



**Universidade Federal de Pernambuco  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais**

Talita Jordanna de Souza Ramos

**LÍQUIDOS IÔNICOS CARBOXILATOS:  
Síntese, Caracterização e Sinergismo  
com Íons Lantanídeos**

Recife  
2018

Talita Jordanna de Souza Ramos

**LÍQUIDOS IÔNICOS CARBOXILATOS:**  
**Síntese, Caracterização e Sinergismo**  
**com Íons Lantanídeos**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

**Área de concentração:** Materiais Não Metálicos.

**Orientador:** Prof. Dr. Severino Alves Júnior

**Coorientador:** Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão

Catalogação na fonte  
Bibliotecária Leonice Cavalcante CRB4-1996

R175I Ramos, Talita Jordana de Souza  
Líquidos iônicos carboxilatos: sínteses, caracterização e sinegismo com  
íons lantanídeos / Talita Jordana de Souza Ramos. – 2018.  
188 f. ; fig.

Orientador: Severino Alvez Júnior  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.  
Ciência de Materiais. Recife, 2018.  
Inclui referências e apêndice.

1. Materiais não metálicos. 2. RTIL. 3. Ionogéis. 4. LUMPAC. I. Alves  
Júnior, Severino (Orientador). II. Título.

539

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2018-78

TALITA JORDANNA DE SOUZA RAMOS

**LÍQUIDOS IÔNICOS CARBOXILATOS:  
Síntese, Caracterização e Sinergismo  
com Íons Lantanídeos**

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

Aprovado em: 26/02/2018.

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Severino Alves Júnior  
(Orientador)**

Universidade Federal de  
Pernambuco

---

**Prof. Dr. Oscar Manoel Loureiro  
Malta (Examinador Interno)**

Universidade Federal de  
Pernambuco

---

**Prof. Dr. Tania Maria Cassol  
(Examinador Externo)**

Universidade Federal Tecnológica  
do Paraná

*Dedico este trabalho aos brasileiros que, como os meus pais, constroem o Brasil com o suor do rosto e muita força de vontade de sempre fazer o melhor que se pode.*

## **AGRADECIMENTOS**

Nos meus primeiros trabalhos de iniciação científica eu me perguntava: -Como podemos identificar um problema científico e ter criatividade suficiente para propor, e investigar, uma solução? Tive o privilégio de encontrar várias pessoas que me deram exemplos de como responder essa pergunta. Agradeço muitíssimo à todas elas.

Ao professor Severino Alves Júnior pelos (muitos) desafios, liberdade, e oportunidades dadas para meu amadurecimento ao longo desses cinco anos (graduação e mestrado) em que trabalhamos juntos.

Ao Mestre dos Magos, que também atende por “Prof. Eduardo Falcão” - ou simplesmente, “Eduardo”. Agradeço pela amizade, simplicidade, pelos exemplos de ética, posicionamento científico, e 'política-da-boa-vizinhança'. Agradeço MUITO pelo apoio dado à mim, e a todos aqueles que estão nesta “Caverna do Dragão” chamada de “Vida Acadêmica”.

À profª. Tânia Cassol, e ao Guilherme Berton, pela frutífera parceria, confiança, e experiência nos laboratórios da UTFPR.

Agradeço ao CICECO, em especial aos professores Luís Días Carlos e Rute Ferreira, pela disponibilização das medidas de rendimento quântico.

Ao professor Celso Pinto de Melo, juntamente com Macário, Edson, Felipe e Graciela, pela gentil recepção no PNC-DF.

Ao Laboratório Pople de Química Computacional (UFS), especialmente ao Diogo Lisboa, ao Laboratório de Química Teórica e Computacional (LQTC-UFPE) pela disponibilidade dos recursos computacionais.

Agradeço a todos que fazem parte do LQTC, especialmente ao prof. Reinaldo (UFPB), prof.ª Juliana Angeiras (CAA-UFPE), Keyla Nunes e ao Paulo McMILLER, a quem diversas vezes importunei.

Ao prof. Ricardo Longo pelas muitas 'consultorias científicas'. Esse trabalho tem muito, do pouco, que consegui absorver desta inteligência (e generosidade) ímpar.

Ao prof. Ricardo Oliveira pelas (bem-humoradas) discussões acerca dos resultados de RMN.

Agradeço, imensamente, à todos que compõem a Central Analítica, especialmente à Eliete pelo trabalho primoroso, paciência, e gentileza com que ela tanto nos ajuda.

A profª. Maria Fernanda Pimentel do Laboratório de Combustíveis do Departamento de Engenharia Química (DEQ/UFPE), pela disponibilização do espectrômetro no infravermelho, e a Dhiego Maradona pela execução das medidas.

Ao CETENE pela realização das várias medidas de Raman.

Aos professores do Departamento de Química Fundamental, sobretudo à: Alfredo Arnóbio, Thereza Amélia, Ivani Malfestiti e Bráulio Barros.

Agradeço a secretaria da Pós-Graduação em Química da UFPE, em especial, à Patrícia.

À Janilson Alves, pelos muitos desafios, e pela confiança em mim depositada.

Ao Laboratório de Terras Raras, particularmente à Leonis, Arturo, Valéria, Ricardo, Rosely, Cícero, e Ediellen.

Agradeço o apoio de todos que compõem o ‘Eduardo Falcão *Research Group*’, especialmente a Rodolfo, Arthur, e Lizeth.

À minha IC-cobáia Anna Beatriz pela confiança. Aprendemos muito juntas!

À Mariana Monteiro, minha heroína da vida real, por nunca ter desistido de marcar um almoço comigo.

À Diego Raposo, pelos cafés e, pela companhia nas conversas subjetivas/filosóficas que (quase) ninguém gosta de ter.

À Silvio Cunha pela amizade, ímpar, a mais de 16 anos.

Ao G9 por me fazer sair da “bolha acadêmica” ocasionalmente.

Agradeço a Thiago Silva, pelo amor, paciência (muita paciência, e mais paciência). Obrigada pela compreensão genuína e pela companhia única. Agradeço cada vez que você disse: -“Se tem alguém que consegue fazer tudo isso é você”.

Ao meu (futuro) cientista preferido e irmão, Júnior, por não me deixar desanimar, mesmo quando isso é inevitável. Obrigada por cada pergunta do tipo: –“Tata, porque a água é mole?”

À minha irmã, Taliny Souza. Pelo o quê, só Deus sabe...**Agradeço aos meus maiores exemplos de retidão, hombridade, dedicação e generosidade: Anne Souza e Antônio Ramos, meus pais.**

À Alexandra Elbakyan, criadora do Sci-Hub, por democratizar o acesso as publicações científicas.

Ao Núcleo de assistência a saúde do estudante (NASE), e dedicação do Governo Federal em ampliar o acesso a educação superior.

À Universidade Federal de Pernambuco, ao Departamento de Química Fundamental e ao Curso de Pós-Graduação em Ciência de Materiais pela oportunidade de realização deste trabalho. Agradeço ao Brasil, e seu povo, pela Universidade, pelo CNPq, CAPES e FACEPE, dentre outras entidades, as quais forneceram suporte a mim e a minha pesquisa.

Agradeço àqueles com quem pude dividir as “mazelas”, multiplicar sorrisos, e somar o que era bom. Espero “luminescer” em troca!

## RESUMO

Os líquidos iônicos (LIs) são sais orgânicos com ponto de fusão abaixo de 100°C. Conforme sugerido pela nomenclatura, os líquidos iônicos à temperatura ambiente (*RTILs*) são LIs com ponto de fusão em torno da temperatura ambiente. Neste trabalho elaboramos RTILs com terminais ácidos carboxílicos, pois, esta funcionalização pode ser bem explorada na coordenação com íons lantanídeos. Os RTILs apresentaram alto rendimento na síntese (acima de 75%), pureza (comprovada por RMN e ponto de fusão); estabilidade térmica até 180° C, associada a pontos de fusão a temperatura ambiente; estabilidade química em água e em solventes orgânicos comuns (vide testes de miscibilidade), além da destacada luminescência com intensidade de emissão da ordem de  $10^6$  fótons s<sup>-1</sup>. Pela coordenação dos RTILs com íons lantanídeos, através de uma metodologia rápida e de baixo custo, elaboramos ionogéis luminescentes. Estes materiais apresentaram propriedades como: flexibilidade, transparência, elevada viscosidade, e interessantes propriedades fotofísicas (tempos de vida de emissão >1 ms, eficiência quântica >48%, rendimento quântico absoluto >27% e eficiência de sensibilização >83%). Comparando as estruturas dos RTILs utilizados como ligantes, observamos que o aumento do comprimento da cadeia de alquilica enfraquece a capacidade de retirada de elétrons dos imidazólios e, portanto, enfraquece as ligações de H. Complexos com efeitos estéricos pronunciados mostram menos moléculas de água na primeira esfera de coordenação, conforme previsto pelas análises de RMN, TGA, UV-vis e Fotoluminescência. Relacionamos os valores de  $\Omega_2$  com a similaridade estrutural de ligantes ácido benzenocarboxílicos reportados na literatura, o  $\Omega_4$  relacionamos com a rigidez estrutural de cada ligante elaborado, o  $R_{02}$  relacionamos com o ambiente de simetria em torno do íon Eu<sup>3+</sup>. Relacionamos o  $R_{04}$  com a polarizabilidade dos ligantes (MC1-4). Através da espectroscopia de fotoluminescência determinamos que o ambiente de simetria para o íon európio está em torno do grupo pontual C<sub>2v</sub>. Pela modelagem computacional elaboramos uma análise da relação estrutura-propriedade para cada complexo, onde a natureza dos mecanismos de transferência de energia (troca ou multipolar) puderam ser determinados, bem como, a geometria do poliedro de coordenação que está organizado em um prisma trigonal biençapuzado com simetria distorcida, que concorda com a simetria C<sub>2v</sub> prevista pela caracterização experimental.

Palavras-chave: RTILs. Ionogéis. LUMPAC.

## ABSTRACT

Ionic liquids (ILs) are defined as molten organic salts with melting points lower than 100°C. Room temperature ionic liquids (RTILs) are ILs with a melting point around room temperature. In this work we elaborate RTILs with carboxylic acid termini, because this functionalization could be well explored in the coordination with lanthanide ions. The room temperature ionic liquids showed high yield in the synthesis (above 75%), purity (proven by NMR and melting point); thermal stability up to 180°C, associated with melting points at room temperature; chemical stability in water and in common organic solvents, besides the outstanding luminescence with emission intensity of the order of  $10^6$  photons s<sup>-1</sup>. By the coordination of the RTILs with lanthanide ions, through a fast and low cost methodology, we elaborate luminescent ionogels. These materials properties such as: flexibility, transparency, high viscosity, and interesting photophysical properties (emission lifetimes >1 ms, quantum efficiency >48%, absolute quantum yield >27% and sensitization efficiency >83%). Comparing the structures of the RTILs used as ligands, we observed that the increase in the length of the alkyl chain weakens the electron withdrawal capacity of the imidazoles and, therefore, weakens the H-bonds. Thus, complexes with steric effects show fewer water molecules as predicted by NMR, TGA, UV-vis and Photoluminescence analysis. The higher steric hindrance of the MC2 and MC3 structures implied a lower concentration of water for the Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> and Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> complexes when compared to Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, e Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>. In the detailed spectroscopic study of Eu<sup>3+</sup>-based compounds we relate the values of:  $\Omega_2$  with the structural similarity of structures reported in the literature;  $\Omega_4$  related to the structural rigidity of each ligand used in the composition of coordination systems; R<sub>02</sub> to the symmetry environment around Eu (III); and the R<sub>04</sub> to the polarizability of the ionic liquids (MC1-4) employees as ligands. Through photoluminescence spectroscopy we determined that the symmetry environment for the europium ion is around the C<sub>2v</sub>.point group. By computational modeling of coordination systems, we elaborate a complete analysis of the structure-property relationship for each complex, where the nature of the energy transfer mechanisms (exchange or multipolar) were determined, well as the geometry of coordinating polyhedron organized in a bicapped trigonal prism with distorted symmetry, which agrees with the symmetry C<sub>2v</sub> as predicted by the experimental characterization.

Keywords: RTILs. Ionogels. LUMPAC.

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1 -** Estruturas químicas comumente empregadas na composição dos líquidos iônicos.

39

**Figura 2 -** Principais eventos na pesquisa, desenvolvimento e aplicação, de líquidos iônicos.

41

**Figura 3 -** Algumas aplicações para os líquidos iônicos.42

**Figura 4 -** Procedimento experimental empregado na síntese dos líquidos iônicos monocatíônicos carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1); Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-етокси-carboxil) benzóico-ftálico (MC2); Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4). Imagens do MC3 perante iluminação do dia e iluminação UV (365 nm). 45

**Figura 5 -** O mecanismo de síntese dos líquidos iônicos monocatíônicos carboxilatos. Para R1=R2=H: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1); Para R1=R2=fenil: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-етокси-carboxil) benzóico-ftálico (MC2); Para R1=H e R2=fenil: Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3); Para R1=R2=CH<sub>3</sub>: Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4).49

**Figura 6 -** Estruturas enumeradas dos líquidos iônicos monocatíônicos carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol)etoxi-4-oxobutanóico (MC1); Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-етокси-carboxil) benzóico-ftálico (MC2); Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4).50

**Figura 7 -** Espectros de RMN de <sup>1</sup>H para os líquidos iônicos monocatíônicos carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1-em preta); Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-етокси-carboxil) benzóico-ftálico (MC2-em azul); Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3-em verde); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4-em rosa). 51

**Figura 8 -** (a) estrutura "média" empilhada de anéis imidazólio mostrando o H(C2) inserido

no cone magnético do anel aromatic. (b) estrutura "diagonal" alternada de anéis imidazólio mostrando os pares de íons com uma ligação frontal H(C2) dominante e uma interação a anion- $\pi^+$  fraca. As principais interações são mostradas por linhas tracejadas: em cinza de ligação H, em azul  $\pi^+-\pi^+$  e em vermelho anion- $\pi^+$ . 52

**Figura 9 -** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para os líquidos iônicos monocatânicos carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1-em preta); Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2-em azul); Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3-em verde); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4-em rosa). 54

**Figura 10 -** Espectro de FTIR para os líquidos iônicos monocatânicos carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1-em preta); Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2-em azul); Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3-em verde); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4-em rosa). 57

**Figura 11 -** Espectro Raman para os líquidos iônicos monocatânicos carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1-em preta); Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2-em azul); Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3-em verde); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4-em rosa). 61

**Figura 12 -** Análise Termogravimétrica (TGA) para os líquidos iônicos monocatânicos carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1-em preta); Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2-em azul); Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3-em verde); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4-em rosa). 64

**Figura 13 -** Espectro de absorbância para os líquidos iônicos monocatânicos carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1-em preta); Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2-em azul); Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico

(MC3-em verde); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4-em rosa). 65

**Figura 14 -** Diagrama de níveis eletrônicos. 66

**Figura 15 -** Espectro de fotoluminescência para os líquidos iônicos monocatíonicos carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1; em preto;  $\lambda_{em}$ = 440 nm e  $\lambda_{ex}$ = 361 nm); Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol- etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2; em azul;  $\lambda_{em}$ = 440 nm e  $\lambda_{ex}$ = 350 nm); Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3; em verde;  $\lambda_{em}$ = 396 nm e  $\lambda_{ex}$ = 327 nm); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3- metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4; em rosa;  $\lambda_{em}$ = 396 nm e  $\lambda_{ex}$ = 327 nm). Medida executada a temperature ambiente e em estado estacionário.

67

**Figura 16 -** Espectro de fotoluminescência para os líquidos iônicos monocatíonicos carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1; em preto;  $\lambda_{em}$ = 410 nm e  $\lambda_{ex}$ = 359 nm); Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol- etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2; em azul;  $\lambda_{em}$ = 437 nm e  $\lambda_{ex}$ = 346 nm); Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3; em verde;  $\lambda_{em}$ = 394 nm e  $\lambda_{ex}$ = 345 nm); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3- metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4; em rosa;  $\lambda_{em}$ = 381 nm e  $\lambda_{ex}$ = 350 nm). Medida executada a temperature ambiente e em estado estacionário.

68

**Figura 17 -** Exemplos de materiais luminescentes: (A) Cédula 5 € sob luz UV (344 nm) ilustrando a aplicação de fósforos na rotulagem de segurança de notas de banco. (b) Representação esquemática para o princípio de funcionamento de uma lâmpada fluorescente e os fósforos aplicados na composição da luz branca. 71

**Figura 18 -** Dispositivos optoeletrônicos em pesquisa e desenvolvimento. (A) Esquema de funionamento do diodo emissor de luz vertical flexível in vivo para estimular os neurônios motores em ratos. (B) Capacitor com emissão de luz. (C) Protótipo do transistor emissor de luz, onde PE=eletrólito polimérico; SY= camada emissora de luz; PEDOT= polímero conduto; ITO=substrato condutor. Exibição de sete segmentos com o portão padronizado como sete segmentos diferentes e SY como emissor. Os números 0-9 são exibidos. (D) Foto do concentrador solar luminescente sob iluminação do Simulador Solar (AM1.5G) e sob iluminação

UV (insert). 73

**Figura 19 -** (A) Montagem estrutural para o material macio formado pelo BPS-10 e complexos de európio com líquidos iônicos. (B) Materiais macios com propriedades responsivas com estímulos reversíveis associadas a vapo-, termo e quimiocromismo. (C) Material macio proposto como concentrador Solar Luminescente. 75

**Figura 20 -** Espectros de emissão normalizados de complexos de lantanídeos em solução.

76

**Figura 21 -** Funções de Distribuição Radial dos elétrons nos orbitais 4f, 5s, 5p, 5d, e 6s, para o Gadolinio. 77

**Figura 22 -** (A) Relação entre o raio atômico e o número atômico para os íons lantanídeos. (B) A relação entre o raio iônico e o número atômico de átomos de lantanídeos.

78

**Figura 23 -** Diagrama simplificado ilustrando a remoção da degenerescência ( $H_0$ ) dos estados eletrônicos de uma configuração 4f devido às interações de repulsão eletrônica, ou coulombiana intereletrônica ( $H_C$ ), Acoplamento spin-orbita ( $H_{SO}$ ) e Efeito Stark, ou interação do campo ligante ( $H_{CL}$ ). Na figura é mostrada a ordem de magnitude de cada uma dessas interações. 80

**Figura 24 -** Diagrama de nível de energia para os íons lantanídeos trivalentes. Emissões identificadas na região do espectro visível assinaladas com a cor (aproximada) da fluorescência. As linhas horizontais que se estendem através do diagrama designam o comprimento de onda de excitação para o ligante orgânico nos complexos. A excitação dos lantanídeos foi realizada em 365 nm. 81

**Figura 25 -** Representação esquemática dos mecanismos de transferência de energia entre ligantes orgânicos -  $\text{Ln}^{3+}$  em sistemas de coordenação. 88

**Figura 26 -** Modos de coordenação apresentados por grupos carboxilatos: (a) monodentado, (b) quelato, (c) bidentado ponte (Syn-Syn), (d) bidentado ponte (Syn-anti), (e) bidentado ponte (anti-anti), (f) ponte oxo, (g) ponte bidentado e oxo e (h) e (j) arranjos envolvendo quelato e ponte oxo. 89

**Figura 27 -** Fotografias das amostras Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3-à esquerda); complexo de gadolínio com Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol)metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico ( $\text{Gd}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ), ao centro; e complexo de Európio com Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol)

metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico ( $\text{Gd}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ), perante (a) iluminação do dia; (b) iluminação UV (365 nm). Os demais líquidos iônicos e géis luminescentes tem emissão semelhante. 91

**Figura 28 -** Espectro de infravermelho para o Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico líquido iônico (MC1), em preto, e ionogels:  $\text{Eu}(\text{MC1})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  em vermelho; e  $\text{Gd}(\text{MC1})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  em azul. 94

**Figura 27 -** Fotografias das amostras Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3-à esquerda); complexo de gadolínio com Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico ( $\text{Gd}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ), ao centro; e complexo de Európio com Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico ( $\text{Gd}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ), perante (a) iluminação do dia; (b) iluminação UV (365 nm). Os demais líquidos iônicos e géis luminescentes tem emissão semelhante. 91

**Figura 28 -** Espectro de infravermelho para o Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico líquido iônico (MC1), em preto, e ionogels:  $\text{Eu}(\text{MC1})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  em vermelho; e  $\text{Gd}(\text{MC1})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  em azul. 94

**Figura 29 -** Espectro de infravermelho para o Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2) em azul, e ionogels:  $\text{Eu}(\text{MC2})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  em vermelho; e  $\text{Gd}(\text{MC1})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  em azul escuro. 95

**Figura 30 -** Espectro de infravermelho para o Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol)metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3) em verde, e ionogels:  $\text{Eu}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  em vermelho; e  $\text{Gd}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  em azul escuro. 96

**Figura 31 -** Espectro de infravermelho para o Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4), em rosa, e ionogels:  $\text{Eu}(\text{MC4})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  em vermelho; e  $\text{Gd}(\text{MC4})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  em azul. 96

**Figura 32 -** Espectro Raman para o Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico líquido iônico (MC1), em preto, e ionogel:  $\text{Gd}(\text{MC1})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  em azul; e  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6$  em azul escuro. 98

**Figura 33 -** Espectro Raman para o Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico líquido iônico (MC1), em preto,  $\text{EuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$  em vermelho, e  $\text{Eu}(\text{MC1})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  em vinho. 99

**Figura 34 -** Espectro Raman para o Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2), em preto, e ionogel:  $\text{Gd}(\text{MC2})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  em azul; e

Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> em azul escuro. 100

**Figura 35 -** Espectro Raman para o Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2), em preto, EuCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> em vermelho, e Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> em vinho. 100

**Figura 36 -** Espectro Raman para o Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol)metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3), em preto, e ionogel: Gd(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> em azul; e Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> em azul escuro. 101

**Figura 37 -** Espectro Raman para o Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol)metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3), em preto, EuCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> em vermelho, e Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> em vinho. 102

**Figura 38 -** Espectro Raman para o 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4), em preto, e ionogel: Gd(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> em azul; e Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> em azul escuro. 102

**Figura 39 -** Espectro Raman para o 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4) em preto, EuCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> em vermelho, e Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> em vinho. 103

**Figura 40 -** Análise termogravimétrica dos ionogéis com európio: Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (MC1 = Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol)etoxi-4-oxobutanóico, em preto); Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (MC2 = Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico, em azul); Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (MC3 = Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico, em verde); Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (MC4 = Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico, em rosa). 109

**Figura 41 -** Espectros de Absorção no UV-vis dos ionogéis com gadolínio: Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (MC1 = Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol)etoxi-4-oxobutanóico, em preto); Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (MC2 = Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico, em azul); Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (MC3 = Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico, em verde); Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (MC4 = Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico, em rosa). 110

**Figura 42 -** Espectro de excitação (linha pontilhada) e espectro de emissão (linha completa) para o brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1), em preto, ( $\lambda_{em} = 440$  nm e  $\lambda_{ex} = 361$  nm) e GdMC1 em azul ( $\lambda_{em} = 425$  nm e  $\lambda_{ex}$

= 350 nm). Medidas realizadas no estado estacionário e à temperatura ambiente. Deslocamento Stokes identificado: 79 nm. Alteração do ligante causada pela coordenação:  $\Delta\lambda_{Ex} = 24$  nm;  $\Delta\lambda_{Em} = 16$  nm. 111

**Figura 43 -** Espectro de excitação (linha pontilhada) e espectro de emissão (linha completa) para o Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2), em preto, ( $\lambda_{em} = 440$  nm e  $\lambda_{ex} = 350$  nm) e GdMC2 em azul ( $\lambda_{em} = 400$  nm e  $\lambda_{ex} = 330$  nm). Medidas realizadas no estado estacionário e à temperatura ambiente. Deslocamento Stokes identificado: 104 nm. Alteração do ligante causada pela coordenação:  $\Delta\lambda_{Ex} = 11$  nm;  $\Delta\lambda_{Em} = 38$  nm. 111

**Figura 44 -** Espectro de excitação (linha pontilhada) e espectro de emissão (linha completa) para o Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3), em preto, ( $\lambda_{em} = 396$  nm e  $\lambda_{ex} = 327$  nm) e GdMC3 em verde ( $\lambda_{em} = 390$  nm e  $\lambda_{ex} = 320$  nm). Medidas realizadas no estado estacionário e à temperatura ambiente. Deslocamento Stokes identificado: 96 nm. Alteração do ligante causada pela coordenação:  $\Delta\lambda_{Ex} = 21$  nm;  $\Delta\lambda_{Em} = 54$  nm. 112

**Figura 45 -** Espectro de excitação (linha pontilhada) e espectro de emissão (linha completa) para o Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4), em preto, ( $\lambda_{em} = 396$  nm e  $\lambda_{ex} = 327$  nm) e GdMC2 em azul ( $\lambda_{em} = 388$  nm e  $\lambda_{ex} = 326$  nm). Medidas realizadas no estado estacionário e à temperatura ambiente. Deslocamento Stokes identificado: 86 nm. Alteração do ligante causada pela coordenação:  $\Delta\lambda_{Ex} = 16$  nm;  $\Delta\lambda_{Em} = 39$  nm. 112

**Figura 46 -** Diagrama de níveis para os líquidos iônicos monocatiónicos carboxilatos livres: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1-em preto); Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2-em azul); Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3-em verde); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4-em rosa). Em vermelho o diagrama de níveis para o íon európio trivalente. Valores dos níveis do Eu<sup>3+</sup> extraídos de Carnall et al. 114

**Figura 47 -** Espectros de excitação (linha preta;  $\lambda_{em} = 619$  nm) e emissão (linha vermelha;  $\lambda_{ex} = 394$  nm) para Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>; onde MC1= brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico. Medidas realizadas no estado estacionário e a temperatura ambiente. 116

**Figura 48 -** Espectros de excitação (linha preta;  $\lambda_{em} = 614$  nm) e emissão (linha vermelha;

$\lambda_{\text{ex}} = 394$  nm) para  $\text{Eu}(\text{MC2})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ; onde MC2= Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico. Medidas realizadas no estado estacionário e a temperatura ambiente. 116

**Figura 49** - Espectros de excitação (linha preta;  $\lambda_{\text{em}} = 614$  nm) e emissão (linha vermelha;  $\lambda_{\text{ex}} = 395$  nm) para  $\text{Eu}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ; onde MC3= Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico. Medidas realizadas no estado estacionário e a temperatura ambiente. 117

**Figura 50** - Espectros de excitação (linha preta;  $\lambda_{\text{em}} = 617$  nm) e emissão (linha vermelha;  $\lambda_{\text{ex}} = 394$  nm) para  $\text{Eu}(\text{MC4})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ; onde MC4= Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico. Medidas realizadas no estado estacionário e a temperatura ambiente. 117

**Figura 51** - Espectros de emissão para os diferentes complexos, com excitação realizada na transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  intraligante.  $\text{Eu}(\text{MC1})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  em preto ( $\lambda_{\text{ex}} = 361$  nm);  $\text{Eu}(\text{MC2})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  em vermelho ( $\lambda_{\text{ex}} = 350$  nm);  $\text{Eu}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  em vinho ( $\lambda_{\text{ex}} = 327$  nm); e  $\text{Eu}(\text{MC4})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  em cinza ( $\lambda_{\text{ex}} = 327$  nm). Onde, MC1= Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico; MC2=Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico; MC3= Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico; e MC4= Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico. Medidas realizadas a temperatura ambiente e em estado estacionário. 119

**Figura 52** - Curvas de tempo de vida para: (A)  $\text{Eu}(\text{MC1})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  ( $\lambda_{\text{em}} = 619$  nm,  $\lambda_{\text{ex}} = 394$  nm); (B)  $\text{Eu}(\text{MC2})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  ( $\lambda_{\text{em}} = 614$  nm,  $\lambda_{\text{ex}} = 394$  nm); (C)  $\text{Eu}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  ( $\lambda_{\text{em}} = 614$  nm,  $\lambda_{\text{ex}} = 395$  nm); e (D)  $\text{Eu}(\text{MC4})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  ( $\lambda_{\text{em}} = 617$  nm,  $\lambda_{\text{ex}} = 394$  nm.). Medidas realizadas a temperatura ambiente. 120

**Figura 53** - Curvas de tempo de vida para: (A)  $\text{Eu}(\text{MC1})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  ( $\lambda_{\text{em}} = 619$  nm,  $\lambda_{\text{ex}} = 361$  nm); (B)  $\text{Eu}(\text{MC2})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  ( $\lambda_{\text{em}} = 614$  nm,  $\lambda_{\text{ex}} = 350$  nm); (C)  $\text{Eu}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  ( $\lambda_{\text{em}} = 614$  nm,  $\lambda_{\text{ex}} = 327$  nm); e (D)  $\text{Eu}(\text{MC4})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  ( $\lambda_{\text{em}} = 617$  nm,  $\lambda_{\text{ex}} = 326$  nm.). Medidas realizadas a temperatura ambiente. 121

**Figura 54** - Espectros de excitação (linha preta) e emissão (linha vermelha) para  $\text{Eu}(\text{MCX})_3(\text{H}_2\text{O})_y$ . Todas as medidas foram executadas em estado estacionários e a temperatura ambiente. Medidas executadas com uma mesma amostra ao longo de três anos (2016, 2017 e 2018).  $\text{Eu}(\text{MC1})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ :  $\lambda_{\text{em}} = 619$  nm e  $\lambda_{\text{ex}} = 394$

nm. Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>:  $\lambda_{em} = 614$  nm e  $\lambda_{ex} = 394$  nm. Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>:  $\lambda_{em} = 614$  nm e  $\lambda_{ex} = 395$  nm. Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>:  $\lambda_{em} = 617$  nm e  $\lambda_{ex} = 394$  nm.

125

**Figura 55** - Espectros de excitação (linha preta) e emissão (linha vermelha) para Eu(MCX)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>. Todas as medidas foram executadas em estado estacionários e a temperature ambiente. Medidas executadas com uma mesma amostra perante diferentes doses absolutas de radiação UVA (365 nm): 0, 0.5 and 1.0 J. Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>:  $\lambda_{em} = 619$  nm e  $\lambda_{ex} = 394$  nm. Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>:  $\lambda_{em} = 614$  nm e  $\lambda_{ex} = 394$  nm. Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>:  $\lambda_{em} = 614$  nm e  $\lambda_{ex} = 395$  nm. Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>:  $\lambda_{em} = 617$  nm e  $\lambda_{ex} = 394$  nm. 126

**Figura 56** - Espectros de excitação (linha preta) e emissão (linha vermelha) para Eu(MCX)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>. Todas as medidas foram executadas em estado estacionários e a temperature ambiente. Medidas executadas com uma mesma amostra perante diferentes doses absolutas de radiação UVB (320 nm): 0, 0.5 and 1.0 J. Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>:  $\lambda_{em} = 619$  nm e  $\lambda_{ex} = 394$  nm. Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>:  $\lambda_{em} = 614$  nm e  $\lambda_{ex} = 394$  nm. Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>:  $\lambda_{em} = 614$  nm e  $\lambda_{ex} = 395$  nm. Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>:  $\lambda_{em} = 617$  nm e  $\lambda_{ex} = 394$  nm. 127

**Figura 57** - Perfil de fotoestabilidade para os complexos Eu(MCx)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub> através do monitoramento da transição 5D0-7F2 do íon Eu<sup>3+</sup>. Todas as medidas foram executadas em estado estacionários e a temperature ambiente. Medidas executadas com uma mesma amostra perante diferentes doses absolutas de radiação UV (0, 0.5 and 1.0 J). de UVA (365 nm) e UVB radiations (320 nm). Complexos e comprimentos de onda utilizados na análise de fotoluminescência: Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>:  $\lambda_{em} = 619$  nm e  $\lambda_{ex} = 394$  nm. Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>:  $\lambda_{em} = 614$  nm e  $\lambda_{ex} = 394$  nm. Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>:  $\lambda_{em} = 614$  nm e  $\lambda_{ex} = 395$  nm. Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>:  $\lambda_{em} = 617$  nm e  $\lambda_{ex} = 394$  nm. 128

**Figura 58** - Etapas implementadas no LUMPAC. 132

**Figura 59** - (A) Geometria do Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> no estado fundamental. Geometria calculada pelo modelo Sparkle/PM7. (B) Poliedro de coordenação individual organizado em um prisma trigonal biencapuzado com simetria distorcida, o que indica que a simetria do arranjo é C<sub>2v</sub>. 139

**Figura 60** - (A) Geometria do Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> no estado fundamental. Geometria calculada pelo modelo Sparkle/PM7. (B) Poliedro de coordenação individual

organizado em um prisma trigonal biencapuzado com simetria distorcida, o que indica que a simetria do arranjo é C<sub>2v</sub>. 139

**Figura 61** - (A) Geometria do Eu(MC<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> no estado fundamental. Geometria calculada pelo modelo Sparkle/PM7. (B) Poliedro de coordenação individual organizado em um prisma trigonal biencapuzado com simetria distorcida, o que indica que a simetria do arranjo é C<sub>2v</sub>. 140

**Figura 62** - (A) Geometria do Eu(MC<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> no estado fundamental. Geometria calculada pelo modelo Sparkle/PM7. (B) Poliedro de coordenação individual organizado em um prisma trigonal biencapuzado com simetria distorcida, o que indica que a simetria do arranjo é C<sub>2v</sub>. 140

**Figura 63** - Posições dos estados singlet e tripleto referentes aos ligantes orgânicos (líquidos iônicos). Onde: Onde: MC<sub>1</sub>= Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico; MC<sub>2</sub>=Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-ethoxi-carboxil) benzólico-ftálico; MC<sub>3</sub>= Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico; e MC<sub>4</sub>= Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-ethoxi)-5-oxopentanóico. 141

**Figura 64** - Ambiente químico em torno do íon európio no complexo Eu(MC<sub>1</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>. 143

**Figura 65** - Ambiente químico em torno do íon európio no complexo Eu(MC<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. 144

**Figura 66** - Ambiente químico em torno do íon európio no complexo Eu(MC<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. 145

**Figura 67** - Ambiente químico em torno do íon európio no complexo Eu(MC<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>. 146

**Figura 68** - Diagrama de população mostrando os mecanismos de transferência de energia para o complexo Eu(MC<sub>1</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>. WET= Taxa de transferência de energia efetuada a partir do ligante para o metal. WBT=Taxa de retrotransferência de energia. 149

**Figura 69** - Diagrama de população mostrando os mecanismos de transferência de energia para o complexo Eu(MC<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. WET= Taxa de transferência de energia efetuada a partir do ligante para o metal. WBT=Taxa de retrotransferência de energia. 150

**Figura 70** - Diagrama de população mostrando os mecanismos de transferência de energia

para o complexo Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. WET= Taxa de transferência de energia efetuada a partir do ligante para o metal. WBT=Taxa de retrotransferência de energia. 152

**Figura 71** - Diagrama de população mostrando os mecanismos de transferência de energia para o complexo Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>. WET= Taxa de transferência de energia efetuada a partir do ligante para o metal. WBT=Taxa de retrotransferência de energia. 153

**Figura 72** - Espectro de RMN-COSY para Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol)-etoxi-4-oxobutanóico (MC1). 172

**Figura 73** - Espectro de RMN-HSQC para Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol)-etoxi-4-oxobutanóico (MC1). 172

**Figura 74** - Espectro de RMN-COSY para Brometo de 2-(3-metilimidazol)-etoxi-carboilbenzóico-ftálico (MC2). 173

**Figura 75** - Espectro de RMN-HSQC Brometo de 2-(3-metilimidazol)-etoxi-carboilbenzóico-ftálico (MC2). 173

**Figura 76** - Espectro de RMN-COSY para Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol)metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3). 174

**Figura 77** - Espectro de RMN-HSQC para Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol)metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3). 175

**Figura 78** - Espectro de RMN-COSY para 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanoico (MC4). 175

**Figura 79** - Espectro de RMN-COSY para 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanoico (MC4). 176

**Figura 80** - Espectros de absorção de LIs em acetona. Medições obtidas em uma cubeta de 1 cm de comprimento, e à temperatura ambiente. 177

**Figura 81** - Espectros de absorção de LIs em diclorometano. Medições obtidas em uma cubeta de 1 cm de comprimento, e à temperatura ambiente. 177

**Figura 82** - Espectros de absorção de LIs em dimetilformamida. Medições obtidas em uma cubeta de 1 cm de comprimento, e à temperatura ambiente. 178

**Figura 83** - Espectros de absorção de LIs em dimetilsulfóxido. Medições obtidas em uma cubeta de 1 cm de comprimento, e à temperatura ambiente. 178

**Figura 84** - Espectros de absorção de LIs em etanol. Medições obtidas em uma cubeta de 1 cm de comprimento, e à temperatura ambiente. 179

**Figura 85** - Espectros de 1H RMN do brometo de ácido 2- (3-metilimidazolil-1-il) etoxi-4-oxobutanóico (MC1) em solventes deuterados (A) acetona (A) dimetilsulfóxido.

179

**Figura 86** - Espectros de 1H RMN do Brometo de ácido 2- (3-metilimidazólio-1-il) etoxi-carbonil benzóico-ftálico (MC2) em solventes deuterados (A) acetona (A) dimetilsulfóxido. 179

**Figura 87** - Espectros de 1H RMN do Brometo do ácido 4- (2- (3-metilimidazol-1-il) metil)-4-oxo-2-fenilbutano (MC3) em solventes deuterados (A) acetona (A) dimetilsulfóxido. 180

**Figura 88** - Espectros de 1H RMN do brometo de 3,3-dimethyl-5-(2-(3-methylimidazolyl-1-yl)-ethoxy)-5-oxopentanoic acid bromide (MC4) em solventes deuterados (A) acetona (A) dimetilsulfóxido. 180

**Figura 89** - Espectro de Absorção UV-vis para o líquido iônico Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol)-etoxi-4-oxobutanóico (MC1) em comparação com o ionogel Eu(MC1)3(H<sub>2</sub>O)3. 181

**Figura 90** - Espectro de Absorção UV-vis para o líquido iônico Brometo de 2-(3-metilimidazol)-etoxi-carboilbenzóico-ftálico (MC2). em comparação com o ionogel Eu(MC2)3(H<sub>2</sub>O)2. 181

**Figura 91** - Espectro de Absorção UV-vis para o líquido iônico Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol)metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3) em comparação com o ionogel Eu(MC3)3(H<sub>2</sub>O)2. 182

**Figura 92** - Espectro de Absorção UV-vis para o líquido iônico 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanoico (MC4).em comparação com o ionogel Eu(MC4)3(H<sub>2</sub>O)3. 182

**Figura 93** - Espectro de Absorção teórico para Eu(MC1)3(H<sub>2</sub>O)3. 183

**Figura 94** - Espectro de Absorção teórico para Eu(MC2)3(H<sub>2</sub>O)2. 183

**Figura 95** - Espectro de Absorção teórico para Eu(MC3)3(H<sub>2</sub>O)2. 183

**Figura 96** - Espectro de Absorção teórico para Eu(MC4)3(H<sub>2</sub>O)3. 184

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 -** Propriedades físicas de alguns líquidos iônicos em comparação com solventes comuns (extraído da base de dados Acros). Onde, [C4mim]= 1-butil-3-metilimidazol; [C6mim][Tf<sub>2</sub>N]= 1-hexil-3-metilimidazol; [Tf<sub>2</sub>N]= bis(trifluorometanosulfonil)imida; [PF<sub>6</sub>] = Hexafluorofosfato.(PETER WASSERSCHEID, 2007), (“Ionic Liquids Database”, [s.d.]) 37
- Tabela 2 -** Deslocamentos químicos identificados para o RMN de 1H dos líquidos iônicos monocatíônicos carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1); Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2); Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4). 52
- Tabela 3 -** Deslocamentos químicos identificados para o RMN de 13C dos líquidos iônicos monocatíônicos carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1); Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2); Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4). 555
- Tabela 4 -** Resultados Teórico e Experimental da Análise elementar. 566
- Tabela 5 -** Modos vibracionais (cm<sup>-1</sup>) e atribuições para o especro FTIR dos líquidos iônicos monocatíônicos carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1); Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2); Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4). Onde: a = alta intensidade; m = média intensidade; p = pequena intensidade; v= estiramento, s= simétrico; as= assimétrico. 58
- Tabela 6 -** Propriedades físico-químicas e miscibilidade dos líquidos iônicos elaborados com vários solvents. Onde: 1 = Água; 2 = acetona; 3 = diclorometano; 4 = dimetilformamida; 5 = dimetilsulfóxido; 6 = Eanol; a

= alta solubilidade; m = media solubilidade; e b = baixa solubilidade.

62

**Tabela 7 -** Número de subníveis para o termo  $^{2S+1}L_J$  para diferentes classes de simetria. Tabela extraída de (BINNEMANS, 2015). 83

**Tabela 8 -** Modos de vibração Raman para líquidos iônicos (MC1-4), complexo de gadolinio (GdMC1-4), e suas atribuições. Intensidades atribuídas entre parêntes, onde: mf = muito fraca; f = fraca; m = media; a = alta; o = ombro; b = banda; tipos de vibrações: v = estiramento; δ = deformação; d = deformação de flexão; ω = wagging; ρ = balanço; vt = vibração translacional; s = simétrico; as = antisimétrico; \* = luminescência dos ions terras raras. 104

**Tabela 9 -** Modos de vibração Raman para líquidos iônicos (MC1-4), complexos de Európio (EuMC1-4), e suas atribuições. Intensidades atribuídas entre parêntes, onde: mf = muito fraca; f = fraca; m = media; a = alta; o = ombro; b = banda; tipos de vibrações: v = estiramento; δ = deformação; d = deformação de flexão; ω = wagging; ρ = balanço; vt = vibração translacional; s = simétrico; as = antisimétrico; \* = luminescência dos ions terras raras. 106

**Tabela 11 -** Variação da emissão ( $\Delta\lambda Em$ ), variação da excitação ( $\Delta\lambda Ex$ ) e determinação do nível de triplete do líquido iônico (M1-4). Onde: MC1= Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico; MC2= Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-ethoxi-carboxil) benzóico-ftálico; MC3= Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico; Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-ethoxi)-5-oxopentanóico (MC4; em rosa;  $\lambda em = 396$  nm e  $\lambda ex = 327$  nm). 113

**Tabela 12 -** Valores experimentais para os parâmetros das intensidades  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , coeficiente de emissão espontânea de Einstein (Arad), coeficiente de emissão não espontânea (Anrad), eficiência de emissão quântica ( $\eta$ )  $R_{0-2/0-1}$  e  $R_{0-4/0-1}$ . 122

**Tabela 13 -** Medidas preliminares dos rendimentos quânticos de emissão absoluta para líquidos iônicos (MC2 e MC3) e para os complexos Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>e Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. 125

**Tabela 14 -** Parâmetros utilizados no cálculo dos estados excitados: Janela de Excitação

e Número de Estados Associados. 135

**Tabela 15 -** Parâmetros utilizados no cálculo das propriedades espectroscópicas: Índice de Refração, e Set Increment. Valores iguais para todos os complexos e calculos realizados. 136

**Tabela 16 -** Parâmetros utilizados no cálculo das propriedades espectroscópicas: Tempo de vida e os parâmetros experimentais:  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ . Valores determinados através do espectro de emissão experimental de cada complexo. Para Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>:  $\lambda_{em} = 619$  nm,  $\lambda_{ex} = 394$  nm; Para Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>:  $\lambda_{em} = 614$  nm,  $\lambda_{ex} = 394$  nm; Para Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>:  $\lambda_{em} = 614$  nm,  $\lambda_{ex} = 395$  nm; e Para Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>:  $\lambda_{em} = 617$  nm,  $\lambda_{ex} = 394$  nm. Medidas realizadas a temperatura ambiente. 136

**Tabela 17 -** Valores utilizados no cálculo das propriedades espectroscópicas referentes às transições eletrônicas  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ , com  $J=0-4$ , para o complexo Eu(MC1)3(H<sub>2</sub>O)3. Espectro experimental obtido com:  $\lambda_{em} = 619$  nm,  $\lambda_{ex} = 394$  nm. 136

**Tabela 18 -** Valores utilizados no cálculo das propriedades espectroscópicas referentes às transições eletrônicas  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ , com  $J=0-4$ , para o complexo Eu(MC2)3(H<sub>2</sub>O)2. Espectro experimental obtido com:  $\lambda_{em} = 614$  nm,  $\lambda_{ex} = 394$  nm. 137

**Tabela 19 -** Valores utilizados no cálculo das propriedades espectroscópicas referentes às transições eletrônicas  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ , com  $J=0-4$ , para o complexo Eu(MC3)3(H<sub>2</sub>O)2. Espectro experimental obtido com:  $\lambda_{em} = 614$  nm,  $\lambda_{ex} = 395$  nm. 137

**Tabela 20 -** Valores utilizados no cálculo das propriedades espectroscópicas referentes às transições eletrônicas  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ , com  $J=0-4$ , para o complexo Eu(MC4)3(H<sub>2</sub>O)3. Espectro experimental obtido com:  $\lambda_{em} = 617$  nm,  $\lambda_{ex} = 394$  nm. 137

**Tabela 21 -** Distância doador-aceitador (RL), comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) para Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (geometria otimizada através do modelo PM7). 142

**Tabela 22 -** Distância doador-aceitador (RL), comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) para Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (geometria otimizada através do modelo PM7). 143

<b>Tabela 23 -</b>	Distância doador-aceitador (RL), comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) para Eu(MC3) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (geometria otimizada através do modelo PM7). 1445
<b>Tabela 24 -</b>	Distância doador-aceitador (RL), comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) para Eu(MC4) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (geometria otimizada através do modelo PM7). 145
<b>Tabela 25 -</b>	Resultados da modelagem computacional (via Sparkle/PM7): Parâmetros das intensidade: $\Omega_2$ e $\Omega_4$ , coeficiente de emissão espontânea de Einstein (Arad) e o coeficiente de emissão não espontânea (Anrad), a eficiência de emissão quântica ( $\eta$ ), R <sub>0-2/0-1</sub> e R <sub>0-4/0-1</sub> . 147
<b>Tabela 26 -</b>	Valores calculados para as taxas de transferência de energia intramolecular (WET) e de retro-transferência (WBT) para o complexo Eu(MC1) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> . 147
<b>Tabela 27 -</b>	Valores calculados para as taxas de transferência de energia intramolecular (WET) e de retro-transferência (WBT) para o complexo Eu(MC2) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> . 149
<b>Tabela 28 -</b>	Valores calculados para as taxas de transferência de energia intramolecular (WET) e de retro-transferência (WBT) para o complexo Eu(MC3) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> . 151
<b>Tabela 29 -</b>	Valores calculados para as taxas de transferência de energia intramolecular (WET) e de retro-transferência (WBT) para o complexo Eu(MC4) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> . 152
<b>Tabela 30 -</b>	Parâmetros experimentais e teóricos das intensidades: $\Omega_2$ and $\Omega_4$ , coeficiente de emissão espontânea de Einstein (Arad), coeficiente de emissão não espontânea (Anrad), eficiência quântica de emissão ( $\eta$ ), e tempo de vida ( $\tau$ ) para os complexos elaborados, em diversos métodos de otimização de geometria (AM1, RM1, PM3, PM6 e PM7). 185

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A	Ativador ou Aceitador
AM1	Método Austin 1 (do Inglês “ <i>Austin Method 1</i> ”)
ATR	Reflectância total atenuada (do Inglês “ <i>Attenuated total reflectance</i> ”)
Anrad	Taxa de decaimento energético não-radiativo
Arad	Taxa de decaimento energético radiativo
Ce	Cério
D	Doador
Dy	Disprósio
DMAP	4-(N,N-dimetil)- aminopiridina
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (do Inglês “ <i>Differential Scanning Calorimetry</i> ”)
Er	Érbio
Eu	Európio
FRET	Transferência de Energia por Ressonância de Föster, ou mecanismo de Föster
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (do Inglês “ <i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i> ”)
Gd	Gadolínio
Ho	Hólmio
HOMO	Orbital ocupado de mais alta energia ( do Inglês “ <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> ”)
INDO/S-CIS	Negligência Intermediária da Sobreposição Diferencial (do Inglês “ <i>Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopy-Configuration Interaction Singles</i> ”)
IL	Líquido Iônico (do Inglês “ <i>Ionic Liquid</i> ”)
J	Momento Angular Total
L	Momento Angular Orbital Total
LI	Líquido Iônico
LMCT	Transferência de Carga Ligante-Metal (do Inglês “ <i>Ligand-to-Metal Charge-Transfer</i> ”)
Ln	lantanídeo
LUMO	Orbital de mais baixa energia desocupado (do Inglês: “ <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> ”)
Lu	Lutécio
LUMPAC	<i>LUMinescence PACkage</i>
MC	Monocatiônico carboxilato
Nd	Neodímio
PCEM	Modelo do Campo Cristalino (do Inglês “ <i>Point Charge Electrostatic Model</i> ”)
PLED	Diodo Polimérico Orgânico Emissor de Luz (do Inglês “ <i>Polymer Organic Light-Emitting Diode</i> ”)
PM3	Método de Parametrização 3 implementado no MOPAC (do Inglês: <i>Parametric Method 3</i> )
PM6	Método de Parametrização 6 implementado no MOPAC (do Inglês: <i>Parametric Method 6</i> )

PM7	Método de Parametrização 3 implementado no MOPAC (do Inglês: <i>Parametric Method 7</i> )
Pr	Praseodímio
RM1	<i>Recife Model 1</i>
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RTIL	Líquidos iônicos a temperatura ambiente (do Inglês <i>Room temperature ionic liquid IL</i> )
S	Momento Angular Spin Total
Sm	Samário
SOM	Modelo Simples de Recobrimento (do Inglês “ <i>Simple Overlap Model</i> ”)
Tb	Térbio
TE	Transferência de energia
TGA	Análise Termogravimétrica
Tm	Túlio
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV-Vis	Ultravioleta-visível
W <sub>ET</sub>	Taxa de Transferência de energia
Y	Ítrio
Yb	Itérbio
ZDO	“ <i>Zero Differential Overlap</i> ”

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A_{\text{rad}}$	taxa de emissão radiativa
$A_{\text{nrad}}$	taxa de emissão não-radiativa
$\alpha$	polarizabilidade
$\lambda$	comprimento de onda
$\lambda_{\text{em}}$	Comprimento de onda de emissão
$\lambda_{\text{exc}}$	Comprimento de onda de excitação
$\sigma$	constante de blindagem
$H_C$	operador das interações de Coulomb
$H_{\text{CC}}$	operador hamiltoniano da aproximação do campo central
$H_{\text{CF}}/H_{\text{CL}}$	operador hamiltoniano de campo cristalino, ou campo ligante (CF, do inglês “ <i>Crystal Field</i> ”)
$H_{\text{CL}}$	operador hamiltoniano do campo ligante
$H_{\text{RE}}$	operador hamiltoniano da interação de repulsão eletrônica
$H_{\text{SO}}$	operador hamiltoniano do acoplamento spin-órbita
$J$	momento de acoplamento spin- órbita
$L$	momento angular resultante
$M_J$	componente do momento magnético $J$
$R_L$	distância entre os estados doador e aceitador envolvidos no processo de transferência de energia
$S$	estado singlet
$S_0$	estado fundamental singlet
$S_1$	estado excitado singlet de mais baixa energia
$T$	estado triplete
$T_{0-0}$	estado triplete de menor energia associado à transição 0-0 fônon
$T_1$	estado triplete de menor energia
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celcius
$\Omega\lambda$	parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt
$^{2S+1}\text{L}_J$	termo espectroscópico
$W_{\text{BT}}$	taxa de retrotransferência de energia
$W_{\text{ET}}$	taxa de transferência de energia
$\eta$	eficiência quântica
$\tau$	tempo de vida

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS .....</b>	<b>32</b>
1.1	Introdução.....	32
1.2	Justificativa .....	33
1.3	Objetivos Gerais e Específicos .....	33
1.3.1	Objetivos Gerais .....	33
1.3.2	Objetivos Específicos .....	34
1.4	Estrutura da dissertação .....	34
<b>2</b>	<b>LÍQUIDOS IÔNICOS.....</b>	<b>36</b>
2.1	Fundamentação Teórica .....	36
2.1.1	Líquidos iônicos x sais fundidos .....	36
2.1.2	Líquidos iônicos x solventes .....	37
2.1.3	Tipos e estruturas de Líquidos iônicos .....	38
2.1.4	Um breve histórico dos Líquidos iônicos .....	40
2.1.5	Aplicações dos Líquidos iônicos .....	41
2.1.6	Funcionalização e preparação de Líquidos iônicos .....	42
2.2	Procedimento experimental .....	43
2.2.1	Reagentes.....	43
2.2.2	Procedimento Experimental .....	43
2.2.3	Instrumentação.....	45
2.3	Resultados e Discussão .....	48
2.3.1	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	50
2.3.2	Análise Elementar .....	56
2.3.3	Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	56
2.3.4	Espectroscopia Raman.....	60
2.3.5	Propriedades físico-químicas.....	61
2.3.6	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	63
2.3.7	Espectroscopia de Absorção no UV-Vis .....	64
2.3.8	Espectroscopia de Fotoluminescência .....	66
2.4	Conclusões Parciais .....	68
2.5	Perspectivas .....	69
<b>3.</b>	<b>IONOGÉIS LUMINESCENTES COM ÍONS LANTANÍDEOS .....</b>	<b>70</b>
3.1	Fundamentação Teórica .....	70
3.1.1	Luminescência .....	70
3.1.2	Materiais Luminescentes .....	71
3.1.3	Materiais Macios .....	74
3.1.4	Lantanídeos.....	75

3.1.5	Estrutura Eletrônica dos íons lantanídeos.....	76
3.1.6	Íon Eu <sup>3+</sup> .....	82
3.1.7	Mecanismo de Transferência de energia envolvendo íons lantanídeos.....	84
3.1.8	Coordenação entre Lantanídeos e Ligantes Orgânicos.....	88
<b>3.2</b>	<b>Procedimento Experimental .....</b>	<b>89</b>
3.2.1	Reagentes.....	89
3.2.2	Procedimento Experimental .....	90
3.2.3	Instrumentação.....	91
<b>3.3</b>	<b>Resultados e Discussão .....</b>	<b>93</b>
3.3.1	Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	93
3.3.2	Espectroscopia Raman.....	97
3.3.3	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	108
3.3.4	Espectroscopia de Absorção no UV-Vis .....	109
3.3.5	Espectroscopia de Fotoluminescência .....	110
<b>3.4</b>	<b>Conclusões Parciais .....</b>	<b>128</b>
<b>3.5</b>	<b>Perspectivas .....</b>	<b>129</b>
<b>4</b>	<b>MODELAGEM COMPUTACIONAL .....</b>	<b>130</b>
<b>4.1</b>	<b>Fundamentação Teórica .....</b>	<b>130</b>
4.1.1	Desenvolvimento de modelos teóricos para estudos espectroscópicos com íons lantanídeos.....	130
4.1.2	Modelagem Computacional.....	131
4.1.3	Otimização de Geometrias .....	132
4.1.4	Estrutura eletrônica dos ligantes orgânicos .....	133
4.1.5	Cálculo dos Parâmetros de Intensidade .....	133
4.1.6	Cálculo das Taxas de Transferência de Energia.....	134
<b>4.2</b>	<b>Procedimento Computacional .....</b>	<b>134</b>
4.2.1	Proposição estrutural .....	134
4.2.2	Otimização da Geometria .....	134
4.2.3	Cálculo dos Estados Excitados .....	135
4.2.4	Cálculos das Propriedades Espectroscópicas .....	135
<b>4.3</b>	<b>Resultados e Discussão .....</b>	<b>138</b>
4.3.1	Otimização da Geometria .....	138
4.3.2	Cálculo dos Estados Excitados .....	141
4.3.3	Cálculos das Propriedades Espectroscópicas .....	146
<b>4.4</b>	<b>Conclusões Parciais .....</b>	<b>154</b>
<b>4.5</b>	<b>Perspectivas .....</b>	<b>155</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>156</b>
<b>6</b>	<b>PERSPECTIVAS.....</b>	<b>157</b>

<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>158</b>
<b>APÊNDICE A — DESENVOLVIMENTO DE NOVOS LÍQUIDOS IÔNICOS E SAIS ZWITTERION .....</b>	<b>171</b>
<b>APÊNDICE B — RMN 2D E ESPECTROS OBTIDOS COM ACETONA E DMSO DEUTERADOS .....</b>	<b>172</b>
<b>APÊNDICE C — ESTABILIDADE QUÍMICA DOS LÍQUIDOS IÔNICOS.</b>	<b>177</b>
<b>APÊNDICE D — ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE UV-VIS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>181</b>
<b>APÊNDICE E — ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS TEÓRICOS.....</b>	<b>183</b>
<b>APÊNDICE F — RESULTADOS DA MODELAGEM COMPUTACIONAL</b>	<b>185</b>
<b>APÊNDICE G — ARTIGOS DESENVOLVIDOS DURANTE O MESTRADO .....</b>	<b>186</b>
<b>APÊNDICE H — TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS E CONFERÊNCIAS DURANTE O MESTRADO .....</b>	<b>188</b>

## 1 INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

### 1.1 Introdução

Líquidos iônicos (LIs) são definidos como sais orgânicos fundidos, com pontos de fusão inferiores a 100 °C. O grande número de LIs (estimado em  $10^{18}$  estruturas factíveis, incluindo suas misturas binárias e ternárias) oferece enorme alcance para inovações industriais e científicas.(DONG et al., 2017) Os líquidos iônicos a temperatura ambiente (RTILs), como sugere a nomenclatura, são LIs com pontos de fusão em torno da temperatura ambiente. Tipicamente, um RTIL é constituído por cátions orgânicos contendo nitrogênio ou fósforo e grandes ânions orgânicos ou inorgânicos.(WASSERSCHEID; KEIM, 2000) No contexto da pesquisa e desenvolvimento dos LIs/RTILs estão as informações toxicológicas, o desenvolvimento de novas estruturas, informações relatando todas as propriedades das estruturas já sintetizadas, comparação entre solventes comerciais e líquidos iônicos com potencial de aplicação como solventes, e por último, metodologias sintéticas menos dispendiosas.(MURPHY; ATKIN; WARR, 2015)

Além de aplicações já bem estabelecidas como solventes ou catalisadores(QIAO et al., 2017), os líquidos iônicos são objeto de revisões detalhando sua preparação e aplicações em síntese de polímeros (polyILs)(SUCKOW et al., 2017), eletrólitos de bateria/célula de combustível(WATANABE et al., 2017), atividade biológica, farmacêutica e aplicações em medicina.(EGOROVA; GORDEEV; ANANIKOV, 2017) Um campo ainda pouco explorado são as propriedades fotofísicas dos LIs. Nesta área os lantanídeos se destacam por fornecer alta emissão, eficiência quântica acima de 100%,(BREDOL; KYNAST; RONDA, 1991) bandas de luminescência finas e bem definidas, aliadas a longos tempos de vida.(BINNEMANS, 2005)

A introdução de compostos de terras raras em líquidos iônicos data de 2006(NOCKEMANN et al., 2006) e despertou tanto interesse que houve um surgimento de um amplo campo de pesquisa focado especificamente na elaboração destes compostos, hoje conhecidos como “soft materials”, ou materiais macios.(YI et al., 2017).(WANG; WANG; LI, 2013) Este campo de pesquisa foi motivado devido ao potencial dos LIs para minimizar processos de desativação induzidos por vibração e assim, construindo um ambiente mais rígido em torno do metal, e aumentando a eficiência de processos radiativos. Os materiais macios combinam favoravelmente as propriedades dos líquidos iônicos com as propriedades ópticas

dos terras raras, como banda de emissão estreita, longo tempo de decaimento do estado excitado e emissão ajustável em toda a faixa espectral de interesse, a partir do UV ao infravermelho.

Desenvolvemos uma metodologia de síntese de líquidos iônicos (ILs) com cátions imidazol formulados a partir de anidridos. Examinamos o potencial dos RTILs na coordenação com íons de lantanídeos. Concentramo-nos nos efeitos da relação estrutura-propriedade que envolve: composição estrutural; polarizabilidade; e posição do nível tripleto dos líquidos iônicos. A partir dos resultados experimentais, e da modelagem computacional, elaboramos um detalhado estudo da fotoluminescência dos ionogéis sintetizados. As propriedades estruturais e espectroscópicas tais como parâmetros de intensidade  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2, 4$  e  $6$ ), taxas de transferência de energia ( $W_{ET}$ ) e de retro-transferência ( $W_{BT}$ ), taxas de decaimento radiativa ( $A_{rad}$ ) e não radioativa ( $A_{nrad}$ ), e eficiência quântica ( $\eta$ ) dos ionogéis de europio foram modelados usando a abordagem semi-empírica(DUTRA; BISPO; FREIRE, 2014) amplamente utilizada em estudos de fotoluminescência.(JORDANNA et al., 2015; RODRIGUES et al., 2014)(DE OLIVEIRA et al., 2017)(LIPPY F. MARQUES, HUDSON P.SANTOS, KAÍQUE A. D'OLIVEIRA, NAIARA P. BOTEZINE, MARIA CLARA R. FREITAS, RICARDO O.FREIRE, JOSÉ DIOGO L. DUTRA, JEFFERSON S. MARTINS, CRISTIANO LEGNANI, WELBER G. QUIRINO, 2017)

## **1.2 Justificativa**

Fósforos de alto desempenho que apresentam fracas propriedades mecânicas e fotodegradação sob a exposição UV possuem limitações para aplicações tecnológicas.(LIMA et al., 2013) Mesmo com características fotofísicas incomparáveis,<sup>10</sup> luminóforos formados por oxo-ligantes coordenados com íons lantanídeos não mostram destacada fotoestabilidade e processabilidade. O principal objetivo do nosso trabalho foi desenvolver uma nova família de líquidos iônicos e aplicá-los na elaboração de luminóforos com alta fotoestabilidade, elevada resistência térmica e processabilidade.

## **1.3 Objetivos Gerais e Específicos**

### **1.3.1 Objetivos Gerais**

Neste trabalho temos como objetivos gerais:

- 1)** Síntese e caracterização de líquidos iônicos com terminais carboxilatos.
- 2)** Síntese e caracterização de luminóforos de alto desempenho, fotoestáveis e que apresentassem processabilidade como filmes finos.
- 3)** Estudo computacional detalhado da fotoluminescência.

### 1.3.2 Objetivos Específicos

Neste trabalho temos como objetivos específicos:

- 1)** Síntese e caracterização de Líquidos iônicos a temperatura ambiente (RTILs), baseados em cátions imidazol e terminais com funcionalização de ácidos carboxílicos. É desejado que os líquidos iônicos tenham preparação fácil (em comparação aos métodos reportados na literatura); ponto de fusão menor que 100 ° C associada a estabilidade térmica (pelo menos até 100 ° C); estabilidade química; viscosidade relativamente alta; e destacada luminescência.
- 2)** Elaborar ionogéis luminescentes, flexíveis, estáveis e transparentes, obtidos na coordenação de líquidos iônicos com íons lantanídeos (Európio ou Gadolínio) através de uma metodologia rápida, e de baixo custo. É desejado que os ionogels combinem altos níveis de eficiência quântica, rendimento quântico e eficiência de sensibilização do ligante iônico para com os lantanídeos.
- 3)** Elaborar um estudo detalhado das propriedades fotofísicas dos ionogéis via experimental (Fotoluminescência) e computacional (MOPAC/ORCA/LUMPAC).

## 1.4 Estrutura da dissertação

Esta dissertação foi organizada conforme os objetivos específicos:

- Capítulo 1: INTRODUÇÃO.** Breve revisão sobre os temas abordados nesta dissertação.
- Capítulo 2: LÍQUIDOS IÔNICOS.** Definição, discussão de propriedades físicas e químicas, e aplicações para os Líquidos iônicos. Resultados e Discussão com relação aos líquidos iônicos elaborados.

**Capítulo 3: IONOGÉIS LUMINECENTES COM ÍONS LANTANÍDEOS.** Definição de Luminescência, apresentação e aplicações de materiais luminescentes, papel dos íons lantanídeos no desenvolvimento de luminóforos. Resultados e Discussão com relação aos ionogéis luminescentes elaborados.

**Capítulo 4: MODELAGEM COMPUTACIONAL PARA ESTUDO DA FOTOLUMINESCÊNCIA DE COMPLEXOS COM ÍONS EURÓPIO.** Definição, aplicações e métodos da modelagem computacional de complexos com íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Resultados e Discussão com relação ao estudo fotofísico dos ionogéis luminescentes elaborados.

**Capítulo 5: CONCLUSÕES.** Conclusão geral do trabalho desenvolvido.

**Capítulo 6: PERSPECTIVAS.** Perspectiva geral do trabalho desenvolvido.

## 2 LÍQUIDOS IÔNICOS

*“Gewählt wurden ivasserfreie Salze, welche bei relativ niedrigen Temperat-wr en, etwa bis zu 100° C. schmelzen.[...] Es wurde beobachtet, dass dissoziationsgrad betrifft also je nach der Zusammensetzung und dem Typus des binären Salzes (d. h. je nach der Natur des Kations und Anions), verschiedene Werte für die einzelnen.” —Von P. Walden in Ueber die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze (1914). (P. WALDEN, 1914)*

*“Foram elaborados sais livres de vapor que se fundem a temperaturas relativamente baixas, por exemplo, até 100° C. Observou-se que há relação entre o grau de dissociação e a composição e do tipo de sal binário (isto é, dependendo da natureza do cátion e ânion)”. — Von P. Walden apresentando a síntese dos primeiros líquidos iônicos em 1914. (P. WALDEN, 1914)*

Neste capítulo estão dispostos: definição, propriedades, composição e aplicação dos líquidos iônicos, bem como, o trabalho realizado na síntese e caracterização de novos líquidos iônicos.

### 2.1 Fundamentação Teórica

#### 2.1.1 Líquidos iônicos x sais fundidos

Os líquidos iônicos (LIs) são sais orgânicos com ponto de fusão abaixo de 100°C, por definição.(P. WALDEN, 1914) Conforme sugerido pela nomenclatura, os líquidos iônicos à temperatura ambiente (do inglês *RTILs, Room Temperature Ionic Liquids*) são líquidos iônicos que têm ponto de fusão em torno da temperatura ambiente. Como são constituídos por íons os LIs também podem ser referidos erroneamente como sais fundidos.(PETER WASSERSCHEID, 2007)

O ponto de fusão está intimamente ligado à composição estrutural. Os sais formados por cátions e ânions pequenos permitem uma organização estrutural rígida, cristalina e, consequentemente, eleva o ponto de fusão o que, por exemplo, explica o ponto de fusão de espécies como NaCl (803 °C) e o KCl (772°C). O aumento dos íons torna o empacotamento menos eficiente e consequentemente diminui o ponto de fusão.(DOUGLAS R. MACFARLANE, 2017) Devido ao tamanho, e a natureza do cátion, o composto cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ( $[BMI]^+Cl^-$ ) apresenta ponto de fusão igual a 65 °C, e assim, é considerado um líquido iônico.(KELLEY; DIXON, 2015) A redução das interações

coulômbicas é conseguida pela escolha de íons assimétricos com alta desordem de empacotamento, cátions volumosos, ou utilizando uma grande deslocalização de cargas.(LUNSTROOT, 2008) Dessa forma, os LIIs podem ser distinguidos dos sais fundidos, pela presença dos cátions orgânicos, pois estes implicam num menor ponto de fusão.

Enquanto os sais fundidos apresentam alto ponto de fusão, alta viscosidade e são corrosivos, os LIIs têm baixos pontos de fusão, baixa inflamabilidade, boa condutividade iônica, altas estabilidades: química, eletroquímica e térmica. Os líquidos iônicos podem ser aquecidos até 300 °C, antes de decompor, e são reconhecidos por apresentar pressão de vapor desprezível. (PETER WASSERSCHEID, 2007) Como resultado de forças iônicas intermoleculares fortes, os LIIs são caracterizados pela viscosidade relativamente alta (35 mPas para 1-etil-3-metilimidazolbis(trifluorometilsulfônico)imida; a 5222 mPas para cloreto de 1-butilnitrila-3-metilimidazol, ambos medidos a 25°C.(HANDY, 2005)(WILKES, 2007)) Em geral, a viscosidade aumenta com o comprimento da cadeia alquílica, introdução de estruturas volumosas, e com o aumento da massa molar dos constituintes.(LUNSTROOT, 2008)

### 2.1.2 Líquidos iônicos x solventes

As propriedades únicas dos ILs, por exemplo, sua abrangente gama de componentes na fase líquida (até 300°C), alta estabilidade química, larga janela eletroquímica, densidade elevada (geralmente > 1.0 g/ml), pressão de vapor desprezível, alta viscosidade (de 50 a 3000 cp), capacidade de dissolver componentes inorgânicos e orgânicos, distingue-os dos solventes orgânicos tradicionais.(ZHAO, 2007) Outra característica dos líquidos iônicos que deve ser considerada é a sua capacidade de ser recuperado e reutilizado várias vezes. Hoje eles já ultrapassaram esta fronteira, mostrando o seu importante papel em reações químicas tanto como solvente quanto catalisador.(PETER WASSERSCHEID, 2007) A **Tabela 1** apresenta uma comparação entre solventes comuns e líquidos iônicos, onde podemos observar as diferenças das propriedades físicas entre os componentes.

**Tabela 1** - Propriedades físicas de alguns líquidos iônicos em comparação com solventes comuns (extraído da base de dados Acros). Onde, [C<sub>4</sub>mim]= 1-butil-3-metilimidazol; [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]= 1-hexil-3-metilimidazol; [Tf<sub>2</sub>N]= bis(trifluorometanosulfônico)imida; [PF<sub>6</sub>]= Hexafluorofosfato.(PETER WASSERSCHEID, 2007); (“Ionic Liquids Database”, [s.d.])

Solvente	Ponto de fusão	Condutividade	Viscosidade	Densidade
----------	----------------	---------------	-------------	-----------

	(°C)	$\kappa$ (mS cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$\nu$ (mPa s) <sup>a</sup>	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> ) <sup>a</sup>
<b>Água</b>	0	≈ 0	1	1
<b>Etanol</b>	-114.1	≈ 0	1.2	0.79
<b>Acetonitrila</b>	-46	≈ 0	0.36	0.782
<b>[C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]</b>	2	3.9	52	1.429 <sup>b</sup>
<b>[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]</b>	-8	1.4	312	1.36
<b>[C<sub>6</sub>mim][Cl]</b>	-75 <sup>d</sup>	-	716	1.03 <sup>c</sup>
<b>[C<sub>4</sub>piridina][Tf<sub>2</sub>N]</b>	21	0.3	40	1.449

a = valores determinados a 20 °C, b = valor determinado a 18 °C, c = valor determinado a 25°C e d = temperatura de transição vítreia.

A determinação da polaridade dos LIIs é dificilcutada devido as medidas da constante dielétrica requererem um solvente não condutor. A polaridade de um líquido iônico pode ser determinada por técnicas indiretas como cromatografia, espectroscopia de absorção ou de fotoluminescência.(LUNSTROOT, 2008) Embora sejam constituídos de ions, a polaridade dos líquidos iônicos é semelhante a dos álcools.(PETER WASSERSCHEID, 2007)

Além dos estudos publicados em periódicos, existem dois bancos de dados com informações sobre propriedades físico-química de LIIs: o Dortmund Data Bank(GMEHLING, 2018), com acesso licenciado, e o IL Thermo(“Ionic Liquids Database”, [s.d.]), com acesso gratuito. Dentre os fatores desfavoráveis ao uso dos líquidos iônicos em substituição aos solventes orgânicos estão sua alta viscosidade, custo, e toxicidade pouco conhecida. (MATOS, 2007)

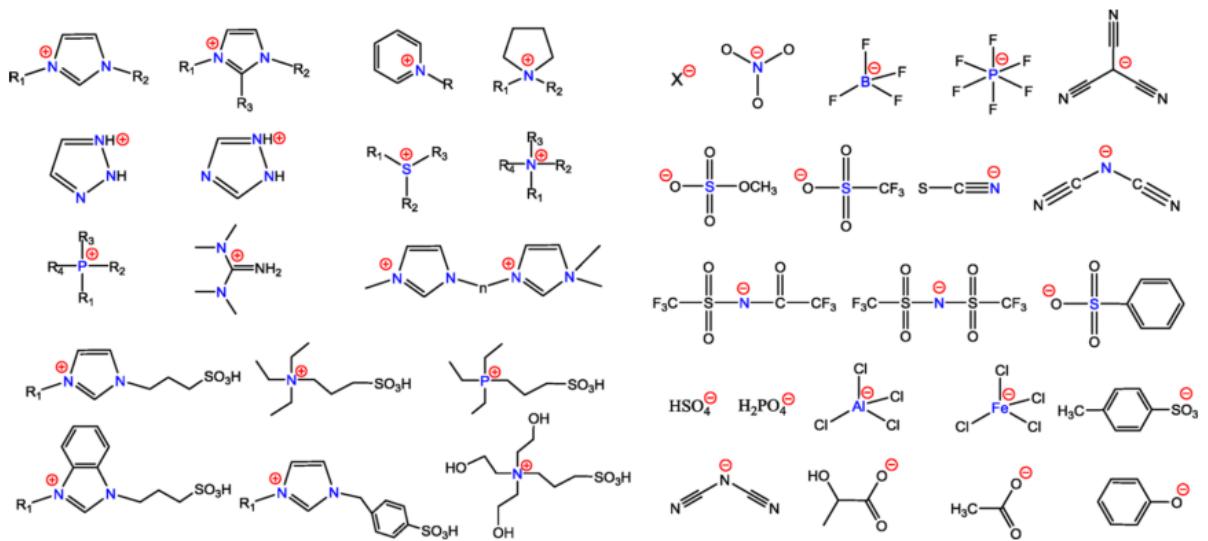
A possibilidade de combinação de diferentes ânions e cátions orgânicos e inorgânicos, permite que as propriedades do líquido iônico sejam ajustadas dependendo da escolha dos constituintes.(CÂNDIDO, 2012) A flexibilidade estrutural confere aos LIIs uma classificação por geração, e metodologia de síntese.

### 2.1.3 Tipos e estruturas de Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos mais comuns são formados por um cátion orgânico assimétrico combinado com um ânion com carga deslocalizada, dessa forma a interação eletrostática entre eles é fraca, levando a um baixo ponto de fusão. Entre os cátions podemos citar aqueles que contêm um anel heterocíclico nitrogenado, como piridínio, imidazólio e pirrolidínio e os cátions amônio, fosfônio. Já em relação aos ânions, o teatrafluoroborato, hexafluorofosfato e o bis(trifluorometil-sulfonil)imidato são bastante empregados. Os ânions fluorados são

frequentemente utilizados por diminuem a viscosidade ao reduzir as interações de van der Waals, devido às suas fortes ligações.(CÂNDIDO, 2012) A **Figura 1** apresenta algumas estruturas químicas comumente empregadas na composição dos líquidos iônicos. Dentre estes estão: Cátions: 1,3-dialquilimidazólio ( $[C_nC_nim]^+$ ), 1,2,3-trialquillimidazol ( $[C_nC_nC_nim]^+$ ), N-alquilopiridínio ( $[C_npy]^+$ ), 1,1-dialkylpirrolidínio ( $[C_nC_nPyr]^+$ ), 1,2,3-triazólio, 1,2,4-triazólio, 1,2,3-trialquilaulfônio, tetraalquil amônio ( $[N_{n,n,n,n}]^+$ ), tetraalquilaulfosfônio ( $[P_{n,n,n,n}]^+$ ), 1,1,3,3-tetrametilguanidínio ( $[TMG]^+$ ), bis-imidazólio ( $[C_n(mim)_2]^+$ ), 3-metil-1-(4-sulfo-butil)-benzimidazol, 3-propylsulfônico-trietilamônia, 3-propylsulfônico-trietilaulfosfônio, 1-(3-propylcarboxil)-3-alquilimidazólio, 1-(2-benzeno-sulfônico)-3-alquilimidazol, 3-propilsulfônico-tris (2-hidroxietil) amônio. Ânions: halogenetos ( $X^-$ ), nitratos ( $[NO_3^-]$ ), tetrafluoroborato ( $[BF_4^-]$ ), hexafluorofosfato ( $[PF_6^-]$ ), tricanometanida, metilsulfato, trifluoromethanesulfonato ( $[OTf^-]$ ), tiocianato, dicianamida, trifluoroacetiltrifluorometanossulfonamida, bis-(trifluorometilsulfônico)imida ( $[NTf_2^-]$ ), benzenossulfato, hidrogenossulfato, cloreto de alumínio, tetracloroferrato, p-toluenossulfônico, dicianamida, formiato, acetato, fenólico.

**Figura 1** - Estruturas químicas comumente empregadas na composição dos líquidos iônicos.



Fonte(DONG et al., 2017).

Em geral, os líquidos iônicos podem ser divididos em três grandes classes. A primeira refere-se aqueles formados por cátions orgânicos apróticos, que são, normalmente, combinados com pequenos ânions inorgânicos. A segunda é formada pelos líquidos iônicos em que o cátion é formado através da transferência de um próton de um ácido de Lewis para uma base de Lewis,

como o TFSI formado a partir do HTFSI. A terceira, por fim, engloba aqueles compostos por cátions e ânions inorgânicos, com o cloreto de alumínio.(CÂNDIDO, 2012) A composição estrutural dos líquidos iônicos evoluiu em diferentes gerações, como discutido a seguir.

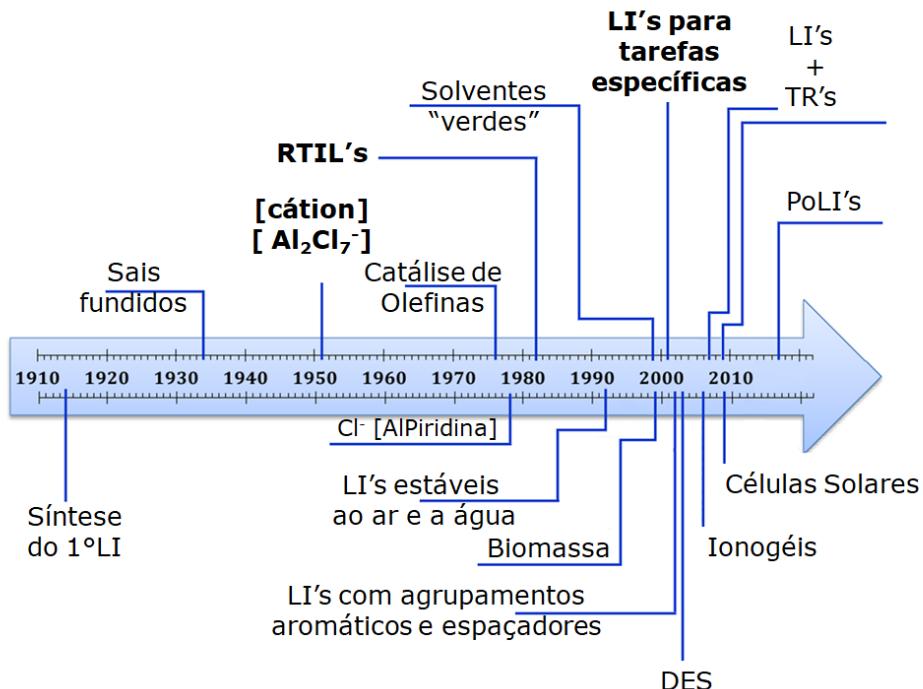
#### 2.1.4 Um breve histórico dos Líquidos iônicos

O primeiro líquido iônico foi sintetizado em 1914 por Walden.(P. WALDEN, 1914) O produto, nomeado por nitrato de etilamônio [EtNH<sub>3</sub>][NO<sub>3</sub>], só despertou interesse na comunidade científica décadas depois. A primeira geração dos LIIs foi constituída por tetracloroaluminatos. Estes possuíam grande sensibilidade a misturas e a água, o que tornava inviável sua reciclagem e algumas aplicações.(PETER WASSERSCHEID, 2007) A substituição do ânion dos cloroaluminatos pelo íon tetrafluoroborato, entre outros ânions, conduziu os LIIs à segunda geração em 1982. Estes foram elaborados, principalmente, a partir de sais de 1-alquil-3-metilimidazolídeo apresentaram pontos de fusão a temperatura ambiente (RTILs).(WILKES et al., 1982) Em 1992 foram elaborados os primeiros líquidos iônicos não corrosivos, e estáveis ao ar e à água(WILKES; ZAWOROTKO, 1992) que impulsionou o crescimento exponencial da pesquisa acadêmica. A partir das diretrizes da “Química verde”, em aproximadamente 1999, e devido às propriedades físicoquímicas, os LIIs começaram a ser amplamente utilizados como solventes e catalizadores. O conceito de líquidos iônicos para tarefas específicas, do inglês ‘*task-specific*’ foi introduzido por Davis, em 2004. (H. DAVIS, 2004) Nestes compostos o ânion, o cátion, ou ambos, possuem um grupo funcional incorporado covalentemente como parte da sua estrutura iônica, capaz de fornecer propriedades tanto físicas quanto químicas em termos de reatividade. Estes são os LI’s de terceira geração. A **Figura 2** ilustra as três gerações de líquidos iônicos descritos anteriormente, e os principais eventos na pesquisa, desenvolvimento e aplicação, de líquidos iônicos. Dentre os eventos destacamos: Síntese do primeiro líquido iônico (1914). Patente de uso de sais fundidos halotetrafluoroborato de nitrogênio para dissolução de celulose (1934). LIIs de 1º geração: Sais à base de cloreto de alumínio e bases orgânicas (1951). Catálise de olefinas (1976). Síntese do cloreto de alumínio piridina, e aplicação como eletrólito (1978). LIIs de 2º geração: RTILs (1982). LIIs estáveis ao ar e à água (1992). Início do uso dos LIIs como Solventes “verdes” (1999). Composição de biomassa (1999). LIIs de 3º geração: designer de LIIs específicos para tarefas (2001). Início das sínteses de líquidos iônicos com grupamentos aromáticos e variação de espaçadores (2002). LIIs como solventes eutéticos profundos (DES) (2003). Início do uso de LIIs em complexos de terras raras (2006). Síntese de ionogéis (2007). Aplicação de LIIs como eletrólitos em Células Solares

(2009).Formação de ionogéis com terras raras (2009).

Na preparação de líquidos iônicos são empregadas reações metátese aniônica, neutralização de ácido-base.(ROOY, 2012), resinas de troca iônica,(XU et al., 2016) ou longos tempos reacionais.

**Figura 2** - Principais eventos na pesquisa, desenvolvimento e aplicação, de líquidos iônicos.



Fonte: Imagem adaptada.(MÜHLBAUER, 2014)

### 2.1.5 Aplicações dos Líquidos iônicos

Devido ao número ilimitado de combinações de líquidos iônicos e suas propriedades físico-químicas excepcionais, seu potencial para diversas aplicações em pesquisa e na indústria é indubitável. Atualmente, cerca de 600 solventes convencionais são utilizados industrialmente(PLECHKOVA; SEDDON, 2008), enquanto  $10^{18}$  estruturas de LI's são possíveis.(DONG et al., 2017)

Diversos trabalhos relatam aplicações dos LI's como solventes em estudos espectroscópicos(LUNSTROOT, 2008), solventes de biopolímeros(MÜHLBAUER, 2014), ou catalisadores(QIAO et al., 2017).(DUPONT; SOUZA; SUAREZ, 2015), extração e reciclagem de componentes. Os líquidos iônicos também podem ser empregados na síntese de MOFs(LING XU, E.-Y.C., 2008), polímeros (polyILs)(SUCKOW et al., 2017), farmacos e carreamento de fármacos, redes de coordenação(LING XU, E.-Y.C., 2008), composição de materiais

macios(HUANRONG LI, H.S., YIGE WANG, DASHAN QIN, BINYUAN LIU, WENJUN ZHANG AND WEIDONG YAN, 2008)(NOCKEMANN et al., 2006) e ionogéis.(ZHANG et al., 2015)(GALLAGHER et al., 2013)(LUNSTROOT et al., 2009) Estudos reportam os LIs como eletrólitos de bateria/célula de combustível(WATANABE et al., 2017)(JIN HONG LEE, A.S.L., JONG-CHAN LEE, SOON MAN HONG, SEUNG SANG HWANGAC AND CHONG MIN KOO, 2015), assim como no aumento da eficiência de células solares(ZHANG et al., 2015).A **Figura 3** apresenta algumas aplicações dos LI's separadas por área de atuação. Mesmo apresentando interessantes características na conversão descendente, e ascendente de energia(HISAMITSU; YANAI; KIMIZUKA, 2015) ,um campo pouco explorado são as propriedades fotofísicas dos LIs.

**Figura 3** - Algumas aplicações para os líquidos iônicos.

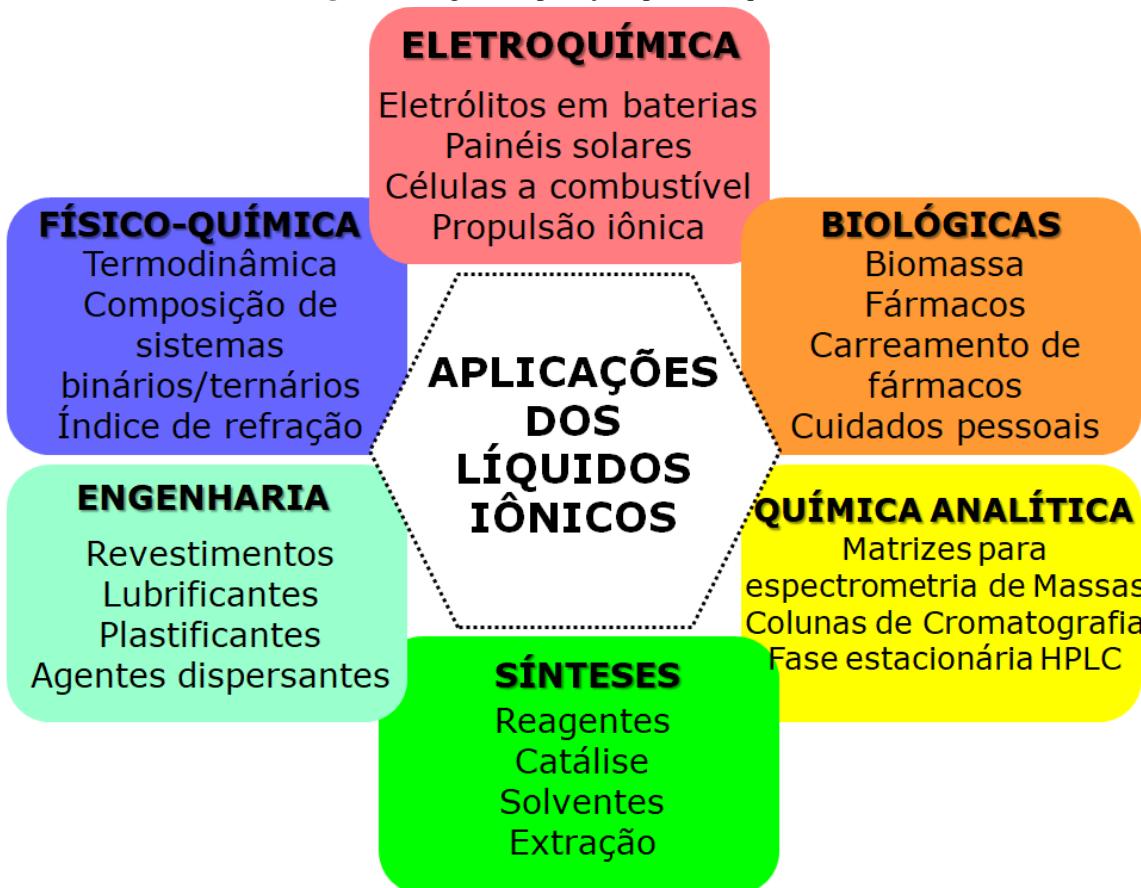


Imagen adaptada.(PLECHKOVA; SEDDON, 2008)

## 2.1.6 Funcionalização e preparação de Líquidos iônicos

Como detalhado anteriormente, os líquidos iônicos compõem uma plataforma estrutural única devido a flexibilidade na escolha dos componentes. A preparação de ILs funcionalizados (do Inglês: “*task-specific*”) é normalmente realizada através da incorporação de grupos funcionais nos cátions, principalmente o cátion imidazólio, embora alguns exemplos envolvendo ânions funcionalizados sejam conhecidos(PETER WASSERSCHEID, 2007).

Dentre os tipos de funcionalização encontramos a funcionalização via modificação de cátions imidazólio; por cadeias alquílicas; inserção de grupos funcionais como: álcool, éter e ácidos carboxílicos; inserção de substituintes como silício, nitrogênio, fosfato e metais de transição.(ZHAO, 2007)

No contexto da química de coordenação, estruturas com terminais carboxilatos são bastante versáteis, pois podem adotar diferentes modos de coordenação frente a cátions metálicos, tais como, monodentado, bidentado-quelato ou bidentado em ponte, nas conformações syn-syn, syn-anti e anti-anti.(NAKAMOTO, 2008) Isto justifica o emprego de estruturas com terminais carboxilatos na coordenação com íons metálicos, como reportado por numerosos trabalhos.(MARQUES, 2014)(DA LUZ et al., 2014)(SILVA et al., 2017)(BORGES et al., 2012)(BARROS et al., 2015)

## **2.2 Procedimento experimental**

### **2.2.1 Reagentes**

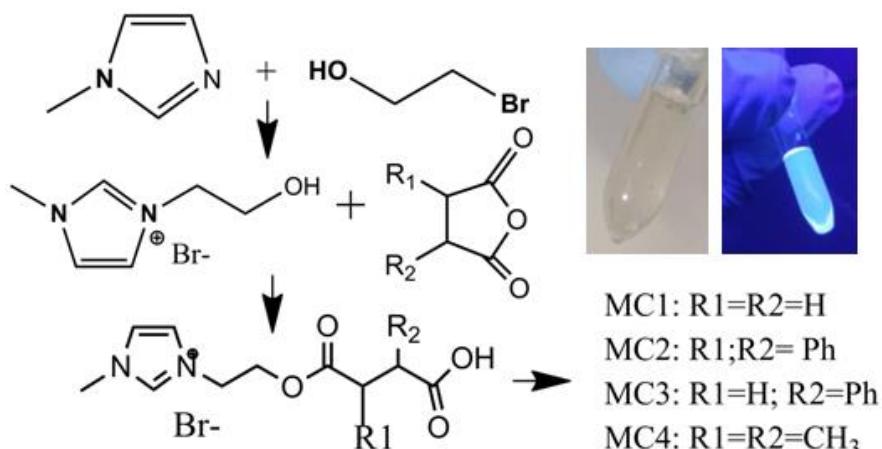
Todos os reagentes tiveram origem comercial, com pureza analítica: 1-Metil imidazolium (Aldrich); Bromoetanol (Vetec); Acetato de etila (Dinâmica); Anidrido succínico/Anidrido ftálico/Anidrido fenil succínico/Anidrido 3,3-dimetil gutárico (Aldrich). Água ultra pura obtida pela unidade de purificação Direct-Q 3,5,8.

### **2.2.2 Procedimento Experimental**

Os líquidos iônicos foram sintetizados em duas etapas. A primeira consiste na obtenção do reagente de partida comum a todos os líquidos iônicos elaborados: 2-1-metilimidazol bromoetanol. Formado a partir da reação entre o 1-Metilimidazol (10 mmol; 0,820 g) e o 1-

Bromoetanol (10 mmols; 1,248 g) adicionados em um balão de fundo Redondo de 100 mL. Esta mistura foi mantida a 70°C, perante agitação magnética, por 24 horas. Cristais incolores e translúcidos foram obtidos com rendimento acima de 90%. A segunda etapa consiste na adição do 2-1-metilimidazol bromoetanol (4 mmols; 0,828g) ao anidrido (4 mmols) correspondente, em acetonitrila (20 ml), a um balão de fundo redondo de 150 ml. Foram utilizados os anidridos: succínico, ftálico, fenil succínico ou 3,3-dimetil gutárico. As reações foram condicionadas em um sistema de refluxo, com temperatura controlada de 80°C, agitação magnética e com o uso de uma quantidade catalítica de 4-dimetilaminopiridina (DMAP). Os produtos foram lavados por 3 vezes com 20 ml de acetato de etila e colocados no rotaevaporador. Líquidos iônicos e rendimentos obtidos: Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (80%); Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (78%); Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (75%); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (98%). O procedimento experimental empregado é ilustrado na **Figura 4**. Os líquidos iônicos foram armazenados em um dessecador devido sua alta hidrofilicidade. Através de metodologias desenvolvidas pelo nosso grupo foram sintetizados líquidos iônicos com terminais sultona, e sais zwitteriônicos, contudo devido ao extenso de deste arquivo, trataremos apenas dos líquidos iônicos com terminais carboxilatos. Outras estruturas iônicas elaboradas são comentadas no **Apêndice A**. Os líquidos iônicos com terminais carboxilatos/sultonas, bem como os Zwitterions, foram elaborados em colaboração com o Grupo de Líquido Iônico e Metais (GLIM) da Universidade Federal Tecnológica do Paraná (UTFPR).

**Figura 4** - Procedimento experimental empregado na síntese dos líquidos iônicos monocatânicos carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1); Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2); Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4). Imagens do MC3 perante iluminação do dia e iluminação UV (365 nm).



### 2.2.3 Instrumentação

Para cada amostra analisada, utilizou-se 1 mg em todos os tipos de procedimentos, com exceção da análise térmica, onde foram analisados  $\sim$  6 mg para cada amostra.

### Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Para as análises de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C utilizamos o espetrômetro de ressonância Magnética localizado no Departamento de Química Fundamental da UFPE: VARIAN modelo Unity Plus 400 MHz para o núcleo de <sup>1</sup>H e 75 e 100 MHz para o núcleo de <sup>13</sup>C. Utilizamos água deuterada, acetona e DMSO como solvente com pureza analítica (99%, Aldrich). Os resultados dispostos neste documento foram obtidos em D<sub>2</sub>O. Janela de Aquisição para o espectro de <sup>1</sup>H: -2 a 14 ppm. Janelas de Aquisição para o espectro de <sup>13</sup>C: -10 a 230 ppm. Não pôde-se extrair o tempo de aquisição a partir do software MestreNova.

## Análise Elementar

Medidas realizadas no dQf - UFPE, equipamento Carlo Erba modelo EA-1100, pesando-se uma massa conhecida e inserindo-a diretamente no equipamento.

## Espectroscopia no Infravermelho

Realizamos os espectros de IV no espetrômetro de FTIR/FTIR-NIR localizado no Departamento de Engenharia Química da UFPE: Perkin Elmer Spectrum 400 no modo ATR. A varredura realizada na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

## Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi efetuada no CETENE, no equipamento Witec, modelo Alpha 300s (532 nm; 55 mW) com resolução de 2 cm<sup>-1</sup> e operação de alcance de 200-3800 cm<sup>-1</sup>.

## Pontos de Fusão

As temperaturas de fusão foram determinadas pelo Electrothermal modelo Mel-Temp binocular, pertencente ao Laboratório de Síntese Orgânica (Responsável: Prof. Janaina Versiani Dos Anjos).

## Análise Termogravimétrica (TGA)

Análises termogravimétrica (TGA) foram realizadas no equipamento Shimadzu com módulo TGA-50. As amostras foram aquecidas em cadrinho de platina, partindo da temperatura ambiente até 700 ° C com uma taxa de aquecimento de 5° C min<sup>-1</sup> usando N<sub>2</sub> como gás de purga. Equipamentos localizados no dQf-UFPE.

## Espectroscopia de Absorção no UV-Vis

O equipamento utilizado para obtenção dos espectros de absorção na região do ultravioleta - visível (UV-Vis) e infravermelho próximo (NIR) foi o espectrofotômetro UV-Visível do modelo UV-2600 da empresa Shimadzu. Operação na faixa de 1400 à 185 nm, com lâmpadas

de deutério ( $D_2$ ) e halogênio tungstênio (WI). O software UVProbe 2.5 foi utilizado para fornecer os comandos operacionais do equipamento e projeção dos resultados. Amostras foram dissolvidas, em água destilada, em uma cubeta de 1 cm de comprimento à temperatura ambiente. O volume de solvente utilizado foi de 16 a 25 ml, a depender da amostra. O equipamento disponibilizado pelo Laboratório de Polímeros não convencionais (Responsável: Prof. Celso Pinto de Melo).

### **Espectroscopia de Fotoluminescência**

Os espectros de emissão/excitação e as medições de tempo de vida foram coletados usando um FLUOROLOG3 ISA/Jobin-Yvonspectrofluorímetro, métodos de coleta de ângulo reto, equipados com o fotomultiplicadora Hamamatsu R928P, fosforímetro SPEX 1934 D, lâmpada contínua de Xe com 450 W e lâmpada pulsada de 450W Xe-Hg. Todos os espectros foram corrigidos para a resposta espectral dos monocromadores e o detector corrigido pela correção fornecida pelo fabricante. Os espectros de excitação foram corrigidos para a distribuição espectral da lâmpada de 240-600 nm usando um fotodiodo como referência. Para efetuar as medidas foi utilizada cubeta para líquidos. Foram utilizadas fendas menores para determinar algum desdobramento. Contudo, os resultados aqui dispostos foram obtidos com fendas de 3 nm para excitação e 1 nm para fenda de emissão. O valor do incremento utilizado: 1 nm. O valor do incremento utilizado: 0.25 nm. O alinhamento utilizado: detector a 90 ° da amostra.

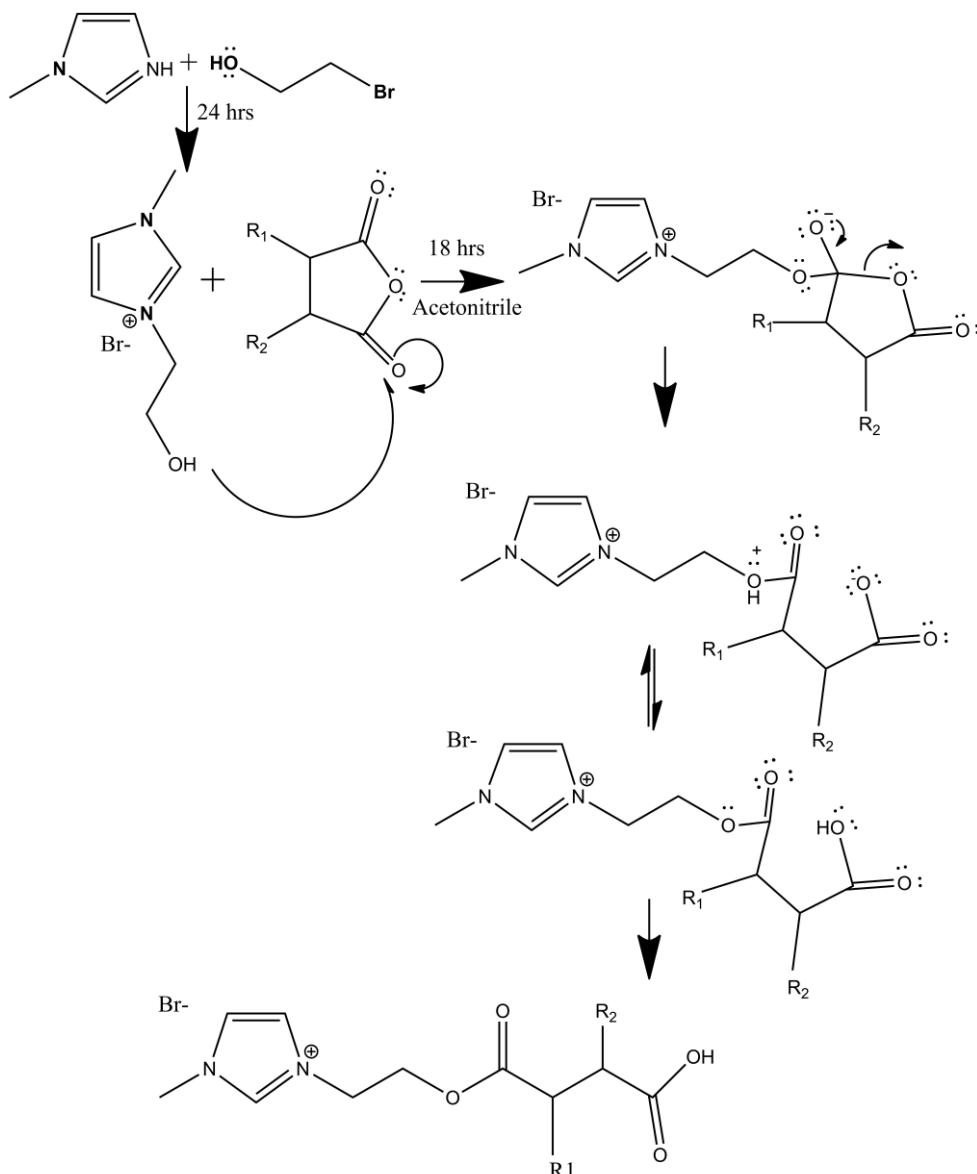
### **Rendimento quântico absoluto de emissão**

As medidas preliminares de rendimentos quânticos de emissão absoluta foram realizadas a temperatura ambiente usando um sistema (C9920-02, Hamamatsu) com uma lâmpada de xenônio de 150 W acoplada a um monocromador para discriminação de comprimento de onda, uma esfera integradora como a câmara de amostra e um analisador multicanal para sinal detecção. O método tem precisão dentro de 10%. Estas medidas foram realizadas em colaboração com o Centre for Research in Ceramics and Composite Materials da Universidade de Aveiro-Portugal (CICECO).

### 2.3 Resultados e Discussão

Os produtos obtidos foram viscosos, translúcidos e incolores. Quando não quando utilizamos o bromoetanol destilado, os produtos apresentavam uma cor amarela, devido as impurezas no reagente. O mecanismo de síntese dos líquidos iônicos monocatiónicos carboxilatos é proposto na **Figura 5**. O DMAP deve auxiliar na desprotonação do 1-metilimidazólio bromoetanol e foi submido do mecanismo para não carregar a imagem.

**Figura 5 -** O mecanismo de síntese dos líquidos iônicos monocatânicos carboxilatos. Para R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1); Para R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=fenil: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-ethoxi-carboxil) benzólico-ftálico (MC2); Para R<sub>1</sub>=H e R<sub>2</sub>=fenil: Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3); Para R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>: Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4).

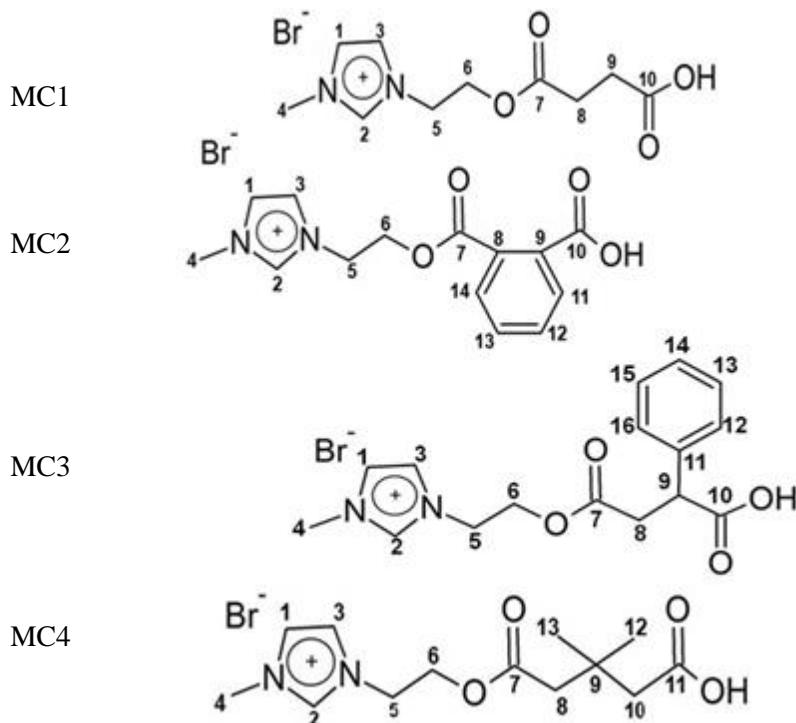


Os produtos (nomeados por MC1; MC2; MC3; e MC4) foram caracterizados por RMN, FTIR, Raman, UVvis, Fotoluminescência, e Análise Termogravimétrica associada a Calorimetria Exploratória Diferencial.

### 2.3.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Além da caracterização estrutural, a análise de RMN foi realizada para obter entendimento de quaisquer interações preferenciais, especialmente entre catiões e ânions, e ligações de H. Para facilitar a interpretação a **Figura 6** mostra as estruturas listadas.

**Figura 6** - Estruturas enumeradas dos líquidos iônicos monocatiónicos carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1); Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-ethoxi-carboxil) benzólico-fftálico (MC2); Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-ethoxi)-5-oxopentanóico (MC4).



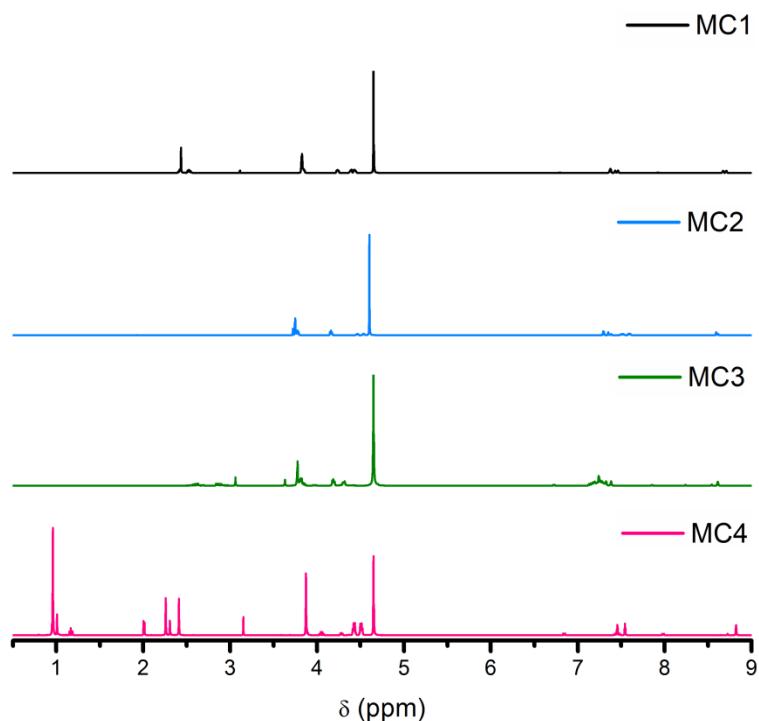
Os espectros de  $^1\text{H}$  estão dispostos na **Figura 7** e demonstram claramente a presença de água residual em  $\sim 4.650$  ppm. São os efeitos da estrutura do imidazólio que foram observados em detalhes nos espectros de RMN.

O comportamento dos sinais atribuídos aos protones H(C1) e H(C3) são explicados através das modificações da estrutura eletrônica no cátion imidazólio.(AVENT et al., 1994) O proton H(C2) é deslocado para campos baixos ( $\sim 7.9$  ppm) com o aumento da força das ligações

de hidrogênio devido a influência dos nitrogênios pertencentes ao anel imidazólio.(MATTHEWS et al., 2016) A **Figura 8** ilustra bem os pontos de ligação de hidrogênio efetuadas nessas estruturas, além das interações  $\pi^+ - \pi^+$  e anion- $\pi^+$ .(MATTHEWS et al., 2014) Outro indicativo dessas interações intermoleculares são os deslocamentos químicos observados para os prótons H(C1) e H(C3), vide **Tabela 2**.

Foi identificado o multipleto simplificado para o sinal H(C1), mostrando que H(C2) é acoplado a H(C1) e H(C3), e que H(C1) e H(C3) não são equivalentes, como relatado por Avent et al.(AVENT et al., 1994) São identificadas interações preferenciais cátions-ânions a partir dos prótons do anel H(C1), H(C2) e H(C3), conforme relatado por Matthews et al.(MATTHEWS et al., 2016)

**Figura 7** - Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para os líquidos iônicos monocatiónicos carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1-em preta); Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-ethoxi-carboxil) benzólico-ftálico (MC2-em azul); Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3- em verde); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-ethoxi)-5-oxopentanóico (MC4-em rosa).

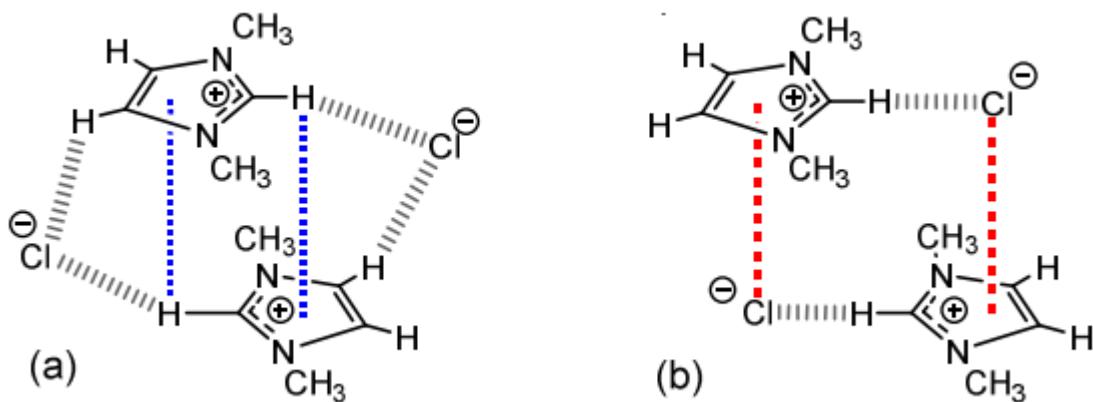


A mudança no ambiente químico com a concentração é indicativa da formação de uma ligação de hidrogênio forte, uma vez que, a formação de uma ligação de hidrogênio implica no deslocamento dos prótons para um campo inferior(BENN, 1984), como foi identificado nos resultados com deslocamentos simétricos e assimétricos para os prótons que compõem o anel de imidazólio. A população do próton mais protegido move o sinal para o campo mais baixos. Este é o comportamento observado para o H(C2) que se encontra dentro da proteção de um anel

imidazólio vizinho e, em menor grau, para os sinais H(C4) e H(C5). (NAKANO; NAKANO; HIGUCHI, 1967) Os H(C1) e H(C3) estão fora do cone de blindagem, como mostrado pelos valores reportados para os deslocamentos químicos. Em suma, esses resultados podem ser interpretados como a formação de estruturas  $\pi$  empilhadas, (AVENT et al., 1994) conforme ilustrado na **Figura 8**.

Os demais protonos estão distantes do anel, de modo que, os efeitos da corrente nominal são insignificantes. Isso sugere um modelo de empilhamento para os anéis de imidazólio, com o centro de simetria na diagonal. (AVENT et al., 1994) (BLESSING; MCGANDY, 1972) Várias conformações de empilhamento são possíveis, dependendo da orientação relativa dos anéis imidazólio. Estes podem apresentar o empilhamento paralelo, deslocado, como mostrado na **Figura 8**. Também são admissíveis os empilhamentos girados, antiparalelos, e conformeros em forma de T. (MATTHEWS; WELTON; HUNT, 2014) A estabilização das espécies  $\pi^+ - \pi^+$  ocorre através das ligações de H e das interações coulômbicas entre cátions e anions, presentes nas estruturas dos líquidos iônicos, já relatados na literatura. (MATTHEWS et al., 2016) Estes resultados implicam que as estruturas empilhadas em  $\pi$  são preferencialmente formadas mesmo na fase líquida.

**Figura 8** - (a) estrutura "média" empilhada de anéis imidazólio mostrando o H(C2) inserido no cone magnético do anel aromático. (b) estrutura "diagonal" alternada de anéis imidazólio mostrando os pares de íons com uma ligação frontal H(C2) dominante e uma interação a anion- $\pi^+$  fraca. [matthews2014.] As principais interações são mostradas por linhas tracejadas: em cinza de ligação H, em azul  $\pi^+ - \pi^+$  e em vermelho anion- $\pi^+$ .



Fonte(MATTHEWS et al., 2014).

**Tabela 2** - Deslocamentos químicos identificados para o RMN de  $^1\text{H}$  dos líquidos iônicos monocatiónicos

carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1); Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzólico-ftálico (MC2); Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4).

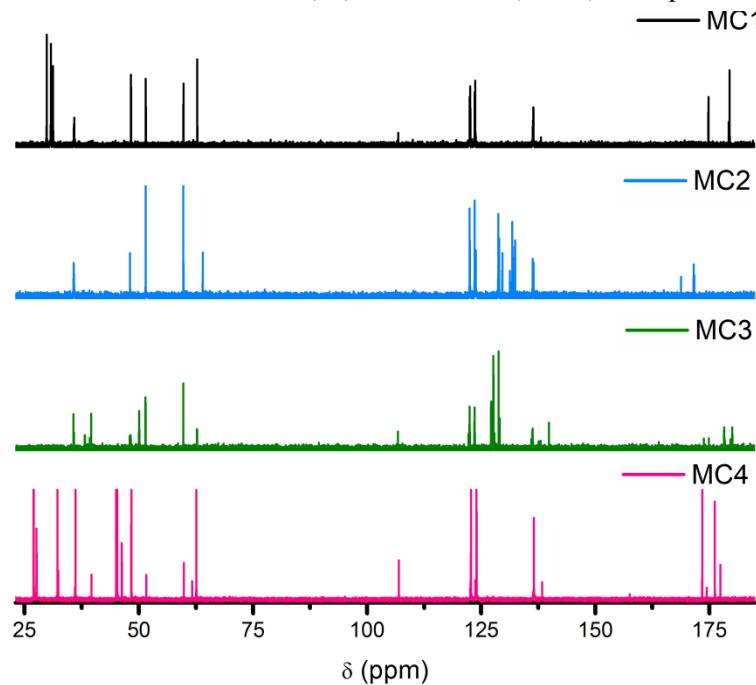
Atribuição	Multiplicidade	Amostra / Deslocamento Químico (ppm)	MC1	MC2	MC3	MC4
<b>H(C1)<sub>assym</sub></b>	s		7.462	7.350	7.326	7.377
<b>H(C2)<sub>assym</sub></b>	s		7.375	7.296	7.383	7.471
<b>H(C2)<sub>sym</sub></b>	d		7.901	7.893	7.865	7.910
			8.711	8.614	8.610	8.731
<b>H(C3)<sub>assym</sub></b>	s		7.431	7.383	7.304	7.373
<b>H(C1,3)<sub>sym</sub></b>	d		6.890	7.481	6.736	6.787
<b>H(C4)</b>	s		3.825	3.747	3.811	3.841
<b>H(C5)<sub>assym</sub></b>	t		-	3.774	-	-
<b>H(C5)<sub>sym</sub></b>			4.386	4.458	4.188	4.366
<b>H(C6)<sub>assym</sub></b>	t		-	4.160	-	-
<b>H(C6)<sub>sym</sub></b>			4.427	4.536	4.296	4.430
<b>H(C8)</b>	t		2.527	-	2.860	2.309
<b>H(C9)<sub>assym</sub></b>	t		2.435	-	2.631	-
<b>H(C9)<sub>sym</sub></b>	t		4.236	-	3.968	-
<b>H(C11)</b>	s		-	7.524	-	-
<b>H(C12)</b>	d		-	7.603	7.196	0.925
<b>H(C13)</b>	d		-	7.583	7.264	0.925
<b>H(C14)</b>	d		-	7.505	7.239	-
<b>H(C15)</b>	d		-	-	7.264	-
<b>H(C16)</b>	d		-	-	7.196	-
<b>Água residual</b>	s		4.650	4.600	4.650	4.650

Conforme relatado em estudos anteriores, os derivados de imidazol mostram um empilhamento catiônico deslocado onde os anions estão localizados na "diagonal", e verticalmente (no "meio") entre os anéis, para estabilizar a carga.(MATTHEWS; WELTON; HUNT, 2014) Os deslocamentos relatados pelos prótons que compõem o anel de imidazólio, juntamente com os sinais atribuídos aos H(C5) e H(C6) (para todas as amostras), além do C(H9) para as estruturas com maior mobilidade (MC1 e MC3), corroboram a hipótese da formação de rotâmeros. As conformações permitem uma exibição de possíveis sobreposições atômicas internas, se construídas em geometria ideal com todos os átomos de hidrogênio. A possível

formação de rotâmeros está atualmente sendo avaliada contra uma análise conformacional por Cálculo da Densidade de Teoria Funcional (DFT), aplicada a espécies químicas com catiões de imidazólio, que se comportam de forma semelhante à observada neste trabalho.(JAYABHARATHI et al., 2011)

O impacto da ligação em H nos sinais de RMN  $^{13}\text{C}$  é mais complexo, pois, é uma interação entre as mudanças de densidade de elétrons devido à formação da ligação H e as variações na energia dos orbitais moleculares.(MATTHEWS et al., 2016) Sendo assim, de mais difícil interpretação do que aqueles reportados pelo  $^1\text{H}$ .

**Figura 9** - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para os líquidos iônicos monocatiónicos carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1-em preta); Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-ethoxi-carboxil) benzólico-ftálico (MC2-em azul); Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3-em verde); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-ethoxi)-5-oxopentanóico (MC4-em rosa).



Os sinais de  $^{13}\text{C}$  associados aos C2, C4 e C5 se movem para campos baixos com a formação de ligações de H com ânions,(CREMER et al., 2010) como observado nos espectros (vide **Figura 9** Erro! Fonte de referência não encontrada.). Esse fenômeno é atribuído aos efeitos a modificação da densidade eletrônica dos átomos de carbono ligados aos H que participam da ligação de hidrogênio.(MATTHEWS et al., 2016) Os sinais identificados nos espectros de  $^{13}\text{C}$  estão dispostos na **Tabela 3** e confirmam a formação das estruturas propostas, mostradas na **Figura 6**, para os líquidos iônicos carboxilatos sintetizados.

**Tabela 3** - Deslocamentos químicos identificados para o RMN de  $^{13}\text{C}$  dos líquidos iônicos monocatiónicos carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1); Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-етокси-carboxil) benzólico-ftálico (MC2); Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-етокси)-5-oxopentanóico (MC4).

Atribuição	Amostra / Deslocamento Químico (ppm)			
	MC1	MC2	MC3	MC4
<b>C1<sub>assym</sub></b>	123.632	123.594	123.586	123.594
<b>C1<sub>sym</sub></b>	123.753	123.814	123.685	123.799
<b>C2<sub>assym</sub></b>	136.361	136.323	136.004	136.346
<b>C2<sub>sym</sub></b>	136.475	136.490	136.285	136.467
<b>C3<sub>assym</sub></b>	122.607	122.440	122.425	122.433
<b>C3<sub>sym</sub></b>	122.478	122.524	122.501	122.600
<b>C1,3<sub>sym</sub></b>	106.804	-	106.736	106.766
<b>C4</b>	35.903	35.857	39.599	35.789
<b>C5</b>	48.298	48.078	48.063	48.192
<b>C6</b>	31.227	35.766	35.721	27.197
<b>C7</b>	174.798	168.802	178.388	173.637
<b>C8</b>	59.797	59.767	59.752	59.752
<b>C9</b>	62.826	64.017	62.788	62.477
<b>C10</b>	179.459	171.717	179.656	176461
<b>C11</b>	-	128.945	127.708	138.114
<b>C12</b>	-	131.837	127.936	44.897
<b>C13</b>	-	131.837	128.831	44.897
<b>C14</b>	-	-	127.237	-
<b>C15</b>	-	-	128.831	-
<b>C16</b>	-	-	127.936	-

Os espectros de  $^1\text{H}$  RMN e de  $^{13}\text{C}$  são consistentes com os espectros bidimensionais COSY/HSQC (**Apêndice B**) sugerindo a formação das estruturas propostas para os líquidos iônicos . No **Apêndice C** estão dispostos os espectros de RMN obtidos em diferentes solventes deuterados (acetona e DMSO). São observados os mesmos sinais para o  $^1\text{H}$ , o que demonstra a estabilidade química dos LIIs nesses solventes.

### 2.3.2 Análise Elementar

Os resultados da análise elementar estão dispostos na **Tabela 4**.

**Tabela 4** - Resultados Teórico e Experimental da Análise elementar.

<b>Amostra</b>	<b>Resultado</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>Br</b>	<b>Estrutura</b>
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	<b>proposta</b>
<b>MC1</b>	Teórico	39,10	4,92	9,12	20,83	22,49	<chem>C10H15N2O4Br</chem>
	Experimental	36,37	5,22	11,40	26,18	20,83	<chem>C11H14N2O3Br</chem>
<b>MC2</b>	Teórico	47,34	4,25	7,88	18,01	22,49	<chem>C14H15N2O4Br</chem>
	Experimental	36,65	4,97	11,28	24,51	22,59	<chem>C18H13NO3Br</chem>
<b>MC3</b>	Teórico	44,70	6,06	8,02	18,32	22,49	<chem>C15H17N2O4Br</chem>
	Experimental	41,64	6,39	10,08	18,40	23,49	<chem>C16H16N2O3Br</chem>
<b>MC4</b>	Teórico	44,70	6,07	8,02	18,32	22,49	<chem>C12H19N2O4Br</chem>
	Experimental	38,29	9,94	7,16	22,12	22,49	<chem>C14H12N2O3Br</chem>

Os resultados reportados na **Tabela 4** são inconclusivos. Precisamos efetuar novas medidas da Análise elementar com massa amostral maior que 4 mg. É possível que a quantidade de água na amostra tenha interferido nos valores de H e O.

### 2.3.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Assim como para os resultados de RMN, os espectros de FTIR (**Figura 10**) foram empregados no estudo das interações supramoleculares existentes e para determinação estrutural das amostras sintetizadas.

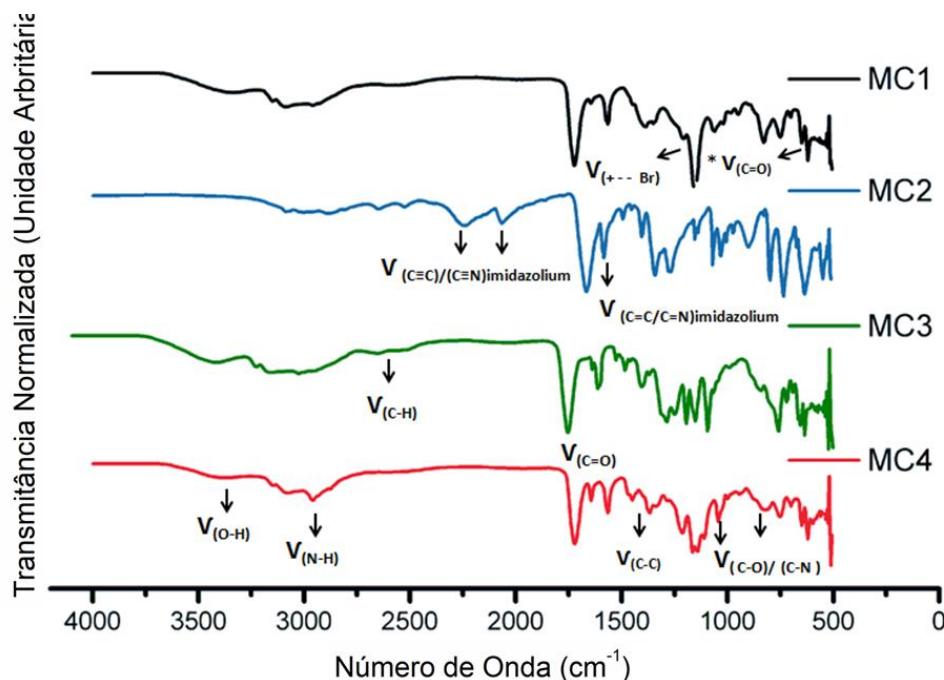
O espectro FTIR das amostras MC1-4 reportaram bandas em  $\sim 1586$  e  $1560\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao anel imidazol.(MOSCHOVI et al., 2012a) A banda presente na região do IV-distante caracteriza a interação coulômbica entre o imidazólio e os íons brometo.(GEORGE SOCRATES, 2004)(KIEFER; FRIES; LEIPERTZ, 2007) Os espectros são caracterizados por bandas de absorção em torno de  $3500\text{ cm}^{-1}$  associadas ao estiramento O-H, e geralmente coalescidas com o estiramento N-H.(JUNG; SHINKAI; SHIMIZU, 2002) A amostra MC2 mostra um aumento menor em relação aos osciladores O-H, enquanto apresenta um aumento relevante associado à ligação N-H identificada em  $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ . Isto sugere que as ligações de H têm um caráter mais pronunciado neste composto. A partir da observação dos picos em  $\sim$

3590 cm<sup>-1</sup> sugere-se a formação de ligação de hidrogênio com os ânions.(CAMMARATA et al., 2001) Os sinais identificados em 3090 cm<sup>-1</sup> são consistentes com a deformação das ligações C-H do imidazólio.(PEPPEL et al., 2011) Os trechos identificados em 2629 - 1700 cm<sup>-1</sup> referem-se às ligações C≡C/C≡N do anel imidazólio, presentes em todas as estruturas (MC1-4), e especificamente focadas em 1575 cm<sup>-1</sup>.

Os estiramentos pronunciados na região de 1800-1600 cm<sup>-1</sup> são atribuídos ao  $\nu$ C-O em ligações COOH de líquidos iônicos funcionalizados com terminais carboxilatos.<sup>14</sup> A flexibilidade dos carboxilatos permite a adoção de uma conformação não planar e, portanto, as freqüências de absorção aproximam cadeias acíclicas longas para as cetonas (~1715 cm<sup>-1</sup>). (M. YOUNAS, 2015) O sinal identificado a 1460 cm<sup>-1</sup> é atribuído a CH<sub>2</sub>, enquanto o 1650 cm<sup>-1</sup> refere-se às ligações C = C e/ou C = N.(LI et al., 2011)

A molécula de água tem simetria C<sub>2v</sub> com três modos de vibração ativos no IR.(CAMMARATA et al., 2001) A partir da aparência de bandas combinadas, vibracionais ou overtone, podemos, no entanto, observar mais de três bandas no espectro IR de água.(CAMMARATA et al., 2001) Nas estruturas elaboradas (MC1-4) não foi possível determinar e quantificar os estados da molécula de água, como relatado anteriormente(CAMMARATA et al., 2001), devido à sobreposição de bandas na região 1595±1650 cm<sup>-1</sup>.

**Figura 10** - Espectro de FTIR para os líquidos iônicos monocatíônicos carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1-em preta); Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-ethoxi-carboxil) benzólico-ftálico (MC2-em azul); Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3-em verde); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4-em rosa).



O estiramento observado a  $1250\text{ cm}^{-1}$  refere-se à interação eletrostática entre o imidazólio e o ânion brometo, como sugerido pelos resultados de RMN, e pelos sinais na região de IV distante.(LIU; EL ABEDIN; ENDRES, 2015) O pico em  $1250\text{ cm}^{-1}$  é muito comum em líquidos iônicos com um ângulo de torção de  $100,05^\circ$  C-N-C-C do grupo imidazol e permite a formação de ligações de hidrogênio.(REICHERT; TRULOVE; DE LONG, 2010) As diferenças de intensidade para estes sinais podem estar relacionadas ao impedimento estérico das estruturas com fenóis (MC2 e MC3), uma vez que, o pico é mais pronunciado para as cadeias abertas em MC1 e MC4.

A região conhecida como impressão digital ( $1300\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ) é consistente com o estiramento carbono-carbono, carbono-oxigênio, nitrogênio-carbono. A banda intensa em  $\sim 750\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à ligação C-C. O estiramento observado em aproximadamente  $565\text{ cm}^{-1}$  é devido ao overtone da carbonila.(M. YUNAS, 2015) Os sinais observados no espectro FTIR estão dispostos na **Tabela 5**.

**Tabela 5** - Modos vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) e atribuições para o especreo FTIR dos líquidos iônicos monocatíonicos carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1); Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzólico-ftálico (MC2); Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4). Onde: *a* = alta intensidade; *m* = média intensidade; *p* = pequena intensidade; *v*= estiramento, *s*= simétrico; *as*= assimétrico.

Atribuição	Região Espectral ( $\text{cm}^{-1}$ )	Líquido Iônico / Estiramento observado ( $\text{cm}^{-1}$ )				Referencias
		MC1	MC2	MC3	MC4	
$\nu_{(\text{N-H})}$	3300 - 3500	3345 ( <i>m</i> )	3081 ( <i>m</i> )	3340 ( <i>m</i> )	3401 ( <i>m</i> )	(JUNG; SHINKAI; SHIMIZU, 2002)(M. YUNAS, 2015)
$\nu_{(\text{O-H})as/s}$	3100 - 3650	3155 ( <i>p</i> )	3171 ( <i>p</i> )	3181 ( <i>p</i> )	3148 ( <i>p</i> )	(CAMMARA TA et al., 2001)
$\nu_{(=\text{C-H})}$	3000 - 3100	3096 ( <i>m</i> )	3087 ( <i>m</i> )	3092 ( <i>m</i> )	3085 ( <i>m</i> )	(FOURNIER et al., 2015)
$\nu_{(\text{C-H}) as/s}$	2800 - 3200	2941 ( <i>m</i> )	2876 ( <i>m</i> )	2966 ( <i>m</i> )	2943 ( <i>a</i> )	(FOURNIER et al., 2015)
$\nu_{(\text{Br}\cdots\text{H})}$	3590; $\sim 2550$	2543 ( <i>p</i> )	2518 ( <i>p</i> )	2582 ( <i>p</i> )	2519 ( <i>p</i> )	(CAMMARA TA et al., 2001)
$\nu_{(\text{C=N})}$	1610 - 1680	1727 ( <i>a</i> )	1680 ( <i>a</i> )	1699 ( <i>a</i> )	1727 ( <i>a</i> )	(LI et al., 2011)(M.
$\nu_{(\text{C=O})}$	1680 - 1820					

					YOUNAS, 2015)
$\nu_{(C=C/C=N)}$ imidazol	1500 - 1900	1553 ( <i>a</i> )	1570 ( <i>a</i> )	1560 ( <i>a</i> )	(LI et al., 2011)(DING et al., 2007)
$\nu_{(CC)}$ aromático	*1580; 1600	-	1581 ( <i>m</i> )	1586 ( <i>m</i> )	-
					(FOURNIER et al., 2015)
$\nu_{(C-H_2)}$	1460	1386 ( <i>m</i> )	1400 ( <i>m</i> )	1384 ( <i>m</i> )	1372 ( <i>m</i> )
					(FOURNIER et al., 2015)
$\nu_{(C-H\cdots O)}$	~1250	1146 ( <i>a</i> )	1272 ( <i>a</i> )	1274 ( <i>a</i> )	1216 ( <i>a</i> )
					(M. YOUNAS, 2015)
$\nu_{(C-C)}$ alifático	1300-600	747/617 ( <i>p</i> )	747/635 ( <i>a</i> )	759/620 ( <i>a</i> )	751/621 ( <i>a</i> )
					(M. YOUNAS, 2015)(DING et al., 2007)
$\nu_{(C-O-C)}$ as	1060-1150	1053 ( <i>m</i> )	1074 ( <i>m</i> )	1075 ( <i>m</i> )	1088( <i>m</i> )
					(JUNG; SHINKAI; SHIMIZU, 2002)
		1174 ( <i>a</i> )	1146 ( <i>m</i> )	1159 ( <i>a</i> )	1160 ( <i>a</i> )
					(JUNG; SHINKAI; SHIMIZU, 2002)
$\nu_{(C-O-C)}$	800 -970	819 ( <i>p</i> )	824 ( <i>p</i> )	830 ( <i>p</i> )	826 ( <i>p</i> )
					(M. YOUNAS, 2015)
* $\nu_{(C=O)}$	565	535 ( <i>a</i> )	545 ( <i>a</i> )	522 ( <i>m</i> )	549 ( <i>m</i> )
					(M. YOUNAS, 2015)
$\delta_{(C-C)}$ alifático	250 - 400	437 ( <i>m</i> )	465 ( <i>m</i> )	495 ( <i>m</i> )	407 ( <i>m</i> )
					(JUNG; SHINKAI; SHIMIZU, 2002)

Descrevemos a caracterização vibracional completa através da espectroscopia Raman, que não é comumente usada em líquidos iônicos devido ao efeito de fluorescência. No entanto, obtivemos espectros muito nítidos, como mostrado na Figura 2. A espectroscopia Raman é mais interessante do que o FTIR porque os ILs baseadas em imidazolio são líquidos poliméricos ligados a hidrogênio altamente ordenados.(EL HADRI et al., 2013)

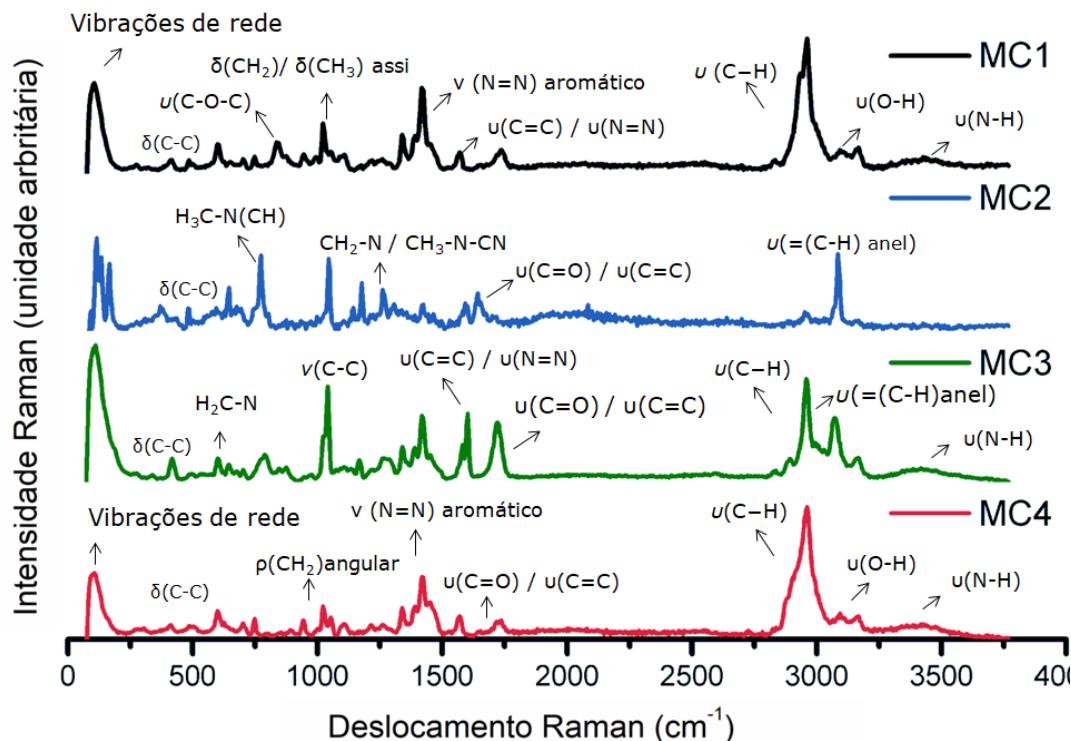
### 2.3.4 Espectroscopia Raman

Na análise dos espectros primeiramente nos concentramos na região 70-300 cm<sup>-1</sup>, que é dominada por interações C-HA e/ou N-HA (A = ânion).(WU et al., 2015) Como pode ser visto claramente na **Figura 11**, a intensidade máxima do espectro medido ocorre a ~ 111cm<sup>-1</sup> para o MC3. As ligações de hidrogênio formadas entre o imidazólio e anel aromático explicam por que o sinal para MC2 é muito menos intenso, quando comparado ao observado para MC3, e foi deslocado para 115 cm<sup>-1</sup> por impedimento estérico. Quando a estrutura é incapaz de formar ligação de hidrogênio forte com o anel aromático, a banda é deslocada para 104 cm<sup>-1</sup> (MC1) e 100 cm<sup>-1</sup> (para MC4) e a intensidade do pico cai consideravelmente. A mudança da banda para números de pessoas menores significa interação reduzida, sugerindo que a força da interação entre cátion o e ânion é uma ordem crescente de MC2> MC3> MC1> MC4. As mudanças no comprimento da cadeia de alquilíca causam modificações nas forças intermoleculares, o que resulta em diminuição da atração eletrostática entre o cátion e o ânion.(NOACK et al., 2010)

Observamos sinais fortes na região na banda de alta freqüência (~128 cm<sup>-1</sup>), que são associados a vibração das ligações N-C do imidazolio(MALEK et al., 2006) e, acoplados aos picos identificados em ~171 cm<sup>-1</sup> que correspondem as vibrações de rede. Os espectros Raman de todas as amostras são bastante semelhantes na região 287-476 cm<sup>-1</sup> e a ~1428 cm<sup>-1</sup>; ambos estão associados ao CH<sub>2</sub>(N)/CH<sub>3</sub>(N)CN relativo ao estiramento estrutural do imidazólio, como relatado anteriormente.(YOSHIMURA et al., 2015) Picos de pequena intensidade são identificados na região de 408 cm<sup>-1</sup> associada à ligação CH<sub>2</sub>(N), CH<sub>3</sub>and CH<sub>3</sub>(N)CH.(SINGH et al., 2016) O-C-O tem sinais dispostos em ~ 588 cm<sup>-1</sup> (vibração simétrica) e 1103 a 1328 cm<sup>-1</sup> (vibração assimétrica).(FARIA; PENNA; RIBEIRO, 2013)

Picos menos significativos, e comuns a todas as amostras, são observados em 788-888 cm<sup>-1</sup> decorrentes do ρ(CH<sub>2</sub>).(LIU; EL; ENDRES, 2015) São observados nas estruturas MC1-MC4 picos em 1028-1054 cm<sup>-1</sup> explicados através do estiramento simétrico C-O(FARIA; PENNA; RIBEIRO, 2013), sobreposto ao ν(C-C), devido a presença de cadeias abertas.

**Figura 11** - Espectro Raman para os líquidos iônicos monocatânicos carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1-em preta); Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-ethoxy-carboxil) benzólico-ftálico (MC2-em azul); Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3-em verde); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-ethoxi)-5-oxopentanóico (MC4-em rosa).



Todos os modos vibracionais Raman para as amostras sintetizadas estão dispostos, e atribuídos, na **Tabela 8** e na **Tabela 9**, do Capítulo 3.

### 2.3.5 Propriedades físico-químicas

O ponto de fusão é uma propriedade bastante importante na concepção e aplicação de líquidos iônicos.(LIU; EL ABEDIN; ENDRES, 2015) Alguns métodos foram utilizados para estimar o ponto de fusão dos líquidos iônicos, mas ainda é difícil de correlacionar e prever, porque o ponto depende da disposição dos íons na rede cristalina, força das interações iônicas, graus de liberdade de conformações, simetria estrutural.(OHNO; YOSHIZAWA, 2002),(HISAMITSU; YANAI; KIMIZUKA, 2015) Interações coulombicas, ligações de hidrogênio, interações van der Waals e a distribuição de carga também podem influenciar os pontos de fusão.(OHNO; YOSHIZAWA, 2002),(HISAMITSU; YANAI; KIMIZUKA, 2015)

O ponto de fusão dos líquidos iônicos pode ser reduzido abaixo da temperatura ambiente, a partir da substituição do metil por um grupo etil no cation 1-metilimidazol,(OHNO; YOSHIZAWA, 2002) elaborando assim um RTIL, como reportado neste trabalho. Os pontos de

fusão dos líquidos iônicos estão dispostos na **Tabela 6**. Os pontos de fusão mais altos estão associados às estruturas MC1 e MC4 (21° C e 20° C, respectivamente). Estas estruturas têm cadeias alifáticas entre o éster e o terminal do ácido carboxílico, enquanto que MC2 e MC3 têm estrutura fenil e que dificultam a embalagem estrutural, e implicam em pontos de fusão são menores (~19 ° C). Assim, quanto menor o empacotamento estrutural, menos forças intermoleculares e graus de liberdade conformacionais(JAYABHARATHI et al., 2011) que implicam em pontos de fusão menores. Verificou-se a solubilidade dos RTIL com uma grande variedade de solventes, como apresentado na **Tabela 6**.

**Tabela 6** - Propriedades físico-químicas e miscibilidade dos líquidos iônicos elaborados com vários solventes. Onde: 1 = Água; 2 = acetona; 3 = diclorometano; 4 = dimetilformamida; 5 = dimetilsulfóxido; 6 = Etanol; *a* = alta solubilidade; *m* = media solubilidade; e *b* = baixa solubilidade.

Nome da estrutura	Forma molecular	Molar Mass (g mol <sup>-1</sup> )	PF (°C)	Miscibilidade					
				1	2	3	4	5	6
<b>Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol)-etoxi-4-oxobutanóico (MC1)</b>		C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Br	307.1385	21	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>m</i>	<i>m</i>
<b>Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-etoxi-carboxil)benzóico-ftálico (MC2)</b>		C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Br	355.1785	19	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>m</i>	<i>a</i>
<b>Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol)-metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3)</b>		C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Br	383.2301	19	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
<b>Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4)</b>		C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Br	349.2159	20	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>m</i>	<i>a</i>

Todos as amostras preparadas são miscíveis em água e em outros solventes polares (por exemplo, acetonitrila, DMSO e etanol). Isto é semelhante a outros líquidos iônicos hidrofílicos.(PETER WASSERSCHEID, 2007) Curiosamente, os líquidos iônicos elaborados não são miscíveis com diclorometano, ou acetona, à temperatura ambiente. Novamente, esse comportamento se assemelha

bastante ao de líquidos iônicos com íons cloretos e cátions imidazólio.(PETER WASSERSCHEID, 2007) As propriedades físico-químicas, como densidade ( $\rho$ ), viscosidade ( $\eta$ ) e índice de refração (n) serão investigadas futuramente. No intuito de sugerir aplicações para os líquidos iônicos elaborados, a caracterização termofísica é crucial. Assim, efetuamos a análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria de varredura diferencial (DSC) de todas as amostras.

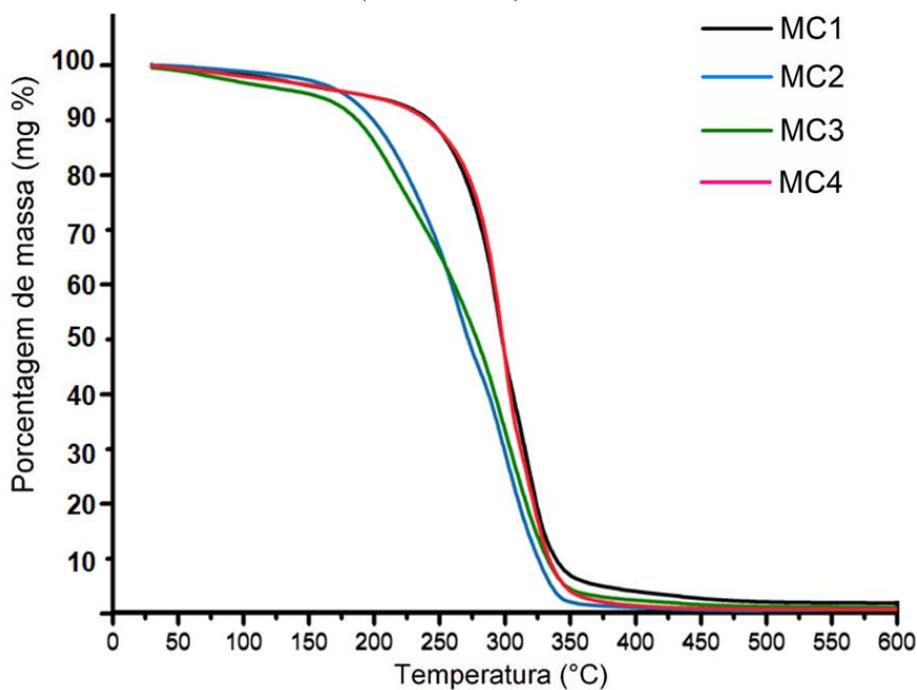
### 2.3.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada perante atmosfera de nitrogênio a taxa de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , com varredura na faixa de  $25 - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O termograma é mostrado na **Figura 12**. Todas as amostras foram secas sob alto vácuo antes da medida. Entretanto, durante a transferência dos líquidos iônicos para o porta amostra, uma pequena quantidade de umidade (~7% em massa) deve ter sido absorvida.

A decomposição da amostras ocorre em duas etapas para MC4 e três etapas para MC1/ MC2/ MC3. O primeiro evento é atribuído à perda de umidade até  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  (~ 7% para MC1 e MC4, 5% para MC2 e MC3). Esta perda de umidade é mais significativa para as amostras com maior absorção de água, conforme demonstrado pela banda larga em  $3500\text{ cm}^{-1}$  no espectro FTIR, e deve estar associada à disponibilidade estrutural para a formação de ligações de hidrogênio em MC1 e MC4.

A degradação de MC4 ocorre em apenas um passo (95%), enquanto que para as demais amostras o primeiro evento é seguido por uma perda do grupo metilo, a decomposição da estrutura do imidazólio e a saída do brometo (em ~  $226\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Estruturas com benzene (amostras MC2 e MC3) colapsam em ~  $322\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Por último, a estrutura de alquilica é decomposta em  $362\text{ }^{\circ}\text{C}$  para MC1.

**Figura 12** - Análise Termogravimétrica (TGA) para os líquidos iônicos monocatiónicos carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1-em preta); Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2-em azul); Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3-em verde); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4-em rosa).



### 2.3.7 Espectroscopia de Absorção no UV-Vis

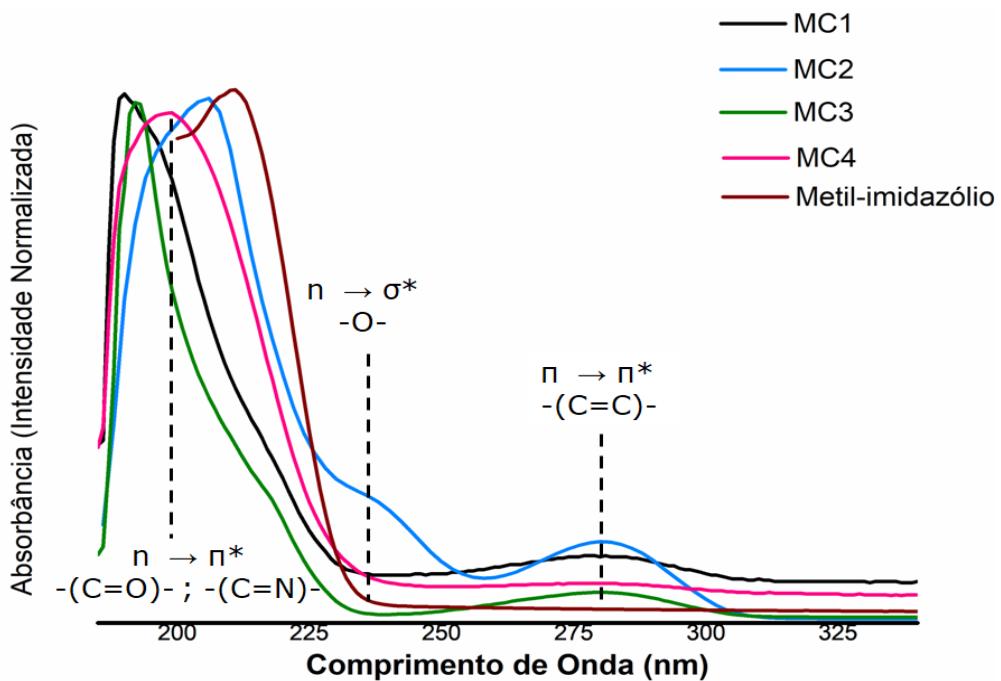
Os líquidos carboxilato-iônicos foram dissolvidos em água destilada, em cubeta de 1 cm de largura. Medidas realizadas à temperatura ambiente.

É relatado na literatura que os anéis imidazolio têm absorção significativa em aproximadamente 260 nm, nos líquidos iônicos.(PAUL; MANDAL; SAMANTA, 2005a) O espectro de Uv-vis, para os compostos elaborados, exibem o sinal de absorção do anel de imidazólio em ~200 nm (banda larga e intensa) e um mais fraco e alargado em ~ 280 nm (transições:  $\pi$ ;  $n \rightarrow \pi^*$ ) indicando a formação de ligações de hidrogênio a partir do imidazol(GUILLET et al., 2004), como previamente investigados na caracterização estrutural. Para provar que a absorção nesta reação não se deve a nenhuma impureza adotamos uma estratégia diferente da comparação dos espectros de absorção de amostras repetidas de líquidos iônicos. Efetuamos a medida do reagente commercial 1-metilimidazol utilizado na síntese das amostras, como mostrado na **Figura 13**. Esta hipótese é reforçada devido a dependência entre o coeficiente de absorção molar dos compostos e a concentração (de  $\sim 5 \text{ M cm}^{-1}$  até  $35 \text{ M cm}^{-1}$ ). Isso indica a formação de uma nova espécie, através de interações intermoleculares que

ocorrem em solução. Este é um comportamento comum para os líquidos iônicos e já foi estudado anteriormente.(GUILLET et al., 2004)

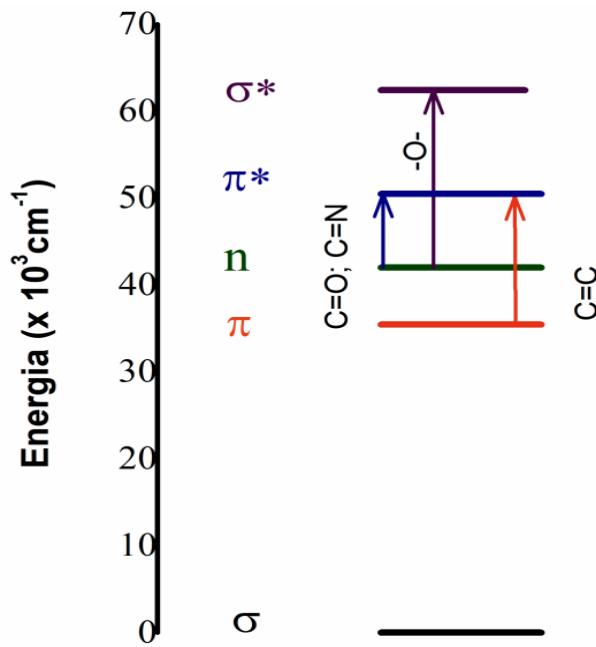
Os espectros de UV-vis exibiram uma banda centrada em ~ 205 nm atribuída à absorção de ácido carboxílico (transição  $n \rightarrow \sigma^*$ ). (M. YOUNAS, 2015) Este sinal é sobreposto por banda larga e intensa associada ao cátion imidazol. Em 227 nm (para MC2) e 220 nm (para MC3) são observados os picos associados a absorção do anel benzênico. No **Apêndice C** estão dispostos os espectros de absorção obtidos em diferentes solventes (etanol, DMF, DMSO, acetona, e dícorometano). São observados as principais bandas de absorção, quando comparadas ao resultado obtido com água, o que demonstra a estabilidade química dos LIIs nesses solventes.

**Figura 13** - Espectro de absorbância para os líquidos iônicos monocatiónicos carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1-em preta); Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol)-etoxi-carboxil benzóico-ftálico (MC2-em azul); Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3- em verde); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4-em rosa).



A partir da análise UV-vis elaboramos o diagrama de níveis eletrônicos mostrado na **Figura 14**.

**Figura 14** - Diagrama de níveis eletrônicos.



### 2.3.8 Espectroscopia de Fotoluminescência

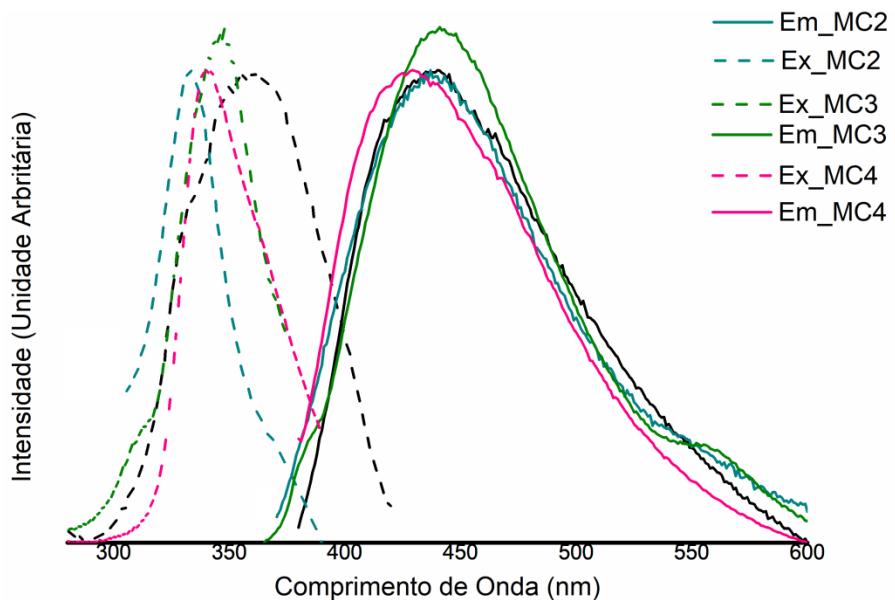
As medidas de fotoluminescência foram realizadas no estado estacionário e a temperatura ambiente. Os espectros de fotoluminescência em estado estacionário foram obtidos em amostras puras (sem uso de solventes). Conforme observado em estudos anteriores(GUILLET et al., 2004), os espectros de excitação das LIs confirmam a observação sobre a proeminência das interações intermoleculares, com um máximo de excitação principal a ~323 nm e um componente muito pequeno a ~300 nm, cuja contribuição cresce com o aumento da concentração.

Os espectros de excitação mostram máximo em 358 nm, 332 nm e 339nm, para os compostos MC1, MC2, MC3 e MC4, respectivamente. Essa excitação está relacionada à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ . A emissão, para um único comprimento de onda de excitação, é constituída por dois componentes, conforme relatado anteriormente.(PAUL; MANDAL; SAMANTA, 2005a);(PAUL; MANDAL; SAMANTA, 2005b) Os líquidos iônicos, em particular aqueles baseados no cátion de imidazólio, devem ser mais precisamente considerados como redes tridimensionais de ânions e cátions unidos entre si interações fracas,(DUPONT; SOUZA; SUAREZ, 2015) conforme registrado pelas medidas de UV-vis /FTIR/Rman e RMN. A

emissão em curto comprimento de onda (aqui, a ~430 nm) é devido à forma monomérica do íon imidazólio; enquanto a emissão em longos comprimento de onda (~ 550 nm) é devida às formas associadas em rede do íon imidazólio, cuja existência é bem conhecida.(DUPONT; SOUZA; SUAREZ, 2015) As emissões são identificadas como transições intraligantes e atribuídas como  $\pi^* \rightarrow \pi$ .

Os deslocamentos de Stokes foram calculados: 79 nm para o Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1); 104 nm para o Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2); 96 nm para o Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3); e 86 nm para o Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4).

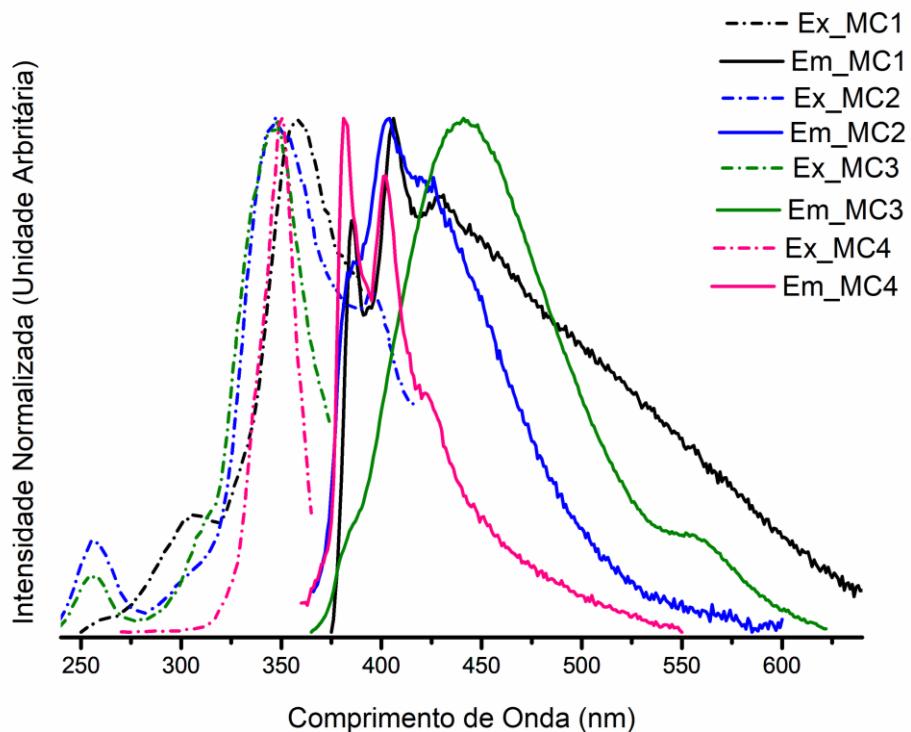
**Figura 15** - Espectro de fotoluminescência para os líquidos iônicos monocatiónicos carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1; em preto;  $\lambda_{em}= 440$  nm e  $\lambda_{ex}= 361$  nm); Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2; em azul;  $\lambda_{em}= 440$  nm e  $\lambda_{ex}= 350$  nm); Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3; em verde;  $\lambda_{em}= 396$  nm e  $\lambda_{ex}= 327$  nm); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4; em rosa;  $\lambda_{em}= 396$  nm e  $\lambda_{ex}= 327$  nm). Medida executada a temperatura ambiente e em estado estacionário.



A partir do envelhecimento das amostras, ocorre a cristalização. A fotoluminescência dos cristais está disposta na **Figura 16** e mostra a separação entre os comprimentos de onda de excitação e emissão das formas monoméricas e de rede do anel imidazólio. Observamos ainda o estreitamento das bandas de excitação/emissão, que é um comportamento comum com o aumento da cristalinidade das amostras.

Os deslocamentos de Stokes foram também calculados após a cristalização: 49 nm para o Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1); 55 nm para o Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2); 94 nm para o Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3); e 31nm para o Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4).

**Figura 16** - Espectro de fotoluminescência para os líquidos iônicos monocatânicos carboxilatos: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1; em preto;  $\lambda_{em}= 410$  nm e  $\lambda_{ex}= 359$  nm); Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2; em azul;  $\lambda_{em}= 437$  nm e  $\lambda_{ex}= 346$  nm); Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3; em verde;  $\lambda_{em}= 394$  nm e  $\lambda_{ex}= 345$  nm); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4; em rosa;  $\lambda_{em}= 381$  nm e  $\lambda_{ex}= 350$  nm). Medida executada a temperatura ambiente e em estado estacionário.



## 2.4 Conclusões Parciais

Desenvolvemos uma metodologia de síntese de líquidos iônicos monocatânicos carboxilatos a partir de anidridos. Os líquidos iônicos elaborados mostraram elevado rendimento (acima de 75%) e pureza (comprovada por RMN e ponto de fusão); estabilidade térmica até 180° C, associada a pontos de fusão a temperatura ambiente; estabilidade química em água e em solventes orgânicos comuns (como demonstrado pelos testes de miscibilidade);

destacada luminescência com intensidade da ordem de  $10^6$  fótons s<sup>-1</sup>. Além das características referidas, os líquidos iônicos apresentaram níveis de triplete na melhor região possível (23000 - 30000 cm<sup>-1</sup>) para a coordenação sinérgica com íons lantanídeos.

Os resultados obtidos pelos espectros de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C são consistentes com os resultados da caracterização COSY/HSQC e sugerem a formação das estruturas propostas para os LIs. Além da caracterização estrutural, a partir da análise de RMN obtivemos uma boa compreensão das interações intra/intermoleculares preferenciais, como formação de ligações de H, e interações coulômbicas. Concordando com os resultados de RMN as técnicas de FTIR/Raman, associadas a caracterização óptica, forneceram resultados interessantes com relação ao modelo de empacotamento estrutural dos líquidos iônicos e suas implicações.

## 2.5 Perspectivas

Para os líquidos iônicos elaborados estão previstos: Repetir as análises de DSC para todos os líquidos iônicos elaborados. Estudo das propriedades físico-químicas como densidade ( $\rho$ ), viscosidade ( $\eta$ ) e índice de refração (n); Análise eletroquímica via Cronoamperometria e Voltametria cíclica. Análise do tempo de vida para as amostras viscosas e na forma de cristais. Estudo da difração de raios X por monocrystal para os LIs cristalizados. E por ultimo vamos, finalizar a análise conformacional.

### 3 IONOGÉIS LUMINESCENTES COM ÍONS LANTANÍDEOS

*“The Lanthanons: These elements perplex us in our researches, baffle us in our speculations, and haunt us in our very dreams. They stretch like an unknown sea before us? mocking, mystifying, and murmuring strange revelations and possibilities.” — Sir William Crookes escrevendo sobre os lantanídeos para Royal Institution em 1887.(WILLIAM CROOKES, 1887)*

Neste capítulo estão dispostos: definição, propriedades físicas e químicas, aplicações de materiais luminescentes e íons lantanídeos. Discutimos brevemente química de coordenação dos lantanídeos com ligantes orgânicos. Por fim, apresentamos a síntese e caracterização de materiais luminescentes baseados em íons lantanídeos coordenados a líquidos iônicos.

#### 3.1 Fundamentação Teórica

##### 3.1.1 Luminescência

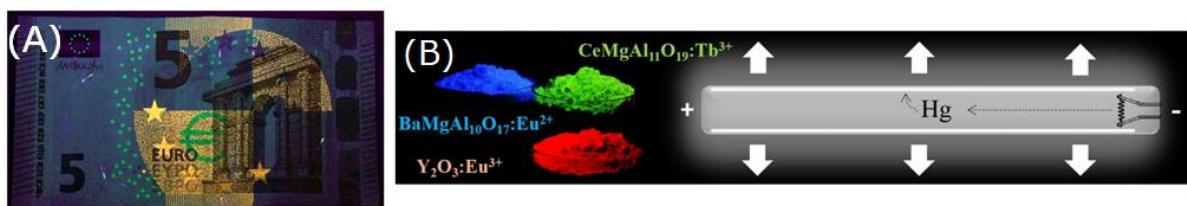
O termo luminescência foi estabelecido em 1888, por Wiedemann, para “todos os fenômenos de luz não condicionados ao aumento da temperatura”.(WIEDEMANN, 1888) A luminescência descreve a capacidade de um composto em converter diferentes tipos de energia em luz visível. Os materiais catodoluminescentes, por exemplo, utiliza feixes de elétrons como fonte de energia, enquanto os materiais electroluminiscentes são excitados por tensão elétrica. Materiais fotoluminescentes irradiam luz após absorção de radiação eletromagnética.(BLASSE; GRABMAIER, 1994)

A fluorescência e a fosforescência são processos abrangidos pela Luminescência. A fluorescência refere-se às transições eletrônicas que não envolvem a mudança de spin eletrônico. Em contraste, uma mudança de spin eletrônico acompanha as emissões fosforescentes.(BLASSE; GRABMAIER, 1994) As transições de fluorescência e fosforescência podem terminar em qualquer um dos níveis vibracionais e não apenas no estado fundamental.(BLASSE; GRABMAIER, 1994)

### 3.1.2 Materiais Luminescentes

Componentes que geram luminescência são chamados de materiais luminescentes, fósforos ou luminóforos.(RONDA; SRIVASTAVA, 2006) Eles estão distribuídos em sistemas orgânicos,(KHAN; KHAN, 2017) inorgânicos,(XU et al., 2017)(WANG et al., 2014) e compostos híbridos.(JORDANNA et al., 2015) (LAMMERT et al., 2016) (ZHANG et al., 2017) Os fósforos estão presentes em todos os lugares, como por exemplo, em marcadores de segurança em notas de banco e na chamada iluminação de estado sólido, devido às lâmpadas fluorescentes cuja importância aumentou drasticamente, no Brasil, desde a proibição de lâmpadas incandescentes no ano de 2016. As lâmpadas fluorescentes são principalmente compostas por um tubo de vidro internamente revestido com fósforo inorgânico e cheio com mercúrio de baixa pressão como mostrado na **Figura 17**. Aplicando uma descarga elétrica, o vapor de mercúrio dentro da lâmpada é excitado, gerando radiação ultravioleta (UV) com comprimento de onda de 254 nm. A radiação UV excita a camada interna do fósforo do tubo de vidro, que finalmente emitem luz branca. O que os olhos humanos se identificam como luz branca consistem verdadeiramente em uma mistura de luz azul, verde e vermelha.(NATURWISSENSCHAFTEN, 2014)

**Figura 17** - Exemplos de materiais luminescentes: (A) Cédula 5 € sob luz UV (344 nm) ilustrando a aplicação de fósforos na rotulagem de segurança de notas de banco. (b) Representação esquemática para o princípio de funcionamento de uma lâmpada fluorescente e os fósforos aplicados na composição da luz branca.



Fonte: (NATURWISSENSCHAFTEN, 2014)

Além das aplicações já bem estabelecidas como displays luminescentes,(RONDA; SRIVASTAVA, 2006) lasers no estado sólido,(PANDEY; RAGHORTE; SISYAWAR, 2012) fibra óptica,(KITAI, 2008) marcação biológica,(WANG et al., 2006) e imagiologia médica,(MCMAHON et al., 2009) o desenvolvimento de luminóforos se concentra na elaboração de dispositivos optoeletrônicos(WHITE et al., 2013) como diodos, capacitores, e transistores; e dos concentradores solares luminescentes. Os diodos emissores de luz,

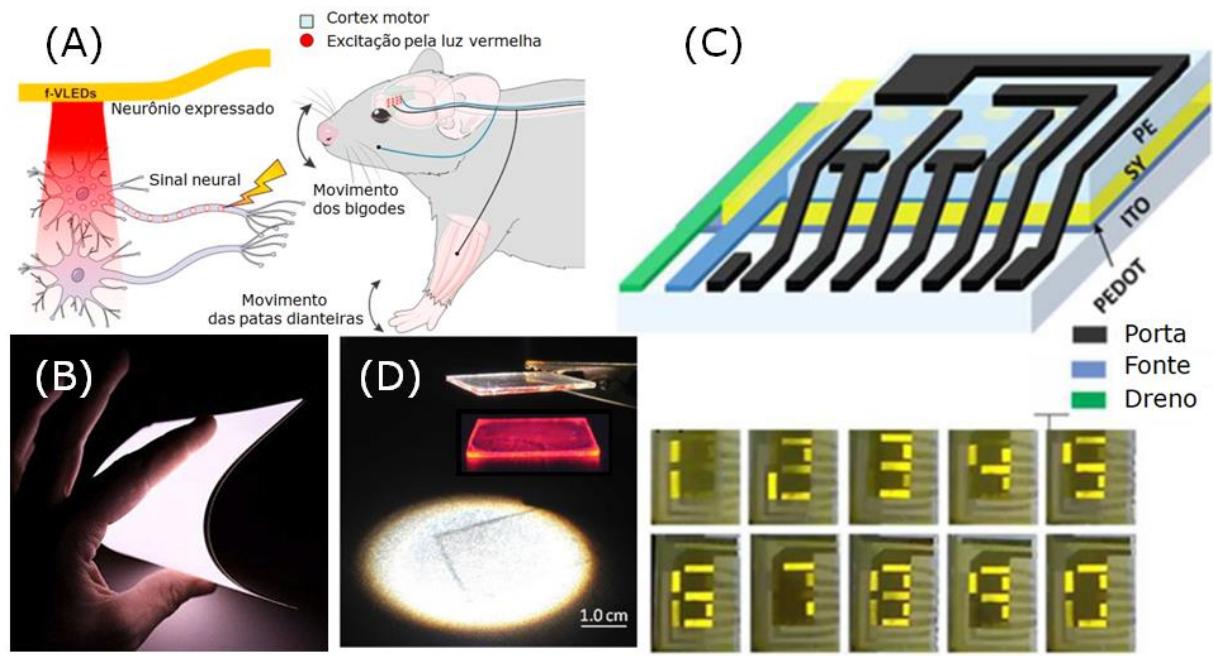
amplamente utilizados em displays de telas eletroluminescentes e para iluminação, inspiraram o desenvolvimento dos diodos emissores de luz orgânicos baseados em polímero (PLEDs)(WHITE et al., 2013) e dos Diodos emissores de luz verticais flexíveis (VLEDs).(LEE et al., 2018) Um destes VLEDs está sendo investigado no sensoriamento biológico. É mostrado na **Figura 18** exemplos de VLEDs capazes de estimular os neurônios motores em ratos.(LEE et al., 2018)

Os capacitores com emissão de luz (do inglês Light Emitting Capacitor, ou LEC) são dispositivos eletroluminescentes. Elaborados em camadas de filmes de poliéster de óxido de estanho de índio, prata, fósforo, titanato de bário (dielétrico) e carbono. Tiras e painéis eletroluminescentes são encontrados em iluminação de parede, teto e atualmente são fabricados em rolos de 1 a 400 metros.(“Light Emitting Capacitor Technology”, [s.d.])

Os transistores orgânicos eletrólitos e transistores eletrolíticos orgânicos eletrólitos (EGLETs) combinam um dispositivo de emissão de luz orgânico e um transistor com dielétrico eletrolítico de alta capacidade.(LIU et al., 2013) A **Figura 18** mostra um EGLETs em arquiteturas de dispositivos planos em funcionamento.(LIU et al., 2013)

Os concentradores solares luminescentes (do inglês *luminescent solar concentrator*, ou LSC) são espécies químicas que absorvem na região UV e emitem no visível ou, absorvem no visível e emitem no infravermelho.(RONDA et al., 2017) Os LSCs apresentam dois mecanismos de atuação: a conversão ascendente de energia, ou a conversão decrescente/deslocamento de absorção.(BALABHADRA et al., 2017)(RONDA et al., 2017) A emissão destes materiais, ressonante com a absorção do silício cristalino utilizado na confecção dos painéis solares, aumenta o range de absorção da célula solar, o que implica uma maior eficiência para fotoconversão.(FREITAS et al., 2015)

**Figura 18** - Dispositivos optoeletrônicos em pesquisa e desenvolvimento. (A) Esquema de funcionamento do diodo emissor de luz vertical flexível *in vivo* para estimular os neurônios motores em ratos. (B) Capacitor com emissão de luz. (C) Protótipo do transistor emissor de luz, onde PE=eletrólito polimérico; SY= camada emissora de luz; PEDOT= polímero condutor; ITO=substrato condutor. Exibição de sete segmentos com o portão padronizado como sete segmentos diferentes e SY como emissor. Os números 0-9 são exibidos. (D) Foto do concentrador solar luminescente sob iluminação do Simulador Solar (AM1.5G) e sob iluminação UV (insert).



Fontes: (A),(LEE et al., 2018) (B),("Light Emitting Capacitor Technology", [s.d.])

(C);(LIU et al., 2013) e (D).(FREITAS et al., 2015)

Luminóforos constituídos por compostos orgânicos apresentam limitações, como por exemplo, baixa estabilidade térmica, e fotodegradação. Enquanto os luminofóros inorgânicos apresentam vantagens adicionais como alto brilho, estabilidade térmica elevada e baixa toxicidade. Devido a estas características, os fósforos inorgânicos são importantes para aplicações tecnológicas e industriais, por exemplo, na produção de lâmpadas fluorescentes, diodos emissores de luz (LEDs) ou displays emissivos para computadores e telefones celulares.(SHIGEO SHIONOYA, WILLIAM M. YEN, 2006) No entanto, os fósforos inorgânicos desenvolvidos até agora consistem em, principalmente, cristais de tamanho micrométrico. Estes são geralmente preparados por meio de reações de estado sólido, que exigem alta temperatura e longo tempo de reação. Os materiais resultantes apresentam diminuição da densidade de empacotamento e alto efeito de dispersão de luz, o que resulta em baixa resolução e menor eficiência.(D. VOLLATH, 2008) Na tentativa de resolver os problemas supracitados e melhor a processabilidade, e os custos associados à esta, surgiram os

materiais macios, do inglês “*soft materials*”.

### 3.1.3 Materiais Macios

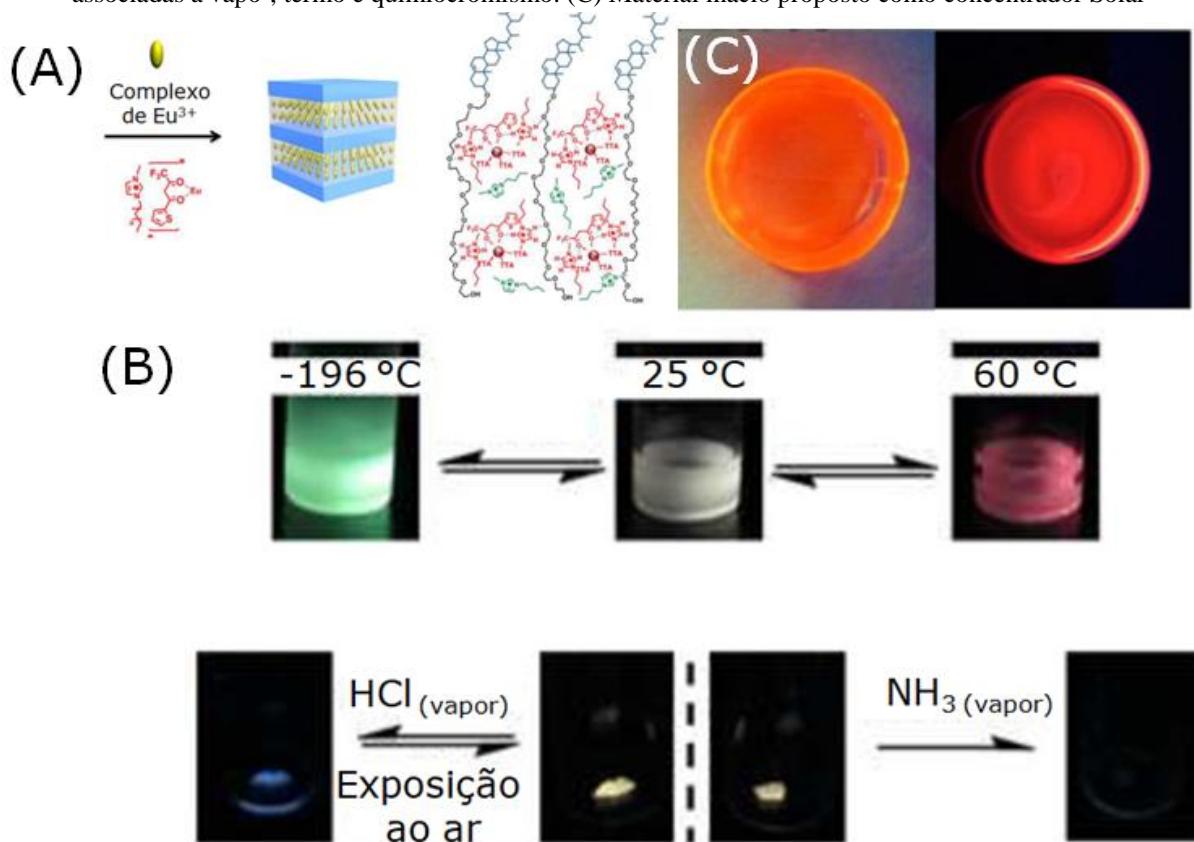
Os materiais macios são aqueles que apresentam elevada flexibilidade mecânica. Dentre as opções na composição estão os materiais macios formados por LI's e lantanídeos. Como mencionado anteriormente, grupos funcionais específicos introduzidos na composição dos LI's implicaram no surgimento dos chamados "líquidos iônicos específicos por tarefa" (*TSILs*, ou LI's funcionalizados), que foi desenvolvido por Rogers et al.(VISSER et al., 2001) Os TSILs contém grupos funcionais podem direcionar a complexação com metais, o que tem sido explorado no processo de separação e extração de metais.(VISSER et al., 2001) Além disso, a presença de forças complexantes em TSILs pode aumentar a solubilidade de compostos de lantanídeos em ILs, por exemplo, grupos carboxílicos.(NOCKEMANN et al., 2008);(APPROACH et al., 2009);(WANG; WANG; LI, 2013)

Os materiais macios, do Inglês “*soft materials*”, são resultantes da introdução de compostos de terras raras em líquidos iônicos. Estes materiais combinam favoravelmente as propriedades de líquidos iônicos com propriedades ópticas únicas de compostos de terras raras, como a banda de emissão fina, o longo tempo de decaimento do estado excitado, emissão ajustável sobre a região espectral UV para infravermelho, com a estabilidade térmica/química dos líquidos iônicos.(LI et al., 2016) Os “*soft materials*” foram desenvolvidos com o objetivo de melhorar a capacidade processabilidade mecânica e aliada a capacidade emissão ajustável.(YI et al., 2017) Aproveitando a capacidade de automontagem dos materiais macios é esperada a auto-cura pós-falha dessas estruturas.

Recentemente, uma série de investigações sobre a combinação de LI's com compostos de lantanídeos como potenciais novos materiais ópticos foram relatados. (NOCKEMANN et al., 2006);(BINNEMANS, 2007);(GUILLET et al., 2004);(LUNSTROOT et al., 2006) Os desempenhos de luminescência aprimorados, bem como a estabilidade fotoquímica de complexos de lantanídeos dissolvidos em ILs, são observados.(TANG; BABAI; MUDRING, 2008) A maioria deles pode ser considerados materiais luminescentes flexíveis, que mostram vantagens óbvias na fabricação de dispositivos ópticos(SANTHOSH BABU et al., 2012);(VIDYASAGAR; HANDORE; SURESHAN, 2011) bem como no desenvolvimento de como biomateriais que vão desde sensores fluorescentes até agentes de bioimagem, com baixa toxicidade.(LI et al., 2017)

Aproveitando a natureza dinâmica das ligações de coordenação Ln-LI, trabalhos demonstram as propriedades responsivas com diversos estímulos reversíveis incluindo mechano, vapo-, termo e quimiocromismo.(CHEN et al., 2015) Devido a fotoestabilidade perante radiação UV prolongada também propõem-se aplicações como concentradores solares luminescentes.(ZHOU et al., 2015) A **Figura 19** apresenta alguns materiais macios.

**Figura 19** - (A) Montagem estrutural para o material macio formado pelo BPS-10 e complexos de európio com líquidos iônicos. (B) Materiais macios com propriedades responsivas com estímulos reversíveis associadas a vapo-, termo e quimiocromismo. (C) Material macio proposto como concentrador Solar



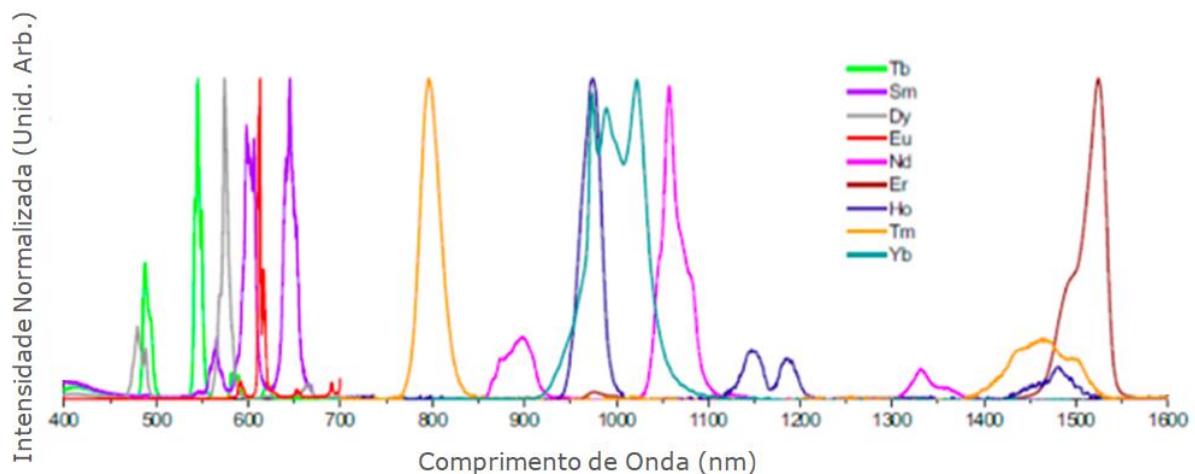
Fontes: (A);(YI et al., 2017) (B);(CHEN et al., 2015) e (C).(ZHOU et al., 2015)

### 3.1.4 Lantanídeos

Com exceção do La<sup>3+</sup> e Lu<sup>3+</sup>, todos os lantanídeos trivalentes apresentam transições f-f e suas linhas de emissão f-f cobrem o espectro do ultravioleta (Gd<sup>3+</sup>) passando pela região do visível (Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>) e chegando até a região do infravermelho próximo (Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>).(BUNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, 2011) Dentre os ions

lantanídeos, com emissão na região do visível, os mais utilizados são:  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ . Como discutido posteriormente, as transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  são responsáveis pela luminescência na região do vermelho pelo íon  $\text{Eu}^{+3}$ , da mesma forma que as transições  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$  no íon  $\text{Tb}^{+3}$  são responsáveis pela emissão na região do verde(BLASSE; GRABMAIER, 1994). Como se pode observar na **Figura 20**, o íon  $\text{Gd}^{+3}$  não possui transições eletrônicas cujas energias estejam compreendidas na região do visível.(BLASSE; GRABMAIER, 1994)· (BUNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, 2011)

**Figura 20** - Espectros de emissão normalizados de complexos de lantanídeos em solução.



Fonte: David Waldeck Research group.

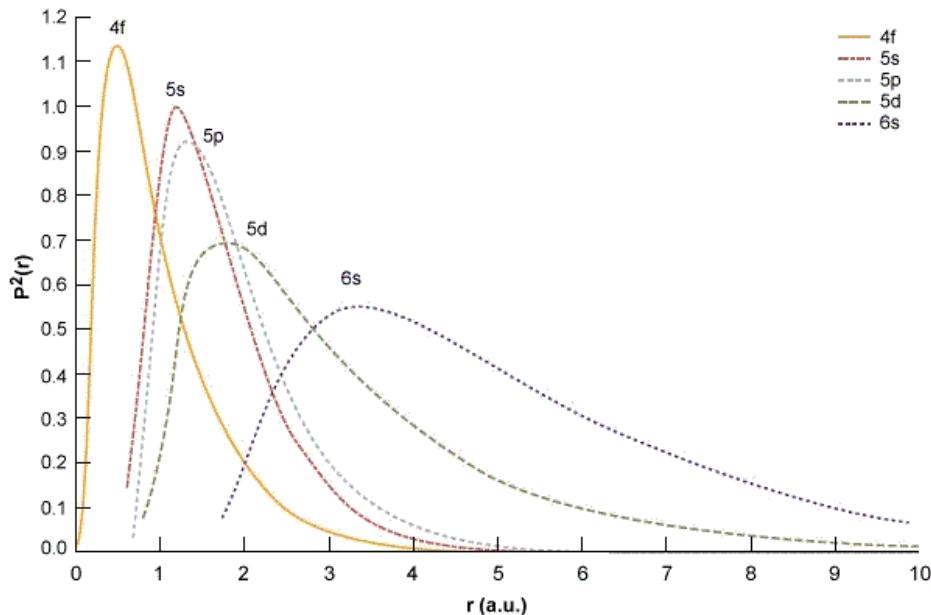
### 3.1.5 Estrutura Eletrônica dos íons lantanídeos

Para átomos multieletrônicos a diminuição do raio atômico, provocada por um aumento da carga nuclear, é parcialmente compensada pelo aumento da repulsão eletrostática entre os elétrons. O efeito de blindagem origina-se dos elétrons internos e diminui na ordem: s>p>d>f.(BLAbSSE; GRABMAIER, 1994)· (HUANG; BIAN, 2010) Como mostrado na **Figura 21** os subníveis s e p estão na camada mais externa na estrutura dos lantanídeos.

Nos íons trivalentes  $\text{Ln}^{3+}$ , o aumento do número atômico, na série, implica na adição de elétrons no subnível f e não aos orbitais dos subníveis  $5s^2$  e  $5p^6$ , por que estes estão totalmente preenchidos e são mais externos. Portanto, à medida que o número atômico aumenta, a atração efetiva entre o núcleo e os elétrons externos aumenta. Essa atração aumentada implica na

contração do raio atômico ou iônico. Esse fenômeno é referido como "contração lantanídica".(BLASSE; GRABMAIER, 1994) Estima-se que o raio do íon de ítrio trivalente ( $\text{Y}^{3+}$ ) esteja entre os valores do raio do  $\text{Ho}^{3+}$  e do  $\text{Er}^{3+}$ . Contudo, devido a contração lantanídica o raio do ítrio está entre o neodimínio e samário.(BÜNZLI; PIGUET, 2005) As propriedades químicas do ítrio podem ser semelhantes aos lantanídeos mais leves ou mais pesados, em diferentes sistemas, e isso depende do nível de covaência das ligações químicas nesses sistemas.(HUANG; BIAN, 2010)

**Figura 21** - Funções de Distribuição Radial dos elétrons nos orbitais 4f, 5s, 5p, 5d, e 6s, para o Gadolinio.

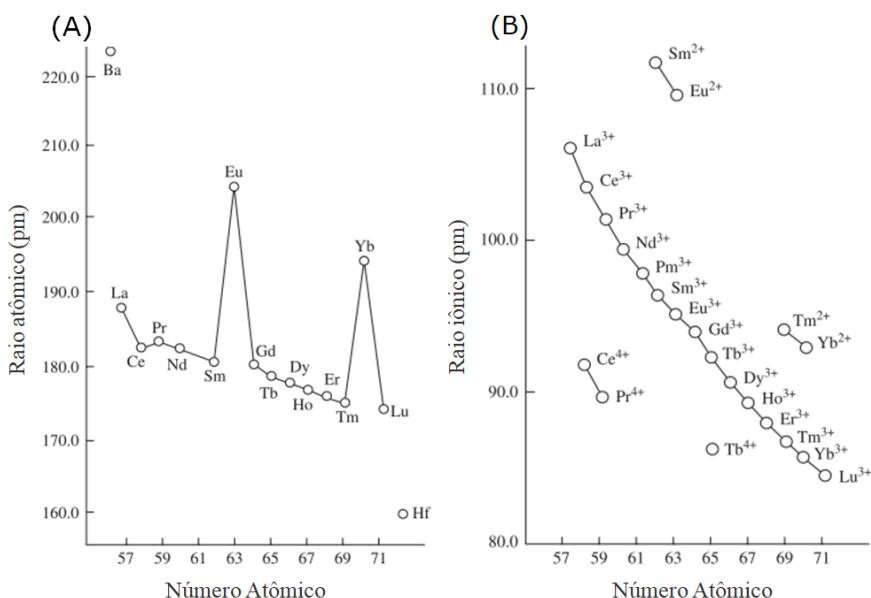


Fonte: Encyclopaedia Britannica Inc. (2013).

O efeito de blindagem dos elétrons 4f em átomos lantanídeos não é tão forte como aqueles identificado nos íons lantanídeos. Assim, a contração de lantanídeos é mais fraca em átomos de lantanídeos do que nos íons. A relação entre o raio iônico, raio atômico, e o número atômico está disposta na **Figura 22**. O raio atômico também exibe a contração do lantanídeo, exceto para o cério, európio e o itérbio. Os comportamentos anormais observadas nos raios atômicos destes elementos (Ce, Eu e Yb) mas não para seus íons, se deve a efeitos de ligação química no metal (nuvens de elétrons mais externas se sobrepõem).(BLASSE; GRABMAIER, 1994) (HUANG; BIAN, 2010) De um modo geral, existem três elétrons condutores em metais lantanídeos. O európio e o itérbio tendem a manter uma configuração de elétrons  $4f^7$  e  $4f^{14}$ , respectivamente, e, portanto, fornecem apenas dois elétrons condutores. A parte sobreposta dos

elétrons mais externos entre os átomos adjacentes torna-se menor e, o raio atômico se torna maior. Enquanto o átomo de cério tem apenas um elétron 4f e tende a fornecer quatro elétrons condutores para obter uma configuração eletrônica estável. A parte sobreposta dos elétrons mais externos torna-se maior, o que faz com que a distância entre átomos adjacentes se torna menor em comparação com outros elementos de lantanídeos. (HUANG; BIAN, 2010)(BÜNZLI; PIGUET, 2005)

**Figura 22 - (A)** Relação entre o raio atômico e o número atômico para os íons lantanídeos. **(B)** A relação entre o raio iônico e o número atômico de átomos de lantanídeos.



Fonte: (CHUN-HUI HUANG, 2010)

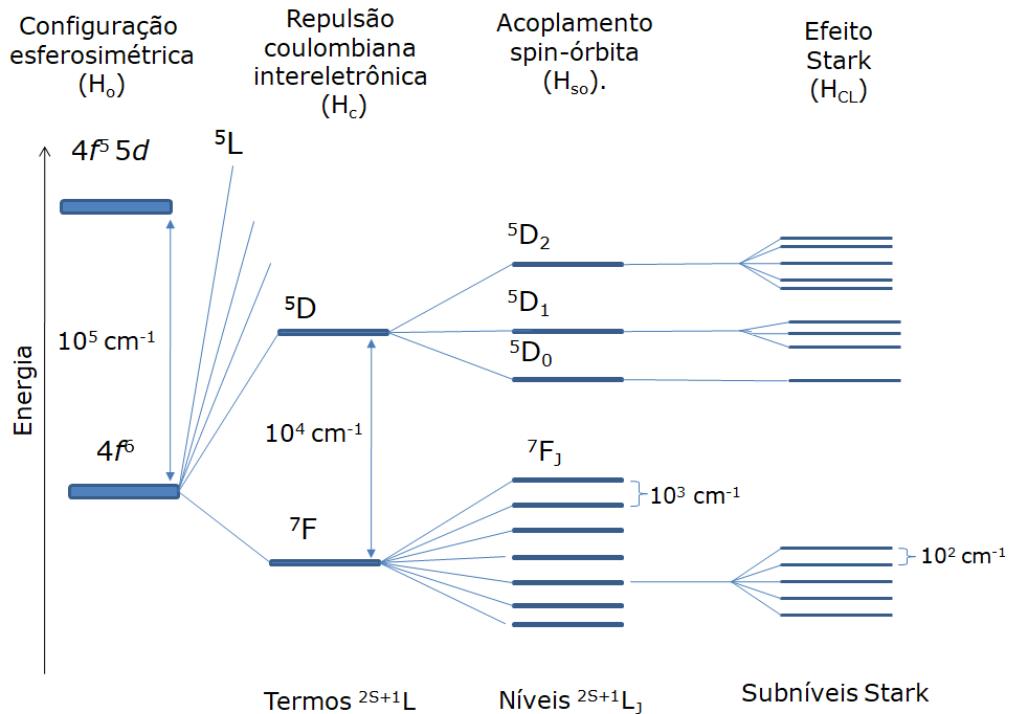
Uma importante consequência do efeito de blindagem, a principal do ponto de vista químico, é que as interações com átomos vizinhos tendem a ser predominantemente iônicas. Isto não quer dizer que não haja um certo grau de covalência mas, certamente, este é muito menor do que, por exemplo, no caso dos metais de transição. Há, porém, algumas exceções como alguns metalocenos(STREITWIESER et al., 1985) e matrizes sólidas inorgânicas, particularmente compostas por óxidos e sulfetos(E. KÖNIG, 1971), que possuem considerável caráter covalente em relação aos demais compostos com íons lantanídeos. Outra consequência do efeito de blindagem, sendo esta do ponto de vista físico, é que as transições eletrônicas intraconfigucionais  $f \rightarrow f$  (transições f-f) constituem um espectro de linhas finas, aproximando-se muito de um espectro atômico. Desta forma, as propriedades magnéticas e eletrônicas dos íons lantanídeos sofrem pequena influência do ambiente químico. (CHUN-HUI HUANG, 2010)

Embora o ambiente externo tenha pouca interação com os elétrons dos orbitais 4f, nos íons  $\text{Ln}^{3+}$ , as ações de interações intra-atômicas, do campo ligante e da simetria local do íon, estão intimamente relacionadas com a observação e a intensidade de transições eletrônicas dentro de configurações  $4f^N$ . (BLASSE; GRABMAIER, 1994)

A interação de maior relevância, em termos de magnitude, é devida o hamiltoniano do campo central ( $H_o$ ) (ver **Figura 23**). Essa interação fornece as energias para os baricentros das configurações e dá origem a outras interações, como a repulsão coulombiana inter eletrônica ( $H_c$ ) e o acoplamento spin-órbita ( $H_{so}$ ). A repulsão coulombiana entre os elétrons é mais forte que a interação spin-órbita e é responsável pelos acoplamentos independentes dos momentos de spin e angular orbital, dando origem aos níveis eletrônicos  $^{2S+1}L$ , em que L é o momento angular orbital total e S é o momento de spin total. No acoplamento spin-órbita, também chamado de acoplamento L-S ou Russel-Saunders, tem-se o acoplamento do momento de spin total (S) com o momento angular orbital total (L), dando origem ao momento angular total J e, consequentemente, aos níveis  $^{2S+1}L_J$ . Esse acoplamento faz com que as regras de seleção em L e S tornem-se menos restritivas e possam ser violadas. Em simetria esférica, os estados eletrônicos apresentam paridade bem definida e as transições intraconfigucionais f – f não podem ocorrer pelo mecanismo de dipolo elétrico. (BLASSE; GRABMAIER, 1994) As ‘separações’ entre os níveis  $^{2S+1}L_J$  não estão em escala.

As quebras de degenerescência são chamadas de Efeito Zeeman e Stark para os casos de campos magnéticos e elétricos, respectivamente. Desta forma, o campo elétrico gerado pelas cargas ou dipolos dos ligantes em compostos de coordenação ou cristais remove a degenerescência dos níveis do íon livre de acordo com a simetria em torno deste e da simetria local do íon  $\text{Ln}^{3+}$  (ausência de centro de inversão) leva a uma pequena mistura entre estados eletrônicos com paridades opostas. (BLASSE; GRABMAIER, 1994)

**Figura 23** - Diagrama simplificado ilustrando a remoção da degenerescência ( $H_0$ ) dos estados eletrônicos de uma configuração 4f devido às interações de repulsão eletrônica, ou coulombiana intereletrônica ( $H_c$ ), Acoplamento spin-orbita ( $H_{so}$ ) e Efeito Stark, ou interação do campo ligante ( $H_{CL}$ ). Na figura é mostrada a ordem de magnitude de cada uma dessas interações.

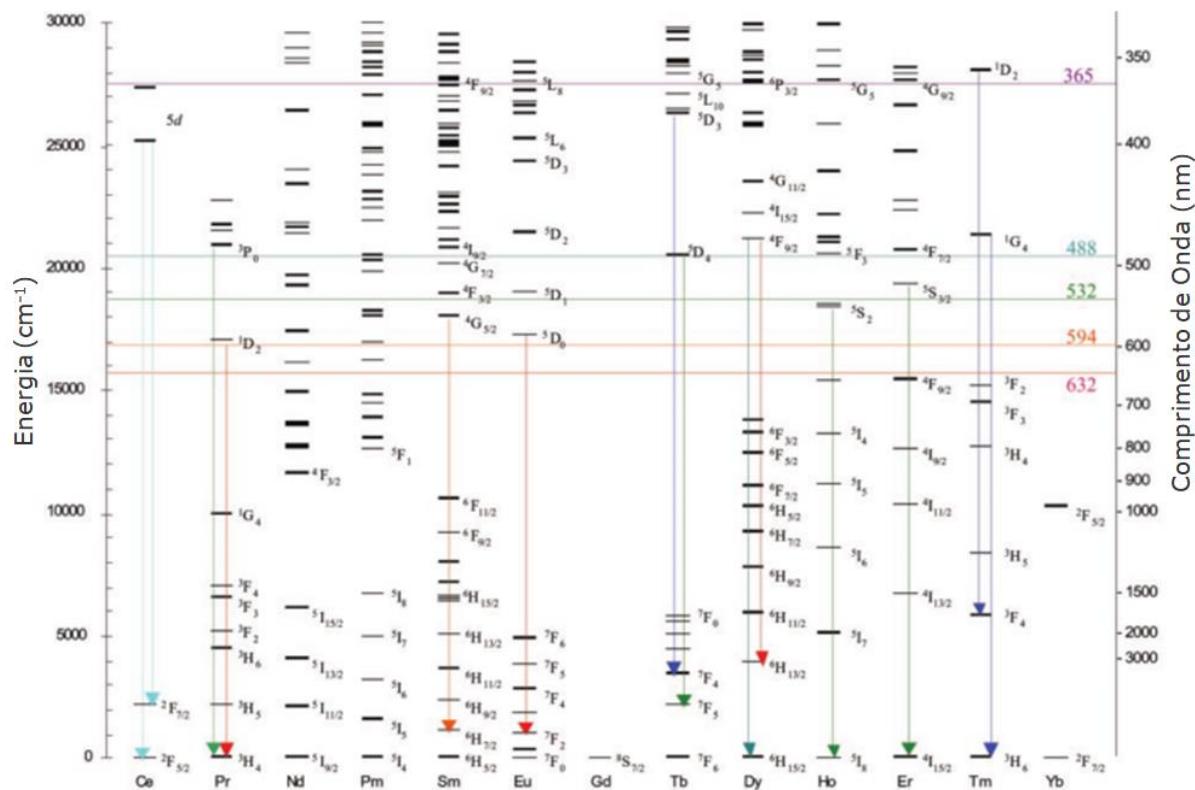


Fonte: Autoria própria.

A diferença entre diferentes grupos pontuais são refletidas em diferentes regras de seleção, o que implica em diferentes número de transições que são permitidas entre dois termos  $^{2S+1} L_J$ . (BINNEMANS, 2015) Contudo, o padrão de desdobramento dos níveis  $^{2S+1} L_J$  depende da classe de simetria em que o grupo pontual está inserido. Por exemplo, o padrão de desdobramento, ou multiplicidade das transições, é o mesmo para todos os grupos pontuais incluídos na simetria ortorrômbica ( $D_{2h}$ ,  $D_2$ ,  $C_{2v}$ ). (BINNEMANS, 2015)

O diagrama de níveis é uma poderosa ferramenta na interpretação da posição referente as transições, intensidade, e multiplicidade, observadas.(BINNEMANS, 2015) O diagrama de níveis dos íons lantanídeos está apresentado na **Figura 24**. As energias destes níveis foram determinadas a partir de parâmetros espectroscópicos dos íons inseridos em matrizes vítreas.(R. REISFELD AND C.K. JORGENSEN, 1977),(BLANZAT et al., 1980),(REISFELD et al., 1982)

**Figura 24** - Diagrama de nível de energia para os íons lantanídeos trivalentes. Emissões identificadas na região do espectro visível assinaladas com a cor (aproximada) da fluorescência. As linhas horizontais que se estendem através do diagrama designam o comprimento de onda de excitação para o ligante orgânico nos complexos. A excitação dos lantanídeos foi realizada em 365 nm.



Fontes: (R. REISFELD AND C.K. JORGENSEN, 1977) e (DEJNEKA et al., 2003).

A mistura, promovida pela parte ímpar do hamiltoniano do campo ligante ( $H_{CL}$ ), é responsável por tornar as regras de seleção de Laporte menos restritivas e viabilizam transições eletrônicas pelo chamado mecanismo de dipolo elétrico forçado (Judd(JUDD, 1962) e Ofelt(OFELT, 1962) – 1962). Entretanto, há casos em que mesmo com a mistura promovida pelo campo ligante, os estados resultantes continuam com paridade bem definida e as transições f-f não ocorrem pelo mecanismo de dipolo elétrico. Isto acontece quando o íon encontra-se em um ambiente cuja simetria apresenta centro de inversão. A observação de transições eletrônicas por este mecanismo só seria possível se houvessem pequenas distorções, temporárias (efeitos vibracionais) ou fixas (efeitos estruturais), no ambiente ao redor do íon em direção às simetrias mais baixas. Além do mecanismo de dipolo elétrico forçado, dipolo magnético e mecanismos vibrônicos, efeitos devido a polarização do ligante pode dar origem a outro mecanismo, o chamado acoplamento dinâmico (Jørgensen e Judd(JØRGENSEN; JUDD, 1964) – 1964). O Modelo de Recobrimento Simples(MALTA, 1982a)(MALTA, 1982b)(O. L. MALTA, 1982)

desenvolvido por Malta. Este novo tratamento permitiu uma maior compreensão das propriedades fotofísicas dos íons lantanídeos, especialmente para o íon európio (III).

### 3.1.6 Íon Eu<sup>3+</sup>

Dentre os íons lantanídeos com emissão na região visível do espectro eletromagnético o európio é o mais utilizado. Primeiro, devido a emissão corresponder a cor vermelha, que é a cor mais facilmente percebida pelo olho humano e favorece diversas aplicações. Somada a este fato, a natureza do nível emissor do Eu<sup>3+</sup> (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>), que por não sofrer separação sob a influência do campo ligante, auxilia a formação de poucas linhas espectrais que podem ser relacionadas com a modificação do ambiente químico em torno do íon. (BINNEMANS, 2015)

Proveniente da configuração eletrônica 4f<sup>6</sup>, no espectro de emissão do Eu<sup>3+</sup> são identificadas as seguintes transições: <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (para J = 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6). As transições <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0,2,3,4</sub> são governadas por dipolo elétrico forçado, sendo assim, sensíveis ao ambiente químico em torno do íon, enquanto a <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> é regida por dipolo magnético. Isso implica que, a intensidade da 0-1 permanece ‘constante’ perante modificações no campo ligante. A transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> apresenta hipersensibilidade, e assim, indica as mínimas modificações em relação a simetria do Eu<sup>3+</sup>. É possível aproveitar a imutabilidade referente a transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> associada a sensibilidade da transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> para verificar a modificação do ambiente de simetria em torno do lantanídeo relacionando as áreas associadas as intensidades das transições através da Equação 1. A transição 0-2 mecanismo de dipolo elétrico é normalmente mais intensa quanto menor for a simetria ao redor do íon Eu<sup>3+</sup>. Assim, quanto maior for o R02, como mostrado na **Equação 1**, mais baixa será a simetria em torno do európio (III). (BINNEMANS, 2015)

$$R02 = \frac{I(\text{ }^5\text{D}_0 \rightarrow \text{ }^7\text{F}_2)}{I(\text{ }^5\text{D}_0 \rightarrow \text{ }^7\text{F}_1)}$$
**Equação 1**

A não segmentação referente ao estado emissor <sup>5</sup>D<sub>0</sub> também possibilita a investigação dos desdobramentos espectrais das transições eletrônicas associadas a baixa multiplicidade (níveis Stark). Assim, a partir do número de linhas identificadas na transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub> podemos estimar o número de sítios de coordenação. (BINNEMANS, 2015) É importante ressaltar que cada sítio deve contribuir com uma linha nesta transição, que apresenta degenerescência J, onde 2J+1 = 1, pois J=0. Ou seja, a transição é não degenerada. Esta transição é observada, apenas,

em sistemas com baixa simetria, onde não são identificados centros de inversão, e a regra de seleção  $\Delta J = 0$  é relaxada, restringindo o seu ambiente químico em torno do íon európio dentre os grupos pontuais de simetria  $C_1$ ,  $C_n$ ,  $C_{nv}$  e  $C_s$ . (BINNEMANS, 2015)

A multiplicidade (e a intensidade) das transições são governadas pela simetria em torno do íon e pelas regras de seleção. Assim, podemos estimar o grupo pontual do sítio através da análise das multiplicidades das transições, como mostrado na **Tabela 7**.

**Tabela 7** - Número de subníveis para o termo  $^{2S+1}L_J$  para diferentes classes de simetria. Tabela extraída de (BINNEMANS, 2015).

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

A covalência nos complexos com elementos f é um tema de considerável interesse atualmente, sendo objeto de pesquisa de estudos recentes.(NEIDIG; CLARK; MARTIN, 2013)(SÁ FERREIRA et al., 2006)(MOURA et al., 2016) No contexto da coordenação com

íons lantanídeos, uma das principais implicações da covalência é efeito nefelauxético. Este constitui em um deslocamento para maiores comprimentos de onda das linhas espectrais f-f (diferença de energia entre os baricentros dos estados multipletos J) ao se passar de um ligante mais iônico a um mais covalente. Este efeito é atribuído à diminuição da repulsão intereletrônica média devida à expansão da densidade de carga 4f, à medida que se passa do íon livre para o íon coordenado, seja num cristal ou em solução, e tanto maior é a expansão quanto mais favorável for a formação de ligação química (covalência). (MOURA et al., 2016) Assim como descrito anteriormente (SÁ FERREIRA et al., 2006) a natureza da transição 0-1, somada a natureza da sensibilidade da transição 0-4, podemos elaborar um indicativo para estudo da polarizabilidade do ambiente químico em torno do íon európio (III) é a relação R04, mostrada na **Equação 2**.

$$R04 = \frac{I(\text{ }^5\text{D}_0 \rightarrow \text{ }^7\text{F}_4)}{I(\text{ }^5\text{D}_0 \rightarrow \text{ }^7\text{F}_1)}$$
**Equação 2**

Pela teoria desenvolvida por Malta e colaboradores, (MALTA, 1982a)(MALTA, 1982b)(O. L. MALTA, 1982)(MALTA et al., 1997) podem ser calculados os parâmetros de intensidade das transições 4f-4f e a eficiência quântica de emissão ( $\eta$ ). A eficiência quântica de emissão é determinada a partir da **Equação 3**, onde  $A_{rad}$  é a taxa de decaimento radiativo, dada pela soma dos coeficientes de emissão espontâneos ( $A_J$ s)  $A_{rad} = \sum_{J=1}^4 A_J$ . A taxa total de decaimento radiativo ( $A_{total}$ ) é dada pela relação  $A_{total} = \tau^{-1}$ , onde  $\tau$  é a vida para a decomposição radiativa. (FLOREZ et al., 1995) Finalmente, a taxa de decaimento não-radiativo ( $A_{nrad}$ ) é dada pela diferença  $A_{nrad} = A_{total} - A_{rad}$ . O cálculo para determinar a eficiência quântica de emissão é mostrado na **Equação 3**.

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}}$$
**Equação 3**

### 3.1.7 Mecanismo de Transferência de energia envolvendo íons lantanídeos

A transferência de energia (TE) é um fenômeno comum observado em materiais luminescentes e ocorre quando a energia é absorvida por um centro de luminescência e transmitida outra. Este centro de luminescência pode ter uma composição química idêntica ou

diferente do centro absorvedor. (BLASSE; GRABMAIER, 1994) Os processos TE entre centros idênticos estão geralmente presentes em fósforos contendo uma alta concentração do ativador. Dois modelos para interpretar os mecanismos de energia entre centros iguais, ou diferentes, são apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** A transferência de energia entre centros não luminosos similares, por outro lado, contribui para o aprimoramento da eficiência de luminescência e é exemplificada pela transmissão de energia da rede hospedeira para íons dopantes. A rede de hospedeira é denominada sensibilizadora (S) ou doadora (D), enquanto os íons dopantes são chamados de ativador ou aceitador (A). (BLASSE; GRABMAIER, 1994),(SHIGEO SHIONOYA, WILLIAM M. YEN, 2006)

Ao contrário dos centros de luminescência, a TE ocorre em duas condições principais: (i) a diferença de energia entre o estado fundamental e os estados excitados do doador e do aceitador é comparável e existe, portanto, uma superposição espectral entre D e A. O que chamamos de condição de ressonância entre D e A.(BLASSE; GRABMAIER, 1994) Nesta, o espectro de emissão do doador deve se sobrepor com o espectro de absorção do aceitador. (ii) Fora da condição de ressonância, ou seja, para a sobreposição parcial entre os espectros de D e A, ocorre a TE radiativa parcial do doador, as bandas de emissão atribuídas à rede hospedeira são detectadas em paralelo à emissão do ativador e a transferência de energia não é eficiente. Para uma completa sobreposição entre a emissão de D e a absorção de A, o processo de transferência de energia eficiente, ocorre exclusivamente de forma não radiativa e há uma diminuição do tempo de vida útil do estado excitado do doador D\*. (BLASSE; GRABMAIER, 1994) (NATURWISSENSCHAFTEN, 2014)

O mecanismo de Föster trata da transferência de energia entre duas transições permitidas (dipolo elétrico). Este mecanismo foi geralmente reconhecido por pesquisadores no campo da luminescência orgânica. No entanto, uma das principais razões para o interesse em luminescência sensibilizada em um sólido inorgânico é que a transferência ressonante pode ser conseguida entre uma transição permitida no sensibilizador e uma transição proibida no ativador.(DEXTER, 1953) Dexter desenvolveu uma importante contribuição pela generalização e extensão da transferência de energia de Foster ao incluir o recobrimento dos orbitais dos doadores e aceitadores. Isto resultou na transferência de energia sobre uma distância muito curta como chamado nos modelos de “Transferência de Dexter” ou “Transferência por troca de elétron”. A partir do mecanismo de Dexter foram introduzidos os mecanismos de transferência envolvendo a sobreposição dos campos do sensibilizador e do ativador, a sobreposição do campo dipolo do sensibilizador com o campo quadripolar do ativador e os efeitos de troca. A dependência da distância em Dexter é bem diferente que na transferência de

Foster, e o processo de taxa de Dexter é somente eficiente a um curto alcance, onde a separação doador-aceitador é menor que 1 nm, ou seja, 10 Angstrons.(GOVOROV; HERNÁNDEZ MARTÍNEZ; DEMIR, 2016)

Dentre os principais mecanismos de transferência de energia envolvendo íons lantanídeos estão dispostos os mecanismos que envolvem íon-íon (seja na conversão descendente(DA LUZ et al., 2014) ou ascendente de energia(RONDA et al., 2017)), a transferência de energia intramolecular ligante-Ln.(BATISTA, 2003)

No contexto deste trabalho, a transferência de energia mais relevante é a que abrange os ligantes orgânicos e os íons lantanídeos, introduzida por Lehn como ‘efeito antena’.

Devido às transições eletrônicas f-f envolverem estados de mesma paridade e serem proibidas pela regra de seleção de Laporte, a absorção direta de radiação eletromagnética pelo próprio íon é bastante difícil, e assim, os Ln apresentam baixos valores para coeficiente de absorção molar.(BATISTA, 2003) Para melhorar a absorção dos íons lantanídeos foram empregados compostos orgânicos, coordenados a estes. A eficiência na sensibilização do íon através do ligante depende de fatores como: a) energia do estado tripleno do ligante; b) energia da banda de transferência de carga ligante-metal; c) taxa de desativação dos estados excitados por processos não-radiativos vibracionais e multi-fônons; e por último, d) taxa de desativação do estado excitado por processos radiativos. (BUNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, 2011)

O efeito antena, ou sensibilização do íon lantanídeo, denomina a conversão descendente de energia via um processo seqüencial de absorção de radiação ultravioleta, transferência de energia intramolecular e emissão de luz envolvendo componentes absorvedores e emissores distintos.(BATISTA, 2003)(BUNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, 2011) Neste processo, os ligantes, que constituem os componentes absorvedores do sistema de coordenação, inicialmente absorvem quanta de luz ultravioleta sofrendo uma transição eletrônica, normalmente com caráter  $\pi \rightarrow \pi^*$ , deve que na maioria dos casos é de um nível singuleto fundamental ( ${}^1S_0$ ) para um nível singuleto excitado ( ${}^1S_1$ ), sendo assim uma transição permitida. (BUNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, 2011)

Inicialmente têm-se a absorção de energia a partir do estado fundamental do ligante ( ${}^1S_0$ ). Esta absorção pode resultar no estado excitado  ${}^1S_1$ ,  ${}^1S_2$  ou ILCT (transferência de carga intra-ligante), dependendo da energia da radiação absorvida. Se o estado excitado for o  ${}^1S_2$ , podem ocorrer dois processos: i) relaxação não-radiativa para o estado  ${}^1S_1$  (chamada de conversão interna), ou ii) relaxação não-radiativa para um dado nível excitado do  $\text{Ln}^{3+}$ .

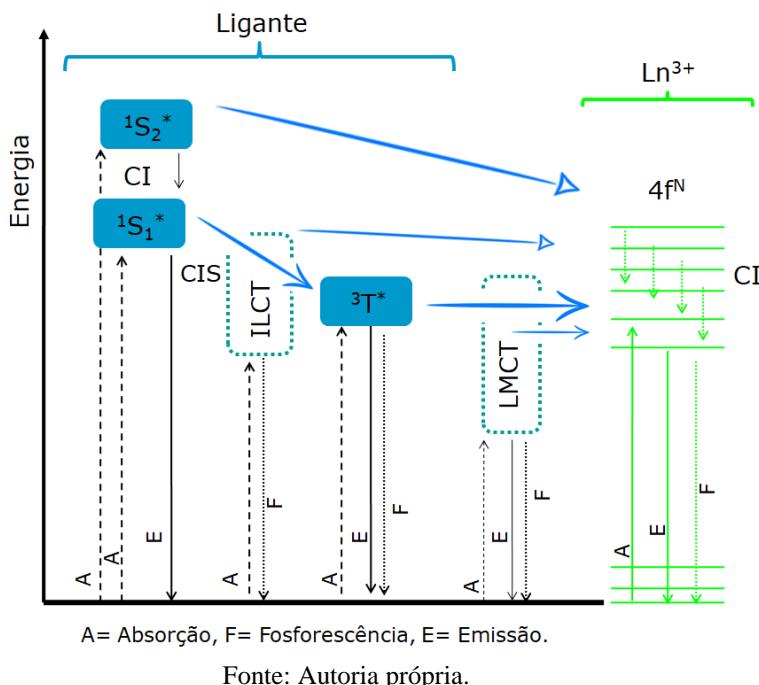
Se o estado eletrônico excitado diretamente, ou através do  ${}^1S_2$ , for o  ${}^1S_1$  este estado pode transferir energia diretamente para um estado eletrônico excitado do íon  $\text{Ln}^{3+}$ , pode decair para

o estado fundamental ( $^1S_0$ ) por processos não-radiativo ou radiativo (fluorescência); ou pode transferir energia para o estado  $^3T^*$ . Esta última conversão energética é chamada de cruzamento intersitemas (CIS) e sendo proibida por spin, mas pode ocorrer devido a efeitos de simetria. O estado excitado  $^3T^*$  pode transferir energia por processos não-radiativos para o  $\text{Ln}^{3+}$  ou decair para o estado fundamental de forma radiativa (fosforescência) ou não-radiativamente.

Os processos envolvidos na sensibilização do íon terra rara são: excitação direta nas bandas de transferência de carga intra-ligante (ILCT) ou ligante-metal (LMCT). Ambos podem decair por processos não radiativos ou transferir energia para o  $\text{Ln}^{3+}$ . Através do esquema da figura 16, verifica-se que a presença do ligante orgânico e suas interações com o íon lantanídeo. Dependendo do estado excitado do  $\text{Ln}^{3+}$  pode haver decaimentos não radiativos até o nível emissor e, a partir dele a desativação radiativa ou não radiativa. Um critério energético para que qualquer um dos estados excitados possam transferir energia eficientemente para um dado nível excitado do íon Ln, é importante que eles estejam em condição de ressonância. (BUNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, 2011) A **Figura 25** apresenta um esquema geral para estes mecanismos de transferência de energia entre ligante-lantanídeo.

Processos que competem com o decaimento radioativo são: Supressão (Quenching); Relaxação Vibracional; Conversão Interna; Cruzamento Intersistema. (BUNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, 2011)(EDJANE ROCHA DOS SANTOS; ESTUDOS, 2006) Nas últimas décadas, vêm-se relatando a importância das bandas de transferência de carga, sobretudo na desativação do estado excitado do íon terra rara por processos não-radiativos. (BÜNZLI; PIGUET, 2005) Se a banda de transferência de carga tiver energias tipicamente  $\geq 40000 \text{ cm}^{-1}$  este ligante atuará como um eficiente sensibilizador. Por outro lado, se tiver energias tipicamente  $\leq 25000 \text{ cm}^{-1}$ , a luminescência do íon deverá ser significativamente suprimida. (BÜNZLI; PIGUET, 2005)

**Figura 25 - Representação esquemática dos mecanismos de transferência de energia entre ligantes orgânicos -  $\text{Ln}^{3+}$  em sistemas de coordenação.**



Fonte: Autoria própria.

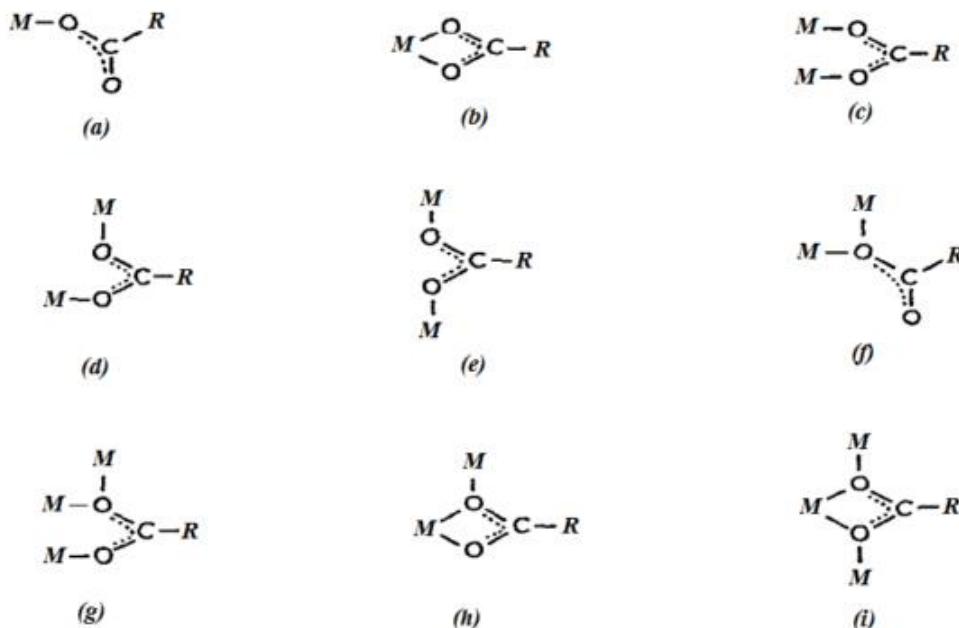
Devido a disposição dos níveis de energia no ligante orgânico, a transferência de energia para os Ln (III) ocorre, geralmente, através do estado tripleto. (LATVA et al., 1997) (FAUSTINO et al., 2013) Contudo, é relatada na literatura a sensibilização dos íons Eu e Tb a partir do nível singeto. (KASPRZYCKA et al., 2017) Estas observações direcionaram o design de sensibilizadores para os íons lantanídeos. (RAMYA et al., 2012) Se algum dos níveis excitados do ligante estiver abaixo do nível emissor do íon Ln, dependendo da interação, ele pode fornecer uma alta taxa na desativação do estado excitado do  $\text{Ln}^{3+}$  por processos não-radiativos (via retrotransferência). Assim, é de suma importância a escolha do sensibilizador orgânico a ser empregado. (LANTANÍDEOS; LOURENÇO; LOURENÇO, 2014)

### 3.1.8 Coordenação entre Lantanídeos e Ligantes Orgânicos

Os lantanídeos, como ácidos duros de Person, interagem preferencialmente com bases duras como fluoreto e oxigênio e de forma menos eficaz com bases moles como nitrogênio, enxofre, fósforo etc... Como resultado, alto número de coordenação e ligação com bases duras de Person, são as principais características químicas dos Ln quando complexados.(LUMPAC, 2017) No contexto de preparação de compostos de coordenação, a presença simultânea de uma base mole (S) e uma base dura (O) permite coordenação com íons metálicos de diferentes afinidades.

Verifica-se na literatura um grande número de trabalhos utilizando compostos orgânicos aromáticos funcionalizados, principalmente com grupos O-doadores. Dentre estes compostos, destacam-se os imidazolcarboxilatos e benzenopolícarboxilatos.(STOCK; BISWAS, 2012) Dentre os ligantes carboxilatos, os derivados aromáticos são os mais utilizados devido à quasi-planaridade do anel. Esta característica proporciona um caráter direcional das ligações e permite controlar as conectividades na estrutura induzindo o crescimento preferencial. Na **Figura 26** pode-se verificar a grande versatilidade nos modos de coordenação dos grupos carboxilatos.

**Figura 26** - Modos de coordenação apresentados por grupos carboxilatos: (a) monodentado, (b) quelato, (c) bidentado ponte (Syn-Syn), (d) bidentado ponte (Syn-anti), (e) bidentado ponte (anti-anti), (f) ponte oxo , (g) ponte bidentado e oxo e (h) e (j) arranjos envolvendo quelato e ponte oxo.



Fonte:(NAKAMOTO, 2008).

Tendo em vista a extraordinária flexibilidade estrutural dos líquidos iônicos e as potencialidades dos ligantes carboxilatos no desenvolvimento de luminóforos híbridos fotoestáveis, propomos a elaboração de ionogéis luminescentes baseados em líquidos iônicos (com terminais carboxilatos) e íons lantanídeos.

### 3.2 Procedimento Experimental

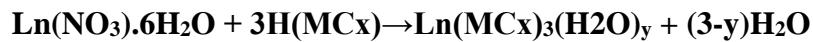
#### 3.2.1 Reagentes

Reagentes obtidos por fontes comerciais, com pureza analítica: Ácido nítrico/clorídrico (Dinâmica); óxidos de Európio/Gadolínio/Térbio (Aldrich). Água ultra pura obtida pela

unidade de purificação Direct-Q 3,5,8. Reagentes sintetizados: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1); Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2); Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4) . A obtenção e caracterização destes reagentes são descritas no Capítulo 2.

### 3.2.2 Procedimento Experimental

Os complexos hidratados foram sintetizados a partir de líquidos iônicos (MCx) e sais de lantanídeos ( $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), como mostrado abaixo.

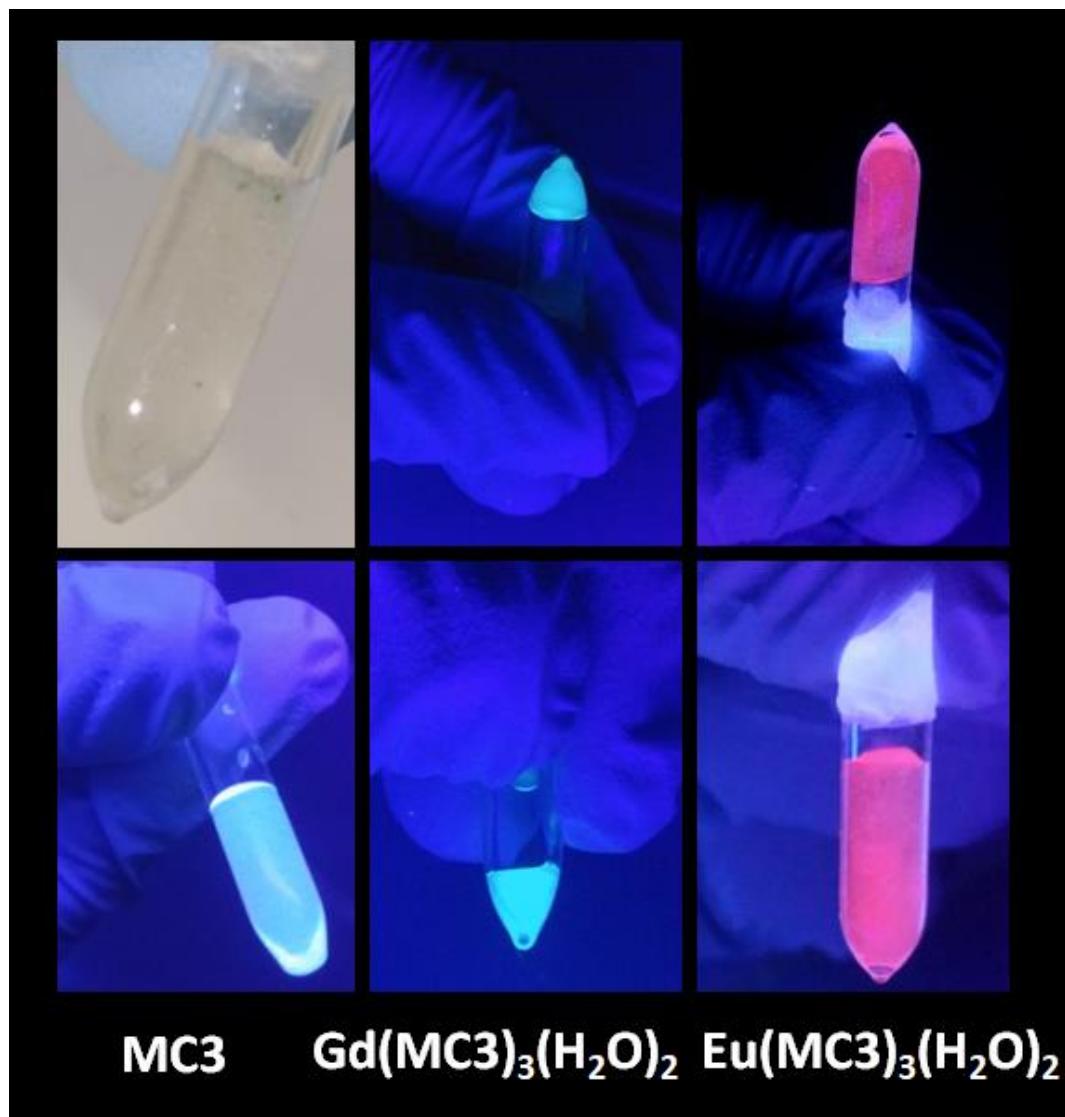


Onde:  $\text{Ln} = \text{Eu ou Gd}$ ;  $x=1, 2, 3, \text{ ou } 4$ ;  $y=0 \text{ ou } 1$

Os sais de lantanídeos utilizados nesta metodologia foram preparados pelo procedimento bem estabelecido na literatura.<sup>1</sup>

Os ionogels luminescentes foram obtidos a partir dos RTILs sintetizados (0,3 mmols) e lantanídeos (1 mmol) em 1,5 ml de acetona/etanol, à temperatura ambiente, por 30 minutos perante agitação magnética (os ionogéis são mostrados na **Figura 27**). Em primeiro lugar, dissolvemos o NaOH em 0,8 ml de água ultra pura. Dissolvemos o líquido iônico em 0,8 ml de etanol. A proporção de NaOH:RTIL é 1:1. Em um único bêquer adicionamos o NaOH e o líquido iônico dissolvido. A este, por fim adicionamos o sal lantanídeo. Esta mistura foi mantida sob agitação magnética durante 30 minutos. Os ionogéis sintetizados foram mantidos em um dessecador sob vácuo. Realizamos a síntese sob outras proporções meta:ligante. Contudo não obtivemos resultados interessantes. Ao aumentar a proporção houve uma forte diminuição das características fotofísicas.

**Figura 27** - Fotografias das amostras Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3-à esquerda); complexo de gadolínio com Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico ( $\text{Gd}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ), ao centro; e complex de Európio com Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico ( $\text{Gd}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ), perante (a) iluminação do dia; (b) iluminação UV (365 nm). Os demais líquidos iônicos e géis luminescentes tem emissão semelhante.



### 3.2.3 Instrumentação

Para cada amostra analisada, utilizou-se 1 mg em todos os tipos de procedimentos, com exceção da análise térmica, onde foram analisados ~ 6 mg para cada amostra.

#### Espectroscopia no Infravermelho

Realizamos os espectros de IV no espectrômetro de FTIR/FTIR-NIR localizado no Departamento de Engenharia Química da UFPE: Perkin Elmer Spectrum 400 no modo ATR. A varredura realizada na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

### **Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman foi efetuada no CETENE, no equipamento Witec, modelo Alpha 300s (532 nm; 55 mw) com resolução de 2 cm<sup>-1</sup> e operação de alcance de 200-3800 cm<sup>-1</sup>.

### **Análise Termogravimétrica (TGA)**

Análises termogravimétrica (TGA) foram realizadas no equipamento Shimadzu com módulo TGA-50 e as medidas de DSC em um equipamento Shimadzu com um módulo DSC-50. As amostras foram aquecidas em cadinho de platina, partindo da temperatura ambiente até 700 ° C com uma taxa de aquecimento de 5° C min<sup>-1</sup> usando N<sub>2</sub> como gás de purga. Equipamentos localizados no dQf-UFPE.

### **Espectroscopia de Absorção no UV-Vis**

O equipamento utilizado para obtenção dos espectros de absorção na região do ultravioleta - visível (UV-Vis) e infravermelho próximo (NIR) foi o espectrofotômetro UV-Visível do modelo UV-2600 da empresa Shimadzu. Operação na faixa de 1400 à 185 nm, com lâmpadas de deutério (D<sub>2</sub>) e halogênio tungstênio (WI). O software UVProbe 2.5 foi utilizado para fornecer os comandos operacionais do equipamento e projeção dos resultados. Amostras foram dissolvidas, em água destilada, em uma cubeta de 1 cm de comprimento à temperatura ambiente. O volume de solvente utilizado foi de 16 a 25 ml, a depender da amostra. O equipamento disponibilizado pelo Laboratório de Polímeros não convencionais (Responsável: Prof. Celso Pinto de Melo).

### **Espectroscopia de Fotoluminescência**

Os espectros de emissão/excitação e as medições de tempo de vida foram coletados usando um FLUOROLOG3 ISA/Jobin-Yvonspectrofluorímetro, métodos de coleta de ângulo reto, equipados com a fotomultiplicadora Hamamatsu R928P, fosforímetro SPEX 1934 D, lâmpada

contínua de Xe com 450 W e lâmpada pulsada de 450 W Xe-Hg. Todos os espectros foram corrigidos para a resposta espectral dos monocromadores e o detector corrigido pela correção fornecida pelo fabricante. Os espectros de excitação foram corrigidos para a distribuição espectral da lâmpada de 240-600 nm usando um fotodíodo como referência. Para efetuar as medidas foi utilizada cubeta para líquidos. Foram utilizadas fendas menores para determinar algum desdobramento. Contudo, os resultados aqui dispostos foram obtidos com fendas de 3 nm para excitação e 1 nm para fenda de emissão. O valor do incremento utilizado: 0.25 nm. O alinhamento utilizado: detector a 90 ° da amostra.

### **Rendimento quântico absoluto de emissão**

As medidas preliminares de rendimentos quânticos de emissão absoluta foram realizadas a temperatura ambiente usando um sistema (C9920-02, Hamamatsu) com uma lâmpada de xenônio de 150 W acoplada a um monocromador para discriminação de comprimento de onda, uma esfera integradora como a câmara de amostra e um analisador multicanal para sinal detecção. O método é preciso dentro de 10%. Estas medidas foram realizadas em colaboração com o Centre for Research in Ceramics and Composite Materials da Universidade de Aveiro-Portugal (CICECO).

### **3.3 Resultados e Discussão**

Os produtos obtidos foram viscosos, translúcidos e incolores, quando utilizamos o bromoetanol destilado na síntese dos líquidos iônicos. Quando não, os produtos apresentavam uma cor amarelada, devido as impurezas no reagente de partida dos líquidos iônicos. Na caracterização utilizamos técnicas espectroscópicas FTIR, RAMAN, UVvis e Fotoluminescência; e a Análise Termogravimétrica .

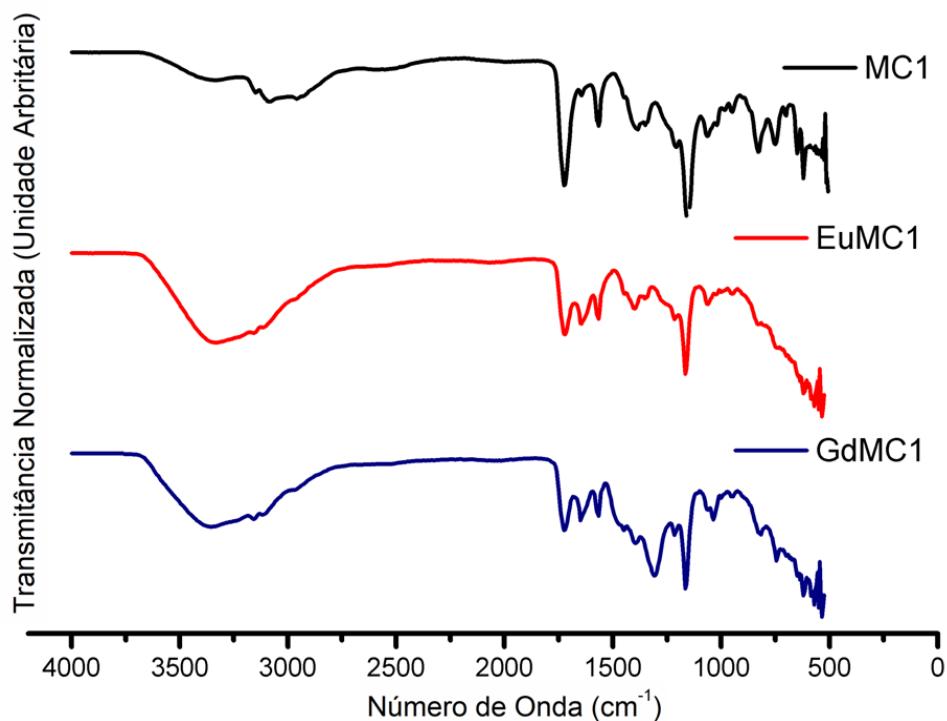
#### **3.3.1 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)**

Os resultados do FTIR revelam uma tendência típica em líquidos iônicos imidazolios: formação de rede estendida de cátions e ânions conectados por ligações de hidrogênio. A unidade monomérica é sempre constituída de um cátion imidazol envolvido por pelo menos três

ânions e, por sua vez, cada ânion é cercado por pelo menos três anéis imidazol, conforme relatado anteriormente por Dupont.(DUPONT, 2004) Foram identificadas interações coulômbicas a partir da análise dos picos na região no IV-espectro distante.(MOSCHOVI et al., 2012b),(GEORGE SOCRATES, 2004) Em todos os ionogéis foram identificados sinais na região compreendida entre 3300 - 3500 cm<sup>-1</sup> que corresponde ao estiramento O-H(CAMMARATA et al., 2001) (geralmente coalescido com o estiramento N-H(JUNG; SHINKAI; SHIMIZU, 2002)) indicam uma maior presença de água nos géis em comparação com os líquidos iônicos. Além de uma maior hidrofilicidade, nos ionogéis os lantanídeos estão coordenados a duas ou três moléculas de água como mostrado futuramente. O forte caráter das bandas identificadas ajuda a explicar a viscosidade de os ionogels elaborados, como descrito anteriormente. (CAMMARATA et al., 2001)

Comparando os espectros dos líquidos iônicos livres com os dos ionogéis, pode-se observar o deslocamento das bandas de absorção correspondentes aos carboxilatos (vide **Figura 28** a **Figura 31**). Este deslocamento deve-se a coordenação dos líquidos iônicos com íons Ln<sup>3+</sup>, que pôde ser confirmada pela fotoluminescência, que será discutida posteriormente.

**Figura 28** - Espectro de infravermelho para o Brometo de ácido 2-(3-metylimidazol) etoxi-4-oxobutanóico líquido iônico (MC1), em preto, e ionogels: Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> em vermelho; e Gd(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> em azul.

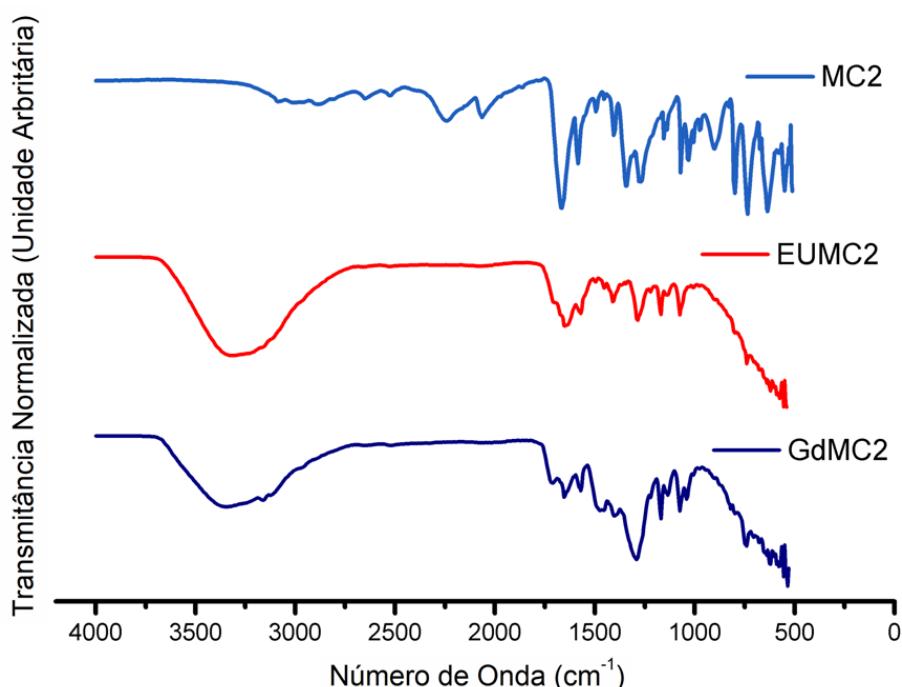


São identificados, para todas as amostras, os estiramentos associados ao anel imidazólico: 1710 – 1680 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=N}$ ); (M. YOUNAS, 2015)(LI et al., 2011) 3090 cm<sup>-1</sup> ( $\delta_{C-N}$ ).

$\text{H}$ )(PEPPEL, 2011), 2629 - 1700  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C/C}\equiv\text{N}$ )(LI et al., 2011) ,  $\sim 1581 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{(\text{CC})\text{aromatico}}$ ). (FOURNIER et al., 2015)

A banda presente na região do IV-distante caracteriza a interação coulômbica entre o imidazólio e os íons brometo, como descrito anteriormente.(GEORGE SOCRATES, 2004)(KIEFER; FRIES; LEIPERTZ, 2007) A partir da observação dos picos em  $\sim 3590 \text{ cm}^{-1}$  sugere-se a formação de ligação de hidrogênio com os ânions. (CAMMARATA et al., 2001)

**Figura 29** - Espectro de infravermelho para o Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2) em azul, e ionogels: Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> em vermelho; e Gd(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> em azul escuro.



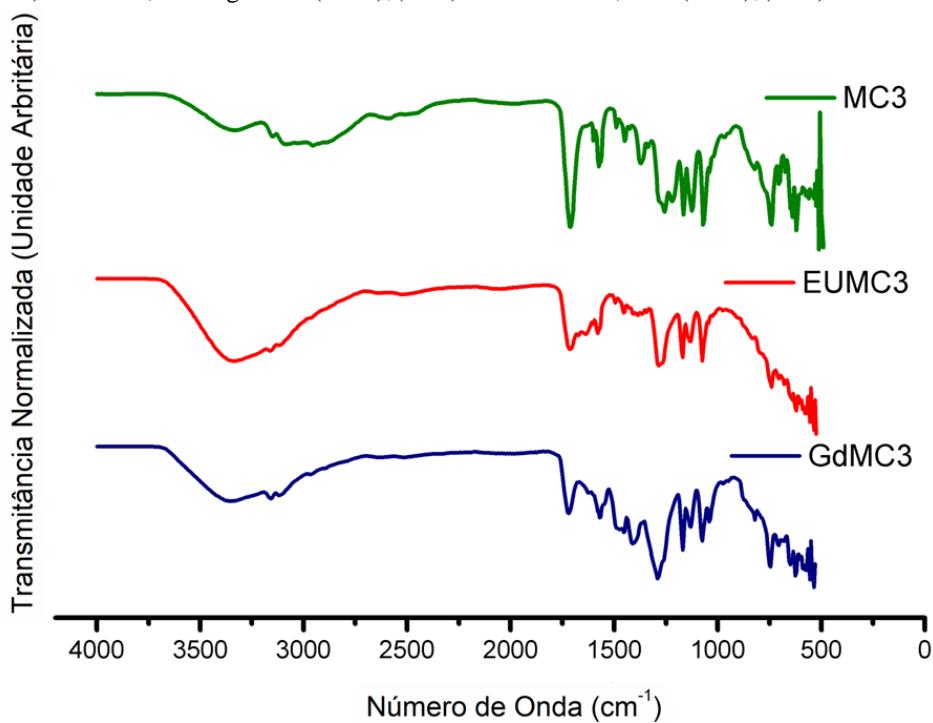
Os estiramentos pronunciados em 1800 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos ao  $\nu\text{C-O}$  em ligações COOH de líquidos iônicos funcionalizados com terminais carboxilatos.(LI et al., 2011) A flexibilidade dos carboxilatos permite a adoção de uma conformação não planar e, portanto, as freqüências de absorção aproximam cadeias acíclicas longas para as cetonas ( $\sim 1715 \text{ cm}^{-1}$ ). (M. YOUNAS, 2015) O sinal identificado a 1460  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído a  $\text{CH}_2$ , enquanto o 1650  $\text{cm}^{-1}$  refere-se às ligações  $\text{C} = \text{C}$  e/ou  $\text{C} = \text{N}$ .(LI et al., 2011)

Assim como para os líquidos iônicos elaborados, não foi possível determinar e quantificar os estados da molécula de água, como relatado anteriormente(CAMMARATA et al., 2001), devido à sobreposição de bandas na região  $1595\pm 1650 \text{ cm}^{-1}$ .

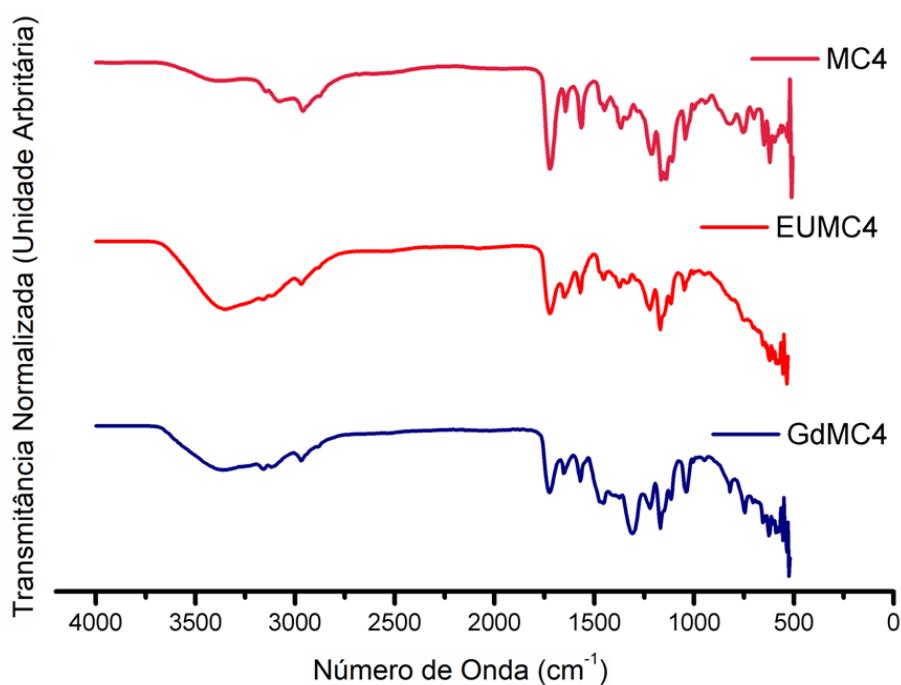
Para obter informações complementares sobre a natureza das interações intermoleculares e investigar a coordenação de LIIs com lantanídeos, estabelecida nos ionogéis,

empregamos espectroscopia Raman que, quando comparada as espectroscopias RMN e FTIR, é menos sensível à presença de água.

**Figura 30** - Espectro de infravermelho para o Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol)metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3) em verde, e ionogels: Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> em vermelho; e Gd(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> em azul escuro.



**Figura 31** - Espectro de infravermelho para o Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopantanóico (MC4), em rosa, e ionogels: Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> em vermelho; e Gd(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> em azul.

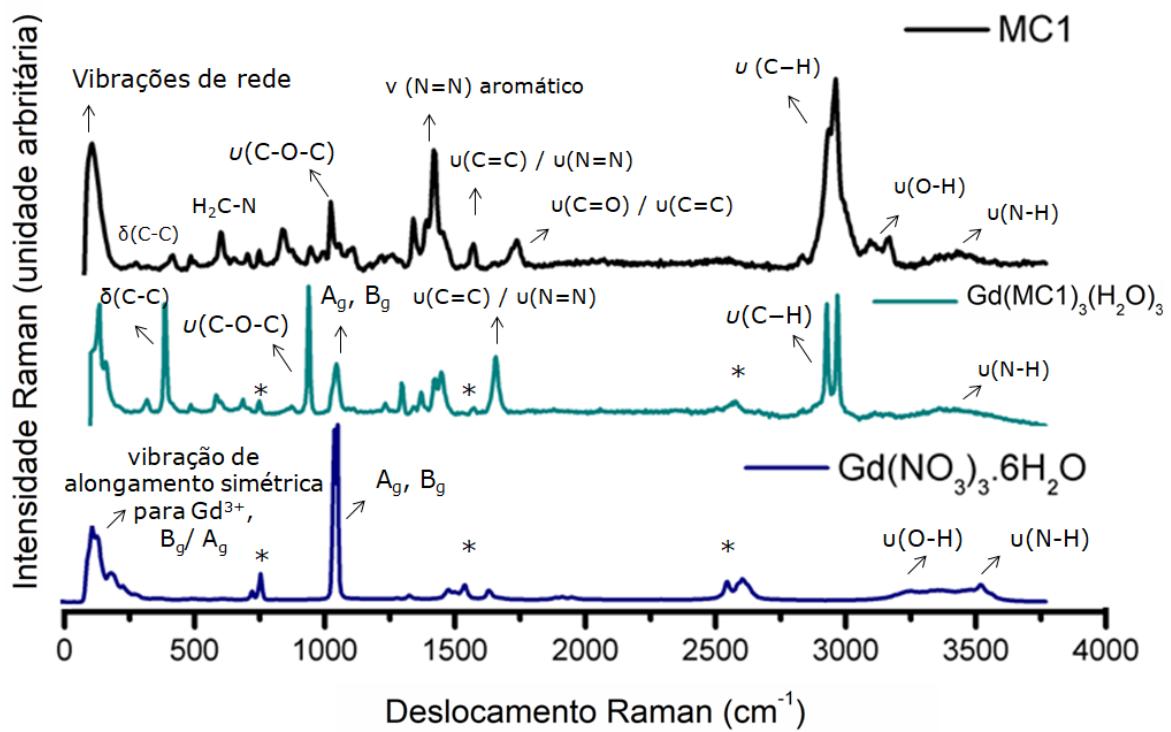


### 3.3.2 Espectroscopia Raman

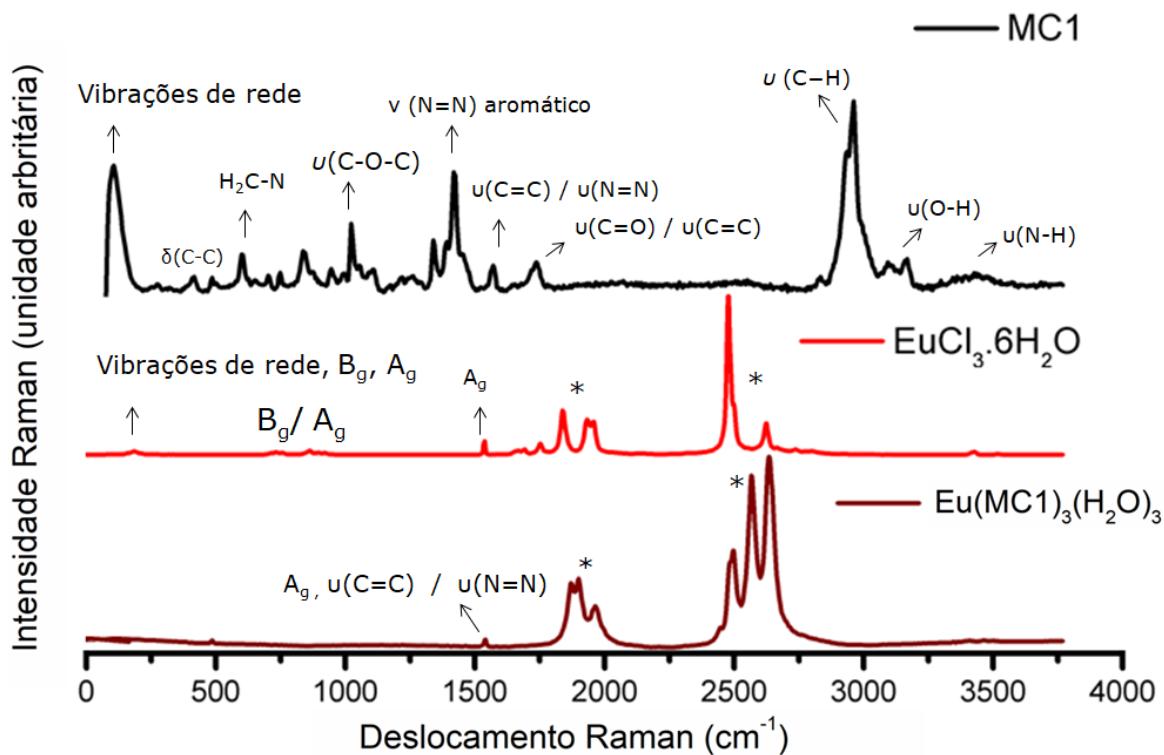
As **Figura 32** a **Figura 39** apresentam a caracterização dos modos ativos na espectroscopia Raman para os ionogéis: Eu/Gd(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, Eu/Gd(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, Eu/Gd(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, e Eu/Gd(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>. Os picos compreendidos em 100-200 cm<sup>-1</sup> são associados a vibrações de rede(BANDS, [s.d.]), e são intensas apenas para os sistemas com Gd<sup>3+</sup>.

Para os ionogels obtidos com ligante MC1, observam-se picos de baixa intensidade, que estão associados à vibração de translação das moléculas de água(KANNO; HIRAISHI, 1980) em 169 cm<sup>-1</sup> para Gd(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> e 137 cm<sup>-1</sup> para Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> . Para a amostra Gd(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, vemos um sinal intenso em ~400 cm<sup>-1</sup> que é atribuído a δ(C-C) para cadeias alifáticas derivadas da estrutura do líquido iônico.(BANDS, [s.d.]) Para a amostra Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> vemos linhas Raman compreendidas entre 1534-2646 cm<sup>-1</sup> e comuns para sistemas com íons európio.(BEGUN et al., 1981) Enquanto as linhas Raman iônicas típicas para o Gd<sup>3+</sup> começam em 758 e variam até 2579 cm<sup>-1</sup> em Gd(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>.(BEGUN et al., 1981) No ionogel com íons Gadolínio são observadas as transições correspondentes aos catiões de imidazólio em 2948 cm<sup>-1</sup>.(MOSCHOVI et al., 2012b) Nas amostras com MC1 são identificados picos, em ~3411 cm<sup>-1</sup>, atribuídos às ligações de hidrogênio do cátions de imidazólio.(MOSCHOVI et al., 2012b) Comparando os espectros dos líquidos iônicos livres (MC1-4) e dos ionogéis, podemos ver que no líquido iônico temos um pico a 1743 cm<sup>-1</sup> (intensidade média) associado ao estiramento C = O. Nos ionogéis este pico não é identificado devido à coordenação com íon lantanídeo neste ponto da estrutura do líquido iônico.

**Figura 32** - Espectro Raman para o Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico líquido iônico (MC1), em preto, e ionogel:  $\text{Gd}(\text{MC1})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  em azul; e  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em azul escuro.



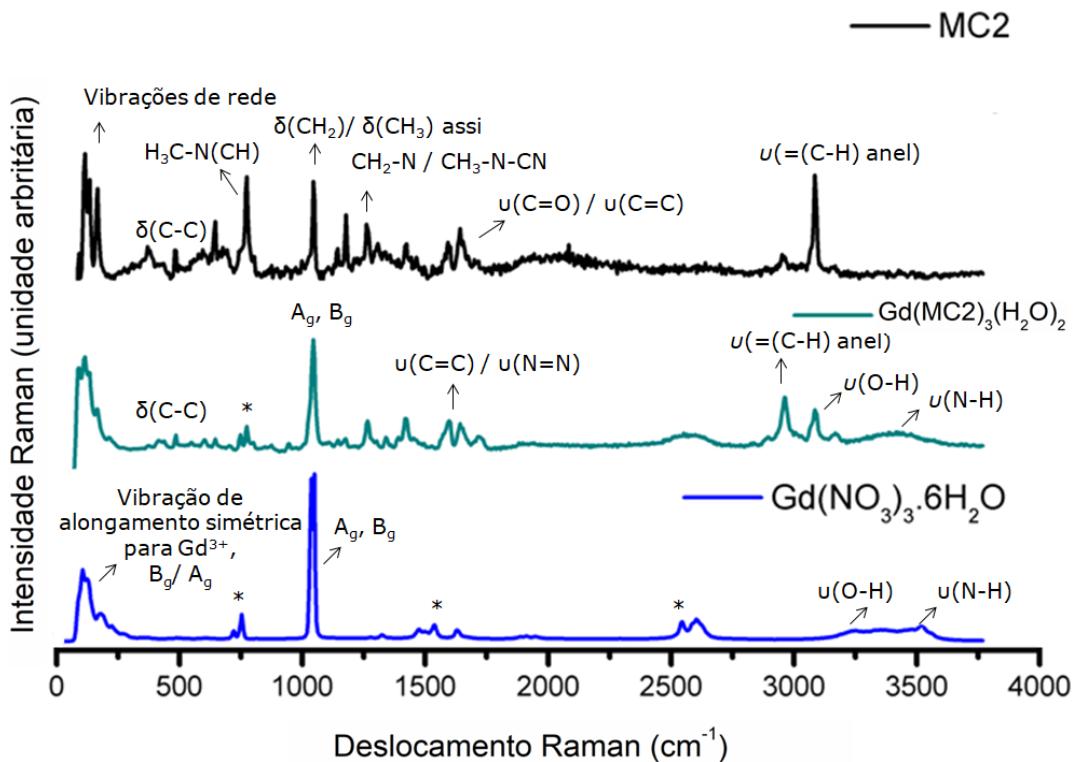
**Figura 33** - Espectro Raman para o Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico líquido iônico (MC1), em preto,  $\text{EuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$  em vermelho, e  $\text{Eu}(\text{MC1})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  em vinho.



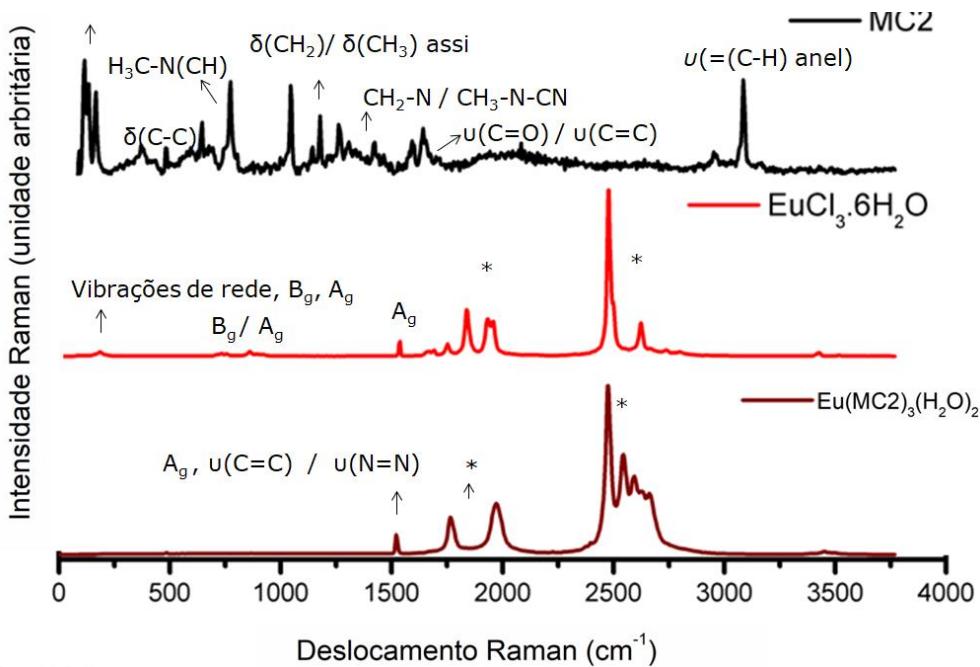
Para sistemas que contêm o Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-ethoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2) são identificados os sinais da estrutura líquido iônico, como por exemplo, os picos atribuídos as vibrações de rede ( $\sim 119 \text{ cm}^{-1}$ ); ( $\text{N}-\text{H}/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$  ( $\sim 774 \text{ cm}^{-1}$ ));  $v(\text{C}-\text{O})$ alifático; e  $v_{(\text{N}-\text{C})}$ ). (GEORGE SOCRATES, 2004)· (KIEFER; FRIES; LEIPERTZ, 2007)

Como descrito anteriormente(BEGUN et al., 1981) na região de 1534 a  $2646 \text{ cm}^{-1}$ , para  $\text{Eu}(\text{MC2})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , vemos linhas Raman comuns para sistemas com íons europium. Enquanto  $\text{Gd}(\text{MC2})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  mostra linhas de Raman de típicas do íon gadolínio trivalente em  $758\text{-}2579 \text{ cm}^{-1}$ . A ausência do pico em  $1646 \text{ cm}^{-1}$  (nos espectros dos ionogéis) e o desdobramento dos sinais em  $2986/2921 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Gd}(\text{MC2})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ) sugerem a coordenação de  $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$  com o líquido iônico do terminal C = O. Pequenos sinais em  $\sim 3464 \text{ cm}^{-1}$  indicam formações de interações supramoleculares a partir do anel de imidazólio. (MOSCHOVI et al., 2012b)· (EL HADRI et al., 2013)

**Figura 34** - Espectro Raman para o Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2), em preto, e ionogel:  $\text{Gd}(\text{MC2})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  em azul; e  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em azul escuro.



**Figura 35** - Espectro Raman para o Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2), em preto,  $\text{EuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$  em vermelho, e  $\text{Eu}(\text{MC2})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  em vinho.



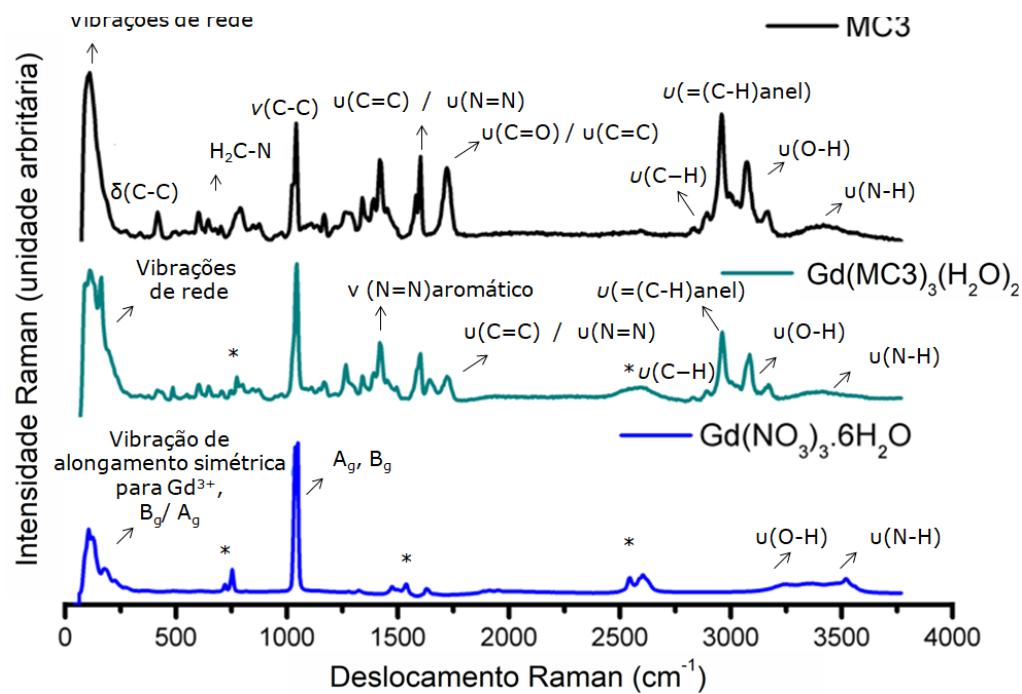
Os picos típicos da estrutura do ligante (MC3) são identificados nas amostras  $\text{Eu}/\text{Gd}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , como por exemplo as vibrações da rede(WU et al., 2015) ( $\sim 130 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $\nu\text{CH}_3(\text{N})$  ( $\sim 1039 \text{ cm}^{-1}$ ). Os picos identificados em  $1596 \text{ cm}^{-1}$  para MC3 são deslocados para  $\sim 1590$

$\text{cm}^{-1}$  nos materiais luminescentes. Conforme descrito anteriormente(CREMER et al., 2010) estes picos estão associados ao alongamento:  $\nu$  ( $\text{C}=\text{C}$ );  $\nu$  ( $\text{N}=\text{N}$ ) ; e  $\nu(\text{C-C})_{\text{anel aromático}}$ .

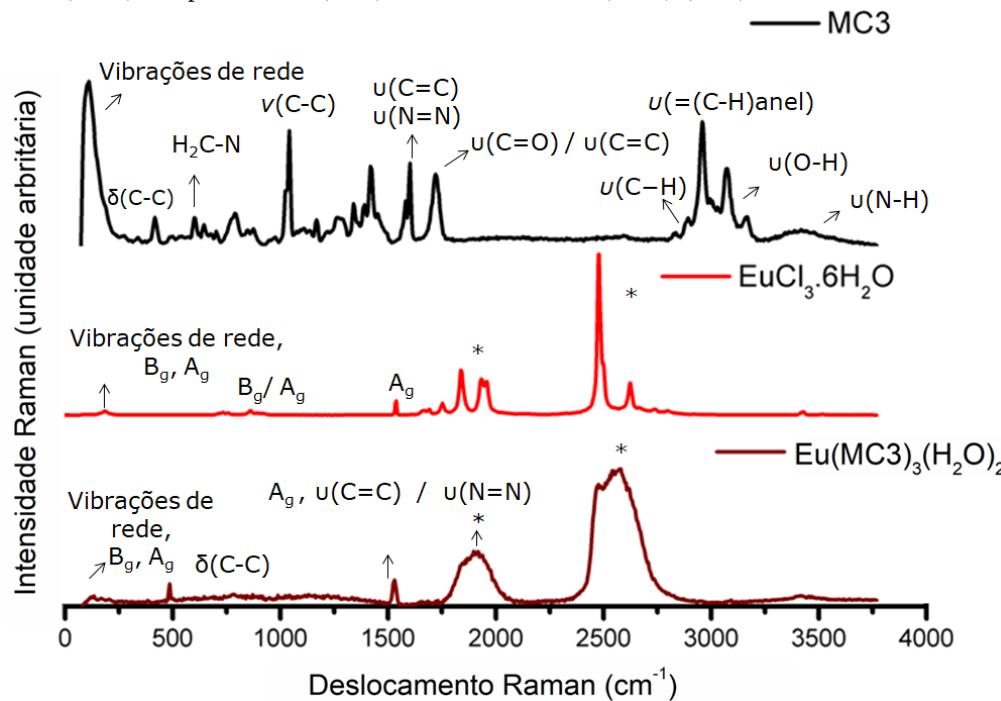
Considerando o espectro Raman do MC3, e o espectro obtido para a estrutura MC4, observamos em  $\sim 1730 \text{ cm}^{-1}$  o pico associado ao  $\text{C}=\text{O}$ . A intensidade deste pico é muito reduzida em amostras contendo os íons lantanídeos, além de apresentar deslocamentos para regiões de menor energia. O que sugere a coordenação do lantanídeo com os líquidos iônicos a partir do  $\text{C}=\text{O}$ .

Todos os modos vibracionais observados nos espectros Raman estão dispostos, e atribuídos, na **Tabela 8** para os sistemas  $\text{Gd}(\text{MCx})_3(\text{H}_2\text{O})_{2,3}$  e na **Tabela 9** para os sistemas  $\text{Eu}(\text{MCx})_3(\text{H}_2\text{O})_{2,3}$ .

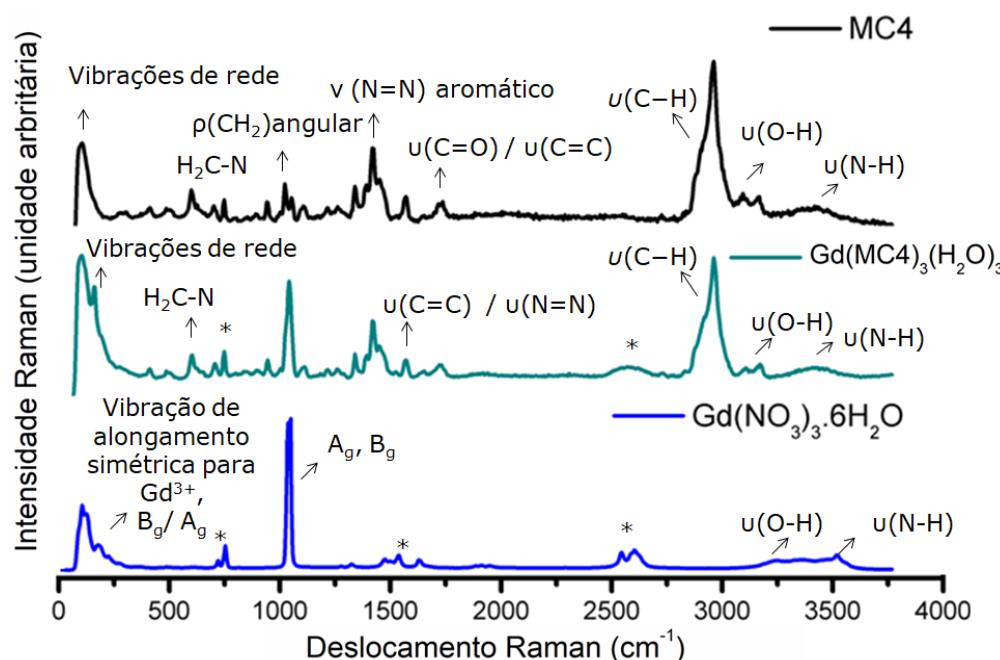
**Figura 36** - Espectro Raman para o Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol)metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3), em preto, e ionogel:  $\text{Gd}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  em azul; e  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6$  em azul escuro.



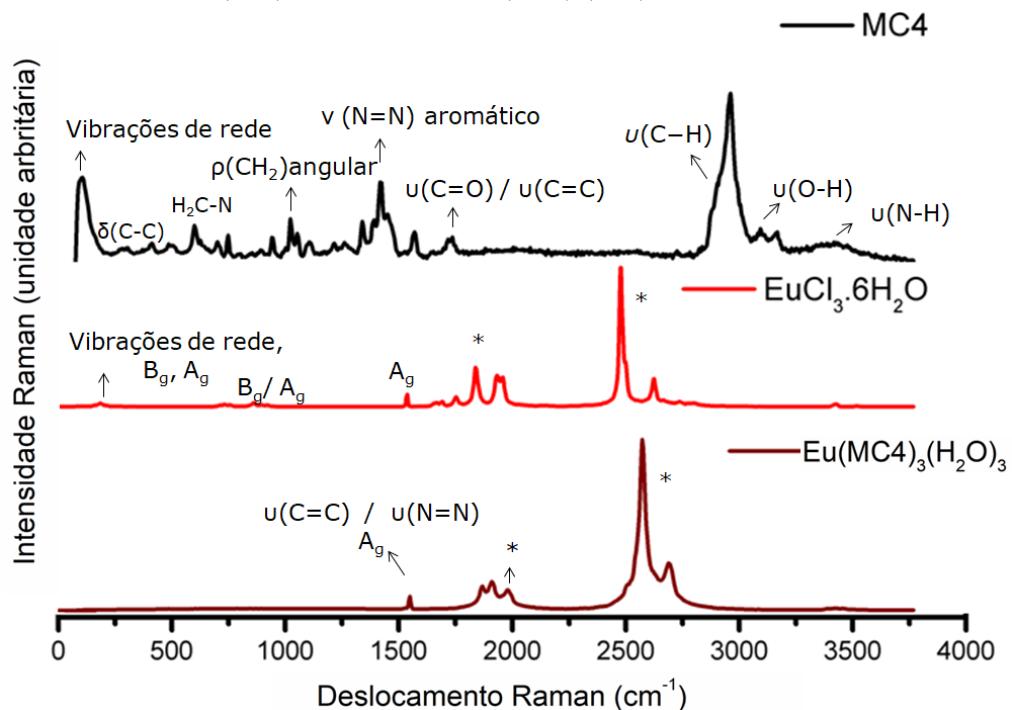
**Figura 37** - Espectro Raman para o Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol)metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3), em preto,  $\text{EuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$  em vermelho, e  $\text{Eu}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  em vinho.



**Figura 38** - Espectro Raman para o 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4), em preto, e ionogel:  $\text{Gd}(\text{MC4})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  em azul; e  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6$  em azul escuro.



**Figura 39** - Espectro Raman para o 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4) em preto,  $\text{EuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$  em vermelho, e  $\text{Eu}(\text{MC4})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  em vinho.



**Tabela 8** - Modos de vibração Raman para líquidos iônicos (MC1-4), complexo de gadolínio (GdMC1-4), e suas atribuições. Intensidades atribuídas entre parênteses, onde: *mf* = muito fraca; *f* = fraca; *m* = media; *a* = alta; *o* = ombro; *b* = banda; tipos de vibrações: *v* = estiramento;  $\delta$  = deformação; *d* = deformação de flexão;  $\omega$  = wagging;  $\rho$  = balanço;  $\nu_t$  = vibração translacional; *s* = simétrico; *as* = antisimétrico; \* = luminescência dos íons terras raras.

Região (cm <sup>-1</sup> )	MC1 (cm <sup>-1</sup> )	GdMC1 (cm <sup>-1</sup> )	MC2 (cm <sup>-1</sup> )	GdMC2 (cm <sup>-1</sup> )	MC3 (cm <sup>-1</sup> )	GdMC3 (cm <sup>-1</sup> )	MC4 (cm <sup>-1</sup> )	GdMC4 (cm <sup>-1</sup> )	Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Ref
<b>10 – 200</b>	111 ( <i>vs</i> )	163 ( <i>m</i> )	111 /125( <i>vs</i> )	115/145 ( <i>vs</i> )	111 ( <i>vs</i> )	120/160 <i>vs</i>	97 ( <i>m</i> )	100/156 ( <i>vs</i> )	103 ( <i>vs</i> )	Vibrações de rede	(BANDS, [s.d.])
<b>~108</b>									103 ( <i>vs</i> )	$A_g$	(BEGUN et al., 1981)
<b>169-181</b>		169 ( <i>m</i> )		170 ( <i>m</i> )		170 ( <i>m</i> )		179 ( <i>w</i> )	181 ( <i>vw</i> )	$\nu_t(H_2O)$	(KANNO; HIRAISHI, 1980)
<b>~171</b>		142	-							$\omega(N-C)$ ( <i>vw</i> )	(MALEK et al., 2006)
<b>250 - 400</b>	275 ( <i>vw</i> )	309 ( <i>vw</i> )	229 ( <i>vw</i> )	225 ( <i>vw</i> )	265 ( <i>vw</i> )	-	279 ( <i>vw</i> )	-		$\delta(C=C)$	(BANDS, [s.d.])
	405 ( <i>w</i> )	386 ( <i>vs</i> )	369 ( <i>w</i> )	335 ( <i>vw</i> )	375 ( <i>vw</i> )	358 ( <i>vw</i> )	398 ( <i>w</i> )	-		alifáticos ( <i>a</i> )	
<b>410 - 600</b>	-	-	438 ( <i>m</i> )	422 ( <i>vw</i> )	416 ( <i>m</i> )	418 ( <i>vw</i> )	-	-		$H_2C-N(m)$ ,	(BANDS, [s.d.])·(CREMER et al., 2010)
	490 ( <i>w</i> )	484 ( <i>vw</i> )	488 ( <i>w</i> )	489 ( <i>w</i> )	480 ( <i>vw</i> )	477 ( <i>w</i> )	498 ( <i>w</i> )	-		$H_3C-N(CH)(w)$ ,	
	588 ( <i>m</i> )	589 ( <i>w</i> )	548 ( <i>m</i> )	572 ( <i>w</i> )	588 ( <i>m</i> )	600 ( <i>w</i> )	-	-		$CH_3d(m)$ ,	
	-	484 ( <i>vw</i> )	-	489 ( <i>w</i> )	-	477 ( <i>w</i> )	-	408/ 491 ( <i>w</i> )	398/486 ( <i>vw</i> )	$\nu s$	(BANDS, [s.d.])·(BEGUN et al., 1981)
<b>610 - 790</b>	640( <i>w</i> )		638 ( <i>w</i> )	638 ( <i>w</i> )	624 ( <i>m</i> )	657 ( <i>w</i> )	598 ( <i>m</i> )	-		$\nu$ para $Gd^{3+}, B_g/ A_g$	
	699 ( <i>w</i> )	690 ( <i>vw</i> )	-	-	-	-	687 ( <i>w</i> )	-		$\omega(N-H/CH_3(N)CN(s)$	(GEORGE SOCrates, 2004)·(KIEFER; F
	749 ( <i>w</i> )	754 ( <i>vw</i> )	737 ( <i>w</i> )	740 ( <i>w</i> )	704 ( <i>vw</i> )	706 ( <i>vw</i> )	747 ( <i>w</i> )	707/749 ( <i>w</i> )		$\nu(C-O)$ alifático ( <i>w</i> )	LEIPERTZ, 2007). <sup>29</sup>
	-	-	747 ( <i>m</i> )	-	-	722 ( <i>w</i> )	-	-	$\nu(N-C)$ ( <i>vw</i> )		
	-	-	777 ( <i>m</i> )	780 ( <i>m</i> )	788 ( <i>m</i> )	771 ( <i>w</i> )	738 ( <i>w</i> )	-			
<b>710 - 730</b>		726 ( <i>vw</i> )		726 ( <i>vw</i> )		709 ( <i>vw</i> )		711 ( <i>vw</i> )	711 ( <i>vw</i> )	$\delta(NO_3) / \nu s(NO_3)$	(PENNA et al., 2013)
<b>~732</b>									751 ( <i>m</i> )	$A_g, B_g$	(BEGUN et al., 1981)
<b>800 - 970</b>	839 ( <i>m</i> )	-	807 ( <i>w</i> )	-	808 ( <i>w</i> )	801 ( <i>vw</i> )	798 ( <i>w</i> )	-		$\nu(C-O-C)(m)$	(GEORGE SOCrates, 2004)
	893 ( <i>w</i> )	870 ( <i>vw</i> )	887 ( <i>vw</i> )	870 ( <i>vw</i> )	893 ( <i>vw</i> )	850 ( <i>w</i> )	887 ( <i>vw</i> )	-		$\rho(CH_2)(w)$	
	998 ( <i>vw</i> )	947 ( <i>vs</i> )	996 ( <i>w</i> )	949 ( <i>vw</i> )	973 ( <i>vw</i> )		936 ( <i>vw</i> )	940 ( <i>vw</i> )			
<b>1006 - 1170</b>	1031 ( <i>s</i> )	1054 ( <i>m</i> )	1044 ( <i>vs</i> )	1041 <i>vs</i>	1048 ( <i>vs</i> )	1038 ( <i>vs</i> )	1031 ( <i>m</i> )	1032 ( <i>m</i> )		$\nu(C-O-C)$ <i>as</i> ( <i>m</i> )	(BANDS, [s.d.])·(MALEK et al., 2006)
	1113 ( <i>vw</i> )	1112 ( <i>vw</i> )	1180 ( <i>w</i> )	1180 ( <i>w</i> )	1172 ( <i>vw</i> )	1167 ( <i>vw</i> )	1108 ( <i>vw</i> )	1107 ( <i>vw</i> )	1023/1053 ( <i>vs</i> )	$\nu(C-C)$ ( <i>w</i> )	
<b>1004-1043</b>										$A_g, B_g$	(BEGUN et al., 1981)
<b>600 - 1300</b>	1250 ( <i>bvw</i> )	1237 ( <i>vw</i> )	1265 ( <i>s</i> )	1260 ( <i>s</i> )	1272 ( <i>m</i> )	1266 ( <i>s</i> )	1255 ( <i>bvw</i> )	1254 ( <i>vw</i> )		$\nu(C-C)$ cílico,	<sup>21</sup>
										$\nu$ de alifáticos ( <i>m</i> )	
<b>1030-1050</b>	1031 ( <i>s</i> )	-	1044 ( <i>vs</i> )	-	1048 ( <i>vs</i> )	-	1031 ( <i>m</i> )	-	-	$\nu(CH_3(N))(s)$	(WU et al., 2015)
<b>1335-1380</b>	1332 ( <i>m</i> )	1382 ( <i>m</i> )	1350 ( <i>vw</i> )	1328 ( <i>w</i> )	1352 ( <i>w</i> )	1349 ( <i>w</i> )	1340 ( <i>msh</i> )	1319 ( <i>msh</i> )	1314 ( <i>vw</i> )	$\delta(CH_3)(m)$	(BANDS, [s.d.])·(CREMER et al., 2010)
<b>1400 – 1470</b>	1421 ( <i>s</i> )	1449 ( <i>s</i> )	1425 ( <i>vw</i> )	1422 ( <i>m</i> )	1431 ( <i>s</i> )	1421 ( <i>s</i> )	1425 ( <i>m</i> )	1409 ( <i>m</i> )		$CH_3-N-CN(m)$	
<b>1410 - 1461</b>										$\delta(CH_2)(vw)$ ,	
										$\delta(CH_3)$ <i>as</i> ( <i>m</i> );	
										$\nu(N=N)$ aromático ( <i>m</i> );	
										$CH_3(N)HCH\ s\ d$	(CREMER et al., 2010)

Região (cm <sup>-1</sup> )	MC1 (cm <sup>-1</sup> )	GdMC1 (cm <sup>-1</sup> )	MC2 (cm <sup>-1</sup> )	GdMC2 (cm <sup>-1</sup> )	MC3 (cm <sup>-1</sup> )	GdMC3 (cm <sup>-1</sup> )	MC4 (cm <sup>-1</sup> )	GdMC4 (cm <sup>-1</sup> )	Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Ref
1500 – 1900; 1550 – 1580; 1580, 1600;	1571 ( <i>m</i> )	-	1578 / 1604 ( <i>s</i> )	1581 ( <i>m</i> )	1591 ( <i>s</i> )	1604 ( <i>s</i> )	1574 ( <i>m</i> )	1574 ( <i>m</i> )		v (C=C) ( <i>s</i> ); v (N=N) alifáticos ( <i>m</i> ); v (C — C) anéis aromáticos chain vibrations ( <i>s</i> ); CH <sub>2</sub> — N/CH <sub>3</sub> — N —	(BANDS, [s.d.]); (CREMER et al., 2010)
1526									1526/1626 ( <i>wb</i> )	*	(BANDS, [s.d.])
1610 - 1680	-		1674 ( <i>w</i> )		1611		-			v (C=N) ( <i>s</i> )	(BANDS, [s.d.])
~1640	1646 ( <i>vw</i> )	1662 ( <i>m</i> )	1644 ( <i>s</i> )	1634 ( <i>m</i> )		1654 ( <i>m</i> )	1634 ( <i>vw</i> )			δ(H <sub>2</sub> O) ( <i>wb</i> )	(BANDS, [s.d.])
1500 – 1900; 1680 - 1820	1735 ( <i>m</i> )	-	1795 ( <i>vw</i> )	1720 ( <i>w</i> )	1730 ( <i>s</i> )	1911 wb	1734 ( <i>m</i> )	1725 ( <i>m</i> )		v (C=C) ( <i>s</i> ); v (C=O) ( <i>m</i> )	(BANDS, [s.d.])
	-	-	-	-	-	-	-	1911 ( <i>wb</i> )	1918 ( <i>wb</i> )	*	(BEGUN et al., 1981)
									2531/2602 ( <i>wb</i> )	*	(BEGUN et al., 1981)
2550 - 2600	2548 ( <i>w</i> )	2572 ( <i>w</i> )	2481 ( <i>vw</i> )	2580 ( <i>mb</i> )	-	2608 ( <i>wb</i> )	2588 ( <i>mb</i> )	2511 ( <i>w</i> )	2571 ( <i>mb</i> )	v (-N-H) ( <i>s</i> )	(BANDS, [s.d.])
	2680 ( <i>vw</i> )	2677 ( <i>vw</i> )	2601 ( <i>vw</i> )			2748 ( <i>vw</i> )		2720 ( <i>vw</i> )	2739 ( <i>vw</i> )	*	(BANDS, [s.d.])
	-	-	2750 ( <i>vw</i> )							*	(BANDS, [s.d.])
2800 - 3000	2832 ( <i>vw</i> )	2819 ( <i>vw</i> )	2820 ( <i>vw</i> )	2881 ( <i>vw</i> )	2837 ( <i>vw</i> )	2829 ( <i>vw</i> )	2870 ( <i>vvb</i> )			v (C—H) ( <i>s</i> )	(MOSCHOVI et al., 2012b); (EL HADRI et al., 2013)
	2963 ( <i>vs</i> )	2897/2936/	2950 ( <i>m</i> )	2963 ( <i>m</i> )	2963 ( <i>vs</i> )	2885 ( <i>w</i> )	2963 ( <i>vs</i> )	2959 ( <i>vs</i> )		vimidazolium cations	
3000 - 3100	3070 ( <i>w</i> )	3008 ( <i>m</i> )	3080 ( <i>m</i> )	3083 ( <i>m</i> )	3067 ( <i>s</i> )	3081 ( <i>m</i> )	3097 ( <i>w</i> )	3085 ( <i>w</i> )		v (=C—H)ring) ( <i>s</i> )	(MOSCHOVI et al., 2012b); (EL HADRI et al., 2013)
									3267/3347/ 3502 ( <i>wb</i> )	*	(BEGUN et al., 1981)
3100 - 3650	3165 ( <i>wb</i> )	3118 ( <i>wb</i> )	3159 ( <i>vvb</i> )	3162 ( <i>wb</i> )	3165 ( <i>m</i> )	3163 ( <i>w</i> )	3165 ( <i>vw</i> )	3169 ( <i>vw</i> )		v (O—H) ( <i>w</i> )	(BANDS, [s.d.]); (MALEK et al., 2006)
3300 - 3500	3421 ( <i>wb</i> )	3411 ( <i>wb</i> )	3428 ( <i>vvb</i> )	3408 ( <i>wb</i> )	3428 ( <i>vvb</i> )	3415 ( <i>wb</i> )	3400 ( <i>wb</i> )	3425 ( <i>wb</i> )		v (N—H) ( <i>m</i> )	(EL HADRI et al., 2013)

**Tabela 9** - Modos de vibração Raman para líquidos iônicos (MC1-4), complexos de Európio (EuMC1-4), e suas atribuições. Intensidades atribuídas entre parêntes, onde:  $mf$  = muito fraca;  $f$  = fraca;  $m$  = media;  $a$  = alta;  $o$  = ombro;  $b$  = banda; tipos de vibrações:  $v$  = estiramento;  $\delta$  = deformação;  $d$  = deformação de flexão;  $\omega$  = wagging;  $\rho$  = balanço;  $v_t$  = vibração translacional;  $s$  = simétrico;  $as$  = antisimétrico; \* = luminescência dos íons terras raras.

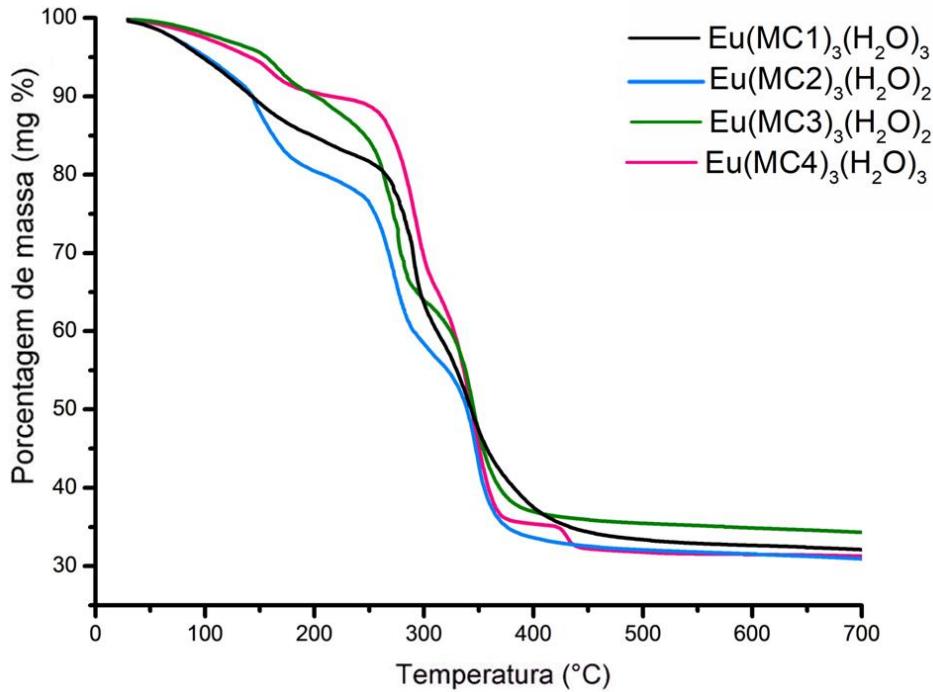
Região (cm <sup>-1</sup> )	MC1 (cm <sup>-1</sup> )	EuMC1 (cm <sup>-1</sup> )	MC2 (cm <sup>-1</sup> )	EuMC2 (cm <sup>-1</sup> )	MC3 (cm <sup>-1</sup> )	EuMC3 (cm <sup>-1</sup> )	MC4 (cm <sup>-1</sup> )	EuMC4 (cm <sup>-1</sup> )	EuCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Ref
<b>1500 - 1900;</b> <b>1550 - 1580;</b> <b>1580, 1600;</b>	1571 ( <i>m</i> )	-	1578 / 1624 ( <i>s</i> )		1584 ( <i>s</i> )	-	1574 ( <i>m</i> )	1547 <i>m</i>		$\nu$ (C=C) ( <i>s</i> ); $\nu$ (N=N) aliphatic ( <i>m</i> ); $\nu$ (C=C) aromatic ring chain vibrations ( <i>s</i> ); CH <sub>2</sub> -N/CH <sub>3</sub> -N-	(BANDS, [s.d.])
<b>1610 - 1680</b>	-	1535 ( <i>w</i> )		1521 ( <i>m</i> )	1611	-	1517 ( <i>m</i> )		1544 ( <i>w</i> )	1551 ( <i>w</i> )	*
<b>~1640</b>	1646 ( <i>vw</i> )		1674 ( <i>w</i> )	-	1644 ( <i>s</i> )	-	-	1634 ( <i>vw</i> )	-	$\nu$ (C=N) ( <i>s</i> )	(BEGUN et al., 1981)
<b>1500 - 1900;</b> <b>1680 - 1820</b>	1743 ( <i>m</i> )	-	1795 ( <i>vw</i> )	-	1726 ( <i>s</i> )	-	1734 ( <i>m</i> )	-	1908/ 1990 ( <i>m</i> )	1943 ( <i>mb</i> )	*
	-	1865/ 1895 ( <i>s</i> )	-	1773 ( <i>s</i> )	-	1895 ( <i>sb</i> )	-	1842 ( <i>m</i> )	1843 ( <i>m</i> )	2487 ( <i>vs</i> )	(BEGUN et al., 1981)
	-	1962 ( <i>m</i> )	-	1962 ( <i>m</i> )	-	-	-	1908/ 1990 ( <i>m</i> )	1943 ( <i>mb</i> )	*	(BEGUN et al., 1981)
	-	2487 ( <i>s</i> )	-	2490 ( <i>vs</i> )	-	-	-	2570 ( <i>vs</i> )	2570 ( <i>vs</i> )	2487 ( <i>vs</i> )	(BEGUN et al., 1981)
	-	2557 ( <i>vs</i> )	-	2557( <i>vs</i> )					2629 ( <i>m</i> )	*	(BEGUN et al., 1981)
<b>2550 - 2600</b>	2548 ( <i>w</i> )	-	2481 ( <i>vw</i> )	-	2584	-	2511 ( <i>w</i> )	-	-	$\nu$ (-N-H) ( <i>s</i> )	(BANDS, [s.d.])
	2680 ( <i>vw</i> )	2610 ( <i>vs</i> )	2601 ( <i>vw</i> )	2605 ( <i>s</i> )	2608 ( <i>wb</i> )	-	-	2679 ( <i>m</i> )	-	*	(BEGUN et al., 1981)
<b>2800 - 2870</b>	2832 ( <i>vw</i> )	-	2750 ( <i>vw</i> )	-	2748 ( <i>vw</i> )	-	2720 ( <i>vw</i> )	-	-	$\nu$ as (C=H) ( <i>s</i> )	<sup>31</sup>
<b>2950-2963</b>	2963 ( <i>vs</i> )	-	2950 ( <i>m</i> )	-	2963 ( <i>vs</i> )	-	2870 ( <i>vwb</i> )	-	-	$\nu$ sym (C=H) ( <i>s</i> )	<sup>31</sup>
<b>3000 - 3100</b>	3070 ( <i>w</i> )	-	3080 ( <i>m</i> )	-	3067 ( <i>s</i> )	-	3097 ( <i>w</i> )	-	-	$\nu$ sym (N)CH <sub>3</sub>	31, 32
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	vimidazolium cations	
	-	3441 ( <i>wb</i> )	-	3431 ( <i>wb</i> )		3418 ( <i>wb</i> )		3435 ( <i>wb</i> )	3267/3347/ 3502( <i>wb</i> )	*	(MOSCHOVI et al., 2012b) · (EL HADRI et al., 2013)
<b>3100 - 3650</b>	3165 ( <i>wb</i> )	-	3159 ( <i>vw</i> )	-	3165 ( <i>m</i> )	-	3165 ( <i>vw</i> )	-	-	$\nu$ as(O-H) ( <i>w</i> )	(BANDS, [s.d.]) <sup>29</sup>
<b>3300 - 3500</b>	3421 ( <i>wb</i> )	3444 ( <i>w</i> )	3428 ( <i>vw</i> )	-	3428 ( <i>vwb</i> )	-	3400 ( <i>wb</i> )	-	-	$\nu$ (N-H) ( <i>m</i> )	(MOSCHOVI et al., 2012b) · (EL HADRI et al., 2013)

### 3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos ionogéis foi investigada pela análise de termogravimetria (TG). Quando comparamos os termogramas dos líquidos iônicos (**Figura 12**) e dos ionogéis (**Figura 40**), observamos que a incorporação com lantanídeos implica na ocorrência de eventos numa temperatura maior do que reportado no TGA dos LIs. Assim, dizemos que a adição dos lantanídos melhora a estabilidade térmica do composto orgânico, sugerindo a formação de ligações entre os lantanídeos e a estrutura orgânica.

Cinco estágios de decomposição podem ser observados na curva TG. A primeira perda de peso abaixo de 223° C é atribuída à liberação de moléculas de água, que é determinado como sendo ~7% em  $\text{Eu}(\text{MC1})_3(\text{H}_2\text{O})_y/\text{Eu}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_y/\text{Eu}(\text{MC4})_3(\text{H}_2\text{O})_y$  e 12% em  $\text{Eu}(\text{MC2})_3(\text{H}_2\text{O})_y$ . De acordo com a TGA, o sistema preparado contém 3 moléculas de água para  $\text{Eu}(\text{MC1})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  /  $\text{Eu}(\text{MC4})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  e 2 para os sistemas  $\text{Eu}(\text{MC2})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  /  $\text{Eu}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ . O segundo evento relata o colapso da estrutura de 1- metilimidazólio adicionada à degradação da estrutura de alquil e liberação de íons de brometo, em uma etapa para  $\text{Eu}(\text{MC1})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  (55%), enquanto para as demais amostras foram necessárias duas etapas para  $\text{Eu}(\text{MC2})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  (22% e 32%),  $\text{Eu}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  (14% e 35%) e  $\text{Eu}(\text{MC4})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  (11% e 34%). O ultimo evento está relacionado a saída dos íons nitratos (como observado pela primeira vez por Stern et al.(STERN, 1972)), bem como a degradação do terminal de carboxilato e a formação de óxido de europio ( $\text{Eu}(\text{MC1})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ : 15%;  $\text{Eu}(\text{MC2})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ : 33%;  $\text{Eu}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ : 34%; e  $\text{Eu}(\text{MC4})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ : 43%).

**Figura 40** - Análise termogravimétrica dos ionogéis com európio: Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (MC1 = Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol)etoxi-4-oxobutanóico, em preto); Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (MC2 = Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico, em azul); Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (MC3 = Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico, em verde); Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (MC4 = Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico, em rosa).



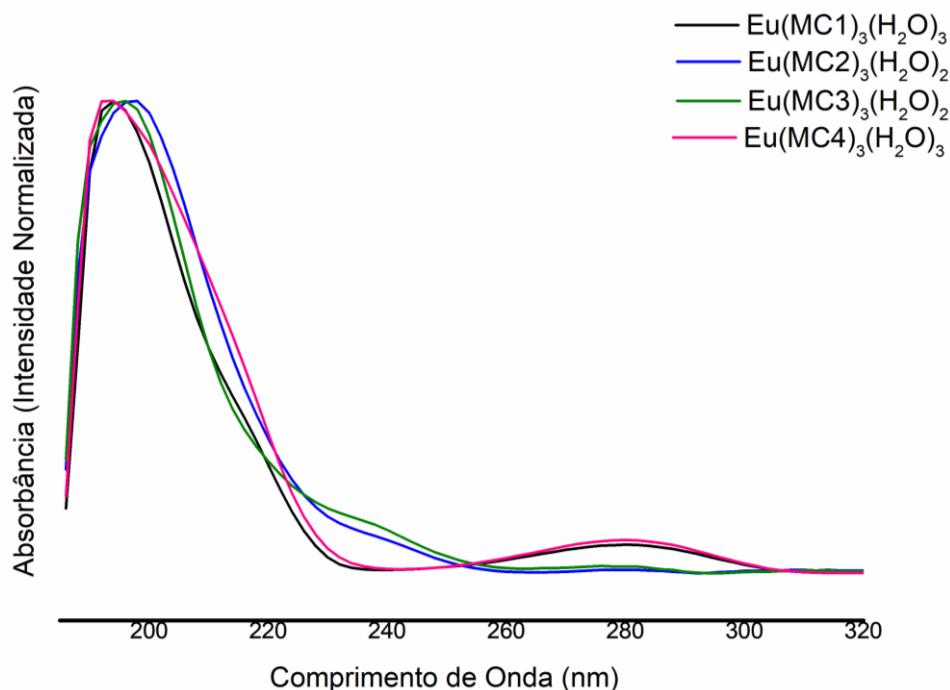
### 3.3.4 Espectroscopia de Absorção no UV-Vis

As medidas foram realizadas com os ionogéis dissolvidos em água destilada, em cubeta de 1 cm de largura. Medidas realizadas à temperatura ambiente.

Assim como observado para os líquidos iônicos, o sinal de absorção do anel de imidazólio em ~200 nm (banda larga e intensa) e um mais fraco e alargado em ~ 280 nm (transições:  $\pi$ ;  $n \rightarrow \pi^*$ ) indicando a formação de ligações de hidrogênio a partir do imidazol.(GUILLET et al., 2004) Estes sinais em diferentes regiões atribuídos ao imidazólio indica a formação de uma nova espécie, através de interações intermoleculares que ocorrem em solução. Que é um comportamento comum para os líquidos iônicos e já foi estudado anteriormente.(GUILLET et al., 2004) Em ~237 nm são observados os picos associados a absorção do anel benzênico. Estes picos foram deslocados de 10 nm (para MC2) e 217 (para MC3) em comparação com o ligante livre. A **Figura 41** apresenta o espectro de absorção para os ionogéis com európio. No **Apêndice C** estão dispostos os espectros de cada ionogel em comparação ao líquido iônico utilizado como solvente. No **Apêndice D** estão dispostos os espectros de absorção obtidos via modelagem computacional. Destacamos que existem diferenças entre os espectros teóricos e

experimentais para o UV-vis. Estas diferenças são explicadas pela presença das interações supramoleculares (descritas pelas técnicas de RMN/FTIR/Raman), e os efeitos de interação com solventes, que causam modificações no perfil de absorção.

**Figura 41** - Espectros de Absorção no UV-vis dos ionogéis com gadolínio: Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (MC1 = Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol)etoxi-4-oxobutanóico, em preto); Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (MC2 = Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico, em azul); Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (MC3 = Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico, em verde); Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (MC4 = Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico, em rosa).

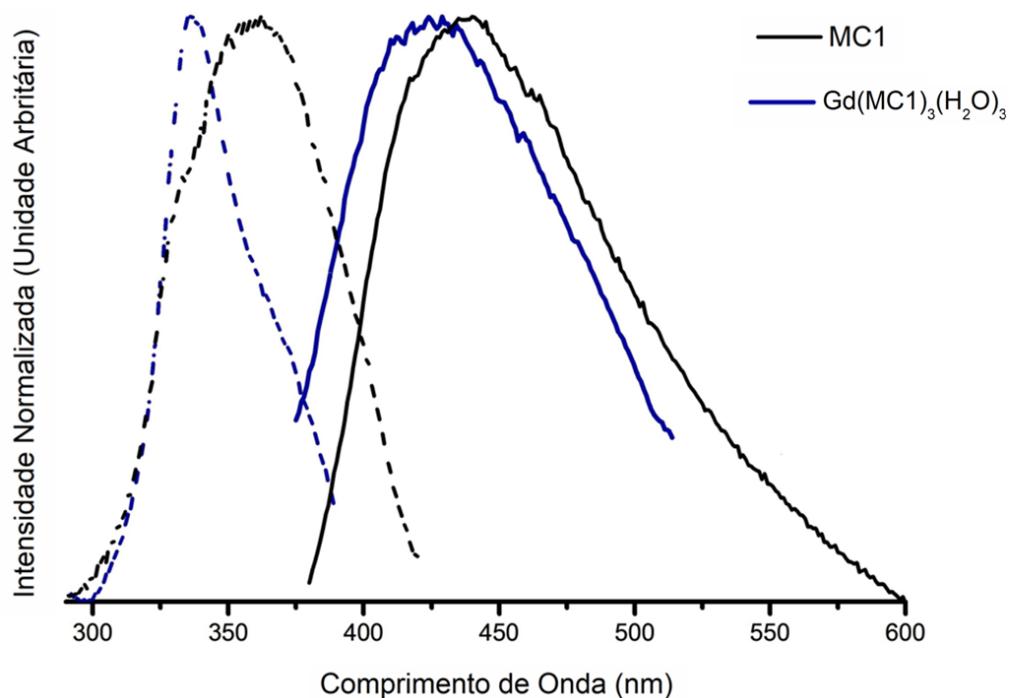


### 3.3.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

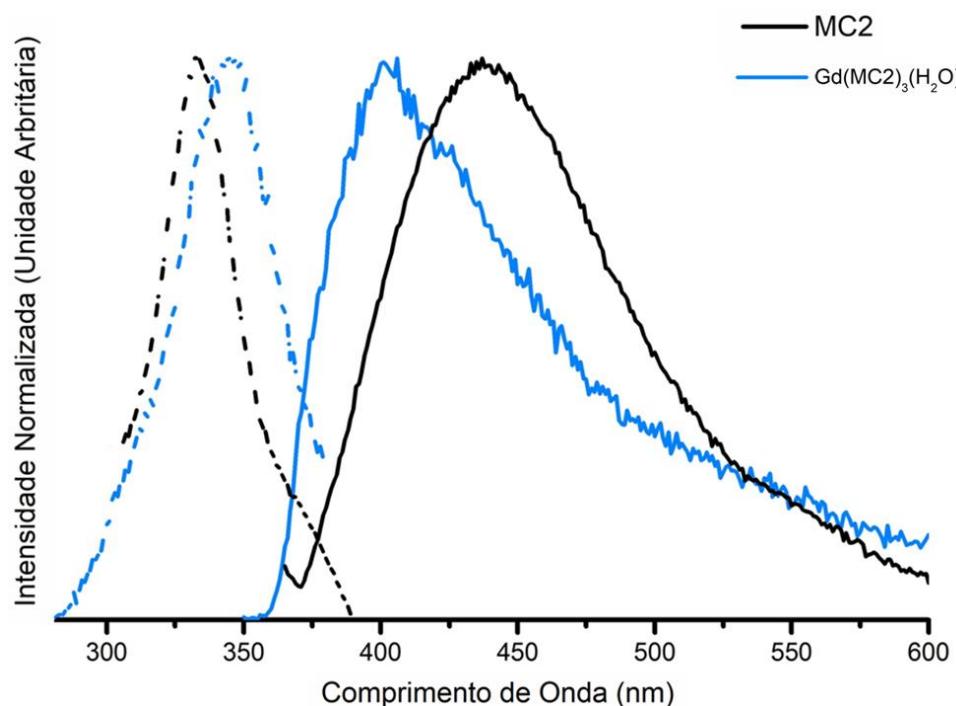
A emissão identificada nos complexos com Gd<sup>3+</sup> corresponde à emissão do líquido iônico porque não há transferência de energia do LI para o íon Ln. A emissão Gadolínio trivalente (a partir do primeiro estado excitado  $^6P_{7/2}$ ) tem maior energia, tipicamente 32 200 cm<sup>-1</sup>, correspondendo a 310 nm.(BÜNZLI; PIGUET, 2005)

Os espectros de emissão e excitação de LIs, em comparação com espectros obtidos a partir dos ionogéis com gadolínio, são mostrados na **Figura 42** a **Figura 45**). A partir da observação dos espectros, destacamos que houve uma mudança entre as bandas de excitação e de emissão para menores comprimentos de onda, o que sugere a coordenação do ligante com o gadolíneo. A variação da emissão máxima ( $\Delta\lambda Em$ ) e excitação ( $\Delta\lambda Ex$ ) foram calculadas, para cada complexo, indicando a modificação do ligando diante da coordenação com o gadolínio.

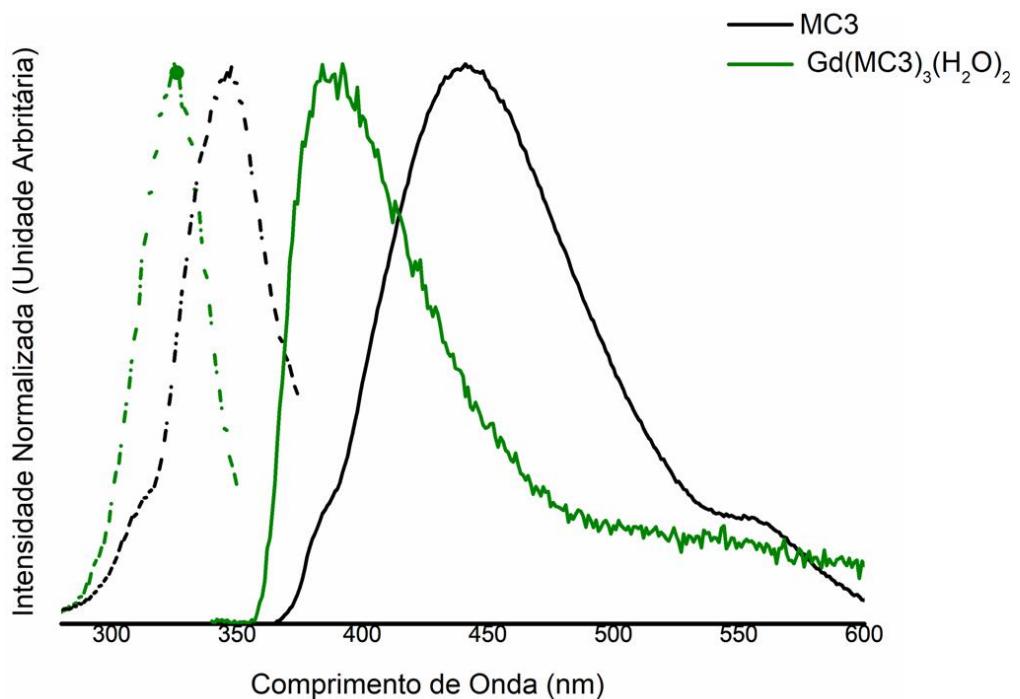
**Figura 42** - Espectro de excitação (linha pontilhada) e espectro de emissão (linha completa) para o brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1), em preto, ( $\lambda_{\text{em}} = 440 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{ex}} = 361 \text{ nm}$ ) e GdMC1 em azul ( $\lambda_{\text{em}} = 425 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ ). Medidas realizadas no estado estacionário e à temperatura ambiente. Deslocamento Stokes identificado: 79 nm. Alteração do ligante causada pela coordenação:  $\Delta\lambda_{\text{Ex}} = 24 \text{ nm}$ ;  $\Delta\lambda_{\text{Em}} = 16 \text{ nm}$ .



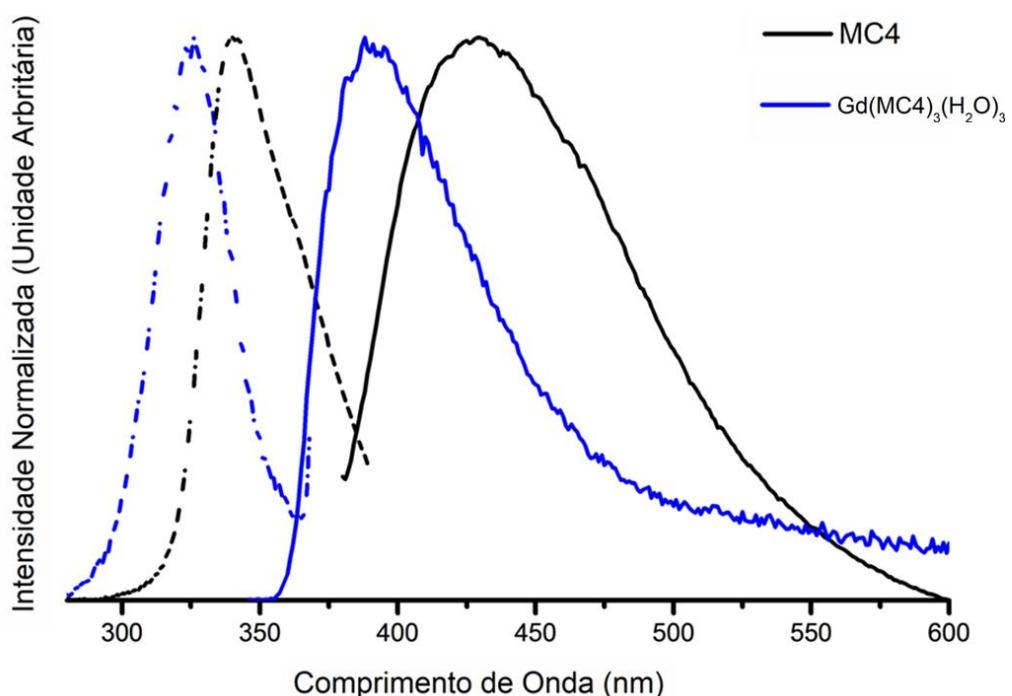
**Figura 43** - Espectro de excitação (linha pontilhada) e espectro de emissão (linha completa) para o Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2), em preto, ( $\lambda_{\text{em}} = 440 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ ) e GdMC2 em azul ( $\lambda_{\text{em}} = 400 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ). Medidas realizadas no estado estacionário e à temperatura ambiente. Deslocamento Stokes identificado: 104 nm. Alteração do ligante causada pela coordenação:  $\Delta\lambda_{\text{Ex}} = 11 \text{ nm}$ ;  $\Delta\lambda_{\text{Em}} = 38 \text{ nm}$ .



**Figura 44** - Espectro de excitação (linha pontilhada) e espectro de emissão (linha completa) para o Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3), em preto, ( $\lambda_{\text{em}} = 396$  nm e  $\lambda_{\text{ex}} = 327$  nm) e GdMC3 em verde ( $\lambda_{\text{em}} = 390$  nm e  $\lambda_{\text{ex}} = 320$  nm). Medidas realizadas no estado estacionário e à temperatura ambiente. Deslocamento Stokes identificado: 96 nm. Alteração do ligante causada pela coordenação:  $\Delta\lambda_{\text{Ex}} = 21$  nm;  $\Delta\lambda_{\text{Em}} = 54$  nm.



**Figura 45** - Espectro de excitação (linha pontilhada) e espectro de emissão (linha completa) para o Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4), em preto, ( $\lambda_{\text{em}} = 396$  nm e  $\lambda_{\text{ex}} = 327$  nm) e GdMC2 em azul ( $\lambda_{\text{em}} = 388$  nm e  $\lambda_{\text{ex}} = 326$  nm). Medidas realizadas no estado estacionário e à temperatura ambiente. Deslocamento Stokes identificado: 86 nm. Alteração do ligante causada pela coordenação:  $\Delta\lambda_{\text{Ex}} = 16$  nm;  $\Delta\lambda_{\text{Em}} = 39$  nm.



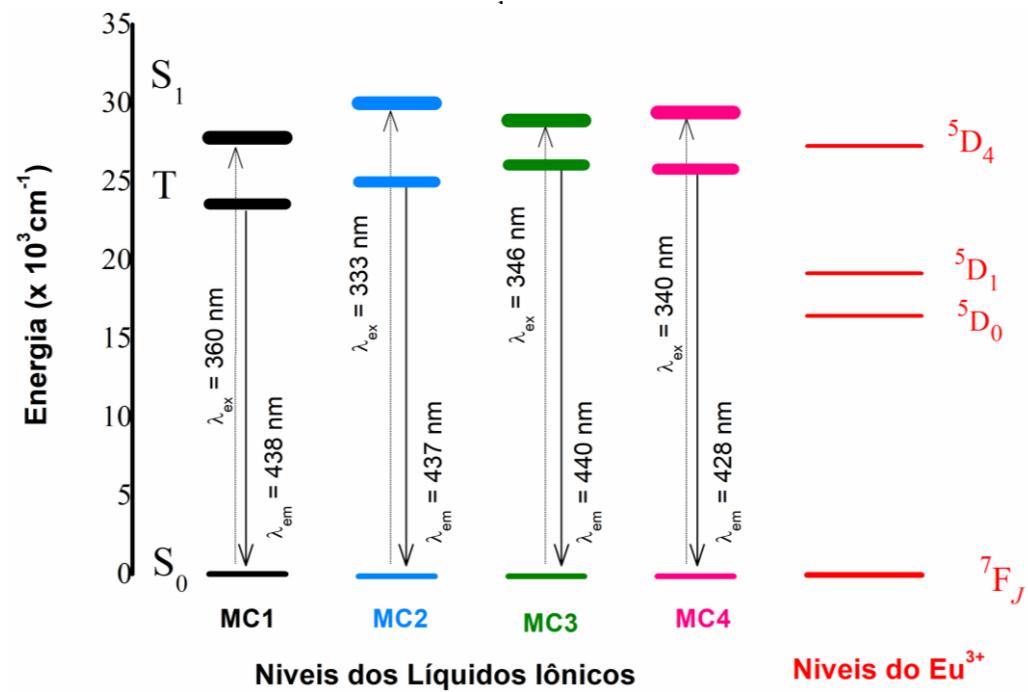
A energia do estado do triplete do ligante foi estimada a partir dos espectros de luminescência dos complexos  $\text{Gd}(\text{MCx})_3(\text{H}_2\text{O})_y$ , através da metodologia descrita anteriormente.(MALTA et al., 1997) Os valores de nível de Triplet e as modificações de espectro ( $\Delta\lambda\text{Em}$  e  $\Delta\lambda\text{Ex}$ ) são apresentados na Tabela 11.

**Tabela 10** - Variação da emissão ( $\Delta\lambda\text{Em}$ ), variação da excitação ( $\Delta\lambda\text{Ex}$ ) e determinação do nível de triplete do líquido iônico (M1-4). Onde: MC1= Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico; MC2= Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzólico-ftálico; MC3= Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico; Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4; em rosa;  $\lambda_{\text{em}}=396$  nm e  $\lambda_{\text{ex}}=327$  nm).

Complexo	Ligante	$\Delta\lambda\text{Ex}$ (nm)	$\Delta\lambda\text{Em}$ (nm)	Posição do Nível Triplet no Ligante (cm <sup>-1</sup> )
<b>Gd(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></b>	<b>MC1</b>	24	16	23585
<b>Gd(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></b>	<b>MC2</b>	11	38	24978
<b>Gd(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></b>	<b>MC3</b>	21	54	26063
<b>Gd(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></b>	<b>MC4</b>	16	39	25797

A partir dos valores dos níveis de singuleto e triplete, elaboramos os diagramas níveis ds ligantes, dispostos ao lado do diagrama dos níveis do íon trifásico do europio para fins de comparação. Com mostrado na , todos os ligantes mostraram que o nível de triplete do líquido iônico está entre 23 000 a 30 000 cm<sup>-1</sup>. Este fato é de grande relevância na elaboração de sistemas luminescentes de alto desempenho, devido à formação de fônos de alta energia, que desativam os íons não-radiativos.(DE MELLO DONEGÁ et al., 1999) Assim, os ligandos relatados neste trabalho apresentaram um potencial notável em coordenação sinérgica com o ions lantanídeos, especificamente o Eu<sup>3+</sup>. Este sinergismo é discutido através da análise ds resultados obtidos pela espectroscopia de fotoluminescência, dos materiais com Eu<sup>3+</sup>, e mais detalhadamente pela modelagem computacional apresentada no Capítulo 4.

**Figura 46** - Diagrama de níveis para os líquidos iônicos monocatiónicos carboxilatos livres: Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico (MC1-em preto); Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2-em azul); Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3-em verde); Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico (MC4-em rosa). Em vermelho o diagrama de níveis para o íon európio trivalente. Valores dos níveis do Eu<sup>3+</sup> extraídos de Carnall et



Os espectros de fotoluminescência obtidos a partir dos ionogéis com Eu<sup>3+</sup> são mostrados na **Figura 47** a **Figura 50**.

Espectro de excitação foi obtido por monitoramento na transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (619 nm para Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>; 614 nm para Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>; 616 nm para Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>; e 617 nm para Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>) como mostrado pela linha preta nas **Figura 47**, **Figura 48**, **Figura 49**, e **Figura 50**, respectivamente. O espectro de excitação consiste em uma série de linhas de absorção finas, posicionadas na região 320-580 nm, atribuídas às transições da configuração intra-4f<sup>N</sup> dos íons Eu<sup>3+</sup>. Vale ressaltar que os picos máximos de excitação foram gradualmente deslocados de 394 nm (em Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>) para 395 nm (em Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>) com o crescimento do comprimento da cadeia de alquilica do ligante, o que reflete a redução da covalência de ligações Eu-O nos complexos, como relatado anteriormente.<sup>37</sup> A transição mais intensa do espectro de excitação indica o comprimento de onda em que a excitação direta no íon deve fornecer uma maior fotoluminescência. Utilizamos este comprimento de onda para obter o espectro de emissão.

O espectro de excitação dos complexos Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> e Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> obtidos por monitamento na transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , mostram uma banda larga em ~ 320 nm que se

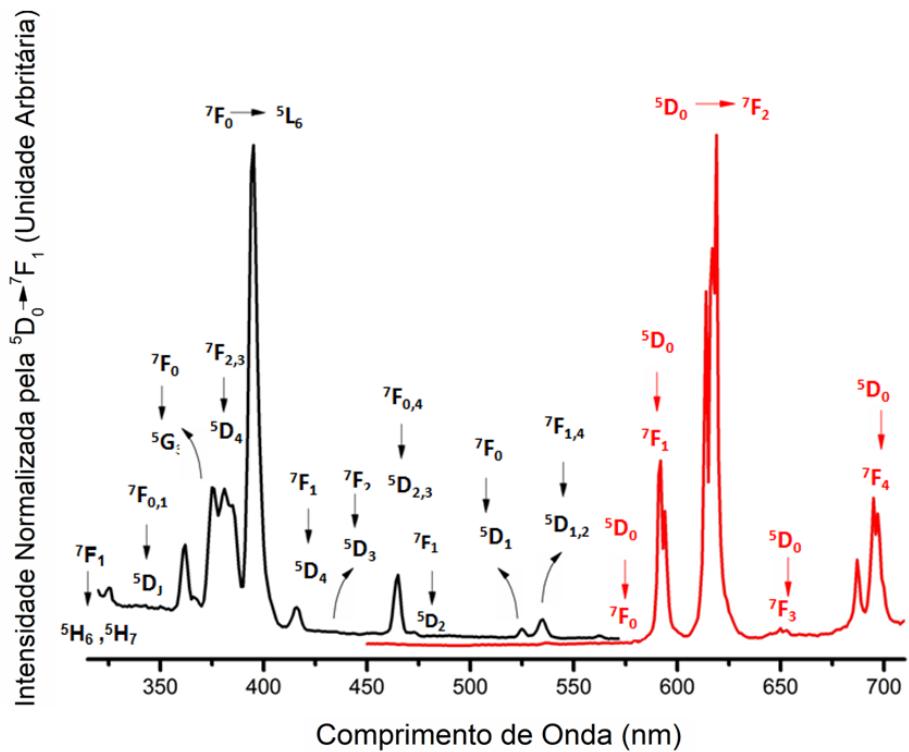
sobrepõe ao espectro de excitação do lantanídeo e corresponde a excitação dos ligantes MC2 e MC3. Este comportamento sugere que estes ligantes sensibilizem o európio mais eficientemente.

Para todos os complexos os espectros de emissão foram obtidos, inicialmente, através da excitação na transição  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ . Como pode ser observado da **Figura 47 a Figura 50**, os espectros contém linhas de emissão características do íon Eu<sup>3+</sup>, atribuídas às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0-4$ ). A presença da transição  $^5D_0 \rightarrow ^5F_0$  indica que o íon Eu (III) está localizado em um local de simetria em torno dos grupos pontuais Cs, Cn ou Cnv.(BINNEMANS, 2015) Esse fato, juntamente com o perfil mono-exponencial das curvas de tempo de vida (discutidas posteriormente), indicam que os íons Eu (III) exibem predominantemente ambientes de coordenação com apenas um centro de simetria.(BINNEMANS, 2015)

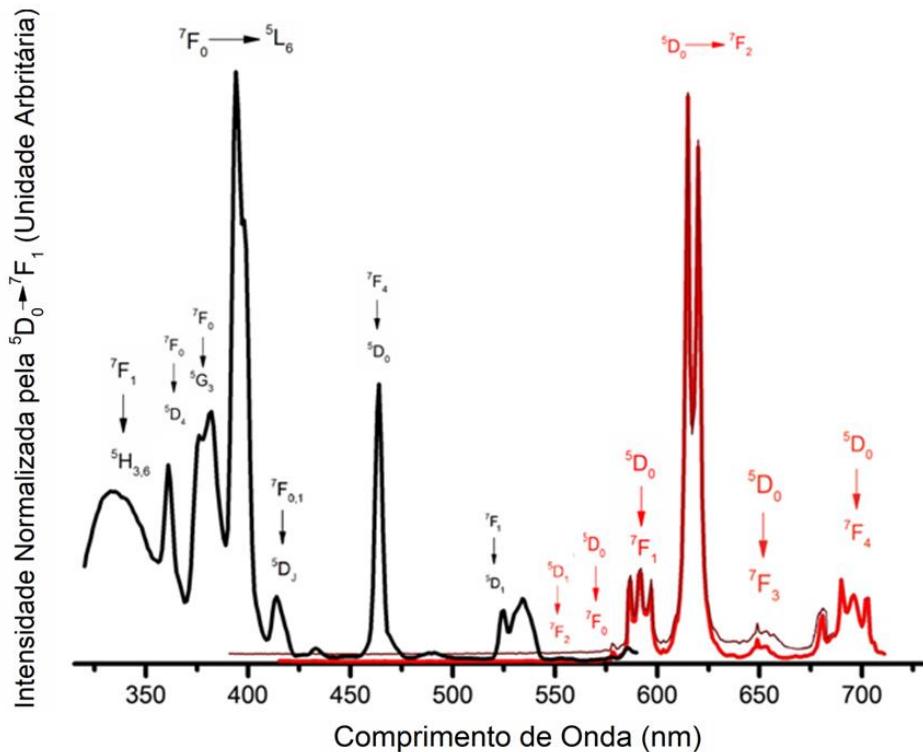
Pelos espectros observamos as multiplicidades das transições: 1 para transição  $^5D_0 \rightarrow ^5F_0$ ; 3 para transição  $^5D_0 \rightarrow ^5F_1$ ; 5 para transição  $^5D_0 \rightarrow ^5F_2$  transição; 7 para transição  $^5D_0 \rightarrow ^5F_3$  transição; 9 para a transição  $^5D_0 \rightarrow ^5F_4$ . Assim, podemos inferir que o grupo pontual para o ambiente de simetria em torno do íon do europio, nesses complexos, é em torno de C2v.(BINNEMANS, 2015) Isto corrobora a hipótese, representada pela transição  $^5D_0 \rightarrow ^5F_0$ , de que o ambiente químico em torno do Eu<sup>3+</sup> deve ser de baixa simetria.

Através do estudo dos espectros de emissão integrados, observamos que a transição  $^5D_0 \rightarrow ^5F_2$  representa 64% para o Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>; 70% para o Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>; 70% para o Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>; e 66% para o Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>. Esta transição é a principal responsável pela cor vermelha observada na fotoluminescência dos materiais. As porcentagens correspondentes a transição 0-2, em comparação com as demais transições identificadas no espectro, sugerem um alto grau de pureza de cor correspondente a emissão dos ionogéis elaborados.

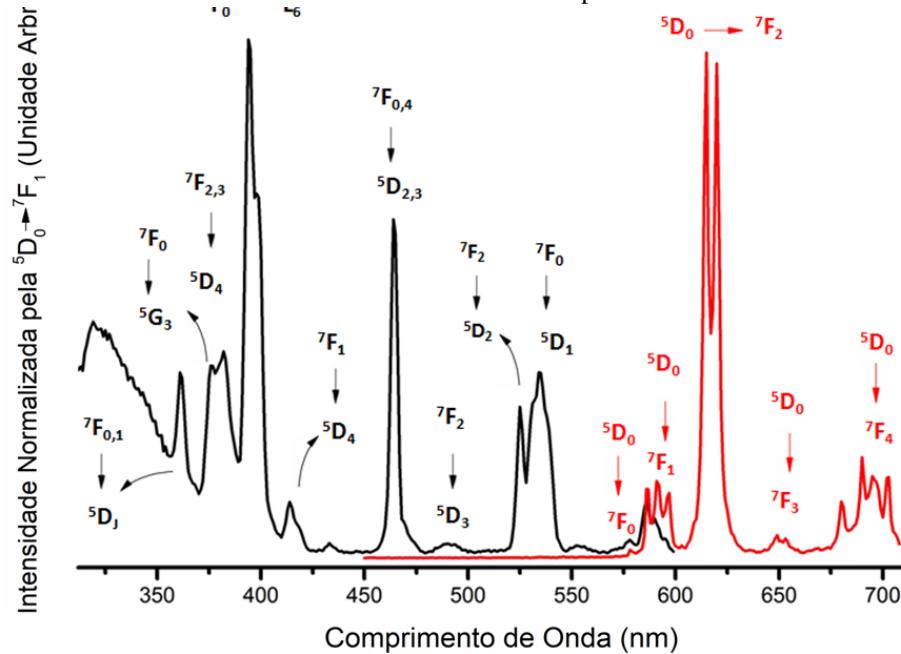
**Figura 47** - Espectros de excitação (linha preta;  $\lambda_{\text{em}} = 619 \text{ nm}$ ) e emissão (linha vermelha;  $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ ) para Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>; onde MC1= brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico. Medidas realizadas no estado estacionário e a temperatura ambiente.



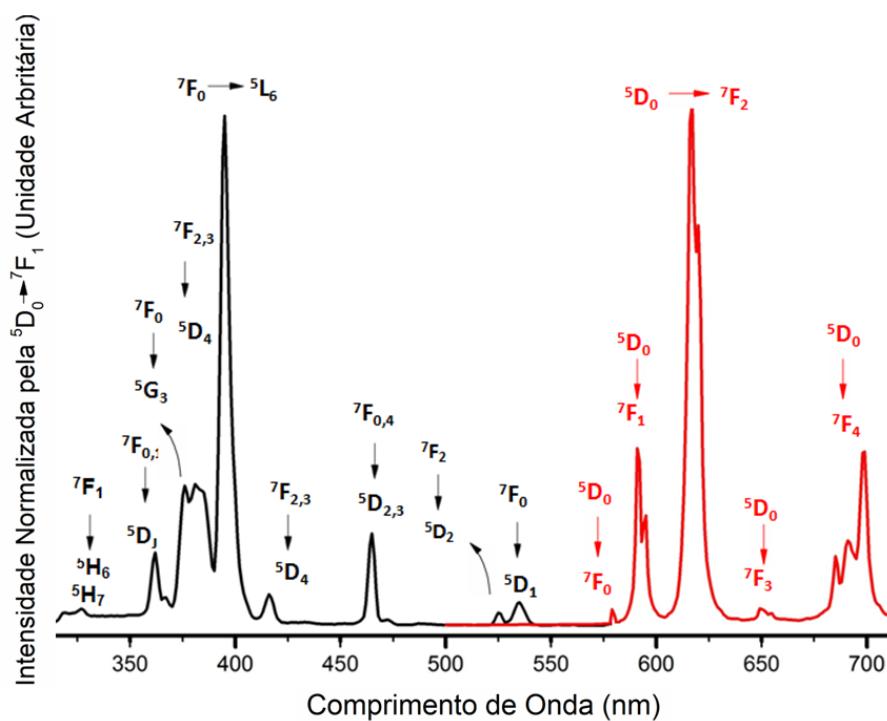
**Figura 48** - Espectros de excitação (linha preta;  $\lambda_{em} = 614$  nm) e emissão (linha vermelha;  $\lambda_{ex} = 394$  nm) para Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>; onde MC2= Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico. Medidas realizadas no estado estacionário e a temperatura ambiente.



**Figura 49** - Espectros de excitação (linha preta;  $\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$ ) e emissão (linha vermelha;  $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$ ) para  $\text{Eu}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ; onde MC3= Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico. Medidas realizadas no estado estacionário e a temperatura ambiente.



**Figura 50** - Espectros de excitação (linha preta;  $\lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$ ) e emissão (linha vermelha;  $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ ) para  $\text{Eu}(\text{MC4})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ; onde MC4= Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico. Medidas realizadas no estado estacionário e a temperatura ambiente.



A partir da excitação na transição do ligante correspondente foram obtidos espectros de emissão semelhantes aos efetuados com a excitação direta no íon, como mostrado na **Figura 51**. Os espectros foram executados com a excitação no comprimento de onda de 361 nm para Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>; 350 nm para Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>; 327 nm para Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> e para Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>. São claramente vistas cinco linhas de emissão (em aproximadamente) 579, 593, 617, 650 e 696 nm decorrentes das transições entre os componentes do campo cristalino  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ). (BINNEMANS, 2015) A ausência da banda de fosforescência dos ligantes na região entre 392 - 450 nm sugere a transferência de energia do líquido iônico (MC1-4) para o íon Európio.

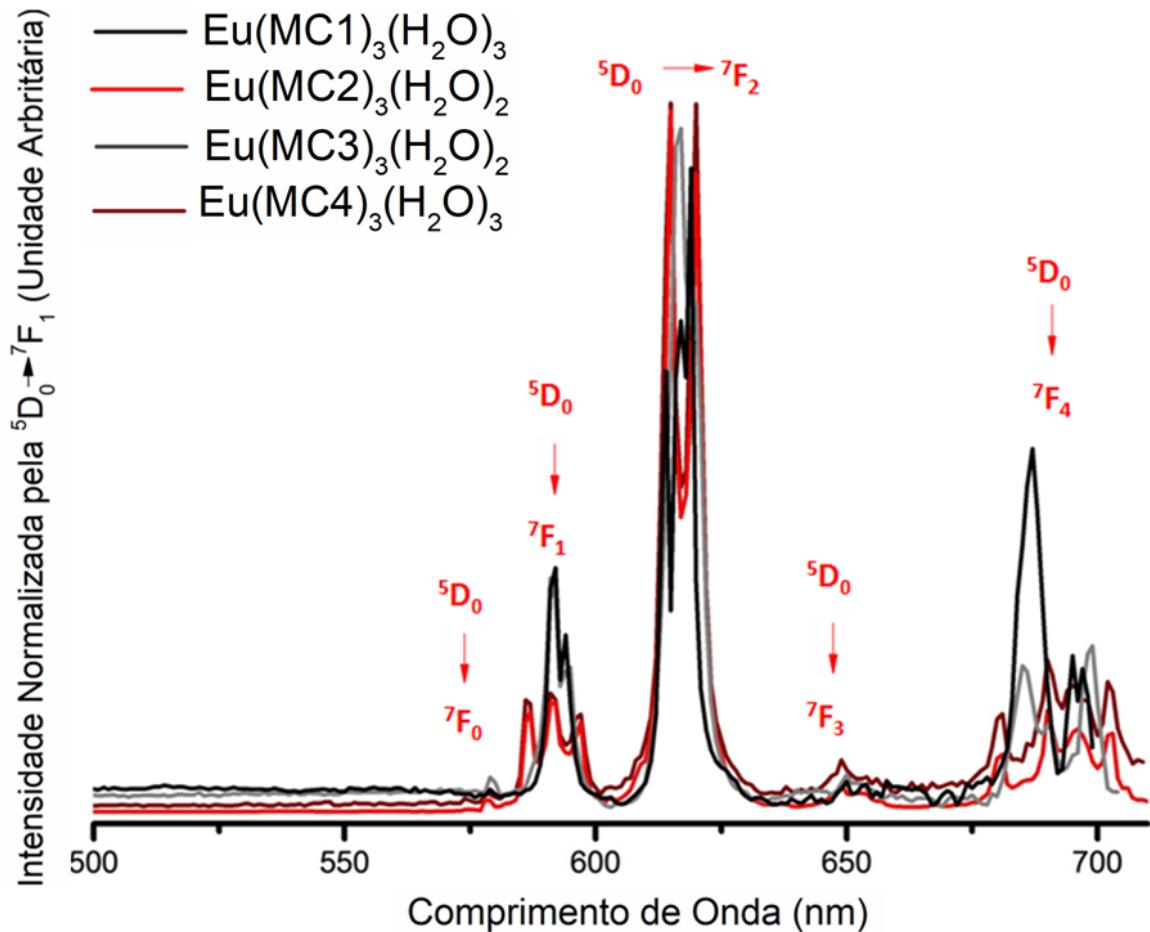
Na comparação dos espectros de emissão de todos os complexos, observamos que o sistema Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> mostra a transição 0-4 com maior intensidade. Isso pode ser explicado pela maior polarizabilidade do ligante MC1 em comparação com outros ligantes utilizados (MC2, MC3 e MC4), como estudado anteriormente. (SÁ FERREIRA et al., 2006)

A presença de grupos de doadores ou retiradores nas estruturas ligantes modifica a densidade eletrônica em torno do íon e interfere com na posição da transição  $^5D_0 \rightarrow ^5F_0$ . (CARLOS; MALTA; ALBUQUERQUE, 2005)

Nos espectros obtidos para os complexos elaborados, esta transição foi observada a 579 nm para Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>; Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> e Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>; enquanto para o complexo Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> a transição  $^5D_0 \rightarrow ^5F_0$  foi observada em 577 nm. Isso sugere que, o MC2 apresenta menor polarizabilidade quando comparado aos outros ligantes (MC1, MC3 e MC4). A menor intensidade da transição 0-4 observada no espectro do Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> corrobora esse fato.

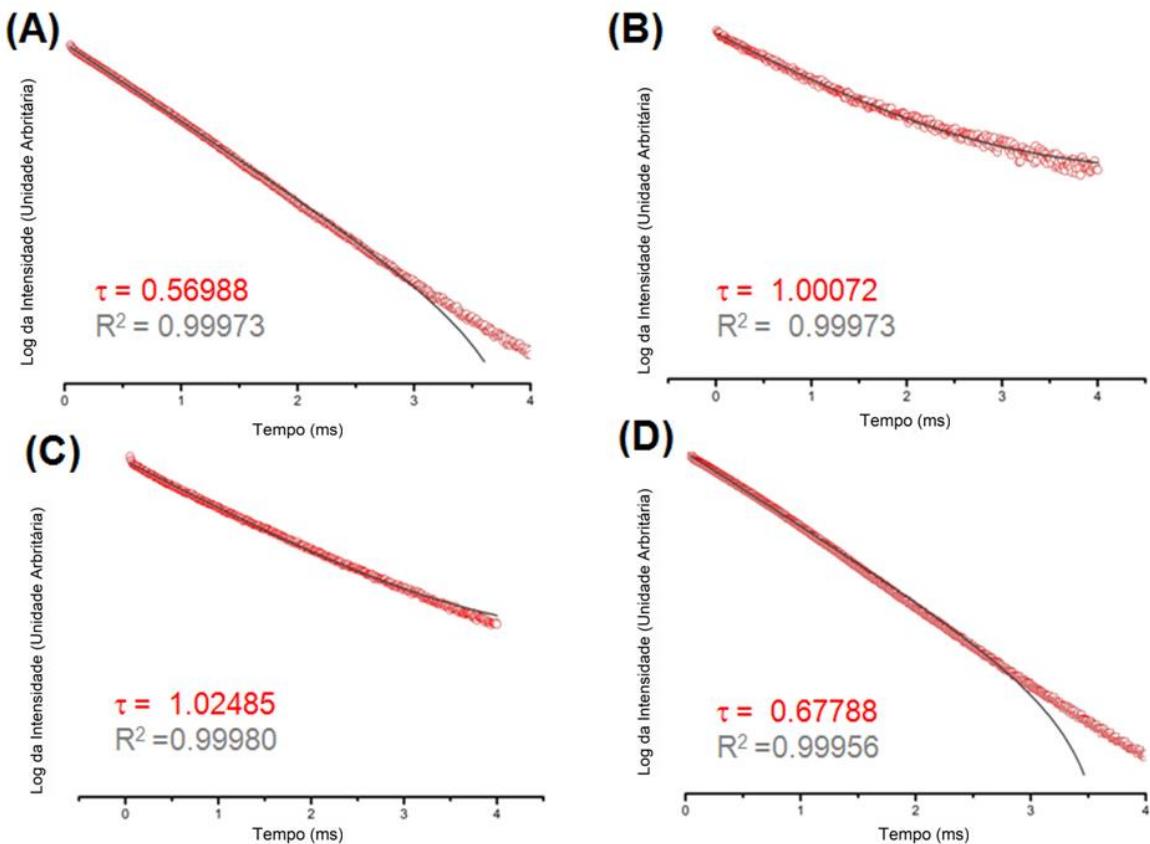
Ambientes menos polarizáveis, em geral, contribuem para diminuir o caráter covalente das ligações entre o metal e os ligantes na formação dos complexos (efeito nefelauxético), o que implica um menor deslocamento para a transição 0-0 e uma menor intensidade para a transição 0-4. (SÁ FERREIRA et al., 2006)

**Figura 51** - Espectros de emissão para os diferentes complexos, com excitação realizada na transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  intraligante. Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> em preto ( $\lambda_{ex} = 361$  nm); Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> em vermelho ( $\lambda_{ex} = 350$  nm); Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> em vinho ( $\lambda_{ex} = 327$  nm); e Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> em cinza ( $\lambda_{ex} = 327$  nm). Onde, MC1= Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico; MC2=Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzólico-ftálico; MC3= Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico; e MC4= Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico. Medidas realizadas a temperatura ambiente e em estado estacionário.



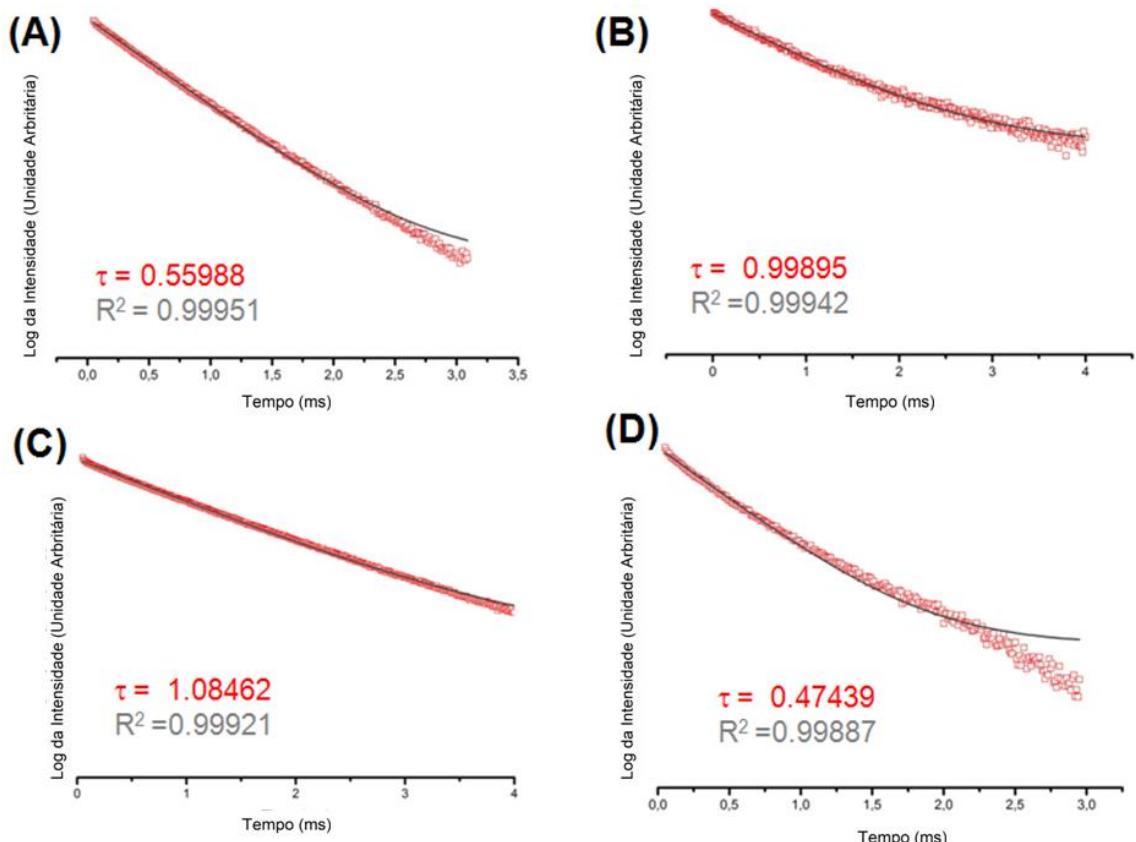
Os tempos de vida de emissão foram analisados com excitação na transição  $7F_0 \rightarrow ^5L_6$  e emissão em  $5D_0 \rightarrow 7F_2$ . Todos os perfis de tempos de vida podem ser melhor ajustados para uma função de decaimento mono-exponencial conforme mostrado na **Figura 52**. As vidas de fluorescência reportadas neste trabalho são até quatro vezes maiores quando comparadas aos géis luminescentes, elaborados com o europio e o ligante de carboxilato, reconhecidos como géis de alto desempenho de emissão relatados na literatura.(SILVA et al., 2017)

**Figura 52** - Curvas de tempo de vida para: (A) Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> ( $\lambda_{em} = 619$  nm,  $\lambda_{ex} = 394$  nm); (B) Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> ( $\lambda_{em} = 614$  nm,  $\lambda_{ex} = 394$  nm); (C) Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> ( $\lambda_{em} = 614$  nm,  $\lambda_{ex} = 395$  nm); e (D) Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> ( $\lambda_{em} = 617$  nm,  $\lambda_{ex} = 394$  nm.). Medidas realizadas a temperatura ambiente.



Também examinamos o comportamento temporal da fluorescência a partir do decaimento do tempo de vida com excitação na transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  (intraligante) e monitorando a emissão de pela transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (**Figura 53**). Todos os perfis de decaimento de fluorescência puderam ser melhor ajustados para uma função de decaimento mono-exponencial. O que corrobora com a determinação de apenas um centro de coordenação para os íons európios. Os tempos de vida determinados são os maiores, já reportados, para ionogéis luminescentes.(SILVA et al., 2017)

**Figura 53** - Curvas de tempo de vida para: (A) Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> ( $\lambda_{em} = 619$  nm,  $\lambda_{ex} = 361$  nm); (B) Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> ( $\lambda_{em} = 614$  nm,  $\lambda_{ex} = 350$  nm); (C) Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> ( $\lambda_{em} = 614$  nm,  $\lambda_{ex} = 327$  nm); e (D) Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> ( $\lambda_{em} = 617$  nm,  $\lambda_{ex} = 326$  nm.). Medidas realizadas a temperatura ambiente.



Calculamos os parâmetros das intensidades experimentais:  $\Omega_2$  e  $\Omega_{4,}$ , coeficiente de emissão espontânea de Einstein (Arad), coeficiente de emissão não espontâneo (Anrad), eficiência de emissão quântica ( $\eta$ ),  $R_{0-2/0-1}$  e  $R_{0-4/0-1}$ , seguindo modelos bem estabelecidos na literatura para a determinação da transferência de energia do ligante-lantanídeo(MALTA et al., 1997), posição e natureza dos estados excitados,(BATISTA et al., 1998) e os parâmetros de intensidade.(XIA SHANG-DA; REID, 1993) A **Tabela 12** informa estes resultados assim como os valores de tempo de vida de emissão do estado excitado ( ${}^5D_0$ ) do íon Eu<sup>3+</sup>.

**Tabela 11** - Valores experimentais para os parâmetros das intensidades  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , coeficiente de emissão espontânea de Einstein (Arad), coeficiente de emissão não espontânea (Anrad), eficiência de emissão quântica ( $\eta$ )  $R_{0-2/0-1}$  e  $R_{0-4/0-1}$ .

<b>Complexo</b>	<b><math>\Omega_2</math></b>	<b><math>\Omega_4</math></b>	<b>Arad</b>	<b>Anrad</b>	<b><math>\eta</math></b>	<b><math>R_{0-2/0-1}</math></b>	<b><math>R_{0-4/0-1}</math></b>	<b><math>\tau</math> (ms)</b>
	<b>(<math>10^{-20}</math>)</b>	<b>(<math>10^{-20}</math>)</b>	<b>(<math>s^{-1}</math>)</b>	<b>(<math>s^{-1}</math>)</b>	<b>(%)</b>			
<b>Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></b>	5.55	5.91	377.0	1377.9	21.5	3.16	1.52	0.5699
<b>Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></b>	10.59	6.1	473.9	518.8	47.7	5.95	1.56	1.0072
<b>Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></b>	8.61	7.78	451.4	524.4	46.3	4.84	1.98	1.0249
<b>Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></b>	7.35	7.35	393.3	1082.0	26.7	4.15	1.87	0.6779

Os valores das taxas não radiativas para os complexos com MC1 e MC4 ligantes são 1377, 9  $s^{-1}$  e 1082, 0  $s^{-1}$ , respectivamente. Para os complexos formados com os ligantes MC2 e MC3, os valores para desta taxa são 518, 8  $s^{-1}$  e 524, 4  $s^{-1}$ . Essa disparidade de valores pode ser explicada pela observação dos espectros vibracionais (FTIR/Raman) dos complexos. O espectro de absorção de infravermelho dos complexos Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> e Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> apresenta bandas de absorção do OH (grupo de água) em 3384 e 3393  $cm^{-1}$  enquanto os complexos a Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> e Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> apresentam sinais de menor intensidade a 3476 e 3424  $cm^{-1}$ , respectivamente. As bandas dos dois últimos complexos estão em uma região de menor energia em relação às bandas que aparecem nos espectros dos complexos com MC1/MC4. A diferença de energia entre os níveis <sup>5</sup>D<sub>0</sub> e <sup>7</sup>F<sub>6</sub> (para o íon Eu<sup>3+</sup>) é de aproximadamente 12300  $cm^{-1}$ . Portanto, observa-se que existe uma melhor condição de ressonância envolvendo três fonões ( $3 \times 3393\ cm^{-1}$ ), no caso dos complexos Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>/Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, causando um aumento considerável na taxa de decaimento não radiativo. Como pode ser visto na Tabela 2, estes complexos mostram menor eficiência. Os resultados da Análise Termogravimétrica para os complexos Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>/Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, relataram 3 moléculas de água de coordenação. Para os sistemas Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>/Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> apenas 2 moléculas de água foram observadas, o que corrobora com os espectros vibratórios (FTIR / Raman) e justifica a maior eficiência quântica (46,3 e 47,7 %) apresentada por esses complexos.

Uma análise da Tabela 2 pode ser realizada a partir da separação das estruturas do ligante: no primeiro grupo, os ligantes com cadeias de alquilicas (MC1/MC4) e no segundo grupo, os ligantes com anéis benzênicos (MC2/MC3).

Os sistemas Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> e Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> exibem de um valor alto para a taxa de decaimento não radiativo em relação à taxa de decaimento radiativo, que implicam nos

valores mais baixos para a eficiência quântica ( $\eta = 21,5\%$  e  $26,7\%$ ). O tempo de vida útil curto ( $\tau = 0,57$  ms e  $0,68$  ms) deve estar associado à alta incidência de processos não-radiativos, devido ao acoplamento vibracional dos osciladores O-H a partir de moléculas de água coordenadas com o Eu<sup>3+</sup>.

As estruturas Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> e Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> relataram valores baixos para a taxa de decaimento não radioativo (Anrad = 518,8 e 524,4), sendo de mesma ordem que a taxa de decaimento radiativo (Arad = 473,9 s<sup>-1</sup> e 451,4 s<sup>-1</sup>), o que explica os valores mais elevados para eficiência quântica e tempo de vida acima de 1 ms. Os valores baixos de Anrad estão relacionados à menor incidência de processos não radiativos, devido ao menor número de moléculas de água coordenadas com os íons Eu<sup>3+</sup> quando comparados aos sistemas Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> e Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>. Os valores relatados para as propriedades fotofísicas da Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> e Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> podem ser explicados devido à posição do nível de triplete, no diagrama de níveis de energia dos líquidos iônicos, estar ressonante com o nível de emissão do íon de europio trivalente. Observamos que a Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> mostrou o dobro da eficiência quando comparada às estruturas de ligantes semelhantes.<sup>54</sup>

Comparamos as propriedades de luminescência reportadas pelos diferentes complexos de europio para avaliar o efeito do comprimento e da flexibilidade da cadeia de alquílica. Os ligantes MC1 e MC4 não apresentaram impedimento estérico, além de ter uma maior flexibilidade estrutural, o que implica uma maior absorção de água e uma aproximação maior entre íons vizinhos. O processo de auto-supressão da luminescência ocorre entre os complexos de europio vizinhos e pode causar a dissipação não radiativa do estado excitado dos íons europio. O isolamento efetivo e o confinamento de complexos de europio dentro de estruturas mais rígidas, como os ligantes MC2 e MC3, foram cruciais para a melhoria da eficiência da luminescência, o que explica os valores mais elevados de eficiência quântica e tempo de vida associados a esses sistemas.

A relação de intensidade das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  ( $R_{0-2/0-1}$ ) pode ser empregada para avaliar o grau de assimetria do ambiente de coordenação Eu<sup>3+</sup>.<sup>55</sup> Uma razão ( $R_{0-2/0-1}$ ) relativamente maior geralmente denota um grau de assimetria maior e uma emissão monocromática melhor.<sup>13</sup> A disparidade dos valores encontrados para  $R_{0-2/0-1}$  e  $R_{0-4/0-1}$  entre os complexos representam a diferença estrutural causada pelos diferentes ligantes (MC1-4). Os altos valores determinados para  $R_{0-2/0-1}$  (vide **Tabela 11**) podem ser explicados pela natureza iônica dos ligantes que envolvem a compensação de carga através da rede. Os fatos de que: (1) não foi observada nenhuma banda de transferência de carga no espectro de emissão; (2) elevadas porcentagens da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , são compatíveis com esta afirmação. Os altos

valores associados a  $R_{0-2/0-1}$  indicam ambientes com baixa simetria, conforme sugerido pelos espectros de emissão de cada complexo. Enquanto que, os baixo valores determinados para  $R_{0-4/0-1}$  (mostrados na **Tabela 11**) são explicados pela alta polarizabilidade dos ligantes, uma vez que se tratam de ligantes iônicos.

Parâmetros de intensidade  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2, 4$  ou  $6$ ) também chamados de parâmetros de Judd-Ofelt, fornecem informações sobre o ambiente químico em torno do íon de europio trivalente.

O valor de  $\Omega_2$  relatado para  $\text{Eu}(\text{MC2})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  é semelhante aos valores encontrados na literatura para sistemas de coordenação com ligantes benzenocarboxilatos,(RODRIGUES et al., 2008);(RODRIGUES et al., 2014) devido a similaridade estrutural explicadas pela estrutura do benzeno na cadeia principal (MC2) e o ácido benzeno-hexacarboxílico.(RODRIGUES et al., 2008) A disparidade dos resultados relatados na literatura em comparação com as outras estruturas elaboradas neste trabalho ( $\text{Eu}(\text{MC1})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ,  $\text{Eu}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  e  $\text{Eu}(\text{MC4})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ) indicam fortes diferenças no ambiente químico para os íons  $\text{Eu}^{3+}$  entre estes compostos. Na estrutura MC3, o anel de benzeno é apenas um ramificação da cadeia principal, enquanto nas estruturas  $\text{Eu}(\text{MC1})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  e  $\text{Eu}(\text{MC4})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ , não há anel de benzeno.

O parâmetro  $\Omega_4$  reflete a rigidez do ambiente químico em torno do íon lantanídeo, embora seja menos sensível à esfera de coordenação do que o  $\Omega_2$ . O valor mais baixo associado ao  $\Omega_4$ , entre todos, é apresentado pela rede de coordenação  $\text{Eu}(\text{MC2})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ . Isto reflete o efeito da rigidez estrutural do ligante na formação do complexo/rede. Estruturas de ligantes com ramificações, e maior extenção de cadeia, mostram resultados congruentes (7.7 e 7.4) para  $\text{Eu}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  e  $\text{Eu}(\text{MC4})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ . O sistema com maior flexibilidade estrutural ( $\text{Eu}(\text{MC4})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ) apresenta o menor valor associado ao  $\Omega_4$ , como previsto por estudos anteriores.

Foram realizadas medidas preliminares para os rendimentos quânticos absolutos de emissão ( $\Phi$ ). Os resultados estão dispostos na **Tabela 12**.

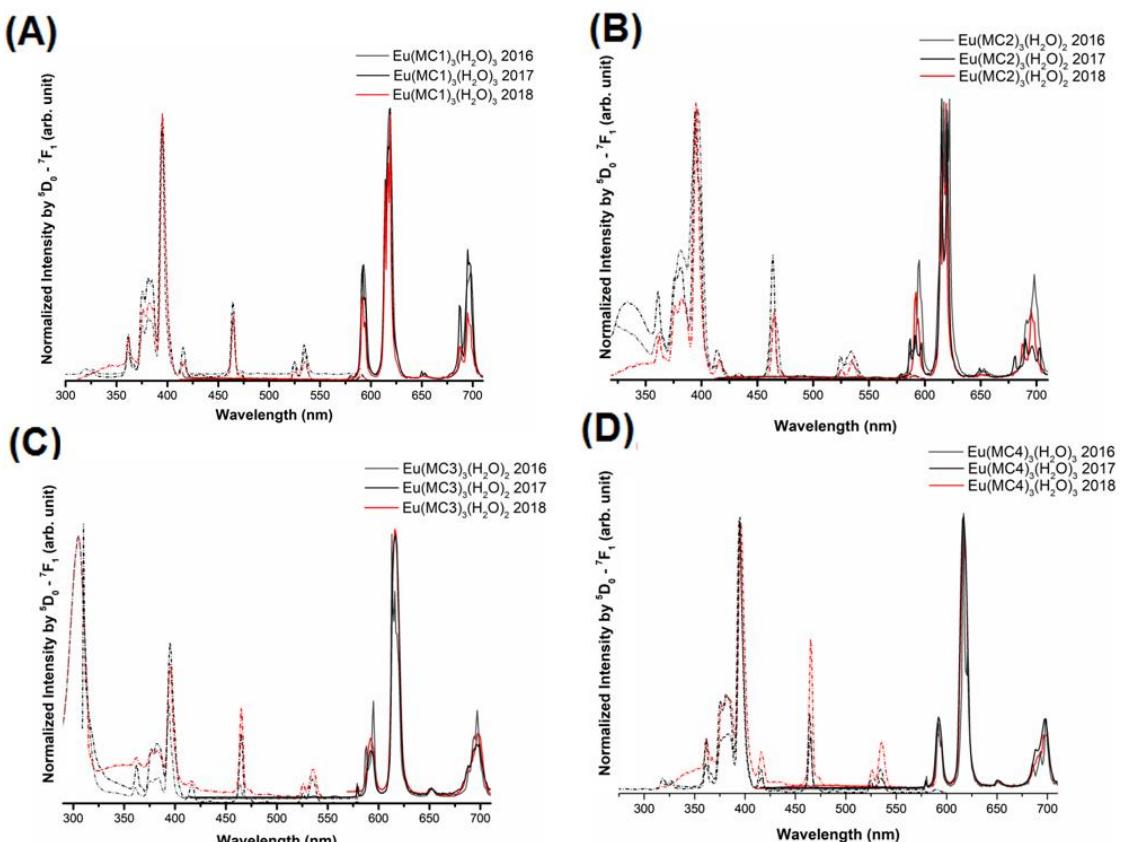
Com base na metodologia relatada anteriormente<sup>39</sup>, calculamos a eficiência da sensibilização para os ligantes MC2 e MC3. Os resultados foram 26% e 83%, respectivamente. Os elevados valores de rendimento quântico observado para os complexos deve estar associado a eficiente transferência de energia entre o ligante e os íons Eu (III). Esta elevada transferência de energia é explicada segundo a distribuição dos níveis de energia do líquido iônico para os níveis de energia do íon lantanídio quase ressonantes, como mostrado pelo diagrama de níveis na **Figura 46**.

**Tabela 12** - Medidas preliminares dos rendimentos quânticos de emissão absoluta para líquidos iônicos (MC2 e MC3) e para os complexos Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> e Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.

Descrição das amostras	$\lambda_{\text{exc}}$ (nm)	$\Phi$ (%)
<b>MC2</b>	340	1
<b>MC3</b>	327	1
<b>Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></b>	394	27
	340	7
<b>Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></b>	327	12
	395	10

Estudamos a fotoestabilidade dos ionogéis pela comparação das medidas realizadas em uma mesma amostra ao longo de três anos (2016, 2017 and 2018). Os espectros de emissão e excitação estão dispostas na **Figura 54**.

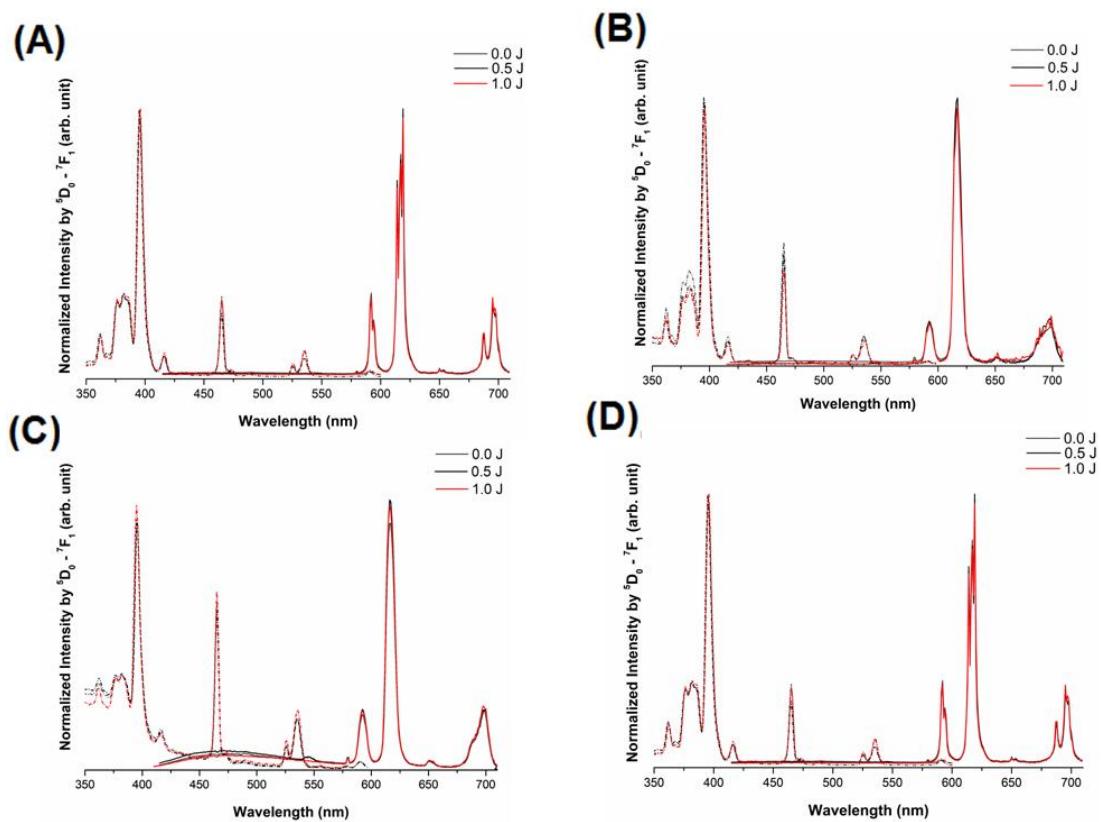
**Figura 54** - Espectros de excitação (linha preta) e emissão (linha vermelha) para Eu(MCX)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>. Todas as medidas foram executadas em estado estacionário e a temperatura ambiente. Medidas executadas com uma mesma amostra ao longo de três anos (2016, 2017 e 2018). Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>:  $\lambda_{\text{em}} = 619$  nm e  $\lambda_{\text{ex}} = 394$  nm. Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>:  $\lambda_{\text{em}} = 614$  nm e  $\lambda_{\text{ex}} = 394$  nm. Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>:  $\lambda_{\text{em}} = 614$  nm e  $\lambda_{\text{ex}} = 395$  nm. Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>:  $\lambda_{\text{em}} = 617$  nm e  $\lambda_{\text{ex}} = 394$  nm.



A fotoestabilidade dos ionogéis foi avaliada também pelo monitoramento da emissão e excitação intermitentemente perante irradiação UV contínua por diferentes doses absolutas (0, 0.5 and 1.0 J). Espectros de emissão e excitação estão dispostos na para as amostras perante

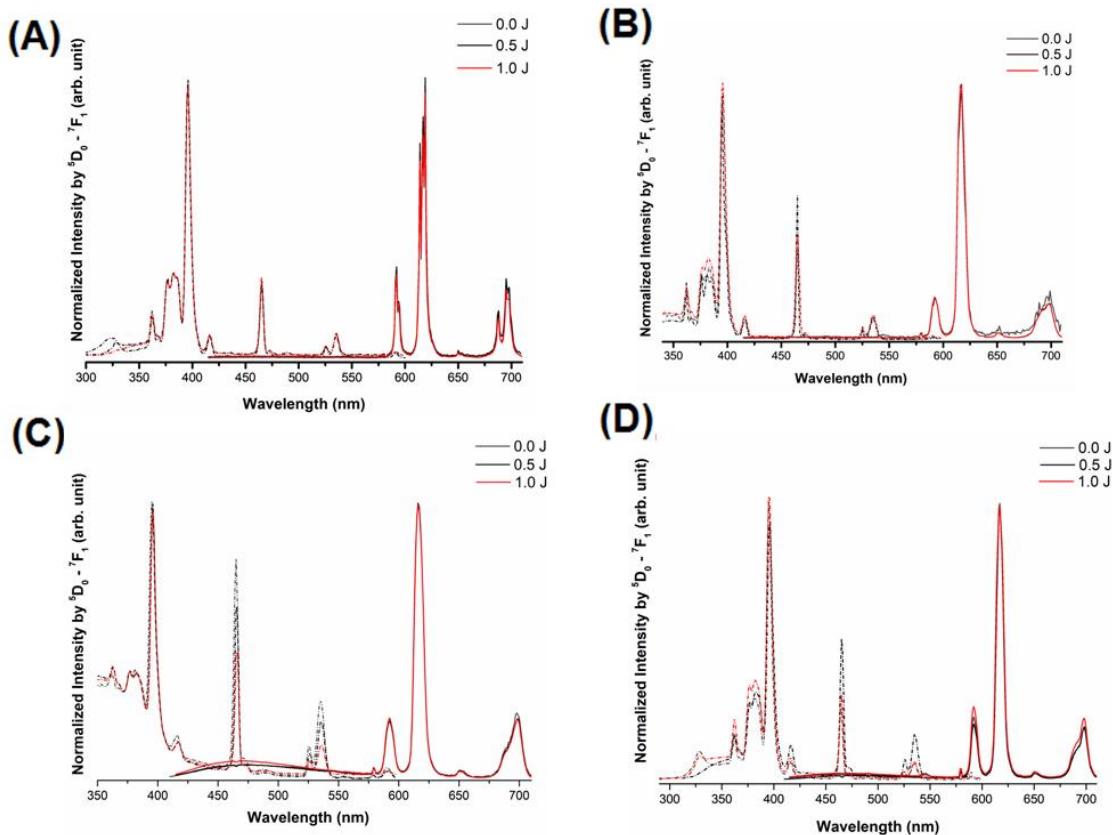
irradiação UVA e na para as amostras perante irradiação UVB. Para exposição UV foi utilizado o dosímetro TL-200 Ultraviolet Translinker/Crosslinker UVP que promove doses controladas. Lâmpadas UVA (365 nm) e UVB (302 nm), de 8 watts cada foram utilizadas para irradiação. Perante a exposição UV as intensidades de emissão e o perfil das transições intraconfiguracionais Eu<sup>3+</sup> não sofrem alterações.

**Figura 55** - Espectros de excitação (linha preta) e emissão (linha vermelha) para Eu(MCX)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>. Todas as medidas foram executadas em estado estacionários e a temperatura ambiente. Medidas executadas com uma mesma amostra perante diferentes doses absolutas de radiação UVA (365 nm): 0, 0.5 and 1.0 J. Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>:  $\lambda_{\text{em}} = 619 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ . Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>:  $\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ . Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>:  $\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$ . Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>:  $\lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ .



**Figura 56** - Espectros de excitação (linha preta) e emissão (linha vermelha) para Eu(MCX)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>.

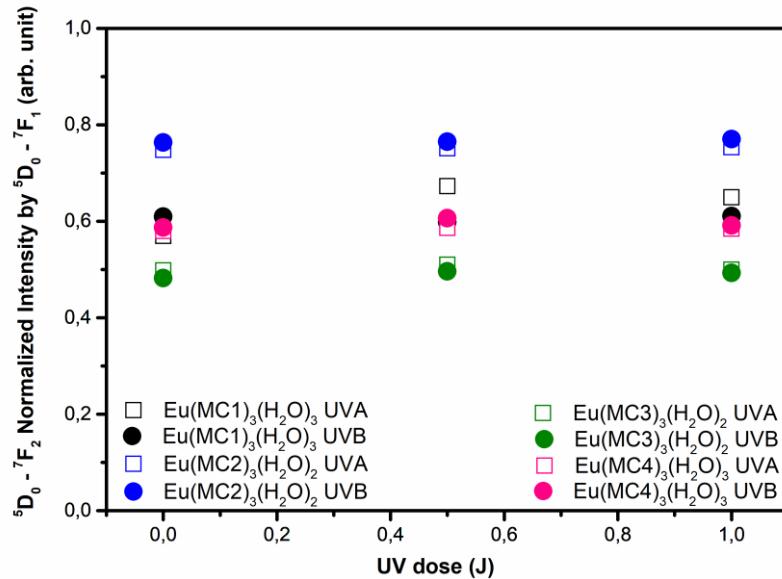
Todas as medidas foram executadas em estado estacionários e a temperatura ambiente. Medidas executadas com uma mesma amostra perante diferentes doses absolutas de radiação UVB (320 nm): 0, 0.5 and 1.0 J. Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>:  $\lambda_{\text{em}} = 619$  nm e  $\lambda_{\text{ex}} = 394$  nm. Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>:  $\lambda_{\text{em}} = 614$  nm e  $\lambda_{\text{ex}} = 394$  nm. Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>:  $\lambda_{\text{em}} = 614$  nm e  $\lambda_{\text{ex}} = 395$  nm. Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>:  $\lambda_{\text{em}} = 617$  nm e  $\lambda_{\text{ex}} = 394$  nm.



Todos os complexos elaborados apresentaram elevada estabilidade, em comparação com complexos com vários tipos de ligantes reportados na literatura. (ZHAO et al., 2011);(LAPAEV et al., 2018);(NOCKEMANN et al., 2005);(KING et al., 2014);(KAI et al., 2011)

Pela intensidade da transição  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ , elaboramos o gráfico que fornece evidências de fotoestabilidade para sistemas perante radiação UV.

**Figura 57** - Perfil de fotoestabilidade para os complexos Eu(MCx)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub> através do monitoramento da transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> do íon Eu<sup>3+</sup>. Todas as medidas foram executadas em estado estacionários e a temperatura ambiente. Medidas executadas com uma mesma amostra perante diferentes doses absolutas de radiação UV (0, 0,5 and 1,0 J), de UVA (365 nm) e UVB radiations (320 nm). Complexos e comprimentos de onda utilizados na análise de fotoluminescência: Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>: λ<sub>em</sub> = 619 nm e λ<sub>ex</sub> = 394 nm. Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>: λ<sub>em</sub> = 614 nm e λ<sub>ex</sub> = 394 nm. Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>: λ<sub>em</sub> = 614 nm e λ<sub>ex</sub> = 395 nm. Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>: λ<sub>em</sub> = 617 nm e λ<sub>ex</sub> = 394 nm.



### 3.4 Conclusões Parciais

Elaboramos ionogéis luminescentes baseados em líquidos iônicos e sais de Eu/Gd através de uma metodologia rápida, e de baixo custo. A partir da coordenação com íons gadolínio, determinamos o nível tripleno dos ligantes, que se mostraram na melhor região possível (23000 - 30000 cm<sup>-1</sup>) para a coordenação sinérgica com íons lantanídeos. Através da caracterização vibracional, destacamos que os complexos com európio e com gadolínio são isoestruturais. A partir da análise dos espectros de FTIR/Raman e do UVvis, observamos a formação de uma rede supramolecular a partir das ligações de hidrogênio e das fortes interações coulômbicas entre os cátions imidazólio e os íons brometos. Os ionogéis supramoleculares apresentaram alta viscosidade à temperatura ambiente, transparência e estabilidade térmica até 223° C, como observado pela análise termogravimétrica.

Observamos que o aumento do comprimento da cadeia de alquilica enfraquece a capacidade de retirada de elétrons dos imidazólio e, portanto, enfraquece as ligações de H entre anéis de imidazólio. Devido a isso, os complexos com efeitos estéricos mostram menos moléculas de água, conforme previsto pelas análises de RMN, TGA, UV-vis e fotoluminescência. Assim, devido ao maior impedimento estérico das estruturas MC2 e MC3, houve uma menor concentração de água nos complexos Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> e Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, quando comparado

aos ligantes MC1e MC4. Os complexos elaborados ( $\text{Eu}(\text{MC1})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ,  $\text{Eu}(\text{MC2})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{Eu}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  e  $\text{Eu}(\text{MC4})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ) demonstraram um excelente desempenho na fotoluminescência com elevados valores de: tempos de vida ( $>1$  ms), eficiência quântica ( $\eta=48\%$ ), rendimento quântico absoluto ( $\phi=27\%$ ) e eficiência de sensibilização (83%).

Nosso estudo demonstra uma análise completa da relação estrutura-propriedade para cada complexo elaborado. Relacionamos os valores de  $\Omega_2$  com a similaridade estrutural de ligantes ácido benzenocarboxílicos reportados na literatura, o  $\Omega_4$  relacionamos com a rigidez estrutural de cada ligante elaborado, o  $R_{02}$  relacionamos com o ambiente de simetria em torno do íon Eu (III) e o  $R_{04}$  relacionamos com a polarizabilidade dos ligantes (MC1-4). Através da espectroscopia de fotoluminescência determinamos que o ambiente de simetria para o íon európio está em torno do grupo pontual  $C_{2v}$ .

### **3.5 Perspectivas**

Efetuar a Análise Termogravimétrica dos com plexos  $\text{Gd}(\text{MCx})_3(\text{H}_2\text{O})_y$ .

Refazer as análises de rendimento quântico absoluto.

Explicar porque não vemos uma maior participação da excitação do ligante, no espectro de excitação dos ionogéis  $\text{Eu}(\text{MCx})_3(\text{H}_2\text{O})_y$ .

Efetuar caracterização reológica para todos os materiais elaborados.

Expandir a metodologia empregada para os demais íons lantanídeos com emissão na região visível ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ ). Os sistemas com  $\text{Tb}^{3+}$  já foram sintetizados.

Tendo em vista as extraordinárias propriedades fotofísicas dos materiais elaborados sugerimos algumas aplicações como concentradores solares, filmes em sistemas LEDs, devido ao excelente desempenho de condutividade iônica, uma vez que, são elaborados com alto teor de líquidos iônicos, propomos a avaliação de desempenho como LEC (do inglês *light emitting capacitor*).

## 4 MODELAGEM COMPUTACIONAL

*“The important thing in science is not so much to obtain new facts as to discover new ways of thinking about them.” — Sir William Bragg (1862–1942.)*

Neste capítulo estão dispostos: Modelos para estudos fotofísicos com íons lantanídeos, especialmente o Modelo Simples de Recobrimento. Bem como, o trabalho realizado na modelagem computacional dos complexos formado pelos íons lantanídeos coordenados a líquidos iônicos.

### 4.1 Fundamentação Teórica

#### 4.1.1 Desenvolvimento de modelos teóricos para estudos espectroscópicos com íons lantanídeos

O entendimento dos níveis de energia dos íons lantanídeos em cristais iniciou-se por Bethe(BETHE, 1997) que descreveu a influência de um campo cristalino, através de um modelo de cargas pontuais sobre as subcamadas d e f, o Modelo de Carga Pontual (do Inglês *Point Charge Eletrostatic Model* ou PCEM). Estes íons apresentam nos seus espectros de absorção e emissão bandas fracas e estreitas que foram pela primeira vez atribuídas às transições entre níveis oriundos da subcamada  $4f^N$  por Van Vleck.(VLECK, 1937)(VAN VLECK, 1937) Um grande impulso no estudo dos níveis de energia se deu com o desenvolvimento dos métodos de Racah em quatro publicações entituladas Theory Of Complex Spectra(RACAH, 1942a),(RACAH, 1942b),(RACAH, 1943),(RACAH, 1949). Judd(JUDD, 1962) e Ofelt(OFELT, 1962) aplicaram estes métodos para os lantanídeos. A primeira sinopse do cálculo dos níveis de energia  $4f^N$  de todos os lantanídeos trivalentes como dopantes em varios cristais e compreendendo as regioes espectrais do ultravioleta, visível e infravermelho proximo foi dada por G. H. Dieke.(DIEKE; SATTEN, 1970)

Com o aprimoramento dos dados espectroscópicos em meados de 1960, somada a otimização da teoria campo cristalino, C. K. Jørgensen e colaboradores, baseados no método de orbitais moleculares de Wolzberg-Helmholtz(MARTIN et al., 1974), desenvolveram o modelo de campo cristalino Angular Overlap Model.(JOAN E. RIDLEY, 1976) . Com a investigação de compostos do tipo  $\text{LnX}_n$  ( $X = \text{halogeneto}$ ) as consequências de se assumir um moderado efeito antiligante entre os orbitais 4f e os orbitais  $\sigma$  dos ligantes, considerando-o proporcional ao quadrado da integral de recobrimento entre os dois tipos de orbitais.(BATISTA, 2003) A partir da introdução da covalência no modelo de campo cristalino obtivemos os modelos de campo ligante.(BATISTA, 2003) Desde então, outros modelos surgiram como

extensões, valendo citar para o caso de lantanídeos o Modelo de Recobrimento Simples (do Inglês: “*Simple Overlap Model*” ou SOM) desenvolvido por Malta(MALTA, 1982a)(MALTA, 1982b).

Segundo estudos bem estabelecidos na literatura para a determinação da transferência de energia do ligante-lantanídeo(MALTA et al., 1997), posição e natureza dos estados excitados,(BATISTA et al., 1998) e os parâmetros de intensidade,(XIA SHANG-DA; REID, 1993) podem ser calculados os parâmetros das intensidades experimentais: $\Omega_2$  and  $\Omega_4$ , Coeficiente de emissão espontânea de Einstein (Arad) assim como o coeficiente de emissão não espontânea (Anrad), Eficiência quântica de emissão ( $\eta$ ), e o espectro de absorção teórico.

#### 4.1.2 Modelagem Computacional

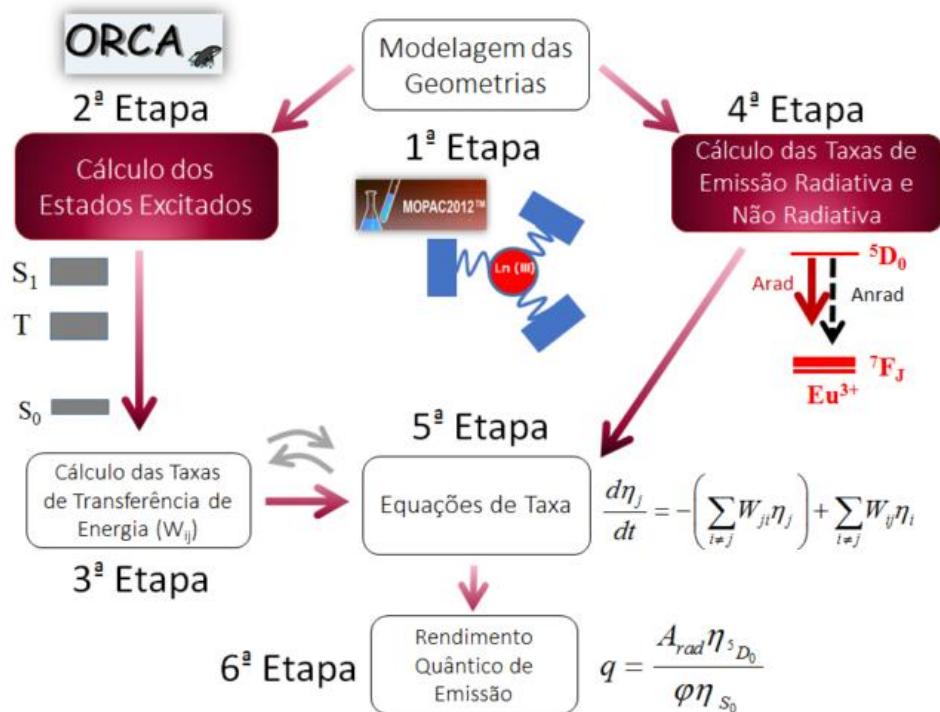
É inegável que o desenvolvimento de novas metodologias e modelos teóricos têm se mostrado muito importante ao longo das últimas décadas, uma vez que, fornecem informações úteis para complementar e enriquecer as investigações experimentais, além de guiar novos experimentos.(LUMPAC, 2017) No auxílio do desenvolvimento, e aplicação, de modelos teóricos a química computacional é uma ferramenta de suma importância devido a complexidade dos cálculos realizados. Na química quântica/computacional existem diferentes abordagens sendo separadas pelo tratamento dado aos cálculos.

A metodologia Hartree-Fock requer a avaliação de um grande número de integrais.(PETER ATKINS, 2011) Neste ponto, duas abordagens são normalmente seguidas: Nos métodos *ab initio*, tenta-se calcular as integrais numericamente usando como entrada somente os valores das constantes fundamentais e os números atômicos dos átomos presentes na molécula.(PETER ATKINS, 2011) A segunda abordagem da química computacional consiste nos métodos semiempíricos, onde uma série de regras são adotadas, de modo a permitir a negligência de certas integrais, ou estimar os valores destas integrais mediante dados espectroscópicos ou de propriedades físicas.(PETER ATKINS, 2011) Uma terceira abordagem é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), bastante utilizada nos cálculos de estrutura molecular. Suas vantagens incluem um esforço computacional menor, pois consome menos tempo de computação particularmente em complexos de metais do bloco d da tabela periódica, o que permite um acordo melhor com os valores experimentais do que o obtido por procedimentos baseados no método Hartree-Fock.(PETER ATKINS, 2011)

A partir da implementação da teoria desenvolvida por Malta e colaboradores, e no

intuito de elaborar uma ferramenta computacional para estudos fotofísicos de materiais com íons Eu<sup>3+</sup> foi desenvolvido o *LUMinescence PACkage* (LUMPAC). (DUTRA; BISPO; FREIRE, 2014) Sendo dividido em módulos com i) otimização das estruturas propostas; ii) cálculo dos estados excitados; iii) cálculo das propriedades fotofísicas. As etapas do programa estão dispostas na **Figura 58**. O LUMPAC já foi aplicado no estudo fotofísico de diversos sistemas como ionogéis,(SOUZA RAMOS et al., 2015) cristais,(DA LUZ et al., 2014) compósitos(DE OLIVEIRA et al., 2017) e complexos mono e binucleares.(RODRIGUES et al., 2014)

**Figura 58:** Etapas implementadas no LUMPAC.



Fonte:(LUMPAC, 2017).

#### 4.1.3 Otimização de Geometrias

Para otimização de geometrias de complexos de íons lantanídeos o modelo mais utilizado é o *Sparkle Model for the Semi-empirical Molecular Orbital Calculation of Lanthanide Complexes* ou *Modelo Sparkle* (SMLC) para complexos de Lantanídeos o qual foi desenvolvido e aprimorado no Departamento de Química Fundamental da UFPE [31-33]. Este método é baseado num recurso existente no programa MOPAC93R2 chamado Sparkle que se

trata de uma carga inteira locada no centro de um potencial esferossimétrico repulsivo, ou seja, a otimização de geometria baseia-se no pronunciado caráter iônico da ligação ligante-metal.(BATISTA, 2003)

O sucesso do método SMLC para otimização de geometrias de complexos de lantanídeos pode ser justificado pelo fato da interação ligante-lantanídeo ser essencialmente eletrostática, já que a subcamada aberta 4f neste íon é fortemente blindada pelas subcamadas fechadas 5s e 5p, mais externas. Este fato impede uma interação efetiva entre os elétrons 4f do íon central e os dos ligantes para formação de ligações covalentes. (BATISTA, 2003)

#### 4.1.4 Estrutura eletrônica dos ligantes orgânicos

A estrutura eletrônica dos ligantes nos sistemas de coordenação podem ser obtidas a partir de um cálculo de interação de configuração, usando-se o método semi-empírico Intermediate Neglect of Differential Overlap, INDO, implementado no programa ZINDO98. O fato de serem parametrizados por dados espectroscópicos e de terem tido um contínuo refinamento ao longo dos últimos anos confere a eles um lugar ímpar na química quântica computacional atual. Sua principal filosofia, portanto, constitui uma relativa exatidão com economia computacional e rapidez. (BATISTA, 2003)

Pode-se realizar o cálculo CI com as estruturas obtidas via o SMLC substituindo o sparkle por uma carga pontual +3 que simularia a perturbação causada pelo íon lantanídeo. Com o resultado do cálculo CI pode-se obter as energias e as funções de onda dos estados excitados, assim como as forças do oscilador para as transições singuleto-singuleto. Os autovalores de energias dos estados singuletos e as forças do oscilador das transições singuleto-singuleto podem ser utilizados, para se obter os espectros de absorção teóricos na região do UV-visível. Já as funções de onda podem ser utilizadas, para o cálculo das distâncias entre os estados excitados dos ligantes e o íon lantanídeo ( $R_L$ ). Os resultados do CI também podem ser empregados no cálculo das taxas de transferência e retrotransferência de energia entre as antenas e o íon central.

#### 4.1.5 Cálculo dos Parâmetros de Intensidade

O cálculo dos Paramêtros de Intensidade é efetuado segundo a teoria anteriomente descrita na seção **4.1.1**.

#### 4.1.6 Cálculo das Taxas de Transferência de Energia

O cálculo das taxas de transferências de energia entre ligantes é realizado pela teoria citada em **4.1.1**.

### 4.2 Procedimento Computacional

O procedimento computacional foi executado com a finalidade de descrever a geometria dos complexos elaborados de forma a corroborar com os resultados obtidos pelas caracterização experimental. Pela modelagem computacional buscou-se elucidar o principal mecanismo de transferência de energia para cada sistema de coordenação. A última etapa da modelagem apresenta resultados das propriedades espectroscópicas identificadas pela análise de espectroscopia de fotoluminescência, sendo possível então, uma comparação entre os dados computacionais e experimentais. Todos os resultados provenientes da modelagem computacional estão disponíveis no **Apêndice D: Resultados da Modelagem Computacional**.

#### 4.2.1 Proposição estrutural

O desenho tridimensional das estruturas foi realizado com o programa GaussView 4.1. Foi utilizada uma prévia otimização da geometria pelo modelo de Campo de Força da Mecânica Molecular MM+ implementado no HyperChem Professional 8.0. A partir da caracterização estrutural propomos estruturas com modo de coordenação quelato, com 0 a 5 moléculas de água na primeira esfera de coordenação, totalizando 24 estruturas. Foram propostos outros modelos de coordenação como ponte (8 estruturas; 3 a 4 moléculas de água coordenadas) ou monodentado (8 estruturas; 5 a 6 moléculas de água coordenadas). Ao todo, foram avaliadas 40 estruturas.

#### 4.2.2 Otimização da Geometria

Para a otimização da geometria utilizamos todos modelos implementados no programa MOPAC: AM1, RM1, PM3, PM6, e PM7. A versão utilizada para execução dos cálculos neste trabalho foi a 15.052w. Optou-se em utilizar modelos semiempíricos devido ao baixo custo computacional, boa reproduzibilidade e modelagem apropriada para compostos contendo lantanídeos, através da abordagem Sparkle. MOPAC93R2 chamado Sparkle que se trata de uma carga inteira localizada no centro de um potencial esferossimétrico repulsivo. A carga adotada para o íon lantanídeo é +3, uma vez que os espectros experimentais apresentam o perfil de emissão do európio trivalente.

No processo de otimização de geometria com modelo Sparkle/AM1 foram usadas as seguintes palavras chaves: PRECISE, GNORM= 0.25, SCFCRT = 1.D-10 (para aumentar o critério de convergência do SCF) e XYZ (para que a otimização de geometria fosse realizada em coordenadas cartesianas).

#### 4.2.3 Cálculo dos Estados Excitados

As energias dos estados excitados singuleto e triploto foram obtidas com o modelo INDO/S-CIS implementado no programa ORCA (Versão 3.0.3)[ phpBB, G. Orca. 2011]. Os valores utilizados na determinação dos estados singuleto e triploto estão dispostos na **Tabela 13**.

As freqüências do estado excitado e força osciladora para cada ligante (MC1-4) foram usadas para predizer o espectro de absorção eletrônico. Para isto, ajustou-se para a forma de linha Lorentzian compatível com a largura da faixa obtida experimentalmente, em 25nm.

**Tabela 13** - Parâmetros utilizados no cálculo dos estados excitados: Janela de Excitação e Número de Estados Associados.

Item	Valor Associado
Janela de Excitação: Número de orbitais ocupados	20
Janela de Excitação: Número de orbitais desocupados	20
Número de Estados	25

#### 4.2.4 Cálculos das Propriedades Espectroscópicas

As propriedades espectroscópicas foram determinadas segundo a metodologia estabelecida pelo LUMPAC. (DUTRA; BISPO; FREIRE, 2014) Para efetuar os cálculos utilizaram-se os dados mostrados na **Tabela 14** a **Tabela 19**. Efetuamos os calculos com a excitação realizada no ligante também, contudo, para não haver confusão na descrição e interpretação dos resultados, descrevemos apenas os resultados obtidos com a excitação no íon európio.

**Tabela 14** - Parâmetros utilizados no cálculo das propriedades espectroscópicas: Índice de Refração, e Set Increment. Valores iguais para todos os complexos e calculos realizados.

Item	Valor Associado
<b>Índice de Refração</b>	1,500
<b>Set Increment</b>	15

**Tabela 15** - Parâmetros utilizados no cálculo das propriedades espectroscópicas: Tempo de vida e os parâmetros experimentais:  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ . Valores determinados através do espetro de emissão experimental de cada complexo. Para Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>:  $\lambda_{em} = 619$  nm,  $\lambda_{ex} = 394$  nm; Para Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>:  $\lambda_{em} = 614$  nm,  $\lambda_{ex} = 394$  nm; Para Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>:  $\lambda_{em} = 614$  nm,  $\lambda_{ex} = 395$  nm; e Para Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>:  $\lambda_{em} = 617$  nm,  $\lambda_{ex} = 394$  nm. Medidas realizadas a temperatura ambiente.

Complexo	$\Omega_2$ ( $10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )	$\Omega_4$ ( $10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )	Tempo de vida (ms)
<b>Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></b>	5,55	5,91	0,56988
<b>Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></b>	10,59	6,10	1,0072
<b>Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></b>	8,61	7,78	1,02485
<b>Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></b>	7,35	7,35	0,67788

**Tabela 16** - Valores utilizados no cálculo das propriedades espectroscópicas referentes às transições eletrônicas  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ , com  $J=0-4$ , para o complexo Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>. Espectro experimental obtido com:  $\lambda_{em}= 619$  nm,  $\lambda_{ex}= 394$  nm.

Transição	Intervalo (nm)
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	570- 585
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	587-606

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	609-631
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	634-681
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	680-707

**Tabela 17** - Valores utilizados no cálculo das propriedades espectroscópicas referentes às transições eletrônicas  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ , com  $J=0-4$ , para o complexo  $\text{Eu}(\text{MC}2)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ . Espectro experimental obtido com:  $\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ .

Transição	Intervalo (nm)
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	576 - 581
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	584-601
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	606-631
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	639-663
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	673-708

**Tabela 18** - Valores utilizados no cálculo das propriedades espectroscópicas referentes às transições eletrônicas  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ , com  $J=0-4$ , para o complexo  $\text{Eu}(\text{MC}3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ . Espectro experimental obtido com:  $\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$ .

Transição	Intervalo (nm)
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	575-581
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	583-601
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	604-635
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	635-673
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	674-709

**Tabela 19** - Valores utilizados no cálculo das propriedades espectroscópicas referentes às transições eletrônicas  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ , com  $J=0-4$ , para o complexo  $\text{Eu}(\text{MC}4)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ . Espectro experimental obtido com:  $\lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ .

Transição	Intervalo (nm)
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	575-582
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	586-603
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	605-634
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	639-667

A partir da modelagem computacional determinamos as energias singletas das forças do oscilador ( $S_L$ ) e obtivemos os espectros de absorção teóricos<sup>[61]</sup>, para cada complexo. Os resultados estão dispostos no **Apêndice D: Espectros de Absorção Teórica**.

### 4.3 Resultados e Discussão

#### 4.3.1 Otimização da Geometria

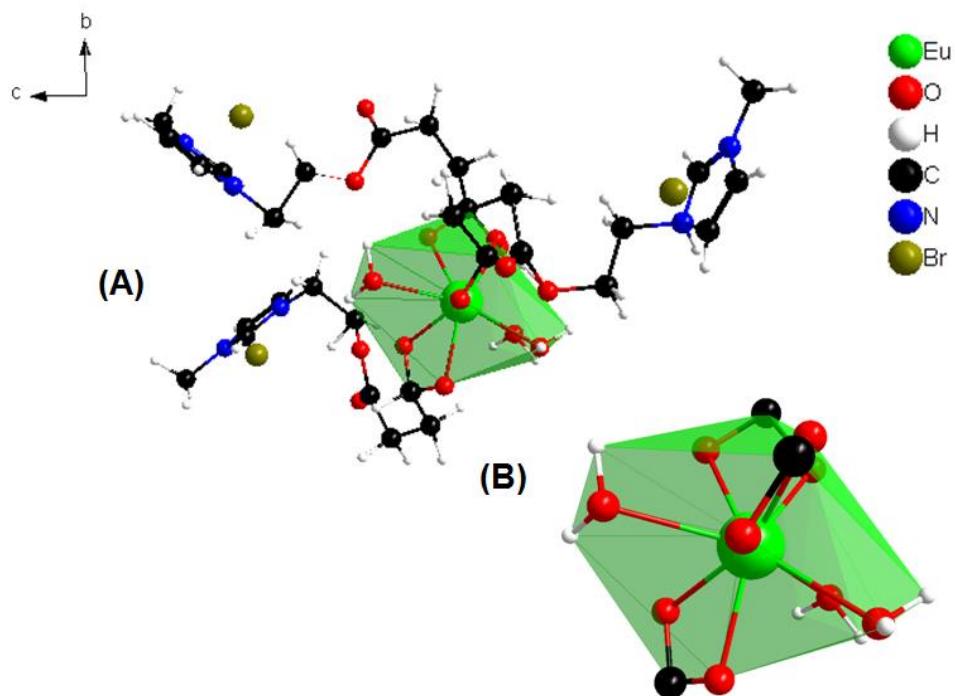
Na etapa de otimização de geometria utilizamos todos os métodos implementados no MOPAC: AM1, RM1, PM3, PM6 e PM7. Como mencionado anteriormente, propomos 40 estruturas onde os ligantes estariam em diferentes modos de coordenação (ponte, monodentado e quelato). A partir da comparação dos resultados teóricos, com os experimentais, observamos que o modo quelato é o que melhor representa os sistemas desenvolvidos. Os resultados, para cada método de otimização de geometria e cada complexo no modo quelato, estão dispostos na **Tabela 30**, seção **Apêndice D: Resultados da Modelagem Computacional**. Determinamos a geometria das esferas de coordenação nos complexos, no estado fundamental, bem como o poliedro de coordenação individual.

As estruturas mostram o centro metálico ( $\text{Eu}^{3+}$ ) coordenado a seis átomos de oxigênio provenientes dos três ligantes coordenados na forma quelato. Conforme previsto pela análise FTIR, a coordenação entre o líquido iônico e os íons lantanídeos ocorre a partir do grupo carboxilato. Para os complexos  $\text{Eu}(\text{MC1})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  e  $\text{Eu}(\text{MC4})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  foram determinadas 3 moléculas de água na primeira esfera de coordenação. Enquanto para os complexos  $\text{Eu}(\text{MC2})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  e  $\text{Eu}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  determinamos 2 moléculas de águas na primeira esfera de coordenação. Esse número de moléculas de água está de acordo com previsto pela análise termogravimétrica dos ionogéis.

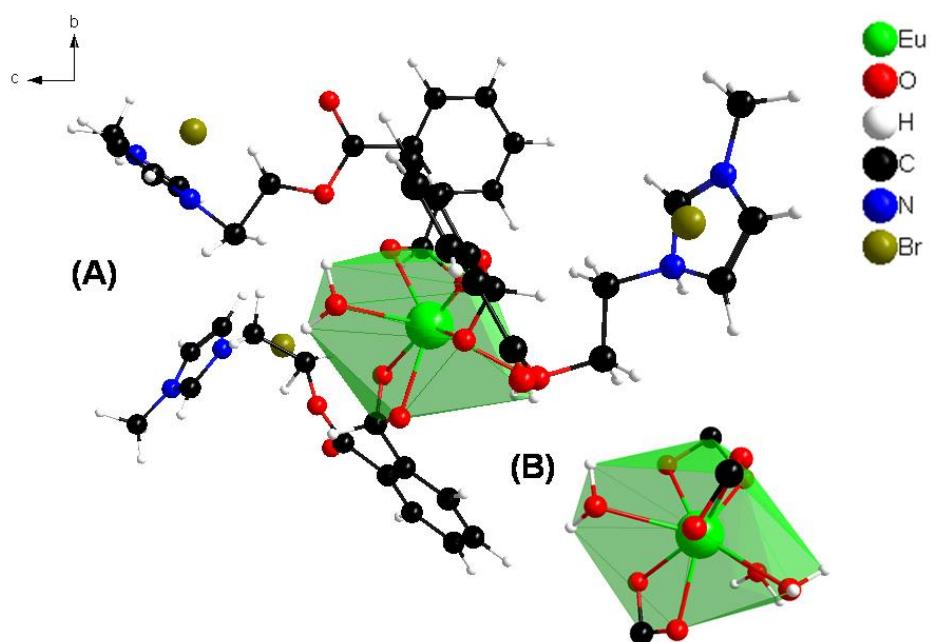
Observamos, para todos os sistemas, que o poliedro foi organizado na simetria prisma trigonal bienapuzado, o que indica que o grupo pontual local do arranjo é  $C_{2v}$ . A geometria dos complexos e o poliedro individual estão dispostos da **Figura 59** a **Figura 62**, para os complexos  $\text{Eu}(\text{MC1})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ,  $\text{Eu}(\text{MC2})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{Eu}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , e  $\text{Eu}(\text{MC4})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ . A simetria prisma trigonal bienapuzado requer a hibridização  $\text{sp}^3\text{d}^3\text{f}$  e geralmente corresponde a poliedros de coordenação para um número de coordenação de oito ou nove.<sup>59</sup> Destacamos que a simetria proposta é consistente com a estimada pelo espectro de emissão de todos os

complexos.

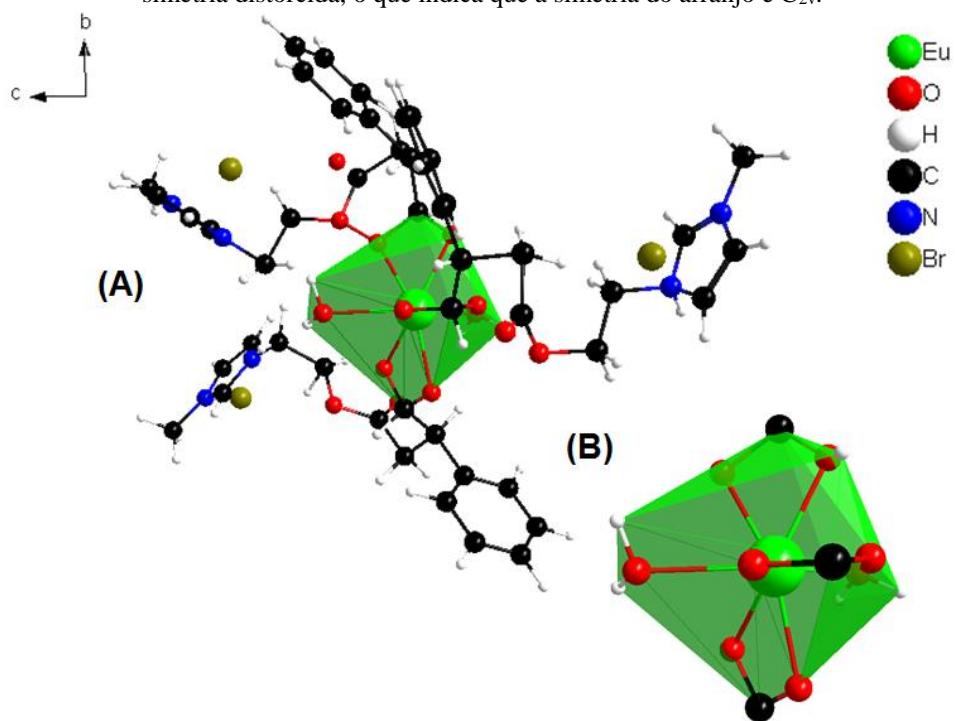
**Figura 59** - (A) Geometria do Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> no estado fundamental. Geometria calculada pelo modelo Sparkle/PM7. (B) Poliedro de coordenação individual organizado em um prisma trigonal biencapuzado com simetria distorcida, o que indica que a simetria do arranjo é C<sub>2v</sub>.



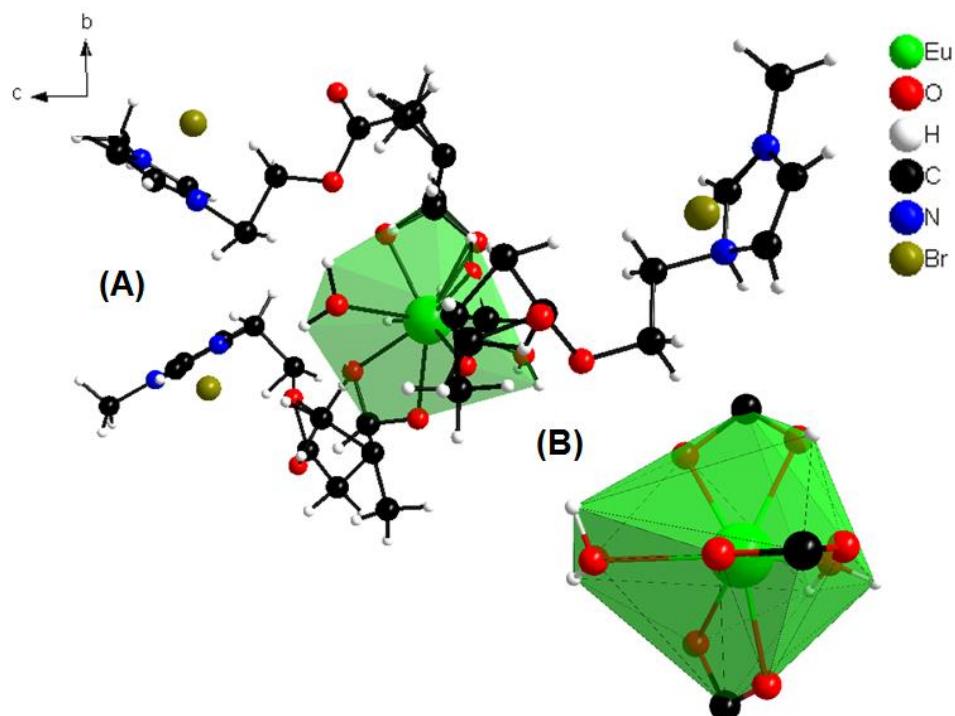
**Figura 60** - (A) Geometria do Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> no estado fundamental. Geometria calculada pelo modelo Sparkle/PM7. (B) Poliedro de coordenação individual organizado em um prisma trigonal biencapuzado com simetria distorcida, o que indica que a simetria do arranjo é C<sub>2v</sub>.



**Figura 61** - (A) Geometria do Eu(MC<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> no estado fundamental. Geometria calculada pelo modelo Sparkle/PM7. (B) Poliedro de coordenação individual organizado em um prisma trigonal biencapuzado com simetria distorcida, o que indica que a simetria do arranjo é C<sub>2v</sub>.



**Figura 62** - (A) Geometria do Eu(MC<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> no estado fundamental. Geometria calculada pelo modelo Sparkle/PM7. (B) Poliedro de coordenação individual organizado em um prisma trigonal biencapuzado com simetria distorcida, o que indica que a simetria do arranjo é C<sub>2v</sub>

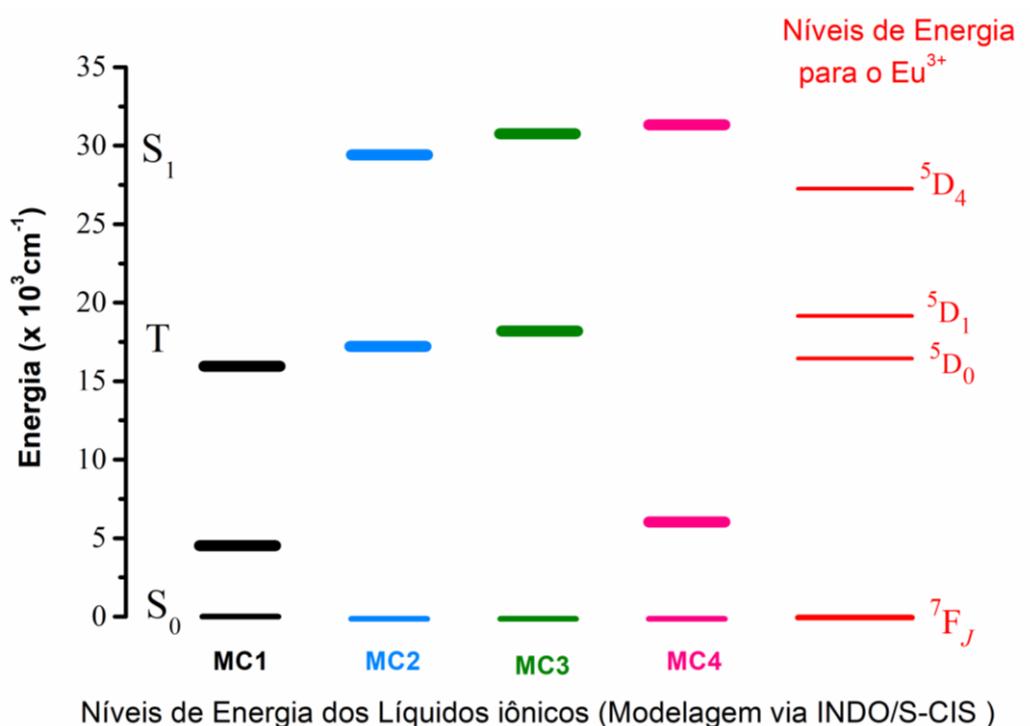


### 4.3.2 Cálculo dos Estados Excitados

Calculamos através da metodologia INDO/S-CIS (*intermediate neglect of differential overlap/spectroscopy*) os níveis de energia e as posições dos estados singuleto e tripleno referentes aos ligantes orgânicos, como mostrado na **Figura 63**. Assim como reportado para o diagrama de população experimental (vide **Figura 46**) vemos que os líquidos iônicos potencialmente aplicáveis como sensibilizadores para o íon európio são os Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico (MC2) e o Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3). Devido a condição de ressonância entre os níveis tripleno do ligante e os níveis aceitadores do íon ( $^5D_1$  e  $^5D_0$ ).

Reconhecemos que a modelagem via INDO subestima os níveis tripleno e singuleto, imprecando assim em menores valores de eficiência quântica, do que aqueles reportados experimentalmente. Sendo assim, uma ferramenta pouco interessante no design de luminóforos.

**Figura 63** - Posições dos estados singuleto e tripleno referentes aos ligantes orgânicos (líquidos iônicos). Onde:  
Onde, MC1= Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol) etoxi-4-oxobutanóico; MC2=Brometo de ácido 2-(3-metilimidazol-etoxi-carboxil) benzóico-ftálico; MC3= Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol) metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico; e MC4= Brometo de ácido 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanóico.



Determinamos as distâncias entre o centro metálico ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e os átomos que formam a primeira esfera de coordenação. As distâncias entre o centro metálico e os átomos de oxigênio

provenientes da água coordenada estão de acordo com os valores relatados na literatura para complexos hidratados de lantanídeos(DE MESQUITA et al., 2004) e complexos com carboxilatos.(RODRIGUES et al., 2008)(LOURENÇO et al., 2011) As distâncias do metal-ligante com os O-doadores (proveniente dos líquidos iônicos) são relatadas na **Tabela 20** para Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, **Tabela 21** para Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>,

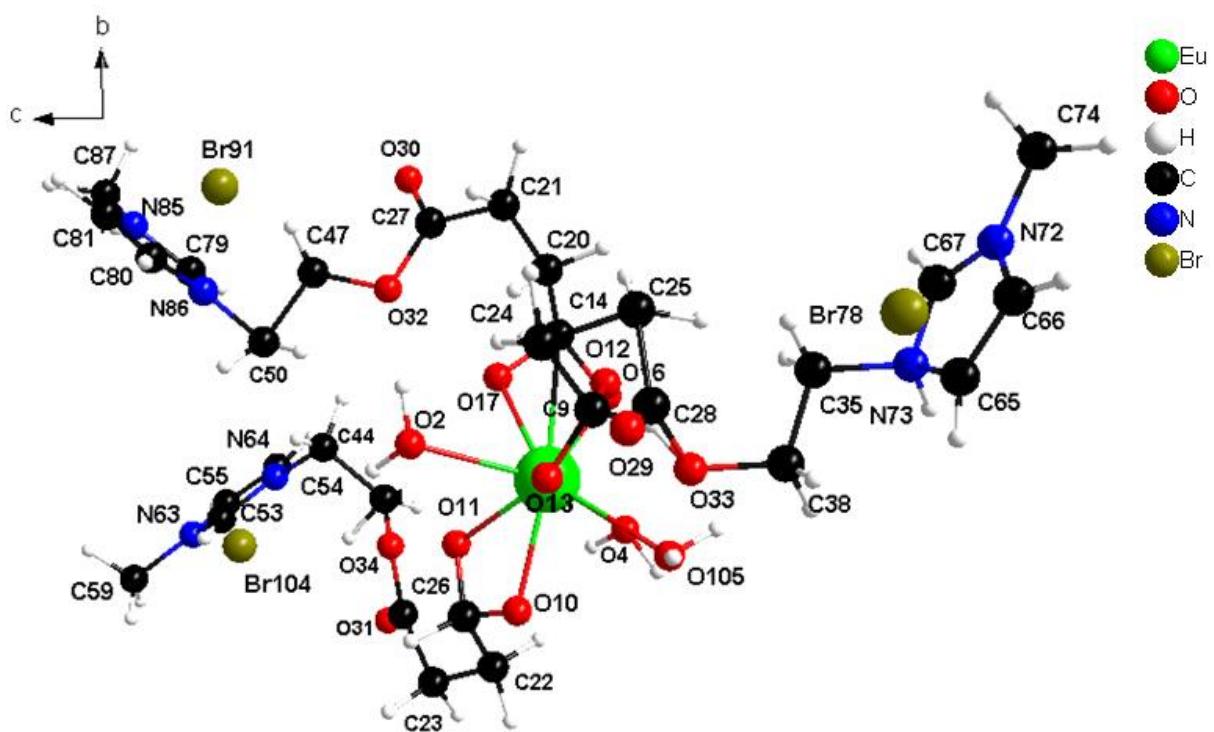
**Tabela 22** para Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, e

**Tabela 23** para Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>. É possível observar que os valores de RL, isto é, a distância do estado doador (ligante orgânico) em relação ao núcleo formado pelo íon Eu<sup>3+</sup>, são um pouco maiores para o estado de triplexo do que aqueles determinados para o estado de singuleto.

**Tabela 20** - Distância doador-aceitador (RL), comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) para Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (geometria otimizada através do modelo PM7).

Distâncias RL (Å)	Átomos	Comprimento de ligação (Å)	theta (°)	phi (°)
<b>Singuleto: 4.9438</b>	Eu-O10	2.4757	54.73	34.25
<b>Triplexo: 6.3029</b>	Eu-O16	2.5092	106.54	169.08
	Eu-O17	2.4817	75.88	262.77
	Eu-O12	1.3171	24.92	162.46
	Eu-O10	2.5362	133.56	324.57
	Eu-O11	2.5435	88.37	338.24
	Eu-O2	2.5163	149.15	98.87
	Eu-O3	2.5623	104.55	80.23
	Eu-O4	2.4895	133.35	233.82

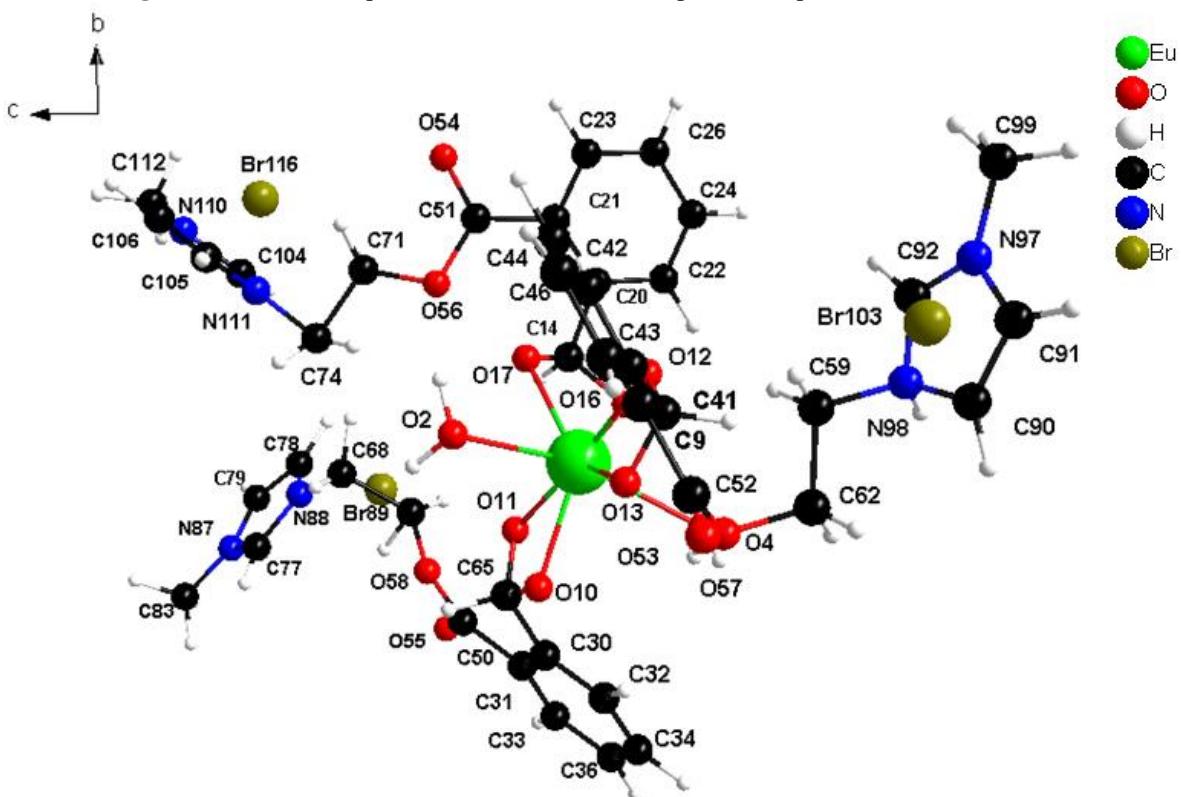
**Figura 64** - Ambiente químico em torno do íon európio no complexo Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>.



**Tabela 21** - Distância doador-aceitador (RL), comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) para Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (geometria otimizada através do modelo PM7).

Distâncias RL (Å)	Átomos	Comprimento de ligação (Å)	theta (°)	phi (°)
<b>Singuleto: 4.9438</b>	Eu-O12	2.4102	30.01	10.33
<b>Tripleto: 6.3029</b>	Eu-O10	2.4808	153.14	289.63
	Eu-O11	2.4815	75.35	294.81
	Eu-O13	1.3033	78.28	205.67
	Eu-O16	2.4809	83.71	49.33
	Eu-O17	2.5055	107.86	5.45
	Eu-O2	2.5518	122.38	98.47
	Eu-O4	2.5555	76.48	107.98

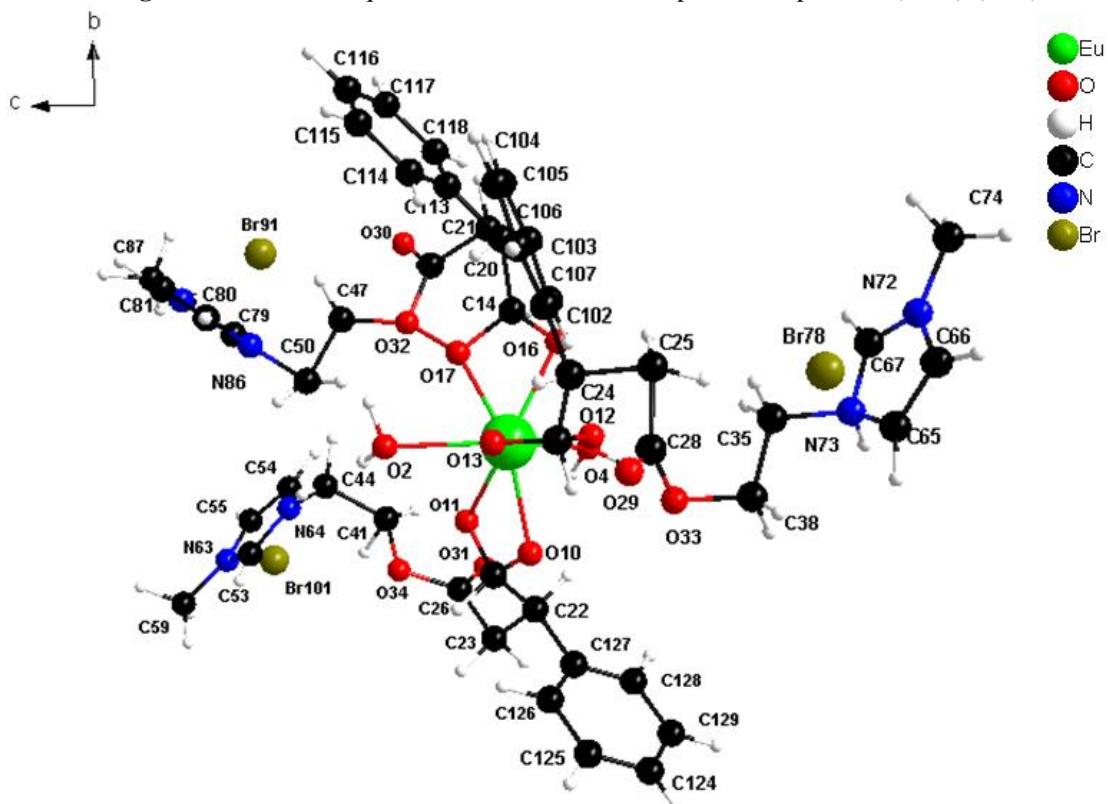
**Figura 65** - Ambiente químico em torno do íon európio no complexo Eu(MC<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.



**Tabela 22** - Distância doador-aceitador (RL), comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) para Eu(MC<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (geometria otimizada através do modelo PM7).

Distâncias RL (Å)	Átomos	Comprimento de ligação (Å)	theta (°)	phi (°)
<b>Singuleto: 7.1881</b>	Eu-O10	2.4810	77.08	126.84
<b>Tripleto: 2.0742</b>	Eu-O16	2.4909	103.42	184.29
	Eu-O12	1.3151	117.48	297.17
	Eu-O13	2.4665	51.16	227.81
	Eu-O11	2.5197	22.78	74.85
	Eu-O17	2.5439	51.85	6.16
	Eu-O2	2.5450	113.37	65.16
	Eu-O4	2.5014	139.06	118.37

**Figura 66** - Ambiente químico em torno do íon európio no complexo Eu(MC<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.

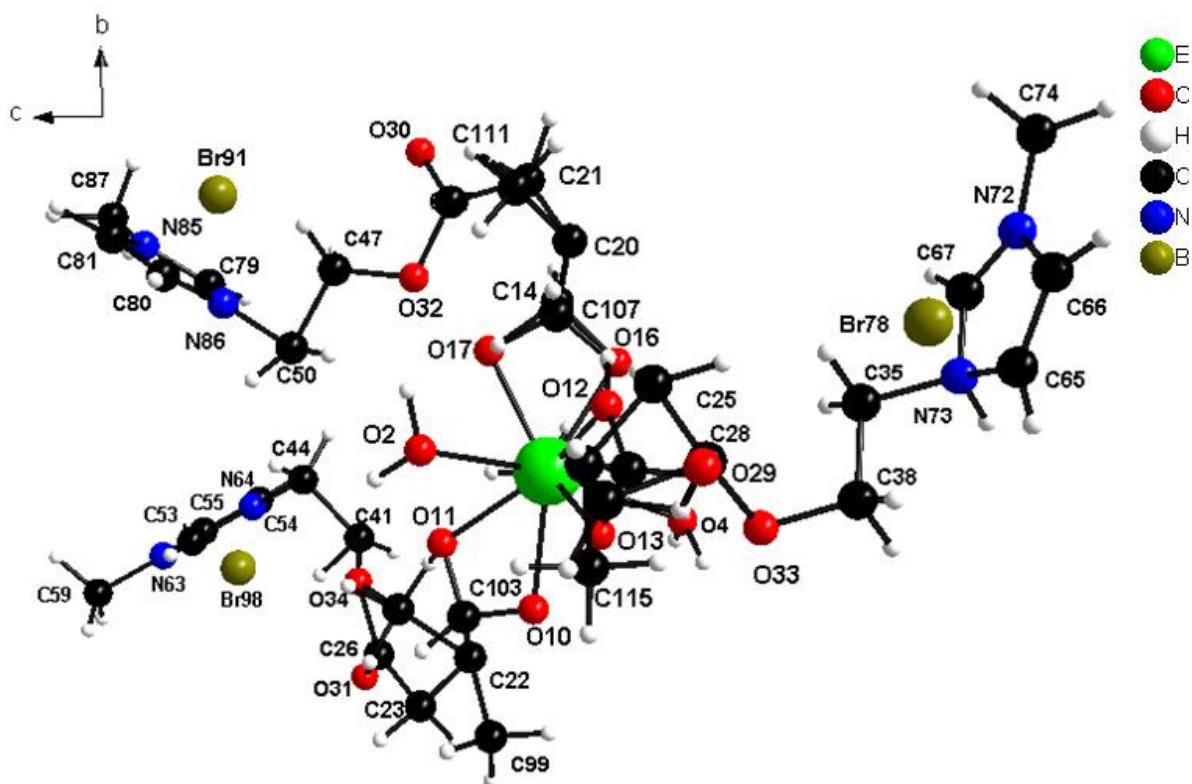


**Tabela 23** - Distância doador-aceitador (RL), comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) para Eu(MC<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (geometria otimizada através do modelo PM7).

Distâncias RL (Å)	Átomos	Comprimento de ligação (Å)	theta (°)	phi (°)
<b>Singuleto: 7.2900</b>	Eu-O13	2.4994	77.43	64.36
<b>Tripleto: 9.8762</b>	Eu-O10	2.4909	147.79	196.59
	Eu-O11	2.4822	110.95	266.53
	Eu-O16	1.2994	35.91	311.03
	Eu-O12	2.5231	149.19	24.61
	Eu-O17	2.5398	106.08	354.08

	Eu-O2	2.5419	123.54	110.31
	Eu-O3	2.5374	83.18	135.79
	Eu-O4	2.4967	83.57	198.13

**Figura 67** - Ambiente químico em torno do íon európio no complexo Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>.



#### 4.3.3 Cálculos das Propriedades Espectroscópicas

A partir de modelos semiempíricos especializados no estudo da fotoluminescência (LUMPAC)<sup>14</sup> calculamos os parâmetros de intensidade  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2, 4$  and  $6$ ), taxas de transferência de energia (WET) e de transferência de retorno (WBT), taxa de decaimento radiativo (Arad), taxa de decaimento não radioativo (Anrad), eficiência quântica ( $\eta$ ), e os parâmetros  $R_{0-2/0-1}$  e  $R_{0-4/0-1}$ . Os resultados para todos os métodos implementados no MOPAC (AM1, RM1, PM3, PM6 e PM7) são exibidos na **Tabela 30**, juntamente com os erros percentuais para cada dado. Na **Tabela 24** estão dispostos os resultados da modelagem Sparkle/PM7, que apresentou os menores erros percentuais associados aos resultados experimentais (vide **Tabela 11**), evidenciando a precisão da metodologia teórica.

**Tabela 24** - Resultados da modelagem computacional (via Sparkle/PM7): Parâmetros das intensidade:  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , coeficiente de emissão espontânea de Einstein (Arad) e o coeficiente de emissão não espontânea (Anrad), a eficiência de emissão quântica ( $\eta$ ),  $R_{0-2/0-1}$  e  $R_{0-4/0-1}$ .

Complexos	$\Omega_2$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\Omega_4$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	Arad ( $s^{-1}$ )	Anrad ( $s^{-1}$ )	$\eta$ (%)	$R_{0-2/0-1}$	$R_{0-4/0-1}$
<b>Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></b>	6.59	4.02	308.4	1446.3	17.6	4.01	1.23
<b>Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></b>	10.7	5.98	461.2	531.6	46.4	6.52	1.84
<b>Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></b>	9.89	5.01	422.5	553.3	43.3	6.02	1.54
<b>Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></b>	8.55	5.41	388.3	1086.8	26.3	5.20	1.67

Investigamos os mecanismos de transferência de população envolvidos em cada sistema, para tal: a transferência de energia intramolecular (ET) e a transferência de retorno (BT) foram calculadas considerando o Eu<sup>3+</sup> em um acoplamento intermediário.<sup>14</sup> Como descrito anteriormente, as energias singlet e triplet são calculadas pela abordagem INDO/S (negligênciia intermediária de sobreposição diferencial, do inglês: *intermediate neglect of differential overlap*). A energia do estado de singlet do ligante foi inferior a 38 000 cm<sup>-1</sup> (como mostrado experimentalmente) e o nível de triplet da energia mais baixa deve estar relacionado ao estado de singlet previamente escolhido. Os valores das taxas de transferência de energia são exibidos na **Tabela 25** para o complexo Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>; na **Tabela 26** para o complexo Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>; na **Tabela 27** para Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, e na **Tabela 28** para Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>.

**Tabela 25** - Valores calculados para as taxas de transferência de energia intramolecular (W<sub>ET</sub>) e de retro-transferência (W<sub>BT</sub>) para o complexo Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>.

Nível de energia do ligante (cm <sup>-1</sup> )	Nível 4f (cm <sup>-1</sup> )	W <sub>ET</sub> (s <sup>-1</sup> )	W <sub>BT</sub> (s <sup>-1</sup> )
Singleto (31632, 60) →	<sup>5</sup> D <sub>4</sub> (27700, 83)	2, 45 x 10 <sup>4</sup>	9, 15 x 10 <sup>-5</sup>
Triplet (15952, 20) →	<sup>5</sup> D <sub>1</sub> (18691, 59)	1, 79 x 10 <sup>-2</sup>	4, 54 x 10 <sup>4</sup>
Triplet (15952, 20) →	<sup>5</sup> D <sub>0</sub> (17301, 04)	5, 68 x 10 <sup>-2</sup>	3, 53 x 10

Devido a disposição dos níveis de energia no ligante orgânico, a transferência de energia para os Ln (III) ocorre, geralmente, através do estado triplet. Contudo, é relatada na literatura a sensibilização dos íons Eu e Tb a partir do nível singleto.(KASPRZYCKA et al., 2017) Os dados teóricos indicam que a transferência de energia ocorre do estado singlet do ligante para o nível <sup>5</sup>D<sub>4</sub> do íon Eu<sup>3+</sup>, o que sugere que, o processo de transferência de energia intramolecular

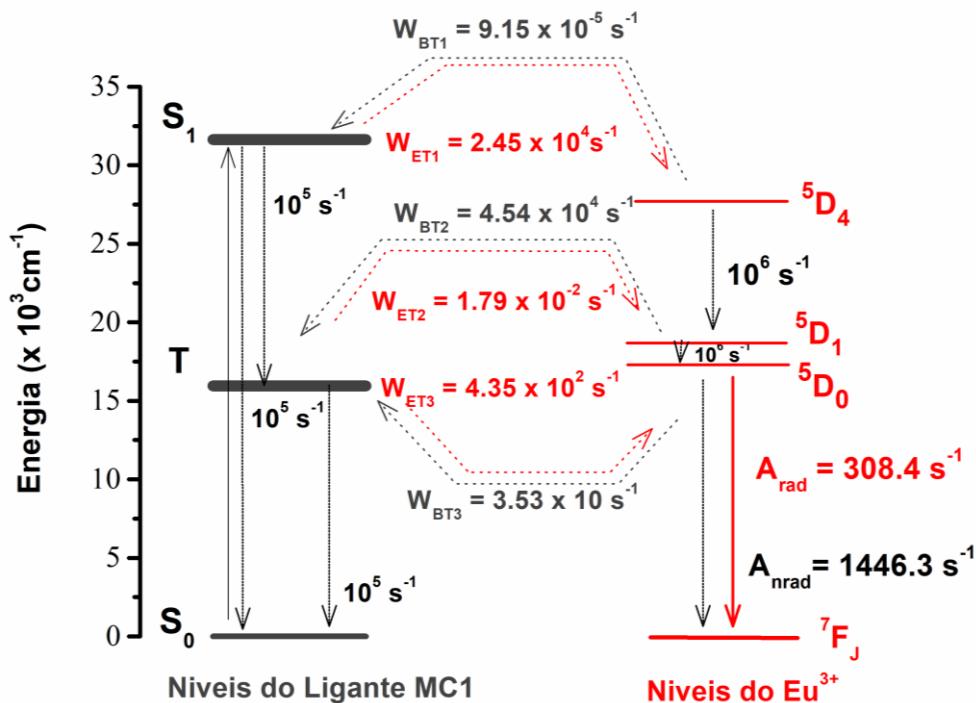
observado segue o mecanismo multipolar.(MALTA; GONÇALVES E SILVA, 1998) É possível observar que os valores de RL, isto é, a distância do estado doador (ligante orgânico) ao núcleo formado pelo íon Eu<sup>3+</sup>, são um tanto maiores para o estado de triplexo do que aqueles determinados para o estado de singuleto.

O estado singuleto do complexo (~31633 cm<sup>-1</sup>) está acima do nível <sup>5</sup>D<sub>4</sub> (27701 cm<sup>-1</sup>) então, o mecanismo de transferência de energia (W<sub>ET1</sub>) S - <sup>5</sup>D<sub>4</sub> é muito favorecido, como mostrado pelo alto valor de W<sub>ET1</sub> (2, 45x 10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup>). O mecanismo de retro-transferência (W<sub>BT1</sub>) não atua significativamente na despopulação do nível <sup>5</sup>D<sub>4</sub>.

O estado triplexo para o Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (15952 cm<sup>-1</sup>) se encontra abaixo do estado <sup>5</sup>D<sub>1</sub> (18691.59 cm<sup>-1</sup>), então o mecanismo de transferência de energia (W<sub>ET1</sub>) para T<sub>1</sub> - <sup>5</sup>D<sub>1</sub> não é favorecido como mostrado pelo o baixo valor de W<sub>ET2</sub> (1, 79 x 10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>). O mecanismo de transferência de energia (W<sub>BT2</sub>) para <sup>5</sup>D<sub>1</sub> - T<sub>1</sub> apresenta a taxa de transferência de energia com duas ordens de grandeza maior que W<sub>ET1</sub> e deve atuar no despovoamento do nível <sup>5</sup>D<sub>1</sub> (4, 54 x 10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup>).

O mecanismo da taxa de transferência de energia (W<sub>ET3</sub>) para T<sub>1</sub> - <sup>5</sup>D<sub>0</sub> não é favorecido devido a ausência de efeito de ressonância entre os estados. Pelo mesmo motivo, a transferência de energia (W<sub>BT3</sub>) em <sup>5</sup>D<sub>0</sub> - T<sub>1</sub> não mostra valor significativo. Na **Figura 68** apresentamos todos os mecanismos possíveis de transferência de energia para o complexo Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>.

**Figura 68** - Diagrama de população mostrando os mecanismos de transferência de energia para o complexo Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>. WET= Taxa de transferência de energia efetuada a partir do ligante para o metal. WBT=Taxa de retrotransferência de energia.



Assim como anteriormente reportado para o complexo Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, em Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> observamos que a transferência de energia ocorre a partir do estado singuleto do ligante para o nível <sup>5</sup>D<sub>4</sub> do íon Eu<sup>3+</sup>, o que sugere que, o processo de transferência de energia intramolecular no sistema segue o mecanismo multipolar.(MALTA; GONÇALVES E SILVA, 1998) Destacamos que, a posição do estado singuleto (29418 cm<sup>-1</sup>) é crucial para evitar mecanismos de desativação por acoplamento vibracional dos osciladores O-H da moléculas de água que atuam como ligante (3400 - 3500 cm<sup>-1</sup>). Isso explica a elevada eficiência quântica (>47 %) identificada para o composto, mesmo com duas moléculas de água coordenadas com o europio.

**Tabela 26** - Valores calculados para as taxas de transferência de energia intramolecular (W<sub>ET</sub>) e de retro-transferência (W<sub>BT</sub>) para o complexo Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.

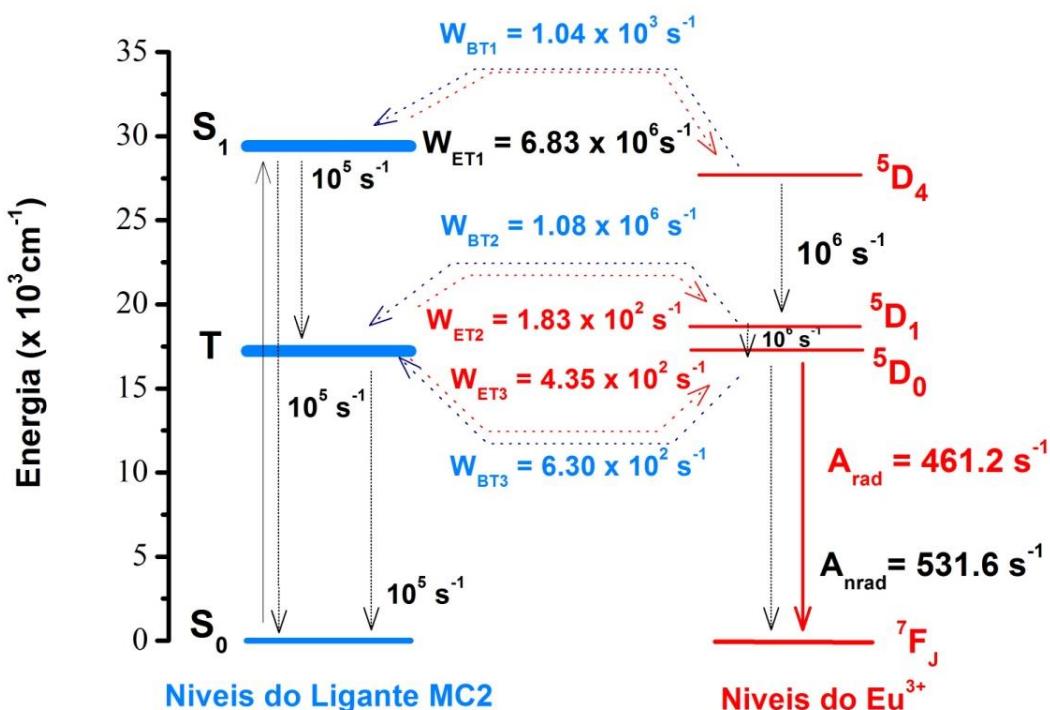
Nível de energia do ligante (cm <sup>-1</sup> )	Nível 4f (cm <sup>-1</sup> )	W <sub>ET</sub> (s <sup>-1</sup> )	W <sub>BT</sub> (s <sup>-1</sup> )
Singuleto (29418, 10) →	<sup>5</sup> D <sub>4</sub> (27700, 83)	6, 83 x 10 <sup>6</sup>	1, 04 x 10 <sup>3</sup>
Tripleto (17215, 80) →	<sup>5</sup> D <sub>1</sub> (18691, 59)	1, 83 x 10 <sup>2</sup>	1, 08 x 10 <sup>6</sup>
Tripleto (17215, 80) →	<sup>5</sup> D <sub>0</sub> (17301, 04)	4, 35 x 10 <sup>2</sup>	6, 30 x 10 <sup>2</sup>

O mecanismo de transferência de energia ( $W_{ET1}$ ) para  $S - ^5D_4$  é bastante favorecido devido a posição do nível de energia do singuleto estar acima do  $^5D_4$ , como mostrado pelo valor de  $W_{ET1}$  ( $6,83 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ). Devido à proximidade entre os níveis  $S$  ( $30752 \text{ cm}^{-1}$ ) e o  $^5D_4$  ( $27701 \text{ cm}^{-1}$ ), o mecanismo de taxa de transferência de energia ( $W_{BT1}$ ) é bastante pronunciado.

O nível tripleto ( $17216 \text{ cm}^{-1}$ ) mostra um efeito de ressonância no estado  $^5D_1$  ( $18696 \text{ cm}^{-1}$ ), então o segundo mecanismo de transferência de energia ( $T_1 - ^5D_1$ ) é favorecido como mostrado pelo valor de  $W_{ET2}$  ( $1,83 \times 10^2$ ). Pelo mesmo motivo, o mecanismo de transferência de energia ( $W_{BT2}$ ) para  $^5D_1 - T_1$  é altamente favorecido e deve atuar no despovoamento do nível  $^5D_1$ .  $W_{BT2}$  tem a mesma magnitude das taxas de decaimento não-radiativas de  $^5D_1 - ^5D_0$  ( $10^6 \text{ s}^{-1}$ ), como encontrado em diversos compostos de coordenação<sup>54</sup> que implicam a ocorrência simultânea dos dois mecanismos de desativação.

O mecanismo de taxa de transferência de energia ( $W_{ET3}$ ) para  $T_1 - ^5D_0$  é favorecido, pois, a energia do estado tripleto ( $18696 \text{ cm}^{-1}$ ) se encontra levemente acima do  $^5D_0$  ( $17301 \text{ cm}^{-1}$ ). Pelo mesmo motivo, é observado um valor significativo para o mecanismo de retro-transferência ( $W_{BT3}$ ) em  $^5D_0 - T_1$ . A **Figura 69** mostra um perfil de diagrama de transferência de população representativo para  $\text{Eu}(\text{MC2})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ .

**Figura 69** - Diagrama de população mostrando os mecanismos de transferência de energia para o complexo  $\text{Eu}(\text{MC2})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ . WET= Taxa de transferência de energia efetuada a partir do ligante para o metal. WBT=Taxa de retrotransfência de energia.



Para o complexo Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, os valores calculados para a taxa transferência de energia intramolecular (W<sub>ET1</sub>) indicam que a transferência de energia ocorre principalmente do estado triplexo do ligante para estados <sup>5</sup>D<sub>1</sub> e <sup>5</sup>D<sub>0</sub> do íon Eu<sup>3+</sup>, conforme apresentado na **Tabela 27**. Este perfil sugere que o mecanismo de transferência de energia segue o mecanismo de troca.(DE MESQUITA et al., 2004)

**Tabela 27** - Valores calculados para as taxas de transferência de energia intramolecular (W<sub>ET</sub>) e de retro-transferência (W<sub>BT</sub>) para o complexo Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.

Nível de energia do ligante (cm <sup>-1</sup> )	Nível 4f (cm <sup>-1</sup> )	W <sub>ET</sub> (s <sup>-1</sup> )	W <sub>BT</sub> (s <sup>-1</sup> )
Singuleto (30752, 50) →	<sup>5</sup> D <sub>4</sub> (27700, 83)	7, 38x 10 <sup>2</sup>	1, 87x 10 <sup>-4</sup>
Tripleto (18193, 40) →	<sup>5</sup> D <sub>1</sub> (18691, 59)	1, 52x 10 <sup>7</sup>	8, 28x 10 <sup>8</sup>
Tripleto (18193, 40) →	<sup>5</sup> D <sub>0</sub> (17301, 04)	2, 90x 10 <sup>7</sup>	3, 86x 10 <sup>5</sup>

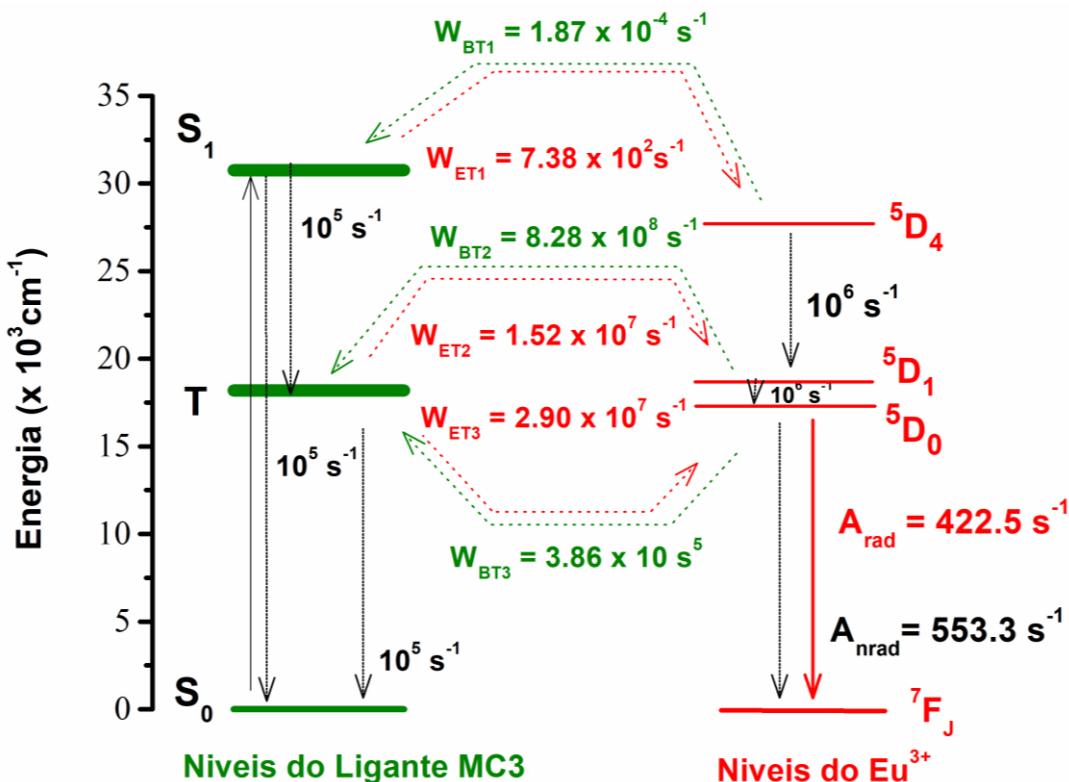
Assim como reportado para o complexo com o ligante MC2, em Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> a posição do estado singuleto (30752 cm<sup>-1</sup>) não favorece a desativação do estado pelo acoplamento vibracional dos osciladores O-H da moléculas de água que atuam como ligante (3400 - 3500 cm<sup>-1</sup>). O que explica a elevada eficiência quântica apresentada pelo complexo (>46 %), mesmo com duas moléculas de água coordenadas com o európio.

O mecanismo de transferência de energia (W<sub>ET1</sub>) S-<sup>5</sup>D<sub>4</sub> é favorecido devido a posição de energia entre os estados. Como o nível S tem energia superior ao <sup>5</sup>D<sub>4</sub> (Singuleto: 30752 cm<sup>-1</sup> e <sup>5</sup>D<sub>4</sub>: 27701 cm<sup>-1</sup>), o mecanismo de retro-transferência de energia (W<sub>BT1</sub>) não é favorecido.

Em contrapartida, o estado triplexo em Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> mostra um efeito de ressonância com o estado <sup>5</sup>D<sub>1</sub> (18691,59 cm<sup>-1</sup>) então, o mecanismo de transferência de energia (W<sub>ET1</sub>) para T<sub>1</sub>- <sup>5</sup>D<sub>1</sub> é muito pronunciado, como mostrado pelo valor mais alto para W<sub>ET2</sub> (1, 52x 10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup>). Devido a condição de ressonância, a retro-transferência também é favorecida (8, 28x 10<sup>8</sup> s<sup>-1</sup>).

A posição do triplexo levemente acima do <sup>5</sup>D<sub>0</sub> favorece a transferência W<sub>ET3</sub>, assim como a retro-transferência (W<sub>BT3</sub>) como mostrado pelos valores dispostos na **Tabela 27**.

**Figura 70** - Diagrama de população mostrando os mecanismos de transferência de energia para o complexo Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. WET= Taxa de transferência de energia efetuada a partir do ligante para o metal. WBT=Taxa de retrotransferência de energia.



Para o complexo Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> os valores teóricos das transferências de energia intramolecular (WET) mostram que a transferência de energia ocorre majoritariamente a partir do estado singuleto do ligante para o estado <sup>5</sup>D<sub>4</sub> do íon Eu<sup>3+</sup>, o que indica que o mecanismo de transferência de energia favorecido é o mecanismo multipolar.(MALTA; GONÇALVES E SILVA, 1998) Os resultados teóricos para transferência de energia intramolecular e para a retrotransferência são mostrados na **Tabela 28**. Devido ao efeito do modelo de cálculo dos estados excitados na subestimação dos estados S e T, são observadas taxas de retrotransferência impraticáveis. Uma vez que a posição do triplete está muito abaixo do nível emissor do íon európio.

**Tabela 28** - Valores calculados para as taxas de transferência de energia intramolecular (W<sub>ET</sub>) e de retrotransferência (W<sub>BT</sub>) para o complexo Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>.

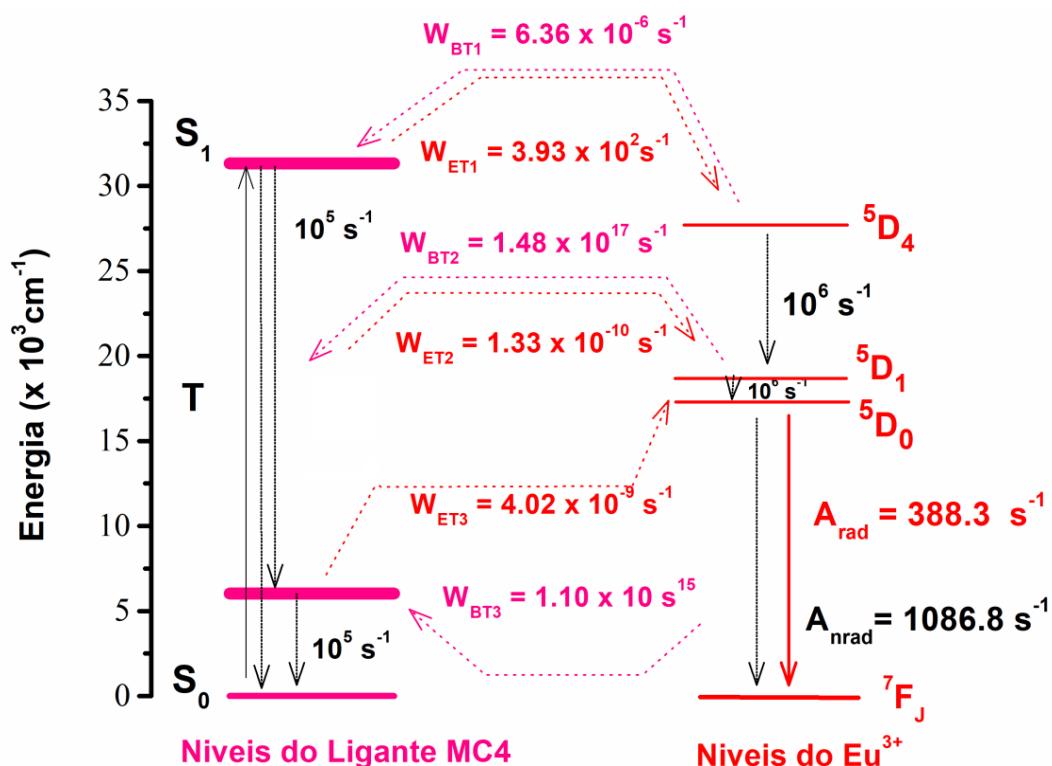
Nível de energia do ligante (cm <sup>-1</sup> )	Nível 4f (cm <sup>-1</sup> )	W <sub>ET</sub> (s <sup>-1</sup> )	W <sub>BT</sub> (s <sup>-1</sup> )
--	---------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------

Singlet (31326, 80) →	$^5D_4$ (27700, 83)	$3,93 \times 10^2$	$6,36 \times 10^{-6}$
Triplet (6041, 30) →	$^5D_1$ (18691, 59)	$1,33 \times 10^{-10}$	$1,48 \times 10^{17}$
Triplet (6041, 30) →	$^5D_0$ (17301, 04)	$4,02 \times 10^{-9}$	$1,10 \times 10^{15}$

O estado singlet foi identificado em  $\sim 31327 \text{ cm}^{-1}$ , acima do nível  $^5D_4$  ( $27701 \text{ cm}^{-1}$ ), assim, o mecanismo de transferência de energia (atribuído como S -  $^5D_4$ ) é favorecido como mostrado pelo valor de  $W_{ET1}$ . Devido a esta disposição dos níveis, o mecanismo de retro-transferência ( $^5D_4$ -S) não é ativo na despopulação do nível  $^5D_4$ . O estado triplet em  $\text{Eu}(\text{MC4})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  ( $6041 \text{ cm}^{-1}$ ) se encontra muito abaixo do estado  $^5D_1$  ( $18696 \text{ cm}^{-1}$ ), então o mecanismo de transferência de energia ( $W_{ET1}$ ) para  $T_1$ - $^5D_1$  não foi favorecido, como mostrado pelo pequeno valor associado a  $W_{ET2}$  ( $1,33 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ ).

Devido à disposição do nível  $^5D_1$  ( $>>T$ ), o mecanismo de transferência de energia ( $W_{BT2}$ ) para  $^5D_1$ - $T_1$  foi altamente favorecido. Este mecanismo de retro-transferência desativa o estado do emissor do íon de forma não radioativa, como mostrado pela baixa eficiência quântica do sistema.

**Figura 71** - Diagrama de população mostrando os mecanismos de transferência de energia para o complexo  $\text{Eu}(\text{MC4})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ . WET= Taxa de transferência de energia efetuada a partir do ligante para o metal. WBT=Taxa de retrotransferência de energia.



A **Tabela 30** apresenta a comparação entre os resultados experimentais obtidos pela

fotoluminescência e áqueles provenientes da modelagem computacional. Os erros percentuais foram calculados considerando os valores experimentais como padrão. Os erros encontrados estão dentre os menores reportados para metodologia computacional empregada(RODRIGUES et al., 2014)(BORGES et al., 2012) e estão de acordo com os resultados experimentais.

**Tabela 29:** Valores calculados para as taxas de transferência de energia intramolecular ( $W_{ET}$ ) e de retro-transferência ( $W_{BT}$ ) para o complexo Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>.

Nível de energia do ligante (cm <sup>-1</sup> )	Nível 4f (cm <sup>-1</sup> )	W <sub>ET</sub> (s <sup>-1</sup> )	W <sub>BT</sub> (s <sup>-1</sup> )
Singuleto (31326, 80) →	<sup>5</sup> D <sub>4</sub> (27700, 83)	3, 93 x 10 <sup>2</sup>	6, 36 x 10 <sup>-6</sup>
Tripleto (6041, 30) →	<sup>5</sup> D <sub>1</sub> (18691, 59)	1, 33 x 10 <sup>-10</sup>	1, 48 x 10 <sup>17</sup>
Tripleto (6041, 30) →	<sup>5</sup> D <sub>0</sub> (17301, 04)	4, 02 x 10 <sup>-9</sup>	1, 10 x 10 <sup>15</sup>

Podemos explicar a porcentagem de erros devido aos efeitos de rede, já que os sistemas foram modelados conforme complexos discretos. Considerando que, para os líquidos iônicos utilizados como ligantes, uma abordagem mais realista seria através de uma disposição tridimensional dos cátions imidazólio numa disposição com empilhamento  $\pi$ - $\pi$ , e interações coulômbicas entre os ions brometos. Como relatado anteriormente, a ligação de hidrogênio formada os anéis imidazólio desempenham um papel fundamental na estabilidade de complexos de europio, como relatado anteriormente.

#### 4.4 Conclusões Parciais

Os resultados da modelagem computacional demonstram uma análise detalhada da relação estrutura-propriedade para cada complexo elaborado. Determinamos os níveis tripleto e singuleto, de cada líquido iônico empregado como ligante. Os cálculos dos estados excitados demonstraram concordância quando comparados aos dados experimentais. Como esperado para metodologia INDO os níveis teóricos estão abaixo dos níveis determinados experimentalmente.

Os ligantes MC2 e MC3 apresentam condição de ressonância com níveis emissores do Eu (III). O que explica a elevada eficiência quântica (>47%) observada para os complexos Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> e Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. A partir da análise do diagrama de níveis e a taxa de transferência de energia, observamos que os complexos Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> e Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> apresentam dois mecanismos de desativação do estado emissor do íon európio, o que justifica

as baixas eficiências quânticas reportadas (via modelagem computacional e experimentalmente).

#### **4.5 Perspectivas**

Como ainda não se tem um bom parâmetro para determinar quais são as melhores janelas de excitação empregadas no cálculo dos estados excitados, sugerimos a realização dos cálculos com as janelas: 5X5; 5x50; 50x50. Contudo, como mencionado anteriormente, os erros encontrados nestes cálculos estão dentre os menores reportados para metodologia computacional empregada.(RODRIGUES et al., 2014)(BORGES et al., 2012)Com a finalidade de comparar a acurácia dos métodos TDDFT e ZINDO, propomos o cálculo dos estados excitados via TDDFT.

## 5 CONCLUSÕES

A partir de uma metodologia inédita, elaboramos líquidos iônicos monocatiónicos carboxilatos, com cátions imidazólio, a partir de anidridos, com rendimento acima de 75%. Os produtos mostram: elevada pureza (comprovada por RMN 1D/2D e ponto de fusão); estabilidade térmica até 180° C, associada a pontos de fusão a temperatura ambiente; fácil solubilidade em solventes polares e estabilidade química. Pelo estudo dos espectros de RMN, FTIR, e Raman, obtivemos uma boa compreensão das interações intra/intermoleculares preferenciais.

Pela complexação dos LIs carboxilatos com íons Gd/Eu elaboramos ionogéis luminescentes. Através da coordenação com íons gadolínio, observamos que os níveis tripleto dos ligantes se mostram na melhor região possível (23000 - 30000 cm<sup>-1</sup>) para a coordenação sinérgica com íons lantanídeos. Pelas análises de FTIR/Raman, destacamos que os complexos com európio e com gadolínio devem ser isoestruturais. Os ionogéis supramoleculares (vide FTIR/Raman e UVvis) apresentaram alta viscosidade a temperatura ambiente, transparência e estabilidade térmica até 223° C. Devido ao maior impedimento estérico das estruturas MC2 e MC3, houve uma menor concentração de água nos complexos Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> e Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, quando comparado aos demais, como sugerido pela caracterização estrutural e térmica. Os complexos elaborados (Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> e Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>) demonstraram um excelente desempenho na fotoluminescência, para ionogéis, com elevados valores de: tempos de vida (>1 ms), eficiência quântica ( $\eta = 48\%$ ), rendimento quântico absoluto ( $\phi = 27\%$ ) e eficiência de sensibilização (83%). Nosso estudo demonstra uma análise abrangente da relação estrutura-propriedade para cada complexo elaborado. Relacionamos os valores de  $\Omega_2$  com a similaridade estrutural de ligantes ácido benzenocarboxílicos reportados na literatura, o  $\Omega_4$  relacionamos com a rigidez estrutural de cada ligante elaborado, o  $R_{02}$  relacionamos com o ambiente de simetria em torno do íon Eu (III) e o  $R_{04}$  relacionamos com a polarizabilidade dos ligantes (MC1-4). Através da espectroscopia de fotoluminescência determinamos que o poliedro de coordenação individual está organizado na geometria prisma trigonal biençapuzado com simetria distorcida, o que indica que a simetria do arranjo é C<sub>2v</sub>. O que concorda com os resultados experimentais obtidos pela espectroscopia de fotoluminescência.

## 6 PERSPECTIVAS

Os ionogéis elaborados apresentaram alta viscosidade a temperatura ambiente, transparência, e estabilidade térmica até 223°C. Os materiais luminescentes ( $\text{Eu}(\text{MC1})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ,  $\text{Eu}(\text{MC2})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{Eu}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  and  $\text{Eu}(\text{MC4})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ) apresentaram extraordinárias propriedades fotofísicas ( $>1$  ms,  $\eta = 48\%$  and  $\phi = 27\%$ ), aliadas a fotoestabilidade e elevada condutividade iônica, fazem desses materiais muito interessantes para diversas aplicações em optoeletrônica.

Em colaboração com o Laboratório de Polímeros não Condutores, do Departamento de Física-UFPE estamos avaliando o desempenho dos ionogéis na composição de filmes concentradores solares luminescentes.

Em colaboração com o Laboratório de optoeletrônica molecular da PUC-Rio pretendemos avaliar o desempenho dos ionogéis como capacitores com emissão de luz (LECs), e na composição de displays em dispositivos emissores de luz (LEDs).

Tendo em vista o potencial dos líquidos iônicos em sistemas com conversão ascendente de energia, como relatado na literatura, estamos elaborando géis a partir da inserção dos pares iônicos usando érbio como receptor ( $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ , e  $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ) e posteriormente, usando o itérbio como receptor ( $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ).

A partir da cristalização dos líquidos iônicos elaborados, obtemos cristais de até 1,5 cm. Assim, é de suma importância a caracterização por Difração de raios-X por monocrystal. Devemos ainda efetuar um estudo reológico de todos os materiais elaborados.

## REFERÊNCIAS

- APPROACH, A. M. et al. Speciation of Rare-Earth Metal Complexes in Ionic Liquids : p. 1449–1461, 2009.
- AVENT, A. G. et al. Evidence for hydrogen bonding in solutions of 1-ethyl-3-methylimidazolium halides, and its implications for room-temperature halogenoaluminate(III) ionic liquids. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 3405, 1994.
- BALABHADRA, S. et al. A cost-effective quantum yield measurement setup for upconverting nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 189, p. 64–70, 2017.
- BANDS, R. Raman Bands RAMAN DATA AND ANALYSIS Raman Spectroscopy for Analysis and Monitoring. p. 2–3, [s.d.].
- BARROS, B. S. et al. Thermostability and photophysical properties of mixed-ligand carboxylate/benzimidazole Zn(II)-coordination polymers. **Materials Chemistry and Physics**, v. 162, p. 364–371, 2015.
- BATISTA, H. J. et al. Synthesis, X-ray Structure, Spectroscopic Characterization, and Theoretical Prediction of the Structure and Electronic Spectrum of Eu(btfa)<sub>3</sub>·bipy and an Assessment of the Effect of Fluorine as a β-Diketone Substituent on the Ligand–Metal Energy Transfer. **Inorganic Chemistry**, v. 37, n. 14, p. 3542–3547, jul. 1998.
- BATISTA, H. J. Novos desenvolvimentos e aplicações de métodos de química quântica para compostos de coordenação com íons lantanídeos. **Departamento de Química Fundamental**, v. Mestrado, n. 81, 2003.
- BEGUN, G. M. et al. Raman spectra of the rare earth orthophosphates. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 11, n. 4, p. 273–278, 1981.
- BENN, R. NMR and Chemistry. An Introduction to the Fourier Transform — Multinuclear Era. 2. Aufl. Von J. W. Akitt. Chapman and Hall, London 1983. **Angewandte Chemie**, v. 96, n. 11, p. 914–914, nov. 1984.
- BETHE, H. A. Splitting of Terms in Crystals. In: [s.l: s.n.]. p. 1–72.
- BINNEMANS, K. Series: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. In: JEAN-CLAUDE BÜNZLI; VITALIJ PECHARSKY (Ed.). . **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. 1º edn. ed. Amsterdam: Elsevier Amsterdam, 2005. p. 1–480.
- BINNEMANS, K. Lanthanides and Actinides in Ionic Liquids. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2592–2614, jun. 2007.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.
- BLANZAT, B. et al. Transition probabilities of europium(III) in zirconium and beryllium fluoride glasses, phosphate glass, and pentaphosphate crystals. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 32, n. 2, p. 185–192, abr. 1980.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994.

BLESSING, R. H.; MCGANDY, E. L. Base stacking and hydrogen bonding in crystals of imidazolium dihydrogen orthophosphate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 94, n. 11, p. 4034–4035, maio 1972.

BORGES, A. S. et al. Synthesis and characterization of the europium(III) pentakis(picrate) complexes with imidazolium counterions: Structural and photoluminescence study. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 23, p. 12867–12878, 2012.

BREDOL, M.; KYNAST, U.; RONDA, C. Designing Luminescent Materials. **Advanced Materials**, v. 3, n. 7–8, p. 361–367, jul. 1991.

BUNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Basics of Lanthanide Photophysics. In: HANNINEN, P. (Ed.). **Lanthanide Luminescence**. [s.l.] Springer Berlin Heidelberg, 2011. p. 1–45.

BÜNZLI, J.-C. G.; PIGUET, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. **Chemical Society Reviews**, v. 34, n. 12, p. 1048, 2005.

CAMMARATA, L. et al. Molecular states of water in room temperature ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 23, p. 5192–5200, 2001.

CÂNDIDO, L. G. Líquidos iônicos : efeito da temperatura sobre a condutividade iônica Uma nova formulação da teoria de Arrhenius. p. 24, 2012.

CARLOS, L. D.; MALTA, O. L.; ALBUQUERQUE, R. Q. A covalent fraction model for lanthanide compounds. **Chemical Physics Letters**, v. 415, n. 4–6, p. 238–242, 2005.

CHEN, P. et al. White-Light-Emitting Lanthanide Metallogels with Tunable Luminescence and Reversible Stimuli-Responsive Properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 36, p. 11590–11593, 2015.

CHUN-HUI HUANG. **Rare Earth Coordination Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.

CREMER, T. et al. Towards a Molecular Understanding of Cation-Anion Interactions—Probing the Electronic Structure of Imidazolium Ionic Liquids by NMR Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy and Theoretical Calculations. **Chemistry - A European Journal**, v. 16, n. 30, p. 9018–9033, 2010.

D. VOLLATH. “**Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications**”. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.

DA LUZ, L. L. et al. Controlling the energy transfer in lanthanide–organic frameworks for the production of white-light emitting materials. **CrystEngComm**, v. 16, n. 30, p. 6914–6918, 2014.

DE MELLO DONEGÁ, C. et al. Luminescence, Non-Radiative Processes and Quantum Yields in Lanthanide Complexes. **Materials Science Forum**, v. 315–317, p. 204–210, 1999.

DE MESQUITA, M. E. et al. Eu(III) and Gd(III) complexes with pirazine-2-carboxylic acid: luminescence and modelling of the structure and energy transfer process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 366, n. 1–2, p. 124–131, mar. 2004.

DE OLIVEIRA, T. C. et al. Elucidating the energy transfer process in mononuclear and binuclear lanthanide complexes of the anti-inflammatory drug ibuprofen: From synthesis to high luminescence emission. **Journal of Luminescence**, v. 181, p. 196–210, 2017.

DEJNEKA, M. J. et al. Rare earth-doped glass microbarcodes. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 100, n. 2, p. 389–393, 2003.

DEXTER, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, n. 5, p. 836–850, 1953.

DIEKE, G. H.; SATTEN, R. A. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. **American Journal of Physics**, v. 38, n. 3, p. 399–400, mar. 1970.

DING, Y.-S. et al. Synthesis, characterization and properties of geminal imidazolium ionic liquids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 298, n. 3, p. 201–205, 2007.

DONG, K. et al. Multiscale Studies on Ionic Liquids. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 10, p. 6636–6695, 2017.

DOUGLAS R. MACFARLANE, M. K. AND J. M. P. An Introduction to Ionic Liquids. In: **Fundamentals of Ionic Liquids**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017. p. 1–25.

DUPONT, J. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 3, p. 341–350, jun. 2004.

DUPONT, J.; SOUZA, R. F. DE; SUAREZ, P. A. Z. Ionic Liquid ( Molten Salt ) Phase Organometallic Catalysis Ionic Liquid ( Molten Salt ) Phase Organometallic Catalysis. n. JANUARY 2003, 2015.

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

E. KÖNIG. **C. K. Jørgensen: Modern Aspects of Ligand Field Theory**. [s.l.] North-Holland Publishing Co., 1971.

EDJANE ROCHA DOS SANTOS; ESTUDOS. **ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DE COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS LIVRES E EM MATRIZES VÍTREAS**. [s.l.: s.n.]. EGOROVA, K. S.; GORDEEV, E. G.; ANANIKOV, V. P. Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceutics and Medicine. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 10, p. 7132–7189, 24 maio 2017.

EL HADRI, M. et al. Raman spectroscopy investigation of mono- and diacyl-polyoxyethylene glycols. **Vibrational Spectroscopy**, v. 64, p. 78–88, 2013.

FARIA, L. F. O.; PENNA, T. C.; RIBEIRO, M. C. C. Raman Spectroscopic Study of Temperature and Pressure Effects on the Ionic Liquid Propylammonium Nitrate. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, n. 37, p. 10905–10912, 19 set. 2013.

FAUSTINO, W. M. et al. Measurement and model calculation of the temperature dependence of ligand-to-metal energy transfer rates in lanthanide complexes. **Journal of Luminescence**, v. 137, p. 269–273, maio 2013.

FLOREZ, A. et al. Optical transition probabilities and compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of Er<sup>3+</sup> ions in fluoroindate glass. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 227, n. 2, p. 135–140, 1995.

FOURNIER, J. A. et al. Comparison of the local binding motifs in the imidazolium-based ionic liquids [EMIM][BF<sub>4</sub>] and [EMMIM][BF<sub>4</sub>] through cryogenic ion vibrational predissociation spectroscopy: Unraveling the roles of anharmonicity and intermolecular interactions. **Journal of Chemical Physics**, v. 142, n. 6, 2015.

FREITAS, V. T. et al. Eu<sup>3+</sup>-Based Bridged Silsesquioxanes for Transparent Luminescent Solar Concentrators. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 16, p. 8770–8778, 2015. GALLAGHER, S. et al. Temperature and pH triggered release characteristics of water/fluorescein from 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate based ionogels †. p. 4613–4615, 2013.

GEORGE SOCRATES. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd Edition**. [s.l: s.n.].

GMEHLING, J. **Dortmund Data Bank**. Disponível em: <<http://www.ddbst.de/>>. GOVOROV, A.; HERNÁNDEZ MARTÍNEZ, P. L.; DEMIR, H. V. **Understanding and Modeling Förster-type Resonance Energy Transfer (FRET)**. Singapore: Springer Singapore, 2016.

GUILLET, E. et al. Tuning the Emission Color of Europium-Containing Ionic Liquid-Crystalline Phases. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 21, p. 4063–4070, out. 2004. H. DAVIS, J. J. Task-Specific Ionic Liquids. **Chemistry Letters**, v. 33, n. 9, p. 1072–1077, 2004.

HANDY, S. T. Room Temperature Ionic Liquids: Different Classes and Physical Properties. **Current Organic Chemistry**, v. 9, p. 959–988, 2005.

HISAMITSU, S.; YANAI, N.; KIMIZUKA, N. Photon-Upconverting Ionic Liquids: Effective Triplet Energy Migration in Contiguous Ionic Chromophore Arrays. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 54, n. 39, p. 11550–11554, 2015.

HUANG, C.; BIAN, Z. **1.1 Electronic Configuration of Lanthanide Atoms in the Ground State**. [s.l: s.n.].

HUANRONG LI, H.S., YIGE WANG, DASHAN QIN, BINYUAN LIU, WENJUN ZHANG AND WEIDONG YAN. Soft material with intense photoluminescence obtained by dissolving Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and organic ligand into a task-specific ionic liquid. **Chem. Commun.**, p. 5209–5211, 2008.

**Ionic Liquids Database**. Disponível em: <<http://ilthermo.boulder.nist.gov/>>.

JAYABHARATHI, J. et al. Synthesis, structure, luminescent and intramolecular proton transfer in some imidazole derivatives. **Journal of Fluorescence**, v. 21, n. 2, p. 595–606,

2011.

JIN HONG LEE, A.S.L., JONG-CHAN LEE, SOON MAN HONG, SEUNG SANG HWANGAC AND CHONG MIN KOO. Hybrid ionogel electrolytes for high temperature lithium batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 2226–2233, 2015.

JOAN E. RIDLEY, M. C. Z. Triplet states via intermediate neglect of differential overlap: Benzene, pyridine and the diazines. **Theoretica chimica acta**, v. 42, n. 3, p. 223–236, 1976.

JORDANNA, T. et al. Thermoreversible luminescent ionogels with white light emission : an experimental and theoretical approach †. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, p. 10934–10942, 2015.

JØRGENSEN, C. K.; JUDD, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. **Molecular Physics**, v. 8, n. 3, p. 281–290, jan. 1964.

JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962.

JUNG, J. H.; SHINKAI, S.; SHIMIZU, T. Spectral Characterization of Self-Assemblies of Aldopyranoside Amphiphilic Gelators: What is the Essential Structural Difference Between Simple Amphiphiles and Bolaamphiphiles? **Chemistry - A European Journal**, v. 8, n. 12, p. 2684, 17 jun. 2002.

KAI, J. et al. Intermolecular energy transfer and photostability of luminescence-tunable multicolour PMMA films doped with lanthanide- $\beta$ -diketonate complexes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 11, p. 3796, 2011.

KANNO, H.; HIRAISHI, J. Raman spectroscopic evidence for a discrete change in coordination number of rare earth aquo-ions in the middle of the series. **Chemical Physics Letters**, v. 75, n. 3, p. 553–556, 1980.

KASPRZYCKA, E. et al. Contribution of Energy Transfer from the Singlet State to the Sensitization of Eu 3+ and Tb 3+ Luminescence by Sulfonylamidophosphates. **Chemistry - A European Journal**, v. 23, n. 6, p. 1318–1330, 26 jan. 2017.

KELLEY, S. P.; DIXON, D. A. **ISOLATION OF SOFT DONOR COMPLEXES OF D- AND F-BLOCK METALS USING IONIC LIQUIDS**. [s.l: s.n.]

KHAN, M. B.; KHAN, Z. H. Ag-incorporated Alq3 nanowires: Promising material for organic luminescent devices. **Journal of Luminescence**, v. 188, n. March, p. 418–422, 2017.

KIEFER, J.; FRIES, J.; LEIPERTZ, A. Experimental vibrational study of imidazolium-based ionic liquids: Raman and infrared spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate. **Applied spectroscopy**, v. 61, n. 12, p. 1306–1311, 2007.

KING, G. G. G. et al. Photodegradation of luminescence in organic-ligand-capped Eu<sup>+3</sup>:LaF<sub>3</sub>nano-particles. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 4, 2014.

KITAI, A. **Luminescent Materials and Applications**. [s.l: s.n.]

LAMMERT, M. et al. Synthesis and structure of Zr(  $\text{SCP}^{\text{iv}}$ )- and Ce(  $\text{SCP}^{\text{iv}}$ )-based CAU-24 with 1,2,4,5-tetrakis(4-carboxyphenyl)benzene. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 47, p. 18822–18826, 2016.

LANTANÍDEOS, Í.; LOURENÇO, L.; LOURENÇO, L. Uso de Epitaxia em Fase Líquida na Obtenção de Redes de Coordenação Heteroestruturadas. 2014.

LAPAEV, D. V. et al. UV laser-induced enhancement of photoluminescence intensity in vitrified terbium(III)  $\beta$ -diketonate complex film in air. **Journal of Luminescence**, v. 194, n. February 2017, p. 407–413, 2018.

LATVA, M. et al. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. **Journal of Luminescence**, v. 75, n. 2, p. 149–169, set. 1997.

LEE, S. H. et al. Optogenetic control of body movements via flexible vertical light-emitting diodes on brain surface. **Nano Energy**, v. 44, p. 447–455, 2018.

LI, H. et al. Preparation of Novel Ionic Liquids and Their Applications in Brominating Reaction. **Journal of the Korean Chemical Society**, v. 55, n. 4, p. 685–690, 20 ago. 2011.

LI, H. et al. Ionic Liquids and Rare Earth Soft Luminescent Materials. In: **Green Chemistry and Sustainable Technology book series (GCST)**. [s.l: s.n.]. v. 52p. 157–178.

LI, Z. et al. Organic–Inorganic Hierarchical Self-Assembly into Robust Luminescent Supramolecular Hydrogel. **Advanced Functional Materials**, v. 27, n. 2, p. 1–8, 2017.

Light Emitting Capacitor Technology. [s.d.]

LIMA, P. P. et al. Photo–Click Chemistry to Design Highly Efficient Lanthanide  $\beta$ -Diketonate Complexes Stable under UV Irradiation. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 4, p. 586–598, 26 fev. 2013.

LING XU, E.-Y.C., AND Y.-U. K. Combination Effects of Cation and Anion of Ionic Liquids on the Cadmium Metal Organic Frameworks in Ionothermal Systems. **Inorg. Chem.**, v. 47, p. 1907–1909, 2008.

LIPPY F. MARQUES, HUDSON P. SANTOS, KAÍQUE A. D'OLIVEIRA, NAIARA P. BOTEZINE, MARIA CLARA R. FREITAS, RICARDO O. FREIRE, JOSÉ DIOGO L. DUTRA, JEFFERSON S. MARTINS, CRISTIANO LEGNANI, WELBER G. QUIRINO, F. C. M. New photo/electroluminescent europium(III)  $\beta$ -diketonate complex containing a p,p'-disubstituted bipyridine ligand: Synthesis, solid state characterization, theoretical and experimental spectroscopic studies. **Inorganica Chimica Acta**, v. 458, p. 28–38, 2017.

LIU, J. et al. Electrolyte-gated light-emitting transistors: working principle and applications. v. 0, p. 1–3, 2013.

LIU, Z.; EL, Z.; ENDRES, F. Raman and FTIR Spectroscopic Studies of 1-Trifluoromethylsulfonate , its Mixtures with Water and the Solvation of Zinc Ions Raman and FTIR Spectroscopic Studies of 1-Ethyl-3- methylimidazolium Trifluoromethylsulfonate , its Mixtures with Water and the So. n. August 2016, 2015.

LIU, Z.; EL ABEDIN, S. Z.; ENDRES, F. Electrochemical and spectroscopic study of Zn(ii) coordination and Zn electrodeposition in three ionic liquids with the trifluoromethylsulfonate anion, different imidazolium ions and their mixtures with water. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 17, n. 24, p. 15945–52, 2015.

LOURENÇO, A. V. S. et al. Preparation and photoluminescence properties of functionalized silica materials incorporating europium complexes. **Optical Materials**, v. 33, n. 10, p. 1548–1552, ago. 2011.

LUMPAC, C. Tese de Doutorado Desenvolvimento e Aplicação do Pacote Desenvolvimento e Aplicação do Pacote Computacional LUMPAC. 2017.

LUNSTROOT, K. et al. Luminescent Ionogels Based on Europium-Doped Ionic Liquids Confined within Silica-Derived Networks. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 24, p. 5711–5715, nov. 2006.

LUNSTROOT, K. **Spectroscopy of Lanthanides in Ionic Liquids**. [s.l: s.n.].

LUNSTROOT, K. et al. Lanthanide-doped luminescent ionogels. **Dalton Trans.**, n. 2, p. 298–306, 2009.

M. YOUNAS. **Organic Spectroscopy and Chromatography**. Lahore, PAKISTAN: Ilmi Kitab Khana, 2015.

MALEK, K. et al. FT-IR and FT-Raman spectroscopies and DFT modelling of benzimidazolium salts. **Chemical Physics**, v. 327, n. 2–3, p. 439–451, 2006.

MALTA, O. L. Theoretical crystal-field parameters for the YOCl:Eu<sup>3+</sup> system. A simple overlap model. **Chemical Physics Letters**, v. 88, n. 3, p. 353–356, 1982a.

MALTA, O. L. A simple overlap model in lanthanide crystal-field theory. **Chemical Physics Letters**, v. 87, n. 1, p. 27–29, 1982b.

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

MALTA, O. L.; GONÇALVES E SILVA, F. R. A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 54, n. 11, p. 1593–1599, 1998.

MARQUES, L. F. Contendo Ânions Carboxilatos E Ligantes Nitrogenados : Busca Por Novos Dispositivos Moleculares Contendo Ânions Carboxilatos E Ligantes Nitrogenados : Busca Por. **Tese de Doutorado**, 2014.

MARTIN, W. C. et al. Ground Levels and Ionization Potentials for Lanthanide and Actinide Atoms and Ions. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 3, n. 3, p. 771–780, jul. 1974.

MATOS, R. A. F. DE. Síntese, caracterização e aplicação de novos líquidos iônicos quirais. p. 142, 2007.

MATTHEWS, R. P. et al. The impact of anion electronic structure: similarities and differences in imidazolium based ionic liquids. **Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal**, v. 26, n. 28, p. 284112, 2014.

MATTHEWS, R. P. et al. A structural investigation of ionic liquid mixtures. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 18, n. 12, p. 8608–8624, 2016.

MATTHEWS, R. P.; WELTON, T.; HUNT, P. A. Competitive pi interactions and hydrogen bonding within imidazolium ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 7, p. 3238, 2014.

MCMAHON, B. et al. Selective Imaging of Damaged Bone Structure (Microcracks) Using a Targeting Supramolecular Eu(III) Complex As a Lanthanide Luminescent Contrast Agent. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 48, p. 17542–17543, 9 dez. 2009.

MOSCHOVI, A. M. et al. Vibrational spectroscopic study of the protic ionic liquid 1-H-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. **Vibrational Spectroscopy**, v. 63, p. 350–359, 2012a.

MOSCHOVI, A. M. et al. Vibrational spectroscopic study of the protic ionic liquid 1-H-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. **Vibrational Spectroscopy**, v. 63, p. 350–359, 2012b.

MOURA, R. T. et al. On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f-4f transitions in Eu<sup>3+</sup> complexes based on the chemical bond overlap polarizability. **Journal of Luminescence**, v. 170, n. February 2016, p. 420–430, 2016.

MÜHLBAUER, A. Synthesis and physicochemical characterization of novel biocompatible ionic liquids for the solubilization of biopolymers. n. December, p. 1–286, 2014.

MURPHY, T.; ATKIN, R.; WARR, G. G. Scattering from ionic liquids. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 20, n. 4, p. 282–292, 2015.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

NAKANO, M.; NAKANO, N. I.; HIGUCHI, T. Calculation of stability constants of hydrogen-bonded complexes from proton magnetic resonance data. Interactions of phenol with dimethylacetamide and various ketones. Solvent effect. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 71, n. 12, p. 3954–3959, nov. 1967.

NATURWISSENSCHAFTEN, D. Less material, more energy : Synthesis of novel nanostructured luminescent materials. 2014.

NEIDIG, M. L.; CLARK, D. L.; MARTIN, R. L. Covalency in f-element complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 2, p. 394–406, 2013.

NOACK, K. et al. The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 42, p. 14153, 2010.

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

NOCKEMANN, P. et al. Anionic Rare-Earth Thiocyanate Complexes as Building Blocks for Low-Melting Metal-Containing Ionic Liquids. v. 7, p. 13658–13659, 2006.

NOCKEMANN, P. et al. Carboxyl-functionalized task-specific ionic liquids for solubilizing metal oxides. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 21, p. 9987–9999, 2008.

O. L. MALTA, A. A. S. D. G. E S. C. Theoretical calculations of lanthanide 4f irreversible 4f intensities. **Revista Brasileira de Física**, v. 12, p. 563–583, 1982.

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

OHNO, H.; YOSHIZAWA, M. Ion conductive characteristics of ionic liquids prepared by neutralization of alkylimidazoles. **Solid State Ionics**, v. 154–155, p. 303–309, 2002.

P. WALDEN. Ueber die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze. **Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St.-Petersbourg. VI série**, v. 8, n. 6, p. 405–422, 1914.

PANDEY, S. B.; RAGHORTE, V. R.; SISYAWAR, A. C. Study of Luminescence Materials and Its Scientific Application. v. 5, p. 371–375, 2012.

PAUL, A.; MANDAL, P. K.; SAMANTA, A. How transparent are the imidazolium ionic liquids? A case study with 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate, [bmim][PF<sub>6</sub>]. **Chemical Physics Letters**, v. 402, n. 4–6, p. 375–379, 2005a.

PAUL, A.; MANDAL, P. K.; SAMANTA, A. On the optical properties of the imidazolium ionic liquids. **The journal of physical chemistry. B**, v. 109, n. 18, p. 9148–9153, 2005b.

PENNA, T. C. et al. Pressure and temperature effects on intermolecular vibrational dynamics of ionic liquids. **Journal of Chemical Physics**, v. 138, n. 10, 2013.

PEPPEL, T. et al. The Influence of Hydrogen-Bond Defects on the Properties of Ionic Liquids. p. 6661–6665, 2011.

PEPPEL, T. Imidazolium-Based Zwitterionic Butane-1-sulfonates : Synthesis and Properties of 4- ( 1- ( 2-Cyanoethyl ) imidazolium ) butane-1-sulfonate and Crystal Structures of 4- ( 1-Alkylimidazolium ) butane-1-sulfonates ( Alkyl = Methyl , Ethyl , Propyl ) Tim Pepp. p. 870–874, 2011.

PETER ATKINS, R. F. A. J. D. P. **Quanta matéria e mudança**. [s.l.] LTC, 2011.

PETER WASSERSCHEID, T. W. **Ionic Liquids in Synthesis**. 1. ed. Weinheim, Germany:

Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.

PLECHKOVA, N. V.; SEDDON, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Chem. Soc. Rev.**, v. 37, n. 1, p. 123–150, 2008.

QIAO, Y. et al. Temperature-Responsive Ionic Liquids: Fundamental Behaviors and Catalytic Applications. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 10, p. 6881–6928, 2017.

R. REISFELD AND C.K. JORGENSEN. **Lasers and Excited States of Rare Earths**. New-York: Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1977.

RACAH, G. Theory of Complex Spectra. I. **Physical Review**, v. 61, n. 3–4, p. 186–197, 1 fev. 1942a.

RACAH, G. Theory of Complex Spectra. II. **Physical Review**, v. 62, n. 9–10, p. 438–462, 1 nov. 1942b.

RACAH, G. Theory of Complex Spectra. III. **Physical Review**, v. 63, n. 9–10, p. 367–382, 1 maio 1943.

RACAH, G. Theory of Complex Spectra. IV. **Physical Review**, v. 76, n. 9, p. 1352–1365, 1 nov. 1949.

RAMYA, A. R. et al. Highly Luminescent and Thermally Stable Lanthanide Coordination Polymers Designed from 4-(Dipyridin-2-yl)aminobenzoate: Efficient Energy Transfer from Tb<sup>3+</sup> to Eu<sup>3+</sup> in a Mixed Lanthanide Coordination Compound. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 16, p. 8818–8826, 20 ago. 2012.

REICHERT, W. M.; TRULOVE, P. C.; DE LONG, H. C. 3-(1-Methyl-3-imidazolio)propanesulfonate: A precursor to a Bronsted acid ionic liquid. **Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online**, v. 66, n. 3, p. o591, 2010.

REISFELD, R. et al. Optical transition probabilities of Er<sup>3+</sup> in fluoride glasses. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 41, n. 3, p. 253–261, mar. 1982.

RODRIGUES, M. et al. Theoretical and experimental studies of the photoluminescent properties of the coordination polymer [Eu(DPA)(HDPA)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O. **The journal of physical chemistry. B**, v. 112, n. 14, p. 4204–4212, 2008.

RODRIGUES, C. V. et al. Unusual photoluminescence properties of the 3D mixed-lanthanide–organic frameworks induced by dimeric structures: a theoretical and experimental approach. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, n. 28, p. 14858–14866, 2014.

RONDA, C.; SRIVASTAVA, A. Luminescence Science and Display Materials. **The Electrochemical Society Interface**, v. 15, p. 55, 2006.

RONDA, R. et al. High-Performance Near-Infrared Luminescent Solar Concentrators. 2017. ROOY, S. L. DE. Ionic Materials for Applications in Sensing and Optoelectronics. 2012.

SÁ FERREIRA, R. A. et al. A theoretical interpretation of the abnormal 5D0→7F4 intensity

based on the Eu<sup>3+</sup> local coordination in the Na<sub>9</sub>[EuW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>]·14H<sub>2</sub>O polyoxometalate. **Journal of Luminescence**, v. 121, n. 2 SPEC. ISS., p. 561–567, 2006.

SANTHOSH BABU, S. et al. Solvent-Free Luminescent Organic Liquids. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 14, p. 3391–3395, 2 abr. 2012.

SHIGEO SHIONOYA, WILLIAM M. YEN, H. Y. **Phosphor Handbook**. Boca Raton: CRC Press Laser and Optical Science and Technology, 2006.

SILVA, J. Y. R. et al. Lanthanide-Organic Gels as a Multifunctional Supramolecular Smart Platform. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 19, p. 16458–16465, 2017.

SINGH, D. K. et al. Raman Spectroscopic Study on Alkyl Chain Conformation in 1-Butyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids and their Aqueous Mixtures. **ChemPhysChem**, v. 17, n. 19, p. 3040–3046, 5 out. 2016.

SOUZA RAMOS, T. J. DE et al. Thermoreversible luminescent ionogels with white light emission: an experimental and theoretical approach. **J. Mater. Chem. C**, v. 3, n. 41, p. 10934–10942, 2015.

STERN, K. H. High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts Part 3, Nitrates and Nitrites. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 1, p. 746–772, 1972.

STOCK, N.; BISWAS, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 933–969, 8 fev. 2012.

STREITWIESER, A. et al. Photoelectron spectra and bonding in cerocene, bis(.pi.-[8]annulene)cerium(IV). **Journal of the American Chemical Society**, v. 107, n. 25, p. 7786–7788, dez. 1985.

SUCKOW, M. et al. Synthesis of polymeric ionic liquids with unidirectional chain topology by AB step growth polymerization. **Polymer (United Kingdom)**, v. 111, p. 123–129, 2017.

TANG, S.; BABAİ, A.; MUDRING, A.-V. Europium-Based Ionic Liquids as Luminescent Soft Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 40, p. 7631–7634, 22 set. 2008.

VAN VLECK, J. H. On the Role of Dipole-Dipole Coupling in Dielectric Media. **The Journal of Chemical Physics**, v. 5, n. 7, p. 556–568, jul. 1937.

VIDYASAGAR, A.; HANDORE, K.; SURESHAN, K. M. Soft Optical Devices from Self-Healing Gels Formed by Oil and Sugar-Based Organogelators. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 35, p. 8021–8024, 22 ago. 2011.

VISSE, A. E. et al. Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions. **Chemical Communications**, n. 1, p. 135–136, 2001.

VLECK, J. H. V. The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids. **The Journal of Physical**

**Chemistry**, v. 41, n. 1, p. 67–80, jan. 1937.

WANG, D.; WANG, H.; LI, H. Novel luminescent soft materials of terpyridine-containing ionic liquids and europium(III). **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 13, p. 6268–6275, 2013.

WANG, F. et al. Luminescent nanomaterials for biological labelling. **Nanotechnology**, v. 17, n. 1, p. R1–R13, 14 jan. 2006.

WANG, J. et al. Photon energy upconversion through thermal radiation with the power efficiency reaching 16%. **Nature Communications**, v. 5, n. May, p. 1–9, 2014.

WASSERSCHEID, P.; KEIM, W. Ionic Liquids—New “Solutions” for Transition Metal Catalysis. **Angewandte Chemie**, v. 39, n. 21, p. 3772–3789, 2000.

WATANABE, M. et al. Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 10, p. 7190–7239, 2017.

WHITE, M. S. et al. Ultrathin, highly flexible and stretchable PLEDs. **Nature Photonics**, v. 7, n. 10, p. 811–816, 2013.

WIEDEMANN, E. Ueber Fluorescenz und Phosphorescenz I. Abhandlung. **Annalen der Physik und Chemie**, v. 270, n. 7, p. 446–463, 1888.

WILKES, J. S. et al. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. **Inorganic Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 1263–1264, mar. 1982.

WILKES, J. S. **Molten Salts and Ionic Liquids - Are They Not the Same Thing?** ECS Transactions. **Anais...ECS**, 2007 Disponível em:  
[<http://ecst.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2798641>](http://ecst.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2798641)

WILKES, J. S.; ZAWOROTKO, M. J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 13, p. 965, 1992.

WILLIAM CROOKES. **Chemical News, Royal Institution**, 1887.

WU, J. et al. Combined Raman Scattering and X-ray Diffraction Study of Phase Transition of the Ionic Liquid [BMIM][TFSI] under High Pressure. **Journal of Solution Chemistry**, v. 44, n. 10, p. 2106–2116, 2015.

XIA SHANG-DA; REID, M. F. Theoretical intensities of 4f-4f transitions between stark levels of the Eu<sup>3+</sup> ion in crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 54, n. 6, p. 777–778, 1993.

XU, A. et al. Densities and conductivities of seven 1-allyl-3-methylimidazolium carboxylate ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 214, p. 192–195, 2016.

XU, S. et al. Size-dependent dual emission of Cu,Mn:ZnSe QDs: Controlling both emission

wavelength and intensity. **Luminescence**, v. 32, n. 4, p. 474–480, 2017.

YI, S. et al. “Rigid” Luminescent Soft Materials: Europium-Containing Lyotropic Liquid Crystals Based on Polyoxyethylene Phytosterols and Ionic Liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**, p. acs.jpcb.7b07653, 2017.

YOSHIMURA, Y. et al. Stability of the Liquid State of Imidazolium-Based Ionic Liquids under High Pressure at Room Temperature. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 119, n. 25, p. 8146–8153, 2015.

ZHANG, J. et al. Ultrahigh ionic liquid content supramolecular ionogels for quasi-solid-state dye sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 165, p. 98–104, 2015.

ZHANG, X. et al. Hybrid luminescent materials of graphene oxide and rare-earth complexes with stronger luminescence intensity and better thermal stability. **Dyes and Pigments**, v. 140, p. 150–156, 2017.

ZHAO, C. et al. Synthesis and characterization of red-luminescent graphene oxide functionalized with silica-coated Eu<sup>3+</sup>-complex nanoparticles. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, n. 25, p. 7007–7012, 2011.

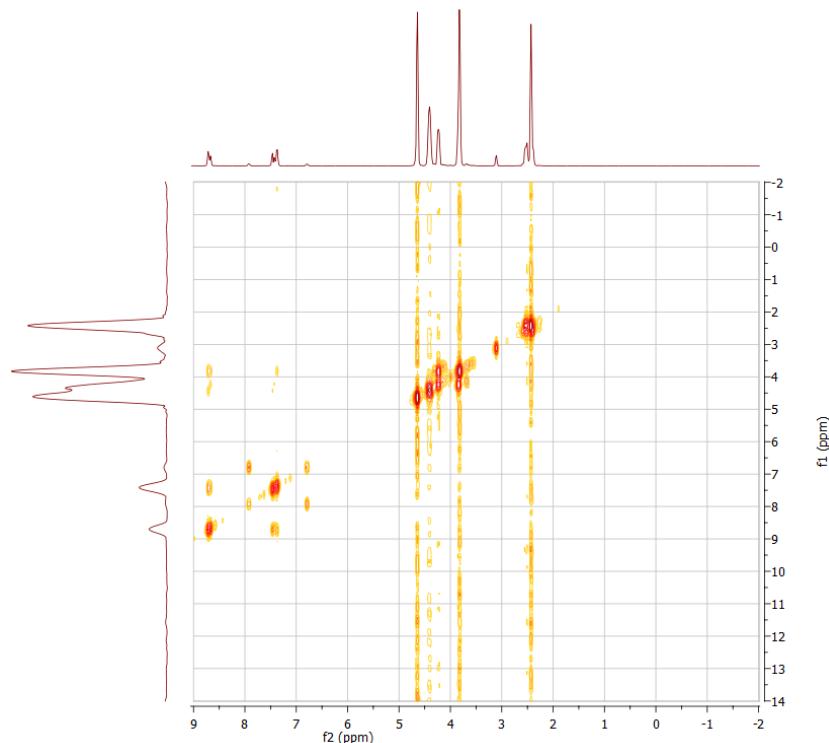
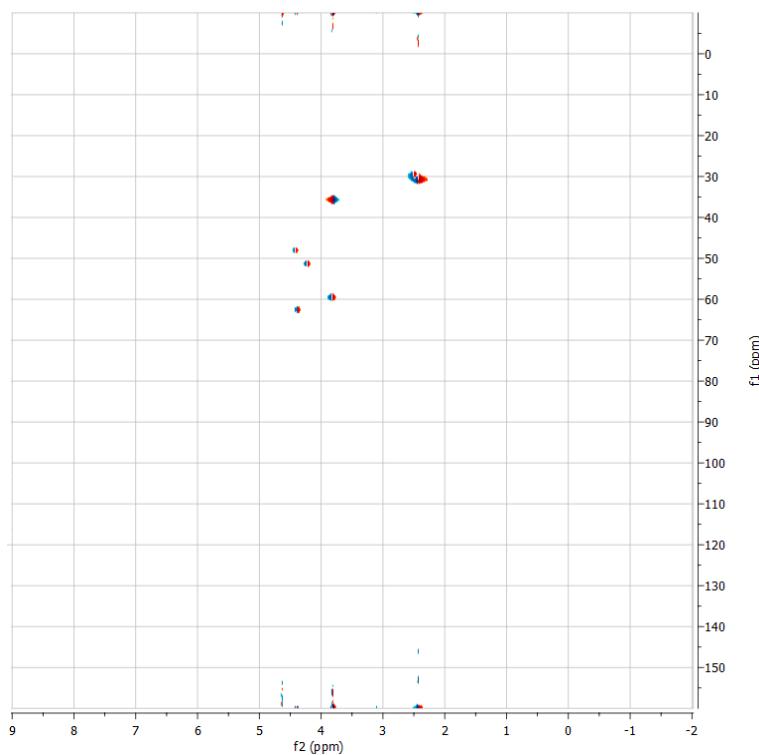
ZHAO, D. Design , Synthesis and Applications of Functionalized Ionic Liquids. v. 3531, p. 147, 2007.

ZHOU, F. et al. Transparent and luminescent ionogels composed of Eu<sup>3+</sup>-coordinated ionic liquids and poly(methyl methacrylate). **Luminescence**, v. 30, n. 8, p. 1303–1307, 2015.

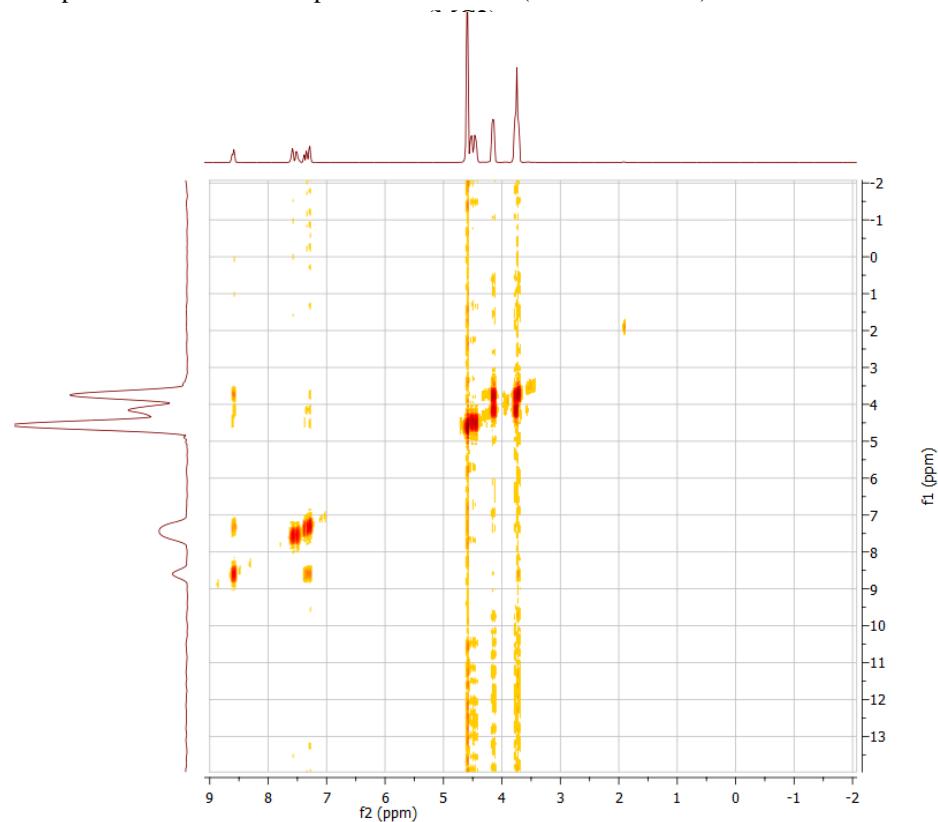
## APÊNDICE A — DESENVOLVIMENTO DE NOVOS LÍQUIDOS IÔNICOS E SAIS ZWITTERIONS

Com o intuito de comparar a coordenação efetuada através de diferentes terminais de complexação propomos a elaboração de estruturas com terminais sultona análogas as elaboradas neste trabalho. Desenvolvemos uma metodologia de obtenção de líquidos iônicos com terminais sultonas em colaboração com o Grupo de Líquidos iônicos e Metais (GLIM) da Universidade Federal do Paraná. Estas estruturas foram empregadas na coordenação de ions térbio, európio, e gadolínio, na elaboração de ionogéis luminescentes de alto desempenho de emissão.

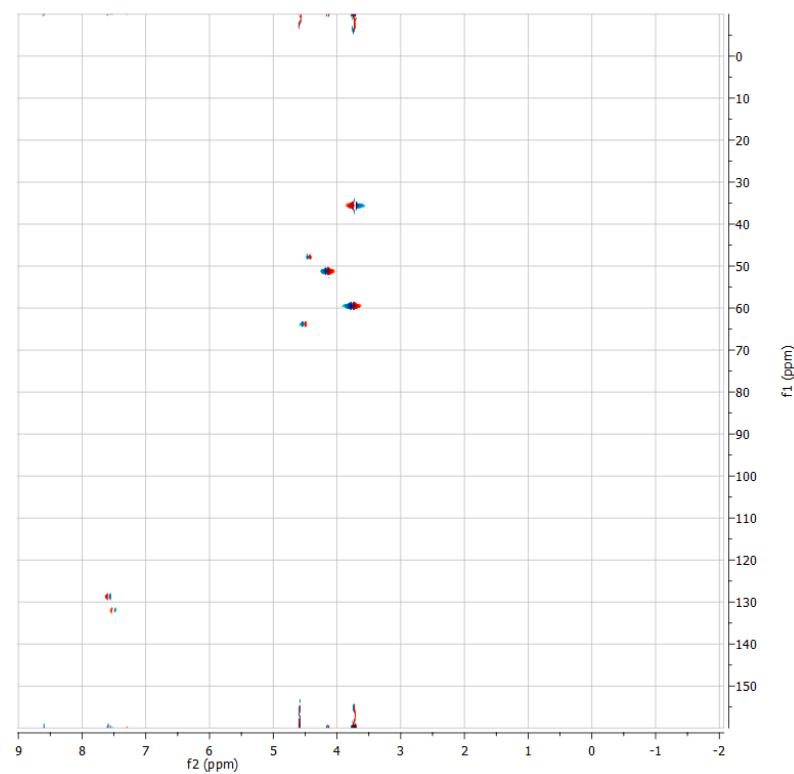
Com o intuito de comparar a coordenação efetuada através de líquidos iônicos e sais Zwitterions, propomos a elaboração de novos sais Zwitterions com estruturas análogas aos líquidos iônicos elaborados (terminais carboxilatos e sultonas). Este trabalho também tem sido executado em colaboração com o Grupo de Líquidos iônicos e Metais (GLIM) da Universidade Federal do Paraná. Estas estruturas foram empregadas na coordenação de ions térbio, európio, e gadolínio, na elaboração de géis luminescentes. Atualmente estamos investigando a coordenação dos Zwitterions com os lantanídeos:  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ , e  $\text{Tm}^{3+}$ .

**APÊNDICE B — RMN 2D E ESPECTROS OBTIDOS COM ACETONA E DMSO DEUTERADOS****Figura 72** - Espectro de RMN-COSY para Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol)-etoxi-4-oxobutanóico (MC1).**Figura 73** - Espectro de RMN-HSQC para Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol)-etoxi-4-oxobutanóico (MC1).

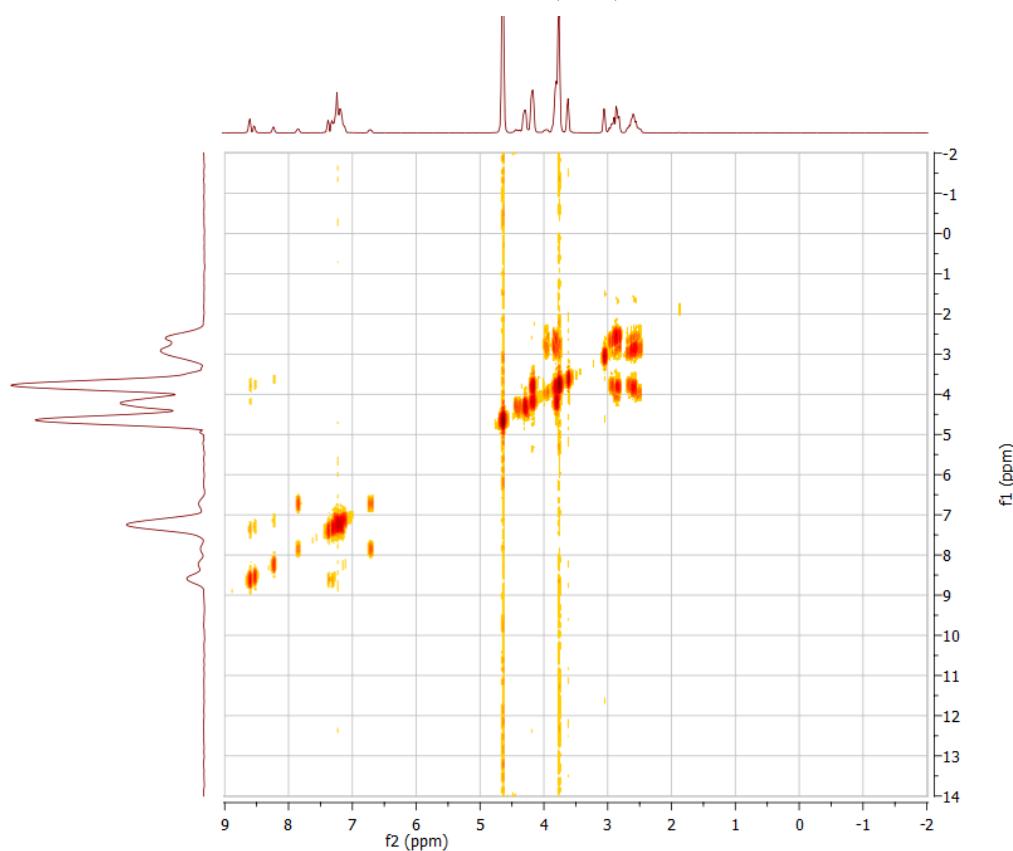
**Figura 74** - Espectro de RMN-COSY para Brometo de 2-(3-metilimidazol)-etoxi-carboilbenzóico-ftálico



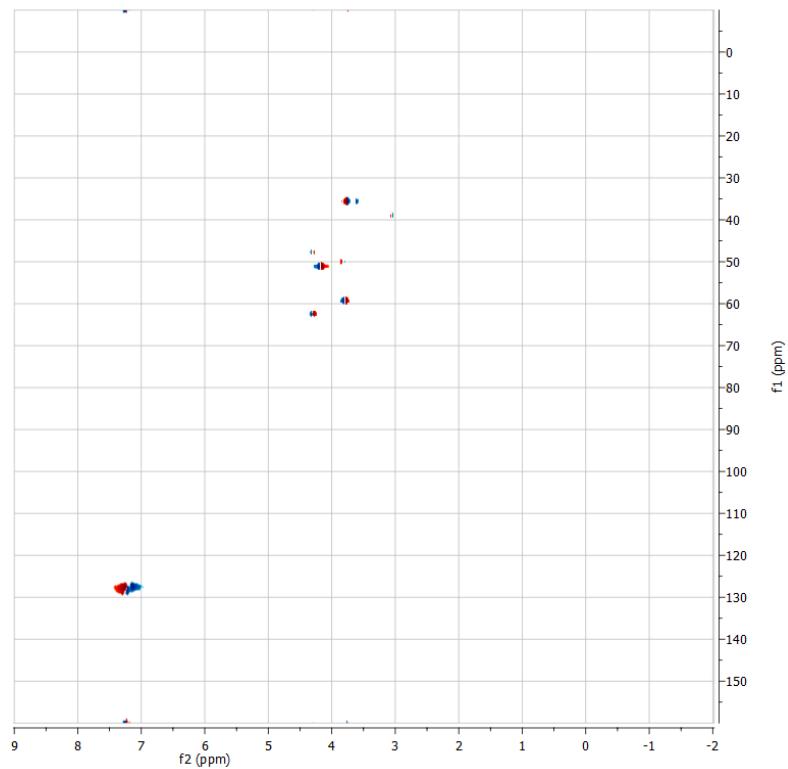
**Figura 75** - Espectro de RMN-HSQC Brometo de 2-(3-metilimidazol)-etoxi-carboilbenzóico-ftálico (MC2).



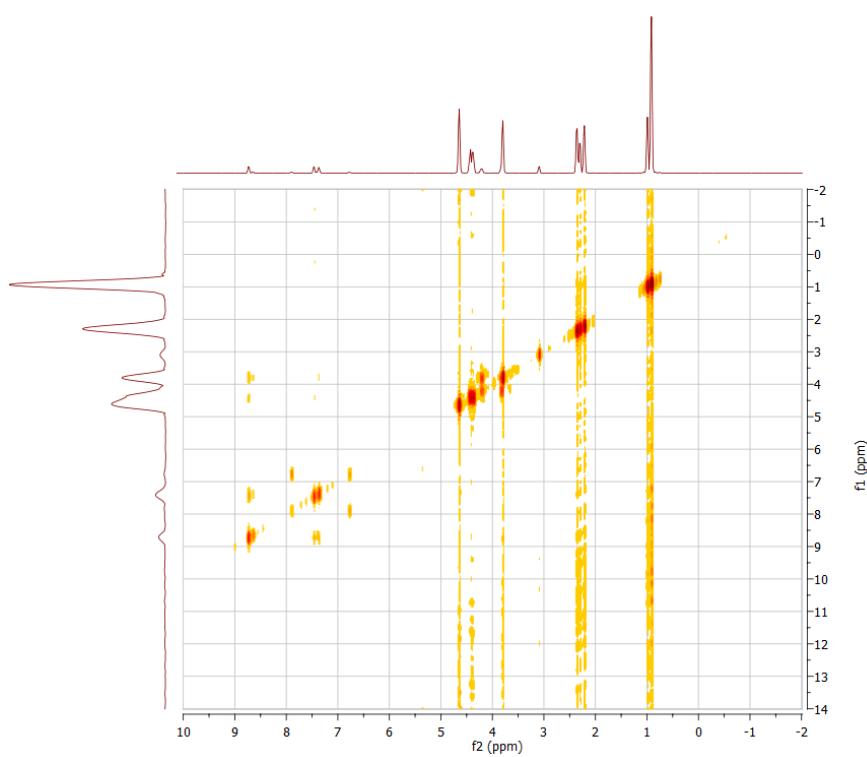
**Figura 76** - Espectro de RMN-COSY para Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol)metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3).



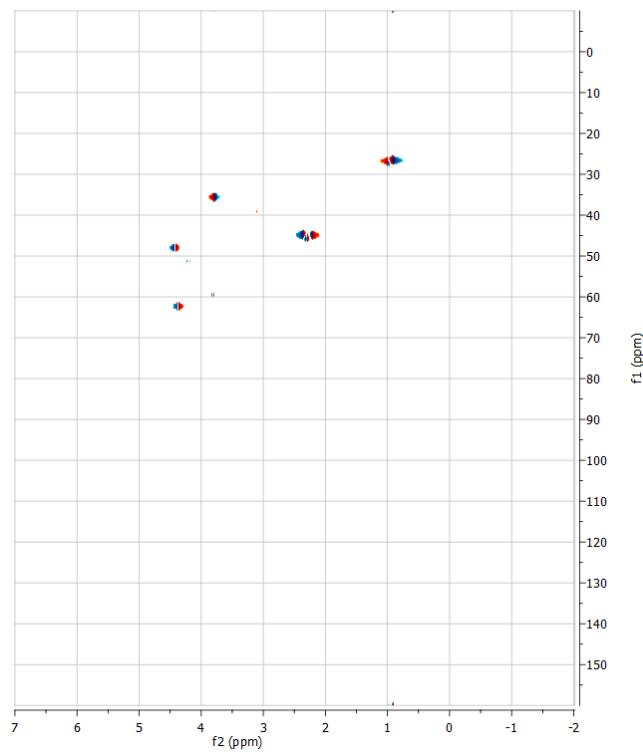
**Figura 77** - Espectro de RMN-HSQC para Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol)metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3).



**Figura 78** - Espectro de RMN-COSY para 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanoico (MC4).



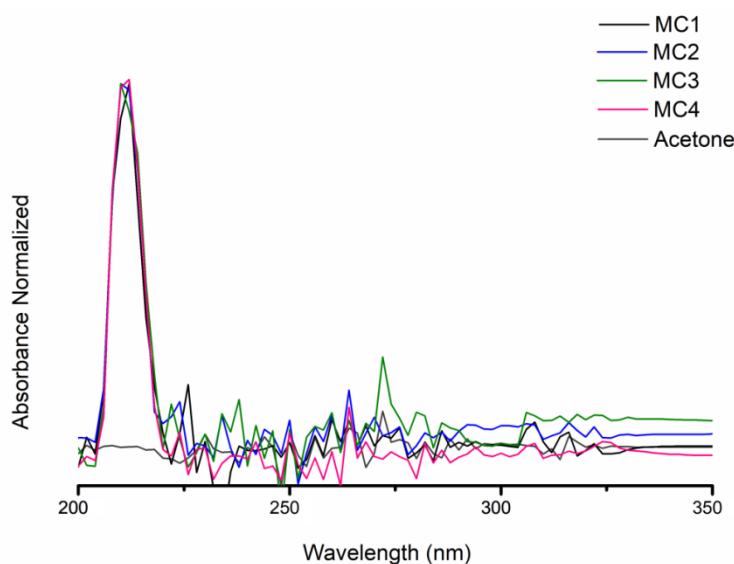
**Figura 79** - Espectro de RMN-COSY para 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanoico (MC4).



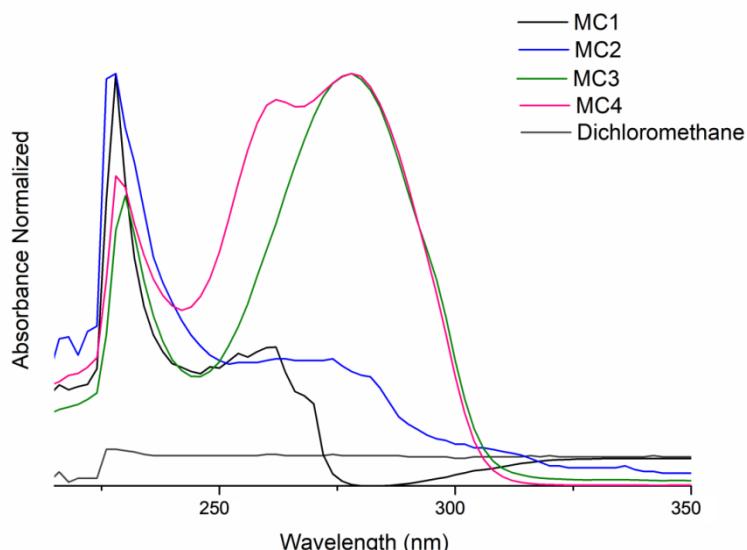
## APÊNDICE C — ESTABILIDADE QUÍMICA DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Nós fornecemos evidências de estabilidade química através de medidas de UV-vis e RMN perante diferentes solventes e comparamos os resultados obtidos com água destilada, e deuterada, respectivamente. Mostramos que as amostras são estáveis, nos solventes acetone, etanol, DMSO, DMF, e diclorometano. Em todos os espectros de UV-vis as bandas associadas com transições  $\pi; n \rightarrow \pi^*$  referem-se à porção imidazólio e carboxilato. Nas análises realizadas com os solventes Acetona, diclorometano, Dimetilformamida, dimetilsulfóxido, não observamos a banda que sugere a formação de interações intermoleculares. Isso pode ser explicado pela falta de disponibilidade desses solventes apróticos na formação de ligações de hidrogênio. Destaca-se, mesmo sob baixa miscibilidade, que os LIIs são estáveis nos solventes polar, apolar, prótico e aprótico, o que aumenta a possibilidade de aplicação do líquidos iônicos elaborados.

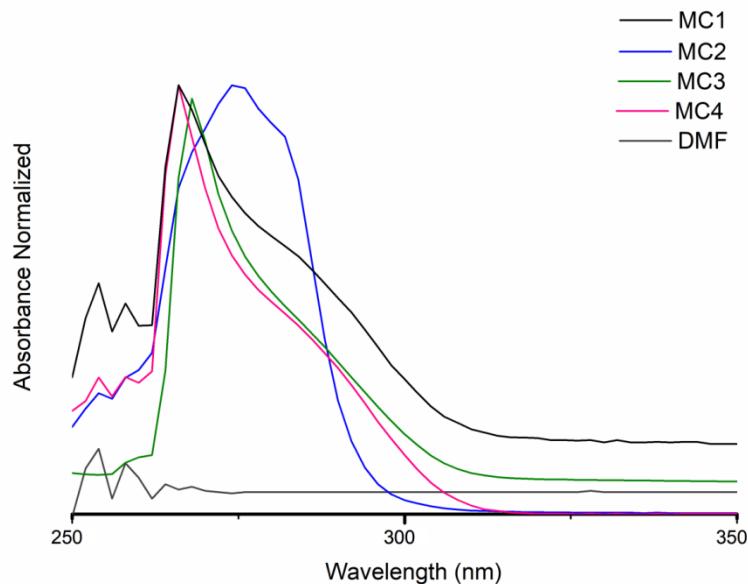
**Figura 80** - Espectros de absorção de LIIs em acetona. Medições obtidas em uma cubeta de 1 cm de comprimento, e à temperatura ambiente.



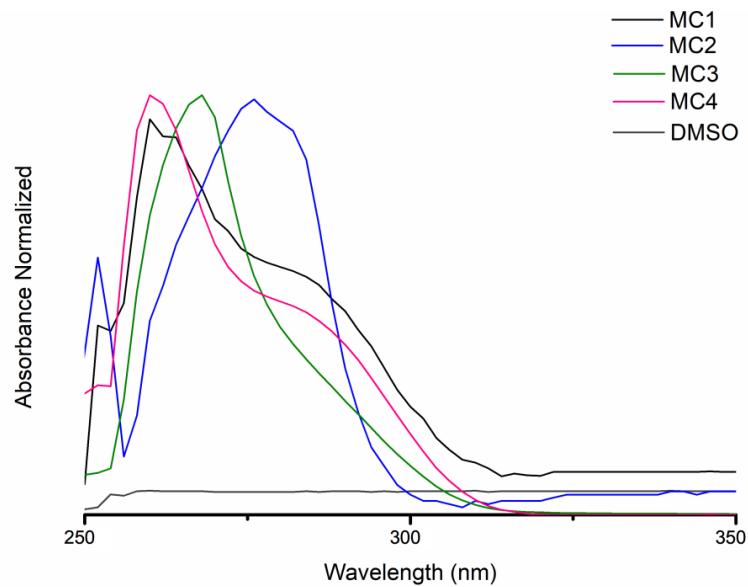
**Figura 81** - Espectros de absorção de LIIs em diclorometano. Medições obtidas em uma cubeta de 1 cm de comprimento, e à temperatura ambiente.



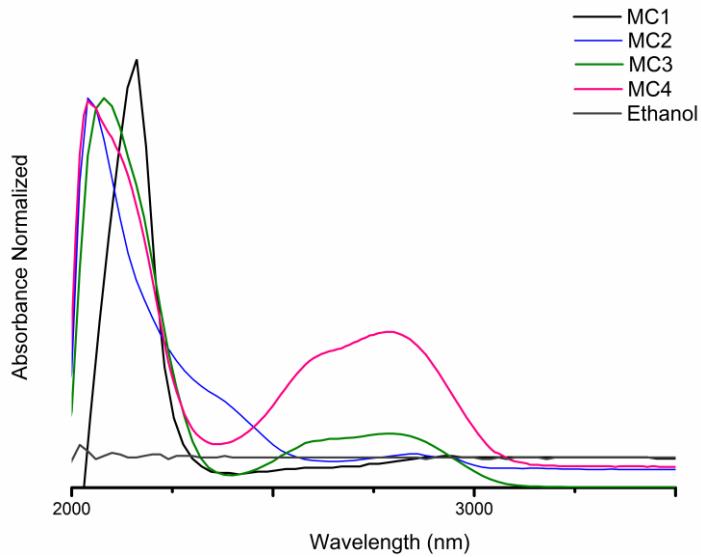
**Figura 82** - Espectros de absorção de LIIs em dimetilformamida. Medições obtidas em uma cubeta de 1 cm de comprimento, e à temperatura ambiente.



**Figura 83** - Espectros de absorção de LIIs em dimetilsulfóxido. Medições obtidas em uma cubeta de 1 cm de comprimento, e à temperatura ambiente.

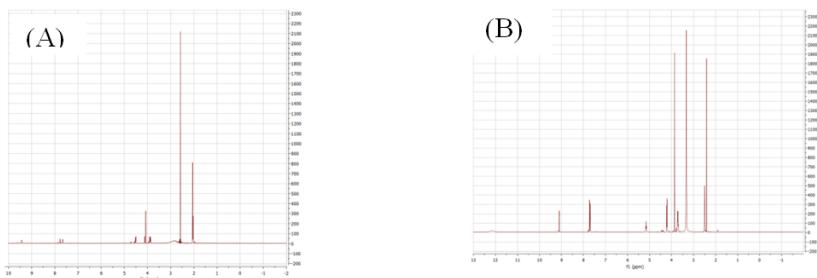


**Figura 84** - Espectros de absorção de LIIs em etanol. Medições obtidas em uma cubeta de 1 cm de comprimento, e à temperatura ambiente.

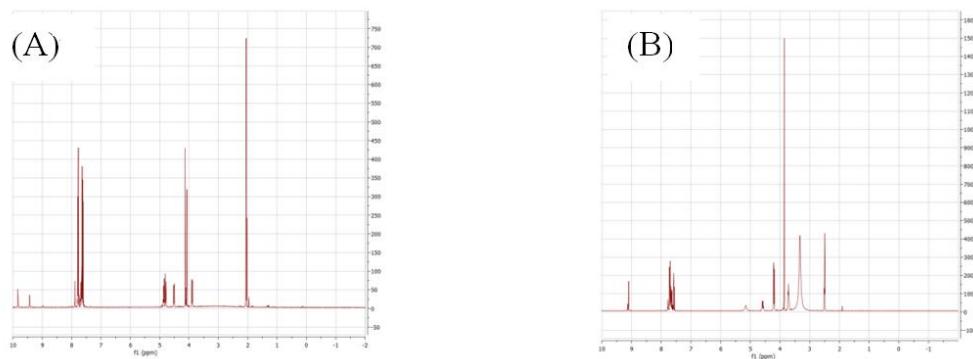


Mostramos a evidência de estabilidade química dos quatro líquidos iônicos em água e solventes orgânicos comuns por meio de medidas de RMN solventes deuterados (acetona e DMSO). Os espectros estão dispostos nas 85-88. Podemos identificar os picos, associados às estruturas dos LIIs, previamente descritos nas tabelas de RMN.

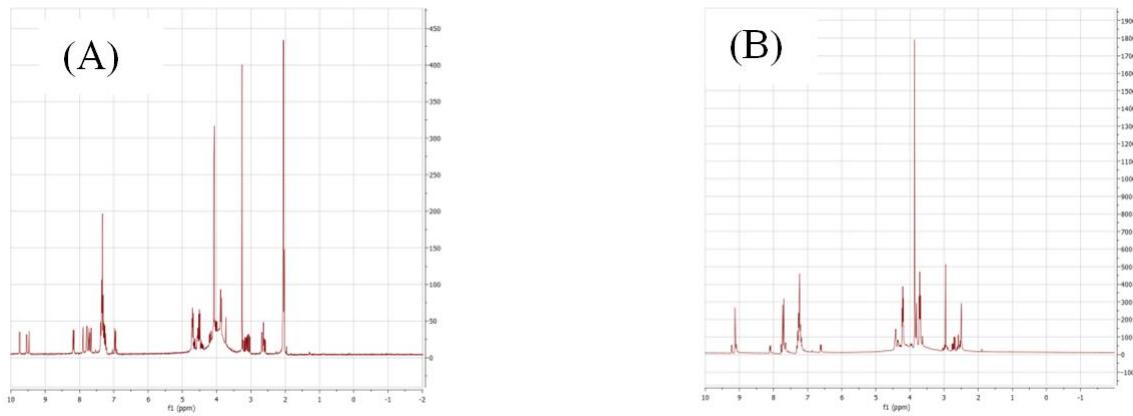
**Figura 85** - Espectros de  $^1\text{H}$  RMN do brometo de ácido 2- (3-metilimidazolil-1-il) etoxi-4-oxobutanóico (MC1) em solventes deuterados (A) acetona (A) dimetilsulfóxido.



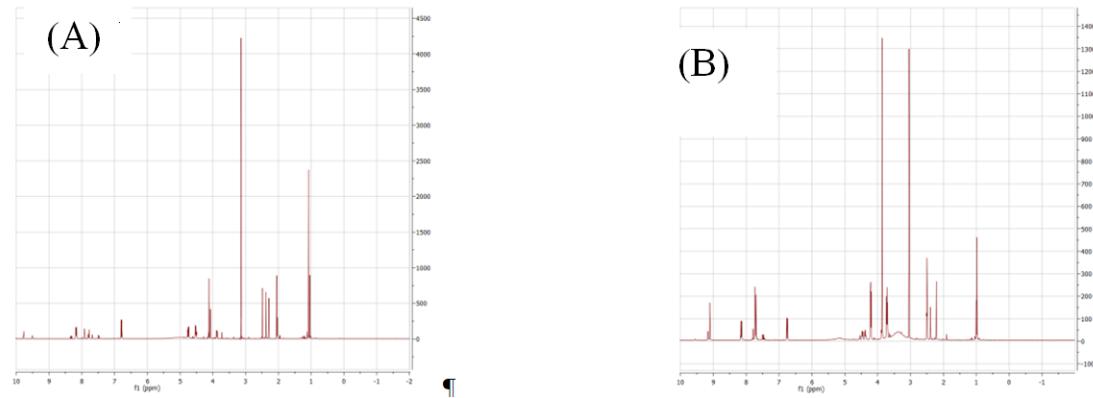
**Figura 86:** Espectros de  $^1\text{H}$  RMN do Brometo de ácido 2- (3-metilimidazolílio-1-il) etoxi-carbonil benzólico-ftálico (MC2) em solventes deuterados (A) acetona (A) dimetilsulfóxido.



**Figura 87** - Espectros de  $^1\text{H}$  RMN do Brometo do ácido 4- (2- (3-metilimidazol-1-il) metil) -4-oxo-2-fenilbutano (MC3) em solventes deuterados (A) acetona (A) dimetilsulfóxido.

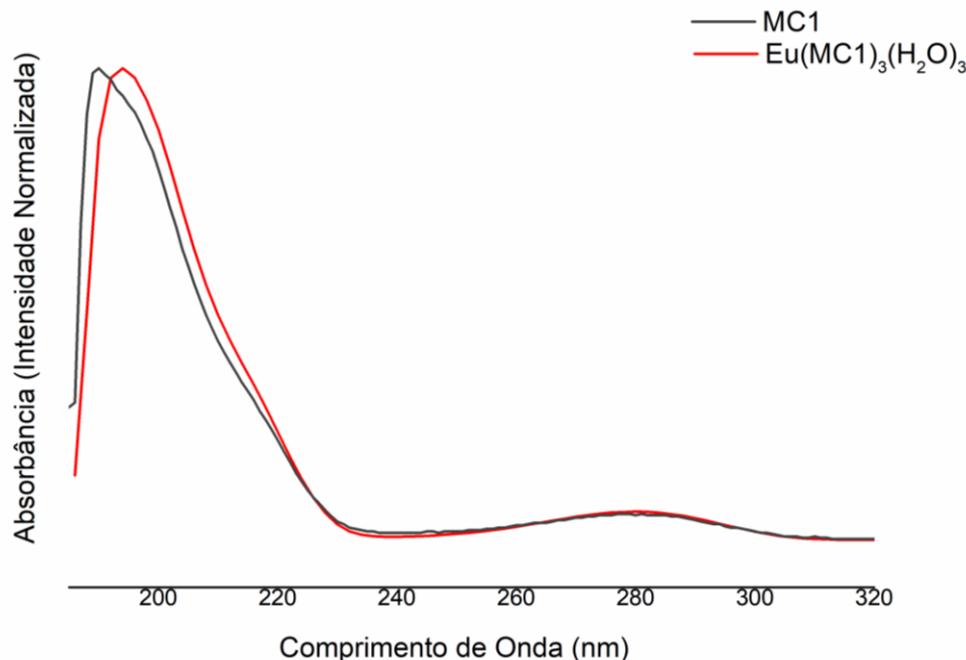


**Figura 88** - Espectros de  $^1\text{H}$  RMN do brometo de 3,3-dimethyl-5-(2-(3-methylimidazolyl-1-yl)-ethoxy)-5-oxopentanoic acid bromide (MC4) em solventes deuterados (A) acetona (A) dimetilsulfóxido.

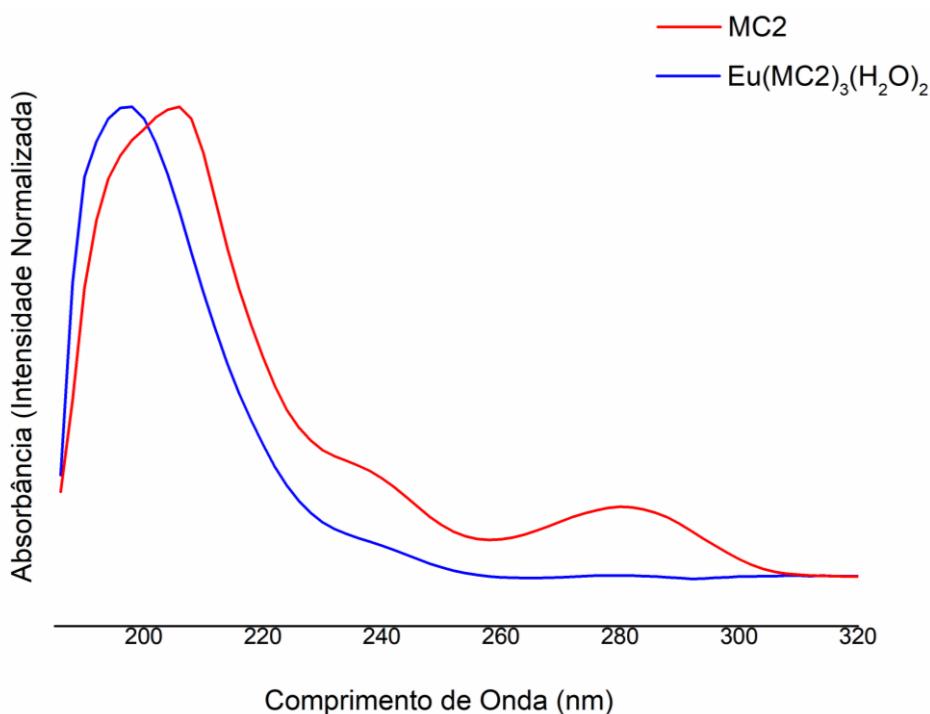


## APÊNDICE D — ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE UV-VIS EXPERIMENTAIS

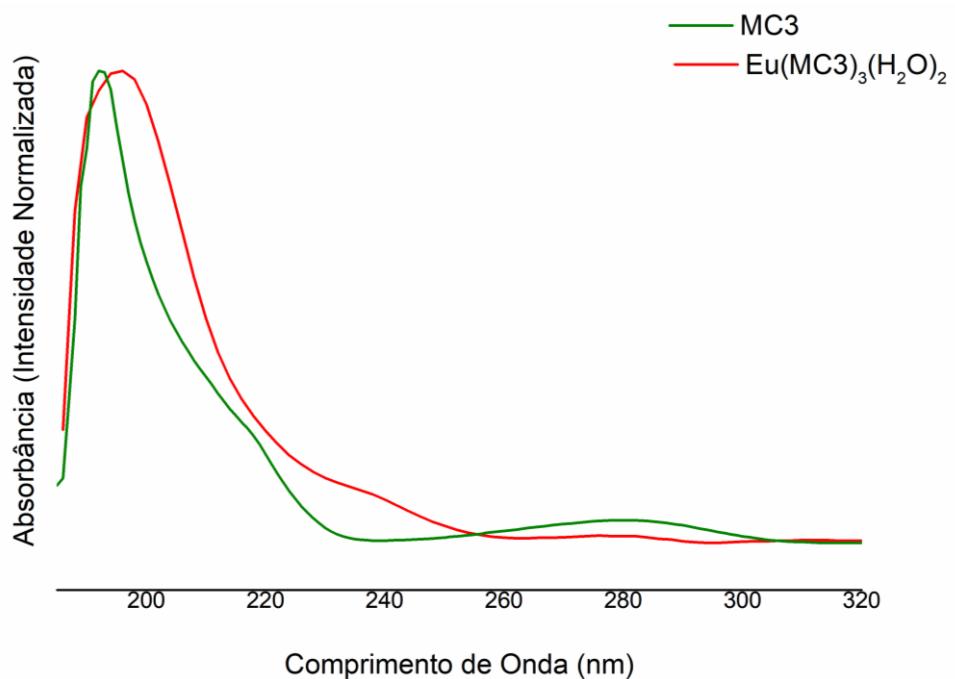
**Figura 89** - Espectro de Absorção UV-vis para o líquido iônico Brometo de ácido 2- (3-metilimidazol)-etoxi-4-oxobutanóico (MC1) em comparação com o ionogel Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>.



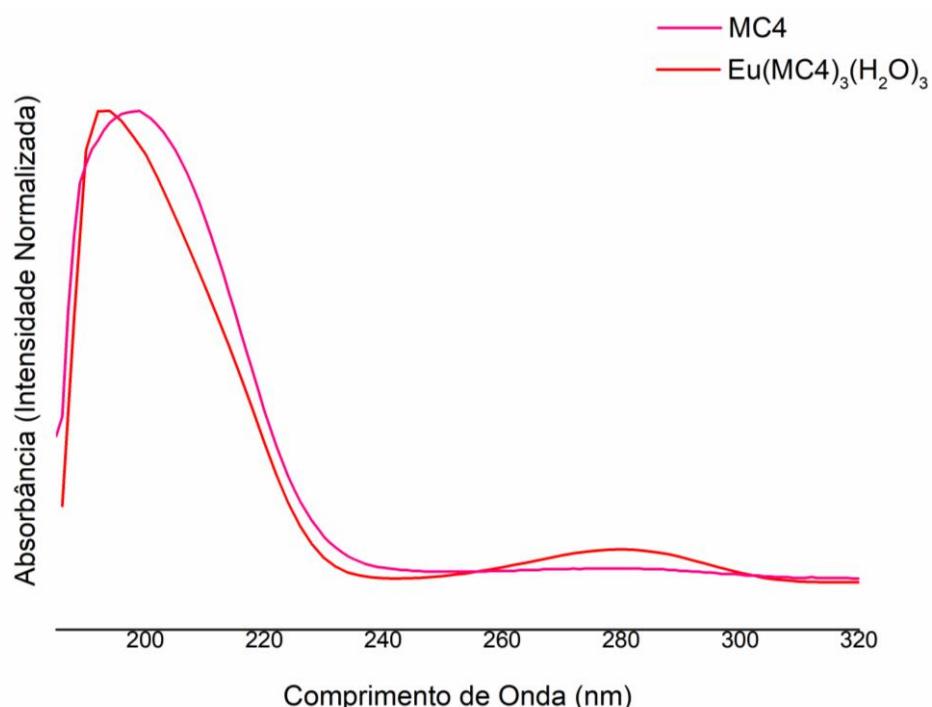
**Figura 90** - Espectro de Absorção UV-vis para o líquido iônico Brometo de 2-(3-metilimidazol)-etoxi-carboilbenzóico-ftálico (MC2). em comparação com o ionogel Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.



**Figura 91** - Espectro de Absorção UV-vis para o líquido iônico Brometo de ácido 4-(2- (3-metilimidazol)metil)-4-oxo-2-fenilbutanóico (MC3) em comparação com o ionogel Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.

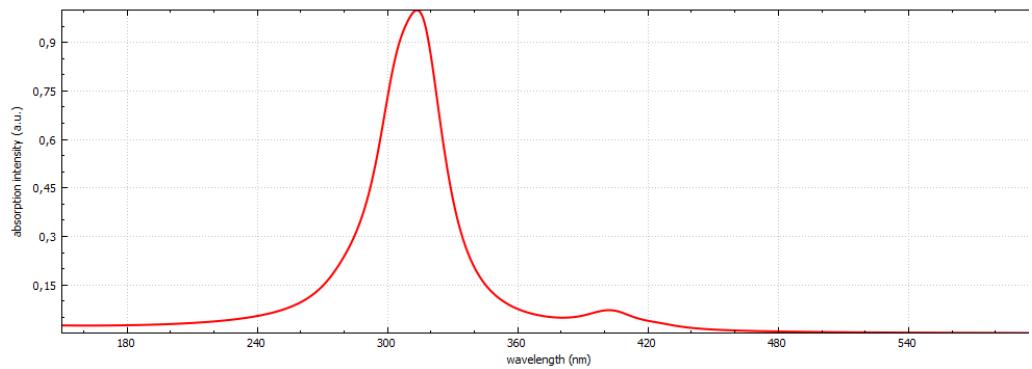


**Figura 92** - Espectro de Absorção UV-vis para o líquido iônico 3,3-dimetil-5-(2-(3-metilimidazol)-etoxi)-5-oxopentanoico (MC4).em comparação com o ionogel Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>.

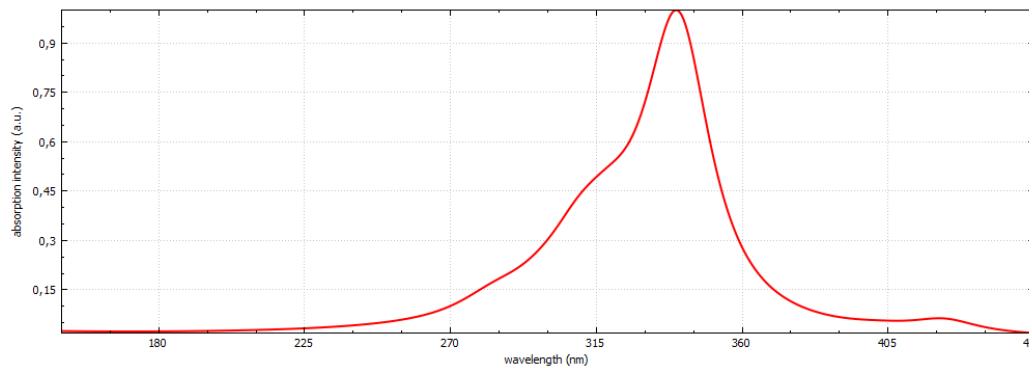


## APÊNDICE E — ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS TEÓRICOS

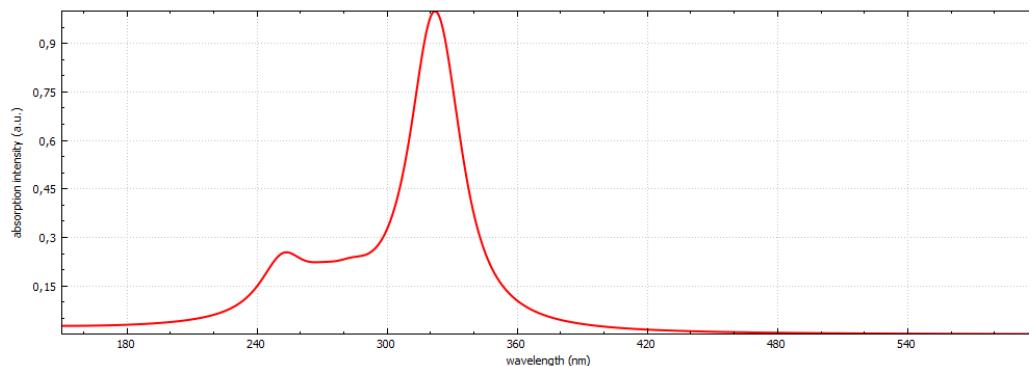
**Figura 93** - Espectro de Absorção teórico para  $\text{Eu}(\text{MC1})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ .



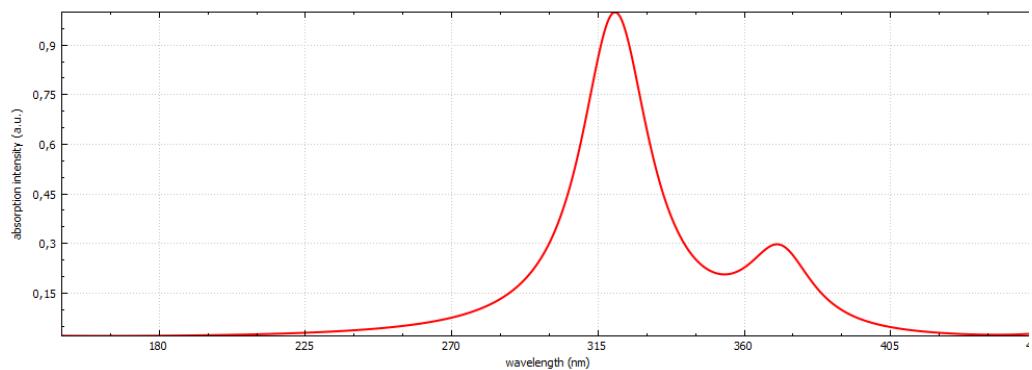
**Figura 94** - Espectro de Absorção teórico para  $\text{Eu}(\text{MC2})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ .



**Figura 95** - Espectro de Absorção teórico para  $\text{Eu}(\text{MC3})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ .



**Figura 96** - Espectro de Absorção teórico para Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>.



## APÊNDICE F — RESULTADOS DA MODELAGEM COMPUTACIONAL

**Tabela 30** - Parâmetros experimentais e teóricos das intensidades:  $\Omega_2$  and  $\Omega_4$ , coeficiente de emissão espontânea de Einstein (Arad), coeficiente de emissão não espontânea (Anrad), eficiência quântica de emissão ( $\eta$ ), e tempo de vida ( $\tau$ ) para os complexos elaborados, em diversos métodos de otimização de geometria (AM1, RM1, PM3, PM6 e PM7).

Complexos	$\Omega_2$ ( $10^{-20}$ cm $^2$ )	$\Omega_2$ Erro (%)	$\Omega_4$ ( $10^{-20}$ cm $^2$ )	$\Omega_4$ Erro (%)	Arad (s $^{-1}$ )	Arad Erro (%)	Anrad (s $^{-1}$ )	Anrad Erro (%)	$\eta$ (%)	$\eta$ Erro (%)
<b>Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (experimental)</b>	6.06		0.18		241.9		1296.9		15.7	
<b>Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (modeling by AM1)</b>	0.021	99.7	0.048	73.3	236.3	2.3	1302.6	0.43	15.4	1.9
<b>Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (modeling by RM1)</b>	0.039	99.4	0.047	73.9	238.7	1.3	1300.2	0.25	15.5	1.2
<b>Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (modeling by PM3)</b>	0.021	99.7	0.018	90.0	236.4	2.2	1302.5	0.43	15.4	1.9
<b>Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (modeling by PM6)</b>	5.97	1.48	0.85	372.2	241.5	0.16	1297.5	0.04	15.7	0
<b>Eu(MC1)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (modeling by PM7)</b>	6.06	0	0.37	105.6	236.7	2.1	1302.2	0.40	15.4	1.9
<b>Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (experimental)</b>	10.59		6.10		473.9		518.8		47.7	
<b>Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (modeling by AM1)</b>	11.40	7.65	3.42	43.9	443.4	6.4	549.5	5.9	44.7	6.2
<b>Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (modeling by RM1)</b>	11.14	5.19	1.33	78.2	403.8	6.4	1071.6	106.5	27.4	42.5
<b>Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (modeling by PM3)</b>	11.26	6.32	2.03	66.7	417.9	11.8	574.9	10.8	42.1	11.7
<b>Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (modeling by PM6)</b>	10.92	3.11	0.93	84.7	391.7	17.3	601.1	15.8	39.5	17.2
<b>Eu(MC2)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (modeling by PM7)</b>	10.70	1.03	5.98	1.96	461.2	2.6	531.6	2.4	46.4	2.7
<b>Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (experimental)</b>	8.46		9.07		452.9		522.9		46.4	
<b>Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (modeling by AM1)</b>	10.22	20.8	2.90	68,0	399.9	11.7	575.8	10.1	40.9	11.8
<b>Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (modeling by RM1)</b>	9.05	6.97	0.51	94,4	328.6	27.4	647.3	23.8	33.7	27.4
<b>Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (modeling by PM3)</b>	9.91	17.13	1.87	79,4	375.2	17.1	546.8	4.6	40.7	12.2
<b>Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (modeling by PM6)</b>	9.20	8.74	0.84	90,7	338.1	25.3	637.7	21.9	34.6	25.4
<b>Eu(MC3)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (modeling by PM7)</b>	10.46	23.6	5.36	40,9	445.2	1.7	530.6	1.4	45.6	1.7
<b>Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (experimental)</b>	4.33		7.11		295.7		1179.7		20.0	
<b>Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (modeling by AM1)</b>	6.39	47.6	3.46	51,3	324.3	9.6	1151.0	2.4	21.9	9.5
<b>Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (modeling by RM1)</b>	6.38	47.3	3.77	46.9	323.8	9.5	1436.4	21.7	18.4	8.0
<b>Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (modeling by PM3)</b>	5.63	30.0	1.33	81.2	238.4	14.4	1236.9	4.8	16.2	19.0
<b>Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (modeling by PM6)</b>	5.48	26.6	1.03	85.5	229.4	16.7	1245.9	5.6	15.6	22.0
<b>Eu(MC4)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (modeling by PM7)</b>	6.30	45.5	4.05	43,0	300.3	1.1	1175.1	0.3	20.4	2.0

## APÊNDICE G—ARTIGOS DESENVOLVIDOS DURANTE O MESTRADO



**Journal of Materials Chemistry C**

ARTICLE

### Carboxyl-functionalized ionic liquids: synthesis, characterization and synergism with rare earth ions

Received 00th January 20xx,  
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

[www.rsc.org/](http://www.rsc.org/)

Herein we describe for the first time Room temperature ionic liquids (RTILs), imidazole-based cations with appended carboxylic acids as terminals, which are directly derived from the anhydrides. All structures were designed to meet the following criteria: 1) easy preparation (up-scaling into kg scale possible); 2) melting point < 100 °C aligned with thermal stability up to 100 °C; 3) chemical stability in water and common organic solvents; 4) relatively high viscosity; and 5) featured luminescence. One of the central questions in our work is how ligands can enforce a specific structure and how this may lead to several properties. Luminescent, flexible, stable, and transparent ionogels were obtained upon ILs in coordination of lanthanide ions (Eu or Gd). Ionogels combine the properties of the ionic liquids and show outstanding luminescent properties with decay times >1 ms, high quantum efficiency (47%), featured quantum yield (27%), and remarkable efficiency of sensitization to ILs, up to 83%, which suggests a synergistic coordination with lanthanide ions.



Contents lists available at [ScienceDirect](http://ScienceDirect)

**Journal of Luminescence**

Journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jlumin](http://www.elsevier.com/locate/jlumin)



### Dependence of the luminescence upon the crystals, powder, and ionogels, based on ionic liquids and lanthanides ions



Talita J. S. Ramos,<sup>a</sup> Guilherme H. Berton,<sup>b</sup> Tania M. Cassol,<sup>b</sup> Severino A. Júnior<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Laboratório de Terras Raras, Department of Chemistry, Federal University of Pernambuco, Recife 5074-360, Brazil.

<sup>b</sup>Grupo de Líquidos Iônicos e Metais, Department of Chemistry and Biology, Federal University of Paraná, Francisco Beltrão 85601-970, Brazil.

#### ARTICLE INFO

##### Article history:

Received

Received in revised form

Accepted

Available online

##### Keywords:

ionogels, powder, crystals, polarizability, fluorescence.

#### ABSTRACT

In many Lanthanides -based materials the presence of an intermediate energy level, such as defects, that mediates the energy transfer mechanisms can strongly affect the lifetime and the profile of emission spectra. We present results for the dependence of the emission and lifetime on the wide class of Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup>-based compounds: ionogels, powder and crystals. These materials were investigated by <sup>1</sup>H NMR, <sup>3</sup>C NMR, Raman, FTIR, DRX, TGA/DSC, UV-vis and Photoluminescence analysis. With increasing crystallinity, beyond the expected narrowing of the emission lines, we observed unfolding, displacements and increase in the lifetime up to 17 times. In the detailed spectroscopic study of Eu<sup>3+</sup>-based compounds we relate the values of:  $\Omega_2$  with the structural similarity of structures reported in the literature;  $\Omega_4$  related to the structural rigidity of each ligand used in the composition of coordination systems;  $R_{\text{Oz}}$  to the symmetry environment around Eu (III); and the  $R_{\text{O4}}$  to the polarizability of the ionic liquids employees as ligands.

© 2018 The Authors. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

**Luminescent soft materials and thin films with tunable emission**Talita J. S. Ramos,<sup>a</sup> Guilherme H. Berton,<sup>b</sup> Tania M. Cassol,<sup>b</sup> Severino A. Júnior<sup>a†</sup>

Received 00th January 20xx,  
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

[www.rsc.org/](http://www.rsc.org/)

Herein we present a synthesis of a new family of ionic liquids (ILs) imidazole-based cations with appended sultone as terminals. These structures are investigated by RMN (2D), mass spectrometry, FTIR and Raman; and show high yield; purity; melting point < 100 °C associated with thermal stability up to 100 °C; chemical stability in water and common organic solvents; and highlighted white light emission. We employed the ILs as building blocks in coordination chemistry with ions Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> and Gd<sup>3+</sup> to elaborate translucent, luminescent, thermoreversibility and photostable ionogels. These compounds have highlighted photophysical properties as with decay times >1.4 ms and quantum efficiency > 63%. Through different characterization techniques (FTIR, Raman, TGA/DSC, Uvvis and Photoluminescence) we compared the elaborated materials with those obtained by the coordination of lanthanide ions with Zwitterions salts of similar organic structures, and demonstrate the processability of the ionogels in the elaboration of luminescent thin films.

## APÊNDICE H — TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS E CONFERÊNCIAS DURANTE O MESTRADO

RAMOS, T. J. S. ; BERTON, G. H. ; CASSOL, T. ; FALCÃO, E. H. L.; ALVES, J. S.

Ionogels as Luminescent Solar Concentrator (LSCs). 2017. (International Conference on Luminescence, Brazil).

RAMOS, T. J. S. ; BERTON, G. H. ; CASSOL, T. ; ALVES, J. S. Metallogels with tunable luminescence based on zwitterions salts. 2017. (International Conference on Luminescence, Brazil).

RAMOS, T. J. S. ; BERTON, G. H. ; CASSOL, T.; ALVES, J. S. Functionalized ionic liquids designed to luminescent materials. 2017. (International Conference on Luminescence, Brazil).

RAMOS, T. J. S. ; GONÇALVES, A. B. M. ; BEZERRA, I. ; CASSOL, T.; ALVES, J. S. Luminescent ionogels applied to drug delivery. 2016. (Brazilian Congress of Materials Engineering and Science, Natal-RN, Brazil).

RAMOS, T. J. S.; FALCÃO, E. H. L; CASSOL, T.; ALVES, J. S. Development of Ionic Soft Materials to Photoluminescence. 2016. (Brazilian Congress of Materials Engineering and Science, Natal-RN, Brazil).