



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de São José do Rio Preto

Alessandra Mara Garbosa Mutti

Estudo de nanocompósitos luminescentes baseados em
complexos de Eu(III) e Ir(III) ancorados à nanopartículas de
sílica por bases de Schiff.

São José do Rio Preto
2015

Alessandra Mara Garbosa Mutti

Estudo de nanocompósitos luminescentes baseados em complexos de Eu(III) e Ir(III) ancorados à nanopartículas de sílica por bases de Schiff.

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração – Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima.

Co-orientadora: Profa. Dra. Ana Maria Pires

São José do Rio Preto
2015

Mutti, Alessandra Mara Garbosa.

Estudo de nanocompósitos luminescentes baseados em complexos de Eu(III) e Ir(III) ancorados à nanopartículas de sílica por bases de Schiff / Alessandra Mara Garbosa Mutti. -- São José do Rio Preto, 2015

185 f. : il., tabs.

Orientador: Sergio Antonio Marques de Lima

Coorientador: Ana Maria Pires

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química inorgânica. 2. Sílica. 3. Nanopartículas. 4. Schiff, Bases de. 5. Terras raras. I. Lima, Sergio Antonio Marques de. II. Pires, Ana Maria. III. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU – 546

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Alessandra Mara Garbosa Mutti

Estudo de nanocompósitos luminescentes baseados em complexos de Eu(III) e Ir(III) ancorados à nanopartículas de sílica por bases de Schiff.

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração – Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima
Departamento de Física, Química e Biologia
UNESP – Presidente Prudente / São José do Rio Preto
Orientador

Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior
Departamento de Física, Química e Biologia
UNESP – Presidente Prudente / São José do Rio Preto

Prof^a. Dr^a. Andrea Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez
Instituto de Física
USP – São Carlos

São José do Rio Preto
27 de Março de 2015

DADOS CURRICULARES

Alessandra Mara Garbosa Mutti

Dados pessoais

Nome Alessandra Mara Garbosa Mutti
Nome em citações bibliográficas MUTTI, A. M. G.
Sexo Feminino

Cor ou Raça Branca

Filiação Valter Mutti e Ivone Garbosa
Nascimento 21/04/1988 – Assis/SP - Brasil
Carteira de Identidade 402712316 SSP - SP - 20/02/2006
CPF 369.250.978-24

Endereço residencial Rua David Cerqueira Leite
Jardim Eldorado - Presidente Prudente
19026140, SP - Brasil
Telefone: 18 32641780
Celular 18 97286434

Endereço eletrônico

E-mail para contato: alegarbosamutti@gmail.com
e-mail alternativo: alessandramutti@hotmail.com

Formação acadêmica/titulação

2013 Mestrado em Química.
Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, IBILCE, Brasil
Orientador: Sergio Antonio Marques de Lima
Co-orientador: Ana Maria Pires
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

2007 - 2012 Graduação em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil, Ano de obtenção: 2012

Formação complementar

2011 - 2011 Conversação no nível Pré-Intermediário.
Cultura Inglesa - Presidente Prudente SP, CULTURA INGLESA, Brasil

- 2009 - 2009** Potenciostato/Galvanostato Microautolab III.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
- 2008 - 2008** Curso de Entomologia.
Programa Escola da Família, SP, Brasil
- 2003 - 2005** Inglês.
Cambridge English, CAMBRIDGE, Brasil
- 2000 - 2003** Inglês.
Fisk English Courses, FISK, Brasil

Atuação profissional

1. Antônio de Almeida Prado - E.E

- 2008 - 2008** Vínculo: Servidor público , Enquadramento funcional: Professor de Educação Básica II , Carga horária: 8, Regime: Parcial

2. Associação Educacional Prudentina - ANGLO

- 2013 - 2013** Vínculo: Técnico apoio informática , Enquadramento funcional: Assessoria educacional individualizada , Carga horária: 44, Regime: Dedicação exclusiva
- 2009 - 2011** Vínculo: Estagiário , Enquadramento funcional: Assessoria educacional individualizada , Carga horária: 30, Regime: Parcial

3. Profª Fátima Aparecida Costa Falcon - E.E

- 2011 - 2011** Vínculo: Servidor público , Enquadramento funcional: Professor de Educação Básica II , Carga horária: 12, Regime: Parcial

4. Dr Marrey Jr - E.E

- 2012 - 2013** Enquadramento funcional: Professor de Educação Básica II , Carga horária: 20, Regime: Parcial

Projetos

Projetos de pesquisa

2008 - 2009 ESTUDO DA VIABILIDADE DA UTILIZAÇÃO DE CARANGUEJOS COMO BIO-INDICADORES DA QUALIDADE DA ÁGUA. ESTUDO COMPARATIVO EM AMBIENTES RECONHECIDAMENTE POLUÍDOS E NÃO POLUÍDOS.

Situação: Concluído

Natureza: Projetos de pesquisa

Alunos envolvidos: Graduação (2);

Integrantes: Alessandra Mara Garbosa Mutti; Marcos Fernando Souza Teixeira (Responsável); Thaísa Aparecida Baldo

Produção

Produção bibliográfica

Artigos submetidos

MUTTI, A. M. G., MACHINI, W. B. S., TEIXEIRA, M. F. S., PIRES, A. M., LIMA, S. A. M.

A spectroscopic study of [Eu(salen)₂] and the use of Lumpac as a tool for structural elucidation. Journal of Luminescence.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. SANTOS, J. A. O., **MUTTI, A. M. G.**, PIRES, A. M., LIMA, S. A. M.

Nanopartículas de sílica funcionalizadas com base de Schiff In: XXVI CIC, 2014, Presidente Prudente - SP.

2. **MUTTI, A. M. G.**, SANTOS, J. A. O., PIRES, A. M., LIMA, S. A. M.

Nanopartículas de sílica funcionalizadas com um complexo de irídio através de uma base de Schiff In: III Simpósio Integrado da graduação e pós graduação, 2014, São José do Rio Preto.

3. **MUTTI, A. M. G.**, PIRES, A. M., LIMA, S. A. M.

Preparação de nanocompósitos de sílica funcionalizada com uma base de Schiff In: 37ªRASBQ, 2014, Natal.

4. **MUTTI, A. M. G.**, MACHINI, W. B. S., TEIXEIRA, M. F. S., PIRES, A. M., LIMA, S. A. M.

Síntese e caracterização luminescente de um complexo de európio com ligante base de Schiff do tipo Salen In: XXI SBQSul, 2014, Maringá - PR.

Apresentação de trabalho e palestra

1. **MUTTI, A. M. G., SANTOS, J. A. O., PIRES, A. M., LIMA, S. A. M.**
Nanopartículas de sílica funcionalizadas com um complexo de irídio através de uma base de Schiff, 2014. (Simpósio,Apresentação de Trabalho)
2. **MUTTI, A. M. G., LIMA, S. A. M., PIRES, A. M.**
Preparação de nanocompósitos de sílica funcionalizada com uma base de Schiff, 2014. (Congresso,Apresentação de Trabalho)
3. **MUTTI, A. M. G., LIMA, S. A. M., PIRES, A. M., MACHINI, W. B. S., TEIXEIRA, M. F. S.**
Síntese e caracterização luminescente de um complexo de európio com ligante Base de Schiff do tipo Salen, 2014. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Eventos

Participação em eventos

1. Apresentação de Poster / Painel no(a) **37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (RASBQ)**, 2014. (Congresso)
Preparação de nanocompósitos de sílica funcionalizada com uma base de Schiff..
2. **III Simpósio Integrado da Graduação e da Pós-Graduação**, 2014. (Simpósio)
Nanopartículas de sílica funcionalizadas com um complexo de irídio através de uma base de Schiff..
3. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XXI SBQSul - Encontro de Química da Região Sul**, 2014. (Congresso)
Síntese e caracterização luminescente de um complexo de európio com ligante Base de Schiff do tipo Salen.
4. **Escola “Profª Ana Maria Galindo Massabni” de Espectroscopia de Lantanídeos**, 2013. (Oficina)
5. **I Simpósio de Pesquisa em Química**, 2013. (Simpósio)
6. **II Semana da Química de Presidente Prudente**, 2009. (Outra)
II Semana da Química de Presidente Prudente.
7. **VI Semana da química do Centro-Oeste Paulista e I Semana da Química de Presidente Prudente**, 2008. (Outra)
VI Semana da química do Centro-Oeste Paulista e I Semana da Química de Presidente Prudente.
8. **Olimpíada de Química SP - 2006**, 2006. (Olimpíada)
Da Árvore ao Caderno: A Química do Papel.

9. Olimpíada de Química SP - 2005, 2005. (Olimpíada)
Biocombustíveis: Aspectos Químicos, Ambientais e Econômicos.

10. Olimpíada de Química SP - 2004, 2004. (Olimpíada)
Importância da Química na Produção de Alimentos.

Organização de evento

1. MUTTI, A. M. G.

1ª fase do XXVI Congresso de Iniciação Científica, 2014. (Congresso, Organização de evento)

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me permitir respirar e acordar todos os dias com saúde. Pela graça da vida que ele me concede e por derramar numerosas bênçãos, a cada dia, sobre mim e sobre os que estão ao meu redor. Agradeço por poder sentir Tua presença em minha vida e nos dias em que preciso de Teu socorro. Agradeço por não ter perdido a fé de que alcançaria mais essa vitória. Agradeço à Nossa Senhora por acolher os meus pedidos de força e transformá-los em realidade.

Aos meus pais, que me deram a vida e me ensinaram a arriscar, questionar e ser muito curiosa, me incentivando sempre a buscar caminhos cada vez mais brilhantes. Enfim, por todo cuidado e verdadeiro amor por mim. Sem eles, eu não chegaria até aqui. Mãe, te agradeço por ser minha amiga, por ser a pessoa mais linda desse Universo, por estar do meu lado em tudo o que eu preciso, por aguentar as minhas loucuras, os meus gritos e os meus choros e por me ajudar em tudo, absolutamente tudo na minha vida. Pai, te agradeço por seu amor grandioso por mim, sua proteção, por me ajudar todas as vezes que preciso de socorro, mesmo quando não se trata de dinheiro. Enfim, por *ser* meu pai querido.

À toda minha família, avós, tias, tios, primos e primas que também contribuíram muito para esta conquista. Em especial à minha vó Palmira, pelas orações nos momentos difíceis de provas, qualificação e de sufoco; aos meus padrinhos tia Salete e tio Gilberto, pela preocupação, torcida e por todo o amor dedicado à mim; ao meu irmão Brenno, pelo seu amor, carinho e proteção; e à Bel, que não é da família, mas faz parte da minha vida desde que eu nasci. Agradeço por estar sempre me apoiando, torcendo por mim e por ser a pessoa maravilhosa que é.

Ao meu amor, João Paulo, por estar ao meu lado há tantos anos e durante esta etapa da minha vida. Por todo o seu apoio, amor, carinho e compreensão. Pelos dias em que chegava em casa e eu só ficava em frente ao computador, escrevendo esta dissertação e ele fazia o "sacrifício" de ficar jogando vídeo game e assistindo jogos de futebol. Sei que deve ter sido bem difícil. Enfim, agradeço por ser quem é, por ser meu e por tudo o que construímos durante esses anos. Te amo. Agradeço também à toda a sua família que me acolheu como filha.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima, por ter me aceito como sua orientanda, pois sabendo que eu chegava sem iniciação científica ao grupo de pesquisa, mesmo assim me acolheu. Agradeço por sua amizade, paciência,

compreensão, por todos os seus ensinamentos e pela valiosa contribuição nesta minha formação. Uma pessoa excelente, um espelho para mim como futura profissional.

À minha co-orientadora, Profa. Dra. Ana Maria Pires, por ser uma pessoa amável, a quem admiro muito desde a primeira aula que tive com ela, no meu primeiro ano de faculdade. Lembro-me como se fosse hoje, do carinho que já senti por ela naquele momento. Agradeço por suas contribuições para o desenvolvimento do meu trabalho, sempre se preocupando em me ajudar.

Aos professores Marcos Fernando de Souza Teixeira e Renata Danielle Adati pela participação e contribuição como banca examinadora no exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Jr, por emprestar o fluxo de nitrogênio em seu laboratório para as minhas sínteses.

Ao Prof. Dr. Eduardo Nassar, da Universidade de Franca, pelas medidas de Espectroscopia de Fotoluminescência e tempo de vida.

Ao Prof. Dr. Marco Antonio Utrera Martines da UFMS – Campo Grande e suas alunas Fernanda Timóteo e Silvana Pontes Pereira pelas medidas de DLS e potencial zeta.

À Profa. Dra. Sílvia Helena Santagneli do IQ-UNESP, de Araraquara, pelas medidas de RMN de silício.

Ao Prof. Dr. Eduardo René Pérez González da FCT-UNESP e seu aluno de doutorado Rafael Dias do Espírito Santo, pelas medidas de Espectrometria de Massas.

Ao Prof. Dr. Sílvio Rainho Teixeira da FCT-UNESP pelas medidas de DRX.

Ao Prof. Dr. Neri Alves responsável pelo Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e à Glenda pela aquisição das medidas.

Aos técnicos da central de laboratórios, Gabriel, Murillo, Paulão e Sidney, por ajudarem sempre que preciso.

Aos meus queridos e amados amigos do LLuMeS, Edy, Airton, André, Alessandro, Felipe, João Antonio, Fabiano Praxedes, Fabiano Silva, Gustavo, Pietro, Gabriel, Nagyla, Lizzi, Letícia e Camila, e os que “não estão mais conosco”, Filipe, Josi e Marlon, pelos momentos maravilhosos em nosso laboratório, disputando um lugar nas mesas e nas bancadas. Agradeço por me aguentarem por lá, por aturarem as minhas chatices, estando na condição de pessoa mais velha daquele laboratório; pelos verdadeiros e animados amigos que vocês se tornaram e agora fazem parte da minha vida. Agradeço em especial ao Edy, pela paciência comigo nas medidas de fotoluminescência, ao Airton por me ajudar na aquisição dos espectros de tudo quanto é

medida e um agradecimento mais que especial ao João Antonio, pela parceria neste trabalho, por estar sempre disposto a me ajudar e por fazer parte total dessa conquista.

À todos os professores que tive durante toda minha vida escolar e os da graduação que me ensinaram tudo o que sei e contribuíram muito para eu chegar até aqui. Em especial à professora Salete Battilani do ensino médio, por ter despertado em mim o amor pela nossa química e por ser minha grande amiga.

Aos amigos de faculdade, em especial ao sexteto, Mari, Bruna, Thiago, Jean e Murillo, meus grandes amigos, pelos quais tenho total amor e carinho. Obrigada por tudo, pela companhia nos “leve e bebes” nos “balancês da vida”, pelas risadas de fazer doer a barriga e pela amizade sincera.

Às todas as minhas amigas que passaram pela minha vida durante período em que morei em república, em especial à Camila que me aturou por cinco anos. Levarei sua amizade comigo pra sempre.

Às minhas amigas Laila, Loane, Dani, Rubiana, Thays, Maria Hermínia e Gaby, que estão comigo desde o jardim de infância. Obrigada por serem minhas melhores amigas, por sempre estarem ao meu lado, por me proporcionarem grandes aventuras, momentos especiais e pelos “cafês” e “churras” de sempre. Não caberia aqui, o tanto que agradeço a amizade de vocês.

Aos meus amigos de Iepê, em especial aos do ministério de música Magnificat, Marice, Egle, Thays, Vitória, Alexandre, Vítor, Cláudio, Ricardo, tio Vilson, Rodolfo, Gui, Brenno, João Paulo e agregados, Cris, Mérici, Maury, Guilherme, Carla, Gu, Judi e Natália, que sempre me proporcionam momentos de muita felicidade, seja cantando ou saindo pra comer (que é o que fazemos de melhor) até nos nossos churrascos de sempre. Agradeço pela compreensão nos momentos em que não pude estar presente devido aos compromissos do mestrado.

Ao programa de pós-graduação em química do IBILCE-UNESP pela oportunidade de tornar meu sonho uma realidade.

À Capes por todo apoio financeiro.

"Porque realizou em mim maravilhas aquele que é poderoso e cujo nome é Santo."

Lucas: 1-49

RESUMO

A sílica apresenta características que a torna uma boa matriz hospedeira de moléculas e biomoléculas, fazendo dela um material promissor para inúmeras aplicações, destacando-se catálise, liberação controlada de fármacos, desenvolvimento de biomarcadores e demais aplicações. Um biomarcador à base de sílica deve possuir um composto luminescente ligado covalentemente à superfície da matriz. Sendo assim, complexos com íons lantanídeos e irídio são promissores, pois apresentam forte luminescência no visível, e desta forma são ótimos candidatos para o uso como sondas luminescentes. O presente trabalho tem como foco principal a síntese, caracterização e estudo das propriedades de nanopartículas de sílica funcionalizadas na superfície com compostos luminescentes. Esses novos luminóforos à base de nanopartículas de sílica foram preparados pelo método sol-gel e através da ancoragem de complexos de Eu^{3+} e Ir^{3+} à superfície da matriz inorgânica, utilizando ligantes do tipo Base de Schiff. Também foram sintetizados ligantes imínicos não sililados, sililados e ancorados à sílica; três complexos $[\text{Eu}(\text{salba})_3]$, $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$ e $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]$; e três conjugados $[\text{Eu}(\text{salpaSi})(\text{H}_2\text{O})_x]\text{-SiO}_2$, $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})\text{-SiO}_2$ e $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salpaSi})\text{-SiO}_2$. Todos tiveram sua formação comprovada pela análise via Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho. As partículas de sílica funcionalizadas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e a morfologia avaliada, sendo observado partículas esferoidais e com tamanho na faixa de 200-250 nm. O íon Eu^{3+} nos complexos foi sensibilizado pelos ligantes utilizados, e o uso do Ir^{3+} causou aumento na intensidade de emissão por parte dos ligantes, causado pelo forte acoplamento spin-orbital.

Palavras-Chave: Híbridos orgânico-inorgânicos, nanopartículas, sílica, base de Schiff, lantanídeos, terras raras, irídio.

ABSTRACT

Silica is a versatile material and has specific properties that make it a good host for molecules and biomolecules suggesting promising applications such as in catalysis, drug controlled release, biomarkers, and so on. To be used as a biomarker it requires a luminescent molecule covalently linked to its surface. For this application, lanthanide complexes are very promising since they exhibit intense multicolor emissions. Also, some transition metal complexes exhibit good luminescent properties, that makes them good candidates for use as luminescent probes in biological media. The main scope of this work is the synthesis, characterization and evaluation of luminescent functionalized silica nanoparticles. These new phosphors based on silica nanoparticles were obtained by sol-gel method, followed by covalent bounding with Eu^{3+} -complexes or Ir^{3+} -complexes, through a Schiff base ligand type. We also describe the synthesis and characterization of two Schiff base ligands: Salba and SalpaSi. The last one was attached to the silica nanoparticles surface to form SalpaSi-SiO₂. Three complexes $\{[\text{Eu}(\text{salba})_3], [\text{Eu}(\text{salen})_2] \text{ and } [\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]\}$ and three conjugates $\{[\text{Eu}(\text{salpaSi})(\text{H}_2\text{O})_x]\text{-SiO}_2, [\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2 \text{ and } [\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2\}$ were prepared. All compounds were analyzed by Infrared Spectroscopy, confirming their synthesis. Functionalized silica nanoparticles were analyzed by Scanning Electronic Microscopy, from where we could observe these particles are spheroidal shaped with diameter in the range 200-250 nm. The Eu^{3+} ion in the complexes was sensitized by the ligands emitting a reddish color, while the use of Ir^{3+} caused an increase in the emission intensity of the ligand, caused by strong spin-orbital coupling.

Keywords: Organic-inorganic hybrids, nanoparticles, silica, Schiff base, lanthanides, rare earth ions, iridium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração de uma possível representação da estrutura de uma nanopartícula esférica de sílica.....	32
Figura 2 – Representação da estrutura da sílica apresentando os grupos silanóis (a) isolados, (b) vicinais e (c) geminais.	32
Figura 3 – Representação da remoção de água da superfície da sílica através do tratamento térmico contínuo.....	33
Figura 4 – Catálise ácida e básica de um alcóxido de silício, Si(OR)_4	35
Figura 5 – Formação das fases sol, gel e pó.	36
Figura 6 - Esquema representativo das diferentes formas de ancoragem dos organossilanos, neste caso o APTS, sobre a superfície da sílica contendo grupos silanóis, através das formas (a) monodentada, (b) bidentada e (c) tridentada.....	38
Figura 7 – Fotografia da fase xerogel após secagem em estufa e antes da etapa de maceração.	42
Figura 8 – Produção de partículas nanométricas de sílica aminofuncionalizadas a partir das reações de hidrólise e condensação do alcóxido de silício.....	43
Figura 9 – Esquema ilustrativo das reações de hidrólise e condensação levando à formação de sílica esférica (1), através do método Stöber desconsiderando os subprodutos da reação; e formação de sílica aminofuncionalizada (2).	44
Figura 10 – Adição de salicilaldeído para a formação do ligante SalpaSi/sílica.....	46
Figura 11 – Análise termogravimétrica e termogravimétrica derivativa do xerogel de sílica.....	50
Figura 12 – Análise termogravimétrica e termogravimétrica derivativa do xerogel da sílica aminofuncionalizada.	52
Figura 13 - Difratoograma de Raios X das nanopartículas de sílica.	53
Figura 14 – Espectro de ^{29}Si -RMN no estado sólido para a amostra de SiO_2	54
Figura 15 – Espectro de ^{29}Si -RMN no estado sólido para a amostra de $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	55
Figura 16 – Densidade superficial de carga (potencial zeta) em função do pH para a SiO_2	56
Figura 17 – Densidade superficial de carga (potencial zeta) em função do pH para $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	57
Figura 18 – Imagem obtida por Microscopia eletrônica de Varredura - (a) e (b) das nanopartículas de sílica; (c) espectro obtido por EDS e (d) histograma do tamanho médio das partículas.	59

Figura 19 – Imagem obtida por Microscopia eletrônica de Varredura - (a) e (b) das nanopartículas de sílica aminofuncionalizadas; (c) espectro obtido por EDS e (d) histograma do tamanho médio das partículas.....	60
Figura 20 – Acompanhamento por MEV da modificação da superfície das nanopartículas iminofuncionalizadas.	61
Figura 21 - Histograma do diâmetro médio das nanopartículas de (a) sílica e (b) sílica aminofuncionalizada.....	62
Figura 22 - Espectro vibracional de absorção na região do IV das nanopartículas de sílica.....	64
Figura 23 - Espectro vibracional de absorção na região do IV do reagente APTS.....	65
Figura 24 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV da sílica aminofuncionalizada ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$).	66
Figura 25 - Espectro vibracional de absorção na região do IV do reagente de síntese salicilaldeído.....	69
Figura 26 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV do ligante (a) SalpaSi- SiO_2 e (b) uma ampliação da região de interesse.	70
Figura 27 – Reação genérica para a identificação de grupos aminos ancorados à superfície de sílica pelo teste da ninidrina.....	72
Figura 28 – (a) Solução inicial de ninidrina e (b) confirmação da presença de grupos amino na amostra de sílica aminofuncionalizada.	72
Figura 29 - (a) Titulação potenciométrica dos grupos NH_2 das partículas aminofuncionalizadas $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ e (b) primeira derivada.	73
Figura 30 – (a) Solução inicial de ninidrina e (b) na presença da amostra de sílica iminofuncionalizada.	75
Figura 31 - Espectro de excitação e de emissão das nanopartículas de sílica iminofuncionalizadas, SalpaSi- SiO_2 , utilizando $\lambda_{\text{em}} = 559 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{ex}} = 413 \text{ nm}$ e fenda de excitação e de emissão de 2,5 nm.....	76
Figura 32 – Imagens obtidas sob (a) luz branca e (b) luz ultravioleta da amostra SalpaSi- SiO_2	77
Figura 33 – Espectros de luminescência de alguns lantanídeos sob excitação no UV-visível.	80
Figura 34 - Diagrama de Jablonski simplificado, exemplificando a transferência de energia entre o ligante e o íon lantanídeo Ln^{n+} . (onde S – estado singlete, T – estado tripleto e ISC – cruzamento intersistema).	81

Figura 35 - Esquema do mecanismo de transferência de energia e emissão do complexo de európio.	82
Figura 36 - Diagrama de energia para o íon Eu^{3+} , representando as transições do estado excitado $^5\text{D}_0$ para os estados fundamentais $^7\text{F}_j$	83
Figura 37 – Representação das reações de formação dos ligantes Salba e SalpaSi.	87
Figura 38 – Representação da estrutura do ligante Salen.	87
Figura 39 – Mecanismo de formação de uma base de Schiff a partir de uma cetona e uma amina primária.	88
Figura 40 – Fotografia do complexo $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$ sob luz branca e luz ultravioleta.	89
Figura 41 – Representação esquemática dos complexos $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$ e $[\text{Gd}(\text{salen})_2]$	90
Figura 42 – Representação de uma possível estrutura para os complexos $\text{Eu}(\text{salba})_3$ e $\text{Gd}(\text{salba})_3$	91
Figura 43 – Fotografia do complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]$ sob luz branca e luz ultravioleta.	92
Figura 44 – Representação esquemática da estrutura do complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]$	93
Figura 45 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV do ligante (a) Salba e (b) uma ampliação da região de interesse.	94
Figura 46 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV do ligante (a) SalpaSi e (b) uma ampliação da região de interesse.	95
Figura 47 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV da comparação entre todas as bases de Schiff utilizadas no trabalho (espectro ampliado).	97
Figura 48 - Espectro de excitação e de emissão do ligante Salba, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 640$ nm e $\lambda_{\text{ex}} = 478$ nm e fenda de excitação e de emissão de 5 nm.	98
Figura 49 - Espectro de excitação e de emissão do ligante SalpaSi, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 642$ nm e $\lambda_{\text{ex}} = 491$ nm e fenda de excitação e de emissão de 5 nm.	99
Figura 50 – Espectro de absorção na região do IV para o ligante Salen.	100
Figura 51 - Espectro de absorção na região do IV para o complexo $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$	102
Figura 52 - Espectro de massas do complexo $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$	105
Figura 53 - Espectro de massas do complexo $[\text{Gd}(\text{salen})_2]$	105
Figura 54 - Ilustração das absorções observadas relativas às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$	107
Figura 55 - Espectros de absorção na região do UV-Vis para o ligante Salen e para os complexos $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$ e $[\text{Gd}(\text{salen})_2]$, diluídos em diclorometano.	108

Figura 56 - Espectro de excitação e emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{salen})_2]$, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 560 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{ex}} = 460 \text{ nm}$ e fenda de excitação e de emissão de 3 e 0,5 nm, respectivamente.	109
Figura 57 - Diagrama de níveis de energia para o íon Eu^{3+} e energia do estado tripleto para o ligante Salen, determinada experimentalmente a partir do complexo de Gd^{3+}	110
Figura 58 - Espectro de excitação e emissão do ligante Salen, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 505 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{ex}} = 386 \text{ nm}$ e fenda de excitação e de emissão de 2,5 nm.	111
Figura 59 - Espectro de excitação e emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 616 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$ e fenda de excitação e de emissão de 2,5 nm.	112
Figura 60 - Diagrama de cromaticidade para o complexo $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$	113
Figura 61 - Curva de decaimento de luminescência do nível emissor $^5\text{D}_0$ do complexo $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 615,9 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{ex}} = 578 \text{ nm}$	115
Figura 62 - Geometria do estado fundamental do complexo $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$ calculada pelo modelo Sparkle/RM1. Em cinza escuro – Eu; em vermelho – O; em azul – N; em cinza claro – C e em branco – H.	118
Figura 63 – Espectro vibracional na região do IV da comparação entre o complexo $\text{Eu}(\text{salba})_3$ e o ligante Salba.	120
Figura 64 – Ampliação da segunda região destacada, evidenciando a formação dos complexos através da ligação com o átomo de nitrogênio do grupo imina, pela comparação entre os modos vibracionais de estiramento do grupo $\text{C}=\text{N}$	121
Figura 65 – Ampliação da terceira região destacada, evidenciando a formação dos complexos através da ligação com o átomo de oxigênio do grupo fenólico, pela comparação entre os modos vibracionais de estiramento do grupo $\text{C}-\text{O}$	122
Figura 66 - Espectros de absorção na região do UV-Vis para o ligante Salba e para os complexos $[\text{Eu}(\text{salba})_3]$ e $[\text{Gd}(\text{salba})_3]$, diluídos em diclorometano.	123
Figura 67 - Espectro de excitação e emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{salba})_3]$, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 552 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{ex}} = 343 \text{ nm}$ e fenda de excitação e de emissão de 10 nm.	124
Figura 68 - Diagrama de níveis de energia para o íon Eu^{3+} e energia do estado tripleto para o ligante Salba, determinada experimentalmente a partir do complexo de Gd^{3+}	125
Figura 69 - Espectro de excitação e emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{salba})_3]$, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{ex}} = 392 \text{ nm}$ e fenda de excitação e de emissão de 5 nm.	126
Figura 70 - Diagrama de cromaticidade para o complexo $[\text{Eu}(\text{salba})_3]$	127

Figura 71 – Espectro vibracional na região do IV. Comparação entre o dímero precursor $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2]$, o ligante Salba e complexo formado $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]$.	128
Figura 72 – Ampliação da região compreendida entre 3100 e 2700 cm^{-1} , evidenciando os modos vibracionais de estiramento dos grupos C=C, CH ₃ e CH ₂ .	129
Figura 73 – Ampliação da região compreendida entre 1700 e 1200 cm^{-1} , evidenciando os modos vibracionais de estiramento dos grupos C=N e Cph-O.	130
Figura 74 – Espectro de massas do complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]$.	132
Figura 75 - Espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]$, dímero $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2]$ e ligante Salba, diluídos em diclorometano.	133
Figura 76 - Espectro de excitação e emissão do complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]$, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 638 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$ e fenda de excitação e de emissão de 2,5 nm.	134
Figura 77 - Diagrama de cromaticidade para o complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]$.	135
Figura 78 – Esquema ilustrando a estrutura das nanopartículas iminofuncionalizadas após a adição do európio.	138
Figura 79 – Fotografia do conjugado precursor (a e b) e do conjugado final (c e d) sob luz branca e sob luz ultravioleta, respectivamente.	139
Figura 80 – Esquema ilustrando a estrutura das nanopartículas iminofuncionalizadas após a adição do ligante Hdbm.	140
Figura 81 – Esquema ilustrando a estrutura das nanopartículas iminofuncionalizadas ancoradas ao complexo de Ir^{3+} .	141
Figura 82 - Imagem obtida por Microscopia eletrônica de Varredura das partículas iminofuncionalizadas após a adição do európio, formando o conjugado $[\text{Eu}(\text{salpaSi})(\text{H}_2\text{O})_x]\text{-SiO}_2$.	142
Figura 83 – (a) Espectro obtido por EDS para o conjugado $[\text{Eu}(\text{salpaSi})(\text{H}_2\text{O})_x]\text{-SiO}_2$ e (b) mapeamento químico para a mesma amostra. Em vermelho – Si e em verde - Eu.	143
Figura 84 - Imagem obtida por Microscopia eletrônica de Varredura do conjugado $[\text{Eu}(\text{salpaSi})(\text{H}_2\text{O})_x]\text{-SiO}_2$ após a adição do ligante Hdbm, formando o conjugado final $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$.	144
Figura 85 – (a) Espectro obtido por EDS para o conjugado final $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$ e (b) mapeamento químico com ampliação. Em verde – Si e em vermelho - Eu.	145

Figura 86 – Acompanhamento por MEV das nanopartículas iminofuncionalizadas após a lavagem com etanol, diclorometano e acetonitrila.	146
Figura 87 – Acompanhamento por MEV do conjugado $[\text{Eu}(\text{salpaSi})(\text{H}_2\text{O})_x]\text{-SiO}_2$ após a lavagem com etanol.	146
Figura 88 – Acompanhamento por MEV do conjugado $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$ após a lavagem com etanol.	147
Figura 89 – Espectro vibracional na região do IV. Comparação entre o híbrido SalpaSi-SiO ₂ , o conjugado $[\text{Eu}(\text{salpaSi})(\text{H}_2\text{O})_x]\text{-SiO}_2$, o ligante Hdbm e o conjugado final $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$	148
Figura 90 – Espectro vibracional na região do IV. Comparação entre o híbrido SalpaSi-SiO ₂ , após o tratamento de lavagem, o conjugado $[\text{Eu}(\text{salpaSi})(\text{H}_2\text{O})_x]\text{-SiO}_2$, o ligante Hdbm e o conjugado final $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$	151
Figura 91 - Espectro de excitação e emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{salpaSi})(\text{H}_2\text{O})_x]\text{-SiO}_2$, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 610 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{ex}} = 414 \text{ nm}$ e fenda de excitação e emissão de 5 nm.	152
Figura 92 - Espectro de excitação e emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{ex}} = 369 \text{ nm}$ e fenda de excitação e emissão de 5 nm.	153
Figura 93 – (a) Espectro de emissão ampliado na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ para o complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$ e (b) comparação entre os espectros de emissão do conjugado antes e após a adição do ligante Hdbm.	154
Figura 94 - Diagramas de cromaticidade para (a) conjugado $[\text{Eu}(\text{salpaSi})(\text{H}_2\text{O})_x]\text{-SiO}_2$ e (b) conjugado $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$	155
Figura 95 – Gráfico do potencial zeta versus pH para o conjugado $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$	156
Figura 96 - Imagem obtida por Microscopia eletrônica de Varredura das partículas iminofuncionalizadas após a adição do irídio, formando o conjugado $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$	157
Figura 97 – (a) Espectro obtido por EDS para o conjugado $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$ e (b) mapeamento químico para a mesma amostra. Em vermelho – Ir e em verde - Si.	158
Figura 98 – Comparação entre os espectros de absorção no IV obtidos para o conjugado $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$, o dímero $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2]$ e o ligante salpaSi-SiO ₂	159
Figura 99 – Ampliação da primeira região de interesse, evidenciando os modos vibracionais de estiramento dos grupos C=C e CH ₂	160

Figura 100 – Ampliação da segunda região de interesse, evidenciando os modos vibracionais de estiramento dos grupos C=N e Cph-O.	161
Figura 101 – Ampliação da terceira região, evidenciando os modos vibracionais de estiramento dos grupos Si-O-Si.....	162
Figura 102 - Espectros de excitação e emissão do complexo [Ir(ppy) ₂ (salpaSi)]-SiO ₂ , utilizando $\lambda_{em} = 560$ nm e $\lambda_{ex} = 423$ nm e fenda de excitação e emissão de 6/0,5 nm, respectivamente.	164
Figura 103 - Diagrama de cromaticidade para o conjugado [Ir(ppy) ₂ (salpaSi)]-SiO ₂ .	165
Figura 104 – Gráfico do potencial zeta versus pH para o conjugado [Ir(ppy) ₂ (salpaSi)]-SiO ₂	166
Figura 105 - Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do híbrido SalpaSi-SiO ₂ após tratamento de lavagem pela segunda vez, do reagente salicilaldeído e das nanopartículas aminofuncionalizadas SiO ₂ -NH ₂	181
Figura 106 - Espectro de excitação e emissão do híbrido SalpaSi-SiO ₂ , após lavagem pela segunda vez, utilizando $\lambda_{em} = 559$ nm e $\lambda_{ex} = 368$ nm e fenda de excitação e emissão de 5 nm.	182
Figura 107 - Espectro de excitação e emissão do conjugado [Eu(salpaSi)(H ₂ O) _x]-SiO ₂ , sintetizado a partir das nanopartículas iminofuncionalizadas lavadas pela segunda vez, utilizando $\lambda_{em} = 615$ nm e $\lambda_{ex} = 280$ nm e fenda de excitação e emissão de 5 nm.	183
Figura 108 - Espectro de excitação e emissão do conjugado [Eu(dbm) ₃ (salpaSi)]-SiO ₂ , sintetizado a partir das nanopartículas iminofuncionalizadas lavadas pela segunda vez, utilizando $\lambda_{em} = 613$ nm e $\lambda_{ex} = 372$ nm e fenda de excitação e emissão de 5 nm.	184
Figura 109 - Diagrama de cromaticidade para o conjugado [Eu(dbm) ₃ (salpaSi)]-SiO ₂ das nanopartículas lavadas pela segunda vez.	185

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Lista de alguns agentes sililantes utilizados em trabalhos.....	39
Tabela 2 – Dados dos reagentes utilizados nas sínteses.	41
Tabela 3 – Comparação das atribuições de bandas de absorção na região do infravermelho entre os espectros de APTS e SiO ₂ -NH ₂	67
Tabela 4 - Dados obtidos da titulação potenciométrica referentes às neutralizações dos hidrogênios dos grupos NH ₂ para as amostras SiO ₂ -NH ₂	74
Tabela 5 - Configuração eletrônica dos elementos terras-raras.....	79
Tabela 6 - Comparação entre os valores obtidos para os modos vibracionais do ligante Salen e dos complexos [Eu(salen) ₂] e [Gd(salen) ₂].....	103
Tabela 7 – Estequiometrias propostas e as porcentagens de íons Eu ³⁺ e Gd ³⁺ determinadas por titulação complexométrica com EDTA.	104
Tabela 8 - Parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4); taxas de emissão radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}); energia do estado tripleto e eficiência quântica (η) teoricamente calculadas utilizando a interface Lumpac para diferentes estequiometrias e valores experimentais para comparação.....	117
Tabela 9 - Algumas distâncias obtidas da estrutura otimizada pelo Sparkle mostrada na Figura 62.....	118
Tabela 10 - Alguns ângulos obtidos da estrutura otimizada pelo Sparkle mostrada na Figura 62.....	119
Tabela 11 - Comparação entre os valores obtidos para os modos vibracionais do ligante Salba, do dímero [Ir(ppy) ₂ (μ -Cl) ₂ Ir(ppy) ₂] e do complexo [Ir(ppy) ₂ (salba)]......	131
Tabela 12 - Comparação entre os valores obtidos para os modos vibracionais do híbrido SalpaSi-SiO ₂ , do ligante Hdbm, e dos conjugados [Eu(salpaSi)(H ₂ O) _x]-SiO ₂ e [Eu(dbm) ₃ (salpaSi)]-SiO ₂	150
Tabela 13 - Comparação entre os valores obtidos para os modos vibracionais do híbrido salpaSi-SiO ₂ , do dímero [Ir(ppy) ₂ (μ -Cl) ₂ Ir(ppy) ₂] e do conjugado [Ir(ppy) ₂ (salpaSi)]-SiO ₂	163

LISTA DE ABREVIACÕES

OLEDs - Diodos orgânicos emissores de luz (do inglês “*organic light-emitting diode*”)

TEOS - Tetraetilortossilicato

SN₂ – Substituição nucleofílica

R - Radical

APTS – 3-aminopropiltrietoxissilano

Salen - n,n'-bis(salicilideno)-etilenediamina

Salba – contração de salicilaldeído com butilamina

SalpaSi - contração de salicilaldeído com aminopropiltrietoxissilano

SalpaSi-SiO₂ - contração de salicilaldeído com aminopropiltrietoxissilano ancorado à sílica

GPES – Grupo de pesquisa em eletroanalítica e sensores

UV-Vis – Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

FTIR - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (do inglês “*fourier transform infrared spectroscopy*”)

TG - Termogravimetria

EFL – Espectroscopia de Fotoluminescência

MS – Espectrometria de massas (do inglês “*mass spectrometry*”)

²⁹Si-RMN – Ressonância Magnética Nuclear de Silício

DRX – Difração de Raios X

DLS – Dispersão Dinâmica de Luz (do inglês “*dynamic light scattering*”)

TCML – Transferência de carga metal-ligante

Hdbm - Dibenzoilmetano

Hppy – 2-fenilpiridina

EDS – Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (do inglês “*energy dispersive spectroscopy*”)

SUMÁRIO

1 APRESENTAÇÃO	28
2 OBJETIVOS GERAIS	30
3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO HÍBRIDO SÍLICA-BASE DE SCHIFF	31
3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
3.1.1 A sílica e suas propriedades	31
3.1.1.1 Obtenção de sílica pelo processo sol-gel.	33
3.1.2 A Funcionalização	36
3.1.3 Bases de Schiff como complexantes luminescentes	39
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	40
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	41
3.3.1 Reagentes utilizados nas sínteses	41
3.3.2 Síntese das nanopartículas de sílica aminofuncionalizadas.	42
3.3.3 Iminofuncionalização – formação da base de Schiff.	45
3.4 CARACTERIZAÇÕES	46
3.4.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR)	46
3.4.2 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	47
3.4.3 Análise térmica – Termogravimetria (TG)	47
3.4.4 Espectroscopia de Fotoluminescência (EFL)	47
3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
3.4.6 Titulação Potenciométrica	48
3.4.7 Espectrometria de Massas (MS)	48
3.4.8 Ressonância Magnética Nuclear de Silício (^{29}Si -RMN)	49
3.4.9 Difração de Raios X (DRX)	49
3.4.10 Dispersão Dinâmica da Luz (DLS)	49
3.4.11 Potencial Zeta	49

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
3.5.1 Síntese das nanopartículas de sílica e sílica aminofuncionalizadas.....	50
3.5.1.1 <i>Caracterização por Termogravimetria (TG)</i>	50
3.5.1.2 <i>Caracterização por Difração de Raios X (DRX)</i>	53
3.5.1.3 <i>Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear de Silício (^{29}Si-RMN)</i>	54
3.5.1.4 <i>Determinação do Potencial Zeta</i>	56
3.5.1.5 <i>Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	58
3.5.1.6 <i>Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)</i>	63
3.5.1.7 <i>Caracterização por Titulação Potenciométrica para a quantificação dos grupos amino presentes na sílica aminofuncionalizada</i>	71
3.5.1.8 <i>Caracterização por Espectroscopia de Fotoluminescência do híbrido SalpaSi-SiO₂</i>	75
3.6 CONCLUSÕES PARCIAIS	77
4 SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DOS LIGANTES E DOS COMPLEXOS [Eu(salen)₂], [Gd(salen)₂], [Eu(salba)₃], [Gd(salba)₃] e [Ir(ppy)₂(salba)].....	78
4.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	78
4.1.1 Luminescência e os íons lantanídeos	78
4.1.2 Complexos de íons lantanídeos	81
4.1.2.1 <i>O Európio</i>	83
4.1.3 Luminescência baseada em complexos de irídio	84
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	85
4.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	86
4.3.1 Síntese dos ligantes Salba e SalpaSi.	86
4.3.2 Síntese dos complexos [Eu(salen)₂] e [Gd(salen)₂]	88
4.3.3 Síntese dos complexos [Eu(salba)₃] e [Gd(salba)₃]	90

4.3.4 Síntese do complexo [Ir(ppy)₂(Salba)] a partir do dímero precursor [Ir(ppy)₂(μ-Cl)₂Ir(ppy)₂]	91
4.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	93
4.4.1 Caracterização dos ligantes Salba e SalpaSi.	93
4.4.1.1. <i>Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho.</i>	93
4.4.1.2 <i>Caracterização por Espectroscopia de Fotoluminescência.</i>	97
4.4.2 Caracterizações dos complexos [Eu(salen)₂]e [Gd(salen)₂].	99
4.4.2.1 <i>Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho.</i>	99
4.4.2.2 <i>Determinação total de metal por Titulação Complexométrica com EDTA</i>	103
4.4.2.3 <i>Caracterização por Espectrometria de Massas</i>	104
4.4.2.4 <i>Caracterização por Espectroscopia de Absorção no UV-Vis</i>	105
4.4.2.5 <i>Caracterização por Espectroscopia de Fotoluminescência</i>	108
4.4.2.6 <i>Parâmetro experimental do estado excitado para o complexo [Eu(salen)₂]</i>	114
4.4.2.7 <i>Parâmetros teóricos do estado excitado para o complexo [Eu(salen)₂]</i>	115
4.4.3 Caracterizações dos complexos [Eu(Salba)₃]e [Gd(Salba)₃].	119
4.4.3.1 <i>Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho.</i>	119
4.4.3.2 <i>Caracterização por Espectroscopia de Absorção no UV-Vis</i>	122
4.4.3.3 <i>Caracterização por Espectroscopia de Fotoluminescência.</i>	123
4.4.4 Caracterizações do complexo [Ir(ppy)₂(salba)].	127
4.4.4.1 <i>Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho.</i>	127
4.4.4.2 <i>Caracterização por Espectrometria de Massas</i>	131
4.4.4.3 <i>Caracterização por Espectroscopia de Absorção no UV-Vis.</i>	132

4.4.4.4 Caracterização por Espectroscopia de Fotoluminescência.	133
4.5 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	135
5 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HÍBRIDOS LUMINESCENTES À BASE DE SÍLICA COM COMPLEXOS DE EURÓPIO E IRÍDIO.	135
5.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	136
5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	137
5.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	138
5.3.1 Síntese do conjugado precursor [Eu(SalpaSi)]-SiO ₂	138
5.3.2 Síntese do conjugado [Eu(dbm) ₃ (SalpaSi)]-SiO ₂	139
5.3.3 Síntese do conjugado [Ir(ppy) ₂ (SalpaSi)]-SiO ₂ a partir do dímero precursor [Ir(ppy) ₂ (μ-Cl) ₂ Ir(ppy) ₂].....	140
5.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	142
5.4.1 Caracterizações dos conjugados [Eu(salpaSi)]-SiO ₂ e [Eu(dbm) ₃ (salpaSi)]-SiO ₂	142
5.4.1.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).	142
5.4.1.2 Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho.	148
5.4.1.3 Caracterização por Espectroscopia de Fotoluminescência	152
5.4.1.4 Determinação do Potencial Zeta.	155
5.4.2 Caracterizações do conjugado [Ir(ppy) ₂ (salpaSi)]-SiO ₂	157
5.4.2.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).	157
5.4.2.2 Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho.	159
5.4.2.3 Caracterização por Espectroscopia de Fotoluminescência	163
5.4.2.4 Medidas de Potencial Zeta	166
5.5 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	167
6 CONCLUSÕES GERAIS	168
7 PERSPECTIVAS	170
8 REFERÊNCIAS.....	171

1 APRESENTAÇÃO

Atualmente, muito interesse tem sido voltado para pesquisas de nanomateriais e desenvolvimento de nanotecnologias. Dentro desse contexto, um grande desafio para os pesquisadores na área de Química é a possibilidade de utilização de materiais com superfícies modificadas. Nesse sentido, as superfícies poliméricas, tanto inorgânicas como orgânicas, destacam-se pelo enorme potencial na ação do desempenho das aplicações/reações propostas. Ou seja, ainda é possível tirar proveito das propriedades físicas ou químicas dos materiais resultantes quando um polímero aparentemente inerte sofrer reações simples ou complexas de modificação de sua superfície, e consequentemente, torná-los mais úteis em várias aplicações tecnológicas.

A intenção em modificações de polímeros, também chamados como suportes neste trabalho, é obter uma ligação efetiva entre o agente desejado e a superfície do material polimérico, de tal modo que, se esse suporte estiver envolvido em várias reações em sequência, ao chegar à etapa final, ele possa manter sua estrutura polimérica inalterada¹. Dentre os polímeros inorgânicos altamente utilizados como suporte, as nanopartículas de sílica recebem atenção especial por apresentarem uma gama de aplicações em diversas áreas da ciência, que vão desde seu uso como agentes de recobrimento², transporte e liberação controlada de fármacos³, assim como em sistemas que envolvem ótica e microscopia⁴. Outra atenção especial tem sido dada, também, à utilização de nanopartículas de sílica combinadas com grupos funcionais que apresentem propriedades luminescentes aplicadas a ensaios biológicos e em estudos na área da saúde, devido às suas propriedades de biocompatibilidade e baixa citotoxicidade, contribuindo assim para o surgimento da então chamada nanomedicina⁵. Os materiais formados por essa combinação dão origem a uma classe de compostos muito interessantes, chamados de híbridos orgânico-inorgânicos. O interesse no estudo e desenvolvimento desses materiais é devido à suas propriedades únicas, que reúnem características dos componentes orgânicos e inorgânicos⁶, com propriedades superiores do que os seus compostos precursores isolados. Desta forma, a incorporação de espécies moleculares emissoras, tais como complexos de íons lantanídeos e complexos de metais de transição pesados, têm sido amplamente descrita em diversos estudos^{7, 8, 9, 10} e atraído grande interesse para aplicações tecnológicas, médicas e biológicas, como por exemplo, sensores químicos, biomateriais, catálise, aplicações cromatográficas, lasers, guias de onda, materiais compósitos, OLEDs e marcadores biológicos^{4, 11, 12}.

Neste contexto, esta dissertação versa sobre a preparação de nanocompósitos à base de sílica para o desenvolvimento de luminóforos com altas intensidades de emissão, visando a utilização destes materiais em imageamento celular.

Para melhor compreensão e facilidade na discussão dos dados, este trabalho será dividido em três partes principais: preparação das nanopartículas de sílica e funcionalização (Capítulo 3); preparação e estudo espectroscópico dos complexos luminescentes isolados (Capítulo 4); e finalmente a conjugação entre as nanopartículas funcionalizadas com os complexos luminescentes (Capítulo 5).

No capítulo 3 será apresentada a preparação do híbrido orgânico-inorgânico a partir da sílica funcionalizada na superfície em duas etapas. Sendo a primeira, a modificação com um aminossilano, denominada aminofuncionalização e a segunda, a formação de uma base de Schiff, chamada de iminofuncionalização. A metodologia escolhida para a preparação das partículas de sílica foi a sol-gel, que proporcionou a formação de partículas esféricas e nanométricas. O material formado apresenta uma enorme multifuncionalidade e por conta disso, é possível conjugar espécies luminescentes às suas estruturas.

Visando a otimização dos parâmetros para a incorporação dos íons Eu^{3+} e Ir^{3+} sobre a superfície das nanopartículas de sílica funcionalizadas, no capítulo 4 será apresentada a obtenção de complexos de Eu^{3+} e Ir^{3+} com ligantes imínicos, com o intuito de estudar o comportamento espectroscópico destes íons frente às bases de Schiff mímicas àquela presente no híbrido. A escolha destes metais para a complexação deve-se às excelentes propriedades luminescentes atribuídas ao íon Eu^{3+} e ao forte acoplamento spin-orbital por parte do Ir^{3+} , que promove uma mistura dos estados excitados do ligante e do metal, intensificando a emissão por parte do ligante.

Por fim, no capítulo 5 serão apresentados e discutidos os dados de quando os íons Eu^{3+} e Ir^{3+} foram conjugados, através de ligações covalentes, sobre a superfície das nanopartículas de sílica funcionalizadas. Ligantes β -dicetonatos e piridínicos também foram utilizados, a fim de completar a esfera de coordenação destes íons. Foram escolhidos tais ligantes, pelo fato de formarem complexos estáveis e altamente luminescentes.

2 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho tem como proposta central a preparação de nanopartículas de sílica funcionalizadas na superfície com compostos luminescentes. A intenção é obter um sistema híbrido que envolva a coordenação de íons Eu^{3+} e de Ir^{3+} em complexos, utilizando ligantes do tipo Base de Schiff, com o intuito de ancorá-los à superfície das nanopartículas.

3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO HÍBRIDO SÍLICA-BASE DE SCHIFF

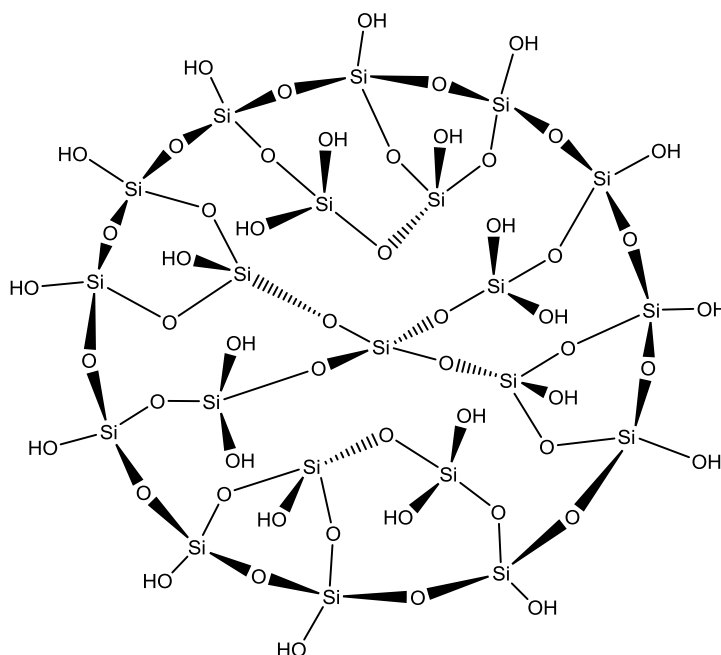
3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1.1 A sílica e suas propriedades

A sílica é um dos óxidos inorgânicos mais utilizados como matriz precursora em síntese de novos materiais, com reações baseadas no ancoramento de agentes sililantes. Tem sido muito destacada por suas diversas vantagens, como estabilidade térmica, mantendo sua estrutura mesmo quando submetida a altas pressões e grande resistência ao meio reacional, podendo ser regenerada para posterior uso ⁷.

A sílica é estruturalmente formada por unidades tetraédricas de SiO_4^{4-} , dispostas de forma aleatória em seu interior e unidas por pontes de siloxanos =Si-O-Si= . Grupos hidroxilas ligam-se a átomos de silício mais externos a fim de completar seu número de coordenação, formando assim, os chamados grupos silanóis =Si-OH , que envolvem toda a superfície da sílica. Na superfície podem existir também grupos siloxanos expostos, que são relativamente estáveis, enquanto que os grupos silanóis são os responsáveis pela reatividade da sílica^{7, 13}. A Figura 1 ilustra uma possível representação da estrutura da sílica.

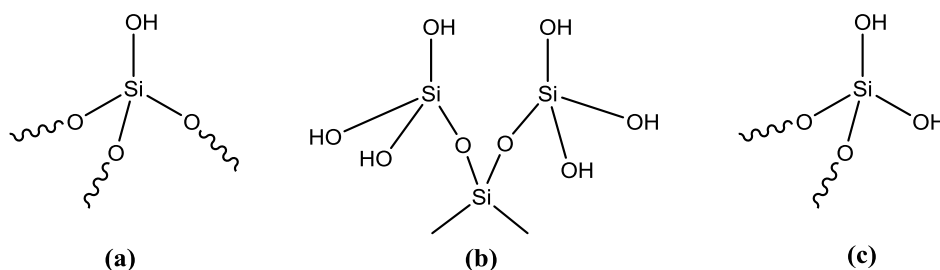
Figura 1 – Ilustração de uma possível representação da estrutura de uma nanopartícula esférica de sílica.



Fonte: Figura adaptada da referência 14.

Os grupos silanóis apresentam caráter ácido de Brönsted, pois a distribuição eletrônica nesses grupos é levemente desigual². Estes centros ácidos são responsáveis pela reatividade da superfície e podem apresentar-se em diversas conformações, sendo denominados de acordo com a Figura 2 como: vicinais, isolados ou geminais. Estes grupos também conferem à superfície da sílica o caráter polar e adsorptivo, e por este motivo é importante que estejam livres para que possíveis reações sejam realizadas eficazmente².

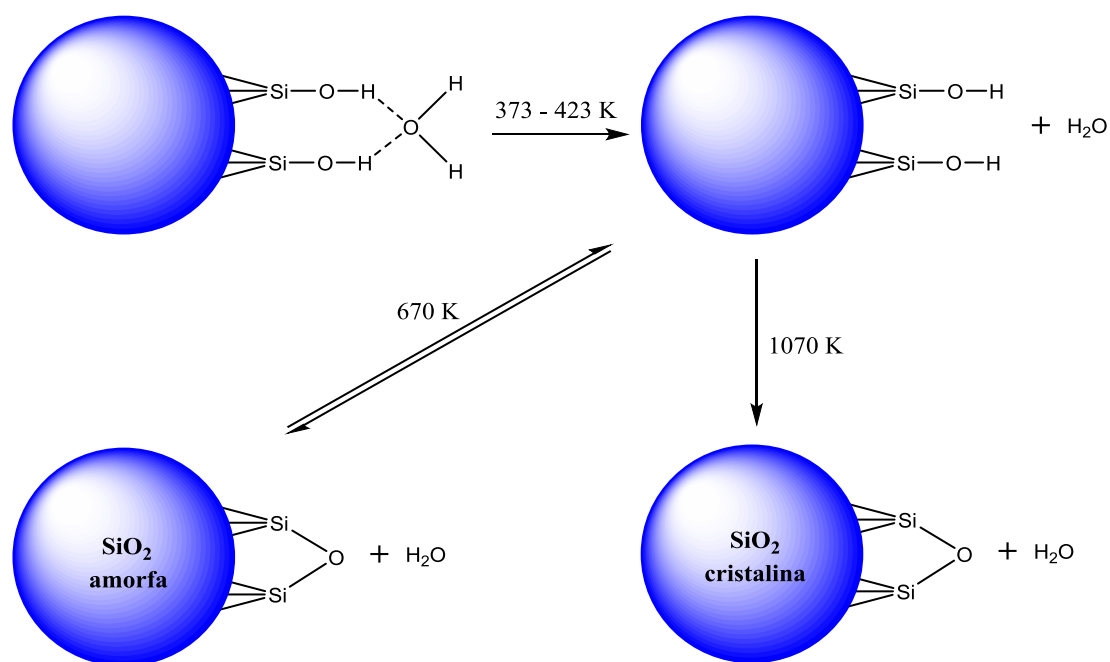
Figura 2 – Representação da estrutura da sílica apresentando os grupos silanóis (a) isolados, (b) vicinais e (c) geminais.



Fonte: Figura adaptada da referência 1.

Esses grupos silanóis responsáveis pela sua reatividade podem ser ativados submetendo-se a sílica ao aquecimento. Desta forma, moléculas de água adsorvidas na superfície são liberadas^{1,2}. Este processo é realizado em uma faixa de 373-423 K (100-150 °C), sendo suficiente para obtenção de uma superfície anidra, conforme representado na Figura 3. Ao aumentar-se a temperatura até 670 K (~400 °C) ocorre a desidroxilação reversível dos silanóis presentes. Aumentando-se ainda mais essa temperatura de aquecimento até 1070 K (~800 °C) ocorre uma desidroxilação total e irreversível, fazendo com que o caráter amorfo da sílica seja perdido, deixando de ser hidrofílico e passando a ser hidrofóbico^{2,7}.

Figura 3 – Representação da remoção de água da superfície da sílica através do tratamento térmico contínuo.



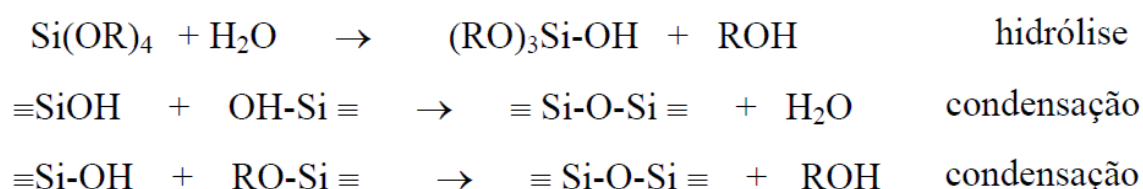
Fonte: Figura adaptada da referência 1.

3.1.1.1 Obtenção de sílica pelo processo sol-gel.

O processo sol-gel é uma técnica de síntese química usada para a preparação destas partículas nanométricas, na forma de géis, vidros e pós cerâmicos¹², tornando-se muito útil neste tipo de síntese, por conta de sua capacidade de controle do tamanho e morfologia das partículas, através do acompanhamento sistemático dos parâmetros de reação¹⁵. Os produtos de partida para a preparação dessas partículas são normalmente

os tetraortossilicatos ou tetraalcoxissilanos, Si(OR)_4 ^{12, 16}, mas também tri, di, ou monoalcoxissilanos podem ser empregados como precursores nestas sínteses. A obtenção de partículas esféricas e monodispersas de sílica, pelo método sol-gel, foi descrita primeiramente por Stöber ¹⁷. Estas partículas foram preparadas a partir da hidrólise e condensação de tetraetilortossilicato (TEOS) em uma mistura de água, álcool e amônia ¹⁸. O tamanho e a homogeneidade final das partículas de sílica produzidas, a partir do método proposto por Stöber, dependem das concentrações de TEOS, amônia e água, da temperatura em que se processa a reação, de qual álcool deve ser utilizado como solvente ¹⁹, do efeito do modo de mistura dos reagentes e do efeito da taxa de adição dos reagentes. A reação pode ser realizada em condições ácidas, porém condições básicas são, em geral, mais utilizadas ¹⁸, já que a presença de hidróxido de amônio promove a formação de partículas esféricas, sendo o resultado final um gel ou uma suspensão estável ²⁰.

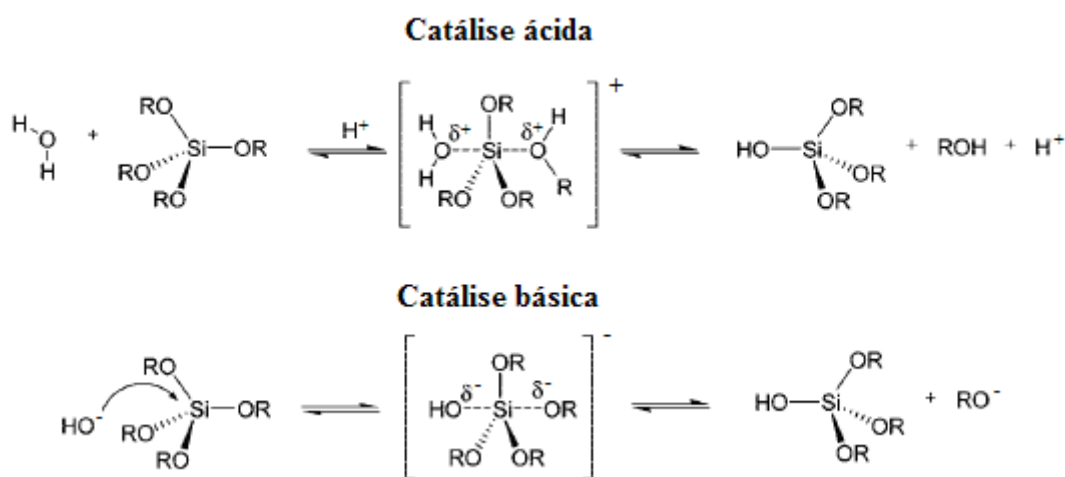
Nas reações dos alcóxidos de silício, a hidrólise ocorre por mecanismo SN_2 e, nesta etapa, são formados os grupos silanóis (Si-OH), enquanto que na condensação são formados os grupos siloxanos (Si-O-Si) ^{21, 22}. As três principais reações que podem ser usadas para descrever a formação de sílica a partir de um alcoxissilano são:



Onde R é um grupo alquil. Os mecanismos envolvidos durante a transição sol-gel são bastante complexos, pois muitas das reações de condensação ocorrem simultaneamente às reações de hidrólise ²¹.

Como mencionado anteriormente, a hidrólise pode ser catalisada por um ácido ou uma base. Um exemplo típico de catalisador ácido é o ácido clorídrico (HCl), enquanto que os catalisadores básicos podem ser hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), ou hidróxido de amônio (NH_4OH). Um nucleófilo, como por exemplo, o íon fluoreto, também pode ser usado como catalisador ^{12, 23}. Um esquema ilustrando a hidrólise catalisada por base e por ácido de um alcóxido de silício é mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Catálise ácida e básica de um alcóxido de silício, $\text{Si}(\text{OR})_4$.

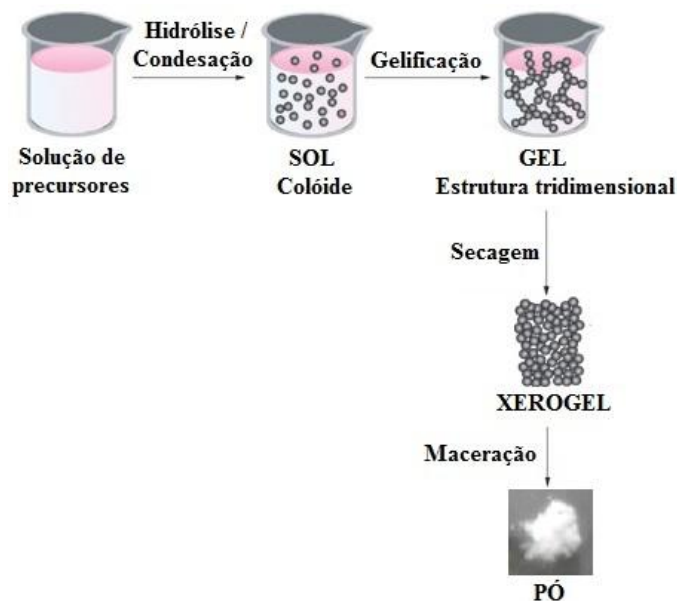


Fonte: Autoria Própria

A hidrólise ácida envolve a protonação do grupo alcóxido, seguida de ataque nucleofílico por uma molécula de água, formando um intermediário pentacoordenado, e na sequência, uma molécula de álcool é eliminada. Já a hidrólise básica, ocorre através de um ataque nucleofílico ao átomo de silício, por meio do ânion hidroxila (OH^-), de modo a formar um intermediário pentacoordenado carregado negativamente, com posterior eliminação de um ânion alcóxido (RO^-)¹². Posteriormente, este ânion alcóxido na presença de água forma um álcool, regenerando o íon hidroxila para o meio reacional.

O gel é obtido durante o processo de gelificação, com o aumento da viscosidade da solução. A fase sol é considerada um fluido, e a fase gel é composta de uma estrutura tridimensional rígida com uma fase de líquido intersticial. No momento em que a última ligação que completa a rede tridimensional é formada, tem-se o ponto de gel, o qual é observado devido a um aumento repentino na viscosidade da solução. Após a gelificação, ocorre o processo de envelhecimento e em seguida, os géis são levados para a secagem para a evaporação do solvente^{12, 22}. A Figura 5 apresenta o esquema de formação das fases sol, gel e pó de sílica.

Figura 5 – Formação das fases sol, gel e pó.



Fonte: Figura adaptada da referência 21.

Para melhorar a estabilidade e conferir funcionalidade às partículas, estas são, muitas vezes, ligadas covalentemente a moléculas orgânicas ou complexos metálicos. Neste trabalho, especificamente estamos interessados em ligar complexos com propriedades luminescentes.

3.1.2 A Funcionalização

A aplicabilidade de partículas de sílica *in natura* como biomarcadores, por exemplo, possui muitas vantagens, porém o uso direto destas partículas é muito difícil. Desta forma, é necessário modificá-las para que as suas propriedades de superfície atendam às condições biológicas. Com essa modificação da superfície, é possível tirar proveito das propriedades químicas e físicas da matriz isolada e produzir novos materiais com propriedades complementares ¹.

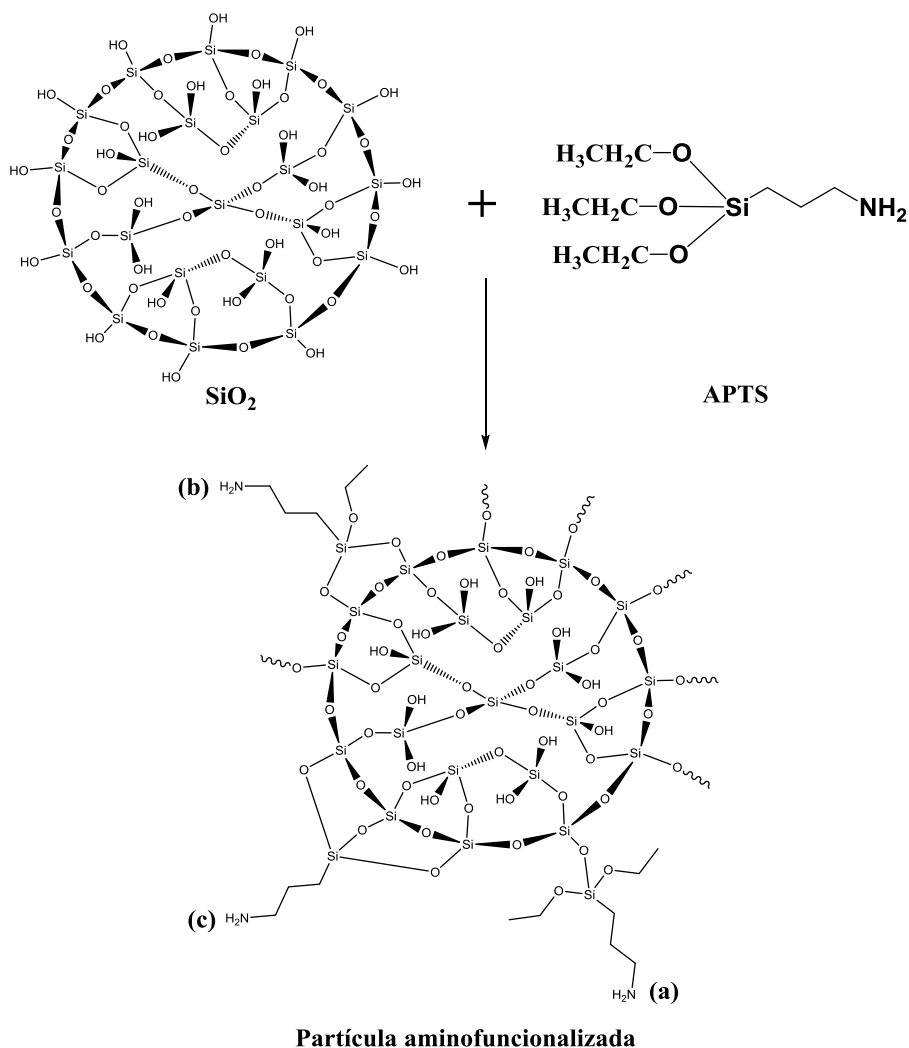
A modificação da superfície da sílica, geralmente ocorre através de reações com agentes sililantes. Esta modificação da superfície é uma das técnicas mais eficazes disponíveis e um passo importante para a preparação de nanocompósitos de sílica. Tal processo é chamado de sililação ou silanização e se dá pela fixação do agente modificador ao suporte, produzindo-se um composto organofuncionalizado também denominado de híbrido orgânico-inorgânico. O principal motivo para o uso de agentes

de acoplamento de silano é devido ao fato de serem capazes de unir em um só material, as propriedades dos componentes inorgânicos, tais como a resistência mecânica e estabilidade térmica da sílica e as propriedades químicas dos substratos orgânicos ²⁴.

Como já foi dito, a superfície da sílica contém grupos silanóis ativos e uma das formas de obtenção de sílicas modificadas organicamente é a reação destes grupos silanóis com agentes de acoplamento de silano (agentes sililantes). Após esse processo, a nova superfície passa a ser denominada organofuncionalizada.

Os silanos mais comuns são representados por $Y_3-Si-R-X$, onde X representa o grupo funcional reativo da molécula orgânica, que no caso deste trabalho será uma amina primária; R é o espaçamento de uma cadeia, geralmente $(CH_2)_x$, entre o átomo de silício e o grupo terminal R, que neste trabalho se dá por um grupo propil $(CH_2)_3$, e o grupo Y pode ser cloro ou alcóxido, mas neste trabalho optou-se por um silano com um grupo alcóxido. O sucesso desta operação é a ocorrência de uma ligação covalente efetiva entre a matriz inorgânica e a parte orgânica ancorada. Esta ancoragem pode ocorrer de três formas: monodentada, bidentada ou tridentada ². Porém as formas mono e bidentadas são as mais comuns de acontecer. A Figura 6 representa um esquema de ancoragem do aminossilano APTS através das formas mono, bi e tridentada.

Figura 6 - Esquema representativo das diferentes formas de ancoragem dos organossilanos, neste caso o APTS, sobre a superfície da sílica contendo grupos silanóis, através das formas (a) monodentada, (b) bidentada e (c) tridentada.



Fonte: Figura adaptada da referência 14.

Os agentes sililantes são bastante eficientes neste tipo de reação entre a sílica e a parte orgânica. Esta reação é possível devido à reatividade dos grupos alcóxidos com os grupos silanóis presentes na superfície da sílica¹.

As condições para a modificação da superfície da sílica utilizando agentes de acoplamento de silano podem ser através de um sistema aquoso ou não aquoso. A principal razão para o uso de sistema não aquoso é evitar a hidrólise. Por exemplo, a inclusão de moléculas de silanos, tais como APTS (3-aminopropiltriétoxissilano), em superfície de sílica, deve ser realizada em meio não aquoso, pois, em meio aquoso, os grupamentos amina (base) podem sofrer incontrolláveis reações de hidrólise e

policondensação ¹⁵. A Tabela 1 apresenta alguns agentes de acoplamento de silano que são mais utilizados para modificação da superfície da sílica ¹⁵.

Tabela 1 – Lista de alguns agentes sililantes utilizados em trabalhos.

Nome (Sigla)	Fórmula
<i>Viniltrietoxissilano (VTS)</i>	$(C_2H_5O)_3Si-CH=CH_2$
<i>Metacriloxipropiltrietoxissilano (MPTS)</i>	$(C_2H_5O)_3Si-CH_2CH_2CH_2-O-CO-C(CH_3)=CH_2$
<i>3-glicidiloxipropiltrietoxissilano (GPTS)</i>	$(CH_3O)_3Si-CH_2CH_2CH_2-O-CH_2CH \begin{array}{l} \diagdown O \diagup \\ \end{array} CH_2$
<i>3-aminopropiltrietoxissilano (APTS)</i>	$(CH_3CH_2O)_3Si-CH_2CH_2CH_2NH_2$
<i>3-mercaptopropiltrietoxissilano (McPTS)</i>	$(C_2H_5O)_3Si-CH_2CH_2CH_2SH$
<i>Cloropropiltrietoxissilano (CPTS)</i>	$(C_2H_5O)_3Si-CH_2CH_2CH_2Cl$
<i>Aminofeniltrietoxissilano (APTMOS)</i>	$H_2NPhSi(OCH_3)_3$
<i>3-isocianatopropiltrietoxissilano (ICPTES)</i>	$OCN(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$
<i>Aminopropil metildietoxissilano (APMDES)</i>	$H_2N(CH_2)_3(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$

Fonte: Autoria própria

Na preparação dos materiais híbridos para este trabalho, a presença do grupo funcional amina é de extrema importância, pois o grupo NH_2 atua como ponte de ligação entre a superfície da sílica e a parte orgânica, principalmente em reações de condensação, levando à formação de Bases de Schiff ²⁵.

3.1.3 Bases de Schiff como complexantes luminescentes

As bases de Schiff são compostos que apresentam pelo menos um grupo imina ou azometano ($-RC=N-$). Essas bases são usualmente preparadas pela condensação de uma amina primária com aldeídos ou cetonas. Elas podem apresentar luminescência na região do visível quando excitados na região do ultravioleta. Por esta razão, são muito utilizados como sensibilizadores, ou “antena” para lantanídeos ²⁶.

De acordo com a teoria de Pearson, os lantanídeos são classificados como ácidos duros e por isso coordenam-se, preferencialmente, com bases duras, especialmente àquelas contendo oxigênio e nitrogênio como átomos doadores. Por esta razão, utilizam-

se as bases de Schiff que são capazes de coordenar metais através do nitrogênio da imina e de um oxigênio, presente na cadeia do aldeído de origem.

Esses compostos têm sido extensivamente estudados na área de compostos de coordenação, como consequência de sua fácil síntese, propriedades estéricas e eletrônicas facilmente ajustáveis, boa solubilidade em solventes orgânicos comuns, acessibilidade para diversas modificações estruturais, facilidade de formar complexos estáveis com a maioria dos metais de transição e por apresentarem uma vasta diversidade estrutural²⁷.

As bases de Schiff são consideradas “ligantes privilegiados”, pelo fato de serem capazes de estabilizar diversos metais em vários estados de oxidação²⁵. Uma classe muito especial de Bases de Schiff é obtida quando se realiza a condensação de salicilaldeídos ou seus derivados com 1,2-diaminas, sendo conhecidos como “Salen”. Estes compostos são facilmente preparados e possuem um baixo custo, quando comparados às porfirinas, com os quais são muito semelhantes em relação aos sítios ligantes²⁵. O ligante Salen apresenta uma excelente luminescência em pH 7 em solução de metanol. A alta absorvidade molar deste composto indica que ele pode ser usado como antena, sendo capaz de transferir energia para o íon lantanídeo em complexos formados com este tipo de ligante²⁸.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtenção da nanopartículas de sílica funcionalizadas pelo método sol-gel;
- Iminofuncionalização das nanopartículas de sílica com bases de Schiff para a obtenção do híbrido orgânico-inorgânico.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.3.1 Reagentes utilizados nas sínteses

Na Tabela 2 estão listados todos os reagentes utilizados em todo o trabalho, os quais estão descritos no decorrer dos procedimentos experimentais de cada capítulo.

Tabela 2 – Dados dos reagentes utilizados nas sínteses.

Nome	Fórmula Molecular	Massa Molecular / g.mol ⁻¹	Marca
Hidróxido de amônio 24 - 26 %	NH ₄ OH	35,04	Vetec
Óxido de európio 99,99 %	Eu ₂ O ₃	351,93	Aldrich
Salicilaldeído 98,0 %	C ₇ H ₆ O ₂	122,12	Aldrich
APTS 99,0 %	H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃	221,37	Aldrich
TEOS 99,0 %	Si(OC ₂ H ₅) ₄	208,33	Aldrich
Etanol 99,5%	CH ₃ CH ₂ OH	46,07	Synth
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	83,95	Aldrich
Metanol 99,8 %	CH ₃ OH	32,03	Cinética
Hidróxido de sódio 97 %	NaOH	40,00	Cinética
Ácido clorídrico 37 % (m/v)	HCl	36,46	Aldrich
Brometo de potássio 99,5%	KBr	119,00	Aldrich
Metóxido de potássio 95 %	CH ₃ OH	32,03	Cinética
Óxido de gadolínio 99,9 %	Gd ₂ O ₃	362,50	Aldrich
Cloreto de irídio hidratado	IrCl ₃ •nH ₂ O	297,87	Aldrich
1,3-difenil-1,3-propanodiona 99%	C ₆ H ₅ COCH ₂ COC ₆ H ₅	224,26	Aldrich
2-etoxietanol 99 %	C ₄ H ₁₀ O ₂	90,12	Aldrich
Ninidrina 97%	C ₉ H ₆ O ₄	178,14	Aldrich
Carbonato de potássio 99%	K ₂ CO ₃	138,21	Cinética
Acetonitrila 99,8%	C ₂ H ₃ N	49,03	Aldrich

Fonte: Autoria própria.

3.3.2 Síntese das nanopartículas de sílica aminofuncionalizadas.

As partículas nanométricas de sílica aminofuncionalizadas foram sintetizadas a partir de uma adaptação da metodologia descrita por JAFARZADEH, M. et al., 2009²²; LUO, Y. *et al.*, 2007²⁹ e CHEN, Yu. *et al.*, 2010³⁰, na qual uma quantidade de 5 mL de TEOS (22,4 mmol) foi primeiro dissolvida em 30 mL de etanol absoluto em banho de ultrassom à temperatura ambiente durante 10 minutos. Em seguida, 1 mL de água destilada foi adicionado a uma taxa de adição de 0,1 mL a cada 30 segundos, para facilitar a hidrólise do TEOS. Esta taxa de adição controlada é o principal fator na obtenção de partículas homogêneas. Após 1,5 horas, retirou-se o béquer reacional do ultrassom e seguiu-se com a síntese em agitação magnética. Adicionou-se na mistura reacional a uma taxa de adição de 0,2 mL a cada 10 minutos durante 3 horas 2 mL de hidróxido de amônio, utilizado como catalisador desta reação. Após esse tempo, 5,25 mL (22,4 mmol) de APTS foram adicionados à mistura e permanecendo em agitação por mais 30 minutos. Em seguida, o gel formado foi mantido em repouso por 1 hora e centrifugado a 5000 rpm por 10 minutos, lavando-se 3 vezes com 15 mL de etanol. As nanopartículas obtidas foram secas em estufa a 70 °C durante 24 horas. E após isso, houve a formação da fase xerogel da sílica como mostra a Figura 7.

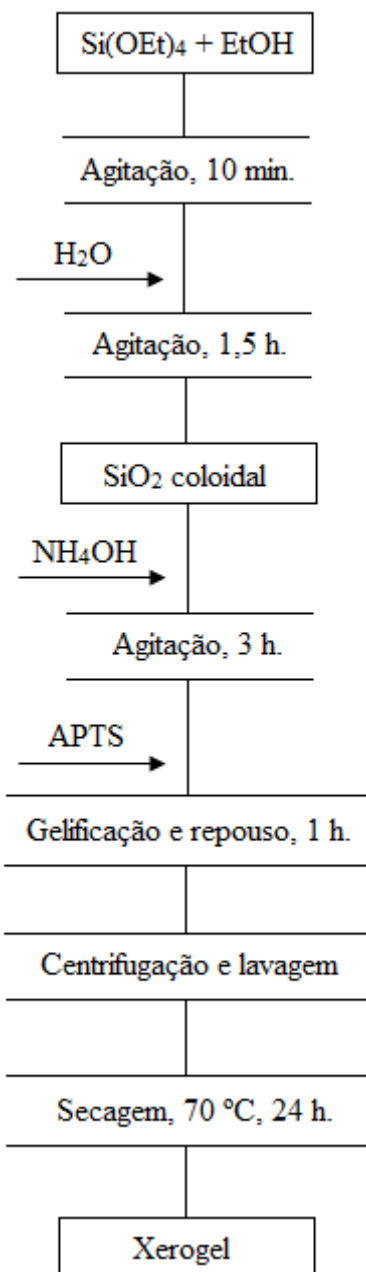
Figura 7 – Fotografia da fase xerogel após secagem em estufa e antes da etapa de maceração.



Fonte: Autoria própria.

O xerogel foi macerado apresentando uma massa final de 1,8624 g e rendimento de 40 %. A Figura 8 apresenta um fluxograma com as etapas desta síntese.

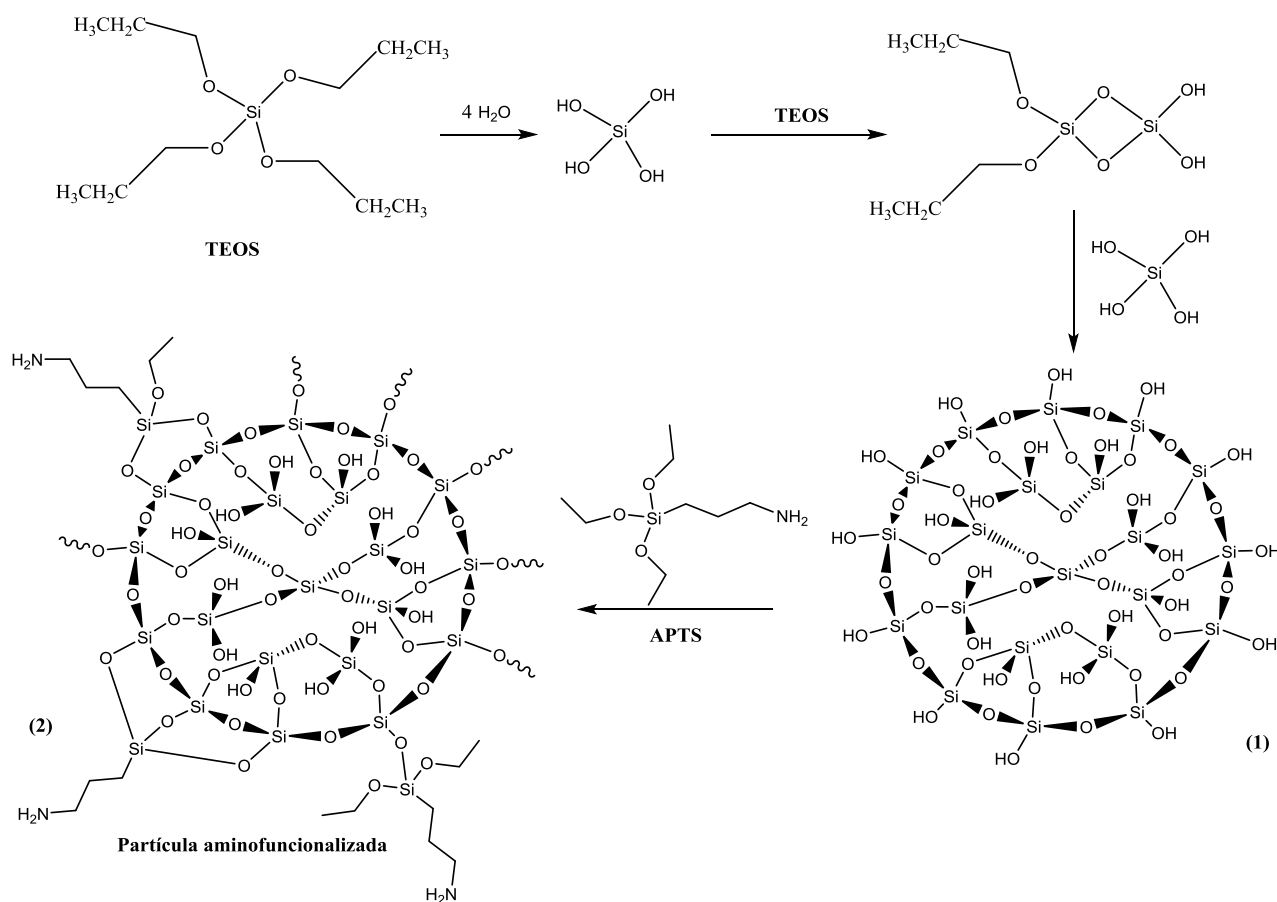
Figura 8 – Produção de partículas nanométricas de sílica aminofuncionalizadas a partir das reações de hidrólise e condensação do alcóxido de silício ²².



Fonte: Autoria própria

A intenção é de se obter partículas esféricas com tamanho controlado. A Figura 9 apresenta uma possível representação das reações de hidrólise e condensação até a formação das partículas de sílica em formato esférico.

Figura 9 – Esquema ilustrativo das reações de hidrólise e condensação levando à formação de sílica esférica (1), através do método Stöber ¹⁴, desconsiderando os subprodutos da reação; e formação de sílica aminofuncionalizada (2).



Fonte: Figura adaptada da referência 14.

Análogo a esta síntese, foi realizado um procedimento para a obtenção de nanopartículas de sílica, utilizando as mesmas condições de síntese e as mesmas proporções, com exceção da adição do APTS. Esta etapa foi realizada na intenção de caracterizar as nanopartículas de sílica para uma comparação com as nanopartículas de sílica aminofuncionalizadas.

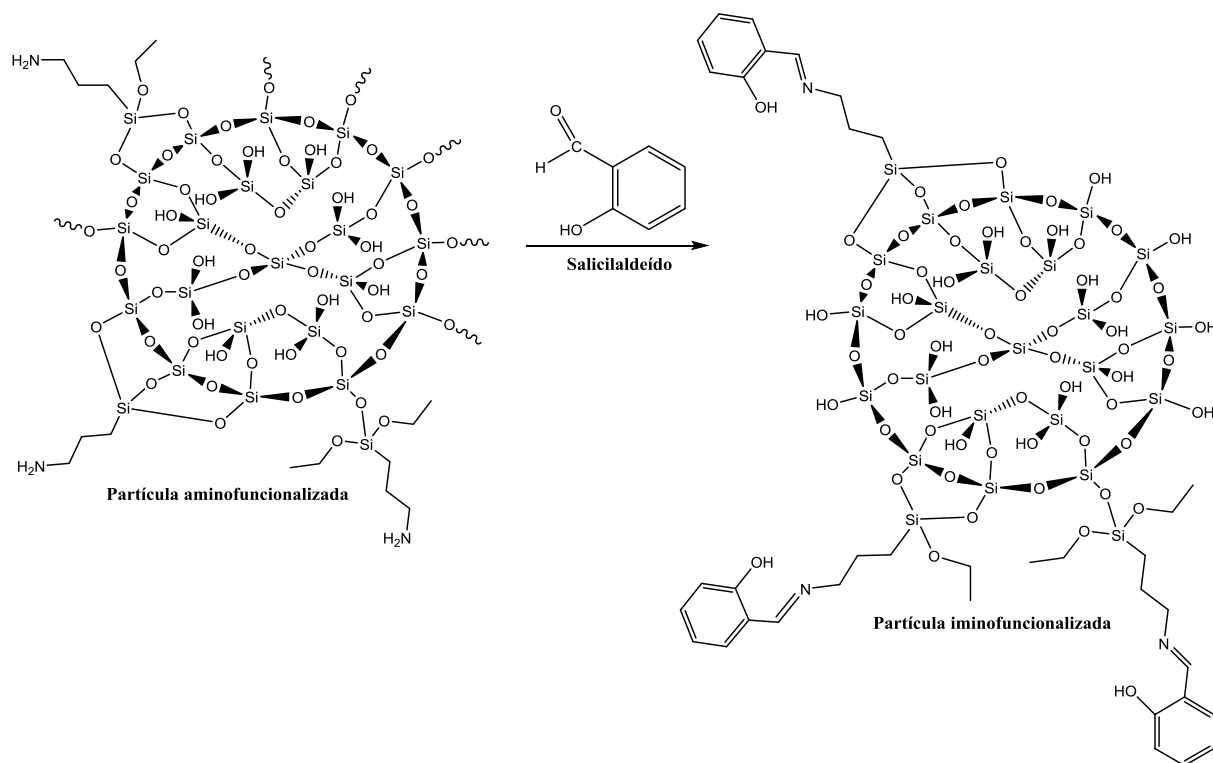
Os materiais obtidos foram analisados por Termogravimetria, Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, Potencial Zeta, Dispersão Dinâmica da Luz, Ressonância Magnética Nuclear de Silício e Titulação Potenciométrica. Para a amostra de sílica foi dado o nome de SiO_2 e para a sílica aminofuncionalizada foi dado o nome de $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$.

3.3.3 Iminofuncionalização – formação da base de Schiff.

Dando sequência à segunda etapa de funcionalização, a iminofuncionalização foi realizada para a amostra, $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$. Para isso, pesou-se 0,5024 g (8 mmol) de $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ e suspendeu-se as partículas em 40 mL de etanol em um balão de fundo redondo com agitação magnética ¹². Neste tempo, preparou-se uma solução etanólica, misturando-se 0,1065 mL (1 mmol) de salicilaldeído com 10 mL de etanol. Essa solução foi deixada em ultrassom por alguns minutos. Em seguida, essa solução foi vertida para o balão com $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, lavando-se o béquer com 5 mL de etanol. Após isso, a mistura reacional permaneceu em refluxo com agitação magnética por mais 4 horas à 80 °C. Deixou-se então a mistura em repouso “*overnight*” e no outro dia filtrou-se à vácuo, lavando-se com etanol, diclorometano e acetonitrila. Por fim, a amostra foi seca em estufa a 60 °C por 6 horas para remover o que restava de solvente e após ter resfriado pesou-se o pó amarelo obtendo uma massa de 0,4609 g. O rendimento desta etapa foi de 91,7%. O produto obtido foi caracterizado por Microscopia eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Espectroscopia de Fotoluminescência. A Figura 10 ilustra a reação entre o salicilaldeído e a partícula aminofuncionalizada para a formação do híbrido. O ligante produzido nesta etapa foi nomeado “SalpaSi/sílica” pelo fato de pertencer a uma classe de bases de Schiff denominada Salxx”, onde xx indica a molécula que contém o grupamento amino, cujo principal representante é o Salen.

A origem do nome Salen advém de uma contração dos nomes dos compostos que o origina, a saber, salicilaldeído (“sal”) e etilenodiamina (“en”).

Figura 10 – Adição de salicilaldeído para a formação do ligante SalpaSi/sílica.



Fonte: Autoria própria

3.4 CARACTERIZAÇÕES

As caracterizações utilizadas em todas as etapas deste trabalho estão descritas abaixo.

3.4.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR)

As medidas de Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas utilizando um espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo IRAffinity-1, equipado com suporte para pastilhas de KBr e célula com janela de KBr para medidas de amostras líquidas, sendo as medidas feitas no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . Este equipamento encontra-se no Laboratório Didático do Departamento de Física Química e Biologia da FCT – UNESP – Presidente Prudente.

3.4.2 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

As medidas de espectroscopia de absorção no UV-Vis para os ligantes e complexos foram realizadas no espectrofotômetro da marca PerkinElmer modelo Lambda 25, feixe duplo. Para a obtenção dos espectros, as amostras foram dissolvidas em diclorometano na concentração de 10^{-4} mol/L e as medidas foram realizadas utilizando cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico, usando o solvente sem o analito na cubeta de referência. Este equipamento encontra-se no Laboratório Didático do Departamento de Física Química e Biologia da FCT – UNESP – Presidente Prudente.

3.4.3 Análise térmica – Termogravimetria (TG)

As medidas de Termogravimetria foram realizadas utilizando um equipamento da marca TA Instruments modelo SDTQ600, o qual opera medidas simultâneas de DSC e TGA. Este equipamento se encontra no Laboratório de Difração de Raios X sob a coordenação do Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira no Departamento de Física Química e Biologia da FCT – UNESP – Presidente Prudente.

3.4.4 Espectroscopia de Fotoluminescência (EFL)

As medidas de espectroscopia de fotoluminescência (EFL) foram realizadas em um Espectrofotômetro PerkinElmer, modelo LS-55, equipado com lâmpada de Xenônio pulsante para análise de Fluorescência e de Fosforescência de 9,9 Watts de potência com excitação no intervalo de 200 a 800 nm e emissão no intervalo de 200 a 900 nm com comando de ordem zero selecionável e também uma fotomultiplicadora R928 PMT disponível para toda a escala e sincronicidade de varredura com comprimento de onda constante. As amostras foram acondicionadas em um suporte para amostras sólidas. Os espectros de excitação são corrigidos automaticamente, com dispersão de excitação variável de 2,5 nm até 15 nm e dispersão da emissão de 2,5 nm até 20 nm em 0,1 de incremento. As velocidades da varredura podem ser selecionadas em incrementos de 1 nm entre as velocidades de 10 a 1500 nm/minuto. Está também equipado com uma roda de filtros controlada por software no monocromador de emissão, com filtros de

interrupção em 290 nm, 350 nm, 390 nm, 430 nm e 515 nm, um atenuador de 1% T e um modo de feixe desobstruído. Este equipamento, suportes e acessórios encontram-se no Laboratório de Luminescência em Materiais e Sensores (LLuMeS) no Departamento de Física, Química e Biologia da FCT-Unesp, sob responsabilidade da Profa. Dra. Ana Maria Pires e Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima.

3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas utilizando um microscópio da marca Carls Zeiss, modelo EVO LS15 utilizando detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante. Para a realização das medidas as amostras foram suspensas em álcool etílico e ultrassom (5 minutos), sendo uma gota dessa suspensão depositada em uma lamínula de vidro previamente fixada com fita condutora dupla face de carbono no *stub* (porta amostra). Na sequência, o conjunto foi metalizado com uma fina camada de ouro utilizando o Sputtering da marca Quorum modelo Q 150 R ES. Este equipamento encontra-se no Departamento de Física, Química e Biologia da FCT – UNESP – Presidente Prudente.

3.4.6 Titulação Potenciométrica

A determinação da concentração dos grupos NH_2 nas amostras de sílica aminofuncionalizada ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$) foi realizada utilizando um pHmetro da marca HANNA Instruments, modelo HI 2221 Calibration Check pH/ORP Meter. Este equipamento encontra-se no Laboratório Didático do Departamento de Física Química e Biologia da FCT – UNESP – Presidente Prudente.

3.4.7 Espectrometria de Massas (MS)

As medidas de espectrometria de massas (EM) foram realizadas em um espectrômetro Shimadzu GCMS QP2010 Plus, que se encontra no Laboratório de Química Orgânica Fina no Departamento de Física, Química e Biologia da FCT – Unesp, sob a responsabilidade do Prof. Dr. Eduardo René Pérez González. As medidas foram realizadas com injeção direta da amostra, passando por ionização por impacto de elétrons e analisador de massas do tipo quadrupolo.

3.4.8 Ressonância Magnética Nuclear de Silício (^{29}Si -RMN)

As medidas foram realizadas no Espectrômetro Bruker Avance III 400WB HD (9,4 T), utilizando uma sonda de CP/MAS Double Resonance de 4 mm com dois canais (^{39}K a ^2H e ^1H) e rotação até 15 kHz, operando em uma faixa de temperatura de 150 a -120 °C. Este equipamento se encontra no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Físico-Química, Instituto de Química – UNESP, Araraquara, sob a responsabilidade da Dra. Sílvia Helena Santagneli.

3.4.9 Difração de Raios X (DRX)

As medidas de Difração de Raios X foram realizadas no equipamento de marca Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando radiação de $\text{Cu K}\alpha$, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, sendo a varredura feita num ângulo de 2θ entre 10° e 70°. O equipamento encontra-se no Departamento de Física, Química e Biologia, da FCT – UNESP, Presidente Prudente sob a responsabilidade do Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira do Laboratório de Difração de Raios X.

3.4.10 Dispersão Dinâmica da Luz (DLS)

As medidas de Dispersão Dinâmica da Luz foram realizadas em um Zetasizer Nano ZSP da marca Malvern, com faixa de medição de diâmetro de 0,3 nm a 10 μm . As medidas são feitas com um volume mínimo de amostra de 12 μL , com sensibilidade de 0,1 mg/mL. Este equipamento se encontra no Instituto de Química da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, sob a coordenação do Prof. Dr. Marco Antonio Utrera Martines.

3.4.11 Potencial Zeta

Os estudos de Potencial Zeta foram realizados a partir do princípio de espalhamento de luz eletroforética, em um equipamento Zetasizer Nano ZSP da marca Malvern, com faixa de medição de diâmetro de 3,8 nm a 100 μm , sendo o volume mínimo de amostra de 150 μL . As medidas possuem precisão de 0,12 $\mu\text{m.cm/V.s}$ para

sistemas aquosos utilizando o material de referência padrão NIST SRM1980. Este equipamento se encontra no Instituto de Química da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, sob a coordenação do Prof. Dr. Marco Antonio Utrera Martines.

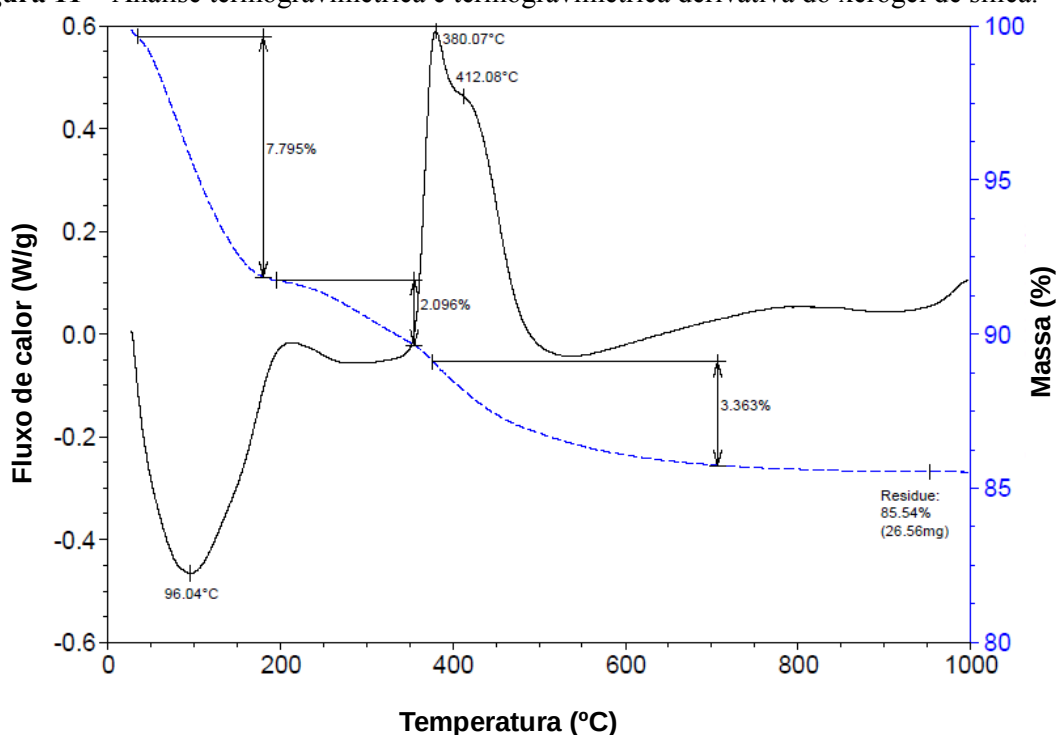
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1 Síntese das nanopartículas de sílica e sílica aminofuncionalizadas

3.5.1.1 Caracterização por Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada com o xerogel de sílica para verificar a perda de massa nas nanopartículas com o aumento da temperatura e relacionar esse resultado com a reatividade dos grupos silanóis presentes nas superfícies. A curva da perda de massa e sua derivada encontram-se na Figura 11.

Figura 11 – Análise termogravimétrica e termogravimétrica derivativa do xerogel de sílica.

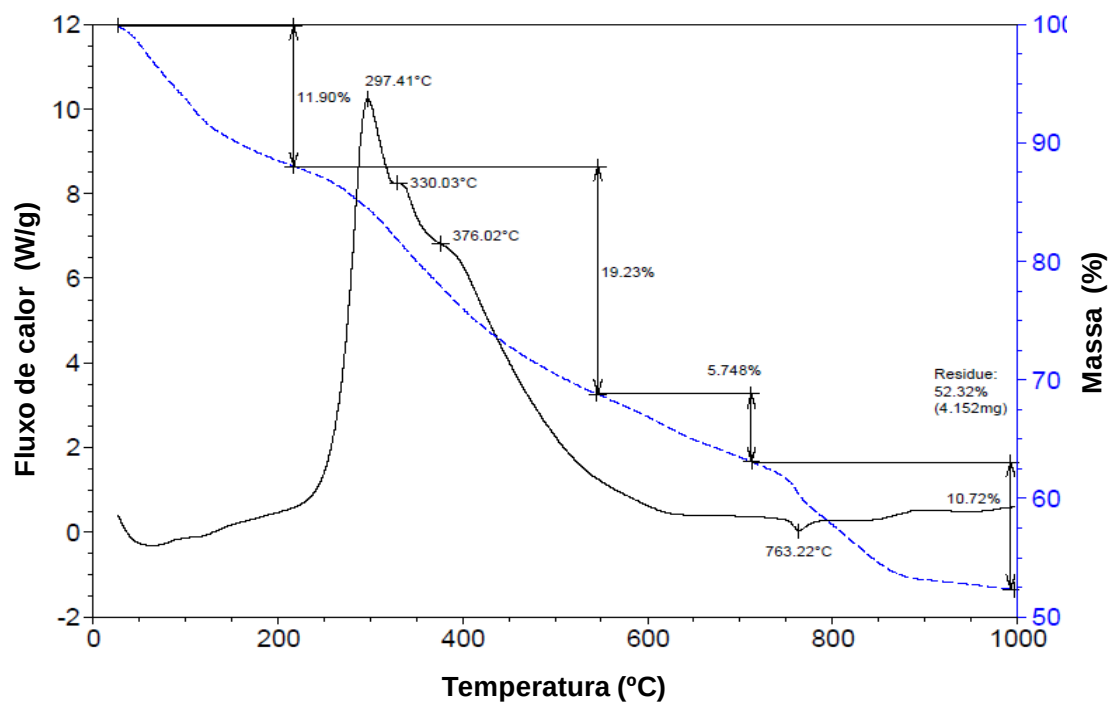


Fonte: Autoria própria

É possível verificar que a perda de massa acontece em três etapas. A primeira é caracterizada pela perda de aproximadamente 7,8% de massa entre a temperatura ambiente e aproximadamente 180 °C e é atribuída à dessorção de água fisissorvida. A segunda etapa com a perda de 2% de massa ocorre na faixa de 200 °C a 400 °C, aproximadamente, indicando a combustão de possíveis grupos etanólicos e excesso de TEOS que não reagiram. Nesta faixa também, segundo a literatura^{1, 2}, ocorre uma desidroxilação reversível dos grupos OH. Na terceira etapa, acima de 400 °C, ocorre a desidroxilação total dos grupos hidroxila localizados na superfície das nanopartículas. Pode-se observar, também, uma perda de massa significativa na faixa de temperaturas mais altas, de 600 a 800 °C. Isso acontece devido às esferas possuírem tamanhos muito pequenos e também maiores áreas específicas. Portanto, espera-se que possuam um número maior de grupos silanóis. Nota-se também que a curva ainda não está estabilizada a 800 °C, o que quer dizer que ainda existem grupos hidroxila na amostra.

Após a etapa de aminofuncionalização com a adição do APTS, também foi realizada uma análise da perda de massa nas nanopartículas com o aumento da temperatura, a fim de relacionar esse resultado com as propriedades físicas e químicas da sílica aminofuncionalizada. A curva da perda de massa e sua derivada encontram-se na Figura 12.

Figura 12 – Análise termogravimétrica e termogravimétrica derivativa do xerogel da sílica aminofuncionalizada.



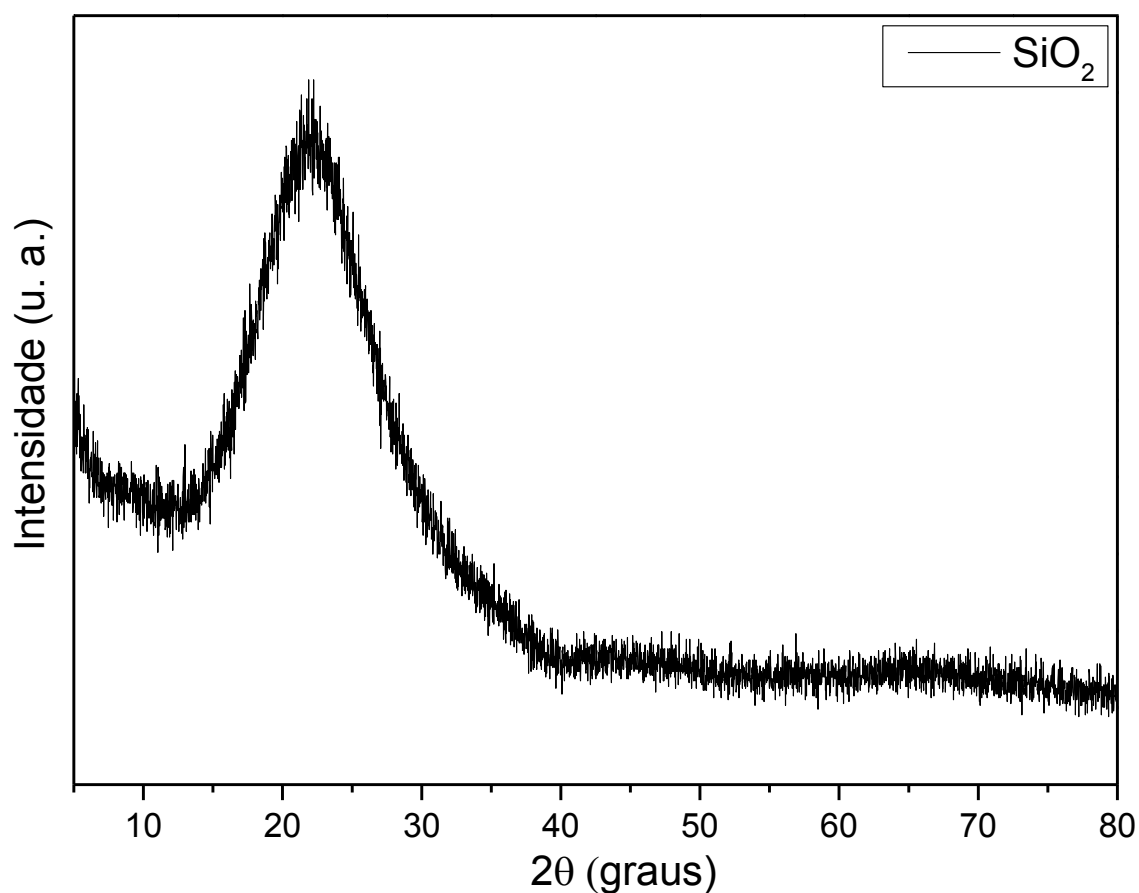
Fonte: Autoria própria

Verifica-se que a perda de massa acontece em quatro etapas. A primeira é caracterizada pela perda de massa de 11,9% entre a temperatura ambiente e aproximadamente 200 °C e é atribuída à dessorção de água fisissorvida. A segunda etapa ocorre na faixa de 220 °C a 550 °C, aproximadamente, indicando a combustão dos grupos amino pertencentes aos grupos orgânicos imobilizados na matriz, com uma perda de massa de 19,23%. Na terceira etapa, compreendida de 550 °C a 720 °C ocorre a desidroxilação total dos grupos hidroxila localizados na superfície das nanopartículas^{1,2}. A última perda de massa equivalente a 10,72% está relacionada à condensação dos grupos silanóis nas temperaturas acima de 800 °C. É importante enfatizar que o aumento do percentual da segunda perda de massa desta matriz indica a ancoragem da nova cadeia orgânica sobre a superfície da sílica, demonstrando que a molécula de 3-aminopropiltrietoxisilano foi imobilizada com sucesso na matriz.

3.5.1.2 Caracterização por Difração de Raios X (DRX).

Para comprovar a fase predominante do material, fez-se a caracterização por difração de raios X. O difratograma demonstrado na Figura 13, apresenta um halo na região de 2θ entre 15 e 40°, relacionado ao estado amorfo da sílica, decorrente da ligação aleatória dos tetraedros de silício.

Figura 13 - Difratograma de Raios X das nanopartículas de sílica.



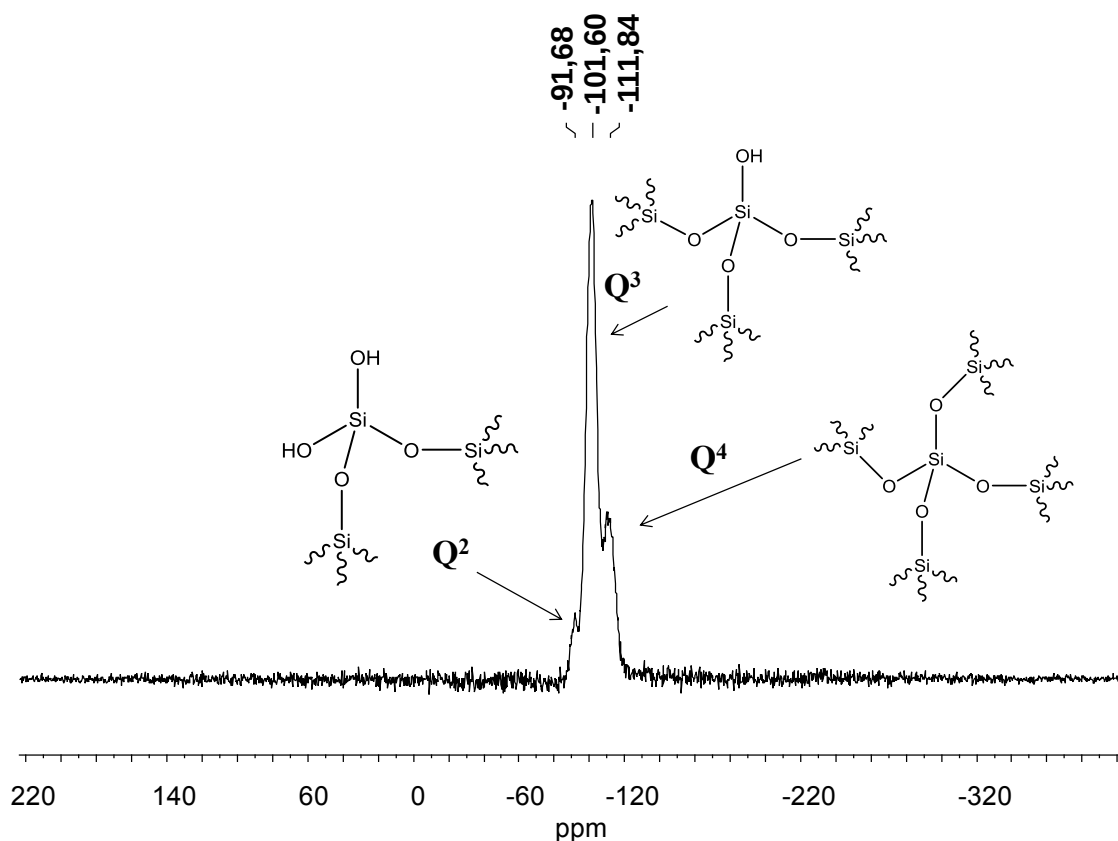
Fonte: Autoria própria

Vale ressaltar que mesmo após a ligação covalente do APTS sobre a superfície da sílica, o estado amorfo da matriz não se altera.

3.5.1.3 Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear de Silício (^{29}Si -RMN)

As nanopartículas de sílica foram caracterizadas por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de silício, ^{29}Si -RMN, no estado sólido. O espectro obtido está apresentado na Figura 14 e mostra os picos referentes à rede polimérica da sílica em -111, -101 e -91 ppm, atribuídos aos grupos $\text{Si}(\text{OSi})_4$, denominado Q^4 , grupo $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$, denominado Q^3 e grupo $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$ denominado Q^2 , respectivamente, onde Q indica o número de átomos de silício ligados aos átomos de oxigênio. Ou seja, está relacionado à hidrólise do alcóxido de silício utilizado, gerando grupos silanóis (Si-OH) e siloxanos (Si-O-Si). O grupo Q^4 está relacionado à hidrólise total do TEOS, que foi o alcóxido de silício de partida, formando grupos siloxanos. O grupo Q^3 indica a hidrólise do TEOS para formar três grupos siloxanos e um grupo silanol livre (Si-OH) e o grupo Q^2 está relacionado à hidrólise de dois grupos alcóxi, restando dois grupos silanóis livres ³¹.

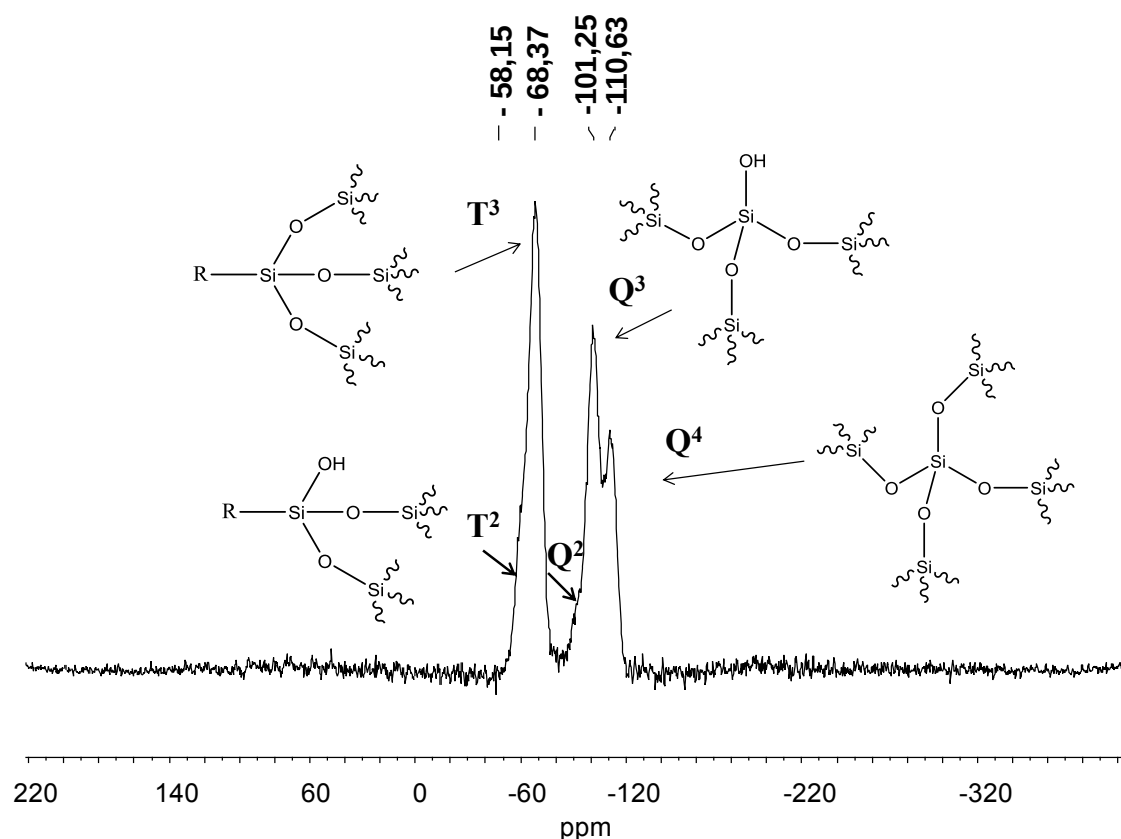
Figura 14 – Espectro de ^{29}Si -RMN no estado sólido para a amostra de SiO_2 .



Fonte: Autoria própria

A ancoragem do APTS sobre a superfície da sílica também foi acompanhada por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de silício, ^{29}Si -RMN, no estado sólido. O espectro obtido na Figura 15 também mostra os picos referentes à sílica em -111 e -101 ppm, relacionados ao grupo $\text{Si}(\text{OSi})_4$, denominado Q^4 e ao grupo $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$, denominado Q^3 , respectivamente e um ombro referente ao grupo $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$ denominado Q^2 . Observa-se o aparecimento de um pico em -68 ppm que indica a presença do grupo T^3 , correspondente a $\text{C-Si}(\text{OSi})_3$ ^{31, 32}, o qual está relacionado à ligação de um grupo orgânico R ao silício, sendo este silício ligado à três grupos siloxanos; e também verifica-se um ombro em -58 ppm, indicando a presença do grupo T^2 [$\text{C-Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})$], relacionado à ligação de um grupo orgânico R ao silício que está ligado à dois grupos siloxanos e um grupo silanol. O aparecimento desses picos confirma a ligação covalente entre o APTS e a sílica, além de confirmar que esse grupo deve ter predominantemente se ligado de forma tridentada e bidentada.

Figura 15 – Espectro de ^{29}Si -RMN no estado sólido para a amostra de $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$.

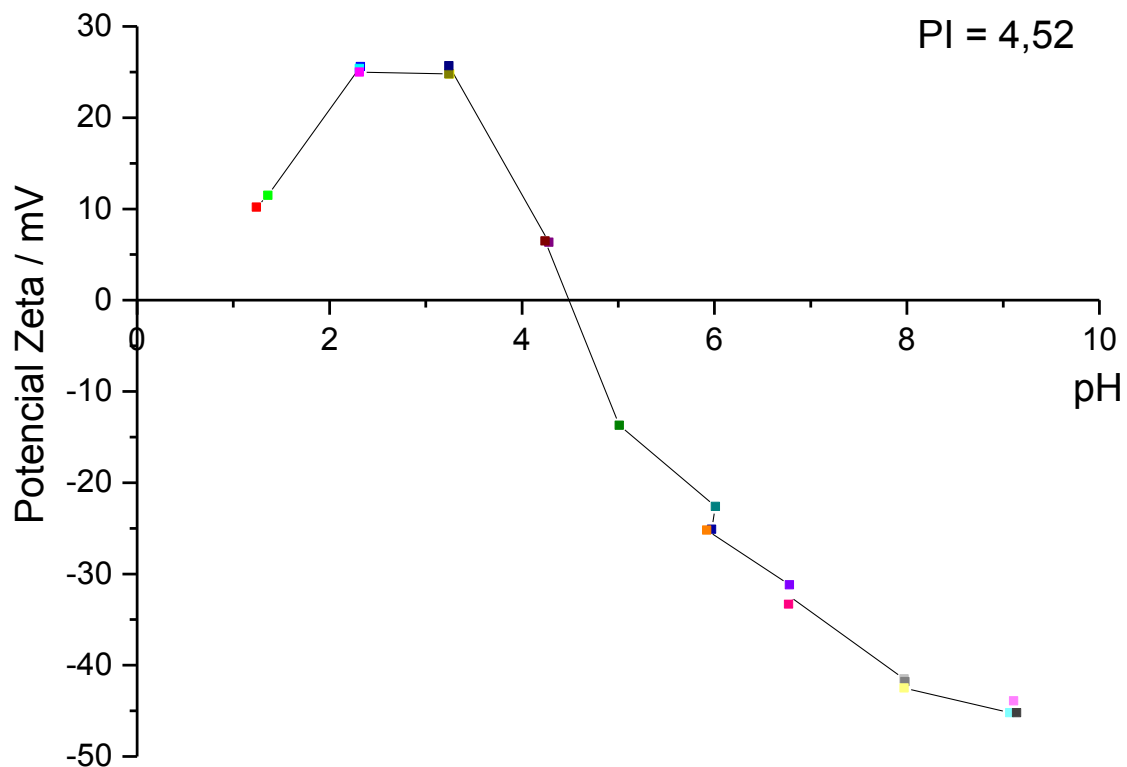


Fonte: Autoria própria

3.5.1.4 Determinação do Potencial Zeta

O Potencial Zeta pode ser definido como uma propriedade física característica de uma partícula em suspensão coloidal. A estabilidade de um sistema coloidal se dá pelo valor do potencial zeta. Se o valor do potencial zeta das partículas em suspensão for muito negativo ou positivo, as partículas irão se repelir umas às outras, apresentando uma suspensão estável. Porém, se elas apresentarem um valor baixo para o potencial zeta, não haverá força eletrostática repulsiva suficiente que previna a decantação. Em geral, partículas com valores de potencial zeta acima de 30 mV e abaixo de -30 mV são consideradas estáveis³³. Desta forma, as nanopartículas de sílica aminofuncionalizadas também foram caracterizadas com relação ao potencial zeta, que foi empregado para detectar quaisquer variações nos valores de carga de superfície das partículas. A Figura 16 apresenta o gráfico obtido do potencial zeta versus pH para as nanopartículas de sílica.

Figura 16 – Densidade superficial de carga (potencial zeta) em função do pH para a SiO₂.

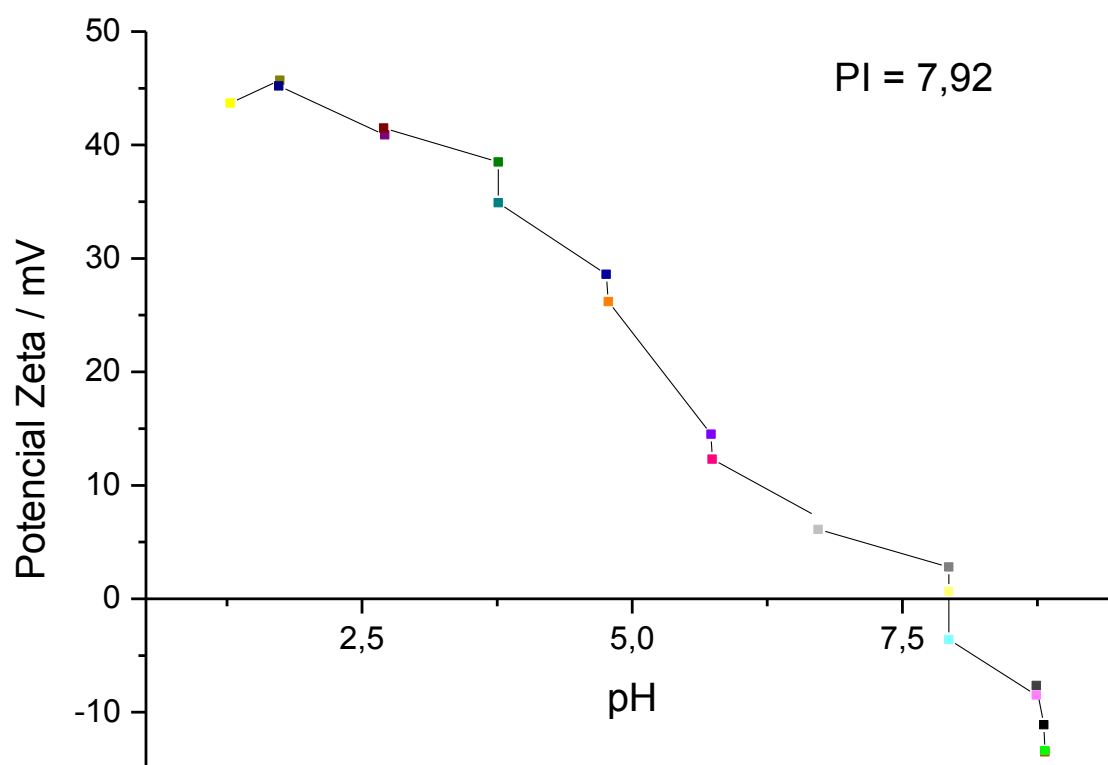


Fonte: Autoria própria

A curva de titulação acima apresenta o comportamento do potencial zeta em função de pH do fluido. É possível observar que os valores de potencial zeta são positivos em pH ácido, devido à densidade de carga positiva sobre a superfície das nanopartículas, pois os grupos silanóis (Si-OH) presentes na superfície da sílica encontram-se protonados na forma Si-OH_2^+ . Em pH igual a 4,52, as partículas se encontram com carga superficial global neutra, devido a desprotonação dos grupos silanóis. Neste pH a soma das carga na superfície é igual a zero. Este ponto também é chamado de ponto isoelétrico. Aumentando-se o pH, esses grupos Si-OH ainda podem liberar prótons para o meio aquoso, criando uma superfície carregada negativamente Si-O⁻. Vale ressaltar que os valores de potencial zeta compreendem a faixa entre +/-30 mV, indicando uma suspensão estável ³³.

O mesmo perfil da curva de titulação foi obtido para as nanopartículas aminofuncionalizadas. O gráfico de potencial zeta *versus* pH se encontra na Figura 17.

Figura 17 – Densidade superficial de carga (potencial zeta) em função do pH para $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$.



Fonte: Autoria própria

Neste caso observa-se também que os valores de potencial zeta são positivos em pH ácido, por conta da densidade de carga positiva sobre a superfície das

nanopartículas, pois os grupos -NH_2 ancorados encontram-se na forma -NH_3^+ , assim como os grupos silanois que podem se encontrar também protonados. Em pH igual a 7,92, as partículas se encontram com carga superficial global neutra. Ou seja, os grupos NH_2 presentes na superfície não possuem carga associada à eles e o potencial zeta é igual a zero. Aumentando-se o pH, os grupos silanois da superfície da sílica podem ficar desprotonados e eventualmente em pH muito elevados os grupos NH_2 também podem liberar prótons para o meio aquoso, criando uma superfície carregada negativamente.

A diferença entre os valores de pH nos pontos isoelétricos para as duas amostras, dá indícios de que houve a ligação entre o APTS e a superfície da sílica.

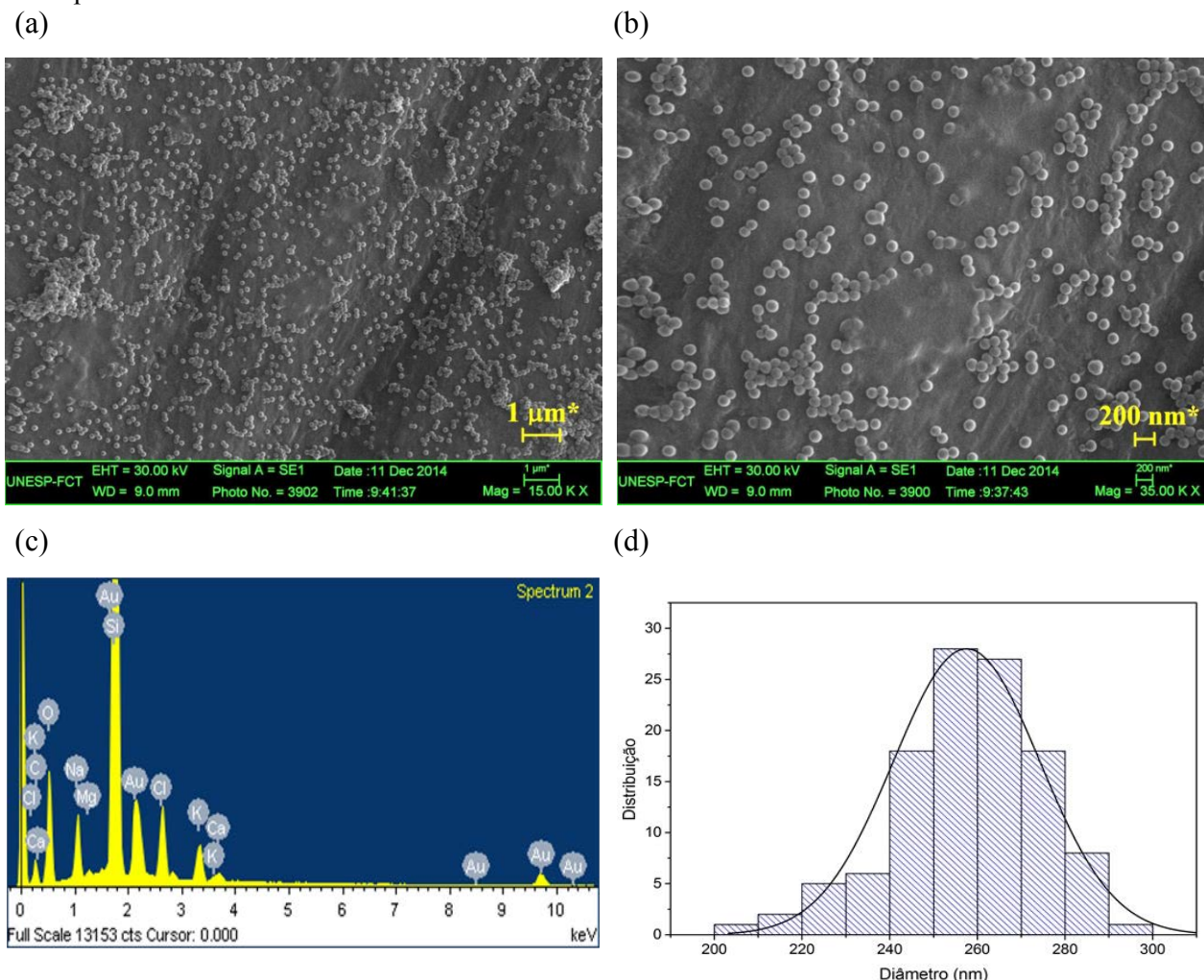
3.5.1.5 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A forma e tamanho das nanopartículas ao final de cada síntese são de extrema importância para o trabalho, pois para determinadas aplicações, como o seu uso em imageamento celular, por exemplo, é preciso que as partículas possuam um tamanho similar ao de muitas moléculas biológicas, pois assim terão alta mobilidade para atravessar tecidos, células e organelas ³⁴. A morfologia e composição química das nanopartículas de sílica durante as etapas de funcionalização, sendo a primeira a aminofuncionalização e a segunda a iminofuncionalização, foram acompanhadas por Microscopia Eletrônica de Varredura com mapeamento químico via Espectroscopia por Energia Dispersiva.

Nas micrografias apresentadas nas Figuras 18 (a) e (b), referentes ao xerogel de SiO_2 , podemos identificar nanopartículas com um formato esférico e bem definido, além da aparente monodispersão das esferas, mostrando uma homogeneidade de tamanhos. Com o auxílio do software livre *Image J* ³⁵ foi possível estimar o diâmetro médio, a partir da contagem de 114 nanopartículas, obtendo-se um valor aproximado de 257 nm com um desvio padrão de 44 nm (257 ± 44 nm). Os dados obtidos permitiram a construção de um histograma apresentado na Figura 18 (d), representando assim, a distribuição de diâmetros das nanopartículas. A Figura 18 (c) apresenta ao espectro obtido por EDS, evidenciando os picos relacionados aos átomos de ouro, utilizado na metalização da amostra, proveniente do porta-amostras (*Stub*). A presença de átomos de silício e oxigênio foi confirmada, apresentando picos de maior intensidade em 1,75 keV

($K\alpha_1$) e 0,5 keV ($K\alpha_{1,2}$)³⁶, evidenciando a maior abundância destes átomos no material em estudo.

Figura 18 – Imagem obtida por Microscopia eletrônica de Varredura - (a) e (b) das nanopartículas de sílica; (c) espectro obtido por EDS e (d) histograma do tamanho médio das partículas.

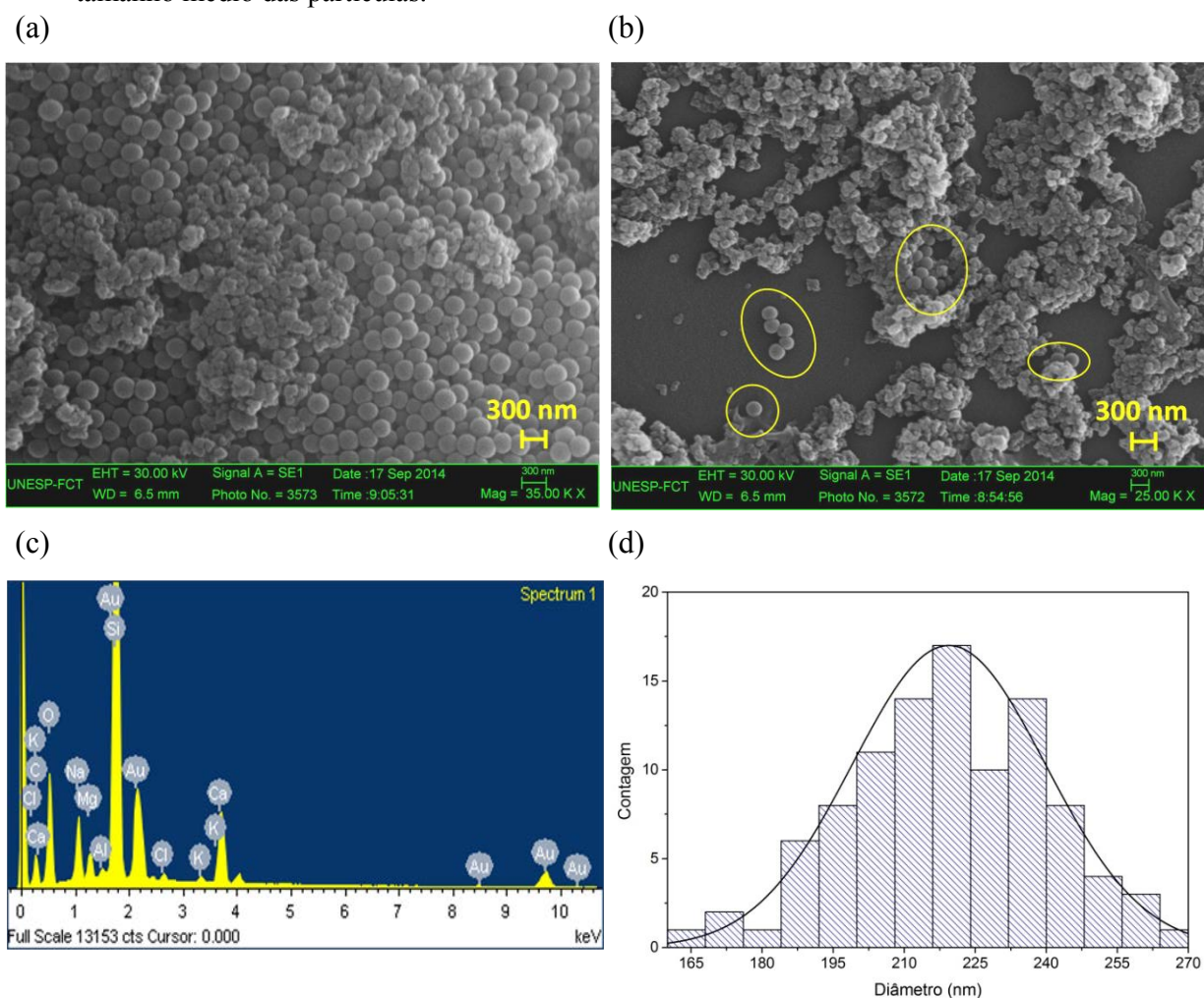


Fonte: Autoria própria

As nanopartículas de sílica aminofuncionalizadas também foram investigadas quanto à morfologia e suas micrografias estão apresentadas nas Figura 19 (a) e (b), referentes ao xerogel de $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$. As imagens revelam que as nanopartículas obtiveram formato esférico e apresentaram-se monodispersas, porém se encontram na forma de aglomerados. O diâmetro real dessas nanoesferas foi determinado com o auxílio do software livre *Image J*³⁵, encontrando-se um valor aproximado de 220 nm com um desvio padrão de 20 nm ($220 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$), a partir da estimativa do diâmetro de 100 partículas. A micrografia (a) da Figura 19 foi utilizada para o cálculo de

diâmetro e desvio padrão das partículas e por fim a construção do histograma contido na Figura 19 (d). A Figura 19 (c) corresponde ao espectro obtido por EDS. Verifica-se picos relacionados aos átomos de ouro, utilizado na metalização da amostra, alumínio proveniente do porta-amostras (*Stub*) e picos referentes aos átomos de cloro, sódio, cálcio, magnésio e potássio, que podem ter aparecido por conta da lâmina de vidro que suporta as amostras sobre o *Stub*. A presença de átomos de silício e oxigênio também foi confirmada com picos mais intensos em 1,75 keV ($K\alpha_1$) e 0,5 keV ($K\alpha_{1,2}$)³⁶, devido à presença em maior quantidade desses átomos no material. Átomos de nitrogênio não apresentaram picos, pelo fato de serem átomos leves e com baixa seção de choque, estando dentro do limite de detecção do equipamento, que é de aproximadamente 0,1% em peso.

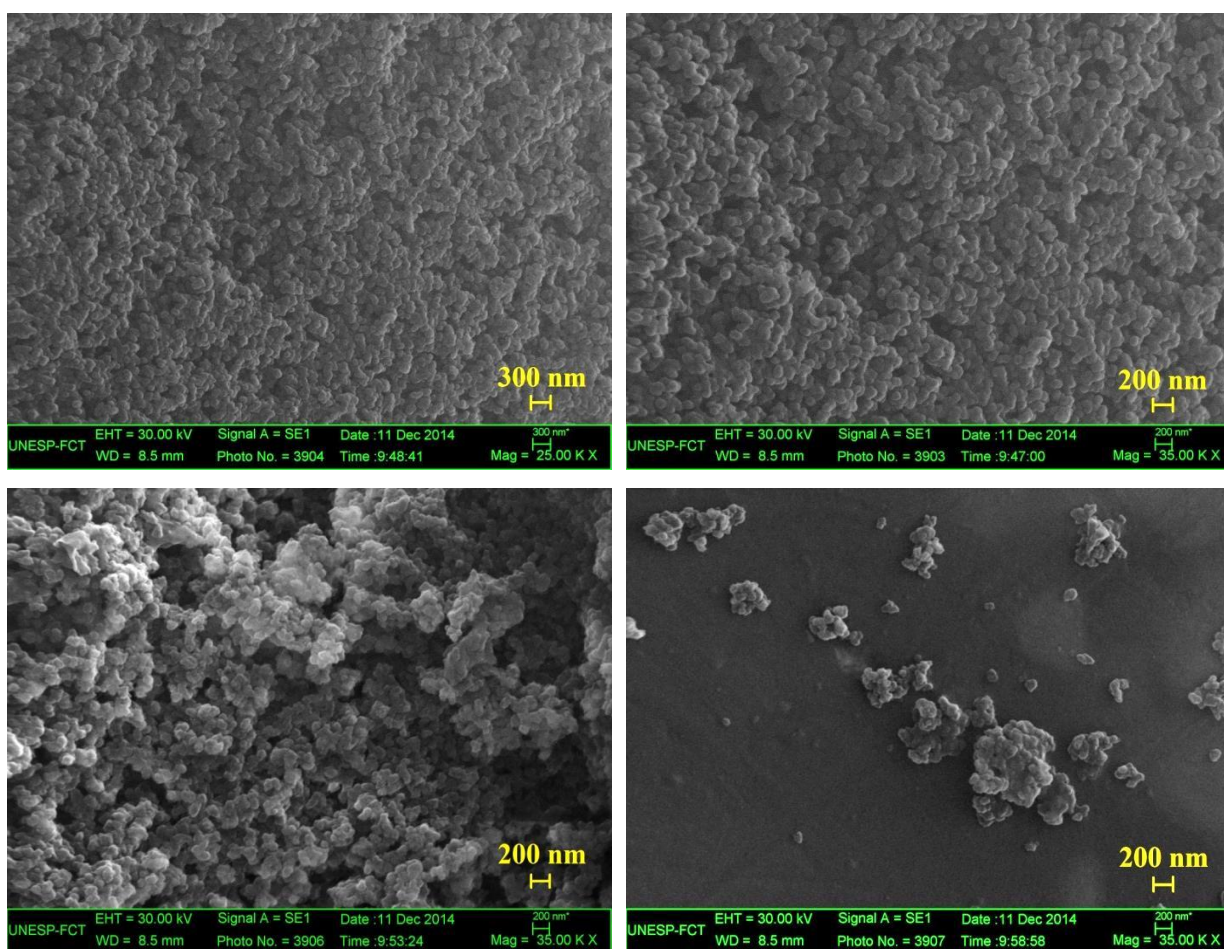
Figura 19 – Imagem obtida por Microscopia eletrônica de Varredura - (a) e (b) das nanopartículas de sílica aminofuncionalizadas; (c) espectro obtido por EDS e (d) histograma do tamanho médio das partículas.



Fonte: Autoria própria

Para o híbrido formado pelas nanopartículas de sílica iminofuncionalizadas, as imagens obtidas por MEV apresentadas na Figura 20, mostram que as partículas formaram grandes aglomerados após a etapa de iminofuncionalização. Estas, porém, tiveram seu formato esférico levemente modificado, apresentando-se esferoidais. Para estas partículas, não foi possível o cálculo do diâmetro médio, pois suas superfícies não apresentaram contornos definidos.

Figura 20 – Acompanhamento por MEV da modificação da superfície das nanopartículas iminofuncionalizadas.

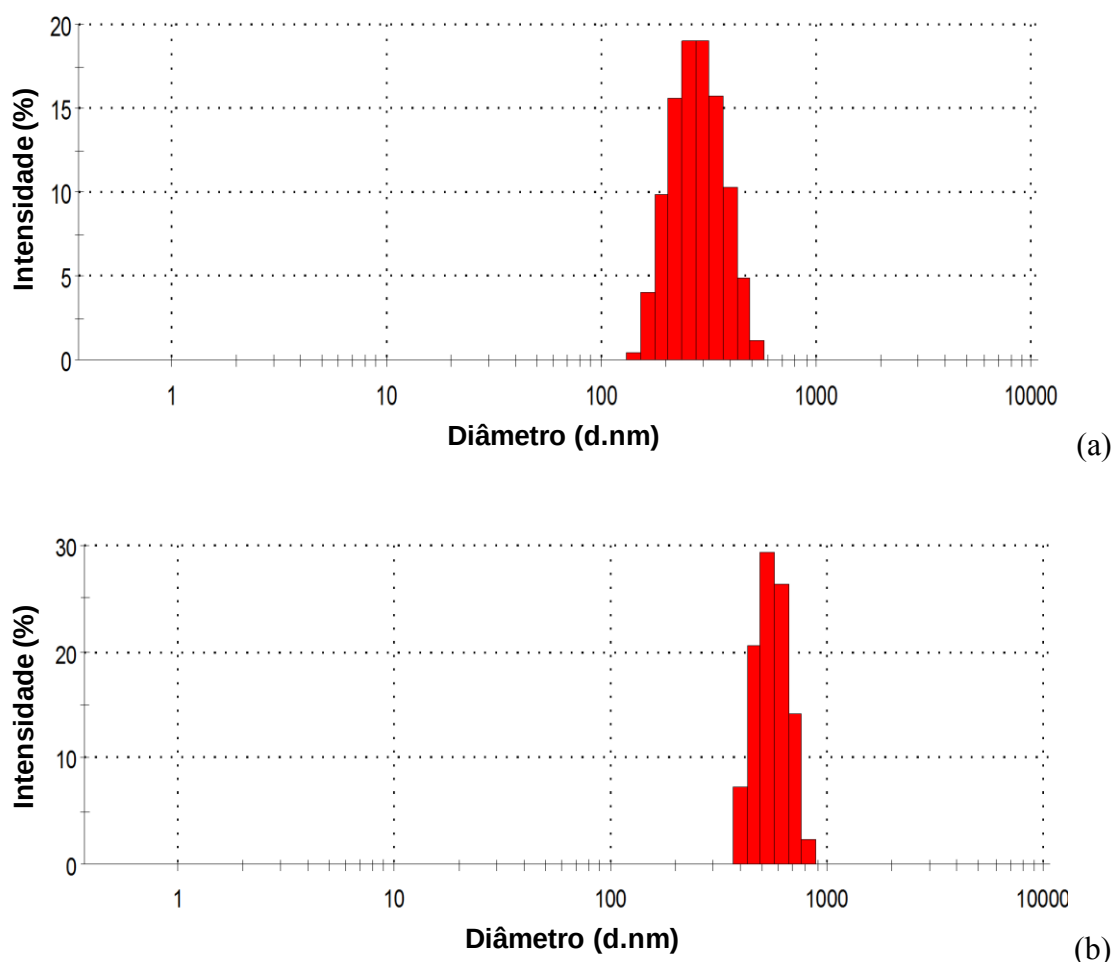


Fonte: Autoria própria.

Os diâmetros médios das nanopartículas de sílica e sílica aminofuncionalizada também puderam ser avaliados através da técnica de Dispersão Dinâmica da Luz (DLS), que se baseia na taxa de difusão das partículas em um fluido. Para a aquisição das medidas foi utilizado o etilenoglicol como dispersante para o material, devido à sua alta viscosidade, obtendo-se assim, uma suspensão estável durante todo o tempo de medida.

Na Figura 21 (a) e (b), encontram-se os histogramas obtidos para o diâmetro médio das nanopartículas de sílica e de sílica aminofuncionalizada.

Figura 21 - Histograma do diâmetro médio das nanopartículas de (a) sílica e (b) sílica aminofuncionalizada.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com o histograma acima, observa-se que o tamanho estimado para as nanopartículas de sílica, de aproximadamente 268 nm, Figura 21 (a), corrobora o resultado obtido por MEV, apresentando uma diferença de tamanho de apenas 11 nm. Já para as nanopartículas aminofuncionalizadas, Figura 21 (b), percebe-se que as partículas formaram aglomerados de aproximadamente 531,2 nm, não sendo possível identificar o diâmetro de partículas observados por MEV. Aqui, vale ressaltar que a medida feita por MEV corresponde a uma medida absoluta, uma vez que podemos medir o tamanho individual das partículas exatamente como são. Já a medida por DLS corresponde a uma média de partículas em suspensão. Desta forma, podemos dizer que a medida feita por

DLS corresponde a cerca de duas vezes o tamanho medido por MEV uma vez que essas partículas formam pequenos aglomerados quando em suspensão de etilenoglicol.

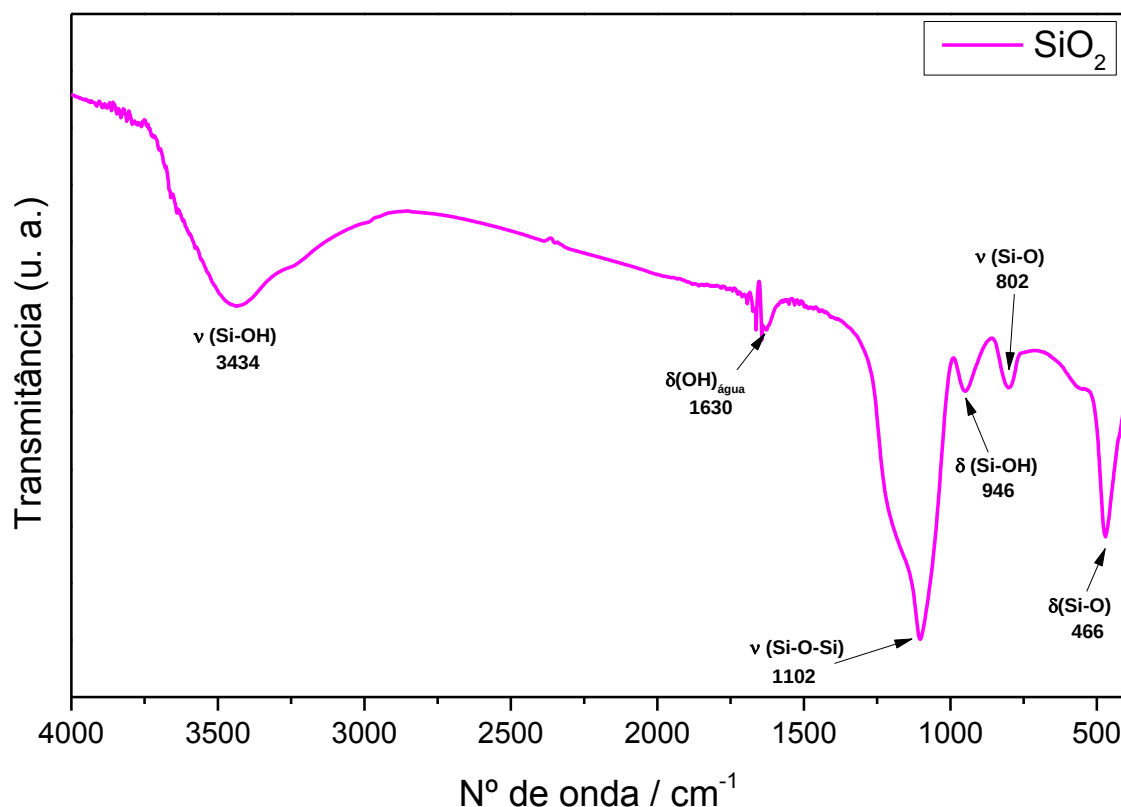
3.5.1.6 Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

A técnica de Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho foi utilizada para obter informações sobre a presença de grupamentos químicos na estrutura dos compostos. Comparando-se os espectros é possível evidenciar mudanças nos perfis dos modos vibracionais e relacioná-las à quebra e à formação de ligações. O espectro do pó de sílica (SiO_2), foi obtido utilizando-se pastilha de KBr, na qual, foi adicionada uma pequena quantidade da amostra no momento de sua preparação.

A Figura 22 apresenta o espectro vibracional de absorção na região do infravermelho para as nanopartículas de sílica que foram secas a 200 °C, indicando as bandas referentes às vibrações fundamentais das partículas de sílica em 466 cm^{-1} correspondente à $\delta(\text{Si-O-Si})$, 802 cm^{-1} $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ e 1102 cm^{-1} $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$. A banda na região de 3434 cm^{-1} é referente à presença dos grupos silanóis na superfície da sílica. Observa-se que na região de 946 cm^{-1} ocorre uma banda de deformação $\delta(\text{Si-OH})$. Esse fato corrobora o resultado obtido por termogravimetria, o qual mostra que a desidroxilação total dos grupos silanóis só ocorre em temperaturas acima de 600 °C e como esta medida foi feita com a sílica calcinada a 200 °C, ainda há a presença de grupos OH na superfície do material.

Outra banda em 1630 cm^{-1} , também foi observada, indicando que ainda há a presença de água adsorvida na superfície da sílica calcinada, mesmo após a calcinação a esta temperatura.

Figura 22 - Espectro vibracional de absorção na região do IV das nanopartículas de sílica.



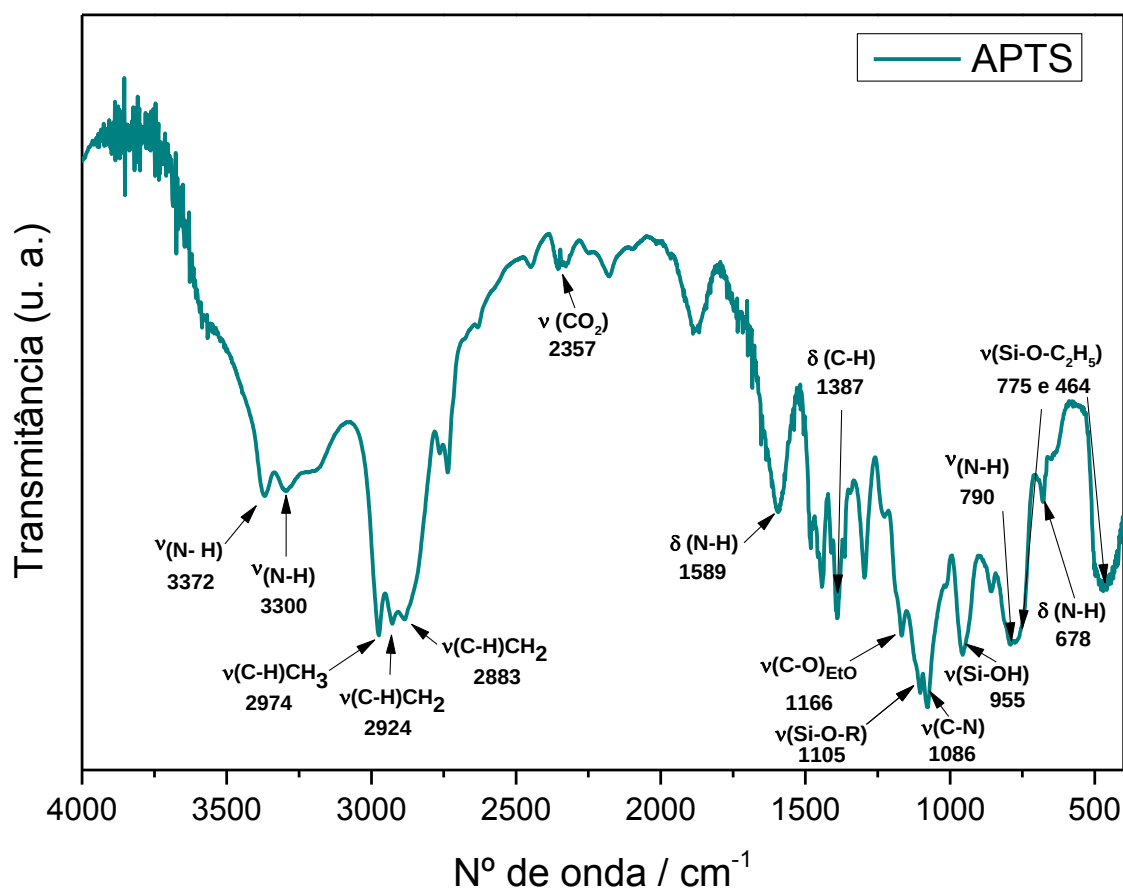
Fonte: Autoria própria.

Para a próxima etapa de aminofuncionalização foram registrados espectros do reagente de síntese APTS e das partículas de sílica aminofuncionalizadas descritas por $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$. O espectro do APTS, que é um líquido, foi obtido utilizando-se duas pastilhas de KBr como janela para amostras líquidas.

O espectro obtido para o APTS, Figura 23, apresenta vários modos vibracionais característicos da molécula^{37,38}, dos quais se destacam $\nu(\text{CH}_3)$ assimétrico em 2974 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_2)$ assimétrico em 2924 cm^{-1} e simétrico em 2883 cm^{-1} , $\delta(\text{CH}_2)$ em 1387 cm^{-1} ³⁸ provenientes da parte orgânica da molécula; $\nu(\text{NH}_2)$ assimétrico em 3372 cm^{-1} e simétrico em 3300 cm^{-1} , específicos de grupamentos amino provenientes de amins alifáticas. Esses estiramentos possuem a característica de serem pouco intensos. Deformações $\delta(\text{NH}_2)$ referentes às amins primárias alifáticas são encontradas em 1589 cm^{-1} e outra em 678 cm^{-1} ³⁹. Estiramentos referentes às amins alifáticas líquidas aparecem em 790 cm^{-1} , que se apresentam de forma larga e intensa e geralmente como múltiplas bandas³⁸. Nessa mesma região, em 775 cm^{-1} , também é possível atribuir o modo vibracional $\nu(\text{Si-OC}_2\text{H}_5)$, sendo que outras componentes desse modo vibracional também são observadas em 1166 cm^{-1} e em 955 cm^{-1} ; $\nu(\text{C-N})$ em 1086 cm^{-1} de média

intensidade, $\nu(\text{Si-OR})$ em 1105 cm^{-1} para grupos R alifáticos³⁸ e $\nu(\text{Si-O-C}_2\text{H}_5)$ em 463 cm^{-1} . Desta forma, todos os modos vibracionais característicos dos grupos presentes na molécula de APTS foram detectados, podendo ser confirmada a sua natureza.

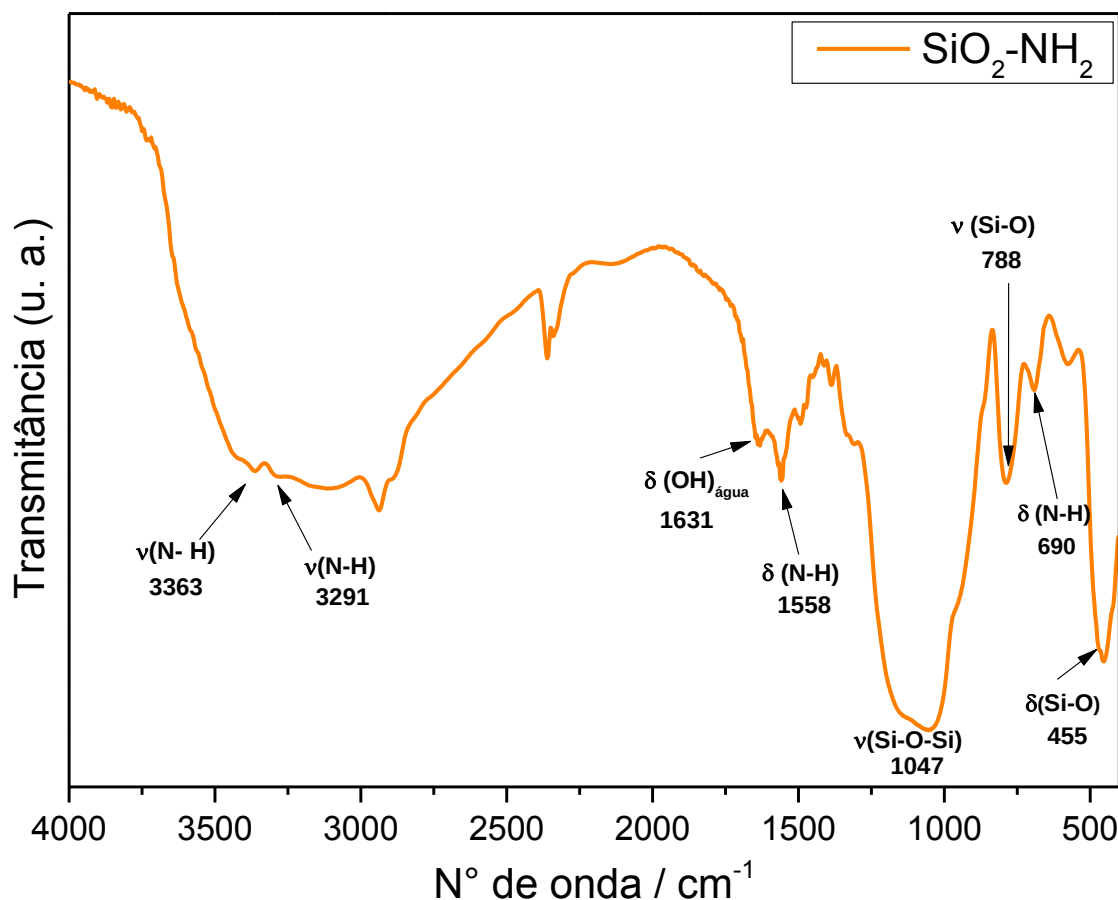
Figura 23 - Espectro vibracional de absorção na região do IV do reagente APTS.



Fonte: Autoria própria.

Sabe-se que o APTS pode se ligar de três maneiras à superfície da sílica. De forma monodentada, bidentada e tridentada, as quais foram especificadas na Figura 6 e de acordo com esta ilustração, espera-se encontrar nos espectros apresentados na Figura 24, os modos vibracionais relativos à presença de grupamentos químicos presentes na estrutura das moléculas de APTS, que se ligaram às partículas de SiO_2 após a fase de aminofuncionalização.

Figura 24 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV da sílica aminofuncionalizada ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$).



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 24, o espectro vibracional de absorção na região do infravermelho para as nanopartículas de sílica aminofuncionalizada apresenta todas as bandas referentes às vibrações fundamentais da sílica em 455 cm^{-1} correspondente à $\delta(\text{Si-O-Si})$, 788 cm^{-1} $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ e 1047 cm^{-1} $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ ³. Uma pequena banda em 1631 cm^{-1} , também foi observada, indicando a presença de água adsorvida na superfície da sílica.

O fato que indica que houve a ancoragem do agente sililante é o aparecimento dos modos vibracionais referentes à ligação N-H na amostra de sílica após a funcionalização, que no APTS detecta-se em 3372 , 3300 e 790 cm^{-1} para $\nu(\text{N-H})$ e em 1589 e 678 cm^{-1} para $\delta(\text{N-H})$ ^{39, 40}. Para a sílica aminofuncionalizada ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$), esses modos vibracionais foram observados apresentando bandas de baixa intensidade, ainda menores que as do próprio APTS, em 3363 cm^{-1} para $\nu(\text{N-H})$ assimétrico e em 3291 cm^{-1} para $\nu(\text{N-H})$ simétrico; em 690 cm^{-1} para $\delta(\text{N-H})$ e uma

banda de deformação um pouco deslocada em 1558 cm^{-1} ^{39, 41}. Isto indica que realmente houve a ligação do agente sililante APTS à superfície da sílica.

Nota-se que o modo vibracional $\nu(\text{C-H})\text{CH}_3$ presente no APTS desaparece na partícula aminofuncionalizada, o que nos leva a entender que houve hidrólise total destes grupos alcóxidos, pois o grupo $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ abandona a molécula de APTS na forma de etanol ao se ligar com o hidrogênio. Portanto, não há mais a presença de vibrações referentes às ligações C-H de grupos CH_3 na partícula aminofuncionalizada. Todos os demais modos vibracionais presentes na molécula de APTS são reproduzidos, alguns com um pouco de deslocamento das bandas, sendo que toda a molécula de APTS agora está ligada à partícula de sílica. Porém, não houve o aparecimento do estiramento $\nu(\text{C-N})$, o qual ocorre na mesma região do estiramento $\nu(\text{Si-O-Si})$ da sílica, que se apresenta como uma banda muito alargada. Desta forma, $\nu(\text{C-N})$ deve estar encoberta. Na Tabela 3 tem-se todos os modos vibracionais encontrados nos espectros mostrados.

Tabela 3 – Comparação das atribuições de bandas de absorção na região do infravermelho entre os espectros de APTS e $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$. ^{38, 39, 41}

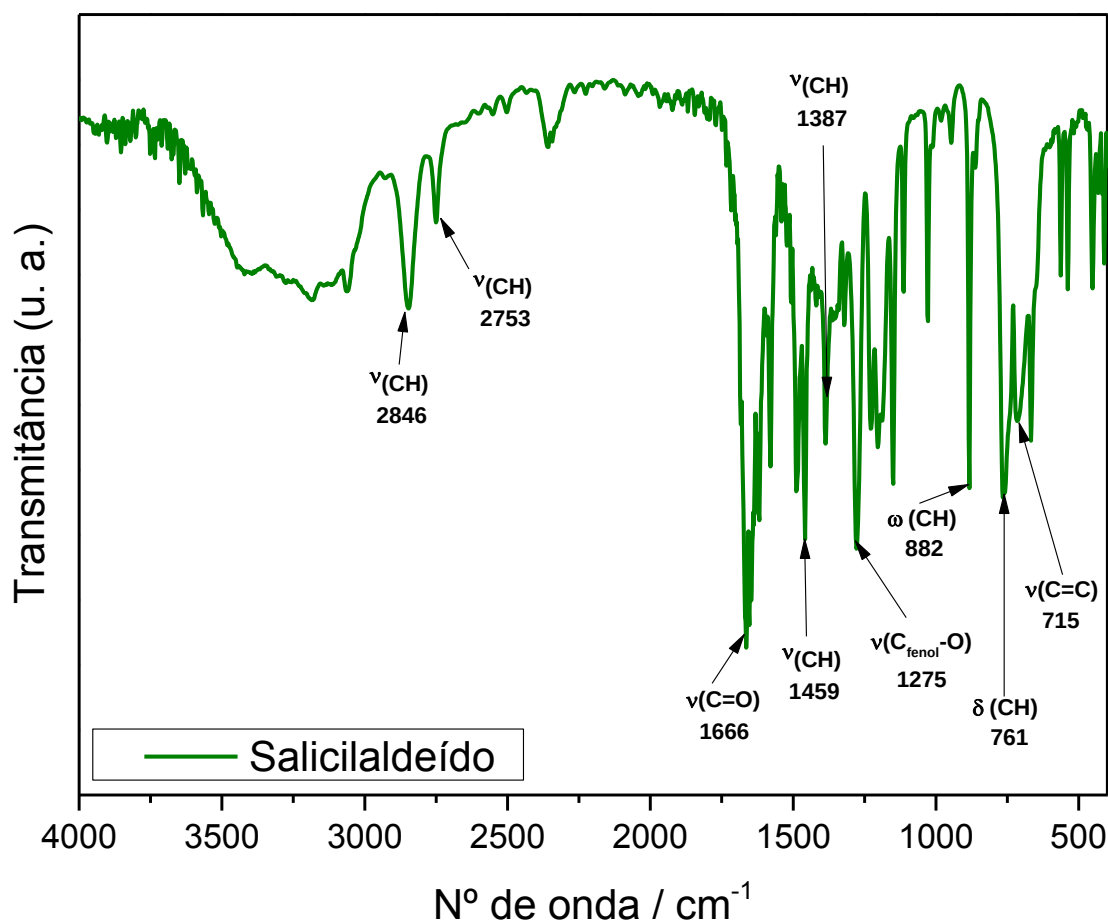
APTS / (cm^{-1})	$\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ / (cm^{-1})	Atribuição
3372	3363	$\nu(\text{N-H})_{\text{as}}$
3300	3291	$\nu(\text{N-H})_{\text{s}}$
2974	-	$\nu(\text{C-H})\text{CH}_3_{\text{as}}$
2924	2932	$\nu(\text{C-H})\text{CH}_2_{\text{as}}$
2883	2881	$\nu(\text{C-H})\text{CH}_2_{\text{s}}$
1589	1558	$\delta(\text{N-H})$
1387	-	$\delta(\text{C-H})\text{CH}_3$
1166	-	$\nu(\text{C-O})_{\text{as}}$ (EtO)
1105	1047	$\nu(\text{Si-O-R e Si-O-Si})_{\text{as}}$
1086	1047	$\nu(\text{C-N e Si-O-Si})_{\text{as}}$
955	-	$\delta(\text{Si-OH})$
790	788	$\nu(\text{N-H e Si-O})_{\text{s}}$
678	690	$\delta(\text{N-H})$
464	472	$\nu(\text{Si-O-C}_2\text{H}_5)_{\text{as}}$

Fonte: Autoria própria

Para evidenciar a formação do híbrido SalpaSi-SiO₂, espera-se encontrar nos espectros aqui apresentados, o aparecimento de bandas de vibração das ligações características do salicilaldeído, que foi o reagente utilizado na etapa de iminofuncionalização para promover a formação da base de Schiff. De fato, seu espectro vibracional, descrito na Figura 25, apresenta essas vibrações características da molécula, tais como $\nu(\text{CH})$ de grupos benzaldeídos orto-substituídos em 2846 e 2753 cm⁻¹. Se compararmos essas regiões com as regiões de vibração $\nu(\text{CH})$ de aldeídos de cadeias alifáticas percebe-se um deslocamento, que ocorre devido à possibilidade de interação ou efeito estérico entre o grupo CH do aldeído e o substituinte. Como o substituinte do salicilaldeído é um grupo OH, provavelmente irá interferir nas vibrações do grupo CH por conta da formação de ligações de hidrogênio.

A presença do anel aromático é confirmada pelas bandas em 1459, 882 e 761 cm⁻¹ atribuídas às vibrações de estiramento e deformação de grupos CH benzênicos substituídos, e também pela vibração de estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromático detectada em 715 cm⁻¹ ³⁸. A banda que pode ser atribuída à vibração de estiramento entre o carbono do anel aromático e o oxigênio $\nu(\text{C}_{\text{fenol}}-\text{O})$, encontra-se na região de 1275 cm⁻¹. E a banda mais intensa do espectro em 1666 cm⁻¹ atribui-se à vibração de estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ do grupo funcional aldeído, cujo perfil de desdobramento e intensidade são aspectos característicos de espectros vibracionais de aldeídos ³⁸.

Figura 25 - Espectro vibracional de absorção na região do IV do reagente de síntese salicilaldeído.



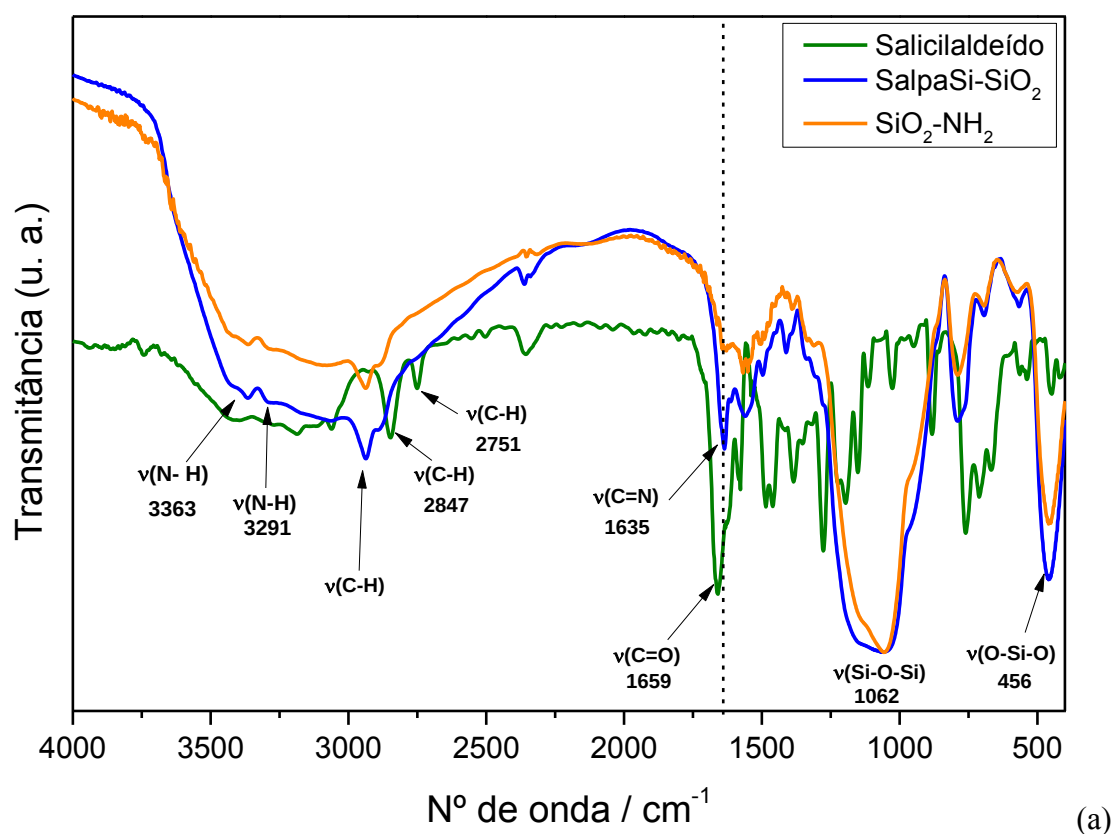
Fonte: Autoria própria

Para o ligante ancorado na partícula, SalpaSi-SiO₂, os espectros apresentados na Figura 26 mostram que todos os modos vibracionais referentes à sílica são observados, confirmando que, no decorrer das etapas, os grupamentos orgânicos ancorados não estão se desprendendo da superfície da sílica. Por outro lado, ainda é possível observar a presença dos modos vibracionais $\nu(\text{NH}_2)$ 3363 e 3291 cm⁻¹. Este fato pode nos dar indícios de que parte destes grupos não reagiu e permanece na amostra, como sugerido pelo teste com ninidrina mostrado adiante.

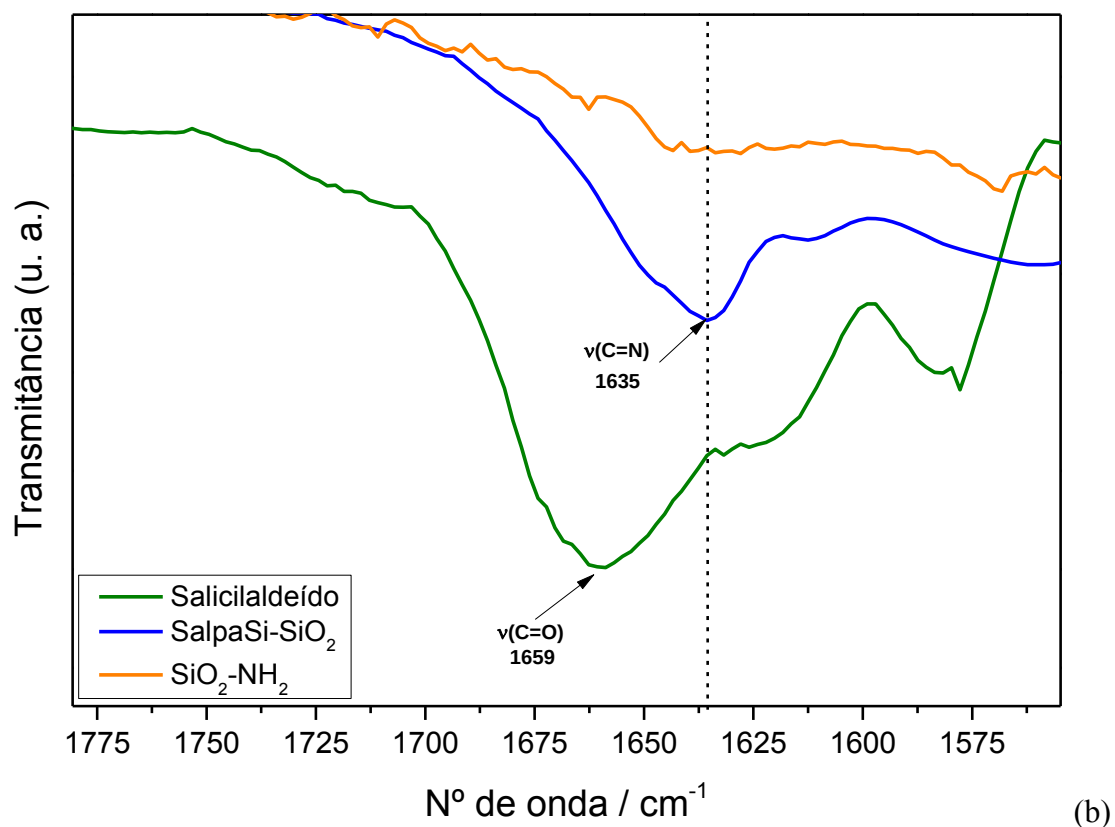
A formação da base de Schiff foi comprovada a partir do aparecimento do modo vibracional em 1635 cm⁻¹, atribuído à vibração de estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$ referente à Bases de Schiff aromáticas³⁸. O aparecimento de tal modo vibracional está relacionado ao fato de o estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ do grupo aldeído não ser mais observado, sendo essencial para a confirmação de que houve a formação deste ligante imínico. A Figura 26 apresenta o

espectro obtido e uma ampliação da região em que comprova-se a formação da base de Schiff.

Figura 26 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV do ligante (a) SalpaSi-SiO₂ e (b) uma ampliação da região de interesse.



Fonte: Autoria própria

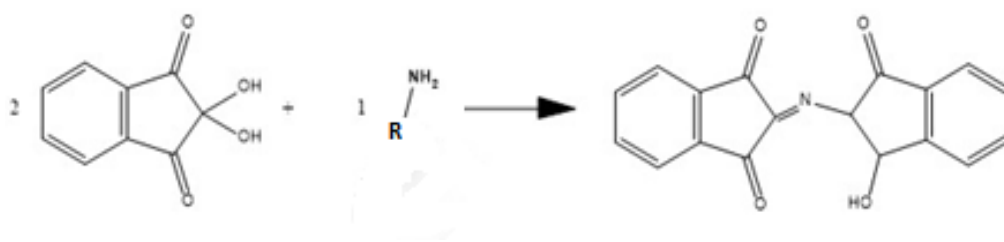


Fonte: Autoria própria

3.5.1.7 Caracterização por Titulação Potenciométrica para a quantificação dos grupos amino presentes na sílica aminofuncionalizada

Para confirmar o resultado observado por FTIR sobre a aminofuncionalização, fez-se um teste qualitativo utilizando o reagente ninidrina (2,2-diidroxihidrindeno-1,3-diona) a fim de detectar aminas primárias. De acordo com o esquema ilustrado na Figura 27, ao reagir com aminas livres, as quais estão ancoradas nas nanoesferas de sílica, uma cor azul escura ou roxa é produzida e assim é possível confirmar a presença desses grupos na amostra sintetizada.

Figura 27 – Reação genérica para a identificação de grupos aminos ancorados à superfície de sílica pelo teste da ninidrina.



Fonte: Autoria Própria

Preparou-se uma solução de ninidrina 5% (m/v) em etanol. Uma pequena quantidade de amostra, aproximadamente 7 miligramas, foi colocada em um *ependorf* e centrifugada, lavando-se duas vezes com etanol. Após isso, as partículas foram transferidas a um tubo de ensaio e adicionou-se uma quantidade pequena de solução de ninidrina. Essa mistura foi deixada em banho-maria a uma temperatura de 40 °C e após alguns segundos, a suspensão adquire coloração azul, como mostrado na Figura 28 (b).

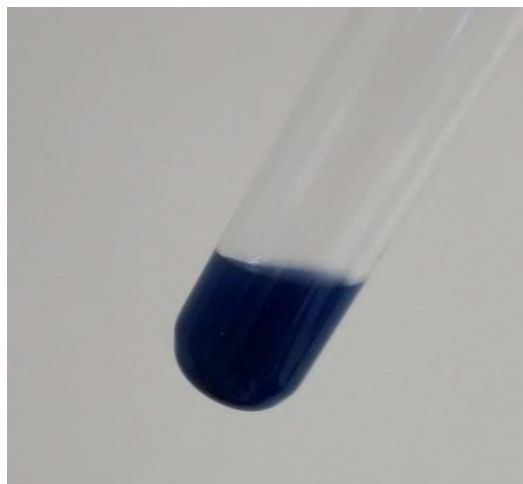
Figura 28 – (a) Solução inicial de ninidrina e (b) confirmação da presença de grupos amino na amostra de sílica aminofuncionalizada.

(a)



Solução de ninidrina inicial

(b)



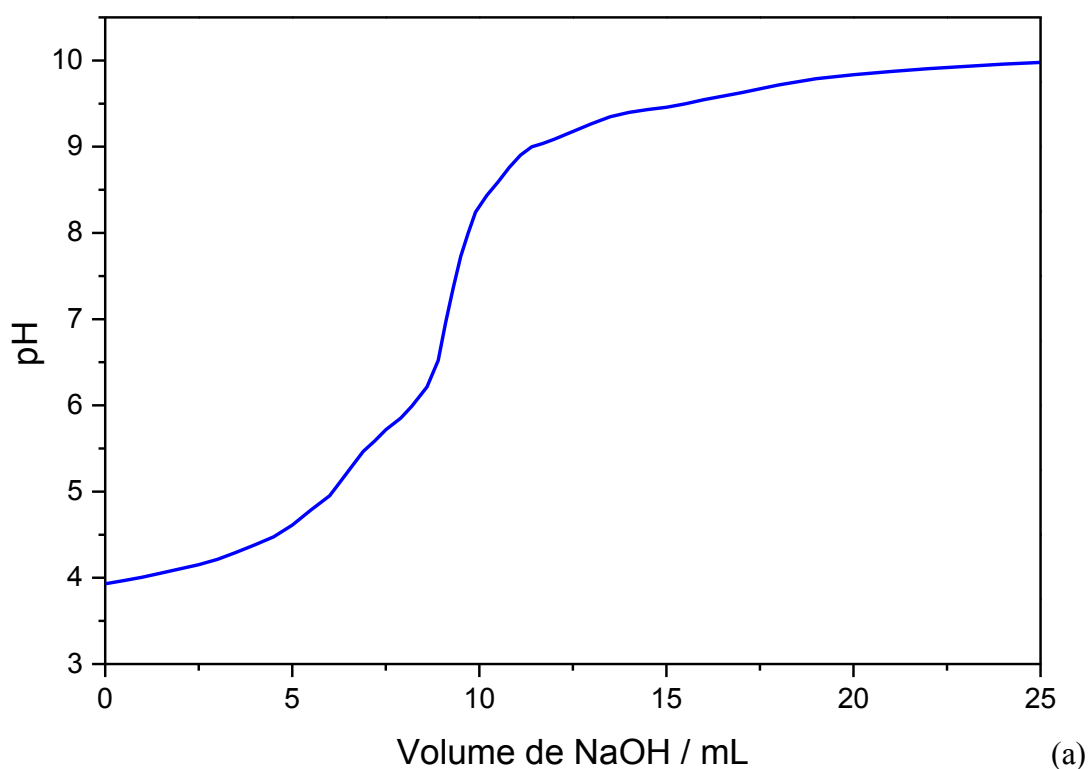
Ninidrina + SiO₂-NH₂

Fonte: Autoria própria.

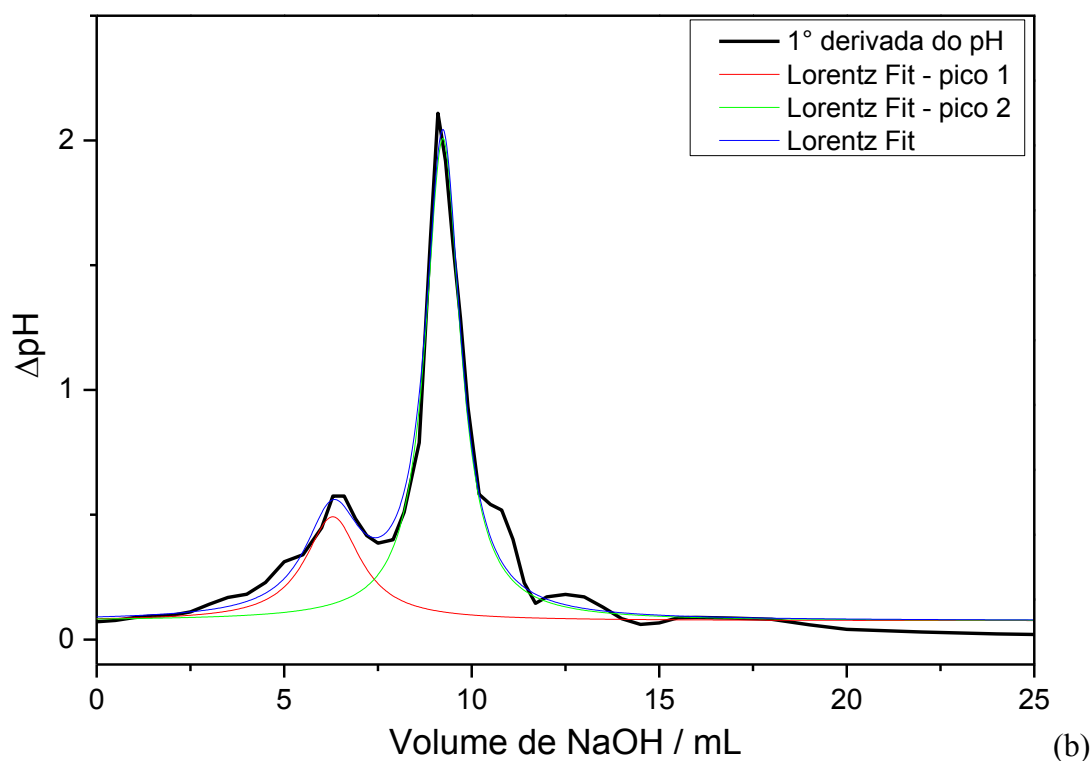
Até esse momento a presença de grupos amina na superfície da sílica foi confirmada por FTIR e pelo teste da ninidrina, no entanto, para dar sequência às etapas

de funcionalização e posterior complexação é necessária uma quantificação prévia da concentração dos grupos NH_2 das partículas. Para isso realizou-se a titulação potenciométrica das amostras, utilizando-se NaOH ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Na Figura 29 (a) tem-se a curva de titulação potenciométrica obtida para a amostra $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ e na Figura 29 (b), a primeira derivada com os ajustes de curva Lorentziana para uma melhor observação das inflexões referentes às neutralizações dos hidrogênios do grupo R-NH_3^+ .

Figura 29 - (a) Titulação potenciométrica dos grupos NH_2 das partículas aminofuncionalizadas $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ e (b) primeira derivada.



Fonte: Autoria própria.



Fonte: Autoria própria.

A partir dos valores gerados pelos gráficos e através de cálculos simples, pôde-se montar a Tabela 4 e estimar a concentração de grupos NH_2 para as duas amostras.

Tabela 4 - Dados obtidos da titulação potenciométrica referentes às neutralizações dos hidrogênios dos grupos NH_2 para as amostras SiO_2-NH_2 .

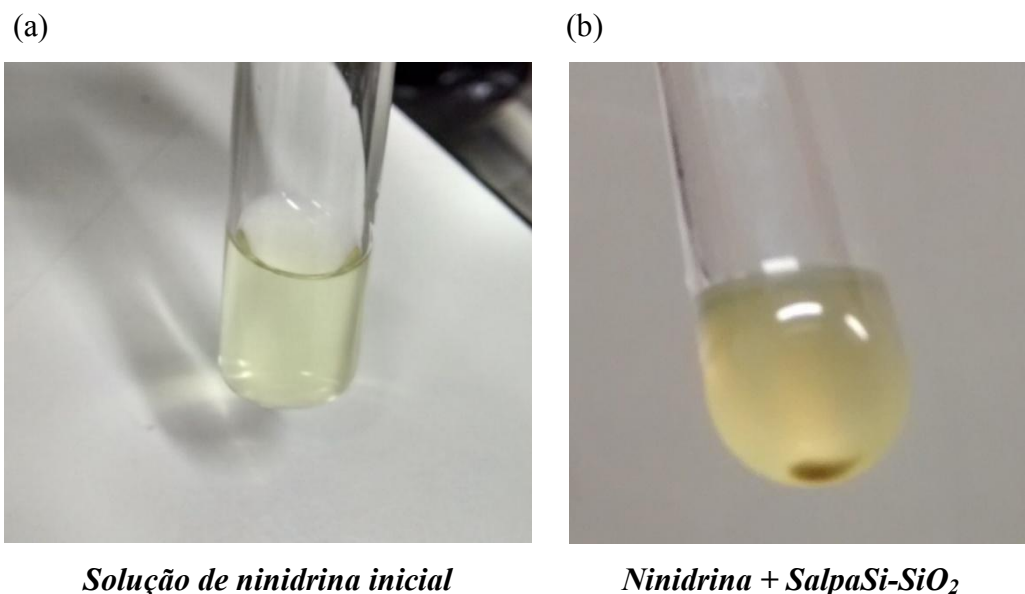
Amostra	Massa utilizada (mg)	Pico 1 (mL)	Pico 2 (mL)	Pico 2- Pico 1 (mL)	Concentração de NH_2 / mol/g
SiO_2-NH_2	3,1	6,29	9,23	2,94	$9,5 \times 10^{-4}$

Fonte: Autoria própria.

O valor de $9,5 \times 10^{-4}$ mol/g referente à concentração dos grupos amino encontrado por titulação potenciométrica está compatível com concentrações determinadas em sistemas semelhantes estudados pelo nosso grupo de pesquisa ⁴², as quais estão na ordem de grandeza de 10^{-3} mol/g, utilizando o mesmo método de caracterização. Isso quer dizer que a ancoragem da sílica com o aminossilano APTS foi realizada com sucesso.

Assim como para as partículas aminofuncionalizadas, foi necessário também, avaliar qualitativamente, se ainda restavam grupos NH_2 livres nas nanopartículas iminofuncionalizadas após a etapa de iminofuncionalização. Para isso, realizou-se o teste com o reagente de ninidrina demonstrado na Figura 30.

Figura 30 – (a) Solução inicial de ninidrina e (b) na presença da amostra de sílica iminofuncionalizada.



Fonte: Autoria própria.

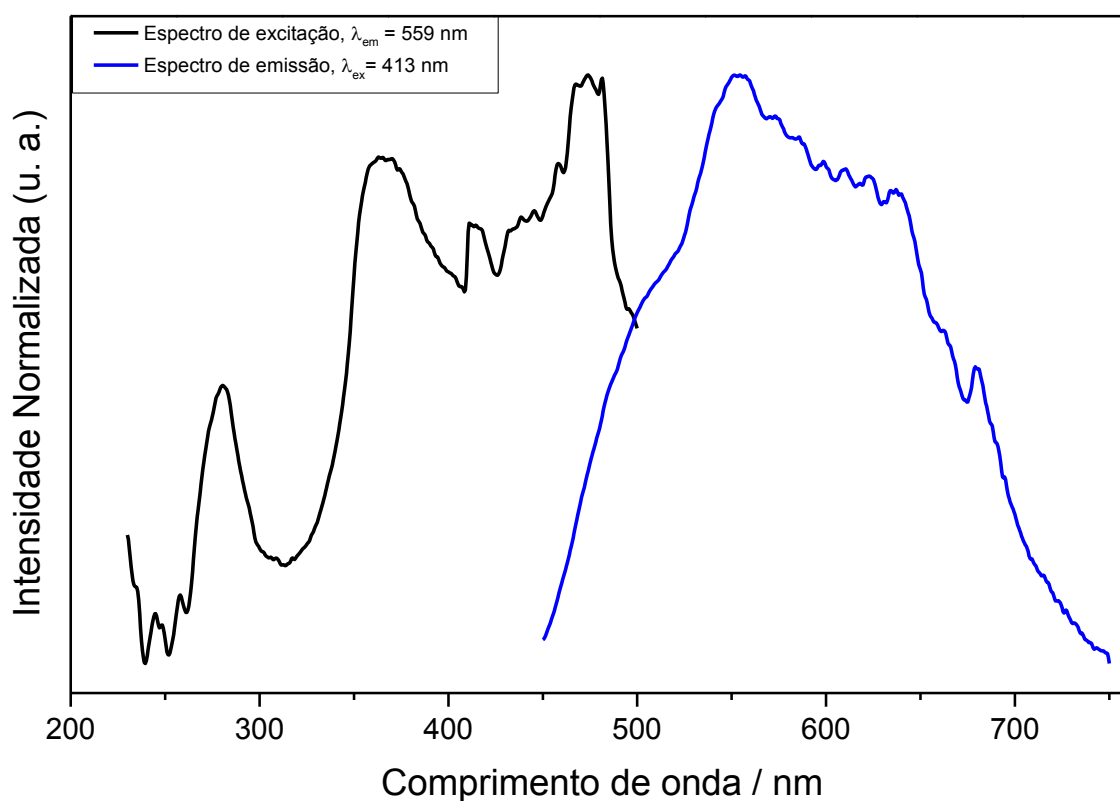
O teste é positivo quando forma-se um precipitado de coloração azul escura. Através da imagem observa-se que o precipitado ficou levemente mais escuro que sua cor original, o que nos leva a deduzir que pode ter restado uma pequena quantidade de grupos NH_2 que não reagiram para formar a base de Schiff. A presença destes grupos também foi investigada por Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho como mostrado na Figura 26.

3.5.1.8 Caracterização por Espectroscopia de Fotoluminescência do híbrido SalpaSi-SiO₂.

É sabido da literatura que bases de Schiff podem apresentar fotoluminescência. Desta forma, resolvemos investigar se esta base de Schiff ancorada às nanopartículas de sílica também possui tal propriedade.

De acordo com a Figura 31, a qual apresenta o espectro de fotoluminescência do ligante SalpaSi-SiO₂, é possível perceber que o mesmo possui uma alta luminescência em 559 nm, na região do verde. Para melhorar ainda mais a sua intensidade de emissão, será utilizado o íon Ir³⁺, o qual apresenta um grande acoplamento spin-orbital, fazendo com que a emissão do complexo formado seja intensificada.

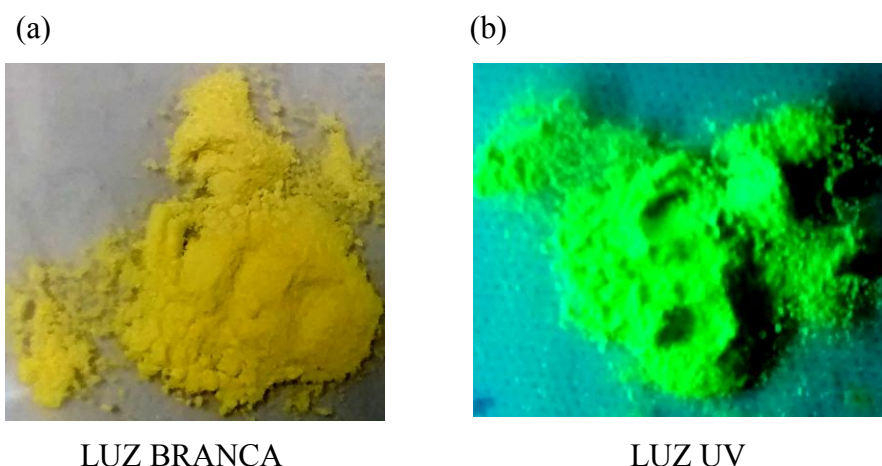
Figura 31 - Espectro de excitação e de emissão das nanopartículas de sílica iminofuncionalizadas, SalpaSi-SiO₂, utilizando $\lambda_{em} = 559$ nm e $\lambda_{ex} = 413$ nm e fenda de excitação e de emissão de 2,5 nm.



Fonte: Autoria própria

A Figura 32 traz as imagens da amostra SalpaSi-SiO₂ obtidas sob luz branca e luz ultravioleta (100-280 nm). É possível notar que a amostra apresenta emissão na região do verde, como indicado no espectro de emissão acima.

Figura 32 – Imagens obtidas sob (a) luz branca e (b) luz ultravioleta da amostra SalpaSi-SiO₂.



Fonte: Autoria própria.

3.6 CONCLUSÕES PARCIAIS

- ✓ As partículas nanométricas de SiO₂ aminofuncionalizadas foram obtidas com sucesso, apresentando-se em formato esférico, porém com formação de aglomerados. O tamanho aproximado foi estimado em 220 nm de diâmetro.
- ✓ A ligação entre o aminossilano APTS e a superfície da sílica pôde ser confirmada através dos resultados obtidos por ²⁹Si-RMN.
- ✓ O híbrido SalpaSi-SiO₂, teve sua formação comprovada pelo aparecimento do modo vibracional em 1635 cm⁻¹, atribuído ao n(C=N) referente à Bases de Schiff aromáticas. Essa comprovação é importante para as seguintes etapas de complexação com Eu³⁺ e Ir³⁺.
- ✓ O híbrido também apresentou uma intensa luminescência na região do verde, o que o torna um bom candidato a ser utilizado como “antena” na transferência de energia para o íon Eu³⁺.

4 SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DOS LIGANTES E DOS COMPLEXOS [Eu(salen)₂], [Gd(salen)₂], [Eu(salba)₃], [Gd(salba)₃] E [Ir(ppy)₂(salba)]

4.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1.1 Luminescência e os íons lantanídeos

A luminescência é um fenômeno característico de materiais que possuem como principal propriedade a capacidade de converter certos tipos de excitações, como por exemplo, ultravioleta, infravermelho, raios X, entre outras, em radiação na forma de fótons especialmente na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo. Esses materiais são chamados de luminescentes ou luminóforos (antigamente chamados fósforos) ⁴³ e são altamente aplicados em diversas áreas em que atuam os dispositivos de emissão, a radiologia médica, os lasers, os cintiladores, e na área biológica são utilizados como marcadores, entre outros fins ^{44, 45, 46}.

As terras-raras compreendem um grupo relativamente abundante e são compostos por dois elementos químicos do grupo 3 (antigo IIIB), o escândio e o ítrio, e 15 elementos químicos da série Lantanídica (denominados Ln), indo do lantânio ao lutécio. Na Tabela 5 está indicada a configuração eletrônica dos elementos terras-raras.

Tabela 5 - Configuração eletrônica dos elementos terras-raras.

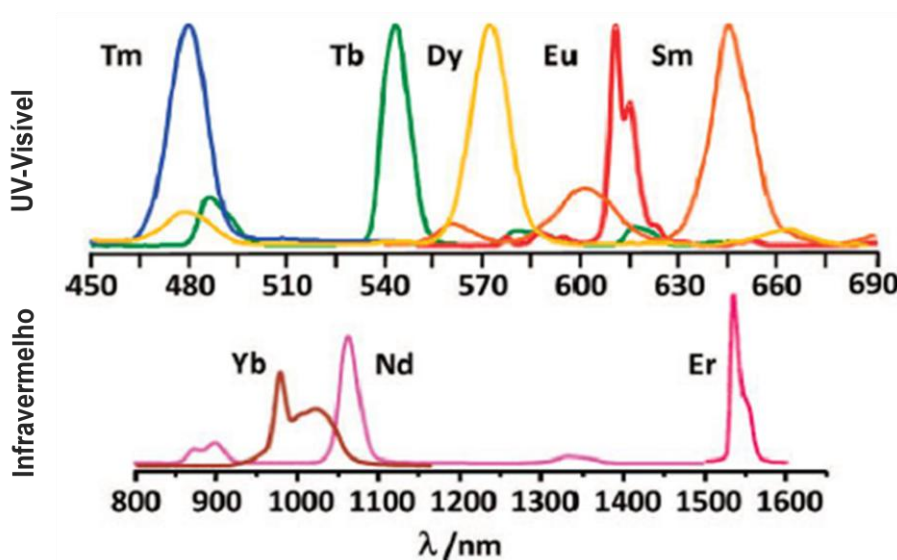
Elemento TR	Configuração Eletrônica	Configuração Eletrônica (TR ³⁺)	S Σs	L $\Sigma \ell$	J $\Sigma (L+S)$	Elétrons 4f
Sc (21)	[Ar] 3d ¹ 4s ²	[Ar] 3d ⁰	0	0	0	
Y (39)	[Kr] 4d ¹ 5s ²	[Kr] 4d ⁰	0	0	0	
La (57)	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁰	0	0	0	
Ce (58)	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹	1/2	3	5/2	↑
Pr (59)	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²	1	5	4	↑↑
Nd (60)	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³	3/2	6	9/2	↑↑↑
Pm (61)	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	2	6	4	↑↑↑↑
Sm (62)	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵	5/2	5	5/2	↑↑↑↑↑
Eu (63)	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	3	3	0	↑↑↑↑↑↑
Gd (64)	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	7/2	0	7/2	↑↑↑↑↑↑↑
Tb (65)	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	3	3	6	↑↓↑↑↑↑↑↑
Dy (66)	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	5/2	5	5/2	↑↓↑↓↑↑↑↑↑↑
Ho (67)	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	2	6	8	↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑↑↑
Er (68)	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹	3/2	6	15/2	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑↑↑
Tm (69)	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²	1	5	6	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑↑↑
Yb (70)	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	1/2	3	7/2	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑↑↑
Lu (71)	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	0	0	0	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓

Fonte: Adaptado da referência 12.

As propriedades químicas e físicas dos elementos lantanídeos são muito semelhantes. Isto é uma consequência de sua configuração eletrônica. De acordo com a Tabela 5, os íons lantanídeos apresentam configuração [Kr] 4d¹⁰ 4fⁿ 5s² 5p⁶, sendo a subcamada 4fⁿ preenchida de 0 a 14 ao longo da série. Esta subcamada 4fⁿ é mais interna que as camadas preenchidas 5s² 5p⁶ e desta forma, os elétrons dos orbitais f estão blindados pelos elétrons dos orbitais 5s² 5p⁶. Por conta disso, os elétrons 4f sofrem pouca influência do campo elétrico externo ao redor do íon. Esta configuração 4fⁿ apresenta também, níveis discretos de energia relacionados aos números quânticos azimutal (L), de spin total (S) e de momento angular total (J, sendo $|L-S| \leq J \leq L+S$), os quais são descritos pelo símbolo ^{2S+1}L_J. Com exceção do íon La³⁺, que possui a camada

4f vazia e o Lu^{3+} que possui a camada 4f cheia, a maior parte dos compostos dos íons lantanídeos apresenta propriedades luminescentes bem definidas e facilmente reconhecíveis nas regiões do UV-Vis ao infravermelho ⁴⁷. A Figura 33 apresenta essas transições 4f - 4f de alguns lantanídeos.

Figura 33 – Espectros de luminescência de alguns lantanídeos sob excitação no UV-visível.



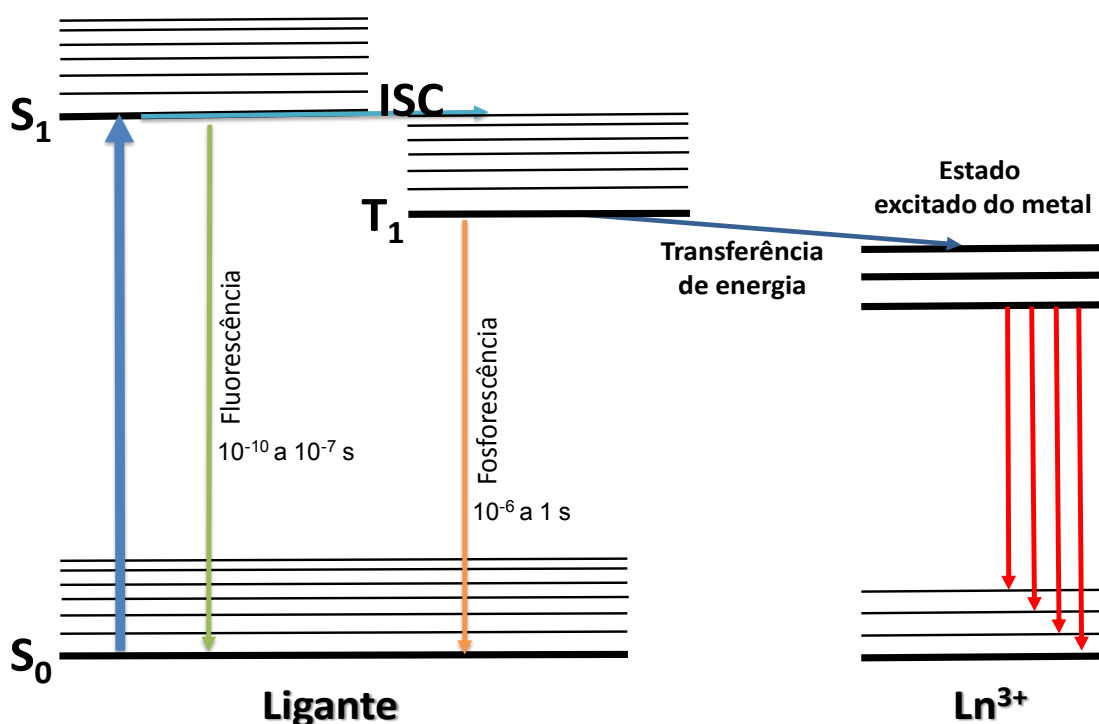
Fonte: Figura retirada da referência 48.

Outro fator que deve ser levado em consideração para o caso da intensidade das transições 4f-4f é a interação do campo cristalino. Tais transições acontecem, em sua grande maioria, pelo mecanismo de dipolo elétrico e não são permitidas pela regra de seleção de Laporte. Esta regra proíbe transições por dipolo elétrico entre estados de mesma paridade, ou seja, transições no interior de uma configuração eletrônica, como por exemplo, transições 4f-4f para o íon livre. Porém, essa regra pode ser relaxada se a simetria do campo ligante em que o íon lantanídeo estiver inserido, não apresentar centro de inversão, pois a distorção da simetria esférica do íon livre leva a uma mistura de configurações eletrônicas de paridades opostas, orbitais 4f com 5d do íon. Se a simetria do campo ligante apresentar centro de inversão, a distorção também pode ocorrer, mas não leva a mistura de estados com paridades opostas. Sendo assim, a regra de Laporte é mantida, pois os estados resultantes continuam com paridades bem definidas ⁴⁹.

4.1.2 Complexos de íons lantanídeos

A transferência de energia intramolecular nos complexos lantanídeos logo após a excitação por luz UV próxima tem sido objeto de muitos estudos ^{26, 50}. Os íons lantanídeos, em geral, possuem excelentes propriedades luminescentes, porém apresentam baixa absortividade molar (aproximadamente $10 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), devido às restrições impostas pelas regras de seleção de Laporte e Spin, mas este problema pode ser contornado utilizando-se ligantes que apresentem alta absortividade molar e que consigam transferir eficientemente a energia absorvida via cruzamento intersistema do estado tripleto do ligante para o íon lantanídeo. Essa transferência de energia é chamada de “efeito antena” ⁵¹. Um diagrama de Jablonski simplificado, apresentado na Figura 34, exemplifica essa transferência de energia entre os estados.

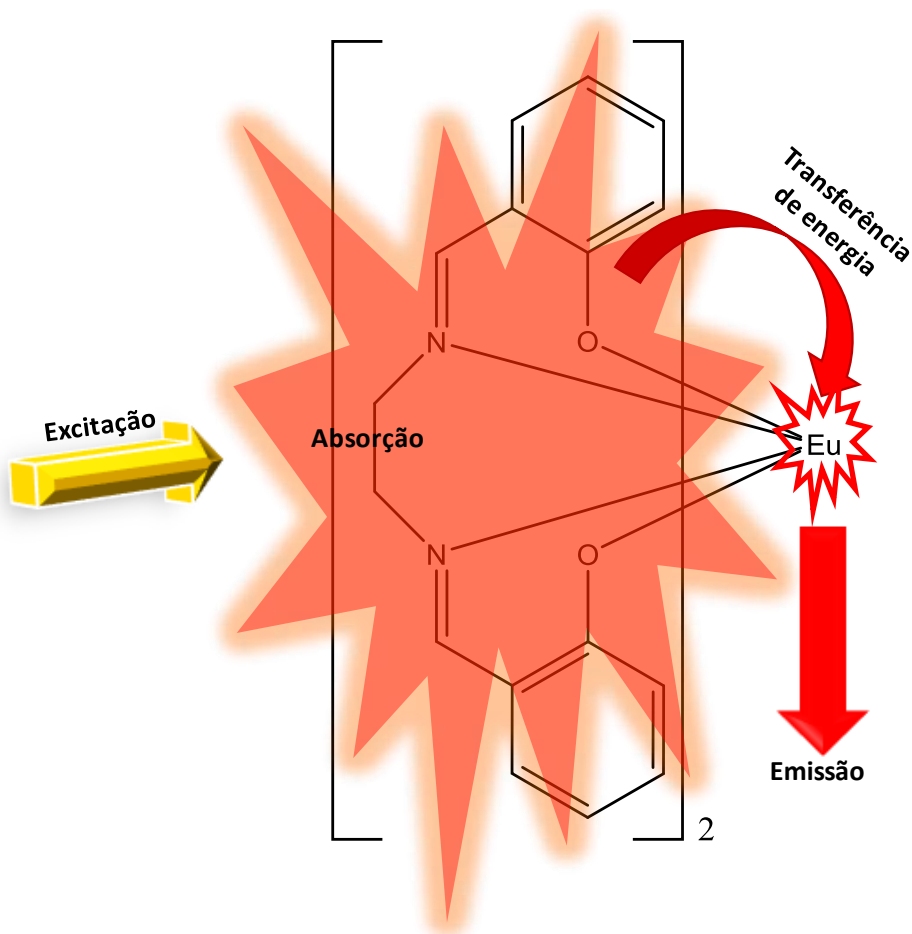
Figura 34 - Diagrama de Jablonski simplificado, exemplificando a transferência de energia entre o ligante e o íon lantanídeo Ln^{n+} . (onde S – estado singlete, T – estado tripleto e ISC – cruzamento intersistema).



Fonte: Figura adaptada da referência 23.

Para exemplificar melhor, usaremos um complexo de európio $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$ que foi sintetizado neste trabalho. Logo após a irradiação da parte orgânica do complexo, é possível observar as linhas de emissão atômica do íon Eu^{3+} . A excitação direta do íon lantanídeo trivalente não é responsável pela emissão observada. A emissão é resultado de uma transferência interna de energia do ligante às subcamadas 4f do íon metálico central ⁵¹. Um esquema de como essa transferência de energia ocorre em um complexo de európio está exemplificado na Figura 35.

Figura 35 - Esquema do mecanismo de transferência de energia e emissão do complexo de európio.



Fonte: Autoria própria

É desejável que o nível tripleto do ligante possua energia um pouco superior ao nível emissor do íon lantanídeo, para que este último seja eficientemente populado. Se a energia do estado tripleto for muito próxima (ressonante) ou abaixo da energia do estado emissor do íon lantanídeo, as taxas de retrotransferência serão muito altas, podendo-se observar o fenômeno de fosforescência ($T \rightarrow S_0$) ou até fluorescência

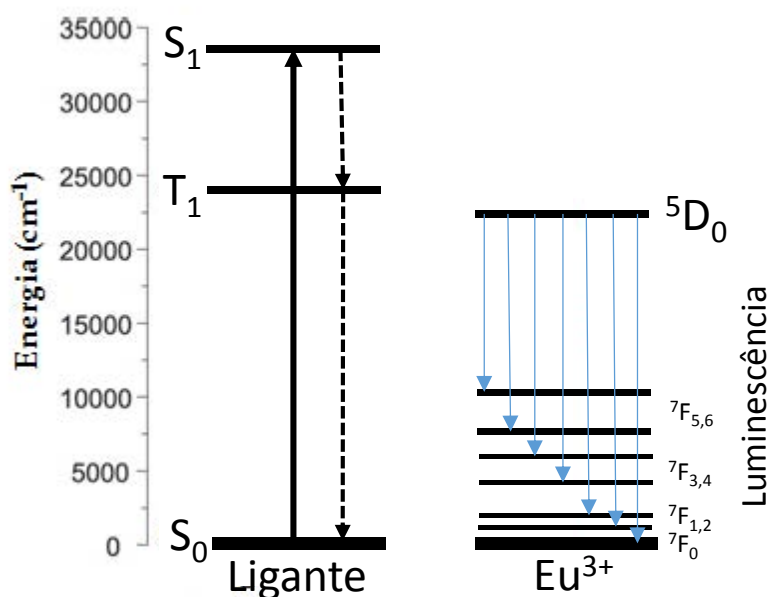
($S_1 \rightarrow S_0$) do ligante. Portanto, é muito importante a determinação da posição do nível tripleto no estudo de ligantes com potencial aplicação em complexos de lantanídeos ^{26, 49}. Apesar de ser um parâmetro muito importante, a eficiência da emissão ainda dependerá de processos não-radiativos que não estão sendo considerados nesta aproximação.

4.1.2.1 O Európio

Dentre os íons lantanídeos, os compostos de Eu^{3+} têm sido muito relatados em grande parte dos trabalhos sobre luminescência devido suas características próprias, tais como: múltiplas emissões por conta das várias transições eletrônicas, apresentando forte luminescência no visível (alaranjado ou vermelho); quando em complexos com ligantes, as intensidades relativas e as características das bandas de emissão são influenciadas pelo ligante. É um ótimo candidato para o uso como sondas luminescentes em sistemas biomoleculares devido sua propriedade luminescente.

O íon Eu^{3+} possui configuração $[\text{Kr}] 4d^{10} 4f^6 5s^2 5p^6$ e os níveis de energia da transição $4f^6$ são apresentados no diagrama da Figura 36 com notação $^{2S+1}L_J$.

Figura 36 - Diagrama de energia para o íon Eu^{3+} , representando as transições do estado excitado 5D_0 para os estados fundamentais 7F_J .



Fonte: Figura modificada da referência 52.

O termo de menor energia é um septeto ($2S+1=2 \times 3 + 1 = 7$) e o momento orbital de menor energia é $L=3$, que corresponde ao termo F. Logo, tem-se 7F_J , onde J corresponde a valores no intervalo de $|L+S|$ e $|L-S|$ ou seja, $0 < J < 6$. Como o número de elétrons f é menor que 7, o estado fundamental é o 7F_0 . As emissões dos níveis 5D_0 para os ${}^7F_{0-4}$ são observadas na região de 580 a 710 nm⁵³.

4.1.3 Luminescência baseada em complexos de irídio

Atualmente, um dos sistemas que mais tem chamado a atenção de pesquisadores em estudos na área de luminescência são os complexos de irídio(III) devido às suas excelentes propriedades óticas^{54, 55, 56}. O interesse no estudo desses materiais vem sendo compreender os mecanismos de transferência de energia para modelar propriedades como eficiência, cor de emissão e estabilidade. Sabe-se que os complexos de Ir^{3+} apresentam emissões ao longo da faixa espectral que compreende a luz visível, com tempos de vida de emissão curtos (microsegundos) e altas eficiências quânticas. Devido ao rápido desenvolvimento da tecnologia de celulares, computadores, *tablets*, dentre outros equipamentos, a indústria tem se preocupado em desenvolver dispositivos cada vez mais compactos e eficientes. Dentro deste contexto, materiais emissores que apresentem as propriedades de eficiência, cor e estabilidade, como os complexos de irídio(III), tornam-se altamente interessantes para aplicações em telas de visualização, das quais destacam-se os OLEDs (diodos orgânicos emissores de luz)⁵⁶.

Compostos orgânicos apresentam estado fundamental singlete e quando excitados a um estado excitado singlete, a emissão ocorre por fluorescência num tempo de vida curto, devido esta transição ser permitida pela regra de seleção de spin. Já a transição do estado fundamental singlete a um estado excitado tripleto é proibida por spin e a emissão que ocorre é a fosforescência e o tempo de vida deste estado tripleto é longo. Teoricamente, há quatro formas de multiplicidades possíveis para o estado excitado, sendo um singlete e três tripletos, isso quer dizer que a emissão fluorescente equivale a 25% e a emissão fosforescente 75%⁵⁶. Desta forma, para se obter um dispositivo fosforescente e aproveitar 100% dos estados excitados, é necessário um mecanismo que misture os estados com transferência de carga singlete TCML (${}^1\text{TCML}$) e tripleto TCML (${}^3\text{TCML}$) com o estado tripleto do ligante (${}^3\text{L}$). Esta mistura gera um estado tripleto híbrido (${}^3\text{L}-{}^3\text{TCML}$) de mais baixa energia com alta eficiência de emissão à temperatura ambiente e com curto tempo de vida do estado excitado.

Elementos de transição pesados, como o Rênio, Ósmio, Irídio e Platina ⁵⁷, apresentam um grande acoplamento spin-orbital, promovendo uma forte mistura de estados com os orbitais dos ligantes orgânicos. Desta forma, para obter-se uma maior eficiência de emissão fosforescente dos ligantes imínicos estudados neste trabalho, optou-se pela utilização de complexos de irídio. A emissão destes complexos deve-se aos orbitais moleculares formados a partir da interação do ligante orgânico com o centro metálico e a cor proveniente desta emissão será característica do ligante.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Esta etapa foi realizada visando a otimização dos parâmetros para a complexação com íons Eu^{3+} e Ir^{3+} . Desta forma, realizou-se síntese de ligantes imínicos iguais aos que serão anexados à superfície das nanopartículas de sílica e também os complexos correspondentes com os íons Eu^{3+} e Ir^{3+} a fim de estudar o comportamento desses íons quando coordenados a uma base de Schiff mímica às que serão apresentadas no próximo capítulo. Portanto, esta etapa contou com os seguintes objetivos específicos:

- Preparação e caracterização dos ligantes imínicos sililado Salba e não sililado SalpaSi.
- Caracterização do ligante Salen.
- Preparação e caracterização de complexos de Eu^{3+} e Gd^{3+} com a base de Schiff não sililada, denominada Salen;
- Preparação e caracterização de complexos de Eu^{3+} e Gd^{3+} com a base de Schiff não sililada, denominada Salba;
- Preparação do complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]$ a partir do dímero precursor $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2]$ com o ligante Salba.

4.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

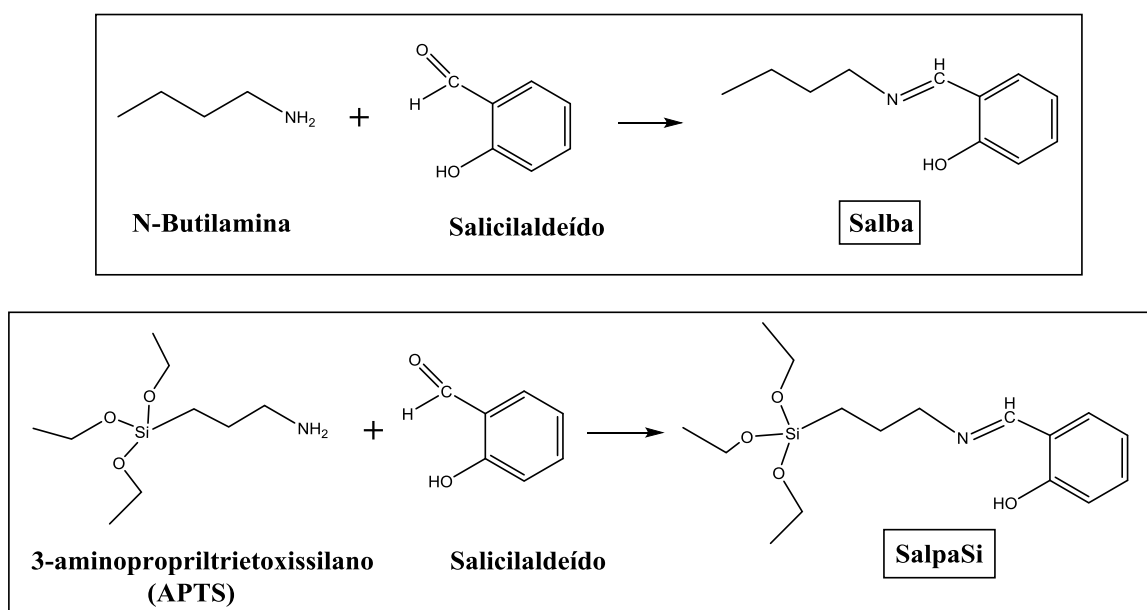
4.3.1 Síntese dos ligantes Salba e SalpaSi.

Foram preparados mais dois ligantes do tipo base de Schiff, com o intuito de mimetizar o ligante SalpaSi/sílica, o qual está ancorado à superfície da sílica. Esta etapa foi realizada visando a otimização dos parâmetros para a complexação com íons Eu^{3+} e Ir^{3+} . Desta forma, realizou-se um procedimento para produzir um ligante sililado “SalpaSi” (que contém o aminosilano, responsável por ancorar sobre a superfície da sílica) e um ligante não sililado “Salba” (que não contém grupamento de silano). A nomenclatura utilizada para estes ligante segue a mesma proposta especificada no item 3.3.3. Sendo o nome SalpaSi, a combinação de “sal” (**sal**icilaldeído) e “paSi” (**3-aminopropil**tri etoxissilano - APTS), e Salba, a combinação “Sal” de (**sal**icilaldeído) e “ba” de (**butilamina**)⁵⁸.

Primeiramente fez-se uma condensação do salicilaldeído (40 mmol) com N-Butilamina (40 mmol). Preparou-se uma solução dos dois reagentes em 30 mL de metanol, misturando-se 4,3345 mL de salicilaldeído e 4,9141 mL de N-Butilamina. Esses volumes foram medidos com micropipeta. A mistura foi submetida a refluxo por 2 horas à temperatura de 65 °C com agitação em banho-maria. Ao final da reação, a mistura foi deixada somente em aquecimento para a evaporação total do metanol. Formou-se um óleo de coloração amarela intensa⁵⁹.

Para a preparação do ligante SalpaSi preparou-se uma solução etanólica misturando-se 10 mL de etanol com 1,0836 mL de salicilaldeído (10 mmol). Essa solução foi adicionada a uma solução etanólica de 10 mL de etanol com 2,3635 mL de APTS. A mistura permaneceu em agitação magnética por 2 horas e após esse tempo, o solvente foi evaporado em um rotaevaporador, obtendo-se o ligante SalpaSi, um óleo amarelo intenso. A Figura 37 apresenta as reações para a formação dos ligantes Salba e SalpaSi.

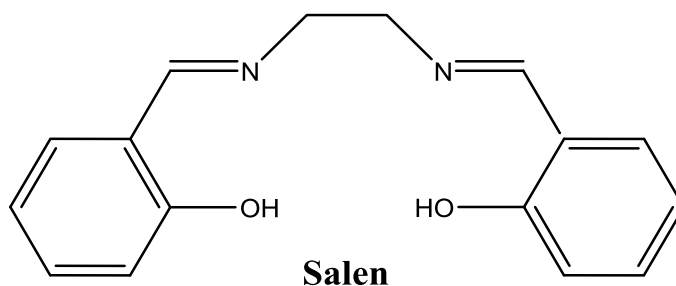
Figura 37 – Representação das reações de formação dos ligantes Salba e SalpaSi.



Fonte: Autoria própria

Além destes ligantes sintetizados em nosso laboratório, que são bidentados, também um outro ligante do tipo base de Schiff nos foi doado pelo Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira e seu aluno de mestrado Wesley Bruno Machini, o chamado Salen (Figura 38), que é tetradentado e foi sintetizado no Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores (GPES) da FCT – UNESP de Presidente Prudente.

Figura 38 – Representação da estrutura do ligante Salen.



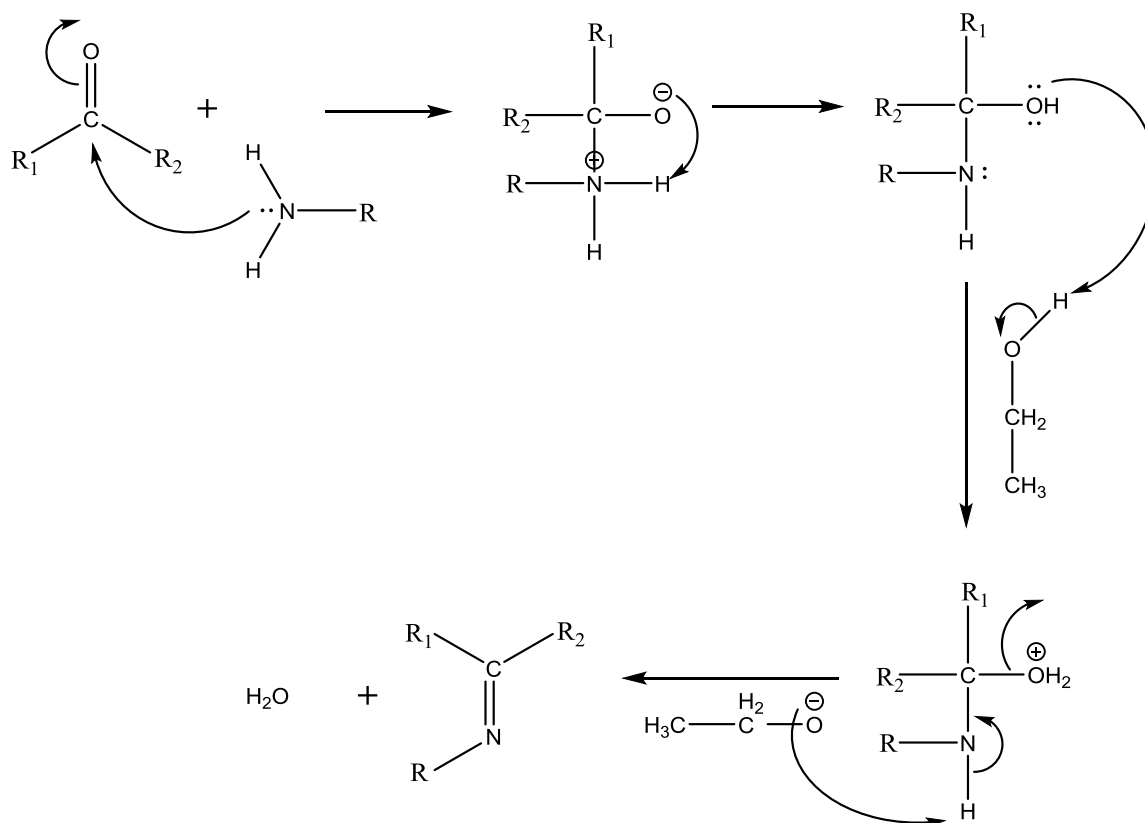
Fonte: Autoria própria

Todos estes ligantes são bases de Schiff e um mecanismo para suas formações está demonstrado na Figura 39, na qual uma cetona reage com uma amina primária. A eficiência do método de preparação de iminas está na utilização de compostos que

apresentem grupos carbonila altamente eletrofilicos e aminas fortemente nucleofilicas

60.

Figura 39 – Mecanismo de formação de uma base de Schiff a partir de uma cetona e uma amina primária.



Fonte: Figura adaptada da referência ⁶⁰.

Os ligantes sintetizados nesta etapa, bem como aquele concedido pelo GPES, foram caracterizados por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível e Espectroscopia de Fotoluminescência. A partir deles foram sintetizados os complexos e os conjugados descritos neste capítulo.

4.3.2 Síntese dos complexos $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$ e $[\text{Gd}(\text{salen})_2]$

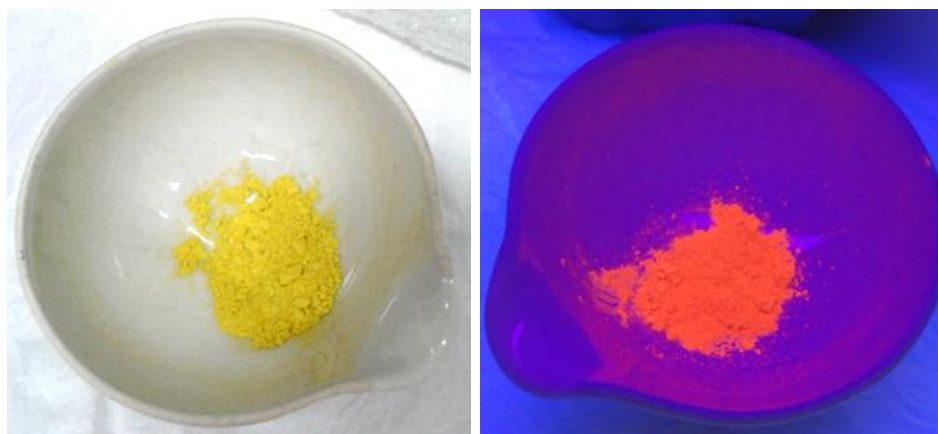
Os complexos $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$ e $[\text{Gd}(\text{salen})_2]$ foram preparados baseados em procedimentos descritos na literatura ⁶¹.

Em um béquer de 50 mL adicionou-se 13 mL de uma solução de EuCl_3 (0,7 mmol) em 5 mL de etanol em banho de ultrassom por 1 minuto. Neste mesmo béquer, acrescentou-se uma solução de 0,03 g de NaOH, que foi utilizado para desprotonar a base e facilitar a complexação, numa mistura de 5 mL de etanol com 4 mL de CH_2Cl_2 . Em outro béquer adicionou-se 4 mL de CH_2Cl_2 e uma massa de 0,3920 g do ligante Salen (1,46 mmol). A solução do ligante foi vertida, aos poucos, à solução de EuCl_3 , já em agitação magnética à temperatura ambiente. A reação se processou por 3 horas e após isso o complexo formado foi deixado em repouso durante a noite. No outro dia, o complexo foi centrifugado a 5000 rpm por 10 minutos e lavado com 15 mL de etanol por três vezes. O material foi seco em estufa a 70 °C por 6 horas para a evaporação do solvente restante. O complexo formado (Figura 40) apresentou coloração amarela sob luz branca e vermelha sob luz ultravioleta (280-320 nm) e uma massa final igual a 0,3091 g com rendimento de 64,4%.

O mesmo procedimento foi realizado para a síntese do complexo $[\text{Gd}(\text{salen})_2]$, nas mesmas proporções, partindo-se de uma solução de GdCl_3 (0,14 mmol). Porém o precipitado formado se apresentou muito fino e por conta disso foi deixado em repouso por um dia e meio para melhorar a precipitação e em seguida foi filtrado à vácuo e seco em estufa a 60 °C por 4 horas. O rendimento para esta reação foi de 53,1% e o produto formado apresentou coloração amarela intensa com uma massa final de 0,0506 g.

Os dois complexos foram caracterizados por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-visível, Espectroscopia de Fotoluminescência, Espectrometria de Massas e Titulação Complexométrica.

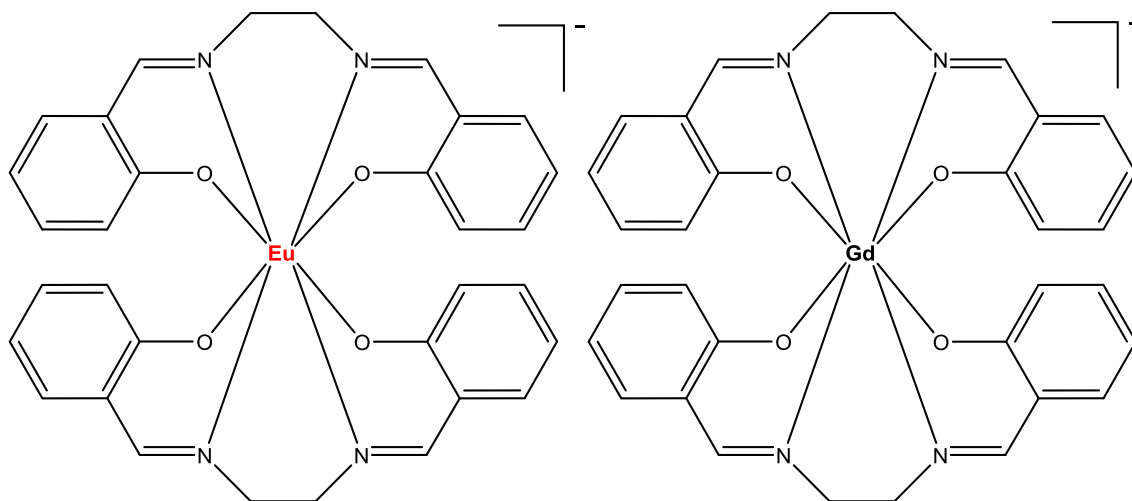
Figura 40 – Fotografia do complexo $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$ sob luz branca e luz ultravioleta.



Fonte: Autoria própria.

As estruturas esperadas para os complexos $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$ e $[\text{Gd}(\text{salen})_2]$ estão ilustradas na Figura 41.

Figura 41 – Representação esquemática dos complexos $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$ e $[\text{Gd}(\text{salen})_2]$.



Fonte: Autoria própria

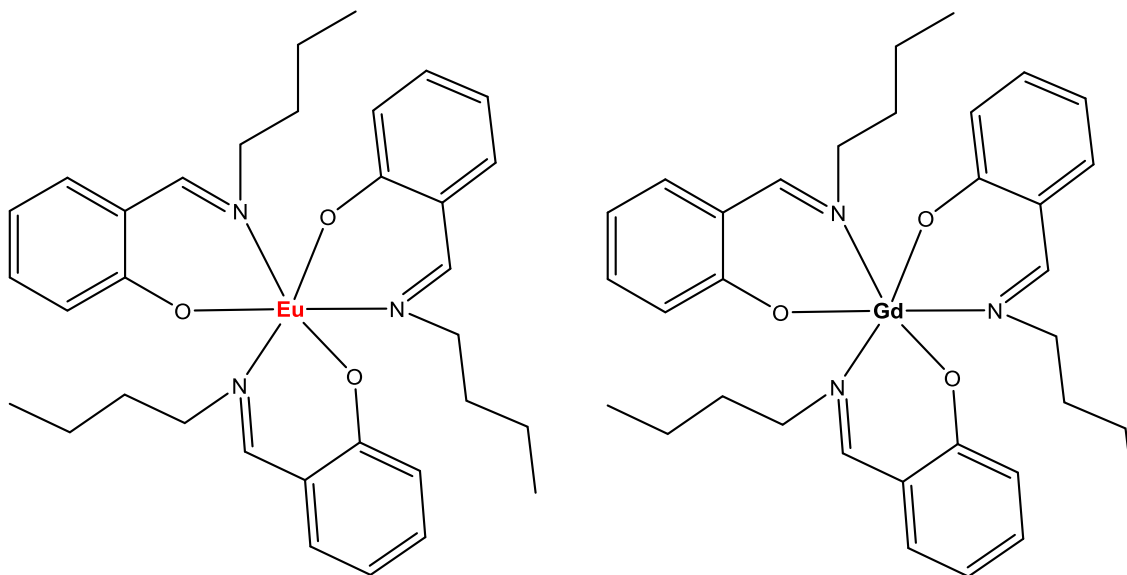
4.3.3 Síntese dos complexos $[\text{Eu}(\text{salba})_3]$ e $[\text{Gd}(\text{salba})_3]$

Num béquer de 50 mL, colocou-se 12,9249 mL (0,73 mmol) de solução de EuCl_3 e 5 mL de etanol. Ligou-se a agitação magnética e ajustou-se a temperatura a 60°C . Pesou-se uma massa de 0,4345 g (2,35 mmol) do ligante Salba, fez-se uma suspensão em 5 mL de etanol e adicionou-se essa suspensão gota a gota à solução de EuCl_3 . A mistura ficou em agitação por 2 horas. Ao término da reação, obteve-se um precipitado muito fino, então deixou-se o complexo em repouso por alguns dias para o envelhecimento do precipitado. Após esse tempo, o complexo foi filtrado a vácuo e seco em dessecador por 24 horas. A massa final obtida foi de 0,0668 g e o rendimento foi de 13%. O complexo de $\text{Gd}(\text{salba})_3$ foi preparado em refluxo a 80°C por 2 horas, seguindo as mesmas proporções e os mesmos parâmetros de síntese. O precipitado formado era muito fino e no momento da filtração à vácuo houve muitas perdas e por conta disso o rendimento desta reação foi baixo, de apenas 8,2%.

Os produtos obtidos foram caracterizados por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-visível, Espectroscopia de Fotoluminescência e Espectrometria de Massas. A Figura 42

representa uma possível estrutura para os complexos $\text{Eu}(\text{salba})_3$ e $\text{Gd}(\text{salba})_3$. Nestas estruturas falta completar o número de coordenação do íon Eu^{3+} , que provavelmente se completa com moléculas do solvente.

Figura 42 – Representação de uma possível estrutura para os complexos $\text{Eu}(\text{salba})_3$ e $\text{Gd}(\text{salba})_3$.



Fonte: Autoria própria

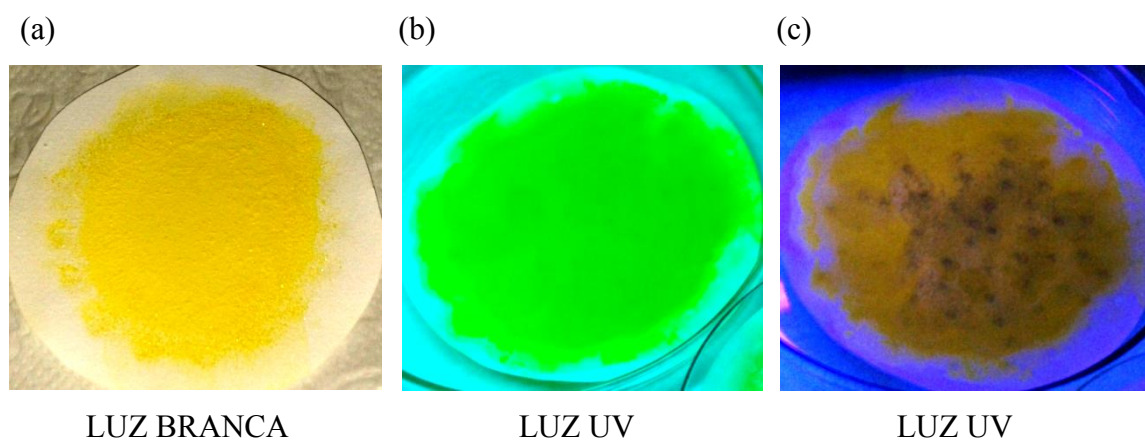
4.3.4 Síntese do complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]$ a partir do dímero precursor $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2]$

A um balão de fundo redondo de 100 mL foi adicionada uma massa do dímero de 0,1472 g (0,137 mmol), seguido da adição de 25 mL de 2-etoxietanol e a massa de 0,4714 g de K_2CO_3 (0,3 mmol). Essa mistura foi deixada em aquecimento a 105 °C e refluxo por 30 minutos, apresentando-se turva e com uma coloração amarela intensa. Em seguida adicionou-se a massa de 0,0535 g do ligante Salba (0,3 mmol) dissolvida em 5 mL de 2-etoxietanol. Após a adição, a mistura apresentou-se com uma coloração castanha clara e translúcida e permaneceu em refluxo a 105 °C por 17 horas sob atmosfera de nitrogênio.

Ao término da reação, transferiu-se a solução para um béquer de 250 mL e adicionou-se água equivalente ao dobro da quantidade de solução. Conforme adicionava-se a água, o precipitado subia pela parede do béquer. O material foi filtrado

à vácuo, lavando-se com água, etanol e hexano. Por fim, o material foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas, obtendo-se uma massa final de 0,1105 g e um rendimento de 59,4%. Após a formação do complexo, este apresentou coloração amarela sob luz branca, verde sob luz ultravioleta (100-280 nm) e laranja sob luz ultravioleta (280-320 nm). As imagens do complexo sob essas excitações estão apresentadas na Figura 43. Vale ressaltar que o dímero utilizado foi sintetizado em nosso laboratório pelo doutorando Filipe Miranda Cabral, segundo procedimento descrito na literatura ⁶².

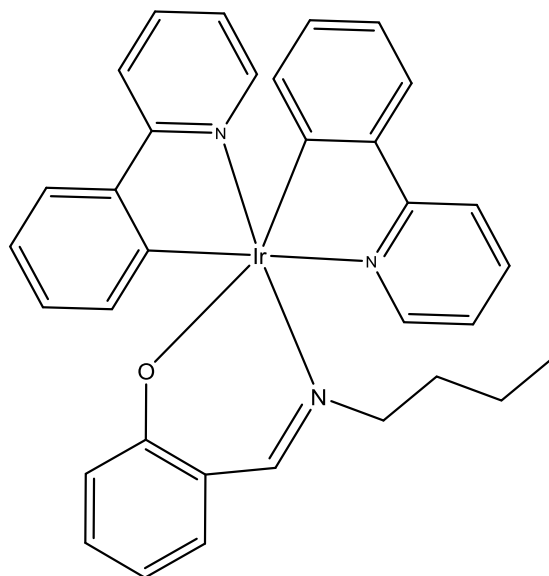
Figura 43 – Fotografia do complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]$ sob luz branca e luz ultravioleta.



Fonte: Autoria própria

O produto obtido foi caracterizado por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-visível, Espectroscopia de Fotoluminescência, Espectrometria de Massas e Titulação Complexométrica. A Figura 44 representa uma possível estrutura para os complexos $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]$.

Figura 44 – Representação esquemática da estrutura do complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]$.



Fonte: Autoria própria

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

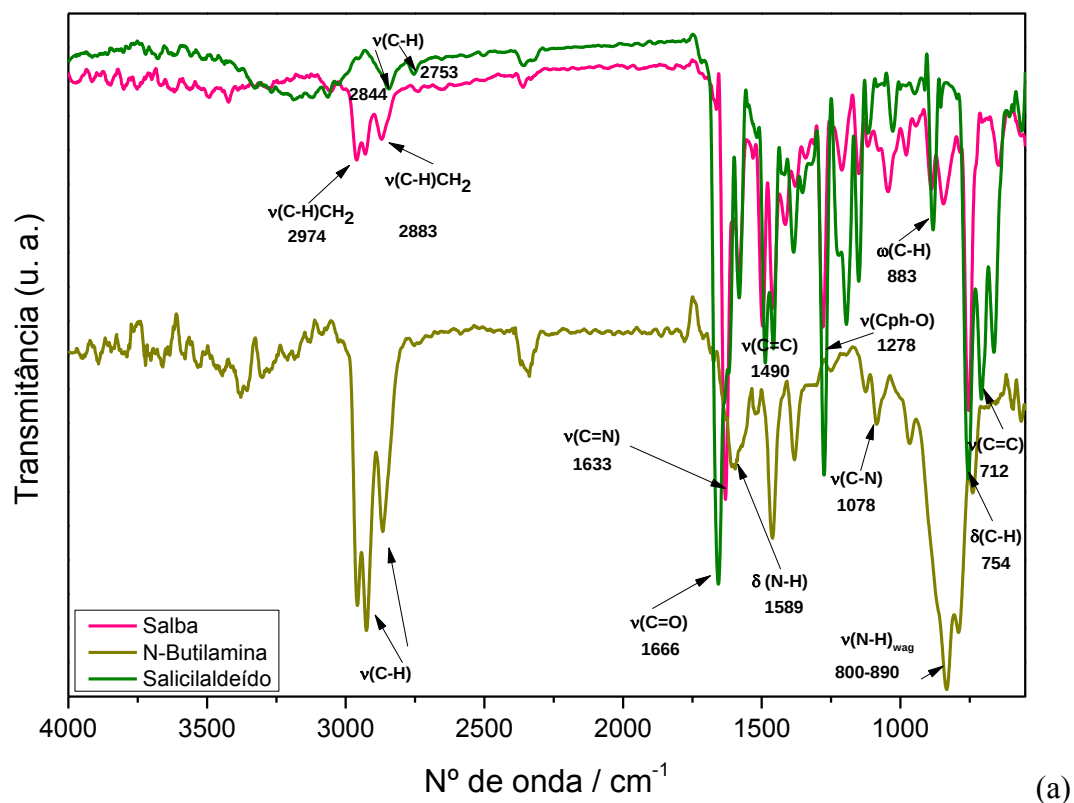
4.4.1 Caracterização dos ligantes Salba e SalpaSi.

4.4.1.1. Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho.

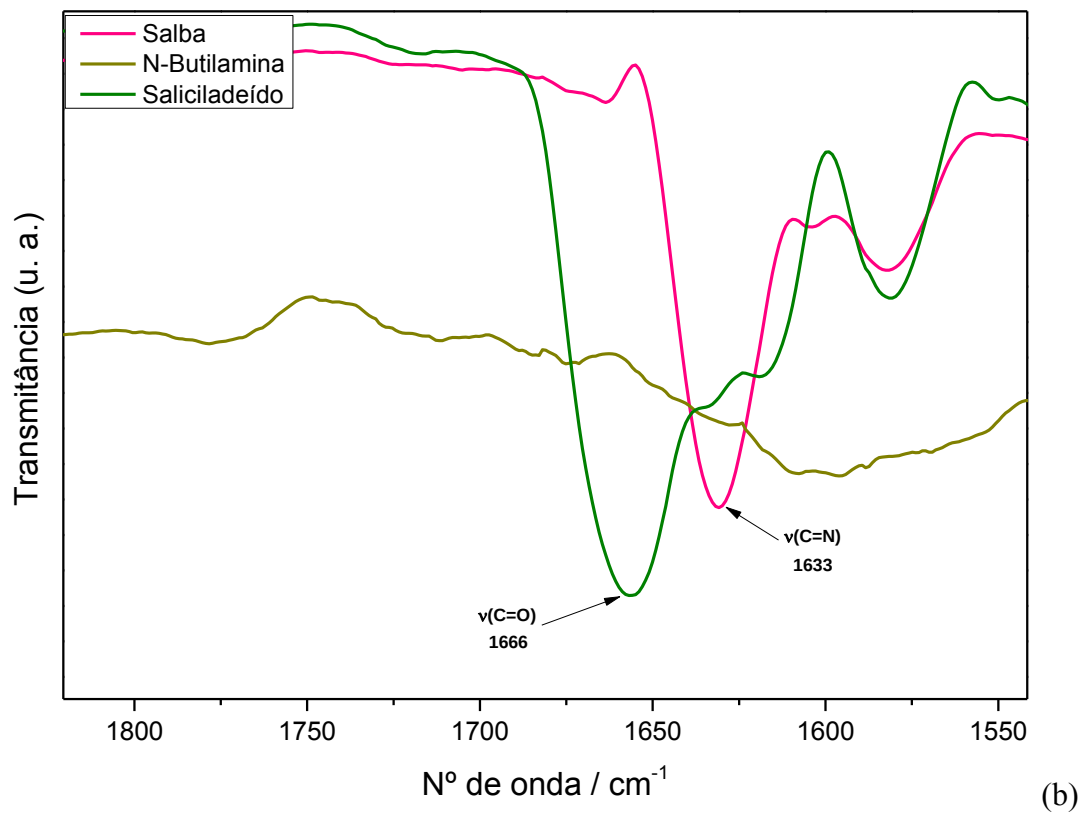
Assim como para o ligante ancorado na partícula, SalpaSi-SiO₂, para todos os espectros espera-se o aparecimento de bandas de vibração das ligações características do reagente em comum para estes dois ligantes, no caso, o salicilaldeído, cujo espectro vibracional, foi demonstrado na Figura 25 do item 3.5.1.6.

Nestes materiais, Salba e SalpaSi, as bases de Schiff também tiveram sua presença confirmada pelo aparecimento da vibração de estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$ localizada em 1633 cm^{-1} (Figura 45 e Figura 46). Esse deslocamento é melhor observado na figura ampliada dos espectros apresentados a seguir.

Figura 45 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV do ligante (a) Salba e (b) uma ampliação da região de interesse.



Fonte: Autoria própria

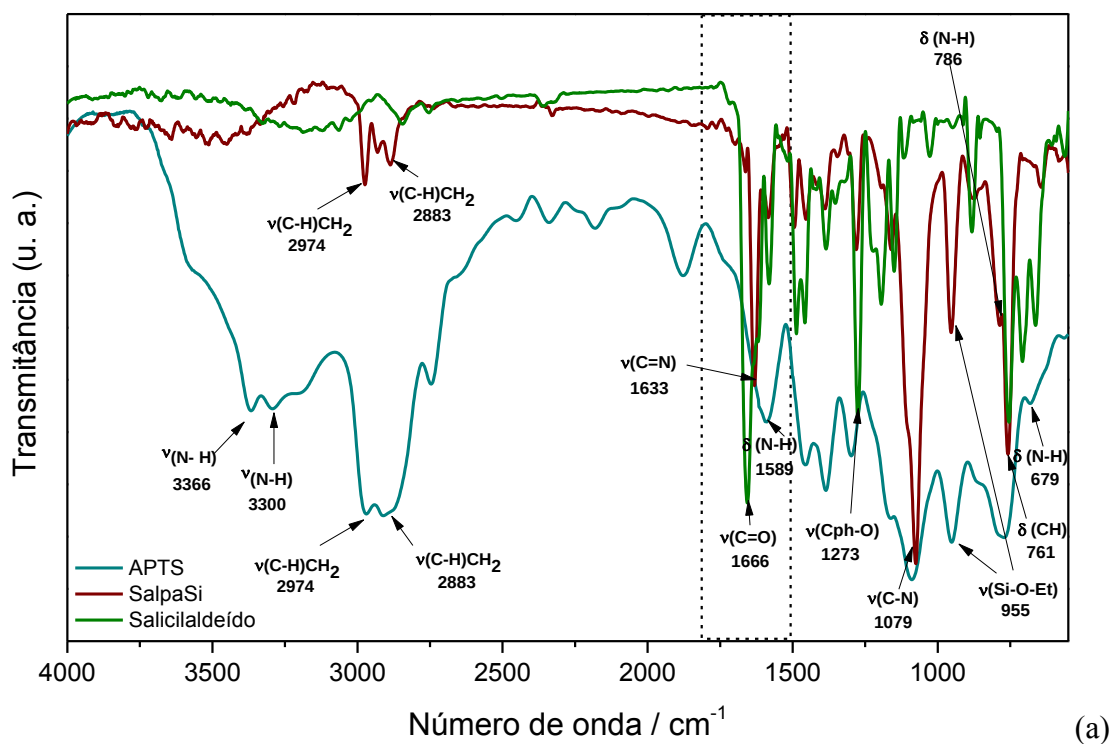


Fonte: Autoria própria

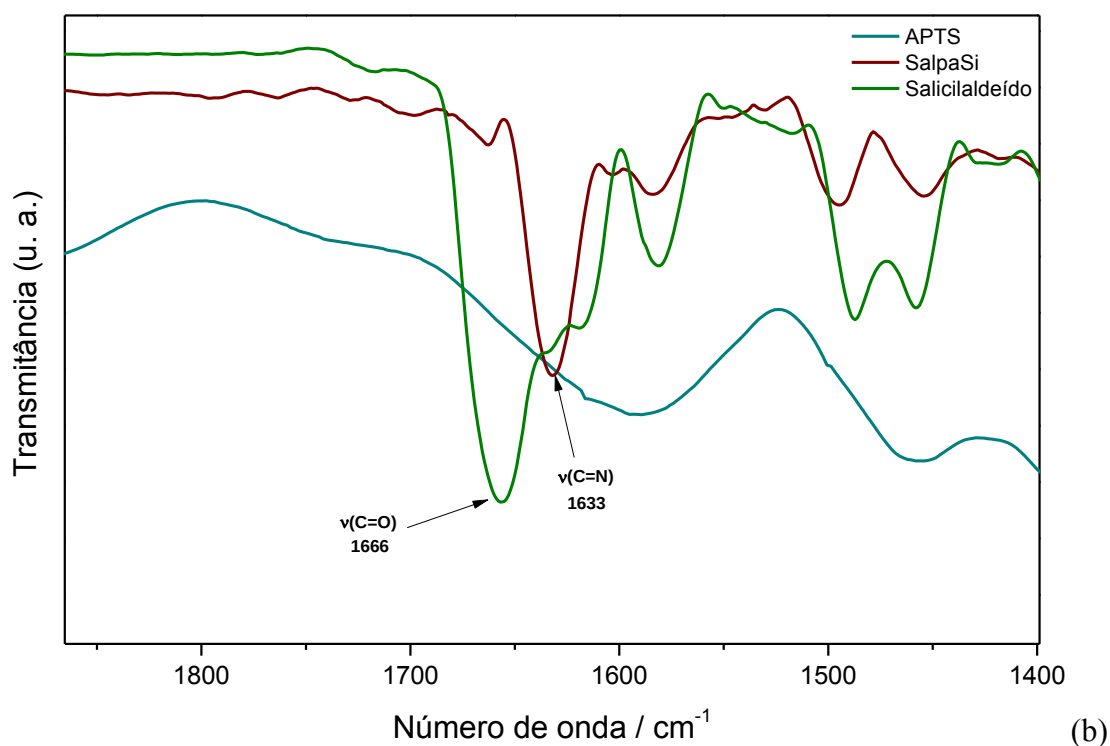
Nas regiões ampliadas dos espectros é possível observar claramente o desaparecimento do modo vibracional relacionado ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ e o surgimento do modo vibracional $\nu(\text{C}=\text{N})$ característico de bases de Schiff aromáticas.

Para o ligante SalpaSi, a presença do modo vibracional $\delta(\text{NH}_2)$ associado a aminas primárias em 786 cm^{-1} (Figura 46) dá indícios de que parte dos grupos amino não reagiu, permanecendo na amostra indicando que a reação não aconteceu com 100% de rendimento, já que o grupo amino originário do APTS, bem como a carbonila do salicilaldeído, são os responsáveis pela formação da Base de Schiff.

Figura 46 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV do ligante (a) SalpaSi e (b) uma ampliação da região de interesse.



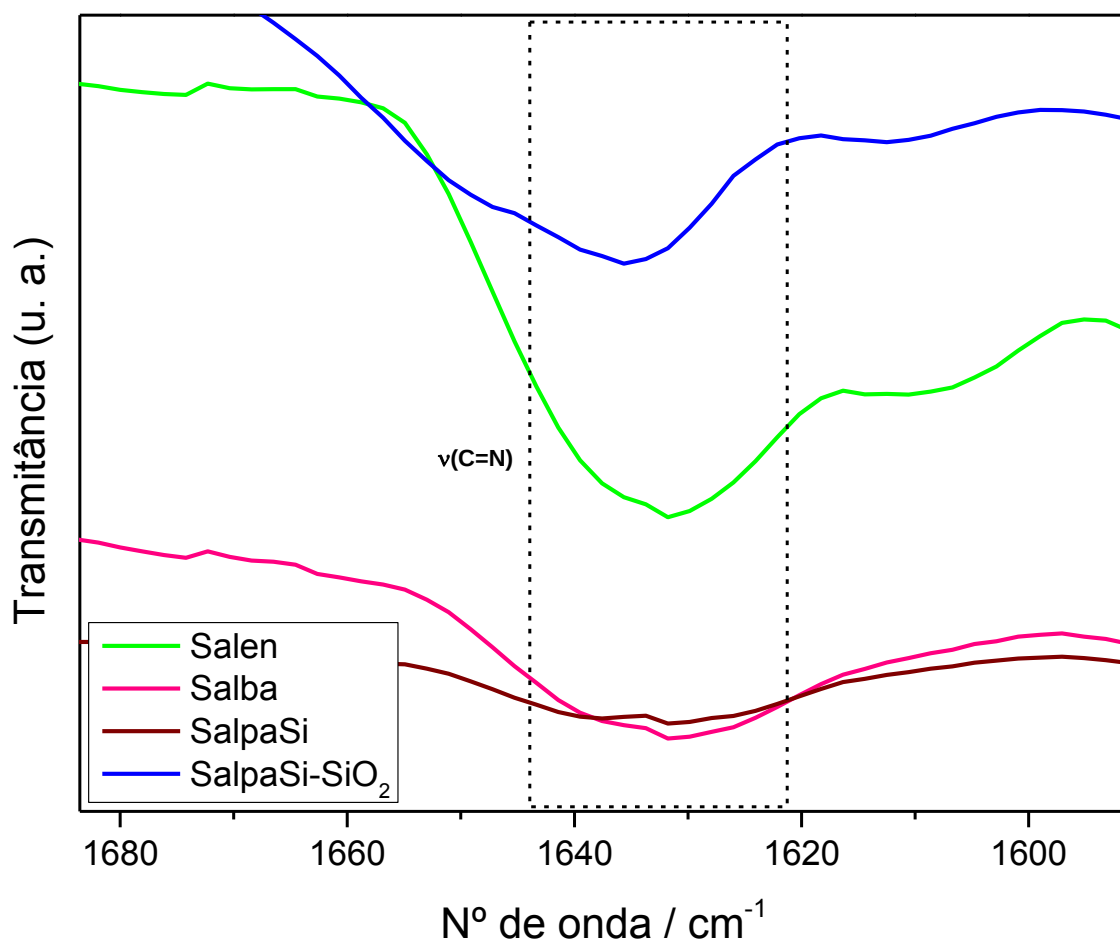
Fonte: Autoria própria



Fonte: Autoria própria

Na Figura 47 tem-se uma ampliação da região de interesse para comparação entre os espectros de todas as bases de Schiff utilizadas neste trabalho. Nota-se que em todas as curvas, a presença da ligação C=N é confirmada, sendo de total importância para as seguintes etapas de complexação com Eu^{3+} e Ir^{3+} . Percebe-se que houve um pequeno deslocamento atribuído ao modo vibracional $\nu(\text{C}=\text{N})$ no espectro obtido para SalpaSi-SiO₂, o qual é provocado pelo aumento em massa de grupos SiO₂ ancorados ao ligante imínico. Esse fato não ocorre com os ligantes que não possuem partículas de sílica agregadas em sua estrutura, como é observado entre Salba, SalpaSi e Salen. Vale ressaltar que o ligante Salen, mesmo não tendo sido sintetizado neste trabalho, também foi devidamente caracterizado, a fim de compará-lo aos demais ligantes produzidos.

Figura 47 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV da comparação entre todas as bases de Schiff utilizadas no trabalho (espectro ampliado).

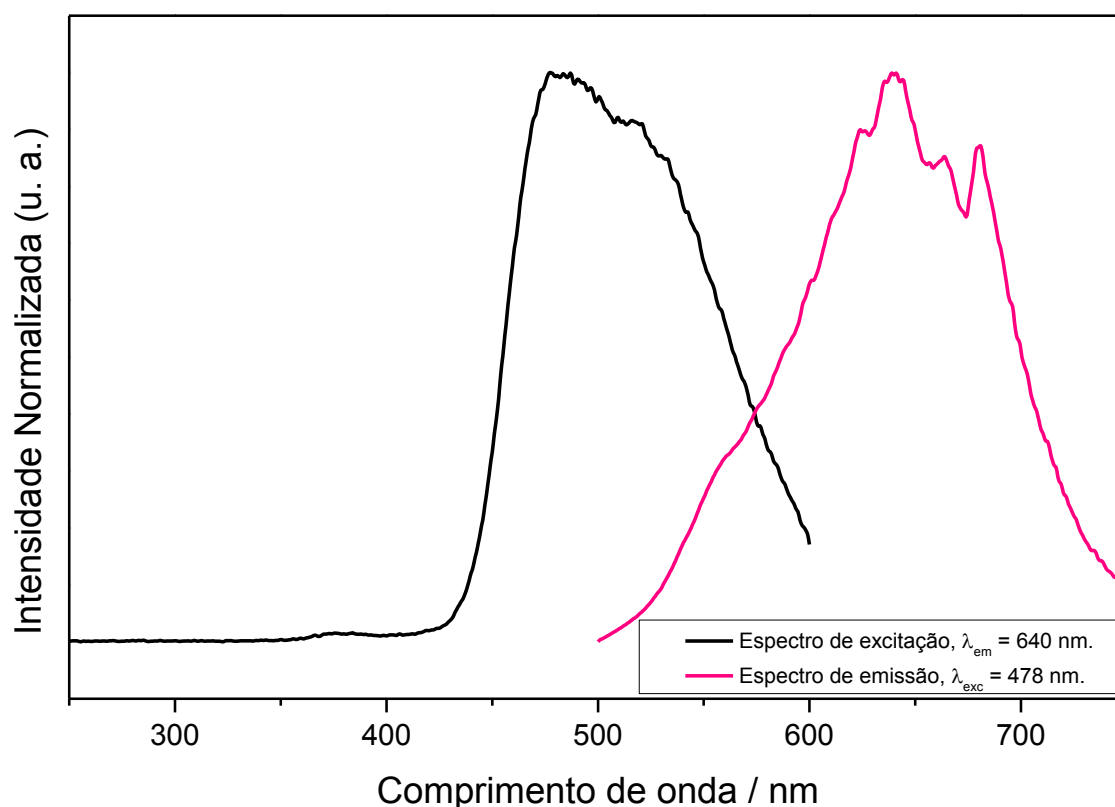


Fonte: Autoria própria

4.4.1.2 Caracterização por Espectroscopia de Fotoluminescência.

Para os ligantes Salba e SalpaSi, também foi realizado um estudo por Espectroscopia de Fotoluminescência, a fim de avaliar o comportamento destes ligantes bases de Schiff antes de se coordenarem aos íons Eu^{3+} e Ir^{3+} . A Figura 48 apresenta os espectros de excitação e de emissão do ligante Salba, com uma banda larga de excitação. Se essa emissão é originária da emissão do estado tripleto do ligante, fosforescência, ela pode ter sua emissão intensificada ao coordenar-se ao Ir^{3+} . Observa-se também que o ligante possui uma banda de emissão com um máximo em 640 nm, na região do vermelho.

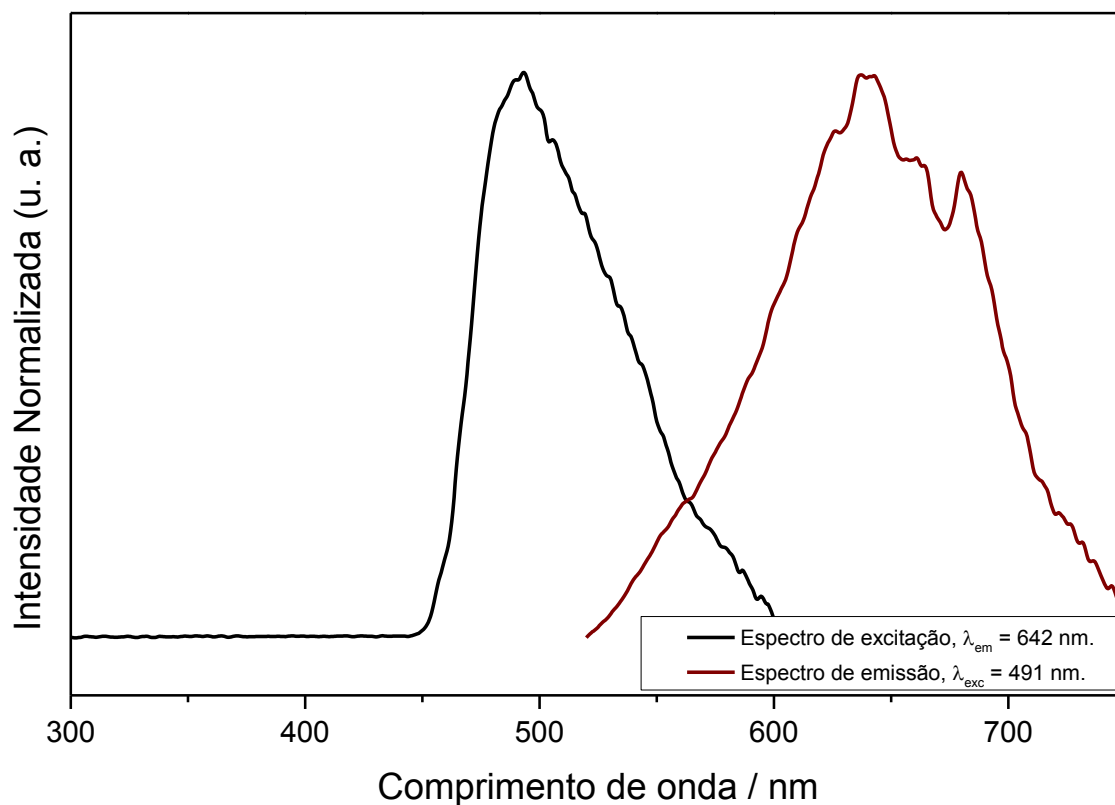
Figura 48 - Espectro de excitação e de emissão do ligante Salba, utilizando $\lambda_{em} = 640$ nm e $\lambda_{ex} = 478$ nm e fenda de excitação e de emissão de 5 nm.



Fonte: Autoria própria

O mesmo ocorreu com o ligante SalpaSi (Figura 49), pelo fato de ser da mesma classe do ligante Salba, sendo a única diferença a presença de um grupo alcóxido de silício, que mostrou não provocar mudança nos perfis dos espectros. O ligante apresenta uma banda larga de excitação e um máximo de emissão em 642 nm, também na região do vermelho.

Figura 49 - Espectro de excitação e de emissão do ligante SalpaSi, utilizando $\lambda_{em} = 642$ nm e $\lambda_{ex} = 491$ nm e fenda de excitação e de emissão de 5 nm.



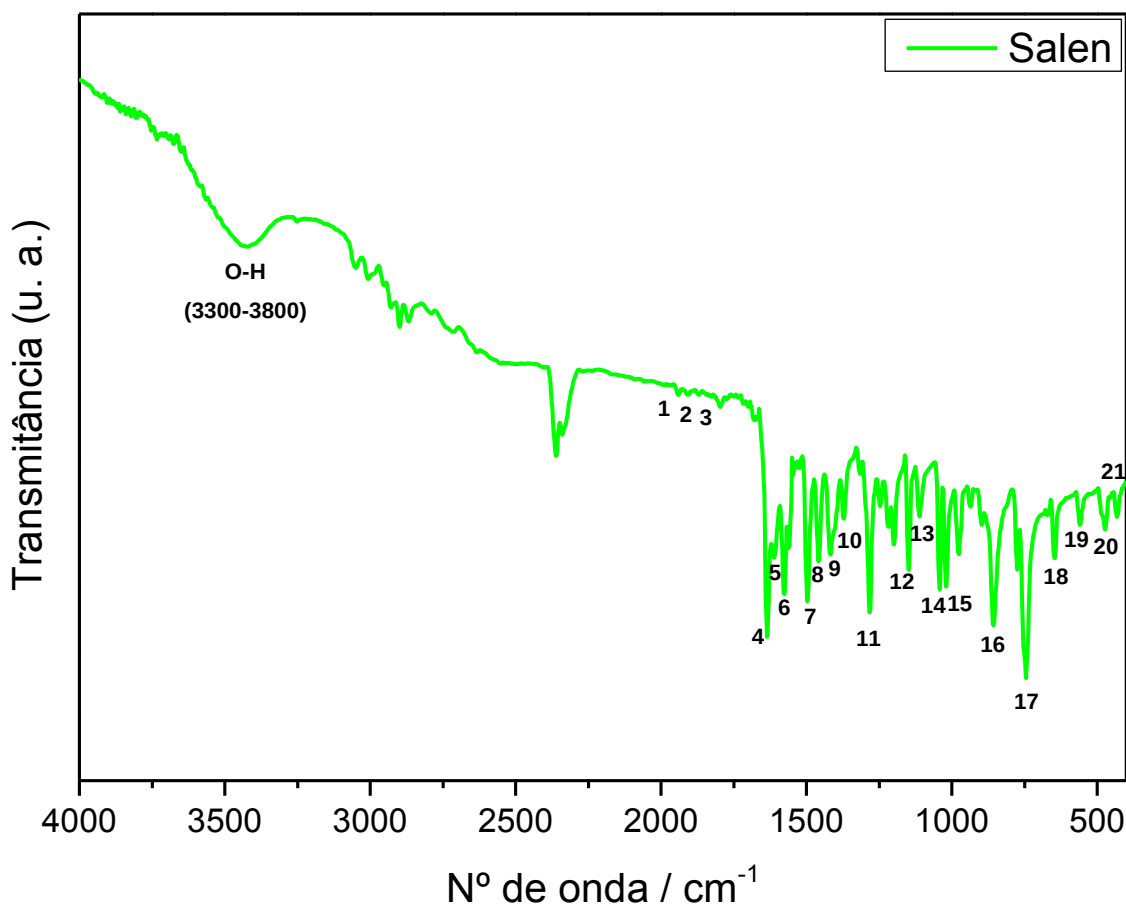
Fonte: Autoria própria

4.4.2 Caracterizações dos complexos [Eu(salen)₂] e [Gd(salen)₂].

4.4.2.1 Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho.

Para o entendimento sobre a formação do complexo [Eu(salen)₂] é preciso, primeiramente, fazer uma análise detalhada sobre o espectro vibracional do ligante Salen que está apresentado na Figura 50.

Figura 50 – Espectro de absorção na região do IV para o ligante Salen.



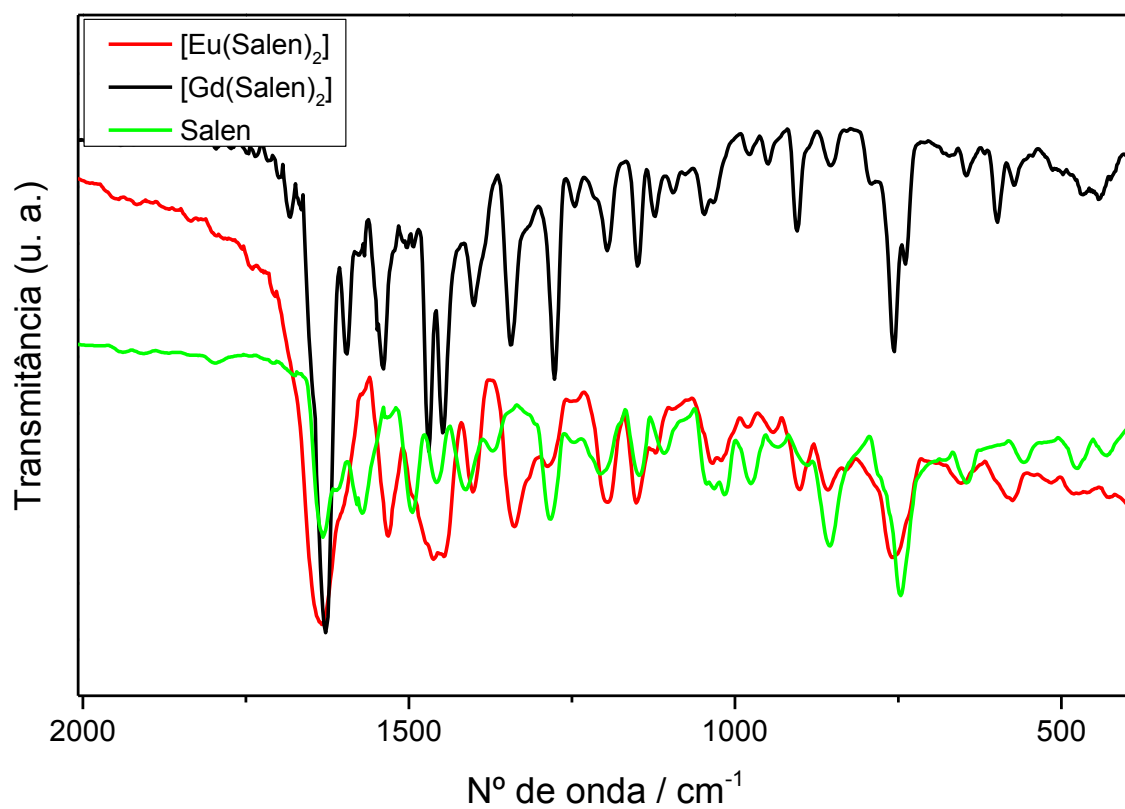
Fonte: Autoria própria

As atribuições das bandas do ligante Salen foram realizadas considerando-se as atribuições já existentes na literatura para espécies com ligações similares ⁶³. Na região de maior energia, aparecem bandas de baixa intensidade entre 1941 a 1870 cm⁻¹ (bandas 1, 2 e 3), as quais podem ser atribuídas à harmônicos e/ou combinação de frequências. O substituinte desta posição é o grupamento imina (C=N-R) e seu modo vibracional de estiramento encontra-se em 1634 cm⁻¹ (banda 4) ⁶⁴. Observa-se um conjunto de três dupletes entre 1608 e 1371 cm⁻¹ (bandas 5 e 6, 7 e 8, 9 e 10) os quais estão relacionados com as vibrações de deformação axial das ligações C-C do anel aromático. A banda de forte absorção presente em 744 cm⁻¹ (banda 17) está associada à deformação angular de C-H fora do plano, enquanto que as de baixa intensidade nas regiões entre 644 e 431 cm⁻¹ (bandas 18 a 21) são características de deformação angular C-C do anel aromático, fora do plano. A presença da banda em 1281 cm⁻¹ (banda 11) pode ser devida ao modo vibracional de estiramento $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{O})$ referente ao grupo fenólico. As

bandas que ocorrem nas regiões entre 1146 a 1018 cm^{-1} (bandas 12 a 15), provavelmente estão associadas aos estiramentos simétricos C-O^{63, 64}.

Observando a Figura 51, que apresenta o espectro ampliado na região de 2000 – 400 cm^{-1} para os complexos $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$ e $[\text{Gd}(\text{salen})_2]$, nota-se a presença da banda de estiramento simétrico do grupo C=N em 1626 cm^{-1} para o complexo de $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$ e em 1624 cm^{-1} para $[\text{Gd}(\text{salen})_2]$. A coordenação do Salen com os íons lantanídeos traz mudanças também, nas vibrações do esqueleto do anel, diminuindo a resolução dos dupletes característicos dos estiramentos C=C do anel, além de deslocá-los. As deformações axiais das ligações C-O também estão deslocadas e apresentam suas intensidades de absorção diminuídas. Este fato pode estar diretamente relacionado com a maior rigidez adquirida pela estrutura do ligante Salen em função do efeito de complexação com os íons lantanídeos. Essas mudanças sugerem, também, a coordenação através dos átomos de oxigênio do grupo fenol. A presença dos modos vibracionais $\delta(\text{C-O-H})$ nos complexos indica que nem todos os grupos fenólicos estão desprotonados. Provavelmente, só três dos quatro grupos fenólicos, presentes no ligante Salen, estão desprotonados para manter a carga dos complexos neutra. As principais absorções do Salen deslocam-se nos complexos. Isto está associado com uma possível mudança nas forças de ligação devido ao efeito de complexação com os metais, e por conta disso, os complexos apresentam um deslocamento de todos os modos vibracionais. A Tabela 6 traz uma comparação entre os valores obtidos para os modos vibracionais do ligante Salen livre e dos complexos $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$ e $[\text{Gd}(\text{salen})_2]$.

Figura 51 - Espectro de absorção na região do IV para o complexo $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$.



Fonte: Autoria própria

Tabela 6 - Comparação entre os valores obtidos para os modos vibracionais do ligante Salen e dos complexos [Eu(salen)₂] e [Gd(salen)₂].

Salen / (cm⁻¹)	[Eu(salen)₂] / (cm⁻¹)	[Gd(salen)₂] / (cm⁻¹)	Atribuição
1634	1626	1624	v(C=N) _s
1608	1600	1595	
1577	1532	1546	v(C=C) _s
1495	1462	1489	
1458	1446	1447	
1417	1401	1398	
1371	1336	1341	
1282	1280	1278	v(C=C-O) _s
1200	1196	1195	δ(C-O-H)
1146	1153	1149	v(C-O) _s
1108	1121	1094	
1041	1035	1038	
1018	1020	999	
854	857	852	δ(C-H)
744	758	740	
644	654	645	δ(C=C) _{anel}
559	519	544	
473	473	464	
431	426	424	

Fonte: Autoria própria.

4.4.2.2 Determinação total de metal por Titulação Complexométrica com EDTA

A estequiometria dos complexos de Eu³⁺ e Gd³⁺ com o ligante Salen foi estimada a partir de titulação complexométrica com EDTA (10⁻³ mol/L). As porcentagens de Eu³⁺ e Gd³⁺ determinadas experimentalmente e as teóricas para várias formulações diferentes são mostradas na Tabela 7.

Tabela 7 – Estequiometrias propostas e as porcentagens de íons Eu^{3+} e Gd^{3+} determinadas por titulação complexométrica com EDTA.

	Complexo	MM / gmol^{-1}	% Teórica	% Experimental
Eu^{3+}	$\text{Na}[\text{Eu}(\text{salen})_2]$	707,55	21,47	23,6
	$\text{Na}[\text{Eu}(\text{salen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	743,58	20,4	
	$\text{Na}[\text{Eu}(\text{salen})_2(\text{EtOH})_2]$	799,69	19	
	$[\text{Eu}(\text{Hsalen})_2]$	684,56	22,2	
	$\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{salen})_3]$	1020,24	14,9	
Gd^{3+}	$\text{Na}[\text{Gd}(\text{salen})_2]$	712,84	22	24,8
	$\text{Na}[\text{Gd}(\text{salen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	778,94	20,2	
	$\text{Na}[\text{Gd}(\text{salen})_2(\text{EtOH})_2]$	835,05	18,8	
	$[\text{Gd}(\text{Hsalen})_2]$	689,85	22,8	
	$\text{Na}_3[\text{Gd}(\text{salen})_3]$	1002,24	15,7	

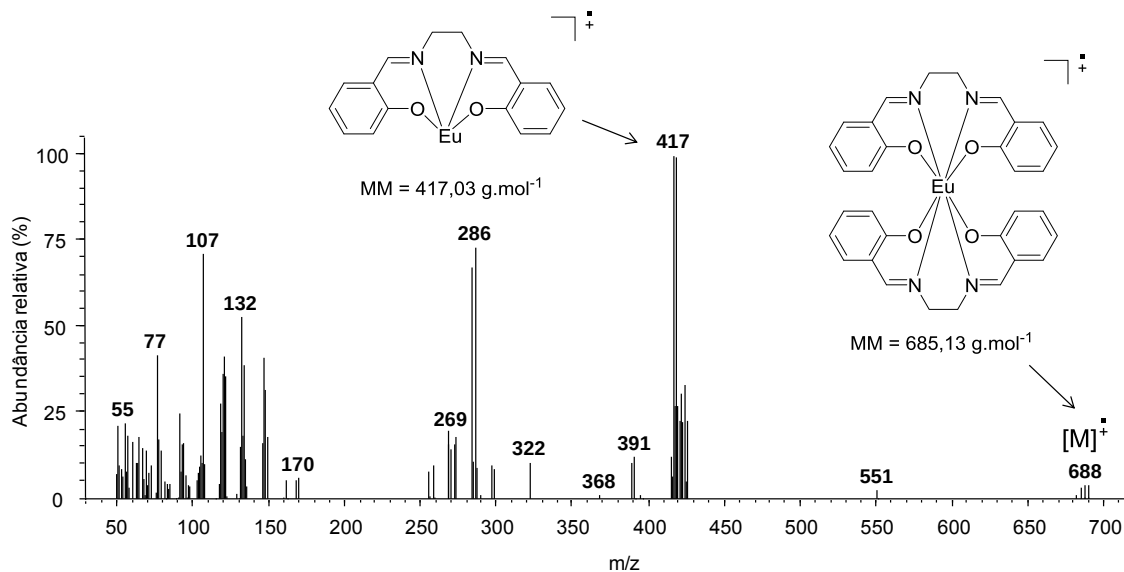
Fonte: Autoria própria

De acordo com a Tabela 7, o valores de porcentagem experimental que mais se aproximam dos valores de porcentagem teórica são referentes aos complexos cujas estequiometrias propostas são $[\text{Eu}(\text{Hsalen})_2]$ e $[\text{Gd}(\text{Hsalen})_2]$. Desta forma, a estequiometria determinada para estes dois complexos foi de 2:1 (ligante : metal). Melhores estudos serão apresentados nos itens a seguir, a fim de comprovar esta estequiometria.

4.4.2.3 Caracterização por Espectrometria de Massas

De acordo com o fragmentograma apresentado na Figura 52, referente à ionização do complexo de európio, é possível identificar o pico correspondente ao íon molecular em 685, 688 e 690 m/z. A diferença nestes três valores se deve à variação isotópica do átomo de európio. O pico em 417 m/z representa o rompimento do complexo, permanecendo o fragmento de apenas um ligante coordenado ao európio. A partir dessas informações pode-se inferir que houve a formação do complexo desejado e que a estequiometria observada pelo fragmento do íon molecular corrobora com aquela determinada por titulação complexométrica.

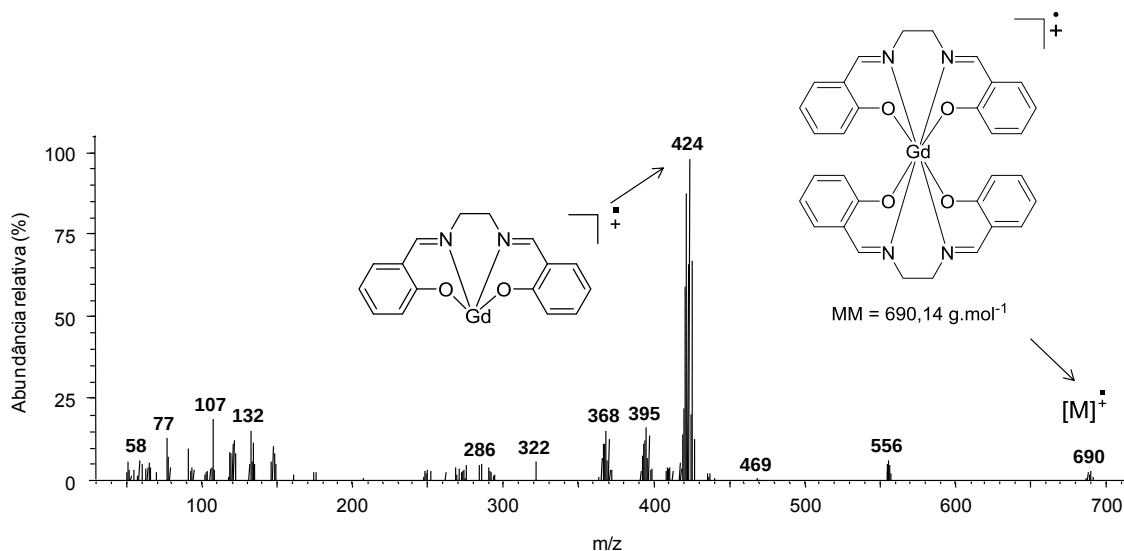
Figura 52 - Espectro de massas do complexo $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$.



Fonte: Autoria própria

O mesmo ocorreu com o complexo de $[\text{Gd}(\text{salen})_2]$, Figura 53, sendo possível observar o pico referente ao íon molecular em 690 m/z e o fragmento correspondente a um ligante coordenado ao gadolínio. Aqui também comprova-se a estequiometria do complexo, sendo dois ligantes para um íon metálico.

Figura 53 - Espectro de massas do complexo $[\text{Gd}(\text{salen})_2]$.



Fonte: Autoria própria

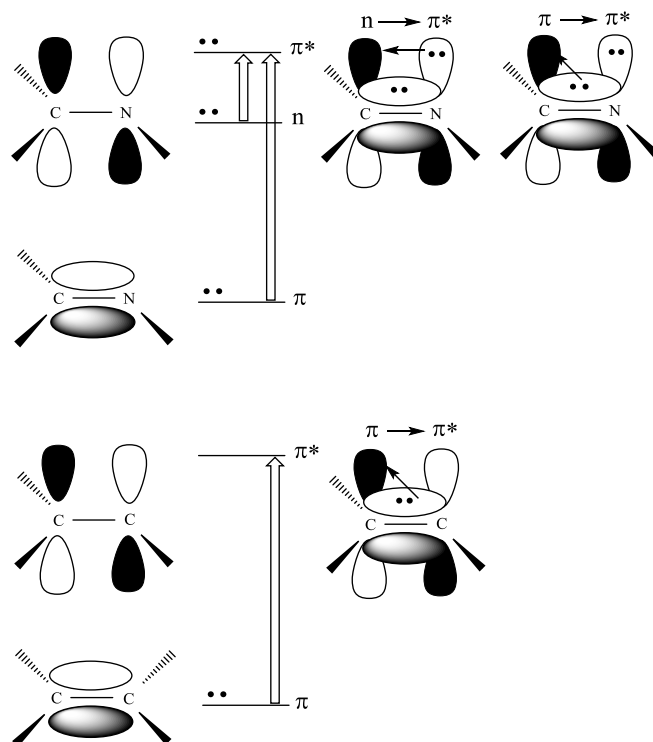
4.4.2.4 Caracterização por Espectroscopia de Absorção no UV-Vis

Os espectros eletrônicos do ligante e dos complexos foram obtidos em solução de diclorometano. Foi escolhido tal solvente pelo fato deste ser eficiente na solubilização do complexo e do ligante. Os espectros de absorção foram realizados na região de 200 a 700 nm, porém em todas as medidas feitas, nenhuma absorção significativa foi observada em comprimentos de onda superiores a 500 nm.

Nos espectros eletrônicos de compostos que contém elétrons não ligantes em átomos de oxigênio, nitrogênio, enxofre ou halogênio, observam-se as transições $n \rightarrow \pi^*$. As transições para orbitais antiligantes π^* estão associadas somente a centros insaturados nas moléculas. Requerem energias menores e aparecem em comprimentos de onda maiores ⁶⁵.

Solventes polares deslocam as bandas $n \rightarrow \sigma^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ para comprimentos de onda menores (deslocamento hipsocrômico ou deslocamento para o azul) e $\pi \rightarrow \pi^*$ para comprimentos de onda maiores (deslocamento batocrômico ou deslocamento para o vermelho) ⁶⁵. De acordo com o esquema ilustrado na Figura 54, para os três casos aqui estudados, as absorções observadas são atribuídas às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, que são as únicas transições possíveis de serem observadas na região espectral de estudo (200-700 nm). As bandas do tipo $n \rightarrow \pi^*$ ocorrem com cerca de 50 % da intensidade das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ ⁶⁵. Os ligantes do tipo base de Schiff apresentam em sua estrutura heteroátomos como oxigênio e nitrogênio que possuem elétrons não ligantes além dos elétrons σ e π . A transição $n \rightarrow \sigma^*$ necessita de menor energia que a transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Portanto, bandas $\sigma \rightarrow \sigma^*$ não puderam ser observadas, pois aparecem em comprimentos de onda menores que 180 nm, na qual compreende a região ultravioleta de vácuo.

Figura 54 - Ilustração das absorções observadas relativas às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$.

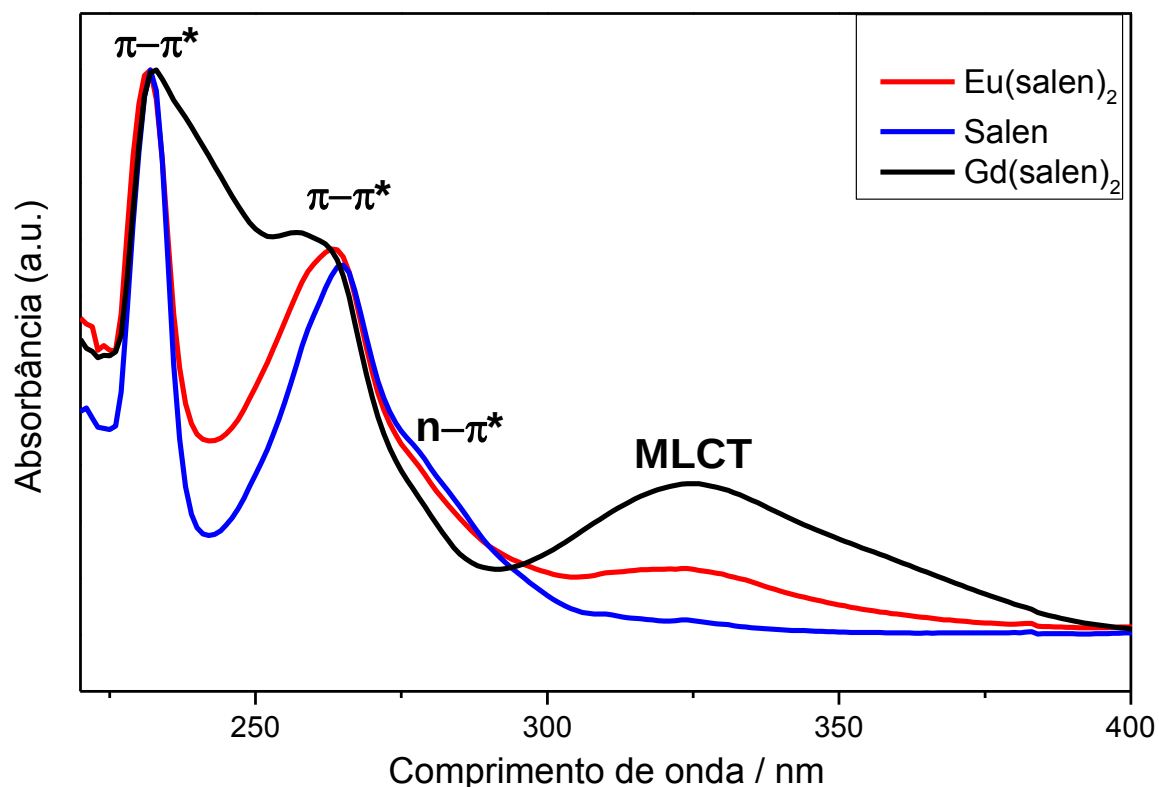


Fonte: Figura adaptada da referência 66.

Para os ligantes bases de Schiff, as transições $\pi \rightarrow \pi^*$, referentes aos grupos cromóforos C=N, C=C, são registradas na literatura na região entre 195 – 315 nm, indicando transições completamente permitidas pelas regras de seleção de Laporte e spin ⁶⁷. As bandas referentes às transferências de carga do ligante para o metal (TCLM) ou do metal para o ligante (TCML) aparecem na região de 320 – 450 nm. Elas se caracterizam por intensas absorções na região do UV próximo e visível e também são permitidas pelas regras de seleção ⁶⁶.

Nos espectros de absorção para os complexos [Eu(salen)₂] e [Gd(salen)₂] apresentados na Figura 55, estas bandas sofrem deslocamentos devido à presença do íon metálico, indicando o grupo coordenante. Como pode ser observado nos espectros, a banda próprias do ligante aparece na região do ultravioleta entre 200 e 300 nm e a banda de transferência de carga metal-ligante aparece a partir de 300 nm, com máximo em 322 nm para o complexo [Eu(Salen)₂] e 324 nm para [Gd(Salen)₂]. Como esta banda tem uma componente do estado tripleto do ligante, a transição é menos permitida que as anteriores e por isso aparecem com menor intensidade. A diferença entre o espectro UV-Vis do ligante e dos complexos indica a presença do metal.

Figura 55 - Espectros de absorção na região do UV-Vis para o ligante Salen e para os complexos $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$ e $[\text{Gd}(\text{salen})_2]$, diluídos em diclorometano.



Fonte: Autoria própria

4.4.2.5 Caracterização por Espectroscopia de Fotoluminescência

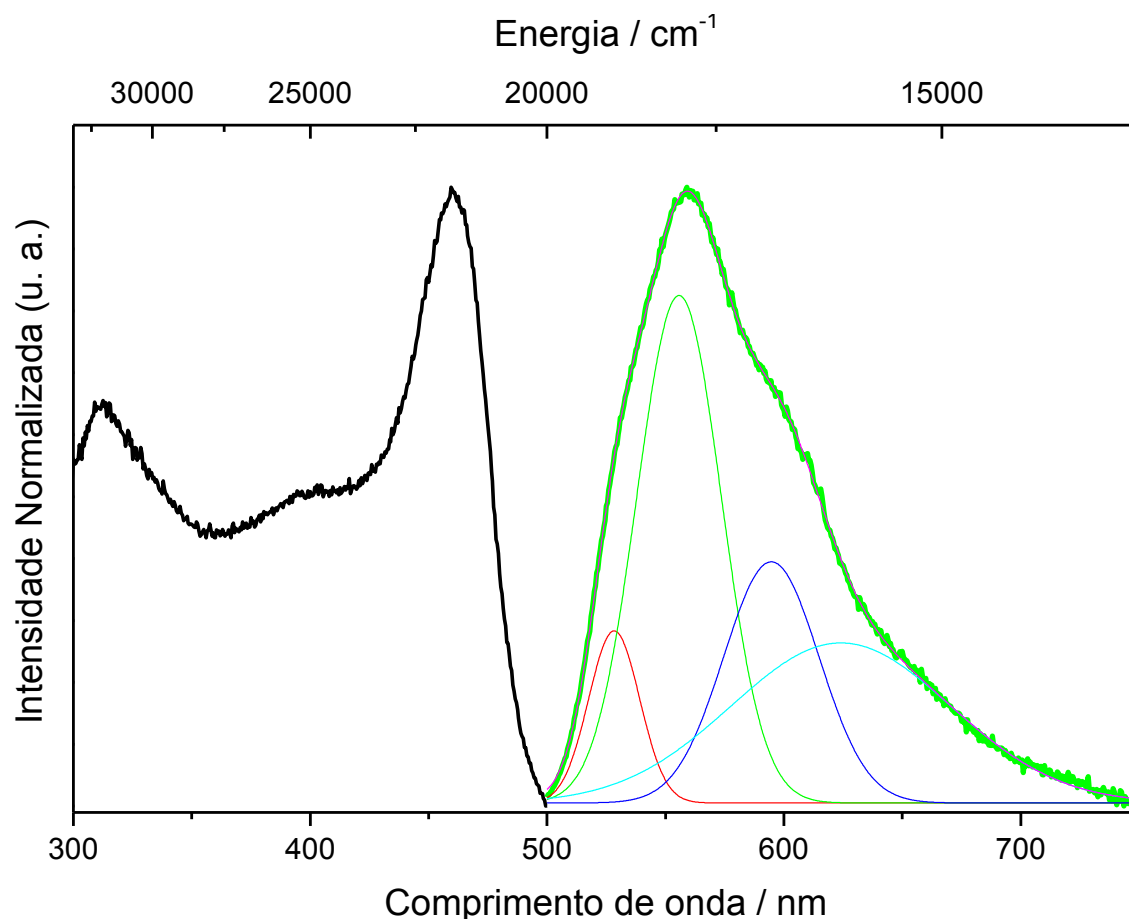
Conforme já discutido na introdução desta sessão, os complexos de íons lantanídeos apresentam excelentes propriedades luminescentes quando estão associados a ligantes que promovam o chamado “efeito antena”, fenômeno atribuído à transferência de energia intramolecular entre o nível tripleto excitado do ligante e algum dos níveis emissores do íon lantanídeo. Porém, para que este nível emissor seja populado, é necessário que o nível tripleto do ligante, que vai transferir a energia, possua uma energia maior que o nível emissor. Portanto é de extrema importância conhecer a posição do nível tripleto dos ligantes a serem aplicados em complexos com potencial aplicação em luminescência²⁶.

A energia do estado tripleto de ligantes pode ser determinada a partir do espectro de emissão à baixa temperatura e resolvido no tempo, mas pode se obter uma boa estimativa à temperatura ambiente de complexos com Gd^{3+} . Sabe-se que o primeiro

estado excitado do íon Gd^{3+} (${}^6\text{P}_{7/2}$) se encontra a uma energia de 32000 cm^{-1} ⁶⁸, sendo esta posição mais elevada do que a posição do estado tripleto (T_1) da maior parte dos ligantes. Desta forma, não há emissão na região do visível proveniente do íon Gd^{3+} . Como resultado, a fosforescência (emissão do nível tripleto) é dominante sobre fluorescência (emissão do nível singleto) do ligante. Assim, toda a luminescência observada se dá pela emissão dos ligantes.

A informação sobre a energia do estado tripleto do ligante Salen foi obtida a partir dos espectros de emissão e excitação do complexo de gadolínio $[\text{Gd}(\text{salen})_2]$ à temperatura ambiente (Figura 56).

Figura 56 - Espectro de excitação e emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{salen})_2]$, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 560\text{ nm}$ e $\lambda_{\text{ex}} = 460\text{ nm}$ e fenda de excitação e de emissão de 3 e 0,5 nm, respectivamente.



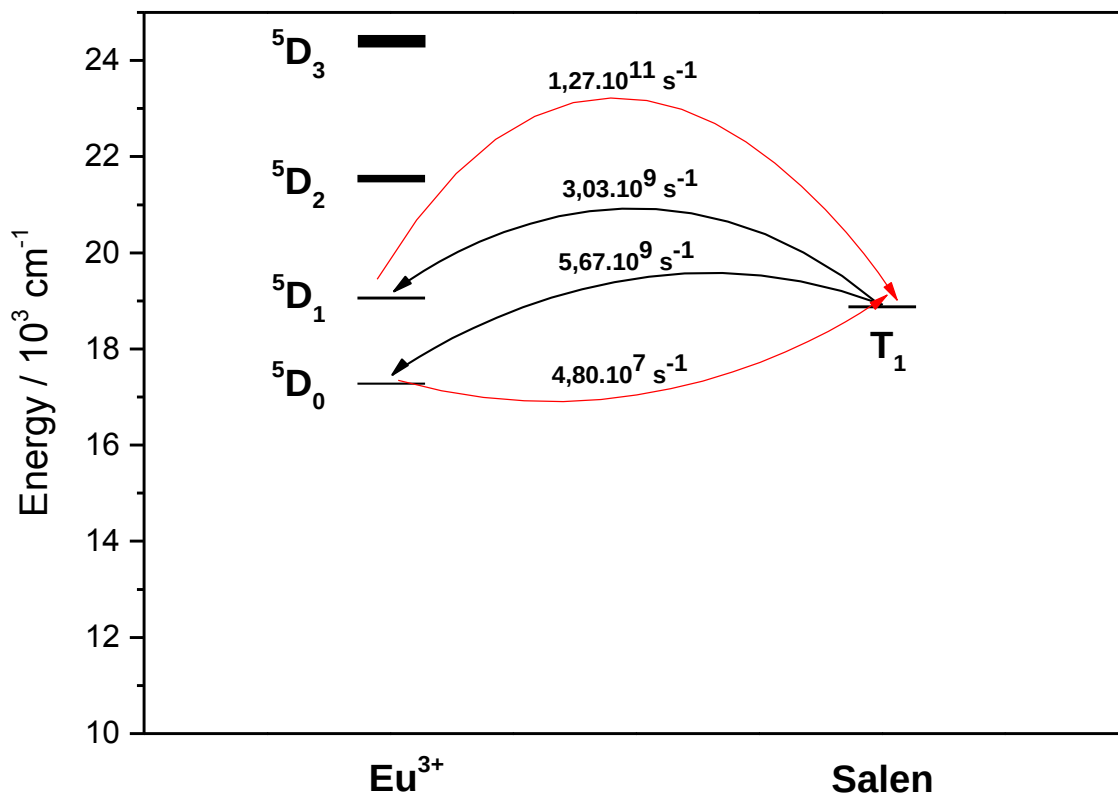
Fonte: Autoria própria

A emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{salen})_2]$ surge devido às transições eletrônicas do nível tripleto para o nível fundamental singleto ($\text{T} \rightarrow \text{S}_0$). Como pode-se observar, no espectro de emissão, Figura 56, a banda de emissão apresenta vários ombros como

resultado do acoplamento vibrônico. Para estimar a energia tripleto foi utilizado o método de deconvolução da curva e atribuiu-se a transição zero-fónon, à banda de maior energia, como indicado na Figura 56 (curva vermelha). Assim, a energia de tripleto do ligante Salen foi estimada em 18.946 cm^{-1} . Na literatura este parâmetro foi relatado para um complexo de ítrio medido a 77 K como sendo 20.410 cm^{-1} ⁶⁹, essa diferença pode se atribuída à diferença de tamanho entre os íons ítrio e gadolínio.

A partir do complexo de gadolínio, obtém-se a posição relativa dos níveis de energia do ligante Salen e comparando-os aos níveis de energia já estudados para o íon Eu^{3+} é possível construir um diagrama de níveis de energia, sendo fundamental para as discussões sobre a eficiência da transferência de energia do ligante Salen para o íon Eu^{3+} . Na Figura 57 tem-se o diagrama de níveis de energia para o complexo $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$ e a energia do estado tripleto para o ligante Salen, construído a partir dos dados de Espectroscopia de Fotoluminescência de o complexo $[\text{Gd}(\text{salen})_2]$.

Figura 57 - Diagrama de níveis de energia para o íon Eu^{3+} ⁶⁵ e energia do estado tripleto para o ligante Salen, determinada experimentalmente a partir do complexo de Gd^{3+} .

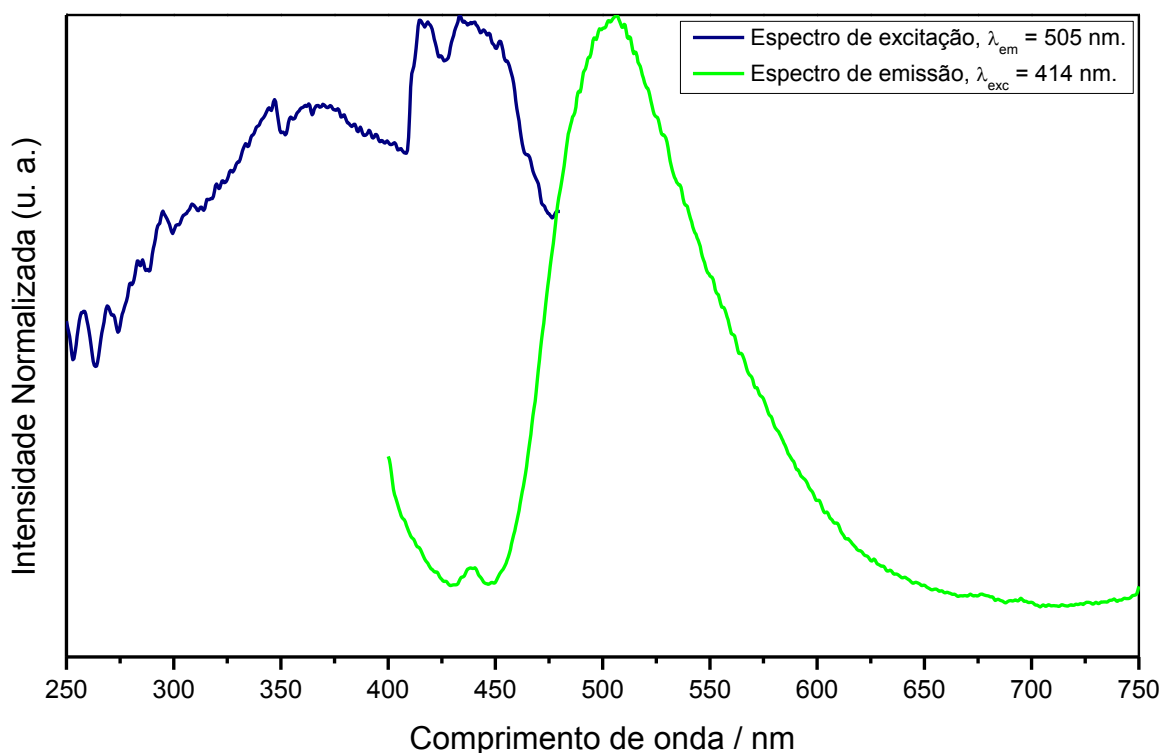


Fonte: Autoria própria

De acordo com o diagrama apresentado, percebe-se que a energia absorvida pelo ligante Salen pode ser transferida para os níveis excitados 5D_1 e 5D_0 do íon Eu^{3+} , porém a transferência com maior eficiência energética é a que ocorre para o nível 5D_0 (17294 cm^{-1})⁶⁸, pois este se encontra abaixo do estado tripleto do ligante (18946 cm^{-1}) e taxa de retrotransferência é menor do que a transferência direta, como se esperava. Já a transferência para o nível 5D_1 (19034 cm^{-1})⁶⁸ deve-se considerar a possibilidade de taxas de retrotransferência de energia elevadas, diminuindo a eficiência dessa via, pois este nível se encontra muito próximo ao nível tripleto do ligante.

De acordo com a Figura 58, a qual apresenta o espectro de fotoluminescência do ligante Salen, é possível perceber que este ligante possui uma alta luminescência na região de 505 nm, o que o torna propício para ser usado como antena.

Figura 58 - Espectro de excitação e emissão do ligante Salen, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 505\text{ nm}$ e $\lambda_{\text{ex}} = 386\text{ nm}$ e fenda de excitação e de emissão de 2,5 nm.



Fonte: Autoria própria

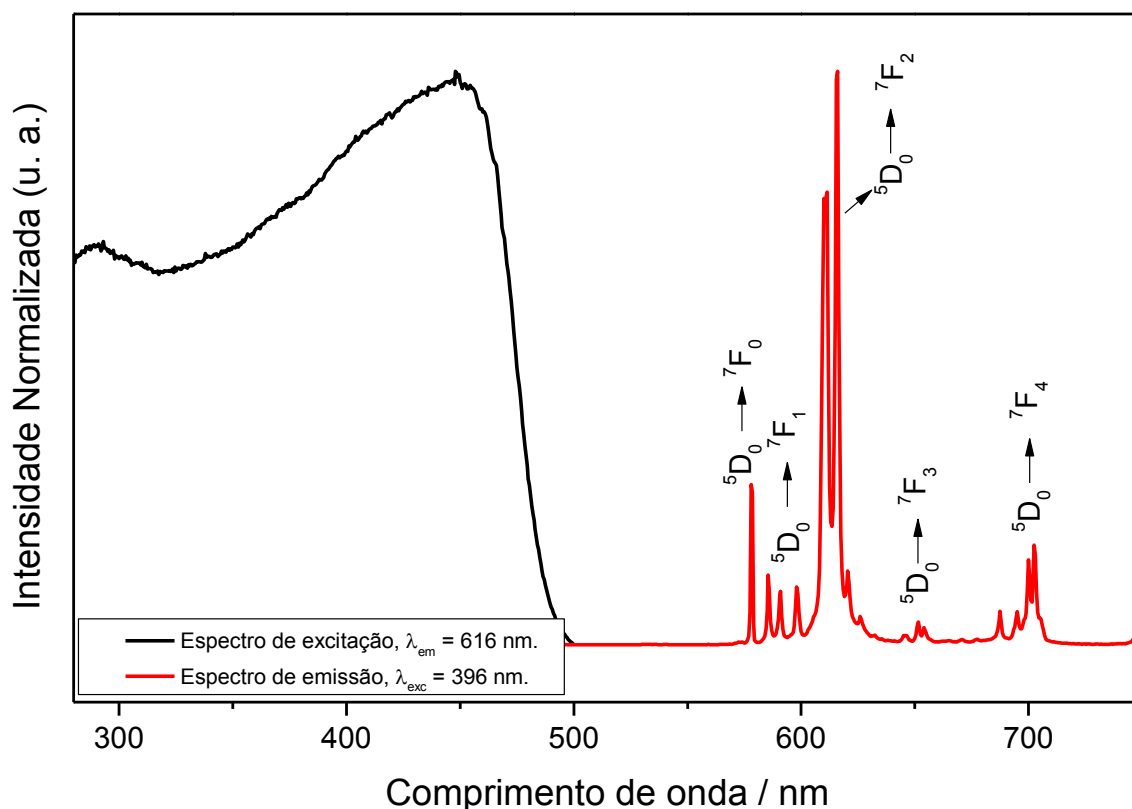
Estes resultados sugerem que o ligante Salen é um bom ligante para sensibilizar a emissão do íon európio no complexo $\text{Eu}(\text{salen})_2$.

Primeiramente foi medido o espectro de excitação do complexo, que está mostrado na Figura 59, juntamente com o espectro de emissão.

Observa-se, que o espectro de excitação do complexo apresenta uma banda larga em aproximadamente 396 nm, que pode ser atribuída às absorções do ligante Salen. Isso dá indícios de que o ligante pode atuar como antena no processo de transferência de energia entre o ligante e o íon Eu^{3+} .

O espectro de emissão apresentou as bandas características do Eu^{3+} relativo às transições do estado excitado $^5\text{D}_0$ para os estados $^7\text{F}_J$, sendo $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 . Este fato comprova que o ligante Salen, quando coordenado ao íon Eu^{3+} , consegue transferir a energia de seu estado excitado para o íon lantanídeo, já que foi possível observar todas essas emissões descritas.

Figura 59 - Espectro de excitação e emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 616 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$ e fenda de excitação e de emissão de 2,5 nm.



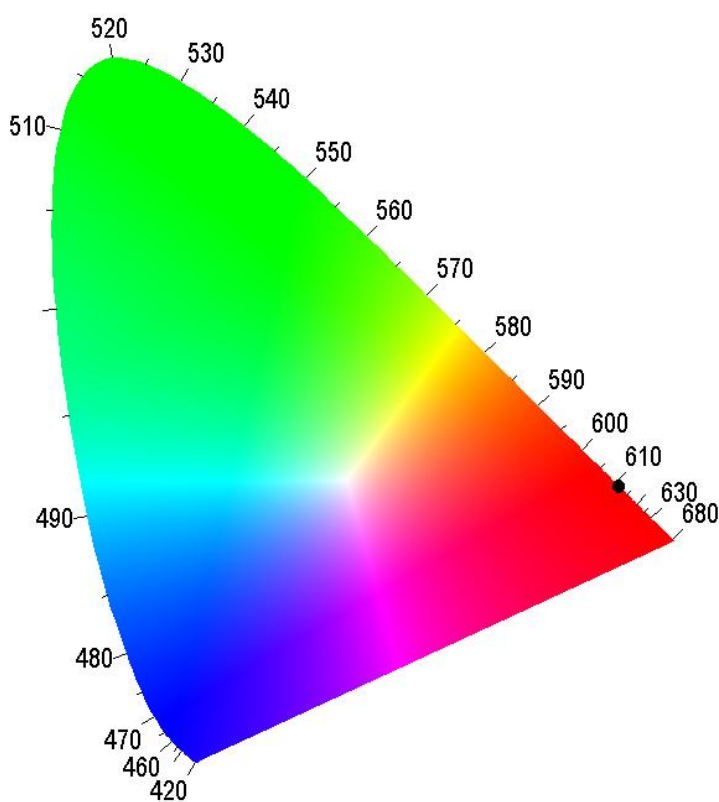
Fonte: Autoria própria

No espectro de emissão observou-se um máximo de emissão em 616 nm, referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e apenas um pico na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, o que sugere a existência de um único sítio de simetria ao redor do íon Eu^{3+} . Como esta transição apresentou uma intensidade relativamente alta, é possível concluir que o íon Eu^{3+} está

em um ambiente de baixa simetria no complexo de $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$, podendo pertencer a um grupo pontual C_{nv} , C_n ou C_s ⁷⁰.

Utilizando o *software* Spectra Lux v.1.0 ⁷¹, calculou-se as coordenadas de cor no diagrama CIE 1931, obtendo-se os valores de $x = 0,6090$ e $y = 0,3244$. A partir deste diagrama (Figura 60), foi possível calcular a pureza da cor e seu comprimento de onda dominante, sendo os valores encontrados de aproximadamente 100 % e 612 nm, respectivamente, na região do vermelho.

Figura 60 - Diagrama de cromaticidade para o complexo $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$ ⁷¹.



Fonte: Autoria própria

4.4.2.6 Parâmetro experimental do estado excitado para o complexo $[Eu(salen)_2]$

O tempo de vida do estado emissor é dado pela eq. 1 ⁷².

$$I = I_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad \text{Eq. 1}$$

Desta forma, o tempo de vida do estado excitado é dado como o tempo necessário para que um estado emissor seja despopulado e decaia a 1/e de sua população inicial. Além de fornecerem informações sobre a população do estado excitado, as medidas de tempo de vida de decaimento dos estados excitados, fornecem também informações sobre os processos competitivos de decaimento radiativo e não-radiativo. O valor do tempo de vida (τ) de um estado excitado é dado pela eq. 2, sendo constituído dessas componentes radiativas e não-radiativas ⁷⁰.

$$\tau^{-1} = A_T = A_{rad} + A_{nrad} \quad \text{Eq. 2}$$

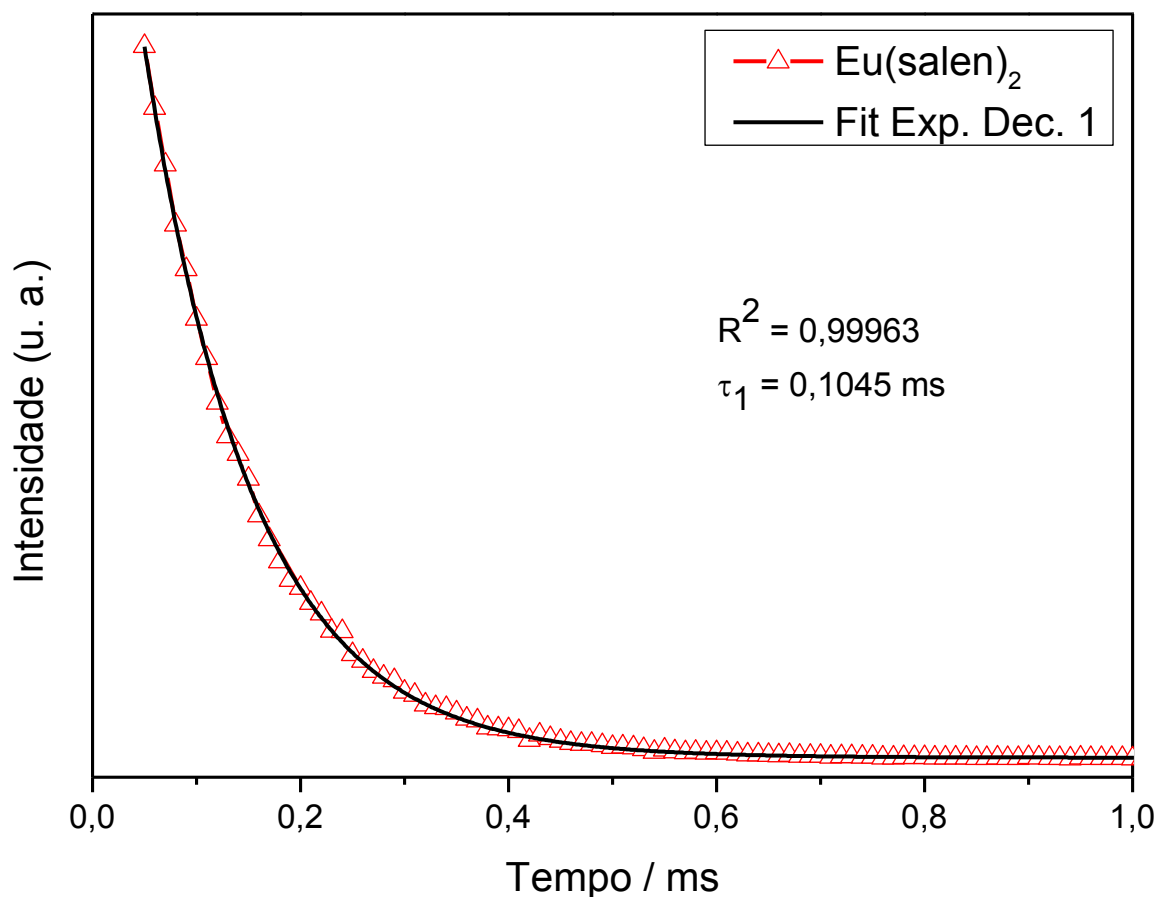
O cálculo da taxa de decaimento radiativo (A_{rad}) é realizado com base nos espectros de emissão, e a taxa total de decaimento (A_T) é obtida através do tempo de vida de luminescência (Eq. 1). A partir desses dois valores, é possível calcular a taxa de decaimento não-radiativo (A_{nrad}). Desta forma, a eficiência quântica (η) de emissão do nível 5D_0 do complexo é determinada pela eq. 3 ^{70, 73, 74}.

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad \text{Eq. 3}$$

A Figura 61 mostra a curva de decaimento exponencial do estado excitado do európio, o ajuste monoexponencial indica a presença de apenas um sítio de simetria para o íon Eu^{3+} no complexo. O tempo de vida determinado foi de 0,105 ms. Usando tanto o tempo de vida quanto o espectro de emissão, foi possível calcular um conjunto de parâmetros de estado excitado: razão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($R_{02/01}$), parâmetros de intensidade ômega-2 (Ω_2) e ômega-4 (Ω_4) ⁷³, taxas de decaimento radiativo (A_{rad}), e não-radiativo (A_{nrad}) e eficiência quântica (η). Todos estes valores foram calculados

usando o software livre Lumpac ⁷⁵ e estão listados na Tabela 8. A razão $R_{02/01}$ encontrada foi de 8,44, indicando a ausência de centro de inversão neste complexo, como resultado da baixa simetria.

Figura 61 - Curva de decaimento de luminescência do nível emissor 5D_0 do complexo $[Eu(salen)_2]$, utilizando $\lambda_{em} = 615,9$ nm e $\lambda_{ex} = 578$ nm, e ajuste monoexponencial da curva.



Fonte: Autoria própria

4.4.2.7 Parâmetros teóricos do estado excitado para o complexo $[Eu(salen)_2]$

Todos os parâmetros experimentais listados na Tabela 8 são extremamente dependentes do campo ligante em que o európio está inserido em um dado complexo. Este campo ligante irá determinar os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_λ^{ed} (contribuição de dipolo elétrico forçado), uma vez que estes parâmetros são dependentes do inverso da distância entre o ligante e o európio elevado a segunda, quarta, sexta e até mesmo oitava potência, ou seja, os parâmetros ômega dependem fortemente da

natureza, distância e simetria da distribuição de carga em torno de Eu^{3+} ⁷⁶. Mesmo pequenas mudanças nestes valores causarão mudanças nas taxas de transferência de energia dos estados excitados. Portanto, sabendo-se exatamente a estrutura do complexo, é possível prever todas estas taxas antes mesmo de medi-las. O oposto também é verdade, com os dados experimentais em mãos é possível sugerir uma estrutura para o complexo que é única na geração dos dados.

Isso tudo faz deste estudo uma ferramenta muito importante no estudo de complexos luminescentes com íons lantanídeos, especialmente o európio. Ela pode ser utilizada para o *design* de complexos altamente eficientes, ou na via mão para se conhecer a estrutura de complexos partindo-se de parâmetros experimentais medidos. No nosso trabalho, não foi possível obter um monocristal do complexo de európio com o ligante Salen para determinar as distâncias, ângulos e simetria. No entanto, utilizamos informação sobre a estequiometria determinada anteriormente e propomos uma série de estruturas possíveis com cargas diferentes e também possíveis ligações com moléculas de solvente. Essas estruturas teóricas foram desenhadas e otimizadas através do *software* MOPAC. Com as estruturas otimizadas foram calculados os níveis de energia para cada molécula através do *software* ORCA, e então os parâmetros de intensidade, taxas de transferência, e eficiência quântica foram calculados. Todos esses cálculos foram desenvolvidos em uma plataforma amigável e livre chamada de LUMPAC.

Utilizando o *software* Lumpac foram geradas possíveis estruturas para o complexo de európio e os valores calculados foram comparados com os experimentais e estão apresentados na Tabela 8 a seguir.

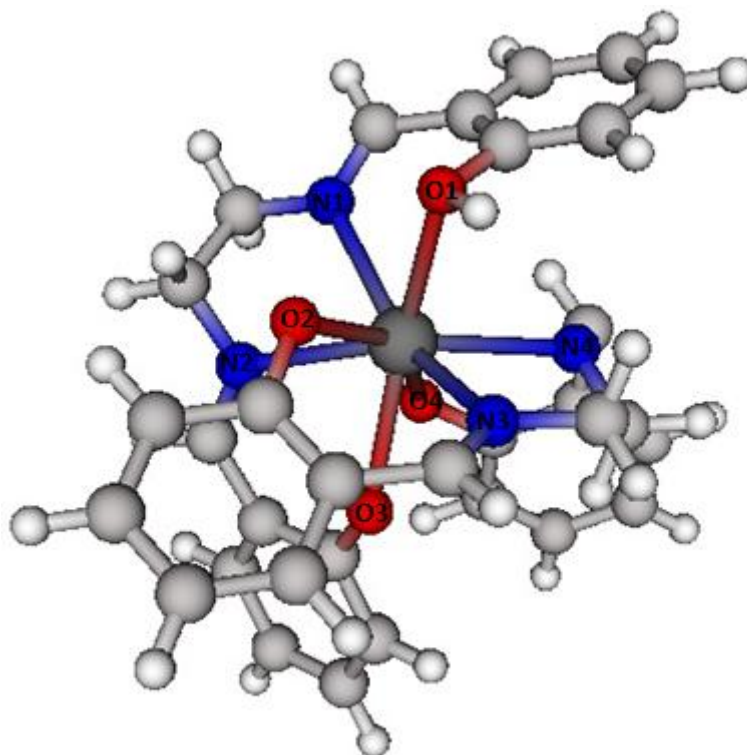
Tabela 8 - Parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4); taxas de emissão radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}); energia do estado tripleto e eficiência quântica (η) teoricamente calculadas utilizando a interface Lumpac para possíveis estequiometrias e valores experimentais obtidos para o complexo.

	Ω_2 / 10^{20} cm^2	Ω_4 / 10^{20} cm^2	A_{rad} / s^{-1}	A_{nrad} / s^{-1}	Tripleto / cm^{-1}	η %
<i>Valores experimentais</i>	14,91	6,27	588,92	8.980,46	18.946	6,15
<i>[Eu(Hsalen)₂]</i>	14,92	6,21	594,51	8.974,87	18.292,6	6,21
<i>[Eu(salen)₂(H₂O)₂]</i>	14,85	6,07	590,35	8.979,02	18.951,9	6,17
<i>[Eu(salen)₂(EtOH)₂]</i>	14,91	6,09	592,44	8.976,90	18.138,1	6,19
<i>[Eu(salen)₂]⁻</i>	15,03	4,87	577,64	8.991,79	18.029,5	6,04
<i>[Eu(salen)₂(H₂O)₂]⁻</i>	14,70	4,91	568,03	9.001,35	18.245,2	5,94
<i>[Eu(salen)₂(EtOH)₂]⁻</i>	14,87	5,86	584,08	8.985,30	18.951,9	6,10

Fonte: Autoria própria

Analisando os resultados contidos na Tabela 8, percebe-se que a estrutura [Eu(Hsalen)₂] foi a que mais se aproximou aos valores experimentais de ômega. Este complexo possui carga global neutra, o que quer dizer que um dos quatro fenôis mantém-se protonado mesmo após a coordenação com o íon Eu³⁺. Este fato corrobora os resultados apresentados por FTIR, Massas e titulação complexométrica do metal. No entanto, as moléculas de água ou etanol, solventes utilizados durante a síntese, poderiam ter coordenado o íon lantanídeo, mas os valores de ômega calculados considerando essa solvatação, indicam de outra forma, especialmente o parâmetro Ω_4 , o qual é mais dependente do caráter covalente da ligação ligante-metal que o parâmetro Ω_2 , que é bastante diferente do valor experimental quando consideramos estes solventes coordenados. Mais uma vez, isso é consistente com outras observações feitas tanto para európio quanto para o complexo de gadolínio. Além disso, o baixo valor de energia do estado tripleto permite altas taxas de retrotransferência de energia, como já relatado na Figura 57. Como resultado, um baixo rendimento quântico foi calculado para [Eu(salen)₂] de apenas 3,26%. Finalmente, a geometria do estado fundamental foi calculada através do modelo Sparkle/RM1, considerando o complexo [Eu(Hsalen)₂]. A estrutura é mostrada na Figura 62. As Tabelas 9 e 10 apresentam, respectivamente, algumas distâncias e ângulos calculados a partir da estrutura otimizada abaixo.

Figura 62 - Geometria do estado fundamental do complexo $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$ calculada pelo modelo Sparkle/RM1. Em cinza escuro – Eu; em vermelho – O; em azul – N; em cinza claro – C e em branco – H.



Fonte: Autoria própria

Tabela 9 - Algumas distâncias obtidas da estrutura otimizada pelo Sparkle mostrada na Figura 62.

Ligação	Distância / Å
Eu-O1	2,55
Eu-O2	2,42
Eu-O3	2,42
Eu-O4	2,45
Eu-N1	2,54
Eu-N2	2,50
Eu-N3	2,51
Eu-N4	2,59
O1-H	0,99

Fonte: Autoria própria

Como seriam esperadas, as ligações Eu-O são mais curtas do que as ligações Eu-N devido a maior força de ligação com o oxigênio, com exceção do O1 que está ligado ao próton fenólico que não se dissociou. O N4 apresenta um comprimento superior aos outros, pois se encontra em uma posição quase trans ao O2 que apresenta uma distância bem curta.

Tabela 10 - Alguns ângulos obtidos da estrutura otimizada pelo Sparkle mostrada na Figura 62.

Ligação	Ângulo / °
Eu-O1-H	125
O1-Eu-N1	65,0
N1-Eu-N2	67,2
N2-Eu-O3	69,0
O2-Eu-N3	68,7
N3-Eu-N4	64,5
N4-Eu-O4	61,2
O1-Eu-O2	146
O1-Eu-O3	127
O1-Eu-O4	59,0
N1-Eu-N2	67,2
N1-Eu-N3	139
N1-Eu-N4	86,6

Fonte: Autoria própria

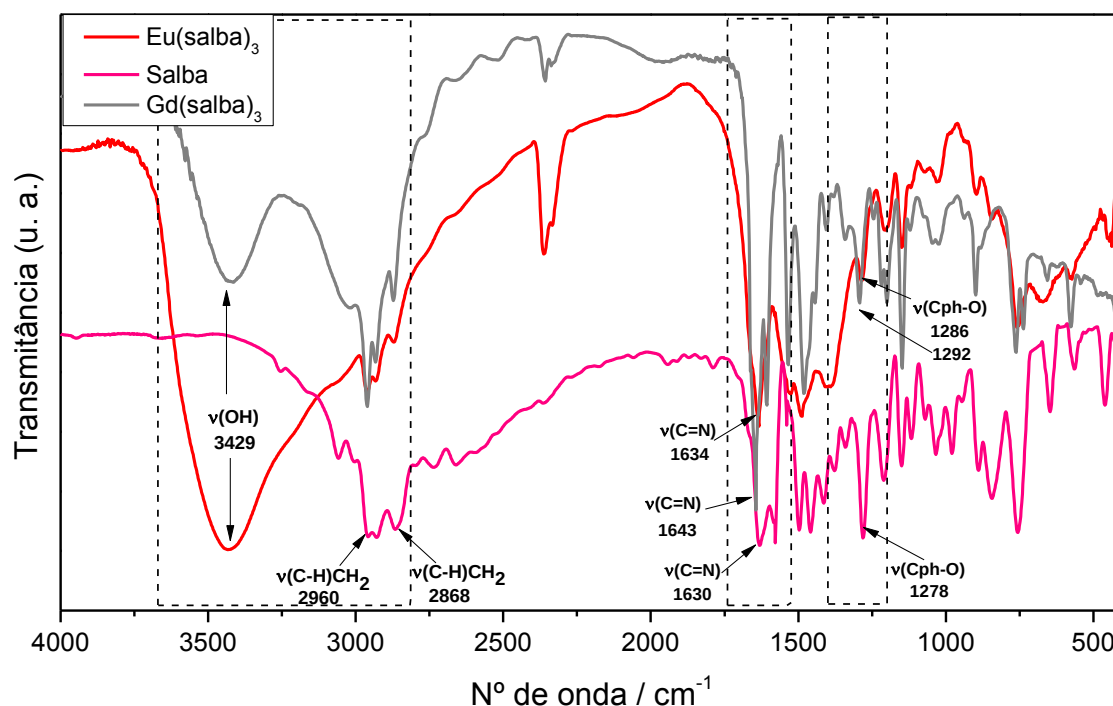
4.4.3 Caracterizações dos complexos [Eu(salba)₃] e [Gd(salba)₃].

4.4.3.1 Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho.

Após a obtenção do ligante Salba, preparou-se os complexos Eu(salba)₃ e Gd(salba)₃ que também foram caracterizados por espectroscopia no IV. As medidas

foram realizadas utilizando pastilha de KBr. Na Figura 63 têm-se os espectros dos complexos juntamente com o espectro do ligante Salba para comparação.

Figura 63 – Espectro vibracional na região do IV da comparação entre o complexo $\text{Eu}(\text{salba})_3$ e o ligante Salba.



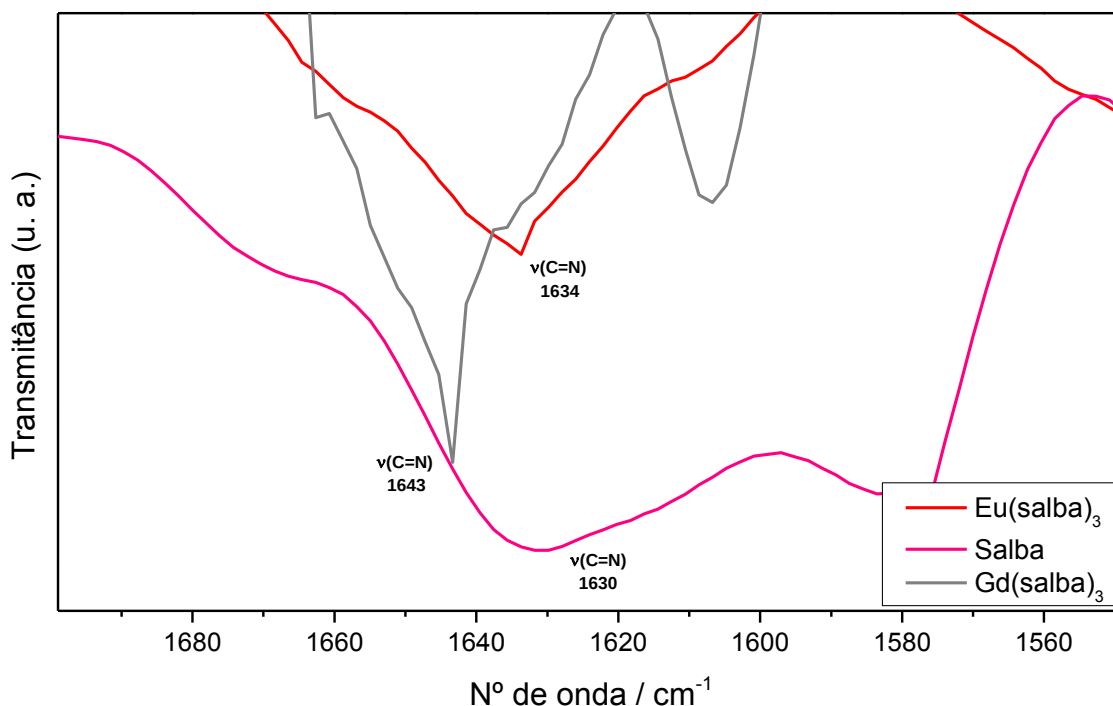
Fonte: Autoria própria

Nos espectros vibracionais da Figura 63 são destacadas três regiões de interesse. A primeira região apresenta os modos vibracionais atribuídos aos estiramentos dos grupos CH_2 e OH , evidenciando-se uma intensidade relativamente alta da banda relacionada ao $\nu(\text{OH})$ do complexo em relação ao ligante. Essa alta intensidade da banda referente ao grupo OH está relacionada com a presença de água coordenada ao Eu^{3+} completando sua esfera de coordenação, já que neste ligante imínico não sililado não há a presença de grupos silanóis, que porventura poderiam apresentar esta banda referente à hidroxila ligada ao átomo de silício. Sendo assim, esta banda realmente diz respeito à presença de água no complexo.

Na segunda região encontram-se os modos vibracionais atribuídos ao estiramento do grupo $\text{C}=\text{N}$ referente a Bases de Schiff aromáticas. No ligante Salba, esse modo vibracional ocorre em 1630 cm^{-1} e nos complexos de Eu^{3+} e Gd^{3+} em 1634 cm^{-1} e 1643 cm^{-1} , respectivamente. Nesta região é possível observar um pequeno deslocamento entre as bandas dos complexos em relação ao ligante. Esse deslocamento

é caracterizado pela formação dos complexos e a coordenação dos íons lantanídeos através do átomo de nitrogênio do grupo imina. Este resultado será melhor evidenciado a partir das análises por Espectroscopia de Absorção no UV-Vis. A Figura 64 apresenta uma ampliação da segunda região em que evidencia a mudança nos perfis dos espectros.

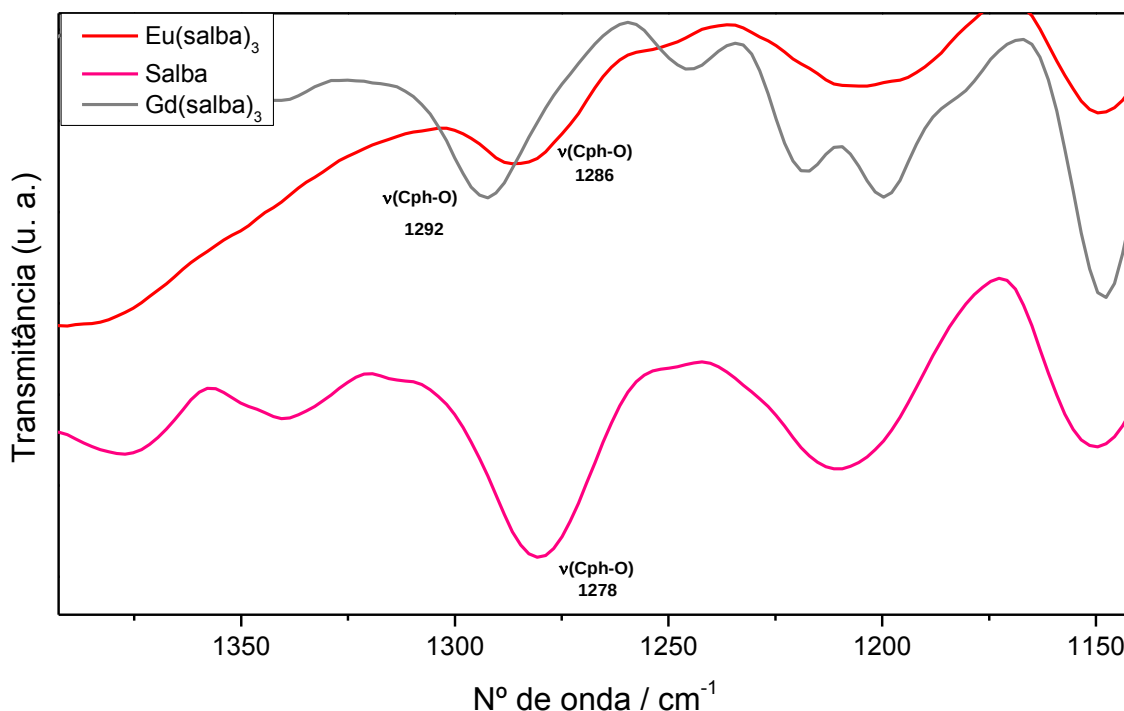
Figura 64 – Ampliação da segunda região destacada, evidenciando a formação dos complexos através da ligação com o átomo de nitrogênio do grupo imina, pela comparação entre os modos vibracionais de estiramento do grupo C=N.



Fonte: Autoria própria

Na terceira região ocorrem os modos vibracionais de estiramento referentes ao grupo Cph-O, onde Cph é um carbono do anel aromático. A partir da ampliação dessa região apresentada na Figura 65, observa-se uma modificação nos perfis dos modos vibracionais, evidenciando o alargamento acompanhado de deslocamento da banda dos complexos em relação ao ligante.

Figura 65 – Ampliação da terceira região destacada, evidenciando a formação dos complexos através da ligação com o átomo de oxigênio do grupo fenólico, pela comparação entre os modos vibracionais de estiramento do grupo C-O.



Fonte: Autoria própria

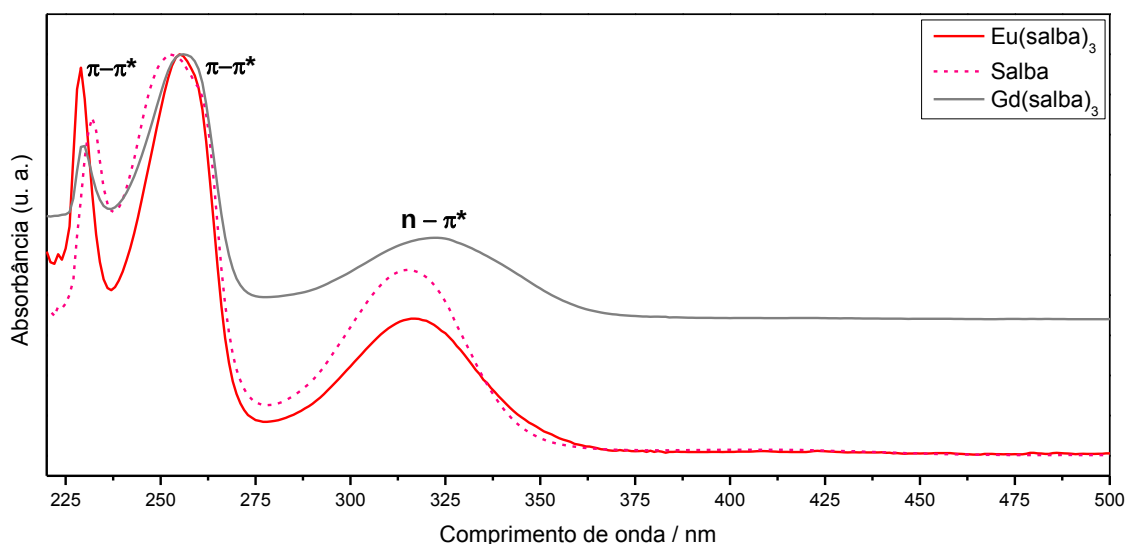
Essa modificação caracteriza a coordenação dos íons lantanídeos pelo átomo de oxigênio do grupo Cph-O. Sendo esta coordenação realizada através do nitrogênio presente no grupo imina e pelo oxigênio fenólico, é possível comprovar que o ligante sintetizado é do tipo bidentado.

4.4.3.2 Caracterização por Espectroscopia de Absorção no UV-Vis

A Figura 66 apresenta os espectros obtidos para os complexos com a presença de bandas intensas na região de 200 a 240 nm, as quais também estão presentes no ligante livre, referentes às transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Uma segunda banda em 255 nm, aproximadamente, também relacionada à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos grupos cromóforos C=N e C=C de bases de Schiff ⁷⁷. A terceira e última banda que aparece em 320 nm para o complexo Gd(salba)₃ e em 317 nm para o complexo de Eu(salba)₃ pode ser atribuída à transição $n \rightarrow \pi^*$ dos elétrons não ligantes presentes no nitrogênio do grupo imina, sendo que para o ligante livre, essa transição ocorre em 314 nm. Observa-se que todas

as bandas foram deslocadas nos complexos, indicando a coordenação do ligante Salba com os íons lantanídeos. A banda de transferência de carga metal-ligante não foi observada neste espectro, provavelmente em função de sua baixa intensidade de absorção.

Figura 66 - Espectros de absorção na região do UV-Vis para o ligante Salba e para os complexos [Eu(salba)₃] e [Gd(salba)₃], diluídos em diclorometano.

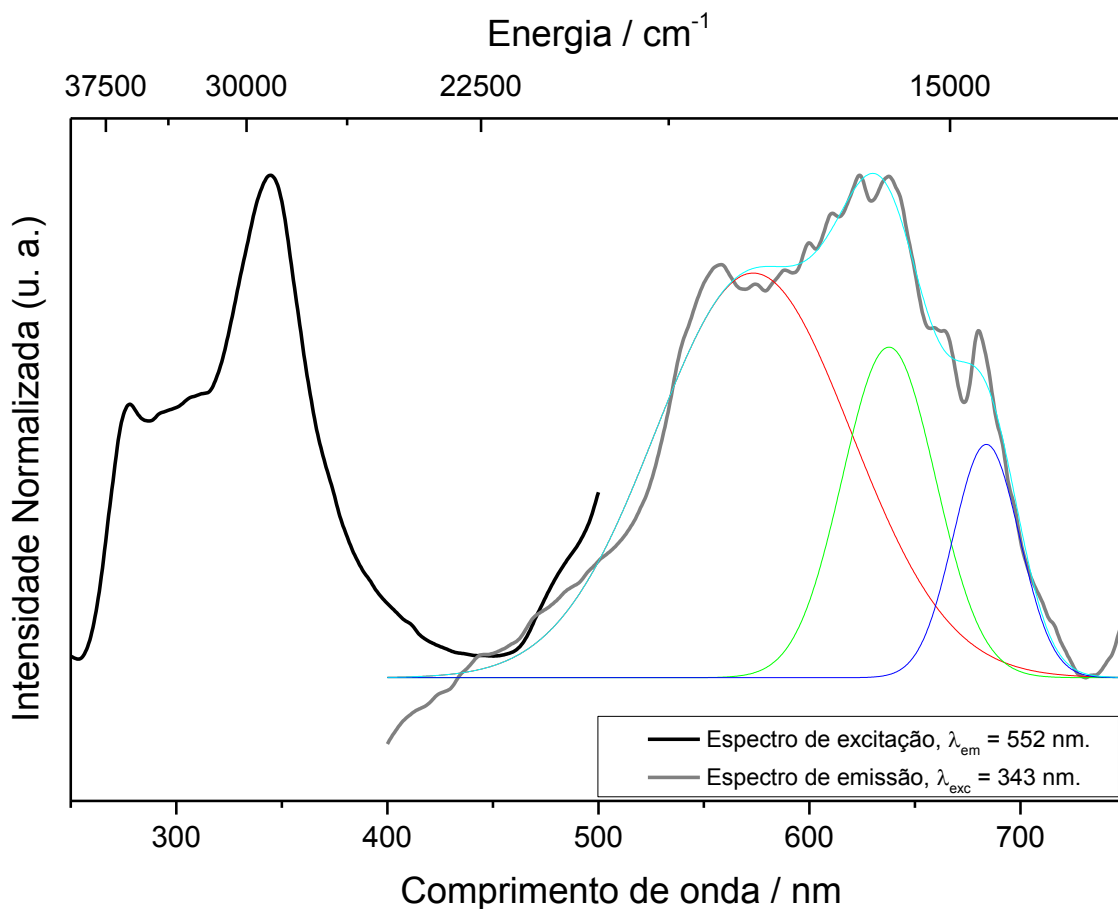


Fonte: Autoria própria

4.4.3.3 Caracterização por Espectroscopia de Fotoluminescência.

A energia do estado tripleto do ligante Salba foi determinada a partir dos espectros de emissão e excitação do complexo com gadolínio [Gd(salba)₃] obtidos em temperatura ambiente. A Figura 67 apresenta os espectros de excitação e emissão para o complexo e a estimativa da energia do estado tripleto do ligante foi feita realizando-se a deconvolução da curva, atribuindo-se à transição zero-fónon a banda de maior energia. Desta forma, a energia calculada para o ligante Salba foi de 17440 cm⁻¹, um pouco abaixo da energia calculada para o ligante Salen.

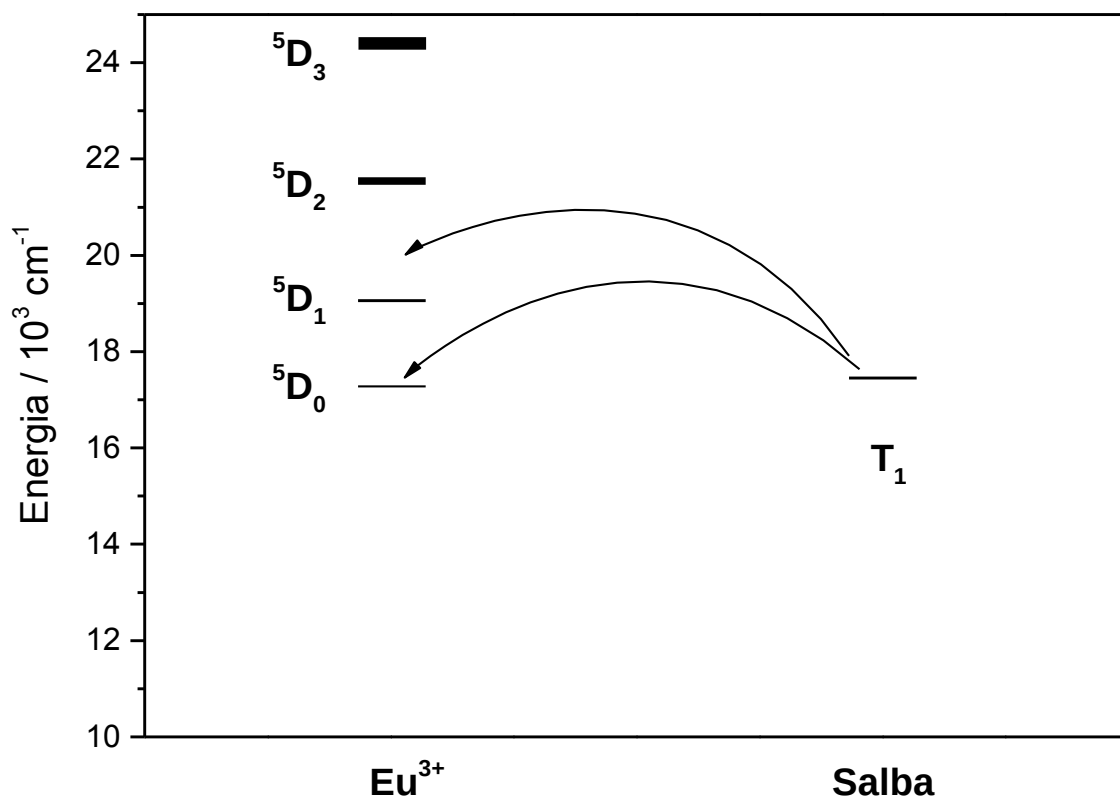
Figura 67 - Espectro de excitação e emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{salba})_3]$, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 552 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{ex}} = 343 \text{ nm}$ e fenda de excitação e de emissão de 10 nm.



Fonte: Autoria própria

A partir do valor da energia do estado tripleto do ligante Salba foi possível a construção do diagrama de energia para o complexo com európio. A Figura 68 apresenta o diagrama de níveis de energia para o complexo $[\text{Eu}(\text{salba})_3]$ e a energia do estado tripleto para o ligante Salba, elaborado com base nos dados de Espectroscopia de Fotoluminescência do complexo $[\text{Gd}(\text{salba})_3]$.

Figura 68 - Diagrama de níveis de energia para o íon Eu^{3+} e energia do estado tripleto para o ligante Salba, determinada experimentalmente a partir do complexo de Gd^{3+} .



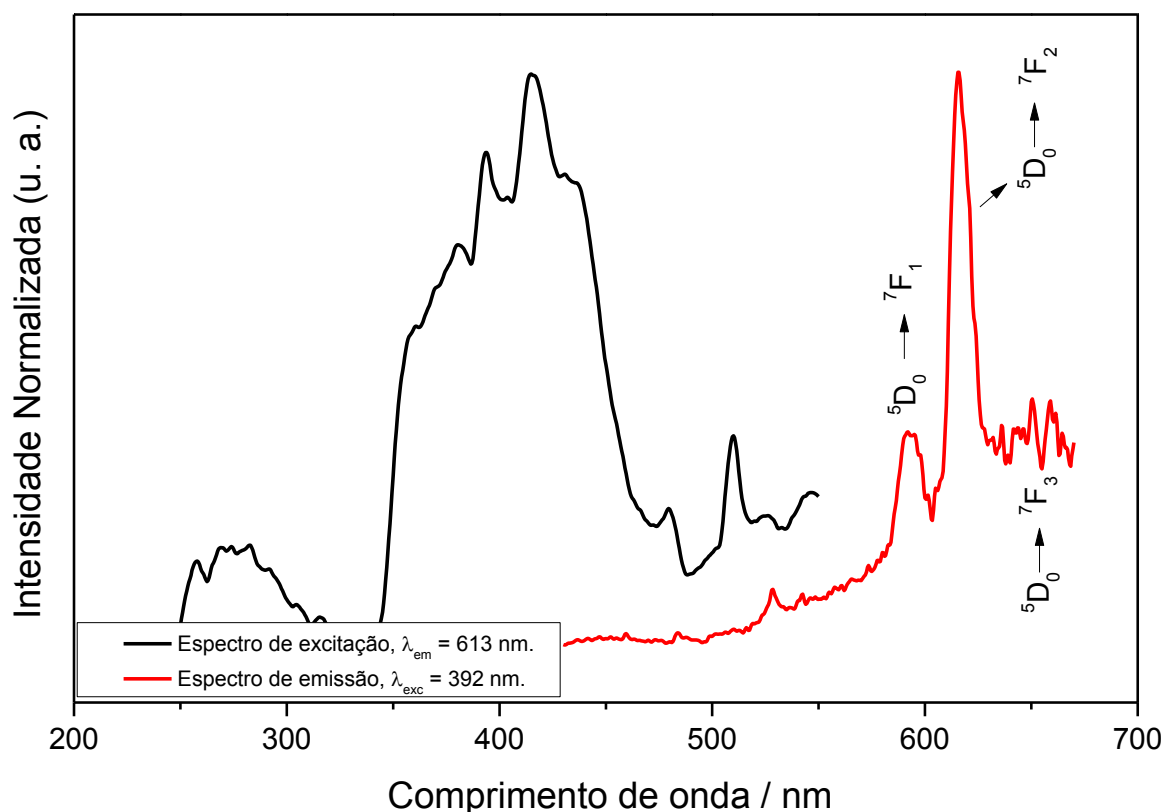
Fonte: Autoria própria

O diagrama nos mostra que o ligante Salba pode transferir a energia absorvida para os níveis excitados $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} , porém a transferência que ocorre com maior eficiência é a que se encontra abaixo do estado tripleto do ligante ($^5\text{D}_0$), pois deve-se considerar a possibilidade de taxas de retrotransferência de energia do nível $^5\text{D}_1$ mais elevadas do que o do nível $^5\text{D}_0$.

Foram realizadas medidas de fotoluminescência para o complexo, com o intuito de estudar a este ligante na sensibilização dos íons Eu^{3+} . Na Figura 69, encontram-se os espectros de excitação e emissão para o complexo. Nota-se que este complexo apresentou uma banda larga de excitação, devido às absorções por parte do ligante e uma banda de emissão apresentando as transições características do íon Eu^{3+} , do estado excitado $^5\text{D}_0$ para os estados fundamentais $^7\text{F}_j$. O aparecimento destas transições indica que está ocorrendo a transferência de energia do ligante para o íon Eu^{3+} , sendo possível inferir que o ligante Salba pode estar atuando como “antena”. Este resultado é essencial para as próximas etapas de complexação do Eu^{3+} aos grupos imínicos presentes nas nanopartículas, que funcionam como ligantes base de Schiff semelhantes aos já

estudados neste capítulo, o Salen, Salba e SalpaSi. Verifica-se que no espectro de emissão, as de linhas de emissão do európio estão mais alargadas do que do composto anterior e que estas aparecem sobre uma banda larga de emissão que atribuímos à fosforescência do ligante. Esse resultado é consistente com o baixo valor da energia do tripleto do ligante e também com o espectro de emissão do ligante que foi apresentado na Figura 48.

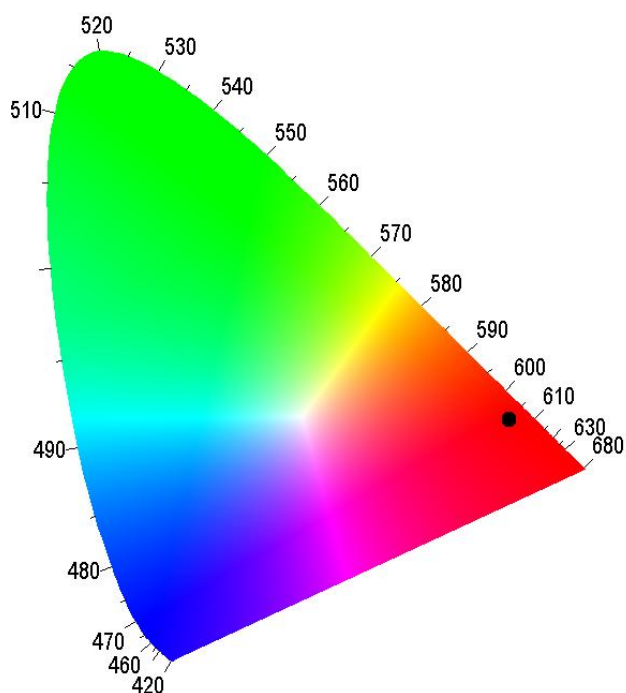
Figura 69 - Espectro de excitação e emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{salba})_3]$, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{ex}} = 392 \text{ nm}$ e fenda de excitação e de emissão de 5 nm.



Fonte: Autoria própria

A Figura 70 apresenta o diagrama de cromaticidade para o complexo, sendo as coordenadas de cor $x = 0,6306$ e $y = 0,3305$ e comprimento de onda dominante de aproximadamente 610 nm, na região do vermelho. A pureza da cor foi estimada em 89 % e reflete justamente a presença da banda alargada de emissão sobre a qual as linhas do európio aparecem. Essa banda larga que cobre uma região multicolor do espectromagnético faz com que nós tenhamos a percepção visual de uma cor menos pura.

Figura 70 - Diagrama de cromaticidade para o complexo $[\text{Eu}(\text{salba})_3]^{71}$.



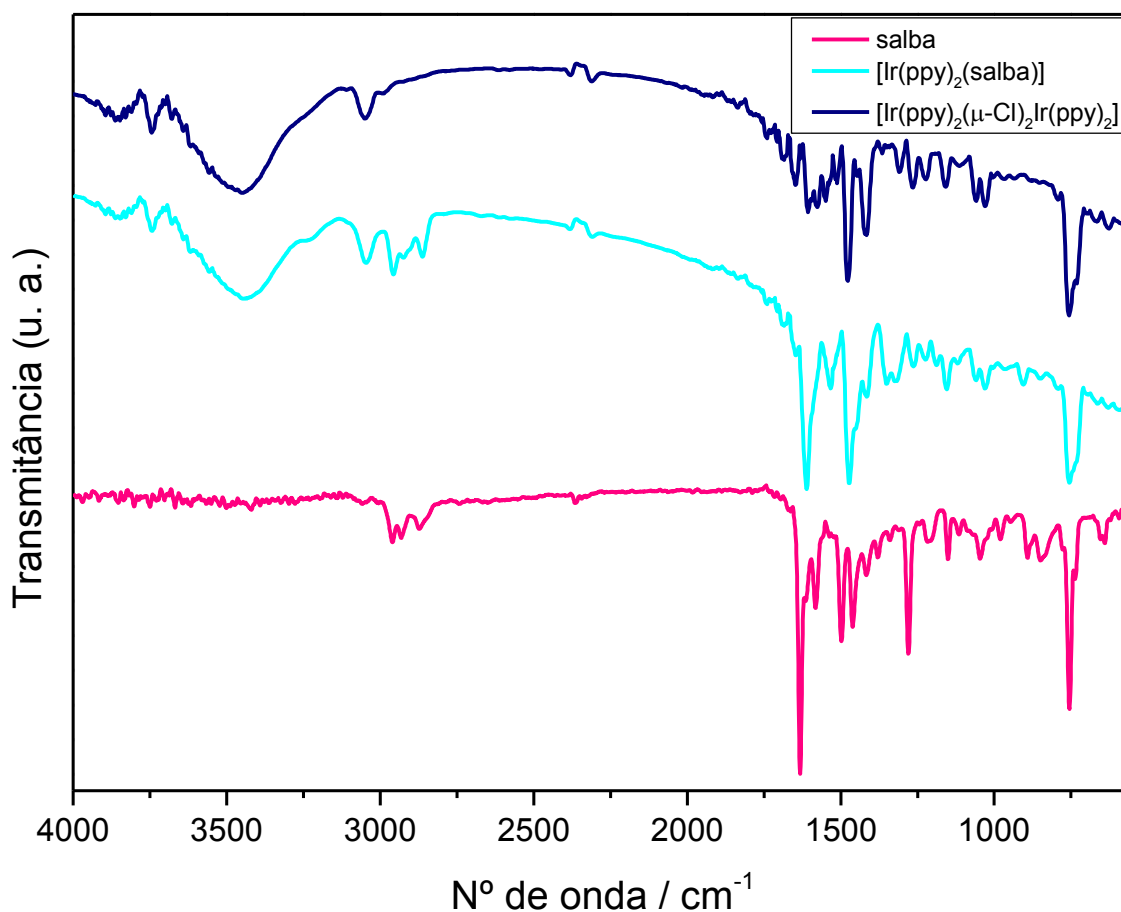
Fonte: Autoria própria

4.4.4 Caracterizações do complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]$.

4.4.4.1 Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho.

Na Figura 71 têm-se os espectros de absorção na região do infravermelho para o dímero precursor, o ligante Salba e o complexo final $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]$ e na Tabela 11 são mostradas as principais vibrações e atribuições.

Figura 71 – Espectro vibracional na região do IV. Comparação entre o dímero precursor $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2]$, o ligante Salba e complexo formado $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]$.

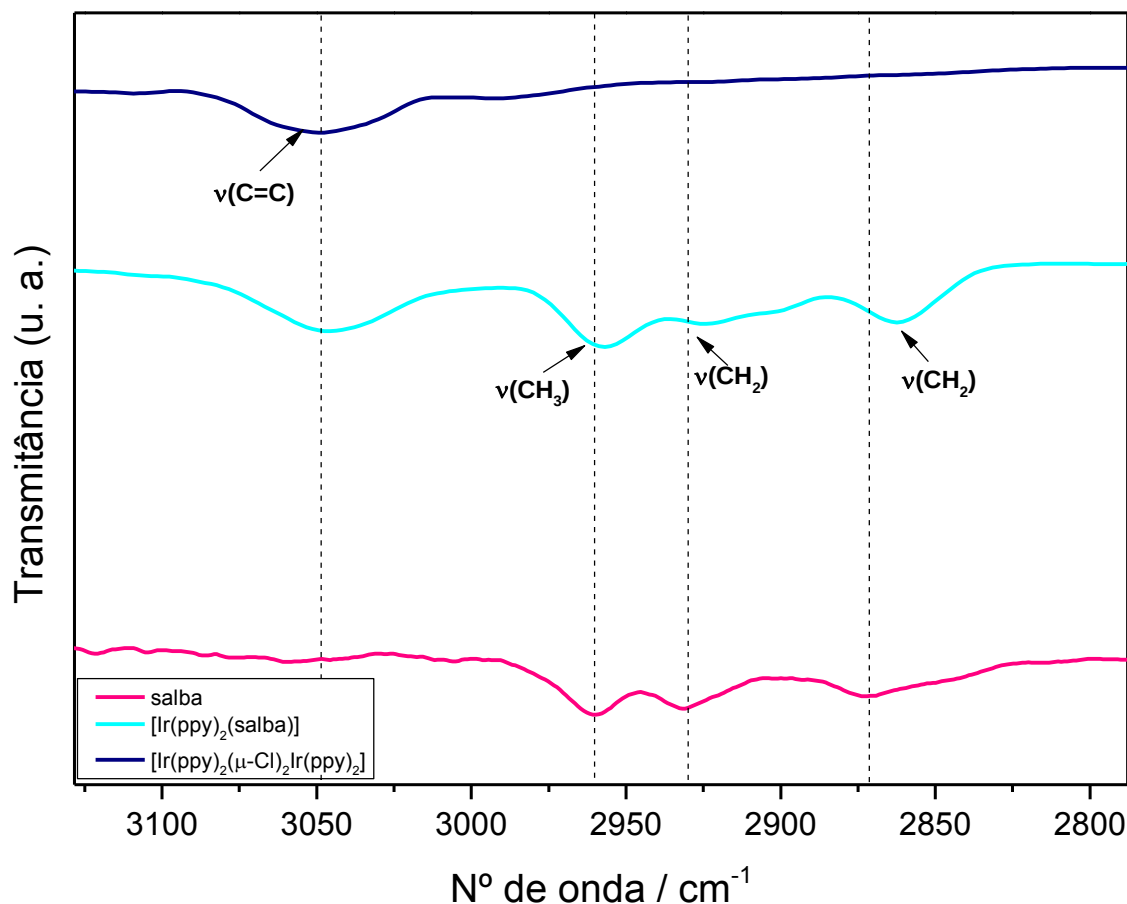


Fonte: Autoria própria

Para a interpretação destes espectros, é necessário dividi-los em duas regiões em que ocorrem as principais mudanças.

Na primeira região, contida entre 3100 e 2700 cm^{-1} , é possível perceber que o modo vibracional $\nu(\text{C}=\text{C})$ aparece tanto no dímero quanto no complexo, porém não está presente no ligante Salba. Já os modos vibracionais $\nu(\text{CH}_3)$ e $\nu(\text{CH}_2)$ são comuns entre o Salba e o complexo, mas não no dímero. Isso quer dizer que por esta técnica, pode-se deduzir que houve a formação do complexo. A Figura 72 traz uma ampliação da região de interesse para uma melhor visualização das bandas.

Figura 72 – Ampliação da região compreendida entre 3100 e 2700 cm^{-1} , evidenciando os modos vibracionais de estiramento dos grupos C=C, CH₃ e CH₂.

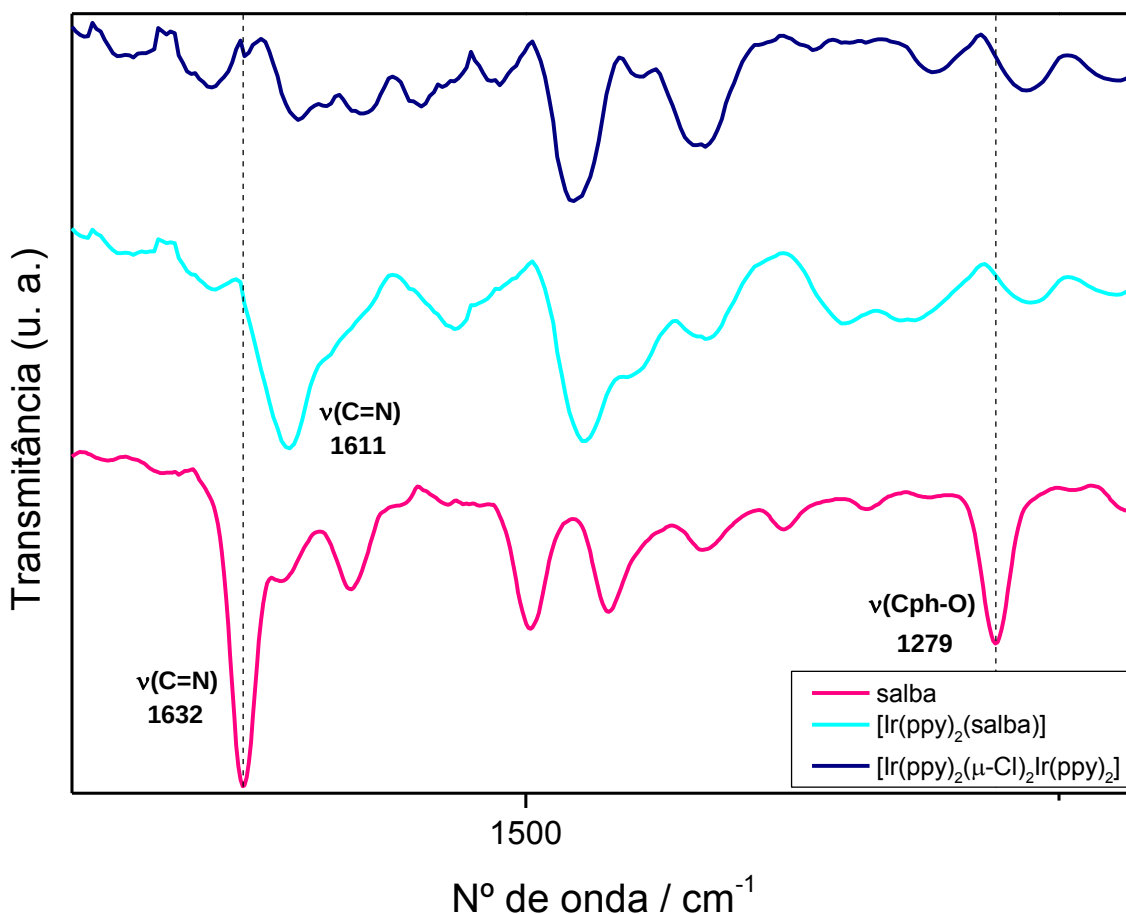


Fonte: Autoria própria

Analisando os espectros apresentados na Figura 73, os quais demonstram a segunda região de interesse, compreendida entre 1700 e 1200 cm^{-1} , encontram-se os modos vibracionais $\nu(\text{C}=\text{N})$ referentes a Bases de Schiff aromáticas em 1632 cm^{-1} para o ligante Salba e um pouco deslocada em 1611 cm^{-1} para o complexo. Nota-se que esta banda está ausente no dímero. O deslocamento dessa banda em relação ao ligante Salba caracteriza a formação do complexo e a coordenação com o íon Ir^{3+} através do nitrogênio do grupo imina. Nesta região ocorre também o modo vibracional $\nu(\text{Cph-O})$ para o ligante Salba, relacionado à vibração de estiramento entre o carbono presente no anel aromático e o oxigênio ligado a ele. Este modo vibracional, porém, está ausente no espectro referente ao complexo. No entanto o modo vibracional de deformação $\delta(\text{CO-H})$, relacionado à ligação entre o hidrogênio e oxigênio fenólico só está presente no espectro do ligante Salba (Tabela 11). Isso quer dizer que houve a saída do próton e a

coordenação com o irídio através do átomo de oxigênio também, já que este modo vibracional não foi observado no espectro do complexo.

Figura 73 – Ampliação da região compreendida entre 1700 e 1200 cm^{-1} , evidenciando os modos vibracionais de estiramento dos grupos C=N e Cph-O.



Fonte: Autoria própria

A Tabela 11 apresenta os modos vibracionais obtidos nos espectros referentes ao ligante Salba livre, ao dímero e ao complexo. As principais absorções do Salba estão presentes no complexo, porém deslocadas, devido à complexação com o irídio, evidenciando, mais uma vez a formação do complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]$.

Tabela 11 - Comparação entre os valores obtidos para os modos vibracionais do ligante Salba, do dímero $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2]$ e do complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]^{38}$.

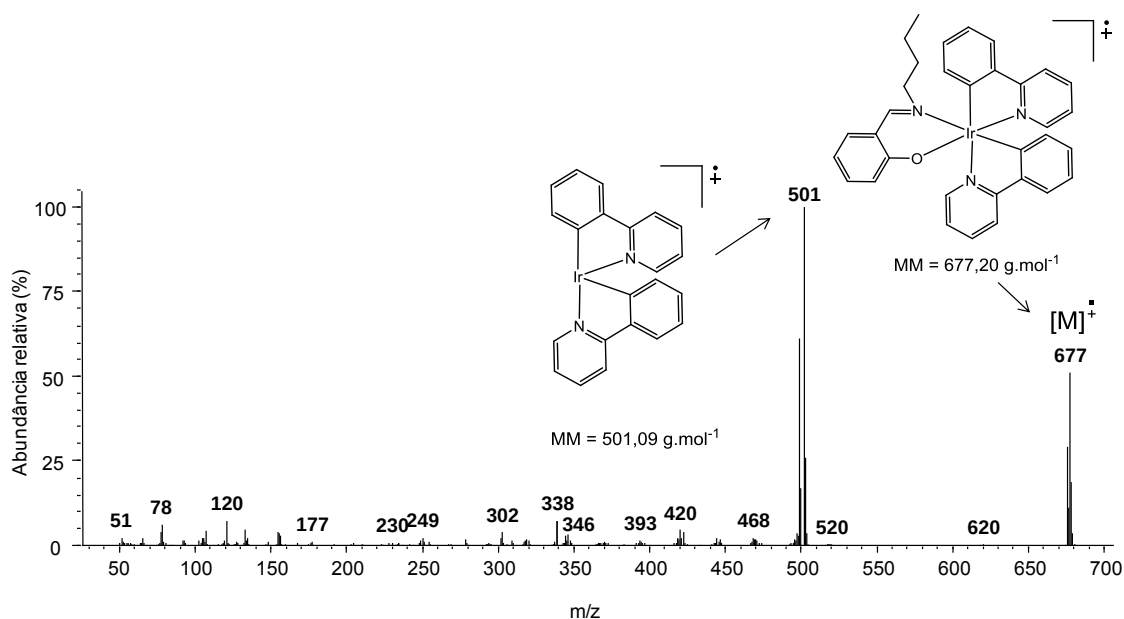
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2]/(\text{cm}^{-1})$	Salba/ (cm^{-1})	$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]/(\text{cm}^{-1})$	Atribuições
3053	-	3046	$\nu(\text{C}=\text{C})$
2990	-	-	
-	2960	2957	$\nu(\text{CH}_3)$
-	2931	2924	$\nu(\text{CH}_2)$
-	2872	2862	$\nu(\text{CH}_2)$
-	1632	1611	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1607	1613	-	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{anel}}$
1576	1581	-	
1549	-	1532	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{anel}}$
1478	1460	1472	$\nu(\text{C-H})_{\text{anel}}$
1416	1415	1413	
-	1279	-	$\nu(\text{Cph-O})$
-	1204	-	$\delta(\text{C-O-H})$
1223	-	1224	$\delta(\text{C-H})$
1158	1151	1155	
1058	1047	1030	
1029	-	-	
756	755	755	$\delta(\text{C-H})_{\text{benz subst}}$
667	653	665	$\delta(\text{anel})$

Fonte: Autoria própria

4.4.4.2 Caracterização por Espectrometria de Massas

A formação do complexo também foi averiguada por Espectrometria de Massas e os picos que indicam sua formação estão apresentados na Figura 74.

Figura 74 – Espectro de massas do complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]$.



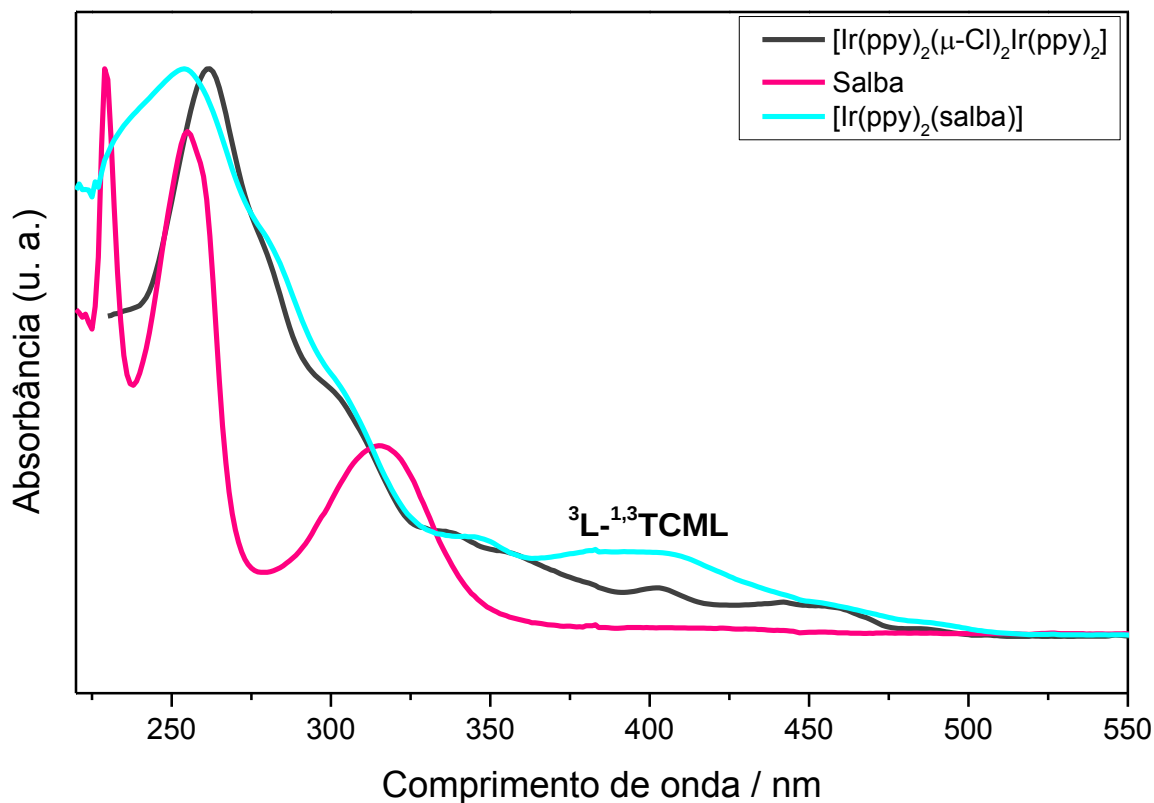
Fonte: Autoria própria

O pico em 501 m/z representa duas moléculas do ligante ppy coordenadas ao átomo de Ir após o rompimento da ligação coordenada dos átomos de N e O provenientes do ligante Salba. O pico que representa o íon molecular aparece em 677 m/z e está relacionado ao complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]$. O aparecimento deste pico indica que a síntese ocorreu com sucesso.

4.4.4.3 Caracterização por Espectroscopia de Absorção no UV-Vis.

De acordo com o espectro apresentado na Figura 75, a quebra da ponte $\mu\text{-Cl}$ do dímero e posterior substituição pelo ligante Salba provocou pouca influência no espectro de absorção do complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]$ comparado com o precursor. Isso quer dizer que a absorção que ocorre é característica da fenilpiridina (Hppy), também presente no complexo. Outro fato que comprova a formação do complexo é o aparecimento da banda de transferência de carga metal-ligante em 400 nm. Tal banda pode ser atribuída à transferência de carga metal-ligante, a qual está associada à mistura do estado tripleto do ligante Salba com o estado tripleto da fenilpiridina (ppy), ³L-_{1,3}TCML^{78, 79}.

Figura 75 - Espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]$, dímero $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2]$ e ligante Salba, diluídos em diclorometano.

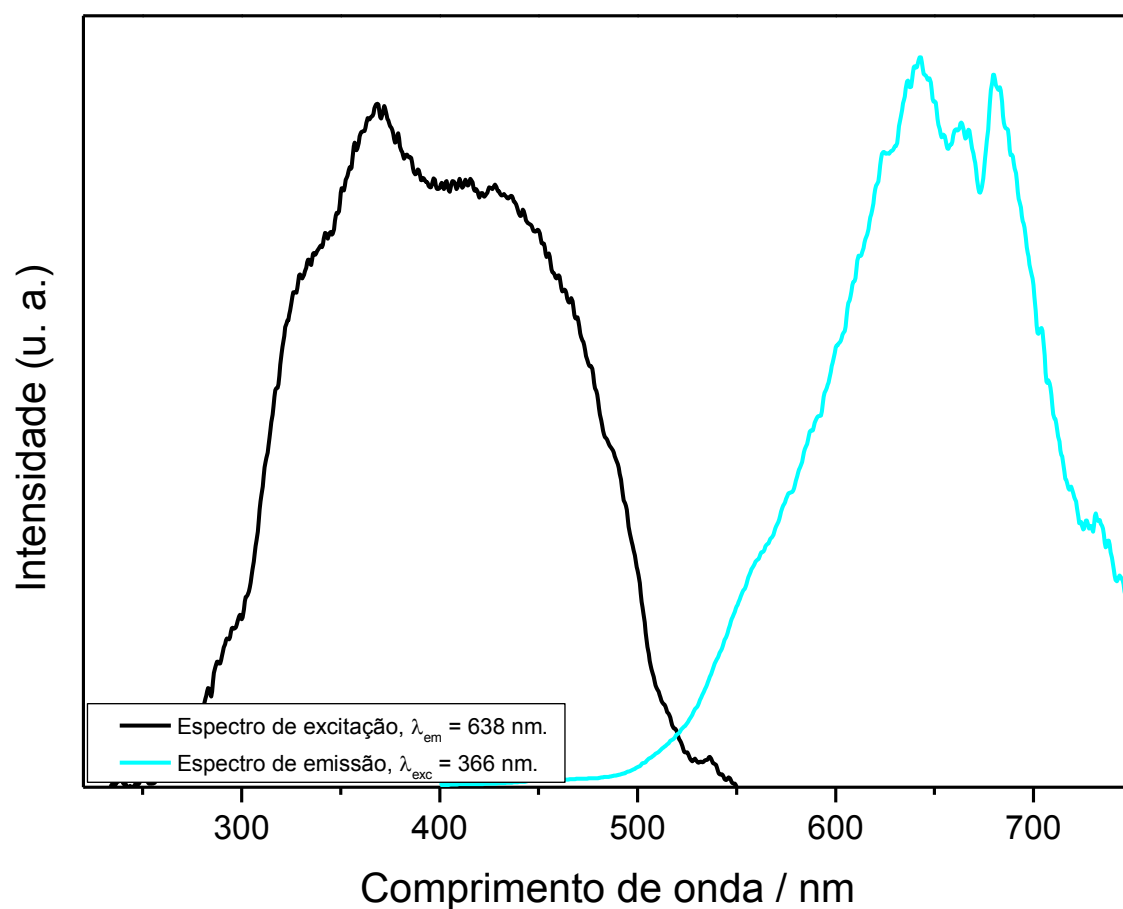


Fonte: Autoria própria

4.4.4.4 Caracterização por Espectroscopia de Fotoluminescência.

Visando aumentar a eficiência de emissão da base de Schiff, utilizou-se um complexo de um íon metálico pesado, o Ir^{3+} , que provoca a relaxação da regra de seleção de spin, devido ao acoplamento spin-orbital, facilitando a população do estado tripleto do ligante e por consequência a fosforescência é intensificada. O resultado dessa fosforescência está apresentado na Figura 76, mostrando os espectros de excitação e emissão para o complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]$.

Figura 76 - Espectro de excitação e emissão do complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]$, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 638 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$ e fenda de excitação e de emissão de 2,5 nm.

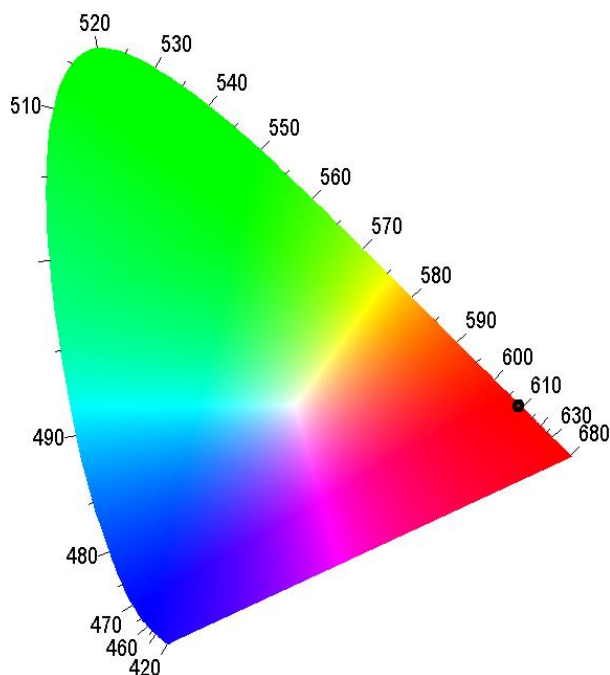


Fonte: Autoria própria

De acordo com o espectro de fotoluminescência, é possível observar que a banda de excitação apresenta-se alargada e com uma intensidade alta, com máximo em 366 nm. O complexo apresentou uma emissão predominante no laranja-vermelho, com máximo em 638 nm.

A partir dos dados do espectro de emissão do complexo, construiu-se o diagrama de cromaticidade (Figura 77), apresentando 100% de pureza de cor e comprimento de onda dominante de aproximadamente 610 nm, na região do vermelho.

Figura 77 - Diagrama de cromaticidade para o complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]$ ⁷¹.



Fonte: Autoria própria

4.5 CONCLUSÕES PARCIAIS

Os complexos foram sintetizados com sucesso. Os ligantes bases de Schiff, Salen e Salba utilizados mostraram-se versáteis e capazes de coordenar diferentes metais com diferentes tamanhos e estados de oxidação. Eles foram avaliados como bons sensibilizadores para o íon Eu^{3+} , atuando como antenas e transferindo a energia absorvida para o európio. De acordo com os valores teóricos e experimentais dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 e, a partir dos resultados obtidos por FTIR, UV-Vis, EL, EM e titulação com EDTA, foi possível propor a formação de complexos neutros, sem solvente coordenado e na proporção 1 metal para 2 ligantes. O uso do software Lumpac foi uma ferramenta importante para a elucidação da estequiometria do complexo $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$, através da otimização da estrutura e dos cálculos teóricos dos parâmetros do estado excitado investigados nesta etapa do trabalho.

O estudo do comportamento dos íons Eu^{3+} e Ir^{3+} coordenados a duas bases de Schiff foi importante para a próxima etapa de obtenção dos conjugados de európio e irídio sobre o híbrido orgânico-inorgânico já produzido e caracterizado.

5 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HÍBRIDOS LUMINESCENTES À BASE DE SÍLICA COM COMPLEXOS DE EURÓPIO E IRÍDIO.

5.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nas últimas décadas, o desenvolvimento de materiais luminescentes voltados à aplicações óticas, eletrônicas, de imagem e marcação biológica tem se mostrado muito atraente aos pesquisadores. Neste contexto, complexos de íons lantanídeos e de metais pesados, como o irídio e a platina, têm se mostrado uma classe muito importante para estas aplicações. Vale ressaltar que a escolha de ligantes apropriados é extremamente importante. Como já citado, no caso dos complexos de lantanídeos, os ligantes devem apresentar uma alta absorvidade molar e ser capazes de transferir a energia absorvida aos íons lantanídeos.

O estudo das propriedades luminescentes dos complexos metálicos pode ser realizado no estado sólido ou solubilizado em diferentes solventes. Porém, para aplicações práticas, principalmente aquelas voltadas à imageamento de células, esses compostos têm de ser incorporados em matrizes⁸⁰.

Para a obtenção destes materiais, o método mais utilizado é o sol-gel^{29, 80}, conforme descrito anteriormente, o qual pode ser realizado através de uma dopagem direta entre a superfície da sílica e os complexos de lantanídeos e metais pesados ou o complexo é ligado covalentemente à matriz de sílica⁸¹.

Devido à qualidade da luminescência gerada pelos íons lantanídeos, a obtenção de materiais com propriedades luminescentes a partir da ancoragem de matrizes de sílica com esses íons tem se mostrado muito promissora. Principalmente porque a intensidade de luz emitida pode ser intensificada pela presença de um grande número de moléculas dos complexos que estão ancorados em uma única partícula⁸², e como consequência esses materiais possibilitam o desenvolvimento de dispositivos moleculares conversores de luz que são aplicados como marcadores luminescentes em ensaios biológicos^{83, 84}. Esses marcadores baseiam-se na escolha apropriada dos ligantes e dos íons metálicos, a fim de obter complexos fortemente luminescentes⁴⁸. Como já foi dito, para que a luminescência seja gerada e a transferência de energia entre o ligante e o íon lantanídeo seja favorável, é necessário que os níveis eletrônicos dos mesmos apresentem energias próximas.

Os estudos dos materiais híbridos luminescentes utilizados para imageamento celular têm aumentado muito ultimamente ^{41, 85}. A principal razão do interesse nesses estudos é pelo fato de esses materiais possuírem características reconhecidas pelo organismo dos indivíduos. Nesse contexto, imagens de células cancerosas têm sido uma das principais áreas de pesquisa e diferentes estratégias foram exploradas para o uso de nanopartículas de sílica funcionalizadas para luminescência.

As técnicas de Microscopia confocal, Microscopia de fluorescência e Citometria de fluxo se destacam entre as muitas análises utilizadas para detecção e reconhecimento de materiais biológicos, pois permitem detectar a fluorescência emitida por partículas em um meio biológico ⁴.

5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Esta etapa do trabalho consta na junção (ancoragem) de complexos de európio e de irídio ao híbrido já preparado e devidamente caracterizado, o qual foi descrito no capítulo 2. O objetivo é obter um novo luminóforo à base de sílica, através da coordenação dos íons Eu^{3+} e Ir^{3+} à superfície da matriz inorgânica por uma base de Schiff. Esse ligante base de Schiff deve atuar como um *linker* entre a nanopartícula e o complexo luminescente e também um sensibilizador absorvendo radiação ultravioleta para sensibilizar os íons metálicos. Os objetivos específicos para esta etapa são:

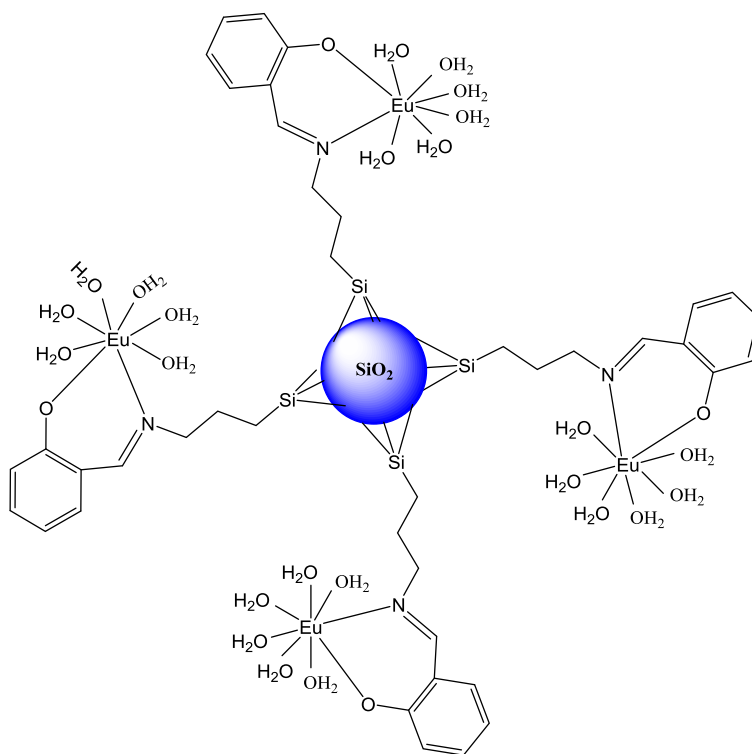
- Sintetizar o conjugado precursor $[\text{Eu}(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$, através da ancoragem do európio sobre as partículas de sílica iminofuncionalizadas com a base de Schiff.
- Completar a esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} com o ligante β -dicetonato Hdbm para formar o conjugado final $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$.
- Sintetizar o conjugado final $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$, a partir do dímero precursor $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2]$, promovendo a ancoragem deste complexo sobre as partículas de sílica iminofuncionalizadas com a base de Schiff.

5.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.3.1 Síntese do conjugado precursor [Eu(salpaSi)(H₂O)_x]-SiO₂

Em um balão de fundo redondo de 100 mL, adicionou-se 20 mL de etanol e 4,15 mL de EuCl₃ (0,12 mmol). Em um béquer de 50 mL, adicionou-se 10 mL de etanol e 0,1203 g (0,12 mmol estimado por titulação potenciométrica de grupos amino) do ligante SalpaSi-SiO₂. Esta suspensão foi deixada em ultrassom por 1 minuto e em seguida foi vertida, gota a gota sobre a solução de EuCl₃, lavando-se o béquer com mais 10 mL de etanol. A reação se processou sob refluxo com a temperatura ajustada em 80 °C por 10 horas. Ao final, o material foi deixado em repouso durante a noite e no outro dia filtrou-se à vácuo, lavando-se o precipitado três vezes com 20 mL de etanol. Por fim, o material foi seco em estufa a 60 °C por 6 horas. A massa final foi de 0,1271 g. Nota-se que foi maior que a massa de partida, já que tem-se um volume grande de partículas de sílica conjugadas ao Eu³⁺. A Figura 78 representa uma ilustração das nanopartículas iminofuncionalizadas após a adição do európio.

Figura 78 – Esquema ilustrando a estrutura das nanopartículas iminofuncionalizadas após a adição do európio.

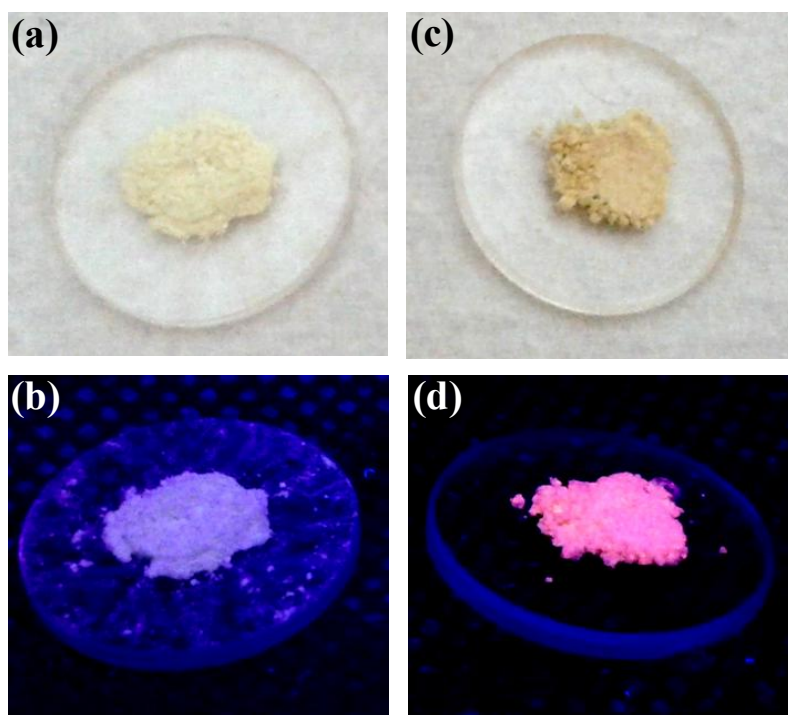


Fonte: Autoria própria

5.3.2 Síntese do conjugado [Eu(dbm)₃(salpaSi)]-SiO₂

Nesta próxima etapa, utilizou-se a β -dicetona Hdbm, a fim de substituir moléculas de água da esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} . Desta forma, utilizou-se um procedimento semelhante ao descrito anteriormente. Pesou-se uma massa de 0,0889 g (0,12 mmol) do conjugado precursor [Eu(salpaSi)(H₂O)_x]-SiO₂ e transferiu-se a um balão de fundo redondo com mais 20 mL de etanol. Em um béquer de 50 mL, adicionou-se uma massa de 0,0691 g (0,31 mmol) de Hdbm, 10 mL de etanol e 0,0253 g (0,31 mmol) de metóxido de potássio. Esta solução foi deixada em ultrassom por 1 minuto e em seguida foi vertida, ao poucos, sobre o balão contendo o conjugado precursor, lavando-se o béquer com mais 10 mL de etanol. A reação se processou em refluxo à temperatura de 80 °C por 10 horas. Ao final, o produto foi deixado em repouso durante a noite e no outro dia foi filtrado à vácuo, lavando-se o precipitado três vezes com 20 mL de etanol. O material foi seco em estufa a 60 °C por 6 horas. A Figura 79 apresenta a coloração do conjugado precursor e do conjugado final sob luz branca e luz ultravioleta (280-320 nm), respectivamente.

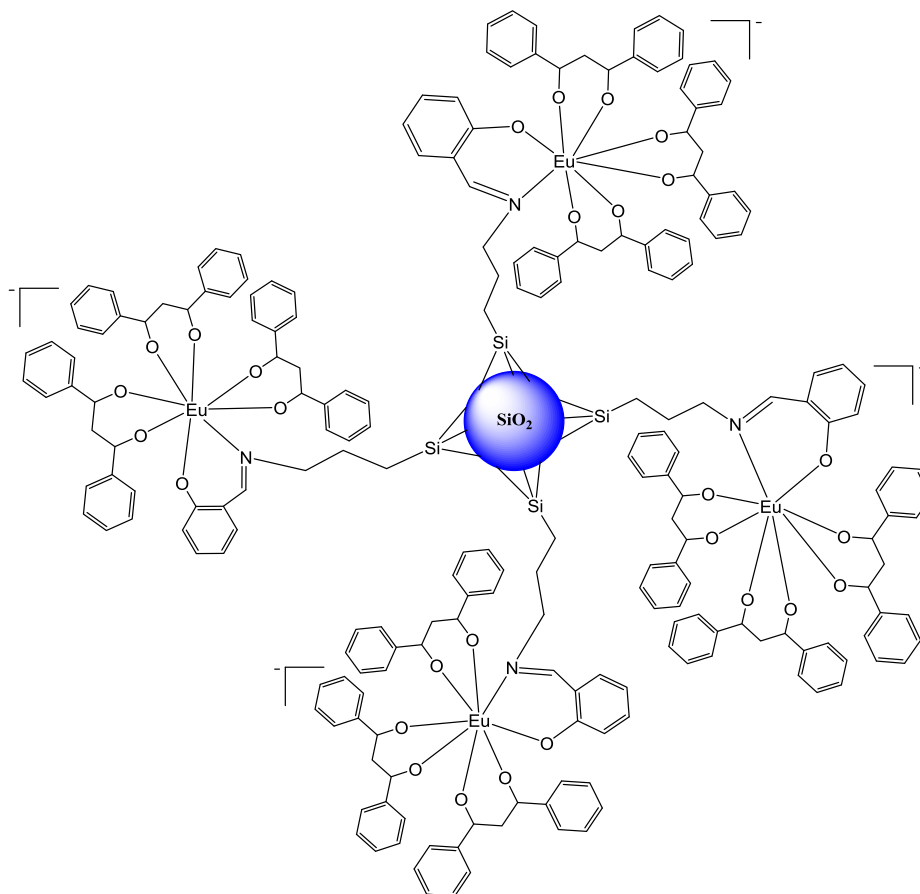
Figura 79 – Fotografia do conjugado precursor (a e b) e do conjugado final (c e d) sob luz branca e sob luz ultravioleta, respectivamente.



Fonte: Autoria própria

Um esquema representado na Figura 80 mostra uma ilustração da estrutura das nanopartículas iminofuncionalizadas após a adição do ligante Hdbm sobre o complexo com Eu^{3+} .

Figura 80 – Esquema ilustrando a estrutura das nanopartículas iminofuncionalizadas após a adição do ligante Hdbm.



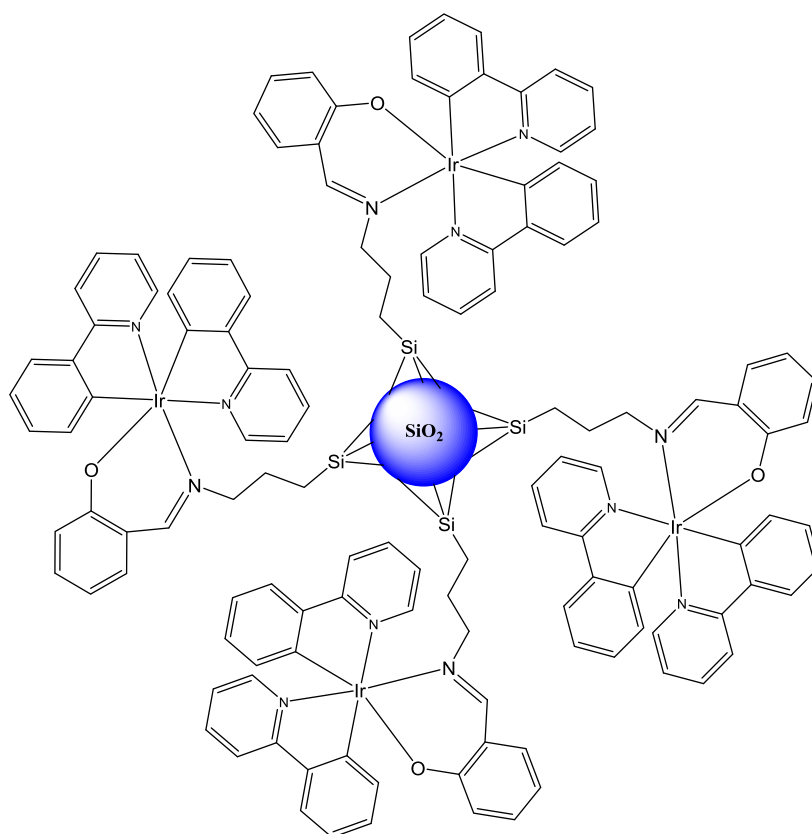
Fonte: Autoria própria

5.3.3 Síntese do conjugado $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$ a partir do dímero precursor $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2]$

A um balão de fundo de 100 mL foi adicionada uma massa de 0,0429 g (0,04 mmol) do dímero, seguido da adição de 15 mL de 2-etoxietanol e a massa de 0,0499 g (0,36 mmol) de K_2CO_3 . Essa mistura foi deixada em aquecimento a 105 °C e refluxo por 30 minutos e então adicionou-se a uma massa de 0,0819 g (0,073 mmol) das partículas iminofuncionalizadas SalpaSi-SiO₂, aos poucos, sobre a mistura reacional.

Após isso, a reação se processou sob refluxo a 105 °C por 17 horas em atmosfera de nitrogênio. Passado esse tempo, transferiu-se o material para um béquer de 250 mL e adicionou-se um volume de água relativo ao dobro de volume da solução, a fim de aumentar a precipitação. O material foi filtrado à vácuo, lavando-se com água, etanol e hexano. Por fim, o produto obtido foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas e apresentou uma massa final de 0,0798 g com rendimento de 97,4%. A Figura 81 apresenta um esquema ilustrando a estrutura das nanopartículas iminofuncionalizadas após a complexação com Ir³⁺.

Figura 81 – Esquema ilustrando a estrutura das nanopartículas iminofuncionalizadas ancoradas ao complexo de Ir³⁺.



Fonte: Autoria própria

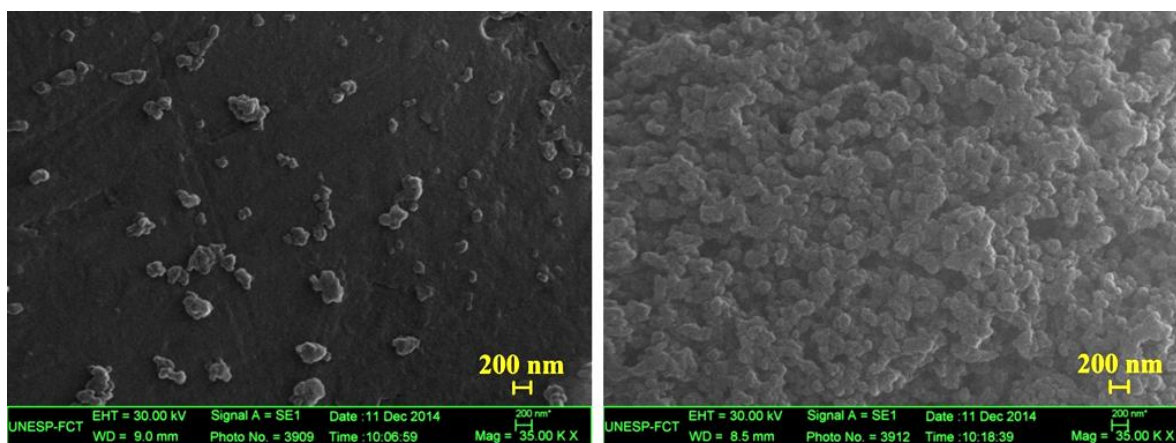
5.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.4.1 Caracterizações dos conjugados [Eu(salpaSi)]-SiO₂ e [Eu(dbm)₃(salpaSi)]-SiO₂.

5.4.1.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As etapas de conjugação do Eu³⁺ sobre as nanopartículas iminofuncionalizadas foram monitoradas por MEV. Na Figura 82, observa-se que após a adição do Eu³⁺, as partículas permaneceram esferoidais e aglomeradas.

Figura 82 - Imagem obtida por Microscopia eletrônica de Varredura das partículas iminofuncionalizadas após a adição do európio, formando o conjugado [Eu(salpaSi)(H₂O)_x]-SiO₂.

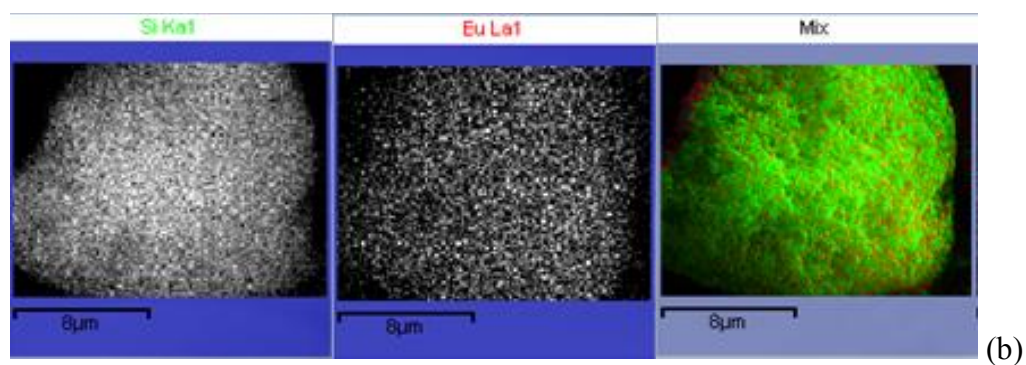
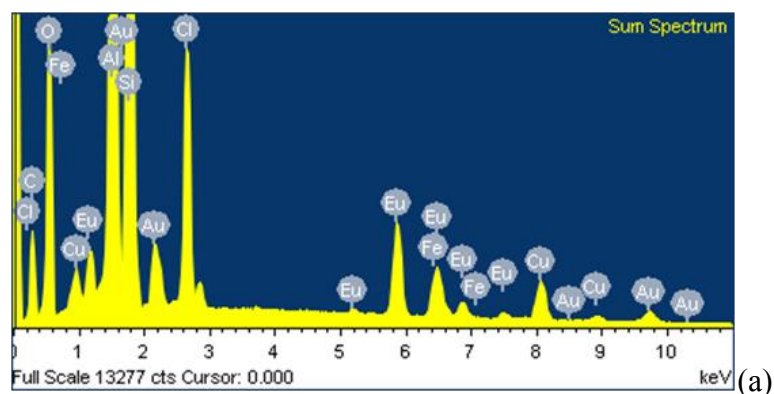


Fonte: Autoria própria

A análise química feita via Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), Figura 83 (a), mostrou uma maior intensidade dos picos referentes aos átomos de silício e oxigênio em 1,75 keV (K α_1) e 0,5 keV (K $\alpha_{1,2}$)³⁶, respectivamente. A amostra apresentou também, vários picos de menor intensidade relacionados aos átomos de európio em 1,15 keV (M α_1), 5,18 keV (L₁) e 5,9 keV (L α_2), 6,5 keV (L β_1), 6,9 keV (L $\beta_{2,15}$) e 7,5 keV (L γ_1)³⁶. Na Figura 83 (b) é apresentado um mapeamento feito na amostra com base na energia emitida característica de cada elemento e vemos que o európio (representado pelos pontos em vermelho no último mapa) obteve uma distribuição homogênea entre as partículas de sílica (indicada pelo mapa de silício em

verde no último mapa), sugerindo a coordenação do európio com os grupos imínicos presentes nas nanopartículas.

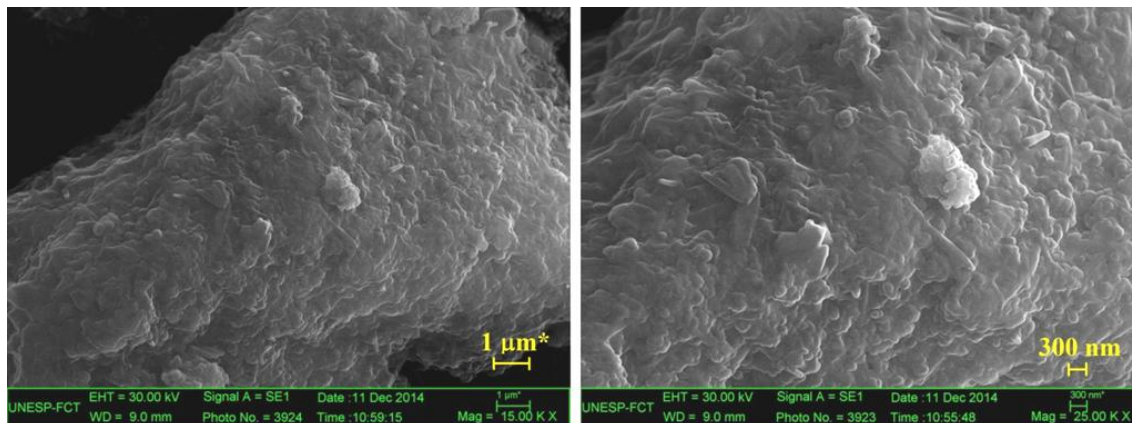
Figura 83 – (a) Espectro obtido por EDS para o conjugado $[\text{Eu}(\text{salpaSi})(\text{H}_2\text{O})_x]\text{-SiO}_2$ e (b) mapeamento químico para a mesma amostra. Em verde – Si e em vermelho - Eu.



Fonte: Autoria própria

Após a adição do ligante Hdbm, Figura 84, as imagens obtidas por MEV mostraram que as partículas tiveram seu formato esférico modificado, apresentando-se esferoidais e aglomeradas.

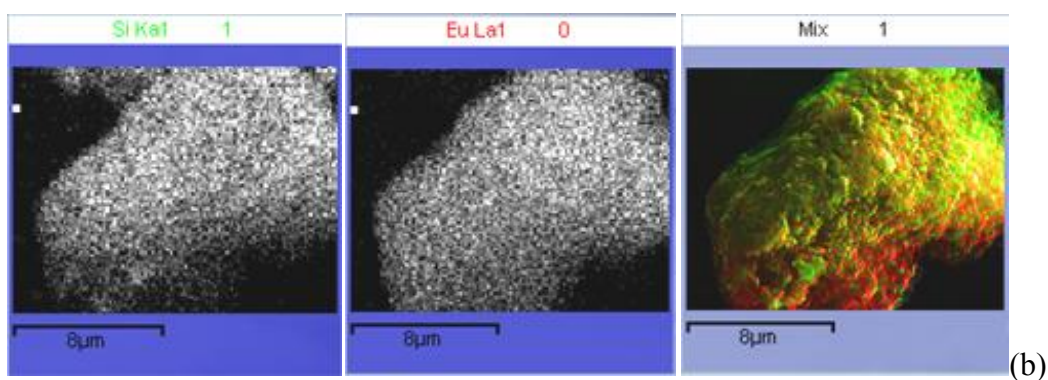
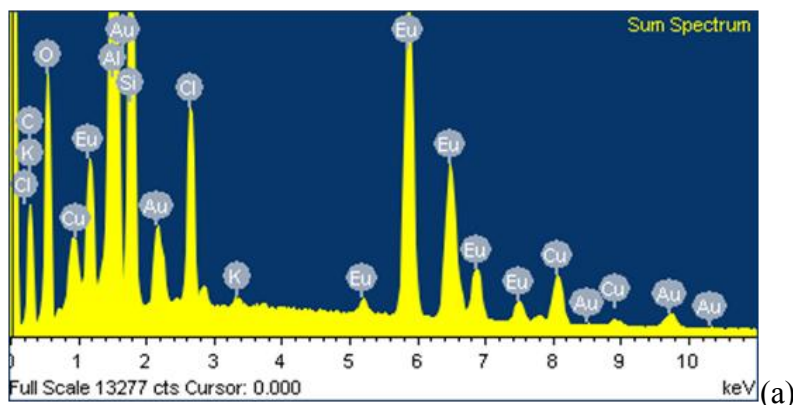
Figura 84 - Imagem obtida por Microscopia eletrônica de Varredura do conjugado $[\text{Eu}(\text{salpaSi})(\text{H}_2\text{O})_x]\text{-SiO}_2$ após a adição do ligante Hdbm, formando o conjugado final $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$.



Fonte: Autoria própria

O mapeamento químico via EDS para o conjugado final, Figura 85 (a) e (b), apresentou os picos de maior intensidade referentes aos átomos de silício (em verde no último mapa), e de európio (em vermelho no último mapa), assim como para o conjugado sem a presença do Hdbm. A Figura 85 (b) mostra que o európio permaneceu bem distribuído sobre as partículas mesmo após a adição do ligante Hdbm.

Figura 85 – (a) Espectro obtido por EDS para o conjugado final $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$ e (b) mapeamento químico com ampliação. Em verde – Si e em vermelho - Eu.

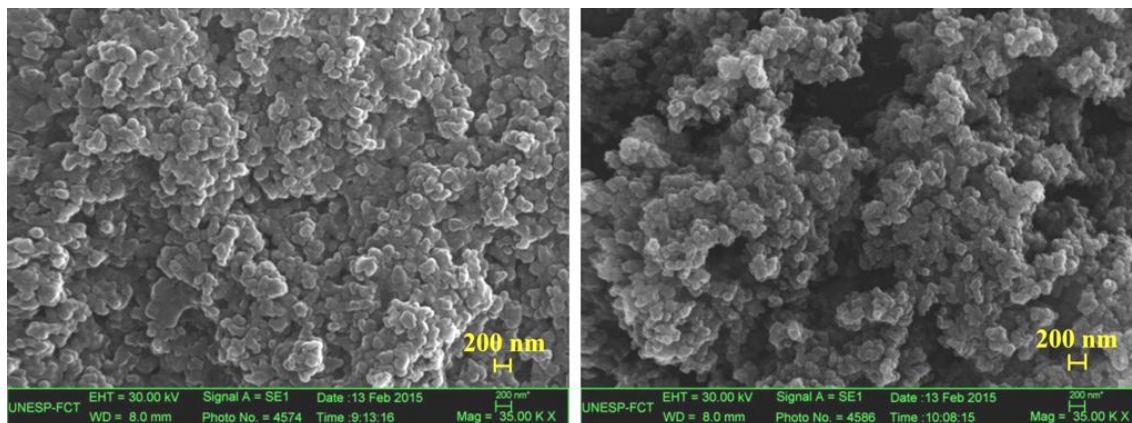


Fonte: Autoria própria

Como as partículas apresentaram-se muito aglomeradas, uma modificação do procedimento de lavagem das partículas desde a etapa de aminofuncionalização foi introduzido, com a filtração a pressão reduzida e lavagem com etanol, diclorometano e acetonitrila. Sendo que esse protocolo foi adotado ao término de cada etapa até a síntese do híbrido final $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$. Todas as etapas foram acompanhadas por MEV

Na Figura 86 são apresentados micrografias das amostras iminofuncionalizadas e percebe-se que estas partículas não apresentaram grande diferença na morfologia quando comparadas às mesmas apresentadas no item 3.5.1.5.

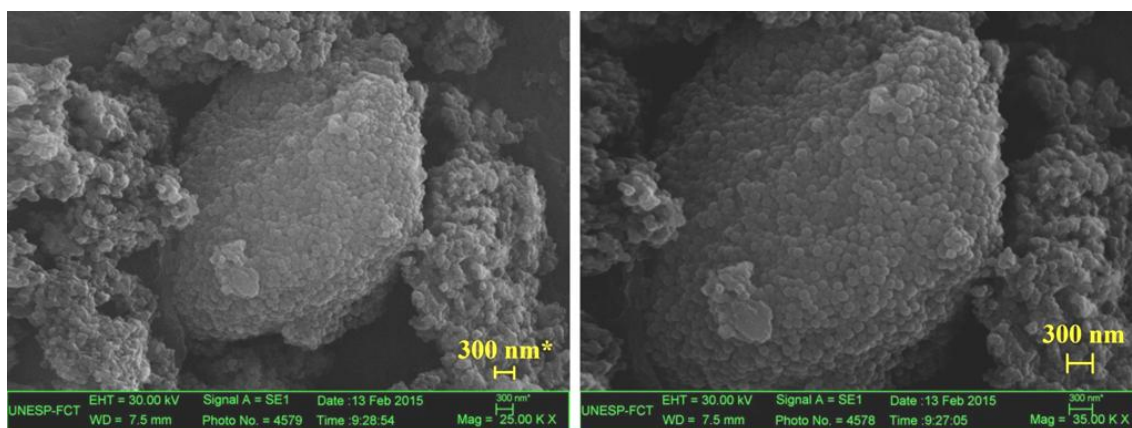
Figura 86 – Acompanhamento por MEV das nanopartículas iminofuncionalizadas após a lavagem com etanol, diclorometano e acetonitrila.



Fonte: Autoria própria

A amostra em que o európio foi complexado é mostrada na Figura 87. É possível notar que as partículas retomaram seu formato esférico, sendo possível a visualização de seus contornos. Sendo assim, o reforço nas lavagens das partículas durante as sínteses mostrou exercer um importante papel.

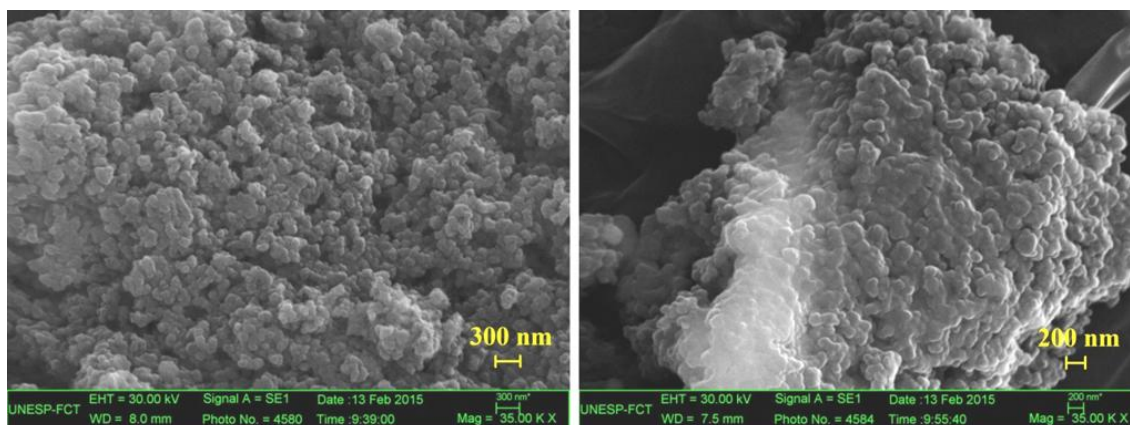
Figura 87 – Acompanhamento por MEV do conjugado $[\text{Eu}(\text{salpaSi})(\text{H}_2\text{O})_x]\text{-SiO}_2$ após a lavagem com etanol.



Fonte: Autoria própria

Na última etapa de obtenção do conjugado, que é a adição do ligante Hdbm para a substituição das moléculas de água coordenadas ao Eu^{3+} , espera-se que o formato das partículas não seja alterado. Para isso, após a síntese as partículas também foram exaustivamente lavadas com etanol e as imagens obtidas de sua morfologia estão apresentadas na Figura 88.

Figura 88 – Acompanhamento por MEV do conjugado $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$ após a lavagem com etanol.



Fonte: Autoria própria

Nota-se que as partículas apresentaram uma agregação maior e perderam o formato esférico, passando a ser esferoidais, no entanto, comparativamente ao conjugado que não passou por etapas de lavagem, Figura 84, é possível observar que há a manutenção do contorno de grão, indicando a influência positiva das etapas de lavagem.

A intenção aqui era apenas buscar uma forma de desaglomerar e manter o formato esférico das partículas desde a primeira etapa de aminofuncionalização até a última etapa de formação dos conjugados com Eu^{3+} , para uma maior distribuição do íon lantanídeo sobre a superfície das partículas. Desta forma, os espectros de fotoluminescência obtidos das caracterizações referentes às nanopartículas iminofuncionalizadas lavadas pela segunda vez serão apresentados no anexo I deste trabalho uma vez que não se observou mudanças significativas nas propriedades de emissão.

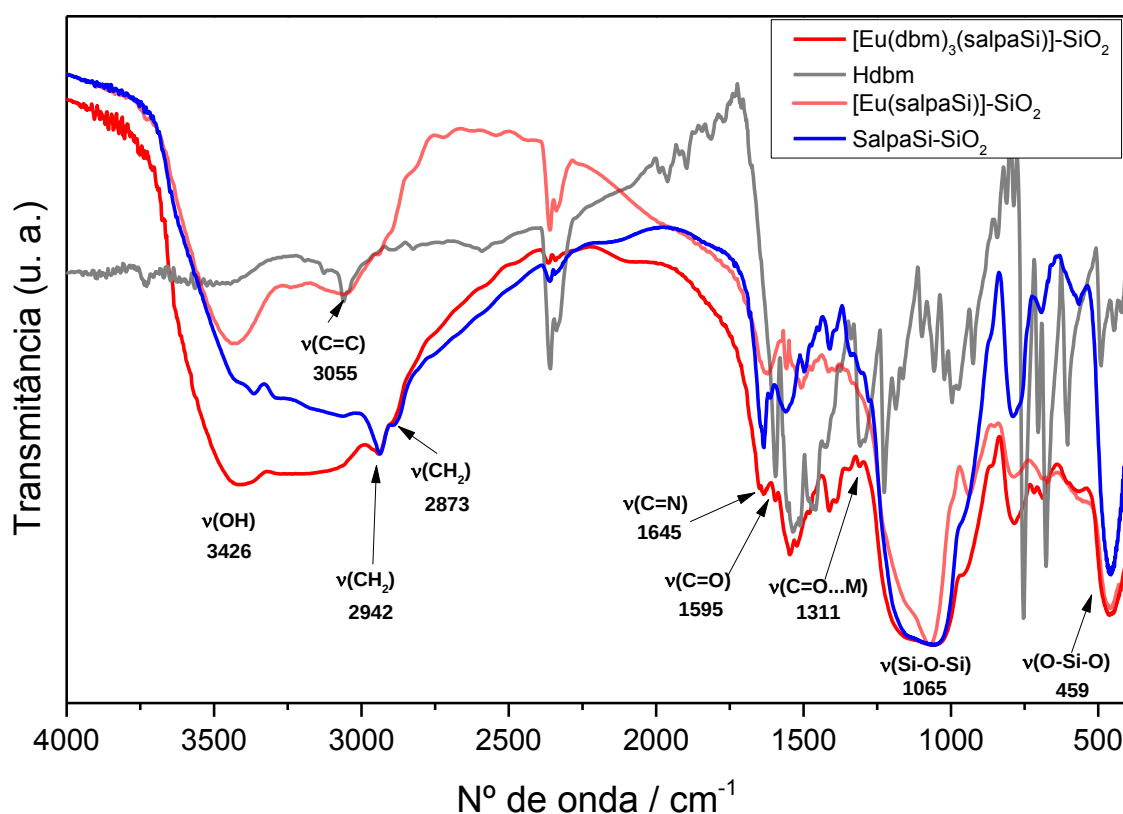
Dando sequência, cada conjugado apresentado neste capítulo foi devidamente caracterizado, a fim de comprovar sua formação.

5.4.1.2 Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho.

Primeiro, foi feita a caracterização no infravermelho para os conjugados isentos do tratamento de lavagem das partículas iminofuncionalizadas. Os resultados obtidos são mostrados abaixo.

Na Figura 89 têm-se os espectros de absorção na região do infravermelho para os complexos $[\text{Eu}(\text{salpaSi})(\text{H}_2\text{O})_x]\text{-SiO}_2$ e $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$, o ligante Hdbm e o híbrido SalpaSi-SiO_2 e na Tabela 12 são mostradas as principais vibrações e atribuições.

Figura 89 – Espectro vibracional na região do IV. Comparação entre o híbrido SalpaSi-SiO_2 , o conjugado $[\text{Eu}(\text{salpaSi})(\text{H}_2\text{O})_x]\text{-SiO}_2$, o ligante Hdbm e o conjugado final $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$.



Fonte: Autoria própria

A região no espectro em que aparece o modo vibracional relacionado à ligação entre o oxigênio e o metal ocorre entre 490 e 460 cm^{-1} ⁸⁶, porém é a mesma região dos estiramentos O-Si-O, e sendo esta uma banda alargada, ela encobre esse modo vibracional de interesse. Outros modos vibracionais referentes ao ligante Hdbm

aparecem encobertos no conjugado final, pois ocorrem na faixa que compreende os modos vibracionais de estiramento Si-O-Si e desta forma, também estão encobertos. Porém, estas medidas no infravermelho puderam confirmar a formação do complexo através dos deslocamentos provocados nos modos vibracionais $\nu\text{C}=\text{N}$ da Base de Schiff e a deformação do anel fora do plano, relacionado ao equilíbrio ceto-enólico após a coordenação do Hdbm com Eu^{3+} . Essas bandas estão deslocadas no complexo, caracterizando a coordenação com o íon Eu^{3+} .

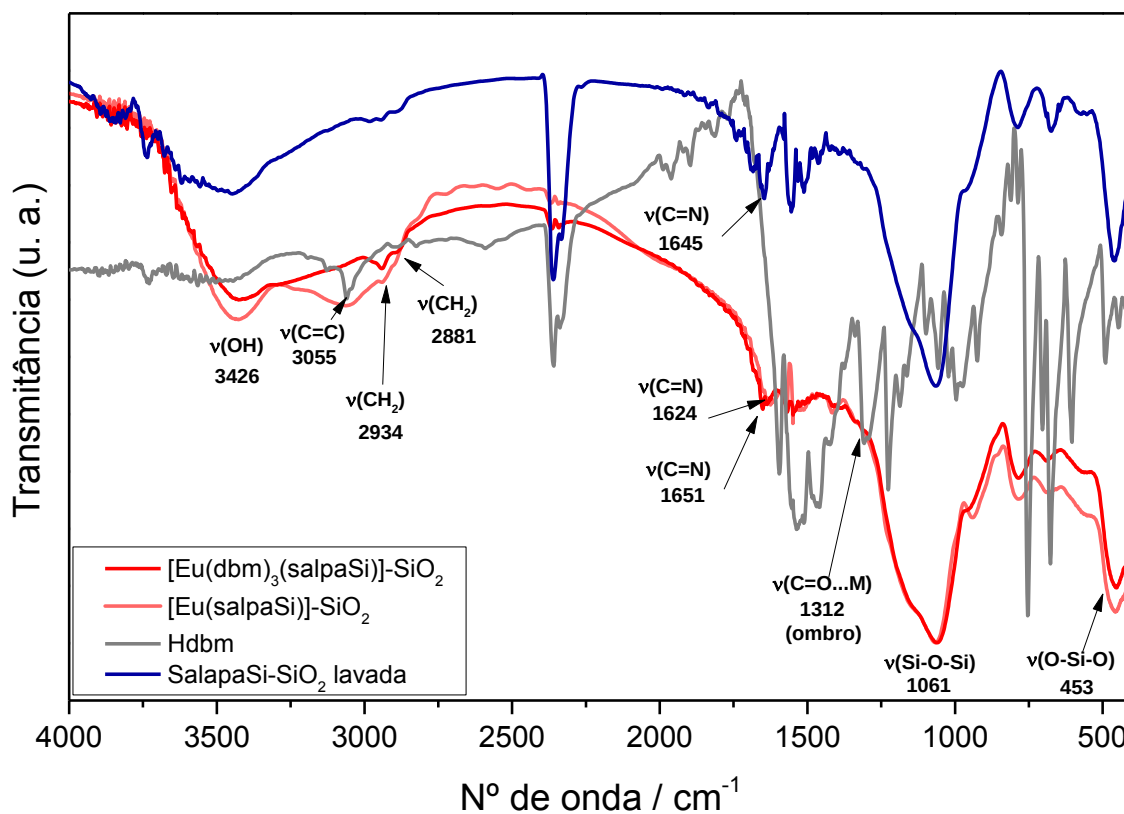
Tabela 12 - Comparação entre os valores obtidos para os modos vibracionais do híbrido SalpaSi-SiO₂, do ligante Hdbm, e dos conjugados [Eu(salpaSi)(H₂O)_x]-SiO₂ e [Eu(dbm)₃(salpaSi)]-SiO₂.

SalpaSi-SiO ₂ /(cm ⁻¹)	[Eu(salpaSi)(H ₂ O) _x]-SiO ₂ /(cm ⁻¹)	Hdbm (cm ⁻¹)	[Eu(dbm) ₃ (salpaSi)]-SiO ₂ /(cm ⁻¹)	Atribuições
2942	-	-	2942	v(CH ₂)
2873	-	-	2873	v(CH ₂)
-	3426	-	3426	v(OH) _{água}
-	-	3055	—	v(C=C)
-	-	1594	1596	v(C=O)
-	-	1306	1311	v(C=O...M)
-	-	1338	-	v(C=C-C-O) v(C-C=C-O)
-	-	1226	-	v(C-ph) _{anel}
-	-	1057	—	v(CC=C)
-	-	974	-	δ(OH)
-	-	842	-	δ(CH)
-	-	810	—	δ(anel no plano)
-	779	785	779	δ(anel fora do plano)
-	-	751	—	δ(CH)anel for a do plano
-	-	492	—	δ(CC-ph) anel no plano
-	-	677	—	δ(anel no plano)
-	609	604	609	δ(anel no plano)
788	789	-	789	v(Si-O)
459	459	-	459	v(Si-O-Si)
1065	1065	-	1065	v(Si-O-Si)
1635	1630	-	1645	v(C=N)

Fonte: Autoria própria

Após o tratamento de lavagem das partículas iminofuncionalizadas, a estas foram ancorados os íons Eu^{3+} e posterior adição do ligante Hdbm. Os espectros no infravermelho obtidos para estas amostras estão apresentados na Figura 90.

Figura 90 – Espectro vibracional na região do IV. Comparação entre o híbrido SalpaSi-SiO₂, após o tratamento de lavagem, o conjugado [Eu(salpaSi)(H₂O)_x]-SiO₂, o ligante Hdbm e o conjugado final [Eu(dbm)₃(salpaSi)]-SiO₂.



Fonte: Autoria própria

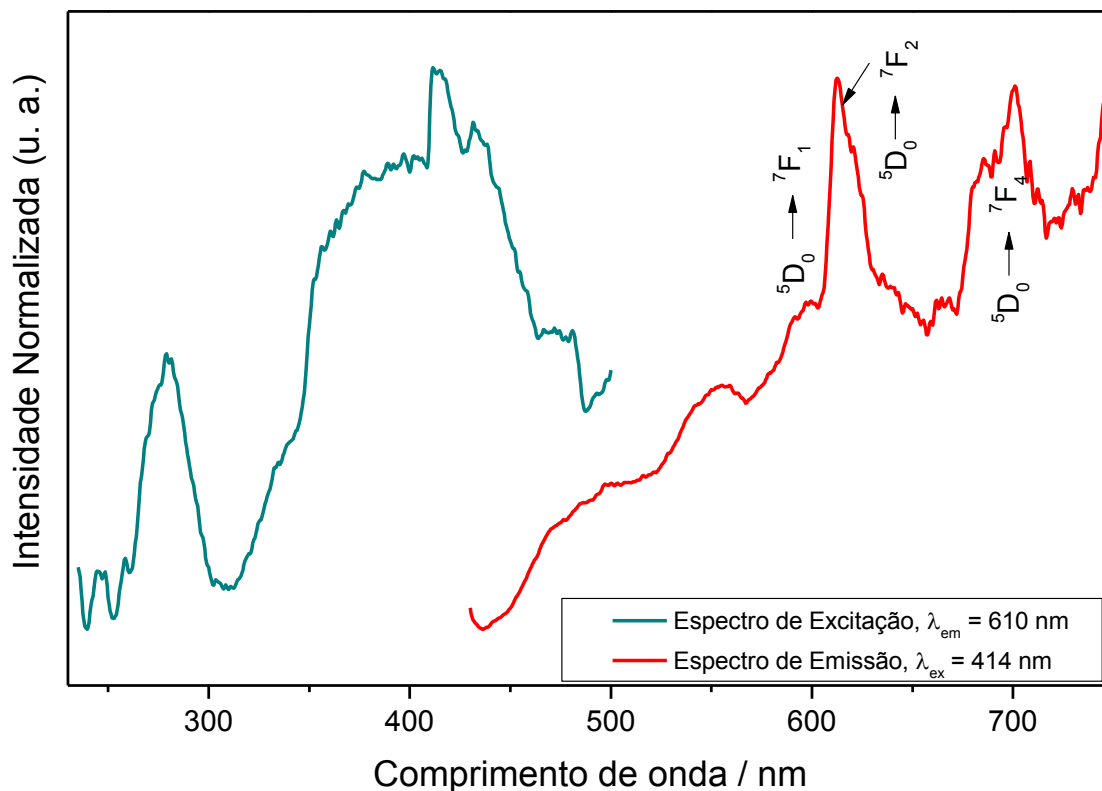
Observa-se que houve pouca alteração nos perfis das curvas relacionadas aos conjugados antes e após a adição do Hdbm. Isso pode estar relacionado ao fato de o Hdbm ter se coordenado menos ao európio e ter sido lixiviado durante as lavagens. Os únicos indícios de que ocorreu a formação dos conjugados são os deslocamentos dos modos vibracionais $\nu(\text{C}=\text{N})$, referentes aos grupos imínicos das partículas iminofuncionalizadas e dos conjugados antes e após a adição do Hdbm, e também o aparecimento de um “ombro” em 1312 cm⁻¹ relacionado ao modo vibracional $\nu(\text{C}=\text{O}\dots\text{M})$, sendo M o metal coordenado ao Hdbm. Este fato sugere que a coordenação possa ter ocorrido por estes grupos. Melhores indícios sobre a complexação do európio

com as nanopartículas iminofuncionalizadas e lavadas serão mostrados nas medidas de fotoluminescência.

5.4.1.3 Caracterização por Espectroscopia de Fotoluminescência

O espectro de fotoluminescência para o complexo $[\text{Eu}(\text{salpaSi})(\text{H}_2\text{O})_x]\text{-SiO}_2$ está mostrado na Figura 91. Observa-se uma banda larga de excitação, que pode estar relacionada com as absorções do ligante imínico SalpaSi-SiO₂. Este fato sugere que este ligante pode transferir a energia absorvida para o metal, pois no espectro de emissão é possível detectar algumas das transições características do íon Eu^{3+} referentes às transições do estado excitado $^5\text{D}_0$ para o estado $^7\text{F}_{1,2,4}$. Vendo tais linhas de emissão do európio, é possível afirmar que houve a coordenação deste íon lantanídeo com as partículas iminofuncionalizadas.

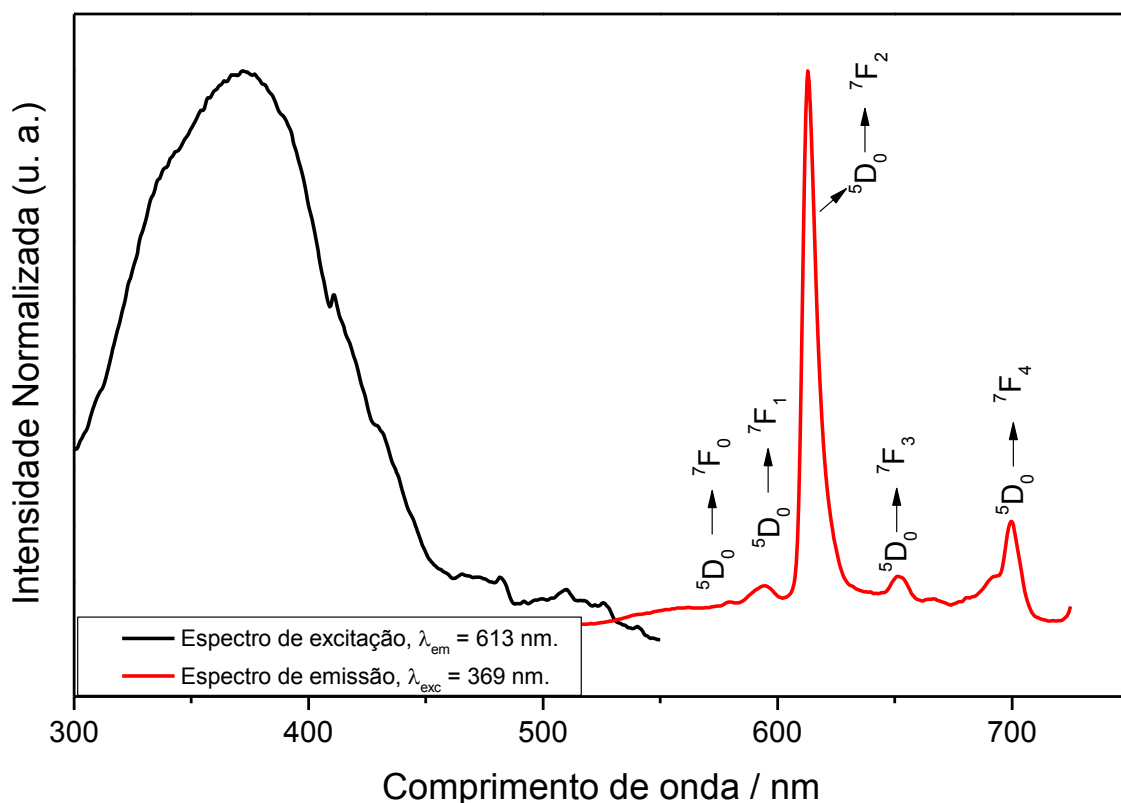
Figura 91 - Espectro de excitação e emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{salpaSi})(\text{H}_2\text{O})_x]\text{-SiO}_2$, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 610 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{ex}} = 414 \text{ nm}$ e fenda de excitação e emissão de 5 nm.



Fonte: Autoria própria

Nota-se que as transições do Eu^{3+} apresentaram-se pouco definidas e alargadas devido provavelmente à baixa estrutura organizacional destes complexos, podendo existir muitas possibilidades de coordenação. O alargamento das linhas de emissão está relacionado a uma distribuição dos sítios de simetria ocupados pelo íon Eu^{3+} . A baixa intensidade de emissão do európio está relacionada à presença de moléculas de água coordenadas ao centro metálico, fazendo com que ocorra uma supressão da luminescência, pois favorecem processos não radiativos. Desta forma a emissão de moléculas do ligante que não tenham se coordenado emitem com intensidade semelhante ao íon európio. Por esta razão, após essa etapa de conjugação do európio à matriz inorgânica, foi preciso substituir essas moléculas de água por moléculas de Hdbm, a fim de aumentar a eficiência quântica do sistema e melhorar a intensidade de emissão por parte do európio. Na Figura 92, encontra-se o espectro de excitação e emissão para o complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$ após a adição do ligante Hdbm.

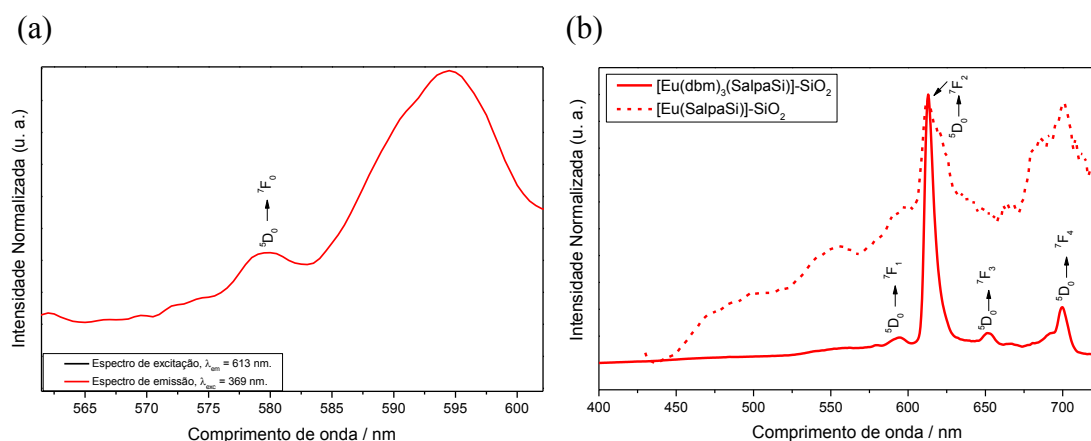
Figura 92 - Espectro de excitação e emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{exc}} = 369 \text{ nm}$ e fenda de excitação e emissão de 5 nm.



Fonte: Autoria própria

Após a adição do ligante Hdbm, este se coordenou aos íons Eu^{3+} , substituindo total ou parcialmente as moléculas de água. Este fato é comprovado através do espectro de emissão para o complexo, que apresentou as emissões características do európio, sendo a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ a mais intensa. Verifica-se que a razão entre intensidade de emissão do európio e da base de Schiff livre aumentou consideravelmente quando comparado com o espectro de emissão do complexo quando coordenado às moléculas de água, com linhas de emissão mais finas e definidas. No entanto, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ só foi observada com um aumento no espectro. Essa intensificação também pode estar relacionado ao fato de o ligante Hdbm apresentar um nível tripleto excitado de mais alta energia (20660 cm^{-1})^{87, 88} do que o estado tripleto do ligante SalpaSi-SiO₂, ($17439,9 \text{ cm}^{-1}$ para o Salba, que é um ligante análogo estudado no capítulo anterior) favorecendo ainda mais a transferência de energia para o estado emissor do íon Eu^{3+} . As Figura 93 (a) e (b) apresentam o espectro ampliado na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e uma comparação entre os espectros de emissão do conjugado antes e após a substituição das moléculas de água por Hdbm.

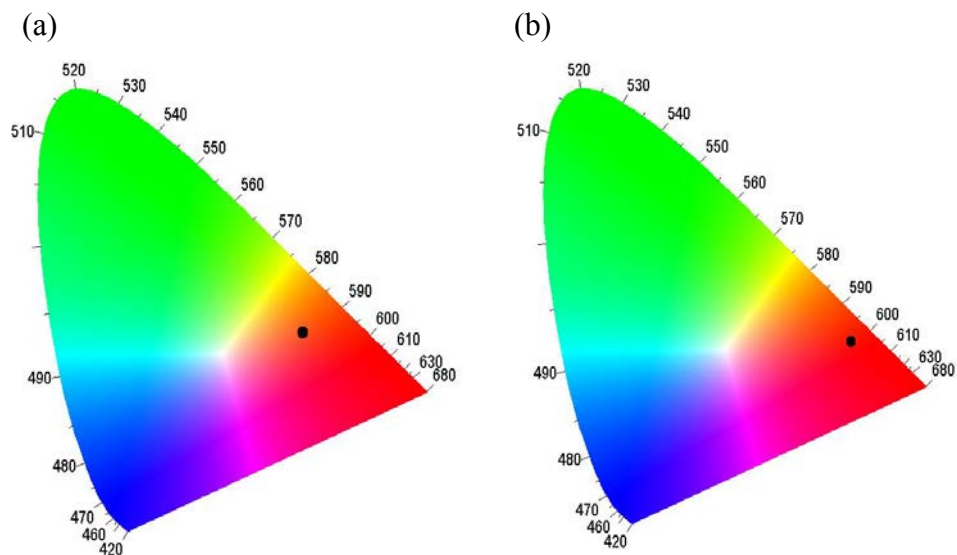
Figura 93 – (a) Espectro de emissão ampliado na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ para o complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$ e (b) comparação entre os espectros de emissão do conjugado antes e após a adição do ligante Hdbm.



Fonte: Autoria própria

De acordo com a Figura 94, através do diagrama de cromaticidade para o conjugado sem Hdbm (a) foi possível encontrar as coordenadas de cor, que foram $x = 0,5005$ e $y = 0,3731$ com comprimento de onda dominante de 595 nm na região do laranja e pureza de cor de 62 %. Com o ligante Hdbm (b), obtemos: $x = 0,5892$ e $y = 0,3507$, comprimento de onda dominante de 605 nm (vermelho) com pureza de 86 %.

Figura 94 - Diagramas de cromaticidade para (a) conjugado $[\text{Eu}(\text{salpaSi})(\text{H}_2\text{O})_x]\text{-SiO}_2$ e (b) conjugado $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$ ⁷¹.

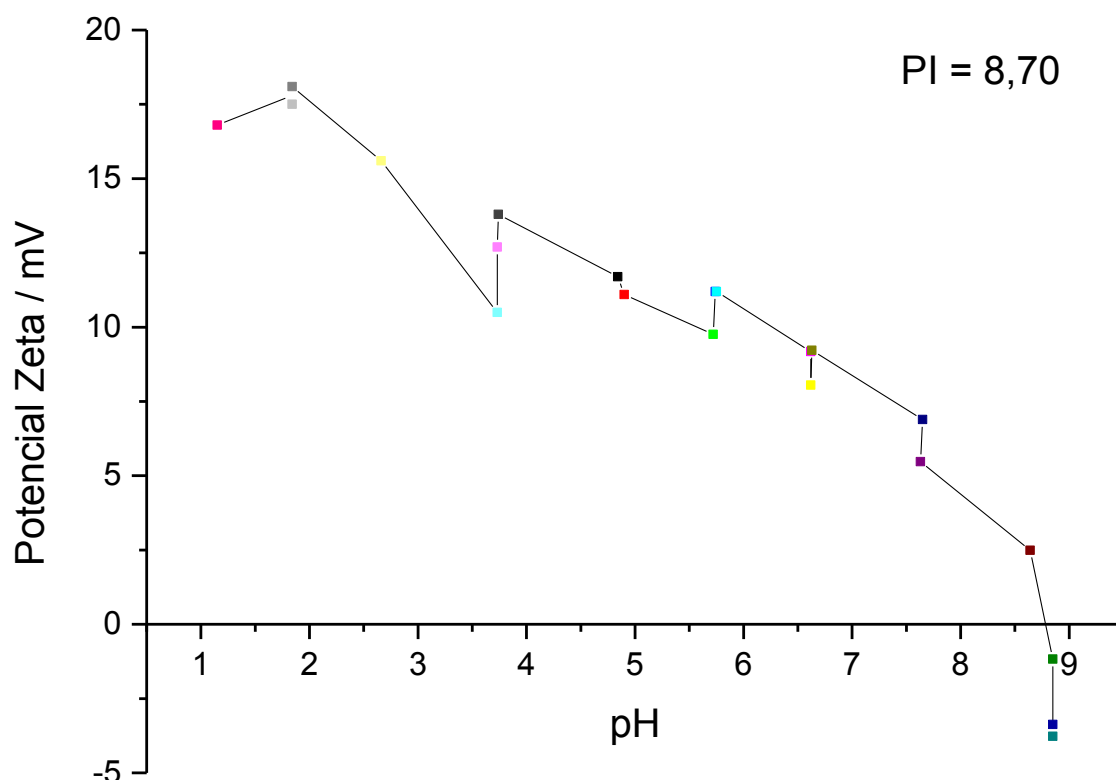


Fonte: Autoria própria

5.4.1.4 Determinação do Potencial Zeta.

Avaliar a estabilidade do conjugado $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$ em termos de seu potencial zeta em função do pH é um parâmetro importante para dar informações de seu comportamento frente à sua potencialidade na aplicação em imageamento e portanto, suspensão em meio biológico. Na Figura 95 tem-se o resultado do experimento efetuado para avaliar o comportamento do potencial zeta do conjugado em função do pH.

Figura 95 – Gráfico do potencial zeta versus pH para o conjugado $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$.



Fonte: Autoria própria

Observa-se na curva de titulação que o valor de pH no ponto isoelétrico é igual a 8,70. A mudança nos valores do ponto isoelétrico comparada ao valor obtido para as partículas aminofuncionalizadas, indica uma mudança nos grupos ancorados à superfície das nanopartículas. Este fato está relacionado com a ancoragem do Eu^{3+} e posterior coordenação com o Hdbm, indicando que houve a coordenação do íon lantanídeo ao grupo imínico presente nas nanopartículas. Ao aumentar-se o pH, as partículas apresentaram carga superficial negativa, devido à desprotonação dos grupos ancorados a elas e um aumento na instabilidade das partículas por consequência de estarem, na sua maioria, na forma de aglomerados. A correta atribuição dos grupos carregados e a dinâmica do processo de protonação/desprotonação ainda não é conhecida neste sistema complexo. A partir dos dados obtidos neste trabalho não é possível fazer nenhuma atribuição neste sentido.

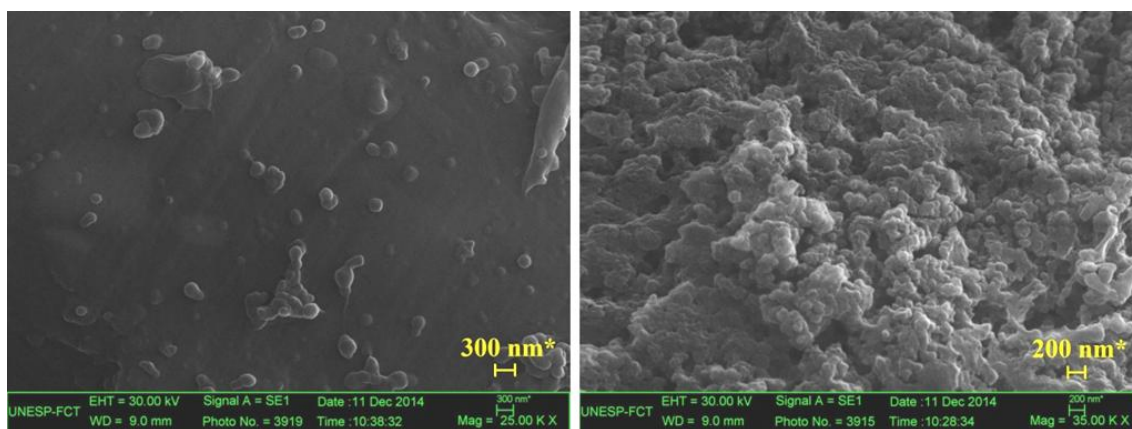
5.4.2 Caracterizações do conjugado $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$.

A última etapa deste trabalho consistiu em conjugar as nanopartículas iminofuncionalizadas ao Ir^{3+} , a fim de estudar as propriedades luminescentes deste material, provocadas pelo forte acoplamento spin-orbital por parte do irídio, que faz com que a emissão do ligante seja intensificada. Com isso, obtém-se um nanomaterial com potencial aplicação em imageamento celular.

5.4.2.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A conjugação do Ir^{3+} sobre as nanopartículas iminufuncionalizadas também foi monitorada por MEV e observa-se na Figura 96, que após a adição do Ir^{3+} , as nanopartículas formaram grandes aglomerados, com formatos esferoidais e sem contornos de partícula definidos.

Figura 96 - Imagem obtida por Microscopia eletrônica de Varredura das partículas iminofuncionalizadas após a adição do irídio, formando o conjugado $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$.

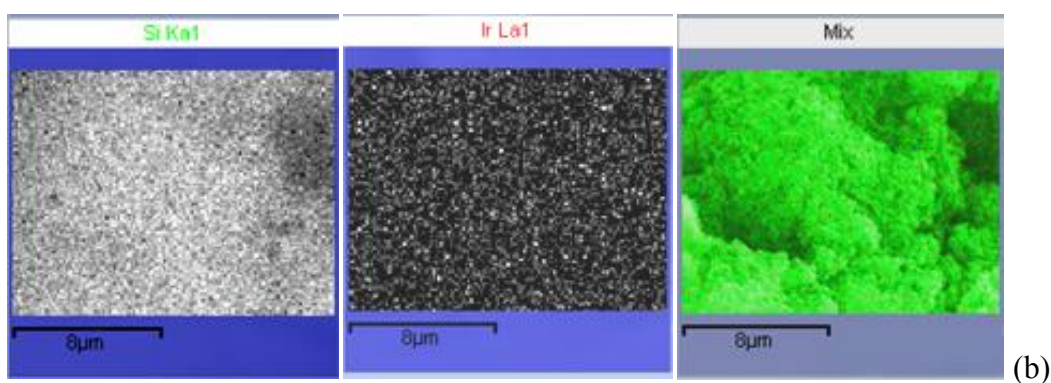
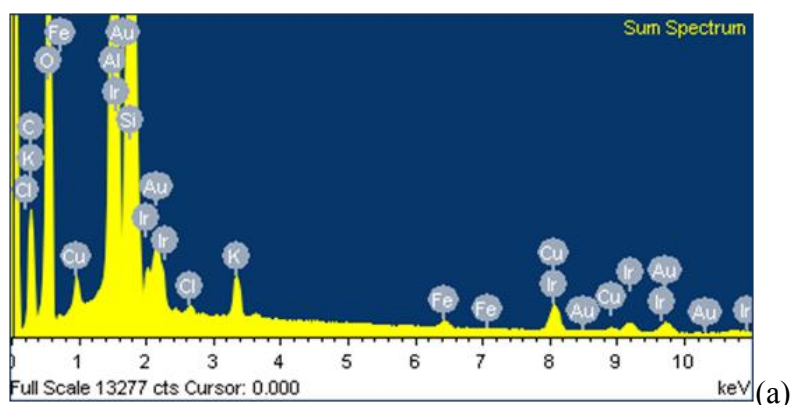


Fonte: Autoria própria

Através do mapeamento químico via Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), Figura 97 (a), foi possível identificar os picos de maior intensidade referentes aos átomos de silício e oxigênio em 1,75 keV ($\text{K}\alpha_1$) e 0,5 keV ($\text{K}\alpha_{1,2}$), respectivamente e um outro pico bastante intenso referente ao átomo de irídio em aproximadamente 1,7 keV ($\text{M}\alpha_1$)³⁶. Outros picos de menor intensidade para os átomos de irídio foram encontrados em 8,0 keV (L_1), 9,2 keV ($\text{L}\alpha_1$) e 10,8 keV ($\text{L}\beta_1$)³⁶, aproximadamente. A distribuição do irídio ao redor das nanopartículas foi homogênea, porém em baixa

quantidade, como pode ser observado nas imagens obtidas por MEV com mapeamento químico via EDS, Figura 97 (b), mostrando o irídio (em vermelho no último mapa) entre as nanopartículas de sílica iminofuncionalizadas, sendo o silício representado em verde no último mapa. Mesmo em baixa quantidade, é possível inferir que houve a coordenação do Ir^{3+} com os grupos imínicos das nanopartículas.

Figura 97 – (a) Espectro obtido por EDS para o conjugado $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$ e (b) mapeamento químico para a mesma amostra. Em vermelho – Ir e em verde - Si.



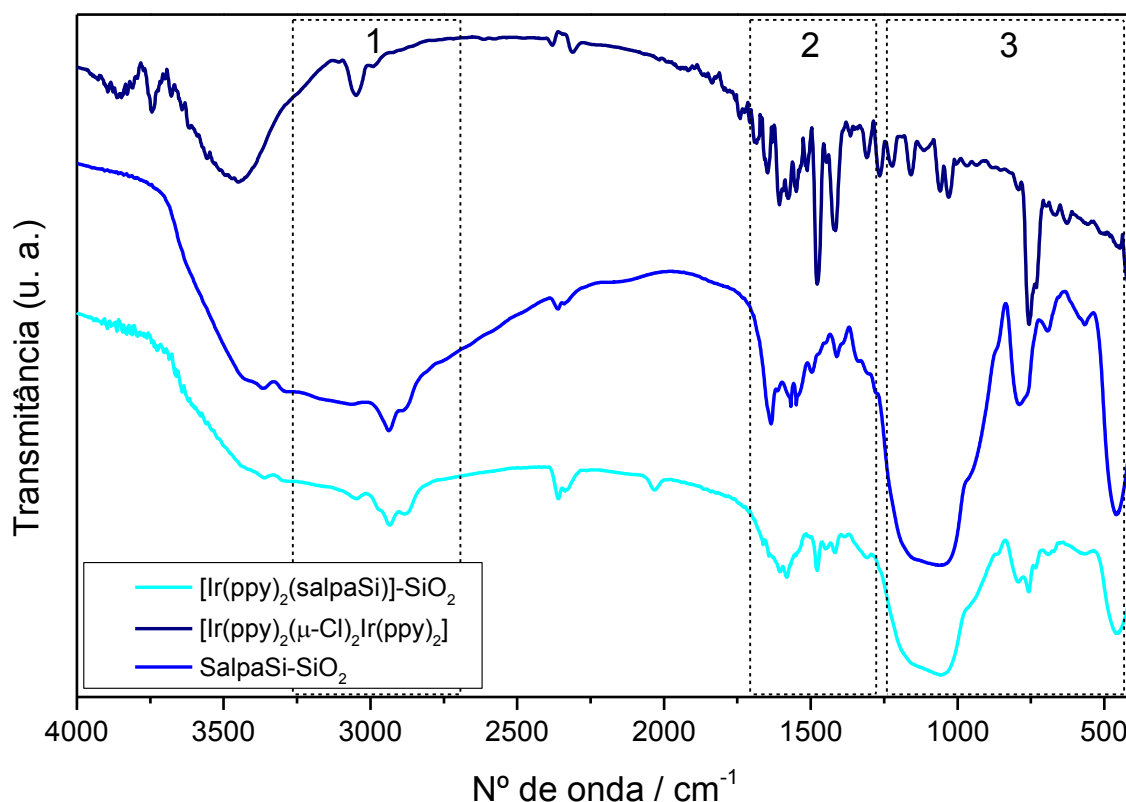
Fonte: Autoria própria

Vale ressaltar que este conjugado não foi também sintetizado com as nanopartículas iminofuncionalizadas lavadas pela segunda vez, devido à baixa quantidade de amostra sintetizada.

5.4.2.2 Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho.

A Figura 98 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho para o conjugado $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$, o dímero $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2]$ e o ligante SalpaSi-SiO_2 ; e na Tabela 13 são mostradas as principais vibrações e atribuições.

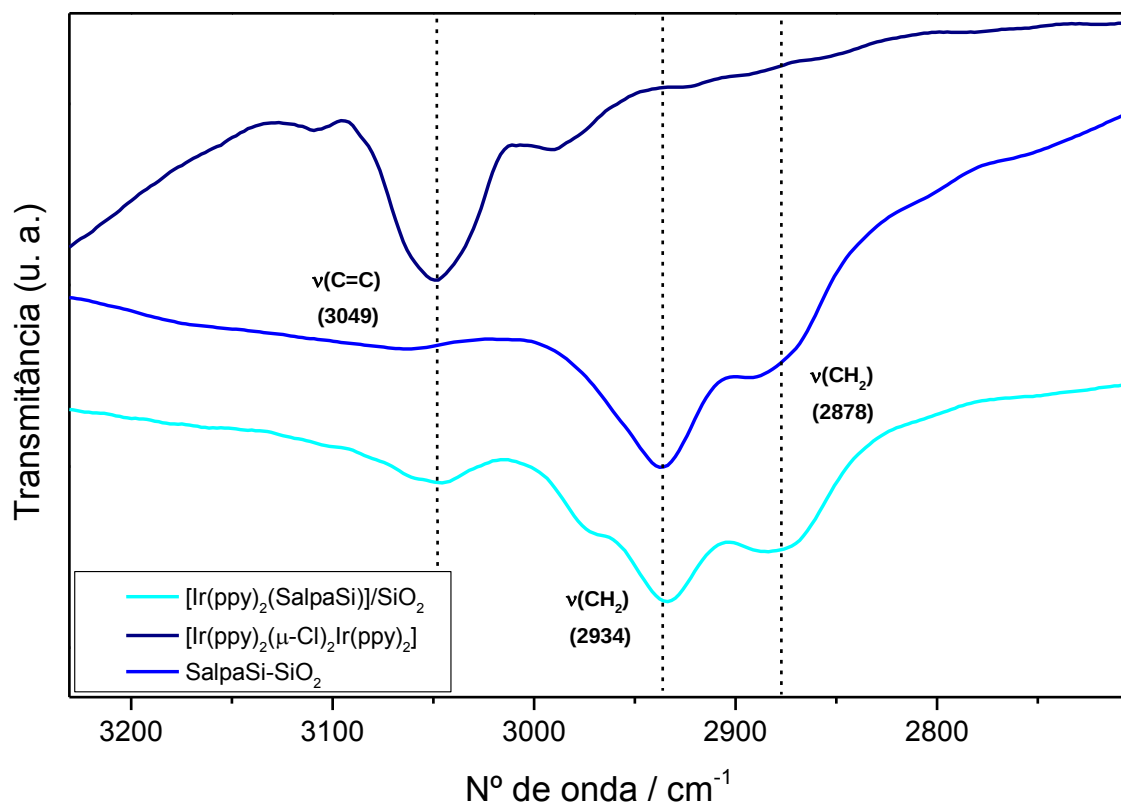
Figura 98 – Comparação entre os espectros de absorção no IV obtidos para o conjugado $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$, o dímero $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2]$ e o ligante salpaSi-SiO_2 .



Fonte: Autoria própria

Para entendermos os espectros é necessário analisarmos três regiões principais. A Figura 99 apresenta uma ampliação da primeira região em que o modo vibracional $\nu(\text{C}=\text{C})$ ocorre tanto no dímero quanto no conjugado, mas não no híbrido. E os modos vibracionais $\nu(\text{CH}_3)$ e $\nu(\text{CH}_2)$ aparecem no híbrido e no conjugado. A ocorrência dos modos vibracionais referentes ao híbrido e ao dímero no conjugado sugere que possa ter havido a formação do complexo.

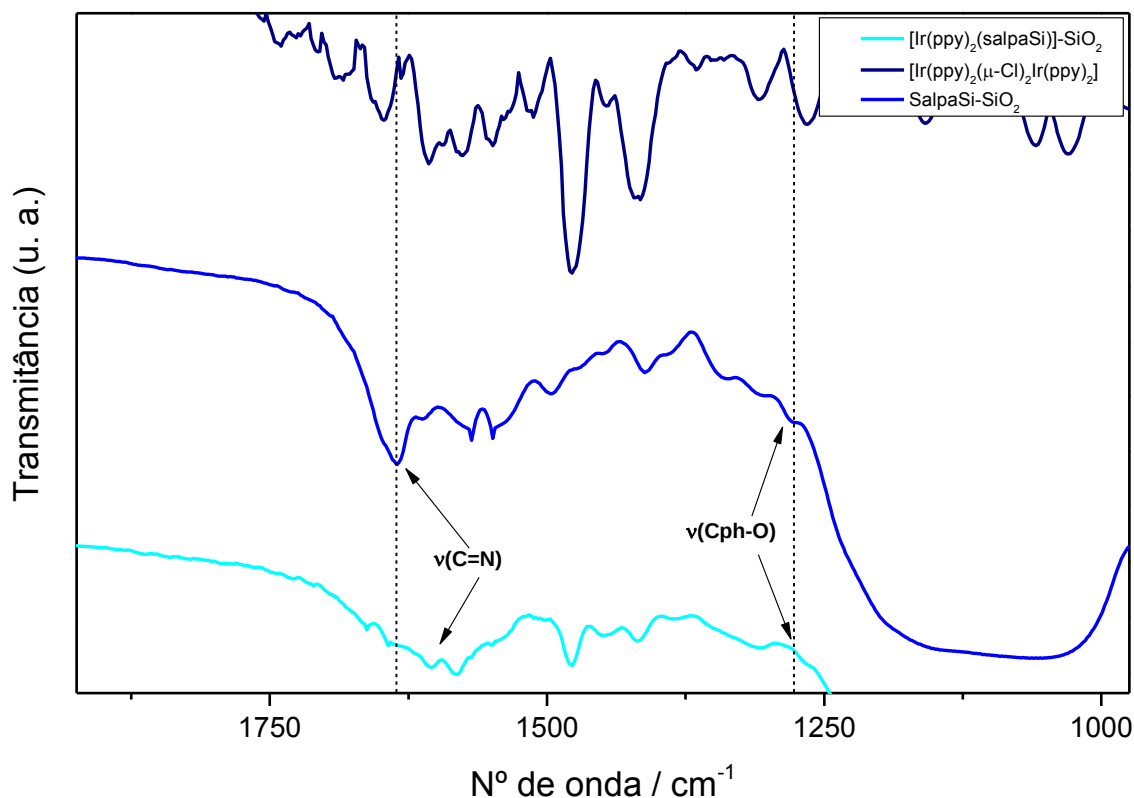
Figura 99 – Ampliação da primeira região de interesse, evidenciando os modos vibracionais de estiramento dos grupos C=C e CH₂.



Fonte: Autoria própria

A segunda região de interesse (Figura 100) corresponde aos modos vibracionais $\nu(\text{C}=\text{N})$ referentes a Bases de Schiff aromáticas, que no híbrido ocorre em 1635 cm⁻¹ e no conjugado em 1609 cm⁻¹, um pouco deslocada, porém não aparece no dímero. Esse deslocamento deve estar indicando a coordenação através do átomo de nitrogênio do grupo imina. Nesta região é possível notar também um “ombro” em 1280 cm⁻¹ referente ao modo vibracional $\nu(\text{Cph-O})$ para o híbrido, que também está presente no conjugado, mas não no dímero. Este modo vibracional está relacionado à vibração de estiramento entre o carbono aromático e o oxigênio ligado a ele. Desta forma, pode-se deduzir que o oxigênio também participa da coordenação com o Ir³⁺.

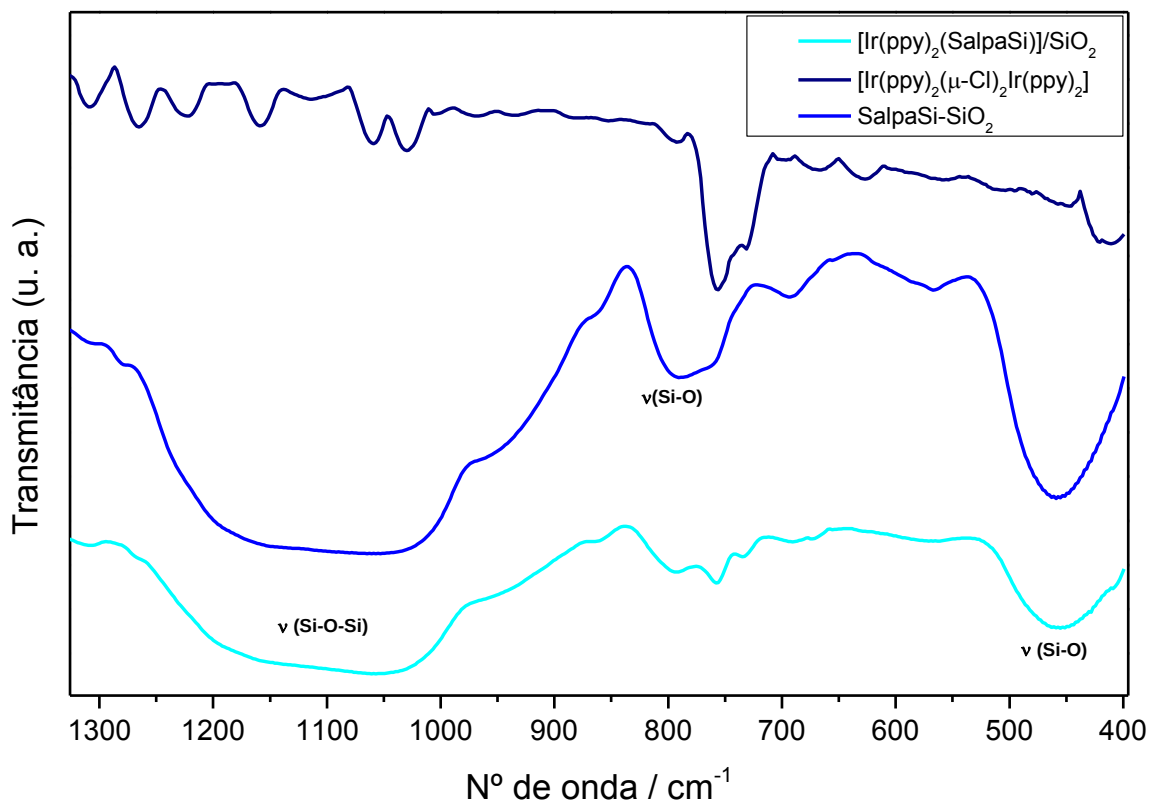
Figura 100 – Ampliação da segunda região de interesse, evidenciando os modos vibracionais de estiramento dos grupos C=N e Cph-O.



Fonte: Autoria própria

A terceira região (Figura 101) compreende os modos vibracionais $\delta(\text{CH})$. Estes, porém, só aparecem no espectro do dímero, pois nesta mesma região estão presentes os modos vibracionais fundamentais da sílica, $\nu(\text{Si-O})$, na forma de bandas muito alargadas, as quais encobrem outros modos vibracionais que aparecem nesta mesma região. Sendo assim, não foi possível verificar determinados deslocamentos de bandas, mas foi possível inferir que o irídio se ancorou sobre a superfície das nanopartículas de sílica, pois seu espectro também apresentou os modos vibracionais referentes à ela.

Figura 101 – Ampliação da terceira região, evidenciando os modos vibracionais de estiramento dos grupos Si-O-Si.



Fonte: Autoria própria

Com o auxílio da Tabela 13, é possível verificar que as principais absorções do híbrido e do dímero aparecem no espectro do conjugado. Este fato evidencia a formação do conjugado $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$.

Tabela 13 - Comparação entre os valores obtidos para os modos vibracionais do híbrido SalpaSi-SiO₂, do dímero [Ir(ppy)₂(μ-Cl)₂Ir(ppy)₂] e do conjugado [Ir(ppy)₂(salpaSi)]-SiO₂.³⁸

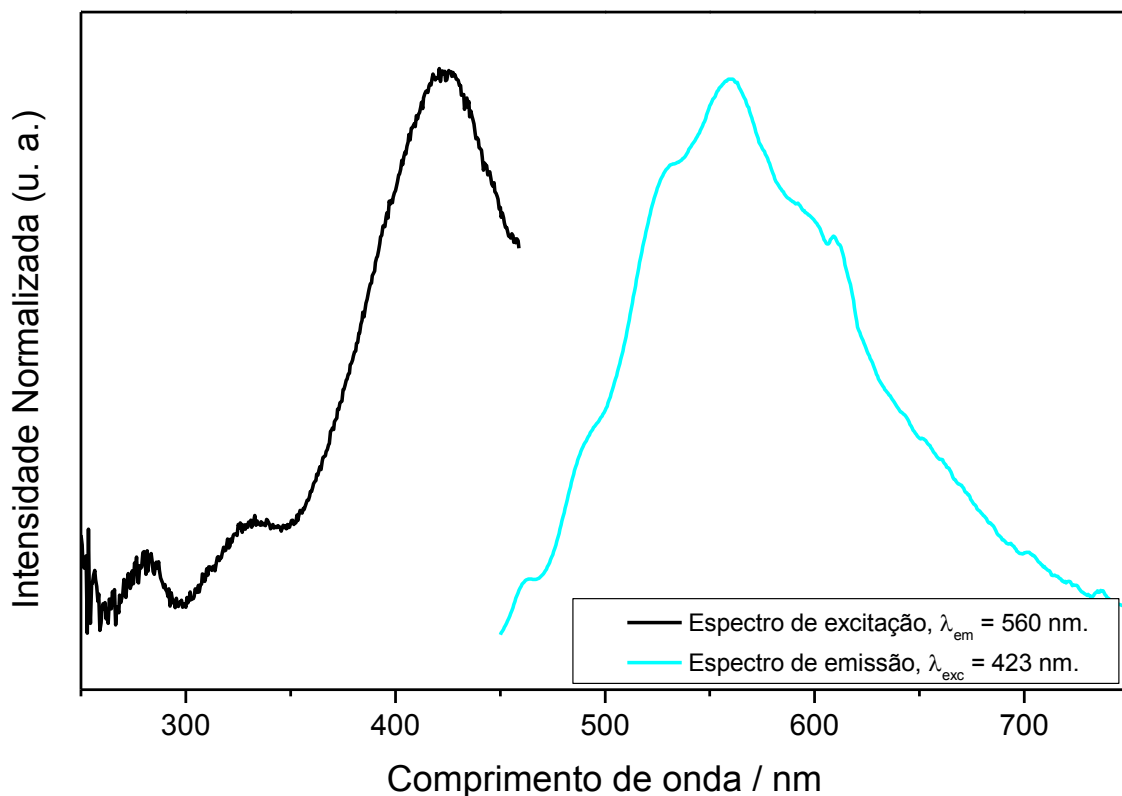
[Ir(ppy) ₂ (μ-Cl) ₂ Ir(ppy) ₂]/(cm ⁻¹)	SalpaSi-SiO ₂ /(cm ⁻¹)	[Ir(ppy) ₂ (salpaSi)]-SiO ₂ /(cm ⁻¹)	Atribuições
3049	-	3047	v(C=C)
-	2936	2934	v(CH ₂)
-	2878	2878	v(CH ₂)
-	1635	1609	v(C=N)
1577	-	1580	v(C=C) _{anel}
1549	-	1538	v(C=N) _{anel}
1476	1470	1479	v(C-H) _{anel}
1419	1412	1419	
-	1280	1271	v(Cph-O)
1222	-	-	δ(C-H)
1158	-	-	
1058	-	-	
1029	-	-	
756	762	756	δ(C-H) _{benz subst}
667	-	669	δ(anel)
-	1044	1044	v(Si-O-Si)
-	790	796	v(Si-O)
-	457	457	v(Si-O)

Fonte: Autoria própria

5.4.2.3 Caracterização por Espectroscopia de Fotoluminescência

Como já foi dito, a ancoragem do irídio sobre a superfície das nanopartículas de sílica causa uma intensificação da fosforescência por parte do ligante, no caso o salpaSi-SiO₂ ligado covalentemente à sílica, devido ao forte acoplamento spin-orbital provocado pelo irídio. Como resultado, os espectros de excitação e emissão do conjugado [Ir(ppy)₂(salpaSi)]-SiO₂ são apresentados na Figura 102.

Figura 102 - Espectros de excitação e emissão do complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 560 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{ex}} = 423 \text{ nm}$ e fenda de excitação e emissão de 6/0,5 nm, respectivamente.

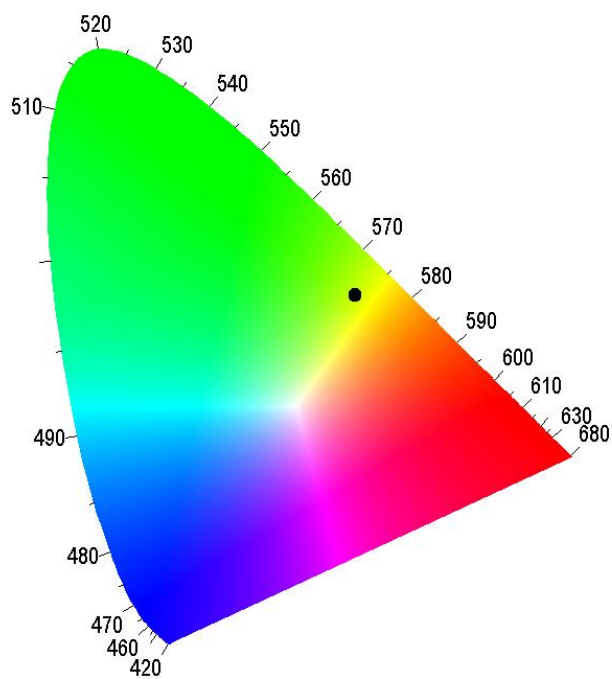


Fonte: Autoria própria

Observa-se no espectro de excitação a presença de uma banda larga de alta intensidade com máximo em 423 nm. A banda de emissão apresentou um máximo em 560 nm, região do verde, atribuída ao estado tripleto do ligante^{78, 79}, salpaSi-SiO₂ (presente na partícula). Nota-se, também, a presença de uma banda em aproximadamente 611 nm decorrente da emissão de impurezas de európio, presentes no porta amostra na forma de contaminante.

Pelo diagrama de cromaticidade (Figura 103), obtiveram-se as coordenadas de cor, com os valores de $x = 0,5892$ e $y = 0,3507$. O comprimento de onda dominante foi de 572 nm, predominantemente na região do verde e pureza de cor de 76 %.

Figura 103 - Diagrama de cromaticidade para o conjugado $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$ ⁷¹.

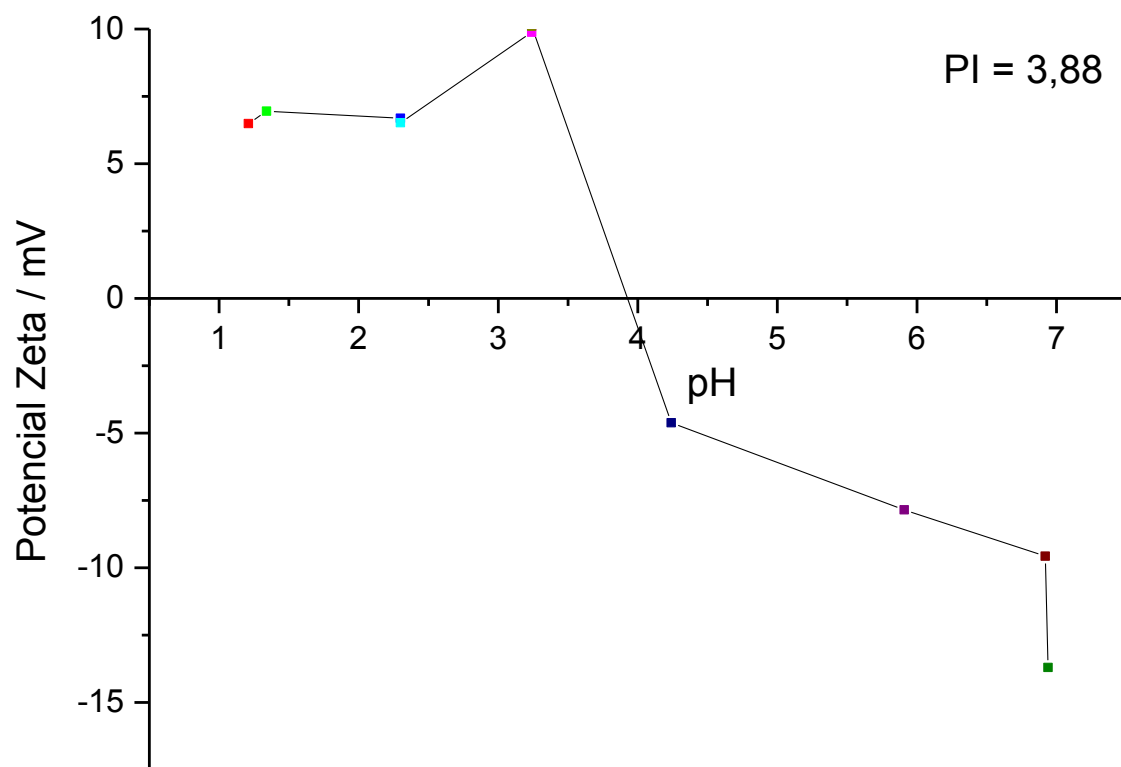


Fonte: Autoria própria

5.4.2.4 Medidas de Potencial Zeta

Finalmente o potencial zeta para o conjugado $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$ foi determinado e a curva de titulação encontra-se na Figura 104.

Figura 104 – Gráfico do potencial zeta versus pH para o conjugado $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$.



Fonte: Autoria própria

Neste caso, observa-se que as partículas formaram uma suspensão pouco estável, pois durante a titulação não apresentaram valores de potencial zeta de ± 30 mV. O ponto isoelétrico determinado foi em pH igual a 3,88 e após esse ponto, as partículas apresentaram carga superficial negativa, por conta da perda de prótons dos grupos ancorados às partículas, bem como de grupos silanóis livres (Si-OH), conforme aumenta-se o pH do meio.

5.5 CONCLUSÕES PARCIAIS

Os deslocamentos observados nos espectros de excitação dos conjugados [Eu(salpaSi)(H₂O)_x]-SiO₂ , [Eu(dbm)₃(salpaSi)]-SiO₂ e [Ir(ppy)₂(salpaSi)]-SiO₂ em relação aos complexos [Eu(salen)₂], [Eu(salpa)₃] e [Ir(ppy)₂(salpa)], sugerem a existência de interações entre a matriz de sílica e os complexos. As transições características do íon Eu³⁺ foram observadas em todos os espectros de emissão dos conjugados. O alargamento de algumas linhas de emissão do európio é decorrente da diferença na distribuição dos sítios de simetria ocupados pelo íon lantanídeo. As propriedades morfológicas destes conjugados associadas às propriedades luminescentes obtidas, sugerem a possibilidade de serem utilizados como ferramentas de análise em meios biológicos.

6 CONCLUSÕES GERAIS

As medidas de DRX demonstraram o caráter amorfo da sílica decorrente da ligação aleatória dos tetraedros de silício.

Os resultados obtidos por MEV foram de total importância na determinação do tamanho e morfologia das nanopartículas, as quais se apresentaram esféricas e aglomeradas. O diâmetro das nanoesferas foi determinado com o auxílio do software livre *Image J*, apresentando um valor médio de 220 nm, tamanho compatível com algumas aplicações biológicas.

Os resultados obtidos por termogravimetria (TG) indicaram a ligação covalente de uma nova cadeia orgânica sobre a superfície da sílica, demonstrando que a molécula de 3-aminopropiltrietoxisilano foi imobilizada com sucesso na matriz, resultado confirmado pelas análises por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho para as partículas aminofuncionalizadas, que mostraram que a ligação covalente do aminosilano APTS sobre a superfície da sílica obteve sucesso. Este fato foi comprovado pelo aparecimento dos modos vibracionais referentes à ligação N-H para a amostra de SiO₂-NH₂. Esta ligação também pôde ser comprovada através dos resultados obtidos por ²⁹Si-RMN, os quais demonstram a hidrólise do alcóxido de partida, o TEOS, formando a sílica aminofuncionalizada.

A titulação potenciométrica para a quantificação dos grupos NH₂ presentes nas amostras de sílica, mostrou que a concentração é da ordem de 1 x 10⁻³ mol/g.

A formação do híbrido SalpaSi-SiO₂ foi comprovada através dos resultados obtidos por FTIR, na qual mostra o aparecimento do modo vibracional em 1635 cm⁻¹, atribuído ao ν(C=N) referente à Bases de Schiff aromáticas. Essa comprovação foi determinante para as posteriores etapas de complexação com Eu³⁺ e Ir³⁺. O híbrido também apresentou ser luminescente na região do verde. Este fato o torna um bom sensibilizador para íons lantanídeos, em especial o íon Eu³⁺ utilizado neste trabalho.

Os ligantes Salen, Salba e SalpaSi foram caracterizados por FTIR e mostraram que houve a formação dos grupos imina para cada ligante. Esse fato foi comprovado pelo aparecimento do modo vibracional de estiramento da ligação C=N característico de bases de Schiff aromáticas. O aparecimento deste modo vibracional está relacionado ao fato de o estiramento ν(C=O) do grupo aldeído não ser mais observado, sendo essencial para a confirmação de que houve a formação dos ligantes. Todos estes ligantes foram avaliados como bons sensibilizadores para o íon Eu³⁺, porém o Salen apresentou uma

energia do estado tripleto maior do que o ligante Salba, mas ambos foram capazes de transferir a energia absorvida para o íon Eu^{3+} , atuando como “antena”.

O estudo das propriedades espectroscópicas dos complexos $[\text{Eu}(\text{salen})_2]$, $[\text{Eu}(\text{salba})_3]$ e $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salba})]$ foi muito importante para o entendimento das propriedades ópticas dos conjugados $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$ e $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$.

Por fim, a associação da morfologia observada para os conjugados $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$ e $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$ com as propriedades luminescentes apresentadas por eles, sugerem a possibilidade de utilização com potencial aplicação em imageamento celular e testes biológicos.

7 PERSPECTIVAS

- ✓ Submeter os conjugados preparados a experimentos de imageamento celular para testá-los como possíveis marcadores celulares.
- ✓ Realizar medidas de fotoluminescência à baixa temperatura para todos os complexos e conjugados.
- ✓ Realizar medidas de tempo de vida do estado excitado e rendimento quântico para os complexos e conjugados.
- ✓ Estudar a área superficial específica das nanopartículas através do método BET.
- ✓ Realizar medidas de RMN de próton e silício para as nanopartículas, complexos e conjugados.
- ✓ Promover testes de substituição de águas de coordenação com outros ligantes que possuam a energia do estado tripleto mais elevada.
- ✓ Explorar a possibilidade de se obter luz branca pela combinação de complexos de outros metais na superfície da sílica funcionalizada com a Base de Schiff.

8 REFERÊNCIAS

- ¹ FARIAS, R. F. **Química de coordenação: fundamentos e atualidades**. 2ª Edição. Campinas, SP. Editora Átomo, p. 131-165. 2009.
- ² Airoidi, C., Farias, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Quím. Nova**, 23, p. 496-503, 2000.
- ³ SOUZA, K. C., ARDISSON, J. D., SOUSA, E. M. B. Study of mesoporous sílica/magnetite systems in drug release, **J. Mater. Sci.: Mater. Med.** V. 20, p. 507, 2009.
- ⁴ DUARTE, A. P., et al. Organosilylated complex [Eu(TTA)₃(Bpy-Si)]: a bifunctional moiety for the engeneering of luminescent silica-based nanoparticles for bioimaging. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 29, n. 19, p. 5878–88, 2013.
- ⁵ ZHOU, J., et al. Synthesis of porous magnetic hollow silica nanospheres for nanomedicine application. **ACS**, v. 111, n. 47, p. 17473, 2007.
- ⁶ SUI, Y., YAN, B. Assembly of luminescent hybrid materials by covalently bonding lanthanides to sílica. **Inorg. Mater.**, v. 42, n. 2, p. 144–150, 2006.
- ⁷ ILER, R. K., **The Chemistry of Silica**, John Wiley & Son, New York, **1979**.
- ⁸ COZZI, P. G. Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. **Chem. Soc. Rev.**, v. 33, p. 410–421, 2004.
- ⁹ MITCHELL-KOCH, J. T., BOROVNIK, A. S. Immobilization of a Europium Salen Complex within Porous Organic Hosts : Modulation of Luminescence Properties in Different Chemical Environments. **Chem. Mater**, v. 15, n. 18, p. 3490–3495, 2003

- ¹⁰ LI, H. R., et al. Preparation and luminescence properties of hybrid materials containing europium(III) complexes covalently bonded to a silica matrix. **Chem. Mat.**, v. 14, p. 3651-3655, 2002.
- ¹¹ JOSE, N. M. e PRADO, L. A. S. de A. Materiais híbridos orgânico - inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Quím. Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.
- ¹² BINNEMANS, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. **Chem. Rev.**, v. 110, n. 9, p. 4283-4374, 2009.
- ¹³ VRANCKEN, K. C., et al. Surface modification of silica gels with aminoorganosilanes. **Colloids Surf., A**, v. 98, p. 235–241, 1995.
- ¹⁴ RIBEIRO, T. R V. Síntese e caracterização de nanopartículas híbridas com núcleo de sílica e coroa polimérica. Lisboa, 2008, 119 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, 2008.
- ¹⁵ AB RAHMAN, I., PADAVETTAN, V. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites - A Review. **J. Nanomater.**, v. 2012, p. 1-15, 2012.
- ¹⁶ HENCH, L. L., WEST, J. K. The sol-gel process. **Chem. Rev.**, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.
- ¹⁷ STÖBER, W., FINK, A., BOHN, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 26, p. 62–69, 1968.
- ¹⁸ ROSA, I. L. V., OLIVEIRA, L. H., LONGO, E., VARELA, J. A. Synthesis and Photoluminescence Behavior of the Eu³⁺ Ions as a Nanocoating over a Silica Stoeber Matrix. **J. Fluoresc.**, v. 21, p. 975-981, 2011.
- ¹⁹ SADASIVAN, S., DUBEY, A. D., LI, Y., RASMUSSEN, D. H. Alcoholic solvent effect on silica synthesis - NMR and DLS investigation. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 12, p. 5–14, 1998.

- ²⁰ MATSOUKAS, T., GULARI, E. Dynamics of Growth of Silica Particles from Ammonia-Catalyzed Hydrolysis of Tetra-ethyl-orthosilicate. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 124, p. 252-261, 1988
- ²¹ BRINKER, C. J., SCHERER, G. W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. 1. ed. London, **Academic Press Limited**, 1990. p. 108
- ²² JAFARZADEH, M., RAHMAN, I. A., SIPAUT, C. S. Synthesis of silica nanoparticles by modified sol-gel process: the effect of mixing modes of the reactants and drying techniques. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 50, n. 3, p. 328-336, 2009.
- ²³ NOZAWA, K., GAILHANOU, H., RAISON, L., et al. Smart control of monodisperse Stöber silica particles: effect of reactant addition rate on growth process. **Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 21, n. 4, p. 1516-23, 2005.
- ²⁴ MAHMOUD, M. E. Synthesis, characterization and metal chelating properties of silica-physisorbed and chemisorbed-2,5-dioxypiperazine. **Polyhedron**, v. 26, p. 3956–3962, 2007.
- ²⁵ BHOWMIK, P., DREW, M. G. B., CHATTOPADHYAY, S. Synthesis and characterization of nickel(II) and copper(II) complexes with tetradentate Schiff base ligands. **Inorg. Chim. Acta**, v. 366, p. 62–67, 2011.
- ²⁶ ZHANG, X. Spectroscopic studies on the luminescence properties of ternary europium complexes with different ligands. **J. Lumin.**, v. 130, p. 1060–1066, 2010.
- ²⁷ COLLINSON, S. R., FENTON, D. E. Metal complexes of bibracchial Schiff base macrocycles. **Coord. Chem. Rev.**, v. 19. p.148, 1996.
- ²⁸ KHALAJI, A. D., GHOLINEJAD, M and TRIKI, S. The Copper(II) Complexes with Tetradentate Schiff Base Ligands: Synthesis, Crystal Structures and Computacional Studies. **Russ. J. Coord. Chem.**, v. 39, n. 2, 9.209-213, 2013.

- ²⁹ LUO, Y., HAN, Y., LIN, J. Synthesis and luminescent properties of europium(III) Schiff base complexes covalently bonded to silica xerogels. **J. Lumin.**, v. 122–123, p. 83-86, 2007.
- ³⁰ CHEN, Y., CHEN, Q., SONG, L., et al. Synthesis and fluorescent properties of lanthanide complex covalently bonded to porous silica monoliths. **J. Alloys Compd.**, v. 490, p. 264-269, 2010.
- ³¹ Sharma, R. K., Gulati, S., Pandey, A., & Adholeya, A. Environmental Novel , efficient and recyclable silica based organic – inorganic hybrid Nickel catalyst for degradation of dye pollutants in a newly designed chemical reactor. **Appl. Catal., B.** v. 125, 247–258, 2012.
- ³² Kosuge, K., Singh, P. S. Rapid Synthesis of Al-Containing Mesoporous Silica Hard Spheres of 30-50 µm Diameter. **Chem. Mater**, v. 13, p. 2476-2482, 2001.
- ³³ MARVERN, Using particle size, zeta potential and rheological data to formulate stable personal care products, **Technology**, p. 28-30, 2012.
- ³⁴ Korzeniowska, B., Nooney, R., Wencel, D., & McDonagh, C. Silica nanoparticles for cell imaging and intracellular sensing. **Nanotechnology**, 24(44), 442002, 2013.
- ³⁵ RAHBAND, W. National Institute of Health, USA. <http://imagej.nih.gov/ij>. Versão: Java q.6.0_20 (64 bit).
- ³⁶ Berkeley Lab. Tabela das energias dos fótons e intensidades relativas das camadas K, L e M. Disponível em: http://xdb.lbl.gov/Section1/Table_1-3.pdf. Acesso em 27 de Fevereiro de 2015.
- ³⁷ MINIER, M. et al. Covalent Immobilization of Lysozyme on Stainless Steel. Interface Spectroscopic Characterization and Measurement of Enzymatic Activity. **Langmuir**, n. 18, p. 5957–5965, 2005.
- ³⁸ COLTHUP, N. B., DALY, L. H., WIBERLEY, S. E. Introduction to infrared and Raman spectroscopy. **Academic Press**, 1964.

- ³⁹ SHI, B., WANG, Y., GUO, Y., WANG, Y., WANG, Y., GUO, Y., LU, G. Aminopropyl-functionalized silicas synthesized by W/O microemulsion for immobilization of penicillin G acylase. **Catal. Today**, v. 148, p. 184–188, 2009.
- ⁴⁰ KIPKEMBOI, P. K., KIPRONO, P. C., SANGA, J. J. Vibrational spectra of t-butyl alcohol, t-butylamine and t-butyl alcohol + t-butylamine binary liquid mixtures. **B. Chem. Soc. Ethiopia**, v. 17, p. 211–218, 2003.
- ⁴¹ YANG, W.; ZHANG, C. G.; QU, H. Y.; YANG, H. H.; XU, J. G. Novel Fluorescence silica nanoparticle probe for ultrasensitive immunoassays. **Anal. Chim. Acta**, 503, 163–169, 2004.
- ⁴² GELAMOS, J. P., LARANJA, M. L., LOMBARDI, K. C., CAMACHO, S. A.; PIRES, A. M. Up-converter nanophosphor Y₂O₂S:Er,Yb aminofunctionalized containing or not spherical silica conjugated with BSA. **J. Lumin.**, v. 129, p. 1726–1730, 2009.
- ⁴³ NIYAMA, E., ALENCAR, A. C., VILA, L. D., STUCCHI, E. B., DAVOLOS, M. R. Luminescent thin films obtained from yttrium hydroxycarbonates activated by terbium or europium. **Quim. Nova**, v. 27, p. 183–187, 2004.
- ⁴⁴ WANG, F., TAN, W. B., ZHANG, Y., FAN, X., WANG, M. Luminescent nanomaterials for biological labelling. **Nanotechnology**, v. 17, p. R1–R13, 2006.
- ⁴⁵ STEINKAMP, T., KARST, U. Detection strategies for bioassays based on luminescent lanthanide complexes and signal amplification. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 380, p. 24–30, 2004.
- ⁴⁶ ENRICHI, F., TRAVE, E., BERSANI, M. Acid synthesis of luminescent amine-functionalized or erbium-doped silica spheres for biological applications. **J. Fluoresc.**, v. 18, p. 507–511, 2008.
- ⁴⁷ Lee, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**; Tradução: Toma, H. E.; Rocha, R. C.; Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, 1999, cap. 29.

- ⁴⁸ BÜNZLI, J. C. G., Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging **Chem. Rev.**, v.110, p. 2729-2755, 2010.
- ⁴⁹ MONTEIRO, J. H. S. K. Foto e eletroluminescência de complexos de samário, európio e gadolínio trivalentes com a beta-dicetona tta e o fosfinóxido quelante dppmo. 2010. 107 p. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Araraquara.
- ⁵⁰ DONEGA, C De Mello, SILVA, E F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coord. Chem. Rev.**, v. 196, p. 165-195, 2000.
- ⁵¹ ALLENDORF, M. D., BAUER, C. A., BHAKTA, R. K. and HOUK, R. J. T., Luminescent metal-organic frameworks. **Chem. Soc. Rev.**, v. 38, p. 1330-1352, 2009.
- ⁵² SIVAKUMAR, S., DIAMANTE, P. R., van VEGGEL, F. C. J. M. Silica-Coated Ln³⁺-Doped LaF₃ Nanoparticles as Robust Down - and Upconverting Biolabels, **Chem. Eur. J.**, v. 12, p. 5878-5884, 2006.
- ⁵³ RICHARDSON, F. S., Terbium(III) and Europium(III) Ions as Luminescent Probes and Stains for Biomolecular Systems, **Chem. Rev.**, v. 82, p. 541-552, 1982.
- ⁵⁴ DE CAMARGO, A. S. S. et al., New Luminescent Host-Guest System Based on an Iridium(III) Complex: Design, Synthesis, and Theoretical-Experimental Spectroscopic Characterization. **J. Phys. Chem.** v. 117, p. 2966 – 2975, 2013.
- ⁵⁵ DE CAMARGO, A. S. S. et al., Iridium(III)-surfactant complex immobilized in mesoporous silica via templated synthesis: a new route to optical materials. **J. Mater. Chem.** v. 21, p. 8829 – 8834, 2011.
- ⁵⁶ DIFLEY, S., BELJONNE, D., VAN VOORHIS, T. On the Singlet-Triplet Splitting of Geminate Electron-Hole Pairs in Organic Semiconductors. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 130, p. 3420-3427, 2008.

- ⁵⁷ JACKO, A. C., MCKENZIE, R. H., POWELL, B. J. Models of organometallic complexes for optoelectronic applications. **J. Mat. Chem.**, v. 20, p. 10301-10307, 2010.
- ⁵⁸ MEDEROS, A., DOMI, S., HERNA, R. Coordinating ability of phenylenediamines. **Trend. Inorg. Chem.**, v. 195, p. 913–939, 1999.
- ⁵⁹ GARNOVSKII, A. D., BURLOV, A. S., LYSSENKO, K. A., GARNOVSKII, D. A., BORODKINA, I. G., PONOMARENKO, A. G., MINKIN, V. I. Tribochemically active chelate complexes of salicylideneimines. **Russ. J. Coord. Chem.**, v. 35, n. 2, 120–127, 2009.
- ⁶⁰ CHAUDHARY, N. K. Synthesis and medicinal use of Metal complexes of Schiff Bases. **A Multidisciplinary Journal of Science, Technology and Mathematics**, v. 9, p. 75–80, 2013.
- ⁶¹ GAO, T., YANG, Y., SUN, W.-B., LI, G.-M., HOU, G.-F., YAN, P.-F., DING, D.-D. Syntheses, structure and near-infrared (NIR) luminescence of Er₂, Yb₂, ErYb of homodinuclear and heterodinuclear lanthanide(iii) complexes based on salen ligand. **Cryst. Eng. Comm.**, v. 15, n 31, p. 6213, 2013.
- ⁶² NONOYAMA, M. Synthesis of a Few Derivatives of Cycloiridated 2-(2-Thienyl) pyridine. **B. Chem. Soc. Japan**, v. 52, p. 3749-3750, 1979.
- ⁶³ SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C. e MORRIL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 3ª edição, Guanabara Dois, 1979.
- ⁶⁴ LEUNG, W. et al. Metal complexes of a chiral quadridentate Schiff base. **J. Chem. Soc.**, p. 1229–1236, 1996.
- ⁶⁵ DYER, J. R. “**Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos**”, Trad. Aldanese, A. G.; Edgard Blucher Ltda, 1ª ed., São Paulo, 1969.
- ⁶⁶ SHRIVER D.F., Atkins P.W. **Química inorgânica**, Ed., Porto Alegre: Bookman, 2003.

- ⁶⁷ TUMER, M; KOKSAL, H.; SERIN, S., Synthesis and Characterization of Mononuclear Copper(II), Cobalt(II) and Nickel(II) Chelates with New Bidentate Aromatic Schiff Bases. **Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.** v. 27, p. 775, 1997.
- ⁶⁸ CARNALL, W. T., A Systematic Analysis of the Spectra of the Lantanides Doped into Single Crystal LaF₃. **J. Chem. Phys.**, v. 90, p. 3443-3457, 1989.
- ⁶⁹ R. D. Archer and H. Chen, Synthesis, Characterization, and Luminescence of Europium(III) Schiff Bases Complexes. **Inorg. Chem.**, v. 37, p. 2089-2095, 1998.
- ⁷⁰ LIMA, P. P.; JÚNIOR, A. Estudo Espectroscópico de Complexos de Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺ com Ligantes Derivados de Ácidos Dicarboxílicos. **Quim. Nova**, v. 28, p. 805–808, 2005.
- ⁷¹ Spectra Lux Software v.1.0, Ponto Quântico Nanodispositivos / RENAMI, **2003**, P.A. Santa-Cruz, F.S. Teles.
- ⁷² LAKOWICZ, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy. 2nd ed. New York: Kluwer Academic, 1999. p. 698.
- ⁷³ R. D. Adati, S. A. M. Lima, M. R. Davolos, M. Jafelicci Jr, A new β-diketone complex with high color purity. **J. Alloys Compd.**, v. 418, p. 222-225, 2006.
- ⁷⁴ MONTEIRO, J. H. S. K.; ADATI, R. D.; DAVOLOS, M. R.; VICENTI, J. R. M.; BURROW, R. A. Correlation between structural data and spectroscopic studies of a new β-diketonate complex with trivalent europium and gadolinium. **New J. Chem.**, v. 35, p. 1234-1241, 2011.
- ⁷⁵ DUTRA, J. D. L., BISPO, T. D., FREIRE, R. O. LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly, **J. Comput. Chem.**, v. 35, p. 772-775, 2014.

- ⁷⁶ FREIRE, R. O., RM1 Model for the Prediction of Geometries of Complexes of the Trications of Eu, Gd, and Tb, **J. Chem. Theory Comput.**, v. 10, p. 3031-3037, 2014.
- ⁷⁷ TAQUI KHAN, M. M., SRINIVAS, D., KURESHY, R. I. and KHAN, N. H. Synthesis, Characterization, and EPR Studies of Stable Ruthenium(III) Schiff Base Chloro and Carbonyl Complexes. **Inorg. Chem.**, v. 29, p. 2320-2326, 1990.
- ⁷⁸ EDKINS, R. M. et al. The synthesis and photophysics of tris-heteroleptic cyclometalated iridium complexes. **Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)**, v. 40, n. 38, p. 9672–8, 2011.
- ⁷⁹ LIU, Z. et al. Photophysical properties of heteroleptic iridium complexes containing carbazole-functionalized beta-diketonates. **ChemPhysChem.**, v. 9, p. 634–40, 2008.
- ⁸⁰ LI, H. R., LIN, J., ZHANG, H. J., FU, L. S., MENG, Q. G., WANG, S. B. Preparation and luminescence properties of hybrid materials containing europium(III) complexes covalently bonded to a silica matrix. **Chem. Mater.**, v. 14, p. 3651-3655, 2002.
- ⁸¹ BO, S., LIU, X., ZHEN, Z. Preparation and luminescence properties of hybrid materials containing lanthanide complexes covalently bonded to a terpyridine-functionalized silica matrix. **J. Lumin.**, v. 128, p. 1725–1730, 2008.
- ⁸² AZEVEDO, C. B., et al. Nanospherical Silica as Luminescent Markers Obtained by Sol–Gel. **J. Fluoresc.**, v. 25, p. 433–440, 2015.
- ⁸³ HEMMILAE, I., LAITALA, V. Progress in lanthanides as luminescent probes. **J. Fluoresc.**, v. 15, p. 529-542, 2005.
- ⁸⁴ WANG, L., ZHAO, W., TAN, W. Bioconjugated silica nanoparticles: Development and applications. **Nano Res.**, v. 1, p. 99–115, 2008.
- ⁸⁵ KHAN, R., DHAYAL, M. Nanocrystalline bioactive TiO₂–chitosan impedimetric immunosensor for ochratoxin-A. **Electrochem. Commun.**, v. 10, p. 492–495, 2008.

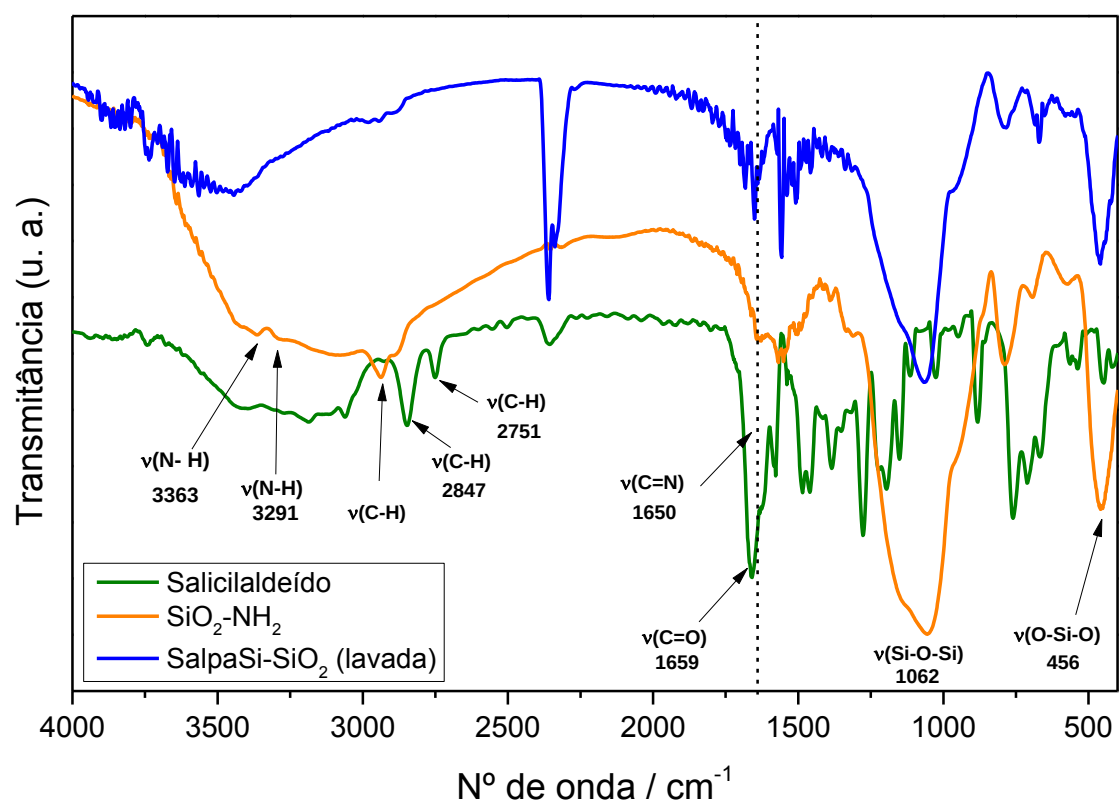
⁸⁶ WANG, L. H., WANG, W., ZHANG, W.G., KANG, E.T., HUANG, W. Synthesis and Luminescence Properties of Novel Eu-Containing Copolymers Consisting of Eu(III)-Acrylate- β -Diketonate Complex Monomers and Methyl Methacrylate. **Chem. Mater.**, v. 12, p. 2212-2218, 2000.

⁸⁷ LEWIS, D. J., GLOVER, P. B., SOLOMONS, M. C., PIKRAMENOU, Z. Purely Heterometallic Lanthanide(III) Macrocycles through Controlled Assembly of Disulfide Bonds for Dual Color Emission. **Am. Chem. Soc.**, v. 133, p. 1033, 2011.

⁸⁸ BEMQUERER, M. P., BLOCH JR, C., BRITO, H. F., TEOTONIO, E. E. S., MIRANDA, M. T. M. Steady-state luminescence investigation of the binding of Eu(III) and Tb(III) ions with synthetic peptides derived from plant thionins. **J. Inorg. Biochem.**, v. 91, p. 363-370, 2002.

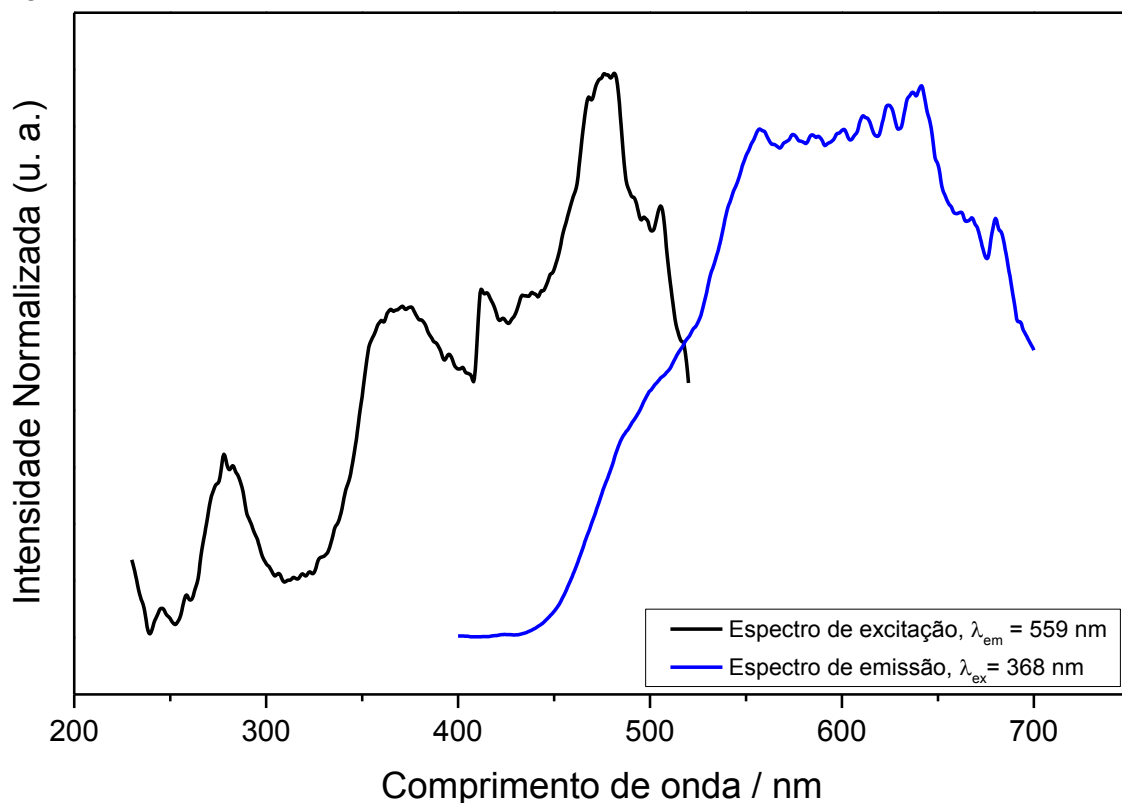
ANEXO I

Figura 105 - Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do híbrido SalpaSi-SiO₂ após tratamento de lavagem pela segunda vez, do reagente salicilaldeído e das nanopartículas aminofuncionalizadas SiO₂-NH₂.



Fonte: Autoria própria

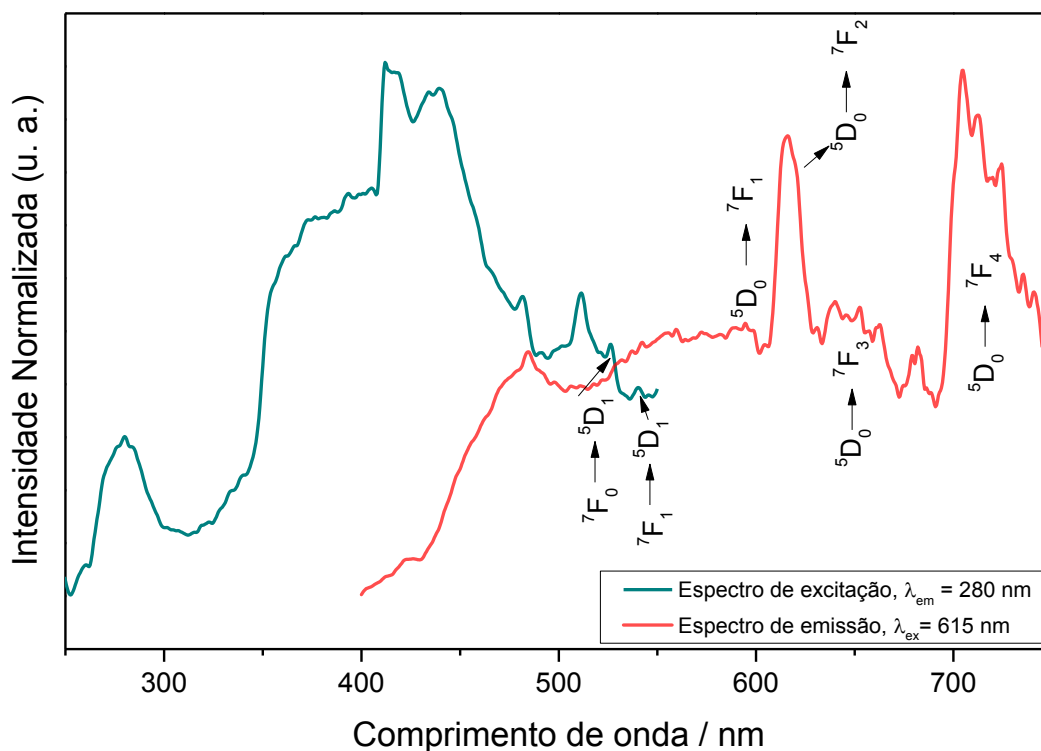
Figura 106 - Espectro de excitação e emissão do híbrido SalpaSi-SiO₂, após lavagem pela segunda vez, utilizando $\lambda_{em} = 559$ nm e $\lambda_{ex} = 368$ nm e fenda de excitação e emissão de 5 nm.



Fonte: Autoria própria

O complexo [Eu(salpaSi)(H₂O)_x]-SiO₂, sintetizado a partir das nanopartículas iminofuncionalizadas lavadas pela segunda vez também apresentou uma banda larga de excitação (Figura 107). Esta banda também exibe as transições intraconfiguracionais *f-f* do íon európio em 526 e 540 nm, referentes às transições $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ e $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$, respectivamente. De acordo com o espectro de emissão, pode-se inferir que o ligante salpaSi-SiO₂ consegue transferir a energia absorvida para o íon lantanídeo, já que foi possível observar as transições características do Eu³⁺, porém muito pouco definidas, sendo que a transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ se apresentou de forma alargada.

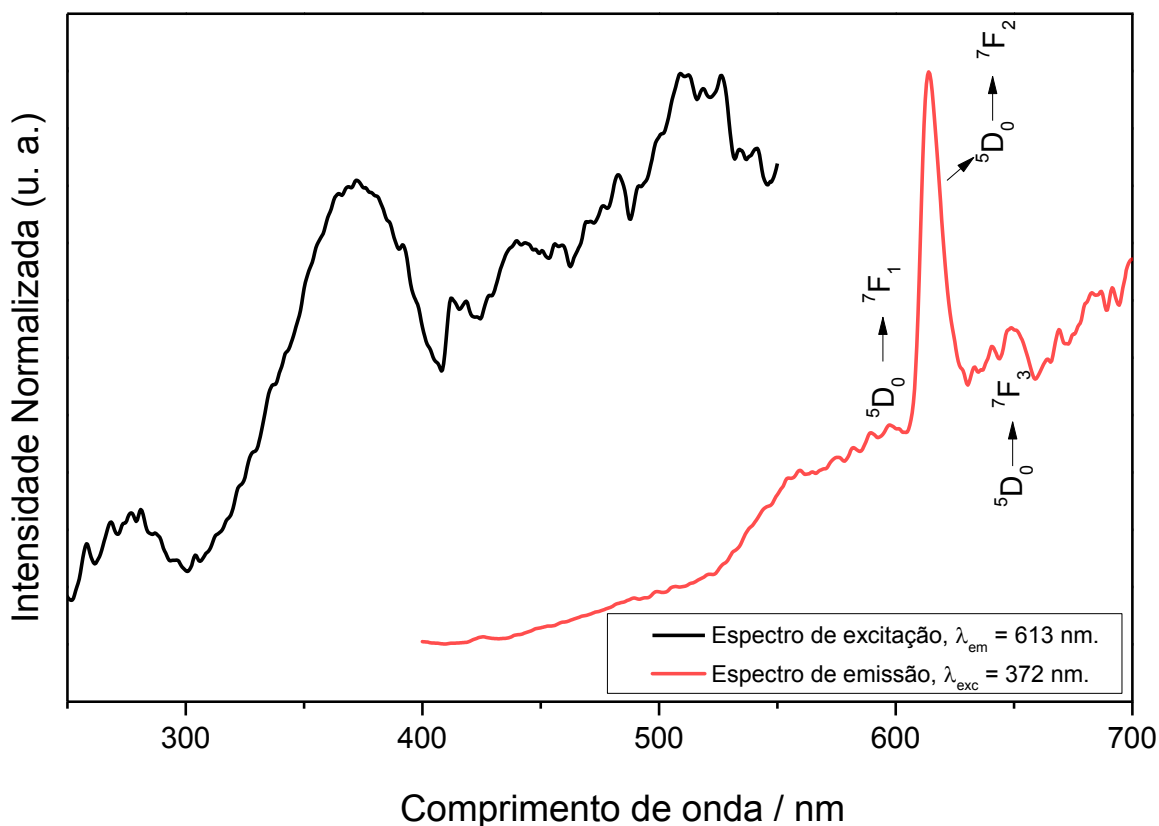
Figura 107 - Espectro de excitação e emissão do conjugado $[\text{Eu}(\text{salpaSi})(\text{H}_2\text{O})_x]\text{-SiO}_2$, sintetizado a partir das nanopartículas iminofuncionalizadas lavadas pela segunda vez, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$ e fenda de excitação e emissão de 5 nm.



Fonte: Autoria própria

Para aumentar a eficiência de emissão, utilizou-se o ligante Hdbm, assim como nas etapas descritas acima, para substituir as moléculas de água do coordenadas ao conjugado. O espectro de excitação e emissão para o conjugado após a entrada do Hdbm, está mostrado na Figura 108.

Figura 108 - Espectro de excitação e emissão do conjugado $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$, sintetizado a partir das nanopartículas iminofuncionalizadas lavadas pela segunda vez, utilizando $\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{ex}} = 372 \text{ nm}$ e fenda de excitação e emissão de 5 nm.

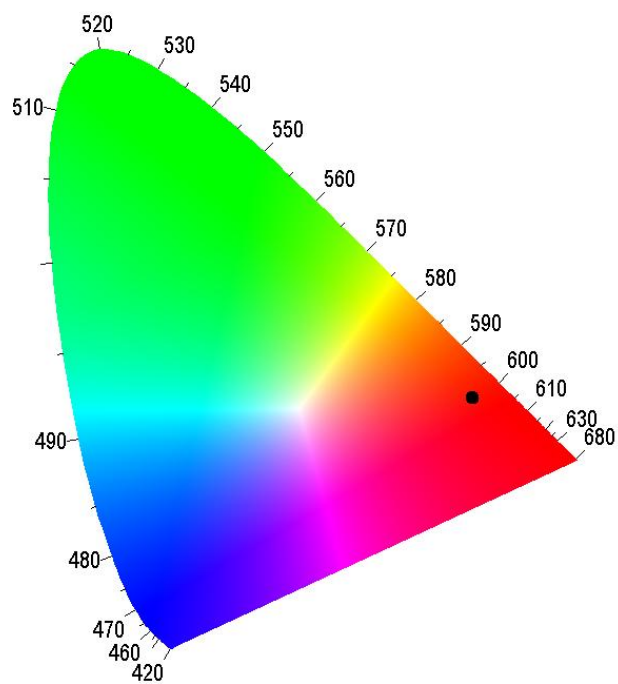


Fonte: Autoria própria

Comparando-se os espectros de emissão para estes dois últimos conjugados, percebe-se que não houve alteração no perfil das linhas de transição do Eu^{3+} antes e após a adição do Hdbm, que pode estar relacionado ao fato de o Hdbm não ter se coordenado ao európio e possivelmente ter sido levado juntamente com as lavagens ao final da síntese.

De acordo com a Figura 109, o diagrama de cromaticidade obtido para o conjugado e com Hdbm referente à nanopartículas lavadas pela segunda vez, apresentou as coordenadas de cor iguais a $x = 0,5885$ e $y = 0,3557$ e comprimento de onda dominante de aproximadamente 605 nm e pureza de cor 82 % na região vermelho.

Figura 109 - Diagrama de cromaticidade para o conjugado $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{salpaSi})]\text{-SiO}_2$ das nanopartículas lavadas pela segunda vez.



Fonte: Autoria própria