

UFMG/ICEx/DQ 931^a

T.417^a

Alex dos Santos Borges

**Preparação, Caracterização, Estudo Fotoluminescente e
Cinético dos Complexos de Terras Raras Coordenados a
Picratos com Contra Cátions Imidazólicos.**

Tese apresentada ao Departamento de Química do
Instituto de Ciências Exatas da Universidade
Federal de Minas Gerais, como requisito para a
obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química

Orientadora: Prof.^a Dra. Maria Helena Araujo
Colaborador: Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito

Belo Horizonte
2013

B732p
2013
T

Borges, Alex dos Santos
Preparação, caracterização, estudo fotoluminescente
e cinético dos complexos de terras raras coordenados a
picratos com contra-cátions imidazólicos / Alex dos
Santos Borges. 2013.
xviii, 151 f. : il.

Orientadora: Maria Helena Araujo.

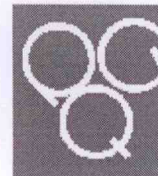
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia e anexos.

1. Química inorgânica - Teses 2. Metais de terras
raras - Teses 3. Fotoluminescência - Teses 4. Cinética
química - Teses 5. Química teórica - Teses I. Araujo,
Maria Helena, Orientadora II. Título.

CDU 043



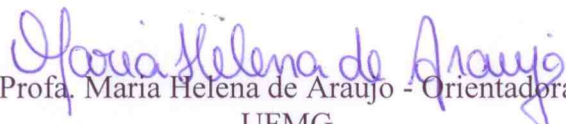
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br

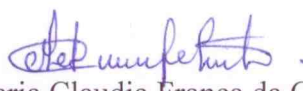


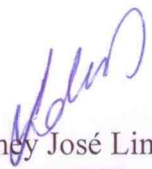
**"Preparação, Caracterização, Estudo Fotoluminescente e Cinético dos
Complexos de Terras Raras Coordenados a Picratos com contra Cátions
Imidazólicos."**

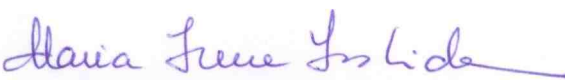
Alex dos Santos Borges

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Profa. Maria Helena de Araujo - Orientadora
UFMG


Profa. Maria Claudia França da Cunha Felinto
IPEN


Prof. Sidney José Lima Ribeiro
UNESP


Profa. Maria Irene Yoshida
UFMG


Prof. Vito Modesto De Bellis
UFMG

Belo Horizonte, 25 de janeiro de 2013.

“Ensina-me bom juízo e ciência, pois creio nos teus mandamentos”. “O temor do Senhor é o princípio da ciência. No entanto, os loucos desprezam a sabedoria e a instrução.” **Salmos 119:66 e Provérbio 1:7**

*A minha esposa Juliana e
ao meu filho Lucas pelo amor
que sempre nos mantém unidos.*

Agradecimentos

- ✓ À Deus por tornar possível a conclusão dessa tese.
- ✓ À Profa. Maria Helena Araujo, pela orientação, sugestões valiosas, ensinamento, escrita dos artigos e principalmente pela amizade.
- ✓ Ao Prof. Hermi Felinto de Brito (USP-SP) pela co-orientação, colaboração, ensinamentos, escrita de artigos e amizade.
- ✓ Aos Profs. Sidney J. L. Ribeiro (UNESP- Araraquara) e Maurício Caiut (USP- RP) pela realização de alguns dos experimentos fotoluminescentes.
- ✓ Ao Prof. Oscar L. Malta pela colaboração, discussão e ensinamentos.
- ✓ A pós-graduação de Química da UFMG, por disponibilizar a infraestrutura para a realização de vários experimentos e ao auxílio dos funcionários.
- ✓ Ao Renaldo Júnior (UFPE), José Diogo (UFS) e ao Prof. Ricardo O. Freire (UFS) pela realização da modelagem molecular dos complexos.
- ✓ Aos amigos Marcelo, Juan, Carla, Evelisy, Miguel, Kim, Virgínia pela ajuda e companheirismo.
- ✓ A todos do laboratório 141 da UFMG pela convivência durante toda essa jornada.
- ✓ Aos amigos Jeferson e Angel pelo incentivo, discussões e dicas para a obtenção dos monocristais, em especial ao Jeferson e ao LABCRI (Laboratório de Cristalografia) pela obtenção das estruturas dos complexos.
- ✓ Um agradecimento especial aos meus pais Antônio Borges e Jane Borges pela educação, amor, preocupação e oração.
- ✓ Aos meus sogros, Edson Roma e Dayse Roma, a tia Maria e a família dos seus filhos (Robson e Rose), pela hospedagem, cuidado, ajuda sempre pronta, paciência e amor.
- ✓ A todos os familiares, amigos e irmãos em Cristo, pelo apoio, torcida e intercessão.
- ✓ A todos que participaram direta ou indiretamente em todas as etapas da tese.
- ✓ Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo (IFES) que permitiu o afastamento temporário das atividades docentes para a realização desse projeto.
- ✓ Ao CNPq, FAPEMIG e ao INCT/INAMI pelo suporte financeiro.

Sumário

Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	ix
Lista de abreviaturas e Símbolos	xi
Resumo	xv
Abstract	xvii
1- Introdução e objetivos	1
1.1- Introdução	2
1.2- Objetivos	5
1.3- Referências	6
2- Luminescência das Terras Raras	7
2.1- Terras Raras: Considerações Gerais	8
2.2- Comportamento Espectroscópico dos íons Terras Raras	10
2.3- O Efeito Antena	14
2.4- Processo de Transferência de Energia Intramolecular	15
2.5- Complexos com o íon Gd(III): Estado T ₁ do Ligante Picrato	17
2.6- Complexos com o íon Eu(III)	19
2.6.1- Parâmetros de Intensidade e Coeficiente de Emissão Espontânea	20
2.6.2- Tempo de vida (τ)	21
2.6.3- Eficiência Quântica de Emissão	22
2.7- Complexos com o íon Tb(III)	23
2.8- Complexos com o íon Sm(III)	23
2.9- Diagrama de Cromaticidade	24
2.10- Complexos de TR ³⁺ com Cátions Provenientes de Líquidos Iônicos	26
2.11- Referências	33
3- Parte Experimental e Caracterização	36
3.1- Técnicas Gerais	37
3.2- Reagentes	39
3.2.1- Reagentes adquiridos	39
3.2.2- Solventes	40
3.3- Preparação dos Líquidos Iônicos	40
3.3.1- Preparação dos Brometos Imidazólicos	40
3.3.1.1- Caracterização dos Brometos Imidazólicos	42
3.3.1.1.1- RMN de ¹ H e RMN de ¹³ C{ ¹ H}	42

3.3.1.1.2-	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	43
3.3.1.1.3-	Análise Térmica	43
3.3.2-	Preparação dos Picratos Imidazólicos	44
3.3.2.1-	Preparação do picrato de potássio	44
3.3.2.2-	Preparação do picrato de 1-etil-3-metilimidazol (EMIm-Pic)	44
3.3.3-	Caracterização dos Picratos Imidazólicos	47
3.3.3.1-	RMN de ^1H e RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	47
3.3.3.2-	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	48
3.3.3.3-	Análise Térmica	49
3.3.3.4-	Difração de Raios X (Monocristal)	51
3.4-	Preparação dos Complexos	52
3.4.1-	Preparação dos Picratos de Terras Raras Hidratados	52
3.4.2-	Preparação dos Complexos Aniônicos	54
3.4.2.1-	Caracterização dos Complexos Aniônicos	58
3.4.2.1.1-	Testes de Solubilidade	58
3.4.2.1.2-	Condutância Molar	59
3.4.2.1.3-	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	60
3.4.2.1.4-	Análise Térmica (TG/DTG e DTA)	61
3.4.2.1.5-	Difração de Raios X (Monocristal)	67
3.5-	Referências	73
4-	Estudo Cinético de Decomposição Térmica	74
4.1-	Teoria Cinética	75
4.1.1-	Fração Decomposta (α)	75
4.1.2-	Determinação dos Parâmetros Cinéticos Não-Isotérmicos	75
4.2-	Considerações Gerais	76
4.3-	Resultados e Discussão	80
4.3.1-	Método de Kissinger	80
4.3.1.1-	Líquidos Iônicos	80
4.3.1.2-	Complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Nd}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$	83
4.3.2-	Método de Flynn-Wall-Ozawa e Kissinger-Akahira-Sunose	86
4.3.2.1-	Líquidos Iônicos	87
4.3.2.2-	Complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Nd}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$	93
4.4-	Parâmetros Termodinâmicos de Ativação do Complexo Nd(III)	98
4.5-	Referências	102

5-	Espectroscopia Fotoluminescente dos Complexos	103
5.1-	Fosforescência dos complexos de Gd(III)	104
5.1.1-	Introdução	104
5.1.2-	Espectro de Excitação e Emissão do Complexo (EMIm) ₂ [Gd(Pic) ₄ (H ₂ O) ₂]Pic	105
5.1.3-	Espectros de Excitação e Emissão dos Complexos (LI) ₂ [Gd(Pic) ₅], (LI ⁺ = BMIm ⁺ , BEIm ⁺ e BBIm ⁺)	106
5.2-	Fotoluminescência dos complexos de Sm(III)	109
5.2.1-	Introdução	109
5.2.2-	Espectro de Excitação e Emissão do Complexo (EMIm) ₂ [Sm(Pic) ₄ (H ₂ O) ₂]Pic	110
5.2.3-	Espectros de Excitação e Emissão dos Complexo (LI) ₂ [Gd(Pic) ₅], (LI ⁺ = BMIm ⁺ , BEIm ⁺ e BBIm ⁺)	111
5.3-	Fotoluminescência dos complexos de Tb(III)	114
5.4-	Fotoluminescência dos complexos de Eu(III)	115
5.4.1-	Introdução	115
5.4.2-	Espectro de Excitação dos Complexo de Eu(III)	116
5.4.3-	Espectro de Emissão dos Complexo de Eu(III)	118
5.5-	Tempo de Vida dos Níveis Emissores dos Complexos	121
5.6-	Parâmetro de Intensidade Experimentais dos Complexos Eu(III)	125
5.7-	Diagrama de Cromaticidade das Emissões dos Complexos	127
5.8-	Referências	129
6-	Investigações Teóricas dos Complexos de Európio(III)	130
6.1-	Cálculos Semi-Empíricos	131
6.2-	Otimização da Geometria	132
6.3-	Espectro Eletrônico	136
6.4-	Parâmetros de Intensidade Teóricos (Ω_λ)	137
6.5-	Taxas de Transferência de Energia e Rendimento Quântico	140
6.6-	Referências	145
7-	Conclusões e Perspectivas	146
7.1-	Conclusões	147
7.2-	Perspectivas	150
	Anexos	I

Lista de Figuras

Figura 1.	Representação esquemática dos líquidos iônicos EMIM-pic, BMIM-pic, BEIM-pic e BBIM-pic.	4
Figura 2.1.	Posição dos elementos Terras Raras na Tabela Periódica e sua classificação de acordo com a IUPAC.	8
Figura 2.2.	Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, exemplificando a quebra da degenerescência (em $2J + 1$) em função do campo gerado pelos ligantes.	12
Figura 2.3.	Diagramas parciais de energia para os íons Eu(III) ($4f^6$) mostrando a magnitude relativa das repulsões intereletrônicas, acoplamento spin-órbita e efeitos do campo cristalino.	12
Figura 2.4.	Estrutura dos níveis de energia para os íons terras raras e actínídeos trivalentes baseado nas energias do campo cristalino para os TR(III) dopados na matriz LaF_3 .	13
Figura 2.5.	O efeito antena na luminescência dos complexos dos íons terras raras.	14
Figura 2.6.	Possíveis mecanismos luminescentes dos complexos de TRs. As setas pontilhadas indicam transferência de energia enquanto que as setas onduladas indicam decaimentos não radiativos.	15
Figura 2.7.	Representação esquemática das estruturas do ácido pícrico e do íon picrato.	18
Figura 2.8.	Modos de coordenação do ânion picrato monodentado, bidentado e tridentado.	18
Figura 2.9.	Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$.	25
Figura 2.10.	Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas de cores da região espectral visível.	26
Figura 2.11.	Representação esquemática das estruturas de alguns cátions e ânions de líquidos iônicos.	27
Figura 2.12.	Luminescência de amostras de complexos $(\text{HMIIm})[\text{TR}(\text{TTA})_4]$, onde $\text{TR} = \text{Sm(III)}$, Eu(III) e Tb(III) dopadas com ionogel ($\text{exc} = 365 \text{ nm}$).	29
Figura 2.13.	Representação estrutural do complexo $(\text{BMIIm})[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$.	30
Figura 2.14.	Fotografia dos complexos $[\text{BMIIm}]_2[\text{Ln}(\text{NCS})_5(\text{H}_2\text{O})_7]$ com comportamento de líquidos iônicos.	31
Figura 2.15.	Complexo aniônico de Dy^{3+} , $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{DyBr}_6]$, sendo atraído por um ímã.	32
Figura 3.1.	Reação de formação do brometo de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazol.	41
Figura 3.2.	Reação de formação do brometo de 1- <i>n</i> -butil-3-etilimidazol.	41
Figura 3.3.	Reação de formação do brometo de 1,3-dibutilimidazol.	42
Figura 3.4.	Reação de neutralização para a obtenção do picrato de potássio.	44
Figura 3.5.	Reação de metátese para a obtenção do picrato de 1-etil-3-metilimidazol (EMIIm-Pic).	45
Figura 3.6.	Reação de metátese para a obtenção do picrato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazol (BMIIm-Pic).	46
Figura 3.7.	Reação de metátese para a obtenção do picrato de 1- <i>n</i> -butil-3-etilimidazol (BEIIm-Pic).	46

Figura 3.8.	Reação de metátese para a obtenção do picrato de 1,3- <i>n</i> -dibutilimidazol (BBIIm-Pic).	47
Figura 3.9.	Espectros de absorção na região do infravermelho do ácido pícrico, do picrato de potássio, e dos líquidos iônicos EMIm-pic, BBIIm-Pic, BEIm-Pic e BBIIm-Pic.	49
Figura 3.10.	Curvas TG/DTG e DTA dos líquidos iônicos EMIm-Pic, BBIIm-Pic, BEIm-Pic e BBIIm-Pic com razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ em um intervalo de 30 °C a 800 °C em atmosfera de dinâmica de ar de 80 mL.min ⁻¹ .	50
Figura 3.11.	Diagrama ORTEP do líquido iônico BBIIm-Pic.	51
Figura 3.12.	Dois diferentes diagramas moleculares do empacotamento cristalino do BBIIm-Pic. À esquerda, visão ao longo do eixo a, enquanto à direita, uma visão ao longo do eixo c. Interações intermoleculares do tipo C—H...O estão apresentadas como linha tracejadas.	52
Figura 3.13.	Representação estrutural dos picratos de Terras Raras hidratados.	53
Figura 3.14.	Representação estrutural dos complexos de TR ³⁺ com o contra-cátion EMIm ⁺ .	55
Figura 3.15.	Representação estrutural do complexo de Eu(III) com o contra-cátions BBIIm ⁺ .	56
Figura 3.16.	Espectro de absorção na região do infravermelho (3800 cm ⁻¹ a 400 cm ⁻¹) do ácido pícrico, EMIm-Pic e dos complexos (EMIm) ₂ [TR(pic) ₄ (H ₂ O) ₂]pic (TR = Nd, Sm, Eu, Gd e Tb).	60
Figura 3.17.	Espectro de absorção na região do infravermelho (3800 cm ⁻¹ a 400 cm ⁻¹) do ácido pícrico (Hpic), do líquido iônico (BBIIm-Pic) e dos complexos (BBIIm) ₂ [TR(Pic) ₅], onde TR = Sm, Eu e Gd.	61
Figura 3.18.	Curvas TGs dos complexos (EMIm) ₂ [TR(Pic) ₄ (H ₂ O) ₂]Pic (TR = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) com aquecimento de 10°C.min ⁻¹ em intervalo de 30 °C a 800 °C em atmosfera de ar (80 mL min ⁻¹)	62
Figura 3.19.	Curvas TG/DTG e DTA do (EMIm) ₂ [Sm(Pic) ₄ (H ₂ O) ₂]Pic com razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ em intervalo de 30 °C a 800 °C e em atmosfera dinâmica de ar 80 mL.min ⁻¹ .	63
Figura 3.20.	Difratograma do resíduo do complexo de (EMIm) ₂ [Sm(Pic) ₄ (H ₂ O) ₂]Pic e o difratograma do PDF 43-1030 (banco de dado) referente ao óxido de samário.	63
Figura 3.21.	Curvas TGs dos complexos (LI) ₂ [TR(Pic) ₅], (LI ⁺ = BBIIm, BEIm e BBIIm e TR = Sm, Eu e Gd), à 10 °C min ⁻¹ , de 30 a 800 °C e em atmosfera dinâmica de ar de 80 mL min ⁻¹ .	64
Figura 3.22.	Curvas TG/DTG e DTA dos complexos (LI) ₂ [Sm(Pic) ₅], (LI ⁺ = BBIIm, BEIm e BBIIm), com aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ , faixa de 30 a 800 °C e atmosfera de ar de 80 mL.min ⁻¹ .	65
Figura 3.23.	Difratograma do resíduo do complexo de (BBIIm) ₂ [Gd(Pic) ₅] e o difratograma do PDF 46-1014 (banco de dado) referente ao óxido de gadolínio.	66
Figura 3.24.	Estrutura molecular do (EMIm) ₂ [Gd(Pic) ₄ (H ₂ O) ₂]Pic com esquema de numeração atômica no nível de probabilidade de 50%.	68
Figura 3.25.	Estrutura molecular do (EMIm) ₂ [Nd(Pic) ₄ (H ₂ O) ₂]Pic com esquema de numeração atômica no nível de probabilidade de 50%.	68
Figura 3.26.	Representação da geometria prismática trigonal triencapuzada distorcida	

	nos compostos (EMIm) ₂ [Tb(Pic) ₄ (H ₂ O) ₂]Pic (à esquerda) e (EMIm) ₂ [Eu(Pic) ₄ (H ₂ O) ₂]Pic (à direita).	69
Figura 3.27.	(A) ligações de hidrogénio de O-H ... O e interações π - π do tipo empilhamento formado entre o picrato não coordenado e o complexo aniônico [Eu(Pic) ₄ (H ₂ O) ₂] ⁻ . (B) Vista do arranjo de empacotamento do complexo (EMIm) ₂ [Sm(Pic) ₄ (H ₂ O) ₂]Pic ao longo do eixo x. As interações intermoleculares são indicadas por linhas tracejadas.	70
Figura 3.28.	(A) Diagrama molecular de (BBIm) ₂ [Eu(Pic) ₅] com elipsóides térmicos a um nível de probabilidade de 50%. (B) Detalhe do complexo aniônico [Eu(Pic) ₅] ²⁻ em uma projeção que favorece a visualização dos íons picratos e com os átomos numerados. (C) Poliedro de coordenação do íon Eu(III) em (BBIm) ₂ [Eu(Pic) ₅].	71
Figura 3.29.	Empacotamento cristalino dos complexos: (A) (BEIm) ₂ [Eu(Pic) ₅] e (B) (BBIm) ₂ [Eu(Pic) ₅] ao longo do eixo x. As interações intermoleculares são indicadas por linhas tracejadas.	72
Figura 4.1.	Curvas TG dos líquidos iônicos (BBIm-Pic, BEIm-Pic, BMIm-Pic e EMIm-Pic) nas razões de aquecimento 5, 10, 15 e 20 °C min ⁻¹ , respectivamente, em atmosfera dinâmica de ar.	81
Figura 4.2.	Curvas DTG dos líquidos iônicos (BBIm-Pic, BEIm-Pic, BMIm-Pic e EMIm-Pic) com razões de aquecimento de 5 °C, 10 °C, 15 °C e 20 °C·min ⁻¹ .	81
Figura 4.3.	Curvas de regressão linear referente ao método de Kissinger para a determinação da E_a dos líquidos iônicos (BBIm-Pic, BEIm-Pic, BMIm-Pic e EMIm-Pic), nas razões de aquecimento de 5 °C, 10 °C, 15 °C e 20 °C·min ⁻¹ .	82
Figura 4.4.	Curvas TG do complexo (EMIm) ₂ [Nd(Pic) ₄ (H ₂ O) ₂]Pic, em diferentes razões de aquecimento	83
Figura 4.5.	Curvas DTG do complexo (EMIm) ₂ [Nd(Pic) ₄ (H ₂ O) ₂]Pic, em diferentes razões de aquecimento.	84
Figura 4.6.	Curvas TG e DTG em função da conversão (α) com razão de aquecimento de 15 °C·min ⁻¹ , energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A) da 1 ^o , 2 ^o e 3 ^o etapa de decomposição.	85
Figura 4.7.	Curvas de regressão linear para a determinação da E_a do complexo Nd(III).	85
Figura 4.8.	Conversão (α) versus temperatura, com as diferentes razões de aquecimento para os líquidos iônicos, BBIm-Pic, BEIm-Pic, BMIm-Pic e EMIm-Pic.	87
Figura 4.9.	Curvas de regressão linear obtidas pelo método de FWO, $\log(\beta i) \times 1000/T_{ai}$, nos vários valores de conversão para o BMIm-Pic.	88
Figura 4.10.	Curvas obtidas pelo método de KAS, $\ln(\beta i/T^2 \alpha i) \times 1000/T_{ai}$, nos vários valores de conversão para o BBIm-Pic.	88
Figura 4.11.	Energia de ativação em função da conversão para os métodos FWO.	89
Figura 4.12.	Energia de ativação em função da conversão para os métodos KAS.	90
Figura 4.13.	Variação da conversão com a temperatura em diferentes razões de aquecimento para o complexo (EMIm) ₂ [Nd(Pic) ₄ (H ₂ O) ₂]Pic.	94
Figura 4.14.	Curvas de regressão linear obtidas pelo método de FWO, $\log(\beta i) \times 1000/T_{ai}$, nos vários valores de conversão.	94

Figura 4.15.	Curvas de regressão linear obtidas pelo método de KAS, $\ln(\beta i/T^2 \alpha i) \times 1000/T\alpha i$, nos vários valores de conversão.	95
Figura 4.16.	Curvas TG e DTG com razão de aquecimento de $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, energia de ativação e fator pré-exponencial do complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Nd}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$, em função da conversão.	96
Figura 4.17.	Curvas $\Delta G^{\ddagger}$, $\Delta S^{\ddagger}$ e $\Delta H^{\ddagger}$, como uma função do grau de conversão, α , através dos métodos de KAS e de FWO com razão de aquecimento de $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.	101
Figura 5.1.	Espectro de excitação registrado no intervalo de 240 a 460 nm, a 77 K, com emissão monitorada em 550 nm.	105
Figura 5.2.	Espectro de fosforescência do $(\text{EMIm})_2[\text{Gd}(\text{pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{pic}$ no estado sólido, a 77K, monitorada em 340 nm: (A) Estado estacionário e (B) Resolvido no tempo.	106
Figura 5.3.	Espectros de excitação dos complexos $(\text{BMIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$, $(\text{BEIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$ e $(\text{BBIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$ registrados a 77 K, com emissão monitorada em 550 nm.	107
Figura 5.4.	Espectros de fosforescência dos complexos $(\text{BMIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$, $(\text{BEIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$, $(\text{BBIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$ registrado a 77K, com excitação monitorada em 340 nm.	108
Figura 5.5.	Espectro de luminescência do complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Sm}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$, registrada a 77K: A) Espectro de excitação, sob emissão a 645 nm e B) Espectro de emissão, sob excitação a 410 nm.	110
Figura 5.6.	Espectro de excitação dos complexos $(\text{LI})_2[\text{Sm}(\text{Pic})_5]$, onde: $\text{LI}^+ = \text{BMIm}^+$, BEIm^+ e BBIm^+ , registrados a 77K., com emissão monitorada em 643 nm.	111
Figura 5.7.	Espectros de emissão dos complexos $(\text{BMIm})_2[\text{Sm}(\text{Pic})_5]$, $(\text{BEIm})_2[\text{Sm}(\text{Pic})_5]$ e $(\text{BBIm})_2[\text{Sm}(\text{Pic})_5]$ a 77K sob excitação de 410nm.	112
Figura 5.8.	Espectro de emissão do complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Tb}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$, sob excitação de 345 nm. A) 298K and B) 77K.	115
Figura 5.9.	Espectro de excitação do complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$, registrada a 77K. sob emissão a 616 nm.	117
Figura 5.10.	Espectro de excitação dos complexos $(\text{LI})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$, $\text{LI}^+ = \text{BMIm}^+$, BEIm^+ , BBIm^+ , registrado em torno de 260 a 600 nm a 77K, sob emissão a 616 nm.	118
Figura 5.11.	Espectros de emissão do complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$ a 77K sob excitação de 350 nm, registrado no intervalo de 500 a 720 nm.	119
Figura 5.12.	Espectros de emissão dos complexos $(\text{BMIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$, $(\text{BEIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$ e $(\text{BBIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$ a 77K sob excitação de 370 nm na faixa de 500 a 720 nm.	120
Figura 5.13.	Curvas de decaimento da luminescência (em ms) dos complexos $(\text{EMIm})_2[\text{TR}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$, TR = Gd e Eu.	121
Figura 5.14.	Curvas de decaimento da luminescência dos complexos $(\text{LI})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$, $\text{LI}^+ = \text{BMIm}^+$, BEIm^+ , BBIm^+ , monitoradas em 340 nm (excitação) e 550 nm (emissão).	122
Figura 5.15.	Curvas de decaimento da luminescência dos complexos $(\text{LI})_2[\text{Sm}(\text{Pic})_5]$, $\text{LI}^+ = \text{BMIm}^+$, BEIm^+ , BBIm^+ , monitoradas em 410 nm (excitação) e 643 nm (emissão). A inserção mostra a relação entre os tempos de vida do	

	nível $^4G_{5/2}$ e a posição T_1 .	122
Figura 5.16.	Curvas de decaimento da luminescência dos complexos $(LI)_2[Eu(Pic)_5]$, $LI^+ = BIm^+, BEIm^+, BBIm^+$, monitoradas em 370 nm (excitação) e 613 nm (emissão). A inserção mostra a relação entre os tempos de vida do nível $^5D_0$ e a posição T_1 .	123
Figura 5.17.	Diagrama de Cromaticidade dos complexos de Eu(III), Sm(III) e Gd(III).	127
Figura 6.1.	Geometria otimizada dos complexos de Eu(III) obtido pelo modelo Sparkle/PM3.	133
Figura 6.2.	Espectro de absorção dos complexos $(LI)_2[Eu(Pic)_5]$, onde $LI = BIm^+, BEIm^+, BBIm^+$. Experimental registrado em solução de acetonitrila.	136
Figura 6.3.	Diagrama de Jablonski para o complexo $(EMIm)_2[Eu(Pic)_4(H_2O)_2]Pic$, com o canal mais provável para o processo de transferência de energia intramolecular.	143
Figura 6.4.	Diagrama de Jablonski dos complexos $(LI)_2[Eu(Pic)_5]$, $LI = BIm^+, BEIm^+, BBIm^+$, com os prováveis canais do processo de transferência de energia intramolecular.	144

Lista de Tabelas

Tabela 2.1.	Configurações eletrônicas dos íons terras raras trivalentes no estado fundamental, raio iônico, momento angular de spin total (S), momento angular orbital total (L), momento angular total (J) e níveis de energia $^{2S+1}L_J$.	10
Tabela 2.2.	Luminescência característica das transições $^5D_{0,1} \rightarrow ^7F_J$ para complexos de Eu^{3+} .	19
Tabela 2.3.	Luminescência característica das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ para os complexos de Tb^{3+} .	23
Tabela 2.4.	Luminescência característica das transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ para os complexos de Sm^{3+} .	24
Tabela 3.1.	Dados de temperatura de Fusão (T_f), temperatura inicial de decomposição (T_d), temperatura do pico da DTG (TP_{DTG}) e da DTA (TP_{DTG}) dos líquidos iônicos com o ânion picrato	51
Tabela 3.2.	Resultado dos testes de solubilidade dos LIs e de seus respectivos complexos.	58
Tabela 3.3.	Condutância molar dos complexos em solução de Acetonitrila e Nitrometano.	59
Tabela 3.4.	Titulometria X Termogravimetria e os respectivos erros em relação ao valor calculado dos íons Terras Raras nos complexos.	67
Tabela 4.1.	Modelos de reação aplicados para descrever transformações térmicas de sólidos	78
Tabela 4.2.	Comparação entre as energias de ativação e fator pré-exponencial obtido pelo método de Kissinger para os líquidos iônicos (picrato).	83
Tabela 4.3.	Energias de ativação e fator pré-exponencial da 1º, 2º e 3º etapa de decomposição para o complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Nd}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$.	86
Tabela 4.4.	Os resultados da E_a (kJ mol^{-1}), $A(\text{s}^{-1})$ e R^2 obtidos para os líquidos iônicos através do método FWO.	91
Tabela 4.5.	Os resultados da E_a (kJ mol^{-1}), $A(\text{s}^{-1})$ e R^2 obtidos para os líquidos iônicos através do método KAS.	92
Tabela 4.6.	Valores médios da energia de ativação, E_a , e do fator pré-exponencial, A , dos líquidos iônicos através dos métodos de Kissinger, FWO e KAS.	93
Tabela 4.7.	Resultados da energia de ativação, fator pré-exponencial, e ajuste linear, R^2 , do complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Nd}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$ obtido através dos métodos de FWO, KAS e Kissinger.	97
Tabela 4.8.	Os parâmetros termodinâmicos de ativação através do método de Kissinger.	98
Tabela 4.9.	Os parâmetros termodinâmicos de ativação de FWO com taxa de aquecimento de $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.	99
Tabela 4.10.	Os parâmetros termodinâmicos de ativação de KAS com taxa de aquecimento de $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.	100
Tabela 5.1.	Valor de energia do estado T_1 determinado a partir da transição 0-0 fônon, resolvido no tempo e no estado estacionário para os complexos de Gd^{3+} .	108
Tabela 5.2.	Energias das transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ (em cm^{-1}) observadas nos espectros de emissão dos complexos de Sm^{3+} a 77 K.	113

Tabela 5.3.	Parâmetro de intensidade experimental (η_{sm}) e intensidades integradas das transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ e $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ nos complexos de Sm^{3+} .	113
Tabela 5.4.	Energias das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (em cm^{-1}) observadas nos espectros de emissão dos complexos de Eu^{3+} a 77 K.	120
Tabela 5.5.	Tempo de vida (em ms) do estado emissor dos complexos a 77 e 298 K.	123
Tabela 5.6.	Número de moléculas de água nos complexos de Eu^{3+} obtidos através da luminescência (tempo de vida radiativo e não radiativo) e da cristalografia.	125
Tabela 5.7.	Valores dos parâmetros de intensidade experimentais (R_{02} , Ω_2 e Ω_4), taxas radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) do nível emissor $^5D_0$ determinado para os complexos de Eu^{3+} .	126
Tabela 5.8.	Coordenadas das emissões dos complexos.	128
Tabela 6.1.	Distâncias das ligações Terra Rara – átomo ligante, $d(TR - L)$ em <i>angstrom</i> (Å), onde TR = Sm, Eu, Gd, Tb and L = O, calculado pelo método Sparkle/PM3.	134
Tabela 6.2.	Valores teóricos e cristalográficos obtidos através da seleção do comprimento de ligação (Å) e ângulos ($^\circ$) dos complexos (BEIm) ₂ [Eu(Pic) ₅] e (BBIm) ₂ [Eu(Pic) ₅].	135
Tabela 6.3.	Energias teórica e experimental do estado singleto e tripleto do ligante excitado e valores de R_L para os complexos de Eu^{3+} .	137
Tabela 6.4.	Coordenadas esféricas, fatores de carga (g_j) e polarizabilidade (α_j) dos átomos de oxigênio na primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} nos complexos (BIm) ⁺ , BEIm ⁺ , BBIm ⁺ e EIm ⁺ com estrutura otimizada pelo método Sparkle/PM3.	139
Tabela 6.5.	Valores teóricos e experimentais de parâmetros de intensidade (R_{02} e Ω_λ), taxas radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}), as eficiências e os rendimentos quânticos de emissão (η e q) do nível emissor $^5D_0$ determinado para os complexos de Eu^{3+} .	140
Tabela 6.6.	Valores calculados das taxas de transferência de energia intramolecular (W_{ET}) e de retro-transferência (W_{BT}) para os complexos de Eu^{3+} .	144

Lista de abreviaturas e Símbolos

- A** - Fator pré-exponencial de Arrhenius
- α** - Fração decomposta.
- α_j** - Polarizabilidades do átomo ligante.
- AD** - Acoplamento dinâmico.
- AM1** – *Austin Model 1*.
- A_{rad}** - coeficiente de emissão espontânea radiativas.
- A_{nrad}** - coeficiente de emissão espontânea não radiativas.
- β** - razão de aquecimento.
- BBIm⁺** – íon 1,3-n-dibutilimidazol
- BEIm⁺** – íon 1-n-butil-3-etilimidazol
- BMIm⁺** – íon 1-n-butil-3-metilimidazol.
- c** -Velocidade da luz.
- CIS** - Interação de Configurações com excitações simples.
- CIE** - Comissão Internacional de l'Eclairage.
- CNDO** – *Complete Neglect of Differential Overlap*.
- DEF** - Dipolo elétrico forçado.
- DMCL** – Dispositivo molecular conversor de Luz.
- DTG** – Derivada primeira da curva termogravimétrica
- DTA** - Análise Térmica Diferencial
- DSC** - Calorimetria Exploratória Diferencial
- e** - Carga do elétron.
- E_a** - Energia de ativação.
- EDTA** – Tetracetato etilenodiamino de dissódio
- EMIm⁺** - íon 1-etil-3-metilimidazol.
- Eu(III)** – íon trivalente de Európio.
- $f(\alpha)$** - Função do grau de conversão.

FWO - Flyn-Wall-Ozawa

$g(\alpha)$ - Forma matemática de determinação do modelo da reação.

g_j - Elementos de carga.

Gd(III) – íon trivalente de gadolínio.

$\hbar$ - Constante de Planck reduzida.

HPic – Ácido Pícrico

INDO – *Intermediate Neglect of Differential overlap*.

INDO /S-CIS – *Intermediate Neglect of Differential overlap/Spectroscopic-configuration interaction Single*.

IR - Infravermelho

J - Momento angular total

KAS - Kissinger-Akira -Sunose

$K(T)$ - Constante de velocidade específica.

K_T - Soma das contribuições radiativas e não radiativas

L - Momento angular orbital total

La(III) – íon trivalente de Lantânio.

LI ou LIs - Líquido iônico ou Líquidos iônicos.

LMCT - Transferência de carga ligante $\rightarrow$ metal.

Ln(III) – Representação geral para todos os íons trivalentes de Lantanídeos.

m_0 - massa inicial da amostra.

m_f - massa da amostra no final.

MNDO – *Modified Neglect of Diatomic Overlap*.

n - Índice de refração.

η - eficiência quântica do nível emissor.

η_{em} - população do nível emissor.

Nd(III) - Íon Trivalente de Neodímio.

Pic – íon picrato.

PM3 – *Parametric Model 3*.

PM6 – *Parametric Model 6*.

- q** - Rendimento quântico.
- q_{teo}** - Rendimento quântico teórico de emissão.
- R** - Constante dos gases
- R_{02}** - Razão entre as intensidade das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.
- $R_{Sm(III)}$** - Parâmetro de intensidade experimental do íon Sm(III).
- RMN- ^1H** - Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio.
- RMN- ^{13}C** - Ressonância Magnética Nuclear de Carbono.
- S** - Momento angular de spin total
- S_0** – Estado Singlete fundamental
- S_1** – primeiro Estado Singlete excitado
- Sm(III)** - Íon Trivalente de Samário.
- SMLC** – *Sparkle Model for Lanthanide Complexes*.
- SMLC II** – Segunda versão do modelo *Sparkle*.
- SMLC III**– Terceira versão do modelo *Sparkle*.
- SMLC/AM1** – *Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes with Austin Model 1*.
- t** – tempo.
- t_0** - tempo inicial
- T** - Temperatura.
- T_p** – Temperatura do pico
- T_{ai}** – Temperatura em cada ponto de conversão
- τ** - tempo de vida dos estados emissores.
- T_1** - estado tripleto
- Tb^{3+}** - Íon Trivalente de térbio.
- TG** - Termogravimetria
- T_p** - Temperatura do pico
- TR** – Terras Raras.
- UFMG** – Universidade Federal de Minas Gerais.
- UV-Vis** – Ultravioleta-visível
- v** - Frequência de vibração Einstein.

χ - Fator de correção de Lorentz para o campo local.

ω - Frequência angular da transição.

$\mathbf{W}_{\text{TE}}$ - taxas de transferência de energia

$\mathbf{W}_{\text{RE}}$ - taxas de retro-transferência de energia

ZDO – Zero Differential Overlap.

γ_p^t - Parâmetros ímpares do campo ligante.

Γ_p^t - dependência da polarizabilidade dos átomos ligantes.

$\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ - parâmetros de intensidade.

$\Delta G^\ddagger$ - Energia Livre de Gibbs de ativação

$\Delta H^\ddagger$ - Entalpia de ativação

$\Delta S^\ddagger$ - Entropia de ativação

Resumo

Este trabalho relata a síntese, caracterização e a investigação das propriedades fotoluminescentes dos complexos *pentaquis*(picrato) de Eu(III), Gd(III), Sm(III), com os contra-cátions 1-*n*-butil-3-metilimidazol (BIm^+), 1-*n*-butil-3-etilimidazol (BEIm^+) e 1,3-dibutilimidazol (BBIm^+) e complexo *tetraquis*(picrato) de Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III); com o contra-cátion 1-etil-3-metilimidazol (EMIm^+), além do estudo cinético de decomposição térmica dos líquidos iônicos picrato de 1-*n*-butil-3-metilimidazol (BIm-Pic), 1-*n*-butil-3-etilimidazol (BEIm-Pic), 1,3-dibutilimidazol (BBIm-Pic) e 1-etil-3-metilimidazol (EMIm-Pic) e do complexo *tetraquis*(picrato) de Nd(III).

Os complexos foram caracterizados através das técnicas de microanálises de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN), espectroscopia de absorção na região do infravermelho e UV-Vis, titulação complexométrica com EDTA, condutância molar, análise térmica (TG/DTG e DTA) e difração de raios X (métodos do pó e monocristal). Para os ligantes, além das duas primeiras técnicas, também foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio e carbono 13 (RMN de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) as quais certificaram suas obtenções e purezas, além da difração de raios X (monocristal), para o ligante BIm-Pic. Os dados analíticos de C, H, N e Terras Raras foram concordantes com as fórmulas gerais: $(\text{EMIm})_2[\text{TR}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$ ($\text{TR}^{3+} = \text{Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III)}$) e $(\text{LI})_2[\text{TR}(\text{Pic})_5]$ ($\text{LI}^+ = \text{BIm}^+, \text{BEIm}^+ \text{ e } \text{BBIm}^+$; $\text{TR}^{3+} = \text{Sm(III), Eu(III), Gd(III)}$). Os espectros de absorção na região do infravermelho evidenciaram que as coordenações dos ligantes picratos ocorrem através dos átomos de oxigênio do grupo nitro e fenólico. As curvas TG/DTG corroboraram com as fórmulas gerais e demonstram que há complexos anidros e hidratados. Os resíduos dos complexos foram identificados como sendo os respectivos óxidos de Terras Raras (TR_2O_3).

O estudo cinético de decomposição térmica foi realizado através dos métodos de modelo livre de Kissinger e de modelo livre isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akira-Sunose (KAS), com quatro razões de aquecimento (5, 10, 15 e 20 $^\circ\text{C min}^{-1}$) para os líquidos iônicos, BBIm-Pic, BEIm-Pic, BIm-Pic e EMIm-Pic e sete razões de aquecimento 2,5; 5; 10; 15; 20; 25 e 30 $^\circ\text{C min}^{-1}$) para o complexo de Nd(III). Além disso, também foi realizado, um estudo dos parâmetros termodinâmicos de ativação ($\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$) do complexo de Nd(III).

Os complexos $(\text{EMIm})_2[\text{TR}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$, ($\text{TR} = \text{Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III)}$), $(\text{BEIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$ e $(\text{BBIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$ foram obtidos na forma de cristais e suas estruturas foram resolvidas pelo método de difração de raios X de monocristais. Todos esses complexos apresentaram número de coordenação 9 e cristalizaram-se no sistema triclinico com grupo espacial $\text{P}\bar{1}$. A geometria dos complexos aniônicos $[\text{TR}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ foi prisma trigonal

triencauzado distorcida, enquanto que, para os complexos aniônicos, $[\text{Eu}(\text{Pic})_5]^{2-}$, a geometria foi a antiprisma quadrática monoencapuzado distorcida.

Os espectros de fosforescência dos complexos Gd(III) exibiram uma banda larga característica da emissão do ligante picrato. As medidas das energias dos estados tripleto T_1 do ligante mostraram que as energias dos estados variam de 18500 a 19500 cm^{-1} . Essa energia é superior às energias dos estados emissores $^4G_{5/2}$ e $^5D_0$ dos íons Sm(III) e Eu(III), respectivamente e inferior a do estado emissor $^5D_4$ do íon Tb(III). A eficiente transferência de energia Ligante- TR^{3+} ($\text{TR}^{3+} = \text{Sm(III)}$ e Eu(III)) nos complexos é comprovada pelos seus espectros de excitação (a banda de excitação do ligante apresenta alta intensidade) e de emissão (não apresentam a banda de fosforescência do ligante, mas sim as transições características dos íons TR^{3+}). Os espectros de emissão do íon Sm(III) e Eu(III) apresentaram bandas finas atribuídas às transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ (onde $J = 5/2, 7/2, 9/2$ e $11/2$) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3$ e 4), respectivamente, desdobradas no número máximo de $(J+1/2)$ -componentes e $(2J+1)$ -componentes, respectivamente, sugerindo que tanto o íon Sm(III) como o íon Eu(III) ocupam um ambiente químico de baixa simetria.

Com base nos dados espectrais dos complexos de Eu(III) foram determinados os parâmetros de intensidade experimental (Ω_2 e Ω_4), os coeficientes de emissão radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nr}) e a eficiência quântica de emissão experimental do nível $^5D_0$ (η). Os complexos seguiram a seguinte ordem crescente de eficiência quântica de emissão (η): $(\text{EMIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic} < (\text{BMIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5] < (\text{BEIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5] < (\text{BBIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$.

Os processos de transferência de energia Ligante-Eu(III) foram investigados por modelos teóricos, SPARKLE/PM3. A estrutura teórica dos complexos de Eu(III) apresentou boa concordância com aquelas determinadas experimentalmente através da técnica de difração de raios X (monocristal). De um modo geral, o poliedro de coordenação ao redor do íon Eu(III) nas estruturas teóricas está, também, concordante com o desdobramento das bandas associadas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$. A eficácia deste método é também observada quando se comparam os valores dos estados de energia **S** e **T** teóricos e experimentais, bem como, os espectros de absorção dos complexos de Eu(III) teóricos e experimentais. Os dados das taxas de transferência de energia determinados utilizando um conjunto apropriado de equações de taxa concordaram muito bem com os dados experimentais evidenciando a viabilidade do modelo teórico nos estudos de compostos de coordenação com íons Terras Raras trivalentes.

O comportamento fotoluminescente exibido pelos complexos de európio evidencia que estes sistemas atuam como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL).

Palavras Chave: *Terras Raras, Cinética de Decomposição, Propriedades Fotoluminescentes.*

Abstract

This work reports the synthesis, characterization and investigation of the photoluminescent properties of *pentakis*(picrate) complexes of Eu^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , with counter-cations 1-n-butyl-3-methylimidazole (BIm^+), 1-n-butyl-3-ethylimidazole (BEIm^+) and 1,3-dibutylimidazole (BBIm^+) and of *tetrakis*(picrate) complex of Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} and Tb^{3+} , with the counter-cation 1-ethyl-3-methylimidazolium (EMIm^+). A kinetic study of thermal decomposition of the picrate ionic liquids 1-n-butyl-3-methylimidazole (BIm-Pic), 1-n-butyl-3-ethylimidazole (BEIm-Pic), 1,3-dibutylimidazole (BBIm-Pic), and 1-ethyl-3-methylimidazolium (EMIm-Pic); and of the *tetrakis*(picrate) complex of Nd^{3+} was also carried out.

The synthesized compounds were characterized by microanalysis of C, H and N, absorption spectroscopy in the infrared and UV-Vis region, complexometric titration with EDTA, molar conductance, thermal analysis (TG/DTG and DTA) and X-ray diffraction (single crystal and powder). The ligands were characterized by CHN, IR and Nuclear Magnetic Resonance (^1H NMR and ^{13}C { ^1H }). The structure of BIm-Pic was determined by X-ray crystallography.

The results obtained by CHN and complexometric titration suggests the general formulas $(\text{EMIm})_2[\text{TR}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$ ($\text{TR}^{3+} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) and $(\text{LI})_2[\text{TR}(\text{Pic})_5]$ ($\text{LI} = \text{BIm}^+, \text{BEIm}^+$ and BBIm^+ ; $\text{TR}^{3+} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$). The IR spectra obtained for the complexes indicates that some of the picrate groups are coordinated as bidentate ligands through the phenolic oxygen and one of the oxygens of a nitro group. The preparation of anhydrous and hydrated complexes was confirmed by TG/DTG. The residues of the complexes were identified as their rare earth oxides (TR_2O_3).

The kinetic study of thermal decomposition was carried out by the methods of model-free Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Kissinger-Akira-Sunose (KAS) with four heating rates (5, 10, 15 and $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) for the ionic liquids, EMIm-Pic , BIm-Pic , BEIm-Pic and BBIm-Pic , and seven heating rates of (2.5, 5, 10, 15, 20, 25 and $30\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) for the Nd^{3+} complex. Furthermore, a study of the thermodynamic activation parameters ($\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$ and $\Delta S^\ddagger$) of the Nd^{3+} complex was carried out.

Single crystals of $(\text{EMIm})_2[\text{TR}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$ ($\text{TR} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$), $(\text{BEIm})_2[\text{TR}(\text{Pic})_5]$ and $(\text{BBIm})_2[\text{TR}(\text{Pic})_5]$ were obtained and their structures were determined by X-rays diffraction studies. The complexes crystallize in a triclinic system with space group $\text{P}\bar{1}$ and are nine-coordinated. The geometry of the complexes $[\text{TR}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ are a distorted tricapped trigonal prism, whereas for $[\text{Eu}(\text{Pic})_5]^{2-}$ the geometry is a distorted monocapped square antiprism.

The phosphorescence spectra of Gd^{3+} complexes exhibited a broad and characteristic emission band of the picrate ligand. The T_1 state energies of the picrate ligand varies between 18500 and 19500 cm^{-1} , which is highest than the $^4\text{G}_{5/2}$ and $^5\text{D}_0$ states of Sm^{3+} and Eu^{3+} ions,

respectively and less than $^5D_4$ state of Tb^{3+} ion. The efficiency of the energy transfer, Ligand- TR^{3+} ($TR^{3+} = Sm^{3+}$ and Eu^{3+}), is confirmed by their excitation spectra (high intensity of the ligand excitation band) and emission (they have no ligand phosphorescence band, but only characteristics emission bands of TR^{3+} ions). Emission spectra of Sm^{3+} and Eu^{3+} showed sharp bands assigned to transitions $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ (where $J = 5/2, 7/2, 9/2$ and $11/2$) and $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (where $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ and 6), respectively, split on the maximum number ($J + 1/2$)-components and $(2J + 1)$ -component, respectively, suggesting that both ions Sm^{3+} and Eu^{3+} ion are located a chemical environment of low symmetry.

Based on spectral data of the Eu^{3+} complexes the experimental intensity parameters (Ω_2 and Ω_4), radiative (A_{rad}) and non-radiative (A_{nr}) rates of spontaneous emission, and the quantum efficiency of emission of the level $^5D_0$ (η), which presented the following order of emission for complexes of the Eu^{3+} : $(EMIm)_2[Eu(Pic)_4(H_2O)_2]Pic < (BMIm)_2[TR(Pic)_5] < (BEIm)_2[TR(Pic)_5] < (BBIm)_2[TR(Pic)_5]$, were determined.

The energy transfer processes from the picrate ligand to Eu^{3+} were investigated by the theoretical models Sparkle/PM3. The theoretical structure of Eu^{3+} complexes is very similar with the structure determined experimentally by X-ray diffraction. It was also observed that the coordination polyhedron around the Eu^{3+} ion (in the theoretical structures) corroborates with the split of the bands assigned to the $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ transitions.

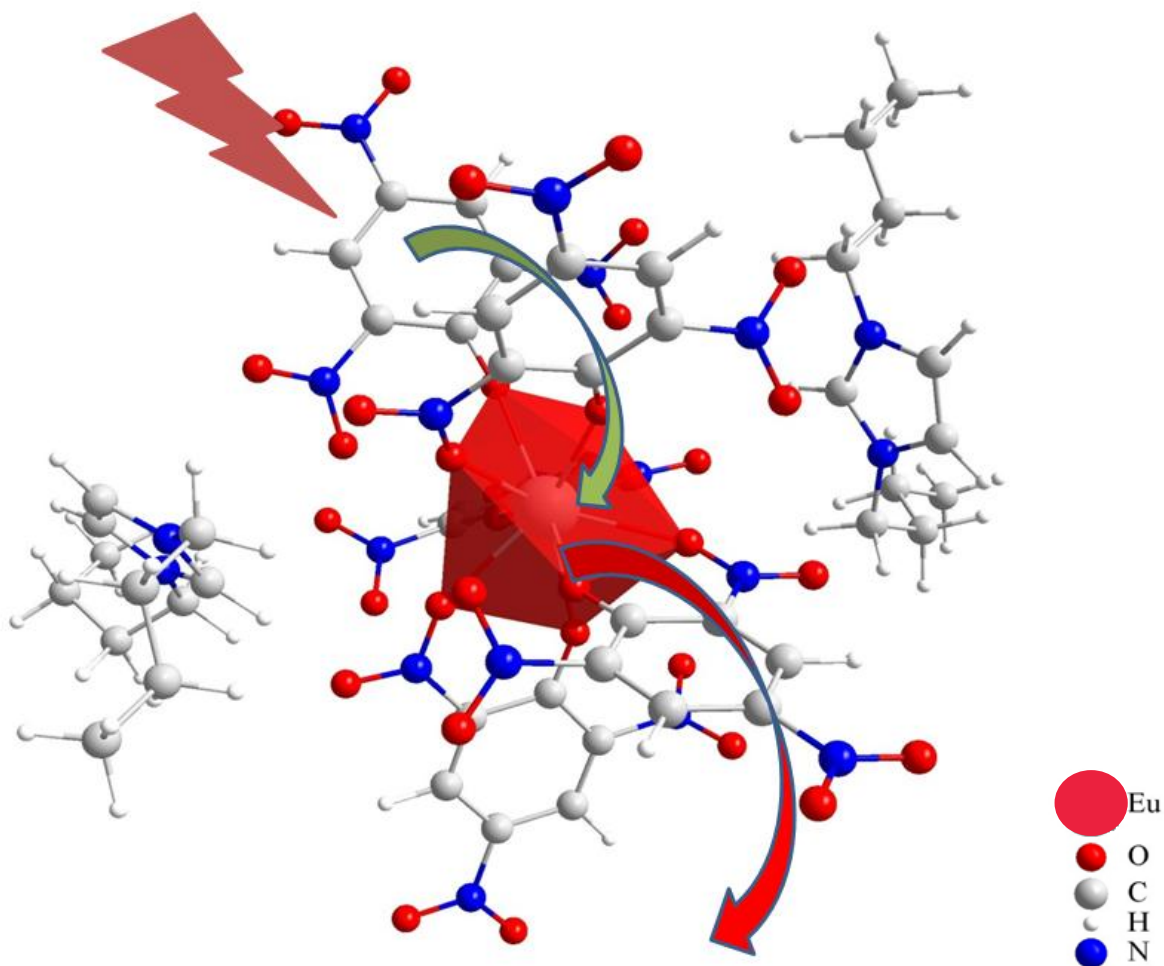
The energy transfer rates determined by Sparkle/PM3 provide the theoretical quantum yield, theoretical intensity parameters, theoretical values of the radiative and non-radiative rates of spontaneous emission, besides theoretical emission efficiency, that are in good agreement with the experimental data, suggesting the viability of theoretical models on studies of the trivalent rare earth coordination compounds.

The photoluminescent behavior exhibited by the europium complexes indicates that this system acts as Light Converters Molecular Devices (LCMD).

Keywords: *Rare Earth, Kinetics of decomposition, photoluminescent properties.*

Capítulo 1

Introdução e Objetivos



- 1.1. Introdução
- 1.2. Objetivos
- 1.3. Referências

1.1. Introdução

A pesquisa em Química de Coordenação é uma das linhas mais importantes de investigação para os Químicos inorgânicos. Foi introduzida no Brasil por Heinrich Rheinboldt (1891-1955), que foi orientado por Paul Pfeiffer. Este por sua vez fora o discípulo do célebre Alfred Werner.^{1,2}

Heinrich Rheinboldt foi o orientador do doutorado de Geraldo Vicentini (1928-2003) e de Ernesto Giesbrecht (1921-1996). Estes, juntamente com Madeleine Perrier, foram os pioneiros da Química de Coordenação no Brasil, destacando-se em vários ramos da Química, dentre eles, no estudo de complexos de lantanídeos. Esta linha de pesquisa é muito valorizada em todo Brasil, pois os seus antigos alunos prosseguem com os estudos dos complexos de lantanídeos em outras partes do território nacional.^{1,3-5}

Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) os lantanídeos estão inseridos no grupo das Terras Raras (TR). Estas, por sua vez, compreendem os elementos da série do lantânio (La a Lu), além do escândio (Sc) e o ítrio (Y), perfazendo um total de 17 elementos, enquanto que o termo lantanídeos (Ln) é reservado aos elementos do cério (Ce) ao lutécio (Lu).^{6,7} Embora seja chamado de Terras Raras, esse termo é enganoso, pois várias minerais contendo esses elementos são na verdade bastante abundantes na natureza. Os elementos La, Ce e Nd são as Terras Raras mais abundantes seguidos pelos elementos Pr, Sm, Gd, Dy, Er e Yb, que podem ser considerados elementos de abundância moderada. Os elementos Eu, Tb, Ho, Tm e Lu são os menos abundantes, e mesmo assim, são mais abundantes do que os elementos ouro, platina, selênio, cádmio, prata e iodo.⁸

No entanto, devido principalmente a razões econômicas, as Terras Raras tem se tornado literalmente raro, pois a China, detentora de 97% do mercado mundial de TR (dados de 2011),⁹ impôs medidas para restringir a sua exportação reservando-a para o seu desenvolvimento, procurando adicionar valor agregado aos seus produtos.

Em 1990, a produção mundial de TR era de aproximadamente 25 mil toneladas e a China era responsável por menos da metade dessa produção. Contudo, o baixo custo das TR produzidas pela China a partir da década de 1990 e um maior controle ambiental fizeram com que produtores de países como os Estados Unidos, Austrália e Canadá encerrassem todas as suas atividades no final do século passado e início deste. Inicialmente com baixos custos e sem preocupação ambiental, a China passou a dominar o mercado nestes vinte anos, de maneira a atingir o patamar de 97% do mercado mundial em 2010.⁹

A empresa Molycorp, em Mountain Pass (Califórnia, EUA), dono da maior mineradora de TR na década de 90, encerrou suas operações de mineração em 2002 e teve que voltar a operá-la no segundo semestre de 2010, pela escassez da mesma no mercado mundial.

No ano de 2005, a China tornou-se detentora de 95% do mercado mundial de TR, e começou a subir os preços limitando a produção e impondo tarifas de exportação sobre alguns produtos à base de TR.⁸ Além disso, no início do segundo semestre de 2010, o Ministério do Comércio da China anunciou planos para cortar ainda mais as cotas de exportação, elevando para 72%, ou seja, apenas 38% de sua produção seriam exportadas. Por exemplo, no mesmo período do ano anterior (2009) limitou as exportações de TR para 7976 toneladas, que anteriormente (2008) eram de 28417 toneladas.¹⁰

Várias minas nos EUA e Austrália, com atividades encerradas na década de 90, voltaram a ser ativadas para produção em curto prazo, a fim de minimizarem a falta do minério no mercado mundial.

O Brasil possui a maior reserva de TR no mundo,¹¹ porém ainda hoje é um grande importador, em contraste com a detenção de minérios desses elementos. Os minerais que apresentam maiores demandas industriais de onde podem ser extraídas as TR são a bastnasita ((La,Ce, Nd)CO₃F), monazita ((La,Ce, Th)PO₄) e a xenotima ((Y, Dy, Yb)PO₄), destacando-se as duas primeiras no Brasil e todas as outras três na China.^{12,13} A riqueza dos minérios contendo TR na China, contribui para a monopolização do mercado mundial.

A importância dos complexos com os íons Terras Rara trivalente (TR(III)) está no fato desses compostos terem um grande potencial de aplicação nas Ciências Biomédicas, Bio-Inorgânica, nas Engenharias (de materiais, metalúrgica, mecânica, elétrica), na Química, na Física etc., por isso, nas últimas três décadas têm aumentado intensamente as pesquisas envolvendo estes íons. As principais atuações dos íons TR(III) estão voltadas para o desenvolvimento das seguintes áreas: *a)* novos luminóforos para iluminação;¹⁴ *b)* dispositivos luminescentes e eletroluminescentes com alta eficiência;^{14,15} *c)* agente de contraste para ressonância magnética nuclear de imagem;¹⁴ *d)* sonda luminescente para biomoléculas;^{14,16} *e)* marcadores para proteínas e aminoácidos;^{14,16} *f)* sensores emissores de luz em fluoroimunoensaios;^{14,16} *g)* catalisadores;^{14,16} *h)* Vidros;^{14,17} *i)* Ímãs permanentes;^{14,18} *j)* Laser.^{14,19}

Dentre os complexos de Terras Raras que apresentam luminescência, os mais estudados são os que contêm os íons Sm(III), Eu(III), Tb(III) (emitem luz laranja, vermelha e verde, respectivamente) por apresentarem maior intensidade luminescente, devido às estruturas dos seus níveis de energia. Deve-se considerar, também, que existem complexos de TR(III) que emitem em outras regiões espectrais, tais como: infravermelho próximo (Yb(III), Nd(III) e Er(III)), amarelo (Dy(III)), azul (Tm(III)) e UV-próximo (Ce(III) e Gd(III)).

É importante enfatizar a importância da coordenação de ligantes orgânicos aos íons TR(III), especificamente aos íons lantanídeos (Ln(III)), pois a emissão da luz pela absorção por excitação direta nos níveis $4f$ (transições proibidas), não é eficiente devido ao baixo coeficiente de absorção molar ($< 10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), por isso é necessário a escolha de ligantes com alta absorvidade molar, que apresente uma alta eficiência na transferência de energia ligante-metal e que minimize os processos não radiativos, para se obter Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL), ou seja, compostos que apresentem alta intensidade luminescente.

Dentre os diversos ligantes orgânicos que são utilizados na síntese dos complexos de Terras Raras, o ligante picrato (2,4,6 trinitrofenolato) tem se destacado como um ligante complementar (secundário), sempre ligado aos íons Terras Raras com outros ligantes (amidas, sulfóxidos, macromoléculas etc.). Com o intuito de uma melhor compreensão dos fatores que influenciam a luminescência de compostos que possuem apenas o ânion picrato como ligante e também de verificar o efeito que a segunda esfera de coordenação causa nas propriedades fotoluminescentes, foi realizado um estudo que consiste na síntese, caracterização, estrutura de raios X (monocristal), cinética de decomposição térmica (Nd(III)) e determinação das propriedades espectroscópicas dos complexos aniônicos dos íons Sm(III), Eu(III), Gd(III) e Tb(III) com o ligante picrato e com os contra cátions 1-etil-3-metilimidazol (EMIm^+), 1-n-butil-3-metilimidazol (BMIm^+), 1-n-butil-3-etilimidazol (BEIm^+) e 1,3-n-dibutilimidazol (BBIm^+) provenientes de líquidos iônicos picrato (**Figura 1**).

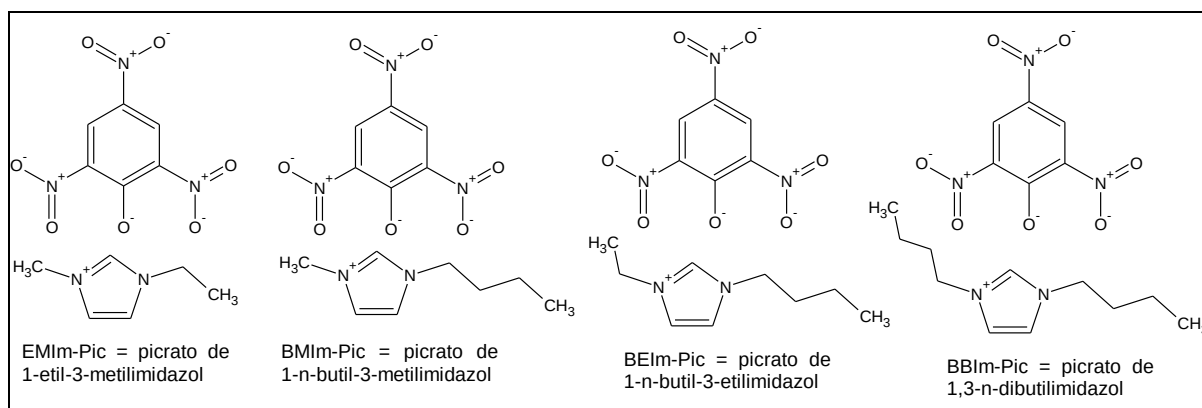


Figura 1. Representação esquemática dos líquidos iônicos EMIM-pic, BMIM-pic, BEIM-pic e BBIM-pic.

1.2. Objetivos

- Sintetizar os líquidos iônicos picrato de 1-etil-3-metilimidazol (EMIm-Pic), picrato de 1-n-butil-3-metilimidazol (BMIm-Pic), picrato de 1-n-butil-3-etilimidazol (BEIm-Pic) e picrato de 1,3-n-dibutilimidazol (BBIm-Pic) e caracterizá-los através de RMN de ^1H e ^{13}C $\{^1\text{H}\}$, CHN, Infravermelho e análise térmica.
- Sintetizar os primeiros complexos *tetraquis* e/ou *pentaquis*-(picrato) de Terras Raras trivalentes (Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III) e Tb(III)), contendo EMIm⁺, BMIm⁺, BEIm⁺ e BBIm⁺ como contra-cátions provenientes de líquidos iônicos com o ânion picrato e demonstrar que eles se comportam como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL).
- Caracterizar os complexos pelas técnicas de: Titulometria complexométrica; CHN; Difração de raios-X (pó e monocristal), Espectroscopia de absorção na região do infravermelho e do UV-Vis e através da análise térmica.
- Investigar a influência espectroscópica dos contra cátions ($\text{LI}^+ = \text{EMIm}^+, \text{BMIm}^+, \text{BEIm}^+ \text{ e } \text{BBIm}^+$) na localização da energia do estado tripleto (T_1) do ligante picrato nos complexos de Gd(III).
- Estudar as propriedades fotoluminescentes dos complexos, através dos seus espectros de excitação e emissão.
- Determinar experimentalmente e quando possível teoricamente os valores dos parâmetros de intensidade ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$), tempo de vida dos estados emissores (τ), eficiência quântica do nível emissor (η), coeficiente de emissão espontânea radiativas e não radiativas (A_{rad} e A_{nrad}), taxas de transferência e de retro-transferência de energia (W_{TE} e W_{RE}) e rendimento quântico (q).
- Estudar a cinética de decomposição térmica dos líquidos iônicos através dos métodos de Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akira-Sunose (KAS), determinando qual dos líquidos iônicos apresenta a maior estabilidade térmica mediante os dados de energia de ativação e fator pré-exponencial.

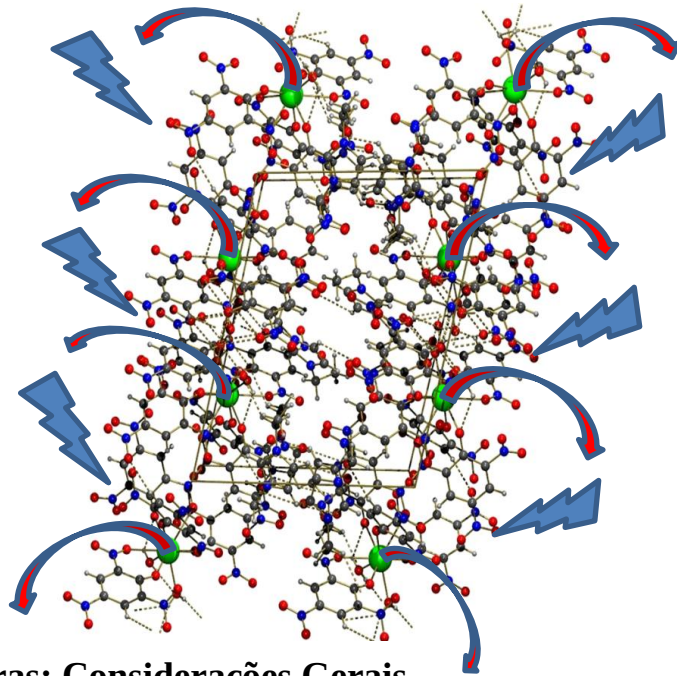
- Estudar a cinética e a termodinâmica de ativação durante a decomposição térmica do complexo de Nd(III), como modelo para os outros complexos, usando os métodos citados anteriormente e determinar a energia de ativação, fator pré-exponencial, e os parâmetros termodinâmicos de ativação ($\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$), como dependente do grau de decomposição (conversão: reagente $\rightarrow$ produto).

1.3. Referências

1. Farias, R. F. d., *Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades*. 1ª ed.; Átomo: 2005.
2. Silva, D. D. d.; Farias, R. F. d.; Neves, L. S. d., *História da Química no Brasil* 2º ed.; Átomo: 2006.
3. Senise, P. E. A.; Toma, H. E.; Petraghani, N., *Quim. Nova* **2003**, 26, (2), 296-296.
4. Chagas, A. P., Toma, H. E.; *Quím. Nova* **1991**, 14, (3), 149-153.
5. Toma, H. E.; *Quím. Nova* **1996**, 19, (5), 578.
6. Abraão, A., *Química e Tecnologia das Terras Raras Série Tecnológica Mineral* nº 66 CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, 1994.
7. Bassett, H., Silverman, A., Jensen, K. A., Cheesman, G. H., Bénard, J., Bjerrum, N., Büchner, E. H., Feitknecht, W., Malatesta, L., Ölander, A., Remy, H., (IUPAC), *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5523-5544.
8. Lee, J. D., *Química Inorgânica não tão Concisa*. 5º ed.; Edgard Blücher: São Paulo, 1999.
9. Serra, O. A., *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, 22, (5), 811-812.
10. Jacoby, M.; Jiang, J., *Chem. Eng. News* **2010**, 88, (35), 9-12.
11. Long, K. R.; Gosen, B. S. V.; Foley, N. K.; Cordier, D., *The Principal Rare Earth Elements Deposits of the United States-A Summary of Domestic Deposits and a Global Perspective*. 2010.
12. Rosental, S., *Centro de Tecnologia Mineral*. CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, 2008.
13. Hurst, C., The Institute for the Analysis of Global Security Washington. 2010.
14. Martins, T. S.; Isolani, P. C., *Quim. Nova* **2005**, 28, (1), 111-117.
15. de Sa, G. F.; Malta, O. L.; Donega, C. D.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P. A.; da Silva, E. F., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 196, 165-195.
16. Binnemans, K., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Rare-Earth Beta-Diketonates. K. A. Gschneidner, J., J. C.G. Bünzli, V. K. Pecharsky, Ed. Elsevier: Amsterdam, 2004; Vol. 35, pp 107-272.
17. Smektala, F.; Melscoet, I.; Fonteneau, G.; Lucas, J., *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, 239, (1-3), 156-161.
18. Zezulka, V.; Straka, P.; Mucha, P., *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, 268, (1-2), 219-226.
19. Kuriki, K.; Koike, Y.; Okamoto, Y., *Chem. Rev.* **2002**, 102, (6), 2347-2356.

Capítulo 2

Luminescência das Terras Raras



- 2.1. Terras Raras: Considerações Gerais**
- 2.2. Comportamento Espectroscópico dos íons Terras Raras**
- 2.3. O Efeito Antena**
- 2.4. Processo de Transferência de Energia Intramolecular**
- 2.5. Complexos com o íon Gd(III): Estado T_1 do Ligante Picrato**
- 2.6. Complexos com o íon Eu(III)**
 - 2.6.1. Parâmetros de Intensidade (Ω_λ) e Coeficiente de Emissão Espontânea (A_{rad} , A_{nrad})
 - 2.6.2. Tempo de Vida (τ)
 - 2.6.3. Eficiência Quântica de Emissão (η)
- 2.7. Complexos com o íon Tb(III)**
- 2.8. Complexos com o íon Sm(III)**
- 2.9. Diagrama de Cromaticidade**
- 2.10. Complexos de TR(III) com Cátions Provenientes de Líquidos Iônicos**
- 2.11. Referências**

2.1. Terras Raras: Considerações Gerais

Os elementos Terras Raras, como já abordado na introdução desse trabalho, compreendem a série do lantânio (lantanóides), que vai do La ($Z = 57$) ao Lu ($Z = 71$), além dos elementos Sc ($Z = 21$) e Y ($Z = 39$), conforme apresentado na [Figura 2.1](#).¹

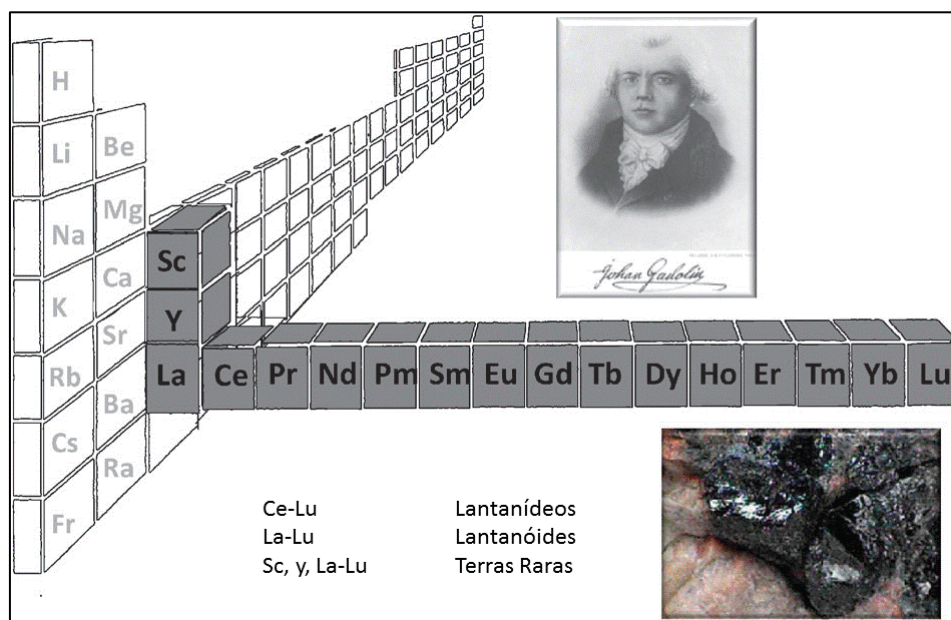


Figura 2.1. Posição dos elementos Terras Raras na Tabela Periódica e sua classificação de acordo com a IUPAC. As imagens de Johan Gadolin e da pedra de Itérbio. ([Adaptado da referência 1](#))

Dentre as Terras Raras (TR), os íons lantanídeos (Ln) possuem de um a catorze elétrons nos orbitais $4f$, sendo que o estado de oxidação mais estável desses íons é o trivalente.² Os íons da série do lantânio (La(III) ao Lu(III)) possuem uma grande similaridade nas suas propriedades químicas, e isso se deve em grande parte, a diminuição regular do raio iônico. A blindagem imperfeita de um elétron $4f$ por outro elétron $4f$ causa uma diminuição do raio em torno de 20% do La ao Lu, usualmente chamada de “contração lantanídica”. Através do decréscimo do raio iônico médio dos Ln(III) foram verificadas algumas tendências em seus complexos, tais como: aumento na estabilidade termodinâmica, diminuição no número de coordenação, aumento no caráter iônico da ligação metal-ligante, decréscimo na temperatura de decomposição térmica, alterações nas solubilidades.^{1,3-5}

Os íons lantanídeos trivalentes (Ln(III)) pertencem à classe “*a*” na classificação de Ahrlund, Chatt & Davies,⁶ ou podem ser classificados como ácidos duros segundo o conceito de Pearson.⁷ Os íons dessa classe se ligam às bases duras, preferencialmente aquelas que possuem oxigênio ou nitrogênio como átomo doador e fracamente às bases moles, contendo enxofre ou fósforo como doador.⁸ É importante destacar, que em meio aquoso há uma competição pelos sítios de coordenação dos íons Ln(III) entre as

moléculas do solvente e dos ligantes. Esta afinidade pelo centro metálico lantanídico, torna a substituição das moléculas de água mais difícil e normalmente apenas grupos quelantes, ligam-se fortemente ao centro metálico, pois formam complexos com estabilidade termodinâmica suficiente para serem isolados.^{3-5,9}

Números de coordenação menores que 6 são pouco frequentes para os compostos de Ln(III) e ocorrem somente com ligantes volumosos, sendo os números de coordenação 7, 8 e 9 os mais comuns para estes íons, chegando a atingir números mais altos, tais como 10, 11 e 12, dependendo da natureza do ligante envolvido na complexação, resultando em uma grande variedade estereoquímica.^{3,10} A ausência de caráter direcional das ligações faz com que o arranjo dos ligantes dependa dos fatores estéreis, das repulsões mútuas entre os ligantes e do raio dos íons Ln(III).

Os íons TR(III) com configuração eletrônica $3d^0$, $4d^0$, $4f^0$ ou $4f^{14}$ (Sc(III), Y(III), La(III), e Lu(III)) não possuem níveis de energia eletrônicos que possam induzir os processos de excitação e de luminescência na região do ultravioleta ao visível. Por outro lado, do íon Ce(III) ao Yb(III) os orbitais $4f$ são parcialmente preenchidos e, portanto, apresentam níveis de energia característicos, exibindo uma variedade de propriedades luminescentes na região do UV-Vis e/ou IR próximo.³⁻⁵

Os espectros de absorção e emissão dos elementos do bloco d e f são bastante diferentes. A absorção de luz pelos complexos de metais de transição dá origem a bandas de absorção bastante largas que são determinadas, em grande parte, pelas fortes interações entre os metais e os ligantes, os quais exibem um desdobramento de campo cristalino na faixa de $10000-30000\text{ cm}^{-1}$, para os complexos dos íons metálicos do primeiro período do bloco d . No entanto, para os complexos dos íons lantanídeos, os efeitos do campo cristalino são muito baixos, da ordem de $50 - 200\text{ cm}^{-1}$, devido à fraca interação dos elétrons $4f$ com os ligantes, por isso, os espectros de transição $f-f$ exibem bandas finas.^{3-5,10} Os íons lantanídeos, apresentam os elétrons do subnível $4f$ mais internos do que os elétrons $5s$ e $5p$, dessa forma, os elétrons $4f$, que são aqueles opticamente ativos, são blindados pelos elétrons mais externos, e praticamente não sofrem influência do ambiente químico ao seu redor, portanto as transições entre os seus níveis de energia possuem comportamento praticamente atômico.^{3-5,11} No entanto, através da influência do ambiente químico gerado pelo ligante, os baricentros das transições apresentam pequenos deslocamentos, possibilitando a interpretação dos dados experimentais a partir de seus espectros de absorção e emissão e podendo gerar cores cada vez mais puras dependendo do ligante.³⁻⁵

2.2. Comportamento Espectroscópico dos íons Terras Raras

O comportamento espectroscópico dos íons TR(III) é regido pelos elétrons da configuração $4f^n$ ($n = 1$ a 13), que possuem níveis de energia discretos caracterizados pelos números quânticos:

- Momento angular orbital total (L), onde $L = \sum l_i$ (l_i é o momento angular de cada elétron);
- Momento angular de spin total (S), sendo $S = \sum s_i$ (s_i é o momento de spin de cada elétron);

- Momento angular total (J), que é o acoplamento dos números quânticos L e S ($|L-S| \leq J \leq |L+S|$), descritos pelo símbolo $^{2S+1}L_J$. O número J compõe um multipletto de degenerescência $2J+1$.

A **Tabela 2.1** apresenta as configurações eletrônicas dos íons TR(III) no estado fundamental, raio iônico, além dos números quânticos (S , L e J) e níveis de energia $^{2S+1}L_J$. O estado fundamental do átomo ou do íon é determinado pela regra de Hund, que diz: a) O termo com maior multiplicidade de spin ($2S+1$), ou seja, o maior número de elétrons desemparelhado representa o nível fundamental; b) Se há vários termos com a mesma multiplicidade de spin ($2S+1$), o estado com o valor mais alto de L ($L_{\max}$) é o estado de menor energia; c) O nível de menor energia tem o menor valor de J se o subnível possui menos da metade de elétrons preenchido e maior valor de J para subníveis com mais da metade de elétrons preenchidos. Dessa forma, para os íons lantanídeos tem-se, do Ce(III) ao Eu(III): $J = L - S$, pois o número de elétrons $4f$ é menor que 7 e do Tb(III) ao Yb³⁺: $J = L + S$, pois o número de elétrons $4f$ é maior que 7.

Tabela 2.1. Configurações eletrônicas dos íons terras raras trivalentes no estado fundamental, raio iônico, momento angular de spin total (S), momento angular orbital total (L), momento angular total (J) e níveis de energia $^{2S+1}L_J$.

Íon TR(III)	Raio iônico (Å)	Elétrons $4f$						S $\sum s$	L $\sum \ell$	J $\sum (L \pm S)$	Conf. Eletrônica (níveis $^{2S+1}L_J$)
²¹ Sc(III)	0,68							0	0	0	[Ar]3d ⁰ (¹ S ₀)
³⁹ Y(III)	0,88							0	0	0	[Kr]4d ⁰ (¹ S ₀)
⁵⁷ La(III)	1,06							0	0	0	[Xe]4f ⁰ (¹ S ₀)
⁵⁸ Ce(III)	1,03	↑						1/2	3	5/2	[Xe]4f ¹ (² F _{5/2})
⁵⁹ Pr(III)	1,01	↑	↑					1	5	4	[Xe]4f ² (³ H ₄)
⁶⁰ Nd(III)	0,99	↑	↑	↑				3/2	6	9/2	[Xe]4f ³ (⁴ I _{9/2})
⁶¹ Pm(III)	0,98	↑	↑	↑	↑			2	6	4	[Xe]4f ⁴ (⁵ I ₄)
⁶² Sm(III)	0,96	↑	↑	↑	↑	↑		5/2	5	5/2	[Xe]4f ⁵ (⁶ H _{5/2})
⁶³ Eu(III)	0,95	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	0	[Xe]4f ⁶ (⁷ F ₀)
⁶⁴ Gd(III)	0,94	↑	↑	↑	↑	↑	↑	7/2	0	7/2	[Xe]4f ⁷ (⁸ S _{7/2})
⁶⁵ Tb(III)	0,92	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	[Xe]4f ⁸ (⁷ F ₆)
⁶⁶ Dy(III)	0,91	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	5/2	5	15/2	[Xe]4f ⁹ (⁶ H _{15/2})
⁶⁷ Ho(III)	0,89	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	2	6	8	[Xe]4f ¹⁰ (⁵ I ₈)
⁶⁸ Er(III)	0,88	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	3/2	6	15/2	[Xe]4f ¹¹ (⁴ I _{15/2})
⁶⁹ Tm(III)	0,87	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1	5	6	[Xe]4f ¹² (³ H ₆)
⁷⁰ Yb(III)	0,86	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	1/2	3	7/2	[Xe]4f ¹³ (² F _{7/2})
⁷¹ Lu(III)	0,85	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0	[Xe]4f ¹⁴ (¹ S ₀)

As transições eletrônicas $4f - 4f$ são proibidas pela regra de Laporte ($\Delta l = \pm 1$), por isso possuem baixos coeficientes de absorvidade molar ($< 10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). No entanto, os íons TR(III) podem apresentar transições com caráter de dipolo magnético (DM) e/ou elétrico (DE).^{12,13} Nas transições intraconfiguracionais $4f - 4f$, os estados inicial e final apresentam mesma paridade com relação a um centro de inversão ($u \rightarrow u$). Neste caso, por considerações da teoria de grupos, como os estados iniciais e finais apresentam a mesma paridade, sendo o operador de transição de DE ímpar, a transição é proibida (regra de Laporte); no caso de DM, o operador é par e a transição é permitida. No entanto, observa-se que as transições DM são, normalmente, menos intensas do que as de DE. Interações com o campo ligante e estados vibracionais levam à mistura de estados eletrônicos de diferentes paridades nas funções de onda $4f$. Desta forma, as transições entre os diferentes níveis de energia nos íons TR(III) não obedecem rigorosamente às regras de seleção estabelecidas para transições de dipolo magnético e dipolo elétrico.^{14,15} Misturas de diferentes J , com mesmos L e S (J -mixing) fazem com que estas transições sejam possíveis, como por exemplo, mistura de ${}^7F_0$ como ${}^7F_2$, que torna possível a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ para o íon Eu(III).

Quando um íon TR(III) encontra-se num ambiente químico, os níveis de energia J desdobram-se de acordo com a simetria da vizinhança ao redor do íon. Isto significa que o campo ligante nos íons TR(III) atua quebrando a degenerescência contida no número quântico J . Esse é o conhecido efeito Stark, que depende da simetria ao redor do íon, sendo geralmente da ordem de 200 cm^{-1} em magnitude, fazendo com que o número de subníveis venha a se desdobrar no máximo em $(2J + 1)$ ou $(J + \frac{1}{2})$ componentes para valores J inteiro ou semi-inteiro, respectivamente, de acordo com a simetria em torno do íon. A **Figura 2.2** exemplifica o desdobramento dos subníveis $2J + 1$, em função da simetria (efeito Stark) através do espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})]_2$.¹⁶

As configurações $4f^n$ dos íons TR(III) dão origem a vários termos espectroscópicos cujos componentes de energia são da seguinte ordem: *campo central* (10^5 cm^{-1}) > *repulsões intereletrônicas* (10^4 cm^{-1}) > *acoplamento spin-órbita* (10^3 cm^{-1}) > *efeito do campo ligante* (10^2 cm^{-1}), conforme mostrado na **Figura 2.3**. Observa-se que as interações spin-órbita nos íons lantanídeos são dominantes em relação às interações eletrostáticas do campo ligante, contudo a sua atuação é primordial para que estes íons apresentem espectros de emissão específicos para cada composto.¹⁷

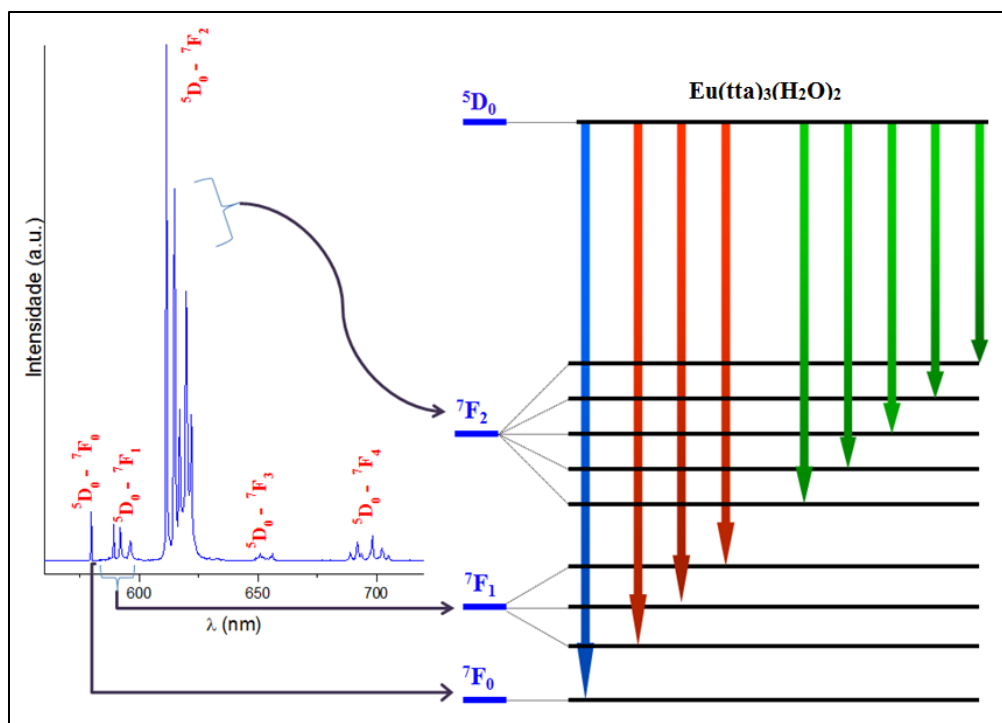


Figura 2.2. Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, exemplificando a quebra da degenerescência (em $2J+1$) em função do campo gerado pelos ligantes.

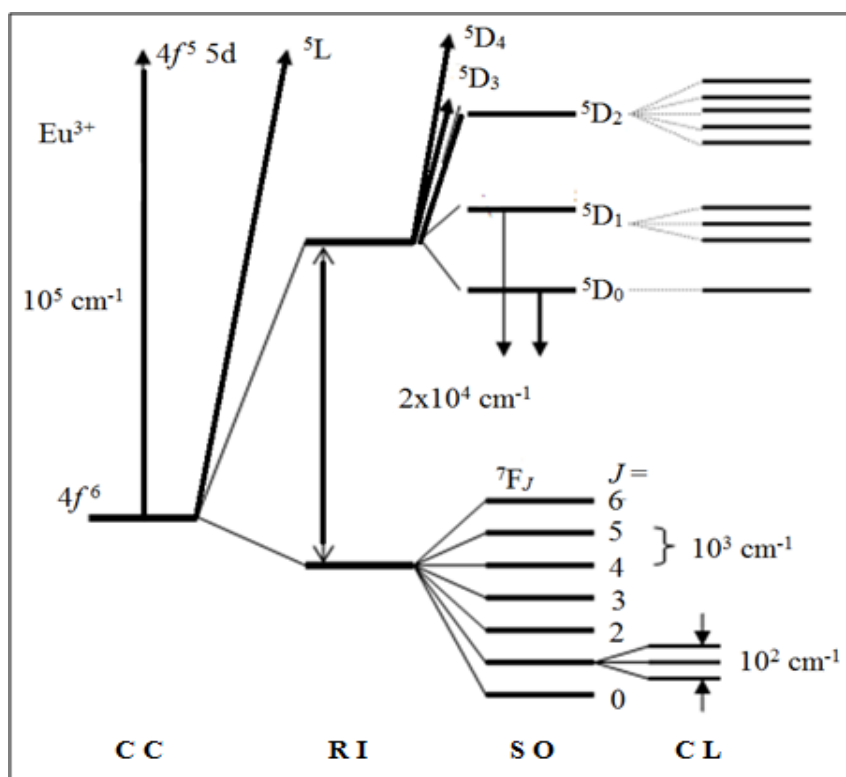


Figura 2.3. Diagramas parciais de energia dos íons $\text{Eu}(\text{III})$ ($4f^6$): CC (campo central), RI (repulsões intereletrônicas), SO (acoplamento spin-órbita) e CL (efeitos do campo ligante).

2.3. O Efeito Antena

Como já citado anteriormente, em virtude do baixo coeficiente de absorção molar dos íons TR(III), a emissão de luz pela absorção por excitação direta nos níveis $4f$ não é eficiente, sendo necessária a utilização de ligantes orgânicos para atuar como sensibilizadores, fazendo com que os complexos de TR(III), funcionem como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL). A excitação é realizada diretamente na banda de absorção do ligante e esta energia é transferida para os níveis $4f$ do íon TR(III), seguida de emissão de luz, na região do visível, característica do íon metálico. Este processo é conhecido como efeito antena (**Figura 2.5**).²¹ Weissman, em 1942, foi o primeiro a descrever as características de emissão de luz de complexos de TR coordenados a ligantes orgânicos (β -dicetonas e salicilatos) e observou uma maior intensidade luminescente nas TR(III), sem a presença da banda de emissão do ligante.²² Deste então, estudos do efeito da natureza de outros ligantes orgânicos, vêm sendo investigados.

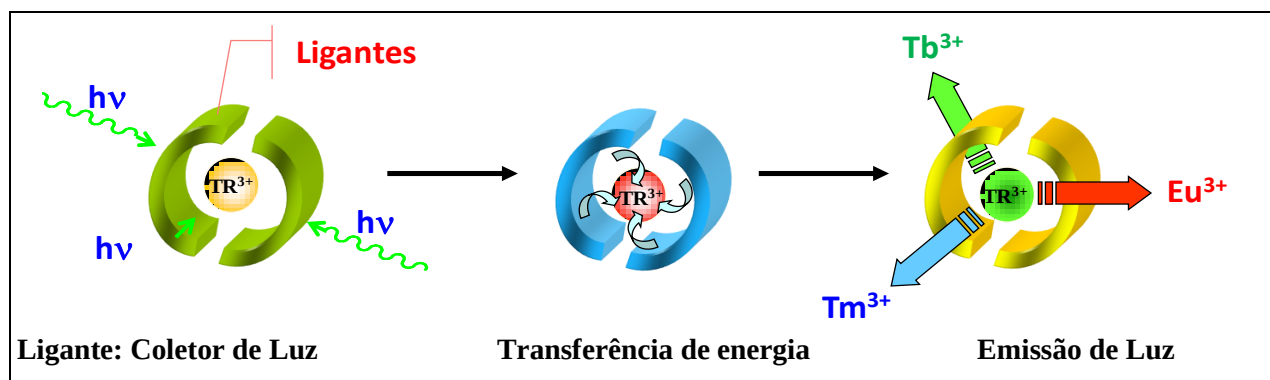


Figura 2.5. Efeito antena dos complexos dos íons terras raras (Figura cedida pelo Prof. Hermi F. de Brito).

Geralmente, quando a emissão de luz por íons TR(III) é considerada, frequentemente usa-se 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: a fluorescência diz respeito a emissões oriundas das transições entre os estados de mesma paridade, por exemplo, $S \rightarrow S$ (ou seja, são permitidas por spin) enquanto que a fosforescência se refere a emissões oriundas das transições de paridades diferentes, por exemplo, $T \rightarrow S$ (ou seja, uma transição proibida por spin). No caso dos íons Terras Raras, a emissão é devida às transições dentro do próprio nível $4f$, isto é, transições intraconfiguracionais $4f-4f$.²³

Dependendo do método de excitação, há diferentes tipos de luminescência, 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).²²

2.4. Processo de Transferência de Energia Intramolecular

O processo de transferência de energia intramolecular entre os ligantes e os íons TR(III) é um passo fundamental para o alto rendimento quântico de emissão, fazendo com que os complexos de Terras Raras funcionem como DMCL (Dispositivos Moleculares Conversores de Luz).

Após a excitação do ligante com radiação ultravioleta, três caminhos diferentes são considerados para que possa ocorrer a transferência de energia para o íon TR(III) (Figura 2.6):^{11,24-27}

- (i) O estado doador $|S_1\rangle$ transfere energia para o estado $4f$ excitado $|4\rangle$, o qual decai não radiativamente até popular o estado $|2\rangle$.
- (ii) O estado $|4\rangle$ transfere energia para um estado excitado tripleto de menor energia do ligante, $|T_1\rangle$, o qual transfere energia para os estados $|3\rangle$ e/ou $|2\rangle$.
- (iii) O estado $|S_1\rangle$ decai não-radiativamente para o estado excitado tripleto $|T_1\rangle$, o qual transfere energia para os estados $|3\rangle$ e/ou $|2\rangle$.

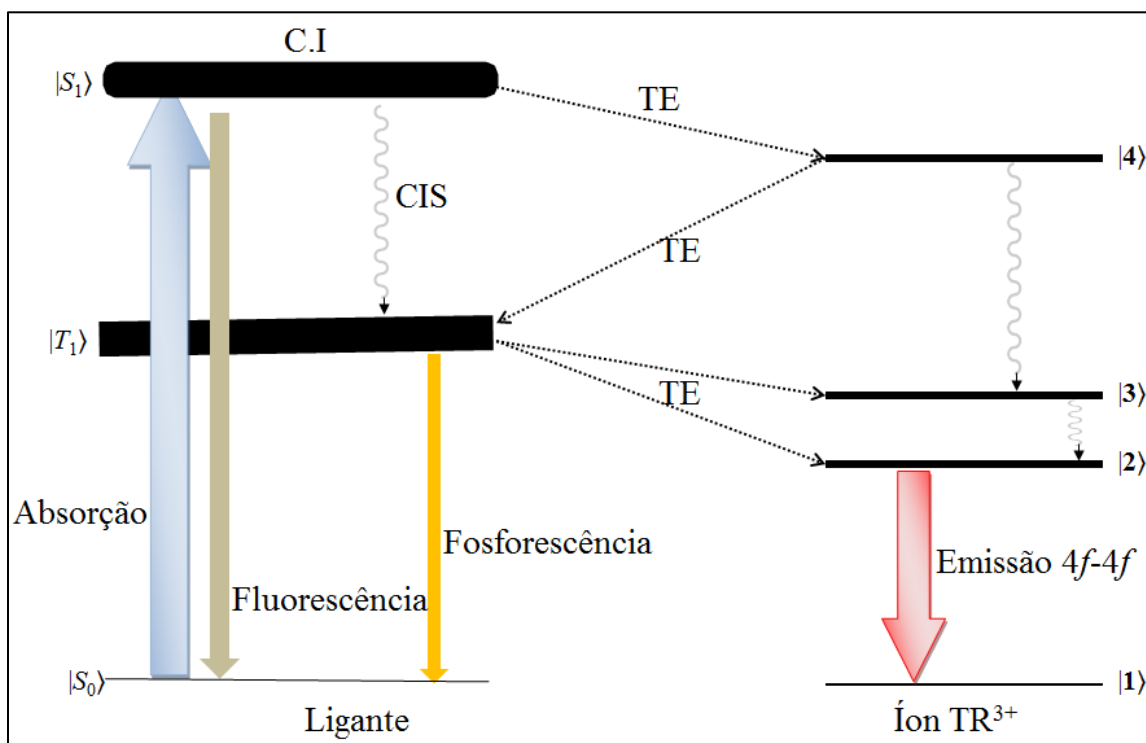


Figura 2.6. Diagrama de Jablonski mostrando os possíveis mecanismos luminescentes dos complexos de TR. As setas pontilhadas indicam transferência de energia enquanto que as setas onduladas indicam decaimentos não radiativos.

No caso dos íons Tb(III) e Eu(III), existem evidências teóricas e experimentais de que o processo (iii) é dominante,^{11,22,28,29} porém em alguns casos a transferência de energia do estado singleto, conforme processo (i), também seja considerável, a ponto de ser o mecanismo dominante.³⁰

Dessa forma, pode-se detalhar o mecanismo de luminescência, da seguinte maneira:

- Após a irradiação com radiação ultravioleta, o ligante orgânico do complexo de TR(III) é excitado para um nível vibracional do primeiro estado singleto excitado ($S_0 \rightarrow S_1$).
- A molécula passa por uma conversão interna (CI) rápida para os níveis vibracionais mais baixos do estado S_1 . Em seguida, dois caminhos são possíveis: no primeiro, o estado singleto excitado decai radiativamente para o estado fundamental (fluorescência molecular, $S_1 \rightarrow S_0$) e no segundo ocorre um cruzamento intersistema (CIS) não-radiativo do estado S_1 para um estado tripleto de menor energia ($S_1 \rightarrow T_1$).
- A partir do segundo caminho da etapa anterior, o estado tripleto T_1 pode decair radiativamente para o estado fundamental, S_0 , pela transição proibida por spin, $T_1 \rightarrow S_0$ (fosforescência molecular) ou, alternativamente, o complexo sofre transferência de energia (TE) intramolecular através da transição não-radiativa do estado tripleto T_1 para um estado excitado do íon TR(III).
- Assumindo o caminho da transferência de energia intramolecular ($T_1 \rightarrow \text{TR(III)}$), após a excitação indireta, o íon TR(III) exibe a luminescência por meio das transições radiativas intraconfiguracionais $4f-4f$, podendo também, ser desativado por processos não-radiativos.

De acordo com Whan e Crosby,²⁵⁻²⁷ a principal causa de desativação não-radiativa dos íons Terras Raras é o acoplamento vibrônico com o ligante e com as moléculas de solvente. Desse modo, para aumentar a luminescência dos íons TR(III), é preciso diminuir as perdas não-radiativas de energia, bem como a fluorescência e a fosforescência do ligante. Para isso é necessário encontrar ligantes que eficientemente executam o “efeito antena”.

O processo de transferência de energia e a luminescência de alguns dos íons TR(III) só são possíveis a partir de determinados estados (níveis de energia), chamados de estados emissores, como por exemplo: Sm(III) ($^4G_{5/2} \cong 17.800 \text{ cm}^{-1}$), Eu(III) ($^5D_0 \cong 17.250 \text{ cm}^{-1}$), Tb(III) ($^5D_4 \cong 20.430 \text{ cm}^{-1}$) e Dy^{3+} ($^4F_{9/2} \cong 20.960 \text{ cm}^{-1}$).^{19,20} Se o íon TR(III) for excitado para um estado não emissor, seja diretamente pela excitação dos níveis $4f$ ou indiretamente pela transferência de energia, a energia de excitação é dissipada através de processos não-radiativos até que um nível emissor seja alcançado. Assim, processos radiativos competem com processos não-radiativos, dissipando parte da energia, contribuindo para a supressão da luminescência.

A luminescência observada em complexos de TR(III) é bastante sensível à posição do estado T_1 do ligante em relação ao nível emissor do íon Terra Rara e pode ser intensificada variando-se os ligantes ou modificando alguns grupos substituintes no ligante orgânico.³¹⁻³³

Para popular um nível emissor dos íons TR(III) complexados, é necessário que o estado T_1 do ligante possua energia próxima, mas superior, à energia do nível emissor do íon TR(III). Caso o estado tripleto (T_1) do ligante esteja muito próximo ou ligeiramente abaixo do nível emissor do íon TR(III) a retro-transferência de energia é favorecida, fazendo com que a transferência de energia não seja eficiente.^{20,23-27,34} Quando o estado T_1 encontra-se bem abaixo do nível emissor, não acontece transferência de energia Ligante→Metal. Geralmente, quando os níveis de energia dos ligantes orgânicos estão abaixo do nível emissor do íon, é observada a fluorescência ou a fosforescência do ligante, ou até mesmo ausência de emissão de luz.^{20,23-27,34}

2.5. Complexos com o íon Gd(III): Estado T_1 do Ligante Picrato

Conforme mencionado anteriormente, a posição dos estados T_1 do ligante influencia diretamente na luminescência dos complexos de TR(III), portanto, através da escolha de um ligante adequado, pode-se projetar DMCL, para promover uma eficiente transferência de energia. Uma forma de determinar os estados excitados T_1 dos ligantes é através da obtenção de espectros de emissão dos mesmos quando estes se encontram complexados com o íon Gd(III), a baixa temperatura ($N_2(l) = 77\text{ K}$ ou $He(l) = 4\text{ K}$). A maioria dos ligantes orgânicos possuem estado T_1 abaixo do nível emissor (${}^6P_{7/2}$) do íon Gd(III), que se encontra em torno de 32000 cm^{-1} (Figura 2.4), então, o que se verifica é a fosforescência do ligante ($T_1 \rightarrow S_0$).

O íon Gd(III) induz um forte cruzamento intersistema Singleto-Tripleto ($S_1 \rightarrow T_1$) em seus ligantes, por apresentar um elevado paramagnetismo (apresenta sete elétrons desemparelhados no subnível $4f$), e consequentemente, emissão mais intensa do estado Tripleto (fosforescência).^{35,36} Além disso, as propriedades físico-químicas do íon Gd(III) são muito semelhante a dos centros emissores mais estudados (Eu(III), Tb(III), Sm(III)), possibilitando a construção de diagramas de energia para os complexos com estes e outros íons TR(III).

É importante ressaltar que a baixas temperaturas as contribuições dos modos vibracionais das moléculas são reduzidas, aumentando assim a população eletrônica do estado T_1 , e as contribuições radiativas do sistema. No entanto, quando a transferência de energia intramolecular ($L \rightarrow M$) via T_1 não é eficiente, normalmente observam-se bandas largas de emissão do ligante, além das bandas finas de emissão do íon TR(III).^{18,27,35}

Dentre alguns ligantes que realizam a transferência de energia intramolecular de maneira satisfatória destaca-se o íon picrato (**Figura 2.7**).³⁷⁻⁴⁵ O íon picrato pode interagir com o íon TR(III) de maneira monodentado, bidentado, tridentado e/ou como contra-íon.⁴⁴

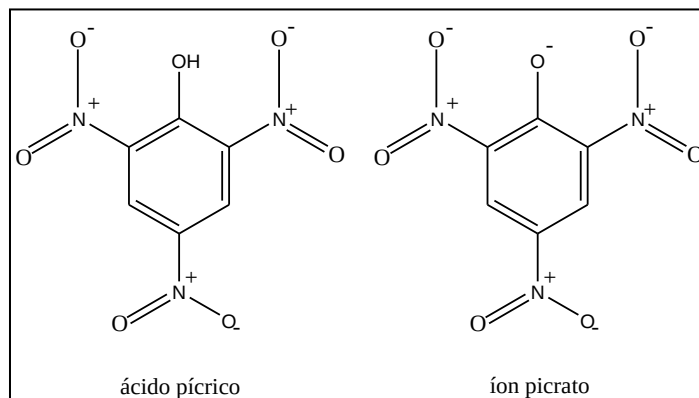


Figura 2.7. Representação esquemática das estruturas do ácido pícrico e do íon picrato.

De acordo com Olsher *et al.*,⁴⁴ o grupo funcional substituinte e a geometria do ânion são os principais fatores que ditam os modos de interação do ânion picrato com o íon metálico. A coordenação monodentada pode ocorrer através de um dos átomos de oxigênio do grupo nitro na posição 2 ou 4, ou preferencialmente através do átomo de oxigênio do grupo fenólico; na coordenação bidentada a interação com o cátion é *via* o oxigênio do grupo fenólico e um oxigênio do grupo nitro na posição 2. A coordenação tridentada do ânion picrato é menos comum,⁴⁵ porém pode ocorrer através do oxigênio fenólico e dos oxigênios do grupo nitro na posição 2 e 4 ou através do oxigênio fenólico e dos oxigênios do grupo nitro na posição 2 e 6 (**Figura 2.8**).

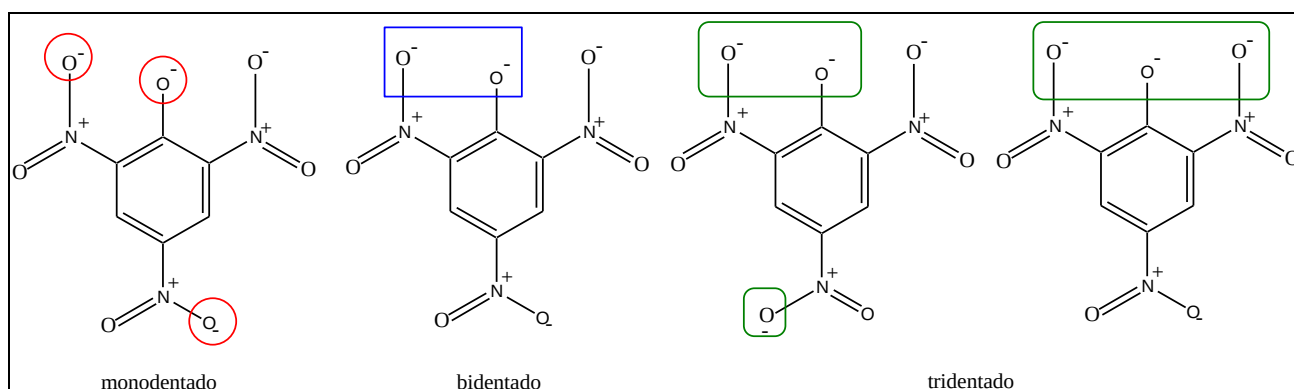


Figura 2.8. Modos de coordenação do ânion picrato monodentado, bidentado e tridentado.

A maneira como o ânion picrato encontra-se coordenado ao cátion TR(III), e a quantidade de ligantes picratos coordenados afeta sutilmente a posição do estado Tripleto.

2.6. Complexos com o íon Eu(III)

Compostos com o íon Eu(III) têm sido extensivamente estudados por apresentarem alta luminescência monocromática de cor vermelha. Além disso, a partir de seus espectros de emissão podem-se obter informações sobre o desdobramento do campo ligante, processos de transferência de energia e eficiência quântica de estado emissor. Os espectros de emissão dos complexos apresentam as bandas características do Eu(III) devido às transições do estado excitado $^5D_0$ para os estados ^7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6). Geralmente a luminescência originada do estado $^5D_0$ para os estados $^7F_0$ e $^7F_3$ são as mais fracas, enquanto que as mais intensas são associadas às transições para os estados $^7F_1$, $^7F_2$ e $^7F_4$. (Tabela 2.2). O estado emissor do íon Eu(III) é não degenerado ($^5D_0$) e, portanto não sofre desdobramento na presença do campo ligante.

Tabela 2.2. Luminescência característica das transições $^5D_{0,1} \rightarrow ^7F_J$ para complexos de Eu(III).

Transições	J	Faixa (nm)	Intensidade	Comentários
$^5D_0 \rightarrow ^7F_J$	0	577-581	Fraco	Transição não degenerada (proibida); ganha intensidade através da mistura de J 's nas simetrias C_s , C_n e C_{nv} . (DE)
	1	585-600	Forte	Transição permitida; a intensidade é praticamente independente do meio. (DM)
	2	610-625	Forte a Muito forte	Transição hipersensível ($\Delta J=2$); ausente se o íon encontra-se em um centro de inversão. (DE)
	3	640-655	Fraco	Transição proibida, normalmente pouco intensa; a mistura de J 's adiciona um caráter de DM. (DE)
	4	680-710	Médio a forte	Transição sensível ao ambiente do Eu ($\Delta J=4$). (DE)
	5	740-770	Muito fraco	Transição proibida. Raramente observado. (DE)
$^5D_1 \rightarrow ^7F_J$	6	810-840	Muito fraco	Transição raramente registrada. (DE)
	0	524-528	Muito fraco	(DM)
	1	530-540	Muito fraco	Sensível ao ambiente do íon Eu (DE)
	2	550-565	Muito fraco	(DE)

Característica: DE = dipolo elétrico, DM = dipolo magnético.

A intensidade luminescente dos complexos de Eu(III) pode ser comparada através da relação entre a área sob a curva de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ permitida por transição de dipolo elétrico forçado e a transição permitida por dipolo magnético, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Quanto maior o valor da relação, $R_{21} = ^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, mais intensa é a cor vermelha da emissão, e quanto menor o valor desta relação, maior o

caráter centrossimétrico, sugerindo que o complexo de Eu(III) se aproxima de uma simetria com centro de inversão.^{46,47}

Outra relação importante, é o parâmetro experimental, R_{02} , obtida através da razão da área sob a curva de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Esse parâmetro fornece informações a respeito da mistura de J 's associadas aos níveis $^7F_0$, $^7F_2$.⁴⁸

2.6.1. Parâmetros de Intensidade e Coeficiente de Emissão Espontânea

Os parâmetros de intensidade experimental das transições $4f-4f$, Ω_λ (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6) também chamados de parâmetros de Judd-Ofeld, são determinados por meio das intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ respectivamente do íon Eu(III), onde os mecanismos de dipolo elétrico forçado (DEF) e acoplamento dinâmico (AD) são considerados simultaneamente.⁴⁸

A intensidade de emissão das transições (dada pela área S sob a banda) é expressa pela **Equação 2.1**:

$$I_{0 \rightarrow J} = \hbar \omega_{0 \rightarrow J} A_{\text{rad}(0 \rightarrow J)} N_0 \quad (2.1)$$

Onde N_0 é a população do nível emissor ($^5D_0$), $A_{\text{rad}(0 \rightarrow J)}$ é o coeficiente de emissão espontânea radiativa de Einstein, $\hbar \omega_{0 \rightarrow J}$ é a energia da transição.

Os valores dos parâmetros $A_{\text{rad}(0 \rightarrow J)}$ podem ser determinados experimentalmente a partir dos espectros de emissão tomando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ como referência, visto que esta transição é permitida por DM e por isso o seu coeficiente de emissão espontânea radiativa, $A_{\text{rad}(0 \rightarrow 1)}$, é praticamente independente da influência do campo cristalino, e por isso o seu valor é aproximadamente 50 s^{-1} . Contudo um valor mais exato pode ser obtido pela **Equação 2.2**.⁴⁹

$$A_{\text{rad}(0 \rightarrow 1)} = 0,31 \cdot 10^{-11} n^3 \sigma^3 \quad (2.2)$$

Onde n é o índice de refração do meio, com valor aceito de 1,5 para os complexos de Eu(III) no estado sólido e σ é o baricentro da transição.

Desta forma, os coeficientes de emissão espontânea radiativa, $A_{\text{rad}(0 \rightarrow J)}$, para as transições de DEF podem ser obtidos a partir da relação das áreas entre as bandas num espectro de emissão (**Equação 2.3**).

$$A_{0 \rightarrow J} = A_{0 \rightarrow 1} \frac{S_{0 \rightarrow J}}{S_{0 \rightarrow 1}} \frac{\sigma_{0 \rightarrow 1}}{\sigma_{0 \rightarrow J}} \quad (2.3)$$

Onde $S_{0 \rightarrow J}$ é a área sob a curva relacionada à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ obtida a partir dos dados experimentais $\sigma_{0 \rightarrow J}$. Por outro lado, o coeficiente de emissão espontânea de Einstein, também pode ser obtido pela teoria padrão das intensidades de Judd-Ofelt, através da **Equação 2.4**:

$$A_{0\lambda} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \chi \sum_{\lambda=2,4} \Omega_{\lambda} \langle ^5D_0 || U^{(\lambda)} || ^7F_J \rangle^2 \quad (2.4)$$

Onde e é a carga do elétron, c é a velocidade da luz, $\hbar$ é a constante de Planck reduzida, ω é a frequência angular da transição, χ é o fator de correção de Lorentz para o campo local, sendo dado por $\chi = [n(n^2+2)^2]/9$. O índice de refração do meio é o n , com valor aceito de 1,5 para os complexos de Eu(III) no estado sólido, e o quadrado dos elementos de matriz reduzido são $\langle ^5D_0 || U^{(2)} || ^7F_2 \rangle^2 = 0,0032$, $\langle ^5D_0 || U^{(4)} || ^7F_4 \rangle^2 = 0,0023e$ $\langle ^5D_0 || U^{(6)} || ^7F_6 \rangle^2 = 0,0002$, para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ respectivamente. Tendo-se todos os dados acima, determinam-se os parâmetros de intensidade experimental.

2.6.2. Tempo de vida (τ)

As medidas de tempo de vida de decaimento de estados excitados fornecem informações sobre população do estado excitado, bem como os processos competitivos de decaimento radiativo (emissão de fótons) e não-radiativo (relaxação multifotônica, transferência de energia, cruzamento intersistemas, etc.).

O tempo de vida de luminescência de complexos com o íon TR(III) é obtido usando-se a aproximação de um sistema de dois níveis, onde ocorre uma transição espontânea a partir do nível de energia inicial (nível emissor, $^5D_0$ para o Eu(III)), com população n_{em} , para um menor nível de energia, como por exemplo, a transição hipersensível $^7F_2$ do íon Eu(III); a variação na população n_{em} , dn_{em} , durante um intervalo de tempo dt é dado pela **Equação 2.5**.^{48,49}

$$\frac{d\eta_{em}}{dt} = -K_T \eta_{em} \quad (2.5)$$

Onde, η_{em} é a população do nível emissor. Usualmente, K_T é definido como sendo igual à ($A_{rad} + A_{nrad}$) a soma das contribuições radiativas e não radiativas. Rearranjando e integrando a **Equação 2.5** para η_{em} variando de $\eta_{em}(0)$ em $t=0$ a $\eta_{em}(t)$ no tempo t , obtém-se a **Equação 2.6**.^{48,49}

$$\eta_{em}(t) = \eta_{em}(0) \cdot e^{-K_T t} \quad (2.6)$$

Onde, obtém-se um decaimento exponencial da luminescência, cujo tempo de vida é definido como o tempo necessário para a população do nível emissor decair a $1/e$ da população inicial. O tempo de decaimento τ de um estado excitado é constituído dos componentes radiativas e não-radiativas, ($1/\tau = A_T = K_T = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$), onde A_T é a taxa total de decaimento, e A_{rad} e A_{nrad} são as taxas de decaimento radiativo e não-radiativo, respectivamente.

O inverso do coeficiente de emissão espontânea radiativa (A_{rad}) é o tempo de vida radiativo para o estado emissor $^5D_0$ do íon Eu(III), que pode ser comparado com o resultado obtido experimentalmente. O tempo de vida radiativo (teórico) é dado pela **Equação 2.7**:

$$\tau_{\text{rad}} = 1/A_{\text{rad}} \text{ onde, } A_{\text{rad}} = \sum A_{0J} = A_{00} + A_{01} + A_{02} + A_{03} + A_{04} + A_{05} + A_{06} \quad (2.7)$$

As bandas referentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{3,5,6}$ normalmente não são observadas experimentalmente, ou quando são observadas são muito pequenas, principalmente A_{05} e A_{06} , por isso, na maioria dos cálculos, elas são desprezadas.

2.6.3. Eficiência Quântica de Emissão

A *eficiência quântica de emissão* (η) se refere à probabilidade de emissão do íon Terra Rara trivalente a partir do seu estado emissor, após a transferência de energia do ligante (efeito antena) ou através da excitação direta no íon TR(III), onde apenas as parcelas emitidas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2,3,4,5,6}$, são consideradas, não levando em conta as outras propriedades luminescente (fosforescência, fluorescência, banda de transferência de carga). A eficiência quântica está diretamente relacionada com as taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não-radiativo (A_{nrad}), através da seguinte relação (**Equação 2.8**):

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{tot}}} \quad (2.8)$$

A eficiência quântica de emissão do nível emissor $^5D_0$ (η), expressa o quanto os processos de decaimento radiativos competem com os não-radiativos. O coeficiente de emissão espontânea radiativa (A_{rad}) não depende da temperatura. Os processos que contribuem para A_{nrad} são, por exemplo: a retrodoação para os ligantes, supressão durante a transferência de energia, e vibrações na matriz (especialmente as vibrações das ligações O–H e N–H).^{27,48}

2.7. Complexos com o íon Tb(III)

O íon térbio trivalente possui configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^8$ e o seu estado fundamental é o $^7F_6$. O seu principal nível emissor é o $^5D_4$, e dessa forma os espectros eletrônicos de emissão do íon Tb(III) normalmente apresentam bandas originárias das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$). A transição mais intensa normalmente é a $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, em torno de 540 nm, responsável pela luminescência verde. Tal transição é hipersensível ao ambiente químico do íon Tb(III), ou seja, a sua intensidade varia de acordo com a simetria pontual do íon Tb(III). Deve-se ressaltar que como o íon Tb(III) possui a última camada eletrônica maior do que aquela semipreenchida, então a energia dos seus níveis (dentro de um mesmo termo espectroscópico) aumenta quanto menor for o J . Assim a ordem dos níveis ^7F_J do íon Tb(III), segue da menor energia para maior: $^7F_6 < ^7F_5 < ^7F_4 < ^7F_3 < ^7F_2 < ^7F_1 < ^7F_0$. A diferença de energia entre o nível emissor $^5D_4$ e o estado $^7F_0$ é de aproximadamente 15000 cm^{-1} .

As principais características das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ para os complexos de Tb(III) são apresentados na **Tabela 2.3**. A posição do nível emissor $^5D_4$ do Tb(III) encontra-se em torno de 20.400 cm^{-1} .⁴⁸

Tabela 2.3. Luminescência característica das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ para os complexos de Tb(III).

<i>J</i>	<i>Faixa (nm)</i>	<i>Intensidade</i>	<i>Comentários</i>
6	480-505	médio a forte	Transição sensível ao ambiente do íon Tb(III)
5	535-555	forte a muito forte	Transição hipersensível utilizada como sonda espectroscópica
4	580-600	médio a forte	Transição sensível ao ambiente do íon Tb(III)
3	615-625	médio a forte	Esta transição apresenta atividade óptica média a forte
2	640-655	fraco	Transição sensível ao ambiente químico do íon Tb(III)
1	660-670	muito fraco	Transição sempre fraca
0	675-680	muito fraco	Transição sempre fraca

2.8. Complexos com o íon Sm(III)

O íon Sm(III) tem uma configuração de número ímpar de elétrons ($4f^5$). Está rotulado, então, como um íon de Kramer devido a seus níveis eletrônicos que são duplamente degenerados pela interação do campo ligante. O número máximo de desdobramento dos níveis Stark para íons de Kramer com estado $^{2S+1}L_J$ é de $J + \frac{1}{2}$ componentes, para qualquer simetria não cúbica.⁴⁸

Análises detalhadas dos níveis de energia do íon Sm(III) em várias matrizes inorgânicas foram reportadas por Gruber e colaboradores.^{50,51} O íon Sm(III) possui emissão na região laranja do espectro eletromagnético, sendo características para esse íon as transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J = 5/2; 7/2; 9/2; 11/2; 13/2$ e $15/2$).

A transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ é utilizada como referência, devido a seu caráter predominantemente de dipolo magnético ($\Delta J = 0$). Já a transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ é a transição hipersensível do íon Sm(III) e é permitida por dipolo elétrico forçado ($\Delta J = 2$), sendo proibida pelo mecanismo de dipolo magnético (DM). Através da relação entre as intensidades destas transições, $R_{Sm(III)} = (^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}) / (^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2})$, o parâmetro de intensidade experimental é determinado ($R_{Sm(III)}$). As mudanças no ambiente químico do complexo reflete em mudanças na transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ tanto em intensidade, como em forma e número de linhas.⁵²

O nível emissor $^4G_{5/2}$ do íon Sm(III) ($\sim 17858 \text{ cm}^{-1}$) é ressonante com um grande número de estados tripletos de vários ligantes orgânicos permitindo desta maneira uma transferência de energia eficiente Ligante-Sm(III) ($T_1 \rightarrow ^4G_{5/2}$) em vários complexos.⁵⁰ Na **Tabela 2.4** são apresentadas as possíveis transições do íon Sm(III) a partir dos níveis de menor energia com a respectiva atribuição e o comprimento de onda da transição.

Tabela 2.4. Luminescência característica das transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ para os complexos de Sm(III).⁵⁰⁻⁵²

<i>J</i>	<i>Faixa (nm)</i>	<i>Intensidade</i>	<i>Comentários</i>
5/2	560-580	Fraca a média	Transição permitida por DM
7/2	593-610	Média a forte	Transição permitida por DM
9/2	639-652	Forte a muito forte	Transição hipersensível, permitida por DE
11/2	695-713	Fraco	Transição sempre fraca
13/2	776-795	Muito Fraco	Transição raramente observada
15/2	870-890	Muito fraco	Transição raramente observada

2.9. Diagramas de Cromaticidade

As cores na região do espectro visível podem ser reproduzidas pela combinação de três componentes monocromáticas. A Comissão Internacional de l'Eclairage (CIE) tem adotado um colorímetro padrão que representa os atributos de cor através de um diagrama tridimensional. Os vetores cartesianos deste diagrama tridimensional são derivados dos estímulos espectrais $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$ (**Figura 2.9**), os quais são visualizados pelo olho humano devido à incidência de luz. A curva $z(\lambda)$, por exemplo, corresponde à

resposta fotônica pelo olho humano da cor azul e também compreende toda a região do visível, esta curva é normalizada em um pico em 450 nm.⁵³

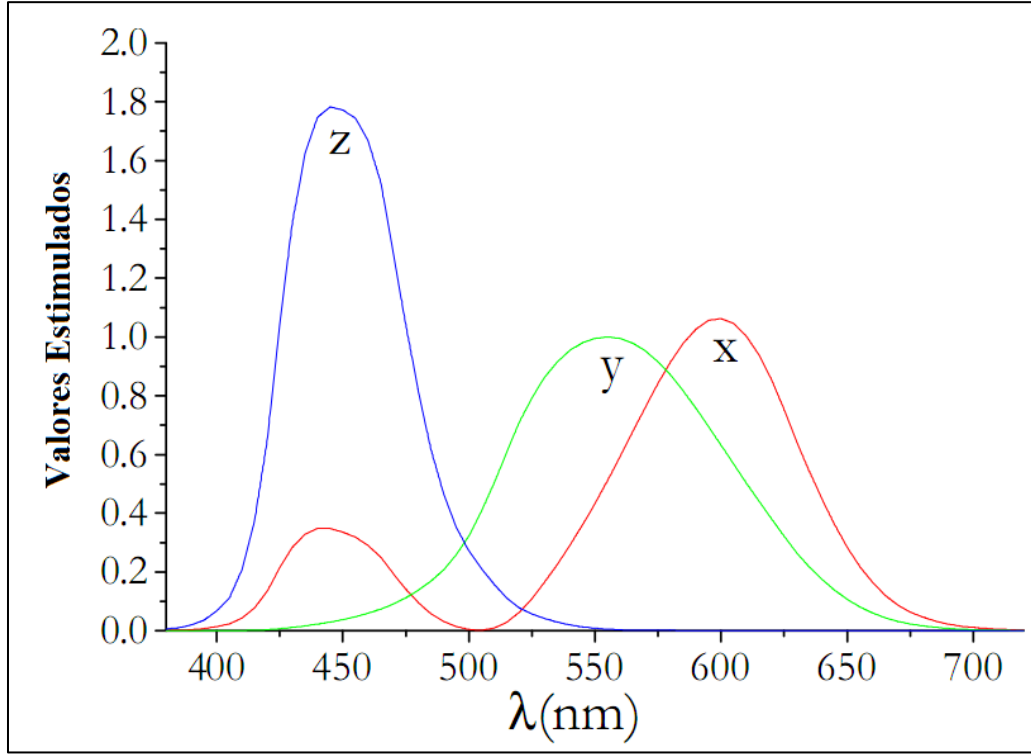


Figura 2.9. Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$.

As coordenadas x , y , e z de cores CIE são definidas pelas seguintes relações (**Equação 2.9**):

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (2.9)$$

onde X , Y e Z são calculados pela seguinte integração (**Equação 2.10**) sob a curva de toda a região do espectro visível:

$$X = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{x}(\lambda) \quad Y = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{y}(\lambda) \quad Z = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{z}(\lambda) \quad (2.10)$$

onde $\phi(\lambda)$ nessa tese corresponde à curva de emissão fotoluminescente.

Geralmente, identificam-se apenas os valores de x e y , já que z pode ser determinado a partir de x e y . Em outras palavras, o mapa de cor pode ser expresso como uma projeção bidimensional num plano xy . Este plano é definido como o diagrama de cromaticidade padrão CIE (**Figura 2.10**). Todas as cores do espectro visível podem ser representadas neste diagrama através da determinação dos valores de x e y .

Para dispositivos como “full-colour display” é necessário que os pontos calculados a partir da emissão se encontrem nos vértices do triângulo CIE, que correspondem às cores primárias vermelho, verde e azul.^{54,55}

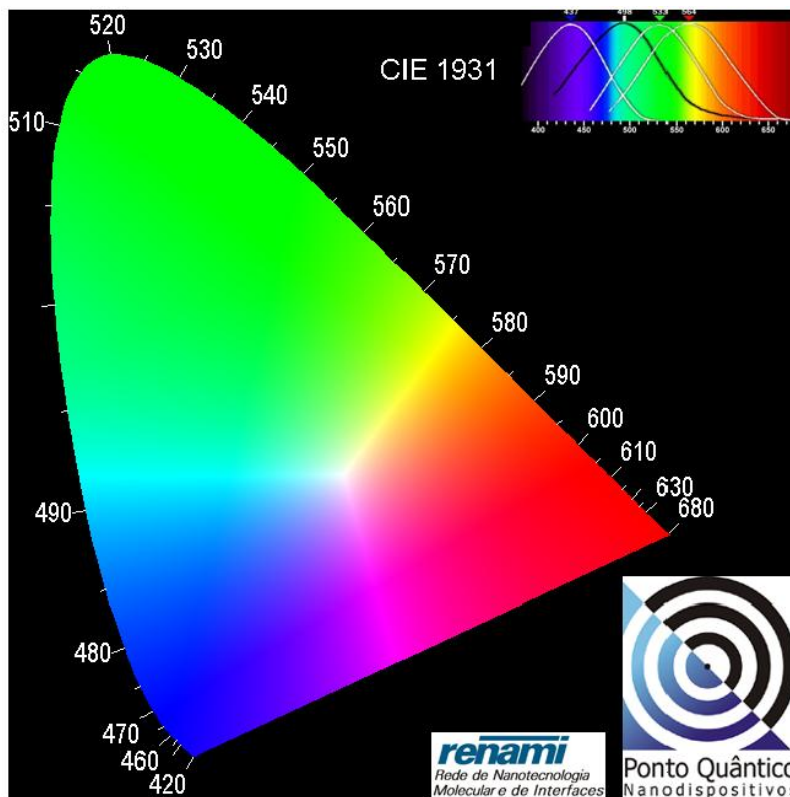


Figura 2.10. Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas de cores da região espectral visível (adaptado do programa *Spectra-lux*).

2.10. Complexos de TR(III) com Cátions Provenientes de Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos (LIs) são, por definição, sais orgânicos formados por cátions volumosos que apresentam ponto de fusão inferiores a 100°C. Por isso, muitas vezes, a temperatura ambiente (25°C) são chamados de sais fundidos.^{56, 57} O desenvolvimento da química dos LIs, está diretamente relacionada com as suas características diferenciadas como: inflamabilidade e volatilidade insignificantes, altas estabilidades térmicas e químicas, amplas janelas eletroquímicas, boas condutividades térmicas, altas mobilidades iônicas, dependendo do ânion possuem estabilidade ao ar e a água.^{58,59} Devido a estas características e aos novos protocolos ambientais, mais rígidos quanto ao controle de todas as formas de poluentes industriais,

muitos trabalhos tem sido desenvolvidos na busca de substituintes para os solventes orgânicos voláteis, amplamente utilizados nas diversas áreas da indústria.⁶⁰

Os LIs são constituídos por cátions orgânicos grandes, normalmente com um baixo grau de simetria, sendo que os mais estudados são: Piridínio, imidazólico, pirrolidínio, fosfônio e amônio. Os ânions são espécies com basicidade fraca podendo ser orgânico ou inorgânico. A **Figura 2.11** apresenta os cátions mais comuns e ânions mais utilizados para a preparação dos líquidos iônicos

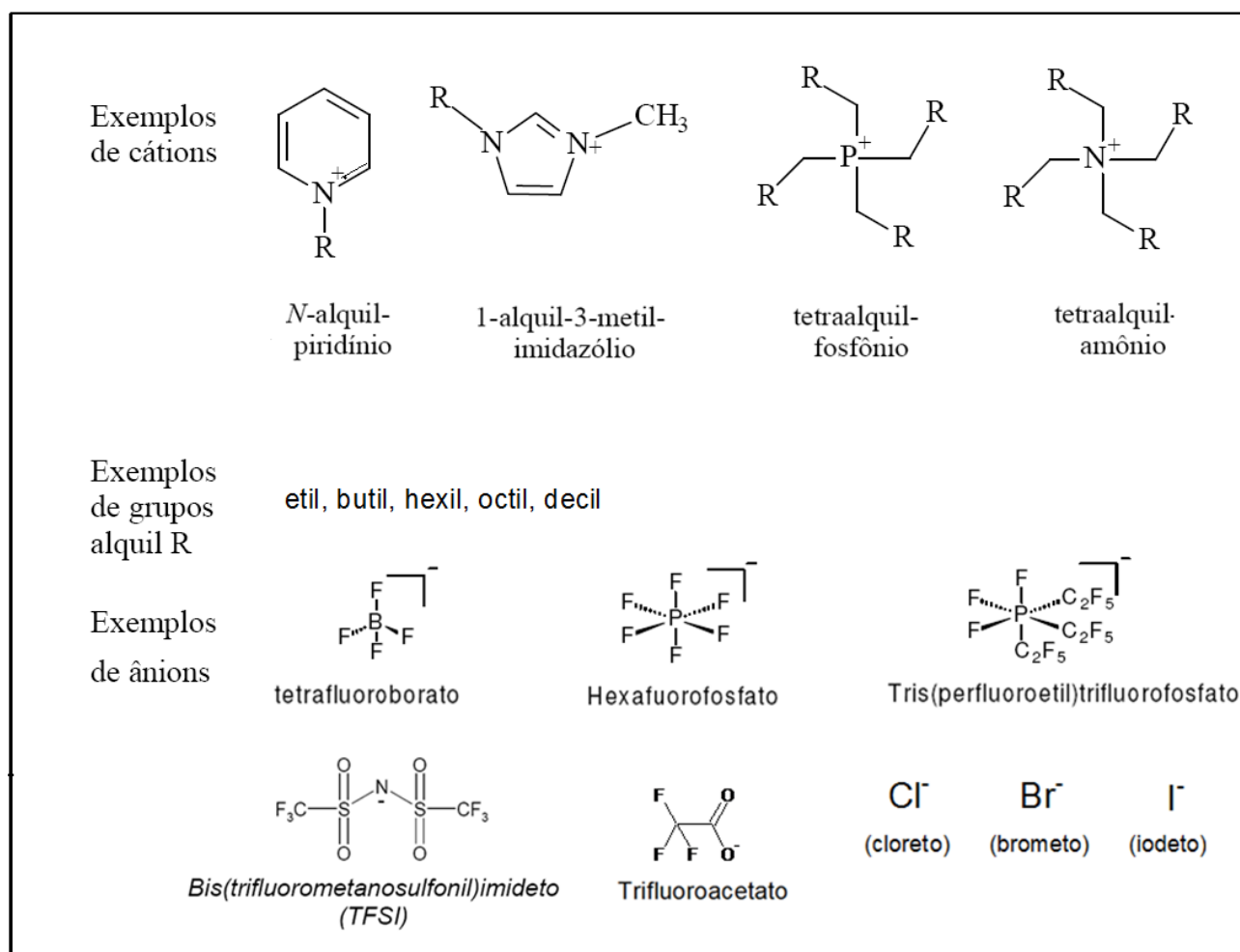


Figura 2.11. Representação esquemática das estruturas de alguns cátions e ânions de líquidos iônicos.

Os LIs apresentam grande dificuldade em cristalizar, permanecendo sob forma de líquidos meta-estáveis, fato que pode inclusive induzir a erros na determinação precisa dos pontos de fusão. Um caso típico é o do sal brometo de 1-n-butil-3-metilimidazólio, o qual é sólido cristalino que tem um ponto de fusão em torno de 76°C, mas foi inicialmente descrito como sendo um líquido viscoso.⁶¹ Esta tendência a formar mesofases também foi verificada para outros compostos derivados do 1-n-alquil-3-metilimidazólio utilizando os ânions hexafluorofosfato e tetrafluoroborato.^{62,63} Este efeito pode ser atribuído à diferença nas

estruturas dos ânions, as quais devem determinar diferentes estruturas tridimensionais no líquido iônico. Esta hipótese é bastante aceitável se levadas em conta às diferenças no número de posições disponíveis para formar interações do tipo ligações de hidrogênio nos diferentes ânions.⁶⁴

Os LIs apresentam uma pressão-vapor muito baixa, isto é, como compostos iônicos que são não têm pressão-vapor mensurável, o que os torna solventes atrativos, uma vez que não há perdas de solvente (ao contrário dos solventes orgânicos convencionais), os produtos da reação podem facilmente ser destilados, mesmo a vácuo e o solvente e catalisador reutilizado.⁶⁴ O problema com o aumento da temperatura é a termo estabilidade do cátion (que é um composto orgânico), no entanto, há LIs estáveis até aos 400 °C, e outros que se decompõem aos 80 °C quando submetidos ao vácuo.⁶⁵

Uma das propriedades que pode influenciar a utilização dos LIs quer em escala laboratorial, quer na escala industrial é a sua viscosidade, uma vez que uma alta viscosidade não permitiria uma fácil homogeneização do meio reacional. A estrutura do cátion influencia bastante a viscosidade dos líquidos iônicos. Mantendo-se o mesmo ânion e variando o comprimento do substituinte alquila, verificou-se um aumento na viscosidade. Este aumento foi relacionado com o aumento das interações do tipo Van der Waals entre estas cadeias.⁶⁴ Quanto maior a intensidade das interações, as espécies estarão mais fortemente coordenadas às células cristalinas. Isto acarreta uma maior dificuldade de difusão das espécies ao longo da rede cristalina, fazendo com que a viscosidade do mesmo aumente.

A solubilidade dos LIs em água é controlada pela natureza dos grupos substituintes. O aumento do tamanho da cadeia do grupo alquila diminui a solubilidade, aumentando a hidrofobicidade do cátion.⁶⁶ Além disso, as propriedades físicas e químicas podem ser mudadas drasticamente pela escolha do ânion.

A relação entre a condutividade e a estrutura dos líquidos iônicos demonstrou ser inversa à observada para a viscosidade. Ou seja, o aumento nas interações do tipo Van der Waals entre as cadeias alquila ou ligação de hidrogênio entre as espécies iônicas leva a uma diminuição na sua condutividade. Estas observações tornam-se bastante evidentes se levado em conta que o aumento dessas interações dificulta a mobilidade das espécies iônicas. Outro fator determinante na condutividade dos líquidos iônicos é o tamanho das espécies iônicas. Foi verificado que sais com ânions pequenos tendem a ser mais condutivos que compostos com espécies maiores.⁶⁷

Nas últimas décadas muitos trabalhos de pesquisa na área dos LIs foram realizados, aumentando o conhecimento sobre algumas de suas propriedades, principalmente sobre a influência dos cátions, ânions e do comprimento das cadeias dos grupos R, sendo os LIs imidazólicos os mais estudados.⁶⁸

Com isso foi possível sintonizar suas propriedades, causando modificações na viscosidade, no poder de solvatação, na atividade catalítica, na hidrofobicidade e no ponto de fusão.^{69, 70} Desta forma, atualmente são preparados líquidos iônicos com finalidades específicas, o qual os íons TR(III) podem fazer parte,

caso sejam produzidos complexos de TR(III) com cátions provenientes de LIs que apresentem ponto de fusão abaixo de 100°C.

Diante deste fato, os líquidos iônicos tornaram-se importante para a química de coordenação dos elementos do bloco *f*, surgindo a possibilidade de combinar as propriedades dos LIs com as propriedades ópticas e magnéticas desses metais, podendo assim otimizar e desenvolver linhas de pesquisa nas áreas de LIs e TR, principalmente no que diz respeito a espectroscopia, magnetismo, eletroquímica, eletrodeposição, extração líquido-líquido, catálise, solventes, bem como a síntese de nanomateriais inorgânicos e novos materiais, como por exemplo, os ionogels (**Figura 2.12**).⁷¹



Figura 2.12. Luminescência de amostras de complexos (HmIm)[TR(TTA)₄], onde TR = Sm(III), Eu(III) e Tb(III) dopadas com ionogel (exc = 365 nm), (*Adaptado da referência 71*).

Alguns complexos de TR(III) com os cátions provenientes de líquidos iônicos, como o imidazol,⁷² piridínio,⁷³ pirrolidínio,⁷⁴ amônio quaternário⁷⁵ e fosfônio⁷⁶ foram sintetizados e as suas propriedades luminescentes investigadas.

É importante frisar que os líquidos iônicos oferecem a possibilidade de sintetizar compostos de Terras Raras bastante incomuns, como por exemplo, compostos *tetraquis* e *pentaquis*, além de poderem ser usados, também, como um meio de formação de cristais.⁷⁷

A grande importância de se estudar essa nova classe de complexos, encontra-se no fato de se conseguir coordenar um maior número de ligantes que eficientemente transferem energia ao íon TR(III), como por exemplo, os ligantes β -dicetonas, independentemente se os novos complexos vão se comportar como líquidos iônicos, ou como um complexo aniônico sólido, pois nos dois casos, o maior número de ligantes por íon TR(III), aumenta a probabilidade de emissão da luz pelo complexo (rendimento e eficiência quântico).

A literatura relata complexos de TR(III) com proporções de ligante-metal 3:1 (TRL₃, complexos *tris*), 4:1 (TRL₄⁻, complexos *tetraquis*) e 5:1 (TRL₅²⁻, complexos *pentaquis*). Os complexos mais comuns são os

TRL₃, onde normalmente ocorrem outras interações com ligantes neutros que podem contribuir com o aumento da luminescência ou com a sua supressão.^{77,78}

Os ânions complexos *tetraquis* (TRL₄⁻) normalmente são preparados combinando-se líquidos iônicos com um sal de TR(III). Os compostos [PMIm][Eu(Tf₂N)₄], [BMIm][Eu(Tf₂N)₄], onde PMIm⁺ = 1-propil-3-metilimidazol, BMIm = 1-butil-3-metilimidazol, Tf₂N = bis(trifluorometil-sulfonil) imida, foram os primeiros complexos aniônicos de Terra Raras com característica de líquidos iônicos que não são cercados por co-ligantes neutros e que são líquidos a 25°C.⁷⁷

Há muitos compostos *tetraquis* com cátions provenientes de líquidos iônicos e que não apresentam características de LIs, por não apresentarem ponto de fusão abaixo de 100 °C. Dentre esses, pode-se citar, (HmIm)[TR(TTA)₄], TR= Nd, Sm, Eu, Ho, Er, Yb; (BMIm)[Eu(TTA)₄] (Figura 2.13), (colina)₃[Tb(dpa)₄], [BMIm][Tb(Hfacac)₄], [BMPyr][Tb(Hfacac)₄], [BMIm][Nd(Hfacac)₄] e [BMIm][Eu(DTSA)₄], (TEA)[Nd(NTA)₄], onde: **HmIm** = 1-hexil-3-metilimidazol, **colina** = (2-Hidroxietil)-trimetilamônio, **BMPyr** = Butil-metilpirrolidínio, **TEA** = tetraetilamônio, **TTA** = tenoiltrifluoracetona, **dpa** = piridina-2,6-dicarboxilato (dipicolinato), **hfacac** = hexafluoroacetilacetona, **DTSA** = ditolueno sulfonilamida, **NTA** = 4,4,4-trifluoro-1-(2-naftil)-1,3-butanodionato.^{71,77,79,80}

M. A. Guedes,⁸¹ também preparou complexos aniônicos *tetraquis*(β-dicetonas) de íons TR(III), (Q)[TR(dbm)₄], porém não diretamente com os líquidos iônicos, mas através de cátions provenientes de aminas, onde: TR(III) = Eu(III), Gd(III), dbm = dibenzoilmetano, Q⁺ = Et₃NH⁺ (triethylamônio), Morfo⁺ (morfolínio), TMpip⁺ (2,2,6,6-tetrametilpiperidínio), Dicclo⁺ (diclohexilamônio).

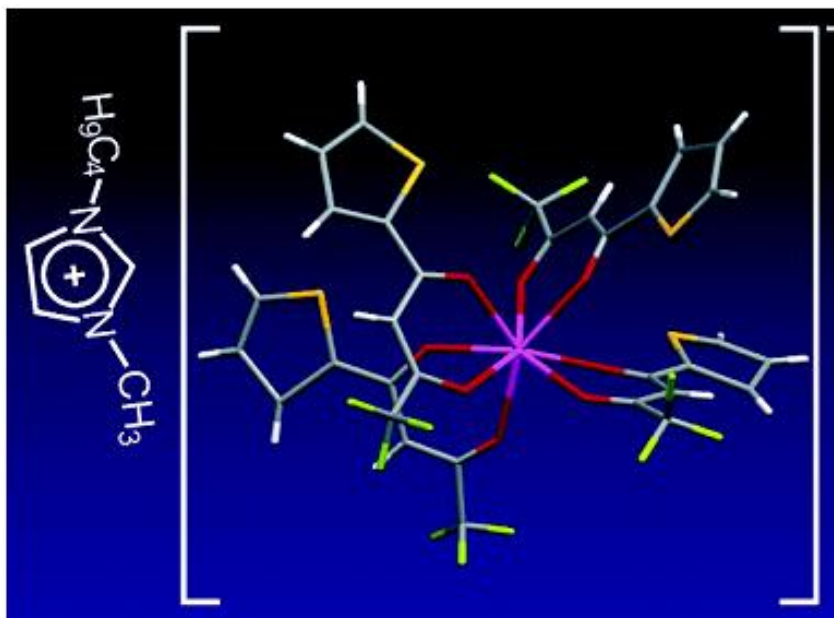


Figura 2.13. Representação estrutural do complexo (BMIm)[Eu(TTA)₄] (Adaptado da referência 80).

Os complexos *pentaquis* com íons TR(III) são raros, e há um grande desejo na comunidade científica de sintetizar esse tipo de compostos, principalmente com β -dicetonas. Sabe-se, que quanto maior for a proporção de ligantes que eficientemente transferem energia para o íon TR(III), maior é a probabilidade de emissão de luz por esse íon. Os complexos aniônicos *pentaquis* com os cátions provenientes de líquidos iônicos conhecidos são os complexos $[\text{BMPyr}]_2[\text{Eu}(\text{Tf}_2\text{N})_5]$ e o $[\text{BMIm}]_2[\text{Eu}(\text{DTSA})_5]$. Esses complexos possuem ponto de fusão acima de 100°C , e como esperado, apresentaram uma maior emissão de luminescência quando comparados aos complexos *tris* e *tetraquis* com o mesmo ligante. O tempo de decaimento de luminescência do complexo $[\text{BMPyr}]_2[\text{Eu}(\text{Tf}_2\text{N})_5]$ foi em torno de 2 ms.^{77,82}

Existem também, complexos de Terras Raras com LIs com estequiometria bastante variável. Nockemann *et al.*⁸³ foram os primeiros a relatar complexos aniônicos de íons TR(III) com o ligante tiocianato contendo cátion proveniente de líquidos iônicos. Os complexos foram representados pela fórmula geral $[\text{BMIm}]_{x-3}[\text{Ln}(\text{NCS})_x(\text{H}_2\text{O})_y]$ ($x = 6-8$; $y = 0-2$; $x + y < 10$; $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}-\text{Yb}$). Esses complexos apresentaram comportamento de líquidos iônicos (**Figura 2.14**).⁸³



Figura 2.14. Fotografia dos complexos $[\text{BMIm}]_2[\text{Ln}(\text{NCS})_5(\text{H}_2\text{O})_7]$ com comportamento de líquidos iônicos (*Adaptado da referência 83*).

Hines *et al.*⁸⁴ trabalhando com cloretos de lantanídeos (III) hidratados, $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$, com $x = 6-7$), dissolveram esses cloretos no líquido iônico, $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^-$, a 110°C , em um recipiente aberto e obtiveram o complexo anidro $[\text{EMIm}]_3[\text{LnCl}_6]$. Eles sugeriram que a combinação do elevado teor de cloreto do líquido iônico e o aquecimento acima de 100°C , foram suficientes para desidratar completamente os íons metálicos. Realizando-se o experimento com o íon Gd(III), em um sistema fechado, uma segunda forma cristalina foi isolada, $\text{GdCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2([\text{EMIm}]\text{Cl})$. Um novo experimento utilizando o íon Gd(III) foi realizado em um sistema aberto a 110°C variando-se o LI, $[\text{BMIm}]\text{Cl}$, obteve-se um novo complexo aniônico anidro, $[\text{BMIm}]_3[\text{GdCl}_6]$.

Tao e colaboradores⁸⁵ preparam complexos aniônicos de nitrato de lantânio (III) e nitrato de cério (III) com o líquido iônico guanidínio. Os nitratos de Ln (III), $\text{Ln} = \text{Ce}$ e La , foram dissolvidos em acetonitrila e

aquecidos sob refluxo com trietil-ortoformiato para formar os complexos anidros, $(C_2H_5N_4)_2[Ln(NO_3)_5]$ e $(C_2H_4N_4(CH_3)_n)_2[Ln(NO_3)_5]$. Os compostos foram cristalizados em água à temperatura ambiente e formaram cristais incolores com fórmula: $(C_2H_5N_4)_2[La(NO_3)_5(H_2O)_2]$ e $(C_2H_5N_4)_2[Ce(NO_3)_5(H_2O)_2]$.

É digno de nota que a combinação de cátions de líquidos iônicos como C_xMIm ($x = 4-6$; $C_xMIm = 1$ -n-butil-3-metilimidazólio, 1-n-pentil-3-metilimidazol e 1-n-hexil-3-metilimidazol) com complexos aniônicos de $Ln(III)$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$), geram um elevado momento magnético. Mesmo com a baixa viscosidade de alguns líquidos iônicos, estes podem ser manipulados por ímãs convencionais (**Figura 2.15**). Os momentos magnéticos dos complexos aniônicos de $TR(III)$ com os cátions dos líquidos iônicos citados apresentam momento magnético em torno de aproximadamente $10 \mu B$. Nestes líquidos iônicos os complexos apresentaram um comportamento superparamagnético.^{86,87} Os complexos aniônico com $DyBr_6^{3-}$, com o contra-cátion proveniente do líquido iônico, brometo de 1-n-dodecil-3-metilimidazol, $[C_{12}mim]_3[DyBr_6]$, apresentou um momento magnético efetivo (μ_{ef}) de $9,6 \mu B$ em temperatura ambiente. Mesmo com o considerável aumento da cadeia lateral, o complexo apresentou um comportamento de superparamagnético.

Os complexos $[HmIm]_3[Dy(SCN)_6(H_2O)_2]$, $[HmIm]_4[Dy(SCN)_7(H_2O)]$ e $[HmIm]_5[Dy(SCN)_8]$, também apresentaram comportamento de super-paramagnéticos. O momento magnético efetivo (μ_{ef}) desses complexos foram $10,4$; $10,6$ e $10,4 \mu B$, respectivamente (**Figura 2.15**).⁸⁸



Figura 2.15. Complexo aniônico de Dy^{3+} , $[HmIm]_3[Dy(SCN)_6(H_2O)_2]$, sendo atraído por um ímã (Adaptado da referência 88).

2.11. Referências

1. Eliseeva, S. V.; Bunzli, J. C. G., *New J. Chem.* **2011**, 35, (6), 1165-1176.
2. Octavio, C. A. J.; Pimentel, L. C., *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas* **2008**, 89, (2), 117-120.
3. Blasse, G., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. North-Holland Pub.: 1979; Vol. 4.
4. Hoshina, T., *Luminescence of Rare Earth Ions*. Sony Research Center Rep.: 1983.
5. Adachi, G., *Rare Earths-Their Properties and Applications*. Gihodo Pub.: 1980; Vol. 1.
6. Ahrlund, S.; Chatt, J.; Davies, N. R., *Quarterly Reviews* **1958**, 12, (3), 265-276.
7. Pearson, R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, (22), 3533-3539.
8. Forsberg, J. H.; Spaziano, V. T.; Balasubramanian, T. M.; Liu, G. K.; Kinsley, S. A.; Duckworth, C. A.; Poteruca, J. J.; Brown, P. S.; Miller, J. L., *J. Org. Chem.* **1987**, 52, (6), 1017-1021.
9. Rodrigues, M. O.; Brito-Silva, A. M.; Alves, S.; De Simone, C. A.; Araujo, A. A. S.; de Carvalho, P. H. V.; Santos, S. C. G.; Aragao, K. A. S.; Freire, R. O.; Mesquita, M. E., *Quim. Nova* **2009**, 32, (2), 286-291.
10. Jones, C. J., *A Química dos Elementos dos Blocos d e f* 1ª ed.; Bookman: 2002.
11. Buono-core, G. E.; Li, H.; Marciniak, B., *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 99, 55-87.
12. Bunzli, J. C. G.; Piguet, C., *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 34, (12), 1048-1077.
13. Forsberg, J. H., *Coord. Chem. Rev.* **1973**, 10, (1-2), 195-226.
14. Malta, O. L.; Carlos, L. D., *Quim. Nova* **2003**, 26, (6), 889-895.
15. Ma, Y.; Wang, Y., *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, (9-10), 972-990.
16. Araujo, A. A. S.; Brito, H. F.; Malta, O. L.; Matos, J. R.; Teotonio, E. E. S.; Storpirtis, S.; Izumi, C. M. S., *J. Inorg. Biochem.* **2002**, 88, (1), 87-93.
17. Mediavilla, M.; Melo, L.; Diaz, Y.; Brito, J. L.; Alborno, A.; Solano, R., *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 102, (1-3), 86-94.
18. Dieke, G. H., *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions In Crystals*. 3rd ed.; McGraw-Hill: 1972.
19. Carnall, W. T.; Goodman, G. L.; Rajnak, K.; Rana, R. S., *A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF₃*. Report, Argonne National Laboratory, ANL 88/8: 1988.
20. Carnall, W. T., *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 12, 8713-8726.
21. Sabbatini, N.; Guardigli, M.; Lehn, J.-M., *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 123, (1-2), 201-228.
22. Weissman, S. I., *J. Chem. Phys.* **1942**, 10, (4), 214-217.
23. Binnemans, K., *Chem. Rev.* **2009**, 109, (9), 4283-4374.
24. Crosby, G. A.; Kasha, M., *Spectrochim. Acta*, **1958**, 10, (4), 377-382.
25. Crosby, G. A.; Whan, R. E.; Alire, R. M., *J. Chem. Phys.* **1961**, 34, (3), 743-749.
26. Crosby, G. A.; Whan, R. E.; Freeman, J. J., *J. Chem. Phys.* **1962**, 66, (12), 2493-2499.
27. Whan, R. E.; Crosby, G. A., *J. Mol. Spectrosc.* **1962**, 8, (1-6), 315-327.
28. Crosby, G. A., *Mol. Cryst.* **1966**, 1, (1), 37-81.
29. Malta, O. L.; Gonçalves e Silva, F. R., *Spectrochim. Acta, Part A*, **1998**, 54, (11), 1593-1599.
30. Alaoui, I. M., *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, (35), 13280-13282.
31. Filipescu, N.; Sager, W. F.; Serafin, F. A., *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, (11), 3324-3346.

32. Mech, A.; Karbowiak, M.; Gorller-Walrand, C.; Deun, R. V., *J. Alloys Compd.* **2008**, 451, (1-2), 215–219.
33. Bruno, S. M.; Ferreira, R. A. S.; Paz, F. A. A.; Carlos, L. D.; Pillinger, M.; Ribeiro-Claro, P.; Gonçalves, I. S., *Inorg. Chem.* **2009**, 48, (11), 4882–4895.
34. Crosby, G. A.; Demas, J. N., *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, (8), 991-1024.
35. Tobita, S.; Arakawa, M.; Tanaka, I., *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, (13), 2697-2702.
36. Sato, S.; Wada, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, 43, (7), 1955-1962.
37. Martins, T. S.; Matos, J. R.; Vicentini, G.; Isolani, P. C., *J. Therm. Anal. Calorim.* **2006**, 86, (2), 351-357.
38. Martins, T. S.; Matos, J. R.; Vicentini, G.; Isolani, P. C., *J. Therm. Anal. Calorim.* **2005**, 82, (1), 77-82.
39. Yan, Z. Z.; Tang, Y.; Liu, W. S.; Cui, H. X.; Tan, M. Y., *Journal of Fluorescence* **2008** 18, (2), 473-478.
40. Saleh, M. I.; Kusrini, E.; Mohd Sarjidan, M. A.; Abd Majid, W. H., *Spectrochim. Acta, Part A*, **2011**, 78, (1), 52-58.
41. Wang, Q.; Tang, K.-Z.; Liu, W.-S.; Tang, Y.; Tan, M.-Y., *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, (11), 3118-3124.
42. Yan, X.; Cai, Z.; Yi, C.; Liu, W.; Tan, M.; Tang, Y., *Inorg. Chem.* **2011**, 50, (6), 2346-2353.
43. Kusrini, E.; Saleh, M. I., *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, (11), 4025-4030.
44. Olsher, U.; Feinberg, H.; Frolow, F.; Shoham, G., *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, (6), 1195-1199.
45. Olsher, U.; Izatt, R. M.; Bradshaw, J. S.; Dalley, N. K., *Chem. Rev.* **1991**, 91, (2), 137-164.
46. G. Malandrino; M. Bettinelli; Speghini, A.; Fraga, I., *Eur. J. Inorg. Chem.* **1994**, 4, 1039-1044.
47. Wang, K. Z.; Gao, L. H.; Huang, C. H., *J. Photochem. Photobiol., A* **2003**, 156, (1-3), 39–43.
48. Brito, H. F.; Malta, O. L.; Felinto, M. C. F. C.; Teotonio, E. E. S., *The Chemistry of Metal Enolate*. In J. Zabicky, Ed. John Wiley & Sons Ltd.: England, 2005.
49. De Sa, G. F.; Malta, O. L.; Donega, C. D.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P. A.; da Silva, E. F., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 196, 165-195.
50. Gruber, J. B.; Zandi, B.; Lozykowski, H. J.; Jadwisieniczak, W. M., *J. Appl. Phys.* **2002**, 91, (5), 2929-2935.
51. Gruber, J. B.; Zandi, B.; Ferry, M.; Merkle, L. D., *J. Appl. Phys.* **1999**, 86, (8), 4377-4382.
52. Rast, H. E.; Fry, J. L.; Caspers, H. H., *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, (4), 1460-1467.
53. Ono, Y. A., *Electroluminescent Display*. World Scientific: Singapore, 1995.
54. Santa-Cruz, P. A.; Teles, F. S. *Spectra Lux Software v.2.0*, Ponto Quântico Nanodispositivos: 2003.
55. Wyszecki, G.; Stiles, W. S., *Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae*. 2nd ed.; Wiley-Interscience: New York 2000.
56. Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z., *Quim. Nova* **2001**, 24, (6), 830-837.
57. Dupont, J., *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, 15, (3), 341-350.
58. Migowski, P.; Dupont, J., *Chem.--Eur. J.* **2007**, 13, (1), 32-39.
59. Schrekker, H. S.; Silva, D. O.; Gelesky, M. A.; Stracke, M. P.; Schrekker, C. M. L.; Goncalves, R. S.; Dupont, J., *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, 19, (3), 426-433.
60. Bertoti, A. R.; Netto-Ferreira, J. C., *Quim. Nova* **2009**, 32, (7), 1934-1938.
61. Wilkes, J. S.; Frye, J. S.; Reynolds, G.F.; *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, (26), 3870-3872.
62. Gordon, G. M.; Holbrey, J. D.; Kennedy, A. R.; Seddon, K. R.; *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, (12), 2627-2636.

63. Holbrey, J.; Seddon, K. R.; *Clean Prod. Process.* **1999**, 1, 223-236.
64. Consort, C. S.; de souza R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z., *Química Nova* **2001**, 24, (6), 830-837.
65. Wasserscheid, P.; Keim, W.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, (21), 3772-3789.
66. Brennecke, J. F.; Maginn, E.J.; *Alche J.*, **2001**, 47, (11), 2384-2389.
67. Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J., *J. Chim. Phys.* **1998**, 95, (7) 1626-1639.
68. Yavari, I.; Kowsari, E., *Mol. Diversity* **2009**, 13, (4), 519-528.
69. Branco, L. C.; Rosa, J. N.; Ramos, J. J. M.; Afonso, C. A. M., *Chem.-Eur. J.* **2002**, 8, (16), 3671-3677.
70. Holbrey, J. D.; Seddon, K. R., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, (13), 2133-2139.
71. Lunstroot, K.; Driesen, K.; Nockemann, P.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Gorller-Walrand, C.; Binnemans, K.; Bellayer, S.; Viau, L.; Le Bideau, J.; Vioux, A., *Dalton Trans.* **2009**, (2), 298-306.
72. Welton, T., *Chem. Rev.* **1999**, 99, (8), 2071-2083.
73. MacFarlane, D. R.; Meakin, P.; Sun, J.; Amini, N.; Forsyth, M., *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, (20), 4164-4170.
74. Sun, J.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R., *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, (44), 8858-8864.
75. Chen, H.; Kwait, D. C.; Gonen, Z. S.; Weslowski, B. T.; Abdallah, D. J.; Weiss, R. G., *Chem. Mater.* **2002**, 14, (10), 4063-4072.
76. Bradaric, C. J.; Downard, A.; Kennedy, C.; Robertson, A. J.; Zhou, Y. H., *Green Chem.* **2003**, 5, (2), 143-152.
77. Binnemans, K., *Chem. Rev.* **2007**, 107, (6), 2592-2614.
78. Bruno, S. M.; Ferreira, R. A. S.; Paz, F. A. A.; Carlos, L. D.; Pillinger, M.; Ribeiro-Claro, P.; Goncalves, I. S., *Inorg. Chem.* **2009**, 48, (11), 4882-4895.
79. Lunstroot, K.; Driesen, K.; Nockemann, P.; Gorller-Walrand, C.; Binnemans, K.; Bellayer, S.; Le Bideau, J.; Vioux, A., *Chem. Mater.* **2006**, 18, (24), 5711-5715.
80. Jensen, M. P.; Neuefeind, J.; Beitz, J. V.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, (50), 15466-15473.
81. Guedes, M. A. *Comportamento Fotoluminescente dos ânions Complexos tetraquis(β -dicetonas) de íons Terras Raras - Eu(III), Gd(III), Tb(III) e Tm(III)*. Tese de doutorado, USP, SP, 2007.
82. Babai, A.; Mudring, A. V., *J. Alloys Compd.* **2006**, 418, (1-2), 122-127.
83. Nockemann, P.; Thijs, B.; Postelmans, N.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Binnemans, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, (42), 13658-13659.
84. Hines, C. C.; Cordes, D. B.; Griffin, S. T.; Watts, S. I.; Cocalia, V. A.; Rogers, R. D., *New J. Chem.* **2008**, 32, (5), 872-877.
85. Tao, G. H.; Huang, Y. G.; Boatz, J. A.; Shreeve, J. M., *Chem.-Eur. J.* **2008**, 14, (35), 11167-11173.
86. Mudring, A. V.; Tang, S. F., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, (18), 2569-2581.
87. Tang, S.; Babai, A.; Mudring, A. V., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, (40), 7631-7634.
88. Mallick, B.; Balke, B.; Felser, C.; Mudring, A. V., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, (40), 7635-7638.

Capítulo 3

Parte Experimental e Caracterização



3.1. Técnicas Gerais

3.2. Reagentes

3.2.1. Reagentes Adquiridos

3.2.2. Solventes

3.3. Preparação dos Líquidos Iônicos

3.3.1. Preparação dos Brometos Imidazólicos

3.3.1.1. Caracterização dos Brometos Imidazólicos

3.3.2. Preparação dos Picratos imidazólicos

3.3.3. Caracterização dos Picratos imidazólicos

3.4. Preparação dos Complexos

3.4.1. Preparação dos Picratos de Terras Raras Hidratados

3.4.2. Preparação dos Complexos Aniônicos

3.4.2.1. Caracterização dos Complexos Aniônicos

3.5. Referências

3.1. Técnicas Gerais

Manuseio: As manipulações dos reagentes sensíveis ao ar foram feitas sob atmosfera inerte, utilizando-se linha dupla de vácuo/argônio e técnicas de Schlenk.

Titulometria: A análise quantitativa dos íons TR^{3+} foram realizadas no laboratório 141 do DQ-UFG, através de titulação complexométrica, utilizando ácido acético/acetato de sódio como tampão ($\text{pH} = 5,8$) e piridina, tendo como indicador o alaranjado de orto-xilenol.¹ Foram dissolvidos aproximadamente 30 mg do respectivo complexo de Terras Raras(III) em 10 mL de metanol. Em seguida foram transferidos 3 mL da solução tampão, uma gota de piridina e 3 gotas do indicador. O sistema ficou sob agitação por 3 minutos e foi titulado com uma solução de EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ até viragem do indicador de vermelho para amarelo.

CHN: Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos compostos de coordenação, foram determinados na infraestrutura do DQ-UFG, mediante utilização de microanalisador, C H N S O, modelo 2400 da Perkin-Elmer, série 2.

Solubilidade: Os testes qualitativos de solubilidade dos compostos de coordenação foram realizados no laboratório 141 do DQ-UFG, à temperatura ambiente (25°C), adicionando aproximadamente 5 mg de cada complexo em tubos de ensaio, seguidos de 5 mL de solvente. Os seguintes solventes foram utilizados: água deionizada, acetato de etila, acetonitrila, nitrometano, etanol, acetona, benzeno, clorofórmio, diclorometano.

Medidas de condutividade: Para as medidas de condutividade foram preparadas soluções em acetonitrila e nitrometano dos complexos de TR^{3+} (25 mL , $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). As medidas foram realizadas no laboratório 141 do DQ-UFG, em um condutivímetro modelo HI 8033, HANNA, a 25°C com uma constante de célula de $0,79164 \text{ cm}^{-1}$.

Infravermelho: Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr na região de 4000 a 370 cm^{-1} , utilizando-se um espectrofotômetro da PerkinElmer FTIR GX da infraestrutura do DQ-UFG, à temperatura ambiente.

Raios X: Os difratogramas de raios-X, método do pó, foram obtidos em um difratômetro de raios X ‘Rigaku, modelo Geigerflex, com tubo de Cu, utilizando-se uma radiação de $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) da infraestrutura do DQ/UFG, enquanto as estruturas cristalinas foram obtidas no Laboratório de Cristalografia (LabCri) do DF/UFG em um difratômetro Oxford Diffraction-GEMINI-Ultra com detector de grafite usando-se radiação $\text{K}\alpha\text{Mo}$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) a -123°C . Os refinamentos das estruturas foram feitas utilizando-se os programas SHELXS-97, SHELXL-97 e CRYSLISPRO.^{2,3} Tanto a execução do experimento como o refinamento foram realizados pelo Jeferson G. Da Silva (aluno de doutorado do DQ-UFG, sob supervisão do prof. Dr. Nivaldo L. Speziali (DF-UFG)).

Análise Térmica: As curvas TG/DTG e DTA foram obtidas em uma termobalança DTG-60 da Shimadzu, no Laboratório 141 do DQ-UFMG. A quantidade de amostra utilizada para o estudo cinético dos líquidos iônicos foram de aproximadamente de 1,5 mg, em cadinho de alumina, em uma faixa de temperatura de 20 a 800°C com razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de ar com vazão de 80 mL min⁻¹. O estudo cinético do complexo de Nd(III) com o contra-cátion EMIm⁺ foi realizado nas mesmas condições dos líquidos iônicos, exceto pelas razões de aquecimento, que além das anteriores, também foram realizadas nas razões 2,5; 25 e 30 °C min⁻¹.

RMN: Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H) e carbono (RMN ¹³C{¹H}) dos líquidos iônicos foram obtidos no espectrômetro de RMN avance DPX200 do LAREMAR (Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução) da infraestrutura do DQ/UFMG, utilizando como referência interna tetrametilsilano (TMS, $\delta = 0,00$). O solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado ($\delta = 7,26$). As constantes de acoplamento (J) foram medidas em Hertz (Hz) e os sinais caracterizados como: dubleto(d), duplo dubleto (dd), multiplete (m), simpleto (s), tripleto (t), quarteto (q), quinteto (qt) e sexteto (st).

UV-Vis: A obtenção dos espectros de absorção na região do UV-Vis dos complexos de Eu(III) foram obtidos no laboratório 141 do DQ-UFMG, empregando-se um espectrofotômetro da Shimadzu UV-2401PC, com lâmpada de tungstênio, que abrange a região de 800 a 350 nm e com lâmpada de deutério que abrange a região de 350 a 190 nm e fenda de 2 mm utilizando solução de acetonitrila com concentrações em torno de 10⁻⁴ mol L⁻¹.

Luminescência: Os espectros de luminescência (excitação e emissão) foram obtidos a temperatura ambiente e a 77K, em um espectrofluorímetro SPEX–FLUOROLOG 2 (controlado pelo programa computacional DM3000F) com monocromadores duplos SPEX 1680 utilizando lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação. Os dados espectrais foram coletados em um ângulo de 22,5°(face frontal). As fendas de excitação e de emissão foram utilizadas com aberturas entre 0,1 e 2,0 mm.

As curvas de decaimento de luminescência e os espectros de emissão resolvidos no tempo foram registrados, também a temperatura ambiente e a 77 K (nitrogênio líquido). Utilizou-se um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro. Todos estes aparatos foram controlados via programa computacional DM3000F. Todas as medidas foram feitas utilizando as fendas entre 0,5 e 2,0 mm nos monocromadores excitação e emissão, respectivamente. Como fonte, foi utilizada uma lâmpada pulsada de xenônio de 50 W. A fluorimetria foi realizado no equipamento pertencente ao Laboratório dos Elementos do Bloco f (LEBf), sob o cuidado do Prof. Dr. Hermi F. de Brito, no Instituto de Química da USP (IQ-USP) – São Paulo.

Modelagem Molecular: As geometrias dos complexos (EMIm)₂[TR(Pic)₄(H₂O)₂]Pic, TR = Sm, Eu, Gd e Tb, e dos complexos (LI)₂[Eu(Pic)₅], LI= BIm, BEIm e BMIm, no estado fundamental foram

otimizadas utilizando o modelo Sparkle/PM3 implementado no programa MOPAC2009.^{4, 5} As palavras-chave utilizadas foram: PM3, SPARKLE, PRECISE, XYZ, BFGS, GNORM = 0,25, SCFCRT = 1.D-10 (para aumentar o critério de convergência SCF). As geometrias otimizadas foram usadas como entrada para calcular os estados excitados singleto e tripleto do ligante nos complexos de európio, utilizando interação de configurações com excitações simples (CIS) com base na técnica da sobreposição diferencial de negligência intermediária / espectroscópica (INDO/S-CI), implementado no pacote ZINDO.^{6, 7} A execução computacional da otimização, da obtenção dos estados excitados do ligante e de outros parâmetros espectroscópicos foram realizados pelo José Diogo L. Dutra (aluno de mestrado DQI-UFS), sob supervisão do prof. Dr. Ricardo O. Freire (DQI-UFS).

3.2. Reagentes

3.2.1. Reagentes adquiridos

Utilizados sem purificação prévia, com exceção do 1-metilimidazol e do 1-*n*-butilimidazol, que foram secos com KOH:

- Acetato de sódio (*Cinética*)
- 1-metilimidazólio (*Aldrich*, 98%) foi destilado com hidróxido de potássio (KOH).
- 1-*n*-butilimidazol (*Aldrich*, 98%) foi destilado com hidróxido de potássio (KOH).
- Cloreto de 1-etil-3-metilimidazol (*Aldrich*, 97%)
- 1-bromobutano (*Fluka*, purum; $\geq 98\%$ GC)
- Bromoetano (*Aldrich*, 99% GC)
- Cloreto de 1-etil-3-metilimidazol (*Aldrich*, 97%)
- Ácido Pícrico (*Vetec*, 98%)
- Hidróxido de potássio (*Vetec*)
- Óxido de Neodímio (III) (*Aldrich*, 99,9%)
- Óxido de Samário (III) (*Aldrich*, 99,9%)
- Óxido de Európio (III) (*Aldrich*, 99,99%)
- Óxido de Gadolínio (III) (*Aldrich*, 99,9%)
- Óxido de Térbio (III) (*Aldrich*, 99,99%)

3.2.2. Solventes

Os solventes utilizados, de grau analítico, quando não especificado, foram utilizados como recebidos.

- A acetonitrila (Synth) foi destilada com pentóxido de fósforo (P_2O_5).
- Tolueno (Synth) foi seco sob refluxo com sódio metálico e benzofenona.
- Metanol (Merck)
- Etanol (Nuclear)
- *n*-Hexano (Synth)
- Diclorometano (Sigma)
- Nitrometano (Merck)
- Clorofórmio (Vetec)
- Acetato de etila (Cinética)
- Acetona (Merck)
- Benzeno (Nuclear)

3.3. Preparação dos Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos com o ânion brometo e picrato foram preparados e purificados utilizando-se os procedimentos descritos na literatura.⁸⁻¹¹

3.3.1. Preparação dos Brometos Imidazólicos

Preparação do brometo de 1-n-butil-3-metilimidazol (BMIm-Br): A síntese foi realizada através da alquilação direta do 1-metilimidazólio com um excesso de 1-bromobutano, utilizando-se como solvente tolueno (**Figura 3.1**). Primeiramente, adicionou-se a um frasco de Schlenk, sob atmosfera inerte o 1-metilimidazol (1,25 mol) e o tolueno (125 mL) que permaneceram sob agitação por 15 min. Em seguida adicionou-se o 1-bromobutano (1,38 mol). Após a adição do reagente, a solução permaneceu sob agitação constante e refluxo em atmosfera de nitrogênio, à 110 °C, por 48 horas. A solução resultante com coloração levemente amarelada foi retirada do refluxo após 48 horas e seca sob vácuo para retirada do solvente, resultando em um líquido viscoso. O produto foi seco sob vácuo a 60°C, obtendo-se o líquido iônico viscoso de coloração levemente amarelada, com rendimento de 85%. O líquido iônico foi então

analisado por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, infravermelho, CHN e análise térmica e os dados obtidos estão de acordo com aqueles relatados na literatura.⁸⁻¹¹

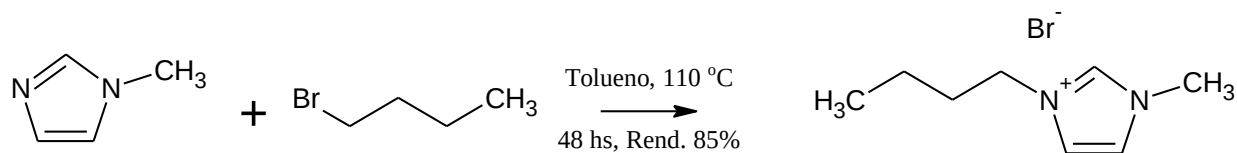


Figura 3.1. Reação de formação do brometo de 1-*n*-butil-3-metilimidazol.

BMIm-Br ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$): Dados analíticos (Experimental / Calculado): C% (44,50 / 43,85), H% (7,43 / 6,90), N% (12,18 / 12,78); **Pf:** 72–76°C. **IV (KBr , cm^{-1}):** 3146 ($\nu_{\text{s}}\text{H-C=C-H}$), 3085 ($\nu_{\text{as}}\text{H-C=C-H}$), 2961 ($\nu_{\text{as}}\text{-CH}_3$), 2874 ($\nu_{\text{s}}\text{-CH}_3$), 1570 ($\nu_{\text{s}}\text{C=C}$), 1464 ($\nu_{\text{as}}\text{C=C}$). **RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ em ppm):** δ 10,27 (1H, s, NCHN), 7,70 (1H, m, CH_3NCHCHN), 7,57 (1H, m, CH_3NCHCHN), 4,35 (2H, t, $J=7,3$ Hz, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 4,13 (3H, s, NCH_3), 1,92 (2H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,37 (2H, m, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0,96 (3H, t, $J=7,3$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 200 MHz, δ em ppm):** 13,38, 19,43, 32,26, 36,53, 49,98, 121,90, 123,33, 126,19, 126,80, 138,32, 141,94, 162,45. **Rendimento:** 84%.

O mesmo procedimento foi usado para preparar os líquidos iônicos **brometo de 1-*n*-butil-3-etilimidazol (BEIm-Br**, bromoetano (1,38 mol), 1-*n*-butilimidazole (1,25 mol)) e **brometo de 1,3-dibutilimidazol (BBIm-Br**, 1-bromobutane (1,38 mol) e 1-*n*-butilimidazol (1,25 mol)). Os líquidos iônicos foram então analisados por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, infravermelho, análise térmica e CHN. Os dados obtidos estão de acordo com aqueles relatados na literatura.⁸⁻¹¹ A **Figura 3.2** e **3.3** apresentam a reação de formação do brometo de 1-*n*-butil-3-etilimidazol e do brometo de 1,3-dibutilimidazol, respectivamente.

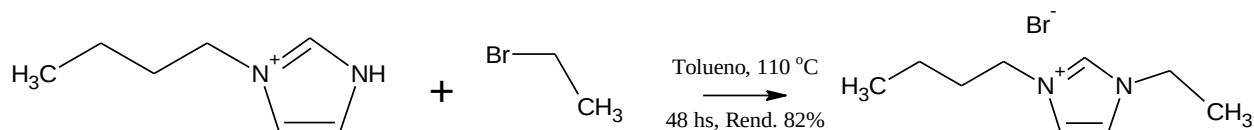


Figura 3.2. Reação de formação do brometo de 1-*n*-butil-3-etilimidazol.

BEIm-Br ($\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Br}$): Dados analíticos (Experimental / Calculado): C% (47,68 / 46,36), H% (7,89 / 7,35), N% (11,45 / 12,02); **Pf:** 65–70°C. **IV (KBr , cm^{-1}):** 3136 ($\nu_{\text{s}}\text{H-C=C-H}$), 3077 ($\nu_{\text{as}}\text{H-C=C-H}$), 2961 ($\nu_{\text{as}}\text{-CH}_3$), 1569 ($\nu_{\text{s}}\text{C=C}$), 1463 ($\nu_{\text{as}}\text{C=C}$). **RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ em ppm):** δ 10,39 (1H, s, NCHN), 7,75 (1H, m, CH_3NCHCHN), 7,63 (1H, m, CH_3NCHCHN), 4,49 (2H, m, NCH_2CH_3), 4,38 (2H, m, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1,93 (2H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,62 (3H, t, $J=7,4$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 1,37 (2H, m,

$N(CH_2)_2CH_2CH_3$), 0,97 (3H, t, $J=7,3$ Hz, $N(CH_2)_3CH_3$). **RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (200 MHz, $CDCl_3$, δ em ppm):** 12,9; 15,2; 18,9; 31,6; 44,6; 49,2; 116,1; 121,6; 135,7 **Rendimento:** 82%.

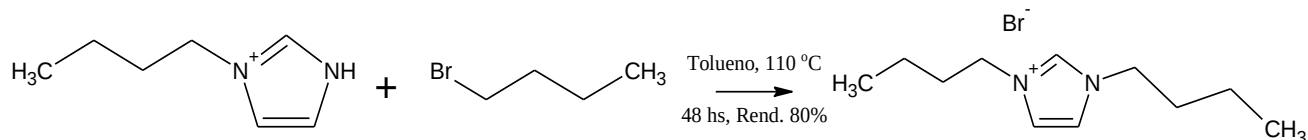


Figura 3.3. Reação de formação do brometo de 1,3-dibutilimidazol.

BBIm-Br ($C_{11}H_{21}N_2Br$): Dados analíticos (Experimental/Calculado): C% (49,07/50,58), H% (8,4/8,10), N% (10,31/10,72); **Pf:** 54–60°C. **IV (KBr , cm^{-1}):** 3064 ($\nu_{as}H-C=C-H$), 2874 (ν_s-CH_3), 1542 ($\nu_sC=C$), 1464 ($\nu_{as}C=C$). **RMN ^1H (200 MHz, $CDCl_3$, δ em ppm):** δ 10,32 (1H, s, $NCHN$), 7,74 (2H, m, $NCHCHN$), 4,41 (4H, t, $J=7,2$ Hz, $(NCH_2(CH_2)_2CH_3)_2$), 1,94 (4H, m, $(NCH_2CH_2CH_2CH_3)_2$), 1,37 (4H, m, $(N(CH_2)_2CH_2CH_3)_2$), 0,96 (6H, t, $J=7,3$ Hz, $(N(CH_2)_3CH_3)_2$). **RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (200 MHz, $CDCl_3$, δ em ppm):** 13,3; 15,6; 19,4; 32,2; 45,3; 49,9; 121,7; 122,1; 125,9; 126,7; 136,9; 141,8; 162,4. **Rendimento:** 80%.

3.3.1.1. Caracterização dos Brometos imidazólicos

3.3.1.1.1. RMN de ^1H e de $^{13}C\{^1H\}$

No espectro de RMN de ^1H para o líquido iônico **BMIm-Br** ([Anexo 1](#)), foram observados quatro picos na região entre 0,96 a 4,40 ppm que caracterizam a nova cadeia butílica lateral, proveniente da reação: 1-metilimidazol com o brometo de n-butila. O simpleto em 10,24 ppm é atribuído ao H-1, onde se verifica o alto valor de deslocamento químico devido à carga positiva sobre o anel imidazólico, aliado à vizinhança dos dois átomos de nitrogênio. O espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$, em $CDCl_3$, do **BMIm-Br** ([Anexo 2](#)) apresentou três sinais com deslocamentos químicos (δ : em ppm) característicos de núcleos aromáticos: δ 122,05; 123,59; 136,70; e cinco sinais com deslocamentos químicos (δ : em ppm) característicos de núcleos alifáticos: δ 13,17; 19,12; 31,87; 36,40 e 49,46

O espectro de RMN de ^1H para o líquido iônico **BEIm-Br** ([Anexo 3](#)) apresenta seis picos na região entre 0,97 a 4,49 ppm referentes as cadeias alifáticas (butílica e etílica), além de três picos na região entre 7,63 a 10,39 ppm que caracterizam o anel aromático. O espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$, em $CDCl_3$, do **BEIm-Br** ([Anexo 4](#)) apresentou três sinais com deslocamentos químicos (δ : em ppm) referentes aos núcleos aromáticos: δ 116,1; 121,6; 135,7; e seis sinais com deslocamentos químicos (δ : em ppm) característicos de núcleos alifáticos: δ 12,9; 15,2; 18,9; 31,6; 44,6 e 49,2.

O espectro de RMN de ^1H e de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do **BBIm-Br** ([Anexo 5](#) e [6](#), respectivamente) apresentaram dois picos, que são referentes aos carbonos aromáticos do anel imidazólico, um em 10,39 ppm (129 ppm) e outro em 7,41 ppm (137 ppm). Os carbonos alifáticos aparecem como quatro picos entre 4,37 e 0,96 ppm (13 e 47 ppm), demonstrando a alta simetria molecular deste líquido iônico.

3.3.1.1.2. Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção dos líquidos iônicos com o ânion brometo são semelhantes ([Anexo 7](#)). Os três LIs (**BMIm-Br**, **BEIm-Br** e **BBIm-Br**) apresentaram uma absorção na região de 3430 cm^{-1} que pode ser atribuída aos grupos hidroxila da água adsorvida nos compostos. As bandas entre 3130 e 2880 cm^{-1} , correspondem aos picos característicos do anel imidazólico, como $\nu(\text{C-H})$ aromático.¹² Nesta região também se encontram as bandas correspondentes aos estiramentos C-H, dos grupos CH_2 e CH_3 da cadeia lateral do cátion imidazólico, em 2936 e 2870 cm^{-1} , respectivamente. Foram observados também os estiramentos do anel imidazólico, C=C em 1464 cm^{-1} e os estiramentos C=C e C=N em 1569 e 1626 cm^{-1} . Observaram-se ainda deformações C-H e N-H na região de 1300 - 1400 cm^{-1} , estiramentos C-N e C-C na região de 1200 - 800 cm^{-1} e vibração do anel imidazólico em 1168 cm^{-1} .¹³

3.3.1.1.3. Análise Térmica

Através da Análise Térmica (TG/DTA), obtida sob fluxo de ar (80 mL min^{-1}), observou-se a decomposição completa dos LIs, **BMIm-Br**, **BEIm-Br** e **BBIm-Br**, entre 240 - $370\text{ }^\circ\text{C}$, 232 - $360\text{ }^\circ\text{C}$ e 222 - $349\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente ([Anexo 8](#)). A Análise Térmica Diferencial (DTA) mostrou para o líquido iônico **BMIm-Br**, dois picos endotérmicos: o primeiro relacionado com a fusão em $68\text{ }^\circ\text{C}$, e o segundo entre 240 - $370\text{ }^\circ\text{C}$, atribuído à decomposição térmica, enquanto para os outros dois LIs, **BEIm-Br** e **BBIm-Br**, apenas um pico endotérmico, entre 232 - $360\text{ }^\circ\text{C}$ e 222 - $349\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, relacionado com a decomposição térmica.

3.3.2. Preparação dos Picratos Imidazólicos

3.3.2.1. Preparação do Picrato de potássio (KPic)

O picrato de potássio foi o precursor dos líquidos iônicos com o ânion picrato. O sal foi obtido através da reação de neutralização entre o hidróxido de potássio (KOH, 1,55 mol) e o ácido Pícrico (HPic, 1,50 mol) em solução aquosa a 60 °C (**Figura 3.4**), durante 3 horas com agitação magnética. O produto foi obtido após filtração à temperatura ambiente (25 °C).

O picrato de potássio foi solubilizado em solução aquosa a 60 °C e em seguida recristalizado (condições ambientes e em 24 horas de repouso). O picrato de potássio foi analisado por infravermelho.

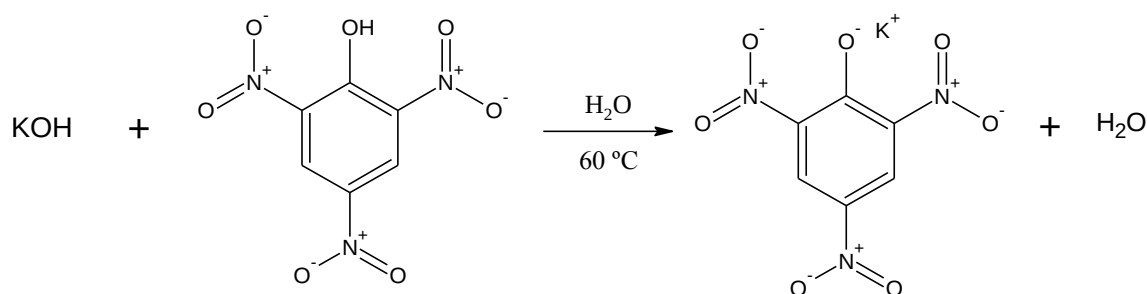


Figura 3.4. Reação de neutralização para a obtenção do picrato de potássio.

3.3.2.2. Preparação do picrato de 1-etil-3-metilimidazol (EMIm-Pic)

O picrato de 1-etil-3-metilimidazol foi obtido através da reação do picrato de potássio (KPic) com o cloreto de 1-etil-3-metilimidazol (EMIm-Cl) em solução aquosa a 60 °C, durante 4 horas de agitação. Após o resfriamento, o EMIm-Pic foi extraído da solução aquosa com diclorometano.^{14,15} A solução de diclorometano contendo o líquido iônico foi lavada três vezes com água deionizada, condição suficiente para não se verificar a presença de íons cloretos nas águas de lavagem através de teste qualitativo com AgNO_{3(aq)}. O diclorometano foi removido através de pressão reduzida, usando uma linha de vácuo e o sólido (EMIm-Pic) obtido foi armazenado em um dessecador sobre P₂O₅.

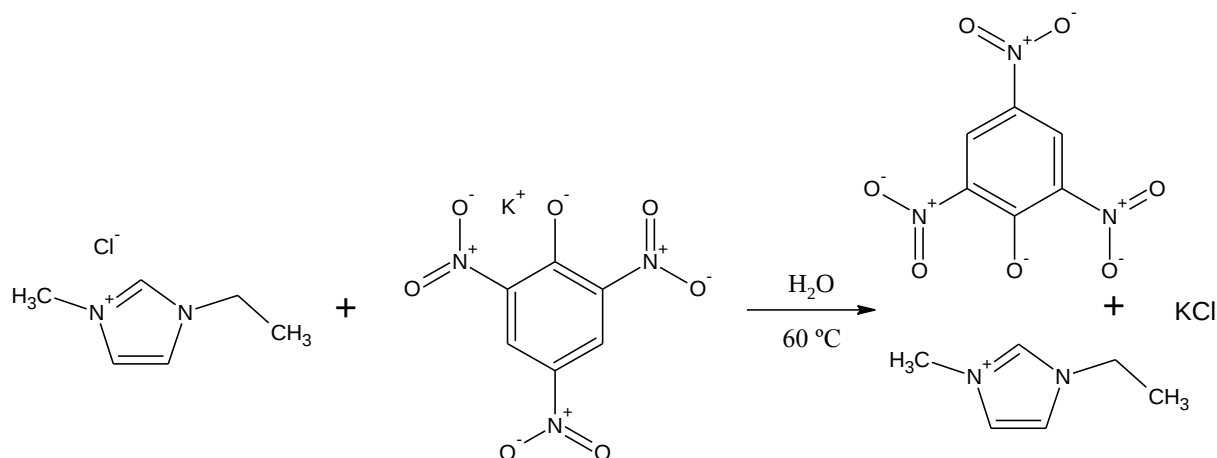


Figura 3.5. Reação de metátese para a obtenção do picrato de 1-etil-3-metilimidazol (EMIm-Pic).

EMIm-Pic (C₁₂H₁₃N₅O₇): Dados analíticos (Experimental / Calculado): C% (43,94 / 42,48), H% (3,81 / 3,86), N% (20,11 / 20,64); **Pf:** 69 °C; **IV (KBr, cm⁻¹):** 3163 (ν_sH-C=C-H), 3054 (ν_{as}H-C=C-H), 1614 (ν_sC=C), 1554 (ν_{as}-NO₂), 1333 (ν_s-NO₂), 1271 (νC-O), 908 (νCN). **RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃, δ em ppm):** 9,93 (1H, s, NCHN); 8,79 (2H, s, HCCNO₂CH), 7,36 (2H, s, NCHCHN), 4,40 (2H, qt, J=7.5 Hz, NCH₂CH₃), 4,09 (3H, s, NCH₃), 1,59 (3H, t, J=7,8 Hz, NCH₂CH₃). **RMN de ¹³C{¹H} (200 MHz, CDCl₃, δ em ppm):** 15,78; 36,65; 45,53; 121,67; 123,50; 126,32; 126,97; 133,23; 141,93; 162,60. **Rendimento** 93%.

O mesmo procedimento foi usado para preparar os líquidos iônicos **picrato de 1-*n*-butil-3-metilimidazol (BMIm-Pic)**, os reagentes BMIm-Br (1,38 mol) e KPic (1,25 mol)) **picrato de 1-*n*-butil-3-etilimidazol (BEIm-Pic)**, os reagentes BEIm-Br (1,38 mol) e KPic (1,25 mol)) e **Picrato de 1,3-dibutilimidazol (BBIm-Pic)**, os reagentes BBIm-Br (1,38 mol) e KPic (1,25 mol)). Os líquidos iônicos foram então analisados por RMN de ¹H, ¹³C{¹H}, infravermelho, CHN e TG/DTA, e no caso do líquido iônico BMIm-Pic, também através da difração de raios-X (monocristal). As **Figuras 3.6, 3.7 e 3.8** apresentam a reação de formação do picrato de 1-*n*-butil-3-metilimidazol, picrato de 1-*n*-butil-3-etilimidazol e do picrato de 1,3-dibutilimidazol, respectivamente.

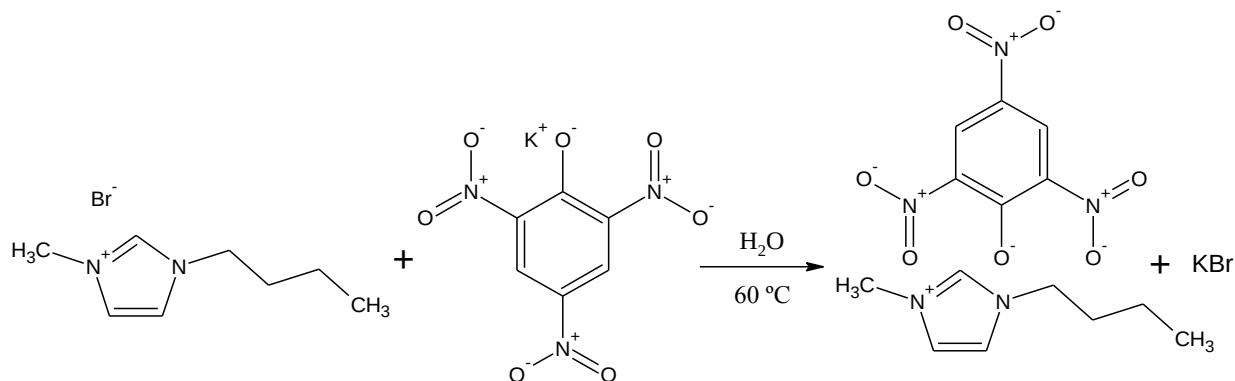


Figura 3.6. Reação de metátese para a obtenção do picrato de 1-*n*-butil-3-metilimidazol (BMIm-Pic).

BMIm-Pic (C₁₄H₁₇N₅O₇): Dados analíticos (Experimental / Calculado): C% (45,78 / 45,47); H% (4,66 / 4,83); N% (19,07 / 17,75). **Pf:** 67 °C. **IV (KBr, cm⁻¹):** 3148 (ν_sH-C=C-H), 3101 (ν_{as}H-C=C-H), 2964 (ν_{as}-CH₃), 2876 (ν_s-CH₃), 1612 (ν_sC=C), 1559 (ν_{as}-NO₂), 1494 (ν_{as}C=C), 1365, 1335 (ν_s-NO₂), 1266 (νC-O). **RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃, δ em ppm):** δ 10,39 (1H, s, NCHN), 8,89 (2H, s, HCCNO₂CH), 7,26 (1H, m, CH₃NCHCHN), 7,20 (1H, m, CH₃NCHCHN), 4,37 (2H, t, J=7.3 Hz, NCH₂(CH₂)₂CH₃), 4,12 (3H, s, NCH₃), 1,90 (2H, m, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 1,41 (2H, m, N(CH₂)₂CH₂CH₃), 0,96 (3H, t, J=7,7 Hz, N(CH₂)₃CH₃). **RMN de ¹³C{¹H} (200 MHz, CDCl₃, δ em ppm):** 13,38; 19,43; 32,26; 36,53; 49,98; 121,90; 123,33; 126,19; 126,80; 138,32; 141,94; 162,45. **Rendimento** 76%.

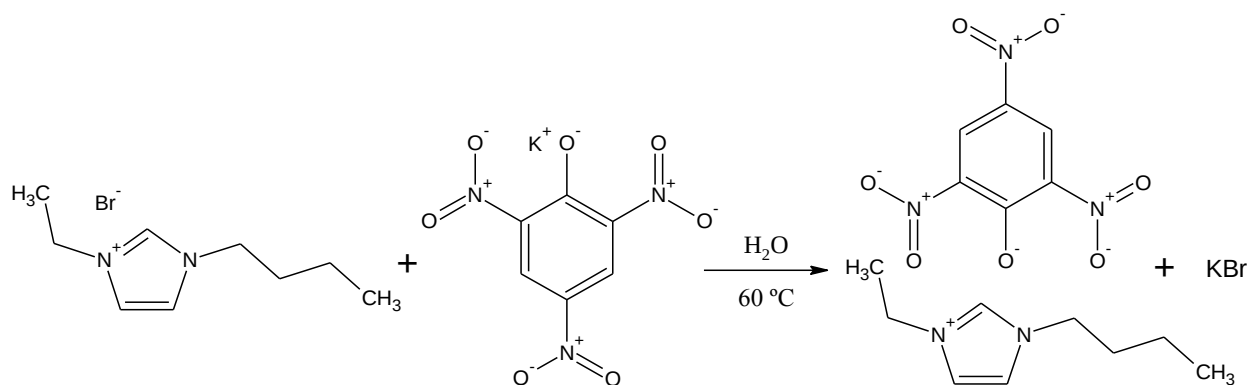


Figura 3.7. Reação de metátese para a obtenção do picrato de 1-*n*-butil-3-etilimidazol (BEIm-Pic).

BEIm-Pic (C₁₅H₁₉N₅O₇): Dados analíticos (Experimental / Calculado): C% (47,24 / 46,91); H% (5,02 / 4,43); N% (18,37 / 18,04). **Pf:** 66 °C. **IV (KBr, cm⁻¹):** 3143 (ν_sH-C=C-H), 3087 (ν_{as}H-C=C-H), 2964 (ν_{as}-CH₃), 1564, 1558 (ν_{as}-NO₂), 1485 (ν_{as}C=C), 1366, 1337 (ν_s-NO₂), 1269 (νC-O). **RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃, δ em ppm):** δ 9,94 (1H, s, NCHN), 8,82 (2H, s, HCCNO₂CH), 7,42 (1H, m, CH₃NCHCHN), 7,38 (1H, m, CH₃NCHCHN), 4,45 (2H, m, NCH₂CH₃), 4,35 (2H, m, NCH₂(CH₂)₂CH₃),

1,90 (2H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,61 (3H, t, $J=7,5$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 1,37 (2H, m, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0,95 (3H, t, $J=7,8$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (200 MHz, CDCl_3 , δ em ppm):** 13,3; 15,6; 19,4; 32,2; 45,3; 49,9; 121,7; 122,1; 125,9; 126,7; 136,9; 141,8; 162,4. **Rendimento 74%.**

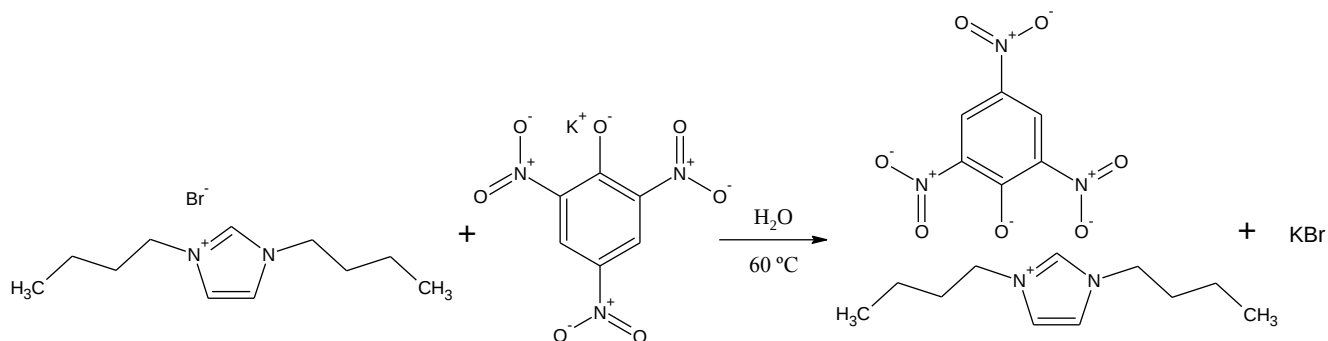


Figura 3.8. Reação de metátese para a obtenção do picrato de 1,3-*n*-dibutilimidazol (BBIm-Pic).

BBIm-Pic ($\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_7$): Dados analíticos (Experimental / Calculado): C% (49,87 / 50,09), H% (5,66 / 5,28); N% (17,11 / 17,01). **Pf:** 59 °C. **IV (KBr , cm^{-1}):** 3111 ($\nu_{\text{as}}\text{H-C=C-H}$), 1561 ($\nu_{\text{as}}\text{-NO}_2$), 1363, 1334 ($\nu_{\text{s}}\text{-NO}_2$), 1281 ($\nu\text{C-O}$). **RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ em ppm):** δ 9,90 (1H, s, NCHN), 8,82 (2H, s, HCCNO_2CH), 7,39 (2H, m, NCHCHN), 4,36 (4H, t, $J=7,4$ Hz, $(\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_2$), 1,90 (4H, m, $(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 1,37 (4H, m, $(\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 0,95 (6H, t, $J=7,3$ Hz, $(\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_2$). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (200 MHz, CDCl_3 , δ em ppm):** 12,9; 18,8; 31,6; 49,1; 121,6; 122,1; 125,8; 126,7; 136,8; 141,9; 162,4. **Rendimento 74%.**

3.3.3. Caracterização dos Picratos imidazólicos

3.3.3.1. RMN de ^1H e de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Os **Anexos 9 a 15** estão relacionadas com os espectros de RMN de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ dos líquidos iônicos EMIm-Pic, BMIm-Pic, BEIm-Pic e BBIm-Pic, respectivamente, e mostram os picos e o deslocamento químico (δ) correspondente aos hidrogênios e carbonos das estruturas, respectivamente.

A maior evidência da formação dos LIs, picratos imidazólicos, é a observação de um simpleto em 8,78 ppm para o líquido iônico EMIm-Pic, 8,89 ppm para o BMIm-Pic, 8,92 ppm para o BEIm-Pic e 8,89 ppm para o BBIm-Pic, nos espectros de RMN de ^1H atribuído aos hidrogênios aromáticos do ânion picrato. Também ocorreu um deslocamento químico do hidrogênio que se encontra entre os nitrogênios do anel imidazólico, quando comparado com os LIs brometos, demonstrando uma maior interação do íon picrato com este hidrogênio. O pico residual do solvente (CDCl_3), pequeno e fino, presente em 7,26 ppm,¹⁴ interfere na integração em dois dos três hidrogênios aromáticos do anel imidazólico.

Os espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ dos LIs apresentam os quatro picos de carbonos aromáticos do íon picrato e os três picos do carbono aromático do anel imidazólico, além de apresentarem os picos característicos de carbono referentes as cadeias alifáticas para cada líquido iônico analisado.

3.3.3.2. Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho

As comparações qualitativas dos espectros de absorção na região do infravermelho foram feitas entre o ácido pícrico, picrato de potássio e os líquidos iônicos picrato imidazólicos. A [Figura 3.9](#) apresenta o espectro de absorção de todos os compostos citados acima na região 2000 a 400 cm^{-1} . O espectro de absorção na região de 4000 a 400 cm^{-1} dos compostos citados acima se encontra no [Anexo 16](#).

É importante destacar, que quando ocorre uma substituição do hidrogênio fenólico do ácido pícrico por qualquer cátion, a deformação fora do plano referente ao modo vibracional δ_{OH} em 1170 cm^{-1} desaparece, sugerindo que ocorreu uma interação entre o oxigênio fenólico do ácido pícrico com um cátion.¹⁵ Outra informação importante é o fato dos estiramentos assimétricos $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ em 1558, 1528 cm^{-1} e simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ em 1343 e 1315 cm^{-1} do grupo nitro do ácido pícrico (HPic) livre sofrerem um deslocamento para regiões de maior numero de ondas quando ocorre interação deste grupo com outros átomos.¹⁶ Quando o estiramento simétrico do grupo nitro $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ aparece desdobrado e o estiramento assimétrico, $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$, apresenta apenas uma banda, isso sugere que existe uma interação iônica e que há ligações de hidrogênio com o grupo nitro.¹⁷⁻²⁰ Quando, tanto o estiramentos simétricos $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$, quanto o estiramentos assimétricos $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ apresentam uma única banda, isto sugere que a interação é iônica e que não há ligações de hidrogênio com o grupo nitro.¹⁷⁻²¹

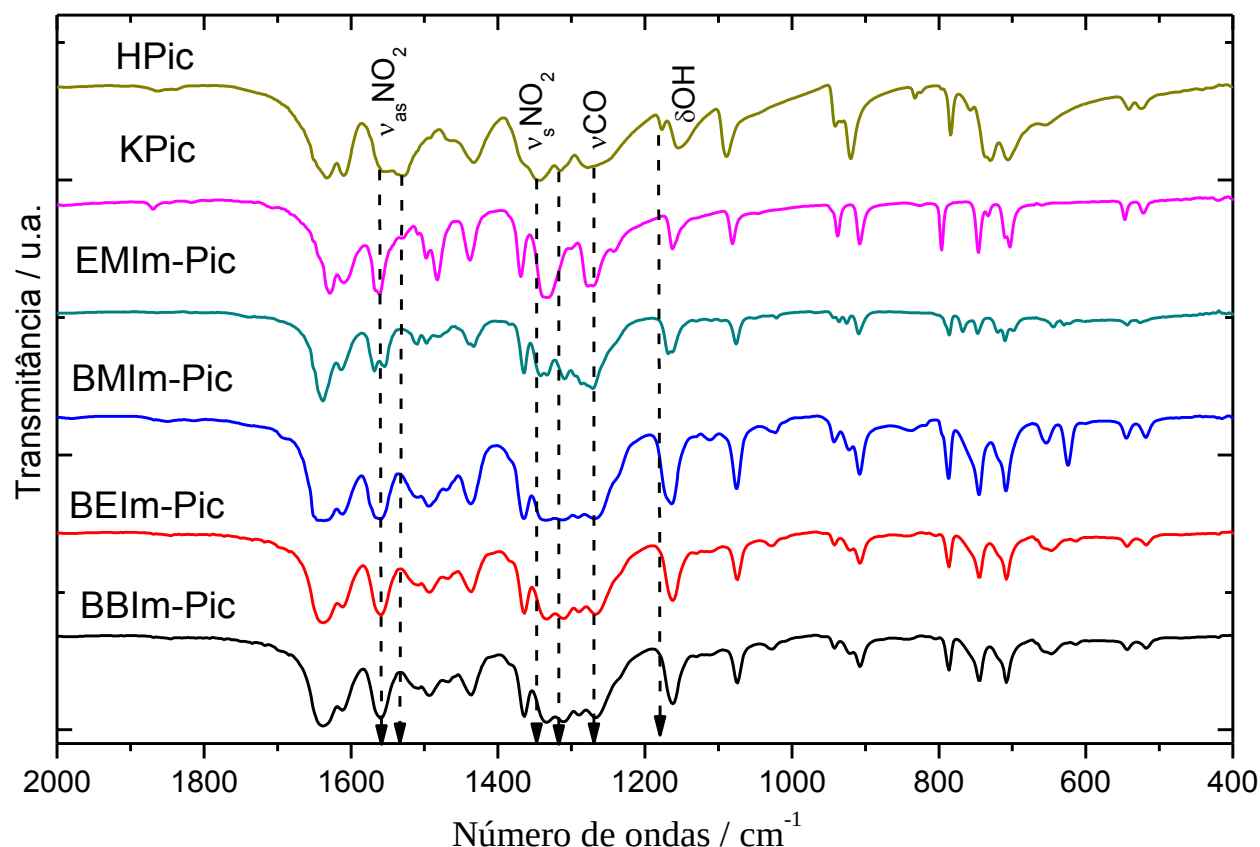


Figura 3.9. Espectros de absorção na região do infravermelho do ácido pícrico, do picrato de potássio, e dos líquidos iônicos EMIm-pic, BMIm-Pic, BEIm-Pic e BBIm-Pic.

3.3.3.3. Análise Térmica

Todos os experimentos térmicos realizados neste trabalho foram feitas no mesmo equipamento. A **Figura 3.10** apresenta as curvas TG/DTG e DTA dos líquidos iônicos EMIm-pic, BMIm-Pic, BEIm-Pic e BBIM-Pic, respectivamente.

Todos os líquidos iônicos picrato apresentaram ponto de fusão (evento endotérmico), confirmado por aparelho de ponto de fusão, abaixo de 100 °C. Os líquidos iônicos mostraram-se termicamente estáveis em temperaturas em torno de 220 °C (**Figura 3.10** e **Tabela 3.1**). A decomposição térmica ocorreu apenas com eventos exotérmicos relacionados com a decomposição da matéria orgânica.

De acordo com Consorti *et al.*,²² a temperatura de fusão depende do tamanho da cadeia alquila. Com o aumento do número de carbonos da cadeia lateral ocorre um decréscimo do ponto de fusão do líquido iônico, conforme pode ser verificado na **Tabela 3.1**. O decréscimo do ponto de fusão com o aumento da

cadeia pode ser explicado pelo aumento nos graus de liberdade do grupo alquila, provocando distúrbios na cela cristalina e dificultando seu empacotamento.

A tendência observada para o início da decomposição térmica é diferente da observada para o ponto de fusão. Os dados da [Tabela 3.1](#) sugerem que quando os cátions do tipo 1-alkil-3-metilimidazol vão se tornando mais simétricos, para o mesmo ânion, maior é a temperatura inicial de decomposição. Este fenômeno sugere que após a fusão, interações fracas do tipo dipolo induzidas começam a orientar as cadeias levando a sistemas mais organizados.

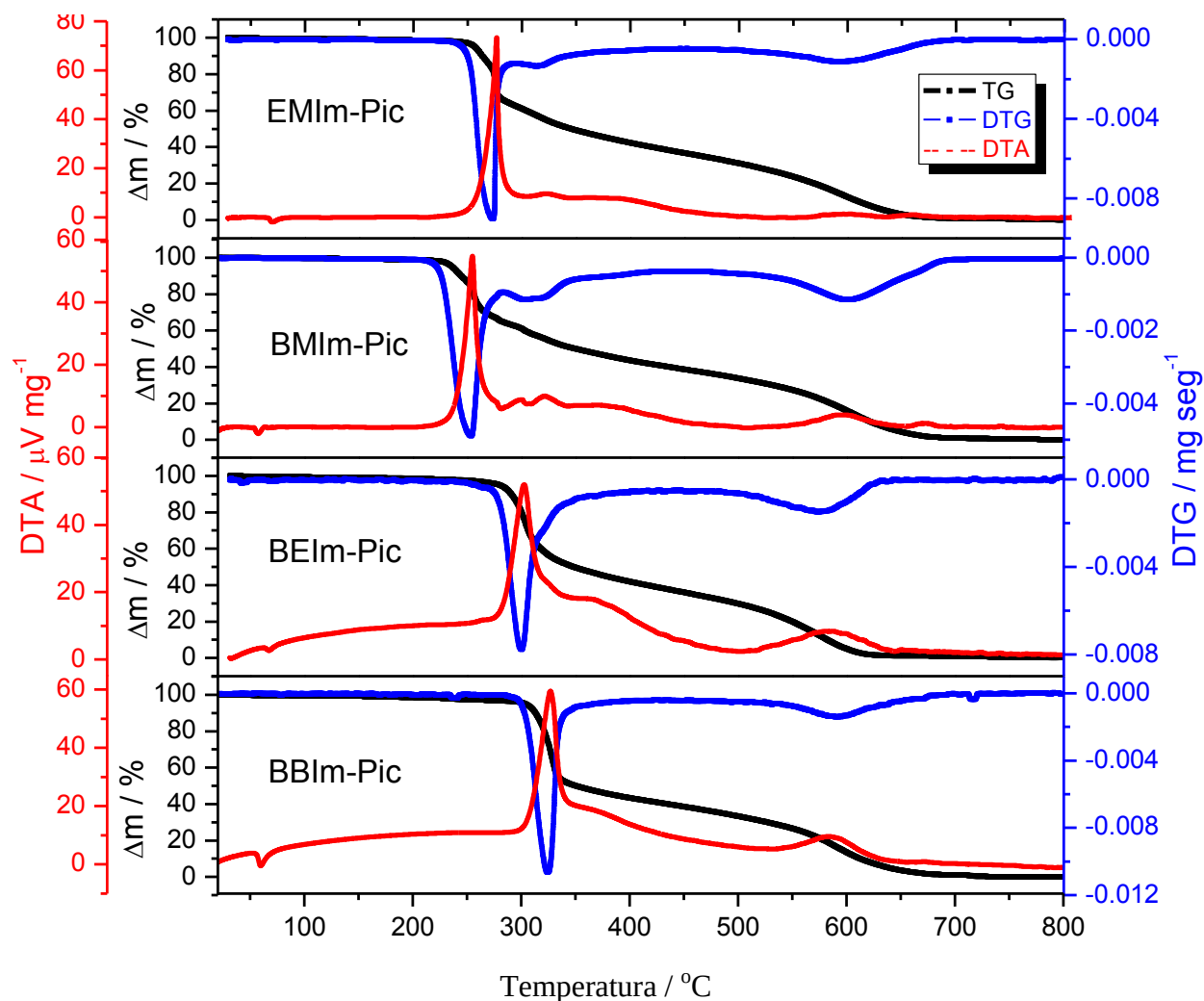


Figura 3.10. Curvas TG/DTG e DTA dos líquidos iônicos EMIm-Pic, BMIm-Pic, BEIm-Pic e BBIm-Pic com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em um intervalo de 30°C a 800°C em atmosfera dinâmica de ar (80 mL min^{-1}).

Tabela 3.1. Dados de temperatura do pico de Fusão (T_f), temperatura inicial de decomposição (T_d), temperatura do pico da DTG (TP_{DTG}) e da DTA (TP_{DTG}) dos LIs com o ânion picrato.

Líquido Iônico	T_f (°C)	T_d (°C)	TP_{DTG} (°C)	TP_{DTA} (°C)
EMIM-Pic	69,4	253,8	273,2	274,7
BMIm-Pic	58,8	233,3	253,4	255,0
BEIm-Pic	65,2	287,1	300,1	302,7
BBIIm-Pic	57,9	310,0	324,2	326,9

3.3.3.4. Difração de Raios X (Monocristal).

Os cristais de BMIm-Pic foram obtidos da evaporação lenta de uma solução de hexano/diclorometano (1/3). O diagrama ORTEP de BMIm-Pic está apresentado no **Figura 3.11**. Na **Figura 3.12** está apresentada uma projeção para o empacotamento cristalino de BMIm-Pic. A tabela com os dados cristalográficos encontra-se no **Anexo 17**.

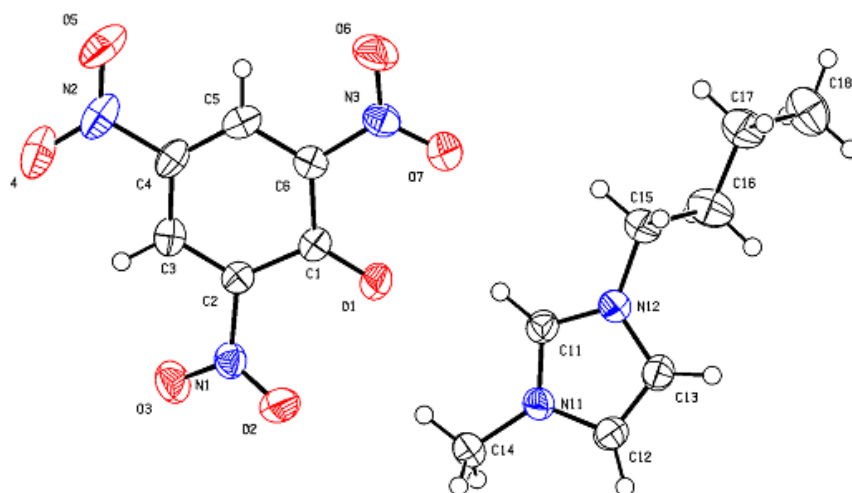


Figura 3.11. Diagrama ORTEP do líquido iônico BMIm-Pic.

O líquido iônico, BMIm-Pic, cristalizou-se no sistema cristalino monoclinico com grupo espacial $P 2_1/n$ com um cátion imidazólico e um ânion picrato como unidade assimétrica. No cátion BMIm⁺, a cadeia butílica adota uma conformação antiperiplanar, como observado em outros líquidos iônicos.²³ O plano que passa através dos carbonos da cadeia butílica está girada de 60,2(1)° em relação ao plano do anel imidazólico, e o ângulo de torção em torno da ligação C15-C16 é de 177,5(2)°, o que permite um

maior número de contatos entre os grupos C-H e os átomos de oxigênios do íon picrato que se encontram no mesmo plano do anel imidazólico. De fato, existem várias interações do tipo C—H...O envolvendo BIm^+ e Pic^- ([Anexo 18](#)) reforçando as interações eletrostáticas entre os pares iônicos. Além disso, interações envolvendo os hidrogênios do grupo butil levam a formação de um arranjo em zig-zag dos ânions picratos que interagem entre si por meio de interações do tipo π - π ao longo do eixo cristalográfico ([Figura 3.12](#)).

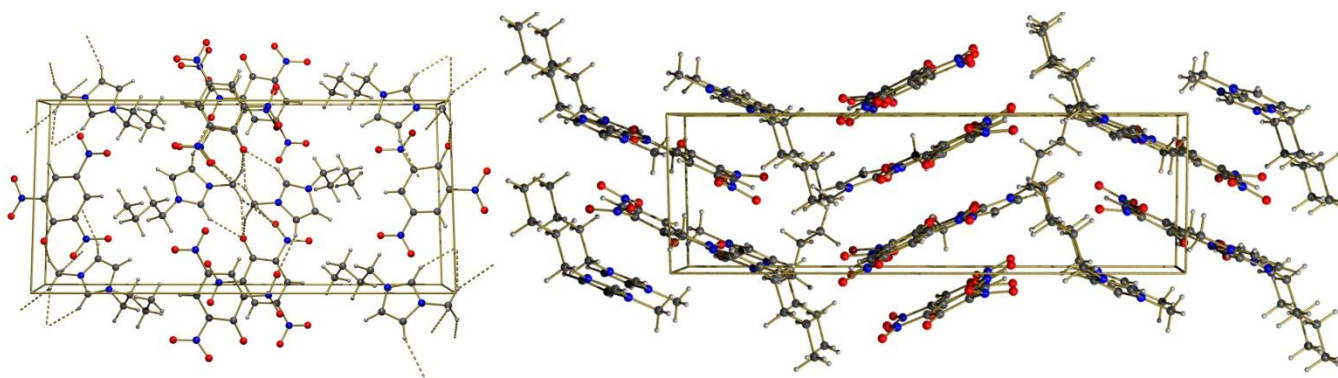


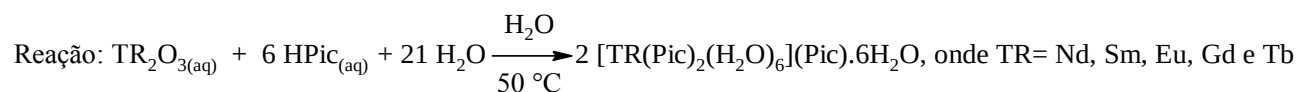
Figure 3.12. Dois diferentes diagramas moleculares do empacotamento cristalino do BIm-Pic. À esquerda, visão ao longo do eixo a, enquanto à direita, uma visão ao longo do eixo c. Interações intermoleculares do tipo C—H...O estão apresentadas como linha tracejadas.

3.4. Preparação dos Complexos

Todos os complexos aniônicos foram sintetizados da mesma maneira no laboratório 141 do Departamento de Química da UFMG. A primeira etapa foi a síntese dos picratos de Terras Raras hidratados $[\text{TR}(\text{Pic})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Pic}).6\text{H}_2\text{O}$.²⁴⁻²⁷ A segunda etapa é a formação do complexo aniônico. O cátion imidazólico é proveniente do líquido iônico com o ânion picrato. A obtenção dos complexos aniônicos de TR^{3+} está descrito abaixo.

3.4.1. Preparação dos Picratos de Terras Raras Hidratados

Os picratos de Terras Raras hidratados foram preparados através de suspensões aquosa contendo 0,250 g (5×10^{-4} mol) de óxido de Terra Rara (III), o qual foi mantido sob agitação e com aquecimento em torno de 50 °C, onde foi adicionado lentamente o ácido pícrico sólido, em pequenas quantidades, sempre controlando o pH entre 4 e 6, até a dissolução completa dos respectivos óxidos.²⁴⁻²⁶ Após mais 2 horas de agitação, a solução foi evaporada a pressão reduzida e aquecimento (70 °C), obtendo-se um sólido amarelo.



Os picratos de Terras Raras hidratados (**Figura 3.13**) foram analisados por infravermelho e CHN.

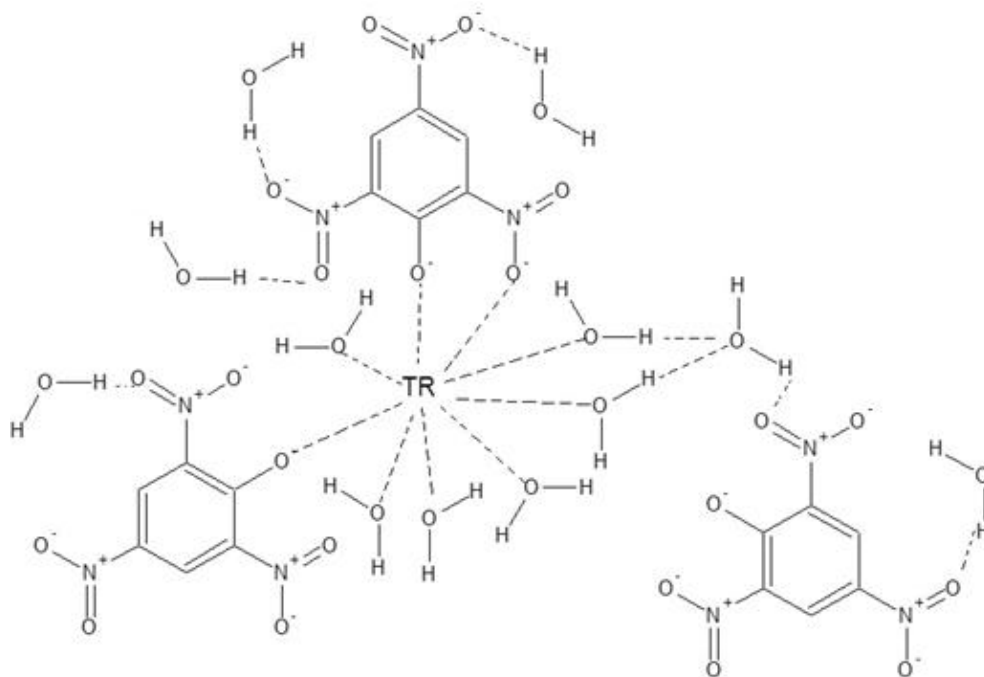


Figura 3.13. Representação estrutural dos picratos de Terras Raras hidratados.

[Nd(Pic)₂(H₂O)₆](Pic).6H₂O: C₁₈H₃₀N₉NdO₃₃ = 1044,77 g mol⁻¹, **Dados analíticos (Experimental / Calculado):** C% (21,87 / 20,69), H% (2,66 / 2,89); N% (13,11 / 12,07). **IV (KBr/cm⁻¹):** 789 γCH, 847 δNO₂, 916 νCN, 1273 νCO, 1341 e 1365 ν_sNO₂, 1545 e 1571 ν_{as}NO₂, 1614 ωCC. **Rendimento** 92%.

[Sm(Pic)₂(H₂O)₆](Pic).6H₂O: C₁₈H₃₀N₉SmO₃₃ = 1050,83 g mol⁻¹, **Dados analíticos (Experimental / Calculado):** C% (20,97 / 20,57), H% (2,61 / 2,88); N% (12,61 / 12,00). **IV (KBr/cm⁻¹):** 789 γCH, 847 δNO₂, 924 νCN, 1271 νCO, 1338 e 1363 ν_sNO₂, 1526 e 1579 ν_{as}NO₂, 1619 ωCC. **Rendimento** 90%.

[Eu(Pic)₂(H₂O)₆](Pic).6H₂O: C₁₈H₃₀N₉EuO₃₃ = 1052,43 g mol⁻¹, **Dados analíticos (Experimental / Calculado):** C% (20,81 / 20,54), H% (2,56 / 2,87); N% (12,17 / 11,98). **IV (KBr/cm⁻¹):** 790 γCH, 848 δNO₂, 922 νCN, 1273 νCO, 1342 e 1366 ν_sNO₂, 1538 e 1578 ν_{as}NO₂, 1614 ωCC. **Rendimento** 94%.

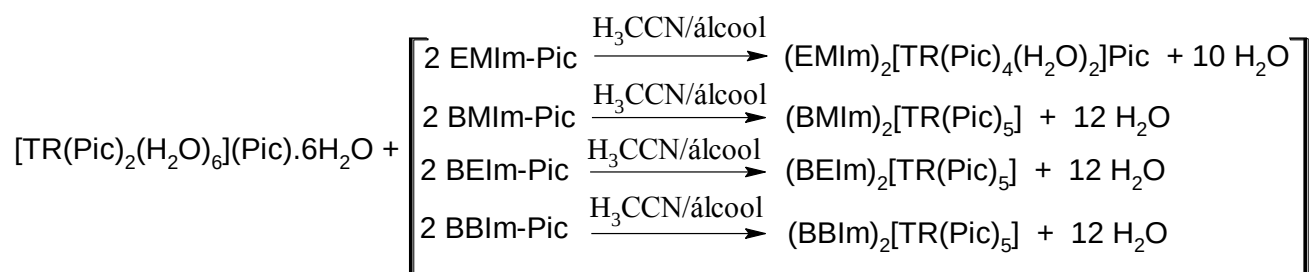
[Gd(Pic)₂(H₂O)₆](Pic).6H₂O C₁₈H₃₀N₉NdO₃₃ = 1057,72 g mol⁻¹, **Dados analíticos (Experimental / Calculado):** C% (20,70 / 20,44), H% (2,76 / 2,86); N% (11,71 / 11,92). **IV (KBr/cm⁻¹):** 789 γCH, 847 δNO₂, 924 νCN, 1268 νCO, 1337 e 1363 ν_sNO₂, 1539 e 1579 ν_{as}NO₂, 1616 ωCC. **Rendimento** 90%.

[Tb(Pic)₂(H₂O)₆](Pic).6H₂O: C₁₈H₃₀N₉NdO₃₃ = 1059,39 g mol⁻¹. **Dados analíticos (Experimental / Calculado):** C% (20,59 / 20,41), H% (2,96 / 2,85); N% (12,10 / 11,90). **IV (KBr/cm⁻¹):** 789 γCH, 848 δNO₂, 924 νCN, 1270 νCO, 1335 e 1364 ν_sNO₂, 1539 e 1579 ν_{as}NO₂, 1618 ωCC. **Rendimento** 92%.

3.4.2. Preparação dos Complexos Aniônicos

Uma solução de etanol (20 mL) com 1,25 mmol de picrato de Terras Raras(III) hidratado foi adicionado gota a gota a uma solução de acetonitrila (20 mL) contendo um líquido iônico, com 3,00 mmol de picrato imidazólico (excesso de 0,50 mmol). A mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 5 h, após os quais, os solventes foram removidos sob vácuo. Um sólido amarelo foi obtido, lavado com 30 mL de diclorometano para a reação ocorrida com o líquido iônico EMIm-Pic e lavado com 30 mL de clorofórmio para a reação ocorrida com os líquidos iônicos BMIm-Pic, BEIm-Pic e BBIm-Pic. Este procedimento foi utilizado para preparar todos os complexos.

Reações:



Onde, para o cátion EMIm⁺, os complexos de Terras Raras sintetizadas foram com os íons Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺ e Tb³⁺; no entanto, para os outros cátions (BMIm⁺, BEIm⁺, BBIm⁺), os complexos de TR obtidos foram apenas com os íons Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺.

Os complexos foram então analisados por testes de solubilidade, titulometria complexométrica, infravermelho, condutância molar, CHN, análise térmica (TG/DTG e DTA) e no caso dos complexos (EMIm)₂[TR(Pic)₄(H₂O)₂]Pic, onde TR = Nd, Sm, Eu, Gd e Tb e dos complexos (LI)₂[Eu(Pic)₅], onde LI

= BEIm⁺ e BBIm⁺, através de difração de raios X (monocristal). A **Figura 3.14** mostra uma representação das estruturas dos complexos de TR³⁺ com o contra-cátion EMIm⁺.

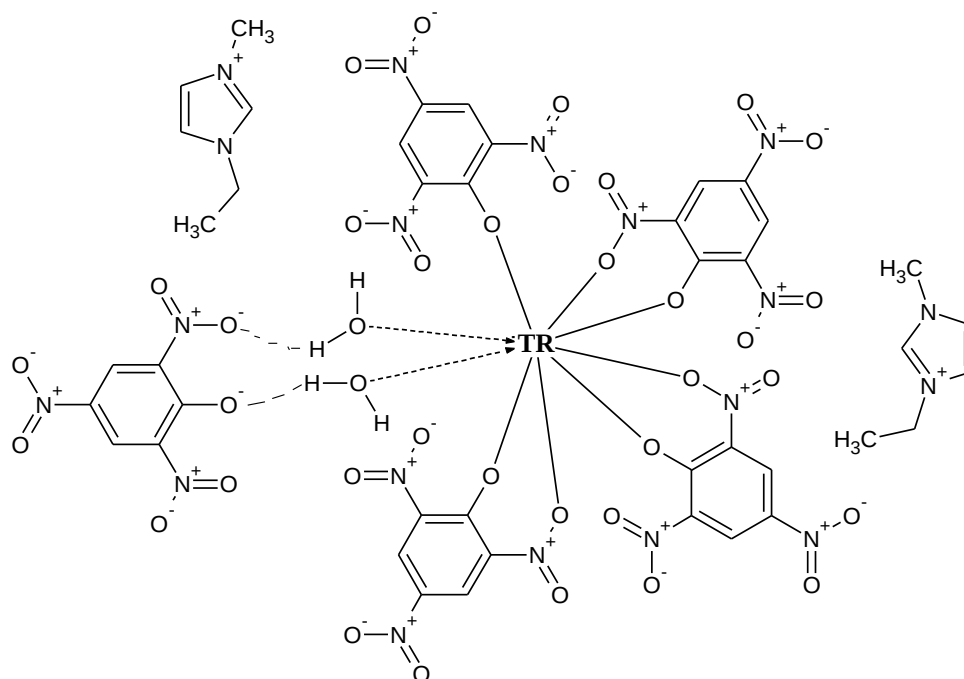


Figura 3.14. Representação estrutural dos complexos de TR³⁺ com o contra-cátion EMIm⁺.

(EMIm)₂[Nd(pic)₄(H₂O)₂]pic: C₄₂H₃₆N₁₉NdO₃₇ = 1543,08 g mol⁻¹. **Dados analíticos (Experimental / Calculado):** C% (32,92 / 32,69); H% (2,19 / 2,35); N% (17,32 / 17,25); Nd% (9,09 / 9,35). **IV (KBr / cm⁻¹):** 909 ν_{CN}, 1334 e 1369 ν_sNO₂, 1549 e 1568 ν_{as}NO₂, 848 δNO₂, 1271 νCO, 1615 ωCC, 790 γCH, 3159 ν_s(-HC=CH-), 3058 ν_{as}CH₃. **Condutância Molar (CH₃NO₂):** 60,9 S cm² mol⁻¹. **Rendimento:** 85%.

(EMIm)₂[Sm(pic)₄(H₂O)₂]pic: C₄₂H₃₆N₁₉SmO₃₇ = 1549,20 g mol⁻¹. **Dados analíticos (Experimental / Calculado):** C% (32,80 / 32,56); H% (2,19 / 2,34); N% (17,32 / 17,18); Sm% (9,56 / 9,71). **IV (KBr / cm⁻¹):** 923 ν_{CN}, 1331 e 1365 ν_sNO₂, 1546 e 1578 ν_{as}NO₂, 848 δNO₂, 1273 νCO, 1615 ωCC, 789 γCH, 3157 ν_s(-HC=CH-), 3059 ν_{as}CH₃. **Condutância Molar (CH₃NO₂):** 92,1 S cm² mol⁻¹. **Rendimento:** 85%.

(EMIm)₂[Eu(pic)₄(H₂O)₂]pic: C₄₂H₃₆N₁₉EuO₃₇ = 1550,80 g mol⁻¹. **Dados analíticos (Experimental/ Calculado):** C% (32,53/32,53); H% (2,09/2,34); N% (17,41 / 17,16); Eu% (10,03/9,80). **IV (KBr / cm⁻¹):** 910 ν_{CN}, 1333 e 1365 ν_sNO₂, 1553 e 1569 ν_{as}NO₂, 845 δNO₂, 1270 νCO, 1615 e 1637 ωCC, 788 γCH, 3163 ν_s(-HC=CH-), 3054 ν_{as}CH₃. **Condutância Molar (CH₃NO₂):** 64,2 S cm² mol⁻¹. **Rendimento:** 90%.

(EMIm)₂[Gd(pic)₄(H₂O)₂]pic: C₄₂H₃₆N₁₉GdO₃₇ = 1556,09 g mol⁻¹. **Dados analíticos (Experimental/Calculado):** C% (33,00/32,42); H% (2,26/2,33); N% (17,61/17,10); Gd% (10,21/10,11). **IV (KBr / cm⁻¹):** 924 νCN, 1338 e 1368 ν_sNO₂, 1547 e 1578 ν_{as}NO₂, 849 δNO₂, 1272 νCO, 1614 ωCC, 788 γCH, 3157 ν_s(-HC=CH-), 3056 ν_{as}CH₃. **Condutância Molar (CH₃NO₂):** 86,5 S cm² mol⁻¹. **Rendimento:** 89%.

(EMIm)₂[Tb(pic)₄(H₂O)₂]pic: C₄₂H₃₆N₁₉TbO₃₇ = 1557,76 g mol⁻¹. **Dados analíticos (Experimental/Calculado):** C% (33,64/32,38); H% (2,36/2,33); N% (17,61/17,08); Tb% (10,48/10,20). **IV (KBr / cm⁻¹):** 922 νCN, 1338 e 1365 ν_sNO₂, 1549 e 1568 ν_{as}NO₂, 849 δNO₂, 1270 νCO, 1615 e 1637 ωCC, 788 γCH, 3162 ν_s(-HC=CH-), 3055 ν_{as}CH₃. **Condutância Molar (CH₃NO₂):** 86,8 S cm² mol⁻¹. **Rendimento:** 85 %.

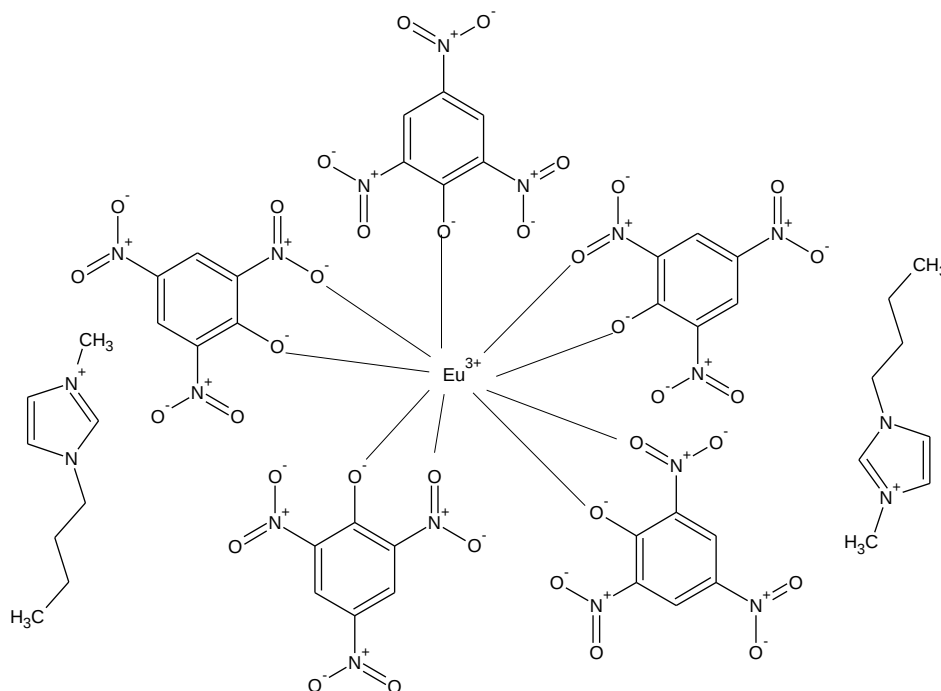


Figura 3.15. Representação estrutural do complexo de Eu³⁺ com o contra-cátion BMIm⁺.

(BMIm)₂[Sm(Pic)₅]: C₄₆H₄₀N₁₉SmO₃₅ = 1569,27 g mol⁻¹. **Dados analíticos (Experimental/Calculado):** C% (35,98/35,21); H% (2,69/2,57); N% (17,26/16,96); Sm% (9,19/9,58). **IV (KBr/cm⁻¹):** 922 νCN, 1336 e 1363 ν_sNO₂, 1548 e 1567 ν_{as}NO₂, 1271 νCO, 1615 e 1634 ωCC, 788 γCH, 3162 ν_s(-HC=CH-), 3055 ν_{as}CH₃. **Condutância Molar (CH₃NO₂):** 175,6 S cm² mol⁻¹. **Rendimento** 85 %.

(BMIm)₂[Eu(Pic)₅]: C₄₆H₄₀N₁₉EuO₃₅ = 1570,88 g mol⁻¹. **Dados analíticos (Experimental/Calculado):** C% (36,67/35,17); H% (2,51/2,57); N% (17,14/16,94); Eu% (9,43/9,67). **IV (KBr / cm⁻¹):** 917 (νCN), 1335 e 1364 (ν_sNO₂), 1542 e 1577 (ν_{as}NO₂), 839 (δNO₂), 1271 (νCO), 1615 (ωCC), 788 (γCH), 3153 (ν_s-HC=CH-). **Condutância Molar (CH₃NO₂):** 164 S cm² mol⁻¹. **Rendimento** 85%.

(BMIm)₂[Gd(Pic)₅]: C₄₆H₄₀N₁₉GdO₃₅: 1576,16 g mol⁻¹. **Dados analíticos (Experimental/Calculado):** C% (35,74/35,05); H% (2,62/2,56); N% (16,88/16,88); Gd% (9,68/9,98). **IV (KBr / cm⁻¹):** 922 (νCN), 1330 e 1364 (ν_sNO₂), 1548 e 1575 (ν_{as}NO₂), 828 (δNO₂), 1268 (νCO), 1615 (ωCC), 788 (γCH), 3153 (ν_s-HC=CH-). **Condutância Molar (CH₃NO₂):** 185 S cm² mol⁻¹. **Rendimento** 85%.

(BEIm)₂[Sm(Pic)₅]: C₄₈H₄₄N₁₉SmO₃₅ = 1597,33 g mol⁻¹. **Dados analíticos (Experimental/Calculado):** C% (35,74/36,09); H% (2,62/2,78); N% (16,88/16,66); Sm% (9,68/9,41). **IV (KBr / cm⁻¹):** 918 (νCN), 1344 e 1364 (ν_sNO₂), 1546 e 1576 (ν_{as}NO₂), 842 (δNO₂), 1268 (νCO), 1614 (ωCC), 3148 (ν_s-HC=CH-), 3065 (ν_{as}CH₃). **Condutância Molar (CH₃NO₂):** 153 S cm² mol⁻¹. **Rendimento** 85%.

(BEIm)₂[Eu(Pic)₅]: C₄₈H₄₄N₁₉EuO₃₅ = 1598, 93 g mol⁻¹. **Dados analíticos (Experimental/Calculado):** C% (35,90/36,06); H% (2,72/2,77); N% (16,62/16,64); Eu% (9,80/9,50). **IV (KBr / cm⁻¹):** 918 (νCN), 1344 e 1364 (ν_sNO₂), 1546 e 1578 (ν_{as}NO₂), 844 (δNO₂), 1270 (νCO), 1614 (ωCC), 788 (γCH), 3148 (ν_s-HC=CH-). **Condutância Molar (CH₃NO₂):** 158 S cm² mol⁻¹. **Rendimento** 90%.

(BEIm)₂[Gd(Pic)₅]: C₄₈H₄₄N₁₉GdO₃₅ = 1604,22 g mol⁻¹. **Dados analíticos (Experimental/Calculado):** C% (38,21/35,94); H% (3,07/2,76); N% (16,18/16,59); Gd% (10,28/9,80). **IV (KBr / cm⁻¹):** 920 (νCN), 1346 e 1364 (ν_sNO₂), 1550 e 1576 (ν_{as}NO₂), 844 (δNO₂), 1266 (νCO), 1616 (ωCC), 788 (γCH), 3150 (ν_s-HC=CH-). **Condutância Molar (CH₃NO₂):** 169 S cm² mol⁻¹. **Rendimento** 91%.

(BBIm)₂[Sm(Pic)₅]: C₅₂H₅₂N₁₉EuO₃₅:= 1653,43 g mol⁻¹. **Dados analíticos (Experimental/Calculado):** C% (39,12/37,77); H% (3,03/3,17); N% (16,05/16,10); Sm% (9,43/9,09). **IV (KBr, cm⁻¹):** 920 (νCN), 1346 e 1364 (ν_sNO₂), 1548 e 1576 (ν_{as}NO₂), 844 (δNO₂), 1266 (νCO), 1614 (ωCC), 788 (γCH), 3150 (ν_s-HC=CH-). **Condutância Molar (CH₃NO₂):** 150 S cm² mol⁻¹. **Rendimento** 89%.

(BBIm)₂[Eu(Pic)₅]: C₅₂H₅₂N₁₉EuO₃₅ = 1655,04 g mol⁻¹. **Dados analíticos (Experimental / Calculado):** C% (38,83 / 37,74); H% (2,90 / 3,17); N% (16,05 / 16,08); Eu% (9,62 / 9,18). **IV (KBr / cm⁻¹):** 920 (νCN), 1346 e 1364 (ν_sNO₂), 1550 e 1576 (ν_{as}NO₂), 844 (δNO₂), 1266 (νCO), 1614 (ωCC), 788 (γCH), 3150 (ν_s-HC=CH-). **Condutância Molar (CH₃NO₂):** 156 S cm² mol⁻¹. **Rendimento** 89%.

(BBIm)₂[Gd(Pic)₅]: C₅₂H₅₂N₁₉GdO₃₅ = 1660,32 g mol⁻¹. **Dados analíticos (Experimental / Calculado):** C% (39,08 / 37,62); H% (2,95 / 3,16); N% (15,90 / 16,03); Gd% (9,62 / 9,47). **IV (KBr / cm⁻¹):** 918 (νCN), 1344 e 1364 (ν_sNO₂), 1546 e 1576 (ν_{as}NO₂), 842 (δNO₂), 1268 (νCO), 1616 (ωCC), 788 (γCH), 3148 (ν_s-HC=CH-). **Condutância Molar (CH₃NO₂):** 151 S cm² mol⁻¹. **Rendimento** 87%.

3.4.2.1. Caracterização dos Complexos aniônicos

3.4.2.1.1. Testes de Solubilidade

Os testes qualitativos de solubilidade dos complexos foram realizados em nove solventes, utilizando cerca de 5mg dos compostos em 5 mL de solvente. A [Tabela 3.2](#) apresenta os resultados de solubilidade dos complexos de Terras Raras.

Os testes de solubilidade apresentaram uma pequena diferença quando se utilizou o solvente diclorometano. Os complexos de TR^{3+} com os contra-cátions BmIm^+ , BEIm^+ , BBIm^+ foram completamente solúveis neste solvente e os complexos com o contra-cátion EMIm^+ foram parcialmente solúvel. Isso provavelmente ocorreu, por que o diclorometano é um solvente pouco polar (momento dipolar = 1,60 D, constante dielétrica = 9,08) e os complexos formados pelo BmIm-pic , BEIm-Pic , BBIm-Pic , possuem uma polaridade menor que os complexos formados pelo EMIm-pic , devido a maior cadeia lateral do grupo alquila, favorecendo a sua solubilidade neste solvente.

Através dos testes de solubilidade foi possível escolher o diclorometano para purificar os complexos com o contra-cátion EMIm^+ e o clorofórmio para purificar os complexos com os outros contra-cátions do excesso de líquido iônico picrato, além de facilitar a escolha dos solventes acetonitrila e nitrometano para o estudo de condutividade molar.

Tabela 3.2. Resultado dos testes de solubilidade dos LIs e de seus respectivos complexos.

Compostos	Ac. Etila	H ₃ CCN	Acetona	H ₂ O	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	Etanol	C ₆ H ₆	CH ₃ NO ₂	
EMIm	Nd	Ps	S	S	Ps	Ps	Ps	I	S	
	Sm	Ps	S	S	Ps	Ps	Ps	I	S	
	Eu	Ps	S	S	Ps	Ps	Ps	I	S	
	Gd	Ps	S	S	Ps	Ps	Ps	I	S	
	Tb	Ps	S	S	Ps	Ps	Ps	I	S	
BMIm	Sm	Ps	S	S	Ps	Ps	S	Ps	I	S
	Eu	Ps	S	S	Ps	Ps	S	Ps	I	S
	Gd	Ps	S	S	Ps	Ps	S	Ps	I	S
BEIm	Sm	Ps	S	S	Ps	Ps	S	Ps	I	S
	Eu	Ps	S	S	Ps	Ps	S	Ps	I	S
	Gd	Ps	S	S	Ps	Ps	S	Ps	I	S
BBIm	Sm	Ps	S	S	Ps	Ps	S	Ps	I	S
	Eu	Ps	S	S	Ps	Ps	S	Ps	I	S
	Gd	Ps	S	S	Ps	Ps	S	Ps	I	S

S= Solúvel; PS = Parcialmente Solúvel; I= Aparentemente Insolúvel

2.4.2.1.2. Condutância Molar

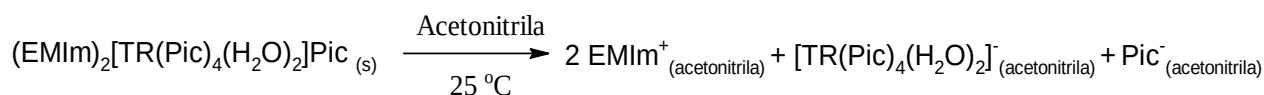
A condutância molar foi realizado em soluções de acetonitrila e nitrometano e são apresentados na **Tabela 3.3**. A acetonitrila e o nitrometano possuem alta constante dielétrica (36,2 e 35,9, respectivamente), baixa viscosidade ($0,325 \text{ g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ e $0,595 \text{ g}^{-1}.\text{s}^{-1}$, respectivamente), baixa condutividade específica ($5,9 \times 10^{-8}$ e $6,56 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$, respectivamente) e solubilizam adequadamente os complexos à temperatura ambiente.

Os dados das medidas de condutância obtidos neste estudo foram comparadas com aquelas estabelecidas por Geary,²⁸ para complexos em solução de acetonitrila e nitrometano, para avaliar o comportamento eletrolítico dos compostos.

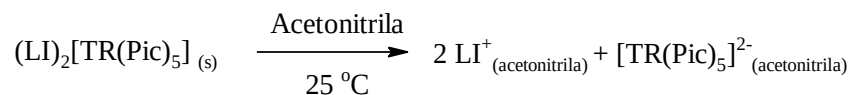
Tabela 3.3. Condutância molar dos complexos em solução de Acetonitrila e Nitrometano.

Solventes	Contra Cation	Nd $\text{S.cm}^2\text{mol}^{-1}$	Sm $\text{S.cm}^2\text{mol}^{-1}$	Eu $\text{S.cm}^2\text{mol}^{-1}$	Gd $\text{S.cm}^2\text{mol}^{-1}$	Tb $\text{S.cm}^2\text{mol}^{-1}$	Tipo de eletrólito
Acetonitrila	EMIm	138,9	146,7	142,5	179,3	146,1	1:1
	BMIm		279,6	272,4	253,2		1:2
	BEIm		239,2	218,3	242,6		1:2
	BBIm		256,1	281,4	263,5		1:2
Nitrometano	EMIm	60,9	92,1	64,2	86,5	86,8	1:1
	BMIm		175,6	163,8	185,4		1:2
	BEIm		152,7	157,9	169,3		1:2
	BBIm		150,4	155,8	151,5		1:2

Os complexos com o contra cátion EMIm⁺, apresentaram comportamento de eletrólitos do tipo 1:1, tanto no solvente acetonitrila, como no solvente nitrometano, sugerindo que um dos grupos picrato encontra-se na esfera externa de coordenação dos complexos.



Os complexos com os contra-cátions BMIm⁺, BEIm⁺ e BBIm⁺ apresentaram comportamento de eletrólitos do tipo 1:2, tanto no solvente acetonitrila, como no solvente nitrometano, sugerindo que todos os grupos picrato encontram-se na esfera interna de coordenação desses complexos.



3.4.2.1.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

As comparações qualitativas dos espectros de absorção foram feitas entre o ácido pícrico, os líquidos iônicos (picrato) e os complexos. As Figuras 3.16 e 3.17 ilustram os espectros de absorção registrados na região do infravermelho para a série de compostos EMIm e BBIm, respectivamente.

A deformação fora do plano referente ao modo vibracional δ_{OH} em 1154 cm^{-1} no ácido pícrico, não aparece nos líquidos iônicos, nem nos complexos. Todos os líquidos iônicos apresentaram apenas uma única banda referente ao estiramento assimétrico do grupo nitro, $\nu_{as}(\text{NO}_2)$, enquanto o estiramento simétrico do grupo nitro $\nu_s(\text{NO}_2)$ apareceram desdobrados e deslocados para regiões de maior energia. No entanto, todos os complexos apresentam os estiramentos assimétricos e simétricos do grupo nitro desdobrados com deslocamento para regiões de maior energia, sugerindo que, pelo menos em parte, os ligantes estão coordenados de maneira bidentada.

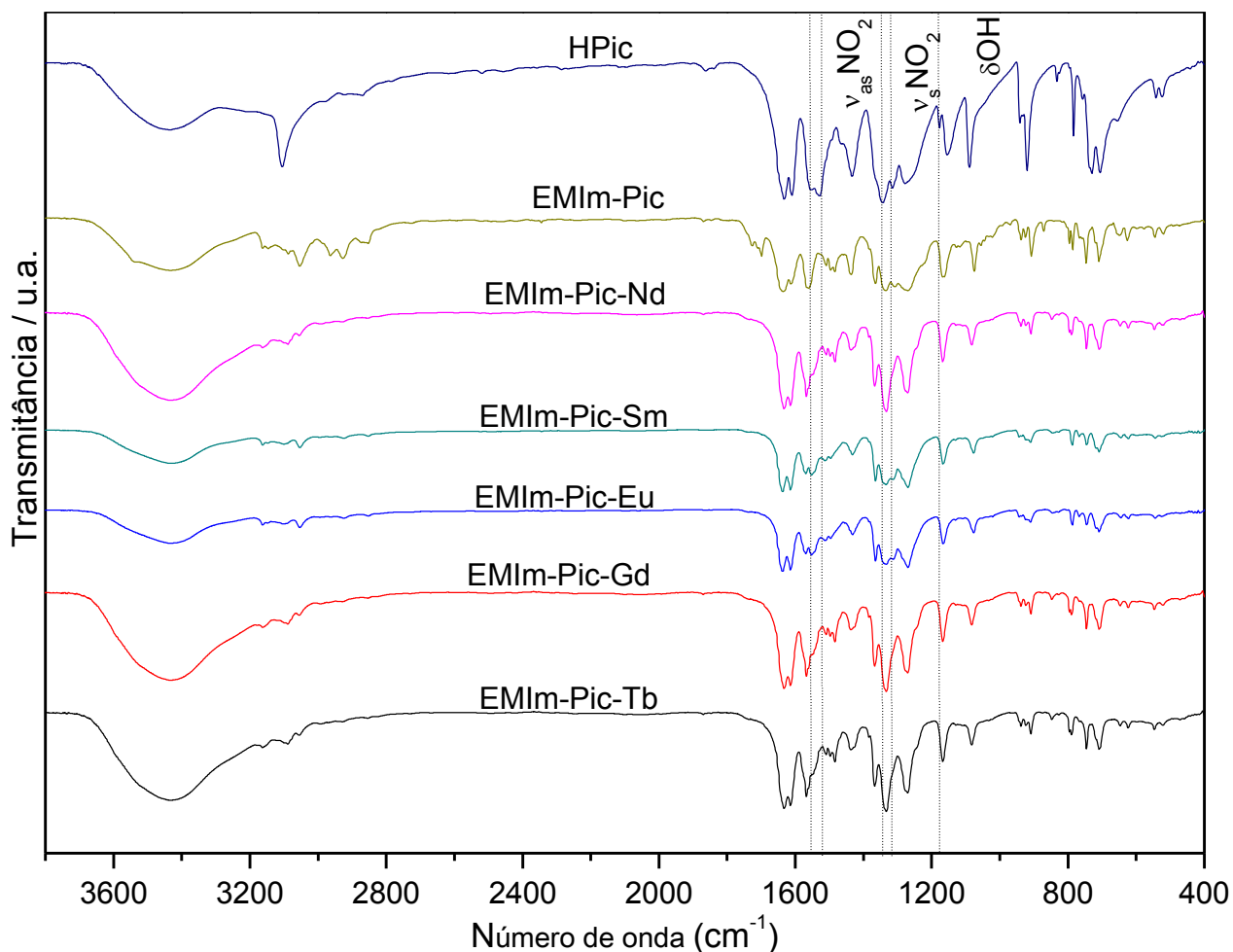


Figura 3.16. Espectro de absorção na região do infravermelho (3800 cm^{-1} a 400 cm^{-1}) do ácido pícrico, EMIm-Pic e dos complexos $(\text{EMIm})_2[\text{TR}(\text{pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{pic}$ (TR = Nd, Sm, Eu, Gd e Tb).

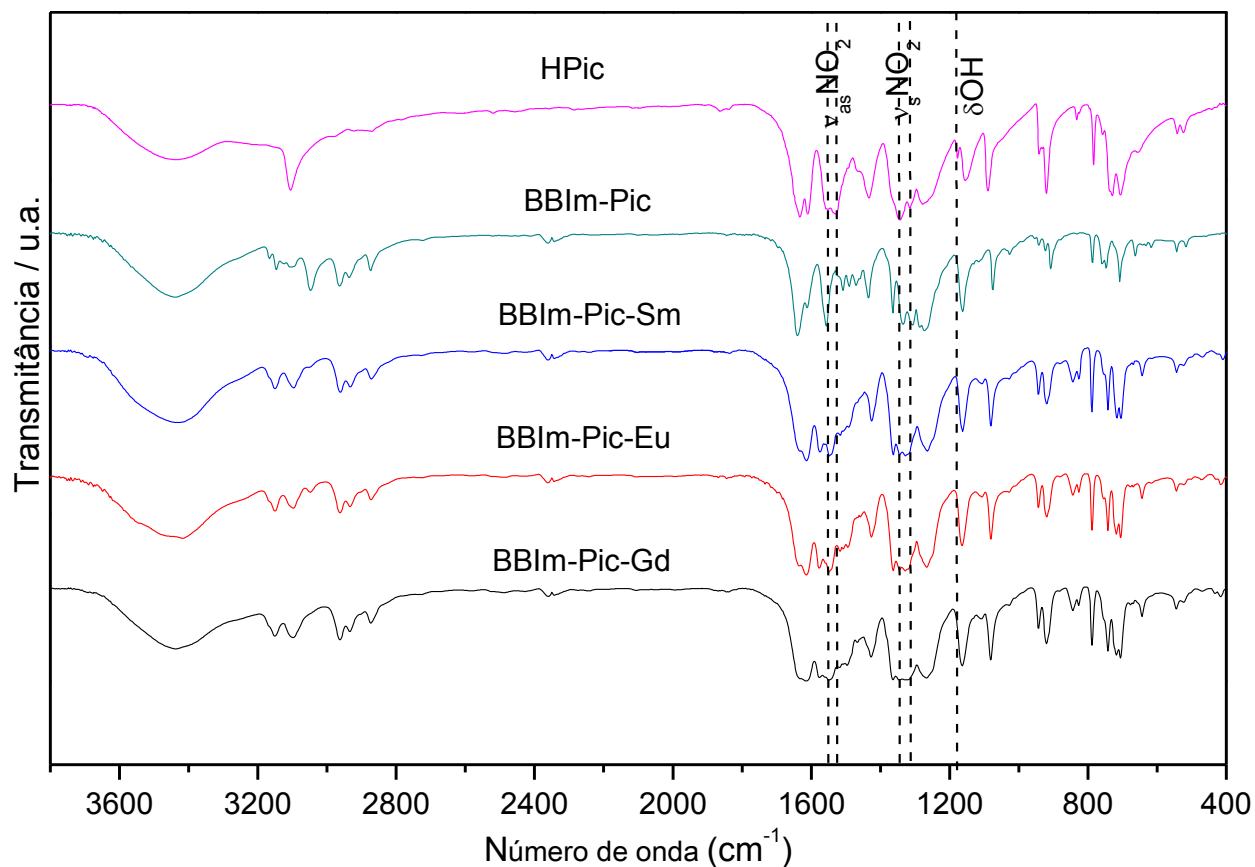


Figura 3.17. Espectro de absorção na região do infravermelho (3800 cm^{-1} a 400 cm^{-1}) do ácido pícrico (HPic), do líquido iônico (BBIm-Pic) e dos complexos $(\text{BBIm})_2[\text{TR}(\text{Pic})_5]$, onde TR = Sm, Eu e Gd.

Os [anexos 19](#) e [20](#) apresentam os espectros de absorção na região do infravermelho para a série de compostos BMIm e BEIm, respectivamente.

3.4.2.1.4. Análise Térmica (TG/DTG e DTA)

A [Figura 3.18](#) apresenta as curvas TG dos complexos $(\text{EMIm})_2[\text{TR}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$, (TR = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb), com razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em intervalo de 30 a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Todos os complexos com o contra-cátion EMIm^+ tiveram o mesmo comportamento térmico, com diferenças apenas no início da decomposição térmica e nos valores das temperaturas do pico da DTG e DTA. O início das curvas TG apresentou uma redução de massa relacionada com a saída de água de coordenação, confirmado pelo pico endotérmico da DTA.

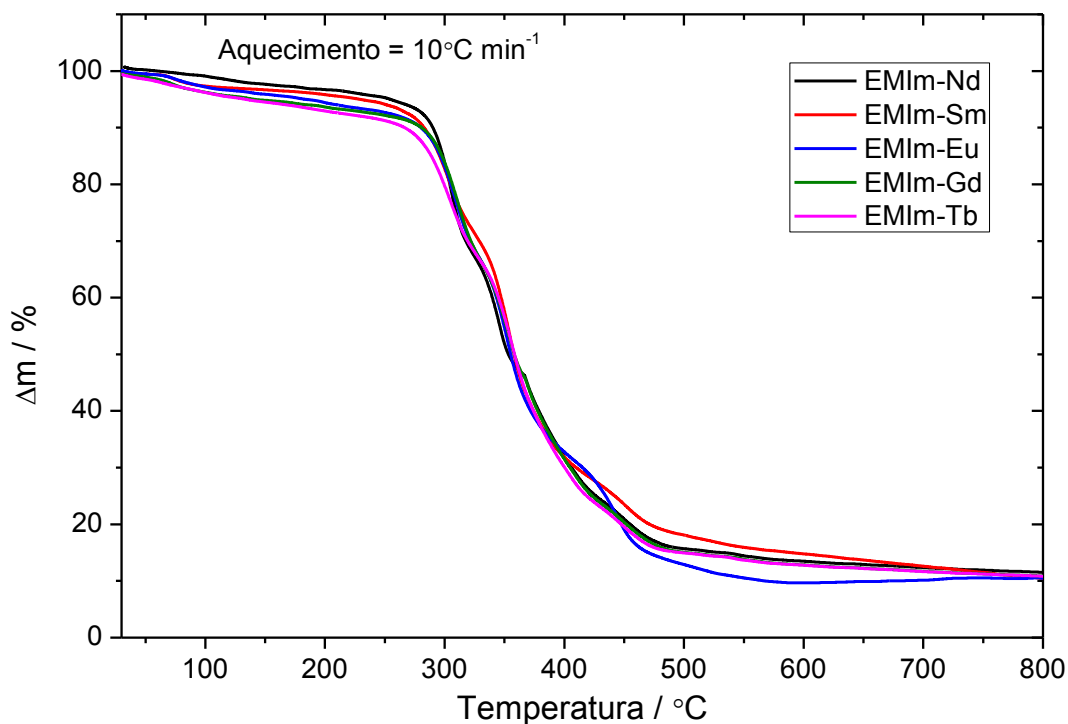


Figura 3.18. Curvas TG dos complexos (EMIm)₂[TR(Pic)₄(H₂O)₂]Pic (TR = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, de 30 a 800 °C em atmosfera de ar 80 mL min⁻¹.

A **Figura 3.19** apresenta as curvas TG/DTG e DTA do complexo (EMIm)₂[Sm(Pic)₄(H₂O)₂]Pic, exemplificando a série dos complexos com o contra-cátion EMIm⁺, onde foi possível observar que a decomposição térmica do complexo ocorre em quatro etapas. A primeira etapa apresenta um evento endotérmico com intervalo de 60 a 120 °C, relacionado com a perda de duas moléculas de água (experimental 2,23 %, calculado 2,32%). As três etapas seguintes são exotérmicas e ocorreram entre 250 e 600 °C, com redução de massa em torno de 29% para cada etapa, que poderia estar relacionado com a degradação térmica dos cinco ligantes picrato e dos dois contra-cátions EMIm⁺. A degradação completa do complexo de Sm³⁺ em Sm₂O₃ ocorreu aproximadamente em 650 °C, com uma perda de massa total de 89,23% (calculado 88,75%). A formação do Sm₂O₃ foi confirmada por difração de raios X (pó) como sendo a majoritária e encontra-se na **Figura 3.20**.

Para todos os complexos, o produto final da decomposição térmica foram os respectivos óxidos, TR₂O₃ (TR = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb), como evidenciado pelas análises de raios X pelo método do pó. Esses resultados foram comparados com o banco de dados PDF de Cristalografia do programa Crystallographica Search-Match de raios X.²⁹ Os **anexos 21, 22 e 23** apresentam os difratogramas dos resíduos de Nd³⁺, Eu³⁺ e Tb³⁺, respectivamente.

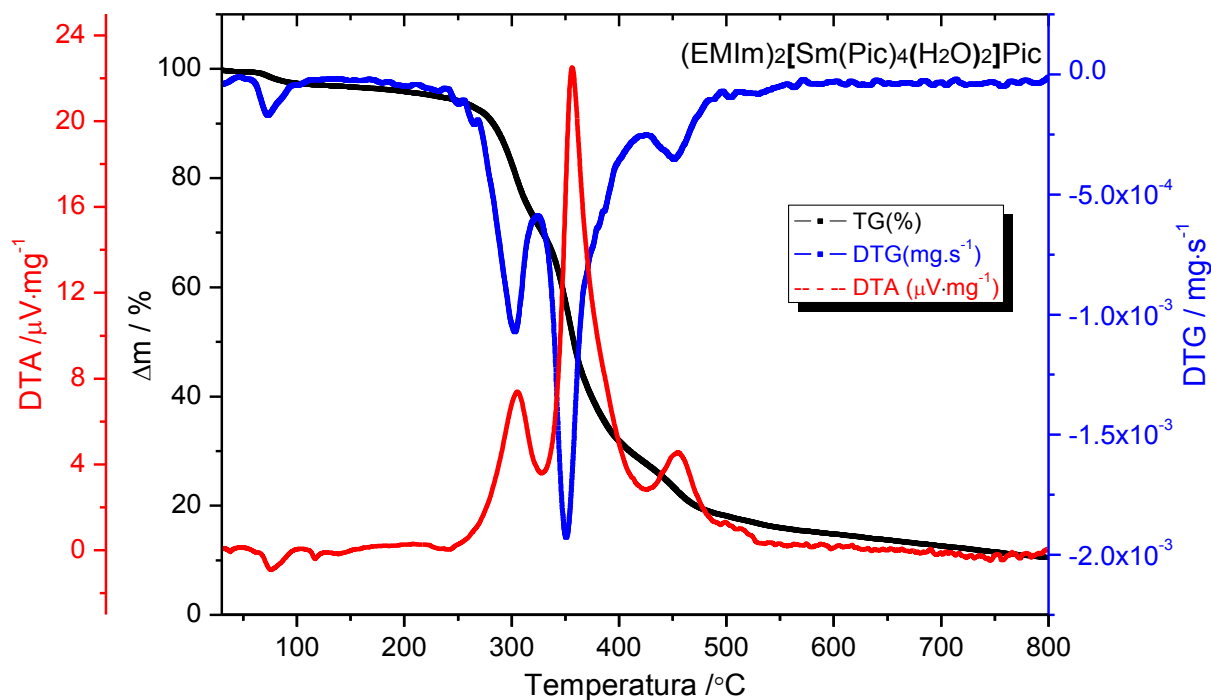


Figura 3.19. Curvas TG/DTG e DTA do $(\text{EMIm})_2[\text{Sm}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$ com razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em intervalo de 30 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ e em atmosfera dinâmica de ar $80\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

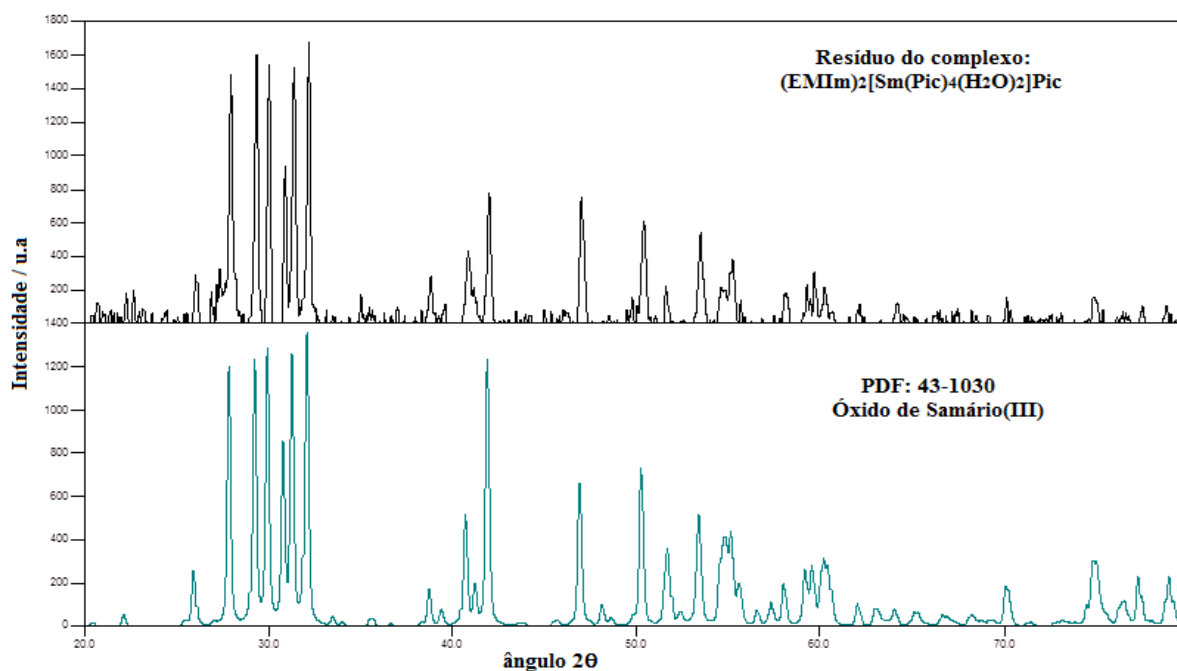
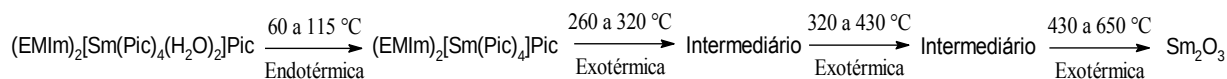


Figura 3.20. Difratoograma do resíduo do complexo de $(\text{EMIm})_2[\text{Sm}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$ e o difratoograma do PDF 43-1030 (banco de dado) referente ao óxido de samário.

Com base na análise acima, o processo de decomposição térmica, pode ser descrito como se segue:



A **Figura 3.21** apresenta as curvas TG dos complexos $(\text{LI})_2[\text{TR}(\text{Pic})_5]$, onde $\text{LI}^+ = \text{BIm}$, BEIm e BBIm e $\text{TR} = \text{Sm}$, Eu e Gd , com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em intervalo de 30 a 800°C e em atmosfera dinâmica de ar. Assim como os complexos com o contra-cátion EIm^+ , os complexos com os contra-cátions BIm^+ , BEIm^+ e BBIm^+ , tiveram o comportamento térmico muito parecido entre si, com diferenças nos valores da temperatura de início da decomposição térmica e nos valores das temperaturas dos picos da DTG e DTA. Diferentemente dos complexos com o contra-cátion EIm^+ , esses complexos praticamente não apresentaram redução de massa no início das curvas TG.

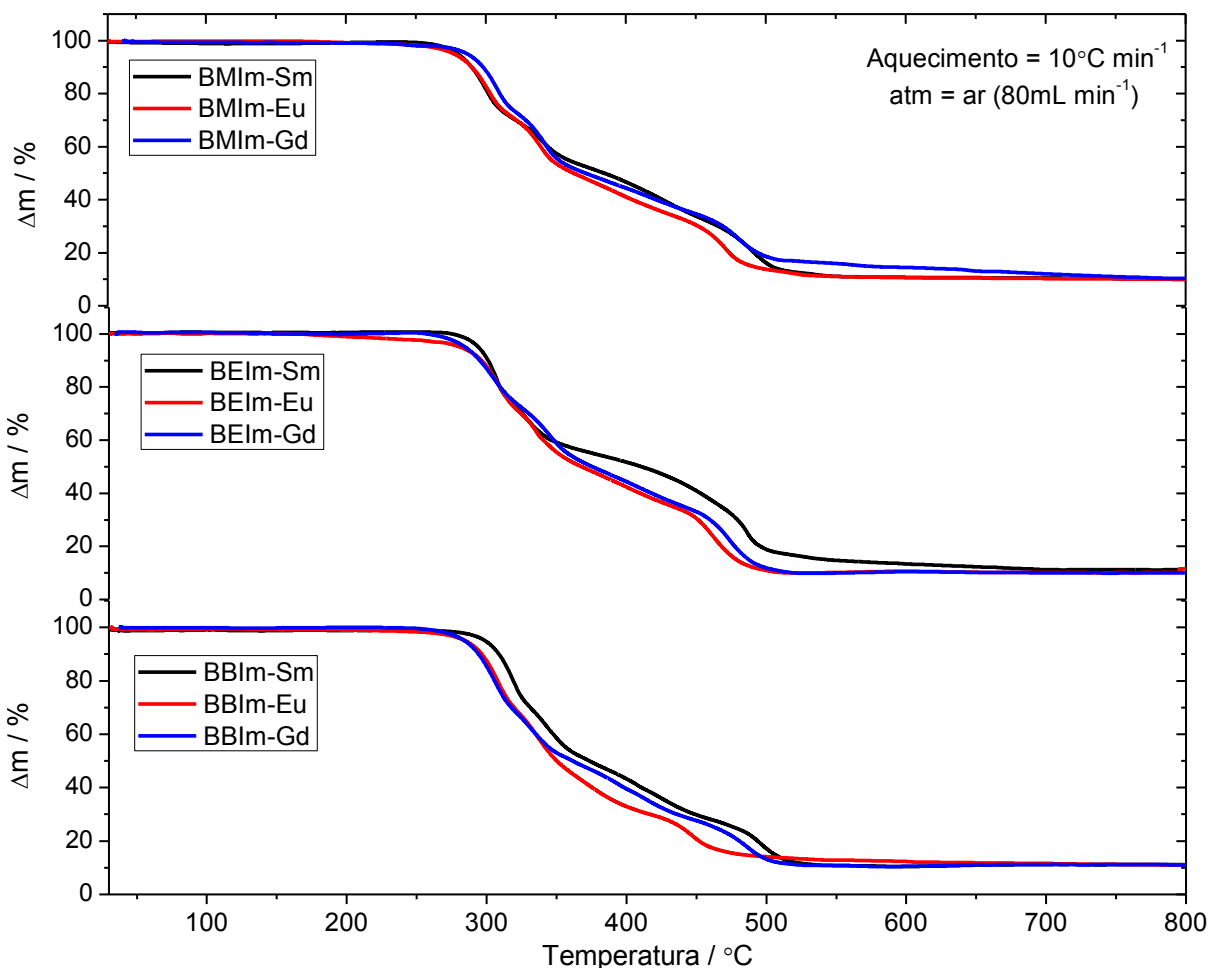


Figura 3.21. Curvas TGs dos complexos $(\text{LI})_2[\text{TR}(\text{Pic})_5]$, ($\text{LI}^+ = \text{BIm}$, BEIm e BBIm e $\text{TR} = \text{Sm}$, Eu e Gd), à $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, de 30 a 800°C e em atmosfera dinâmica de ar de $80\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

A **Figura 3.22** apresenta as curvas TG/DTG e DTA dos complexos de Sm^{3+} formado pelos contra-cátions BMIm^+ , BEIm^+ e BBIm^+ , respectivamente, com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em intervalo de 30 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e em atmosfera dinâmica de ar com vazão de 80 mL min^{-1} . É possível observar, comparando as curvas TG e DTA, que os complexos, quando aquecidos, não sofrem fusão, mas apenas decomposição, pois não há evento endotérmico sem variação de massa durante o aquecimento em temperaturas abaixo de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ sugerindo que os compostos são anidros. Os complexos sofrem decomposição térmica em três etapas exotérmicas, que ocorreram entre 250 e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, com redução de massa em torno de $29,5\%$, respectivamente para os complexos com contra-cátions BMIm^+ , BEIm^+ e BBIm^+ e para cada etapa desses complexos. As perdas de massa estão relacionadas com a oxidação da matéria orgânica durante o processo de decomposição.

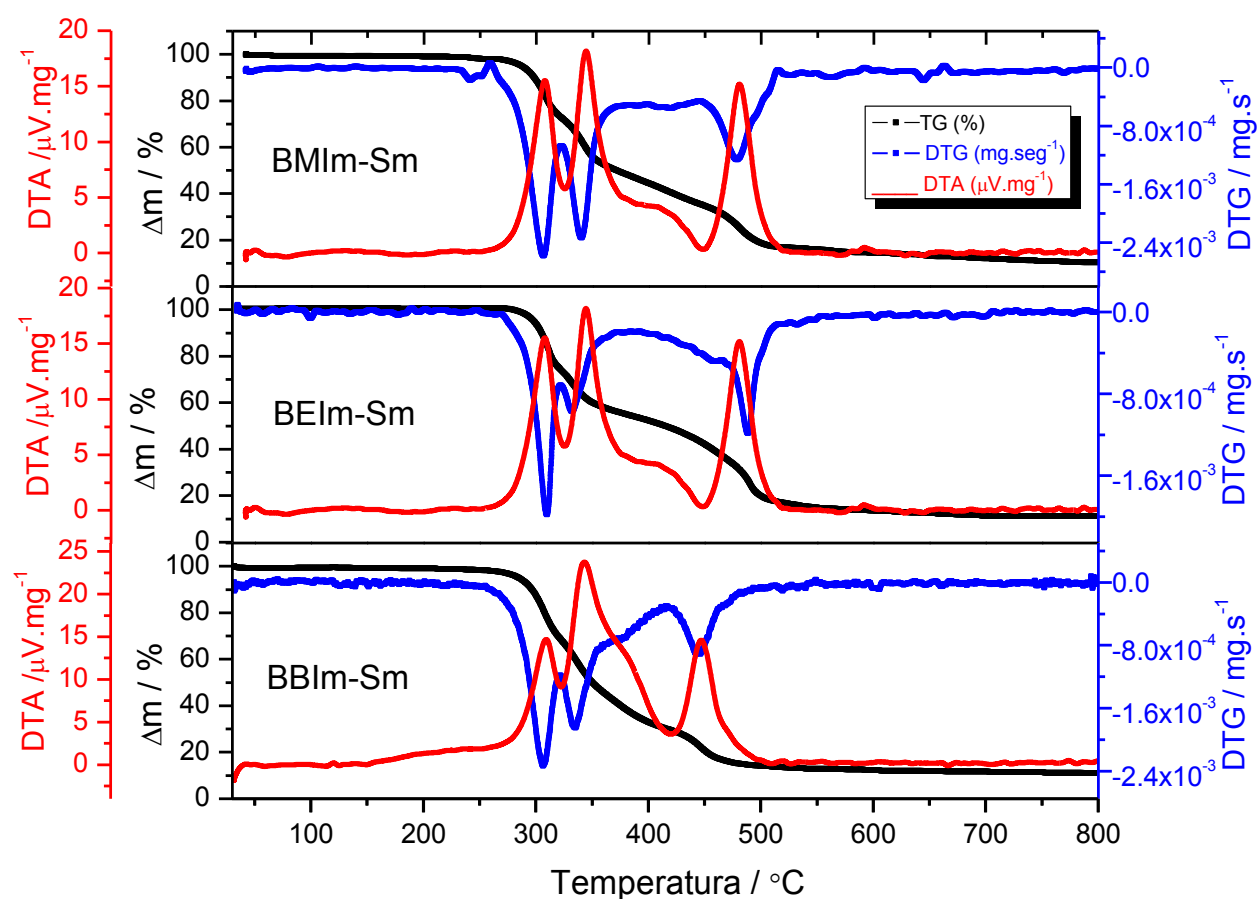


Figura 3.22. Curvas TG/DTG e DTA dos complexos $(\text{LI})_2[\text{Sm}(\text{Pic})_5]$, ($\text{LI}^+ = \text{BMIm}, \text{BEIm}$ e BBIm), com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de 30 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e atmosfera de ar de 80 mL min^{-1} .

Para todos os compostos, os produtos finais de decomposição térmica foram os respectivos óxidos, TR_2O_3 ($\text{TR} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$), evidenciado por análises de raios X pelo método do pó. Os resultados das análises de raios X (difratogramas) dos resíduos foram comparados com o banco de dados PDF do

programa Crystallographica Search-Match. A **Figura 3.23** apresenta o difratograma do resíduo do complexo de $(\text{BMIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]\text{Pic}$ e o difratograma do PDF 12-797 (banco de dado) referente ao óxido de gadolínio(III).²⁹

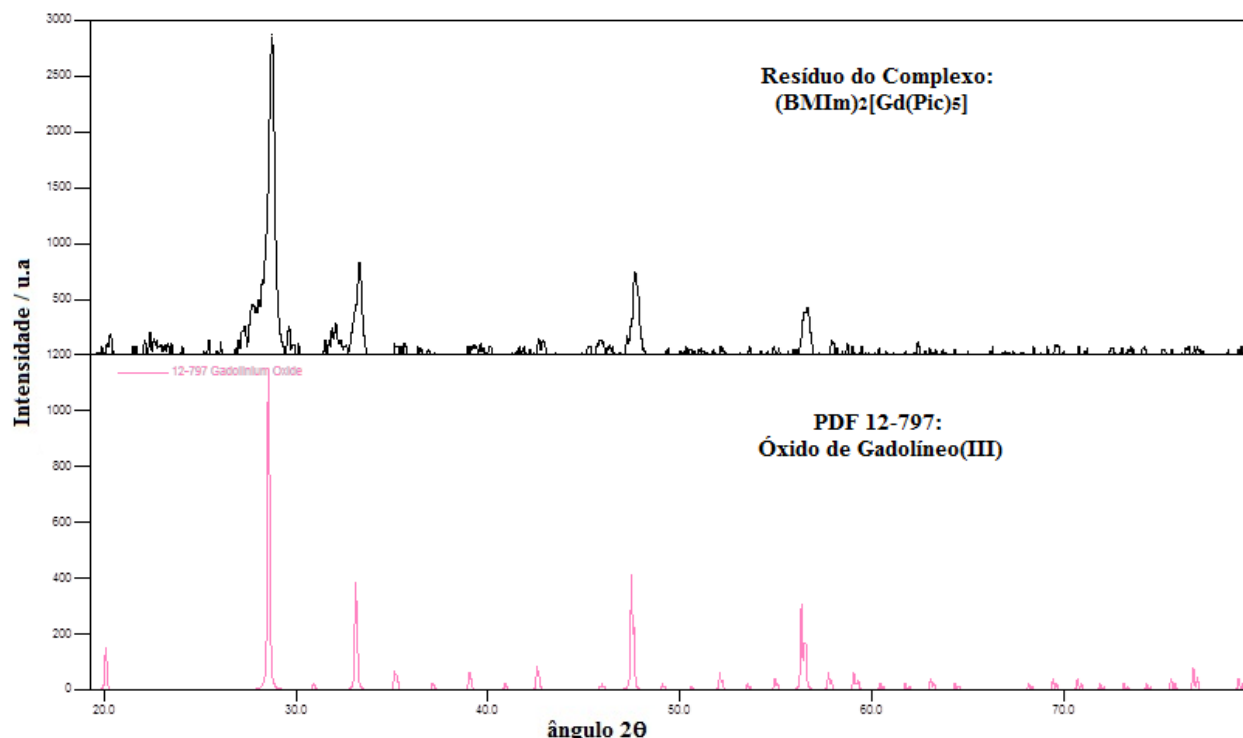
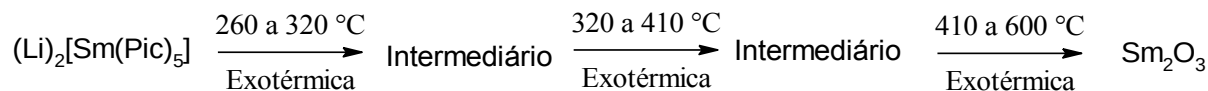


Figura 3.23. Difratograma do resíduo do complexo de $(\text{BMIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$ e o difratograma do PDF 12-797 (banco de dado) referente ao óxido de gadolínio(III).

O processo de decomposição térmica desses complexos é semelhante aos dos complexos com o contra-cátion EMIm^+ , sendo a única diferença a ausência da água. O processo, então pode ser descrito como se segue:



O teor experimental das Terras Raras nos óxidos obtido pela termogravimetria foi comparado com a da técnica de titulometria complexométrica e com a calculada e estão em bom acordo entre si, conforme **Tabela 3.4**. Os complexos com o contra-cátion EMIm^+ , apresentaram um maior erro relativo na análise termogravimetria do que os complexos com os contra-cátions BMIm^+ , BEIm^+ , e BBIm^+ . Essa diferença nos resultados deve-se ao fato dos primeiros complexos terem sido purificados com o solvente diclorometano, enquanto os outros complexos foram purificados com clorofórmio, o qual aparentemente

se mostrou mais eficiente. Isto justifica uma maior porcentagem de impureza nos complexos EMIm^+ , visto que a massa do complexo puro é levemente aumentado, resultando em um maior erro relativo na determinação do teor das Terras Raras nestes complexos.

Tabela 3.4. Titulometria X Termogravimetria e os respectivos erros em relação ao valor calculado dos íons Terras Raras nos complexos.

Contra-cátion	Complexos	TR ³⁺ (%)				
		Titulometria	TG	Calculado	Erro (Titulometria)	Erro (TG)
EMIm	Nd	9,10	9,00	9,35	2,67	3,74
	Sm	9,36	9,28	9,71	3,60	4,42
	Eu	10,20	9,30	9,80	4,08	5,10
	Gd	10,36	9,75	10,11	2,47	3,56
	Tb	10,48	9,86	10,20	2,74	3,33
BMIm	Sm	9,19	9,53	9,58	4,05	0,53
	Eu	9,33	9,59	9,67	3,52	0,83
	Gd	9,68	9,86	9,98	3,09	1,20
BEIm	Sm	9,68	9,59	9,41	2,78	1,91
	Eu	9,90	9,63	9,50	4,04	1,37
	Gd	10,29	9,54	9,80	4,76	2,72
BBIm	Sm	9,43	9,47	9,09	3,74	4,18
	Eu	9,59	9,48	9,18	4,47	3,27
	Gd	9,97	9,63	9,47	5,01	1,69

3.4.2.1.5. Difração de Raios X (Monocristal)

A estrutura cristalina dos complexos $(\text{EMIm})_2[\text{TR}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$, (TR = Nd, Sm, Eu, Gd e Tb) foram determinadas e os parâmetros estruturais estão resumidos no [Anexo 24](#). As informações de software, refinamento, coleta de dados e algumas discussões das estruturas encontram-se no [Anexo 25](#).

Os dados relacionados à coleta e refinamento das estruturas cristalinas, sugerem que estes compostos formam entre si uma série isomórfica, uma vez que os parâmetros da célula unitária são muito semelhantes, sendo que as composições variam apenas devido à substituição da espécie central no complexo aniônico (Nd, Sm, Eu, Gd e Tb). Além disso, em todos esses complexos a organização dos ligantes nas estruturas do cristal são semelhantes.

Todos esses compostos cristalizaram-se no sistema triclinico com grupo espacial $\text{P}\bar{1}$. A unidade assimétrica desses complexos contém um complexo aniônico $[\text{TR}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, dois cátions $(\text{EMIm})^+$ e um ânion picrato. As [Figuras 3.24](#) e [3.25](#) mostram a estrutura molecular dos complexos de Gd^{3+} e Nd^{3+} , em $\text{TR}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$, respectivamente.

Essas estruturas têm como principal característica a presença de ânions picratos em três formas: 1ª) como contra-íon, balanceando a carga do complexo; 2ª) como ligante monodentado, com a coordenação ocorrendo através do átomo de oxigênio fenólico; e 3ª) como ligante bidentado, com a coordenação ocorrendo via átomo de oxigênio fenólico e um dos átomos de oxigênio do grupo nitro.

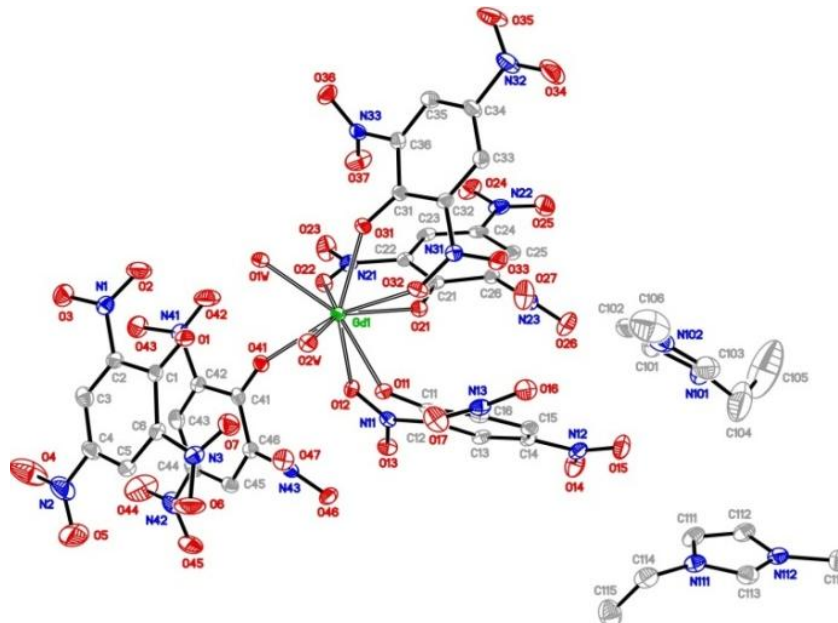


Figura 3.24. Estrutura molecular do $(\text{EMIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$ com esquema de numeração atômica no nível de probabilidade de 50%.

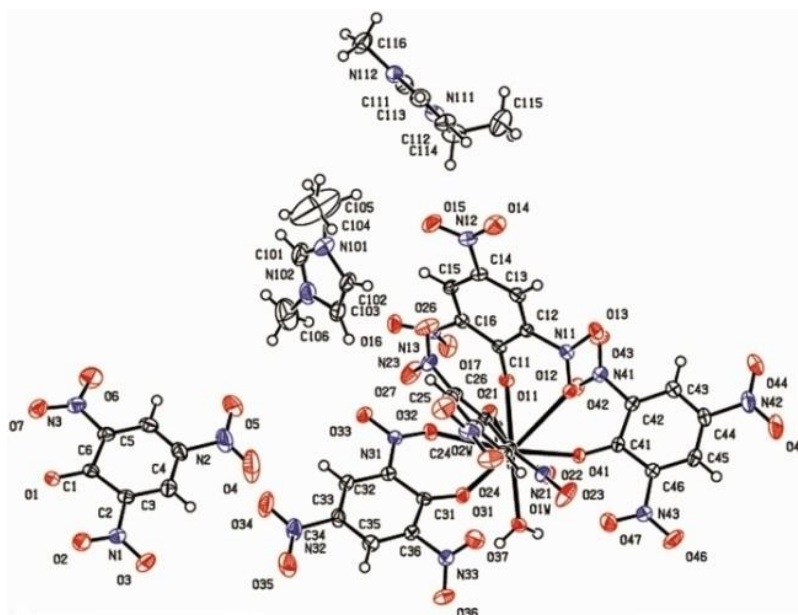


Figura 3.25. Estrutura molecular do $(\text{EMIm})_2[\text{Nd}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$ com esquema de numeração atômica no nível de probabilidade de 50%.

O complexo aniônico $[\text{TR}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ apresenta número de coordenação igual a 9, com uma geometria prisma trigonal triencapuzado distorcida. A **Figura 3.26** mostra a geometria prismática trigonal triencapuzada distorcida dos complexos de Tb e Eu.

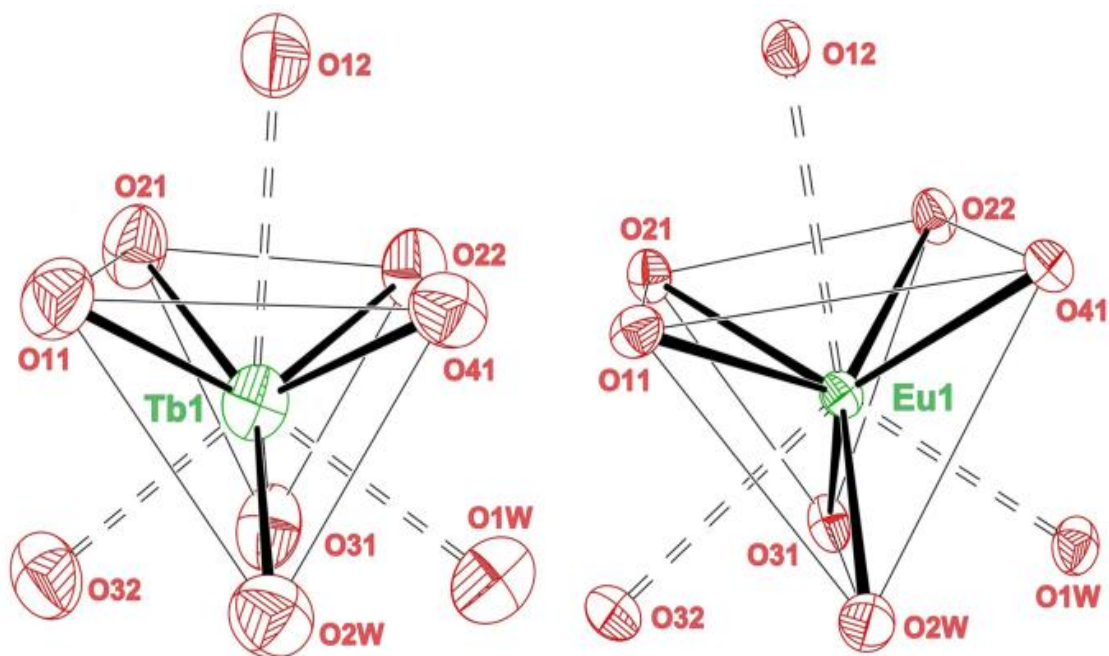


Figura 3.26. Representação da geometria prismática trigonal triencapuzada distorcida nos compostos $(\text{EMIm})_2[\text{Tb}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$ (à esquerda) e $(\text{EMIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$ (à direita).

Os comprimentos das ligações dos íons Terras Raras-oxigênio (TR-O) tendem a diminuir do Nd^{3+} ao Tb^{3+} , de acordo com o aumento do número atômico da Terra Rara (**Anexo 26**), o que está em concordância com a contração lantanídica. O comprimento da ligação $\text{TR1-O}_{\text{nitro}}$ (TR1-O12 e TR1-O32) na posição do capuz é mais longa do que na posição de base do prisma (TR1-O22), e isto é uma consequência da geometria adotada pelo complexo. Este efeito também foi observado para os comprimentos de ligação de água TR1-O1W (**Anexo 27**).

Em relação ao empacotamento cristalino, as ligações de hidrogênio e as interações do tipo π - π entre os ânions picratos coordenados desempenham papéis importantes no empacotamento cristalino desses compostos. As moléculas de água coordenadas formam ligações de hidrogênio bifurcadas com átomos de oxigênio fenólico e dos grupos nitro do picrato não coordenado (**Anexo 27**). Além disso, as interações do tipo π - π entre os ânions picrato monodentado, bidentado e não coordenado pode ser identificado pela distância centróide-centróide (Cg1-Cg2), com valores de 3,924; 3,802; 3,734; 3,733 e 3,810 Å para os complexos de Nd, Sm, Eu, Gd e Tb, respectivamente (**Figura 3.27**).

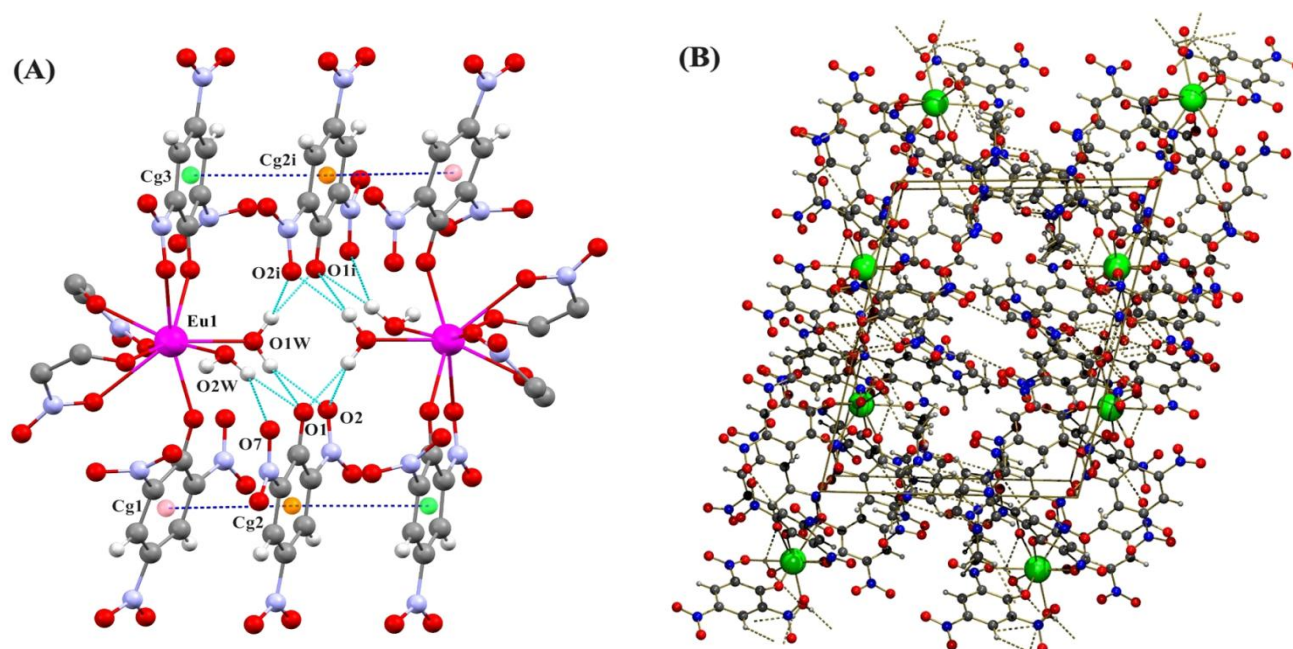


Figura 3.27. (A) ligações de hidrogênio de O-H...O e interações π - π do tipo empilhamento formado entre o picrato não coordenado e o complexo aniônico $[\text{Eu}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. (B) Vista do arranjo de empacotamento do complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Sm}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$ ao longo do eixo x. As interações intermoleculares são indicadas por linhas tracejadas.

As estruturas cristalinas dos complexos $(\text{BEIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$ e $(\text{BBIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$ também foram investigados usando difração de raios X, pelo método do monocristal. Os detalhes dos parâmetros para a coleta dos dados, refinamentos e redução de dados estruturais para esses compostos estão no [Anexo 28](#).

Assim como ocorreu nos compostos do tipo $(\text{EMIm})_2[\text{TR}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$, nos complexos $(\text{BEIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$ e $(\text{BBIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$ cristalizaram-se no sistema triclinico, com grupo espacial $P\bar{1}$. Nas estruturas cristalinas desses compostos a unidade assimétrica é formada por um complexo aniônico $[\text{Eu}(\text{Pic})_5]^{2-}$ e dois cátions imidazólicos (BEIm^+ ou BBIm^+). No complexo $[\text{Eu}(\text{Pic})_5]^{2-}$, que é comum às duas estruturas, cinco ligantes picrato encontram-se diretamente ligado ao Eu^{3+} , sendo quatro ligantes bidentado e um monodentado, indicando que o número de coordenação do Eu^{3+} é nove.

Na [Figura 3.28](#) está representada a estrutura molecular do complexo $(\text{BBIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$, da parte aniônica $[\text{Eu}(\text{Pic})_5]^{2-}$ e do poliedro de coordenação.

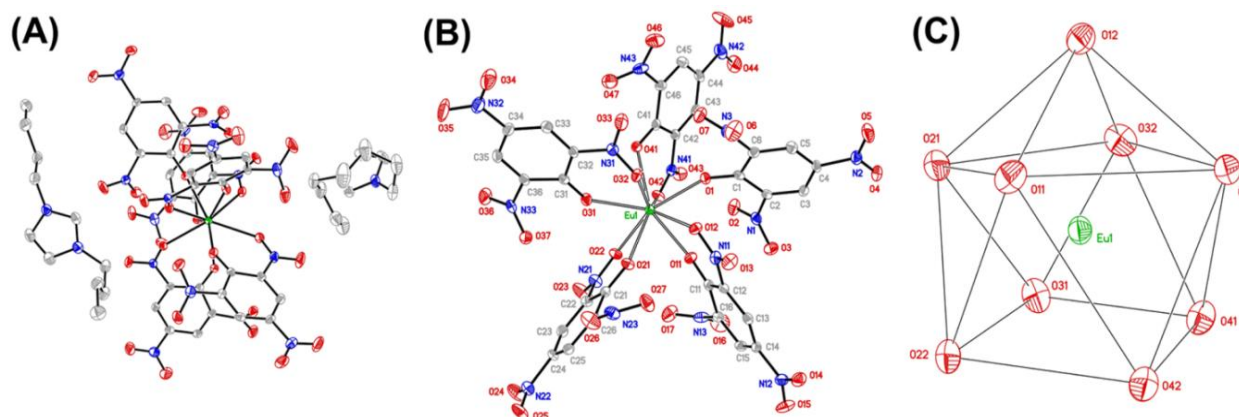


Figura 3.28. (A) Diagrama molecular de $(\text{BBIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$ com elipsóides térmicos a um nível de probabilidade de 50%. (B) Detalhe do complexo aniônico $[\text{Eu}(\text{Pic})_5]^{2-}$ em uma projeção que favorece a visualização dos íons picratos e com os átomos numerados. (C) Poliedro de coordenação do íon Eu^{3+} em $(\text{BBIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$.

Diferente dos complexos de *tetraquis*(picrato), a geometria em torno do Eu^{3+} nos complexos *pentaquis*(picrato) é a antiprisma quadrática monoencapuzada distorcida. Os átomos de O22, O31, O41, O42 formam a base inferior quadrática, os átomos de O1, O11, O32, O21 formam a parte de cima do quadrado, e o último átomo O12 no topo do capuz (**Figura 3.28 C**).

As interações intermoleculares que envolvem as espécies catiônicas (BBIm^+ e BEIm^+) são responsáveis para a estabilidade da carga na estrutura, bem como para promover a formação de ligações de hidrogênio com os grupos picrato (**Anexo 29**). Estas interações, $\text{C-H} \cdots \text{O}$, desempenham um papel importante no empacotamento cristalino dos complexos, como pode ser visto na **Figura 3.29**. As distâncias de ligação (Eu-O) e ângulos das ligações (O-Eu-O) do íon Eu^{3+} nos complexos $(\text{BEIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$ e $(\text{BBIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$ com o(s) átomo(s) de oxigênio do ligante picrato encontram-se no **Anexo 30**.

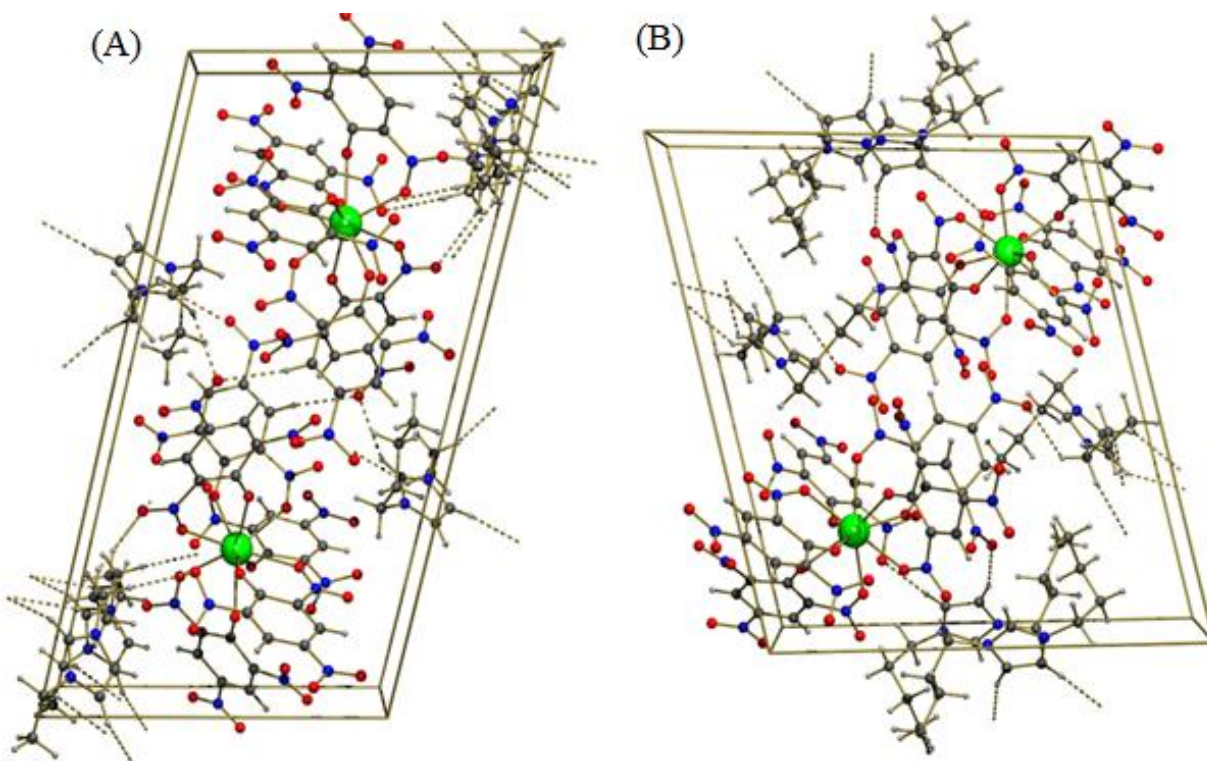


Figura 3.29. Empacotamento cristalino dos complexos: **(A)** $(BEIm)_2[Eu(Pic)_5]$ e **(B)** $(BBIm)_2[Eu(Pic)_5]$ ao longo do eixo x. As interações intermoleculares são indicadas por linhas tracejadas.

3.5. Referências

1. Melios, C. B.; Ionashiro, M.; Redigolo, H.; Miyano, M. H.; Molina, M., *Eur J Solid State Inorg Chem* **1991**, 28, 291-294.
2. CrysAlisPro Version 1.171.34.34 Oxford Diffraction Ltd: 05-01-2010.
3. Sheldrick, G. M., *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, 64, 112-122.
4. Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M., *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, 20, (9), 1638-1645.
5. Stewart, J. J. P. MOPAC2009; Stewart Computational Chemistry: EUA, 2009.
6. Zerner, M.C.; Loew, G. H.; Kirchner, R. F.; Muellerwesterhoff, U. T., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, (2), 589-599.
7. Zerner, M. C., *ZINDO manual*. QTP: University of Florida: Gainesville, FL 32611, 1990.
8. Nockemann, P.; Binnemans, K.; Driesen, K., *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 415, (1-3), 131-136.
9. Katsuta, S.; Ogawa, R.; Yamaguchi, N.; Ishitani, T.; Takeda, Y., *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52, (1), 248-251.
10. Katsuta, S.; Imai, K.; Kudo, Y.; Takeda, Y.; Seki, H.; Nakakoshi, M., *J. Chem. Eng. Data* **2008**, 53, (7), 1528-1532.
11. Nadaf, R.N.; Siddiqui, S.A.; Daniel, T.; Lahoti, R.J.; Srinivasan, K.V., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 214, (1), 155-160.
12. Rivera-Rubero, S.; Baldelli, S., *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, (10), 4756-4765.
13. Santos, C. S.; Baldelli, S., *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, (18), 4715-4723.
14. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J., *Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos*. 7ª ed.; LTC: 2007.
15. Yongchi, T.; Yingqiu, L., *J. Mater. Sci. (China)* **1987**, 5, 83-87.
16. Miranda, P.; Matos, J. R.; Mercuri, L. P.; Araujo, M. P. B. M.; Vicentini, G.; Zinner, L. B., *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, 67, (2), 465-472.
17. Martins, T. S.; Matos, J. R.; Vicentini, G.; Isolani, P. C., *J. Therm. Anal. Calorim.* **2006**, 86, (2), 351-357.
18. Wang, Y. W.; Liu, W. S.; Tang, N.; Tan, M. Y.; Yu, K. B., *J. Mol. Struct.* **2003**, 660, (1-3), 41-47.
19. Wang, Q.; Tang, K. Z.; Liu, W. S.; Tang, Y.; Tan, M. Y., *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, (11), 3118-3124.
20. Yan, Z. Z.; Tang, Y.; Liu, W. S.; Cui, H. X.; Tan, M. Y., *J. Fluoresc.* **2008**, 18, (2), 473-478.
21. Guo, Y. L.; Wang, Y. W.; Dou, W.; Zheng, T. R.; Liu, W. S.; Su, C. Y., *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, (10), 3361-3368.
22. Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z., *Quim. Nova* **2001**, 24, (6), 830-837.
23. Laus, G.; Bentivoglio, G.; Wurst, K.; Schottenberger, H.; Nauer, G., *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2005**, 220, (4), 577-578.
24. Harrowfield, J. M.; Lu, W. M.; Skelton, B. W.; White, A. H., *Aust. J. Chem.* **1994**, 47, (2), 349-358.
25. Harrowfield, J. M.; Lu, W. M.; Skelton, B. W.; White, A. H., *Aust. J. Chem.* **1994**, 47, (2), 339-348.
26. Harrowfield, J. M.; Skelton, B. W.; White, A. H., *Aust. J. Chem.* **1994**, 47, (2), 359-364.
27. Yun, S. S.; Kang, S. K.; Suh, H. R.; Suh, H. S.; Lee, E. K.; Kim, J. K.; Kim, C. H., *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, 26, (8), 1197-1202.
28. Geary, W. J., *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 7, (1), 81-122.
29. Crystallographica Search-Match Version 2, 2, 0 Copyright © 1996-1999, Oxford Cryosystems: análise realizada em 16/09/2012.

Capítulo 4

Estudo Cinético de Decomposição Térmica



4.1. Teoria Cinética

4.1.1. Fração Decomposta (α)

4.1.2. Determinação dos Parâmetros Cinéticos Não-Isotérmicos

4.2. Considerações Gerais

4.3. Resultados e Discussão

4.3.1. Método de Kissinger

4.3.1.1. Líquidos iônicos

4.3.1.2. Complexo $(EMIm)_2[Nd(Pic)_4(H_2O)_2]Pic$

4.3.2. Método de Flynn-Wall-Ozawa e Kissinger-Akahira-Sunose

4.3.2.1. Líquidos iônicos

4.3.2.2. Complexo $(EMIm)_2[Nd(Pic)_4(H_2O)_2]Pic$

4.4. Parâmetros Termodinâmicos de Ativação do Complexo Nd(III)

4.5. Referências

4.1. Teoria cinética

4.1.1. Fração decomposta (α)

A velocidade da reação é definida em função da fração decomposta (α), também chamada de grau de conversão ou grau de decomposição, que nas medidas termogravimétricas correspondem à relação da perda de massa no tempo (t) ou temperatura (T) e a perda de massa total para um dado estágio da reação:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (4.1)$$

onde: m_0 = massa inicial da amostra; m_f = massa da amostra no final do estágio em estudo; m_t = massa da amostra no tempo, t , ou temperatura, T .

4.1.2. Determinação dos parâmetros cinéticos não-isotérmicos

A cinética das reações no estado sólido é geralmente descrita pela seguinte equação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) f(\alpha) \quad (4.2)$$

onde da/dt é a velocidade da reação, $f(\alpha)$ é a função do grau de conversão e $K(T)$ é a constante de velocidade específica, cuja dependência da temperatura é normalmente descrita pela equação de Arrhenius:

$$K(T) = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (4.3)$$

Onde E_a é a energia de ativação, A é o fator pré-exponencial de Arrhenius, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta. Além dessas equações há a condição não-isotérmica e consequentemente a razão de aquecimento $\beta = dT/dt$, onde t é o tempo. Portanto, combinando as [Equações 4.2 e 4.3](#) e a razão de aquecimento (β), resulta em:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} dT \Rightarrow \int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} dT \quad (4.4)$$

O primeiro termo da equação é fácil de resolver e depende da função $f(\alpha)$, entretanto, a integral da exponencial não apresenta solução exata, necessitando de tratamentos matemáticos para a sua resolução, dando origem a diferentes métodos para o cálculo dos parâmetros cinéticos.

A [Equação 4.4](#) é frequentemente escrita como:

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{R\beta} p(x) \quad (4.5)$$

onde $p(x)$ representa a integral conhecida como integral de temperatura e a função $g(\alpha)$ é a forma matemática que determina o modelo da reação (mecanismo) assumida durante a decomposição.

A maioria dos métodos que descrevem a cinética das reações em sólidos usa a **Equação 4.4**, bem como a aproximação em várias das suas formas de integral (**Equação 4.6**).¹

$$\int_0^T e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} dT = \left(\frac{E_a}{R}\right) \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \left(\frac{E_a}{R}\right) p(x) \quad (4.6)$$

4.2. Considerações Gerais

Os compostos com o ânion picrato, ligados a cátions nitrogenados, como por exemplo, imidazóis, triazóis e tetrazóis (**Anexo 31**), têm sido classificados como materiais altamente energéticos e suas propriedades térmicas vêm sendo exploradas, principalmente a energia liberada durante a sua combustão.¹ Como os LIs possuem uma alta estabilidade térmica, é possível sintetizar estes materiais com segurança e suas propriedades podem ser ajustadas para atender às necessidades específicas, através de pequenas alterações em sua estrutura molecular.²⁻⁴ Há também um grande interesse em se estudar as propriedades cinéticas desses compostos, durante a decomposição térmica, pois os parâmetros cinéticos (energia de ativação, fator pré-exponencial, ordem da reação) contribuem na realização dos balanços energéticos, além de possibilitar a determinação da vida útil dos materiais (compostos).²⁻⁴ Essas informações são obtidas através de descrições matemáticas e modelos numéricos, devido a um conjunto de fatores, tais como, transferência de calor, transferência de massa, reações químicas e estabilidade térmica.²⁻⁵

A utilização dos processos de reações de decomposição térmica de sólidos é bastante utilizada em diversas áreas tais como: metalurgia, geologia, medicamentos, alimentos, cerâmica, engenharia, entre outras. Por isso, o conhecimento da cinética e do mecanismo das reações de decomposição de sólidos terem se tornado um importante campo da investigação tanto na química como na física. O conhecimento das características térmicas dos compostos luminescentes também é importante para a concepção de dispositivos emissores de luz, no que tange a sua aplicabilidade, principalmente na determinação da vida útil e estabilidade dos complexos.

O conhecimento dos parâmetros cinéticos, tais como a energia de ativação e fator pré-exponencial, auxiliam na determinação do mecanismo das reações no estado sólido, sugerindo se a decomposição ocorre em uma única etapa ou em multi-etapas, sendo de grande utilidade na determinação do tempo de vida útil de um determinado material, sua estabilidade térmica, além de também confirmar a relação entre o comportamento térmico e a configuração química do complexo, entre outros.⁶

A decomposição térmica de sólidos é um processo bastante complexo, não existindo uma única equação que descreva todos os casos. Em função disso, tem-se dois métodos termogravimétricos,⁷ de tratamentos teóricos da decomposição térmica, cujos mecanismos dos processos são controlados por nucleação, difusão e reações na fase limítrofe, os quais incluem aspectos geométricos e físico-químicos (**Tabela 4.1**).⁸ Os métodos termogravimétrico de estudo são:

- **Método termogravimétrico isotérmico:** A variação de massa da amostra é registrada em função do tempo mantendo-se a temperatura constante;
- **Método termogravimétrico não-isotérmico (Dinâmico):** A perda de massa é registrada continuamente à medida que a temperatura aumenta a uma razão constante ou linear.

Os dois métodos apresentam vantagens e desvantagens, como por exemplo, o método não-isotérmico (dinâmico), possui a desvantagem do tratamento simultâneo de três variáveis: fração decomposta, tempo e temperatura, o qual poderiam aumentar o erro na determinação da ordem da reação e dos parâmetros de Arrhenius, o que é minimizado no método isotérmico onde apenas duas variáveis estão envolvidas: fração decomposta e tempo.^{7, 9, 10} Além disso, as constantes cinéticas no método não-isotérmico são influenciadas por parâmetros experimentais, tais como, massa inicial da amostra, razão de aquecimento e pressão dos produtos gasosos. Entretanto, a determinação de parâmetros cinéticos por este método apresenta uma série de vantagens:⁷

- Determinação da temperatura inicial de decomposição de maneira mais precisa;
- O tempo zero é ausente;
- Uma única amostra varre toda a faixa de temperatura requerida, sendo suficiente para determinar os parâmetros cinéticos;
- Os parâmetros cinéticos podem ser calculados sobre um intervalo inteiro de temperatura de modo contínuo;
- Obtenção dos parâmetros cinéticos em um tempo mais curto, devido a um menor número de ensaios.

Já no método isotérmico, a desvantagem é a dificuldade de se observar o evento inicial da reação (t_0), devido à variação brusca de temperatura causada sobre a amostra e a realização de vários ensaios isotérmicos.

Outro fator bastante importante no estudo cinético é a determinação do modelo cinético (mecanismo). A forma em que a decomposição do sólido acontece é, em geral, complexa. No entanto, pode ser descrita através de alguns modelos. Existem vários modelos para representar transformações de sólidos baseados em diferentes idéias teóricas ou empíricas (**Tabela 4.1**). Cada um desses modelos pode ser expresso matematicamente por uma função $g(\alpha)$.¹¹ Entretanto, é errado identificar uma determinada equação matemática com um modelo, já que mais de um modelo pode, eventualmente, apresentar a mesma função

matemática. A análise dos resultados experimentais do grau de decomposição (fração decomposta, α) em função do tempo (t) poderá indicar qual a forma matemática da função $g(\alpha)$.¹¹ As equações mais utilizadas nas reações de decomposição térmica dos sólidos foram resumidas na **Tabela 4.1**.

Tabela 4.1. Modelos de reação aplicados para descrever transformações térmicas de sólidos.

Símbolo	Mecanismo	$g(\alpha)$
1 – curvas (α X t) aceleratórias		
Pn	Lei de potência → crescimento uni, bi, ou tridimensional à velocidade constante, sem superposição de núcleos.	$\alpha^{1/n}$
E1	Lei exponencial	$\ln \alpha$
2 - Curvas (α X t) sigmoidais		
Am	Avrami-Erofeev → nucleação caótica seguido do crescimento nuclear à velocidade constante, sem superposição de núcleos	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$
An	Prout-Tompkins → nucleação em cadeias ramificadas independentes do tempo	$\ln[\alpha/(1-\alpha)] + C$
Ax	Prout-Tompkins modificado → nucleação em cadeias ramificadas com superposição de núcleos e velocidade de ramificação inversamente proporcional a t .	$\ln[\alpha/(1-\alpha)] + C$
3 – Curvas (α X t) desaceleratórias		
3.1 – Baseadas nos modelos geométricos		
R1	Ordem 0 → Reação na fase limítrofe, crescimento nuclear unidimensional, simetria plana.	$1-(1-\alpha)$
R2	Ordem 1/2 → Reação na fase limítrofe, crescimento nuclear bidimensional, simetria cilíndrica.	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
R3	Ordem 2/3 → Reação na fase limítrofe, crescimento nuclear tridimensional, simetria esférica.	$1-(1-\alpha)^{2/3}$
3.2 – Baseadas nos mecanismos de difusão		
D1	Difusão unidimensional → simetria plana, lei parabólica	α^2
D2	Difusão bidimensional → simetria cilíndrica	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
D3	Difusão tridimensional → simetria esférica, equação de Jander	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
D4	Difusão tridimensional → simetria esférica, equação de Ginstling-Brounshtein	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
3.3 – Baseados na ordem de reação		
F1	1ª Ordem → Nucleação caótica, único núcleo por partícula – Lei de decaimento unimolecular (Mampel)	$-\ln(1-\alpha)$
F2	2ª Ordem	$1/(1-\alpha)$
F3	3ª Ordem	$[1-(1-\alpha)]^2$

É importante destacar, que o tratamento matemático das curvas cinéticas consiste na determinação dos coeficientes de regressão linear de todas as equações testadas. O critério de seleção que melhor se adequa ao modelo cinético baseia-se no valor do coeficiente de correlação linear mais próximo da unidade e do menor desvio padrão entre os valores experimentais e calculados de $g(\alpha)$. As curvas obtidas para o

modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais são utilizadas no cálculo dos parâmetros cinéticos. Este é o conhecido **método de ajuste do modelo**.

Além deste método de estudo cinético, há também os **métodos de modelo livre** ou **métodos isoconversional**.¹² Esses métodos são bem difundidos, e também são os métodos cinéticos mais confiáveis na atualidade e tem a grande vantagem de permitirem a avaliação de parâmetros cinéticos sem a escolha ou determinação do modelo da reação.^{6,7}

O **método de modelo livre (isoconversional)** consiste em estimar os valores de energia de ativação, em função do grau de conversão da amostra (α) durante todo o processo de decomposição. Sendo assim, para cada grau de conversão (α) está associado um valor de energia de ativação (E_a).¹² Este método requer no mínimo três curvas TG para executar a análise. Cálculos a partir de várias curvas com diferentes razões de aquecimento são realizados no mesmo valor de conversão, permitindo determinar a energia de ativação para cada ponto de conversão, independente do modelo cinético da reação.

A vantagem de se utilizar o método isoconversional está na simplicidade e na prevenção de erros relacionados com a escolha de um modelo cinético.^{6,12} Deve-se, no entanto, ter cuidado em relação a realização dos experimentos, pois o experimento realizado com diferentes razões de aquecimento deve ter as massas das amostras muito próximas, mesmo fluxo de gás e mesmo porta amostra, para evitar os erros causados durante o experimento, o qual seriam aditivos nos cálculos.

É importante destacar, que há um método de modelo livre, que, no entanto, não é isoconversional, ou seja, não é necessário determinar o modelo da reação, para se determinar a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A). No entanto, para este método, não é possível determinar o valor de E_a para cada grau de conversão, sendo assim, apenas um único valor de energia de ativação e fator pré-exponencial são obtidos durante todo o processo.^{4,12} Este método é conhecido como **método do deslocamento de pico** (DTG, DTA ou DSC), **método ASTM E698** ou simplesmente **método de Kissinger**.

Neste trabalho utilizou-se os métodos não-isotérmicos de modelo livre de Kissinger (não isoconversional) e os modelos livres isoconversionais de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e de Kissinger-Akira-Sunose (KAS), na determinação dos parâmetros cinéticos (E_a e A) dos líquidos iônicos picrato e do complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Nd}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$ após a desidratação, além do estudo dos parâmetros termodinâmicos de ativação ($\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$) para o complexo citado.

4.3. Resultados e Discussão

4.3.1. Método de Kissinger

Este método permite a obtenção dos parâmetros cinéticos da reação sem conhecer o mecanismo de reação.¹³ A energia de ativação pode ser obtida por meio de dados de ensaios DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial), DTA (Análise Térmica Diferencial) ou através da derivada primeira da curva termogravimétrica (DTG) em diferentes razões de aquecimento, onde ocorrem deslocamentos na temperatura do pico da reação. O método de Kissinger é definido pela **Equação 4.7**:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{T_p}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (4.7)$$

onde: β é a razão de aquecimento ($K \cdot s^{-1}$), T_p é a temperatura do pico em cada razão de aquecimento (K), A é o fator pré-exponencial de Arrhenius (s^{-1}), R , constante dos gases ($8,3145 J mol^{-1} K^{-1}$) e E_a , a energia de ativação da reação ($J mol^{-1}$).

O valor da energia de ativação é obtido a partir de um gráfico de $\ln(\beta/T_p^2)$ contra $(1000/T_p)$ para uma série de experimentos com razões de aquecimento diferentes (β) em função do pico de temperatura (T_p) da curva de DTG (DTA ou DSC). A energia de ativação (E_a) é obtido a partir do coeficiente angular do gráfico, que é igual a $-E_a/R$ e o fator pré-exponencial é obtido através do coeficiente linear, $\ln(AR/T_p)$.

O método de Kissinger foi utilizado para a obtenção dos parâmetros cinéticos tanto dos líquidos iônicos (picrato), como para o complexo $(EMIm)_2[Nd(Pic)_4(H_2O)_2]Pic$. O estudo cinético foi realizado com quatro razões de aquecimento (5, 10, 15 e 20 $^{\circ}C min^{-1}$) sob atmosfera dinâmica de ar com vazão de 80 $mL min^{-1}$ para todos os compostos, exceto para o complexo de Nd(III), onde foram realizados sete razões de aquecimento (2,5; 5; 10; 15; 20; 25 e 30 $^{\circ}C min^{-1}$). A quantidade de amostra utilizada foi de aproximadamente 1,5 mg em cadinho de alumina para todos os compostos.

4.3.1.1. Líquidos Iônicos

A **Figura 4.1** e **4.2** apresenta as curvas TG e DTG, respectivamente, com as quatro razões de aquecimento (5, 10, 15 e 20 $^{\circ}C min^{-1}$) para os líquidos iônicos, BBIIm-Pic, BEIm-Pic, BMIm-Pic e EMIm-Pic, respectivamente.

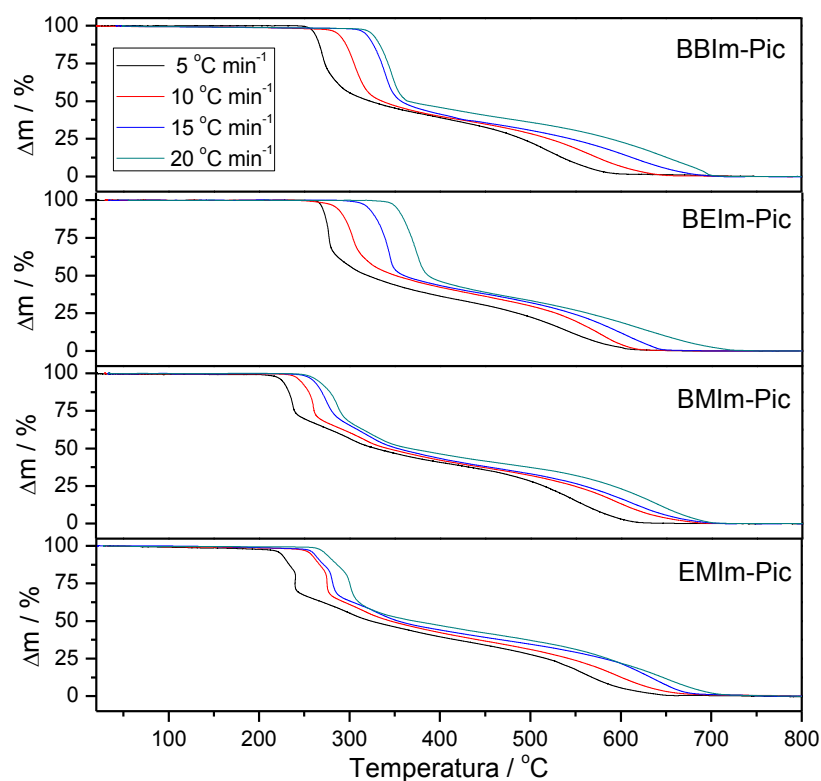


Figura 4.1. Curvas TG dos líquidos iônicos (BBIm-Pic, BEIm-Pic, BMIm-Pic e EMIm-Pic) nas razões de aquecimento 5, 10, 15 e 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, respectivamente, em atmosfera dinâmica de ar.

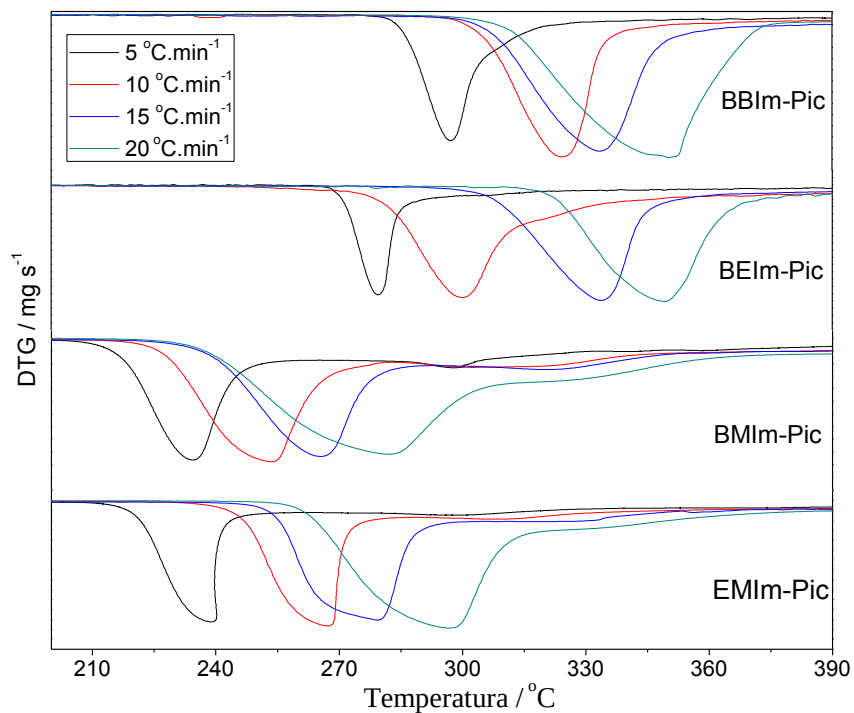


Figura 4.2. Curvas DTG dos líquidos iônicos (BBIm-Pic, BEIm-Pic, BMIm-Pic e EMIm-Pic) com razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

A partir dos gráficos de regressão linear gerado através do valor da temperatura de cada pico DTG nas diferentes razões de aquecimento em função do $\ln\beta/T_p^2$, foram obtidas as energias de ativação (E_a) e os fatores pré-exponencial (A) dos líquidos iônicos, através da inclinação (coeficiente angular) e da interceptação da curva de regressão linear, respectivamente.

As equações (coeficiente angular e linear) e o ajuste ao quadrado das curvas de regressão linear são mostrados na **Figura 4.3**.

Os resultados obtidos a partir do método Kissinger para os líquidos iônicos picrato encontram-se na **Tabela 4.2**.

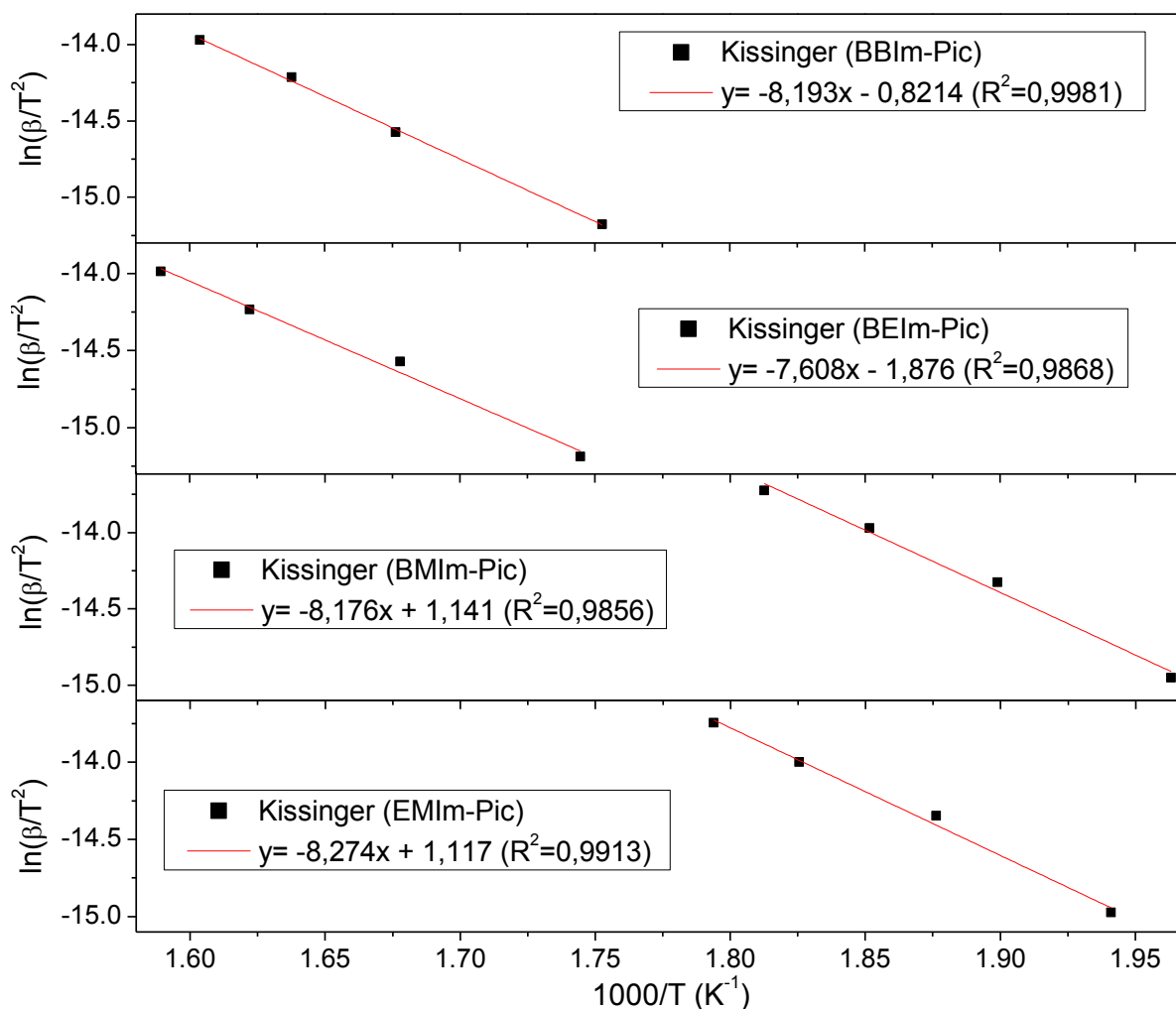


Figura 4.3. Curvas de regressão linear referente ao método de Kissinger para a determinação da E_a dos líquidos iônicos (BBIm-Pic, BEIm-Pic, BMIm-Pic e EMIm-Pic), nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹.

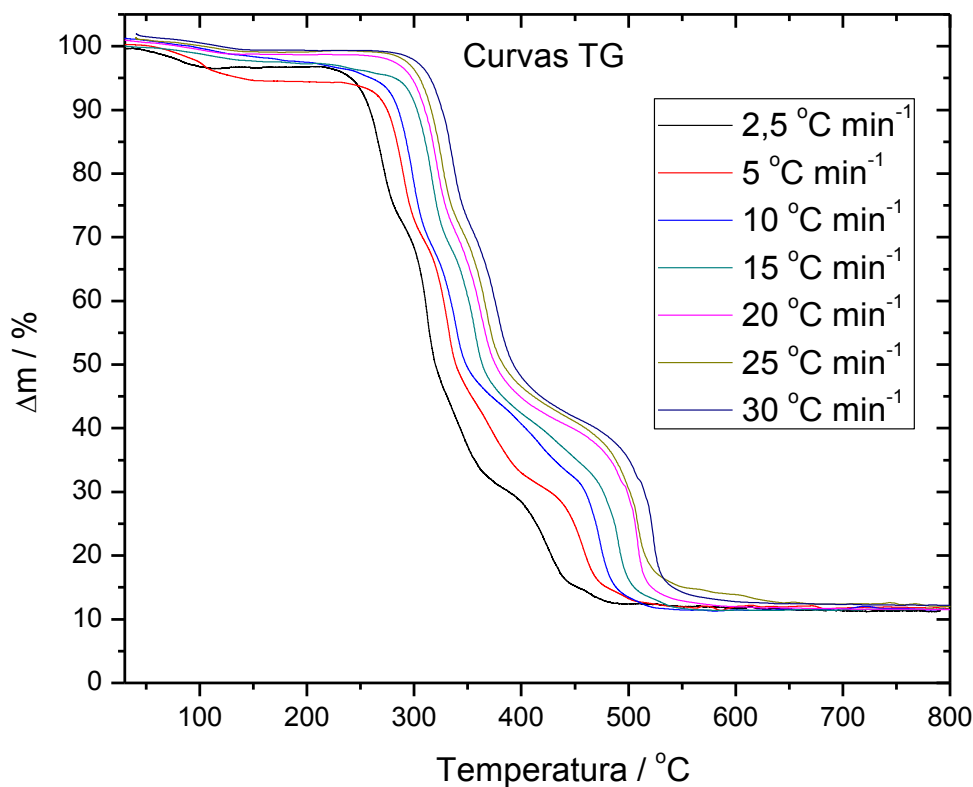
Tabela 4.2. Comparação entre as energias de ativação e fator pré-exponencial obtido pelo método de Kissinger para os líquidos iônicos (picrato).

Líquido Iônico	Energia de ativação (E_a) / kJ mol^{-1}	Fator pré-exponencial (A) / s^{-1}
BBIm-pic	68,12	$3,23 \times 10^4$
BEIm-pic	63,53	$1,14 \times 10^4$
BMIm-pic	67,98	$2,03 \times 10^5$
EMIm-pic	68,79	$2,01 \times 10^5$

Os líquidos iônicos BBIm-Pic, BMIm-Pic e EMIm-Pic apresentaram praticamente as mesmas energias de ativação. Os líquidos iônicos EMIm-Pic e BMIm-Pic apresentaram também, praticamente o mesmo número de colisões durante a decomposição térmica, enquanto o BBIm-Pic e BEIm-pic apresentaram um fator pré-exponencial 10 vezes menor. O BEIm-Pic apresentou a menor E_a e A .

4.3.1.2. Complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Nd}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$

A **Figura 4.4** e **4.5** apresenta as curvas TG e DTG com as sete razões de aquecimento (2,5; 5; 10; 15; 20; 25 e $30^\circ\text{C min}^{-1}$).

**Figura 4.4.** Curvas TG do complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Nd}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$, em diferentes razões de aquecimento.

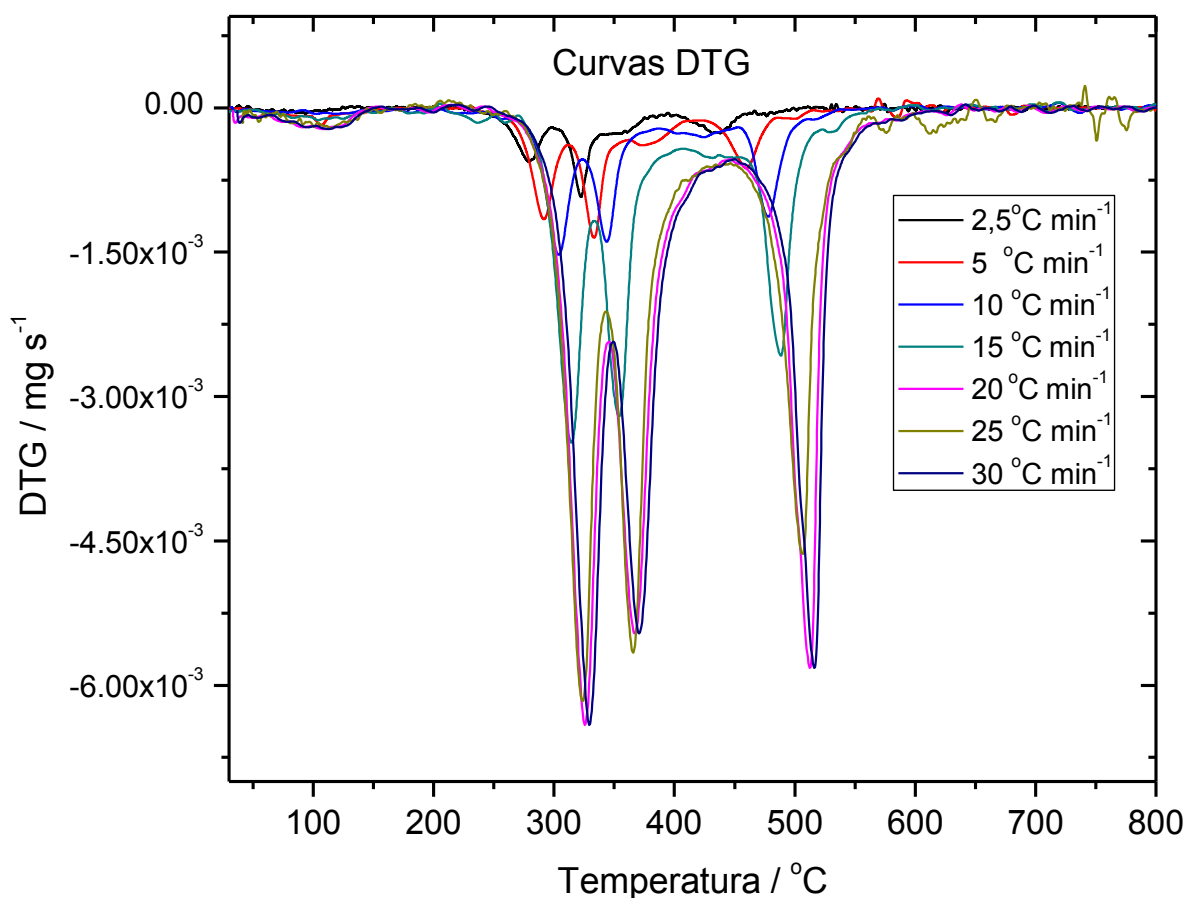


Figura 4.5. Curvas DTG do complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Nd}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$, em diferentes razões de aquecimento.

A **Figura 4.6** apresenta as curvas TG e DTG em função do grau de conversão registrado em razão de aquecimento de $15\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, energia de ativação e fator pré-exponencial, referentes a cada etapa de decomposição, através do método de Kissinger. A **Figura 4.7** apresenta as curvas de regressão linear obtida a partir dos picos das curvas DTG, através das diferentes razões de aquecimento, além das equações de cada etapa de decomposição e o ajuste ao quadrado das curvas de regressão linear.

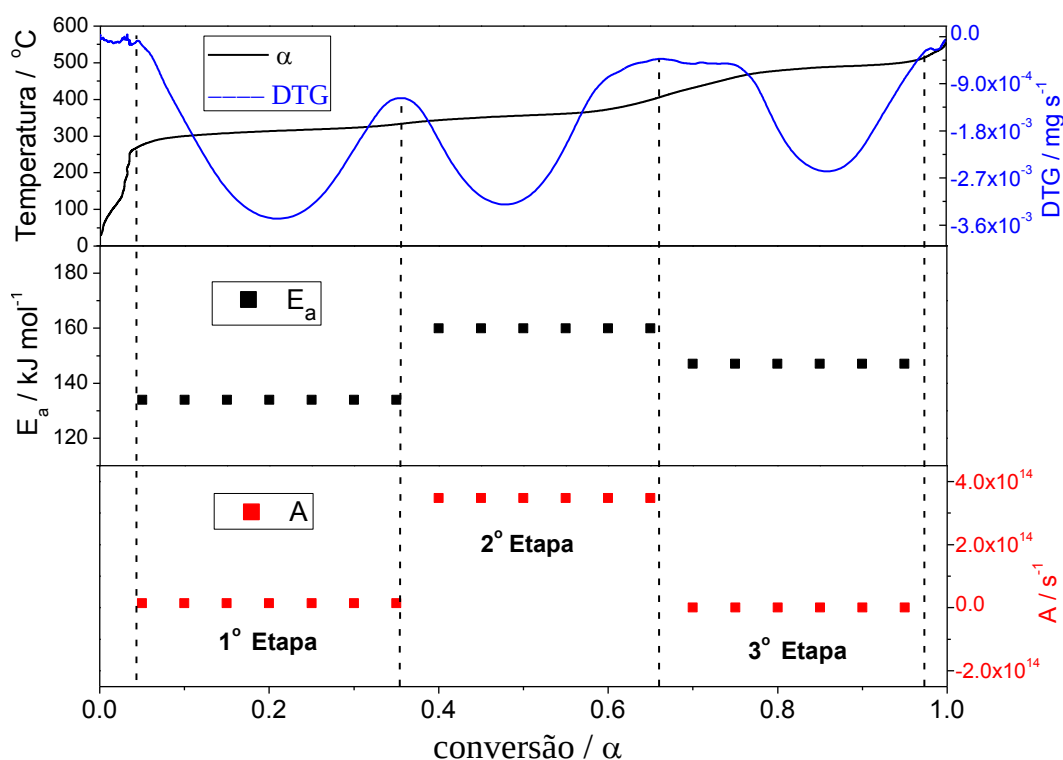


Figura 4.6. Curvas TG e DTG em função da conversão (α) com razão de aquecimento de $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$, energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A) da 1ª, 2ª e 3ª etapa de decomposição após a desidratação.

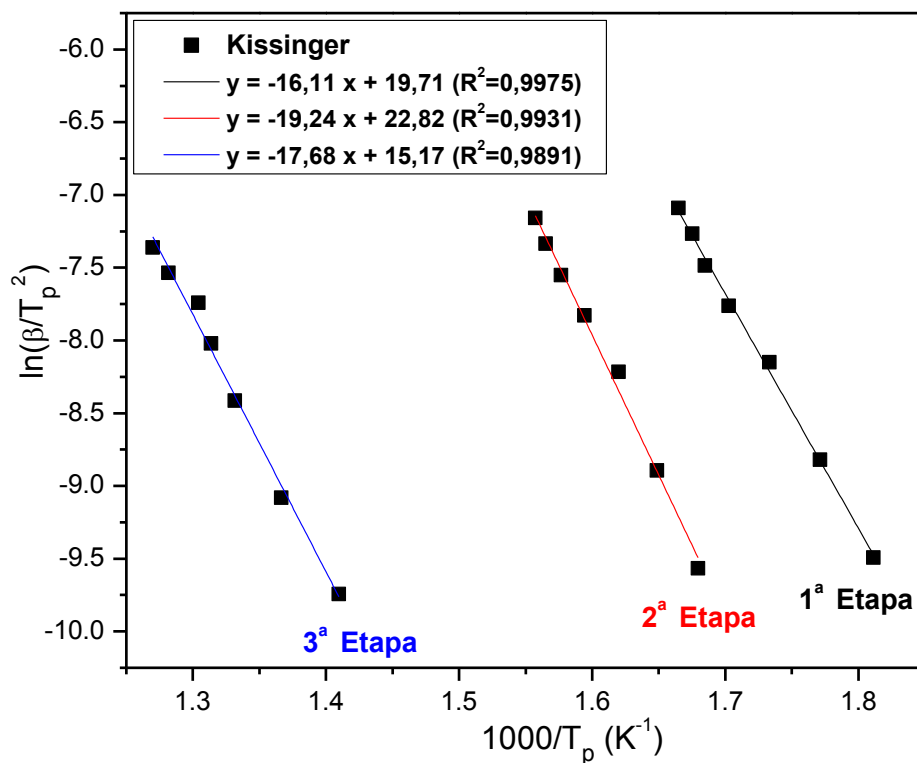


Figura 4.7. Curvas de regressão linear para a determinação da E_a do complexo Nd(III).

A **Tabela 4.3** apresenta as energias de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A) da 1ª, 2ª e 3ª etapa de decomposição, após a desidratação, do complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Nd}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$.

Tabela 4.3. Energias de ativação e fator pré-exponencial da 1ª, 2ª e 3ª etapa de decomposição para o complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Nd}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$, usando o método de Kissinger.

$(\text{EMIm})_2[\text{Nd}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$	Energia de ativação (E_a) / kJ mol^{-1}	Fator pré-exponencial (A) / s^{-1}
1ª Etapa	133,96	$1,37 \times 10^{13}$
2ª Etapa	159,97	$3,47 \times 10^{14}$
3ª Etapa	147,03	$2,27 \times 10^{11}$

Através da **Tabela 4.3** é possível verificar que para a 1ª etapa é necessária uma menor energia para a decomposição do complexo. Apesar da 2ª etapa apresentar a maior E_a , esta ocorre mais facilmente que as outras duas etapas, por apresentar um maior número de colisões.

4.3.2. Método de Flynn-Wall-Ozawa e Kissinger-Akahira-Sunose

Flynn e Wall¹⁴ utilizaram a equação desenvolvida por Ozawa, para determinar os parâmetros cinéticos de decomposição em cada fração decomposta. O método Flynn-Wall-Ozawa (**FWO**)^{14,15} permite a obtenção de energia de ativação (E_a) a partir de um gráfico de logaritmo das razões de aquecimento, $\log \beta_i$, versus $1000/T_{ai}$, que representa a relação linear com um dado valor de conversão a razões de aquecimento diferentes.

$$\log(\beta_i) = \log\left(\frac{A_\alpha E_{a\alpha}}{R_g(\alpha)}\right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E_{a\alpha}}{RT_{ai}} \quad (4.8)$$

Onde: $R_g(\alpha)$ é constante a um dado valor de conversão. Os índices i e α denotam um dado valor da razão de aquecimento e um dado valor de conversão, respectivamente. A energia de ativação E_a é calculada a partir da inclinação $-0,4567 E_a/R$.

Akahira e Sunose¹⁶ utilizam a mesma equação que a usada no método de Kissinger, porém com a diferença de calcular cada ponto de conversão da curva TG para a determinação dos parâmetros cinéticos. O método Kissinger-Akahira-Sunose (**KAS**)^{13,16} baseia-se na seguinte expressão:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{ai}^2}\right) = \ln\left(\frac{A_\alpha R}{E_{a\alpha} g_\alpha}\right) - \frac{E_{a\alpha}}{RT_{ai}} \quad (4.9)$$

A energia de ativação é obtido a partir do gráfico de $\ln(\beta/T_p^2)$ versus $1000/T_{ai}$ para um dado valor de conversão, α , em que a inclinação é igual $-E_a/R$.

4.3.2.1. Líquidos Iônicos

Os parâmetros cinéticos foram determinados nos mesmos valores de conversão, em intervalo de 0,025 à 0,975 (2,5% a 97,5%), para todas as curvas com as razões de aquecimento correspondentes. Os parâmetros cinéticos obtidos pelos métodos FWO e KAS foram calculados de acordo com a [Equação 4.8](#) e [4.9](#), respectivamente, para cada valor de conversão.

A [Figura 4.8](#) mostra a variação da conversão em função da temperatura dos líquidos iônicos, BBIm-Pic, BEIm-Pic, BMIm-Pic e EMIm-Pic, respectivamente, em diferentes razões de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹). As curvas de regressão linear obtidas pelo método de FWO, para diferentes valores de conversão para o líquido iônico **BMIm-Pic** são mostrados na [Figura 4.9](#), enquanto as curvas de regressão linear obtidas pelo método de KAS, para diferentes valores de conversão para o líquido iônico, **BBIm-Pic**, são mostrados na [Figura 4.10](#).

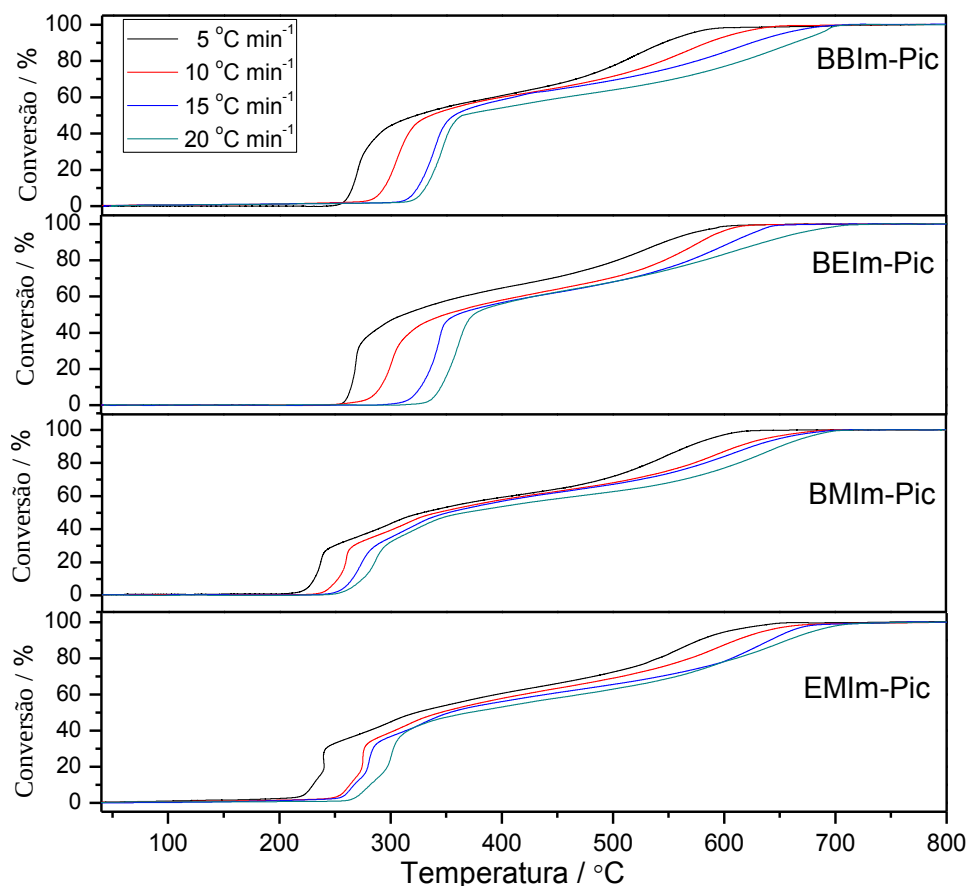


Figura 4.8. Conversão (α) versus temperatura, com as diferentes razões de aquecimento para os líquidos iônicos, BBIm-Pic, BEIm-Pic, BMIm-Pic e EMIm-Pic.

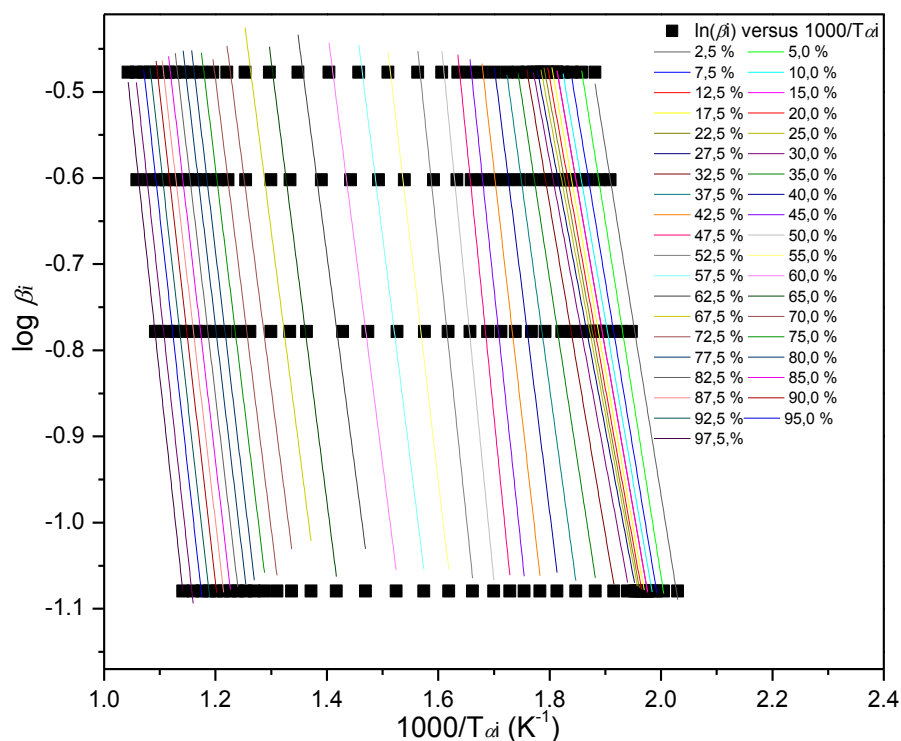


Figura 4.9. Curvas de regressão linear obtidas pelo método de FWO, $\log (\beta_i) \times 1000/T_{ai}$, nos vários valores de conversão para o BIm-Pic.

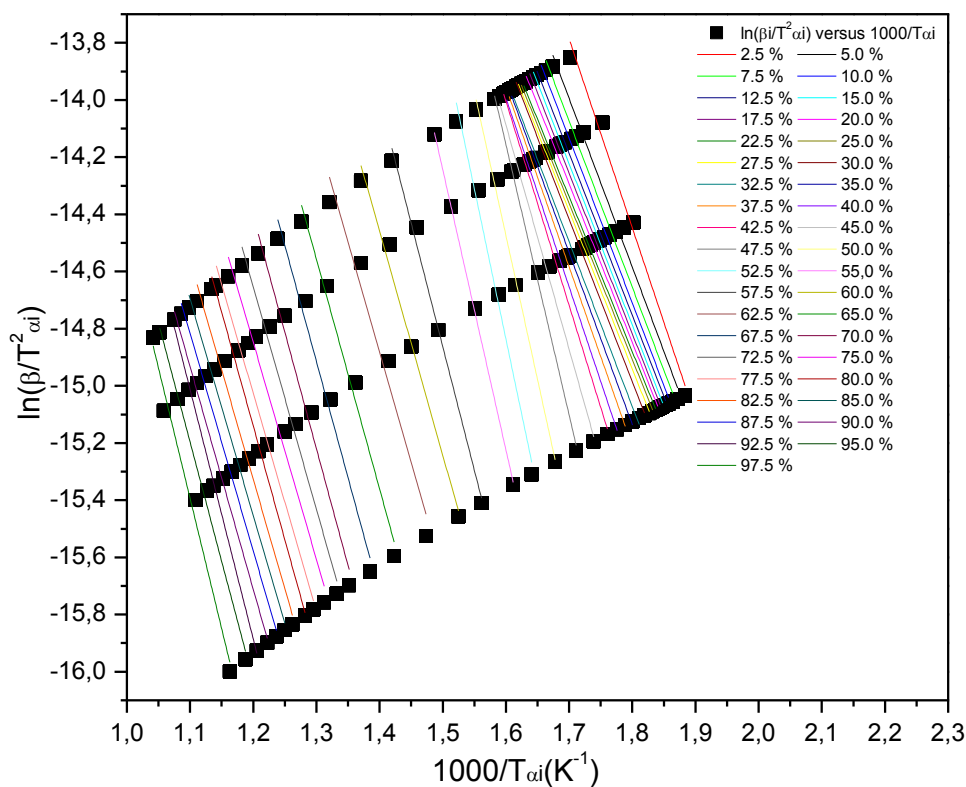


Figura 4.10. Curvas obtidas pelo método de KAS, $\ln(\beta_i/T_{ai}^2) \times 1000/T_{ai}$, nos vários valores de conversão para o BIm-Pic.

As energias de ativação foram obtidas a partir do coeficiente angular e os fatores pré-exponenciais a partir do coeficiente linear das curvas de regressão e encontram-se nas Tabelas 4.4 (FWO) e 4.5 (KAS). Os coeficientes de correlação (R^2) da regressão linear (Figuras 4.9 e 4.10) foram altos para todos os casos (mín.: 0,930; máx.: 0,999).

Na Figura 4.11 e 4.12, pode-se observar que a energia de ativação obtidos através dos métodos FWO e KAS, respectivamente, não apresentam um único valor para todas as conversões. Isto sugere a existência de um mecanismo de decomposição ocorrendo em multi-etapas.¹²

O valor da energia de ativação variou em torno de 53,86 a 136,00 kJ mol⁻¹ e 47,63 a 127,50 kJ mol⁻¹ para o EMIm-Pic, de 62,10 a 109,65 kJ mol⁻¹ e 56,38 a 100,10 kJ mol⁻¹ para o BMIm-Pic, 40,82 a 93,44 kJ mol⁻¹ e 33,38 a 83,11 kJ mol⁻¹ para o BEIm-Pic e para o BBIm -Pic, varia de 51,97 a 86,42 kJ mol⁻¹ e 45,04 a 75,76 kJ mol⁻¹ para os métodos FWO e KAS, respectivamente. Isto significa que o mecanismo da reação não é o mesmo em todo o processo de decomposição e que a energia de ativação é dependente de conversão.

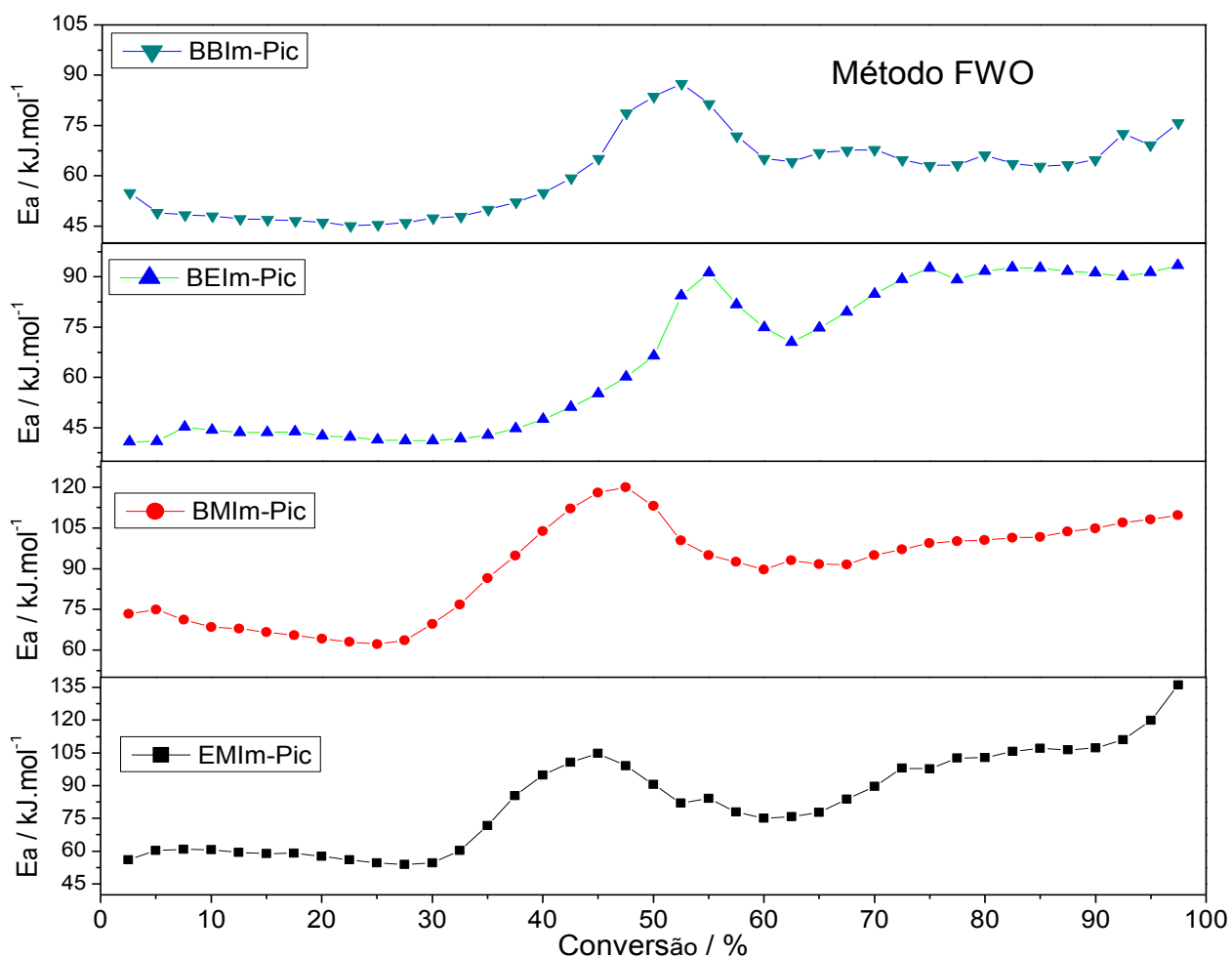


Figura 4.11. Energia de ativação em função da conversão (α) para os métodos FWO.

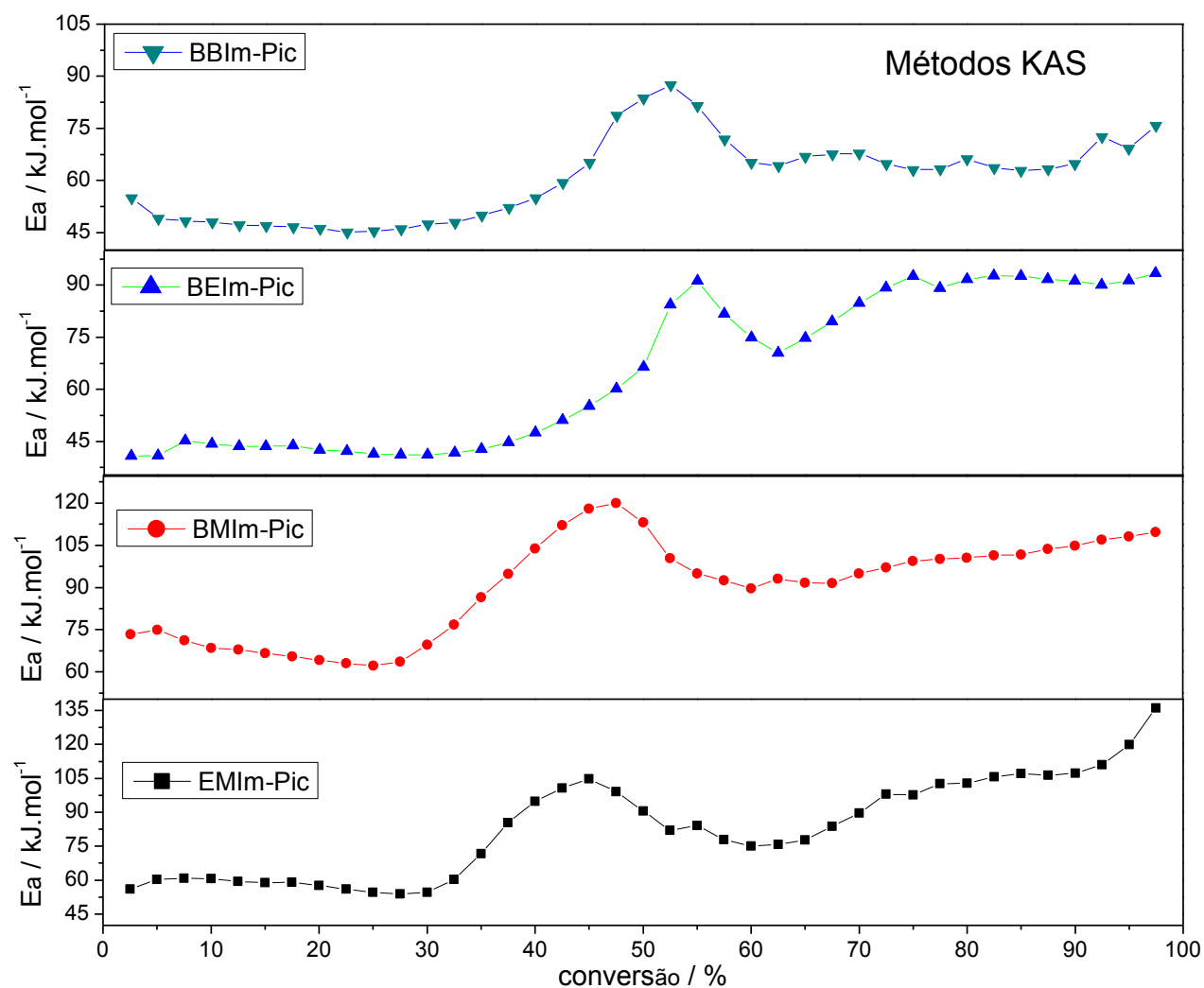


Figura 4.12. Energia de ativação em função da conversão (α) para os métodos KAS.

Tabela 4.4. Resultados de E_a (kJ mol⁻¹), A (s⁻¹) e R^2 obtidos para os líquidos iônicos através do método FWO.

(Flynn-Wall- Ozawa-) FWO												
α	EMIm-Pic			BMIm-Pic			BEIm-Pic			BBIm-Pic		
%	E_a	A	R^2	E_a	A	R^2	E_a	A	R^2	E_a	A	R^2
2,5	56,04	2,11x10 ³	0,994	73,38	1,67x10 ⁵	0,994	40,82	1,32x10	0,984	61,09	2,21x10 ³	0,988
5	60,34	5,18x10 ³	0,998	74,91	2,01x10 ⁵	0,998	40,95	1,27x10	0,994	55,56	4,97x10 ²	0,990
7,5	60,87	5,28x10 ³	0,996	71,24	6,68x10 ⁴	0,999	45,19	3,42x10	0,994	54,90	3,94x10 ²	0,994
10	60,64	4,56x10 ³	0,986	68,53	3,15x10 ⁴	0,999	44,32	2,66x10	0,987	54,61	3,45x10 ²	0,996
12,5	59,38	3,00x10 ³	0,991	67,81	2,47x10 ⁴	0,999	43,62	2,17x10	0,982	53,89	2,72x10 ²	0,998
15	58,93	2,39x10 ³	0,987	66,57	1,72x10 ⁵	0,999	43,51	2,03x10	0,989	53,75	2,57x10 ²	0,998
17,5	59,02	2,28x10 ³	0,985	65,46	1,24x10 ⁴	0,999	43,82	2,10x10	0,998	53,44	2,31x10 ²	0,998
20	57,67	1,60x10 ³	0,988	64,18	8,63x10 ³	0,999	42,47	1,51x10	0,988	52,99	2,00x10 ²	0,999
22,5	55,94	1,04x10 ³	0,981	63,03	6,18x10 ³	0,998	42,13	1,37x10	0,986	51,97	1,44x10 ²	0,998
25	54,50	7,24x10 ²	0,980	62,10	4,64x10 ³	0,995	41,36	1,12x10	0,980	52,34	1,55x10 ²	0,999
27,5	53,86	6,07x10 ²	0,978	63,63	6,08x10 ³	0,994	41,15	1,05x10	0,982	52,92	1,74x10 ²	0,999
30	54,66	7,02x10 ²	0,977	69,65	2,20x10 ⁴	0,997	41,09	1,01x10	0,985	54,24	2,31x10 ²	0,999
32,5	60,32	2,42x10 ³	0,971	76,82	8,97x10 ⁴	0,987	41,67	1,13x10	0,987	54,80	2,31x10 ²	0,994
35	71,68	2,71x10 ⁴	0,980	86,48	6,06x10 ⁵	0,990	42,78	1,42x10	0,990	56,81	3,48x10 ²	0,997
37,5	85,36	4,16x10 ⁵	0,995	94,73	2,84x10 ⁶	0,982	44,68	2,11x10	0,992	58,94	5,21x10 ²	0,998
40	94,86	2,25x10 ⁶	0,962	103,7	1,50x10 ⁷	0,988	47,49	3,81x10	0,995	61,61	8,68x10 ²	0,997
42,5	100,6	5,43x10 ⁶	0,950	112,1	6,60x10 ⁷	0,990	51,08	8,06x10	0,997	65,89	2,09x10 ³	0,996
45	104,7	9,26x10 ⁶	0,968	117,9	1,63x10 ⁸	0,988	55,21	1,86x10 ²	0,997	71,49	5,89x10 ³	0,991
47,5	99,05	2,02x10 ⁶	0,996	119,9	1,65x10 ⁸	0,988	60,14	4,81x10 ²	0,991	84,45	8,25x10 ⁴	0,997
50	90,50	2,28x10 ⁵	0,981	113,1	2,19x10 ⁷	0,987	66,37	1,48x10 ³	0,986	98,94	1,18x10 ⁶	0,990
52,5	82,00	2,56x10 ⁴	0,937	100,3	8,36x10 ⁵	0,980	84,37	4,11x10 ⁴	0,997	93,23	2,59x10 ⁵	0,983
55	84,13	2,38x10 ⁴	0,931	94,98	1,63x10 ⁵	0,975	91,21	1,16x10 ⁵	0,977	87,72	5,18x10 ⁴	0,999
57,5	77,97	4,12x10 ³	0,932	92,51	5,42x10 ⁴	0,973	81,71	1,28x10 ⁴	0,977	78,91	5,20x10 ³	0,991
60	74,98	1,37x10 ³	0,940	89,71	1,71x10 ⁴	0,936	74,88	2,13x10 ³	0,973	72,89	1,09x10 ³	0,986
62,5	75,76	9,12x10 ²	0,949	93,09	1,52x10 ⁴	0,981	70,46	5,81x10 ²	0,974	72,43	6,27x10 ²	0,963
65	77,71	7,63x10 ²	0,960	91,57	7,66x10 ³	0,930	74,72	7,93x10 ²	0,953	75,29	5,94x10 ²	0,984
67,5	83,75	1,29x10 ³	0,986	91,54	4,30x10 ³	0,943	79,50	1,23x10 ³	0,965	76,28	4,84x10 ²	0,982
70	89,69	2,22x10 ³	0,987	94,98	4,98x10 ³	0,989	84,82	2,08x10 ³	0,976	76,85	3,76x10 ²	0,980
72,5	98,06	6,19x10 ³	0,986	97,12	5,50x10 ³	0,984	89,19	3,14x10 ³	0,989	74,15	1,89x10 ²	0,983
75	97,68	3,57x10 ³	0,941	99,40	6,45x10 ³	0,986	92,53	4,08x10 ³	0,996	72,76	1,20x10 ²	0,980
77,5	102,6	5,98x10 ³	0,943	100,1	5,99x10 ³	0,977	89,09	1,54x10 ³	0,985	73,12	1,11x10 ²	0,974
80	102,8	5,07x10 ³	0,962	100,5	5,32x10 ³	0,972	91,61	1,86x10 ³	0,989	76,03	1,49x10 ²	0,988
82,5	105,6	6,97x10 ³	0,981	101,3	4,98x10 ³	0,972	92,66	1,82x10 ³	0,999	73,88	8,47x10	0,987
85	107,0	7,27x10 ³	0,996	101,6	4,24x10 ³	0,978	92,53	1,51x10 ³	0,998	73,27	6,52x10	0,993
87,5	106,3	5,52x10 ³	0,991	103,6	4,92x10 ³	0,972	91,63	1,13x10 ³	0,989	73,81	6,09x10 ²	0,995
90	107,1	5,11x10 ³	0,990	104,8	4,72x10 ³	0,979	91,17	8,82x10 ²	0,985	75,35	6,60x10	0,997
92,5	111,0	7,55x10 ³	0,994	106,9	5,26x10 ³	0,983	90,08	5,72x10 ²	0,991	82,84	1,69x10 ²	0,998
95	119,8	2,15x10 ⁴	0,992	108,1	4,84x10 ³	0,975	91,32	6,17x10 ²	0,964	79,96	9,13x10	0,994
97,5	136,0	1,41x10 ⁵	0,988	109,6	4,30x10 ³	0,996	93,44	5,81x10 ²	0,971	86,42	1,75x10 ²	0,982
*M	83,06	5,11 x10 ⁵		90,19	1,12x10 ⁷		65,81	5,05x10 ⁴		68,71	4,11 x10 ⁴	

*M = média

Tabela 4.5. Resultados de E_a (kJ mol⁻¹), A (s⁻¹) e R^2 obtidos para os líquidos iônicos através do método KAS.

(Kissinger-Akira- Sunose) KAS												
α	EMIm-Pic			BMIm-Pic			BEIm-Pic			BBIm-Pic		
%	E_a	A	R^2	E_a	A	R^2	E_a	A	R^2	E_a	A	R^2
2,5	50,40	5,35x10 ³	0,991	68,66	4,03x10 ⁵	0,992	33,38	4,18 x10	0,971	54,95	5,35x10 ³	0,988
5	54,80	1,27x10 ⁴	0,996	70,16	4,71x10 ⁵	0,998	33,47	3,93x10	0,990	49,03	1,31x10 ³	0,996
7,5	55,28	1,28x10 ⁴	0,994	66,23	1,65x10 ⁵	0,998	37,97	1,06x10 ²	0,990	48,29	1,05x10 ³	0,990
10	54,99	1,07x10 ⁴	0,981	63,32	7,73x10 ⁴	0,999	37,02	8,55x10	0,979	47,95	931x10 ²	0,978
12,5	53,60	7,19x10 ³	0,987	62,53	5,99x10 ⁴	0,999	36,26	7,15x10	0,970	47,17	7,57x10 ²	0,999
15	53,08	5,77x10 ³	0,983	61,18	4,17x10 ⁴	0,998	36,12	6,73x10	0,981	46,99	7,05x10 ²	0,988
17,5	53,12	5,44x10 ³	0,979	59,99	3,04x10 ⁴	0,999	36,44	6,89x10	0,998	46,64	6,36x10 ²	0,980
20	51,66	3,84x10 ³	0,983	58,62	2,15x10 ⁴	0,998	34,99	5,13x10	0,979	46,14	5,56x10 ²	0,947
22,5	49,83	2,49x10 ³	0,973	57,39	1,58x10 ⁴	0,997	34,62	4,70x10	0,977	45,04	4,28x10 ²	0,977
25	48,32	1,75x10 ³	0,972	56,38	1,21x10 ⁴	0,993	33,78	3,93x10	0,965	45,41	4,51x10 ²	0,974
27,5	47,63	1,48x10 ³	0,968	57,94	1,59x10 ⁴	0,991	33,55	3,69x10	0,969	46,00	4,96x10 ²	0,970
30	48,45	1,71x10 ³	0,968	64,18	5,50x10 ⁴	0,995	33,47	3,57x10	0,973	47,35	6,36x10 ²	0,975
32,5	54,33	5,63x10 ³	0,961	71,59	2,27x10 ⁵	0,983	34,05	3,94x10	0,978	47,91	6,65x10 ²	0,969
35	66,16	6,18x10 ³	0,974	81,62	1,50x10 ⁶	0,988	35,19	4,83x10	0,982	49,98	9,80x10 ²	0,961
37,5	80,40	1,03x10 ⁶	0,993	90,13	6,94x10 ⁶	0,978	37,15	6,90x10	0,987	52,17	1,46x10 ³	0,983
40	90,24	6,02x10 ⁶	0,954	99,50	3,59x10 ⁷	0,986	40,04	1,17x10 ²	0,992	54,93	2,41x10 ³	0,980
42,5	96,18	1,49x10 ⁷	0,940	108,2	1,55x10 ⁸	0,988	43,76	2,33x10 ²	0,994	59,36	5,60x10 ³	0,989
45	100,3	2,37x10 ⁷	0,961	114,1	3,78x10 ⁸	0,985	48,04	5,05x10 ²	0,996	65,17	1,59x10 ⁴	0,992
47,5	94,12	4,68x10 ⁶	0,994	116,1	3,68x10 ⁸	0,985	53,14	1,24x10 ³	0,987	78,69	2,00x10 ⁵	0,995
50	84,86	4,88x10 ⁵	0,975	108,7	4,85x10 ⁷	0,985	59,58	3,76x10 ³	0,982	83,69	3,87x10 ⁴	0,997
52,5	75,58	5,20x10 ⁵	0,917	94,89	1,90x10 ⁶	0,975	78,26	1,02x10 ⁵	0,997	87,51	5,72x10 ⁴	0,991
55	77,50	4,83x10 ⁴	0,910	88,89	3,59x10 ⁵	0,968	85,31	2,96x10 ⁵	0,972	81,50	1,26x10 ⁵	0,975
57,5	70,66	8,85x10 ³	0,907	85,91	1,18x10 ⁵	0,965	75,06	3,04x10 ⁴	0,971	71,81	1,22x10 ⁴	0,988
60	67,13	3,10x10 ³	0,916	82,51	3,74x10 ⁴	0,916	67,64	5,64x10 ³	0,964	65,15	2,59x10 ³	0,996
62,5	67,56	2,20x10 ³	0,928	85,63	3,41x10 ⁴	0,974	62,61	1,54x10 ³	0,965	64,24	1,50x10 ³	0,990
65	69,20	1,91x10 ³	0,943	83,59	1,61x10 ⁴	0,882	66,78	2,23 x10 ³	0,937	66,84	1,50x10 ³	0,978
67,5	75,20	3,36x10 ³	0,979	83,24	1,03x10 ⁴	0,923	71,44	3,36x10 ³	0,954	67,52	1,20x10 ³	0,999
70	81,14	5,98x10 ³	0,982	86,60	1,24x10 ⁴	0,985	76,70	5,57x10 ³	0,969	67,80	9,50x10 ²	0,988
72,5	89,66	1,61x10 ⁴	0,981	88,61	1,32x10 ⁴	0,979	80,99	8,09x10 ³	0,986	64,73	4,84x10 ³	0,980
75	88,98	1,07x10 ⁴	0,922	90,82	1,47x10 ⁴	0,981	84,23	1,02x10 ⁴	0,995	63,04	3,18x10 ²	0,947
77,5	94,01	1,78x10 ⁴	0,925	91,38	1,32x10 ⁴	0,969	80,35	4,40x10 ³	0,979	63,23	2,76x10 ³	0,977
80	94,00	1,47x10 ⁴	0,949	91,71	1,16x10 ⁴	0,962	82,80	5,01x10 ³	0,986	66,19	3,83x10 ²	0,974
82,5	96,81	1,87x10 ⁴	0,974	92,41	1,10x10 ⁴	0,963	83,69	4,79x10 ³	0,998	63,66	2,24x10 ²	0,970
85	98,12	1,88x10 ⁴	0,995	92,50	9,60x10 ³	0,970	83,35	3,88x10 ³	0,997	62,88	1,79x10 ²	0,975
87,5	97,16	142x10 ⁴	0,987	94,49	1,09x10 ⁴	0,962	82,20	2,83x10 ³	0,984	63,29	1,70x10 ²	0,969
90	97,90	1,33x10 ⁴	0,987	95,58	1,08x10 ⁴	0,973	81,53	2,18x10 ³	0,979	64,75	1,86x10 ²	0,961
92,5	101,8	1,89x10 ⁴	0,992	97,63	1,22x10 ⁴	0,978	80,15	1,48x10 ³	0,987	72,53	4,86x10 ³	0,983
95	110,8	5,02x10 ⁴	0,989	98,72	1,15x10 ⁴	0,968	81,22	1,45x10 ³	0,949	69,22	2,65x10 ²	0,980
97,5	127,5	3,13x10 ³	0,985	100,1	1,13x10 ⁴	0,995	83,11	1,42x10 ³	0,957	75,76	5,29x10 ²	0,989
*M	76,11	1,32 x10 ⁶		83,63	2,56x10 ⁷		57,94	1,28 x10 ⁴		60,63	3,46 x10 ⁴	

*M = média

Os métodos livres de modelo (isoconversional) permitem a detecção, quase que inequivocadamente de um processo cinético de multi-etapas, através da dependência da energia de ativação sobre a conversão. Em contraste com método de Kissinger que produz um único valor do E_a para todo o processo e, por isso, a complexidade não pode ser revelada por este método.¹⁷ Os valores de energia de ativação obtido a partir do método de Kissinger são consistentes com a faixa de valores obtidos pelos métodos FWO e KAS (Tabela 4.6) e são muito próximos dos seus valores médios (exceto para o líquido iônico BMIm-Pic, que apresentou uma variação maior do que $\pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ de energia de ativação quando comparado com o método de FWO). O valor do fator pré-exponencial do método de Kissinger, também está contida numa região de valor médio obtido pelos métodos de FWO e KAS (Tabela 4.6).

Tabela 4.6. Valores médios da energia de ativação, E_a , e do fator pré-exponencial, A , dos líquidos iônicos através dos métodos de Kissinger, FWO e KAS.

Métodos	BBIm-Pic		BEIm-Pic		BMIm-Pic		EMIm-Pic	
	E_a (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
Kissinger	68,12	$3,23 \times 10^4$	63,53	$1,14 \times 10^4$	67,98	$2,03 \times 10^5$	68,79	$2,01 \times 10^5$
FWO	68,71	$4,11 \times 10^4$	65,81	$5,05 \times 10^4$	90,19	$1,12 \times 10^7$	83,06	$5,11 \times 10^5$
KAS	60,63	$3,46 \times 10^4$	57,94	$1,28 \times 10^4$	83,63	$2,56 \times 10^7$	76,11	$1,32 \times 10^6$

4.3.2.2. Complexo (EMIm)₂[Nd(Pic)₄(H₂O)₂]Pic

Os parâmetros cinéticos obtidos pelos métodos de FWO e KAS foram calculados de acordo com a Equação 4.8 e 4.9, respectivamente, para vários valores de conversão, α (%). A Figura 4.13 mostra a variação da conversão com a temperatura em diferentes razões de aquecimento (2,5; 5; 10; 15; 20, 25 e 30 °C min⁻¹).

O valor de conversões escolhido encontra-se em um intervalo de 0,05 a 0,95 (5 a 95 %) para todas as curvas com as diferentes razões de aquecimento.

O gráfico com o método de FWO, $\log(\beta i)$ versus $1000/T\alpha i$, e KAS, $\ln(\beta i/T^2\alpha i)$ versus $1000/T\alpha i$, para diferentes valores de conversão do complexo são mostrados na Figura 4.14 e Figura 4.15, respectivamente.

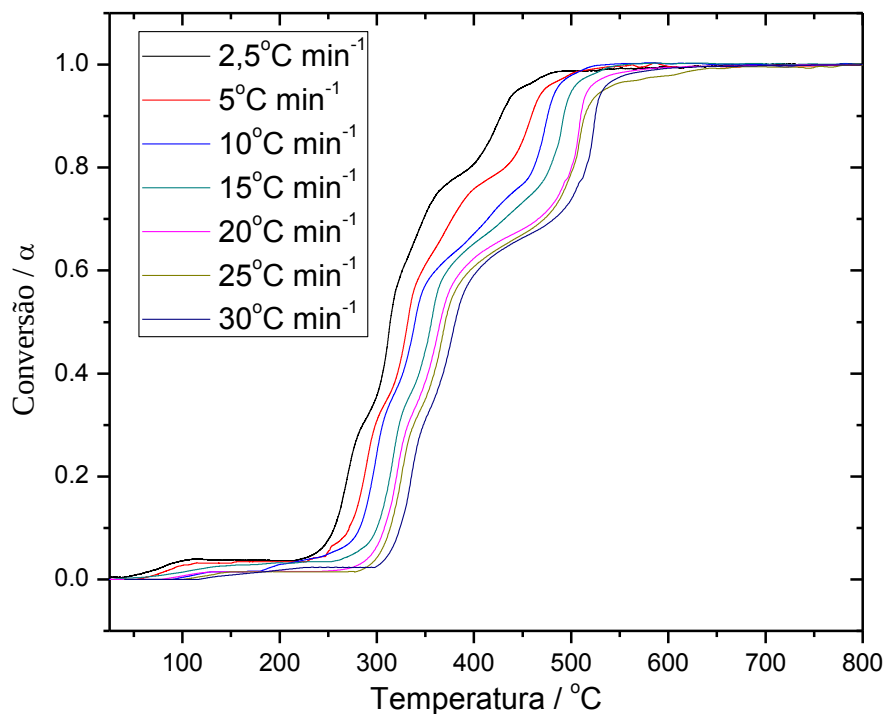


Figura 4.13. Variação da conversão com a temperatura em diferentes razões de aquecimento para o complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Nd}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$.

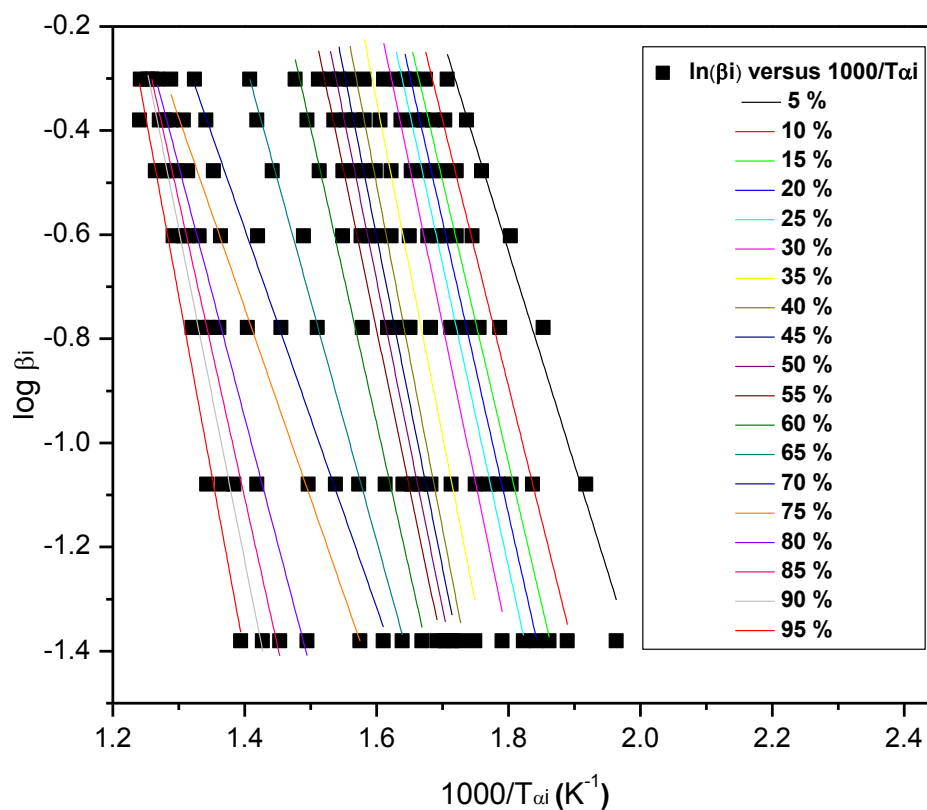


Figura 4.14. Curvas de regressão linear obtidas pelo método de FWO, $\log (\beta_i) \times 1000/T_{\alpha i}$, nos vários valores de conversão (α).

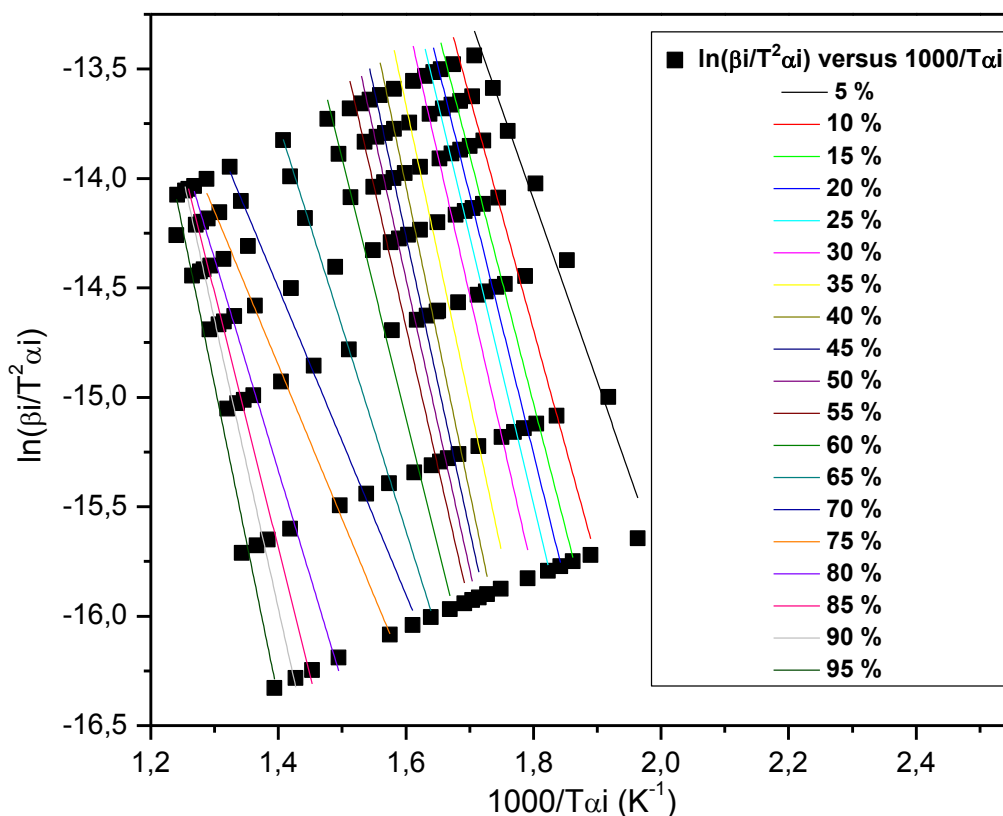


Figura 4.15. Curvas de regressão linear obtidas pelo método de KAS, $\ln(\beta_i/T^2\alpha_i)$ X $1000/T\alpha_i$, nos vários valores de conversão (α).

As energias de ativação e os fatores pré-exponenciais foram obtidos a partir da inclinação e da interseção das curvas de regressão linear e são apresentadas na **Figura 4.16** e na **Tabela 4.7**. Os coeficientes de correlação linear ao quadrado (R^2), são também apresentados na **Tabela 4.7**. Os valores dos coeficientes de correlação foram altos para todas as curvas de regressão linear (mín.= 0,958, máx. = 0,994).

Os métodos FOW e KAS apresentaram o mesmo perfil, com uma pequena diferença nos valores de energia de ativação e uma maior diferença no fator pré-exponencial. A energia de ativação pelo método de KAS é menor do que com o método FWO, enquanto que o fator pré-exponencial é maior para o método de KAS em comparação com o método de FWO (**Figura 4.16**).

Pode-se observar na **Figura 4.16**, que a energia de ativação para os métodos FWO e KAS, respectivamente, não apresentam um único valor de E_a para todas as conversões (α), sugerindo a existência de um mecanismo de multi-etapas que ocorre no estado sólido durante a decomposição. Isto significa que o mecanismo da reação não é a mesma em todo o processo e que a energia de ativação é dependente de conversão.

No início da decomposição, o aumento da conversão até 0,40 resultou no aumento da energia de ativação. Com a progressão da reação de 0,40 a 0,70 de conversão, ocorre uma diminuição de energia de ativação, mas que volta a aumentar novamente até o fim da reação.

O fator pré-exponencial aumenta até que se atinja um valor máximo em 0,40 de conversão e, em seguida, reduz até 0,60 de conversão. A partir deste valor até 0,95, não existe uma mudança significativa no fator pré-exponencial (**Figura 4.16**).

Os dados cinéticos sugerem que dentro da 3ª etapa, após a desidratação, há um etapa bem definida, dentre as várias multi-etapas, na faixa de conversão de 0,7 a 0,75 (70 a 75 %).

O valor da E_a variou em cerca de 70 a 125,14 kJ mol⁻¹ e 58,22 a 118,89 kJ mol⁻¹, respectivamente para os métodos FWO e KAS. Comparando os métodos FWO e de KAS, o método KAS oferece uma melhoria significativa na precisão dos valores de energia de ativação, de acordo Starink.¹⁸

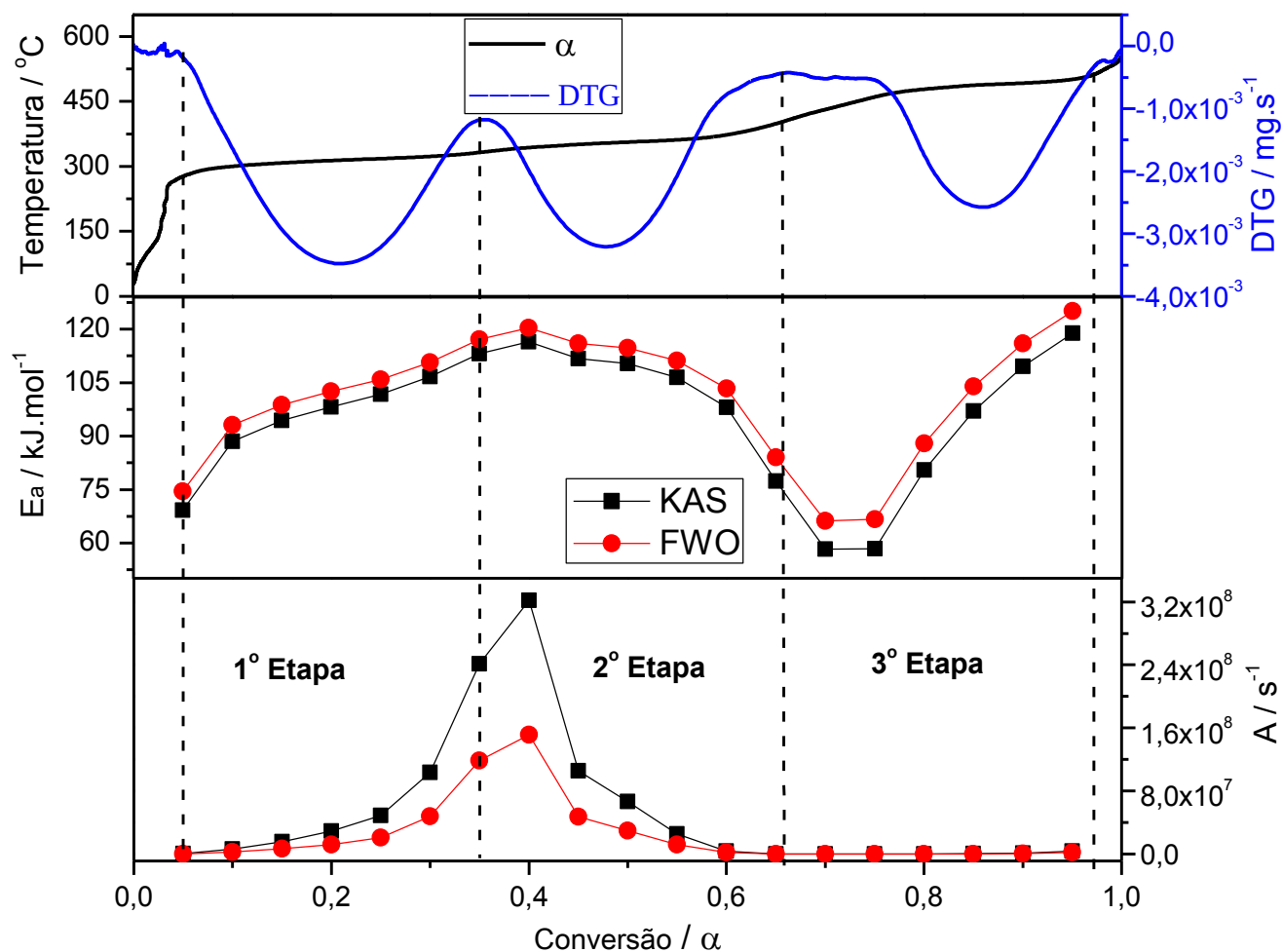


Figura 4.16. Curvas TG e DTG com razão de aquecimento de 15 °C min⁻¹, energia de ativação e fator pré-exponencial do complexo (EMIm)₂[Nd(Pic)₄(H₂O)₂]Pic, em função da conversão (α).

Tabela 4.7. Resultados da energia de ativação, fator pré- exponencial, e ajuste linear, R^2 , do complexo $(EMIm)_2[Nd(Pic)_4(H_2O)_2]Pic$ obtido através dos métodos de FWO, KAS e Kissinger.

α	FWO			KAS		
	E_a (kJ·mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R^2	E_a (kJ·mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R^2
0,05	74,46	$7,51 \times 10^4$	0,979	69,22	$1,62 \times 10^5$	0,972
0,10	93,09	$2,61 \times 10^6$	0,992	88,54	$6,05 \times 10^6$	0,990
0,15	98,79	$6,67 \times 10^6$	0,994	94,41	$1,56 \times 10^7$	0,992
0,20	102,51	$1,20 \times 10^7$	0,993	98,23	$2,87 \times 10^7$	0,991
0,25	105,89	$2,09 \times 10^7$	0,993	101,69	$4,85 \times 10^7$	0,992
0,30	110,74	$4,78 \times 10^7$	0,981	106,66	$1,03 \times 10^8$	0,977
0,35	117,10	$1,18 \times 10^8$	0,968	113,13	$2,41 \times 10^8$	0,962
1º Etapa	100,37 ^a	$2,97 \times 10^{7a}$		95,98 ^a	$6,34 \times 10^{7a}$	
Kissinger	133,96	$1,37 \times 10^{13}$	0,997			
0,40	120,40	$1,51 \times 10^8$	0,984	116,46	$3,22 \times 10^8$	0,981
0,45	116,05	$4,70 \times 10^7$	0,965	111,79	$1,05 \times 10^8$	0,958
0,50	114,74	$2,93 \times 10^7$	0,972	110,34	$6,62 \times 10^7$	0,966
0,55	111,12	$1,17 \times 10^7$	0,974	106,43	$2,53 \times 10^7$	0,968
0,60	103,33	$1,69 \times 10^6$	0,984	98,04	$3,38 \times 10^6$	0,980
0,65	83,98	$1,91 \times 10^4$	0,991	77,34	$3,90 \times 10^4$	0,987
2º Etapa	108,27 ^a	$4,02 \times 10^{7a}$		103,40 ^a	$8,70 \times 10^{7a}$	
Kissinger	159,97	$3,47 \times 10^{14}$	0,993			
0,70	66,22	$3,27 \times 10^2$	0,989	58,22	$7,73 \times 10^2$	0,984
0,75	66,62	$2,07 \times 10^2$	0,994	58,37	$5,79 \times 10^2$	0,992
0,80	87,99	$6,15 \times 10^3$	0,992	80,44	$1,51 \times 10^4$	0,990
0,85	103,96	$7,47 \times 10^4$	0,989	97,01	$1,74 \times 10^5$	0,986
0,90	116,01	$4,92 \times 10^5$	0,988	109,54	$1,10 \times 10^6$	0,985
0,95	125,14	$1,75 \times 10^6$	0,974	118,89	$3,56 \times 10^6$	0,968
3º Etapa	94,32 ^a	$3,87 \times 10^{5a}$		87,08 ^a	$8,08 \times 10^{5a}$	
Kissinger	147,03	$2,27 \times 10^{11}$	0,989			

^aValor médio.

Os valores de energia de ativação e de fator pré-exponencial obtido a partir do método Kissinger para o complexo $(EMIm)_2[Nd(Pic)_4(H_2O)_2]Pic$ são diferentes dos valores médios obtidos pelos métodos de FWO e de KAS. A utilização de diferentes condições experimentais, mesmo pequenas diferença no fluxo de ar, é suficiente para causar diferenças no valor da energia de ativação, além dos diferentes procedimentos matemáticos para a execução dos cálculos para cada método contribuírem, também para o aumento da diferença dos valores dos parâmetros cinéticos.

O método de Kissinger é bem aceito na comunidade científica, mesmo apresentando um único valor de E_a por etapa de decomposição, e por esses valores normalmente serem próximos da média dos outros métodos isoconversional. Porém, o ideal é que se use pelo menos um método isoconversional para confirmar a veracidade das estimativas de Kissinger.

4.4. Parâmetros Termodinâmicos de Ativação do Complexo Nd(III)

Os parâmetros termodinâmicos de ativação podem ser calculados a partir das Equações:^{19,20}

$$A e^{(E_a/RT)} = \nu e^{(-\Delta G^\ddagger / RT)} \quad (4.10)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (4.11)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (4.12)$$

onde ν (s^{-1}) é frequência de vibração de Einstein, $\nu = k_B T/h$ (onde k_B e h são a constante de Boltzmann e Planck, respectivamente), $\Delta G^\ddagger$ ($kJ mol^{-1}$) é a energia livre de Gibbs de ativação, $\Delta H^\ddagger$ ($kJ mol^{-1}$) é a entalpia de ativação, $\Delta S^\ddagger$ ($J mol^{-1} K^{-1}$) é a entropia de ativação.

Os valores destes parâmetros termodinâmicos, à temperatura de pico (Kissinger) e a temperatura correspondente a cada fração decomposta (α) para os métodos de FWO e de KAS a uma razão de aquecimento de $15 ^\circ C min^{-1}$ com base nas Equações 4.10 a 4.12 estão resumidas nas Tabelas 4.8, 4.9 e 4.10, respectivamente.

Tabela 4.8. Os parâmetros termodinâmicos de ativação usando o método de Kissinger.

β ($K min^{-1}$)	$\Delta H^\ddagger$ ($kJ mol^{-1}$)	$\Delta G^\ddagger$ ($kJ mol^{-1}$)	$\Delta S^\ddagger$ ($J mol^{-1} K^{-1}$)	T_p (K)
2,5	129,37	133,15	-6,85	552,10
5	129,27	133,24	-7,04	564,56
10	129,16	133,33	-7,22	576,91
15	129,08	133,40	-7,37	587,28
20	129,02	133,45	-7,45	593,53
25	129,00	133,47	-7,50	596,88
30	128,97	133,50	-7,55	600,68
Primeira Etapa	129,12 ^a	133,36 ^a	-7,28 ^a	
2,5	155,02	143,48	19,38	595,41
5	154,93	143,27	19,23	606,51
10	154,84	143,06	19,08	617,29
15	154,75	142,87	18,95	627,25
20	154,70	142,74	18,85	634,3
25	154,66	142,65	18,79	638,88
30	154,63	142,60	18,74	642,11
Segunda Etapa	154,79 ^a	142,95 ^a	19,00 ^a	
2,5	141,13	171,67	-43,05	709,33
5	140,95	172,63	-43,31	731,75
10	140,79	173,47	-43,52	750,96
15	140,70	173,91	-43,63	761,16
20	140,65	174,16	-43,69	766,70
25	140,54	174,74	-43,84	780,13
30	140,49	175,05	-43,89	787,53
Terceira Etapa	140,75 ^a	173,66 ^a	-43,56 ^a	

^a Valor médio.

Na **Tabela 4.8** (método de Kissinger), o valor positivo de $\Delta S^\ddagger$ para a 2ª etapa revela que o estado ativado é altamente desordenado em comparação com o estado inicial e final. Estes valores $\Delta S^\ddagger$ sugerem um grande número de graus de liberdade devido à rotação e vibração que contribuem para um rápido processo de decomposição.^{21,22} Por outro lado, o maior valor negativo na 3ª etapa em comparação com a 1ª etapa, sugere que o complexo ativado tem menor desordem no estado final do que o estado inicial e pode ser interpretado como uma fase de decomposição mais lenta, o que é coerente com o menor número de colisões (fator pré-exponencial), quando comparada com a 1ª e 2ª etapa de decomposição (**Tabela 4.7**).

A temperatura ambiente, o complexo apresenta uma característica termodinâmica, que é alterada durante o processo de decomposição. As **Tabelas 4.9** e **4.10** (métodos FWO e KAS respectivamente) mostraram, por exemplo, apenas valores negativos de entropia de ativação, $\Delta S^\ddagger$. Os valores positivos de $\Delta G^\ddagger$ para toda decomposição indica que o processo não é espontâneo. A positividade do $\Delta G^\ddagger$ é determinada pela entropia de ativação negativa e pela entalpia de ativação positiva, de acordo com a **Equação 4.12**.

Tabela 4.9. Parâmetros termodinâmicos de ativação do complexo de Nd(III), usando o método de FWO com razão de aquecimento de 15 °C min⁻¹.

α	β (K min ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	T_{ai} (K)
0,05	15	69,84	161,38	-165,06	554,55
0,10	15	88,32	166,17	-135,83	573,04
0,15	15	93,96	168,43	-128,14	581,11
0,20	15	97,63	169,97	-123,31	586,58
0,25	15	100,97	171,17	-118,8	590,92
0,30	15	105,79	172,52	-111,98	595,90
0,35	15	112,06	175,42	-104,52	606,11
0,40	15	115,27	178,53	-102,62	616,46
0,45	15	110,86	180,99	-112,44	623,68
0,50	15	109,51	182,77	-116,45	629,15
0,55	15	105,84	184,56	-124,1	634,29
0,60	15	97,96	188,60	-140,35	645,85
0,65	15	78,40	197,86	-177,92	671,42
0,70	15	60,36	209,78	-212,13	704,33
0,75	15	60,52	219,11	-216,26	733,32
0,80	15	81,74	223,19	-188,28	751,22
0,85	15	97,64	225,13	-167,64	760,49
0,90	15	109,64	225,99	-152,02	765,35
0,95	15	118,71	228,30	-141,58	774,06
média		95,53	191,05	-144,18	

Os resultados das **Tabelas 4.9 e 4.10** ilustram que a 3ª etapa ($\alpha = 0,7$ a $\alpha = 0,95$) de decomposição ocorre de maneira mais lenta (maiores valores de $\Delta G^\ddagger$), quando comparado com as outras etapas.

Tabela 4.10. Parâmetros termodinâmicos de ativação do complexo de Nd(III), usando o método de KAS com razão de aquecimento de $15^\circ\text{C min}^{-1}$.

α	β (K min^{-1})	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol^{-1})	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol^{-1})	$\Delta S^\ddagger$ ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)	T_{ai} (K)
0,05	15	64,60	152,59	-158,66	554,55
0,10	15	83,77	157,60	-128,83	573,04
0,15	15	89,57	159,93	-121,07	581,11
0,20	15	93,35	161,44	-116,08	586,58
0,25	15	96,77	162,83	-111,78	590,92
0,30	15	101,70	164,61	-105,57	595,90
0,35	15	108,09	167,85	-98,60	606,11
0,40	15	111,33	170,73	-96,35	616,46
0,45	15	106,60	172,54	-105,72	623,68
0,50	15	105,11	174,10	-109,66	629,15
0,55	15	101,16	175,83	-117,72	634,29
0,60	15	92,67	179,59	-134,59	645,85
0,65	15	71,761	187,24	-172,00	671,42
0,70	15	52,37	196,75	-204,98	704,33
0,75	15	52,27	204,59	-207,71	733,32
0,80	15	74,19	210,04	-180,84	751,22
0,85	15	90,69	212,82	-160,59	760,49
0,90	15	103,17	214,42	-145,36	765,35
0,95	15	112,46	217,47	-135,67	774,06
média		90,08	181,20	-137,46	

A **Figura 4.17** apresenta os parâmetros termodinâmicos de ativação com razão de aquecimento de $15^\circ\text{C min}^{-1}$, como dependente do grau de conversão, α .

A curva da energia de ativação (E_a) em função do grau de conversão (α) apresenta o mesmo perfil observado nas curvas de entalpia e entropia de ativação ($\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$) para os métodos de FWO e KAS, sugerindo que existe uma dependência destes parâmetros com o grau de conversão, α (**Figura 4.16 e 4.17**).

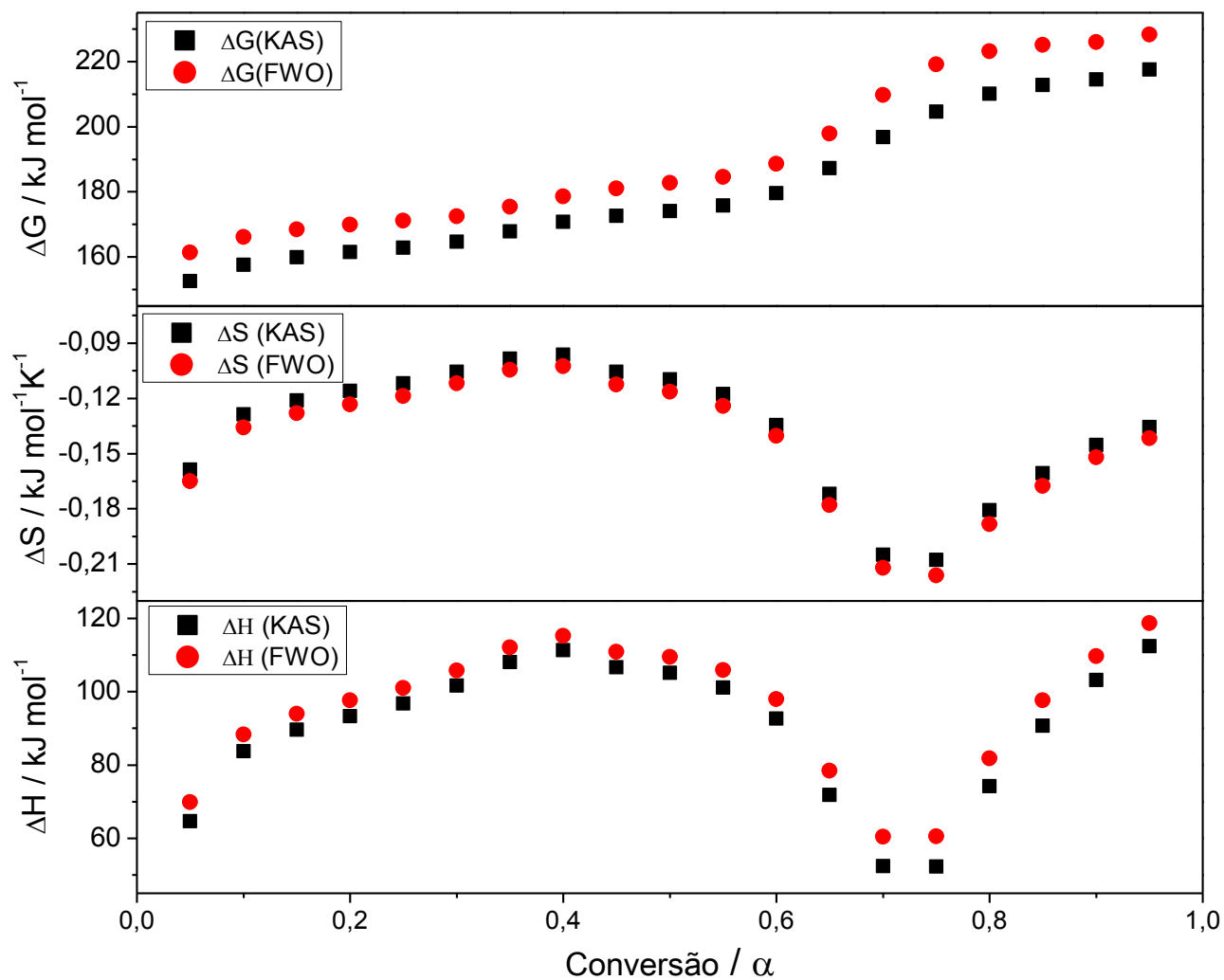


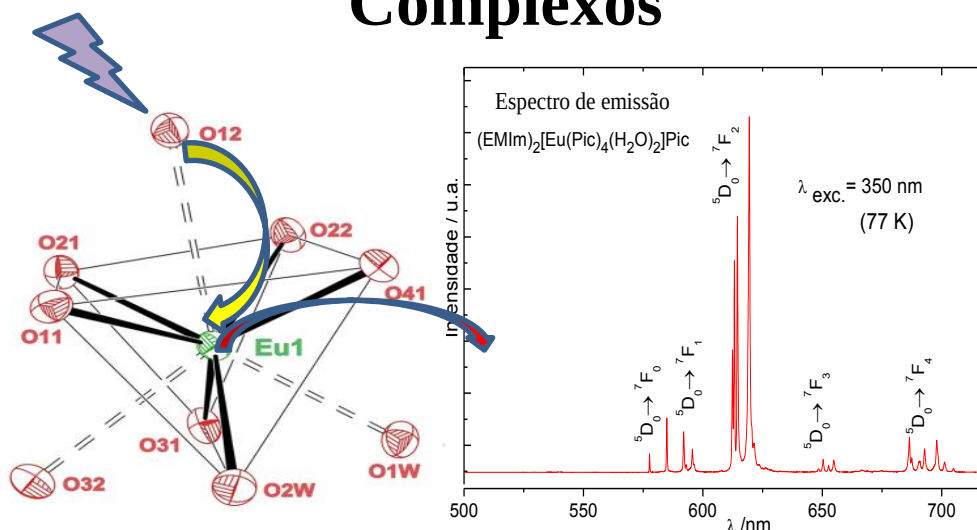
Figura 4.17. Curvas $\Delta G^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ e $\Delta H^\ddagger$, como uma função do grau de conversão, α , através dos métodos de KAS e de FWO com razão de aquecimento de $15\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

4.5. Referências

1. Li, X. Y.; Wu, Y. Q.; Gu, D. H.; Gan, F. X., *Thermochim. Acta* **2009**, 493, (1-2), 85-89.
2. Chowdhury, A.; Thynell, S. T., *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2010**, 35, (6), 572-581.
3. Pimienta, I. S. O.; Elzey, S.; Boatz, J. A.; Gordon, M. S., *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, (4), 691-703.
4. Rodrigues, P. O.; Cardoso, T. F. M.; Silva, M. A. S.; J. R. M. A., *Acta Farm. Bonaerense* **2005**, 24, (3), 383-387.
5. Joo, Y. H.; Gao, H. X.; Zhang, Y. Q.; Shreeve, J. M., *Inorg. Chem.* **2010**, 49, (7), 3282-3288.
6. Slopicka, K.; Bartocci, P.; Fantozzi, F., *Appl. Energ.* **2012**, 97, (2012), 491-497.
7. Mothe, C. G.; Azevedo, A. D., *Análise Térmica de Materiais*. Ed. Artliber: São Paulo, 2009.
8. Yoshida, M. I. *Cinética e mecanismo de reação de decomposição térmica no estado sólido: Influência e variações estruturais no ligante sobre os parâmetros cinéticos*. Tese de Doutorado, ICEX-UFMG, BH, 1993.
9. House, J. E.; Beck, D. G., *Thermochim. Acta* **1989**, 156, (1), 101-106.
10. Benoit, P. M. D.; Ferrillo, R. G.; Granzow, A. H., *J. Therm. Anal. Calorim.* **1985**, 30, (4), 869-877.
11. Pysiak, J., *Thermochim. Acta* **1989**, 148, (1), 165-171.
12. Vyazovkin, S.; Burnham, A. K.; Criado, J. M.; Perez-Maqueda, L. A.; Popescu, C.; Sbirrazzuoli, N., *Thermochim. Acta* **2011**, 520, (1-2), 1-19.
13. Kissinger, H. E., *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **1956**, 57, (4), 217-221.
14. Flynn, J. H.; Wall, L. A., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.* **1966**, 4, (5), 323-328.
15. Ozawa, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, 38, (11), 1881-1886.
16. Akahira, T.; Sunose, T., *Sci. Technol* **1971**, 16, 22-31.
17. Vyazovkin, S.; Wight, C. A., *Thermochim. Acta* **1999**, 341, (1-2), 53-68.
18. Starink, M. J., *Thermochim. Acta* **2003**, 404, (1-2), 163-176.
19. Straszko, J.; Olszak-Humienik, M.; Mozejko, J., *Thermochim. Acta* **1997**, 292, (1-2), 145-150.
20. Olszak-Humienik, M.; Mozejko, J., *Thermochim. Acta* **2000**, 344, (1-2), 73-79.
21. Boonchom, B., *J. Chem. Eng. Data* **2008**, 53, (7), 1533-1538.
22. Vlaev, L.; Nedelchev, N.; Gyurova, K.; Zagorcheva, M., *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, 81, (2), 253-262.

Capítulo 5

Espectroscopia Fotoluminescente dos Complexos



5.1. Fosforescência dos complexos de Gd(III)

5.1.1. Introdução

5.1.2. Espectro de Excitação e Emissão do Complexo (EMIm)₂[Gd(Pic)₄(H₂O)₂]Pic

5.1.3. Espectros de Excitação e Emissão dos Complexos (LI)₂[Gd(Pic)₅]

5.2. Fotoluminescência dos complexos de Sm(III)

5.2.1. Introdução

5.2.2. Espectro de Excitação e Emissão do Complexo (EMIm)₂[Sm(Pic)₄(H₂O)₂]Pic

5.2.3. Espectro de Excitação e Emissão dos Complexos (LI)₂[Sm(Pic)₅]

5.3. Fotoluminescência dos complexos de Tb(III)

5.4. Fotoluminescência dos complexos de Eu(III)

5.4.1. Introdução

5.4.2. Espectro de Excitação dos Complexo de Eu(III)

5.4.3. Espectro de Emissão dos Complexo de Eu(III)

5.5. Tempo de Vida dos Níveis Emissores dos Complexos

5.6. Parâmetro de Intensidade Experimentais dos Complexos Eu(III)

5.7. Diagrama de Cromaticidade das Emissões dos Complexos

5.8. Referências

5.1. Fosforescência dos complexos de Gd(III)

5.1.1. Introdução

O estudo das propriedades eletrônicas dos ligantes orgânicos, baseado nos complexos de Gd(III), vem sendo amplamente utilizados no estudo de fotoluminescência de complexos de Terras Raras.¹ Isto se deve ao fato do íon Gd(III) apresentar o seu primeiro nível excitado, ${}^6P_{7/2}$, em cerca de 32000 cm^{-1} (312 nm) acima do seu nível fundamental (${}^8S_{7/2}$)² fazendo com que este íon apresente luminescência apenas na região do ultravioleta, por isso, a transferência de energia dos estados tripleto dos ligantes para os estados excitados do Gd(III) é praticamente nula, visto que o primeiro estado excitado tripleto (T_1) da maioria dos ligantes orgânicos localizam-se em níveis de energia menor. Portanto, obtêm-se seletivamente as informações sobre as propriedades eletrônicas dos ligantes coordenados a este íon Terra Rara.¹

Vale destacar, que o íon Gd(III) é preferencialmente usado para se estudar a fosforescência dos ligantes ao invés dos íons La(III), Ce(IV) e Lu(III) (não possuem transições intraconfiguracionais $4f-4f$ por apresentarem configuração $4f^0$ ou $4f^{14}$), por apresentar a vantagem de possuir raio iônico muito semelhante aos dos íons emissores no visível, Sm(III), Eu(III), Tb(III) e Dy(III), tornando-o um bom mimetizador quanto à química de coordenação destes íons em uma mesma estequiometria e estrutura. Além disso, o efeito paramagnético do íon Gd(III) que possui a configuração $4f^7$, induz a um aumento no cruzamento intersistema (CIS) do estado singleto (S_1) para o estado tripleto (T_1) (efeito do íon pesado).^{3,4} Portanto, os espectros dos complexos de Gd(III) servem para analisar a posição dos níveis de energia dos tripleto dos ligantes que poderão ser utilizados para projetar compostos de TR(III) luminescente. Este dado é extremamente importante na interpretação dos processos de transferência de energia intramolecular dos Ligantes-TR(III).

A fosforescência oriunda dos ligantes nos complexos de Gd(III) é normalmente suprimida à temperatura ambiente (298 K),¹ através de processos não radiativos, portanto usualmente esses espectros são obtidos a baixa temperatura (77 K).

A fosforescência de menor comprimento de onda no espectro obtido a 77 K corresponde à transição entre o nível vibracional mais baixo do estado T_1 para o nível vibracional mais baixo do estado S_0 (transição 0-0 fônons). Observa-se que a presença da banda de fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$) e/ou banda de contribuições vibrônicas nos espectros de emissão pode interferir na medida da energia do estado T_1 , mascarando o início da banda de fosforescência. No entanto, quando os espectros de emissão são resolvidos no tempo, ou seja, com um retardo entre a excitação e a detecção, a banda de fluorescência atribuída à transição $S_n \rightarrow S_0$ e a banda de transições vibrônicas são suprimidas. Como a fluorescência e as contribuições vibrônicas são processos de 10^2 a 10^6 vezes mais rápido que a fosforescência, a defasagem da ordem de 0,1 a 1 ms entre a excitação e a detecção é capaz de eliminar do espectro a banda de fluorescência e também as bandas de transições vibrônicas. Assim,

para uma medida mais precisa das energias dos estados T_1 dos ligantes, normalmente faz-se necessária à obtenção dos espectros de emissão resolvidos no tempo para compostos contendo o íon Gd(III) a 77K.

Em geral, o estado S_1 dos ligantes transfere preferencialmente a energia para o seu estado T_1 e deste estado para os níveis de energia dos íons TR(III).

5.1.2. Espectro de Excitação e Emissão do Complexo $(EMIm)_2[Gd(Pic)_4(H_2O)_2]Pic$

O espectro de excitação do complexo $(EMIm)_2[Gd(Pic)_4(H_2O)_2]Pic$ foi registrado no intervalo de 240 a 460 nm, a 77 K, com emissão monitorada em 550 nm (Figura 5.1). O espectro de excitação apresenta duas bandas largas, uma com baricentro em torno de 340 e outra em torno de 410 nm associadas às transições $S_0 \rightarrow S_n$ ($n = 2$ e 1, respectivamente).

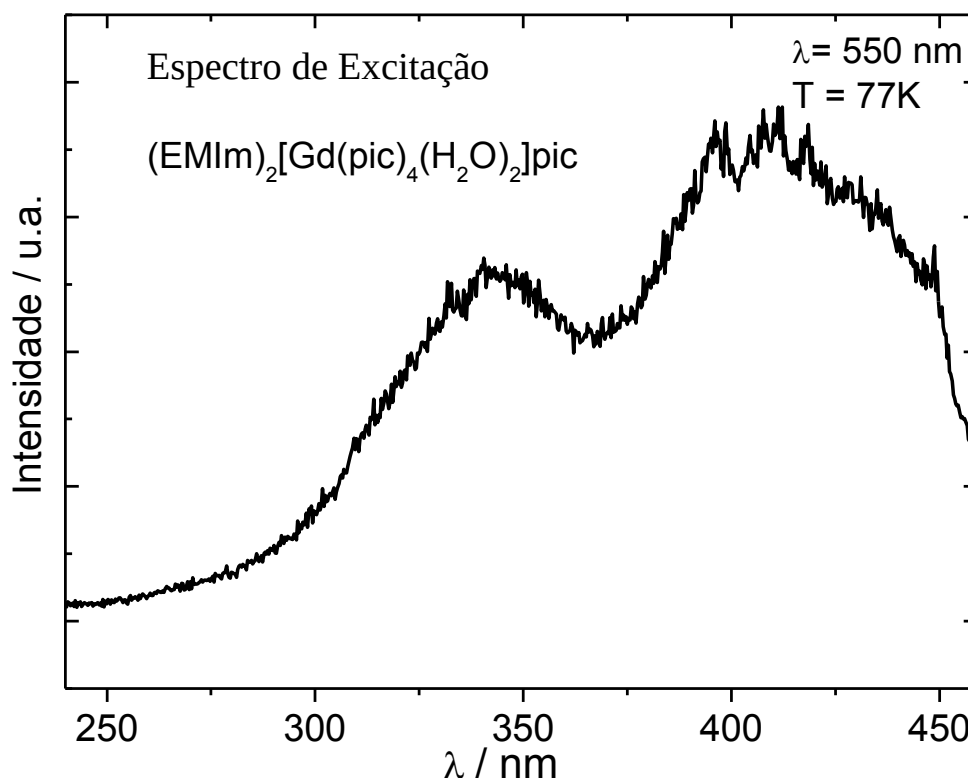


Figura 5.1. Espectro de excitação registrado no intervalo de 240 a 460 nm, a 77 K, com emissão monitorada em 550 nm.

O espectro de emissão do complexo $(EMIm)_2[Gd(Pic)_4(H_2O)_2]Pic$ foi registrado no intervalo de 400 a 750 nm, a 77 K, com excitação monitorada no estado singleto do ligante, em 340 nm e encontram-se ilustrado na Figura 5.2 (A e B). Como podem ser observados, estes espectros apresentam bandas largas que são atribuídas à fosforescência do ligante picrato (Pic^-) oriundas das transições tripleto-singlete ($T_1 \rightarrow S_0$). A Figura 5.2A exibe uma banda de emissão muito fraca em torno de 460 nm a 500 nm (não visível na Figura 5.2B) a qual está associada à fluorescência dos estados singletos ou a transições vibrônicas do ligante picrato.

A **Figura 5.2B** apresenta a curva fosforescente utilizando a técnica de luminescência resolvida no tempo, com retardo de 0,5 ms entre a excitação e a detecção, evidenciada pela ausência da banda de emissão em torno de 460 nm a 500 nm.

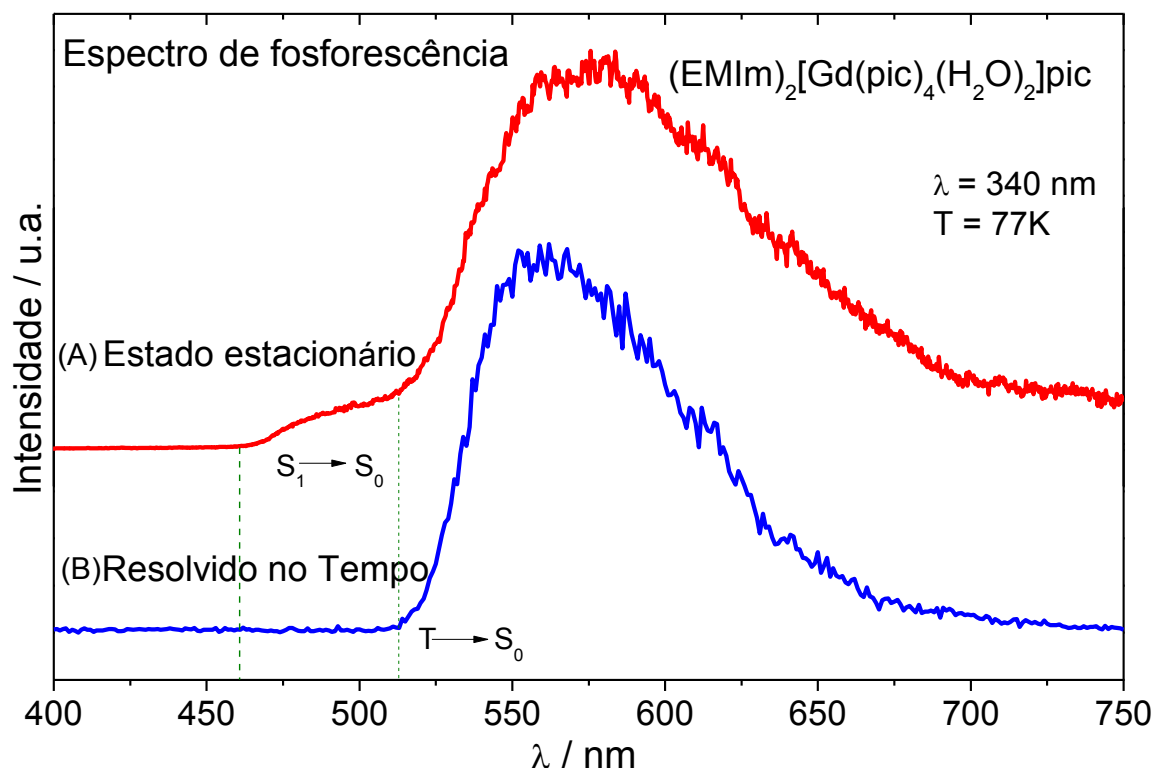


Figura 5.2. Espectro de fosforescência do $(\text{EMIm})_2[\text{Gd}(\text{pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{pic}$ no estado sólido, a 77K, monitorada em 340 nm: (A) Estado estacionário e (B) Resolvido no tempo.

O valor de energia do estado T_1 determinado a partir do zero fônon resolvido no tempo foi em torno de 19493 cm^{-1} (515 nm), enquanto que para o estado estacionário, o valor do estado T_1 foi de 21367 cm^{-1} (468 nm), mostrando uma diferença de 1874 cm^{-1} .

5.1.3. Espectro de Excitação e Emissão dos Complexos $(\text{LI})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$, $(\text{LI}^+ = \text{BIm}^+, \text{BEIm}^+ \text{ e } \text{BBIm}^+)$

A **Figura 5.3** apresenta os espectros de excitação dos complexos $(\text{BIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$, $(\text{BEIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$ e $(\text{BBIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$ registrados no intervalo de 250 a 520 nm, a 77 K, com emissão monitorada em 550 nm e apresentam uma banda larga com máximos em torno de 273, 363 e 450 nm, para os complexos $(\text{BIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$ e $(\text{BBIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$ e 260, 340 e 430 nm para o complexo $(\text{BEIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$, referentes às excitações do estado singlete fundamental (S_0) para estados singletos excitados (S^*) do ligante.

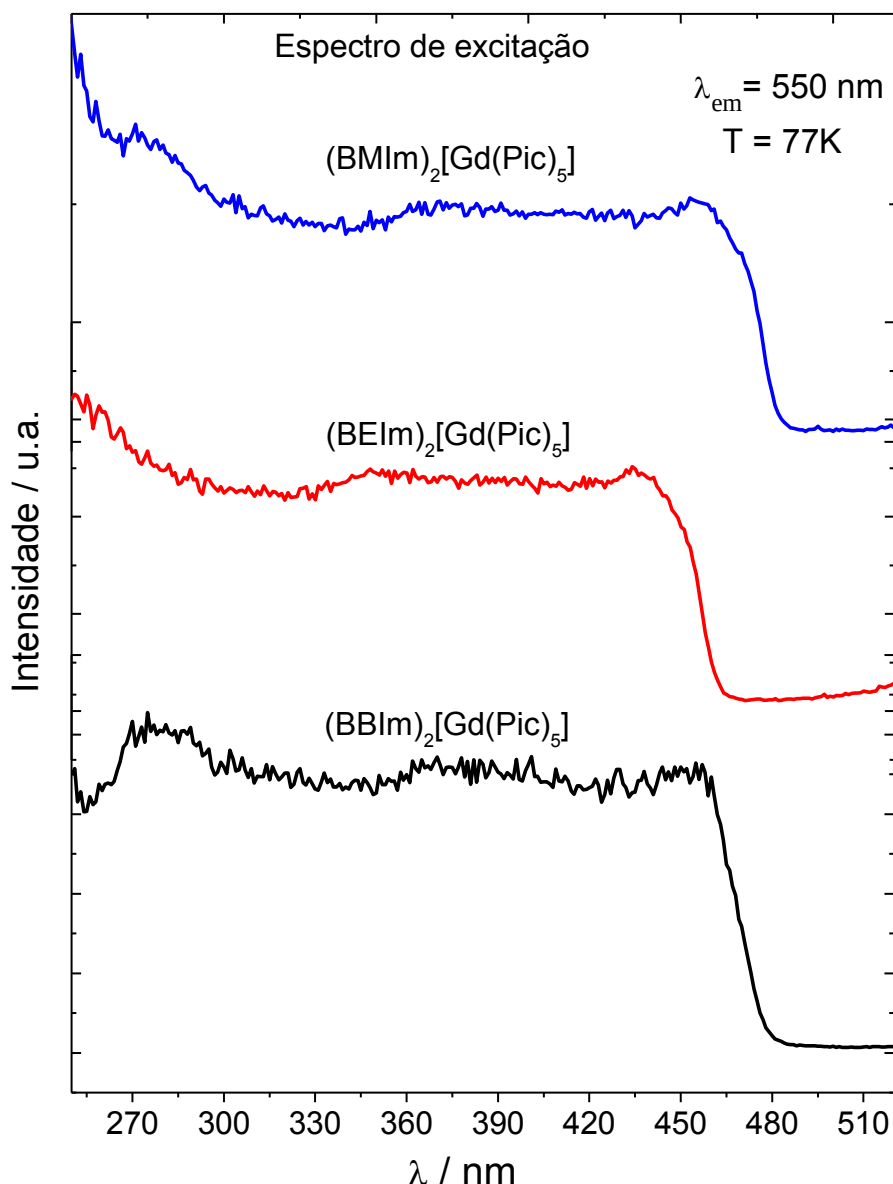


Figura 5.3. Espectros de excitação dos complexos $(\text{BMIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$, $(\text{BEIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$ e $(\text{BBIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$ registrados a 77 K, com emissão monitorada em 550 nm.

A **Figura 5.4** apresenta os espectros de emissão dos complexos $(\text{BMIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$, $(\text{BEIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$ e $(\text{BBIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$ registrados no intervalo de 430 a 750 nm, a 77 K, com excitação monitorada em 340 nm, resolvida no tempo com um atraso de 0,5 ms entre a excitação e a detecção e mostram que os espectros de emissão resolvido no tempo são constituído por uma única banda larga de emissão para cada complexo, sendo atribuída às transições eletrônicas do ligante tripleto-singlete ($T_1 \rightarrow S_0$). A energia do estado T_1 foi determinada a partir da menor comprimento de onda correspondente à transição 0-0 fônon em torno de 19512, 19065 e 18504 cm^{-1} para os complexos com os contra-cátions BMIm^+ , BEIm^+ e BBIm^+ , respectivamente (**Figura 5.4**).

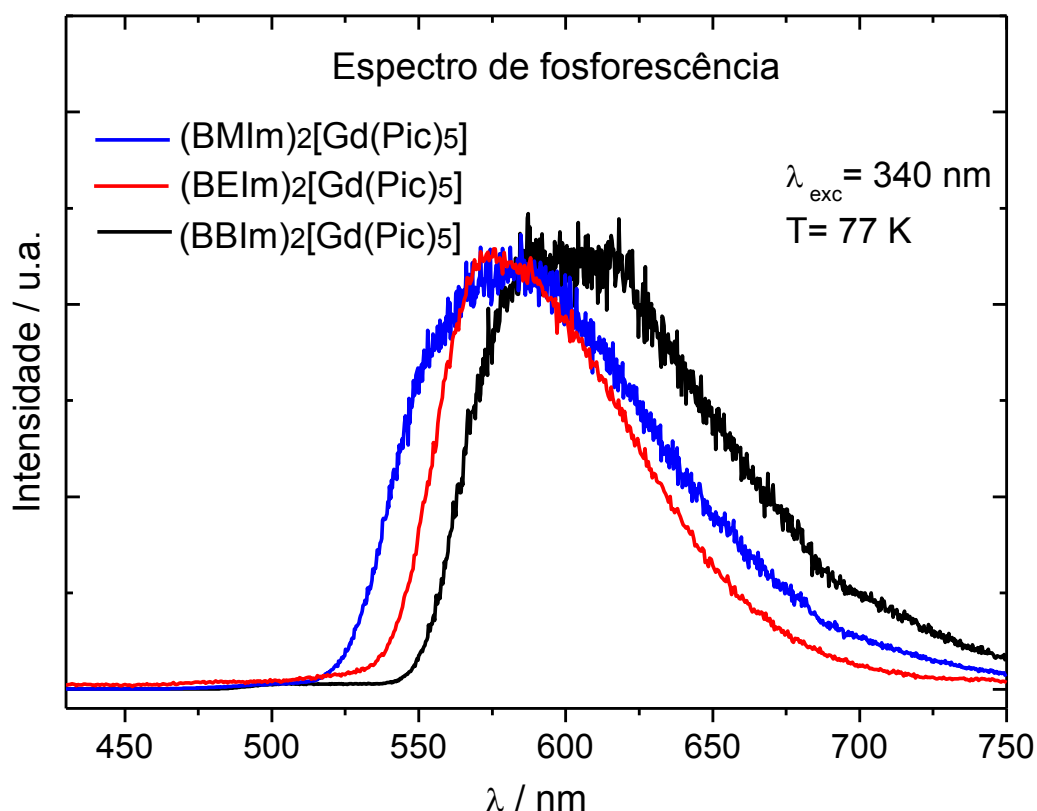


Figura 5.4. Espectros de fosforescência dos complexos $(\text{BMIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$, $(\text{BEIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$, $(\text{BBIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$ registrado a 77K, com excitação monitorada em 340 nm.

A **Tabela 5.1** apresenta o valor de energia do estado T_1 determinado a partir da transição 0-0 fônon resolvido no tempo e no estado estacionário para o ligante picrato nos quatro complexos de Gd(III). Apesar de mesma composição na primeira esfera de coordenação, as propriedades fosforescentes para os três últimos complexos, $(\text{LI})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$, onde $\text{LI}^+ = \text{BMIm}^+$, BEIm^+ e BBIm^+ , são significativamente diferentes. Uma vez que os contra-cátions afetam sutilmente a estrutura do complexo, automaticamente também alteram sutilmente a posição do estado tripleto dos ligantes. Isso demonstra que há um caminho adicional para um ajuste fino das propriedades luminescentes, sugerindo que o estado tripleto pode ser otimizado, alterando o contra-cátion, LI^+ , e essa pequena mudança produz uma considerável modificação na estrutura eletrônica da parte orgânica do complexo.^{5,6}

Tabela 5.1. Valor de energia do estado T_1 determinado a partir da transição 0-0 fônon, resolvido no tempo e no estado estacionário para os complexos de Gd(III).

Complexo	Espectro Resolvido no tempo a 77K	Espectro no estado estacionário a 77K	Diferença de energia
$(\text{EMIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$	19493 cm^{-1}	21367 cm^{-1}	1874 cm^{-1}
$(\text{BMIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$	19512 cm^{-1}	20000 cm^{-1}	512 cm^{-1}
$(\text{BEIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$	19065 cm^{-1}	19607 cm^{-1}	542 cm^{-1}
$(\text{BBIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_5]$	18504 cm^{-1}	19011 cm^{-1}	507 cm^{-1}

5.2. Fotoluminescência dos Complexos de Sm(III)

5.2.1. Introdução

O íon Sm(III) tem uma configuração com número de elétrons ímpar ($4f^5$). Está classificado, então, como um íon de Kramer devido a seus níveis eletrônicos que são duplamente degenerados pela interação do campo ligante.^{7,8} O número máximo de desdobramento dos níveis Stark para os íons de Kramer com estado $^{2S+1}L_J$ é de $J+1/2$ componentes, para qualquer simetria não cúbica.⁹

Os compostos de Sm(III) são conhecidos por exibirem emissão alaranjada, sob-radiação ultravioleta. Seus espectros de emissão apresentam, principalmente, bandas finas oriundas das transições intraconfiguracionais $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ (onde $J = 5/2, 7/2, 9/2$ e $11/2$) localizadas na região do visível. Por causa da degenerescência de Kramer, o perfil dos espectros de emissão a baixa temperatura deveria consistir em 3, 4, 5 e 6 picos, para cada multiplete mencionado acima, quando os íons de Sm(III) ocupam um sítio de baixa simetria no campo ligante.⁹

O nível emissor $^4G_{5/2}$ do íon Sm(III) ($\sim 18021 \text{ cm}^{-1}$) é ressonante com um grande número de estados tripleto de vários ligantes orgânicos permitindo desta maneira uma transferência de energia eficiente Ligante–Sm(III) ($T_1 \rightarrow ^4G_{5/2}$).

A transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ ($\sim 560 \text{ nm}$) apresenta alto caráter de dipolo magnético, enquanto a transição hipersensível $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ ($\sim 645 \text{ nm}$) ($\Delta J = 2$) é dominada pelo mecanismo de dipolo-elétrico e é, geralmente, a transição mais intensa nos espectros de emissão dos compostos de Sm(III). Com base nesses conceitos, a transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ tem sido tomada como referência na determinação do parâmetro de intensidade experimental ($R_{\text{Sm(III)}}$), que é um parâmetro relacionado com a influência dos ligantes orgânicos sobre o ambiente químico do íon central que se reflete nas propriedades espectroscópicas dos complexos, sendo definido como a razão entre as intensidades integradas das transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ e $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ (Equação 5.1) nos complexos de Sm(III).¹⁰

$$R_{\text{Sm(III)}} = \frac{S(^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2})}{S(^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2})} \quad (5.1)$$

5.2.2. Espectro de Excitação e Emissão do Complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Sm}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$

O espectro de excitação do complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Sm}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$ a 77 K mostra duas bandas largas sobrepostas entre 240 nm a 600 nm com máximos em torno 340 e 410 nm, conforme apresenta a **Figura 5.5A**. Observam-se também bandas estreitas decorrentes das transições $4f-4f$ sobreposta com as bandas largas do ligante a partir do estado fundamental $^6\text{H}_{5/2}$ para os seguintes níveis excitados (em nm): $^4\text{L}_{15/2}$ (~390), $^4\text{F}_{7/2}$ (~403), $^6\text{P}_{5/2} + ^4\text{I}_{15/2}$ (~417), $^4\text{M}_{17/2}$ (~442), $^4\text{F}_{3/2}$ (1) (~452), $^4\text{I}_{13/2}$ (~467), $^4\text{I}_{11/2}$ (~478) e $^4\text{G}_{7/2}$ (~499). Como podem ser observadas, as transições intraconfiguracionais do íon $\text{Sm}(\text{III})$, exibem uma intensidade menor do que as bandas largas dos ligantes.

O espectro de emissão do complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Sm}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$ registrada a 77 K, sob excitação a 410 nm é apresentado na **Figura 5.5B**. As bandas de emissão consistem em linhas estreitas atribuídas as transições $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$ (onde $J = 5/2, 7/2, 9/2$ e $11/2$) do íon $\text{Sm}(\text{III})$. A transição de caráter de dipolo elétrico, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$, apresenta a maior intensidade de emissão relativa e encontra-se em torno de 648 nm. Observa-se na **Figura 5.5B** que as transições $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$ estão divididas em um número máximo de $(J+1/2)$ -componentes, sugerindo que o íon $\text{Sm}(\text{III})$ ocupa um local com simetria não cúbica.⁹

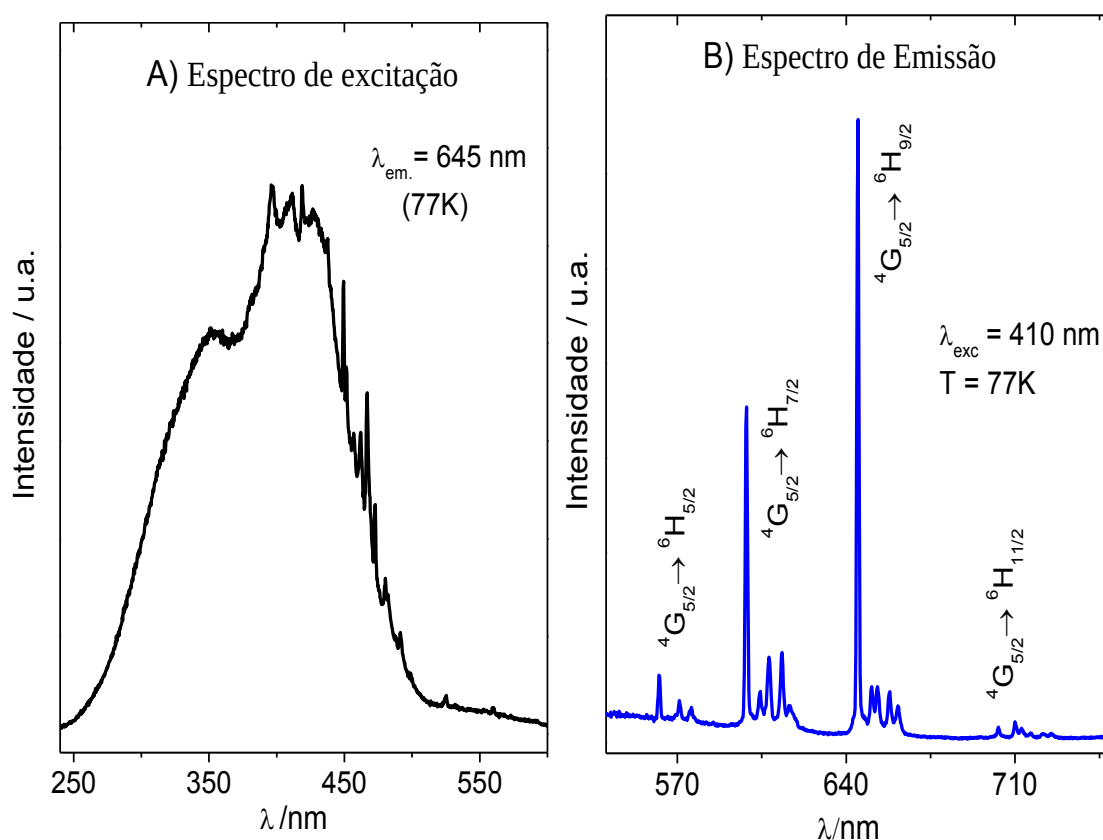


Figura 5.5. Espectro de luminescência do complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Sm}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$, registrada a 77K: (A) Espectro de excitação, sob emissão a 645 nm e (B) Espectro de emissão, sob excitação a 410 nm.

5.2.3. Espectros de Excitação e Emissão dos complexos $(LI)_2[Sm(Pic)_5]$, $(LI^+ = BIm^+, BEIm^+, BBIm^+)$

Os espectros de excitação dos complexos $(LI)_2[Sm(Pic)_5]$, onde $LI^+ = BIm^+, BEIm^+, BBIm^+$ com emissão monitorada na transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ (~ 643 nm) foram registrados no intervalo de 200 a 600 nm, a 77 K (**Figura 5.6**). Estes espectros apresentam bandas de excitação largas, intensas e sobrepostas, oriundas dos picratos e algumas bandas finas sobrepostas a bandas dos ligantes provenientes das transições intraconfiguracionais $4f^5$, envolvendo o estado fundamental $^6H_{5/2}$ e os estados excitados: a) $(BIm)_2[Gd(Pic)_5]$ (em nm), $^4L_{15/2}$ (~ 390), $^4F_{7/2}$ (~ 403), $^6P_{5/2} + ^4I_{15/2}$ (~ 417), $^4M_{17/2}$ (~ 442), $^4F_{3/2}(1)$ (~ 452), $^4I_{13/2}$ (~ 463), $^4I_{11/2}$ (~ 478), b) $(BEIm)_2[Gd(Pic)_5]$ (em nm), $^4F_{9/2}$ (~ 363), $^4L_{17/2}$ (~ 375), $^4L_{15/2}$ (~ 390), $^4F_{7/2}$ (~ 403), $^6P_{5/2} + ^4I_{15/2}$ (~ 417), $^4M_{17/2}$ (~ 442), $^4F_{3/2}(1)$ (~ 452), $^4I_{13/2}$ (~ 463), $^4I_{11/2}$ (~ 478), c) $(BBIm)_2[Gd(Pic)_5]$ (em nm), $^4H_{9/2}$ (~ 345), $^4F_{9/2}$ (~ 363), $^4L_{17/2}$ (~ 375), $^4L_{15/2}$ (~ 390), $^4F_{7/2}$ (~ 403), $^6P_{5/2} + ^4I_{15/2}$ (~ 417), $^4M_{17/2}$ (~ 442), $^4F_{3/2}(1)$ (~ 452), $^4I_{13/2}$ (~ 463), $^4I_{11/2}$ (~ 478), $^4G_{7/2}$ (~ 499), $^4F_{3/2}(2)$ (~ 530) e $^4G_{5/2}$ (~ 560).

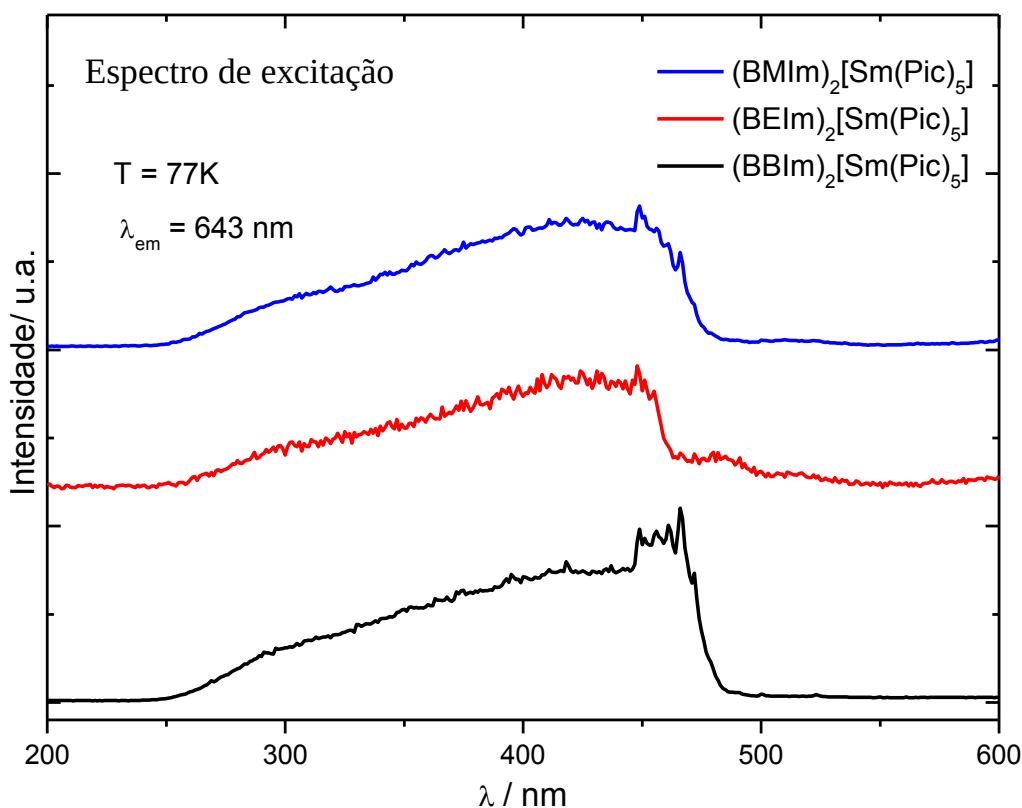


Figura 5.6. Espectro de excitação dos complexos $(LI)_2[Sm(Pic)_5]$, onde: $LI^+ = BIm^+, BEIm^+$ e $BBIm^+$, registrados a 77K, com emissão monitorada em 643 nm.

Na **Figura 5.7**, são observados os espectros de emissão dos complexos de Sm(III) com os contra-íons $BIm^+, BEIm^+$ e $BBIm^+$, registrados no intervalo espectral de 500 a 740 nm, a 77 K, com excitação em 410 nm. Esses espectros consistem de bandas finas atribuídas às transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$

(onde $J = 5/2, 7/2, 9/2$ e $11/2$) centradas no íon Sm(III), porém nestes complexos as transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ (~ 600 nm), foram as que apresentaram a maior intensidade. Comparando-se os complexos anidros, $(LI)_2[Sm(Pic)_5]$ (onde $LI^+ = BIm^+, BEIm^+, BBIm^+$), com o hidratado, $(EMIm)_2[Sm(Pic)_4(H_2O)_2]Pic$, verifica-se uma alteração nas intensidades das transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ com $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$, provavelmente causada pela substituição das duas moléculas de água por um ligante picrato nos complexos anidros, causando pequenas variações angulares em torno do íon Sm(III) que afetam a intensidade das transições. A ausência de bandas largas oriundas da fosforescência dos ligantes evidencia a eficiência na transferência de energia Ligante $\rightarrow$ Sm(III).¹¹

Os espectros de emissão mostram ainda que as bandas atribuídas às transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ estão desdobradas no número máximo de $(J+1/2)$ -componentes (Tabela 5.2), exceto para a transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$, o qual não foi possível verificar, devido à pequena intensidade da transição. O desdobramento em $(J+1/2)$ -componentes, sugere que o íon Sm(III) ocupa um ambiente químico de baixa simetria (não cúbica). Além disso, as pequenas diferenças nos perfis dos espectros dos complexos $(LI)_2[Sm(Pic)_5]$ (onde $LI^+ = BIm^+, BEIm^+, BBIm^+$), quando comparados entre si e com o complexo $(EMIm)_2[Sm(Pic)_4(H_2O)_2]Pic$, corroboram com as mudanças no ambiente químico ao redor do íon Sm(III).

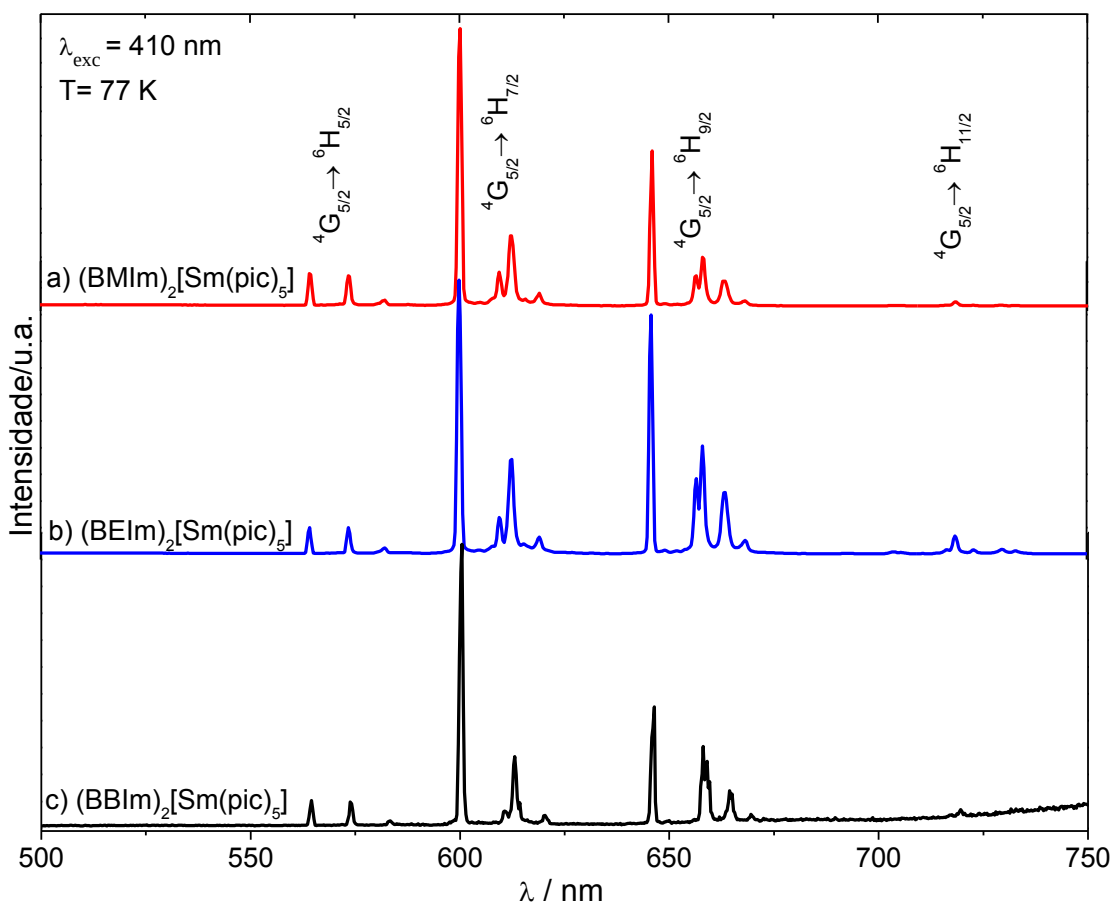


Figura 5.7. Espectros de emissão dos complexos $(BIm)_2[Sm(Pic)_5]$, $(BEIm)_2[Sm(Pic)_5]$ e $(BBIm)_2[Sm(Pic)_5]$ a 77K sob excitação de 410 nm.

Tabela 5.2. Energias das transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ (em cm^{-1}) observadas nos espectros de emissão dos complexos de Sm(III) a 77 K.

Transições	(EMIm) ₂ [Sm(Pic) ₄ (H ₂ O) ₂]Pic	BMIm*	BEIm*	BBIm*
$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$	17780	17724	17721	17715
	17519	17436	17434	17428
	17364	17176	17173	17150
$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$	16702	16661	16667	16653
	16447	16407	16404	16380
	16302	16326	16327	16311
	16215	16152	16150	16126
$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$	15506	15477	15482	15470
	15377	15232	15228	15195
	15313	15195	15193	15175
	15191	15083	15074	15051
	15112	14970	14962	14937
$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$	14222		13957	
	14084		13918	
	14031	13920	13831	13897
	13954		13706	
	13856		13643	
	13793			

*Os contra-cátions BMIm, BEIm e BBIm representam os complexos (BMIm)₂[Sm(Pic)₅], (BEIm)₂[Sm(Pic)₅] e (BBIm)₂[Sm(Pic)₅], respectivamente.

O valor do parâmetro de intensidade experimental dos complexos de Sm(III) ($R_{\text{Sm(III)}}$) e as intensidades integradas das transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ e $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ encontra-se na **Tabela 5.3**. O complexo com o contra-cátion BEIm⁺ apresentou o maior valor de $R_{\text{Sm(III)}}$. Esse resultado evidencia a hipersensibilidade da transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ com a mudança no ambiente químico em torno do íon Sm(III), além de demonstrar que os contra-cátions afetam sutilmente esse ambiente.

Tabela 5.3. Parâmetro de intensidade experimental ($R_{\text{Sm(III)}}$) e intensidades integradas das transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ e $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ nos complexos de Sm(III).

Complexos	$R_{\text{Sm(III)}}$	$S(^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2})$	$S(^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2})$
(EMIm) ₂ [Sm(Pic) ₄ (H ₂ O) ₂]Pic	1,775	$7,143 \times 10^7$	$4,022 \times 10^7$
(BMIm) ₂ [Sm(Pic) ₅]	3,432	$7,404 \times 10^7$	$2,157 \times 10^7$
(BEIm) ₂ [Sm(Pic) ₅]	8,151	$1,327 \times 10^9$	$1,628 \times 10^8$
(BBIm) ₂ [Sm(Pic) ₅]	4,017	$9,341 \times 10^6$	$2,325 \times 10^6$

5.3. Fotoluminescência dos Complexos de Tb(III)

O íon térbio trivalente tem a configuração eletrônica $4f^8$ e contém os níveis Stark do íon Eu(III) ($4f^6$), porém invertidos. Por exemplo, o estado fundamental é $^7F_6$ e seu primeiro estado emissor é o $^5D_4$. Devido à alta degenerescência desses estados, ambas as atribuições das transições $^7F_6 \rightarrow ^5D_J$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$, a partir dos espectros de excitação e emissão do íon Tb(III) tendem a ser mais complicados quando comparados àquelas do íon Eu(III).¹² Portanto, o estudo das propriedades espectroscópicas dos compostos derivados do íon Tb(III), do ponto de vista teórico tem atraído uma atenção modesta quando comparado com o íon Eu(III). O intervalo de energia entre os estados $^7F_0$ e o $^5D_4$ e $^5D_3$ (14000 e 20000 cm^{-1} , respectivamente) coloca quase todas as transições $^5D_{3,4} \rightarrow ^7F_{0-6}$ na região visível do espectro (com exceção da transição $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ situada na região do UV próximo). Todas as transições são relativamente fortes, em contraste com as transições $^5D_J \rightarrow ^7F_{5-6}$ do íon Eu(III) que geralmente são muito fracas e situadas na região do infravermelho. Em geral, os processos de sensibilização para os complexos de Tb(III) pela irradiação ultravioleta são semelhantes àqueles dos complexos de Eu(III). Entretanto, é necessário que o estado tripleto do ligante se localize em região de maior energia ou em ressonância com o primeiro nível de emissão $^5D_4$ ($\sim 20400\text{ cm}^{-1}$) do íon térbio.¹²

De acordo com a regra empírica de Reinhoudt,¹³ o processo de cruzamento intersistema (CIS) será mais efetivo quando o gap de energia entre os estados singletos e tripletos do ligante, $\Delta E [S(1\pi\pi) - T(3\pi\pi)]$, forem da ordem de magnitude de 5000 cm^{-1} . Além disso, Latva *et al.*¹⁴ sugerem que a transferência intramolecular de energia de um ligante para o íon Tb(III) é mais favorecida quando a diferença de energia entre o estado T do ligante e o primeiro estado emissor $^5D_4$ do Tb(III) for maior que 2000 cm^{-1} . Caso contrário, pode existir um aumento no fenômeno de retro-transferência de energia, $^5D_4 \rightarrow T$, (processo não radiativo), e consequentemente, ocorre uma diminuição da eficiência da luminescência.¹⁵

A energia do estado T_1 do ligante picrato ($\sim 19000 \pm 500\text{ cm}^{-1}$) encontra-se abaixo do primeiro nível de emissão, $^5D_4$ ($\sim 20400\text{ cm}^{-1}$), do íon Tb(III), por isso, o espectro de luminescência do complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Tb}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$, registrado à temperatura ambiente (27°C) não exibe nenhum pico de emissão, referente a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$, mostrando somente uma linha (**Figura 5.8A**), sugerindo que não há transferência de energia a partir de ligante picrato para o íon Tb(III). No entanto, quando o espectro de emissão do complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Tb}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$ (**Figura 5.8B**) é registrada em estado estacionário, a baixa temperatura (77K), exibe uma banda larga atribuído ao estado T_1 do ligante que mostra a fosforescência com o mesmo perfil espectral do complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Gd}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$ (**Figura 5.2**).

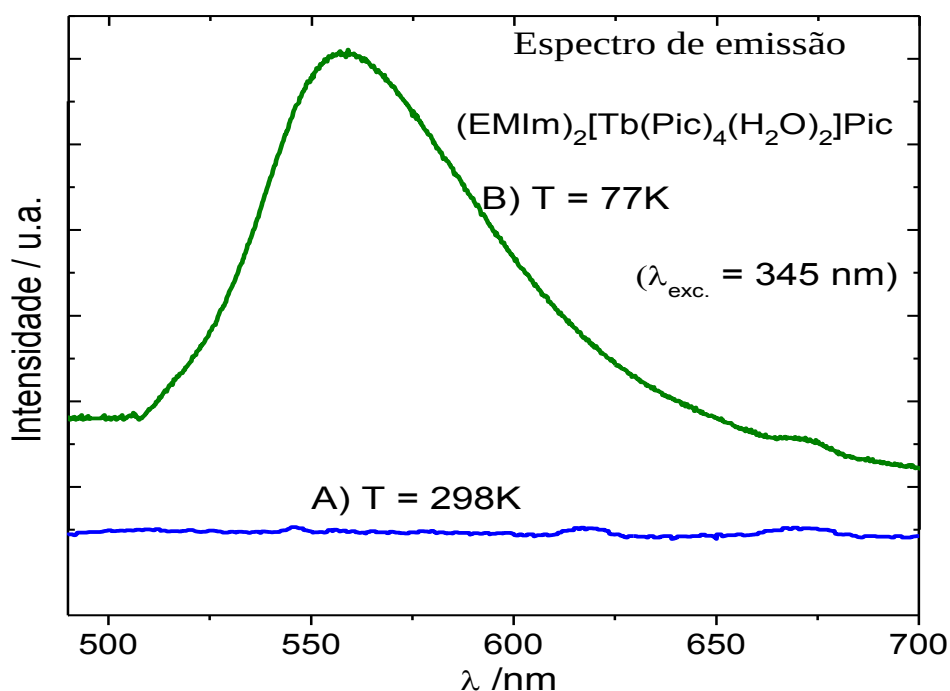


Figura 5.8. Espectro de emissão do complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Tb}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$, sob excitação de 345 nm. A) 298K and B) 77K.

5.4. Fotoluminescência dos Complexos de Eu(III)

5.4.1. Introdução

Os compostos contendo o íon Eu(III) (configuração $[\text{Xe}] 4f^6$) têm sido extensivamente estudados por apresentarem alta luminescência monocromática de cor vermelha. Além disso, a partir de seus espectros de emissão podem-se obter informações sobre o desdobramento do campo ligante, processos de transferência de energia e eficiência quântica do estado emissor.

Os espectros exibidos pelos complexos de Eu(III) apresentam, principalmente, bandas oriundas das transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6), sendo que as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ apresentam intensidade muito baixa e dificilmente são observadas nos espectros dos compostos de coordenação. O principal estado emissor $^5\text{D}_0$ é não degenerado e não se desdobra em qualquer simetria em torno do íon metálico,¹⁶ ao contrário, por exemplo, do estado emissor do Tb(III) ($^5\text{D}_4$) que tem uma degenerescência igual a nove.

O íon Eu(III) têm sido consideravelmente usado como sonda luminescente devido, principalmente, as seguintes características:^{17,18}

- Os estados excitados $^5\text{D}_J$ ($J=0, 1, 2$ e 3) encontram-se bem separados ($\sim 12000 \text{ cm}^{-1}$) dos estados fundamentais $^7\text{F}_J$ ($J'=0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6);

- Observando as bandas com desdobramento máximo $(2J+1)$ -componentes das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ pode-se propor a simetria pontual do ambiente químico em torno do íon Eu(III);

- O primeiro nível emissor, $^5D_0$, e o estado fundamental $^7F_0$ são não degenerados, conduzindo a uma única transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ quando o íon Eu(III) situa-se apenas em um sítio de simetria do tipo Cs, Cn ou Cnv;

- Quando surgem duas componentes para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, isso indica a presença de dois sítios de coordenação distintos.

- A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, permitida por dipolo magnético, é normalmente utilizada como uma transição de referência, pois a intensidade desta transição é praticamente insensível à perturbação do campo cristalino, consequentemente do ambiente químico;

É importante frisar, para que as informações anteriores não sejam erroneamente interpretadas, que quando um espectro apresenta número de picos maior do que da regra $(2J+1)$ -componentes evidencia uma das seguintes opções:¹⁹

- Presença de mais de um sítio de simetria para o íon metálico;
- O composto encontra-se impuro;
- Mistura de isômeros;
- Aparecimento de transições vibrônicas devido à interação dos níveis eletrônicos.

Este último fenômeno resulta na presença de “bandas satélites” e é observado principalmente nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, considerando que o nível $^7F_2$ encontra-se na região espectral correspondente as frequências de estiramentos $\nu(C=O)$, $\nu(C=C)$ e $\nu(N=O)$ presentes nos ligantes orgânicos, como por exemplo, o ânion picrato.

As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,3,5}$ são proibidas pelas regras de seleção de dipolo-elétrico forçado (DEF) e dipolo-magnético (DM). No entanto, a primeira regra pode ser relaxada pelo campo ligante conduzindo aos efeitos de misturas dos J's e, consequentemente, apesar de pequeno, existe um momento de transição diferente de zero. A intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ tem sido caracterizada como sendo, principalmente, devido à mistura do estado $^7F_2$ dentro do estado $^7F_0$, e essa mistura é expressa em termos do parâmetro R_{02} , definido como a razão entre as intensidades das bandas oriundas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

5.4.2. Espectro de Excitação dos Complexos de Eu(III)

A **Figura. 5.9** apresenta o espectro de excitação do complexo $(EMIm)_2[Eu(Pic)_4(H_2O)_2]Pic$, registrados na região de 240 a 560 nm, monitorando a emissão na transição hipersensível, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, em 616 nm. É importante salientar, que não houve diferenças significativas entre os espectros registrados a 298 e 77 K. No entanto, os espectros registrados a 77 K são melhores resolvidos, devido ao menor acoplamento vibrônico, o que facilita a interpretação dos dados espectroscópicos, e consequentemente foram ilustrados neste trabalho.

O espectro de excitação do complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$ a 77 K mostra duas bandas largas sobrepostas que cobrem toda a região entre 240 nm a 560 nm com máximos em torno 350 e 410 nm, associado as transições $S_0 \rightarrow S_n$ pertencentes ao ligante Pic^- . O máximo em torno de 410 nm está sobreposto com as bandas finas oriundas das transições intraconfiguracionais $4f^6$ relativas aos níveis de energia ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (396 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ (415 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (466 nm) e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (529 nm). No entanto, essas transições são menos intensas do que as bandas largas dos ligantes, devido ao baixo coeficiente de absorção molar dos íons $\text{TR}(\text{III})$.

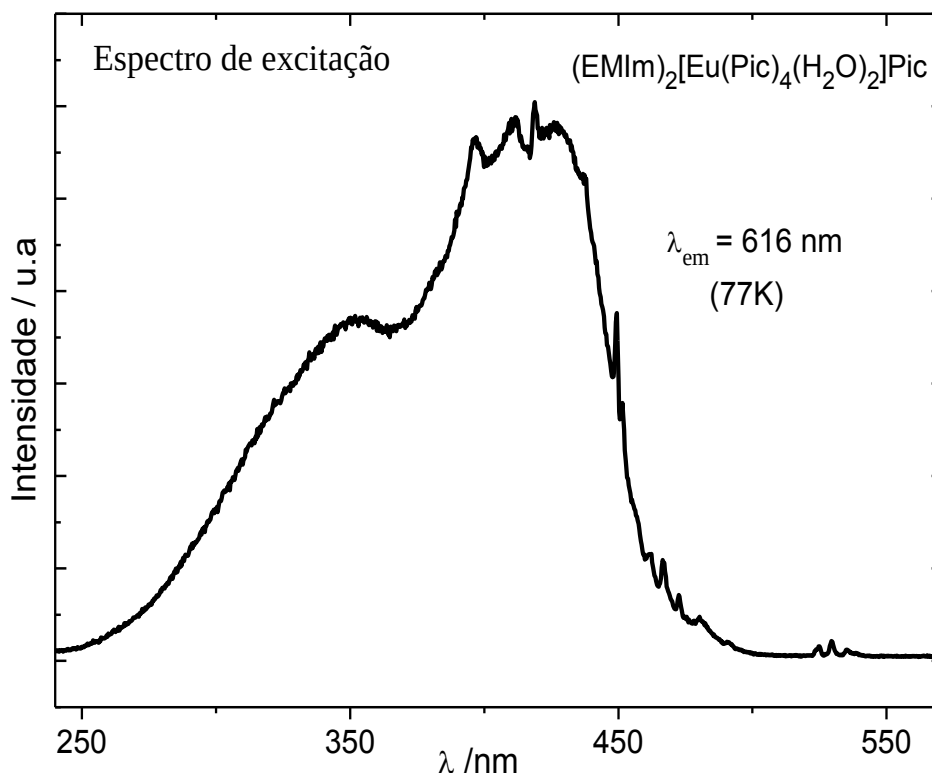


Figura 5.9. Espectro de excitação do complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$, registrada a 77K. sob emissão a 616 nm.

Os espectros de excitação dos complexos $(\text{BIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$, $(\text{BEIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$, $(\text{BBIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$ foram registrados a 77K no intervalo de 260-590 nm, monitorado na transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ a 616 nm e são mostrados na **Figura 5.10**. Os espectros apresentam uma banda larga com três máximos em torno de 290, 370, e 470 nm atribuída aos estados excitados do ligante, que correspondem às transições $S_0 \rightarrow S_n$. A energia, a largura total a meia altura do máximo dos componentes da banda larga são diferentes para cada complexo, mostrando que o contra-cátion (LI^+) presente nos complexos $(\text{LI})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$ influenciam os caminhos de excitação dos níveis excitados do íon $\text{Eu}(\text{III})$.

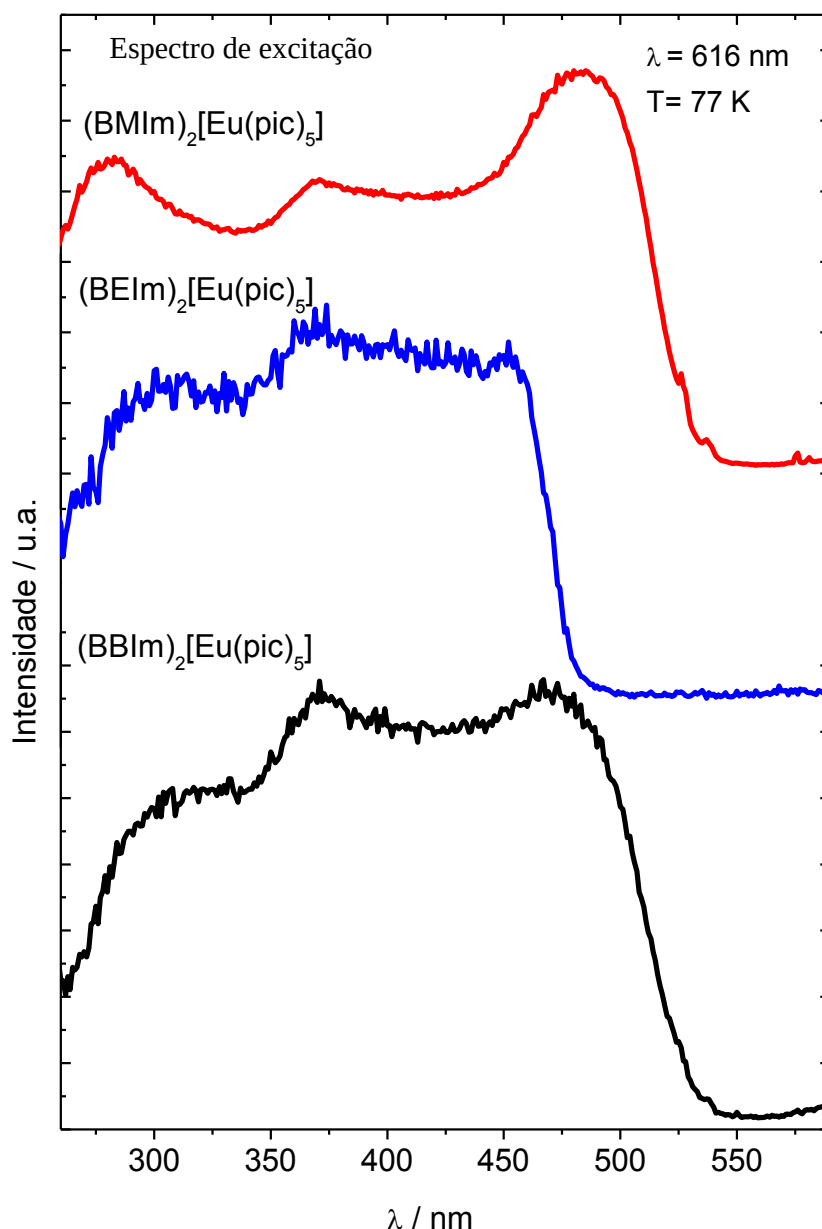


Figura 5.10. Espectro de excitação dos complexos $(LI)_2[Eu(Pic)_5]$, $LI^+ = BMIm^+$, $BEIm^+$, $BBIm^+$, registrado em torno de 260 a 590 nm a 77K, sob emissão a 616 nm.

5.4.3. Espectro de emissão dos complexos de Eu(III)

O espectro de emissão do complexo $(EMIm)_2[Eu(Pic)_4(H_2O)_2]Pic$ foi registrado no intervalo de 500 a 720 nm e os complexos $(BMIm)_2[Eu(Pic)_5]$, $(BEIm)_2[Eu(Pic)_5]$, $(BBIm)_2[Eu(Pic)_5]$ foram registrados no intervalo de 530 a 720 nm, a 77 K e 298 K, com excitação na banda do ligante em 350 nm para o complexo $(EMIm)_2[Eu(Pic)_4(H_2O)_2]Pic$ e 370 nm para os complexos $(LI)_2[Eu(Pic)_5]$ (Figuras 5.11 e 5.12 apenas a 77 K).

Todos os espectros exibiram as emissões oriundas do nível emissor $^5D_0$ do íon Eu(III), não apresentaram a banda larga atribuída à fosforescência do ligante (430 a 750 nm) tanto a 77 K como

em 298 K, relativos à transferência de energia do estado T_1 (ligante Pic) para os níveis $^5D_{0,1}$ (Eu(III)), demonstrando que o ligante picrato executa o efeito antena de modo satisfatório.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ foi a mais intensa das transições, sugerindo que nenhum desses compostos de Eu(III) apresenta centro de inversão. Além disso, as bandas de emissão dos complexos são estreitas e desdobradas, demonstrando o caráter cristalino dos complexos.

Os espectros de emissão dos complexos de Eu(III) registrados tanto em 298 K quanto em 77K, apresentaram o mesmo perfil espectral, porém com melhor resolução para os complexos registrados em baixa temperatura, devido à menor contribuição vibrônica, sendo ilustrados neste trabalho. Os valores das energias das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ obtidos a partir dos espectros de emissão dos complexos de európio estão apresentados na [Tabela 5.4](#).

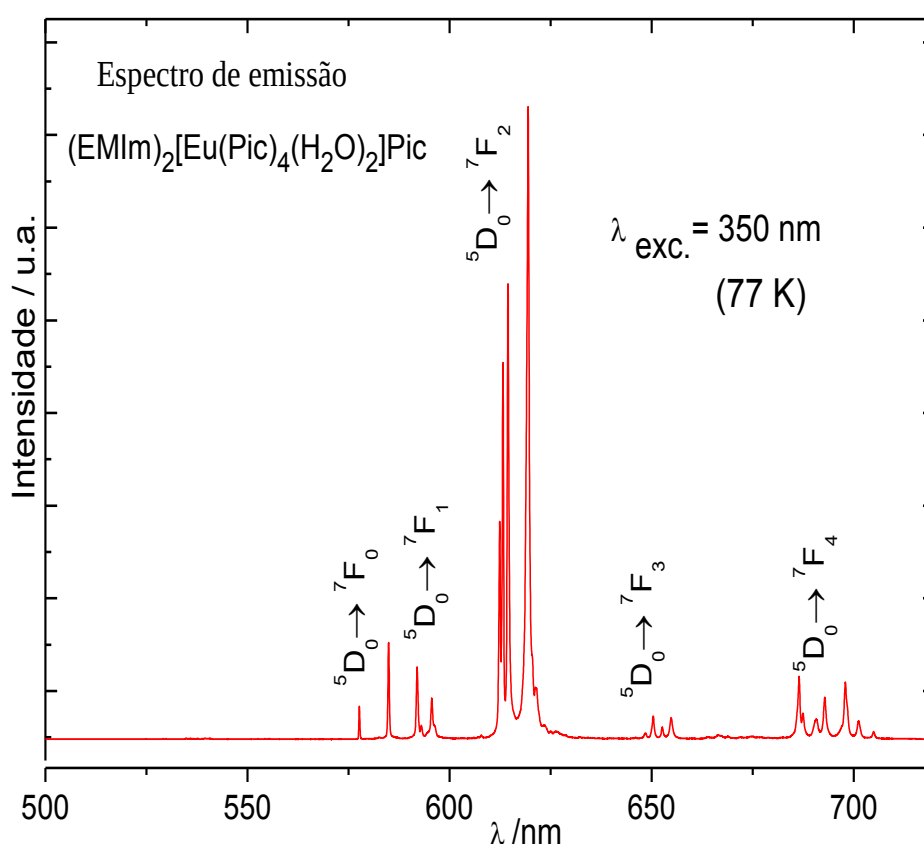


Figura 5.11. Espectros de emissão do complexo $(EMIm)_2[Eu(Pic)_4(H_2O)_2]Pic$ a 77K sob excitação de 350 nm, registrado no intervalo de 500 a 720 nm.

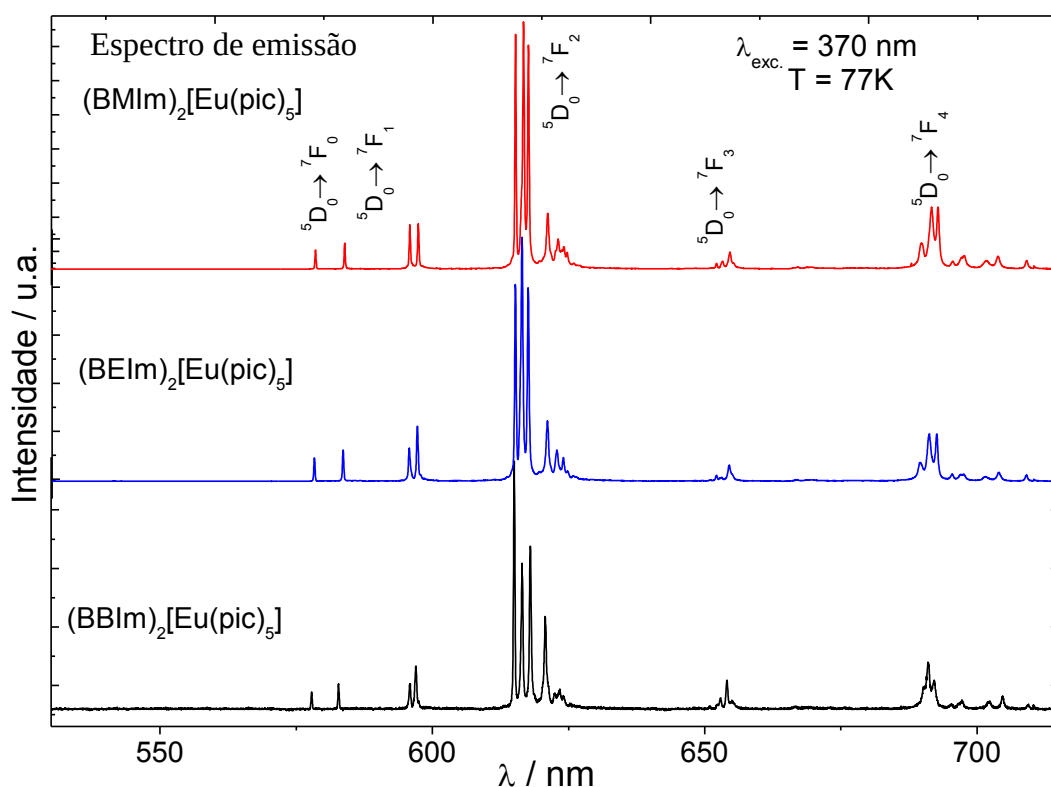


Figura 5.12. Espectros de emissão dos complexos $(\text{BmIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$, $(\text{BEIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$ e $(\text{BBIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$ a 77K sob excitação de 370 nm na faixa de 500 a 720 nm.

Tabela 5.4. Energias das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ (em cm^{-1}) observadas nos espectros de emissão dos complexos de Eu(III) a 77 K.

Transições	$(\text{EMIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$	BMIm*	BEIm*	BBIm*
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	17311	17274	17277	17286
	17096	17106	17117	17135
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	16893	16762	16756	16756
	16790	16711	16722	16722
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	16330	16247	16241	16241
	16307	16207	16210	16217
	16274	16183	16187	16194
	16143	16090	16092	16162
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$		16036	16038	16092
	15420			
	15375	15365		
	15322	15328		
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$		15300	15309	
	15272		15267	15274
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	14547			
	14479	14482	14453	14447
	14434	14444	14427	
		14419	14362	
	14328	14359	14323	14328
		14316		14308
	14262	14229	14231	14213
	14186	14186	14182	14164
		14078	14075	14068

* Os contra-cátions BMIm, BEIm e BBIm representam os complexos $(\text{BMIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$, $(\text{BEIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$ e $(\text{BBIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$

A presença da banda correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ nos espectros de emissão apresentaram um único pico, indicando a existência de um único sítio de simetria em torno do ambiente químico do íon Eu(III). Além disso, de acordo com a regra de seleção por simetria, essa transição só é permitida quando o Eu(III) está classificado em um dos grupos pontuais C_{nv} , C_n ou C_s .²⁰

5.5. Tempo de Vida dos níveis emissores dos Complexos

Para a determinação dos parâmetros de intensidade, eficiência quântica experimental e número de moléculas de água de coordenação dos complexos de Eu(III), são necessários cálculos que dependem da determinação do tempo de vida do estado emissor.

O tempo de vida da transição proibida pela regra de seleção de spin, $T_1 \rightarrow S_0$ (fosforescência dos ligantes nos complexos de Gd(III)) é maior que aquelas observadas para os íons Sm(III) e Eu(III) para o mesmo sistema. No entanto, não foi possível registrar o tempo de vida para o complexo $(EMIm)_2[Sm(Pic)_4(H_2O)_2]Pic$, pois o tempo de vida deste foi menor que o tempo de detecção do aparelho (0,040 ms).

As Figuras 5.13-5.16, apresentam o tempo de vida dos complexos de Gd(III), Sm(III) e Eu(III), nos sistemas com os contra-cátion $EMIm^+$ (exceto o Sm(III)), BMI^+ , $BEIm^+$ e $BBIm^+$ respectivamente, onde os mesmos foram excitados em seus comprimentos de onda de máxima excitação (350 nm para o Eu(III) com o contra cátion $EMIm^+$ e 370 nm para o Eu(III) com os outros contra-cátions; 410 e 340 nm para todos os complexos de Sm(III) e Gd(III), respectivamente) e suas emissões foram monitoradas no comprimento de onda de máxima emissão de acordo com cada complexo (Eu = 616 nm, Sm = 643 nm, Gd = 550 nm). Os tempos de vida de todos os complexos encontram-se registradas na Tabela 5.5.

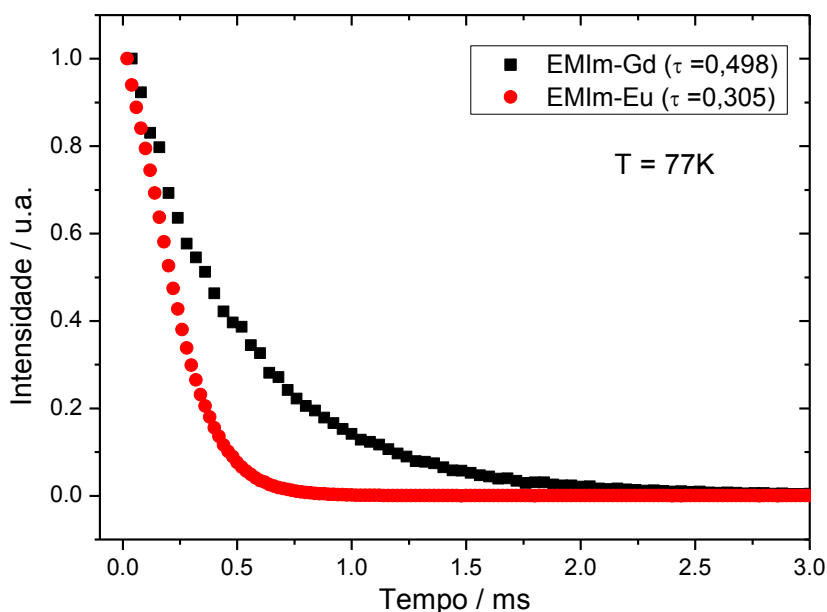


Figura 5.13. Curvas de decaimento da luminescência (em ms) dos complexos $(EMIm)_2[TR(Pic)_4(H_2O)_2]Pic$, TR = Gd e Eu.

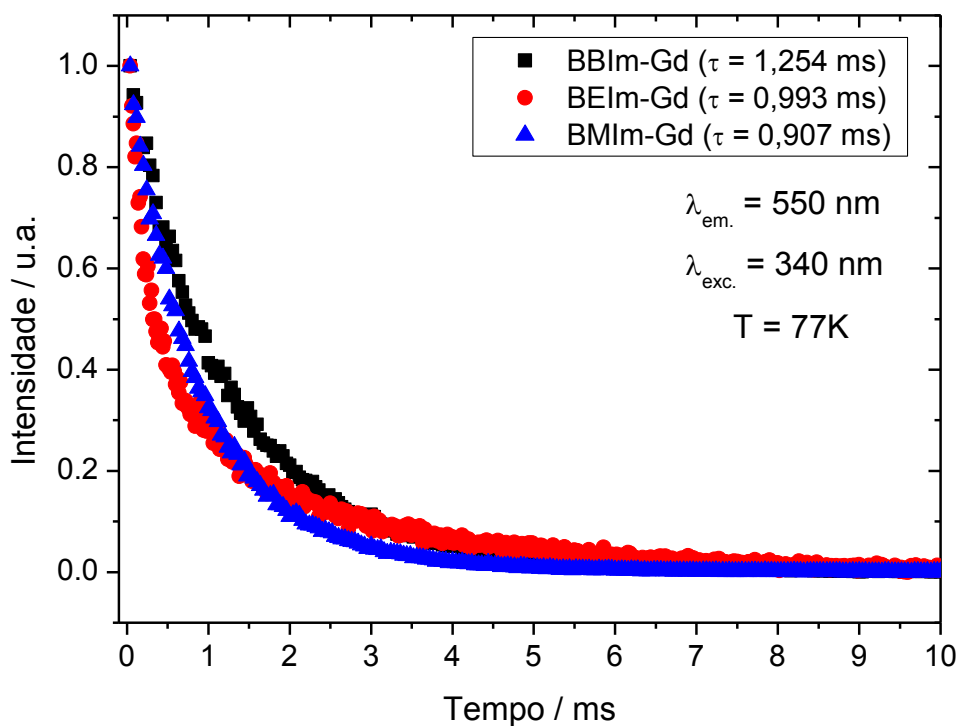


Figura 5.14. Curvas de decaimento da luminescência dos complexos $(LI)_2[Gd(Pic)_5]$, $LI^+ = BMIm^+$, $BEIm^+$, $BBIm^+$, monitoradas em 340 nm (excitação) e 550 nm (emissão).

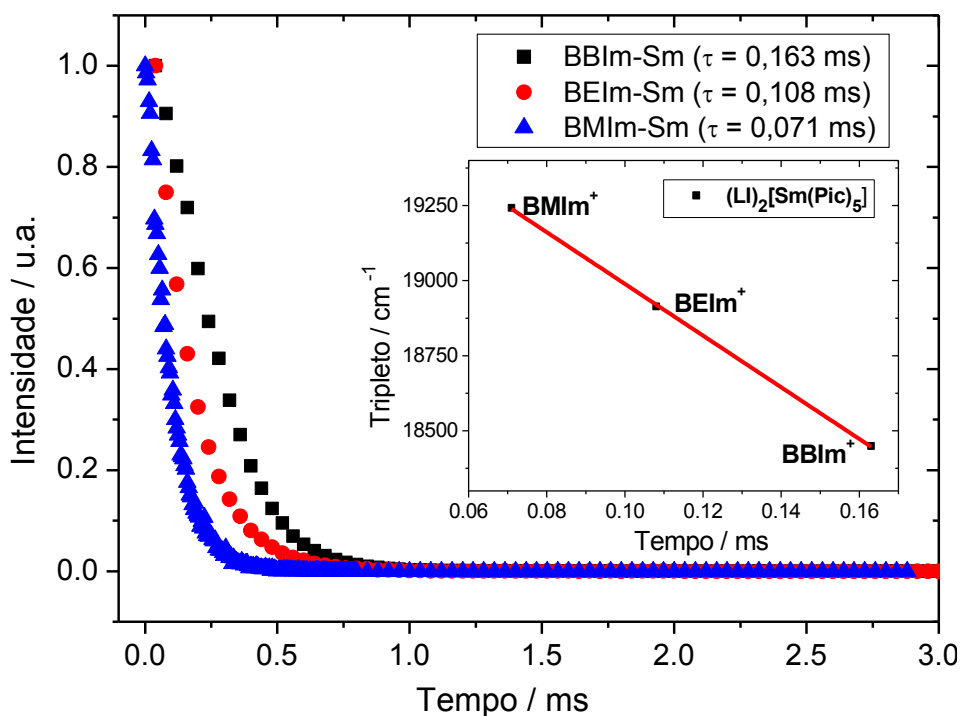


Figura 5.15. Curvas de decaimento da luminescência dos complexos $(LI)_2[Sm(Pic)_5]$, $LI^+ = BMIm^+$, $BEIm^+$, $BBIm^+$, monitoradas em 410 nm (excitação) e 643 nm (emissão). A inserção mostra a relação entre os tempos de vida do nível $^4G_{5/2}$ e a posição T_1 .

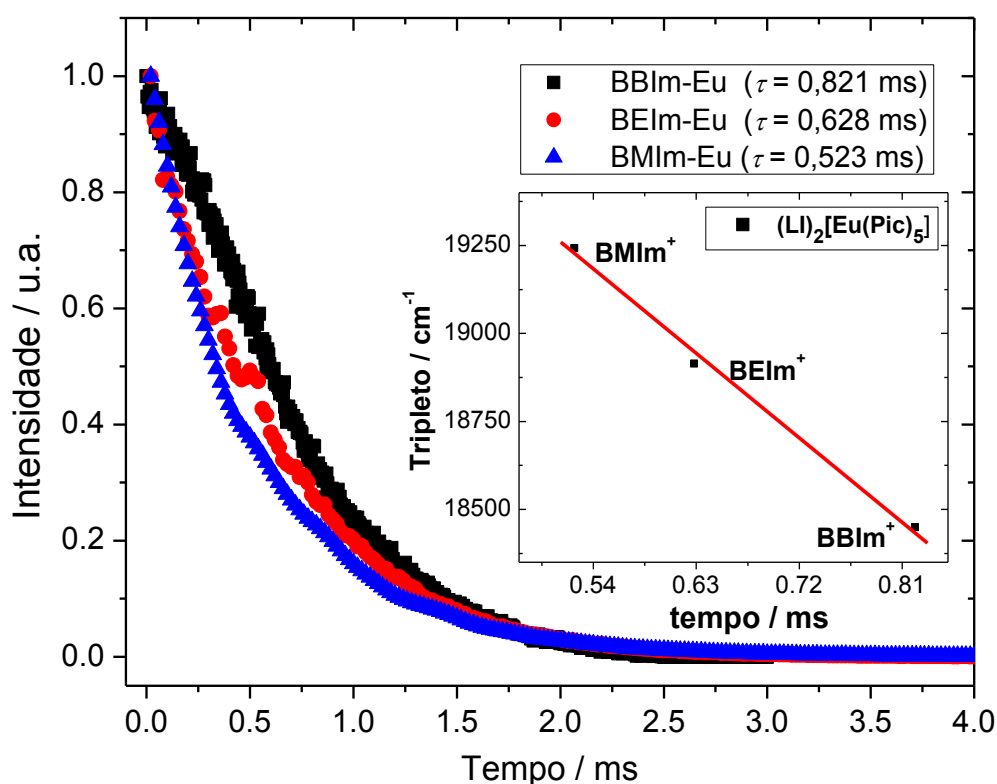


Figura 5.16. Curvas de decaimento da luminescência dos complexos $(LI)_2[Eu(Pic)_5]$, $LI^+ = BIm^+$, $BEIm^+$, $BBIm^+$, monitoradas em 370 nm (excitação) e 616 nm (emissão). A inserção mostra a relação entre os tempos de vida do nível $^5D_0$ e a posição T_1 .

Tabela 5.5. Tempo de vida (em ms) do estado emissor dos complexos a 77 e 298 K.

Contra-cátion	Ânion Complexo	Estado emissor	τ (77 K)	τ (298 K)
EMIm	$[Eu(Pic)_4(H_2O)_2]Pic$	$^5D_0$	0,305	0,197
	$[Gd(Pic)_4(H_2O)_2]Pic$	T_1	0,498	0,413
BIm	$[Sm(Pic)_5]$	$^4G_{5/2}$	0,071	0,058
	$[Eu(Pic)_5]$	$^5D_0$	0,523	0,474
	$[Gd(Pic)_5]$	T_1	0,907	0,869
BEIm	$[Sm(Pic)_5]$	$^4G_{5/2}$	0,108	0,088
	$[Eu(Pic)_5]$	$^5D_0$	0,628	0,580
	$[Gd(Pic)_5]$	T_1	0,993	0,958
BBIm	$[Sm(Pic)_5]$	$^4G_{5/2}$	0,163	0,123
	$[Eu(Pic)_5]$	$^5D_0$	0,821	0,749
	$[Gd(Pic)_5]$	T_1	1,254	1,205

Foi observado um comportamento linear decrescente através do gráfico, estado tripleto (T_1) X tempo de vida (τ), para os complexos de Sm(III) e Eu(III) (parte interna da [Figura 5.15](#) e [5.16](#)), demonstrando a influência do contra cátion no processo de luminescência.

A presença de moléculas de água coordenada ao íon central influencia diretamente o tempo de vida dos complexos e podem promover a depopulação do nível emissor por acoplamento vibrônico com os osciladores OH, diminuindo assim o tempo das emissões.²⁰ Por isso os complexos (EMIm)₂[TR(Pic)₄(H₂O)₂]Pic, TR = Gd e Eu, apresentaram um menor tempo de vida, quando comparado com os complexos anidros. Além disso, as curvas de decaimentos luminescentes dos complexos registrados a temperatura ambiente implica em uma ligeira diminuição do tempo de vida das emissões da maioria dos complexos.²⁰ Isto é ocasionado também, pelo aumento das contribuições vibracionais que depopulam o nível emissor e diminuem as intensidades das emissões. Este efeito é bem mais pronunciado em complexos formados por ligantes de menor rigidez estrutural e em complexos com elevado grau de hidratação. A rigidez do anel aromático no picrato contribui positivamente para a eficiência da luminescência dos íons Eu(III) e Sm(III), no sentido de diminuir a perda de energia por processos vibracionais.

É importante destacar, que é possível determinar o número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do íon Eu(III), e para isso, deve-se considerar que os osciladores OH de moléculas de água coordenados ao íon Eu(III) promovem um eficiente decaimento não radiativo do estado emissor ⁵D₀ e o mesmo não ocorrendo quando se usa moléculas de água deuterada (D₂O) coordenadas ao íon Eu(III).

Desta forma Horrocks e Sudnick^{21,22} observaram uma relação entre o tempo de vida e número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação para sólidos cristalinos de estrutura conhecida. Eles prepararam separadamente vários complexos com H₂O e D₂O, sendo o número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação conhecidos através de estudos de difração de raios-X e verificaram uma resposta linear para a diferença entre os tempos de vida para as amostras cristalizadas em H₂O e D₂O. Essa relação é expressa pela **Equação 5.1**.

$$n_{H_2O} = K \left[\frac{1}{(\tau_{H_2O})} - \frac{1}{(\tau_{D_2O})} \right] \quad (5.1)$$

Onde o valor de *K* obtido foi da ordem de 1,05 (moléculas de água·ms) para os complexos de Eu(III) e o erro estimado para o valor de *n*_{H₂O} foi igual a +/- 0,5 moléculas de água. Porém esta equação não levava em consideração outros osciladores X–H, além do oscilador O–H da água, que podem diminuir o tempo de vida para o estado excitado, como por exemplo, O–H de álcool, N–H de amina, que podem coordenar o íon Eu(III) através dos átomos de O e N, respectivamente, além do oscilador H–N de amidas que possuem oxigênio carboxílico que podem facilmente coordenar o európio. Outro problema é que o tempo de vida pode ser influenciado, pelas moléculas de água da segunda esfera de coordenação. Sendo assim Horrocks chegou a uma equação otimizada, levando em consideração alguns dos problemas apresentados anteriormente (**Equação 5.2**).²²

$$n_{H_2O} = 1,11 \left[\frac{1}{(\tau_{H_2O})} - \frac{1}{(\tau_{D_2O})} - 0,31 \right] \quad (5.2)$$

Dias Filho *et al.*²³ calcularam o número de moléculas de água para o Eu(III) usando dois métodos, um obtendo-se o tempo de vida (τ_{rad}) diretamente a partir dos espectros de emissão e outro a partir de medidas em água deuterada. O número de moléculas de água calculado pelos dois métodos é praticamente o mesmo mostrando que os métodos de determinação do número de moléculas de água são confiáveis e concordantes entre si, desta forma pode-se considerar o tempo de vida experimental (considerando os decaimentos não radiativos) igual ao τ_{H_2O} e o tempo de vida radiativo (sem perdas por acoplamento vibrônico) igual ao τ_{D_2O} , o que nos leva a outra relação apresentada pela [Equação 5.3](#).

$$n_{H_2O} = 1,11 \cdot \left[\frac{1}{(\tau_{experimental})} - \frac{1}{(\tau_{radiativo})} - 0,31 \right] \quad (5.3)$$

A [Tabela 5.6](#) apresenta os resultados do número de moléculas de água de coordenação nos complexos de Eu(III), obtidos através da equação proposta por Horrocks, adaptada por Dias Filho *et al.*,²³ juntamente com aquele obtido pelo estudo de difração de raios-X (monocristal).

Tabela 5.6. Número de moléculas de água nos complexos de Eu(III) obtidos através da luminescência (tempo de vida radiativo e não radiativo) e da cristalografia.

Complexos de Eu(III) com contra-cátion	Luminescência			Cristalografia
	$\tau_{experimental}$	$\tau_{radiativo}$	n_{H_2O}	n_{H_2O}
EMIm	0,305	1,406	2,5	2
BMIm	0,521	1,550	1,0	0
BEIm	0,628	1,447	0,6	0
BBIm	0,821	1,628	0,3	0

5.6. Parâmetros de Intensidade Experimentais dos Complexos Eu(III)

A partir dos espectros de emissão dos complexos de Eu(III) é possível obter os coeficientes de emissão espontânea de Einstein, $A_{0 \rightarrow j}$ das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$. Como a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é permitida por dipolo magnético, sua intensidade é praticamente constante, não variando em função do ambiente químico,⁶ por isto, os coeficientes radiativos das demais transições são determinados em função de sua intensidade, conforme discutido no capítulo 2.

A [Tabela 5.7](#) apresenta os valores dos parâmetros de intensidade experimentais (R_{02} , Ω_2 e Ω_4), as taxas radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiências quântica de emissão (η)

do estado emissor $^5D_0$ determinado para os complexos de Eu(III). Os valores do parâmetro R_{02} para os complexos de Eu(III), definido como a razão entre a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ pela intensidade da transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, representa uma medida sobre o efeito de mistura de J 's.²⁰ O maior valor de R_{02} foi obtido para o complexo (BMIm)₂[Eu(Pic)₅] evidenciando a maior intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ resultante da mistura dos J 's.

Tabela 5.7. Valores dos parâmetros de intensidade experimentais (R_{02} , Ω_2 e Ω_4), taxas radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) do nível emissor $^5D_0$ determinado para os complexos de Eu(III).

Complexos	(EMIm) ₂ [Eu(Pic) ₄ (H ₂ O) ₂]Pic	BMIm*	BEIm*	BBIm*
R_{02}	0,008	0,018	0,009	0,011
Ω_2 (10 ⁻²⁰ cm ²)	17,3	15,1	12,0	9,6
Ω_4 (10 ⁻²⁰ cm ²)	8,4	13,9	10,3	9,2
A_{rad} (s ⁻¹)	711	645	691	614
A_{nrad} (s ⁻¹)	2567	1274	901	603
A_{tot}	3278	1919	1592	1217
τ (ms)	0,305	0,521	0,628	0,821
η (%)	21,7	33,6	43,4	50,4

*Os contra-cátions, BMIm, BEIm e BBIm representam os complexos (BMIm)₂[Eu(Pic)₅], (BEIm)₂[Eu(Pic)₅] e (BBIm)₂[Eu(Pic)₅];

De acordo com a teoria de Judd-Ofelt,^{24,25} o valor do parâmetro de intensidade Ω_2 é o mais influenciado por pequenas mudanças angulares na geometria local. Neste sentido, juntamente com as mudanças na polarizabilidade (α) causada pelo ligante, tem sido utilizado para racionalizar o fato de que certas transições $4f-4f$ são hipersensíveis a alterações no ambiente químico.⁶ É importante comentar que um ambiente centrossimétrico implica na ausência da transição hipersensível da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ devido a proibição pela regra de Laporte, e consequentemente, o parâmetro Ω_2 tenderia a zero.¹

Dentre os complexos, o maior valor do parâmetro Ω_2 (17,3x10⁻²⁰ cm²) é apresentado para o complexo com moléculas de água coordenada, (EMIm)₂[Eu(Pic)₄(H₂O)₂]Pic, provavelmente pelas pequenas mudanças angulares causada pelas moléculas de água.

O valor da eficiência quântica de emissão (η), em princípio, não deve depender da posição do estado tripleto T₁. Assim, o comportamento mostrado na **Tabela 5.7**, reflete acoplamentos vibrônicos, através das taxas não radiativas (A_{nrad}), com os ligantes, influenciado pelos contra cátions. Uma investigação detalhada deste ponto está além do escopo do presente trabalho. Os dados da **Tabela 5.7** mostram que a eficiência quântica (η) do nível emissor do íon Eu(III) no complexo (EMIm)₂[Eu(Pic)₄(H₂O)₂]Pic está intimamente relacionado com seu grau de hidratação. A maior diferença entre os valores de η nos complexos, deve-se principalmente a contribuição da taxa A_{nrad} , visto que os valores de A_{rad} variam muito pouco entre os complexos.

5.7. Diagrama de Cromaticidade das Emissões dos Complexos

A cor da emissão dos complexos foi avaliada utilizando o diagrama de cromaticidade CIE (Commission Internationale de l'Eclairage). As cores passíveis de serem geradas por um dispositivo luminescente dependem intrinsecamente das cores emitidas pelos compostos luminescentes neles utilizados.²⁶ A pureza (monocromaticidade) de uma emissão também pode ser avaliada pelo diagrama. Quanto mais pura for a emissão, mais próximo da borda do diagrama se encontrará seu ponto correspondente.

As cores relativas às emissões dos complexos (EMIm)₂[TR(Pic)₄(H₂O)₂]Pic, (BMIm)₂[TR(Pic)₅], (BEIm)₂[TR(Pic)₅] e (BBIm)₂[TR(Pic)₅], (onde TR = Sm, Eu e Gd), são mostradas na **Figura 5.17**, e suas coordenadas, na **Tabela 5.8**.

O diagrama de cromaticidade das emissões dos complexos de Eu(III) (vermelho) mostrou que os quatro complexos estão próximo da borda do diagrama, sugerindo que estes sistemas apresentam comportamento monocromático, sendo que o complexo (BBIm)₂[Eu(Pic)₅] encontra-se mais próximo do vértice do vermelho no diagrama. Todos os complexos de Eu(III) apresentaram um bom perfil de luminescência para serem utilizados como marcadores ópticos.

Por outro lado os complexos de Sm(III) apresentaram luminescência de cor laranja, (EMIm)₂[Sm(Pic)₄(H₂O)₂]Pic, e laranja se aproximando da região do vermelho, (BMIm)₂[Sm(Pic)₅], (BEIm)₂[Sm(Pic)₅] e (BBIm)₂[Sm(Pic)₅]. Estes complexos encontram-se levemente afastados da borda do diagrama.

Os ligantes picrato no complexo de Gd(III) hidratado, (EMIm)₂[Gd(Pic)₄(H₂O)₂]Pic, apresentou luminescência de cor amarela e os ligantes nos demais complexos, (BMIm)₂[Gd(Pic)₅], (BEIm)₂[Gd(Pic)₅] e (BBIm)₂[Gd(Pic)₅], apresentaram emissão no laranja. Estes complexos, também se localizam levemente afastados da borda do diagrama de cromaticidade, com exceção do complexo (BMIm)₂[Gd(Pic)₅] que se encontra na borda do diagrama.

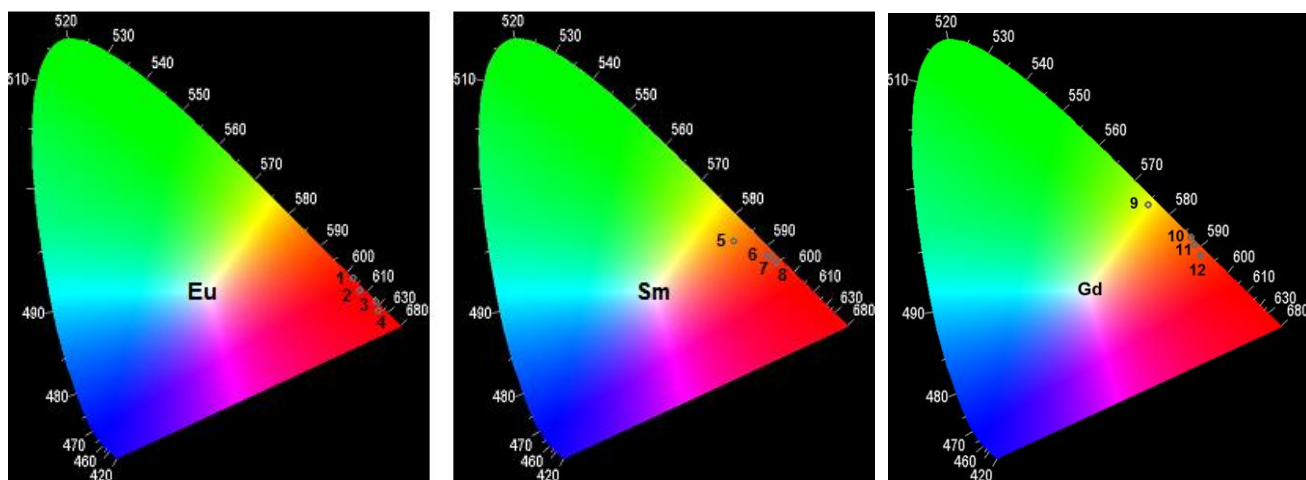


Figura 5.17. Diagrama de Cromaticidade dos complexos de Eu(III), Sm(III) e dos ligantes (Gd(III)).

Tabela 5.8. Coordenadas das emissões dos complexos.

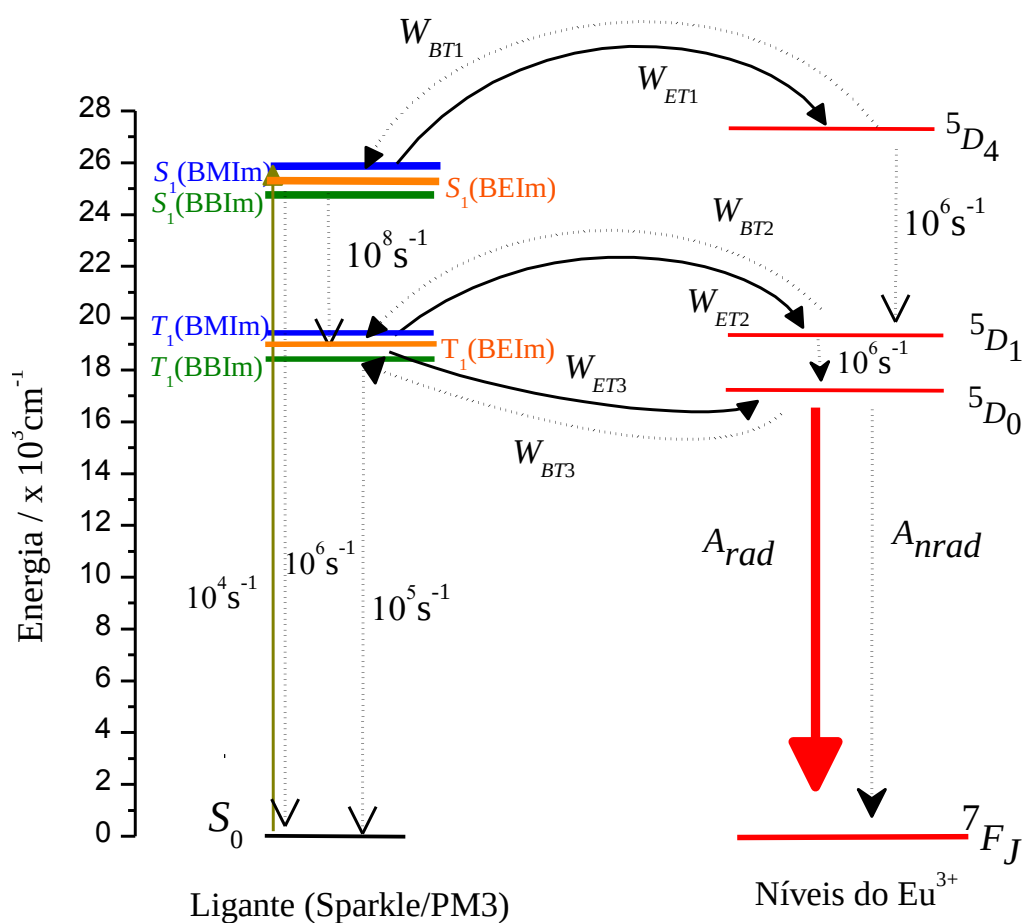
Complexos		Coordenadas no Diagrama de Cromaticidade CIE	
1	(EMIm) ₂ [Eu(Pic) ₄ (H ₂ O) ₂]Pic	X = 0,638	Y = 0,359
2	(BMIm) ₂ [Eu(Pic) ₅]	X = 0,651	Y = 0,333
3	(BEIm) ₂ [Eu(Pic) ₅]	X = 0,682	Y = 0,312
4	(BBIm) ₂ [Eu(Pic) ₅]	X = 0,687	Y = 0,295
5	(EMIm) ₂ [Sm(Pic) ₄ (H ₂ O) ₂]Pic	X = 0,506	Y = 0,431
6	(BMIm) ₂ [Sm(Pic) ₅]	X = 0,573	Y = 0,404
7	(BEIm) ₂ [Sm(Pic) ₅]	X = 0,579	Y = 0,399
8	(BBIm) ₂ [Sm(Pic) ₅]	X = 0,590	Y = 0,390
9	(EMIm) ₂ [Gd(Pic) ₄ (H ₂ O) ₂]Pic	X = 0,469	Y = 0,503
10	(BMIm) ₂ [Gd(Pic) ₅]	X = 0,570	Y = 0,411
11	(BEIm) ₂ [Gd(Pic) ₅]	X = 0,554	Y = 0,440
12	(BBIm) ₂ [Gd(Pic) ₅]	X = 0,561	Y = 0,426

5.8. Referências

1. De Sa, G. F.; Malta, O. L.; Donega, C. D.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P. A.; da Silva, E. F., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 196, 165-195.
2. Carnall, W. T.; Goodman, G. L.; Rajnak, K.; Rana, R. S., *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, (7), 3443-3457.
3. Tobita, S.; Arakawa, M.; Tanaka, I., *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, (13), 2697-2702.
4. Sato, S.; Wada, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, 43, (7), 1955-1962.
5. Rodrigues, M. O.; da Costa, N. B.; de Simone, C. A.; Araujo, A. A. S.; Brito-Silva, A. M.; Paz, F. A. A.; de Mesquita, M. E.; Junior, S. A.; Freire, R. O., *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, (14), 4204-4212.
6. Malta, O. L., *Mol. Phys.* **1981**, 42, (1), 65-72.
7. May, P. S.; Metcalf, D. H.; Richardson, F. S.; Carter, R. C.; Miller, C. E.; Palmer, R. A., *J. Lumin.* **1992**, 51, (5), 249-268.
8. Martel, J. F.; Jandl, S.; Viana, B.; Vivien, D., *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, 61, (9), 1455-1463.
9. Griffith, J. S., *The theory of transition-metal ions*. Cambridge at the University Press: Londres, 1961.
10. Brito, H. F.; Malta, O. L.; Felinto, M. C. F. C.; Teotonio, E. E. S.; Menezes, J. F. S.; Silva, C. F. B.; Tomiyama, C. S.; Carvalho, C. A. A., *J. Alloys Compd.* **2002**, 344, (1-2), 293-297.
11. Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Felinto, M. C. F. C.; Thompson, L. C.; Young, V. G.; Malta, O. L., *J. Mol. Struct.* **2005**, 751, (1-3), 85-94.
12. Richardson, F. S., *Chem. Rev.* **1982**, 82, (5), 541-552.
13. Steemers, F. J.; Verboom, W.; Reinhoudt, D. N.; Vandertol, E. B.; Verhoeven, J. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, (37), 9408-9414.
14. Latva, M.; Takalo, H.; Mukkala, V. M.; Matachescu, C.; RodriguezUbis, J. C.; Kankare, J., *J. Lumin.* **1997**, 75, (2), 149-169.
15. Biju, S.; Reddy, M. L. P.; Freire, R. O., *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, 10, (4), 393-396.
16. Malta, O. L.; Brito, H. F.; Menezes, J. F. S.; Silva, F. R. G. E.; Alves, S.; Farias, F. S.; de Andrade, A. V. M., *J. Lumin.* **1997**, 75, (3), 255-268.
17. Bunzli, J.-C. G.; Chopin, G. R., *Lanthanide probes in life, Chemical and Earth Sciences – Theory and Practice*. Elsevier: Amsterdam, 1989.
18. KAI, J. *Desenvolvimento de sistemas luminescentes à base dos polímeros PHB e PMMA dopados com complexos de terras raras*. Tese de doutorado, USP, São Paulo, 2009.
19. Teotonio, E. E. S. *Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas*. Tese de Doutorado, USP, São Paulo, 2004.
20. Brito, H. F.; Malta, O. L.; Felinto, M. C. F. C.; Teotonio, E. E. S., *The Chemistry of Metal Enolate*. In J. Zabicky, Ed. John Wiley & Sons Ltd.: England, 2005.
21. Hazenkamp, M. F.; Blasse, G., *Chem. Mater.* **1990**, 2, (2), 105-110.
22. Supkowski, R. M.; Horrocks, W. D., *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 340, 44-48.
23. Dias, F. A.; Carlos, L. D.; Messadeq, Y.; Ribeiro, S. J. L., *Langmuir* **2005**, 21, (5), 1776.
24. Judd, B. R., *Phys. Rev.* **1962**, 127, (3), 750-761.
25. Ofelt, G. S., *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, (3), 511-520.
26. Kai, J. A.; Felinto, M. C. F. C.; Nunes, L. A. O.; Malta, O. L.; Brito, H. F., *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, (11), 3796-3802.

Capítulo 6

Investigações Teóricas dos Complexos de Európio(III)



- 6.1. Cálculos Semi-Empíricos
- 6.2. Otimização da Geometria
- 6.3. Espectro Eletrônico
- 6.4. Parâmetros de Intensidade Teóricos (Ω_λ)
- 6.5. Taxas de Transferência de Energia e Rendimento Quântico
- 6.6. Referências

6.1. Cálculos Semi-Empíricos

Devido às dificuldades encontradas no uso de métodos *ab-initio* para o tratamento de sistemas moleculares contendo uma grande quantidade de átomos, ou ainda em calcular propriedades que demandam grande esforço computacional, foram desenvolvidos métodos que usam o formalismo da mecânica quântica, porém introduzindo parâmetros ajustados a dados empíricos, os chamados métodos semi-empíricos.

O principal objetivo destes métodos é desenvolver um tratamento quantitativo de propriedades moleculares com boa exatidão, confiabilidade e baixo custo computacional. Os métodos semi-empíricos são usados essencialmente para o cálculo de um número muito grande de moléculas pequenas, como por exemplo, no projeto de fármacos ou para o projeto de moléculas para diversas outras finalidades. Também são usados para inúmeros e repetitivos cálculos de um mesmo tipo de sistema e para o cálculo de uma molécula gigante. Estas situações tornam-se praticamente impossíveis de serem tratadas por métodos *ab-initio*.¹

Os métodos AM1 e PM3 são os mais populares dentre os métodos semi-empíricos devido à disponibilidade de algoritmos para inclusão de efeitos de solvatação e também, por causa da inclusão destes em diversos programas de cálculos de química computacional.^{2,3} Estes dois métodos são bastante aplicados principalmente na modelagem de sistemas orgânicos. O método PM3 utiliza as mesmas equações que o AM1, sendo que a diferença entre eles está no conjunto de parâmetros que compõe o modelo. No método PM3 todos os parâmetros foram ajustados de forma a reproduzir dados experimentais, enquanto no AM1 alguns parâmetros são derivados diretamente de dados experimentais e outros foram baseados apenas na intuição química.^{4,5} Em média, o PM3 prediz energias e comprimentos de ligação mais exatos que AM1.^{4,5} Ele é também, mais exato que o AM1 para os cálculos de ângulos de ligações de hidrogênio, porém menos exato do que o AM1 para energias de ligação de hidrogênio.

Dada a importância da predição estrutural de complexos de lantanídeos, em 1994, foi introduzido na literatura o modelo SMLC/AM1 (Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes with Austin Model 1),⁶ o qual foi parametrizado especificamente para complexos de Eu(III). No decorrer dos estudos de modelagem molecular dos complexos de Eu(III), surgiu a 2ª versão do SMLC/AM1 (1998) e a 3ª versão em 2002, com a grande novidade do desenvolvimento do SMAC (Sparkle Model for Actinide Complexes), particularmente para o íon Th(IV). Em 2005, surgiu o Sparkle/AM1, não apenas com novas implementações para os complexos de Eu(III), mas com parametrização para todos os Ln(III). O Sparkle/PM3 surgiu em 2009 e o Sparkle/PM6 em 2010, também, com parametrização para todos os lantanídeos. A cada intervenção, o Sparkle tornou-se mais preciso, permitindo-se reproduzir estruturas cristalográficas cada vez mais complexas e com melhores resultados.⁷⁻⁹

No entanto, para que não haja confusão nas expressões, é importante destacar a diferença que há no método AM1, no método SMCL/AM1 e no método Sparkle/AM1. O método AM1 trata moléculas que contenham os átomos mais comuns, tais como: C, O, N, P, S, Haletos, entre outros. No caso do SMCL/AM1 (Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes with Austin Model 1), toda a parte do complexo que envolve os ligantes, compostas por interações dos átomos citados é tratada pelos parâmetros do AM1, entretanto, as interações átomo ligante – Eu(III) é feito pelos parâmetros do Sparkle. Porém, o Sparkle/AM1, inclui parâmetros para todos os lantanídeos, inclusive novos parâmetros para o Eu(III), com novos algoritmos de minimização, nova função resposta, assim como conjuntos de parametrização muito mais completos do que na versão pioneira.

Estes modelos foram pioneiros para cálculos quânticos de complexos de lantanídeos com ligantes orgânicos volumosos. As geometrias dos complexos otimizadas com o modelo Sparkle são utilizadas na predição de propriedades espectroscópicas, tais como, posição dos níveis excitados, singletos e tripletos, além de espectros eletrônicos de complexos com os íons lantanídeos,¹⁰⁻¹⁴ através do método INDO/S-CI (intermediate neglect of differential overlap / spectroscopic-configuration interaction) implementado no programa ZINDO,¹⁵ possibilitando estimar as taxas de transferência de energia do ligante orgânico para o íon TR(III), permitindo o cálculo do rendimento quântico dos complexos de Terras Raras.

De forma simples, no modelo Sparkle, o íon lantanídeo é representado por um potencial eletrostático, correspondente a uma carga pontual indicada pelo seu estado de oxidação, sobre um potencial exponencial repulsivo, ambos centrados na posição do núcleo do íon lantanídeo.

6.2. Otimização da Geometria

As geometrias dos complexos $(\text{EMIm})_2[\text{TR}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$, TR = Sm, Eu, Gd e Tb, além dos complexos $(\text{BMIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$, $(\text{BEIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$ e $(\text{BMIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$ no estado fundamental foram otimizadas utilizando o modelo Sparkle/PM3 implementado no programa MOPAC2009.^{8,16} As palavras-chave utilizadas foram: PM3, SPARKLE, PRECISE, XYZ, BFGS, GNORM = 0,25, SCFCRT = 1.D-10 (para aumentar o critério de convergência SCF). A geometria otimizada dos complexos de Eu(III) foram utilizadas para a determinação dos estados excitados. Neste cálculo, os íons TR(III) foram substituídos por um ponto de carga 3+.

A **Figura 6.1** mostra os complexos de Eu(III) com a geometria otimizada pelo modelo Sparkle/PM3, enquanto a **Tabela 6.1** apresenta os comprimentos de ligação Terras Raras–Oxigênio (TR-O).

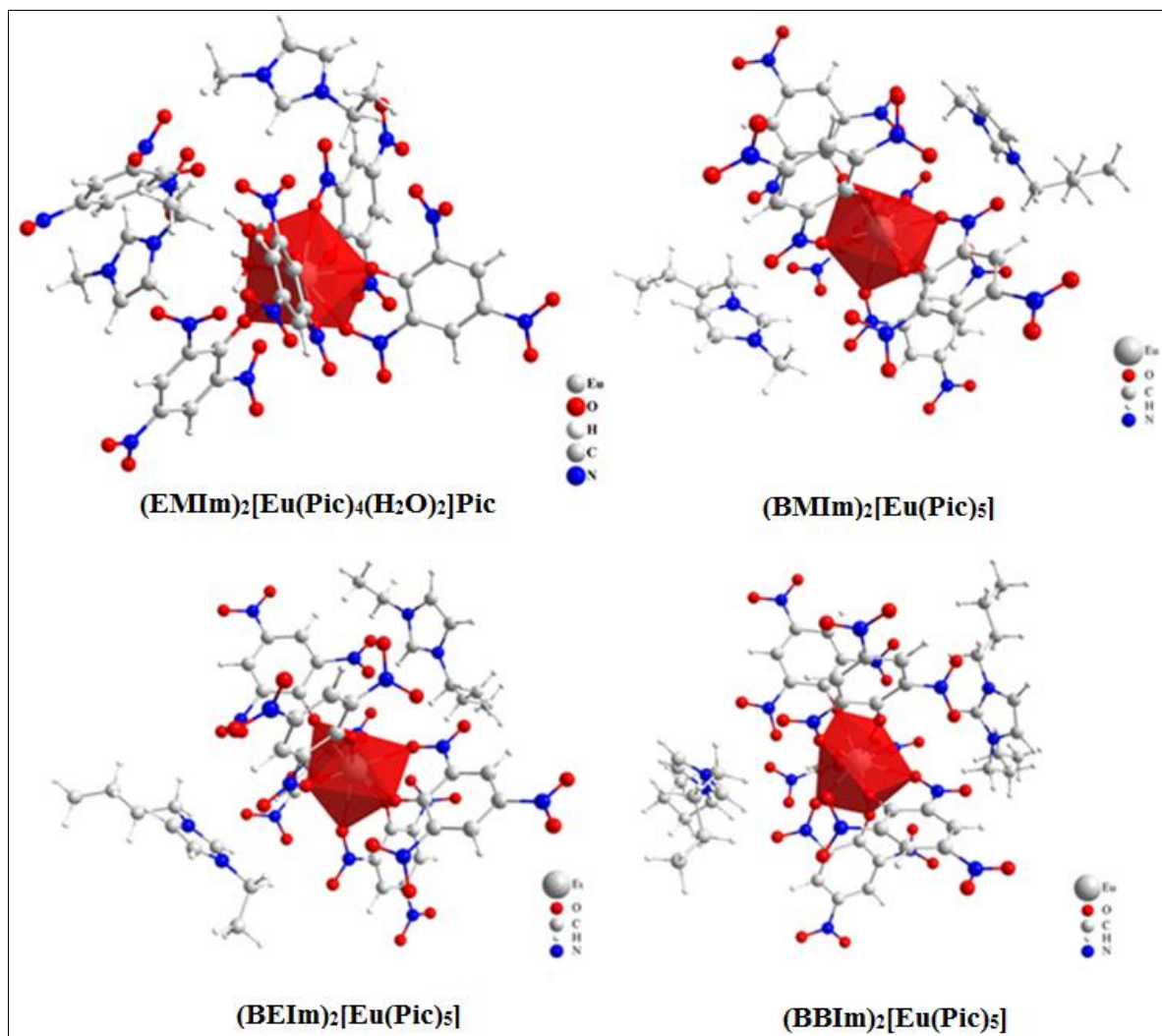


Figura 6.1. Geometria otimizada dos complexos de Eu(III) obtido pelo modelo Sparkle/PM3.

O modelo Sparkle/PM3 previu perfeitamente o efeito da contração lantanídica nos complexos $(\text{EMIm})_2[\text{TR}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$, TR = Sm, Eu, Gd e Tb. Os comprimentos de ligação médios, Terras Raras–Oxigênio (TR–O), tendeu a diminuir a partir do Sm(III) ao Tb(III) em relação ao aumento do número atômico das Terras Raras ([Tabela 6.1](#)).

Tabela 6.1. Distâncias das ligações Terra Rara – átomo ligante, $d(\text{TR} - \text{L})$ em angstrom (Å), onde TR = Sm, Eu, Gd, Tb and L = O, calculado pelo método Sparkle/PM3.

TR – Ligante*	d(Sm - O)	d(Eu - O)	d(Gd - O)	d(Tb - O)
Ln1 – O11	2,471	2,472	2,440	2,432
Ln1 – O12	2,470	2,471	2,439	2,432
Ln1 – O21	2,450	2,458	2,417	2,419
Ln1 – O22	2,454	2,464	2,423	2,426
Ln1 – O31	2,465	2,466	2,434	2,427
Ln1 – O32	2,466	2,470	2,434	2,431
Ln1 – O41	2,444	2,449	2,410	2,409
Ln1 – O1W	2,497	2,471	2,455	2,418
Ln1 – O2W	2,491	2,471	2,450	2,421
media	2,468	2,466	2,434	2,424

*A numeração e simbologia nos átomos de oxigênio ligados ao íon Terra Rara é a mesma adotada para a estrutura de monocristal na [Figura 3.26](#) e [Anexo 26](#).

As distâncias de ligação dada pela cristalografia e pelo método Sparkle/PM3 e alguns ângulos selecionados dos complexos de Eu(III) com os contra-cátions BEIm^+ e BBIm^+ são apresentados na [Tabela 6.2](#).

Os comprimentos médios da ligação Eu-O fornecido pelos dados cristalográficos são da ordem de 2,42 (10) Å para o complexo $(\text{BEIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$ e 2,42 (11) Å para o complexo $(\text{BBIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$, enquanto que a média pelo método Sparkle/PM3 é de 2,46 (2) Å, tanto para o complexo $(\text{BEIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$, como para o $(\text{BBIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$. Estes valores são consistentes com 2,43 (9) Å, que é a média observada nas estruturas cristalinas da maioria dos complexos de Eu(III) ligados a átomos de oxigênio e com número de coordenação nove.¹⁷ No entanto, a partir dos dados cristalográficos, as distâncias Eu-O para os grupos nitro, encontram-se na faixa de 2,295 – 2,361 Å e são mais curtas do que as distâncias Eu-O do grupo fenólico, que estão no intervalo de 2,430 (17) - 2,636 (18) Å.

Estes valores não são tão diferentes, quando as estruturas são calculadas usando o modelo Sparkle/PM3. Além disso, as análises dos valores dos ângulos sugerem que os resultados obtidos pelo modelo estão em boa concordância com os dados da cristalografia.

Considerando estas distâncias de ligação e a coordenação nove do poliedro em torno dos íons de Eu(III), pode-se sugerir um abaixamento do ponto de simetria C_{4v} para C_1 para os complexos $(\text{LI})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$, onde LI = BEIm e BBIm, e abaixamento da simetria D_{3h} para C_{3v} para o complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$, corroborando com os dados cristalográficos obtidos.

Tabela 6.2. Valores teóricos e cristalográficos obtidos através da seleção do comprimento de ligação (Å) e ângulos (°) dos complexos (BEIm)₂[Eu(Pic)₅] e (BBIm)₂[Eu(Pic)₅].

Ligação	(BEIm) ₂ [Eu(Pic) ₅]		(BBIm) ₂ [Eu(Pic) ₅]	
	Cristalografia	Sparkle/PM3	Cristalografia	Sparkle/PM3
Comprimento (Å)				
Eu1–O1	2,345(2)	2,459	2,321(16)	2,455
Eu1–O11	2,348(2)	2,471	2,323(16)	2,466
Eu1–O12	2,555(2)	2,478	2,636(18)	2,469
Eu1–O21	2,295(2)	2,467	2,323(17)	2,468
Eu1–O22	2,487(2)	2,473	2,526(17)	2,474
Eu1–O31	2,354(2)	2,464	2,354(16)	2,466
Eu1–O32	2,484(2)	2,468	2,430(17)	2,474
Eu1–O41	2,361(2)	2,464	2,359(16)	2,468
Eu1–O42	2,533(2)	2,468	2,506(18)	2,472
Ângulo (°)				
O11–Eu1–O12	67,15(7)	60,45	65,93(6)	59,99
O21–Eu1–O22	68,60(7)	59,98	67,45(6)	60,35
O31–Eu1–O32	67,03(8)	60,55	68,91(6)	60,30
O41–Eu1–O42	65,85(7)	60,12	65,95(6)	60,62
O1–Eu1–O11	79,67(8)	72,67	76,77(6)	71,89
O1–Eu1–O12	67,07(7)	68,51	67,74(6)	78,43
O1–Eu1–O21	135,24(8)	136,78	134,73(6)	142,41
O1–Eu1–O22	139,17(7)	131,02	136,17(6)	111,92
O1–Eu1–O31	139,80(8)	142,18	142,49(6)	139,95
O1–Eu1–O32	88,12(8)	108,32	89,20(6)	128,20
O1–Eu1–O41	73,56(8)	71,51	73,60(6)	73,29
O1–Eu1–O42	73,60(7)	78,53	74,86(6)	70,88
O11–Eu1–O21	74,98(8)	74,61	75,12(6)	70,83
O11–Eu1–O22	77,00(8)	71,79	75,41(6)	72,45
O11–Eu1–O31	140,47(8)	142,78	140,56(6)	142,23
O11–Eu1–O32	131,31(7)	133,76	130,60(6)	122,78
O11–Eu1–O41	140,29(7)	139,66	141,01(6)	142,51
O11–Eu1–O42	78,86(7)	95,04	82,32(6)	118,48
O12–Eu1–O21	69,25(7)	71,09	68,63(6)	79,05
O12–Eu1–O22	130,02(7)	118,36	127,05(5)	125,39
O12–Eu1–O31	122,09(8)	132,27	122,94(6)	131,27
O12–Eu1–O32	64,68(7)	76,63	64,91(5)	72,10
O12–Eu1–O41	124,65(7)	120,15	122,50(6)	99,67
O12–Eu1–O42	131,36(7)	143,24	135,08(5)	147,09
O21–Eu1–O31	74,20(8)	78,59	74,36(6)	76,54
O21–Eu1–O32	81,93(8)	76,00	83,05(6)	71,06
O21–Eu1–O41	143,67(8)	145,73	143,61(6)	140,37
O21–Eu1–O42	134,25(7)	132,06	134,10(6)	133,35
O22–Eu1–O31	69,07(8)	72,58	70,16(6)	75,19
O22–Eu1–O32	132,15(7)	120,56	134,49(6)	119,88
O22–Eu1–O41	105,24(7)	121,44	110,38(6)	134,94
O22–Eu1–O42	69,34(7)	72,23	68,41(5)	78,41
O31–Eu1–O41	70,43(8)	70,70	71,25(6)	75,20
O31–Eu1–O42	106,36(8)	84,10	101,85(6)	72,40
O32–Eu1–O41	77,01(8)	75,90	73,89(6)	70,98
O32–Eu1–O42	141,81(7)	131,02	139,47(6)	118,74

6.3. Espectro Eletrônico

As geometrias otimizadas foram usadas como entrada para calcular os estados singlete e tripleto do ligante excitado nos complexos de európio utilizando interação de configuração com excitações simples (CIS) com base na técnica da sobreposição diferencial de negligência intermediária/espectroscópica (INDO/S-CI) implementado no pacote ZINDO,^{18,19} utilizando o íon Eu(III) como carga pontual 3+.

Os espectros experimentais de absorção UV/VIS dos complexos de Eu(III) foram registrados em uma solução de acetonitrila. A **Figura 6.2** apresentam os espectros de absorção experimental e calculado, respectivamente, dos complexos $(LI)_2[Eu(Pic)_5]$, onde $LI = BIm^+$, $BEIm^+$ e BIm^+ .

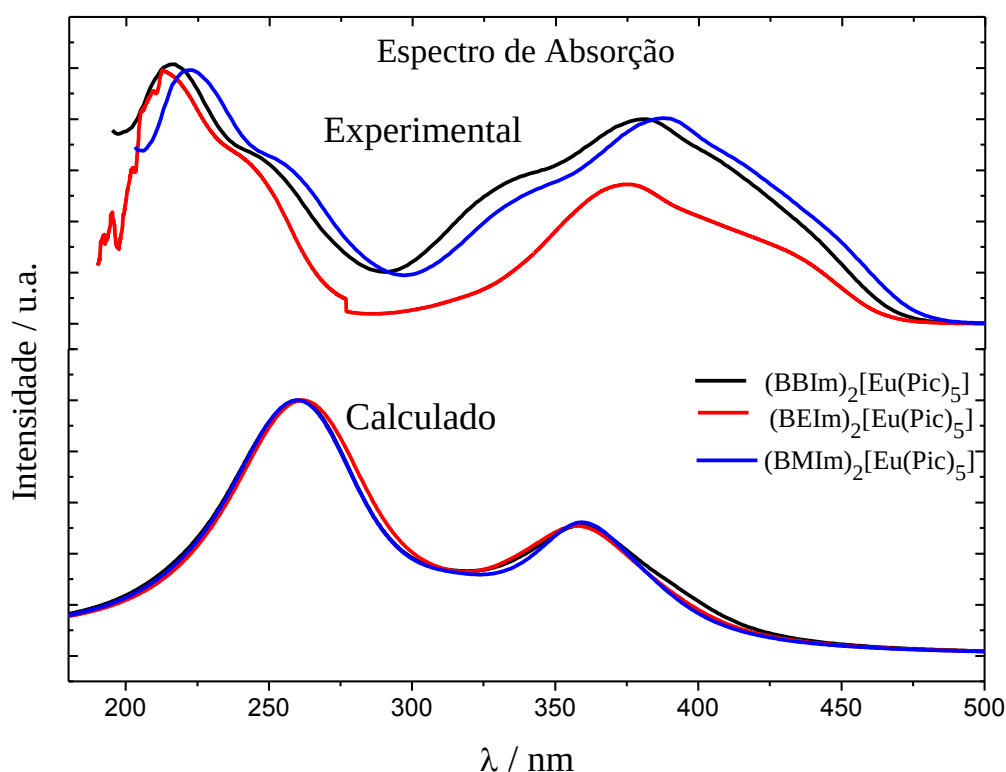


Figura 6.2. Espectro de absorção dos complexos $(LI)_2[Eu(Pic)_5]$, onde $LI = BIm^+$, $BEIm^+$, BIm^+ . Experimental registrado em solução de acetonitrila.

Deve-se salientar que a energia experimental e teórica do estado singlete corresponde ao valor de energia de absorbância máxima para a banda oriunda da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ obtidos dos espectros de absorção dos ligantes nos complexos de Eu(III) (**Figuras 6.2**).

Os espectros de absorção experimental dos três complexos apresentam uma ligeira diferença nas posições do pico com um deslocamento máximo de 14 nm, além de exibirem um ombro na região de mais baixa energia (maior comprimento de onda), sugerindo um possível estado de transferência de carga ligante $\rightarrow$ metal (LMCT). No entanto, os espectros de absorção

calculado, para os complexos não apresentam qualquer diferença significativa, porém mudanças foram observadas nos valores de R_L (distância a partir do estado doador localizado no ligante orgânico para o íon Terra Rara), comprovado experimentalmente, sugerindo que a mudança de contra-cátions nos complexos afeta ligeiramente a posição do estado singleto e tripleto nos complexos (**Tabela 6.3**), além de influenciar consideravelmente na transferência e na retro-transferência de energia no mecanismo luminescente.

Na **Tabela 6.3**, os complexos de Eu(III) apresentam valores teóricos de energia dos estados singleto e tripleto concordantes com os valores experimentais.

Tabela 6.3. Energias teórica e experimental do estado singleto e tripleto do ligante excitado e valores de R_L para os complexos de Eu(III).

Estado	Complexos (Eu(III))	EMIm	BMIm	BEIm	BBIm
Singleto	Teórico (cm^{-1})	29700,8	25594,2	25502,0	25384,6
	R_L (Å)	4,3264	5,8327	5,1614	5,8835
	Exp (cm^{-1})	26246	26178	26709	25773
Tripleto	Teórico (cm^{-1})	18974,3	19242,3	18913,8	18449,5
	R_L (Å)	3,8921	4,3432	4,5314	3,9201
	Exp (cm^{-1})	19493	19512	19065	18504

6.4. Parâmetros de Intensidade Teóricos (Ω_λ)

Os parâmetros de intensidade, Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$), foram calculados utilizando a teoria de Judd-Ofelt.^{20,21} Estes parâmetros descrevem a interação de coordenação entre um íon Terra Rara e um ligante L, além da contribuição do mecanismo de dipolo elétrico forçado (DEF) e acoplamento dinâmico (AD) para as intensidades $4f-4f$ e podem ser descritas de acordo com as seguintes expressões:

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{(2t + 1)} \quad (6.1)$$

com

$$B_{\lambda tp} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, p) \gamma_p^t - \left[\frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{2\lambda + 1} \right]^{1/2} \langle r^t \rangle (1 - \sigma_\lambda) \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1} \quad (6.2)$$

O primeiro e segundo termo da **Equação 6.2** corresponde ao mecanismo de dipolo elétrico forçado (DEF), e acoplamento dinâmico (AD), respectivamente, conforme expressões abaixo:

$$B_{\lambda tp} = B_{\lambda tp}^{DE} + B_{\lambda tp}^{AD} \quad (6.3)$$

$$B_{\lambda tp}^{DE} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, p) \gamma_p^t \quad (1^a \text{ parte da Eq.6.2})$$

e

$$B_{\lambda tp}^{AD} = - \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{2\lambda+1} \right]^{1/2} \langle r^\lambda \rangle (1 - \sigma_\lambda) \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1} \quad (2^a \text{ parte da Eq.6.2})$$

As quantidades γ_p^t (parâmetros ímpares do campo ligante) e Γ_p^t (dependência da polarizabilidade dos átomos ligantes) encontram-se na primeira e segunda parte da **Equação 6.2** respectivamente, o qual contém a soma de todos os átomos doadores do sistema TR-L (**Equação 6.3**). A natureza do ambiente químico e os aspectos estruturais da primeira esfera de coordenação do íon TR^{3+} estão precisamente contidos nesta soma. Na **Equação 6.2** (1ª parte), o fator numérico $\theta(t, \lambda)$ é uma função do íon Terra Rara e na 2ª parte da **Equação 6.2** as quantidades, $\langle r^\lambda \rangle$, $(1 - \sigma_\lambda)$ e $\langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle$ são uma integral radial, fator de blindagem e um elemento de matriz reduzida de um elétron $4f$, respectivamente.²²

Os parâmetros de intensidade teóricos foram calculados usando as coordenadas esféricas obtidas a partir do método Sparkle/PM3 através dos poliedros de coordenação dos complexos de Eu(III), utilizando as **Equações 6.1 - 6.3**, com o sistema de coordenadas centradas no íon Eu(III). Neste procedimento, os elementos de carga (g_j) que aparecem nos parâmetros de campo ligante, γ_p^t , e as polarizabilidades do átomo ligante (α_j) foram tratados como variáveis dentro de intervalos de valores aceitáveis fisicamente. Para os complexos $(\text{LI})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$, tanto g_j , como α_j foram separados em dois grupos, um pertencente ao oxigênio monodentado e outro pertencente ao oxigênio bidentado do ligante picrato. O complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$ foi separado em três grupos, um referente ao oxigênio monodentado, outro para os oxigênios bidentado do ligante picrato e um outro grupo para as águas monodentada. Esta separação em grupos tem por objetivo, simular melhor os diferentes ambientes químicos, que os diferentes átomos ligantes apresentam.

A **Tabela 6.4** apresenta as coordenadas esféricas, os fatores de carga (g_j) e polarizabilidade (α_j) dos átomos de oxigênio na primeira esfera de coordenação dos complexos de Eu(III).

Tabela 6.4. Coordenadas esféricas, fatores de carga (g_i) e polarizabilidade (α_i) dos átomos de oxigênio na primeira esfera de coordenação do íon Eu(III) nos complexos (BMIm)⁺, BEIm⁺, BBIm⁺ e EMIm⁺) com estrutura otimizada pelo método Sparkle/PM3.

Complexos	Coordenadas esféricas			g	α (Å³)
	R (Å)	θ (°)	φ (°)		
(BmIm) ₂ [Eu(Pic) ₅]					
O (monodentado)	2,4535	83,9004	344,8131	1,66	1,42
	2,4640	20,7500	291,3273	0,07	5,90
	2,4697	45,0451	61,9672	0,07	5,90
O (bidentado)	2,4673	58,3408	167,6467	0,07	5,90
	2,4716	82,0793	227,6074	0,07	5,90
	2,4676	136,4844	171,5151	0,07	5,90
	2,4758	103,2414	111,2200	0,07	5,90
	2,4671	141,1587	36,2626	0,07	5,90
	2,4744	139,8563	292,2950	0,07	5,90
(BEIm) ₂ [Eu(Pic) ₅]					
O (monodentado)	2,4594	85,3892	342,5038	1,66	1,41
	2,4638	19,5094	298,9761	0,07	5,90
	2,4676	48,0103	61,2130	0,07	5,90
O (bidentado)	2,4641	58,4639	174,1708	0,07	5,90
	2,4678	83,5272	233,4437	0,07	5,90
	2,4665	137,0276	172,0685	0,07	5,90
	2,4727	102,0309	113,5100	0,07	5,90
	2,4708	140,7977	37,6382	0,07	5,90
	2,4777	139,6038	293,9408	0,07	5,90
(BBIm) ₂ [Eu(Pic) ₅]					
O (monodentado)	2,4546	87,2539	177,1665	0,66	4,78
	2,4655	122,5652	328,6584	0,07	5,90
	2,4742	64,2857	312,4238	0,07	5,90
O (bidentado)	2,4677	72,5814	29,3347	0,07	5,90
	2,4744	124,0575	62,4199	0,07	5,90
	2,4657	64,5257	105,9369	0,07	5,90
	2,4694	9,0682	163,9353	0,07	5,90
	2,4684	100,4828	249,6164	0,07	5,90
	2,4715	154,0715	209,1267	0,07	5,90
(EMIm) ₂ [Eu(Pic) ₄ (H ₂ O) ₂]Pic					
O (monodentado)	2,3133	73,9029	0	1,2	1,4
O (monodentado - H ₂ O)	2,3871	0	0	1,1	5,0
O (monodentado - H ₂ O)	2,4777	74,4792	79,8259	1,1	5,0
	2,4833	84,7181	-86,6476	1,0	4,2
	2,7671	131,95	-32,7804	1,0	4,2
	2,3355	69,0884	19,3593	1,0	4,2
	2,3348	138,79	46,0167	1,0	4,2
	2,6031	105,72	-35,8957	1,0	4,2
	2,3368	141,47	64,514	1,0	4,2

A **Tabela 6.5** apresenta os valores experimentais e teóricos dos parâmetros de intensidades Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6), assim como os valores das taxas radiativas e não radiativas dos complexos de Eu(III).

Tabela 6.5. Valores teóricos e experimentais de parâmetros de intensidade (R_{02} e Ω_λ), taxas radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}), as eficiências e os rendimentos quânticos de emissão (η e q) do nível emissor $^5D_0$ determinado para os complexos de Eu(III).

Dados ópticos	BMIm		BEIm		BBIm		EMIm	
	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico
R_{02}	0,018		0,009		0,011		0,008	
$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	15,1	13,6	12,0	15,0	9,6	11,9	17,3	12,07
$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	13,9	8,6	10,3	8,8	9,2	10,3	8,4	4,82
$\Omega_6 (10^{-20} \text{ cm}^2)$		0,3		0,2		0,1		0,070
$A_{rad} (s^{-1})$	645	591,3	691	636,5	614	565,8	711	687,3
$A_{nrad} (s^{-1})$	1274	851,7	901	1215,3	603	652,2	2567	3048,7
τ (ms)	0,521		0,628		0,821		0,305	
η (%)	33,6	41,0	43,4	34,3	50,4	46,4	21,7	18,4
q (%)		38,2		27,7		10,8		7,04

Os valores dos parâmetros teóricos apresentados na **Tabela 6.5** estão, em boa concordância com os valores experimentais, demonstrando o excelente desempenho do método Sparkle/PM3.

6.5. Taxas de Transferência de Energia e Rendimento Quântico

As taxas de transferência intramolecular de energia foram calculados a partir da abordagem desenvolvida por Malta *et al.*^{23, 24} Nesta abordagem as taxas de transferência, W_{TE} , são expressos em termos de uma soma ($W_{TE} = W_{TE}^{mp} + W_{TE}^{tr}$) do mecanismo multipolar, W_{TE}^{mp} , e troca, W_{TE}^{tr} , respectivamente, conforme as equações a seguir:

$$W_{TE}^{mp} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 S_L}{(2J+1)G} F \sum_{\lambda} \left(\frac{2(1-\sigma_1)^2 \Omega_{\lambda}^{DE.}}{R_L^6} + \gamma_{\lambda} \right) \langle \psi^I J^I \| U^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2 \quad (6.4)$$

e

$$W_{TE}^{tr} = \frac{8\pi}{3\hbar} \frac{e^2 \langle 4f | L \rangle^4}{(2J+1)R_L^4} F \langle \psi^I J^I \| U^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2 \sum_m \langle \phi | \sum_k \mu_z(k) s_m(k) | \phi' \rangle^2 \quad (6.5)$$

Neste ponto, deve ser salientado que os efeitos de blindagem, devido aos elétrons dos sub-níveis 5s e 5p completamente preenchido estarem apropriadamente contidos na **Equação 6.4**, e um Hamiltoniano de troca efetivo,²³ tem sido usado na **Equação 6.5**. O primeiro e segundo termo do parêntese no lado direito, **Equação 6.4**, correspondem às interações polares dipolo-dipolo e dipolo- 2^{λ} . O $\Omega_{\lambda}^{DE.}$ é a contribuição do dipolo elétrico forçado para os parâmetros de intensidade $4f-4f$, J é o momento angular total do íon lantanídeo, ψ especifica um dado termo espectroscópico $4f$, S_L é a força de dipolo da transição do ligante envolvido no processo de transferência e as quantidades $\langle \psi^I J^I \| U^{(\lambda)} \| \psi J \rangle$ são elementos da matriz reduzidas. Na **Equação**

6.5, os termos ψ e ϕ são os estados dos ligantes e do metal, respectivamente e F é a densidade de estados fornecida pelas contribuições dos movimentos vibracionais para o alargamento das linhas de transição. As funções de onda consideradas no elemento de matriz descrevem um sistema inicial com o ligante em um estado excitado (ψ') e o metal no estado fundamental (ϕ), enquanto que no estado final após a transferência de energia, ocorre uma situação inversa, na qual o ligante encontra-se no estado fundamental (ψ) e o metal em um estado excitado (ϕ'). S é o operador de spin total do íon Terra Rara, μ_z é o componente z do operador dipolo elétrico do ligante e s_m ($m = 0, \pm 1$) é uma componente esférica do operador de spin dos elétrons do ligante, e $\langle 4f|L \rangle$ é a integral de sobreposição total entre os orbitais $4f$ e as funções de onda dos ligantes envolvidos no processo de transferência.²⁵ As quantidades γ_λ e F são, respectivamente, dadas por

$$\gamma_\lambda = (\lambda + 1) \frac{\langle r^\lambda \rangle^2}{(R_L^{\lambda+2})^2} \langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle^2 (1 - \sigma_\lambda)^2 \quad (6.6)$$

e

$$F = \frac{1}{\hbar \gamma_\lambda} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{\Delta}{\hbar \gamma_\lambda} \right)^2 \right] \ln 2 \quad (6.7)$$

Onde γ_λ é a largura à meia altura da banda do ligante e Δ é a diferença entre as energias do estado doador do ligante e o receptor do íon TR(III), respectivamente. O termo $\langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle$ é um elemento de matriz reduzida e $C^{(\lambda)}$ é o operador tensorial de Racah. Os valores típicos das quantidades que aparecem na **Equação 6.6** mostram que $\gamma_6 \ll \gamma_4 \ll \gamma_2$. A partir do lado do ligante as regras de seleção podem ser derivadas a partir da força dipolo elétrico, S_L , associada à transição $\phi \rightarrow \phi'$ no ligante, e o elemento de matriz acoplada aos operadores μ_z e s_m na **Equação 6.5**. Uma das características importantes das equações acima é o surgimento de regras de seleção para a transferência de energia do ligante para os estados $^{2S+1}L_J$ do íon TR³⁺ associadas aos elementos de matriz.²⁶

a) Termo de interação direta

$$J + J' \geq \lambda \geq |J - J'| \text{ (excluindo 0-0)}$$

$$\Delta S = 0$$

b) Termo de troca

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ (excluindo 0-0)}$$

$$\Delta S = 0 \text{ (transições } S \rightarrow S \text{)}$$

Esses resultados mostram que os estados do íon Eu(III) que apresentam maior potencialidade para atuarem como receptores de energia oriundas do ligante são, $^5D_2$, $^5L_6$, $^5G_6$, e $^5D_4$ (para o mecanismo de interação direta) e $^5D_1$ (para o mecanismo de troca). De acordo com as regras de seleção, a transferência de energia para o nível $^5D_0$, tendo inicialmente o estado fundamental

${}^7F_0$, não é permitida pelo mecanismo de troca. No entanto, essa regra é relaxada pelos efeitos de mistura de J_s' e de população térmica do nível ${}^7F_1$. Além disso, este processo de transferência de energia também é proibido pelos mecanismos multipolar (dipolo-dipolo e dipolo- 2^{λ}). A interpretação dos resultados de rendimento quântico teóricos das emissões foi realizada em função das regras de seleção citadas acima.

O rendimento quântico teórico de emissão (q_{teo}) é calculado usando as populações de estado estacionário, de acordo com:

$$q_{teo} = \frac{A_{rad} N({}^5D_0)}{\Phi_0 N(S_0)} \quad (6.8)$$

Onde A_{rad} , é a taxa de emissão total de radiação a partir do nível ${}^5D_0$, $N({}^5D_0)$ é a sua população no estado estacionário e Φ_0 é a taxa de absorção do ligante singleto no estado fundamental, S_0 , com a população no estado estacionário $N(S_0)$, para o estado singleto excitados do ligante, S_1 .

As taxas de transferência de energia foram calculadas considerando os estados de energia do ligante e do íon Eu(III) que apresentam boa condição de ressonância, e, portanto, podem atuar como doadores e receptores.

No cálculo das equações de taxa foram utilizados os valores característicos,²⁴ como por exemplo: taxa de excitação dos ligantes, 10^{12} s^{-1} ; conversão interna, 10^8 s^{-1} ; cruzamento intersistema, 10^6 s^{-1} ; taxa de decaimentos não radiativos dos níveis ${}^5D_4$, ${}^5D_1$ e ${}^5D_0$, 10^6 s^{-1} .

A **Figura 6.3** mostra o diagrama de níveis de energia para o complexo (EMIm)₂[Eu(Pic)₄(H₂O)₂]Pic e apresenta o canal mais provável para o processo de transferência de energia intramolecular. As taxas de transferência de energia apresentados no diagrama foram calculados utilizando a estrutura otimizada. A transferência de energia ligante → metal ocorre através dos seus estados singleto e tripleto. Existem três estados excitados (${}^5D_0$, ${}^5D_1$ e ${}^5D_4$) do íon Eu(III) que mostraram condições de ressonância adequadas com os estados excitados do Ligante. A **Tabela 6.6**, apresenta os valores da taxa de transferência de energia do complexo (EMIm)₂[Eu(Pic)₄(H₂O)₂]Pic assim como os valores das energias dos estados excitados singleto (S_1) e tripleto (T_1) dos ligantes, sugerindo que o estado T_1 (18974 cm^{-1}) do ligante é ressonante com os estados ${}^5D_1$ (19070 cm^{-1}) e ${}^5D_0$ (17300 cm^{-1}) do íon Eu(III). Da mesma forma que esta condição apreciável de ressonância favorece a altos valores de transferência de energia ligante-íon metálico, altos valores de retro-transferência também são favorecidos. O baixo rendimento quântico de emissão calculado também pode ser justificado em decorrência desta característica do sistema, pois além das taxas de emissão radiativa, as populações do estado singleto fundamental do ligante e do nível emissor ${}^5D_0$ do íon Eu(III) são importantes para a predição do rendimento quântico de emissão calculado, sendo estas populações dependentes das taxas de transferência e retro-transferência. Segundo a **Tabela 6.6**, a transferência de energia

predominantemente é do estado T_1 para o estado $^5D_0$ ($T_1 \rightarrow ^5D_0$) enquanto que a energia de retro-transferência do $^5D_1 \rightarrow T_1$ é maior do que $^5D_0 \rightarrow T_1$. Como o estado $^5D_1$ apresenta valor energético ligeiramente maior que o estado T_1 , já seria de esperar altos valores de retro-transferência de energia. O processo de transferência $T_1 \rightarrow ^5D_0$ é dominado pelo mecanismo de troca, juntamente com o efeito da mistura de J_s' , dos estados emissores $^5D_0$ e $^5D_1$.

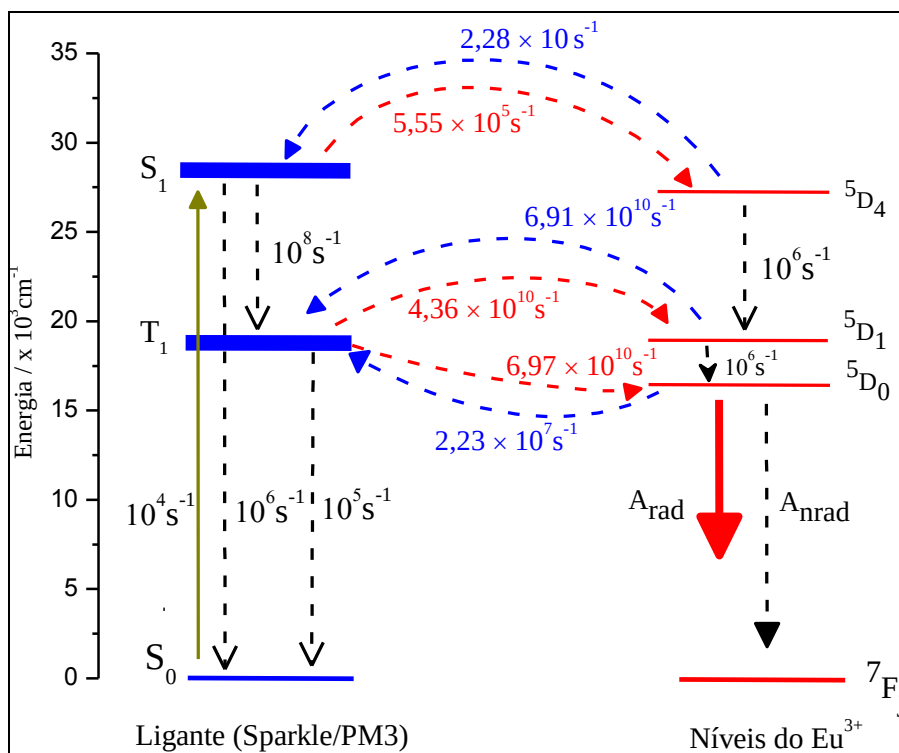


Figura 6.3. Diagrama de Jablonski para o complexo $(\text{EMIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$, com o canal mais provável para o processo de transferência de energia intramolecular

A **Figura 6.4** mostra o diagrama de níveis de energia para os complexos $(\text{LI})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$, $\text{LI} = \text{BIm}^+$, BEIm^+ e BBIm^+ , e apresentam o canal mais provável para o processo de transferência de energia intramolecular. Conforme já comentado, os valores teóricos dos estados tripleto são concordantes com os valores experimentais (**Tabela 6.3**). O estado tripleto teórico do complexo com o contra-cátion BIm^+ (19242 cm^{-1}) é superior ao estado $^5D_1$ (19070 cm^{-1}), e de acordo com as regras de seleção mencionados acima a transferência de energia $T_1 \rightarrow ^5D_1$ pelo mecanismo de troca é muito mais favorecida do que nos casos dos complexos com os contra-cátions BEIm^+ (T_1 em 18913 cm^{-1}) e BBIm^+ (T_1 em 18449 cm^{-1}). Nestes dois últimos casos, a energia de retro-transferência do $^5D_1 \rightarrow T_1$ é esperada, por ser mais operativa no processo de equilíbrio de transferência de energia. Por outro lado, um comportamento oposto deve ocorrer para o processo de transferência $T_1 \rightarrow ^5D_0$, por este ser menos operativo (equilibrado pela taxa de retro-transferência) pelo mecanismo multipolar, juntamente com o efeito da mistura de J_s' . Estes fatos explicam tanto a diminuição do rendimento quântico de emissão teórico, quanto o

aumento do tempo de vida do estado emissor $^5D_0$ dos complexos com os contra-cátions BMIm^+ , BEIm^+ e BBIm^+ , respectivamente (Tabela 6.5). O diagrama esquemático do nível de energia mostrado na Figura 6.4, apresenta as condições de ressonância para os três complexos de Eu(III). O primeiro estado singleto excitado, S_1 , nos complexos está abaixo do nível $^5D_4$ do íon Eu(III). A Tabela 6.6 apresenta os valores calculados das taxas de transferência de energia intramolecular (W_{TE}) e de retro-transferência (W_{RT}) para os complexos de Eu(III).

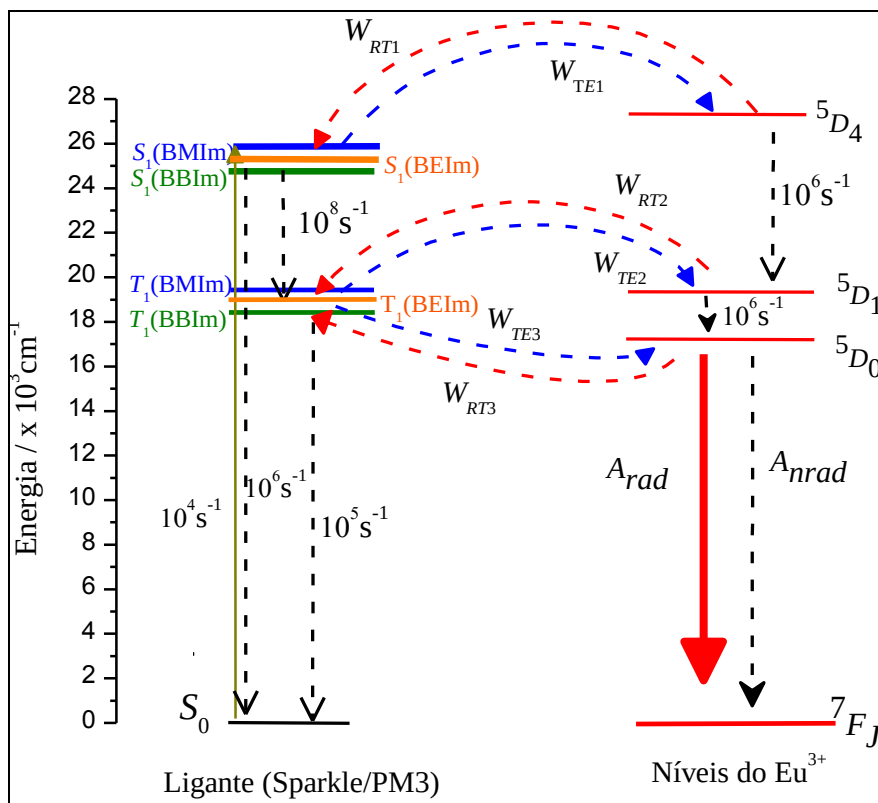


Figura 6.4. Diagrama de Jablonski dos complexos $(\text{LI})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$, $\text{LI} = \text{BMIm}^+$, BEIm^+ , BBIm^+ , com os prováveis canais de transferência de energia intramolecular

Tabela 6.6. Valores calculados das taxas de transferência de energia intramolecular (W_{TE}) e de retro-transferência (W_{RT}) para os complexos de Eu(III).

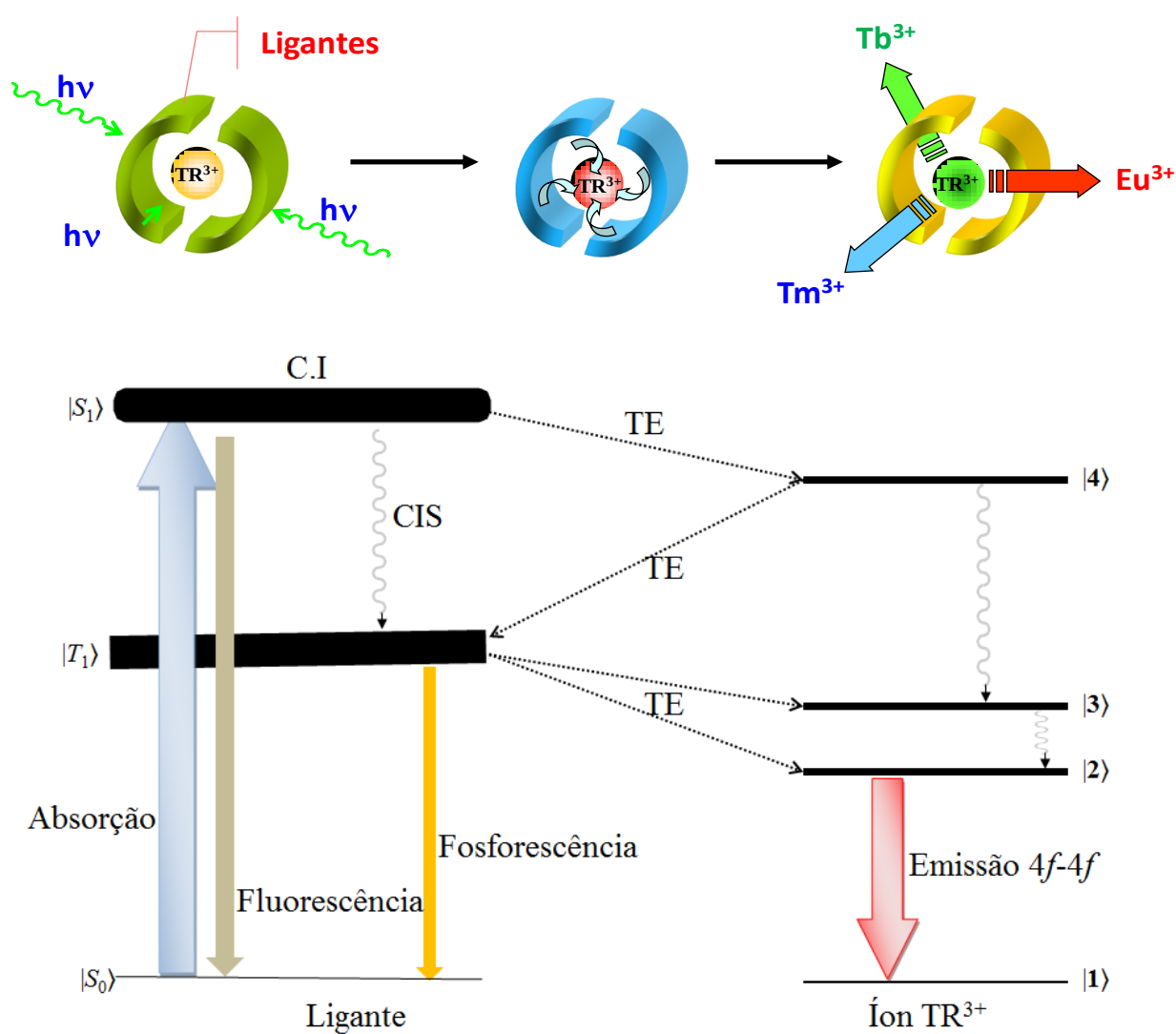
Complexo	Estado Ligante→Estado-4f (cm^{-1})	R_L (Å)	Taxa de Transferência (s^{-1})	Taxa de Retro- transferência (s^{-1})
EMIm	Singleto (29700,8)→ $^5D_4$ (27586)	4,33	$W_{TE1} = 5,55 \times 10^5$	$W_{RT1} = 2,28 \times 10^1$
	Tripleto (18974,3) → $^5D_1$ (19070)	3,89	$W_{TE2} = 4,36 \times 10^{10}$	$W_{RT2} = 6,91 \times 10^{10}$
	Tripleto (18974,3)→ $^5D_0$ (17300)	3,89	$W_{TE3} = 6,97 \times 10^{10}$	$W_{RT3} = 2,23 \times 10^7$
BMIm	Tripleto (19242,3)→ $^5D_1$ (19070)	4,34	$W_{TE2} = 5,02 \times 10^{10}$	$W_{RT2} = 1,22 \times 10^{10}$
	Tripleto (19242,3)→ $^5D_0$ (17300)	4,34	$W_{TE3} = 4,22 \times 10^{10}$	$W_{RT3} = 3,72 \times 10^8$
BEIm	Tripleto (18913,8)→ $^5D_1$ (19070)	4,53	$W_{TE2} = 2,37 \times 10^{10}$	$W_{RT2} = 2,80 \times 10^{10}$
	Tripleto (18913,8)→ $^5D_0$ (17300)	4,53	$W_{TE3} = 3,84 \times 10^{10}$	$W_{RT3} = 1,64 \times 10^7$
BBIm	Tripleto (18449,5)→ $^5D_1$ (19070)	3,92	$W_{TE2} = 4,13 \times 10^{10}$	$W_{RT2} = 8,16 \times 10^{11}$
	Tripleto (18449,5)→ $^5D_0$ (17300)	3,92	$W_{TE3} = 7,46 \times 10^{10}$	$W_{RT3} = 2,97 \times 10^6$

6.6. Referências

1. Simas, A. M.; Rocha, G. B., *Métodos semi-empíricos de estrutura eletrônica em química quântica*. In: N. H. MORGON, K. COUTINHO *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. Livraria da Física: SP, 2007.
2. Stewart, J. J. P., *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, (2), 209-220.
3. Stewart, J. J. P., *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, (2), 221-264.
4. Young, D. C., *Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real-world problems*. John Wiley & Sons, New York: 2001.
5. Leach, A. R., *Molecular Modeling: Principles and Applications*. Pearson Education: New York, 2001.
6. De andrade, A. V. M.; Da costa, N. B.; Simas, A. M.; Desa, G. F., *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 227, (3), 349-353.
7. Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M., *Inorg. Chem.* **2005**, 44, (9), 3299-3310.
8. Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M., *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, 20, (9), 1638-1645.
9. Freire, R. O.; Simas, A. M., *J. Chem. Theory Comput* **2010**, 6, (7), 2019-2023.
10. Rocha, G. B.; de Mesquita, M. E.; Simas, A. M.; de Sa, G. F., *Rare Earths* **1999**, 98, (315-317), 400-406.
11. Albuquerque, R. Q.; Rocha, G. B.; Malta, O. L.; Porcher, P., *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 331, (5-6), 519-525.
12. Faustino, W. M.; Rocha, G. B.; Silva, F. R. G. E.; Malta, O. L.; de Sa, G. F.; Simas, A. M., *J. Mol. Struct.-Theochem* **2000**, 527, (1-3), 245-251.
13. Freire, R. O.; Mesquita, M. E.; dos Santos, M. A. C.; da Costa, N. B., *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 442, (4-6), 488-491.
14. Pavithran, R.; Kumar, N. S. S.; Biju, S.; Reddy, M. L. P.; Junior, S. A.; Freire, R. O., *Inorg. Chem.* **2006**, 45, (5), 2184-2192.
15. De Sa, G. F.; Malta, O. L.; Donega, C. D.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P. A.; da Silva, E. F., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 196, 165-195.
16. Stewart, J. J. P. MOPAC2009; Stewart Computational Chemistry: EUA, 2009.
17. Bunzli, J. C. G.; Chauvin, A. S.; Kim, H. K.; Deiters, E.; Eliseeva, S. V., *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, (21-22), 2623-2633.
18. Zerner, M. C.; Loew, G. H.; Kirchner, R. F.; Muellerwesterhoff, U. T., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, (2), 589-599.
19. Zerner, M. C., *ZINDO manual*. QTP: University of Florida: Gainesville, FL 32611, 1990.
20. Judd, B. R., *Phys. Rev.* **1962**, 127, (3), 750-761.
21. Ofelt, G. S., *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, (3), 511-&.
22. Malta, O. L.; Ribeiro, S. J. L.; Faucher, M.; Porcher, P., *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, 52, (4), 587-593.
23. Malta, O. L.; Silva, F. R. G. E., *Spectrochim. Acta, Part A*, **1998**, 54, (11), 1593-1599.
24. Malta, O. L.; Silva, F. R. G. E.; Longo, R., *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 307, (5-6), 518-526.
25. Malta, O. L., *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, 354, (42-44), 4770-4776.
26. Faustino, W. M.; Malta, O. L.; de Sa, G. F., *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, (5), 109-114.

Capítulo 7

Conclusão e Perspectivas



7.1. Conclusão

7.2. Perspectivas

7.1. Conclusão

Neste trabalho foram sintetizados os primeiros complexos *pentaquis*(picrato) de Eu(III), Gd(III), Sm(III), com os contra-cátions BIm⁺, BEIm⁺ e BBIm⁺, e os primeiros complexos *tetraquis*(picrato) de Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III); com o contra-cátion EIm⁺, os quais foram devidamente caracterizados e discutidos nesta tese como tendo a fórmula geral: (EIm)₂[TR(Pic)₄(H₂O)₂]Pic (TR³⁺ = Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III)) e dos complexos (LI)₂[TR(Pic)₅] (LI⁺ = BIm⁺, BEIm⁺ e BBIm⁺; TR³⁺ = Sm(III), Eu(III), Gd(III)). Além disso, também foram sintetizados e caracterizados os líquidos iônicos halogenados (BIm-Br, BEIm-Br e BBIm-Br) e picratos (EIm-Pic, BIm-Pic, BEIm-Pic e BBIm-Pic), sendo os líquidos iônicos, BEIm-Pic e BBIm-Pic inéditos.

Os quatro líquidos iônicos picratos apresentaram estabilidade térmica acima de 230 °C. Essa informação foi muito importante, para poder se trabalhar com segurança com estes compostos. A energia de ativação e fator pré-exponencial (método de Kissinger) dos líquidos iônicos, foram muito semelhantes entre si, o que mostrou que a estabilidade cinética desses compostos são muito próximos e que a mudança da cadeia lateral dos cátions imidazólicos praticamente não alteram a cinética de decomposição.

Os complexos foram estáveis em temperaturas próximas a 255 °C. Apesar de o ligante picrato ser energético, essa temperatura é alto o suficiente para se trabalhar com os complexos com uma boa margem de segurança. O estudo cinético do complexo (EIm)₂[Nd(Pic)₄(H₂O)₂]Pic, após a desidratação, apresentou 3 etapas (DTG) de decomposição térmica com energias de ativação e fatores pré-exponenciais (método de Kissinger) iguais a 133,96 kJ mol⁻¹ e 1,37 x 10¹³ s⁻¹ (1ª Etapa), 159,97 kJ mol⁻¹ e 3,47 x 10¹⁴ s⁻¹ (2ª Etapa) e 147,09 kJ mol⁻¹ e 2,27 x 10¹³ s⁻¹ (3ª Etapa), respectivamente, mostrando que a 2ª etapa ocorre de maneira mais fácil (rápida) do que a 1ª e 3ª etapas, devido a um maior número de colisões, sendo esta informação confirmada pela entropia de ativação ($\Delta S^\ddagger$). Os estudos cinéticos pelo método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) mostraram que há uma dependência da energia de ativação com a conversão (grau de decomposição) e que a decomposição térmica, tanto dos líquidos iônicos como a do complexo (EIm)₂[Nd(Pic)₄(H₂O)₂]Pic, ocorre em várias micro-etapas.

O trabalho mostra que os parâmetros termodinâmicos de ativação são dependentes do grau de decomposição térmica dos compostos (conversão α). Até o momento não há na literatura, trabalhos que apresentem estudos termodinâmicos de decomposição térmica em função do grau de decomposição (α).

O estudo da fosforescência dos complexos de Gd(III) mostrou que o primeiro estado T₁ do ligante, localiza-se acima dos estados emissores dos íons Sm(III) e Eu(III), e abaixo do estado

emissor do íon Tb(III), ocorrendo à transferência intermolecular de energia apenas para os dois primeiros íons.

Um dos objetivos do trabalho foi de investigar a influência espectroscópica dos contra cátions ($LI^+ = EMI^+, BMI^+, BEI^+$ e BBI^+) na localização da energia do estado tripleto (T_1) do ligante picrato, estudando os espectros de emissão dos complexos de Gd(III). Exceto pelo complexo de Gd(III) com o contra cátion EMI^+ (hidratado), que apresentou uma estrutura (estequiometria) diferente dos demais complexos de Gd(III), com os outros contra cátions, $(LI)_2[Gd(Pic)_5]$, onde $LI^+ = BMI^+, BEI^+$ e BBI^+ , o qual apresentavam a mesma estrutura na primeira esfera de coordenação, e por isso deveriam apresentar o mesmo estado T_1 . No entanto, devido à mudança dos contra cátions (2ª esfera de coordenação), os ligantes nesses complexos, não apresentaram o mesmo valor de estado T_1 e nem o mesmo de tempo de vida, na realidade são significativamente diferentes, mostrando que os contra cátions afetam a estrutura eletrônica dos ligantes.

A informação é extremamente importante, por que demonstra que a mudança dos contra cátions, afetam sutilmente a estrutura do complexo, alterando ligeiramente a posição do estado tripleto dos ligantes. Esse resultado mostra que há um caminho adicional para um ajuste fino das propriedades luminescentes, sugerindo que o estado tripleto pode ser otimizado, inclusive para aplicações específicas, devido à possibilidade de se conseguir emissão levemente diferente, de acordo com cada contra-cátion.

Foi observado também, a influência dos contra-cátions nas propriedades fotoluminescentes, dos complexos, com fórmula geral: $(LI)_2[TR(Pic)_5]$, onde $TR(III) = Sm$ e Eu , $LI^+ = BMI^+, BEI^+$ e BBI^+ ; o qual apresentaram os parâmetros de intensidade experimental ($R_{Sm(III)}$, R_{02} e Ω_2), significativamente diferentes, para os complexos com os diferentes contra-cátions. Esse resultado corrobora com o fato dos contra-cátions afetarem o ambiente químico em torno dos íons $TR(III)$. É importante destacar, que para esses complexos foram observados um comportamento linear decrescente da relação, estado tripleto (T_1) X tempo de vida (τ), dos complexos de $Sm(III)$ e $Eu(III)$, o qual confirmam que há um caminho para um ajuste fino das propriedades fotoluminescentes, nos complexos aniônicos com contra cátions provenientes de líquidos iônicos.

Os valores da eficiência quântica de emissão do nível $^5D_0$ ($Eu(III)$), η , foi menor para o complexos $(EMI)_2[Eu(Pic)_4(H_2O)_2]Pic$, devido ao acoplamento vibrônico com os osciladores OH, das moléculas de água, enquanto os complexos $(LI)_2[Eu(Pic)_5]$, onde $LI^+ = BMI^+, BEI^+$ e BBI^+ , apresentaram maior eficiência quântica de emissão, por serem anidros.

A concordância entre a estrutura dos complexos de $Eu(III)$ determinada por difração de raios X de monocristal com aquela calculada pelo modelo Sparkle/PM3 evidencia a potencialidade desse modelo na projeção de complexos de coordenação de $TR(III)$. A eficácia deste método é também observada quando se comparam os valores dos estados de energia **S** e **T** teóricos e

experimentais, bem como, os espectros de absorção dos complexos de Eu(III) teóricos e experimentais. O método foi sensível o suficiente para separar os estados tripletos dos complexos com os diferentes contra cátions.

Os resultados obtidos através dos cálculos teóricos dos complexos de Eu(III) também indicam que é possível fazer um ajuste fino das propriedades luminescentes, através das mudanças dos contra cátions, além de demonstrar que para os sistemas estudados o mecanismo de transferência de energia dos complexos de Eu(III), ocorrem do estado T_1 para o estado $^5D_0$ ($T_1 \rightarrow ^5D_0$), exceto para o complexo $(BMIm)_2[Eu(Pic)_5]$, que teve como principal mecanismo a transferência de energia do estado T_1 para o estado $^5D_1$ ($T_1 \rightarrow ^5D_1$), o qual, também apresentou o maior rendimento quântico teórico.

O diagrama de cromaticidade CIE mostrou que a emissão luminescente dos complexos de Eu(III) encontram-se na região do vermelho e do Sm(III) encontram-se na região do laranja, próximo a região do vermelho. Exceto, para o complexo $(EMIm)_2[Sm(Pic)_4(H_2O)_2]Pic$ que realmente se encontra na região do laranja.

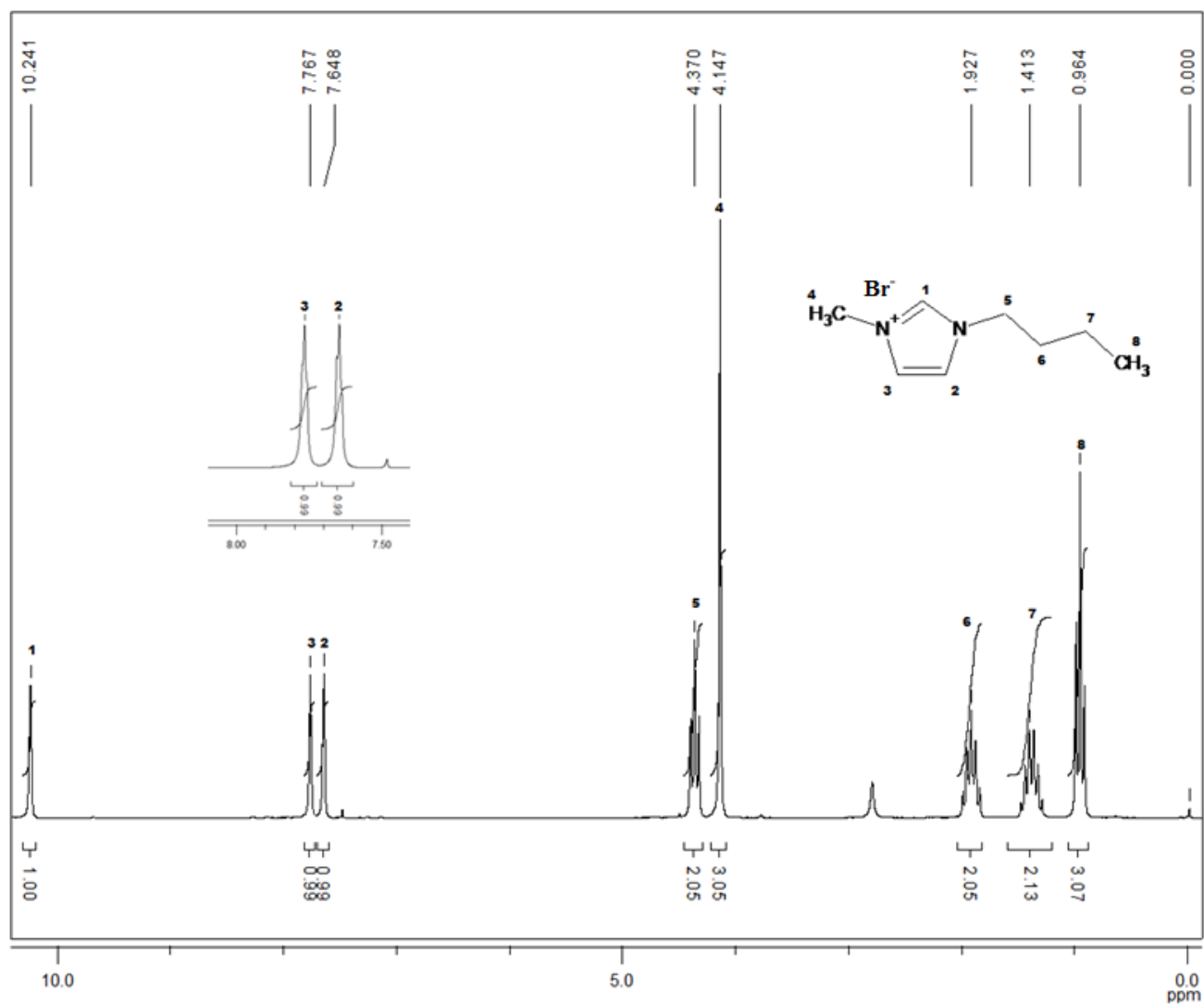
Os dados fotoluminescentes evidenciam que os complexos de európio e samário podem ser usados como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs).

7.2. Perspectivas

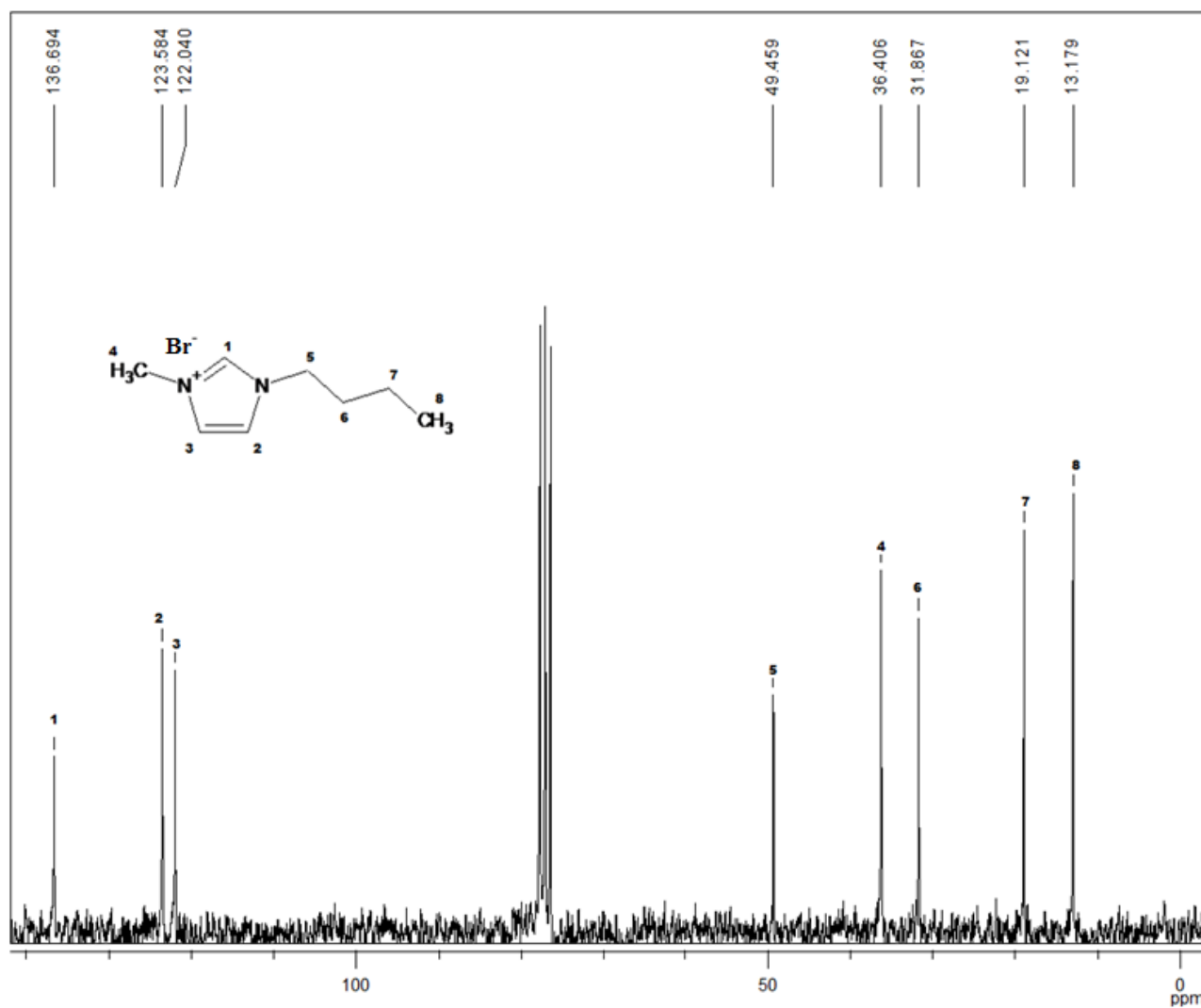
Este trabalho produziu resultados interessantes sobre o sistema *pentaquis* (LI)₂[TR(Pic)₅], abrindo a possibilidade de vários estudos e projetos futuros, dentre eles:

- Preparar novos complexos *pentaquis* com outros ligantes, dentre esses novos ligantes, as β-dicetonatos e estudar as suas propriedades fotoluminescentes.
- Verificar se o comportamento linear na relação, estado tripleto (T₁) X tempo de vida (τ), se mantém com complexos *pentaquis* com outros ligantes.
- Preparar nanopartículas de materiais luminescentes funcionalizadas contendo os complexos *pentaquis*(picrato) e com outros complexos, dentre eles novos *pentaquis*.
- Desenvolver sistemas luminescentes à base dos polímeros dopados com os complexos *pentaquis*(picrato) e com outros complexos.
- Desenvolver uma relação teórica com as mudanças das cadeias laterais dos contra cátions imidazólicos e o estado tripleto dos ligantes coordenados ao íon TR(III).
- Realizar os estudos cinéticos de decomposição térmica e de termodinâmica de ativação com novos complexos, incluindo os *pentaquis* e com outros líquidos iônicos.
- Verificar a aplicabilidade dos complexos *pentaquis*(picrato) de terras raras como camada emissora em dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs).
- Realizar estudos teóricos utilizando o Sparkle/PM3 para outros tipos de complexos.

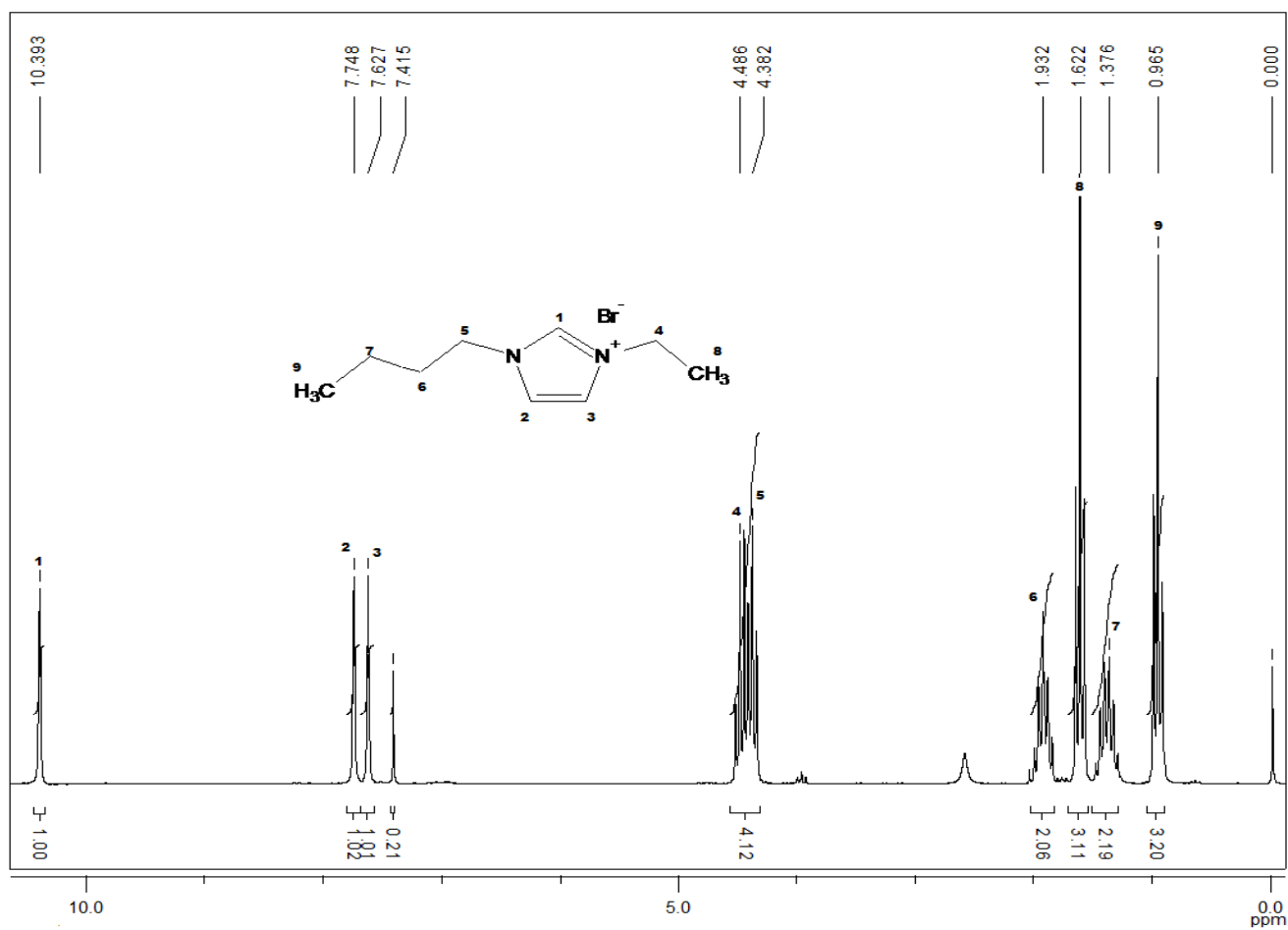
Anexos



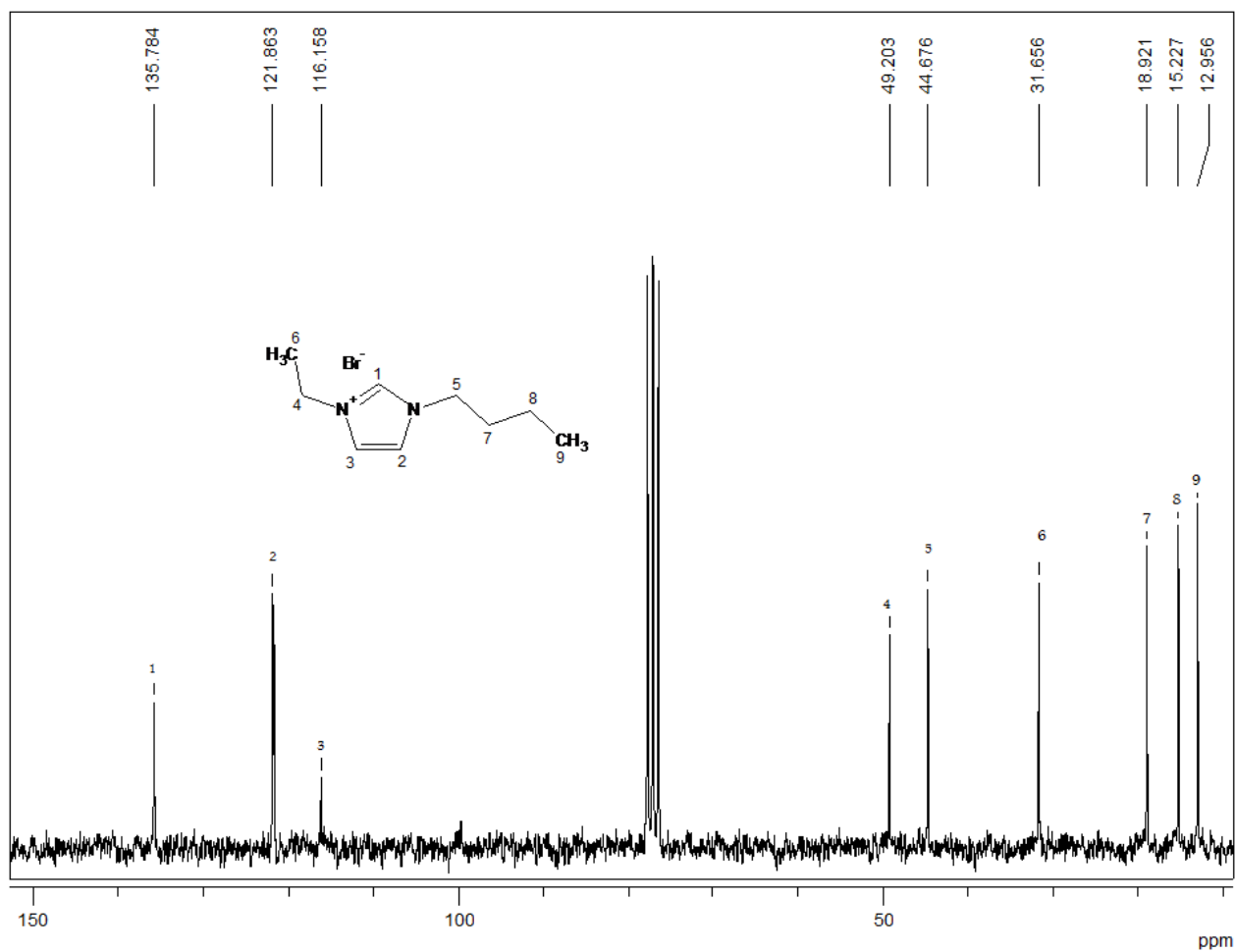
Anexo 1. Espectro de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) do BMIm-Br



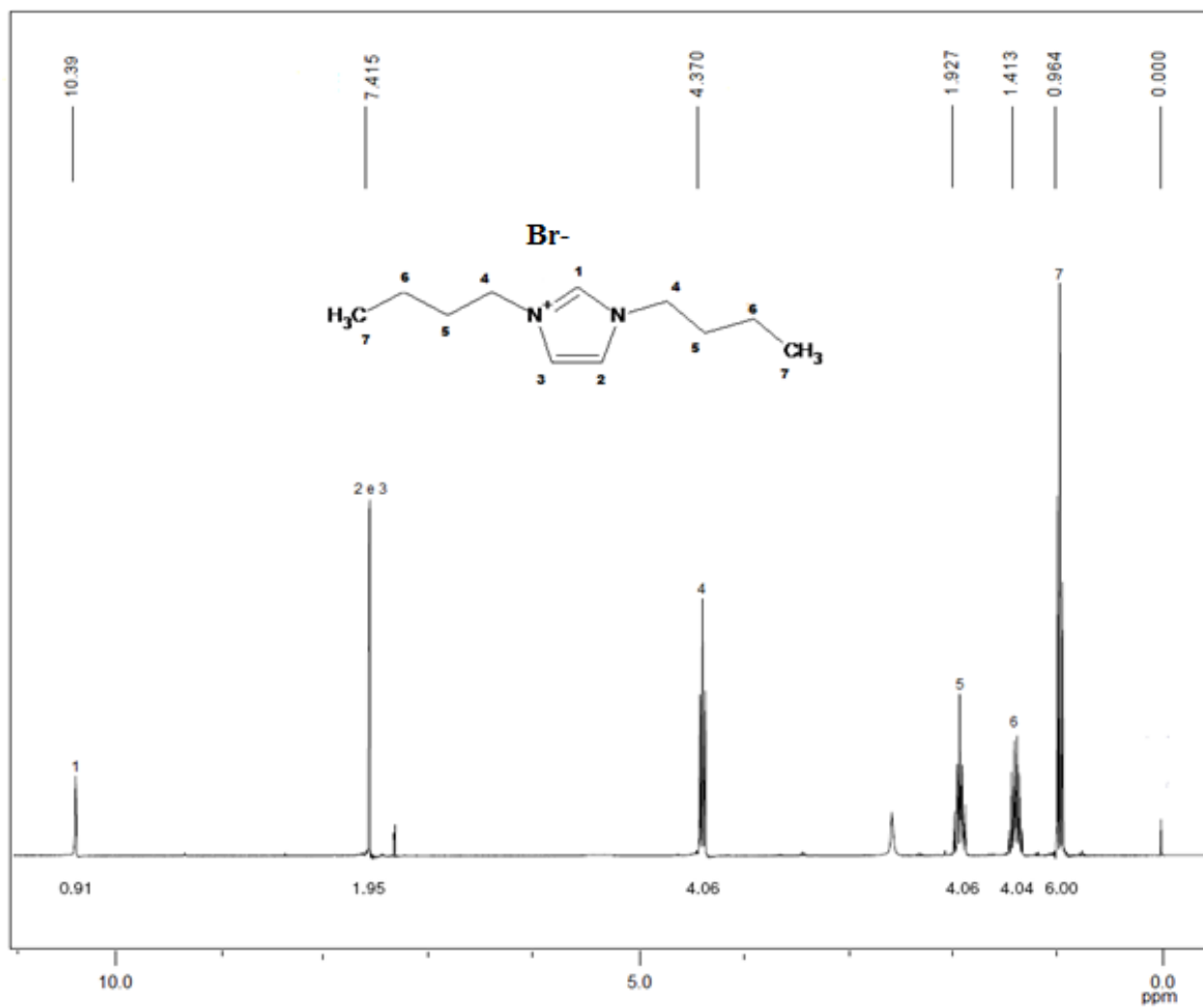
Anexo 2. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (200 MHz, CDCl_3) do BMIm-Br.



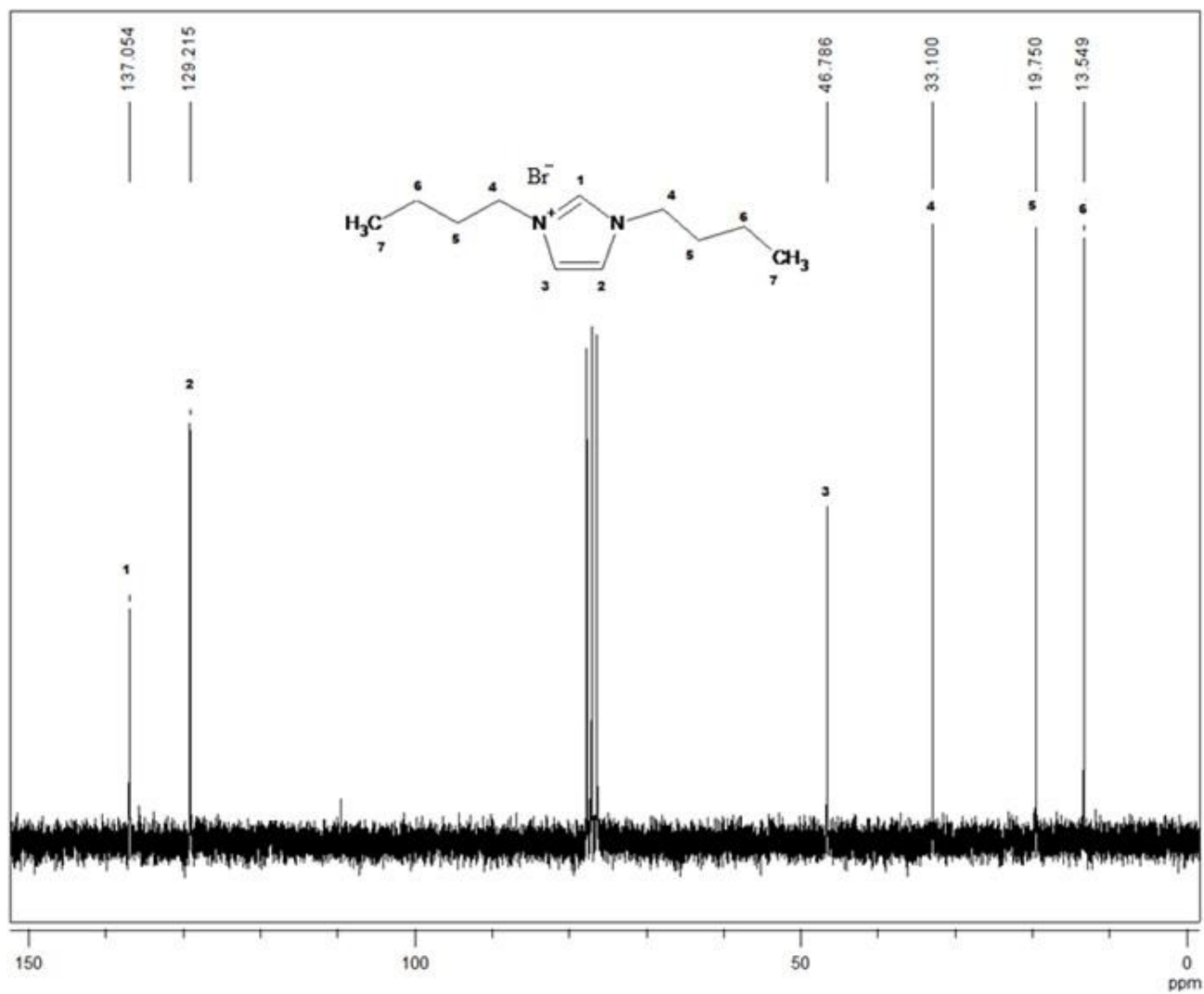
Anexo 3. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) do BEIm-Br.



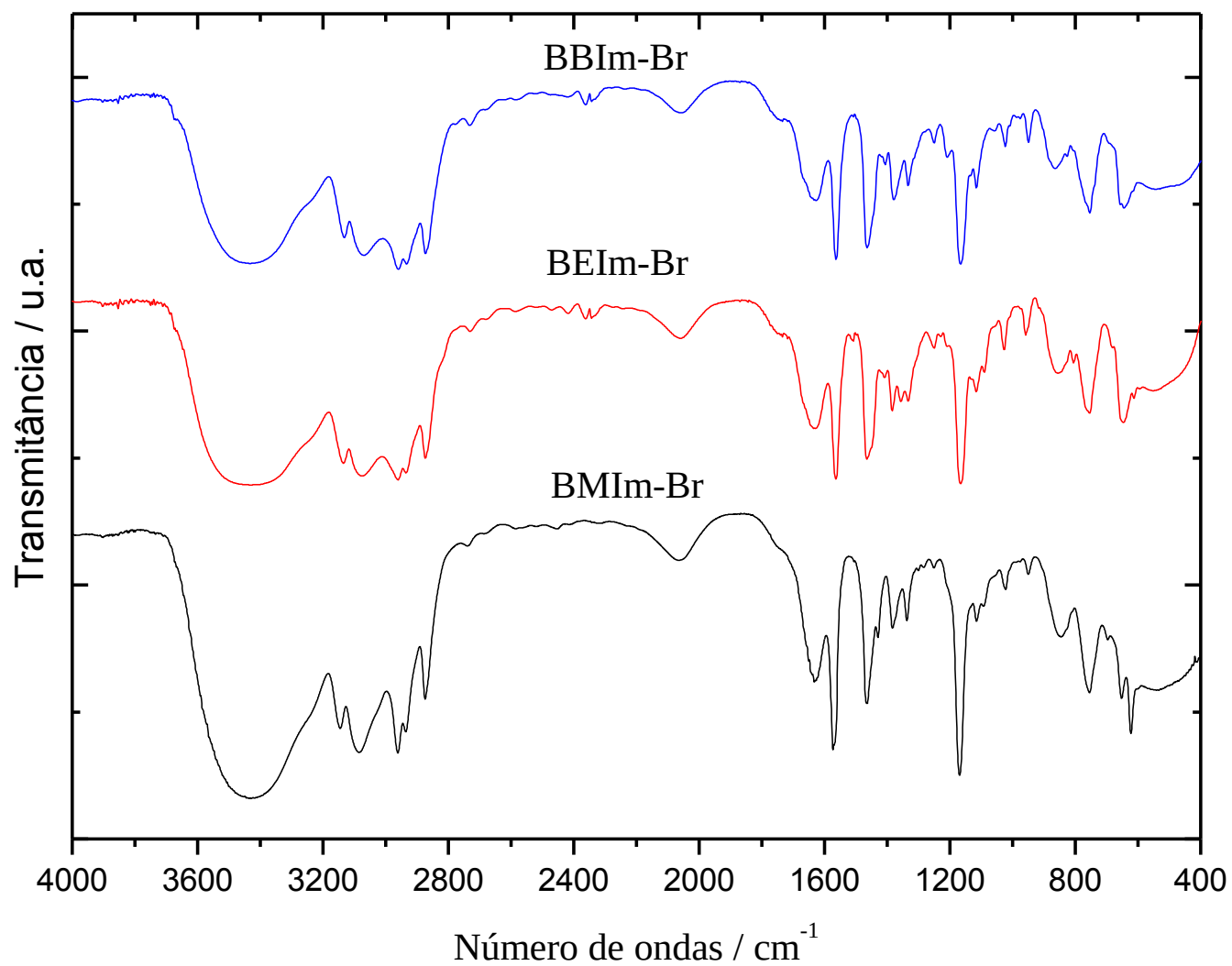
Anexo 4. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (200 MHz, CDCl_3) do BEIm-Br.



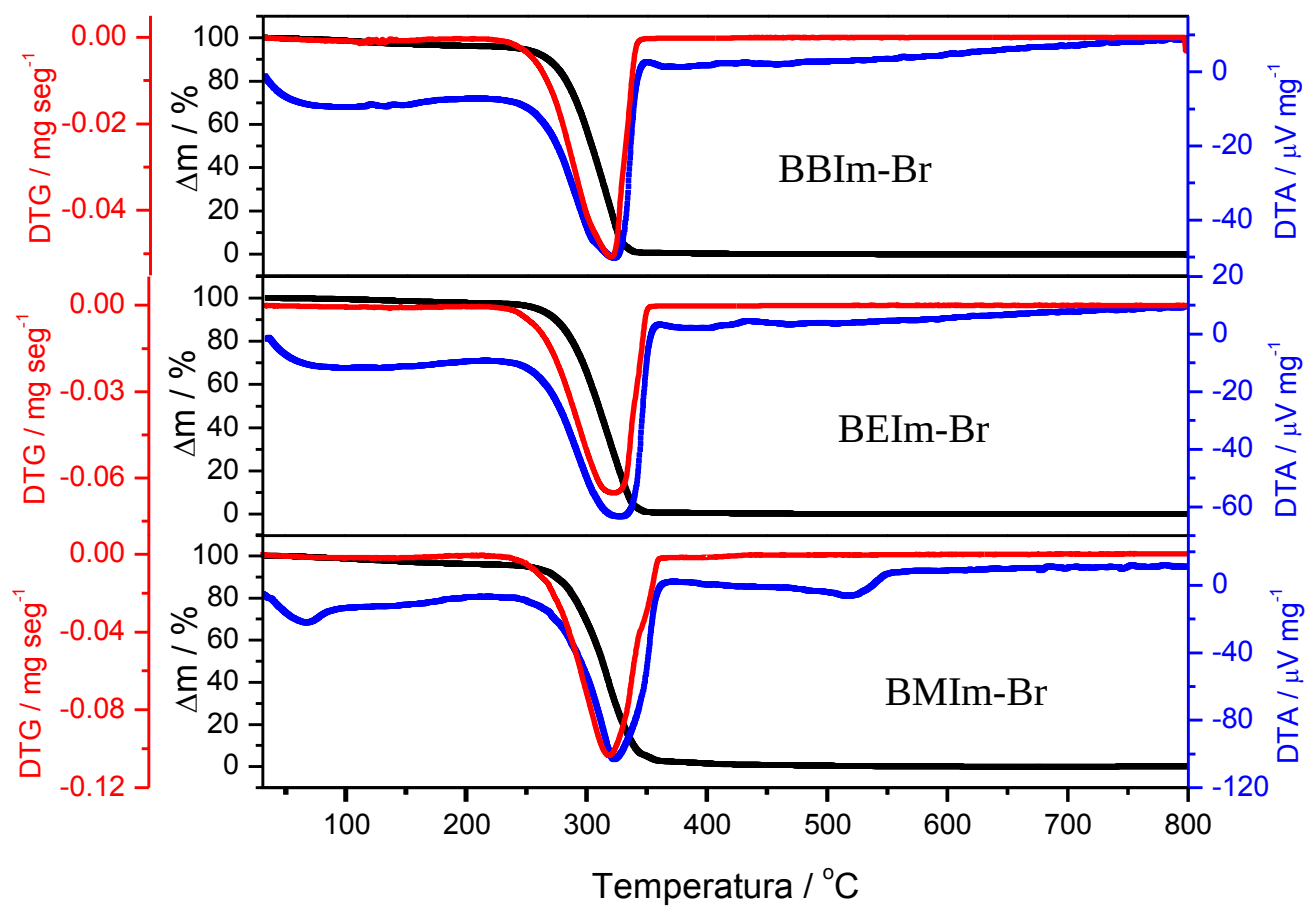
Anexo 5. Espectro de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) do BBIm-Br



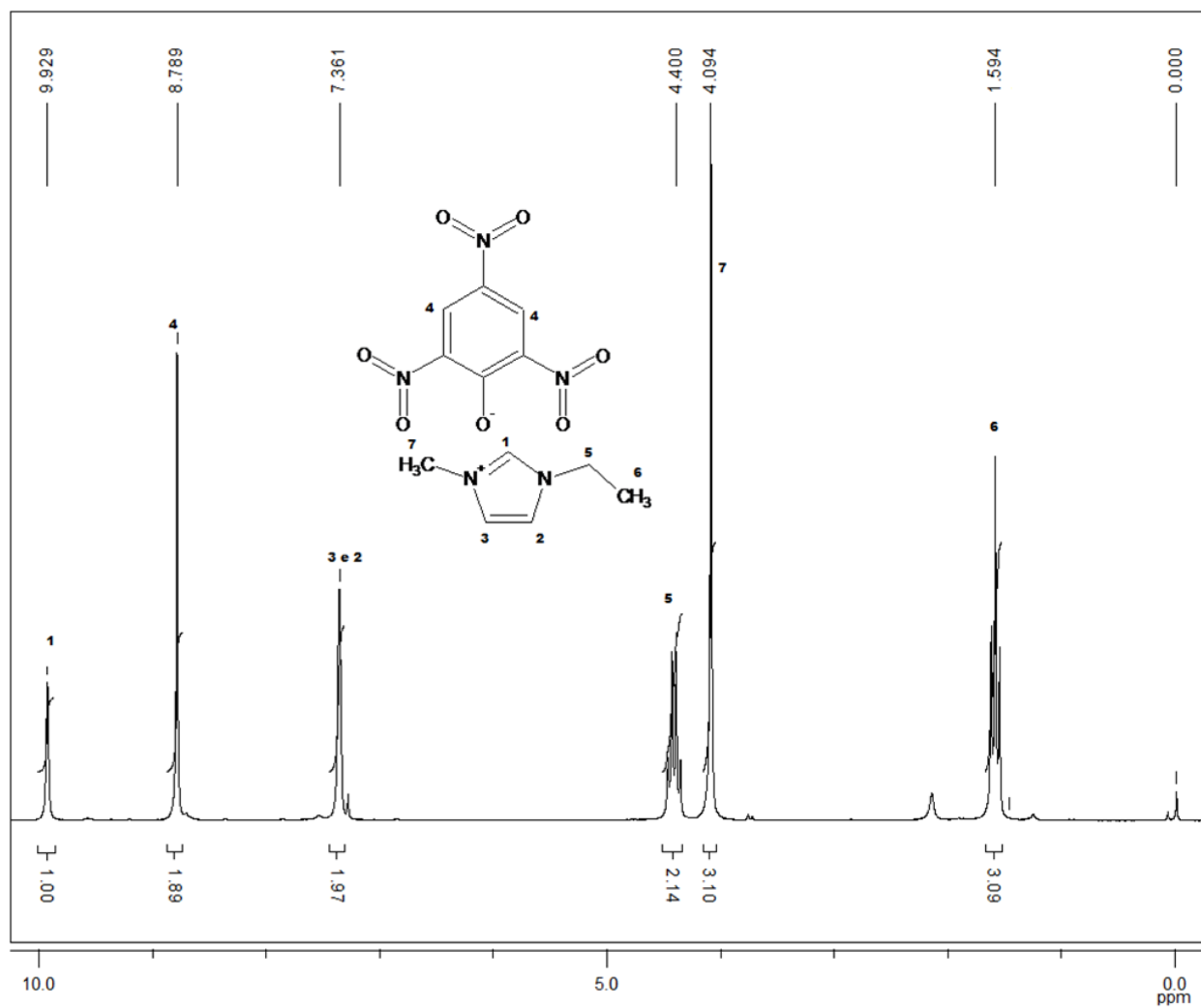
Anexo 6. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (200 MHz, CDCl_3) do BBIm-Br.



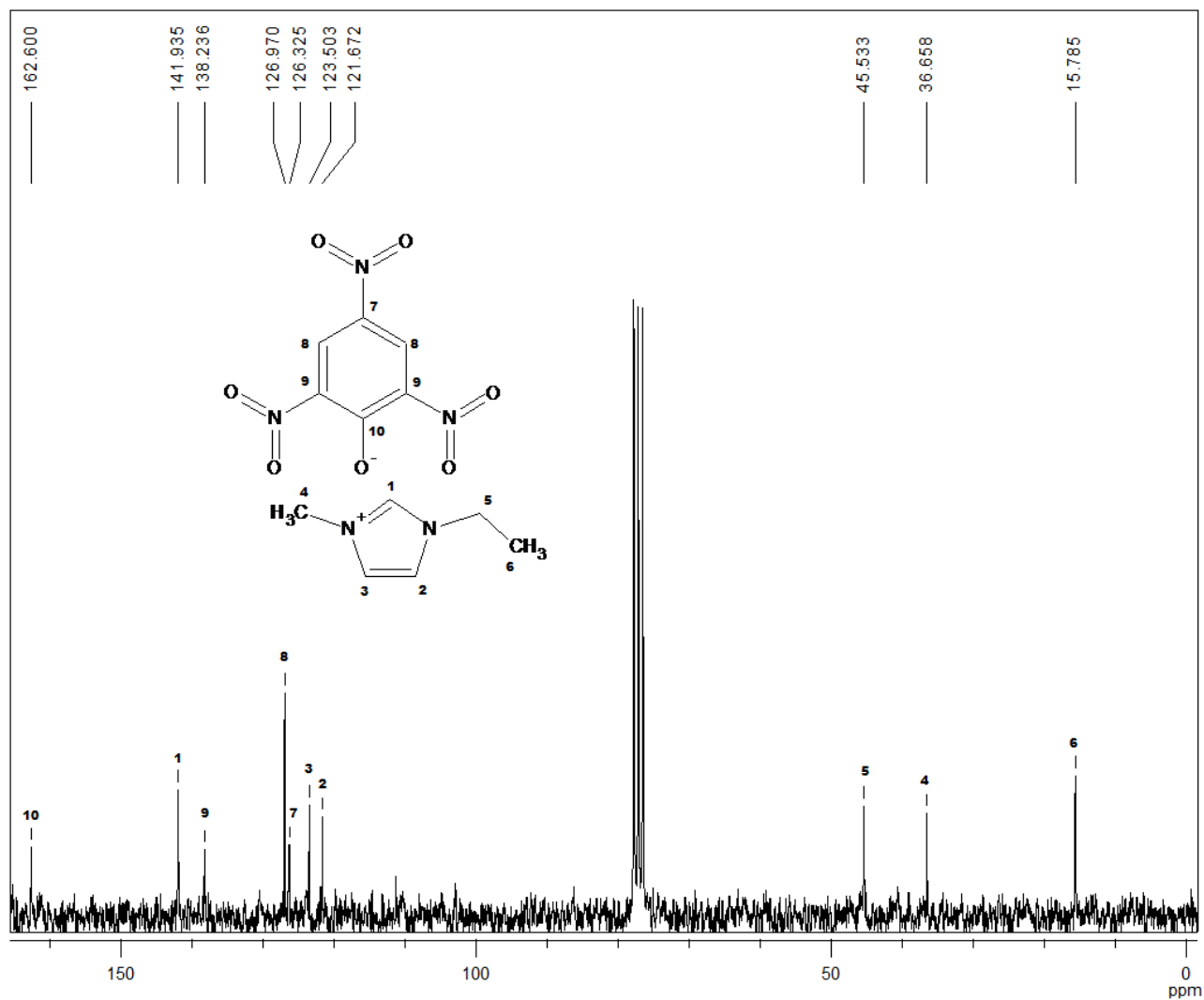
[Anexo 7](#). Espectros de absorção na região do infravermelho dos líquidos iônicos BMIm-Br, BEIm-Br e BBIm-Br.



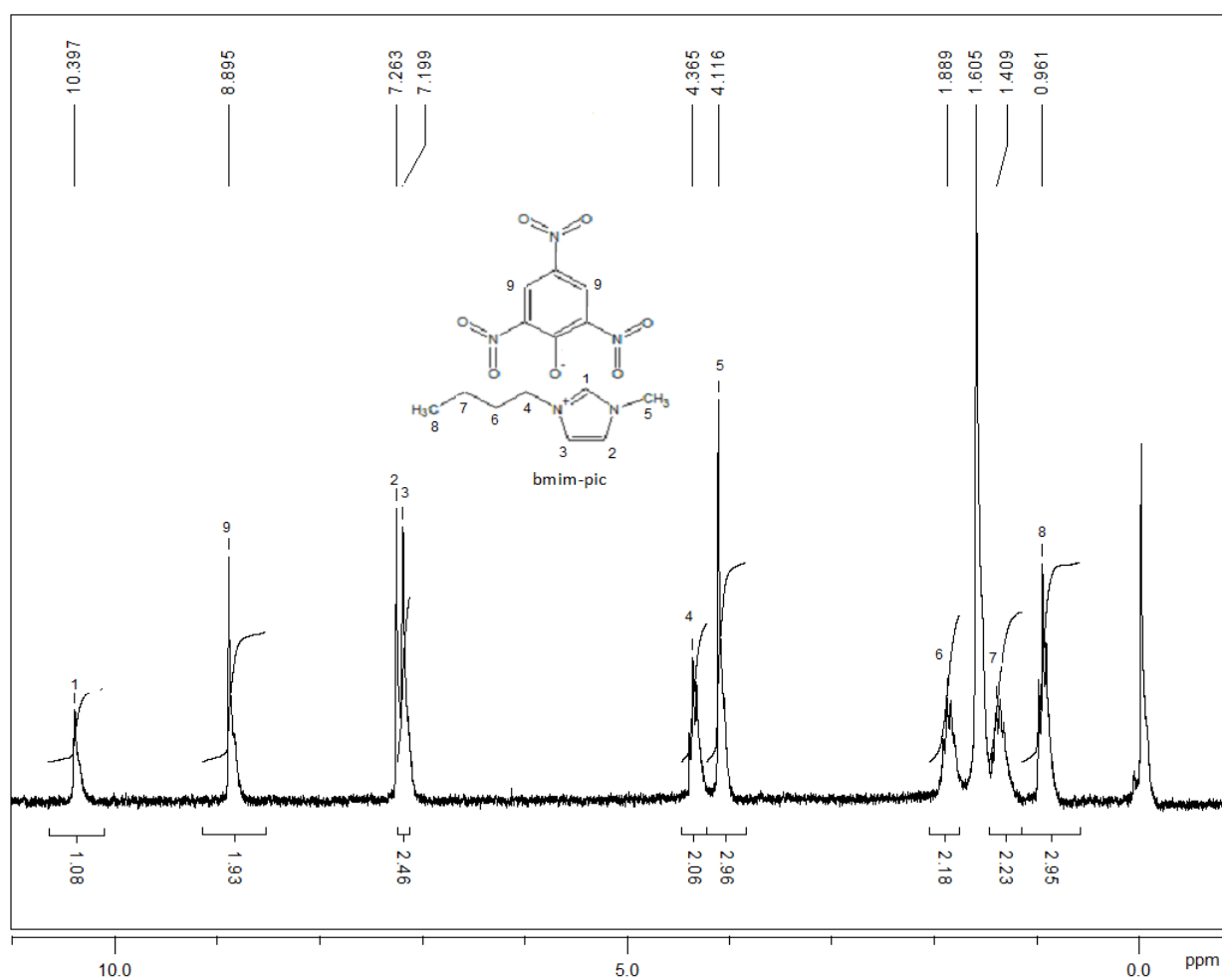
Anexo 8. Curva TG/DTG e DTA dos líquidos iônico BMIm-Br, BEIm-Br e BBIm-Br.



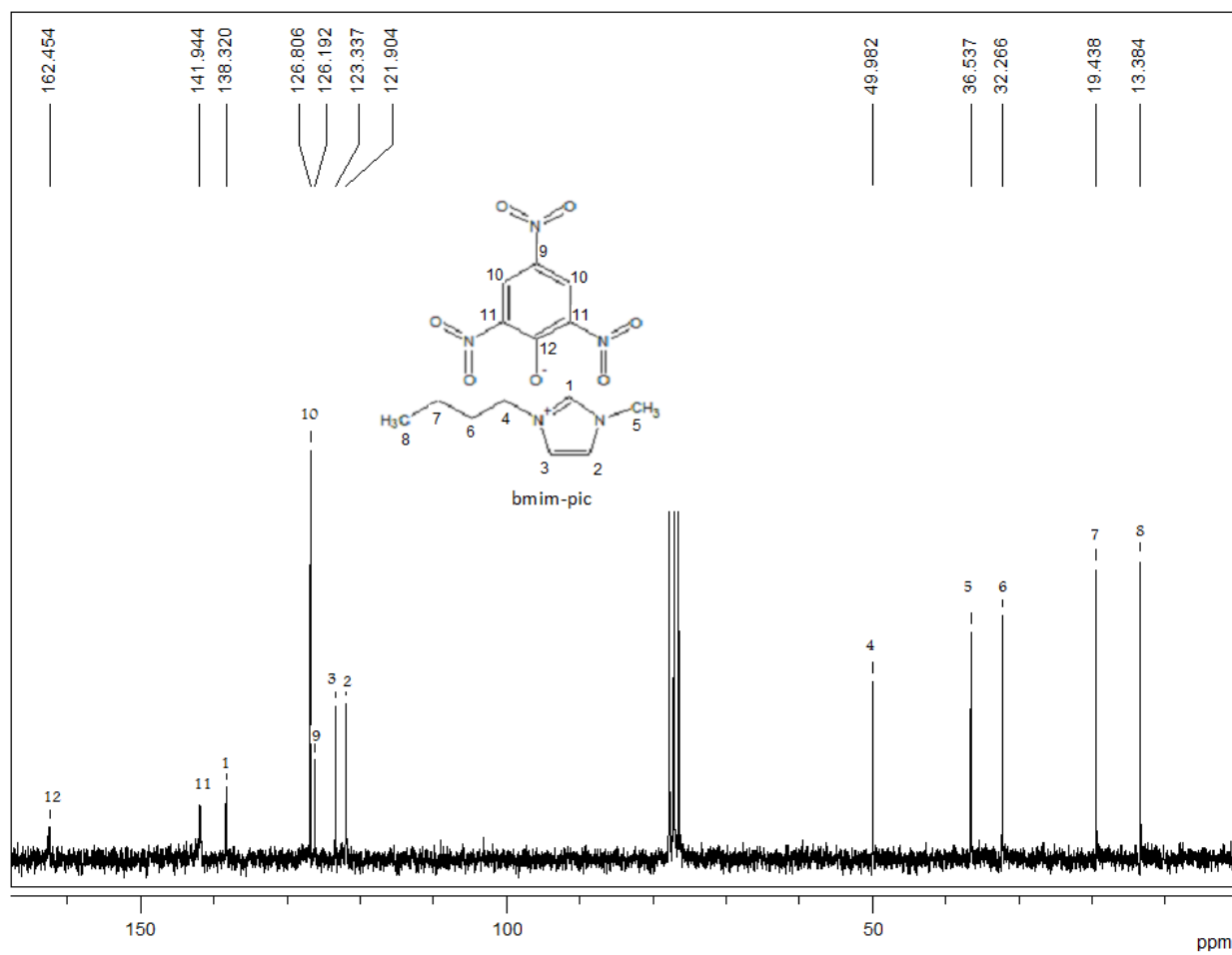
Anexo 9. Espectro de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) do EMIm-Pic.



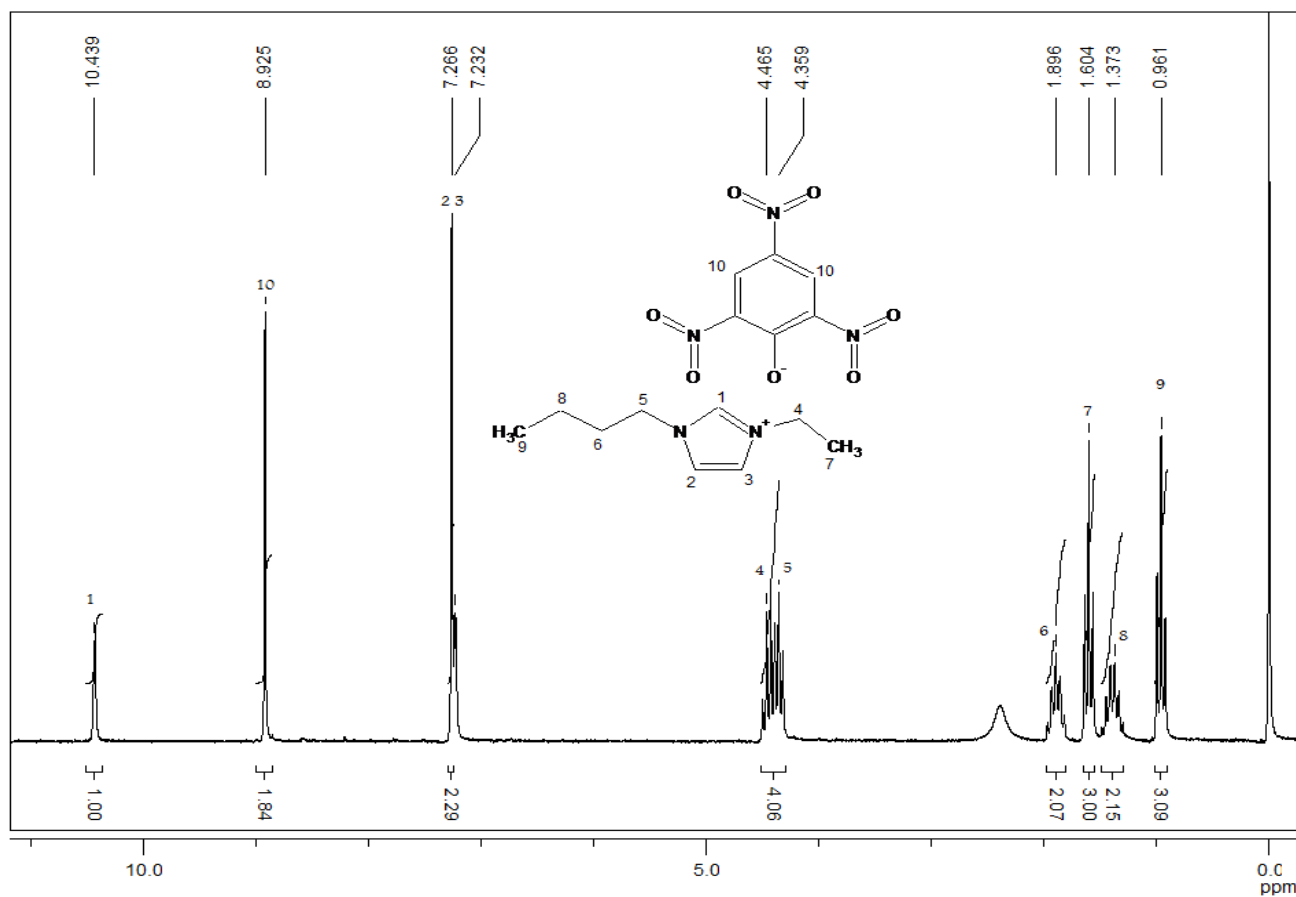
Anexo 10. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (200 MHz, CDCl_3) do EMIm-Pic



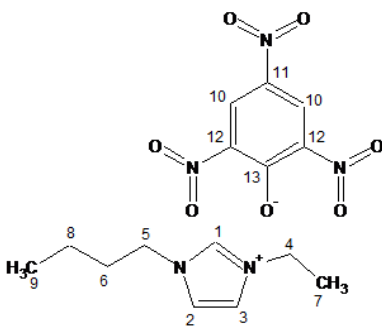
Anexo 11. Espectro de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) do BMIm-Pic.



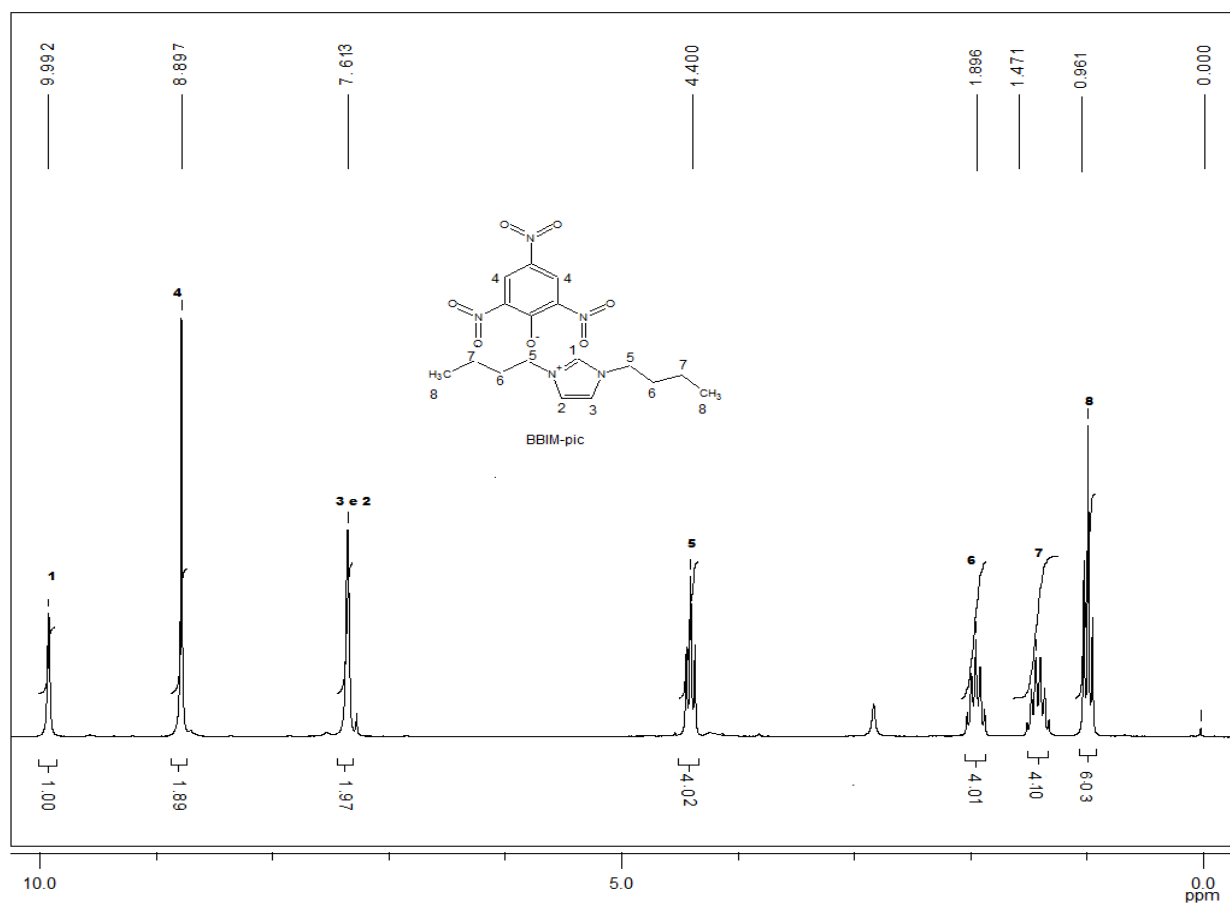
Anexo 12. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (200 MHz, CDCl_3) do BMIm-Pic.



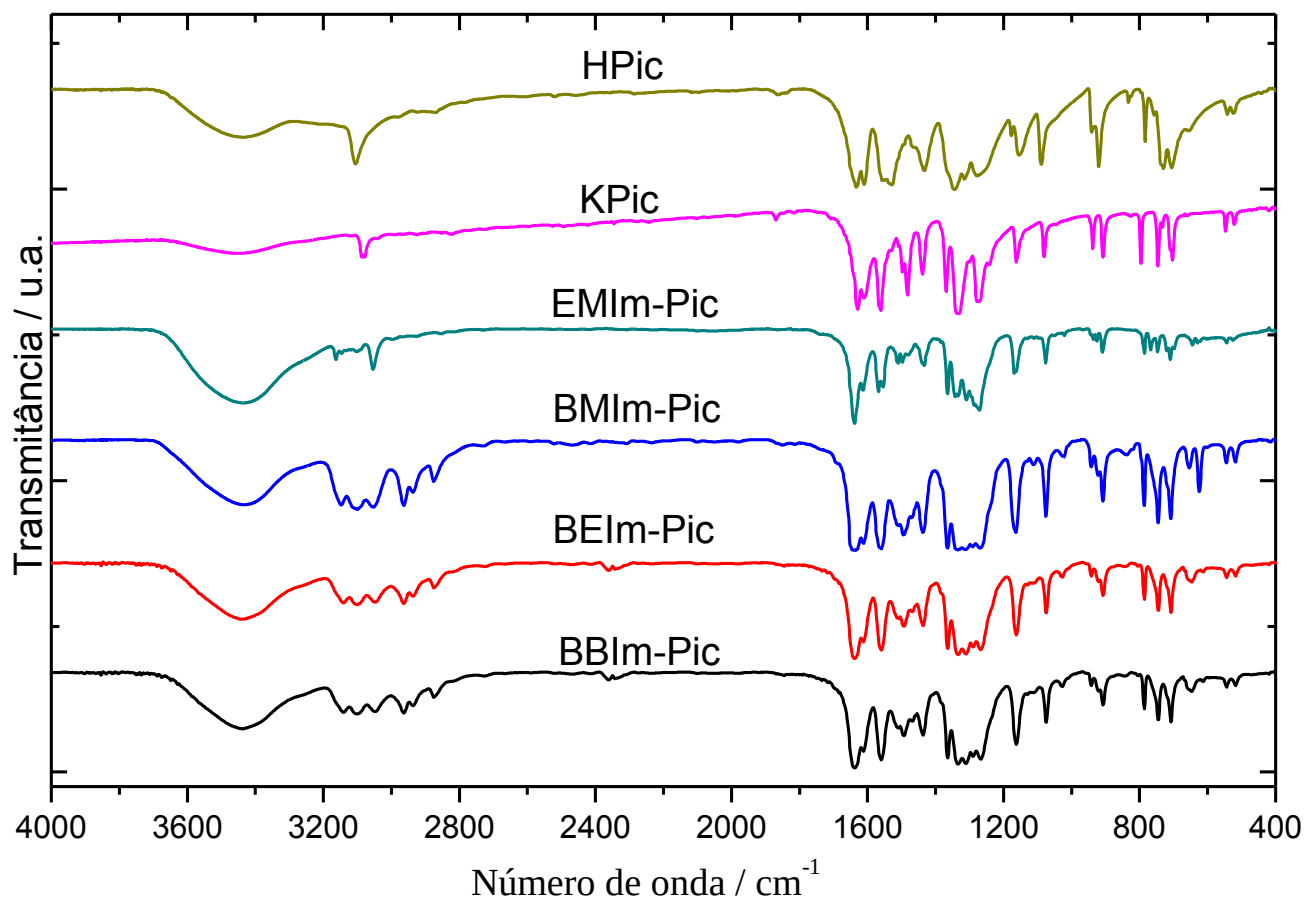
Anexo 13. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) do BEIm-pic.



Anexo 14. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (200 MHz, CDCl_3) do BEIm-pic.



Anexo 15. Espectro de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) do BBIm-Pic.



Anexo 16. Espectros de absorção na região do infravermelho dos ácido pícrico, picrato de potássio, EMIm-pic, BMIm-Pic, BEIm-Pic e BBIm-Pic.

ANEXOS

Anexo 17. Dados relacionados à coleta, resolução e refinamento da estrutura cristalina de BMIm-Pic.

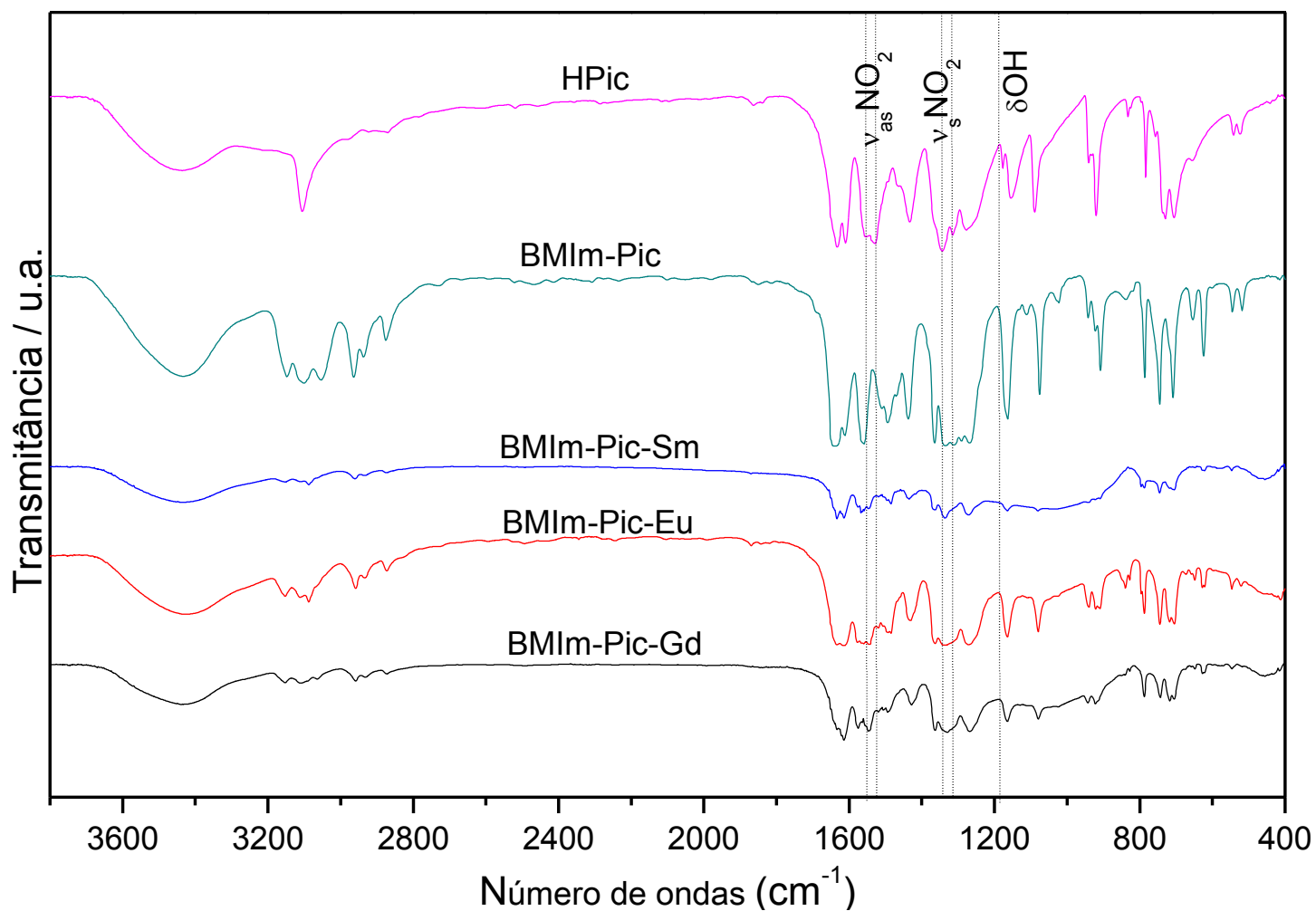
BMIm-Pic			
Fórmula empírica	C ₁₄ H ₁₇ N ₅ O ₇	Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	1,019
Massa molecular (g mol ⁻¹)	367,33		-8 ≤ h ≤ 8
Sistema cristalino	Monoclínico	Faixa de índices de Miller	-24 ≤ k ≤ 24
grupo espacial	P 2 ₁ /n		-11 ≤ l ≤ 11
Radiação; λ (Å)	Cu Kα ; 1,54184	Faixa de θ usada na coleta dos dados (°)	3,94 a 58,93
Temperatura (K)	173(2)	Reflexões coletadas	14227
Parâmetros da célula unitária	a (Å)	Reflexões únicas [R _{int}]	2393 [0,0261]
	b (Å)	θ = 58,93° (%)	100
	c (Å)	Transmissão máxima e mínima	0,9508 e 0,6921
	α = γ (°)	Dados; restrições; parâmetros	2393 ; 0 ; 236
	β(°)	Índices de R final [I>2σ(I)]	R ₁ = 0,0427 ; wR ₂ = 0,1122
Volume (Å ³)	1673,70(6)	Índices de R (para todos os dados)	R ₁ = 0,0427; wR ₂ = 0,1122
Z	4	Qualidade do ajuste sobre F ²	1,036
Densidade calculada (g cm ⁻³)	1,458	Máximo e mínimo de densidade de carga residual no mapa de Fourier (Δρ) (e Å ⁻³)	0,672 e -0,219
F(000)	768	Correção de absorção	multi-scan

ANEXOS

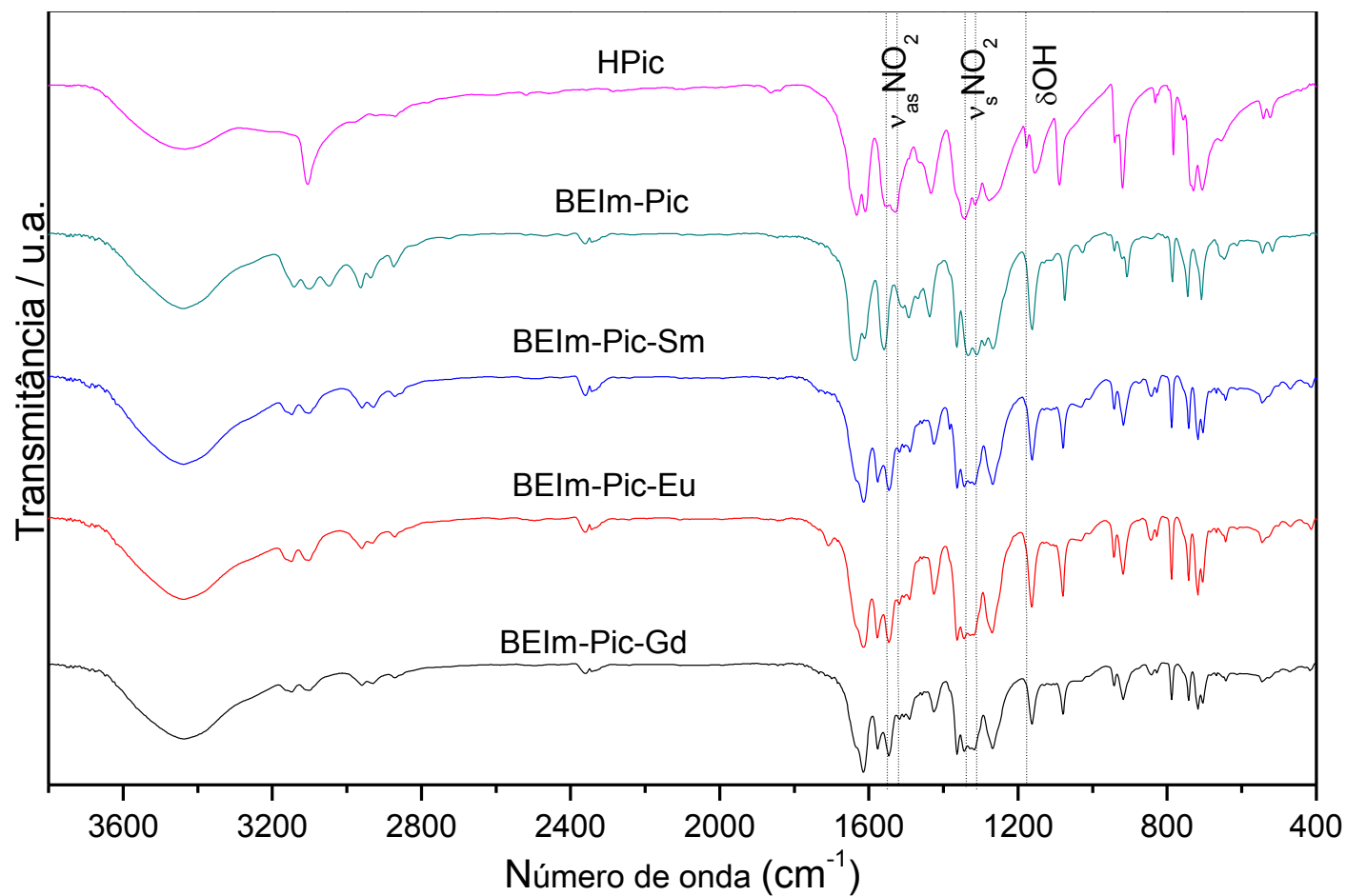
Anexo 18. Parâmetros geométricos para as ligações intermoleculares [Å e °] em BMIm-Pic.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C11-H11...O1 ⁱ	0,95	2,20	3,030(3)	146
C12-H12...O6 ⁱⁱ	0,95	2,45	3,339(3)	156
C14-H14A...O1 ⁱ	0,98	2,44	3,314(3)	148
C14-H14A...O2 ⁱ	0,98	2,49	3,342(3)	146
C14-H14B...O2 ⁱⁱⁱ	0,98	2,51	3,408(4)	152
C14-H14C...O1 ^{iv}	0,98	2,43	3,220(3)	137
C15-H15A...O3	0,99	2,47	3,367(3)	150
C17-H17A...O3	0,99	2,60	3,439(4)	143

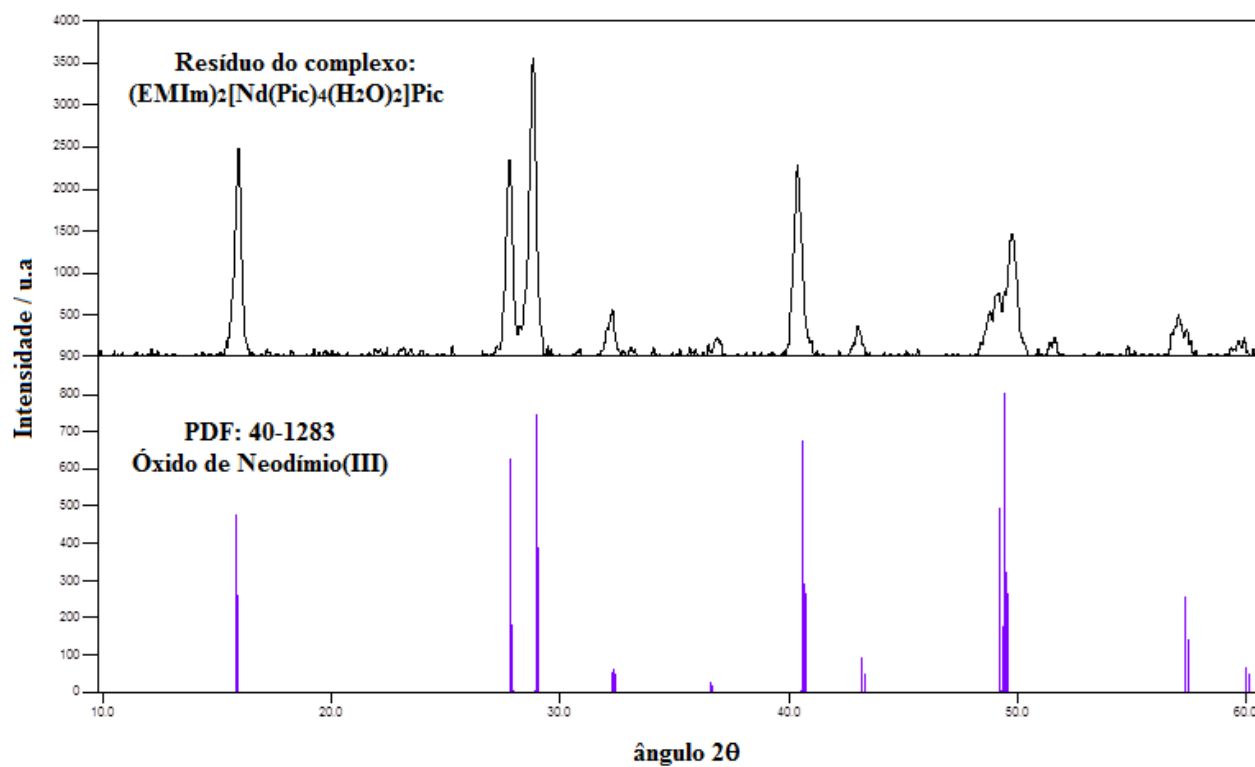
Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: i = 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z, ii = 1/2-x, 1/2+y, 3/2-z, iii = 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z, iv = -1/2+x, 1/2-y, 1/2+z.



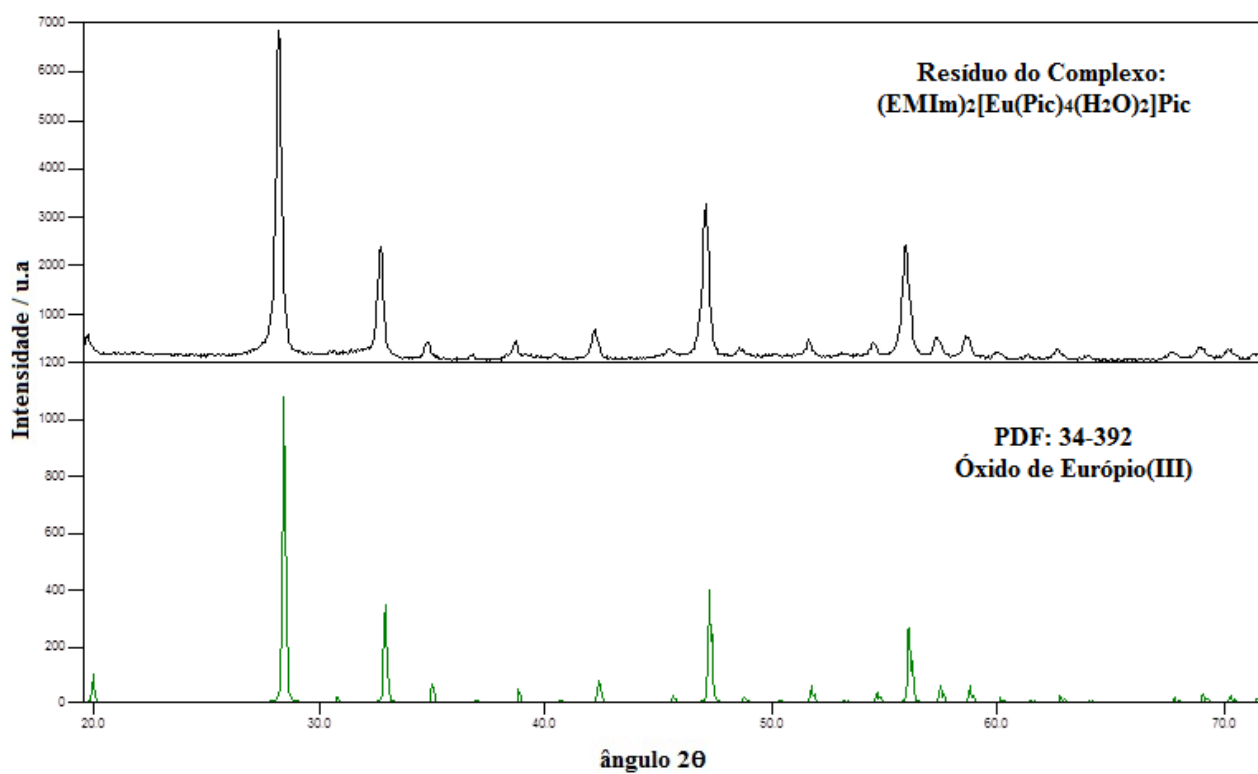
Anexo 19. Espectro de absorção na região do infravermelho (3800 cm^{-1} a 400 cm^{-1}) do ácido pícrico (HPic), do líquido iônico (BMIm-Pic) e dos complexos $(\text{BMIm})_2[\text{TR}(\text{Pic})_5]$, onde TR = Sm, Eu e Gd.



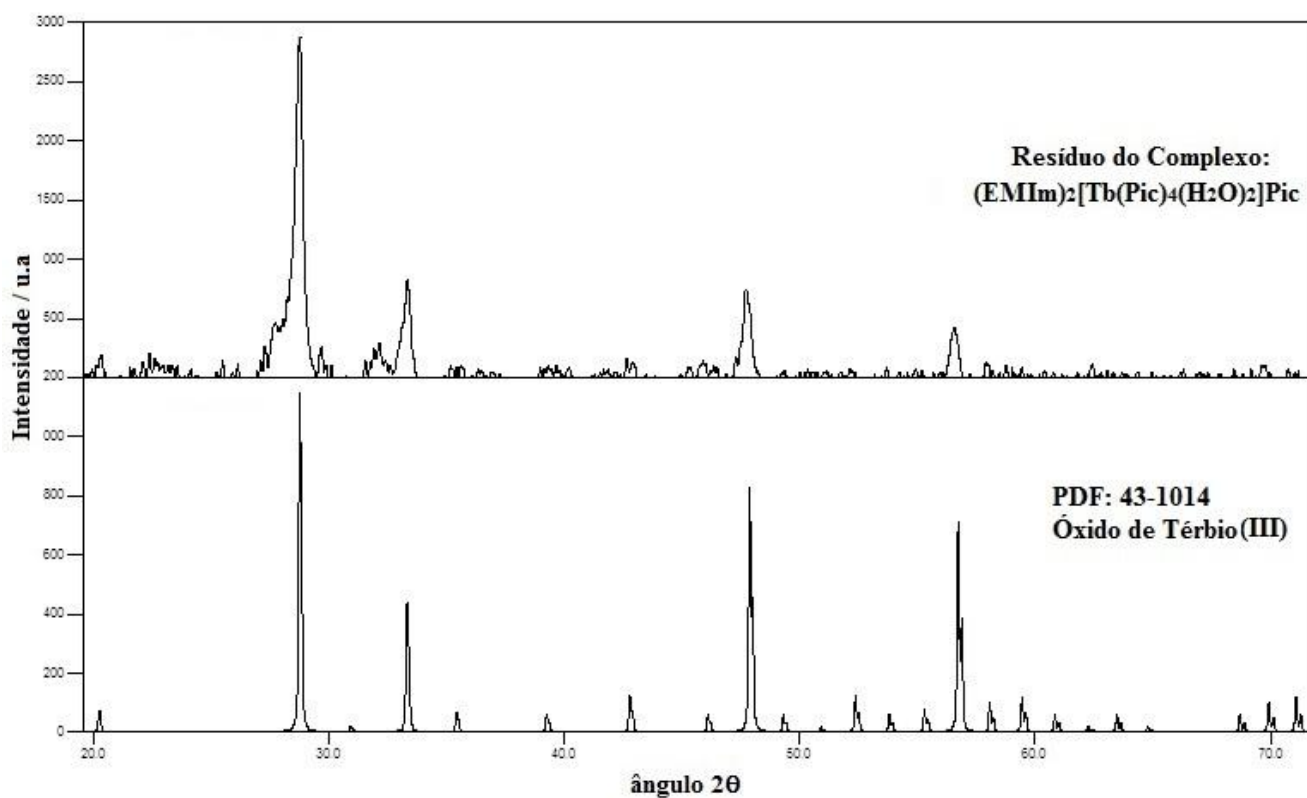
Anexo 20. Espectro de absorção na região do infravermelho (3800 cm^{-1} a 400 cm^{-1}) do ácido pícrico (HPic), do líquido iônico (BEIm-Pic) e dos complexos $(\text{BEIm})_2[\text{TR}(\text{Pic})_5]$, onde TR = Sm, Eu e Gd.



Anexo 21. Difratoograma do resíduo do complexo de $(EMIm)_2[Nd(Pic)_4(H_2O)_2]Pic$ e o difratoograma do PDF 40-1283 (banco de dado) referente ao óxido de neodímio(III).



Anexo 22. Difratoograma do resíduo do complexo de $(\text{EMIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$ e o difratoograma do PDF 34-392 (banco de dado) referente ao óxido de európio(III).



Anexo 23. Difratoograma do resíduo do complexo de $(\text{EMIm})_2[\text{Tb}(\text{Pic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Pic}$ e o difratoograma do PDF 43-1014 (banco de dado) referente ao óxido de térbio(III).

ANEXOS

Anexo 24. Dados cristalográficos e de refinamento estrutural dos complexos (EMIm)₂[TR(Pic)₄(H₂O)₂]Pic, onde TR³⁺ =Nd Sm, Eu, Gd e Tb.

Parâmetros	(EMIm) ₂ [Ln(Pic) ₄ (H ₂ O) ₂]Pic				
	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
Fórmula empírica	C ₄₂ H ₃₆ N ₁₉ NdO	C ₄₂ H ₃₆ N ₁₉ SmO	C ₄₂ H ₃₆ N ₁₉ EuO	C ₄₂ H ₃₆ N ₁₉ GdO	C ₄₂ H ₃₆ N ₁₉ TbO
Peso molecular	1543,14	1549,25	1550,86	1556,15	1557,82
Temperatura, K	150(2)	293(2)	120(2)	120(2)	293(2)
Radiação / onda, Å	Mo Kα / 0,71073	Mo Kα / 0,71073	Mo Kα / 0,71073	Mo Kα / 0,71073	Cu Kα / 1,54184
Sistema cristalino	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Grupo espacial	Pī	Pī	Pī	Pī	Pī
a, Å	13,9670(4)	14,0326(2)	13,8856(2)	13,8628(3)	13,9745(3)
b, Å	14,0418(3)	14,1397(2)	14,0415(2)	14,0441(3)	14,1703(3)
c, Å	16,6836(4)	16,8984(2)	16,6541(2)	16,6572(4)	16,9310(4)
α, °	71,976(2)	71,9940(10)	71,9260(10)	71,862(2)	71,831(2)
β, °	75,060(2)	75,8860(10)	76,0390(10)	76,023(2)	75,958(2)
γ, °	69,983(2)	69,627(2)	69,9750(10)	69,941(2)	69,480(2)
Volume, Å ³	2889,93(12)	2889,93(12)	2866,95(7)	2861,73(11)	2949,76(11)
Z / calculo de densidade, Mg/m ³	2 / 1,773	2 / 1,742	2 / 1,797	2 / 1,806	2 / 1,754
Coefficiente de absorção, mm ⁻¹	1,023	1,116	1,219	1,285	6,986
F(000)	1554	1558	1560	1562	1564
Dimensão do Cristal, mm ³	0,52 x 0,32 x 0,16	0,44 x 0,27 x 0,15	0,39 x 0,26 x 0,06	0,26 x 0,22 x 0,08	0,34 x 0,16 x 0,07
Faixa de θ para a coleta de dados (°)	2,78 para 26,37	2,77 para 26,37	1,79 para 26,37	1,79 para 26,37	3,42 para 62,54
Limites dos índices de Miller	-17≤h≤17 -17≤k≤17 -20≤l≤20	-17≤h≤17 -17≤k≤17 -21≤l≤21	-17≤h≤17 -17≤k≤17 -20≤l≤20	-17≤h≤17 -17≤k≤17 -20≤l≤20	-15≤h≤15 -16≤k≤16 -19≤l≤18
Coleta de reflexão /	57589 / 11806	45113 / 12064	243500 / 11730 [R(int)]	29866 / 11704	41150 / 9191
unique [R _{int}]	[R(int)] = 0,0398]	[R(int)] = 0,1186]	=0,0711]	[R(int)] = 0,0306]	[R(int)] = 0,0308]
Abrangência, %	99,9 (p/ 26,37°)	99,9 (p/ 26,37°)	100 (p/ 26,37°)	100 (p/ 26,37°)	97,6 (p/ 62,54°)
Correção de absorção	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan	analítico
Transmissão máxima e mínima,	0,8505 e 0,6183	0,8505 e 0,6395	0,9304 e 0,6477	0,9404 e 0,7312	0,6405 e 0,1998
Dados / restrições / parâmetros	11806 / 6 / 908	12064 / 6 / 908	11730 / 6 / 908	11704 / 6 / 908	9191 / 6 / 908
Concordância sobre F ²	1,053	1,014	1,128	1,069	1,036
índices R (todos os dados)	R1 = 0,0247, wR2 = 0,0544	R1 = 0,0505, wR2 = 0,1235	R1 = 0,0267, wR2 = 0,0580	R1 = 0,0241, wR2 = 0,0575	R1 = 0,0289, wR2 = 0,0741
índices Final R [I>2σ(I)]	R1 = 0,0300, wR2 = 0,0572	R1 = 0,0560, wR2 = 0,1264	R1 = 0,0356, wR2 = 0,0666	R1 = 0,0317, wR2 = 0,0666	R1 = 0,0334, wR2 = 0,0779
Altura de picos residuais, Å ⁻³	0,644 e -0,455	1,093 e -1,555	1,525 e -0,585	0,642 e -0,607	0,391 e -0,432

Anexo 25: Os detalhes dos parâmetros para a coleta dos dados, refinamentos celular e redução dos dados foram realizadas utilizando o software CRYSLISPRO.¹ A estrutura foi resolvida também utilizando o software SIR-92² e refinados pelo método da matriz completa de mínimos quadrados em F2 com parâmetros térmicos anisotrópicos utilizando software em SHELXL-97.³ Parâmetros posicionais de deslocamento atômicos anisotrópico para todos os átomos não-hidrogenóides foram refinados. Átomos de hidrogênio foram colocados geometricamente e os parâmetros posicionais foram refinadas através de um modelo de equitação, com exceção das moléculas de água coordenadas. Neste caso, as posições dos hidrogênios foram refinadas utilizando o comando 'DFIX' com os átomos de hidrogênio, separadas por 1,40 Å e os comprimentos de ligação H-O foram restringidos com 0.85 Å and $U_{iso} = 1.5U_{eq}(O)$. As Tabelas cristalográficas foram gerados pelo pacote WINGX e PLATON.^{4,5}

Os dados da estrutura cristalográfica dos complexos $[TR(Pic)_4(H_2O)_2]^-$, no **Anexo 26**, revelaram que os átomos O12, O32 e O1W ocupam o topo do capuz, enquanto que os átomos O21, O22 e O31 e os átomos O11, O41 e O2W formam as bases do prisma (Figura 3.25). A presença de átomos na posição do capuz pode ser confirmada por pequenos valores de desvio rms (valor quadrático médio) dos átomos O12, O32, O1W, e TR a partir do plano de mínimos quadrados (0,0155; 0,0189; 0,0147; 0,0146 e 0,0179 Å para Nd, Sm, Eu, Gd e Tb , respectivamente), e porque os ângulos O12-TR1-O32; O12-TR1-O1W; e O32-TR1-O1W são de cerca de 120°.

ANEXOS

Anexo 26. Os valores cristalográficos selecionados para comprimentos ligações (Å) e ângulos (°) dos complexos (EMIm)₂[Ln(Pic)₄(H₂O)₂]Pic (Ln(III) = Nd, Sm, Eu, Gd e Tb).

Ligações	Comprimentos (Å)				
	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
Ln1–O11	2,378(2)	2,345(2)	2,3368(17)	2,3235(16)	2,3079(19)
Ln1–O12	2,759(2)	2,816(2)	2,7670(17)	2,7751(17)	2,860(2)
Ln1–O21	2,376(2)	2,352(2)	2,3349(17)	2,3235(16)	2,314(2)
Ln1–O22	2,527(2)	2,500(3)	2,4833(18)	2,4641(17)	2,456(2)
Ln1–O31	2,374(2)	2,345(2)	2,3355(18)	2,3275(17)	2,315(2)
Ln1–O32	2,636(2)	2,633(3)	2,6031(17)	2,5895(17)	2,598(2)
Ln1–O41	2,352(2)	2,323(2)	2,3133(17)	2,3055(16)	2,2932(19)
Ln1–O1W	2,430(2)	2,418(3)	2,3872(18)	2,3275(17)	2,369(2)
Ln1–O2W	2,523(2)	2,495(3)	2,4776(18)	2,4610(17)	2,448(2)
	ângulos (°)				
	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
O11–Ln1–O12	62,25(4)	61,56(8)	62,35(5)	62,30(5)	61,15(6)
O21–Ln1–O22	66,51(5)	67,07(9)	67,95(6)	68,21(6)	68,58(7)
O31–Ln1–O32	64,54(5)	65,10(8)	65,43(6)	65,71(6)	65,74(7)
O1W–Ln1–O2W	74,59(5)	74,01(10)	74,48(6)	74,40(6)	74,24(8)
O11–Ln1–O21	73,37(5)	78,35(8)	78,51(6)	78,33(6)	77,71(7)
O11–Ln1–O22	72,98(5)	127,36(9)	127,98(6)	127,74(6)	126,55(7)
O11–Ln1–O31	130,64(5)	133,25(9)	133,60(6)	133,90(6)	134,12(7)
O11–Ln1–O32	138,51(5)	71,35(8)	71,32(6)	71,43(5)	71,84(7)
O11–Ln1–O41	78,91(5)	87,21(9)	87,67(6)	87,66(6)	86,74(7)
O11–Ln1–O1W	128,27(5)	141,41(9)	141,47(6)	141,54(6)	141,83(8)
O11–Ln1–O2W	132,73(5)	68,79(8)	68,31(6)	68,54(6)	69,35(7)
O12–Ln1–O21	71,14(4)	65,45(9)	65,94(6)	65,72(5)	65,32(7)
O12–Ln1–O22	87,52(5)	68,27(8)	67,96(6)	67,63(5)	67,37(7)
O12–Ln1–O31	141,18(5)	132,15(9)	131,68(6)	131,50(5)	131,75(7)
O12–Ln1–O32	67,69(5)	121,72(8)	122,26(5)	122,37(5)	121,89(6)
O12–Ln1–O41	65,86(5)	65,36(8)	65,45(6)	65,30(5)	64,60(7)
O12–Ln1–O1W	68,78(4)	132,46(8)	131,95(6)	131,81(6)	131,86(7)
O12–Ln1–O2W	132,14(5)	116,97(8)	117,02(6)	117,28(5)	117,52(7)
O21–Ln1–O31	121,83(4)	73,88(10)	73,65(6)	73,89(6)	74,24(8)
O21–Ln1–O32	65,82(4)	73,43(9)	72,96(6)	73,17(6)	73,29(7)
O21–Ln1–O41	132,70(5)	129,77(9)	130,40(6)	130,03(6)	128,98(7)
O21–Ln1–O1W	116,29(4)	139,11(9)	138,79(6)	138,97(6)	139,54(8)
O21–Ln1–O2W	137,02(5)	137,15(9)	136,78(6)	136,81(6)	136,51(7)
O22–Ln1–O31	72,80(5)	73,52(9)	73,18(6)	73,34(6)	74,28(8)
O22–Ln1–O32	127,54(4)	128,84(9)	129,15(6)	129,65(5)	130,49(7)
O22–Ln1–O41	87,23(5)	85,94(9)	85,33(6)	84,70(6)	83,87(7)
O22–Ln1–O1W	85,53(5)	85,47(10)	84,72(6)	84,62(6)	84,75(8)
O22–Ln1–O2W	156,47(5)	155,78(9)	155,26(6)	154,65(6)	154,89(7)
O31–Ln1–O41	139,27(5)	139,19(9)	138,40(6)	138,15(6)	138,96(7)
O31–Ln1–O1W	69,25(5)	69,43(9)	69,09(6)	69,03(6)	69,42(8)
O31–Ln1–O2W	110,42(5)	109,79(9)	110,37(6)	110,35(6)	109,73(8)
O32–Ln1–O41	145,23(5)	145,21(9)	145,52(6)	145,65(6)	145,61(7)
O32–Ln1–O1W	105,39(5)	105,71(9)	105,72(6)	105,75(6)	106,14(8)
O32–Ln1–O2W	71,15(5)	70,55(9)	70,73(6)	70,56(6)	70,02(7)
O41–Ln1–O1W	74,22(5)	74,21(9)	73,90(6)	73,89(6)	74,42(7)
O41–Ln1–O2W	75,48(5)	76,31(9)	76,25(6)	76,58(6)	77,44(7)

Anexo 27. Ligações de Hidrogênio [Å e °] para os complexos (EMIm)₂[TR(Pic)₄(H₂O)₂]Pic, onde TR(III) = Nd, Sm, Eu, Gd e Tb.

Ln(III)	D-H,,,A	d(D-H)	d(H,,,A)	d(D,,,A)	<(DHA)
Nd	O1W-H11W,,,O1 ⁱ	0,83(2)	1,90(2)	2,727(2)	171(3)
	O1W-H11W,,,O2 ⁱ	0,83(2)	2,58(3)	3,026(2)	115(2)
	O1W-H12W,,,O2	0,83(2)	2,08(2)	2,876(2)	162(3)
	O1W-H12W,,,O1	0,83(2)	2,61(2)	3,178(2)	127(2)
	O2W-H21W,,,O1	0,84(2)	2,01(2)	2,833(2)	168(3)
	O2W-H21W,,,O7	0,84(2)	2,43(3)	2,940(2)	120(2)
Sm	O1W-H11W,,,O7	0,85(2)	2,10(3)	2,922(5)	160(7)
	O1W-H11W,,,O1	0,85(2)	2,57(6)	3,176(4)	129(6)
	O1W-H12W,,,O1 ⁱⁱ	0,86(2)	1,95(3)	2,761(4)	159(7)
	O1W-H12W,,,O7 ⁱⁱ	0,86(2)	2,46(6)	3,065(5)	128(6)
	O2W-H22W,,,O1	0,84(2)	2,03(2)	2,857(4)	171(7)
	O2W-H22W,,,O2	0,84(2)	2,48(6)	2,969(5)	118(5)
Eu	O2W-H22W,,,O1	0,847(19)	1,99(2)	2,828(3)	168(5)
	O2W-H22W,,,O7	0,847(19)	2,43(4)	2,943(3)	120(4)
	O1W-H12W,,,O1 ^{iv}	0,834(19)	1,91(2)	2,735(3)	171(5)
	O1W-H12W,,,O2 ^{iv}	0,834(19)	2,55(5)	3,022(3)	117(4)
	O1W-H11W,,,O2	0,844(19)	2,09(3)	2,874(3)	154(5)
	O1W-H11W,,,O1	0,844(19)	2,54(4)	3,152(3)	130(4)
Gd	O2W-H21W,,,O1	0,856(18)	1,979(18)	2,821(2)	168(3)
	O2W-H21W,,,O7	0,856(18)	2,43(3)	2,942(3)	119(3)
	O1W-H11W,,,O1 ⁱ	0,811(18)	1,938(19)	2,739(2)	169(4)
	O1W-H11W,,,O2 ⁱ	0,811(18)	2,54(3)	3,026(3)	119(3)
	O1W-H12W,,,O2	0,846(18)	2,07(2)	2,874(3)	159(3)
	O1W-H12W,,,O1	0,846(18)	2,57(3)	3,140(3)	126(3)
Tb	O2W-H21W,,,O1	0,816(18)	2,065(18)	2,872(3)	170(3)
	O2W-H21W,,,O2	0,816(18)	2,50(3)	2,994(3)	120(3)
	O1W-H21W,,,O7	0,780(16)	2,227(19)	2,966(4)	158(2)
	O1W-H21W,,,O1	0,780(16)	2,60(2)	3,167(3)	131(2)
	O1W-O12W,,,O1 ⁱⁱⁱ	0,832(18)	1,97(2)	2,780(3)	165(3)
	O1W-O12W,,,O7 ⁱⁱⁱ	0,832(18)	2,53(3)	3,049(4)	121(3)

Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes:: i = 1 -x+2,-y,-z+2; ii = -x+1,-y+2,-z+1; iii = -x+1,-y+1,-z; iv = -x+1,-y,-z+2.

ANEXOS

Anexo 28. Dados cristalográficos e refinamento estrutural dos complexos (BeIm)₂[Eu(Pic)₅] e (BBIm)₂[Eu(Pic)₅].

dados cristalográficos		(BEIm) ₂ [Eu(Pic) ₅]	(BBIm) ₂ [Eu(Pic) ₅]
Fórmula empírica		C ₄₈ H ₄₄ EuN ₁₉ O ₃₅	C ₅₂ H ₅₂ EuN ₁₉ O ₃₅
Peso molecular		1598,98	1655,09
Sistema cristalino		Triclínico	Triclínico
Grupo espacial		P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Dimensões da cela unitária	a (Å)	11,075(5)	11,4030(3)
	b (Å)	12,458(5)	16,7616(5)
	c (Å)	23,229(5)	18,1245(5)
	α (°)	75,927(5)	103,359(2)
	β (°)	76,995(5)	92,328(2)
	γ (°)	88,684(5)	104,577(2)
V (Å ³)		3027,3(19)	3243,96(16)
Z / Densidade calculada (Mg·m ⁻³)		2 / 1,754	2 / 1,694
Coeficiente de Absorção (mm ⁻¹)		1,155	1,081
F(000)		1616	1680
Dimensão do Crystal (mm ³)		0,23 x 0,11 x 0,03	0,28 x 0,14 x 0,06
Intervalo de θ para a coleta de dados (°)		2,64 a 26,37	2,75 a 26,37
Limites dos índices de Miller		-13 $\leq h \leq 13$, -15 $\leq k \leq 15$, -29 $\leq l \leq 29$	-14 $\leq h \leq 14$, -20 $\leq k \leq 20$, -22 $\leq l \leq 22$
Reflexão coletada		62150	60043
reflexões independentes		12373 [R(int) = 0,0772]	13251 [R(int) = 0,0632]
Abrangência (%)		99,9 (para 26,37°)	99,9 (para 26,37°)
Max, e min,de transmissão		0,9662 e 0,7770	0,9380 e 0,7516
Dados / restrições / parâmetros		12373 / 0 / 928	13251 / 0 / 964
Concordância sobre F^2		1,039	1,059
índices R (todos os dados)		R1 = 0,0396, wR2 = 0,0786	R1 = 0,0329, wR2 = 0,0600
índices R para todos os dados [I > 2 σ (I)]		R1 = 0,0530, wR2 = 0,0831	R1 = 0,0445, wR2 = 0,0644
Altura de picos residuais (Å ⁻³)		1,289 e -1,171	0,951 e -0,497

ANEXOS

Anexo 29. Ligações de hidrogênio com os grupos picrato nos complexos (BEIm)₂[Eu(Pic)₅] e (BBIm)₂[Eu(Pic)₅] [Å e °].

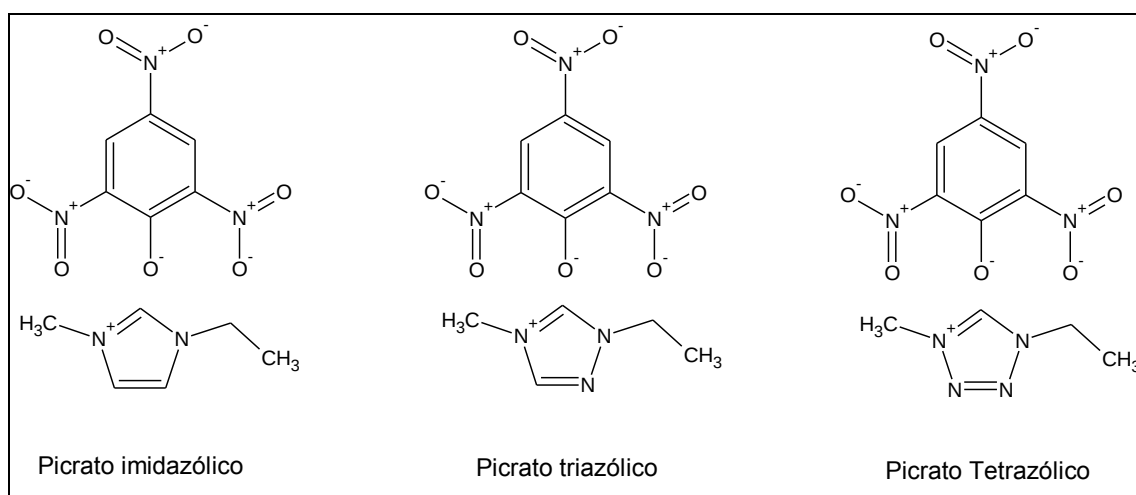
(BEIm) ₂ [Eu(Pic) ₅]				
D—H,,,A	d(D—H)	d(H,,,A)	d(D,,,A)	<(DHA)
C104—H04B...O33	0,99	2,54	3,473(6)	157
C108—H08B...O24 ^a	0,99	2,37	3,219(6)	144
C13—H13...O25 ^b	0,95	2,47	3,389(5)	163
C109—H09C...O15 ^c	0,98	2,59	3,265(6)	126
C114—H14A...O37 ^d	0,99	2,48	3,427(7)	159
C115—H15A...O23 ^d	0,99	2,57	3,457(10)	149
C117—H17B...O33 ^e	0,98	2,59	3,540(7)	163
C118—H18B...O46	0,99	2,49	3,279(6)	136
C101—H101...O13	0,95	2,42	3,151(5)	134
C101—H101...O25 ^b	0,95	2,43	3,288(5)	151
C103—H103...O2 ^f	0,95	2,37	3,312(5)	170
C111—H111...O6 ^g	0,95	2,36	3,221(5)	151
C103—H113...O47 ^h	0,95	2,58	3,344(5)	138
(BBIm) ₂ [Eu(Pic) ₅]				
D—H,,,A	d(D—H)	d(H,,,A)	d(D,,,A)	<(DHA)
C104—H04A...O15 ^b	0,99	2,53	3,237(4)	128
C104—H04B...O46 ⁱ	0,99	2,56	3,483(4)	155
C105—H05B...O33 ⁱ	0,99	2,53	3,229(4)	128
C107—H07C...O5	0,98	2,49	3,318(4)	143
C101—H101...O13	0,95	2,48	3,322(3)	148
C102—H102...O7 ⁱ	0,95	2,58	3,278(4)	131
C103—H103...O34 ^j	0,95	2,58	3,278(4)	131
C201—H201...O17	0,95	2,58	3,110(4)	116
C202—H202...O2 ^h	0,95	2,41	3,355(4)	173
C203—H203...O16 ⁱ	0,95	2,34	3,251(4)	161

Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: a = -1+x.1+y.z; b = 1-x.1-y.1-z; c = -x.-y 1-z; d = -1+x.-1+y.z; e = -1 + x.y.z; f = x.1+y.z; g = x.-1+y.z; h = 1-x.1-y.z; i = 1-x.-y.1-z; e j = 2-x.-y-1-z.

ANEXOS

Anexo 30. Os valores cristalográficos selecionados para comprimentos ligações (Å) e ângulos (°) dos complexos (BEIm)₂[Eu(Pic)₅] e (BBIm)₂[Eu(Pic)₅].

ligações	Comprimento (Å)	
	(BEIm) ₂ [Eu(Pic) ₅]	(BBIm) ₂ [Eu(Pic) ₅],
Eu1–O1	2,345(2)	2,321(16)
Eu1–O11	2,348(2)	2,323(16)
Eu1–O12	2,555(2)	2,636(18)
Eu1–O21	2,295(2)	2,323(17)
Eu1–O22	2,487(2)	2,526(17)
Eu1–O31	2,354(2)	2,354(16)
Eu1–O32	2,484(2)	2,430(17)
Eu1–O41	2,361(2)	2,359(16)
Eu1–O42	2,533(2)	2,506(18)
	Ângulos (°)	
	(BEIm) ₂ [Eu(Pic) ₅]	(BBIm) ₂ [Eu(Pic) ₅]
O11–Eu1–O12	67,15(7)	65,93(6)
O21–Eu1–O22	68,60(7)	67,45(6)
O31–Eu1–O32	67,03(8)	68,91(6)
O41–Eu1–O42	65,85(7)	65,95(6)
O1–Eu1–O11	79,67(8)	76,77(6)
O1–Eu1–O12	67,07(7)	67,74(6)
O1–Eu1–O21	135,24(8)	134,73(6)
O1–Eu1–O22	139,17(7)	136,17(6)
O1–Eu1–O31	139,80(8)	142,49(6)
O1–Eu1–O32	88,12(8)	89,20(6)
O1–Eu1–O41	73,56(8)	73,60(6)
O1–Eu1–O42	73,60(7)	74,86(6)
O11–Eu1–O21	74,98(8)	75,12(6)
O11–Eu1–O22	77,00(8)	75,41(6)
O11–Eu1–O31	140,47(8)	140,56(6)
O11–Eu1–O32	131,31(7)	130,60(6)
O11–Eu1–O41	140,29(7)	141,01(6)
O11–Eu1–O42	78,86(7)	82,32(6)
O12–Eu1–O21	69,25(7)	68,63(6)
O12–Eu1–O22	130,02(7)	127,05(5)
O12–Eu1–O31	122,09(8)	122,94(6)
O12–Eu1–O32	64,68(7)	64,91(5)
O12–Eu1–O41	124,65(7)	122,50(6)
O12–Eu1–O42	131,36(7)	135,08(5)
O21–Eu1–O31	74,20(8)	74,36(6)
O21–Eu1–O32	81,93(8)	83,05(6)
O21–Eu1–O41	143,67(8)	143,61(6)
O21–Eu1–O42	134,25(7)	134,10(6)
O22–Eu1–O31	69,07(8)	70,16(6)
O22–Eu1–O32	132,15(7)	134,49(6)
O22–Eu1–O41	105,24(7)	110,38(6)
O22–Eu1–O42	69,34(7)	68,41(5)
O31–Eu1–O41	70,43(8)	71,25(6)
O31–Eu1–O42	106,36(8)	101,85(6)
O32–Eu1–O41	77,01(8)	73,89(6)
O32–Eu1–O42	141,81(7)	139,47(6)



Anexo 31. Representação estrutural dos picratos imidazólicos, triazólicos e tetrazólicos, com cadeia lateral etílica e metílica.

Referências

1. CrysAlisPro Version 1.171.34.34 Oxford Diffraction Ltd: release 05-01-2010.
2. Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Burla, M.C.; Polidori, G. Camalli, M., *Journal of Applied Crystallography* **1994**, 27, 435.
3. Sheldrick, G. M., *Acta Crystallographica Section A* **2008**, 64, 112-122.
4. Farrugia, L. J., *Journal of Applied Crystallography* **1999**, 32, 837-838.
5. Spek, A. L., *Acta Crystallographica Section D* **2009**, 65, 148.