

JULIANO VICENTE

**Síntese, caracterização e estudos físico-químicos de autoassociação
em solução de um novo líquido iônico catiônico tris piridinil
imidazolato**

Florianópolis/SC-Brasil, 2014.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Síntese, caracterização e estudos físico-químicos de autoassociação
em solução de um novo líquido iônico catiônico tris piridinil
imidazolato**

Tese de Doutorado

Juliano Vicente
Doutorando

Prof. Dr. Josiel B. Domingos
Orientador

Florianópolis/SC-Brasil, 2014.

JULIANO VICENTE

**Síntese, caracterização e estudos físico-químicos de autoassociação
em solução de um novo líquido iônico catiônico tris piridinil
imidazolato**

Esta tese foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Doutor em
Química – *Post Mortem* – no Programa de Pós-Graduação em
Química** da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis/SC, 06 de outubro de 2014.

Prof. Hugo O. Gallardo
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Josiel B. Domingos
Orientador/DQ – UFSC

Prof. Dr. Fabricio G. Menezes
IQ – UFRN

Prof. Dr. Fabio da S. Miranda
IQ – UFF

*“Todas as coisas são possíveis àquele
que crê”*

Mc 11:23

AGRADECIMENTOS

A DEUS pela dádiva da vida. Aos meus pais e meus irmãos por seu amor, compreensão e solidariedade. Aos professores Josiel B. Domingos, Valdir Soldi e Fabio da Silva Miranda pela orientação, parceria, amizade, paciência que foi desprendida durante a realização deste trabalho.

Aos professores Hugo Gallardo, Bruno Spoganicz e demais professores do departamento de química da UFSC e UFF que de certa forma contribuíram para realização deste trabalho.

Agradeço aos amigos de laboratório (LaCBio): Caio, Luciano, Deonildo, Brunno, Welmam, Aline, Lidiane, Tábata, Renato, Marcelo que estiveram presentes no meu dia-a-dia de experimentos e discussões de resultados. Agradeço também a todos os amigos que cultivei no departamento de química da UFSC, pessoas estas importantes na minha formação acadêmica e pessoal.

Agradeço a todos aqueles que trabalham no departamento de química da UFSC e UFF (Central de Análises, Laboratórios, Secretarias) que sempre me trataram com respeito e estiveram dispostos a ajudar na resolução de qualquer assunto que lhes era possível resolver.

Por fim agradeço ao LNLS pelos experimentos de SAXS. A CAPES pela bolsa de doutorado e a UFSC, UFF pela estrutura.

RESUMO

Este trabalho teve como propósito o desenvolvimento do líquido iônico inédito 2,4,5-tris(1-dodecil-4-piridinil) imidazolato tetrafluorborato, [TDPI(BF₄)₂]. Foi observado que em solução o TDPI sofre autoassociação que é dependente da concentração e da natureza do solvente. Para entender a natureza dessa autoassociação foram realizados estudos de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS), fotofísicos, eletroquímicos e teóricos. O 2,4,5-tris(1-dodecil-4-piridinil) imidazolato tetrafluorborato [TDPI(BF₄)₂] foi obtido com rendimentos de 78% e sua estrutura foi confirmada através análise elementar, espectrometria de massas onde foi identificado a espécie dicatiônica TDPI²⁺ e o aducto [TDPI²⁺- BF₄]⁺, e espectrometria de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C, sendo que os hidrogênios aromáticos do TDPI(BF₄)₂ apareceram com ordem inversa em relação aos hidrogênios aromáticos da molécula de partida Htpim, devido a formação de cátions piridínicos no líquido iônico. Foram realizadas titulações espectrofotométricas com o derivado metilado 2,4,5-tris(1-metil-4-piridinil) imidazolato tetrafluorborato (TPIM(BF₄)₂) onde se determinou um pKa de 4,2 para a desprotonação do anel imidazólico, confirmando formação do ânion imidazolato em solução. O composto TDPI(BF₄)₂ apresentou mesosofase líquido cristalina do tipo SmC e textura focal cônica juntamente com Schlieren a 157,5 °C, no entanto o material mostrou-se pouco estável entrando em decomposição durante a temperatura de mesofase. A técnica de espalhamento de raios-X a baixos ângulos caracterizou a formação de agregados com geometrias fractais com o aumento da concentração em solução. A estrutura fractal dos agregados é diretamente afetada pelo efeito do solvente, em acetonitrila o agregado é mais comprimido, enquanto que em metanol é mais expandido devido às ligações de hidrogênio. A autoassociação foi monitorada por espectroscopia UV-visível, onde inicialmente o TDPI(BF₄)₂ livre apresenta uma banda de absorção entre 409 e 436 nm em acetonitrila e diclorometano, respectivamente. Com o aumento da concentração do composto foi observado o surgimento de uma nova banda no espectro de absorção deslocada para regiões de menor comprimento de onda, 361 e 365 nm. Esta nova banda deve-se a formação de um excímero estático confirmado através de cálculos DFT e TD-DFT e análises fotofísicas.

Palavras-Chave: Líquido iônico; autoassociação; fractal; SAXS, fotofísica, excímero.

ABSTRACT

This work aims the development of a new ionic liquid and the experimental and theoretical investigation of the physicochemical parameters changes promoted by the self-association in solution. The influence of the solvent constituents on the shape and stability of the self-ordered structures was examined as well. The ionic liquid 2,4,5-tris(1-dodecil-4-pyridinil) imidazolate tetrafluorborate (TDPI(BF₄)₂) were obtained in good yield 78 % and their structure were confirmed by means of ¹H and ¹³C Nuclear Magnetic Resonance. The dicationic TDPI²⁺ and the adduct [TDPI²⁺- BF₄]⁺ compounds were identified by Mass Spectrometry. Performing spectrophotometry titrations of the TPIM(BF₄)₂ in solution, a p*k*_a of 4,2 was determined for an imidazolic ring desprotonation, confirming the imidazolate anion formation in solution. The TDPI(BF₄)₂ compound exhibited a SmC type liquid crystalline mesophase and a conic focal and Schlieren texture along with a 157,5 °C, but undergoing decomposition during the mesophase temperature measuring, observed by Light Plane-Polarized Microscopy. Small Angle X-Ray Spectroscopy analyses revealed structures with fractal geometry, with surface fractals of 2,49 and 2,25 in MeCN and MeOH, respectively. The structures became compressed, in acetonitrile, or expanded, in methanol. Self-association studies of the TDPI(BF₄)₂ compound were performed by means of UV-Vis Spectrophotometry and by the theoretical absorption spectra calculated with TD-DFT method. The TDPI(BF₄)₂ compound shows an intense band between in 409 and 436 nm on the absorption spectra, related with the free molecule, as a result of a π-π* electronic transition type. Increasing the compound concentration it was observed additional bands at 361 and 365 nm, for acetonitrile and dichloromethane, respectively. This new band is due to the formation of a static excimer dimer aggregate, also confirmed by computational calculations. The Time-Resolved Fluorescent Spectroscopy analyses displayed emission bands at 530, 530 e 528 nm for dichloromethane, acetonitrile and methanol, respectively, when excited at the wavelength of the free molecule, or at 438 and 455 nm for dichloromethane and acetonitrile when excited on the wavelength of the aggregated molecule.

Keywords: Ionic liquid; self-association; fractal;

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Ponto de fusão de diferentes sais de cloretos. ²³	34
Tabela 2. Influência de diferentes ânions no ponto de fusão do composto 1-etil-3-metilimidazólio (EMIM).	34
Tabela 3. Viscosidade dinâmica (η) de vários sais de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMIM) a 20 °C. ³⁰	37
Tabela 4. Miscibilidade de diferentes LI em vários solventes orgânicos com diferentes constantes dielétricas (ϵ). ²³	39
Tabela 5. Características de coordenação de vários ânions. ²³	39
Tabela 6. Valores de dados de UV-Vis do TDPI(BF ₄) ₂ em diferentes solventes.	81
Tabela 7. Valores de parâmetros de estruturas fractais determinados por espalhamento de raios-x a baixos ângulos.	83
Tabela 8. Dados fotofísicos do composto TDPI(BF ₄) ₂ em diferentes solventes.	86
Tabela 9. Resultados obtidos por voltametria cíclica do composto TDPI(BF ₄) ₂ , a 25 °C em diferentes solventes secos.	90
Tabela 10. Resultados de cálculos computacionais TD-DFT por B3-LYP/def2-SVP das transições eletrônicas do composto TDPI(BF ₄) ₂ . .	95
Tabela 11. Resultados de cálculos da variação de energia livre de Gibbs (ΔG) e constante de associação (K) para o dímero do composto TDPI(BF ₄) ₂ com diferentes métodos computacionais.	96

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Cátions e ânions mais comuns utilizados para síntese de líquidos iônicos.	30
Esquema 2. Controle de acidez de LI por mudança dos haletos ácidos de Lewis exemplificados para o 1-etil-3-metilimidazólio cloroaluminato (EMIM).	39
Esquema 3. Rota sintética dos compostos Htpim, TDPI(BF ₄) ₂ e TPIM(BF ₄) ₂	66
Esquema 4. Troca de contraíon Br ⁻ pelo contraíon [BF ₄] ⁻ do composto TDPI(BF ₄) ₂	70
Esquema 5. Equilíbrio de desprotonação do anel imiidazólico do composto TPIM(BF ₄) ₂ em solução aquosa.	73
Esquema 6. Regiões n-alquílica e centro rígido iônico da molécula TDPI(BF ₄) ₂	80

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Gráfico do crescimento do número de artigos publicados sobre LI e seus respectivos anos de publicação.^{19b} 32
- Figura 2. Esquema simplificado do arranjo 3D dos canais de cátions com ânions de geometria esférica acomodados entre os canais para o 1,3-dialquilimidazóis.⁵⁰ 41
- Figura 3. Interações interiônicas através de ligações de hidrogênio entre cátions imidazólio e ânions cloretos, no composto, cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio.³⁰ 41
- Figura 4. Posições mais prováveis de se encontrar ânions Cl⁻ na formação de um par iônico com cátion imidazólio.^{58, 59} Círculo sombreado representa ânion Cl⁻ acima do C(2) e círculo pontilhado representa ânions Cl⁻ no plano do anel imidazólio.⁵² 43
- Figura 5. Posição mais provável do ânion [PF₆]⁻ no centro do anel imidazólio e acima do plano do mesmo para o LI [EMIM] PF₆.⁵⁷ 43
- Figura 6. Representação da proporção entre os eixos de CL calamíticos e discóticos, responsável por suas características de anisotropia geométrica. a) proporção entre os eixos; b) CL calamíticos; c) CL discóticos. 45
- Figura 7. Representação esquemática do ordenamento molecular nas transições de fases sólido cristalino, cristal líquido, líquido isotrópico para CL termotrópicos em função da temperatura. Onde T indica aquecimento e T' indica resfriamento. 46
- Figura 8. Representação de mesofases a) nemática e b) esmética A. 47
- Figura 9. Micrografias de texturas de mesofases: a) SmA cônica, b) SmA focal cônica, c) B6 banana fan-shaped, d) SmI. 48
- Figura 10. Representação esquemática do ordenamento molecular nas mesofases em CL discóticos, a) nemático discótico (N_D); b) nemático colunar (N_{Col}) e c) fase hexagonal colunar (Chcol). 49
- Figura 11. Fragmentos de curvas fractais fechadas em círculos. a) de raio r , b) de raio $r/3$ 53
- Figura 12. Diagrama dos espalhamentos para agregados de partículas esféricas monodispersas nas regiões dos regimes de Guinier, Fractal e Porod.⁷⁷ 54
- Figura 13. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do composto Htpim, em DMSO-d₆. 67

Figura 14. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio em CDCl_3 do composto $\text{TDPI}(\text{BF}_4)_2$	68
Figura 15. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio em CDCl_3 do composto $\text{TDPI}(\text{BF}_4)_2$, região alquílica.....	68
Figura 16. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio em CDCl_3 do composto $\text{TDPI}(\text{BF}_4)_2$, região aromática.....	69
Figura 17. Espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio em CDCl_3 do composto TDPI com os contraíons $[\text{BF}_4]^-$ e $[\text{Br}]^-$	70
Figura 18. Espectros UV-Vis do composto TPIM em solução aquosa na concentração $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com variação de pH 2,0 - 6,5.	72
Figura 19. Curvas sigmoidais adquiridas a partir de dados de absorvâncias nos comprimentos de onda 349 e 393 nm vs pH da solução.	72
Figura 20. Termogramas de TGA em atmosfera de N_2 ; a) $\text{TPIM}(\text{BF}_4)_2$, b) $\text{TDPI}(\text{BF}_4)_2$	74
Figura 21. Termogramas de DSC do composto $\text{TDPI}(\text{BF}_4)_2$ obtido com taxa de aquecimento /resfriamento $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	75
Figura 22. Microfotografias do composto $\text{TDPI}(\text{BF}_4)_2$; a) (aumento 20x) resfriamento $T = 177^\circ\text{C}$ b) (aumento 20x) resfriamento $T = 170 \text{ }^\circ\text{C}$. Todas as microfotografias demonstraram características de mesofases do tipo SmC.	76
Figura 23. Microfotografias da decomposição das bordas da mesofase SmC do composto cristal líquido iônico $\text{TDPI}(\text{BF}_4)_2$; a) e b) (aumento 20x) resfriamento $T = 177,6 \text{ }^\circ\text{C}$	77
Figura 24. Espectros de absorção UV-Vis registrados com dependente da concentração em soluções: metanol, diclorometano e acetonitrila. A faixa de concentrações estudada foi de $5,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. 79	
Figura 25. Gráfico de espalhamento de raio-X a baixos ângulos, $\log I(q)$ vs $\log q$ nos solventes A) acetonitrila (MeCN) e B) metanol (MeOH) em concentrações $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e C) amostra sólida.	82
Figura 26. Espectros de absorção e emissão do composto $\text{TDPI}(\text{BF}_4)_2$; metanol ($\lambda_{\text{exc}} = 409 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 528 \text{ nm}$); diclorometano ($\lambda_{\text{exc}1} = 361 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}1} = 438 \text{ nm}$) e ($\lambda_{\text{exc}2} = 436 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}2} = 530 \text{ nm}$); acetonitrila ($\lambda_{\text{exc}1} = 365 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}1} = 455 \text{ nm}$) e ($\lambda_{\text{exc}2} = 414 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}2} = 530 \text{ nm}$).	85

- Figura 27. Tempo de vida de fluorescência do TDPI(BF₄)₂ com concentração 1×10^{-5} mol L⁻¹ em diferentes solventes, excitado a 355 nm correspondendo ao terceiro harmônico do laser Nd:YAG. 86
- Figura 28. Voltamogramas cíclicos do composto TDPI(BF₄)₂ foram obtidos com velocidades de varredura de 100 mV s⁻¹, em CH₂Cl₂ (0,1 M Bu₄NClO₄), MeOH (0,1 M Bu₄NPF₆) e MeCN (0,1 M Bu₄NPF₆) secos, a concentração de 1×10^{-3} mol L⁻¹ a 25 °C, utilizando ferroceno como padrão interno (Potenciais referido para NHE), eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho, eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência e contra elétrico de Pt. 89
- Figura 29. Geometrias das moléculas livres e dímero calculadas por nível RI-PBE/def2-SVP incluindo os efeitos de solvente MeCN ($\epsilon = 35,688$) com COSMO, sendo que os átomos de hidrogênio foram removidos para melhor visualização da estrutura. 91
- Figura 30. Espectros eletrônicos experimentais e calculados por TD-DFT para a molécula livre de TDPI(BF₄)₂ e seu respectivo dímero, utilizando os funcionais a) B3LYP/def2-SVP e PBE0/def2-SVP incluindo o efeito do solvente por PCM. 93
- Figura 31. Orbitais naturais de transição com maior contribuição das bandas do espectro de absorção mais intensas. 94

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Å	O ångström é uma unidade de medida de comprimento que se relaciona com o metro através da relação: $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
°C	Graus Celsius;
%	Porcentagem; Percentagem; Participação;
ϵ	Constante dielétrica
[BMIM]	1-n-butil-3-metilimidazólio
CAC	Concentração de Agregação Crítica
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CL	Cristais Líquidos
CMC	Concentração Micelar Crítica
(Col _h)	Fase Hexagonal Colunar
D _f	Dimensão Fractal
[DMBI]	1,3-dimetilimidazólio
DMF	dimetilformamida
Dr.	Doutor
[EMIM]	1-etil-3-metilimidazólio
ESI-MS	Espectroscopia de massas com ionização por “electrospray”, do inglês <i>Eletron spray ionization- mass spectroscopic</i>
EXAFS	Espectroscopia de Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios-X, do inglês <i>Extend X-Ray Absortion Fine Estructure</i>
LI	Líquidos Iônicos
[MMIM]	1,3-dimetilimidazólio
[N(CN) ₂]	dicianamida
Nm	Nanometro
(N)	Mesofase Nemática
(N _{Col})	Nemáticas Colunares
(N _D)	Nemática Discótica
[NTf ₂]	Bis(trifluorometanosulfonil)imida
[OTf] ⁻	trifluorometanosulfonato
p.f.	ponto de fusão
pH	potencial hidrogeniônico
Ka	Constante de acidez
ppm	parte por milhão
RMN	Ressonância magnética nuclear

SALS	Espalhamento de luz estática a baixos ângulos, do inglês <i>Small Angle Light Scattering</i>
SANS	Espalhamento de Neutrons a Baixos Ângulos, do inglês <i>Small Angle Neutrons Scattering</i>
SAXS	Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos, do inglês <i>Small Angle X-Ray Scattering</i>
Sm	Mesofases Esmética
TDDFT	teoria do funcional da densidade dependente do tempo, do inglês <i>Time-dependent density functional theory</i>
TDPI(BF ₄) ₂	2,4,5-tris(1-dodecil-4-piridinil)-1-imidazolato tetrafluoroborato
TGA	Análise termogravimétrica, do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i>
UV-vis	Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	29
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
2.1 PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DOS LI	33
2.2 ESTRUTURA E NANORGANIZAÇÃO DOS LI	40
2.3 INFLUÊNCIA DO SOLVENTE, TAMANHO DA CADEIA ALQUÍLICA E ÂNIONS NA ESTABILIDADE E FORMAÇÃO ESTRUTURAL	44
2.4 CRISTAIS LÍQUIDOS E CRISTAIS LÍQUIDOS IÔNICOS	45
2.5 GEOMETRIA FRACTAL E ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXOS ÂNGULOS	50
3 OBJETIVO GERAL	55
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	55
4 PARTE EXPERIMENTAL	57
4.1 REAGENTES E SOLVENTES	57
4.2 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	57
4.3 ESTUDO TEÓRICO	59
4.4 SÍNTESES	60
4.4.1 Preparação do 2,4,5-Tris(4-piridinil)-imidazol (Htpim)	60
4.4.2 Preparação do tetrafluorborato de 2,4,5-Tris(1-metil-4-piridinil)-1-imidazolato (TPIM (BF₄)₂)	60
4.4.3 Preparação do 2,4,5-Tris(1-dodecil-4-piridinil)-1-imidazolato tetrafluorborato (TDPI(BF₄)₂)	61
4.5 DETERMINAÇÃO DE PKA DO COMPOSTO TPIM(BF ₄) ₂ POR TITULAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA	61
4.6 ESTUDO DA DEPENDÊNCIA DO ESPECTRO ELETRÔNICO DO TDPI(BF ₄) ₂ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO	62
4.7 DETERMINAÇÃO DOS PERFIS DE FLUORESCÊNCIA DO COMPOSTO TDPI(BF ₄) ₂	62
4.8 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO COMPOSTO TDPI(BF ₄) ₂	63
4.9 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA RESSOLVIDA NO TEMPO	63
4.9.1 Determinação de rendimento quântico do composto TDPI(BF₄)₂	63

4.9.2 Determinação do tempo de vida do estado excitado do composto TDPI(BF₄)₂	64
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
5.1 SÍNTESES	65
5.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	66
5.3 DETERMINAÇÃO DE PK _A DO COMPOSTO TPIM.....	71
5.4 ESTUDOS DO COMPOSTO TDPI(BF ₄) ₂ EM ESTADO SÓLIDO	73
5.4.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	73
5.4.2 Análise de calorimetria exploratória (DSC)	75
5.4.3 Análise do tipo e textura da mesofase por microscopia ótica de luz plano-polarizada (MOLP).....	76
5.5 ESTUDO DA DEPENDÊNCIA DOS ESPECTROS ELETRÔNICOS DO TDPI(BF ₄) ₂ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO EM DIFERENTES SOLVENTES	77
5.6 ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXOS ÂNGULOS (SAXS)	81
5.7 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA E FLUORESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO	84
5.8 ESTUDOS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	87
5.9 CÁLCULOS COMPUTACIONAIS.....	90
6 CONCLUSÕES.....	97
7 REFERÊNCIAS.....	99
8 ANEXOS.....	113
ANEXO 1	113
Anexo A1. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do composto TPIM(BF₄)₂, em DMSO-d₆.....	113
Anexo B1. Espectro de ressonância magnética nuclear de ¹³C do composto TDPI(BF₄)₂, em CDCl₃.....	114
Anexo C1. Espectro de ressonância magnética nuclear de ¹³C do composto TDPI(BF₄)₂, em CDCl₃, região alquílica.....	115
ANEXO 2	116
Anexo 2. Absorbância em função da concentração de TDPI(BF₄)₂ em metanol (λ_{max} = 409 nm) , diclorometano(λ_{max} = 436 e 365 nm) e acetonitrila (λ_{max} = 414 e 361 nm).	116
ANEXO 3	118

Anexo A3. Dependência da inclinação da curva no intervalo de pontos em MeCN.....	118
Anexo B3. Dependência da inclinação da curva no intervalo de pontos em MeOH.....	118
ANEXO 4.....	119
Anexo A4. Espectros de emissão registrados com dependente da concentração de TDPI(BF₄)₂ em soluções com concentrações de $5,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹: a) acetonitrila ($\lambda_{em1} = 453$ nm), a') acetonitrila ($\lambda_{em2} = 530$ nm); b) diclorometano ($\lambda_{em1} = 438$ nm), b') diclorometano ($\lambda_{em2} = 530$ nm) e c) metanol ($\lambda_{em} = 528$ nm).	119
Anexo B4. Intensidade de fluorescência e função da concentração de TDPI(BF₄)₂: a) acetonitrila ($\lambda_{em1} = 453$ nm), a') acetonitrila ($\lambda_{em2} = 529$ nm); b) diclorometano ($\lambda_{em1} = 438$ nm), b') diclorometano ($\lambda_{em2} = 528$ nm) e c) metanol ($\lambda_{em} = 528$ nm).....	120
ANEXO 5.....	122
Anexo A5. Comprimentos entre as ligações (Å).	122
Anexo B5. Ângulos de torção (°).....	123
Anexo C5. Resultados de calculos computacionais TD-DFT por B3-LYP/def2-SVP das transições eletrônicas do composto TDPI(BF₄)₂.	123
Anexo D5. Resultados de calculos computacionais TD-DFT por PBE0/def2-SVP das transições eletrônicas do composto TDPI(BF₄)₂.	124
ANEXO 6.....	125
Anexo 6. Espectro de massa do composto TDPI(BF₄)₂ no módulo positivo.	125

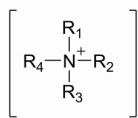
1 INTRODUÇÃO

Líquidos iônicos (LI), em geral, são sais fundidos, definidos como eletrólitos compostos inteiramente por íons. Estes íons se dividem em cátions orgânicos como imidazólio, piridínio, amônio, pirrolidínio, entre outros, e os ânions são normalmente inorgânicos podendo ser orgânicos também (Esquema 1). Em relação aos seus pontos de fusão os mesmos podem ser líquidos a temperatura ambiente ou com ponto de fusão abaixo de 150 °C, adotado como limite superior arbitrário para LI. Mais recentemente estes pontos de fusão têm servido como um dos critérios para diferenciação entre LI e sais fundidos inorgânicos, no entanto, sais fundidos ou LI descrevem compostos líquidos que apresentam estruturas cristalinas iônica-covalente como sais inorgânicos (cloreto de sódio, p.f. 801 °C), compostos orgânicos (cloreto de tetrabutílfosfônio, p.f. 80 °C) ou misturas eutéticas de sais inorgânicos.^{1,2}

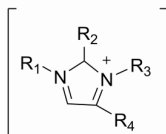
Os LI possuem inúmeras aplicações, tais como: propriedades de cristais líquidos² ou lubrificantes,² em eletroquímica como eletrólitos suporte estáveis,³ no isolamento de íons metálicos,³ em síntese orgânica, tanto como solventes e catalisadores,⁴ craqueamento catalítico de polietileno,³ síntese polimérica,³ na extração e substituição de solventes orgânicos para a síntese orgânica catalisada por enzima,⁵ como eletrólitos para capacitores,⁶ corantes sensibilizados em células solares,⁷ para matrizes de ultra-baixa volatilidade de líquidos por laser assistida por matriz dessorção em espectrometria de massa por ionização,⁸ como fases estacionárias em cromatografia gasosa.⁹ Além disso, os líquidos iônicos podem ser usados para a dissolução e processamento de biomateriais como celulose,¹⁰ utilizados na produção de sensores,¹¹ células de combustíveis,⁷ baterias,¹² capacitores,¹² plastificantes,¹² ionogéis.¹³ Podendo ainda ser utilizados em novas aplicações, tais como compostos farmacêuticos, modelos para a síntese de mesoporosa,¹⁴ nanomateriais,¹⁵ filmes¹⁶ e materiais para embalsamamento e preservação de tecido.¹⁷

Esquema 1. Cátions e ânions mais comuns utilizados para síntese de líquidos iônicos.

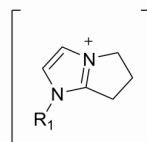
Cátions



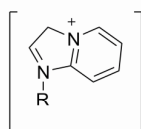
Tetraalquilamônio



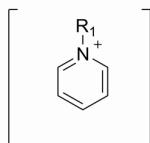
Di, tri e tetraalquilimidazólio



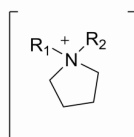
[R-3C-im]



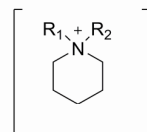
[R-4C-im]



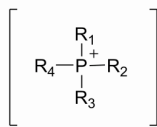
Alquilpiridínio



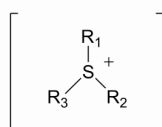
Dialquilpiperidínio



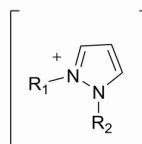
Dialquilpiperidínio



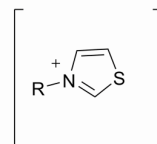
Tetraalquilfosfônio



Tetraalquilsulfônio



Dialquilpirazólio

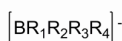
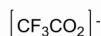
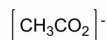


N-alquilpirazólio

[R-3C-im] = 1 - alquil - 2,3 - Trimetilenoimidazólio

[R-4C-im] = 1 - alquil - 2,3 - Tetrametilenoimidazólio

Ânions



I⁻, Br⁻, Cl⁻

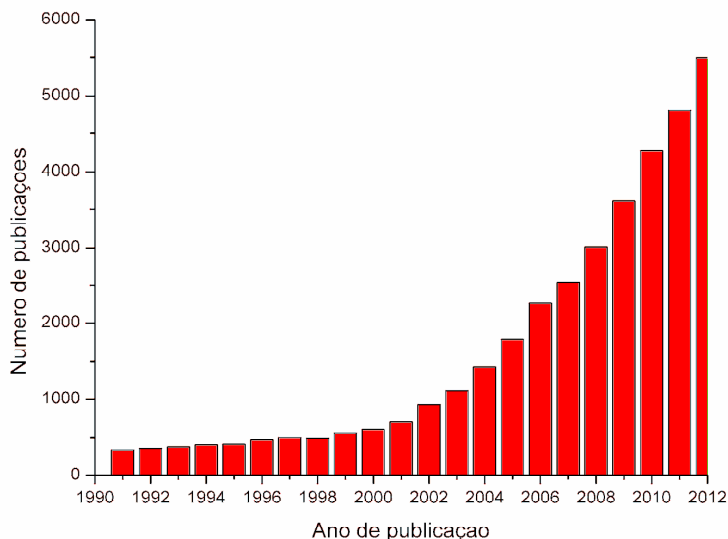
Insolúveis em água

solúveis em água

R_{1, 2, 3, 4} = CH₃(CH₂)_n (n=1, 3, 5, 7, 9); aril; etc.

A descoberta dos LI se deu no início do século XX através das observações de Paul Walden com compostos de nitrato de etilamônio, sendo que em 1934 foi publicada uma patente onde eram utilizados sais de cloreto de etil e benzil piridínio para processamento de celulose. Logo após a primeira guerra mundial, em 1948, foi publicada uma patente utilizando misturas de sais de cloreto de alumínio e brometo de etilpiridínio em sistemas de eletrodeposição. Posteriormente até a década de 90, trabalhos foram reportados utilizando-se ânions de cloroaluminato, clorocuprato e compostos de alquilamônio. Em 1992 Wilkes e Zaworotko publicaram um trabalho com o título 'Líquidos iônicos baseados em 1-etil-3-metilimidazólio estáveis em água e ar', neste trabalho foi preparado em atmosfera inerte e caracterizado LI contendo 1-etil-3-metilimidazólio e uma série de ânions como $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$, $[\text{NO}_2]^-$ e $[\text{BF}_4]^-$.^{18,19} A partir do desenvolvimento destes LI derivados de alquilimidazólio compatíveis com ar e água a temperatura ambiente ocorreu uma grande expansão no número de trabalhos reportados na literatura. No gráfico abaixo está descrito o crescimento do número de publicações científicas referentes a líquidos iônicos desde 1992 até 2012.^{19b} Nota-se um crescimento acentuado no número de trabalhos publicados a partir do ano 2000, evidenciando o aumento no interesse pelo tema e importância que o mesmo vem alcançando na comunidade científica.

Figura 1. Gráfico do crescimento do número de artigos publicados sobre LI e seus respectivos anos de publicação.^{19b}



Uma diversidade de novos tipos de líquidos iônicos vem sendo desenvolvido recentemente visando suas propriedades únicas, que proporcionam alta aplicabilidade nos mais diversos campos tecnológicos. No entanto, ainda há poucos relatos na literatura sobre o comportamento de auto-organização molecular de líquidos iônicos em solução, principalmente em termos de propriedades geradas por estas estruturas organizadas. O conhecimento de tais fenômenos físico-químicos é de extrema importância para aplicação destes novos materiais em ciências de colóides e fenômenos interfaciais.

Tendo em vista o potencial campo a ser explorado, nos propomos a sintetizar, caracterizar e estudar as propriedades físico-químicas de auto-organização em solução de um novo líquido iônico 2,4,5-tris(1-dodecil-4-piridinil)-1-imidazolato tetrafluoroborato que se diferencia pelo fato de possuir um centro rígido iônico com cátions piridínio e ânions imidazolato em sua estrutura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DOS LI

A possibilidade de explorar as propriedades e características físico-químicas dos LI culminou grande desenvolvimento no campo de pesquisa destes materiais. Em princípio uma característica peculiar dos LI é a grande variação que estas propriedades apresentam através de possíveis ajustes finos no que diz respeito a tamanho da cadeia n-alquílica, natureza dos ânions e cátions constituintes dos mesmos. Desta forma, as suas propriedades físico-químicas podem ser moduladas com a combinação adequada destes constituintes.¹⁸

Discutiremos a seguir algumas propriedades relevantes para os LI, e como se podem interpretar seus valores.

Ponto de fusão: sendo um dos importantes critérios para a própria definição de LI, esta característica tem impulsionado estudos que tentam correlacionar as diferentes estruturas de LI com os diferentes valores de pontos de fusão encontrados para os mesmos. Em geral, os baixos valores de temperatura de fusão dos LI está associados à baixa simetria,¹ fracas interações intermoleculares²⁰ e a boa distribuição de carga no cátion.²¹ Por exemplo, em derivados de cátion imidazólio, as baixas energias necessária para transição de fase se dão principalmente pela assimetria que este cátion apresenta.²² Em muitos valores de ponto de fusão podem apresentar valores incertos devido a potencial presença de impureza no LI em questão.

Nas Tabelas 1 e 2 vemos os valores de pontos de fusões de LI derivados de cátions imidazólio e a influência que seus cátions e ânions geram sob estes valores, proporcionando uma grande faixa de variação de temperatura em seus pontos de fusões. Por exemplo, para o composto [EMIM] as mudanças dos ânions influencia fortemente esta propriedade, que, em muitos casos, é observado que com o aumento do tamanho do ânion de mesma carga, faz com que diminua o ponto de fusão.²³

Tabela 1. Ponto de fusão de diferentes sais de cloretos.²³

Composto (Sal)	Ponto de fusão (°C)
NaCl	803
KCl	772
$\left[\begin{array}{c} \text{R}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{R}' \end{array} \end{array} \right]^+ \text{Cl}^-$	R=R'= metil ([MMIM]Cl) ^a R = metil, R' = etil ([EMIM]Cl) R = metil, R' = n-butil ([BMIM]Cl)
	125
	87
	65

a) [MMIM] = 1,3-dimetilimidazólio

Tabela 2. Influência de diferentes ânions no ponto de fusão do composto 1-etil-3-metilimidazólio (EMIM).

Composto imidazólico(Sal)	Ponto de fusão (°C)	Referência
[EMIM]Cl	87	24
[EMIM]NO ₂	55	25
[EMIM]NO ₃	38	25
[EMIM]AlCl ₄	7	26
[EMIM]BF ₄	6 ^(a)	27
[EMIM]CF ₃ SO ₃	-9	28
[EMIM]CF ₃ CO ₂	-14	28

a) Transição vítrea

Pressão de vapor: esta propriedade é importante em processos de separação de compostos por destilação, tendo em vista que é comum a formação de azeótropos entre solventes orgânicos convencionais e produtos reacionais, sendo assim torna-se atrativa a utilização de LI nestes processos, devido a não formação de azeótropos.²³ As baixas pressões de vapor estão ligadas às propriedades intrínsecas de íons orgânicos no forte acoplamento eletrostático que os mesmos fazem com ânions como, por exemplo, os perfluoro. As mesmas também podem ser discutidas em termos de ionicidade, através da tentativa da concentração efetiva de íons,^{29,30,31} gerando baixa volatilidade, o que os torna ótimos solventes para uso em síntese orgânica se comparado a solventes orgânicos convencionais.

Estabilidade térmica e química: o que rege a estabilidade térmica é prioritariamente a força de ligação existente entre os heteroátomos-carbonos e heteroátomos-hidrogênios, presentes na

estrutura dos LI.²³ Através de análises termogravimétricas foi verificada a estabilidade térmica de uma série de LI, demonstrando que geralmente possuem estabilidade superior a 350 °C, como por exemplo, [EMIM] BF₄ e [EMIM] [(CF₃SO₂)₂] que apresentam temperaturas de decomposição superiores 300 e 400 °C, respectivamente.^{32, 33} No entanto, para alguns LI formados por protonação direta de aminas, fosfonas e cátions fosfônio com ânions [NTf₂]⁻ e [N(CN)₂]⁻, pode ocorrer decomposição em temperaturas abaixo de 80 °C, formando produtos voláteis ou se polimerizando, como no caso dos LI que contem ânions cianos.^{29, 34}

Condutividade: eles apresentam ampla faixa de valores de condutividades, em geral as condutividades mais elevadas são encontradas para LI baseados em cátions imidazólio em comparação aos de amônio. Muitos fatores podem afetar a condutividade de LI, tais como viscosidade, densidade, tamanho do íon aniônico, deslocalização de carga, agregação e movimentação iônica, associação de pares iônicos.³⁵ A forte associação de pares iônicos tem sido proposto para o caso dos LI que apresentam ânion [NTf₂]⁻, demonstrando baixa condutividade, se comparado a LI com ânions [BF₄]⁻.³⁶ Ao correlacionar-mos condutividade e estrutura dos LI, observa-mos uma tendência inversa a viscosidade, ou seja, o aumento nas interações do tipo Van der Waals entre as cadeias alquilas ou ligações de hidrogênio entre as espécies iônicas levam a uma diminuição na sua condutividade. Estas observações tornam-se bastante evidentes se levado em conta que o aumento dessas interações dificulta a mobilidade iônica, assim como, espécies iônicas menores tendem a ser mais condutivas se comparadas a espécies iônicas maiores.^{18, 30, 37}

Janela eletroquímica: os valores de potenciais entre 4,5 - 5 V encontrados para LI são semelhantes ou ligeiramente maiores que os encontrados para solventes orgânicos convencionais e maiores que os de eletrólitos aquosos.³⁰ Estes valores de janela eletroquímica dos LI possibilitam a utilização dos mesmos como suportes eletrolíticos em experimentos eletroquímicos e ainda sua aplicação como solvente em reações eletroquímicas. Os potenciais limites de decomposição anódico e catódico estão relacionados com a oxidação do ânion e redução do cátion, respectivamente. Sendo que, valores absolutos encontrados para os limites anódicos e catódicos de LI preparados com o cátion 1-n-butil-3-metilimidazólio e os ânions [BF₄]⁻ e [PF₆]⁻, são sempre maiores para o ânion [PF₆]⁻.¹⁸ Isto se deve pela maior interação entre o ânion [PF₆]⁻ e o cátion constituinte do LI e também a maior estabilidade eletroquímica que o mesmo possui se comparado com o ânion [BF₄]⁻. LI derivados do

cátion amônio são geralmente mais estáveis em processos de redução se comparado a LI derivados do cátion imidazólio, pois os imidazólios podem originar carbenos durante tais processos de redução.³⁰

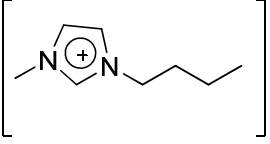
Transição de fase: inicialmente o valor da temperatura de fusão decresce com o aumento da n de carbonos da cadeia alquílica, no entanto em LI com cadeias alquílicas laterais maiores que 12 carbonos podem ocorrer o fenômeno de formação de mesofase, que é uma propriedade característica dos cristais líquidos de se organizarem através de interações fracas do tipo dipolo induzido. Alguns exemplos destes compostos são os derivados de 1-alquil-3-imidazólio com os ânions hexafluorofosfato e tetrafluorborato. Ao analisar-mos os sais de 1-etil-3-metilimidazólio e 1-dodecil-3-metilimidazólio, verificamos que ambos os compostos tem suas estruturas formadas pela ação de forças Columbianas entre o cátion e o ânion através de fracas ligações de hidrogênio, no entanto, o composto dodecilico apresenta a atuação de forças de Van der Waals, responsáveis pelo alinhamento das cadeias alquílicas e disposição dos cátions na formação da mesofase.¹⁸

Densidades: apresentam densidades superiores se comparados a solventes orgânicos convencionais, sendo que uma quantidade considerável de dados sobre a densidade de LI esta disponível na literatura.³⁸ Eles são geralmente mais densos que os solventes orgânicos tradicionais ou água, com valores típicos de densidade variando de 1-1,6 g cm⁻³. Wilkes et al²⁶ estudaram o comportamento da densidade de LI imidazólicos em função do aumento do número de carbonos da cadeia n-alquílica na posição 1 do anel imidazólico e do aumento em termos de fração molar do ânion. Eles observaram que com o aumento do número de carbonos a densidade diminui e de forma contrária para o ânion, isto provavelmente se dá devido ao aumento do grau de liberdade e diminuição do empacotamento entre as espécies iônicas geradas pelo aumento da cadeia n-alquílica.¹⁸ Um ajuste fino nas densidades pode ser alcançado em LI com ânions triflato e trifluoracetato através da escolha cuidadosa do cátion utilizado.²³ Estudos de modelamento da densidade em função da pressão e temperatura tem sido realizados, afim de contribuir no entendimento das mudanças desta propriedade.³⁹

Viscosidade: a viscosidade é influenciada por fatores como interações de hidrogênio e forças de Van der Waals presentes nos LI. Possuem boa viscosidade e normalmente dependente dos ânions presentes em sua estrutura devido, principalmente, às interações de hidrogênio que os mesmos realizam com os cátions, podendo gerar uma forte coordenação dos componentes da cela cristalina, dificultando a difusão das espécies ao longo da rede e aumentando a viscosidade do

material. O efeito na mudança da viscosidade proporcionada pela atuação de forças de Van der Waals também podem ser acompanhadas pelas mudanças de ânions, por exemplo, nos derivados do 1-n-butil-3-imidazólio (BMIM), Tabela 3, onde a mudança do ânion triflato para o $[n-C_4F_9SO_3]^-$ e do trifluoroacetato para o $[n-C_3F_7COO]^-$ revelam um aumento na viscosidade. Isto se deve pelo aumento nas forças de Van der Waals proporcionada pelos ânions $[n-C_4F_9SO_3]^-$ e $[C_3F_7COO]^-$.³⁰

Tabela 3. Viscosidade dinâmica (η) de vários sais de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMIM) a 20 °C.³⁰

	Ânion [A ⁻]	η [cP]
	$[CF_3SO_3]^-$	90
	$[n-C_4F_9SO_3]^-$	373
	$[CF_3COO]^-$	73
	$[n-C_3F_7COO]^-$	182

Para a maioria dos LI a faixa de viscosidade tem sido relatada variando de 66-1110 cP a 20-25 °C. A viscosidade dos LI é maior que a maioria dos solventes orgânicos convencionais, sendo que sua viscosidade pode afetar aspectos nas propriedades de transporte tais como difusão podendo vir a ser um problema para aplicação em catálise, bem como em processos de agitação, mistura e operações de bombeamento.^{23, 40}

Polaridade e capacidade de solvatação: a polaridade é uma propriedade muito importante devido ao efeito de solubilização realizada pelos solventes em reações químicas, sendo talvez a propriedade mais discutida no caso dos LI. Existem algumas formas de se determinar empiricamente parâmetros de polaridade de LI, um desses parâmetros é determinado através de dados de absorção espectral com a utilização de corantes solvatocromicos e uso da equação de Kamlet-Taft, a qual reflete a habilidade de solvatação que se torna mais adequada na compreensão da capacidade de solvatação se comparada apenas a constantes físico-químicas,^{23,41} no entanto, esse parâmetro não é totalmente correto, pois o mesmo pode sofrer influência da molécula utilizada como sonda. Muitas escalas de polaridade empírica foram desenvolvidas, como a $E_{(T)}$ 30 introduzida por Dimroht e colaboradores em 1963,⁴² posteriormente aprimorada por Reichhardt e colaboradores

em 1971. Esta se baseia na utilização do corante solvatocromico betaina N-fenolato de piridínio, sendo determinada para LI como benzoato de treta-n-hexilamônio, nitrato de etilamônio com valores de $E_{(T)}(30)$ de 0,41, 0,95 correspondentes a polaridades dos solventes DMF e entre CF_3CH_2OH e água, respectivamente. Também foi investigado para o líquido iônico [BMIM] PF_6 , apresentando valores de $E_{(T)}(30)$, correspondentes à faixa do solvente metanol. A maior dificuldade na determinação da polaridade de LI, se da em encontrar uma sonda solúvel no meio que meça os parâmetros de polaridade o mais independente possível de outras influências do solvente.^{43, 36}

A grande capacidade de solvatação e solubilidades acentuadas geradas pela mudança de um dos constituintes do LI tornam-os promissores candidatos nos processos de extração e separação de substâncias, pois os mesmos apresentam a característica de dissolverem uma grande quantidade de substâncias orgânicas, inorgânicas e poliméricas em uma ampla faixa de temperatura.^{22, 44}

Solubilidade: assim como para as outras propriedades a solubilidade de LI é influenciada por características estruturais de composição dos mesmos. Estudos de solubilidade realizados com LI derivados de amônio em octeno demonstraram que o aumento do número de carbonos da cadeia alquílica ligada ao cátion amônio faz com que aumente o caráter apolar destes compostos, melhorando sua solubilidade em octeno e formando apenas uma fase quando misturados.²³

Já os ânions possuem um papel mais significativo em termos de solubilidade, evidenciado quando à troca dos mesmos. Por exemplo, o estudo da solubilidade em água de líquidos iônicos formados pelo cátion BMIM com diferentes ânions demonstraram alta solubilidade para compostos com os ânions Br^- , $[CF_3COO]^-$ e $[CF_3SO_3]^-$ e insolubilidade para os ânions $[PF_6]^-$ e $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, gerando separação de fases.

Estas características de variação de solubilidade, principalmente em água, tornam alguns LI excelentes candidatos em processos de extração líquido-líquido. Rogers e colaboradores investigaram a solubilidade de diferentes ácidos e bases em água/[BMIM] PF_6 , em diferentes pH da fase aquosa.⁴⁵ Os resultados revelaram alta solubilidade de espécies neutras quando LI e de espécies iônicas em água, demonstrando a similaridade dos LI em termos de solubilidade com os solventes orgânicos convencionais em sistemas bifásicos com água.

Os LI apresentam solubilidade em solventes orgânicos dependentes da combinação cátion/ânion mais do que simplesmente a da similaridade das constantes dielétricas do solvente versus LI. Na Tabela

4, são apresentadas as características de solubilidade de LI com os cátions [EMIM], [BMIM] e diferentes ânions em diferentes solventes orgânicos.²³

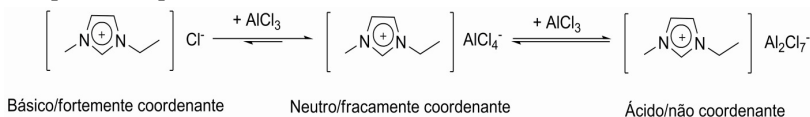
Tabela 4. Miscibilidade de diferentes LI em vários solventes orgânicos com diferentes constantes dielétricas (ϵ).²³

Solvente	ϵ	[EMIM]CF ₃ SO ₃	[EMIM]CF ₃ COO	[EMIM]m-C ₂ F ₄ COO	[BMIM]CF ₃ COO	[BMIM]CF ₃ COO
CH ₂ Cl ₂	8,93	m	m	m	m	m
THF	7,58	m	m	m	m	m
Acetato de etila	6,02	m	pm	pm	m	m
Tolueno	2,38	im	im	im	im	im
1,4-dioxano	2,01	im	im	im	im	im

m = miscível; pm = parcialmente miscível; im = imiscível

Habilidade de coordenação: esta propriedade é determinada pela características dos ânions que são parte presente nos LI. Frente à adição de um ácido de Lewis, os ânions presentes no LI podem apresentar características básicas, ácidas ou neutras. No Esquema 2 temos este comportamento é ilustrado para o LI EMIM cloroaluminato, onde o ácido de Lewis é o AlCl₃ e os ânions são Cl⁻, Al₂Cl₇⁻, AlCl₄⁻ com características básicas, ácidas e neutras, respectivamente.

Esquema 2. Controle de acidez de LI por mudança dos haletos ácidos de Lewis exemplificados para o 1-etil-3-metilimidazólio cloroaluminato (EMIM).



Sendo que muitos níveis intermediários de características fortemente básica/coordenante e fortemente ácida / não coordenante podem ser descritas como uma função do ânion, conforme mostra a Tabela 5, abaixo.²³

Tabela 5. Características de coordenação de vários ânions.²³

Básico/fort. coord.	Ácida/neutro coord./ frac. coord.	Ácido/ não coordenante
Cl ⁻	AlCl ₄ ⁻	Al ₂ Cl ₇ ⁻
Ac ⁻	CuCl ₂ ⁻	Al ₃ Cl ₁₀ ⁻
NO ₃ ⁻		SbF ₆ ⁻
SO ₄ ²⁻		BF ₄ ⁻
		PF ₆ ⁻
		Cu ₂ Cl ₃ ⁻
		Cu ₃ Cl ₄ ⁻

Fort. Coord = fortemente coordenante; frac. coord. = fracamente coordenante.

2.2 ESTRUTURA E NANORGANIZAÇÃO DOS LI

Os LI possuem estruturas organizadas tanto em sua forma pura sólida, como quando se apresentam como líquidos, sendo que estas estruturas estão relacionadas às interações que os mesmos possuem entre seus componentes. De fato, apenas as interações relacionadas ao caráter iônico não são suficiente para explicar a complexidade dos resultados encontrados em uma série de experimentos espectroscópicos, ressonância magnética nuclear, difração de raio-X que evidenciaram a participação de interações de hidrogênio, interações de empilhamento π , interações liofóbicas envolvendo forças de Van der Waals além de interações iônicas.^{30, 46, 47} Os sistemas de LI orgânicos possuem grandes interações coulômbicas que podem gerar longas correlações espaciais quando comparada a sistemas que só possuem interações clássicas de Van der Waals. Sendo que esta proposta tem sido utilizada em vários casos de LI contemporâneos, em particular para sais de imidazólio. Neste âmbito muitos estudos físico-químicos tem sido realizados através das técnicas de espectroscopia de infravermelho,⁴⁸ espectroscopia Raman,⁴⁹ análise de difração de Nêutrons,⁵⁰ ressonância magnética nuclear⁵¹ e ESI-MS.⁵² As mesmas têm indicado que estruturas análogas de 1,3-dialquilimidazólio são encontradas em fases sólidas e líquida,^{50, 53, 54} no entanto, ao comparar-mos a ordem a longo alcance notamos que ocorre uma perda desta ordem ao passar da fase sólida cristalina para fase líquida, sendo que as semelhanças permanecem como consequência das forças Coulômbicas entre cátions e ânions.⁵⁵

Uma correlação entre as estruturas sólidas e líquidas de LI tem sido proposta através de análises de amostras sólidas e líquidas pelas técnicas de raio-X e espalhamento de nêutrons,^{56 57} demonstrando uma similaridade global em termos de estruturas destes sistemas os quais são constituídos por uma rede de ânions e cátions ligados entre si por ligações de hidrogênio e fracas interações de empilhamento π entre os cátions quando os mesmos apresentam anéis aromáticos, como o caso dos LI imidazólicos, formando canais de cátions e acomodando ânions em sua estrutura, Figuras 2 e 3, sendo que cada cátion é rodeado pelo menos por três ânions e cada ânion é rodeado pelo menos por três cátions, como demonstrada na Figura 4, embora o número de ânions que rodeiam cada cátion (e vice-versa) possam variar dependendo do tamanho e geometria do ânion e dos substituintes alquílicos.^{4, 46} Esta forma de ordenamento gera regiões polares e apolares que fornece uma alta polarizabilidade direcional ao material.⁵⁰

Também existe a possibilidade de formação de compostos de inclusão onde íons, moléculas ou macromoléculas são incluídas nos LI através da ruptura de algumas destas ligações de hidrogênio, gerando novas nanoestruturas com regiões polares e apolares estabilizadas por efeitos eletrônicos e estéricos. Isto explica a manutenção da organização nanoestruturada dos LI mesmo quando misturados a outras substâncias como solventes orgânicos convencionais.⁵⁰ A inclusão de benzeno ao LI [DMI]PF₆, gera o composto de inclusão ([DMI]PF₆)₂ (Benzeno)_n determinado por estrutura de raios-X.⁴⁷

Figura 2. Esquema simplificado do arranjo 3D dos canais de cátions com ânions de geometria esférica acomodados entre os canais para o 1,3-dialquilimidazóis.⁵⁰

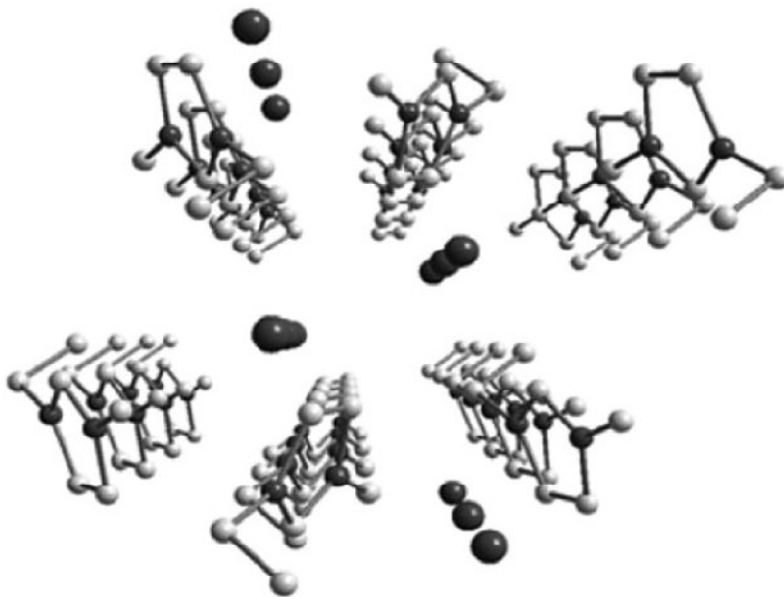
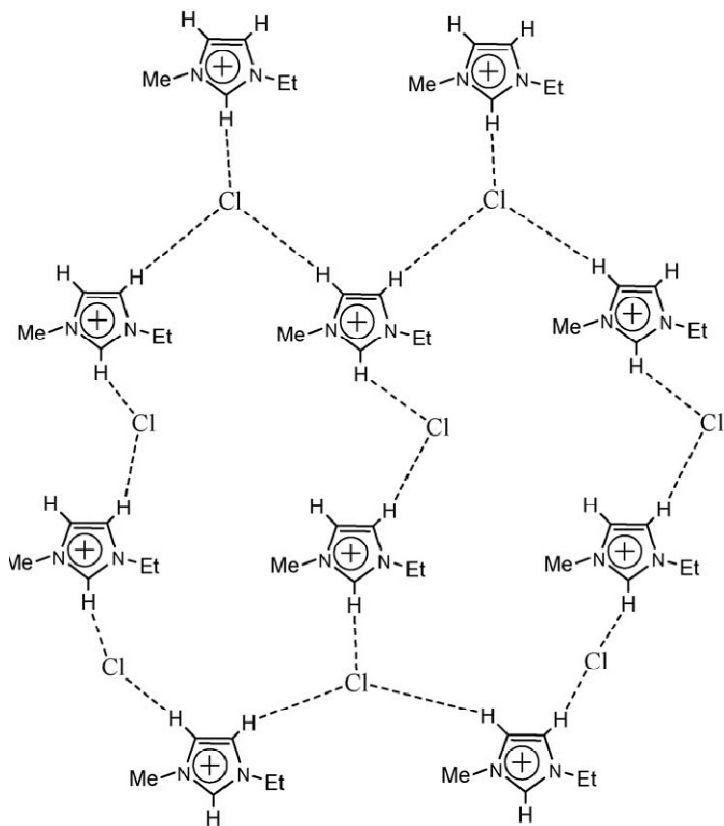


Figura 3. Interações interiônicas através de ligações de hidrogênio entre cátions imidazólio e ânions cloretos, no composto, cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio.³⁰



Estas prováveis disposições dos ânions ao redor dos cátions podem ser previstas utilizando-se cálculos computacionais,^{58, 59} sendo que as mesmas se dão devido à capacidade dos ânions em atuarem como aceptores de prótons e também ao seu próprio tamanho. Para ânions menores que possuem boa característica de aceptores de prótons, como o Cl⁻ em LI imidazólicos, se localizam preferencialmente na posição simétrica acima do C(2), Figura 5, já os ânions maiores como [PF₆]⁻ e [NTf₂]⁻ preferem o centro do anel, Figura 6, aumentando assim a deslocalização de carga sobre o ânion, suavizando a interação iônica.^{30,57}

Figura 4. Posições mais prováveis de se encontrar ânions Cl^- na formação de um par iônico com cátion imidazólio.^{58, 59} Círculo sombreado representa ânion Cl^- acima do C(2) e círculo pontilhado representa ânions Cl^- no plano do anel imidazólio.⁵²

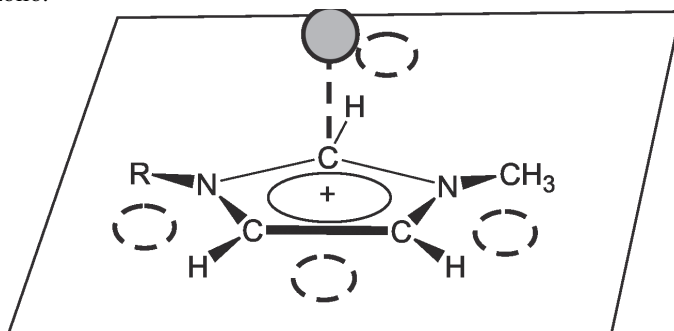
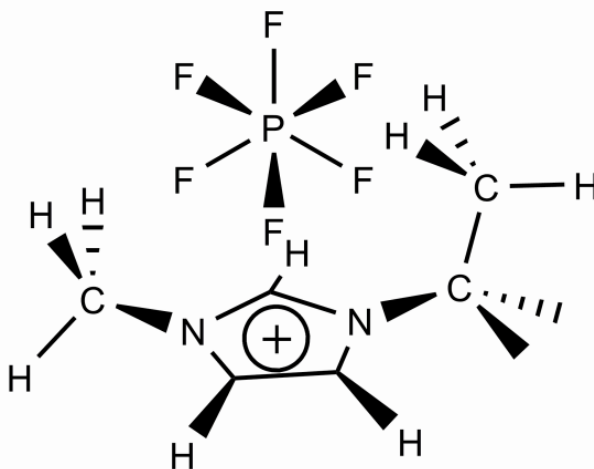


Figura 5. Posição mais provável do ânion $[\text{PF}_6]^-$ no centro do anel imidazólio e acima do plano do mesmo para o LI [EMIM] PF_6 .⁵⁷



Espera-se ainda que LI solúveis em água apresentem comportamento auto-associativo similares a surfactantes catiônicos,¹² formando estruturas micelares já bem descritas para os surfactantes. As formas mais comuns para auto-associações de surfactantes são as formas micelares esféricas podendo ainda formar estruturas do tipo elipsoidal, micelas de disco cilíndrico, bicamadas e vesículas em solução aquosa.²² No entanto, devido à infinidade de possibilidades estruturais quanto ao tipo de cátions, ânions e extensão de cadeias alquílicas que os LI podem apresentar, se torna difícil afirmar que somente formas micelares possam ser encontradas. É de extremo interesse o conhecimento de

como estas estruturas auto-organizadas podem influenciar nas propriedades destes materiais nas mais diversas aplicações que os mesmos vêm sendo utilizados. Podendo ter influência direta nos processos de fenômenos interfaciais com consequência direta na síntese, purificação e sistemas de separação de fases aplicados principalmente em processos industriais.²²

2.3 INFLUÊNCIA DO SOLVENTE, TAMANHO DA CADEIA ALQUÍLICA E ÂNIONS NA ESTABILIDADE E FORMAÇÃO ESTRUTURAL

A maioria dos estudos demonstrou que o comportamento de agregação depende de fatores estruturais que formam os LI, tais como tamanho da cadeia alquílica, cátion e ânion formador do LI. No entanto, existem poucas informações disponíveis para o estabelecimento de uma estreita correlação entre as várias características estruturais dos LI e as características estruturais dos agregados formados. Um dos parâmetros utilizados em química de superfície e em ciência dos colóides é a chamada concentração micelar crítica (CMC) ou concentração de agregação crítica (CAC), quando os mesmos formam micelas ou agregados, respectivamente. Quanto menores os valores CMC ou CAC, maior é a tendência de autoassociação e ou a formação de agregados. Bandres e coautores realizaram estudos medindo a concentração de agregação crítica, o grau de ionização de agregados e a energia padrão de agregação de Gibbs para LI derivados de piridínio (tetrafluoroborato de 1-butilpiridínio, triflato de 1-butilpiridínio, 1-butil-2-metil ou 3-metil ou 4-metil-piridínio e tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilpiridínio tetrafluoroborato) com diferentes tamanhos de cadeias alquílicas, em solução, aquosa e concluíram que a tendência de agregação e a energia livre de agregação são altamente dependentes do comprimento da cadeia alquílica dos LI.³ Já Cornellias et al realizou um estudo visando observar as diferenças entre os valores de CAC, adsorção na interface ar/água e atividade antimicrobiana de LI Imidazólicos e piridínicos.

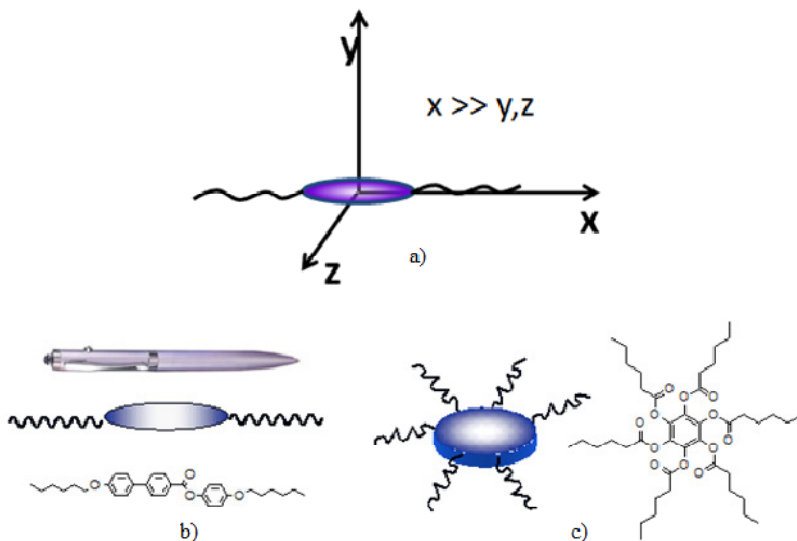
Através de estudos realizados por Watanabe e coautores onde buscaram correlacionar a dependência da viscosidade, difusão e condutividade iônica com o comprimento da cadeia alquílica do líquido iônico $[C_nMIM][CF_3SO_2)_2N]$ com $n = 1, 2, 4, 6$ ou 8 . O estudo revelou que a viscosidade aumenta com o aumento do comprimento da cadeia alquílica e que de forma contrária a difusão e condutividade iônica diminuem com o aumento da cadeia alquílica. Os resultados os surpreenderam, tendo em vista que era de se esperar que com o aumento

do comprimento da cadeia lateral aumentaria a contribuição da forte associação eletrostática através das ligações de hidrogênio, no entanto as interações diminuiriam, pois as forças liófilicas envolvidas nas interações entre as cadeias alquílicas aumentaram as forças de dispersão.⁴⁶

2.4 CRISTAIS LÍQUIDOS E CRISTAIS LÍQUIDOS IÔNICOS

Cristais líquidos (CL) são substâncias que apresentam propriedades intermediárias entre os estados sólido e líquido, sendo mais bem caracterizada como um fluido ordenado. Este estado intermediário é chamado de estado líquido cristalino, semelhante a um líquido por possuir fluidez e ordenado como um sólido. As características mais importantes para formação deste estado são a alta polarizabilidade molecular e anisotropia geométrica,⁶⁰ onde pelo menos um dos eixos moleculares é maior que os demais, Figura 6.

Figura 6. Representação da proporção entre os eixos de CL calamíticos e discóticos, responsável por suas características de anisotropia geométrica. a) proporção entre os eixos; b) CL calamíticos; c) CL discóticos.

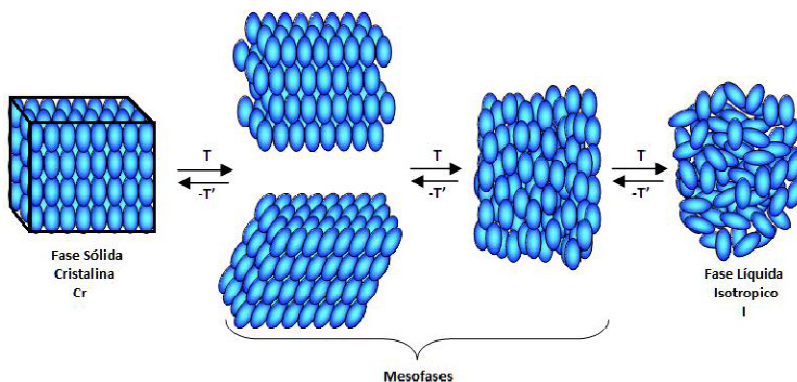


Os CL podem ser classificados em dois grandes grupos quanto a origem da força motriz geradora do mesomorfismo,⁶¹ sendo:

CL liotrópicos: são abundantes na natureza e envolvem duas ou mais moléculas anfifílicas onde a força motriz geradora do mesomorfismo é a mudança na concentração molecular pela adição de solvente ou ainda em menor escala pela mudança de temperatura, tendo como unidade fundamental geradora de mesomorfismo a micela. Mudanças estruturais como aumento ou diminuição das porções liofóbica ou liofílica destas moléculas é um fator determinante na morfologia da mesofase destes compostos, sendo capazes de formar diferentes arranjos moleculares em solução.⁶²

CL termotrópicos: Nos CL termotrópicos as transições de estado sólido cristalino \leftrightarrow cristal líquido \leftrightarrow líquido isotrópico são alcançadas através de processos onde a fonte de energia é a transferência de energia térmica, Figura 9. Nestes compostos o mesomorfismo é observado durante a fusão do sólido cristalino ou resfriamento do líquido isotrópico.⁶³ Para um composto que apresenta mesofase no aquecimento ou no resfriamento, o mesmo é chamado de enantiotrópico, já quando apresenta a organização de mesofase somente no resfriamento ele é dito monotrópico.

Figura 7. Representação esquemática do ordenamento molecular nas transições de fases sólido cristalino, cristal líquido, líquido isotrópico para CL termotrópicos em função da temperatura. Onde T indica aquecimento e T' indica resfriamento.



Dentre os CL termotrópicos podem ocorrer diferentes classificações quanto à forma estrutural molecular e ao tipo de mesofase formada pelas mesmas. Durante muito tempo os CL termotrópicos foram divididos em duas classes: os CL *calamíticos* (alongadas em forma de bastão) onde uma de suas dimensões é maior que suas demais

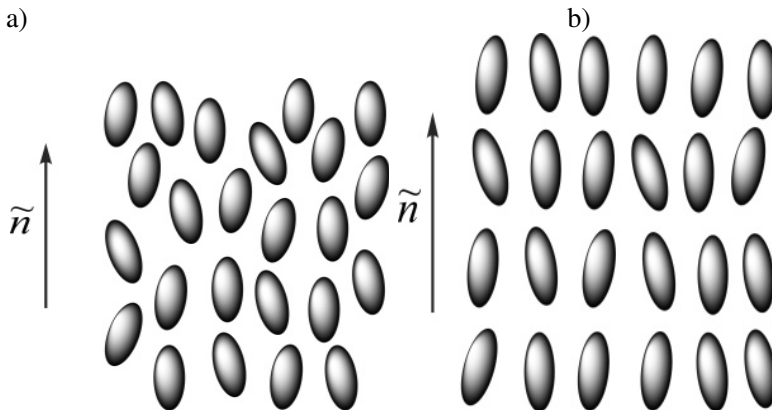
e *discóticos* (em forma de disco) onde duas de suas dimensões são muito maiores que a terceira. Estas duas classes compreendem quase a totalidade dos CL existentes, no entanto, novos CL têm surgido com uma infidade de formas geométricas sendo chamados de CL não convencionais.⁶⁴ Os mesmos englobam formas geométricas tais como: anéis,⁶⁵ cones,⁶⁶ centro curvados ou bananas.⁶⁷

A classificação de CL termotrópicos camáticos quanto ao tipo de mesofase apresenta duas possibilidades, sendo nemática ou esmática, Figura 10.

Mesofase nemática (N), sendo esta a mesofase mais desordenada entre as mesofases descritas para sistemas líquido-cristalinos e a que mais se aproxima de um líquido isotrópico.⁶⁸ Sua orientação se dá de forma onde as moléculas se orientam paralelamente entre si em uma única direção preferencial obedecendo a um vetor unitário, chamado de vetor diretor \tilde{n} , gerando uma ordem orientacional mas não posicional.

As mesofases esmática (Sm) se organizam em forma de camadas com ordem orientacional e direcional, sendo que o vetor diretor pode possuir diferentes ângulos de inclinação que gera em variado polimorfismo esmético designado por letras (A, B, C, D...K), Figura 11. As mesofases mais comuns para sistemas esméticos são as dos tipos A e C.

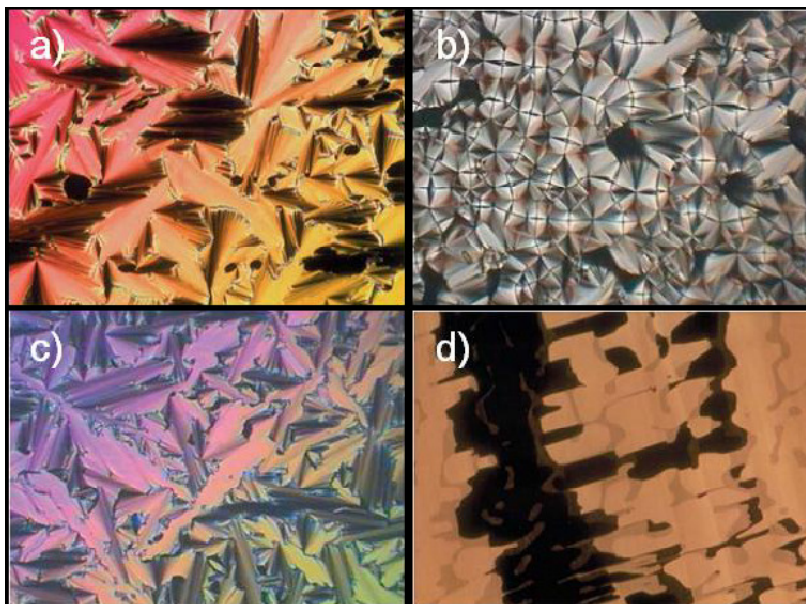
Figura 8. Representação de mesofases a) nemática e b) esmática A.



Os CL discóticos são compostos por um núcleo rígido central constituído de anéis aromáticos ou poliaromáticos que contém ou não heteroátomos em sua estrutura como as moléculas de benzeno, trifenilenos, antraquinonas, ligados a grupos flexíveis. Estas moléculas se sobrepõem favorecendo interações de empilhamento π , interações

dipolares e até transferências de cargas enquanto que interações de Van der Waals estão envolvidadas entre suas cadeias laterais, Figura 12. As possibilidades de inúmeros tipos de interações geram propriedades interessantes de condutividade elétrica e transporte de cargas,^{69, 70} que tem despertado interesse nas possíveis aplicações destes materiais.

Figura 9. Micrografias de texturas de mesofases: a) SmA cônica, b) SmA focal cônica, c) B6 banana fan-shaped, d) SmI.



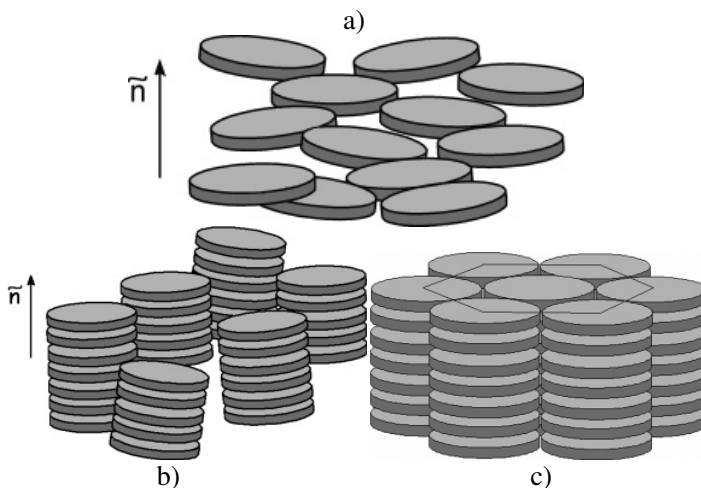
Da mesma forma que os CL calamíticos, os CL discóticos também apresentam duas formas principais de classificação quanto ao tipo de mesofase, nemática e colunar.⁷¹

A fase nemática discótica (N_D) entre as mesofases existentes para CL discóticos é a que apresenta menor nível organizacional, sendo apenas de ordem orientacional com moléculas alinhadas, em média, com o vetor diretor \hat{n} não sendo capaz de gerar alinhamento dos discos para formar estruturas mais complexas em termos organizacionais.

Já as fases nemáticas colunares (N_{Col}) são as mais comuns em CL discóticos e proporcionam uma organização orientacional e direcional, tendendo a formação de colunas a partir do empilhamento molecular. Os variados mesomorfismos destas fases são gerados pela simetria, a orientação dos discos com respeito ao eixo colunar central e o grau de ordem dentro da coluna. Estas colunas podem ser classificadas como

ordenadas, apresentando considerável periodicidade, ou são desordenadas. Já seus arranjos estruturais e sua célula unitária podem ser classificadas como: a) fase colunar retangular, b) fase colunar hexagonal, c) fase colunar lamelar, d) fase colunar oblíqua entre outras.⁶⁹

Figura 10. Representação esquemática do ordenamento molecular nas mesofases em CL discóticos, a) nemático discótico (N_D); b) nemático colunar (N_{Col}) e c) fase hexagonal colunar (Chcol).



Cristais líquidos iônicos termotrópicos

Os cristais líquidos podem sofrer modificações em suas estruturas através da inserção de funcionalidades gerando propriedades adicionais a estes materiais, além de sua propriedade de auto-organização já conhecida. Uma classe de cristais líquidos que possuem características interessantes são os chamados cristais líquidos iônicos, que apresentam condutibilidade iônica, boa susceptibilidade magnética e uma surpreendente capacidade de estabilização em formas de fase nemática colunar (N_{col}).

Os cristais líquidos iônicos mesclam propriedades de duas classes importantes de compostos, os líquidos iônicos e os cristais líquidos. As propriedades que podemos encontrar nestes compostos são baixa pressão de vapor, alta condutividade iônica, alta capacidade de solubilização tanto de compostos orgânicos, inorgânicos ou poliméricos

e propriedades físico-químicas ajustáveis, sendo as mesmas também pertencentes aos líquidos iônicos, assim como fluidez, propriedades anisotrópicas e organização molecular que estão presentes nos cristais líquidos.⁷²

Um dos fatores que podem influenciar estas propriedades são os tipos de contraíons utilizados para obtenção destes compostos. Um exemplo é a possibilidade de modificar-se as propriedades de CL, como alargamento da faixa de temperatura de mesofase, aumento do rendimento quântico, ou até mesmo sua estabilidade térmica.^{73, 74}

Esta capacidade de ajuste de suas propriedades tem servido para obtenção de materiais com possíveis aplicações em síntese e catálise orgânica, além da produção de sistemas nanoestruturados para aplicações como condutores iônicos.

Entre os cristais líquidos iônicos estão os derivados de sais de piridínio, que tiveram sua propriedade de mesomorfismo termotrópico descoberta em 1938 por Knight e Shaw. Os autores observaram mesofases para compostos de cloretos e iodetos de N-(n-alkil)-piridínio, que possuíam cadeias alquílicas variando de C₁₂-C₁₈, sendo também preparado o composto com o contraíon brometo para o derivado com cadeia alquílica C₁₂. Eles estudaram os efeitos de troca de contraíons e mudança no número de carbonos da cadeia alquílica constituinte do destes compostos. Os resultados demonstraram que os contraíons têm forte influência nas temperaturas de mesofase seguindo a ordem cloreto > brometo > iodeto. Já o aumento do número de carbonos da cadeia alquílica faz com que aumente a estabilidade da mesofase formada.⁷² Neste experimento eles não conseguiram determinar as mesofases formadas, no entanto posteriormente foi identificada como mesofase do tipo esmética A para o composto cloreto de N-(n-hexadecil) piridínio. Após o pioneirismo de Knight e Shaw na síntese de CLI derivados de sais de piridínio, uma infinidade de outros compostos com as mais diversas variações estruturais foram sintetizados e estudados.⁷²

2.5 GEOMETRIA FRACTAL E ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXOS ÂNGULOS

A natureza apresenta-se numa diversidade de formas, as quais exercem influência na qualidade de nossas vidas. O que tem despertado o interesse pela compreensão da origem destas formas desde a antiguidade. Uma diversidade de fenômenos naturais é caracterizada por processos que seguem um padrão de desordem, os quais não obedecem

as sistemáticas e bem entendidas técnicas de equilíbrio da mecânica estatística.⁷⁵

O trabalho pioneiro de B. B. Mandelbrot a respeito de geometria fractal fornece uma proposta onde conceitos que eram considerados de nenhuma relevância para o mundo real, pode fornecer-nos uma maneira mais intuitiva de interpretação geométrica, proporcionando novas formas de descrever estruturas, fenômenos físicos e ciências da vida, e possibilitando, assim, uma compreensão na descrição e entendimento de formas estruturais complexas como agregados de partículas.⁷⁶ Devido às características estruturais destes agregados (ramificadas) torna-se inaplicável a abordagem convencional de simetria para explicação de tais sistemas complexos.^{77, 78}

Sendo que podem ser descritos para pequenos objetos como moléculas poliméricas ou até mesmo objetos de grandes dimensões como continentes, incluindo formas de sistemas como centros urbanos, monitoramento das estações climáticas, estações gravitacionais e redes ferroviárias.^{79, 80}

Estruturas que possuem geometrias fractais têm sido caracterizadas através de técnicas que incluem processos físicos, químicos ou eletroquímicos. Entre os parâmetros analisados por estas técnicas estão o raio de giração, tamanho do monômero e a dimensão fractal. As técnicas realizadas através de processos físicos são: microscopia de força atômica,⁸¹ microscopia de tunelamento,⁸² reflectividade de raios-X,⁸³ difração de elétrons,⁸⁴ espalhamento de raio-X a baixos ângulos ou de nêutrons.^{85, 86} Já entre os métodos químicos podemos destacar os baseados em adsorção física,⁷⁹ enquanto os métodos eletroquímicos como cronoamperometria,⁸⁷ voltametria cíclica⁸⁸ e espectroscopia de impedância⁸⁹ são mais raramente utilizados.

Sistemas com dimensões coloidais e geometrias fractais tem sido melhor compreendida após o advento da técnica de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS). A mesma tem se mostrado uma poderosa ferramenta para esse fim, sendo que sistemas que possuem estruturas de grandes dimensões raramente exigem o uso de tal técnica. A técnica de dispersão estática de luz a baixos ângulos (SALS) são réplicas em miniatura de sistemas de espalhamento de raios-X e de nêutrons a baixos ângulos (SAXS e SANS, respectivamente), todavia a irradiação espalhada é coletada por sensores multielementos que cobrem uma faixa estreita de ângulos se comparadas as técnicas de SAXS e SANS.⁹⁰

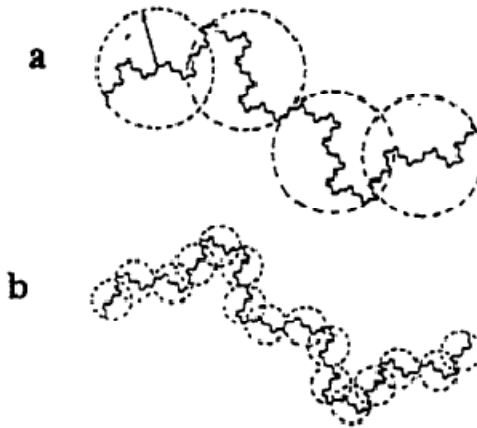
Processos de espalhamento de luz se caracterizam por uma lei de reciprocidade na qual existe uma relação inversa entre tamanho da partícula e o ângulo de espalhamento. O mesmo é dependente da forma e tamanho das partículas, bem como do comprimento de onda e ângulo observados. Estas técnicas podem ser usadas para investigar uma variedade de substâncias, tais como cristais, metais, ligas, sólidos amorfos, líquidos, polímeros sintéticos, macromoléculas biológicas entre outros.⁹¹

A teoria de geometria fractal é um conceito matemático que descreve objetos que possuem formas irregulares que não podem ser descritos em termos dos conceitos da geometria Euclidiana. Algumas formas geométricas naturais do tipo irregulares, tortuosas, ásperas ou fragmentadas podem ser descritas utilizando-se conceitos da geometria fractal, desde que a exigência de auto-similaridade seja satisfeita. A auto-similaridade, ou escala invariante, propõe que a similaridade entre as estruturas geométricas e elementos de simetria associadas às mesmas se mantém independente da escala de tamanho (magnificações) analisada. O conceito de escala invariante aplicado a partículas finas também pode ser aplicado a sistemas fractais, sendo que a expressão a qual correlaciona à massa do objeto com o seu tamanho pode ser descrita como (1):

$$M \propto R^{D_f} \quad (1)$$

Onde M é a massa da partícula, R é uma medida linear de tamanho do objeto e D_f é a dimensão fractal, sendo que a dimensão fractal corresponde ao número mínimo de esferas de raio r , de tal forma que o conjunto de agregados exibam coletivamente uma estrutura fractal, Figura 11.⁹²

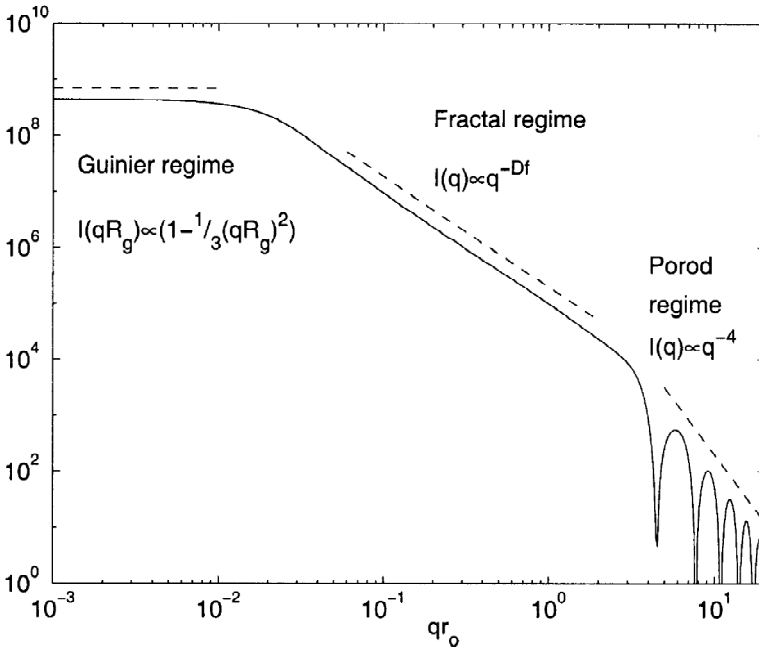
Figura 11. Fragmentos de curvas fractais fechadas em círculos. a) de raio r , b) de raio $r/3$.



Quando D_f assume valores entre 1 e 3 as estruturas formadas correspondem à estruturas fractais de massa pouco ramificados, entre valores 3 e 4 à estruturas fractais de superfície que são uniformemente densas e com superfície rugosa.^{90, 93, 94}

Considerando agregados de partículas esféricas monodispersas, o espalhamento pode ser dividido em três regiões de comprimento de ângulos diferentes, onde cada região é governada por uma determinada lei, como mostrado na Figura 12:

Figura 12. Diagrama dos espalhamentos para agregados de partículas esféricas monodispersas nas regiões dos regimes de Guinier, Fractal e Porod.⁷⁷



3 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal do presente trabalho consiste na síntese, caracterização e a elucidação das características de autoassociação em solução do novo líquido iônico 2,4,5-tris(1-dodecil-4-piridinil)-1-imidazolato tetrafluoroborato (TDPI(BF₄)₂), contendo em sua estrutura os heterociclos ânion imidazolato e cátions piridínio.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar os compostos 2,4,5-tris(1-R-4-piridinil)-1-imidazolato, com R= dodecil, metil.
- ✓ Caracterizar os compostos 2,4,5-tris(1-R-4-piridinil)-1-imidazolato, com R= dodecil, metil por H¹ RMN e 2,4,5-tris(1-dodecil-4-piridinil)-1-imidazolato tetrafluoroborato por C¹³ RMN.
- ✓ Caracterizar 2,4,5-tris(1-dodecil-4-piridinil)-1-imidazolato tetrafluoroborato, além das técnicas de RMN, através das técnicas DSC, TGA, CHN e em solução pela técnica de ESI-MS.
- ✓ Determinar os perfis eletroquímico e espectroscópicos do TDPI(BF₄)₂ pelas técnicas de voltametria cíclica e absorção UV, fluorescência.
- ✓ Verificar existência de comportamento líquido-cristalino e caracterizar a mesofase cristal líquido do composto TDPI(BF₄)₂ por microscopia ótica de luz polarizada.
- ✓ Determinar o pKa do composto 2,4,5-tris(1-metil-4-piridínil)-1-imidazolato tetrafluoroborato TPIM (BF₄)₂ através de titulações espectrofotométricas.
- ✓ Determinar o tempo de vida do estado excitado e o rendimento quântico do TDPI (BF₄)₂ através da técnica de espectroscopia resolvida no tempo.
- ✓ Determinar a geometria do agregado auto organizado do composto TDPI(BF₄)₂ em solução por espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS).
- ✓ Realizar cálculos computacionais no intuito de se otimizar parâmetros geométricos e obter espectros eletrônicos teóricos do composto TDPI(BF₄)₂ em sua forma livre e agregada, bem como calcular parâmetros termodinâmicos

como variação da energia livre de Gibbs (ΔG) e constante de associação (K).

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES E SOLVENTES

Foram utilizados os seguintes reagentes e solventes de grau analítico de marcas nacionais (Nuclear e Vetec): Acetato de amônio, acetato de etila, hidróxido de sódio, iodeto de potássio, diclorometano, hexano, etanol, metanol, álcool iso-propílico, dimetil formamida.

Também, de grau analítico e sem purificação, utilizaram-se os seguintes reagentes e solventes da marca Sigma-Aldrich: brometo de dodecila, iodeto de metila, tetrafluorborato de sódio, hexafluorofosfato de tetrabutilamônio, perclorato de tetrabutilamônio, ferroceno, 4-piridinacarboxialdeído. Foram utilizados os solventes diclorometano (CH_2Cl_2), acetonitrila (MeCN) e metanol (MeOH) em grau espectroscópico.

Os gases argônio (Ar), hidrogênio (H_2) e nitrogênio (N_2) utilizados foram da marca White Martins.

Os solventes deuterados ($\text{DMSO-}d_6$ e CDCl_3) foram da marca Cambridge Isotope Laboratories, Inc.

4.2 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foi realizada no aparelho Carlo Erba Instruments EA 1110 CHNS (instalado na Central de Análises, DQ-UFSC).

Os termogramas foram obtidos com um equipamento da marca Shimadzu com módulo TGA-50 ambos com taxa de aquecimento e resfriamento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em fluxo de nitrogênio de 50 mL min^{-1} (instalado no laboratório POLIMAT, DQ-UFSC).

As transições térmicas e entalpias foram determinadas em um calorímetro diferencial de varredura da marca Shimadzu DSC-50 com taxa de aquecimento e resfriamento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em um fluxo de nitrogênio de 50 mL min^{-1} (instalado no laboratório POLIMAT, DQ-UFSC).

Os pontos de fusão, as temperaturas de transição e as texturas mesomórficas foram determinados utilizando um microscópio de luz polarizada Olympus BX50 equipado com placa de aquecimento Mettler Toledo FP82 HT Hot Stage. (instalado no Laboratório de Cristais Líquidos, DQ-UFSC).

O equipamento usado nos experimentos de RMN foi um Varian AS400 com frequência de 400 MHz para ^1H e 100,8 MHz para ^{13}C . A

escolha dos solventes foi feita de acordo com a solubilidade dos compostos (instalado na Central de Análises, DQ-UFSC).

As análises de espectroscopia UV-Vis foram realizadas em um aparelho Varian Cary 50 com cubeta de quartzo 1 cm de caminho ótico e controle de temperatura por banho termostatizado a $25,0 \pm 1^\circ\text{C}$. (Instalado no Laboratório Multiusuário de espectroscopia – LAME/IQ-UFF).

Os perfis de fluorescência excitação e emissão foram registrados em um espectrômetro Varian Cary Eclipse utilizando-se uma célula quartzo de 1 cm de caminho óptico. (Instalado no Laboratório Multiusuário de espectroscopia – LAME/IQ-UFF).

O estudo eletroquímico foi realizado em um potenciostato BASI Epsilon Model Epsilon. Os experimentos empregaram uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos: eletrodo de referência (Ag/AgCl), eletrodo de trabalho (carbono vítreo) e contra-eletrodo (platina). As amostras foram diluídas na concentração de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ junto com o eletrólito suporte hexafluorofosfato de tetrabutilamônio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) para os experimentos realizados em MeCN e MeOH e perclorato de tetrabutilamônio para os experimentos em CH_2Cl_2 (Instalado no Laboratório Multiusuário de espectroscopia – LAME/IQ-UFF).

Os experimentos de SAXS (do inglês *Small Angle X-ray Scattering*) foram realizados na linha de luz D11A-SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-Campinas, SP, Brasil), com $\lambda = 1,488 \text{ \AA}$ e $0,05 < q < 3,33 \text{ nm}^{-1}$, onde $q = 4 \pi \sin(2\theta) / \lambda$, q é o vector de espalhamento, θ é o ângulo de espalhamento, e λ é o comprimento de onda de raios-X. As amostras foram dissolvidas em MeCN e MeOH a uma concentração de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e injetadas à temperatura ambiente em uma célula específica concebida para líquidos, compostas de duas janelas de mica separadas por uma distância de 1 mm, em posição normal ao feixe de raios-X. O feixe de raios-X colimado incide sobre as amostras e é espalhado para um detector bidimensional Pilatus 300K (DECTRIS). Os padrões de dispersão 2D foram coletados depois de um tempo de exposição de 500s. Em todos os casos, as imagens 2D foram corrigidas pelo software FIT2D desenvolvido por A. Hammersley,⁹⁵ levando-se em conta o ruído do chamado detector escuro e normalizado pela transmissão da amostra, considerando a varredura azimutal a 360° , as resultantes ($I(q)$ vs. q) foram corrigidos pela subtração do espalhamento proveniente do solvente puro e colocado numa escala absoluta utilizando água como padrão. Os procedimentos de ajuste e demais análises foram realizados

utilizando o programa computacional SASfit que faz uso da abordagem de mínimos quadrados para minimizar o parâmetro χ^2 . O conjunto de programas computacionais SASfit foram desenvolvidos por J. Kohlbrecher, e está disponível gratuitamente.⁹⁶

O sistema de espectroscopia resolvida no tempo possui resolução temporal de 6 nanosegundos e permite determinar o tempo de vida dos estados excitados de compostos luminescentes (tempo de vida emissão do inglês, *emission lifetime*) e realizar experimentos com dois fótons (bombeio-monitoramento, do inglês, pump-probe), também conhecidos como absorção transiente, bem como quantificar o rendimento quântico do TDPI.

Os experimentos de espectroscopia resolvida no tempo foram realizados através de *Laser Table* (do inglês mesa de laser) que se encontra instalada no instituto de química IQ-UFF é constituída de um laser pulsado (Nd:YAG BRILLANT-B da Quantel, 1054 nm, 5 ns de pulso, com segundo (532 nm) e terceiro (355 nm) harmônicos, monocromador Oriel Cornerstone™ 260 1/4 m com três grades de difração que cobrem toda região UV-vis-NIR, 1 fotomultiplicadora da Newport Optics para a região UV-Vis (185-850 nm, resolução temporal de 2 ns), osciloscópio (LeCroy Wavesurfer 44MXs-B, 400 MHz com 4 canais de aquisição), lâmpada de Xe (contínua), componentes ópticos da Newport Optics e automação via LabView.

4.3 ESTUDO TEÓRICO

Os estados fundamentais de otimização de estruturas foram realizados utilizando-se o método PBE^{97, 98} que é um DFT não-híbrido, juntamente com a base def2-SVP.⁹⁹ Devido ao grande número de átomos constituintes do sistema, o método de resolução de identidade^{100, 101} (RI) implementado no programa TURBOMOLE 6.1¹⁰² foi usado para reduzir o tempo de CPU. Efeitos de solvente foram incluídos em todos os cálculos através do método COSMO,¹⁰³ onde considera-se a constante diétrica de cada solvente como sendo a constante dielétrica do meio e não levando em consideração cada molécula do solvente como uma partícula discreta, por exemplo para MeCN ($\epsilon = 35,688$).

Na otimização de geometria, as energias convergiram para 10^{-6} Hartree e os gradientes convergiram para uma norma máxima de 10^{-4} au, já as energias SCF convergiram para 10^{-8} Hartree. Cálculos de frequência harmônica foram realizados para as geometrias otimizadas revelando um ponto de energia mínima (sem frequência imaginária)

sobre a superfície de potencial energético.^{104, 105} Os resultados de geometria foram usados para posterior cálculo de ciclos termodinâmicos através de dois métodos DFT diferentes: B3LYP/def2-TZVP e PBE0/def2-TZVP. Os cálculos termodinâmicos foram realizados como descrito por Pliego et al.¹⁰⁶ na qual utiliza-se a energia de Gibbs de solvatação como definido por Ben-Naim.¹⁰⁷

4.4 SÍNTESES

4.4.1 Preparação do 2,4,5-Tris(4-piridinil)-imidazol (Htpim)

Em um balão volumétrico de 100 mL foram adicionados 2,0 g (0,018 mol) de 4-piridincarboxialdeído e 8,0 g (0,1 mol) de acetato de amônio sendo aquecido a 120 °C sob agitação magnética por 3h. Após esfriar, a mistura reacional foi filtrada e o sólido resultante lavado com água, uma solução 5 % de NaOH e por fim recristalizado em etanol. Após o produto foi purificado por coluna cromatográfica devido a presença de impurezas que permaneceram após a recristalização, as colunas foram realizadas em sílica utilizando-se como fase móvel uma mistura de metanol/clorofórmio (3:1). As mesmas proporcionaram total purificação do produto.

O rendimento obtido foi de 61 % (1,09 g). p. f. 333 °C. Os valores de análise de CHN para molécula de Htpim monohidratada $C_{12}H_8N_4O_2$ foram, $CHN_{\text{calculado}}$: C = 60,00; H = 3,33; N = 23,33 e $CHN_{\text{experimental}}$: C = 58,08; H = 3,62; N = 22,41. RMN 1H NMR (ppm, DMSO- d_6 , 400 MHz): $\square\square\square$ 8,68 (d, 2H, H, $J = 8$ Hz), 8,60 (d, 2H, $J = 4$ Hz), 7,95 (d, 2H, $J = 4$ Hz), 7,51 (d, 2H, $J = 8$ Hz); RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 400 MHz): 178,43; 155,03; 152,95; 136,37; 129,75; 125,94.

4.4.2 Preparação do tetrafluorborato de 2,4,5-Tris(1-metil-4-piridinil)-1-imidazolato (TPIM (BF₄)₂)

Foram dissolvidos 0,500 g (1,67 mmol) de Htpim em 10,0 mL de DMF. Após foi adicionado 0,38 mL (6,18 mmol) de iodeto de metila gota a gota sob agitação magnética e atmosfera de Ar a 0-5 °C. A mistura reacional foi aquecida a 100 °C por 15h. Ao resfriar, a mesma foi difundida em acetato de etila obtendo-se um precipitando alaranjado que foi filtrado a vácuo e lavado com hexano.

O rendimento obtido foi de 80 % (0,752 g). O p. f. determinado foi de 295 °C. RMN 1H (DMSO- d_6) δ : 8,76 (d, $J_3 = 6,6$ Hz, 6H), 8,43 (d, $J_3 = 6,9$ Hz, 2H), 8,18 (d, $J_3 = 6,8$ Hz, 4H), 4,28 (s, 6H), 4,24 (s, 3H).

4.4.3 Preparação do 2,4,5-Tris(1-dodecil-4-piridinil)-1-imidazolato tetrafluorborato (TDPI(BF₄)₂)

Foram dissolvidos 0,500 g (1,67 mmol) de Htpim em 10,0 mL de DMF. Após foi adicionado 1,60 mL (6,18 mmol) de brometo de dodecila e uma pitada de KI. A mistura reacional foi aquecida sob-refluxo e agitação magnética a 120°C por 72 h. O solvente foi removido a pressão reduzida e o sólido resultante foi disperso em hexano, posteriormente filtrado obtendo-se um sólido alaranjado que foi recristalizado em uma solução de 10% de tetrafluorborato de sódio em etanol/iso-propanol(3:1).

O rendimento obtido foi de 78 % (1,28 g). A temperatura de fusão ocorreu com surgimento de formação de mesofase líquido cristalina 157,5 e 159,0 °C, obtidas por DSC e MOLP respectivamente. Os valores de análise de CHN para molécula de TDPI (BF₄)₂ monohidratado C₅₄H₈₇B₂F₈N₅·H₂O foram, CHN_{calculado}, C = 64,99; H = 8,99; N = 7,02 e CHN_{experimental}, C = 63,00; H = 9,00; N = 6,90. ESI-MS: *m/z* [TDPI²⁺-BF₄]⁺, calculada para C₅₄H₈₇BF₄N₅: 892,70, experimental: 892,76, *m/z* [TDPI]²⁺ calculada para C₅₄H₈₇N₅: 402,83, experimental: 402,84. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) □□ 0,88 (mt, 9H, CH₃), 1,25 (mt, 42H, CH₂), 1,36 (mt, 12H, CH₂), 2,01 (mt, 6H, CH₂, H_f), 4,47 (mt, 4H, CH₂, H_e), 4,54 (mt, 2H, CH₂, H_{e'}), 8,01-7,99 (d, 4H, *J*=6,2 Hz, H_c), 8,33-8,32 (d, 2H, *J*=6,4 Hz, H_b), 8,61-8,59 (d, 4H, *J*=6,4 Hz, H_d), 8,73-8,72 (d, 2H, *J*=6,2 Hz, H_a). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, anexo B1 e C1) □: 14,3 (C₂₃); 18,66 (C₂₂); 22,87 (C₂₁); 26,57 (C₁₃); C₁₄₋₁₉ (29,38; 29,54 ; 29,70; 29,78; 29,82; 29,84); 31,64 (C₁₂); 32,09 (C₂₀); 58,27 (C₁₁); 61,29 (C₆); 122,29 (C₄); 124,80 (C₉); 141,02 (C₂ e C₇); 144,18 (C₅); 144,56 (C₁₀); 148,06 (C₈); 149,69 (C₃); 152,70 (C₁).

4.5 DETERMINAÇÃO DE PKA DO COMPOSTO TPIM(BF₄)₂ POR TITULAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA

A titulação espectrofotométrica UV-Vis do composto TPIM foi realizada na faixa de comprimento de onda de 200-600 nm, sendo medidas em cubetas de quartzo com capacidade para 3 mL de solução e caminho ótico de 1 cm. Ao iniciar o experimento, uma medida de branco foi feita com o próprio solvente puro a fim de eliminar interferentes espectrais. Para ajustar o pH inicial a 2 foi adicionada uma solução de HCl 0,06 mol L⁻¹ a solução de TPIM (BF₄)₂ resultando em uma solução de concentração final 1 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ de TPIM(BF₄)₂. Foram acompanhadas as mudanças espectrais do composto nos

comprimentos de onda de 351 e 392 nm após cada acréscimo de alíquotas de 20 μL de uma solução de NaOH $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, a solução foi agitada e esperado 2 min para se alcançar o equilíbrio obtendo-se espectros referentes a soluções com pH entre 2-12.

4.6 ESTUDO DA DEPENDÊNCIA DO ESPECTRO ELETRÔNICO DO TDPI(BF₄)₂ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO

Em balões volumétricos de 5 mL foram preparadas soluções de TDPI(BF₄)₂ com concentração de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ nos solventes metanol, acetonitrila e diclorometano, denominadas de soluções estoques (**m**, **a** e **d**, respectivamente). Foram transferidas alíquotas de 1 mL com auxílio de pipetas volumétricas de 1 mL para balões volumétricos de 10 mL, sendo então avolumados cada qual com respectivo solvente metanol, acetonitrila e diclorometano obtendo-se as denominadas soluções de trabalho (m, a e d) na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

As análises UV-Vis foram realizadas na faixa de comprimento de onda de 200-750 nm, sendo medidas em cubetas de quartzo com capacidade para 3 mL de solução e caminho ótico de 1 cm ao iniciar cada experimento um medida de branco foi feita com o próprio solvente puro a fim de eliminar interferentes espectrais.

Utilizando-se uma micropipeta foram adicionadas alíquotas de 20 μL de solução trabalho obtendo-se espectros das soluções com concentrações na faixa de $5 \times 10^{-6} - 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, sendo que após cada novo incremento a solução era agitada e o tempo de 2 min esperado para se alcançar o equilíbrio. Este procedimento foi realizado para os sistemas com cada um dos solventes.

4.7 DETERMINAÇÃO DOS PERFIS DE FLUORESCÊNCIA DO COMPOSTO TDPI(BF₄)₂

A partir das soluções de trabalho com concentração $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas soluções com concentração $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de TDPI(BF₄)₂ em MeOH, MeCN e CH₂Cl₂. As soluções foram excitadas nos respectivos comprimentos de onda onde apresentaram máximo de absorção nos espectros de UV-Vis (414 e 365 nm para MeCN, 436 e 361 nm para CH₂Cl₂ e 409 nm para MeOH). Também foram realizados experimentos onde se observou o comportamento da emissão fluorescente em função da concentração do composto TDPI(BF₄)₂ em solução.

4.8 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO COMPOSTO TDPI(BF₄)₂

As amostras foram diluídas na concentração de 10^{-3} mol L⁻¹ junto com os eletrólitos suportes hexafluorofosfato de tetrabutylamônio (0,1 mol L⁻¹) para os experimentos realizados em MeCN e MeOH, e perclorato de tetrabutylamônio para os experimentos em CH₂Cl₂.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos com variação da velocidade de varredura em 100, 500 e 1000 mV s⁻¹ e ainda para o solvente MeCN foram realizados experimentos onde se fixou a concentração em 2×10^{-4} mol L⁻¹ e 3×10^{-5} mol L⁻¹ variando-se a velocidade de varredura em 10, 25, 50 e 100 mV s⁻¹. Os potenciais foram referenciados ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH), através do potencial do ferroceno (0,400 V vs. ENH) e da relação SCE = NHE - 0,241V.¹⁰⁸

O nível LUMO (orbital molecular não ocupado de mais baixa energia, do inglês Lowest unoccupied molecular orbital) foi determinado utilizando a equação $E_{LUMO} = -4,8 - E_{onset}$ (vs Fc / Fc⁺).¹⁰⁹ Os níveis de energia HOMO (orbital molecular ocupado de mais alta energia, do inglês highest occupied molecular orbital) de todos os compostos foram calculados por subtração do desvio óptico (obtido a partir da intersecção dos espectros de absorção e emissão normalizados) a partir dos níveis LUMO eletroquímicos.

4.9 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA RESSOLVIDA NO TEMPO

4.9.1 Determinação de rendimento quântico do composto TDPI(BF₄)₂

Foi preparada uma solução de padrão de fluorescência (sulfato de quinina) 1 mmol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, e transferida microalíquotas da mesma à uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico contendo 2 mL de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ até se obter um espectro UV-Vis da solução na qual houvesse uma absorbância de 0,01 no comprimento de onda de 351 nm. Após, esta solução de 0,01 de absorbância foi excitada em 347 nm e a área do espectro de emissão foi integrada e anotada.

Foi preparada soluções em MeOH, CH₂Cl₂ e MeCN do composto TDPI(BF₄)₂ e ajustada sua concentração para que apresenta-se a mesma absorbância do padrão, após a solução foi excitada nos comprimentos de onda onde apresentou máximo de absorção nos experimentos UV-Vis.

As áreas dos espectros de emissão foram integradas e os rendimentos quânticos de fluorescência Φ foram determinados através da equação:¹¹⁰

$$\Phi F(\text{amostra}) = \left(\frac{\text{Área}_{\text{amostra}}}{\text{Área}_{\text{padrão}}} \right) \cdot \left(\frac{\text{Abs}_{\text{padrão}}}{\text{Abs}_{\text{amostra}}} \right) \cdot \left(\frac{\eta_{\text{padrão}}}{\eta_{\text{amostra}}} \right) \cdot \Phi F$$

4.9.2 Determinação do tempo de vida do estado excitado do composto TDPI(BF₄)₂

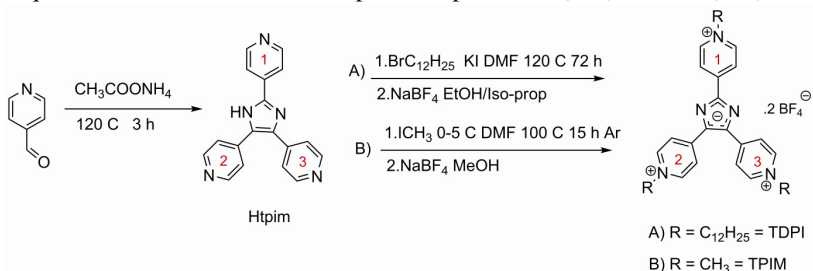
As análises de tempo de vida do estado excitado de fluorescência foram realizados utilizando-se soluções nos MeOH, CH₂Cl₂ e MeCN de TDPI(BF₄)₂ na concentração de 1×10^{-5} mol L⁻¹ em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1cm, sendo que as amostras foram submetidas a irradiação laser a 355 nm, 185 mJ correspondente ao terceiro harmônico a partir de um laser de Nd:YAG (6 ns). Os espectros de emissão foram recolhidos a 90° para excitação selecionada nos comprimentos de ondas de 440 e 530 nm em um monocromador. O sinal foi coletado por um detector fotomultiplicador e processado num osciloscópio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SÍNTESES

A síntese do heterociclo Htpim foi conduzida como descrito na literatura (Esquema 3).¹¹¹ A mesma é simples, no entanto o rendimento da reação é baixo, devido, principalmente ao fato de que o reagente de partida pode ser facilmente oxidado, passando de aldeído a sua respectiva forma ácida. O processo de oxidação se acentua devido à alta temperatura do meio reacional necessária para formação do heterociclo imidazol, no entanto alguns cuidados podem ser tomados para melhorar o rendimento da reação, como: purificação prévia do reagente de partida e eliminação de oxigênio do meio reacional (ambiente inerte). A metodologia de purificação do produto por recristalização não é muito eficiente, pois ocorre muita perda de material durante o processo de recristalização e a perpetuação dos contaminantes derivados da oxidação do reagente de partida. Torna-se mais eficaz a utilização da técnica de cromatografia de coluna com sílica, utilizando como eluente uma mistura de clorofórmio: metanol (3:1). Após o produto ser submetido à purificação por cromatografia de coluna pode-se recristalizar o mesmo em etanol para obtenção de um material cristalino.

Já as sínteses dos compostos TDPI(BF₄)₂ e TPIM(BF₄)₂ a partir do Htpim são reações de substituições nucleofílicas, Esquema 3, com rendimentos de 78 e 80 %, respectivamente. No entanto, se houver contaminação no reagente de partida fica muito difícil a purificação do produto de reação, pois os mesmos possuem cargas que dificultam a realização de purificação através de coluna cromatográfica. Estes dois compostos se diferem bastante em termos de solubilidade e ponto de fusão, sendo que os pontos de fusões destes compostos são em torno de 160 °C com formação de mesofase para TDPI(BF₄)₂ e 295 °C para TPIM(BF₄)₂ com decomposição. Já o TPIM(BF₄)₂ apresenta boa solubilidade em água e baixa, ou nenhuma, em solventes orgânicos como acetato de etila, o que facilitou sua purificação se comparado ao derivado TDPI(BF₄)₂, que se mostrou insolúvel em água e hexano e solúvel na maioria dos solventes orgânicos. Esta grande diferença em suas propriedades se deve provavelmente ao grau liberdade e organização estrutural intermolecular gerada pela extensão da cadeia alquílica presente em cada composto.

Esquema 3. Rota sintética dos compostos Htpim, TDPI(BF₄)₂ e TPIM(BF₄)₂.

Finalmente, o contra íon brometo foi trocado por metátese (ver parte experimental), obtendo com ótimos rendimentos os compostos TDPI(BF₄)₂ e TPIM(BF₄)₂. A estrutura do composto TDPI(BF₄)₂ foi confirmada por ESI-MS pelos picos m / z 402,84 e 892,76, correspondentes as espécies dicatiônica TDPI²⁺ e o aducto [TDPI²⁺ - BF₄]⁺.

5.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

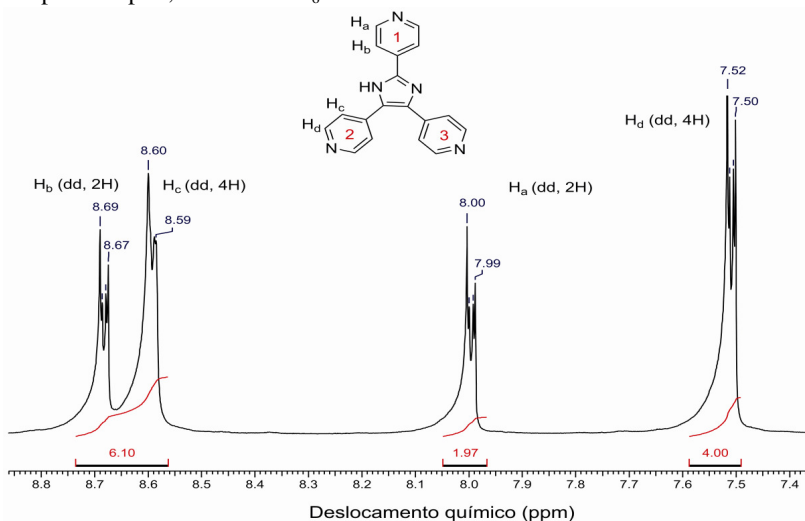
Na Figura 13 está apresentado o espectro de RMN-H¹ do composto Htpim, em DMSO-d₆. Pode-se notar a partir deste, que os hidrogênios H_a e H_d estão em posição orto aos heteroátomos de nitrogênio dos anéis aromáticos piridínicos, sendo assim, eles são mais afetados pelo efeito de blindagem eletrônica, proporcionada pelo sistema ressonante do anel piridínico, fazendo com que os mesmos apareçam em campo mais baixo se comparados aos hidrogênios H_b e H_c que encontram-se dispostos em posições meta aos heteroátomos.

Não concordo muito com a caracterização por RMN de ¹H apresentada. Eu mudaria para (consequentemente, tendo que se alterar a Figura):

Os hidrogênios em campo mais baixo são H_a e H_d, vizinhos ao nitrogênio do anel piridínico, que confere a natureza elétron-deficiente do respectivo heterociclo. Já o H_b é visto em campo mais alto devido ao efeito de doação de elétrons do grupo imidazol. O sinal relativo ao NH não foi observado.

É bom ressaltar que os efeitos eletrônicos presentes nesta molécula se dão pela ressonância do sistema, sem que haja densidade de cargas pontuais, pois se trata de uma molécula no estado neutro.

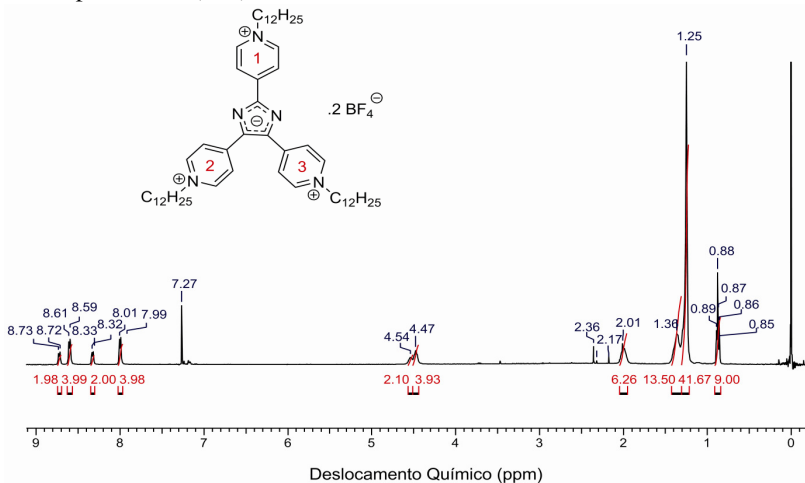
Figura 13. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do composto Htpim, em DMSO-d₆.



O espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do TPIM(BF₄)₂ pode ser visto em Anexo A1, sendo que as mudanças em termos de deslocamentos químicos e efeitos eletrônicos na molécula seguem a mesma característica do composto TDPI(BF₄)₂, tendo em vista que as mesmas se diferem somente no número de grupos CH₂ das cadeias n-alquílicas, portanto iremos discutir a seguir os resultados obtidos para a molécula TDPI(BF₄)₂ que servirá para uma analogia direta com a molécula TPIM(BF₄)₂.

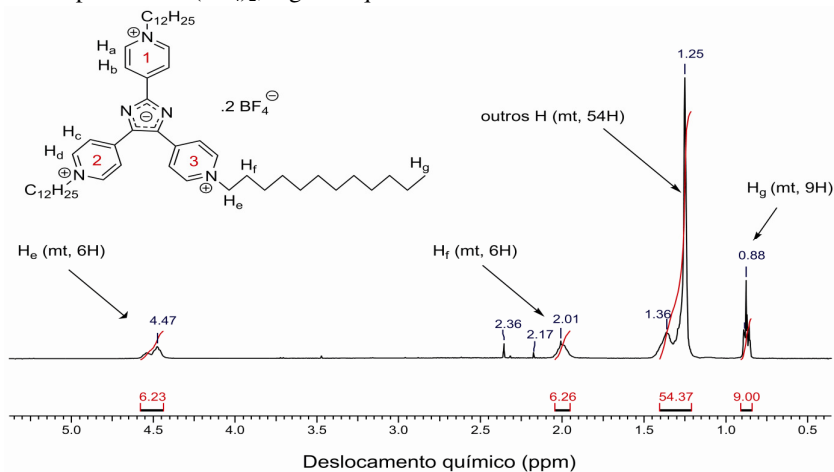
Na Figura 14 está mostrado o espectro de RMN-H¹ em CDCl₃ do composto TDPI(BF₄)₂.

Figura 14. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio em CDCl_3 do composto $\text{TDPI}(\text{BF}_4)_2$.



Este espectro possui duas regiões distintas a serem discutidas, sendo a região alquílica e a região aromática.

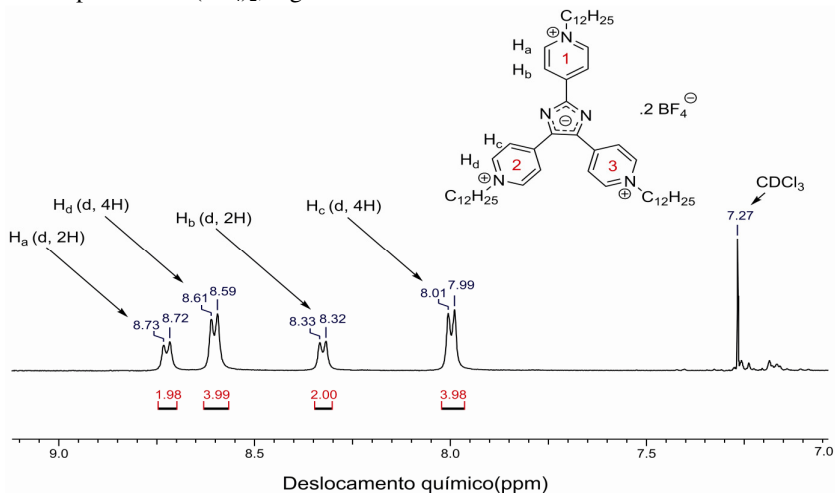
Figura 15. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio em CDCl_3 do composto $\text{TDPI}(\text{BF}_4)_2$, região alquílica.



A região alquílica apresentada acima, Figura 15, representa os grupamentos CH_2 e CH_3 inseridos na molécula após reação de alquilação. Como já era de se esperar os hidrogênios de campo mais baixo são os hidrogênios dos grupamentos CH_3 das extremidades das

cadeias. Um maior efeito de indução eletrônica proporcionado pelo cátion piridínio é observado nos grupamentos CH_2 vicinais aos mesmos, fazendo com que os hidrogênios destes grupamentos desloque para regiões de campo mais alto. Este efeito é sentido até o segundo grupamento CH_2 da cadeia alquílica inserida. Já os hidrogênios dos demais grupamentos CH_2 apresentam deslocamentos químicos similares entre si, resultando em um multiplete com enúmeros hidrogênios, não sendo possível atribuí-los na molécula.

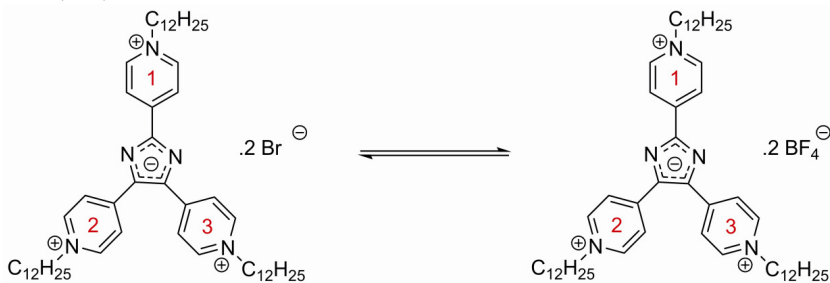
Figura 16. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio em CDCl_3 do composto $\text{TDPI}(\text{BF}_4)_2$, região aromática.



Ao se comparar os picos da região aromática do $\text{TDPI}(\text{BF}_4)_2$ com o Htpim , observa-se um deslocamento para campo mais baixo de H_a e H_d , em função da carga positiva localizada nos nitrogênios piridínicos (cátions piridínicos), com consequente efeito de desblindagem. Isto pode ser verificado pela variação dos deslocamentos químicos destes hidrogênios. Já para os hidrogênios H_b e H_c ocorre deslocamento para regiões de campo mais alto (maior blindagem eletrônica), em função da predominância da densidade eletrônica extra, fruto da desprotonação, no anel imidazólico, mas com menor variação de deslocamento químico pois eles se encontram em posição meta aos cátions piridínicos.

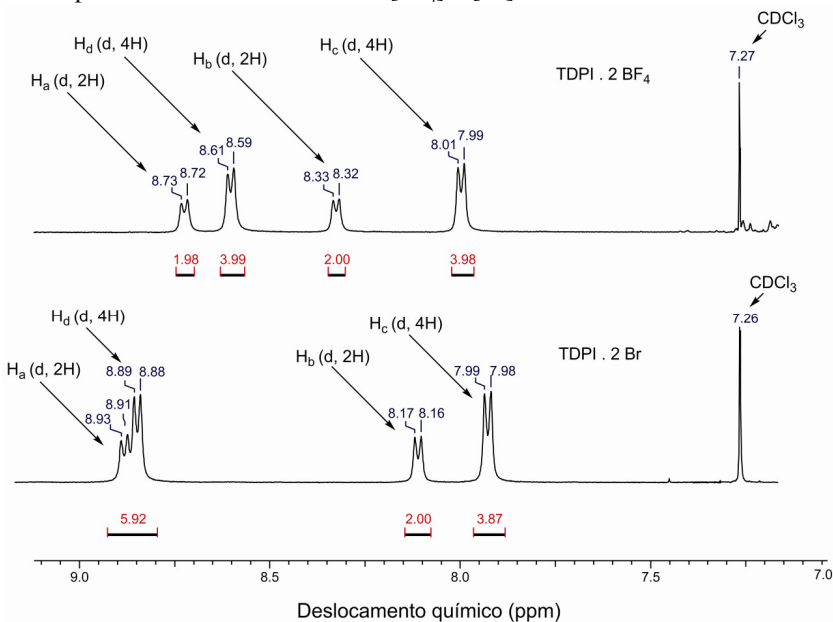
Ainda, foi interessante comparar o efeito dos diferentes contraíons do TDPI , brometo e ttrafluorborato, ou seja, antes e depois da troca de contraíon (metátase) para a obtenção do $\text{TPDI}(\text{BF}_4)_2$ (Esquema 4).

Esquema 4. Troca de contraíon Br^- pelo contraíon $[\text{BF}_4]^-$ do composto $\text{TDPI}(\text{BF}_4)_2$.



Como se pode notar na Figura 17, o processo de troca de contraíons gera mudanças significativas no que diz respeito aos deslocamentos e acoplamentos químicos nos espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio dos compostos estudados.

Figura 17. Espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio em CDCl_3 do composto TDPI com os contraíons $[\text{BF}_4]^-$ e $[\text{Br}]^-$.



Na presença de um ânion mais polarizável como Br^- , os hidrogênios H_a e H_d não sofrem grandes efeitos de blindagem eletrônica chegando a quase colapsarem em um único pico em torno de 8,90 ppm.

Os hidrogênios H_b e H_c também se aproximam em termos de deslocamentos químico, no entanto não tão expressivamente como os hidrogênios de campo mais baixo.

Após a troca dos contraíons Br^- por $[BF_4]^-$ os hidrogênios H_a e H_d diminuem o acoplamento e deslocam-se para campo mais alto, e este resultado expressa que o ânion $[BF_4]^-$ tem efeito mais expressivo se comparado ao Br^- , ou seja, ele concentra a densidade de carga mas pontualmente sobre os átomos de flúor se tornando mais efetivo na interação com o cátion piridínio interferindo no efeito de desblindagem eletrônica exercido sobre os hidrogênios aromáticos, principalmente H_a e H_d vicinais ao cátion piridínio.

O espectro de ressonância magnética nuclear de C^{13} do composto $TDPI(BF_4)_2$ confirma sua estrutura em quanto ao número de carbonos presentes na molécula e demonstrando que a maioria dos carbonos dos anéis piridínicos 2 e 3 são similares entre si em termos de deslocamentos químicos destes carbonos (ver, Anexo B2, C2 e parte experimental).

5.3 DETERMINAÇÃO DE pK_a DO COMPOSTO TPIM

A importância de se determinar o pK_a do composto TPIM está em fundamentar as propostas estruturais para os compostos $TPIM(BF_4)_2$ e $TDPI(BF_4)_2$, onde o heterociclo central está em sua forma desprotonada aniônica, o imidazolato. Outro fator é que as formas que estas moléculas se apresentam em solução (desprotonada ou protonada) influenciam em suas características físico-químicas em solução, bem como nas suas possíveis propriedades de autoassociação.

Sendo assim o pK_a do composto $TPIM(BF_4)_2$ foi determinado através da técnica de titulação espectrofotométrica, onde foram acompanhadas as variações espectrais nos comprimentos de onda de 349 e 393 nm referentes as espécies imidazólio e ânion imidazolato, respectivamente, com variação de pH de 2-12, no entanto a Figura 18 apresenta somente os espectros na faixa de pH 2-6,5, onde se encontra o pK_a do composto.

Figura 18. Espectros UV-Vis do composto TPIM em solução aquosa na concentração $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com variação de pH 2,0 - 6,5.

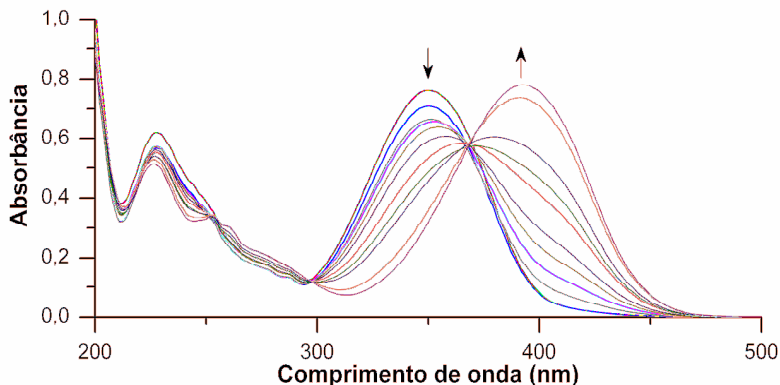
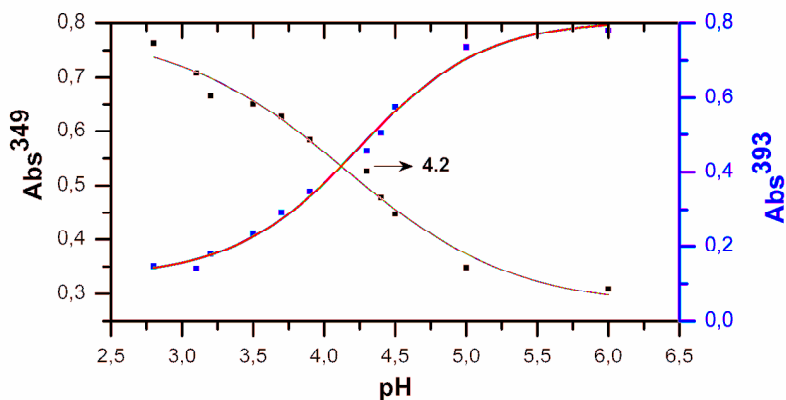


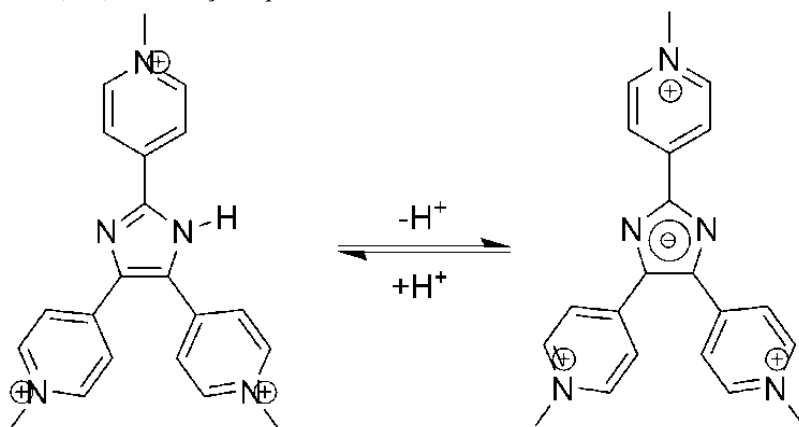
Figura 19. Curvas sigmoidais adquiridas a partir de dados de absorbâncias nos comprimentos de onda 349 e 393 nm vs pH da solução.



Foram utilizados dois métodos de tratamento de dados para obtenção do pK_a . O método gráfico de absorbância em função do pH,¹¹² onde o formato de uma propriedade diretamente proporcional à razão de concentrações tem o formato de ‘S’ (ou ‘S’ invertido), e o cruzamento dos pontos de inflexões das curvas sigmoidais em 349 e 393 nm fornece o pK_a do composto TPIM(BF₄)₂, Figura 19, e o método das derivadas primeiras¹¹² onde o pK_a é determinado como sendo um ponto inflexão de máximo ou de mínimo obtido a partir da derivada primeira, em nosso caso das curvas sigmoidais apresentada na Figura 19.

Os resultados obtidos pelos dois métodos foram muito similares, com $pK_a = 4,20$ para o método gráfico e $pK_a = 4,39$ para o método das derivadas primeiras. O que mostra um pK_a bastante ácido se comparado ao pK_a de formação do ânion imidazolato ($pK_a = 14,5$)¹¹³ sem substituinte no anel. Esta alta acidez do próton imidazólico se deve principalmente pela presença dos cátions piridínicos retiradores de elétrons na posição para em relação ao anel imidazólico, fazendo com que aumente a acidez do hidrogênio imidazólico e consequentemente diminuindo seu pka, por fim proporcionando a desprotonação do imidazol em solução aquosa para formação do respectivo ânion imidazolato, Esquema 5.

Esquema 5. Equilíbrio de desprotonação do anel imidazólico do composto TPIM(BF₄)₂ em solução aquosa.



5.4 ESTUDOS DO COMPOSTO TDPI(BF₄)₂ EM ESTADO SÓLIDO

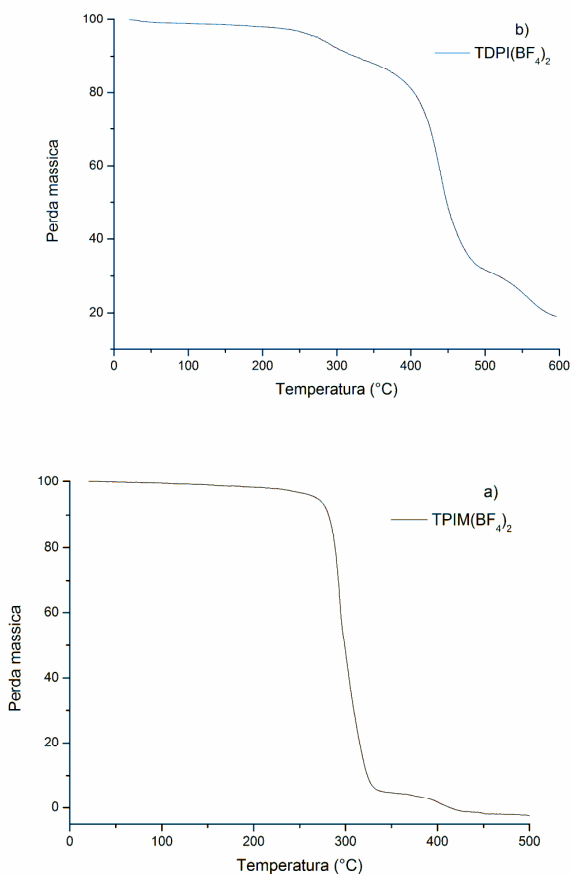
5.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

No intuito de estudar a estabilidade térmica dos compostos após a inserção dos grupamentos alquílicos nas moléculas derivadas de Htpim, foram realizadas análises termogravimétricas dos compostos TPIM(BF₄)₂ e TDPI(BF₄)₂, os termogramas mostrados na Figura 20. Para que estas moléculas apresentem características de LI, têm que apresentar estabilidade térmica considerável, pois esta é uma característica comum apresentada nos líquidos iônicos.

Os experimentos foram realizados em atmosfera inerte de nitrogênio para evitar possíveis oxidações dos compostos. Os mesmos

apresentaram razoável estabilidade térmica com temperaturas de decomposição final próxima ou acima de 300 °C, sendo que para TPIM(BF₄)₂ ocorreu apenas uma etapa de decomposição com perda de massa quase total em torno de 295 °C. Já o composto TDPI(BF₄)₂ apresentou três faixas de decomposição, a primeira em torno de 250 °C com perda de massa de 10% a segunda em torno de 365 °C com perda de massa de 50% e a terceira em torno de 400 °C com perda de massa de 20%.

Figura 20. Termogramas de TGA em atmosfera de N₂; a) TPIM(BF₄)₂, b) TDPI(BF₄)₂.

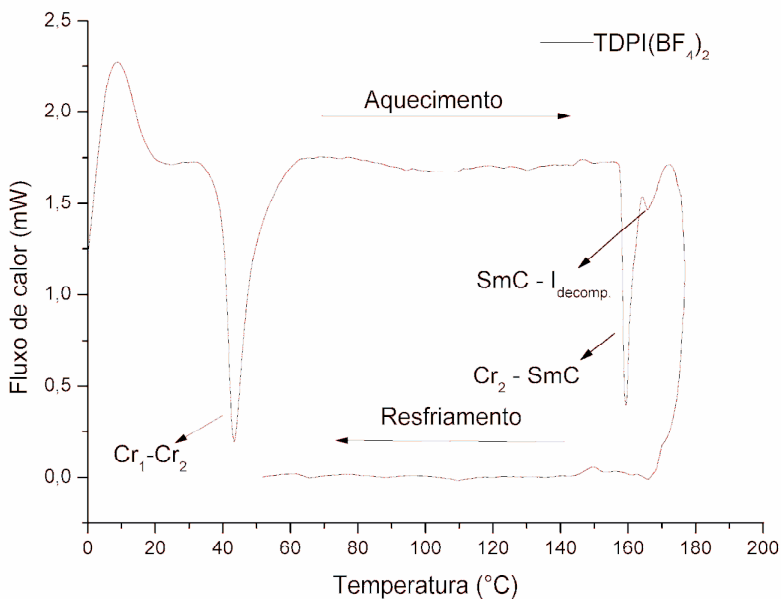


Os próximos estudos foram realizados apenas com o composto TDPI(BF₄)₂, pois objetivo do trabalho foi estudar o sistema deste composto que gera estruturas auto-organizadas capazes de influenciar em características físico-químicas do meio. Já o composto TPIM(BF₄)₂ foi utilizado principalmente para confirmação da desprotonação do anel imidazólico e formação do ânion imidazolato em solução.

5.4.2 Análise de calorimetria exploratória (DSC)

Através dos experimentos de DSC foi possível calcular os calores envolvidos nas transições de fase do composto TDPI(BF₄)₂, Figura 21, sendo que o mesmo apresentou uma transição do tipo cristal-cristal a cerca de 43,3 °C com $\Delta H = 27,71 \text{ kJ mol}^{-1}$ e uma mesofase líquido cristalina em torno 157,5 °C com $\Delta H = 12,01 \text{ kJ mol}^{-1}$. No entanto, já no resfriamento da primeira corrida de aquecimento foi observado que as características de cristal líquido não se mantinham estáveis com cerca de perda de 90% no valor do calor envolvido no processo de formação das mesofase indicando quase uma inexistência da mesma.

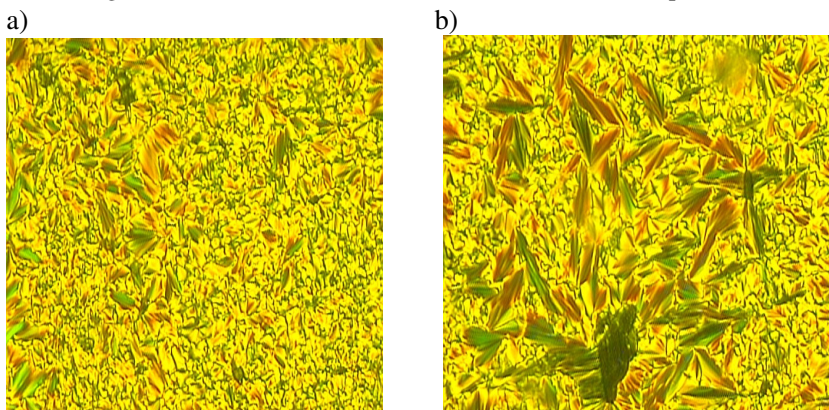
Figura 21. Termogramas de DSC do composto TDPI(BF₄)₂ obtido com taxa de aquecimento /resfriamento 10 °C min⁻¹.



5.4.3 Análise do tipo e textura da mesofase por microscopia ótica de luz plano-polarizada (MOLP)

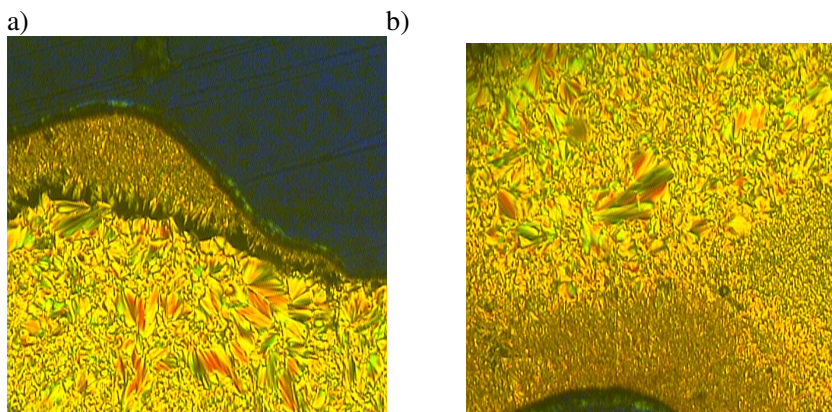
A análise de DSC demonstrou baixa reversibilidade no que diz respeito às transições de fase gerando uma pobre propriedade de cristal líquido, ou seja, com uma promiscuidade líquido cristalina. Através das análises de microscopia ótica de luz plano polarizada (MOLP) foi observado a formação de uma transição do tipo cristal₁ – cristal₂ em 45,6 °C e a 159,0-172,0 °C uma transição Cr₂-SmC com tipo de mesofase característica de SmC com uma mistura de texturas tipo focal cônica juntamente com Schlieren e acima de 180 °C a passagem para líquido isotrópico com decomposição progressiva do composto, Figura 22, no entanto para uma confirmação do tipo de mesofase formada pelo composto seria necessário a realização experimentos de SAXS realizados na mesofase, contudo sua fácil decomposição não permitiu a realização de tais experimentos.

Figura 22. Microfotografias do composto TDPI(BF₄)₂; a) (aumento 20x) resfriamento T = 177°C b) (aumento 20x) resfriamento T = 170 °C. Todas as microfotografias demonstraram características de mesofases do tipo SmC.



É possível observar também através de microfotografias o processo de decomposição que ocorre com a mesofase do sistema, Figura 23, notado pelas mudanças nas bordas das mesofases.

Figura 23. Microfotografias da decomposição das bordas da mesofase SmC do composto cristal líquido iônico TDPI(BF₄)₂; a) e b) (aumento 20x) resfriamento T = 177,6 °C.



Para estudos futuros seria interessante a troca do contraíon [BF₄]⁻ por outros contraíons que contribuíssem na estabilização da mesofase formada.

5.5 ESTUDO DA DEPENDÊNCIA DOS ESPECTROS ELETRÔNICOS DO TDPI(BF₄)₂ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO EM DIFERENTES SOLVENTES

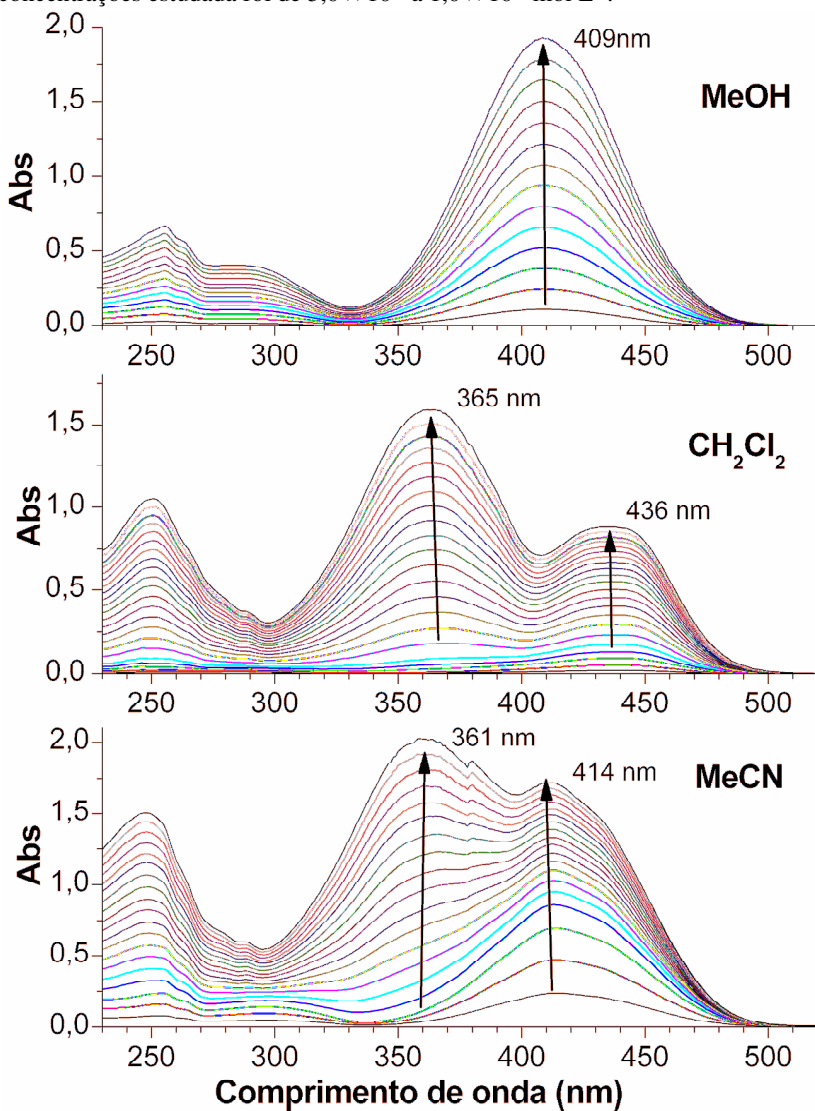
As transições eletrônicas geralmente seguem a seguinte ordem em termos de energia: $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$. Sendo que transições de baixa energia em hidrocarbonetos aromáticos são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, caracterizadas principalmente por altos coeficientes de absorção molar e rendimentos quânticos de fluorescência relativamente altos. Dependendo ainda da estrutura molecular a possibilidade do fenômeno de transferência de carga intramolecular, que gera um espectro com altos valores de coeficientes de absorção molar. Foram estudadas as mudanças espectrais do composto TDPI(BF₄)₂ em função da variação da concentração do mesmo no meio e da mudança de solvente.

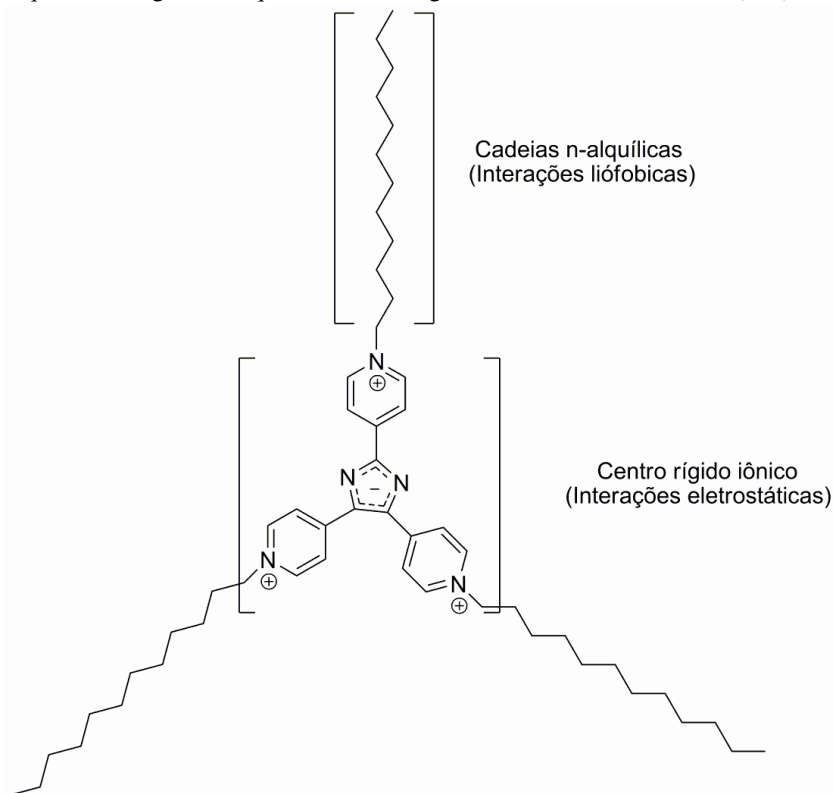
Em baixas concentrações os máximos de absorbância foram observados nos comprimentos de ondas 409, 414 e 436 nm para MeOH, MeCN e CH₂Cl₂, respectivamente, demonstrando um pequeno efeito solvatocrômico. O aumento da concentração provoca alterações espectrais nos solventes polares não próticos, sendo observada uma banda adicional para MeCN a 361 nm e para CH₂Cl₂ a 365 nm, Figura

24. A Tabela 6 mostra os valores dos coeficientes de absorvidade molares determinados para os diferentes solventes.

O surgimento destas novas bandas é uma boa evidência de formação de novas espécies, propostas como indicativo de formação de agregados em solução. A auto-organização do TDPI(BF₄)₂ em concentrações tão baixas em solução pode ser atribuída a um possível efeito sinérgico composto pelas múltiplas interações intermoleculares presentes no sistema, como empilhamento π - π , eletrostáticas entre os cromóforos (anel piridínio protonado e o anel imidazolato com carga negativa) e interações intermoleculares liofóbicas geradas pelas longas cadeias n-alquílicas (Esquema 6). Resultados similares de alterações espectrais são observadas em sistemas porfirínicos devido ao centro rígido planar dos mesmos que proporcionam interações intermoleculares efetivas de empilhamento π - π .¹¹⁴

Figura 24. Espectros de absorção UV-Vis registrados com dependente da concentração em soluções: metanol, diclorometano e acetonitrila. A faixa de concentrações estudada foi de $5,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.



Esquema 6. Regiões n-alquílica e centro rígido iônico da molécula TDPI(BF_4)₂.

A estabilidade do agregado formado é fortemente influenciada pela estabilização das cargas da molécula TDPI pelos contraíons $[\text{BF}_4]^-$ em solução, sendo que quanto maior a interação (solvatação) dos contraíons com o solvente, menor será a capacidade do mesmo em atuar na atenuação do efeito de repulsão gerado pelas cargas dos anéis piridínicos do TDPI, dentro da estrutura do agregado. Este efeito de desestabilização é observado para MeOH, principalmente pela formação de ligações de hidrogênio entre o grupamento OH do MeOH e os átomos F dos ânions $[\text{BF}_4]^-$. Neste caso, não ocorreu o surgimento de uma nova banda de formação de espécies agregadas, no entanto experimentos de SAXS conduzidos em concentrações mais elevadas demonstraram a formação de agregados também neste sistema. Já para CH_2Cl_2 ($\epsilon = 8,930$), em concentrações muito baixas, observa-se a formação de uma nova banda devido ao fraco efeito de solvatação dos

contraíons e da boa estabilização dos pares iônicos, como já descrito na literatura.³⁰

Como pode-se observar nos gráficos de absorvância vs concentração do composto TDPI(BF₄)₂, em CH₂Cl₂ e MeCN, ver Anexo 2, inflexões a baixas concentrações indicam a formação de estruturas agregadas auto-organizadas, logo, mudanças de suas propriedades físico-químicas podem ocorrer, quando alcançada a concentração necessária para a formação de tais estruturas (CMC ou CAC).¹¹⁵

Tabela 6. Valores de dados de UV-Vis do TDPI(BF₄)₂ em diferentes solventes.

Solvente	λ_{\max} (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹) x 10 ⁴
MeOH	409	4,28
CH ₂ Cl ₂	436	5,35
MeCN	414	5,12

5.6 ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXOS ÂNGULOS (SAXS)

As análises de espalhamento de raios-X a baixos ângulos foram realizadas no intuito de se observar a forma e dimensão dos possíveis agregados do composto TDPI(BF₄)₂ gerados em solução. A Figura 25 e a Tabela 7 mostram os resultados experimentais de espalhamento de raios-X a baixos ângulos em MeOH e MeCN.

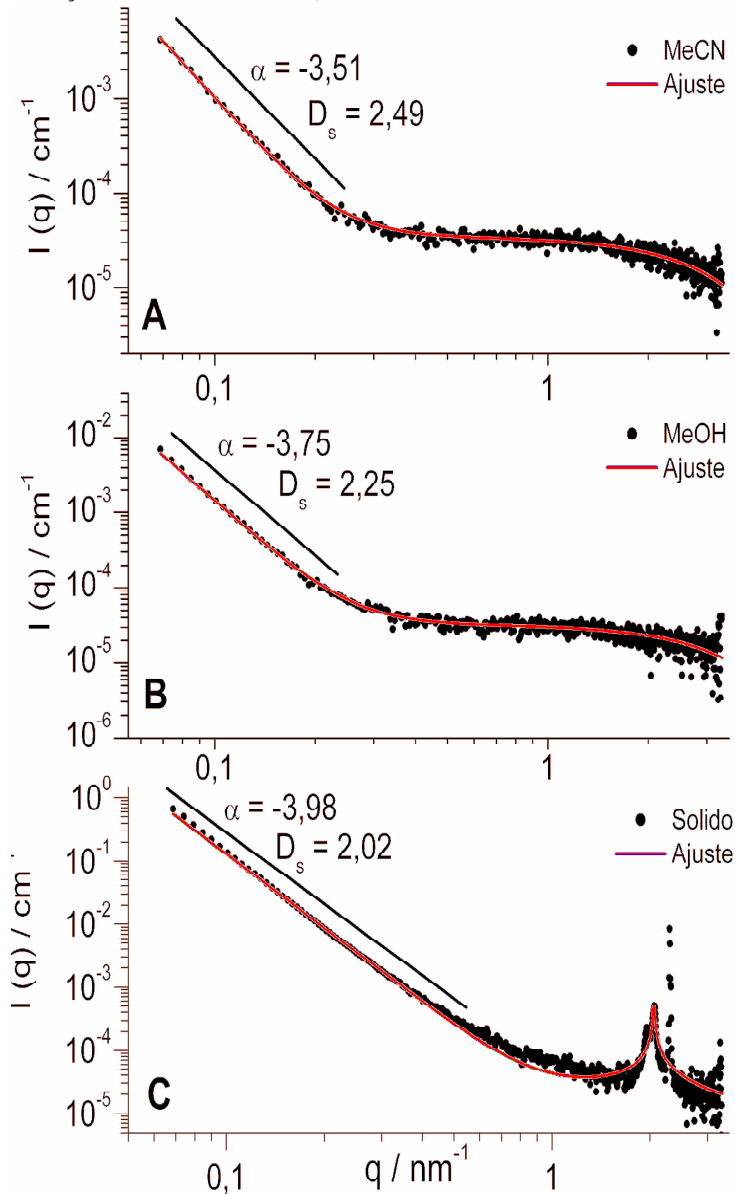
Os agregados foram caracterizados como fractais de superfície com dimensões de superfícies fractais de 2,25 e 2,49 para MeOH e MeCN, respectivamente. Em acetonitrila a superfície do agregado é mais compactada e irregular (apresenta maior rugosidade), já em metanol as interações soluto-solvente geram estruturas agregadas mais expandidas resultando em agregados com superfície mais lisa se comparada às estruturas formadas em acetonitrila.

Também foram ajustadas as curvas de espalhamento utilizando o software SASfit, sendo que os melhores ajustes foram obtidos simulando os agregados como partículas monodispersas, em que a intensidade de dispersão $I(q)$ são descritas como:

$$I(q) = NP(q)S(q) \quad (2)$$

Onde N é o número de partículas espalhadas por unidade de volume, $P(q)$ é o fator de forma de um agregado individual e $S(q)$ é o fator de estrutura a partir da interação de longo alcance entre os centros espalhadores.

Figura 25. Gráfico de espalhamento de raio-X a baixos ângulos, $\log I(q)$ vs $\log q$ nos solventes A) acetonitrila (MeCN) e B) metanol (MeOH) em concentrações $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e C) amostra sólida.



Para uma esfera de raio R_1 foram encontrados os valores de raio de 0,69 e 0,65 nm em MeCN e MeOH, respectivamente, sendo que estes valores são valores muito próximos do tamanho do raio do núcleo tpim. A dimensão característica calculada para as partículas individuais (R_0) foram 3,04 e 2,25 nm, em MeCN e MeOH, respectivamente. A distância ξ dos valores da função de corte foram de 70,4 e 83,8 nm, em MeCN e MeOH as quais representam o tamanho do agregado, já para valores acima destes tornam a distribuição de massa sem descrição para a lei fractal. Os valores obtidos através dos ajustes das curvas experimentais demonstram que em altas concentrações os agregados formados possuem uma estrutura muito semelhante, sendo que para MeOH a estrutura apresenta-se mais estendida se comparada a estrutura formada em MeCN, devido aos efeitos proporcionados pelas interações soluto-solvente.

Tabela 7. Valores de parâmetros de estruturas fractais determinados por espalhamento de raios-x a baixos ângulos.

Solvente	aD_s	R_g	R_1 (nm)	r_0 (nm)	Ξ (nm)	$\chi^{2\Box}$
MeCN	2,49	146,7	0,69	3,04	70,4	2,13
MeOH	2,25	160,2	0,65	2,52	83,8	1,81
Sólido	2,02			0,46	45,0	13,7

^aCalculado através da relação da lei de poder ($D_s = 6 + \alpha$)

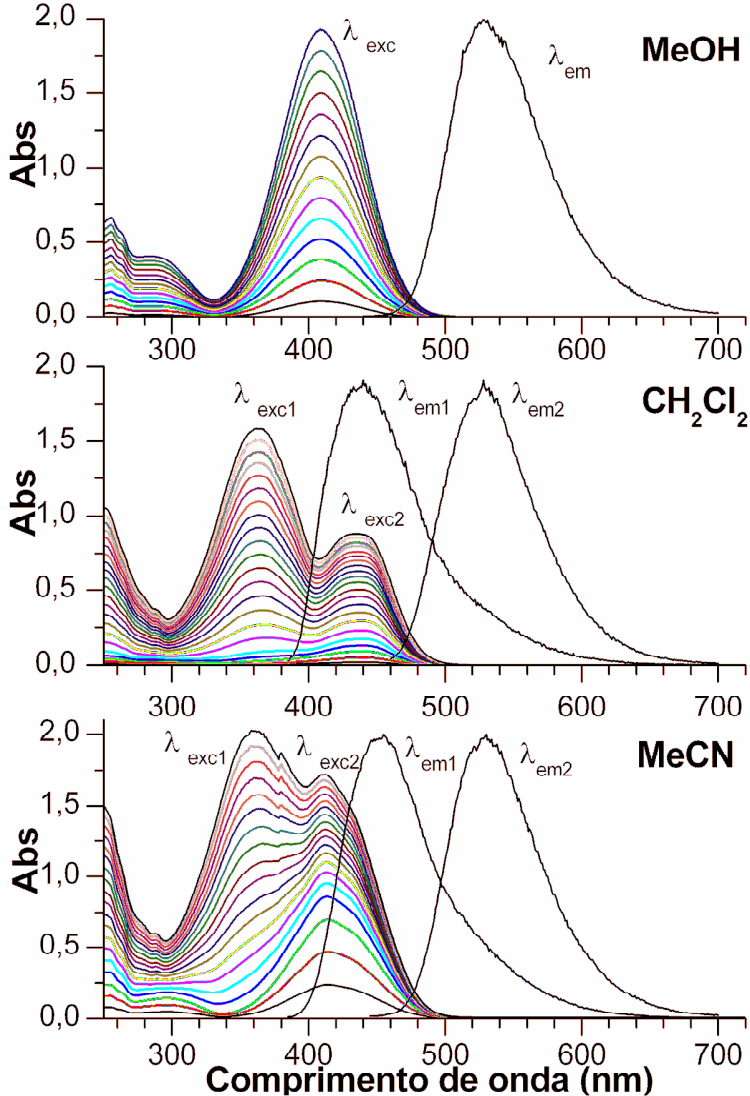
Para a investigação do composto TDPI(BF₄)₂ em estado sólido, a curva de espalhamento do TDPI(BF₄)₂, Figura 25C, mantém as características da formação de um fractal de superfície com um $D_s = 2$, com uma superfície lisa (pouco rugosa). Além disso, se apresenta com um pico largo que caracteriza a distância entre as heterogeneidades de dispersão, tal como em sistemas lamelares, morfologias esféricas ou estruturas cilíndricas biocontínuas. O fator de forma de um pico largo pode ser descrito pela função broad peak. A posição do pico está relacionada com o espaçamento d como $q_0 = 2\pi/d$. Sendo que foi determinado o valor $d = 7,64$ nm, que representa a distância entre os agregados. A maior diferença do agregado formado em solução para o formado em estado sólido esta demonstrado nos valores de r_0 que para o estado sólido apresentou-se com valor similar a dimensão de um centro tpim, ou seja, formado por moléculas individuais de TDPI. Os valores χ^2 ajustados para a lei de poder são altos comparados aos valores em solução, no entanto esta dentro de valores aceitáveis.

5.7 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA E FLUORESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO

Os perfis de fluorescência do composto TDPI(BF₄)₂ foram determinados em soluções de MeOH, CH₂Cl₂, MeCN na concentração de 10⁻⁶ mol L⁻¹, Figura 26.

A fluorescência apresentada pelo composto em todos os solventes possui um comprimento de emissão máximo ($\lambda_{em, max}$) entre 438 e 529 nm, que compreende a região do visível do amarelo ao violeta.

Figura 26. Espectros de absorção e emissão do composto TDPI(BF₄)₂; metanol ($\lambda_{exc} = 409$ nm, $\lambda_{em} = 528$ nm); diclorometano ($\lambda_{exc1} = 361$ nm, $\lambda_{em1} = 438$ nm) e ($\lambda_{exc2} = 436$ nm, $\lambda_{em2} = 530$ nm); acetonitrila ($\lambda_{exc1} = 365$ nm, $\lambda_{em1} = 455$ nm) e ($\lambda_{exc2} = 414$ nm, $\lambda_{em2} = 530$ nm).



Os valores dos parâmetros fotofísicos medidos para TDPI(BF₄)₂ encontram-se na Tabela 8, assim como os gráficos de tempo de vida do

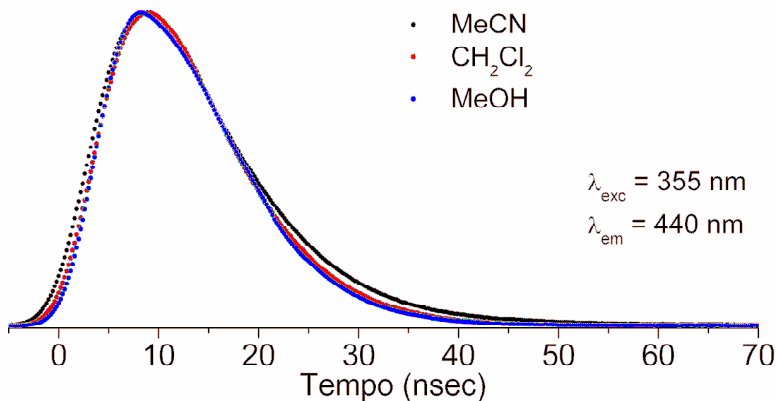
estado excitado em diferentes solventes apresentam-se na Figura 27. Também foram realizados experimentos nos quais se verificou o comportamento fluorescente em função do aumento da concentração de TDPI(BF₄)₂ no meio, ver Anexo 4, a fim de correlacionar com o processo de auto-organização molecular, no entanto os resultados apresentaram comportamentos anômalos devido a efeitos de reabsorção e reemissão pelos fluorofóros com o aumento da concentração dos mesmos no meio.

Tabela 8. Dados fotofísicos do composto TDPI(BF₄)₂ em diferentes solventes.

Solvente	Absorção		emissão			
	λ_{\max} [nm]	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{em} [nm]	Φ_F	^a τ [ns]	^b $\Delta\lambda$ [nm]
Molécula livre						
CH ₂ Cl ₂	436	5,78 x 10 ⁴	530	0,23	8,0	94
MeCN	414	5,12 x 10 ⁴	530	0,23	7,5	116
MeOH	409	4,28 x 10 ⁴	528	0,23	7,0	118
Dímero excímero						
CH ₂ Cl ₂	365	2,25x10 ⁴	438	0,25	8,0	73
MeCN	361	3,34 x 10 ⁴	455	0,25	8,0	92

^aExcitado a 355 nm. ^bDeslocamento de Stokes.

Figura 27. Tempo de vida de fluorescência do TDPI(BF₄)₂ com concentração 1 x10⁻⁵ mol L⁻¹ em diferentes solventes, excitado a 355 nm correspondendo ao terceiro harmônico do laser Nd:YAG.



O deslocamento da fluorescência para o azul com o aumento da polaridade do solvente pode ser em função do aumento das interações dos solventes com os orbitais moleculares envolvidos na transição eletrônica, resultando na mudança de nível de energia dos orbitais moleculares. Sendo que em meio polares as estruturas do estado fundamental são menos rígidas. Os valores encontrados para os deslocamentos Stokes se apresentaram grandes no solvente polar, o que confirma a estrutura do estado excitado menos rígida em solventes polares e uma eficiente transferência de carga intramolecular. As novas bandas de absorção em 365 e 361 nm são mudanças incomuns de absorção para regiões do espectro azul, com formação de um excímero gerada pela agregação do TDPI(BF₄)₂, que estabiliza um excímero do tipo estático, sendo o dímero formado no estado fundamental. Efeito semelhante foi encontrado em sondas fluorescentes de pireno.¹¹⁶

5.8 ESTUDOS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA

Experimentos de voltametria cíclica foram realizados para o composto TDPI(BF₄)₂ em MeOH, CH₂Cl₂ e MeCN secos, afim de se determinar os potenciais de oxidação e redução do composto e a partir destes calcular as energias dos orbitais moleculares HOMO e LUMO e ainda se possível verificar se ocorre alguma mudança nestes potenciais com o aumento da concentração do composto ou com a mudança de velocidade de varredura a qual é conduzida o experimento.

Pode-se observar que o comportamento eletroquímico dominante se dá pela redução dos cátions piridínicos presentes na molécula, Figura 28, sendo que em solventes não próticos CH₂Cl₂ e MeCN foram observadas processos de redução quase-reversíveis com um pico de redução (E_{pa}) e um de oxidação (E_{pc}) para CH₂Cl₂ e em MeCN apresentou dois picos de reduções (E_{pa1} e E_{pa2}) e dois picos de oxidações (E_{pc1} e E_{pc2}), no entanto em MeOH o processo apresentou-se irreversível gerando somente dois picos de reduções (E_{pa1} e E_{pa2}). A mudança de solventes apresentou pouco efeito sobre os potenciais de redução observados, se verificou que os potenciais das primeiras reduções ocorreram entre - 790 e 1060 mV. O aumento da polaridade do solvente provoca uma pequena diminuição nas energias dos orbitais LUMO. A Tabela 9 apresenta os resultados encontrados para os potenciais eletroquímicos e as energias dos orbitais HOMO e LUMO para o composto TDPI(BF₄)₂. Sendo que as energias dos orbitais moleculares LUMO foram determinadas utilizando a aproximação encontrada pela equação $E_{LUMO} = - 4,8 - E_{onset}$ (vs Fc / Fc⁺).¹⁰⁹ Já a

energia dos orbitais moleculares HOMO foram calculadas através da subtração da diferença de potencial óptico, obtido a partir da primeira derivada do espectro de absorção, através dos dados eletroquímicos dos orbitais LUMO. O gap de energia óptico é mais afetado pelos solventes que possuem maior polaridade e apresentam uma dependência linear.

Figura 28. Voltamogramas cíclicos do composto TDPI(BF₄)₂ foram obtidos com velocidades de varredura de 100 mV s⁻¹, em CH₂Cl₂ (0,1 M Bu₄NClO₄), MeOH (0,1 M Bu₄NPF₆) e MeCN (0,1 M Bu₄NPF₆) secos, a concentração de 1 x 10⁻³ mol L⁻¹ a 25 °C, utilizando ferroceno como padrão interno (Potenciais referido para NHE), eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho, eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência e contra eletrodo de Pt.

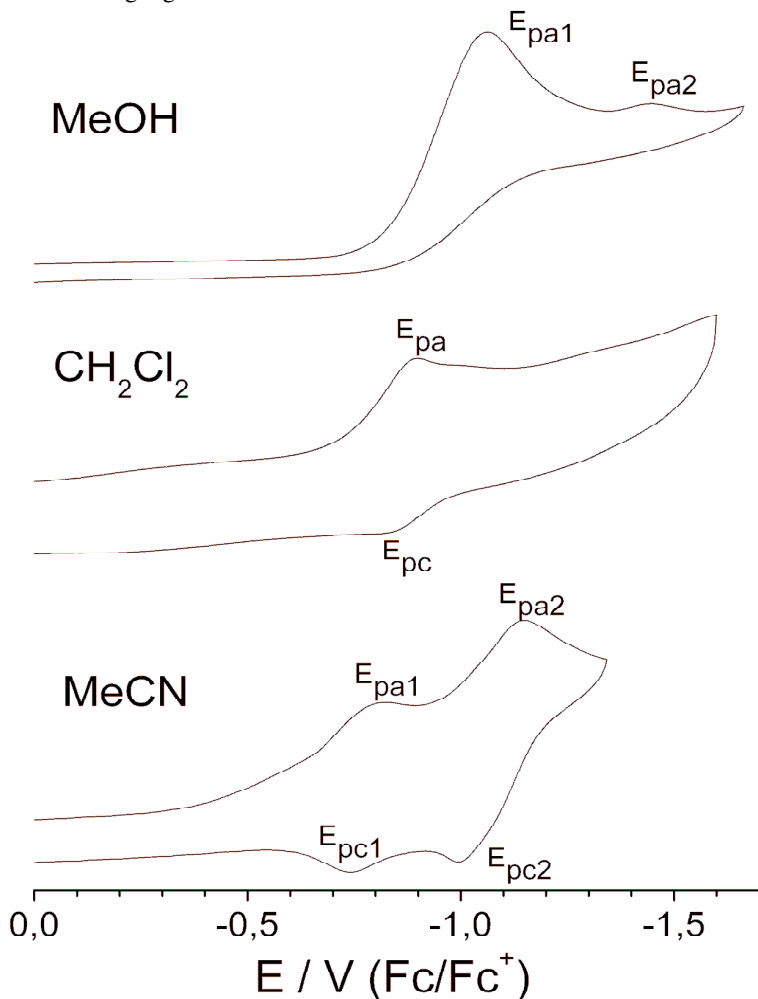


Tabela 9. Resultados obtidos por voltametria cíclica do composto TDPI(BF₄)₂, a 25 °C em diferentes solventes secos.

Solvente	Epa(V)	Epc(V)	E _{1/2} (V) ^a	Eonset.(V)	HOMO(eV)	LUMO(eV)	Gap ^{opt} (eV)
MeC	-	-	-0,76	-0,74	-6,80	-4,05	2,75
N	0,79	0,74	-	-	-	-	-
	-	-	-1,07	-	-	-	-
	1,14	0,99	-	-	-	-	-
CH ₂ Cl	-	-----	-----	-0,78	-6,72	-4,02	2,70
₂	0,89	--	-	-	-	-	-
MeO	-	-----	-----	-0,75	-6,86	-4,06	2,80
H	1,06	---	--	-	-	-	-
	-	-----	-----	-	-	-	-
	1,44	---	--	-	-	-	-

Epa = potencial de pico anódico; Epc = potencial de pico catódico; E_{1/2} = potencial de meia onda; Eonset. = potencial a meia altura do primeiro pico de redução.

^a Calculado a partir da equação (Epa + Epc) / 2.

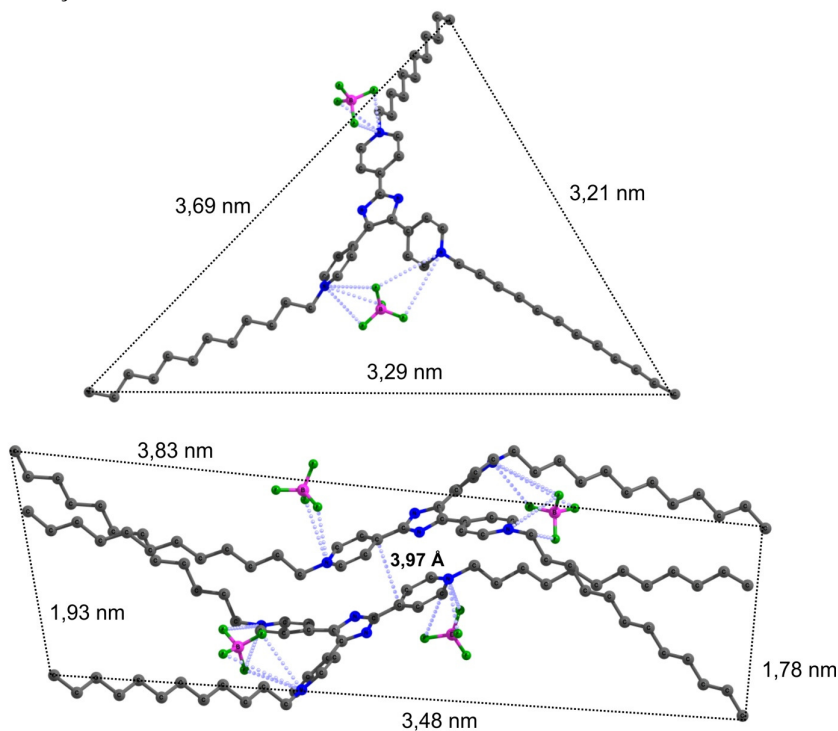
5.9 CÁLCULOS COMPUTACIONAIS

Com a finalidade de modelar a autoassociação (arranjo supramolecular) da molécula TDPI(BF₄)₂, foi realizados estudos computacionais utilizando o modelo de formação de dímero denotado TDPI(BF₄)₂-TDPI(BF₄)₂. Inicialmente foram testados vários arranjos para a avaliação da interação intermolecular TDPI(BF₄)₂-TDPI(BF₄)₂, levando em consideração as interações eletrostáticas, empilhamento π - π e hidrofóbicas das cadeias carbônicas longas. Os diferentes arranjos e suas estruturas foram otimizados com mecânica molecular (MM+) em busca da interação de menor energia. O arranjo mais estável encontrado pelo método MM+ foi então otimizado com o método RI-PBE/def2/SVP incluindo efeito de solvente através do método COSMO em Turbomole 6.1, para os solventes CH₂Cl₂ (ϵ = 8,930), MeOH (ϵ = 32,613) e MeCN (ϵ = 35,688). As geometrias obtidas por RI-PBE/def2-SVP estão apresentadas na Figura 31.

Podemos observar que na molécula de TDPI(BF₄)₂ livre predomina uma estrutura em forma de Y e o grupo dodecil do anel piridínio 1 toma um sentido oposto aos grupos dodeclicos dos anéis piridínicos 2 e 3, e ainda na formação do dímero os contraíons [BF₄]⁻ estão dispostos entre os anéis piridínicos 2 e 3 que possuem carga positiva.

Os comprimentos de ligações e ângulos de torção da molécula livre e agregada são muito similares (Anexo 5A). Sendo que os comprimentos das ligações calculadas estão em concordância com os valores experimentais típicos para ligações C-C, C-N e B-F, por exemplo, o B-F comprimento de ligação calculada foi 1,410 Å, concordando com o valor experimental de 1,404 Å.

Figura 29. Geometrias das moléculas livres e dímero calculadas por nível RI-PBE/def2-SVP incluindo os efeitos de solvente MeCN ($\epsilon = 35,688$) com COSMO, sendo que os átomos de hidrogênio foram removidos para melhor visualização da estrutura.

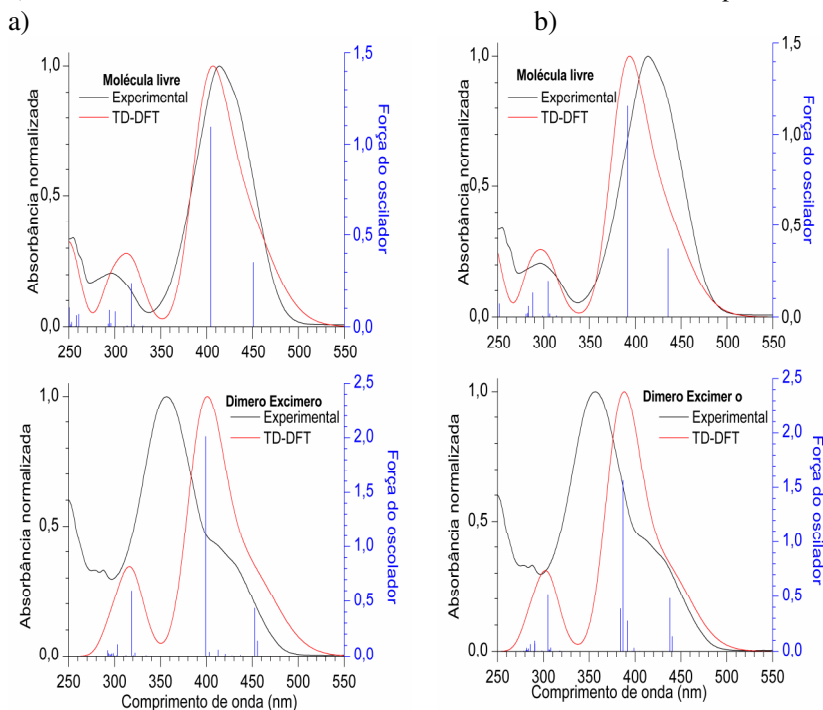


A distância média entre os cátions piridínio e o átomo de flúor do ânion $[\text{BF}_4]^-$, na molécula livre, foram de 3,120 Å no anel 1 e 4,041 Å para os anéis 2 e 3, esta maior distância nos anéis 2 e 3 são causadas pelo compartilhamento dos ânions entre eles. As distâncias para o dímero foram 3,278 Å e 4,223 Å, para o anel 1 e anéis 2 e 3, respectivamente. A distância média entre os átomos de flúor e hidrogênio da ligação C-Ha foram 3,017 Å e 3,270 Å, da molécula livre e

dímero, respectivamente, expressando pouco efeito eletrostático gerado pelo ânion imidazolato, que se encontra em posição oposta a esta ligação. As distâncias médias do C-Hc...F e C-H_d...F foram 2,645 Å e 2,476 Å para molécula livre e dímero, respectivamente. A distância mais curta observada no agregado é uma evidência das interações intermoleculares e da redução de volume que a formação do agregado gera na conformação molecular do sistema, encurtando as distâncias entre os centros iônicos intermoleculares para 3,993 Å. As fortes interações eletrostáticas em conjunto com o efeito de empilhamento π - π proporcionam uma boa aproximação das seções planas intermoleculares, bem como a aproximação das longas cadeias alquílicas ajudam na estabilização e formação da estrutura do dímero. Outro fator importante é a alta rigidez deste centro iônico verificado pelas pequenas alterações nos ângulos de torção (Anexo B5) dos anéis piridínicos em relação ao anel imidazolato, o que favorece o empilhamento e sobreposição de orbitais.

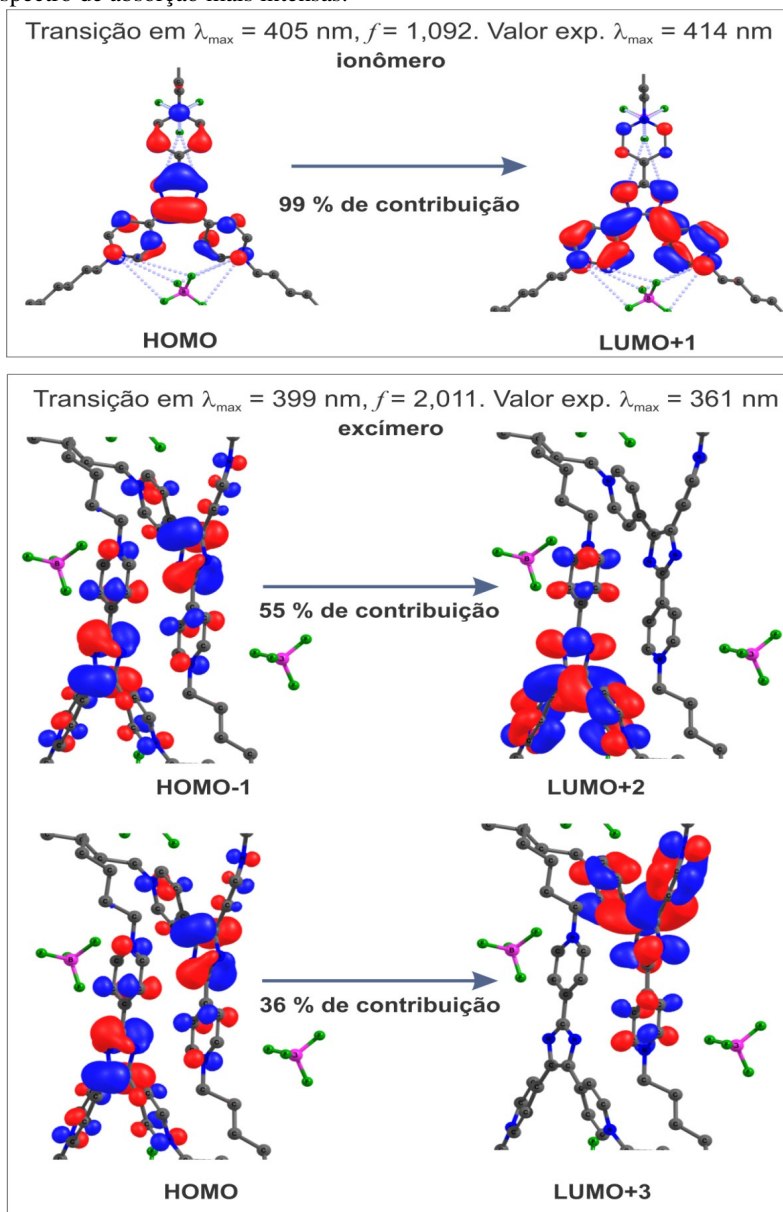
Também foram realizados estudos de TD-DFT utilizando-se dois tipos de funções, B3LYP e PBE com a base definida dsf2-SVP e inclusão de efeito de solventes através de PCM. Os cálculos foram realizados no software Gaussian 09, obtendo-se os espectros eletrônicos teóricos para a molécula de TDPI(BF₄)₂ livre e na forma de dímero (excímero). A Figura 32 compara os espectros eletrônicos teóricos e experimentais do composto TDPI(BF₄)₂ livre e em sua forma de dímero.

Figura 30. Espectros eletrônicos experimentais e calculados por TD-DFT para a molécula livre de TDPI(BF₄)₂ e seu respectivo dímero, utilizando os funcionais a) B3LYP/def2-SVP e PBE0/def2-SVP incluindo o efeito do solvente por PCM.



Para a molécula livre a banda mais intensa em cerca de 420 nm é atribuída a uma transição eletrônica do tipo $\pi - \pi^*$ (HOMO \rightarrow LUMO +1) com transferência de carga do anel imidazolato para os anéis piridínicos 2 e 3, corroborando com os resultados encontrados pelos cálculos dos orbitais naturais de transição, Figura 33.

Figura 31. Orbitais naturais de transição com maior contribuição das bandas do espectro de absorção mais intensas.



Os espectros de absorção simulados para a molécula livre apresentaram boa concordância com o espectro experimental, Tabela 10. O ombro largo no espectro experimental é atribuído a uma transferência de carga intramolecular menos intensa $\pi - \pi^*$ (HOMO \rightarrow LUMO). Os espectros teórico do dímero tem um pequeno deslocamento para o azul de 6 nm, esta baixa correlação é esperada devido às limitações do método de TD-DFT para descrever a transferência de carga de longo alcance. No entanto, o pequeno deslocamento para o azul é um bom resultado, porque expressam a tendência espectral na confirmação da formação de dímero estático. É importante notar que a transição de fase principal mantém as características da molécula livre, pode-se observar um efeito cooperativo entre os orbitais HOMO e HOMO-1, onde a densidade eletrônica é distribuída igualmente entre as duas moléculas, o mesmo não acontece em os orbitais de valência, o LUMO +2 e LUMO +3 que pertencem às moléculas individuais. As demais tabelas com resultados dos cálculos computacionais estão no Anexo C5 e D5.

Tabela 10. Resultados de cálculos computacionais TD-DFT por B3-LYP/def2-SVP das transições eletrônicas do composto TDPI(BF₄)₂.

λ (exp.)	λ (TD)	F	Maiores contribuintes	Atrib.
Molécula livre				
414	451	0,352	HOMO \rightarrow LUMO (99%)	π - π^*
	405	1,92	HOMO \rightarrow LUMO+1 (98%)	π - π^*
Dímero excímero				
361	399	2,011	HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (55%)	π - π^*
			HOMO \rightarrow LUMO+3 (36%)	

Foram calculadas as constantes de ligação teóricas de auto-organização através do modelo simples de associação de duas moléculas de TDPI(BF₄)₂ descrito pelo equilíbrio abaixo:



O valor para a constante de equilíbrio é determinada através da equação 3:

$$K = e^{-\Delta\Delta G_{sol}^*/RT} \quad (3)$$

Onde $\Delta\Delta G_{sol}^* = \Delta G_{sol}^* (\text{TDPI} \cdots \text{TDPI})$ e ΔG_{sol}^* é a energia livre de Gibbs em solução de cada componente e é calculado como descrito

por Josefredo e coautores.¹⁰⁶ As geometrias da molécula de TDPI(BF₄)₂ livre e agregada foram submetidos a cálculos do tipo *single-point* com métodos que possuem mais correlação eletrônica juntamente com o método de solvatação PCM,¹¹⁷ foram utilizados os seguintes funcionais: B3LYP,¹¹⁸ PBE,¹¹⁹ M06L¹²⁰ cam-B3LYP¹²¹ e wB97XD¹²², todos contidos no pacote G09. Os resultados são amplos e os funcionais M06L e wB97XD demonstraram bons valores de correlação com valor experimental de $2, \times 10^{-5}$ devido a inclusão de termos de interação a longas distâncias, Tabela 11.

Tabela 11. Resultados de cálculos da variação de energia livre de Gibbs (ΔG) e constante de associação (K) para o dímero do composto TDPI(BF₄)₂ com diferentes métodos computacionais.

Método	ΔG^* (KJ mol ⁻¹)	K (u.a)
B3LYP	42,0	$8,26 \times 10^{-32}$
PBE0	34,51	$5,07 \times 10^{-26}$
cam-B3LYP	30,82	$2,57 \times 10^{-23}$
M06L	10,87	$1,08 \times 10^{-8}$
wB97XD	0,72	0,295

6 CONCLUSÕES

A síntese do novo líquido iônico TDPI(BF₄)₂ apresentou bons rendimentos com cerca de 80%, uma boa estabilidade térmica com degradação a 365 °C, observada por análise termogravimétrica. Através de experimentos de MOLP pode-se identificar uma mesofase líquido cristalina em torno de 160 °C, propondo-se ser do tipo SmC, no entanto a mesma demonstrou-se instável com degradação térmica parcial acima de 177°C. A formação de um centro iônico na molécula gera mudanças expressivas nas propriedades físico-químicas da mesma, sendo que as cargas positivas pontuais dos cátions e a formação do ânion imidazolato proporcionam uma nova distribuição de densidade eletrônica na mesma, inversa à encontrada na molécula Htpim, sendo observada pelos deslocamentos químicos dos hidrogênios aromáticos destas moléculas. Outro fenômeno físico-químico importante nesta molécula é a forte transferência de carga intramolecular do tipo π - π^* em torno de 409 a 436 nm (variando com o solvente), observada através dos resultados de experimentos de espectroscopia UV-Vis e cálculos teóricos computacionais de espectros eletrônicos por TD-DFT.

O processo de autoassociação em solução formando estruturas organizadas com geometria fractal foi identificado pelos experimentos de SAXS. Os estudos computacionais de otimização de geometria molecular para a primeira espécie agregada (dímero) demonstrou pequena variação nos comprimentos de ligação e principalmente ângulos de torção do centro iônico (rigidez), o que ajuda nas interações de empilhamento π e interações eletrostáticas entre eles, e ainda ocorre uma estabilização extra proporcionada pela aproximação das cadeias alquílicas. Este processo de autoassociação estabiliza uma estrutura em forma de dímero excímero estático com surgimento de uma banda de absorção intensa em 361 a 365 nm em acetonitrila e diclorometano, respectivamente, e de emissão em 438 a 455 nm, em diclorometano e acetonitrila, respectivamente, observadas por análises de espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo e cálculos computacionais. Foi observado também que a estrutura do agregado formado sofre forte influência do solvente e tipo de contraíons constituintes do sistema, devido o balanço das interações eletrostáticas geradas entre TDPI – contraíon – solvente.

Sendo assim, o composto TDPI(BF₄)₂ apresentou características espectroscópicas e estruturais interessantes que o qualificam para estudos mais aprofundados e aplicados a nanomateriais estruturados com propriedades ópticas.

7 REFERÊNCIAS

- 1 HUDDLESTON, J. G.; VISSER, A. E.; REICHERT, W. M.; WILLAUER, H. D.; BROKER, G. A.; ROGERS, R. D. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. **Green Chemistry**. 3, p. 156-164. 2001.
- 2 DUPONT, J.; SOUZA, R. F.; SUAREZ, P. A. Z. Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. **Chemical Reviews**. 102, p. 3667–3692. 2002.
- 3 SASTRY, N. V.; VAGHELA, N. M.; MACWAN, P. M.; SONI, S. S.; ASWAL, V. K.; GIBAUD, A. Aggregation behavior of pyridinium based ionic liquids in water – Surface tension, ¹H NMR chemical shifts, SANS and SAXS measurements. **Journal of Colloid and Interface Science**. 371, p. 52–61. 2012.
- 4 CONSORTI, C. S.; SUAREZ, P. A. Z.; SOUZA, R. F. S.; BURROW, R. A. B.; FARRAR, D. H.; LOUGH, A. J.; LOH, W.; SILVA, L. H. M.; DUPONT, J. Identification of 1,3-Dialkylimidazolium Salt Supramolecular Aggregates in Solution. **The Journal of Physical Chemistry B**. 109, p. 4341-4349. 2005.
- 5 PÂRVULESCU, V. I.; HARDACRE, C. Catalysis in Ionic Liquids. **Chemical Reviews**. 107, p. 2615-2665. 2007.
- 6 HOLBREY, J. D.; REICHERT, W. M.; SWATLOSKI, R. P.; BROKER, G. A.; PITNER, W. R.; SEDDON, K. R.; ROGERS, R. D. Efficient, halide free synthesis of new, low cost ionic liquids: 1,3-dialkylimidazolium salts containing methyl- and ethyl-sulfate anions. **Green Chemistry**. 4, p. 407–413. 2002.
- 7 WANG, P.; ZAKEERUDDIN, S. M.; COMTE, P.; EXNAR, I.; GRATZEL, M. Gelation of Ionic Liquid-Based Electrolytes with Silica Nanoparticles for Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of the American Chemical Society**. 125, p. 1166-1167. 2003.
- 8 ARMSTRONG, D. W.; ZHANG, L. K.; HE, L.; GROSS, M. L. Ionic Liquids as Matrixes for Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**. 73, p. 3679-3686. 2001.

- 9 BHARGAVA, B. L.; KLEIN, M. L. Nanoscale Organization in Aqueous Dicationic Ionic Liquid Solutions. **The Journal of Physical Chemistry B**. 115, p. 10439–10446. 2011.
- 10 CHANG, J.-C.; HO, W.-Y.; SUN, I.-W.; TUNG, Y.-L.; TSUI, M.-C.; WU, T.-Y.; LIANG, S.-S. Synthesis and characterization of dicationic ionic liquids that contain both hydrophilic and hydrophobic anions. **Tetrahedron**. 66, p. 6150-6155. 2010.
- 11 BENNETT, M. D.; LEO, D. J. Ionic liquids as stable solvents for ionic polymer transducers. **Sensors and Actuators: A – Physical**. 115, p. 79-90. 2004.
- 12 ZHANG, H.; LI, K.; LIANG, H.; WANG, J. Spectroscopic studies of the aggregation of imidazolium-based ionic liquids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**. 329, p. 75-81. 2008.
- 13 NEOUZE, M. A.; LE BIDEAU, J.; GAVEAU, P.; BELLAYER, S.; VIOUX, A. Ionogels, New Materials Arising from the Confinement of Ionic Liquids within Silica-Derived Networks. **Chemistry of Materials**. 18, p. 3931-3936. 2006.
- 14 ADAMS, C. J.; BRADLEY, A. E.; SEDDON, K. R. Rapid Communications: The Synthesis of Mesoporous Materials Using Novel Ionic Liquid Templates in Water. **Australian Journal of Chemistry**. 54, p. 679-681. 2001.
- 15 a) DUPONT, J.; FONSECA, G. S.; UMPIERRE, A. P.; FICHTNER, P. F. P.; TEIXEIRA, S. R. Transition-Metal Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids: Recycable catalysts for Biphasic Hydrogenation Reactions. **Journal of the American Chemical Society**. 124, p. 4228-4229. 2002. b) HUANG, J.; JIANG, T.; HAN, B. X.; GAO, H. X.; CHANG, Y. H.; ZHAO, G. Y.; WU, W. Z. Hydrogenation of olefins using ligand-stabilized palladium nanoparticles in an ionic liquid. **Chemical Communications**. 14, p. 1654-1655. 2003.
- 16 CARMICHAEL, A. J.; HARDACRE, C.; HOLBREY, J. D.; NIEUWENHUYZEN, M.; SEDDON, K. R. Molecular layering and local order in thin films of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids using X-ray reflectivity. **Molecular Physics**. 99, p. 795-800. 2001.

- 17 MAJEWSKI, P.; PERNAK, A.; GRZYMISLAWSKI, M.; IWANIK, K.; PERNAK, J. Ionic liquids in embalming and tissue preservation. Can traditional formalin-fixation be replaced safely?. **Acta Histochemica**. 105, p. 135-142. 2003.
- 18 CONSORTI C. S.; SUAREZ, P. A. Z.; SOUZA, R. F. S.; DUPONT, J. Líquidos iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio: estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução. **Química Nova**. 24, 6, p. 830-837. 2001.
- 19 a) PLECHKOVA, N. V.; SEDDONAB, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Chemical Society Reviews**. 37, p. 123–150. 2008. b) www.Webofscience.com/ Keywords: ionic liquids. Acessado 05/02/2013.
- 20 PIERRE BONHÔTE, P.; DIAS, A.-P.; PAPAGEORGIOU, N.; KALYANASUNDARAM, K.; GRAITZEL, M. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. **Inorganic Chemistry**. 35, p. 1168-1178. 1996.
- 21 H. STEGEMANN, H.; ROHDE, A.; REKHE, A.; SCHINITTKE, A.; H. FULLBIER, H. Room temperature molten polyiodides. **Electrochimka Acta**. 37, 3, p. 379-383. 1992.
- 22 ŁUCZAKA, J.; HUPKAA, J.; THÖMING, J.; JUNGNICHEL, C. Self-organization of imidazolium ionic liquids in aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**. 329, p. 125–133. 2008.
- 23 WASSERSCHEID, P.; KEIN, W. Ionics Liquids-New “Solutions” for Transition Metal Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**. 39, p. 3772-3789. 2000.
- 24 WILKES, J. S.; LEVISKY, J. A.; WILSON, R. A.; HUSSEY, C. L. Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy, and Synthesis. **Inorganic Chemistry**. 21, p. 1263-1264. 1982.
- 25 WILKES, J. S.; ZARAWOROTKO, M. J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**. 13, p. 965-967. 1992.

- 26 FANNIN, JR. A. A.; FLOREANI, D. A.; KING, L. A.; LANDERS, J. S.; PIERSMA, B. J.; STECH, D. J.; VAUGHN, R. L.; WILKES, J. S.; WILLIAMS, J. L. Properties of 1,3-Dialkylimidazolium Chloride-Aluminum Chloride Ionic Liquids. 2. Phase Transitions, Densities, Electrical Conductivities, and Viscosities. **The Journal of Physical Chemistry**. 88, 12, p. 2614-2621. 1984.
- 27 HOLBREY, J. D.; SEDDON, K. R. The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals **Journal of the Chemical Society Dalton Transactions**. 13, p. 2133-2140. 1999.
- 28 PIERRE BONHÔTE, P.; DIAS, A.-P.; PAPAGEORGIOU, N.; KALYANASUNDARAM, K.; GRÄTZEL, M. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. **Inorganic Chemistry**. 35, p. 1168-1178. 1996.
- 29 HAO, J.; ZEMB, T. Self-assembled structures and chemical reactions in room-temperature ionic liquids. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. 12, p. 129-137. 2007.
- 30 OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L.; MORVAN, D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. **Applied Catalysis A: General**. 373, p. 1-56. 2010.
- 31 TOKUDA, H.; S. S.; SUSAN, M. A. B. H.; HAYAMIZU, K.; WATANABE, M. How Ionic Are Room-Temperature Ionic Liquids? An Indicator of the Physicochemical Properties. **The Journal of Physical Chemistry B**. 110, p. 19593-19600. 2006.
- 32 MUTCH, M. L.; WILKES, J. S. **Proc. Electrochem. Soc.** 98, p. 254-260. 1998.
- 33 BONHÔTE, P.; DIAS, A. P.; PAPAGEORGIOU, N.; KALYANASUNDARAM, K.; GRÄTZEL. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. **Inorganic chemistry**. 35, p. 1168-1178. 1996.
- 34 BHATT, A. I.; BOND, A. M.; MACFARLANE, D. R.; ZHANG, J.; SCOTT, J.L.; STRAUSS, C. R.; P.I. IOTOV, P. I.; KALCHEVA, S. V. A critical assessment of electrochemistry in a distillable room temperature ionic liquid, DIMCARB. **Green Chemistry**. 8, p. 161-171. 2006.

- 35 HAPIOT, P.; LAGROST, C. Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids. **Chemical Reviews**. 108, p. 2238-2264. 2008.
- 36 BRIGHT, F. V.; BAKER, G. Comment on "How Polar Are Ionic Liquids? Determination of the Static Dielectric Constant of an Imidazolium-based Ionic Liquid by Microwave Dielectric Spectroscopy". **The Journal of Physical Chemistry B**. 110, p. 5822-5823. 2006.
- 37 SUAREZ, P. A. Z.; DULLIUS, J. E. L.; EINLOFT, S.; DE SOUZA, R. F.; DUPONT, J. Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium cation. **Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique**. 95, p. 1626-1639. 1998.
- 38 MANTZ, R. A.; TRULOVE, P. C.; WASSERSCHIED, P.; T. WELTON, T. **Ionic Liquids in Synthesis**. Wiley-VCH Verlag. p. 72-88. 2005.
- 39 JACQUEMIN, J.; NANCARROW, P.; ROONEY, D. W.; GOMES, M. F. C.; HUSSON, P.; MAJER, V.; PADUA, A. A. H.; HARDACRE, C. Prediction of Ionic Liquid Properties. II. Volumetric Properties as a Function of Temperature and Pressure. **Journal of Chemical & Engineering Data**. 53, p. 2133-2143. 2008.
- 40 FROÖBA, A. P.; KREMER, H.; LEIPERTZ, A. Density, Refractive Index, Interfacial Tension, and Viscosity of Ionic Liquids [EMIM] [EtSO₄], [EMIM][NTf₂], and [OMA][NTf₂] in Dependence on Temperature at Atmospheric Pressure. **The Journal Physical of Chemistry B**. 112, p. 12420-12430. 2008.
- 41 REICHARDT, C. **Chem. Tech. Lab**. 45, p. 759-763. 1997.
- 42 DIMROTH, K.; REICHARDT, C.; SIEPMANN, T.; BOHLMANN. **Liebigs Annalen der Chemie**. 661, p. 1-37. 1963.
- 43 REICHARDT, C. Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes. **Green Chemistry**. 5, p. 339-351. 2005.
- 44 FLETCHER, K. A.; PANDEY, S. Surfactant Aggregation within Room-Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. **Langmuir**. 20, p. 33-36. 2004.

- 45 HUDDLESTON, J. G.; SWATLOWSKI, R. P.; VISSER, A. E.; ROGERS, R. D. Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction. **Chemical Communications**. p. 1765-1766. 1998. b) Visser, A. E.; Swatlowksi, R. P.; Rogers, R. D. pH-Dependent partitioning in room temperature ionic liquids provides a link to traditional solvent extraction behavior. **Green Chemistry**. 2, p. 1-4. 2000.
- 46 LOPES, J. N. A. C.; PÁDUA, A. A. H. Nanostructural Organization in Ionic Liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**. 110, p. 3330-3335. 2006.
- 47 DUPONT, J. On the Solid, Liquid and Solution Structural Organization of Imidazolium Ionic Liquids. **Journal Brazilian Chemical Society**. 15, 3, p. 341-350. 2004.
- 48 DIETER, K. M.; DYMEK, C. J.; HEIMER, N. E.; ROVANG, J. W.; WILKES, J. S. Ionic Structure and Interactions in 1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride- $AlCl_3$ Molten Salts. **Journal of the American Chemical Society**. 110, p. 2722-2726. 1988.
- 49 OZAWA, R.; HAYASHI, S.; SAHA, S.; KOBAYASHI, A.; HAMAGUCHI, H. Rotational Isomerism and Structure of the 1-Butyl-3-methylimidazolium Cation in the Ionic Liquid State. **Chemistry Letters**. 32, p. 948-949. 2003.
- 50 HARDACRE, C.; HOLBREY, J. D.; MCMATH, S. E. J.; BOWRON, D. T.; SOPER, A. K. Structure of molten 1,3-dimethylimidazolium chloride using neutron diffraction. **Journal Chemical Physical**. 118, p. 273-278. 2003.
- 51 DUPONT, J.; SUAREZ, P. A. Z.; SOUZA, R. F.; BURROW, R. A.; KINTZINGER, J. P. C-H π Interactions in 1-n-Butil-3-methylimidazolium Tetrphenylborate Molten Salt: Solid and Solution Structure **Chemistry A – European Journal**. 6, p. 2377-2381. 2000.
- 52 Dyson, P. J.; KHALAILA, I.; LUETTGEN, S.; MCINDOE, J. S.; ZHAO, D. B. Direct probe electrospray (and nanospray) ionization mass spectrometry of neat ionic liquids **Chemical Communications**. 19, p. 2204-2205. 2004.
- 53 DUPONT, J.; SUAREZ, P. A. Z. Physico-chemical processes in imidazolium ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**. 8, p. 2441-2452. 2006.

- 54 MARTIN, J. D. Structure-Property Relationships in Ionic Liquids. **ACS Symposium Series**. 818, p. 413–427. 2002.
- 55 DYMEK, C. J., JR.; GROSSIE, D. A.; FRATINI, A. V.; ADAMS, W. W. Evidence for the presence of hydrogen-bonded ion-ion interactions in the molten salt precursor, 1-methyl-3-ethylimidazolium chloride. **Journal Molecular Structure**. 213, p. 25-34. 1989.
- 56 WEINGRTNER, H. Understanding Ionic Liquids at the Molecular Level: Facts, Problems, and Controversies. **Angewandte Chemie International Edition**. 355, p. 654-670. 2008.
- 57 HUNT, P. A.; KIRCHNER, B.; WELTON, T. Structural Characterization of the 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride Ion Pair Using ab Initio Methods. **Chemical European Journal**. 12, p. 6762-6775. 2006.
- 58 HUNT, P.; GOULD, P. I. Structural Characterization of the 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride Ion Pair Using ab Initio Methods. **The Journal of Physical Chemistry A**. 110, p. 2269-2282. 2006.
- 59 TOCUDA, H.; TSUZUKI, S.; SUSAN, M. A. B. H.; HAYAMIZU, K.; WATANABE, M. How Ionic Are Room-Temperature Ionic Liquids? An Indicator of the Physicochemical Properties. **The Journal of Physical Chemistry B**. 110, p. 19593-19600. 2006.
- 60 KELKER, H.; HATZ, R. **Handbook of Liquid Crystals**. v.1.: Verlag Chemie. 1980.
- 61 CHANDRASEKHAR, S.; MADHUSUDANA, N. V. Liquid Crystals. **Annual Review of Materials Science**. 10, p. 133-155. 1980.
- 62 KATO, T.; MIZOSHITA, N.; KISHIMOTO, K. Liquid-Crystalline Assemblies: Self-organized Soft Materials. **Angewandte Chemie**. 45, p. 38-68. 2006.
- 63 HUDSON, S. A.; MAITLIS, P. M. Calamitic Metallomesogens - Metal-Containing Liquid-Crystals with Rodlike Shapes. **Chemical Reviews**. 93, 3, p. 861-885. 1993.
- 64 GOODBY, J. W.; BRUCE, D. W.; HIRD, M.; IMRIE, C.; NEAL, M. An Introduction to Materials Discussion N 4: Molecular

- Topology in Liquid Crystals. **Journal of Materials Chemistry**. 11, p. 2631-2636. 2001.
- 65 MINDYUK, O. Y.; STETZER, M. R.; HEINEY, P. A.; NELSON, J. C.; MOORE, J. S. High Resolution X-ray Diffraction Study a Tubular Liquid Crystal. **Advanced Materials**. 10, p. 1363-1366. 1998.
- 66 XU, B.; SWAGER, T. M. Rigid Bowlic Liquid Crystals Based on Tungstn-Oxo Calix[4]arenes: Host-Guest Effects Head-to-Tail Organizational. **Journal of the American Chemical Society**. 115, 1160-1162. 1993.
- 67 WALBA, D. M.; KÖRBLOVA, E.; SHAO, R.; GLASER, M. A.; MACLENNAN, J. E.; CLARK, N. A. A Ferroelectric Liquid Crystal Conglomerate Composed of Racemic Molecules. **Science**. 228, p. 2181-2184. 2000.
- 68 MEIER, G.; SACKMANN, E.; GRABMAIER, J. G., **Applications of liquid crystals**. Springer-Verlag: Berlin ; New York. 164 p. 1975.
- 69 BUSHBY, R. J.; LOZMAN, O. R.; Discotic Liquid Crystals 25 Years on. **Current Opinion & Interface Science**. 7, p. 343-354. 2002.
- 70 ADAM, D.; CLOSS, F.; FUNHOFF, T.; HAARER, D.; RINGSDORF, H.; SHUMACKER, P.; SIEMENSMEYER, K. Transient Photoconductivity an Discotic Liquid Crystal. **Physical Review Letters**. 70, p. 457-460. 1993.
- 71 KUMAR, S. Self-Organization of Disc-Like Molecules: Chemical Aspects. **Chemical Society Reviews**. 35, p. 83-105. 2006.
- 72 BINNEMANS, K. Ionic Liquid Crystals. **Chemical Reviews**. 105, p. 4148-4204. 2005.
- 73 HARISTOY, D.; TSSIOURVAS, D. Effect of counterions on the thermotropic and thermochromic properties of ionic liquid crystals. **Liquid Crystals**. 31, 5, p. 697-703. 2004.
- 74 KAYE, B. H. **A Random Walk Through Fractal Dimensions**. John Wiley & Sons. Second Edition. 2008.
- 75 MANDELBROT, B.B. **Les Objets Fractals: Forme, Hasard et Dimension**, Flammarion, Paris, 1975.

- 76 BUSHELL, G. C.; YANB, Y. D.; WOODFIELD, D.; RAPER, J.; AMALA, R. On techniques for the measurement of the mass fractal dimension of aggregates. **Advances in Colloid and Interface Science**. 95, p. 1-50. 2002.
- 77 NEVES, S.; FONSECA, C. P. Determination of fractal dimension of polyaniline composites by SAXS and electrochemical techniques. **Electrochemistry Communications**. 3, p. 36-43. 2001.
- 78 MANDELROT, B. B.; PASSOJA, D. E.; FEINBERG-RINGEL, K. S. Fractal character of fracture surfaces of metals. **Nature**. 308, p. 721-722. 1984.
- 79 MEAKIN, P. Fractal aggregates. **Advances in Colloid and Interface Science**. 28, p. 249-331. 1988.
- 80 SILK, T.; HONG, Q.; TAMM, J.; COMPTON, R.G. AFM studies of polypyrrole film surface morphology II. Roughness characterization by the fractal dimension analysis. **Synthetic Metals**. 93, p. 65-71. 1998.
- 81 SALVAREZZA, R. C.; VAZQUEZ, L.; HERRASTI, P.; OCON, P.; VARA, J. M.; ARVIA, A. J. Self-Affine Fractal Vapour-Deposited Gold Surfaces Characterization by Scanning Tunnelling Microscopy. **Europhysics Letters**. 20, p. 727-732. 1992.
- 82 THOMPSON, C.; PALASANTZAS, C.; FENG, Y. P.; SINHA, S. K.; KRIM, J. X-ray-reflectivity study of the growth kinetics of vapor-deposited silver films. **Physical Review B**. 49, p. 4902-4907. 1994.
- 83 HE, Y.-L.; TANG, H.-N.; LU, T.-M.; WANG, G.-C. Measurements of dynamic scaling from epitaxial growth front: Fe film on Fe(001). **Physical Review Letters**. 69, p. 3770-3773. 1992.
- 84 JARZEBSKI, A. B.; LORENC, J.; PAJAK, L. Surface Fractal Characteristics of Silica Aerogels. **Langmuir**. 13, p. 1280-1285. 1997.
- 85 FORET, M.; PELOUS, J.; VACHER, R. Small-angle neutron scattering in model porous systems : a study of fractal aggregates of silica spheres. **Journal de Physique I**. (2), p. 791-800. 1992.

- 86 PANELLA, V.; KRIM, J. Adsorption isotherm study of the fractal scaling behavior of vapor-deposited silver films. **Physical Review E**. 49, p. 4179-4184. 1994.
- 87 PAJKOSSY, T. Electrochemistry at fractal surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**. 300, p. 1-11. 1991.
- 88 STROMME, M.; NIKLASSON, G. A.; GRANQVIST, C. G. Determination of fractal dimension by cyclic I-V studies: The Laplace-transform method. **Physical Review B**. 52, p. 14192-14197. 1995.
- 89 GOMEZ, M. M.; VAZQUEZ, L.; SALVAREZZA, R. C.; VARA, J. M.; ARVIA, A. J. STM-SEM and impedance characterization of columnar structured gold electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**. 317, p. 125-137. 1991.
- 90 ASNAGHI, D.; CARPINETI, M.; GIGLIO, M.; VAILATI, A. Small angle light scattering studies concerning aggregation processes. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. 2, p. 246-250. 1997.
- 91 GLATTER, O.; KRATKY, O. Small angle X-ray scattering. Academic Press, London. 1982.
- 92 WLOCHOWICZ, A.; ŚLUSARCZYK, C. Fractal structure of polymer particles. **SPIE**. 3095, p. 51-60. 1997.
- 93 LANGUE, R. S. A.; HEKKINK, J. H. A.; KEIZER, K.; BURGGRAAF, A. **Journal Non-Crystals Solids**. 191, p. 1. 1995.
- 94 SORENSEN, C. M.; WANG, G. M. Size distribution effect on the power law regime of the structure factor of fractal aggregates. **Physical Review**. 60, 6, p. 7143-7148. 1999.
- 95 HAMMERLEY, A. P. Scientific software FIT2D, <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/TBS/SciSoft.2009>.
- 96 KOHLBRECHER, J. Software package SASfit for fitting small-angle scattering curves, <http://www.web.psi.ch/sans1/SANSSoft/sasfit.html>. 2009.

- 97 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**. 77, p. 3865-3868. 1996.
- 98 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. **Physical Review Letters**. 78, p. 1396. 1997.
- 99 WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**. 7, p. 3297-3305. 2005.
- 100 EICKHORN, K.; WEIGEND, F.; TREUTLER, O.; AHLRICHS, R. Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials. **Theoretical Chemical Accounts**. 97, p. 119-124. 1997.
- 101 WEIGEND, F. A fully direct RI-HF algorithm: Implementation, optimised auxiliary basis sets, demonstration of accuracy and efficiency. **Physical Chemistry Chemical Physics**. 4, p. 4285-4291. 2002.
- 102 AHLRICHS, R.; BÄR, M.; HÄSER, M.; HORN, H.; KÖLMEL, C. Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole. **Chemical Physics Letters**. 162, p. 165-169. 1989.
- 103 KLAMT, A.; SCHÜÜRMAN, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. **Journal Chemical Society Perkin Transaction 2**. 5, p. 799-805. 1993.
- 104 DEGLMANN, P.; FURCHE, F.; AHLRICHS, R. An efficient implementation of second analytical derivatives for density functional methods. **Chemical Physics Letters**. 362, p. 511-518. 2002.
- 105 DEGLMANN, P.; FURCHE, F. Efficient characterization of stationary points on potential energy surfaces. **The journal of Chemical Physics**. 117, p. 9535-9538. 2002.
- 106 PLIEGO, J. R.; RIVEROS, J. M. Gibbs energy of solvation of organic ions in aqueous and dimethyl sulfoxide solutions. **Physical Chemistry Chemical Physics**. 4, p. 1622-1627. 2002.

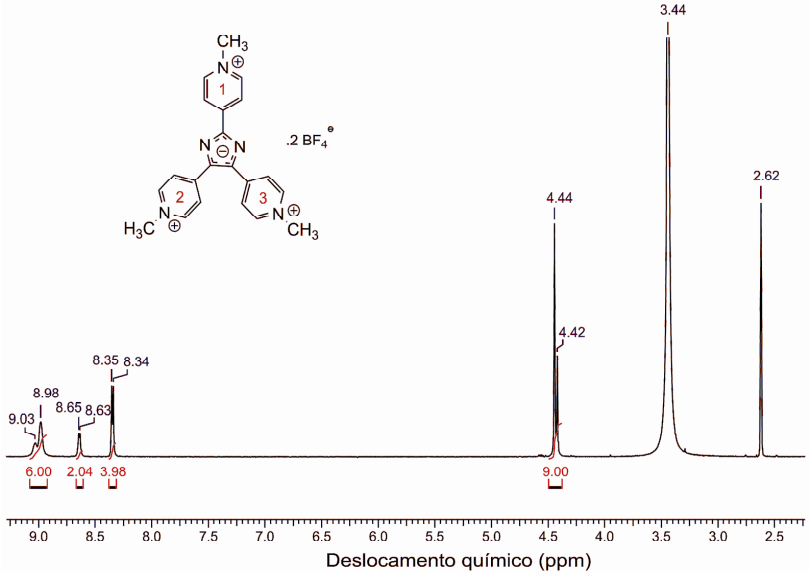
- 107 BEN-NAIM, A. Standard thermodynamics of transfer. Uses and misuses. **The Journal Physical Chemistry**. 82, p. 792-803.1978.
- 108 GENNETT, T.; MILNER, D. F.; WEAVER, M. J. Role of Solvent Reorganization Dynamics in Electron-Transfer Processes. Theory-Experiment Comparisons for Electrochemical and Homogeneous Electron Exchange Involving Metallocene Redox Couples. **The Journal of Physical Chemistry**. 89, p. 2181-2194. 1985. b) SAHAMI, SAEED.; WEAVER, M. J. Entropic and enthalpic contributions to the solvent dependence of the thermodynamics of transition-metal redox couples part I. Couples containing aromatic ligands. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 122, p. 155-170. 1981.
- 109 (a) LIU, Y.; LIU, M. S.; JEN A. K. -Y. Synthesis and characterization of a novel and highly efficient light-emitting polymer. **Acta Polymer**. 50, p. 105-108. 1999.; (b) CHANG, S. C.; WEAVER, M. J. In Situ Infrared Spectroscopy at Single Crystal Metal Electrodes: An Emerging Link between Electrochemical and Ultrahigh-Vacuum Surface Science. **The Journal of Physical Chemistry**. 95, p. 5391-5400. 1991.; (c) STUVE, M.; KRASNOPOLER, A.; SAUER, D. E. Relating the in-situ, ex-situ, and non-situ environments in surface electrochemistry. **Surface Science**. 1995, 335, p. 177-185. 1995.; (d) MILLER, L.; NORDBLOMAN, G. D.; MAYBDA, E. A. A Simple, Comprehensive Correlation of Organic Oxidation and Ionization Potentials. **The Journal of Organic Chemistry**. 1972, 37, p. 916-918; (e) THELAKKAT, P. M.; SCHMIDT, H. W. Perylenediimides with Electron Transport Moieties for Electroluminescent Devices. **Synthetic Metals**. 102, p. 1110-1112. 1999. **g the in-situ, and non-situ environments in surf**
- 110 SILVA, S. M.; WAGNER, K.; WEISS, D.; BECKERT, R.; STEVANI, C. V.; BAADER, W. J. Studies on the acahemiexcitation Step in Peroxyoxalate Chemiluminescence Using Steroid-substituted Activators. **Luminescence**. 17, p. 362-369. 2002.
- 111 a) PROSKURNINA, M. V.; LOZINSKAYA, N. A.; TKACHENKO, S. E.; ZEFIROV, N. S. Reaction of Aromatic Aldehydes with Ammonium Acetate. **Russian Journal of Organic Chemistry**. 38, p. 1149-1153. 2002.; b) LOZINSKAYA, N. A.; TSYBEZOVA, V. V.; PROSKURNINA, M. V.; ZEFIROV, N. S.

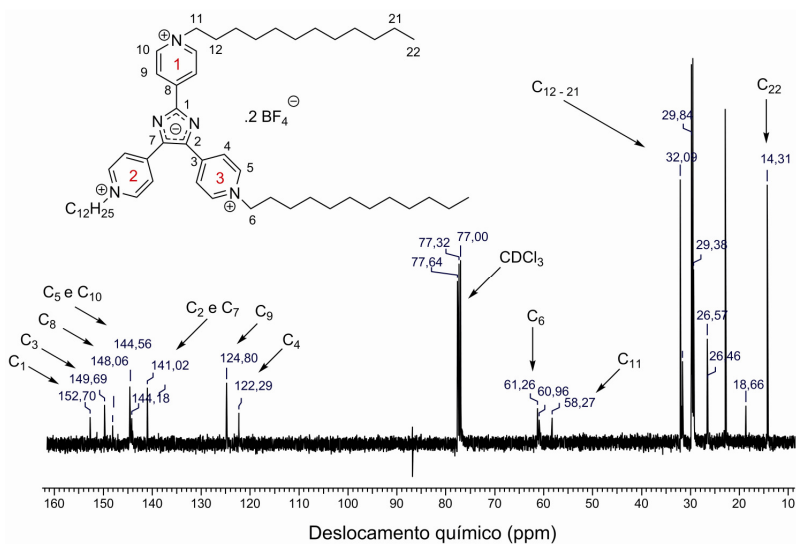
- Regioselective synthesis of CIS and TRANS 2,4,5-triarylimidazolines and 2,4,5-triarylimidazoles from available reagents. **Russian Chemical Bulletin**. 52, p. 674–678. 2003;
- 112 PREVIDELLO, B. A. F.; CARVALHO, F. R.; TESSARO, A. L.; SOUZA, V. R.; HIOKA, N. O pK_a de indicadores ácido-base e os efeitos de sistemas coloidais. **Química Nova**. 29, 3, p. 600-606, 2006.
- 113 CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARIEN, S. **Organic chemistry**. Oxford University Press, New York. 2001.
- 114 BECHTOLD, I. H.; ECCHER, J.; FARIA, G. F.; GALLARDO, H.; MOLIN, F.; GOBO, N. R. S.; OLIVEIRA, K. T.; VON SEGGERN, H. New Columnar Zn-Phthalocyanine Designed for Electronic Applications. **The Journal of Physical Chemistry B**. 116, 13554–13560. 2012.
- 115 MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. **Química Nova**. 24, p. 87-93. 2001.
- 116 a) JUN, E. J.; WON, H. N.; KIM, J. S.; LEEC, K.-H.; YOONA, J. Unique blue shift due to the formation of static pyrene excimer: highly selective fluorescent chemosensor for Cu²⁺. **Tetrahedron Letters**. 47, p. 4577–4580. 2006. b) YANG, J.-S.; LIN, C.-S.; HWANG, C.-Y. Cu²⁺-Induced Blue Shift of the Pyrene Excimer Emission: A New Signal Transduction Mode of Pyrene Probes. **Organic Letters**. 3, p. 889-892. 2001.
- 117 SCALMANI, G.; FRISCH, M. J. Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism. **The Journal of chemical physics**. 132, p. 114110-114115. 2010.
- 118 BECKE, A. D. Densityfunctional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal Chemical Physics**. 98, p. 5648-5652. 1993.
- 119 ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **The Journal Chemical Physics**. 110, p. 6158-6170. 1999.
- 120 ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. **The Journal Chemical Physics**. 125, p. 194101-194118. 2006.

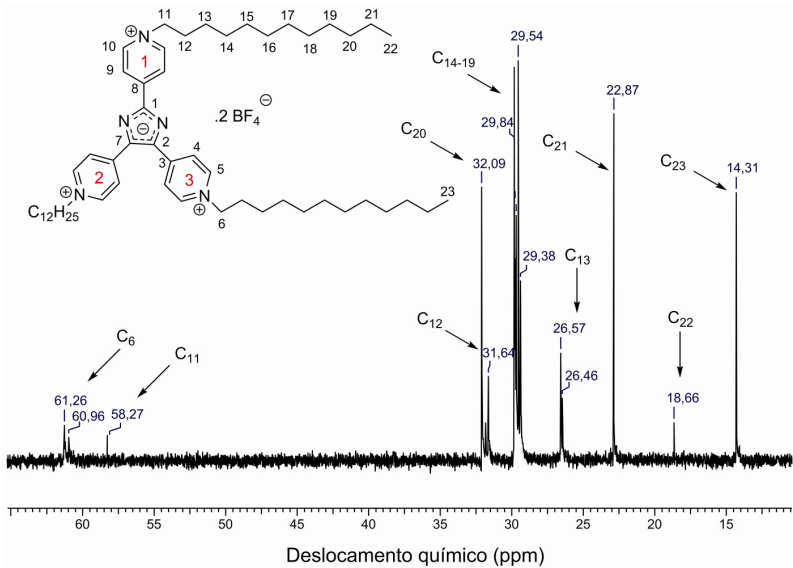
- 121 YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). **Chemical Physics Letters**. 393, p. 51–57. 2004.
- 122 Chaia, J.-D.; Head-Gordon, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**. 10, p. 6615-6620. 2008.

8 ANEXOS

ANEXO 1

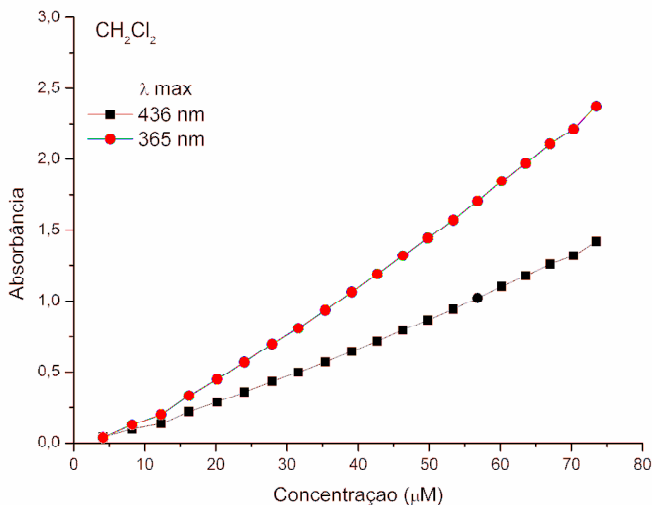
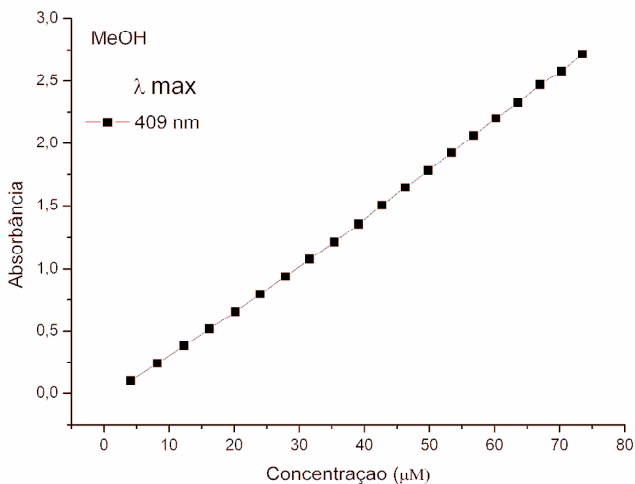
Anexo A1. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do composto TPIM(BF₄)₂, em DMSO-d₆.

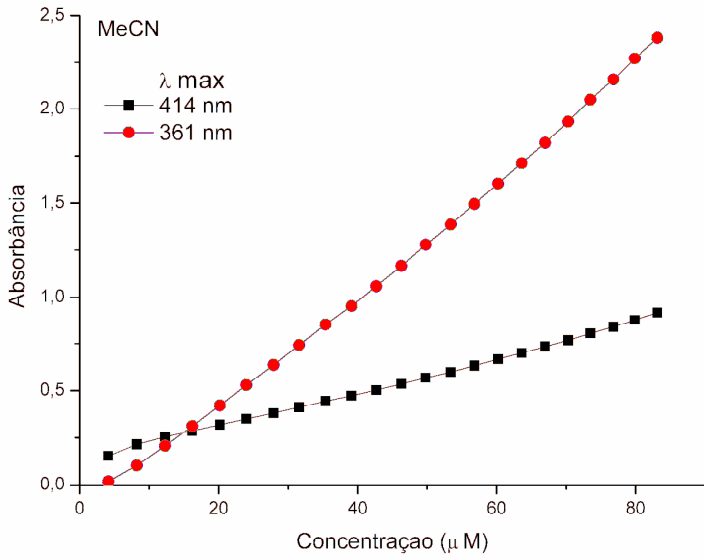
Anexo B1. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C do composto TDPI(BF $_4$) $_2$, em CDCl $_3$.

Anexo C1. Espectro de ressonância magnética nuclear de C^{13} do composto TDPI(BF₄)₂, em CDCl₃, região alquílica.

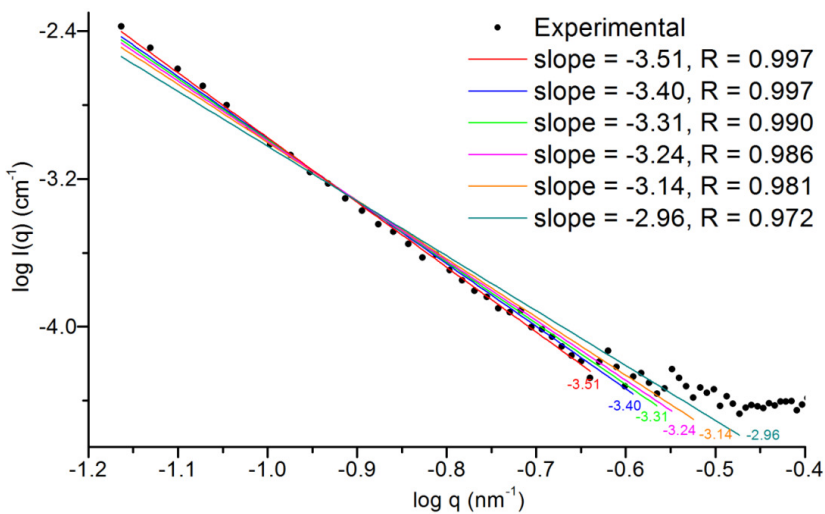
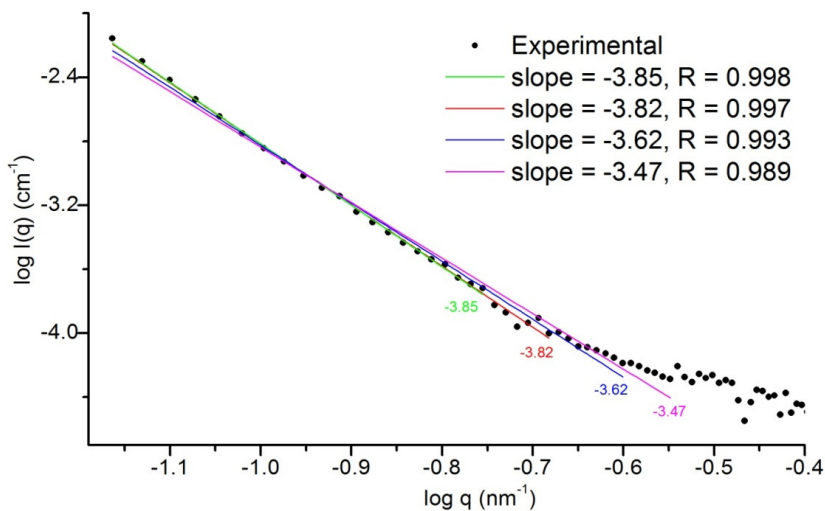
ANEXO 2

Anexo 2. Absorbância em função da concentração de TDPI(BF₄)₂ em metanol ($\lambda_{\text{max}} = 409 \text{ nm}$), diclorometano($\lambda_{\text{max}} = 436 \text{ e } 365 \text{ nm}$) e acetonitrila ($\lambda_{\text{max}} = 414 \text{ e } 361 \text{ nm}$).



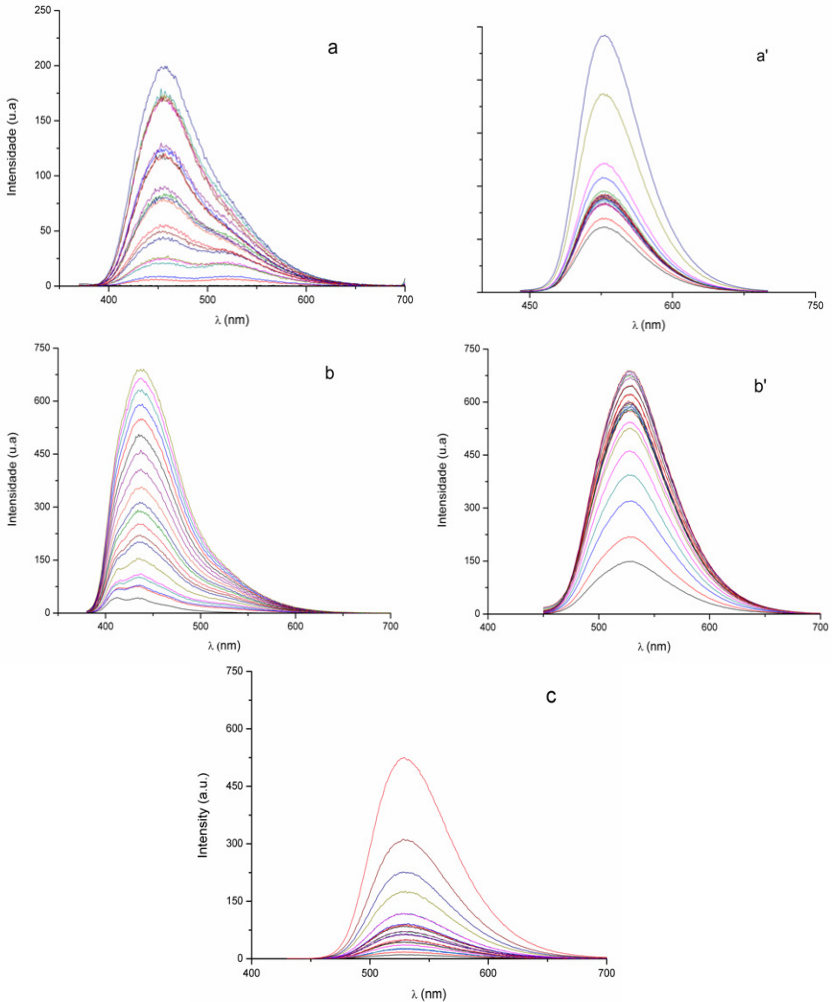


ANEXO 3

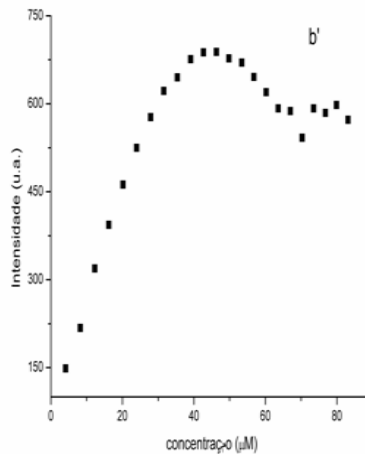
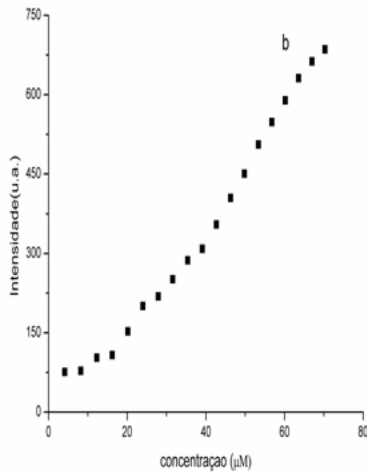
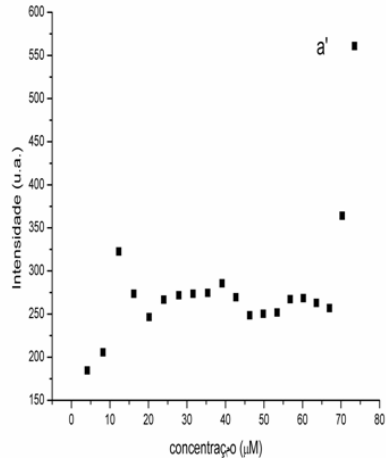
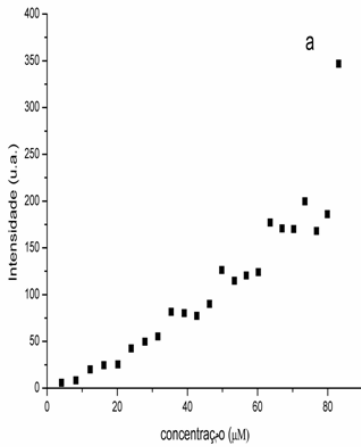
Anexo A3. Dependência da inclinação da curva no intervalo de pontos em MeCN.**Anexo B3. Dependência da inclinação da curva no intervalo de pontos em MeOH.**

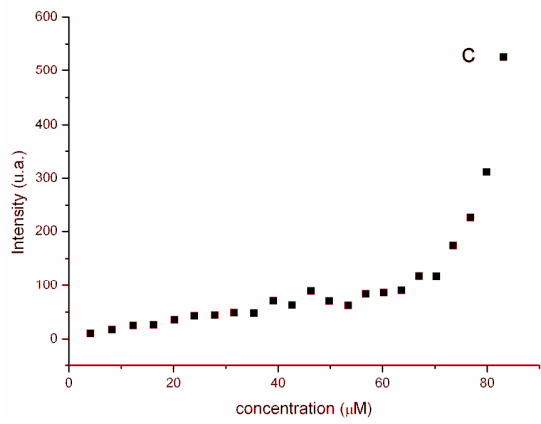
ANEXO 4

Anexo A4. Espectros de emissão registrados com dependente da concentração de $\text{TDPI}(\text{BF}_4)_2$ em soluções com concentrações de $5,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$: a) acetoneitrila ($\lambda_{\text{em1}} = 453 \text{ nm}$), a') acetoneitrila ($\lambda_{\text{em2}} = 530 \text{ nm}$); b) diclorometano ($\lambda_{\text{em1}} = 438 \text{ nm}$), b') diclorometano ($\lambda_{\text{em2}} = 530 \text{ nm}$) e c) metanol ($\lambda_{\text{em}} = 528 \text{ nm}$).

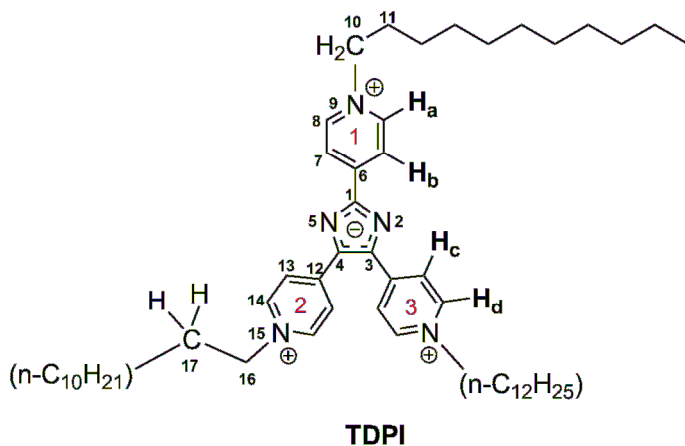


Anexo B4. Intensidade de fluorescência e função da concentração de TDPI(BF₄)₂: a) acetonitrila ($\lambda_{em1} = 453$ nm), a') acetonitrila ($\lambda_{em2} = 529$ nm); b) diclorometano ($\lambda_{em1} = 438$ nm), b') diclorometano ($\lambda_{em2} = 528$ nm) e c) metanol ($\lambda_{em} = 528$ nm).





ANEXO 5

**Anexo A5. Comprimentos entre as ligações (Å).**

Ligação	Comprimento da ligação(Å)	
	Molécula livre	Dímero
C1 – N2	1,359	1,359
N2 – C3	1,358	1,358
C3 – C4	1,451	1,452
C4 – N5	1,353	1,354
N5 – C1	1,364	1,362
C1 – C6	1,455	1,455
C6 – C7	1,417	1,415
C7 – C8	1,384	1,385
C8 – N9	1,362	1,362
N9 – C10	1,479	1,480
C10 – C11	1,529	1,532
C4 – C12	1,461	1,460
C12 – C13	1,421	1,421
C13 – C14	1,385	1,383
C14 – N15	1,364	1,364
N15 – C16	1,481	1,481
C16 – C17	1,530	1,532

Anexo B5. Ângulos de torção (°)

Ligações	Molécula livre	Dímero
Anel 1		
N2-C1-C6-C7	0,6	1,7 (1,6 – 1,8)*
C8-N9-C10-C11	88,7	90,2 (86,9 – 93,6)*
Anéis 2 e 3		
N5-C4-C12-C13	26,1 (20,2 – 31,9)*	24,8 (19,3 – 29,7)*
C14-N15-C16-C17	92,6 (91,8 – 93,7)*	91,2 (82,1 – 103,6)*

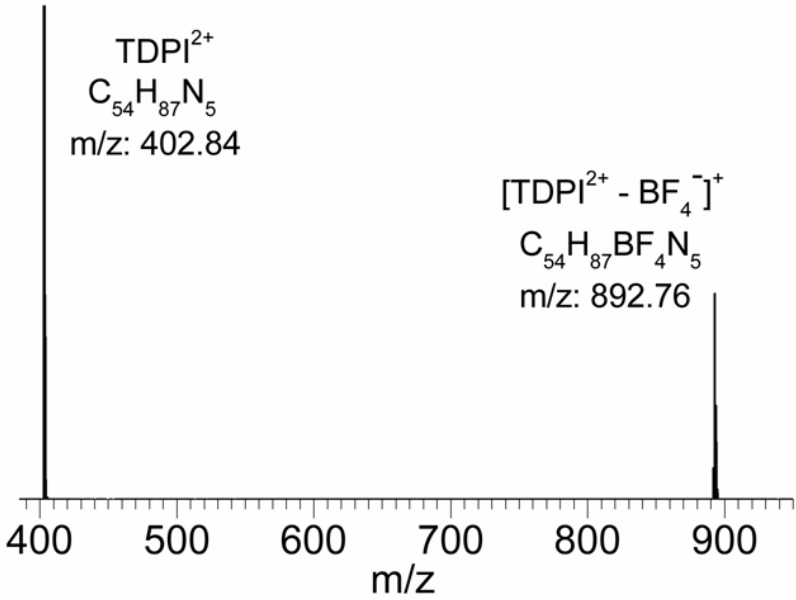
Anexo C5. Resultados de calculos computacionais TD-DFT por B3-LYP/def2-SVP das transições eletrônicas do composto TDPI(BF₄)₂.

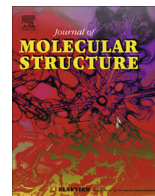
λ (exp.)	λ (TD)	f	Maiores contribuintes	Atrib.
Moléculs livre				
414	451	0,352	HOMO → LUMO (99%)	π - π^*
	405	1,092	HOMO → LUMO+1 (98%)	π - π^*
Dímero excímero				
414	456	0,139	HOMO-1 → LUMO (52%) HOMO → LUMO (41%)	π - π^*
	452	0,434	HOMO-1 → LUMO+1 (13%) HOMO → LUMO+1 (81%) HOMO-1 → LUMO+2 (55%)	π - π^*
361	399	2,011	HOMO → LUMO+3 (36%)	π - π^*

Anexo D5. Resultados de calculos computacionais TD-DFT por PBE0/def2-SVP das transições eletrônicas do composto TDPI(BF₄)₂.

λ (exp.)	λ (TD)	<i>F</i>	Maiores contribuintes	Atrib.
Molécula livre				
414	435	0,372	HOMO → LUMO (99%)	π - π^*
	391	1,154	HOMO → LUMO+1 (99%)	π - π^*
Dímero excímero				
414	440	0,135	HOMO-1 → LUMO (60%)	π - π^*
			HOMO → LUMO (31%)	
361	387	1,562	HOMO-1 → LUMO+1 (13%)	π - π^*
			HOMO → LUMO+1 (81%)	
			HOMO-1 → LUMO+2 (68%)	
			HOMO-1 → LUMO+3 (10%)	
			HOMO → LUMO+3 (21%)	π - π^*

ANEXO 6

Anexo 6. Espectro de massa do composto TDPI(BF₄)₂ no módulo positivo.



H-aggregation of the amphiphilic dye TDPI: Photophysical, electrochemical, DFT and SAXS studies



Juliano Vicente^a, Juliana S. Goulart^b, Melissa C.A. Premazzi^b, Alan G.P. Sobrinho^b, Adalberto A. Silva Neto^b, Marcella C.S. Azeredo^b, Josiel B. Domingos^a, Fabio S. Miranda^{b,*}

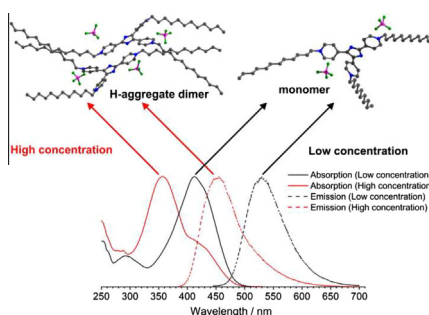
^a Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, CP476, Florianópolis, SC 88040-900, Brazil

^b Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ 24020-141, Brazil

HIGHLIGHTS

- Synthesis and characterization of the new amphiphilic dye TDPI.
- Photophysical characterization of H-aggregation with solvent effects.
- SAXS studies of the dye aggregation revealing fractal structures.
- DFT calculations of large structures including self-assembly interactions.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 October 2013

Received in revised form 22 January 2014

Accepted 23 January 2014

Available online 4 February 2014

Dedicated to the memory of Juliano Vicente a great friend and a gifted scientist who suddenly died at 36 years of age on December 30, 2013. We will miss Juliano very much.

Keywords:

H-aggregation
Amphiphilic dye
Fractal
SAXS
TD-DFT
PBE

ABSTRACT

A new amphiphilic dye 2,4,5-tris(1-dodecylpyridinium-4-yl)imidazol-1-ide tetrafluoroborate (TDPI) was synthesized and characterized by ¹H and ¹³C NMR, ESI-TOF mass spectra and elemental analysis. The photophysical behavior of TDPI was investigated by means of UV-Vis and fluorescence spectroscopy techniques. The results show a solvent-dependent blue-shift absorption and emission which were assigned to an H-aggregation. The calculated dimerization aggregation constant is 10 times bigger in dichloromethane than in acetonitrile, which is probably due to stronger ionic pair stabilization in low dielectric media. The structural characteristics of the formed aggregate were also investigated by SAXS analysis, revealing a surface fractal structure for all solvents. DFT calculations were used to investigate the photophysical properties of the monomer and the aggregate dimer. The TD-DFT calculations successfully described the electronic spectra of the monomer, but failed to simulate the dimer spectra as expected for this type of system. However, the TD-DFT of the dimer corroborates the experimental observed blue-shift tendency.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Dye aggregation has been observed in many different systems such as pyrene [1,2], perylins bisimides [3], porphyrin [4], cyanine dyes [5–8], and tetrazoles [9], among others [10]. Normally,

* Corresponding author. Tel.: +55 21 2629 2170; fax: +55 21 2629 2129.

E-mail address: miranda@vm.uff.br (F.S. Miranda).

molecules with extended π -systems undergo aggregation in solution under increasing concentration. The most common spectral changes observed in aggregation are the deformation of the absorption and emission bands. Modification of spectroscopic properties upon aggregation can be assigned to intermolecular excitonic interactions within the aggregates due to coupling of the optical transitions of individual monomers [9,11]. The red shift is attributed to J-aggregation (J denotes Jelley in reference to E.E. Jelley who was a pioneer in the field [12,13]), while the blue shift is associated to an H-aggregation (H denotes hypsochromic). The J- and H-aggregates form structures where the molecular planes are stacked side by side and face to face, respectively. The angle (α) between the transition moments of the monomer molecules and line joining the centers of the molecular planes defines the aggregate type, for J-aggregate $0 < \alpha \leq 54.7^\circ$ and H-type $54.7 < \alpha < 90^\circ$. Blue-shift of the absorption spectra with increasing concentration is also sometimes referred to as static excimer dimer formation, due to the aggregation of the monomer molecules in the ground state [14,15]. Aggregates and fractal structures derived from many different materials have been extensively characterized by small angle X-ray scattering (SAXS) [16–19], which makes this technique suitable for the investigation of the self-assembly interactions.

The molecule 2,4,5-tris(4-pyridinyl)-imidazole (Htpim) [20,21] is a rigid tripodal ligand with three pyridine coordination sites, which has been used in the synthesis of luminescent metal–organic coordination polymers with transition d^{10} metals: Cu (I), Cd (II), Zn (II) and Ag (I) [22–24]. Yang investigated the spin-crossover effect on the iron (II) complex $[\text{Fe}(\text{3PY-im})_2(\text{NCS})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (3PY-im = Htpim) and found that this compound undergoes incomplete transition spin behavior [25].

In this work the Htpim molecule was modified by alkylation of the pyridine groups generating the amphiphilic compound 2,4,5-tris(1-dodecylpyridinium-4-yl)-imidazol-1-ide (TDPI). The TDPI structure has four main components: three 1-dodecylpyridinium cations and an imidazolate anion, resulting in a dicationic compound. A detailed study about the aggregation of TDPI and its photophysical consequences in solution was carried out by absorption spectroscopy, steady-state fluorescence spectroscopy, electrochemistry, SAXS and DFT calculations.

2. Experimental section

2.1. Materials

All reagents and solvents for synthesis and analysis were of analytical and/or spectroscopic grade and used without further purification. The 2,4,5-tris(4-pyridinyl)imidazole (Htpim) was prepared as described elsewhere [20,21].

2.2. Synthesis of 2,4,5-tris(1-dodecylpyridinium-4-yl)imidazol-1-ide tetrafluoroborate (TDPI(BF₄)₂)

A mixture of 500 mg (1.67 mmol) of Htpim and 1.60 mL (6.18 mmol) of dodecyl bromide in 25 mL DMF was heated up to 120 °C under stirring for 72 h. The solvent was removed at low pressure and the solid was dispersed in a hexane solution, resulting in an orange solid which was recrystallized in 10% tetrafluoroborate aqueous ethanol solution. The resulting solid was recrystallized as monohydrate in dichloromethane (1.28 g, 78%) as small yellow crystals. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 0.88 (mt, 9H, CH₃), 1.25 (mt, 42H, CH₂), 1.36 (mt, 12H, CH₂), 2.01 (mt, 6H, CH₂), 4.47 (mt, 4H, CH₂), 4.54 (mt, 2H, CH₂), 8.00 (d, ³J = 6.3 Hz, 4H, H_c), 8.32 (d, ³J = 6.3 Hz, 2H, H_b), 8.60 (d, ³J = 6.3 Hz, 4H, H_d), 8.72 (d, ³J = 6.3 Hz, 2H, H_a). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): 14.3, 18.7, 22.9, 26.6, 29.5, 32.1, 86.8, 122.3, 124.8, 141.0, 148.1, 149.7,

152.0. ESI-TOF-MS $m/z = 892.76$ ($[\text{TDPI}^{2+} - \text{BF}_4]^- = [\text{C}_{54}\text{H}_{87}\text{BF}_4\text{N}_5]^+$) calcd. 892.70; 402.84 ($[\text{TDPI}^{2+} = [\text{C}_{54}\text{H}_{87}\text{N}_5]^{2+}]$) calcd. 402.83. Anal. Calc. for C₅₄H₈₇B₂F₈N₅ · 2H₂O: C, 63.84; H, 9.03; N, 6.89. Found: C, 63.00; H, 9.00; N, 6.90.

2.3. Methods

¹H and ¹³C NMR spectra were collected on a Varian AS400 spectrometer. Elemental Analyses were carried out on a CHN Varian EA 1100. The UV-spectra (1 cm quartz cell) were recorded on Varian Cary 50 with temperature controlled by thermostatic bath at 25.0 ± 0.1 °C. Mass spectra were obtained in positive mode on a micromass LCT time of flight MS. Concentration dependence of the emission spectra was recorded in a Varian Cary Eclipse spectrometer. The quantum yield was determined as described in the literature, using a quinine sulfate solution in H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹ ($\Phi = 0.546$) as standard, through Eq. (1) [26].

$$\Phi_f^i = \frac{F^i f_s n_i^2}{F^s f_i n_s^2} \Phi_f^s \quad (1)$$

where Φ_f^i and Φ_f^s are the photoluminescence quantum yield of the sample and reference, respectively. F^i and F^s are the integrated (area) emission spectra of sample and standard; f_x is the absorption factor ($f_x = 1 - 10^{-A_x}$, where A_x = absorbance) and n_i and n_s are the refractive indices for sample and reference, respectively. The electrochemical experiments were carried out with deaerated solutions of TDPI(BF₄)₂, in dry MeCN, MeOH, and CH₂Cl₂ using 0.1 mol L⁻¹ tetrabutylammonium phosphate as electrolyte support for MeCN and MeOH and tetrabutylammonium perchlorate for CH₂Cl₂. The experiments were performed in a BASI EC epsilon, using glassy carbon as a work electrode, Ag/AgCl as a reference electrode and a Pt wire as a counter electrode. The potentials were corrected using ferrocene as an internal standard (Fc/Fc⁺: 0.400 V versus NHE) [27]. SAXS experiments were performed on the D11A-SAXS beamline of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS-Campinas, SP, Brazil), with $\lambda = 1.488 \text{ \AA}$ and $0.05 < q < 3.33 \text{ nm}^{-1}$, where $q = 4\pi \sin(2\theta)/\lambda$; q is the scattering vector, θ is the scattering angle, and λ is the X-ray wavelength. The liquid samples were dissolved in MeCN and MeOH at a concentration of 10⁻² mol L⁻¹ and injected at room temperature into a specifically designed liquids cell composed of two mica windows separated by a distance of 1 mm, positioned orthogonally to the beam. Powder samples were mounted between two sheets of Kapton foil. The 2D scattering patterns were collected after an exposure time of 500 s. In all cases, the 2D images were corrected by the FIT2D software developed by Hammersley [28], taking into account the detector dark noise and normalized by the sample transmission considering the 360° azimuthal scan. The resulting $I(q)$ versus q curves were corrected by the subtraction of the scattering of the pure solvent and placed on an absolute scale using as standard. The fitting procedures were carried out using the SASfit software which makes use of the least-squares fitting approach to minimize the chi squared (χ^2) parameter. The SASfit software package was developed by Kohlbrecher, and it is available free of charge [29].

2.4. Computational details

Ground-state structure optimizations were carried out by using the non-hybrid DFT method PBE [30] and the split valence def2-SVP basis set [31]. The resolution identity – RI [32] implemented in TURBOMOLE 6.1 [33] was used to reduce the CPU time. Solvent effects were included in all calculation by using the COSMO method [34], MeCN ($\epsilon = 35.688$) and all default parameters for the cavity from TURBOMOLE. Fine quadrature grids (size m4) were employed. Energies converged to 10⁻⁶ hartree and gradients were converged

to a maximum norm of 10^{-4} a.u. in the geometry optimization. SCF energies were converged to 10^{-8} hartree. The Convergence criterion for the root mean square of the density matrix was 10^{-8} a.u. Harmonic frequency calculations were carried out for optimized geometries which revealed them as a minimum energy point (no imaginary frequency) on the potential energy surface. The obtained geometries were used in subsequent calculations of the theoretical dimer constant, using the Polarizable Continuum Model of solvation (PCM) [35] with different DFT methods: B3LYP [36], PBE0 [37], M06L [38], cam-B3LYP [39] and wB97XD [40] in the Gaussian09 package [41]. The thermodynamic properties were calculated in a manner similar to that described by Pliego and Riveros [42].

3. Results and discussions

3.1. Synthesis and characterization

The TDPI synthesis is somewhat straightforward, as shown by its synthetic route, presented in Scheme 1. Initially, Htpim was prepared as described by Proskurnina et al. [20,21], followed by the alkylation of the pyridines to result in the TDPI dibromide. The salt metathesis reaction was used to exchange the Br^- anion by BF_4^- . The dicationic structure ($\text{TDPI}(\text{BF}_4)_2$) was confirmed by electrospray ionization mass spectroscopy by the presence of the peaks at m/z 402.84 and 892.76, assigned to $[\text{TDPI}]^{2+}$ and the adduct $[\text{TDPI}^{2+} - \text{BF}_4]^{+}$, respectively (see Supplementary Material, Figs. S1 and S2). The deprotonating of the imidazole is due to the weakness of the N–H bond caused by the strong electron-withdrawing effect of the three cationic pyridyl groups connected to each carbon of the imidazole ring. In this case the water molecules from the metathesis solution maintain a basicity of the media that allows for removal of the imidazole proton.

All synthesized compounds were characterized by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy (see Supplementary Material Figs. S3 and S6). As can be seen in Fig. 1, the Br^- and BF_4^- anions have a major influence in the ^1H NMR chemical shifts of the TDPI aromatic protons. The presence of the Br^- anion deshields the protons H_a and H_d and the two signals collapse in a multiplet at 8.90 ppm, and consequently the H_d becomes more deshielded than H_a . The BF_4^- anion has an opposite effect and the protons H_a and H_d become more shielded as the signals are fully resolved at 8.73 and 8.60 ppm, respectively. However, the signals of H_b and H_c are more shielded in the presence of Br^- anion. These trends can be explained by the differences in the nature of the interactions of each anion with the TDPI molecule, especially with the cationic moiety. The BF_4^- anion interacts more electrostatically with the pyridinium cations than Br^- , reducing the charge effects on the H_a and H_d protons. Br^- anion, on

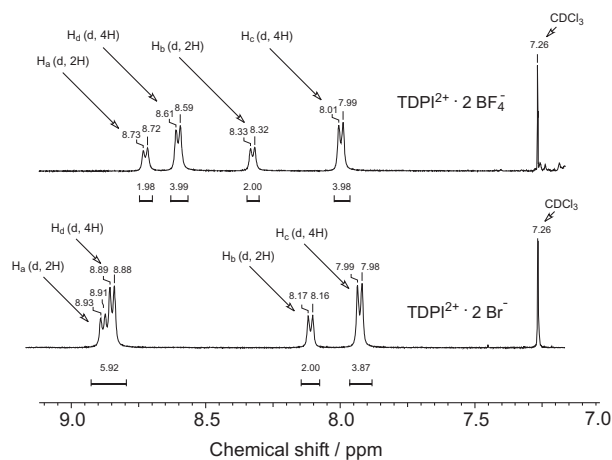
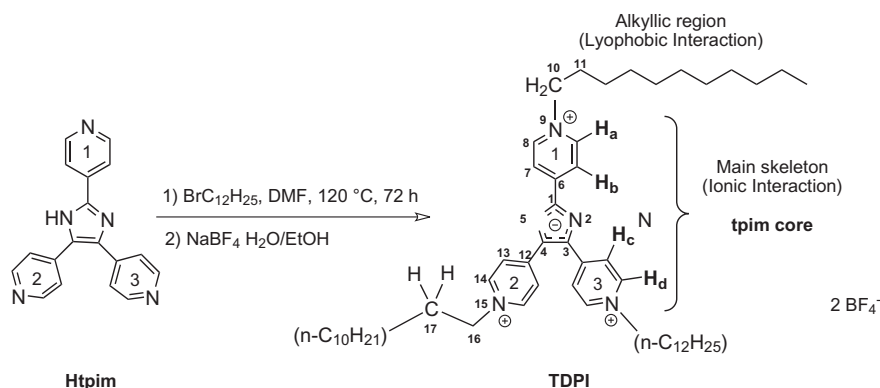


Fig. 1. ^1H NMR spectra comparing the effects of the BF_4^- (upper) and bromide (lower) ions on the TDPI chemical shifts.

the other hand, is very polarizable and its interaction with the pyridinium cations is not very effective and the positive charge on the nitrogen is less attenuated by the presence of this anion.

3.2. Photophysical properties and aggregation studies

UV–Vis spectroscopy is the technique most widely used to study aggregate systems. Fig. 2 shows the concentration dependence on the electronic spectra of $\text{TDPI}(\text{BF}_4)_2$ in CH_2Cl_2 , MeCN and MeOH, range from 5.0×10^{-6} to 1.0×10^{-4} mol L^{-1} at 25°C , and the respective emission spectra related to the monomer and aggregate. Table 1 presents a compilation of the photophysical results. A strong dependence of the self-assembly behavior of $\text{TDPI}(\text{BF}_4)_2$ with the dielectric constants of the solvents and the ability to form H-bonds was found as expected. This has been observed in other self-assembly studies [43]. At low concentrations, the maximum absorbances were observed at 436, 414 and 409 nm in CH_2Cl_2 , MeCN and MeOH, respectively. The blue shift of these π – π^* intramolecular charge transfer (ICT) with the increase of solvent polarity can be attributed to the interaction of the solvents with the molecular orbitals, that results in changes in the molecular orbital energy levels. In the polar media the solvation of the $\text{TDPI}(\text{BF}_4)_2$ is more effective and consequently the ground state structures are less rigid. Yet, the large Stokes shifts also confirm the less rigid excited state structures in the polar media. The increase in the concentration from 5×10^{-6} to 1.0×10^{-4} mol L^{-1} causes spectral changes in the non-protic polar



Scheme 1. Synthetic route to prepare TDPI.

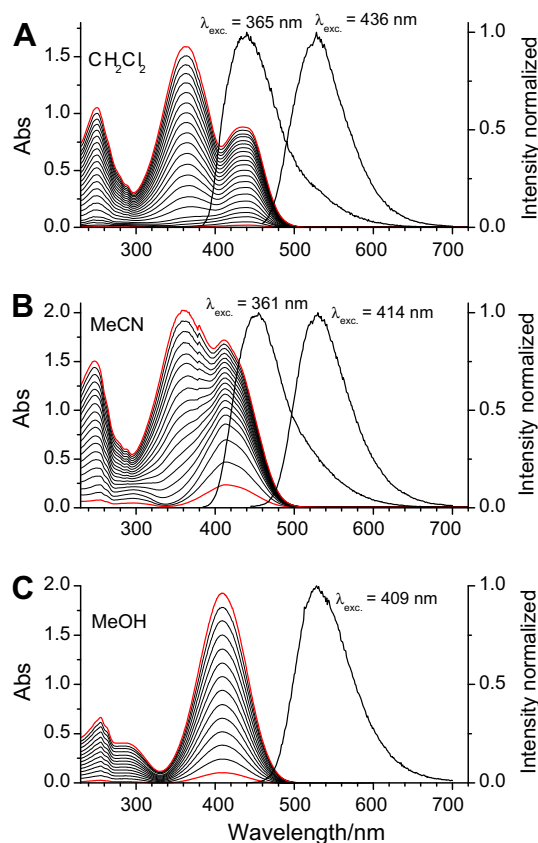


Fig. 2. Concentration-dependent UV-Vis absorption and emission spectra, recorded in: (A) dichloromethane, (B) acetonitrile and (C) methanol solutions. The concentrations range from 5.0×10^{-6} to 1.0×10^{-4} mol L $^{-1}$ with increments of $10 \mu\text{L}$ of a 1.0×10^{-3} mol L $^{-1}$ stock solution of TDPI.

Table 1
Photophysical data for TDPI in different solvents.

Solvent	Absorption		Emission		
	λ_{max} (nm)	ϵ (M $^{-1}$ cm $^{-1}$)	$^a\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Φ_{F}	$^b\Delta\lambda$ (nm)
<i>Monomer</i>					
CH $_2$ Cl $_2$	436	5.35×10^4	530	0.23	94
MeCN	414	5.12×10^4	530	0.23	116
MeOH	409	4.28×10^4	528	0.23	118
<i>Excimer</i>					
CH $_2$ Cl $_2$	365	2.25×10^4	438	0.25	73
MeCN	361	3.34×10^4	455	0.25	92

^a Excited at 355 nm.

^b Stokes shift.

solvents and the maximum of absorption shifts to 361 and 365 nm in MeCN and CH $_2$ Cl $_2$, respectively.

The blue-shift of the absorption bands is assigned as a J-aggregate, caused by the aggregation of the TDPI molecules and can be considered a static excimer due to the dimer be formed in the ground state. A similar effect has been found for fluorescent pyrene probes [14,15]. The aggregation of TDPI is a result of the electrostatic and π -stacking interactions of the imidazolates and pyridinium groups. Moreover, the non-electrostatic interaction of the alkyl chains also has a major influence on the strong stabilization displayed by this self-assembly. Steady-state fluorescence experiments showed two different emission spectra dependent on the excitation wavelength (Table 1). Excitation of the samples at the maximum absorption peak of the monomers results in emission spectra with maximum at ca. 530 nm for all solvents.

The excitation of the aggregate bands in MeCN and CH $_2$ Cl $_2$ produces different emission spectra with maximum intensity around 440 nm.

The sample dissolved in MeOH shows the same emission spectra pattern excited at 365 and 410 nm at concentration of 1.0×10^{-4} mol L $^{-1}$, which is attributed to the isolated monomer. This demonstrates the effect of H-bonds on the aggregation formation. Each individual component of the aggregate is isolated by the stabilization from the H-bonds and no aggregate band is observed at the concentration of 1.0×10^{-4} mol L $^{-1}$ in MeOH. The quantum yield of the monomer is unaffected by the solvent, but for the excimer the values are slight higher, changing from 0.23 for the monomer to 0.25 in the aggregate.

The aggregation of TDPI was treated by the dimer formation formalism described by equilibrium (2) [44,45].



Where the dimeric aggregation constant (K_D) can be expressed as (3):

$$K_D = \frac{C_D}{C_M^2} \quad (3)$$

The K_D was calculated from the dependence of the absorption of the monomer band $A(\lambda_M)$ on the total dye concentration c per $A(\lambda_M)$ as described elsewhere [44,45]. The plot $A(\lambda_M)$ versus $c/(\lambda_M)$ gives the linear relationship show in Eq. (4):

$$A(\lambda_M) = (\epsilon_M^2 l^2 / 2K + D)(c/A(\lambda_M)) - \epsilon_M l / 2K_D \quad (4)$$

where the ϵ_M is the molar absorption coefficient of the monomer calculated at very low concentration, l is path length of the sample and c is the total concentration of the TDPI. The dimeric aggregation constants were determined to be 2.66×10^6 and 5.18×10^6 L mol $^{-1}$ in MeCN and CH $_2$ Cl $_2$, respectively (see plots in the Supplementary Material, Fig. S7). These constant values show the solvent dependence of the aggregation with the dielectric constant of the solvent. The self-assembly in CH $_2$ Cl $_2$ is almost 2 times more favorable than MeCN, probably due to its better ionic pair stabilization.

3.3. Small angle X-ray scattered analysis

As previously mentioned, the H-bond interactions between methanol and TDPI(BF $_4$) $_2$ are strong enough to avoid aggregation at the concentration below 1×10^{-4} mol L $^{-1}$, which explains why no changes were observed in the absorption spectrum in this solvent at this concentration. However, it was possible to observe TDPI(BF $_4$) $_2$ aggregation in methanol, at the concentration of 1×10^{-2} mol L $^{-1}$, by SAXS analysis. No signals were observed at 1.0×10^{-4} mol L $^{-1}$ in MeOH and MeCN due to the limit detection of the system. Also, it was not possible to study aggregation in CH $_2$ Cl $_2$ due to the contrast of chloride ions in the X-ray scattering technique. The SAXS curves of the TDPI(BF $_4$) $_2$ aggregates in MeCN and MeOH (Fig. 3) are typical of fractal-like structures.

The most common interpretation of fractal behavior uses the power law $I(q) \propto q^{-\alpha}$, [16–19,46] where the slope (α) of the log-log graph of $I(q)$ versus q in the intermediate region (between the Guiner and Porod regions) provides important parameters for fractal systems [16–19,46]. If $-1 < \alpha < -3$, the aggregate or substance is a mass fractal and $\alpha = D_m$, where D_m is the mass fractal dimension. The surface of a mass fractal aggregate is determined entirely by the fractal properties. If $-3 < \alpha < -4$, the aggregate is a fractal surface and its dimension (D_s) is given by $D_s = 6 + \alpha$. In a fractal surface only the surface of the aggregate has fractal properties. It is important to mention that the slope is dependent on the chosen range of points (Figs. S8 and S9), and this study used only the data in the linear region. The determined α values in MeCN

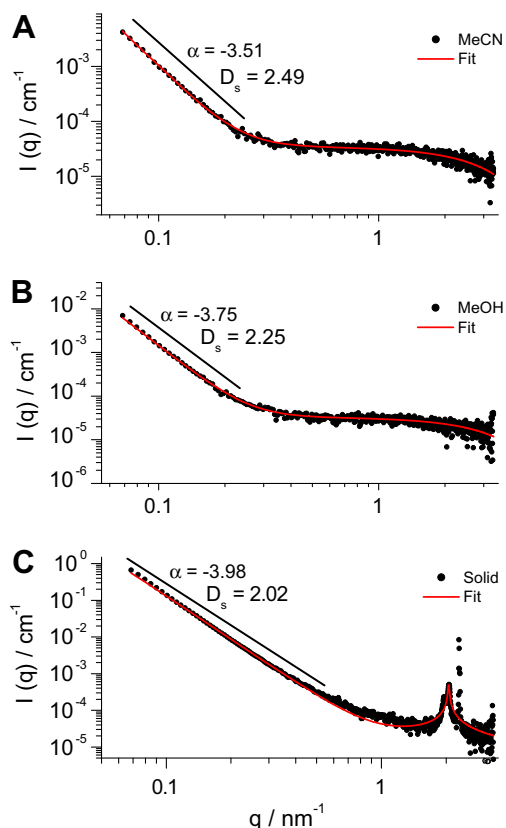


Fig. 3. Scattering of X-ray small angle results, log–log plot of $I(q)$ versus q for TDPI in (A) acetonitrile, (B) methanol, at $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, and in (C) solid state.

and MeOH were -3.51 and -3.75 , respectively. The calculated D_s values in MeOH and MeCN were 2.49 and 2.25 , respectively. The α values characterize the TDPI(BF₄)₂ aggregates as surface fractals and in MeCN the surface of the aggregate is more irregular (rough) and compressed than the aggregate in MeOH. More effective solute–solvent interaction in MeOH, gives more expansion of the structure of the aggregate, resulting in a smooth surface. The fitted curves presented in Fig. 3 were obtained using the SASfit package [29] and simulating aggregates composed of monodisperse particles, where the scattering intensity $I(q)$ is described as follows:

$$I(q) = NP(q)S(q) \quad (5)$$

where N is the number of scattering particles per unit of volume, $P(q)$ is the form factor of an individual particle and $S(q)$ is the structure factor from the long-range interaction between scattering centers. A fully detailed description about the fitting model and procedure is given in the Supplementary Material. The model used fit gave a satisfactory fit for all curves (Fig. 3 and Table 2).

From the form factor it was found that the aggregates are constituted of small spherical particles with radius R_1 determined at 0.69 and 0.65 nm in MeCN and MeOH, respectively. These values

Table 2
SAXS fitting results.

Solvent	^a D_s	R_g	R_1 (nm)	r_0 (nm)	ξ (nm)	χ^2
MeCN ^b	2.49	146.7	0.69	3.04	70.4	2.13
MeOH ^b	2.25	160.2	0.65	2.52	83.8	1.81
Solid ^c	2.02	93.8	–	0.46	45	13.7

^a Calculated by the power-law relation ($D_s = 6 + \alpha$).

^b Fitted by the model described in Eq. (2).

^c Broadpeak fitting.

are very close to the size of the Htpim core radius and represent the individual observed sizes of the monomers. These values also express the high concentration of electronic density on the heterocyclic rings, which do not happen on the alkyl chains that are very disperse in the media. The structure factor of the aggregate provides two important pieces of information: the characteristic dimensions of the individual particle (r_0) and the cutoff distance (ξ), which is a measure of the linear size of the aggregate and is proportional to the radius of gyration (R_g). The ξ represents the size of the aggregate and above this radius the mass distribution is no longer described by the fractal law. The fitted r_0 values were 3.04 and 2.52 nm in MeCN and MeOH, respectively. These values represent the radius of the individual particles that make up the fractal object. The relation r_0/R_1 gives approximately the number of TDPI molecules which constitute the individual particles. The number of molecules per individual particle found in MeCN and MeOH were 4.4 and 3.9 , respectively. These values reflect the influence of H-bonds in MeOH which reduce of the number of aggregated molecules and consequentially, the size of the individual scatter. Additionally, these values support the proposed hypothesis of a dimer at the concentrations of 1.0×10^{-5} – $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, investigated in this work by UV–Vis spectroscopy (see Section 3.2). Finally, the cutoff distance ξ fitted values were 70.4 and 83.8 nm in MeCN and MeOH, respectively.

The SAXS fitted values (Table 2) show that at a high concentration of TDPI the aggregates have a very similar structure, being a little more expanded in MeOH because of the effects of hydrogen bonds. Furthermore a solid state TDPI(BF₄)₂ powder sample was used to collect the scattering curve shown in Fig. 3C. This curve shows that the powder sample keeps the fractal surface characteristic with a $D_s = 2$, thus indicating a smooth surface. Moreover, it presents a broad peak that characterizes the distance between the scattering inhomogeneities (similar to that seen in lamellar, cylindrical, spherical morphologies or biocontinuous structures).

The form factor of a broad peak can be fitted by the BroadPeak function. The peak position is related to the d -spacing as $q_0 = 2\pi/d$. It was found that $d = 3.06$ nm, which represents the distance between the individual particles. The main difference between the solid state and solution samples is that the solid aggregate is formed by the individual TDPI molecules, as demonstrated by the low r_0 value of 0.46 nm. The d -spacing is the distance between each Htpim core; this distance is exactly the overlap between the alkyl chains of two Htpim cores. The ξ value also indicates a reduction of the aggregate size in the solid state. The χ^2 fitting values for the power sample are high compared to the solution values, but still within the acceptable range of values.

3.4. Electrochemistry

The electrochemical behavior for the first reduction process of TDPI(BF₄)₂ was investigated by cyclic voltammetry at very low concentration ($1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) and in different solvents (see Supplementary Material, Fig. S10), which enables the calculation of the electrochemical LUMO energy using the approximation given by the Eq. (6) [47–49].

$$E = -4.8 - E_{\text{onset}}(\text{vs. Fc/Fc}^+) \quad (6)$$

The HOMO energies were calculated subtracting the electrochemical LUMO energy from the optical gap (obtained from the first derivative of the absorption spectra). The optical gap shows a linear dependence on the solvent polarity. The electrochemical behavior of TDPI is dominated by the reduction of the pyridinium cations moiety. A quasi-reversible reduction process was observed in the non-protic solvents CH₂Cl₂ and MeCN. However, in methanol the reduction process is irreversible. The solvents have little effect

on the reduction potentials and the first reduction occurs around 850 mV. The increase in the solvent polarity associated with the capacity to form H-bonds causes a small decrease in the LUMO energy. The same trend is observed in the optical gap, where there is an increase in the energy gap with increasing solvent polarity. Table 3 summarizes the electrochemical results and presents the HOMO and LUMO energies and the optical gap.

3.5. DFT calculations

Due to the high CPU time demands for DFT calculations of large systems, only two models were used to describe the isolated monomer and the aggregate. The aggregate was simulated as a dimer (TDPI...TDPI) because of the size of the system. The BF_4^- ions were included in the structures (monomer and dimer) distributed close to the two positive charge points of the TDPI. Several simulations to search for reasonable structures were performed using a sequence of molecular mechanics and semi-empirical methods (MM+ and PM3 method) before starting the optimization of the structures by RI-PBE/def2-SVP including the solvent effects using COSMO on TURBOMOLE 6.1. Due to the large size of the monomer and dimer only the lowest energy geometry for each case was simulated by DFT calculations. The geometries obtained by RI-PBE/def2-SVP are presented in Fig. 4. The bond lengths and torsion bond angles are very similar for the monomer and dimer (see Supplementary Material, Tables S1 and S2).

The calculated bond lengths agree with typical experimental values for C–C, C–N and B–F bonds. For example the B–F bond length calculated was 1.410 Å while the experimental value in the NH_4BF_4 is 1.404 Å [50]. The monomer has a Y-shape structure and the dodecyl group of the pyridinium ring 1 is in the opposite direction of the alkyl groups on the rings 2 and 3. The alkyl groups are very disperse and relaxed as isolated structures at low concentration. The average distance between the electrostatic interaction of the nitrogen in the pyridinium cation and the fluorine atom of the BF_4^- anion is 3.120 Å to ring 1 and 4.041 Å to the rings 2 and 3. The longest distance is caused by the sharing of this anion between rings 2 and 3. These distances were slightly longer in the dimer at 3.278 Å and 4.223 Å, respectively. The average distance between the fluorine atom and the hydrogen of the C–H_a bond were 3.017 Å and 3.270 Å to the monomer and dimer, respectively. This indicates a small electrostatic effect from the oppositely neighboring imidazolate anion. The average distances of the C–H_c...F and C–H_d...F intermolecular interaction were 2.645 Å and 2.476 Å to monomer and dimer, respectively. The shortest distance in the aggregate is caused by the reduction of volume due to the interaction of the alkyl chains.

The most important characteristics of the dimer are the quasi centrosymmetric geometry and the short intermolecular distances between the two Htpim moieties, 3.993 Å, that are arranged face to face as an H-aggregate. The equilibrium of the electrostatic π -stacking in the dimer is maintained by the interlacement of the non-electrostatic interaction of the alkyl chains. It is important to note that the rigidity of the Htpim core is confirmed by the little changes in the torsion angles between the pyridinium and the imidazolate rings. The calculated distances ends of alkyl chains are

Table 3
Electrochemical results.

Solvent Units	$E_{1/2}$ V	E_{onset} V	HOMO eV	LUMO eV	Gap ^{opt} eV
DCM	−0.85	−0.78	−6.72	−4.02	2.70
MeCN	−0.84	−0.75	−6.80	−4.05	2.75
MeOH	−0.86 ^a	−0.74	−6.86	−4.06	2.80

^a Value of the cathodic peak.

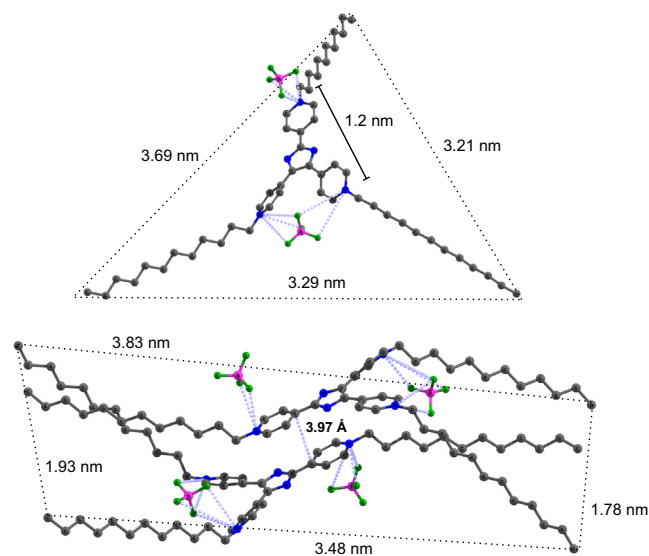


Fig. 4. Monomer and dimer (H-aggregate) geometries calculated at RI-PBE/def2-SVP level including the solvent effects of MeCN ($\epsilon = 35.688$) with COSMO. The hydrogen atoms were removed for better visualization.

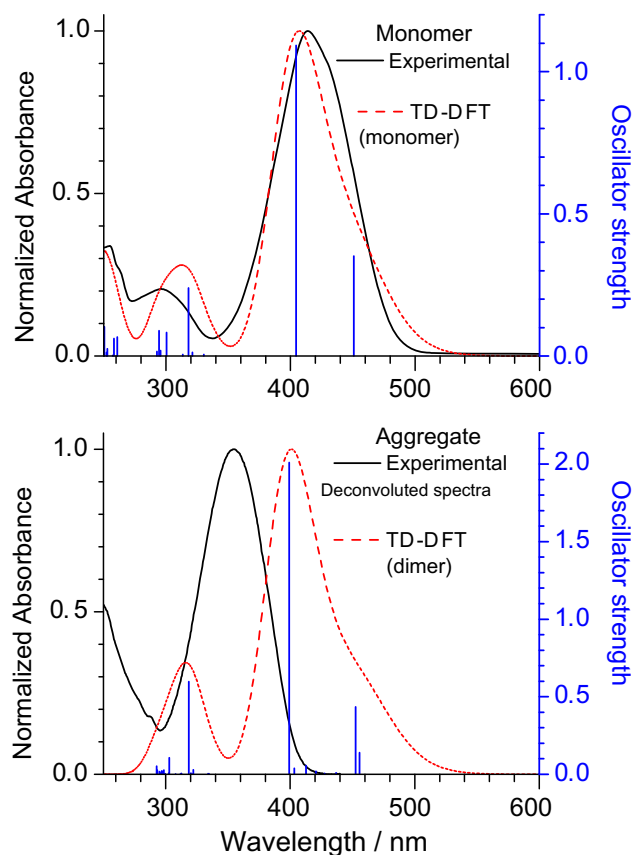


Fig. 5. TD-DFT results for the monomer and dimer with B3LYP/def2-SVP levels including solvent effects by PCM.

consistent with the r_0 values obtained from the SAXS experiments. The theoretical Htpim core size also is consistent with the R_1 values (sphere radius of the individual particles). The calculated monomer and dimer geometries show that the computational methodology (RI-PBE-def2-SVP) used is reliable for modeling large systems, including self-assembly aggregates. Grimme has been shown that

the use of pure, gradient-corrected density functional as PBE, that implicitly accounts for some van der Waals attractions, together with the resolution identity (RI) for the Coulomb operator, allows very efficient computations of large systems [51].

The TD-DFT calculations were carried out for the monomer and dimer with the popular DFT method B3LYP using the basis set def2-SVP and including solvent effects with PCM [52]. TD-DFT calculations were done using the Gaussian 09 software [41]. Fig. 5 compares the experimental and theoretical spectra. In the monomer the most intense band is assigned to the $\pi-\pi^*$ (HOMO \rightarrow LUMO+1) intramolecular charge transfer from the imidazolate to the pyridinium rings 2 and 3, as shown in the natural transition orbital (Fig. 6). The absorption spectra simulation for the monomer is in very good agreement with the experimental spectra. The broad shoulder presented in the experimental spectra is also attributed to a less intense $\pi-\pi^*$ (HOMO \rightarrow LUMO) intramolecular charge transfer. The theoretical spectrum of the dimer has a small blue shift of 6 nm. This low correlation is expected due to the limitations of the TD-DFT method that describes long range charge transfer [53,54]. However, the small blue shift is a good result because it expresses the spectral tendency and confirms the static dimer formation (see the comparison of the theoretical spectra in Fig. S12, Supplementary Material).

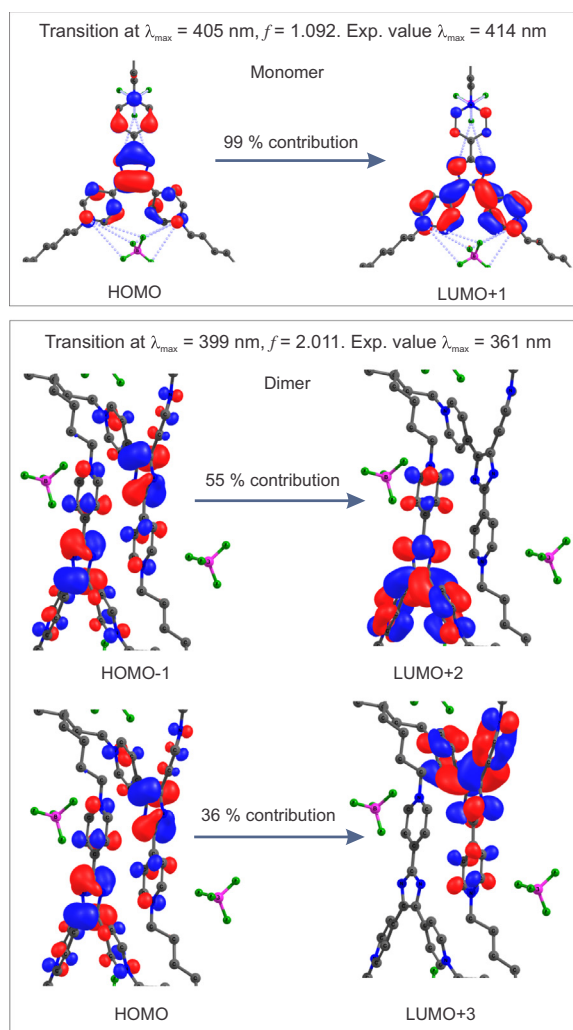


Fig. 6. Natural transition orbital for the main contribution of the most intense band (the alkyl chains were omitted to improve the visualization and contour values are plotted at ± 0.03 (e/bohr^3) $^{1/2}$).

Table 4
TD-DFT results for the B3-LYP/def2-SVP method.

λ (exp.)	λ (TD)	f	Major contributors	Assig.
<i>Monomer</i>				
433	451	0.352	HOMO \rightarrow LUMO (99%)	$\pi-\pi^*$
414	405	1.092	HOMO \rightarrow LUMO+1 (98%)	$\pi-\pi^*$
<i>Excimer dimer</i>				
361	399	2.011	HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (55%) HOMO \rightarrow LUMO+3 (36%)	$\pi-\pi^*$

Table 5
Theoretical dimeric aggregation constant in MeCN.

Method	$\Delta\Delta G_{\text{sol}}^*$ (kcal mol $^{-1}$)	K (a.u.)
B3LYP	42.40	8.26×10^{-32}
PBE0	34.51	5.07×10^{-26}
cam-B3LYP	30.82	2.57×10^{-23}
M06L	10.87	1.08×10^{-8}
wB97XD	0.72	0.295

Table 4 summarizes the TD-DFT results showing only the major contributions of the most intense electronic transition. A more detailed table is presented in the Supplementary Material (see Table S3).

It is important to note that the main transition in the dimer maintains the characteristics of the free monomer. A cooperative effect in the HOMO and HOMO-1 can be observed, where the electronic density is equally distributed between the two molecules. However the same effect does not occur in the valence orbitals as the LUMO+2 and LUMO+3 belong to individual molecules.

The theoretical aggregation was calculated based on the simple assembly of two molecules as described by the chemical equilibrium in the Eq. (2). The theoretical dimeric constant for this equilibrium was calculated by Eq. (7):

$$K_D = e^{-\Delta\Delta G_{\text{sol}}^*/RT} \quad (7)$$

where $\Delta\Delta G_{\text{sol}}^* = \Delta_{\text{sol}}^* (\text{TDPI}_{\text{dimer}}) - 2 \times \Delta_{\text{sol}}^* (\text{TDPI}_{\text{monomer}})$ and Δ_{sol}^* is the Gibbs energy in solution of each component and it was calculated as described by Pliego et al. [42]. The geometries of the monomer and dimer obtained by the RI-PBE/def2-SVP method were used to carry out the single-point calculations in gaseous and solvated phases (PCM) with the B3LYP, PBE0, M06L, cam-B3LYP and wB97XD functionals on the G09 package. The results are very broad and show poor correlation with the experimental value $2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ (see Table 5). These low correlations can result from the difficulties encountered when describing interactions at long distances in large systems with no explicit inclusion of solvent molecules in the structure.

4. Conclusions

The amphiphilic nature of the new dye TDPI and its symmetrical positive charge distribution around the imidazolate anion produce interesting properties arising from self-assembly interactions. At low concentrations the TDPI behaves as monomer and its absorption and emission spectra are blue shifted with increasing concentration resulting from H-aggregation. Also, the photophysical properties are solvent dependent and the aggregation is 10 times more favorable in CH_2Cl_2 than in MeCN, based on the dimerization constant, which express the sensibility of the TDPI with the media. The SAXS studies showed that the aggregate has a fractal structure and is composed of 3–4 molecules at $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. These data supports the dimer hypothesis at low concentrations (1.0×10^{-5} – $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). The DFT calculations support an

aggregation based on a quasi centrosymmetrical structure for a dimer and a relaxed structure for the monomer. The TD-DFT simulation was successful to describe the electronic spectra of the monomer, but failed to simulate the dimer due to the non-inclusion of long-distance correlation terms in the B3LYP functional. However, the slight blue shift of 6 nm in the TD-DFT of the dimer reflects the experimentally observed phenomena.

Acknowledgments

The authors are grateful to Dr. Kevin J. Donovan for additional discussions. To FAPERJ (Grants: E-26/111.373/2010, E-26/111.558/2011, E-26/110.692/2012), PROPPi-UFF, LAME-UFF, LAMATE-UFF, CAPES. This work was also supported by the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS).

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.01.078>.

References

- [1] F.M. Winnik, *Chem. Rev.* 93 (1993) 587.
- [2] J. Duhamel, *Langmuir* 28 (2012) 6527.
- [3] J.M. Lim, P. Kim, M.-C. Yoon, J. Sung, V. Dehm, Z. Chen, F. Wuerthner, D. Kim, *Chem. Sci.* 4 (2013) 388.
- [4] C. Ehli, G.M.A. Rahman, N. Jux, D. Balbinot, D.M. Guldi, F. Paolucci, M. Marcaccio, D. Paolucci, M. Melle-Franco, F. Zerbetto, S. Campidelli, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 11222.
- [5] A.K. Chibisov, G.V. Zakharova, H. Görner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 1455.
- [6] A.K. Chibisov, G.V. Zakharova, H. Görner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 44.
- [7] C. Peyratout, L. Daehne, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 3032.
- [8] U. Rösch, S. Yao, R. Wortmann, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 7026.
- [9] V. Karunakaran, D.D. Prabhu, S. Das, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 9404.
- [10] S.A. Jenekhe, J.A. Osaheni, *Science* 265 (1994) 765.
- [11] F. Wuerthner, T.E. Kaiser, C.R. Saha-Moeller, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 3376.
- [12] E.E. Jelley, *Nature* 138 (1936) 1009.
- [13] E.E. Jelley, *Nature* 139 (1937) 631.
- [14] E.J. Jun, H.N. Won, J.S. Kim, K.-H. Lee, J. Yoon, *Tetrahedron Lett.* 47 (2006) 4577.
- [15] J.-S. Yang, C.-S. Lin, C.-Y. Hwang, *Org. Lett.* 3 (2001) 889.
- [16] G.C. Bushell, Y.D. Yan, D. Woodfield, J. Raper, R. Amal, *Adv. Colloid Interface Sci.* 95 (2002) 1.
- [17] J. Eyssautier, P. Levitz, D. Espinat, J. Jestin, J. Gummel, I. Grillo, L. Barré, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 6827.
- [18] F.C. Giacomelli, I.C. Riegel, P. Stépánek, C.L. Petzhold, M.D. Ninago, Á.J. Satti, A.E. Ciolino, M.A. Villar, V. Schmidt, C. Giacomelli, *Langmuir* 26 (2010) 14494.
- [19] J. Teixeira, *J. Appl. Crystallogr.* 21 (1988) 781.
- [20] N.A. Lozinskaya, V.V. Tsybezova, M.V. Proskurnina, N.S. Zefirov, *Russ. Chem. Bull.* 52 (2003) 674.
- [21] M.V. Proskurnina, N.A. Lozinskaya, S.E. Tkachenko, N.S. Zefirov, *Russ. J. Org. Chem.* 38 (2002) 1149.
- [22] X.-Q. Liang, H.-P. Xiao, B.-L. Liu, Y.-Z. Li, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Polyhedron* 27 (2008) 2494.
- [23] X.-Q. Liang, X.-H. Zhou, C. Chen, H.-P. Xiao, Y.-Z. Li, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 1041.
- [24] J.-P. Zhang, Y.-B. Zhang, J.-B. Lin, X.-M. Chen, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1001.
- [25] F.-L. Yang, B. Li, T. Hanajima, Y. Einaga, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, J. Tao, *Dalton Trans.* 39 (2010) 2288.
- [26] A.M. Brouwer, *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) 2213.
- [27] S. Sahami, M.J. Weaver, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 122 (1981) 155.
- [28] A.P. Hammersley, Scientific Software Fit2d, <<http://www.esrf.eu/computing/scientific/fit2d/>> (accessed 17.10.13).
- [29] J. Kohlbrecher, I. Bressler, Laboratory for Neutron Scattering Paul Scherrer Institut (Psi), Switzerland (The SASfit Software Package Was Developed by Kohlbrecher and is Available Free of Charge).
- [30] M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 5029.
- [31] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3297.
- [32] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 4285.
- [33] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* 162 (1989) 165.
- [34] A. Klamt, G. Schuurmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1993) 799.
- [35] G. Scalmani, M.J. Frisch, *J. Chem. Phys.* 132 (2010).
- [36] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [37] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158.
- [38] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* 120 (2008) 215.
- [39] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 51.
- [40] J.D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 6615.
- [41] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09, Revision D.01*, Wallingford CT, 2009.
- [42] J.R. Pliego Jr., J.M. Riveros, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 1622.
- [43] W. Li, Z. Zhang, J. Zhang, B. Han, B. Wang, M. Hou, Y. Xie, *Fluid Phase Equilib.* 248 (2006) 211.
- [44] Z.J. Zhang, J.X. Hao, B.Y. Wu, H. Yuan, *J. Imaging Sci. Technol.* 39 (1995) 373.
- [45] J.T. Harris, M.E. Hobbs, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 1419.
- [46] O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press, New York, 1982.
- [47] S.C. Chang, M.J. Weaver, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 5391.
- [48] Y. Liu, M.S. Liu, A.K.Y. Jen, *Acta Polym.* 50 (1999) 105.
- [49] L.L. Miller, G.D. Nordblom, E.A. Mayeda, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 916.
- [50] A. Caron, J.L. Ragle, *Acta Cryst. B* 27 (1971) 1102.
- [51] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* 25 (2004) 1463.
- [52] G. Scalmani, M.J. Frisch, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 114110.
- [53] A. Dreuw, M. Head-Gordon, *Chem. Rev.* 105 (2005) 4009.
- [54] B. Kaduk, T. Kowalczyk, T. Van Voorhis, *Chem. Rev.* 112 (2012) 321.