



1. OBJETIVOS.

- Sintetizar os complexos $[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Er}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ e $[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{PO})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.
- Caracterizar os compostos sintetizados por espectroscopia no IR e de fluorescência;
- Avaliar a resposta dos complexos com oxigênio gasoso em solução através do monitoramento da supressão de luminescência dos complexos;
- Sintetizar um complexo de platina (Pt^{2+}) utilizando o ligante 5,7-dicloro quinolinol para fins comparativos em relação aos complexos de íons lantanídeos sintetizados;
- Avaliar a resposta do complexo de platina em solução com oxigênio.
- Funcionalizar os complexos em matriz polimérica de poliestireno (PS) e silicone comercial para produção de membranas;
- Avaliar a resposta das membranas para oxigênio gasoso;
- Selecionar a membrana que apresentou melhor resposta para o oxigênio e sintetizar membranas de diferentes espessuras com a mesma proporção matriz:complexo.

2. DESCRIÇÃO DO TRABALHO.

Um importante problema analítico é a determinação contínua da concentração de oxigênio requerida em diversas áreas, como na indústria alimentícia, monitoramento ambiental e medicina. Sensores ópticos de O_2 são baseados na supressão colisional da luminescência de um luminóforo disperso ou ancorado em matriz polimérica. Íons lantanídeos são luminóforos interessantes devido às suas bandas finas de emissão na região Vis-NIR muito características. Contudo, possuem baixos coeficientes de absorção de luz, sendo recomendado o uso de ligantes orgânicos para a absorção de radiação que possibilitará a excitação e emissão do lantanídeo [1].

O mecanismo comumente aceito da luminescência dos complexos utilizando íons lantanídeos coordenados com ligantes orgânicos é a transferência de energia do ligante orgânico para o íon, chamado de “excitação indireta” ou “efeito antena”. O processo de transferência de energia se dá pela excitação do estado singlete S_0 para o singlete S_1 ; por sua vez, a energia é transferida do estado S_1 para o estado excitado tripleto (T_1) dos ligantes através do cruzamento dos intersistemas, para então, ser transferida do estado tripleto dos ligantes para um dos estados excitados 4f dos íons Ln^{3+} ; ocorrendo a emissão do lantanídeo através das transições 4f-4f [2].



Com o intuito de desenvolver complexos para serem aplicados em sensores ópticos de oxigênio, estudou-se a luminescência dos complexos $[\text{Ln}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}^{3+}$ e Er^{3+}); $[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{PO})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ e $[\text{Pt}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_2]$ em solução na ausência e presença de oxigênio gasoso. Os complexos que apresentaram resposta satisfatória foram imobilizados em membranas poliméricas para o desenvolvimento do sensor.

3. RESULTADOS OBTIDOS.

A síntese dos complexos foi bem sucedida, conforme observado através dos espectros de absorção no infravermelho e de emissão de fluorescência, cujas bandas obtidas estão de acordo com a literatura.

Inicialmente, diferentes concentrações do complexo $[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ em acetonitrila foram estudadas quanto a intensidade de emissão no UV-vis e no NIR (comprimento de onda de excitação = 390 nm), com o objetivo de otimizar a intensidade de emissão para estudo da resposta com o oxigênio gasoso. As soluções selecionadas foram de 7,5 $\mu\text{mol/L}$ na região do UV-Vis e 100 $\mu\text{mol/L}$ na região NIR. No entanto, ao realizar-se o estudo de resposta para o oxigênio gasoso, foi verificado que em acetonitrila, o complexo não apresentava redução da intensidade de emissão, o que ocorreu quando THF foi usado, pois o oxigênio é mais solúvel neste solvente. A supressão de luminescência foi satisfatória em THF, como mostrado nas Figuras 1 e 2.

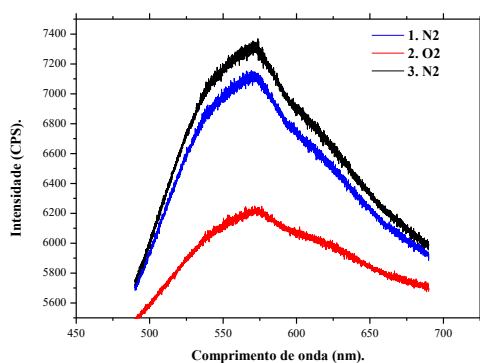


Figura 1: Relação das emissões da solução do complexo $[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ em THF 7,5 $\mu\text{mol/L}$ na presença e na ausência de oxigênio na região do UV-vis.

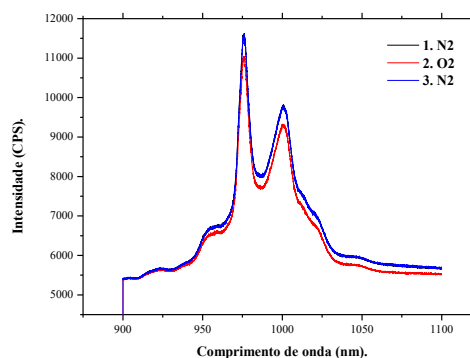


Figura 2: Relação das emissões da solução do complexo $[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ em THF 100 $\mu\text{mol/L}$ na presença e na ausência de oxigênio na região NIR.

É possível observar que a variação de sinal proporcionada pelo complexo na região NIR (figura 2) não é tão significativa quanto à obtida na região do UV-Vis (figura 1), o que



pode ser explicado devido ao tempo de vida distinto de cada emissão, uma vez que é mais provável haver interação com o oxigênio em emissões com tempo de vida longo (fosforescência, na ordem de milissegundos) em relação às emissões com tempo de vida mais curtos (fluorescência, na ordem de microsegundos). É importante ressaltar que as determinações dos tempos de vida de cada emissão não foram efetuadas já que o equipamento da UNICAMP permanece em manutenção por tempo indeterminado.

O complexo $[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{PO})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ apresentou intensidades de emissão de até três vezes maior em relação ao complexo $[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, fato que se deve à ausência da água na primeira esfera de coordenação, que atua como agente de supressão, diminuindo a luminescência do complexo. A resposta ao oxigênio do complexo $[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ foi verificada com uma solução 100 $\mu\text{mol/L}$ e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1. O complexo $[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ apresentou uma resposta superior ao complexo $[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{PO})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ apesar da intensidade de emissão inferior, o que se deve ao tempo de vida das emissões, que deve ser menor para o complexo $[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{PO})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

O complexo $[\text{Er}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ foi avaliado quanto às intensidades de emissão em função da concentração. Na região NIR não foi possível identificar emissão e, portanto, o estudo foi efetuado na região UV-Vis. A maior intensidade de emissão foi obtida com a concentração de 25 $\mu\text{mol/L}$, que foi usada para estudo da resposta ao oxigênio gasoso (figura 3).

Tabela 1: Intensidades de emissão obtidas em solução 100 $\mu\text{mol/L}$ de $[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{PO})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ e $[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ em THF na presença e ausência de oxigênio.

	Intensidade de emissão $[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{PO})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (CPS).		Intensidade de emissão $[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (CPS).	
	UV-Vis	NIR	UV-vis	NIR
1. N ₂	278233	463389	81346	198856
2. O ₂	194374	456862	50950	177515
3. N ₂	269716	495195	89482	200540
Varição (%)	28	7,7	43	11

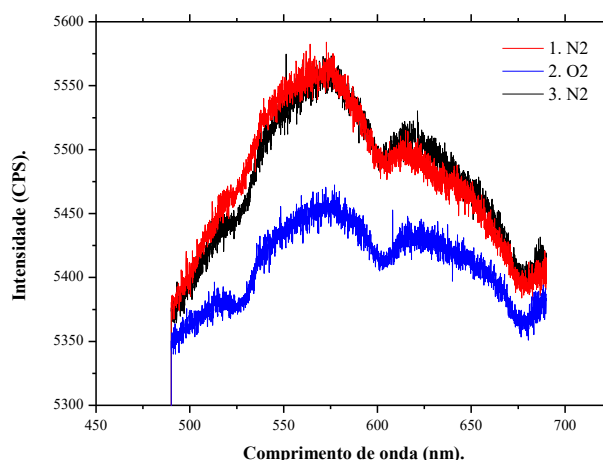


Figura 3: Espectros de emissão da solução do complexo $[\text{Er}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ em THF 25 $\mu\text{mol/L}$ na presença e na ausência de oxigênio.

O complexo $\text{Pt}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_2$ apresentou intensidade de emissão adequada no UV-Vis, mas não se obteve resultados satisfatórios quanto a redução da intensidade de emissão em contato com o oxigênio gasoso (7% de redução da intensidade de emissão). Assim, os complexos selecionados para imobilização em matriz polimérica foram: $[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$; $[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{PO})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ e complexo $[\text{Er}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. É importante ressaltar que estes complexos apresentaram resposta ao oxigênio apenas na região do UV-Vis.

Inicialmente, os complexos $[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ e $[\text{Er}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ foram aplicados em matriz de poliestireno com 3 diferentes espessuras, controladas pela frequência de rotação (400; 800 e 1200 rpm) conforme a técnica *spin-coating* de preparo das membranas. As membranas de $[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ estudadas apresentaram intensidades de emissão adequadas que eram intensificadas quanto mais fina a membrana, não apresentando, entretanto, resposta ao oxigênio gasoso. Isso se deve à baixa permeabilidade do oxigênio no poliestireno. O complexo $[\text{Er}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ teve emissão suprimida pela matriz, impossibilitando o uso do poliestireno como matriz. Devido aos resultados obtidos, o poliestireno foi substituído pelo silicone.

Membranas de silicone de diferentes concentrações dos complexos foram preparadas. As membranas que apresentaram melhor resposta ao oxigênio gasoso foram as preparadas com 500 μL da solução de 0,1 mmol/L de cada complexo específico (tabela 2), sendo que a membrana de $[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ apresentou a maior redução da intensidade



de emissão em contato com o oxigênio gasoso (8 %). A fim de obter reduções mais significativas da intensidade de emissão, membranas de diferentes espessuras foram sintetizadas utilizando o complexo $[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, mantendo a mesma proporção complexo:silicone usada anteriormente. Este estudo não apresentou resultados significativos, mostrando que alterar espessura da membrana não afeta de forma significativa a resposta ao oxigênio.

Tabela 2: Comparação da redução da intensidade de emissão pelo oxigênio de todos os complexos imobilizados em membrana de silicone.

Complexo.	Redução da intensidade de emissão observada entre 3. N ₂ e 2. O ₂ (%).
$[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	8,3
$[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{PO})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	4,9
$[\text{Er}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	4,5

4. CONCLUSÃO.

Os complexos: $[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$; $[\text{Yb}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{PO})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ e complexo $[\text{Er}(5,7\text{Cl}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ apresentaram respostas satisfatórias com o oxigênio gasoso em solução de THF na região do UV-vis. Entretanto, tanto o poliestireno quanto o silicone suprimiram de forma considerável a emissão dos complexos, assim, é necessário aprofundar os estudos para que um sensor de oxigênio sensível e robusto seja obtido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- ARTIZZU, Flavia et al. Silica sol-gel glasses incorporating dual-luminescent Yb quinolinolato complex: processing, emission and photosensitising properties of the 'antenna' ligand. *Dalton Transactions*, v. 41, n. 42, p. 13147-13153, 2012.
- FENG, Jing; ZHANG, Hongjie. Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: a review. *Chemical Society Reviews*, v. 42, n. 1, p. 387-410, 2013.