UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA Programa de Pós-Graduação em Química

TIAGO BECERRA PAOLINI

Propriedades fotoluminescentes de complexos *tetrakis*(β-dicetonatos) de terras raras em líquidos iônicos a base de imidazólio

Versão original da Tese defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG: 27/03/2017

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

TIAGO BECERRA PAOLINI

Propriedades fotoluminescentes de complexos *tetrakis*(β-dicetonatos) de terras raras em líquidos iônicos a base de imidazólio

> Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito

São Paulo 2017

Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Paolini, Tiago Becerra
P211p Propriedades fotoluminescentes de complexos tetrakis (β- dicetonatos) de terras raras em líquidos iônicos a base de imidazólio / Tiago Becerra Paolini. -- São Paulo, 2017.
157p.
Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. Orientador: Brito, Hermi Felinto
1. Espectroscopia : terras raras 2. Terras raras : complexos. I. T. Brito, Hermi Felinto, orientador.
546.4 CDD

Ao professor Hermi Felinto de Brito, cujo apoio ao longo de todos esses anos me ajudou a chegar onde eu estou hoje, e igualmente a toda a minha família.

Agradecimentos

A Deus, pelo dom da vida, e por todas as pessoas e oportunidades que eu pude encontrar devido a sua Providência.

Aos meus pais, Sidnei e Máxima, e ao meu irmão Lucas. Por serem presença na minha vida e sem os quais eu jamais chegaria até aqui. E também a Antonio Sanchez (*in memoriam*, avô materno), Dirce (avó paterna), Carmo (*in memoriam*, avô paterno), Dona Ida (*in memoriam*, bisavó materna), Sonia (tia materna), Antônio Becerra (tio materno), Sílvio (tio paterno), Patrícia (prima), Matheus (primo), e Raquel e Mariana (primas em segundo grau)

Ao professor Hermi Felinto de Brito, por ser não somente um orientador, mas também um mestre e amigo em minha carreira acadêmica. Sem o seu apoio eu não seria quem sou hoje.

Muitíssimo obrigado aos meus amigos do laboratório: Andreza, César, Cássio, Helliomar, Ian, Israel, Ivan, Latif, Leonnan, Luiz, Maria, Pedro, Zahid, e Zé. Especialmente por todos se disporem a me ajudar com a minha tese. Sem a companhia de vocês o trabalho não seria a mesma coisa, e sem a sua ajuda eu não iria longe.

Ao Instituto de Química da USP pela oportunidade de desenvolver o projeto.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

Ao suporte financeiro fornecido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces (RENAMI) e Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Nanotecnologia para Marcadores Integrados (inctINAMI).

Ao Prof. Dr. Marco Aurélio Guedes por ter iniciado a linha de pesquisa com complexos *tetrakis* de terras raras no Laboratório dos Elementos do bloco-f, e pelas valiosas sugestões no trabalho.

Ao Dr. Alex dos Santos Borges pela ajuda com líquidos iônicos no começo do projeto.

Ao aluno de iniciação científica Pedro Miragaia por continuar esta minha linha de complexos e líquidos iônicos com outros sistemas, em especial pelo seu interesse em aprender sempre mais e seu empenho e por acrescentar as suas próprias ideias aos estudos.

Ao técnico Cézar Guizzo, cujo incessante trabalho é de inestimável ajuda para o funcionamento do laboratório, e pela sua amizade.

À técnica aposentada Morgana Maria pelo seu trabalho e amizade.

Ao professor Jivaldo Rosário Matos, pelo valioso empenho para com as análises térmicas deste trabalho.

Ao professor Pedro Vidinha por também me ajudar com líquidos iônicos.

Ao professor Lucas Carvalho Veloso Rodriguez, por estar disposto a me ajudar quando tenho dúvidas.

Ao professor Ercules Epaminondas de Souza Teotônio por ter me ajudado bastante quando eu fiz a minha iniciação científica.

À professora Maria Cláudia Felinto, por sempre ter me apoiado.

Aos técnicos do setor de pós-graduação, cuja ajuda tem sido valiosa no lado burocrático do meu doutorado.

Aos amigos da minha comunidade, Frei Fábio, Seu João, Dona Eunice, Eraldo Pokorny, Regina Pokorny, Maria Martins, Maria da Graça, Rozimar e outros. E em especial à Dona Maria Divette de Vasconcellos Pokorny, por ser inspiração e exemplo de vida.

À Prof^a. Ana Maria Aoki Gonçalves e à Prof^a. Maria Messaros, da Etec Getúlio Vargas, por terem me incentivado a escolher a carreira de Químico.

A todos os professores que eu já possuí, em especial a Prof^a. Mary da 1^a e 2^a séries, pela minha formação.

I would like to also thank to the awesome friends who I keep in touch by the internet: Paul Naphtali (McMaster University, Canada); Tyler Neufeld (British Columbia Institute of Technology, Canada); Michael Wilson (Northern Ireland); Simon (The University of Sydney, Australia); Sean Niizawa (University of California Los Angeles, USA); Anthony Clay (Full Sail University, United States); Prathamesh Kulkarni (ASDB Dadawala Junior College, India); Daniel Pickerill (Vancouver Island University); Andy Furlon (USA). Your company have helped shaping me :-)

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

"Toda a sabedoria vem do Senhor Deus, ela sempre esteve com ele. Ela existe antes de todos os séculos."

Eclesiástico, 1:1

Resumo

Paolini, T.B.; **Propriedades fotoluminescentes de complexos** *tetrakis*(β-dicetonatos) de terras raras em líquidos iônicos a base de imidazólio. 2017. 157p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este trabalho visa a síntese e estudo das propriedades ópticas de uma série de complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) de terras raras (TR³⁺) com alta intensidade de luminescência, tanto na forma sólida quando dissolvidos em líquidos iônicos a base de imidazólio. Nesta síntese dos complexos $[C_n mim][TR(TTA)_4]$ (TR: Gd^{3+} e Eu^{3+}) for a utilizados o ligante tenoiltrifluoroacetonato (TTA⁻) e os contracátions 1-alquil-3-metilimidazólio ([C_nmim]⁺), variando o comprimento da cadeia alquílica do imidazólio de três a oito átomos de carbono. Também foram sintetizados os líquidos iônicos brometo de 1-alquil-3-metil-imidazólio [C_nmim]Br, com a cadeia alquílica variando de três até oito. Os compostos foram caracterizados pelas técnicas de análise elementar de CHN, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de próton, análise térmica, e difração de raios X pelo método de pó. Os complexos preparados tiveram as suas propriedades ópticas estudadas, tanto no estado sólido como em soluções dos líquidos iônicos [C_nmim]Br correspondentes, utilizando espectroscopia fotoluminescente por meio dos espectros de excitação e de emissão, espectro de emissão resolvido no tempo, e curvas de decaimento luminescentes. Os espectros de absorção no infravermelho mostraram que o ligante TTA⁻ atua como um quelato. Por meio dos dados espectrais de fosforescência dos complexos [C_nmim][Gd(TTA)₄] foi possível estudar a as posições dos estados excitados singleto (S) e tripleto (T) do ligante TTA⁻. Observou-se que as bandas alargadas de absorção, oriundas dos estados excitados singleto e tripleto do ligante, são ligeiramente deslocadas para regiões de maior energia com o aumento do tamanho da cadeia alquílica do contracátion imidazólio. Ademais, a posição do estado T₁ do ligante TTA encontrase em energia maior do que o nível emissor ${}^{5}D_{0}$ do Eu $^{3+}$, sendo assim possível a transferência intramolecular de energia ligante \rightarrow Eu³⁺. Os complexos [C_nmim][Eu(TTA)₄] apresentaram luminescência intensa na cor vermelha, proveniente do íon európio trivalente, tanto no estado sólido quanto em soluções de líquidos iônicos, proveniente das transições ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₀₋₄. Os espectros de excitação dos complexos em cada um dos casos mostraram que a transferência de energia do ligante TTA⁻ para o íon Eu³⁺ é bastante eficiente. Também, foi observado que os espectros de excitação dos complexos em soluções de líquidos iônicos exibiram o mesmo perfil espectral. Os desdobramentos dos níveis de energia ⁷F₀₋₄ permitiram inferir que sítio de simetria do Eu³⁺ se aproxima de C_{4v} no caso dos complexos [C₅mim][Eu(TTA)₄], [C₆mim][Eu(TTA)₄], e [C₇mim][Eu(TTA)₄], ao passo que o sítio de simetria se aproxima de C_{2v} no caso dos complexos [C₃mim][Eu(TTA)₄], [C₄mim][Eu(TTA)₄], e [C₈mim][Eu(TTA)₄]. Observou-se que todos os seis complexos [C_nmim][Eu(TTA)₄] em soluções de líquidos iônicos [C_nmim]Br correspondentes apresentam espectros de emissão com o mesmo perfil espectral. Este resultado indicou que todos estes complexos assumem a mesma forma em solução.

Os complexos apresentaram altos valores do parâmetro intensidade experimental Ω_2 tanto no estado sólido quanto em solução, refletem a alta intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ quando comparada com a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Os valores dos parâmetros Ω_4 dos complexos em solução de líquidos iônicos são semelhantes, evidenciando que existe uma pequena mudança de estrutura do complexo do estado sólido para solução. Os sistemas preparados neste trabalho apresentam alta eficiência quântica, em torno de 75%. Tal resultado mostra o potencial destes sistemas de terras raras para a aplicação em dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs).

Palavras chave: terras raras, compostos de coordenação, líquidos iônicos a base de imidazólio, fotoluminescência.

Abstract

Paolini, T.B.; **Photoluminescent properties of rare earths** *tetrakis*(β-diketonates) in imidazolium-based ionic liquids. 2017. 157p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The aim of this work was to study the optical properties of a new series of rare earth (RE^{3+}) tetrakis(\beta-diketonates) complexes with high luminescence intensity, both in solid state and when dissolved in imidazolium-based ionic liquids. The $[C_n mim][RE(TTA)_4]$ (RE: Gd³⁺ e Eu³⁺) complexes were prepared by using the ligand thenoyltrifluoroacetonate (TTA⁻) and the countercations 1-alkyl-3-methylimidazolium ($[C_n mim]^+$), varying the length of the alkyl chain at the imidazolium from three to eight carbon atoms. Besides, all the ionic liquids 1-alkyl-3methyl-imidazolium bromide ($[C_n mim]Br$) were also synthesized and discussed. The RE³⁺ coordination compounds were characterized by the techniques of CHN elemental analysis, infrared absorption spectroscopy, proton nuclear magnetic resonance, thermal analysis, and Xray powder diffraction. The synthetized complexes had their optical properties studied, both in the solid state and in solutions of the corresponding ionic liquids [C_nmim]Br, using photoluminescence spectroscopy of excitation and emission, time resolved emission spectra, and luminescence decay curves. The infrared absorption spectroscopy showed that the TTA⁻ ligand act as a bidentate chelate ligand. Based on the phosphorescence spectral data of the complexes $[C_n mim][Gd(TTA)_4]$, it was possible to determine the singlet (S) and triplet (T) excited states positions of the TTA⁻ ligand. The broad absorption bands from the singlet and triplet excited states of the ligand are slightly shifted to higher energy as increases the alkyl chain size of the imidazolium countercation. In addition, the T₁ state position of the TTA ligand is at higher energy than the ${}^{5}D_{0}$ emitting level of the Eu³⁺, thus allowing the intramolecular energy transfer ligand-Eu³⁺. The [C_nmim][Eu(TTA)₄] complexes showed a high intense redcolored luminescence from the trivalent europium ion, both in the solid state and in solutions of ionic liquids, originating from the ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0.4}$ transitions. The excitation spectra of the complexes in each case showed that the transfer of energy from the TTA⁻ ligand to the Eu³⁺ ion is very efficient. It was observed that the excitation spectra of the complexes in solutions of ionic liquids exhibited the same spectral profile. The ⁷F₀₋₄ energy level splitting suggests that the Eu³⁺ ion is situated in a symmetry site close to a C_{4v} for the complexes [C_nmim][Eu(TTA)4] with n = 5, 6 and 7. On the other hand, the complexes with values of n = 3, 4 e 8 the Eu³⁺ ion is situated in a symmetry site close to C_{2v}. It was also observed that all the six [C_nmim][Eu(TTA)4] complexes in solutions of the corresponding [C_nmim]Br ionic liquids have the same emission spectral profiles, indicating that the Eu³⁺ ion are in the same chemical environment. The complexes presented high values for the experimental intensity parameter Ω_2 in both solid and solution states, showing the high intensity of the ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₂ transition when compared to the intensity of the ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₁ transition. The Ω_4 values of the complexes in solution of ionic liquids are similar, suggesting that there is a small change of structure of the complex from the solid state to the solution. The Eu³⁺ coordination compounds have high emission quantum efficiencies (~ 75%). This result shows a great potential of these europium systems for application as light-converting molecular devices (LMDCs).

Keywords: rare earths, coordination compounds, imidazolium-based ionic liquids, photoluminescence.

Lista de figuras

Figura 1.1. Raios atômicos e raios iônicos, em ångström (Å), dos íons lantanídeos trivalentes (Ln ³⁺) em diferentes números de coordenação, mostrando o efeito da contração lantanídica
Figura 1.2. Densidade de probabilidade radial do cério27
Figura 1.3. Diagrama dos níveis de energia para a configuração 4f ² 32
Figura 1.4. Estrutura dos níveis de energia e seus respectivos termos espectroscópicos, para os íons lantanídeos trivalentes (Ln ³⁺) dopados em matriz de LaF ₃ 33
Figura 1.5. O efeito antena na luminescência de complexos dos íons terras raras. As setas pontilhadas indicam transferência de energia enquanto que as setas onduladas indicam decaimentos não radiativos. CIS significa "cruzamento intersistema", TE é "transferência de energia", e RT é "retrotransferência"
Figura 1.6. Supressão da luminescência do íon Eu ³⁺ por meio do decaimento não-radiativo para os níveis vibracionais dos osciladores O–H da água41
Figura 1.7. Tautomerismo ceto-enólico das β-dicetonas43
Figura 1.8. Coordenação das β -dicetonas aos íons terras raras trivalentes (TR ³⁺)44
Figura 1.9. Exemplos de diferentes compostos β-dicetona45
Figura 1.10. Cátions e ânions típicos de líquidos iônicos, bem como seus nomes e abreviações.
Figura 1.11. Estruturas dos cátions dos líquidos iônicos [N _{5 5 5}]Br (esquerda) e [N _{1 5 6 8}]Br (direita). Perceba-se que o primeiro possui uma maior simetria do que o segundo.
Figura 3.1. Síntese do líquido iônico. O produto se forma na fase inferior, ao passo que os reagentes e o tolueno se encontram na fase superior. Note-se que a fase superior é turva
Figura 3.2. Coloração de líquidos iônicos sintetizados77
Figura 3.3. Estrutura dos complexos tetrakis [C _n mim][Eu(TTA) ₄], sendo R uma cadeia alquílica de 3 a 8 carbonos78
Figura 3.4. Estrutura do ligante tenoiltrifluoroacetona H(TTA)
Figura 3.5. Rota sintética dos complexos

Figura 4.4. Espalhamento de raios X em uma dada família de planos, onde d é a distância interplanar
Figura 4.1. Espectro de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ¹ H) do [C ₄ mim]Br. registrado usando CDCl ₃ como solvente e TMS como padrão interno
Figura 4.2. Espectro de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ¹ H) do [C ₅ mim]Br. registrado usando CDCl ₃ como solvente e TMS como padrão interno
Figura 4.3. Espectro de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ¹ H) do [C ₇ mim]Br. registrado usando CDCl ₃ como solvente e TMS como padrão interno
Figura 4.4. Espectro de absorção na região do infravermelho dos complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ (n = 3 a 8)101
Figura 4.5. Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de au sintético, do complexo [C ₄ mim][Eu(TTA) ₄]103
Figura 4.6. Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de au sintético, do complexo [C ₅ mim][Eu(TTA) ₄]
Figura 4.7. Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de au sintético, do complexo [C ₇ mim][Eu(TTA) ₄]
Figura 4.8. Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de au sintético, do complexo [C ₃ mim][Eu(TTA) ₄]
Figura 4.9. Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de an sintético, do complexo [C ₆ mim][Eu(TTA) ₄] 105
Figura 4.10. Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de au sintético, do complexo [C ₈ mim][Eu(TTA) ₄]
Figura 4.11. Difratogramas de raios X pelo método do pó dos complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ (n = 3 a 8)
Figura 5.1. Espectros de excitação dos líquidos iônicos [C _n mim]Br (n = 4, 5, e 7), com emissão monitorada em 560 nm, na temperatura ambiente
Figura 5.2. Espectros de emissão dos líquidos iônicos [C _n mim]Br (n = 4, 5, e 7), com excitação em 350 nm, na temperatura ambiente
Figura 5.3. Espectros de excitação do complexo $[C_n mim][Gd(TTA)_4]$ (n = 3 a 8), com emissão (λ_{em}) monitorada no máximo de intensidade da fosforescência do ligante TTA ⁻ registrados na temperatura do nitrogênio líquido (77 K) 115
Figura 5.4. Espectros de emissão $(t = 0 \text{ ms})$ e espectros de emissão resolvidos no tempo $(t = 1 \text{ ms})$ dos complexos $[C_n \text{mim}][Gd(TTA)_4]$ $(n = 3, 4, e 5)$, com excitação (λ_{ex}) no máximo da banda de absorção do ligante TTA ⁻ , registrados a 77 K 118

Figura 5.5. Espectros de emissão (t = 0 ms) e espectros de emissão resolvidos no tempo (t = 1 ms) dos complexos $[C_n \text{mim}][Gd(TTA)_4]$ (n = 6, 7, e 8), com excitação (λ_{ex}) no máximo da banda de absorção do ligante TTA⁻, registrados a 77 K.119

- **Figura 5.3.** Fotos do fenômeno de fosforescência do complexo [C₈mim][Gd(TTA)₄] na temperatura do nitrogênio líquido, sob radiação ultravioleta......123
- **Figura 5.7.** Fotografias obtidas dos complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ (n = 4, 5, e 7), sob luz ambiente (esquerda) e radiação ultravioleta (direita)......124
- Figura 5.8. Fotografias obtidas das soluções dos complexos [C_nmim][Eu(TTA)₄] (n = 4, 5, e
 7) nos respectivos líquidos iônicos [C_nmim]Br, sob luz ambiente (esquerda) e radiação ultravioleta (direita).
- **Figura 5.10.** Espectros de excitação do complexo $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ (n = 3 a 8), com emissão (λ_{em}) monitorada no máximo de intensidade da transição hipersensível ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_2$ do Eu³⁺, registrados na temperatura do nitrogênio líquido (77 K)......129
- **Figura 5.11.** Espectros de excitação do complexo $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ em solução de 1% em mol nos líquidos iônicos $[C_n mim]Br$ correspondentes (n = 3 a 8), com emissão (λ_{em}) monitorada no máximo de intensidade da transição hipersensível ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_2$ do Eu³⁺, registrados na temperatura ambiente (298 K)......131

Figura 5.15	Espectros de emissão dos complexos [C _n mim][Eu(TTA) ₄] em solução de 1% e	em
	mol nos líquidos iônicos [C_n mim]Br correspondentes (n = 3, 4, e 5), co	om
	excitação (λ_{ex}) no máximo da banda de absorção do ligante TTA, registrados	na
	temperatura ambiente1	38

Figura 5.16	Espectros de emissão dos complexos [Cnmim][Eu(TTA)4] em solução de 19	6 em
	mol nos líquidos iônicos [C_n mim]Br correspondentes (n = 6, 7, e 8),	com
	excitação (λ_{ex}) no máximo da banda de absorção do ligante TTA, registrado	os na
	temperatura ambiente	. 139

- Figura 5.18. Curvas de decaimento luminescente dos complexos [C_nmim][Eu(TTA)₄]..... 145

Figura	A.2 .	Espectros de emissão dos complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ (n = 3, 4, e 5), com
		excitação (λ_{ex}) no máximo da banda de absorção do ligante TTA, registrados a
		298 K

Lista de tabelas

Tabela 1.1. Configurações eletrônicas dos íons terras raras trivalentes no estado fundamental, abundância na crosta terrestre, raio atômico, raio iônico para diferentes números de coordenação, e o nível de energia $^{2S+1}L_J$ do estado fundamental.30
Tabela 1.2. Número de desdobramentos do campo ligante dos níveis 2S+1LJ para diferentes simetrias. 31
Tabela 1.3. Regras de seleção SLJ para os íons lantanídeos. 35
Tabela 1.4. Principais transições $4f \rightarrow 4f$ relativas às emissões dos íons TR^{3+}
Tabela 3.1. Substâncias utilizadas no trabalho, para a síntese dos complexos e líquidos iônicos, bem como as procedências das mesmas
Tabela 3.2. Volumes de reagentes usados nas sínteses de 10 gramas dos líquidos iônicos $[C_nmim]$ Br, sendo n o tamanho da cadeia alquílica (n = 3 a 8).76
Tabela 3.3. Massas calculadas de reagentes para a síntese de 2 gramas dos complexos [C_nmim][Eu(TTA)4]81
Tabela 3.4. Massas calculadas de reagentes para a síntese de 2 gramas dos complexos [C _n mim][Gd(TTA) ₄]82
Tabela 4.1. Análise elementar de bromo dos líquidos iônicos [C _n mim]Br96
Tabela 4.2. Análise elementar de carbono, hidrogênio, e nitrogênio dos complexos[C_nmim][Eu(TTA)_4]96
Tabela 4.3. Análise elementar de carbono, hidrogênio e, nitrogênio dos complexos[C_nmim][Gd(TTA)_4]97
Tabela 5.1 Posições das bandas de absorção (em cm ⁻¹) referentes à transição $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante TTA, obtidos a partir dos espectros de excitação dos complexos $[C_n mim][Gd(TTA)_4]$ (n = 3 a 8)
Tabela 5.2. Posições da transição zero-fônon (v_{0-0}), do baricentro, e do término (em cm ⁻¹) da
banda referente à transição $T_1 \rightarrow S_0$ nos espectros de emissão normais (tempo = 0 ms) e nos resolvidos no tempo (tempo = 1 ms) dos complexos $[C_n mim][Gd(TTA)_4]$ (n = 3 a 8)
Tabela 5.3. Baricentros das bandas de absorção (em cm ⁻¹) referentes à transição $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante TTA, obtidos a partir dos espectros de excitação dos complexos [C _n mim][Eu(TTA) ₄] (n = 3 a 8), no estado sólido e em solução

Tabela 5.4.	Baricentros (em cm ⁻¹) das transições intraconfiguracionais ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0-6}$ do íon Eu ³⁺ ,
	observadas nos espectros de emissão dos complexos $[C_3mim][Eu(TTA)_4]$ no estado sólido e em solução
Tabela 5.5. '	Tempos de vida dos complexos [C _n mim][Eu(TTA) ₄] 145
Tabela 5.6.	Parâmetros de intensidades experimentais dos complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ (n = 3 a 8) no estado sólido e em solução

Lista de abreviaturas e siglas

TR³⁺: íons terras raras trivalentes

TTA⁻: tenoiltrifluoroacetonato

Ln³⁺: íons lantanídeos trivalentes

[C_nmim]⁺: 1-alquil-3-metil-imidazólio (sendo que n é o número de carbonos do grupo alquil)

Anrad: coeficiente de emissão não radiativa

Arad: coeficiente de emissão radiativa

Atot: coeficiente emissão total

DRX: difratometria de raios X

DSC: calorimetria diferencial de varredura

TG: termogravimetria

DTG: derivada primeira da curva de termogravimetria

RMN: ressonância magnética nuclear

J: momento angular total

L: momento angular orbital total

S: momento de spin total

l: número quântico secundário (ou azimutal)

t: tempo

T: temperatura

 λ : comprimento de onda

 λ_{em} : comprimento de onda de emissão

λex: comprimento de onda de excitação

 τ : tempo de vida

 Ω_{λ} ($\lambda = 2, 4 \in 6$): parâmetros de intensidade experimentais para íon Eu3+

Sumário

1.	Introdução teórica	. 22
	1.1. Considerações gerais sobre terras raras	. 25
	1.1.1 Espectroscopia de terras raras	. 28
	1.1.2 Fotoluminescência de complexos de terras raras	. 36
	1.2 Complexos β-dicetonatos de terras raras	. 42
	1.3 Líquidos iônicos	. 47
	1.3.1 Histórico	. 50
	1.3.2 Propriedades físicas	. 54
	1.3.3 Líquidos iônicos na espectroscopia de terras raras	. 58
	Referências	. 60
2.	Objetivos e motivação	. 69
	2.1 Objetivos	. 70
	2.1.1 Objetivos específicos	. 70
	2.2 Motivação	. 71
3.	Procedimentos experimentais	. 72
	3.1 Solventes e reagentes	. 73
	3.2 Síntese dos cloretos de terra rara	. 74
	3.3 Síntese dos líquidos iônicos [Cnmim]Br	. 74
	3.4 Síntese dos complexos [C _n mim][Eu(TTA) ₄]	. 78
	3.5 Síntese dos complexos [C _n mim][Gd(TTA) ₄]	. 82
	3.6 Técnicas de caracterização dos compostos	. 83
	3.6.1 Análise elementar	. 83
	3.6.2 Ressonância magnética nuclear	. 84
	3.6.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	. 84
	3.6.4 Difratometria de raios X pelo método de pó	. 85
	3.6.5 Análises térmicas	. 86
	3.7 Estudo fotoluminescente	. 89
	3.7.1 Espectro de excitação	. 90
	3.7.2 Espectro de emissão	. 90
	3.7.3 Medida do tempo de vida da curva de decaimento de luminescência	. 91
	3.7.4 Espectro de emissão resolvido no tempo	. 92
	Referências	. 93

4. Caracterização dos compostos	95
4.1 Análise elementar	96
4.2 Ressonância magnética nuclear	97
4.3 Espectroscopia vibracional no infravermelho	
4.4 Análises térmicas	
4.5 Difratometria de raios X dos complexos	
Referências	
5. Fotoluminescência	
5.1 Introdução	110
5.2 Excitação e emissão dos líquidos iônicos [C _n mim]Br	110
5.3 Estudo do fenômeno da fosforescência dos complexos de Gd ³⁺	
5.3.1 Espectros de excitação dos complexos de Gd ³⁺	114
5.3.2 Espectros de emissão dos complexos de Gd ³⁺	117
5.4 Estudo fotoluminescente dos compostos com Eu ³⁺	
5.4.1 Fundamentos da espectroscopia do íon Eu ³⁺	
5.4.2 Espectros de excitação dos complexos de Eu ³⁺	
5.4.3 Espectros de emissão dos complexos de Eu ³⁺	
5.4.4 Curvas de decaimento luminescente dos complexos de Eu ³⁺	144
5.4.5 Parâmetros de intensidade experimentais dos complexos de Eu ³⁺	146
Referências	
6. Conclusão e perspectivas	
6.1 Conclusão	
6.2 Perspectivas	
Apêndice	

- 1.1. Considerações gerais sobre terras raras
 - 1.1.1 Espectroscopia de terras raras
 - 1.1.2 Fotoluminescência de complexos de terras raras
- 1.2 Complexos β -dicetonatos de terras raras
- 1.3 Líquidos iônicos
 - 1.3.1 Histórico
 - 1.3.2 Propriedades físicas

1.3.3 Líquidos iônicos na espectroscopia de terras raras

1. INTRODUÇÃO

Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) os metais terras raras compreendem os elementos lantanídeos (La a Lu), Sc e Y [1, 2]. Nas últimas duas décadas a aplicação de compostos luminescentes contendo íons de terras raras trivalentes (TR³⁺) tem aumentado intensamente, devido ao seu grande potencial no uso como sensores luminescentes, eletroluminescentes, em ciências biomédicas, bioinorgânica *etc* [2].

Nos íons terras raras (TR³⁺), os elétrons do subnível 4f^N encontram-se mais internos do que os elétrons $5s^2 e 5p^6$ [3, 4], dessa forma os elétrons 4f possuem interação fraca com o ambiente químico devido à blindagem sofrida pelos elétrons das subcamadas mais externas 5s e 5p. Consequentemente, as transições entre os seus níveis de energia possuem comportamento atômico (transições extremamente finas), facilitando a interpretação dos dados experimentais a partir de seus espectros de absorção e emissão, e gerando cores mais puras [4, 5].

Dentre os complexos de terras raras que apresentam luminescência, os mais estudados são os que contêm os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} (emitem luz vermelha e verde, respectivamente). Estes íons são os que geralmente apresentam a maior intensidade luminescente, o que se deve às estruturas dos seus níveis de energia. Deve-se considerar, também, que existem complexos de TR^{3+} que emitem em outras regiões espectrais, tais como: infravermelho próximo (Yb³⁺, Nd³⁺ e Er³⁺), laranja (Sm³⁺), amarelo (Dy³⁺), azul (Tm³⁺) e UV-próximo (Ce³⁺ e Gd³⁺).

Os compostos de TR³⁺ vêm desempenhando funções importantes em diversas áreas do conhecimento. Nos últimos anos, as pesquisas envolvendo estes íons estão voltadas para o desenvolvimento das seguintes áreas: *i*) novos luminóforos para iluminação [6]; *ii*) dispositivos eletroluminescentes com alta eficiência [7]; *iii*) agente de contraste para ressonância magnética nuclear de imagem [8]; *iv*) sonda luminescente para biomoléculas [9]; *v*) marcadores para proteínas e aminoácidos [10] e *vi*) sensores emissores de luz em fluoroimunoensaios [11]. Estas aplicações são devido à alta intensidade de luminescência observada quando estes compostos

são excitados principalmente por radiação na região do UV e, consequentemente, são classificados como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs).

Um grande interesse tem sido demonstrado no sentido de produzir complexos apresentando alta intensidade de luminescência através da escolha de ligantes com alta absortividade molar, que apresente uma alta eficiência na transferência de energia ligante-metal e que minimize os processos não radiativos. Neste contexto, os ânions β -dicetonatos têm sido bastante investigados devido a suas altas absortividades molares e por apresentarem estados tripletos (T) logo acima dos estados emissores dos íons TR³⁺, proporcionando a obtenção de complexos altamente luminescentes. Dessa forma, tais compostos têm se mostrado eficientes DMCLs [12, 13].

Na última década têm surgido diversos trabalhos sobre o uso de líquidos iônicos como solventes de compostos de terras raras [14–23]. Líquidos iônicos são líquidos formados exclusivamente por íons. No entanto, nas últimas duas décadas o termo "líquidos iônicos" tem sido usado para se referir aos sais cujo ponto de fusão seja abaixo de 100 °C [24, 25]. Vale salientar que vários deles são líquidos à temperatura ambiente. Soluções aquosas não são classificadas como líquidos iônicos porque elas não são constituídas somente de íons.

Os líquidos iônicos têm propriedades interessantes, como elevada estabilidade térmica, química e eletroquímica [26], além de poderem ser transparentes por uma grande faixa do espectro eletromagnético [27–29]. Também têm sido reportado um aumento da fotoestabilidade e do rendimento quântico de complexos β -dicetonatos de terras raras dissolvidos em líquidos iônicos [20].

Neste trabalho serão estudados complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) de terras raras, com ligante tenoiltrifluoroacetona, em líquidos iônicos a base de imidazólio. Os sistemas terão as suas propriedades fotoluminescentes estudadas tanto com os complexos na forma sólida quanto com eles dissolvidos em líquidos iônicos. Será investigada a influência de diferentes líquidos iônicos nessas propriedades.

1.1. Considerações gerais sobre terras raras

Os elementos lantanídeos apresentam propriedades físicas e químicas similares, as suas propriedades variam pouco com o aumento do número atômico. Os elementos lantanídeos apresentam comportamento químico muito mais similar do que os elementos alcalinos adjacentes sódio e potássio [30].

O termo "terras raras" pode ser impreciso, pois tais elementos não são tão raros o quanto o nome sugere. O elemento túlio, o menos abundante dos terras raras, é encontrado na crosta terrestre com uma abundância similar à do bismuto ($\sim 2 \times 10^{-5}$ %), e é mais comum do que arsênio, cádmio, mercúrio e selênio [30]; os quais não são considerados raros. O nome "terras raras" vem da dificuldade de se obter tais elementos com elevado teor de pureza, uma vez que a sua separação é difícil devido às suas propriedades bastante similares.

Pode-se observar que os elementos lantanídeos com número atômico par são mais abundantes do que os elementos adjacentes com número atômico ímpar. Isso se deve a uma maior estabilidade dos núcleos atômicos no caso dos elementos pares [30]. Além disso, também se nota que os elementos com menor número atômico são em geral mais abundantes do que os com maior número atômico.

A química dos elementos terras raras é predominantemente iônica, pois os seus orbitais $4f^N$ incompletos são mais internos do que os seus orbitais totalmente preenchidos $5s^2 e 5p^6$. Os íons terras raras apresentam-se predominantemente na forma 3+ (TR³⁺), que é a mais estável, no entanto algumas terras raras apresentam também valência 2+ (TR²⁺) ou 4+ (TR⁴⁺) [30, 31].

Os elementos do lantânio ao lutécio (La-Lu) apresentam um fenômeno chamado "contração lantanídica" (Figura 1.1), o qual constitui em significativa diminuição do raio atômico e iônico com o aumento do número atômico [32]. Isto se deve ao fato que um elétron 4f blinda pouco outro elétron 4f, o que causa um aumento da carga nuclear efetiva com o aumento do número de elétrons. Desta forma, a nuvem eletrônica é atraída com maior

intensidade pelo núcleo, o que causa a diminuição do raio. Tal efeito é o que torna possível a separação destes elementos.



Figura 1.1. Raios atômicos e raios iônicos, em ångström (Å), dos íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) em diferentes números de coordenação [32–34], mostrando o efeito da contração lantanídica.

Vale ressaltar que o aumento do raio atômico do Eu (Z = 63) e do Yb (Z = 70) decorre do fato de estes elementos apresentam a subcamada 4f semipreenchida (no caso do európio), ou completa (no caso do itérbio).

Os elementos lantanídeos que se encontram no quarto período da tabela periódica, apresentam configuração eletrônica $[Xe]4f^{n}6s^{2}$; com exceção do La, Ce, Gd, e Lu que apresentam configuração $[Xe]4f^{n-1}5d^{1}6s^{2}$ [31]. O Sc³⁺, o Y³⁺, e o La³⁺ não apresenta elétrons 4f, enquanto que os íons do Ce³⁺ ao Lu³⁺ exibem respectivamente elétrons 4f de 1 até 14. Por outro lado, os íons Sc³⁺, Y³⁺, La³⁺, e Lu³⁺ não apresentam elétrons 4f opticamente ativos, consequentemente eles não possuem níveis de energia eletrônicos que possam induzir os processos de absorção e de luminescência. Por outro lado, os íons do Ce³⁺ ao Yb³⁺ possuem orbitais 4f parcialmente preenchidos e, portanto, apresentam níveis de energia característicos de cada um dos íons TR³⁺, exibindo uma variedade de propriedades ópticas principalmente na região do UV-Vis [35]. Portanto, esses íons podem ser usados como ativadores em fósforos quando dopados em várias matrizes inorgânicas.

Conforme mostrado na Figura 1.2, os íons Ln^{3+} apresentam a peculiaridade de possuírem a subcamada incompleta $4f^N$ (onde se encontram os elétrons de valência) mais interna do que as subcamadas preenchidas $5s^2 e 5p^6$. Desta forma, os elétrons 4f sofrem pouca perturbação do campo ligante em função do ambiente químico, quando comparados com aquela dos elementos dos metais de transição d.



Figura 1.2. Densidade de probabilidade radial do cério.

1.1.1 Espectroscopia de terras raras

Para se descrever os níveis de energia de um átomo hidrogenóide são usados quatro números quânticos: número quântico principal (*n*), número quântico azimutal (ℓ), número quântico magnético (m_{ℓ}), e número quântico de spin (m_s). Tais números provém da resolução da Equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, a qual possui solução exata apenas para átomos com um elétron.

No caso de átomos com mais de um elétron começam a surgir outros tipos de interações, como a repulsão intereletrônica, acoplamento spin-órbita etc. Estes efeitos são mais pronunciados o quanto maior for o número de elétrons. Desta forma, no caso de átomos polieletrônicos, a Equação de Schrödinger não mais possui solução exata, e os números quânticos n, ℓ , m_{ℓ} , e m_s não são suficientes para descrever os níveis de energia atômicos. Assim, são necessários que surjam novos números quânticos para esta finalidade.

No caso de átomos e íons polieletrônicos, como as terras raras, os elétrons podem estar em diferentes configurações (microestados), cada qual com diferentes energias. A fim de se descrever esses níveis de energia usam-se novos números quânticos, que levam em conta as diferentes interações entre os elétrons [36]:

- momento angular orbital total (*L*), que representa o acoplamento órbita-órbita dos elétrons;
- momento de spin total (*S*), frequentemente indicado pela multiplicidade (2*S*+1), que representa o acoplamento spin-spin;
- o momento angular total (J), oriundo do acoplamento spin-órbita.

A fim de se representar os níveis de energia usa-se o formalismo de Russel-Saunders, que possui a forma ${}^{2S+1}L$, também conhecido como termo espectroscópico. Enquanto que a notação ${}^{2S+1}L_J$ representa os níveis de energia.

Para um átomo ou íon polieletrônico com *i* elétrons, o número quântico *L* é a somatória dos números quânticos magnéticos (m_r) de cada elétron:

$$L = \sum_{i} (m_{\ell})_{i}$$

Vale ressaltar que os valores numéricos de L = $\{0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9;...\}$ são representados, respectivamente, pelas letras $\{S, P, D, F, G, H, I, K, L, M,...\}$.

O número quântico S é a somatória dos spins (m_s) dos elétrons:

$$S=\sum_{i}(m_s)_i$$

Onde o spin de cada elétron pode possuir apenas os valores $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$.

O número quântico J é uma combinação dos dois anteriores, ele varia de L + S até o módulo de L - S:

$$J = \{(L+S); (L+S) - 1; (L+S) - 2; \cdots; |L-S|\}$$

A Tabela 1.1 apresenta as configurações eletrônicas de todos os íons terras raras trivalentes (TR³⁺), bem como os seus respectivos termos do nível de energia do estado fundamental. A obtenção dos termos espectroscópicos dos demais níveis de energia é feita a partir de cada um dos microestados, ou seja, cada uma das configurações eletrônicas permitidas (no máximo dois elétrons em um orbital, sendo cada um com spins opostos). Para o caso das terras raras, existem procedimentos que permitem obter todos os termos [37, 38].

Íon TR ³⁺	Abundância na crosta (ppm)	Raio atômico	Núm	Raio iôn eros de	Conf. Eletrônica		
		(Å)	6	7	8	9	$(\text{mivens}^{23+1}\text{L}_{J})$
$^{21}{ m Sc}^{3+}$	26	1,60	0,745		0,870		$[Ar]3d^0 ({}^1S_0)$
$^{39}Y^{3+}$	31	1,80	0,900	0,960	1,019	1,075	$[Kr]4d^0 ({}^1S_0)$
⁵⁷ La ³⁺	35	1,877	1,032	1,10	1,160	1,216	$[Xe]4f^0$ (¹ S ₀)
58Ce3+	66	1,825	1,01	1,07	1,143	1,196	$[Xe]4f^1 ({}^2F_{5/2})$
${}^{59}\mathrm{Pr}^{3+}$	9,1	1,828	0,99		1,126	1,179	$[Xe]4f^2 ({}^{3}H_4)$
$^{60}Nd^{3+}$	40	1,821	0,983		1,109	1,163	$[Xe]4f^3 ({}^4I_{9/2})$
$^{61}Pm^{3+}$	0,0	1,810	0,97		1,093	1,144	$[Xe]4f^4$ (⁵ <i>I</i> ₄)
$^{62}{ m Sm}^{3+}$	7	1,802	0,958	1,02	1,079	1,132	$[Xe]4f^5 (^6H_{5/2})$
${}^{63}\mathrm{Eu}^{3+}$	2,1	2,042	0,947	1,01	1,066	1,120	$[Xe]4f^{6}(^{7}F_{0})$
$^{64}Gd^{3+}$	6,1	1,802	0,938	1,00	1,053	1,107	$[Xe]4f^7 (^8S_{7/2})$
$^{65}{ m Tb}^{3+}$	1,2	1,782	0,923	0,98	1,040	1,095	$[Xe]4f^8 (^7F_6)$
⁶⁶ Dy ³⁺	4,5	1,772	0,912	0,97	1,027	1,083	$[Xe]4f^9 ({}^6H_{15/2})$
⁶⁷ Ho ³⁺	1,3	1,766	0,901		1,015	1,072	$[Xe]4f^{10}({}^{5}I_{8})$
⁶⁸ Er ³⁺	3,5	1,757	0,890	0,945	1,004	1,062	$[Xe]4f^{11} ({}^{4}I_{15/2})$
⁶⁹ Tm ³⁺	0,5	1,746	0,880		0,994	1,052	$[Xe]4f^{12}(^{3}H_{6})$
$^{70}{ m Yb^{3+}}$	3,1	1,940	0,868	0,925	0,985	1,042	$[Xe]4f^{13}(^{2}F_{7/2})$
$^{71}Lu^{3+}$	0,8	1,734	0,861		0,977	1,032	$[Xe]4f^{14}({}^{1}S_{0})$

Tabela 1.1. Configurações eletrônicas dos íons terras raras trivalentes no estado fundamental, abundância na crosta terrestre, raio atômico, raio iônico para diferentes números de coordenação, e o nível de energia ${}^{2S+1}L_J$ do estado fundamental.

As principais interações que governam a estrutura dos níveis de energia dos íons TR^{3+} normalmente são descritas pelo o hamiltoniano total (H_{tot}) [39–42]:

$$H_{tot} = H_0 + H_{RE} + H_{SO} + H_{CL}$$

Onde: H_0 representa a energia cinética dos elétrons e a sua interação coulombiana com o núcleo, esta interação não remove a degenerescência da configuração eletrônica 4f. H_{RE} representa a interação coulombiana entre os elétrons, ou seja, a repulsão intereletrônica; esta interação causa a degenerescência da configuração 4f nos termos espectroscópicos ${}^{2S+1}L$. *Hso* representa o acoplamento spin-órbita dos elétrons, o que causa os termos ${}^{2S+1}L$ se desdobrarem em níveis ${}^{2S+1}L_J$. *H_{CL}* representa o efeito do campo ligante, que surge quando o íon terra rara se encontra em algum composto.

No caso do H_{CL} , a densidade de carga do ambiente químico ao redor do íon terra rara faz com que os níveis ${}^{2S+1}L_J$ se desdobrem em subníveis ${}^{2S+1}L_{J(M_J)}$ (efeito *Stark*). Surge um novo número quântico, M_J. O número de subníveis que são observados depende da simetria pontual ao redor do íon terra rara, sendo que o número máximo é 2J+1 subníveis para as terras raras com número par de elétrons na subcamada 4f, ou J + ½ para as terras raras com número ímpar de elétrons 4f [36]. De um modo geral, quanto mais baixa for a simetria, maior será o número de subníveis. A Tabela 1.2 detalha o número de desdobramentos para diferentes simetrias.

Número par de elétrons 4f						Número ímpar de elétrons 4f			
	Grupo de ponto							Grupo d	le ponto
J	(2J+1)*	Cúbico a	Hexagonal	Tetragonal	Baixa simetria d	J	(J+1/2)*	Cúbico a	Outro
0	1	1	1	1	1				
1	3	1	2	2	3	1⁄2	1	1	1
2	5	2	3	4	5	$^{3}/_{2}$	2	1	2
3	7	3	5	5	7	⁵ / ₂	3	2	3
4	9	4	6	7	9	$^{7}/_{2}$	4	3	4
5	11	4	7	6	11	⁹ / ₂	5	3	5
6	13	6	9	10	13	$^{11}/_{2}$	6	4	6

Tabela 1.2. Número de desdobramentos do campo ligante dos níveis ${}^{2S+1}L_J$ para diferentes simetrias [39].

^{*a*} Cúbico: O_h, O, T_d, T_h, T. ^{*b*} Hexagonal: D_{6h}, D₆, D_{6v}, C_{6h}, C₆, D_{3h}, C_{3h}; e trigonal: D_{3d}, D₃, C_{3v}, C_{3i}. ^{*c*} Tetragonal: . ^{*d*} Baixa simetria: rômbico: D_{2h}, D₂, C_{2v}; monoclínico: C₂, C_{2h}, C_s; triclínico: C_i, C₁.

* Número máximo de níveis de energia

Vale ressaltar que as diferenças entre os níveis de energia dos íons TR³⁺ apresentam as seguintes ordem de magnitude: $10^5 \text{ cm}^{-1} (H_0)$; $10^4 \text{ cm}^{-1} (H_{RE})$; $10^3 \text{ cm}^{-1} (H_{SO})$; e $10^2 \text{ cm}^{-1} (H_{CL})$ [43]. Tais desdobramentos são ilustrados na Figura 1.3, para o caso do Pr³⁺ (configuração [Xe]4f²).





É interessante ressaltar que o desdobramento do campo ligante no caso dos íons TR^{3+} é bem menor do que o desdobramento no caso dos íons de metais do bloco-d. Estes últimos apresentam desdobramentos na faixa de 15.000 a 25.000 cm⁻¹, enquanto que nos íons terras raras ele normalmente é na faixa de 100 a 300 cm⁻¹. Isto se deve ao fato que, conforme discutido anteriormente, os elétrons 4f encontram-se blindados do ambiente químico pelas subcamadas 5s e 5p mais externas. Devido a este efeito, os espectros dos íons TR^{3+} exibem picos finos, similar a um espectro atômico, mesmo quando em solução.



Figura 1.4. Estrutura dos níveis de energia e seus respectivos termos espectroscópicos, para os íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) dopados em matriz de LaF₃ [45].

Carnall e colaboradores realizaram estudos exaustivos sobre os níveis de energia dos íons Ln³⁺, determinando as posições de cada dos um níveis [46–50]. A Figura 1.4 mostra os níveis de energia observados dos íons lantanídeos trivalentes dopados em uma matriz de fluoreto de lantânio (LaF₃).

As regras de seleção determinam quando uma transição é potencialmente permitida ou proibida. De um modo geral, transições proibidas tendem a terem baixa intensidade ou não ocorrerem, enquanto que transições permitidas tendem a ter alta intensidade. As transições eletrônicas podem ocorrer por meio da interação da radiação eletromagnética com o cromóforo. A interação mais forte é a com o operador do momento de dipolo da radiação. Uma transição eletrônica é permitida por dipolo elétrico (DE) quando ela ocorre entre estados de mesma paridade. A paridade de uma configuração eletrônica pode ser determinada pela expressão $[(-1)^{\ell}]^{N}$, onde ℓ é o número quântico azimutal e N é o número de elétrons. Se o resultado da expressão for negativo o estado é par, e se o resultado for positivo a configuração é ímpar. Por exemplo, a configuração $4f^{1}$ ($\ell = 3$; N = 1) é ímpar, enquanto que a configuração $5d^{1}$ ($\ell = 2$; N = 1) é par.

Desta forma, as transições eletrônicas intraconfiguracionais $4f^{N} \rightarrow 4f^{N}$ são proibidas, porque ela ocorre entre duas configurações eletrônicas de mesma paridade (f-f), e assim possuem baixa intensidade. Por outro lado, as transições interconfiguracionais $4f^{N} \rightarrow 4f^{N-1}5d^{1}$ são permitidas, porque ocorrem entre estados de paridades diferentes (f-d), e assim possuem alta intensidade. Este fato pode ser sumarizado pela *regra de Laporte*, que diz que a variação do número quântico azimutal deve ser de mais ou menos um ($\Delta \ell = \pm 1$).

Devido à regra de Laporte, as transições eletrônicas $4f^N \rightarrow 4f^N$ não deveriam ocorrer porque elas são proibidas, no entanto elas são observadas nos espectros de absorção e de emissão dos íons terras raras. Isto significa que a regra está sendo relaxada de alguma forma, e assim é necessária uma teoria que explique porque estas transições ocorrem.

 Tabela 1.3. Regras de seleção SLJ para os íons lantanídeos [39].

Tipo de transição	Regras de seleção SLJ	Ordem de magnitude da força do oscilador		
Dipolo elétrico (DE) $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ (mudança de paridade)	$\Delta S = 0; \Delta L \le 1 \text{ (permitido)}$ $J = 0 \leftrightarrow J' = 0; L = 0 \leftrightarrow L' = 0 \text{ (proibido)}$	~ 0,01 até 1		
Dipolo elétrico forçado (DEF) 4f ⁿ →4f ⁿ (mesma paridade)	$\Delta S = 0; \ \Delta L \le 6; \ \Delta J \le 6;$ se L = 0 ou L' = 0, $ \Delta L = \{2, 4, 6\};$ se J = 0 ou J' = 0, $ \Delta J = \{2, 4, 6\};$ J = 0 \leftrightarrow J' = 0; L = 0 \leftrightarrow L' = 0 (proibido)	~ 10 ⁻⁴ da DE		
Dipolo magnético (DM) 4f ⁿ →4f ⁿ	$\Delta S = 0; \ \Delta L = 0; \ \Delta J \le 1$ (permitido) $J = 0 \leftrightarrow J' = 0$ (proibido)	~ 10 ⁻⁶ da DE		
Quadrupolo elétrico (QE) 4f ⁿ →4f ⁿ	$\Delta S = 0; \ \Delta L \le 2; \ \Delta J \le 2 \text{ (permitido)}$ $J = 0 \leftrightarrow J' = \{0, 1\}; L = 0 \leftrightarrow L' = \{0, 1\} \text{ (proibido)}$	~ 10^{-10} da DE		
DE vibrônico de um fônon 4f ⁿ →4f ⁿ	Mesmas regras que dipolo elétrico forçado	~ 10^{-7} - 10^{-10} da DE		

Em 1962 Judd e Ofelt desenvolveram uma teoria onde esta regra é relaxada, e transições entre estados de mesma paridade podem ocorrer [51, 52], chamadas de transições de dipolo elétrico forçado. Esta teoria é capaz de prever a força dos osciladores das transições nos espectros de absorção e de emissão das terras raras, as taxas de luminescência, os tempos de vida dos estados excitados, as probabilidades das transições ocorrerem, e estimar as eficiências quânticas [36].

Resumindo, a teoria de Judd-Ofelt considera que há uma pequena mistura das funções de onda dos orbitais 5d com a dos orbitais 4f, quebrando assim a paridade destes últimos. Isso é chamado de dipolo elétrico forçado (DEF). As transições permitidas por dipolo elétrico forçado possuem uma força de oscilador de 100 a 10000 vezes menor do que as transições permitidas por dipolo elétrico, desta forma as primeiras são menos intensas. A partir da teoria de Judd-Ofelt pode-se extrair regras de seleção para transições entre os níveis de energia ^{2S+1}L_J das terras raras. A Tabela 1.3 detalha as regras de seleção, com base nos números quânticos S, L, e J.

1.1.2 Fotoluminescência de complexos de terras raras

Geralmente, quando se trata da emissão de luz por íons lantanídeos, frequentemente usase o termo "luminescência", em vez dos termos "fluorescência" ou "fosforescência". A razão é que estes dois termos são usados para descrever a emissão de luz por moléculas orgânicas e que, além disso, eles incorporam informações sobre o mecanismo de emissão. O fenômeno da *fluorescência* diz respeito a emissões oriundas de transições eletrônicas de mesma multiplicidade ($\Delta S = 0$), por exemplo, de um estado singleto para outro singleto S \rightarrow S' (ou seja, são permitidas por spin, com tempo de vida curto). Enquanto que o fenômeno de *fosforescência* se refere a emissões oriundas de transições de multiplicidades diferentes ($\Delta S \neq 0$), por exemplo, de um estado tripleto para um estado singleto T \rightarrow S (ou seja, uma transição proibida por spin, com tempo de vida longo). No caso dos íons lantanídeos, a emissão é devida às transições dentro da própria camada 4f, isto é, transições intraconfiguracionais 4f-4f [53].
Dependendo da fonte de excitação, os diferentes tipos de luminescência são definidos como: *fotoluminescência* (emissão após excitação por radiação eletromagnética), *eletroluminescência* (emissão por recombinação de elétrons e buracos sob a influência de um campo elétrico), *quimiluminescência* (emissão devido a uma reação química), ou *triboluminescência* (emissão observada através da aplicação de fricção de cristais ou por fratura de cristais), etc [53].

Uma das características mais importante das propriedades luminescentes dos íons TR^{3+} é a extensão radial pequena da subcamada 4f e os seus níveis de energia eletrônicos que são pouco afetados pelo ambiente químico, devido à blindagem dos elétrons 4f pelas camadas 5s e 5p preenchidas. Como consequência, os espectros de absorção e emissão dos sistemas contendo íons terras raras no estado sólido, gasoso ou em solução exibem caráter atômico, apresentando bandas finas de emissão e de absorção [54]. Essa característica facilita a interpretação da estrutura dos níveis de energia a partir dos seus espectros eletrônicos e permite obter informações a respeito da simetria ao redor do íon terra rara. Desse modo, os íons TR^{3+} podem atuar como sondas espectroscópicas [40].

Os íons TR³⁺ sob a excitação de radiação eletromagnética podem emitir luz principalmente na região do visível, mas também podem ser observadas emissões no ultravioleta e no infravermelho próximo. Esta emissão provém de transições eletrônicas intraconfiguracionais entre os níveis de energia oriundos da configuração dos elétrons 4f.

A Tabela 1.4 resume as transições responsáveis pelas emissões mais comuns dos íons TR^{3+} . Conforme podemos observar, os íons TR^{3+} podem emitir em diferentes cores. O íon Eu³⁺ exibe luminescência na cor vermelha, a principal transição responsável por esta cor é a ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$, em torno de 615 nm. Já o íon Tb^{3+} apresenta luminescência na cor verde, principalmente por causa da transição ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$, em torno de 550 nm. Ao passo que o íon Tm^{3+} possui luminescência na cor azul, oriunda da transição ${}^{1}G_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$, em 480 nm. O íon Sm^{3+} apresenta luminescência na cor laranja, enquanto que o Dy^{3+} na cor amarela ou branca dependendo do sistema.

$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	TR ³⁺	Transição	Comprimentos de onda (nm)
	Pr^{3+}	$^{1}D_{2} \rightarrow ^{3}F_{4}$	1000
		$^{1}D_{2} \rightarrow ^{1}G_{4}$	1440
$\label{eq:spherical_states} \begin{array}{ll} {}^{3}P_{0} {\rightarrow} {}^{3}H_{J} & J = \{4;5;6\} & 490;545;614;640 \\ {}^{3}P_{0} {\rightarrow} {}^{3}F_{J} & J = \{2;3;4\} & 700;725 \\ \\ Nd^{3+} & {}^{4}F_{3/2} {\rightarrow} {}^{4}I_{J} & J = \{{}^{9}/{2};{}^{11}/{2};{}^{13}/{2}\} & 900;1060;1350 \\ \\ Sm^{3+} & {}^{4}G_{5/2} {\rightarrow} {}^{3}H_{J} & J = \{{}^{5}/{2};{}^{7}/{2};{}^{9}/{2};{}^{11}/{2};{}^{13}/{2}\} & 560;595;640;700;775 \\ \\ {}^{4}G_{5/2} {\rightarrow} {}^{3}F_{J} & J = \{{}^{1}/{2};{}^{3}/{2};{}^{5}/{2};{}^{7}/{2};{}^{9}/{2}\} & 870;887;926;1010;1150 \\ \\ Eu^{3+} & {}^{5}D_{0} {\rightarrow} {}^{7}F_{J} & J = \{0;1;2;3;4;5;6\} & 580;590;615;650;720;750;820 \\ \\ Gd^{3+} & {}^{6}P_{7/2} {\rightarrow} {}^{8}S_{7/2} & 315 \\ \end{array}$		$^{1}D_{2} \rightarrow ^{3}H_{J} \qquad J = \{3; 4\}$	600; 690
$\label{eq:spectral_states} \begin{array}{ll} {}^{3}P_{0} {\rightarrow} {}^{3}F_{J} & J = \{2;3;4\} & 700;725 \\ Nd^{3+} & {}^{4}F_{3/2} {\rightarrow} {}^{4}I_{J} & J = \{{}^{9}/{2};{}^{11}/{2};{}^{13}/{2}\} & 900;1060;1350 \\ Sm^{3+} & {}^{4}G_{5/2} {\rightarrow} {}^{3}H_{J} & J = \{{}^{5}/{2};{}^{7}/{2};{}^{9}/{2};{}^{11}/{2};{}^{13}/{2}\} & 560;595;640;700;775 \\ & {}^{4}G_{5/2} {\rightarrow} {}^{3}F_{J} & J = \{{}^{1}/{2};{}^{3}/{2};{}^{5}/{2};{}^{7}/{2};{}^{9}/{2}\} & 870;887;926;1010;1150 \\ Eu^{3+} & {}^{5}D_{0} {\rightarrow} {}^{7}F_{J} & J = \{0;1;2;3;4;5;6\} & 580;590;615;650;720;750;820 \\ Gd^{3+} & {}^{6}P_{7/2} {\rightarrow} {}^{8}S_{7/2} & 315 \end{array}$		${}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{3}H_{J}$ J = {4; 5; 6}	490; 545; 614; 640
$ \begin{array}{lll} Nd^{3+} & {}^{4}F_{3/2} {\rightarrow}^{4}I_{J} & J = \{ {}^{9}\!/_{2}; {}^{11}\!/_{2}; {}^{13}\!/_{2} \} & 900; 1060; 1350 \\ Sm^{3+} & {}^{4}G_{5/2} {\rightarrow} 3H_{J} & J = \{ {}^{5}\!/_{2}; {}^{7}\!/_{2}; {}^{9}\!/_{2}; {}^{11}\!/_{2}; {}^{13}\!/_{2} \} & 560; 595; 640; 700; 775 \\ & {}^{4}G_{5/2} {\rightarrow} {}^{3}F_{J} & J = \{ {}^{1}\!/_{2}; {}^{3}\!/_{2}; {}^{5}\!/_{2}; {}^{7}\!/_{2}; {}^{9}\!/_{2} \} & 870; 887; 926; 1010; 1150 \\ Eu^{3+} & {}^{5}D_{0} {\rightarrow} {}^{7}F_{J} & J = \{ 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6 \} & 580; 590; 615; 650; 720; 750; 820 \\ Gd^{3+} & {}^{6}P_{7/2} {\rightarrow} {}^{8}S_{7/2} & 315 \\ \end{array} $		${}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{3}F_{J}$ $J = \{2; 3; 4\}$	700; 725
$\begin{split} & Sm^{3+} & \ \ ^4G_{5/2} {\rightarrow} 3H_J & \ \ J = \{\frac{5}{2}; \frac{7}{2}; \frac{9}{2}; \frac{11}{2}; \frac{13}{2}\} & \ \ 560; \ 595; \ 640; \ 700; \ 775 \\ & \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \$	Nd^{3+}	${}^{4}F_{3/2} {\rightarrow} {}^{4}I_{J} \qquad J = \{{}^{9}\!/_{2}; {}^{11}\!/_{2}; {}^{13}\!/_{2}\}$	900; 1060; 1350
	Sm^{3+}	${}^{4}G_{5/2} {\longrightarrow} 3H_{J} \qquad J = \{ {}^{5}/_{2}; {}^{7}/_{2}; {}^{9}/_{2}; {}^{11}/_{2}; {}^{13}/_{2} \}$	560; 595; 640; 700; 775
Eu^{3+} ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ $J = \{0; 1; 2; 3; 4; 5; 6\}$ 580; 590; 615; 650; 720; 750; 820 Gd^{3+} ${}^{6}P_{7/2} \rightarrow {}^{8}S_{7/2}$ 315		${}^4G_{5/2} {\longrightarrow} {}^3F_J \qquad J = \{ {}^{1/2}; {}^{3/2}; {}^{5/2}; {}^{7/2}; {}^{9/2} \}$	870; 887; 926; 1010; 1150
$\mathrm{Gd}^{3+} {}^{6}\mathrm{P}_{7/2} \longrightarrow {}^{8}\mathrm{S}_{7/2} \qquad \qquad 315$	Eu^{3+}	$^{5}D_{0} \rightarrow ^{7}F_{J}$ J = {0; 1; 2; 3; 4; 5; 6}	580; 590; 615; 650; 720; 750; 820
	Gd^{3+}	${}^{6}\mathrm{P}_{7/2} \rightarrow {}^{8}\mathrm{S}_{7/2}$	315
Tb ³⁺ ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ J = {6; 5; 4; 3; 2; 1; 0} 490; 540; 580; 620; 650; 660; 675	Tb^{3+}	$^{5}D_{4} \rightarrow ^{7}F_{J}$ J = {6; 5; 4; 3; 2; 1; 0}	490; 540; 580; 620; 650; 660; 675
$Dy^{3+} \qquad {}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{6}H_{J} \qquad J = \{ {}^{15}\!/_2; {}^{13}\!/_2; {}^{11}\!/_2; {}^{9}\!/_2 \} \qquad 474; 570; 660; 750$	Dy^{3+}	${}^{4}F_{9/2} {\rightarrow} {}^{6}H_{J} \qquad J = \{ {}^{15}\!/_2; {}^{13}\!/_2; {}^{11}\!/_2; {}^{9}\!/_2 \}$	474; 570; 660; 750
${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{6}H_{J} \qquad J = \{ {}^{15}/_{2}; {}^{13}/_{2}; {}^{11}/_{2}; {}^{9}/_{2} \} \qquad 455; 540; 615; 695$		${}^{4}I_{15/2} {\longrightarrow} {}^{6}H_{J} \qquad J = \{ {}^{15}/_2; {}^{13}/_2; {}^{11}/_2; {}^{9}/_2 \}$	455; 540; 615; 695
Ho ³⁺ ${}^{5}S_{2} \rightarrow {}^{5}I_{J}$ J = {8; 7} 545; 750	Ho^{3+}	${}^5S_2 {\longrightarrow} {}^5I_J \qquad J = \{8;7\}$	545; 750
${}^{5}F_{5} \rightarrow {}^{5}I_{J}$ J = {8; 7} 650; 965		${}^5\mathrm{F}_5{\longrightarrow}{}^5\mathrm{I}_J\qquad \ \ J=\{8;7\}$	650; 965
Er^{3+} ${}^{4}\mathrm{S}_{3/2} \rightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{\mathrm{J}}$ $\mathrm{J} = \{{}^{15}\!/_2; {}^{13}\!/_2\}$ 545; 850	Er^{3+}	${}^{4}S_{3/2} {\rightarrow} {}^{4}I_{J} \qquad J = \{ {}^{15}/_{2}; {}^{13}/_{2} \}$	545; 850
${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ 660		${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$	660
${}^{4}I_{J} \rightarrow {}^{4}I_{15/2} \qquad J = \{{}^{9}/_{2}; {}^{13}/_{2}\} $ 810; 1540		${}^{4}I_{J} \rightarrow {}^{4}I_{15/2} \qquad J = \{{}^{9/2}; {}^{13/2}\}$	810; 1540
Tm ³⁺ ${}^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}F_{4}; {}^{3}H_{4}; {}^{7}F_{3}; {}^{3}F_{2}$ 450; 650; 740; 775	Tm^{3+}	$^{1}D_{2} \rightarrow ^{3}F_{4}; \ ^{3}H_{4}; \ ^{7}F_{3}; \ ^{3}F_{2}$	450; 650; 740; 775
${}^{1}G_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}; {}^{3}F_{4}; {}^{3}H_{5}$ 470; 650; 770		${}^{1}G_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}; {}^{3}F_{4}; {}^{3}H_{5}$	470; 650; 770
$^{3}\text{H}_{4} \rightarrow ^{3}\text{H}_{6}$ 800		$^{3}H_{4}\rightarrow ^{3}H_{6}$	800
Yb^{3+} ${}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$ 980	Yb^{3+}	$^{2}F_{5/2} \rightarrow ^{2}F_{7/2}$	980

Tabela 1.4. Principais transições $4f \rightarrow 4f$ relativas às emissões dos íons TR^{3+} [31].

Os íons TR³⁺ por si só possuem um baixo coeficiente de absortividade molar, o que significa não absorvem radiação eficientemente ($\varepsilon \sim 1,0 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Isso se deve ao fato que as suas transições acontecem dentro da subcamada 4f, o que em princípio é proibido pela regra de Laporte ($\Delta \ell = \pm 1$), e assim as suas intensidades de absorção e de emissão são baixas. Dessa forma os íons TR³⁺ não emitiriam luz eficientemente. Com o intuito de aumentar a eficiência do processo de luminescência, é necessário o uso de sensibilizadores.

No caso de complexos de íons TR³⁺, o ligante atua como sensibilizador. Normalmente o ligante absorve a radiação, e então transfere eficientemente a energia para o íon terra rara. Em seguida, o íon libera esta energia na forma de luz. Este processo é conhecido como "efeito

antena". Há alguns mecanismos diferentes pelos quais a sensibilização do íon pelo ligante pode ocorrer (Figura 1.5).

O processo mais coerente com os dados experimentais envolve o ligante sendo excitado do seu estado singleto fundamental (S₀) para um estado singleto de maior energia (S₁), ou seja, $S_0 \rightarrow S_1$. Então o estado S_1 do ligante decai para um estado tripleto do ligante (T), o que é chamado de "conversão intersistema". Em seguida o estado tripleto do ligante transfere energia para um estado excitado do íon TR³⁺, o qual decai de forma não-radiativa para o nível emissor do íon terra rara. Por fim, o nível emissor decai de forma radiativa, emitindo luz [54–57]. Este processo está ilustrado na Figura 1.5c.

No entanto, existem outros mecanismos possíveis. A transferência de energia para o íon TR^{3+} também pode ocorrer partindo estado singleto excitado (S₁) do ligante, então o TR^{3+} decai não-radiativamente até o nível emissor, e por fim o íon decai emitindo luz [54] (Figura 1.5a). Outro processo envolve a transferência de energia do estado S₁ do ligante para um estado excitado do TR^{3+} , e então o próprio íon transfere energia para o estado tripleto do ligante (retrotransferência); a partir daí o estado tripleto transfere energia para o nível emissor do TR^{3+} , o qual decai emitindo luz [54] (Figura 1.5b).



Figura 1.5. O efeito antena na luminescência de complexos dos íons terras raras. As setas pontilhadas indicam transferência de energia enquanto que as setas onduladas indicam decaimentos não radiativos. CIS significa "cruzamento intersistema", TE é "transferência de energia", e RT é "retrotransferência".

Todos os três mecanismos podem ocorrer simultaneamente, no entanto o terceiro (Figura 1.5c) é o processo predominante [54, 58–60]. Mesmo assim, em alguns casos a sensibilização do íon terra rara por meio do estado singleto do ligante (Figura 1.5a) também pode ocorrer em uma taxa considerável [61]. Em todo o caso, para que a transferência de energia do ligante para o íon TR³⁺ seja eficiente é preciso que o nível tripleto do ligante se localize em uma energia acima e próxima do que o estado emissor do íon metálico [54].

Vale salientar que a transição $S_1 \rightarrow T$ do ligante em princípio seria proibida por spin, no entanto esta regra é relaxada devido à presença de um íon pesado. Os íons TR^{3+} com elétrons desemparelhados na subcamada 4f são paramagnéticos. Esta propriedade paramagnética interfere nos níveis de energia do ligante, causando uma sobreposição dos estados T e singleto e S₁ do ligante, aumentando assim o cruzamento intersistema S₁ \rightarrow T [62, 63]. Isto é conhecido como "efeito do íon paramagnético".

Do ponto de vista da luminescência 4f-4f, os íons TR^{3+} podem ser divididos em quatro grupos, dependendo de suas características ópticas [2, 54, 64]:

- (i) Sc³⁺ (3d⁰), Y³⁺ (4d⁰), La³⁺ (4f⁰) e Lu³⁺ (4f¹⁴), os quais não exibem comportamento luminescente porque não possuem elétrons opticamente ativos (elétrons desemparelhados).
- (ii) Gd³⁺ (4f⁷) é um caso especial, uma vez que há uma diferença grande de energia (cerca de 32000 cm⁻¹) entre o estado fundamental (⁸S_{7/2}) e o primeiro estado excitado (⁶P_{7/2}). Como resultado, esse íon emite na região do ultravioleta (alta energia). De um modo geral, não ocorre transferência intramolecular de energia nos complexos de Gd³⁺, pois a maioria dos ligantes orgânicos possuem estado tripleto abaixo do nível emissor ⁸S_{7/2}.
- (iii) Os íons Sm³⁺ (4f⁵), Tb³⁺ (4f⁶), Eu³⁺ (4f⁸) e Dy³⁺ (4f⁹) possuem uma diferença relativamente grande de energia entre os seus estados fundamentais e os seus estados excitados. Portanto, os complexos desses íons geralmente apresentam alta intensidade luminescente.

(iv) Ce³⁺ (4f¹), Pr³⁺ (4f²), Nd³⁺ (4f³), Ho³⁺ (4f¹⁰), Er³⁺ (4f¹¹), Tm³⁺ (4f¹²) e Yb³⁺ (4f¹³). Seus complexos normalmente apresentam baixa intensidade de luminescência 4f-4f, devido à pequena diferença de energia entre os seus estados excitados e fundamental. Esta característica espectroscópica aumenta a probabilidade de transições não radiativas devido ao acoplamento com modos vibracionais dos ligantes.



Figura 1.6. Supressão da luminescência do íon Eu³⁺ por meio do decaimento não-radiativo para os níveis vibracionais dos osciladores O–H da água.

Um problema que pode ocorrer no caso de complexos de terras raras em soluções aquosas, ou mesmo complexos hidratados na forma sólida, é que as moléculas de água podem suprimir a luminescência do íon terra rara. Isso se deve ao fato de os níveis vibracionais dos osciladores O–H se encontrarem em energias próximas do nível emissor do íon terra rara. Desta forma, o nível emissor pode decair não-radiativamente pelos níveis vibracionais da água, ao invés decair radiativamente emitindo luz. Este processo se encontra ilustrado na Figura 1.6 para o caso do íon Eu³⁺.

Este efeito de supressão pode ser evitado trabalhando-se em solventes não-aquosos, e também pela substituição das moléculas de água na primeira esfera de coordenação dos complexos por outras moléculas neutras. Além disso, o uso de ligantes volumosos também pode ajudar a evitar a presença de moléculas de água de coordenação.

1.2 Complexos β-dicetonatos de terras raras

Dentre os complexos luminescentes de íons terras raras, destacam-se os complexos com ligantes β -dicetonas [13]. Tais ligantes são cetonas com dois grupos carbonila separados por um carbono. Normalmente estes complexos possuem alta intensidade de luminescência e são voláteis, o que facilita a sua incorporação em dispositivos emissores de luz [65]. Além disso, as suas propriedades fotofísicas podem ser ajustadas por meio de uma escolha cuidadosa dos substituintes da β -dicetona.

Procedimentos tradicionais de síntese geralmente dão origem a complexos hidratados com dois ou três ligantes β -dicetona coordenados ao íon terra rara, respectivamente chamados de complexos *bis*(β -dicetonatos) e *tris*(β -dicetonatos) de terras raras, sendo estes últimos os mais comuns [63]. A fórmula geral dos complexos *tris* é [TR(β -dicetona)₃(H₂O)_x]. Vale recordar que a molécula de água coordenada atua como supressora de luminescência, por este motivo normalmente ela é substituída por alguma molécula orgânica neutra.

No entanto, também é possível obter complexos com quatro ligantes β -dicetonas, os chamados complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) de terras raras. A sua fórmula geral é [C][TR(β -dicetona)₄], onde C é um contracátion com carga +1, o qual possui a função de balancear a carga do complexo (cada um dos 4 ligantes β -dicetonatos possui carga -1, enquanto que o íon terra rara possui carga +3). Geralmente estes complexos são anidros, devido ao fato de a primeira esfera de coordenação do íon terra rara estar saturada pelos ligantes. Devido à ausência de moléculas de água coordenadas, é de se esperar que os complexos *tetrakis* de terras raras

apresentem uma intensidade de luminescência maior do que os complexos *tris* hidratados equivalentes.

Os complexos *tetrakis* de terras raras, além de normalmente não possuírem moléculas de água na primeira esfera de coordenação, quando comparados aos complexos *tris*, possuem um ligante a mais que podem absorver mais energia e transferi-la para o íon TR³⁺. Ademais, os complexos *tetrakis* geralmente apresentam uma estrutura mais rígida do que os respectivos complexos *tris*, que pode contribuir com a diminuição das contribuições vibrônicas (processos não-radiativos). [66].

Os ligantes β -dicetonas (1,3-dicetonas) possuem dois grupos carbonila separados por um átomo de carbono, o qual é chamado de carbono- α . Na maioria das β -dicetonas os substituintes no carbono- α são átomos de hidrogênio. São conhecidos muito poucos exemplos de complexos β -dicetonatos α -substituídos de terras raras [13]. O substituinte do grupo carbonila pode ser um grupo alquila, um grupo alquila fluorado, um grupo aromático ou um grupo heteroaromático.

As β -dicetonas exibem tautomerismo ceto-enólico (Figura 1.7). Na forma enólica, o átomo de hidrogênio do grupo OH forma ligação de hidrogênio intramolecular com o oxigênio da carbonila. Quando a β -dicetona é desprotonada, o próton é removido do carbono- α (se a β -dicetona estiver na forma ceto) ou do grupo OH (se a β -dicetona estiver na forma enólica).



Figura 1.7. Tautomerismo ceto-enólico das β-dicetonas

As β -dicetonas geralmente se coordenam aos íons terras raras de modo bidentado, através dos dois átomos de oxigênio do anel enólico, formando um quelato (Figura 1.8). A carga

negativa dos ligantes β -dicetonatos é deslocalizada, assim eles funcionam como ligantes bidentados [63].



Figura 1.8. Coordenação das β -dicetonas aos íons terras raras trivalentes (TR³⁺).

O composto de β-dicetona mais simples é a acetilacetona (Hacac), na qual os substituintes (R) do grupo carbonila são metilas. Todas as outras β-dicetonas podem ser consideradas como derivadas da substituição dos grupos CH₃ por outros grupos. A Figura 1.9 mostra exemplos de β-dicetonas comuns: benzoilacetona (Hbzac), benzoiltrifluoroacetona (Hbtfac), dibenzoilmetano (Hdbm), hexafluoroacetilacetona (Hhfac), benzoiltrifluoro¬acetona (Hbtfac), 2-tenoiltrifluoroacetona (Htta), 2,2,6,6-tetrametil-3,5-octanodiona (Hthd) e 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octanodiona (Hfod).

A escolha dos substituintes influencia as propriedades dos complexos de terras raras correspondentes [13]. Por exemplo, cadeias alquilas ramificadas, como o grupo *tert*-butila, aumenta a solubilidade em solventes orgânicos e a volatilidade. Grupos alquilas fluorados aumentam a acidez de Lewis. As β -dicetonas com substituintes aromáticos têm uma absorção de luz maior do que as β -dicetonas com apenas substituintes alifáticos. Os substituintes também têm influência na posição dos níveis de energia do ligante (estado tripleto e singleto), o que é importante para o estudo espectroscópico de complexos de terras raras, pois a posição do estado tripleto é um dos fatores determinantes na transferência de energia intramolecular do estado excitado tripleto (T) dos β -dicetonatos para o estado emissor ^{2S'+1}L_J·→^{2S+1}L_J do íon terra [63,

67, 68].



Figura 1.9. Exemplos de diferentes compostos β -dicetona.

A acidez da β -dicetona depende dos substituintes. Por exemplo, grupos aceptores de elétrons aumentam a acidez, enquanto que grupos doadores de elétrons a diminuem. Por causa da presença de dois grupos carbonila, o próton no carbono- α é bastante ácido e pode ser removido até mesmo por bases relativamente fracas. Algumas das bases usadas para desprotonar β -dicetonas são: amônia, hidróxido de sódio, piperidina e piridina. No caso da remoção de um segundo próton é necessário o uso uma base muito forte.

Uma grande variedade de β -dicetonas está disponível comercialmente a preços razoavelmente viáveis, o que facilita a síntese de complexos β -dicetonatos de terras raras [63]. Geralmente, o ligante é sintetizado apenas nos casos em que são necessárias novas β -dicetonas ou para sistemas mais peculiares.

Apesar dos β-dicetonatos de terras raras serem conhecidas por mais de um século, rotas sintéticas confiáveis só foram descritas em 1964 por Bauer e colaboradores [69] e por Melby e colaboradores [70]. Muitas das rotas reportadas anteriormente levavam a compostos impuros

ou a compostos de composição incerta. Vários dos trabalhos mais antigos citados na literatura que descrevem complexos $tris(\beta$ -dicetonatos) de TR³⁺ são na verdade hidratos, hidroxi $bis(\beta$ -dicetonatos), complexos *tetrakis* ou materiais poliméricos [13]. Com os devidos cuidados, apenas os complexos $tris(\beta$ -dicetonatos) com substituintes volumosos podem ser mais facilmente obtidos na forma anidra, como por exemplo, [TR(thd)₃] ou [TR(fod)₃].

Vários trabalhos disponibilizados na literatura utilizaram o método da piperidina descrito por Crosby e colaboradores, em 1961 [56]. De acordo com esse método, os complexos *tris* são preparados pela adição de piperidina a uma solução do cloreto de terra rara correspondente e de β -dicetona em água, etanol ou metanol. Em 1962, um procedimento modificado para a síntese dos complexos dos complexos *tris*(dibenzoilmetato) de terras raras menciona que uma solução alcoólica de do cloreto de terra rara e de dibenzoilmetano em 25% de excesso foi tratada com piperidina, e que parte do solvente foi evaporado para precipitar o complexo β -dicetonato [71]. Esse procedimento ainda menciona que foi necessário aquecer o produto por um tempo prolongado a pressão reduzida, no intervalo de temperatura de 125 a 150 °C, para remover "um mol extra de agente quelante". Esse mol extra estava na realidade coordenado ao íon terra rara, ou seja, tinha-se obtido no início o complexo *tetrakis*(dibenzoilmetato) [13].

Muito da confusão dos trabalhos mais antigos foi causada pelo fato de que não se tinha percebido que os íons terras raras poderiam ter números de coordenação maiores do que seis. Vale lembrar que os artigos Bauer [69] e Melby [70] (1964) fornecem os procedimentos experimentais para a síntese de complexos *tris* e *tetrakis*(β-dicetonatos) e por isso são bastante citados.

Baseado nesses artigos [69, 70], nota-se que uma das diferenças entre as rotas sintéticas destes compostos de coordenação é o tipo de base usada e a razão molar ligante-metal. Na síntese dos complexos *tetrakis* a β -dicetona é dissolvida em etanol a quente em uma relação molar de 4:1 para com a terra rara, enquanto que para a síntese dos complexos *tris* a β -dicetona é dissolvida em uma relação molar de 3:1 para com a terra rara.

É, geralmente, reconhecido que uma relação molar β -dicetona: base: TR³⁺ de 3:3:1 favorece a formação dos complexos *tris*, enquanto que a proporção 4:4:1 favorece a formação dos complexos *tetrakis* [72]. No entanto, é possível obter resultados diferentes dependendo do sistema e das condições de síntese, como por exemplo, a formação de materiais poliméricos, complexos *bis* ou hidroxi-complexos.

Os complexos β -dicetonatos de terras raras normalmente são preparados usando o cloreto de terra-rara correspondente. Alguns estudos mencionam o uso de seus nitratos, porém eles não são muito usados na síntese de complexos de TR³⁺ devido ao maior poder coordenante do íon nitrato em comparação ao íon cloreto. Deve-se ressaltar que as sínteses dos complexos *tris* e *tetrakis* diferem na ordem de adição dos reagentes: para os complexos *tetrakis* a β -dicetona é neutralizada antes da adição do íon TR³⁺, enquanto que para os complexos *tris* o íon TR³⁺ é adicionado antes da neutralização.

Deve-se ressaltar que, apesar de a síntese de complexos β -dicetonatos já ser conhecida há décadas, os estudos dos complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) de TR³⁺ ainda se mostra modesto em comparação aos complexos *tris*(β -dicetonatos). A este respeito salienta-se a dificuldade de obtenção e purificação dos complexos *tetrakis* [13, 63].

1.3 Líquidos iônicos

Uma substância encontra-se no estado líquido quanto as interações entre as espécies que a constituem são mais fortes do que no estado gasoso, porém mais fracas do que no estado sólido. Por este motivo, substâncias que são líquidas à temperatura ambiente normalmente são formadas por moléculas neutras, uma vez que as interações iônicas costumam ser fortes o suficiente para conduzir a substância ao estado sólido.

Os líquidos iônicos, por outro lado, são substâncias no estado líquido formadas exclusivamente por espécies iônicas. No sentido mais amplo do termo, líquidos iônicos poderiam ser quaisquer materiais no estado líquido os quais são constituídos exclusivamente

por íons. No entanto, esta definição incluiria sais fundidos, como o cloreto de sódio fundido (ponto de fusão = 801 °C). Desta forma, normalmente são chamados de líquidos iônicos os sais cujo ponto de fusão seja menor que 100 °C [24], deixando o termo "sais fundidos" para os demais sais no estado líquido.

Porém deve-se ressaltar que na literatura às vezes há uma confusão entre os termos usados para se referir a líquidos iônicos. Em alguns casos, o termo "*molten salts*" (sais fundidos) é usado para se referir a líquidos iônicos, independentemente de seu ponto de fusão. Mesmo o termo "*ionic liquid*" (líquido iônico) em alguns casos foi usado para se referir a quaisquer sais fundidos. Outros termos usados para se referir a líquidos iônicos incluem: "sal fundido à temperatura ambiente" (*room temperature molten salt*), "sal fundido à baixa temperatura" (*low temperature molten salt*), "sal fundido à temperature *molten salt*), e "sal orgânico líquido" (*liquid organic salt*) [26]. Os líquidos iônicos que se encontram na fase líquida na temperatura ambiente são comumente referidos pelo acrônimo RTIL, o qual vem de "*room-temperature ionic liquids*" (líquidos iônicos à temperatura ambiente).

Geralmente os líquidos iônicos são formados por cátions orgânicos grandes e por ânions orgânicos ou inorgânicos. Exemplos de cátions orgânicos comumente usados incluem: imidazólio, pirrolidínio, quaternário de amônio e fosfônio. Os ânions podem ser espécies simples, como cloreto, brometo e iodeto; mas tradicionalmente são usados complexos tetraédricos e octaédricos de halogênios, como $[BF_4]^-$, $[AlCl_4]^-$, $[PF_6]^-$ ou $[SbF_6]^-$ [14, 73]. Outras espécies aniônicas também podem ser usadas, como o *bis*(trifluorometilsulfonil)imida, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$. A Figura 1.10 mostra os cátions e ânions mais comuns.



Figura 1.10. Cátions e ânions típicos de líquidos iônicos, bem como seus nomes e abreviações.

Uma vez que os nomes dos ânions geralmente são grandes, costuma-se usar diversas abreviações e notações a fim de representá-los. Por exemplo, o cátion 1-etil-3-metilimidazólio é normalmente escrito como $[C_2C_1Im]^+$, $[EMI]^+$, $[emi]^+$, $[EMIM^+]$, $[emim]^+$, ou $[EtMeIm]^+$; enquanto que o 1-butil-3-metilimidazólio pode ser escrito como $[C_4C_1Im]^+$, $[BMI]^+$, $[bmi]^+$, $[BMIM^+]$, $[bmim]^+$, $[BuMeIm]^+$. As abreviações podem ser escritas com ou sem colchetes. Note-se aqui que são usadas nas abreviações as primeiras letras das cadeias alquílicas ou o número de carbonos das mesmas. Neste trabalho, a notação que é usada para os cátions 1-alquil-

3-metilimidazólio é $[C_n mim]^+$, onde *n* é o tamanho da cadeia alquílica ligada na posição 1 do anel imidazólio. De forma similar, os cátions 1-alquilpiridínio podem ser abreviados como $[C_n py]^+$. Por exemplo, $[C_5 py]^+$ representa o 1-pentilpiridínio.

No caso de cátions tetralquilamônio e tetralquilfosfônio a letra C que representa o carbono não é escrito na abreviação. Por exemplo, o metil-trioctil-amônio é escrito como $[N_{1\ 8\ 8\ 8}]^+$; enquanto que o tributil-tetradecil-fosfônio é escrito como $[P_{4\ 4\ 4\ 14}]^+$.

Vale salientar que a fórmula do ânion de um líquido iônico é escrita entre colchetes quando o ânion é poliatômico, no entanto não se usa colchetes quando este é monoatômico. Por exemplo, o brometo de 1-butil-3-metilimidazólio é escrito como $[C_4mim]Br$; enquanto que o tetrafluorborato de 1-etilpiridínio é escrito como $[C_2py][BF_4]$. [24]

1.3.1 Histórico

As origens da química de líquidos iônicos, que é a química de sais com pontos de fusão abaixo de 100 °C, pode ser traçada desde a segunda metade do século XIX, quando observouse na reação de Friedel-Crafts a formação de um líquido oleoso vermelho em uma fase da mistura [24].

Friedel e Crafts descreveram a sua reação de alquilação e acilação em 1877 no jornal francês *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* [74, 75]. Eles perceberam que quando pequenas quantidades de cloreto de alumínio anidro eram adicionadas ao cloreto de *n*-pentila, era observado no meio reacional a formação de um líquido imiscível, que eles chamaram de "óleo vermelho". Mas naquele momento ainda não se sabia a natureza deste novo líquido. Foi quase um século depois, em 1975, que Nambu e colaboradores demostraram, por meio das técnicas de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C, que o chamado "óleo vermelho" consistia de um cátion de anel aromático alquilado e um ânion cloroaluminato [76].

O primeiro composto iônico líquido abaixo de 100 °C caracterizado na literatura foi o nitrato de etanolamônio, em 1888 por Gabriel e Weiner [77, 78]. O ponto de fusão deste composto se encontra na faixa de 52-55 °C.

No final do século XIX houve interesse na síntese e estudo de outros sais com baixo ponto de fusão. Por exemplo, Trowbridge e colaboradores publicaram uma série de artigos sobre haletos e per-haletos de piridina [79–81]. Um dos compostos reportados foi o cloridrato de piridina, cujo ponto de fusão reportado foi de 82 °C. No entanto, este valor estava incorreto, quase 40 anos depois um trabalho de Audrieth e colaboradores estudou o composto e reportou o seu ponto de fusão como 144,5 °C [82]. Este valor foi confirmado por diversos outros trabalhos [83]. Mesmo assim, este sal ainda é um dos primeiros exemplos conhecidos de sal com baixo ponto de fusão.

O primeiro exemplo de líquido iônico à temperatura ambiente reportado na literatura foi o nitrato de etilamônio [84, 85], cujo ponto de fusão é de 9 °C [86]. Paul Walden descreveu em 1914 a síntese e caracterização deste composto [87]. Em 1951, Hurley e Wier reportaram na literatura que a mistura de cloreto de alumínio e haletos de piridínio é líquida à temperatura ambiente [88, 89], algo que já havia sido patenteado por eles em 1948 [90]. Os autores conseguiram usar tais eletrólitos para a eletrodeposição do alumínio metálico. Esta descoberta representou um avanço na eletrólise do alumínio, que até então precisava de grandes quantidades de energia nesse processo a fim de se fundir os sais de alumínio. Tal mistura apresentou um ponto de fusão de -40 °C.

Em 1967, Swain e colaboradores descreveram o uso do líquido iônico benzoato de tetra-*n*-hexilamônio como um solvente para investigações cinéticas e eletroquímicas [91]. Este trabalho foi pioneiro na determinação quantitativa da força iônica de um meio a base de líquido iônico [85].

A partir década de 70, a pesquisa de líquidos iônicos ganhou mais força a partir dos trabalhos dos grupos de Osteryoung e de Wilkes [92–94], eles se focaram mais em suas

aplicações eletroquímicas e propriedades espectroscópicas. Também a partir deste período, líquidos iônicos passaram a ser usados como catalizadores de reações orgânicas de alquilação e acilação de olefinas (reação de Friedel-Crafts) [95], e também como solventes para diversas reações [94, 96].

No início dos anos 80, os grupos de Seddon e de Hussey começaram a usar líquidos iônicos cloroaluminatos como solventes polares não-aquosos para a investigação de complexos de metais de transição. Eles estudaram primeiro as propriedades eletroquímicas de tais soluções [97–100], e mais tarde as suas propriedades espectroscópicas [101, 102]. Graças aos trabalhos de Seddon e de Hussey, os líquidos iônicos se tornaram mais conhecidos pela comunidade científica [85].

No entanto, os líquidos iônicos cloroaluminatos de piridínio se mostraram ser instáveis, devido à reações do piridínio com o alumínio [103, 104]. Ocorreu então uma busca por cátions orgânicos menos reativos que o piridínio. Dentre eles se destacaram os sais de cátions 1,3-dialquilimidazólio [94], os quais se mostraram mais estáveis e também podem ser facilmente preparados a partir de materiais comuns e de baixo custo. Eles são estáveis na presença de água e ar, não necessitando assim serem trabalhados em atmosfera inerte. Além disso, os sais de 1,3-dialquilimidazólio exibiram propriedades similares aos demais líquidos iônicos conhecidos até então, como condutividade, viscosidade, e capacidade de solvatar compostos orgânicos e organometálicos [105].

Os líquidos iônicos cloroaluminatos de imidazólio se mostraram interessantes para aplicações eletroquímicas, devido a sua elevada janela de potencial [106], como por exemplo em baterias [105]. Tais compostos também foram usados na investigação espectroscópica de metais de transição porque, devido ao fato de serem anidros e nominalmente apróticos, eles evitam a solvólise e estabilizam algumas espécies que são transientes em solventes moleculares [107]. Eles também encontraram uso como solventes catalíticos na reação de Friedel-Crafts [108].

No início, os estudos sobre líquidos iônicos eram motivados principalmente para a aplicação em baterias ou outros sistemas eletroquímicos [109]. No entanto, com o surgimento de líquidos iônicos mais estáveis, isto abriu caminho para uma gama de outras aplicações, como catalizadores ou solventes de reações químicas. Com uma combinação de cátions e ânions estáveis, baixa viscosidade e baixa pressão de vapor, os líquidos iônicos começaram a ser vistos como substitutos de solventes orgânicos voláteis [110].

O uso de líquidos iônicos em reações começou a receber um interesse substancialmente maior nos anos 90 quando o grupo de Wilkes descreveu a síntese de alguns sistemas com ainda maior estabilidade contra hidrólise e ao ar; o tetrafluoborato de 1-etil-3-metilimidazólio, e o acetato de 1-etil-3-metilimidazólio [85, 111]. Diferentemente dos líquidos iônicos cloroaluminatos, estes compostos apresentam uma resistência maior contra grupos funcionais, o que abriu o caminho para diversas outras aplicações. Com este trabalho, ficou claro que o uso de líquidos iônicos não estava restrito somente aos cloroaluminatos. Ao longo dos anos 90, os líquidos iônicos foram usados como solventes catalíticos de diversas reações orgânicas [112, 113], apresentando inclusive regiosseletividade [114].

Anos mais tarde, Dupont e colaboradores descreveram a preparação dos novos líquidos iônicos 1-butil-3-metilimidazólio contendo os ânions tetrafluoroborato (BF_4^-) e hexafluorofosfato (PF_6^-) [115]. O líquido iônico [C₄mim][BF₄] apresentou o ponto de fusão de -81 °C, enquanto que o [C₄mim][PF₆] exibiu o ponto de fusão de -61 °C. Isto possibilitou o uso destes compostos em catálise bifásica.

Até então a maioria dos trabalhos sobre líquidos iônicos se focaram nas descrições de suas propriedades físicas. Contudo, o grupo de Rogers e David foram além disso estudando como as propriedades dos líquidos iônicos são afetadas pela sua estrutura química [110]. Apesar de este não ser o primeiro trabalho destes pesquisadores sobre o assunto [116–119], em 2001 Roger, David e colaboradores publicaram um estudo no *Chemical Communications* descrevendo um estudo sobre líquidos iônicos modificados para a extração de metais pesados [120]. Este

trabalho tornou conhecido o termo "*task-specific ionic liquids*" (TSIL), ou em tradução livre "líquidos iônicos com tarefas específicas". Este termo é usado para designar líquidos iônicos projetados quimicamente para desempenhar uma certa função.

No trabalho supracitado [120], foi ligado ao cátion imidazólio grupos que atuassem como sequestrantes do metais pesados, enquanto que o ânion escolhido para o líquido iônico era hidrofóbico. Desta forma, os íons Hg^{2+} e Cd^{2+} puderam ser removidos de uma solução aquosa, ao passo que o líquido iônico pode ser facilmente extraído da mistura devido a ele ser imiscível em água. Este trabalho ganhou uma notoriedade maior do que os trabalhos anteriores destes pesquisadores sobre o assunto, pois aqueles trabalhos tinham sido publicados em revistas mais específicas. No entanto, por meio do *Chemical Communications* o conceito de TSIL foi apresentado para uma audiência mais variada [110].

A partir de então, abriu-se o caminho para o estudo da funcionalização de líquidos iônicos a fim de se obter as características desejadas para uma certa tarefa, como por exemplo a captura de CO₂ [121] ou o processamento de biomassa [122]. Quaisquer que sejam as aplicações de um líquido iônico, as suas propriedades são um fator fundamental, e as suas propriedades podem ser traçadas até os grupos funcionais que fazem parte do líquido iônico.

Deste modo, nos dias atuais os líquidos iônicos encontram uma grande variedade de aplicações [123]. Visto que eles apresentam uma ampla variedade de usos, como solventes ou catalisadores, e que além disso podem ser funcionalizados a fim de se obter uma propriedade específica.

1.3.2 Propriedades físicas

A determinação dos padrões das propriedades físicas de líquidos iônicos é importante para o projeto de líquidos iônicos para uma certa aplicação. No entanto, devido à variedade de cátions e ânions, bem como os grupos que podem ser ligados a eles, faz com que não seja possível generalizar todas as propriedades de líquidos iônicos. A flexibilidade em suas propriedades é um dos apelos de seus estudos. Por exemplo, alguns líquidos iônicos são ácidos, outros básicos ou neutros. Certos líquidos iônicos são miscíveis em água, enquanto outros não. Há líquidos iônicos que são tóxicos e outros não são. Contudo, há certas propriedades físicas, como a pressão de vapor, que podem ser aplicadas a todos os líquidos iônicos. Vale salientar que as propriedades dos líquidos iônicos (miscibilidade em água e outros solventes, capacidade de dissolver sais metálicos, polaridade, densidade *etc.*) podem ser ajustadas por meio de uma escolha apropriada do ânion e do cátion [25]. Por esse motivo os líquidos iônicos normalmente são denominados de "*designer solvents*".

Os líquidos iônicos são solventes polares, e a sua polaridade é comparável a dos álcoois de cadeia curta (*n*-propanol, *n*-butanol, *n*-pentanol) [124, 125]. Contudo, em contraste a outros solventes orgânicos polares, os líquidos iônicos são solventes fracamente coordenantes. Os líquidos iônicos costumam ser bons solventes em sínteses para diversos compostos orgânicos e inorgânicos [126, 127].

A escolha das espécies constituintes do líquido afeta a sua miscibilidade com a água. Por exemplo, enquanto ânions como Cl^- e Br^- costumam dar origem a líquidos iônicos hidrofílicos, ao passo qu ânions fluorados como $[PF_6]^-$ geralmente permitem a preparação de líquidos hidrofóbicos [26]. A hidrofobicidade de líquidos iônicos com o ânion $[BF_4]^-$ depende da cadeia alquílica do cátion associado [26]. Recentemente, o ânion $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ tem sido bastante usado na síntese de líquidos iônicos hidrofóbicos, devido possuírem uma estabilidade térmica maior do que os líquidos com $[BF_4]^-$.

Os líquidos iônicos encontram-se na fase líquida em uma faixa bem maior do que os solventes moleculares. Isso ocorre porque as interações entre íons são mais fortes do que a interações entre moléculas, dessa forma é preciso uma maior energia para vencer as interações nos líquidos iônicos [128]. A maioria dos líquidos iônicos se mantêm líquidos até cerca de 200 a 300 °C [129], temperatura na qual a água e solventes orgânicos comum já evaporariam. Esta temperatura máxima normalmente é determinada pela estabilidade térmica dos líquidos iônicos,

pois na pressão ambiente geralmente eles se decompõem antes que possam atingir a temperatura de ebulição.

Por outro lado, os líquidos iônicos podem se apresentar na fase líquida em temperaturas relativamente baixas, quando comparados a outros sais, porque eles geralmente são formados por cátions e ânions orgânicos grandes. Desta forma, o maior tamanho das espécies dificulta o empacotamento delas no estado sólido e faz com que eles sejam líquidos em uma temperatura menor do que os sais inorgânicos tradicionais, formados por espécies menores [105].

Além do mais, o ponto de fusão dos líquidos iônicos tende a diminuir conforme aumenta o tamanho do cátion e do ânion [24]. Por exemplo, o ponto de fusão do $[C_2mim]Cl$ é de 87 °C, enquanto que o do $[C_2mim][AlCl_4]$ com um ânion maior é de 7 °C. O aumento do tamanho da cadeia alquílica também diminui o ponto de fusão, por exemplo o $[C_4mim]Cl$ possui um ponto de fusão 20 °C menor do que o do $[C_2mim]Cl$.

A simetria do cátion também afeta o ponto de fusão. Espécies mais simétricas tendem a diminuir o ponto de fusão, pois o empacotamento delas é mais eficiente. Por exemplo, o brometo de tetrapentilamônio ($[N_{5 \ 5 \ 5}]Br$), que possui quatro grupos alquilas iguais, possui ponto de fusão de 101,3 °C. Em contraste, o $[N_{1 \ 5 \ 6 \ 8}]Br$, com quatro grupos alquila diferentes, é líquido à temperatura ambiente (Figura 1.11).

Vale frisar que os líquidos iônicos normalmente possuem uma dificuldade em cristalizar, podendo permanecer como líquidos metaestáveis mesmo abaixo de seu ponto de fusão [105]. Isto dificulta a medida de seus pontos de fusão, e pode causar uma divergência entre os valores reportados na literatura para um mesmo líquido iônico.

Os líquidos iônicos possuem pressão de vapor negligenciável, menor do que pode ser medido. Isto se deve às fortes interações coulômbicas entre os íons. Esta característica dos líquidos iônicos é uma de suas propriedades mais destacadas, visto que geralmente não evaporam dos meios reacionais. Desta forma, eles não contribuem para a poluição do ar. Vale ressaltar que mesmo assim é possível que alguns líquidos iônicos sejam tóxicos de outras formas [130].



Figura 1.11. Estruturas dos cátions dos líquidos iônicos $[N_{5 5 5}]Br$ (esquerda) e $[N_{1 5 6 8}]Br$ (direita). Perceba-se que o primeiro possui uma maior simetria do que o segundo.

Praticamente não existem dados confiáveis na literatura sobre a pressão de vapor de líquidos iônicos e a sua dependência com a temperatura, pois os líquidos iônicos geralmente decompõem antes de entrarem em ebulição. Mesmo assim, é possível destilar alguns líquidos iônicos a baixa pressão, o que permite atingir o seu ponto de ebulição antes que estes se decomponham [131]. Contudo, na maioria dos casos a pressão de vapor dos líquidos iônicos pode ser desconsiderada. A maioria dos líquidos iônicos não podem ser extraídos por destilação, o que é o caso especialmente de líquidos iônicos com cadeias carbônicas curtas [24].

A viscosidade é a medida da resistência ao fluxo, e normalmente é dada em centipoise (cP). De um modo geral, os líquidos iônicos são mais viscosos do que os solventes moleculares. Geralmente a viscosidade dos líquidos iônicos se encontra na faixa de 10 a 500 cP [132]. Para fins de comparação, as viscosidades da acetona, água e etanol na temperatura ambiente são, respectivamente: 0,31; 0,89; e 1,07 cP. Por exemplo, as viscosidades dos líquidos iônicos $[C_2mim][BF_4]$ e $[C_4mim][PF_6]$ a 25 °C são 34 e 270 cP, respectivamente. Observa-se que a viscosidade dos líquidos iônicos normalmente aumenta com o tamanho da cadeia alquílica do seu cátion. Por exemplo, a 25 °C as viscosidades do $[N_{6\ 2\ 2\ 2}][NTf_2]$ e do $[N_{8\ 2\ 2\ 2}][NTf_2]$ são de 167 e 202 cP, respectivamente. Ademais, líquidos iônicos com ânions pouco coordenantes, como $[BF_4]^-$ e $[PF_6]^-$, tendem a possuir uma viscosidade menor do que os com íons mais coordenantes. Por exemplo, na temperatura ambiente as viscosidades do $[C_6mim][PF_6]$ e do $[C_6mim][NO_3]$ são de 314 e 804 cP, respectivamente.

Como é de se esperar, a viscosidade diminui com o aumento da temperatura. Mas é interessante salientar aqui uma característica peculiar dos líquidos iônicos: a sua viscosidade diminui drasticamente mesmo pequenos aumentos de temperatura. Por exemplo, a viscosidade do $[C_6 mim][BF_4]$ diminui em 30% com o aumento de 25 °C para 30 °C. Graças a esta particularidade, caso a viscosidade de algum líquido iônico apresente problemas para o seu manuseio, recomenda-se aquecê-lo um pouco para facilitar o manuseio. Além do mais, as impurezas presentes no líquido iônico também podem afetar bastante a sua viscosidade.

1.3.3 Líquidos iônicos na espectroscopia de terras raras

Líquidos iônicos são geralmente transparentes à radiação na região do ultravioleta e visível. Normalmente alguma absorção ou luminescência observada no caso deles é devida a impurezas presentes no líquido [133, 134]. Esta característica, juntamente com a sua estabilidade, os tornam interessantes solventes para estudos espectroscópicos.

Outra característica interessante dos líquidos iônicos é que eles são capazes de dissolver uma variedade de espécies orgânicas ou inorgânicas, incluindo compostos de coordenação. Por exemplo, existem complexos metálicos que são instáveis em outros meios, porém que podem ter os seus estudos espectroscópicos realizados à temperatura ambiente em líquidos iônicos [101]. O uso de líquidos iônicos na espectroscopia de complexos metálicos evita problemas de solvatação e solvólise, e permite que os seus espectros possam ser registrados em solução [134]. Consequentemente, os líquidos iônicos vêm se tornando úteis no estudo de complexos de terras raras em solução, especialmente no caso de complexos com ligantes fracamente coordenantes, que de outra forma não conseguiriam competir com as moléculas de solvente para se coordenarem ao íon TR³⁺ [22]. Também foi observado em líquido iônico uma maior estabilidade do íon Eu²⁺ [17], que normalmente é instável tanto ao ar quanto em solução (o európio divalente tente a ser oxidado para Eu³⁺).

No caso dos espectros de luminescência de íons Eu³⁺ em solução de líquido iônico, observa-se que as bandas de emissão deste íon são mais finas do que normalmente observadas em outras soluções [134]. Cálculos teóricos sugerem que a primeira esfera de coordenação está ocupada por ânions, ao passo que na segunda esfera de coordenação encontram-se os cátions do líquido iônico. Com o uso de ânions menos coordenantes, observa-se o alargamento das bandas.

Líquidos iônicos funcionam como bons solventes de complexos de terras raras. Vale salientar que a luminescência dos íons terras raras em líquidos iônicos também pode ser intensificada pelos ligantes coordenados [23], o chamado "efeito antena". Além disso, foi observado que o próprio líquido iônico pode ajudar a intensificar a luminescência do íon terra rara [135, 136]. Dessa forma, líquidos iônicos dopados com terras raras também podem encontrar aplicações em dispositivos emissores de luz.

Por meio da escolha dos cátions e ânions constituintes, também podem ser desenhados líquidos iônicos a fim de se otimizar a solubilidade de complexos de terras raras e também diminuir a supressão da luminescência pelas moléculas de solvente. Por exemplo, evitando a perda de energia pelo acoplamento vibrônico com os osciladores N-H e O-H de um solvente tradicional [73]. Além disso, tem-se observado na literatura apenas estudos isolados de alguns sistemas isolados de complexos de terras raras com líquidos iônicos. Ainda não há um estudo sistematizado de uma série de complexos em diversos líquidos iônicos.

Referências

- H. Bassett *et al.*, "Nomenclature of Inorganic Chemistry", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 82, nº 21, p. 5523–5544, nov. 1960.
- J.-C. G. Bünzli e C. Piguet, "Taking advantage of luminescent lanthanide ions", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 34, nº 12, p. 1048, 2005.
- [3] H. G. Friedman, G. R. Choppin, e D. G. Feuerbacher, "The shapes of the f orbitals", J. Chem. Educ., vol. 41, nº 7, p. 354, jul. 1964.
- [4] D. A. Johnson, Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry, 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 1982.
- [5] W. T. Carnall, "The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution", in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 3, K. A. Gschneidner e L. Eyring, Orgs. North Holland, 1979, p. 171–208.
- [6] T. Jüstel, H. Nikol, e C. Ronda, "New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays", *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 37, nº 22, p. 3084–3103, dez. 1998.
- [7] S. Capecchi *et al.*, "High-efficiency organic electroluminescent devices using an organoterbium emitter", *Adv. Mater.*, vol. 12, nº 21, p. 1591–1594, nov. 2000.
- [8] P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry, e R. B. Lauffer, "Gadolinium(III) Chelates as MRI Contrast Agents: Structure, Dynamics, and Applications", *Chem. Rev.*, vol. 99, nº 9, p. 2293– 2352, set. 1999.
- [9] D. Parker, "Luminescent lanthanide sensors for pH, pO2 and selected anions", *Coord. Chem. Rev.*, vol. 205, nº 1, p. 109–130, ago. 2000.
- [10] V. W.-W. Yam e K. K.-W. Lo, "Luminescent polynuclear d10 metal complexes", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 28, nº 5, p. 323–334, 1999.
- [11] I. Hemmilä, T. Ståhlberg, e P. Mottram, Bioanalytical Applications of Labelling Technologies: A Review of Trends and Opportunities in Biospecific Assay Based on the Product Offering of Wallac, an EG & G Company. Turku: Wallac Oy, 1994.
- [12] G. de Sá *et al.*, "Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes", *Coord. Chem. Rev.*, vol. 196, nº 1, p. 165–195, jan. 2000.
- [13] K. Binnemans, "Rare-earth beta-diketonates", in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 35, K. A. Gschneidner, J.-C. G. Bünzli, e V. Pecharsky, Orgs. North Holland, 2005, p. 107–272.
- [14] A. V. Mudring e S. Tang, "Ionic liquids for lanthanide and actinide chemistry", *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2010, nº 18, p. 2569–2581, jun. 2010.
- [15] S. Samikkanu, K. Mellem, M. Berry, e P. S. May, "Luminescence properties and water coordination of Eu3+ in the binary solvent mixture water/1-butyl-3-methylimidazolium chloride", *Inorg. Chem.*, vol. 46, nº 17, p. 7121–7128, ago. 2007.
- [16] I. Billard et al., "EuIII luminescence in a hygroscopic ionic liquid: Effect of water and evidence

for a complexation process", Eur. J. Inorg. Chem., vol. 2004, nº 6, p. 1190–1197, mar. 2004.

- [17] I. Billard *et al.*, "Stability of Divalent Europium in an Ionic Liquid: Spectroscopic Investigations in 1-Methyl-3-butylimidazolium Hexafluorophosphate", *Inorg. Chem.*, vol. 42, nº 5, p. 1726– 1733, mar. 2003.
- [18] R. Nagaishi, M. Arisaka, T. Kimura, e Y. Kitatsuji, "Spectroscopic and electrochemical properties of europium(III) ion in hydrophobic ionic liquids under controlled condition of water content", J. Alloys Compd., vol. 431, nº 1–2, p. 221–225, abr. 2007.
- [19] E. Guillet, D. Imbert, R. Scopelliti, e J.-C. G. Bünzli, "Tuning the emission color of europiumcontaining ionic liquid-crystalline phases", *Chem. Mater.*, vol. 16, nº 21, p. 4063–4070, out. 2004.
- [20] P. Nockemann *et al.*, "Photostability of a highly luminescent europium beta-diketonate complex in imidazolium ionic liquids.", *Chem. Commun. (Camb).*, nº 34, p. 4354–4356, 2005.
- [21] L. N. Puntus, K. J. Schenk, e J.-C. G. Bünzli, "Intense near-infrared luminescence of a mesomorphic ionic liquid doped with lanthanide β-diketonate ternary complexes", *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2005, nº 23, p. 4739–4744, dez. 2005.
- [22] S. Arenz *et al.*, "Intense near-infrared luminescence of anhydrous lanthanide(III) iodides in an imidazolium ionic liquid", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 402, nº 1–3, p. 75–79, jan. 2005.
- [23] K. Driesen, P. Nockemann, e K. Binnemans, "Ionic liquids as solvents for near-infrared emitting lanthanide complexes", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 395, nº 4–6, p. 306–310, set. 2004.
- [24] M. Freemantle, An Introduction to Ionic Liquids. Cambridge: RSC Publishing, 2010.
- [25] K. Binnemans, "Lanthanides and Actinides in Ionic Liquids", Chem. Rev., vol. 107, nº 6, p. 2592–2614, jun. 2007.
- [26] P. Wasserscheid e T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, 2nd ed., vol. 1. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [27] P. Nockemann, K. Binnemans, e K. Driesen, "Purification of imidazolium ionic liquids for spectroscopic applications", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 415, nº 1–3, p. 131–136, out. 2005.
- [28] M. J. Earle, C. M. Gordon, N. V. Plechkova, K. R. Seddon, e T. Welton, "Decolorization of ionic liquids for spectroscopy", *Anal. Chem.*, vol. 79, nº 2, p. 758–764, jun. 2007.
- [29] A. K. Burrell, R. E. Del Sesto, S. N. Baker, T. M. McCleskey, e G. a. Baker, "The large scale synthesis of pure imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids", *Green Chem.*, vol. 9, nº 5, p. 449, 2007.
- [30] A. Abrão, Química e Tecnologia das Terras-Raras. CETEM/CNPq, 1994.
- [31] A. de Bettencourt-Dias, "Introduction to Lanthanide Ion Luminescence", in Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials, Chichester, United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 2014, p. 1–48.
- [32] S. Cotton, Lanthanide and Actinide Chemistry. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [33] R.D.Shannon e C.T.Prewitt, "Effective ionic radii in oxides and fluorides", *Acta Cryst*, vol. B25, nº 1454, p. 925, maio 1969.

- [34] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, n° 5, p. 751–767, set. 1976.
- [35] G. Blasse, "Chemistry and physics of R-activated phosphors", in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 4, K. A. G. Jr, J.-C. Bünzli, e V. Pecharsky, Orgs. Elsevier B.V., 1979, p. 237–274.
- [36] M. P. Hehlen, M. G. Brik, e K. W. Krämer, "50th anniversary of the Judd–Ofelt theory: An experimentalist's view of the formalism and its application", *J. Lumin.*, vol. 136, p. 221–239, abr. 2013.
- [37] L. Guofan e M. L. Ellzey, "Finding the terms of configurations of equivalent electrons by partitioning total spins", *J. Chem. Educ.*, vol. 64, nº 9, p. 771–772, set. 1987.
- [38] Z. Sen, Z. Kemin, W. Fenglin, e Z. Yinze, "A new method of deducing atomic spectroscopic terms: The method of number arrangement", J. Chem. Educ., vol. 68, nº 3, p. 205–207, mar. 1991.
- [39] P. A. Tanner, "Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, n° 12, p. 5090–5101, 2013.
- [40] J. C. Krupa, "Spectroscopic properties of tetravalent actinide ions in solids", *Inorganica Chim.* Acta, vol. 139, nº 1–2, p. 223–241, dez. 1987.
- [41] O. L. Malta e L. D. Carlos, "Intensities of 4f-4f transitions in glass materials", *Quim. Nova*, vol. 26, nº 6, p. 889–895, dez. 2003.
- [42] G. Liu, "Electronic Energy Level Structure", in Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials, R. Hull, J. Parisi, R. M. Osgood, H. Warlimont, G. Liu, e B. Jacquier, Orgs. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005, p. 1–94.
- [43] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, e R. S. Rana, "A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF 3", J. Chem. Phys., vol. 90, nº 7, p. 3443–3457, abr. 1989.
- [44] J.-C. G. Bünzli, "Rare Earth Luminescent Centers in Organic and Biochemical Compounds", in *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, R. Hull, J. Parisi, R. M. Osgood, H. Warlimont, G. Liu, e B. Jacquier, Orgs. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005, p. 462–499.
- [45] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, e B. Dunn, "Emission Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths", J. Opt. Soc. Am., vol. 2, nº 7, p. 675–686, 1963.
- [46] W. T. Carnall, "The Near-Infrared Transitions of the Trivalent Lanthanides in Solution. II. Tb +3, Dy +3, Ho +3, Er +3, Tm +3, And Yb +3", J. Phys. Chem., vol. 67, nº 6, p. 1206–1211, jun. 1963.
- [47] W. T. Carnall, P. R. Fields, e K. Rajnak, "Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr 3+, Nd 3+, Pm 3+, Sm 3+, Dy 3+, Ho 3+, Er 3+, and Tm 3+", J. Chem. Phys., vol. 49, n° 10, p. 4424–4442, nov. 1968.
- [48] W. T. Carnall, P. R. Fields, e K. Rajnak, "Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide

Aquo Ions. II. Gd 3+", J. Chem. Phys., vol. 49, nº 10, p. 4443-4446, nov. 1968.

- [49] W. T. Carnall, P. R. Fields, e K. Rajnak, "Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. III. Tb 3+", J. Chem. Phys., vol. 49, nº 10, p. 4447–4449, nov. 1968.
- [50] W. T. Carnall, P. R. Fields, e K. Rajnak, "Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV. Eu 3+", J. Chem. Phys., vol. 49, nº 10, p. 4450–4455, nov. 1968.
- [51] B. R. Judd, "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions", *Phys. Rev.*, vol. 127, nº 3, p. 750–761, ago. 1962.
- [52] G. S. Ofelt, "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions", J. Chem. Phys., vol. 37, nº 3, p. 511–520, ago. 1962.
- [53] K. Binnemans, "Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials", *Chem. Rev.*, vol. 109, nº 9, p. 4283–4374, set. 2009.
- [54] G. E. Buono-core, H. Li, e B. Marciniak, "Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution", *Coord. Chem. Rev.*, vol. 99, p. 55–87, mar. 1990.
- [55] G. A. Crosby e M. Kasha, "Intramolecular energy transfer in ytterbium organic chelates", Spectrochim. Acta, vol. 10, nº 4, p. 377–382, fev. 1958.
- [56] G. A. Crosby, R. E. Whan, e R. M. Alire, "Intramolecular Energy Transfer in Rare Earth Chelates. Role of the Triplet State", J. Chem. Phys., vol. 34, nº 3, p. 743–748, mar. 1961.
- [57] R. E. Whan e G. A. Crosby, "Luminescence studies of rare earth complexes: Benzoylacetonate and dibenzoylmethide chelates", J. Mol. Spectrosc., vol. 8, nº 1–6, p. 315–327, jan. 1962.
- [58] S. I. Weissman, "Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium", J. Chem. Phys., vol. 10, nº 4, p. 214–217, abr. 1942.
- [59] G. A. Crosby, "Luminescent Organic Complexes of the Rare Earths", *Mol. Cryst.*, vol. 1, nº 1, p. 37–81, jan. 1966.
- [60] O. L. Malta e F. R. Gonçalves e Silva, "A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions", *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 54, nº 11, p. 1593–1599, set. 1998.
- [61] I. M. Alaoui, "Nonparticipation of the Ligand's First Triplet State in Intramolecular Energy Transfer in Eu3+ and Tb3+ Ruhemann's Purple Complexes", J. Phys. Chem., vol. 99, nº 35, p. 13280–13282, ago. 1995.
- [62] S. Tobita, M. Arakawa, e I. Tanaka, "The paramagnetic metal effect on the ligand localized S1→T1 intersystem crossing in the rare-earth-metal complexes with methyl salicylate", J. Phys. Chem., vol. 89, nº 26, p. 5649–5654, dez. 1985.
- [63] H. F. Brito, O. M. L. Malta, M. C. F. C. Felinto, e E. E. de S. Teotonio, "Luminescence Phenomena Involving Metal Enolates", in *PATAI'S Chemistry of Functional Groups: The Chemistry of Metal Enolates, Part 1*, J. Zabicky, Org. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010, p. 131–184.
- [64] J. H. Forsberg, "Complexes of lanthanide (III) ions with nitrogen donor ligands", *Coord. Chem. Rev.*, vol. 10, nº 1–2, p. 195–226, mar. 1973.

- [65] J.-C. G. Bünzli, "Luminescence Bioimaging with Lanthanide Complexes", in Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials, A. De Bettencourt-Dias, Org. Chichester, United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 2014, p. 125–196.
- [66] M. A. Guedes *et al.*, "Synthesis, characterization and spectroscopic investigation of new tetrakis(acetylacetonato)thulate(III) complexes containing alkaline metals as countercations", J. *Lumin.*, vol. 131, nº 1, p. 99–103, jan. 2011.
- [67] L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, V. de Zea Bermudez, B. Julián-López, e P. Escribano, "Progress on lanthanide-based organic–inorganic hybrid phosphors", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, nº 2, p. 536– 549, 2011.
- [68] J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. A. Paz, e D. Ananias, "Luminescent multifunctional lanthanidesbased metal–organic frameworks", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, nº 2, p. 926–940, 2011.
- [69] H. Bauer, J. Blanc, e D. L. Ross, "Octacoordinate Chelates of Lanthanides. Two Series of Compounds", J. Am. Chem. Soc., vol. 86, nº 23, p. 5125–5131, dez. 1964.
- [70] L. R. Melby, N. J. Rose, E. Abramson, e J. C. Caris, "Synthesis and Fluorescence of Some Trivalent Lanthanide Complexes", J. Am. Chem. Soc., vol. 86, nº 23, p. 5117–5125, dez. 1964.
- [71] G. A. Crosby, R. E. Whan, e J. J. Freeman, "Spectroscopic Studies of Rare Earth Chelates", J. Phys. Chem., vol. 66, nº 12, p. 2493–2499, dez. 1962.
- [72] S. J. Lyle e A. D. Witts, "A critical examination of some methods for the preparation of tris and tetrakis diketonates of europium(III)", *Inorganica Chim. Acta*, vol. 5, p. 481–484, mar. 1971.
- [73] K. Lunstroot *et al.*, "Luminescence of LaF3:Ln3+ nanocrystal dispersions in ionic liquids", J. *Phys. Chem. C*, vol. 113, nº 31, p. 13532–13538, ago. 2009.
- [74] C. Friedel e J. M. Crafts, "Sur Une Nouvelle Méthode Générale de Synthèse d'Hydrocarbures, d'Acétones, etc.", *Comptes Rendus Hebd. Des Séances l'Académie Des Sci.*, vol. 84, p. 1392– 1395, 1877.
- [75] C. Friedel e J. M. Crafts, "Sur Une Nouvelle Méthode Générale de Synthèse d'Hydrocarbures, d'Acétones, etc.", Comptes Rendus Hebd. Des Séances l'Académie Des Sci., vol. 84, p. 1450– 1454, 1877.
- [76] N. Nambu, N. Hiraoka, K. Shigemura, S. Hamanaka, e M. Ogawa, "A Study of the 1,3,5-Trialkylbenzenes with Aluminum Chloride-Hydrogen Chloride Systems", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 49, nº 12, p. 3637–3640, dez. 1976.
- [77] S. Gabriel e J. Weiner, "Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins", Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft, vol. 21, nº 2, p. 2669–2679, jul. 1888.
- [78] T. L. Greaves e C. J. Drummond, "Protic Ionic Liquids: Properties and Applications", *Chem. Rev.*, vol. 108, nº 1, p. 206–237, jan. 2008.
- [79] A. B. Prescott e P. F. Trowbridge, "Periodides of Pyridine", J. Am. Chem. Soc., vol. 17, nº 11, p. 859–869, nov. 1895.
- [80] P. F. Trowbridge, "Periodides of Pyridine", J. Am. Chem. Soc., vol. 19, nº 4, p. 322–331, abr. 1897.

- [81] P. F. Trowbridge e O. C. Diehl, "Halides and Perhalides of Pyridine", J. Am. Chem. Soc., vol. 19, nº 7, p. 558–574, jul. 1897.
- [82] L. F. Audrieth, A. Long, e R. E. Edwards, "Fused 'Onium' Salts as Acids. Reactions in Fused Pyridinium Hydrochloride", J. Am. Chem. Soc., vol. 58, nº 3, p. 428–429, mar. 1936.
- [83] M. Goffman e G. W. Harrington, "The Nature of the Solution Formed Between Hydrogen Chloride and Pyridinium Chloride", J. Phys. Chem., vol. 67, nº 9, p. 1877–1880, set. 1963.
- [84] V. Strehmel, "Introduction to Ionic Liquids", in *Dielectric Properties of Ionic Liquids*, M. Paluch, Org. Cham: Springer International Publishing, 2016, p. 1–27.
- [85] P. Wasserscheid e W. Keim, "Ionic Liquids—New 'Solutions' for Transition Metal Catalysis", Angew. Chemie, vol. 39, nº 21, p. 3772–3789, nov. 2000.
- [86] S. Zhang, X. Lu, Q. Zhou, X. Li, X. Zhang, e S. Li, "Ammonium", in *Ionic Liquids*, 1st ed., Oxford, UK: Elsevier, 2009, p. 281–395.
- [87] P. Walden, "Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts", *Bull. Russ. Acad. Sci.*, vol. 8, p. 405–412, 1914.
- [88] F. H. Hurley e T. P. Wier, "Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts", J. Electrochem. Soc., vol. 98, nº 5, p. 203, 1951.
- [89] F. H. Hurley e T. P. Wier, "The Electrodeposition of Aluminum from Nonaqueous Solutions at Room Temperature", J. Electrochem. Soc., vol. 98, nº 5, p. 207–212, 1951.
- [90] T. P. Wier e F. H. Hurley, "Electrodeposition of Aluminium", US Pat. 2446349, 1948.
- [91] C. G. Swain, A. Ohno, D. K. Roe, R. Brown, e T. Maugh, "Tetrahexylammonium benzoate, a liquid salt at 25.degree., a solvent for kinetics or electrochemistry", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 89, nº 11, p. 2648–2649, maio 1967.
- [92] H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, e R. A. Osteryoung, "Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt", J. Am. Chem. Soc., vol. 97, nº 11, p. 3264–3265, maio 1975.
- [93] J. Robinson e R. A. Osteryoung, "An electrochemical and spectroscopic study of some aromatic hydrocarbons in the room temperature molten salt system aluminum chloride-n-butylpyridinium chloride", J. Am. Chem. Soc., vol. 101, nº 2, p. 323–327, jan. 1979.
- [94] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, e C. L. Hussey, "Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis", *Inorg. Chem.*, vol. 21, nº 3, p. 1263–1264, mar. 1982.
- [95] V. R. Koch, L. L. Miller, e R. A. Osteryoung, "Electroinitiated Friedel-Crafts transalkylations in a room-temperature molten-salt medium", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 98, nº 17, p. 5277–5284, ago. 1976.
- [96] M. Goledzinowski, V. I. Birss, e J. Galuszka, "Oligomerization of low-molecular-weight olefins in ambient temperature molten salts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, nº 8, p. 1795–1797, ago. 1993.
- [97] T. B. Scheffler, C. L. Hussey, K. R. Seddon, C. M. Kear, e P. D. Armitage, "Molybdenum chloro

complexes in room-temperature chloroaluminate ionic liquids: stabilization of hexachloromolybdate(2-) and hexachloromolybdate(3-)", *Inorg. Chem.*, vol. 22, n° 15, p. 2099–2100, jul. 1983.

- [98] T. M. Laher e C. L. Hussey, "Copper(I) and copper(II) chloro complexes in the basic aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride ionic liquid", *Inorg. Chem.*, vol. 22, nº 22, p. 3247–3251, out. 1983.
- [99] T. B. Scheffler e C. L. Hussey, "Electrochemical study of tungsten chloro complex chemistry in the basic aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride ionic liquid", *Inorg. Chem.*, vol. 23, nº 13, p. 1926–1932, jun. 1984.
- [100] P. B. Hitchcock, T. J. Mohammed, K. R. Seddon, J. A. Zora, C. L. Hussey, e E. Haynes Ward, "1-methyl-3-ethylimidazolium hexachlorouranate(IV) and 1-methyl-3-ethylimidazolium tetrachlorodioxo-uranate(VI): Synthesis, structure, and electrochemistry in a room temperature ionic liquid", *Inorganica Chim. Acta*, vol. 113, nº 2, p. L25–L26, mar. 1986.
- [101] D. Appleby, C. L. Hussey, K. R. Seddon, e J. E. Turp, "Room-temperature ionic liquids as solvents for electronic absorption spectroscopy of halide complexes", *Nature*, vol. 323, nº 6089, p. 614–616, out. 1986.
- [102] A. J. Dent, K. R. Seddon, e T. Welton, "The structure of halogenometallate complexes dissolved in both basic and acidic room-temperature halogenoaluminate(III) ionic liquids, as determined by EXAFS", J. Chem. Soc. Chem. Commun., nº 4, p. 315, 1990.
- [103] R. J. Gale e R. A. Osteryoung, "Potentiometric investigation of dialuminum heptachloride formation in aluminum chloride-1-butylpyridinium chloride mixtures", *Inorg. Chem.*, vol. 18, nº 6, p. 1603–1605, jun. 1979.
- [104] R. J. Gale, "Electrochemical Reduction of Pyridinium Ions in Ionic Aluminum Chloride: Alkylpyridinium Halide Ambient Temperature Liquids", J. Electrochem. Soc., vol. 127, nº 10, p. 2167, 1980.
- [105] C. S. Consorti, R. F. de Souza, J. Dupont, e P. A. Z. Suarez, "Líquidos iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio: estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução", *Quim. Nova*, vol. 24, nº 6, p. 830–837, dez. 2001.
- [106] M. Lipsztajn, R. A. Osteryoung, E. Society, e A. Member, "Increased Electrochemical Window in Ambient Temperature Neutral Ionic Liquids", *New York*, vol. 130, nº 7, p. 1968–1969, 1968.
- [107] C. L. Hussey, "Room temperature haloaluminate ionic liquids. Novel solvents for transition metal solution chemistry", *Pure Appl. Chem.*, vol. 60, nº 12, p. 1763–1772, jan. 1988.
- [108] J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, e J. S. Wilkes, "Friedel-Crafts reactions in ambienttemperature molten salts", J. Org. Chem., vol. 51, nº 4, p. 480–483, fev. 1986.
- [109] J. S. Wilkes, "A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents", Green Chem., vol. 4, nº 2, p. 73–80, abr. 2002.
- [110] Z. Fei e P. J. Dyson, "The making of iLiquids the chemist's equivalent of the iPhone", *Chem. Commun.*, vol. 49, n° 26, p. 2594, 2013.

- [111] J. S. Wilkes e M. J. Zaworotko, "Air and Water Stable 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Based Ionic Liquids", J. Chem. Soc. Commun., nº 13, p. 965–967, 1992.
- [112] Y. Chauvin, A. Hirschauer, e H. Olivier, "Alkylation of isobutane with 2-butene using 1-butyl-3-methylimidazolium chloride-aluminium chloride molten salts as catalysts", *J. Mol. Catal.*, vol. 92, nº 2, p. 155–165, ago. 1994.
- [113] J. Howarth, K. Hanlon, D. Fayne, e P. McCormac, "Moisture stable dialkylimidazolium salts as heterogeneous and homogeneous Lewis acids in the Diels-Alder reaction", *Tetrahedron Lett.*, vol. 38, nº 17, p. 3097–3100, abr. 1997.
- [114] M. J. Earle, P. B. McCormac, e K. R. Seddon, "Regioselective alkylation in ionic liquids", *Chem. Commun.*, nº 20, p. 2245–2246, 1998.
- [115] P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. De Souza, e J. Dupont, "The use of new ionic liquids in two-phase catalytic hydrogenation reaction by rhodium complexes", *Polyhedron*, vol. 15, nº 7, p. 1217–1219, abr. 1996.
- [116] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, e R. D. Rogers, "Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid–liquid extraction", *Chem. Commun.*, nº 16, p. 1765–1766, 1998.
- [117] J. H. Davis, K. J. Forrester, e T. Merrigan, "Novel organic ionic liquids (OILs) incorporating cations derived from the antifungal drug miconazole", *Tetrahedron Lett.*, vol. 39, nº 49, p. 8955– 8958, dez. 1998.
- [118] J. H. Davis e K. J. Forrester, "Thiazolium-ion based organic ionic liquids (OILs). Novel OILs which promote the benzoin condensation", *Tetrahedron Lett.*, vol. 40, nº 9, p. 1621–1622, fev. 1999.
- [119] T. L. Merrigan, E. D. Bates, S. C. Dorman, e J. H. Davis Jr., "New fluorous ionic liquids function as surfactants in conventional room-temperature ionic liquids", *Chem. Commun.*, nº 20, p. 2051– 2052, 2000.
- [120] A. E. Visser *et al.*, "Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions", *Chem. Commun.*, nº 1, p. 135–136, 2001.
- [121] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, e J. H. Davis, "CO₂ Capture by a Task-Specific Ionic Liquid", J. Am. Chem. Soc., vol. 124, nº 6, p. 926–927, fev. 2002.
- [122] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, e R. D. Rogers, "Dissolution of Cellose with Ionic Liquids", J. Am. Chem. Soc., vol. 124, nº 18, p. 4974–4975, maio 2002.
- [123] N. V. Plechkova e K. R. Seddon, "Applications of ionic liquids in the chemical industry", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, nº 1, p. 123–150, 2008.
- [124] A. J. Carmichael e K. R. Seddon, "Polarity study of some 1-alkyl-3-methylimidazolium ambienttemperature ionic liquids with the solvatochromic dye, Nile Red", J. Phys. Org. Chem., vol. 13, nº 10, p. 591–595, out. 2000.
- [125] S. Aki, J. F. Brennecke, e a Samanta, "How polar are room-temperature ionic liquids?", *Chem. Commun.*, nº 5, p. 413–414, 2001.

- [126] H. Olivier-Bourbigou e L. Magna, "Ionic liquids: Perspectives for organic and catalytic reactions", J. Mol. Catal. A Chem., vol. 182–183, p. 419–437, maio 2002.
- [127] N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan, e S. M. S. Chauhan, "Chemical and biochemical transformations in ionic liquids", *Tetrahedron*, vol. 61, nº 5, p. 1015–1060, jan. 2005.
- [128] T. Welton, "Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis", *Chem. Rev.*, vol. 99, nº 8, p. 2071–2084, ago. 1999.
- [129] S. Aparicio, M. Atilhan, e F. Karadas, "Thermophysical Properties of Pure Ionic Liquids: Review of Present Situation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, nº 20, p. 9580–9595, out. 2010.
- [130] William M. Nelson, "Are ionic liquids green solvents?", in *Ionic Liquids*, vol. 818, R. D. Rogers e K. R. Seddon, Orgs. Washington, DC: American Chemical Society, 2002, p. 30–41.
- [131] L. P. N. Rebelo, J. N. Canongia Lopes, J. M. S. S. Esperança, e E. Filipe, "On the Critical Temperature, Normal Boiling Point, and Vapor Pressure of Ionic Liquids", *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, nº 13, p. 6040–6043, abr. 2005.
- [132] J. D. Holbrey *et al.*, "Physicochemical Properties", in *Ionic Liquids in Synthesis*, 2nd ed., P. Wasserscheid e T. Welton, Orgs. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, p. 57–174.
- [133] A. Paul, P. K. Mandal, e A. Samanta, "How transparent are the imidazolium ionic liquids? A case study with 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate, [bmim][PF6]", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 402, nº 4–6, p. 375–379, fev. 2005.
- [134] M. Koel, "Molecular spectroscopy and ionic liquids", in *Ionic Liquids in Chemical Analysis*, M. Koel, Org. Boca Raton, FL: CRC Press, 2008, p. 395–306.
- [135] J. Le Bideau, P. Gaveau, S. Bellayer, M.-A. Néouze, e A. Vioux, "Effect of confinement on ionic liquids dynamics in monolithic silica ionogels: 1H NMR study", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, nº 40, p. 5419, 2007.
- [136] K. Lunstroot *et al.*, "Lanthanide-doped luminescent ionogels", *Dalt. Trans.*, nº 2, p. 298–306, 2009.

2. Objetivos e motivação

2.1 Objetivos

2.1.1 Objetivos específicos

2.1 Motivação

2.1 Objetivos

Este trabalho visa a síntese de complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) de terras raras, com ligante tenoiltrifluoroacetona e contracátions de derivados de imidazólio, a fim de se obter compostos com alta intensidade luminescente. As suas propriedades fotoluminescentes serão estudadas tanto com os complexos no estado sólido quanto dissolvidos em líquidos iônicos a base de imidazólio.

2.1.1 Objetivos específicos

- Sintetizar líquidos os iônicos a base de imidazólio, brometo de 1-alquil-3-metilimidazólio. Com o grupo alquil sendo: propil, butil, pentil, hexil, heptil, e octil.
- Sintetizar os complexos *tetrakis*(tenoiltrifluoroacetonatos) de Eu³⁺ e Gd³⁺ com o contracátions 1-alquil-3-metil imidazólio dos líquidos iônicos supracitados.
- Caracterizar os complexos pelas técnicas de analise elementar, difração de raios X pelo método de pó, espectroscopia de absorção no infravermelho, e termogravimetria. A caracterização visa obter as seguintes informações dos complexos: dados estequiométricos, informações estruturais, modos de coordenação, estabilidade térmica e estrutura eletrônica;
- Estudar as propriedades fotoluminescentes desses complexos, tanto no estado sólido quanto dissolvidos em líquidos iônicos, através dos seus espectros eletrônicos de emissão e de excitação.
- Determinar experimentalmente os valores de tempo de vida, parâmetros de intensidade e de eficiência quântica de emissão.
- Investigar a influência de diferentes contracátions e líquidos iônicos nas propriedades fotoluminescentes dos complexos.

2.2 Motivação

Os complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) de terras raras geralmente apresentam uma luminescência mais intensa do que os complexos *tris*(β -dicetonatos) correspondentes. Isso é atribuído aos seguintes fatores:

- Normalmente os complexos *tetrakis* são anidros, o que faz com que não haja perdas não-radiativas de energia pelo acoplamento vibrônico com os osciladores O–H da água.
- Possuem estrutura mais rígida comparados aos *tris*, assim há menos perdas não radiativas de energia.
- Têm um ligante a mais transferindo energia para o íon terra rara em relação, em comparação com os complexos *tris*(β-dicetonatos).

Apesar dessas vantagens, e de os complexos β -dicetonatos de terras raras já serem estudados há décadas, a grande maioria dos estudos são referentes aos complexos *tris*(β -dicetonatos), enquanto que o estudo de complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) tem se mostrado modesto e não existem muitos dados reportados sobre as propriedades fotoluminescentes de tais complexos.

Uma razão de não haver muitos estudos a respeito é que os complexos $tetrakis(\beta$ -dicetonatos) podem ser instáveis. No entanto, observa-se que em líquidos iônicos encontra-se uma estabilidade maior para compostos de terras raras. Além disso, o próprio líquido iônico pode ajudar a intensificar a luminescência. Tendo em mente estas vantagens, julgou-se interessante trabalhar com sistemas de complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) em líquidos iônicos. Ademais, apesar de existirem trabalhos sobre terras raras em líquidos iônicos, não há um estudo sistemático de uma série de complexos em líquidos iônicos.

Desse modo, o presente trabalho ajuda a preencher tal lacuna. Além disso, o presente trabalho usa uma rota sintética para complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) a qual é mais simples do que as que são comumente encontradas na literatura.

- 3.1 Solventes e reagentes
- 3.2 Síntese dos cloretos de terra rara
- 3.3 Síntese dos líquidos iônicos [C_nmim]Br
- 3.4 Síntese dos complexos [C_nmim][Eu(TTA)₄]
- 3.5 Síntese dos complexos [C_nmim][Gd(TTA)₄]
- 3.6 Técnicas de caracterização dos compostos
 - 3.6.1 Análise elementar
 - 3.6.2 Ressonância magnética nuclear
 - 3.6.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho
 - 3.6.4 Difratometria de raios X pelo método de pó
 - 3.6.5 Análises térmicas
- 3.7 Estudo fotoluminescente
 - 3.7.1 Espectro de excitação
 - 3.7.2 Espectro de emissão
 - 3.7.3 Medida do tempo de vida da curva de decaimento de luminescência
 - 3.7.4 Espectro de emissão resolvido no tempo
3.1 Solventes e reagentes

Os complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) estudados são [C_nmim][Eu(TTA)₄] e [C_nmim][Gd(TTA)₄], onde TTA é a tenoiltrifluoroacetona e [C_nmim]⁺ é o cátion 1-alquil-3metil-imidazólio, sendo que n é o número de carbonos da cadeia alquílica (n = 3 a 8). Os complexos foram sintetizados a partir dos cloretos de terras raras, do ligante tenoiltrifluoroacetona, e dos líquidos iônicos. Os cloretos de terras raras foram sintetizados a partir dos seus respectivos óxidos de terras raras e do ácido clorídrico.

Os líquidos iônicos empregados neste trabalho foram sintetizados a partir de brometos de alquila e do 1-metil-imidazol.

A Tabela 3.1 mostra as substâncias adquiridas e suas procedências. As substâncias foram empregadas sem tratamento prévio.

Substância	Procedência
óxido de európio	Rhodia
óxido de gadolínio	Rhodia
ácido clorídrico	Synth
tenoiltrifluoroacetona	Sigma-Aldrich
álcool isopropílico	Synth
hidróxido de sódio	Merck
1-metil-imidazol	Sigma-Aldrich
1-bromo-propano	Sigma-Aldrich
1-bromo-butano	Sigma-Aldrich
1-bromo-pentano	Sigma-Aldrich
1-bromo-hexano	Sigma-Aldrich
1-bromo-heptano	Sigma-Aldrich
1-bromo-octano	Sigma-Aldrich

Tabela 3.1. Substâncias utilizadas no trabalho, para a síntese dos complexos e líquidos iônicos, bem como as procedências das mesmas.

3.2 Síntese dos cloretos de terra rara

O cloreto de európio hidratado, EuCl₃·6(H₂O), foi sintetizado a partir do óxido de európio (Eu₂O₃) e do ácido clorídrico (HCl):

$$Eu_2O_{3(s)} + 6HCl_{(aq)} \rightarrow 2EuCl_{3(aq)} + 3H_2O_{(L)}$$

Usou-se de um método padrão de síntese do laboratório [1], onde foi preparada uma suspensão contendo 20 g de óxido de európio e 200 mL de água destilada. Esta mistura foi colocada sob agitação magnética e aquecimento de 80 °C. Então adicionou-se lentamente, gota-a-gota, ácido clorídrico concentrado. O ácido foi adicionado até que quase todo o óxido fosse digerido. O motivo de deixar uma quantidade de óxido sem reagir foi para garantir que não houvesse excesso de ácido na mistura. Também foi tomado o cuidado de garantir que o pH da mistura estivesse em torno de 6,8 após o término da adição de ácido.

A mistura resultante foi filtrada a fim de remover o excesso de óxido de európio, resultando em uma solução aquosa de cloreto de európio. Esta solução foi então aquecida em banho maria a 95 °C para evaporar a água. Quando quase toda a água havia evaporado, e começou a observar a formação do cloreto de európio sólido, então começou-se a agitar a mistura com um bastão de vidro até que toda a água fosse evaporada. Isto se fez necessário porque de outra forma o sólido que se formou na superfície impediria a água de evaporar. Após o termino do processo, obteve-se o cloreto de európio hidratado. O sólido foi então armazenado em um dessecador.

O cloreto de gadolínio hidratado, GdCl₃·6(H₂O), foi sintetizado de forma semelhante.

3.3 Síntese dos líquidos iônicos [C_nmim]Br

Os líquidos iônicos sintetizados foram os brometos de 1-alquil-3-metilimidazólio, sendo que o tamanho da cadeia carbônica do grupo alquil foi variado de 3 a 8 carbonos. Estes compostos são representados pela notação [C_n mim]Br, onde *n* é o número de carbonos da cadeia alquílica. Os líquidos iônicos foram sintetizados por meio da reação assistida por micro-ondas do respectivo brometo de alquila com o 1-metilimidazol, usando-se tolueno como solvente. Sendo R a cadeia alquílica variando de 3 a 8 carbonos, a seguinte reação ilustra o processo de síntese:



brometo de 1-alquil-3-metilimidazólio

Observe-se que a cadeia do brometo de alquila foi adicionada ao anel do imidazol. O procedimento de síntese foi adaptado da referência [2]. A principal diferença foi que no presente trabalho usou-se tolueno como solvente, em vez de se fazer a reação sem solvente. O motivo de se usar um solvente foi ter um controle maior da temperatura do meio reacional, evitando que os reagentes e produto fossem carbonizados, pois no presente trabalho usou-se um forno de micro-ondas doméstico. A razão de se escolher tolueno é porque ambos os reagentes são miscíveis, enquanto que os líquidos iônicos formados não são, o que facilita a separação do líquido iônico do meio reacional.

A reação assistida por micro-ondas apresenta a vantagem de ser muito mais rápida do que a reação com aquecimento térmico. No microondas a reação demora de 10 a 20 minutos, enquanto que a reação por refluxo e aquecimento demora de 12 a 24 horas.

Na síntese dos líquidos iônicos, os brometos de alquila e o 1-metilimidazol foram reagidos na razão molar de 1:1. Vale ressaltar que estes reagentes são líquidos na temperatura ambiente. Os brometos de alquila utilizados foram: 1-bromopropano, 1-bromobutano, 1-bromopentano, 1-bromhexano, 1-bromoheptano, e 1-bromooctano. Os brometos de alquila produziram, respectivamente, nos líquidos iônicos de fórmula geral [C_n mim]Br com *n* variando de 3 até 8. Calculou-se, com base em suas densidades e massas molares, o volume necessário de cada reagente a fim de se obter 10 gramas do líquido iônico brometo de 1-alquil-3-metilimidazólio correspondente: os 10 gramas de produto foram convertidos em número de mols, que por sua vez é o mesmo número de mols de reagentes; com isso obteve-se a massa necessária de reagentes, a qual foi convertida em volume usando-se as densidades dos mesmos. A Tabela 3.2 mostra os volumes de reagentes usados.

Produto	brometo de alquila (mL)	1-metilimidazol (mL)
[C ₃ mim]Br	4,43	3,88
[C ₄ mim]Br	5,00	3,67
[C5mim]Br	5,59	3,45
[C ₆ mim]Br	5,79	3,25
[C7mim]Br	6,11	3,08
[C ₈ mim]Br	6,34	2,92

Tabela 3.2. Volumes de reagentes usados nas sínteses de 10 gramas dos líquidos iônicos $[C_n mim]Br$, sendo *n* o tamanho da cadeia alquílica (n = 3 a 8).

Os volumes calculados de reagentes foram colocados em um erlenmeyer de vidro, e o volume resultante foi dobrado com tolueno. O erlenmeyer foi então fechado com um algodão, e em seguida levado a um forno micro-ondas doméstico. O forno foi ajustado para a potência mínima (10%) e o progresso da reação foi acompanhado visualmente. Primeiramente observouse após cerca de 4 a 5 minutos que a mistura começou a turvar. Vale recordar aqui que os reagentes são miscíveis em tolueno, enquanto que os produtos são insolúveis, assim a turvação indica que o líquido iônico começou a ser formado.

Em seguida, foi observado uma nova fase proveniente da formação do líquido iônico no fundo do erlenmeyer (Figura 3.1). O aquecimento do forno de micro-ondas era pausado a cada 2 minutos e a mistura no erlenmeyer era homogeneizada manualmente, em seguida o aquecimento do forno era retomado. Quando foi observado visualmente que o volume de líquido iônico na fase inferior não mais aumentava, parou-se o aquecimento.



Figura 3.1. Síntese do líquido iônico. O produto se forma na fase inferior, ao passo que os reagentes e o tolueno se encontram na fase superior. Note-se que a fase superior é turva.

O processo de síntese assistida por micro-ondas dos líquido iônicos a base de imidazólio $[C_nmim]Br$ (para n variando de 3 a 8) levou cerca de 10 a 20 minutos. Sendo que para os líquidos iônicos com cadeia alquílica (C_n) maior foram os que levaram mais tempo. Após o término do aquecimento no micro-ondas, a mistura foi transferida para aquecimento convencional em uma chapa térmica, em 60 °C, a fim de se evaporar o solvente, com rendimento das reações de 75%. Obteve-se os líquidos iônicos na forma de um líquido viscoso amarelado (Figura 3.2), e todos eles se mantiveram na fase líquida na temperatura ambiente.



Figura 3.2. Coloração de líquidos iônicos sintetizados.

Em princípio os líquidos iônicos a base de imidazólio costumam ser incolores, no entanto na prática é bastante trabalhoso obtê-los sem nenhuma coloração, o que requereria cuidados como purificar os reagentes por destilação e evitar altas temperaturas [3]. Isto é algo que aumentaria substancialmente o tempo de reação (aproximadamente três dias). A natureza da coloração não é bem compreendida na literatura, mas acredita-se que elas provêm de produtos de decomposição e de oxidação dos reagentes. Tais impurezas encontramse em quantidade traço, pequena demais para ser detectada usando-se ressonância magnética nuclear (RMN) ou outras técnicas analíticas, exceto espectroscopia no UV-visível. No entanto, estas impurezas não afetam as propriedades químicas dos líquidos iônicos, e a sua coloração não é um parâmetro crucial para a maioria dos seus usos [4].

Além disso, deve-se salientar que em princípio os líquidos iônicos [C₃mim]Br e [C₄mim]Br deveriam ser sólidos na temperatura ambiente. No entanto, eles foram obtidos na forma líquida pelo procedimento descrito no presente trabalho. Eles se encontram super-resfriados, o que não é algo incomum no caso de líquidos iônicos [5]. Caso um gérmen de cristalização fosse adicionado, eles solidificariam.

3.4 Síntese dos complexos [C_nmim][Eu(TTA)₄]

Neste trabalho foram sintetizados os complexos *tetrakis*(tenoiltrifluoroacetonato) de európio(III) com contracátions imidazólio, cuja fórmula geral é $[C_nmim][Eu(TTA)_4]$ (Figura 3.3), sendo n o comprimento da cadeia alquílica do imidazólio (n = 3 a 8). O método de síntese desenvolvido nesta tese foi baseado nos trabalhos reportados por Bruno [6] e Dumke [7].



Figura 3.3. Estrutura dos complexos *tetrakis* $[C_nmim][Eu(TTA)_4]$, sendo R uma cadeia alquílica de 3 a 8 carbonos.

O método de síntese usado neste trabalho é similar ao reportado na referência [6], no que diz respeito a proporção de ligante para com a terra rara, bem como a proporção de solvente orgânico para com a água. No entanto, o nosso método difere em alguns aspectos, os complexos foram sintetizados diretamente com o contracátion orgânico, enquanto que o trabalho da referência [6] considerou primeiro o complexo com o contracátion sódio e ainda teve uma etapa adicional para substituí-lo pelo contracátion orgânico. Além disso, nós usamos como solvente orgânico o isopropanol em vez do etanol, pois o primeiro é menos coordenante e assim facilita a complexação do ligante. Em suma, o método presente trabalho possuiu uma etapa a menos e usou um solvente mais eficiente.

Em relação ao método de síntese reportado na referência [7], a semelhança com o nosso método é o uso da mesma proporção de líquido iônico com a terra rara. As diferenças dizem respeito a ordem de adição de reagentes, ao ânion do líquido iônico e à proporção de ligante. Diferentemente da referência [7], o líquido iônico foi acrescentado após a neutralização do ligante. O ânion dos líquidos iônicos que empregamos é brometo, enquanto que o do artigo é cloreto. Por fim, ao contrário da referência [7], nós usamos excesso de ligante em relação ao terra rara.

Os complexos [C_nmim][Eu(TTA)4] foram preparados com base na seguinte reação:

 $4 H(TTA) + 4 NaOH + [C_nmim]Br + EuCl_3 \rightarrow [C_nmim][Eu(TTA)_4] + 3 NaCl + NaBr + 4 H_2O$

Onde o ligante H(TTA) é a tenoiltrifluoroacetona (Figura 3.4) e $[C_nmim]Br$ (n = 3 a 8) são os líquidos iônicos cuja síntese foi descrita no capítulo 3.3.



Figura 3.4. Estrutura do ligante tenoiltrifluoroacetona H(TTA).

Para a síntese do complexo *tetrakis*, usou-se um excesso de H(TTA), proporção molar de 5:1 em relação ao európio, ao invés da relação de 4:1. Empregou-se razão molar de 1:1 de base (NaOH) para o ligante H(TTA). O líquido iônico [C_nmim]Br também foi usado em excesso, na razão molar de 1,5:1 em relação ao európio (o reagente limitante).

Consideradas as proporções supracitadas de reagentes, calculou-se a massa necessária a fim de se obter 2 g de complexo [C_n mim][Eu(TTA)₄]. Note-se que o cátion do líquido iônico [C_n mim]Br usado se torna o contracátion do complexo sintetizado, com *n* variando de 3 até 8. Os valores calculados para a preparação dos complexos encontram-se na Tabela 3.3.

No procedimento da síntese dos complexos, o H(TTA) foi dissolvido em 25 mL de isopropanol, enquanto que o hidróxido de sódio foi dissolvido em 5 mL de água destilada. Em seguida, solução aquosa de NaOH foi adicionada gota-a-gota sob agitação à solução de H(TTA), neutralizando assim o ligante.

O líquido iônico [C_n mim]Br correspondente foi dissolvido em 20 mL de isopropanol, e esta solução foi adicionada ao meio reacional. O cloreto de európio foi dissolvido em 10 mL de água destilada. Esta solução foi adicionada lentamente, gota-a-gota sob agitação, ao meio reacional. Vale ressaltar aqui que a proporção resultante em volume de isopropanol e água é de 3:1. Nesta proporção, todos os reagentes e produtos são solúveis neste meio.

A solução resultante foi então mantida sob agitação e aquecimento de 50 °C. O processo foi mantido durante 3 horas até que o isopropanol evaporasse, restando apenas a água como solvente. Uma vez que os complexos $[C_nmim][Eu(TTA)_4]$ são insolúveis em água, enquanto que as demais substâncias do meio reacional são solúveis, observa-se a precipitação do complexo com a evaporação do isopropanol do meio. A seguir, o complexo é separado do meio reacional por filtração e depois foi lavado com água destilada e seco à pressão reduzida (Figura 3.5). O rendimento da reação foi de 90 %.

Complexos de Eu ³⁺	H(TTA) (g)	NaOH (g)	[Cnmim]Br (g)	EuCl ₃ ·6H ₂ O (g)
[C ₃ mim][Eu(TTA) ₄]	1,9123	0,3443	0,5296	0,6307
[C ₄ mim][Eu(TTA) ₄]	1,8895	0,3401	0,5590	0,6232
[C ₅ mim][Eu(TTA) ₄]	1,8672	0,3361	0,5878	0,6159
[C ₆ mim][Eu(TTA) ₄]	1,8455	0,3322	0,6159	0,6087
[C ₇ mim][Eu(TTA) ₄]	1,8242	0,3284	0,6406	0,6017
[C ₈ mim][Eu(TTA) ₄]	1,8035	0,3247	0,6702	0,5948

Tabela 3.3. Massas calculadas de reagentes para a síntese de 2 gramas dos complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$.



Figura 3.5. Rota sintética dos complexos.

Vale destacar que em alguns casos o complexo se forma primeiro na forma de um óleo imiscível, em vez de um sólido. Este é um fenômeno conhecido na síntese de complexos β -dicetonatos de terras raras, especialmente nos complexos com o ligante TTA, porém o motivo não é compreendido. Ainda que o sistema e as condições sejam mantidos sempre as mesmas, às vezes o complexo precipita e às vezes ele é formado como um óleo devido às interações intermoleculares.

Nos casos em que o complexo se formou como um óleo, a fim de se solidificar o complexo foi aplicado o seguinte procedimento: o líquido sobrenadante foi removido, e foi adicionado um volume similar de água destilada (~10 mL). Então o sistema foi levado ao congelador por 15 minutos (~0 °C), e em seguida foi deixado sob agitação (sem aquecimento). O abaixamento da temperatura e a agitação magnética auxiliaram o produto a solidificar. Este procedimento foi repetido até que o complexo solidificasse por completo.

3.5 Síntese dos complexos [C_nmim][Gd(TTA)₄]

Os complexos do íon gadolínio trivalente $[C_n mim][Gd(TTA)_4]$ são úteis para a determinação do estado tripleto do ligante, pois estes complexos apresentam emissão proveniente apenas do ligante e não do íon terra rara.

Dessa forma, foram também sintetizados os complexos de gadolínio análogos aos de európio já sintetizados. A sua fórmula geral é $[C_n mim][Gd(TTA)_4]$, sendo n o tamanho da cadeia alquílica do imidazólio (n = 3 a 8). Os complexos *tetrakis*(tenoiltrifluoroacetonato) de gadolínio(III) com contracátions imidazólio foram sintetizados pelo mesmo procedimento experimental dos complexos de európio. A Tabela 3.4 mostra os valores das massas de reagentes calculadas para se obter 2 g de cada complexo.

Tabela 3.4. Massas calculadas de reagentes para a síntese de 2 gramas dos complexos $[C_n mim][Gd(TTA)_4]$.

Complexo de Gd ³⁺	H(TTA) (g)	NaOH (g)	[C _n mim]Br (g)	GdCl ₃ ·6H ₂ O (g)
[C ₃ mim][Gd(TTA) ₄]	1,8971	0,3415	0,5254	0,6347
[C ₄ mim][Gd(TTA) ₄]	1,8746	0,3375	0,5547	0,6272
[C5mim][Gd(TTA)4]	1,8527	0,3335	0,5833	0,6199
[C ₆ mim][Gd(TTA) ₄]	1,8313	0,3297	0,6112	0,6127
[C7mim][Gd(TTA)4]	1,8104	0,3259	0,6385	0,6057
[C ₈ mim][Gd(TTA) ₄]	1,7899	0,3222	0,6652	0,5989

No entanto, alguns cuidados adicionais tiveram de ser tomados a fim de que os complexos de gadolínio não possuíssem nenhuma contaminação de európio (o que é bastante normal). Isso se fez necessário porque o ligante TTA forma complexos altamente luminescentes com o európio trivalente. Mesmo que o Eu³⁺ se encontre em quantidades traço (nanomolar), a sua emissão pode ser observada nos complexos com este ligante.

As vidrarias foram deixadas por 1 dia em água régia (mistura de 3:1 em volume de ácido clorídrico e ácido nítrico), e lavadas com água destilada. Em seguida, as vidrarias foram deixadas por 1 dia em uma solução aquosa 0,1 mol/L de ácido etilenodiaminotetracético dissódico (EDTA), o qual atua como sequestrante para os íons metálicos que possam ainda estar presentes. Por fim, as vidrarias foram lavadas novamente com água destilada.

3.6 Técnicas de caracterização dos compostos

3.6.1 Análise elementar

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) permite obter o teor destes elementos em uma amostra. Tais dados permitem verificar se a composição da amostra está de acordo com o esperado, o que ajuda (juntamente com os dados das demais caracterizações) a verificar se houve sucesso na síntese. Esta técnica também é conhecida por microanálise.

Os complexos $[C_n mim][TR(TTA)_4]$ e os líquidos iônicos $[C_n mim]Br$ foram analisados no laboratório de microanálise do Instituto de Química da Universidade de São Paulo - USP, empregando-se um microanalisador CHN, modelo 2400 da Perkin Elmer. Pesou-se em torno de 1 mg da amostra numa balança analítica (6 casas decimais), Perkin Elmer Modelo AD6 USA. Em seguida, a amostra foi inserida no equipamento de microanálise, onde foi realizada a sua combustão a 925 °C em presença de oxigênio puro.

Nestas condições a terra rara permanece na forma sólida de óxido, enquanto que todo carbono da amostra passa para a forma de CO_2 , o hidrogênio para a forma de H_2O , e o nitrogênio formará vários óxidos (N_xO_x). Tais gases passam então por uma coluna contendo cobre metálico

(a 640 °C), na qual os óxidos de nitrogênio são reduzidos para N₂. Os gases resultantes, (CO₂, H₂O e N₂), são arrastados pelo gás hélio puro com 99,9999% de pureza, fornecido pela *Air Products*. Então eles são homogeneizados e posteriormente separados através de colunas específicas (empacotadas com sílica) e detectados por um detector de condutividade térmica (TCD) Perkin Elmer USA 2011. Os dados obtidos permitem saber a quantidade de C, H, e N na amostra original. A precisão do equipamento é de \pm 0,3% para cada um destes elementos.

3.6.2 Ressonância magnética nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é basicamente uma forma de espectroscopia de absorção. A técnica se baseia no fato que quando uma amostra é submetida a um campo magnético externo certos núcleos atômicos absorvem radiação eletromagnética. A frequência de absorção depende de qual é este núcleo e do ambiente químico ao redor dele. Com base nestas informações, é possível inferir a estrutura química do composto estudado [8].

Neste trabalho fez-se uso da ressonância magnética nuclear de próton (¹H-RMN), a qual analisa os núcleos de ¹H. Esta técnica foi empregada para a caracterização da estrutura dos líquidos iônicos sintetizados, com a finalidade de verificar se eles foram preparados com sucesso. Os espectros de ¹H-RMN dos líquido iônicos [C_nmim]Br (n = 3 a 8) foram registrados em espectrômetro-DRX 300 MHz Bruker utilizando clorofórmio deuterado (CDCl₃) como solvente e tetrametilsilano (TMS), Si(CH₃)₄, como padrão interno. O instrumento de RMN pertence à Central Analítica da USP.

3.6.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma técnica que se baseia na absorção de radiação na região do infravermelho por uma molécula. O termo infravermelho se refere a parte do espectro eletromagnético entre a região do visível e a de micro-ondas, cerca de 10.000 a 100 cm⁻¹ (1000 a 100000 nm). No entanto, a região de interesse no estudo de

moléculas orgânicas é comumente na faixa entre 4000 e 400 cm⁻¹. A energia absorvida nesta faixa é convertida em vibração dos átomos da molécula.

O comprimento de onda absorvido depende das massas relativas dos átomos envolvidos na vibração, nas constantes de força das ligações químicas ente os mesmos, e na geometria das ligações. Com base nas bandas observadas em um espectro na região do infravermelho, é possível extrair informações sobre os grupos funcionais presentes em uma molécula, ligações químicas e geometria [9].

Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para a caracterização dos complexos sintetizados. Os espectros vibracionais de infravermelho dos complexos $[C_nmim][TR(TTA)_4]$ (n = 3 a 8) foram obtidos em pastilhas de KBr, na faixa de 350 cm⁻¹ até 4000 cm⁻¹, utilizando-se um espectrofotômetro Bomen model MB-102, pertencente ao Laboratório de Espectrofotometria da Central Analítica do Instituto de Química da USP - São Paulo.

3.6.4 Difratometria de raios X pelo método de pó

A difração de raios X é uma técnica para a investigação da estrutura fina da matéria. Considerando-se um feixe de raios X paralelo, monocromático, incidindo num conjunto de átomos regularmente arranjados em planos paralelos de átomos num sistema cristalino (Figura 4.4).



Figura 4.4. Espalhamento de raios X em uma dada família de planos, onde d é a distância interplanar.

Sendo *d* a distância entre os planos de átomos e θ o ângulo entre o plano de átomo e o raio incidente, verifica-se que os raios espalhados estão em fase e a interferência é construtiva quando a direção dos raios difratados coincidirem com o plano de átomos considerado. Conforme a equação de Bragg, $n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta$, a diferença de caminho entre as ondas refletidas por planos diferentes é igual a um múltiplo inteiro de comprimentos de onda λ . Desta forma, variando-se o feixe de raios X no intervalo de 0 a 90° é possível encontrar todos os ângulos que satisfazem as condições de difração, assim como as distâncias interplanares.

Os difratogramas são geralmente um gráfico de intensidades de raios X versus 2θ [10, 11]. Através de uma análise das distâncias e intensidades relativas das linhas de difração é possível verificar se há isomorfismo nos compostos analisados, exercendo um importante papel de comparação dos compostos sintetizados.

Os difratogramas de raios X (método do pó) dos complexos $[C_nmim][TR(TTA)_4]$ (n = 3 a 8) foram registrados por meio de um difratômetro de raios X Rigaku Miniflex, pertencente a pertence à Central Analítica do Instituto de Química da USP. Foi utilizando a radiação CuK_a (1,5406 Å) de 30 kV, com velocidade de varredura de 2 ^o/min, e amostragem de 0,02°.

3.6.5 Análises térmicas

O termo "análise térmica" engloba diversas técnicas que possuem como objetivo a caracterização de materiais por meio da descrição de suas propriedades, ou variação delas, em função da temperatura e do tempo. Dependendo da técnica, a temperatura pode ser mantida constante, variada de forma controlada, ou oscilada. O presente trabalho fez-se uso das técnicas de termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Define-se como termogravimetria a técnica na qual a massa de uma amostra é medida em função da temperatura, enquanto esta amostra é submetida a um programa controlado de temperatura [12]. Na forma mais comum desta técnica, o programa de temperatura da TG é um

aquecimento a uma taxa constante, enquanto a massa da amostra é monitorada. As curvas TG geralmente são apresentadas em conjunto com as suas derivadas primeiras, chamadas de curvas DTG. As curvas DTG facilitam observar quando um evento de perda de massa começa ou termina.

A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) mede quantitativamente o fluxo de calor de uma amostra. Nesta técnica, a amostra e um cadinho de referência vazio, idêntico ao cadinho da amostra, são aquecidos simultaneamente a uma taxa constante. A diferença de temperatura entre os cadinhos permite determinar o fluxo de calor. Esta técnica pode ser realizada juntamente com a TG, permitindo observar se um certo evento de perda de massa é endotérmico ou exotérmico. Além disso, um processo endotérmico no qual não há perda de massa pode indicar mudança de fase da amostra.

O emprego da técnica de analise térmica aos compostos de coordenação de terras raras tem os seguintes objetivos:

- 1) Estudo detalhado da pureza e da decomposição térmica;
- Determinação de umidade e da existência de água de cristalização, bem como reconhecimento e conteúdo dos resíduos finais;
- A calorimetria exploratória diferencial auxilia na determinação de características físicas dos compostos, como por exemplo: ponto de fusão e de sublimação do sólido e volatilização de ligantes e produtos de decomposição;
- 4) Decomposição de materiais explosivos;
- 5) Estudos cinéticos.

A análise termogravimétrica (TG e DSC) à qual foram submetidos os complexos de terras raras sintetizados neste trabalho consiste na medida da variação da massa de amostra em função de uma rampa de aquecimento controlada, fornecendo dados sobre a estabilidade térmica da amostra. As análises termogravimétricas dos complexos e dos líquidos iônicos foi realizada no *Laboratório de Análise Térmica Professor Ivo Giolito* (LATIG) do Instituto de Química da USP, sob supervisão do professor Jivaldo Rosário Matos.

As curvas TG/DTG foram obtidas empregando a termobalança modelo TGA-51 da marca Shimadzu, no intervalo de temperatura entre 25 e 900 °C, a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min) e utilizando cadinho de platina contendo cerca de 15 mg de amostra. Antes dos ensaios foram obtidas curvas em branco nas mesmas condições experimentais, as quais foram utilizadas para subtração de linha base.

As condições da instrumentação foram verificadas empregando um padrão de CaC₂O₄·H₂O, que apresenta três etapas distintas de perda de massa. Os percentuais de perda de massa para a etapa de desidratação, decomposição térmica do oxalato de cálcio anidro e decomposição térmica do carbonato de cálcio evidenciaram que a instrumentação estava adequada para o uso.

As curvas DSC foram obtidas empregando a célula DSC 50 da marca Shimadzu no intervalo de temperatura entre 25 e 600 °C, a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de N₂ (100 mL/min) e utilizando cadinho de alumínio aberto, contendo cerca de 2 mg de amostra. Antes dos ensaios foram obtidas curvas em branco nas mesmas condições experimentais, as quais foram utilizadas para subtração de linha base. A verificação e/ou calibração da célula DSC foi realizada empregada padrões de In⁰ (T_{fusão} = 156,5 °C e Δ H_{fusão} = 28,5J/g) e Zn⁰ (T_{fusão} = 419,5 °C) de pureza 99,9%.

Para algumas amostras foram obtidas as curvas TG/DTG e DTA empregando o sistema simultâneo (TG/DTA) série STA7000 da marca Hitachi no intervalo de temperatura entre 25 e 900 °C, a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min) e utilizando cadinho de platina contendo cerca de 4 mg de amostra. Antes dos ensaios foram obtidas curvas em branco nas mesmas condições experimentais, as quais foram utilizadas para subtração de linha base. O sinal de temperatura para as medidas de DTA foi verificado e calibrado com amostras dos

padrões $In^0 e Zn^0$. O sinal da massa foi verificado com uma amostra padrão de CaC₂O₄·H₂O, que apresenta três etapas distintas de perda de massa.

3.7 Estudo fotoluminescente

O estudo da fotoluminescência foi realizado com os complexos na forma sólida e com os complexos dissolvidos nos líquidos iônicos, com base nos espectros eletrônicos de excitação e de emissão, bem como as curvas de decaimento luminescente.

Os espectros de excitação e de emissão dos complexos de európio $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ (n = 3 a 8) foram registrados a temperatura ambiente (~298 K) e na temperatura do nitrogênio líquido (~77 K), utilizando o espectrofluorímetro HORIBA Jobin Yvon - FLUORLOG 3, monocromador de excitação simples, monocromador de emissão simples (iHR320), uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação e detector Synapse HORIBA Jobin Yvon E2V CCD30 com resolução de 1024x256 pixels pertencente ao Laboratório de Elementos do bloco-f do Instituto de Química da USP (Leb-f, IQ-USP).

A medida do tempo de vida (decaimento de luminescência) foi executada em um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro. O registro do espectro de emissão resolvido no tempo também foi realizado com o uso deste fosforímetro.

As medidas das soluções dos complexos supracitados nos líquidos iônicos foram realizadas da mesma forma, exceto pela diferença que elas foram registradas apenas em temperatura ambiente. Na temperatura do nitrogênio líquido observou-se que havia uma separação da mistura, e que os líquidos iônicos solidificavam. Realizou-se as medidas com soluções de 1% em mol dos complexos [C_nmim][Eu(TTA)4] no líquido iônico [C_nmim]Br correspondente.

O estudo das propriedades fotoluminescentes dos sistemas de terras raras estudados foi realizado por meio das técnicas espectroscópicas descritas a seguir [13].

3.7.1 Espectro de excitação

Na obtenção do espectro de excitação, é monitorado o comprimento de onda de emissão (λ_{em}) de maior intensidade, ao passo que o comprimento de onda de excitação é variado dentro de uma certa faixa espectral. Geralmente esta faixa termina em 20 nm abaixo do comprimento de onda de emissão.

O espectro de excitação permite mapear a transferência de energia intramolecular do ligante ao íon terra rara. É possível observar não somente quais estados do ligante transferem energia para o íon terra rara, mas também quais deles contribuem com uma maior intensidade. Também é possível notar no espectro de excitação níveis correspondentes à absorção relativas às transições 4f-4f do íon terra rara. Em resumo, no espectro de excitação fixa-se um comprimento de onda de emissão da amostra, e então varia-se os comprimentos de excitação.

3.7.2 Espectro de emissão

No espectro de emissão o comprimento de onda de excitação da amostra (λ_{ex}) é mantido constante durante todo o registro do espectro. O λ_{ex} é escolhido de tal forma a coincidir com o comprimento de onda da banda de absorção de alta intensidade da amostra. O espectro de emissão é obtido medindo-se a intensidade da luz emitida pela amostra em função dos comprimentos de onda de emissão.

A excitação da amostra em um espectro de emissão normalmente é em algum dos seguintes níveis de energia: *i*) em um nível emissor do íon terra rara, ou seja, excitando o íon diretamente; *ii*) na banda de transferência de carga ligante-metal (LMCT); ou *iii*) em um estado excitado do ligante, geralmente um estado singleto. Normalmente este último modo é o mais predominante, pois a excitação no ligante permite obter informações sobre a transferência intramolecular de energia do ligante ao íon terra rara. No entanto, para a obtenção da eficiência quântica de emissão a excitação é feita diretamente no íon.

A faixa de comprimento de onda na qual a emissão é monitorada é escolhida de tal forma que ela comece em um comprimento de onda maior (ou seja, uma menor energia) do que o comprimento de onda da excitação. Em resumo, no espectro de emissão fixa-se o comprimento de onda de excitação e monitora-se quais comprimentos de onda de emissão da amostra.

3.7.3 Medida do tempo de vida da curva de decaimento de luminescência

O tempo de vida de luminescência é a medida da intensidade de emissão em função do tempo. Esta medida ajuda na caracterização das propriedades luminescentes dos íons terras raras. O tempo de vida é a base para se obter informações sobre a estrutura eletrônica e o ambiente químico dos íons TR³⁺, o que inclui a eficiência quântica das transições, a estimativa do número de moléculas de água ou outros ligantes coordenados [14–16], e a enumeração de múltiplas espécies estruturalmente distintas emissoras de luz [17].

A medida do tempo de vida requer o uso de uma fonte de excitação pulsada, como uma lâmpada pulsada ou um *laser* pulsado. A duração do pulso deve ser suficientemente curta para que seja possível diferenciar a luz que provém da emissão da amostra, e assim não registrar ao mesmo tempo a luz da própria fonte de excitação. No caso das lâmpadas pulsadas, a duração do pulso é da ordem de milissegundos, enquanto que nos *lasers* pulsados a duração do pulso é na ordem de nanossegundos. O tempo de vida das emissões dos íons terras raras normalmente se encontra na faixa de microssegundos a nanossegundos, dependendo do íon.

Normalmente, para a realização da medida da curva de decaimento da luminescência, a amostra é excitada em um comprimento de onda fixo (λ_{ex}), e ela possui a sua emissão monitorada em um comprimento de onda também fixo (λ_{em}). O decaimento da intensidade desta emissão é medido em função do tempo, a fim de se obter a curva.

As curvas de decaimento nos casos mais simples se ajustam uma curva monoexponencial. O tempo de vida nestes casos é obtido por meio do ajuste da curva à seguinte fórmula:

$$I(t) = I_0 \cdot e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)}$$

Onde I(t) é a intensidade da emissão em função do tempo, t é o tempo, I_0 é a intensidade inicial (t = 0), τ é o tempo de vida, e "e" é uma constante matemática que vale aproximadamente 2,718.

Os decaimentos que se ajustam à expressão supracitada são chamados de "decaimentos de primeira ordem". No entanto, é possível que certas curvas de decaimento não se ajustem a ela, estes podem decaimentos de segunda ordem ou mais. Isto pode sugerir a presença de múltiplas espécies emissoras, inomogeneidade da amostra, ou processos de decaimento em múltiplas etapas.

3.7.4 Espectro de emissão resolvido no tempo

O espectro de emissão resolvido no tempo é uma combinação da medida de tempo de vida com o espectro de emissão normal. No espectro resolvido no tempo existe um atraso entre o pulso de excitação da amostra e a leitura da intensidade de emissão, sendo que este tempo de atraso é mantido fixo para cada leitura. O comprimento de onda de excitação é mantido constante, ao passo que se varia o comprimento de onda de emissão monitorado.

O espectro resolvido no tempo requer o uso de uma lâmpada pulsada, da mesma forma que a medida do tempo de vida, diferentemente do espectro de emissão normal que pode ser realizado com uma lâmpada contínua. O atraso na leitura da intensidade de emissão permite que sejam discriminados diferentes tipos de transições responsáveis pela emissão, pois estas podem possuir diferentes tempos de vida. Com um atraso apropriado, as emissões com tempo de vida mais curto desaparecem do espectro de emissão, ao passo que aquelas com tempo de vida mais longo são observadas.

Neste trabalho, a técnica de espectro de emissão resolvido no tempo é usado no caso dos complexos de gadolínio, $[C_n mim][Gd(TTA)_4]$ (n = 3 a 8), a fim de se determinar a posição do

estado tripleto do ligante. A emissão do estado tripleto, por ser oriunda de uma transição proibida, possui um tempo de vida longo (na faixa de milissegundos) quando comparada com a emissão oriunda de estados singletos excitados (na faixa de nanossegundos ou menos).

Dessa forma, foi realizado os espectros de emissão resolvido no tempo de tais complexos, usando-se um atraso de 1 milissegundo entre a excitação da amostra e a leitura da emissão. Neste caso, os espectros resolvidos no tempo foram realizados na temperatura do nitrogênio líquido (77 K).

O atraso do tempo de 1 ms é suficientemente longo para que os estados singletos excitados sejam depopulados, ao passo que o estado tripleto ainda esteja populado. Consequentemente, observa-se no espectro de emissão o estado tripleto do ligante, sem que a esta banda esteja sobreposta a bandas de emissão de estados singletos. Isto facilita a determinação da posição do estado tripleto quando se considera zero fônon. Além disso, a baixa temperatura (77 K) aumenta a intensidade de emissão do estado tripleto, pois é diminuída a perda de energia não-radiativa devido ao acoplamento com estados vibracionais.

Referências

- [1] E. E. de S. Teotonio, "Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas", Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- [2] R. S. Varma e V. V. Namboodiri, "An expeditious solvent-free route to ionic liquids using microwaves", *Chem. Commun.*, nº 7, p. 643–644, 2001.
- [3] P. Nockemann, K. Binnemans, e K. Driesen, "Purification of imidazolium ionic liquids for spectroscopic applications", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 415, nº 1–3, p. 131–136, out. 2005.
- [4] M. Wagner e C. Hilgers, "Quality Aspects and Other Questions Related to Commercial Ionic Liquid Production", in *Ionic Liquids in Synthesis*, 2nd ed., P. Wasserscheid e T. Welton, Orgs. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, p. 26–45.
- [5] P. Wasserscheid e T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, 2nd ed., vol. 1. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [6] S. M. Bruno *et al.*, "Structural and Photoluminescence Studies of a Europium(III) Tetrakis(β-

diketonate) Complex with Tetrabutylammonium, Imidazolium, Pyridinium and Silica-Supported Imidazolium Counterions", *Inorg. Chem.*, vol. 48, nº 11, p. 4882–4895, jun. 2009.

- J. C. Dumke *et al.*, "Lanthanide-Based Luminescent NanoGUMBOS", *Langmuir*, vol. 26, nº 19, p. 15599–15603, out. 2010.
- [8] R. M. Silverstein, F. X. Webster, e D. J. Kiemle, "Proton Magnectic Resonance Spectroscopy", in *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed., Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2005, p. 144–216.
- [9] R. M. Silverstein, F. X. Webster, e D. J. Kiemle, "Infrared Spectrometry", in Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th ed., Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2005, p. 71–143.
- [10] D. P. Shoemaker, C. W. Garland, e J. W. Nibler, *Experiments in Physical Chemistry*, 6th ed. New York: McGraw-Hill, 1996.
- [11] L. V. Azároff, *Elements of X-ray crystallography*. New York: McGraw-Hill, 1968.
- [12] R. C. Mackenzie, "Nomenclature in thermal analysis, part IV", *Thermochim. Acta*, vol. 28, nº 1,
 p. 1–6, jan. 1979.
- [13] D. E. Morris e A. de Bettencourt-Dias, "Spectroscopic Techniques and Instrumentation", in Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials, A. de Bettencourt-Dias, Org. Chichester, United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 2014, p. 49–76.
- [14] W. D. Horrocks e D. R. Sudnick, "Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules", J. Am. Chem. Soc., vol. 101, nº 2, p. 334–340, jan. 1979.
- [15] J.-C. G. Bünzli, C. Mabillard, e J. R. Yersin, "FT IR and fluorometric investigation of rare-earth and metallic ion solvation. 2. Europium perchlorate and nitrate in anhydrous solutions containing dimethyl sulfoxide", *Inorg. Chem.*, vol. 21, nº 12, p. 4214–4218, dez. 1982.
- [16] J.-C. G. Bünzli e J.-R. Yersin, "Spectroscopic investigation of europium(III) nitrato complexes in anhydrous and aqueous acetonitrile", *Inorganica Chim. Acta*, vol. 94, nº 6, p. 301–308, jun. 1984.
- [17] J. L. Bender *et al.*, "Site-Isolated Luminescent Europium Complexes with Polyester Macroligands: Metal-Centered Heteroarm Stars and Nanoscale Assemblies with Labile Block Junctions", J. Am. Chem. Soc., vol. 124, nº 29, p. 8526–8527, jul. 2002.

- 4.1 Análise elementar
- 4.2 Ressonância magnética nuclear
- 4.3 Espectroscopia vibracional no infravermelho
- 4.4 Análises térmicas
- 4.5 Difratometria de raios X dos complexos

4.1 Análise elementar

Os resultados análise elementar de CHN e de bromo dos líquidos iônicos $[C_4mim]Br$, $[C_5mim]Br e [C_7mim]Br$, mostrados na Tabela 4.1, são consistentes com as fórmula esperadas, respectivamente: $(C_8H_{15}N_2)Br$, $(C_{11}H_{21}N_2)Br$ e $(C_8H_{15}N_2)Br$. Isso sugere que o composto foi obtido através do procedimento de síntese utilizado. Deve-se frisar que os líquidos iônicos apresentam com um pouco de excesso de reagentes orgânicos.

Tabela 4.1. Análise elementar de bromo dos líquidos iônicos [C_nmim]Br.

	%	С	%H	%H		%N		%Br	
	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	-	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.
[C ₄ mim]Br	43,85	42,65	7,35	6,90	-	12,58	12,78	36,47	36,50
[C5mim]Br	44,89	43,36	7,35	7,12		12,02	12,23	34,27	34,80
[C7mim]Br	47,83	50,58	7,21	8,10		10,72	11,29	30,59	30,48

A Tabela 4.2 e 4.3 mostram os resultados da análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ e $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ (onde n, o tamanho da cadeia alquílica, é 3, 4, 5, 6, 7 e 8). A pequena diferença entre os valores calculados e os experimentais das percentagens de C, H e N permite inferir que os complexos *tetrakis* apresentam alto grau de pureza.

%C %H %N Teórico Teórico Exp. Teórico Exp. Exp. $[C_3 mim][Eu(TTA)_4]$ 40,32 40,05 2,52 2,62 2,41 2,34 41,03 $[C_4 mim][Eu(TTA)_4]$ 40,86 2,66 2,78 2,38 2,22 [C₅mim][Eu(TTA)₄] 41.39 2,74 2.35 2,29 41,30 2,80 $[C_6 mim][Eu(TTA)_4]$ 41,90 41,90 2,93 2,27 2,33 2,25 [C₇mim][Eu(TTA)₄] 42,40 43,10 3,06 2,30 2,16 3,27 $[C_8 mim][Eu(TTA)_4]$ 42,90 42,93 3,27 2,27 2,20 3,19

Tabela 4.2. Análise elementar de carbono, hidrogênio, e nitrogênio dos complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$

	%C		%]	Н	%	%N		
	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.		
[C ₃ mim][Gd(TTA) ₄]	40,00	39,73	2,84	2,41	2,39	2,33		
[C ₄ mim][Gd(TTA) ₄]	40,54	39,65	2,98	2,48	2,36	2,21		
[C5mim][Gd(TTA)4]	41,06	39,97	3,11	2,66	2,34	1,85		
[C ₆ mim][Gd(TTA) ₄]	41,58	41,36	3,24	2,95	2,31	2,20		
[C ₇ mim][Gd(TTA) ₄]	42,08	41,93	3,37	3,06	2,28	2,46		
[C ₈ mim][Gd(TTA) ₄]	42,57	42,67	3,49	3,20	2,26	2,15		

Tabela 4.3. Análise elementar de carbono, hidrogênio e, nitrogênio dos complexos $[C_n mim][Gd(TTA)_4]$

Vale salientar que os complexos foram obtidos na forma anidra, o que é muito importante para o estudo das propriedades fotoluminescentes, considerando que a molécula de água atua fortemente na supressão de luminescência de complexos de terras raras.

4.2 Ressonância magnética nuclear

A técnica de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ¹H) analisa núcleos de ¹H, e exibe no espectro um número de picos corresponde ao número de hidrogênios em ambientes químicos diferentes. De um modo geral, o quão mais polarizável for a região que o hidrogênio se encontra, maior será o seu deslocamento químico (mais à esquerda no espectro). Cada pico por sua vez pode se desdobrar devido ao acoplamento com hidrogênios ligados à átomos vizinhos, o número de desdobramentos é a quantidade de hidrogênios em átomos vizinhos mais um [1].



Figura 4.1. Espectro de ressonância magnética nuclear de próton (RMN 1 H) do [C₄mim]Br, registrado usando CDCl₃ como solvente e TMS como padrão interno.



Figura 4.2. Espectro de ressonância magnética nuclear de próton (RMN 1 H) do [C₅mim]Br, registrado usando CDCl₃ como solvente e TMS como padrão interno.



Figura 4.3. Espectro de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ¹H) do [C₇mim]Br, registrado usando CDCl₃ como solvente e TMS como padrão interno.

O espectro de RMN ¹H dos líquido iônicos sintetizados [C_nmim]Br foram registrados utilizando CDCl₃ (clorofórmio deuterado) como solvente e TMS (tetrametilsilano) como padrão interno (Figuras 4.1-4.3). O deutério (²H) do CDCl₃, diferentemente do ¹H, não é ativo no RMN e assim não aparece no espectro. Os hidrogênios do TMS, por outro lado, possuem um deslocamento químico baixo em comparação com a maioria das outras moléculas, e dessa forma o pico do TMS é usado como padrão interno, ele é o ponto zero do espectro.

Por meio da análise dos picos dos compostos $[C_nmim]Br$ e de seus respectivos desdobramentos no referido espectro, os picos foram atribuídos aos átomos de hidrogênio do líquido iônico. Os picos localizados em torno de 0,9 ppm (tripleto); 1,3 ppm (multipleto); 1,9 ppm (quinteto) e 4,3 ppm (tripleto) foram atribuídos aos prótons do grupo alquil ligado ao nitrogênio 3 do anel imidazólio. Além disso, o pico em torno de 4,1 ppm é referente aos prótons do grupo metil ligado ao nitrogênio 1 do anel imidazólio. Também foram observados os picos

em torno de 10,2 ppm (singleto); 7,5 ppm (tripleto) e 7,6 ppm (tripleto); que estão associados, respectivamente, aos prótons dos carbonos 2, 4 e 5 do anel imidazólio. Por fim, observou-se também um pico em 2,34 ppm, que foi atribuído aos prótons da água pois os compostos são higroscópicos.

Todos os picos esperados foram observados e estão de acordo com o reportado na literatura [2, 3], corroborando com os dados de análise elementar e indicando que os líquidos iônicos foram sintetizados com sucesso.

4.3 Espectroscopia vibracional no infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos complexos β -dicetonatos de terras raras fornecem informações valiosas a respeito da coordenação dos ligantes β -dicetonatos aos íons TR³⁺ [4, 5]. As principais bandas de absorção associadas aos de β -dicetonatos de terras raras são: os estiramentos simétricos v_s(C=O) ~1600 cm⁻¹, v_s(C=C) 1531 cm⁻¹; o estiramento assimétrico v_{as}(C=O) ~1400 cm⁻¹ e o estiramento relativo ao modo vibracional das interações metal-ligante v(O–TR³⁺) ~450 cm⁻¹ [6].

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos complexos [C_nmim][Eu(TTA)₄] (Figura 4.4) exibem as bandas correspondentes ao estiramento simétrico v_s(C=O) do ligante em torno de 1607 cm⁻¹. No caso do espectro de absorção no infravermelho do ligante tenoiltrifluoroacetona H(TTA), o modo vibracional v_s(C=O) encontra-se em torno de 1662 cm⁻¹. Observa-se uma diminuição da energia de absorção do estiramento v_s(C=O) do complexo quando comparado com o ligante isolado, isto evidencia que a ligação do TTA⁻ com o íon TR³⁺ é do tipo quelato bidentado [4].

Ademais, a banda de absorção em 459 cm⁻¹ (Figura 4.4) foi atribuída às vibrações metalligante nos complexos (TR³⁺–O). Os perfis dos espectros de absorção no infravermelho dos complexos de Eu³⁺ com diferentes contracátions [C_nmim]⁺ são similares. Isto evidencia que o ânion TTA⁻ está coordenado ao íon TR³⁺, e que essas ligações são poucas afetadas devido à influência do contracátion. A banda de absorção de baixa intensidade em torno de 3500 cm⁻¹ é atribuída à moléculas de água presentas na pastilha de KBr, o qual é higroscópico. Vale destacar a ausência de uma banda de absorção alargada de alta intensidade em torno de 3500 cm⁻¹ atribuída ao estiramento O–H. Este fato reforça que os complexos *tetrakis* encontram-se na forma anidra, corroborando com os dados de análise elementar.



Figura 4.4. Espectro de absorção na região do infravermelho dos complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ (n = 3 a 8).

4.4 Análises térmicas

As curvas de análise térmica (TG, DTG, e DSC) dos complexos [C_nmim][Eu(TTA)₄] (Figuras 4.5 a 4.10) foram obtidas com razões de aquecimento de 10 °C/min de 25 a 900 °C, utilizando uma massa de amostra de aproximadamente 5 mg em cadinho de platina, sob uma atmosfera dinâmica de ar sintético (20% de O₂ e 80% de N₂). A curva TG (Figuras 4.5 a 4.10, linha sólida preta) mostra a variação de massa da amostra em função do tempo, ao passo que a curva DTG (Figuras 4.5 a 4.10, linha pontilhada preta) é a derivada primeira da TG. Isto facilita diferenciar eventos de perda de massa. Por sua vez, a curva DSC (Figuras 4.5 a 4.10, linha sólida vermelha) mostra a variação de fluxo de calor em função da temperatura, sugerindo se um evento é endotérmico ou exotérmico.

As curvas TG e DTG dos compostos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ não exibem nenhum evento de perda de massa na faixa de 25 a 210 °C, indicando que os complexos são termicamente estáveis nesse intervalo de temperatura (Figuras 4.5 a 4.10, linhas pretas sólidas e pontilhadas). No entanto, as curvas de DSC mostram que na faixa de 115 a 140 °C os complexos apresentam eventos endotérmicos sem perda de massa (Figuras 4.5 a 4.7, linha sólida vermelha), isto normalmente indica um processo de mudança de fase. O aquecimento dos complexos foi acompanhado visualmente, e observou-se que nesta faixa de temperatura os complexos passam para a forma líquida.

Também é observado nas curvas TG das Figuras 4.5 a 4.10 que a partir da temperatura de ~210 °C os complexos se decompõem. As curvas DTG indicam que a decomposição ocorre em dois eventos de perda de massa, ao passo que as curvas DSC mostram que os eventos são exotérmicos. No primeiro deles, na faixa de 240 a 300 °C, a porcentagem de perda de massa corresponde exatamente à perda do contracátion imidazólio e de um ligante TTA. Possivelmente neste ponto os complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) passaram a *tris*(β -dicetonatos), [Eu(TTA)₃]. O segundo evento de perda de massa, de 300 a 600 °C corresponde à decomposição dos demais ligantes TTA.



Figura 4.5. Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de ar sintético, do complexo [C₄mim][Eu(TTA)₄].



Figura 4.6. Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de ar sintético, do complexo [C_5 mim][Eu(TTA)₄].



Figura 4.7. Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de ar sintético, do complexo [C₇mim][Eu(TTA)₄].



Figura 4.8. Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de ar sintético, do complexo [C₃mim][Eu(TTA)₄].



Figura 4.9. Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de ar sintético, do complexo $[C_6 mim][Eu(TTA)_4]$.



Figura 4.10. Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de ar sintético, do complexo [C_8 mim][Eu(TTA)₄].

Ademais, no intervalo de temperatura 610 a 860 °C eventos de ganho de massa exotérmicos, os quais possivelmente correspondem à oxidação do enxofre para sulfato, por meio do oxigênio da atmosfera. Vale recordar que as termoanálises foram realizadas com atmosfera dinâmica de ar sintético (20% de O₂ e 80% de N₂). A porcentagem de massa ao término da microanálise (900 °C) sugere que o resíduo de decomposição dos complexos é constituído de flúor-sulfato de európio(III), EuF(SO₃)₂. Foi realizado no resíduo um teste qualitativo para a presença de sulfato, por meio do uso de solução ácida de cloreto de bário. O teste indicou a presença de sulfato no resíduo.

4.5 Difratometria de raios X dos complexos

Os difratogramas de raios X pelo método do pó dos complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ (Figura 4.11) apresentam que os picos de difração de baixas intensidades. Isto significa que estes compostos apresentam baixa cristalinidade. A este respeito salienta-se que os contracátions imidazólio possui cadeia carbônica longa, o que juntamente com o volume do complexo dificulta o empacotamento das espécies. Dessa forma, o arranjo das espécies não é muito ordenado, da mesma forma que em um polímero ou vidro. Diferente dos complexos *tetrakis* com ligantes acetilacetonato e contracátions de metais alcalinos (C)[Ln(acac)]₄, que apresentam alta cristalinidade [7, 8].

Mesmo assim, nota-se que os difratograma de raios X (Figura 4.11) do complexo $[C_3mim][Eu(TTA)_4]$ exibem picos de difração alta intensidade (de 20 a 25°), sugerindo uma maior cristalinidade em relação aos demais. Isto pode ser devido que este complexo possui uma cadeia carbônica menor e assim as espécies podem se arranjar mais facilmente. Além disso, nota-se que os difratogramas de raios X dos complexos $[C_5mim][Eu(TTA)_4]$, $[C_6mim][Eu(TTA)_4]$ e $[C_7mim][Eu(TTA)_4]$ são praticamente similares (Figura 4.11), o que sugere estes complexos possuem um certo caráter isomórfico. Por outro lado, os complexos



Figura 4.11. Difratogramas de raios X pelo método do pó dos complexos [C_nmim][Eu(TTA)₄] (n = 3 a 8).

Referências

- R. M. Silverstein, F. X. Webster, e D. J. Kiemle, "Proton Magnectic Resonance Spectroscopy", in *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed., Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2005, p. 144–216.
- M. S. Gruzdev, L. M. Ramenskaya, U. V. Chervonova, e R. S. Kumeev, "Preparation of 1-butyl-3-methylimidazolium salts and study of their phase behavior and intramolecular intractions", *Russ. J. Gen. Chem.*, vol. 79, nº 8, p. 1720–1727, ago. 2009.
- J. D. Holbrey *et al.*, "Efficient, halide free synthesis of new, low cost ionic liquids: 1,3-dialkylimidazolium salts containing methyl- and ethyl-sulfate anions", *Green Chem.*, vol. 4, n° 5, p. 407–413, out. 2002.
- K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, vol. 13, nº 11. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- [5] J.-L. Pascal e F. Favier, "Inorganic perchlorato complexes [Review]", *Coord. Chem. Rev.*, vol. 180, nº Part 1, p. 865–902, dez. 1998.
- [6] R. C. Mehrotra, R. Bohra, e D. P. Gaur, *Metal β-diketonates and Allied Derivatives*. London: Academic Press, 1978.
- [7] T. B. Paolini, "Investigação fotoluminescente de complexos tetrakis(β-dicetonatos) de terras raras", Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- [8] M. A. Guedes *et al.*, "Synthesis, characterization and spectroscopic investigation of new tetrakis(acetylacetonato)thulate(III) complexes containing alkaline metals as countercations", *J. Lumin.*, vol. 131, nº 1, p. 99–103, jan. 2011.
109

- 5.1 Introdução
- 5.2 Excitação e emissão dos líquidos iônicos [C_n mim]Br
- 5.3 Estudo do fenômeno da fosforescência dos complexos de Gd³⁺
 - 5.3.1 Espectros de excitação dos complexos de Gd³⁺
 - 5.3.2 Espectros de emissão dos complexos de Gd³⁺
 - 5.4 Estudo fotoluminescente dos compostos com Eu³⁺
 - 5.4.1 Fundamentos da espectroscopia do íon Eu³⁺
 - 5.4.2 Espectros de excitação dos complexos de Eu³⁺
 - 5.4.3 Espectros de emissão dos complexos de Eu³⁺
 - 5.4.4 Curvas de decaimento luminescente dos complexos de Eu³⁺
 - 5.4.5 Parâmetros de intensidade experimentais dos complexos de Eu³⁺

5.1 Introdução

Neste trabalho foi realizado o estudo das propriedades fotoluminescentes dos sistemas de terras raras sintetizados, $[C_nmim][Gd(TTA)_4]$ e $[C_nmim][Eu(TTA)_4]$, sendo n o tamanho da cadeia alquílica do imidazólio (n = 3, 4, 5, 6, 7 e 8). Também foram investigados os espectros de excitação e de emissão dos líquidos iônicos $[C_nmim]Br$, a fim de serem comparados com os espectros dos complexos.

Os complexos de gadolínio $[C_n mim][Gd(TTA)_4]$ tiveram o seu processo de fosforescência estudados por meio de seus espectros de excitação, espectros de emissão, e espectros de emissão resolvidos no tempo. Isto permitiu determinar a posição do estado tripleto do ligante TTA⁻.

Os complexos de európio $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ possuíram as suas propriedades ópticas estudadas por meio dos seus espectros de excitação, espectros de emissão, e curvas de decaimento luminescente. Isto permitiu a determinação dos parâmetros de intensidade experimentais dos sistemas. Os mesmos estudos foram realizados para os complexos de európio dissolvidos nos líquidos iônicos [C_nmim]Br correspondentes (solução de 1% em mol).

5.2 Excitação e emissão dos líquidos iônicos [Cnmim]Br

Os espectros de excitação dos líquidos iônicos $[C_nmim]Br$ (n = 4, 5 e 7) foram registrados à temperatura ambiente, com as amostras na fase líquida, sob emissão monitorada em 560 nm nas faixas espectrais de 200 a 540 nm (Figura 5.1). Estes espectros apresentam bandas de absorção largas com perfis espectrais semelhantes, indicando que com o aumento carbônica não existe uma alteração espectral muito grande no perfil das bandas. Por outro lado, o $[C_7mim]Br$ apresenta banda de absorção em uma maior faixa espectral. As bandas de absorção do imidazólio encontram-se dentro da faixa de 310 a 530 nm



Figura 5.1. Espectros de excitação dos líquidos iônicos $[C_nmim]Br (n = 4, 5, e 7)$, com emissão monitorada em 560 nm, na temperatura ambiente.

Ademais, foram registrados os espectros de emissão dos líquidos iônicos $[C_nmim]Br$ (n = 4, 5 e 7) à temperatura ambiente, com as amostras na fase líquida, sob excitação em 350 nm, abrangendo a faixa espectral de 370 a 730 nm (Figura 5.2). As bandas de emissão se encontram dentro da faixa de 390 a 710 nm. Os perfis espectrais das bandas de emissão mostram-se uma mais semelhança entre os sistemas com 5 e 7 carbonos, em comparação com o sistema contendo 4 carbonos que mostra-se deslocado para a região do ultravioleta.

O estudo destas bandas de absorção e de emissão do imidazólio poderá nos auxiliar na investigação da transferência de energia intramolecular do ligante para o íon Eu³⁺. Além do mais, estes espectros serão comparados com aqueles dos complexos *tetrakis* de Gd³⁺ e Eu³⁺ contendo contracátions imidazólio, a fim de se verificar a influência das bandas do imidazólio no processo da luminescência dos complexos.



Figura 5.2. Espectros de emissão dos líquidos iônicos $[C_nmim]Br$ (n = 4, 5, e 7), com excitação em 350 nm, na temperatura ambiente.

5.3 Estudo do fenômeno da fosforescência dos complexos de Gd³⁺

Compostos de coordenação à base do íon Gd^{3+} (configuração $4f^7$) são frequentemente usados para se obter informações das propriedades espectroscópicas dos ligantes, uma vez que é muito difícil haver transferência de energia ligante-metal em tais sistemas. Isso ocorre porque o primeiro nível excitado do íon Gd^{3+} (${}^{6}P_{7/2}$) possui energia em torno de 32.000 cm ${}^{-1}$ [1], que se encontra em energia bem mais acima que a do primeiro estado tripleto excitado (T₁) da maioria dos ligantes orgânicos. Isto significa que não há transferência intramolecular de energia ao íon Gd^{3+} , e assim a emissão desses complexos correspondem a transições oriundas das demais espécies (ligantes e contracátions). Dessa forma, os espectros de emissão de complexos de Gd^{3+} exibem as bandas largas de emissão do ligante, incluindo a emissão oriunda do estado tripleto do ligante (fosforescência), permitindo assim obter informações sobre a posição dos níveis de energia do ligante [2]. Vale salientar que os complexos dos íons Y^{3+} (3d⁰), La³⁺ (4f⁰), e Lu³⁺ (4f¹⁴) não apresentam transições intraconfiguracionais, o que é devido a estas configurações eletrônicas não apresentarem elétrons opticamente ativos. Contudo, a razão de se usar o íon terra rara Gd³⁺, em vez do Y^{3+} , La³⁺ ou Lu³⁺, é que o íon gadolínio trivalente apresenta raio iônico semelhante ao dos íons Eu³⁺ e Tb³⁺, dessa forma é de se esperar que os complexos de Gd³⁺ mimetizem quimicamente os complexos correspondentes aos dos íons Eu³⁺ e Tb³⁺.

É importante frisar que em princípio a fosforescência do ligante, ou seja, a emissão oriunda da transição de um estado excitado tripleto (T₁) para o estado fundamental singleto (S₀), em princípio não deveria ocorrer porque a transição T₁ \rightarrow S₀ é proibida por spin. No entanto, esta regra é mais relaxada em sistemas contendo o íon Gd³⁺ devido ao efeito do íon paramagnético [2–4]. Esta espécie apresenta paramagnetismo, uma vez que apresenta todos os seus sete elétrons da subcamada 4f⁷ desemparelhados. Isso induz a um aumento de cruzamento intersistema dos estados singletos excitados para o estado tripleto, devido ao aumento da mistura de estados de diferentes multiplicidades por meio do efeito do íon pesado (Gd³⁺).

Dessa forma, é possível determinar a posição do estado tripleto do ligante por meio dos espectros de emissão dos complexos de gadolínio trivalente. Sabendo a posição do estado tripleto do ligante em relação aos níveis emissores das outras terras raras, pode-se inferir se existe a possibilidade de transferência intramolecular de energia do ligante para o íon terra rara. Caso o estado tripleto do ligante encontre-se abaixo do nível emissor do íon TR³⁺, a transferência de energia a partir do estado tripleto não é possível. É preciso que o estado tripleto esteja acima e próximo do nível emissor da terra rara [2, 5].

A fim de determinar a posição do estado tripleto do ligante tenoiltrifluoroacetonato (TTA), o qual tem um papel fundamental na transferência de energia intramolecular nos complexos de terras raras, foram registrados os espectros de emissão e de excitação dos complexos $[C_nmim][Gd(TTA)_4]$ (n = 3 a 8).

5.3.1 Espectros de excitação dos complexos de Gd³⁺

Os espectros de excitação dos complexos $[C_n mim][Gd(TTA)_4]$ (n = 3 a 8) foram registrados na temperatura do nitrogênio líquido, uma vez que a fosforescência desses compostos é totalmente suprimida na temperatura ambiente (Figura 5.3). Os espectros foram registrados na faixa de 200 a 500 nm com emissão monitorada no comprimento de onda com máxima intensidade de fosforescência, em torno de 520 nm.

É possível observar nos espectros de excitação dos complexos $[C_n mim][Gd(TTA)_4]$ (n = 3 a 8) (Figura 5.3) que as bandas de absorção largas de altas intensidades, atribuídas ao ligante TTA⁻, se encontram na região de 230 a 425 nm [6]. Estas, por sua vez, encontram-se sobrepostas às bandas do contracátion imidazólio $[C_n mim]^+$. Nota-se que as bandas de absorção observadas na região de 425 a 595 nm nos espectros de excitação destes complexos apresentam perfis semelhantes àquelas observadas nos espectros de excitação dos líquidos iônicos $[C_n mim]Br$ (Figura 5.1), e se encontram na mesma faixa espectral. Este resultado indica que estas bandas de absorção são provenientes do imidazólio



Figura 5.3. Espectros de excitação do complexo $[C_n mim][Gd(TTA)_4]$ (n = 3 a 8), com emissão (λ_{em}) monitorada no máximo de intensidade da fosforescência do ligante TTA⁻, registrados na temperatura do nitrogênio líquido (77 K).

A banda de absorção do TTA⁻ corresponde à excitação do estado fundamental singleto para um estado excitado singleto do ligante ($S_0 \rightarrow S_1$) [6, 7]. A Tabela 5.1 exibe, para cada complexo [C_n mim][Gd(TTA)₄], o início e o término desta banda, bem como o seu baricentro. Nota-se que de um modo geral o baricentro da banda é ligeiramente deslocado para regiões de maior energia com o aumento do número de carbonos (n) do contracátion imidazólio [C_n mim]⁺, ao passo que a largura da banda permanece praticamente constante.

A exceção para esta tendência é o complexo $[C_3mim][Gd(TTA)_4]$, cujo baricentro possui uma energia fora do padrão observado com os demais. A este respeito salienta-se a constatação pelos difratogramas de raios X (Figura 4.11), que sugere que o complexo com contracátion $[C_3mim]^+$ possui uma estrutura diferente quando comparado com os demais complexos.

Tabela 5.1 Posições das bandas de absorção (em cm⁻¹) referentes à transição $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante TTA, obtidos a partir dos espectros de excitação dos complexos [C_nmim][Gd(TTA)₄] (n = 3 a 8).

	Transição $S_0 \rightarrow S_1 (cm^{-1})$			
Complexo	Início	Baricentro	Término	
[C ₃ mim][Gd(TTA) ₄]	46729	28747	23753	
[C ₄ mim][Gd(TTA) ₄]	45351	28187	23474	
[C5mim][Gd(TTA)4]	44346	28375	24125	
[C ₆ mim][Gd(TTA) ₄]	45249	28540	24096	
[C ₇ mim][Gd(TTA) ₄]	44843	28526	23981	
[C ₈ mim][Gd(TTA) ₄]	46620	28795	23981	

5.3.2 Espectros de emissão dos complexos de Gd³⁺

Os espectros de emissão dos complexos $[C_n mim][Gd(TTA)_4]$ (n = 3 a 8) foram registrados na temperatura do nitrogênio líquido (77 K), na faixa de 400 a 750 nm, com excitação centrada no máximo na banda $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante TTA^- (~380 nm). Também foi realizado nessas mesmas condições os espectros de emissão resolvido no tempo, com um atraso de 1 milissegundo entre a excitação e a leitura da emissão. Os espectros foram registrados a baixa temperatura pois na temperatura ambiente a fosforescência do ligante seria completamente suprimida. As Figuras 5.4 e 5.5 mostram os espectros de emissão (t = 0 ms) e os resolvidos no tempo (t = 1 ms).

A utilização dos espectros de emissão resolvidos no tempo tem como objetivo observar somente a banda de emissão oriunda do estado tripleto do TTA para o seu estado fundamental singleto $(T_1 \rightarrow S_0)$. Uma vez que esta transição é proibida por spin, ela possui tempo de vida longo (na faixa de milissegundos), ao passo que as transições singleto-singleto possuem tempos de vida curtos (na faixa de nanossegundos ou menos). Dessa forma, o atraso de 1 ms é suficientemente grande para garantir que transições entre os estados singletos não sejam observadas. Isto garante que sejam somente observadas principalmente as bandas de emissão oriundas da transição $T_1 \rightarrow S_0$ do ligante TTA.

Observa-se nos espectros de emissão dos complexos $[C_n mim][Gd(TTA)_4]$ (Figuras 5.4 e 5.5), resolvidos em t = 0 ms e t = 1 ms, bandas de emissão alargadas na faixa de 480 a 700 nm, com perfis espectrais semelhantes, atribuídas à transição $T_1 \rightarrow S_0$ do ligante TTA [6, 7]. Além do mais, nota-se que no espectro resolvido em t = 0 ms há uma banda em menor intensidade na região de 400 a 480 nm, oriundas de outras contribuições da parte orgânica. Por outro lado, nos espectros de emissão resolvidos em t = 1, ms constata-se que estas desaparecem, permanecendo aquela oriunda do estado tripleto pois esta possui um tempo de vida maior.



Figura 5.4. Espectros de emissão (t = 0 ms) e espectros de emissão resolvidos no tempo (t = 1 ms) dos complexos $[C_n mim][Gd(TTA)_4]$ (n = 3, 4, e 5), com excitação (λ_{ex}) no máximo da banda de absorção do ligante TTA⁻, registrados a 77 K.



Figura 5.5. Espectros de emissão (t = 0 ms) e espectros de emissão resolvidos no tempo (t = 1 ms) dos complexos $[C_n mim][Gd(TTA)_4]$ (n = 6, 7, e 8), com excitação (λ_{ex}) no máximo da banda de absorção do ligante TTA⁻, registrados a 77 K.

Conforme observamos nos espectros de emissão dos líquidos iônicos [C_n mim]Br, (Figuras 5.1 e 5.2), o imidazólio ([C_n mim]⁺) apresenta emissão na faixa de 370 a 720 nm, com máximo em 500 nm, o que se sobrepõe à faixa da banda do ligante TTA⁻. Porém, não foi observado nos espectros de emissão dos complexos de Gd³⁺ (Figuras 5.4 e 5.5) uma contribuição apreciável das bandas de emissão do imidazólio. Isto indica que a contribuição do ligante TTA⁻ para a emissão do complexo é predominante, quando comparada com a do contracátion imidazólio. Portanto, isto possivelmente é consequência da presença do TTA⁻ na primeira esfera de coordenação, ao passo que o [C_n mim]⁺ encontra-se na segunda esfera de coordenação.

O desaparecimento das bandas de emissão dos complexos de Gd^{3+} (Figuras 5.4 e 5.5), na região abaixo de 470 nm e acima de 650 nm, nos espectros de emissão resolvidos em t = 1 ms é devido à outras contribuições, por exemplo, vibrônicas ou transições eletrônicas permitidas (singleto-singleto), pois elas possuem um tempo de vida mais curto. A vantagem de se utilizar este artifício (espectro resolvido no tempo) é facilitar a determinação da posição do estado tripleto do TTA⁻, principalmente da atribuição da transição zero-fônon.

A respeito da determinação da energia do estado tripleto do ligante, existem diferentes possibilidades sobre qual posição da banda $T_1 \rightarrow S_0$ se deve usar para tal propósito. Vários trabalhos usam o início da banda (sua maior energia), que é a transição zero-fônon (v_{0-0}), ilustrada na Figura 5.6. No entanto, recentemente tem se tornado mais comum o uso do baricentro da banda para determinar o estado tripleto do ligante.



Figura 5.6. Curvas de potencial dos estados eletrônicos tripleto (T₁) e singleto (S₁) do ligante, ilustrando a transição zero-fônon ($v_{0,0}$).

Na Tabela 5.2 encontram-se as posições da transição zero-fônon, do baricentro, e do término da banda $T_1 \rightarrow S_0$ do ligante TTA⁻ para cada um dos complexos [C_nmim][Gd(TTA)₄]. Percebe-se que em todos os espectros de emissão, a posição da transição zero-fônon não se alterou muito em relação aos diferentes complexos de Gd³⁺, encontrando-se na faixa de 20619 a 20704 cm⁻¹ dependendo do complexo. Este resultado indica que os contracátions imidazólio não influenciam na posição da zero-fônon.

Para a determinação do estado tripleto em função do baricentro considerou-se o início da banda (zero-fônon) e o seu término (onde ela apresenta menor intensidade), informados na Tabela 5.2. Observa-se que o baricentro das bandas se encontra na faixa de 18335 a 18607 cm⁻¹, dependendo do complexo.

Ademais, nota-se na Tabela 5.2 que há uma variação na posição do baricentro da banda oriunda do estado tripleto em função de diferentes tamanhos da cadeia alquílica (n) do contracátion imidazólio ($[C_nmim]^+$). Isto indica que é possível fazer um ajuste da posição do estado tripleto do tenoiltrifluoroacetonato por meio do comprimento da cadeia carbônica no imidazólio. Vale destacar que a energia do estado tripleto complexo $[C_3mim][Gd(TTA)_4]$ é a que apresenta uma maior diferença em relação aos demais complexos. A este respeito, vale recordar que por meio dos difratogramas de raios X (Figura 4.11) notou-se que o complexo de Gd^{3+} com o contracátion $[C_3mim]^+$ apresenta uma estrutura bem diferente dos demais. Esta característica estrutural sugere porque a posição do estado tripleto neste sistema é mais diferente do que nos demais casos.

A partir da determinação do estado tripleto do ligante, conforme mostrado na Tabela 5.2, e conhecendo a posição do nível excitado ${}^{5}D_{1}$ e do emissor ${}^{5}D_{0}$ do íon európio trivalente. Portanto, é possível inferir se haverá a transferência de energia ligante-metal do estado tripleto T₁ (baricentro: 18335 a 18607 cm⁻¹) para os níveis ${}^{5}D_{1}$ (19050 cm⁻¹) e ${}^{5}D_{0}$ (17293 cm⁻¹) do Eu³⁺. Os níveis do európio trivalente foram consultados na referência [1].

Tabela 5.2. Posições da transição zero-fônon (v_{0-0}), do baricentro, e do término (em cm⁻¹) da banda referente à transição $T_1 \rightarrow S_0$ nos espectros de emissão normais (tempo = 0 ms) e nos resolvidos no tempo (tempo = 1 ms) dos complexos [C_n mim][Gd(TTA)₄] (n = 3 a 8).

	Transição $T_1 \rightarrow S_0 (cm^{-1})$				
-		Baricentro			
Complexo	Zero-fônon	Tempo = 0 ms	Tempo = 1 ms	Término	
[C ₃ mim][Gd(TTA) ₄]	21053	18336	18860	14535	
[C ₄ mim][Gd(TTA) ₄]	20619	18253	18335	14124	
[C ₅ mim][Gd(TTA) ₄]	20833	18501	18365	14599	
[C ₆ mim][Gd(TTA) ₄]	20704	18321	18355	14430	
[C7mim][Gd(TTA)4]	20450	18117	18456	14245	
[C ₈ mim][Gd(TTA) ₄]	20704	18386	18483	14378	

A Figura 5.15 exibe fotografias da fosforescência do complexo $[C_8mim][Gd(TTA)_4]$ em nitrogênio líquido, uma emissão verde atribuída a banda larga de alta intensidade oriunda da transição eletrônica do estado tripleto (T_1) para o estado singleto (S_0) do ligante TTA⁻.



Figura 5.3. Fotos do fenômeno de fosforescência do complexo $[C_8mim][Gd(TTA)_4]$ na temperatura do nitrogênio líquido, sob radiação ultravioleta.

5.4 Estudo fotoluminescente dos compostos com Eu³⁺

Dentre os complexos de terras raras que apresentam luminescência, os mais estudados são os que contêm os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} (emitem luz vermelha e verde, respectivamente). Estes íons são os que geralmente apresentam a maior intensidade luminescente, o que se deve às estruturas dos seus níveis de energia. O motivo da utilização de apenas dos complexos de Eu^{3+} é devido à estrutura de seus níveis de energia que facilita a interpretação dos seus espectros de emissão, uma vez que o seu nível emissor ${}^{5}D_{0}$ e o seu estado fundamental ${}^{7}F_{0}$ são não degenerados. Por outro lado, os complexos de TTA de Tb^{3+} não exibem luminescência devido à posição do estado tripleto do ligante estar localizada abaixo do nível emissor ${}^{5}D_{4}$ do íon Tb^{3+} [7].

Neste trabalho foram estudadas as propriedades fotoluminescentes dos complexos de európio trivalente [C_nmim][Eu(TTA)₄] (n = 3 a 8), tanto no estado sólido quanto dissolvido no líquido iônico [C_nmim]Br correspondente. Todos estes sistemas exibiram luminescência intensa na cor vermelha, oriunda das transições intraconfiguracionais ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ do íon Eu³⁺. As Figuras 5.7 e 5.8 mostram as fotos dos complexos de Eu³⁺ à luz ambiente e sob excitação de uma lâmpada ultravioleta de comprimento de onda 365 nm, evidenciando uma alta intensidade de luminescência dos sistemas.



Figura 5.7. Fotografias obtidas dos complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ (n = 4, 5, e 7), sob luz ambiente (esquerda) e radiação ultravioleta (direita).



Figura 5.8. Fotografias obtidas das soluções dos complexos $[C_nmim][Eu(TTA)_4]$ (n = 4, 5, e 7) nos respectivos líquidos iônicos $[C_nmim]Br$, sob luz ambiente (esquerda) e radiação ultravioleta (direita).

5.4.1 Fundamentos da espectroscopia do íon Eu³⁺

Nos compostos de íons terras raras trivalentes a emissão de luz oriunda dos íons é devida a transições eletrônicas intraconfiguracionais 4f-4f. Tais transições são proibidas pela regra de Laporte, a qual diz que a variação do número quântico azimutal (ℓ) deve ser de mais ou menos uma unidade ($\Delta \ell = \pm 1$). Como a transição é dentro da subcamada f, o número quântico ℓ não varia. No entanto estas transições são observadas porque existe uma sobreposição das funções de onda da subcamada f com a subcamada d, relaxando assim esta regra de seleção.

Nos íons terras raras a subcamada 4f encontra-se mais próxima do núcleo do que a subcamadas mais externas 5s e 5p. Desta forma, os elétrons 4f são blindados do ambiente químico pelos elétrons 5s e 5p. Por este motivo as bandas de emissão e de absorção dos íons

terras raras são bastante finas, mesmo quando em matrizes ou complexos, se assemelhando a espectros atômicos. Além disso, estas transições apresentam tempos de vida longos, na faixa de milissegundos, devido ao fato de elas serem proibidas pela regra de Laporte [8].

O íon Eu³⁺ apresenta configuração eletrônica [Xe]4f⁶. No íon livre, esta configuração se desdobra em 295 níveis de energia, devido à repulsão intereletrônica e ao acoplamento spinorbita. Tais níveis de energia são representados por ^{2S+1}L_J; onde S é o momento de spin total (a somatória dos spins dos elétrons), L é o momento angular orbital total (a somatória dos números quânticos magnéticos m_l dos elétrons), e J é o momento angular total (que é um número inteiro variando de |L+S| até |L-S|) [9].

Geralmente, a emissão do íon Eu^{3+} é proveniente de transições intraconfiguracionais ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{J}$ (onde J = 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6). Contudo, as transições ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{5}$ e ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{6}$ são de baixíssima intensidade e raramente são observadas. A transição ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{2}$ em torno de 615 nm normalmente é predominante, sendo a principal responsável pela cor vermelha da emissão observada para este íon [2].

Conforme discutido no Capítulo 1.1.2, em complexos a sensibilização dos íons terras raras se dá por meio da transferência intramolecular de energia do ligante para o íon metálico, o chamado "efeito-antena". A sensibilização do íon Eu^{3+} normalmente se dá em um dos níveis acima do ⁵D₀, geralmente o ⁵D₁, que decaem não-radiativamente para o ⁵D₀. Então ocorre a emissão de luz devido ao decaimento radiativo para os níveis do estado fundamental ⁵F₍₀₋₆₎.

Sob o efeito do campo cristalino, por exemplo quando o íon Eu^{3+} se encontra em algum composto, os 295 níveis de energia do íon livre podem se desdobrar em até 3003 subníveis [10]. Cada um dos níveis ${}^{2S+1}L_J$ do Eu^{3+} pode se desdobrar no máximo em até 2J+1 subníveis (baixa simetria, exemplo: C_{2v}). O nível emissor ${}^{5}D_{0}$ não se desdobra porque possui J = 0, ou seja, é não degenerado. Desta forma, em um espectro de emissão do íon Eu^{3+} os desdobramentos dos picos referentes às transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ se deve somente ao desdobramento dos níveis ${}^{7}F_{J}$. Isto facilita a interpretação dos espectros de emissão do íon Eu^{3+} [2, 11]. Geralmente, se os picos referentes às transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ se desdobrem em um número de picos maior do que (2J+1)componentes, isso pode indicar que o composto de coordenação apresenta mais de um sítio de simetria ao redor do íon Eu³⁺ ou que esteja impuro.

Conforme as regras de seleção discutidas no Capítulo 1.1.1 (Tabela 1.3), pode-se dizer que a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ (590 nm) é permitida pelo mecanismo de dipolo magnético (DM), e assim a sua intensidade é praticamente insensível ao ambiente químico ao redor do íon Eu³⁺. Portanto, esta transição é muito importante para determinar os parâmetros de intensidade, assim a transição é tomada como referência [2, 12].

Por outro lado, as transições ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{2,4}$ (615 nm e 695 nm) do Eu³⁺ são permitidas por dipolo-elétrico forçado (DEF), e apresentam a característica interessante de serem estritamente proibidas em um ambiente químico que apresente centro de inversão. Além do mais, a transição ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{2}$ é hipersensível ao ambiente químico em torno do íon Eu³⁺, a sua intensidade pode variar em de 10 a 100 vezes dependendo do sítio de simetria onde o íon está inserido.

Deve-se lembrar que a regra de seleção de dipolo elétrico forçado das transições $4f^N$ ($\Delta J \leq 6$, sendo que a transição $J = 0 \rightarrow J' = 0$ é proibida e ΔJ deve ser par) considera que as transições com $\Delta J = 2$, 4, 6 são permitidas em sistemas que não apresentem centro de inversão. Por exemplo, o íon Eu³⁺ apresenta as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}$ (615, 695, e 810 nm). Portanto, as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,3,5}$ (580, 650, e 745 nm) são proibidas por dipolo-elétrico forçado e por dipolo magnético. Porém essas transições podem ser observadas devido à interação do campo ligante, o que conduz a uma mistura de J's e assim relaxando a regra de seleção de dipolo elétrico.



Figura 5.9. Uso das transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ do íon Eu ${}^{3+}$ como prova do sítio de simetria em cristais. As transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$, ${}^{7}F_{5}$ são proibidas sob as regras de seleção de Judd e são usualmente muito fracas, portanto, não estão incluídas. O esquema refere-se às transições permitidas por DEF, exceto o caso da transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, que é permitida pelo mecanismo de DM. 127

Os desdobramentos de cada um dos níveis de energia ${}^{7}F_{0.6}$ do Eu³⁺ depende da simetria pontual ao redor do íon Eu³⁺. Assim, é possível inferir a simetria ao redor do íon Eu³⁺ com base no desdobramento de seus níveis no espectro [12]. Desta forma, o íon Eu³⁺ funciona como uma sonda de simetria local. Görller-Walrand e Binnemans compilaram os dados sobre os desdobramentos dos níveis eletrônicos do Eu³⁺ para diversos grupos pontuais ao redor do íon [13]. Com base no número de níveis de energia oriundos das bandas de absorção ou de emissão, pode se deduzir o grupo de ponto (Figura 5.9). Vale considerar que na atribuição do sítio de simetria tem de levar em conta: *i*) algumas bandas podem ser de intensidade muito baixa e assim não serem observadas, *ii*) algumas bandas podem estar sobrepostas, e *iii*) algumas bandas podem ser provenientes de transições vibrônicas em vez de transições eletrônicas. Partindo-se dos espectros registrados a baixa temperatura a atribuição dos picos é facilitada, pois os picos são mais finos e diminui-se as transições vibrônicas. Portanto, quando os espectros forem registrados à temperatura do hélio líquido (4 K), os níveis de energia são atribuídos sem ambiguidade.

5.4.2 Espectros de excitação dos complexos de Eu³⁺

Os espectros de excitação dos complexos [C_nmim][Eu(TTA)₄] (n = 3, 4, 5, 6, 7 ou 8) foram registrados a temperatura ambiente (~298 K) e na temperatura do nitrogênio líquido (~77 K) no intervalo de 200 a 520 nm, com emissão monitorada em 613 nm atribuída a transição hipersensível ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ do íon Eu³⁺ (Figura 5.10). Deve-se salientar que não houve diferenças significativas entre os espectros registrados nas temperaturas de 298 e 77 K. Consequentemente, os espectros de excitação dos compostos de Eu³⁺ registrados na temperatura do nitrogênio líquido apresentam melhor resolução (picos mais finos) do que aqueles registrados à temperatura ambiente (Apêndice, Figura A1).



Figura 5.10. Espectros de excitação do complexo [C_nmim][Eu(TTA)₄] (n = 3 a 8), com emissão (λ_{em}) monitorada no máximo de intensidade da transição hipersensível ⁵D_J \rightarrow ⁷F₂ do Eu³⁺, registrados na temperatura do nitrogênio líquido (77 K).

Neste trabalho, também foram registrados os espectros de excitação das soluções desses complexos [C_nmim][Eu(TTA)₄] nos líquidos iônicos [C_nmim]Br correspondentes (n = 3 a 8), com concentração de 1% em mol (Figura 5.11). Estes espectros foram registrados na faixa espectral de 200 a 520 nm, à temperatura ambiente, com emissão monitorada em 615 nm (${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ do íon Eu³⁺).

Os espectros de excitação dos complexos no estado sólido (Figura 5.10) apresentam bandas de absorção largas na região de 390 nm oriundas do ligante tenoiltrifluoroacetonato (TTA⁻), referentes a transição $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante, evidenciando que o complexo de európio pode ser excitado também na parte orgânica para que o íon metálico exiba luminescência. Esse fenômeno é consequência da transferência de energia ligante-metal, na qual a emissão vermelha observada é proveniente apenas do íon Eu³⁺, mesmo com excitação ser na banda larga do ligante [14].

Nota-se ainda que não é observada no espectro a banda de excitação do imidazólio, a qual apareceu nos espectros de excitação dos complexos de gadolínio (Figura 5.3) e dos líquidos iônicos (Figuras 5.1 e 5.2) na faixa de 425 a 595 nm. Isto evidencia que o ligante TTA^- desempenha um papel preponderante do que o contracátion $[C_nmim]^+$ na absorção de energia e subsequente transferência para o íon Eu³⁺.

No caso dos espectros de excitação dos complexos $[C_nmim][Eu(TTA)_4]$ dissolvidos nos líquidos iônicos $[C_nmim]Br$ (Figura 5.11) nota-se que os perfis espectrais são muito semelhantes entre si quando se varia o contracátion, sugerindo que os complexos se encontram na mesma forma em solução para cada caso. Também é observado que mesmo em solução ocorre a absorção e subsequente transferência intramolecular de energia para o íon Eu³⁺ se dá por meio do ligante TTA⁻.



Figura 5.11. Espectros de excitação do complexo [C_nmim][Eu(TTA)₄] em solução de 1% em mol nos líquidos iônicos [C_nmim]Br correspondentes (n = 3 a 8), com emissão (λ_{em}) monitorada no máximo de intensidade da transição hipersensível ⁵D_J \rightarrow ⁷F₂ do Eu³⁺, registrados na temperatura ambiente (298 K).

A Tabela 5.3 mostra a posição dos baricentros das bandas de absorção $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante TTA⁻. Os baricentros foram calculados na faixa de 240 a 460 nm. No caso dos complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ no estado sólido, quando desconsidera-se a contribuição do nível ⁵L₆ do Eu^{3+} (Figura 5.10), observa-se que a banda $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante um perfil espectral semelhando aos do espectros de excitação dos complexos análogos de Gd³⁺ (Figura 5.3).

Além do mais, nota-se de um modo geral os valores determinados para os baricentros $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante (Tabela 5.3) tendem a se deslocar para regiões de maior energia com o aumento da cadeia alquílica (n) do contracátion imidazólio ([C_n mim]⁺), sendo que o complexo com contracátion [C_3 mim]⁺ se mostra fora da tendência por possuir uma estrutura diferente dos demais, corroborando com os dados de raios X (Figura 4.11).

No entanto, no caso dos complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ em solução dos líquidos iônicos $[C_n mim]Br$ correspondentes notou-se que o baricentro da banda não varia tanto, em comparação com os complexos no estado sólido.

Tabela 5.3. Baricentros das bandas de absorção (em cm⁻¹) referentes à transição $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante TTA, obtidos a partir dos espectros de excitação dos complexos [C_nmim][Eu(TTA)₄] (n = 3 a 8), no estado sólido e em solução.

	Baricentro da banda $S_0 \rightarrow S_1$ do TTA^- (cm ⁻¹)			
Complexo	Sólido	Solução		
[C ₃ mim][Eu(TTA) ₄]	29461	28868		
[C ₄ mim][Eu(TTA) ₄]	27348	28768		
[C ₅ mim][Eu(TTA) ₄]	28669	28848		
[C ₆ mim][Eu(TTA) ₄]	29302	29207		
[C7mim][Eu(TTA)4]	29488	28959		
[C ₈ mim][Eu(TTA) ₄]	29471	28862		

Vale frisar que nos espectros de excitação dos complexos $[C_nmim][Eu(TTA)_4]$, tanto no estado sólido quanto em solução de líquido iônico (Figuras 5.10 e 5.11), também são

observados bandas alargadas de absorção proveniente da transição $S_0 \rightarrow S_1$ do TTA⁻ sobreposta com picos finos oriundos de transições intraconfiguracionais 4f do próprio íon Eu³⁺. Os picos finos de absorção foram atribuídos às seguintes transições eletrônicas do íon Eu³⁺: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (396 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (464 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (526 nm), e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ (535 nm) [1]. Para ilustrar estes dados espectroscópicos, foi tomado como exemplo os espectros de excitação do [C₃mim][Eu(TTA)₄], tanto no estado sólido quanto em solução na Figura 5.12. Vale ressaltar que os picos provenientes das transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_J$ do Eu³⁺ são semelhantes para todos os complexos.

A presença dessas transições finas indica que também pode ocorrer excitação direta no próprio íon terra rara [15–17]. Nota-se que no espectro registrados a baixa temperatura (Figura 5.12a), quando comparado com aquele a temperatura ambiente (Figura 5.12b), há um aumento do pico da transição ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{1}$ comparado com a ${}^{7}F_{1} \rightarrow {}^{5}D_{1}$. Isto ocorre porque a baixa temperatura a população do nível ${}^{7}F_{1}$ do Eu³⁺ é menor do que na temperatura ambiente, uma vez que os níveis ${}^{7}F_{0}$ e ${}^{7}F_{1}$ são próximos o bastante para que a própria energia térmica popule o nível ${}^{7}F_{1}$.



Figura 5.12. Espectros de excitação do complexo $[C_nmim][Eu(TTA)_4]$: (a) no estado sólido na temperatura de 77 K, (b) em solução de 1% em mol nos líquidos iônicos $[C_nmim]Br$ correspondentes (n = 3 a 8) na temperatura de 298 K. A emissão (λ_{em}) foi monitorada no máximo de intensidade da transição hipersensível ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_2$ do Eu³⁺. Nos espectros são evidenciados picos de absorção provenientes de transições intraconfiguracionais do íon Eu³⁺.

5.4.3 Espectros de emissão dos complexos de Eu³⁺

Os espectros de emissão dos complexos no estado sólido $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$, sendo n o tamanho da cadeia alquílica do imidazólio (n = 3, 4, 5, 6, 7, e 8), foram registrados a temperatura ambiente (~298 K) e a temperatura do nitrogênio líquido (77 K) no intervalo de 525 a 840 nm, sob excitação na banda de absorção do ligante em 390 nm. Deve-se ressaltar que não foram observadas diferenças significativas entre os espectros registrados a 298 e 77 K. Contudo, os espectros registrados a 77 K são mais bem resolvidos devido ao menor acoplamento vibrônico, facilitando a interpretação dos dados, e assim serão utilizados no texto (Figuras 5.13 e 5.14). Por outro lado, os espectros de emissão registrados a 298 K estão disponíveis no Apêndice (Figuras A2 e A3).

Também foram registrados os espectros de emissão dos complexos $[C_nmim][Eu(TTA)_4]$ em solução de 1% em mol nos líquidos iônicos [Cnmim]Br correspondentes (n = 3 a 8). Os espectros em solução foram registrados na temperatura ambiente (~298 K), na faixa espectral de 525 a 840 nm, com excitação no máximo da banda de absorção do ligante TTA⁻ (Figuras 5.15 e 5.16).

Os espectros de emissão dos complexos $[C_nmim][Eu(TTA)_4]$, tanto no estado sólido quanto em solução do líquido iônico $[C_nmim]Br$ correspondente (Figuras 5.15 e 5.16), apresentam emissões provenientes das transições intraconfiguracionais ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{0-6}$ do íon Eu³⁺. Os baricentros destas transições encontram-se na Tabela 5.4, a s transições foram atribuídas de acordo com Carnall [1]. Nota-se que nos espectros dos compostos no estado sólido, comparados com os espectros de emissão dos sistemas em soluções de líquidos iônicos, apresentam as energias dos seus baricentros com um pequeno deslocamento para regiões de menor energia. Este resultado espectroscópico sugere um aumento do caráter covalente do íon Eu³⁺ quando nos complexos no estado sólido [18].



Figura 5.13. Espectros de emissão dos complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ (n = 3, 4, e 5), com excitação (λ_{ex}) no máximo da banda de absorção do ligante TTA, registrados a 77 K.



Figura 5.14. Espectros de emissão dos complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ (n = 6, 7, e 8), com excitação (λ_{ex}) no máximo da banda de absorção do ligante TTA, registrados a 77 K.



Figura 5.15. Espectros de emissão dos complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ em solução de 1% em mol nos líquidos iônicos $[C_n mim]Br$ correspondentes (n = 3, 4, e 5), com excitação (λ_{ex}) no máximo da banda de absorção do ligante TTA, registrados na temperatura ambiente.



Figura 5.16. Espectros de emissão dos complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ em solução de 1% em mol nos líquidos iônicos $[C_n mim]Br$ correspondentes (n = 6, 7, e 8), com excitação (λ_{ex}) no máximo da banda de absorção do ligante TTA, registrados na temperatura ambiente.

Ademais, nos espectros de emissão dos complexos $[C_nmim][Eu(TTA)_4]$ no estado sólido (Figuras 5.13 e 5.14) nota-se que os picos das transições intraconfiguracionais ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{0.6}$ do íon Eu³⁺ se mostram finos e desdobrados, o que indica uma cristalinidade do sistema. Por outro lado, os mesmos picos no espectro dos complexos $[C_nmim][Eu(TTA)_4]$ em solução de líquido iônico $[C_nmim]Br$ (Figuras 5.15 e 5.16) se mostram alargados, o que é característico de sistemas sem cristalinidade, como em solução ou materiais poliméricos. Vale lembrar que este sistema apresenta as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ (753 nm) e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ (820 nm), as quais normalmente não são observadas em complexos de Eu³⁺, indicando uma forte contribuição da mistura de J's.

Além disso, todos os complexos em solução apresentam o mesmo perfil espectral de emissão entre si, o que indica que em solução eles apresentam a mesma forma, independentemente do contracátion $[C_n \text{mim}]^+$ usado. Vale recordar aqui que os espectros de excitação dos complexos $[C_n \text{mim}][\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ em solução (Figura 5.11) mostraram que a absorção e subsequente transferência intramolecular de energia se dá quase que completamente pelo ligante TTA⁻. Este resultado indicou que o ligante TTA⁻ continua ligado ao íon Eu³⁺. Tal informação, juntamente com o mesmo perfil espectral dos picos do Eu³⁺ em todos os espectros de emissão em solução (Figura 5.15 e 5.16), permite inferir que em todos os complexos em solução o íon Eu³⁺ se encontra no mesmo ambiente químico.

É possível observar nos complexos um único pico de emissão em ~582 nm atribuído à transição ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{0}$, e conforme a regra de desdobramento em 2J+1, sugerindo que existe apenas um único sítio de simetria ao redor do íon Eu³⁺. Contudo, vale ressalvar que este sistema apresenta uma grande contribuição vibrônica, dificultando uma análise detalhada dos níveis de energia devido à presença de um maior número de picos de emissão de baixas intensidades. Por exemplo, nota-se que os picos referentes as transições ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{1}$ (595 nm) e ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{2}$ (615 nm) se encontram sobrepostos a picos de menor intensidade, os quais podem ser oriundos de acoplamento vibrônico ou de transições do Eu³⁺.

	Baricentros das transições (cm ⁻¹)						
Complexo sólido:	${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$	${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$	${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$	${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$	${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$	${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{5}$	${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{6}$
[C ₃ mim][Eu(TTA) ₄]	17181	16808	16260	15287	14260	13275	12287
[C ₄ mim][Eu(TTA) ₄]	17193	16802	16263	15250	14248	13346	12130
[C5mim][Eu(TTA)4]	17183	16806	16211	15259	14283	13266	12190
[C ₆ mim][Eu(TTA) ₄]	17181	16801	16206	15257	14279	13267	12189
[C ₇ mim][Eu(TTA) ₄]	17182	16805	16208	15257	14280	13270	12201
[C ₈ mim][Eu(TTA) ₄]	17183	16813	16265	15289	14272	13207	12246
Solução:	${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$	${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$	${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$	${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$	${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$	${}^{5}\text{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\text{F}_{5}$	${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{6}$
[C ₃ mim][Eu(TTA) ₄]	17208	16831	16251	15272	14274	13315	12208
[C ₄ mim][Eu(TTA) ₄]	17204	16828	16243	15267	14271	13316	12213
[C ₅ mim][Eu(TTA) ₄]	17208	16830	16244	15271	14275	13323	12222
[C ₆ mim][Eu(TTA) ₄]	17210	16834	16240	15272	14275	13322	12220
[C ₇ mim][Eu(TTA) ₄]	17210	16833	16246	15272	14275	13325	12220
[C ₈ mim][Eu(TTA) ₄]	17205	16829	16248	15267	14271	13320	12213

Tabela 5.4. Baricentros (em cm⁻¹) das transições intraconfiguracionais ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0-6}$ do íon Eu³⁺, observadas nos espectros de emissão dos complexos [C₃mim][Eu(TTA)₄] no estado sólido e em solução.

Uma vez que o nível emissor ${}^{5}D_{0}$ do Eu ${}^{3+}$ é não degenerado, os desdobramentos dos picos de emissão referentes às transições ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{6-0}$ dizem respeito somente aos desdobramentos dos níveis ${}^{7}F_{6-0}$. Isto facilita inferir a simetria pontual do Eu ${}^{3+}$ de acordo com os desdobramentos destas transições ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{6-0}$, conforme ilustrado na Figura 5.9, a qual é baseada nos estudos de Görller-Walrand e Binnemans [12, 13].

Desconsiderando-se os picos de mais baixa intensidade, oriundos de acoplamento vibrônico, observa-se nos espectros de emissão no estado sólido dos complexos $[C_5mim][Eu(TTA)_4]$, $[C_6mim][Eu(TTA)_4]$, e $[C_7mim][Eu(TTA)_4]$ (Figuras 5.13 e 5.14) que as suas transições, para cada um desses três complexos, se desdobram nos seguintes números de picos: ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, 2 picos; ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$: 1 pico; ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$: 2 picos; e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$: 4 picos. De acordo com este padrão de desdobramentos, pode se dizer por meio da Figura 5.9 que o íon Eu³⁺ nestes três complexos (n = 5, 6, e 7) se aproximam do grupo pontual C_{4v}.

Por outro lado, no caso dos complexos [C₃mim][Eu(TTA)₄], [C₄mim][Eu(TTA)₄], e [C₈mim][Eu(TTA)₄] no estado sólido, os seus espectros de emissão (Figuras 5.13 e 5.14) apresentaram os seguintes desdobramentos para os seus picos: ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, 3 picos; ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$: 1 pico; e ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$: 4 picos. Por meio desde padrão de desdobramentos, pode-se dizer pela Figura 5.9 que nestes três complexos (n = 3, 4, e 8) o sítio do íon Eu³⁺ se aproxima do grupo pontual C_{2v}.

Vale informar que a atribuição do sítio de simetria não é uma tarefa fácil para os complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ (n = 3 a 8), devido à presença de um maior número de picos de baixa intensidade. Portanto é necessário um estudo mais aprofundado sobre essas atribuições, como por exemplo utilizar as técnicas de seletiva de sítio e de espectro resolvido no tempo.

Ademais, os espectros de emissão dos complexos $[C_nmim][Eu(TTA)_4]$ (n = 3 a 8) no estado sólido e em solução de líquido iônico (Figuras 5.13 a 5.16) exibe a transição hipersensível ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ (~615 nm) com uma maior intensidade. Este resultado espectroscópico indica que o íon Eu³⁺ não se encontra em um ambiente centrossimétrico.

É interessante observar que os espectros de emissão dos complexos $[C_5 mim][Eu(TTA)_4]$, $[C_6 mim][Eu(TTA)_4]$, e $[C_7 mim][Eu(TTA)_4]$ possuem perfis espectrais semelhantes. Levando em conta que o íon Eu³⁺ atua como uma sonda espectroscópica, pode-se inferir que estes três complexos possuem estruturas similares. Esta constatação corrobora com os dados de difratometria de raios X (Figura 4.11), que também indicou que estes três complexos apresentam estruturas similares.

Ademais, pode-se afirmar que a transferência de energia do estado tripleto (T₁) do ligante tenoiltrifluoroacetonato para o íon Eu^{3+} é eficiente, pois não é observada nos espectros de emissão [C_nmim][Eu(TTA)₄] (n = 3 a 8), tanto no estado sólido quanto em solução (Figuras 5.13 a 5.16), uma banda de emissão larga de alta intensidade (de 400 a 700 nm), atribuída à fosforescência do ligante TTA⁻. Além do mais, não é observada nos espectros de emissão dos complexos a banda alargada de emissão do imidazólio ([C_nmim]⁺). Estes dados indicam que a transferência intramolecular de energia ligante-metal é eficiente.

5.4.4 Curvas de decaimento luminescente dos complexos de Eu³⁺

As curvas de decaimento luminescente dos complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ (n = 3 a 8) foram registradas a temperatura ambiente tanto para os complexos no estado sólido, quanto em solução (Figura 5.18). Foi monitorado o decaimento ao longo do tempo da emissão referente à transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do Eu³⁺ (615 nm), com excitação no pico de absorção da transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ do íon Eu³⁺ (535 nm). A excitação foi feita diretamente no íon Eu³⁺, em vez de no ligante TTA⁻, pois se tem como objetivo usar os dados de tempos de vida para se calcular a eficiência quântica de emissão do Eu³⁺.

Os processos de decaimento radiativo ocorrem no tempo e suas durações são governadas indiretamente por variáveis que determinam a população do nível emissor, como: regras de seleção das transições, diferença de energia entre os estados emissor e fundamental, supressão da emissão por processos não radiativos, e população do nível emissor.

O tempo de vida da emissão de um íon TR³⁺ é definido como o tempo necessário para que a população do nível emissor seja reduzida à razão 1/e da população inicial. A população do nível emissor, $N(\tau)$ pode ser expressa em função do tempo como:

$$N(\tau) = N_i e^{-A_{tot} \cdot \tau}$$

onde N_i é a população do nível emissor no tempo inicial e A_{rad} é o coeficiente de emissão de Einstein do complexo. Se $t = 1/A_{tot}$, então $N(\tau) = 1/e$. Logo, $\tau = 1/A_{tot}$ é o tempo de vida do nível emissor.

A Figura 5.18 mostra as curvas de decaimento de luminescência dos compostos sintetizados e os valores de tempos de vida encontram-se na Tabela 5.5. As curvas de decaimento de luminescência experimentais se ajustaram a uma curva monoexponencial, indicando que há um único sítio de simetria em torno do íon Eu³⁺. Observa-se que os valores dos tempos de vida dos complexos no estado sólido variam muito pouco (Tabela 5.5). Por outro lado, quando se compara os valores de tempo de vida dos complexos no estado sólido com
aqueles em solução de líquido iônico, nota-se uma diminuição devido à influência de uma maior contribuição vibrônica em solução.



Figura 5.18. Curvas de decaimento luminescente dos complexos [C_nmim][Eu(TTA)₄].

Tabela 5.5. Tempos de vida dos complexos [C_nmim][Eu(TTA)₄].

	Tempo de vida (ms)				
Complexo	Sólido	Solução			
[C ₃ mim][Eu(TTA) ₄]	0,636				
[C ₄ mim][Eu(TTA) ₄]	0,658	0,360			
[C ₅ mim][Eu(TTA) ₄]	0,521	0,493			
[C ₆ mim][Eu(TTA) ₄]	0,508				
[C7mim][Eu(TTA)4]	0,568	0,478			
[C ₈ mim][Eu(TTA) ₄]	0,642				

5.4.5 Parâmetros de intensidade experimentais dos complexos de Eu³⁺

No caso dos complexos de Eu³⁺, a *eficiência quântica de emissão* (η) se refere à probabilidade de emissão considerando-se a excitação direta no íon terra rara trivalente. A eficiência quântica está diretamente relacionada às taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e de decaimento não radiativo (A_{nrad}), através da seguinte relação:

$$\eta = \frac{A_{\rm rad}}{A_{\rm rad} + A_{\rm nrad}} = \frac{A_{\rm rad}}{A_{\rm tot}} \tag{1}$$

A soma dos coeficientes $A_{rad} + A_{nrad}$ também pode ser chamada de A_{tot} , que é o *coeficiente de emissão total*. A eficiência quântica de emissão do nível emissor ⁵D₀ (η) expressa o quão bem os processos de decaimento radiativos ocorrem. Os processos que contribuem para A_{nrad} são, por exemplo: a retrodoação para os ligantes, supressão da transferência de energia, e contribuições vibrônicas (especialmente as vibrações das ligações O–H e N–H) [20, 21].

O coeficiente de emissão total, A_{tot} , que é a soma dos coeficientes de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}). A_{tot} pode ser determinado a partir do tempo de vida, τ , usando a equação:

$$A_{\rm tot} = A_{\rm rad} + A_{\rm nrad} = \frac{1}{\tau}$$
(2)

No caso de complexos do íon Eu^{3+} , os coeficientes de emissão espontânea podem ser obtidos a partir de seu espectro de emissão [22]. Isso é possível porque a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ é permitida por dipolo magnético, assim a sua intensidade é constante e não varia com o ambiente químico [2]. O coeficiente de emissão radiativa de cada uma das transições do íon Eu^{3+} pode ser calculado, com base no seu espectro de emissão, de acordo com a seguinte fórmula:

$$A_{0 \to J} = A_{0 \to 1} \left(\frac{\sigma_{0 \to 1}}{S_{0 \to 1}} \right) \left(\frac{S_{0 \to J}}{\sigma_{0 \to J}} \right)$$
(3)

onde os coeficientes $\sigma_{0 \to J}$ e $S_{0 \to J}$ são, respectivamente, o baricentro e a área da banda relativa à transição ${}^{5}D_{0} \to {}^{7}F_{J}$, e o coeficiente $A_{0 \to 1}$ é aproximadamente igual 50 cm⁻¹. A partir dos valores de $A_{0 \rightarrow J}$, calculados pela equação (3), o coeficiente de emissão radiativa (A_{rad}) pode ser obtido somando-se os coeficientes de cada uma das transições:

$$A_{\rm rad} = \sum_{J} A_{0 \to J} \tag{4}$$

A partir dos valores de A_{rad} e de A_{tot} , calculados com a equação (2) a partir do tempo de vida (τ), pode-se usar a equação (1) para calcular a eficiência quântica do íon Eu³⁺. Com esses valores, pode-se usar a teoria de Judd-Ofelt para calcular os parâmetros de intensidade Ω_{λ} ($\lambda = 2, 4 \in 6$) dos complexos de Eu³⁺.

De acordo com a teoria, o coeficiente de emissão radiativa do Eu³⁺ pode ser expresso por [23, 24]:

$$A_{\rm rad} = \frac{4e^2\omega^3}{\hbar c^3} \left[\frac{n(n^n+2)^2}{9} \right] \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle {}^7 \mathrm{F}_{\mathrm{J}} \| \mathrm{U}^{(\lambda)} \| {}^5 \mathrm{D}_0 \rangle^2 \tag{5}$$

onde *e* é a carga elementar do elétron, ω é a frequência angular da transição, *n* é o índice de refração do meio, $U^{(\lambda)}$ são os elementos de matriz reduzidas e Ω_{λ} são os parâmetros de intensidades das transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{\lambda}$ ($\lambda = 2, 4 e 6$). O índice de refração normalmente é aproximado para 1,5 para complexos de Eu³⁺. Os elementos de matriz reduzidas valem $\langle {}^{7}F_{J} || U^{(2)} || {}^{5}D_{0} \rangle^{2} = 0,0032 e \langle {}^{7}F_{J} || U^{(4)} || {}^{5}D_{0} \rangle^{2} = 0,0023 [17, 25] para as transições {}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ e ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$, respectivamente. Vale informar que neste trabalho, não será considerado o valor de Ω_{6} , uma vez que a transição {}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{6} apresenta baixa intensidade de emissão.

Com base na equação (5) e nos dados espectrais de emissão dos complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ (n = 3 a 8) (Figuras 5.13 a 5.16) foram obtidos os valores dos parâmetros de intensidade experimentais Ω_{λ} ($\lambda = 2, 4 e 6$), coeficiente de emissão espontânea (A_{rad} e A_{nrad}) e a eficiência quântica de emissão do nível ⁵D₀ (η) (Tabela 5.6).

	Parâmetros de intensidade experimentais							
Complexo sólido:	Ω_2 (10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω_4 (10 ⁻²⁰ cm ²)	τ (ms)	A _{rad} (s ⁻¹)	A_{nrad} (s ⁻¹)	A_{tot} (s ⁻¹)	R ₀₂	η (%)
[C ₃ mim][Eu(TTA) ₄]	33	6	0,636	1166	406	1572	0,0004	74
[C ₄ mim][Eu(TTA) ₄]	32	7	0,658	1128	391	1519	0,0007	74
[C ₅ mim][Eu(TTA) ₄]	43	9	0,521	1504	413	1918	0,0013	78
[C ₆ mim][Eu(TTA) ₄]	41	13	0,508	1479	490	1969	0,0013	75
[C ₇ mim][Eu(TTA) ₄]	34	10	0,568	1245	517	1762	0,0015	71
[C ₈ mim][Eu(TTA) ₄]	34	6	0,642	1182	375	1557	0,0004	76
Solução:	Ω_2 (10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω_4 (10 ⁻²⁰ cm ²)	τ (ms)	Arad (s ⁻¹)	Anrad (s ⁻¹)	Atot (s^{-1})	R ₀₂	η (%)
[C ₃ mim][Eu(TTA) ₄]	39	10		1425			0,0012	
[C ₄ mim][Eu(TTA) ₄]	49	14	0,360	1782	995	2777	0,0011	64
[C5mim][Eu(TTA)4]	45	13	0,493	1681	347	2029	0,0012	83
[C ₆ mim][Eu(TTA) ₄]	46	14		1720			0,0014	
[C ₇ mim][Eu(TTA) ₄]	44	13	0,478	1635	455	2090	0,0013	78
[C ₈ mim][Eu(TTA) ₄]	41	12		1514			0,0011	

Tabela 5.6. Parâmetros de intensidades experimentais dos complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ (n = 3 a 8) no estado sólido e em solução.

Com base nas considerações teóricas, o parâmetro de intensidade Ω_2 é bastante influenciado por pequenas mudanças angulares na geometria de coordenação local do íon Eu³⁺ [26, 27]. Enquanto que os parâmetros de intensidade Ω_4 e principalmente Ω_6 são mais sensíveis à distância de ligação ligante-lantanídeo. Este efeito, juntamente com mudanças da polarizabilidade dos átomos ligados, tem sido usado para explicar o caráter hipersensível de certas transições intraconfiguracionais 4f em função da mudança do ambiente químico.

A Tabela 5.6 mostra que os valores dos parâmetros de intensidades experimentais Ω_2 e Ω_4 dos complexos *tetrakis* [C_nmim][Eu(TTA)₄] (n = 3 a 8) no estado sólido são menores do que daqueles para os complexos em solução. Este resultado indica que existe uma diferença no ambiente químico e nas distâncias de ligação em torno do íon Eu³⁺. Nota-se também altos valores do parâmetro Ω_2 (Tabela 5.6) dos complexos *tetrakis* refletindo a alta intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ quando comparada com a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Quando é feita uma comparação entre os parâmetros de intensidades Ω_2 dos complexos tetrakis em solução, de modo geral, estes apresentam-se semelhantes sugerindo que não existe uma grande alteração no caráter hipersensível da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Os valores dos parâmetros Ω_4 dos complexos em solução de líquidos iônicos são semelhantes. De acordo com a análise proposta na referência [28] indica que existe apenas uma pequena mudança de estrutura do complexo do estado sólido para solução.

Observou-se que os complexos *tetrakis* [C_nmim][Eu(TTA)₄] no estado sólido apresentam eficiência quântica (η) em torno de 75% (Tabela 5.6). À título de comparação, de acordo com a literatura o complexo *tris*(tenoiltrifluoroacetonato) de európio(III), [Eu(TTA)₃(H₂O)₂], possui eficiência quântica de 29% [29]. Esta grande diferença entre os complexos *tris* e *tetrakis*, indica que para os complexos *tetrakis* preparados neste trabalho a eficiência do processo de emissão é muito mais eficiente. Isto se deve principalmente ao fato de que os complexos *tetrakis* sintetizados não possuírem moléculas de água de coordenação. A água atua como forte supressora da luminescência do íon Eu³⁺, pois os seus níveis vibracionais encontram-se

próximos do nível emissor do Eu³⁺, o que aumenta a probabilidade de decaimento por vias nãoradiativas pelos níveis vibracionais da água.

Os dados espectroscópicos de fotoluminescência dos complexos $[C_nmim][Eu(TTA)_4]$ (n = 3 a 8) apresentam altos valores de eficiência quântica, em torno de 75%, demonstrando um grande potencial dos sistemas para a aplicação em dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL).

Referências

- W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, e R. S. Rana, "A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF 3", *J. Chem. Phys.*, vol. 90, nº 7, p. 3443–3457, abr. 1989.
- [2] H. F. Brito, O. M. L. Malta, M. C. F. C. Felinto, e E. E. de S. Teotonio, "Luminescence Phenomena Involving Metal Enolates", in *PATAI'S Chemistry of Functional Groups: The Chemistry of Metal Enolates, Part 1*, J. Zabicky, Org. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010, p. 131–184.
- [3] S. Sato e M. Wada, "Relations between Intramolecular Energy Transfer Efficiencies and Triplet State Energies in Rare Earth β-diketone Chelates", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 43, n° 7, p. 1955– 1962, jul. 1970.
- [4] S. Tobita, M. Arakawa, e I. Tanaka, "The paramagnetic metal effect on the ligand localized S1→T1 intersystem crossing in the rare-earth-metal complexes with methyl salicylate", *J. Phys. Chem.*, vol. 89, nº 26, p. 5649–5654, dez. 1985.
- [5] K. Binnemans, "Rare-earth beta-diketonates", in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 35, K. A. Gschneidner, J.-C. G. Bünzli, e V. Pecharsky, Orgs. North Holland, 2005, p. 107–272.
- [6] E. E. de S. Teotonio, "Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas", Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- [7] A. S. Souza, L. A. Nunes, M. C. F. C. Felinto, H. F. Brito, e O. L. Malta, "On the quenching of trivalent terbium luminescence by ligand low lying triplet state energy and the role of the 7F5 level: The [Tb(tta)3 (H2O)2] case", *J. Lumin.*, vol. 167, p. 167–171, nov. 2015.
- [8] C. . Ronda, T. Jüstel, e H. Nikol, "Rare earth phosphors: fundamentals and applications", J. Alloys Compd., vol. 275–277, p. 669–676, jul. 1998.

- [9] V. S. Sastri, J.-C. G. Bünzli, V. R. Rao, G. V. S. Rayudu, e J. R. Perumareddi, "Spectroscopy of Lanthanide Complexes", in *Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes*, Elsevier, 2003, p. 569–731.
- [10] C. A. Kodaira, "Síntese e espectroscopia de sistemas envolvendo tungstatos e íons de terras raras", Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- B. C. Grabmaier, "Luminescent materials for medical application", J. Lumin., vol. 60–61, p. 967–970, abr. 1994.
- [12] J.-C. G. Bünzli, "Luminescent Probes", in Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences: Theory and practice, J.-C. Bünzli e G. R. Choppin, Orgs. Amsterdam: Elsevier, 1989, p. 219–293.
- [13] C. Görller-Walrand e K. Binnemans, "Rationalization of crystal-field parametrization", in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 23, 1996, p. 121–283.
- S. I. Weissman, "Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium", J. Chem. Phys., vol. 10, nº 4, p. 214–217, abr. 1942.
- [15] C.-G. Ma, M. G. Brik, V. Kiisk, T. Kangur, e I. Sildos, "Spectroscopic and crystal-field analysis of energy levels of Eu3+ in SnO2 in comparison with ZrO2 and TiO2", *J. Alloys Compd.*, vol. 509, nº 8, p. 3441–3451, fev. 2011.
- [16] J. Hölsä, "Free ion and crystal field parameters for REOC1: Eu3+", J. Chem. Phys., vol. 75, n°
 5, p. 2108, set. 1981.
- [17] C. A. Kodaira, H. F. Brito, O. L. Malta, e O. A. Serra, "Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method", *J. Lumin.*, vol. 101, nº 1–2, p. 11–21, jan. 2003.
- [18] W. T. Carnall, "The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution", in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 3, K. A. Gschneidner e L. Eyring, Orgs. North Holland, 1979, p. 171–208.
- [19] W. M. Faustino, L. A. Nunes, I. A. A. Terra, M. C. F. C. Felinto, H. F. Brito, e O. L. Malta, "Measurement and model calculation of the temperature dependence of ligand-to-metal energy transfer rates in lanthanide complexes", *J. Lumin.*, vol. 137, p. 269–273, maio 2013.
- [20] Y. Haas e G. Stein, "Pathways of radiative and radiationless transitions in europium(III) solutions. Role of solvents and anions", J. Phys. Chem., vol. 75, nº 24, p. 3668–3677, nov. 1971.
- [21] Y. Haas e G. Stein, "Pathways of radiative and radiationless transitions in europium(III) solutions. The role of high energy vibrations", J. Phys. Chem., vol. 75, nº 24, p. 3677–3681, nov. 1971.
- [22] M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes, e J. W. Verhoeven, "The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu3+ in luminescent lanthanide complexes", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, nº 9, p. 1542–1548, abr. 2002.
- [23] B. R. Judd, "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions", *Phys. Rev.*, vol. 127, nº 3, p. 750–761, ago. 1962.

- [24] G. S. Ofelt, "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions", J. Chem. Phys., vol. 37, nº 3, p. 511–520, ago. 1962.
- [25] W. T. Carnall, "Energy Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF3", Argonne National Laboratory Report, 1977.
- [26] R. A. Sá Ferreira, S. S. Nobre, C. M. Granadeiro, H. I. S. Nogueira, L. D. Carlos, e O. L. Malta, "A theoretical interpretation of the abnormal 5D0→7F4 intensity based on the Eu3+ local coordination in the Na9[EuW10O36]·14H2O polyoxometalate", J. Lumin., vol. 121, n° 2, p. 561–567, dez. 2006.
- [27] A. S. Borges *et al.*, "Synthesis and Characterization of the Europium(III) Pentakis(picrate) Complexes with Imidazolium Countercations: Structural and Photoluminescence Study", *Inorg. Chem.*, vol. 51, nº 23, p. 12867–12878, dez. 2012.
- [28] R. T. Moura, A. N. Carneiro Neto, R. L. Longo, e O. L. Malta, "On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f-4f transitions in Eu3+ complexes based on the chemical bond overlap polarizability", *J. Lumin.*, vol. 170, p. 420–430, fev. 2016.
- [29] G. de Sá *et al.*, "Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes", *Coord. Chem. Rev.*, vol. 196, nº 1, p. 165–195, jan. 2000.

6. Conclusão e perspectivas

6.1 Conclusão

6.2 Perspectivas

6.1 Conclusão

Os complexos *tetrakis*(β -betadicetonatos) de gadolínio(III) e de európio(III), com ligante tenoiltrifluoroacetonato e diferentes contracátions 1-alquil-3-metl-imidazólio foram sintetizados com sucesso. Os complexos apresentaram as formulas gerais [C_nmim][TR(TTA)₄], onde TR³⁺: Eu³⁺ e Gd³⁺, e n é o comprimento da cadeia alquílica do contracátion imidazólio (3 até 8, ou de propil até octil). Também foram preparados os líquidos iônicos [C_nmim]Br.

Os complexos foram obtidos na forma anidra, o que é interessante para as suas propriedades fotoluminescentes pois a água atua como forte supressora de luminescência para os íons TR^{3+} . Os dados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho mostraram que os ligantes TTA^- se encontram coordenados tipo quelato aos íons TR^{3+} . Ademais, os dados de ressonância magnética nuclear mostraram que os líquidos iônicos [C_nmim]Br obtiveram êxito em sua síntese.

Os dados de difração de raios X indicaram que os complexos $[C_5 mim][Eu(TTA)_4]$, $[C_6 mim][Eu(TTA)_4]$, e $[C_7 mim][Eu(TTA)_4]$ possuem estruturas similares entre si; ao passo que o complexo $[C_3 mim][Eu(TTA)_4]$ foi o que apresentou uma estrutura mais diferenciada em relação aos demais.

Os resultados das análises térmicas mostraram que os complexos são termicamente estáveis até cerca de 210 °C, quando eles se decompõem em dois eventos de perda de massa. O primeiro evento correspondeu à perda de um ligante TTA^- e do contracátion imidazólio $[C_3mim]^+$, ao passo que o segundo evento correspondeu à decomposição dos demais ligantes TTA^- . Além disso, os complexos se fundiram na faixa de 115 a 140 °C.

Os espectros de excitação dos complexos $[C_n mim][Gd(TTA)_4]$ apresentaram a banda de absorção alargadas provenientes da transição $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante TTA^- , e também apresentaram uma banda de absorção atribuída aos contracátions imidazólio ($[C_3 mim]^+$). Observou-se que a banda do singleto do TTA^- foi ligeiramente deslocada para regiões de maior energia com o aumento da cadeia alquílica do ligante imidazólio. Os espectros de emissão dos complexos fosforescentes $[C_n mim][Gd(TTA)_4]$ permitiram determinar a posição do estado tripleto do ligante TTA⁻ na faixa de 20619 a 20704 cm⁻¹, dependendo do complexo. Notou-se que há um ligeiro deslocamento da energia do tripleto para regiões de maior energia com o aumento da cadeia alquílica do contracátion imidazólio. O estado T₁ mostrou-se acima dos níveis emissores ⁵D₁ (19050 cm⁻¹) e ⁵D₀ (17293 cm⁻¹) do Eu³⁺, o que indica que a transferência de energia intramolecular do ligante ao íon Eu³⁺ é possível.

Os espectros de excitação dos complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ no estado sólido mostraram que ocorre absorção de energia do ligante TTA⁻ e transferência dela para o íon Eu³⁺. Além disso, observou-se que o TTA⁻ possui um papel mais preponderante neste processo do que o contracátion $[C_n mim]^+$. Também, a banda de absorção do TTA⁻ se mostra bem mais intensa do que os picos de absorção do Eu³⁺, indicando que o processo de transferência de energia intramolecular ligante-metal é eficiente.

Os espectros de excitação dos complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ em solução de líquidos iônicos $[C_n mim]$ correspondentes mostrou que a absorção de energia pelo TTA^- , e subsequente transferência ao íon Eu^{3+} , também ocorre. No entanto, os espectros de excitação dos complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ em solução apresentaram o mesmo perfil, o que sugeriu que em solução os complexos apresentam a mesma forma. Também os espectros de excitação, tanto no estado sólido quanto em solução, apresentam picos de absorção referentes a transições 4f-4f do Eu^{3+} .

Os espectros de emissão dos complexos de Eu^{3+} , no estado sólido, mostraram picos finos oriundos de transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ do íon Eu^{3+} . Por outro lado, não foi observada uma banda alargada da parte orgânica, o que evidencia que a transferência intramolecular de energia para o íon Eu^{3+} é eficiente.

Os espectros de emissão dos complexos no estado sólido com n = 5, 6, 7 também mostraram um perfil espectral similar. Este resultado espectral corrobora com os dados de DRX, que também indicou que estes três complexos apresentam estruturas similares. Ademais, o padrão de desdobramentos dos níveis de energia do Eu³⁺ nos espectros de emissão permitiu inferir que a simetria ao redor do íon metálico nestes três complexos se aproxima de C_{4v} . Enquanto que nos outros três complexos (n = 3, 4, 8) se aproxima de C_{2v} . Vale informar que faz-se necessário um estudo mais aprofundado na atribuição do grupo da simetria.

Os espectros de emissão dos complexos $[C_nmim][Eu(TTA)_4]$ em solução de líquidos iônicos $[C_nmim]Br$ mostraram picos alargados referentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, o que é característico de espécies de Eu³⁺ em solução. Também não foram observadas bandas de emissão da parte orgânica, indicando que a transferência de energia para o Eu³⁺ é eficiente em solução. Estes espectros apresentaram o mesmo perfil espectral entre si, o que indica que o íon Eu³⁺ encontra-se no mesmo ambiente químico.

Os altos valores do parâmetro Ω_2 dos complexos *tetrakis*, tanto no estado sólido quanto em solução, refletem a alta intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ quando comparada com a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Os valores dos parâmetros Ω_4 dos complexos em solução de líquidos iônicos são semelhantes, indicando que existe uma pequena mudança de estrutura do complexo do estado sólido para solução.

Os dados de tempo de vida, juntamente com os espectros de emissão, permitiram o cálculo da eficiência de emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ do Eu $^{3+}$ para os complexos [C_nmim][Eu(TTA)₄ mostraram que o processo de emissão do Eu $^{3+}$ é bastante eficiente (75%). Estes resultados sugerem que os compostos de Eu $^{3+}$ apresentam grande potencial para a aplicação em dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL).

6.2 Perspectivas

É possível reduzir ou eliminar nos espectros de emissão dos complexos de Eu³⁺ os picos de baixa intensidade oriundos de acoplamento vibrônico. Isto pode ser feito por meio do uso da técnica seletiva de sítio, que consiste em excitar o íon Eu³⁺ em um único sítio, e também pela técnica de espectro resolvido no tempo. Com isso deve ser possível atribuir com maior confiança os picos nos espectros. Assim, estas técnicas podem ser empregadas em estudos posteriores.

Além disso, o nível tripleto do ligante TTA^- nos complexos preparados se mostrou próximo, porém abaixo, do nível emissor 5D_4 do íon Tb^{3+} (20540 cm⁻¹). Os complexos tetrakis análogos de Tb^{3+} não exibem luminescência oriunda do térbio na temperatura ambiente, porque neles não ocorre a transferência de energia ligante-metal. Contudo, existe a possibilidade de que eles apresentem luminescência a baixa temperatura, pois há um estreitamento da banda oriunda do estado tripleto do TTA^- , movendo o seu baricentro para maiores energias permitindo assim a transferência de energia para o Tb^{3+} . Dessa forma, existe a possibilidade que os complexos [C_nmim][Tb(TTA)4] atuem como sensores de temperatura, o que pode ser o foco de estudos futuros.

Também pode-se estudar aplicações para os compostos de terras raras dissolvidos em líquidos iônicos. Existe a possibilidade de preparar líquidos iônicos luminescentes, com terras raras, que apresentem propriedades magnéticas. Outra possibilidade é usar líquidos iônicos com terras raras para a confecção de géis com memória, e que apresentem o fenômeno de luminescência.

Pode-se ainda fazer um estudo dos índices de refração dos líquidos iônicos com complexos de terras raras dissolvidos. Este dado permitirá calcular os parâmetros de intensidade experimentais com maior precisão, além de permitir investigar mais a fundo como diferentes líquidos iônicos afetam as propriedades luminescentes dos compostos.

Espectros de excitação e de emissão dos complexos de Eu3+ no estado sólido, registrados na temperatura ambiente



Figura A.1. Espectros de excitação do complexo $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ (n = 3 a 8), com emissão (λ_{em}) monitorada no máximo de intensidade da transição hipersensível ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_2$ do Eu $^{3+}$, registrados na temperatura ambiente (298 K).



Figura A.2. Espectros de emissão dos complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ (n = 3, 4, e 5), com excitação (λ_{ex}) no máximo da banda de absorção do ligante TTA, registrados a 298 K.



Figura A.3. Espectros de emissão dos complexos $[C_n mim][Eu(TTA)_4]$ (n = 6, 7, e 8), com excitação (λ_{ex}) no máximo da banda de absorção do ligante TTA, registrados a 298 K.