



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Complexos de Lantânio e Európio: Síntese Rápida, Luminescência e Líquidos Iônicos

Vanessa Ferreira C. dos Santos

Dissertação de Mestrado

Recife

2016

Vanessa Ferreira C. dos Santos*

Complexos de Lantânio e Európio: Síntese Rápida, Luminescência e Líquidos Iônicos

Dissertação submetida ao Departamento de Química Fundamental como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Simone Maria da Cruz Gonçalves

Co-orientador: Prof. Alfredo Mayall Simas

*Bolsista do CNPq

Recife

2016

Catálogo na fonte
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB 4-1758

S237c Santos, Vanessa Ferreira Cruz dos.
Complexos de lantânio e európio: síntese rápida, luminescência e líquidos iônicos / Vanessa Ferreira Cruz dos Santos. – 2016.
117f.: fig., tab.

Orientadora: Simone Maria Gonçalves de Barros.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental. Recife, 2016.
Inclui referências e apêndice

1. Lantanídeos . 2. Luminescência . 3. Líquidos iônicos. I. Barros, Simone Maria Gonçalves de (Orientadora). II. Título.

547 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2016-60

VANESSA FERREIRA CRUZ DOS SANTOS

**COMPLEXOS DE LANTÂNIO E EURÓPIO: SÍNTESE RÁPIDA,
LUMINESCÊNCIA E LÍQUIDOS IÔNICOS**

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

Aprovado em: 08/08/2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. *Simone Maria Gonçalves de Barrós* (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

Prof^º. *Rogildo Nascimento de Oliveira*
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Departamento de Química

Prof^ª. *Giovannia Araújo de Lima Pereira*
Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

A Deus, fonte inesgotável de conhecimento, por está sempre comigo, por ser o meu amigo fiel.

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.

Ao meu amado filho Renan por trazer alegria, todos os dias, à minha vida.

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

Resumo

Complexos de íons lantanídeos com ligantes β -dicetonatos vêm sendo amplamente estudados por apresentarem propriedades interessantes, como a luminescência, o que permite inúmeras aplicações. Conhecendo a importância destes sistemas, desenvolvemos três novas metodologias de síntese para o preparo de complexos do tipo $[\text{La}(\beta\text{-dicetonato})_3\text{L}]$, com $\text{L} =$ 1,10 fenantrolina, FEN, ou 2,2 bipyridina, BIPI, que denominamos rota R1, rota R2 e rota R3. Dentre estas metodologias propostas, a rota R3 foi a que se mostrou a mais eficiente tanto para o tempo de obtenção dos complexos puros, quanto nos seus rendimentos globais. Nesta etapa do trabalho foi sintetizado um total de trinta e quatro complexos, cujas estruturas foram caracterizadas por: espectroscopia de Infravermelho; espectroscopia de RMN de ^1H ; espectroscopia de RMN de ^{31}P , espectroscopia de RMN de ^{19}F e análise elementar. Os complexos intermediários tiveram ainda as massas de seus íons moleculares detectadas por espectrometria de massa MALDI-TOF. Também realizamos a síntese de complexos mistos de európio do tipo $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{L}]$, via metodologia *One Pot*, uma rota sintética mais simples que proporcionou uma maior eficiência, menor tempo e uma redução na quantidade do reagente de partida. Estes complexos permitiram um estudo das suas propriedades fotofísicas e observamos que, quando temos os ligantes não iônicos $\text{L} =$ FEN ou BIPI, o complexo possui um maior rendimento quântico do que quando temos $\text{L} =$ TPPO. Acreditamos que o aumento no rendimento quântico dos complexos ocorreu devido à FEN e BIPI possuírem uma maior rigidez nas suas estruturas. Este efeito foi também confirmado pelos dados das frequências vibracionais mais baixas calculadas pelo Sparkle/RM1 para todos os três complexos com ligantes iônicos mistos: 2.48 cm^{-1} para TPPO_2 ; 4.28 cm^{-1} para BIPI; e 4.48 cm^{-1} para FEN. Finalmente, preparamos líquidos iônicos (L.I.) inéditos, a partir de complexos tetrakis de európio do tipo $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_4]^- \text{K}^+$. Os líquidos iônicos obtidos são, como esperado, luminescentes, naturalmente possuindo ponto de fusão abaixo de 100°C . Em resumo, desenvolvemos rotas de sínteses mais rápidas e com maiores rendimentos, para obtenção de complexos de lantânio ternários com ligantes não iônicos nitrogenados bidentados, sintetizamos e realizamos estudos fotofísicos de complexos de európio totalmente mistos e desenvolvemos novos líquidos iônicos luminescentes.

Palavras chaves: Lantanídeos. Metodologias Sintéticas. Luminescência. Líquidos Iônicos.

Abstract

Lanthanide ions coordinated to β -diketonates have been extensively studied due to their interesting properties, such as luminescence, leading to innumerable applications. Given the importance of these systems, we developed three new synthetic methodologies for the preparation of complexes of the types $[\text{La}(\beta\text{-diketonate})_3\text{L}]$, with L being either 1,10 phenantroline(PHEN) or 2,2 bipyridine(BIPY), which we named routes R1, R2, and R3. Of these, R3, was the route that proved to be the most efficient, both in terms of elapsed time for the preparation of the pure complexes, and of their overall yields. A total of thirty-four complexes was synthesized, all characterized by: IR spectroscopy; ^1H , ^{31}P , and ^{19}F NMR spectroscopies, and elemental analysis. The intermediate complexes had their molecular ion masses determined by MALDI-TOF mass spectrometry. We also synthesized mixed ligands europium complexes of the type $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{L}]$, via a “one pot” methodology, a much simpler synthetic route leading to more efficiency, less elapsed reaction time and a considerable tenfold reduction of the amount of reagents used. We then measured their photophysical properties which revealed that when the non-ionic ligands PHEN or BIPY were used, these complexes displayed larger quantum yields when compared to the two-TPPO equivalent complex. We believe that such luminescence intensifications are due to the rigidity that PHEN and BIPY impart to their structures. This hypothesis was also reinforced by Sparkle/RM1 calculations of the lower vibrational frequencies of these mixed ionic ligand complexes, which were: 2.48 cm^{-1} for TPPO₂; 4.28 cm^{-1} for BIPY; and 4.48 cm^{-1} for PHEN. Finally, we also prepared novel ionic liquids from europium tetrakis complexes of the type $[\text{Eu}(\beta\text{-dik})_4]^-$, using as counter ions cations BMImCl or [P6,6,6,14]⁺. These newly obtained ionic liquids are luminescent, and, as expected, possess melting points below 100°C . In summary, we developed synthetic routes which resulted much faster and with higher yields for lanthanum ternary complexes with bidentate nitrogen-coordinated ligands, as well as fully mixed ligand europium complexes; studied their photophysical properties and developed novel luminescent ionic liquids.

Keywords: Lanthanides. Synthetic Methodologies. Luminescence. Ionic Liquids.

Agradecimentos

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

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

À Dra. Nathália B. de Lima, pelas colaborações científicas, por sempre ter uma palavra de motivação e incentivo.

Aos colegas do Laboratório de Organometálicos, Anderson, Ana, Douglas, Gerson, Juliane, 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 e Maurílio, por todo apoio que contribuiu para a conclusão deste trabalho.

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

À FACEPE pelo apoio através do PRONEX-APQ-0792-1.06/14

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

Lista de Figuras

Figura 1: Representação esquemática do efeito antena em complexos de európio.	18
Figura 2: Representação esquemática do efeito antena; a luz é absorvida na região da ultravioleta pelos ligantes (antenas) e a energia eletrônica é transferida para o íon central luminescente, que emite radiação visível. Onde, TE = transferência de energia, RTE = retro-transferência de energia e ISC = cruzamento intersistema.	19
Figura 3: Estruturas químicas dos ligantes iônicos β -dicetonatos (TTA, BTFA ou DBM) e ligantes não iônicos L (1,10 fenantrolina ou 2,2 bipyridina) utilizados na síntese dos complexos.	23
Figura 4: Esquema das reações para a preparação dos complexos via rota R1	24
Figura 5: Esquema das reações para a preparação dos complexos via rota R2.	25
Figura 6: Esquema das reações para a preparação dos complexos via síntese usual.	26
Figura 7: Gráfico dos tempos, em unidade de dias, para obtenção dos complexos finais com os ligantes iônicos TTA e BTFA para rota usual (RU), rota R1 e rota R2.	28
Figura 8: Esquema das reações para a preparação dos complexos via rota R3.	29
Figura 9: Gráfico dos tempos, em unidade de dias, para obtenção dos complexos finais com os ligantes iônicos TTA para rota usual (RU), rota R1 e rota R3.	31
Figura 10: Gráfico dos rendimentos, em porcentagem, da obtenção dos complexos finais com os ligantes iônicos DBM para rota usual (RU), rota R1 e rota R3.	32
Figura 11: Espectro de Infravermelho do complexo $\text{La}(\text{TPPO})_4(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_n$	33
Figura 12: Espectros de RMN ^1H referentes aos complexos $\text{La}(\text{TPPO})_4(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_n$	34
Figura 13: Deslocamentos químicos dos núcleos ^{31}P para o ligante livre e para os complexos sintetizados.	35
Figura 14: Esquema de síntese do complexo iônico misto utilizando a metodologia <i>One Pot</i>	38
Figura 15: Imagem dos complexos com todos os ligantes iônicos diferentes e seus respectivos valores de A_{rad}	41
Figura 16: Espectros de IV e as principais bandas dos complexos: (a) $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{BIPY}]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{FEN}]$	43
Figura 17: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{BIPI})$	43
Figura 18: Espectro de RMN de ^{19}F para os complexos (a) $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{BIPY})]$ (b) $[\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{FEN})]$	44
Figura 19: Estruturas químicas dos contra-íon o BMImCl e o $[\text{P}_{6,6,6,14}]^+$	45
Figura 20: Esquema das etapas para síntese de líquidos iônicos (LI) com complexo tetrakis simétricos de európio (III) com ligantes β -dicetonatos, com β -Dic. = (BTFA ou DBM) e X = BMIm ou $[\text{P}_{6,6,6,14}]^+$	46
Figura 21: Imagem dos Líquidos iônicos sintetizados.	46
Figura 22: Espectros de RMN ^1H do líquido iônico $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$	47
Figura 23: Espectro de infravermelho do pré-ligante BTFAH.	62
Figura 24: Espectro de infravermelho do pré-ligante TTAH.	62
Figura 25: Espectro de infravermelho do pré-ligante TPPO.	62
Figura 26: Espectro de infravermelho do pré-ligante DBMH.	62
Figura 27: Espectro de infravermelho do pré-ligante FEN.	62
Figura 28: Espectro de infravermelho do pré ligante BIPI.	62
Figura 29: Espectro de infravermelho do complexo $\text{La}(\text{TPPO})_2(\text{FEN})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_n$	62
Figura 30: Espectro de infravermelho do complexo $\text{La}(\text{TPPO})_4(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_n$	62
Figura 31: Espectro de infravermelho do complexo $\text{La}(\text{DBM})_3\text{FEN}$ via R1.	62
Figura 32: Espectro de infravermelho do complexo $\text{La}(\text{TPPO})_2(\text{BIPI})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_n$	62

Figura 33: Espectro de infravermelho do complexo La(TTA) ₃ FEN. via R1.....	62
Figura 34: Espectro de infravermelho do complexo La(DBM) ₃ BIPI via R1.....	62
Figura 35: Espectro de infravermelho do complexo La(TTA) ₃ BIPI via R1.....	62
Figura 36: Espectro de infravermelho do complexo La(BTFA) ₃ FEN via R1.....	62
Figura 37: Espectro de infravermelho do complexo La(BTFA) ₃ BIPI via R1.....	62
Figura 38: Espectro de infravermelho do complexo La(BTFA) ₃ (TPPO) ₂	62
Figura 39: Espectro de infravermelho do complexo La(TTA) ₃ (TPPO) ₂	62
Figura 40.....	62
Figura 41: Espectro de infravermelho do complexo La(BTFA) ₃ FEN via R2.....	62
Figura 42: Espectro de infravermelho do complexo La(TTA) ₃ FEN via R2.....	62
Figura 43: Espectro de infravermelho do complexo La(BTFA) ₃ BIPI via R2.....	62
Figura 44: Espectro de infravermelho do complexo La(DBM) ₃ FEN via R2.....	62
Figura 45: Espectro de infravermelho do complexo La(TTA) ₃ BIPI via R2.....	62
Figura 46: Espectro de infravermelho do complexo La(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂	62
Figura 47: Espectro de infravermelho do complexo La(DBM) ₃ BIPI via R2.....	62
Figura 48: Espectro de infravermelho do complexo La(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂	62
Figura 49: Espectro de infravermelho do complexo La(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂	62
Figura 50: Espectro de infravermelho do complexo La(DBM) ₃ BIPI via RU.....	62
Figura 51: Espectro de infravermelho do complexo La(DBM) ₃ FEN via RU.....	62
Figura 52: Espectro de infravermelho do complexo La(TTA) ₃ BIPI via RU.....	62
Figura 53: Espectro de infravermelho do complexo La(TTA) ₃ FEN via RU.....	62
Figura 54: Espectro de infravermelho do complexo La(BTFA) ₃ BIPI via RU.....	62
Figura 55: Espectro de infravermelho do complexo La(BTFA) ₃ FEN via RU.....	62
Figura 56: Espectro de infravermelho do complexo La(NO) ₃ FEN(H ₂ O) _n	62
Figura 57: Espectro de infravermelho do complexo La(NO) ₃ BIPI(H ₂ O) _n	62
Figura 58: Espectro de infravermelho do complexo La(DBM) ₃ FEN via R3.....	62
Figura 59: Espectro de infravermelho do complexo La(DBM) ₃ BIPI via R3.....	62
Figura 60: Espectro de infravermelho do complexo La(TTA) ₃ FEN via R3.....	62
Figura 61: Espectro de infravermelho do complexo La(TTA) ₃ BIPI via R3.....	62
Figura 62: Espectro de RMN de ¹ H do pré-ligante TTAH.....	62
Figura 63: Espectro de RMN de ¹ H do pré-ligante DBMH.....	62
Figura 64: Espectro de RMN de ¹ H do pré-ligante BTFAH.....	62
Figura 65: Espectro de RMN de ¹ H do pré-ligante TPPO.....	62
Figura 66: Espectro de RMN de ¹ H do pré-ligante BIPI.....	62
Figura 67: Espectro de RMN de ¹ H do pré-ligante FEN.....	62
Figura 68: Espectro de RMN de ¹ H do complexo La(TPPO) ₄ (NO ₃) ₃ (H ₂ O) _n	62
Figura 69: Espectro de RMN de ¹ H do complexo La(TPPO) ₂ (FEN)(NO ₃) ₃	62
Figura 70: Espectro de RMN de ¹ H do complexo La(TPPO) ₂ (BIPI)(NO ₃) ₃	62
Figura 71: Espectro de RMN de ¹ H do complexo La(DBM) ₃ (Bipi) via R1.....	62
Figura 72: Espectro de RMN de ¹ H do complexo La(TTA) ₃ (Bipi) via R1.....	62
Figura 73: Espectro de RMN de ¹ H do complexo La(BTFA) ₃ (Bipi) via R1.....	62
Figura 74: Espectro de RMN de ¹ H do complexo La(BTFA) ₃ (FEN) via R1.....	62
Figura 75: Espectro de RMN de ¹ H do complexo La(DBM) ₃ (FEN) via R1.....	62
Figura 76: Espectro de RMN de ¹ H do complexo La(TTA) ₃ (FEN) via R1.....	62
Figura 77: Espectro de RMN de ¹ H do complexo La(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂	62
Figura 78: Espectro de RMN de ¹ H do complexo La(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂	62
Figura 79: Espectro de RMN de ¹ H do complexo La(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂	62

Figura 80: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{DBM})_3\text{BIPI}$ (Via RU).....	62
Figura 81: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{DBM})_3\text{FEN}$ (via RU)	62
Figura 82: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3\text{BIPI}$	62
Figura 83: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3\text{FEN}$ (via RU).....	62
Figura 84: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{BTFA})_3\text{FEN}$ (via RU).	62
Figura 85: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{BTFA})_3\text{BIPI}$ (via RU).	62
Figura 86: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$	62
Figura 87: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$	62
Figura 88: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$	62
Figura 89: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{BTFA})_3\text{BIPI}$ (via R2)	62
Figura 90: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{BTFA})_3\text{FEN}$ (via R2).	62
Figura 91: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{DBM})_3\text{BIPI}$ (via R2).	62
Figura 92: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{DBM})_3\text{FEN}$ (via R2)	62
Figura 93: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3\text{BIPI}$ (via R2).....	62
Figura 94: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3\text{FEN}$ (via R2).....	62
Figura 95: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{DBM})_3\text{FEN}$ (via R3).	62
Figura 96: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{DBM})\text{BIPI}$ (Via R3)	62
Figura 97: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3\text{BIPI}$ (via R3).....	62
Figura 98: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3\text{FEN}$ (via R3).....	62
Figura 99: Espectro de RMN de ^{31}P do pré-ligante TPPO.....	62
Figura 100: Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{La}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$	62
Figura 101: Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{La}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$	62
Figura 102: Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{La}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$	62
Figura 103: Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{La}(\text{TPPO})_4(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$	62
Figura 104: Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{La}(\text{TPPO})_2(\text{FEN})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$	62
Figura 105: Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{La}(\text{TPPO})_2(\text{BIPI})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$	62
Figura 106: Espectro de RMN de ^{19}F do pré-ligante BTFA.....	62
Figura 107: Espectro de RMN de ^{19}F do pré-ligante TTA.....	62
Figura 108: Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3(\text{Bipi})$ via R1.....	62
Figura 109: Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{La}(\text{BTFA})_3(\text{Bipi})$ via R1.	62
Figura 110: Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{La}(\text{BTFA})_3(\text{FEN})$ via R1.....	62
Figura 111: Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3(\text{FEN})$ via R1.....	62
Figura 112: Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3(\text{FEN})$ (Via Ru)	62
Figura 113: Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{La}(\text{BTFA})_3(\text{BIPI})$ (Via Ru)	62
Figura 114: Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{La}(\text{BTFA})_3(\text{FEN})$ (Via RU)	62
Figura 115	62
Figura 116: Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{La}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$	62
Figura 117: Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$	62
Figura 118: Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{La}(\text{BTFA})_3\text{BIPI}$ (Via R2).....	62
Figura 119: Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3\text{FEN}$	62
Figura 120: Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3\text{FEN}$ (Via R3).....	62
Figura 121: Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3\text{BIPI}$ (Via R3).....	62
Figura 122: Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$	62
Figura 123: Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{FEN})$	62
Figura 124: Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{BIPI})$	62
Figura 125: Espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$	62
Figura 126: Espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{FEN})$	62

Figura 127: Espectro de emissão do complexo Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(BIPI).....	62
Figura 128: Espectro de tempo de vida do complexo Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂	62
Figura 129: : Espectro de tempo de vida do complexo Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(FEN).....	62
Figura 130: : Espectro de tempo de vida do complexo Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(BIPI).....	62
Figura 131: Espectro de RMN de 1H do complexo Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂	62
Figura 132: Espectro de RMN de 1H do complexo Eu(DBM)(BTFA)(TTA)FEN.....	62

Lista de Tabela

Tabela 1: Dados dos tempos, em dias, decorridos para cada etapa de síntese da rota usual, rota rápida (R1) e rota rápida (R2), como também o tempo total para obtenção do complexo final.	27
Tabela 2: Dados dos rendimentos de cada etapa de reação para da rota usual, rota rápida (R1) e rota rápida (R2), como também os seus rendimentos globais.	29
Tabela 3: Dados dos tempos, em dias, decorridos para cada etapa da síntese da rota usual e rota rápida (R3), como também o tempo total para obtenção do complexo final.	30
Tabela 4: Dados dos rendimentos de cada etapa de reação para a rota usual e rota rápida (R3), como também os seus rendimentos globais.	31
Tabela 5: Valores dos deslocamentos químicos do núcleo de flúor (δ ^{19}F) nos espectros de RMN de ^{19}F NMR. Para todos os complexos sintetizados.	36
Tabela 6: Dados experimentais das massas encontrados no MALDI-TOF.	36
Tabela 7: Dados dos experimentos das análises elementares de carbono e hidrogênio teóricos(T) e os obtidos (O) dos complexos da rota R3.	37
Tabela 8: Dados dos rendimentos dos complexos mistos, sintetizados via síntese <i>One Pot</i>	39
Tabela 9: 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.	41
Tabela 10: Dados experimentais das massas encontrados no MALDI-TOF.	44
Tabela 11: Valores, em média, do deslocamento químico do núcleo de flúor (δ ^{19}F) nos espectros de RMN de ^{19}F . Para os complexos e L.I. sintetizados.	48
Tabela 12: Dados dos experimentos das análises elementares de carbono e hidrogênio teóricos(T) e os obtidos (O) dos complexos tetrakis e L.I.'s sintetizados.	48
Tabela 13: Reagentes e solventes utilizados na síntese dos complexos e nas suas caracterizações.	49

Lista de Abreviaturas e Siglas

RMN de ^1H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio.
RMN de ^{31}P	Ressonância magnética nuclear de fósforo-31.
RMN de ^{19}F	Ressonância magnética nuclear de flúor-19.
IV	Infravermelho.
MALDI-TOF	Ionização e dessorção a laser assistida por matriz (matrix-assisted laser desorption/ionization, MALDI) tempo de voo (time of flight, TOF).
UV-Vis.	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível
TTA	1-(2-tenoil),3,3,3-trifluoroacetona
BTFA	4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona
DBM	1,3-difenilpropano-1,3-diona
TPPO	Óxido de trifenilfosfina
FEN	1,10 Fenantrolina
BIPI	2,2 Bpiridina
EtOH	Etanol

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
β -dic.	β -dicetonato

Sumário

Introdução.....	17
Objetivos	22
Objetivo Geral.....	22
Objetivos Específicos	22
Extensão da rota rápida para obtenção de complexos ternários de lantânio (III) com ligantes não-iônicos bidentados.	23
2.1 Resultados e discussão	23
2.2- Caracterização Estrutural de Alguns Complexos Sintetizados.	33
2.2.1- Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho:.....	33
2.2.2- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H :.....	33
2.2.4- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P :.....	34
2.2.5- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{19}F :.....	35
2.2.6- Espectrometria de massa MALDI-TOF.....	36
2.2.7 Análise elementar	37
Síntese <i>one pot</i> e uma estratégia para o aumento da luminescência do európio aplicado a complexos com ligantes iônicos mistos e ligantes não iônicos bidentados.....	37
3.1- Otimização via <i>One Pot</i> da síntese de complexos ternários totalmente mistos de európio com ligantes iônicos e não iônicos bidentados.....	38
3.2- Aumento da luminescência do európio aplicado a complexos com ligantes iônicos mistos e a ligantes não iônicos nitrogenados bidentados	39
3.4- Caracterização Estrutural.....	42
3.4.1- Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho(IV):.....	42
3.4.2- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H :.....	43
3.4.3- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{19}F :.....	43
3.4.4- Espectrometria de massa MALDI-TOF.....	44
Líquidos Iônicos	44
4.2- Caracterização Estrutural.....	46
4.2.1- Propriedades Fotofísicas	46
4.2.2- Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho:.....	46
4.2.3- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H :.....	47
4.2.4- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{19}F :.....	47
4.3.5- Análise elementar	48
Procedimentos Experimentais	49
5.1 – Reagentes e solventes utilizados	49

5.2 Procedimentos experimentais.....	49
5.2.1 Procedimentos experimentais dos complexos apresentados no Capítulo 2.....	49
5.2.2 Procedimentos experimentais dos complexos apresentados no capítulo 3.....	53
5.2.3 Procedimentos experimentais dos complexos apresentados no capítulo 4.....	53
5.3 Equipamentos e Métodos.....	54
Análise elementar.....	54
Espectrometria de massa MALDI-TOF.....	54
Espectroscopia de Infravermelho.....	54
Espectroscopia de RMN.....	54
Medidas das propriedades fotofísicas.....	55
Conclusões e Perspectivas.....	56
6.1 Conclusões.....	56
6.2 Perspectivas.....	58
Referências Bibliográficas.....	59
Apêndice.....	61

Introdução

A tabela periódica atualmente é composta por 118 elementos químicos em ordem crescente de seus números atômicos e que se encontram organizados em 18 famílias e 7 períodos. No sexto período encontra-se a série dos lantanídeos (Ln) composta por quinze elementos químicos, do Lantânio (La), de número atômico 57, ao Lutécio (Lu), de número atômico 71. Os lantanídeos, juntamente com o escândio e o ítrio, formam o conjunto de elementos conhecidos como elementos das terras raras (TR). Apesar de os elementos desta série não serem tão raros assim, com exceção do promécio que é um elemento sintético, que não ocorre na natureza. Todos os demais lantanídeos são inclusive mais abundantes que o iodo.

No estado fundamental os lantanídeos neutros possuem configuração eletrônica geral $[\text{Xe}] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^x 6s^2$, com $n = j - x$, com j variando de 1 a 15, sendo $x = 1$ para La, Ce, Gd e Lu e $x = 0$ para os demais. Os elétrons $4f$ do antepenúltimo nível são protegidos do ambiente químico, onde o átomo se situa, pelos elétrons mais externos $5s$, $5p$ e $5d$. À medida que o número atômico vai aumentando, os orbitais $4f$ também vão sendo progressivamente preenchidos. Devido à grande carga nuclear dos lantanídeos, que vai de $Z = 57$ a $Z = 71$, a velocidade média dos elétrons no orbital $1s$ desses elementos aproxima-se à velocidade da luz. Por efeito relativístico, a massa desse elétron $1s$ aumenta em relação ao referencial do núcleo. Para manter a energia constante, o raio médio dos elétrons $1s$ então diminui provocando uma contração da contribuição dos elétrons $1s$ à densidade eletrônica do átomo. Como os orbitais $2s$ têm que se manter ortogonais aos orbitais $1s$, por serem ambas autofunções de um mesmo operador hermitiano, os orbitais $2s$ também se contraem. O mesmo ocorre com os orbitais $3s$, $4s$, etc. Com isso, ocorre uma contração que aumenta com o aumento do número atômico em toda a densidade eletrônica dos átomos dos lantanídeos, de $1,95\text{Å}$ a $1,75\text{Å}$ e que é conhecida como contração lantanídica.¹

Os lantanídeos podem existir nos estados de oxidação +2, +3 e +4, sendo +3 o predominante para esta série, por ser o mais estável. Este estado trivalente comum a todos os íons está associado à grande semelhança do comportamento químico destes íons.

Ao longo dos anos vêm crescendo as pesquisas envolvendo complexos com íons lantanídeos². Nesse aspecto, pode-se ressaltar que estes complexos podem apresentar várias propriedades interessantes, como, por exemplo, a luminescência. Desta forma, dos estudos, desenvolvidos intensamente nos últimos anos, surgem vastas e diversificadas aplicações tais como em imunoenaios³; aptasensores eletroluminescentes para trombina⁴; aplicação em bio-imagem⁵; sensores de pH a partir de uma MOF⁶; na produção de filmes finos⁷; entre outros².

Em particular, complexos de lantanídeos com ligantes β -dicetonatos são altamente luminescentes - isto porque eles têm capacidade de converter luz ultravioleta em luz visível⁸. Como por exemplo, se o íon for o Eu(III), o Tb(III) ou o Tm(III), irá emitir luz na região do espectro visível, ou no vermelho, ou no verde, ou no azul, respectivamente. Complexos deste tipo já são bem conhecidos na literatura⁶⁻¹⁸ e suas aplicações vêm crescendo nos últimos anos como em LED's^{17,18}, em dispositivos optoeletrônicos¹⁹, entre outros.

Os ligantes orgânicos, β -dicetonatos, são extremamente promissores, podendo atuar como boas antenas. Ou seja, esses ligantes absorvem radiação ultravioleta, em seguida transferem esta energia absorvida para o íon lantanídeo, o qual, por sua vez, a emite na forma de luz visível. É importante ressaltar que para o ligante ser uma boa antenna, é necessário que forme complexos estáveis que protejam o íon metálico do solvente para minimizar perdas de radiação provenientes de decaimento não radiativos. Também é necessário que os níveis de energia do estado tripleto destes ligantes, ou algum de seus níveis populacionais preenchidos sejam parcialmente ressonantes com o nível emissor do íon Ln^{3+} e localizados logo acima deste^{16,20}. Na Figura 1 é representado esquematicamente o efeito antenna em complexos de európio.

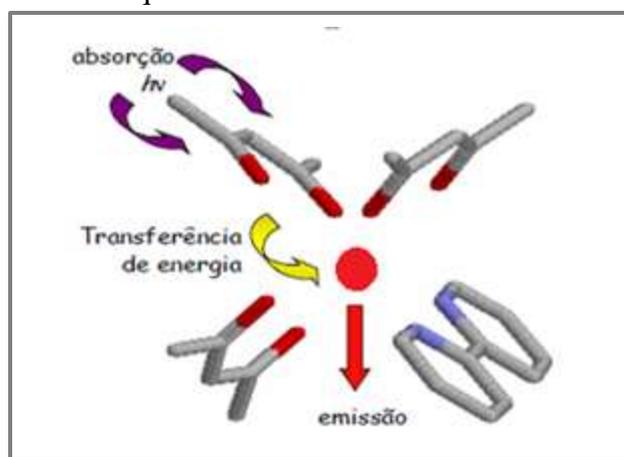


Figura 1: Representação esquemática do efeito antena em complexos de európio.

Segundo a regra de seleção de Laporte, transições eletrônicas via dipolo elétrico são proibidas para estados que conservam a paridade, seja simétrica ou antissimétrica, com respeito a um centro de inversão. Entretanto, em complexos, o centro de inversão, localizado no átomo central, deixa de existir, pela presença de assimetria nos ligantes, ou até mesmo por vibrações moleculares assimétricas o que provoca o relaxamento da regra tornando estas transições menos proibidas²¹. A radiação eletromagnética que incide no complexo, ao ser absorvida, faz com que os elétrons dos ligantes sejam excitados de seu estado fundamental singlete para um estado singlete excitado. Este estado excitado singlete dos ligantes pode então, por conversão interna, decair para um estado excitado tripleto de mais baixa energia. Como o decaimento deste estado excitado tripleto dos ligantes para o estado fundamental singlete dos ligantes é proibido, o mais provável de ocorrer então é uma transferência da energia deste estado excitado tripleto para um estado excitado do metal, no caso do íon európio 3+, para seu estado 5D_0 . Duas formas de transferência de energia podem então ocorrer. Na primeira, o elétron do tripleto excitado dos ligantes decai não radiativamente para o nível fundamental dos ligantes enquanto, simultaneamente, um elétron no nível fundamental do íon Eu^{3+} é excitado não radiativamente para o 5D_0 . Uma vez no 5D_0 , dois fenômenos principais podem acontecer: (i) transições radiativas para os níveis mais baixos 7F_J , com J variando de 0 a 6 com luz do alaranjado, passando pelo vermelho intenso até o infravermelho próximo e (ii) transições não radiativas para o fundamental que podem ocorrer via uma sequência de intersecções cônicas (cruzamentos intersistemas).

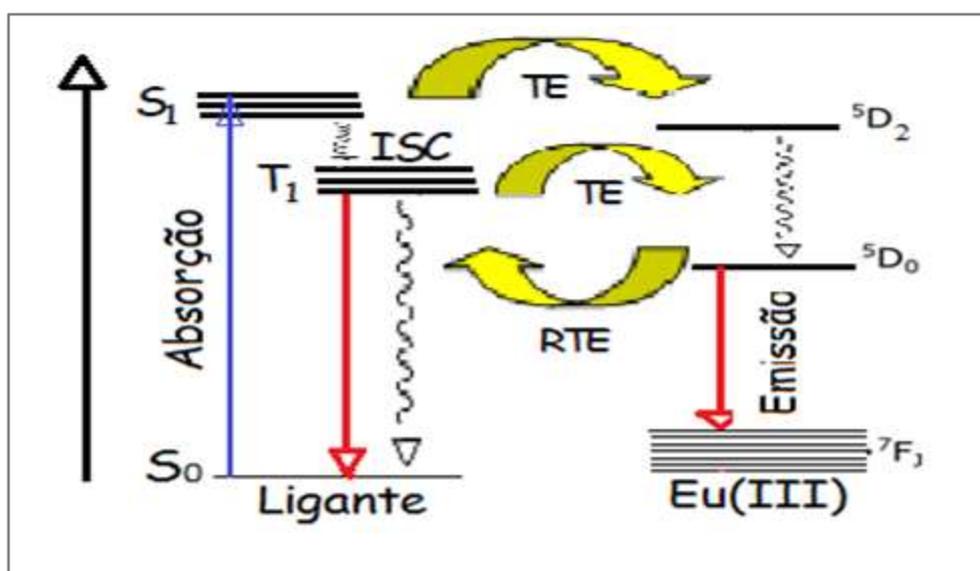


Figura 2: Representação esquemática do efeito antena; a luz é absorvida na região da ultravioleta pelos ligantes (antenas) e a energia eletrônica é transferida para o íon central luminescente, que emite radiação visível. Onde, TE = transferência de energia, RTE = retro-transferência de energia e ISC = cruzamento intersistema.

Duas importantes propriedades da luminescência dos complexos são o rendimento quântico de emissão (Φ) e a eficiência quântica de emissão (η), que mostram a capacidade do complexo de converter a radiação ultravioleta em luz visível. O rendimento quântico de emissão (Φ) é a razão entre o número de fótons emitidos pelo íon metálico e o número de fótons absorvidos pelos ligantes, de acordo com equação 1, abaixo.

$$\Phi = \frac{\# \text{ de fótons emitidos}}{\# \text{ de fótons absorvidos}} \quad (1)$$

A eficiência (η), equação 2, por sua vez pode ser calculada, a partir dos valores de A_{rad} e A_{nrad} obtidos através dos espectros de emissão, excitação e tempo de vida do complexo. A eficiência 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, com a taxa de decaimento observada, A_{obs} , que é a soma das taxas A_{rad} e A_{nrad} , onde A_{nrad} é a taxa de decaimento do nível excitado do metal por processos não radiativos.

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} \quad (2)$$

Quanto maior for o valor da eficiência quântica ou do rendimento quântico, maior será a luminescência dos complexos e, portanto, mais interessantes serão suas aplicações, por exemplo, em materiais. Um estudo recente do nosso grupo de pesquisa mostrou que uma possível maneira de intensificar a luminescência de complexos de Eu^{3+} do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})(\text{L})_2$, é através do aumento do grau de assimetria do poliedro de coordenação do complexo, por exemplo modificando a estrutura de $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})(\text{L})_2$ para $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})(\text{L}, \text{L}')^9$, onde $\text{L} \neq \text{L}'$.

Devido à grande importância e aplicabilidade dos complexos de íons lantanídeos, torna-se cada vez mais relevante que novas rotas sintéticas, específicas para diferentes complexos, sejam desenvolvidas, levando a uma maior eficiência de forma a otimizar o tempo e o rendimento das reações envolvidas.

Normalmente, na literatura, a síntese de complexos ternários de íons Ln^{3+} com β -dicetonatos, β -dic, é realizada a partir do complexo $[\text{LnCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6] \text{Cl}^{2-}$ adicionando três equivalentes do ligante β -dic. Na etapa seguinte, as moléculas de água são

substituídas por ligantes não-iônicos monodentados como, por exemplo, sulfóxidos ou fosfóxidos⁹; ou então por um ligante bidentado como a 2,2-bipiridina, BIPI, ou a 1,10-fenantrolina, FEN^{9,13,14}. Entretanto, o processo de purificação e cristalização do intermediário da primeira etapa é difícil e bastante demorado, podendo levar várias semanas dependendo do β -dicetonato utilizado. Além disso, os rendimentos globais também não se mostram satisfatórios.

Neste contexto, o nosso grupo de pesquisa desenvolveu recentemente uma nova metodologia de síntese para complexos de Eu^{3+} , com resultados bastante satisfatórios em termos de tempo e rendimento global de reação. Nesta nova rota sintética, a obtenção dos complexos do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_2$ consiste na ordem de adição dos ligantes de uma forma invertida. Enquanto que na primeira etapa da rota usual tem-se a troca dos íons Cl^- ou NO_3^- por ligantes iônicos do tipo β -dicetonato, na rota desenvolvida pelo nosso grupo, nesta primeira etapa há uma troca dos ligantes não iônicos, H_2O por ligantes como TPPO, etc¹¹.

Dentre os vários tipos de complexos de lantanídeos, também são estudados complexos tetrakis de európio (III) com ligantes β -dicetonatos que apresentam altos valores de luminescência quando comparados aos complexos ternários correspondentes. Embora os complexos ternários de lantanídeos sejam usualmente mais estáveis, os complexos tetrakis podem ser mais eficientes em termos de luminescência. Esta característica pode ser atribuída ao fato de estes complexos serem anidros e de terem um ligante iônico a mais transferindo energia para o íon central, tornando suas estruturas mais rígidas¹³ e menos propensas a decair não radiativamente via distorções estruturais.

Neste sentido, é possível a partir destes complexos tetrakis de európio (III)²³ também obter líquidos iônicos luminescentes²⁴. Líquidos iônicos (LI) são geralmente definidos como a classe de sais orgânicos com um ponto de fusão inferior a 100°C , os quais apresentam inúmeras aplicações em diferentes áreas da Química. Embora tenham sido primeiramente desenvolvidos como eletrólitos de bateria, atualmente exibem propriedades importantes quando usados como solventes ou catalisadores em síntese orgânica¹⁶. Inclusive, podem ser utilizados como solventes na eletroquímica devido à sua alta estabilidade elétrica e à sua condutividade intrínseca. Em especial, podemos citar os líquidos iônicos (LI) luminescentes, que por sua vez, são úteis em materiais avançados para aplicações específicas na área de ciência dos materiais, como em nanomateriais, materiais magnéticos e dissolução de biomateriais.²⁵

Objetivos

Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho de dissertação de mestrado consiste no desenvolvimento de novas metodologias de sínteses mais eficientes para a obtenção de complexos ternários de Lantânio (III) e Európio (III), com ligantes iônicos β -dicetonatos e ligantes não iônicos nitrogenados bidentados. Em seguida, fazemos um estudo em termos da luminescência de complexos ternários de európio (III) mistos com ligantes não iônicos monodentados e bidentados. Finalmente, preparamos líquidos iônicos luminescentes a partir de complexos tetrakis de Eu^{3+} .

Objetivos Específicos

Desenvolver novas metodologias de sínteses para complexos ternários de lantânio (III) com ligantes não iônico nitrogenados bidentados e comparar com a síntese já descrita na literatura em termos de tempo e rendimento global de reação.

Desenvolver uma metodologia de síntese para complexos totalmente mistos de európio (III) com ligantes bidentados nitrogenados.

Realizar um estudo teórico e comparativo, a partir de dados experimentais, da luminescência de complexo de európio (III) com dois ligantes não iônicos monodentados (TPPO) e bidentados nitrogenados (FEN ou BIPI).

A partir de complexos tetrakis de európio (III) com ligantes β -dicetonatos, sintetizar líquidos iônicos luminescentes.

Extensão da rota rápida para obtenção de complexos ternários de lantânio (III) com ligantes não-iônicos bidentados.

2.1 Resultados e discussão

A partir da metodologia da síntese rápida (SR) desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa para complexos com íons lantanídeos, conforme descrevemos no Capítulo 1, surgiu a necessidade de se estender e verificar se a mesma se aplica à síntese de complexos do tipo $\text{La}(\beta\text{-dic.})_3\text{L}$, onde, desta vez, os ligantes não iônicos serão bidentados ($\text{L} = 1,10$ fenantrolina ou $2,2$ bipyridina) e os ligantes iônicos β -dic serão TTA, BTFA ou DBM, representados na Figura 3. Escolhemos para este teste o íon La^{3+} por ter um custo menor e também por levar a caracterizações mais fáceis por RMN.

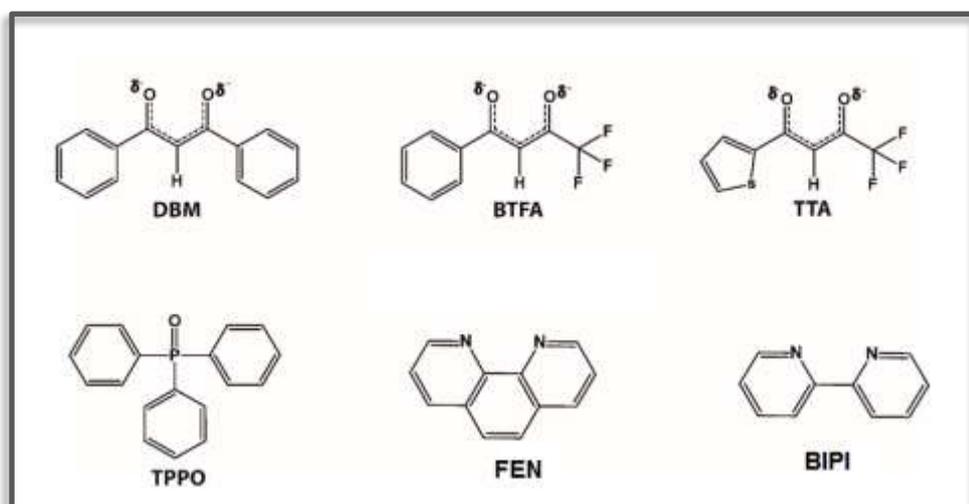


Figura 3: Estruturas químicas dos ligantes iônicos β -dicetonatos (TTA, BTFA ou DBM) e ligantes não iônicos L (1,10 fenantrolina ou 2,2 bipyridina) utilizados na sínteses dos complexos.

Inicialmente, propusemos para a síntese rápida duas rotas alternativas que denominamos rota R1 e rota R2. A diferença entre elas é basicamente a sequência na ordem de adição dos ligantes. Além disso, optamos por sintetizar também os mesmos complexos através da síntese comumente utilizada na literatura, a rota usual RU. Ao final, compararemos as três rotas em função de seus parâmetros de tempo total de obtenção dos complexos puros e de seus rendimentos globais. Abaixo, encontra-se a descrição da rota R1.

Rota R1 – Esta rota inicia-se com a adição de quatro equivalentes de TPPO ao complexo $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$, dando origem aos complexos intermediários $[\text{La}(\text{TPPO})_4(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_n]$. Após o isolamento e purificação deste complexo, passamos para segunda etapa aonde ocorre a troca de 2 ligantes TPPO por um ligante nitrogenado bidentado (L=FEN ou BIPI), dando origem aos complexos intermediários $[\text{La}(\text{TPPO})_2(\text{L})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_n]$. Finalmente, depois de purificados, na terceira etapa ocorre a troca dos ligantes iônicos NO_3^- por β -dicetonatos para se obter os complexos de interesse do tipo $\text{La}(\beta\text{-dicetonato})_3\text{L}$, (Figura 4).

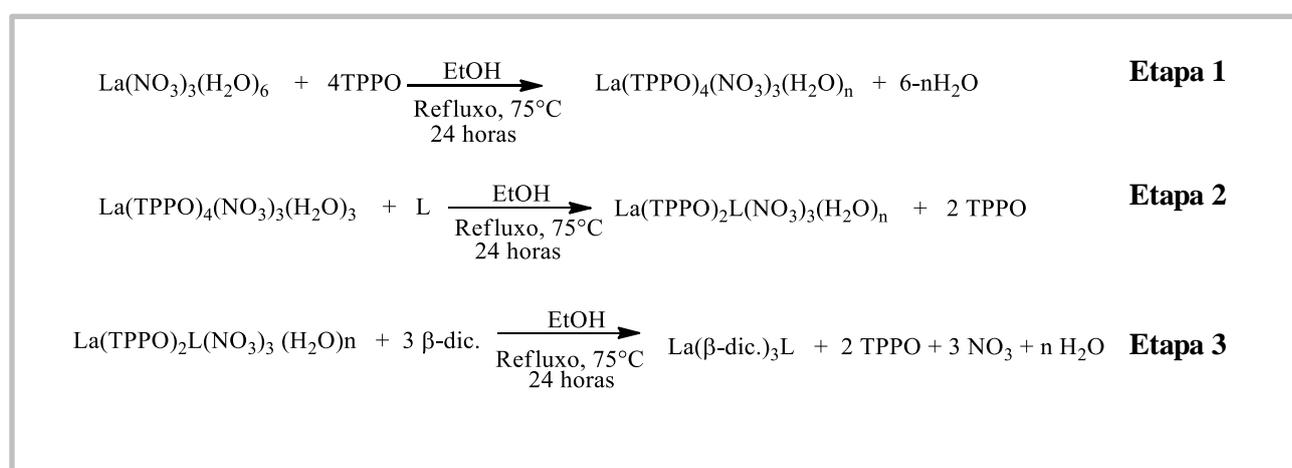


Figura 4: Esquema das reações para a preparação dos complexos via rota R1

Durante a execução da primeira etapa da rota R1, ocorre a adição dos quatro ligantes não-iônicos TPPO. Depois de decorrido o tempo de reação e da mistura reagente ter sido rotaevaporada, observamos que o complexo obtido foi purificado facilmente, sem necessidade de filtração, necessitando apenas de secagem no dessecador sob vácuo. Esta etapa pode ser considerada muito simples, uma vez que o único subproduto da reação é a água. O tempo para obtenção do complexo desta etapa foi de dois dias como mostra a Tabela 2.1. Na segunda etapa, adicionamos um ligante não-iônico FEN ou BIPI para obtermos o segundo complexo intermediário. Da mesma forma como na etapa 1, este complexo foi purificado facilmente.

Com os intermediários das duas primeiras etapas da rota R1 prontos, obtivemos três novos complexos que foram caracterizados. São eles o $\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{TPPO})_2(\text{FEN})(\text{H}_2\text{O})_n$ e $\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{TPPO})_2(\text{BIPI})(\text{H}_2\text{O})_n$.

A primeira e segunda etapa da R1 se mostraram vantajosas, ao contrário da etapa seguinte, a terceira, em que são adicionados os ligantes β -dicetonatos, o que torna a purificação, a secagem e a cristalização mais demoradas e de purificação mais difícil. Nessa etapa, temos como subprodutos H_2O , TPPO e KNO_3 , os quais podem ser removidos por secagem no dessecador, lavados com hexano à quente e lavados e depois com água destilada. O tempo final desta etapa ficou em torno de 5 a 9 dias, dependendo do β -dicetonato utilizado, Tabela 2.

Rota R2 – Da mesma forma, esta rota inicia-se com a adição de quatro equivalentes de TPPO ao complexo $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$, dando origem ao complexo intermediário $[\text{La}(\text{TPPO})_4(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_n]$. Após o isolamento, purificação e caracterização deste complexo, passamos para a segunda etapa quando acontece a troca dos íons NO_3^- por três equivalentes dos ligantes iônicos β -dicetonatos, dando origem aos complexos intermediários $[\text{La}(\beta\text{-dic.})_3(\text{TPPO})_2]$. Finalmente, depois de purificados, partimos para a terceira etapa, onde ocorre a troca dos ligantes não iônicos monodentados, TPPO, por um ligante nitrogenado bidentado ($\text{L}=\text{FEN}$ ou BIPY), obtendo os complexos de interesse do tipo $\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3\text{L}$, tal como apresentado na Figura 5.

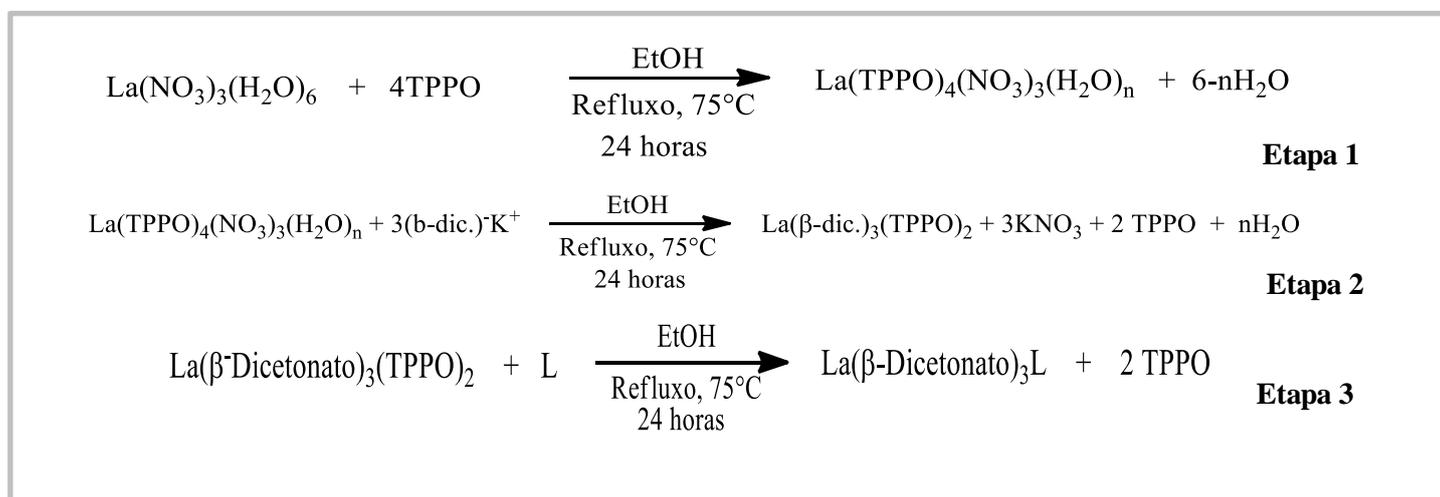


Figura 5: Esquema das reações para a preparação dos complexos via rota R2.

Na segunda etapa, a rota R2 se diferencia da rota R1, por terem complexos intermediários diferentes. Enquanto na rota R1, temos a adição de um ligante não-iônico nitrogenado, na rota R2 temos a adição de um ligante iônico(β -dicetonato). O produto

[La(β -dic.)₃(TPPO)₂] obtido nesta etapa da rota R2 é de difícil purificação, devido à formação do sal KNO₃, levando a um maior tempo de cristalização quando comparado ao produto [La(TPPO)₂(NO₃)₃L(H₂O)_n] da mesma fase da R1. Enquanto nesta fase da rota R1 o produto é purificado em dois dias, para a rota R2 o produto é obtido, dependendo do β -dicetonato, em até 14 dias, como visto na Tabela 2.

A terceira etapa da rota R2 tem como subproduto o TPPO, que pode ser removido por lavagem com hexano a quente, quando a purificação do complexo fica mais fácil, não necessitando de filtração. O tempo de obtenção dos complexos finais desta etapa é de 5 a 9 dias, dependendo do β -dicetonato utilizado, como apresentado na Tabela 2.1.

Síntese Usual – Com o intuito de compararmos as rotas R1 e R2 com a rota geralmente utilizada na literatura, rota usual, sintetizamos os mesmos complexos finais [La(TTA)₃FEN], [La(BTFA)₃FEN], [La(DBM)₃FEN], [La(TTA)₃BIPI], [La(BTFA)₃BIPI] e [La(DBM)₃BIPI] pela rota usual. A Figura 6, mostra as etapas de síntese utilizadas na rota usual.

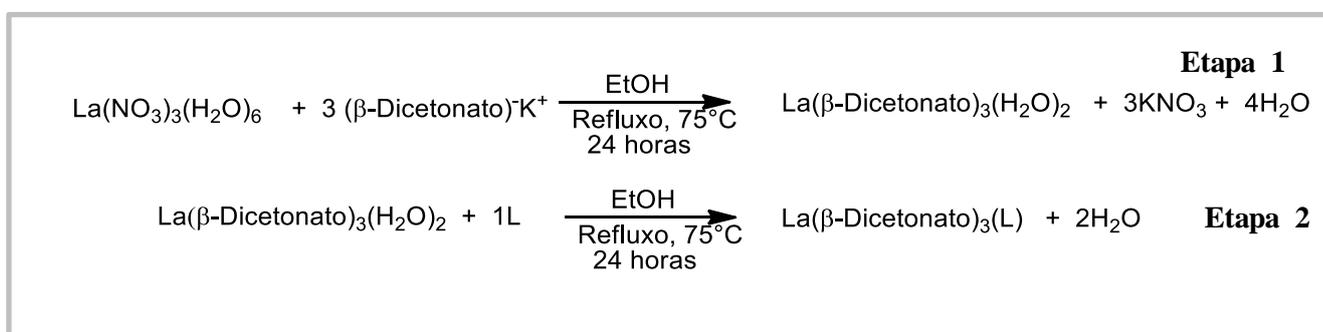


Figura 6: Esquema das reações para a preparação dos complexos via síntese usual.

Na primeira etapa da rota usual, ocorre uma troca de ligantes iônicos na estrutura do complexo [La(NO₃)₃.6(H₂O)]: os íons nitratos são substituídos por ligantes β -dicetonatos. Nesta etapa ocorre a precipitação do KNO₃, que torna necessária a realização de sucessivos processos de filtração a fim de garantir a remoção máxima deste sal. Mesmo assim, ao final deste processo, sempre há a possibilidade de haver sal no sólido formado, o que prejudica o tempo de cristalização do complexo intermediário La(β -dicetonato)₃(H₂O)₂ e conseqüentemente seu rendimento, tal como apresentado na Tabela 2.2.

A segunda etapa da rota usual envolve a troca das duas moléculas de água por um ligante não-iônico nitrogenado bidentado. Ao final da reação, o solvente é evaporado lentamente na bancada sem muitas dificuldades.

Após a realização de todas as etapas através da rota R1, rota R2 e rota usual para as sínteses dos complexos e levando-se em consideração todas as observações experimentais descritas acima, pudemos então compará-las, entre si, em termos de tempos totais e rendimentos globais.

Na Tabela 1, temos os tempos decorridos, em cada etapa, para cada síntese, tanto pela rota usual quanto para as rotas R1 e R2, bem como seus tempos totais (em dias) para a obtenção do complexo final.

Tabela 1: Dados dos tempos, em dias, decorridos para cada etapa de síntese da rota usual, rota rápida (R1) e rota rápida (R2), como também o tempo total para a obtenção do complexo final.

Complexo Final	Rota Usual (Dias)			Rota R1 (Dias)				Rota R2 (Dias)			
	Etapa 1	Etapa 2	Total	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Total	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Total
La(DBM) ₃ FEN	11	8	19	2	2	8	12	2	14	7	23
La(BTFA) ₃ FEN	23	6	29	2	2	7	11	2	8	9	19
La(TTA) ₃ FEN	25	10	35	2	2	9	13	2	13	5	20
La(DBM) ₃ BIPI	11	8	19	2	2	5	9	2	14	7	23
La(BTFA) ₃ BIPI	23	6	29	2	2	5	9	2	8	6	16
La(TTA) ₃ BIPI	25	7	32	2	2	6	10	2	13	5	20

A Tabela 1 mostra os tempos decorridos de cada etapa, em dias, bem como o tempo total de cada rota de síntese R1, R2 e RU. Então, a partir dos dados da Tabela 2.1, foi possível identificar que a rota R1 se mostrou a mais eficiente em relação ao tempo total. É interessante chamar a atenção para o complexo [La(TTA)₃FEN], que quando sintetizado pela rota usual, é obtido, em média, em trinta e cinco dias. Porém, quando é sintetizado pela rota R1 o tempo é reduzido para, em média, treze dias. Já quando é sintetizado pela rota R2, é obtido, em média, em vinte dias. Acreditamos que o motivo pelo qual a rota R1 é a mais rápida se deva tanto à primeira etapa, que é a reação de deslocamento de água pelo ligante não iônico (TPPO), quanto à segunda etapa, que é a reação de deslocamento do ligante não iônico (TPPO) pelo ligante não iônico nitrogenado bidentado; ambas de fácil purificação e secagem. Este procedimento leva

em média 4 dias, com isso, chegando a ser até cinco vezes mais rápido do que até mesmo a primeira etapa da rota usual.

Com o intuito de esclarecer estes resultados, escolhemos os dois exemplos mais significativos para os três tipos de rota, ilustrando graficamente estes resultados em termos de tempo global de reação como mostrado na Figura 7. Os complexos escolhidos foram o $[\text{La}(\text{TTA})_3\text{FEN}]$ e o $[\text{La}(\text{BTFA})_3\text{BIPI}]$.

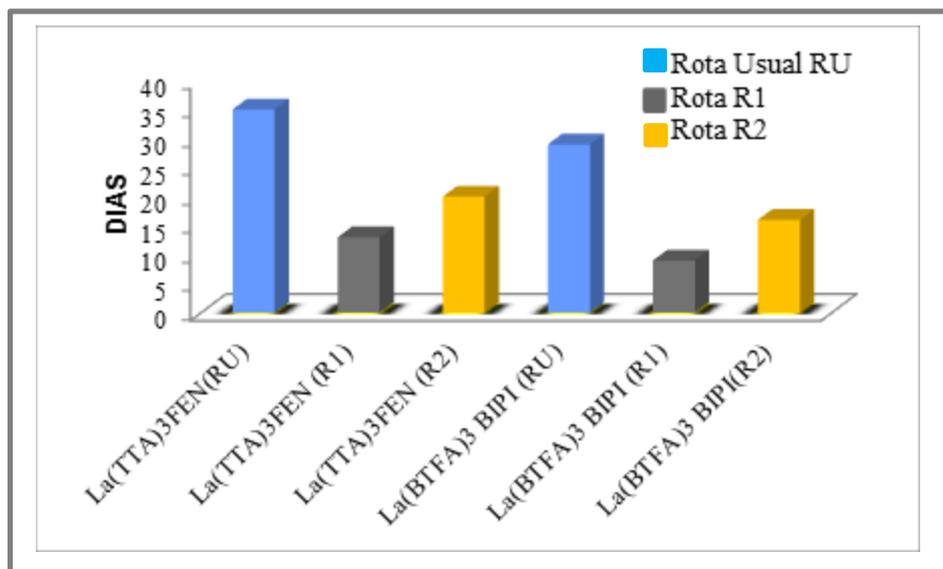


Figura 7: Gráfico dos tempos, em unidade de dias, para obtenção dos complexos finais com os ligantes iônicos TTA e BTFA para rota usual (RU), rota R1 e rota R2.

A rota R1 foi a que apresentou o menor tempo total de reação (9-13 dias) para obtenção dos dois complexos analisados. Os resultados mais demorados, em termos de tempo total (29-35 dias), ocorreram para a rota usual.

Analisando os dados dos rendimentos globais de todos os complexos finais apresentados na Tabela 2.2, verificamos que a rota R1 foi a que se mostrou mais eficiente em relação ao rendimento global destes complexos. Como, por exemplo, para o complexo $[\text{La}(\text{DBM})_3\text{BIPI}]$, quando sintetizado pela rota usual obtém-se um rendimento médio de 40%, quando sintetizado pela rota R1 obtém-se um rendimento médio de 78% , ou seja, quase o dobro da rota usual; enquanto a rota R2 apresentou um rendimento médio global de apenas 34% , como mostra a Tabela 2 abaixo.

Tabela 2: Dados dos rendimentos de cada etapa de reação para a rota usual, rota rápida (R1) e rota rápida (R2), como também os seus rendimentos globais.

Complexo	Rota Usual (Rendimento%)			Rota R1 (Rendimento%)				Rota R2 (Rendimento%)			
	Etapa 1	Etapa 2	Médias	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Médias	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Médias
La(DBM) ₃ FEN	49	82	40	97	98	76	72	97	36	91	31
La(BTFA) ₃ FEN	85	88	75	97	98	84	80	97	98	76	72
La(TTA) ₃ FEN	82	87	71	97	98	79	75	97	86	81	68
La(DBM) ₃ BIPI	49	81	40	97	97	83	78	97	36	98	34
La(BTFA) ₃ BIPI	85	83	71	97	97	78	73	97	98	70	67
La(TTA) ₃ BIPI	82	80	66	97	97	82	77	97	86	89	74

Rota R3 - Por fim, resolvemos implementar uma mudança na rota R1, passando a executá-la em apenas duas etapas. Ou seja, resolvemos eliminar a primeira etapa que consistia em adicionar TPPO ao sal metálico e seguir adiante mantendo a etapa seguinte, à qual adicionamos diretamente o ligante não iônico nitrogenado bidentado L= FEN ou BIPI, ao complexo [La(NO₃)₃(H₂O)₆]. A última etapa seria realizada de forma análoga à anterior da rota R1, ou seja: adicionamos três equivalentes dos β-dicetonatos, quando ocorre a troca pelos íons NO₃⁻ formando o complexo alvo [La(β-dic.)₃L], (Figura 8). Esta metodologia sintética foi realizada para β-dic = DBM ou TTA e L=1,10 fenantrolina(FEN) ou 2,2 bipyridina(BIPI), que resolvemos denominar de rota R3.

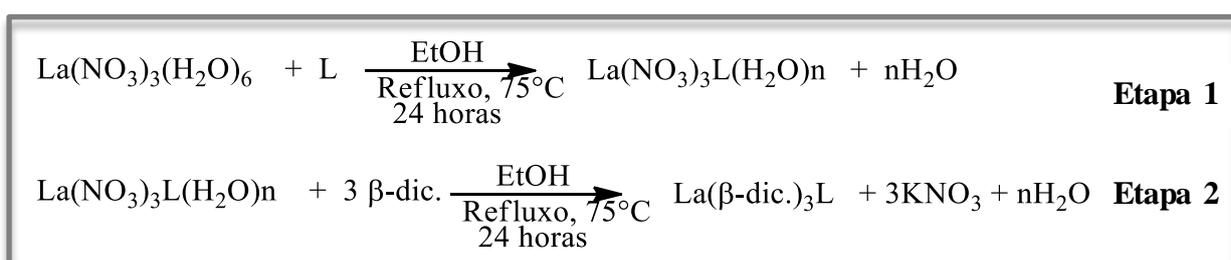


Figura 8: Esquema das reações para a preparação dos complexos via rota R3.

Primeiramente, a vantagem da rota R3 foi que não temos o problema de eliminar o que sobra de TPPO quando passamos da etapa 1 para a 2, uma vez que nós já começamos sem TPPO por termos adicionado diretamente os não iônicos PHEN ou BIPI. Todos os processos que envolvem remoção de subprodutos levam tempo e tendem a provocar queda no rendimento. Nesta etapa, o processo de finalização envolveu

apenas uma rotaevaporação e uma recristalização dos complexos intermediários do tipo $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_n]$.

Na segunda etapa, ao acrescentarmos os três equivalentes dos ligantes iônicos β -dicetonatos, temos como subproduto o sal KNO_3 . É importante ressaltar que a remoção deste está contida em todas as rotas e a sua remoção se dá de maneira análoga às anteriores.

Da mesma forma como realizamos a comparação entre a rota R1 e a usual RU, resolvemos também comparar a rota RU com a rota R3. Os resultados obtidos em termos de tempos totais e rendimentos globais, estão apresentados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3: Dados dos tempos, em dias, decorridos para cada etapa da síntese da rota usual e rota rápida (R3), bem como também o tempo total para a obtenção do complexo final.

Complexo	Rota R3 (Dias)			Rota Usual (Dias)		
	Etapa 1	Etapa 2	Médias	Etapa 2	Etapa 3	Médias
$\text{La}(\text{DBM})_3\text{FEN}$	2	4	6	11	8	19
$\text{La}(\text{TTA})_3\text{FEN}$	2	4	6	25	10	35
$\text{La}(\text{DBM})_3\text{BIPI}$	2	5	7	11	8	19
$\text{La}(\text{TTA})_3\text{BIPI}$	2	5	7	25	7	32

A Tabela 3 mostra os tempos decorridos em dias de cada etapa, bem como o tempo total de obtenção dos complexos finais para cada rota de síntese RU e R3. Então, a partir destes dados, foi possível identificar que a rota R3 se mostrou muito mais eficiente em relação ao tempo total. É interessante chamar a atenção para o complexo $[\text{La}(\text{TTA})_3\text{FEN}]$, que, quando sintetizado pela rota usual é obtido em trinta e cinco dias, já quando é sintetizado pela rota R3, é obtido em seis dias. É importante enfatizar que uma possível explicação para a rota R3 ser a mais rápida, se deve à primeira etapa, onde a reação de deslocamento de água pelo ligante não iônico nitrogenado bidentado (FEN ou BIPI) é muito mais eficiente levando a purificação e secagem em tempos menores. Estes procedimentos levam em média 2 dias. Com isso, para alguns complexos, esta etapa chega a ser até dez vezes mais rápidas do que a etapa correspondente da rota usual.

Com o intuito de ilustrar estes dados escolhemos os dois exemplos mais significativos para cada um dos três tipos de rota: a usual, a rota R1 e a rota R3,

ilustrando graficamente estes resultados em termos do tempo global de reação, como apresentado na Figura 9. Os complexos escolhidos foram o $[\text{La}(\text{TTA})_3 \text{FEN}]$ e $[\text{La}(\text{TTA})_3 \text{BIPI}]$.

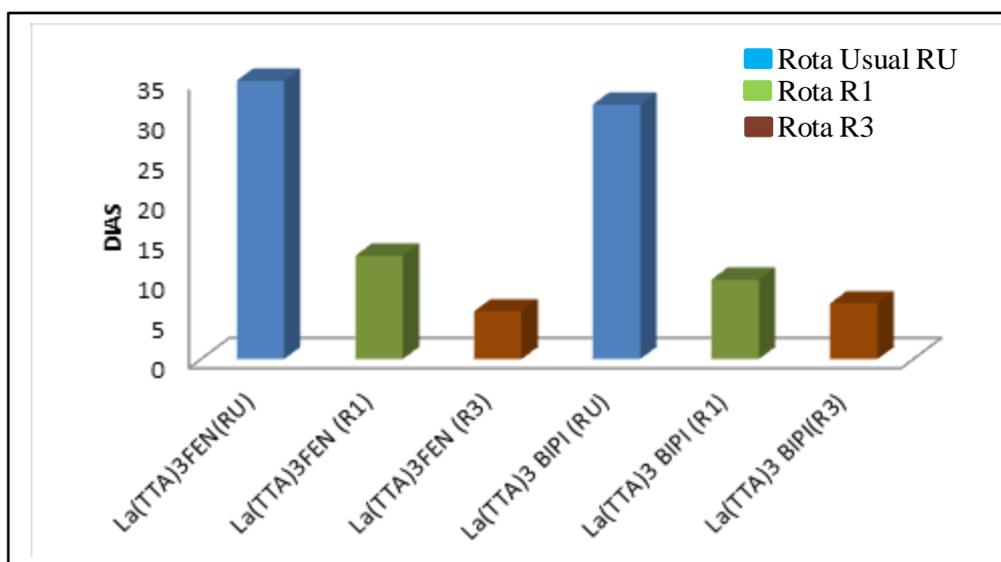


Figura 9: Gráfico dos tempos, em unidade de dias, para obtenção dos complexos finais com os ligantes iônicos TTA para rota usual (RU), rota R1 e rota R3.

A partir do gráfico (Figura 9), é possível concluir que a rota R3 foi a que apresentou o menor tempo total de reação (6-7 dias), para a obtenção dos dois complexos analisados. Os resultados mais demorados (32-35 dias) ocorreram para a rota usual.

Tabela 4: Dados dos rendimentos de cada etapa de reação para a rota usual e rota rápida (R3), como também os seus rendimentos globais.

Complexo	Rota R3 (Rendimento%)			Rota Usual (Rendimento%)		
	Etapa 1	Etapa 2	Médias	Etapa 2	Etapa 3	Médias
$[\text{La}(\text{DBM})_3 \text{FEN}]$	98	82	80	49	82	40
$[\text{La}(\text{TTA})_3 \text{FEN}]$	98	72	71	82	87	71
$[\text{La}(\text{DBM})_3 \text{BIPI}]$	99	83	82	49	81	40
$[\text{La}(\text{TTA})_3 \text{BIPI}]$	99	67	66	82	80	66

Analisando os dados dos rendimentos globais dos complexos finais para a rota usual e para a rota R3, apresentados na Tabela 4, verificamos que a rota R3 foi a que se mostrou mais eficiente em relação ao rendimento global destes complexos. Tomemos como exemplo o complexo $[\text{La}(\text{DBM})_3 \text{BIPI}]$. Quando este é sintetizado pela rota usual,

obtem-se um rendimento global de 40%. Já quando é sintetizado pela rota R3, obtém-se um rendimento global de 82% , ou seja, mais do que o dobro do obtido pela rota usual.

Com o intuito de ilustrar melhor estes dados obtidos, escolhemos os dois exemplos mais significativos para cada um dos três tipos de rota: a usual, a rota R1 e a rota R3. A Figura 10 ilustra graficamente estes resultados em termos de rendimento global de reação. Os complexos escolhidos foram o $[\text{La}(\text{DBM})_3\text{FEN}]$ e $[\text{La}(\text{DBM})_3\text{BIPI}]$.

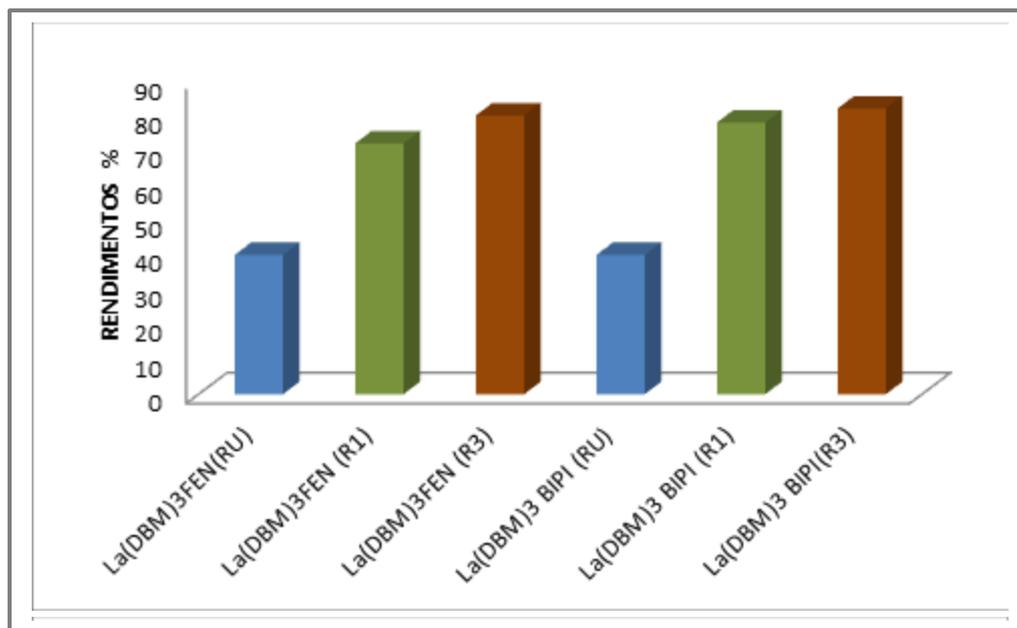


Figura 10: Gráfico dos rendimentos, em porcentagem, da obtenção dos complexos finais com os ligantes iônicos DBM para rota usual (RU), rota R1 e rota R3.

A partir da Figura 10, é possível observar que rota R3 foi a que apresentou o melhor rendimento global de reação (80-82%) para a obtenção dos dois complexos considerados. Os menores resultados em termos de rendimento global, 40%, ocorreram para a rota usual.

Portanto, num primeiro momento, a partir do total de dias para obtenção dos complexos do tipo $[\text{La}(\beta\text{-dic.})_3\text{L}]$ e do rendimento global de reação destes complexos, a rota R1 mostrou-se a mais eficiente. Entretanto, quando realizamos a síntese pela rota R3, esta mostrou-se muito mais eficiente, dentre todas as rotas, tanto em termos de dias totais quanto de rendimentos globais de reação, para a obtenção dos complexos. E isto em comparação, tanto com a rota usual quanto com as demais rotas propostas neste trabalho. É importante salientar que este estudo com complexos ternários de lantânio coordenados a ligantes não iônicos bidentados, ampliou e reforçou o trabalho do nosso

grupo de pesquisa recentemente publicado, no qual confirmamos que a ordem de adição dos ligantes, resulta numa grande influência na reação para a obtenção de complexos ternários com ligantes β -dicetonatos¹¹.

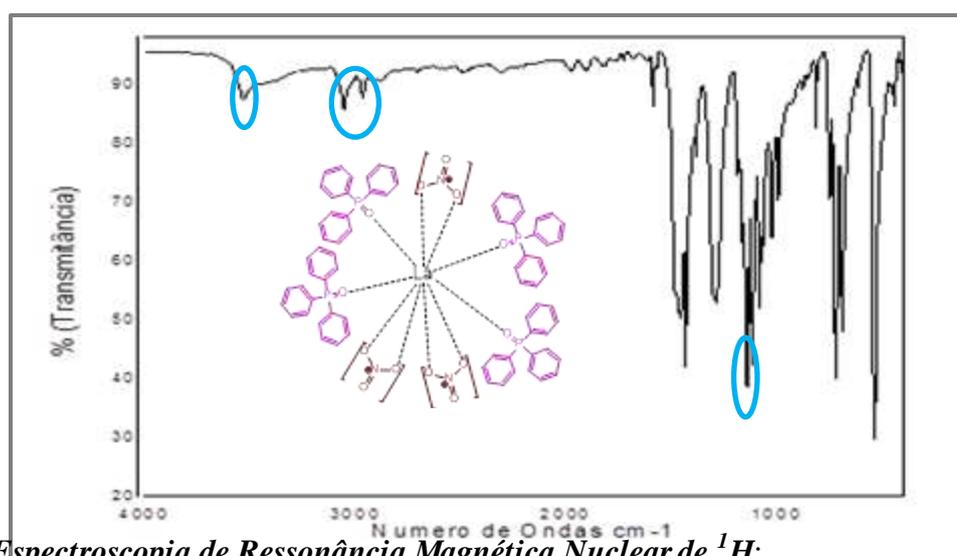
Uma vez que foi concluída esta etapa, foram sintetizados um total de 34 complexos de lantânio, dos quais cinco são considerados inéditos: $[\text{La}(\text{TPPO})_4(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_n]$, $[\text{La}(\text{TPPO})_2(\text{FEN})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_n]$, $[\text{La}(\text{TPPO})_2(\text{FEN})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_n]$, $[\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{BIPY}(\text{H}_2\text{O})_n]$, e o $[\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{FEN}(\text{H}_2\text{O})_n]$. Todos foram devidamente caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética (RMN) e espectroscopia de infravermelho (IV). Também utilizamos a análise elementar e a Espectrometria de Massa MALDI-TOF para caracterizar os complexos inéditos. Todos estes dados encontram-se no apêndice (pág.45-102). Alguns exemplos serão abordados no item a seguir.

2.2- Caracterização Estrutural de Alguns Complexos Sintetizados.

No apêndice se encontram as demais caracterizações.

2.2.1- 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. Na Figura 11, para o complexo $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{TPPO})_4(\text{H}_2\text{O})_n]$, observamos a presença de dois sinais referentes à carbonila C=O com estiramentos na região entre $1590\text{--}1679\text{ cm}^{-1}$; e do grupo P=O, com estiramentos em torno de 1070 cm^{-1} .



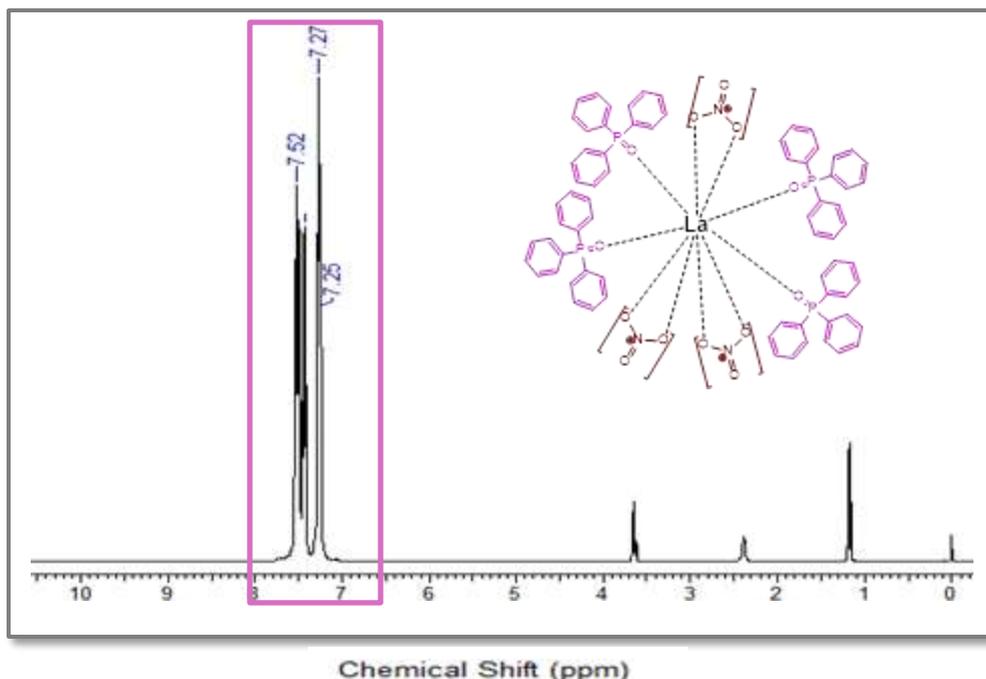
2.2.2- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H :

Todos os espectros de RMN de ^1H obtidos dos complexos sintetizados estão nos $\text{La}(\text{TPPO})_4(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_n$: (KBr): $\nu\text{O-H } 3665\text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{C-H } 2985\text{ cm}^{-1}\text{--}3017\text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{P=O } 1143\text{ cm}^{-1}$.

Figura 11: Espectro de Infravermelho do complexo $\text{La}(\text{TPPO})_4(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_n$.

presentes nas estruturas dos ligantes coordenados com o lantânio se mostraram deslocados em relação aos ligantes livres.

Quando nos referimos aos ligantes iônicos β -dicetonatos, podemos identificar nos seus espectros principalmente os núcleos de prótons do grupo metino, dos grupos aromáticos e do grupo tiofeno. Quanto aos ligantes não-iônicos podemos observar os grupos aromáticos para os ligantes TPPO, FEN e BIPI. Por exemplo, a Figura 12 mostra o espectro do complexo $\text{La}(\text{TPPO})_4(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_n$.



RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.25-7.60 (m, Ar.).

Figura 12: Espectros de RMN ^1H referentes aos complexos $\text{La}(\text{TPPO})_4(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_n$.

Na Figura 12, analisando o espectro do complexo $\text{La}(\text{TPPO})_4(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_n$ observamos que os deslocamentos químicos destacados são referentes aos hidrogênios dos anéis aromáticos do TPPO.

Os espectros dos complexos finais obtidos para a rota usual, rota R1, rota R2 e rota R3 apresentaram de forma geral valores semelhantes de deslocamentos químicos δ para os núcleos de hidrogênio, dessa forma, indicando, que são as mesmas estruturas de complexos por todas as rotas (ver nos anexos).

2.2.4-Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P :

A presença do núcleo de ^{31}P na estrutura do ligante TPPO nos complexos intermediários, da rota R1 e rota R2, pode ser facilmente identificada e é muito útil para

a caracterização desses compostos. O núcleo de ^{31}P está mais próximo ao íon La(III) , o que acarreta uma grande mudança no deslocamento químico do sinal do ^{31}P , quando comparado aos sinais dos hidrogênios no espectro de RMN ^1H . O sinal do deslocamento químico do ^{31}P no TPPO, ligante livre, é δ 28,98 ppm, com mostrado na Figura 13. Quando comparamos os sinais do núcleo de ^{31}P para o complexo intermediário $\text{La}(\text{TPPO})_4(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_n$ da primeira etapa das rotas R1 e R2, seu deslocamento químico é δ 34,95 ppm. Já para os complexos intermediários $\text{La}(\text{TPPO})_2(\text{NO}_3)_3(\text{BIPI})(\text{H}_2\text{O})_n$ e o $\text{La}(\text{TPPO})_2(\text{NO}_3)_3(\text{FEN})(\text{H}_2\text{O})_n$ da segunda etapa da rota R1, os sinais do deslocamento químico são δ 27,02 ppm e δ 26,51 ppm, respectivamente. Pode-se observar que os sinais ^{31}P destes complexos aparecem deslocados e um pouco mais alargados, em relação ao pré ligante TPPO, o que indica uma mudança do ambiente químico através da coordenação com o metal através da ligação $\text{P}=\text{O}$. A Figura 13, abaixo, mostra claramente alguns exemplos desses fenômenos.

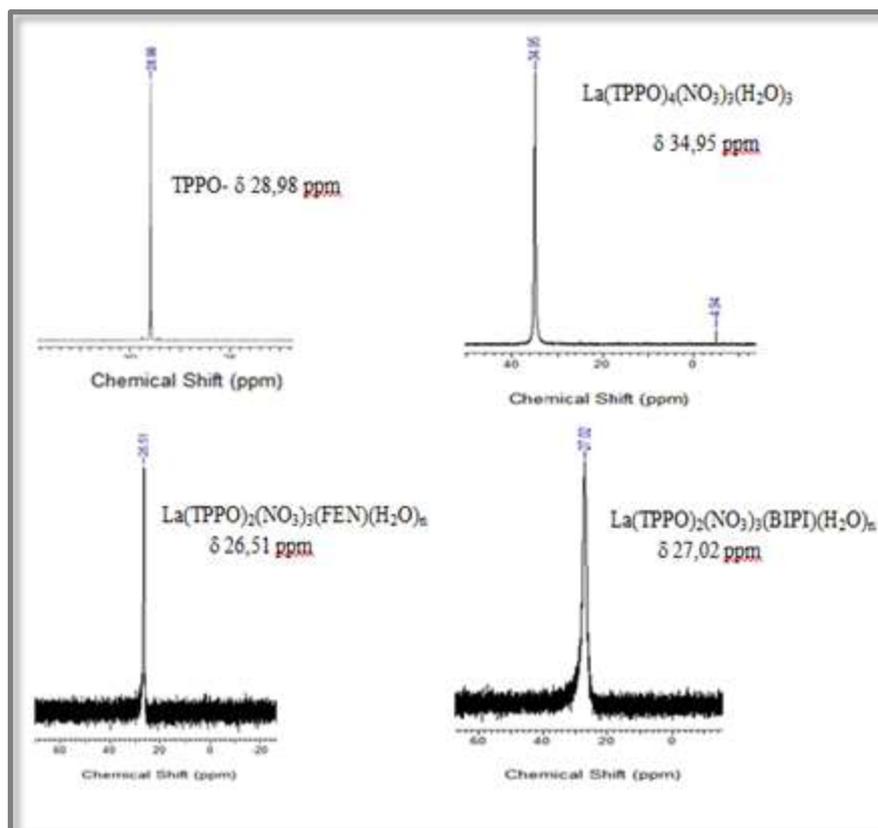


Figura 13: Deslocamentos químicos dos núcleos ^{31}P para o ligante livre e para os complexos sintetizados.

2.2.5-Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{19}F :

A tabela 5 apresenta os valores dos deslocamentos químicos do núcleo de flúor para os sete complexos de lantânio (III) sintetizados.

Tabela 5: Valores dos deslocamentos químicos do núcleo de flúor ($\delta^{19}\text{F}$) nos espectros de RMN de ^{19}F NMR. Para todos os complexos sintetizados.

Complexos	$\delta^{19}\text{F}$ (ppm)
$\text{La}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$	-86,63
$\text{La}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$	-75,45
$\text{La}(\text{TTA})_3\text{FEN}$ (via R1)	-75,91
$\text{La}(\text{TTA})_3\text{BIPI}$	-76,05
$\text{La}(\text{BTFA})_3\text{FEN}$	-75,50
$\text{La}(\text{BTFA})_3\text{BIPI}$	-75,85

Os valores dos deslocamentos químicos dos pré-ligantes BTFA e TTA são respectivamente δ -76,70 ppm e δ -75,8 ppm. Após a formação dos complexos, os valores dos deslocamentos químicos dos núcleos de flúor passaram a se situar na faixa de δ -75,45ppm a δ -76,05 ppm. Observamos que em todos os casos os núcleos de flúor são pouco afetados, com exceção do complexo $[\text{La}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$, que apresentou o valor de δ -86,63 ppm.

2.2.6-Espectrometria de massa MALDI-TOF

Para uma amostra ser analisada por espectrometria de massa MALDI-TOF é preciso que seja preparada para isso. No nosso caso realizamos esta preparação a partir da utilização de pequenas quantidades dos complexos de lantânio (III), as quais foram dissolvidas em acetonitrila. Posteriormente usamos como matriz o ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico. Após a escolha da matriz, utilizamos o método da gota seca que consiste na mistura do complexo em solução com a matriz ácida. Neste processo nós usamos um pequeno volume da mistura (0.5 μL) e o aplicamos a uma placa. A mistura é então cristalizada na placa à temperatura ambiente. Os dados obtidos após as análises por espectrometria de massa MALDI-TOF, para alguns complexos, são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Dados experimentais das massas encontrados no MALDI-TOF.

Complexo intermediário	$[\text{M}+\text{H}]^+$ (m/z)
------------------------	-------------------------------

La(NO ₃) ₃ (TPPO) ₄ (H ₂ O) ₃ (LaC ₇₂ H ₆₆ O ₁₆ P ₄ N ₃)	1493,07 (1492,11)
La(NO ₃) ₃ (TPPO) ₂ BIPI(H ₂ O) ₂ (LaC ₄₅ H ₄₃ O ₁₄ N ₅ P ₂)	1074,68 (1073,70)
La(NO ₃) ₃ (TPPO) ₂ FEN (LaC ₄₈ H ₃₈ O ₁₁ P ₂ N ₅)	1062,37 (1061,17)

Em todos os casos, observamos que a massa molar do complexo está acrescida da massa molar de um átomo de hidrogênio, devido à interação da matriz ácida utilizada com os complexos de európio (III).

2.2.7 Análise elementar

Abaixo, a Tabela 7 mostra os resultados das análises elementares, realizadas para os complexos da rota R3. Os dados mostram que os números estão dentro da faixa aceitável de pureza, o que implica dizer que se referem aos compostos alvos.

Tabela 7: Dados dos experimentos das análises elementares de carbono e hidrogênio teóricos (T) e os experimentais (E) obtidos para os complexos da rota R3.

Complexos Rota R3	Massa (g/mol)	% C _T	% C _E	% H _T	% H _E
La(NO ₃) ₃ FEN(H ₂ O) ₂ (LaC ₁₂ H ₁₄ O ₁₂ N ₅)	639,19	22,55	22,88	2,54	2,27
La(NO ₃) ₃ BIPI(H ₂ O) ₂ (LaC ₁₀ H ₁₄ O ₁₂ N ₅)	597,15	21,03	20,95	2,36	2,41
La(TTA) ₃ FEN (LaC ₃₆ H ₂₀ O ₆ S ₃ N ₂ F ₉)	982,64	43,87	43,56	2,05	2,07
La(DBM) ₃ FEN (LaC ₅₉ H ₄₇ O ₆ N ₂)	988,85	61,52	62,65	3,71	3,68
La(TTA) ₃ BIPI (LaC ₃₄ H ₂₀ O ₆ S ₃ N ₂ F ₉)	958,62	42,60	42,71	2,10	1,88
La(DBM) ₃ BIPI (LaC ₅₅ H ₄₁ O ₆ N ₂)	964,83	60,67	60,62	3,80	3,40

Síntese *one pot* e uma estratégia para o aumento da luminescência do európio aplicado a complexos com ligantes iônicos mistos e ligantes não iônicos bidentados

3.1- Otimização via *One Pot* da síntese de complexos ternários totalmente mistos de európio com ligantes iônicos e não iônicos bidentados.

Conhecendo a importância destes complexos ternários totalmente mistos de európio, do tipo $[\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')\text{L}]$ com $\beta = \beta$ -dicetonato (DBM, TTA ou BTFA) e L = nitrogenados bidentados (1,10 fenantrolina ou 2,2 bipyridina), resolvemos realizar uma rota já desenvolvida no nosso laboratório, mais simples que proporcionasse uma maior eficiência, com menor tempo de reação, melhores rendimentos globais e redução da quantidade dos reagentes de partida. Com esse objetivo foi utilizada a metodologia denominada *One Pot* que consiste em se adicionar, em um único balão de reação, diferentes reagentes de forma ordenada e controlada para se obter o complexo final totalmente misto.

Fizemos uma adaptação da rota R1, descrita anteriormente, para fazer essa reação (Capítulo 2). O esquema a seguir mostra a síntese geral a partir de 5 etapas, num único balão, para a formação do complexo iônico misto de európio utilizando a metodologia *One Pot*.

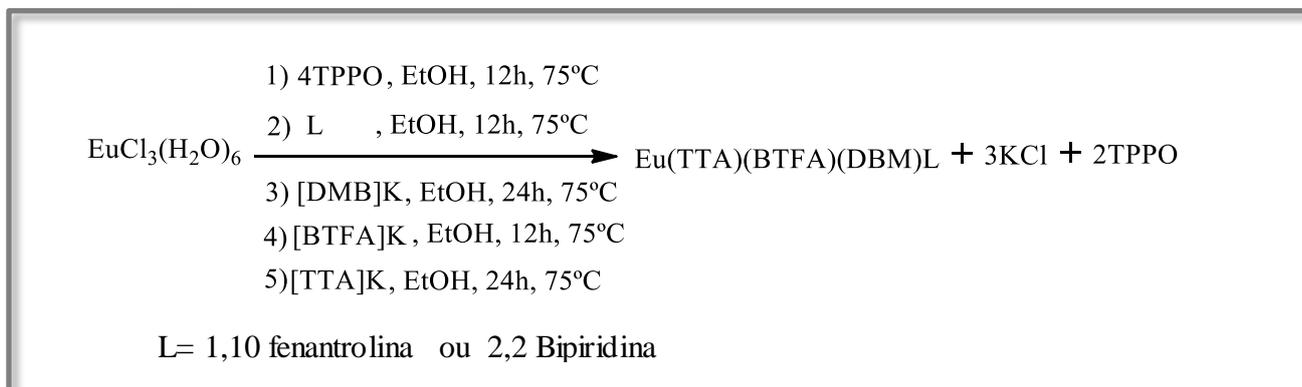


Figura 14: Esquema de síntese do complexo iônico misto utilizando a metodologia *One Pot*.

O tempo global de reação é reduzido pelo uso de um único frasco, realizando a adição dos ligantes iônicos numa determinada ordem. Assim, não há a necessidade de efetuar os vários procedimentos da rota R1, ou seja: a extração, a evaporação lenta, a purificação e a cristalização de cada etapa. O que é realmente necessário para garantir a obtenção de uma mesma estrutura de complexo é que o procedimento na adição dos ligantes iônicos seja feito de maneira semelhante (com controle de tempo e temperatura), sempre num mesmo balão. O procedimento experimental encontra-se descrito no Capítulo 5. Na adição dos ligantes iônicos, seguimos a ordem ligantoquímica previamente determinada tanto por cálculos teóricos como

experimentalmente²⁶: DBM>BTFA>TTA. Seguimos sempre esta ordem para a realização dos nossos experimentos

Na Tabela 8 é possível observar os rendimentos dos complexos mistos via síntese *One Pot*.

Tabela 8: Dados dos rendimentos dos complexos mistos, sintetizados via síntese *One Pot*.

Complexos	Rendimento%
Eu(DBM)(BTFA)(TTA)FEN	84
Eu(DBM)(BTFA)(TTA)BIPI	90

3.2- Aumento da luminescência do európio aplicado a complexos com ligantes iônicos mistos e a ligantes não iônicos nitrogenados bidentados

Recentemente, nós introduzimos uma estratégia de fácil compreensão para aumentar a luminescência de complexos de európio pelo aumento da diversidade dos ligantes ao redor do íon európio trivalente²⁶. A estratégia estabelece que a propriedade P, onde P pode ser tanto o rendimento quântico Φ , a eficiência quântica η , ou a velocidade de decaimento radioativo A_{rad} , de um complexo com n ligantes mistos, será maior do que a média da mesma propriedade para os n complexos com ligantes iguais, respectivos. Para dois ligantes, a estratégia pôde ser quantificada pela seguinte inequação²⁶:

$$P[\text{Eu}\dots\text{L}\dots\text{L}'\dots] \geq \frac{\{P[\text{Eu}\dots\text{L}\dots\text{L}\dots] + P[\text{Eu}\dots\text{L}'\dots\text{L}'\dots]\}}{2}, \quad (3)$$

onde ([Eu...]) se refere ao complexo de európio, e L e L' são ligantes diferentes coordenados ao íon európio. Definimos também o conceito de um %Boost_P na propriedade P como a porção de P que excede a média, como uma percentagem da média, como mostrado abaixo:

$$\% \text{Boost}_P[\text{Eu}\dots\text{L}\dots\text{L}'\dots] = \frac{P[\text{Eu}\dots\text{L}\dots\text{L}'\dots] - \frac{\{P[\text{Eu}\dots\text{L}\dots\text{L}\dots] + P[\text{Eu}\dots\text{L}'\dots\text{L}'\dots]\}}{2}}{\frac{\{P[\text{Eu}\dots\text{L}\dots\text{L}\dots] + P[\text{Eu}\dots\text{L}'\dots\text{L}'\dots]\}}{2}} \cdot 100\% \quad (4)$$

No nosso artigo anterior, nós comprovamos que a Eq. 4 é verdadeira para complexos com ligantes não-iônicos mistos para todas as combinações de ligantes não-iônicos: TPPO (óxido de trifenilfosfina), DBSO (dibenzil sulfóxido), e PTSO (p-tolil sulfóxido); para todos os complexos ternários de β -dicetonatos: TTA (1-(2-thenoilal)-3,3,3-trifluoracetona), e BTFA (4,4,4-trifluor-1-fenil-1,3-butanediona). Para os casos estudados, os valores de %Boost observados para rendimento quântico chegaram a um máximo de 81%.

Nosso grupo também apresentou em trabalho a ser publicado em breve uma generalização da Eq. 1 e provou que ela é também verdadeira para complexos de európio com ligantes iônicos mistos. Dessa forma, é válida sem exceção, pelo menos para todos os casos estudados até agora.²⁶

Em suma, o aumento da assimetria no poliedro de coordenação tende a aumentar A_{rad} .

Nesta dissertação nós fomos além e resolvemos estudar como afetar a taxa de decaimento não radiativo, A_{nrad} . Esta taxa de decaimento não radiativo, depende da capacidade do complexo de conseguir dissipar a energia do estado excitado 5D_0 para o estado fundamental através de vibrações moleculares, distorções geométricas e deformações estruturais transientes que poderiam levar a intersecções cônicas – aos cruzamentos intersistemas - e a suas interações com fônons ou com moléculas do solvente presentes nas camadas de hidratação que envolvem o complexo. Em decorrência a rigidez estrutural do complexo é um fator preponderante no valor de A_{nrad} .

Assimetria do poliedro de coordenação e rigidez estrutural: dois fatores que intensificados levam ao aumento da luminescência.

Por isso, estudamos o efeito da rigidez estrutural na luminescência de complexos de európio. Substituímos assim os ligantes duplos TPPO na estrutura do complexo por ligantes não iônicos bidentados BIPI (2,2-bipiridil) e FEN (1,10-fenantrolina), sempre mantendo os ligantes iônicos mistos. O objetivo foi buscar reduzir a taxa de decaimento não radiativo devido ao aumento da rigidez do complexo.

Finalmente, utilizamos ferramentas teóricas para obter, para cada um dos complexos, as geometrias otimizadas; valores de parâmetros Ω_2 , Ω_4 , e Ω_6 ; a eficiência quântica η ; A_{rad} e A_{nrad} ; e uma interpretação química do papel de cada ligante

coordenado ao íon európio na propriedade fotofísica global do A_{rad} em termos da partição química¹.

A Tabela 9 mostra as propriedades de luminescência dos três complexos considerados neste capítulo.

Tabela 9: 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.

Complexos	τ (ms)	A_{tot} (s ⁻¹)	A_{rad} (s ⁻¹)	A_{nrad} (s ⁻¹)	η (%)
Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO) ₂	0.434	2303	1034	1269	45
Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(PHEN)	0.645	1550	864	686	56
Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(BIPY)	0.523	1912	894	1018	47

Vamos inicialmente estudar A_{rad} , cujos valores são apresentados na Figura 15.

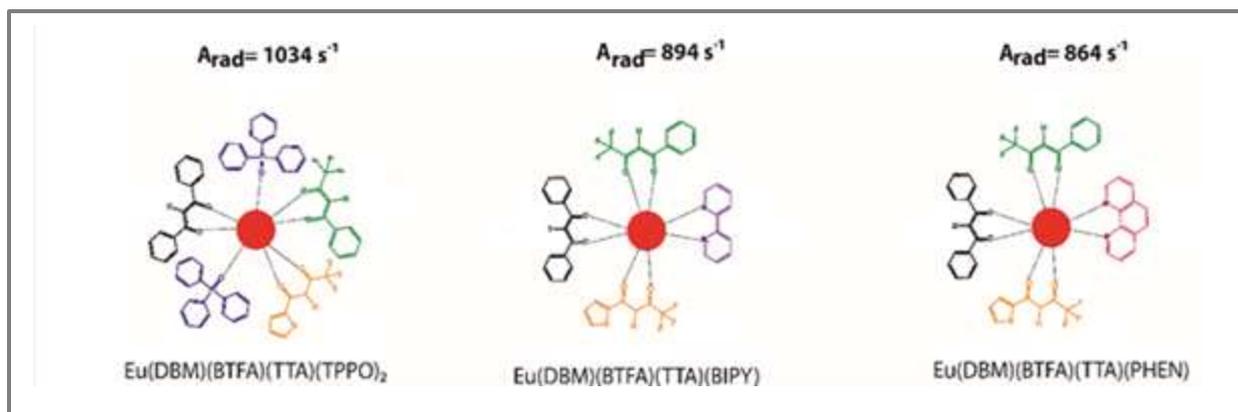


Figura 15: Imagem dos complexos com todos os ligantes iônicos diferentes e seus respectivos valores de A_{rad} .

Claramente, o primeiro complexo com dois TPPOs é provavelmente o mais assimétrico, por ser o mais congestionado por ligantes e, conseqüentemente, o mais distorcido dos três complexos da Fig. 15. Por isso, apresenta o maior valor de A_{rad} . Quando o poliedro de coordenação fica mais descongestionado e mais organizado, pela substituição de ambos os TPPOs por um único ligante simétrico, como BIPI ou FEN, a assimetria do poliedro de coordenação é reduzida e A_{rad} diminui.

Uma vez que FEN é um ligante mais simétrico do que BIPI, não surpreende que seu complexo apresente o menor valor de A_{rad} dentre todos. Ou seja, neste caso em tela,

uma vez que a simetria é aumentada do complexo com dois TPPOs para os complexos com BIPI e FEN, na Fig. 15, A_{rad} também diminui nesta ordem.

Rigidez dos ligantes não-iônicos e A_{nrad}

Com base nos nossos argumentos anteriores, o efeito da rigidez dos ligantes não-iônicos, deve, por outro lado, surgir essencialmente no A_{nrad} . E este foi precisamente o que ocorreu, como foi revelado pelos valores de A_{nrad} para os complexos de BIPI e FEN de 1018 s^{-1} e 686 s^{-1} , respectivamente, muito mais baixos que o valor para o complexo de TPPO duplo de 1269 s^{-1} .

Comparando o impacto da rigidez no complexo com o da redução da simetria, pode-se notar que o efeito da rigidez foi maior. Indo do complexo com dois TPPOs para o complexo com FEN, observamos uma redução de 170 s^{-1} . Já o mesmo impacto no A_{nrad} resultou em uma muito maior redução de 583 s^{-1} . Assim, o efeito da rigidez dos ligantes no A_{nrad} encobre a redução do A_{rad} fazendo com que as eficiências quânticas dos complexos de BIPI e FEN, respectivamente 47% and 56%, fiquem maiores do que a eficiência quântica do complexo com dois TPPOs, no valor de 45%.

A partir destes resultados, foi possível ordenar qualitativamente o efeito dos ligantes não-iônicos com respeito à rigidez do complexo como um todo, o que resolvemos chamar de efeito enrijecedor dos ligantes, em termos de A_{nrad} , a partir do ligante mais enrijecedor para o menos enrijecedor: $\text{FEN} > \text{BIPI} > \text{TPPO}$. Este efeito foi também confirmado pelos dados das frequências vibracionais mais baixas calculadas pelo Sparkle/RM1 para todos os três complexos com ligantes iônicos mistos: 2.48 cm^{-1} para TPPO_2 ; 4.28 cm^{-1} para BIPI; e 4.48 cm^{-1} para FEN.

3.4- Caracterização Estrutural

3.4.1- Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV):

Com os espectros de IV foi possível obter informações dos principais grupos funcionais presentes nas estruturas dos complexos. Na Figura 16, para os complexos observamos a presença de dois sinais referentes à carbonila C=O com estiramentos na região entre $1525\text{-}1679 \text{ cm}^{-1}$; do grupo C=N, estiramentos em torno de 1614 cm^{-1} e um sinal em torno de 3050 cm^{-1} do grupo (=C-H).

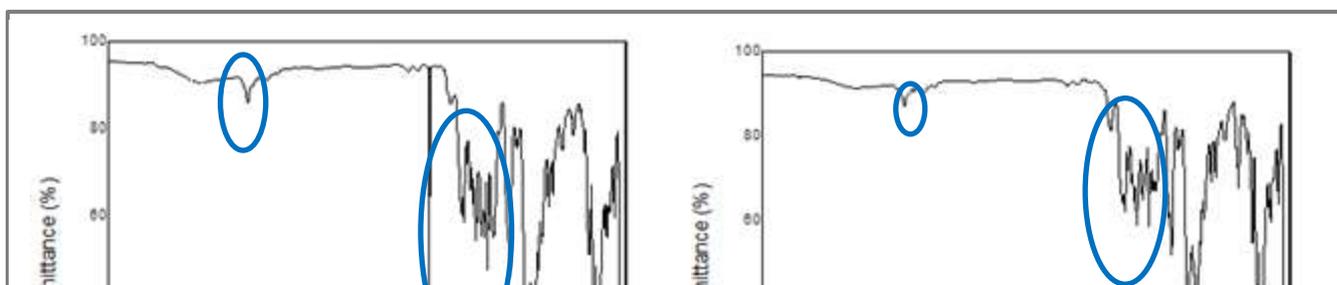
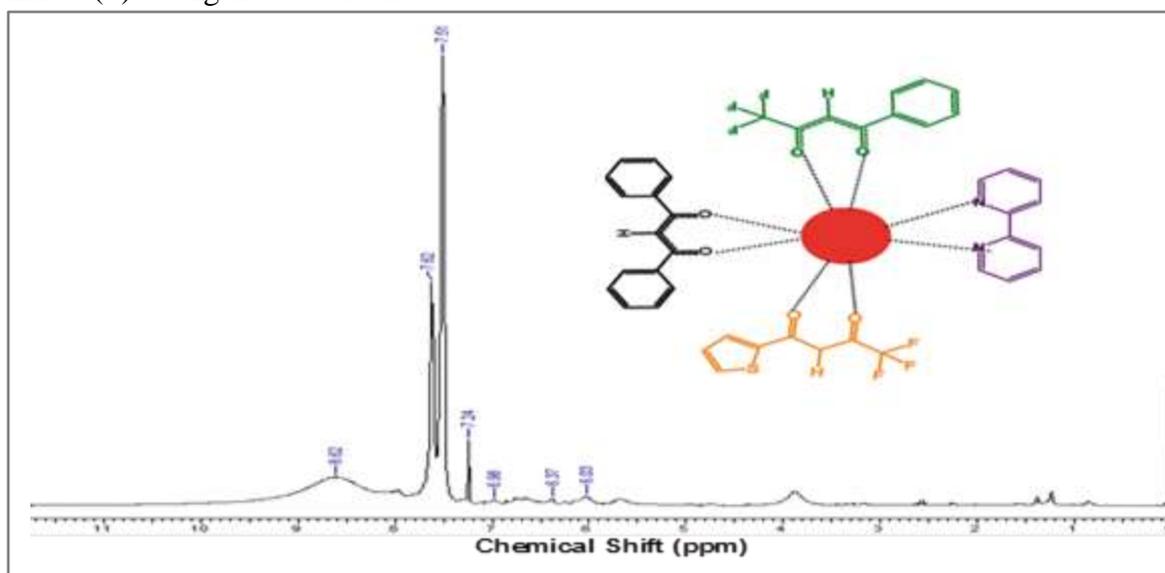




Figura 16: Espectros de IV e as principais bandas dos complexos: (a) [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)BIPY] e (b) [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)FEN].

3.4.2- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H :

Na Figura 17, o espectro do complexo [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(BIPY)] nos mostra que os sinais dos núcleos dos hidrogênios presentes nas estruturas dos ligantes coordenados com o európio estão modificados em relação aos ligantes livres. Estas mudanças nos sinais dos espectros podem estar relacionadas ao efeito paramagnético do metal, que por sua vez alarga um pouco os sinais e altera levemente o deslocamento químico (δ) dos ligantes coordenados.

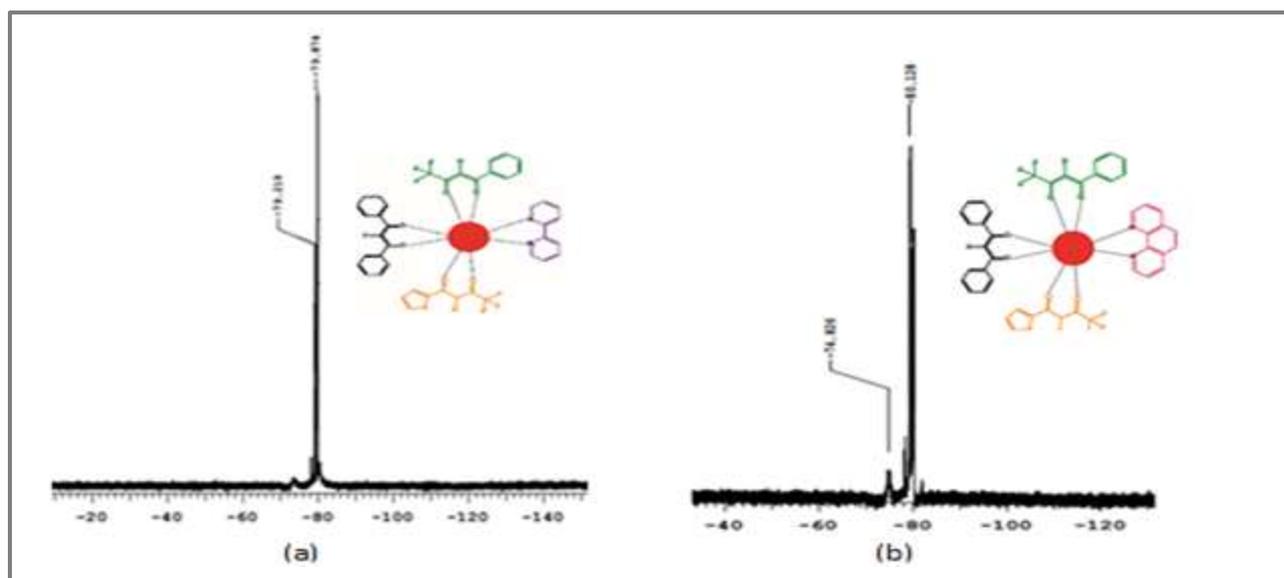


^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.62 (s, CH), 7.62-6.03 (m, Ar).

Figura 17: Espectro de RMN de ^1H do complexo [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(BIPY)].

3.4.3- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{19}F :

Na Figura 18 é possível observar os espectros de RMN de ^{19}F para os complexos [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(BIPY)] e [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(FEN)].



RMN de ^{19}F : (a) δ -79.22 e -79.88 ppm; (b) δ -79.26 e -80.11 ppm.

Figura 18: Espectro de RMN de ^{19}F para os complexos (a) [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(BIPY)] (b) [Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(FEN)].

3.4.4-Espectrometria de massa MALDI-TOF

Abaixo, a Tabela 10 mostra os resultados de MALDI-TOF. Os dados mostram que os números estão dentro da faixa aceitável de pureza, o que implica dizer que se referem aos compostos alvos.

Tabela 10: Dados experimentais das massas encontrados no MALDI-TOF.

Complexo intermediário	$[\text{M}+\text{H}]^+$ (m/z)
[Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(BIPY)]	968.84
(EuC ₄₃ H ₂₉ O ₆ N ₂ SF ₆)	(967.72)
[Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(FEN)]	992.76
(EuC ₄₅ H ₂₉ O ₆ N ₂ SF ₆)	(991.74)

Nesta etapa final do trabalho decidimos explorar um novo tipo de complexo de európio: os tetrakis do tipo $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_4]^- \text{K}^+$. O objetivo principal deste estudo é preparar líquidos iônicos inéditos, obtidos a partir destes complexos tetrakis por troca do cátion K^+ , por cátions orgânicos. Uma vez obtidos estes novos L.I., pretendemos estudar suas propriedades fotofísicas e aplicá-los na elaboração de novos materiais.

Como já descrito no capítulo 1, líquidos iônicos (LI) são geralmente definidos como a classe de sais orgânicos com um ponto de fusão inferior a 100°C , os quais apresentam inúmeras aplicações em diferentes áreas da Química. Em especial, podemos citar os líquidos iônicos (LI) luminescentes que, por sua vez, são úteis em materiais avançados para aplicações específicas na área de ciência dos materiais, como em nanomateriais, materiais magnéticos e dissolução de biomateriais.⁹

Na preparação de novos líquidos iônicos (LI) do tipo $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_4]^- \text{X}^+$ utilizamos como X^+ os contra-íons BMImCl (Cloreto de 1-(2metil-butil)-3metilimidazolio) ou $[\text{P}_{6,6,6,14}]^+$ (tetraalquilfosfônio) representados na Figura 19.

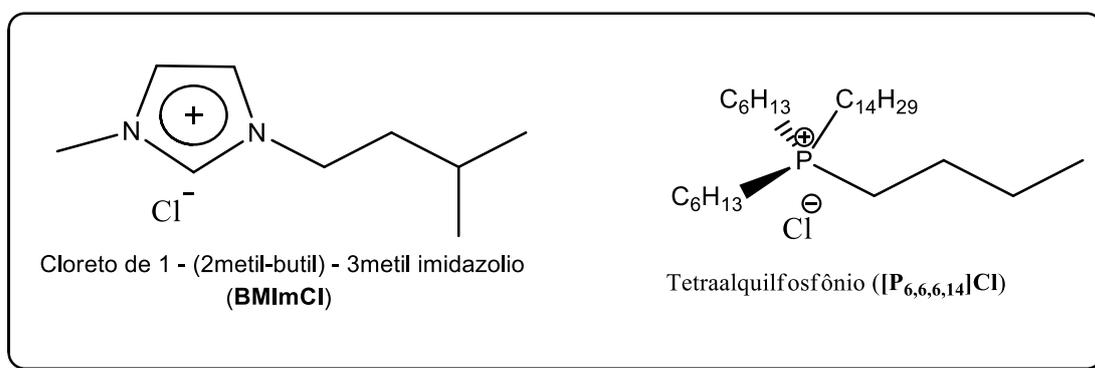


Figura 19: Estruturas químicas dos contra-íon o BMImCl e o $[\text{P}_{6,6,6,14}]^+$.

Iniciamos a primeira etapa sintetizando o complexo de európio (III) tetrakis simétrico. Esta etapa inicia-se com a adição de quatro equivalentes da β -dicetona, previamente desprotonada com o KOH, ao sal $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dando origem ao complexo $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_4]^- \text{K}^+$. Após o isolamento e purificação deste complexo, passamos para a segunda etapa onde ocorre a troca do íon K^+ pelo contra íon BMImCl e o $[\text{P}_{6,6,6,14}]^+$, para obtermos os líquidos iônicos de interesse. Na Figura 20, é possível observar o esquema de síntese para estes compostos.

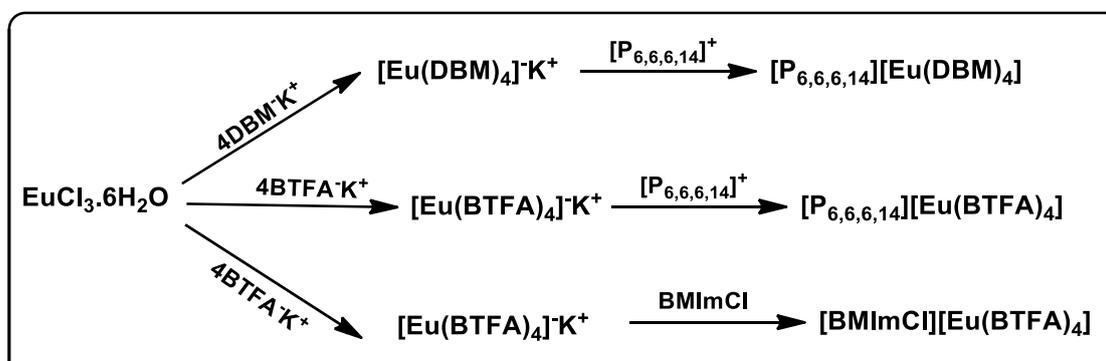


Figura 20: Esquema das etapas para síntese de líquidos iônicos (LI) com complexo tetrakis simétricos de európio (III) com ligantes β -dicetonatos, com β -Dic. = (BTFA ou DBM) e X = BMIm ou $[P_{6,6,6,14}]^+$.

Para o L.I. $[BMIm][Eu(BTFA)_4]$, obtivemos um rendimento global de reação de 93%. O mesmo apresentou o ponto de fusão no intervalo de $(58-67^\circ C)$.

4.2- Caracterização Estrutural

4.2.1- Propriedades Fotofísicas

Como esperado, os líquidos iônicos obtidos são luminescentes, como é possível observar na Figura 21.



Figura 21: Imagem dos Líquidos iônicos sintetizados.

4.2.2- Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho:

Nós observamos que, em geral, todos os valores dos sinais nos espectros de infravermelho, em anexo, correspondem aos estiramentos de grupos presentes nos ligantes (C=O, C=N), os quais são afetados pela formação do complexo. Analisando o espectro de infravermelho do L.I. $[BMIm][Eu(BTFA)_4]$, é possível identificar a presença de alguns grupos importantes. Por exemplo, os sinais associados ao estiramento C=O na região entre 1582 cm^{-1} e 1689 cm^{-1} . Podemos ressaltar que os estiramentos C=O dos ligantes β -dicetonatos apresentam dois sinais: um

correspondente ao modo vibracional simétrico e o outro correspondente ao modo vibracional assimétrico.

Nós também observamos sinais correspondentes ao grupo $-CF_3$ dos ligantes β -dicetonatos, os quais apareceram nas regiões entre 1114 cm^{-1} - 1324 cm^{-1} . Analisando os sinais do contraíon [BMIm], nós podemos encontrar sinais entre 1558 cm^{-1} - 1614 cm^{-1} associados aos estiramentos $C=N$.

4.2.3-Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de 1H :

Os espectros nos mostram que os sinais dos núcleos dos hidrogênios presentes nas estruturas dos ligantes coordenados com o európio, tanto na formação do complexo tetrakis quanto na do LI, se mostraram deslocados e alargados em relação aos espectros dos ligantes livres. A Figura 22 mostra os espectros do L.I. [BMIm][Eu(BTFA)₄].

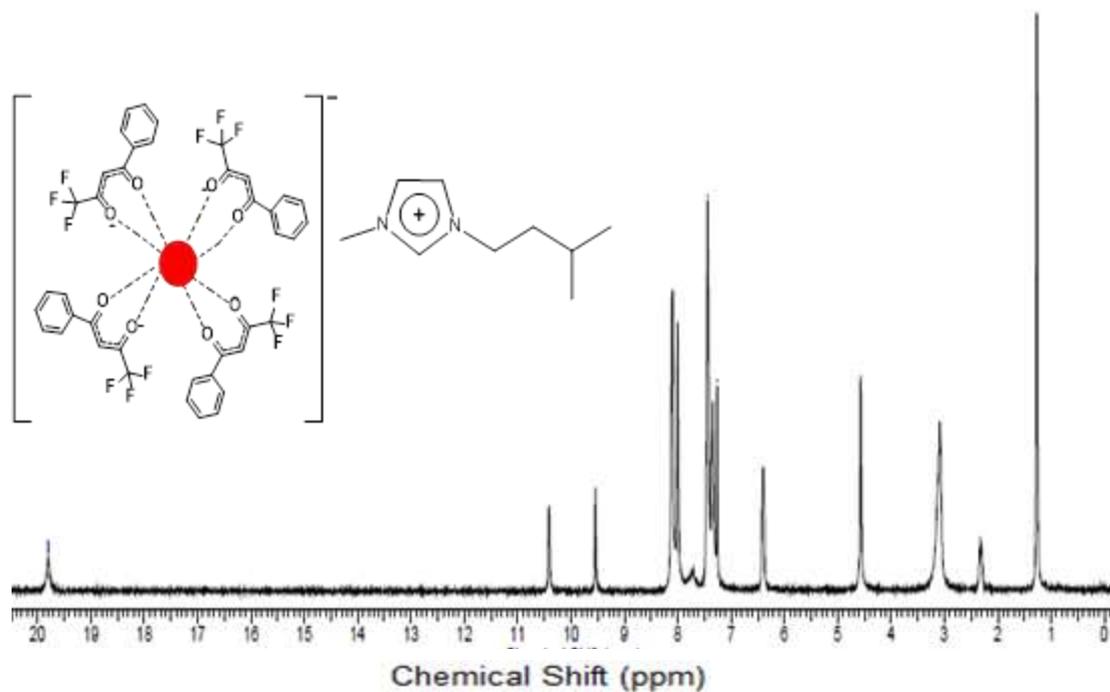


Figura 22: Espectros de RMN 1H do líquido iônico [BMIm][Eu(BTFA)₄].

RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$): δ 1.25(d,6H), δ 2.36(m,1H), δ 4.78(s,3H), δ 7.36-10.48 (m, Ar.), 19.79 (s, CH).

Analisando a Figura 22, o espectro do L.I., é possível observar que houve a complexação, pois é possível observar os sinais de deslocamentos químicos, tanto do contraíon, quanto do complexo tetrakis.

4.2.4-Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{19}F :

A tabela 11 apresenta os valores dos deslocamentos químicos do núcleo de flúor para os complexos Tetrakis e L.I. de európio (III) sintetizados.

Tabela 11: Valores, em média, do deslocamento químico do núcleo de flúor ($\delta^{19}\text{F}$) nos espectros de RMN de ^{19}F . Para os complexos e L.I. sintetizados.

Complexos	$\delta^{19}\text{F}$ (ppm)
$[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]\text{K}^+$	-66.76
$[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$	-77.58

Os valores dos deslocamentos químicos dos pré-ligantes BTFA é δ -75,8 ppm. Após a formação dos complexos e L.I.'s, em média, os valores dos deslocamentos do núcleo de flúor ficaram entre δ -66.76 ppm e δ -77.58 ppm. Observamos que em todos os casos os núcleos de flúor são pouco afetados. Possivelmente, esse fato se deve à distância que este núcleo está do metal.

4.3.5- Análise elementar

Abaixo, a Tabela 12 mostra os resultados das análises elementares, realizadas para os complexos tetrakis e L.I.'s sintetizados. Os dados mostram que os números 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.

Líquido Iônico	Massa (g/mol)	% C _T	% C _O	% H _T	% H _O
$[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ $\text{EuC}_{49}\text{H}_{45}\text{F}_{12}\text{O}_8\text{N}_2$	1205,29	50,53	49,76	3,37	3,36

Procedimentos Experimentais

5.1 – Reagentes e solventes utilizados

Os reagentes e solventes utilizados nas sínteses dos complexos e nas caracterizações são apresentados, a seguir (Tabela 13):

Tabela 13: 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., ≥98.0%
1,3-Difenil-1,3-proanediona (DBM)	Aldrich
2-Tenoiltrifluoracetona (TTA)	Aldrich
Óxido de trifenilfosfina (TPPO)	Aldrich
1,10-Fenantrolina (FEN)	Panreac, P.A
2,2-Bipiridina (BIPI)	Aldrich, p.a., ≥99.0%
Etanol absoluto	J.T.Baker
Hidróxido de potássio	-----
Hexano	-----
Acetona	Aldrich

5.2 Procedimentos experimentais.

A seguir apresentaremos os procedimentos experimentais realizados nesta dissertação.

5.2.1 Procedimentos experimentais dos complexos apresentados no Capítulo 2.

Procedimento geral da síntese complexo $La(\beta\text{-dic})_3(H_2O)_2$

Em um balão de duas bocas adicionou-se 1 mmol do sal complexo $La(NO_3)_3(H_2O)_6$ e 50 ml de etanol. Deixou-se a solução sob agitação constante. Em um béquer, adicionou-se 3mmol de uma das três β -dicetonas em 50ml de etanol, sob agitação constante e em seguida adicionou-se 3mmol de hidróxido de potássio já dissolvido previamente em etanol. Deixou-se sob agitação constante por 30min. Após este tempo adicionou-se gota a gota esta solução na solução etanólica do sal do complexo. Após 60 minutos, um precipitado de KCl é formado e filtrado. Ajustou-se o pH da solução resultante para aproximadamente 6,5, gotejando uma solução de KOH. Após 24h sob refluxo e agitação, deixou-se o solvente evaporar à temperatura ambiente.

O sólido formado foi lavado várias vezes com água destilada e depois foi recristalizado com uma solução de hexano/acetona (10:1).

Procedimento geral da síntese complexo $La(\beta\text{-dic})_3L$ via rota usual (RU)

Em um balão de fundo redondo de 100 mL, adicionou-se 0,2 mmol do complexo $Ln(\beta\text{-dic})_3(H_2O)_2$ que foi dissolvido em 20 mL de etanol sob agitação. Pesaram-se 1 equivalente (0,2 mmol) do ligante, L, dissolvido em 30 mL de etanol. Em seguida adicionou-se lentamente, gota a gota com uma pipeta de Pasteur, a solução do ligante L à solução inicial de $Ln(\beta\text{-dic})_3(H_2O)_2$, sob agitação constante. Deixou-se então a solução final sob refluxo e agitação durante 24 horas. Após 24h sob refluxo e agitação, deixou-se o solvente evaporar até atingir a temperatura ambiente. O sólido formado foi lavado várias vezes com hexano a quente e depois foi recristalizado com uma solução de hexano/acetona (10:1).

Procedimento geral da síntese do complexo $La(TPPO)_4(NO_3)_3(H_2O)_3$ (Precursor da rota R e R2)

Em um balão de fundo redondo, adicionou-se 1 mmol do sal complexo $La(NO_3)_3(H_2O)_6$ que foi previamente dissolvido em 20 mL de etanol sob agitação. Pesou-se quatro equivalentes (4 mmol) do TPPO, dissolvidos em 30 mL de etanol, num béquer de 100 mL, sob agitação constante. Em seguida adicionou-se lentamente, gota a gota com uma pipeta de Pasteur, a solução do TPPO à solução inicial de $La(NO_3)_3(H_2O)_6$, sob agitação constante. Deixou-se então a solução final sob agitação e refluxo durante 24 horas. Após este tempo, evaporou-se o solvente à temperatura ambiente até a obtenção de um sólido de cor branca ou amarelo acaramelado. Em seguida, purificou-se o sólido lavando-o com 10 mL de hexano à quente, por várias vezes. O sólido foi recristalizado em etanol/acetona (10:1).

Procedimento geral da síntese do complexo $La(TPPO)_2L(NO_3)_3(H_2O)_3$, rota R1 (Etapa 2)

Em um balão de fundo redondo de 100 mL, dissolveu-se 0,5 mmol do complexo $La(TPPO)_4(NO_3)_3(H_2O)_3$ em 20 mL de etanol sob agitação constante. Ao mesmo tempo, preparou-se um equivalente (0,5 mmol) do ligante L (BIPY ou PHEN), previamente dissolvido em etanol. Em seguida, adicionou-se lentamente, gota a gota

com uma pipeta de Pasteur, a solução do ligante L, à solução inicial de $\text{La}(\text{TPPO})_4(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$, sob agitação constante. Deixou-se então a solução final sob agitação e refluxo durante 24 horas. Ao final deste tempo, evaporou-se o solvente à temperatura ambiente até a obtenção de um sólido de cor levemente rosa. Em seguida, purificou-se o sólido lavando-o com 10 mL de hexano a quente, por várias vezes. O sólido foi recristalizado em etanol/acetona (10:1).

Procedimento geral da síntese complexo $\text{La}(\beta\text{-dic})_3\text{L}$ via rota R1 (Etapa 3)

Em um balão de fundo redondo de 100 mL, dissolveu-se 0,2 mmol do complexo $\text{La}(\text{TPPO})_2\text{L}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ em 20 mL de etanol sob agitação constante. Ao mesmo tempo, em um béquer adicionou-se 3mmol de uma das três β -dicetonas e 50ml de etanol. Sob agitação constante, adicionou-se 3mmol de hidróxido de potássio (KOH) já dissolvido previamente em etanol. Deixou-se sob agitação constante por 30min. Após este tempo, adicionou-se esta solução à solução etanólica do complexo $\text{La}(\text{TPPO})_2\text{L}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$. Mediu-se o pH da solução e, caso necessário, ajustou-se o pH para permanecer entre 6,0~6,5 com adições de pequenas quantidades de hidróxido de potássio dissolvidas em etanol, durante aproximadamente 30 minutos. Deixou-se então a solução final ainda sob refluxo e agitação durante 24 horas. Após este tempo, transferiu-se para um béquer e deixou-se evaporar lentamente o solvente à temperatura ambiente. O sólido formado foi lavado várias vezes com hexano a quente e depois foi recristalizado em uma solução de hexano/acetona (10:1).

Procedimento geral da síntese do complexo $\text{La}(\beta\text{-dic.})_3(\text{TPPO})_2$, rota R2 (Etapa 2)

Em um balão de fundo redondo, dissolveu-se 0,5 mmol do complexo $\text{La}(\text{TPPO})_4(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ em 20 mL de etanol sob agitação constante. Ao mesmo tempo, prepararam-se três equivalentes (1,5 mmol) de uma das β -dicetonas e 50 ml de etanol. Sob agitação constante, adicionou-se 1,5mmol de hidróxido de potássio (KOH) já dissolvido previamente em etanol. Deixou-se sob agitação constante por 30min. Após este tempo, adicionou-se gota a gota esta solução à solução etanólica do complexo $\text{La}(\text{TPPO})_4(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$. Mediu-se o pH da solução e, caso necessário, ajustou-se o pH para permanecer entre 6,0~6,5, com adições de pequenas quantidades de hidróxido de potássio dissolvidos em etanol, durante 30 minutos. Deixou-se então a solução final sob refluxo e agitação durante 24 horas. Após este tempo, deixou-se o solvente evaporar

lentamente até a secura à temperatura ambiente. O sólido formado foi lavado várias vezes com hexano a quente e água, quando então foi recristalizado com uma solução de hexano/acetona (10:1).

Procedimento geral da síntese complexo $La(\beta\text{-dic})_3L$ via rota R2 (Etapa 3)

Em um balão de fundo redondo de 100 mL, dissolveu-se 0,2 mmol do complexo $La(\beta\text{-dic.})_3(\text{TPPO})_2$ em 20 mL de etanol sob agitação constante. Ao mesmo tempo, em um béquer, dissolveu-se 0,2mmol do ligante L em 50ml de etanol. Em seguida, adicionou-se esta solução gota a gota na solução etanólica do complexo $La(\beta\text{-dic.})_3(\text{TPPO})_2$. Deixou-se então a solução final sob refluxo e agitação durante 24 horas. Após este tempo reacional, deixou-se o solvente evaporar à temperatura ambiente. O sólido formado foi lavado várias vezes com hexano quente e depois foi recristalizado com uma solução de hexano/acetona (10:1).

Procedimento geral da síntese complexo $[La(\text{NO}_3)_3L.3\text{H}_2\text{O}]$ via rota R3 (Etapa 1)

Em um balão de fundo redondo, adicionou-se 1 mmol do sal complexo $La(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6$ que foi previamente dissolvido em 30 mL de etanol sob agitação. Pesou-se um equivalente (1 mmol) de L (L=FEN ou BIPI), dissolvido em 20 mL de etanol, num béquer, sob agitação constante. Em seguida, adicionou-se lentamente, gota a gota com uma pipeta de Pasteur, a solução de L à solução inicial de $La(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6$, sob agitação constante. Deixou-se então a solução final sob agitação e refluxo durante 24 horas. Passados o tempo de refluxo, evaporou-se o solvente à temperatura ambiente até a obtenção de um sólido de cor rosa. Em seguida, purificou-se o sólido lavando-o com 10 mL de hexano a quente, por várias vezes. O sólido foi recristalizado em etanol/acetona (10:1).

Procedimento geral da síntese do complexo $La(\beta\text{-dic.})_3L$, rota R3 (Etapa 2)

Em um balão de fundo redondo, dissolveu-se 0,2 mmol do complexo $[La(\text{NO}_3)_3L.3\text{H}_2\text{O}]$ em 30 mL de etanol sob agitação constante. Ao mesmo tempo, prepararam-se três equivalentes (0,6 mmol) de uma das β -dicetonas em 50 ml de etanol, etanol, sob agitação constante. Adicionou-se 1,5mmol de hidróxido de potássio (KOH) já dissolvido previamente em etanol. Deixou-se sob agitação constante por 30min. Após

este tempo, adicionou-se gota a gota esta solução na solução etanólica do complexo $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$. Mediu-se o pH da solução e, quando necessário, ajustou-se o pH para que ficasse entre 6,0~6,5, com adições de pequenas quantidades de hidróxido de potássio dissolvidos em etanol, após 30 minutos. Deixou-se então a solução final sob refluxo e agitação durante 24 horas. Após 24h sob-refluxo e agitação, deixou-se o solvente evaporar a temperatura ambiente. O sólido formado foi lavado várias vezes com hexano a quente e água. Em seguida, foi recristalizado em uma solução de hexano/acetona (10:1).

5.2.2 Procedimentos experimentais dos complexos apresentados no capítulo 3.

Procedimento geral da síntese complexo $\text{La}(\beta, \beta', \beta'')\text{L}$ via síntese One Pot.

Em um balão de 100 mL de duas bocas, contendo $[\text{EuCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ (0,4mmol) e 30mL de etanol, foi adicionado (1,2mmol) de TPPO dissolvido em 20mL de etanol lentamente à reação. A mistura reagente foi deixada sob refluxo e agitação constante por 12h. Depois de 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. Após este tempo, adicionou-se o BTFAK (0,2mmol, 0,0412g) a esta mistura deixando-se sob refluxo e agitação por mais 12h. Finalmente, adicionou-se o TTAK (0,2mmol, 0,0412g) à mistura final, sob refluxo e agitação por mais 24h. Ao final da reação, o solvente foi evaporado lentamente durante alguns dias. O sólido formado foi lavado várias vezes com água e hexano quente. Os cristais formados apresentaram uma coloração amarelo-alaranjado.

5.2.3 Procedimentos experimentais dos complexos apresentados no capítulo 4.

Procedimento geral para preparação dos complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_4]^- \text{K}^+$

Em um béquer (25 mL), dissolveu-se em 10 mL de etanol (2 mmol) de KOH e em outro béquer fez-se o mesmo com (2 mmol) de β -dicetona (TTA ou BTFA).

Adicionou-se então o KOH, gota a gota para o béquer com a β -dicetona, sob agitação constante e deixou-se reagir por 30 minutos. Em seguida, num balão de fundo redondo (50 mL), contendo $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmol), 20 mL de etanol foram adicionados gota a gota. Logo após, a β -dicetona desprotonada com KOH foi adicionada lentamente à reação. A mistura foi deixada à temperatura ambiente com balão devidamente tampado e agitação constante por 4h. Após esse tempo, o solvente foi deixado evaporar lentamente durante alguns dias e um sólido foi formado. Os cristais foram lavados com água fria e recristalizados com o mesmo solvente.

Procedimento geral para preparação do Líquido iônico [X][Eu(β -dicetonato)₄]

Em um béquer (25 mL), dissolveu-se em 10 mL de etanol (0,2 mmol) de X. Em seguida, num balão de fundo redondo (50 mL), contendo $[\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_4]\text{K}^+$ (0,2 mmol), 20 mL de etanol foram adicionados gota a gota e, logo após, o contraíon X foi adicionado lentamente à reação. A mistura foi deixada à temperatura ambiente com balão devidamente tampado sob agitação constante por 4h. Após esse tempo, o solvente foi deixado evaporar lentamente durante alguns dias e um sólido foi formado.

5.3 Equipamentos e Métodos

Os complexos sintetizados foram caracterizados pelas seguintes técnicas:

Análise elementar

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

Espectrometria de massa MALDI-TOF

Obtivemos os espectros de MALDI-TOF, via um espectrômetro Autoflex 3 Smart 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.

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} , espectroscopia no ultravioleta e visível, UV-Vis. Obtivemos os espectros de UV-Vis. em solução de clorofórmio via um espectrofotômetro FEMTO 800 XI.

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

de ressonância magnética nuclear (RMN) Varian Unity Plus 400 MHz. Realizamos todos os experimentos a partir de soluções dos complexos em CDCl_3 à temperatura ambiente.

Medidas das propriedades fotofísicas

Obtivemos os espectros das propriedades fotofísicas dos complexos em solução de clorofórmio 1×10^{-4} 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. A partir do valor máximo obtido no espectro de excitação, fazemos o espectro de emissão.

Conclusões e Perspectivas

6.1 Conclusões

Com o objetivo inicial de diminuirmos as dificuldades encontradas para sintetizar complexos ternários com ligantes iônicos β -dicetonatos e não iônicos nitrogenados bidentados(L) do tipo $\text{La}(\beta\text{-dic.})_3\text{L}$, propusemos três novas rotas de síntese que denominamos rota R1, rota R2 e rota R3 que foram comparadas com a rota usual RU, já descrita na literatura. Dentre as metodologias de síntese desenvolvidas, a rota R3 foi a que apresentou os melhores resultados, quando o ligante não iônico bidentado é adicionado logo na primeira etapa, diferentemente da rota R1 e rota R2. Foram sintetizados um total de 34 complexos para obtenção dos complexos alvos $[\text{La}(\text{DBM})_3\text{FEN}]$, $[\text{La}(\text{TTA})_3\text{FEN}]$, $[\text{La}(\text{BTFA})_3\text{FEN}]$, $[\text{La}(\text{DBM})_3\text{BIPI}]$, $[\text{La}(\text{TTA})_3\text{BIPI}]$ e $[\text{La}(\text{BTFA})_3\text{BIPI}]$.

Todas as caracterizações desses complexos foram realizadas por infravermelho, RMN de ^1H , ^{19}F e ^{31}P , análise elementar e MALDI-TOF que se encontram apresentadas no corpo do texto do trabalho bem como no apêndice. Foi possível através das análises de todos estes dados determinar que as estruturas dos complexos foram de fato as esperadas, por todas as rotas de síntese estudadas.

Através da comparação dos rendimentos globais e tempos de obtenção total dos complexos finais, foi possível determinar que a rota proposta (R3) apresentou as seguintes faixas de rendimentos globais para a obtenção dos complexos finais (66-82%) e uma faixa de dias de (6-7) para obtenção dos mesmos. O melhor resultado foi para o complexo $[\text{La}(\text{DBM})_3\text{BIPI}]$ de 82% . Por outro lado, a síntese, pela via rota usual, levou a um rendimento na faixa de 40% a 71% e um tempo total para obtenção de 19 a 35 dias, indicando que a rota R3 é a melhor opção síntese para complexos do tipo $\text{La}(\beta\text{-dic.})_3\text{L}$. Quanto às rotas R1 e R2, estas apresentaram rendimentos e tempos razoáveis, para obtenção dos complexos finais.

Conhecendo a importância do conceito da assimetria no aumento da luminescência dos complexos ternários de európio, torna-se ainda mais relevante a busca de uma síntese mais eficiente para complexos desta classe. Foram sintetizados no nosso laboratório complexos totalmente assimétricos dos tipos $[\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')\text{L}_2\text{L}']$ e $[\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')\text{L}]$ pela metodologia denominada *One Pot*. Esta rota sintética é mais simples porque proporcionou uma maior eficiência, menor tempo de reação, melhores rendimentos globais e reduziu a quantidade dos reagentes de partida.

A partir dos complexos totalmente mistos sintetizados, foi realizado um estudo das propriedades fotofísicas destes complexos, com base no trabalho do nosso grupo publicado anteriormente, onde é mostrado que é possível obter uma luminescência muito maior dos complexos de európio aumentando a diversidade dos ligantes não iônicos ao redor do íon európio trivalente. Comprovamos em um trabalho posterior que será publicado, que o aumento da luminescência é também obtido para complexos de európio com ligantes iônicos mistos. Desta forma foi possível realizar um estudo comparativo entre complexos do tipo $[\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')(L')_2]$ e $[\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')L]$, onde $L' = \text{TPPO}$ e $L = 1,10\text{-fenantrolina}$ ou $2,2\text{-bipiridina}$, quando observamos que substituindo os ligantes duplos 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. Com isso as eficiências quânticas dos complexos de BIPI e FEN, 47% e 56%, respectivamente, terminaram por ser maiores que a eficiência quântica do complexo com TPPO duplo de 45%. Consequentemente, o aumento da rigidez nos ligantes não iônicos causou um aumento na eficiência quântica dos complexos.

A partir dos estudos destes complexos, foi possível ordenar qualitativamente o efeito dos ligantes não-iônicos com respeito à rigidez do complexo como um todo, o que resolvemos chamar de efeito enrijecedor dos ligantes, definido em termos de A_{nrad} , a partir do ligante mais enrijecedor para o menos enrijecedor: PHEN > BIPY > TPPO. Este efeito é confirmado teoricamente através das frequências vibracionais mais baixas calculadas pelo Sparkle/RM1 para estes três complexos com ligantes iônicos mistos: 2.48 cm^{-1} para TPPO₂; 4.28 cm^{-1} para BIPI; e 4.48 cm^{-1} para FEN.

Até o momento, nosso trabalho focou no desenvolvimento de rotas de sínteses mais eficientes de complexos ternários de lantânio e estudos fotofísicos de complexos também ternários de európio totalmente mistos. Para finalizar este trabalho, resolvemos abordar um outro tipo de complexo: os tetrakis de Eu^{3+} do tipo $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_4]\text{K}^+$, buscando, a partir destes, a preparação de novos líquidos iônicos. A formação do L.I. se deu pela troca do cátion K^+ pelo contraíon $[\text{BMIm}]^+$ e o $[\text{P}_{6,6,6,14}]^+$. Os líquidos iônicos obtidos são luminescentes e, como esperado, possuem ponto de fusão abaixo de 100°C , como por exemplo, o L.I. $[\text{BMIm}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ que apresentou o ponto de fusão no intervalo de $(58\text{-}67^\circ\text{C})$. É importante ressaltar que esta parte do trabalho ainda está no começo.

6.2 Perspectivas

Em função dos resultados obtidos, vislumbramos as seguintes linhas de pesquisa que naturalmente se apresentam.

Repetição da rota R3 para complexos ternários com o íon metálico európio, inclusive na preparação de complexos de európio totalmente misto.

Aperfeiçoamento da síntese via *One Pot* de complexos de európio com ligantes iônicos mistos e não iônicos bidentados. Paralelamente, sintetizar estes complexos etapa por etapa, para entender os mecanismos envolvidos até a obtenção dos complexos finais.

Pretendemos sintetizar novos L.I. a partir de complexos tetrakis totalmente mistos do tipo $[\text{Eu}(\beta)(\beta')(\beta'')(\beta''')]^- \text{K}^+$. Realizar as medidas fotofísicas de todos os líquidos iônicos sintetizados.

Até o momento, temos como última perspectiva a otimização da síntese do L.I. utilizando o reator de micro-ondas do nosso laboratório, recentemente instalado.

Referências Bibliográficas

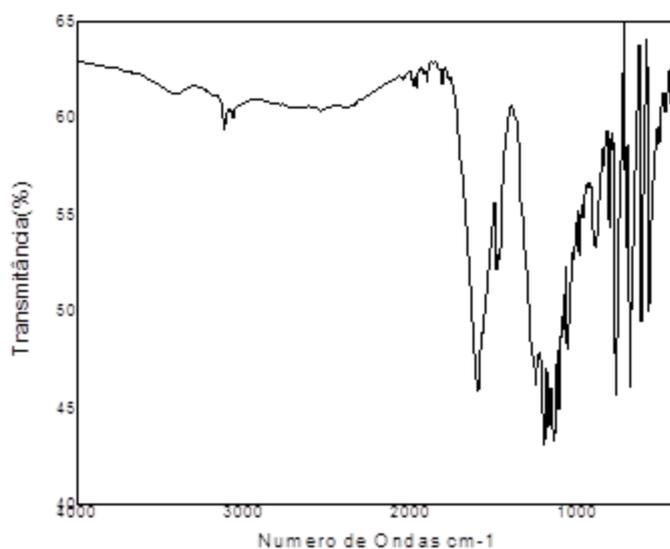
- (1) Mirzaei, M. A computational NMR study of boron phosphide nanotubes. *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.* **2010**, *65* (10), 844–848.
- (2) Of, P.; Productivity, C.; Area, C.; On, B.; Lattes, T. H. E.; The, P.; Platform, L.; Nacional, C.; Cient, D. Assuntos Gerais. **2014**, *37* (2), 377–383.
- (3) Hagan, A. K.; Zuchner, T. Lanthanide-based time-resolved luminescence immunoassays. *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *400* (9), 2847–2864.
- (4) Galperin, M. Y.; Cochrane, G. R. Nucleic acids research annual database issue and the NAR online molecular biology database collection in 2009. *Nucleic Acids Research.* 2009.
- (5) Chirila, T. V.; Constable, I. J.; van Saarloos, P. P.; Barrett, G. D. Laser-induced damage to transparent polymers: chemical effect of short-pulsed (Q-switched) Nd:YAG laser radiation on ophthalmic acrylic biomaterials. *Biomaterials* **1990**, *11* (5), 305–312.
- (6) Stavila, V.; Talin, A. A.; Allendorf, M. D. MOF-based electronic and opto-electronic devices. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (16), 5994–6010.
- (7) Mondragón, M.; Trujillo, G.; Moggio, I.; Arias, E. Luminescent polylactic acid and polysulfone electrospun fibers containing europium (III) complexes. **2016**, *80*, 126–133.
- (8) de Sá, G. F.; Malta, O. L.; de Mello Donegá, C.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; da Silva Jr, E. F. *Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes*; 2000; Vol. 196:
- (9) Malta, O. L.; Brito, H. F.; Menezes, J. F. S.; Silva, F. R. G. E.; Alves, S.; Farias, F. S.; de Andrade, a. V. M. 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. *J. Lumin.* **1997**, *75* (3), 255–268.
- (10) Li, H.; Yang, T.; Ding, L.; Wang, W. Synthesis, characterization, fluorescence and DNA-binding studies of europium(III) pirates complexes with amide-based 2,3-dihydroxynaphthalene derivatives. *J. Rare Earths* **2012**, *30* (4), 297–303.
- (11) Lima, N. B. D.; Silva, A. I. S.; Gerson, P. C.; Gon??alves, S. M. C.; Simas, A. M. Faster synthesis of beta-diketonate ternary europium complexes: Elapsed times & reaction yields. *PLoS One* **2015**, *10* (12), 1–14.
- (12) Liu, L.; Zhang, W.; Li, X.; Wu, X. F.; Yang, C.; Liu, Y. D.; He, L.; Lu, Y. L.; Xu, R. W.; Zhang, X. J.; et al. Preparation and luminescence properties of Sm(TTA)₃phen/NBR composites. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67* (10), 2199–2207.
- (13) Zhang, R.-J.; Liu, H.-G.; Yang, K.-Z.; Si, Z.-K.; Zhu, G.-Y.; Zhang, H.-W. Fabrication and fluorescence characterization of the LB films of luminous rare earth complexes Eu(TTA)₃Phen and Sm(TTA)₃Phen. *Thin Solid Films* **1997**, *295* (1-2), 228–233.
- (14) Zhao, S.; Zhang, L.; Li, W.; Li, L. Preparation and Fluorescent Property of Eu(TTA)₃Phen Incorporated in Polycarbonate Resin. *Polym. J.* **2006**, *38* (6), 523–526.
- (15) Teixeira, K. de C. Estudo de complexos beta-dicetonatos de Túlio e Európio para aplicações em OLEDs. **2014**, 207.

- (16) Yu, J.; Deng, R.; Sun, L.; Li, Z.; Zhang, H. Photophysical properties of a series of high luminescent europium complexes with fluorinated ligands. *J. Lumín.* **2011**, *131* (2), 328–335.
- (17) Shahi, P. K.; Singh, A. K.; Rai, S. B.; Ullrich, B. Lanthanide complexes for temperature sensing, UV light detection, and laser applications. *Sensors Actuators A Phys.* **2015**, *222* (February), 255–261.
- (18) Shao, G.; Li, Y.; Feng, K.; Gan, F.; Gong, M. Diphenylethyne based β -diketonate europium(III) complexes as red phosphors applied in LED. *Sensors Actuators, B Chem.* **2012**, *173*, 692–697.
- (19) Teotonio, E. E. S.; Silva, F. a.; Pereira, D. K. S.; Santo, L. M.; Brito, H. F.; Faustino, W. M.; Felinto, M. C. F. C.; Santos, R. H.; Moreno-Fuquen, R.; Kennedy, A. R.; et al. Luminescence enhancement of the Tb(III) ion with the thenoyltrifluoroacetate ligand acting as an efficient sensitizer. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13* (12), 1391–1395.
- (20) Malta, O. L. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. *J. Non. Cryst. Solids* **2008**, *354* (42-44), 4770–4776.
- (21) Laporte, O.; Meggers, W. . SOME RULES OF SPECTRAL STRUCTURE. *J. Opt. Soc. Am.* **1925**, *11*, 59.
- (22) Tambornino, F.; Bielec, P.; Hoch, C. Redetermination of $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2014**, *70* (6), i27–i27.
- (23) Pereira, C. C. L.; Dias, S.; Coutinho, I.; Leal, J. P.; Branco, L. C.; Laia, C. A. T. Europium(III) Tetrakis(β -diketonate) Complex as an Ionic Liquid: A Calorimetric and Spectroscopic Study. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (7), 3755–3764.
- (24) Coutinho, I.; Leal, J. P. Europium(III) Tetrakis(β -diketonate) Complex as an Ionic Liquid: A Calorimetric and Spectroscopic Study. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (Iii), 3755–3764.
- (25) Branco, L. C. Líquidos Iónicos : Aplicações E Perspectivas Futuras. 5.
- (26) Lima, N. B. D.; Gonçalves, S. M. C.; Júnior, S. a; Simas, A. M. A comprehensive strategy to boost the quantum yield of luminescence of europium complexes. *Sci. Rep.* **2013**, *3* (Iii), 2395.

Apêndice

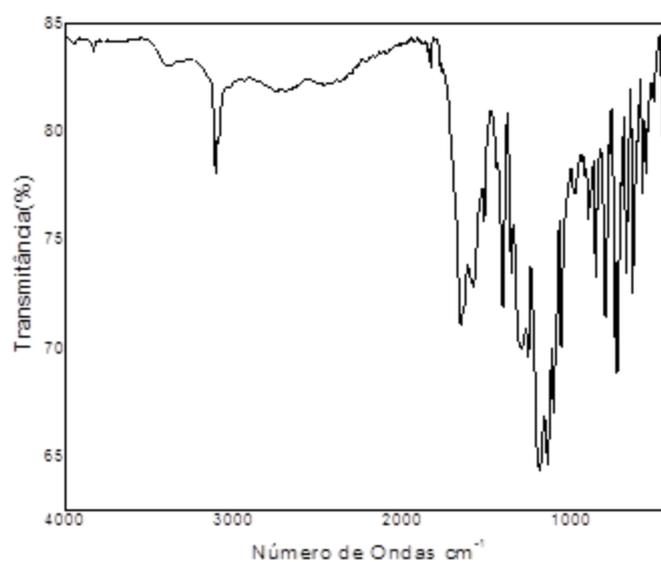
Espectro de infravermelho

As figuras 23-60 mostram os espectros de infravermelho dos pré-ligantes e dos complexos sintetizados descritos no capítulo 2.



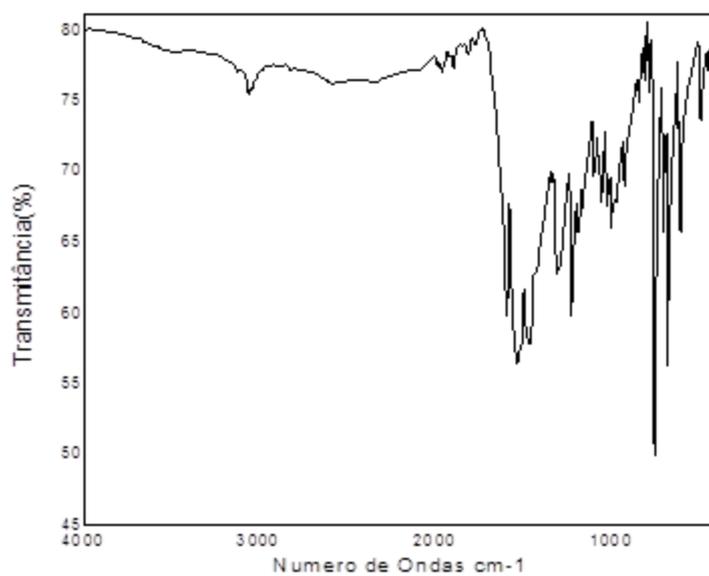
BTFAH (KBr): ν =C-H 3107 cm^{-1} –3087 cm^{-1} , ν C=O 1675 cm^{-1} .

Figura 23: Espectro de infravermelho do pré-ligante BTFAH.



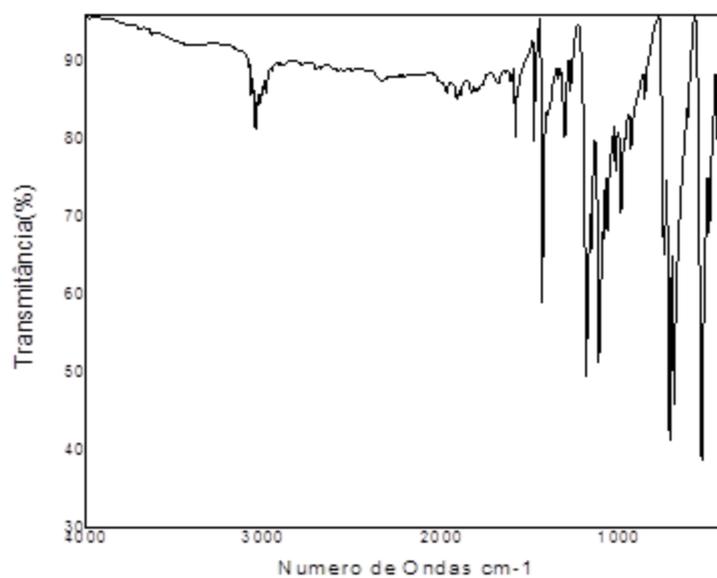
TTAH (KBr): ν =C-H 3107 cm^{-1} –3087 cm^{-1} , ν C=O 1655 cm^{-1} .

Figura 24: Espectro de infravermelho do pré-ligante TTAH.



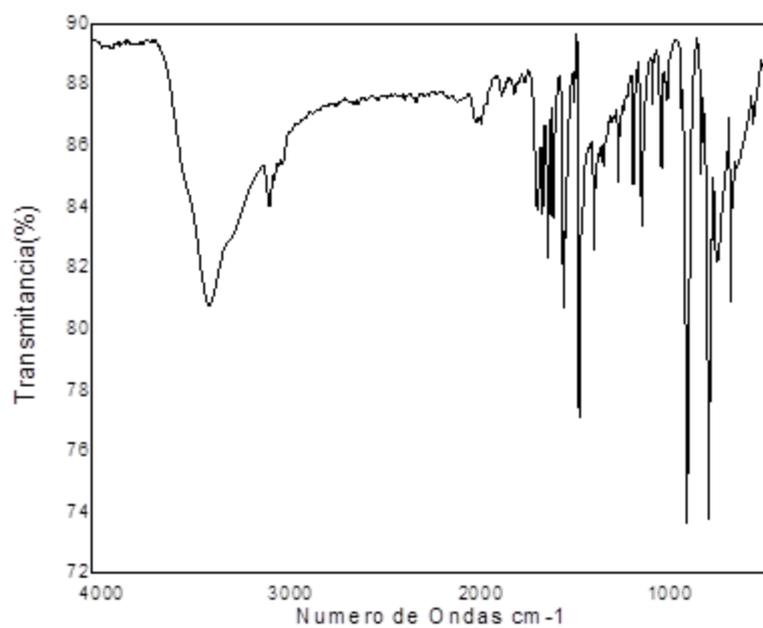
DBMH (KBr): $\nu\text{C-H}$ 3060 cm^{-1} – 3038 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1599 cm^{-1} .

Figura 26: Espectro de infravermelho do pré-ligante DBMH.



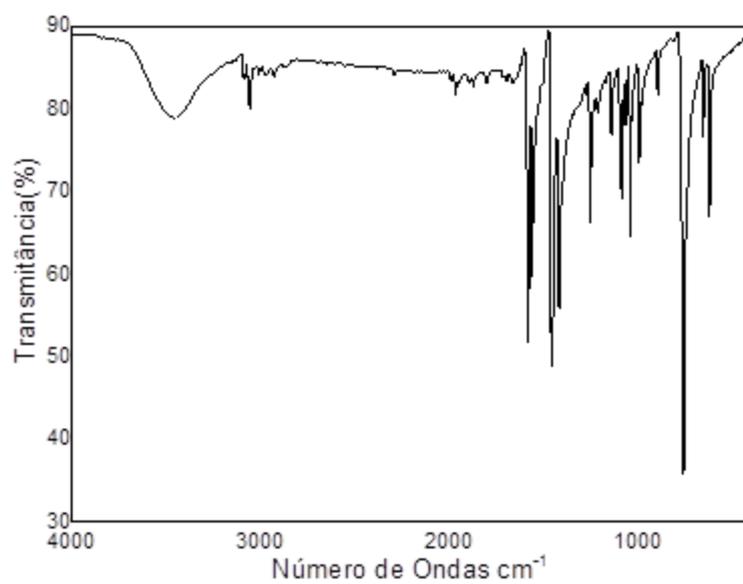
TPPO (KBr): $\nu\text{C-H}$ 3091 cm^{-1} – 3000 cm^{-1} , $\nu\text{P=O}$ 1118 cm^{-1} .

Figura 25: Espectro de infravermelho do pré-ligante TPPO.



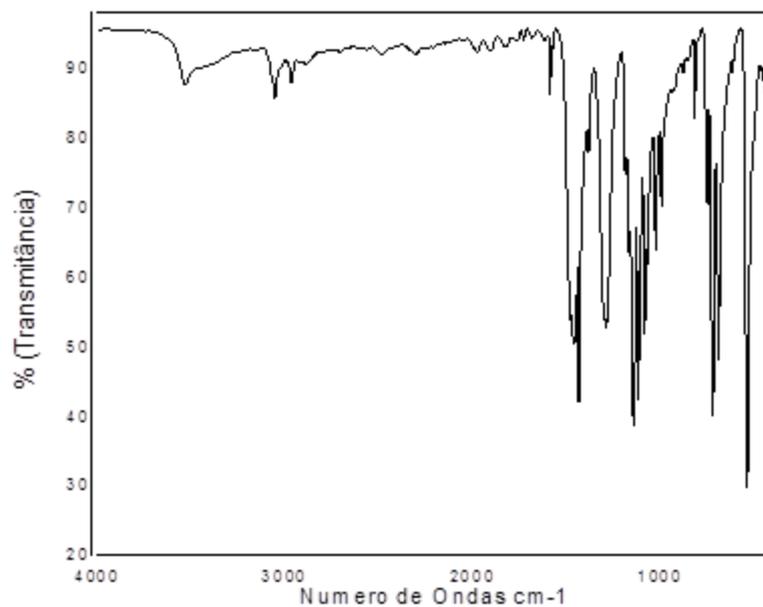
FEN (KBr): ν =C-H 2995 cm^{-1} – 3062 cm^{-1} , ν C=N 1631 cm^{-1} .

Figura 27: Espectro de infravermelho do pré-ligante FEN.



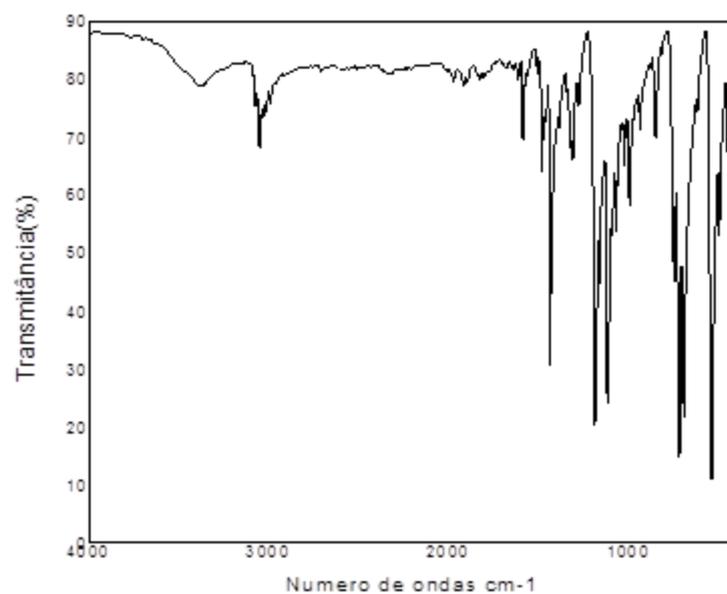
BIPI (KBr): ν =C-H 2995 cm^{-1} – 3062 cm^{-1} , ν C=N 1579 cm^{-1} .

Figura 28: Espectro de infravermelho do pré ligante BIPI.



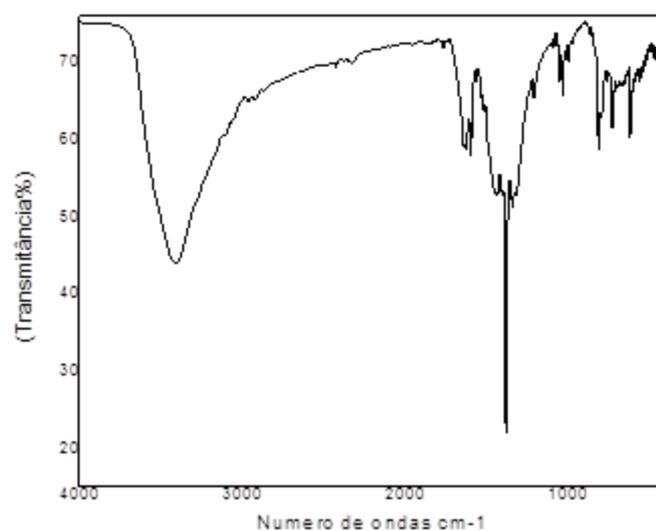
La(TPPO)₄(NO₃)₃(H₂O)_n (KBr): ν O-H 3665 cm^{-1} , ν C-H 2985 cm^{-1} – 3017 cm^{-1} ,
 ν P=O 1143 cm^{-1} .

Figura 30: Espectro de infravermelho do complexo La(TPPO)₄(NO₃)₃(H₂O)_n.



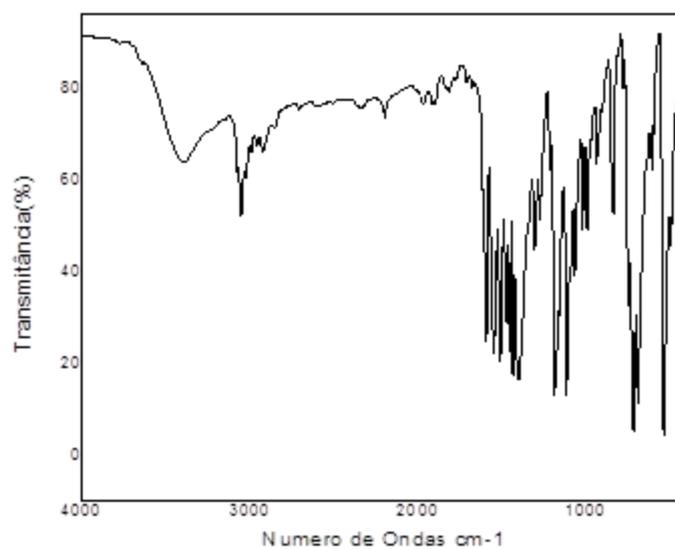
La(TPPO)₂(FEN)(NO₃)₃(H₂O)_n (KBr): ν C-H 3013 cm^{-1} – 3069 cm^{-1} , ν C=N 1591 cm^{-1} , ν O-H
 3669 cm^{-1} . ν P=O 1098 cm^{-1} .

Figura 29: Espectro de infravermelho do complexo La(TPPO)₂(FEN)(NO₃)₃(H₂O)_n.



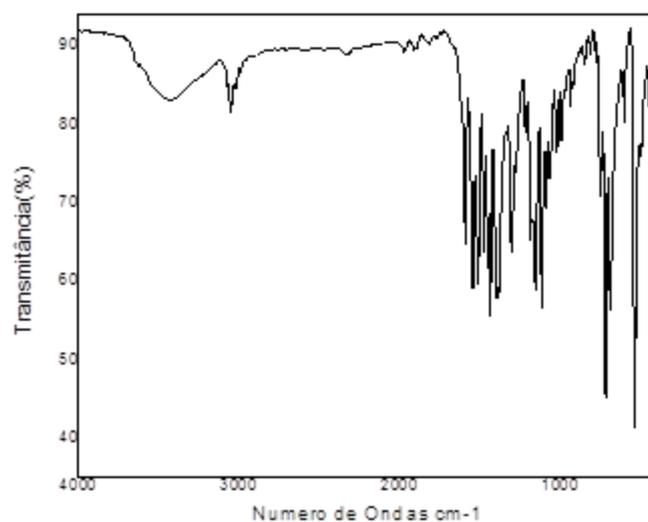
La(TPPO)₂(BIPI)(NO₃)₃(H₂O)_n. (KBr): ν O-H 3664 cm^{-1} , ν C-H 3093 cm^{-1} , ν C=N 1602 cm^{-1} , ν P=O 1196 cm^{-1} .

Figura 32: Espectro de infravermelho do complexo La(TPPO)₂(BIPI)(NO₃)₃(H₂O)_n.



La(DBM)₃FEN. (KBr): ν C-H 3008 cm^{-1} – 3017 cm^{-1} , ν C=N 1545 cm^{-1} , ν C=O 1591 cm^{-1} .

Figura 31: Espectro de infravermelho do complexo La(DBM)₃FEN via R1.



La(DBM)₃BIPI (KBr): ν =C-H 3005 cm^{-1} – 3012 cm^{-1} , ν C=N1558 cm^{-1} , ν C=O 1585 cm^{-1} .

Figura 34: Espectro de infravermelho do complexo La(DBM)₃BIPI via R1.

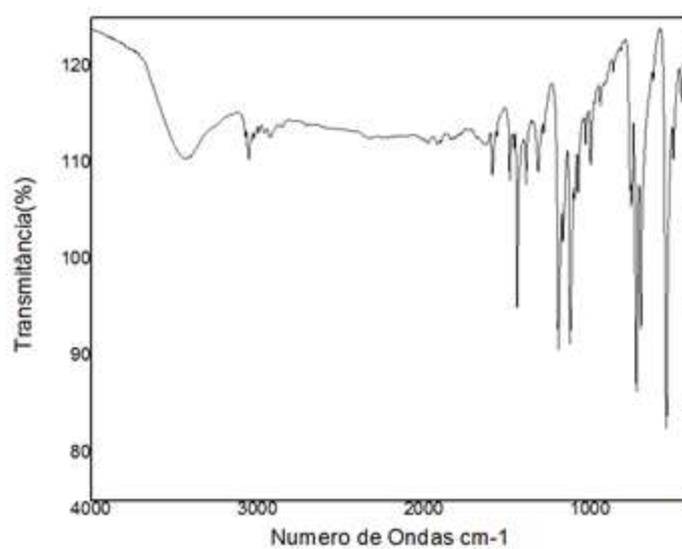
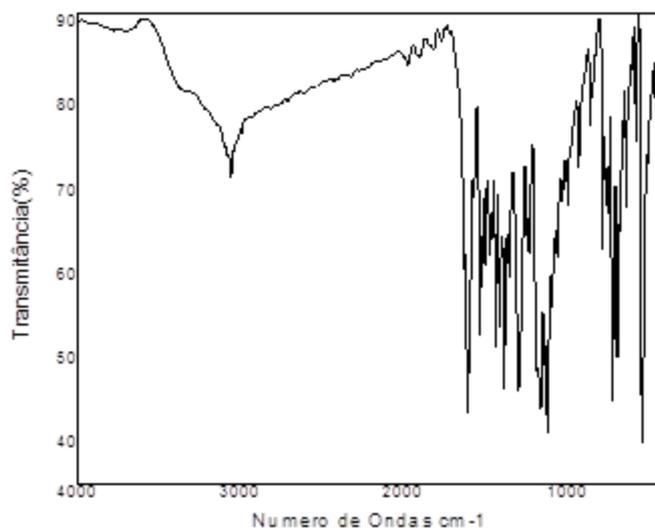


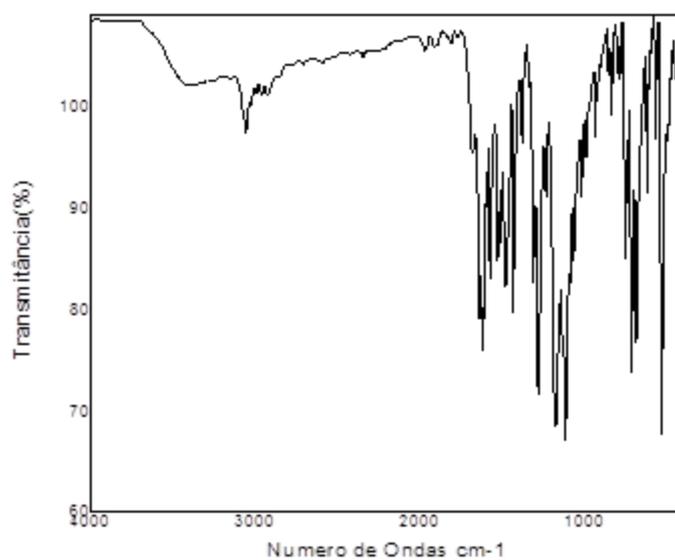
Figura 33: Espectro de infravermelho do complexo La(TTA)₃FEN.

La(TTA)₃FEN (KBr): ν =C-H 3002 cm^{-1} – 3013 cm^{-1} , ν C=N1556 cm^{-1} , ν C-F 1201 cm^{-1} , ν C=O 1585 cm^{-1} .



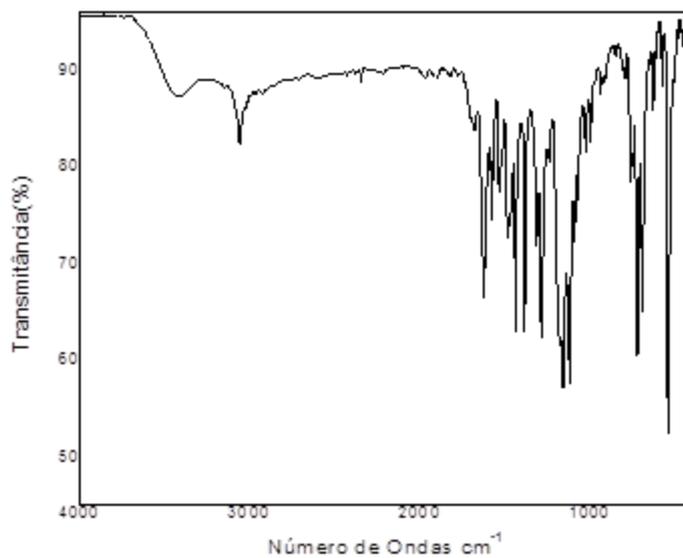
La(TTA)₃BIPI (KBr): ν -C-H 2997 cm^{-1} – 3007 cm^{-1} , ν C=N1534 cm^{-1} , ν C-F -1129 cm^{-1} ,
 ν C=O1654 cm^{-1} .

Figura 35: Espectro de infravermelho do complexo La(TTA)₃BIPI via R1.



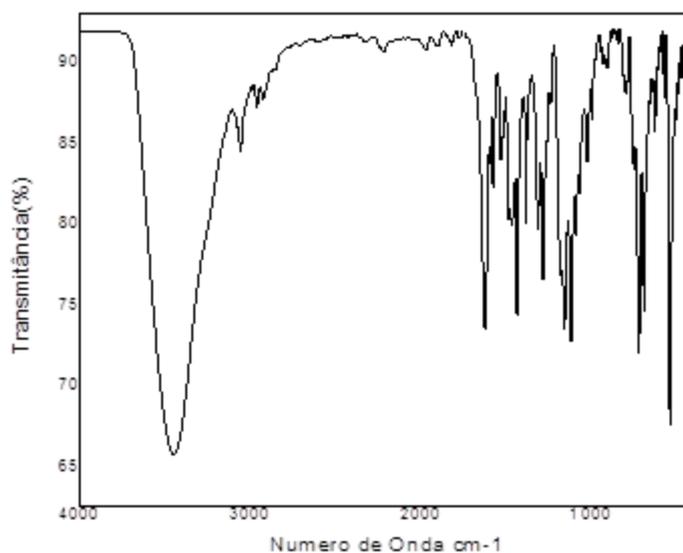
La(BTFA)₃FEN (KBr): ν -C-H 2993 cm^{-1} – 3010 cm^{-1} , ν C=N 1569 cm^{-1} , ν C-F 1119 cm^{-1} , ν C=O 1682 cm^{-1} .

Figura 36: Espectro de infravermelho do complexo La(BTFA)₃FEN via R1.



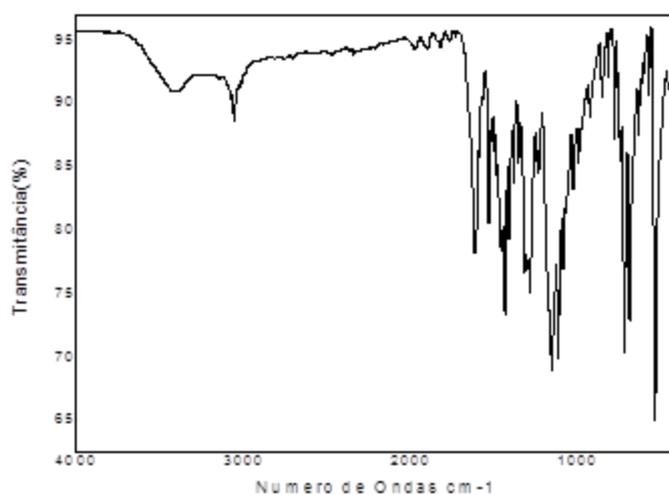
La(BTFA)₃BIPI (KBr): ν =C-H 3058 cm^{-1} , ν C=N 1631 cm^{-1} , ν C-F 1138 cm^{-1} , ν C=O 1677 cm^{-1} .

Figura 37: Espectro de infravermelho do complexo La(BTFA)₃BIPI via R1.



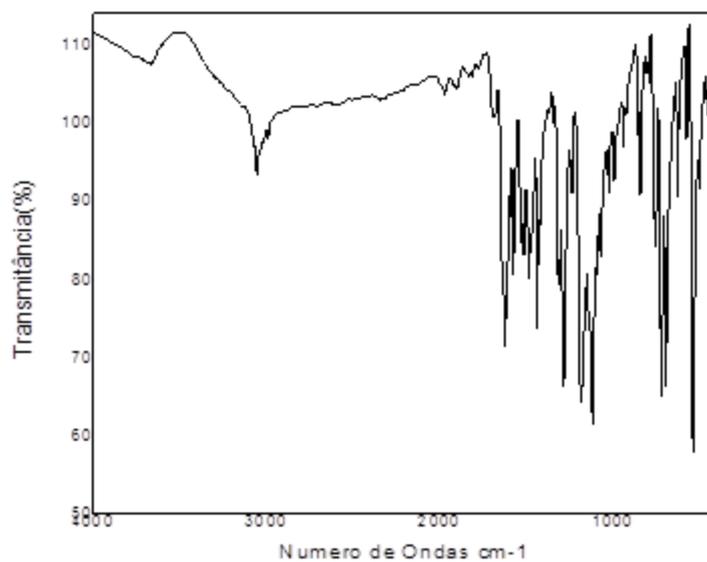
La(BTFA)₃(TPPO)₂ (KBr): ν =C-H 3058 cm^{-1} , ν C=O 1637 cm^{-1} , ν C-F 1161 cm^{-1} , ν P=O 1110 cm^{-1} .

Figura 38: Espectro de infravermelho do complexo La(BTFA)₃(TPPO)₂.



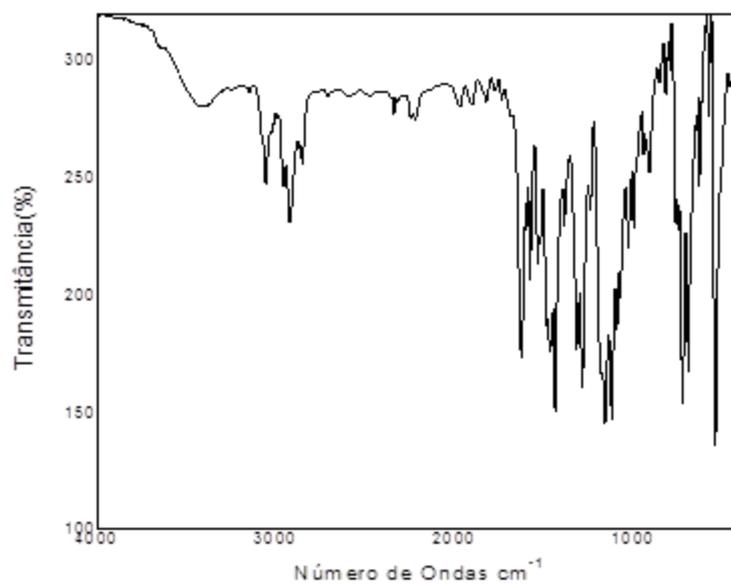
La(TTA)₃(TPPO)₂. (KBr): ν C-H 3058 cm^{-1} , ν C=O 1613 cm^{-1} , ν C-F 1167 cm^{-1} , ν P=O 1116 cm^{-1} .

Figura 39: Espectro de infravermelho do complexo La(TTA)₃(TPPO)₂.



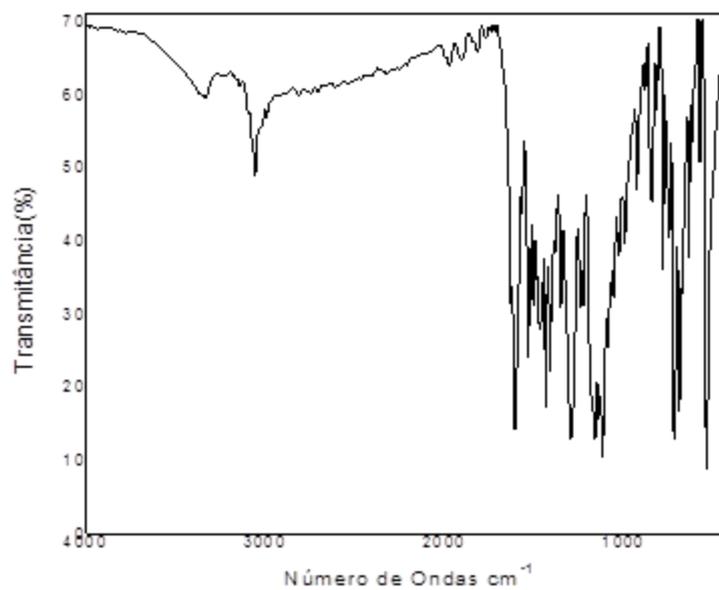
La(BTFA)₃FEN. (KBr): ν C-H 3053 cm^{-1} , ν C=N 1585 cm^{-1} , ν C-F 1116 cm^{-1} , ν C=O 1682 cm^{-1} .

Figura 41: Espectro de infravermelho do complexo La(BTFA)₃FEN via R2.



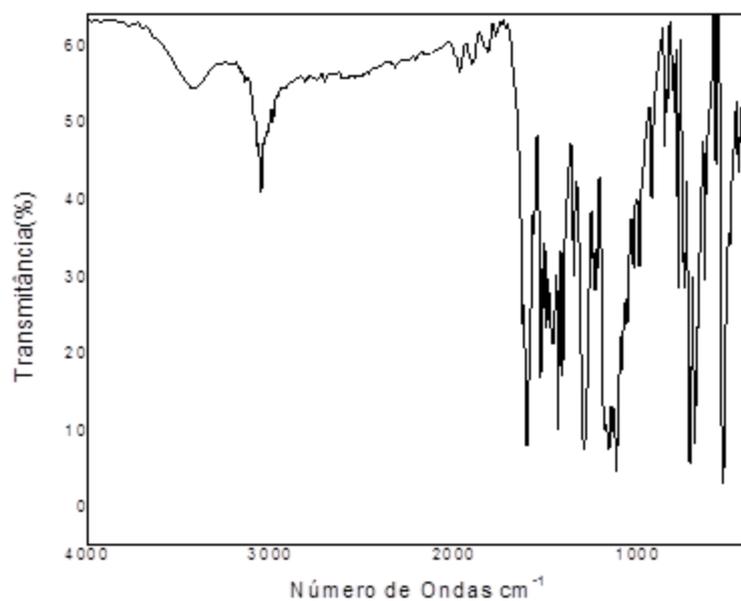
La(BTFA)₃BIPI (KBr): ν =C-H 3053 cm^{-1} , ν C=N 763 cm^{-1} , ν C-F 1138 cm^{-1} , ν C=O 1625 cm^{-1} .

Figura 43: Espectro de infravermelho do complexo La(BTFA)₃BIPI via R2.



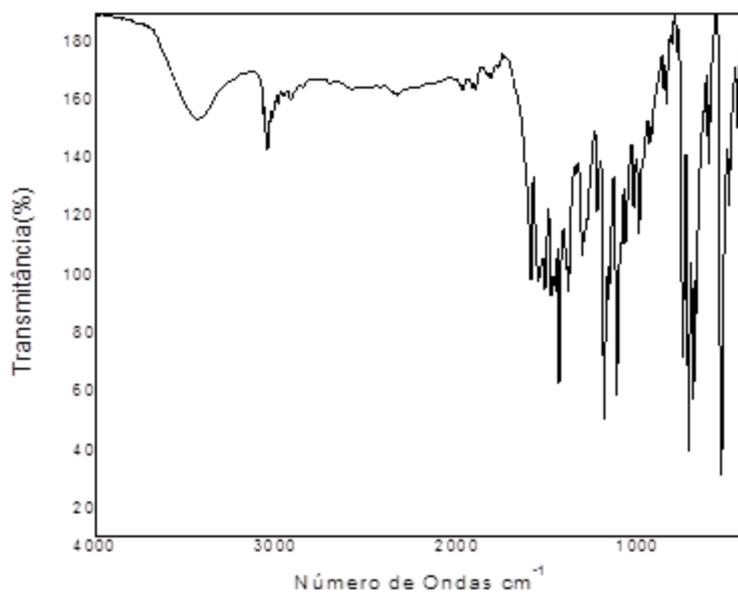
La(TTA)₃FEN (KBr): ν =C-H 3058 cm^{-1} , ν C=N 1533 cm^{-1} , ν C-F 1116 cm^{-1} , ν C=O 1631 cm^{-1} .

Figura 42: Espectro de infravermelho do complexo La(TTA)₃FEN via R2.



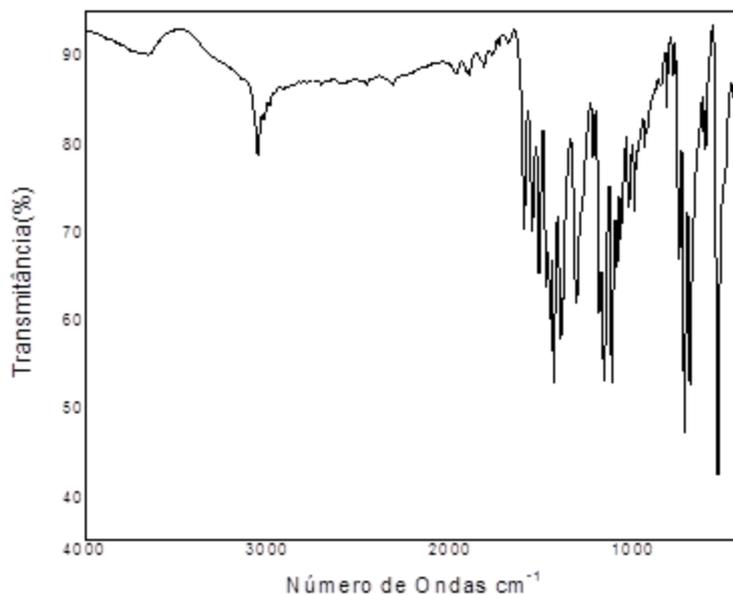
La(TTA)₃BIPI (KBr): ν C-H 3058 cm^{-1} , ν C=N 1533 cm^{-1} , ν C-F 1116 cm^{-1} , ν C=O 1613 cm^{-1} .

Figura 45: Espectro de infravermelho do complexo La(TTA)₃BIPI via R2.



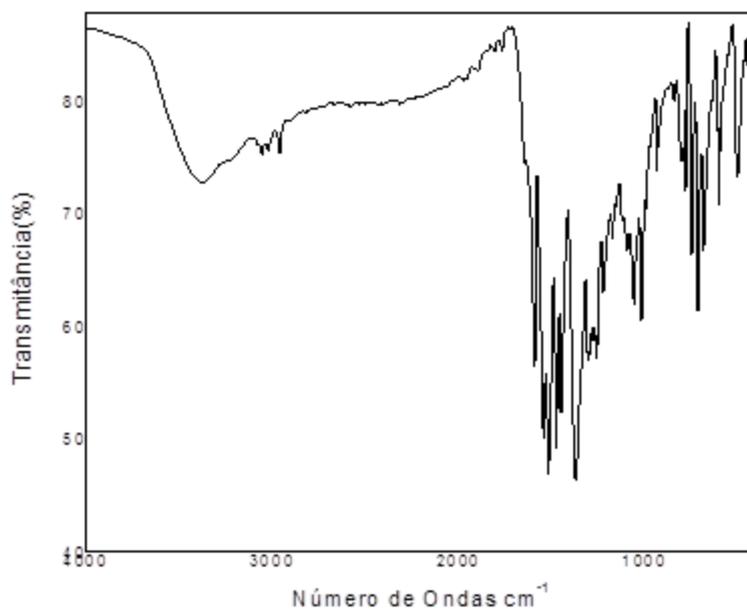
La(DBM)₃FEN (KBr): ν C-H 3046 cm^{-1} , ν C=N 1540 cm^{-1} , ν C=O 1596 cm^{-1} .

Figura 44: Espectro de infravermelho do complexo La(DBM)₃FEN via R2.



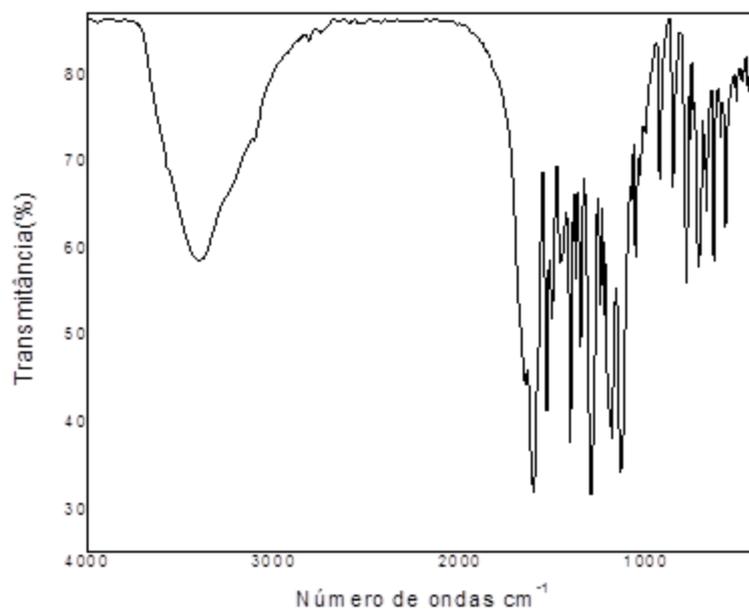
La(DBM)₃FEN (KBr): ν C-H 3058 cm^{-1} , ν C=N 1545 cm^{-1} , ν C=O 1596 cm^{-1} .

Figura 47: Espectro de infravermelho do complexo La(DBM)₃BIPI via R2.



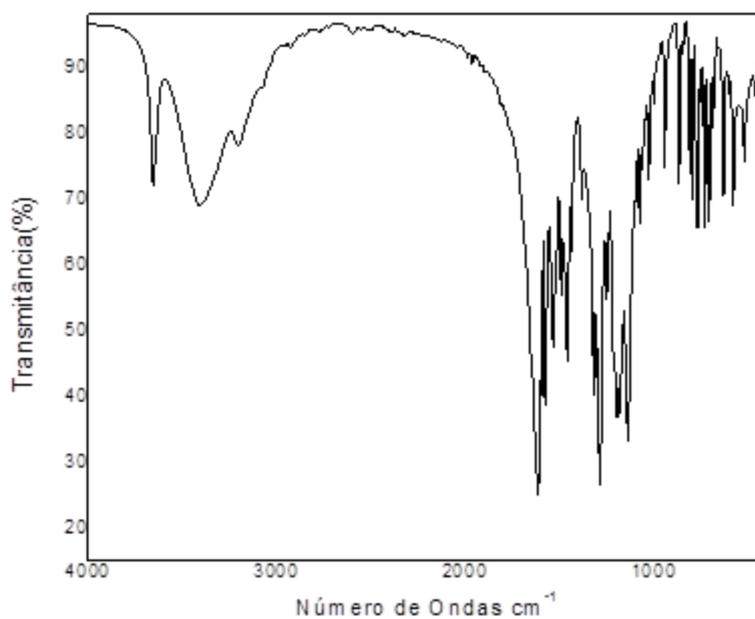
La(DBM)₃(H₂O)₂ (KBr): ν O-H 3390 cm^{-1} , ν C-H 3053 cm^{-1} , ν C=O 1596 cm^{-1} .

Figura 46: Espectro de infravermelho do complexo La(DBM)₃(H₂O)₂.



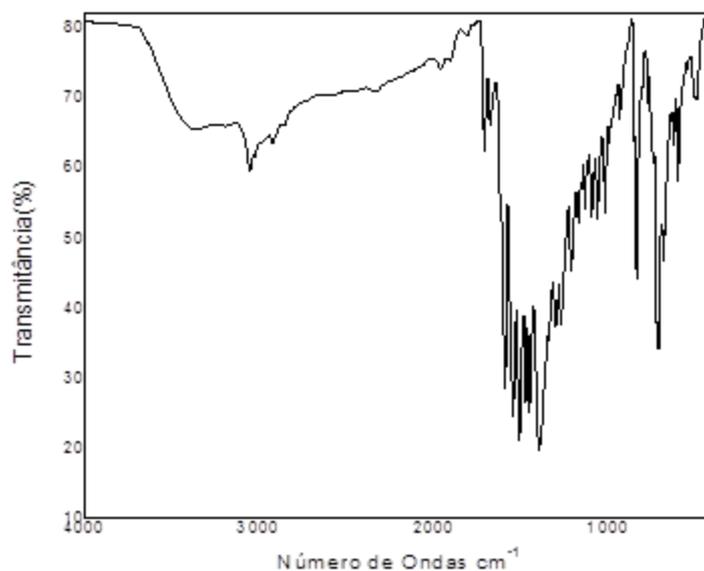
La(DBM)₃(H₂O)₂ (KBr): ν O-H 3401cm^{-1} , ν C=O 1613cm^{-1} , ν C-F 1138 cm^{-1}

Figura 49: Espectro de infravermelho do complexo La(TTA)₃(H₂O)₂.



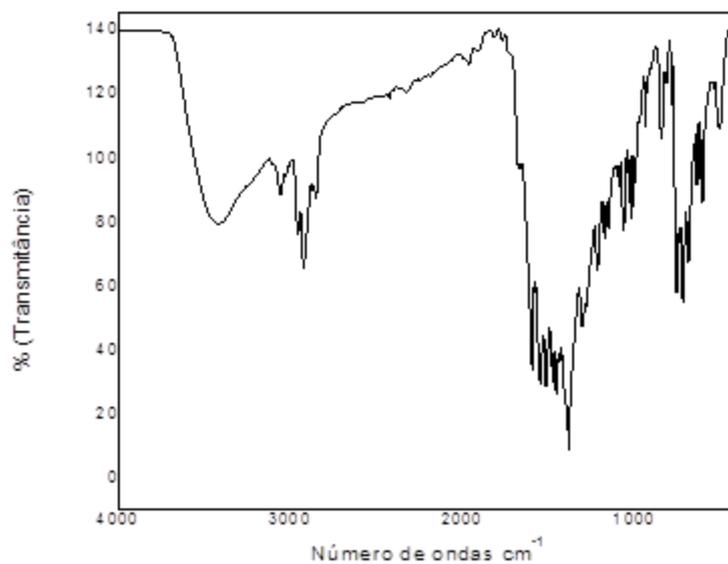
La(BTFA)₃(H₂O)₂ (KBr): ν O-H 3659cm^{-1} , ν C=O 1609cm^{-1} , ν C-F 1132 cm^{-1}

Figura 48: Espectro de infravermelho do complexo La(BTFA)₃(H₂O)₂.



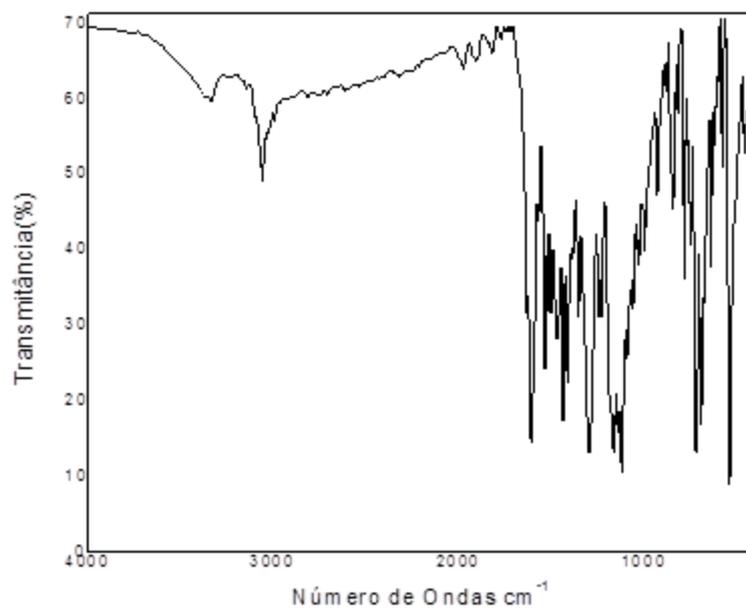
La(DBM)₃FEN (KBr): ν C-H 3053 cm^{-1} , ν C=N 1667 cm^{-1} , ν C=O 1706 cm^{-1} .

Figura 51: Espectro de infravermelho do complexo La(DBM)₃FEN via RU.



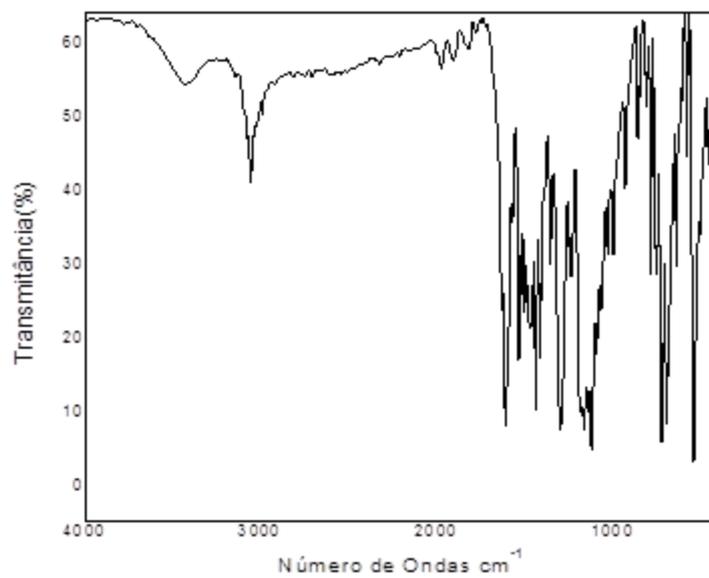
La(DBM)₃BIPI (KBr): ν C-H 3053 cm^{-1} , ν C=N 1540 cm^{-1} , ν C=O 1591 cm^{-1} .

Figura 50: Espectro de infravermelho do complexo La(DBM)₃BIPI via RU.



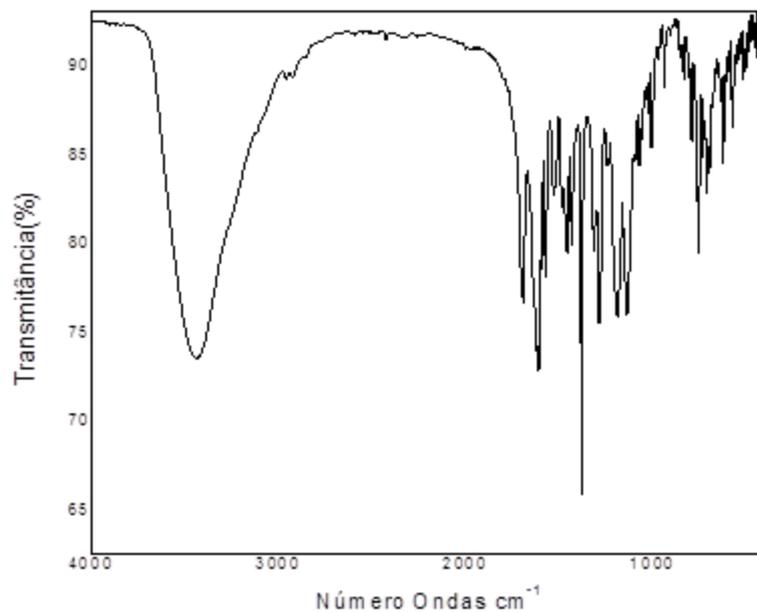
La(TTA)₃FEN (KBr): ν =C-H 3050 cm^{-1} – 2998 cm^{-1} , ν C=N 1589 cm^{-1} , ν C-F 1123 cm^{-1} , ν C=O 1675 cm^{-1} .

Figura 53: Espectro de infravermelho do complexo La(TTA)₃FEN via RU.



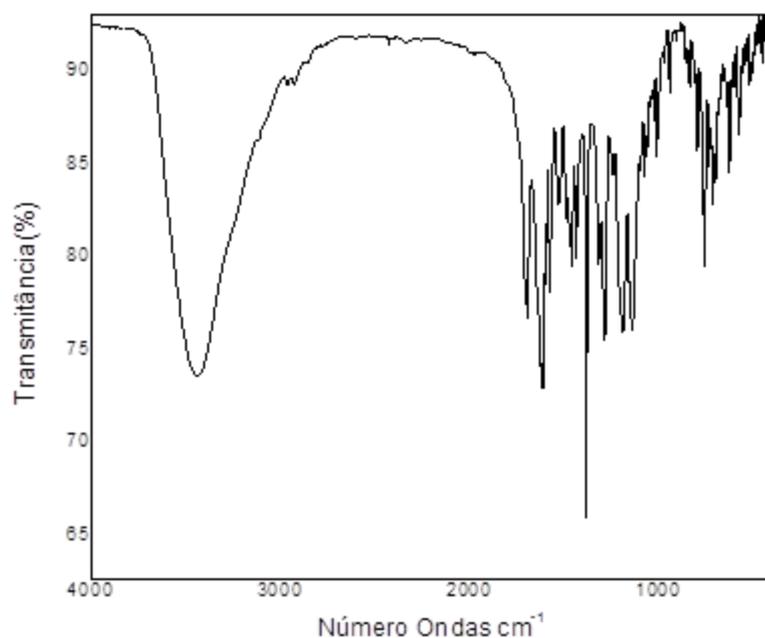
La(TTA)₃BIPI (KBr): ν =C-H 3044 cm^{-1} , ν C=N 1611 cm^{-1} , ν C-F 1137 cm^{-1} , ν C=O 1689 cm^{-1} .

Figura 52: Espectro de infravermelho do complexo La(TTA)₃BIPI via RU.



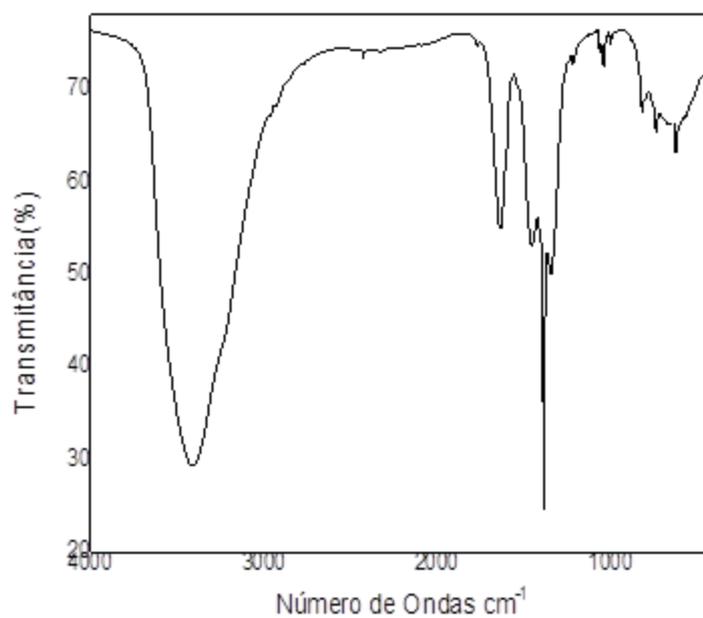
La(BTFA)₃BIPI (KBr): ν =C-H 3104 cm^{-1} , ν C=N 1613 cm^{-1} , ν C-F 1196 cm^{-1} , ν C=O 1693 cm^{-1} .

Figura 54: Espectro de infravermelho do complexo La(BTFA)₃BIPI via RU.



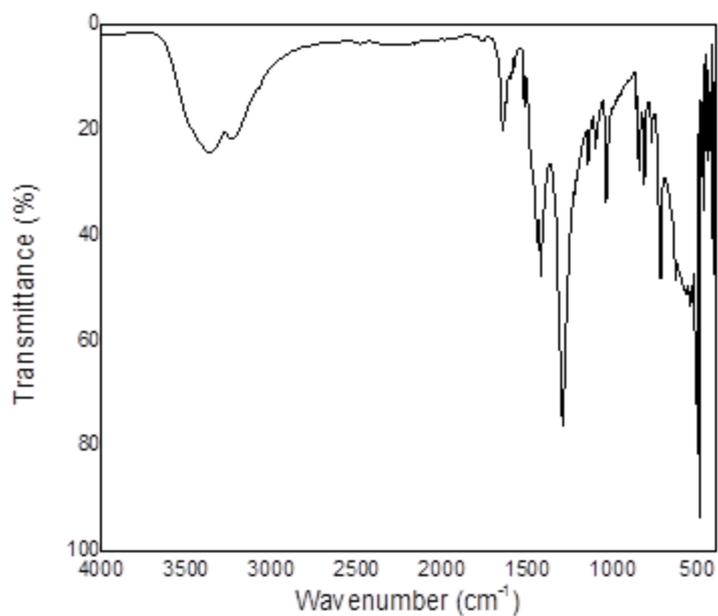
La(BTFA)₃FEN (KBr): ν =C-H 3075 cm^{-1} , ν C=N 1609 cm^{-1} , ν C-F 1196 cm^{-1} ,
 ν C=O 1689 cm^{-1} .

Figura 55: Espectro de infravermelho do complexo La(BTFA)₃FEN via RU.



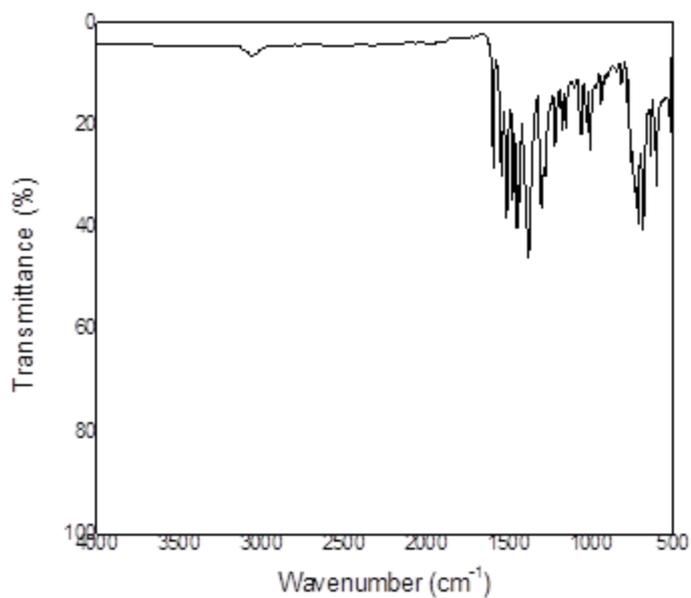
La(NO₃)₃BIPI(H₂O)_n. (KBr): ν O-H 3415cm⁻¹, ν C-H 3197 cm⁻¹, ν C=N 1631 cm⁻¹.

Figura 57: Espectro de infravermelho do complexo La(NO₃)₃BIPI(H₂O)_n.



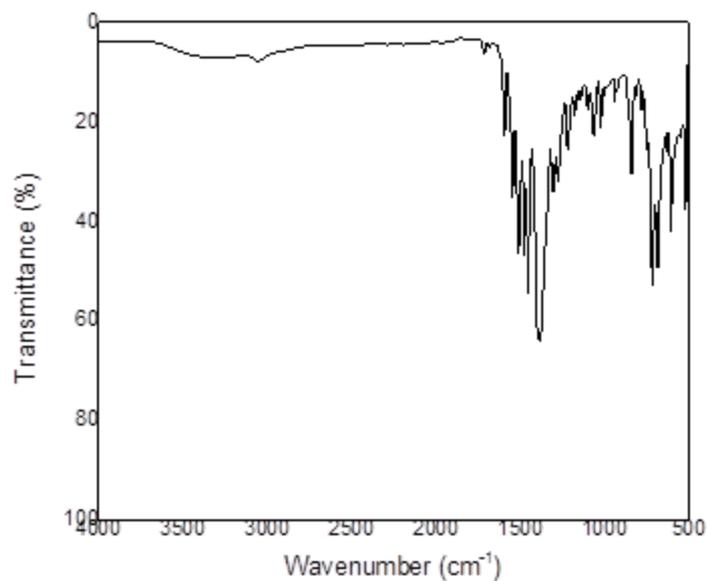
La(NO₃)₃FEN(H₂O)_n. (KBr): ν O-H 3230-3364cm⁻¹, ν C-H 3060 cm⁻¹, ν C=N 1635 cm⁻¹.

Figura 56: Espectro de infravermelho do complexo La(NO₃)₃FEN(H₂O)_n.



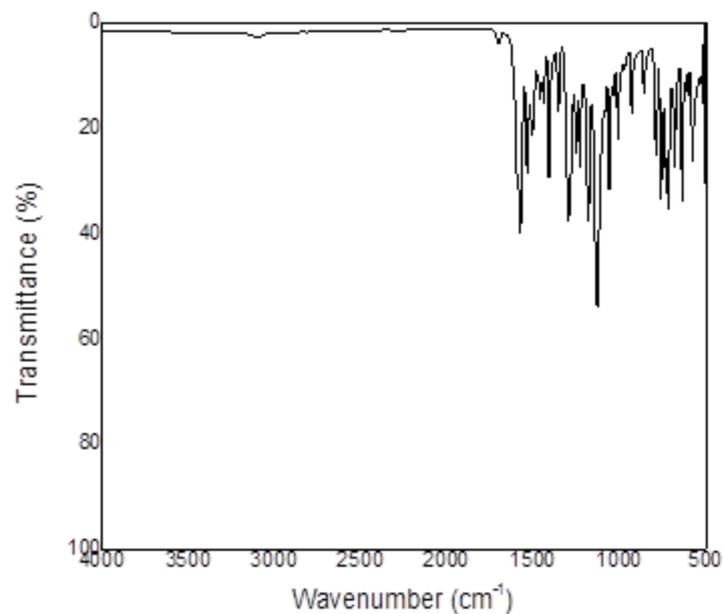
La(DBM)₃BIPI (KBr): ν =C-H 3058 cm^{-1} , ν C=N 1546 cm^{-1} , ν C=O 1601 cm^{-1} .

Figura 59: Espectro de infravermelho do complexo La(DBM)₃BIPI via R3.



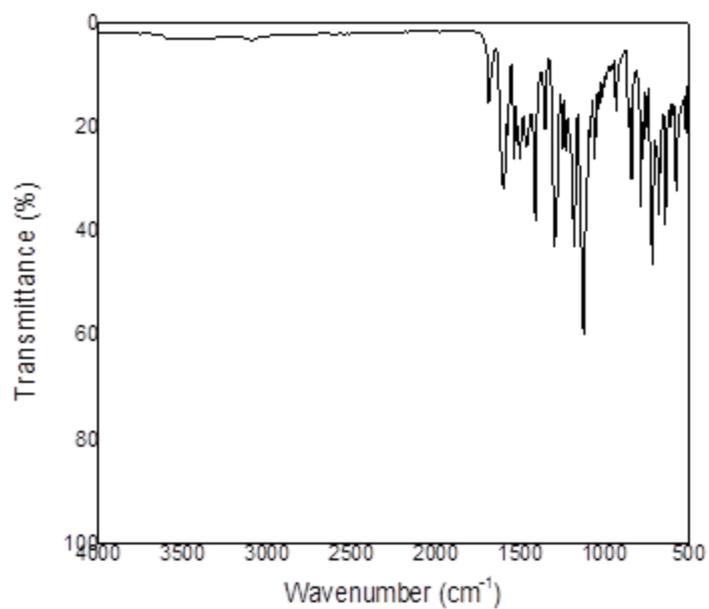
La(DBM)₃FEN (KBr): ν =C-H 3063 cm^{-1} , ν C=N 1546 cm^{-1} , ν C=O 1596 cm^{-1} .

Figura 58: Espectro de infravermelho do complexo La(DBM)₃FEN via R3.



La(TTA)₃BIPI (KBr): ν =C-H 3097 cm^{-1} , ν C=N 1574 cm^{-1} , ν C=O 1680 cm^{-1} .

Figura 61: Espectro de infravermelho do complexo La(TTA)₃BIPI via R3.

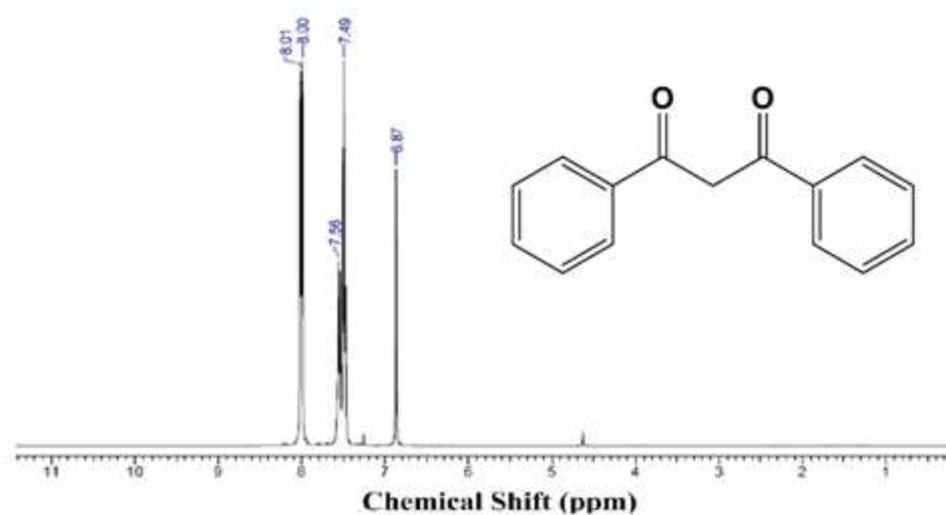


La(TTA)₃FEN (KBr): ν =C-H 3086 cm^{-1} , ν C=N 1601 cm^{-1} , ν C=O 1678 cm^{-1} .

Figura 60: Espectro de infravermelho do complexo La(TTA)₃FEN via R3.

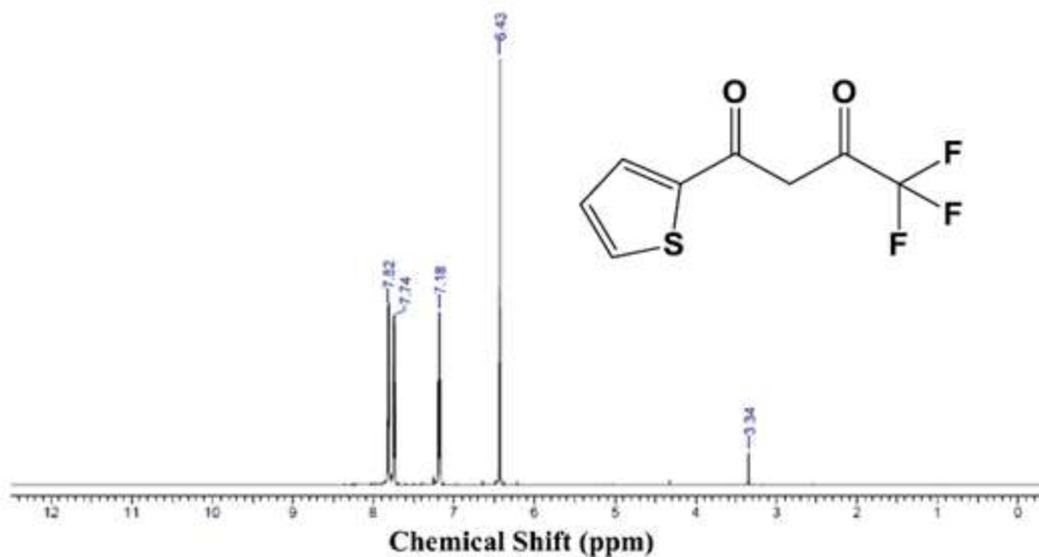
Espectroscopia de RMN de ^1H

As figuras 62-97 mostram os espectros de RMN de ^1H dos pré-ligantes e dos complexos sintetizados.



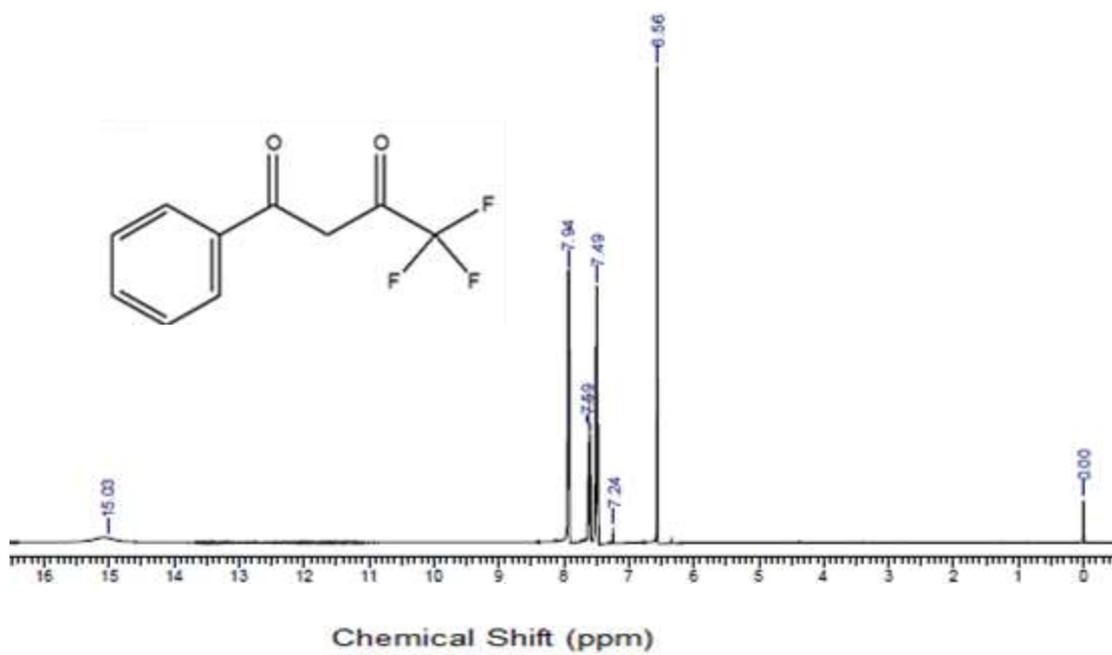
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8.01 - 6.67 (m, Ar.), δ 4.69 (m, CH_2).

Figura 63: Espectro de RMN de ^1H do pré-ligante DBMH.



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

Figura 62: Espectro de RMN de ^1H do pré-ligante TTAH.



RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.94 - 6.56 (m, Ar.), δ 15.15 (s, CH_2).

Figura 64: Espectro de RMN de ^1H do pré-ligante BTFAH.

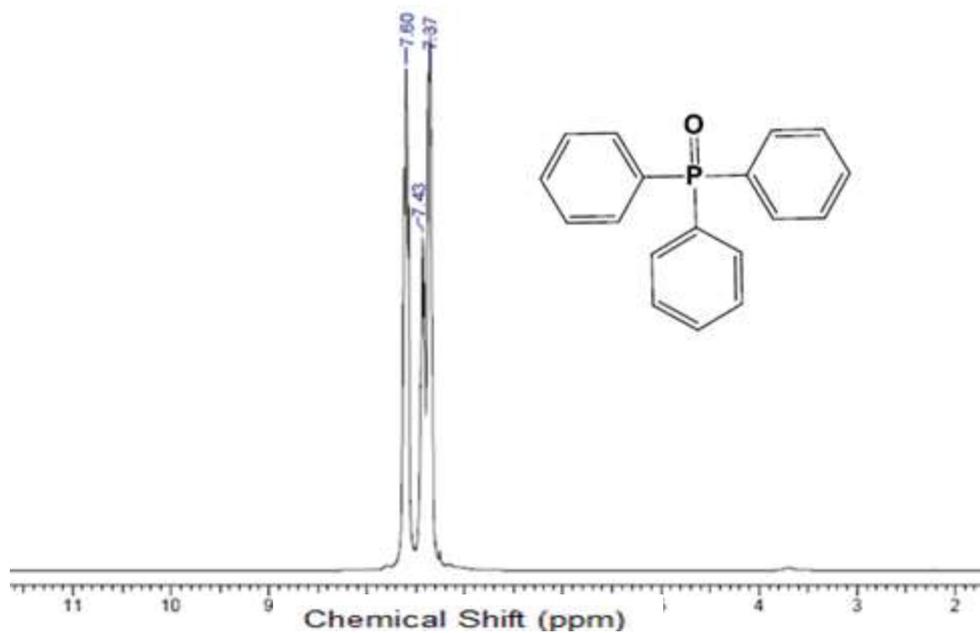
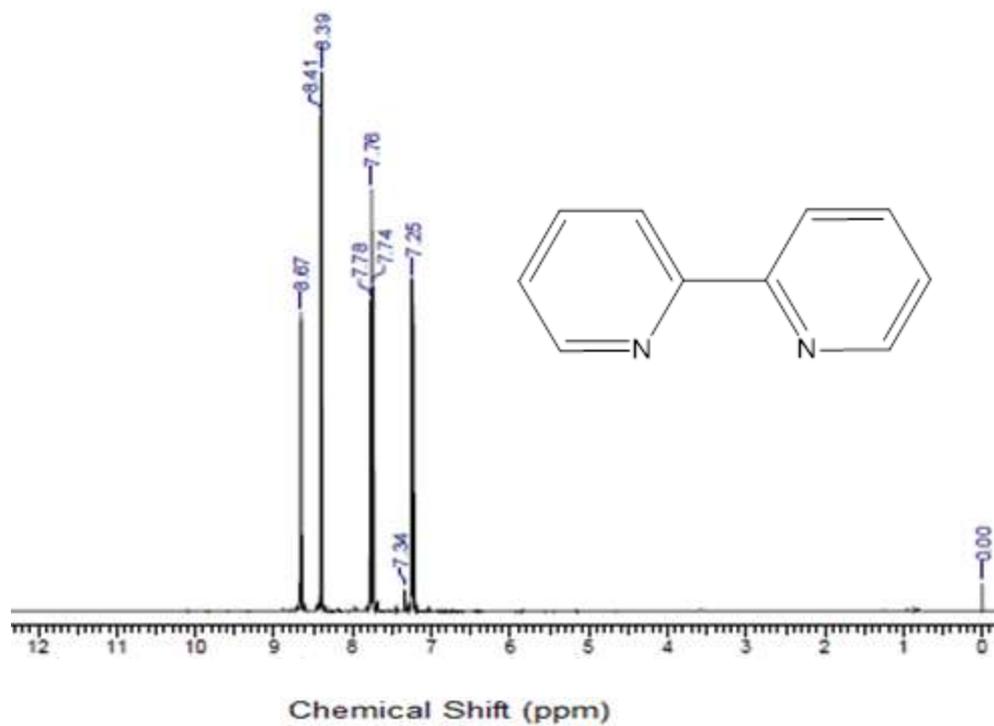


Figura 65: Espectro de RMN de ^1H do pré-ligante TPPO.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.60 - 7.37 ppm (m, Ar.).



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

Figura 66: Espectro de RMN de ^1H do pré-ligante BIPI.

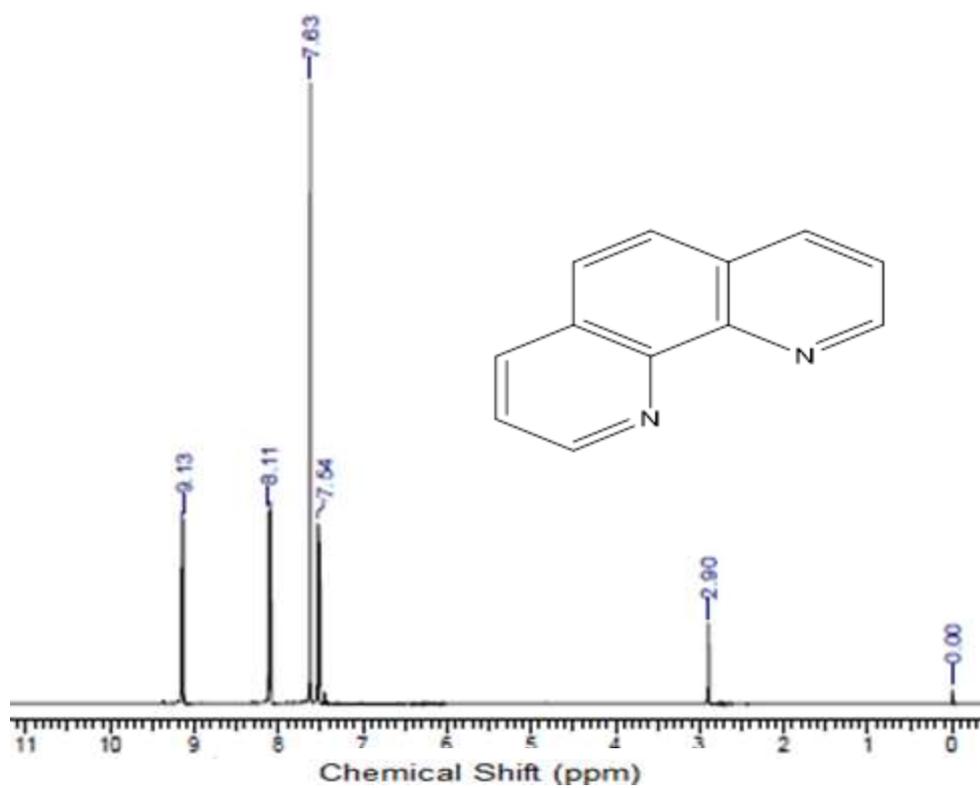
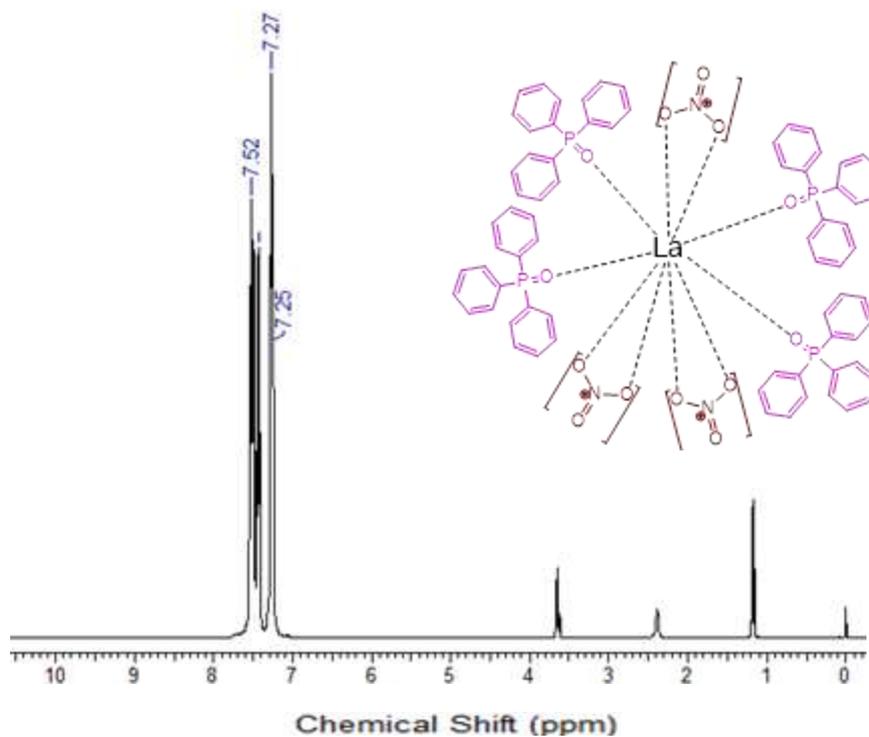


Figura 67: Espectro de RMN de ^1H do pré-ligante FEN.

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



RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.25-7.60 (m, Ar.).

Figura 68: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{TPPO})_4(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_n$

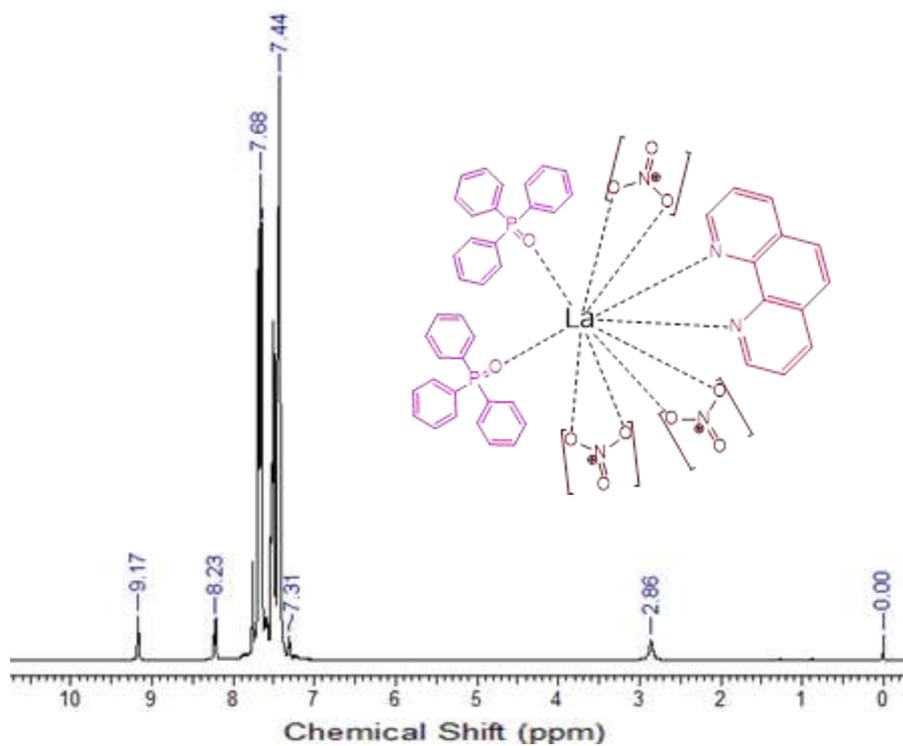
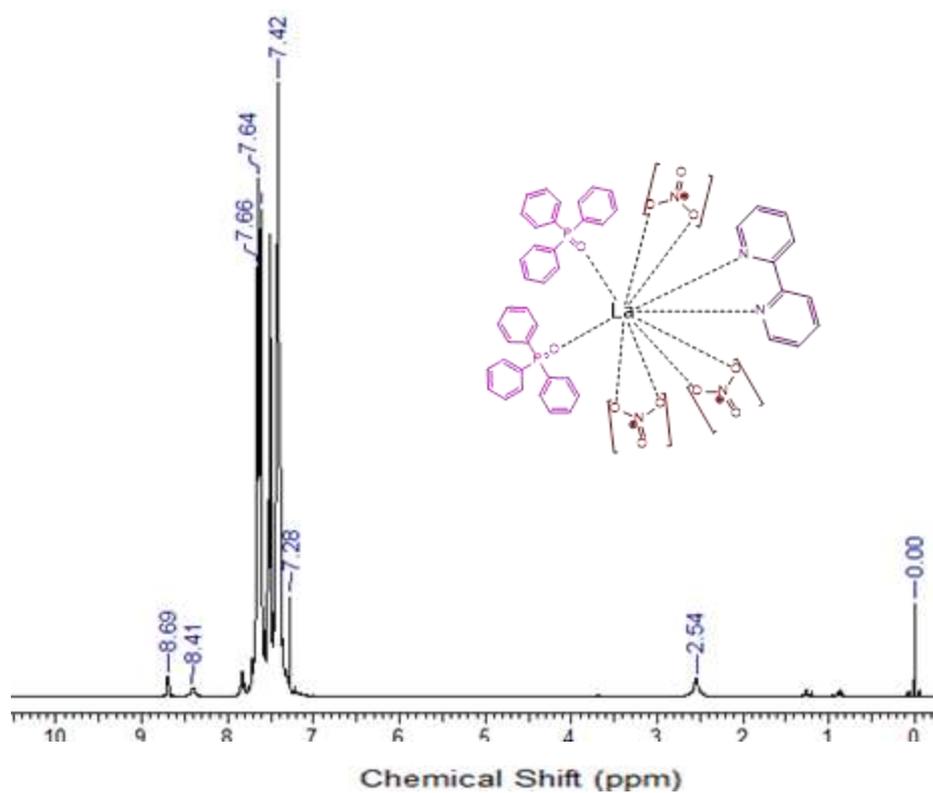


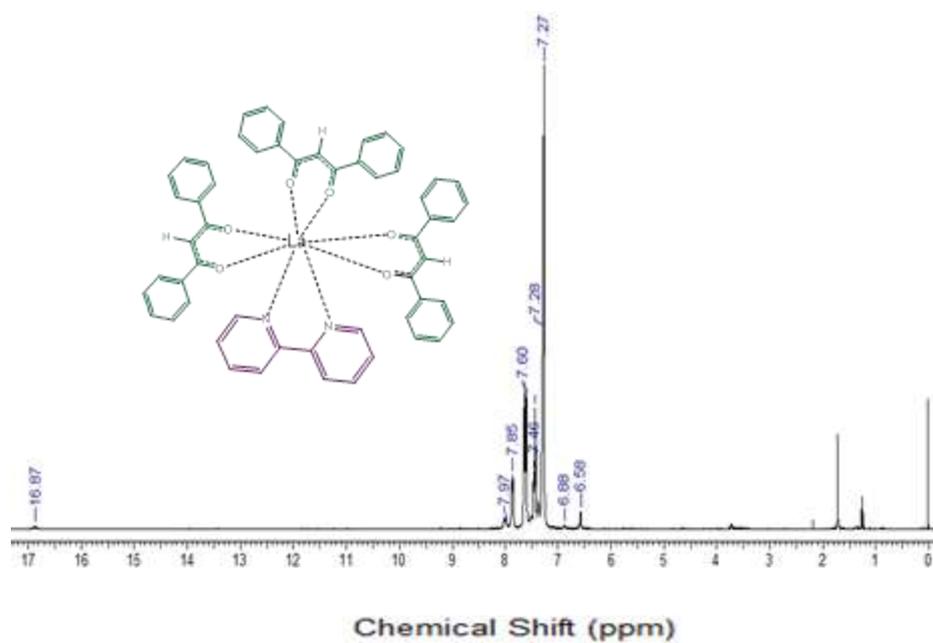
Figura 69: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{TPPO})_2(\text{FEN})(\text{NO}_3)_3$.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.31-9.17 (m, Ar.).



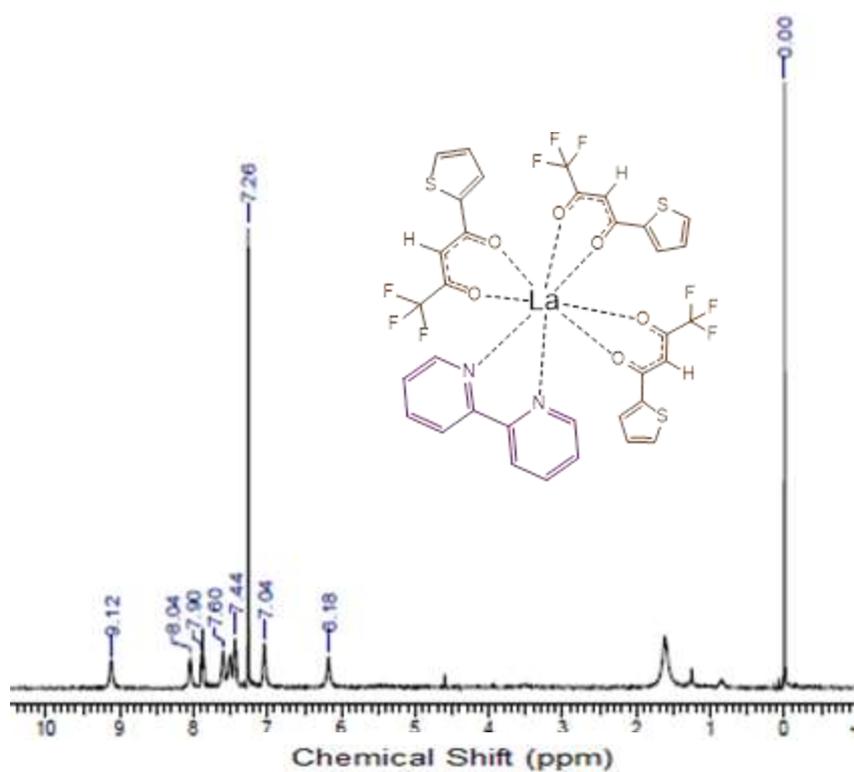
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.28-8.69 (m, Ar.).

Figura 70: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{TPPO})_2(\text{BIPI})(\text{NO}_3)_3$.



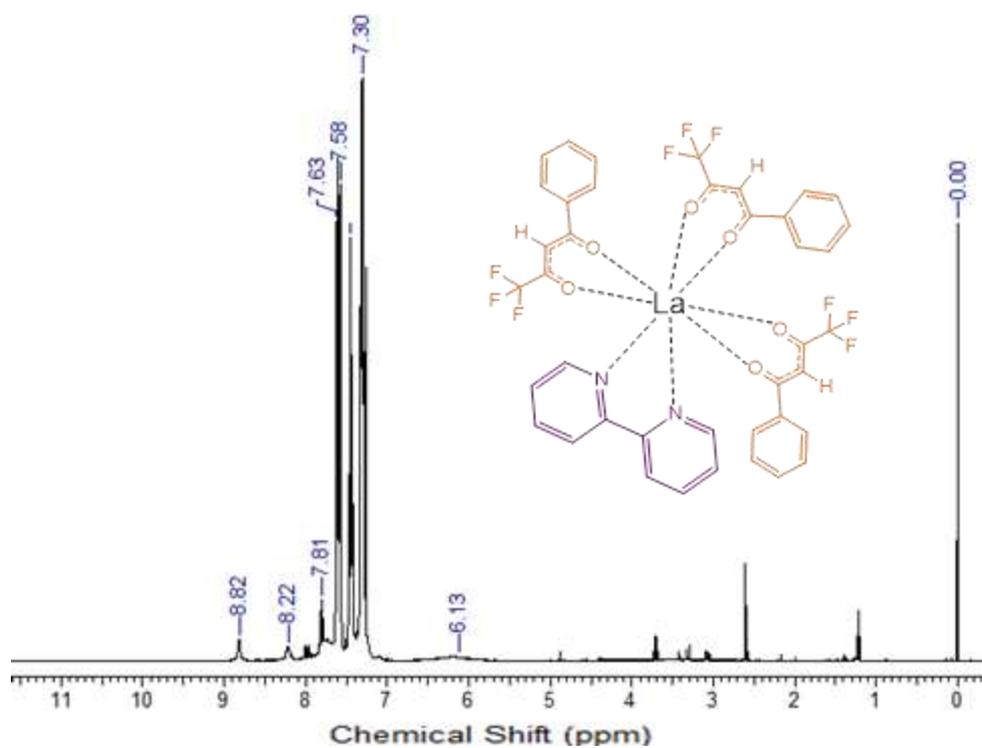
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 16.87(CH), δ 6.50-7.97 (m, Ar.).

Figura 71: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{DBM})_3(\text{Bipi})$ via R1.



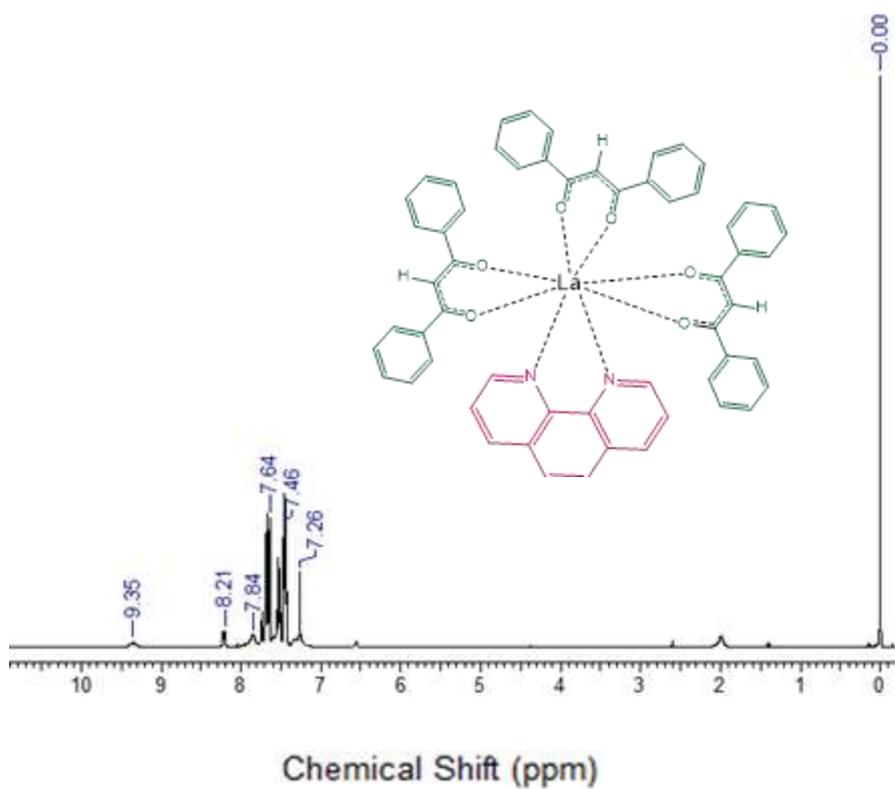
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 6,19 (s,CH), δ 9,12 -8,04 (m, Ar.).

Figura 72: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3(\text{Bipi})$ via R1.



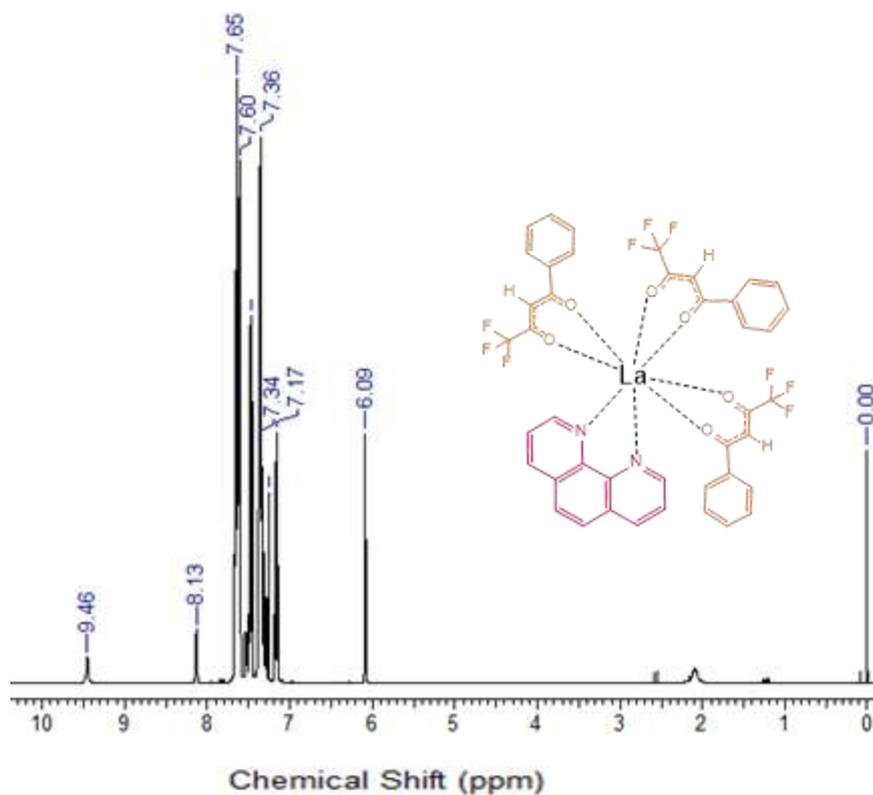
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 6.13 (s,CH), δ 7.30-8.82 (m, Ar.).

Figura 73: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{BTFA})_3(\text{Bipi})$ via R1.



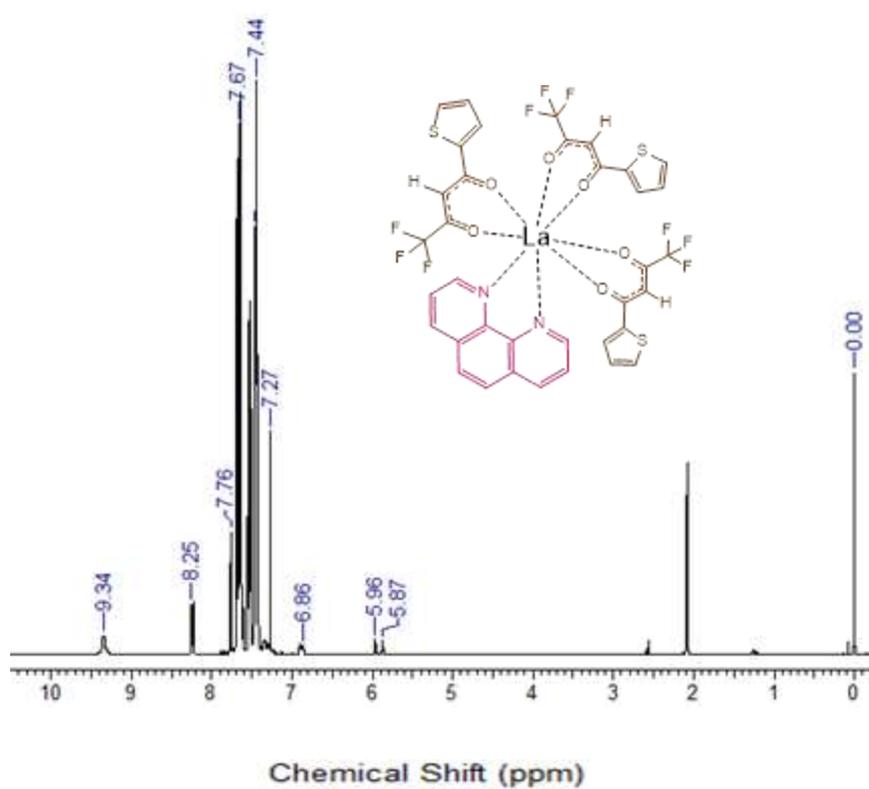
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 9,35(s,CH), δ 8,21-7,26 (m, Ar.).

Figura 75: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{DBM})_3(\text{FEN})$ via R1.



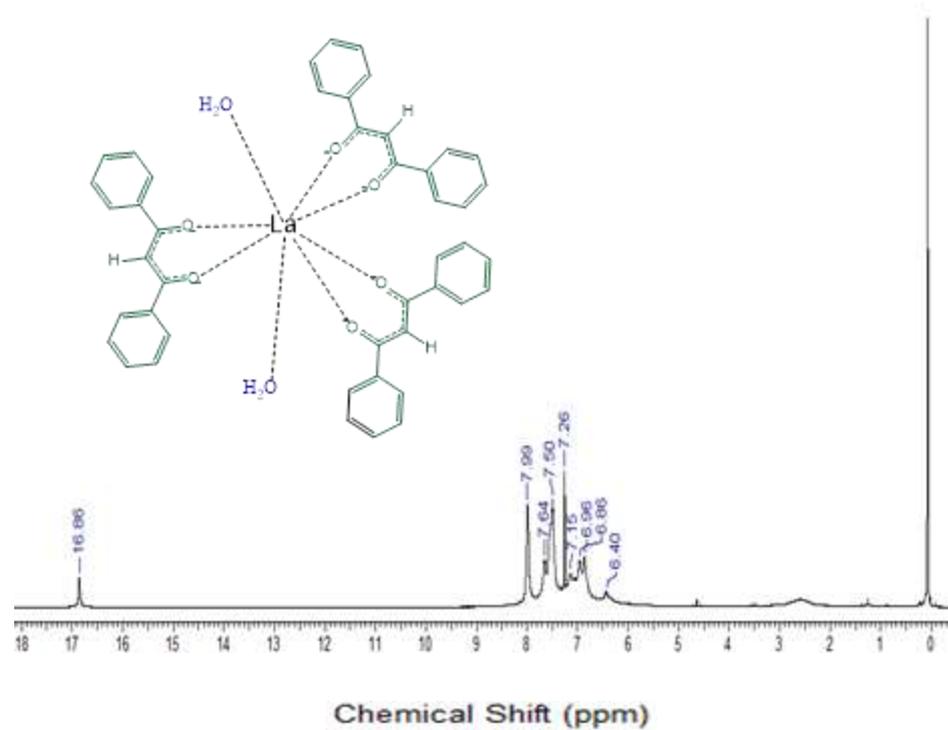
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 6,09 (s,CH), δ 7,17-9,46 (m, Ar.).

Figura 74: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{BTFA})_3(\text{FEN})$ via R1.



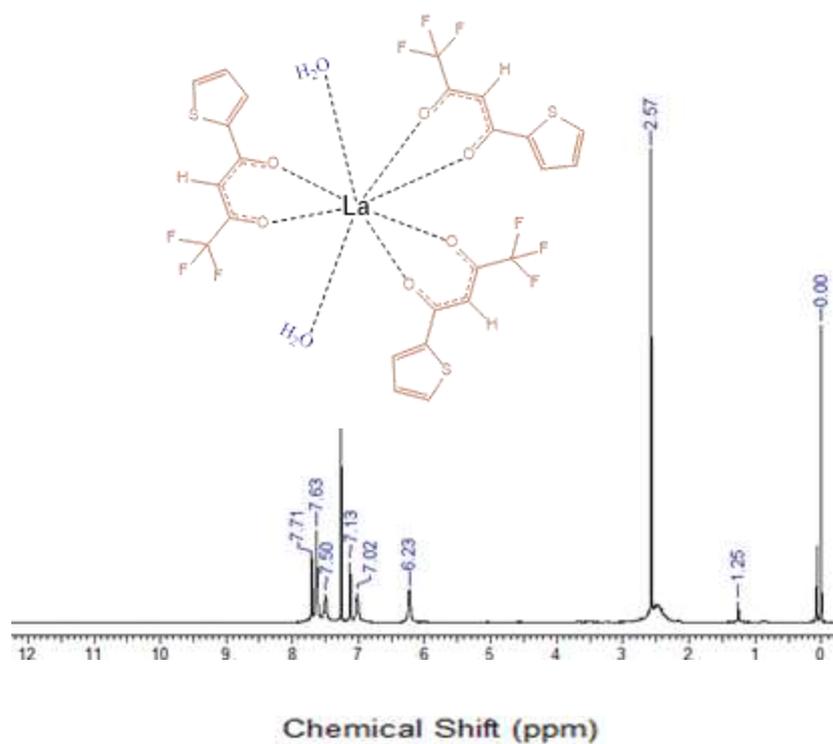
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 9.34 (s,CH), δ 5.87-8.25 (m, Ar.).

Figura 76: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3(\text{FEN})$ via R1.



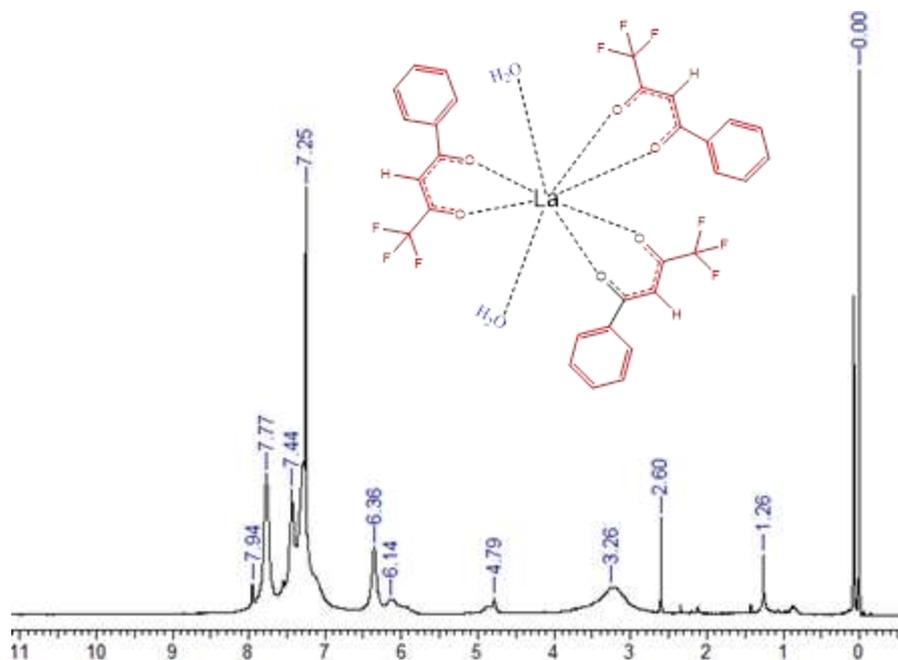
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 16.86(s,CH), δ 6.40-7.99 (m, Ar.).

Figura 77: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.



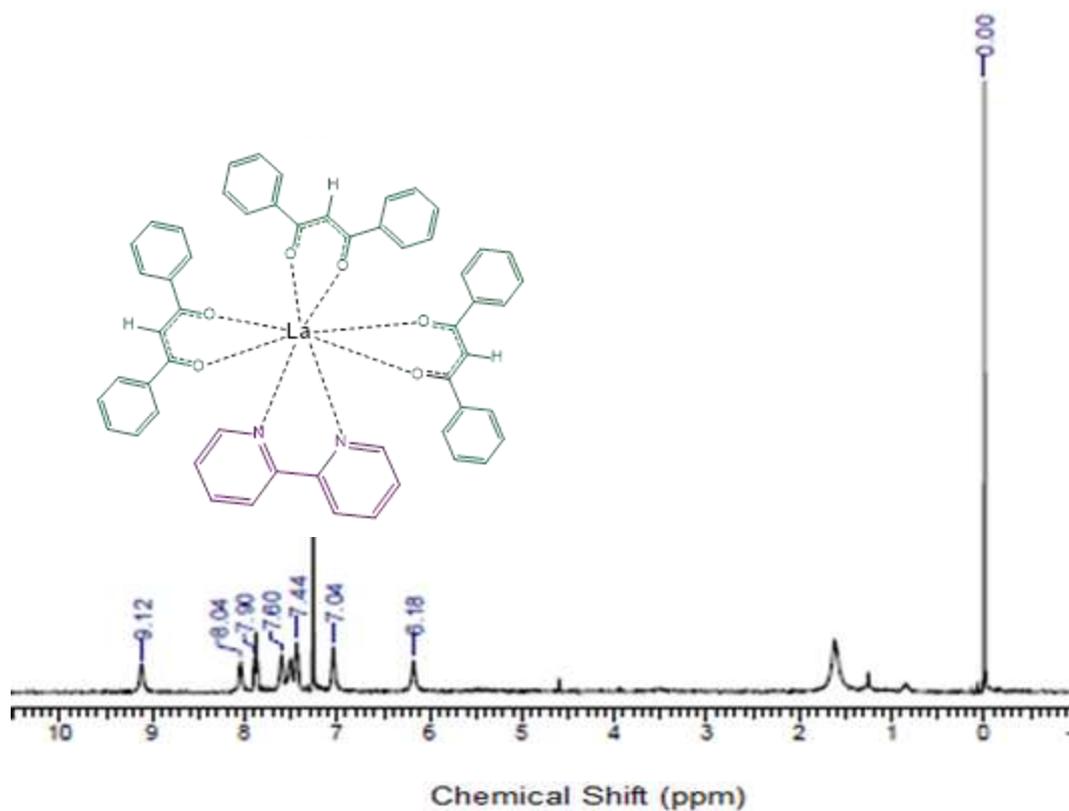
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 2.57(s,OH), δ 6.23(CH) δ 7,02-7.71 (m, Ar)

Figura 79: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.



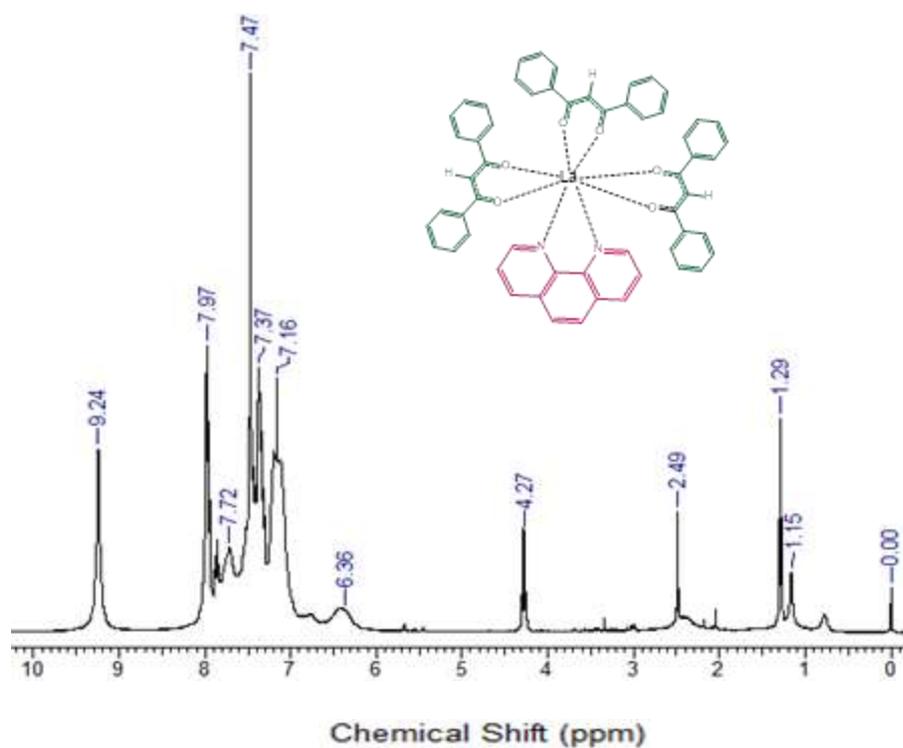
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 3.26 (s,OH), δ 6,36 (CH), δ 7,25-7.94 (m, Ar).

Figura 78: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.



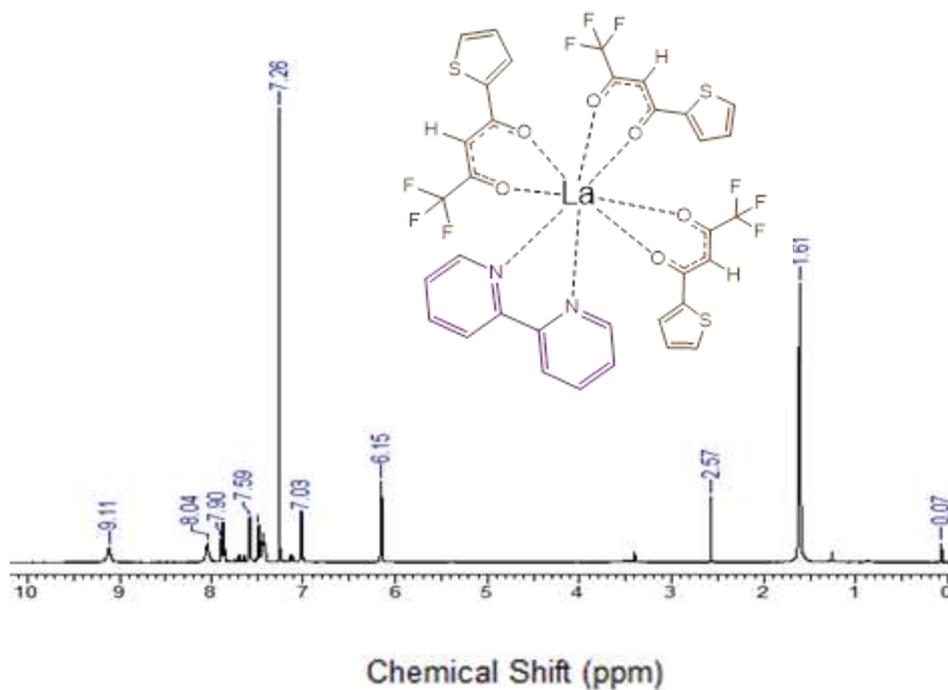
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 16.87(s,CH), δ 6.58-7.97 (m, Ar.).

Figura 80: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{DBM})_3\text{BIPI}$ (Via RU).



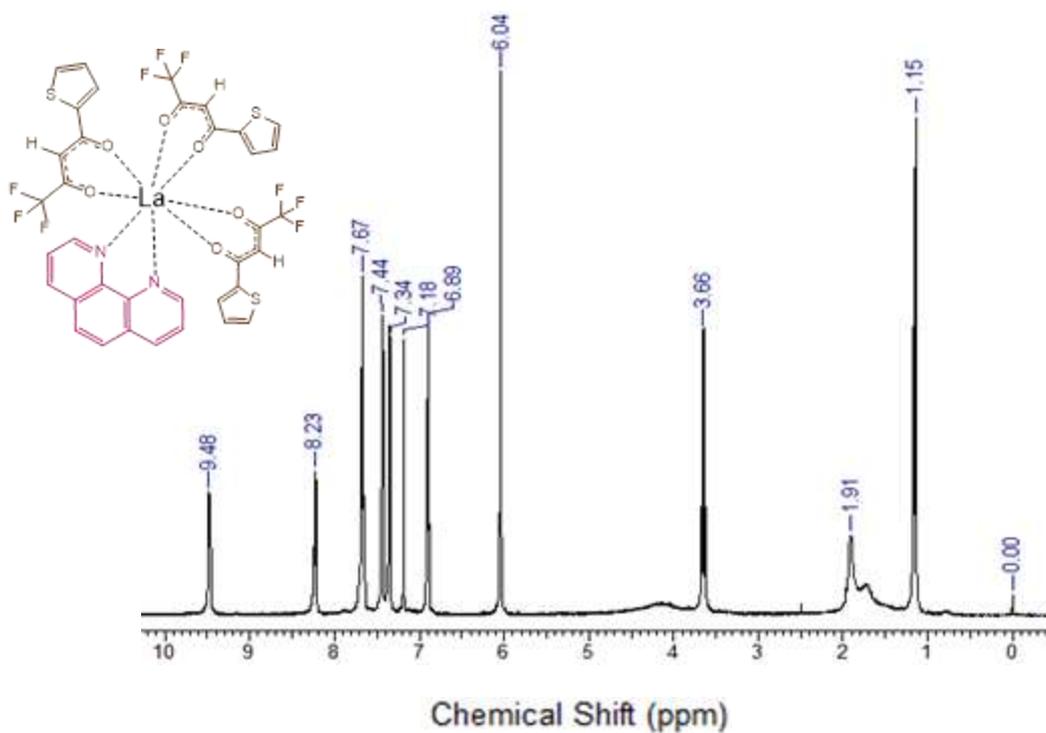
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 9.24 ppm (CH), δ 7.97-7.16(m, Ar.).

Figura 81: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{DBM})_3\text{FEN}$ (via RU) .



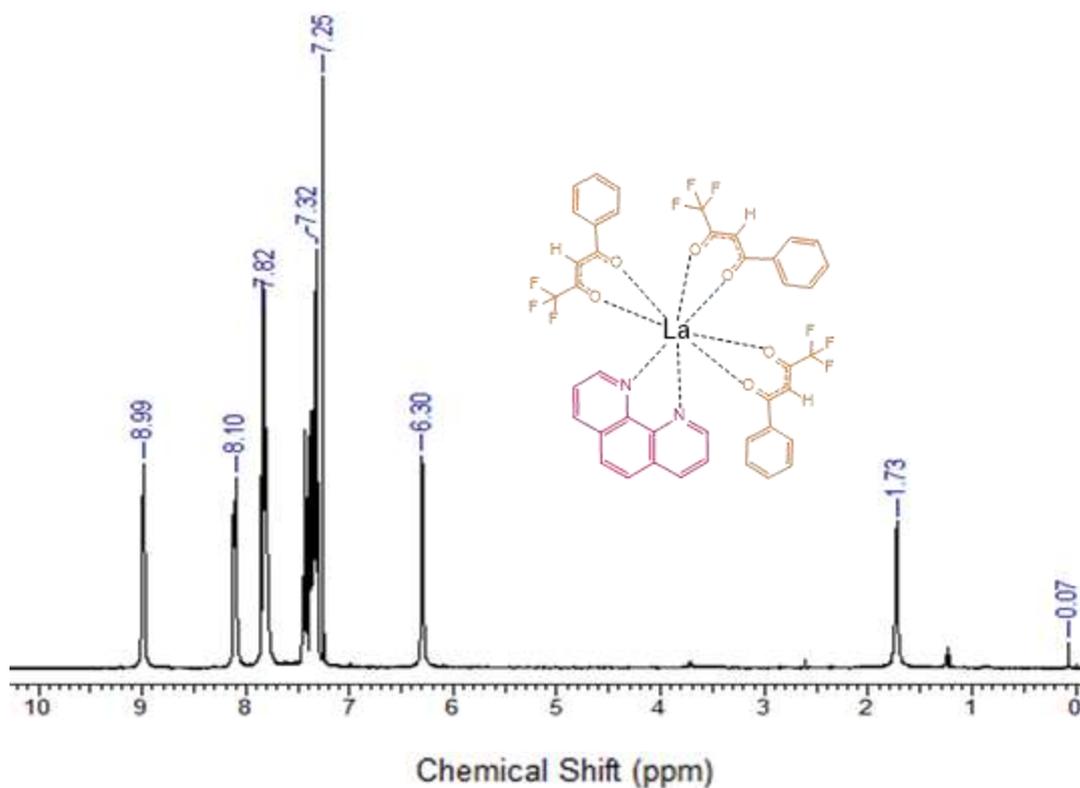
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 6.15(s,CH), δ 7.03-9.11 (m, Ar.).

Figura 82: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3\text{BIPI}$.



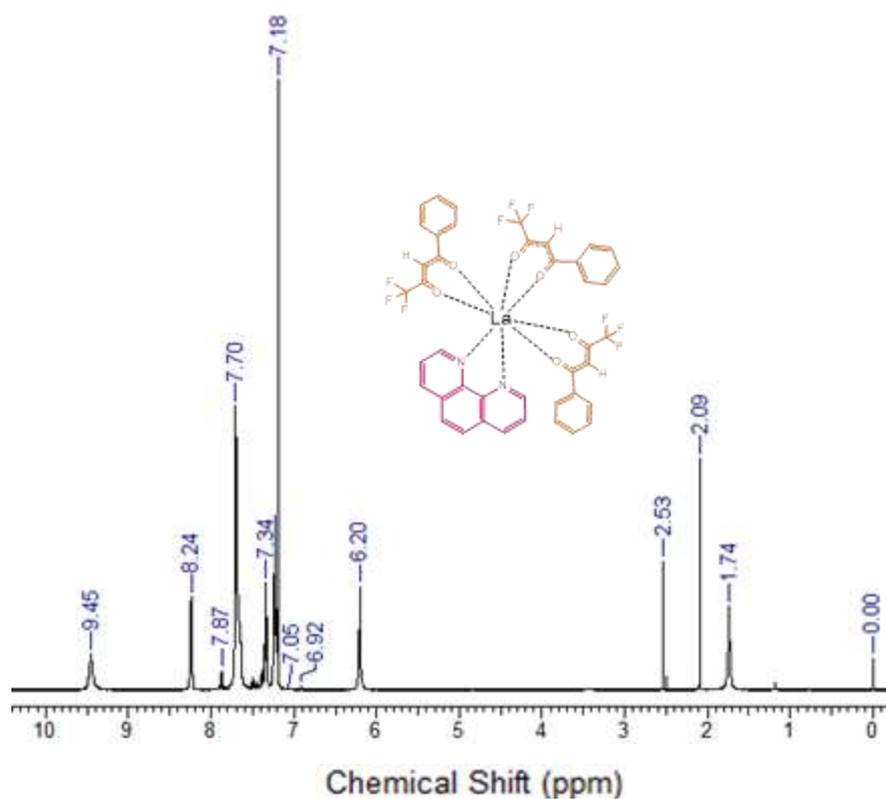
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 6.04(s,CH), δ 6.89-9.48 (m, Ar.).

Figura 83: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3\text{FEN}$ (via RU).



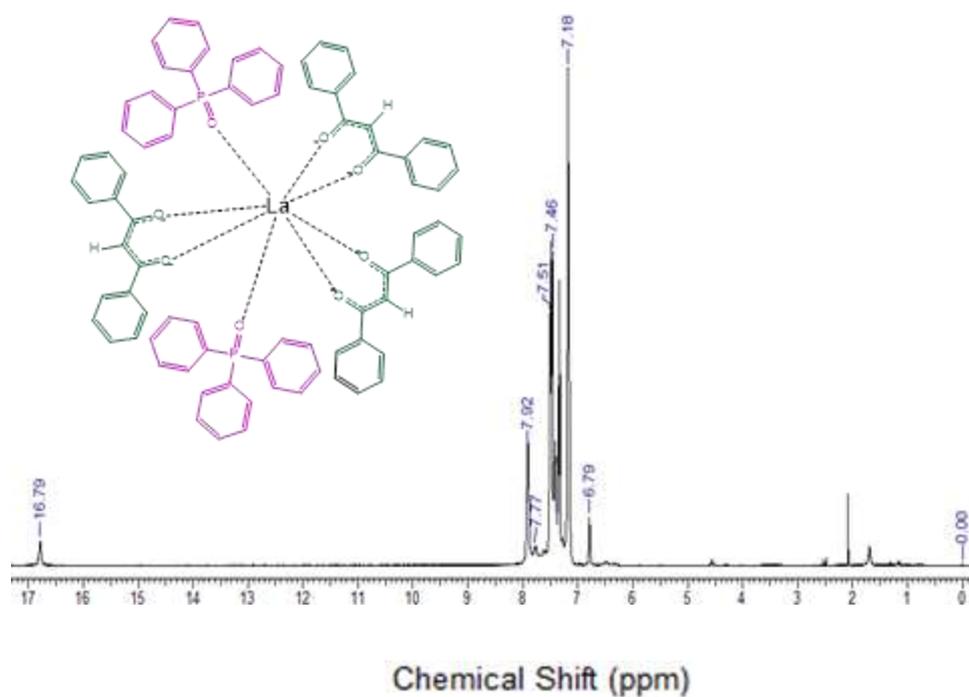
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 6.30(s,CH), δ 7.25-8.99 (m, Ar.).

Figura 84: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{BTFA})_3\text{FEN}$ (via RU).

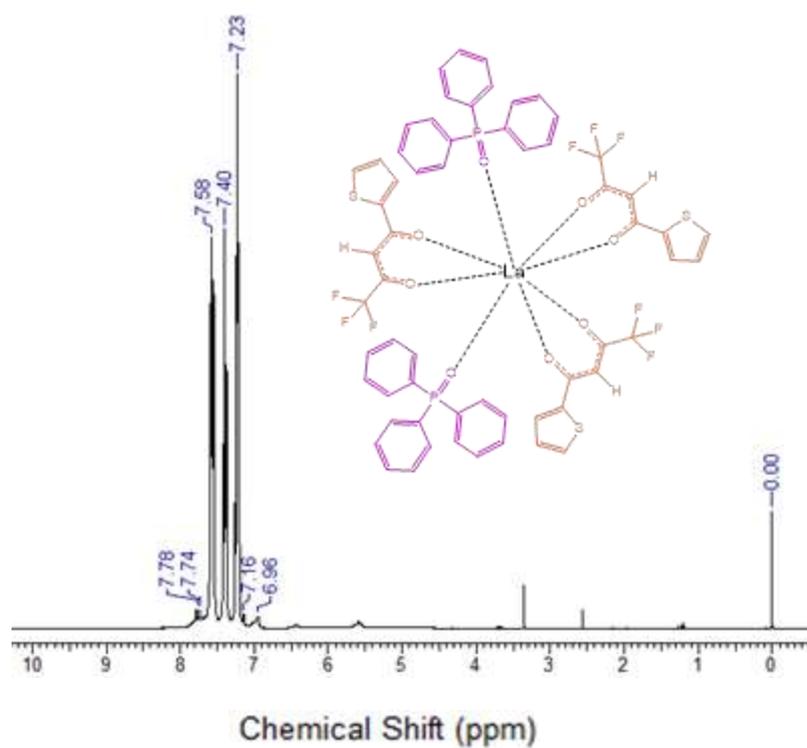


RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 6,20(s,CH), δ 7.18-9.45 (m, Ar.).

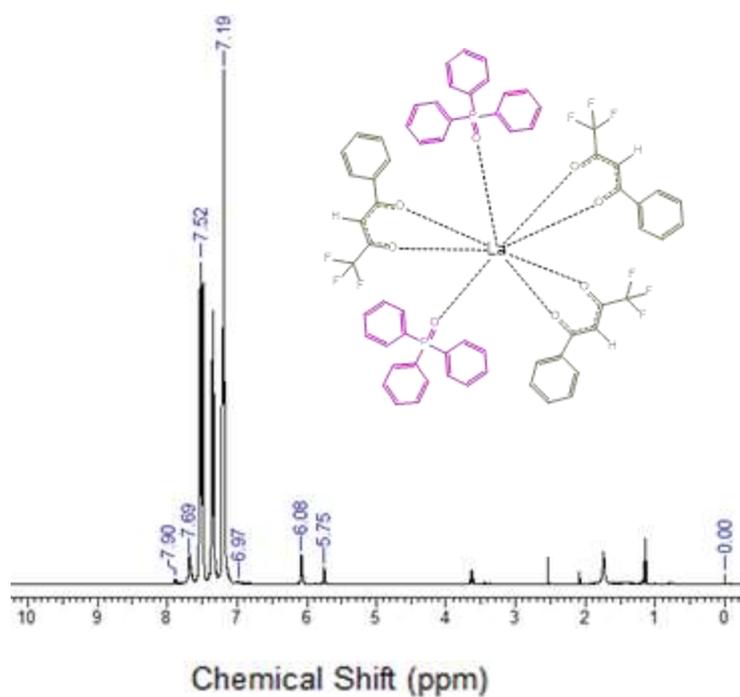
Figura 85: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{BTFA})_3\text{BIPI}$ (via RU).



RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 16.79 (s, CH), δ 6.79-7.92 (m, Ar.).
 Figura 86: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$

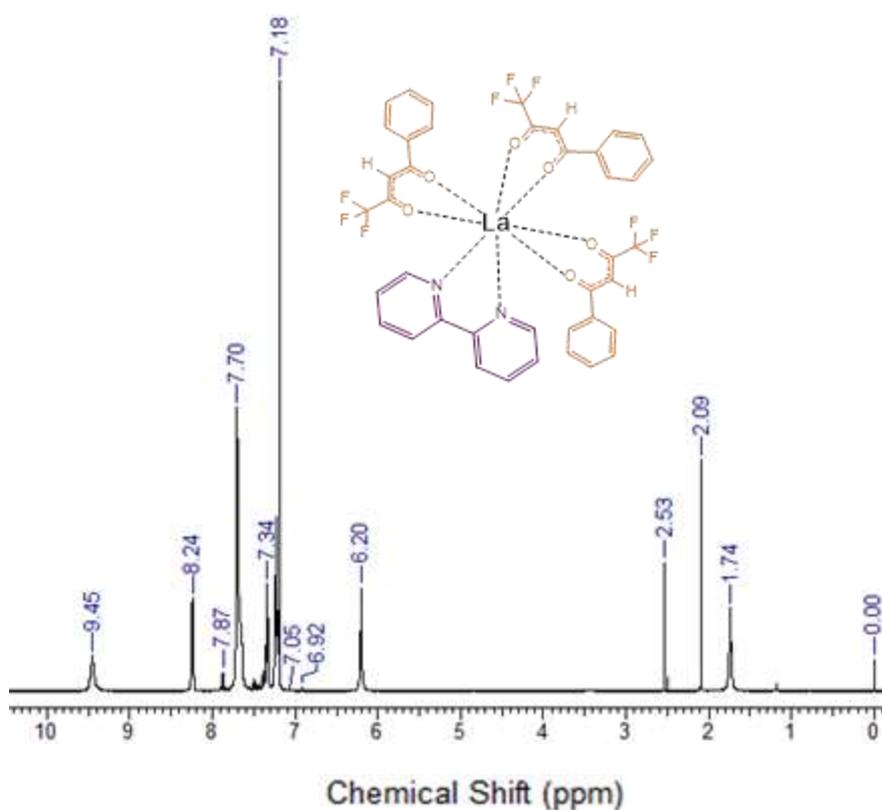


RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 6.96-7.78 (m, Ar.).
 Figura 87: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$



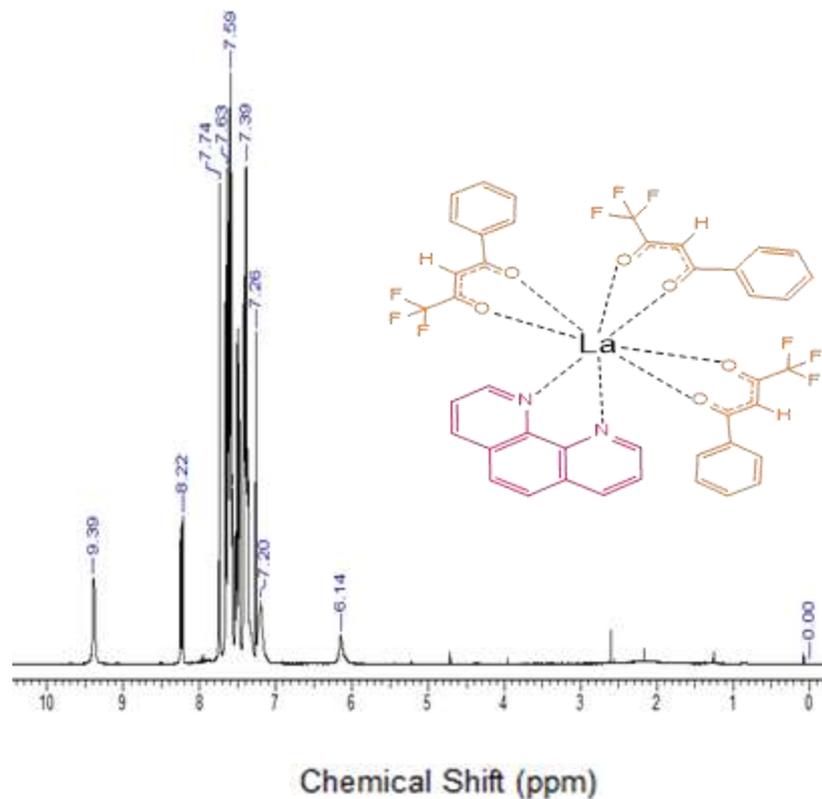
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 6.08(s,CH), δ 6.97-7.90 (m, Ar.).

Figura 88: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$



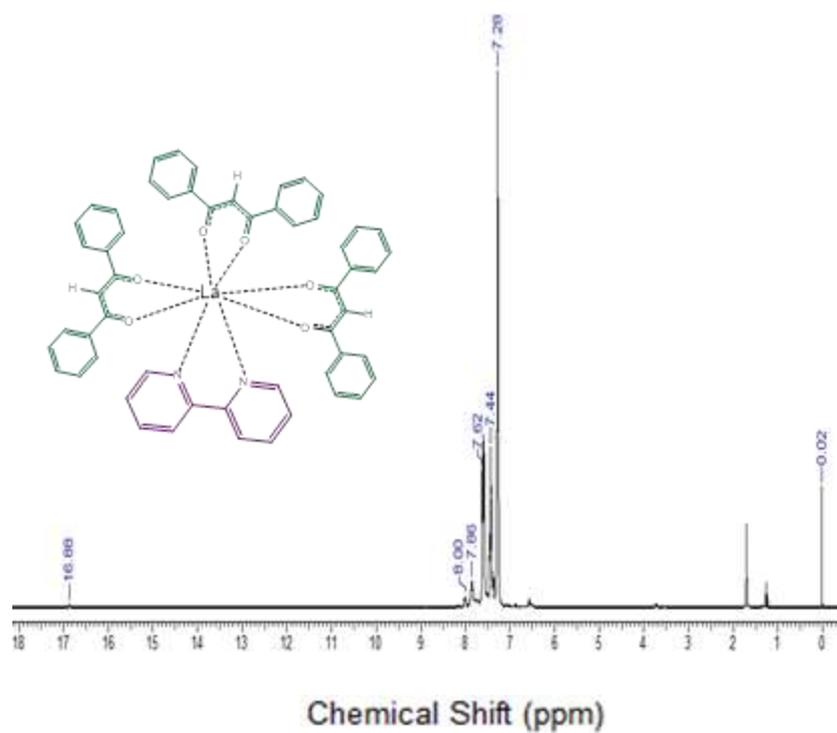
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 6.20(s,CH), δ 7,18-9.45 (m, Ar.).

Figura 89: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{BTFA})_3\text{BIPI}(\text{via R2})$



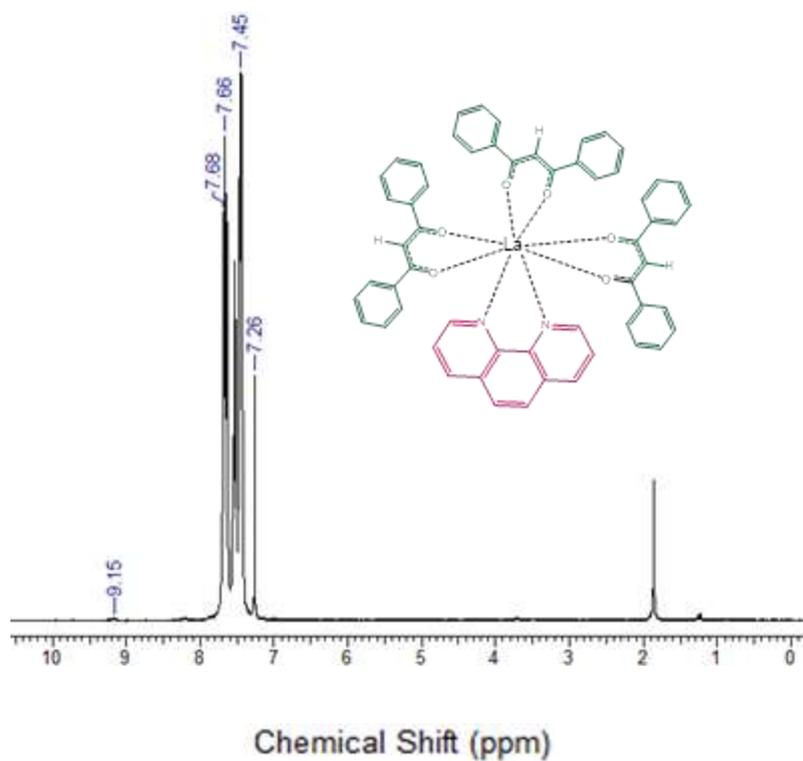
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 6.14(s,CH), δ 7.20-9.39 (m, Ar.).

Figura 90: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{BTFA})_3\text{FEN}$ (via R2).



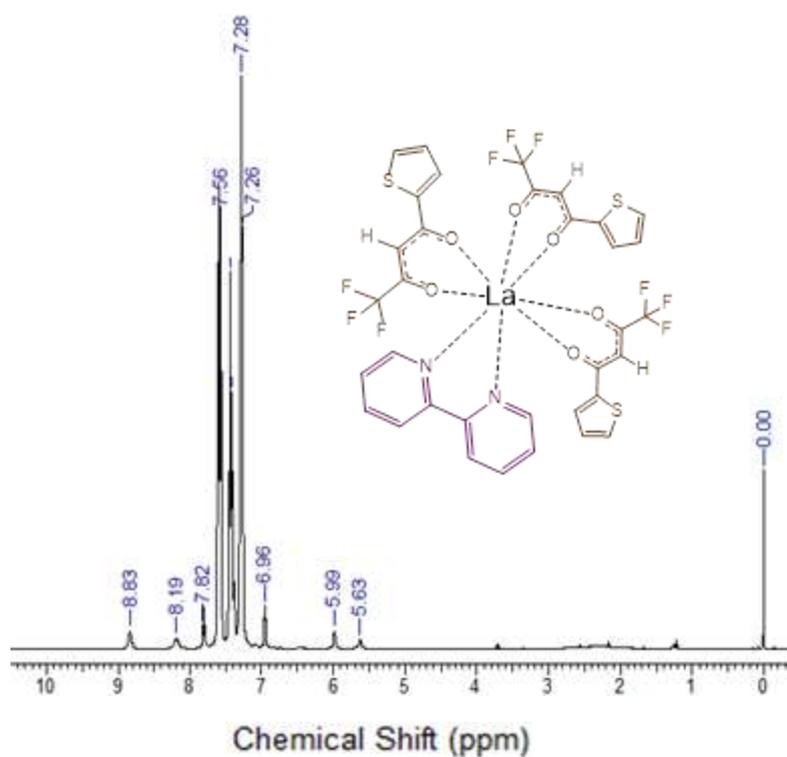
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 16.99(s,CH), δ 7.26-8.00(m, Ar.).

Figura 91: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{DBM})_3\text{BIPI}$ (via R2).



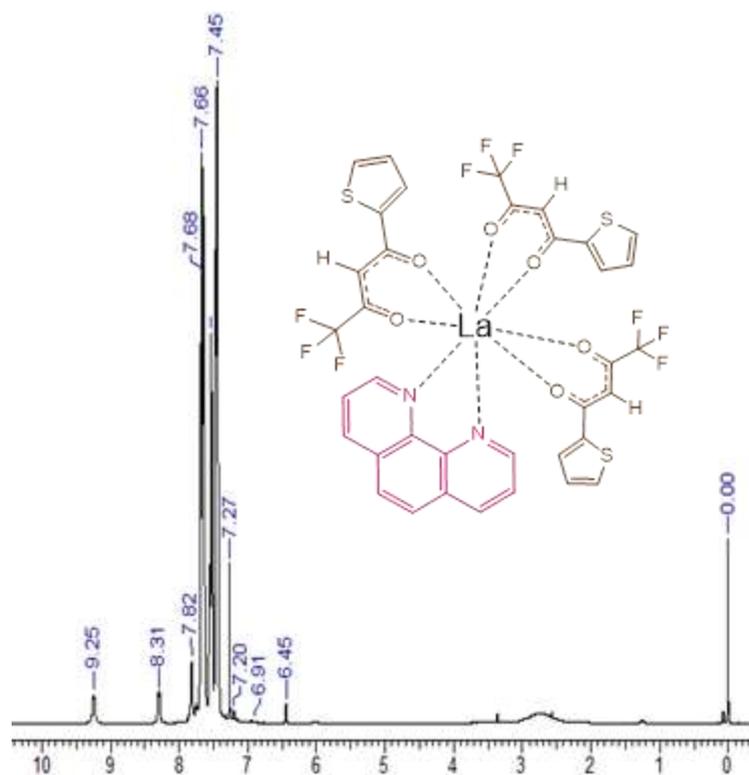
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 9,15, δ 7.26-7,68m, Ar).

Figura 92: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{DBM})_3\text{FEN}$ (via R2)



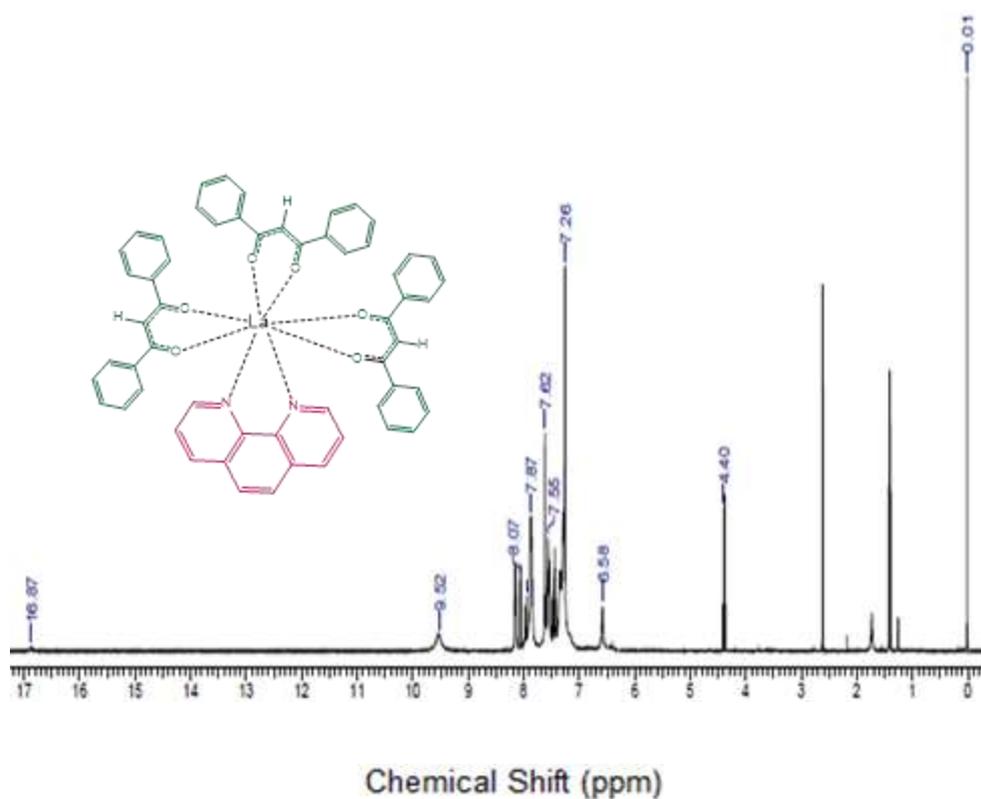
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.82 (s,CH), δ 6.96-5.63(m, Th), δ 7.26–8.83(Ar, m)

Figura 93: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3\text{BIPI}$ (via R2).



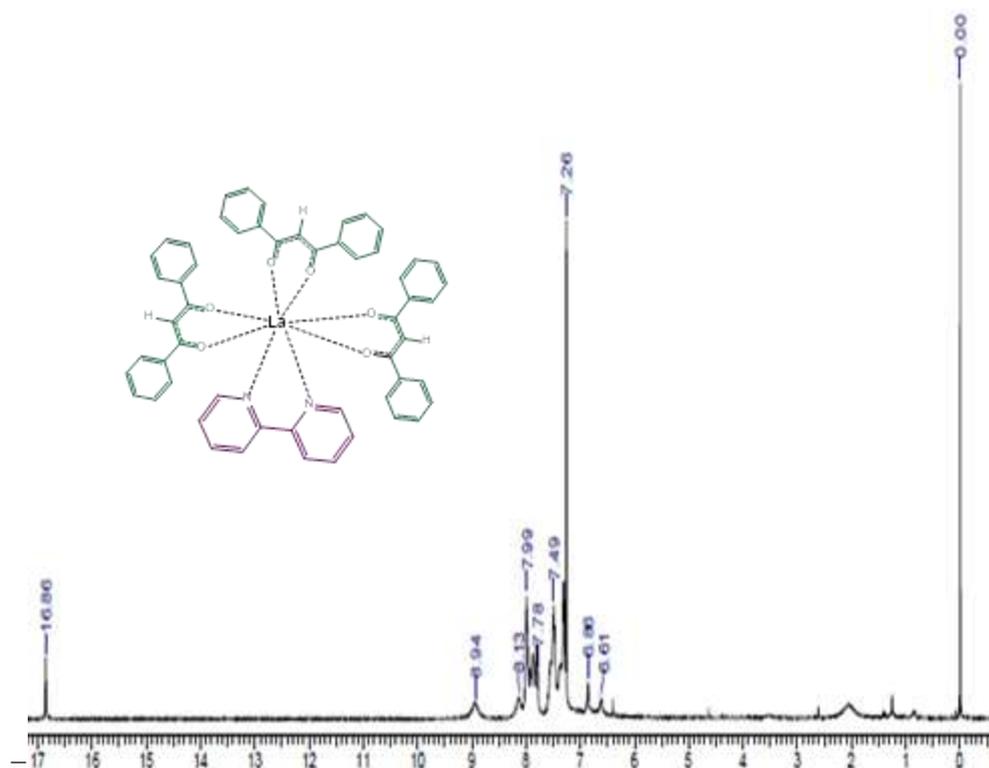
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.82 (s,CH), δ 9.25-6.45(m, Ar.).

Figura 94: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3\text{FEN}$ (via R2).



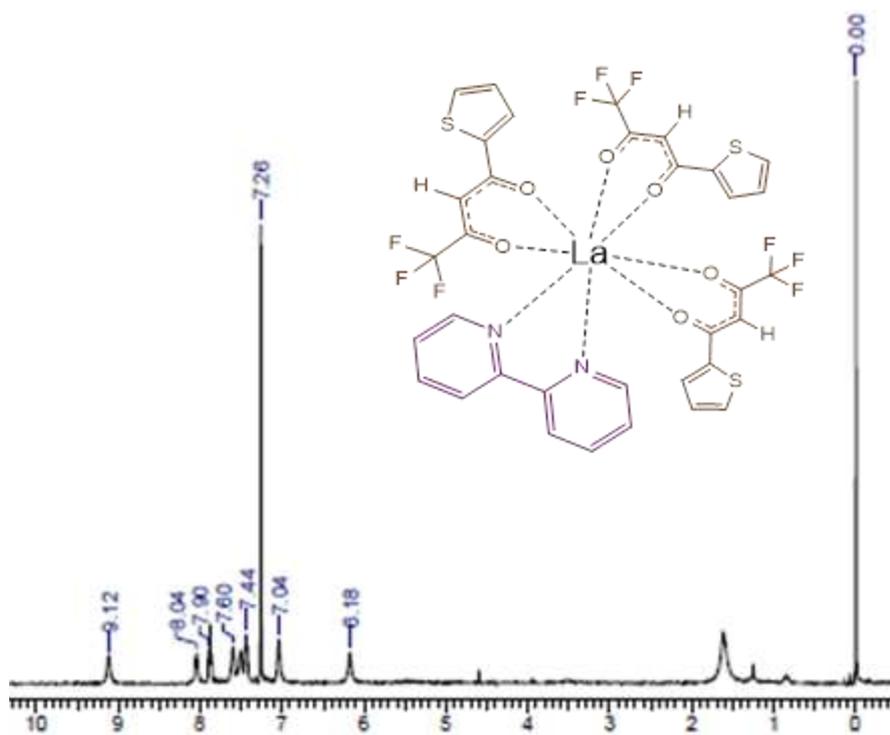
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 16.87(s.CH): δ 6.58-9.52 (m.Ar)

Figura 95: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{DBM})_3\text{FEN}$ (via R3).



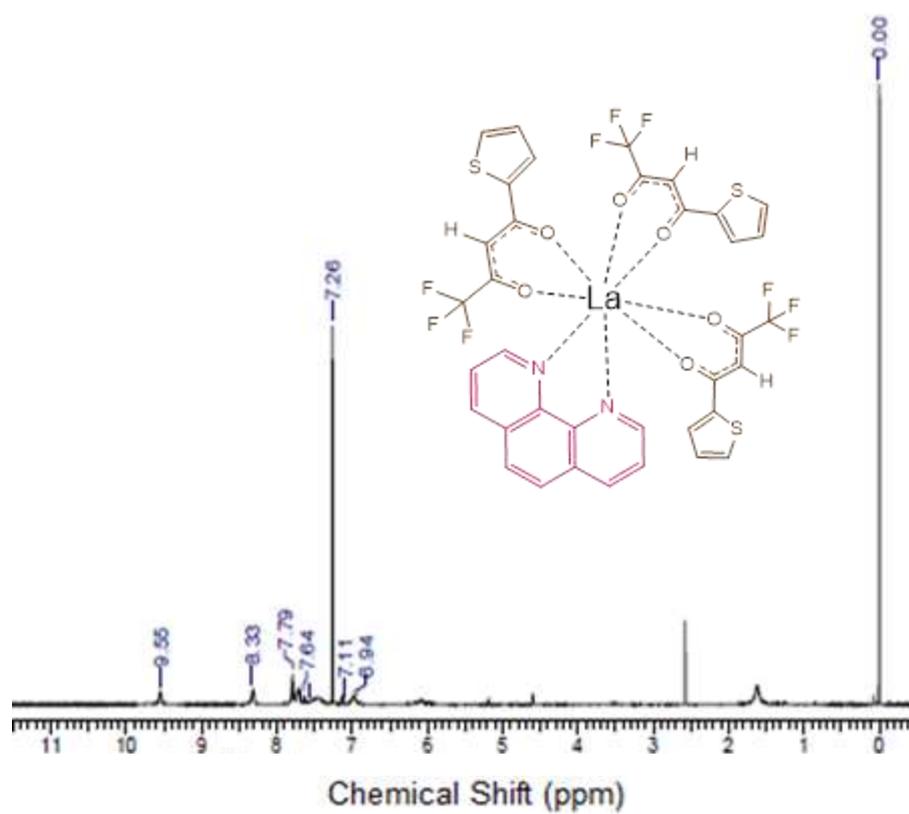
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): $\delta 16.99(\text{s}, \text{CH})$, $\delta 6.61\text{-}8.94$ (m, Ar.)

Figura 96: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{DBM})\text{BIPI}$ (Via R3)



RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): $\delta 9.12(\text{s}, \text{CH})$, $\delta 6.18\text{-}8.04$ (m, Arom)

Figura 97: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3\text{BIPI}$ (via R3).

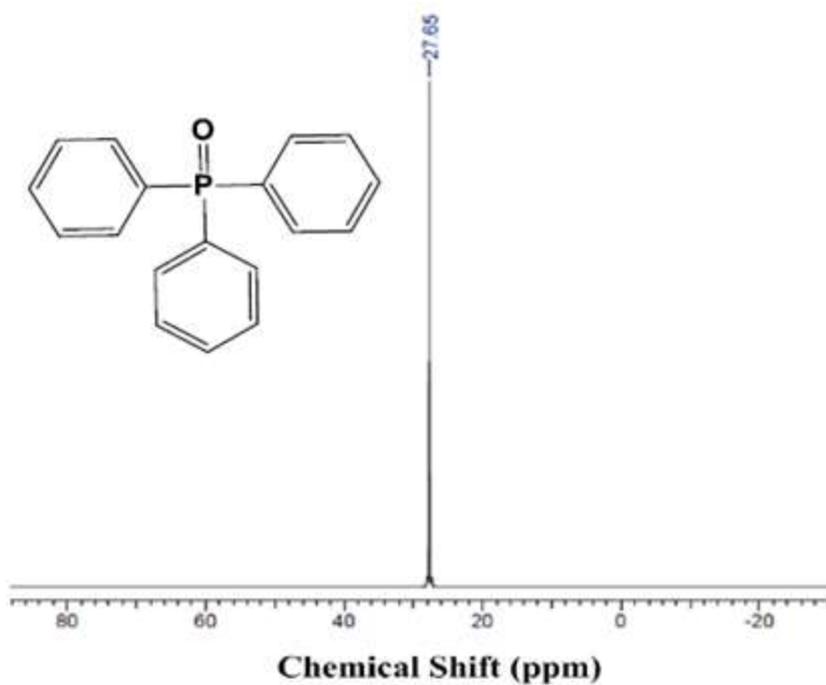


RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): : δ 7.79(s, CH), δ 6.94-9.56 (m, Ar.)

Figura 98: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3\text{FEN}$ (via R3).

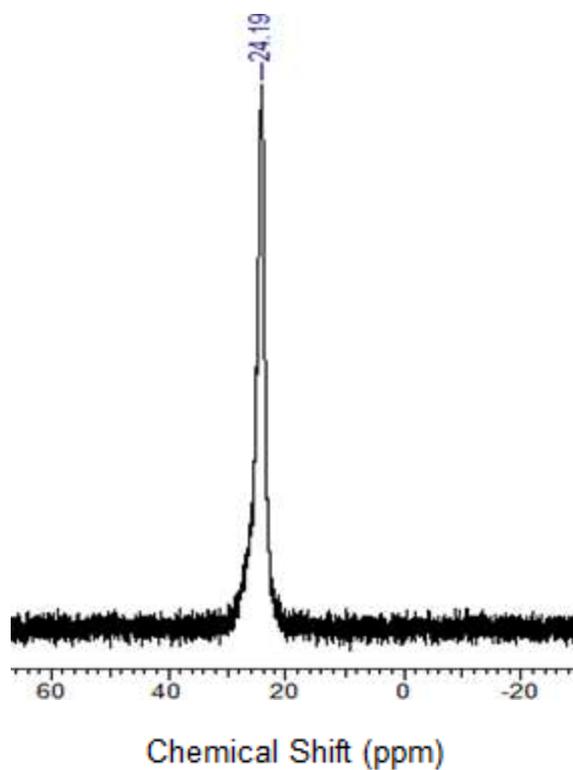
Espectroscopia de RMN de ^{31}P

As figuras 98-104 mostram os espectros de RMN de ^{31}P do pré-ligante TPPO e dos complexos sintetizados e descritos no capítulo 2.



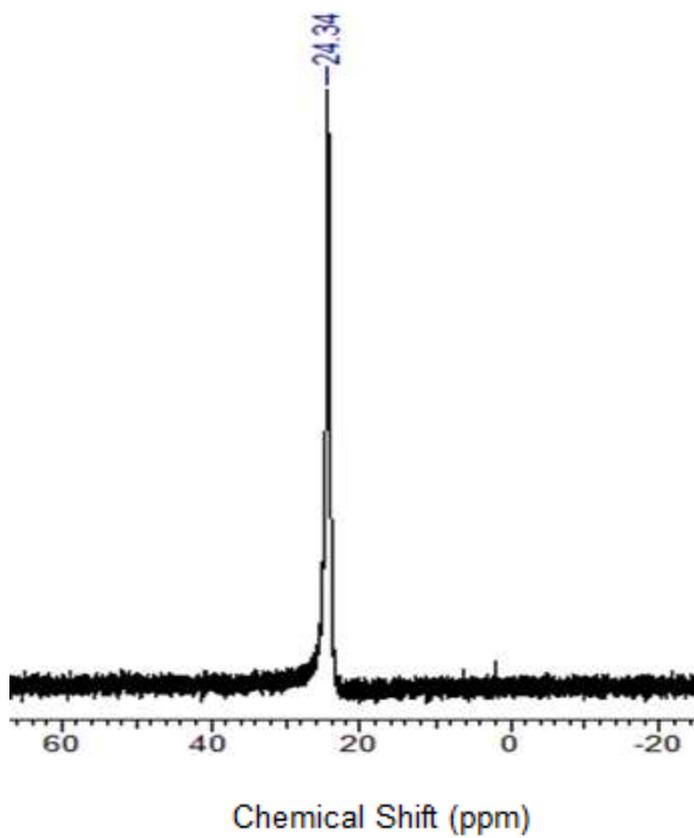
RMN de ^{31}P (400 MHz, CDCl_3): δ + 28 ppm.

Figura 99: Espectro de RMN de ^{31}P do pré-ligante TPPO.



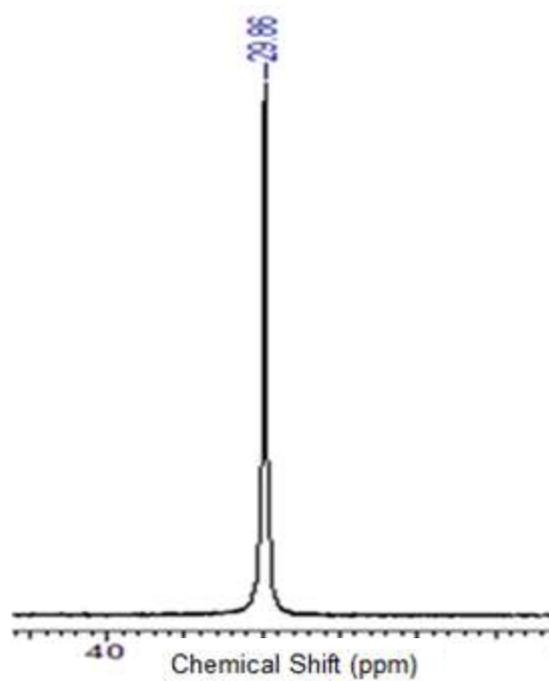
RMN de ^{31}P (400 MHz, CDCl_3): δ +24.19ppm

Figura 100: Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{La}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$.



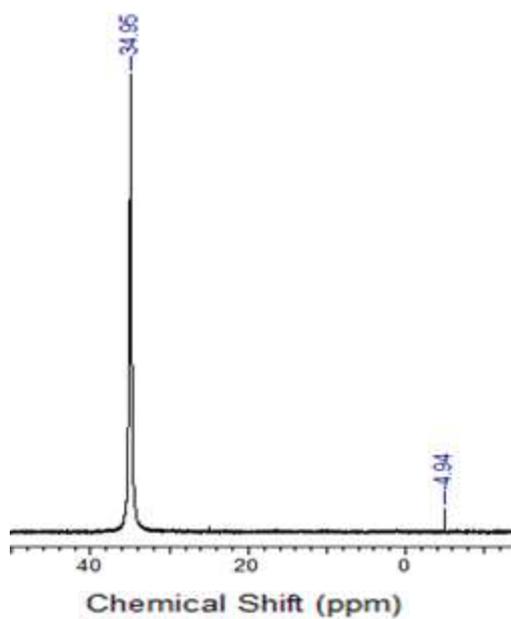
RMN de ^{31}P (400 MHz, CDCl_3): $\delta +24.34$ ppm

Figura 101: Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{La}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2$.



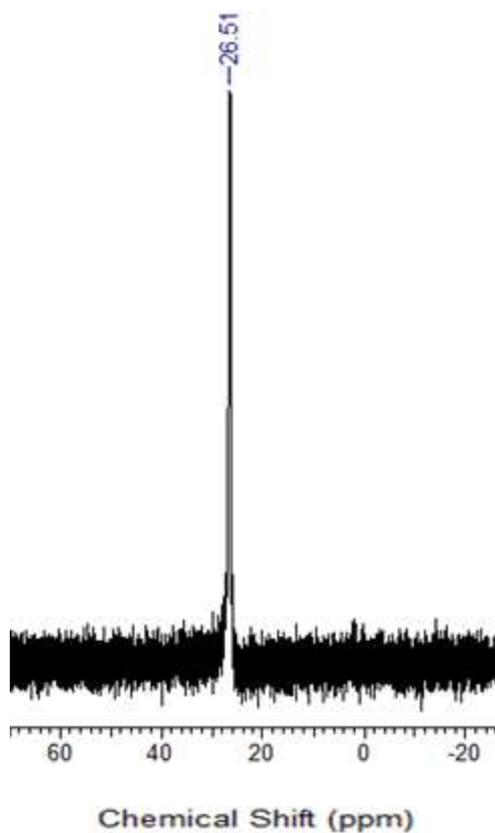
RMN de ^{31}P (400 MHz, CDCl_3): $\delta +29.86$ ppm

Figura 102: Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{La}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})_2$.



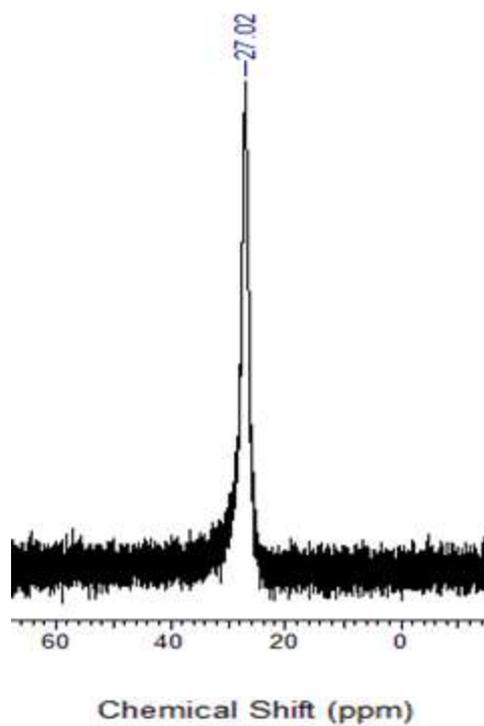
RMN de ^{31}P (400 MHz, CDCl_3): $\delta +34.95$, $\delta 9.12$ (s, Arom), $\delta -4.94$ (s, Arom)

Figura 103: Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{La}(\text{TPPO})_4(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$.



RMN de ^{31}P (400 MHz, CDCl_3): $\delta + 26.51$ ppm

Figura 104: Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{La}(\text{TPPO})_2(\text{FEN})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$.

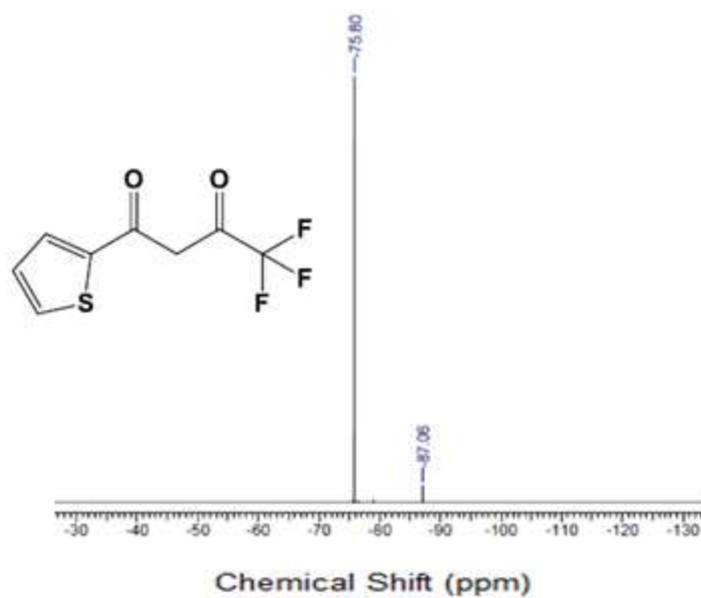


RMN de ^{31}P (400 MHz, CDCl_3): δ +27.02 ppm

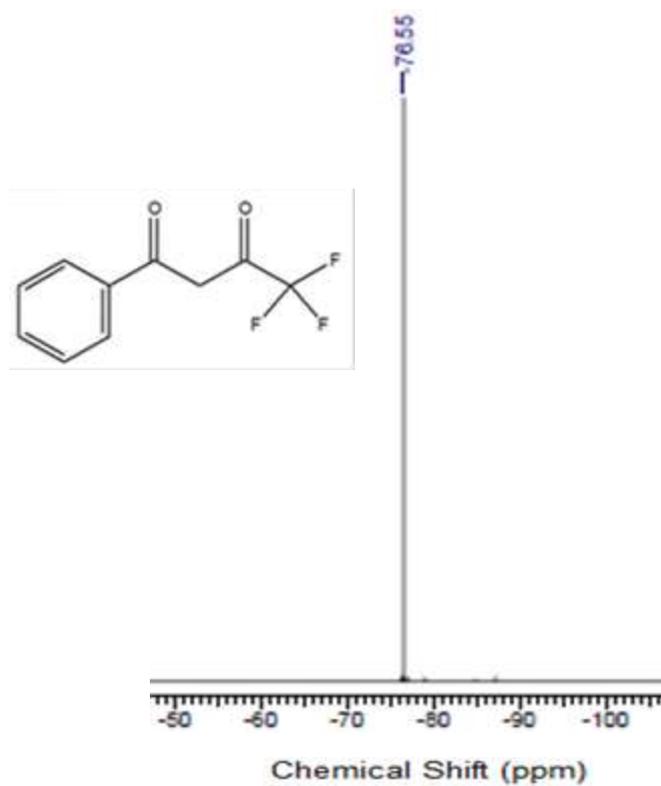
Figura 105: Espectro de RMN de ^{31}P do complexo $\text{La}(\text{TPPO})_2(\text{BIPI})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$.

Espectroscopia de RMN de ^{19}F

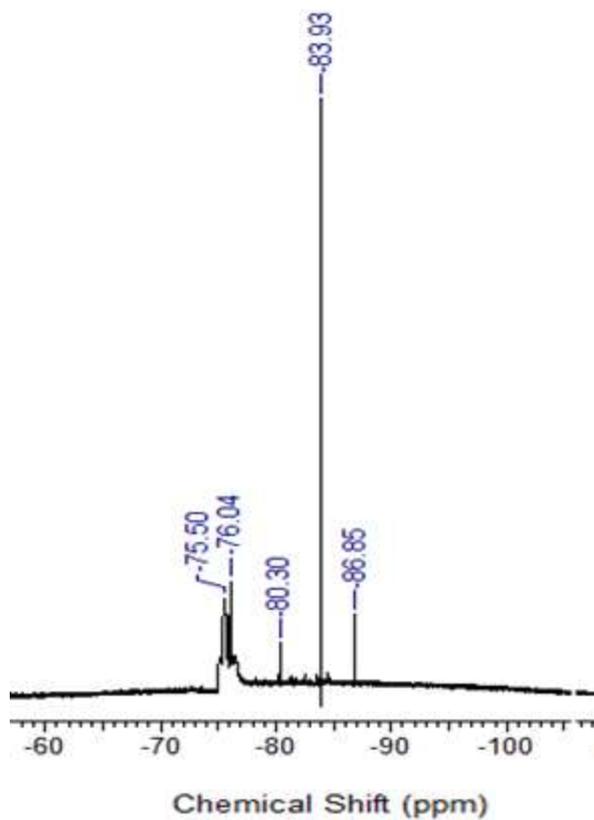
As figuras 106-120 mostram os espectros de infravermelho dos pré-ligantes BTFA, TTA e dos complexos sintetizados e descritos no capítulo 2.



RMN de ^{19}F (400 MHz, CDCl_3): δ -75.80, δ 27.06 ppm.
 Figura 107: Espectro de RMN de ^{19}F do pré-ligante TTA.

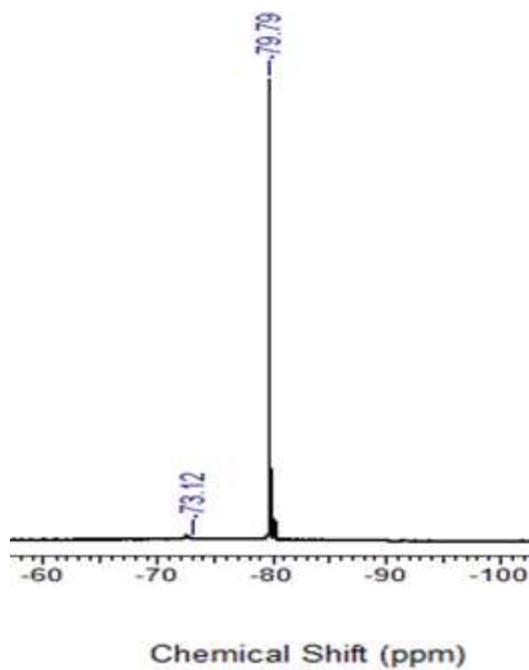


RMN de ^{19}F (400 MHz, CDCl_3): δ -76.55 ppm.
 Figura 106: Espectro de RMN de ^{19}F do pré-ligante BTFA.



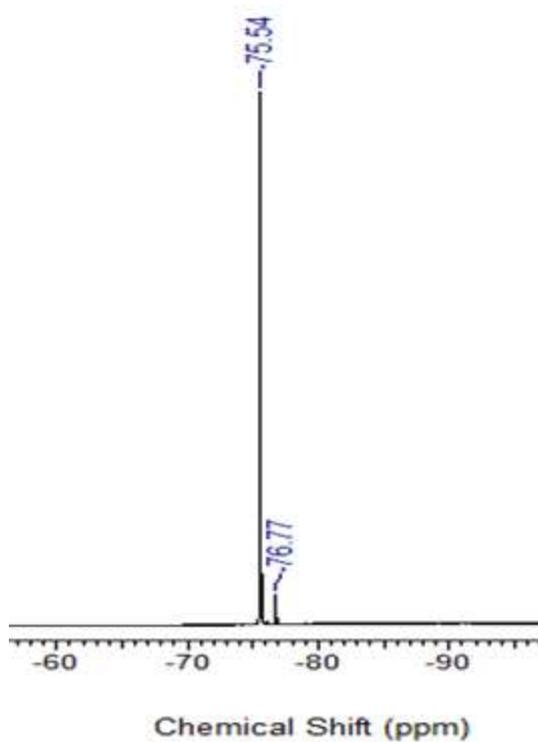
RMN de ¹⁹F (400 MHz, CDCl₃), ppm: δ -83.93, δ -86.85, δ -80.30, δ -76.04, δ -75.50

Figura 109: Espectro de RMN de ¹⁹F do complexo La(BTFA)₃(Bipi) via R1.

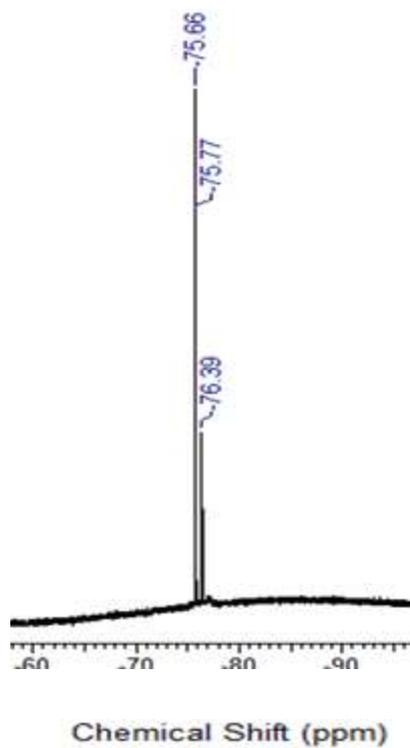


RMN de ¹⁹F (400 MHz, CDCl₃): δ -79.79

Figura 108: Espectro de RMN de ¹⁹F do complexo La(TTA)₃(Bipi) via R1.

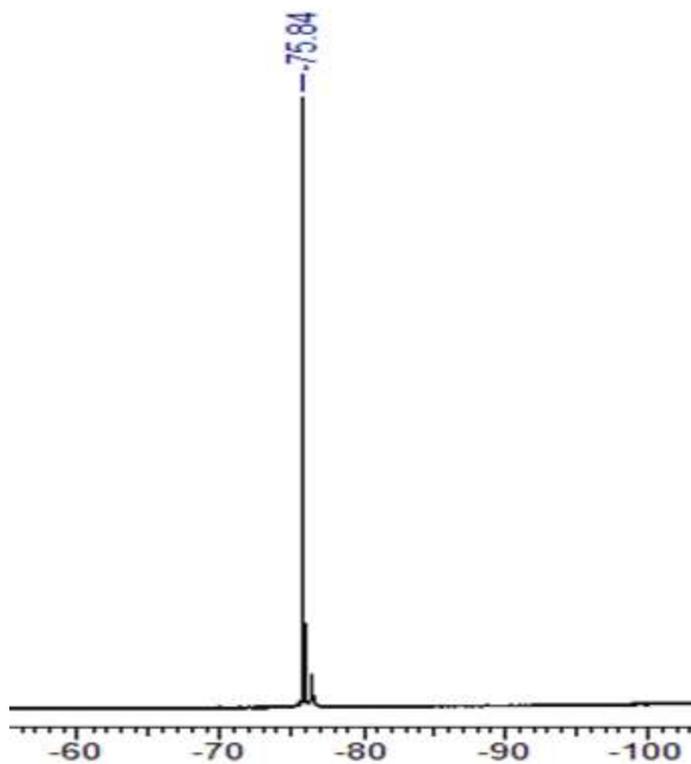


RMN de ^{19}F (400 MHz, CDCl_3)ppm: $\delta -75.54, -76.77$
Figura 110: Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{La}(\text{BTFA})_3(\text{FEN})$ via R1.



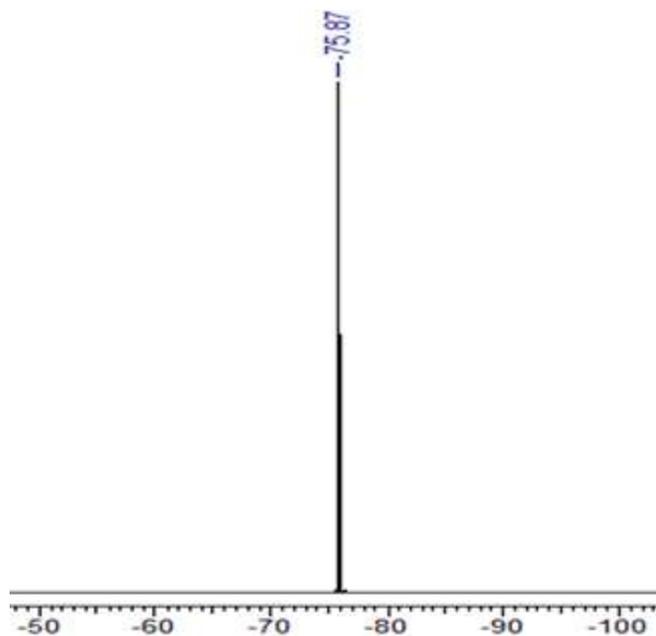
RMN de ^{19}F (400 MHz, CDCl_3) ppm: $\delta -75.66, \delta -75.77, \delta -76.39$

Figura 111: Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3(\text{FEN})$ via R1.



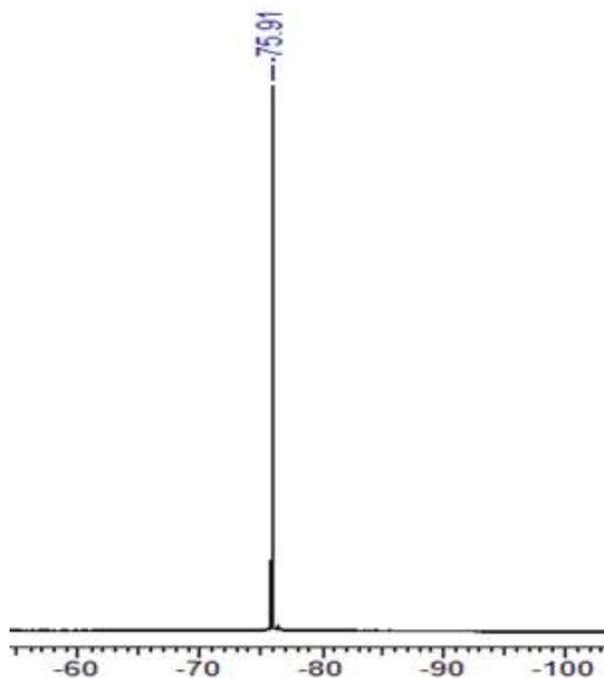
RMN de ^{19}F (400 MHz, CDCl_3): $\delta -75.84$ ppm

Figura 112: Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3(\text{FEN})(\text{Via Ru})$



RMN de ^{19}F (400 MHz, CDCl_3): $\delta -75.87$ ppm

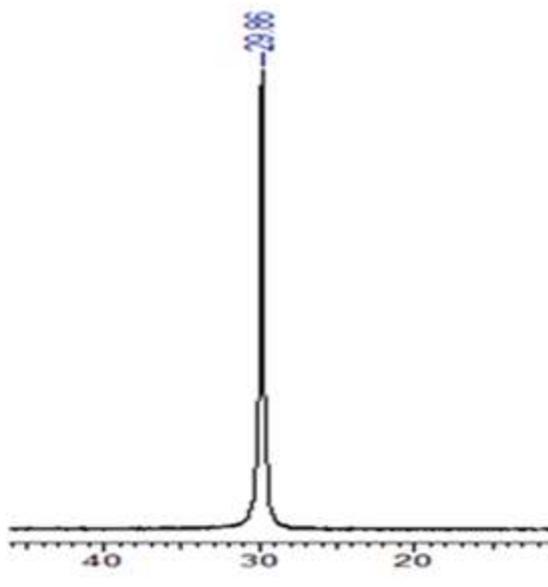
Figura 113: Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{La}(\text{BTFA})_3(\text{BIPI})$ (Via Ru)



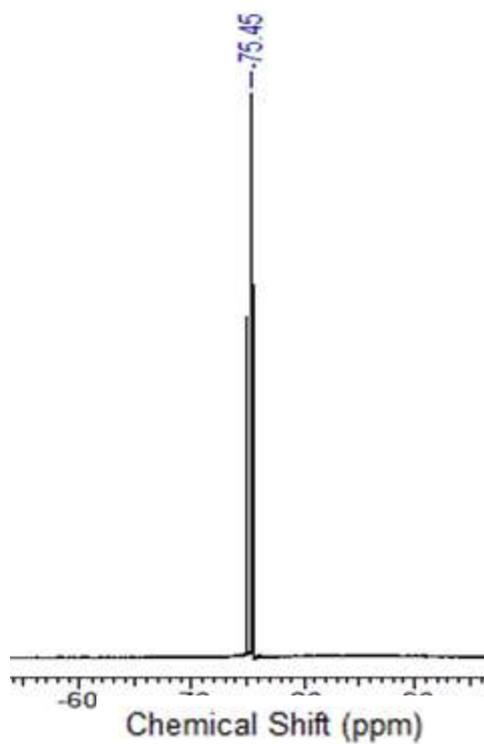
RMN de 19F (400 MHz, CDCl₃): δ -75.91ppm

Figura 114: Espectro de RMN de ¹⁹F do complexo La(BTFA)₃(FEN)(Via RU)

: Espectro de RMN de ¹⁹F do complexo
La(BTFA)₃(FEN)(Via RU)

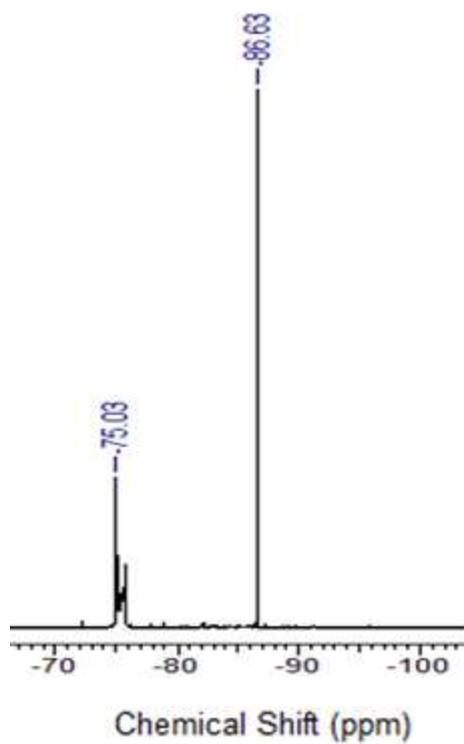


RMN de 19F (400 MHz, CDCl₃)ppm: δ -29.86



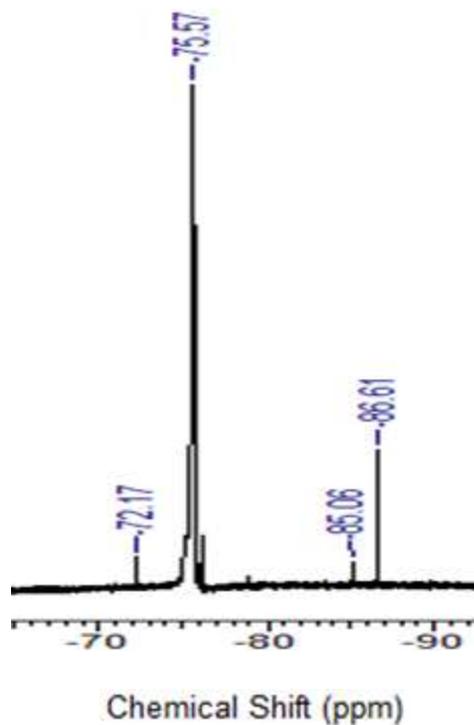
RMN de 19F (400 MHz, CDCl₃): δ -75.45ppm

Figura 116: Espectro de RMN de ¹⁹F do complexo La(BTFA)₃(TPPO)₂



RMN de 19F (400 MHz, CDCl₃): δ -75.50ppm

Figura 117: Espectro de RMN de ¹⁹F do complexo La(TTA)₃(TPPO)₂



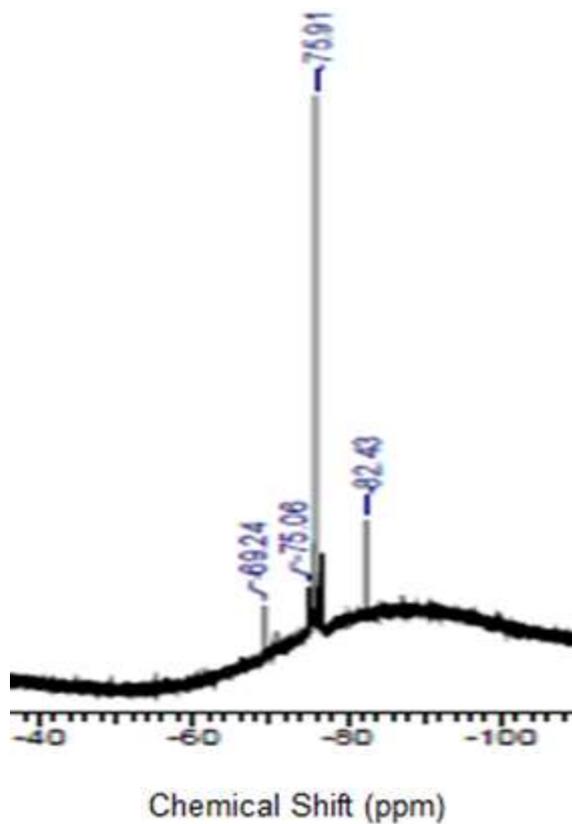
RMN de ^{19}F (400 MHz, CDCl_3): δ -75.57, δ - 86.61, -85.06,-72.17

Figura 118: Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{La}(\text{BTFA})_3\text{BIPI}$ (Via R2)



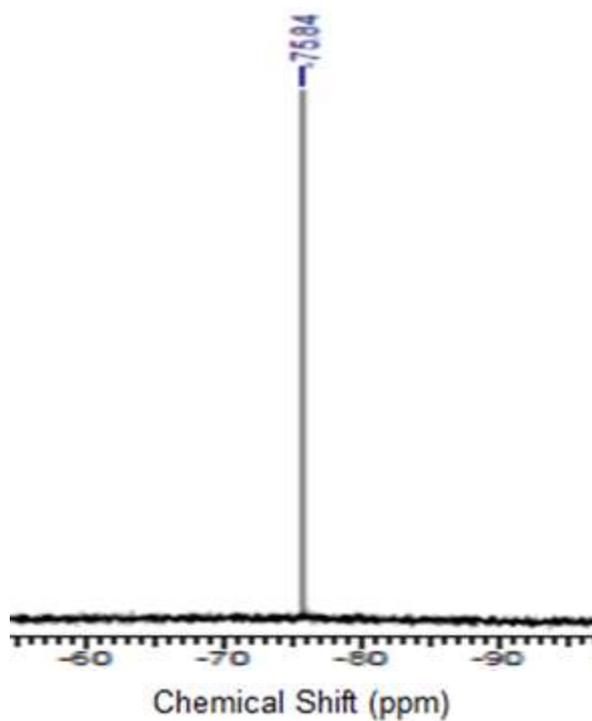
RMN de ^{19}F (400 MHz, CDCl_3): δ -75.45, δ - 86.71

Figura 119: Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3\text{FEN}$



RMN de ^{19}F (400 MHz, CDCl_3)ppm: δ -75.91, δ -82.43, δ -75.06, δ -69.24

Figura 120: Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3\text{FEN}$ (Via R3)



RMN de ^{19}F (400 MHz, CDCl_3)ppm: δ -75.84

Figura 121: Espectro de RMN de ^{19}F do complexo $\text{La}(\text{TTA})_3\text{BIPI}$ (Via R3)

Capítulo 3

Espectros de Excitação

As figuras 121-123 mostram os espectros de excitação dos complexos Eu(DBM)(BTFA)(TTA)FEN e Eu(DBM)(BTFA)(TTA)BIPI sintetizados. Realizamos as medidas com soluções dos complexos em CHCl_3 $1 \times 10^{-4}\text{M}$.

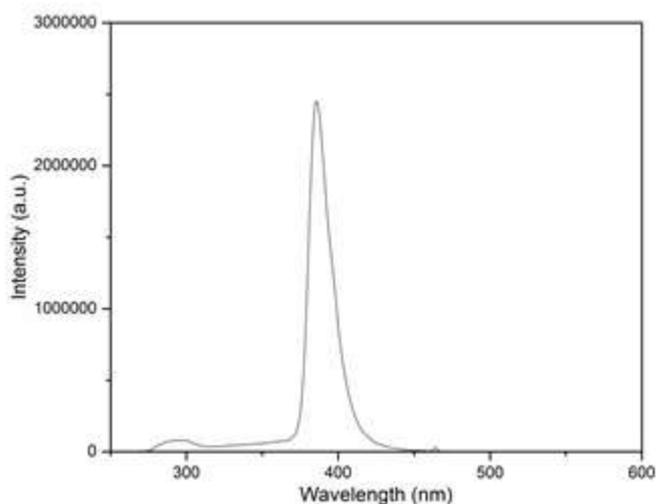


Figura 122: Espectro de excitação do complexo Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO)₂.

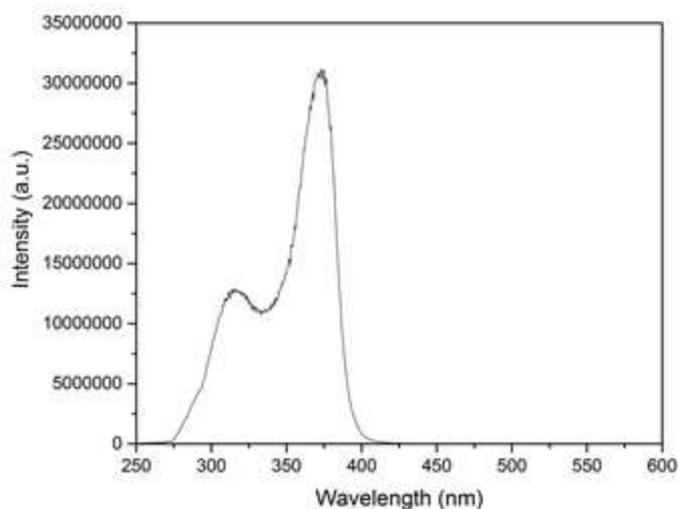


Figura 123: Espectro de excitação do complexo Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(FEN).

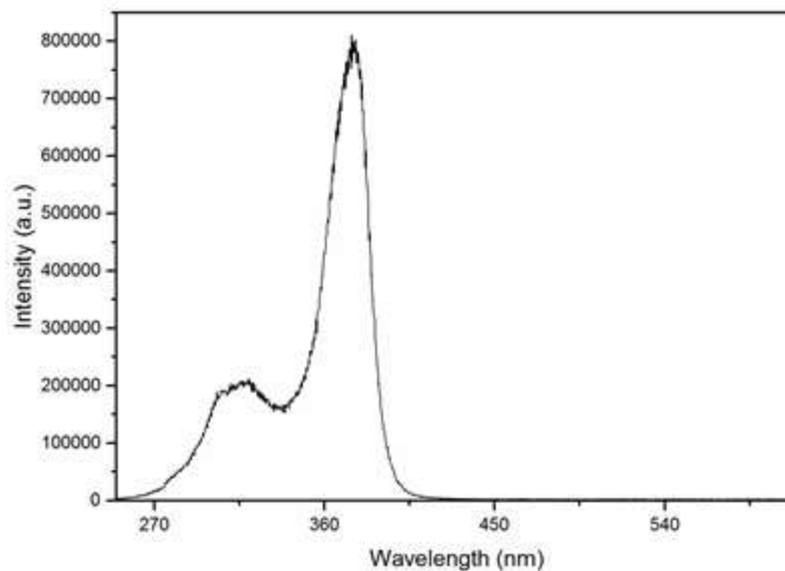


Figura 124: Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{BIPI})$.

Espectros de Emissão

As figuras 124-126 apresentam os espectros de emissão obtidos.

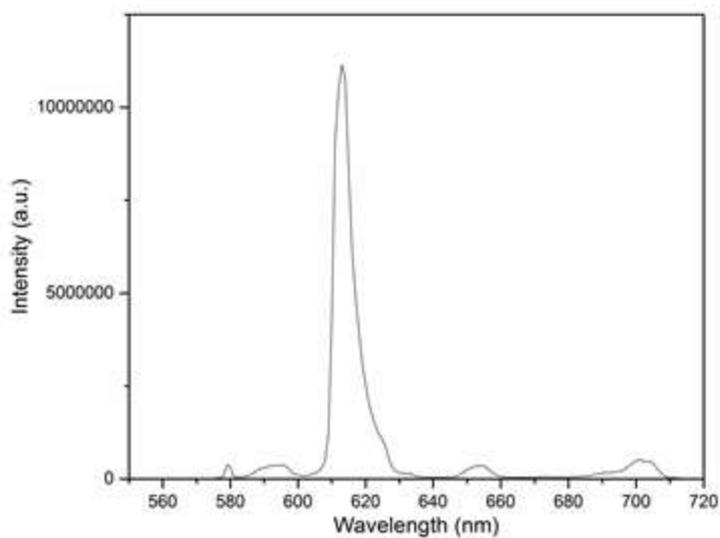


Figura 125: Espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.

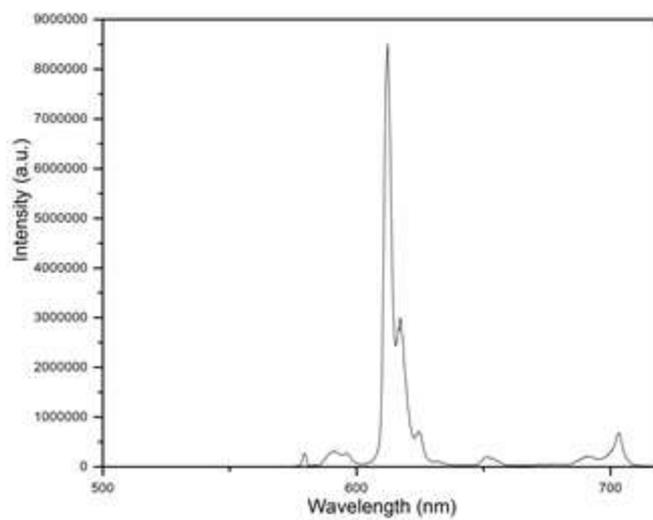


Figura 126: Espectro de emissão do complexo Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(FEN).

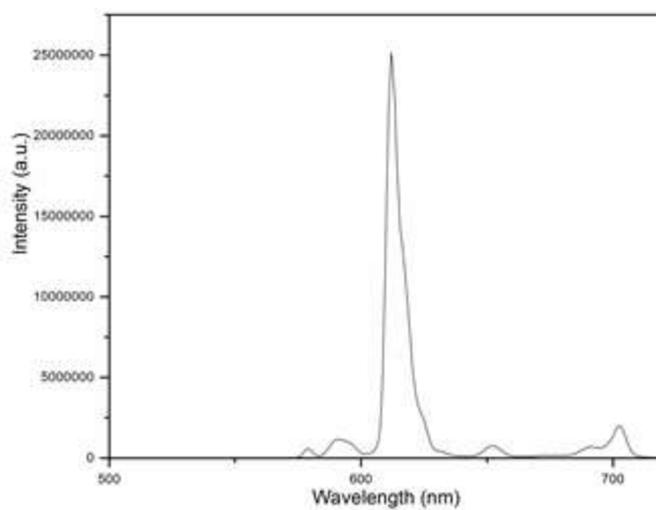


Figura 127: Espectro de emissão do complexo Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(BIP).

Curvas de Tempo de meia vida

As figuras 127-129 apresentam as curvas de tempo de vida medidas.

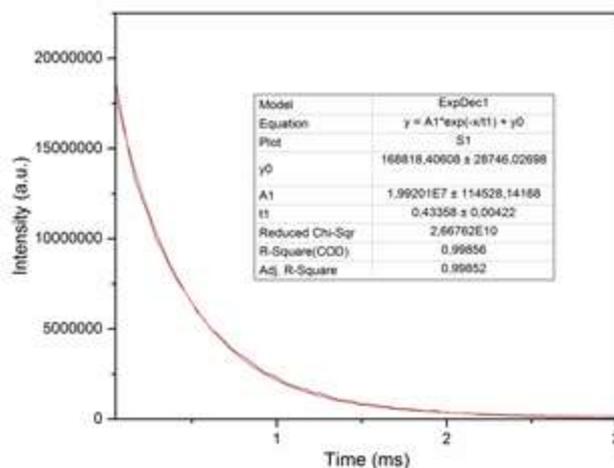


Figura 128: Espectro de tempo de vida do complexo Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(TPPO)₂.

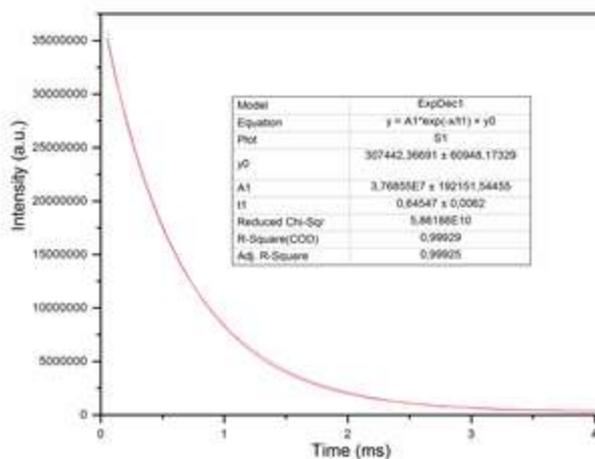


Figura 129: Espectro de tempo de vida do complexo Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(FEN).

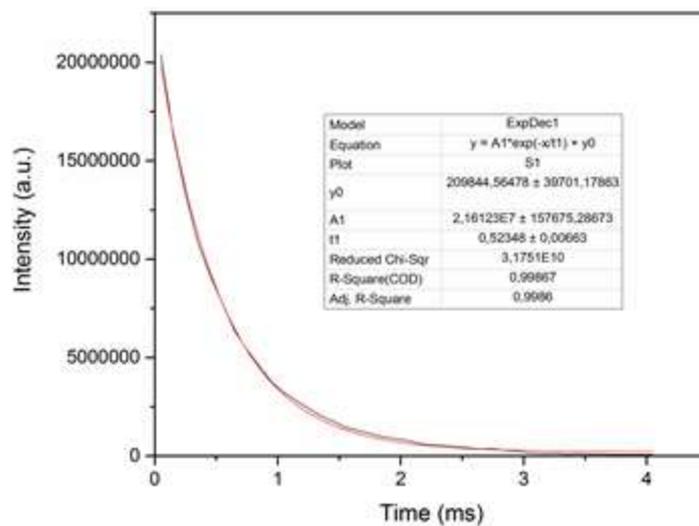
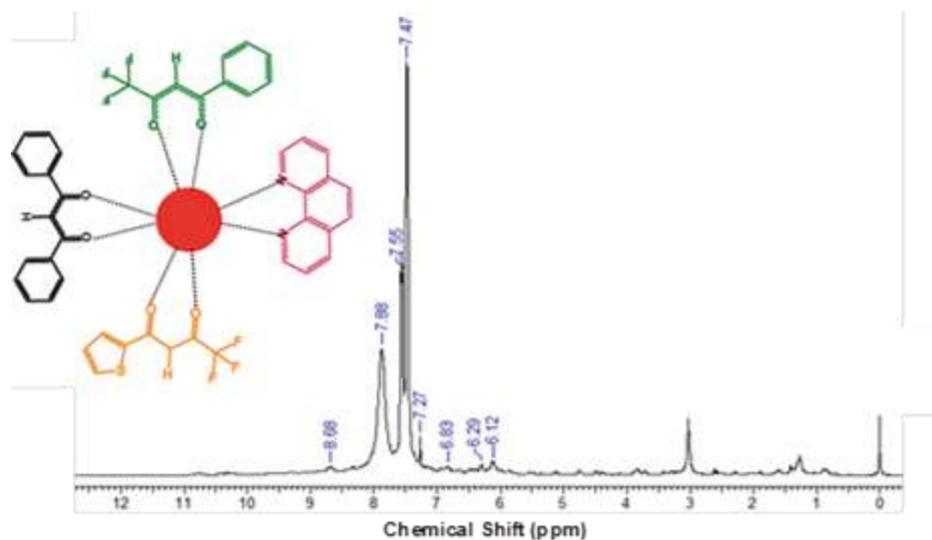


Figura 130: : Espectro de tempo de vida do complexo Eu(DBM)(BTFA)(TTA)(BIPI).

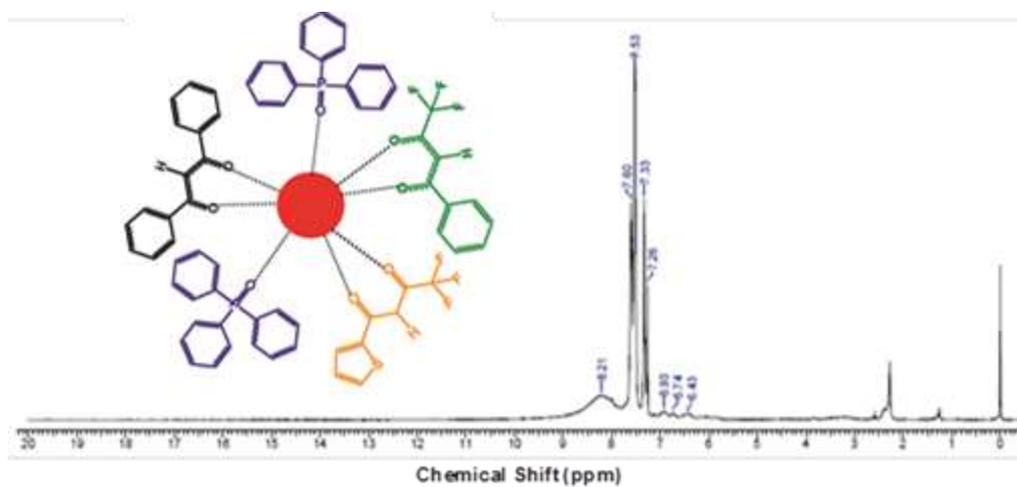
Espectroscopia de RMN de ^1H

A figura 130 mostra o espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{FEN}$



RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8.68 (s, CH), 7.88-6.12 (m, Ar.).

Figura 132: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})\text{FEN}$.



RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8.21 (s, CH), 7.60-6.43 (m, Ar.).

Figura 131: Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{BTFA})(\text{TTA})(\text{TPPO})_2$.