq. 6, 7 e 8:



Na Tabela 3 apresentamos os dados termodinâmicos do RM1 para as possibilidades mostradas nas Eqs. 6, 7 e 8.

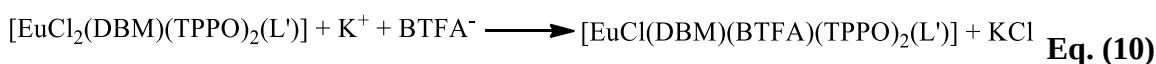
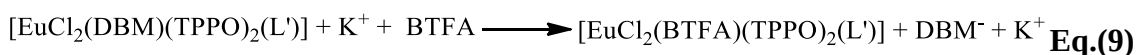
Tabela 3 - Valores das propriedades termodinâmicas de energia de Gibbs de reação ($\Delta_r G$), entalpia de reação ($\Delta_r H$) e da contribuição da entropia à espontaneidade da reação ($-T\Delta_r S$) para as possibilidades reacionais associadas a adição do ligante DBM.

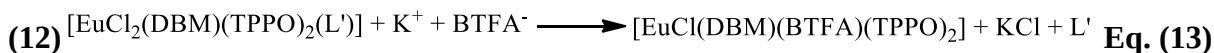
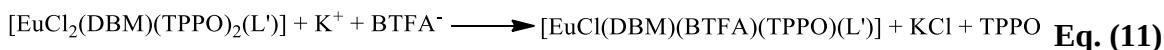
Síntese dos complexos Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(FEN ou BIPY) – Adição 2	$\Delta_r G$ (kJ/mol)	$\Delta_r H$ (kJ/mol)	$-T\Delta_r S$ (kJ/mol)
$[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_3(\text{FEN})]^+ + \text{Cl}^- + \text{K}^+ + \text{DBM}^- \rightarrow [\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3(\text{FEN})] + \text{KCl}$	-753	-745	-8
$[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_3(\text{FEN})]^+ + \text{Cl}^- + \text{K}^+ + \text{DBM}^- \rightarrow [\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2(\text{FEN})] + \text{KCl} + \text{TPPO}$	-788	-807	+19
$[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_3(\text{FEN})]^+ + \text{Cl}^- + \text{K}^+ + \text{DBM}^- \rightarrow [\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3] + \text{KCl} + \text{FEN}$	-756	-773	+17
$[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_3(\text{BIPY})]^+ + \text{Cl}^- + \text{K}^+ + \text{DBM}^- \rightarrow [\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3(\text{BIPY})] + \text{KCl}$	-648	-732	+84
$[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_3(\text{BIPY})]^+ + \text{Cl}^- + \text{K}^+ + \text{DBM}^- \rightarrow [\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2(\text{BIPY})] + \text{KCl} + \text{TPPO}$	-790	-792	+2
$[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_3(\text{BIPY})]^+ + \text{Cl}^- + \text{K}^+ + \text{DBM}^- \rightarrow [\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_3] + \text{KCl} + \text{BIPY}$	-722	-736	+14

Fonte: A autora (2018)

A partir dos resultados da tabela 3 é possível prever a reação mais favorável em termos dos valores $\Delta_r G$. Os valores de $\Delta_r G$ calculados pelo RM1 revelam que a adição do ligante iônico DBM ao complexo intermediário $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_3(\text{L}')] \text{Cl}$ parece ocorrer com a formação do sal KCl e com a dissociação de um ligante não-iônico TPPO, em negrito, levando ao novo complexo intermediário $[\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2(\text{L}')] \text{Cl}$. Os valores de $\Delta_r G$ para as reações envolvendo o complexo $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_3(\text{L}')] \text{Cl}$ e a FEN ou a BIPY foram, foram respectivamente: **-788**. Adicionalmente, foi constatado que os valores de $\Delta_r G$ para estas reações químicas de deslocamento de ligantes, parece ser governado pela entalpia de reação, $\Delta_r H$, onde para a reação que leva à formação do complexo $[\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2(\text{FEN})]$, o valor de $\Delta_r H$ é -807 kJ/mol, e para o complexo $[\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2(\text{BIPY})]$ é -792 kJ/mol.

O segundo ligante iônico adicionado na síntese *one pot* foi BTFA. Essa adição pode levar às possibilidades das reações apresentadas nas Eqs. 9-13.





A Tabela 4 mostra as propriedades termodinâmicas calculadas por RM1 para cada possibilidade de adição do ligante iônico de BTFA aos seguintes complexos intermediários $[\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2(\text{FEN})]$ e $[\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2(\text{BIPY})]$.

Tabela 4 - Valores das propriedades termodinâmicas de energia de Gibbs de reação ($\Delta_r G$), entalpia de reação ($\Delta_r H$) e da contribuição da entropia à espontaneidade da reação ($-T\Delta_r S$) para as possibilidades reacionais associadas a adição do ligante BTFA.

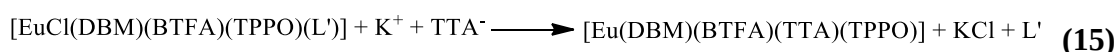
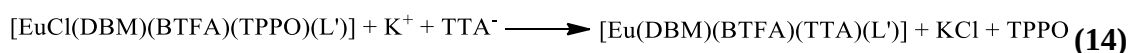
Síntese dos complexos Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(FEN ou BIPY) – Adição 3	$\Delta_r G$ (kJ/mol)	$\Delta_r H$ (kJ/mol)	$-T\Delta_r S$ (kJ/mol)
$[\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2(\text{FEN})] + \text{K}^+ + \text{BTFA}^- \rightarrow [\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2(\text{FEN})] + \text{K}^+ + \text{DBM}^-$	92	101	-9
$[\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2(\text{FEN})] + \text{K}^+ + \text{BTFA}^- \rightarrow [\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2(\text{FEN})] + \text{KCl}$	-253	-278	25
$[\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2(\text{FEN})] + \text{K}^+ + \text{BTFA}^- \rightarrow [\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})(\text{FEN})] + \text{KCl} + \text{TPPO}$	-260	-228	-32
$[\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2(\text{FEN})] + \text{K}^+ + \text{BTFA}^- \rightarrow [\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{FEN})] + \text{KCl} + 2\text{TPPO}$	-166	-74	-92
$[\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2(\text{FEN})] + \text{K}^+ + \text{BTFA}^- \rightarrow [\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2] + \text{KCl} + \text{FEN}$	-256	-216	-40
$[\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2(\text{BIPY})] + \text{K}^+ + \text{BTFA}^- \rightarrow [\text{EuCl}_2(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2(\text{BIPY})] + \text{K}^+ + \text{DBM}^-$	81	89	-8
$[\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2(\text{BIPY})] + \text{K}^+ + \text{BTFA}^- \rightarrow [\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})_2(\text{BIPY})] + \text{KCl}$	-258	-282	24
$[\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2(\text{BIPY})] + \text{K}^+ + \text{BTFA}^- \rightarrow [\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})(\text{BIPY})] + \text{KCl} + \text{TPPO}$	-284	-244	-42
$[\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2(\text{BIPY})] + \text{K}^+ + \text{BTFA}^- \rightarrow [\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{BIPY})] + \text{KCl} + 2\text{TPPO}$	-180	-91	-89
$[\text{EuCl}_2(\text{DBM})(\text{TPPO})_2(\text{BIPY})] + \text{K}^+ + \text{BTFA}^- \rightarrow$	-229	-194	-35

[EuCl(DBM)(BTFA)(TPPO) ₂] + KCl + BIPY			
--	--	--	--

Fonte: A autora (2018)

Observando os resultados apresentados na Tabela 4, em especial as duas linhas em negrito, os valores de $\Delta_r G$ associados as reações químicas que levam à formação dos complexos [EuCl(DBM)(BTFA)(TPPO)(FEN)] e [EuCl(DBM)(BTFA)(TPPO) (BIPY)] são -260 kJ/mol e -284kJ/mol, respectivamente. Estes valores indicam que a adição de BTFA ocorre preferencialmente, pelo deslocamento de um ligante cloreto, que precipita como sal (KCl), juntamente com uma dissociação de um ligante de TPPO.

Na última etapa da síntese *one pot* para se obter os produtos finais de interesse, [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(FEN)] e [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(BIPY)], um terceiro ligante iônico bidentado, o TTA, é adicionado ao meio reacional. Uma vez que o TTA não é capaz de deslocar os ligantes iônicos DBM ou BTFA, de acordo com o trabalho realizado do nosso grupo (LIMA *et al.*, 2017), esta adição leva ao deslocamento dos últimos ligantes cloreto e TPPO como previsto pelo cálculo RM1 para acontecer, Eq. 14. Por outro lado, na Eq. 15, mostramos uma outra possibilidade de resultado da adição do TTA. Neste caso, é importante ressaltar que se a coordenação do ligante TPPO fosse mais forte quando comparada às ligações de coordenação da FEN ou da BIPY, o produto final seria outro e não o desejado.



A Tabela 5 mostra as propriedades termodinâmicas calculadas pelo RM1 para as possibilidades reacionais apresentadas nas Eqs. (14) e (15).

Tabela 5 - Valores das propriedades termodinâmicas de energia de Gibbs de reação ($\Delta_r G$), entalpia de reação ($\Delta_r H$) e da contribuição da entropia à espontaneidade da reação ($-T\Delta_r S$) para as possibilidades reacionais associadas a adição do ligante TTA .

Síntese dos complexos Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(FEN ou BIPY) – Adição 4	$\Delta_r G$ (kJ/mol)	$\Delta_r H$ (kJ/mol)	$-T\Delta_r S$ (kJ/mol)
[EuCl(DBM)(BTFA)(TPPO)(FEN)] + K⁺ + TTA⁻ → [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(FEN)] + KCl + TPPO	-300	-249	-51

$[\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})(\text{FEN})] + \text{K}^+ + \text{TTA}^- \rightarrow [\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})] + \text{KCl} + \text{FEN}$	-290	-208	-82
$[\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})(\text{BIPY})] + \text{K}^+ + \text{TTA}^- \rightarrow [\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{BIPY})] + \text{KCl} + \text{TPPO}$	-281	-246	-35
$[\text{EuCl}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TPPO})(\text{BIPY})] + \text{K}^+ + \text{TTA}^- \rightarrow [\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})] + \text{KCl} + \text{BIPY}$	-233	-171	-62

Fonte: A autora (2018).

Os resultados apresentados na Tabela 5, em negrito, indicam que o RM1 é robusto para prever que os complexos totalmente mistos $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{FEN})]$ ($\Delta_r G = -300$ kJ/mol), e $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{BIPY})]$ ($\Delta_r G = -281$ kJ/mol) são previstos para serem formados ao invés do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})]$ (média de $\Delta_r G = -262$ kJ/mol). Este resultado foi confirmado como verdadeiro, experimentalmente, nos dois casos estudados.

Artigo publicado no link abaixo:
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ra/c7ra02019h>

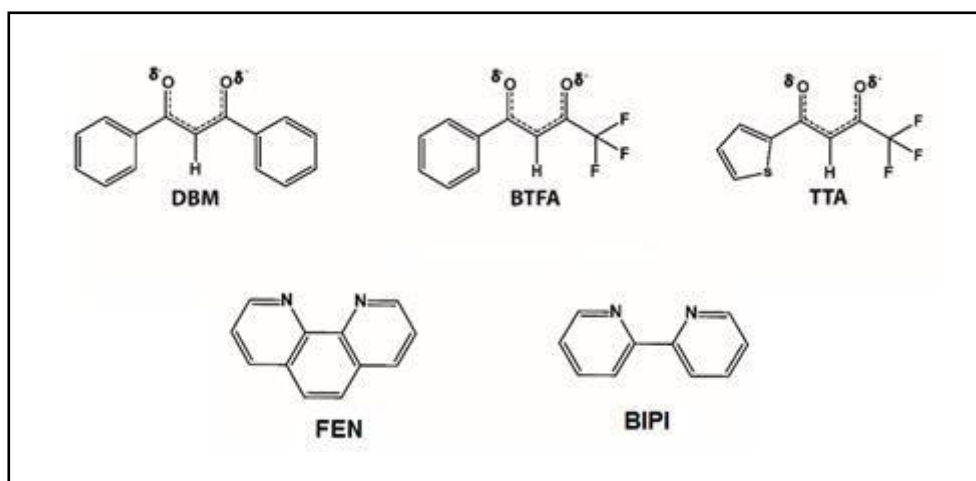
3.2 INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DE COMPLEXOS TERNÁRIOS DE EURÓPIO COM DIFERENTES LIGANTES NÃO IÔNICOS (FEN E BIPI) E IÔNICOS (NO_3^- , Cl^- , DBM, BTFA E TTA)

Neste capítulo vamos avaliar o impacto da utilização de ligantes não iônicos e iônicos distintos em complexos ternários de európio nas propriedades fotofísicas, como eficiência quântica, η ; tempo de vida, τ ; taxas de composição total, A_{tot} ; taxas de decaimento radiativo, A_{rad} ; taxas de decaimento não radiativo, A_{nrad} . Ressaltando que os ligantes iônicos são bem distintos, ou seja, temos ligantes inorgânicos como o Cl^- e o bidentado, NO_3^- e outros ligantes orgânicos bidentados (DBM, BTFA e TTA) da classe dos β -dicetonatos. Quanto aos ligantes não iônicos temos dois bidentados nitrogenados (FEN e BIPI), todos apresentados na Figura 4.

3.2.1 Otimização das sínteses por micro-ondas de todos os complexos ternários de európio

Para a síntese destes complexos foram utilizados os ligantes iônicos β -dicetonatos, os íons Cl^- e NO_3^- , e os não iônicos nitrogenados, a 1,10-Fenantrolina (FEN) e 2,2-Bipiridina (BIPI). Estes ligantes estão representados na Figura 4.

Figura 4 - Estruturas químicas dos ligantes iônicos β -dicetonatos (DBM, BTFA e TTA) e dos ligantes não iônicos (1,10 fenantrolina e 2,2 bipiridina) utilizados na síntese dos complexos.

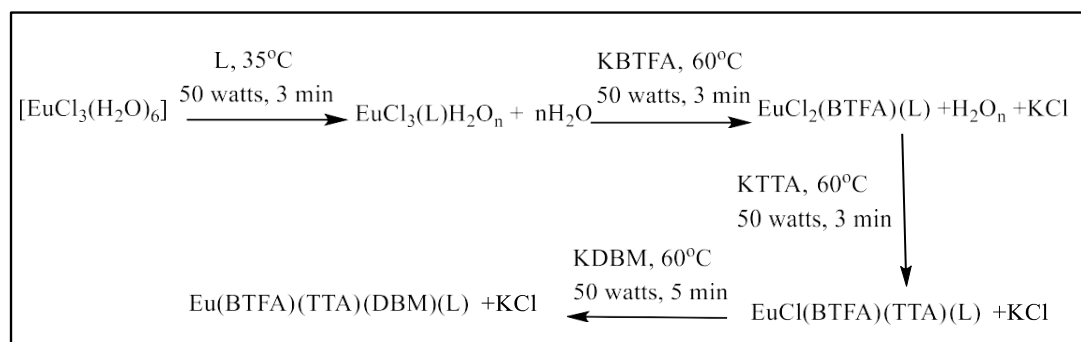


Fonte: A autora (2020).

Na tabela 6 temos os 10 complexos sintetizados. Todos os ligantes β -dicetonatos foram desprotonados, adicionando-se KOH em solução etanólica e levado ao micro-ondas para efetuar a desprotonação. Cada um desses β -dicetonatos foram gotejados no tubo do reator con-

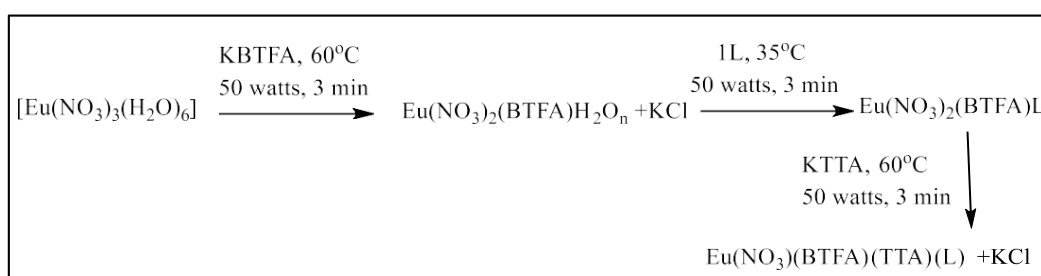
tendo o produto da primeira etapa. Para obtenção destes complexos realizou-se um procedimento de reação *One Pot* utilizando o reator de micro-ondas, apresentados no Esquema 1. Na primeira etapa, adicionou-se um equivalente do ligante não iônico (L= FEN ou BIPI) ao sal de cloreto de európio hexahidratado. Na segunda etapa, adicionou-se uma solução etanólica de um equivalente do ligante BTFA com KOH e ajustou-se o reator para 60°C e 50 watts, durante 3 minutos. Em seguida, adicionou-se um equivalente do ligante TTA com KOH e ajustou-se o reator para as mesmas condições anterior, ou seja, 60°C e 50 watts durante 3 minutos. No Esquema 1 é possível observar a equação química da reação de formação destes complexos.

Esquema 1 - Reação geral para obtenção dos complexos com L= FEN ou BIPI a partir do sal cloreto de európio, no reator de micro-ondas.



Para os complexos com íons nitratos, observou-se que quando adiciona o ligante não iônico L (FEN ou BIPI) ao sal nitrato de európio, a solução fica esbranquiçada formando um pouco de precipitado, indicando que a reação não foi bem sucedida. Então, ao invés de adicionar na primeira etapa a FEN ou a BIPI, os não iônicos, adicionou-se primeiro o ligante iônico, KBTFA, ao sal nitrato de európio, na segunda etapa adicionamos o KTTA, e por último adicionou-se o ligante não iônico FEN ou BIPI, como mostra o Esquema 2. Desta vez, a solução resultante ficou transparente com o precipitado no fundo do tubo do reator. Esquema 2.

Esquema 2 - Reação geral para obtenção do complexo com L=FEN ou BIPI, a partir do salnitrato de európio, no reator de micro-onda.



Na tabela 6 estão os tempos totais (em dias), após a retirada do micro-ondas, para a obtenção dos complexos cristalizados e purificados e seus respectivos rendimentos reacionais.

Tabela 6 - Tempo total de obtenção dos complexos.

Complexo	Tempo Total de Obtenção (Dias)	Rendimento reacional (%)
Eu(Cl_n)(BTFA)FEN	3	92
Eu(Cl_n)(BTFA)BIPY	4	89
Eu(NO₃)_n(BTFA)FEN	4	88
Eu(NO₃)_n(BTFA)BIPY	4	89
Eu(Cl)(BTFA)(TTA)FEN	5	91
Eu(Cl)(BTFA)(TTA)BIPY	5	93
[Eu(NO₃)(BTFA)(TTA)FEN]	4	87
[Eu(NO₃)(BTFA)(TTA)BIPY]	3	92
[Eu(DBM)(BTFA)(TTA)FEN]	5	84
[Eu(DBM)(BTFA)(TTA)BIPY]	6	90

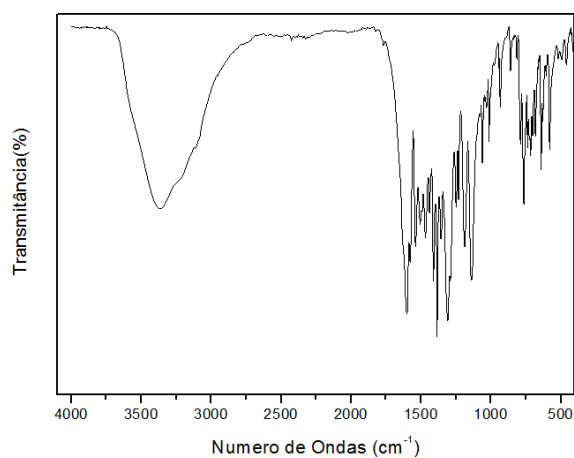
Fonte: A autora (2020)

As propriedades fotofísicas destes complexos foram determinadas. As suas caracterizações foram obtidas pelas técnicas de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e espectroscopia de Infravermelho (IV). Todos estes dados encontram-se no Apêndice. Dentre os dados de caracterização obtidos escolhemos alguns exemplos, que discutiremos a seguir.

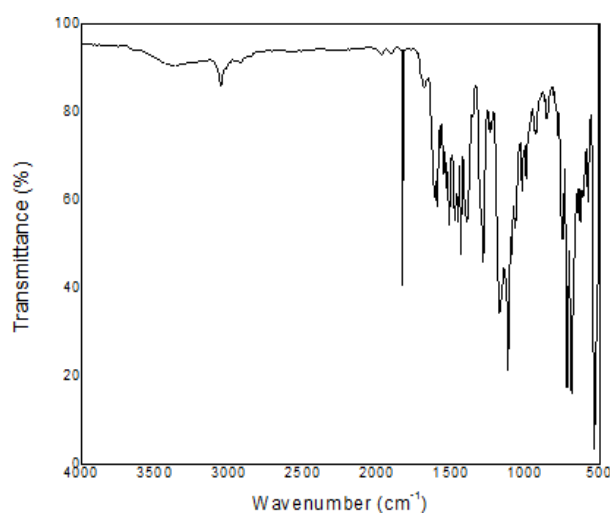
3.2.2 Caracterização Estrutural

3.2.2.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho:

Analisando o espectro de infravermelho do complexo [Eu(NO₃)(BTFA)(TTA)BIPI], é possível identificar a presença de alguns grupos funcionais importantes, como, por exemplo, os estiramentos C=O com $\nu=1659\text{ cm}^{-1}$, o grupo C=N, com $\nu=1618\text{ cm}^{-1}$, um sinal em torno de 3052 cm^{-1} do grupo (=CH), um sinal em torno de $\nu=1480\text{ cm}^{-1}$ do grupo N=O. A figura 5 apresenta o espectro de infravermelho do complexo [Eu(NO₃)(BTFA)(TTA)BIPI].

Figura 5 - Espectro de Infravermelho do complexo**Fonte:** A autora (2020)

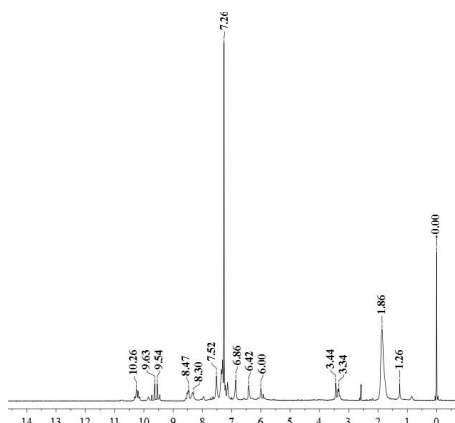
Na Figura 6 é possível obter informações do espectro de IV dos principais grupos funcionais presentes na estrutura do complexo [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)BIPY]. Observamos a presença de dois sinais referentes à carbonila C=O com estiramentos na região entre $\nu=1579\text{ cm}^{-1}$; do grupo C=N, estiramentos em torno de $\nu=1614\text{ cm}^{-1}$ e um sinal em torno de 3050 cm^{-1} do grupo (=CH).

Figura 6 - Espectros de IV e as principais bandas do complexo**Fonte:** A autora (2020)

3.2.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H :

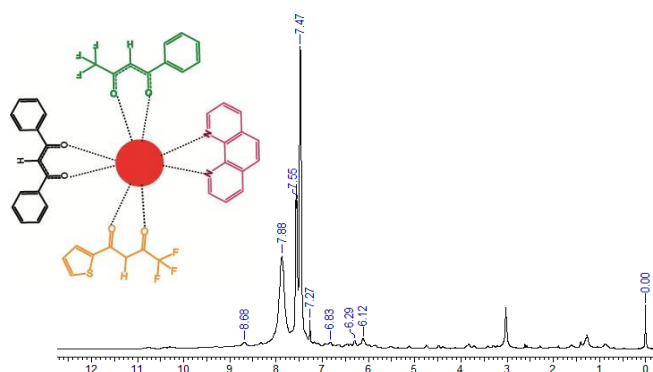
Os espectros de RMN de ^1H dos complexos [Eu(NO₃)(BTFA)(TTA)FEN], Figura 7, e [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)FEN], Figura 8, apresentam os sinais relativos aos núcleos dos hidrogênios presentes nestas estruturas.

Figura 7 - Espectros de RMN ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{FEN}]$



Fonte: A autora (2020) - RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 10.26 (s, CH), 7.52-6.00 (m, Ar)

Figura 8 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{FEN})]$.



Fonte: A autora (2020) - ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.68 (s, CH), 7.88-6.12 (m, Ar.).

Uma vez, estabelecida a síntese no reator de micro-ondas destes complexos e tendo realizado a caracterização das suas estruturas por RMN de ^1H e Infravermelho IV, passamos agora a discutir os dados obtidos a partir dos experimentos realizados no fluorímetro. Na figura 9, apresentamos o complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})\text{BIPY}]$ submetido à luz UV que mostra uma radiação laranja avermelhada.

Figura 9 - Foto do Complexo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})\text{BIPY}]$



Fonte: A autora (2020)

3.2.3 Propriedades Fotofísicas

A Tabela 5 mostra os dados obtidos das propriedades fotofísicas dos complexos considerados neste capítulo.

Tabela 7 - Tempo de vida, τ ; taxa de decaimento total, A_{tot} ; taxa de decaimento radioativo, A_{rad} ; taxa de decaimento não radioativo, A_{nrad} ; e eficiência quântica calculada a partir dos dados experimentais e do programa LUMPAC.

	Complexo	τ (ms)	A_{tot} (s⁻¹)	A_{rad} (s⁻¹)	A_{nrad} (s⁻¹)	η (%)
1	Eu(Cl ₂)(BTFA)BIPY	0.669	1494	787	707	53
2	Eu(NO ₃) ₂ (BTFA)FEN	0.718	1392	764	628	55
3	Eu(NO ₃) ₂ (BTFA)BIPY	0.655	1527	764	763	50
4	Eu(Cl)(BTFA)(TTA)FEN	0.666	1501	726	775	48
5	Eu(Cl)(BTFA)(TTA)BIPY	0.574	1741	806	935	46
6	Eu(NO ₃)(BTFA)(TTA)FEN	0.644	1553	781	772	50
7	Eu(NO ₃)(BTFA)(TTA)BIPY	0.646	1549	731	818	47
8	Eu(DBM)(BTFA)(TTA)FEN	0.645	1550	864	686	56
9	Eu(DBM)(BTFA)(TTA)BIPY	0.523	1912	894	1018	47

Fonte: A autora (2020)

A partir dos dados da Tabela 7, verificamos que os complexos com o íon nitrato (NO₃) apresentaram uma eficiência quântica um pouco maior (η médio dos complexos 51%), quando comparados com os complexos com íon cloreto (Cl⁻) (η médio dos complexos 49%). Quando comparamos os complexos da mesma classe, com os mesmos ligantes iônicos, os complexos: 2 e 3; 4 e 5; 6 e 7; 8 e 9, observamos que os complexos com ligante fenantrolina apresentaram eficiência quântica um pouco maior, quando comparamos com os compostos de bipyridina. Por exemplo, o complexo 8 [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)FEN], que contém o ligante FEN, foi o composto que apresentou a melhor eficiência quântica, (η =56%. É importante ressaltar que os complexos com bipyridina apresentaram um valor maior das taxas não radiativas (A_{nrad} médio= 848s⁻¹) quando comparados com os dos complexos com o ligante fenantrolina (A_{nrad} médio=715 s⁻¹). Em relação a esta diminuição na taxa de decaimento não radiativo, o fenômeno que parece ser o responsável é que a fenantrolina deve ser um ligante mais

rígido em comparação ao ligante bipyridina, considerando que o meio em que os experimentos foram realizados foi em solução de clorofórmio, solvente apolar.

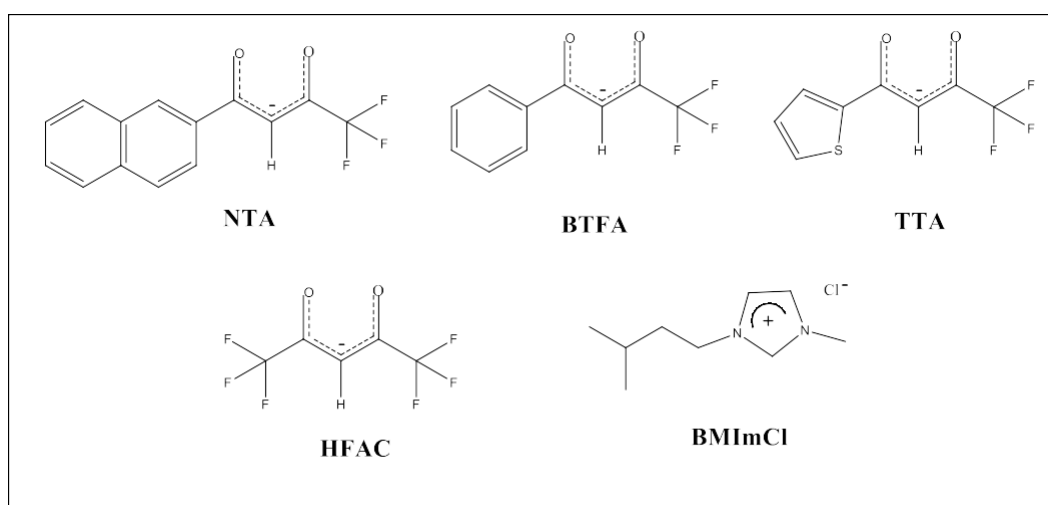
3.3 LÍQUIDOS IÔNICOS A PARTIR DE COMPLEXOS QUATERNÁRIOS DE EURÓPIO COM LIGANTES β -DICETONATOS- [EU(β -DIC)₄(BMIMCl)]

Nesta seção discutiremos os resultados sobre líquidos iônicos (LI's) luminescentes que foram sintetizados a partir de complexos *tetrakis* de európio com ligantes β -dicetonatos. Apresentaremos as duas metodologias sintéticas desenvolvidas a usual e a via reator de micro-ondas. Além dos resultados fotofísicos obtidos.

3.3.1 Síntese dos complexos *tetrakis* de európio e dos seus respectivos líquidos iônicos

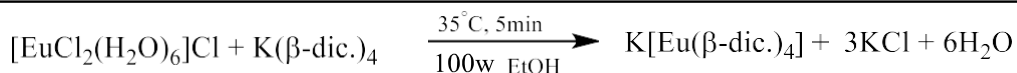
Para a síntese dos complexos *tetrakis* foram utilizados quatro ligantes β -dicetonatos e para formação do LI utilizou-se como contra-íon o cloreto de 1-(2metil-butil)-3metil imidazólio (BMIMCl). Estes ligantes e contra-íons estão representados na Figura 10.

Figura 10 - Estrutura dos ligantes β -dicetonatos e do contra-íon BMIMCl .

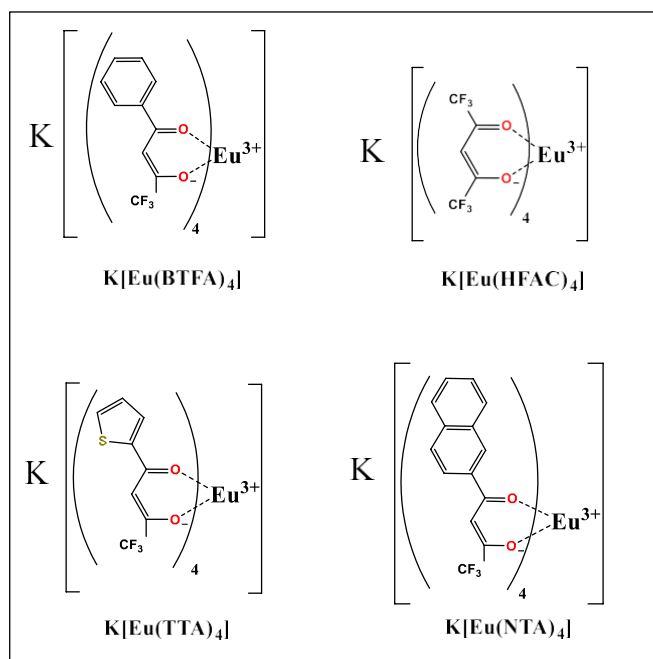


Fonte: A autora (2020)

No Esquema 3 abaixo apresentamos a equação química da reação de formação dos complexos *tetrakis* de európio (III), via a metodologia usual. Primeiramente é necessário a desprotonação da β -dicetona apropriada com hidróxido de potássio, para se obter os seus respectivos ligantes iônicos. Em seguida, adicionam-se quatro equivalentes deste ligante iônico (β -dicetonato) ao sal do cloreto de európiohexahidratado (Ver seção 3.2).

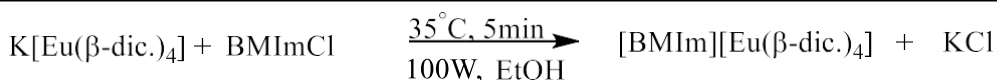
Esquema 3 - Reação geral para a formação dos complexos tetrakis de európio (III), via rota usual.

Seguindo esta rota obtivemos quatro complexos tetrakis com bons rendimentos (Figura 11), que foram purificados e depois caracterizados por RMN, IV, MALDI-TOF e Análise Elementar.

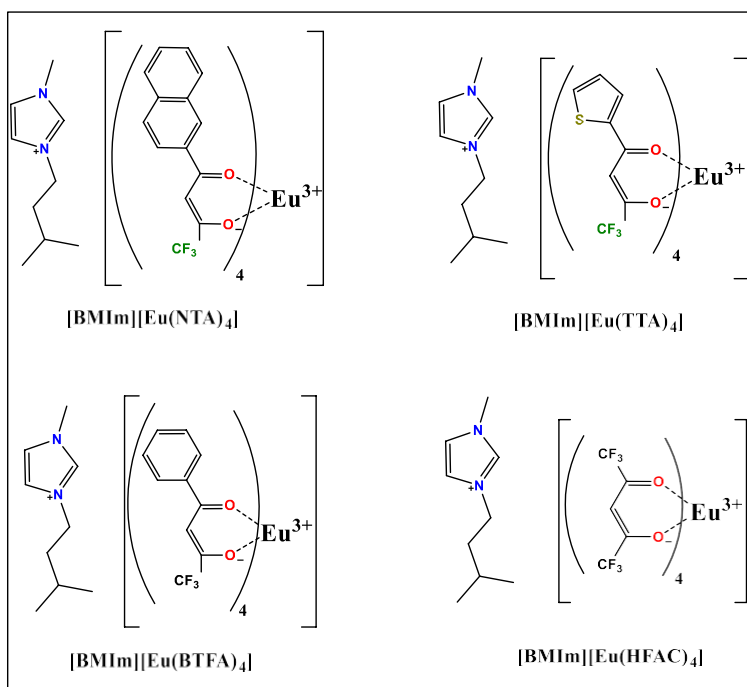
Figura 11 - Complexos tetrakis de európio com ligantes beta-dicetonatos sintetizados

Fonte: A autora (2020)

Estes complexos tetrakis de európio, foram utilizados para obtenção dos líquidos iônicos de interesse, onde houve a troca do íon K^+ pelo contra íon orgânico BMImCl, como mostra o Esquema 4.

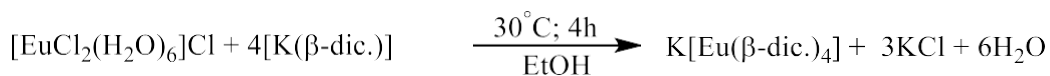
Esquema 4 - Reação geral para a formação do Líquido Iônico via rota usual.

Foi sintetizado um total de quatro LI's (Figura 12), que foram purificados e caracterizados por RMN, IV, MALDI-TOF e Análise Elementar.

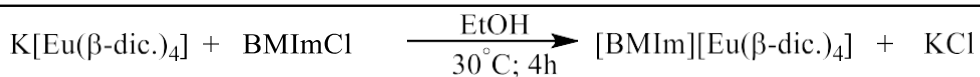
Figura 12 - LI's sintetizados**Fonte:** A autora (2020)

Destes complexos tetrakis escolhemos para sintetizar via micro-ondas, os complexos tetrakis contendo, como ligantes iônicos, o TTA e o BTFA, e seus respectivos LI's obtidos também via micro-ondas, como mostra o esquema 4 e 5.

Esquema 5 - Reação geral para a formação dos complexos tetrakis de európio (III), viareator de micro-ondas.



Esquema 6 - Reação geral para a formação do Líquido Iônico via reator de micro-ondas.



Na tabela 8 estão os tempos totais (em dias) para a obtenção dos complexos *tetrakis* e dos líquidos iônicos com os seus respectivos rendimentos reacionais (%), via rota usual.

Tabela 8 - Tempos de obtenção e rendimentos reacionais dos complexos tetrakis e seus respectivos LI's.

Complexo/Líquido iônico	Tempo Total de Obtenção (Dias)	Rendimento Reacional (%)
K[Eu(NTA) ₄]	4	86
K[Eu(BTFA) ₄]	7	64
K[Eu(TTA) ₄]	12	89
K[Eu(HFAC) ₄]	10	62
[BMIm][Eu(NTA) ₄]	7	88
[BMIm][Eu(BTFA) ₄]	8	84
[BMIm][Eu(TTA) ₄]	13	82
[BMIm][Eu(HFAC) ₄]	14	91

Fonte: A autora (2020)

Na tabela 9 estão os tempos totais (em dias) para a obtenção dos líquidos iônicos com os seus respectivos rendimentos reacionais (%), via rota por micro-ondas.

Tabela 9 - Tempos de obtenção e rendimentos reacionais dos complexos tetrakis e seus respectivos LI's, via rota por micro-ondas.

Complexo/Líquido iônico	Tempo Total de Obtenção (Dias)	Rendimento Reacional (%)
[BMIm][Eu(BTFA) ₄]	5	91
[BMIm][Eu(TTA) ₄]	4	85

Fonte: A autora (2020)

As sínteses realizadas via reator de micro-ondas, aplicada à líquidos iônicos, mostrou-se ser mais simples, rápida e levou a maiores rendimentos. Além disso, as reações foram concluídas em 15 minutos, representando uma melhoria na velocidade de tempo de reação de 12 a 24 vezes em relação às sínteses convencionais, ou seja, via rota usual.

As propriedades fotofísicas, tempo de vida τ , taxa de decaimento total (A_{tot}), taxa de decaimento radioativo (A_{rad}), taxa de decaimento não radioativo (A_{nrad}); dos complexos *tetrakis* de európio e seus respectivos LI's foram obtidas, a partir dos espectros de emissão e excitação, curvas de tempo de vida, estes dados se encontram na Tabela 16. O ponto de fusão de cada LI também foi determinado, Tabela 12. As suas caracterizações foram obtidas pelas técnicas de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), espectroscopia de Infra-

vermelho (IV), Análise Elementar (AE) e Espectrometria de Massa MALDI-TOF. Todos estes dados encontram-se no Apêndice (pág.45-102). Dentre os complexos e LI's, escolhemos alguns exemplos para discutir as suas principais caracterizações no item a seguir.

3.3.2 Ponto de Fusão dos LI's

O ponto de fusão de um composto iônico sofre influência dos seguintes fatores: distribuição de cargas, interações intermoleculares e simetria dos seus íons. Em relação aos complexos tetrakis de európio o ponto de fusão está na faixa de 125°C -173°C. Nos LI's estudados o abaixamento no ponto de fusão confirma a troca do cátion menor (K^+) por um cátion mais volumoso e orgânico (BMIm), ficando inferior a 100° C, na faixa de 63°C - 92°C. A Tabela 10 mostra os valores de ponto de fusão obtidos para cada LI sintetizados.

Tabela 10 - Valores dos intervalos de temperatura dos pontos de fusão obtidos para os Líquidos iônicos.

Complexo/ Líquido iônico	Ponto de Fusão(°C)
[BMIm][Eu(NTA) ₄]	63-69
[BMIm][Eu(BTFA) ₄]	89-92
[BMIm][Eu(TTA) ₄]	81-85

Fonte: A autora (2020)

3.3.3 Caracterização Estrutural dos Complexos Tetrakis de Európio e Líquidos Iônicos Sintetizados

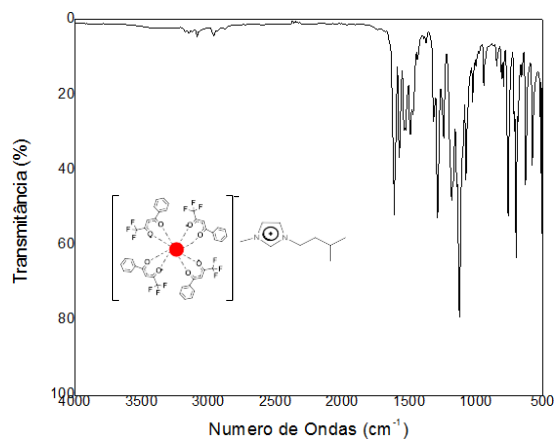
3.3.3.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

Com os espectros de IV foi possível obter informações dos principais grupos funcionais presentes nas estruturas dos complexos. Para o complexo tetrakis $K[Eu(BTFA)_4]$ (Anexo Fig.47), é possível observarmos a presença do sinal da carbonila (C=O) em $\nu=1628\text{ cm}^{-1}$, também a presença dos sinais referentes ao grupo (=CH, arom), com $\nu = 3071\text{ cm}^{-1}$, e a presença do grupo (C-F) com $\nu= 1142\text{ cm}^{-1}$.

Para o líquido iônico [BMIm][Eu(BTFA)₄], na Figura 8, observamos a presença do sinal referente à carbonila C=O com estiramentos em $\nu =1618\text{ cm}^{-1}$, os sinais C–H (CH_3) em $\nu = 3156\text{ cm}^{-1}$, os CH (=CH, arom) na região de 3078 cm^{-1} , os sinais de C–H(CH_2) na região de 3151 cm^{-1} . Também observamos sinais correspondentes ao grupo –CF₃ dos ligantes β -

dicetonatos, os quais apareceram na região de 1241 cm^{-1} . Analisando os sinais do contraíon [BMIm], nós podemos encontrar sinais em 1361 cm^{-1} associados aos estiramentos C=N.

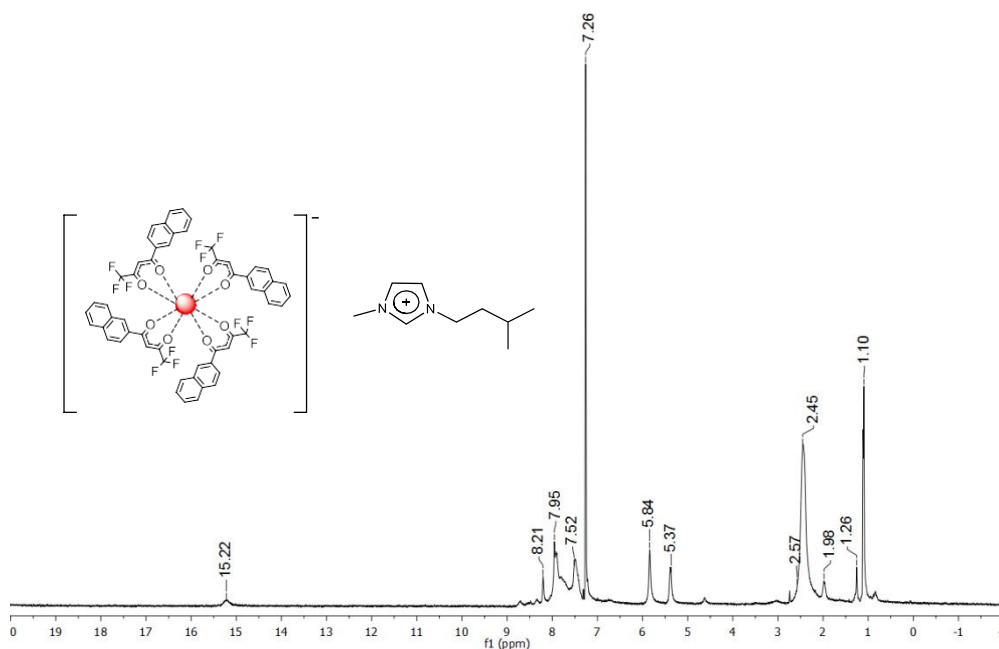
Figura 13 - Espectro de Infravermelho do Líquido iônico [BMIm][Eu(BTFA)₄].



Fonte: A autora (2020)

3.3.3.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

Figura 14 - Espectros de RMN ^1H do líquido iônico [BMIm][Eu(NTA)₄]



Fonte: A autora (2020). RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 1.10 (d, 6H), δ 2.45 (m, 1H), δ 2.57 (s, 3H), δ 5.37- 8.21 (m, Ar.), 15.22 (s, CH).

3.3.3.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{19}F

Realizamos análise de RMN ^{19}F para todos complexos tetrakis e seus respectivos LI's que continham flúor em suas estruturas. Os espectros se encontram no Apêndice.

A Tabela 11 apresenta os valores dos deslocamentos químicos do núcleo de flúor no espectro de RMN para os complexos Tetrakis $\text{K}[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_4]$ e LI's $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\beta\text{-dic})_4]$ de európio (III) sintetizados.

Tabela 11 - Valores dos deslocamentos químicos do núcleo de flúor ($\delta^{19}\text{F}$) nos espectros de RMN de ^{19}F . Para os complexos tetrakis de európio e seus respectivos LI's sintetizados.

Complexos	$\delta^{19}\text{F}(\text{ppm})$
$\text{K}[\text{Eu}(\text{NTA})_4]$	-75
$[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$	-78
$\text{K}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$	-74
$[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$	-78
$\text{K}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$	-77
$[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{TTA})_4]$	-76
$\text{K}[\text{Eu}(\text{HFAC})_4]$	-80
$[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{HFAC})_4]$	-79

Fonte: A autora (2020)

Analisando a Tabela 9 podemos observar que ao compararmos os deslocamentos químicos de flúor ^{19}F de cada um dos complexos tetrakis com seu respectivo líquido iônico, houve uma pequena diferença entre os valores destes deslocamentos químicos. Por exemplo, para o complexo tetrakis, $\text{K}[\text{Eu}(\text{NTA})_4]$, (δ - 75ppm) e para o LI $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$, (δ -78ppm), uma diferença de apenas 3ppm. Possivelmente a troca do K^+ pelo contra-íon BMIm, não afetou tanto o núcleo de ^{19}F , acreditamos que esse fato se deve à distância que este núcleo está do metal.

3.3.3.4 Análise elementar

Na Tabela 12 abaixo, apresentamos os resultados das análises elementares, realizadas para os complexos tetrakis de európio e seus correspondentes L.I's. Os resultados mostram que estes dados estão dentro da faixa aceitável de pureza, o que implica dizer que se referem aos compostos alvos.

Tabela 12 - Dados dos experimentos da análise elementar de carbono e hidrogênio teóricos(t) e o obtidos (o) do L.I.'s sintetizados.

Complexo\ Líquido Iônico	Massa (g/mol)	%C _t	%C _o	%H _t	%H _o
K[Eu(NTA) ₄] C ₅₆ H ₃₂ EuF ₁₂ KO ₈	1257,89	53,73	53,17	2,58	2,36
K[Eu(BTFA) ₄] C ₄₀ H ₂₄ EuF ₁₂ KO ₈	1052,02	45,65	45,23	2,30	1,97
K[Eu(TTA) ₄] C ₃₂ H ₁₆ EuF ₁₂ KO ₈ S ₄	1075,77	35,73	35,45	1,50	1,23
[BMIm][Eu(BTFA) ₄] C ₄₉ H ₄₁ EuF ₁₂ N ₂ O ₈	1166,80	50,53	49,76	3,37	3,36
[BMIm][Eu(TTA) ₄] C ₄₁ H ₃₆ EuF ₁₂ N ₂ O ₈ S ₄	1455,74	56,88	56,46	7,96	7,79
[BMIm][Eu(NTA) ₄] C ₆₅ H ₄₉ EuF ₁₂ N ₂ O ₈	1369,24	57,02	56,60	3,83	3,34

Fonte: A autora (2020).

3.3.3.5 Espectrometria de massa MALDI-TOF

Na Tabela 13 apresentamos os resultados de MALDI-TOF, que mostram que os valores destes complexos tetrakis e de seus respectivos LI's, estão compatíveis com os valores teóricos e estão dentro da faixa aceitável de pureza, o que implica dizer que se referem aos compostos alvos.

Tabela 13 - Dados de MALDI-TOF, para os complexos e LIs.

Complexo\ Líquido Iônico	[M+H] ⁺ (m/z)
K[Eu(NTA) ₄] (C ₅₆ H ₃₂ EuF ₁₂ KO ₈)	1257,89 (1256,45)
K[Eu(BTFA) ₄] C ₄₀ H ₂₄ EuF ₁₂ KO ₈	1052,02 (1051,05)
K[Eu(TTA) ₄] C ₃₂ H ₁₆ EuF ₁₂ KO ₈ S ₄	1075,77 (1076,33)

[BMIm][Eu(NTA) ₄]	1369,24
C ₆₅ H ₄₉ EuF ₁₂ N ₂ O ₈	(1368,29)
[BMIm][Eu(BTFA) ₄]	1166,80
C ₄₉ H ₄₁ EuF ₁₂ N ₂ O ₈	(1165,33)
[BMIm][Eu(TTA) ₄]	1455,74
C ₄₁ H ₃₆ EuF ₁₂ N ₂ O ₈ S ₄	(1456,54)

Fonte: A autora (2020)

3.3.3.6 Propriedades Fotofísicas

Na Tabela 14 apresentamos os dados das propriedades de luminescência dos complexos *tetrakis de európio* como também os líquidos iônicos considerados neste capítulo.

Tabela 14 - Tempo de vida, τ ; taxa de decaimento total, A_{tot} ; taxa de decaimento radioativo, A_{rad} ; taxa de decaimento não radioativo, A_{nrad} ; e eficiência quântica, η .

Complexo\ Líquido Iônico	τ (ms)	A_{tot} (s ⁻¹)	A_{rad} (s ⁻¹)	A_{nrad} (s ⁻¹)	η (%)
K[Eu(NTA) ₄]	0.432	2287	806	1481	35
[BMIm][Eu(NTA) ₄]	0.502	1991	773	1218	39
K[Eu(BTFA) ₄]	0.534	1873	725	1148	39
[BMIm][Eu(BTFA) ₄]	0.722	1383	582	801	42
K[Eu(TTA) ₄]	0.458	2179	590	1589	27
[BMIm][Eu(TTA) ₄]	0.722	1384	830	554	60
K[Eu(HFAC) ₄]	0.527	1896	619	1277	33
[BMIm][Eu(HFAC) ₄]	0.750	1332	663	669	50

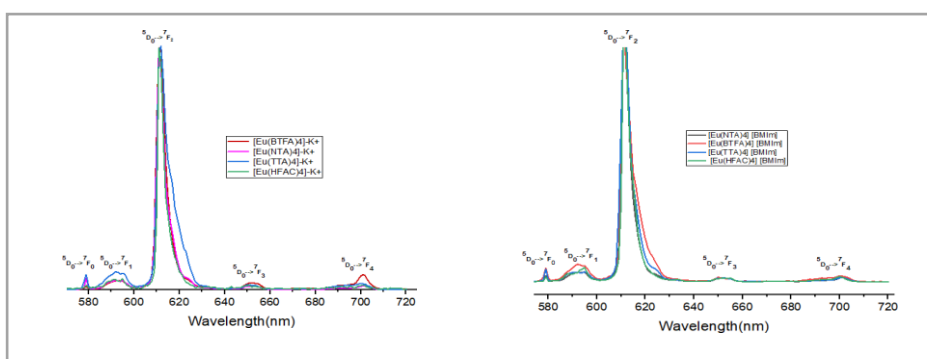
Fonte: A autora (2020)

Analisando os dados da Tabela 14, foi possível observar que todos os complexos *tetrakis de európio* (III) tiveram seus valores de eficiência quântica intensificados depois da adição do contra-íon [BMIm]. Por exemplo, o complexo *tetrakis*, K[Eu(HFAC)₄], apresentou um valor de eficiência quântica, η , de 33%, quando observamos a eficiência quântica do seu correspondente LI, [BMIm][Eu(HFAC)₄], a sua eficiência quântica foi de 50%. Verificando os dados da eficiência quântica dos quatro complexos *tetrakis* sintetizados, o que apresentou o

maior valor de η foi o $\text{K}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, $\eta=39\%$. Entretanto, quando analisamos a eficiência quântica dos quatro LI's, o $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{TTA})_4]$, foi o que apresentou o maior valor, $\eta=60\%$. Ao analisarmos os efeitos da mudança do íon K^+ pelo íon BMIm nos valores das taxas de decaimento radiativo, é possível constatar que a mesma não foi a responsável pela intensificação do valor de η . Isto porque o valor médio de A_{rad} para os complexos $\text{K}[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_4]$ foi de 685 s^{-1} , onde o valor médio correspondente para os líquidos iônicos foi de 712 s^{-1} . Por outro lado, para os valores dos processos não radiativos (A_{nrad}), a mudança no contra- íon parece afetar de forma bastante intensa. Para este caso verificamos que o valor médio de A_{nrad} para os complexos $\text{K}[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_4]$ foi de 1274 s^{-1} enquanto os valores correspondentes para os líquidos iônicos, $\text{BMIm}[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_4]$ foi de 811 s^{-1} . Por exemplo, o complexo $\text{K}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ apresentou um valor de $A_{\text{nrad}}=1589 \text{ s}^{-1}$, já o seu LI correspondente, $\text{BMIm}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$, apresentou um valor de $A_{\text{nrad}}=554 \text{ s}^{-1}$. Foi mencionado no capítulo anterior que a rigidez dos ligantes parece ser um fator importante no que diz respeito às taxas de decaimento não radiativo, possivelmente o LI $\text{BMIm}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$, apresenta uma estrutura mais rígida quando comparada com a do seu correspondente complexo tetrakis $\text{K}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$. A partir, desses resultados apresentados, verificamos que é necessário investigar mais sobre estes processos competitivos da luminescência.

Em particular, para o LI, $\text{BMIm}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$, o nosso grupo de pesquisa realizou um estudo de ressonância magnética em conjunto com dados de luminescência. Neste trabalho, se observou que em solventes polares, há um aumento da simetria do poliedro de coordenação do composto, isto resulta em um menor valor para luminescência do líquido iônico, enquanto que em solventes apolares há um aumento no valor das propriedades fotofísicas (CASTRO *et al.*, 2021).

Figura 15 - Espectros de emissão normalizados dos complexos tetrakis de európio e dos seus respectivos líquidos iônicos.



Fonte: A autora (2020)

Na Figura 15, podemos observar os espectros de emissão relacionados à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_n$ dos complexos tetrakis de európio e dos seus respectivos Líquidos Iônicos. **Fonte:** A autora (2020)

Quando analisamos os espectros de emissão dos quatro complexos tetrakis Fig.12-esquerda e dos seus respectivos líquidos iônicos, Fig.12-direita, observamos algumas diferenças nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_n$. No nosso caso, o solvente utilizado para análise de luminescência foi o clorofórmio, ou seja, solvente apolar. Supomos que devido às características muito diferentes entre os contraíons $[BMIm]^+$ e K^+ , é razoável que suas proximidades às estruturas de seus ânions, $[Eu(\beta\text{-dic})_4]^-$, provavelmente levarão a distorções ao poliedro de coordenação um pouco diferentes, para cada ânion em questão. Portanto, o contraíon $[BMIm]^+$, deve causar uma distorção maior no complexo, quando comparado com o do contraíon potássio, levando a um aumento da luminescência.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E COMPUTACIONAIS

4.1 REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

Os reagentes e solventes utilizados nas sínteses dos complexos e nas caracterizações são apresentados, a seguir (Tabela 15):

Tabela 15 - Reagentes e solventes utilizados na síntese dos complexos e nas suas caracterizações.

Reagentes /Solventes	Procedência
Nitrato de lantânio (III) hexahidratado	Acros Organic, puriss. p.a., $\geq 98.0\%$
1,3-Difenil-1,3-proanediona (DBM)	Sigma Aldrich
2-Tenoiltrifluoracetona (TTA)	Sigma Aldrich
Trifluoro-1-fenil 1,3-butanodiona (BTFA)	Alfa Aesar
Trifluoro-1-(2-naftil)(1,3-butanodiona) (NTA)	Sigma Aldrich
Hexafluoroacetilacetionato (HFAC)	Sigma Aldrich
Óxido de trifenilfosfina (TPPO)	Sigma Aldrich
1,10-Fenantrolina (FEN)	Panreac, P.A
2,2-Bipiridina (BIPI)	Aldrich, p.a., $\geq 99.0\%$
Etanol absoluto	J.T.Baker
Hidróxido de potássio	-----
Hexano	-----
Acetona	Sigma Aldrich

Fonte: A autora (2020)

4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A seguir apresentaremos todos os procedimentos experimentais realizados nesta tese. As reações foram realizadas em duplicatas ou triplicatas. Os procedimentos experimentais seguiram duas metodologias, a metodologia usual, refluxo em bancada (Caps. 2 e 4) ou a metodologia empregando um reator de micro-ondas (Caps. 3 e 4). As betadicetonas utilizadas (DBM, TTA, BTFA, HFAC e NTA) para a obtenção dos complexos foram previamente desprotonadas tanto na metodologia usual quanto pelo reator de micro-ondas.

4.2.1 Procedimento experimental para desprotonação das betadicetonas

Na metodologia usual: Em um balão adicionou-se 5ml de etanol com hidróxido de sódio (KOH) na proporção de 1 equivalente da betadiketona e 1,1 equivalentes de KOH. Deixou-se a mistura reacional à temperatura ambiente, em constante agitação durante 5min.

No reator de Microondas ($T = 35^{\circ}\text{C}$, $P = 100$ watts de potência por $t = 5$ minutos): Em uma solução etanólica (3ml) com hidróxido de sódio (KOH) na proporção de 1 equivalente da betadiketona e 1,1 equivalentes de KOH.

4.2.1.1 Síntese dos sais de európio: $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ e $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$.

Os sais de Eu $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ e $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ utilizados nas sínteses foram obtidos mediante a adição de ácido ao óxido de európio. Pesou-se aproximadamente 5g (0,1mmol) de óxido de európio (Eu_2O_3) em um bécker de 500 mL, em seguida adicionou-se 300 mL de água deionizada formando uma solução esbranquiçada. Deixou-se, sob agitação constante e aos poucos foi se adicionando lentamente o ácido nítrico (HNO_3) ou o ácido clorídrico (HCl), dependendo de qual sal se deseja obter, até a solução ficar incolor. O sistema foi mantido sob agitação constante e aquecimento de aproximadamente 100°C até a quase a evaporação do solvente. Nesta etapa adicionou-se mais 5mL de água deionizada até a secagem do solvente. Este processo de diluição e secagem foi realizado diversas vezes até a solução atingir aproximadamente um $\text{pH} = 5$. Em seguida, adicionou-se 5 mL de etanol ao sistema em constante agitação e aquecimento até sua quase evaporação total, esse procedimento foi repetido mais duas vezes. Após essa etapa, colocou-se para secar em um dessecador a vácuo no qual obteve-se o sal de európio de interesse na forma cristalina.

4.2.1.2 Procedimento geral da síntese do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{L}$, via síntese One Pot (L= Fenantrolina ou Bipyridina)

Em um balão de 100 mL de duas bocas, contendo $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ (0,4mmol, 0,1534g) e 30mL de etanol, foi adicionado lentamente (1,2mmol; 0,3308g) de TPPO dissolvido em 20mL de etanol sob agitação. A mistura reagente foi deixada sob refluxo e agitação constante por 12h. Decorrido este tempo, foi adicionada lentamente uma solução etanólica do ligante não-iônico bidentado, L=1,10 fenantrolina (0,2mmol, 0,0396g) ou L=2,2 bipyridina (0,2mmol, 0,0312g). A mistura foi deixada sob refluxo e agitação durante 12h. Após este período, adicionou-se o primeiro ligante iônico, o DBMK (0,2mmol, 0,0448g), à mistura reagente a qual ficou sob refluxo com agitação por mais 12h. Em seguida, filtrou-se a mistura reagente para retirada do sal KCl e adicionou-se o BTFAK (0,2mmol, 0,0412g) à solução fil-

trada deixando-se sob refluxo e agitação por mais 12h, novamente filtrou-se esta mistura e finalmente, adicionou-se o TTAK (0,2mmol, 0,0412g), sob refluxo e agitação por mais 24h. Ao final da reação, filtrou-se mais uma vez a solução e o solvente foi evaporado lentamente sobre a bancada durante alguns dias. O sólido formado foi lavado várias vezes com água e hexano à quente. Os cristais formados apresentaram uma coloração amarelo-alaranjada. Para o complexo Eu(DBM)(BTFA)(TTA)FEN tivemos um rendimento reacional de 94% e para o complexo Eu(DBM)(BTFA)(TTA)BIPI de 96%. Os dados das caracterizações (IV, RMN, A.E., MALDI-TOF) destes complexos estão descritas no item 5.3.

4.2.1.3 Procedimento geral da síntese complexo [Eu(Cl)(BTFA)(TTA)L], (L=FEN ou BIPI)

Num tubo do reator de micro-ondas dissolveu-se 0,2 mmol de $[Eu(Cl)_3 \cdot (H_2O)_6]$ em 2 mL de etanol. Em seguida, adicionou-se a este tubo 0,2 mmol de L (L=FEN ou BIPI) e o reator foi ajustado para 35°C e 50 watts de potência durante 3 minutos. Decorrido este tempo, adicionou-se uma solução etanólica de 0,2mmol BTFAK (1mL), previamente desprotonado, ao tubo contendo o complexo $Eu(Cl)_3 \cdot nL(H_2O)_n$ e colocou-se no reator que foi ajustado para 60°C e 50 Watts de potência durante 3 minutos. Filtrou-se então, a mistura reagente para a retirada do sal e a solução resultante foi transferida para um novo tubo. Na sequência, adicionou-se a este tubo, o TTAK nas mesmas condições do BTFAK usadas anteriormente. Finalmente, filtrou-se a mistura reagente para a retirada do sal, a solução resultante foi deixada na bancada para evaporação do solvente. O produto obtido foi recristalizado em etanol e, após dois dias, formou-se um sólido cristalino. Os dados das caracterizações (IV, RMN, A.E., MALDI-TOF) destes complexos estão descritas no item 5.4.

4.2.1.4 Procedimento geral da síntese complexo [Eu(NO₃)(BTFA)(TTA)L], (L=FEN ou BIPI)

Num tubo do reator de micro-ondas dissolveu-se 0,2 mmol de $[Eu(NO_3)_3 \cdot (H_2O)_6]$ em 2 mL de etanol. Em seguida, adicionou-se uma solução etanólica de 0,2mmol BTFAK (1mL), previamente desprotonado, colocou-se este tubo no reator que foi ajustado para 60°C e 50 Watts de potência durante 3 minutos. Filtrou-se então, a mistura reagente para a retirada do sal e a solução resultante foi transferida para um novo tubo. Na sequência, adicionou-se a este tubo, o TTAK nas mesmas condições do BTFAK usadas anteriormente. Finalmente, filtrou-se a mistura reagente para a retirada do sal. Em seguida adicionou-se a este tubo 0,2 mmol de L (L=FEN ou BIPI) e o reator foi ajustado para 35°C e 50 watts de potência durante 5 minutos. Decorrido este tempo, a solução resultante foi deixada na bancada para evaporação do solvente. O produto obtido foi recristalizado em etanol e, após dois dias, formou-se um

sólido cristalino. Os dados das caracterizações (IV, *RMN*, *A.E.*, *MALDI-TOF*) destes complexos estão descritas no item 5.4.

4.2.1.5 Procedimento geral para preparação dos complexos tetrakis de Európio do tipo $K[Eu(\beta\text{-dicetonato})_4]$ via Metodologia Usual, com $\beta\text{-dicetonato} = \text{BTFA}$ ou TTA ou HFAC ou NTA :

A um balão de fundo redondo (50 mL) contendo 0,5 mmol de $[EuCl_2 \cdot 6H_2O]Cl$ dissolvido em 10 mL de etanol, adicionou-se gota a gota uma solução etanólica contendo 2 mmol da $\beta\text{-dicetona}$ previamente desprotonada, de acordo com o procedimento 5.2.1. A mistura foi deixada à temperatura ambiente com o balão devidamente tampado e sob agitação constante por 4h. Após esse tempo, filtrou-se para retirada do KCl formado. A solução resultante foi transferida para um bécker, e o solvente foi deixado evaporar lentamente na bancada e um sólido cristalino foi formado. Os cristais foram lavados com água destilada e recrystalizados com etanol. Os dados das caracterizações (IV, *RMN*, *A.E.*, *MALDI-TOF*) destes complexos estão descritas no item 5.4.

4.2.1.6 Procedimento geral para preparação do Líquido iônico $[BMIm][Eu(\beta\text{-dicetonato})_4]$ via metodologia usual com $\beta\text{-dicetonato} = \text{BTFA}$ ou TTA ou HFAC ou NTA :

Em um béquer de 25 mL, dissolveu-se 0,2 mmol de *BMImCl* em 10 mL de etanol. Em seguida, num balão de fundo redondo (50 mL), contendo o complexo tetrakis de európio $K[Eu(\beta\text{-dicetonato})_4]$ (0,2 mmol) dissolvido em 20 mL de etanol, adicionou-se gota a gota e, a solução contendo o contra-íon $[BMImCl]$. Esta mistura foi deixada à temperatura ambiente com o balão devidamente tampado sob agitação constante durante 4h. Após esse tempo, filtrou-se a mistura reagente para retirada do KCl . A solução resultante foi deixada para evaporar o solvente lentamente até que um sólido foi formado. Os dados das caracterizações (IV, *RMN*, *A.E.*, *MALDI-TOF*) destes complexos estão descritas no item 5.4.

Procedimento geral para preparação dos Líquidos iônicos do tipo $[BMIm][Eu(\beta\text{-dicetonato})_4]$ via Reator de Micro-ondas:

Num tubo do reator de micro-ondas contendo 0,2 mmol de $[EuCl_2(H_2O)_6]Cl$ dissolvido em 3mL de etanol adicionou-se uma solução etanólica de 0,8mmol da betadiketona, previamente desprotonada, conforme o item 5.2.1. Esta mistura reacional foi colocada no reator de micro-ondas nas condições de 35 ° C e 100 watts de potência por 5 minutos. Na sequência, filtrou-se e transferiu-se gota a gota para um outro tubo dereator contendo 0,2mmol do contra-íon imidazólio $[BMImCl]$. Esta mistura reacional foi levada ao reator de micro-ondas e

submetida às mesmas condições anteriores de trabalho durante 5 minutos. Após este tempo, o recipiente foi colocado em um refrigerador por uma hora a 4°C para permitir uma maior precipitação do KCl. Em seguida, filtrou-se para um béquer e esta mistura reacional foi deixada na bancada para evaporação lenta do solvente, resultando no sólido.

4.3 METODOLOGIA COMPUTACIONAL UTILIZADA NA SECÇÃO 2.1

Todos os cálculos teóricos foram realizados em moléculas isoladas, não em fases condensadas nas condições experimentais. A primeira etapa de cada cálculo computacional consistiu na otimização completa da geometria RM1 (FILHO *etal.*, 2014) para as espécies envolvidas nas reações químicas com o software de química quântica MOPAC 2012. As palavras-chave usadas foram: RM1 GNORM = 0.25 BFGS XYZ. Posteriormente, realizamos cálculos dos modos vibracionais e das propriedades termodinâmicas, utilizando o mesmo modelo e *software*. As palavras-chaves utilizadas nesta segunda etapa foram: RM1 AUX FORCE THERMO XYZ. Para os complexos com contra-íons nas suas estruturas, tais como os complexos precursores do tipo $[\text{EuCl}_2(\text{L})_4]\text{Cl}$ (TAMBORINO; BIELEC; HOCH, 2014), consideramos para os cálculos computacionais apenas as espécies presentes no poliedro de coordenação, $[\text{EuCl}_2(\text{L})_4]^+$ e o íon cloreto, cada um como uma espécie isolada. Para essas espécies, uma das palavras-chaves CHARGE=+1 ou CHARGE=-1, conforme apropriado, foi usada nos cálculos.

Para realizar os cálculos, tivemos que considerar uma configuração de coordenação para cada um dos complexos. Com base em estruturas cristalográficas semelhantes depositadas no Cambridge Structural Database, assumimos que para os complexos do tipo $[\text{Ln}(\square)_3(\text{L}, \text{L}')]$ os ligantes L são colocados nas direções axiais superior e inferior. A estrutura do complexo precursor $[\text{EuCl}_2(\text{TPPO})_4]\text{Cl}$ foi considerada como sendo homóloga à sua estrutura cristalográfica, na qual os ligantes cloreto coordenados são colocados em posições equatoriais, uma em relação à outra.

4.4 EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

Os complexos tetrakis de európio e os líquidos iônicos sintetizados foram todos caracterizados pelas seguintes técnicas:

4.4.1 Análise elementar

Realizamos os experimentos de análise elementar dos átomos de carbono e hidrogênio em um equipamento Perkin-Elmer CHN 2400 e analisamos o de enxofre em um equipamento IC-AES Spectro Ciros CCD.

4.4.2 Espectrometria de massa MALDI-TOF

Obtivemos os espectros de MALDI-TOF, via um espectrômetro Autoflex 3Smart Beam Vertical por Bruker Daltonics, USA. Calibramos o equipamento com um padrão de peptídeos (Bruker). Utilizamos a matrix ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico nos experimentos.

4.4.3 Espectroscopia de Infravermelho

Preparamos e analisamos as amostras dos complexos de európio na forma de pastilhas de KBr num espectrofotômetro Bruker modelo IFS 66, 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

4.4.4 Espectroscopia de RMN

Realizamos os experimentos de espectroscopia de RMN de ^1H , de RMN de ^{31}P e de RMN de ^{19}F dos complexos em parte em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN) Varian Unity Plus 300 MHz e em parte em um espectrômetro Agilent 400 MHz, utilizando um tubo de RMN de 5 mm. Realizamos todos os experimentos a partir de soluções dos complexos em CDCl_3 à temperatura ambiente.

4.4.5 Medidas das propriedades fotofísicas

Obtivemos os espectros das propriedades fotofísicas dos complexos em solução de clorofórmio $1 \times 10^{-4}\text{ M}$ a partir de um equipamento Fluorolog-3 Horiba Jobin Yvon 135 equipado com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928P com um fosforímetro SPEX 1934 D e uma lâmpada pulsada de xênon 150 W. Realizamos as análises para a determinação da eficiência quântica de emissão em uma cubeta acoplada ao fluorímetro à temperatura ambiente. As fendas usadas nos experimentos para excitação e emissão foram de 1 nm. Os dados foram obtidos em uma cubeta (comprimento óptico de 1 cm) na concentração de $1.00 \times 10^{-4}\text{ M}$ da amostra com solvente clorofórmio.

As curvas de decaimento do tempo de vida foram obtidas monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, sob excitação nos comprimentos de onda devidos. Os valores de tempo de vida experimental (τ_{obs}) do nível $^5\text{D}_0$ foram determinados pelo ajuste das curvas de decaimento de luminescência. Esses valores de τ_{obs} estão relacionados à taxa de decaimento radiativo A_{rad} (ou constante de taxa radiativa k_{rad}) e à taxa de decaimento não radiativa A_{nrad} (ou constante de taxa não radiativa k_{nrad}) via equação 2.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho de tese, inicialmente elucidamos aspectos termodinâmicos, utilizando cálculos computacionais RM1, para um conjunto de possibilidades de reações químicas associada a duas sínteses do tipo *one pot* para a preparação dos seguintes complexos de európio(III): [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(FEN)] e [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(BIPI)]. Para este estudo, utilizamos como complexo precursor desta rota de síntese o composto [EuCl₂(TPPO)₄]Cl. Conseguimos, a partir de dados experimentais e computacionais, estabelecer uma série ligantoquímica, em termos de suas capacidades relativas de deslocamento em reações de troca de ligantes iônicos β- dicetonatos, ou seja: DBM > BTFA > TTA.

Adicionalmente, as habilidades dos ligantes não iônicos deslocarem uns aos outros também foi considerada. Nesta parte, tanto a habilidade de deslocamento dos ligantes bidentados, quanto a dos monodentados, foi considerada. Após esse estudo teórico foi obtida a seguinte série: (TPPO, TPPO) > BIPI > FEN > (PTSO, PTSO) > (DBSO, DBSO) > TPPO > PTSO > DBSO > H₂O. Em seguida, mostramos como essa série pode ser usada para prever experimentalmente, quais caminhos de reação podem estar acontecendo nas sínteses *one pot* que realizamos dos complexos, [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(FEN)] e [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(BIPY)].

Posteriormente, empregamos a metodologia *one pot* via reator de micro-ondas dos complexos de európio(III) dos tipos [Eu(X₂,BTFA)(L)] e [Eu(X,TTA,BTFA)(L)], onde o X é o íon NO₃⁻, Cl⁻ ou DBM e L é FEN ou BIPI. Os resultados destas sínteses, tiveram bons rendimentos reacionais, ocorreram de forma mais rápida e simples. O estudo das propriedades de luminescência destes complexos, revelaram que aqueles que continham na sua estrutura o ligante nitrogenado FEN apresentaram uma eficiência quântica um pouco maior do que aqueles da mesma classe de compostos contendo BIPI. Estes complexos contendo BIPI, apresentaram maiores valores de A_{nrad} o que parece ter contribuído para um menor valor da eficiência quântica. Acreditamos que uma menor rigidez do ligante bipyridina em comparação ao ligante fenantrolina contribua para valores mais altos das taxas de decaimento não radiativos, A_{nrad}.

O último tópico abordado nesta tese foi a síntese destes sistemas do tipo líquidos iônicos a partir de complexos *tetrakis* de európio (III). Estudamos as propriedades de luminescência destes compostos. Os líquidos iônicos foram sintetizados via dois tipos de metodologia: refluxo na bancada e reator de micro-ondas. O procedimento de síntese empregado na meto-

dologia assistida por reator de micro-ondas foi novamente mais rápida, verde e simples. Foram sintetizados um total de 4 complexos tetrakis de európio do tipo $k[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_4]$, e 4 líquidos iônicos do tipo $[\text{BMIm}[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_4]]$. Todos estes compostos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia de infravermelho, espectrometria de massas, experimentos RMN de ^1H e ^{19}F e espectroscopia de fluorescência. Com os resultados fotofísicos observamos que ao realizarmos as reações para formação dos líquidos iônicos [LI's], ou seja, quando trocamos o contra-íon K^+ pelo contra-íon orgânico e volumoso, no nosso caso, o cátion imidazólio $[\text{BMIm}]$, ocorre um aumento da luminescência para todos os casos dos LI's estudados. Supomos que devido às características muito diferentes entre os contra-íons $[\text{BMIm}]^+$ e K^+ , é razoável que suas proximidades aos seus ânions, $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_4]^-$, sejam diferentes levando a distorções um pouco diferentes para as estruturas destes complexos aniônicos.

5.1 PERSPECTIVAS

Os resultados desta tese abriram perspectivas para dar continuidade a futuros trabalhos, quais sejam:

Realizar cálculos de química quântica com o modelo RM1 orbitais para estudar as propriedades termodinâmicas, e prever rotas sintéticas mais eficientes para complexos tetrakis de európio com ligantes β -dicetonatos e dos seus respectivos líquidos iônicos.

Completar a série de complexos de európio dos tipos $[\text{Eu}(\text{X},\text{TTA},\text{BTFA})(\text{FEN})]$ e $[\text{Eu}(\text{X},\text{TTA},\text{BTFA})(\text{BIPI})]$, variando o ligante iônico X, por exemplo, utilizando o íon SO_4^{2-} , entre outros. Realizando, medidas de propriedades fotofísicas e de caracterização estrutural para os complexos sintetizados;

Sintetizar sistemas do tipo líquidos iônicos a partir de complexos *tetrakis* totalmente mistos do tipo $\text{K}[\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')(\beta''')]$. Como também com outros contra-íons orgânicos;

REFERÊNCIAS

- ALBO, J. *et al.* Separation performance of CO₂ through Supported Magnetic Ionic Liquid Membranes (SMILMs). **Separation and Purification Technology**, set. 2012. v. 97, p. 26–33. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586612000597>>.
- ALPHA, B. *et al.* ANTENNA EFFECT IN LUMINESCENT LANTHANIDE CRYPTATES: A PHOTOPHYSICAL STUDY. **Photochemistry and Photobiology**, ago. 1990. v. 52, n. 2, p. 299–306. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1751-1097.1990.tb04185.x>>.
- BABAI, A.; MUDRING, A.-V. Anhydrous Praseodymium Salts in the Ionic Liquid [bmpyr][Tf 2 N]: Structural and Optical Properties of [bmpyr] 4 [PrI 6][Tf 2 N] and [bmyr] 2 [Pr(Tf 2 N) 5]. **Chemistry of Materials**, dez. 2005. v. 17, n. 25, p. 6230–6238. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm051137x>>.
- 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**, 2009. v. 48, p. 4882–4895.
- BÜNZLI, J.-C. G.; PIGUET, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. **Chemical Society Reviews**, 2005. v. 34, n. 12, p. 1048. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b406082m>>.
- CASTRO, G. P. *et al.* NMR and luminescence experiments reveal the structure and symmetry adaptation of a europium ionic liquid to solvent polarity. **Dalton Transactions**, 2021. v. 50, n. 29, p. 10193–10205. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=D1DT01050F>>.
- DAI, Y. *et al.* Homogeneous liquid–liquid extraction of europium from aqueous solution with ionic liquids. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 28 mar. 2019. v. 319, n. 3, p. 1219–1225. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10967-019-06419-7>>.
- DANG, H. *et al.* Tunable white-light emission hybrids based on lanthanide complex functionalized poly (ionic liquid): Assembly and chemical sensing. **Dyes and Pigments**, 2020. v. 172, n. June 2019, p. 107804. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107804>>.
- DOMÍNGUEZ DE MARÍA, P. “Nonsolvent” Applications of Ionic Liquids in Biotransformations and Organocatalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, 1 set. 2008. v. 47, n. 37, p. 6960–6968. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200703305>>.
- DONEGA, C. D. M.; SILVA, E. F. **Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes**. [S.l.]: [s.n.], 2000. V. 196.
- DRIESEN, K.; NOCKEMANN, P.; BINNEMANS, K. Ionic liquids as solvents for near-infrared emitting lanthanide complexes. **Chemical Physics Letters**, set. 2004. v. 395, n. 4–6, p. 306–310. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009261404011583>>.

EHSAN KIANFAR; SAJJAD MAFI. Ionic Liquids: Properties, Application, and Synthesis. **Fine Chemical Engineering**, 2020. p. 22–31.

FERRAZ, R. *et al.* Development of novel ionic liquids based on ampicillin. **MedChemComm**, 2012. v. 3, n. 4, p. 494. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c2md00269h>>.

FILHO, M. A. M. *et al.* Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes. **RSC Advances**, 2013. v. 3, n. 37, p. 16747. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ra41406j>>.

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

FILHO, M. A. M. *et al.* Parameters for the RM1 quantum chemical calculation of complexes of the trications of thulium, ytterbium and lutetium. **PLoS ONE**, 2016. v. 11, n. 5, p. 1–11.

FORSYTH, M. *et al.* Innovative Electrolytes Based on Ionic Liquids and Polymers for Next-Generation Solid-State Batteries. **Accounts of Chemical Research**, 19 mar. 2019. v. 52, n. 3, p. 686–694. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.accounts.8b00566>>.

G ZHANG, L MEI, J DING, K SU, Q GUO, G LV, L. L. Recent progress on lanthanide complexes/clay minerals hybrid luminescent materials. **Journal of Rare Earths**, 2022.

GALAUP, C. *et al.* Luminescent lanthanide complexes for reactive oxygen species biosensing and possible application in Alzheimer's diseases. **FEBS Journal**, 2021. p. 1–24.

GALVÃO, R.; MENEZES, Jorge Fernando S. Breve Discussão Histórica sobre a “Descoberta” dos Lantanídeos e sua Relação com as Teorias de Luz e Cores de Maxwell e Einstein. **Química Nova na Escola**, 2016. v. 38, n. 1, p. 25–32.

GAN, Z. *et al.* A dual-emission fluorescence sensor for ultrasensitive sensing mercury in milk based on carbon quantum dots modified with europium (III) complexes. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, 2021. v. 328, n. September 2020, p. 128997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128997>>.

GHANDI, K. A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. **Green and Sustainable Chemistry**, 2014. v. 04, n. 01, p. 44–53. Disponível em: <<http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/gsc.2014.41008>>.

GUILLET, E. *et al.* Tuning the Emission Color of Europium-Containing Ionic Liquid-Crystalline Phases. **Chemistry of Materials**, out. 2004. v. 16, n. 21, p. 4063–4070. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm049296o>>.

HEWITT, S. H.; BUTLER, S. J. Application of lanthanide luminescence in probing enzyme activity. **Chemical Communications**, 2018. v. 54, n. 50, p. 6635–6647. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C8CC02824A>>.

KAPEESHA NEHRA, Et Al. Lanthanides β -diketonate complexes as energy-efficient emissive materials: A review. **Molecular Structure**, 2022. v. 1249.

KHRAISHEH, M. *et al.* Ionic liquids application for wastewater treatment and biofuel production: A mini review. **Journal of Molecular Liquids**, 2021. v. 337, p. 116421. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116421>>.

LEAL, J. P. Et Al. A Case of Self-Organization in Highly Emissive Eu III Ionic Liquids. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2017. p. 3429–3434.

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**, 2015. v. 44, n. 38, p. 16810–16817. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5DT02555A>>.

LIMA, N. B. D. *et al.* A comprehensive strategy to boost the quantum yield of luminescence of europium complexes. **Scientific reports**, jan. 2013. v. 3, n. Iii, p. 2395.

LIMA, N. B. D. *et al.* Faster Synthesis of Beta-Diketonate Ternary Europium Complexes: Elapsed Times & Reaction Yields. **PLOS ONE**, 28 dez. 2015. v. 10, n. 12, p. e0143998. Disponível em: <<https://dx.plos.org/10.1371/journal.pone.0143998>>.

LIMA, N. B. D. *et al.* Synthesis of mixed ligand europium complexes: Verification of predicted luminescence intensification. **Journal of Luminescence**, fev. 2016. v. 170, p. 505–512. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022231315002422>>.

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

LIMA, N. B. D. *et al.* RM1 semiempirical model: Chemistry, pharmaceutical research, molecular biology and materials science. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2019. v. 30, n. 4, p. 683–716.

LIU, Haiwang *et al.* Europium-containing ionic liquids and crystal complexes based on phosphine oxides. **Polyhedron**, out. 2016. v. 117, p. 309–317. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277538716302418>>.

LOOSER, A. *et al.* Ultrafast Ligand Self-Exchanging Gadolinium Complexes in Ionic Liquids for NMR Field Probes. **Inorganic Chemistry**, 19 fev. 2018. v. 57, n. 4, p. 2314–2319. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.7b03191>>.

LUNSTROOT, K. *et al.* Visible and Near-Infrared Emission by Samarium(III)-Containing Ionic Liquid Mixtures. **Inorganic Chemistry**, 6 abr. 2009. v. 48, n. 7, p. 3018–3026. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic8020782>>.

M. V. DOS S. REZENDE, V. C. TEIXEIRA, A. B. ANDRADE, N. S. FERREIRA, And D. A.; HORA. “X-ray excited optical luminescence of Eu-doped YAG nanophosphors produced via glucose sol–gel route,”. **Ceram. Int.**, 2016. v. 42, p. 10516– 10519.

MALTA, O. L. *et al.* Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetate)₃ 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. **Journal of Luminescence**, out. 1997. v. 75, n. 3, p. 255–268. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022231397001075>>.

_____. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. **Journal of Non-Crystalline Solids**, nov. 2008. v. 354, n. 42–44, p. 4770–4776. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309308004985>>.

_____; GONÇALVES E SILVA, F. R. A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, set. 1998. v. 54, n. 11, p. 1593–1599. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1386142598000869>>.

MANZANI, D. *et al.* Luminescent silicone materials containing Eu 3+ -complexes for photonic applications. **Journal of Materials Chemistry C**, 2018. v. 6, n. 30, p. 8258–8265. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C8TC01798K>>.

MARCINIAK, B.; BUONO-CORE, G. E. Photochemical properties of 1,3-diketonate transition metal chelates. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, maio. 1990. v. 52, n. 1, p. 1–25. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/101060309087085P>>.

MARQUES, L. F. Novos complexos de lantanídeos contendo ânions carboxilatos e ligantes nitrogenados: busca por novos dispositivos moleculares conversores de luz. 2014.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, 2005. v. 28, n. 1, p. 111–117.

MECH, A. *et al.* The luminescence properties of three tetrakis dibenzoylmethane europium(III) complexes with different counter ions. **Journal of Alloys and Compounds**, fev. 2008. v. 451, n. 1–2, p. 215–219. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838807011905>>.

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**, 4 mar. 2019. v. 58, n. 5, p. 3265–3270. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.8b03340>>.

MORGON, N. H. E. K. C. (ORGS). **MÉTODOS DE QUÍMICA TEÓRICA E MODELAGEM MOLECULAR**. [S.l.]: [s.n.], 2007.

MUNGUBA, G. H. L. *et al.* The complex build algorithm to set up starting structures of lanthanoid complexes with stereochemical control for molecular modeling. **Scientific Reports**, 2021. v. 11, n. 1, p. 1–24. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-021-99525-0>>.

NEHRA, K. *et al.* Lanthanides β -diketonate complexes as energy-efficient emissive materials: A review. **Journal of Molecular Structure**, 2022. v. 1249, p. 131531. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131531>>.

PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **J. Am. Chem. Soc**, 1963. v. 85, p. 3533–3539.

PEREIRA, C. C. L. *et al.* Europium(III) Tetrakis(β -diketonate) Complex as an Ionic Liquid: A Calorimetric and Spectroscopic Study. **Inorganic Chemistry**, 11 abr. 2013. v. 52, n. 7, p. 3755–3764. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic3023024>>.

PEREIRA, C. C. L. *et al.* Luminescent Ln-ionic liquids beyond europium. **Molecules**, 2021. v. 26, n. 16, p. 1–24.

PETER ATKINS, JULIO DE PAULA, R. F. **Quanta, Matter, and Change: A Molecular Approach to Physical Chemistry**; [S.l.]: [s.n.], 2011.

PINTO, M. T. M. F. S. **Química quântica Fundamentos e aplicações**. [S.l.]: [s.n.], 2009.

RAMOS, T. J. S. *et al.* Photostable soft materials with tunable emission based on sultone functionalized ionic liquid and lanthanides ions. **Journal of Luminescence**, maio. 2019. v. 209, p. 208–216. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022231318316569>>.

ROCHA, G. B. *et al.* RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. **Journal of Computational Chemistry**, 30 jul. 2006. v. 27, n. 10, p. 1101–1111. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jcc.20425>>.

ROLA, K. *et al.* Ionic liquids for active photonics components fabrication. **Optical Materials**, mar. 2019. v. 89, p. 106–111. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346719300102>>.

SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; LEHN, J.-M. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. **Coordination Chemistry Reviews**, fev. 1993. v. 123, n. 1–2, p. 201–228. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/001085459385056A>>.

SHAO, H. *et al.* Molecular Structure , Luminescent and DFT Computational Studies of Two Novel Eu (III) β -diketonate Complexes. 2017. n. January, p. 1–14. Disponível em: <<https://www.preprints.org/manuscript/201701.0031/v1>>.

SILVA, A. I. S. *et al.* Substantial luminescence enhancement in ternary europium complexes by coordination of different ionic ligands. **RSC Advances**, 2016. v. 6, n. 93, p. 90934–90943. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA20609C>>.

SUN, P.; HUANG, K.; LIU, Huizhou. The nature of salt effect in enhancing the extraction of rare earths by non-functional ionic liquids: Synergism of salt anion complexation and Hofmeister bias. **Journal of Colloid and Interface Science**, mar. 2019. v. 539, p. 214–222. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979718314991>>.

TAMBORNINO, F.; BIELEC, P.; HOCH, C. Redetermination of [EuCl₂ (H₂O)₆]Cl. **Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online**, 2014. v. 70, n. 6, p. i27–i27.

TANG, S.-F. *et al.* Highly Luminescent Salts Containing Well-Shielded Lanthanide-Centered Complex Anions and Bulky Imidazolium Counteranions. **Inorganic Chemistry**, 2 set. 2014. v. 53, n. 17, p. 9027–9035. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic500979p>>.

TILLEY, R. J. D. **Colour and the Optical Properties of Materials**. [S.l.]: [s.n.], 2020.

YU, G. *et al.* Design and Synthesis of an Eu-Based β -Diketone-Sensor for the Detection of Al^{3+} Ions. **Crystals**, 24 maio. 2017. v. 7, n. 6, p. 150. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2073-4352/7/6/150>>.

YUVAYAPAN, S. Sen *et al.* Synthesis, characterization, and use of lanthanide chelate of β -diketonate based ligand as a luminescent biolabel. **Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry**, 2021. v. 8, n. 3, p. 835–850.

ZHANG, R.-J. *et al.* Fabrication and fluorescence characterization of the LB films of luminous rare earth complexes Eu(TTA)3Phen and Sm(TTA)3Phen. **Thin Solid Films**, fev. 1997. v. 295, n. 1–2, p. 228–233. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609096092735>>.

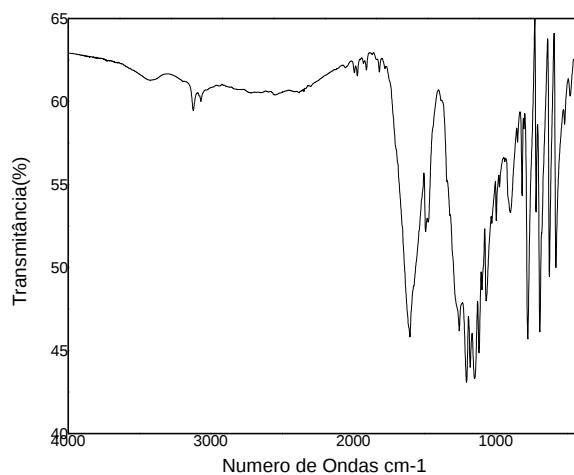
ZHANG, X.; JIN, X.; LI, Yuxin. Water-induced luminescence improvement in a lanthanide β -diketone complex for monitoring water purity. **Chinese Chemical Letters**, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.08.080>>.

ZHAO, S.; Y LINPING ZHANG, WENGANG LI, And L. L. Preparation and Fluorescent Property of Eu(TTA)3Phen Incorporated in Polycarbonate Resin. **Polymer Journal**, 2006. v. 38, p. 523–526.

ZHENG, L. *et al.* Highly selective detection of nitrotoluene based on novel lanthanide-containing ionic liquids. **RSC Advances**, 2017. v. 7, n. 57, p. 35814–35818. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C7RA06300H>>.

APÊNDICE A - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO.

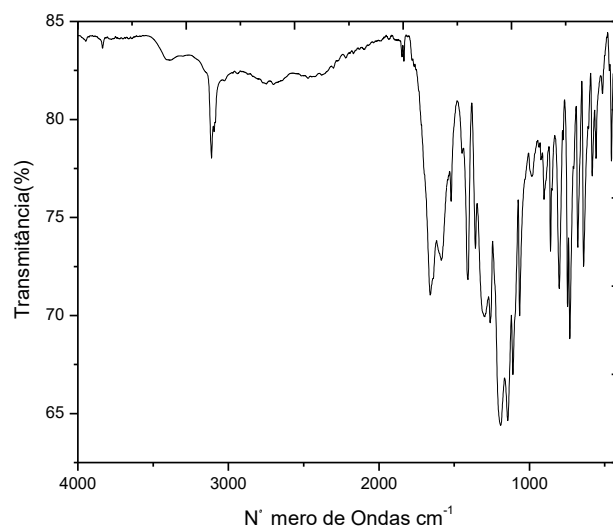
Figura 16 - Espectro de infravermelho do pré-ligante BTFAH.



Fonte: A autora (2020)

BTFAH (KBr): ν =C-H 3107 cm^{-1} – 3087 cm^{-1} , ν C=O 1675 cm^{-1} .

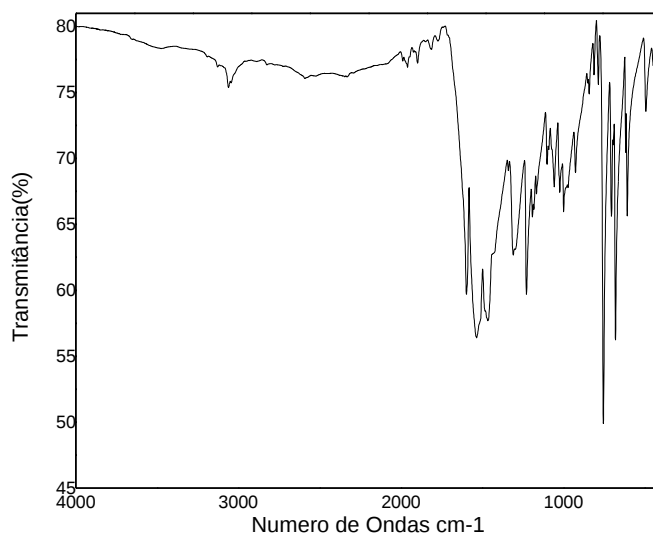
Figura 17 - Espectro de infravermelho do pré-ligante TTAH



Fonte: A autora (2020)

TTAH (KBr): ν =C-H 3107 cm^{-1} – 3087 cm^{-1} , ν C=O 1655 cm^{-1} .

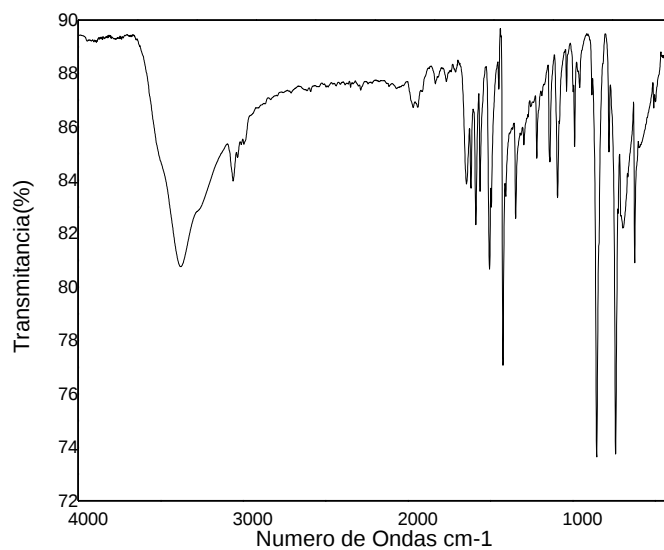
Figura 18 - Espectro de infravermelho do pré-ligante DBMH.



Fonte: A autora (2020)

DBMH (KBr): ν =C-H 3060 cm^{-1} – 3038 cm^{-1} , ν C=O 1599 cm^{-1} .

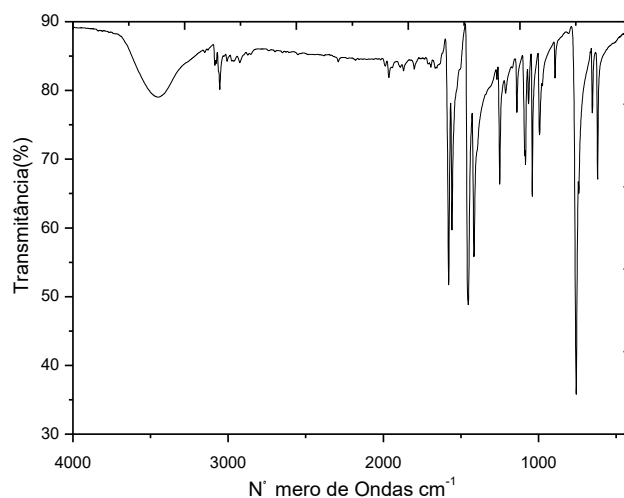
Figura 19 - Espectro de infravermelho do pré-ligante FEN.



Fonte: A autora (2020)

FEN (KBr): ν =C-H 2995 cm^{-1} – 3062 cm^{-1} , ν C=N 1631 cm^{-1} .

Figura 20 - Espectro de infravermelho do pré-ligante BIPI.

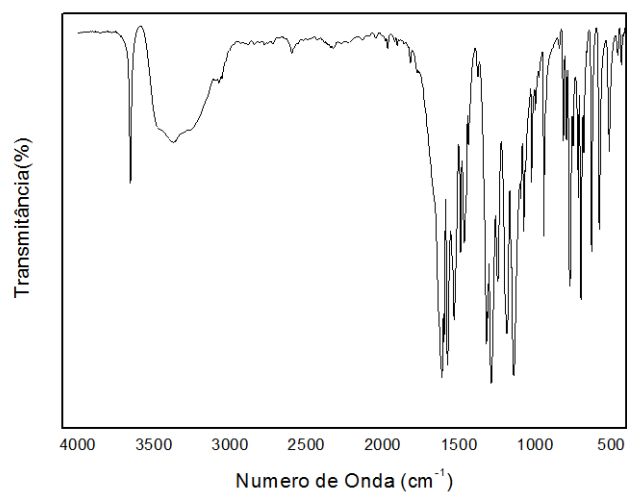


Fonte: A autora (2020)

BIPI (KBr): ν =C-H 2995 cm^{-1} –3062 cm^{-1} , ν C=N 1579 cm^{-1} .

Espectro de Infravermelho/ seção 2.3

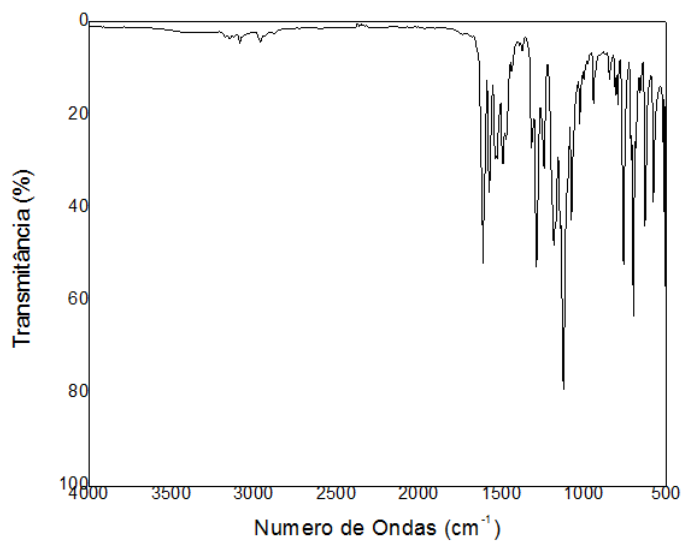
Figura 21 - Espectro de Infravermelho do K[Eu(BTFA)₄].



Fonte: A autora (2020)

[Eu(BTFA)₄] K (KBr disk): ν =C–H, ar 3069 cm^{-1} , ν C=O 1622 cm^{-1} e ν C–F 1138 cm^{-1}

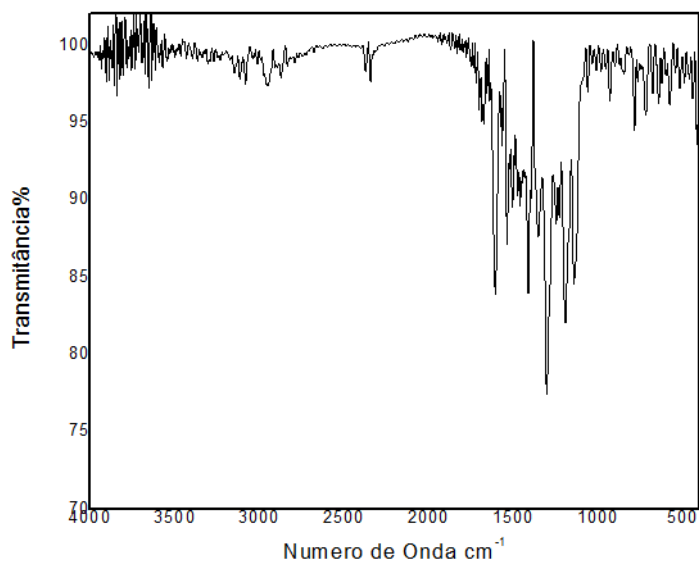
Figura 22 - Espectro de Infravermelho do [BMIm][Eu(BTFA)₄].



Fonte: A autora (2020)

[Eu(BTFA)₄] [BMIm] (KBr disk): ν C-H 3055 cm^{-1} , ν C=O 1582 cm^{-1} e 1689 cm^{-1} , ν C-F 1114 cm^{-1} - 1324 cm^{-1} , e ν C=N 1558 cm^{-1} - 1614 cm^{-1} .

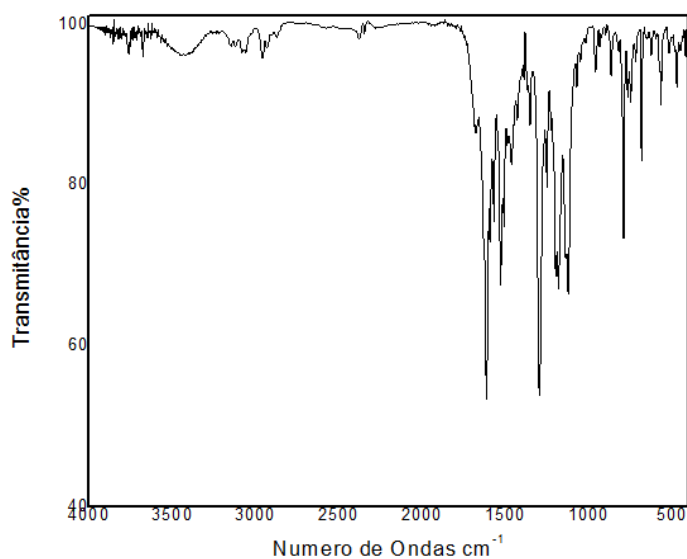
Figura 23 - Espectro de Infravermelho do [BMIm][Eu(TTA)₄]



Fonte: A autora (2020)

[Eu(TTA)₄] [BMIm] (KBr disk) ν C-H 3055 cm^{-1} , ν C=O 1582 cm^{-1} e 1689 cm^{-1} , ν C-F 1114 cm^{-1} - 1324 cm^{-1} , e ν C=N 1558 cm^{-1} - 1614 cm^{-1} .

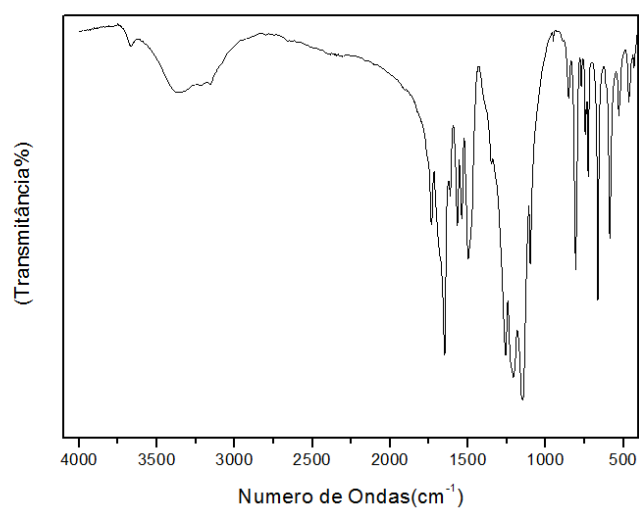
Figura 24 - Espectro de Infravermelho do [BMIm][Eu(NTA)₄].



Fonte: A autora (2020)

[Eu(NTA)₄][BMIm] (KBr disk) ν =C–H 3055 cm^{-1} , ν C=O 1582 cm^{-1} e 1689 cm^{-1} , ν C-F 1114 cm^{-1} -1324 cm^{-1} , e ν C=N 1558 cm^{-1} - 1614 cm^{-1} .

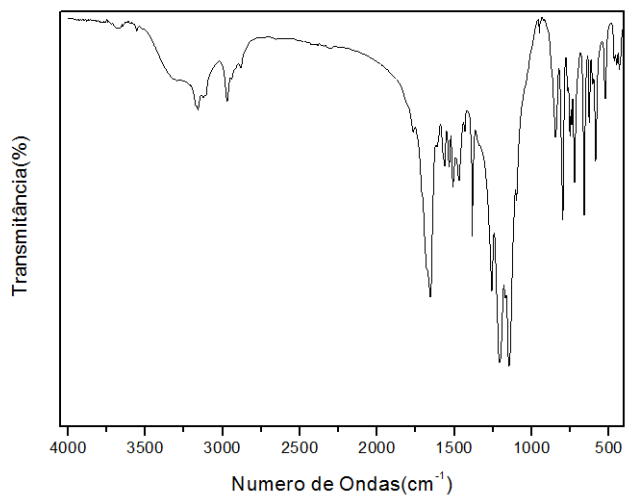
Figura 25 - Espectro de Infravermelho do K[Eu(HFAC)₄].



Fonte: A autora (2020)

[Eu(HFAC)₄] K (KBr disk): (KBr disk): ν =C–H 3055 cm^{-1} , ν C=O 1582 cm^{-1} e 1689 cm^{-1} , ν C-F 1114 cm^{-1} - 1324 cm^{-1} .

Figura 26 - Espectro de Infravermelho do [BMIm][Eu(HFAC)4].

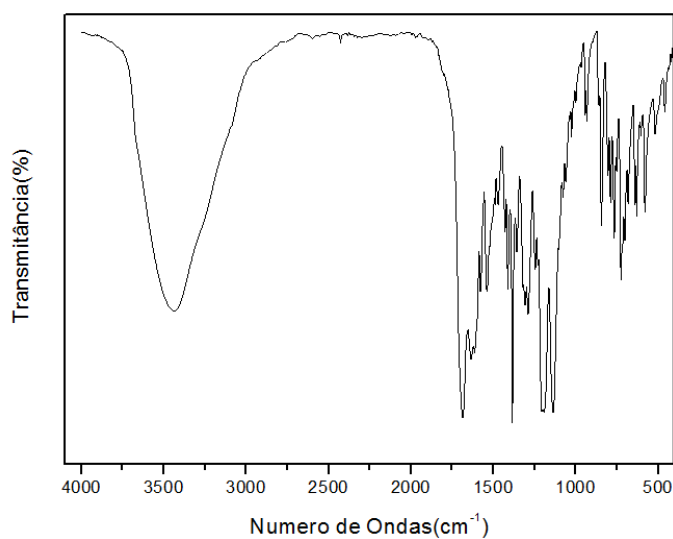


Fonte: A autora (2020)

[Eu(HFAC)₄][BMIm] (KBr disk) ν C–H 3055 cm^{-1} , ν C=O 1582 cm^{-1} e 1689 cm^{-1} , ν C-F 1114 cm^{-1} -1324 cm^{-1} , e ν C=N 1558 cm^{-1} - 1614 cm^{-1} .

Espectro de Infravermelho/ seção 2.2

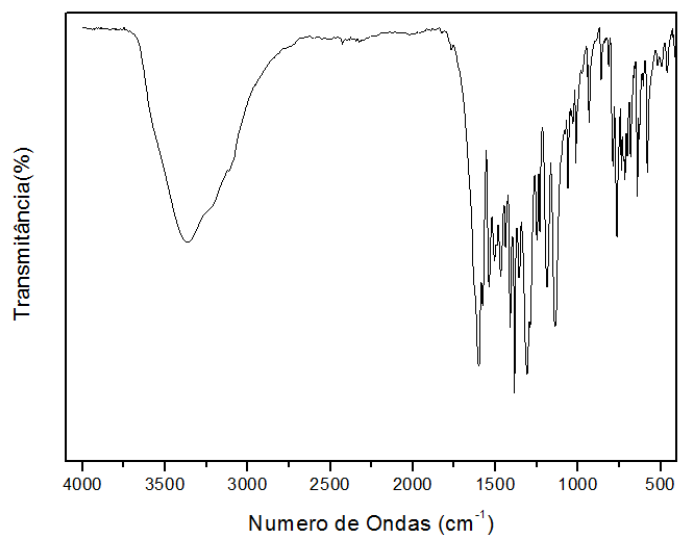
Figura 27 - Espectro de Infravermelho do [Eu(NO₃)(BTFA)(TTA)FEN].



Fonte: A autora (2020)

[Eu(NO₃)(BTFA)(TTA)FEN] (KBr disk): ν C–H 3054 cm^{-1} , ν C=O 1595 cm^{-1} .

Figura 28 - Espectro de Infravermelho do $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{BIPI}]$.

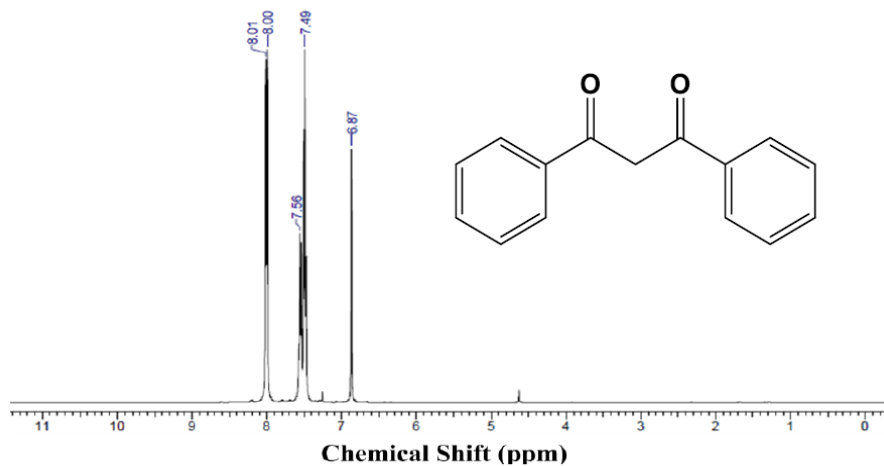


Fonte: A autora (2020)

$[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{BIPI}]$ (KBr disk): $\nu_{\text{C-H}}$ 3054 cm⁻¹, $\nu_{\text{C=O}}$ 1595 cm⁻¹, and $\nu_{\text{P=O}}$ 1120-1115 cm⁻¹.

APÊNDICE B - ESPECTRO DE RMN DE ^1H

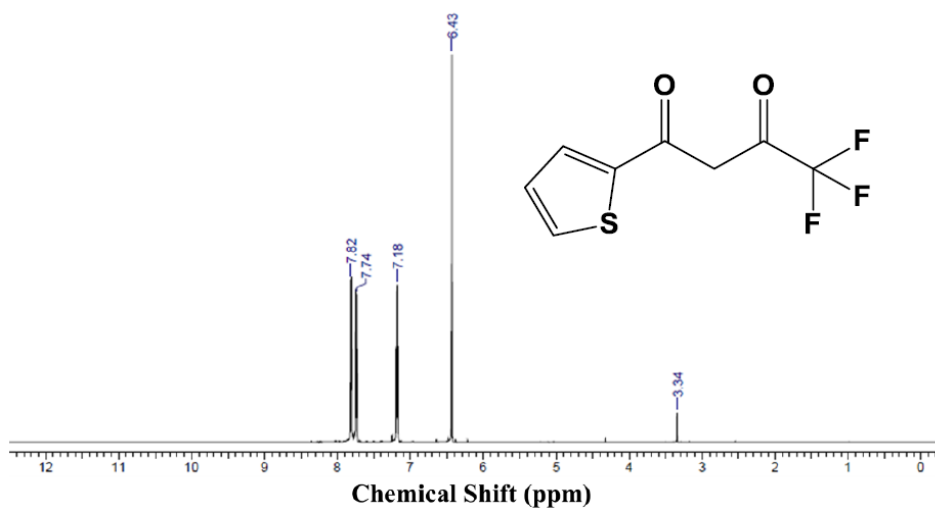
Figura 29 - Espectro de RMN de ^1H do pré-ligante DBMH.



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8.01 - 6.67 (m, Ar.), δ 4.69 (m, CH_2).

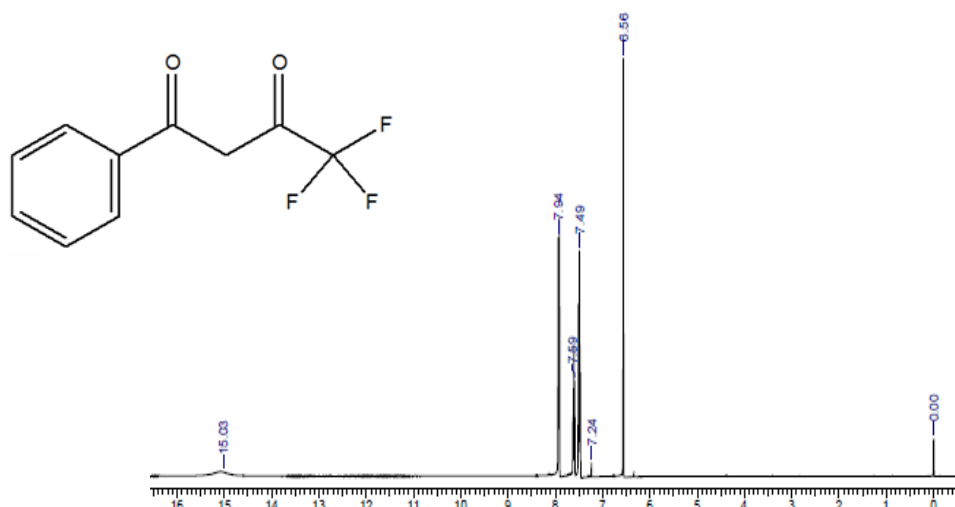
Figura 31- Espectro de RMN de ^1H do pré-ligante TTAH.



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.62 - 6.43 ppm (m, Ar.), δ 3.34 ppm (m, CH_2).

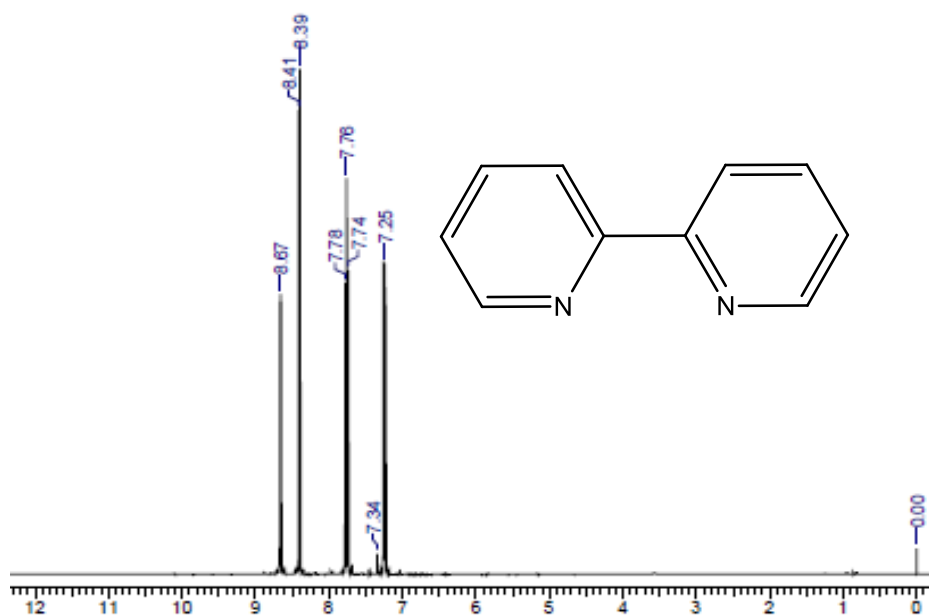
Figura 32- Espectro de RMN de ^1H do pré-ligante BTFAH.



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.94 - 6.56 (m, Ar.), δ 15.15 (s, CH₂).

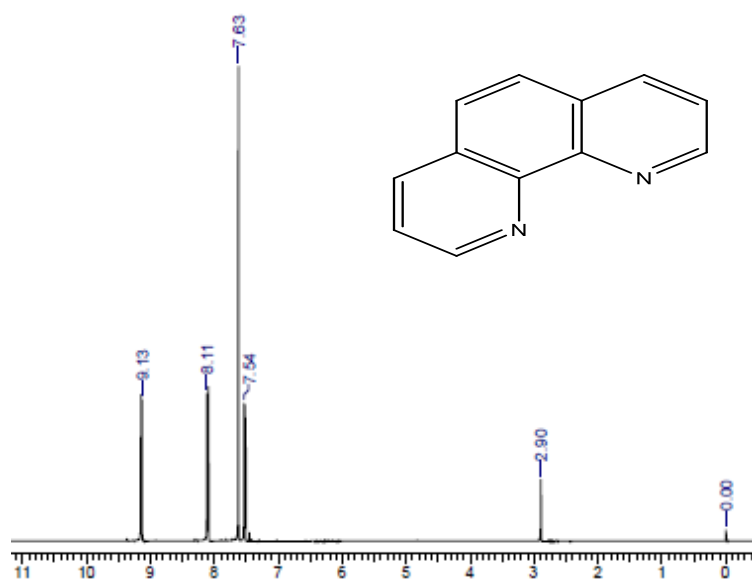
Figura 33- Espectro de RMN de ^1H do pré-ligante BIPI.



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.25 – δ 8.677 ppm (m, Ar.).

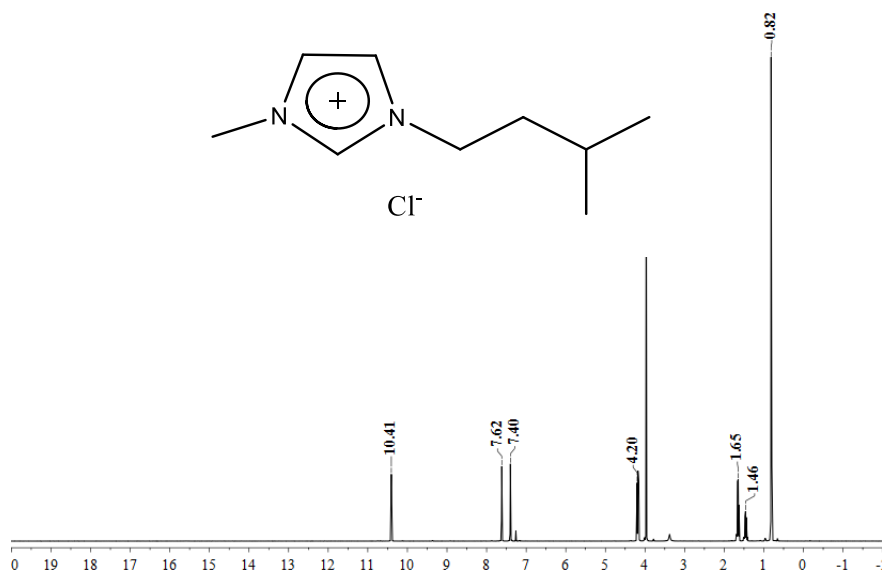
Figura 34- Espectro de RMN de ^1H do pré-ligante FEN.



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.54-9.13 ppm (m, Ar.).

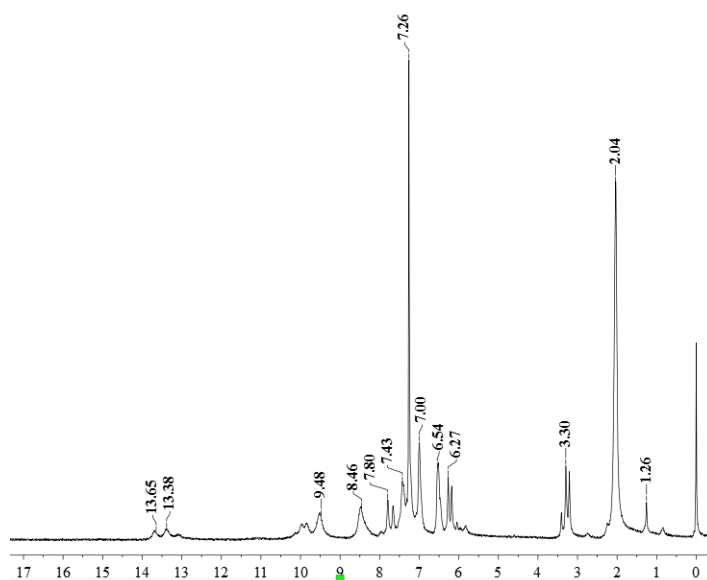
Figura 35- Espectro de RMN de ^1H do contra-íon [BMmI] Cl^- .



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 10.41, δ 7.62, 7.40 ppm (s, CH) δ 3.97 ppm (s, CH_3) δ 1.65 ppm (s, CH_2), δ 4.20 ppm (s, CH_2) δ 1.46 ppm (s, CH_3), δ 0.82 ppm (s, CH_3).

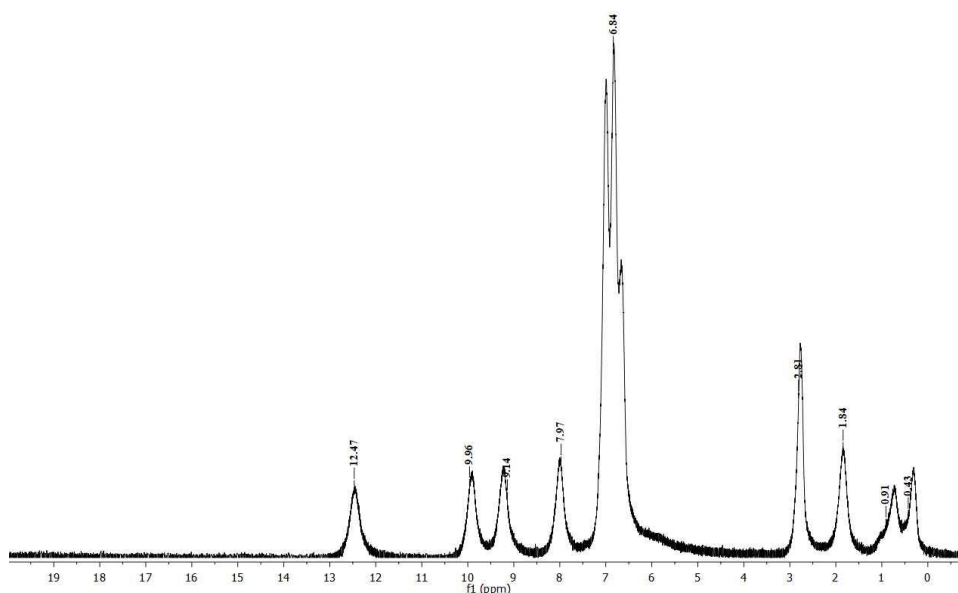
Figura 36-Espectro de RMN de ^1H do $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{BIPI}]$



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 13,65 (s, CH), 8.46-6.27 (m, Ar.).

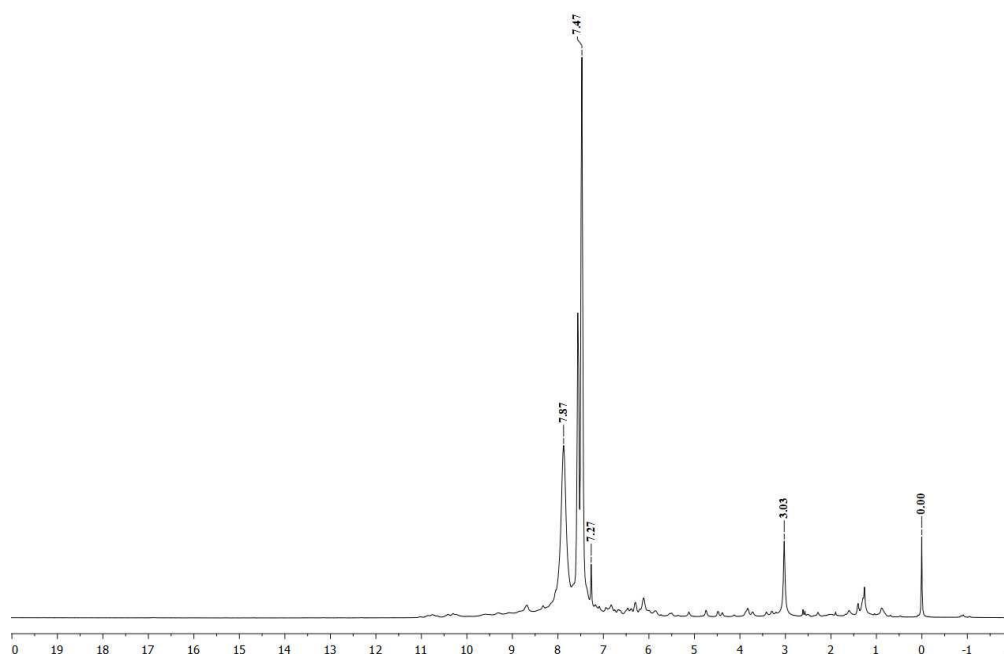
Figura 37- Espectro de RMN de ^1H do $[\text{EuCl}_2(\text{BTFA})\text{FEN}]$



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 9.28–7.26 ppm (m, Ar), e δ 12.47 ppm (s, CH).

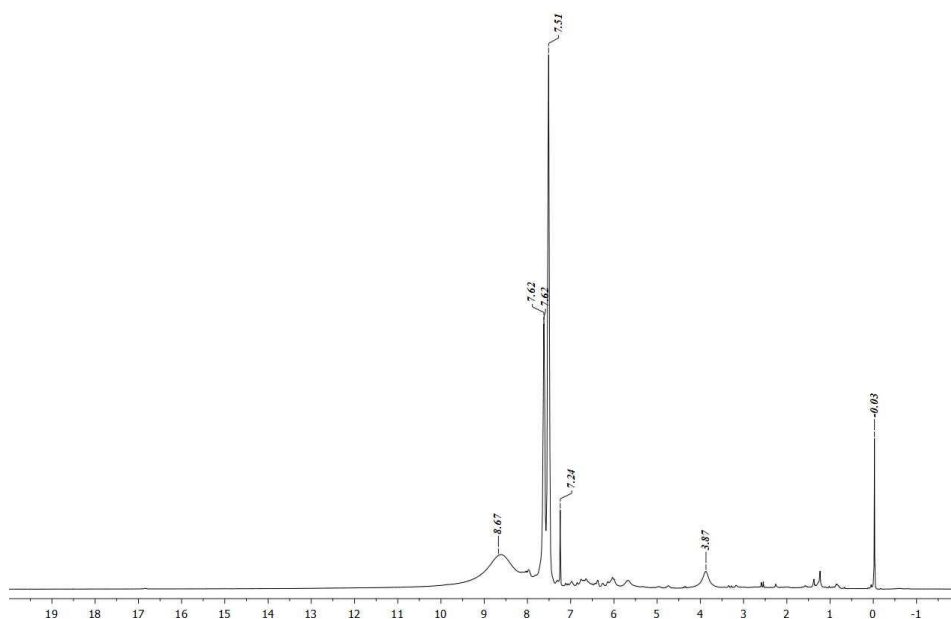
Figura 38- Espectro de RMN de ^1H do $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{FEN}]$



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.87 (s, CH), 7.46-7.27 (m, Ar.).

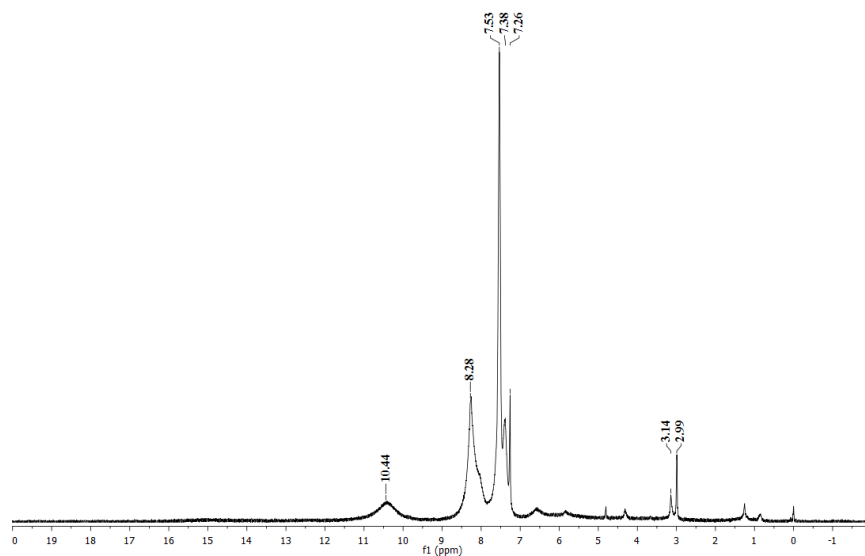
Figura 39- Espectro de RMN de ^1H do $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{BIPI}]$



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.87 (s, CH), 7.46-7.27 (m, Ar.).

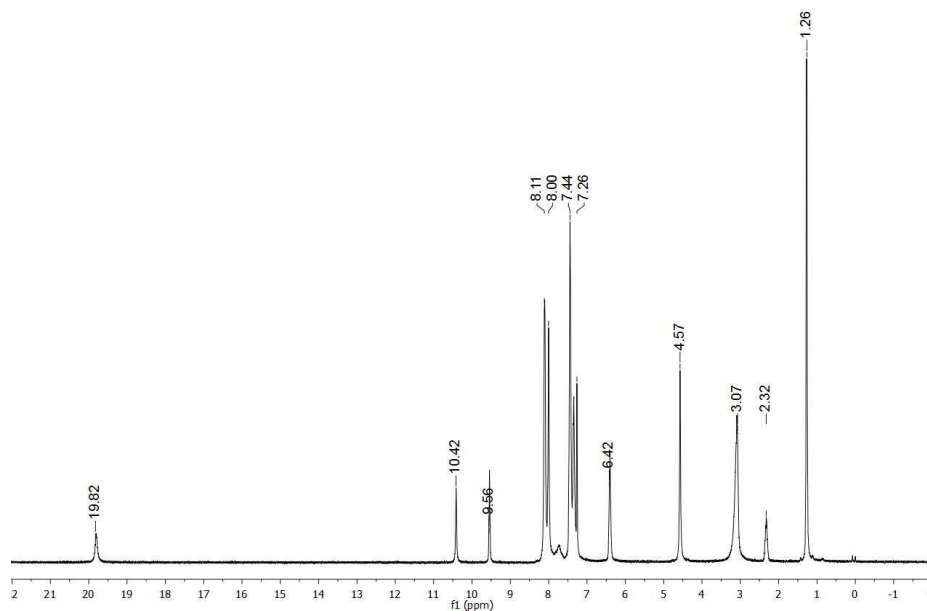
Figura 40- Espectro de RMN de ^1H do $\text{K}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8.28–7.26 ppm (m, Ar), e δ 10.44 ppm (s, CH).

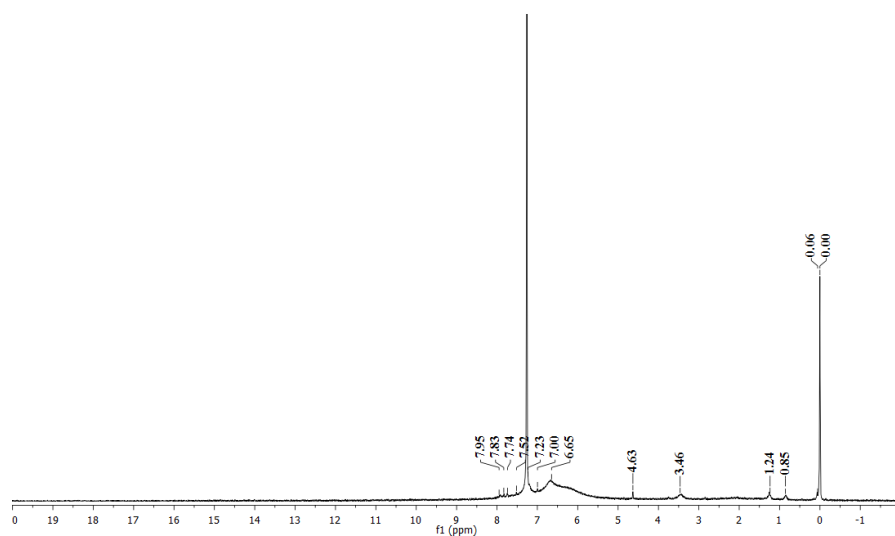
Figura 41- Espectro de RMN de ^1H do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8.11–7.30 ppm (m, Ar) e 4.57 ppm (s, CH₂); δ 19.82, δ 10.42, δ 9.56 ppm (s, CH) δ 3.07 ppm (s, CH₃); δ 4.57 ppm (s, CH₂), δ 6.42 ppm (s, CH₂) δ 1.26 ppm (s, CH₃) .

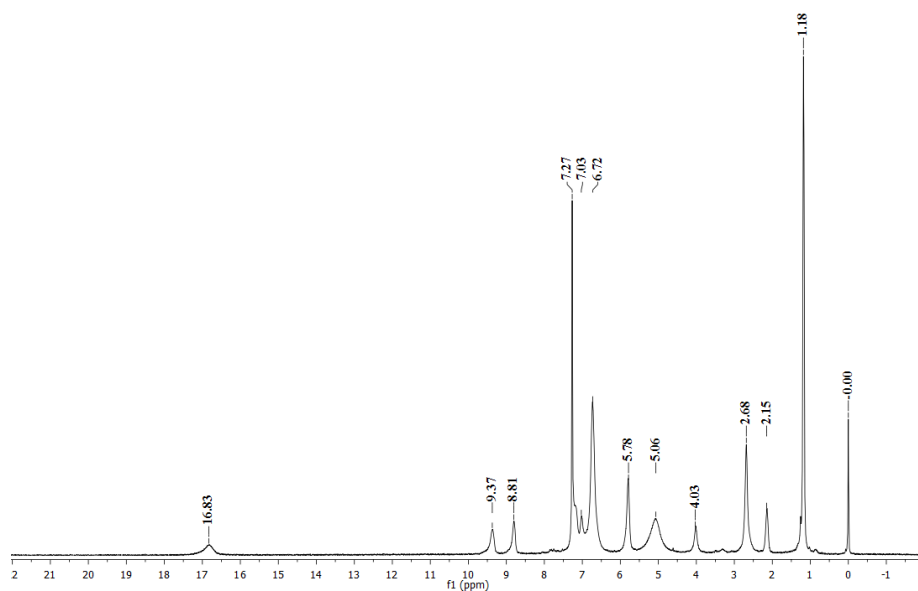
Figura 42- Espectro de RMN de ^1H do $\text{K}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.95–6.65 ppm (m, Ar), e 4.63 ppm (s, CH).

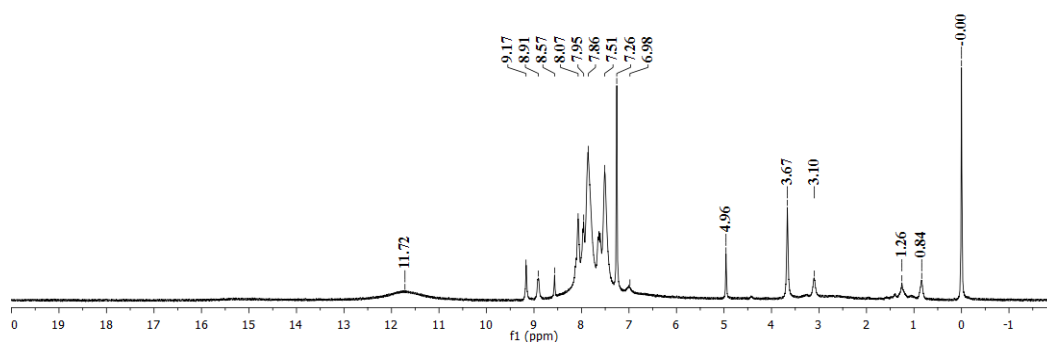
Figura 43- Espectro de RMN de ^1H do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{TTA})_4]$



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.27–6.72 ppm (m, Ar) e 4.03 ppm (s, CH);
 δ 16.83, δ 9.37, δ 8.81 ppm (s, CH) δ 2.15 ppm (s, CH_3); δ 2.68 ppm (s, CH_2), δ 5.78 ppm (s, CH_2) δ 1.18 ppm (s, CH_3).

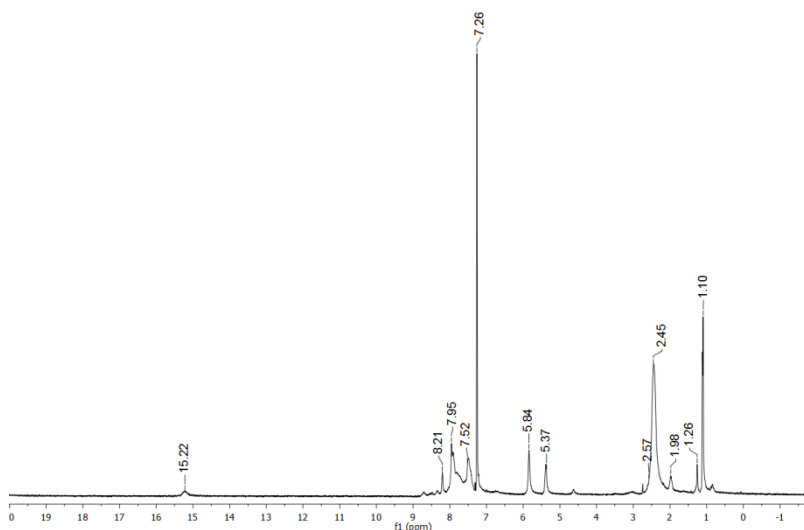
Figura 44- Espectro de RMN de ^1H do $\text{K}[\text{Eu}(\text{NTA})_4]$



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 9.17–6.98 ppm (m, Ar), e 11.72 ppm (s, CH).

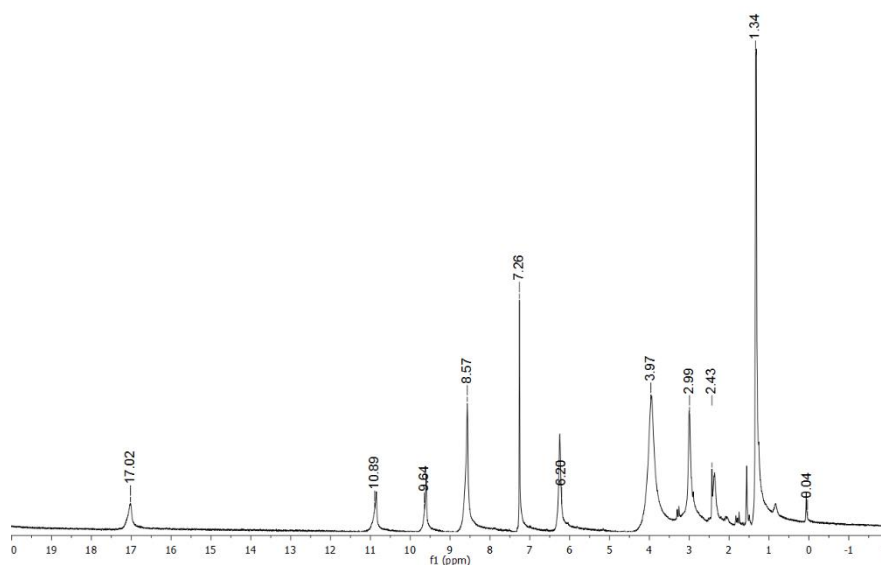
Figura 45- Espectro de RMN de ^1H do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.52–5.37 ppm (m, Ar) e 2.45 ppm (s, CH); δ 15.22, δ 8.21, δ 7.95 ppm (s, CH) δ 2.15 ppm (s, CH_3); δ 2.45 ppm (s, CH_2), δ 5.78 ppm (s, CH_2) δ 1.26 ppm (s, CH_3).

Figura 46- Espectro de RMN de ^1H do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{HFAC})_4]$

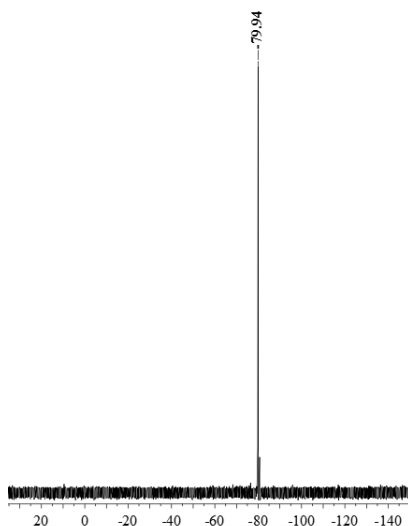


Fonte: A autora (2020)

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8.57–6.20 ppm (m, Ar) e 2.43 ppm (s, CH);
 δ 17.02, δ 10.89, δ 9.64 ppm (s, CH) δ 2.99 ppm (s, CH_3); δ 2.45 ppm (s, CH_2), δ 3.97 ppm (s,
 CH_2) δ 1.34 ppm (s, CH_3).

APÊNDICE C - ESPECTRO DE RMN DE ^{19}F

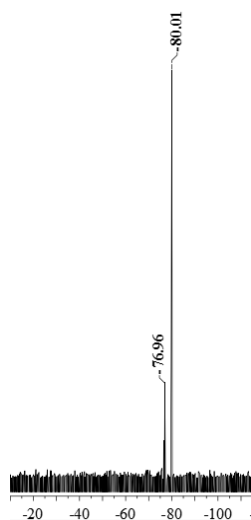
Figura 47- Espectro de RMN de ^{19}F do $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{BIPI}]$.



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3): δ -79,94 ppm.

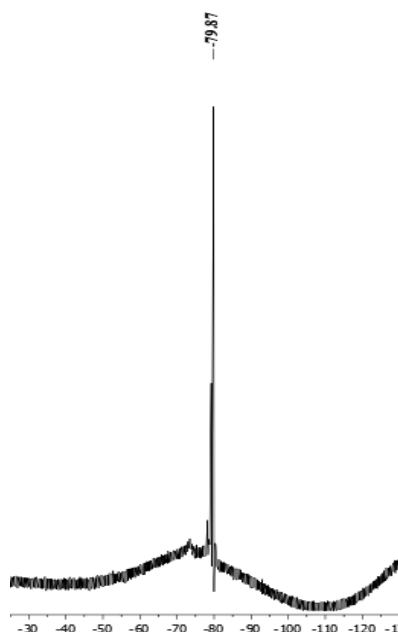
Figura 48- Espectro de RMN de ^{19}F do $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{FEN}]$.



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3): δ -76.96 ppm, e δ -80.01 ppm.

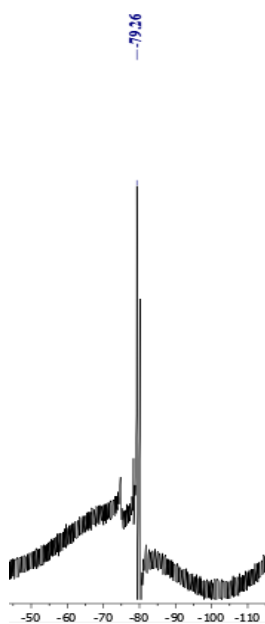
Figura 49- Espectro de RMN de ^{19}F do $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{FEN}]$.



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3). δ -79.87 ppm

Figura 50- Espectro de RMN de ^{19}F do $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{BIPI}]$.



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3). δ -79.26 ppm

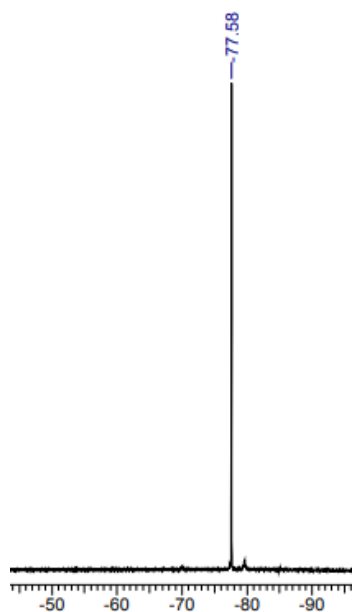
Figura 51- Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{K}[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3):. δ -66.76 ppm, e δ -76.52 ppm.

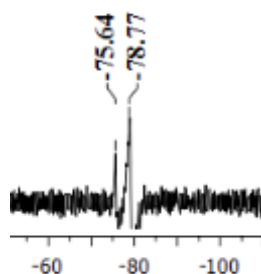
Figura 52- Espectro de RMN de ^{19}F do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3):. δ -77.58 ppm

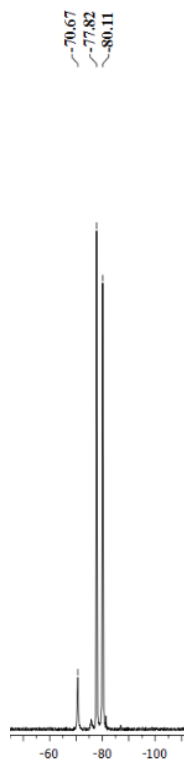
Figura 53- Espectro de RMN de ^{19}F do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{TTA})_4]$.



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3): δ -75.64 ppm e δ -78.77 ppm.

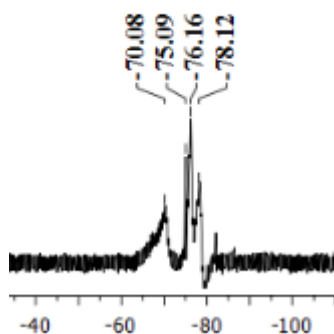
Figura 54- Espectro de RMN de ^{19}F do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{TTA})_4]$



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3): δ -70.67 ppm, δ -77.82 ppm e δ -80.11 ppm.

Figura 55- Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{K}[\text{Eu}(\text{NTA})_4]$



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3):. δ -70.08 ppm, δ -75.09 ppm, δ -76.16 ppm, δ -78.12ppm.

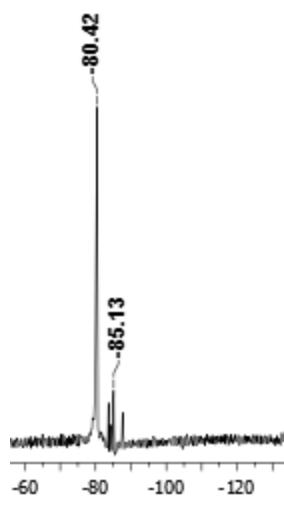
Figura 56- Espectro de RMN de ^{19}F do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3):-77.48 δ ppm,-79.78 δ ppm

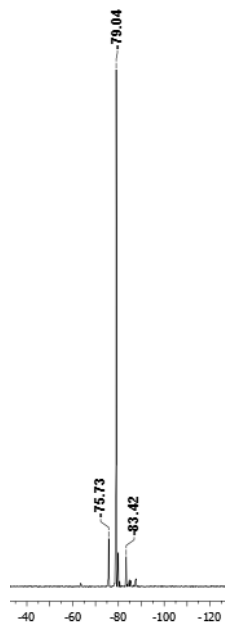
Figura 57- Espectro de RMN de ^{19}F do $\text{K}[\text{Eu}(\text{HFAC})_4]$



Fonte: A autora (2020)

RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3): -80.42 δ ppm, -85.13 δ ppm

Figura 58- Espectro de RMN de ^{19}F do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{HFAC})_4]$



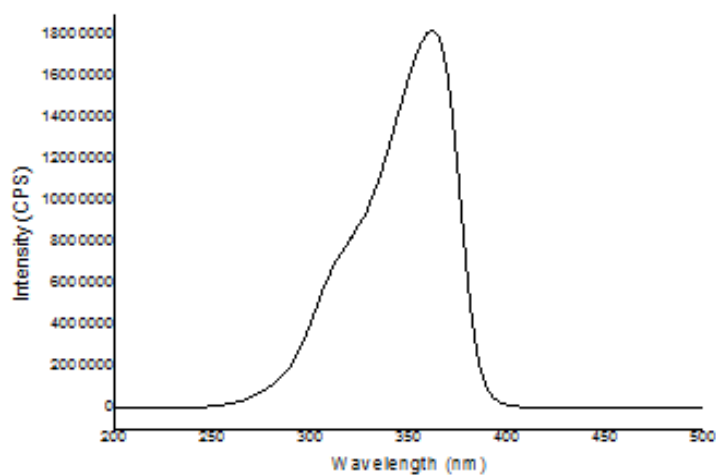
Fonte: A autora (2020)

RMN de ^{19}F (376 MHz, CDCl_3): -75.73 δ ppm, -79.04 δ ppm e -83.42 δ ppm.

APÊNDICE D - DADOS DE LUMINESCÊNCIA

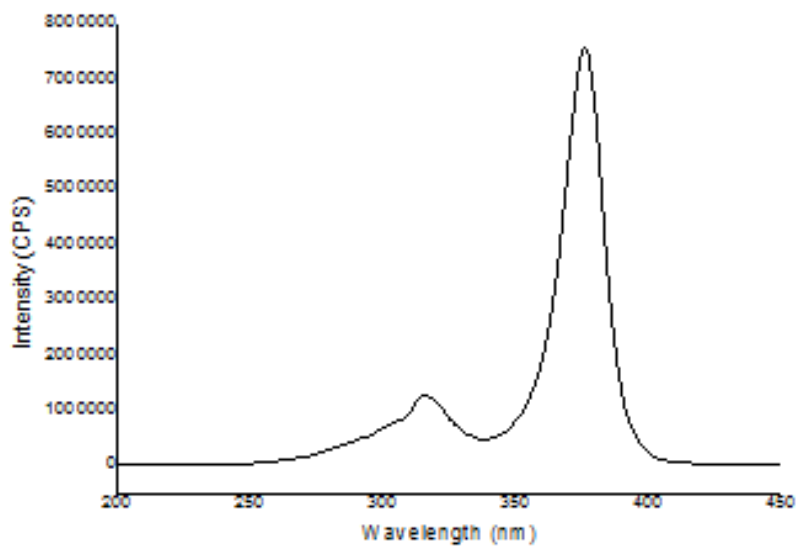
Espectro de Excitação

Figura 59- Espectro de excitação do $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{FEN}]$.



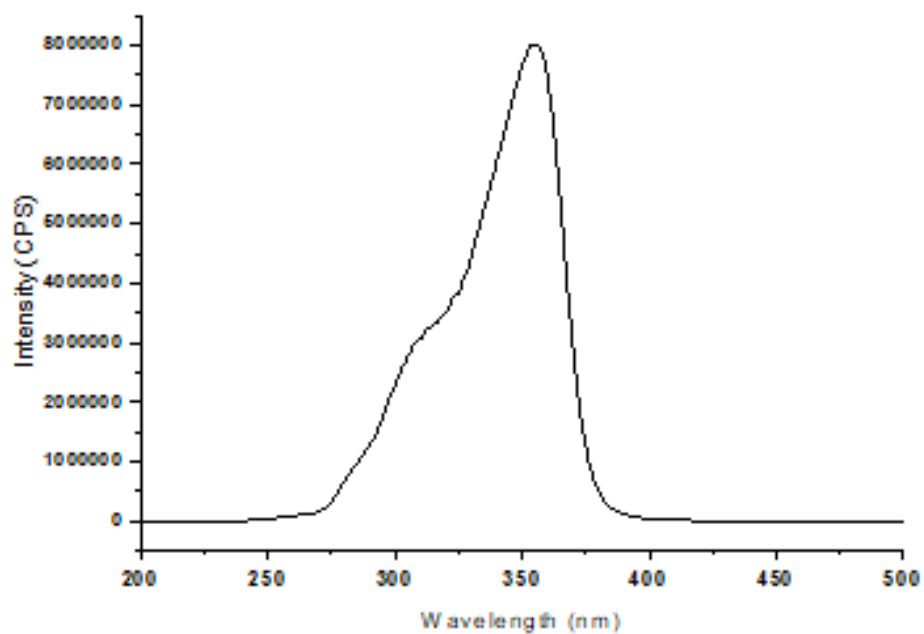
Fonte: A autora (2020)

Figura 60- Espectro de excitação do $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{BIPY}]$.



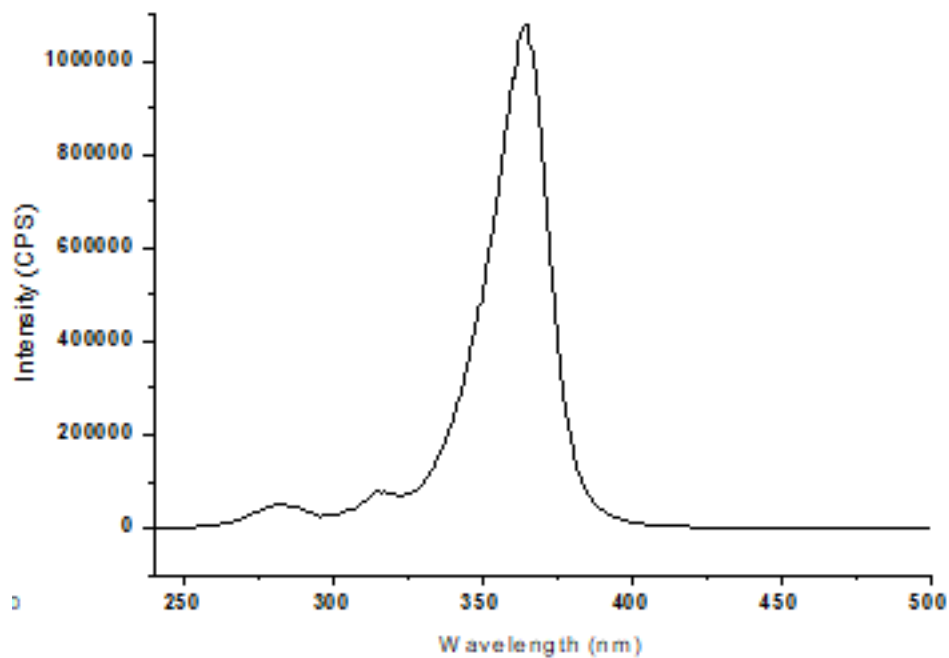
Fonte: A autora (2020)

Figura 61- Espectro de excitação do $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})\text{FEN}]$.



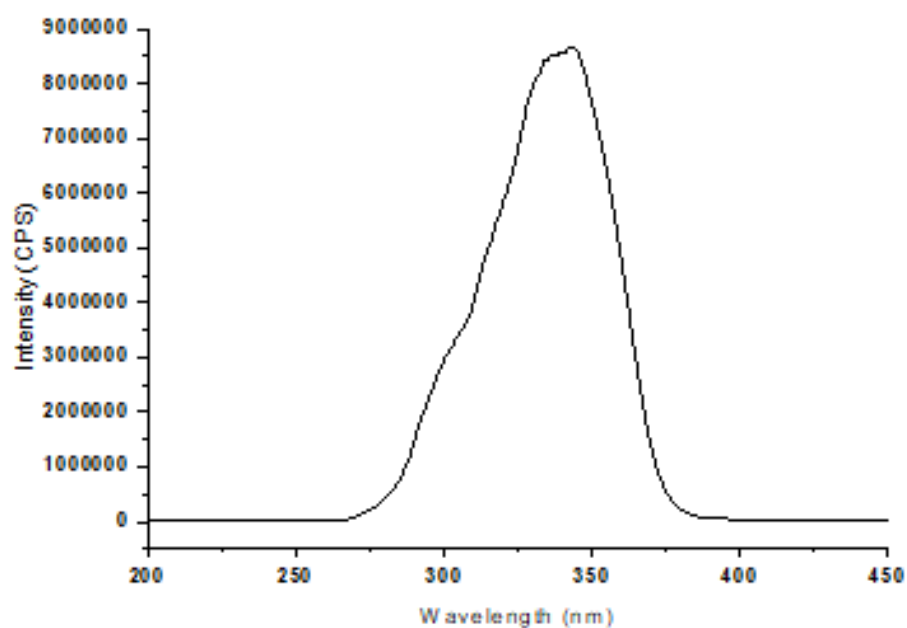
Fonte: A autora (2020)

Figura 62- Espectro de excitação do $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})\text{BIPI}]$.



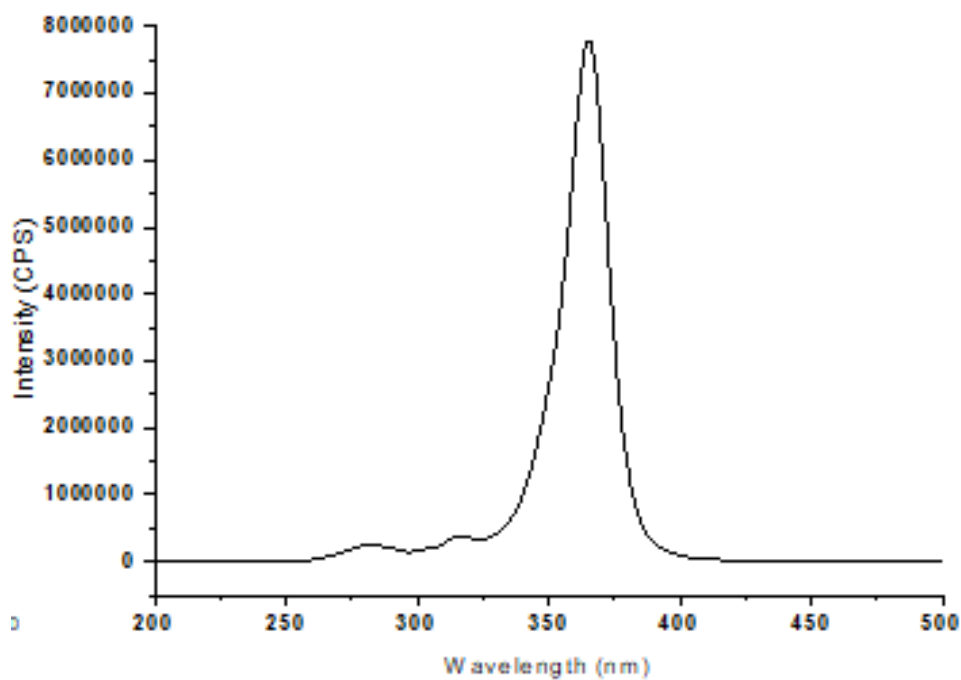
Fonte: A autora (2020)

Figura 63- Espectro de excitação do $[\text{EuCl}_3(\text{BTFA})\text{FEN}]$.



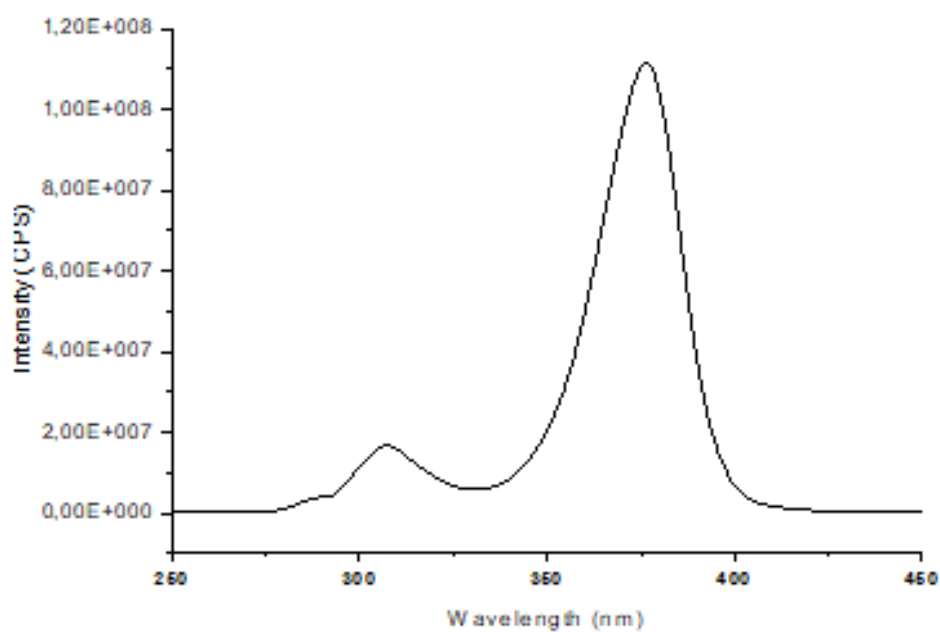
Fonte: A autora (2020)

Figura 64- Espectro de excitação do $[\text{EuCl}_3(\text{BTFA})\text{BIPI}]$.



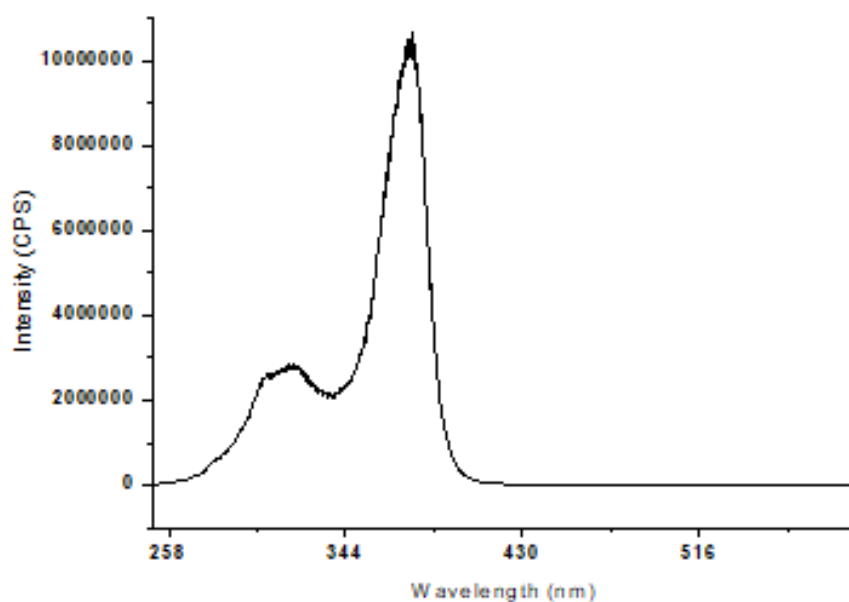
Fonte: A autora (2020)

Figura 65- Espectro de excitação do $[\text{EuCl}_3(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{FEN}]$.



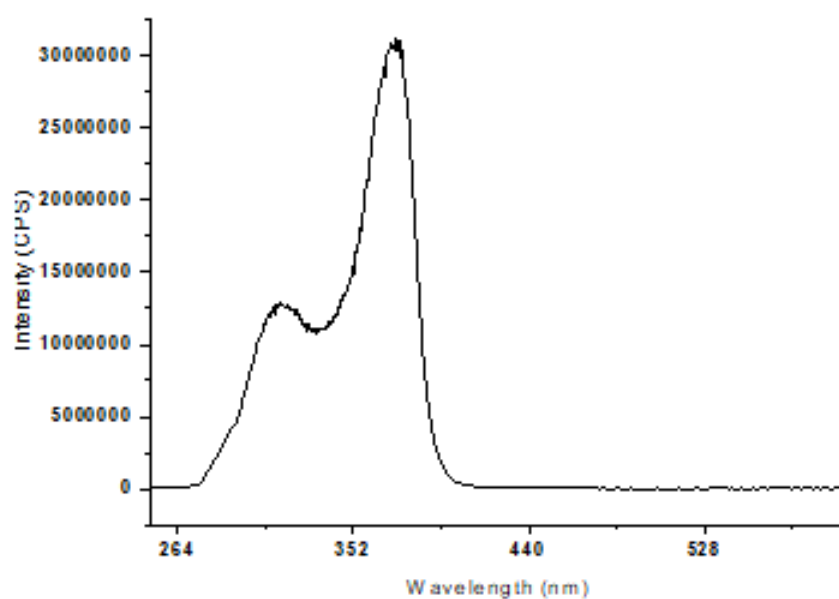
Fonte: A autora (2020)

Figura 66- Espectro de excitação do $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{BIPI}]$.



Fonte: A autora (2020)

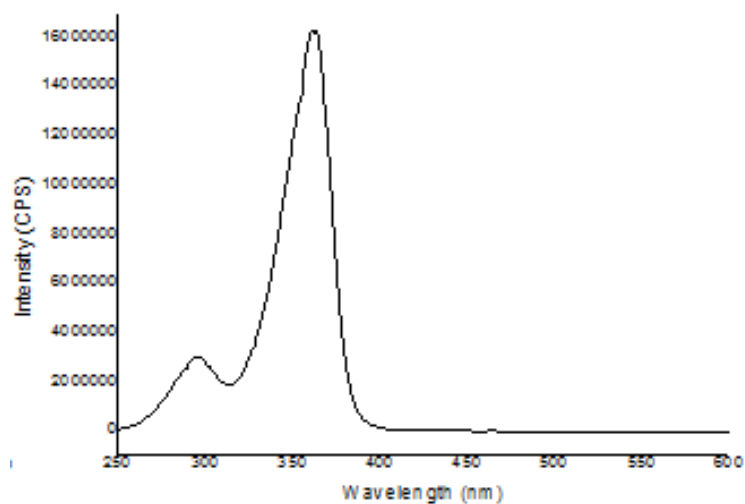
Figura 67- Espectro de excitação do [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)FEN].



Fonte: A autora (2020)

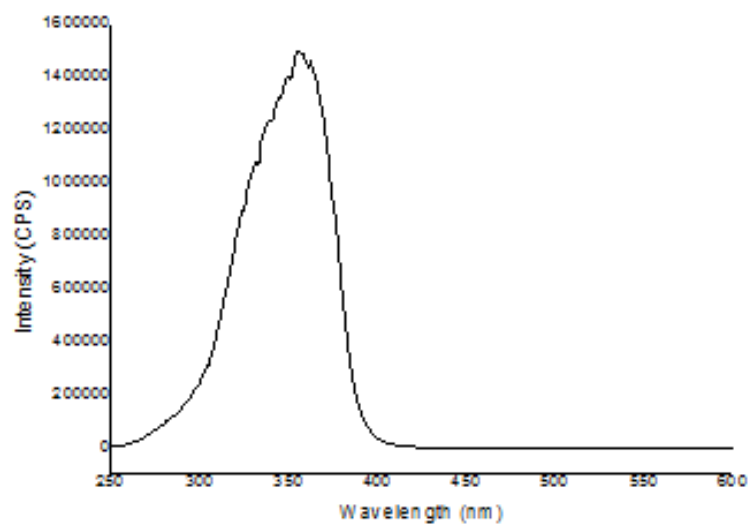
Espectro de Excitação dos Compostos da seção 2.3

Figura 68- Espectro de excitação do K[Eu(BTFA)₄]



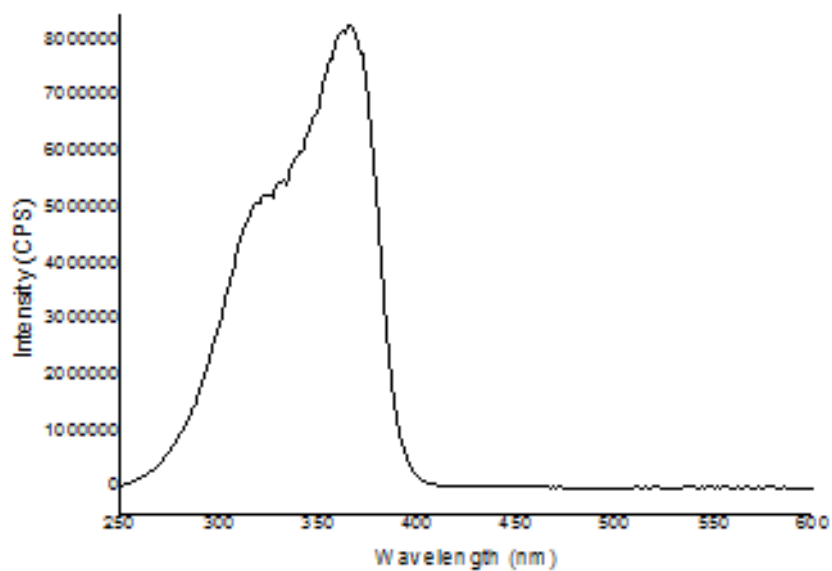
Fonte: A autora (2020)

Figura 69- Espectro de excitação do $\text{K}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$.



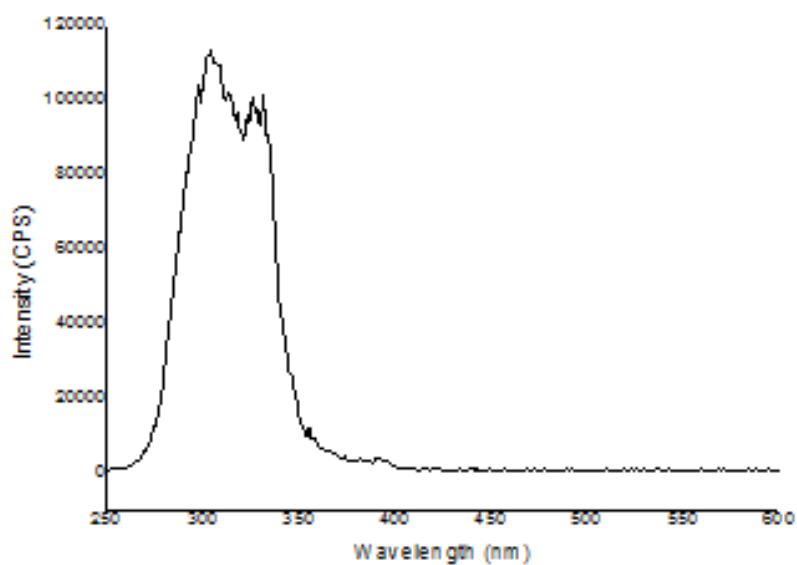
Fonte: A autora (2020)

Figura 70- Espectro de excitação do $\text{K}[\text{Eu}(\text{NTA})_4]$.



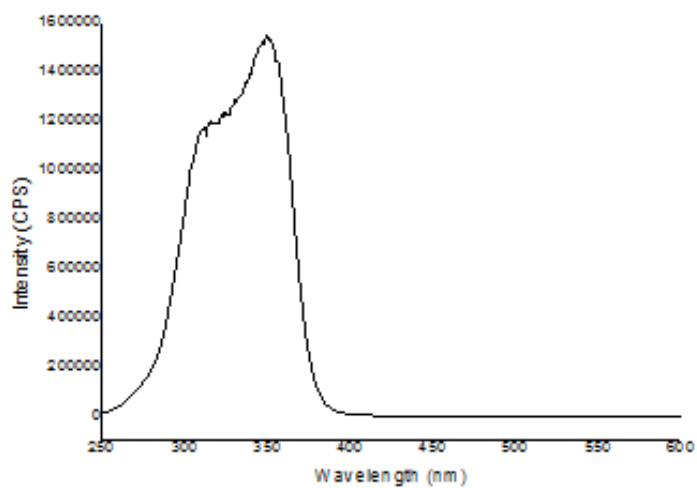
Fonte: A autora (2020)

Figura 71- Espectro de excitação do $\text{K}[\text{Eu}(\text{HFAC})_4]$.



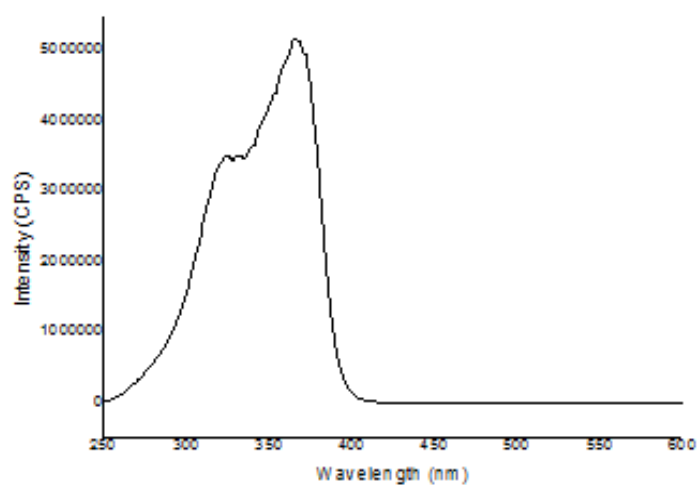
Fonte: A autora (2020)

Figura 72- Espectro de excitação do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$



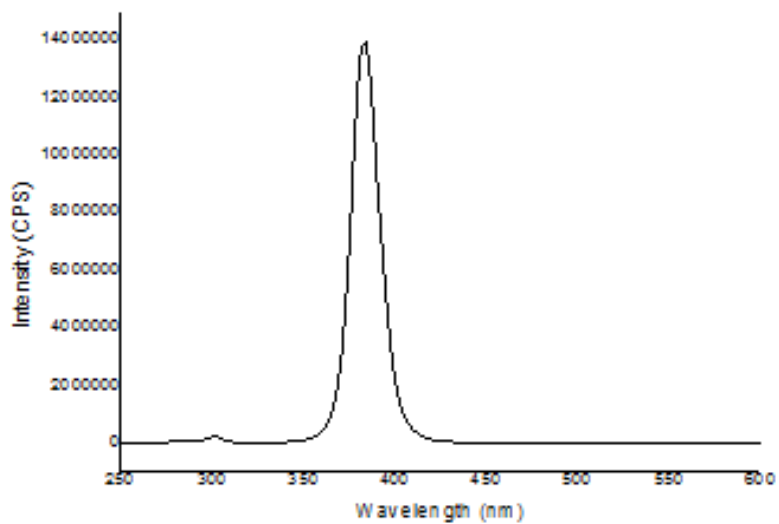
Fonte: A autora (2020)

Figura 73- Espectro de excitação do [BMIm][Eu(TTA)₄]



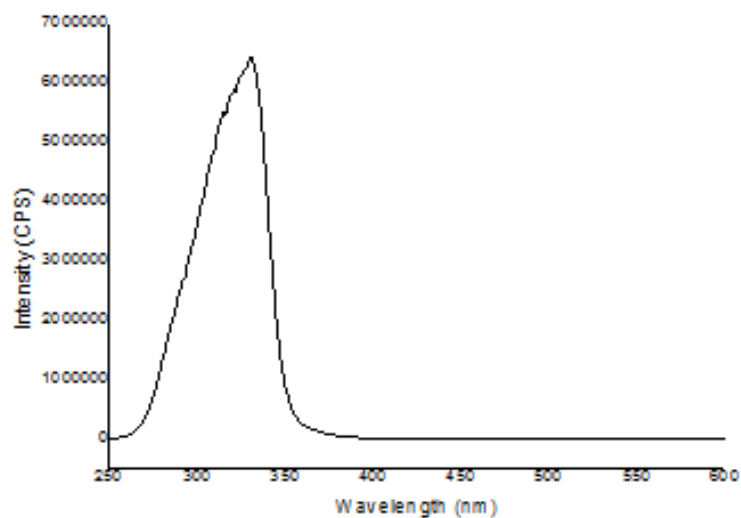
Fonte: A autora (2020)

Figura 74- Espectro de excitação do [BMIm][Eu(NTA)₄]



Fonte: A autora (2020)

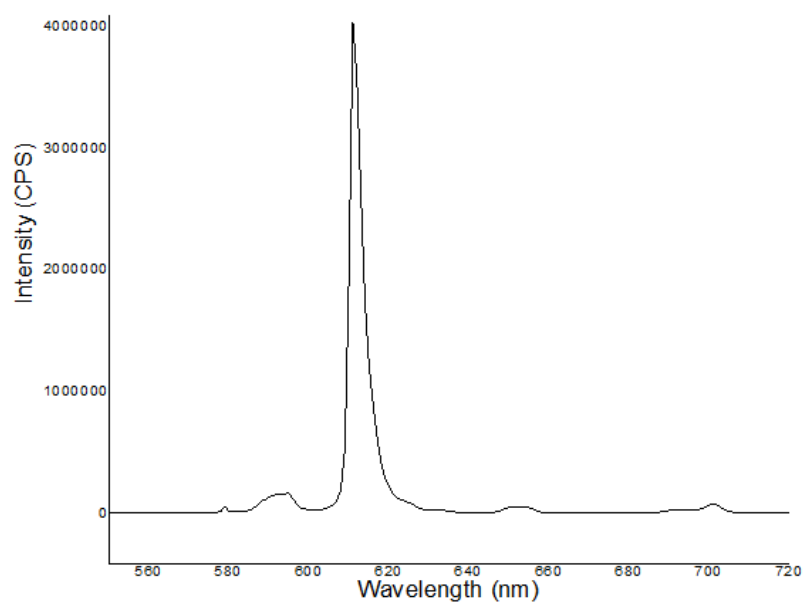
Figura 75- Espectro de excitação do [BMIm][Eu(HFAC)₄]



Fonte: A autora (2020)

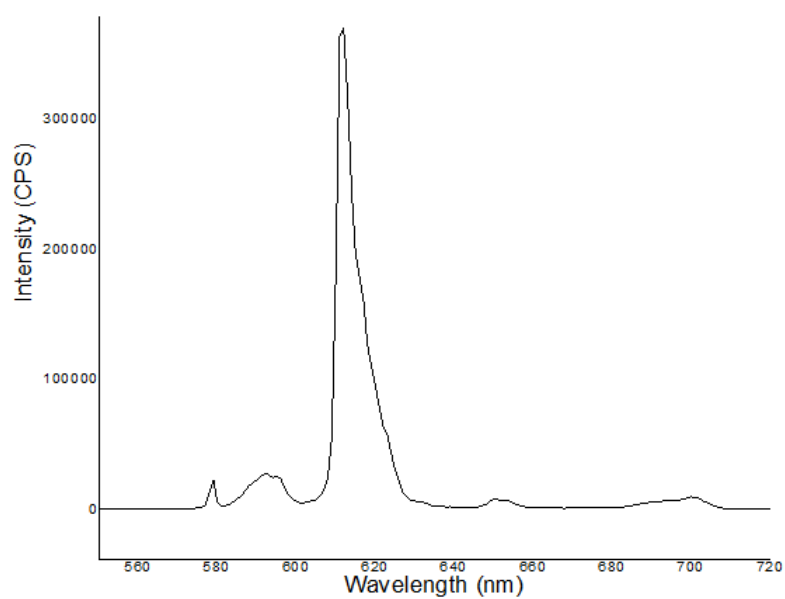
Espectro de Emissão dos Compostos da seção 2.3

Figura 76- Espectro de Emissão do K[Eu(BTFA)₄].



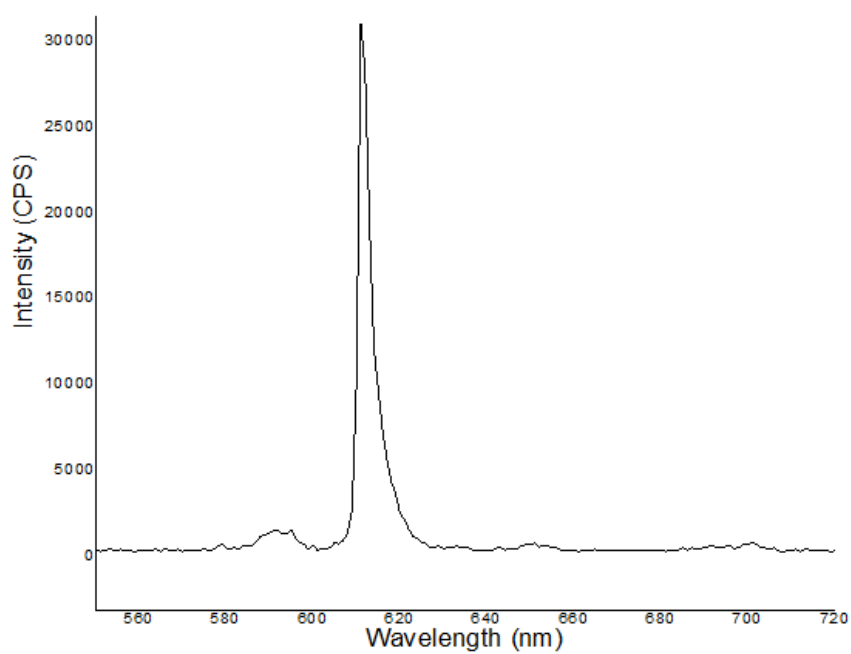
Fonte: A autora (2020)

Figura 77- Espectro de Emissão do $\text{K}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$.

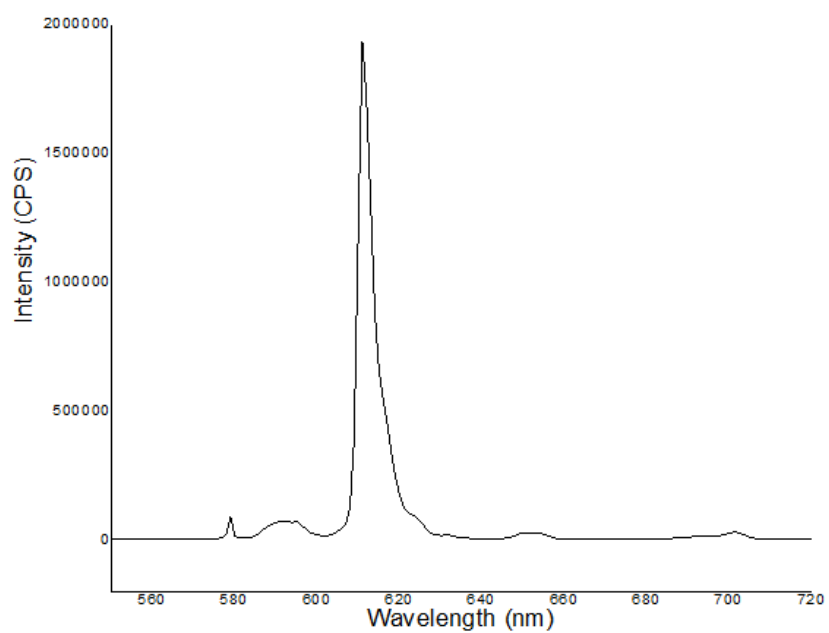


Fonte: A autora (2020)

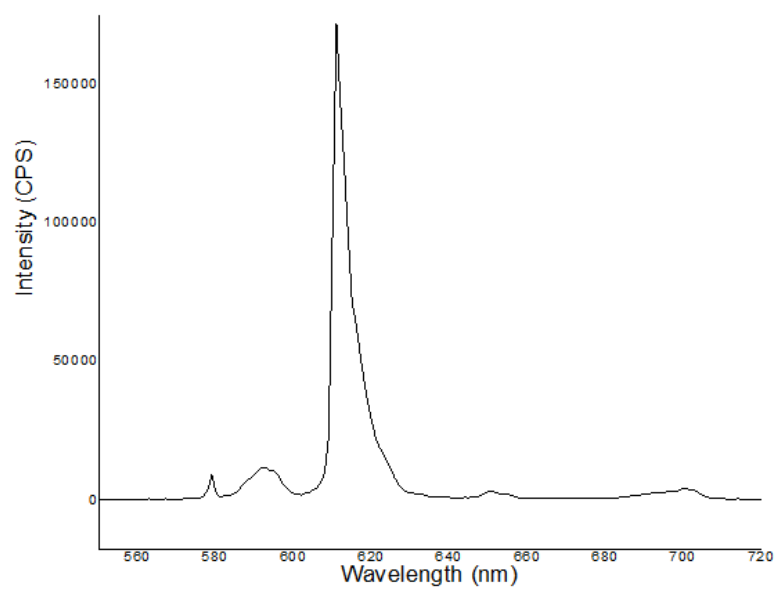
Figura 78- Espectro de Emissão do $\text{K}[\text{Eu}(\text{HFAC})_4]$.



Fonte: A autora (2020)

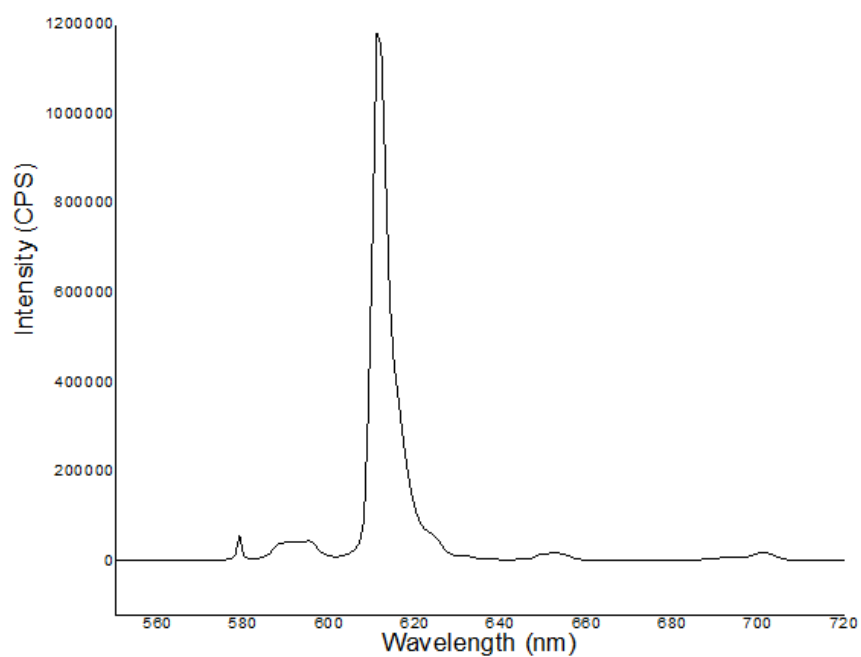
Figura 79- Espectro de Emissão do $\text{K}[\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ 

Fonte: A autora (2020)

Figura 80- Espectro de Emissão do $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ 

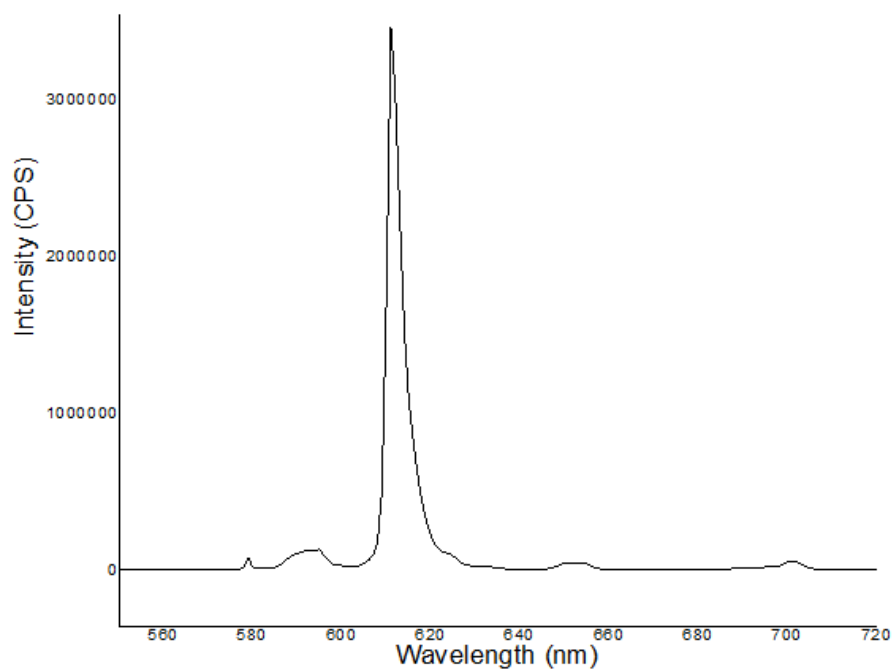
Fonte: A autora (2020)

Figura 81- Espectro de Emissão do [BMIm][Eu(TTA)₄].



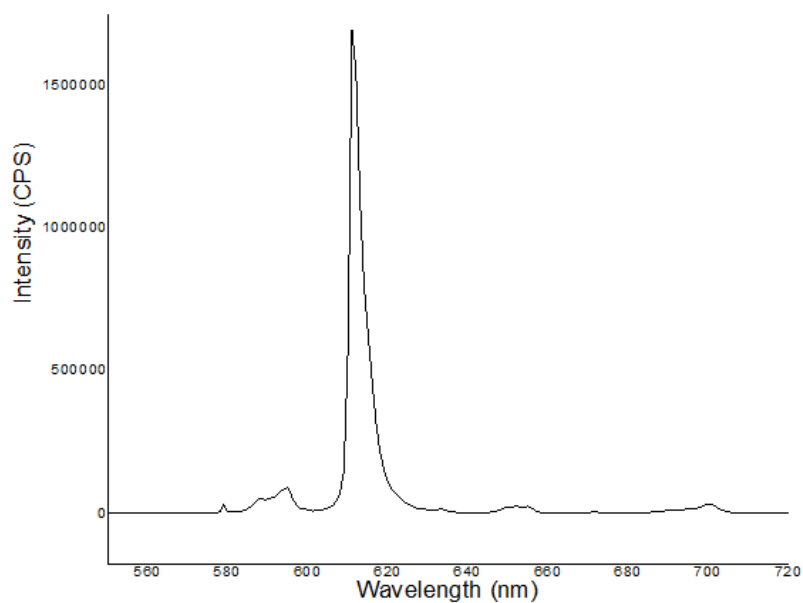
Fonte: A autora (2020)

Figura 82- Espectro de Emissão do [BMIm][Eu(NTA)₄]



Fonte: A autora (2020)

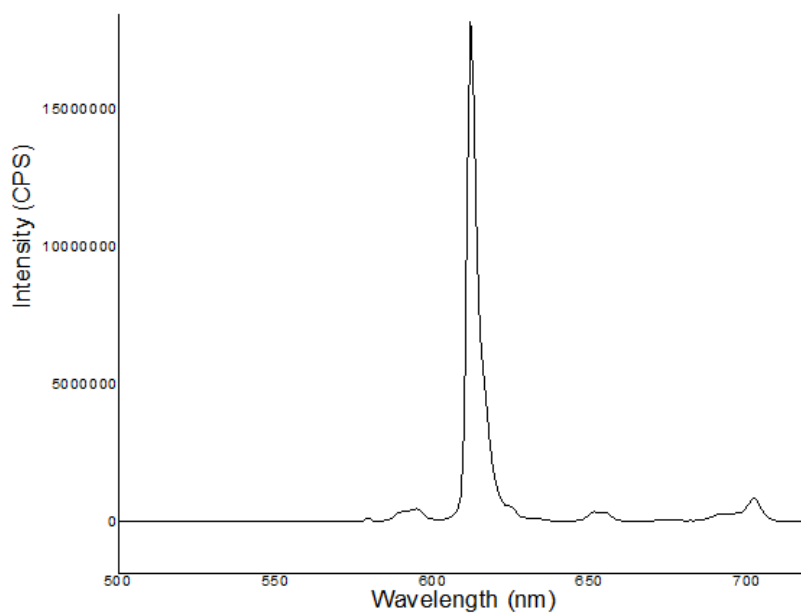
Figura 83- Espectro de Emissão do [BMIm][Eu(HFAC)₄]



Fonte: A autora (2020)

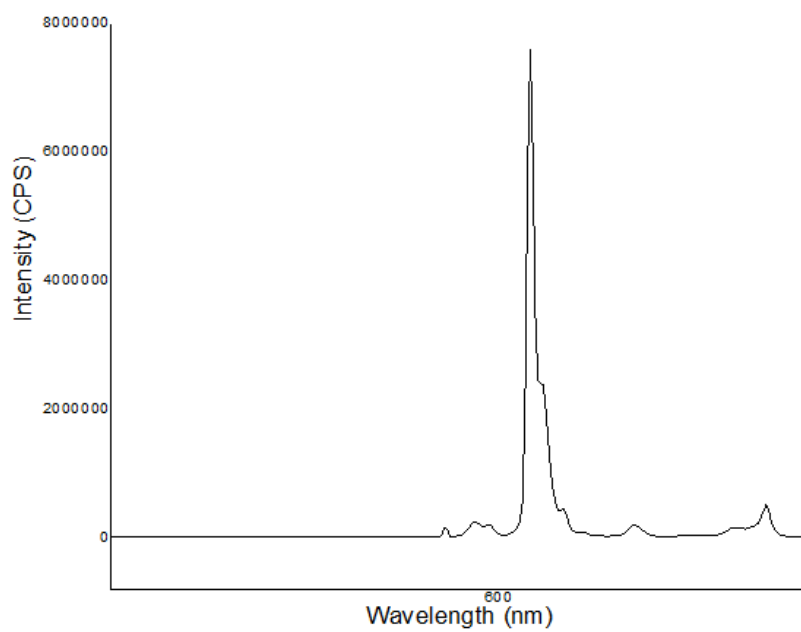
Espectro de Emissão da seção 2.3

Figura 84- Espectro de Emissão do Eu(NO₃)(BTFA)(TTA)FEN



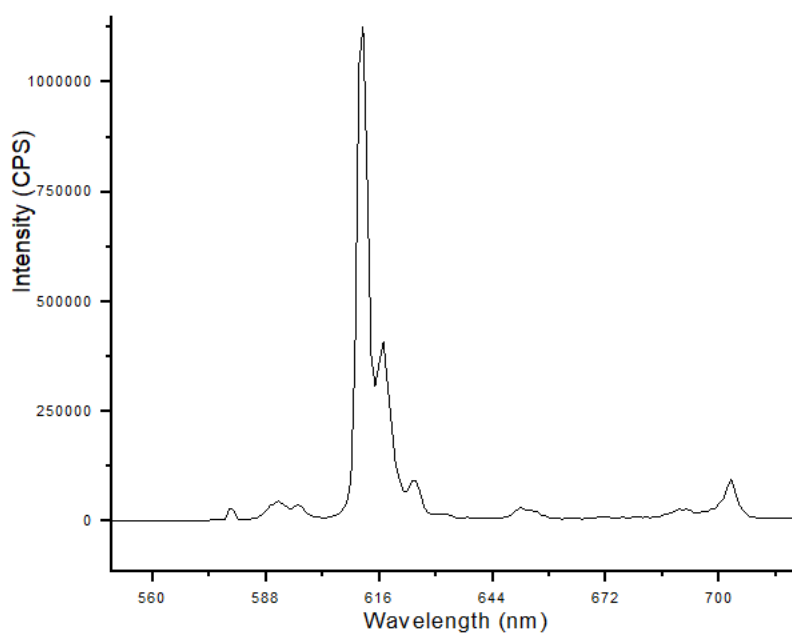
Fonte: A autora (2020)

Figura 85- Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{BIPY}$.

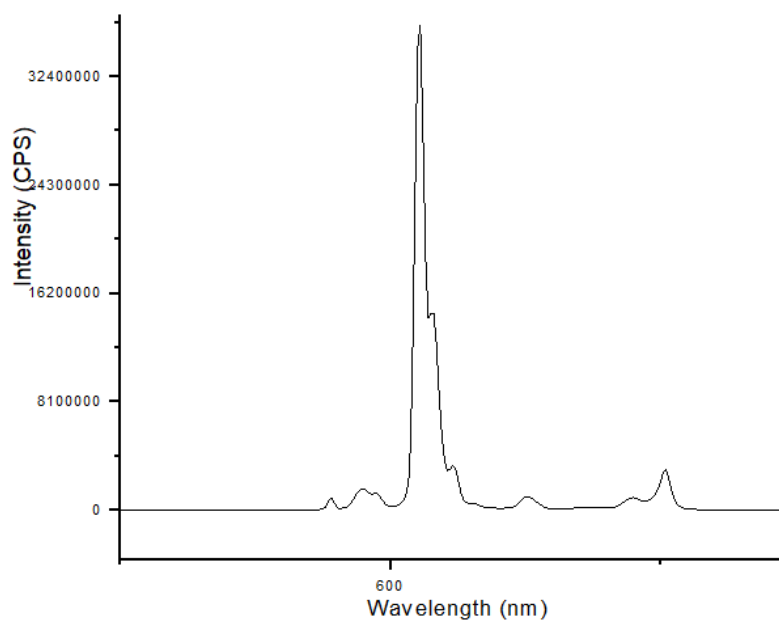


Fonte: A autora (2020)

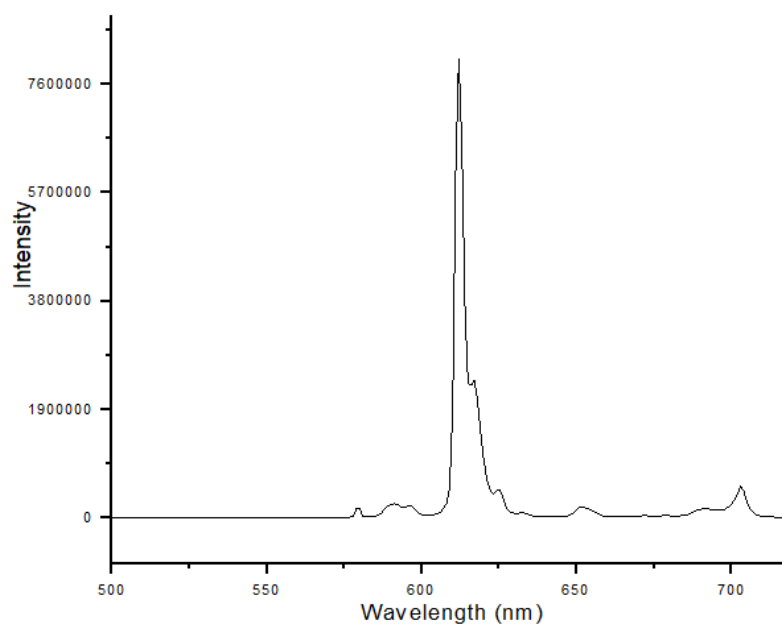
Figura 86- Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})\text{BIPY}$



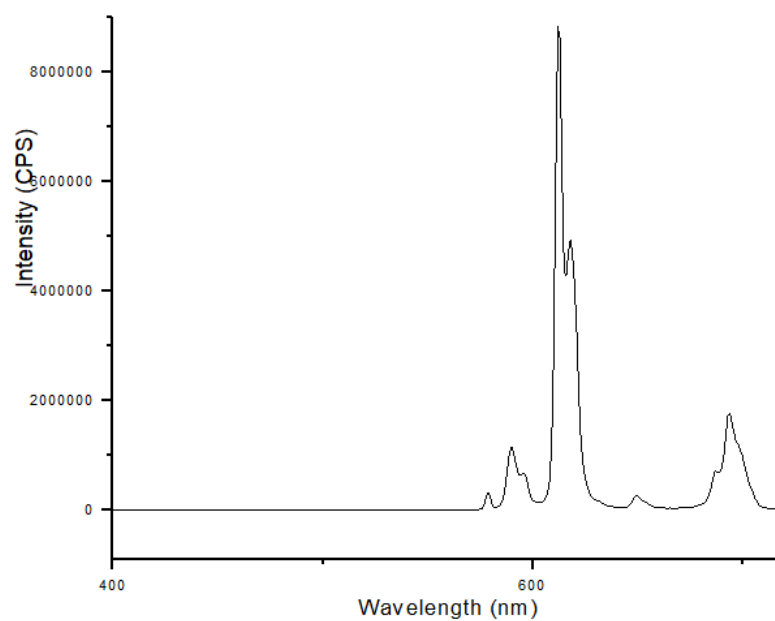
Fonte: A autora (2020)

Figura 87- Espectro de Emissão do $\text{EuCl}_3(\text{BTFA})\text{BIPY}$ 

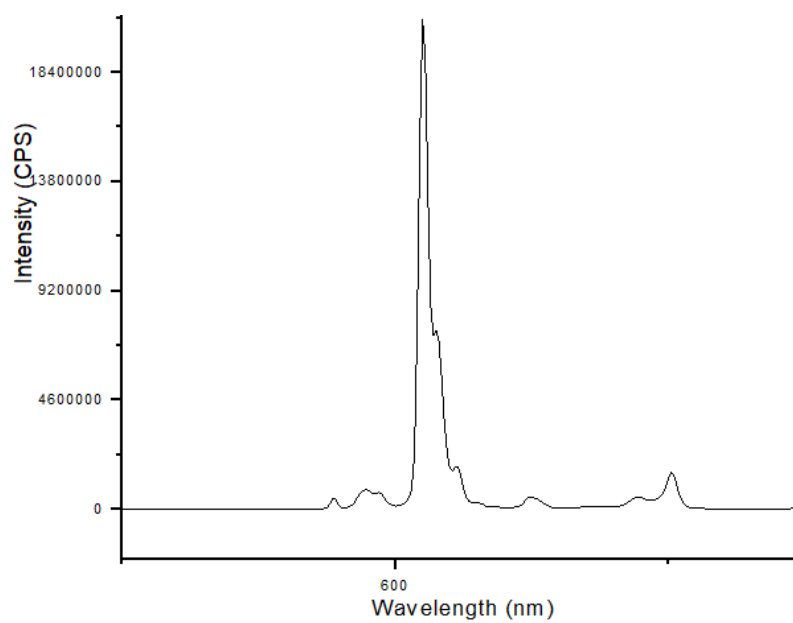
Fonte: A autora (2020)

Figura 88- Espectro de Emissão do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})\text{FEN}$ 

Fonte: A autora (2020)

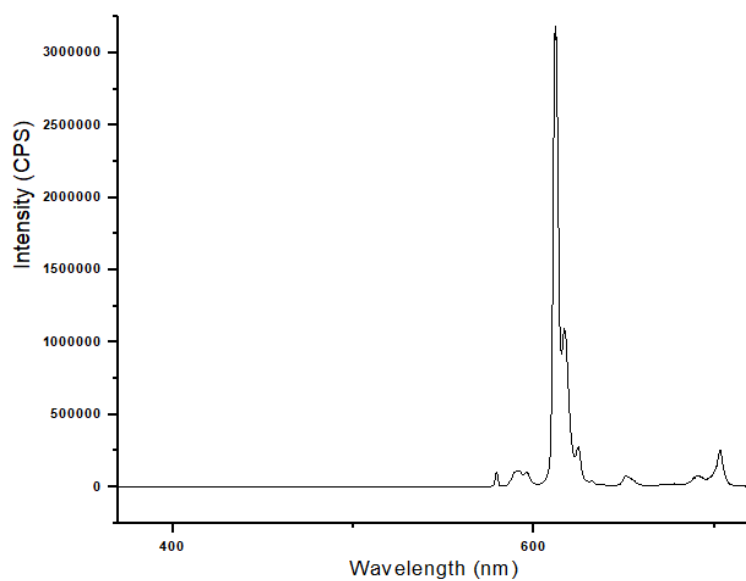
Figura 89- Espectro de Emissão do $\text{EuCl}_3(\text{BTFA})\text{FEN}$ 

Fonte: A autora (2020)

Figura 90- Espectro de Emissão do $\text{EuCl}_3(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{FEN}$ 

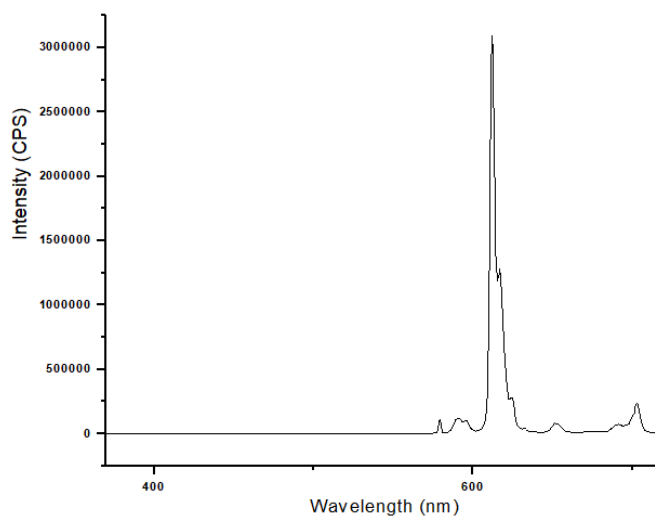
Fonte: A autora (2020)

Figura 91- Espectro de Emissão do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)FEN.



Fonte: A autora (2020)

Figura 92- Espectro de Emissão do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)BIPI.



Fonte: A autora (2020)

Curvas de Tempo de Vida / seção 2.2

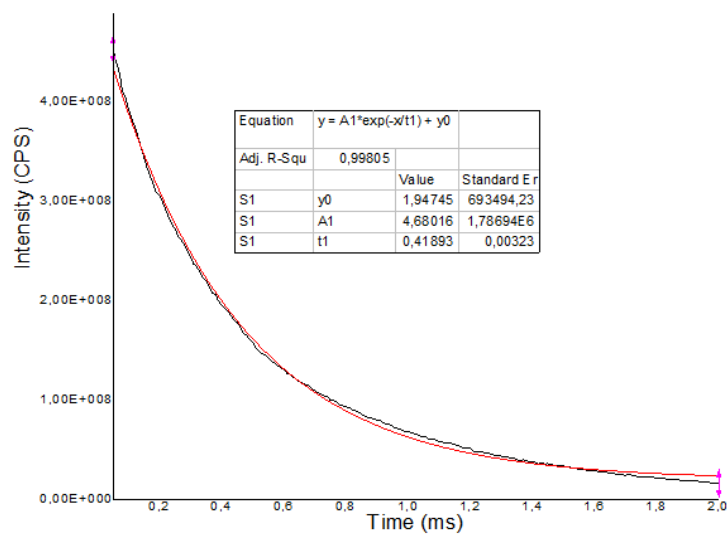
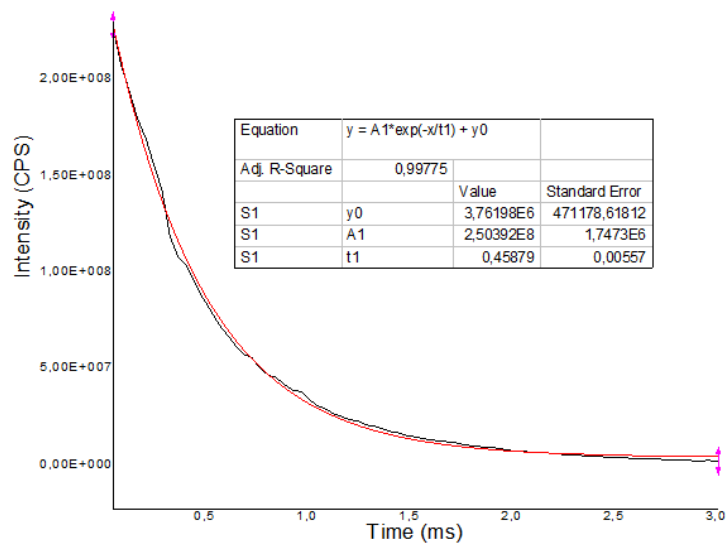
Figura 93- Curva de Tempo de Vida do K[Eu(BTFA)₄]**Fonte:** A autora (2020)**Figura 94-** Curva de Tempo de Vida do K[Eu(TTA)₄].**Fonte:** A autora (2020)

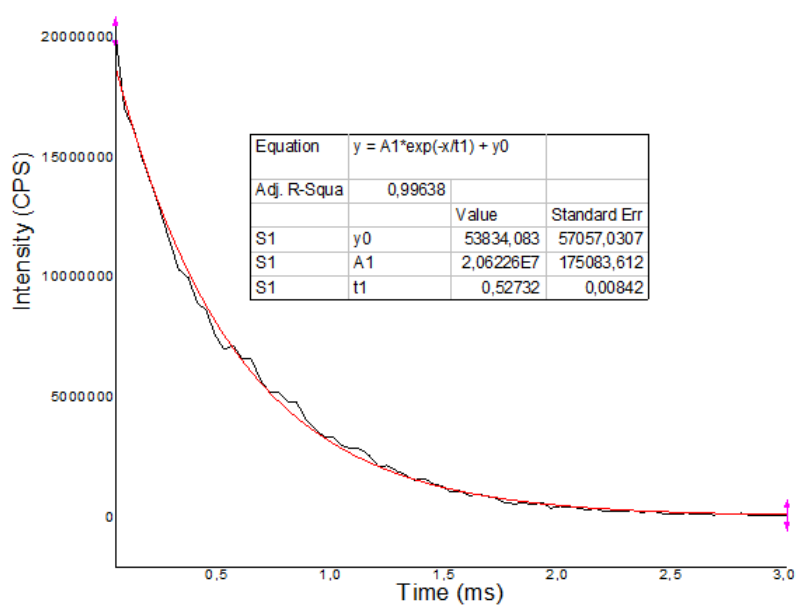
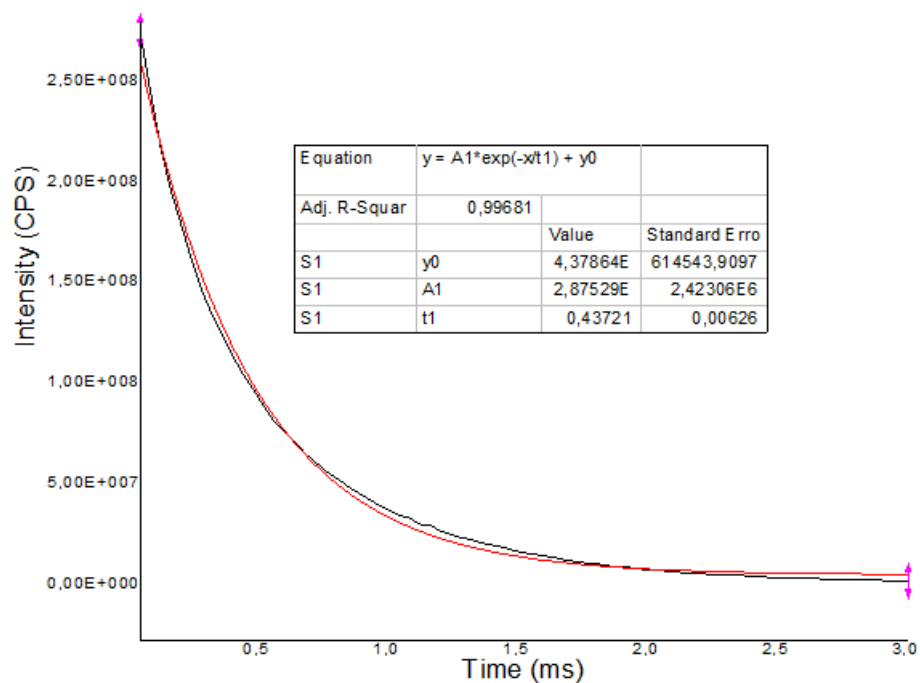
Figura 95- Curva de Tempo de Vida do K[Eu(HFAC)₄]**Fonte:** A autora (2020)**Figura 96-** Curva de Tempo de Vida do K[Eu(NTA)₄]**Fonte:** A autora (2020)

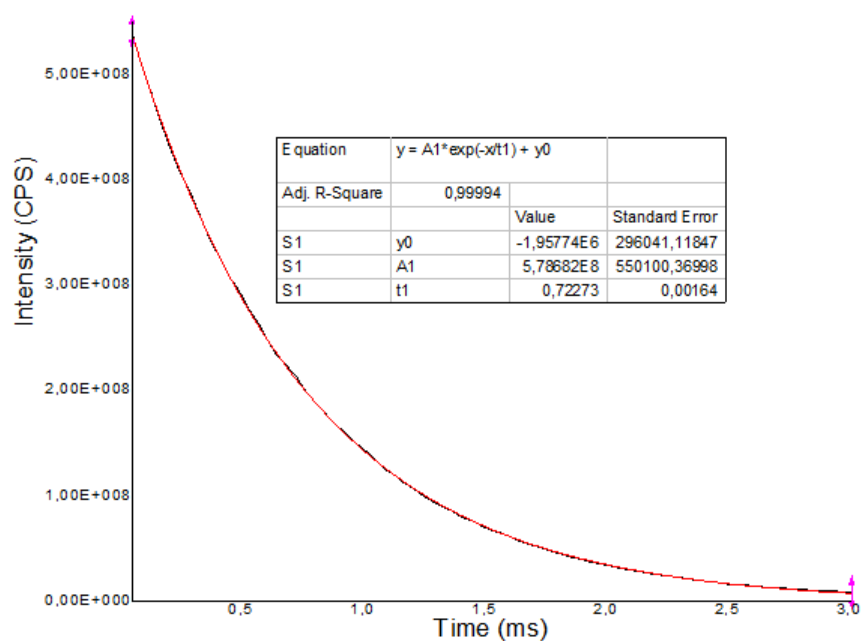
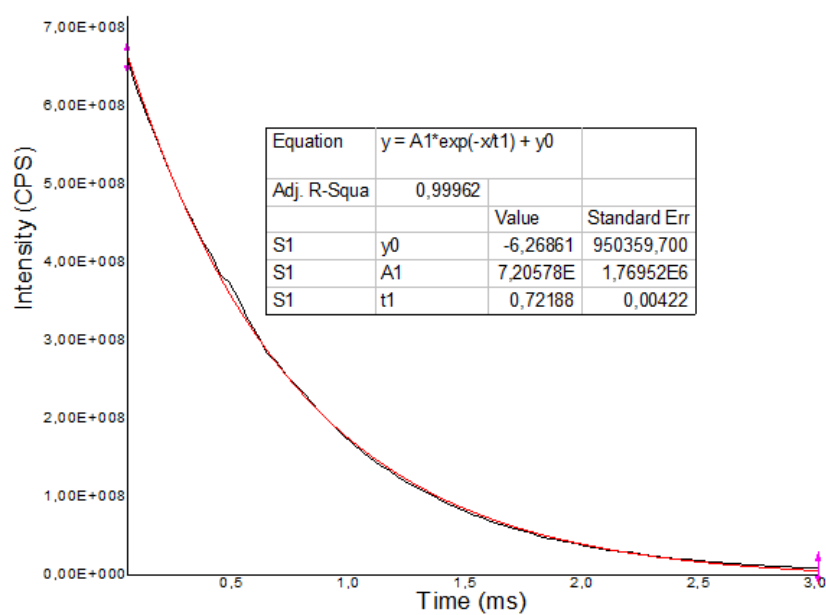
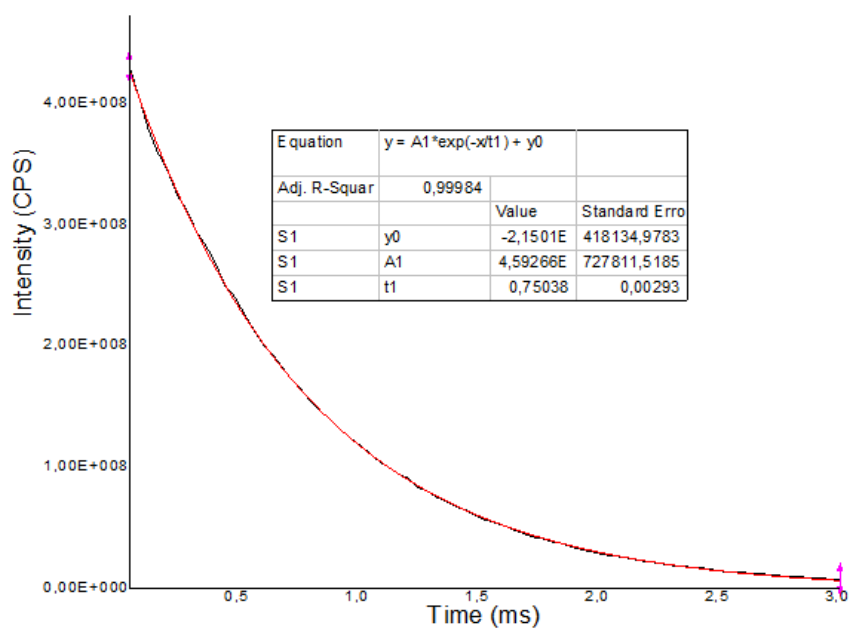
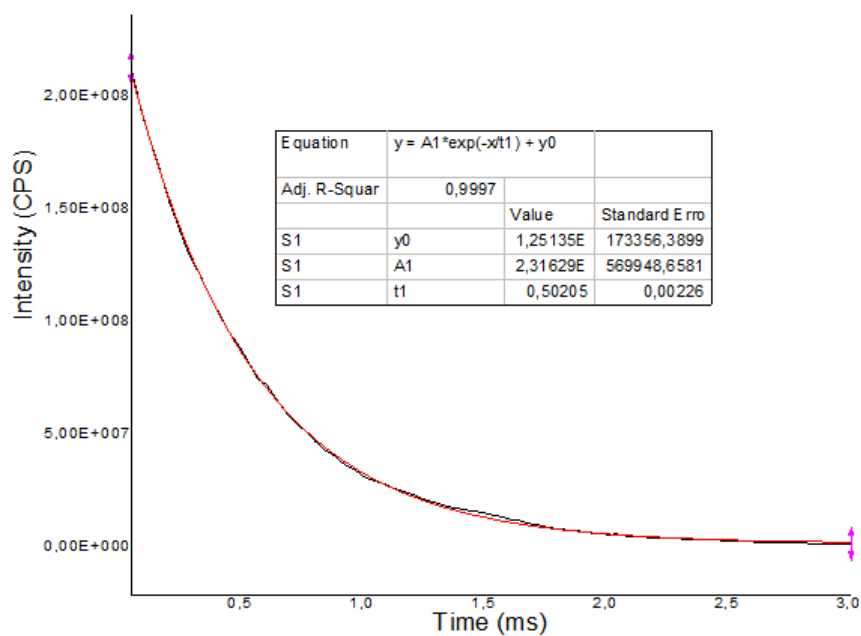
Figura 97- Curva de Tempo de Vida do [BMIm][Eu(BTFA)₄]**Fonte:** A autora (2020)**Figura 98-** Curva de Tempo de Vida do [BMIm][Eu(TTA)₄]**Fonte:** A autora (2020)

Figura 99- Curva de Tempo de Vida do[BMIIm][Eu(HFAC)₄]**Fonte:** A autora (2020)**Figura 100-** Curva de Tempo de Vida do [BMIIm][Eu(NTA)₄]**Fonte:** A autora (2020)

Curvas de Tempo de Vida / seção 2.3

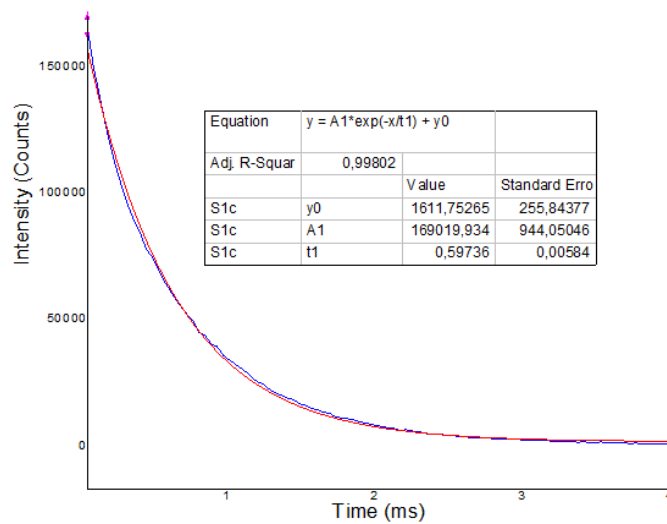
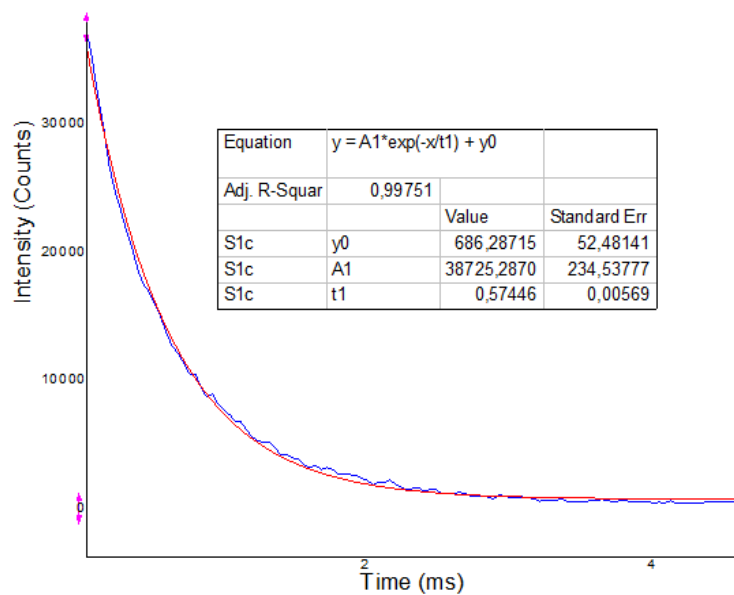
Figura 101- Curva de Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{FEN}$ **Fonte:** A autora (2020)**Figura 102-** Curva de Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{BIPY}$ **Fonte:** A autora (2020)

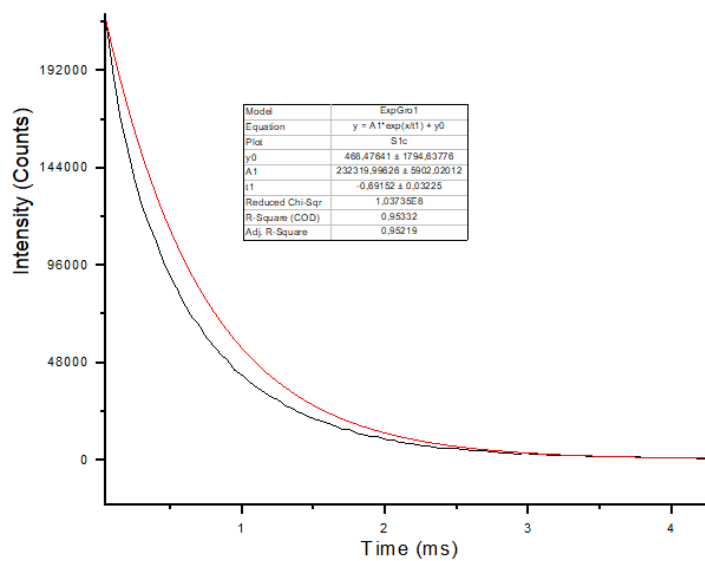
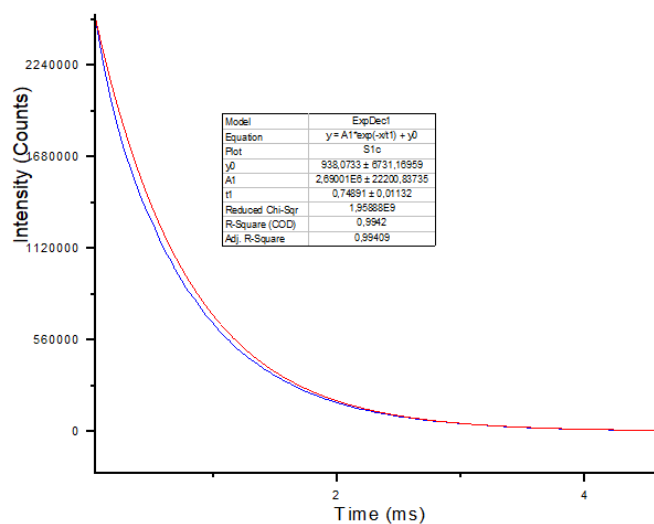
Figura 103- Curva de Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})\text{BIPI}$ **Fonte:** A autora (2020)**Figura 104-** Curva de Tempo de Vida do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{BTFA})\text{FEN}$ **Fonte:** A autora (2020)

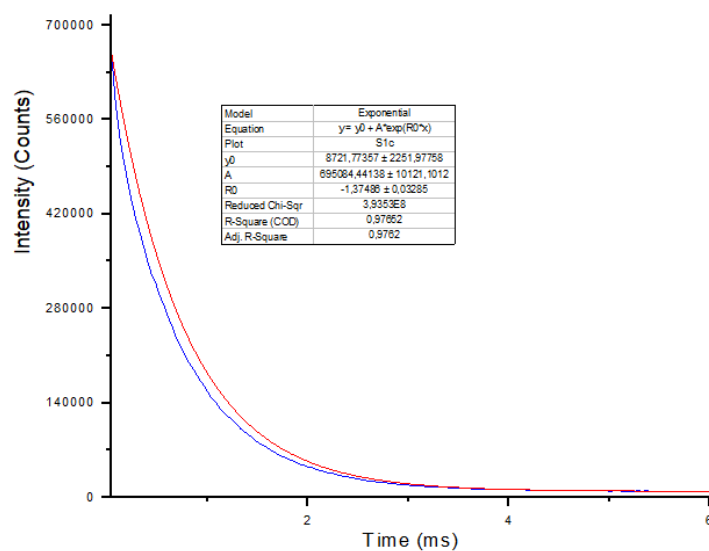
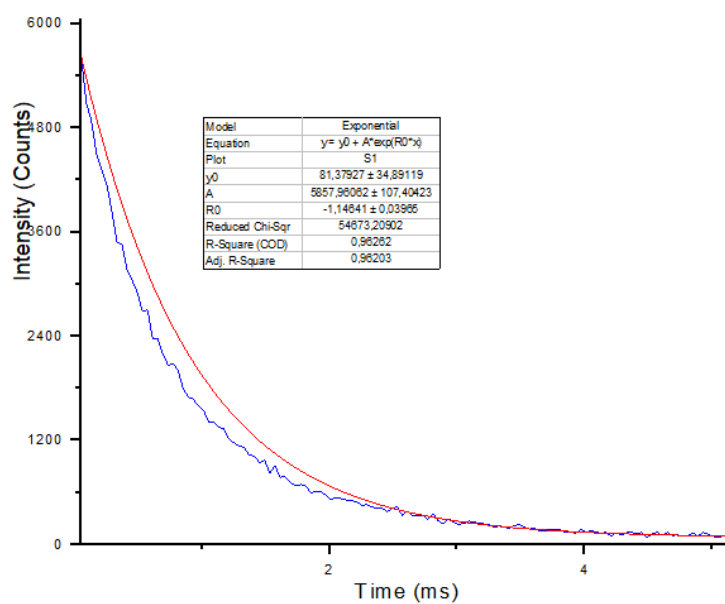
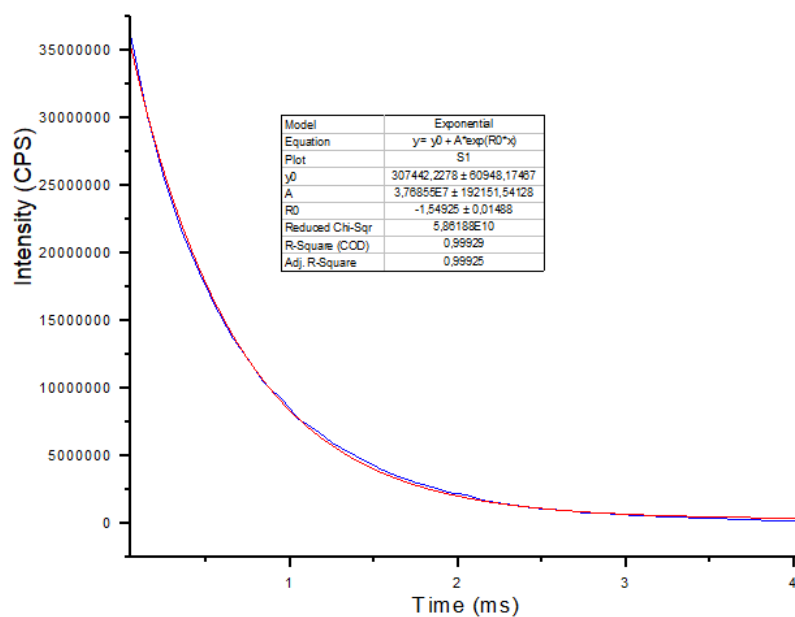
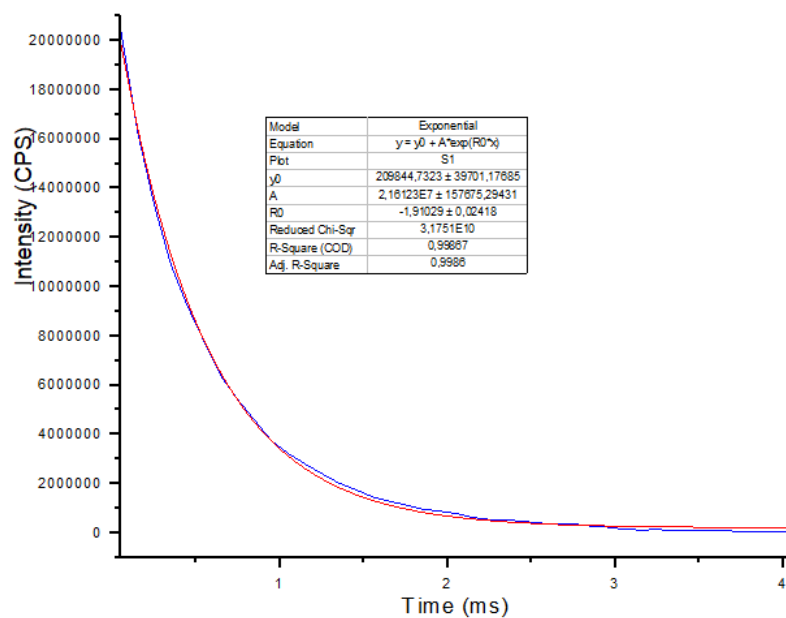
Figura 105- Curva de Tempo de Vida do $\text{EuCl}_2(\text{BTFA})\text{BIPI}$ **Fonte:** A autora (2020)**Figura 106-** Curva de Tempo de Vida do $\text{EuCl}_2(\text{BTFA})\text{FEN}$ **Fonte:** A autora (2020)

Figura 107- Curva de Tempo de Vida do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)FEN**Fonte:** A autora (2020)**Figura 108-** Curva de Tempo de Vida do Eu(DBM)(BTFA)(TTA)BIPI**Fonte:** A autora (2020)