



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

Nanopartículas de Sílica com Complexos de Lantanídeos: Sondas luminescentes para Aplicações em Imunoensaios Ultra-sensíveis

Mônica Freire Belian

Recife-PE Brasil

Dezembro / 2004



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Nanopartículas de Sílica com Complexos de
Lantanídeos: Sondas luminescentes para
Aplicações em Imunoensaios
Ultra-sensíveis**

Mônica Freire Belian *

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Química da UFPE como parte
dos requisitos para a obtenção
do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior

Co-Orientadores: Prof. Dr. André Galembeck

Prof. Dr. Gilberto Fernandes de Sá

Prof. Dr. Robson Fernandes de Farias

***Bolsista CNPq**

Recife-PE Brasil

Dezembro / 2004

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada:



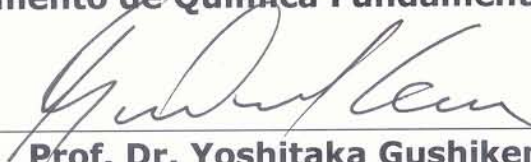
Prof. Dr. Severino Alves Junior
Departamento de Química Fundamental da UFPE
(Orientador)



Prof. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta
Departamento de Química Fundamental da UFPE



Profa. Dra. Ivani Malvestiti
Departamento de Química Fundamental da UFPE



Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem
Instituto de Química da UNICAMP

"Nanopartículas de Sílica com Complexos de Lantanídeos: Sondas Luminescentes para Aplicações em Imunoensaios Ultra-sensíveis"

por

MÔNICA FREIRE BELIAN

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
20 de Dezembro de 2004

*“Dedico este trabalho ao
meu marido Wagner Eduardo
por todo companheirismo e amor
concebidos a mim”.*

“Caráter e Inteligência: são os dois pólos para exhibir as qualidades de um homem. Um sem o outro é boa sorte pela metade. Não basta ser inteligente, é preciso também ter predisposição de caráter. A má sorte do tolo é desconsiderar sua condição, ocupação, vizinhança e amizades”.

Baltazar Gracián

AGRADECIMENTOS

- A Deus, pela oportunidade de viver sob sua graça;
- Aos meus pais, irmãos, sobrinhos e cunhados, por todo amor e cuidado prestados a mim;
- A Júnior, meu amigo e orientador, por todo cuidado e harmonia;
- A Robson, meu co-orientado, por toda atenção e ensinamentos;
- Ao Prof. André Galembeck, pelas lições e exigências;
- A Gilberto Sá, pela alegria e orientação ao trabalho científico;
- As minhas amigas Ana Paula (Tripa) e Cláudia Bejan, por toda amizade e carinho;
- A Sidicléia e Fenandinha (CHICO), por serem pessoas tão maravilhosas;
- Aos amigos do DQF: Wagner, Patrícia, Viviane, Fernanda, Clécio, Juliana Manso, Lizandra e Andréa;
- Aos meus queridos amigos da Central Analítica: Eliete, Ricardo, Lúcio e Katiana;
- Ao Prof. Oscar Malta pelas valiosas aulas de espectroscopia;
- A Prof. Beate Santos pela amizade e apoio;
- Aos funcionários do DQF;
- A todos do grupo BSTR e CHICO.

RESUMO

Visando a preparação de sondas luminescentes para aplicações em imunoenaios heterogêneos, foram sintetizados 36 compostos de coordenação de lantanídeos (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}) utilizando éteres coroa (12-coroa-4 e 15-coroa-5) e alguns ligantes bi e tridentados (bipiridina, fenantrolina e terpiridina), onde 30 destes ainda não descritos na literatura. Estes complexos foram caracterizados por análise elementar, ponto de fusão, análise termogravimétrica e métodos espectroscópicos (espectroscopia de absorção eletrônica, infravermelho, excitação e emissão). Os dados da análise elementar sugerem as fórmulas químicas propostas. O estudo espectroscópico revelou uma nova classe de compostos com vasta aplicabilidade devido a propriedades de sublimação, solubilidade e forte luminescência em meio aquoso.

As moléculas de água presentes no $[\text{Ln}(\text{coroa}).4\text{H}_2\text{O}].3\text{Cl}]$, onde $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+} , coroa = 12-coroa-4 ou 15-coroa-5, foram substituídas por ligantes heterobi(tri)aris, como mostra os espectros na região do ultravioleta e infravermelho. Esta substituição foi feita com a finalidade de obter um sistema com alta solubilidade, estabilidade química e luminescência em meio aquoso. Apenas os sistemas Tb-coroa-terpiridina mostraram estas propriedades, sugerindo uma promissora aplicação em ensaios imunológicos.

Para usar os compostos em imunoenaios heterogêneos preparou-se partículas de sílica nanométricas em três tamanhos diferentes (60, 150 e 300 nm), e estas foram funcionalizadas a partir do sililante 3-aminopropil-trimetoxissilano (APTS).

Palavras-chave: Sílica de Stöber, Complexos de lantanídeos, Imunoenaios.

ABSTRACT

Aiming at the preparation of luminescent probes for applications in heterogeneous immunoassays, 36 lanthanide coordination compounds (Eu^{3+} , Tb^{3+} and Gd^{3+}) were synthesized using crown-ether (12-crown-4 and 15-crown-5) and some bi and tridentate ligands (bipyridine, phenanthroline and terpyridine); thirty of these compounds are original.

These complexes were characterized by elemental analysis, melting point, thermogravimetric analysis, spectroscopic methods (electronic absorption, infrared, excitation and emission spectroscopies). The elemental analysis are in agreement with the proposed chemical formulae.

The water molecules present in the $[\text{Ln}(\text{crown})\cdot 4\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$ compounds, where $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} and Gd^{3+} , crown = 12-crown-4 and 15-crown-5, were substituted by heterobi(tri)aryls ligands, in order to obtain a system with a high solubility in water, high chemical stability and high luminescence in aqueous medium. Only the Tb-crown-terpyridine system showed all these properties, suggesting a promising system for application in fluoroimmunoassays.

In order to use the compounds in heterogeneous immunoassays on silica, the methodology of preparation of nanometer sized silica particles (60, 150 and 300 nm) was studied. This functionalization procedure was done using the 3-aminopropyl-trimethoxysilane (APTS).

Keywords: Stöber silica, lanthanide complexes, immunoassays.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	01
OBSJETIVOS	04
1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	06
1.1 Sílica	07
1.1.1 Funcionalização da Sílica	11
1.2 Íons Lantanídeos	15
1.3 Complexos de Íons Lantanídeos	21
1.3.1 Ligantes Utilizados	22
1.3.1.1 Éteres Coroa	22
1.3.1.2 Ligantes Heterobiaris e Heterotriaris	24
1.3.2 Transferência de Energia Ligante-Metal	26
1.4 Taxas Radiativas e Não-radiativas	31
1.5 Determinação Experimental dos Parâmetros de Intensidades	32
1.6 O Modelo Sparkle	33
1.7 Ensaios Imunológicos	35
2. PARTE EXPERIMENTAL	39
2.1 Materiais Utilizados: Solventes e Reagentes	40
2.2 Síntese dos Sais de Lantanídeos	41
2.2.1 Cloreto de Európio	41
2.2.2 Tiocianato de Európio	41
2.2.3 Cloreto de Térbio	42
2.3 Síntese dos Complexos	42
2.3.1 Série do Estudo de Contra-íons	43
2.3.2 Série 12-coroa-4 e 15-coroa-5	43
2.4 Síntese das Nanopartículas de Sílica	45
2.4.1 Modificação da Sílica com 3-Aminopropil-trimetoxisilano	45
2.5 Caracterização	46
2.5.1 Teste de Solubilidade	46
2.5.2 Ponto de Fusão	46

2.5.3	Análise Elementar	46
2.5.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	46
2.5.5	Espectroscopia de Absorção Eletrônica UV/Visível	46
2.5.6	Espectroscopia na Região do Infravermelho	47
2.5.7	Espectroscopia Eletrônica de Luminescência	47
2.5.7.1	Espectroscopia de Excitação	47
2.5.7.2	Espectroscopia de Emissão	47
2.5.8	Medidas de Tempo de Vida	47
2.5.9	Medidas de Ressonância Magnética Nuclear	48
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
3.1	Análise Elementar	50
3.2	Teste de Solubilidade e Elucidação do [Eu(15-coroa-5).terpy. 36H₂O]₁₀.30Cl	52
3.3	Ponto de Fusão	54
3.4	Análise Termogravimétrica	54
3.5	Espectroscopia de Absorção Eletrônica	56
3.5.1	Complexos com 1,10-fenantrolina	56
3.5.2	Complexos com 2,2':6',2''-terpiridina	58
3.6	Espectroscopia na Região do Infravermelho	59
3.7	Espectroscopia Eletrônica de Luminescência	62
3.7.1	Espectroscopia de Excitação	62
3.7.2	Espectroscopia de Emissão	73
3.7.2.1	Espectroscopia de Emissão do Íon Európio	74
3.7.2.2	Espectroscopia de Emissão do Íon Têrbio	80
3.7.2.3	Espectroscopia de Emissão dos Complexos de Eu ³⁺ e Tb ³⁺ da série terpiridina	83
3.8	Medidas de Tempo de Vida	86
4.	CONCLUSÕES	88
5.	PERSPECTIVAS	90
APÊNDICE 1 – ESPECTROS NA REGIÃO DO UV		92
APÊNDICE 2 – ESPECTROS NA REGIÃO DO IV		104
APÊNDICE 3 – ARTIGOS PUBLICADOS NO PERÍODO		122

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 – Representação das unidades tetraédricas da sílica amorfa, ausência de ordenamento à longa distância.	08
Figura 2 – Representação da superfície da sílica com grupos silanóis.	09
Figura 3 – Partículas esféricas monodispersas de sílica.	10
Figura 4 – Tamanhos das partículas de sílica controladas a partir da adição de NH_4OH .	10
Figura 5 – Reatividade dos alcóxidos de silício.	12
Figura 6 – Esquema genérico para a sililação de superfície em condições anidras.	13
Figura 7 – Esquema para a sililação de superfície em condições não anidras.	14
Figura 8 – Gráfico da densidade eletrônica em função da distância ao núcleo para orbitais 4f, 5s e 5p.	16
Figura 9 – Estados eletrônicos dos íons lantanídeos definidos pelos termos espectroscópicos ^{2S+1}L .	17
Figura 10 - Interações dos potenciais H_O , H_C , $H_{SO'}$ e H_{CL} com níveis de energia de configuração $4f^N$.	18
Figura 11 – Excitação e emissão do íon Eu^{3+} .	19
Figura 12 – Classes de Ionóforos.	22
Figura 13 – Representação da nuvem eletrônica no 12-coroa-4.	24
Figura 14 – Decaimentos não-radiativos através dos modos vibracionais do grupo O-H, devido a estados ressonantes ao íon.	25
Figura 15 – Os ligantes 2,2'-bipiridina (a), 1,10-fenantrolina (b) e a 2,2':6',2''-terpiridina (c).	25
Figura 16 – Níveis de energia de uma molécula orgânica.	27
Figura 17 – Mecanismo de transferência de energia do ligante (T_1) para o nível de baixa energia do íon lantanídeo.	28
Figura 18 – Mecanismo de transferência de energia do ligante (S_1) para o nível (N_1) do lantanídeo.	28
Figura 19 – Mecanismo de transferência de energia do ligante (S_1) para o nível (N_2) do lantanídeo.	29
Figura 20 – Esquema dos níveis de energia envolvidos no processo de	30

transferência de energia ligante-metal.

Figura 21 – Esquema da formação do complexo Ac-Ag, desencadeando uma resposta imune.	35
Figura 22 – Imunoglobulina IgG.	36
Figura 23 - Imunoensaio heterogêneo utilizando como método de detecção de fluorimetria.	38
Figura 24 – Funcionalização da sílica com o sililante APTS.	45
Figura 25 – Espectro de RMN ^1H (300MHz) em CDCl_3 , do precipitado analisado. Neste espectro, tem-se uma confirmação do produto (terpiridina).	52
Figura 26 – Termogramas dos complexos $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{Cl}$, $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{F}$ e $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{Br}$.	55
Figura 27 – Termogramas dos complexos $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{ClO}_4$, $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{SCN}$ e $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{NO}_3$.	56
Figura 28 - Espectros de UV-Vis: (a) 1,10-fenantrolina, (b) $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{Cl}$, (c) $[\text{Tb}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{Cl}$, (d) $[\text{Gd}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{Cl}$.	57
Figura 29 - Espectros de UV-Vis: (a) 2,2':6',2''-terpiridina, (b) $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot \text{terpy}\cdot \text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$, (c) $[\text{Tb}(\text{12-coroa-4})\cdot \text{terpy}\cdot \text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$, (d) $[\text{Gd}(\text{12-coroa-4})\cdot \text{terpy}\cdot \text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$.	58
Figura 30 – Espectro de IV do 12-coroa-4 e do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 4\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$.	60
Figura 31 – Espectro de infravermelho da 1,10-fenantrolina monohidratada e do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{Fen}]\cdot 3\text{Cl}$.	60
Figura 32 – Espectro de infravermelho da 4,4'-bipiridina e do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot \text{bipy}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$.	61
Figura 33 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{Fen}]\cdot 3\text{F}$.	62
Figura 34 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{Fen}]\cdot 3\text{Cl}$.	63
Figura 35 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{Fen}]\cdot 3\text{Br}$.	63
Figura 36 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{Fen}]\cdot 3\text{ClO}_4$.	64
Figura 37 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{Fen}]\cdot 3\text{SCN}$.	64
Figura 38 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{Fen}]\cdot 3\text{NO}_3$.	65
Figura 39 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 4\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$.	66
Figura 40 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})\cdot 4\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$.	66

Figura 41 – Espectros de excitação dos complexos (a) [Eu(12-coroa-4).bipy.2H ₂ O].3Cl e (b) [Eu(12-coroa-4).fen.bipy].3Cl.	67
Figura 42 – Espectros de excitação dos complexos (a) [Eu(15-coroa-5).2fen].3Cl e (b) [Eu(15-coroa-5).bipy.H ₂ O].3Cl.	67
Figura 43 – Espectro de excitação do complexo [Eu(12-coroa-4).terpy.H ₂ O].3Cl.	68
Figura 44 – Espectros de excitação dos complexos (a) [Eu(15-coroa-5).fen.bipy].3Cl e (b) [Eu(15-coroa-5).terpy].3Cl.	68
Figura 45 – Espectro de excitação do complexo [Tb(12-coroa-4).4H ₂ O].3Cl.	69
Figura 46 – Espectro de excitação do complexo [Tb(15-coroa-5).4H ₂ O].3Cl.	70
Figura 47 – Espectros de excitação dos complexos (a) [Tb(12-coroa-4).2fen].3Cl e (b) [Tb(12-coroa-4).fen.bipy].3Cl.	70
Figura 48 – Espectros de excitação dos complexos (a) [Tb(15-coroa-5).2fen].3Cl e (b) [Tb(15-coroa-5).fen.bipy].3Cl.	71
Figura 49 – Espectro de excitação do complexo [Tb(12-coroa-4).bipy.2H ₂ O].3Cl.	71
Figura 50 – Espectro de excitação do complexo [Tb(15-coroa-5).bipy.H ₂ O].3Cl.	72
Figura 51 – Espectro de excitação do complexo [Tb(12-coroa-4).terpy.H ₂ O].3Cl.	72
Figura 52 – Espectro de excitação do complexo [Tb(15-coroa-5).terpy].3Cl.	73
Figura 53 - Espectros de emissão dos complexos (a) [Eu(12-coroa-4).4H ₂ O].3Cl e (b) [Eu(15-coroa-5).4H ₂ O].3Cl.	74
Figura 54 - Espectros de emissão dos complexos (a) [Eu(12-coroa-4).2fen].3F e (b) [Eu(12-coroa-4).2fen].3Cl	75
Figura 55 - Espectro de emissão do complexo [Eu(12-coroa-4).2fen].3Br.	76
Figura 56 - Espectro de emissão do complexo [Eu(12-coroa-4).2fen].3SCN.	76
Figura 57 - Espectro de emissão do complexo [Eu(12-coroa-4).2fen].3ClO ₄ .	77
Figura 58 - Espectro de emissão do complexo [Eu(12-coroa-4).2fen].3NO ₃ .	77
Figura 59 - Espectros dos complexos (a) [Eu(12-coroa-4).bipy.2H ₂ O].3Cl e (b) [Eu(15-coroa-5).bipy.H ₂ O].3Cl.	78
Figura 60 - Espectros dos complexos (a) [Eu(12-coroa-4).bipy.fen].3Cl e (b) [Eu(15-coroa-5).bipy.fen].3Cl.	79
Figura 61 - Espectros dos complexos (a) [Eu(12-coroa-4).2fen].3Cl e (b) [Eu(15-coroa-5).2fen].3Cl.	79
Figura 62 – Espectros de emissão dos complexos (a) [Tb(12-coroa-4).4H ₂ O].3Cl e (b) [Tb(15-coroa-5).4H ₂ O].3Cl.	80

Figura 63 – Espectros de emissão dos complexos (a) $[\text{Tb}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{Cl}$ e (b) $[\text{Tb}(\text{15-coroa-5})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{Cl}$.	81
Figura 64 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}(\text{12-coroa-4})\cdot \text{bipy}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$.	81
Figura 65 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}(\text{15-coroa-5})\cdot \text{bipy}\cdot \text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$.	82
Figura 66 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}(\text{12-coroa-4})\cdot \text{bipy}\cdot \text{fen}]\cdot 3\text{Cl}$.	82
Figura 67 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}(\text{15-coroa-5})\cdot \text{bipy}\cdot \text{fen}]\cdot 3\text{Cl}$.	83
Figura 68 – Espectros de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot \text{terpy}\cdot \text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$, em água e no estado sólido, a 298K.	84
Figura 69 – Espectros de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})\cdot \text{terpy}]\cdot 3\text{Cl}$, em água e no estado sólido, a 298K.	84
Figura 70 – Espectros de emissão do complexo $[\text{Tb}(\text{12-coroa-4})\cdot \text{terpy}\cdot \text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$, em água e no estado sólido, a 298K.	85
Figura 71 – Espectros de emissão do complexo $[\text{Tb}(\text{12-coroa-4})\cdot \text{terpy}\cdot \text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$, em água e no estado sólido, a 298K.	85
Figura 72 – Sonda com complexo de inclusão, neste caso um complexo de térbio, gerando resposta biológica.	92
Figura 73 – Sonda luminescente composta por matriz de sílica funcionalizada com o complexo em sua superfície.	93
Figura 74 – Sonda Luminescente tipo sanduíche, onde temos a matriz ligada ao anticorpo e o complexo luminescente ligado ao antígeno.	94
Figura 75 - Espectros de UV-Vis: (a) 1,10-fenantrolina monohidratada, (b) $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{F}$, (c) $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{Cl}$, (d) $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{Br}$.	96
Figura 76 - Espectros de UV-Vis: (a) 1,10-fenantrolina monohidratada, (b) $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{NO}_3$, (c) $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{SCN}$, (d) $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{ClO}_4$.	96
Figura 77 - Espectros de UV-Vis: (a) 1,10-fenantrolina, (b) $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{Cl}$, (c) $[\text{Tb}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{Cl}$, (d) $[\text{Gd}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{Cl}$.	98
Figura 78 - Espectros de UV-Vis: (a) 2,2'-bipiridina, (b) $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot \text{bipy}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$, (c) $[\text{Tb}(\text{12-coroa-4})\cdot \text{bipy}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$, (d) $[\text{Gd}(\text{12-coroa-4})\cdot \text{bipy}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$.	99
Figura 79 - Espectros de UV-Vis: (a) 2,2'-bipiridina, (b) $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})\cdot \text{bipy}]\cdot 3\text{Cl}$.	100

5).bipy.H₂O].3Cl, (c) [Tb(15-coroa-5).bipy.H₂O].3Cl, (d) [Gd(15-coroa-5).bipy.H₂O].3Cl.

Figura 80 - Espectros de UV-Vis: (a) 1,10-fenantrolina monohidratada, (b) 2,2'-bipiridina, (c) [Eu(12-coroa-4).bipy.fen].3Cl, (d) [Tb(12-coroa-4).bipy.fen].3Cl, (e) [Gd(12-coroa-4).bipy.fen].3Cl.

Figura 81 - Espectros de UV-Vis: (a) 1,10-fenantrolina, (b) 2,2'-bipiridina, (c) [Eu(15-coroa-5).bipy.fen].3Cl, (d) [Tb(15-coroa-5).bipy.fen].3Cl, (e) [Gd(15-coroa-5).bipy.fen].3Cl.

Figura 82 - Espectros de UV-Vis: (a) 2,2':6',2''-terpiridina, (b) [Eu(15-coroa-5).terpy].3Cl, (c) [Tb(15-coroa-5).terpy].3Cl, (d) [Gd(15-coroa-5).terpy].3Cl.

Figura 83 – Espectro de Infravermelho do complexo [Tb(12-coroa-4).4H₂O].3Cl.

Figura 84 – Espectro de Infravermelho do complexo [Gd(12-coroa-4).4H₂O].3Cl.

Figura 85 – Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(15-coroa-5).4H₂O].3Cl.

Figura 86 – Espectro de Infravermelho do complexo [Tb(15-coroa-5).4H₂O].3Cl.

Figura 87 – Espectro de Infravermelho do complexo [Gd(15-coroa-5).4H₂O].3Cl.

Figura 88 – Espectro de Infravermelho do complexo [Tb(12-coroa-4).2fen].3Cl.

Figura 89 – Espectro de Infravermelho do complexo [Gd(12-coroa-4).2fen].3Cl.

Figura 90 – Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(15-coroa-5).2fen].3Cl.

Figura 91 – Espectro de Infravermelho do complexo [Tb(15-coroa-5).2fen].3Cl.

Figura 92 – Espectro de Infravermelho do complexo [Gd(15-coroa-5).2fen].3Cl.

Figura 93 – Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(12-coroa-4).fen.bipy].3Cl.

Figura 94 – Espectro de Infravermelho do complexo [Tb(12-coroa-4).fen.bipy].3Cl.

Figura 95 – Espectro de Infravermelho do complexo [Gd(12-coroa-4).fen.bipy].3Cl.

Figura 96 – Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(15-coroa-5).fen.bipy].3Cl.

Figura 97 – Espectro de Infravermelho do complexo [Tb(15-coroa-5).fen.bipy].3Cl.

Figura 98 – Espectro de Infravermelho do complexo [Gd(15-coroa-5).fen.bipy].3Cl.

Figura 99 – Espectro de Infravermelho do complexo [Tb(12-coroa-4).bipy.2H ₂ O].3Cl.	113
Figura 100 – Espectro de Infravermelho do complexo [Gd(12-coroa-4).bipy.2H ₂ O].3Cl.	113
Figura 101 – Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(15-coroa-5).bipy.H ₂ O].3Cl.	114
Figura 102 – Espectro de Infravermelho do complexo [Tb(15-coroa-5).bipy.H ₂ O].3Cl.	114
Figura 103 – Espectro de Infravermelho do complexo [Gd(15-coroa-5).bipy.H ₂ O].3Cl.	115
Figura 104 – Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(12-coroa-4).terpy.H ₂ O].3Cl.	115
Figura 105 – Espectro de Infravermelho do complexo [Tb(12-coroa-4).terpy.H ₂ O].3Cl.	116
Figura 106 – Espectro de Infravermelho do complexo [Gd(12-coroa-4).terpy.H ₂ O].3Cl.	116
Figura 107 – Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(15-coroa-5).terpy].3Cl.	117
Figura 108 – Espectro de Infravermelho do complexo [Tb(15-coroa-5).terpy].3Cl.	117
Figura 109 – Espectro de Infravermelho do complexo [Gd(15-coroa-5).terpy].3Cl.	118
Figura 110 – Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(12-coroa-4).2fen].3F.	118
Figura 111 – Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(12-coroa-4).2fen].3Br.	119
Figura 112 – Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(12-coroa-4).2fen].3SCN.	119
Figura 113 – Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(12-coroa-4).2fen].3ClO ₄ .	120
Figura 114 – Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(12-coroa-4).2fen].3NO ₃ .	120

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1 – Características das transições eletrônicas típicas para os níveis 7F_J indicados por $J^{9,11}$ para o íon Eu^{3+} .	20
Tabela 2 – Características das transições eletrônicas típicas para os níveis 7F_J indicados por $J^{9,11}$ para o íon Tb^{3+} .	21
Tabela 3 – Ajustes entre os diâmetros das cavidades hidrofílicas de alguns éteres com alguns cátions metálicos.	24
Tabela 4 – Sistema de detecção e exemplos de marcadores.	37
Tabela 5 - Materiais utilizados na síntese dos complexos e da sílica funcionalizada.	41
Tabela 6 – Razões estequiométricas na síntese dos complexos.	45
Tabela 7 – Dados de análise elementar – estudo de contra-íons.	51
Tabela 8 – Dados de análise elementar dos complexos sintetizados.	52
Tabela 9 – Dados de análise elementar do sobrenadante referente ao complexo $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})\text{.terpy}]\text{Cl}$.	54
Tabela 10 – Dados de ponto de fusão – estudo de contra-íons.	55
Tabela 11– Dados de ponto de fusão/decomposição dos complexos sintetizados.	55
Tabela 12 – Dados referentes ao ligante e complexos (figura 28).	58
Tabela 13 – Dados referentes ao ligante e complexos (figura 29).	60
Tabela 14 – Principais bandas de absorção no IV dos ligantes e complexos.	62
Tabela 15 – Complexos do estudo de contra-íons com seus máximos de excitação observados.	66
Tabela 16 – Complexos de európio da série 12-coroa-4 com seus máximos de excitação observados.	70
Tabela 17 – Complexos de térbio da série coroa e seus máximos de excitação.	74
Tabela 18 – Tempos de vida dos complexos da série de terpiridina.	87
Tabela 19 – Valores experimentais de taxas radiativas e não-radiativas; eficiência quântica e parâmetros de intensidade, dos complexos $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\text{.terpy.H}_2\text{O}]\text{.3Cl}$ e $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})\text{.terp}]\text{.3Cl}$.	87
Tabela 20 – Dados dos espectros da série dos contra-íons.	98
Tabela 21 – Dados referentes ao ligante e complexos (figura 32).	99

Tabela 22 – Dados referentes ao ligante e complexos (figura 78).	100
Tabela 23 – Dados referentes ao ligante e complexos (figura 79).	101
Tabela 24 – Dados referentes ao ligante e complexos (figura 80).	102
Tabela 25 – Dados referentes ao ligante e complexos (figura 81).	103
Tabela 26 – Dados referentes ao ligante e complexos (figura 82).	104

INTRODUÇÃO GERAL

INTRODUÇÃO GERAL

A partir da década de 80 intensificou-se o interesse sobre o *Design* e a síntese de novos ligantes orgânicos, com a finalidade de coordenar ou encapsular íons lantanídeos¹, constituindo os chamados Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL's) solúveis em meio fisiológico². Com o auxílio da espectroscopia resolvida no tempo, estes compostos vêm sendo paulatinamente testados e utilizados como marcadores em diagnósticos clínicos e pesquisas biológicas^{3,4}.

A preparação de nanopartículas altamente luminescentes aplicadas à detecção biológica tem sido um dos mais importantes campos de estudo da nanobiotecnologia⁵. Várias técnicas têm sido desenvolvidas para o preparo de nanopartículas, que apresentam vantagens devido a sua alta fotoestabilidade e forte luminescência, tais como nanopartículas semicondutoras (*quantum dots*) e de sílica dopadas com luminóforos⁶. Neste contexto, a sílica de Stöber desempenha um papel importante, devido a sua alta estabilidade mecânica, capacidade de incorporar moléculas e controle no tamanho das partículas, proporcionando assim um suporte rígido em solução⁷.

Neste trabalho foram sintetizados novos complexos de íons lantanídeos com éteres coroa e ligantes heterobiaris e heterotriaris, no intuito de obter compostos que apresentem solubilidade e alta luminescência em meio aquoso, para que possam ser

¹ J-M. Lehn, J-B. R. Vains, Tetrahedron Letters, 30 (1989) 17, 2209-2212.

² F-B. Wu, C. Zhang, Anal. Biochem., 311 (2002) 1, 57-67.

³ P. Siivola, K. Pettersson, T. Piironen, H. Lilja, A. Bjartell, Urology, 56 (2000), 682-688.

⁴ H. Härmä, A-M. Pelkkikangas, T. Soukka, P. Huhtinen, S. Huopalahti, T. Lövgren, Anal. Chim. Acta, 482 (2003) 2, 157-164.

⁵ P. M. A. de Farias, B. S. Santos, R. L. Longo, R. Ferreira, C. L. César, Mat. Chem.Phys., 89 (2005) 1, 21-27.

⁶ Z. Ye, M. Tan, G. Wang, J. Yuan, Talanta, 65 (2005), 206-210.

⁷ W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, J. Colloid Interf. Sci., 26 (1968), 62.

incorporados e/ou ligados na sílica de Stöber, e posteriormente utilizados em ensaios imunológicos para PSA⁸ (Antígeno Específico da Próstata).

Recentemente, foi desenvolvido um novo método de preparação de nanopartículas de sílica dopadas com um complexo de íon lantanídeo⁶, que vêm sendo testadas como marcador biológico utilizando fluorescência resolvida no tempo. Vale salientar que estudos onde utiliza-se complexos de lantanídeos dopados a nanopartículas são recentes, porém apresentam-se como um novo campo, tanto para estudos fundamentais quanto para propostas de aplicações biotecnológicas.

Neste contexto o presente trabalho mostra-se interdisciplinar, onde pretende-se estudar química de coordenação, química do estado sólido, espectroscopia de íons lantanídeos visando aplicações biológicas

Esta dissertação está subdividida nos seguintes itens:

- Capítulo 1 – uma introdução sobre aspectos relevantes para a definição da matriz de sílica, dos ligantes utilizados, características gerais dos lantanídeos e imunoensaios;
- Capítulo 2 - Procedimentos de preparação e métodos de caracterização utilizada para os complexos de lantanídeos;
- Capítulo 3 - Resultados e discussão dos dados obtidos, em particular as técnicas de espectroscopia de excitação e emissão, utilizadas para caracterizar os complexos;
- Finalmente, discutiremos nos capítulos 4 e 5, as conclusões da dissertação e perspectivas futuras para a continuação desta linha de pesquisa durante o doutoramento.

⁸ T. Soukka, K. Anttonen, H. Härmä, A-M. Pelkkikangas, P. Huhtinen, T. Lövgren, Clin. Chim. Acta, 328 (2003) 1-2, 45-58.

OBJETIVOS

OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos:

1. Sintetizar e caracterizar novos compostos de coordenação de íons lantanídeos com ligantes éteres coroa, heterobiaris e heterotriaris, que apresentam elevados rendimentos quânticos de emissão e comportam-se com DMCL's;
2. Investigar a influência da natureza dos ligantes na intensificação da luminescência e no rendimento quântico de emissão dos complexos de Eu(III) e Tb(III), em solução e no estado sólido, determinando os níveis de energia dos ligante (através dos complexos de Gd(III)) que estão em ressonância e participam diretamente do processo de transferência de energia;
3. Determinar teoricamente a geometria dos complexos, a posição e natureza dos estados excitados dos ligantes nos complexos e a eficiência de transferência de energia ligante-metal, através das equações de taxas envolvidas nestes processos. Para tal, as estruturas dos complexos serão otimizadas usando o método semi-empírico, desenvolvido pelo grupo de Arquitetura Molecular, da UFPE. Os parâmetros de intensidades f-f teóricos serão ajustados aos valores experimentais com base nas expressões, contendo as contribuições dos mecanismos de dipolo-elétrico forçado e acoplamento dinâmico, utilizando o Modelo Simples de Recobrimento desenvolvido pelo Prof. Oscar Malta, da Universidade Federal de Pernambuco;
4. Síntese das nanopartículas de sílica, a partir do método de Stöber, para incorporação e funcionalização da superfície com os complexos sintetizados, para utilização em fluoroimunoensaios heterogêneos na determinação de PSA, com excitação dos marcadores na região do ultravioleta e visível.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Capítulo 1

1.1 SÍLICA

O termo sílica refere-se aos compostos de óxido de silício, SiO_2 , nas suas várias formas cristalinas ou sílicas amorfas. O dióxido de silício é o composto binário de oxigênio e silício mais comum, formado pelos dois elementos mais abundantes na crosta da Terra. A sílica e seus compostos constituem cerca de 60% em peso de toda a crosta terrestre, sendo portanto, o principal constituinte de rochas, areia e seus produtos de decomposição⁹.

O SiO_2 é um composto eletricamente neutro cujas unidades estruturais são tetraedros de SiO_4 ¹⁰. Existem pelo menos nove maneiras diferentes de arranjar os tetraedros de modo a compartilhar todos os oxigênios, estes modos de arranjo geométrico correspondem aos nove polimorfos conhecidos de SiO_2 , dos quais alguns são conhecidos apenas como substâncias sintéticas.

Cada um destes polimorfos¹¹ tem sua morfologia, dimensões de cela unitária e energia reticular características. Os polimorfos de alta temperatura possuem estruturas abertas e com menor energia reticular. Das variedades de baixa pressão (quartzo a e b, tridimita de alta e baixa temperatura e cristobalita de alta e baixa temperatura) é o quartzo que exibe simetria mais baixa e o retículo mais compacto; a cristobalita que exibe a maior simetria e o retículo mais dilatado. Cada uma dessas variedades pode transformar-se em outro mediante o rompimento das ligações silício-oxigênio e o rearranjo dos tetraedros em outro padrão.

Uma orientação aleatória das unidades SiO_4 resulta em materiais amorfos, como mostra a Figura 1. Sílicas amorfas são utilizadas como dessecante, adsorvente e catalisador^{12,13}. Na sua forma vítrea é muito utilizada na indústria de vidro e como componentes óticos. A sílica é um material essencial às indústrias de vidros, cerâmicas e refratários, e é uma importante matéria prima na produção de silicatos solúveis, silício e seus derivados carbeto de silício e silicones.

⁹ R. K. Iller. *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York, 1979.

¹⁰ C. Airoidi, R. F. de Farias, *Quím. Nova*, 24 (2000), 4.

¹¹ Dissertação de Mestrado de Cesar R. da Silva (1998), do Instituto de Química, da UNICAMP.

¹² J. A. A. Sales, C. Airoidi; *J. of Non-Cryst. Solids*, 330 (2003), 142-149.

¹³ Dissertação de Mestrado de José D. R. dos Santos (1999), do Instituto de Química, da UNICAMP.

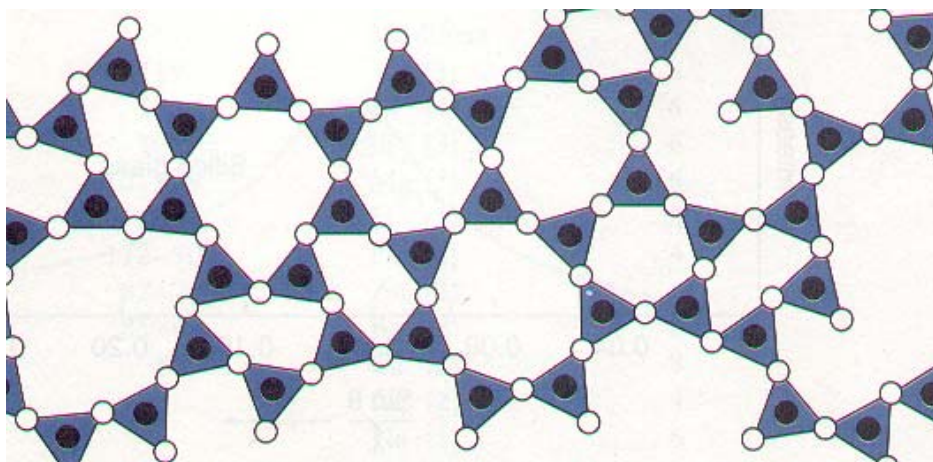


Figura 1 – Representação das unidades tetraédricas da sílica amorfa, ausência de ordenamento à longa distância.

O conhecimento sobre propriedades da sílica amorfa torna-se relevante na preparação de suportes químicos, devido a sua estabilidade mecânica e térmica, rigidez, grande área superficial e propriedades superficiais^{14,15}(hidrofóbica/hidrofílica).

A sílica gel, considerada um polímero inorgânico, é formada por unidades tetraédricas, onde os átomos de silício internos tendem a manter esta conformação, devido ao oxigênio que forma a ligação siloxano ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$). Os átomos de silício superficiais completam sua esfera de coordenação através de ligações com grupos hidroxilas, formando os chamados grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$). Na camada externa da sílica podem existir grupos siloxanos expostos. Os silanóis podem existir nas formas: livre (ou isolado), geminal e vicinal (ou ligado). Um par de silanóis vicinal pode ser chamado de um par ligado (Figura 2).

Os sítios reacionais para processos de adsorção ou modificação química¹⁶ são os silanóis¹⁷, os quais são espécies hidrofílicas que apresentam alta reatividade devido à acidez e estabilidade da ligação Si-O; sendo esta última consequência da retrodoação eletrônica do par de elétrons do oxigênio para o orbital d vazio do átomo de silício; o que garante a estes compostos vantagens na síntese de novos materiais. Os grupos siloxanos são bastante estáveis devido a sua hidrofobicidade.

¹⁴ J. Nawrocki, J. of Chromat. A, 779(1997) 29-71.

¹⁵ F. A. Pavan, L. Franken, C. A. Moreira, T. M. H. Costa, E. V. Benvenutti, Y. Gushikem, J. Colloid Interf. Sci., 243 (2001), 413-416.

¹⁶ A. R. Cestari, E. F. S. Vieira, J. de A. Simoni, C. Airoidi; Thermo. Acta, 348 (2000), 25-31.

¹⁷ A. Gambero, L. T. Kubota, Y. Gushikem, C. Airoidi, J. M. Granjeiro, E. M. Tagia, E. F. C. Alcântaras, J. Colloid Interf. Sci., 185 (1997), 313-316.

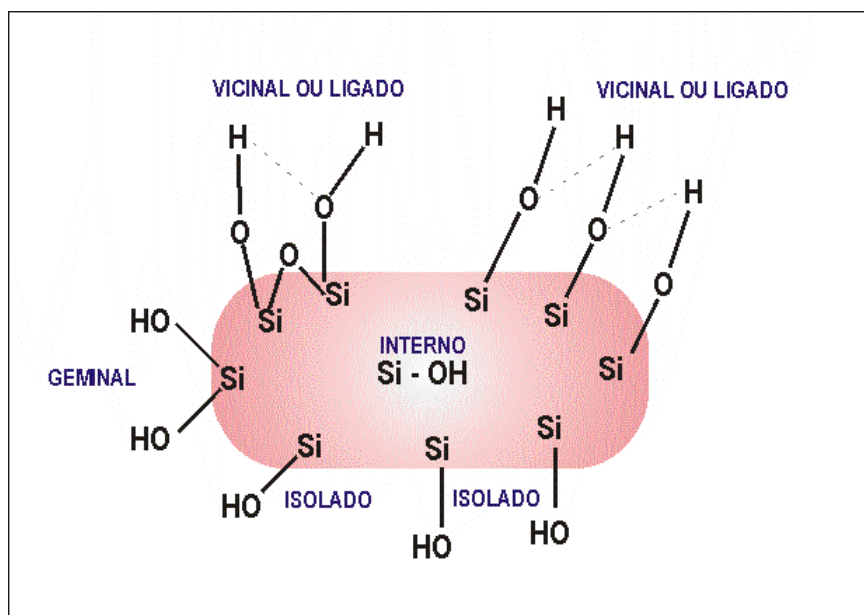


Figura 2 – Representação da superfície da sílica com grupos silanóis.

A sílica-gel pode ser sintetizada pura¹⁸, dopada¹⁹ ou funcionalizada²⁰, podendo-se inclusive controlar o diâmetro das esferas e a área superficial obtida. Pode-se ainda preparar sílica a partir de soluções supersaturadas de ácido silícico²¹ ou reações entre silicato de sódio e ácido sulfúrico. Nessa reação observa-se a formação de um hidrosol, que lentamente se contrai para formar uma estrutura sólida de sílica gel, chamada hidrogel. O gel sólido é quebrado e lavado para remover o subproduto da reação, o sulfato de sódio, que pode modificar com as propriedades do material formado²², criando estruturas porosas.

A preparação de nanopartículas de sílica tem se mostrado interessante devido a propriedade de confinamento quântico^{23,24}. Em 1968, Stöber et al.²⁵, apresentaram um método eficaz de preparação de partículas esféricas monodispersas de sílica (Figura 3), por hidrólise de tetraetilortossilicato (TEOS), em meio etanólico, na presença de

¹⁸ H. Izutsu, F. Mizukami, P. K. Nair, Y. Kiyozumi, K. Maeda, J. Mater. Chem., 7 (1997), 767.

¹⁹ D. C. M. Dutoit, M. Schneider, P. Fabriziooli, A. Baiker, J. Mater. Chem., 7 (1997), 271.

²⁰ Z. Ahmad, M. I. Sarwar, J. E. Mark, J. Mater. Chem., 7 (1997), 259.

²¹ A. C. Makrides, M. Turner, J. Slaughter, J. Colloid Interf. Sci., 73 (1980), 345.

²² W. K. Lowen, E. C. Broge, J. Phys. Chem., 65 (1961), 16.

²³ W. Yang, C. G. Zhang, H. Y. Qu, H. H. Yang, J. G. Xu, Anal. Chim. Acta, 503 (2004), 163-169.

²⁴ C. A. R. Costa, A. P. Leite, F. Galembeck, J. Phys. Chem., 107 (2003), 4747-4755.

²⁵ W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, J. Colloid Interf. Sci., 26 (1968), 62.

amônia. As partículas de **sílica de Stöber** tem distribuição uniforme de tamanho e são usadas como modelos de partículas coloidais em um grande número de experimentos²⁶.

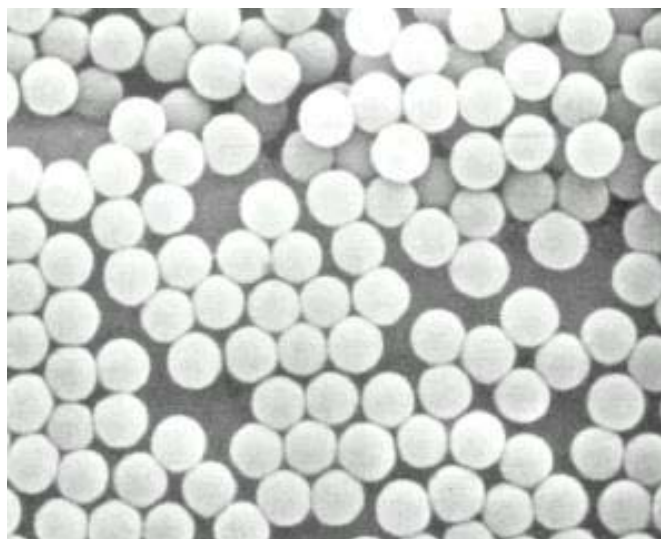


Figura 3 – Partículas esféricas monodispersas de sílica²⁷.

O diâmetro efetivo das partículas pode ser medido por espectroscopia de correlação de fótons e microscopia eletrônica de transmissão. Os tamanhos de partículas podem variar da ordem de 60 a 310 nm (Figura 4), isto, só depende da quantidade de hidróxido utilizado. Portanto, nas bordas das partículas, mais fortemente hidratadas, são ricas em grupos silanol. Segundo *Iller*²⁸, apenas os átomos de Si da superfície das partículas de sílica estariam ligados a grupos OH.

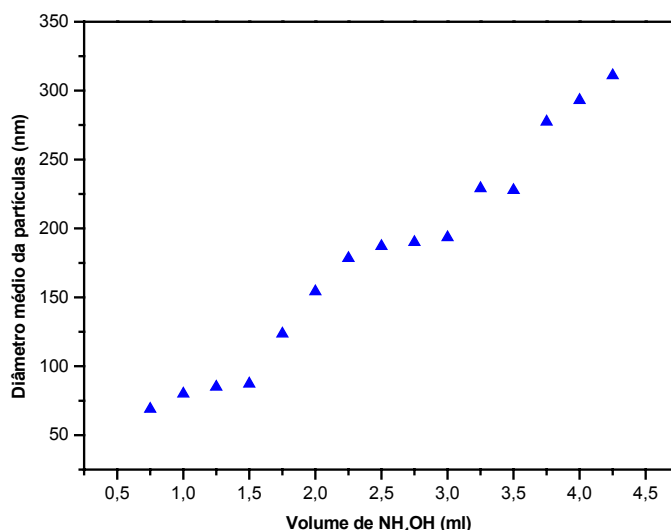


Figura 4 – Tamanhos das partículas de sílica controladas a partir da adição de NH₄OH.

²⁶ E. Matijevic, Chem. Mater., 5 (1993), 426.

²⁷ L. I. Hench, J. K. West, Chem. Rev., 90 (1990), 33-72.

²⁸ R. K. Iller, The Chemistry of Silica, Wiley, New York, 1979, p. 7-10.

A heterogeneidade das partículas da ordem de 60-80nm indica que o processo de crescimento das partículas é iniciado pela formação de cadeias pouco ramificadas de siloxanos, que se agregam gerando partículas pequenas com composição química heterogênea. Nas partículas maiores, as cadeias hidrofílicas movem-se em direção ao seu exterior, de forma a reduzir a tensão interfacial.

A reatividade das unidades silanóis permite modificação química da superfície da sílica, possibilitando diversas aplicações. Amplamente usada em equipamentos de cromatografia líquida e gasosa, as sílicas modificadas são usadas como agentes quelantes para a complexação de metais^{29,30,31} em solução, suportes para catálise^{32,33} química, sensores eletroquímicos^{34,35}, imobilização de enzimas em suportes sólidos e adsorção de proteínas do sangue³⁶.

O deslocamento de um hidrogênio ativo, usualmente em um grupo silanol, é a chamada sililação, que ocorre a partir de um agente sililante. Este age como intermediário capaz de promover a ligação de um material orgânico a um inorgânico à superfície, obtendo-se com isso vantagens da presença de um substrato insolúvel, que são os grupos siloxanos no interior da sílica.

1.1.1 Funcionalização da Sílica

Como comentado anteriormente, uma maneira de explorar a reatividade de grupos silanóis na superfície da sílica consiste na reação de sililação, onde um alcoxissilano passa a ser quimicamente ligado à superfície, cuja operação é denominada de organofuncionalização. Os alcoxissilanos, chamados de compostos sililantes, são alcóxidos de silício que apresentam ao menos uma unidade do tipo alquila³⁷.

Os agentes sililantes são classificados de acordo com o número de grupos alcóxidos ligados ao átomo de silício, representado por F (Figura 5); e, N é o número de ligações

²⁹ C. Airoidi, A. S. Gonçalves, *Colloids Surf.*, 28(1997), 199.

³⁰ C. M. M. Costa, C. Pesco, *Quím. Nova*, 16(1993), 18.

³¹ A. M. Lazarim, C. A. Borgo, Y. Gushikem; *Quím. Nova*, 25, 3 (2002), 499-501.

³² J. P. Collman, J. A. Belmont, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, 105(1983), 7288.

³³ P. V. der Vort, K. Possemiers, E. Vansant, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 92(1996), 843.

³⁴ L. A. Kurihara, S. T. Fujiwara, R. V. S. Alfaya, Y. Gushikem, A. A. S. Alfaya, S. C. de Castro; *J. Colloid Interf. Sci.*, 274 (2004), 579-586.

³⁵ A. M. S. Lucho, F. L. Pisseti, Y. Gushikem; *J. Colloid Interf. Sci.*, 275 (2004), 251-256.

³⁶ B. Arkles, R. Lyndziski, W. Brinigar, T. Chao, In *silano, Surfaces and Interfaces*, New York, 1986.

³⁷ E. J. Nassar, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro; *Quím. Nova*, 25(2002), 27-31.

Si-C, determinando, portanto, a sua reatividade em reações de condensação. Quanto maior o número de grupos alcóxidos maior será a reatividade do silicato à superfície da sílica. O composto formado a partir de reações entre a sílica e agentes sililantes, podem apresentar propriedades como rigidez e estabilidade térmica semelhante a do óxido inorgânico, sendo considerados promissores na confecção de suportes para ensaios biológicos³⁸.

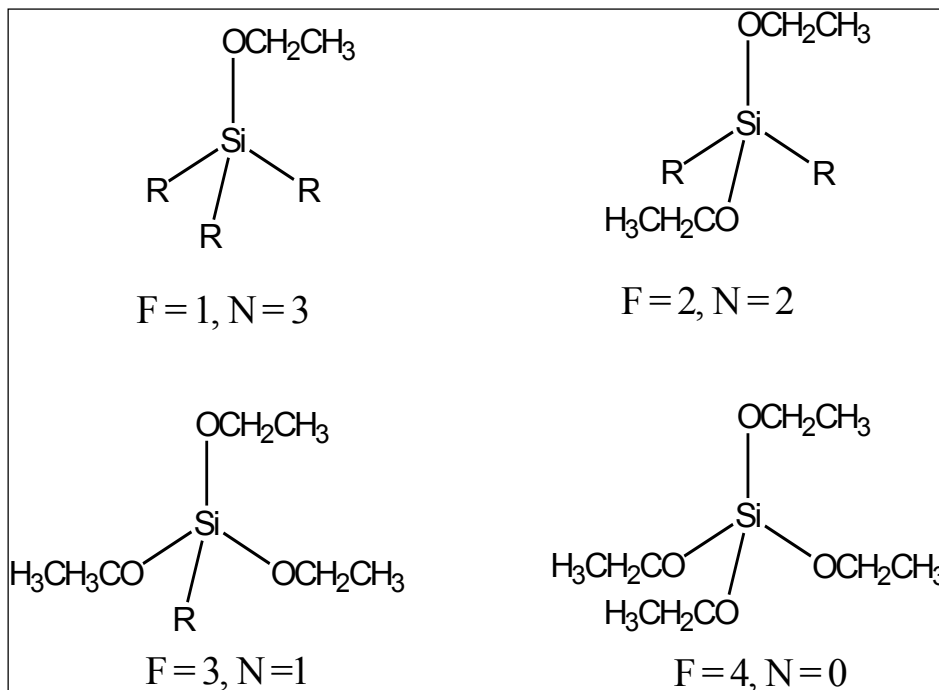


Figura 5 – Reatividade dos alcóxidos de silício.

Os agentes sililantes mais comuns podem ser representados pela fórmula geral (Y)₃–Si–R–X, onde X é o grupo funcional relativo a molécula orgânica, R é a cadeia carbônica; já o Y pode ser um cloro ou um alcóxido (OR'), sendo o segundo centro, mais reativo, pois é sensível a reações de hidrólise³⁹.

A ligação ≡Si-C é extremamente estável, devido a propriedades específicas do átomo de silício, que devido sua baixa acidez de Lewis, forma uma ligação apolar que é responsável pelo sucesso destes reagentes, assim é estabelecida a ligação química efetiva.

A obtenção de sílicas modificada depende do tipo de material final proposto, neste trabalho utilizaram-se duas técnicas de preparação destes materiais.

³⁸ W. Yang, C. G. Zhang, H. Y. Qu, H. H. Yang, J. G. Xu, *Analy. Chim. Acta*, 503 (2004), 163-169.

³⁹ C. Airolti, R. F. de Farias, *Quím. Nova*, 27(2004) 1, 84-88.

1. MÉTODO DE RECOBRIMENTO EM CONDIÇÕES ANIDRAS

Consiste na ativação dos grupos silanóis da superfície da sílica através de tratamento térmico e sob vácuo, com a finalidade de retirar água adsorvida por ligações de hidrogênio. Em seguida, a modificação da superfície é feita através de reações dos grupos silanóis com cloro ou alcoxisilanos⁴⁰ (Figura 6).

Nessas reações necessita-se de um controle rigoroso de umidade, evitando todo tipo de água, pois esta pode hidrolisar o agente sililante. Este processo é bastante reprodutível devido à formação de uma fase do tipo monomérica sobre toda a superfície do sólido. Dependendo do tipo do agente que se deseja ligar a rede inorgânica, principalmente os clorossilanos, é necessário o uso de catalisadores para facilitar o processo de condensação.

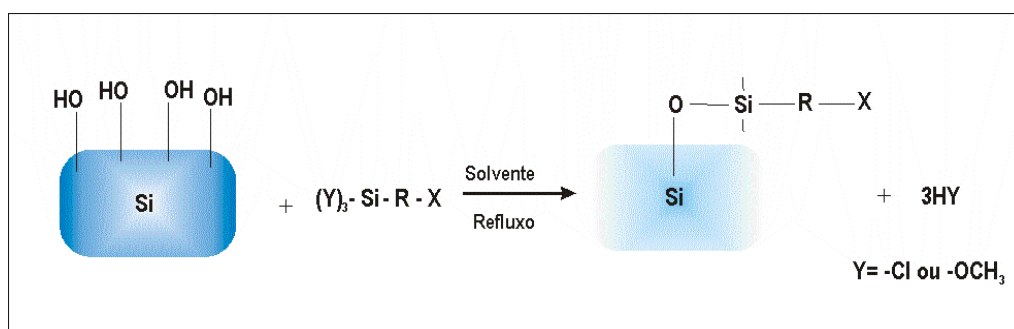
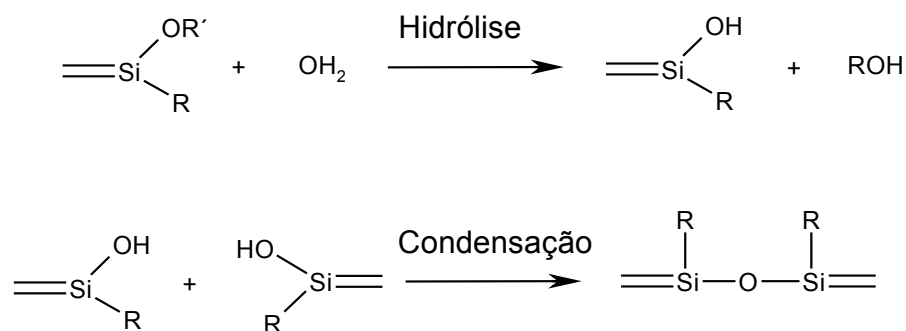


Figura 6 – Esquema genérico para a sililação de superfície em condições anidras.

Os processos de hidrólise e condensação, dos agentes sililantes (Esquema 1), são similares às reações de precursores de formação da cadeia de sílica, como por exemplo: Tetraetilortosilicato (TEOS) e Tetrametilortosilicato (TMOS).



Esquema 1 – Reações de Hidrólise e Condensação em Agentes Sililantes⁴¹.

⁴⁰ Nassar, E. J., Serra, O. A.; Quím. Nova, 23 (1), 16-19 (2000).

⁴¹ C. J. Brinker, J. Non-Cryst. Solids, 100 (1988), 31-50.

2. RECOBRIMENTO DA SUPERFÍCIE DA SÍLICA EM CONDIÇÕES NÃO ANIDRAS

Basicamente consiste de uma pré-hidrólise do agente sililante formando os grupos silanóis, os quais reagem com os silanóis da superfície da sílica. Neste método são formados siloxanos do substrato inorgânico com o orgânico (Figura 7). O solvente utilizado geralmente é álcool/água ou acetonitrila/água, objetivando uma melhoria na solubilização do clorossilano ou alcoxissilano. Entretanto, a formação da ligação covalente entre a superfície da sílica e o agente sililante não é imediata, pois com a condensação em todas as direções do agente sililante faz com que ocorram ramificações tridimensionais, o que dificulta a ligação siloxano do composto organossilano.

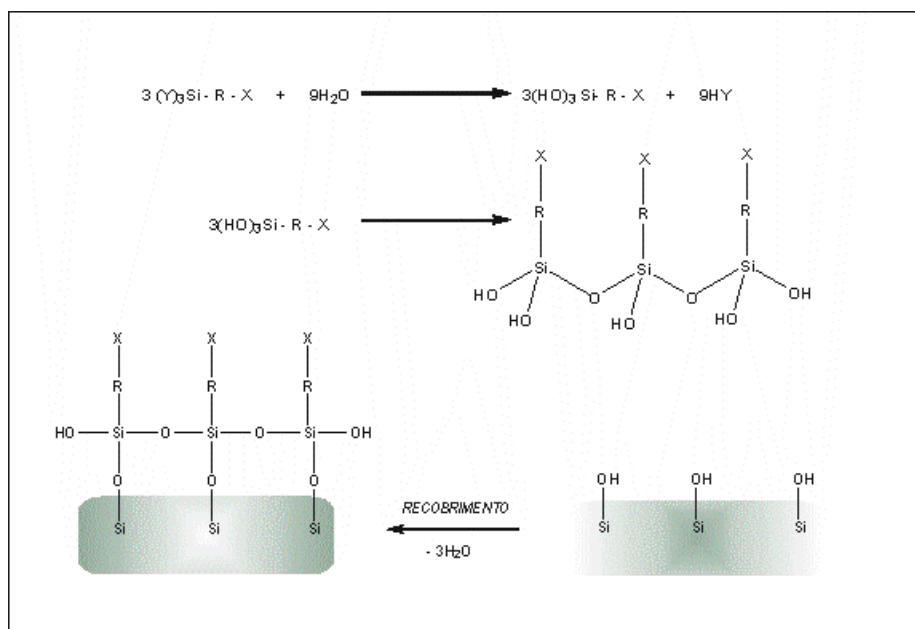


Figura 7 – Esquema para a sililação de superfície em condições não anidras.

Há o interesse de modificar a superfície da sílica-gel, para que esta possa incorporar materiais biológicos ou complexos de íons lantanídeos, fazendo com que o sistema final torne-se uma sonda luminescente com aplicações em imunoensaios heterogêneos.

1.2 ÍONS LANTANÍDEOS

As primeiras terras raras foram descobertas graças às pesquisas feitas em 1794 por Johan Gadolin, quando investigava o minério iterbita encontrado em Ytterby na Suécia em 1788. Mais tarde, ao pesquisar a cerita, Jöns Jacob Berzelius supôs ter descoberto um elemento, que seria a terra de cerita. Entre 1839 e 1843, Carl Gustav Mosander, colaborador e discípulo de Berzelius conseguiu separar a terra ítria que por desagregação deu origem aos óxidos de térbio, de érbio e do próprio ítrio⁴².

Em 1789, o francês Paul-Émile Lecoq de Boisdran separou por precipitação o samário do “didímio”. Em 1880, o sueco Per Teodor Cleve conseguiu desdobrar o óxido de érbio nos óxidos de túlio, de hólmio e de érbio propriamente dito. Cinco anos depois, o austríaco Karl Auer, barão Von Welsbach, separou também do “didímio” os óxidos de praseodímio e de neodímio com base em métodos de diferenças de solubilidade e basicidade. Trabalhos posteriores levaram outros pesquisadores à descoberta dos lantanídeos restantes, que compreendiam elementos químicos de características peculiares⁴³.

A história das terras-raras aponta para a dificuldade de separação dos diversos elementos por meio de processos químicos⁴⁴. O desenvolvimento de procedimentos radioativos e dos métodos de espectroscopia de massa, baseados na separação de átomos em função de seu peso, fornece um meio eficaz para a determinação da abundância de cada um desses elementos.

Segundo a comissão de nomenclatura em química inorgânica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), os metais terras raras compreendem os elementos da série do lantânio (La e Lu), incluindo o Sc (escândio) e Y (ítrio), enquanto que lantanídeos (Ln) são reservados aos elementos do cério ao lutécio^{45,46}. Apesar do Sc e Y apresentarem estruturas eletrônicas diferentes dos elementos da série do La, suas propriedades químicas são semelhantes aos elementos desta série, justificando suas inclusões na classe dos elementos terras raras. Os

⁴² N. Kaltsoyannis, P. Scott, *The f elements*, Oxford University Press. Inc. (1999).

⁴³ N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press. Oxford (1984).

⁴⁴ Dissertação de Mestrado de F. R. G. Silva (1995), do Departamento de Química Fundamental, da UFPE

⁴⁵ A. Abraão, *Química e Tecnologia das Terras Raras*, Série Tecnológica Mineral, 66, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro (1994).

⁴⁶ “Comission on Nomeclature of Inorganic Chemistry”, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960), 5523.

lantânídeos que apresentam geralmente número de oxidação 3+, possuem uma configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^N$ tanto no estado sólido quanto em solução⁴⁷.

Os elétrons do nível $4f^N$ são protegidos por orbitais mais externos, que são completamente preenchidos $5s^2$ e $5p^6$ (Figura 8), minimizando interações com o campo de ânions ligantes ou dipolos. Este efeito também conhecido como efeito de blindagem, confere aos espectros eletrônicos linhas estreitas, característica importante para diversas aplicações.

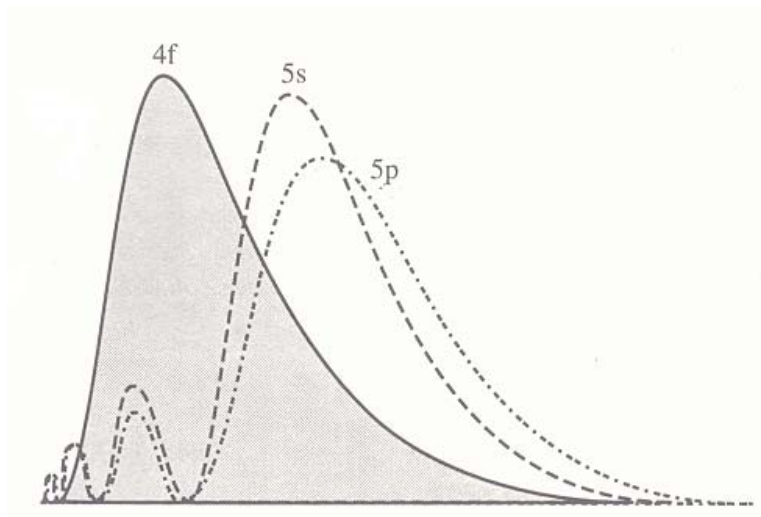


Figura 8 –Gráfico da densidade eletrônica em função da distância ao núcleo para orbitais 4f, 5s e 5p.

Os estados eletrônicos destes íons são representados por termos espectroscópicos $^{2S+1}L_J$, como podemos observar através do diagrama da Figura 9 para os íons lantanídeos, onde **L** corresponde ao momento angular orbital total (0,1,2,3,...ou equivalentes à S,P,D,F,...), **S** é o número quântico de momento angular de spin total, e, **J** o número quântico que descreve o momento angular total ($J = L + S$)⁴⁸.

⁴⁷ Luminescent Materials, G. Blasse, B. C. Grabmaier Heidelberg, Spring-Verlag (1994).

⁴⁸ O. L. Malta, L. D. Carlos, Quim. Nova, 26 (2003), 889-895.

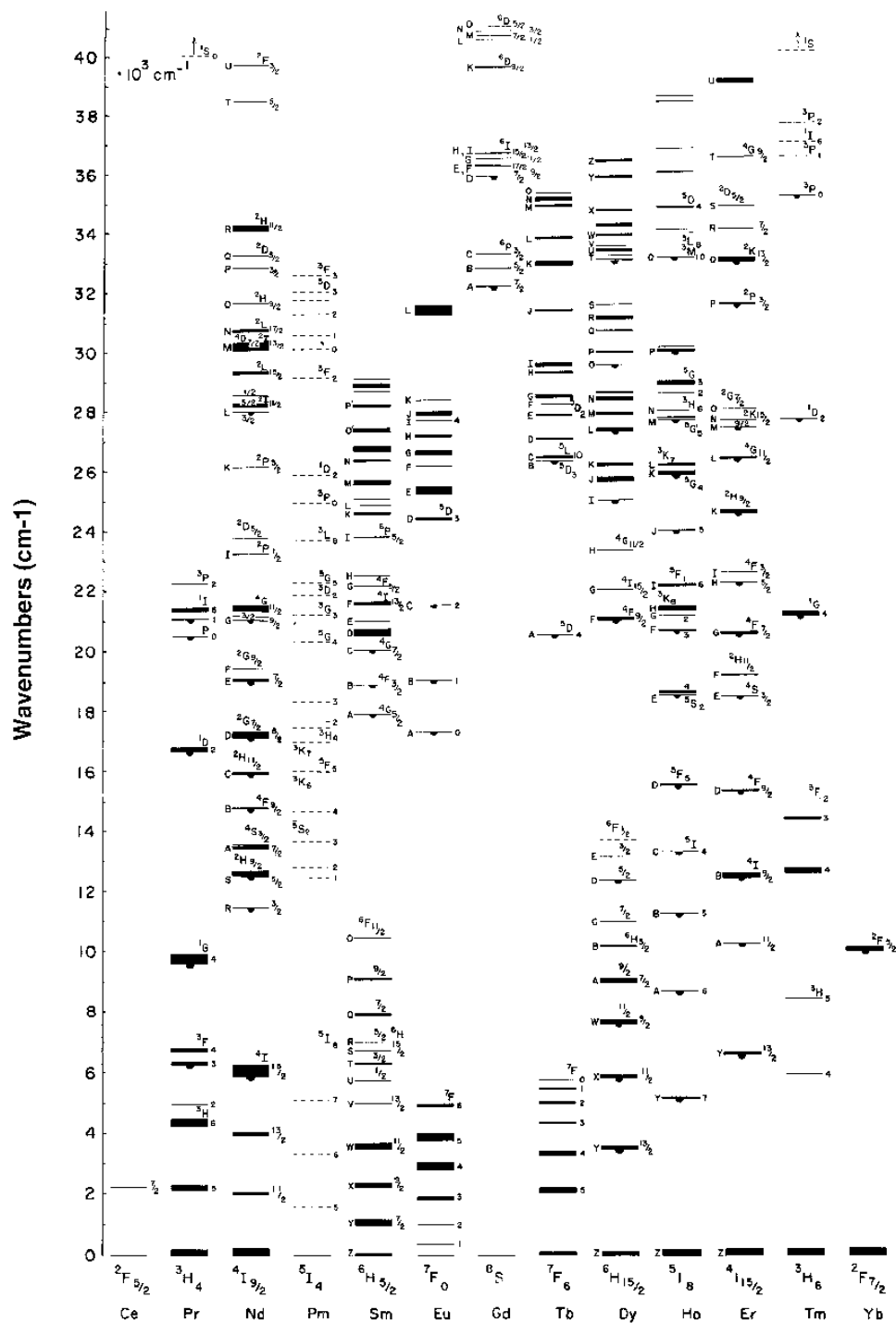


Figura 9 – Estados eletrônicos dos íons lantanídeos definidos pelos termos espectroscópicos $2S+1L$.

A luminescência dos íons lantanídeos decorre de transições 4f-4f que são proibidas pela regra de *Laporte* (mecanismo de dipolo elétrico), porém é relaxada em complexos sem centro de inversão, pois neste caso a paridade não é bem definida⁴⁹.

O íon livre (ambiente de simetria esférica) tem seu Hamiltoniano dividido em três parcelas em ordem crescente de magnitude (Figura 10): campo central (H_O), repulsão coulombiana (H_C) e uma terceira que é dada pela interação spin-órbita (H_{SO}), responsável pelos estados $^{2S+1}L_J$.

A interação com o campo ligante (H_{CL}) provoca a quebra de degenerescência no J , originando $2J+1$ estados, podendo ser chamada de Efeito Zeeman ou Stark, para casos de campos magnéticos ou elétricos respectivamente. A partir desta interação os “ J_s ” deixam de ser bons números quânticos e os estados do íon podem ser descritos pelas representações irreduzíveis do grupo pontual a qual este pertence.

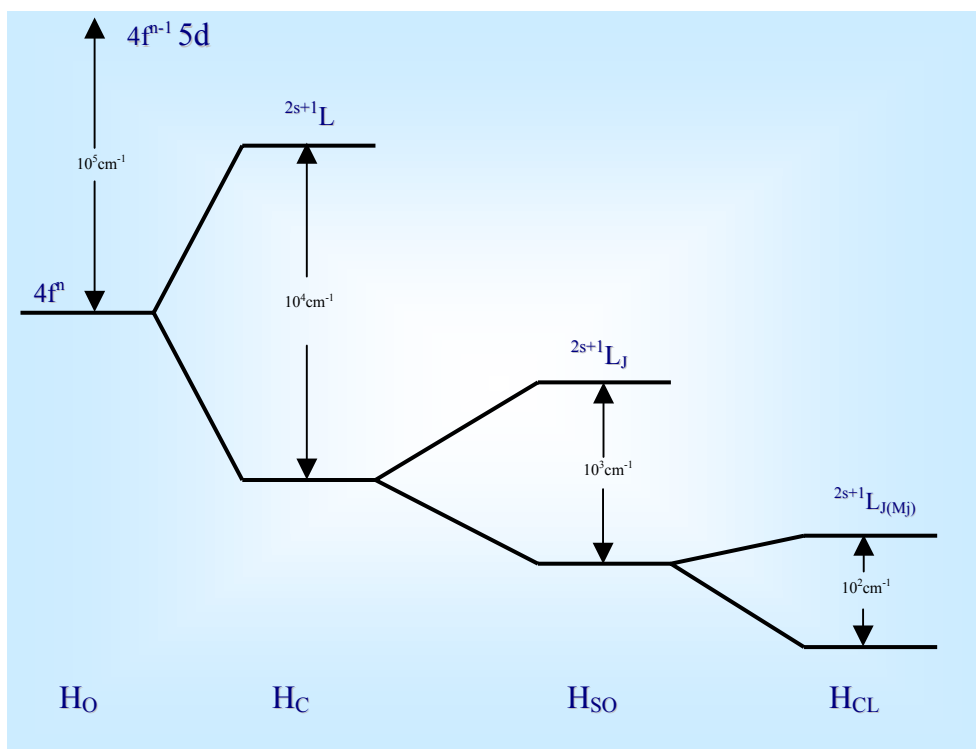


Figura 10 - Interações dos potenciais H_O , H_C , H_{SO} e H_{CL} com níveis de energia de configuração $4f^N$.

⁴⁹ B. R. Judd, Phys. Rev., 127(1962), 750-761.

O relaxamento das regras de seleção gera transições do tipo dipolo elétrico forçado. Para essas transições, a intensidade depende do ambiente químico em que o íon encontra-se, sendo algumas delas chamadas de hipersensíveis⁵⁰.

No caso do íon Eu^{3+} cuja configuração é $[\text{Xe}] 4f^6$, os estados excitados em ordem crescente de energia são $^5\text{D}_0$ ($\sim 17000 \text{ cm}^{-1}$), $^5\text{D}_1$ ($\sim 19000 \text{ cm}^{-1}$), $^5\text{D}_2$ ($\sim 21000 \text{ cm}^{-1}$), $^5\text{D}_3$ ($\sim 24000 \text{ cm}^{-1}$), $^5\text{L}_6$ ($\sim 25000 \text{ cm}^{-1}$) e $^5\text{D}_4$ ($\sim 27000 \text{ cm}^{-1}$)⁵¹ (Figura 11). A luminescência é observada na região do vermelho na (Tabela 1) devido a transições do estado excitado de menor energia $^5\text{D}_0$ aos multipletos $^7\text{F}_J$, sendo a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ considera a transição hipersensível.

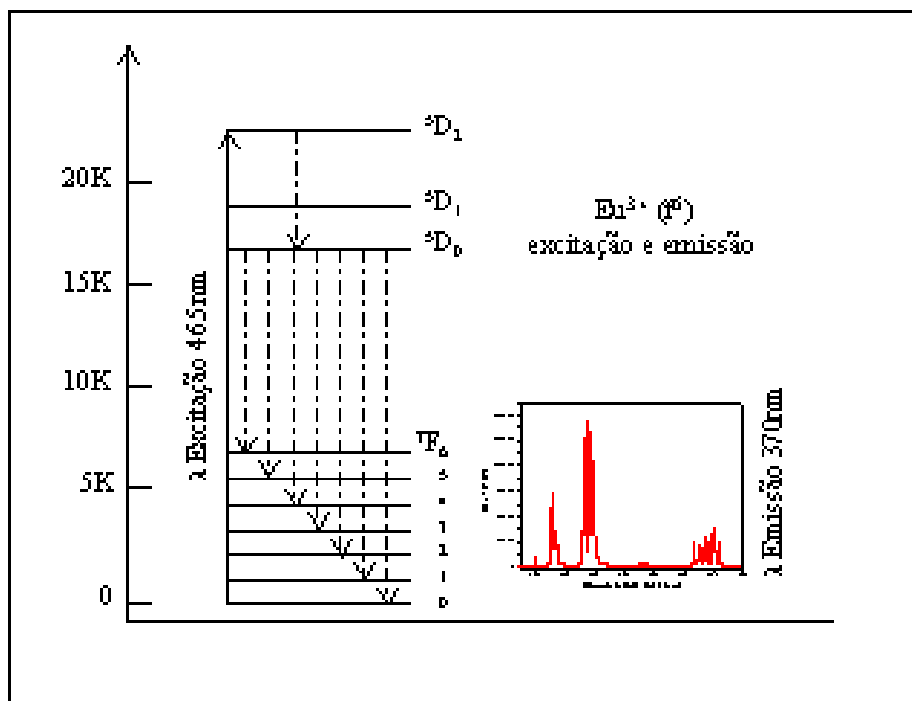


Figura 11 – Excitação e emissão do íon Eu^{3+} .

⁵⁰ Blasse, G. e Grabmaier, B. C.; “Luminescent Material”, Ed. Springer Verlag Berlim Heidelberg, Alemanha (19994).

⁵¹ Samelson, H.; Brecher, C. e Lempicki, A.; J. Chem. Phys., 64, 10 (1967).

Tabela 1 – Características das transições eletrônicas típicas para os níveis 7F_J indicados por $J^{9,11}$ para o íon Eu^{3+} .

Nível emissor	J	Tipo de mecanismo	Intensidade	Comentários
5D_0	0	DEF	Fraca	Transição proibida não degenerada aumenta pela mistura dos J.
	1	DM	Forte	Permitida, independente da vizinhança.
	2	DEF – AD	Forte-muito forte	Hipersensível, ausente se estiver num centro de inversão.
	3	DEF	Fraca	Proibida, sempre muito fraca.
	4	DEF	Forte	Sensível ao ambiente químico.
	5	DEF	Fraca	Proibida, raramente observada.
	6	DEF	Fraca	Raramente observada.
5D_1	0	DM	Fraca	Raramente detectada.
	1	DEF	Fraca	Sensível ao meio.
	2	DEF	Fraca	Raramente medida.

* DEF = dipolo elétrico forçado; AD = acoplamento dinâmico; DM = dipolo magnético.

No íon térbio cuja configuração é $[\text{Xe}] 4f^8$, os estados excitados são: 5D_4 ($\sim 21000 \text{ cm}^{-1}$) e 5D_3 ($\sim 26000 \text{ cm}^{-1}$). A transição responsável pela emissão na região do verde parte do nível excitado 5D_4 para o estado fundamental 7F_5 . Todas as transições que partem do 5D_4 são geralmente observadas, e a de maior intensidade é a $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ sendo às 7F_0 e 7F_1 de baixa intensidade.

Assim como no caso do íon európio, o térbio também apresenta transições sensíveis ao ambiente químico, especialmente para as $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,4,2}$. As transições do íon Tb^{3+} estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – Características das transições eletrônicas típicas para os níveis 7F_J indicados por $J^{9,11}$ para o íon Tb^{3+} .

Nível emissor	J	Tipo de mecanismo	Intensidade	Comentários
5D_4	6	DEF	Forte	Sensível ao ambiente químico.
	5	DM	Forte	Independente da vizinhança.
	4	DEF	Forte	Sensível ao ambiente químico.
	3	DEF	Média	Pouco intensa.
	2	DEF	Fraca	Sensível ao ambiente químico.
	1	DEF	Fraca	Sempre fraca.
	0	DEF	Fraca	Sempre fraca.

*DEF = dipolo elétrico forçado; DM = dipolo magnético.

1.3 COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS

Na teoria de coordenação desenvolvida por Alfred Werner, em 1900, postulou-se que o íon metálico é rodeado por vários ligantes e que as propriedades do composto resultantes são determinadas pela natureza da ligação e geometria dos ligantes ao redor do íon⁵². Estudos dos compostos de coordenação com íons lantanídeos começaram durante a década de 40, no intuito de melhorar os processos de separação dos elementos⁵³. Em 1961 iniciou-se um novo capítulo na química inorgânica, onde complexos de lantanídeos (Ln^{3+}) com ligante β -dicetonas são estudados extensivamente (transferência de energia intramolecular, excitação do íon metálico e eficiência quântica)⁵⁴, visando principalmente aplicações analíticas. Tais estudos, levaram a descoberta da ação laser do complexo por benzoilacetato de európio em 1962 e 1964⁵⁵.

Os íons lantanídeos apresentam uma tendência a ligar-se a moléculas de água, e são classificados como ácidos duros. Íons nesta classificação ligam-se a bases duras contendo oxigênio e/ou nitrogênio, como átomos ligantes. A pequena razão carga/raio

⁵² A. Werner, Zeitschr. Inorg. Chem., 3 (1893), 276.

⁵³ D. F. Peppard. Separation of Rare Earths, John Wiley and Sons, new York, 38 (1961).

⁵⁴ G. A. Grosby, R. E. Whan, R. M. Aline, J. Chem. Phys., 34 (1961) 743.

⁵⁵ H. M. Samelso, A. Lampic, V. A. Brophy, C. Breecher, J. Chem. Phys., 40 (1964), 2545.

influencia o caráter iônico da ligação meta-ligante, além do número de coordenação, que pode variar desde três até doze, sendo NC = 8 e 9, os mais comuns⁵⁶.

Alguns destes compostos apresentam alto rendimento quântico de emissão e são denominados Dispositivos Moleculares Conversores de Luz^{57 58}(DMCL), os quais possuem diversas aplicações práticas – por exemplo, podem ser usados em análises biomédicas como sondas luminescentes extremamente sensíveis⁵⁹, como agentes de contraste em imagem de ressonância magnética^{60,61}, como também aplicados como dispositivos eletroluminescentes⁶² e dosímetros para radiação ultravioleta⁶³.

1.3.1 Ligantes Utilizados

1.3.1.1 Éteres Coroa

Os agentes complexantes também chamados de **ionóforos**, que significa transportadores de íons, podem ser classificados em éteres coroa, coronantes, criptandos e podantes⁶⁴ (Figura 12). Eles podem ser substâncias orgânicas cíclicas ou acíclicas, hospedeiros, que contém em sua estrutura a fórmula genérica $(X-CH_2-CH_2)_n$, onde X = oxigênio, nitrogênio e/ou enxofre. A classificação é distinta para os casos supracitados; os coronantes são monocíclicos ligados a qualquer átomo doador; criptandos são compostos oligocíclicos esféricos contendo heteroátomos; podantes são coronantes e criptandos acíclicos com heteroátomos; e o termo éter coroa é reservado para os oligoéteres cíclicos que contém exclusivamente oxigênios como átomo doador.

⁵⁶ Tese de Doutorado de F. R. G. Silva (1999), Departamento de Química Fundamental, UFPE.

⁵⁷ Sabbatini, N., Guardigli, M., Lehn, J. M. Coord. Chem. Rev., 123, 201-228 (1993).

⁵⁸ G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. Santa-Cruz, E. F. da Silva Jr., Coord. Chem. Rev., 196 (2000), 165-195.

⁵⁹ G. Imbuchi, Phys. Rev., 153 (1967).

⁶⁰ P. Wang, M. Saadioui, C. Schmidt, V. Böhmer, V. Host, J. F. Desreux, J-F. Dozol, Tetrahedron, 60 (2004) 11, 2509-2515.

⁶¹ J. Tianzhu, W. Xiangyun, V. Comblin, J. F. Desreux, J. of Inorg. Biochem., 43(1991) 2-3, 637.

⁶² R. Reyes, M. Cremona, E.E.S. Teotonio, H.F. Brito, O.L. Malta, Chem. Phys. Lett., 396 (2004), 1-3, 54-58.

⁶³ C. G. Gameiro, C. A. Achete, R. A. Simão, E. F. da Silva, Jr., P. A. Santa-Cruz, J. of Alloy.Comp.,344 (2002) 1-2, 385-388.

⁶⁴ W. O. Lin, J. T. X. Brito Neto, Quím. Nova, 21(1998) 5.

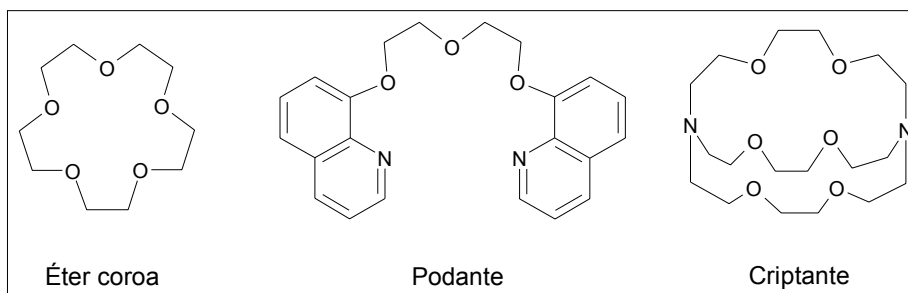


Figura 12 – Classes de Ionóforos.

Em 1987, os éteres coroa foram descritos por *Charles Pedersen, Donald Cram e J. M. Lehn*, os quais posteriormente, receberam o Nobel de Química. Dentre suas aplicações destacam-se a capacidade de catalisar reações entre duas fases de pouca afinidade como uma fase iônica e uma orgânica⁶⁵.

Os éteres coroa são chamados da forma X-coroa-Y, sendo X o número total de átomos no anel, e Y o número de átomos de oxigênio. O [1,4,7,10,13,16] hexaioxaciclooctadecano, ou dibenzo-18-coroa-6 foi o primeiro éter sintético, o qual foi obtido em forma de cristais brancos fibrosos, que apresentaram pouca solubilidade em metanol, porém tornaram-se solúveis com a adição de um sal de sódio.

Esta descoberta abriu fronteiras na química de coordenação, pois tais compostos formam complexos de inclusão, que são semelhantes em muitos aspectos à de antibióticos macrocíclicos responsáveis pelo transporte iônico, através de membranas naturais e sintéticas.

A propriedade mais marcante nos éteres coroa é a sua habilidade de formar complexos estáveis com cátions de metais alcalinos, alcalinos terrosos e lantanídeos (Tabela 3). Esses complexos apresentam ligações íon-dipolo e sua geometria é determinada pelo ajuste da cavidade do éter ao diâmetro do cátion (Figura 13).

⁶⁵ G. W. Gokel, W. M. Leevy, M. E. Weber, Chem. Rev., 104 (2004), 2723-2750.

Tabela 3 – Ajustes entre os diâmetros das cavidades hidrofílicas de alguns éteres com alguns cátions metálicos.

Cátion	Diâmetro do cátion (Å)	Éter coroa	Diâmetro da cavidade (Å)
Li^+	1,36	12-coroa-4	1,2-1,5
Na^+	1,90	15-coroa-5	1,7-2,2
K^+	2,66	18-coroa-6	2,6-3,2
Cs^+	3,38	21-coroa-7	3,4-4,3
$\text{Eu}^{3+}_{(\text{n.c.}=8)}$	1,066	12-coroa-4	1,2-1,5
		15-coroa-5	1,7-2,2
		18-coroa-6	2,6-3,2
$\text{Gd}^{3+}_{(\text{n.c.}=8)}$	1,053	12-coroa-4	1,2-1,5
		15-coroa-5	1,7-2,2
		18-coroa-6	2,6-3,2

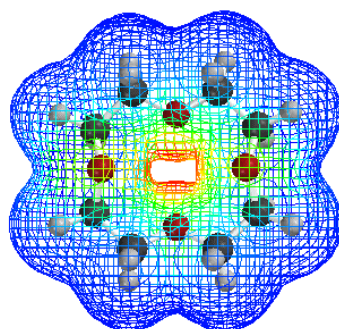


Figura 13 – Representação da nuvem eletrônica no 12-coroa-4.

A estabilidade destes compostos depende dos seguintes fatores: relação diâmetro do cátion e o diâmetro da cavidade; número adequado de oxigênios capazes de coordenar; alta densidade de carga no cátion; baixa polaridade do solvente; ânion polarizável e lipofílico.

A partir de dados de raio atômico, relação diâmetro e alta densidade do cátion, é possível determinar quais íons seriam “ideais” para o uso de um determinado éter coroa. Trabalhos na literatura mostram a síntese de complexos de lantanídeos com éteres coroa, com finalidade de estudar propriedades espectroscópicas⁶⁶, e aplicados como sensores para capturar íons^{67,68}. Estes complexos possuem além dos éteres como

⁶⁶ M. C. F. C. Felinto, C. S. Tomiyama, H. F. Brito, E. E. S. Teotônio, O. L. Malta, J. Solid State Chem., 171 (2003), 189-194.

⁶⁷ G. W. Gokel, W. M. Leevy, M. E. Weber, Chem. Rev., 104 (2004), 2723-2750.

⁶⁸ J. Montenegro, E. Perez-Inestrosa, D. Collado, Y. Vida, R. Suau, Org. Lett., 6 (2004), 2353-2355.

ligantes, β -dicetonas para completar a esfera de coordenação dos íons, em nenhum dos trabalhos da literatura são reportados a síntese utilizando ligantes heterobiaris e heterotriaris. Neste trabalho foram sintetizados 30 complexos inéditos, utilizando bipyridina, fenantrolina e terpiridina, para a substituição de moléculas de água da primeira esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} .

1.3.1.2 Ligantes Heterobiaris e Heterotriaris

Como dito anteriormente, o número de coordenação mais comuns em compostos de coordenação com íons lantanídeos é de 8 ou 9, portanto além de acomodar uma molécula do éter coroa, o mesmo ainda comporta 2-4 moléculas de água^{69,70}. As moléculas de água diminuem a intensidade de emissão dos íons, propiciando o decaimento não-radiativo pelo acoplamento vibrônico O-H, o que podemos observar pela Figura 14, portanto torna-se imprescindível o uso de heteroligantes⁷¹ neutros como a 2,2'-bipyridina, 1,10-fenantrolina e a 2,2':6',2''-terpiridina (Figura 15).

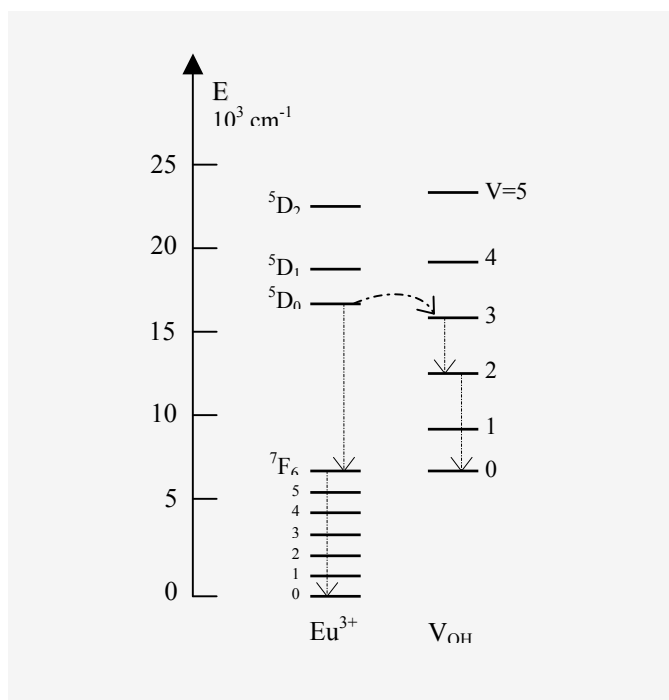


Figura 14 – Decaimentos não-radiativos através dos modos vibracionais do grupo O-H, devido a estados ressonantes ao íon.

⁶⁹ Cheng, M. T. e Rinehart, K. L.; JACS, 100, 7411 (1978).

⁷⁰ a) Napier, G. D. R.; Neilson, J. D. e Sherpherd, T. M.; J.C.S. Faraday 2, 71, 1487 (1975). b) Neilson, J. D. e Shepherd, T.M.; J.C.S. Faraday 2, 72, 557 (1976).

⁷¹ G. F. de Sá, L. H. A. Nunes, J. Alloys Comp., 196 (1993), 17-23.

Estes ligantes são bi e tri-dentados, e coordenam-se através do nitrogênio. O uso de ligantes heterobiariis já foi muito descrito na literatura e sua síntese é bastante conhecida, pois favorecem a formação de complexos devido a sua forte interação com outros ligantes aromáticos e/ou eletronegativos⁷².

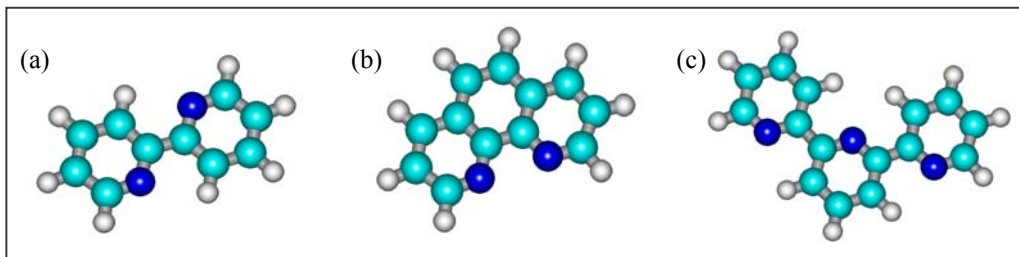


Figura 15 – Os ligantes 2,2'-bipiridina (a), 1,10-fenantrolina (b) e a 2,2':6',2''-terpiridina (c).

1.3.2 Transferência de Energia Ligante/Metal

O termo luminescência estabelecido em 1888 pelo físico alemão *Eihard Wiedemann*, “para todos os fenômenos de luz não condicionados ao aumento da temperatura”⁷³, posteriormente foi relacionado com a diferença de energia entre dois estados quânticos, o emissor e o estado fundamental. Em 1942, foi reportado por *Weissman* o processo de sensibilização da luminescência dos complexos de íons lantanídeos⁷⁴, demonstrando que sob excitação na região dos ligantes, estes sistemas exibem emissões características do íon metálico central. Notou-se que um ligante orgânico apresentando alto coeficiente de absortividade molar, ϵ , quando coordenado ao íon metálico é capaz de transferir energia eficientemente para o íon lantanídeo, intensificando assim sua luminescência. Além disso, o ligante pode ser escolhido no sentido de fornecer ao sistema uma funcionalidade com desejadas propriedades, como: solubilidade e afinidade de ligação.

A luminescência em compostos de coordenação com íons lantanídeos, envolve alguns mecanismos de transferência de energia que descrevemos abaixo:

⁷² Frey, S. T.; Gong, M. L. e De W., W. Horrocks Jr.; *Inorg. Chem.*, 33 (15), 3229 (1994).

⁷³ Bünzli, J-C e Choppin, G. R.; “Lanthanides Probes In Life, Medical and Environmental Science”, Ed. Elsevier, Amsterdam (1989).

⁷⁴ S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.*, 214 (1942) 10.

1. Emissão por parte do ligante, que se deve à transferência de energia do metal para o ligante ou por característica intrínseca do ligante;
2. Emissão do íon metálico pela própria absorção dentro de sua configuração $4f^n$, que podem ocorrer via dipolo elétrico forçado, acoplamento dinâmico e vibrônico, e dipolo magnético;
3. Emissão do íon lantanídeo através de uma transferência intramolecular do ligante excitado, resultando em transições radiativas dentro do nível f do íon.

Os níveis de energia localizados no ligante podem ser representados a partir das possibilidades de decaimentos da energia absorvida (Figura 16). As setas sólidas indicam absorção e emissão da radiação, e as pontilhadas indicam transições não-radiativas (sem emissão de fóton).

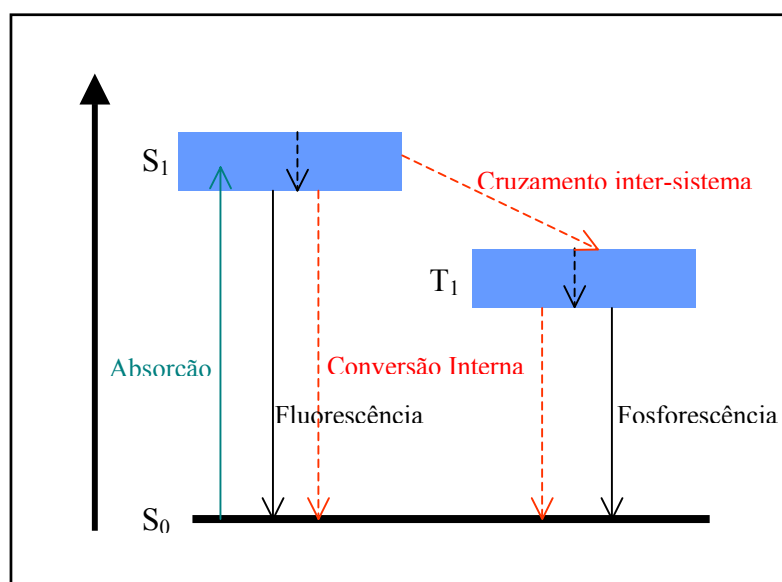


Figura 16 – Níveis de energia de uma molécula orgânica.

O processo de fluorescência refere-se à transição radiativa entre estados de mesma multiplicidade (ex.: $S_1 \rightarrow S_0$). O tempo de vida deste processo é da ordem de 10ns^{75} . A Fosforescência é uma transição radiativa que envolve mudança no número quântico de spin total S ($2S+1$), ocasionando uma transição proibida por spin (ex.: $T_1 \rightarrow S_0$), conseqüentemente o tempo de vida para tal transição aumenta, ficando da ordem de microsegundos.

⁷⁵ J. N. Demas. J. Chem. Educ., 60(1983) 803.

Existem três mecanismos⁷⁶ pelos quais pode-se descrever os processos de transferência de energia intramolecular:

- Mecanismo I – Após o cruzamento inter-sistema entre o estado singlete (S_1) e o tripleto (T_1) localizados no ligante, ocorre uma transferência de energia de T_1 para um estado ressonante de baixa energia (N_1), localizado no íon lantanídeo (Figura 17). Posteriormente, ocorre emissão de luz através das transições intraconfiguracionais $4f^N$ características do íon Ln;

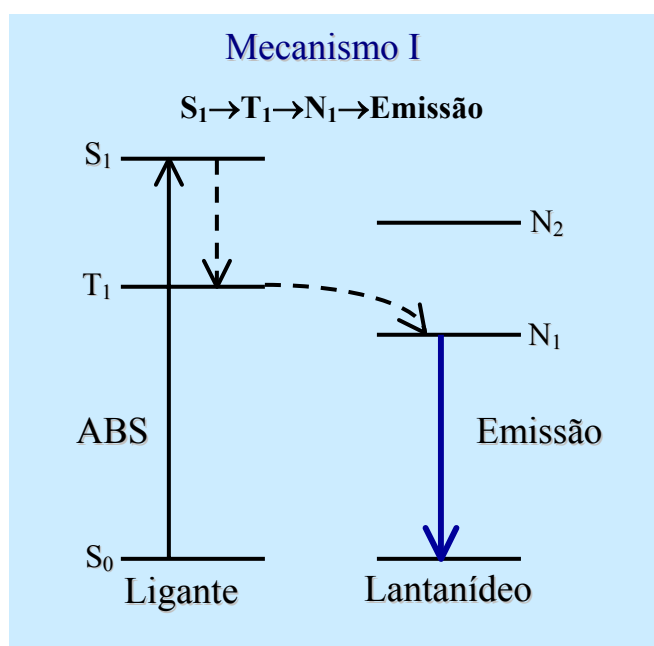


Figura 17 – Mecanismo de transferência de energia do ligante (T_1) para o nível de baixa energia do íon lantanídeo.

- Mecanismo II – Neste caso, o estado T não participa do processo de transferência de energia, sendo considerado apenas a transferência direta do estado excitado S_1 para um estado de baixa energia (N_1) do íon lantanídeo (Figura 18).

⁷⁶ G. A. Crosby, R.E. Whan, R. M. Alire, J. Chem. Phys., 34 (1961), 223.

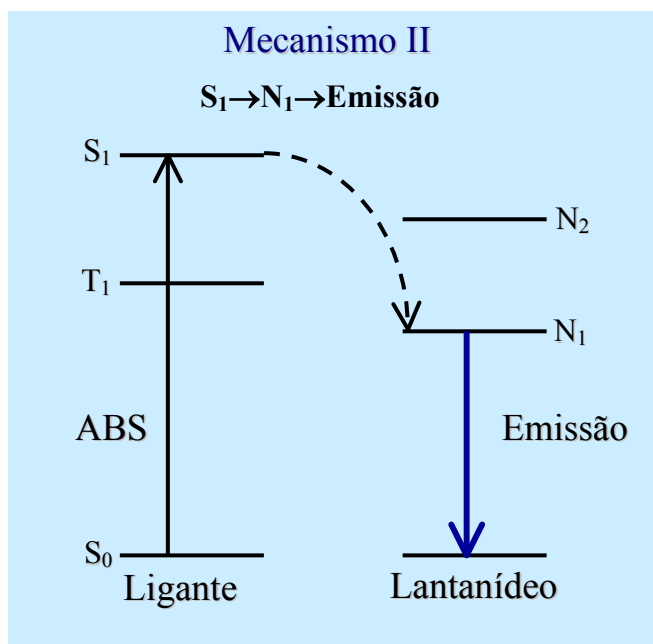


Figura 18 – Mecanismo de transferência de energia do ligante (S_1) para o nível (N_1) do lantanídeo.

- Mecanismo III – O processo de transferência de energia é descrito pelas seguintes etapas: i) transferência de energia do estado S_1 para um nível excitado do íon metálico (N_2); ii) transferência de energia do nível N_2 (Ln^{3+}) para o estado tripleto de ligante; iii) transferência de energia do estado T para o nível N_1 do íon Ln (III) (Figura 19).

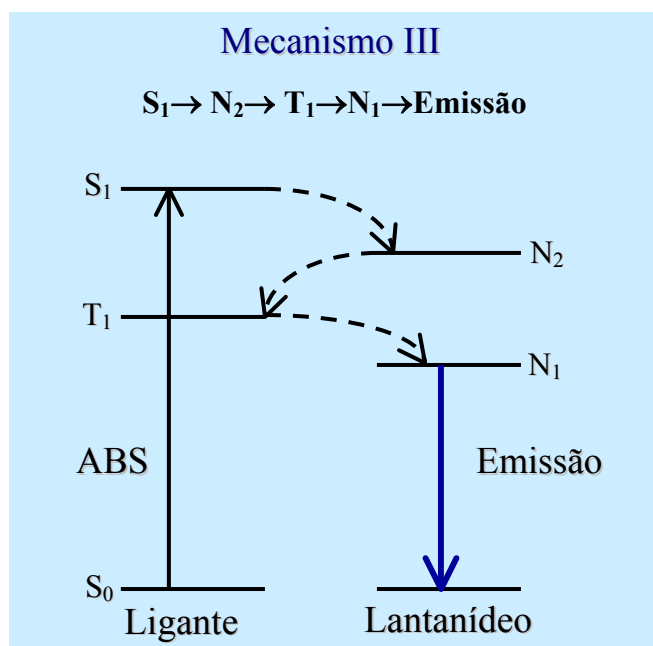


Figura 19 – Mecanismo de transferência de energia do ligante (S_1) para o nível (N_2) do lantanídeo.

A Figura 20 ilustra os principais processos fotofísicos envolvendo mecanismos de transferência de energia intramolecular em compostos de coordenação contendo íons Ln^{3+} . Pode-se descrever esses processos da seguinte forma (Figura 20)

- Absorção de energia na região do UV pelos ligantes, levando a excitação para o estado singlete (S_1), a partir de uma taxa de excitação ($A_{\text{exc.}}$);
- O estado S_1 pode sofrer um decaimento não-radiativo (W_{NR}) para o estado tripleto (T_1), ou transferir energia por uma taxa de W_{TE} para um estado ressonante excitado do íon lantanídeo (N_3);
- O estado tripleto pode transferir energia de forma não-radiativa para o nível (N_2) do lantanídeo, a partir de uma taxa de transferência de energia (W_{TE^*}).
- O nível N_2 pode perder energia de forma não-radiativa (relaxação) para um nível de mais baixa energia excitado do íon (N_1), sendo este o responsável pela emissão de luz.

Os canais de supressão da luminescência podem ser o mecanismo de retro-transferência (W_{RT}) e bandas de transferência de carga (TC) que tenham baixa energia.

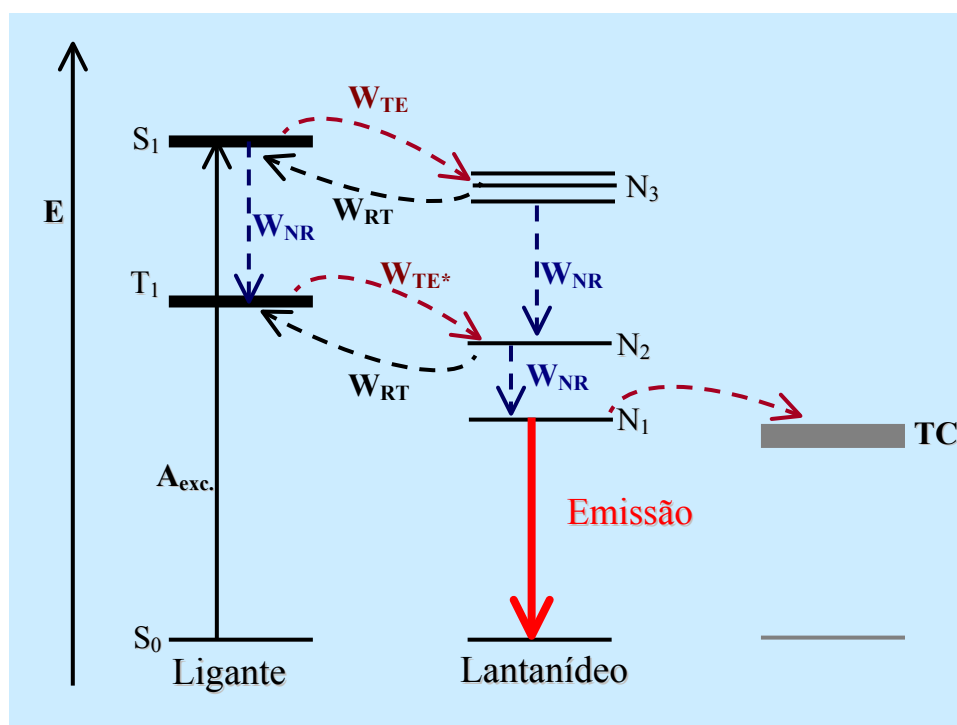


Figura 20 – Esquema dos níveis de energia envolvidos no processo de transferência de energia ligante-metal.

Medidas de tempo de vida elucidam os processos que envolvem os complexos sintetizados, e a partir destes dados é possível conhecer algumas propriedades importantes, como: taxas radiativas e não radiativas, eficiência quântica e fatores de covalência. O balanceamento entre absorção, decaimentos não-radiativos, transferência de energia e taxas de emissão, fornecem a intensidade de emissão do íon envolvido.

1.4 TAXAS RADIATIVAS E NÃO-RADIATIVAS

O tempo de vida (τ) é constituído de componentes radiativas e não-radiativas, e, obtido usando-se uma aproximação de um sistema de dois níveis⁷⁷. A variação da população do nível emissor, 5D_0 e 5D_4 , para os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} respectivamente, é dada por:

$$\frac{dn_{emissor}}{dt} = -K_T n_{emissor} \quad (1)$$

Onde K_T é definido pela soma da taxa radiativa (A_{RAD}) com a taxa não-radiativa (W_{NR}). Integrando-se a equação (1), obtêm-se um decaimento exponencial da luminescência de cada complexo, cujo tempo de vida é definido como, o tempo necessário para a população do estado emissor decair de 1/e da população inicial. Podemos determinar a taxas radiativas e não-radiativas a partir da taxa total que é dada pela seguinte equação:

$$A_{total} = \frac{1}{\tau} = A_{RAD} + W_{NR} \quad (2)$$

A eficiência quântica (η) é expressa razão do número de fótons emitidos pelo número de fótons totais⁷⁸ (absorvido e emitidos), correspondendo a seguinte equação:

$$\eta = \frac{A_{RAD}}{A_{rad} + W_{NR}} \quad (3)$$

⁷⁷ M. D. Lumb; Luminescent Spectroscopic, Academic Press Inc., london, 109 (1978).

⁷⁸ A. Bril; Absolute efficiencies of phosphors with ultraviolet and cathode-ray excitation, in: Luminescence of organic and Inorganic Materials, Ed. Kallman and Spruch John Wiley, New York, 479-493 (1962).

1.5 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DOS PARÂMETROS DE INTENSIDADES

Os parâmetros de intensidades experimentais (Ω_λ) do íon európio trivalente, são determinados a partir da seguinte expressão:

$$I_{J-J'} = \eta \omega_{J-J'} A_{J-J'} N_J \quad (4)$$

Onde; N_J é a população do nível emissor (J); η é a energia da transição $J-J'$; e, $A_{J-J'}$ é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein. A transição $^5D_0 - ^7F_1$, por não depender de valores de Ω_λ ⁷⁹, é utilizada como referência na determinação dos parâmetros Ω_2 e Ω_4 (Equação 5).

$$A_{J-J'} = \frac{S_{J-J'}}{S_{0-1}} \frac{\omega_{0-1}}{\omega_{J-J'}} A_{0-1} \quad (5)$$

Na equação acima observa-se uma correlação entre as frequências das transições ($\omega_{0-1}/\omega_{J-J'}$), as áreas sob as curvas ($S_{J-J'}/S_{0-1}$), determinadas a partir do espectro de emissão do complexo, e, a taxa de emissão da referência, A_{0-1} , que é definido pela equação 6:

$$A_{0-1} = 0,31 \cdot 10^{-11} (n)^3 (\tilde{\nu})^3 \quad (6)$$

Onde n é o índice de refração (valor médio utilizado de 1.5) e, $\tilde{\nu}$ refere-se ao número de ondas da transição 0-1. A partir destas equação torna-se possível a determinação dos parâmetros de intensidades experimentais⁸⁰, que são dados pela equação 7:

$$\Omega_\lambda = \frac{3\eta C^3 A_{0-\lambda}}{4e^2 \omega^3 \chi \langle ^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| ^5D_0 \rangle^2} \quad (7)$$

⁷⁹ M. C. F. C. Felinto, C. S. Tomiyama, H. F. Brito, E. E. S. Teotonio, O. L. Malta, J. of Sol. State Chem., 171 (2003), 189-194.

⁸⁰ O. L. Malta, Mol. Phys., 42 (1981), 65-72.

O fator de correção de *Lorentz* (χ) é dado pela equação 8:

$$\chi = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \quad (8)$$

Os elementos de matriz reduzido $\langle {}^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2$, estão estabelecidos, por *Carnall et al.*⁸¹, cujos valores são: $\langle {}^7F_2 \| U^{(2)} \| {}^5D_0 \rangle^2 = 0,0032$ e $\langle {}^7F_4 \| U^{(4)} \| {}^5D_0 \rangle^2 = 0,0023$.

A partir de valores experimentais dos parâmetros de intensidade podem ser feitas estimativas do grau de covalência dos complexos, para grandes valores de Ω_λ temos predominantemente para as transições pelo mecanismo de acoplamento dinâmico⁸².

1.6 O MODELO SPARKLE

O *design* de novos ligantes capazes de formar complexos estáveis e luminescentes com íons lantanídeos é uma área de grande interesse na química computacional. Muitos desses compostos demonstram boa eficiência no processo de transferência de energia, e devido à dificuldade de se obter dados cristalográficos, por causa da problemática de obtenção de cristais desses complexos, tornam-se fundamentais cálculos teóricos que elucidem suas geometrias proporcionando a previsão dessas propriedades. A partir da modelagem é possível também obter dados sobre a estrutura eletrônica dos ligantes e estabilidade dos compostos formados (calor de formação: ΔH_f).

O Departamento de Química Fundamental, da Universidade Federal de Pernambuco, tem demonstrado interesse nas propriedades desses compostos de coordenação, e, numa cooperação entre teoria e experimento, Andrade e

⁸¹ W. T. Carnall, H. Crosswhite; Energy Levels Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃, Argonne National Laboratory.

⁸² O. L. Malta, L. D. Carlos, Quim. Nova, 26 (2003) 6.

colaboradores⁸³, desenvolveram um modelo semiempírico, o *Sparkle Model for the Calculations of Lanthanide Complexes* (SMLC).

O SMLC é o primeiro tratamento químico-quântico para complexos de lantanídeos, formados através de ligantes orgânicos volumosos. O modelo inicialmente considera que em tais compostos, a ligação entre o lantanídeo (Ln) e o ligante tem predominantemente um caráter eletrostático, onde o Ln é uma espécie iônica sem orbitais e com carga de $+3e$. Neste primeiro modelo foram incluídos alguns parâmetros como o calor de formação do íon Eu(III) obtido a partir da soma do calor de atomização do európio com os três primeiros potenciais de ionização⁸⁴, e por fim um ajuste de modo a minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre as distâncias dos átomos que compõe o poliedro de coordenação do complexo de Eu(acac)₃fen, onde: acac=acetilacetato e fen=1,10-fenantrolina, parametrizando o método AM1 incluso no programa MOPAC 6.0. Apenas o poliedro de coordenação é envolvido na parametrização, pois os métodos semiempíricos descrevem com clareza a geometria dos ligantes.

Na segunda versão do modelo, chamado de SMCL II¹⁵, foi incluída a massa atômica do európio (151.965 u.m.a.), e adicionaram-se funções gaussianas esféricas nas integrais de repulsão caroço-caroço, modificação da função resposta usada na parametrização, re-parametrização para o método AM1, e novas parametrizações para os métodos PM3 e MNDO, além de sua implementação no programa MOPAC 93.00⁸⁵.

O SMLC III inclui o desenvolvimento de uma melhor função resposta no SMLC/AM1, utilizando um conjunto maior de parâmetros para o íon európio, além de escolher um conjunto de parametrizações representativas para os demais íons lantanídeos.

Os objetivos gerais do novo modelo consistem: incluir um grupo mais representativo de estruturas para o universo dos complexos e escolher uma função resposta capaz de reproduzir propriedades de interesse, ajustando parâmetros como comprimentos e ângulos de ligação envolvendo o íon metálico.

Para isto, incluiu-se um conjunto de estruturas cristalográficas de um banco de dados, o *Cambridge Structural Database 2003* (CSD). Os parâmetros para a

⁸³ A. V. M. de Andrade, N. B. da Costa Jr., A. M. Simas, G. F. de Sá, J. All. and Comp., 225 (1995), 55-59.

⁸⁴ J. A. Deam, et al., eds, "Lange's Handbook of Chemistry", Mc Graw-Hill, new York (1985).

⁸⁵ Dissertação de Mestrado de G. B. Rocha (1998), Departamento de Química Fundamental, UFPE.

classificação de estruturas foram divididos em sete grupos capazes de representar qualquer tipo de complexo.

Na outra etapa adotou-se uma função resposta relacionada para cada íon lantanídeo. Esta foi composta de duas parcelas; a primeira foi o quadrado das diferenças iteratômicas experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}), que envolvemo íon metálico multiplicado por um peso (W_i). A segunda parcela é a diferença entre os ângulos experimentais (θ_i^{exp}) e os calculados (θ_i^{calc}), multiplicado por um peso (W_j)⁸⁶.

O avanço do modelo SMLC/AM1 nos permite calcular com um nível de exatidão as distâncias entre o íon e os átomos ligantes, como também entre os átomos do poliedro de coordenação.

1.7 ENSAIOS IMUNOLÓGICOS

Imunologia estuda os mecanismos de defesa dos organismos vivos, de maneira simplificada a resposta a antígenos se dá pelo reconhecimento por parte dos anticorpos. Os antígenos, também chamados de substâncias imunogênicas, são capazes de desencadear reações em cadeia no organismo, ativando linfócitos (glóbulos brancos) e a síntese de anticorpos específicos (sistema imune humoral). A resposta imune inicia-se a partir da formação do antígeno-anticorpo (Figura 21).

Anticorpos são proteínas de alto peso molecular que fornecem resposta seletiva a substâncias imunogênicas. Os antígenos têm alta complexidade química, mas baixo peso molecular quando comparados a anticorpos. Por isso, são facilmente diferenciados pelo organismo.

⁸⁶ Dissertação de Mestrado de R. O. Freire (2004), Departamento de Química Fundamental, UFPE.

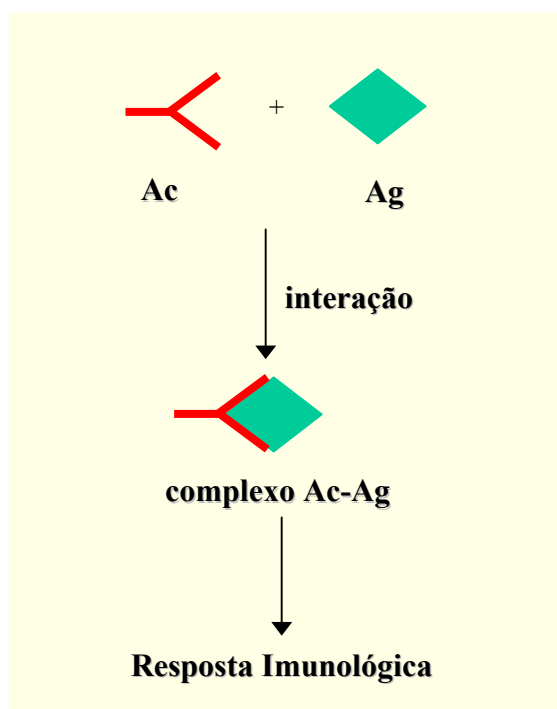


Figura 21 – Esquema da formação do complexo Ac-Ag, desencadeando uma resposta imune.

As moléculas de anticorpos podem ser divididas em classes e subclasses, com base em diferentes características como: tamanho, carga, solubilidade e resposta a antígenos. No homem, as classes de moléculas de anticorpos são denominadas Imunoglobulinas A (IgA), IgD, IgE, IgG (Figura 22) e IgM. As imunoglobulinas consistem em dois tipos de cadeias polipeptídicas, uma cadeia leve (L) e uma cadeia pesada (H). Cada cadeia L é ligada a uma cadeia H por uma ponte de sulfeto, e as cadeias H são ligadas entre si por pelo menos uma ponte de sulfeto.



Figura 22 – Imunoglobulina IgG.

Os imunoensaios são métodos analíticos que quantificam substâncias biológicas em concentrações de $10^{-12}\text{mol.L}^{-1}$, demonstrando alta precisão e especificidade⁸⁷. O princípio deste método consiste na ligação específica de uma substância biológica desconhecida ao marcador de concentração conhecida.

Hoje, aproximadamente 500.000 produtos químicos estão em uso no mundo, e novos materiais são lançados anualmente⁸⁸, com a necessidade de desenvolver técnicas de alta seletividade e sensibilidade.

Um fator importante é pré-estabelecer o sistema de detecção, pois este definirá a escolha dos marcadores adequados, os quais devem apresentar boa estabilidade cinética e termodinâmica, alto rendimento quântico e sensibilidade, além de baixo custo e fácil conjugação⁸⁹.

A Tabela 4 mostra alguns dos principais sistemas de detecção e respectivos marcadores utilizados em Imunoensaios⁹⁰.

Tabela 4 – Sistema de detecção e exemplos de marcadores.

Sistema de Detecção	Exemplos de Marcadores
Eletroquímicos	Enzimas: <i>peroxidases, oxidases...</i>
Radioativos	Isótopos: ^{125}I , ^{14}C , ^3H
Fluorimétricos	Fluoresceína, Quelatos de lantanídeos
Luminométricos	Luminol, isoluminol, lucigenina, acridina

O sistema de detecção mais comum é o radioativo, porém apresenta uma série de desvantagens como: tempo de decaimento limitado, laboratório e técnicos especializados, instrumentação de alto custo, além de comprometer a saúde do operador e do paciente submetido ao exame⁹¹. Os ensaios que utilizam quelatos de lantanídeos são conhecidos como fluoroimunoensaios e apresentam vantagens quanto a sua sensibilidade (10^{-12}M).

A integração de sondas-nano-tecnológicas com a biologia e a medicina, abrem uma expectativa na produção de avanços no diagnóstico molecular, biologia molecular e

⁸⁷ D. Geiseler, W. James; Rev. Brás. Anal. Clin.; 24 (1992), 3.

⁸⁸ J. P. Sherry; Critical Rev. Anal. Chem., 23(1992), 217.

⁸⁹ L. J. Kricka; Pure Applied Chem., 23 (1996), 1825.

⁹⁰ J. Horáček; P. Skládal; Anal. Chim. Acta; 347 (1997), 43.

⁹¹ D. Geiseler, W. James. Rev. Bras. Anal. Clin.; 24 (1992), 61-64.

bioengenharia⁹². Materiais preparados através do processo sol-gel tem sido atrativos na confecção de sondas luminescentes, devido a sua versatilidade e flexibilidade deste método de preparação. Compostos orgânicos ligados covalentemente à matriz inorgânica de sílica demonstram uma promissora aplicabilidade devido à sua alta estabilidade e atividade ótica⁹³.

Dentro deste enfoque temos como proposta a preparação de uma sonda luminescente (quelato de lantanídeo), a partir de uma matriz de sílica, para aplicação em imunoensaios heterogêneos.

Esta categoria de ensaio imunológico tem a finalidade de quantificação precisa, com a etapa adicional de separação das frações livres e ligadas da espécie marcada (Ag ou Ac).

Um exemplo de imunoensaio heterogêneo é o tipo sanduíche (Figura 23), que segue as seguintes etapas:

1. Preparação da fase sólida com excesso de anticorpo (Ac);
2. Incubação do marcador luminescente com o antígeno (Ag);
3. Ligação do suporte com anticorpo ao marcador luminescente;
4. Medição.

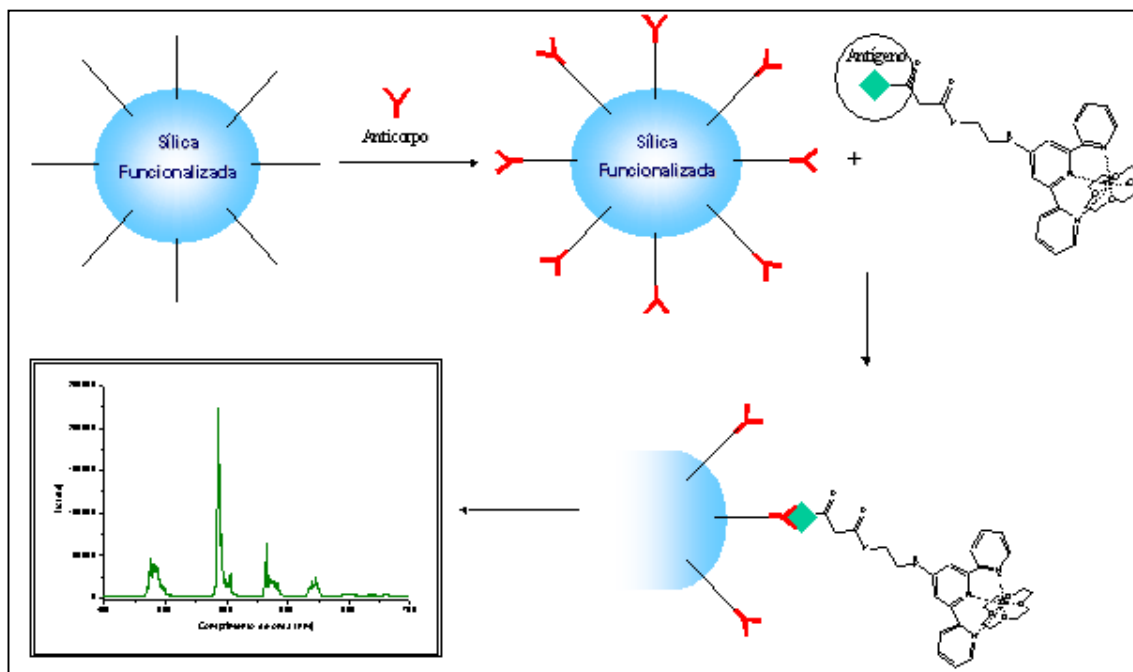


Figura 23 - Imunoensaio heterogêneo utilizando como método de detecção de fluorimetria.

⁹² C. M. Niemeyer; Angew. Chem. Int. Ed. Engl.; 22(2001), 4128-4158.

⁹³ L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, V. Z. Bermudez, L. A. Bueno, C. Molina, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro. Quím. Nova; 24(2001), 453-459.

Com o uso desta técnica é possível amplificar a luminescência em mais de um milhão de vezes e medir concentrações de íons lantanídeos da ordem de $5 \cdot 10^{-14}$ a 10^{-7} mol.L⁻¹. Obtém-se assim, uma sensibilidade da ordem de marcadores radioativos, como o ¹²⁵I.

PARTE EXPERIMENTAL

Capítulo 2

2.1 MATERIAIS UTILIZADOS: SOLVENTES E REAGENTES

Os materiais utilizados na síntese dos complexos, da sílica e nas medidas experimentais estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Materiais utilizados na síntese dos complexos e da sílica funcionalizada.

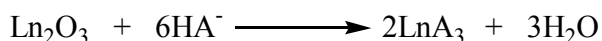
Reagentes/Solventes	Procedência
Eu ₂ O ₃ (99,99%)	Aldrich
Gd ₂ O ₃ (99,99%)	Aldrich
Tb ₂ O ₃ (99,99%)	Aldrich
HCl PA	Merck
TbCl ₃ .6H ₂ O (98%)	Aldrich
Solução padrão EDTA 0,01M	Merck
Etanol PA	Carlo Erba
Acetona PA	Vetec
12-Coroa-4 (98%)	Aldrich
15-Coroa-5 (98%)	Aldrich
4,4'-Bipiridina (98%)	Fluka
1,10-Fenantrolina Monohidratada (99+%)	Aldrich
2,2':6',2''-Terpiridina (98%)	Aldrich
Tetraetilortosilicato (98%)	Aldrich
3-aminopropil-trietoxisilano (98%)	Aldrich
4'-cloro-2,2':6',2''-Terpiridina (98%)	Aldrich
NH ₄ OH PA	Aldrich

2.2 SÍNTESE DOS SAIS DE LANTANÍDEOS

2.2.1 Cloreto de Európio

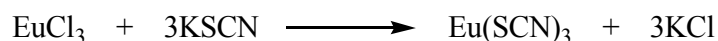
Pesou-se 0,258g (1mmol) de óxido de európio, em um béquer de 100mL; em seguida, adicionou-se 0,5ml (6mmol) de ácido clorídrico concentrado e 20ml de água destilada, deixando o sistema sob agitação magnética e aquecimento (110-150°C). Deixou-se a solução chegar quase em ponto de secura; e, neste momento, adicionou-se mais água destilada e aferiu-se o pH. Verificando que o mesmo encontrou-se entre a faixa 5-6, deixou-se evaporar todo o solvente e adicionou-se um pouco de álcool etílico absoluto. Por último, fez-se uma titulação complexométrica, utilizando uma bureta de pistão com o padrão EDTA (0,01mol/L) e solução tampão de ácido acético/acetato de sódio (com indicador alaranjado de xilenol). Em seguida, calculou-se a concentração molar da solução etanólica de cloreto de európio. Utilizou-se da mesma metodologia para sintetizar o cloreto de gadolínio e os demais sais de európio (perclorato, nitrato e brometo), utilizando os seguintes ácidos inorgânicos: HClO₄, HNO₃ e HBr.

Abaixo segue equação estequiométrica geral utilizada como base dos cálculos (para óxidos de európio e gadolínio), onde A⁻ = Cl, Br, NO₃, ClO₄:



2.2.2 Tiocianato de Európio

Em um béquer de 50mL, colocou-se 7,4mL (1,0mmol) de uma solução etanólica de cloreto de európio (0,135mol/L); em seguida, adicionou-se 0,29g de KSCN (3,0mmol). Deixou-se o sistema sob agitação magnética durante 10 minutos; em seguida, filtrou-se para retirar o KCl precipitado, lavou-se com etanol absoluto. Por último, fez-se o mesmo processo de titulação complexométrica, já mencionado anteriormente, e calculou-se a concentração molar da solução etanólica final.



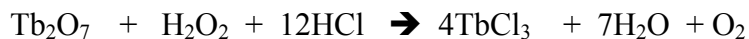
2.2.3 Cloreto de Térbio

Pesou-se 0,748g (1mmol) de óxido misto de térbio (III e VI), em um béquer de 100mL; em seguida, adicionou-se 1ml (12mmol) de ácido clorídrico(37%) e 20ml de água destilada, deixando o sistema sob agitação magnética. Adicionou-se peróxido de hidrogênio à mistura, até a solução ficar incolor.

Após completa dissolução, deixou-se o sistema sob agitação e aquecimento (110-150°C). Quando a solução chegou quase em ponto de secura, adicionou-se mais água destilada e aferiu-se o pH.

Verificando que o mesmo encontrou-se entre a faixa 5-6, deixou-se evaporar todo o solvente e adicionou-se um pouco de álcool etílico absoluto. Por último, fez-se uma titulação complexométrica, utilizando uma bureta de pistão com o padrão EDTA (0,01mol/L) e solução tampão de *Buffer* (com indicador alaranjado de xilenol). Em seguida, calculou-se a concentração molar da solução etanólica de cloreto de térbio(III).

Abaixo segue equação estequiométrica utilizada como base dos cálculos:



2.3 SÍNTESE DOS COMPLEXOS

Dividimos a síntese dos complexos em duas partes; na primeira, estudou-se a influência de ânions frente à otimização de algumas propriedades, como intensidade de emissão. Na segunda parte, sintetizou-se complexos com ligantes heterobiaris e heterotriaris, com a finalidade de substituir moléculas de água existentes nos complexos de éteres coroa. A partir dessas modificações, procurou-se um sistema que apresentasse solubilidade, estabilidade e luminescência em meio aquoso, já que o precursor (complexo de Ln-coroa) apresenta tal propriedade neste meio.

2.3.1 Série do Estudo de Contra-íons

O sistema escolhido para o estudo de ânions foi $[\text{Eu}(12\text{-coroa}).2\text{fen}].3\text{A}^-$, onde $\text{A}^- = \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-$ e SCN^- .

Síntese do $[\text{Eu}(12\text{-coroa-4}).2\text{fen}].3\text{A}^-$

Em um balão de fundo redondo, adicionou-se $5,0 \times 10^{-4}$ mol de EuA_3 e $5,0 \times 10^{-4}$ mol de 12-coroa-4, a uma mistura equimolar de acetona/etanol, e deixou-se sob agitação constante. Após precipitação completa ($\cong 3\text{hs}$), adicionou-se $1,0 \times 10^{-3}$ mol de 1,10-fenantrolina monohidratada. O solvente foi evaporado, e o complexo foi lavado com acetona a frio, posteriormente seco sob vácuo e armazenado em dessecador. Utilizou-se a mesma metodologia para sintetizar os demais complexos.

2.3.2 Série 12-coroa-4 e 15-coroa-5

Síntese do $[\text{Eu}(12\text{-coroa-4}).4\text{H}_2\text{O}].3\text{Cl}^-$

Em um balão de fundo redondo, adicionou-se 129,23mg (5×10^{-4} mol) de EuCl_3 e 81 μl (5×10^{-4} mol) de 12-coroa-4, a uma mistura equimolar de acetona/etanol, e deixou-se sob agitação constante. Após precipitação completa, o solvente foi evaporado, e o complexo foi lavado com acetona a frio, posteriormente seco sob vácuo e armazenado em dessecador. Utilizou-se a mesma metodologia para sintetizar todos os complexos de fórmula $[\text{Ln}(\text{N-coroa-M}).4\text{H}_2\text{O}].3\text{Cl}^-$, onde $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ e Gd^{3+} ; $\text{N}=12/\text{M}=4$ ou $\text{N}=15/\text{M}=5$.

Para os complexos com ligantes bi e tri-dentados como: bipyridina, fenantrolina e terpiridina foi utilizado o mesmo procedimento, sendo que por fim, os complexos foram dissolvidos em etanol, e adicionou-se a proporção estabelecida de cada ligante. A Tabela 6 mostra as estequiometrias utilizadas em cada síntese.

Tabela 6 – Razões estequiométricas na síntese dos complexos.

Fórmula	LnCl_3^* (10^{-3}mol)	Éter coroa (10^{-3}mol)	Bipiridina (10^{-3}mol)	Fenantrolina (10^{-3}mol)	Terpiridina (10^{-3}mol)
[Eu(12-coroa-4).2fen].3Cl ⁻	0,5	0,5	-	1,0	-
[Tb(12-coroa-4).2fen].3Cl ⁻	0,5	0,5	-	1,0	-
[Gd(12-coroa-4).2fen].3Cl ⁻	0,5	0,5	-	1,0	-
[Eu(15-coroa-5).2fen].3Cl ⁻	0,5	0,5	-	1,0	-
[Tb(15-coroa-5).2fen].3Cl ⁻	0,5	0,5	-	1,0	-
[Gd(15-coroa-5).2fen].3Cl ⁻	0,5	0,5	-	1,0	-
[Eu(12-coroa-4).2bipy].3Cl ⁻	0,5	0,5	1,0	-	-
[Tb(12-coroa-4).2bipy].3Cl ⁻	0,5	0,5	1,0	-	-
[Gd(12-coroa-4).2bipy].3Cl ⁻	0,5	0,5	1,0	-	-
[Eu(15-coroa-5).2bipy].3Cl ⁻	0,5	0,5	1,0	-	-
[Tb(15-coroa-5).2bipy].3Cl ⁻	0,5	0,5	1,0	-	-
[Gd(15-coroa-5).2bipy].3Cl ⁻	0,5	0,5	1,0	-	-
[Eu(12-coroa-4).bipy.fen].3Cl ⁻	0,5	0,5	0,5	0,5	-
[Tb(12-coroa-4).bipy.fen].3Cl ⁻	0,5	0,5	0,5	0,5	-
[Gd(12-coroa-4).bipy.fen].3Cl ⁻	0,5	0,5	0,5	0,5	-
[Eu(15-coroa-5).bipy.fen].3Cl ⁻	0,5	0,5	0,5	0,5	-
[Tb(15-coroa-5).bipy.fen].3Cl ⁻	0,5	0,5	0,5	0,5	-
[Gd(15-coroa-5).bipy.fen].3Cl ⁻	0,5	0,5	0,5	0,5	-
[Eu(12-coroa-4).terpy.H ₂ O].3Cl ⁻	0,5	0,5	-	-	0,5
[Tb(12-coroa-4). terpy.H ₂ O].3Cl ⁻	0,5	0,5	-	-	0,5
[Gd(12-coroa-4). terpy.H ₂ O].3Cl ⁻	0,5	0,5	-	-	0,5
[Eu(15-coroa-5).terp].3Cl ⁻	0,5	0,5	-	-	0,5
[Tb(15-coroa-5).terp].3Cl ⁻	0,5	0,5	-	-	0,5
[Gd(15-coroa-5).terp].3Cl ⁻	0,5	0,5	-	-	0,5

* LnCl_3 onde: Ln= Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} .

Todos os complexos foram caracterizados por ponto de fusão, espectroscopia de ultravioleta e infravermelho, análise elementar, análise termogravimétrica e espectroscopia de luminescência. Foram feitas além das caracterizações, medidas de tempo de vida para as amostras que apresentam solubilidade e luminescência em água.

2.4 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA

A síntese das nanopartículas de sílica foi feita de acordo com a metodologia proposta por Stöber. Utilizou-se cerca de 2ml de tetraetilortosilicato em 25ml de Etanol. O hidróxido de amônio foi adicionado conforme o tamanho de partícula desejada, para este primeiro ensaio utilizou-se 1ml, 3ml e 4ml, que são tamanhos de partículas da ordem de 80, 190 e 370nm, respectivamente. Após a adicionar-se o NH_4OH a mistura foi levada ao ultra-som com aquecimento em torno de 40°C e 2 horas.

A amostra foi seca em estufa a vácuo, em uma temperatura de 60°C por 48 horas.

2.4.1 Modificação da Sílica com 3-Aminopropil-Trimetoxisilano (Figura 24)

No processo de modificação com o APTS foram utilizados 30,00 g da sílica de Stöber e $20,00\text{ cm}^3$ de APTS em 150 ml de tolueno. A suspensão foi aquecida e mantida sob leve refluxo do solvente durante 72 horas. A sílica modificada, Sil- NH_2 (Figura 24), foi lavada várias vezes com tolueno até que a presença do grupo amina não fosse mais observada nos resíduos de lavagem. Utilizou-se etanol para promover a saída mais rápida do solvente, e, por fim, éter etílico para auxiliar na secagem. A seguir, a Sil- NH_2 foi seca em estufa a 333 K.

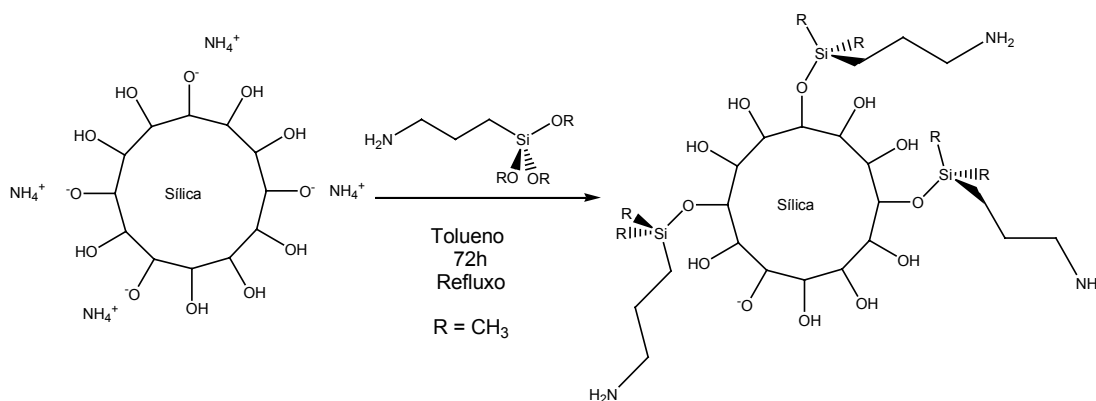


Figura 24 – Funcionalização da sílica com o sililante APTS.

2.5 CARACTERIZAÇÃO

2.5.1 Teste de Solubilidade

Foram realizados testes de solubilidade em água para todos os complexos com o intuito de observar qual apresenta solubilidade e **luminescência**. Foram considerados solúveis os complexos que tiveram uma concentração de 10^{-3} mol/L em meio aquoso. Os complexos que apresentaram melhores resultados serão aplicados como sonda luminescente.

2.5.2 Ponto de Fusão

Os pontos de fusão dos complexos sintetizados neste trabalho foram medidos utilizando o equipamento Isothermal 9100, com temperatura de até 300°C.

2.5.3 Análise Elementar

As análises elementares de C, H e N foram obtidas em um equipamento modelo EA 1110 da Carlo Erba (CE Instruments) utilizando gás hélio como arraste. Estas medidas foram realizadas no Laboratório Microanalítico da Universidade de São Paulo (USP) e pela Central Analítica, da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

2.5.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas dos complexos foram obtidas em um equipamento modelo TGA 50/50H da Shimadzu, sob atmosfera controlada de nitrogênio, utilizando 2-8mg de amostra. O equipamento consiste basicamente em uma microbalança analítica bastante sensível e um forno programável, podendo atingir até 1500°C, com taxa de até 50°/min. Para obtenção dos termogramas, utilizou-se uma taxa de 10°/min, até 900°C.

2.5.5 Espectroscopia de Absorção Eletrônica UV/Visível

Os espectros de absorção dos ligantes e complexos foram obtidos em solução etanólica, com concentrações em torno de 10^{-5} mol/L. O espectrofotômetro utilizado foi

o Perkin Elmer modelo Lambda 6, operando com lâmpada de tungstênio, faixa de 800-340nm, e com lâmpada de deutério, faixa 350-190nm.

2.5.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais dos ligantes e complexos foram obtidos a partir da técnica de pastilha de KBr. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro com transformada de Fourier de Bruker modelo IF66, abrangendo a região de 4000 à 400cm⁻¹. A resolução espectral foi de 4cm⁻¹. Os Infravermelhos foram realizados na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental (UFPE) e no Laboratório de Química do Departamento de Física (UFPE).

2.5.7 Espectroscopia Eletrônica de Luminescência

2.5.7.1 Espectroscopia de Excitação

Os espectros de excitação dos complexos foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia I, do Departamento de Química Fundamental, e, registrados pelo equipamento ISS K2 Multifrequency Phase Fluorometer. As medidas foram feitas com as amostras no estado sólido.

2.5.7.2 Espectroscopia de Emissão

As medidas foram feitas usando-se uma lâmpada de xenônio (150W) para fazer a excitação num espectrofotômetro Jobin Yvon Ramanor U1000, modelo H-10, com monocromador duplo Jobin Yvon, modelo U1000 de 1,0m. A emissão dispersa foi detectada por uma fotomultiplicadora RCA C31034-02 refrigerada por um sistema Peltier. O registro e processamento do sinal foram feitos através de uma interface Spectralink ligada a um computador. As medidas foram realizadas utilizando o mesmo alinhamento e fendas. Os espectros foram de amostras sólidas, à 278K.

2.5.8 Medidas de Tempo de Vida

As medidas de tempo de vida dos níveis dos complexos de európio (⁵D₀-⁷F₂) e térbio (⁵D₄-⁷F₅), foram realizadas no Instituto de Química da Universidade de São Paulo

(USP). Todas as medidas foram feitas com amostras sólidas a temperatura ambiente para os complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} .

As curvas de decaimento dos níveis emissores foram registrados em um espectrofluorímetro SPEX Fluorog F212 acoplado com um fosforímetro modelo 1934 D, com lâmpada pulsada de Xenônio 150W.

Os dados de emissão foram coletados a um ângulo de $22,5^\circ$ “front face” referente a luz incidente, em um espectrofluorímetro (SPEX Fluorog 2) com monocromadores duplos 0,22m do tipo SPEX 1680 utilizando-se uma lâmpada de Xenônio contínua de 450W como fonte de excitação.

2.5.9 Medidas de Ressonância Magnética Nuclear

As análises de RMN foram feitas no equipamento VARIAN Unity Plus 300, com frequência de 300MHz para ^1H . Os deslocamentos químicos estão expressos em partes por milhão (ppm) em relação aos picos residuais de CDCl_3 .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Capítulo 3

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os complexos analisados neste trabalho foram obtidos sob a forma de pó, observando-se para todos uma característica higroscópica, a qual dificultaram a obtenção de cristais com dimensões apropriadas para posteriores análises de Difractometria de Raios-X.

3.1 Análise Elementar

Com base nos dados de análise elementar confirmaram-se as fórmulas propostas, observando-se uma ótima concordância com os valores esperados teoricamente. Na Tabela 7 e 8 estão descritos os percentuais de C, H e N experimentais e teóricos (calculados). Os complexos foram agrupados segundo substituição das moléculas de água, pelos demais ligantes.

Tabela 7 – Dados de análise elementar – estudo de contra-íons.

Complexos	%C		%H		%N(teórico)	
	Exper.	Teórico	Exper.	Teórico	Exper.	Teórico
[Eu(12-coroa-4).2fen]3F	52,3	52,0	4,0	4,2	8,0	7,5
[Eu(12-coroa-4).2fen]3Br	40,6	41,0	3,04	3,44	6,6	6,1
[Eu(12-coroa-4).2fen]3ClO ₄	38,6	38,9	3,8	3,3	6,0	5,7
[Eu(12-coroa-4).2fen]3SCN	49,4	49,0	3,6	3,7	11,9	11,4
[Eu(12-coroa-4).2fen]3NO ₃	44,0	43,9	3,7	3,66	11,1	11,2

Tabela 8 – Dados de análise elementar dos complexos sintetizados.

Complexos	%C		%H		%N	
	Exper.	Teórico	Exper.	Teórico	Exper.	Teórico
[Eu(12-coroa-4).4H ₂ O]3Cl	19,0	18,9	5,02	4,7	0	0
[Eu(15-coroa-5).4H ₂ O]3Cl	21,5	21,8	5,05	5,1	0	0
[Tb(12-coroa-4).4H ₂ O]3Cl	18,3	18,69	5,04	4,7	0	0
[Tb(15-coroa-5).4H ₂ O]3Cl	21,3	21,5	5,4	5,0	0	0
[Gd(12-coroa-4).4H ₂ O]3Cl	18,68	18,77	5,0	4,69	0	0
[Gd(15-coroa-5).4H ₂ O]3Cl	21,7	21,6	5,2	5,04	0	0
[Eu(12-coroa-4).2fen]3Cl	48,2	48,0	3,28	4,0	7,04	7,1
[Eu(15-coroa-5).2fen]3Cl	48,3	48,6	4,2	4,3	7,2	7,0
[Tb(12-coroa-4).2fen]3Cl	48,5	48,0	3,89	3,4	7,7	7,0
[Tb(15-coroa-5).2fen]3Cl	44,5	45,0	3,78	3,8	7,48	7,0
[Gd(12-coroa-4).2fen]3Cl	47,8	48,0	3,5	3,9	7,5	7,0
[Gd(15-coroa-5).2fen]3Cl	44,8	45,0	4,0	3,8	6,7	6,6
[Eu(12-coroa-4).bipy.2H ₂ O]3Cl	35,0	34,56	3,7	3,2	4,8	4,5
[Eu(15-coroa-5).bipy.H ₂ O]3Cl	37,0	36,8	4,0	4,6	4,3	4,2
[Tb(12-coroa-4).bipy.2H ₂ O]3Cl	33,9	34,0	5,7	5,9	4,2	4,4
[Tb(15-coroa-5).bipy.H ₂ O]3Cl	36,0	36,4	4,0	4,5	4,0	4,2
[Gd(12-coroa-4).bipy.2H ₂ O]3Cl	33,8	34,0	3,6	3,8	4,1	4,5
[Gd(12-coroa-4).bipy.H ₂ O]3Cl	44,8	45,0	4,52	4,5	7,0	7,1
[Eu(12-coroa-4).bipy.fen]3Cl	47,4	47,0	4,5	4,1	7,6	7,3
[Eu(15-coroa-5).bipy.fen]3Cl	43,7	44,0	4,8	4,4	6,5	6,9
[Tb(12-coroa-4).bipy.fen]3Cl	45,6	46,0	4,03	4,1	7,23	7,2
[Tb(15-coroa-5).bipy.fen]3Cl	46,5	46,7	4,2	4,4	6,7	6,8
[Gd(12-coroa-4).bipy.fen]3Cl	45,8	46,0	3,82	4,1	7,01	7,2
[Gd(15-coroa-5).bipy.fen]3Cl	43,8	44,0	3,73	3,9	6,5	6,8
[Eu(12-coroa-4).terpy.H ₂ O]3Cl	38,8	39,0	3,91	4,0	5,9	6,0
[Eu(15-coroa-5).terpy]3Cl	40,7	41,0	4,05	4,2	5,6	6,7
[Tb(12-coroa-4).terpy.H ₂ O]3Cl	37,6	38,0	4,07	4,1	5,8	5,9
[Tb(15-coroa-5).terpy]3Cl	39,8	40,0	4,6	4,2	5,5	5,7
[Gd(15-coroa-5).terpy.H ₂ O]3Cl	38,5	38,9	4,3	4,0	5,9	6,0
[Gd(15-coroa-5).terpy]3Cl	39,4	40,0	4,44	4,2	5,72	5,7

3.2 Teste de Solubilidade e Elucidação do [Eu(15-coroa-5).terpy.36H₂O]₁₀.30Cl

Para o presente teste, anteriormente proposto, apenas os complexos de fórmula [Ln(12-coroa-4).terpy.H₂O]Cl e [Ln(15-coroa-5).terpy]Cl, mostraram estabilidade e luminescência em meio aquoso, exceto o complexo [Eu(15-coroa-5).terpy]Cl que apresentou instabilidade no meio, tendo em vista o aparecimento de um precipitado branco (após 3 horas), o qual foi separado e posteriormente analisado via ressonância magnética nuclear de ¹H (Figura 25).

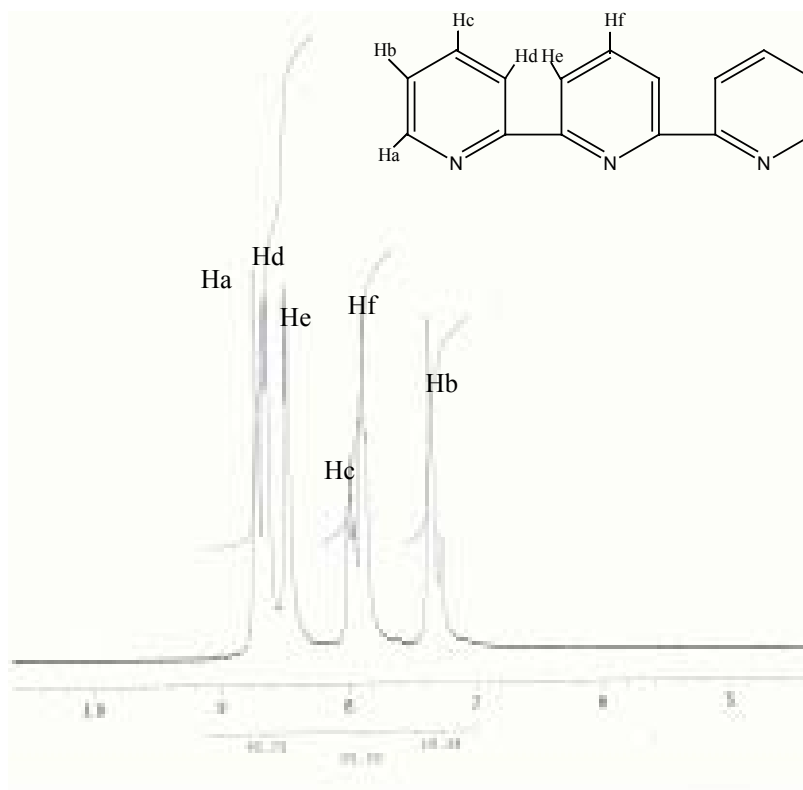


Figura 25 – Espectro de RMN ¹H (300MHz) em CDCl₃, do precipitado analisado. Neste espectro, tem-se uma confirmação do produto (terpiridina).

O espectro apresentou os seguintes picos:

Ha: δ 8,7.

Hb: δ 7,3.

Hc: δ 7,9.

Hd: δ 8,6.

He: δ 8,4.

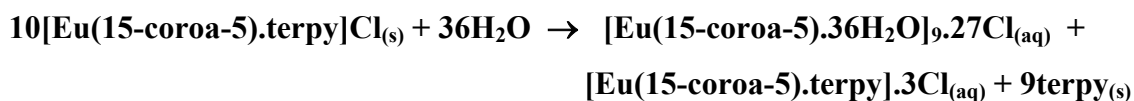
Hf: δ 7,8.

Com base nos dados do espectro, constatou-se que o precipitado era formado por terpiridina. Quanto ao sobrenadante, este foi seco a vácuo, e caracterizado por análise elementar (Tabela 9).

Tabela 9 – Dados de análise elementar do sobrenadante referente ao complexo [Eu(15-coroa-5).terpy]Cl.

Complexo	%C		%H		%N(teórico)	
	Exper.	Teórico	Exper.	Teórico	Exper.	Teórico
[Eu(15-coroa-5).36H ₂ O] ₉ .27Cl + [Eu(15-coroa-5).terpy].3Cl	25.02	24.34	5.23	4.99	1.06	0.74

Com base nos dados da análise elementar, inferiu-se que no prazo de 3 horas temos uma relação de 9:1, entre os complexos de [Eu(15-coroa-5).4H₂O]Cl e [Eu(15-coroa-5).terpy]Cl, respectivamente. Na reação abaixo se pode verificar a perda de moléculas de terpiridina, e a substituição destas moléculas por água.



Numa colaboração com o grupo de Química Teórica, do Departamento de Química Fundamental, da UFPE, efetuaram-se cálculos a partir do modelo SPARKLE. Através desta modelagem foram obtidas as entalpias de formação (ΔH) para os complexos da série de terpiridina, essas entalpias calculadas não possuem nenhum compromisso em valores absolutos, mas tem uma boa predição em termos relativos. Os cálculos forneceram resultados interessantes no complexo onde a precipitação ocorre, o valor de ΔH é 2418 kJ/mol. Para o mesmo complexo com íons Tb e Gd os resultados foram de 2273 e 1647 kJ/mol, respectivamente. Com base nessas entalpias, concluiu-se que a estabilidade termodinâmica do complexo de európio com o 15-coroa-5 é menor que para os complexos contendo os demais íons metálicos, explicando-se assim a precipitação da terpiridina para esses sistemas.

3.3 Ponto de Fusão

Para os casos nos quais as amostras não apresentaram fusão, decompondo-se a uma determinada temperatura, adotou-se esta como sendo o ponto de decomposição (d). Os pontos de fusão dos complexos deste trabalho são apresentados nas tabelas 10 e 11. A tabela apresenta um único ponto característico por amostra.

Tabela 10 – Dados de ponto de fusão – estudo de contra-íons.

Complexos	PF (°C)
[Eu(12-coroa-4).2fen]3F	97,1
[Eu(12-coroa-4).2fen]3Br	d236
[Eu(12-coroa-4).2fen]3ClO ₄	d171
[Eu(12-coroa-4).2fen]3SCN	d240
[Eu(12-coroa-4).2fen]3NO ₃	d259,3

Tabela 11– Dados de ponto de fusão/decomposição dos complexos sintetizados.

Complexos	PF (°C)	Complexos	PF (°C)
[Eu(12-coroa-4).4H ₂ O]3Cl	d223	[Tb(15-coroa-5).bipy.H ₂ O]3Cl	d219,4
[Eu(15-coroa-5).4H ₂ O]3Cl	d269	[Gd(12-coroa-4).bipy.2H ₂ O]3Cl	d283,9
[Tb(12-coroa-4).4H ₂ O]3Cl	d290	[Gd(12-coroa-4).bipy.H ₂ O]3Cl	d216
[Tb(15-coroa-5).4H ₂ O]3Cl	d278	[Eu(12-coroa-4).bipy.fen]3Cl	d288,6
[Gd(12-coroa-4).4H ₂ O]3Cl	d288	[Eu(15-coroa-5).bipy.fen]3Cl	d254,7
[Gd(15-coroa-5).4H ₂ O]3Cl	d282,5	[Tb(12-coroa-4).bipy.fen]3Cl	d291,1
[Eu(12-coroa-4).2fen]3Cl	*	[Tb(15-coroa-5).bipy.fen]3Cl	d216
[Eu(15-coroa-5).2fen]3Cl	d290,1	[Gd(12-coroa-4).bipy.fen]3Cl	d224,8
[Tb(12-coroa-4).2fen]3Cl	d192,4	[Gd(15-coroa-5).bipy.fen]3Cl	d179
[Tb(15-coroa-5).2fen]3Cl	d287,3	[Eu(12-coroa-4).terpy.H ₂ O]3Cl	d298,1
[Gd(12-coroa-4).2fen]3Cl	d257,9	[Eu(15-coroa-5).terp]3Cl	d224
[Gd(15-coroa-5).2fen]3Cl	*	[Tb(12-coroa-4).terpy.H ₂ O]3Cl	*
[Eu(12-coroa-4).bipy.2H ₂ O]3Cl	*	[Tb(15-coroa-5).terp]3Cl	d230
[Eu(15-coroa-5).bipy.H ₂ O]3Cl	d221	[Gd(12-coroa-5).terpy.H ₂ O]3Cl	*
[Tb(12-coroa-4).bipy.2H ₂ O]3Cl	d207,8	[Gd(15-coroa-5).terp]3Cl	*

* não apresentou fusão, nem decomposição até 300°C.

3.4 Análise Termogravimétrica

Para uma melhor visualização de dados, os termogramas foram divididos em dois grupos: (i) No primeiro estão agrupados os complexos [Eu(12-coroa-4).2fen]3Cl, [Eu(12-coroa-4).2fen]3F e [Eu(12-coroa-4).2fen]3Br, que são mostrados na Figura 26.

(ii) No segundo grupo estão dispostos os compostos $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\text{3ClO}_4$, $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\text{3SCN}$ e $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\text{3NO}_3$ (Figura 27).

Levando-se em conta apenas a perda de massa total dos compostos, os dados foram analisados, tomando como premissa a fórmula proposta. Em todos os termogramas observou-se perda de água adsorvida, portanto para calcularmos a perda de massa total, desconsiderou-se a primeira queda, em torno de 100-150°C.

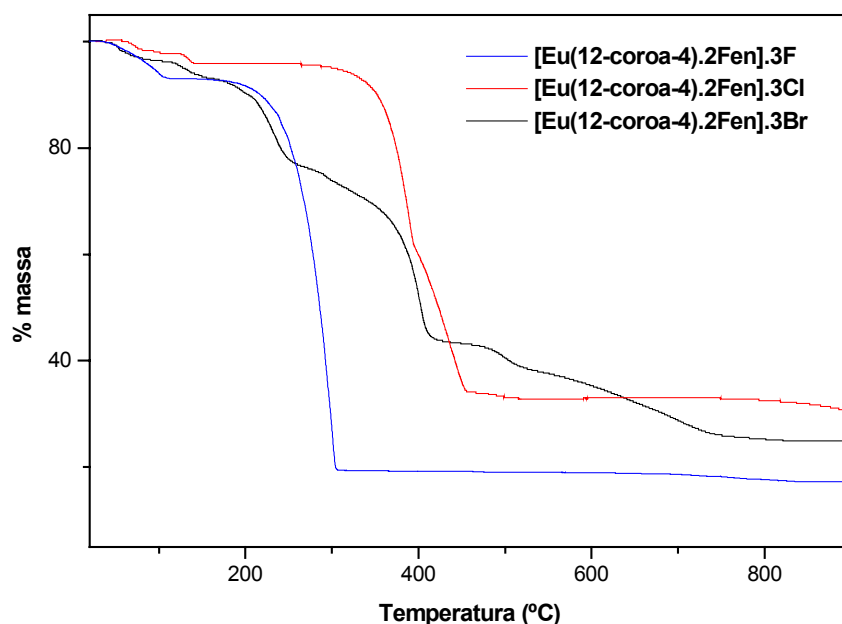


Figura 26 – Termogramas dos complexos $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\text{3Cl}$, $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\text{3F}$ e $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\text{3Br}$.

O complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\text{3F}$ mostrou uma perda de massa total de 73,4%, restando apenas 26,6% de produto final (residual); a isto, atribuiu-se a formação do EuF_3 (%teórico calculado=27,8%). Ao analisarmos o termograma do complexo com fluoreto, pode-se concluir que o mesmo sublima, com isso podemos aplicá-lo em filmes finos.

A perda de massa total para do complexo com íons Cl foi de 67,85%, restando apenas EuCl_3 (%exper.=32,15 - %teórico=32,4); relacionou-se ao evento de perda de massa primeiro a saída de duas moléculas de fenantrolina (cerca de 44% de perda de massa), e depois a saída do 12-coroa-4 (33% de perda).

Para o complexo com íons Br, observou-se como produto residual o óxido de európio (%exper.=34,2 - %teórico=36), neste caso não foi possível atribuir a perda gradual dos ligantes.

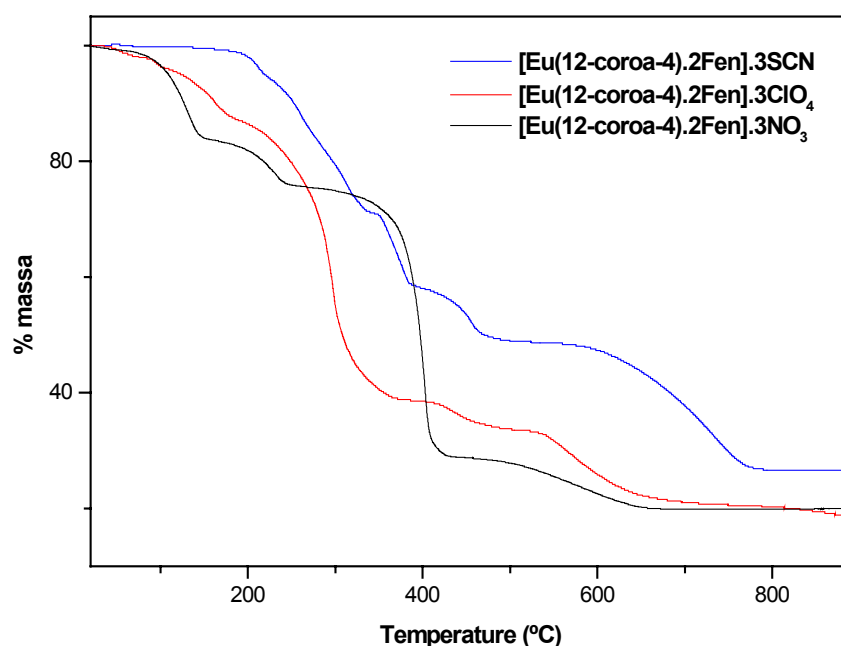


Figura 27 – Termogramas dos complexos $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4}).2\text{Fen}].3\text{ClO}_4$, $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4}).2\text{Fen}].3\text{SCN}$ e $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4}).2\text{Fen}].3\text{NO}_3$.

Para os complexos $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4}).2\text{Fen}].3\text{ClO}_4$, $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4}).2\text{Fen}].3\text{SCN}$ e $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4}).2\text{Fen}].3\text{NO}_3$ foi atribuída à perda total, o Eu_2O_3 , cujo erro (%exper - %teórico) ficou entre 2-10%. Para estes complexos não foi possível relacionar ao evento de perda aos ligantes coordenados. A partir dos dados termogravimétricos expostos, tem-se mais um indício da formação dos complexos e de suas respectivas formulações.

3.5 Espectroscopia de Absorção Eletrônica

3.5.1 Complexos com 1,10-fenantrolina

Todos os espectros de absorção, para o ligante livre e para os complexos, foram obtidos em solução etanólica, numa faixa de concentração entre 10^{-5} - 10^{-6} mol/L. A Figura 28 refere-se a um espectro de absorção do sistema com a fenantrolina (sobrepostos $\rightarrow$ ligante livre + complexos), os demais espectros apresentaram o mesmo comportamento, estando dispostos no Apêndice 1. Os éteres coroa não apresentam absorção no ultravioleta próximo, portanto, comparou-se apenas com a fenantrolina, que apresenta forte absorção. De acordo com os espectros, observou-se um deslocamento das bandas características do ligante, além de uma inversão entre os picos em 203 e 226nm. A esses fatos, pode-se atribuir uma coordenação dos íons lantanídeos ao ligante,

que modifica a estrutura eletrônica dos ligantes, devido a interação lantanídeo – par eletrônico do N.

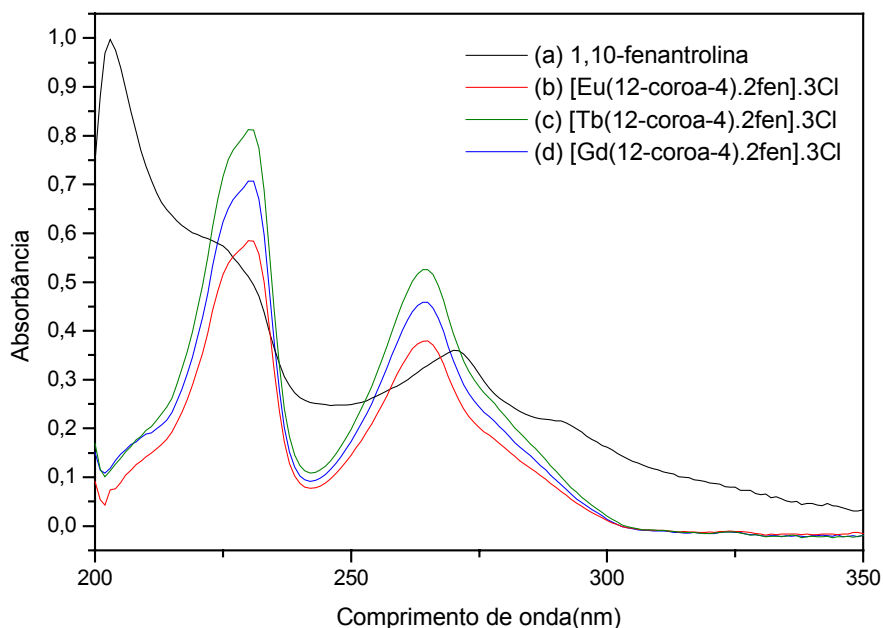


Figura 28 - Espectros de UV-Vis: (a)1,10-fenantrolina, (b)[Eu(12-coroa-4)2fen].3Cl, (c)[Tb(12-coroa-4)2fen].3Cl, (d)[Gd(12-coroa-4)2fen].3Cl.

Na Tabela 12 estão descritos os dados referentes aos comprimentos de onda com os valores do coeficiente de extinção molar (ϵ), todas as transições observadas foram do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

Tabela 12 – Dados referentes ao ligante e complexos (figura 28).

Complexos	Comprimento de onda (nm)	ϵ ($\text{mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$)
1,10-fenantrolina	203*	658.980
	226	372.737
	270	238.007
	291	142.527
[Eu(12-coroa-4).2fen]3Cl	192	13.917
	230*	34.780
	265	22.589
	276	11.512
[Tb(12-coroa-4).2fen]3Cl	192	36.995
	230*	97.632
	264	63.209
[Gd(12-coroa-4).2fen]3Cl	192	76.865
	230*	196.361
	264	124.027

*máximo de absorção observado.

Os complexos com fórmula $[\text{Ln}(\text{coroa}).\text{bipy}.\text{nH}_2\text{O}].3\text{Cl}$ e $[\text{Ln}(\text{coroa}).\text{bipy}.\text{fen}].3\text{Cl}$, também encontram-se no Apêndice 1, pois apresentaram o mesmo comportamento do sistema da fenantrolina.

3.5.2 Complexos com 2,2':6',2''-Terpiridina

Nos complexos com terpiridina, não foi possível observar mudanças nas bandas do ligante livre e dos complexos, pois os espectros mostraram-se similares. Concluindo-se que não é possível atribuir, a partir da espectroscopia de absorção eletrônica, nenhum tipo de interação do ligante com o íon lantanídeo.

Na figura 29, estão expostos os complexos de fórmula $[\text{Ln}(12\text{-coroa-4}).\text{terpy}.\text{H}_2\text{O}].3\text{Cl}$, onde $\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+} . O espectro com 15-coroa-5 apresentou o mesmo comportamento, sendo exposto no Apêndice 1.

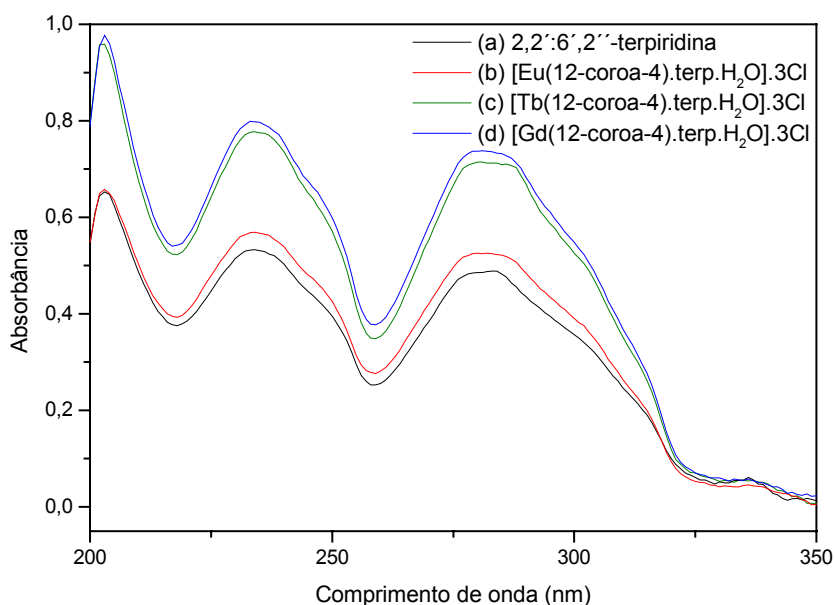


Figura 29 - Espectros de UV-Vis: (a) 2,2':6',2''-terpiridina, (b) $[\text{Eu}(12\text{-coroa-4}).\text{terpy}.\text{H}_2\text{O}].3\text{Cl}$, (c) $[\text{Tb}(12\text{-coroa-4}).\text{terpy}.\text{H}_2\text{O}].3\text{Cl}$, (d) $[\text{Gd}(12\text{-coroa-4}).\text{terpy}.\text{H}_2\text{O}].3\text{Cl}$.

Na Tabela 13 estão descritos dos comprimentos de onda com seus respectivos coeficientes de extinção molar.

Tabela 13 – Dados referentes ao ligante e complexos (figura 29).

Complexos	Comprimento de onda (nm)	ϵ (mol ⁻¹ .dm ³ .cm ⁻¹)
2,2':6',2''-terpiridina	203*	28.383
	234	23.169
	279	21.065
	283	21.274
	336	2.674
[Eu(12-coroa-4).terpy.H ₂ O]3Cl	203*	23.500
	234	20.325
	246	16.900
	282	18.793
	336	1.625
[Tb(12-coroa-4).terpy.H ₂ O]3Cl	203*	19.575
	234	15.873
	244	13.608
	281	14.589
	286	14.502
[Gd(12-coroa-4).terpy.H ₂ O]3Cl	337	1.124
	203*	17.448
	233	14.268
	246	11.823
	281	13.177
	285	13.075
	336	1.032

*máximo de absorção observado.

Foi possível caracterizar a coordenação do íon lantanídeo ao ligante a partir da espectroscopia na região do infravermelho, que nos permite observar um deslocamento da banda característica do ligante para menores frequências.

3.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada como método de caracterização complementar com a identificação de grupos funcionais pertencentes à estrutura dos ligantes. Estes dados foram comparados aos complexos, com o intuito de atribuir a deslocamentos uma provável complexação. Ao coordena-se, os lantanídeos limitam os graus de liberdade do ligante deixando o sistema mais rígido, conseqüentemente aumentando a sua constante de força e diminuindo a frequência de vibração.

As bandas características de estiramentos (ν) no espectro vibracional dos ligantes livres com os respectivos complexos (Figura 30, 31 e 32), são mostradas na Tabela 14. Os espectros dos ligantes 12-coroa-4 e 15-coroa-5, tiveram as mesmas bandas de absorção no infravermelho, portanto foram mostrados apenas um dos espectros. Devido

à similaridade dos espectros de infravermelho para cada série de complexos, analisou-se apenas o complexo onde $\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$. No caso dos complexos de ânions diferentes, todos serão detalhados. Os demais espectros encontram-se disponíveis no Apêndice 02.

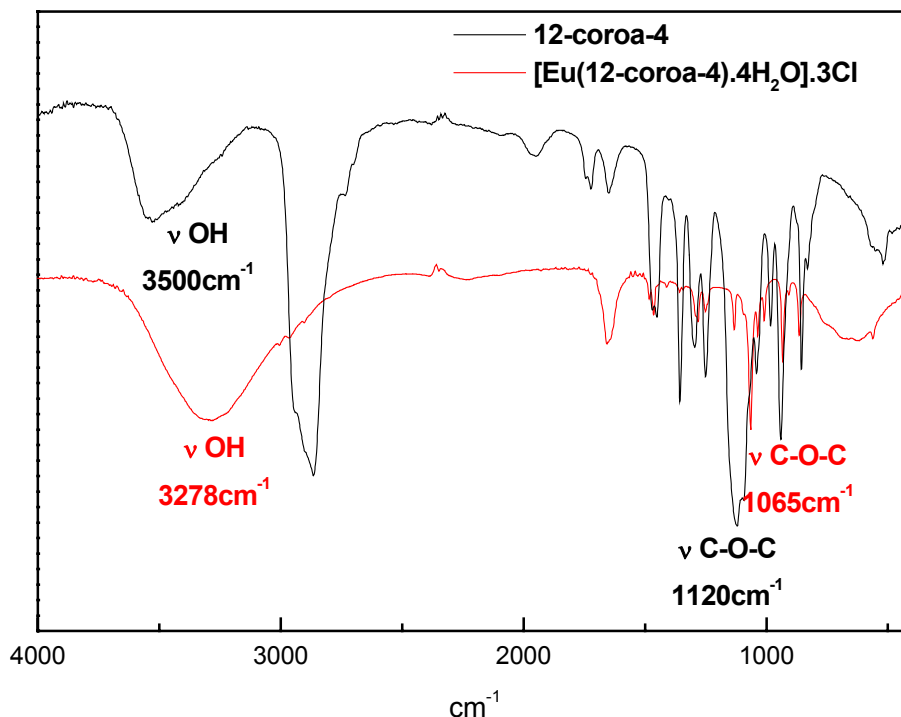


Figura 30 – Espectro de IV do 12-coroa-4 e do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 4\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$.

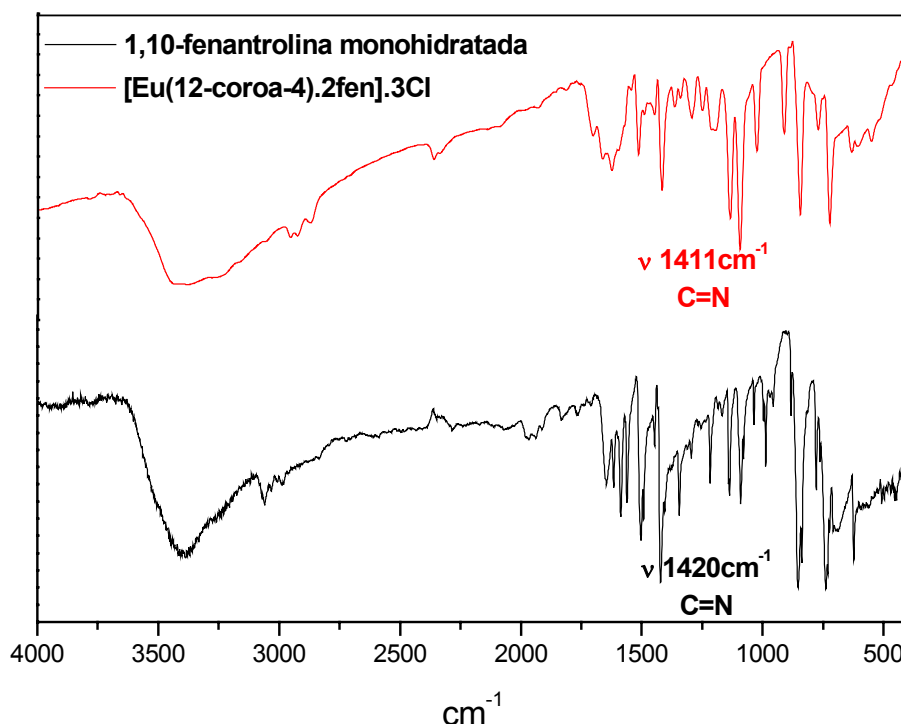


Figura 31 – Espectro de infravermelho da 1,10-fenantrolina monohidratada e do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{Fen}]\cdot 3\text{Cl}$.

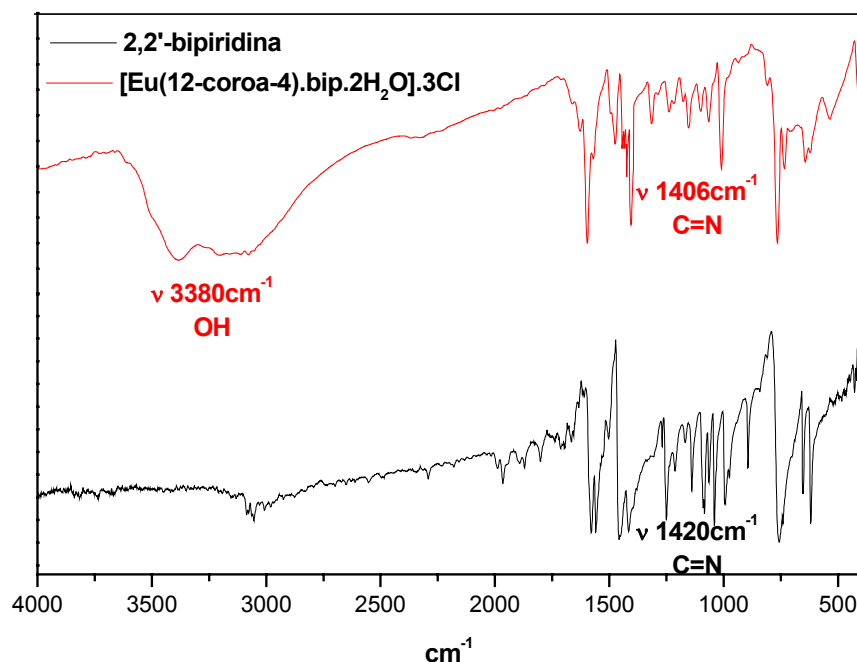


Figura 32 – Espectro de infravermelho da 4,4'-bipiridina e do complexo [Eu(12-coroa-4).Bip.2H₂O].3Cl.

Tabela 14 – Principais bandas de absorção no IV dos ligantes e complexos.

Ligantes / Complexos	ν C-O-C	ν C=N	ν OH
12-coroa-4	1120cm ⁻¹ (F)*	-	3500cm ⁻¹ (M)*
1,10-fenantrolina monohidratada	-	1420-30cm ⁻¹ (F)*	3380cm ⁻¹ (F)*
4,4'-bipiridina	-	1420-30cm ⁻¹ (F)*	3380cm ⁻¹ (F)*
[Eu(12-coroa-4).4H ₂ O].3Cl	1065cm ⁻¹ (Fr)*	-	3278cm ⁻¹ (F)*
[Eu(12-coroa-4).2Fen].3Cl	1096 cm ⁻¹ (Fr)*	1411 cm ⁻¹ (M)*	3300 cm ⁻¹ (M)*
[Eu(12-coroa-4).bipy.H ₂ O].3Cl	1095 cm ⁻¹ (Fr)*	1406 cm ⁻¹ (M)*	3380 cm ⁻¹ (F)*

* F = Forte; M = Média e Fr = Fraca.

As bandas atribuídas aos estiramentos C-O-C e C=N dos ligantes livres são deslocadas para frequências menores em todos os complexos, sendo portanto, um indicativo da coordenação do oxigênio (éteres coroa) e nitrogênio (bipiridina, fenantrolina e terpiridina) aos íons lantanídeos. Todos os espectros apresentaram bandas referentes ao estiramento OH da água, isto se deve ao fato das amostras serem higroscópicas.

3.7 Espectroscopia Eletrônica de Luminescência

3.7.1 Espectroscopia de Excitação

Estudo dos contra-íons e série coroa: Eu^{3+}

Todos os espectros de excitação dos complexos de európio foram feitos em 612nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), pois neste comprimento temos o máximo de emissão. Através do espectro de excitação foi possível avaliar em que comprimentos de onda terão a maior taxa de população da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

Na região de 250 a 410 nm, os espectros apresentam uma banda larga com máximas em torno de 350nm associada à transição $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$, pertencente aos ligante (fenantrolina, bipyridina, terpiridina). Nos espectros foi possível também observar a excitação direta do íon európio, através dos níveis $^5\text{D}_1$ ($\sim 19000 \text{ cm}^{-1}$), $^5\text{D}_2$ ($\sim 21000 \text{ cm}^{-1}$), $^5\text{D}_3$ ($\sim 24000 \text{ cm}^{-1}$), $^5\text{L}_6$ ($\sim 25000 \text{ cm}^{-1}$) e $^5\text{D}_4$ ($\sim 27000 \text{ cm}^{-1}$). Nas Figuras 33, 34, 35, 36, 37 e 38, estão os espectros de excitação com seus respectivos máximos e níveis excitados do íon.

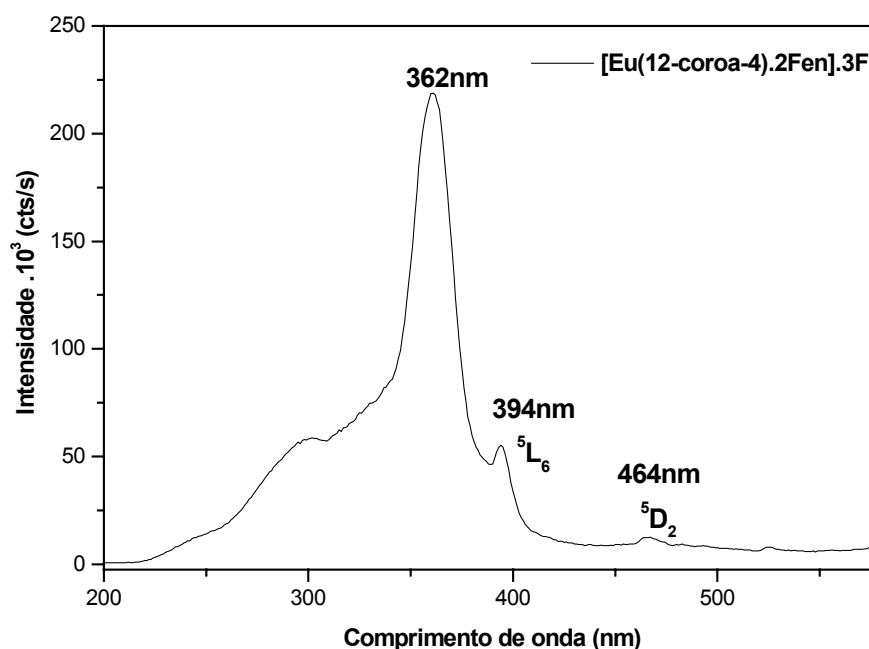


Figura 33 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(12\text{-coroa-4}).2\text{Fen}].3\text{F}$.

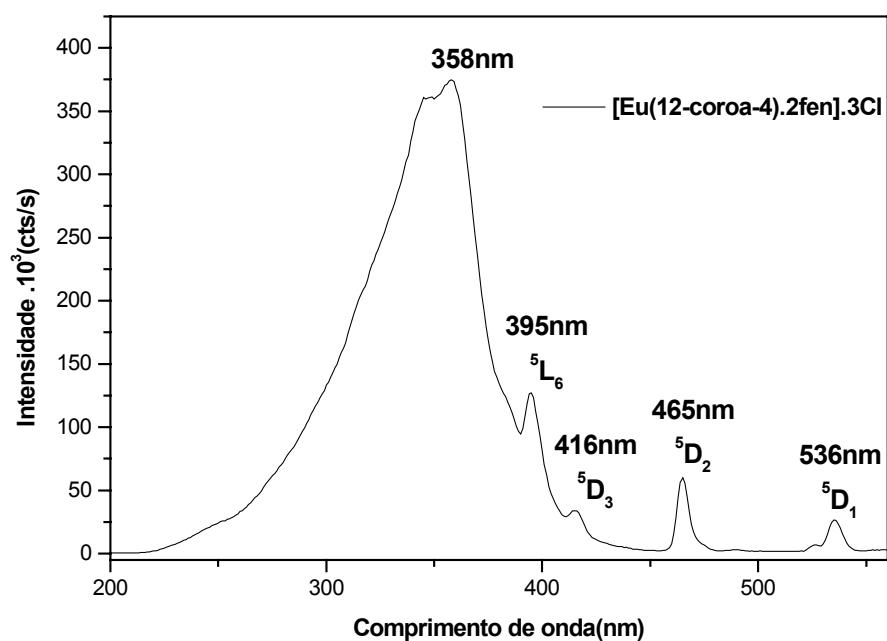


Figura 34 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4}).2\text{Fen}].3\text{Cl}$.

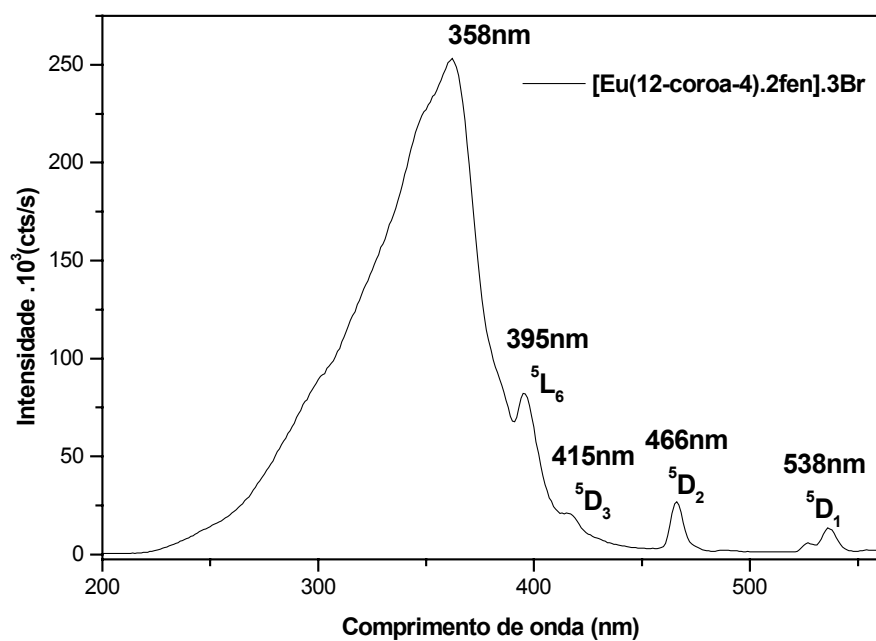


Figura 35 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4}).2\text{Fen}].3\text{Br}$.

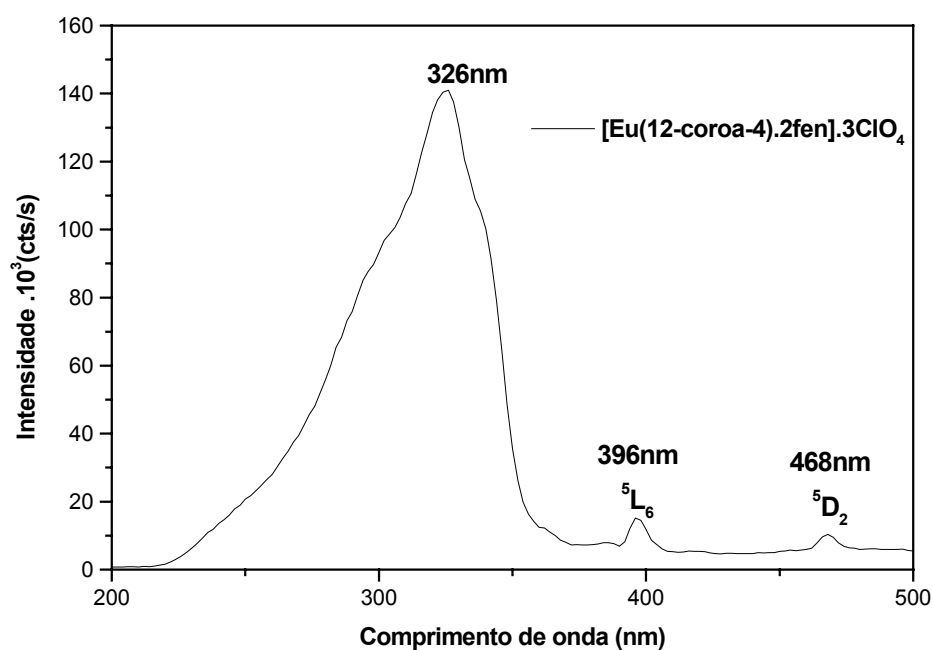


Figura 36 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{12-crown-4}).2\text{Fen}].3\text{ClO}_4$.

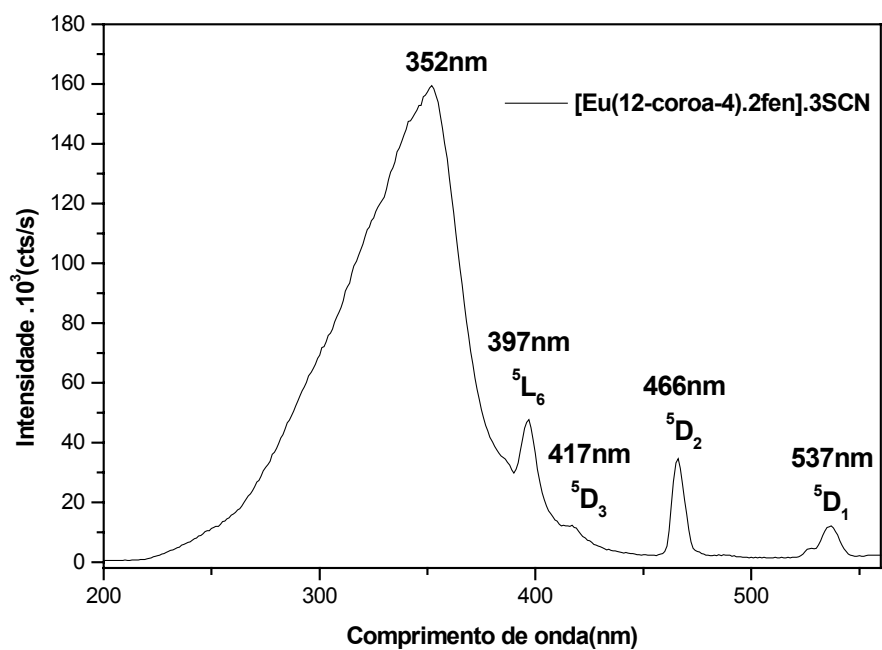


Figura 37 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{12-crown-4}).2\text{Fen}].3\text{SCN}$.

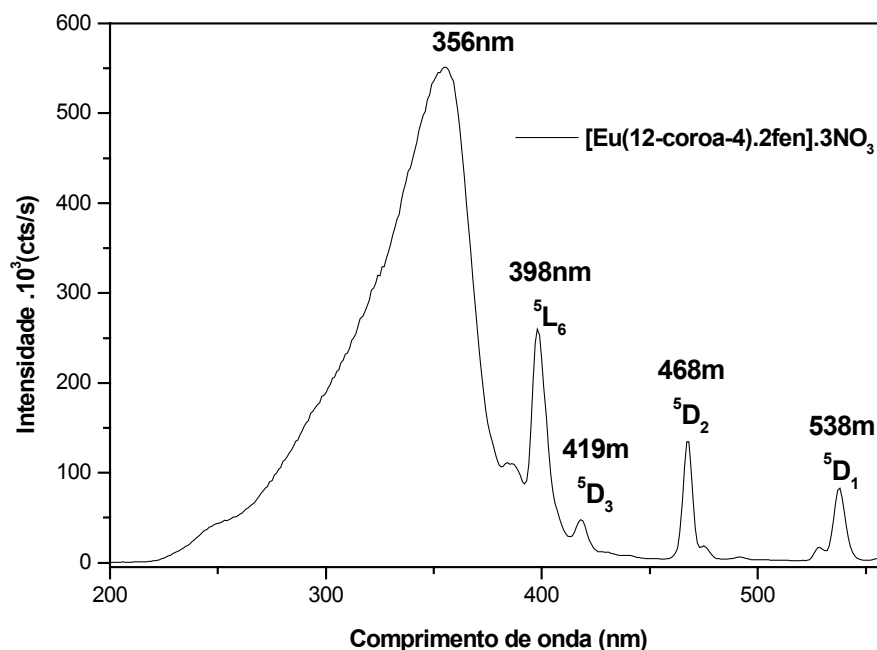


Figura 38 – Espectro de excitação do complexo [Eu(12-coroa-4).2Fen].3NO₃.

Os máximos de excitação dos complexos foram usados com a finalidade de obter-se os espectros de emissão. Na Tabela 15 estão os complexos com seus respectivos máximos observados.

Tabela 15 – Complexos do estudo de contra-íons com seus máximos de excitação observados.

Complexos	Máximo de excitação (nm)
[Eu(12-coroa-4).2Fen].3F	362
[Eu(12-coroa-4).2Fen].3Cl	358
[Eu(12-coroa-4).2Fen].3Br	358
[Eu(12-coroa-4).2Fen].3ClO ₄	326
[Eu(12-coroa-4).2Fen].3SCN	352
[Eu(12-coroa-4).2Fen].3NO ₃	356

Nos espectros de excitação de ânions F, Cl e Br, foi possível observar um deslocamento nas linhas referentes a excitação do íon, isto deve-se a polarizabilidade do contra-íon, que desloca esta posição para comprimentos de onda maiores (menor energia).

As Figuras 39 e 40 mostram os espectros de excitação do complexo [Eu(coroa).4H₂O].3Cl, onde observou-se que o máximo de excitação destes complexos

referem-se ao nível excitado do íon európio 5L_6 . Concluiu-se, portanto que a luminescência observada deve-se por a contribuição do nível excitado do íon.

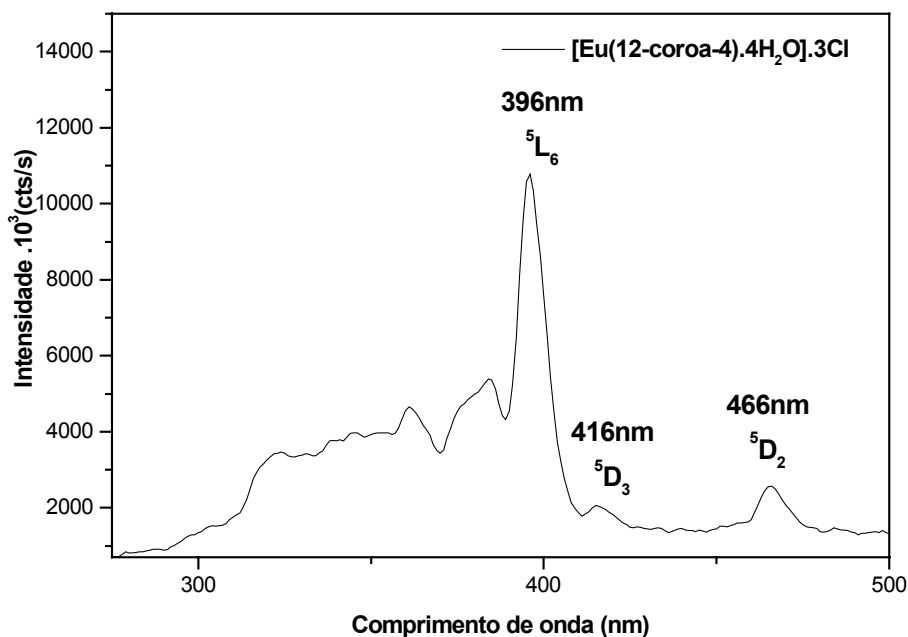


Figura 39 – Espectro de excitação do complexo [Eu(12-corona-4).4H₂O].3Cl.

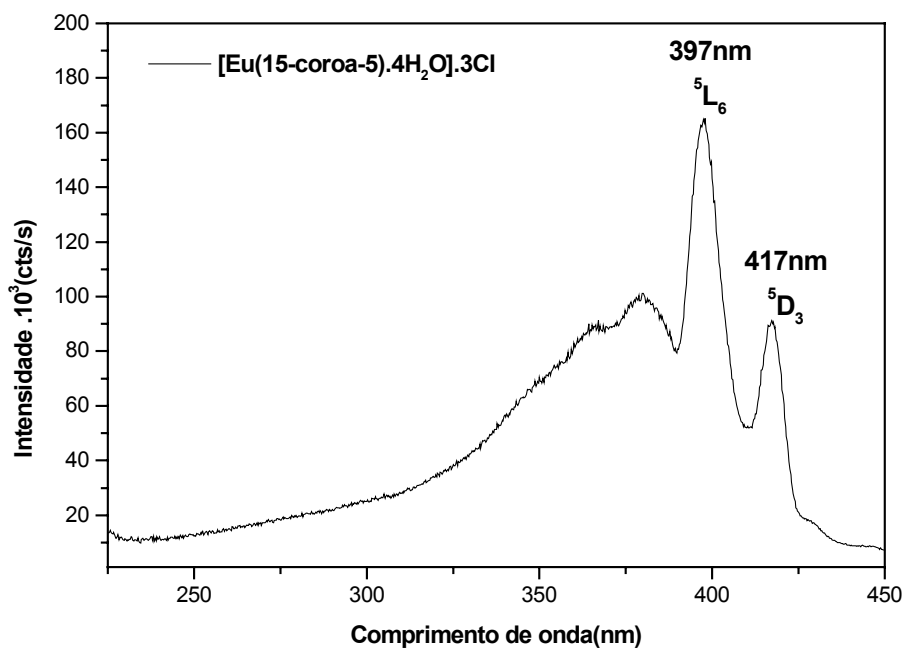


Figura 40 – Espectro de excitação do complexo [Eu(15-corona-5).4H₂O].3Cl.

Na Figuras 41 estão sobrepostos os espectros dos complexos [Eu(12-corona-4).bipy.2H₂O].3Cl e [Eu(12-corona-4).fen.bip].3Cl.

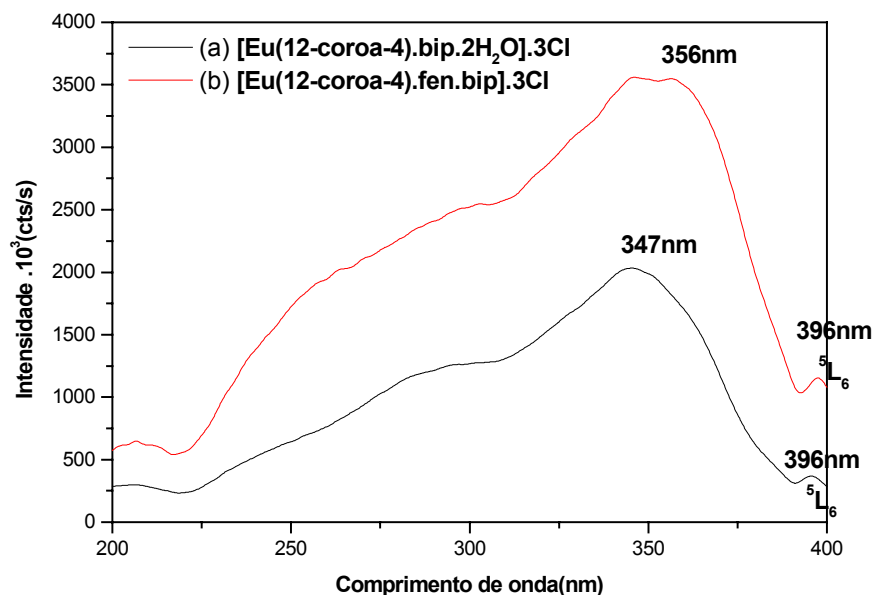


Figura 41 – Espectros de excitação dos complexos (a) [Eu(12-coroa-4).bipy.2H₂O].3Cl e (b) [Eu(12-coroa-4).fen.bip].3Cl.

Na Figura acima, pode-se observar além do máximo de excitação, o nível 5L_6 , que se refere ao nível excitado do íon európio.

Na Figura 42 estão os espectros dos complexos de [Eu(15-coroa-5).bipy.H₂O].3Cl e (b) [Eu(15-coroa-5).2fen].3Cl.

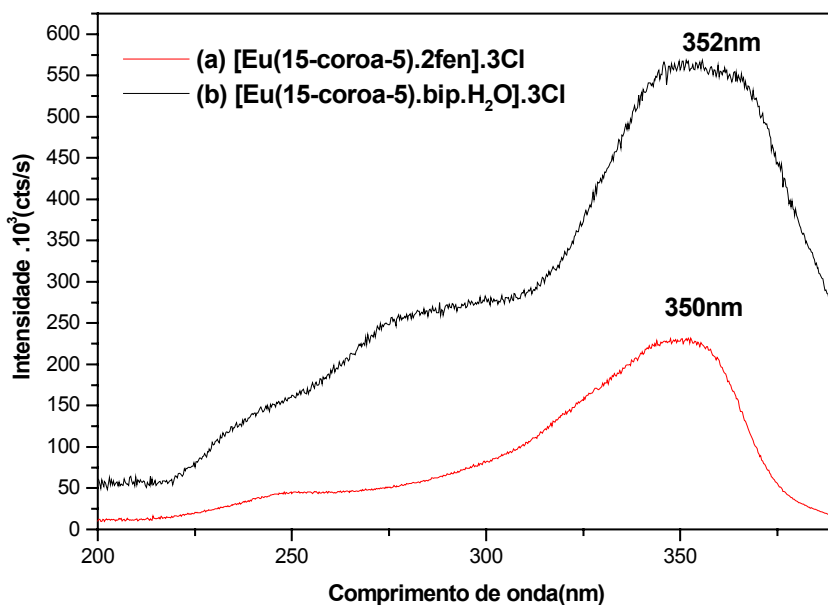


Figura 42 – Espectros de excitação dos complexos (a) [Eu(15-coroa-5).2fen].3Cl e (b) [Eu(15-coroa-5).bipy.H₂O].3Cl.

A Figura 43 mostra o espectro de excitação do complexo [Eu(12-coroa-4).terpy.H₂O].3Cl.

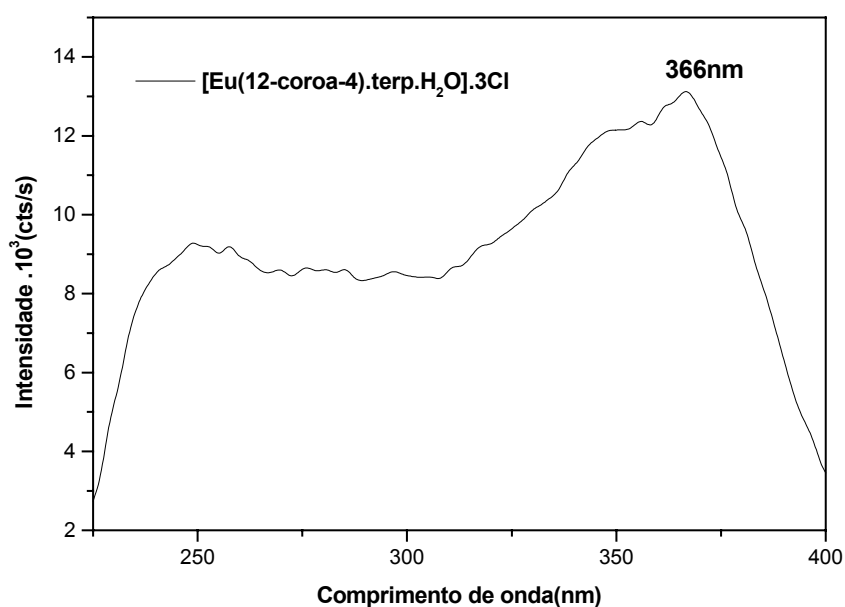


Figura 43 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot\text{terp}\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$.

A Figura 44 mostra os espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})\cdot\text{fen}\cdot\text{bip}]\cdot 3\text{Cl}$ e $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})\cdot\text{terp}]\cdot 3\text{Cl}$, com seus respectivos máximos.

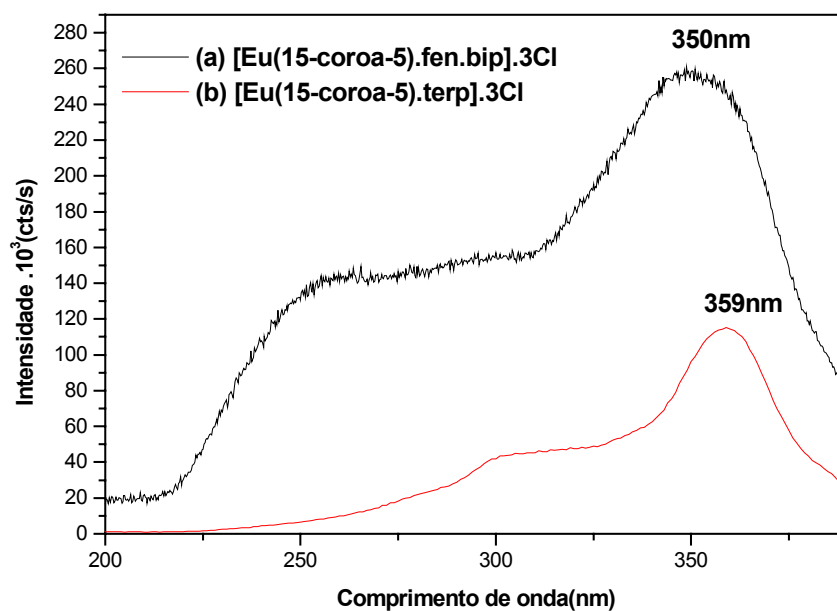


Figura 44 – Espectros de excitação dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})\cdot\text{fen}\cdot\text{bip}]\cdot 3\text{Cl}$ e (b) $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})\cdot\text{terp}]\cdot 3\text{Cl}$.

Nos espectros de excitação acima, não foi possível observar níveis excitados do íon Eu^{3+} , devido a sua banda recobrir a região de observação dos níveis.

Na Tabela 16 estão descritos os complexos com seus respectivos máximos de excitação observados.

Tabela 16 – Complexos de európio da série 12-coroa-4 com seus máximos de excitação observados.

Complexos	Máximo de excitação (nm)
[Eu(12-coroa-4).4H ₂ O].3Cl	396 ($^5\text{L}_6$)
[Eu(15-coroa-5).4H ₂ O].3Cl	397 ($^5\text{L}_6$)
[Eu(12-coroa-4).bipy.2H ₂ O].3Cl	356
[Eu(12-coroa-4).fen.bip].3Cl	347
[Eu(15-coroa-5).2fen].3Cl	350
[Eu(15-coroa-5).bipy.H ₂ O].3Cl	352
[Eu(12-coroa-4).terpy.H ₂ O].3Cl	366
[Eu(15-coroa-5).fen.bip].3Cl	350
[Eu(15-coroa-5).terp].3Cl	359

Série Coroa : Tb^{3+}

Todos os espectros de excitação dos complexos de térbio foram feitos com emissão fixa em 540nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$), pois neste comprimento temos o seu máximo. A partir dos dados de excitação foi possível saber em que comprimento de onda terá o máximo de emissão dos complexos de térbio. Nas Figuras 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51 e 52 estão os espectros de excitação dos complexos de térbio da série 12-coroa-4 e 15-coroa-5.

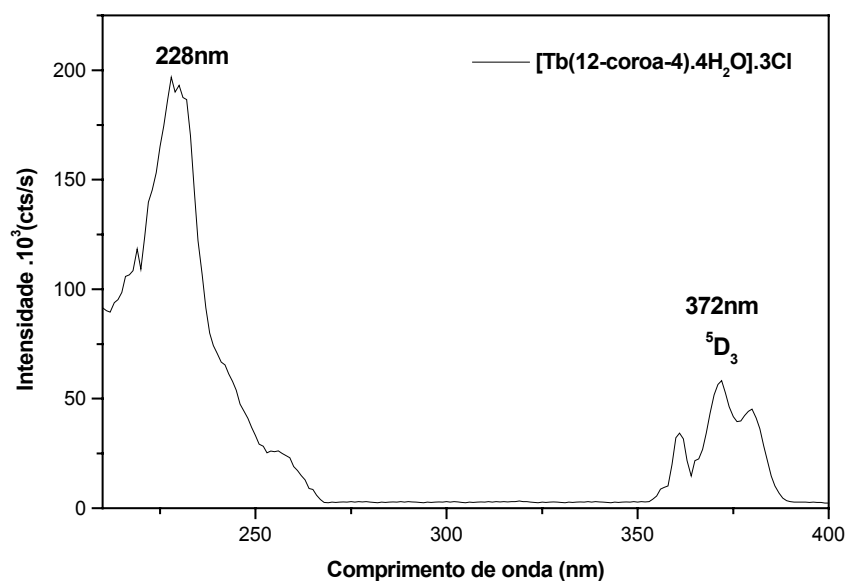


Figura 45 – Espectro de excitação do complexo [Tb(12-coroa-4).4H₂O].3Cl.

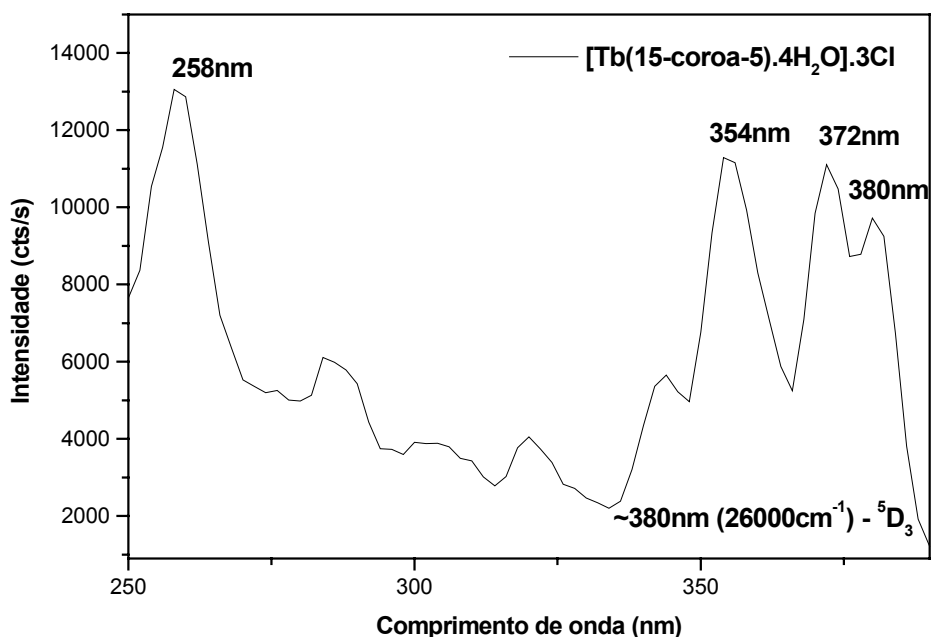


Figura 46 – Espectro de excitação do complexo [Tb(15-coroa-5).4H₂O].3Cl.

Nos espectros dos complexos de térbio com os éteres coroa, observou-se o nível excitado do íon térbio em torno de 26000 cm⁻¹ referente ao ⁵D₃.

Os demais complexos não apresentaram níveis referentes ao íon, portanto detalhou-se apenas os máximos de excitação observados para cada complexo.

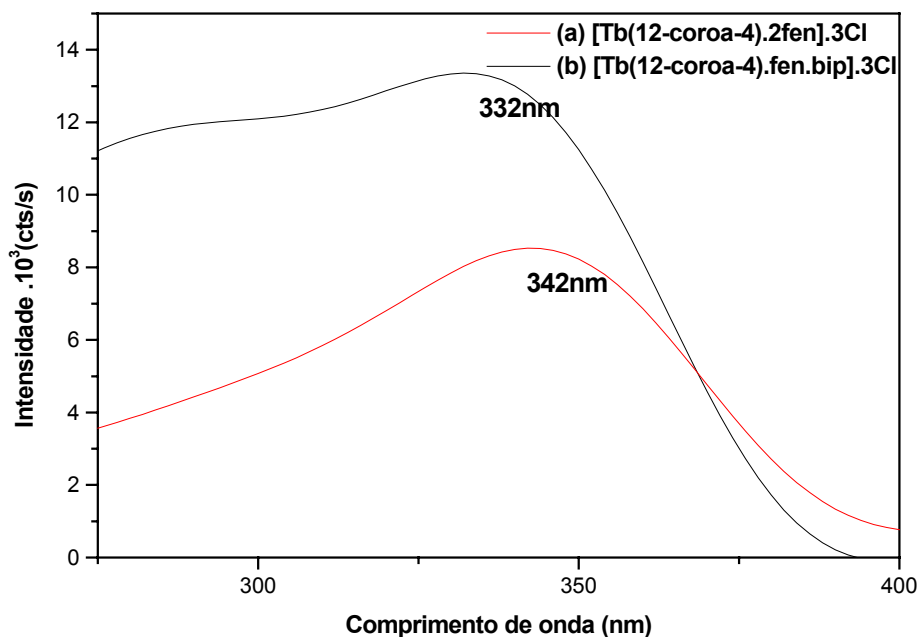


Figura 47 – Espectros de excitação dos complexos (a) [Tb(12-coroa-4).2fen].3Cl e (b) [Tb(12-coroa-4).fen.bip].3Cl.

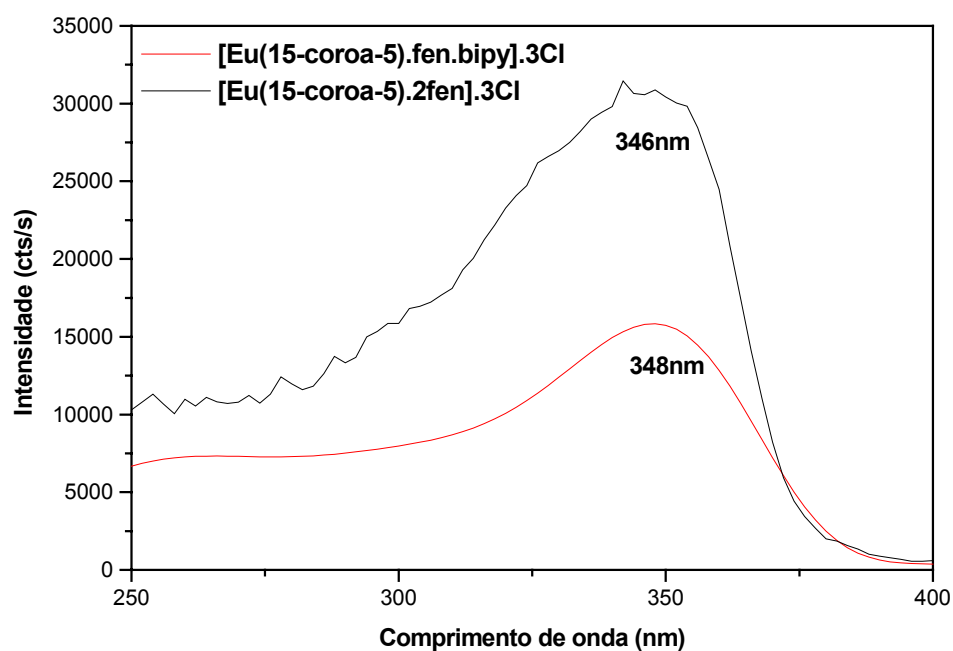


Figura 48 – Espectros de excitação dos complexos (a) $[\text{Tb}(\text{15-coroa-5}).2\text{fen}].3\text{Cl}$ e (b) $[\text{Tb}(\text{15-coroa-5}).\text{fen.bip}].3\text{Cl}$.

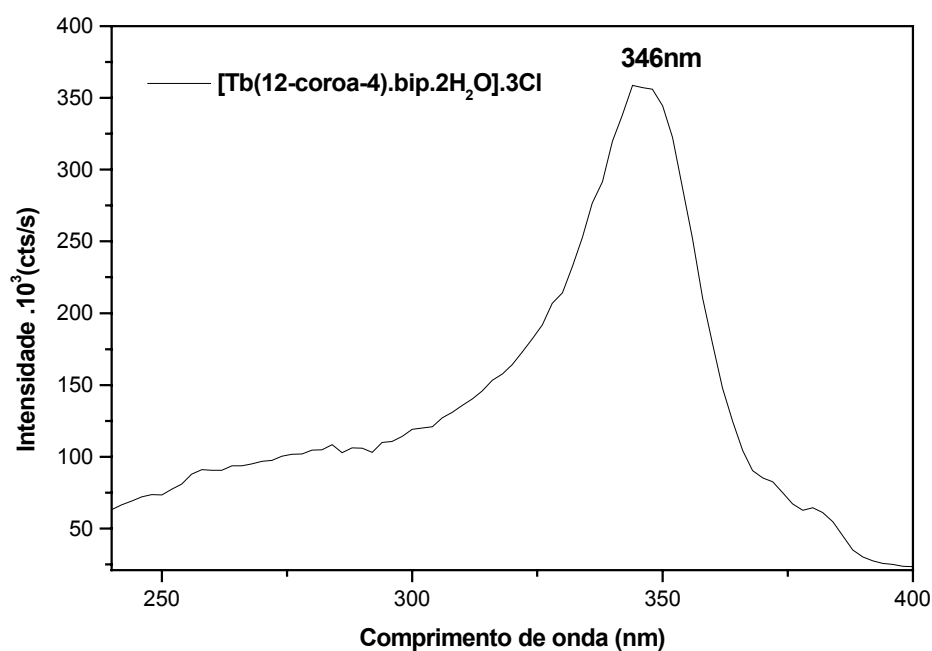


Figura 49 – Espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}(\text{12-coroa-4}).\text{bipy}.2\text{H}_2\text{O}].3\text{Cl}$.

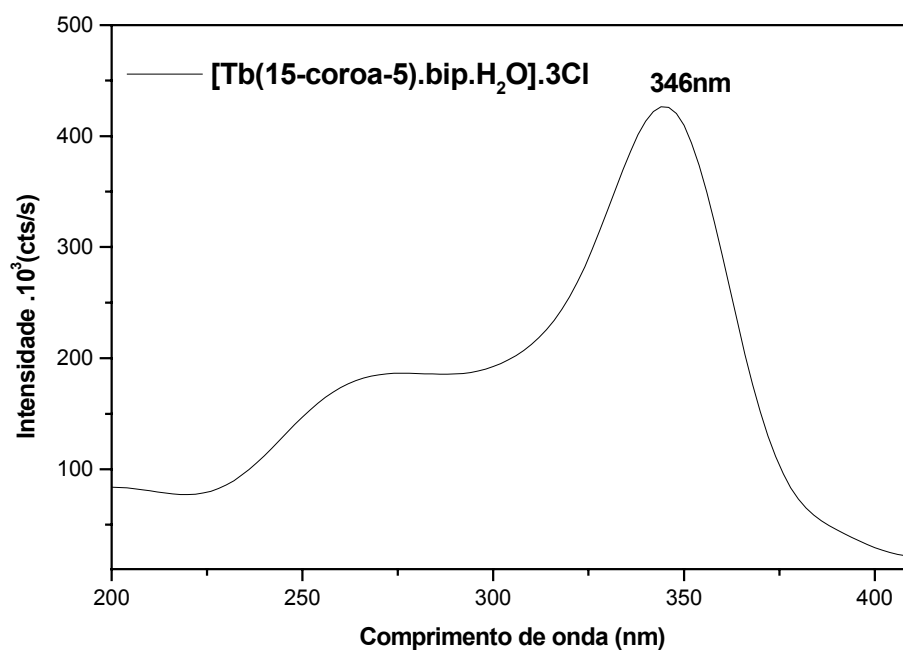


Figura 50 – Espectro de excitação do complexo $[Tb(15\text{-coroa-5}).bipy.H_2O].3Cl$.

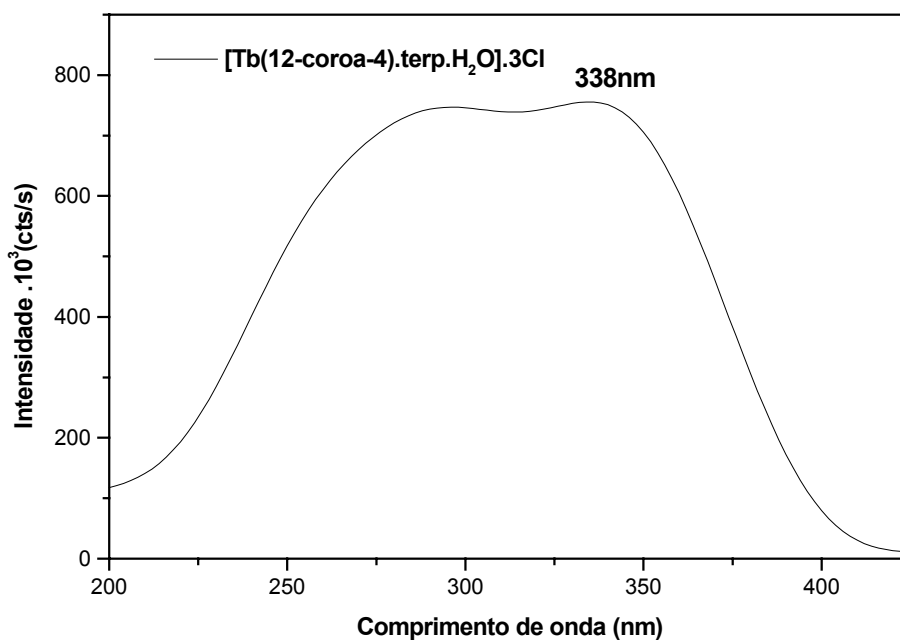


Figura 51 – Espectro de excitação do complexo $[Tb(12\text{-coroa-4}).terpy.H_2O].3Cl$.

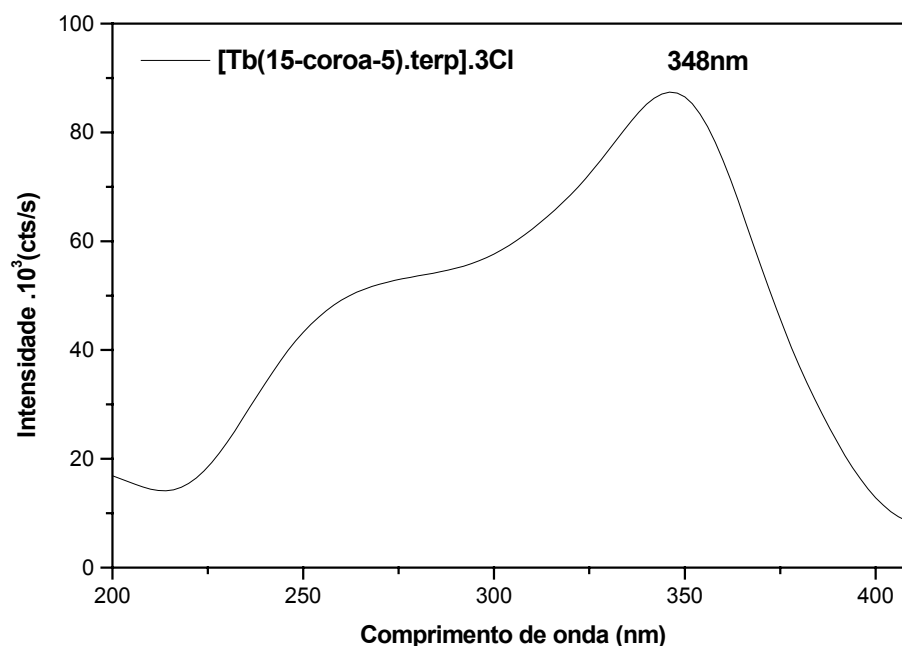


Figura 52 – Espectro de excitação do complexo [Tb(15-coroa-5).terp].3Cl.

Na Tabela 17 estão descritos os máximos de excitação com seus respectivos complexos.

Tabela 17 – Complexos de térbio da série coroa e seus máximos de excitação.

Complexos	Máximo de excitação (nm)
[Tb(12-coroa-4).4H ₂ O].3Cl	228
[Tb(15-coroa-5).4H ₂ O].3Cl	258
[Tb(12-coroa-4).2fen].3Cl	332
[Tb(15-coroa-5).2fen].3Cl	348
[Tb(12-coroa-4).bipy.2H ₂ O].3Cl	346
[Tb(15-coroa-5).bipy.H ₂ O].3Cl	346
[Tb(12-coroa-4).fen.bip].3Cl	342
[Tb(15-coroa-5).fen.bip].3Cl	346
[Tb(12-coroa-4).terpy.H ₂ O].3Cl	338
[Tb(15-coroa-5).terp].3Cl	348

3.7.2 Espectroscopia de Emissão

Os espectros de emissão dos complexos de íons lantanídeos são caracterizados por linhas finas, isto devido a fraca interação com o campo ligante e ao efeito blindagem das camadas mais externas 5s e 5p.

Na análise dos espectros de Eu³⁺ e Tb³⁺, os quais emitem na região do vermelho e verde respectivamente, foram observadas transições características de cada íon.

O európio trivalente apresenta transições do nível excitado 5D_0 , que é um estado degenerado, para níveis 7F_J , onde $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 . Para o térbio trivalente, as transições são do nível 5D_4 para níveis 7F_J , onde $J = 4, 3, 2$ e 1 .

Os espectros de emissão serão agrupados por íon, sendo apresentados os complexos de európio e térbio, de ambas as séries estudadas.

3.7.2.1 Espectroscopia de Emissão do íon Európio

Os espectros de emissão foram obtidos em estado sólido para todos os complexos, apenas os solúveis em água foram obtidos em solução e à 77K. Todas as amostras tiveram o mesmo alinhamento, onde se utilizando no monocromador de emissão e excitação fendas de 0.5mm.

A Figura 53 mostra os espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 4\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$ e $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})\cdot 4\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$, onde observamos a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ que indica um ambiente de baixa simetria (C_n , C_{nv} ou C_s) e com ausência de isômeros, pois a transição apresenta apenas uma linha $(2J+1)^{94,95,96}$.

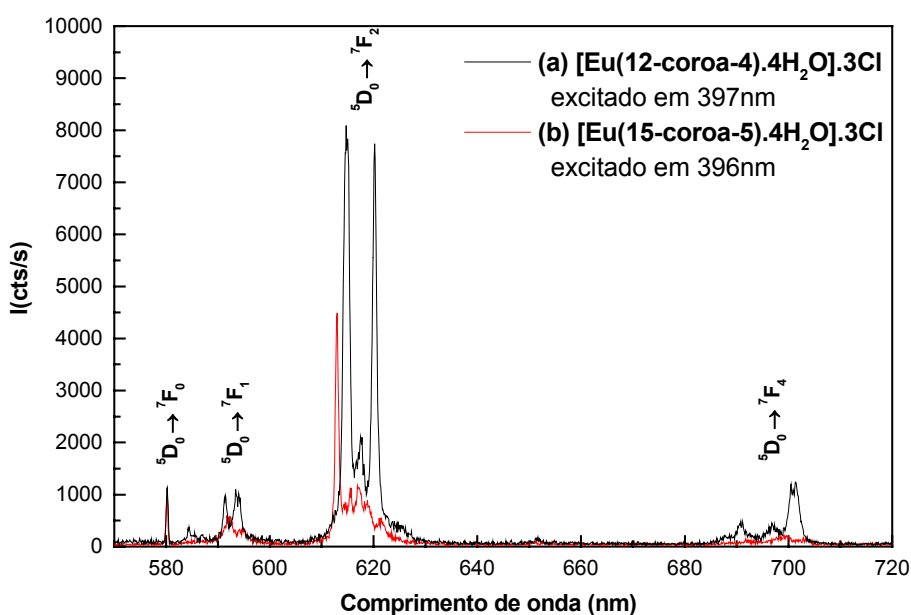


Figura 53 - Espectros de emissão dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 4\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$ e (b) $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})\cdot 4\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$.

⁹⁴ M. C. F. C. Felinto, C. S. Tomiyama, H. F. Brito, E. S. Teotônio, O. L. Malta, Sol. State Chem., 171 (2003), 189-194.

⁹⁵ C. Galaup, M.-C. Carrié, P. Tisnès, C. Picard, Eur. J. Org. Chem., 2165-2175 (2001).

⁹⁶ G. Blasse, G. J. Dirksen, D. Van Der Voort, N. Sabbatini, S. Perathoner, J.-M. Lehn, B. Alpha, Chem. Phys. Lett., 146 (1988), 3-4.

Os complexos $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{A}$, onde $\text{A} = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{SCN}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4$, são mostrados nas Figuras 54, 55, 56, 57 e 58.

Na Figura 54 estão sobrepostos os espectros dos complexos onde $\text{A} = \text{F}$ e Cl .

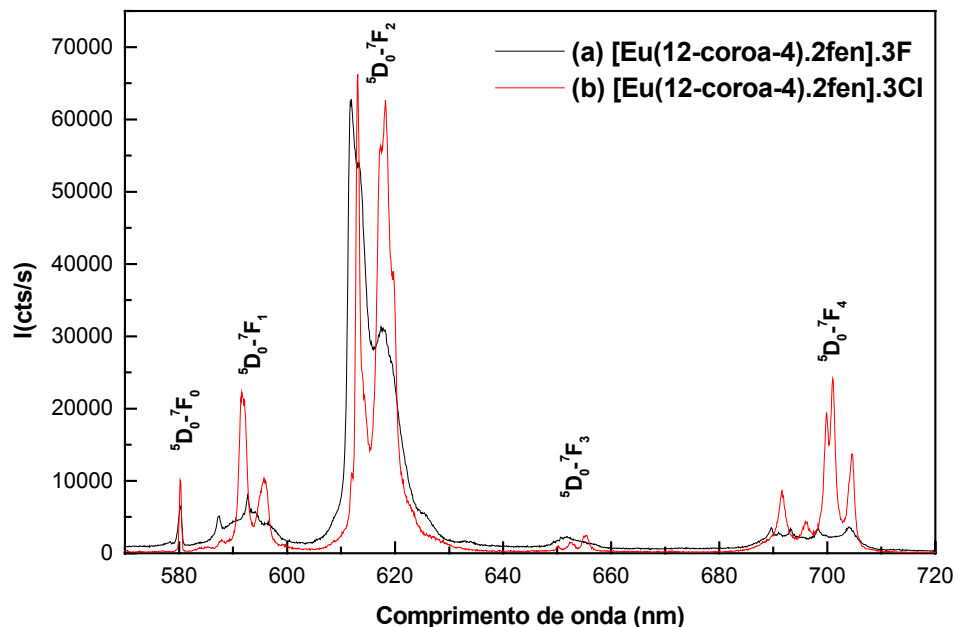


Figura 54 - Espectros de emissão dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{F}$ e (b) $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{Cl}$.

A partir dos espectros é possível observar uma mudança na transição hipersensível do íon európio (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), devido ao mecanismo de acoplamento dinâmico, onde o ligante sofre polarização do ânion que está na segunda esfera de coordenação. Os dois complexos apresentam uma única linha referente a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ indicando um ambiente de baixa simetria e ausência de isômeros.

O complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{Br}$ está apresentado na Figura 55. Não foi possível analisar o espectro devido a sua relação intensidade – ruído, isto se atribuiu a uma grande polarização do ânion brometo.

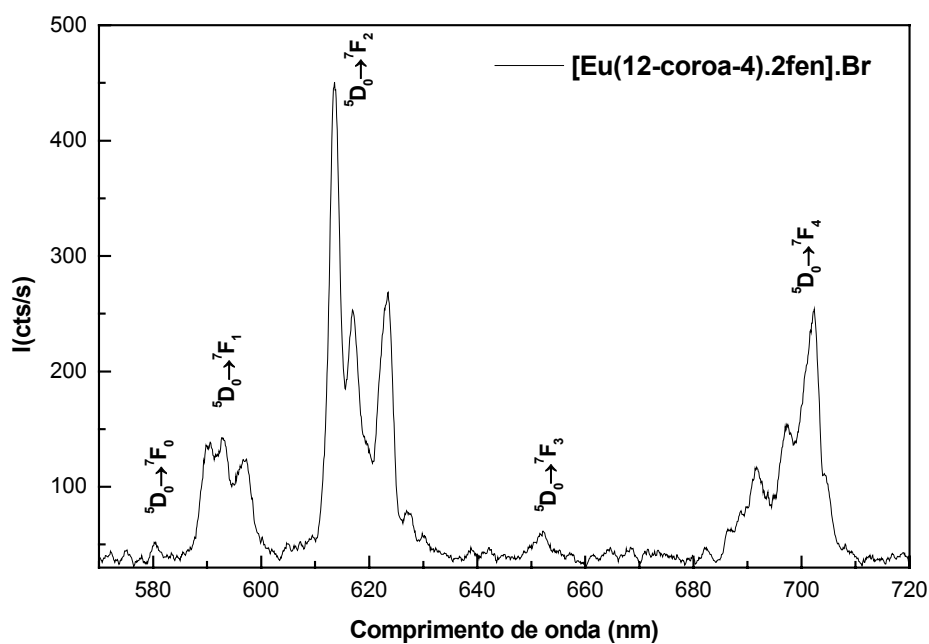


Figura 55 - Espectro de emissão do complexo [Eu(12-coroa-4).2fen].3Br.

Nas Figuras 56, 57 e 58 são apresentados os espectros de emissão dos complexos [Eu(12-coroa-4).2fen].3SCN, [Eu(12-coroa-4).2fen].3ClO₄ e [Eu(12-coroa-4).2fen].3NO₃.

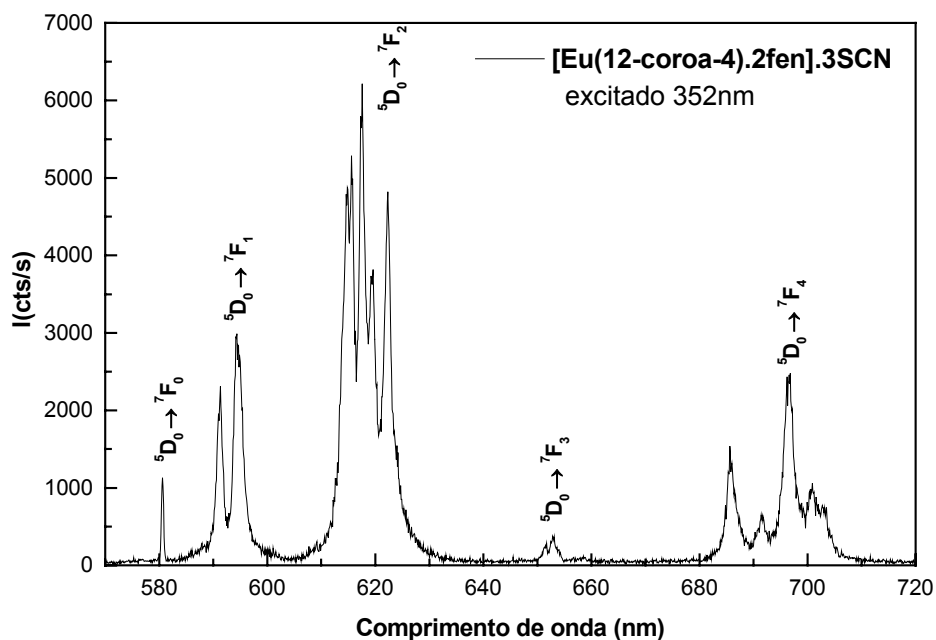


Figura 56 - Espectro de emissão do complexo [Eu(12-coroa-4).2fen].3SCN.

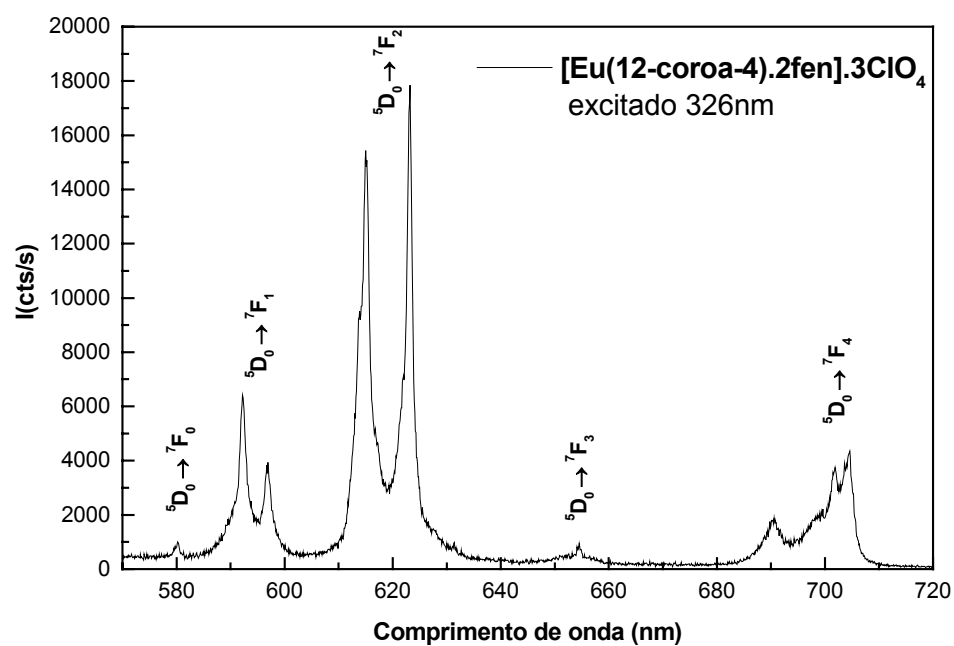


Figura 57 - Espectro de emissão do complexo [Eu(12-coroa-4).2fen].3ClO₄.

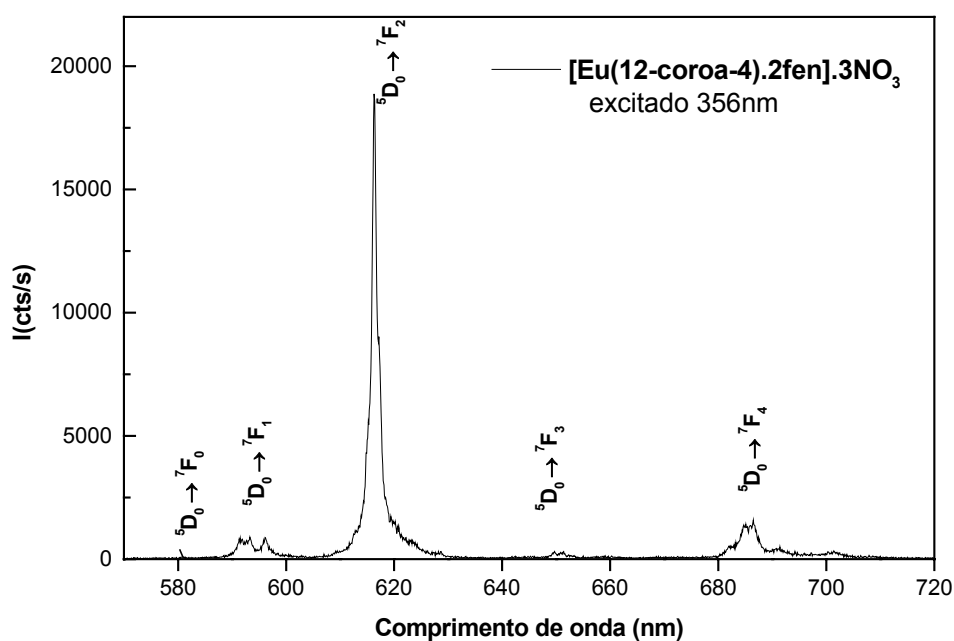


Figura 58 - Espectro de emissão do complexo [Eu(12-coroa-4).2fen].3NO₃.

O complexo de SCN mostrou uma transição 0→0 intensa, isto se deve a um campo ligante forte. Este complexo apresenta uma simetria baixa, podendo ser do tipo C_n, C_{nv} ou C_s.

O espectro do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{ClO}_4$, apresentou uma transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, de baixa intensidade, mas com apenas uma linha. Atribui-se a esse complexo uma simetria baixa, onde o íon encontra-se em apenas um sítio.

No espectro do complexo com ânion nitrato, não foi observada a transição $0 \rightarrow 0$, o que indica simetria alta. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ mostrou apenas uma linha, de intensidade alta. Pode-se explicar tal comportamento pelo mecanismo de acoplamento dinâmico, onde podemos observar uma maior polarização do ligante (éter coroa). Para estimar a contribuição deste mecanismo iremos posteriormente fazer cálculos teóricos para parâmetros de campo ligante.

Na Figura 59 estão os espectros dos complexos $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot \text{bipy}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$ e $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})\cdot \text{bipy}\cdot \text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$.

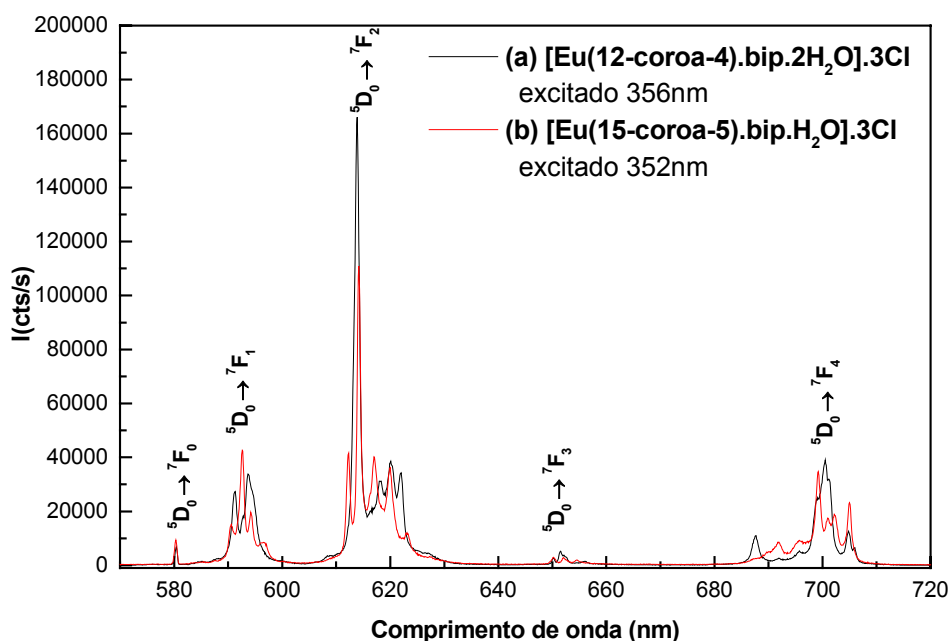


Figura 59 - Espectros dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4})\cdot \text{bipy}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$ e (b) $[\text{Eu}(\text{15-coroa-5})\cdot \text{bipy}\cdot \text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$.

Os espectros dos complexos de bipyridina mostram um comportamento similar, onde observou-se a transição $0 \rightarrow 0$ com baixa intensidade, e, desdobrada em 4 linhas a transição $0 \rightarrow 2$. Estes complexos apresentam uma baixa simetria, onde o íon encontra-se em apenas um sítio de simetria.

Os complexos de fórmula $[\text{Eu}(\text{N-coroa-M})\cdot \text{bipy}\cdot \text{fen}]\cdot 3\text{Cl}$, onde $\text{N} = 12 - \text{M} = 4$ e $\text{N} = 15 - \text{M} = 5$, apresentou mesmo espectro de emissão, indicando portanto, um ambiente químico semelhante (Figura 60). Os complexos mostram um ambiente de baixa simetria, apresentando apenas um isômero (transição $0 \rightarrow 0$).

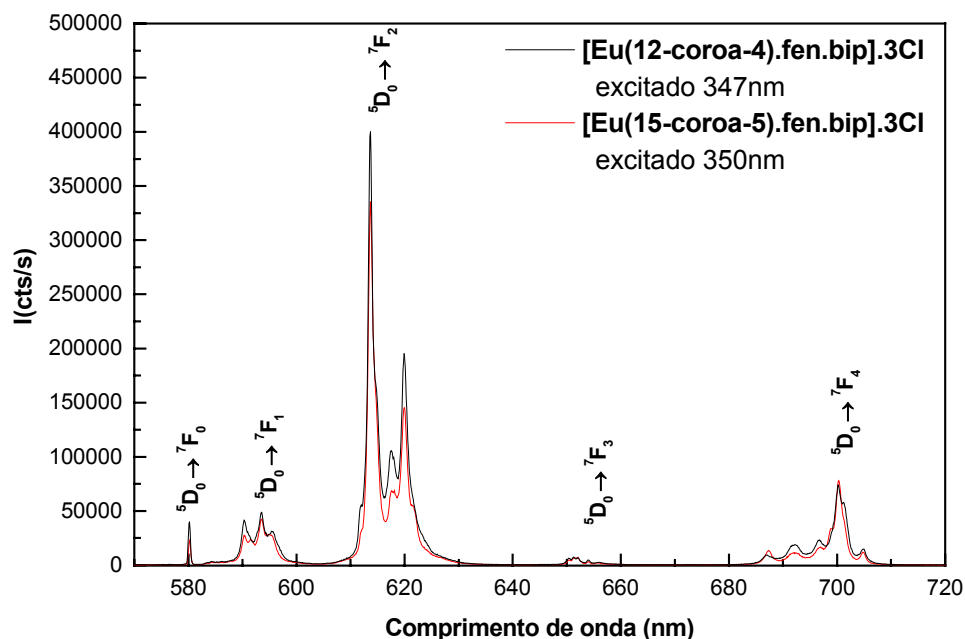


Figura 60 - Espectros dos complexos (a) [Eu(12-coroa-4).bipy.fen].3Cl e (b) [Eu(15-coroa-5).bipy.fen].3Cl.

Na Figura 61 estão dispostos os espectros de emissão dos complexos de fórmula [Eu(12-coroa-4).2fen].3Cl e [Eu(15-coroa-5).2fen].3Cl.

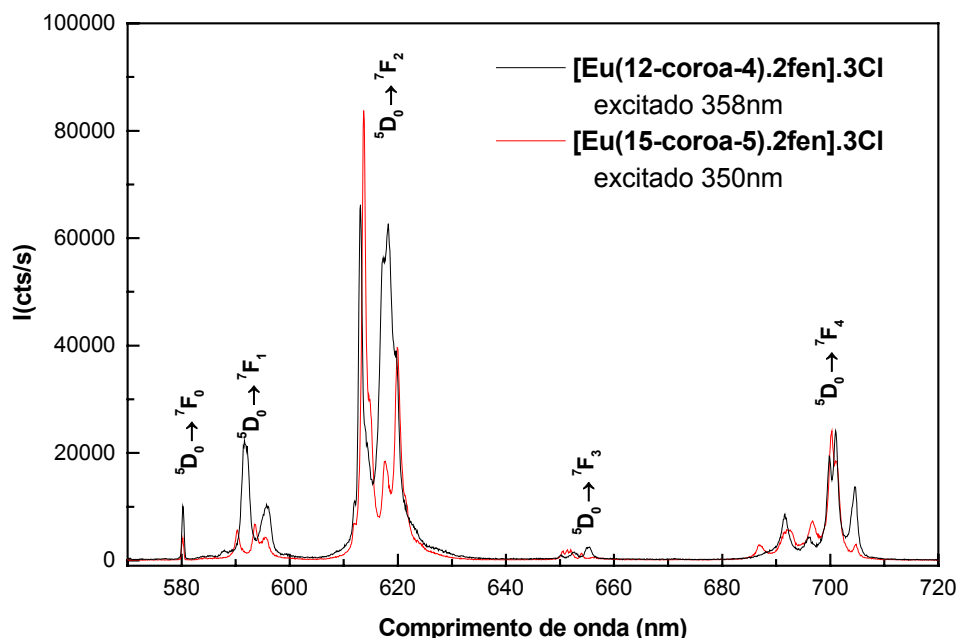


Figura 61 - Espectros dos complexos (a) [Eu(12-coroa-4).2fen].3Cl e (b) [Eu(15-coroa-5).2fen].3Cl.

O complexo com o 12-coroa-4 foi discutido anteriormente, portanto analisou-se o complexo com 15-coroa-5, que apresentou a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ com baixa intensidade,

indicando uma ambiente de baixa simetria e apenas um sítio, devido a apresentar apenas uma linha.

Os complexos [Eu(12-coroa-4).terpy.H₂O].3Cl e [Eu(15-coroa-5).terp].3Cl serão apresentados separadamente.

3.7.2.2 Espectroscopia de Emissão do íon Térbio

Os espectros de emissão foram obtidos em estado sólido para todos os complexos, apenas os solúveis em água foram obtidos em solução e à 77K. Todas as amostras tiveram o mesmo alinhamento, onde se utilizou no monocromador de emissão e excitação fendas de 1mm.

Os complexos [Tb(12-coroa-4).4H₂O].3Cl e [Tb(15-coroa-5).4H₂O].3Cl são mostrados na Figura 62.

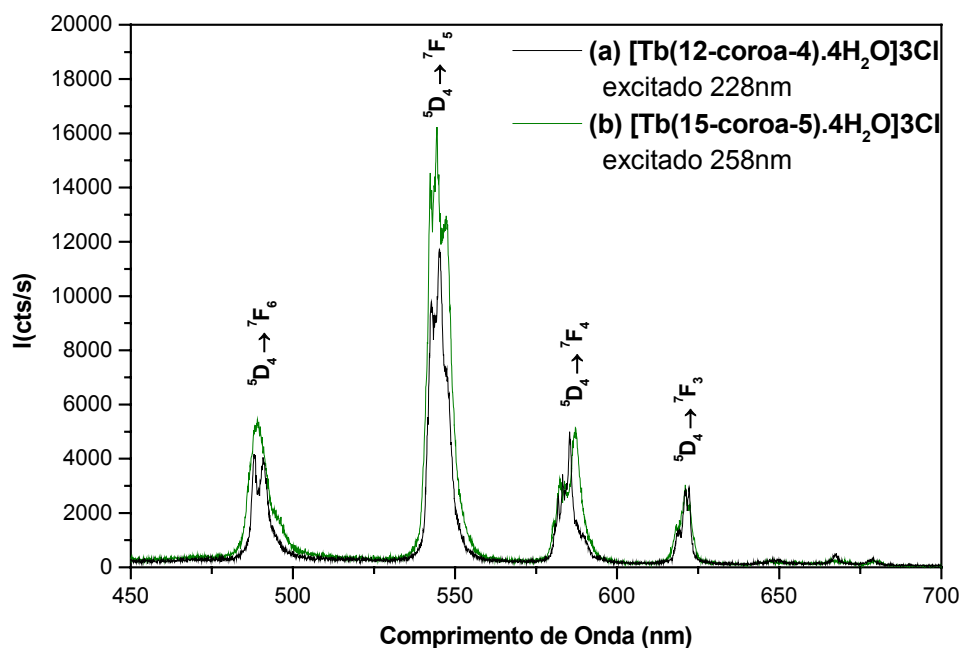


Figura 62 – Espectros de emissão dos complexos (a) [Tb(12-coroa-4).4H₂O].3Cl e (b) [Tb(15-coroa-5).4H₂O].3Cl.

Os complexos apresentaram transições entre níveis $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$, onde $J = 6,5,4,3$, referentes ao íon térbio. O complexo com o éter 15-coroa-5 apresentou uma maior intensidade de emissão. Nas Figuras 63, 64, 65, 66 e 67 estão os espectros de emissão dos complexos [Tb(coroa).2fen].3Cl, [Tb(12-coroa-4).bipy.2H₂O].3Cl, [Tb(15-coroa-

5).bipy.H₂O].3Cl, [Tb(12-coroa-4).bipy.fen].3Cl, [Tb(15-coroa-5).bipy.fen].3Cl. os complexos de terpy serão mostrados posteriormente.

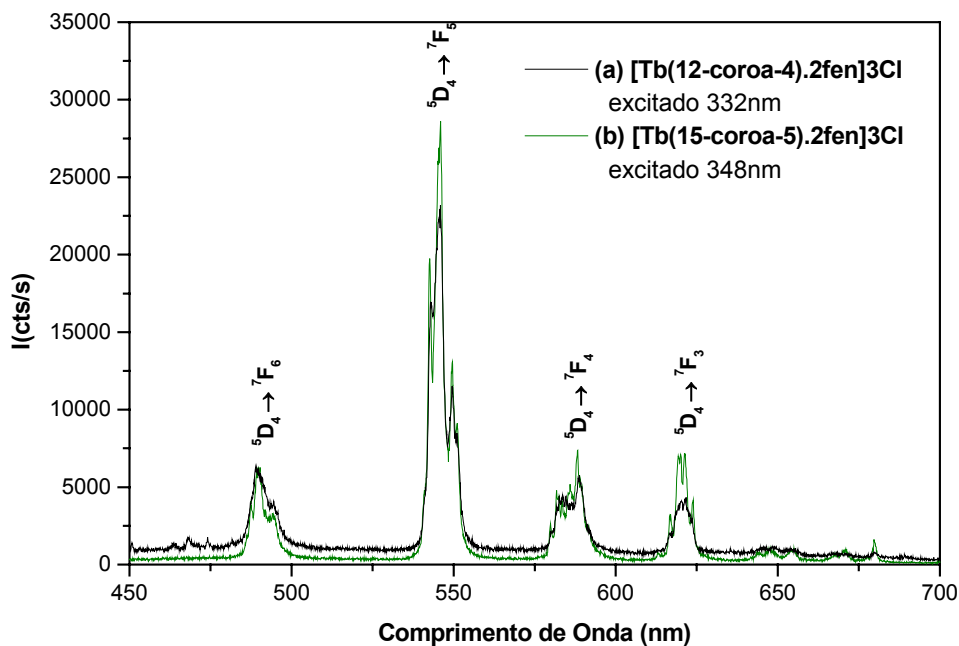


Figura 63 – Espectros de emissão dos complexos (a) [Tb(12-coroa-4).2fen].3Cl e (b) [Tb(15-coroa-5).2fen].3Cl.

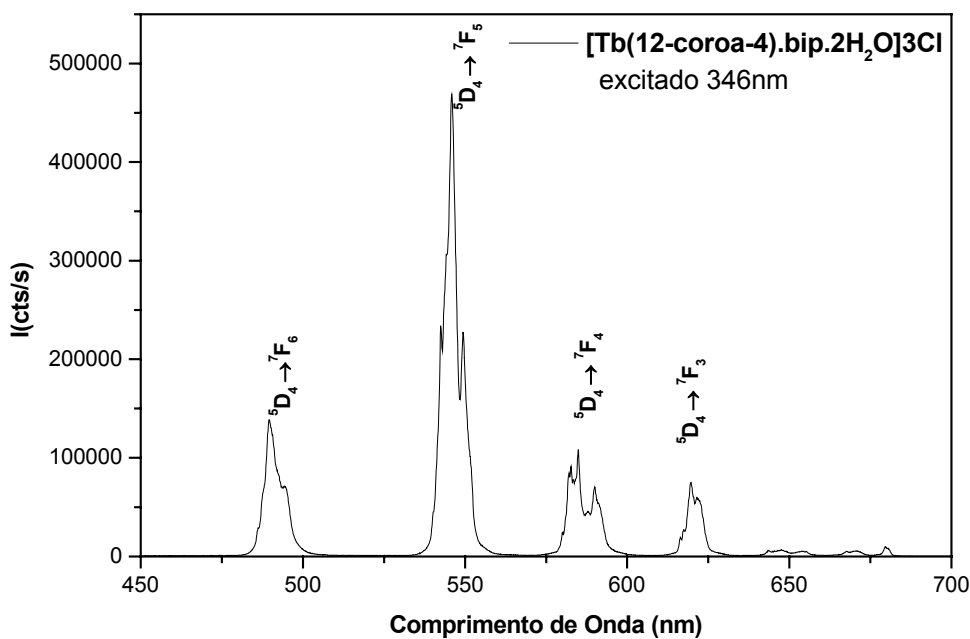


Figura 64 – Espectro de emissão do complexo [Tb(12-coroa-4).bipy.2H₂O].3Cl.

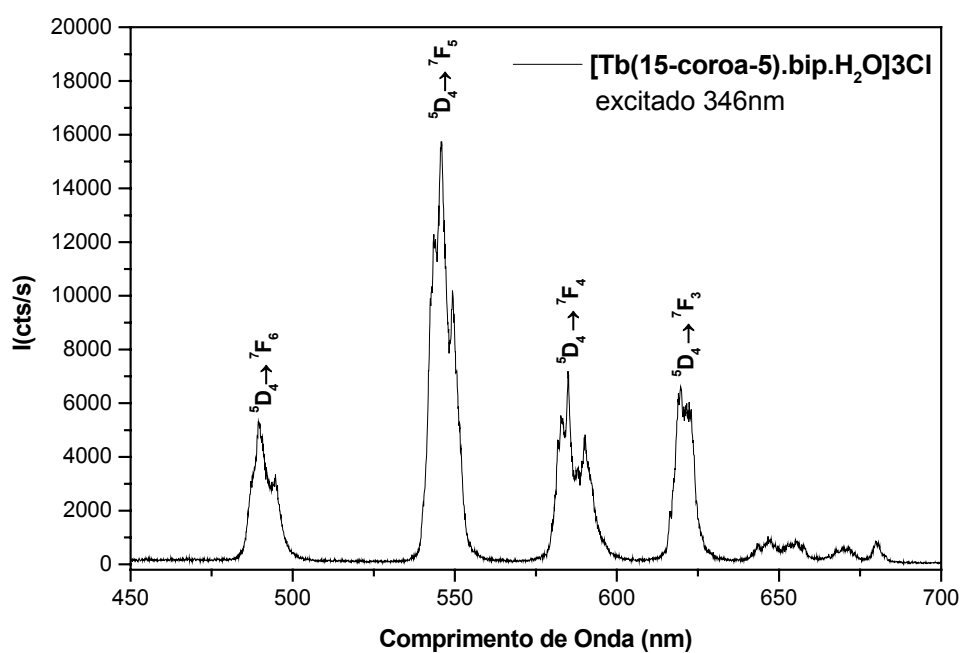


Figura 65 – Espectro de emissão do complexo [Tb(15-coroa-5).bipy.H₂O].3Cl.

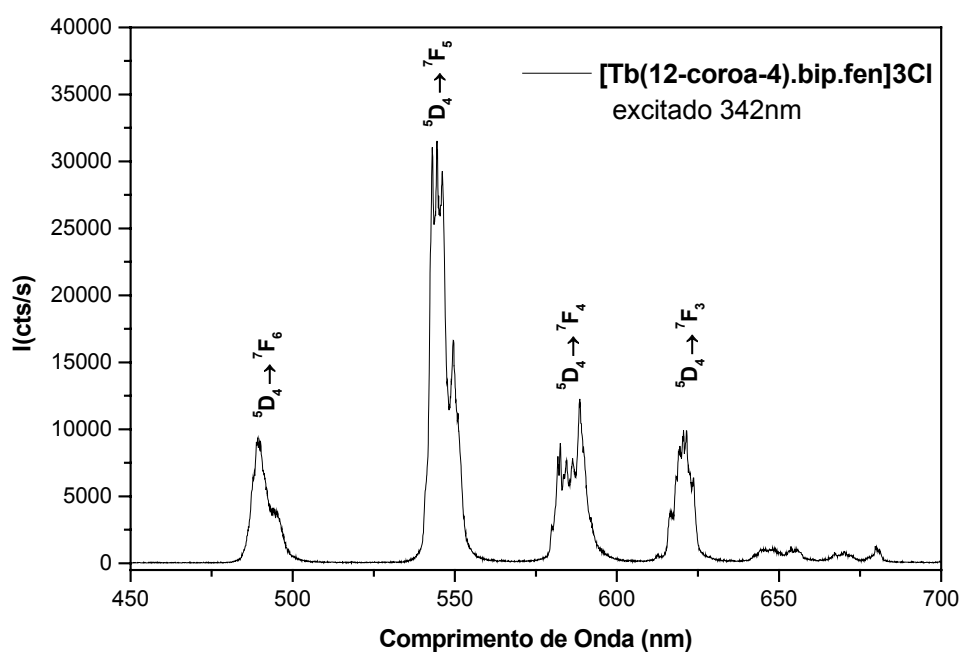


Figura 66 – Espectro de emissão do complexo [Tb(12-coroa-4).bipy.fen].3Cl.

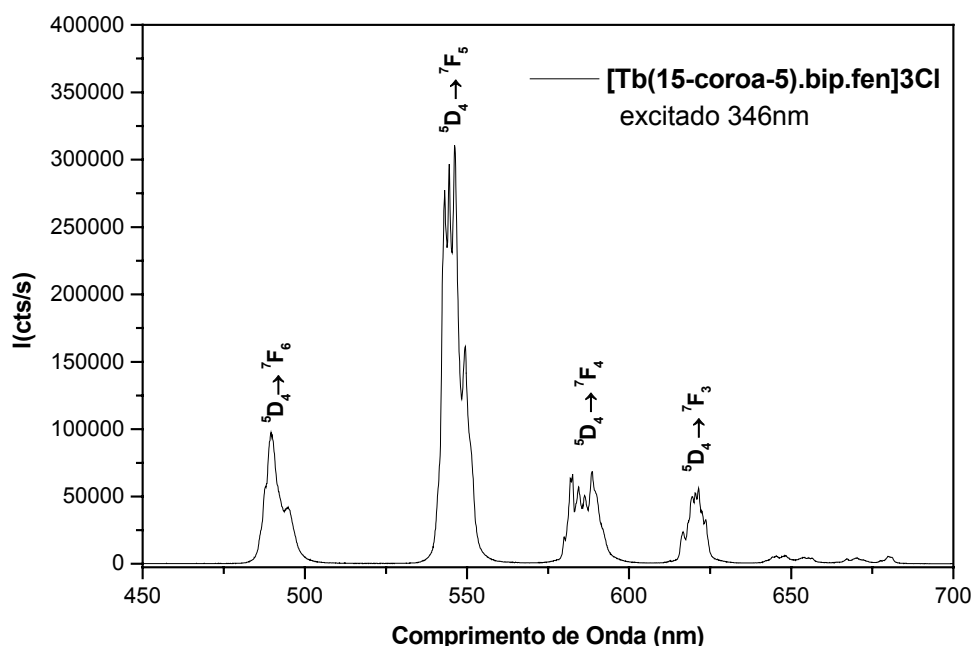


Figura 67 – Espectro de emissão do complexo [Tb(15-coroa-5).bipy.fen].3Cl.

3.7.2.3 Espectroscopia de Emissão dos Complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} da Série Terpiridina

Os ensaios imunológicos heterogêneos acontecem em meio aquoso, e devido a isto, os espectros de emissão dos complexos de fórmula $[\text{Ln}(12\text{-coroa-4}).\text{terpy}.\text{H}_2\text{O}].3\text{Cl}$ e $[\text{Ln}(12\text{-coroa-4}).\text{terp}].3\text{Cl}$, onde $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+} , foram feitos em água. Nas Figuras 68, 69, 70 e 71, encontram-se sobrepostos os espectros de emissão dos complexos, em estado sólido e água.

No estado sólido, pode-se observar que no complexo de $[\text{Eu}(12\text{-coroa-4}).\text{terpy}.\text{H}_2\text{O}].3\text{Cl}$, a transição $0 \rightarrow 0$ indicando um ambiente de baixa simetria. Já o complexo com o 15-coroa-5, apresentou um ambiente de campo ligante forte, devido a alta intensidade da transição $0 \rightarrow 0$, além de baixa simetria.

Os complexos de térbio apresentaram as transições características deste íon, mostraram-se eficientes em meio aquoso (intensidade de emissão). Para todos os complexos em solução aquosa é possível verificar uma mudança no ambiente químico, devido à perda não-radiativa de energia por modos vibracionais da água ou efeito solvente.

Nas Figuras 68 e 69 estão dispostos os complexos de európio em solução e estado sólido.

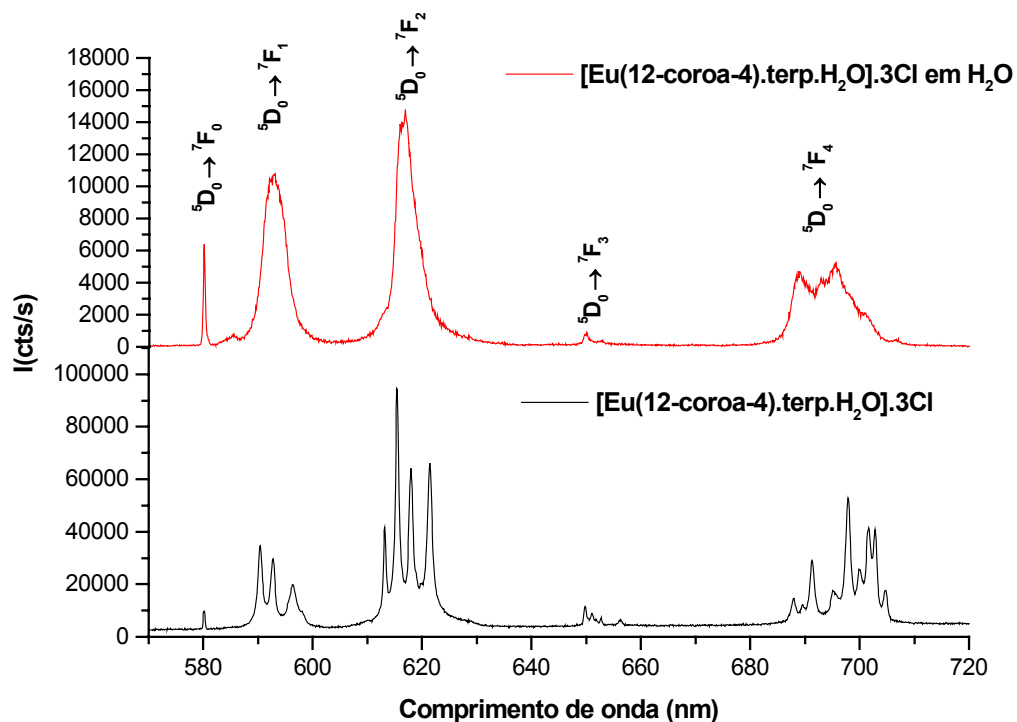


Figura 68 – Espectros de emissão do complexo [Eu(12-coroa-4).terp.H₂O].3Cl, em água e no estado sólido, a 298K.

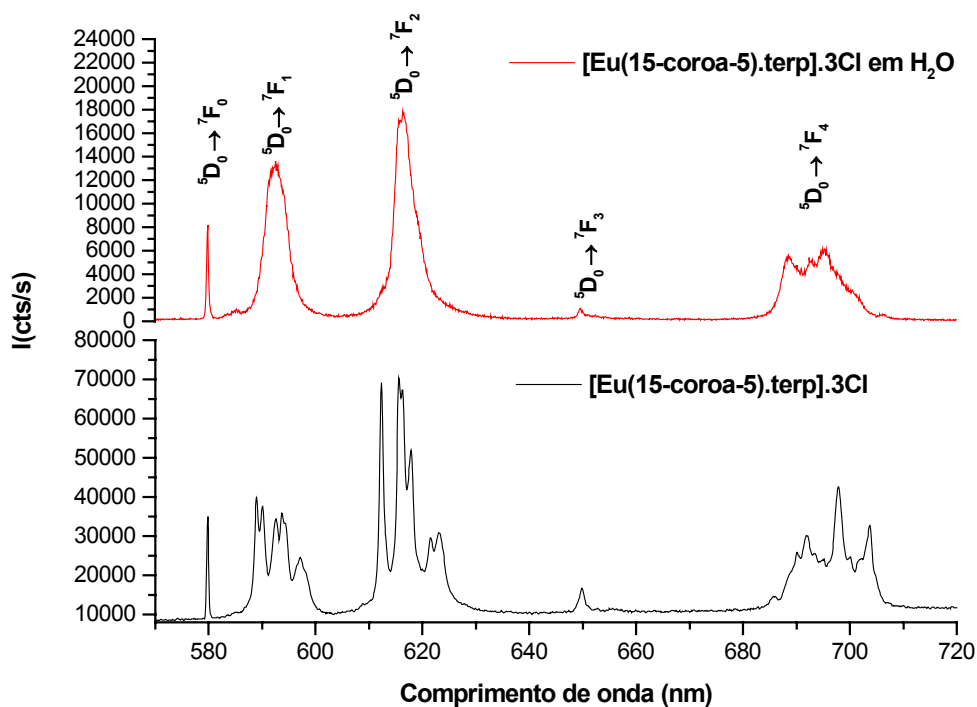


Figura 69 – Espectros de emissão do complexo [Eu(15-coroa-5).terp].3Cl, em água e no estado sólido, a 298K.

Nas Figuras 70 e 71 estão dispostos os complexos de térbio em solução e estado sólido.

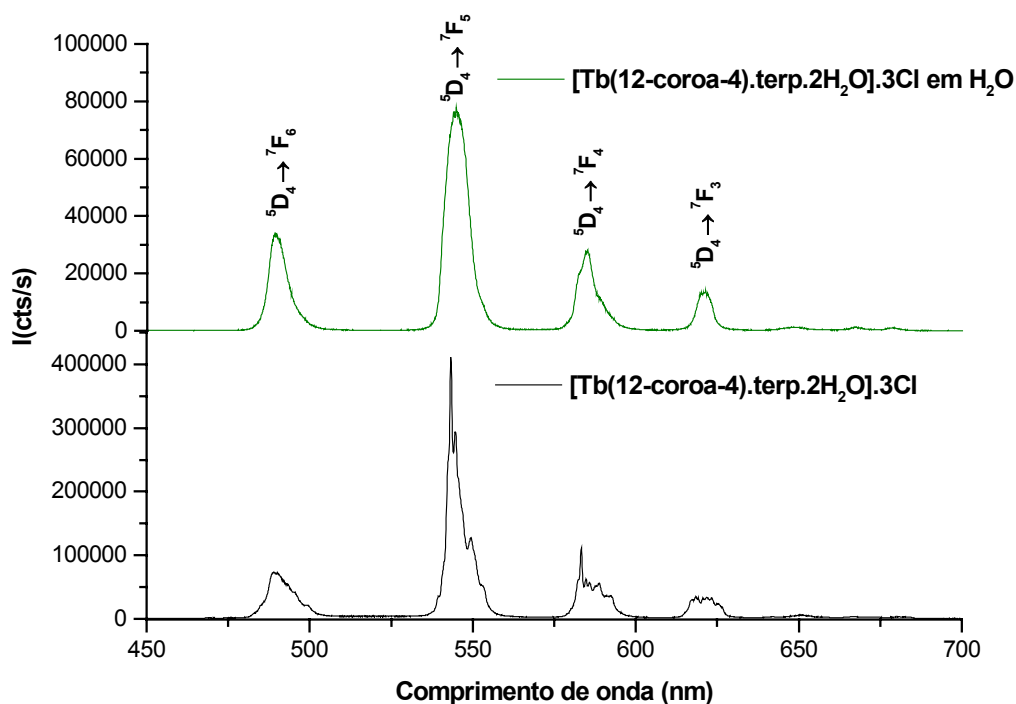


Figura 70 – Espectros de emissão do complexo $[Tb(12\text{-coroa-4}).terp.H_2O].3Cl$, em água e no estado sólido, a 298K.

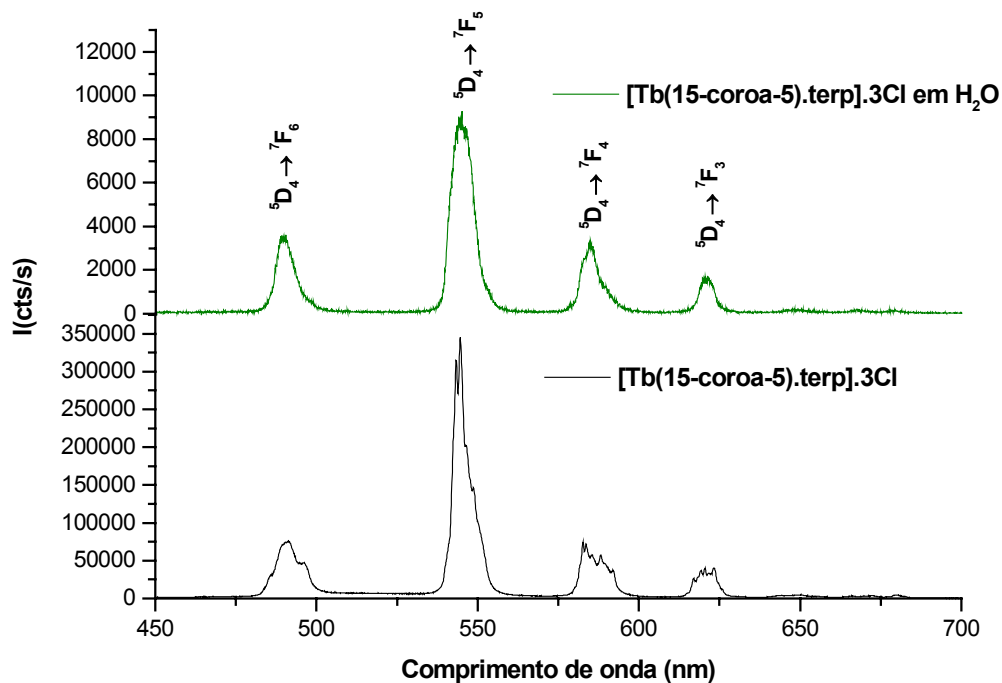


Figura 71 – Espectros de emissão do complexo $[Tb(12\text{-coroa-4}).terp.H_2O].3Cl$, em água e no estado sólido, a 298K.

3.8 Medidas de Tempo de Vida

As curvas de decaimento da emissão dos estados excitados dos ligantes e íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , foram obtidos a 300K, monitorando-se em 612 e 540nm, respectivamente. A Tabela 18 apresentam os valores de tempos de vida dos complexos.

Tabela 18 – Tempos de vida dos complexos da série de terpiridina.

Complexos	Tempo de vida (ms^{-1})
[Eu(12-coroa-4).terpy. H_2O].3Cl	0,64
[Eu(15-coroa-5).terp].3Cl	0,38
[Tb(12-coroa-4).terpy. H_2O].3Cl	0,65
[Tb(15-coroa-5).terp].3Cl	0,70

Segundo a tabela acima, verificou-se que os tempos de vida dos complexos de európio apresentaram-se menores, quando comparados com os complexos de térbio. Os decaimentos foram ajustados em primeira ordem (erro de 0,002%), não havendo necessidade de uma média entre curvas.

A partir dos espectros de emissão e valores de tempo de vida, determinaram-se taxas radiativas (W_{RAD}) e não-radiativas (W_{NR}); eficiência quântica (η) e parâmetros de intensidades experimentais, para os complexos com íon európio trivalente. A Tabela 19 mostra os valores experimentais para cada complexo.

Tabela 19 – Valores experimentais de taxas radiativas e não-radiativas; eficiência quântica e parâmetros de intensidade, dos complexos [Eu(12-coroa-4).terpy. H_2O].3Cl e [Eu(15-coroa-5).terp].3Cl.

Complexos	W_{RAD} (s^{-1})	W_{NR} (s^{-1})	η (%)	Ω_2 (10^{-20}cm^2)	Ω_4 (10^{-20}cm^2)
[Eu(12-coroa-4).terpy. H_2O].3Cl	339,5	1225,2	22	4,8	1,1
[Eu(15-coroa-5).terp].3Cl	221,2	44,3	83	3,0	5,5

A partir dos dados da tabela acima, é possível atribuir aos complexos um baixo fator de covalência (Ω_2 e Ω_4), quando comparados a complexos de éteres coroa

descritos na literatura⁹⁷. O complexo com 12-coroa-4, mostrou uma taxa não radiativa bem maior que radiativa, tendo uma eficiência quântica inferior ao complexo de 15-coroa-5.

⁹⁷ M. C. F. C. Felinto, C. S. Tomiyama, H. F. Brito, E. E. S. Teotônio, O. L. Malta, J. Solid State Chem., 171 (2003), 189-194.

CONCLUSÕES

Capítulo 4

4. CONCLUSÕES

Como proposto no capítulo 3, foram sintetizados 30 complexos inéditos, utilizando bipyridina, fenantrolina e terpiridina, para a substituição de moléculas de água na primeira esfera de coordenação dos complexos de éteres coroa com íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} . As sínteses ocorreram de forma simples e reprodutível, tendo demonstrado resultados de análise elementar em boa concordância com o calculado.

Com base nos dados obtidos dos espectros de absorção eletrônica dos complexos estudados, pode-se sugerir a coordenação do íon lantanídeo com os ligantes 2,2'-bipyridina, 1,10-fenantrolina e terpiridina, a partir de deslocamentos e mudanças nas bandas de absorção. Os complexos de Ln-coroa, e a substituição das moléculas de água destes, foram indicadas através dos espectros vibracionais na região do Infravermelho, que tiveram bandas deslocadas características dos ligantes (C-O-C e C=N), quando comparados aos complexos.

Os espectros de excitação da série de contra-íons mostram uma correlação entre as bandas de absorção e o volume molecular do ânion. No sistema onde o contra-íon apresenta alta polarizabilidade ocorre um deslocamento das bandas de excitação referentes ao íon lantanídeo ($^5\text{L}_6$, $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_1$) para maiores comprimentos de onda. Em relação as propriedades espectroscópicas dos complexos, comparando os éteres coroa utilizados, observou-se uma otimização da intensidade de luminescência nos complexos com o 12-coroa-4, para os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , isto sugere uma maior proteção (encapsulamento) do ambiente químico, evitando assim supressores da luminescência dos compostos, como por exemplo moléculas de água. Os complexos com o 15-coroa-5 apresentou instabilidade em meio aquoso, o que dificulta a sua aplicação nos ensaios propostos. A presença de mais de uma espécie luminescente foi evidenciada apenas no complexo $[\text{Eu}(15\text{-coroa-5})\text{.terp}]\cdot 3\text{Cl}$, onde observou-se através da assimetria da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. Para todos os complexos inferiu-se baixa simetria (C_n , C_{nv} e C_s).

Na série com o ligante terpiridina foi possível observar, que os tempos de vida dos complexos de térbio, apresentaram-se maiores que os de európio. Os valores Ω_2 e Ω_4 sugerem que os complexos encontram-se em um ambiente polarizável, indicando que o mecanismo predominante é o de acoplamento dinâmico.

Os sistemas Tb-coroa-terpiridina mostraram-se mais estáveis e luminescentes em meio aquoso, evidenciando assim, promissora aplicação em ensaios imunológicos.

PERSPECTIVAS

Capítulo 5

5. PERSPECTIVAS

A continuidade deste trabalho, visando um melhor aproveitamento das pontencialidades destes sistemas sintetizados, inclui as seguintes perspectivas para o doutoramento:

1. Concluir as medidas de análise termogravimétrica dos demais compostos, com a finalidade de confirmar as fórmulas mínimas propostas e de reunir uma série de complexos que apresentem a propriedade de sublimação (complexo de [Eu(12-coroa-4).2fen].3F) para aplicá-los em filmes finos;
2. Determinar os tempos de vidas, taxas radiativas, não radiativas, eficiência quântica, parâmetros de intensidades e o rendimento quântico experimentais dos demais complexos sintetizados;
3. Realizar a modelagem dos complexos sintetizados, para determinar a posição e natureza dos estados excitados dos ligantes nos complexos e a eficiência de transferência de energia ligante-metal, através das equações de taxas envolvidas nestes processos. Para tal, as estruturas dos complexos serão otimizadas usando o método semi-empírico, desenvolvido pelo grupo de Arquitetura Molecular, da UFPE.
4. Calcular teoricamente os rendimentos quânticos e parâmetros de intensidade para todos os complexos;
5. Preparar e caracterizar a partir de diversas técnicas (infravermelho, espectroscopia de emissão e excitação, ressonância de ^1H e ^{29}Si , e microscopia eletrônica de varredura e transmissão) sondas para aplicações biológicas:

A preparação destas sondas seguirá três procedimentos de síntese. No primeiro caso, a matriz de sílica terá o complexo adicionado em seu interior, a partir do crescimento da rede de sílica junto com o composto desejado. Para este teste utilizaremos todos os complexos sintetizados. Após a inclusão do complexo,

funcionalizaremos a matriz com o espaçador adequado, para reconhecimento biológico^{98,99}. A Figura 72 mostra a primeira sonda luminescente, com o complexo de inclusão.

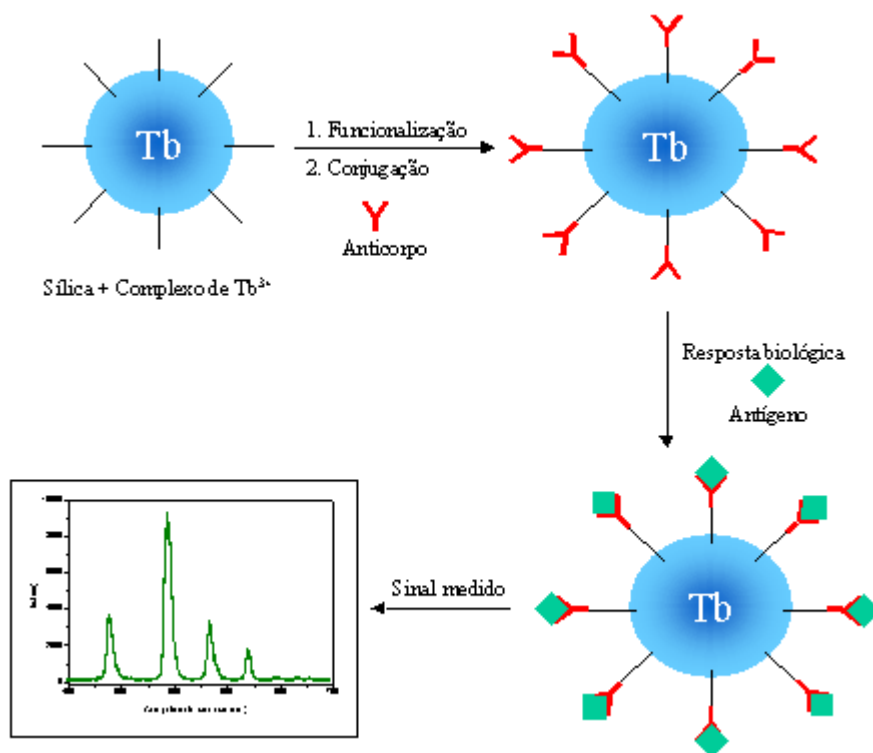


Figura 72 – Sonda com complexo de inclusão, neste caso um complexo de térbio, gerando resposta biológica.

A segunda matriz terá o complexo ligado em sua superfície, e este terá o espaçador adequado para gerar a resposta biológica. Neste caso utilizaremos os complexos que apresentaram luminescência em água, isto porque os ensaios acontecem neste meio. Na Figura 73 está representado a sonda com complexo ligado em sua superfície.

⁹⁸ Z. Ye, M. Tan, G. Wang, J. Yuan, Talanta (2004), no prelo.

⁹⁹ W. Yang, C. G. Zhang, H. Y. Qu, H. H. Yang, J. G. Xu, Anal. Chim. Acta, 503 (2004), 163-169.

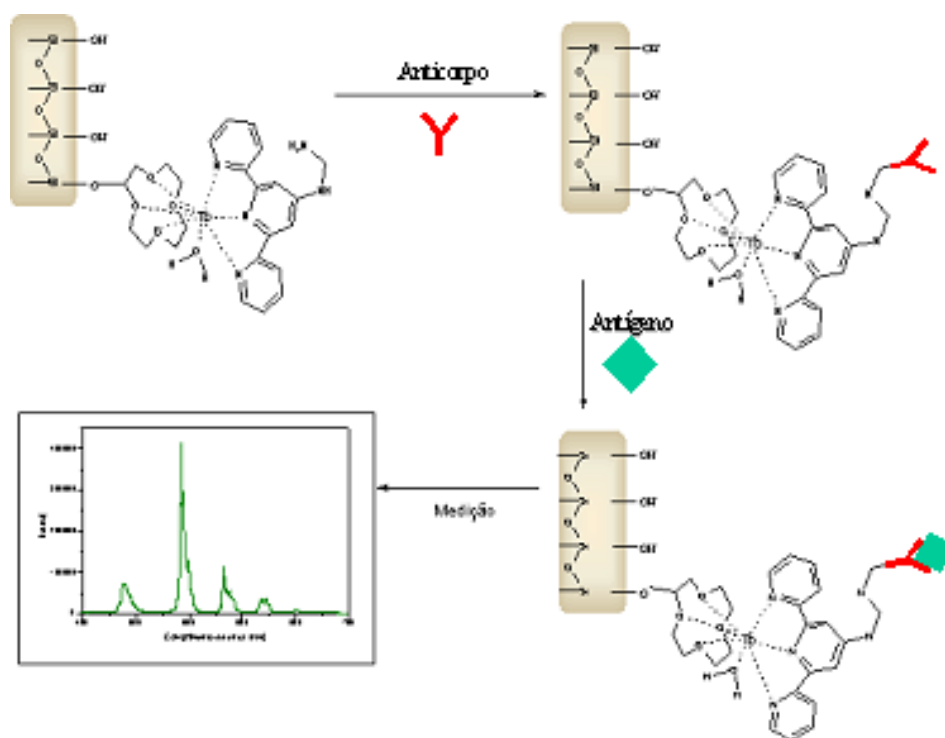


Figura 73 – Sonda luminescente composta por matriz de sílica funcionalizada com o complexo em sua superfície.

A terceira proposta de preparação da sonda consiste da matriz funcionalizada adequadamente com o espaçador conjugado com anticorpo, e o complexo com espaçador para reconhecimento do antígeno. Na Figura 74 ilustra-se o terceiro ensaio proposto.

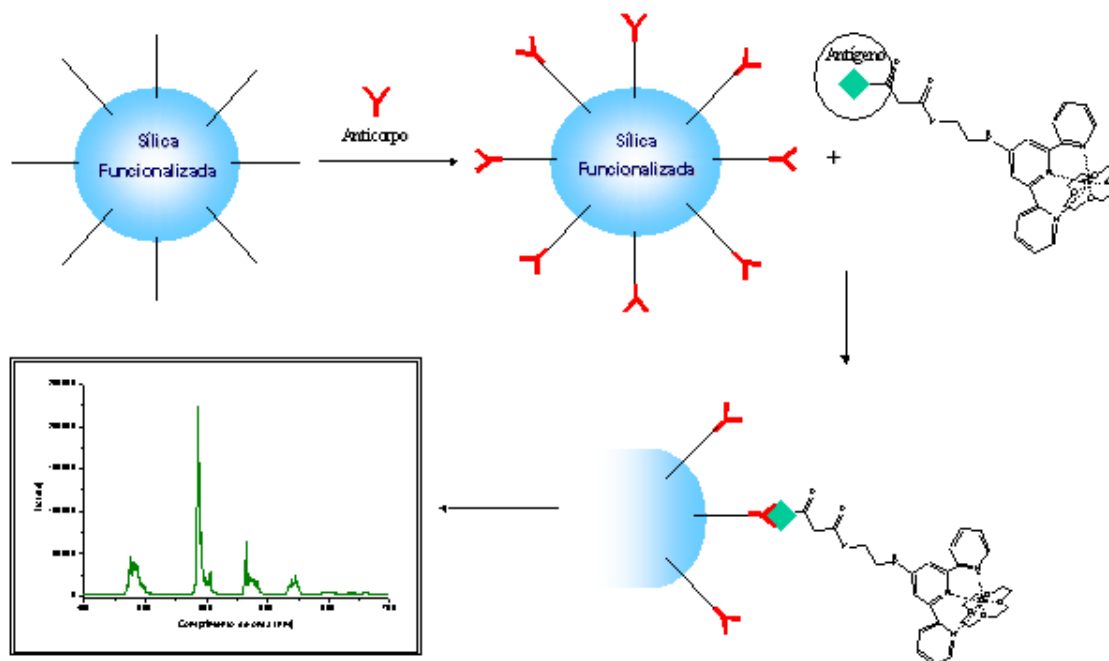


Figura 74 – Sonda Luminescente tipo sanduíche, onde temos a matriz ligada ao anticorpo e o complexo luminescente ligado ao antígeno.

6. Excitar os marcadores tanto com energia ultravioleta e na região do visível, a partir dos nível excitados do íon lantanídeo;
7. Aplicar os ensaios propostos em colaboração com a Prof. Maria Claudia Felinto, do Instituto de Pesquisa em Energia Nuclear (IPEN) da Universidade de São Paulo, na detecção de câncer de próstata^{100,101}.

¹⁰⁰ P. Siivola, K. Pettersson, T. Pironen, T. Lövgren, H. Lilja, A. Bjartell, Basic Science (2000).

¹⁰¹ T. Soukka, K. Antonen, H. Härmä, A. Pelkkikangas, P. Huhtinen, T. Lövgren, Clin. Chim. Acta, 328 (2003), 45-58.

ESPECTROS NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA

Apêndice 1

SÉRIE DA FENANTROLINA

Estudo de contra-íons

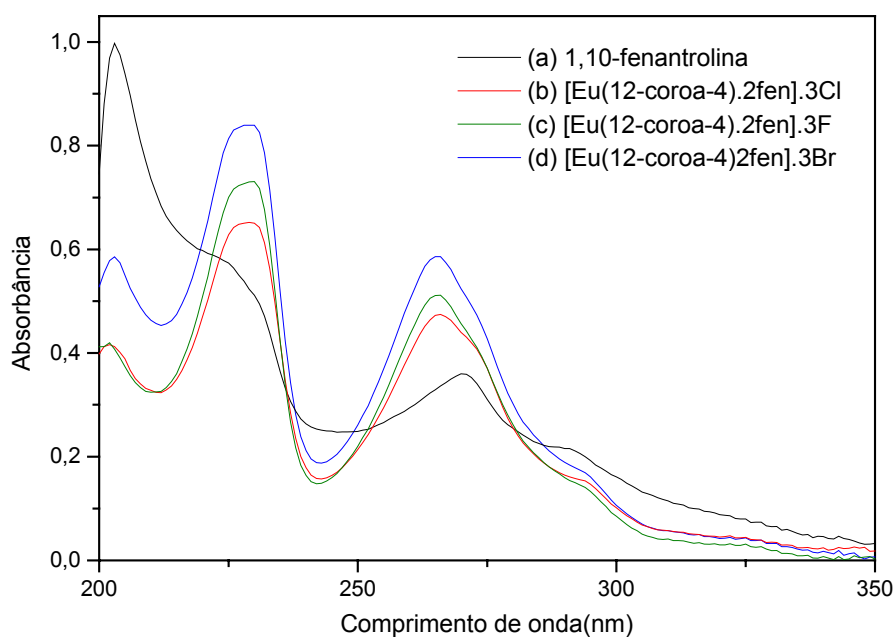


Figura 75 - Espectros de UV-Vis: (a) 1,10-fenantrolina monohidratada, (b) [Eu(12-coroa-4)2fen].3F, (c) [Eu(12-coroa-4)2fen].3Cl, (d) [Eu(12-coroa-4)2fen].3Br.

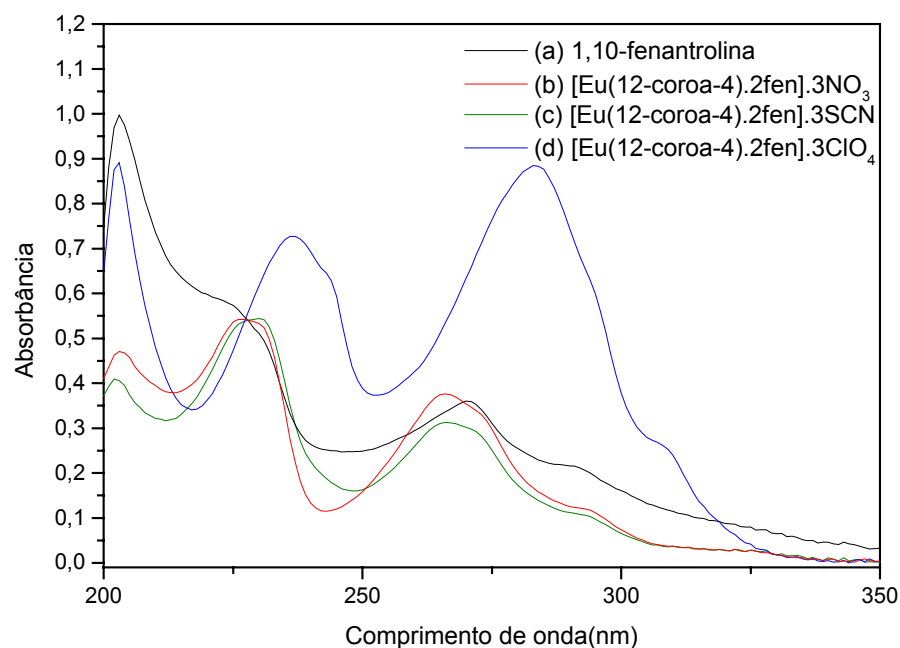


Figura 76 - Espectros de UV-Vis: (a) 1,10-fenantrolina monohidratada, (b) [Eu(12-coroa-4)2fen].3NO₃, (c) [Eu(12-coroa-4)2fen].3SCN, (d) [Eu(12-coroa-4)2fen].3ClO₄.

Tabela 20 – Dados dos espectros da série dos contra-íons.

Complexos	Comprimento de onda (nm)	ϵ (mol ⁻¹ .dm ³ .cm ⁻¹)
1,10-fenantrolina	203*	658.980
	226	372.737
	270	238.007
	291	142.527
[Eu(12-coroa-4).2fen]3Cl	202	17.346
	229*	27.154
	266	19.771
	294	6.388
[Eu(12-coroa-4).2fen]3F	202	16.780
	230*	29.228
	266	20.440
	294	5.632
[Eu(12-coroa-4).2fen]3Br	203	27.102
	228*	38.870
	265	27.139
	294	7.815
[Eu(12-coroa-4).2fen]3ClO ₄	203*	22.854
	237	18.644
	283	22.695
	307	6.882
[Eu(12-coroa-4).2fen]3SCN	202	17.659
	230*	23.470
	266	13.362
	293	4.582
[Eu(12-coroa-4).2fen]3NO ₃	203	14.261
	227*	16.415
	266	11.403
	294	3.557

*máximo de absorção observado.

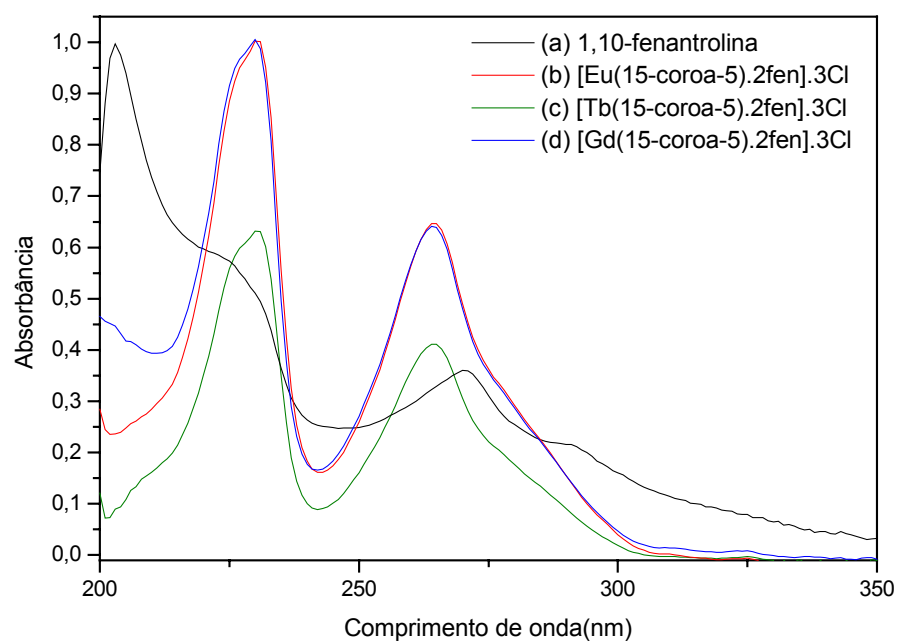
SÉRIE DA FENANTROLINA**Complexos 15-coroa-5**

Figura 77 - Espectros de UV-Vis: (a) 1,10-fenantrolina, (b)[Eu(12-coroa-4).2fen].3Cl, (c)[Tb(12-coroa-4).2fen].3Cl, (d)[Gd(12-coroa-4).2fen].3Cl.

Tabela 21 – Dados referentes ao ligante e complexos (figura 32).

Complexos	Comprimento de onda (nm)	ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$)
1,10-fenantrolina	203*	658.980
	226	372.737
	270	238.007
	291	142.527
[Eu(15-coroa-5).2fen]3Cl	192	13.917
	230*	34.780
	265	22.589
	276	11.512
[Tb(15-coroa-5).2fen]3Cl	192	36.995
	230*	97.632
	264	63.209
[Gd(15-coroa-5).2fen]3Cl	192	76.865
	230*	196.361
	264	124.027

*máximo de absorção observado.

SÉRIE DA BIPIRIDINA

Complexos 12-coroa-4 e 15-coroa-5

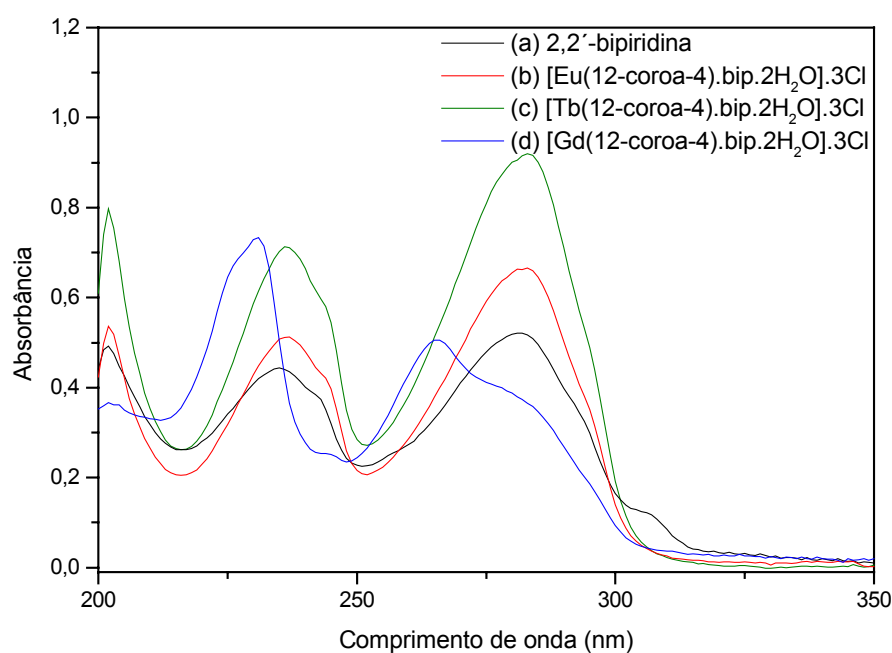


Figura 78 - Espectros de UV-Vis: (a) 2,2'-bipiridina, (b) [Eu(12-coroa-4).bipy.2H₂O].3Cl, (c) [Tb(12-coroa-4).bipy.2H₂O].3Cl, (d) [Gd(12-coroa-4).bipy.2H₂O].3Cl.

Tabela 22 – Dados referentes ao ligante e complexos (figura 78).

Complexos	Comprimento de onda (nm)	ϵ (mol ⁻¹ .dm ³ .cm ⁻¹)
2,2'-bipiridina	202	18.946
	235	16.938
	243	14.388
	282*	20.038
[Eu(12-coroa-4).bipy.2H ₂ O].3Cl	202	26.945
	237	25.744
	243	21.719
	283*	33.477
[Tb(12-coroa-4).bipy.2H ₂ O].3Cl	202	12.927
	236	11.561
	243	9.671
	283*	14.901
[Gd(12-coroa-4).bipy.2H ₂ O].3Cl	231*	30.958
	244	10.692
	265	21.325
	278	16.840

*máximo de absorção observado.

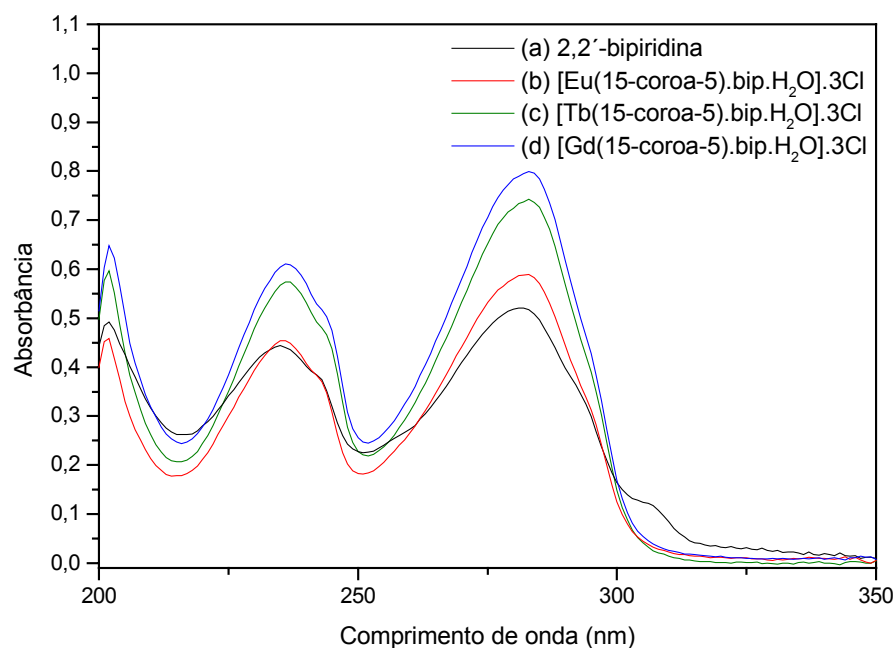


Figura 79 - Espectros de UV-Vis: (a) 2,2'-bipiridina, (b) [Eu(15-coroa-5).bipy.H₂O].3Cl, (c) [Tb(15-coroa-5).bipy.H₂O].3Cl, (d) [Gd(15-coroa-5).bipy.H₂O].3Cl.

Tabela 23 – Dados referentes ao ligante e complexos (figura 79).

Complexos	Comprimento de onda (nm)	ϵ (mol ⁻¹ .dm ³ .cm ⁻¹)
2,2'-bipiridina	202	18.946
	235	16.938
	243	14.388
	282*	20.038
[Eu(12-coroa-4).bipy.H ₂ O]3Cl	202	18.348
	236	18.168
	283*	23.544
[Tb(12-coroa-4).bipy.H ₂ O]3Cl	202	18.125
	236	17.444
	283*	22.577
[Gd(12-coroa-4).bipy.H ₂ O]3Cl	202	17.196
	237	16.154
	283*	21.194

*máximo de absorção observado.

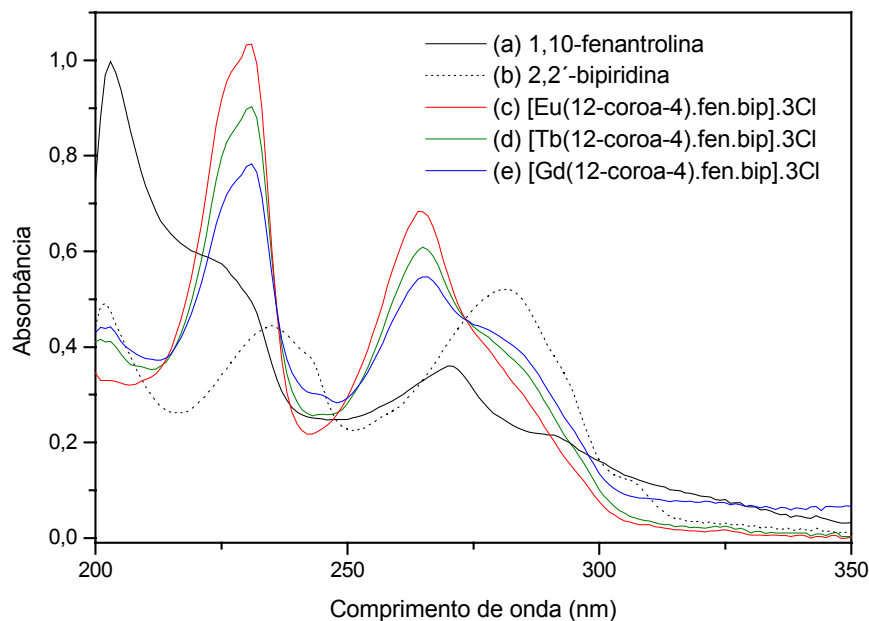
SÉRIE DA FENANTROLINA E BIPIRIDINA**Complexos 12-coroa-4 e 15-coroa-5**

Figura 80 - Espectros de UV-Vis: (a) 1,10-fenantrolina monohidratada, (b) 2,2'-bipiridina, (c) [Eu(12-coroa-4).bipy.fen].3Cl, (d) [Tb(12-coroa-4).bipy.fen].3Cl, (e) [Gd(12-coroa-4).bipy.fen].3Cl.

Tabela 24 – Dados referentes ao ligante e complexos (figura 80).

Complexos	Comprimento de onda (nm)	ϵ (mol ⁻¹ .dm ³ .cm ⁻¹)
1,10-fenantrolina	203*	658.980
	226	372.737
	270	238.007
	291	142.527
2,2'-bipiridina	202	18.946
	235	16.938
	243	14.388
	282*	20.038
[Eu(12-coroa-4).bipy.fen].3Cl	194	80.213
	231*	183.879
	264	121.619
[Tb(12-coroa-4).bipy.fen].3Cl	192	27.862
	231*	56.425
	265	38.069
	278	26.250
[Gd(12-coroa-4).bipy.fen].3Cl	193	28.344
	231*	48.937
	244	18.863
	265	34.194
	277	27.519

*máximo de absorção observado.

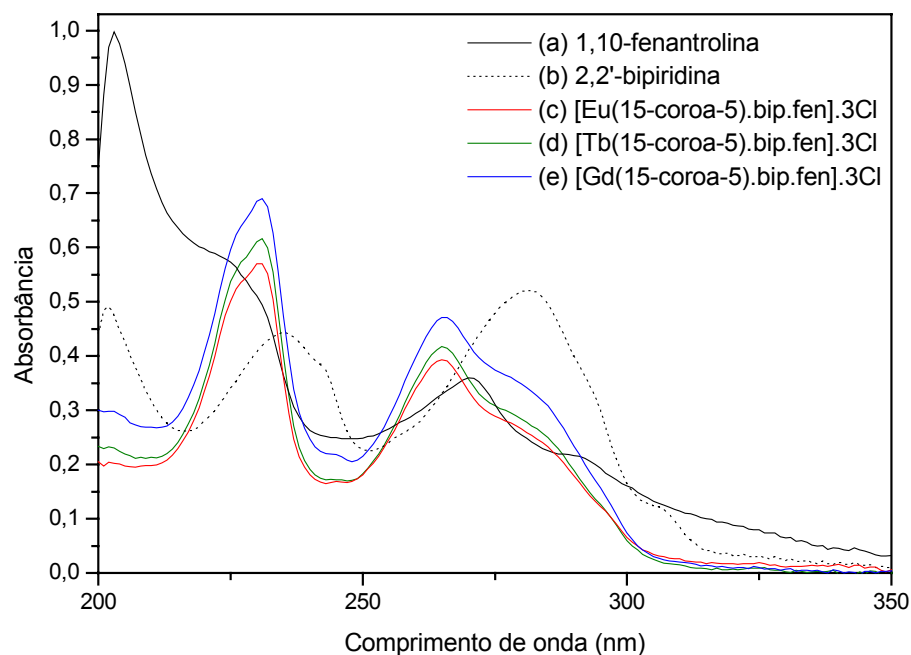


Figura 81 - Espectros de UV-Vis: (a) 1,10-fenantrolina, (b) 2,2'-bipiridina, (c) [Eu(15-coroa-5).bipy.fen].3Cl, (d) [Tb(15-coroa-5).bipy.fen].3Cl, (e) [Gd(15-coroa-5).bipy.fen].3Cl.

Tabela 25 – Dados referentes ao ligante e complexos (figura 81).

Complexos	Comprimento de onda (nm)	ϵ ($\text{mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$)
1,10-fenantrolina	203*	658.980
	226	372.737
	270	238.007
	291	142.527
2,2'-bipiridina	202	18.946
	235	16.938
	243	14.388
	282*	20.038
[Eu(15-coroa-5).bipy.fen]3Cl	231*	38.020
	265	26.233
	284	16.040
[Tb(15-coroa-5).bipy.fen]3Cl	231*	38.562
	265	26.062
	284	16.087
[Gd(15-coroa-5).bipy.fen]3Cl	231*	57.493
	265	39.258
	284	27.175

*máximo de absorção observado.

SÉRIE DA TERPIRIDINA

Complexos 15-coroa-5

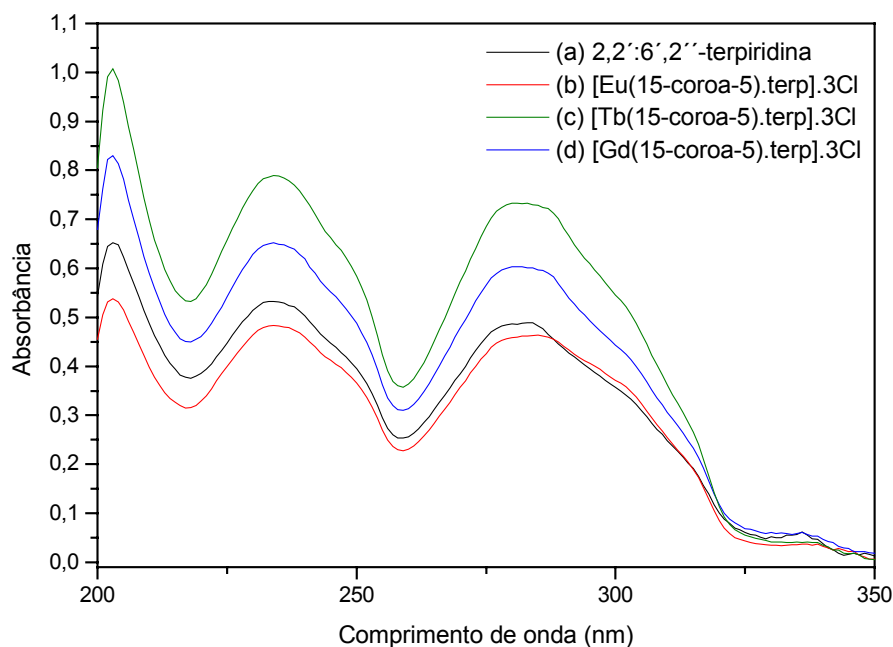


Figura 82 - Espectros de UV-Vis: (a) 2,2':6',2''-terpiridina, (b) [Eu(15-coroa-5).terp].3Cl, (c) [Tb(15-coroa-5).terp].3Cl, (d) [Gd(15-coroa-5).terp].3Cl.

Tabela 26 – Dados referentes ao ligante e complexos (figura 82).

Complexos	Comprimento de onda (nm)	ϵ (mol ⁻¹ .dm ³ .cm ⁻¹)
2,2':6',2''-terpiridina	203*	28.383
	234	23.169
	279	21.065
	283	21.274
	336	2.674
[Eu(12-coroa-4).terpy.H ₂ O]3Cl	203*	9.271
	234	8.315
	246	6.684
	282	7.977
[Tb(12-coroa-4).terpy.H ₂ O]3Cl	203*	19.365
	234	15.179
	244	12.990
	281	14.075
[Gd(12-coroa-4).terpy.H ₂ O]3Br	203*	29.742
	233	23.387
	246	19.426
	281	21.272

*máximo de absorção observado.

ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Apêndice 2

COMPLEXOS DE 12-COROA-4 E 15-COROA-5

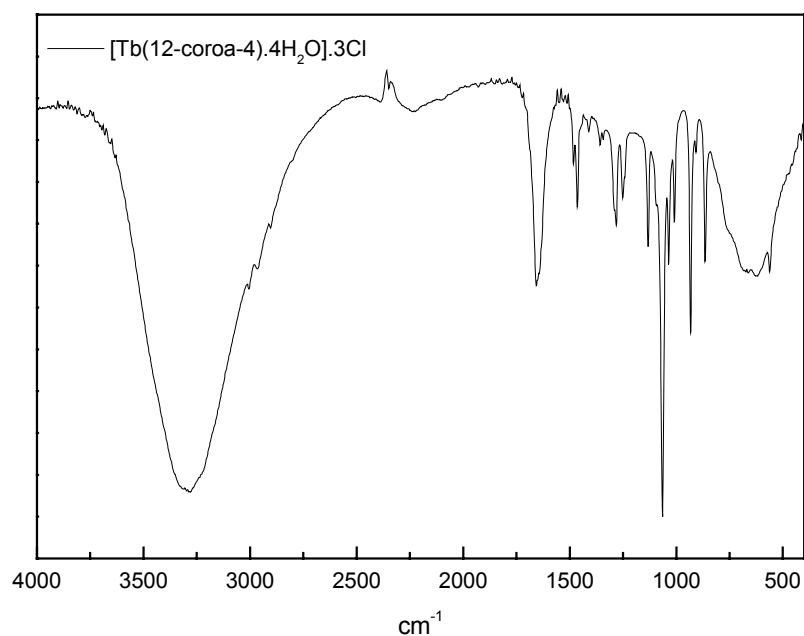


Figura 83 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Tb}(\text{12-coroa-4})\cdot 4\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$.

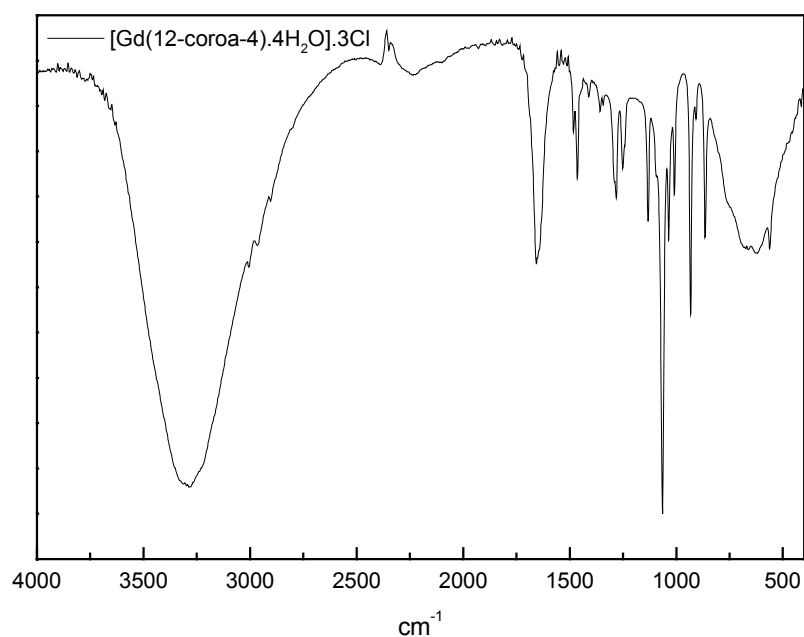


Figura 84 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Gd}(\text{12-coroa-4})\cdot 4\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$.

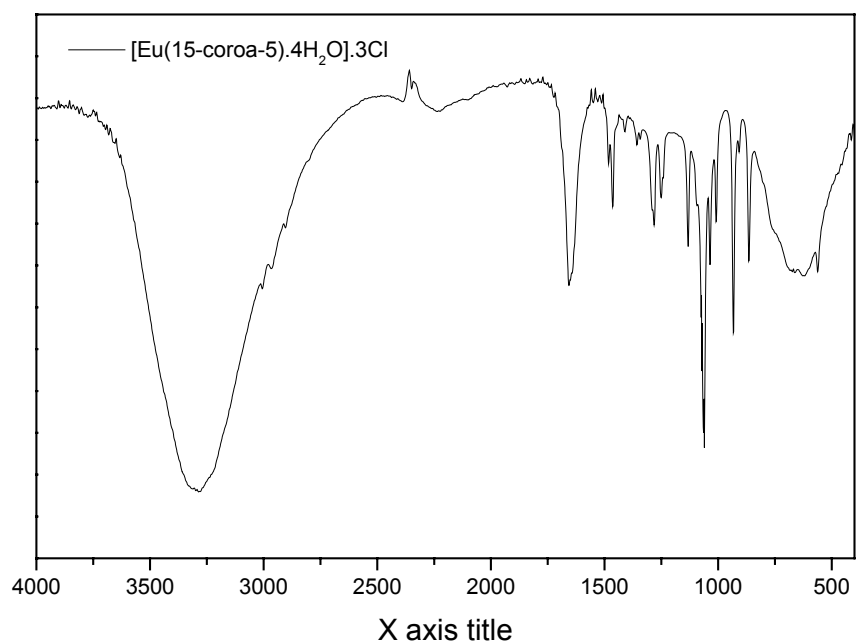


Figura 85 – Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(15-corona-5).4H₂O].3Cl.

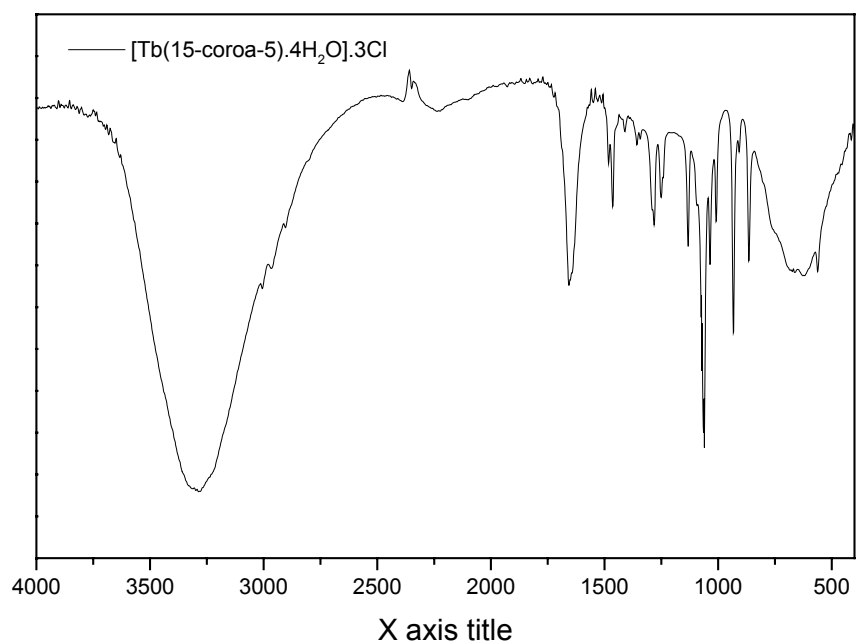


Figura 86 – Espectro de Infravermelho do complexo [Tb(15-corona-5).4H₂O].3Cl.

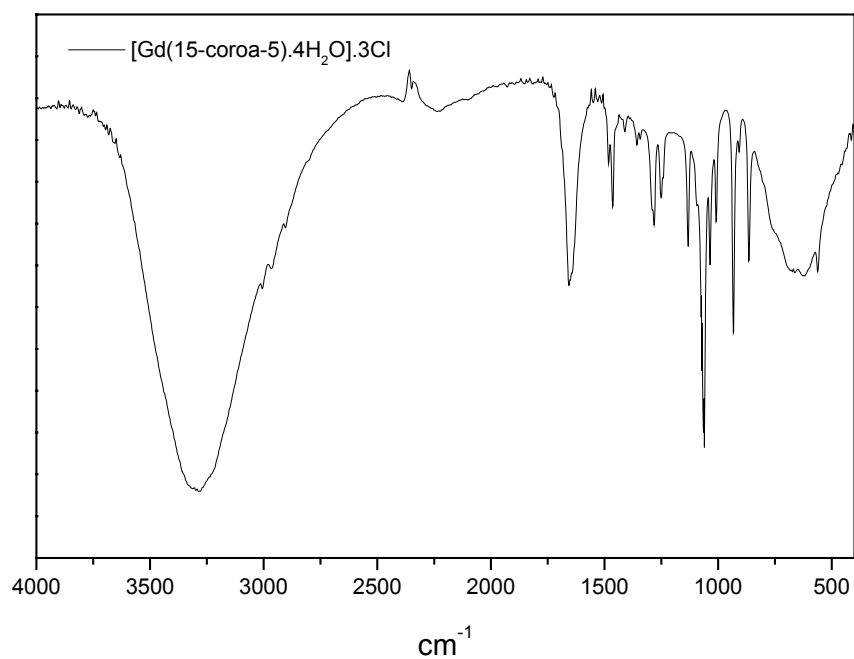


Figura 87 – Espectro de Infravermelho do complexo [Gd(15-coroa-5).4H₂O].3Cl.

COMPLEXOS COM FENANTROLINA (12-COROA-4 E 15-COROA-5)

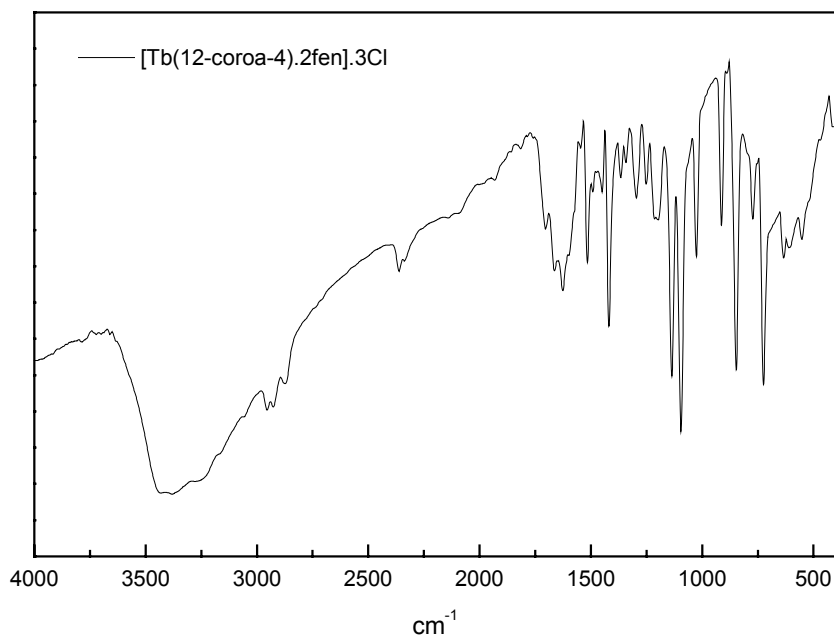


Figura 88 – Espectro de Infravermelho do complexo [Tb(12-coroa-4).2fen].3Cl.

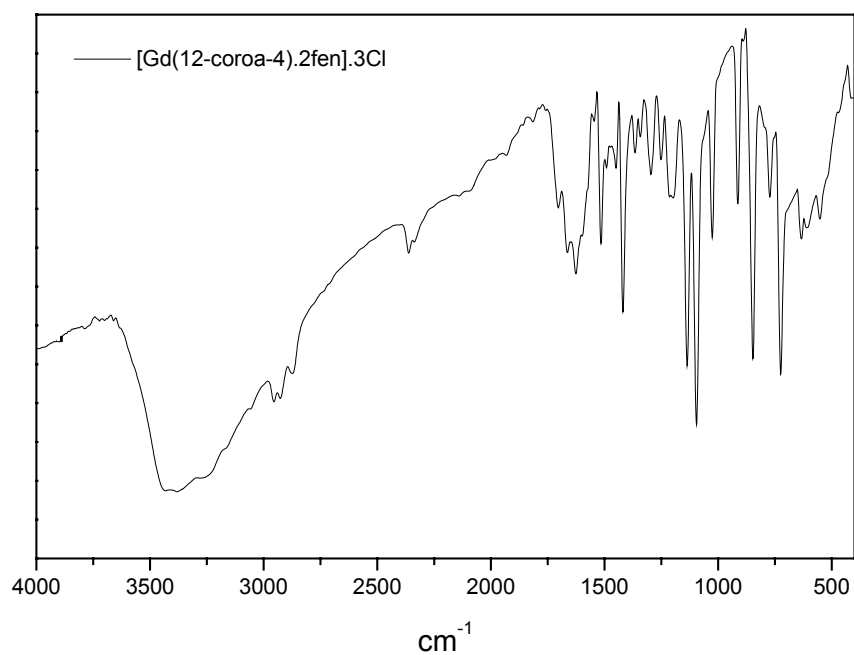


Figura 89 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Gd}(\text{12-crown-4})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{Cl}$.

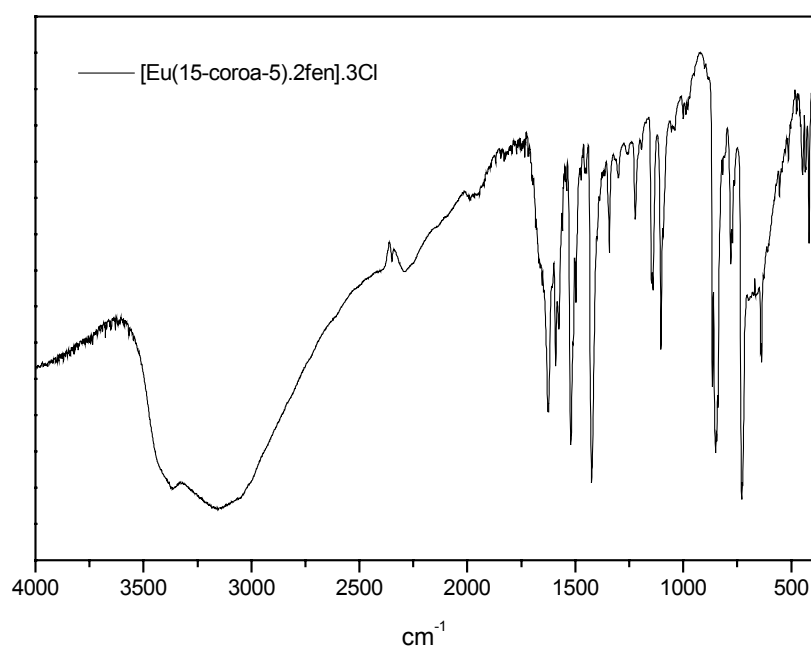


Figura 90 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{15-crown-5})\cdot 2\text{fen}]\cdot 3\text{Cl}$.

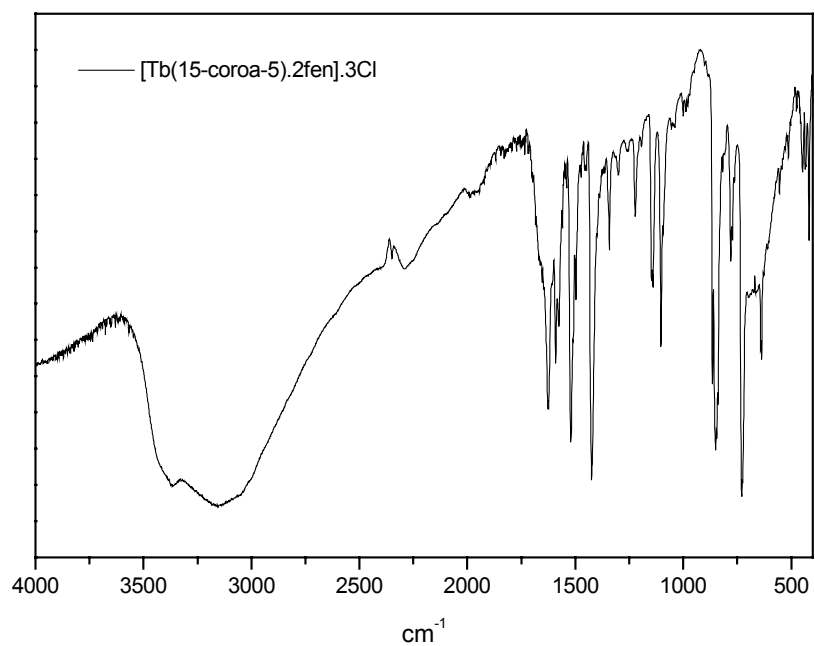


Figura 91– Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Tb}(15\text{-coroa-5}).2\text{fen}].3\text{Cl}$.

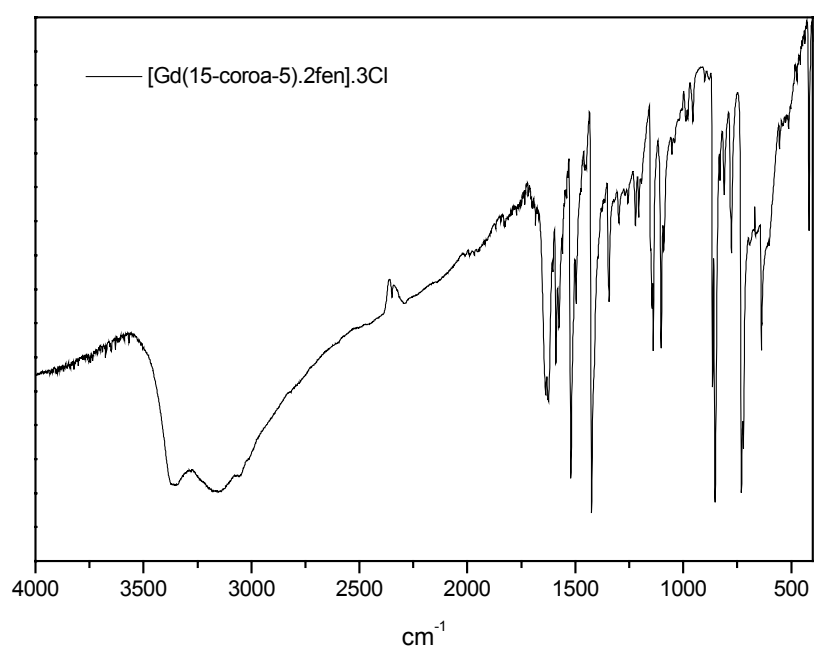


Figura 92 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Gd}(15\text{-coroa-5}).2\text{fen}].3\text{Cl}$.

COMPLEXOS COM FENANTROLINA E BIPIRIDINA (12-COROA-4 E 15-COROA-5)

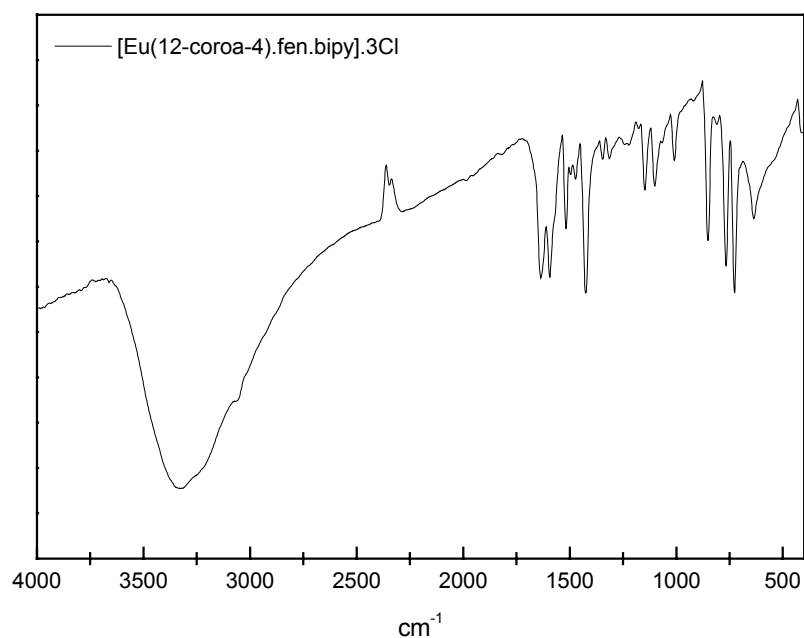


Figura 93 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(12\text{-coroa-4}).\text{fen.bipy}].3\text{Cl}$.

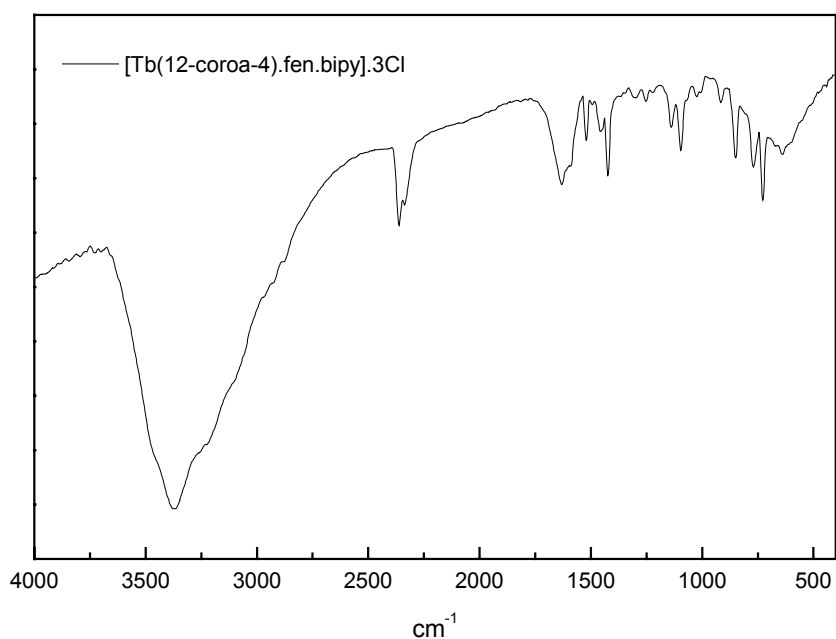


Figura 94 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Tb}(12\text{-coroa-4}).\text{fen.bipy}].3\text{Cl}$.

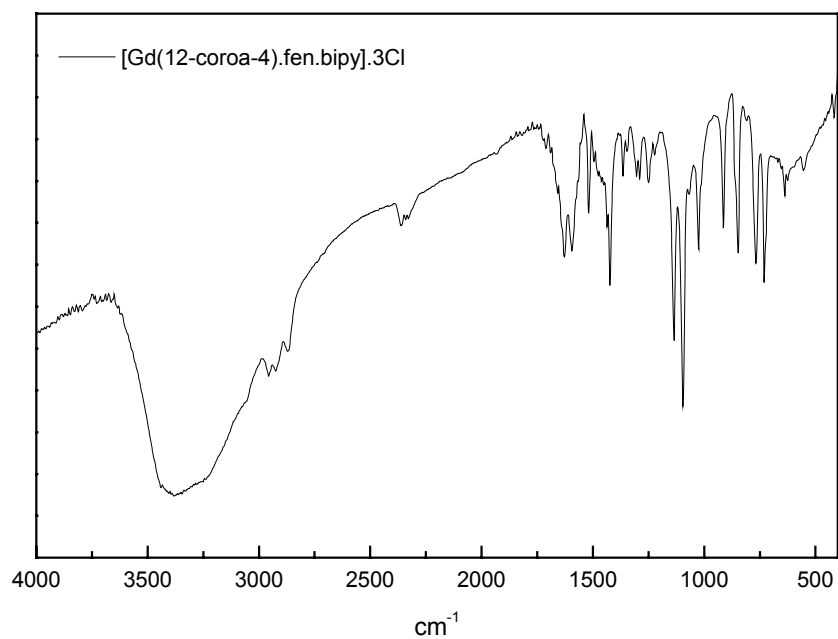


Figura 95 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Gd}(\text{12-crown-4}).\text{fen.bipy}].3\text{Cl}$.

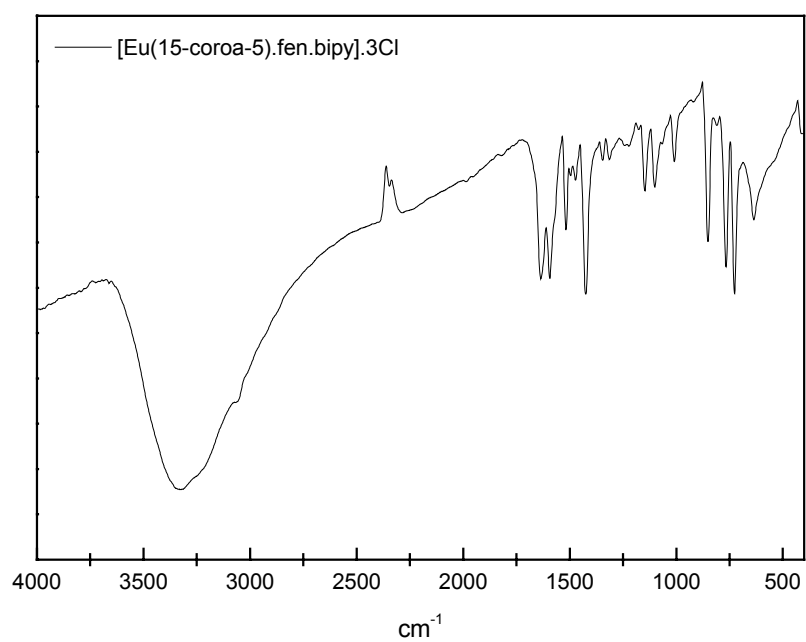


Figura 96 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{15-crown-5}).\text{fen.bipy}].3\text{Cl}$.

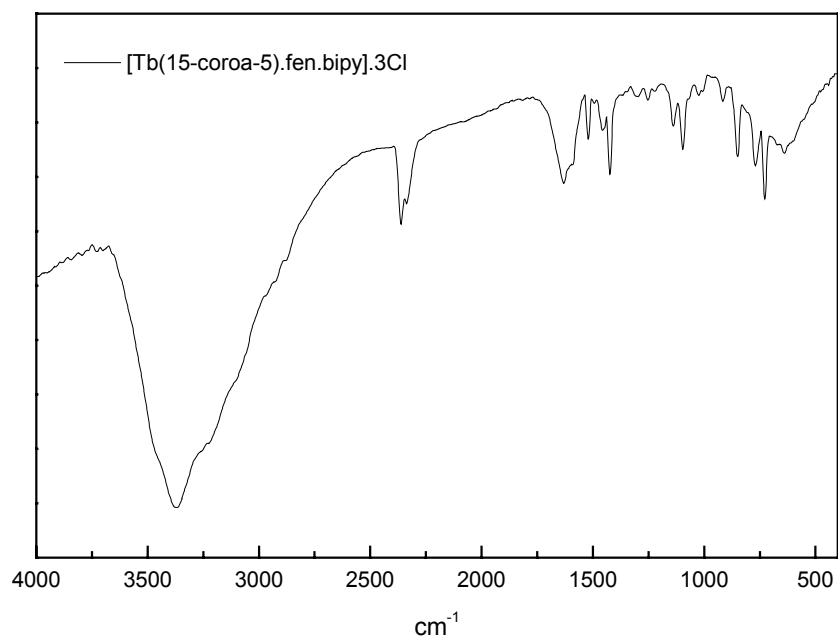


Figura 97 – Espectro de Infravermelho do complexo $[Tb(15-coroa-5).fen.bipy].3Cl$.

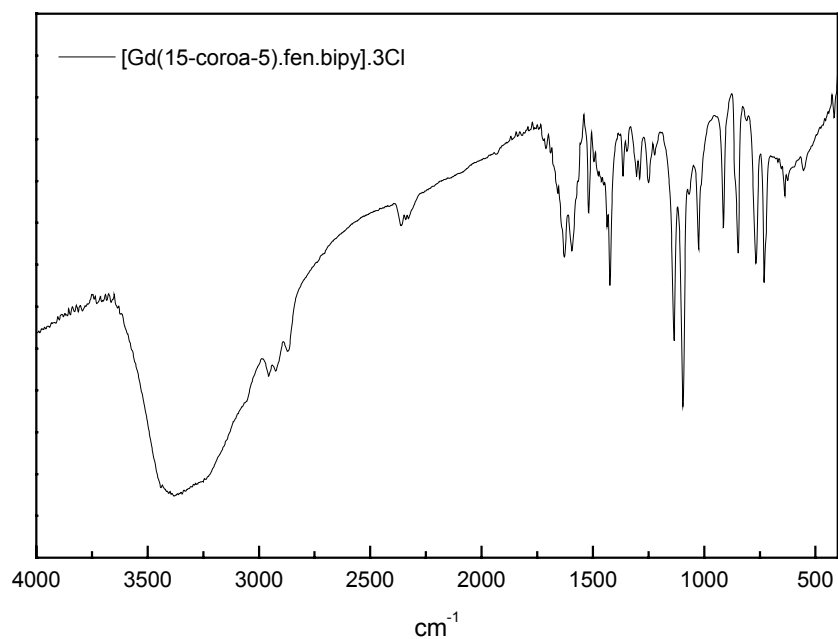


Figura 98 – Espectro de Infravermelho do complexo $[Gd(15-coroa-5).fen.bipy].3Cl$.

COMPLEXOS COM BIPIRIDINA (12-COROA-4 E 15-COROA-5)

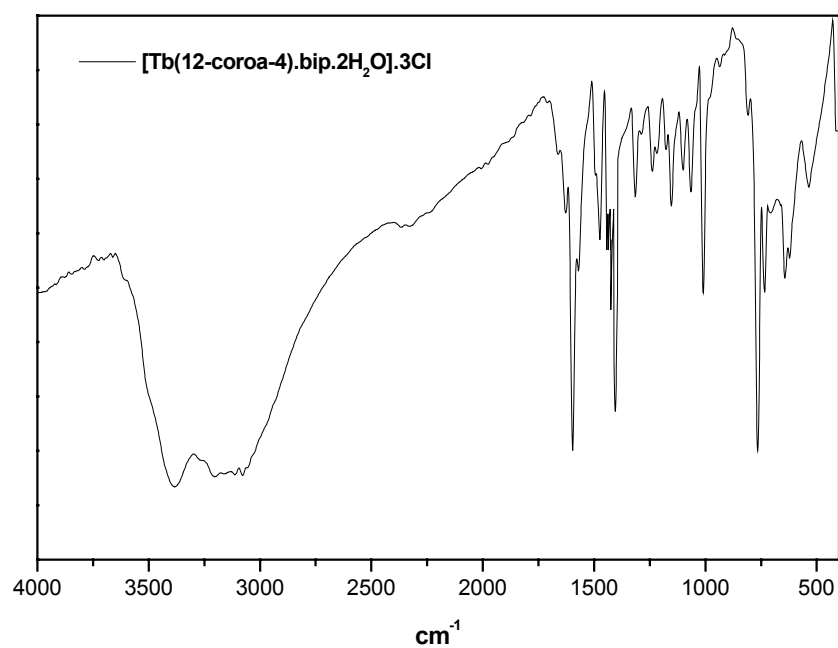


Figura 99 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Tb}(\text{12-coroa-4})\cdot\text{bipy}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$.

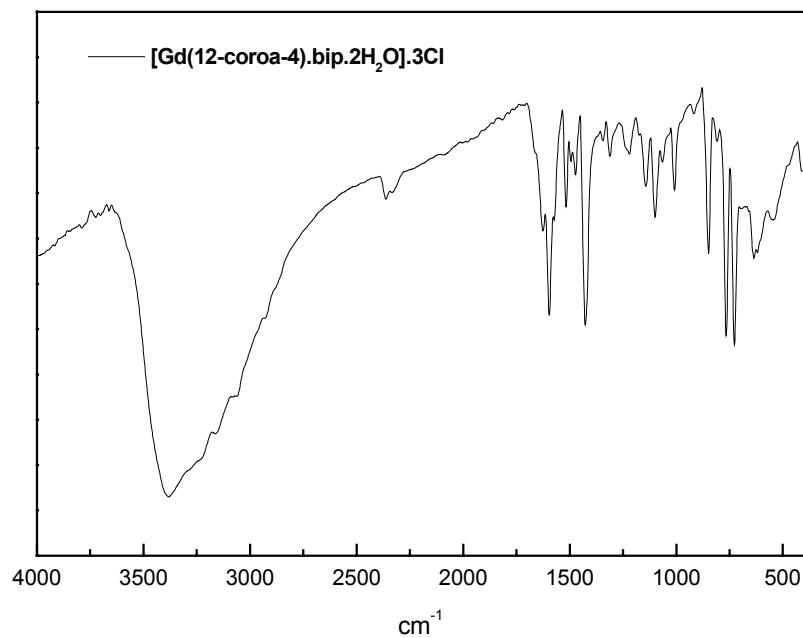


Figura 100 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Gd}(\text{12-coroa-4})\cdot\text{bipy}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$.

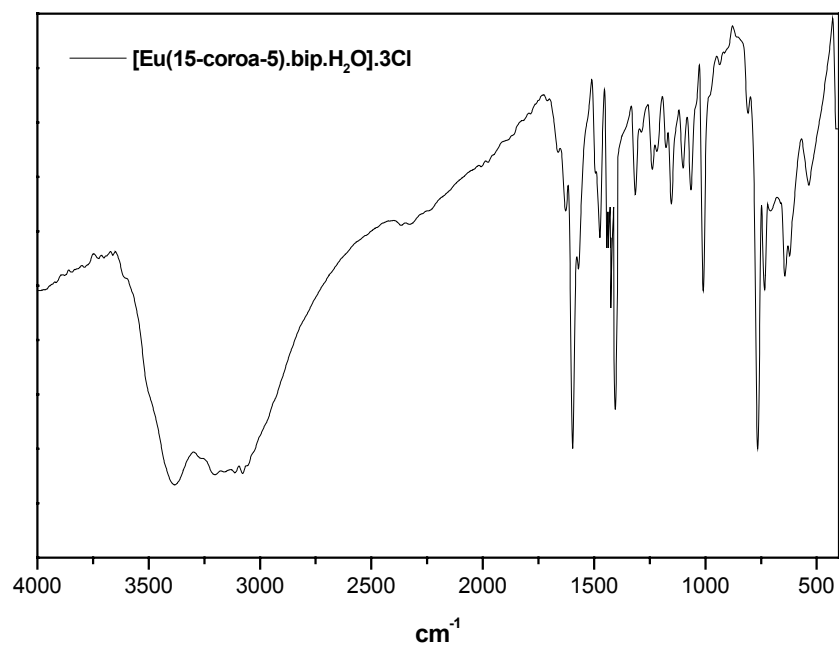


Figura 101 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(15\text{-coroa-5}).\text{bipy}.\text{H}_2\text{O}].3\text{Cl}$.

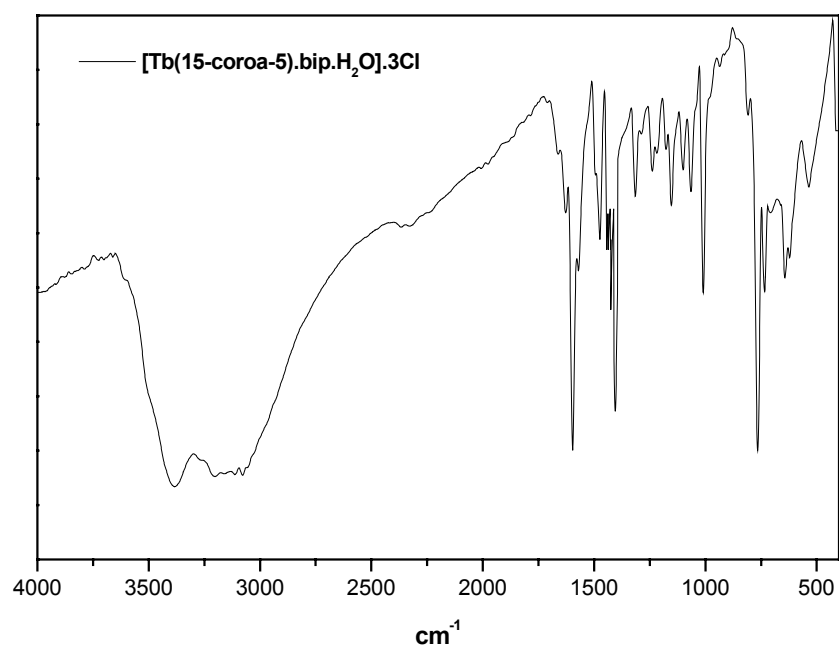


Figura 102 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Tb}(15\text{-coroa-5}).\text{bipy}.\text{H}_2\text{O}].3\text{Cl}$.

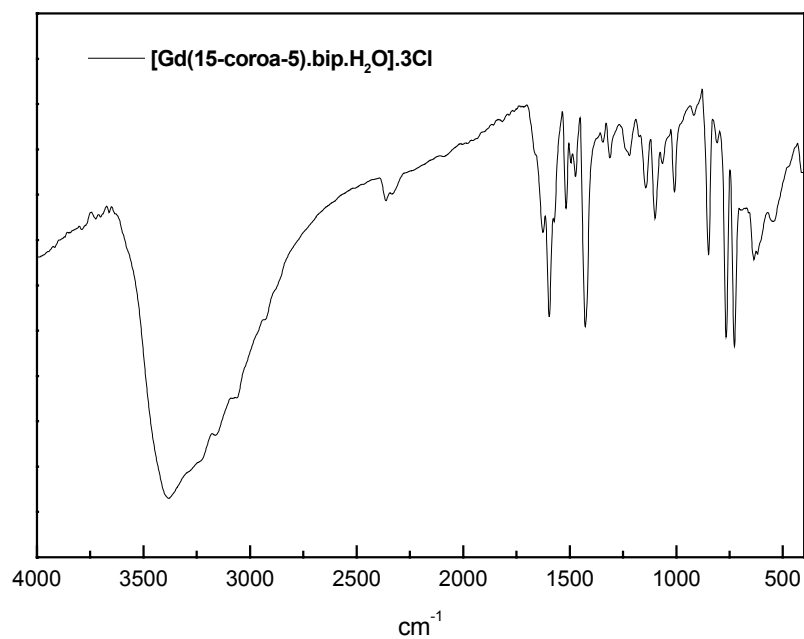


Figura 103 – Espectro de Infravermelho do complexo [Gd(15-coroa-5).bipy.H₂O].3Cl.

COMPLEXOS COM TERPIRIDINA (12-COROA-4 E 15-COROA-5)

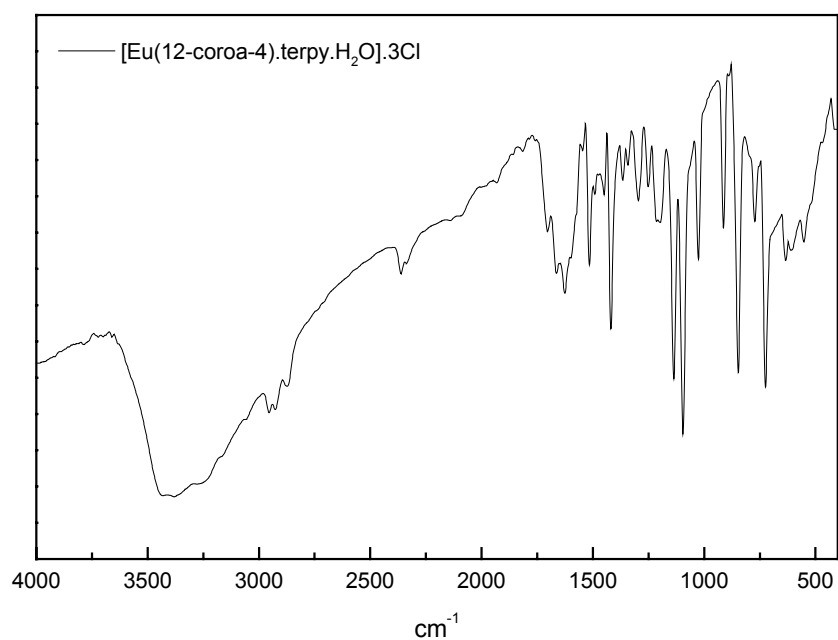


Figura 104 – Espectro de Infravermelho do complexo [Eu(12-coroa-4).terpy.H₂O].3Cl.

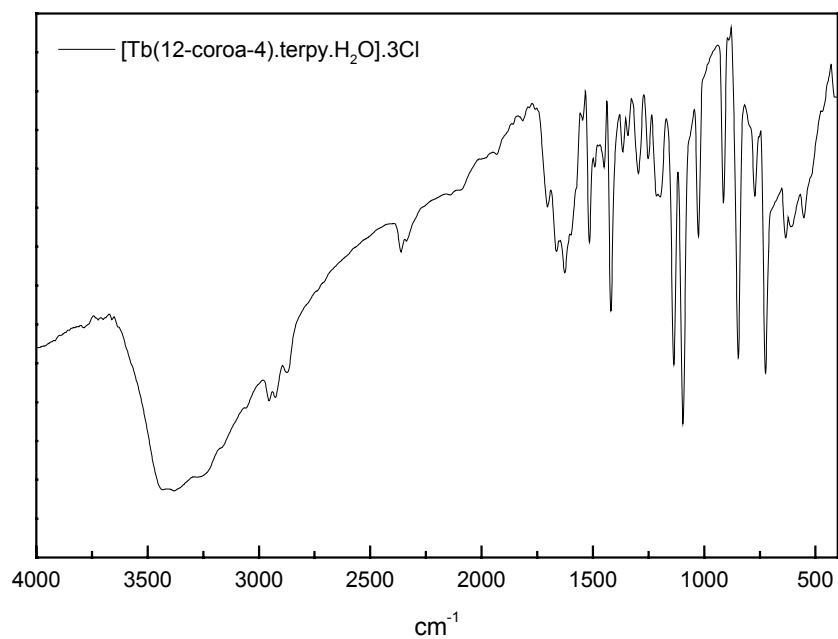


Figura 105 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Tb}(\text{12-coroa-4})\cdot\text{terpy}\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$.

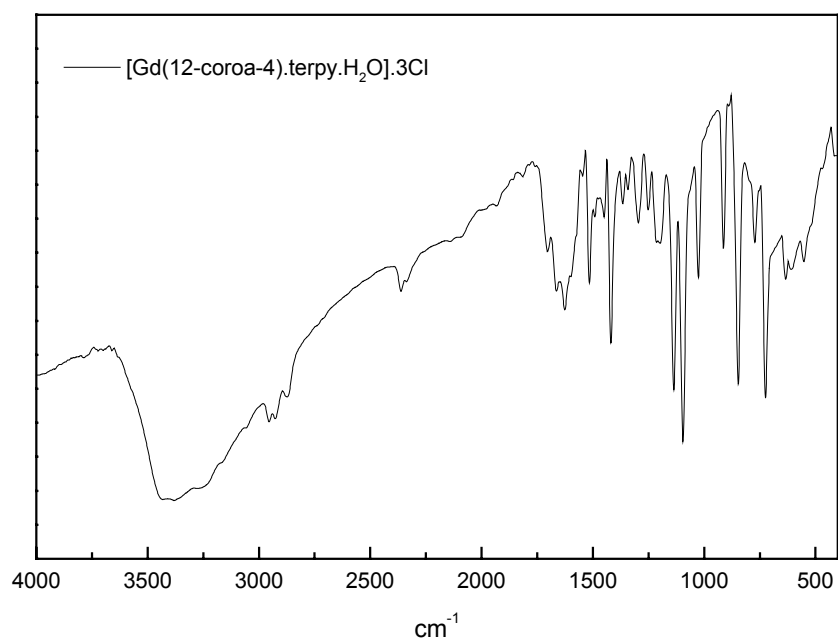


Figura 106 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Gd}(\text{12-coroa-4})\cdot\text{terpy}\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{Cl}$.

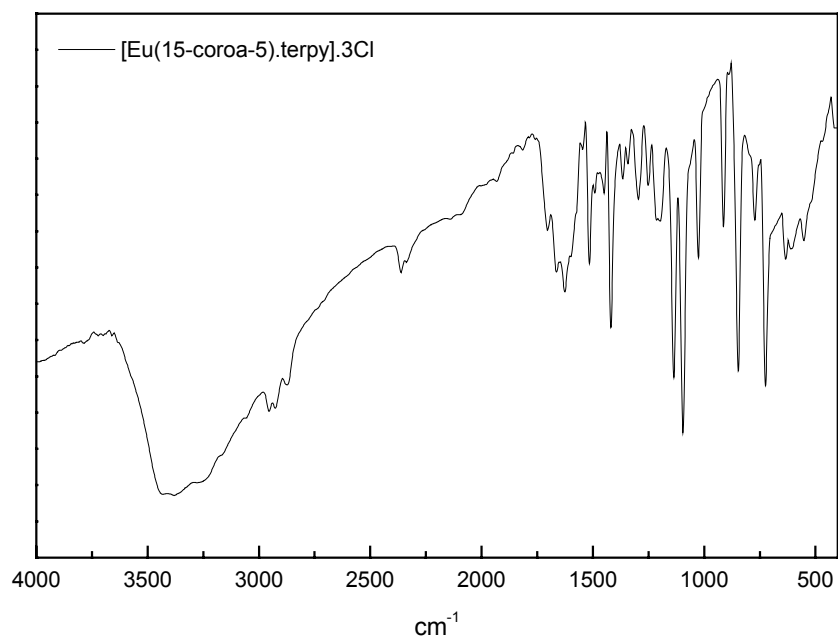


Figura 107 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(15\text{-coroa-5}).\text{terpy}].3\text{Cl}$.

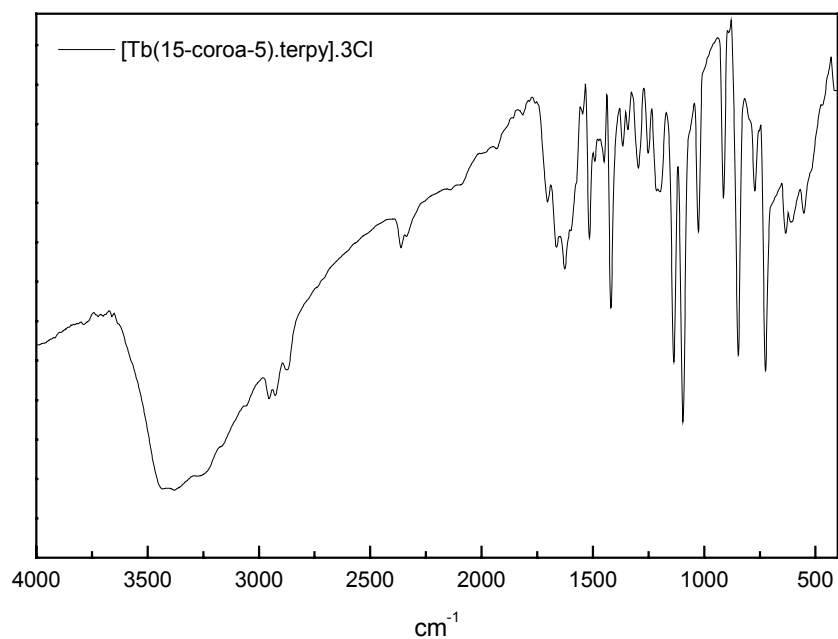


Figura 108 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Tb}(15\text{-coroa-5}).\text{terpy}].3\text{Cl}$.

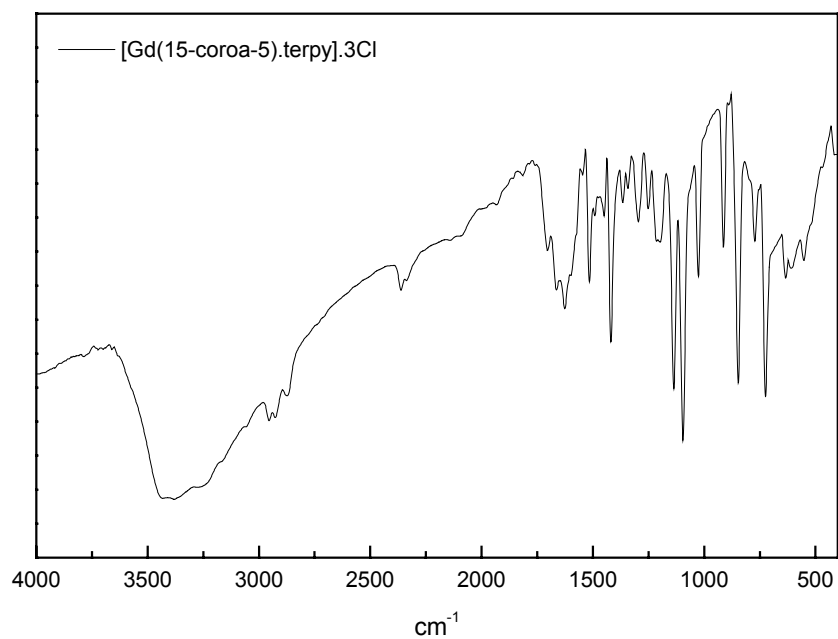


Figura 109 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Gd}(\text{15-crown-5})\cdot\text{terpy}]\cdot 3\text{Cl}$.

SÉRIE DE CONTRA-ÍONS

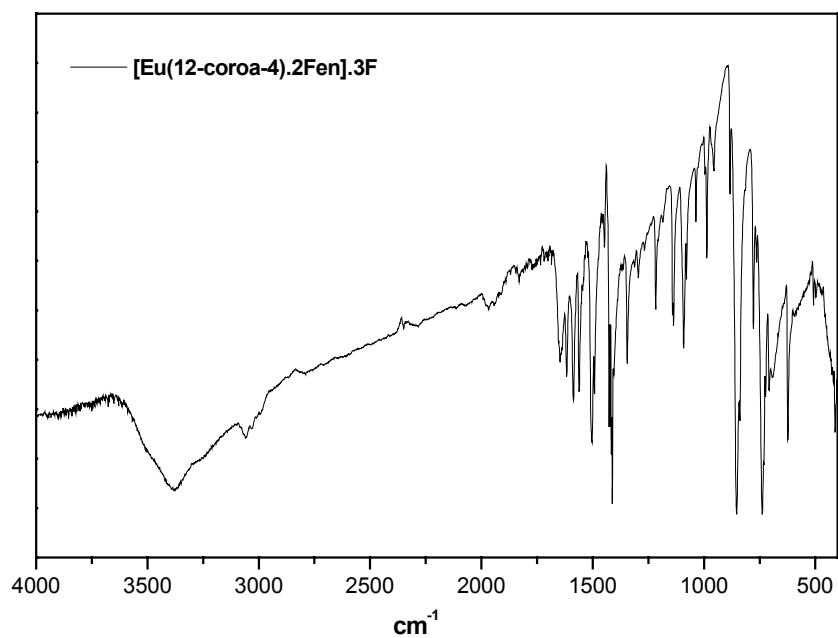


Figura 110 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{12-crown-4})\cdot 2\text{Fen}]\cdot 3\text{F}$.

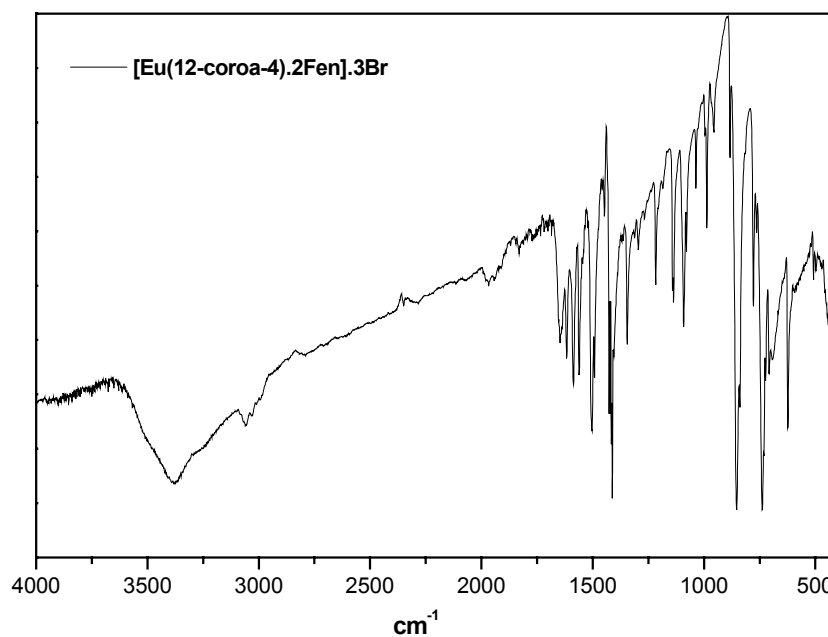


Figura 111 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4}).2\text{fen}].3\text{Br}$.

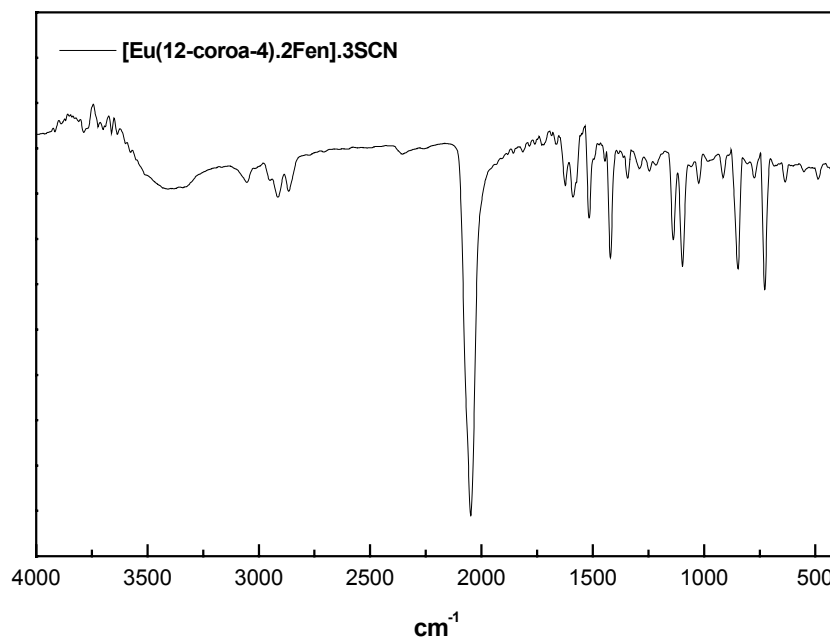


Figura 112 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{12-coroa-4}).2\text{fen}].3\text{SCN}$.

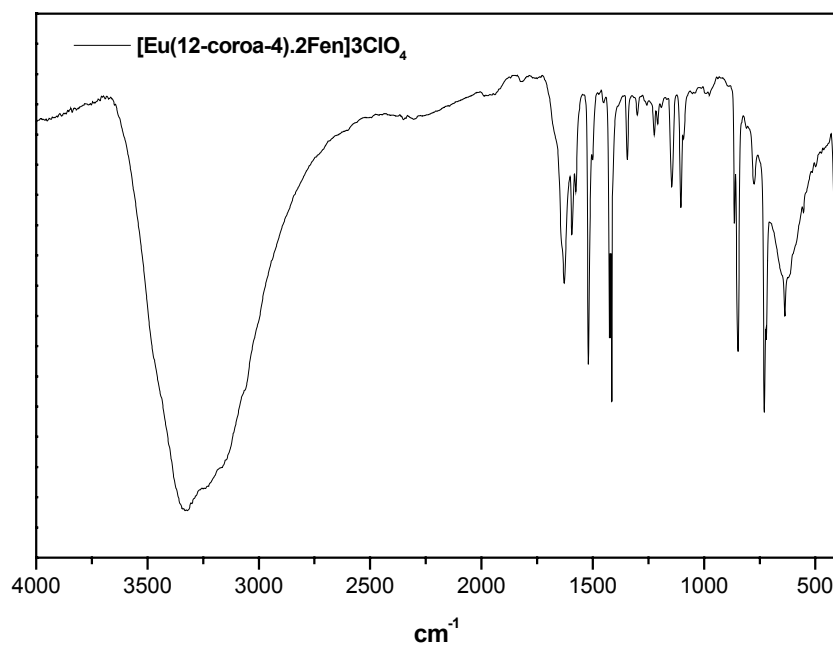


Figura 113 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{12-crown-4}).2\text{Fen}]\cdot 3\text{ClO}_4$.

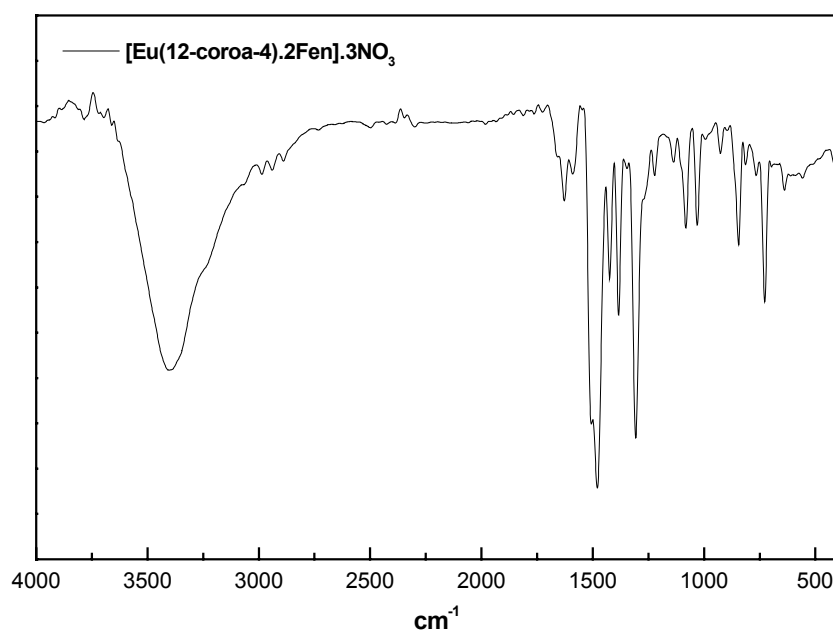


Figura 114 – Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{12-crown-4}).2\text{Fen}]\cdot 3\text{NO}_3$.

ARTIGOS PUBLICADOS NO PERÍODO

Apêndice 3

Spectroscopic study of transparent self-standing films of (3-glycidoxypopyl) trimethosysilane and (3-trimethoxysilylpropyl) ethylenediamine doped with europium complexes

Robson F. de Farias ^{a,*}, Severino Alves Jr. ^b, Mônica F. Belian ^b,
Magda R.S. Vieira ^b, Jucimar M. de Souza ^b, Gilmar G. Pedrosa ^b,
Gilberto F. de Sá ^b

^a Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil

^b Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, Pernambuco, Brazil

Received 14 February 2002; received in revised form 15 January 2003; accepted 28 January 2003

Abstract

By using (3-glycidoxypopyl) trimethosysilane (GPTMS) and (3-trimethoxysilylpropyl) ethylenediamine (TSPED) as precursors, transparent self-standing films doped with the luminescent complexes $\text{Eu}(\text{hfc})_3 \cdot \text{bipy}$ and $\text{Eu}(\text{hfc})_3 \cdot \text{terpy}$ were prepared. The doped films were so studied from a spectroscopic point of view. It is verified that the film composition exerts effects on both, the intensity and lifetime of the emission process. For the GPTMS and TSPED films the measured lifetimes gave the values 250 and 183 μs respectively, for the complex $\text{Eu}(\text{hfc})_3 \cdot \text{terpy}$. The TSPED matrix provides emissions with higher intensities, but lower lifetimes. For the GPTMS films an opposite behavior is observed. Comparing the emission spectra for GPTMS films doped with the complexes $\text{Eu}(\text{hfc})_3 \cdot \text{bipy}$ and $\text{Eu}(\text{hfc})_3 \cdot \text{terpy}$, it is verified that not only the chemical composition of GPTMS or the type of ligand involved in the complex, but also the symmetry of the complex used as dopant, will be of prominent importance to the spectroscopic properties of the obtained doped films.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Silanes; Luminescence; Europium

1. Introduction

In the lanthanide luminescent complexes, the mechanism of light conversion could be divided in

four steps: (1) absorption of UV-radiation by the ligand molecules; (2) decay of the excited ligand to their lower triplet states; (3) transfer of energy from the ligand to the lanthanide and (4) decay of the lanthanide from an excited to a ground state, by emission of photons in the visible region. Such complexes are very good examples of the so-called light conversion molecular devices [1]. On the

* Corresponding author. Fax: +55-19-3788-3109.

E-mail address: robsonfarias@aol.com (R.F. de Farias).

other hand, it has been shown that through sol–gel process, silicon hybrids with adsorption capacity [2], or silica glasses with trapped Eu(III) fluorescent compounds [3] can be prepared. Such hybrids compounds exhibits low solubility in water and many polar and non-polar solvents, as well as high thermal stability [4].

Silicon or silicon–titanium inorganic organic hybrids can be successfully employed as substrate for luminescent complexes and such adsorbed complexes, exhibits remarkably affected by the external pressure [5,6].

Alkoxydes, such as (3-glycidoxypopyl) trimethoxysilane (GPTMS) can be used to the preparation of inorganic–organic hybrid materials [7]. The aim of this publication is to report the preparation and spectroscopic study performed on transparent self-standing films of GPTMS and (3-trimethoxysilylpropyl) ethylenediamine (TSPED) doped with the europium luminescent complexes $\text{Eu}(\text{hfc})_3 \cdot \text{bipy}$ and $\text{Eu}(\text{hfc})_3 \cdot \text{terpy}$ ($\text{hfc} = 6,6,7,7,8,8,8\text{-heptafluoro-2,2'-dimethyl 1,3,5-hydroxymethylene(+) canfore}$; $\text{bipy} = \text{bipyridine}$; $\text{terpy} = \text{terpyridine}$).

2. Experimental

The complex $\text{Eu}(\text{hfc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{hfc} = 6,6,7,7,8,8,8\text{-heptafluoro-2,2'-dimethyl 1,3,5-hydroxymethylene(+) canfore}$) was of analytical grade (Aldrich) and used after recrystallization from ethanol. The complexes $\text{Eu}(\text{hfc})_3 \cdot \text{bipy}$ and $\text{Eu}(\text{hfc})_3 \cdot \text{terpy}$ ($\text{bipy} = \text{bipyridine}$; $\text{terpy} = \text{terpyridine}$), were prepared from the compound $\text{Eu}(\text{hfc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, by reaction with bipy or terpy , in ethanolic solutions followed by recrystallization.

The alkoxydes GPTMS and TSPED were of analytical grade (Aldrich) and were used without further purification.

The GPTMS and TSPED films doped with the previously considered complexes, were prepared as follows: 20.0 mg of each complex was dissolved in 2.0 cm^3 of the alkoxyde under mechanic stirring. The obtained viscous solution was then deposited on a poly(ethylene) film and aged for 5 days under room temperature (28°C) and humidity (55%).

The obtained films were then dried under vacuum at room temperature for 8 h. The dried films were then peeled off from the substrate, yielding flexible, self-standing transparent films.

The emission spectra were analyzed using a Jobin Yvon model double monochromator, model U-1000 and the fluorescence signal detected by a water-cooled RCA C31034-02 photomultiplier, was processed by a Jobin Spectralink system. The excitation wavelength was 340 nm. To ensure the reliability of the comparison of the spectra main line intensities, the geometry of the counting system was maintained constant, that is, with the same sample container, the same excitation wavelength and the same slit width of 0.05 mm. The lifetime measurements were performed at 25°C exciting the sample with the third harmonic of a Nd-YAG laser ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$) and detecting the emitted light, after dispersion through a Jobin Yvon model H-10 monochromator, with a P28 photomultiplier tube.

3. Results and discussion

The emission spectra for the GPTMS and TSPED films doped with the complex $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{-terpy}$ are shown in Figs. 1 and 2, respectively. The

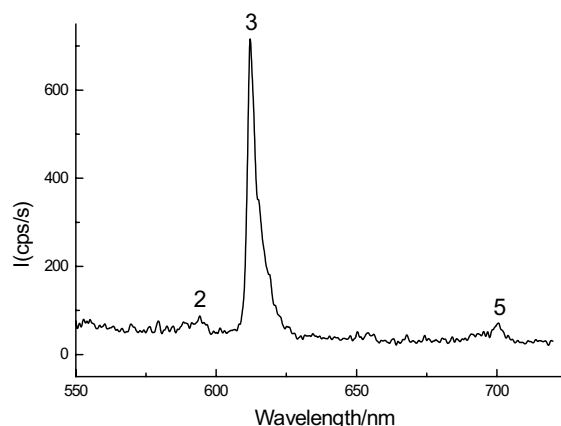


Fig. 1. Emission spectrum for GPTMS film doped with the complex $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{terpy}$.

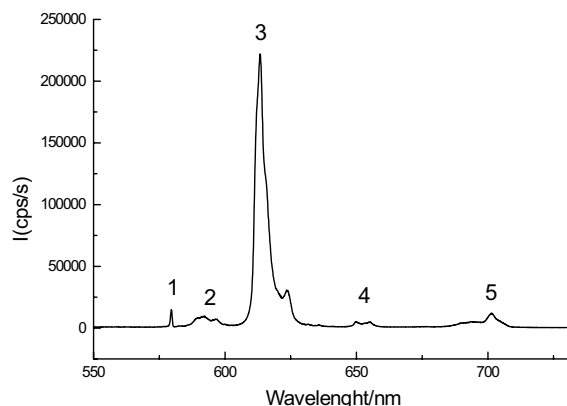


Fig. 2. Emission spectrum for TSPED film doped with the complex $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{terpy}$.

emission bands from 1 to 5, are, respectively: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ [5,6].

Is observed that the luminescence have the same ($\pm 3\%$) intensity values on different sections of the prepared films, showing the homogeneity of the complex distribution.

Comparing Figs. 1 and 2 one can verify that the film composition exerts remarkable effects on the intensity, as well as the resolution of the obtained emission spectra. Furthermore, the measured lifetimes for the GPTMS and TSPED films doped with the complex $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{terpy}$ gave the values 250 and 183 μs respectively. Such result evidences the effects of the film composition on the lifetime of the emission process. So, the TSPED matrix provides emissions with higher intensities, but lower lifetimes. For the GPTMS films an opposite behavior is observed.

For the GPTMS film doped with the complex $\text{Eu}(\text{hfc})_3 \cdot \text{terpy}$ a weak blue emission was observed, related with backbone inorganic skeleton [8].

It is well known [9] that the ratio between the intensities of $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ emission bands reflects the site symmetry at which europium is situated, since the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ band (the hypersensitive one) is strongly dependent on the nearest environment of $\text{Eu}(\text{III})$ ion, whereas the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ one (magnetically allowed transitions), are less environmentally sensitive. The $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2/^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$

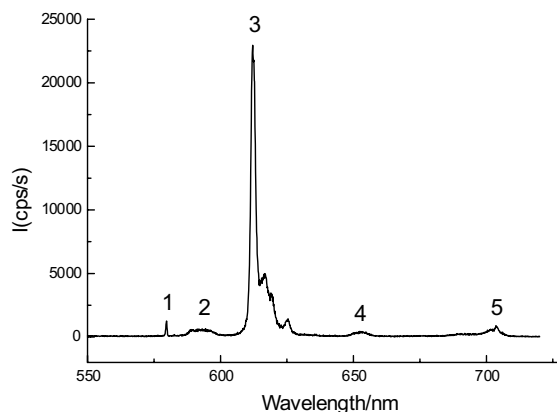


Fig. 3. Emission spectrum for GPTMS film doped with the complex $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{bipy}$.

ratio for the complex $\text{Eu}(\text{hfc})_3 \cdot \text{terpy}$ in the TSPED and GPTMS films are 26.4 and 8.2, respectively.

The remarkable effects of GPTMS on $\text{Eu}(\text{III})$ emission spectra is not reported for the first time, since Pietraszkiewicz and co-workers [10], studying the luminescent properties of silica and zirconia xerogels doped with europium (III) salts and a europium (III) cryptate, have found that the symmetry at which Eu is situated is affected by the cross-linking of the zirconia gel with 3-glycidoxypolytrimethoxysilane, with effects on the $\text{Eu}(\text{III})$ luminescence performance.

To investigate if this is a general phenomena, or if it is dependent on the symmetry of the complex involved, a film of GPTMS doped with the complex $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{bipy}$ was prepared and the emission spectra for a such doped film is shown in Fig. 3. As can be observed, the emission spectrum of the complex $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{bipy}$ in the GPTMS film exhibits higher intensity ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2/^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1 = 34.9$, lifetime = 194 μs) and resolution than those exhibited by the complex $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{terpy}$ in a similar film. So, it is verified that not only the chemical composition of GPTMS or the type of ligands involved in the complex, but also the symmetry of the complex used as dopant, will be of prominent importance to the spectroscopic properties of the obtained doped films.

4. Conclusion

The alkoxydes GPTMS and TSPED can be successfully employed to the preparation of transparent self-standing films, which can be successfully doped with luminescent complexes, yielding luminescent inorganic–organic hybrid matrices. Furthermore, it is verified that the films are not optically inert substrates, that is, their chemical composition can exerts remarkable effects on both, intensity and lifetime of the emission process.

Comparing the emission spectra for GPTMS films doped with the complexes $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{bipy}$ and $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{terpy}$, it is comproved that not only the chemical composition of GPTMS or the type of ligands involved in the complex, but also the symmetry of the complex used as dopant, will be of prominent importance to the spectroscopic properties of the obtained doped films.

References

- [1] G.F. de Sá, O.L. Malta, C. de M. Donegá, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. da Silva Jr., *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 165.
- [2] R.F. de Farias, C. Airoidi, *Colloids Surf. A* 172 (2000) 145.
- [3] W. Strek, J. Sokolnicki, J. Legendziewicz, K. Maruszewski, R. Reisfeld, T. Pavich, *Opt. Mater.* 13 (1999) 41.
- [4] C. Airoidi, R.F. de Farias, *Quím. Nova* 23 (2000) 496.
- [5] R.F. de Farias, S. Alves Jr., M.F. Belian, G.F. de Sá, *J. Colloid Interface Sci.* 243 (2001) 523.
- [6] R.F. de Farias, S. Alves Jr., M.F. Belian, G.F. de Sá, *Opt. Mater.* 18 (2002) 431.
- [7] P. Innocenzi, G. Brusatin, M. Guglielmi, R. Bartani, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1672.
- [8] L.D. Carlos, V. de Z. Bremudez, R.A.S. Ferreira, L. Marques, M. Assunção, *Chem. Mater.* 11 (1999) 581.
- [9] C.K. Jorgensen, R. Reisfeld, *Top. Curr. Chem.* 100 (1982) 147.
- [10] T. Saraidov, R. Reisfeld, M. Pietraszkiewicz, *Chem. Phys. Lett.* 300 (2000) 515.

Spectroscopic study of the Eu(fod) complex adsorbed on a 3-trimethoxypropylthioethylamine modified silica surface

ROBSON F. DE FARIAS^{a*}, SEVERINO ALVES JR.^b, MONICA F. BELIAN^b, MAGDA R. S. VIEIRA^b, JUCIMAR M. DE SOUZA^b, GILMARA G. PEDROSA^b and GILBERTO F. DE SÁ^b

^aDepartamento de Química, Universidade Federal de Roraima, 69310-270, Boa Vista, Roraima, Brasil
and ^bDepartamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, Pernambuco, Brasil, e-mail: robdefarias@yahoo.com.br

(Received 24 September 2003)

Abstract: By using 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and ethylenediamine as precursors, the compound 3-trimethoxypropylthioethylamine was synthesized, and then used as a silylating agent to obtain, through a sol-gel process, an organic modification of a silica-gel sample. A surface thus modified was used as a substrate for the adsorption of the luminescent Eu(fod)₃·2H₂O complex. Eu(fod)₃·2H₂O and the silicon hybrid were mixed in stoichiometric amounts to produce samples with 1 %, 5 % and 10 % (m/m) of adsorbed complex. The adsorbed complex was then studied from the spectroscopic point of view. The lifetimes measured for the emission process are 476, 542 and 566 μs for 1 %, 5 % and 10 % samples, respectively. Furthermore, comparison with experimental data for n-[3(trimethoxysilyl) propyl]-ethylenediamine modified silica gel surfaces emphasizes the prominent role of the chemical composition of the silica modified surface on the spectroscopic properties of the adsorbed complex.

Keywords: europium(III) complex, sol-gel, luminescence, hybrids.

INTRODUCTION

Lanthanide complexes have been studied a lot as light conversion molecular devices (LCMDs).¹ In the last years, such complexes have been employed as doping agents for silicon inorganic-organic hybrids,² which are able to coordinate transition metal cations.

It has been verified that sol-gel synthesized matrices can be employed for many purposes, such as for the production of silica glasses with trapped Eu(III) fluorescent compounds.³ As “extra” advantages, silicon hybrids are, from a practical point of view, insoluble in water and many polar and non-polar solvents, exhibit chemical stability towards pH variations, and are of high thermal stability.⁴

* Corresponding author. Present address for correspondence: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas, São Paulo, Brasil.

The luminescent $\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex (fod is the anion of 2,2-dimethyl-6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-3,5-octanedione), has been used as a model system,^{5,6} to study the possible effects of different inorganic-organic hybrid surfaces on the spectroscopic properties of luminescent europium complexes, when submitted to increased external pressure. The spectroscopic properties of luminescent europium complexes on an acrylic resin and silicon alkoxide films have also been investigated.^{7,8}

The aim of this publication is to report a spectroscopic study of the $\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex adsorbed on a 3-trimethoxypropylthioethylamine modified silica surface.

EXPERIMENTAL

Silica gel (Aldrich), (particle size 70–230 mesh) mean diameter 6 nm and $0.75 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$ pore volume was employed. The silica sample (10.0 g) was stirred with $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ (2.0 mol dm^{-3}) in a 9:1 ratio. The suspension was left standing for 24 h. The solid was filtered and extensively washed with doubly distilled water until the filtrate had the same pH as water. After this treatment, the silica was activated by heating at 423 K for 10 h under vacuum in a nitrogen atmosphere.

The silylating agent 3-mercaptopropyltrimethoxysilane from Aldrich was used as supplied.

Ethylenimine (etn) was synthesized following a described procedure, by reacting 2-amino-hydrogen sulfate (Aldrich) in hot alkali medium.⁹

The silylating agent, 3-trimethoxypropylthioethylamine (mptt), was synthesized as follows: 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane (5.5 cm^3 , 29 mmol) was reacted with etn (6.0 cm^3 , 116.0 mmol) under reflux at 323 K, with magnetic stirring, under an inert dry nitrogen atmosphere for 24 h. The excess etn was removed from the cooled solution under vacuum.

A silica gel surface modified with 3-trimethoxypropylthioethylamine was prepared as follows: The synthesized mptt was allowed to react with 5.0 g of previously activated silica, in dry xylene at 343 K under mechanical stirring for 72 h. Then, the solid was filtered, washed with xylene and acetone until the filtered solution gave no positive test for thiol groups.¹⁰ The sequence of reactions involved in the synthesis of the modified silica are summarized in Fig. 1.

The surface area of the activated and modified silica samples were measured by the BET method in a Flowsord II 2300 Micromeritics apparatus. The carbon, nitrogen, sulfur and hydrogen contents were determined using a Perkin-Elmer microelemental analyser, model PE 2400.

The $\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex (fod is the anion of 2,2-dimethyl-6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-3,5-octanedione) was of analytical grade (Aldrich) and was used after recrystallization from ethanol.

The europium doped inorganic-organic hybrid samples were prepared as follows: The $\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in dry ethanol and to the obtained solution was added the insoluble hybrid. The resulting suspension was stirred for 30 min after which solvent was evaporated. The resulting powder was dried at 60°C under vacuum in a stove for 12 h. $\text{Eu}(\text{fod})_3$ and silica-gel hybride were mixed in stoichiometric amounts to produce samples with 1 %, 5 % and 10 % (m/m) of adsorbed complex.

The X-ray diffraction patterns were recorded on Shimadzu diffractometer, Model XD3A, with nickel-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation (35 kV, 25 mA).

The emission spectra were analysed using a Jobin Yvon model double monochromator, model U-1000 and the fluorescence signal, detected using a water-cooled RCA C31034-02 photomultiplier, was processed by a Jobin Spectralink system. The excitation wavelength was 340 nm. To ensure the reliability of the comparison of the intensities of the main bands of the spectra, the geometry of the counting system was maintained constant, *i.e.*, with the same sample container, the same excitation wavelength and the same slit width (0.05 mm).

The lifetime measurements were performed at 298 K exciting the sample with the third harmonic of a Nd-YAG laser ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$) and detecting the emitted light, after dispersion through a Jobin Yvon model H-10 monochromator, with a P28 photomultiplier tube.

The samples for analysis were pressed on a uniaxial press under 380 ± 19 MPa for 30 s. The prepared samples are denoted here as SiSNH₂Eu, SiSNH₂5Eu and SiSNH₂10Eu, for samples containing 1.5 and 10 % (m/m) of the complex, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

The elemental analysis results give a total amount of 0.8 mmol of the group S-(CH₂)₂NH₂ per gram of hybrid matrix. The obtained X-ray diffraction pattern confirms that the synthesized matrix is amorphous.

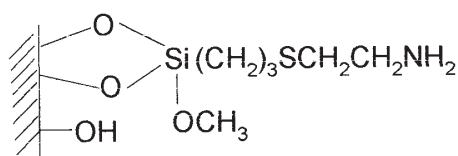
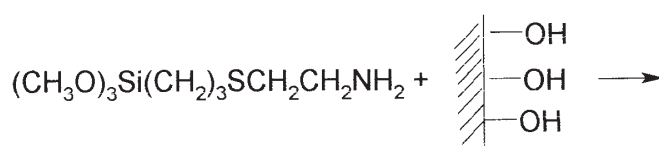


Fig. 1. Schematic representation of the sequence of reactions involved in producing a 3-trimethoxypropylthioethylamine modified silica surface.

All the recorded emission spectra exhibit very similar profiles. As an illustrative example, the spectrum of the SiSNH₂10Eu sample is shown in Fig. 1. The emission bands from 1 to 5, are, respectively: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$.^{5,6} It was observed that the fluorescence intensity decreases with an increase of the total amount of the adsorbed complex. Such a fact was previously observed for another europium complex-doped hybrid surfaces^{5,6} and could be explained based on both, the organic moiety/complex ratio, as well as a concentration quenching effect.^{5,6}

The lifetimes measured (for lifetime measurements, the main emission band, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, was considered) for the emission process are 476, 542 and 566 μs for samples SiSNH₂Eu, SiSNH₂5Eu and SiSNH₂10Eu, respectively. So, it was verified that the lifetime increases with increasing amount of adsorbed complex. Hence, it can be inferred that the proximity of Eu centers at the surface (higher complex concentrations) favors longer lifetimes.

This behavior is opposite to that observed for Eu(fod)₃·2H₂O adsorbed on Si-Ti⁵ or silicon inorganic-organic hybrids.⁶ The organic moiety in these studies was the -(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂NH₂ group, and lifetimes of 414, 384 and 380 μs ⁵ and 500, 468 and 472 μs ,⁶ were measured for 1 %, 5 % and 10 % adsorbed complex samples, respectively. So, the experimental results obtained in this work, when compared with those previously reported^{5,6} provide evidence for the prominent

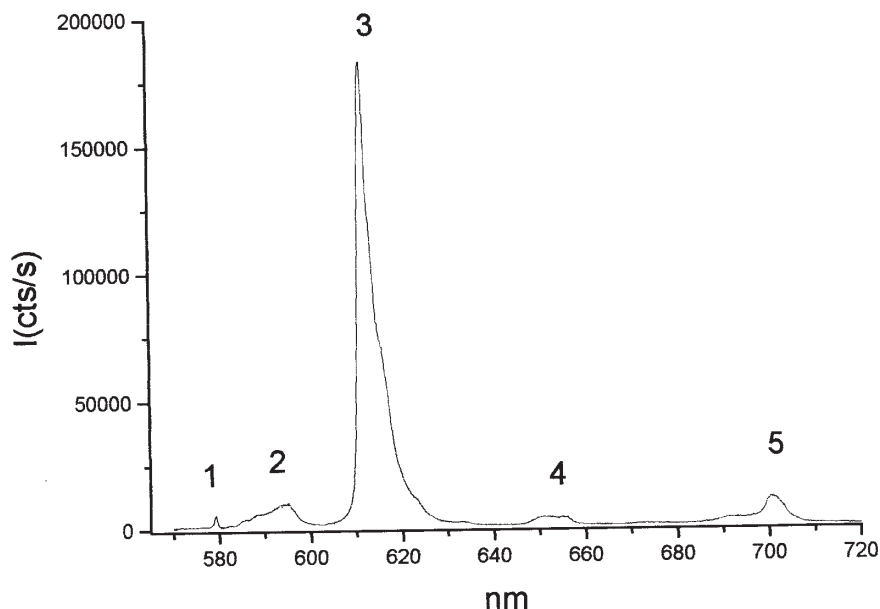


Fig. 2. Emission spectrum of the sample SiLSNH₂10Eu.

role of the chemical composition of the silica modified surface on the spectroscopic properties of the adsorbed complex.

It is worth remembering that the $\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex has two water molecules in its coordination sphere, and it is well known that such H_2O molecules can be replaced by another ligands, as exemplified by 1,10-phenanthroline and 2,2'-dipyridyl⁴ (both with nitrogen as the donor atoms). Hence, in previously *n*-[3(trimethoxysilyl) propyl]-ethylenediamine modified surface^{5,6} it was supposed that some water molecules in the coordination sphere of the complex were replaced by the nitrogen atom of the organic moiety. As the complex/hybrid matrix ratio increases, from 1 % to 5 % and finally 10 %, the number of nitrogen atoms available per complex molecule is reduced, and a good hypothesis is to suppose that, because of this, the symmetry of the adsorbed compound undergoes some kind of modification that make the adsorption and transfer of energy from the ligands to the lanthanide less effective. The fact that, for other studied matrices,^{5,6} irregular variations of the fluorescence intensity were observed depending on the duration of the applied pressure,^{5,6} reinforces this hypothesis, since increasing the external pressure induces some kind of reorganization of the organic moiety, as was verified by studying lamellar silica samples.¹¹

For the samples studied in this work, the organic moiety is the $-(\text{CH}_2)_3\text{S}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ group, *i.e.*, in comparison with the $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ group, the only difference is the replacement of a nitrogen atom by a sulfur atom. However, such a difference was enough to modify the tendency (increase or decrease)

of the lifetimes of the emission process and also to increase the lifetimes of the sulfur containing samples. Such phenomena could, at first sight, be attributed to the difference in the hardness¹² of N and S. Hence, it could be concluded that softer bases increase the fluorescence lifetime, whereas hard bases reduce it. In other words, it could be stated that, when adsorbed on an inorganic-organic hybrid surface, the lifetime of the fluorescence process will be increased by polarisable (soft) atoms on the surface and, on the contrary, will be shortened by the presence of hard (less polarisable) atoms.

However, the role of the N–H vibration modes of the ethylenediamine could also be utilized to explain the less efficient quenching of the S–(CH₂)₂NH₂ group. Furthermore, it can also be suggested that the progressive substitution of water molecules for S atoms on the coordination sphere of Eu(fod)₃·2H₂O can result in such a remarkable effect.

CONCLUSION

The obtained experimental results show that a 3-trimethoxypropylthioethylamine modified silica gel surface can be successfully employed as a substrate for luminescent lanthanide compounds. Furthermore, it can be assumed that, by controlling the total amount of available coordination sites on the surface, as well as the external pressure exerted on the doped samples, complete control of the intensity and lifetime of the emitted light could be achieved. Furthermore, comparison with the experimental data for *n*-[3(trimethoxysilyl) propyl]-ethylenediamine modified silica gel surfaces provides evidence for the prominent role played by the chemical composition of the silica modified surface on the spectroscopic properties of an adsorbed complex.

ИЗВОД

СПЕКТРОСКОПСКО ПРОУЧАВАЊЕ КОМПЛЕКСА Eu(fod)₃ АДСОРБОВАНОГ НА ПОВРШИНИ СИЛИЦИЈУМ-ОКСИДА МОДИФИКОВАНОЈ 3-ТРИМЕТОКСИПРОПИЛ-ТИОЕТИЛАМИНОМ

ROBSON F. DE FARIAS^a, SEVERINO ALVES JR.^b, MONICA F. BELIAN^b, MAGDA R. S. VIEIRA^b,
JUCIMAR M. DE SOUZA^b, GILMARA G. PEDROSA^b and GILBERTO F. DE SÁ^b

^aDepartamento de Química, Universidade Federal de Roraima, 69310-270, Boa Vista, Roraima, Brasil
and ^bDepartamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife,
Pernambuco, Brasil

Синтетизовано је једињење 3-метоксипропилтиоетиламин коришћењем 3-меркаптопропилтриметоксилана и етилендиаминa као прекурсорима и које је затим коришћено као силилирајући агенс, да би се сол-гел процесом добила органска модификација узорка силицијум-оксид-гела. Овако модификована површина коришћена је као супстрат за адсорпцију комплекса Eu(fod)₃. Eu(fod)₃·2H₂O и силицијум хибрид помешани су у стехиометријским односима тако да су добивени узорци са садржајем 1 %, 5 % и 10

% адсорбованог комплекса. Адсорбовани комплекс је проучаван спектроскопски. Измерена полувремена емисионих процеса била су 476, 542 и 566 μ s, за 1 %, 5 % и 10 % узорка, редом. Упоредом са подацима за са *n*-[3(триметоксисилил)пропил]-етиленаминам модификованом површином силицијум-оксида, наглашена је доминантна улога хемијског састава модификоване површине силицијум-оксида на спектроскопске особине адсорбованог комплекса.

(Примљено 24. септембра 2003)

REFERENCES

1. G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de M. Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. da Silva Jr., *Coord. Chem. Rev.* **196** (2000) 165
2. R. F. de Farias, C. Airoidi, *Colloids Surf. A* **172** (2000) 145
3. W. Strek, J. Sokolnicki, J. Legendziewicz, K. Maruszewski, R. Reisfeld, T. Pavich, *Optical Mater.* **13** (1999) 41
4. C. C. Airoidi, R. F. de Farias, *Quim. Nova* **23** (2000) 496
5. R. F. de Farias, S. Alves Jr., M. F. Belian, G. F. de Sá, *J. Colloid Interface Sci.* **243** (2001) 523
6. R. F. de Farias, S. Alves Jr., M. F. Belian, G. F. de Sá, *Optical Mater.* **18** (2002) 431
7. R. F. de Farias, S. Alves Jr., M. F. Belian, M. R. S. Viera, J. M. de Souza, G. G. Pedrosa, G. F. de Sá, *Solid State Sci.* **4** (2002) 1343
8. R. F. de Farias, S. Alves Jr., M. F. Belian, M. R. S. Viera, J. M. de Souza, G. G. Pedrosa, G. F. de Sá, *Optical Mater.* in press
9. C. F. Allen, F. W. Spnagler, E. R. Webster, *Org. Synth. Coll.* **4** (1963) 433
10. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979
11. R. F. de Farias, L. Martinez, C. Airoidi, *J. Non-Cryst. Solids* **276** (2000) 56
12. R. G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **100** (1990) 403.