

Rui Pedro Rodrigues de Morais Barata

# INTERAÇÃO DE IÕES METÁLICOS E 8-HIDROXI- 5-SULFOXIQUINOLINA COM SURFACTANTES E POLIELETRÓLITOS CONJUGADOS EM SOLUÇÃO

Mestrado em Química  
Departamento de Química  
FCTUC

Setembro 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Rui Pedro Rodrigues de Morais Barata

# Interação de iões metálicos e 8-hidroxi-5-sulfoxiquinolina com surfactantes e polieletrólitos conjugados em solução

Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química, Área de especialização em Controle de Qualidade e Ambiente

Orientadores: Professor Doutor Hugh Burrows  
Doutora Maria Luísa Ramos  
Doutora Telma Costa

Setembro 2016

Universidade de Coimbra

---



***“The ultimate measure of a man is not where he stands in moments of comfort and convenience, but where he stands at times of challenges and controversy”***

Martin Luther King, Jr

---









# Agradecimentos

Está perto do fim mais uma etapa, o caminho para aqui chegar foi repleto de grandes momentos, alguns divertidos, outros mais sérios no entanto não seria possível sem a colaboração e ajuda de algumas pessoas que me acompanharam neste percurso.

Gostaria de agradecer ao Professor Doutor Hugh Burrows por me ter aceite no seu grupo de investigação e assim me possibilitou a realização deste projeto, assim como toda a ajuda e conhecimento transmitido.

À Doutora Maria Luísa Ramos agradeço por toda a ajuda com a parte de Ressonância Magnética Nuclear, assim como disponibilidade, orientação e a muita paciência ao longo de todo este último ano.

Queria também agradecer de um modo muito especial à Doutora Telma Costa pela sua orientação, disponibilidade, boa disposição, e acima de tudo pelo que me ensinou e me deu a conhecer na Química, pela muita paciência e particularmente pela enorme ajuda neste projeto científico. A ela o meu muito **obrigado!**

À Doutora Licinia Justino, que gentilmente cedeu as imagens de alguns dos seus estudos em DFT, o meu muito obrigado.

Às alunas do mestrado em Química Forense, Ana Tomé, Rita Morgado e Rita Pires, o meu muito obrigado pela cedência dos espectros de absorção e emissão da adição de ião uranilo à solução de 8-hidroxi-5-sulfoxiquinolina.

Deixo um agradecimento a todos os meus amigos, em especial aqueles que mais me acompanharam ao longo de todo o meu percurso académico, Eduardo Gomes, Pedro Simões, Ricardo Fernandes, Telmo Gomes, Gonçalo Abreu, João Ferreira, João Araújo, Rúben Meireles, Ana Cruz, Mariana Ribeiro, Diana Santos, Patrícia Prazeres, Mariana Albuquerque e César Neves pela lealdade, amizade, ajuda e partilha ao longo desta vivência.

Agradeço também à minha namorada, Paula Correia pela ajuda, paciência e sobretudo pela força e carinho nos momentos mais difíceis.

Por último, agradeço ao meu irmão por tudo o que vivo e partilho com ele, ao meu Pai e à minha Mãe porque sem eles não chegava onde cheguei, devo-lhes tudo o que sou, um enorme **Obrigado.**

Enfim, agradeço a todos os que contribuíram de forma direta ou indireta para realização deste projeto.

**O meu enorme OBRIGADO a todos!**



# Índice

<b>Capítulo I</b> .....	1
<b>Introdução</b> .....	1
1.1. Polímeros .....	2
1.2. Polímeros conjugados .....	3
1.2.1. Aplicações dos Polímeros Conjugados .....	4
1.3. Polieletrólitos Conjugados .....	7
1.3.1. Aplicações de polieletrólitos conjugados .....	8
1.4. Surfactantes .....	11
1.5. Interação entre polieletrólitos e surfactantes.....	13
1.6. Transferência de Energia.....	15
1.7. Ligando 8-Hidroxi-5-Sulfoxiquinolina, 8-HQS.....	16
1.8. Iões metálicos utilizados no estudo das reações de complexação.....	18
1.8.1. Alumínio .....	18
1.8.2. Zinco .....	19
1.8.3. Gálio.....	20
1.8.4. Índio .....	21
1.8.5. Urânio .....	22
1.9. Objetivos do trabalho .....	23
2.1. Reagentes e solventes utilizados.....	25
2.2. Métodos Utilizados .....	26
2.2.1. Espectroscopia de Absorção Ultravioleta/Visível .....	26
2.2.2. Espectroscopia de Fluorescência.....	27
2.2.3. Rendimento Quântico de Fluorescência ( $\Phi_F$ ) .....	29
2.2.4. Fotólise por relâmpago (do inglês “ <i>Flash Photolysis</i> ”) .....	30
2.2.5. Decaimento de Fluorescência .....	32
2.2.6. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	32
2.3. Preparação das soluções .....	34
3.1. Estudo dos sistemas Al/8-HQS, Zn/8-HQS, In/8-HQS, Ga/8-HQS.....	38
3.2. Efeito do pH no complexo In(III)/8-HQS (1:3).....	43
3.3. Estudos fotofísicos da variação da concentração de HTMA-PFP em soluções de 8-HQS, 8-HQS/Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 8-HQS/Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> e 8-HQS/In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	44
3.3.1. Efeito da variação da concentração de HTMA-PFP na solução de 8-HQS... 44	



3.3.2. Efeito da variação de concentração de HTMA-PFP na solução de 8-HQS/Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	46
3.3.3. Efeito da variação de concentração de HTMA-PFP na solução de 8-HQS/In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	51
3.3.4. Interação com polímero HTMA-PFP - Comparação entre os sistemas 8-HQS/Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 8-HQS/In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 8-HQS/Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	52
3.4. Interação dos complexos metal/ligando com surfactantes .....	53
3.4.1. Adição de surfactante gemini ao ligando 8-HQS .....	53
3.4.2. Adição de surfactante gemini ao complexo complexo 8-HQS/Al <sup>3+</sup> (3:1).....	54
3.4.3. Adição de surfactante gemini ao complexo 8-HQS /Zn <sup>2+</sup> (2:1) .....	57
3.4.4. Adição de surfactante catiónico DTAB no complexo 8-HQS/In <sup>3+</sup> (3:1).....	58
3.4.5. Adição de surfactante catiónico CTAB ao complexo 8-HQS/In <sup>3+</sup> (3:1).....	60
3.5. Estudo da complexação do ião uranilo (UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ) com a 8-HQS em solução aquosa .....	70
<b>Capítulo IV</b> .....	<b>75</b>
<b>Conclusões</b> .....	<b>75</b>
<b>Referências Bibliográficas</b> .....	<b>78</b>



# Índice de figuras

<b>Figura 1.1.</b> Configurações possíveis das estruturas poliméricas.....	2
<b>Figura 1.2.</b> Diagrama de energias de um material semiconductor. De forma análoga aos semicondutores inorgânicos, os polímeros conjugados apresentam uma lacuna (“gap”) de energia $E_g$ que separa a banda de valência (originada de orbitais $\pi^*$ ). Os limites dessas bandas, correspondem respectivamente ao HOMO e ao LUMO <sup>6</sup> .....	4
<b>Figura 1.3.</b> Esquema de um dispositivo eletroluminescente com os constituintes da sua estrutura.....	5
<b>Figura 1.4.</b> Polímeros condutores (1a- 3-(2-sulfonatoetil)-substituído; 1b- politiofeno; 2- poli(4-(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-il-metoxi)-1- ácido butanosulfônico) <sup>16</sup> .....	7
<b>Figura 1.5.</b> Estrutura do brometo de poli{[9,9-bis(6'-N,N,N-trimetilamônio)hexil]fluoreno-fenileno} (HTMA-PFP).....	9
<b>Figura 1.6.</b> Esquema de um surfactante.....	11
<b>Figura 1.7.</b> Diferentes estruturas micelares que podem ser formadas <sup>2</sup> .....	12
<b>Figura 1.8.</b> Estrutura dos surfactantes utilizados durante o trabalho de laboratório, i) DTAB; ii) CTAB, iii) Gemini 12-6-12.....	13
<b>Figura 1.9.</b> a) Transferência de energia do tipo Förster; b) Transferência de energia do tipo Dexter <sup>17</sup> .....	16
<b>Figura 1.10.</b> Representação da molécula 8-HQS.....	17
<b>Figura 1.11.</b> Isômero meridional do complexo $[Al(HQS)_3]^{3-}$ <sup>43</sup> .....	19
<b>Figura 1.12.</b> Geometria otimizada do complexo $[Zn(HQS)_2]^{2-}$ <sup>46</sup> .....	20
<b>Figura 1.13.</b> Isômero meridional do complexo $[Ga(HQS)_3]^{3-}$ <sup>50</sup> .....	21
<b>Figura 2.1.</b> Exemplo de um espectro de Absorção e Emissão (sulfato de quinino em 1M de $H_2SO_4$ ).....	27
<b>Figura 2.2.</b> Representação do estado fundamental e dos estados excitados singuleto e tripleto de uma molécula <sup>4</sup> .....	28
<b>Figura 2.3.</b> Diagrama de Jablonski: vr- relaxação vibracional; IC- conversão interna; ISC- cruzamento intersistemas; S0- estado fundamental; S1- primeiro estado excitado singuleto; S2- segundo estado excitado singuleto; T1- primeiro estado excitado tripleto; T2-segundo estado excitado tripleto <sup>7</sup> .....	29
<b>Figura 2.4.</b> Desdobramento dos níveis de energia para núcleos com $I = 1/2$ num campo magnético $B_0$ .....	33
<b>Figura 3.1.</b> Espectros de absorção i) e emissão; ii) de fluorescência da 8-HQS em solução aquosa e na presença de diferentes concentrações de íon metálico Ga(III).....	38
<b>Figura 3.2.</b> 8-HQS.....	41





<b>Figura 3.3.</b> Complexo Ga/8-HQS (configuração mer) <sup>50</sup> .....	41
<b>Figura 3.4.</b> Espectros RMN de <sup>1</sup> H de soluções de Ga(III)/8-HQS 2.5:7.5 mmol dm <sup>-3</sup> , pH* 4.3, (i) 100% D <sub>2</sub> O, (iii) 90% D <sub>2</sub> O : 10% DMSO, (ii) 50% D <sub>2</sub> O : 50% DMSO e (iv) 10% D <sub>2</sub> O : 90% DMSO, temperatura 298 K.....	42
<b>Figura 3.5.</b> Espectros RMN de <sup>1</sup> H de soluções de Ga(III)/8-HQS 2.5:7.5 mmol dm <sup>-3</sup> , pH* 4.3, 10% D <sub>2</sub> O : 90% DMSO, (i) temp. 288 K; (ii) temp. 298 K; (iii) temp. 318 K.....	42
<b>Figura 3.6.</b> Efeito do pH no espectro de absorção da solução 8-HQS(1.40E-4M)/In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3.33E-3M).....	43
<b>Figura 3.7.</b> Gráfico da variação da intensidade em função do pH da solução 8-HQS(1.40E-4M)/In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3.33E-3M).....	44
<b>Figura 3.8.</b> Espectro de absorção 8-HQS (1.4E-4M) com diferentes concentrações de HTMA-PFP.....	45
<b>Figura 3.9.</b> i) Espectro de emissão (λ <sub>ex</sub> =380nm) da 8-HQS (1E-4M) com diferentes concentrações de HTMA-PFP; ii) Representação da variação da intensidade de fluorescência em função da concentração de HTMA-PFP a 530nm.....	45
<b>Figura 3.10.</b> Espectro de absorção do complexo 8-HQS(1E-4M)/Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3.33E-5M) com diferentes concentrações de HTMA-PFP.....	46
<b>Figura 3.11.</b> Espectros de emissão (λ <sub>ex</sub> =380nm) da solução 8-HQS(1E-4M)/Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3.33E-5M) i) 90%DMSO 10%H <sub>2</sub> O ii) 10%DMSO 90%H <sub>2</sub> O.....	47
<b>Figura 3.12.</b> Equilíbrios entre as diferentes moléculas de 8-HQS.....	48
<b>Figura 3.13.</b> Decaimentos de fluorescência dos complexos 8-HQS/Al <sup>3+</sup> em misturas DMSO:H <sub>2</sub> O 1:9. i) [8-HQS]= 1E-4 M, [Al <sup>3+</sup> ]=3.56E-5 M; ii) [8-HQS]= 1e-4 M, [Al <sup>3+</sup> ]=5.0E-5 M; iii) [8-HQS]= 1E-4 M, [Al <sup>3+</sup> ]=9.9E-5 M. Os decaimentos de fluorescência foram obtidos à temperatura de 20 °C e com λ <sub>exc</sub> = 381 nm. Para cada um dos decaimentos encontram-se representados os resíduos pesados, a função de auto-correlação (A.C.) e os valores de χ <sup>2</sup> .....	49
<b>Figura 3.14.</b> Dependência dos (i) tempos de decaimento de fluorescência (τ) e (ii) fatores pré-exponenciais a λ <sub>em</sub> =550 nm (a <sub>2i</sub> ) em função da concentração de Al(III) e da razão molar ([Al]/[8-HQS]), numa solução DMSO:H <sub>2</sub> O 1:9 de 8-HQS (1E-4 M).....	50
<b>Figura 3.15.</b> Decaimentos de fluorescência dos complexos 8-HQS/Al <sup>3+</sup> ([8-HQS]=1E-4 M, [Al <sup>3+</sup> ]=3.33E-5 M) na presença de HTMA-PFP (5E-5 M) em misturas DMSO:H <sub>2</sub> O 1:9. Os decaimentos de fluorescência foram obtidos à temperatura de 20 °C e com λ <sub>exc</sub> = 381 nm. Para cada um do dos decaimentos encontram-se representados os resíduos pesados, a função de auto-correlação (A.C.) e os valores de χ <sup>2</sup> .....	50



<b>Figura 3.16.</b> Espectro de absorção da solução de 8-HQS(1E-4M)/ In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3.33E-5M) com variação da concentração de HTMA-PFP.....	51
<b>Figura 3.17.</b> i) Espectros de Emissão ( $\lambda_{ex}=380nm$ ) da solução de 8-HQS(1E-4M)/In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3.33E-5M) com diferentes concentrações de HTMA-PFP; ii) Gráfico da variação da intensidade de fluorescência em função da concentração de HTMA-PFP a 530nm.....	52
<b>Figura 3.18.</b> Gráfico de I <sub>0</sub> /I das soluções de 8-HQS (1E-4M)/Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3.33E-5m), 8-HQS (1E-4M)/In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3.33E-5m), 8-HQS (1E-4M)/Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3.33E-5m) em função da concentração de HTMA-PFP a 530nm e razão molar entre o HTMA-PFP e os complexos 8-HQS/metálico.....	53
<b>Figura 3.19.</b> i)Espectro de absorção da solução de 8-HQS(1E-4M) com adição de gemini a pH 6; ii) Espectro de emissão( $\lambda_{ex} =370nm$ ) da solução de 8-HQS(1E-4M) com adição de gemini a pH 6.....	54
<b>Figura 3.20.</b> i) Espectro de absorção do complexo 8-HQS(1E-4M)/Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3.33E-5M) com adição de gemini a pH 6; ii) Espectro de emissão ( $\lambda_{ex}=367nm$ ) do complexo 8-HQS(1E-4M)/Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3.33E-5M) com adição de gemini a pH 6.....	55
<b>Figura 3.21.</b> Representação da estrutura do gemini 12-6-12.....	55
<b>Figura 3.22.</b> Espectros de RMN de <sup>1</sup> H de soluções em D <sub>2</sub> O de (i) Gemini 15 mmol dm <sup>-3</sup> , pH* 6.0; (ii) Al <sup>3+</sup> /8-HQS 2.5:7.5 15 mmol dm <sup>-3</sup> , pH* 5.8; (iii) Gemini/Al/8-HQS 2.9:2.5:7.5 mmol dm <sup>-3</sup> , pH* mistura (2.3), temp. 298 K; (A-complexo [Al(8-HQS)3] <sup>3-</sup> ; * 8-HQS livre).....	56
<b>Figura 3.23.</b> Espectros de RMN de <sup>13</sup> C de soluções em D <sub>2</sub> O de (i) Gemini 15 mmol dm <sup>-3</sup> , pH* 6.0; (ii) Al <sup>3+</sup> /8-HQS 2.5:7.5 15 mmol dm <sup>-3</sup> , pH* 5.8; (iii) Gemini/Al/8-HQS 2.9:2.5:7.5 mmol dm <sup>-3</sup> , pH* mistura (2.3), temp. 298 K; (A-complexo [Al(8-HQS) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup> ; * 8-HQS livre).....	56
<b>Figura 3.24.</b> i) Espectro de absorção de uma solução tamponizada a pH 5.80 do complexo 8-HQS(1E-4M)/Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (5E-5M); ii) Espectro de emissão ( $\lambda_{ex}=367nm$ ) de uma solução tamponizada a pH 5.80 do complexo 8-HQS(1E-4M)/Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (5E-5M).....	58
<b>Figura 3.25.</b> i) Espectro de absorção do complexo 8-HQS(1E-4M)/In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3.33E-5M) com variação de concentração de DTAB; ii) Espectro de emissão ( $\lambda_{ex}=367nm$ ) do complexo 8-HQS(1E-4M)/In (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3.33E-5M) com variação de concentração de DTAB.....	59
<b>Figura 3.26.</b> Dependência da razão I/I <sub>0</sub> do complexo 8-HQS (1E-4M)/In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3.33E-5M) na concentração de DTAB a 530nm.....	60
<b>Figura 3.27 .</b> i) Espectro de absorção do complexo 8-HQS(1E-4M)/In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3.33E-5M) com variação da concentração de CTAB; ii) Espectro de emissão ( $\lambda_{ex}=364nm$ ) do	



complexo 8-HQS(1E-4M)/In (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3.33E-5M) com variação de concentração de CTAB;	
iii) Dependência da da razão I/I <sub>0</sub> na concentração de CTAB a 530nm.....	61
<b>Figura 3.28.</b> Representação das cadeias de CTAB e DTAB.....	62
<b>Figura 3.29.</b> 8-HQS.....	62
<b>Figura 3.30.</b> Estrutura otimizada do complexo [In(HQS) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup> com base em cálculos DFT63	
<b>Figura 3.31.</b> Expansão de 6.5-10 ppm dos espectros RMN de <sup>1</sup> H de soluções em D <sub>2</sub> O de (i) In <sup>3+</sup> /8-HQS 2.5 : 7.5 mmol dm <sup>-3</sup> , pH 4.25, (ii) In <sup>3+</sup> /8-HQS/CTAB 2.5 : 7.5 : 0.5 mmol dm <sup>-3</sup> , (iii) In <sup>3+</sup> /8-HQS/CTAB 2.5 : 7.5 : 1.0 mmol dm <sup>-3</sup> (iv) In <sup>3+</sup> /8-HQS/CTAB 2.5 : 7.5 : 5.0 mmol dm <sup>-3</sup> (v) In <sup>3+</sup> /8-HQS/CTAB 2.5 : 7.5 : 10 mmol dm <sup>-3</sup> , temp. 298 K.....	65
<b>Figura 3.32.</b> Expansão de 100-180 ppm dos espectros RMN de <sup>13</sup> C de soluções em D <sub>2</sub> O de (i) In <sup>3+</sup> /8-HQS 2.5 : 7.5 mmol dm <sup>-3</sup> , pH 4.25, (ii) In <sup>3+</sup> /8-HQS/CTAB 2.5 : 7.5 : 2.5 mmol dm <sup>-3</sup> , temp. 298 K.....	65
<b>Figura 3.33.</b> Expansão de 0-4 ppm dos espectros RMN de <sup>1</sup> H de soluções em D <sub>2</sub> O de (i) In <sup>3+</sup> /8-HQS 2.5 : 7.5 mmol dm <sup>-3</sup> , pH 4.25, (ii) In <sup>3+</sup> /8-HQS/CTAB 2.5 : 7.5 : 0.5 mmol dm <sup>-3</sup> , (iii) In <sup>3+</sup> /8-HQS/CTAB 2.5 : 7.5 : 1.0 mmol dm <sup>-3</sup> (iv) In <sup>3+</sup> /8-HQS/CTAB 2.5 : 7.5 : 5.0 mmol dm <sup>-3</sup> .....	66
<b>Figura 3.34.</b> Expansão de 0-80 ppm dos espectros RMN de <sup>13</sup> C de soluções em D <sub>2</sub> O de (i) CTAB 100 mmol dm <sup>-3</sup> , pH 4.25, (ii) In <sup>3+</sup> /8-HQS/CTAB 2.5 : 7.5 : 10 mmol dm <sup>-3</sup> , temp. 298 K.....	66
<b>Figura 3.35.</b> Expansão de 6.5-10 ppm dos espectros RMN de <sup>1</sup> H de soluções em D <sub>2</sub> O de (i) In <sup>3+</sup> /8-HQS 2.5 : 7.5 mmol dm <sup>-3</sup> , pH 4.25, (ii) In <sup>3+</sup> /8-HQS/DTAB 2.5 : 7.5 : 1 mmol dm <sup>-3</sup> , (iii) In <sup>3+</sup> /8-HQS/DTAB 2.5 : 7.5 : 2.0 mmol dm <sup>-3</sup> (iv) In <sup>3+</sup> /8-HQS/DTAB 2.5 : 7.5 : 10 mmol dm <sup>-3</sup> (v) In <sup>3+</sup> /8-HQS/DTAB 2.5 : 7.5 : 20 mmol dm <sup>-3</sup> , temp. 298 K.....	67
<b>Figura 3.36.</b> Expansão de 100-180 ppm dos espectros RMN de <sup>13</sup> C de soluções em D <sub>2</sub> O de (i) In <sup>3+</sup> /8-HQS 2.5 : 7.5 mmol dm <sup>-3</sup> , pH 4.25, (ii) In <sup>3+</sup> /8-HQS/DTAB 2.5 : 7.5 : 20 mmol dm <sup>-3</sup> , temp. 298 K.....	67
<b>Figura 3.37.</b> Expansão de 0-4 ppm dos espectros RMN de <sup>1</sup> H de soluções em D <sub>2</sub> O de (i) In <sup>3+</sup> /8-HQS 2.5 : 7.5 mmol dm <sup>-3</sup> , pH 4.25, (ii) In <sup>3+</sup> /8-HQS/DTAB 2.5 : 7.5 : 1 mmol dm <sup>-3</sup> , (iii) In <sup>3+</sup> /8-HQS/DTAB 2.5 : 7.5 : 2.0 mmol dm <sup>-3</sup> (iv) In <sup>3+</sup> /8-HQS/DTAB 2.5 : 7.5 : 10 mmol dm <sup>-3</sup> (v) In <sup>3+</sup> /8-HQS/DTAB 2.5 : 7.5 : 20 mmol dm <sup>-3</sup> , temp. 298 K.....	68
<b>Figura 3.38.</b> Expansão de 0-80 ppm dos espectros RMN de <sup>13</sup> C de soluções em D <sub>2</sub> O de (i) DTAB 20 mmol dm <sup>-3</sup> , pH 6.04, (ii) In <sup>3+</sup> /8-HQS/CTAB 2.5 : 7.5 : 20 mmol dm <sup>-3</sup> , temp. 298 K.....	68



<b>Figura 3.39.</b> Espectros de absorção (esquerda) e emissão de fluorescência (direita), a pH 5. i) Adição de 8-HQS a uma solução de urânio ([UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ]= 1E-4 M). ii) Adição de UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> a uma solução de 8-HQS ([8-HQS]= 1E-4 M).....	71
<b>Figura 3.40.</b> Variação da intensidade de fluorescência em função da razão molar [8-HQS]/[UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ].....	72
<b>Figura 3.41.</b> 8-HQS.....	72
<b>Figura 3.42.</b> Espectros RMN de <sup>1</sup> H de soluções em D <sub>2</sub> O de (i) 8-HQS 10 mmol dm <sup>-3</sup> , (ii) U(VI)/8-HQS 10:10 mmol dm <sup>-3</sup> e (iii) , U(VI)/8-HQS 5:10 mmol dm <sup>-3</sup> pH* 5,5, temp. 298K.....	73
<b>Figura 3.43.</b> Espectros RMN de <sup>13</sup> C de soluções em D <sub>2</sub> O de (i) 8-HQS 10 mmol dm <sup>-3</sup> , (ii) U(VI)/8-HQS 10:10 mmol dm <sup>-3</sup> e (iii) U(VI)/8-HQS 5:10 mmol dm <sup>-3</sup> , pH* 5,5, temp. 298K.....	73





# Índice de tabelas

<b>Tabela 3.1.</b> Comprimentos de onda de absorção ( $\lambda_{abs}$ ) e emissão ( $\lambda_{em}$ ) máximo, rendimento quântico de fluorescência ( $\Phi_F$ ) em solução aquosa e tempo de decaimento do tripleto ( $\tau_t$ ) do complexo $M^{n+}/8\text{-HQS}$ (1:n) em etanol, onde $M^{n+}=\text{Al}^{3+}$ , $\text{In}^{3+}$ , $\text{Ga}^{3+}$ and $\text{Zn}^{2+}$ .....	40
<b>Tabela 3.2.</b> Rendimentos Quânticos de Fluorescência do complexo 8-HQS: $\text{Ga}^{3+}$ (3:1) obtidos em diferentes misturas DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$ (v/v), obtidos com excitação a ~310 nm e ~360 nm. A referência foi o sulfato de quinino em 0.5M $\text{H}_2\text{SO}_4$ com $\Phi_F=0.55$ . .....	41
<b>Tabela 3.3.</b> Comparação dos rendimentos quânticos nos complexos $\text{In}/8\text{-HQS}$ com os diferentes surfactantes. A referência utilizada foi o sulfato de quinino numa solução de 0.5M $\text{H}_2\text{SO}_4$ com $\Phi_F=0.55$ .....	62
<b>Tabela 3.4.</b> Deslocamentos químicos RMN de $^1\text{H}$ de CTAB e DTAB em função das suas concentrações em soluções de $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}$ .....	69
<b>Tabela 3.5.</b> Parâmetros RMN de $^1\text{H}$ para 8-HQS e complexos $\text{U(VI)}/8\text{-HQS}$ , pH* 5,5, temperatura 298 K .....	74
<b>Tabela 3.6.</b> Parâmetros RMN de $^{13}\text{C}$ a para 8-HQS e complexos $\text{U(VI)}/8\text{-HQS}$ , pH* 5,5, temperatura 298 K. ....	74



# Abreviaturas

OLED- *do inglês* “Organic light-emission diode”

LED- *do inglês* “Light-emission diode”

PLED- *do inglês* “Polymer Light Emitting Diode”

8-HQS- 8-Hidroxi-5-Sulfoxiquinolina

CTAB- Brometo de cetiltrimetialamônio

DTAB- Brometo dodeciltrimetialamônio

HTMA-PFP- brometo de poli{[9,9-bis(6'-N,N,N-trimetilamônio) hexil]fluoreno-fenileno}

RMN- Ressonância Magnética Nuclear

RMN <sup>1</sup>H- Ressonância Magnética Nuclear de próton

RMN <sup>13</sup>C- Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13

HOMO- *do inglês* “Highest Occupied Molecular Orbital”

LUMO- *do inglês* “Lowest Unoccupied Molecular Orbital”

ITO- *do inglês* “Indium tin oxide”

TFT- *do inglês* “Thin-film transistor”

PV- *do inglês* “Photovoltaic device”

BHJ OPV- *do inglês* “Bulk-heterojunction organic photovoltaic device”

CPE- *do inglês* “Conjugated polyelectrolyte”

SAH- Serina da albumina humana

CMC- Concentração micelar crítica

DMSO- Dimetilsulfóxido

LCD- *do inglês* “Liquid crystal display”

pH- Potencial de hidrogênio iônico

IC- Conversão interna

ISC- Conversão intersistemas

VR- Relaxação vibracional

TC-SPC- *do inglês* “Time-Correlated Single Photon Counting”



# Resumo

Atualmente, uma área de interesse crescente, é o desenvolvimento de compostos que respondam seletivamente a íons metálicos, com potencial aplicação em dispositivos optoeletrônicos (OLEDs), sensores, díodos emissores de luz (LEDs) e em sistemas fotovoltaicos de conversão de energia.

Neste trabalho, estudou-se a interação da 8-Hidroxi-5-Sulfoxiquinolina (8-HQS) com quatro íons metálicos ( $M^{n+} = Ga^{3+}, In^{3+}, Zn^{2+}$  e  $Al^{3+}$ ) a qual revelou a formação de complexos aniônicos de diferentes estequiometrias. Estes complexos promovem alterações significativas nas propriedades fotofísicas da 8-HQS. A adição de surfactantes catiónicos, como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e o brometo dodeciltrimetilamônio (DTAB), e de gemini dicatiónico, como o dibrometo de hexanodil- $\alpha, \omega$ -bis(dodecildimetilamônio) (gemini 12-6-12), resultam num aumento do rendimento quântico de fluorescência dos complexos metálicos. No caso do gemini observou-se, embora a experiência não tenha sido realizada nas condições ideais, que no sistema 8-HQS/ $Al^{3+}$  pode existir interação com o gemini acompanhadas por mudanças conformacionais. No DTAB e no CTAB verificou-se que há um aumento da concentração do complexo 1:2  $[In(HQS)_2]^-$ , relativamente ao complexo 1:3,  $[In(HQS)_3]^{3-}$  ou, muito provavelmente, uma alteração da dinâmica de troca entre os dois complexos. Foi ainda estudada a possibilidade de transferência de energia de um polieletrólito conjugado, brometo de poli{[9,9-bis(6'-N,N,N-trimetilamônio) hexil]fluoreno-fenileno} (HTMA-PFP), para os complexos metálicos, 8-HQS: $M^{n+}$ . A eficiência deste processo depende do metal, assim como do solvente utilizado.

Por fim, estudou-se a interação do ião urânio ( $UO_2^{2+}$ ) com a 8-HQS, onde se observou o efeito da adição da 8-HQS a uma solução urânio, e o efeito da adição de ião urânio a uma solução de 8-HQS. Verificou-se que existe a formação de um complexo não fluorescente com estequiometria de duas moléculas de 8-HQS para uma de urânio.

Estes estudos foram realizados recorrendo a técnicas de Espectroscopia de Absorção UV/Vis, Fluorescência de Estado Estacionário e de Estado Dinâmico, *Flash Photolysis* e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN de  $^1H$  e  $^{13}C$ ). A combinação de todas estas técnicas permitiu uma caracterização estrutural e pormenorizada destes sistemas.



# Abstract

One area of increasing current interest is the development of compounds that selectively respond to metal ions, with potential applications in optoelectronic devices (OLEDs), sensors, light-emitting diodes (LEDs) and photovoltaic energy conversion systems.

In this study, we looked at interaction of 8-hydroxy-5-sulfoxiquinoline with four metal ions ( $M^{n+} = Ga^{3+}, In^{3+}, Zn^{2+}$  e  $Al^{3+}$ ), and showed the formation of anionic complexes of various stoichiometries. These complexes promote significant changes in the photophysical properties of 8-HQS. The addition of cationic surfactants, such as cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) and a di-cationic gemini 0 (gemini 12-6-12) lead to an increase in fluorescence quantum yield of the metal complexes. In the case of the gemini, although the experience has not been carried out in ideal conditions, it was observed, that the interaction 8-HQS/ $Al^{3+}$  system and the surfactant with gemini may be accompanied by conformational changes. With DTAB and CTAB, we found that there is an increase in the concentration of the 1:2 complex  $[In(HQS)_2]^-$ , relative to the, 1:3 complex  $[In(HQS)_3]^{3-}$ , accompanied most likely by, a change in the dynamics of exchange between the two complexes.

The possibility of energy transfer from a conjugated polyelectrolyte, poly {[9,9-bis (6'-N, N, N-trimethylammonium)hexyl]fluorene-phenylene} bromide (HTMA-PFP) to electrostatically associated metal complexes, 8-HQS: $M^{n+}$  was also studied. The efficiency of this process depends on both the metal and, the solvent used.

Finally, we studied the interaction between the 8-HQS and the uranyl ion ( $UO_2^{2+}$ ), where we observed the effects of the addition of 8-HQS to a solution of uranyl ion, and the addition of uranyl ion to a solution of 8-HQS. We conclude, that a non-fluorescent complex is formed with a stoichiometry of two 8-HQS to each uranyl ion.

These studies were performed using a variety of techniques, specifically UV/Vis Absorption Spectroscopy, Steady State and time resolved Fluorescence, Flash Photolysis, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR of  $^1H$  e  $^{13}C$ ). The combination of all these techniques allowed the detailed structural and photophysical characterization of these systems.





# **Capítulo I**

## **Introdução**

---

# 1.1. Polímeros

O vocábulo polímero tem origem na língua grega, tendo *poli* o significado muitos e *meros* o de partes.

Os polímeros podem ser também designados de macromoléculas de elevado peso molecular, que são formadas a partir da polimerização de unidades estruturais menores (monómeros) que podem ser idênticas ou não. Normalmente as ligações entre os monómeros são covalentes. Quando um polímero é sintetizado apenas com uma espécie de monómeros esta estrutura é chamada de homopolímero, caso apresente espécies diferentes de monómeros, o polímero é designado de copolímero<sup>1</sup>. As unidades monoméricas num copolímero podem ser distribuídas de quatro formas, alternadas, ao acaso, distribuídas em blocos e por fim modificadas por um enxerto, para que um dos monómeros possa ser inserido no suporte principal de outra cadeia de monómeros<sup>2</sup>.

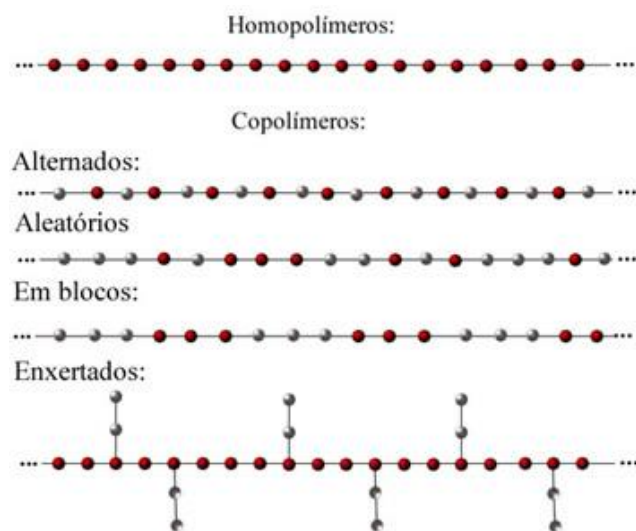


Figura 1.1. Configurações possíveis das estruturas poliméricas

Em contraste, os polímeros atrás descritos, em bloco e polímeros inseridos na cadeia principal usualmente exibem propriedades características de cada um dos homopolímeros constituintes, onde o interesse em copolímeros em bloco surge devido à competição entre propriedades de cada bloco, cada um deles com propriedades distintas. Estes copolímeros apresentam algumas propriedades únicas que surgem devido à ligação/ligações químicas entre as sequências de homopolímeros que os impede de agir de forma completamente independente uma da outra<sup>3</sup>.

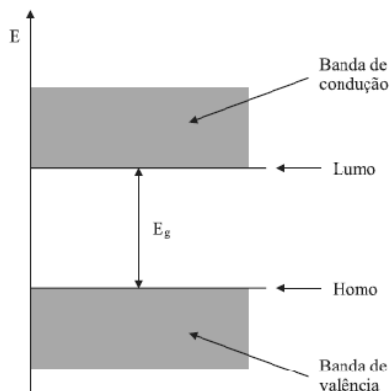
## 1.2. Polímeros conjugados

As moléculas conjugadas são aquelas em que há deslocalização dos elétrons  $\pi$  na cadeia polimérica, é ainda possível ver este efeito através da teoria das ligações de valência, onde existe uma alternância entre ligações simples e ligações duplas. A sobreposição das orbitais  $\pi$  das ligações duplas permitem uma deslocalização dos elétrons no sistema conjugado através do efeito de ressonância. Isto é, quanto maior a conjugação na molécula, menor é a diferença de energia entre os níveis energéticos  $\pi \rightarrow \pi^*$  e maior será o comprimento de onda de absorção e emissão da molécula aquando do estudo experimental<sup>4</sup>.

Um polímero conjugado pode ser considerado um polímero semiconductor alterando assim as suas características enquanto polímero, dado que a sua principal função é ser um material isolante. As orbitais  $\pi$  e  $\sigma$  dos monómeros da cadeia polimérica compõem a banda de valência desse polímero e os orbitais  $\pi^*$  compõem a banda de condução permitindo assim a mobilidade de cargas pela cadeia polimérica<sup>5</sup>. Os limites destas bandas podem ser designados segundo a Teoria das Orbitais Moleculares, pelos orbitais HOMO e LUMO, respetivamente.

Podemos tratar a estrutura eletrónica de polímeros conjugados como moléculas, utilizando a Teoria das Orbitais Moleculares, ou como semicondutores com a Teoria de Bandas.

Dentro da Teoria de Bandas, a esta diferença de energias HOMO e LUMO é chamada de hiato energético (“band gap”) do semiconductor ( $E_g$ ) como se pode observar na figura 1.2. Quando temos luz que seja constituída por fotões e esta incide sobre um material semiconductor com esta energia superior a  $E_g$ , são removidos elétrons da banda de valência e transferidos para a banda de condução, sendo assim caracterizada a absorção desse fotão. Por vezes os elétrons na banda de condução, voltam à banda de valência, mas para que isso aconteça é necessário que exista um estado desocupado, esse retorno à banda de valência ocorre através da emissão de um fotão de energia igual a  $E_g$ , este comportamento explica o deslocamento do comprimento de onda máximo de emissão em relação ao comprimento de onda máximo de absorção, esta propriedade despertou o interesse para o seu uso em optoeletrónica (estudo e aplicação de aparelhos eletrónicos que fornecem, detetam e controlam luz)<sup>6</sup>.



**Figura 1.2.** Diagrama de energias de um material semiconductor. De forma análoga aos semicondutores inorgânicos, os polímeros conjugados apresentam uma lacuna (“gap”) de energia  $E_g$  que separa a banda de valência (originada de orbitais  $\pi^*$ ). Os limites dessas bandas correspondem respectivamente ao HOMO e ao LUMO<sup>6</sup>

Neste ponto podemos falar ainda do Modelo do Excitão, sendo a principal diferença entre este modelo e a Teoria de Bandas clássica, é que no primeiro caso a correlação energética elétron-elétron é muito importante, e no segundo caso os parâmetros dominantes envolvem o acoplamento de elétrons aos fonões da rede (vibrações). Num sentido mais lato, se tivermos um verdadeiro modelo de banda, o acoplamento do spin do elétron não é relevante, e não se pode falar de estados singuleto e tripleto<sup>7</sup>.

### 1.2.1. Aplicações dos Polímeros Conjugados

Em 1977, foi descoberta a condutividade nos materiais poliméricos<sup>8</sup>, nomeadamente o poli(acetileno), onde os sistemas  $\pi$ -conjugados são o foco principal da investigação e da indústria eletrónica. O poli(acetileno) tem limitação em termos de estabilidade, atualmente existem polímeros conjugados de elevada estabilidade. Os polímeros conjugados também têm propriedades óticas e espectroscópicas interessantes, incluindo, em alguns casos a fluorescência e as propriedades optoeletrónicas de polímeros semicondutores podem ser utilizadas no fabrico de aparelhos eletrónicos e fotónicos orgânicos.

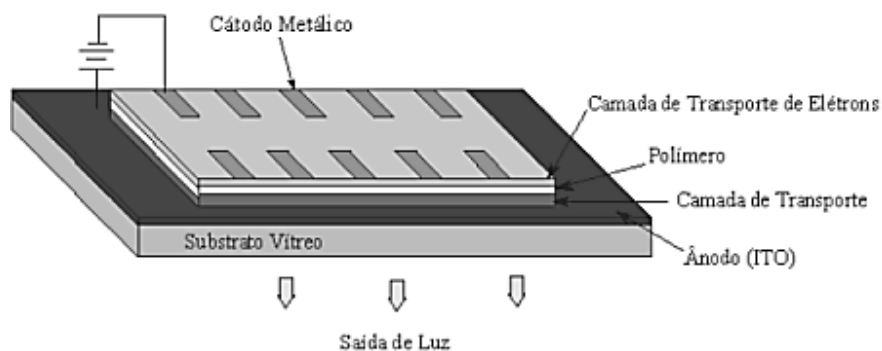
A pesquisa acerca dos polímeros conjugados aumentou consideravelmente aquando da descoberta do aumento substancial da condutividade através da dopagem química<sup>9</sup>, sendo a descoberta mais importante a de eletroluminescência para aplicações em LEDs.

Os aparelhos optoeletrónicos de base orgânica têm como função, não a de

substituir os aparelhos de base de silício, mas sim permitir o fabrico de determinados aparelhos optoeletrónicos (ou parte deles) a custos inferiores, ou então, trazer funcionalidades que com o silício seriam difíceis, como por exemplo flexibilidade, baixa densidade, resistência ao impacto e transparência ótica, salienta-se ainda a mais importante aplicação dos polímeros conjugados em PLEDs em ecrãs de televisão e de computadores portáteis.

A estrutura mais vulgar de um díodo polimérico emissor de luz (do inglês *“Polymer Light Emitting Diode”*- PLED) consiste num filme polimérico emissor, que está em contacto com uma camada metálica que constitui o cátodo e o ânodo. Sendo o cátodo responsável pela injeção de eletrões na matriz polimérica, este é geralmente um metal com baixo potencial de ionização (por exemplo, alumínio, cálcio ou magnésio). A outra face do filme está em contacto com o ânodo, sendo constituída por uma liga metálica de alto potencial de ionização, esta é responsável pela injeção de carga positiva (“lacunas”). A liga metálica é muito fina e transparente e muitas vezes constituída por óxido de estanho e índio (ITO), esta será depositada sobre um substrato, também ele transparente (vidro ou filme polimérico inerte), por onde a luz será transmitida para o exterior<sup>10</sup>.

Na Figura 1.3. é possível observar os principais componentes de um aparelho eletroluminescente.



**Figura 1.3.** Esquema de um dispositivo eletroluminescente com os constituintes da sua estrutura

Os díodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) tem vindo a substituir, de forma gradual, a utilização de semicondutores inorgânicos. Esta substituição tem vindo a ser feita, porque os OLEDs comparativamente aos LEDs compostos por materiais inorgânicos apresentam vantagens, tais como, necessitam de menor voltagem, podem ser produzidos com áreas maiores, apresentam maior eficiência luminosa, são leves e brilhantes, têm uma emissão multicolor, a área emissiva é muito maior, o custo de fabrico é menor e são de fácil manuseamento.

O desenvolvimento de LEDs apresenta também algumas limitações inclusive em termos comerciais, que residem na eficiência, estabilidade a longo prazo, intervalos de cores disponíveis e facilidade de processamento. Apesar dos polímeros orgânicos conjugados serem já uma realidade na aplicação de LEDs, as suas propriedades óticas e fotofísicas ainda não são completamente compreendidas, em parte, devido à sua complexidade.

Os estados excitados formados em materiais luminescentes orgânicos típicos apresentam propriedades fotofísicas semelhantes à dos cromóforos orgânicos. Os parâmetros fotofísicos estudados podem ser aplicados na caracterização dos dispositivos eletroluminescentes.

Nos últimos anos, tem surgido imensa literatura sobre os OLEDs principalmente focada na eficiência eletroluminescente em filmes orgânicos e polímeros conjugados. O maior desafio continua a ser, no entanto, a necessidade de melhorar significativamente o desempenho e a durabilidade de díodos emissores de luz orgânicos azuis, verdes, vermelhos e brancos em monitores e sistemas luminosos<sup>11</sup>.

Recentemente, existiram também avanços no desenvolvimento de polímeros semicondutores para transporte de carga em transístores de película-fina (TFT do inglês *thin-film transistor*) e produção de energia em células fotovoltaicas “bulk-heterojunction” (PV)<sup>9</sup>.

Os TFT são uma alternativa de baixo custo aos transístores de silício amorfo hidrogenado para aplicações em diversas áreas, como por exemplo nos circuitos da driver de barramento de dados, nas aplicações de microeletrónica de baixo nível (p.e. na descoberta da frequência de rádio, sensores, entre outros).

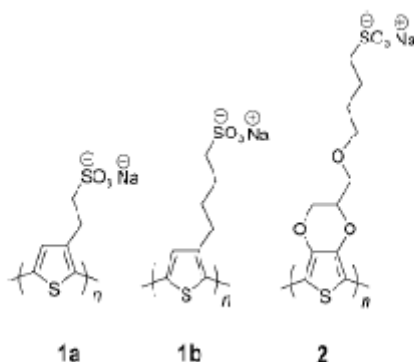
As células fotovoltaicas orgânicas “bulk-heterojunction” (BHJ OPV) podem competir com tecnologias à base de silício amorfo, porque o peso por unidade é muito mais baixo devido à densidade, tendo havido um crescimento exponencial ao longo dos últimos anos, com uma eficiência de conversão de energia que ultrapassa os 8%<sup>9</sup>, estas células podem ser tão eficientes como um aparelho fotovoltaico inorgânico<sup>12</sup>.

De salientar que a utilização de material de base orgânica na construção de TFT e de BHJ PV tem como vantagens, permitir que estes se compatibilizem com substratos de plástico, são leves e podem ser fabricados dispositivos eletrónicos robustos e flexíveis, são semitransparentes, de fácil integração noutros produtos, tempos de retorno energético baixo, assim como pouco impacto ambiental durante o fabrico<sup>9,12</sup>.

## 1.3. Polieletrólitos Conjugados

Os polieletrólitos conjugados (CPE do inglês *conjugated polyelectrolyte*) são polímeros que na sua estrutura contêm ligações duplas conjugadas e cadeias laterais com grupos carregados o que faz com que estes tenham características óticas e eletrônicas únicas e solubilidade em água e solventes polares<sup>5</sup>. Estes polieletrólitos conjugados podem apresentar uma absorção intensa no visível<sup>13,14</sup>, bem como uma alta fluorescência<sup>15</sup>.

A pesquisa sobre polieletrólitos conjugados foi começada em 1987 por Wudl, Heeger e Jonh Reynolds que descobriram polímeros que eram condutores e solúveis em água<sup>16</sup>.



**Figura 1.4.** Polímeros condutores: 1a- 3-(2-sulfonatoetil)-substituído; 1b- politiofeno; 2- poli(4-(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-il-metoxi)-1- ácido butanosulfônico)<sup>16</sup>

Os polieletrólitos conjugados tendem a ser extremamente sensíveis às mudanças no seu ambiente físico e químico. Devido a estas características uma das suas principais utilizações é em sensores químicos e biológicos, pois têm a vantagem de ser altamente sensíveis com tempos de vida de luminescência curtos e com a possibilidade de amplificar a transferência de energia de fluorescência ou *quenching*<sup>17</sup>.

No entanto, estes polímeros têm algumas características hidrofóbicas e isso deve-se essencialmente às ligações conjugadas e às interações  $\pi$ - $\pi$  entre as cadeias adjacentes do polímero e por isso a solubilidade destes em água é muito limitada.

Os polieletrólitos podem ser classificados de três formas de acordo com os grupos iônicos presentes nas cadeias laterais, assim sendo, podem ser chamados de, aniônicos, catiónicos e zwitteriônicos, possuindo estes últimos grupos com cargas positivas e negativas na mesma cadeia.

É importante realçar, que uma das principais diferenças entre os CPE e os

polímeros conjugados neutros é que possuem grupos iônicos na sua estrutura (tais como sulfatos, carboxilatos, entre outros) o que faz com haja um aumento da sua solubilidade em água e outros solventes polares<sup>18</sup>.

Devido a esta combinação de propriedades óticas e elétricas tornam os polieletrólitos conjugados materiais úteis para muitas aplicações. São utilizados por exemplo, como díodos emissores de luz, em células fotovoltaicas<sup>16</sup> e podem ser processados em impressoras de jato a tinta de alta resolução.

As propriedades fotofísicas dos CPE são estudadas, com o intuito da sua aplicação em sensores químicos e biológicos assim como em aparelhos optoeletrônicos orgânicos. Os espectros de absorção e de fotoluminescência são semelhantes entre polímeros conjugados e os CPEs com o mesmo grupo principal mas com diferentes grupos laterais<sup>16</sup>.

A agregação dos CPE apresenta-se como um problema sério nas aplicações em que se utilizam as propriedades eletroluminescentes, dado que, estes têm a tendência de agregar em soluções aquosas ou solventes orgânicos polares, o que resulta numa alteração das suas propriedades fotofísicas (p.e. diminuição do rendimento quântico da fluorescência, entre outros), o que limita a sua utilização nas áreas dos sensores assim como dos dispositivos emissores de luz. Uma solução deste problema passa pela adição de co-solventes orgânicos ou surfactantes<sup>19</sup>. Esta adição traduz-se em diferentes efeitos nas suas propriedades óticas. Quando se adiciona um polímero a uma solução de surfactante este pode induzir a sua agregação, já quando se utilizam co-solventes o que se verifica é que são eficazes na quebra de agregados formados pelos CPEs<sup>20</sup>.

Contudo, saber como controlar a sua agregação seria muito vantajoso, por exemplo no caso dos sensores, a agregação poderá ter um papel fundamental na agregação induzida por *quenching*, enquanto a formação de agregados por *self-assembly* poderá ser relevante para a nanoestruturação em várias aplicações eletrónicas do dispositivo.

### **1.3.1. Aplicações de polieletrólitos conjugados**

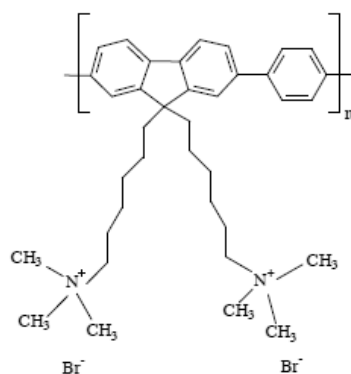
Uma das possíveis aplicações dos polieletrólitos conjugados é nos díodos emissores de luz (LEDs), dispositivos onde a luz pode ser produzida ou controlada eletronicamente. Nos LEDs a luz é produzida através de um fenómeno chamado eletroluminescência. A introdução de CPEs em aparelhos optoeletrônicos permite novas oportunidades de fabrico assim como novas funções. Recentemente descobriu-se que os CPEs catiónicos tinham capacidade para ser uma camada de injeção e transporte de



elétrons. Os CPEs têm carga iônica, e têm particular relevância devido ao efeito de redistribuição de campos elétricos dentro de um dispositivo com possível movimento de iões e alterar a capacidade de trabalho do eléctrodo através do alinhamento das camadas dipolares das interfaces composto orgânico/metal<sup>21</sup>.

Os CPEs oferecem algumas vantagens como por exemplo, a sua capacidade de injetar elétrons o que leva a uma melhoria significativa de desempenho do dispositivo, assim como a sua solubilidade em solventes polares e insolubilidade em solventes apolares o que permite um processamento ortogonal de um dispositivo com várias camadas por um tratamento “wet-processing”. Uma possível desvantagem é a presença de contra-iões, o movimento destes pode ser usado para criar junções p-n, em combinação com a função de aceitação do metal presente na dupla camada do dispositivo (heterojunção). Contudo, este movimento de contra-iões causa problemas nos dispositivos OLED devido à criação de cargas desnecessárias<sup>22</sup>.

O CPE utilizado neste trabalho foi o brometo de poli{[9,9-bis(6'-N,N,N-trimetilamónio)hexilo]fluoreno-fenileno} (HTMA-PFP) (sintetizado em laboratório pelo professor Ricardo Mallavia da Universidade Miguel Hernández em Elche, Espanha), a utilização do polímero HTMA-PFP deve-se ao facto deste ser um copolímero catiónico que alterna grupos fenileno e fluoreno, sendo a estrutura do monómero do polímero apresentado na figura 1.5.



**Figura 1.5.** Estrutura do brometo de poli{[9,9-bis(6'-N,N,N-trimetilamónio)hexil]fluoreno-fenileno} (HTMA-PFP)

Em 2007, *Maria Montserín et al.* estudaram a interação entre o HTMA-PFP e surfactantes de n-álquil sulfonato de sódio com cargas opostas.

As interações entre o polímero e o surfactante fazem com que estes tenham comportamentos complexos que dependem da concentração do surfactante. A baixas concentrações observa-se um forte quenching estático de fluorescência, que aparenta

estar associado à formação de agregados entre as cadeias neutralizadas do polímero que interagem com o surfactante. Já em contraste com o que aconteceu, acima da concentração micelar crítica do surfactante, existe um grande aumento da fluorescência, o que em alguns casos, fez com que originasse intensidades mais elevadas do que na ausência do surfactante. Estas alterações na fluorescência do HTMA-PFP, em função da concentração do n-alkil sulfonato, é importante para a compreensão das interações do sistema polímero-surfactante, e os agregados formados podem ser importantes em novos sistemas para aplicação deste polieletrólito conjugado<sup>23</sup>.

Em 2010, *Maria José Martínez-Tomé et al.* mostraram que através da interação entre HTMA-PFP e a serina da albumina humana (SAH), existe uma alteração nas propriedades espectroscópicas do HTMA-PFP e na fluorescência intrínseca da SAH. Os espectros de absorção e fluorescência mostram que existe formação de complexos polímero-proteína entre o HTMA-PFP e a SAH, através de interação eletrostática entre as cadeias catiónicas do HTMA-PFP e a superfície negativamente carregada da proteína. A estabilização do complexo é verificada através de um aumento do sinal de fluorescência do HTMA-PFP o que indica que as forças hidrofóbicas contribuem para esta estabilização<sup>24</sup>.

Já em 2016, *H.D.Burrows et al.* estudaram a interação entre o HTMA-PFP e o  $[Al(8-HQS)_3]^{3-}$  com surfactantes alquilamônio. Observaram que em soluções aquosas, o HTMA-PFP forma agregados de polímero mal estruturados. O n-dodecil pentaóxietilenoglicol éter ( $C_{12}E_5$ ), tem a capacidade de quebrar os agregados formados pelo CPE de base polifluorada com concentrações de surfactante acima da CMC. As interações polímero-surfactante resultam na formação de agregados de micelas cilíndricas contendo cadeias isoladas de polímero<sup>25</sup>.

Estes polialquilfluorenos são polímeros conjugados que emitem luz de cor azul e assim podem ser utilizados em LEDs para iluminação ou então em mostradores luminosos, uma vez que possuem elevados rendimentos quânticos de fluorescência, uma boa estabilidade térmica, tendência em formar estruturas ordenadas e são solúveis num grande número de solventes<sup>26</sup>.

## 1.4. Surfactantes

A designação de surfactante é uma abreviação para agente ativo de superfície, pois este tipo de material tem a capacidade de absorver em superfícies e interfaces, sendo que a interface é a fronteira entre duas fases imiscíveis e uma superfície é uma interface em que uma dessas duas fases é gasosa.

Estes podem também ser chamados de agentes tensoativos, porque reduzem as tensões superficiais nas soluções em que se encontram.

Os surfactantes são anfífilicos, sendo constituídos por duas partes, uma que é solúvel num solvente específico (parte solvofílica), esta parte é polar e pode ser iónica ou não iónica e uma segunda que é insolúvel (parte solvofóbica), que pode ser ramificada ou linear, sendo o grau de ramificação, o posicionamento do grupo polar e o tamanho da cadeia propriedades a ter em conta para a definição das propriedades físico-químicas do surfactante em questão. Quando o solvente é água falamos em parte hidrofílica e hidrofóbica, respetivamente. A parte hidrofílica pode ser chamada como “cabeça” e a parte hidrofóbica como “cauda”.

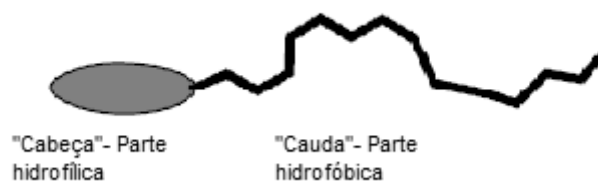
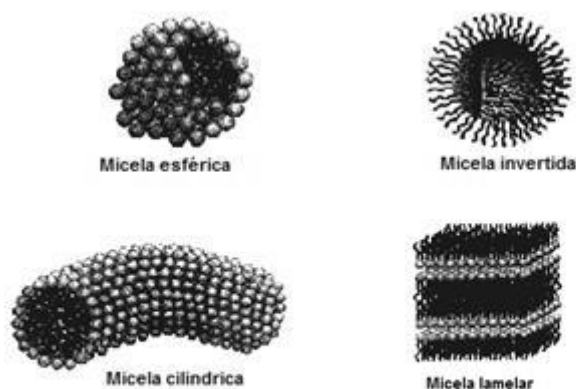


Figura 1.6. Esquema de um surfactante

A adição de surfactantes à água reduz a tensão superficial desta até atingir um limite. Podemos dizer que chegamos ao limite quando a superfície está coberta de surfactante e se vê a formação de agregados na solução, estes agregados podem ser chamados de micelas. Quando se quer evitar o contacto entre as cadeias hidrofóbicas do surfactante e o solvente polar, utiliza-se a formação de micelas reduzindo assim a energia livre do sistema. Os surfactantes nas micelas não têm contribuição para a redução da tensão superficial na interface.

A concentração para a qual se começam a formar micelas é chamada de *Concentração Micelar Crítica* (CMC), sendo esta uma característica fundamental de cada surfactante. A CMC depende de vários fatores tais como, do tamanho da cadeia do surfactante, do grupo polar do surfactante, da valência dos contra-íões e da

temperatura. Nas micelas, os grupos hidrofóbicos estão orientados para o interior interagindo uns com os outros enquanto a “cabeça” hidrofílica é orientada para o exterior, interagindo assim com o solvente polar. Existe também a possibilidade de existirem micelas invertidas no caso dos solventes serem apolares <sup>2</sup>.



**Figura 1.7.** Diferentes estruturas micelares que podem ser formadas<sup>2</sup>

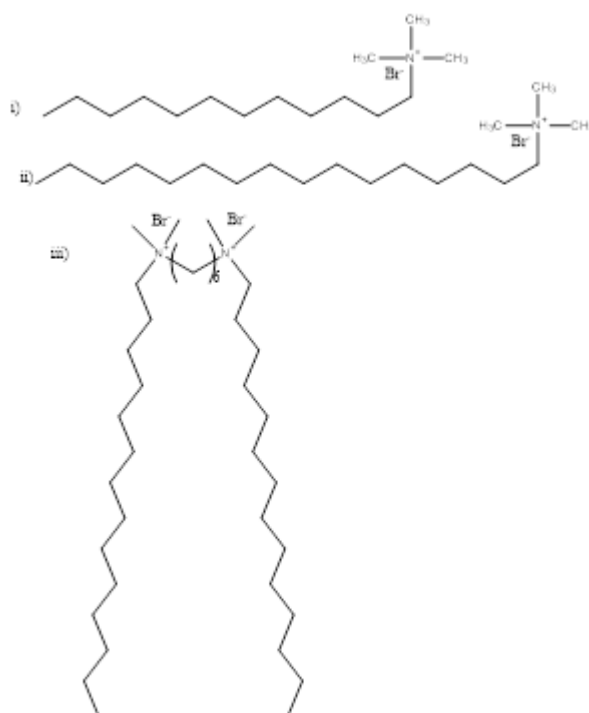
Os surfactantes podem ainda ser classificados de acordo com a carga do seu grupo polar, existindo assim quatro tipos de surfactantes, os aniônicos, os catiónicos, os não-iônicos e por fim os zwitteriônicos. Pode dizer-se que os surfactantes aniônicos são os que existem em maior quantidade, sendo que o grupo polar destes encontra-se carregado negativamente e os grupos polares que neles se encontram são carboxilatos, sulfatos, sulfonatos ou fosfatos e os contra-íões utilizados mais frequentemente são o sódio, potássio, amónio ou cálcio.

Neste trabalho foram utilizados três surfactantes diferentes, o brometo de cetiltrimetilamónio, CTAB, o brometo dodeciltrimetilamónio, DTAB, que são surfactantes catiónicos, cujas estruturas moleculares são,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$  onde para o DTAB o  $n=8$  com uma  $\text{CMC}= 1.56 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  e no CTAB  $n=12$  com uma  $\text{CMC}=9.20 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ . As micelas catiónicas do CTAB e do DTAB são carregadas positivamente  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ .

Utilizou-se também um surfactante catiónico gemini, que contém duas cadeias hidrofóbicas e contém duas “cabeças” ligadas covalentemente através de uma cadeia separadora, o gemini 12-6-12. Tem-se dado muita atenção às aplicações práticas deste tipo de surfactantes porque apresentam  $\text{CMC}$ 's muito baixos em comparação com o seu surfactante monomérico correspondente, além de proporcionar um aumento da atividade de superfície. Os surfactantes gemini tem duas cargas separadas por um

espaçador, fazendo corresponder a distância entre as cargas para a separação entre monómeros em polieletrólitos conjugados com cargas opostas, assim pode ser possível produzir materiais funcionais interessantes<sup>27</sup>.

O surfactante gemini dibrometo de hexanodiil- $\alpha$ ,  $\omega$ -bis(dodecildimetilamônio) dicatiónico utilizado neste trabalho tem a estrutura molecular  $(C_mH_{2m+1}N^+(CH_3)_2)(CH_2)_s(Br^-)_2$ , onde o  $m$  é o número de carbonos e o  $s$  o número de carbonos da cadeia alquílica espaçadora, o gemini utilizado tem  $m=12$  e  $s=6$  e  $CMC=9.40 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .



**Figura 1.8.** Estrutura dos surfactantes utilizados durante o trabalho de laboratório, i) DTAB; ii) CTAB, iii) Gemini  
12-6-12

## 1.5. Interação entre polieletrólitos e surfactantes

Na adição de surfactantes à solução de um CPE existe interação intercadeias, o que leva a alterações conformacionais. Estas alterações podem conduzir a diferentes efeitos nas propriedades óticas dos polieletrólitos conjugados<sup>28,29</sup>.

As interações podem ter dois comportamentos distintos, o polieletrólito pode ser incorporado dentro das micelas do surfactante, isolando assim a molécula polimérica, ou,

abaixo da CMC há neutralização de cargas e formação de agregados mistos. Os fatores que influenciam a agregação, são a carga, as interações hidrofóbicas e as restrições estereoquímicas.

Quando a diferença da CMC entre o surfactante puro e o surfactante em solução com polieletrólito é muito pequena, e apesar desta pequena diferença, observa-se uma alteração do comportamento das propriedades fotofísicas do CPE, onde se observam bandas de absorção mais estreitas, deslocação do máximo de absorção e emissão para o azul, bem como um aumento do rendimento quântico e do tempo de vida de fluorescência.

Em geral, os polímeros são utilizados em sistemas de controlo de reologia, em sistemas de estabilidade ou para manipulação de adsorção à superfície. As interações entre as misturas são estabelecidas entre forças eletrostáticas, dipolares e hidrofóbicas. Quando adicionamos surfactantes a um sistema que contém um polímero com carga oposta, existem fortes interações eletrostáticas e são mencionadas como “sistema de interação muito forte”, sendo estas forças muito importantes no sistema com cargas opostas de polímero-surfactante. A formação do complexo polieletrólito-surfactante tem origem em ligações eletrostáticas, sendo ainda mais estabilizada por interações hidrofóbicas da “cauda” do surfactante. Neste processo, o contra-íon do polieletrólito é substituído pelo íon do surfactante, e o local de ligação entre o surfactante e o polieletrólito forma um par íon neutro. A atração eletrostática é intensa nesta associação, o que torna a ligação bastante favorável, e a sua dependência da densidade de carga iónica do eletrólito. As propriedades conformacionais e a dinâmica por trás das cadeias dos polieletrólitos são determinados pelo grau de ionização, e pela concentração de contra-íões e sua distribuição<sup>30</sup>.

Quando o surfactante está na presença de polieletrólitos carregados com carga contrária à sua começam a formar agregados, quando a concentração de surfactante ultrapassa a sua concentração crítica de agregação (cac do inglês *critical aggregation concentration*). A agregação de polieletrólitos e surfactantes com cargas contrárias dependem das propriedades de ambos.

Os sistemas surfactante-CPE podem no entanto formar várias estruturas, no que se refere a estruturas agregadas nestes sistemas, o “modelo do colar de pérolas”, na presença de surfactante formam agregados micelares discretos ao longo de toda a cadeia de polímero<sup>2</sup>, no caso deste modelo os CPEs têm que ser flexíveis e não pode ser aplicado aos polifluorenos porque a cadeia aromática é bastante rígida.

Se a um homopolímero adicionarmos uma pequena quantidade de grupos hidrofóbicos, como por exemplo, cadeias alquílicas, leva a que polímeros anfífilos

tenham a tendência para se auto-associarem através de interação hidrofóbica. Esta agregação fraca leva a alterações reológicas como por exemplo, uma mudança na viscosidade<sup>2</sup>.

Ao adicionarmos surfactante este vai ter uma forte interação com os grupos hidrofóbicos do polímero, que conduz a uma associação reforçada entre as cadeias do polímero, e portanto, a um aumento da viscosidade. Se a concentração de surfactante for muito elevada, perde-se o efeito da viscosidade<sup>2</sup>.

No ano de 2003, com o intuito de descrever estas alterações, *Levigne et. al.*<sup>31</sup> introduz o termo “*surfactochromicity*”. Estes sistemas CPE-surfactante apresentam grande interesse hoje em dia, isto porque, em muitos dos casos permitem a melhoria das propriedades óticas dos polieletrólitos conjugados, e conseqüentemente as suas aplicações.

Em 2007, *Monteserín et. al.*, estudou a interação entre o polieletrólito conjugado catiónico, o HTMA-PFP em misturas de DMSO e água e surfactantes aniônicos, e este, verificou que para concentrações de surfactante abaixo do CMC, a neutralização da carga do polímero através do surfactante leva à formação de agregados, o que leva ao “*quenching*” da fluorescência do polímero. Em contra-ponto, quando temos concentrações acima da CMC do surfactante existe um aumento da fluorescência do polímero, aumento este que demonstra a quebra dos agregados.

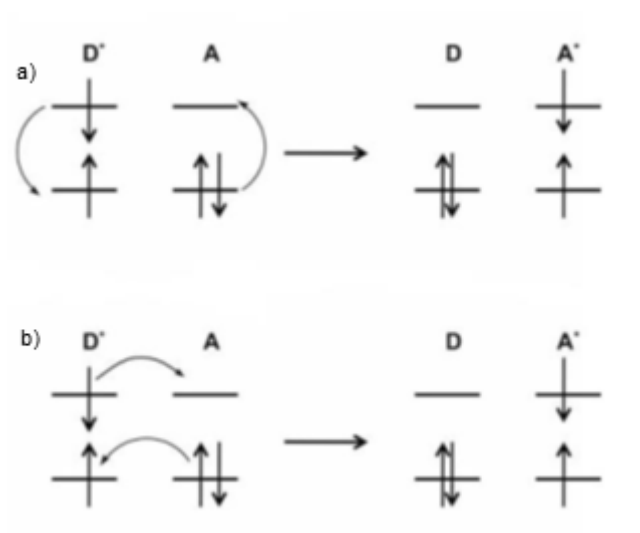
## 1.6. Transferência de Energia

O termo transferência de energia é usado para descrever a transferência de excitação eletrônica de uma espécie química (átomo, molécula, ião e radical) para outra, igual ou diferente, ou entre grupos de uma mesma molécula<sup>32</sup>. Este fenómeno comumente constitui uma parte de processos mais complexos, tais como fluorescência<sup>33,26</sup>, entre outros.

Devido a propriedades fotoluminescentes dos polímeros conjugados e com o uso de dopantes adequados é possível selecionar a cor de emissão para todo espectro visível. O processo ocorre através da transferência de energia eletrônica do polímero no estado excitado para o aceitador e a emissão ocorre a partir do estado excitado do dopante.

A transferência de energia pode ocorrer de duas formas, através dos mecanismos de Förster e Dexter. Para qualquer um dos mecanismos anteriores o dopante deve possuir uma energia mais baixa do que a do estado excitado do polímero<sup>7</sup>.

A transferência do tipo Förster envolve o acoplamento dipolo-dipolo entre um doador e um aceitador de energia, exigindo uma sobreposição dos espectros de emissão do polímero e o espectro de absorção do dopante, o qual deve ter um coeficiente de absorção molar notável. Sendo assim, este mecanismo tem elevada importância para transferência de energia singlete-singlete observada em PLEDs normais. Este tipo de transferência de energia dá origem à emissão a partir do estado singlete (fluorescência). A transferência do tipo Dexter envolve um mecanismo de permuta de elétrons. É de notar que os modelos de Förster e Dexter envolvem um número de simplificações, em particular quando se trata de sistemas que envolvem dipolos pontuais. Além da cor do LED, também baseado na transferência de energia pode ser observado um aumento da eficiência de eletroluminescência<sup>7,34</sup>.

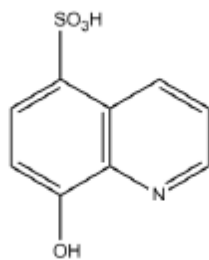


**Figura 1.9.** a) Transferência de energia do tipo Förster; b) Transferência de energia do tipo Dexter<sup>17</sup>

## 1.7. Ligando 8-Hidroxi-5-Sulfoxiquinolina, 8-HQS

A molécula de 8-HQS, representada na figura 1.10. é um derivado aniônico bem caracterizado da 8-Hidroxiquinolina, diferindo desta pela presença do grupo sulfonato, utilizado para aumentar a solubilidade da molécula e dos seus complexos fluorescentes em água. Estes ligandos, constituem uma família de ligandos orgânicos bidentados com capacidade de formar estruturas complexas e estáveis com a maioria dos cátions metálicos<sup>35</sup>.





**Figura 1.10.** Representação da molécula 8-HQS

Esta molécula apresenta uma baixa intensidade de fluorescência, o que pode ser relacionado pela reação de foto-tautomerização que pode ocorrer, isto é, no estado excitado um próton do grupo hidroxilo é transferido para o átomo de azoto produzindo uma espécie zwitteriônica (não emissiva). No entanto, os complexos formados com iões metálicos são espécies fluorescentes <sup>26</sup>. A 8-HQS coordena com os metais através dos grupos quinolina (N) e hidroxilo (O) desprotonados (pKa 4.09 e 8.66, respetivamente).

Relativamente à absorção dos complexos metálicos na gama UV/Vis, pode dever-se a várias transições, à transição d-d do ião metálico, no caso de metais de transição, a uma transição entre as orbitais do ligando (transição n- $\pi^*$  ou  $\pi$ - $\pi^*$ ) ou ainda transição de transferência de carga metal-ligando, ligando-metal, ligando-ligando e metal-metal.

Diferentes materiais eletroluminescentes com diferentes estruturas, com boa estabilidade térmica e fotoquímica, têm sido desenvolvidos com vista a serem usados como camadas de um OLED<sup>36-38</sup>. O primeiro díodo orgânico a ser estudado foi o Al(III) tris(8-hidroxiquinolina) (Alq<sub>3</sub>) em 1987<sup>39</sup> e, desde essa altura que os complexos quelatos de metais orgânicos têm adquirido especial importância pela sua estabilidade térmica, pelas suas propriedades luminescentes e por serem bons transportadores de eletrões<sup>40-42</sup>.

Os complexos formados entre a 8-HQS e os metais devem ter alta estabilidade termodinâmica e cinética, para poderem competir com agentes quelantes biológicos, como a transferrina por exemplo, para a coordenação do ião metálico e assim podem ser aplicados em investigações na área das doenças neurodegenerativas <sup>43</sup>.

A 8-HQS é uma excelente candidata a aplicações no campo das formulações farmacêuticas, em medicamentos para tratamento de cancro em particular, em inibidores de crescimento de tumores. Os ligandos 8-hidroxiquinolatos são também utilizados como um sorvente seletivo de metais tóxicos, o que faz com que haja interesse em combinar as aplicações de deteção e adsorção em áreas em que seja

necessário tratar águas de superfície. Por todas estas aplicações é necessário proceder à especiação completa dos sistemas<sup>43</sup>.

## 1.8. Iões metálicos utilizados no estudo das reações de complexação

### 1.8.1. Alumínio

O alumínio a seguir ao oxigénio e ao silício é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre. Este possui número atómico 13 e massa atómica 27. É considerado um metal leve com elevada condutividade elétrica, resistente à corrosão e baixo ponto de fusão, é também facilmente reciclado o que é atualmente relevante<sup>44</sup>.

O alumínio é tóxico para os seres humanos, dependendo da concentração e do nível de exposição, podendo causar graves problemas de saúde sobretudo a nível do sistema nervoso central, demência, perda de memória entre outros.

Neste metal o estado de oxidação mais estável é o  $Al^{3+}$  este, forma complexos estáveis com ligandos doadores de oxigénio ou azoto, e assim, pode ser considerado um metal duro.

Um dos objetivos deste trabalho é o estudo do efeito da adição de surfactantes ao complexo de  $Al(NO_3)_3$  com a 8-Hidroxi-5-Sulfoxiquinolina (8-HQS).

Como se verificou experimentalmente, o complexo de 8-HQS com  $Al(III)$  é termicamente estável, são excelentes transportadores de eletrões além de terem propriedades de luminescência únicas, o que os torna ótimos candidatos para a constituição de OLEDs<sup>45</sup>. Tem uma estequiometria de 1:3 de  $Al^{3+}$  e 8-HQS respetivamente, sendo que o isómero mais comum à temperatura ambiente à qual se trabalhou é o isómero *meridional* apresentando assim a sua estrutura na figura 1.11.

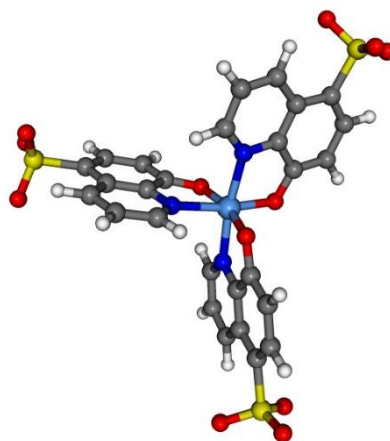


Figura 1.11. Isómero meridional do complexo  $[Al(HQS)_3]^{3-}$  <sup>43</sup>

## 1.8.2. Zinco

Este metal é o vigésimo terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, possui número atômico 30 e massa atômica 65, à temperatura ambiente encontra-se no estado sólido.

Neste metal o estado de oxidação mais comum é o  $Zn^{2+}$ , formando complexos tetracoordenados na maioria das vezes, os ligandos são doadores de oxigênio, azoto e enxofre podendo formar também complexos com haletos.

O zinco é um elemento essencial para a sobrevivência dos organismos vivos, aparece sempre como um cátion divalente nos sistemas biológicos, e é o segundo metal de transição mais abundante no corpo humano. O zinco apresenta um papel fundamental na regulação do metabolismo celular, apresentando uma grande concentração no cérebro humano, sendo firmemente sequestrado pelas proteínas.

Quando ocorre alteração no metabolismo dos organismos vivos, o  $Zn^{2+}$  torna-se tóxico, surge então o interesse na sua quantificação, particularmente em concentrações muito baixas, quer no meio ambiente, em amostras fisiológicas assim como em produtos alimentares.

Neste estudo, tendo em conta as propriedades luminescentes que os complexos de zinco apresentam com ligandos hidroxiaromáticos, investigou-se utilizações para o 8-Hidroxi-5-Sulfoxiquinolina (8-HQS) onde se verificou que este tinha potencial no desenvolvimento de sensores que sejam sensíveis a pequenas concentrações de  $Zn^{2+}$ , tanto em águas superficiais assim como em fluidos biológicos<sup>46</sup>. O complexo de 8-HQS e  $Zn^{2+}$  apresenta uma estequiometria de 2:1 respetivamente, e a coordenação de dois ligandos de água, como se representa na figura 1.12.

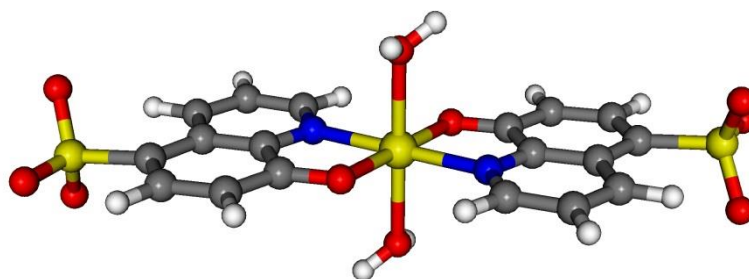


Figura 1.12. Geometria otimizada do complexo  $[Zn(HQS)_2]^{2-}$ <sup>46</sup>

Estudou-se ainda a interação de surfactantes com o complexo  $[Zn(HQS)_2]^{2-}$ .

### 1.8.3. Gálio

O gálio, que é do mesmo grupo do Al, não existe na forma pura na natureza, encontra-se frequentemente na forma de óxido hidratado em diversos minerais<sup>47</sup>. Do ponto de vista da poluição ambiental, o gálio é considerado um metal tóxico, mas muito insolúvel<sup>48</sup>.

O estado de oxidação mais comum no gálio tal como no alumínio é o +3. Os números de coordenação possíveis nos complexos de gálio, tendo em conta o ligando em questão, são 3, 4, 5, 6, correspondendo este último ao Ga(III) hexacoordenado<sup>49</sup>. A complexação do Ga(III) é dominada por ligandos contendo átomos doadores de oxigénio ou azoto. O gálio é considerado um metal duro<sup>47</sup>.

O gálio tem um papel importante nas mais diversas áreas, como por exemplo em vários materiais e aplicações na área biomédica, sendo o segundo metal a exibir propriedades contra tumores malignos em humanos, sendo as aplicações mais importantes em LEDs e lasers como o GaAs.

O gálio(III) apresenta características de coordenação semelhantes a outros iões de metais do grupo 13, como por exemplo o  $Al^{3+}$  e o  $In^{3+}$ .

Os complexos metálicos formados entre Ga(III) e 8-HQS, estão a surgir como uma alternativa nos componentes em aparelhos optoeletrónicos, incluindo os díodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), estes têm também potencial como sensores muito sensíveis e seletivos para deteção de metais<sup>50</sup>.

O complexo formado entre o  $Ga^{3+}$  e a 8-HQS apresenta uma estequiometria de 1:3 respetivamente, como se mostra na figura abaixo.

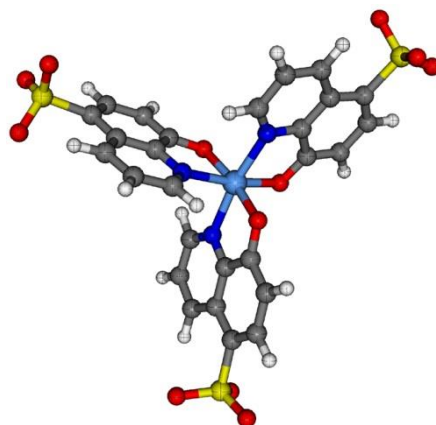


Figura 1.13. Isômero meridional do complexo  $[Ga(HQS)_3]^{3-}$ <sup>50</sup>

## 1.8.4. Índio

O índio (do latim *indicum*, *índigo* ou *ani*) é um elemento químico de símbolo In de número atômico 49 (49 prótons e 49 elétrons) e de massa atômica 114,8 u.a. À temperatura ambiente, o índio encontra-se no estado sólido.

É um metal do grupo 13, tal como o gálio e o alumínio da classificação periódica dos elementos, durante o estudo vão observar-se diferenças importantes na complexação, e também na fotofísica dos três metais devido ao efeito do átomo pesado.

O índio é pouco abundante, maleável, facilmente fundível, quimicamente semelhante ao alumínio e gálio, porém mais parecido com o zinco. A principal fonte de obtenção do índio é a partir das minas de zinco.

O seu estado de oxidação mais característico é o  $In^{3+}$ , ainda que apresente o estado  $In^+$  em alguns compostos.

Durante os anos 80 o interesse pelo índio despertou, sendo utilizado como fosfato de índio em semicondutores e películas delgadas de óxidos de índio e estanho para o desenvolvimento de displays de cristais líquidos (LCD), por último e mais importante é a utilização do ITO (*Indium Tin Oxide*) um eletrodo transparente que é utilizado na maioria dos aparelhos optoeletrônicos.

Outras aplicações:

- No fabrico de ligas metálicas de baixo ponto de fusão. Uma liga de 24% de índio com 76% de gálio é líquida a temperatura ambiente.
- Para produzir fotocondutores, transístores de germânio e retificadores.
- Formação de espelhos, tão bons como os de prata, porém mais resistentes à corrosão.
- O óxido de índio emprega-se no fabrico de painéis eletroluminosos (LEDs).
- O isótopo radioativo  $^{111}In$  é utilizado na medicina nuclear.

Neste trabalho estudou-se o efeito do pH no complexo de  $\text{In}^{3+}$  com 8-HQS, viu-se ainda o efeito da adição de surfactantes a este complexo. A estequiometria formada pelo complexo é de 1:3 de  $\text{In}^{3+}$  e de 8-HQS, respetivamente.

### 1.8.5. Urânio

O urânio é o elemento natural mais pesado na crosta terrestre, sendo mais abundante que o ouro e a prata.

O urânio natural (U) aparece na natureza sob a forma de três isótopos,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$ , contudo o único isótopo em que ocorre fissão é no  $^{235}\text{U}$  cuja percentagem da sua massa no urânio natural é de 0,7%, onde o  $^{238}\text{U}$  é esmagadoramente o mais abundante com 99% da massa total do urânio.

Antes de 1940, o urânio era utilizado sobretudo como agente de coloração e os minérios que continham urânio eram explorados principalmente devido ao seu conteúdo em rádio (Ra) e/ou vanádio (V). A maior parte do urânio foi descartado com os rejeitos da extração minéria. Quando a fissão nuclear foi descoberta o valor comercial do urânio aumentou consideravelmente<sup>51</sup>.

O urânio é o segundo actínideo mais comum a seguir ao tório, contudo o urânio tem mais aplicações que este último.

O urânio apresenta os estados de oxidação U(III), U(IV), U(V) e U(VI), sendo o U(VI) o mais importante, geralmente na forma do ião uranilo,  $\text{UO}_2^{2+}$ . A química de coordenação dos actínideos tem muita importância para o desenvolvimento de novos extratores para a separação e purificação de iões actínideos da radiação que provém da energia nuclear, assim como para o desenvolvimento de tecnologias de armazenamento de resíduos de material radioativo. O urânio é utilizado mais vulgarmente como fonte de energia em reatores de fissão nuclear. Este tem uma grande preferência para formar duas ligações axiais com o oxigénio, para formar a espécie linear de uranilo  $\text{UO}_2^{2+}$  no seu estado de oxidação +6 que é um dos estados de oxidação mais estáveis e mais importantes deste elemento. O ião uranilo apresenta boa estabilidade e forma vários complexos com vários ligandos doadores como o oxigénio, o azoto e o enxofre<sup>52</sup>.

Estudou-se a complexação do uranilo com a 8-HQS.

## 1.9. Objetivos do trabalho

O objetivo principal deste trabalho é a caracterização estrutural e fotofísica dos complexos formados entre os iões  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  com 8-Hidroxi-5-Sulfoxiquinolina (8-HQS) com surfactantes catiónicos como o gemini 12-6-12, o brometo de cetiltrimetialamónio, CTAB e o brometo dodeciltrimetialamónio, DTAB e ainda com um polieletrólito conjugado, o HTMA-PFP.

Tendo em conta as possíveis aplicações em dispositivos optoeletrónicos (OLEDs), sensores, díodos emissores de luz (LEDs) e em sistemas fotovoltaicos de conversão de energia solar, fez-se o estudo da complexação dos sistemas, metal/ligando, metal/ligando/surfactante e metal/ligando/polieletrólito conjugado, recorrendo a técnicas de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Espectroscopia de Absorção UV/Visível e de Fluorescência e estudos do estado tripleto utilizando Flash Photolysis.

Os estudos com RMN tiveram como objetivo a recolha de informação sobre a natureza dos complexos, as suas estequiometrias e os locais de coordenação do ligando. Os estudos efetuados por Espectroscopia de absorção UV/Visível, a Fluorescência e o estudo do estado tripleto, pretendeu-se obter uma caracterização fotofísica preliminar dos complexos. Pela combinação de todos os resultados, o objetivo é compreender os fatores envolvidos nos processos radiativos para otimizar as propriedades fotofísicas.

# **Capítulo II**

## **Materiais e Métodos Utilizados**

---



## 2.1. Reagentes e solventes utilizados

Nome sistemático ou comum ou abreviatura	Fórmula Química	Fabricante do Reagente
Nitrato de Alumínio(III)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	May e Baker LDT
Nitrato de Zinco	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
Nitrato de Índio hidratado	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Nitrato de Gálio hidratado	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Aldrich Chem. Co.
Nitrato de Uranilo	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
8-Hidroxi-5-Sulfoxiquinolina, (8-HQS)	$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_4\text{S}$	Sigma-Aldrich
Brometo de poli{[9,9-bis(6'-N,N,N-trimetilamónio)hexil]fluoreno-fenileno}, (HTMA-PFP)	$\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{Br}_2$	Sintetizado em laboratório pelo Professor Ricardo Mallavia de acordo com o protocolo descrito em <sup>53-55</sup>
Brometo de dodeciltrimetilamónio, (DTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	Sigma
Brometo de cetiltrimetilamónio, (CTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	Sigma
dibrometo de hexanodil- $\alpha$ , $\omega$ -bis(dodecildimetilamónio)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_6(\text{Br}^-)_2$	Sintetizado em laboratório pelo Prof. Eduardo Marques de acordo com o método de Menger <sup>56</sup>
Dimetil Sulfóxido, (DMSO)	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	Sigma-Aldrich
Água mili-Q		
Óxido de deutério, ( $\text{D}_2\text{O}$ )	$^2\text{H}_2\text{O}$	Acros-Organics
Etanol, (EtOH)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Fisher-Scientific
Naftaleno	$\text{C}_{10}\text{H}_8$	Panreac
Acetato de Sódio	$\text{CH}_3\text{COONa}$	Absolve

## 2.2. Métodos Utilizados

### 2.2.1. Espectroscopia de Absorção Ultravioleta/Visível

A espectroscopia do UV/Visível é uma técnica em que se faz incidir radiação eletromagnética na região de comprimento de onda de 200 a 800 nm (na região do ultravioleta e do visível) sobre matéria e esta é capaz de absorver, a absorção de radiação nesta faixa de comprimentos de onda é limitada a um determinado tipo de grupos funcionais, os cromóforos. Isto ocorre devido à interação entre a radiação e as moléculas, que induz transições entre diferentes estados eletrônicos quando a energia da radiação eletromagnética que incide sobre a molécula é igual à diferença de energia entre o estado eletrônico fundamental e o estado excitado da molécula. Assim, a espectroscopia de absorção no UV/Visível promove a passagem de um elétron desde uma orbital molecular de menor energia (HOMO) para uma orbital de maior energia (por exemplo a LUMO), onde normalmente se observam várias transições no espectro de absorção. Esta é então uma técnica que se baseia na energia de excitação (ou comprimento de onda) que é necessária para a transição de elétrons entre orbitais moleculares<sup>4</sup> e a probabilidade de transição é medida em termos de absorvância e o coeficiente de absorção molar.

Esta técnica é quantitativa, uma vez que a radiação absorvida por uma espécie (absorvância) depende diretamente da sua concentração na amostra, relação descrita pela *lei de Beer-Lambert* (equação 1):

$$A = \frac{I_0 - I}{I_0} = \epsilon bc$$

Equação 1

Onde A é a absorvância, I e I<sub>0</sub> são a intensidade da radiação transmitida e a intensidade da radiação incidente respectivamente; o  $\epsilon$  é o coeficiente de absorção molar (cm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>L), b o caminho ótico (cm) e c é a concentração da substância (molL<sup>-1</sup>)<sup>57</sup>.

A lei de Beer/Lambert-Bouger é uma lei limite no sentido que só é válida para concentrações baixas de analito.

No caso dos ligandos, as bandas de absorção são correspondentes a transições de elétrons em orbitais não ligantes,  $n$ , ou ligantes,  $\pi$ , para orbitais anti-ligantes ( $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$ )<sup>57</sup>. Relativamente aos complexos metálicos, a absorção de radiação Ultravioleta ou Visível pode ser resultante de uma ou mais das seguintes transições:

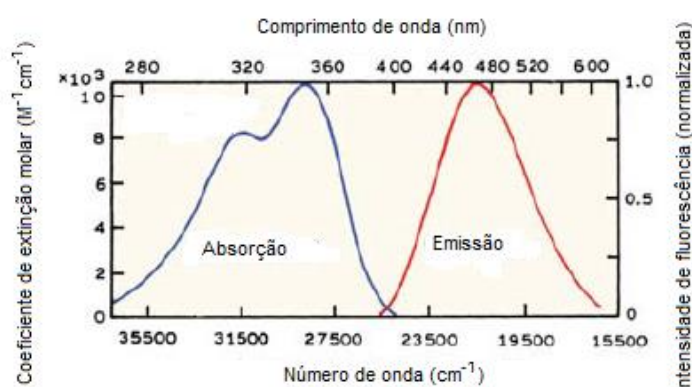
- Transições nas orbitais do íon metálico, no caso de metais de transição são transições *d-d*, com os lantanídeos podem ter transições *f-f*;
- Transição entre orbitais do ligando;
- Transição de transferência de carga ligando-metal, metal-ligando, ligando-ligando, metal-metal.

Estas transições são dependentes do íon metálico, do ligando, dos átomos envolvidos na coordenação e da geometria do complexo<sup>57</sup>.

Os espectros de absorção na zona do UV/Visível foram obtidos no espectrómetro Shimadzu U.V. 2100, assim como no espectrómetro Cary 5000 da Agilent Technologies. Para tais medições utilizaram-se células de quartzo, com percurso ótico de 1 cm, à temperatura ambiente e nos comprimentos de onda compreendidos entre 300nm a 800nm.

## 2.2.2. Espectroscopia de Fluorescência

A fluorescência, de uma forma geral, é um fenômeno molecular em que uma substância absorve fótons (radiação eletromagnética) e quase instantaneamente, emite radiação por transição para um estado menos energético, e conseqüentemente com emissão de luz a um maior comprimento de onda. Este fenômeno pode ser descrito como sendo a excitação para um nível superior (estado excitado) e depois um retorno a um estado energético inferior (estado fundamental), acompanhado pela emissão de fótons.



**Figura 2.1.** Exemplo de um espectro de Absorção e Emissão (sulfato de quinino em 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

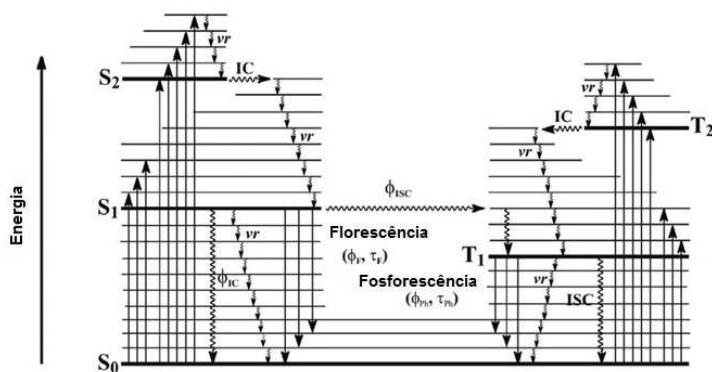
A luminescência está dividida em fluorescência e fosforescência, que podem ser também designados de processos radiativos, estando cada uma delas dependente da natureza dos estados eletrônicos envolvidos no processo.

À luminescência em que o estado excitado é singuleto,  $S_n$ , onde o spin do elétron na orbital excitada mantém o seu valor original, chama-se fluorescência (Figura 2.2.). Quando a orientação do elétron que foi excitado ao estado superior é invertida (estado excitado tripleto,  $T_n$ ) chama-se fosforescência (Figura 2.2.)<sup>4</sup>. Esta transição eletrônica é proibida pela regra de spin  $\Delta S=0$ , e tem menor probabilidade. A consequência é que o tempo de vida de fosforescência (varia tipicamente entre os milissegundos e os segundos) é manifestamente superior ao tempo de vida de fluorescência (aproximadamente 10 ns).



**Figura 2.2.** Representação do estado fundamental e dos estados excitados singuleto e tripleto de uma molécula<sup>4</sup>

Após as moléculas terem absorvido energia radiante no comprimento de onda característico e de terem sido excitadas para o estado eletrônico superior ( $S_n$ ), tem de perder o excesso de energia para regressarem ao estado eletrônico fundamental ( $S_0$ ). Pela *regra de Kasha*, a molécula é desativada por relaxação através dos níveis vibracionais de estados eletrônicos com multiplicidade igual, até se atingir o primeiro nível vibracional do estado singuleto de menor energia ( $S_1$ -Figura 2.3.). A este processo de relaxamento dá-se o nome de conversão interna<sup>58</sup>. O diagrama de *Jablonski* (ou *Jablonski-Perrin*) é onde vemos representados estes processos.



**Figura 2.3.** Diagrama de Jablonski: vr- relaxação vibracional; IC- conversão interna; ISC- cruzamento intersistemas; S<sub>0</sub>- estado fundamental; S<sub>1</sub>- primeiro estado excitado singuleto; S<sub>2</sub>- segundo estado excitado singuleto; T<sub>1</sub>- primeiro estado excitado tripleto; T<sub>2</sub>-segundo estado excitado tripleto<sup>7</sup>

Os processos não-radiativos envolvem a transição de um estado eletrônico para outro, mas na ausência de radiação eletromagnética. Assim, de acordo com a multiplicidade de spin, pode ocorrer conversão interna (IC) quando há transição entre dois estados com a mesma multiplicidade de spin, sem emissão do fóton (S<sub>n</sub> → S<sub>0</sub>). O cruzamento intersistemas (ISC) é também um processo não-radiativo, na medida em que ocorre transferência de elétrons entre estados de diferentes multiplicidades de spin (T<sub>n</sub> → S<sub>0</sub>). Pode ocorrer também a relaxação vibracional (vr) em que a molécula excitada perde rapidamente o seu excesso de energia vibracional, devido às colisões com outras moléculas, o que é manifestado por liberação de calor<sup>7,58</sup>.

Os espectros de emissão foram obtidos através do espectrómetro Spex Industries Inc., modelo Fluorolog DM 3000 F, utilizando para esse efeito células de quartzo com o percurso ótico de 1 cm.

### 2.2.3. Rendimento Quântico de Fluorescência (Φ<sub>F</sub>)

O rendimento quântico de fluorescência (Φ<sub>F</sub>) aparece como um parâmetro característico e importante da fluorescência. Esta pode ser definida pela razão dada entre o número de fótons emitidos por fluorescência e o número de fótons absorvidos (moléculas excitadas)<sup>32</sup>, que pode variar entre 1 e 0, outro parâmetro característico é o seu tempo de vida que tipicamente varia entre 10<sup>-12</sup> e 10<sup>-7</sup> s (1 ps-100 ns).

O rendimento quântico de fluorescência de uma dada substância pode calcular-se indiretamente por comparação com o rendimento quântico de fluorescência de um padrão escolhido adequadamente. O composto de referência deve ter um rendimento quântico de fluorescência (Φ<sub>F</sub>(ref)) bem definido e deve absorver em zonas espectrais

idênticas às do composto em estudo<sup>32,58</sup>.

Considerando que *cp* se refere à solução cujo rendimento quântico de fluorescência pretendemos determinar e *ref* se refere à solução que serve de referência, tem-se:

$$\Phi_F(cp) = \frac{\int I(\lambda)^{cp} d\lambda}{\int I(\lambda)^{ref} d\lambda} \times \frac{D.O.^{ref}}{D.O.^{cp}} \times \frac{n^2(cp)}{n^2(ref)} \times \frac{fd(cp)}{fd(ref)} \times \Phi_F(ref)$$

Equação 2

Onde:

- D.O.<sup>cp</sup> corresponde à densidade ótica do composto e D.O.<sup>ref</sup> corresponde à densidade ótica de referência. A densidade ótica é, geralmente, considerada idêntica à absorvância;
- $\int I(\lambda)^{cp}$  é o valor da área do espectro de emissão de fluorescência do composto em estudo e  $\int I(\lambda)^{ref}$  o valor da área do espectro de emissão de fluorescência da referência;
- $n^2(cp)$  e  $n^2(ref)$  correspondem aos índices de refração dos solventes nos quais se encontram dissolvidos o composto e a referência, respetivamente.

Se o tempo de vida da fluorescência é relativamente grande, a expressão para o cálculo de  $\Phi_F(cp)$  inclui um fator correctivo designado de fator de desarejamento  $f_d$ , onde  $f_d(cp)$  é o fator de desarejamento para o composto e  $f_d(ref)$  o fator de desarejamento para a referência<sup>59</sup>.

## 2.2.4. Fotólise por relâmpago (do inglês “Flash Photolysis”)

A *Flash Photolysis* é uma técnica útil para o estudo de espécies transientes em sistemas químicos e biológicos, como os estados excitados e radicais, que têm um tempo de vida muito curto para ser detetado pelas técnicas de absorção convencionais.

É usado um forte pulso de luz de radiação ultravioleta ou visível para excitar eletronicamente a amostra, e a seguir a observação do sistema por um método analítico, que frequentemente envolve espectroscopia de absorção. A técnica foi introduzida em 1949 por Norrish e Porter, e neste tempo eram usadas lâmpadas de descarga, o que limita a resolução temporal, que é regulada principalmente pela

duração do pulso de excitação, para os microssegundos. Contudo, com o desenvolvimento das técnicas de laser pulsado no lugar da excitação flash, a resolução temporal tem sido reduzida progressivamente até aos picossegundos e femtossegundos<sup>17</sup>.

A luz do laser pulsado incide nas moléculas da amostra num comprimento de onda específico para ser absorvida, assim, estas passam ao seu estado excitado. O laser deve ser muito intenso para que se produza uma grande concentração de espécies transientes, e a duração do pulso de luz deve ser muito curta, igual ou inferior aos tempos de vida dos transientes em estudo, pois algumas moléculas encontram-se no estado excitado apenas durante alguns nanossegundos ou picossegundos<sup>60</sup>.

A interação do laser com a amostra, por vezes, leva a mudanças irreversíveis, o que implica a substituição da amostra e a mesma ser utilizada apenas para uma única análise.

Contudo, algumas reações são reversíveis. Muitas vezes com esta técnica tem que se desarejar a amostra, isto é, retirar todo o oxigénio existente na célula e substituí-lo por azoto ou árgon, pois o oxigénio pode reagir facilmente com os estados excitados ou outros transientes produzidos, causando efeitos nos decaimentos<sup>60</sup>.

Uma vantagem da excitação com laser é que a luz monocromática leva à seletividade de excitação. Assim, a flash photolysis tornou-se num método extremamente útil que é bastante utilizado na investigação de muitas espécies transientes, como por exemplo bi-radicais, fotoisómero e fototautómeros, bem como estados excitados e radicais<sup>17</sup>.

Este método é utilizado para caracterizar os estados tripletos dos sistemas e os rendimentos quânticos do estado tripleto podem ser calculados pela equação 3.

$$\Phi_T = \frac{\varepsilon_{TT}^{padr\tilde{a}o}}{\varepsilon_{TT}^{amostra}} \times \frac{\Delta OD_{TT}^{amostra}}{\Delta OD_{TT}^{padr\tilde{a}o}} \times \Phi_T^{padr\tilde{a}o} \quad \boxed{\text{Equação 3}}$$

Onde  $\varepsilon_{TT}^{padr\tilde{a}o}$  e  $\varepsilon_{TT}^{amostra}$  representam os coeficientes de absorção molar do estado tripleto do padrão e da amostra, respetivamente.  $\Delta OD_{TT}^{padr\tilde{a}o}$  e  $\Delta OD_{TT}^{amostra}$  são as diferenças da absorção transiente entre o estado singleto e o estado tripleto do padrão e da amostra respetivamente<sup>61</sup>.

Os estudos de *Flash Photolysis* realizaram-se num aparelho de Laser Flash Photolysis Reaction (LKS 6.0) utilizando células de quartzo com percurso ótico de 1 cm.

## 2.2.5. Decaimento de Fluorescência

O decaimento de fluorescência obtido por *Time-Correlated Single Photon Counting (TC-SPC)* é uma técnica utilizada para medir o tempo de decaimento de um composto e seus processos de desativação no estado excitado. Nestas condições a amostra é exposta a um pulso de luz onde a largura do pulso é menor do que o tempo de decaimento da amostra. A intensidade do decaimento é conseguida através de um sistema de deteção a grande velocidade que permite que a intensidade seja medida no regime temporal muito baixo, na zona dos nanossegundos e picossegundos<sup>4,57</sup>.

O tempo de vida de fluorescência,  $\tau_{exp}$ , é o tempo que uma molécula resiste no estado excitado antes de emitir um fóton e é definido em termos de tempo que a população das moléculas excitadas decai até  $1/e$ . Existe uma relação entre  $\tau_{exp}$  e as constantes de velocidade de desativação radiativa,  $k_f$ , e não radiativa,  $k_{nr}$ , onde,  $\tau_{exp}=1/(k_f + k_{nr})$ . O valor de  $k_f$  relaciona-se com a probabilidade de uma transição e, pode ser estimado a partir do coeficiente de absorção molar.

O tempo de vida de fluorescência é o tempo que uma molécula fica no estado excitado antes de emitir um fóton.

Esta apresenta-se como uma técnica vantajosa porque necessita de baixa intensidade de emissão, assim como, a medida de dados de um elevado número de decaimentos permite uma ótima razão sinal/ruído e um tratamento estatístico de grande rigor. É uma técnica sensível, onde a resposta não está limitada à largura do pulso ou ao fotomultiplicador<sup>58</sup>.

O decaimento de fluorescência obteve-se no TC-SCP de fabrico próprio do Departamento de Química da Universidade de Coimbra com resolução temporal de picossegundos com excitação a 381nm e colhidos a três comprimentos de onda (470, 550, 600nm).

## 2.2.6. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

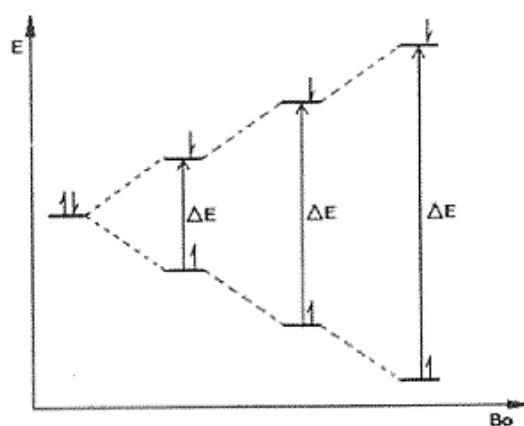
A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica baseada no estudo das propriedades físicas e químicas da matéria e explora as propriedades magnéticas de spin dos núcleos atômicos do composto em análise<sup>62</sup>. Esta permite obter informação estrutural e dinâmica sobre a matéria.

Em química, o RMN é frequentemente usado para análise da estrutura dos compostos usando técnicas uni ou bidimensionais simples. É uma técnica não destrutiva,



que permite analisar compostos orgânicos e alguns inorgânicos.

O RMN explora as propriedades de spin nuclear de alguns átomos. Quando o núcleo tem spin  $I = \frac{1}{2}$  (por exemplo  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , entre outros), chama-se dipolar. Quando  $I > \frac{1}{2}$ , são quadrupolares. Os spins dos núcleos dos átomos rodopiam em torno do seu eixo, gerando o seu próprio campo magnético. Estes núcleos estão dispostos de forma aleatória, mas sob influência de um forte campo magnético externo, são obrigados a alinhar-se em orientações específicas. Estas orientações alinhadas com o campo magnético caracterizam-se por terem diferentes níveis energéticos. Ao voltarem à sua orientação original os núcleos libertam energia, emitindo uma radiação característica. Este fenómeno denomina-se *Ressonância Magnética Nuclear*<sup>63</sup>.



**Figura 2.4.** Desdobramento dos níveis de energia para núcleos com  $I = \frac{1}{2}$  num campo magnético  $B_0$

Tal como os eletrões possuem número quântico de spin, os núcleos de  $^1\text{H}$  e de alguns isótopos também o possuem. O núcleo do hidrogénio comporta-se como um eletrão em que o seu spin é  $\frac{1}{2}$  e pode assumir os estados  $+\frac{1}{2}$  e  $-\frac{1}{2}$ , o que pressupõe a existência de dois momentos magnéticos. O sinal de RMN resulta, assim, da diferença entre a energia absorvida pelos spins que efetuam uma transição do estado de menor energia para o estado de maior energia e a energia emitida pelos mesmos que simultaneamente efetuam uma transição do nível de energia superior para o nível energético inferior. O sinal é então proporcional à diferença populacional entre os estados considerados<sup>64,65</sup>. Uma vez que a capacidade de detetar estas pequenas diferenças populacionais é acentuada, a espectroscopia de RMN é um método sensível<sup>65</sup>.

Em RMN existe acoplamento spin-spin, este é provocado pelas influências

magnéticas dos átomos de hidrogénio adjacente aos átomos responsáveis pelo sinal elétrico. Quando estamos na presença de um acoplamento entre dois prótons forma-se um sinal duplo (*duplete*), entre três prótons forma-se um sinal triplo (*triplete*) e assim sucessivamente. Os sinais múltiplos (mais de 7 ou 8) são designados frequentemente como *multipletos*<sup>66</sup>.

Os estudos de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C foram realizados num espectrómetro de 500 MHz (Bruker Avance III HD), usando sw de 6000 Hz, tempos de aquisição de 5,0 s.

## 2.3. Preparação das soluções

A primeira parte do trabalho incidiu na conclusão dos estudos iniciados no estágio de mestrado e como tal, inicialmente estudou-se o efeito do pH no sistema In/8-HQS.

Para este trabalho, a solução aquosa de In/8-HQS foi preparada para que a estequiometria fosse de 1:3 como tal, a concentração de In<sup>3+</sup> é de 3.33E-5M e de 8-HQS é 1E-4M. Para variar o pH preparam-se duas soluções, uma de HCl a 0.05M e outra de NaOH a 0.1M.

Na segunda parte do trabalho, fizeram-se estudos com brometo de poli{[9,9-bis(6'-N,N,N-trimetilamónio) hexil]fluoreno-fenileno} (HTMA-PFP), este foi dissolvido numa solução DMSO/H<sub>2</sub>O 90/10 (v/v), uma vez que a sua solubilidade em água é reduzida, foi deixado a agitar durante três horas. As concentrações de HTMA-PFP foram calculadas em termos de unidade de repetição.

Nesta fase de trabalho, testou-se a complexação da 8-HQS com o alumínio (III), gálio (III) e índio (III), assim como a transferência de energia do polímero (HTMA-PFP) para a 8-HQS.

A concentração de 8-HQS foi de 1E-4M e a concentração dos metais era de 3.33E-5M para se obter a razão estequiométrica 3:1. As soluções dos diferentes metais e da 8-HQS foram adicionadas à cuvete e posteriormente foram feitas adições de HTMA-PFP onde a concentração variou de 0M até 1.20E-5M. A solução de Al(III)/8-HQS para o estudo do decaimento de fluorescência foi a utilizada neste estudo.

A terceira parte desta tese desenvolveu-se em estudos com diferentes surfactantes, o primeiro a ser estudado foi o gemini 12-6-12. Inicialmente, tal como no estudo com o polímero preparou-se uma solução de 8-HQS com dois metais, o alumínio cuja concentração é igual à do estudo anterior e a do zinco que é de 5E-5M.

Este estudo foi feito através de adições sucessivas de surfactante (concentração variou entre 0M e  $1.10E-3M$ ) na cuvete contendo o complexo 8-HQS com os diferentes metais. Estudou-se o efeito que o surfactante poderia ter no complexo formado entre o metal e a 8-HQS sem controlo de pH no entanto, verificou-se que existia alteração no pH inicial relativamente ao pH final então, posteriormente, fizeram-se novos estudos com controlo de pH. Primeiro controlou-se o pH com uma solução de NaOH 0,1M previamente preparada e os estudos que se seguiram foram realizados com tampões de acetato de sódio a pH's 3.83, 4.79 e 5.80 também eles já preparados anteriormente. Os valores de pH foram ajustados com um medidor de pH da marca Crison equipado com um microelétrodo de vidro, após calibração com tampões aquosos.

O estudo seguinte desenvolveu-se com o surfactante CTAB e DTAB, neste caso utilizou-se de novo a 8-HQS com a concentração utilizada nos estudos anteriores e o metal utilizado foi o índio com a concentração de  $3.33E-5M$ . Tal como no estudo com gemini, estes surfactantes foram adicionados sucessivamente à cuvete com o complexo no seu interior.

Durante este trabalho laboratorial da tese de mestrado, realizei ainda experiências de rendimentos quânticos de fluorescência onde se utilizaram como referências o sulfato de quinino dissolvido em  $H_2SO_4$  a 0,5M e assim como o  $\alpha$ -5 dissolvido em metilciclohexano.

Para o estudo da reatividade dos estados tripletos dos complexos Zn(II)/8-HQS, Ga(III)/8-HQS e Al(III)/8-HQS, as concentrações foram de  $2E-4M$  para a 8-HQS, de  $1E-4M$  para o zinco e de  $6.67E-5M$  para o gálio e alumínio, com uma razão molar de zinco:ligando de 1:2, e de alumínio e gálio: ligando de 1:3, com um pH à volta de 6. Utilizou-se ainda o naftaleno 0.01M dissolvido em etanol como meio de transferência de energia.

Fez-se ainda um estudo dos surfactantes em RMN, onde as soluções de 8-HQS foram dissolvidas a quente da quantidade necessária do composto em  $D_2O$ . As soluções dos metais utilizados e dos surfactantes foram preparadas dissolvendo a quantidade apropriada de ambos na solução de 8-HQS em  $D_2O$ .

Os valores de pH das soluções foram ajustados com soluções de NaOD e DCl e os valores de pH lidos diretamente num medidor de pH da marca Crison equipado com microelétrodo de vidro, após calibrações com tampões aquosos.

Por fim, estudou-se a reação de complexação entre o uranilo e a 8-HQS, onde na cuvete se tinha uma solução de uranilo a  $1E-4M$ , onde se variou a concentração de 8-HQS com adições sucessivas onde a concentração variou de 0M até  $2E-4M$ . Este

estudo foi feito a pH controlado, onde se manteve o pH a 5.

# **Capitulo III**

## **Resultados e Discussão**

---

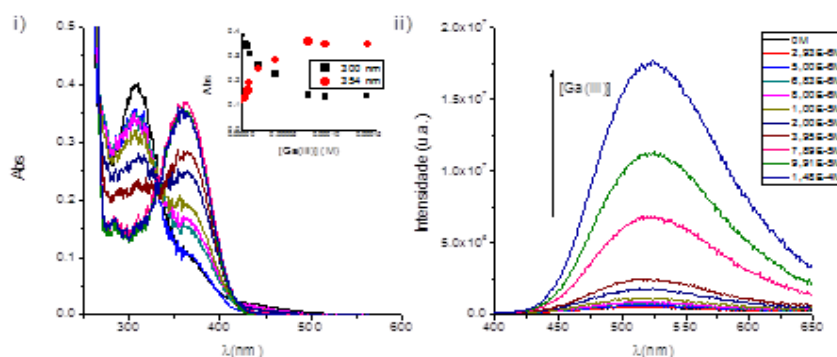
### 3.1. Estudo dos sistemas Al/8-HQS, Zn/8-HQS, In/8-HQS, Ga/8-HQS

As propriedades fotoluminescentes e de absorção UV/Vis da 8-HQS em solução aquosa são muito dependentes do pH devido à presença de três grupos ácidos: o grupo sulfônico ( $\text{SO}_3\text{H}/\text{SO}_3^-$ ), o grupo quinolina ( $\text{NH}^+/\text{N}$ ) e o grupo hidroxilo ( $\text{OH}/\text{O}^-$ ). Em soluções aquosas, entre pH 4.7 e 7.6, o espectro de absorção da 8-HQS apresenta um máximo a 310nm. Quando existe um aumento do pH, a banda a 310nm diminui e surge uma nova banda a cerca de 365nm, que corresponde a uma transição permitida  $\pi-\pi^*$  base-ligando<sup>25</sup>.

O espectro de absorção (Figura 3.1 i)) da 8-HQS em solução aquosa, a pH 4, é caracterizado por uma banda de absorção com máximo a 307 nm e outra banda deslocada para maiores comprimentos de onda com máximo a ~360nm. A adição de metais provoca uma diminuição na banda com máximo a 307nm e faz com que surja uma nova banda a 360 nm. Este deslocamento da absorção ocorre pois a molécula ao absorver radiação passa a um estado excitado onde o grupo fenólico da 8-HQS ioniza-se e passa a um grupo  $\text{O}^-$ , alterando assim o seu comprimento de onda. Com o grupo ácido desprotonado é possível à 8-HQS interagir com os metais.

É ainda possível observar a presença de um ponto isobéstico a ~330nm. Neste ponto a absorção é a mesma para as espécies presentes no equilíbrio, e indica um equilíbrio simples entre as espécies.

Analisando o espectro de emissão representado na figura 3.1 (ii), é possível observar que com a adição do Ga(III), a intensidade de emissão da 8-HQS aumenta, resultado da interação da 8-HQS com o metal.



**Figura 3.1.** Espectros de absorção i) e emissão; ii) de fluorescência da 8-HQS em solução aquosa e na presença de diferentes concentrações de íão metálico Ga(III)

Na tabela 3.1 é possível observar diferentes parâmetros fotofísicos obtidos para quatro complexos ligando/metálico estudados. Como é possível observar, os máximos de absorção todos eles são muito próximos o que indica que todos eles absorvem muito próximos uns dos outros. Esta absorção deve-se essencialmente ao grupo ácido desprotonado  $O^-$ , o que torna possível a interação entre a 8-HQS e os metais, com a formação dos complexos de  $Al(III)/8-HQS$ ,  $Ga(III)/8-HQS$ ,  $In(III)/8-HQS$  e  $Zn(II)/8-HQS$ .

Tal como no máximo de absorção, o máximo de emissão também não varia muito, sendo possível observar que no caso de metais do mesmo grupo, Al, Ga, e In, quanto maior o raio atômico, a maior comprimento de onda está o máximo de emissão. No caso do Zn não pertencendo ao mesmo grupo destes, mas ao mesmo período do Ga é possível observar a proximidade entre ambos os máximos de emissão contudo, é possível concluir que quanto maior o raio atômico maior o máximo de emissão.

Relativamente aos rendimentos quânticos é possível observar que todos eles são relativamente baixos, mas se olharmos para a 8-HQS é muito mais baixo que todos os outros, devido a uma rápida rota de desativação não-radiativa do estado singlete excitado através da transferência de prótons do estado excitado. Se observarmos os metais do mesmo grupo, à medida que aumenta o número atômico diminui o rendimento quântico. Estamos perante o efeito do átomo pesado, que envolve o acoplamento spin-orbital, que aumenta com o número atômico. Portanto, quando existe o efeito do átomo pesado o rendimento quântico de fluorescência diminui com o aumento do número atômico do átomo.

Quanto aos tempos de vida do estado tripleto observa-se que o complexo  $Al(III)/8-HQS$  tem uma maior absorção do estado excitado tripleto que qualquer um dos outros complexos. Este facto não era sugerido pelo rendimento quântico de fluorescência dos complexos, onde os complexos de  $Ga(III)/8-HQS$  e de  $In(III)/(8-HQS)$  apresentavam um rendimento quântico bastante baixo sugerindo que a conversão intersistemas é mais importante nestes casos do que nos complexos  $Zn(II)/8-HQS$  e  $Al(III)/8-HQS$ . Estes resultados indiciam a possibilidade de existência de outros processos de desativação que podem envolver a troca de ligandos.

Complexo	pH	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	$\Phi_F$	$\tau_t$ ( $\mu\text{s}$ )*
8-HQS	4	360	530	6.82E-4	-
Al/8-HQS	6	365	500	0.042	2.5
Ga/8-HQS	4	363	523	0.007	2.2
In/8-HQS	4	365	530	0.006	0.73
Zn/8-HQS	6	365	525	0.036	0.59

\*Valores obtidos em etanol

**Tabela 3.1.** Comprimentos de onda de absorção ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) e emissão ( $\lambda_{\text{em}}$ ) máximo, rendimento quântico de fluorescência ( $\Phi_F$ ) em solução aquosa e tempo de decaimento do tripleto ( $\tau_t$ ) do complexo  $M^{n+}/8\text{-HQS}$  (1:n) em etanol, onde  $M^{n+}=\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ .

Posteriormente, fizeram-se ainda testes baseados em rendimentos quânticos de fluorescência que podem observar-se na Tabela 3.2., em diferentes percentagens DMSO:H<sub>2</sub>O no complexo de Ga(III)/8-HQS. Como é possível observar, o rendimento quântico aumenta com a percentagem de DMSO em ambas as bandas, a correspondente aa 8-HQS (menor comprimento de onda) e a que corresponde ao complexo (maior comprimento de onda). O rendimento quântico relativamente baixo nas bandas que correspondem ao ligando, tal como aconteceu no resultado obtido na tabela 3.1., poderá ser atribuído a uma rápida rota de desativação não-radiativa do estado singleto excitado através da transferência de prótons do estado excitado. A desprotonação leva a um aumento do rendimento quântico de fluorescência que é o que se verifica quando há formação do complexo Ga/8-HQS.

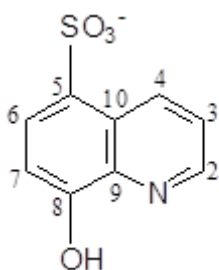
Este aumento nos rendimentos quânticos de fluorescência à medida que a percentagem de DMSO também aumenta estará relacionado com a doação de eletrões no anel aromático do complexo, o que geralmente leva ao aumento da eficiência de fluorescência, à medida que aumenta a densidade de eletrões- $\pi$  no anel. Assim, o elevado rendimento quântico do complexo de Ga(III)/8-HQS em solventes apróticos polares, será devido ao efeito dador dos eletrões do solvente<sup>67</sup>. O comprimento de onda neste caso não é independente porque a cerca de 310nm estamos a excitar a 8-HQS e por volta dos 360nm estamos a excitar o complexo.



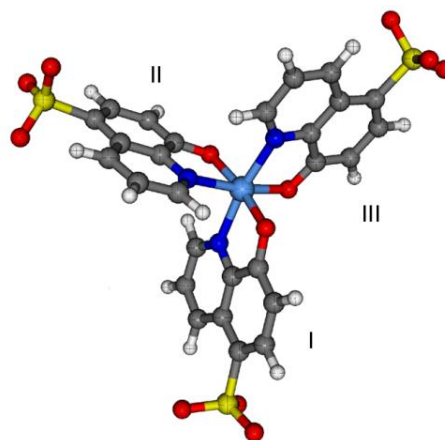
Solvente	$\lambda_{exc}$ (nm)	$\Phi_F$
DMSO/H <sub>2</sub> O (9/1)	364	0.0730
DMSO/H <sub>2</sub> O (5/5)	373	0.0325
DMSO/H <sub>2</sub> O (1/9)	357	0.0115
DMSO/H <sub>2</sub> O (9/1)	312	0.0107
DMSO/H <sub>2</sub> O (5/5)	310	3.69E-3
DMSO/H <sub>2</sub> O (1/9)	308	4.73E-3

**Tabela 3.2.** Rendimentos Quânticos de Fluorescência do complexo 8-HQS:Ga<sup>3+</sup>(3:1) obtidos em diferentes misturas DMSO/H<sub>2</sub>O (v/v), obtidos com excitação a ~310 nm e ~360 nm. A referência foi o sulfato de quinino em 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com  $\Phi_F=0.55$ .

Estudou-se o efeito do solvente no complexo Ga/8-HQS por Ressonância Magnética Nuclear. Nas figuras 3.2. e 3.3. representa-se esquematicamente a molécula de 8-HQS e a geometria otimizada por DFT do complexo de Ga<sup>3+</sup>/8-HQS, de estequiometria 1:3, configuração *meridional*.



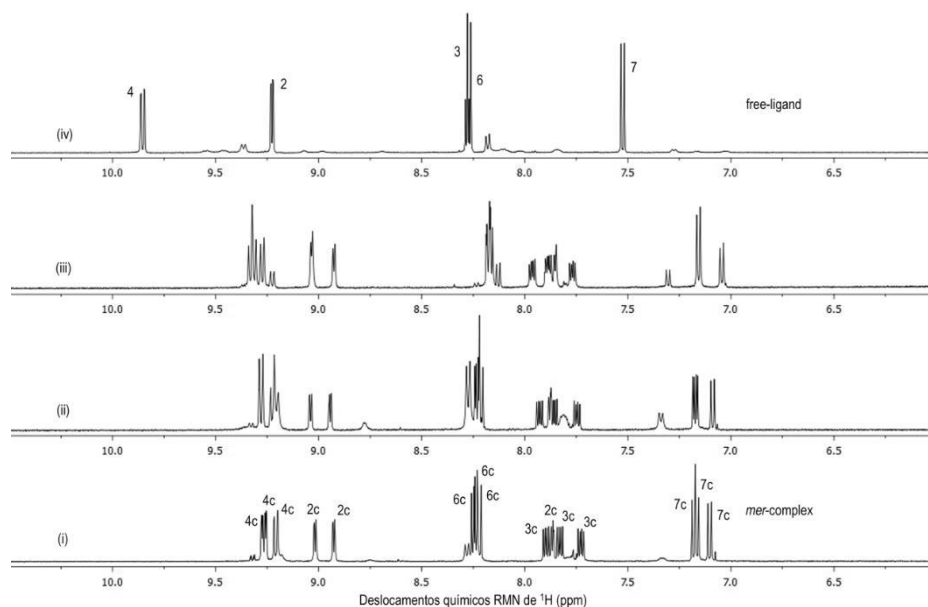
**Figura 3.2.** 8-HQS



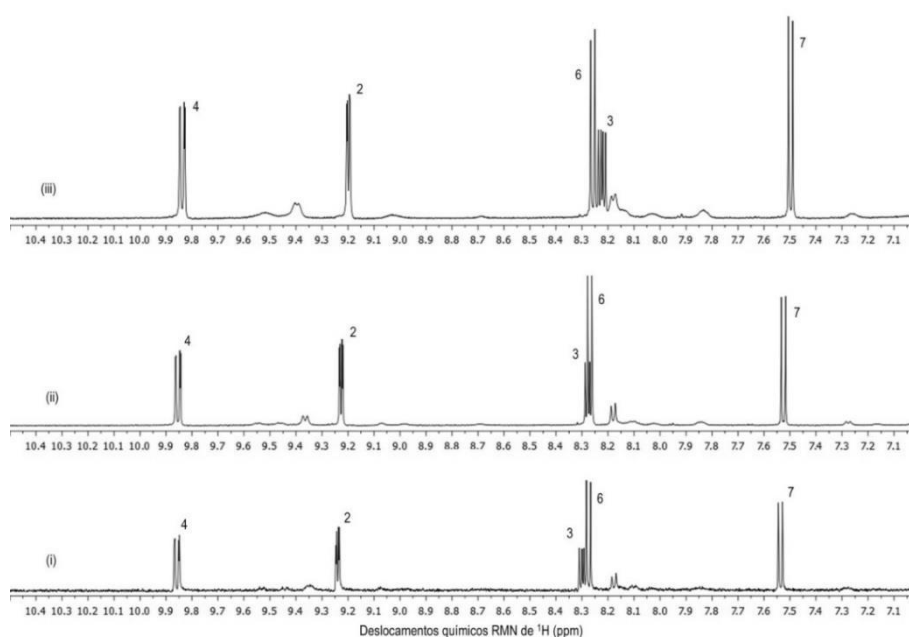
**Figura 3.3.** Complexo Ga/8-HQS (configuração mer)<sup>50</sup>

A Figura 3.4. mostra uma sequência de espectros de Ga<sup>3+</sup>/8-HQS, 2.5:7.5 mmol dm<sup>-3</sup>, pH\* 4.3, numa mistura de D<sub>2</sub>O : DMSO, em proporções variáveis, para uma temperatura de 298 K. A figura mostra para (i), (ii) e (iii) os três conjuntos de sinais característicos do complexo de Ga(8-HQS)<sub>3</sub>, em configuração *mer*<sup>50</sup>, embora se observem ligeiras variações de deslocamentos químicos. Para a mistura final, 10% D<sub>2</sub>O : 90% DMSO, à mesma temperatura, apenas uma pequena quantidade do ligando se encontra complexado. Por integração dos sinais, estimou-se, apesar do valor ser aproximado dado que a integração dos sinais largos conduz a incertezas consideráveis, que apenas 13% do ligando se encontra complexado.

A Figura 3.5. mostra a variação da quantidade de ligando complexado com a temperatura, para a mesma mistura, 10% D<sub>2</sub>O : 90% DMSO. Assim, a percentagem de ligando complexado estimado é de 10% para a temperatura de 288 K, 13% para a temperatura de 298 K, como foi atrás referido e 31% para a temperatura de 318 K. Devido ao aumento da percentagem de ligando complexado com o aumento da temperatura pode dizer-se que é um processo endotérmico.



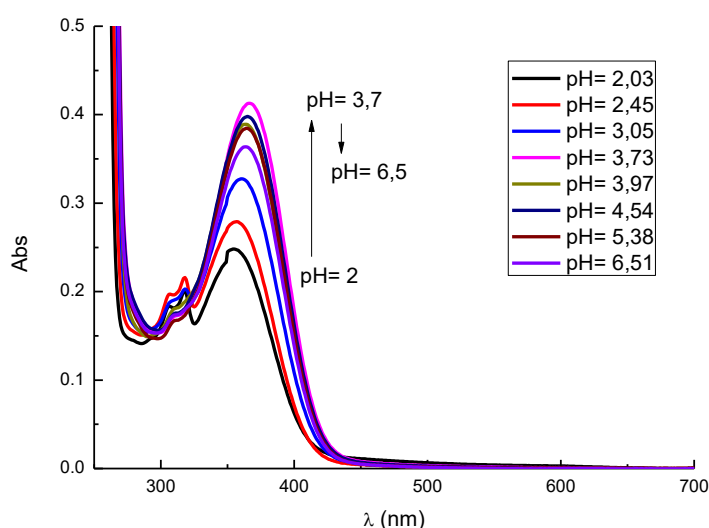
**Figura 3.4.** Espectros RMN de <sup>1</sup>H de soluções de Ga(III)/8-HQS 2.5:7.5 mmol dm<sup>-3</sup>, pH\* 4.3, (i) 100% D<sub>2</sub>O, (iii) 90% D<sub>2</sub>O : 10% DMSO, (ii) 50% D<sub>2</sub>O : 50% DMSO e (iv) 10% D<sub>2</sub>O : 90% DMSO, temperatura 298 K



**Figura 3.5.** Espectros RMN de <sup>1</sup>H de soluções de Ga(III)/8-HQS 2.5:7.5 mmol dm<sup>-3</sup>, pH\* 4.3, 10% D<sub>2</sub>O : 90% DMSO, (i) temp. 288 K; (ii) temp. 298 K; (iii) temp. 318 K

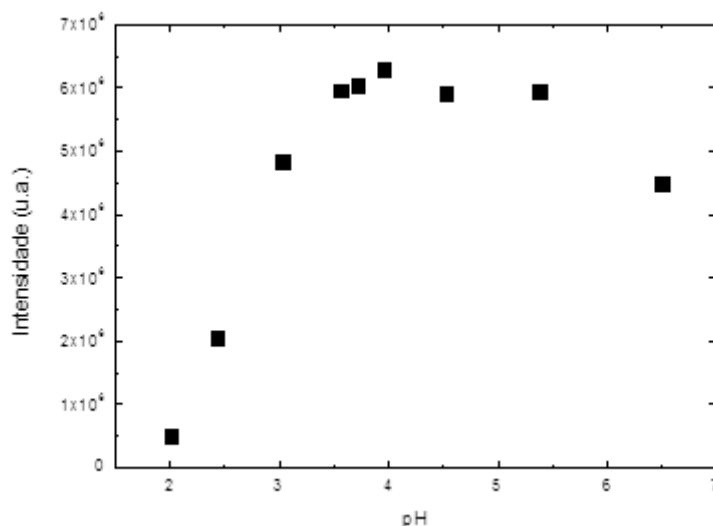
## 3.2. Efeito do pH no complexo In(III)/8-HQS (1:3)

Na figura 3.6. apresenta-se o espectro de absorção da solução de 8-HQS/ $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  em função da alteração do pH. Analisando o espectro pode observar-se que à medida que o pH baixa a absorção diminui, e quando se aumenta o pH até 4 observa-se um aumento da absorção, o que poderá indicar que o pH ideal para a formação do complexo é o pH 4. Esta situação deve-se ao facto de, quando temos valores de pH próximos de 2 o estado de protonação da 8-HQS, que para valores de pH baixos, apresenta dois grupos ácidos protonados, nomeadamente o grupo quinolina ( $\text{NH}^+$ ) e o grupo hidroxilo ( $\text{OH}$ ) tornando a complexação mais complicada. À medida que o pH se aproxima de 4, com o grupo quinolina desprotonado, ocorre com maior facilidade a complexação entre a 8-HQS e o índio.



**Figura 3.6.** Efeito do pH no espectro de absorção da solução 8-HQS( $1.40\text{E}-4\text{M}$ )/ $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ ( $3.33\text{E}-3\text{M}$ )

Analisando a intensidade de fluorescência em função do pH (figura 3.7.), verifica-se um aumento da fluorescência com o aproximar do pH a 4, assim como quando aumentamos o pH de 4 até 6 a intensidade de fluorescência diminui, provavelmente devido ao “compromisso” entre a desprotonação da 8-HQS e as reações de hidrólise do In(III) que se iniciam a um pH mais baixo que no caso do Al(III). O In(III) tem ainda a capacidade de participar numa transferência de elétrons assistida pela ponte do ligando (do inglês “*bridge-assisted*”)<sup>68</sup>.

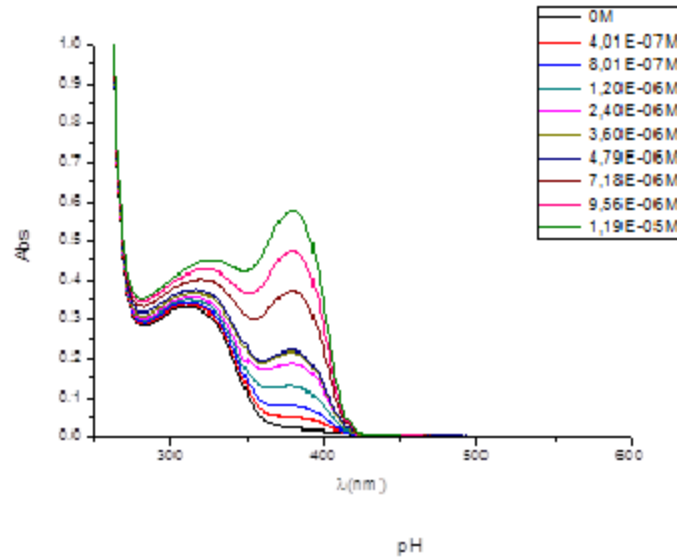


**Figura 3.7.** Gráfico da variação da intensidade em função do pH da solução 8-HQS (1.40E-4M)/In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(3.33E-3M)

### 3.3. Estudos fotofísicos da variação da concentração de HTMA-PFP em soluções de 8-HQS, 8-HQS/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 8-HQS/Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e 8-HQS/In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

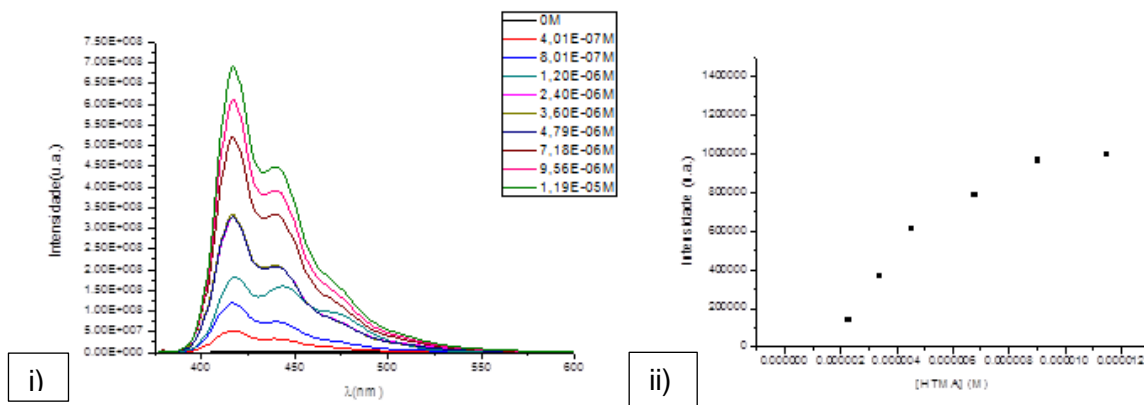
#### 3.3.1. Efeito da variação da concentração de HTMA-PFP na solução de 8-HQS

Na figura 3.8. apresenta-se o espectro de absorção da 8-HQS em função da adição de HTMA-PFP. Podemos observar que na ausência de HTMA-PFP o espectro de absorção apresenta uma única banda com o máximo a 310nm. Com o aumento da concentração de HTMA, aparece uma nova banda a 380nm que é a banda característica do HTMA-PFP, que vai alargando com o aumento da concentração, o que indica que existe interação entre o polímero e o ligando.



**Figura 3.8** Espectro de absorçã 8-HQS (1.4E-4M) com diferentes concentrações de HTMA-PFP

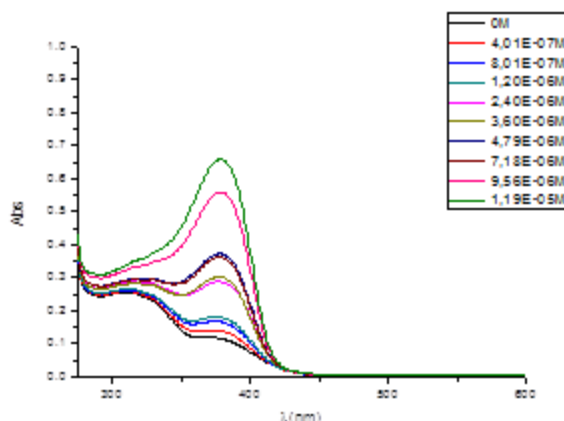
Analisando o espectro de emissão da Figura 3.9. i) e o espectro que relaciona a intensidade de fluorescência com a concentração de HTMA-PFP também representado na Figura 3.9.ii), observa-se que há um aumento na intensidade de fluorescência da 8-HQS à medida que se aumenta a concentração de HTMA, assim pode concluir-se que existe interação entre a 8-HQS e o polímero. Para concentrações inferiores a 1.4E-6M, não se verifica qualquer processo de transferência de energia, só é visível acima desse valor.



**Figura 3.9.** i) Espectro de emissão ( $\lambda_{ex}=380nm$ ) da 8-HQS (1E-4M) com diferentes concentrações de HTMA-PFP; ii) Representação da variação da intensidade de fluorescência em função da concentração de HTMA-PFP a 530nm

### 3.3.2. Efeito da variação de concentração de HTMA-PFP na solução de 8-HQS/ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

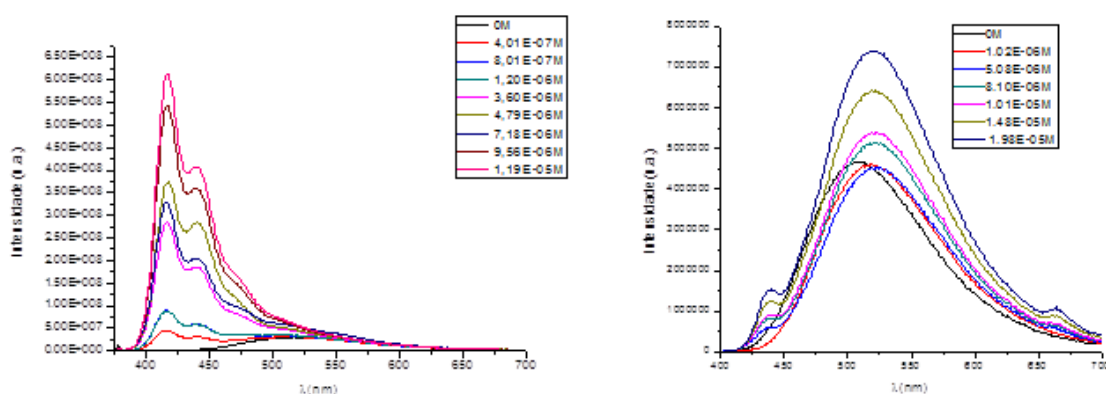
Na figura 3.10., está representado o espectro de absorção da solução de 8-HQS/ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , da análise do espectro é possível observar que sem polímero a absorção é baixa, à medida que concentração de HTMA-PFP aumenta, a absorção é maior, o que indica uma interação entre o polímero e a solução de 8-HQS/ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .



**Figura 3.10.** Espectro de absorção do complexo 8-HQS( $1\text{E}-4\text{M}$ )/ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  ( $3.33\text{E}-5\text{M}$ ) com diferentes concentrações de HTMA-PFP

Pelo espectro de emissão (Figura 3.11.), é possível observar a dependência deste com a concentração de HTMA-PFP. É possível observar um aumento da intensidade de fluorescência à medida que a concentração de HTMA aumenta, bem como um aumento da intensidade máxima, o que leva a crer que existe interação do HTMA-PFP com a solução de 8-HQS/ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

Este estudo já tinha sido efetuado em diferentes condições, neste caso utilizou-se um solvente de 90%DMSO 10% $\text{H}_2\text{O}$  (Figura 3.11. i)), e outro estudo já efetuado tinha 10% DMSO 90%  $\text{H}_2\text{O}$  (Figura 3.11 ii)). Neste estudo mais recente, observou-se que a banda do complexo formado entre a 8-HQS e o nitrato de alumínio tem intensidades bastante menores que a banda característica do polímero a comprimentos de onda de cerca de 500nm, o que não se verifica na presença de outro solvente.



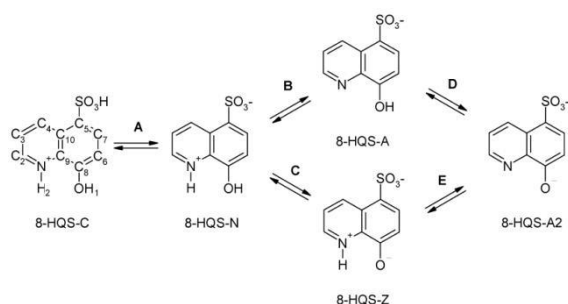
**Figura 3.11.** Espectros de emissão ( $\lambda_{ex}=380\text{nm}$ ) da solução 8-HQS( $1\text{E-}4\text{M}$ )/ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  ( $3.33\text{E-}5\text{M}$ ) i) 90%DMSO 10% $\text{H}_2\text{O}$  ii) 10%DMSO 90% $\text{H}_2\text{O}$

Estudou-se ainda os decaimentos de fluorescência da 8-HQS e do complexo 8-HQS/ $\text{Al}^{3+}$  numa mistura DMSO: $\text{H}_2\text{O}$  1:9 foram efetuados com excitação a 381 nm e colhidos a três comprimentos de onda de emissão (470, 550 e 600 nm). Da análise global dos decaimentos da 8-HQS é possível identificar três tempos de decaimento: 220 ps ( $\tau_3$ ), 860 ps ( $\tau_2$ ) e 5390 ps ( $\tau_1$ ). A adição  $\text{Al}(\text{III})$  à solução de 8-HQS provoca uma ligeira diminuição do  $\tau_3$  e um aumento dos dois tempos de vida mais longos (Figura 3.13. i)). Na Figura 3.13.ii) encontra-se representada a variação dos pré-exponenciais ( $a_{2i}$ ) obtidos ao  $\lambda_{em}=550$  nm. A este comprimento de onda observa-se uma diminuição da amplitude dos pré-exponenciais  $a_{23}$  e  $a_{22}$  e um aumento significativo de  $a_{21}$ . A espécie com tempo de vida mais longo é a principal espécie emissora na ausência e na presença de 8-HQS, no entanto este efeito torna-se ainda mais evidente com o aumento da concentração de  $\text{Al}(\text{III})$  em solução.

Como já foi mencionado, a 8-HQS é um ácido poliprótico que em solução pode existir de diferentes formas dependendo do pH da solução. Esta possui três constantes de dissociação associadas à desprotonação do grupo sulfónico ( $\text{HSO}_3/\text{SO}_3^-$ ), da quinolina ( $\text{NH}^+/\text{N}$ ) e do grupo hidroxilo ( $\text{OH}/\text{O}^-$ ) (ver Figura 3.12.). No entanto, estes valores sofrem alterações significativas no estado excitado devido a alterações na estrutura da primeira esfera de solvatação<sup>69</sup>. Desta forma a atribuição dos tempos de vida às diferentes espécies presentes em solução não é linear e com base nos estudos efetuados não é possível fazer essa atribuição rigorosa dos tempos de vida obtidos.

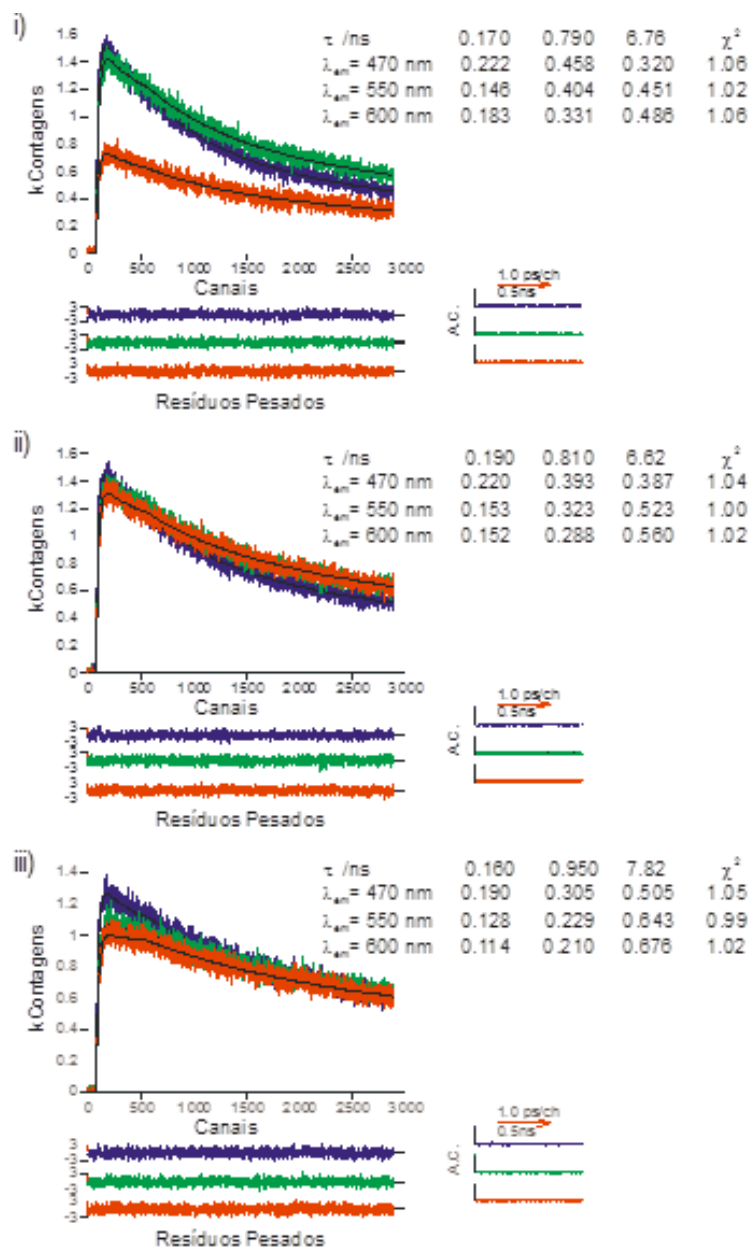
Num estudo mais recente<sup>70</sup> com 8-hidroxiquinolina (8-HQ) em solução aquosa concluiu-se que a pH=7.5 a principal espécie possui a quinolina desprotonada e o grupo hidroxilo protonado, ou seja, N e OH. No entanto outras espécies como a C (NH<sup>+</sup>/OH) e a A (N/O<sup>-</sup>) também foram identificadas para dar origem à espécie tautomérica (NH<sup>+</sup>/O<sup>-</sup>).

A interação entre Al(III) e as moléculas de 8-HQS ocorre através dos grupos quinolina (N) e hidroxilo (OH<sup>-</sup>) desprotonados. Tendo em consideração que o pré-exponencial  $a_{21}$  aumenta com o aumento da concentração de Al(III), o tempo de decaimento  $\tau_1$  estará associado à formação do complexo 8-HQS:Al com estequiometria 1:1. O pré-exponencial  $a_{22}$ , associado ao tempo de decaimento intermédio (0.8-0.95 ns) começa por aumentar ligeiramente quando a razão molar é de 3:1 (8-HQS:Al) e diminui para razões molares superiores. O aumento da concentração de Al origina um aumento na quantidade de metal em solução o que provoca uma diminuição no número de ligandos por metal, ou seja, a formação de complexos 2:1 e 1:1 são também possíveis. O tempo de vida mais curto  $\tau_3$  estará provavelmente associado à existência de ligando livre em solução.

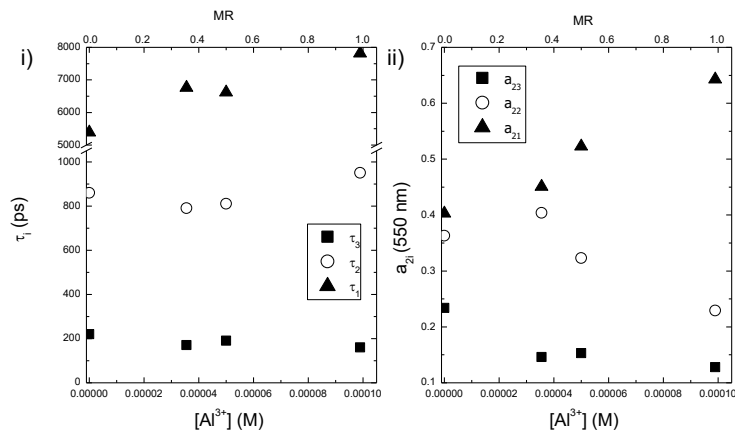


**Figura 3.12.** Equilíbrios entre as diferentes moléculas de 8-HQS



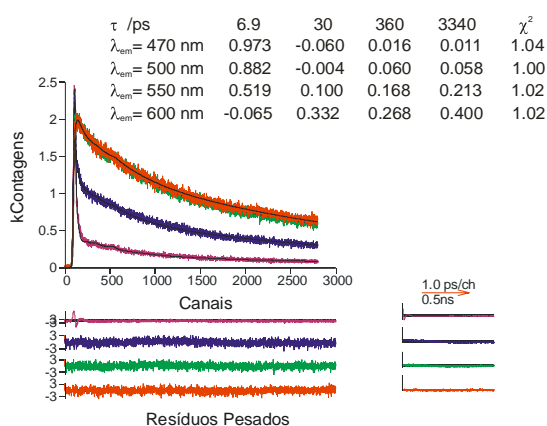


**Figura 3.13.** Decaimentos de fluorescência dos complexos 8-HQS/Al<sup>3+</sup> em misturas DMSO:H<sub>2</sub>O 1:9. i) [8-HQS]= 1E-4 M, [Al<sup>3+</sup>]=3.56E-5 M; ii) [8-HQS]= 1E-4 M, [Al<sup>3+</sup>]=5.0E-5 M; iii) [8-HQS]= 1E-4 M, [Al<sup>3+</sup>]=9.9E-5 M. Os decaimentos de fluorescência foram obtidos à temperatura de 20 °C e com  $\lambda_{exc} = 381$  nm. Para cada um dos decaimentos encontram-se representados os resíduos pesados, a função de auto-correlação (A.C.) e os valores de  $\chi^2$



**Figura 3.14.** Dependência dos (i) tempos de decaimento de fluorescência ( $\tau$ ) e (ii) fatores pré-exponenciais a  $\lambda_{em}=550$  nm ( $a_{2i}$ ) em função da concentração de Al(III) e da razão molar ( $[Al]/[8-HQS]$ ), numa solução DMSO:H<sub>2</sub>O 1:9 de 8-HQS (1E-4 M)

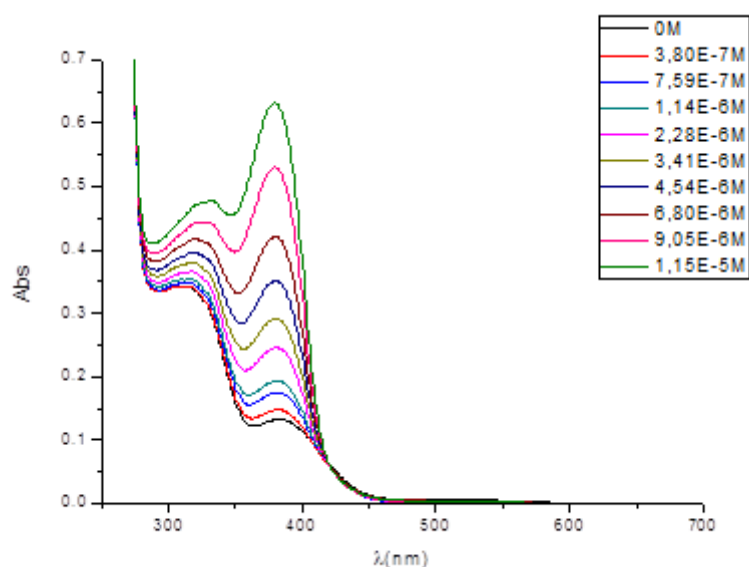
A presença de polieletrólito conjugado HTMA-PFP provoca um aumento da complexidade do sistema e uma alteração no perfil de decaimento do complexo 8-HQS:Al (3:1) (Figura 3.15.). O tempo de decaimento do HTMA em solução é ~580 ps<sup>23</sup>. A adição de HTMA-PFP ao complexo 8-HQS:Al resulta na supressão de fluorescência do HTMA-PFP. Por outro lado, aparece um tempo de vida muito curto (6.9 ps) que aparece como tempo de decaimento para  $\lambda_{em}=470$  e 500 nm, e como tempo de crescimento para comprimentos de onda maiores. Esta componente negativa indica que a supressão da fluorescência do HTMA-PFP ocorre, possivelmente por transferência de energia para o complexo ligando:metal.



**Figura 3.15.** Decaimentos de fluorescência dos complexos 8-HQS/Al<sup>3+</sup> ( $[8-HQS]=1E-4$  M,  $[Al^{3+}]=3.33E-5$  M) na presença de HTMA-PFP (5E-5 M) em misturas DMSO:H<sub>2</sub>O 1:9. Os decaimentos de fluorescência foram obtidos à temperatura de 20 °C e com  $\lambda_{exc}=381$  nm. Para cada um dos decaimentos encontram-se representados os resíduos pesados, a função de auto-correlação (A.C.) e os valores de  $\chi^2$

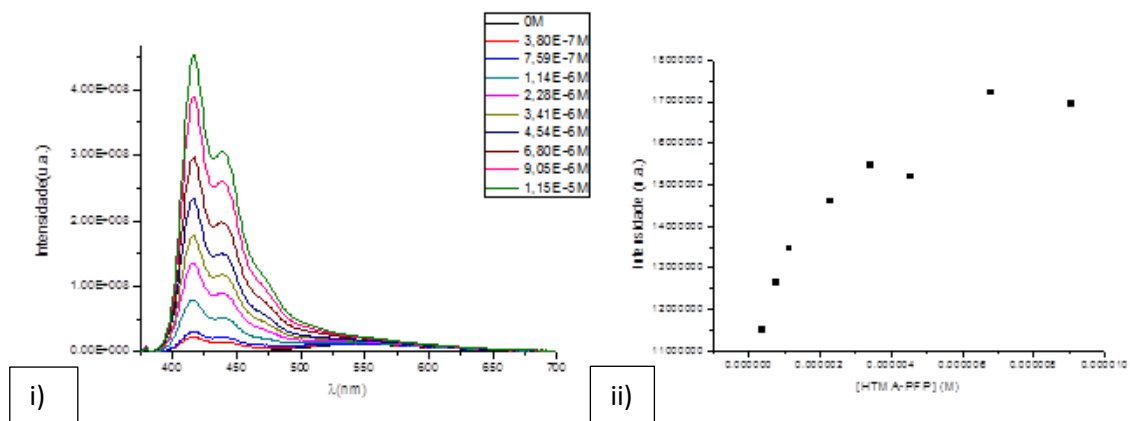
### 3.3.3. Efeito da variação de concentração de HTMA-PFP na solução de 8-HQS/ $\text{In}(\text{NO}_3)_3$

Na figura 3.16. apresenta-se o espectro de absorção da solução de 8-HQS/ $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  com adições sucessivas de HTMA-PFP. À medida que é feita a adição de polímero, a banda a comprimento de onda maior (HTMA-PFP) aumenta em maior escala relativamente à banda a menor comprimento de onda (metal/ligando), não dando qualquer indicação porque a banda que aumenta é a do HTMA, não existindo alteração (alargamento, estreitamento ou qualquer outra alteração) na forma das suas bandas, assim não podemos concluir se o polímero complexa com a solução de 8-HQS/  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ .



**Figura 3.16.** Espectro de absorção da solução de 8-HQS(1E-4M)/  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ (3.33E-5M) com variação da concentração de HTMA-PFP

Na figura abaixo (Figura 3.17.) podemos ver representados os espectros de emissão (i)) e de variação da intensidade de fluorescência (ii)) em função da concentração de polímero. Neste caso tal como no estudo com 8-HQS/ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , é possível observar-se a dependência da emissão de fluorescência com a concentração de HTMA-PFP. É possível observar à medida que a concentração de polímero aumenta, a intensidade de fluorescência aumenta, assim como a intensidade máxima, o que indicará que existe formação do complexo entre o HTMA e a solução de 8-HQS/ $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ .

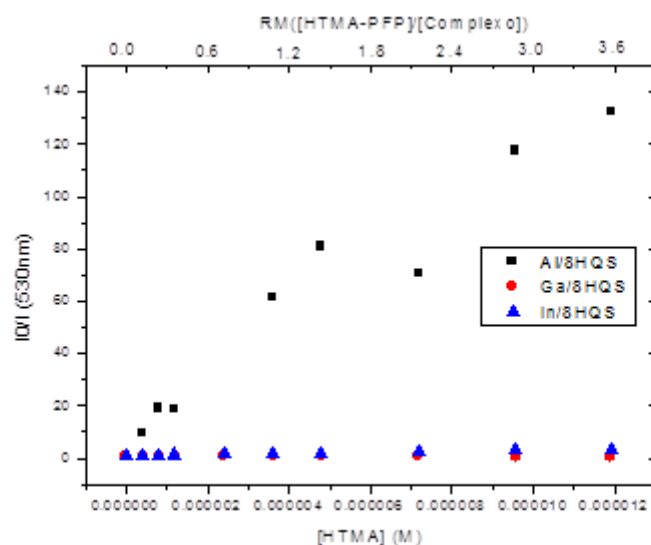


**Figura 3.17.** i) Espectros de Emissão ( $\lambda_{exc}=380nm$ ) da solução de 8-HQS(1E-4M)/In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (3.33E-5M) com diferentes concentrações de HTMA-PFP; ii) Gráfico da variação da intensidade de fluorescência em função da concentração de HTMA-PFP a 530nm

### 3.3.4. Interação com polímero HTMA-PFP - Comparação entre os sistemas 8-HQS/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 8-HQS/In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 8-HQS/Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Na figura 3.18. apresenta-se o espectro de variação da intensidade de fluorescência em função da concentração de HTMA-PFP para os 3 sistemas estudados.

Comparando a variação de intensidade entre os complexos de índio, gálio e alumínio é possível observar que a intensidade do complexo de alumínio é bastante superior em comparação aos outros dois complexos, mas ainda assim apresentam um comportamento semelhante, pois todos eles aumentam à medida que se aumenta a concentração do polímero chegando até ao seu limite de emissão. No entanto esta diferença de intensidade, poderá estar relacionada com o facto de o alumínio ter um raio atómico inferior ao do índio e do gálio aumentando assim a interação com o ligando, não existe conversão-intersistema (não se observa nenhuma emissão fosforescente) e não existe nenhum efeito átomo-pesado, já nos complexos formados pelo gálio e o índio existe, desfavorecendo assim a intensidade de emissão.



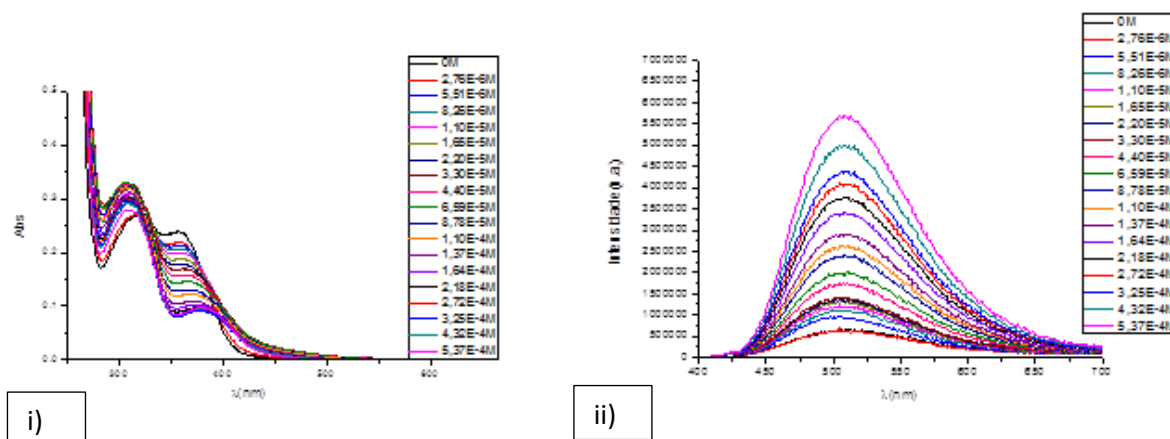
**Figura 3.18.** Gráfico de  $I_0/I$  das soluções de 8-HQS (1E-4M)/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (3.33E-5M), 8-HQS (1E-4M)/In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (3.33E-5M), 8-HQS (1E-4M)/Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (3.33E-5M) em função da concentração de HTMA-PFP a 530nm e razão molar entre o HTMA-PFP e os complexos 8-HQS/metal

## 3.4. Interação dos complexos metal/ligando com surfactantes

### 3.4.1. Adição de surfactante gemini ao ligando 8-HQS

Na Figura 3.19. i) é possível observar o espectro de absorção da solução aquosa de 8-HQS (1E-4M) com adições sucessivas do surfactante gemini (12-6-12) a pH ~6.

A adição do surfactante catiónico gemini a este ligando, leva a que se notem efeitos da adição deste no espectro de absorção. Em solução aquosa a 8-HQS apresenta duas bandas de absorção uma a 315nm e outra a 360nm com menor absorvância relativamente à primeira. A adição do surfactante leva a um aumento da absorvância da primeira banda e à diminuição da segunda abaixo da sua concentração micelar crítica (9.40E-4M) e um desvio no máximo de absorção para o azul de 9nm. Estas alterações são acompanhadas pela modificação no espectro de emissão (Figura 3.19. ii), onde é possível observar que a abaixo da CMC, que a presença de surfactante provoca uma ligeira supressão na fluorescência do complexo. Estas alterações na intensidade de emissão são acompanhadas por um desvio para o azul de 3 nm.

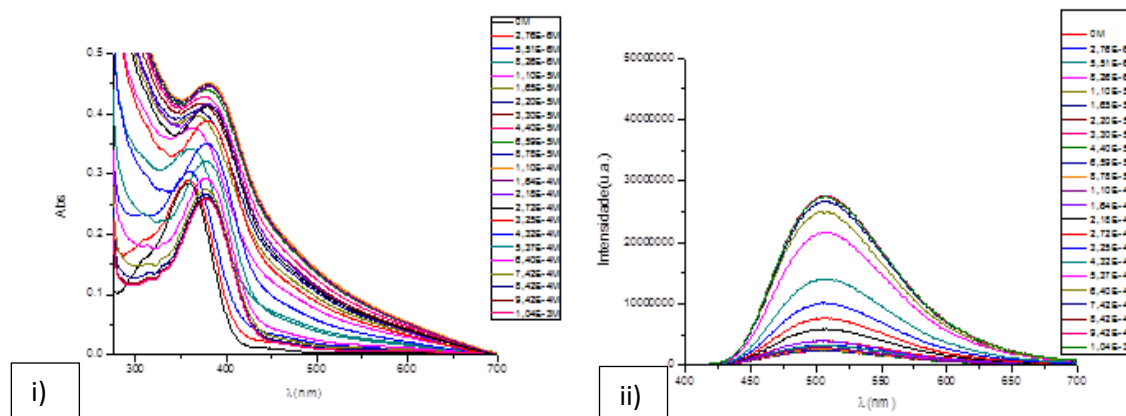


**Figura 3.19.** i) Espectro de absorção da solução de 8-HQS(1E-4M) com adição de gemini a pH 6; ii) Espectro de emissão ( $\lambda_{exc} = 370\text{nm}$ ) da solução de 8-HQS(1E-4M) com adição de gemini a pH 6

### 3.4.2. Adição de surfactante gemini ao complexo complexo 8-HQS/ $\text{Al}^{3+}$ (3:1)

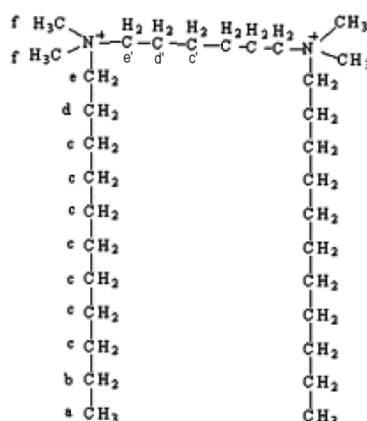
Como é referido em estudos anteriores<sup>43</sup>, o alumínio forma com a 8-HQS três complexos octaédricos de estequiometrias de 1:1, 1:2 e 1:3. No complexo 1:3 todos os ligandos são 8-QS<sup>-</sup>, assumindo uma geometria meridional (mer-). Como é possível observar na Figura 3.20. i), o surfactante inicialmente leva à diminuição da absorção do complexo 8-HQS (1E-4M)/ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  (3.33E-5M) para concentrações abaixo da CMC (9.40E-4M), enquanto um aumento da concentração de surfactante leva ao aumento da absorção do complexo em solução, assim como a um alargamento da banda entre os 440nm e 650nm que se deve essencialmente a um aumento na dispersão de luz (aumento da turbidez da solução). O complexo  $[\text{Al}(\text{8-QS})_3]^{3-}$  tem uma carga total negativa, o que implica que exista uma interação eletroestática com os grupos alquilamónios do gemini (ou da micela). A turbidez que surgiu pode ser consequência da espécie micela/ $[\text{Al}(\text{8-QS})_3]^{3-}$  ter uma estrutura estendida que pode ser cilíndrica ou lamelar<sup>71</sup>.

No espectro de emissão (Figura 3.20. ii)) observa-se que existe uma dependência complexa da intensidade de emissão com a concentração de surfactante. A emissão sofre um pequeno quenching abaixo da CMC e aumenta drasticamente acima desta concentração.



**Figura 3.20.** i) Espectro de absorção do complexo 8-HQS(1E-4M)/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (3.33E-5M) com adição de gemini a pH 6; ii) Espectro de emissão ( $\lambda_{exc}=367\text{nm}$ ) do complexo 8-HQS(1E-4M)/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (3.33E-5M) com adição de gemini a pH 6

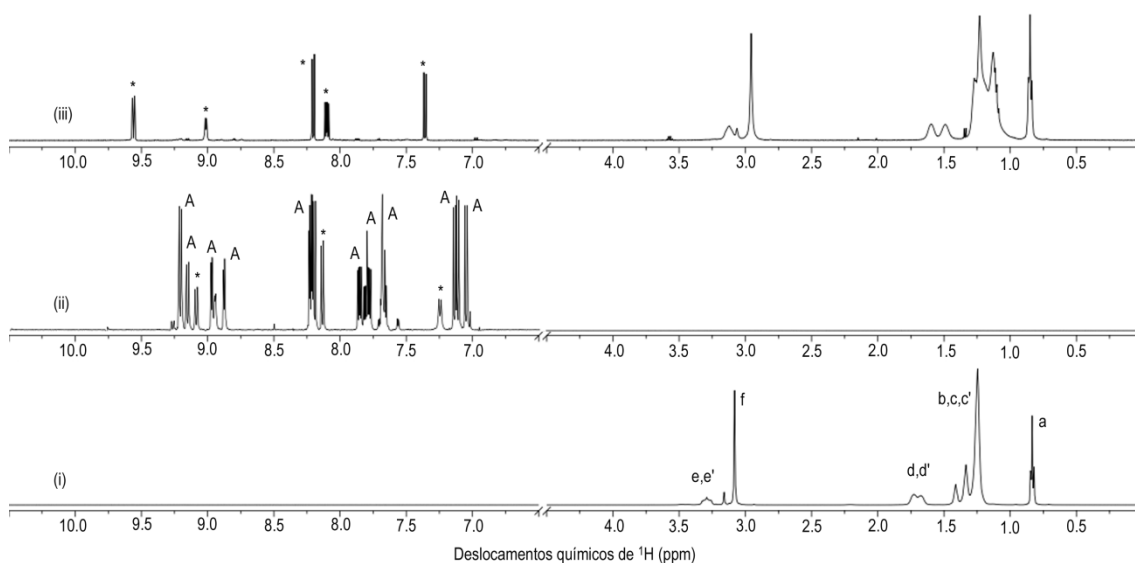
Recorrendo à espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, procedeu-se ao estudo da interação do surfactante Gemini (Figura 3.21.) com o complexo [Al(8-HQS)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>, em solução aquosa.



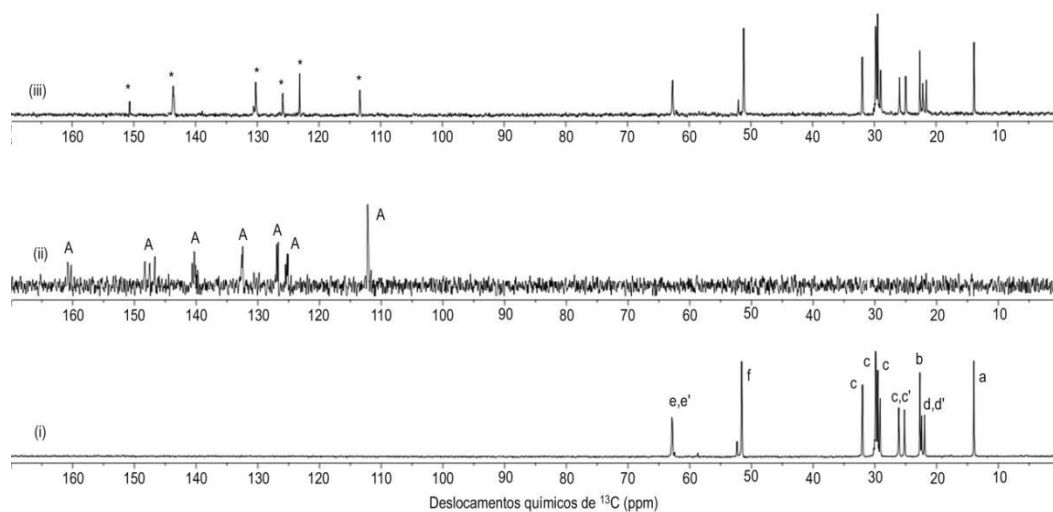
**Figura 3.21.** Representação da estrutura do gemini 12-6-12

Obtiveram-se espectros de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C do surfactante 15 mmol dm<sup>-3</sup>, pH\* 6.0, do complexo Al<sup>3+</sup>/8-HQS 2.5:7.5 mmol dm<sup>-3</sup>, pH\* 5.8 e da mistura Gemini/Al<sup>3+</sup>/8-HQS 2.9:2.5:7.5 mmol dm<sup>-3</sup>, pH\* mistura (2.3) que se representam nas Figuras 3.22. e 3.23.

Os sinais de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do complexo  $\text{Al}(\text{8-HQS})_3^{3-}$  tinham sido anteriormente atribuídos<sup>43</sup>.



**Figura 3.22.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de soluções em  $\text{D}_2\text{O}$  de (i) Gemini  $15 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 6.0$ ; (ii)  $\text{Al}^{3+}/\text{8-HQS}$   $2.5:7.5$   $15 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 5.8$ ; (iii) Gemini/ $\text{Al}/\text{8-HQS}$   $2.9:2.5:7.5 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^*$  mistura (2,3), temp.  $298 \text{ K}$ ; (A-complexo  $[\text{Al}(\text{8-HQS})_3]^{3-}$ ; \* 8-HQS livre)



**Figura 3.23.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de soluções em  $\text{D}_2\text{O}$  de (i) Gemini  $15 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 6.0$ ; (ii)  $\text{Al}^{3+}/\text{8-HQS}$   $2.5:7.5$   $15 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 5.8$ ; (iii) Gemini/ $\text{Al}/\text{8-HQS}$   $2.9:2.5:7.5 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^*$  mistura (2,3), temp.  $298 \text{ K}$ ; (A-complexo  $[\text{Al}(\text{8-HQS})_3]^{3-}$ ; \* 8-HQS livre)



O espectro RMN de  $^1\text{H}$  do surfactante Gemini na presença do complexo  $\text{Al}(\text{8-HQS})_3^{3-}$  mostra alterações que sugerem que a interação complexo/surfactante são acompanhadas de mudanças conformacionais. Apesar dos sinais dos grupos  $\text{CH}_3$ , prótons **a**, não mostrarem desvios, por se situarem nas extremidades das duas cadeias, os sinais correspondentes aos prótons **e/e'** e **f/d/ d'** sofrem desvios para menores frequências de -0.15 e -0.13 ppm, respetivamente, sugerindo interações eletrostáticas por parte dos dos grupos  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$  do surfactante com a parte mais polar das moléculas 8-HQS. Alguns dos sinais correspondentes aos prótons **b/c/c'** sofrem também desvios para menores frequências da mesma ordem de grandeza, mas o mais relevante é a observação da alteração do perfil da banda, o que sugere que, pelo menos, nas duas cadeias mais longas poderão ocorrer ligeiras alterações conformacionais, muito provavelmente devido a interações hidrofóbicas com a parte menos polar das moléculas de 8-HQS. Os sinais de  $^{13}\text{C}$  não mostram desvios significativos, corroborando a hipótese de que a ocorrer alterações conformacionais estas não são muito acentuadas.

De qualquer forma, a experiência é pouco esclarecedora, dado que o valor de pH diminui bastante com a adição do surfactante. O valor de pH final é de 2.3, valor para o qual a maior parte do ligando se deve encontrar descomplexado, o que explica o aparecimento de apenas sinais do ligando livre na solução final.

Assim, sugere-se a repetição da experiência, procedendo ao acerto de pH da mistura para um valor próximo de 6. Sugere-se também a obtenção de espectros RMN de  $^1\text{H}$  para concentrações de Gemini ligeiramente abaixo do cmc ( $9,40 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ), de modo a poder comparar com os resultados de luminescência.

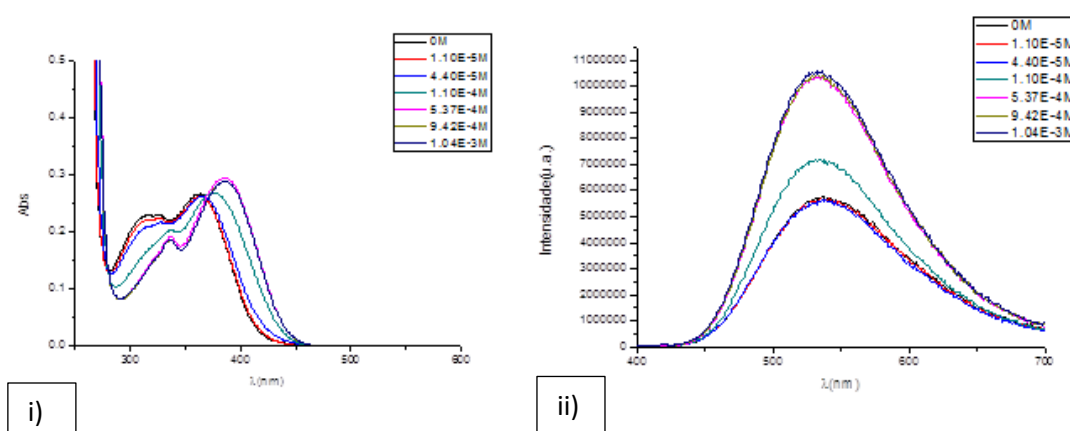
### **3.4.3. Adição de surfactante gemini ao complexo 8-HQS /Zn<sup>2+</sup> (2:1)**

Como é referido no artigo de *Maria Luísa Ramos et al.*, há formação do complexo  $[\text{Zn}(\text{8-QS})_2]^{2-}$  em solução aquosa a pH 6, formando-se uma estrutura bipiramidal <sup>46</sup>.

Foi realizado um estudo onde foi controlado o pH no início e no fim da experiência e observou-se que o pH diminui bastante, sendo que no início o pH era 5.91 e no final quando se voltou a medir registava pH 4.06, com esta variação de pH não é possível tirar conclusões. Assim decidiu-se efectuar o estudo a pH controlado. Para este trabalho utilizou-se uma solução tampão a pH 5.80.

No espectro de absorção apresentado na figura 3.24. i) é possível observar tal como no caso anterior, um decréscimo inicial na absorvância do complexo abaixo da CMC ( $9.4E-4$ ), à medida que a concentração de surfactante aumenta, é possível observar um aumento da absorção do complexo. Neste caso a cerca de 370nm observa-se um ponto isobéstico, o que quer dizer que neste ponto, a absorção é a mesma para as espécies presentes no equilíbrio simples, ou seja, forma-se um em detrimento do outro.

Relativamente ao espectro de emissão (figura 3.24. ii)) este apresenta um comportamento semelhante ao do complexo de 8-HQS/ $Al(NO_3)_3$ .

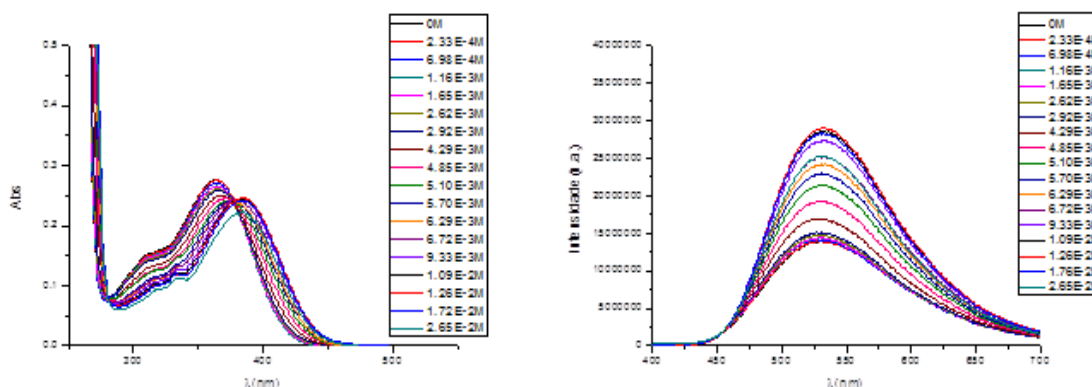


**Figura 3.24.** i) Espectro de absorção de uma solução tamponizada a pH 5.80 do complexo 8-HQS( $1E-4M$ )/ $Zn(NO_3)_3$  ( $5E-5M$ ); ii) Espectro de emissão ( $\lambda_{ex}=367nm$ ) de uma solução tamponizada a pH 5.80 do complexo 8-HQS ( $1E-4M$ )/ $Zn(NO_3)_3$  ( $5E-5M$ )

### 3.4.4. Adição de surfactante catiónico DTAB no complexo 8-HQS/ $In^{3+}$ (3:1)

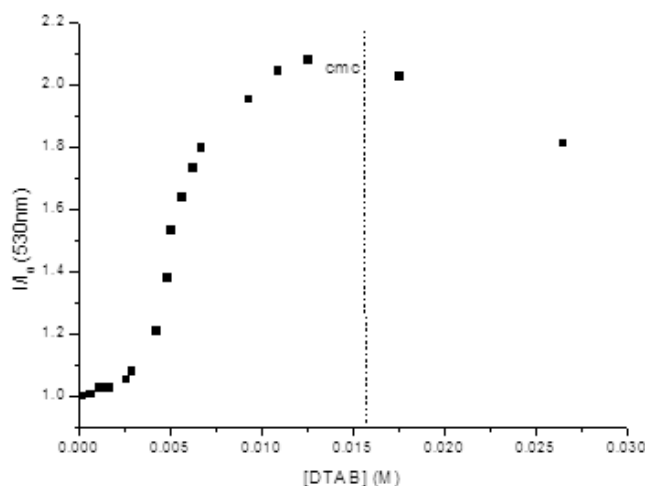
Na Figura 3.25. i) é possível observar o espectro de absorção UV/Vis do complexo de 8-HQS ( $1E-4M$ )/ $In(NO_3)_3$  ( $3.33E-5M$ ) a pH 4 onde se fizeram adições sucessivas do surfactante catiónico brometo dodeciltrimetilamónio (DTAB). A adição do surfactante ao complexo leva a que existam alterações no espectro de fluorescência e de absorção do complexo. Em solução aquosa, o complexo de  $In^{3+}$ :8-HQS (1:3) mostra uma banda de absorção aos 363nm. Esta banda vai desaparecendo à medida que a

concentração de DTAB em solução aumenta, originando uma nova banda a aproximadamente 382nm. A 378nm existe um ponto isobéptico o que indica que as duas espécies estão em equilíbrio na solução, e que uma se forma em detrimento da outra. A adição de DTAB leva a um aumento da intensidade de fluorescência como é possível observar na Figura 3.25. ii), e faz com que haja um desvio 4nm para maiores comprimentos de onda no máximo da banda de emissão.



**Figura 3.25.** i) Espectro de absorção do complexo 8-HQS(1E-4M)/In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (3.33E-5M) com variação de concentração de DTAB; ii) Espectro de emissão ( $\lambda_{exc}=367nm$ ) do complexo 8-HQS(1E-4M)/In (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (3.33E-5M) com variação de concentração de DTAB

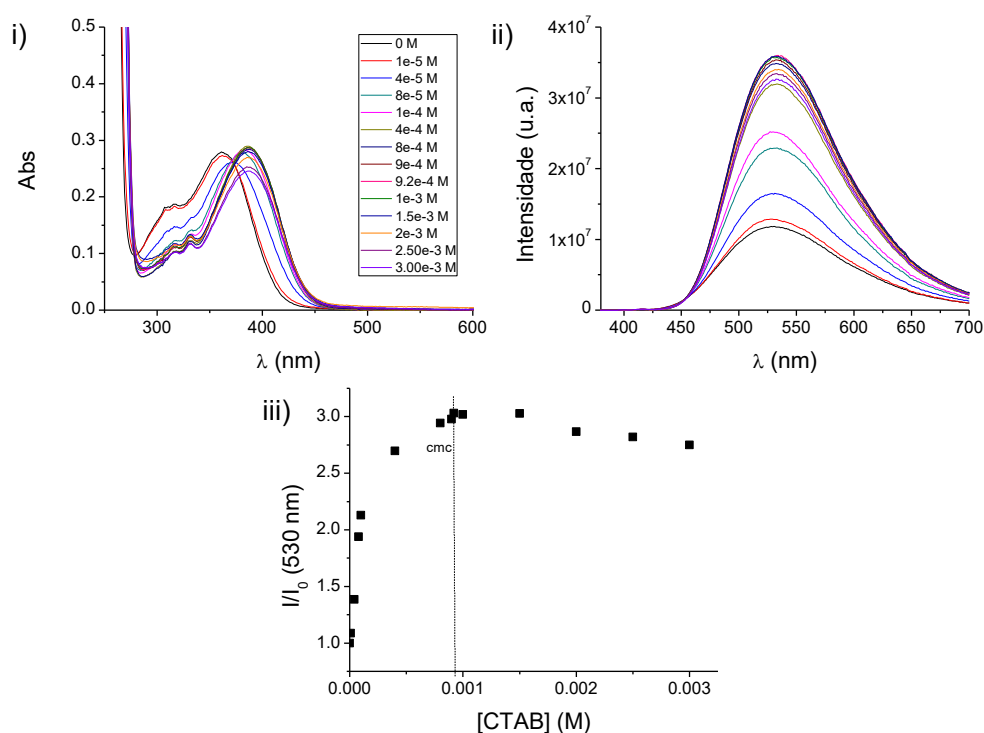
Na figura 3.26. é possível observar a diferença de intensidade a 530nm na presença ( $I$ ) e na ausência ( $I_0$ ) de DTAB em função da concentração de DTAB no complexo. A proporção  $I/I_0$  aumenta de concentrações bem abaixo da CMC até que a concentração micelar crítica é atingida. Acima da CMC esta proporção diminui ligeiramente. Os resultados obtidos sugerem que os unímeros DTA<sup>+</sup> interagem com o complexo 8-HQS/In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, provavelmente devido a interações eletrostáticas com o grupo sulfonato aniônico, o complexo 8-HQS/In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> não é afetado pela presença de DTAB em solução.



**Figura 3.26.** Dependência da razão  $I/I_0$  do complexo 8-HQS ( $1E-4M$ )/ $In(NO_3)_3$  ( $3.33E-5M$ ) na concentração de DTAB a 530nm

### 3.4.5. Adição de surfactante catiónico CTAB ao complexo 8-HQS/ $In^{3+}$ (3:1)

Na Figura 3.27. i) está representado o espectro de absorção UV/Vis do complexo de 8-HQS ( $1E-4M$ )/ $In(NO_3)_3$  ( $3.33E-5M$ ) a pH 4 com adições sucessivas de CTAB. Tal como aconteceu aquando da adição de DTAB, a banda característica do complexo a 363nm vai desaparecendo à medida que a concentração de CTAB aumenta, surgindo uma nova banda a 386nm. Observa-se um ponto isobéptico a 373nm o que indica que as duas espécies estão em equilíbrio na solução, e que uma se forma em detrimento da outra. A adição de CTAB leva a um aumento da intensidade de fluorescência como é possível observar na Figura 3.27. ii) e iii) sendo que esse aumento estabiliza próximo da sua CMC ( $9.2E-4M$ ).



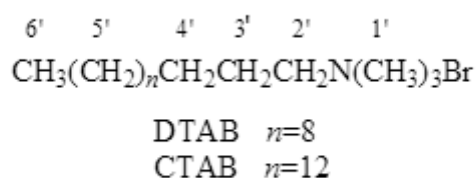
**Figura 3.27** i) Espectro de absorção do complexo 8-HQS(1E-4M)/In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (3.33E-5M) com variação da concentração de CTAB; ii) Espectro de emissão ( $\lambda_{exc}$ =364nm) do complexo 8-HQS(1E-4M)/In (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (3.33E-5M) com variação de concentração de CTAB; iii) Dependência da razão  $I/I_0$  na concentração de CTAB a 530nm

Na tabela abaixo (Tabela 3.3.) observam-se os rendimentos quânticos para o complexo In(III)/8-HQS com os diferentes surfactantes. Quando comparados os resultados, é possível dizer que um aumento da cadeia que leva à diminuição da polaridade na interface micelar<sup>72</sup>. Esta diminuição da polaridade pode ser responsável pelo aumento do rendimento quântico de fluorescência. Outra razão para este aumento, poderá estar relacionada com aumento gradual do tamanho micelar, o que leva a uma diminuição da penetração da água para dentro da micela, isto, pode levar a que exista uma interação eletrostática entre o complexo e a camada de Stern (ou hidratação).

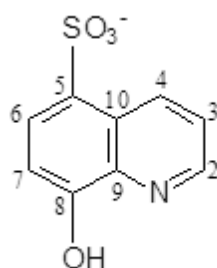
Composto	Rendimento quântico de fluorescência
In/8-HQS	0.006
In/8-HQS+CTAB (2E-3M)	0.083
In/8-HQS+DTAB (0.02M)	0.070

**Tabela 3.3.** Comparação dos rendimentos quânticos nos complexos In/8-HQS com os diferentes surfactantes. A referência utilizada foi o sulfato de quinino numa solução de 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com  $\Phi_F=0.55$

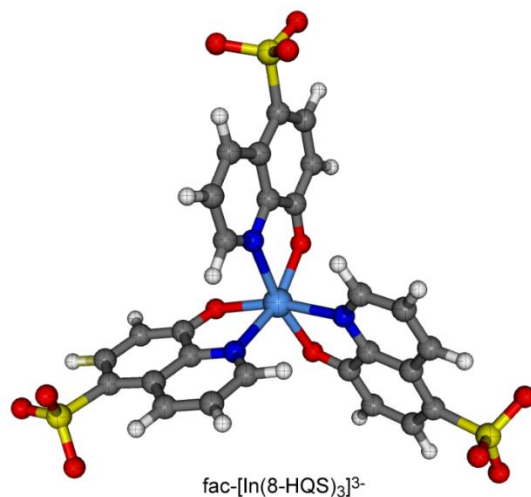
Estudou-se também o efeito dos surfactantes no complexo por RMN. As figuras 3.28., 3.29. e 3.30. representam, respetivamente, os surfactantes DTAB, CTAB, a 8-HQS e a estrutura otimizada do complexo de estequiometria 1:3 (metal:ligando), [In(HQS)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>, com base em cálculos DFT.



**Figura 3.28.** Representação das cadeias de CTAB e DTAB



**Figura 3.29.** 8-HQS



**Figura 3.30.** Estrutura otimizada do complexo [In(HQS)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> com base em cálculos DFT

O complexo [In(HQS)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> apresenta uma geometria facial, contrariamente aos complexos [Al(HQS)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> e [Ga(HQS)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>, em que os três ligandos coordenados ao metal apresentam uma geometria meridional <sup>43,50</sup>.

Obtiveram-se espectros RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C de soluções de In(III):8-HQS 2.5:7.5 mmol dm<sup>-3</sup> (razão molar metal:ligando 1:3) em função da concentração de CTAB e DTAB adicionados (Figuras 3.31. a 3.38.). As Figuras 3.31. e 3.32. mostram os espectros <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C da região aromática, enquanto as Figuras 3.33. e 3.34. mostram os espectros <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C da região da cadeia alquílica do sistema In(III)/8-HQS/CTAB. As Figuras 3.35.-3.38. mostram os correspondentes espectros para o sistema In(III)/8-HQS/DTAB. A Tabela 3.4. mostra os desvios de <sup>1</sup>H NMR de CTAB e DTAB em função da sua concentração em soluções de In<sup>3+</sup>/8-HQS.

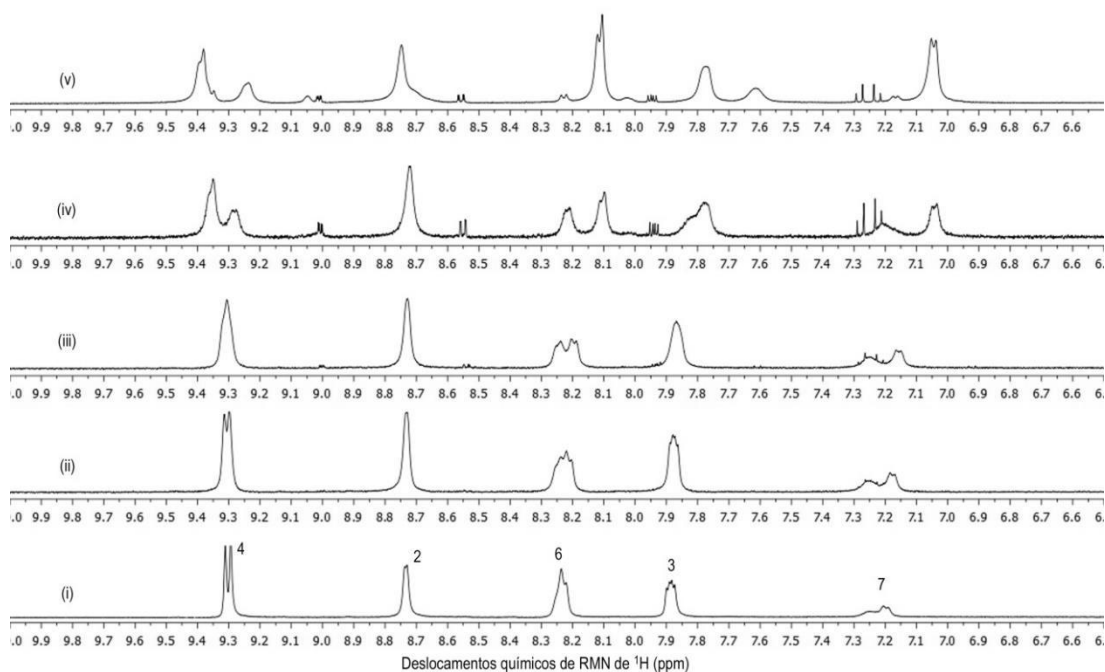
Os espectros RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, na região aromática, da solução de In(III)/8-HQS 2.5:7.5 mmol dm<sup>-3</sup>, pH\* 4.25 mostram, além do complexo 1:3, que é dominante, uma segunda espécie minoritária em troca com o primeiro. Esta segunda espécie é uma espécie de estequiometria metal:ligando 1:2, [In(HQS)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Com o aumento da concentração de surfactantes, CTAB e DTAB, observa-se o aumento da concentração do complexo 1:2, [In(HQS)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, relativamente ao complexo 1:3, [In(HQS)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>, observando-se também o alargamento dos sinais de ambas as espécies, sugerindo interações entre os surfactantes catiónicos e os complexos aniônicos, onde o efeito de associação na dinâmica da solução poderá ser importante para a observação de sinais mais largos. Para concentrações mais elevadas de ambos os surfactantes, são detetadas,

adicionalmente, quantidades vestigiais de 8-HQS livre. Observam-se também diferenças na região alquílica dos espectros (Figuras 3.33., 3.34., 3.37. e 3.38. e Tabela 3.4), incluindo a presença de novas ressonâncias a frequências mais baixas para o conjunto de prótons referenciados como H-5', sugerindo alterações conformacionais dos surfactantes quando se ligam ao complexo metálico. Embora nos espectros RMN de  $^{13}\text{C}$  a razão sinal ruído seja de pior qualidade, os resultados são concordantes com os observados nos espectros RMN de  $^1\text{H}$ . A reação ocorre de acordo com o seguinte equilíbrio:  $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3(8\text{-HQS})^{2-} \rightleftharpoons [\text{In}(8\text{-HQS})_3]^{3-} + 6\text{H}_2\text{O}$ , o que indica a formação de 8-HQS livre.

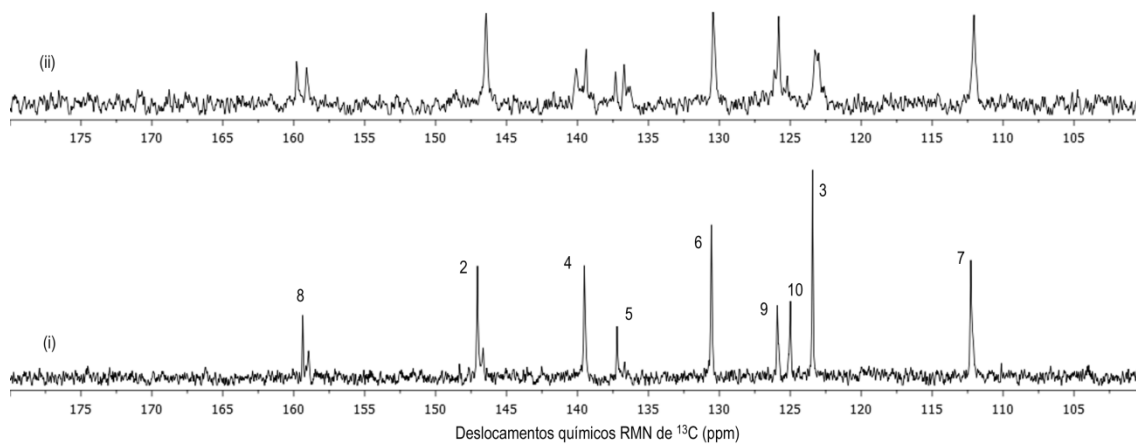
Estudos anteriores com outros metais trivalentes,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Ga}^{3+}$ , mostram que os complexos de estequiometria 1:3 (metal:ligando),  $[\text{Al}(\text{HQS})_3]^{3-}$  e  $[\text{Ga}(\text{HQS})_3]^{3-}$ , se mantêm na presença das mesmas concentrações dos mesmos surfactantes CTAB e DTAB, embora se observem alargamentos nos sinais revelando as interações complexos/surfactantes. Esta diferença mostra que os complexos de  $\text{In}(\text{III})$ ,  $[\text{In}(\text{HQS})_3]^{3-}$ , apresentam maior labilidade relativamente aos complexos  $[\text{Al}(\text{HQS})_3]^{3-}$  e  $[\text{Ga}(\text{HQS})_3]^{3-}$ , provavelmente relacionada com o aumento do raio iônico, e a diminuição consequente de interações eletrostáticas.

Ainda assim, apesar da maior labilidade e a consequente detecção de misturas de complexos  $[\text{In}(\text{HQS})_3]^{3-}$  e  $[\text{In}(\text{HQS})_2]^-$ , observa-se um aumento da intensidade de fluorescência com o aumento da concentração dos surfactantes CTAB e DTAB, sugerindo que ambas as espécies (complexos 1:3 e 1:2) são espécies emissoras ( $\epsilon$  muito semelhante).

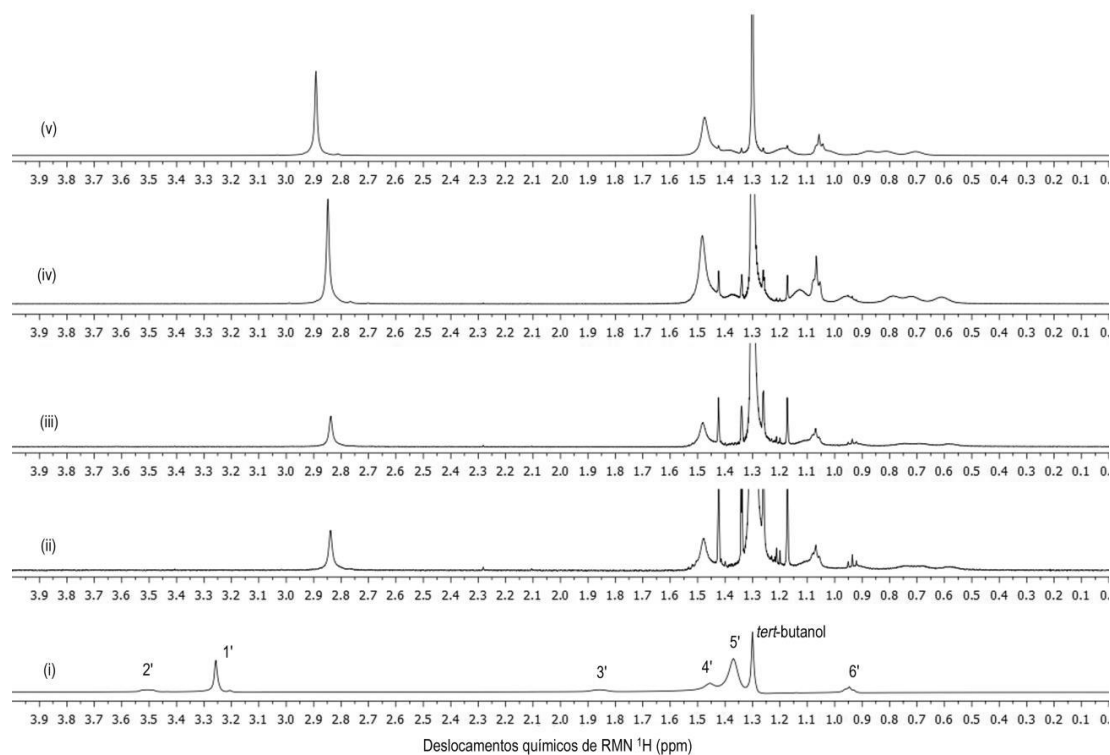




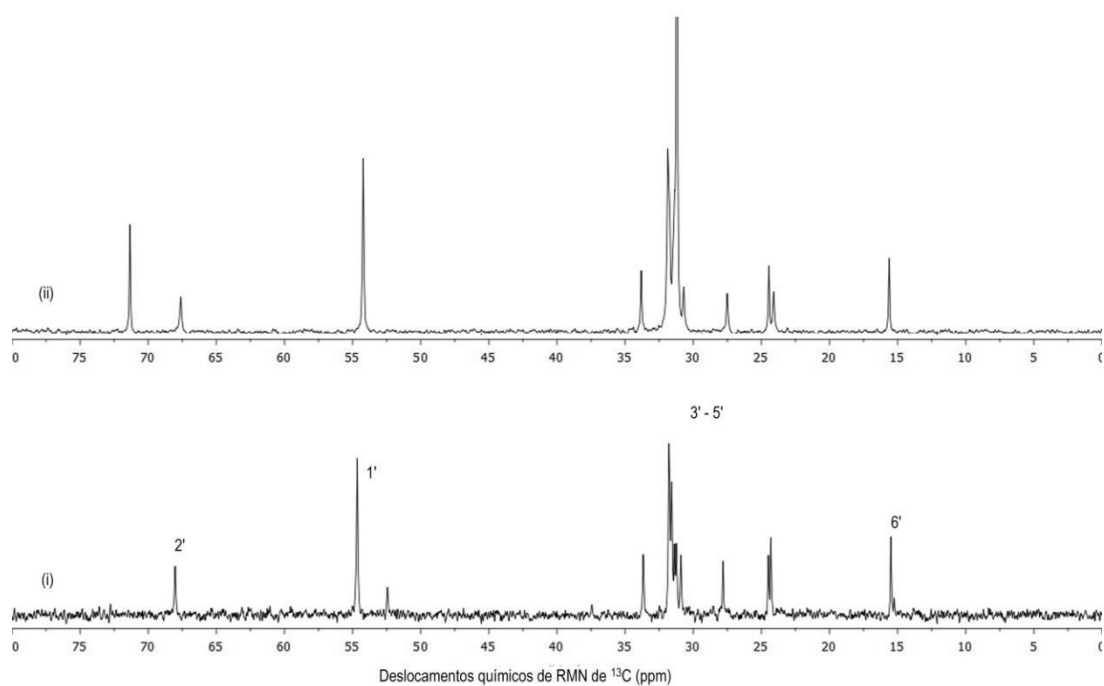
**Figura 3.31.** Expansão de 6.5-10 ppm dos espectros RMN de  $^1\text{H}$  de soluções em  $\text{D}_2\text{O}$  de (i)  $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}$  2.5 : 7.5  $\text{mmol dm}^{-3}$ , pH 4.25, (ii)  $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}/\text{CTAB}$  2.5 : 7.5 : 0.5  $\text{mmol dm}^{-3}$ , (iii)  $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}/\text{CTAB}$  2.5 : 7.5 : 1.0  $\text{mmol dm}^{-3}$  (iv)  $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}/\text{CTAB}$  2.5 : 7.5 : 5.0  $\text{mmol dm}^{-3}$  (v)  $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}/\text{CTAB}$  2.5 : 7.5 : 10  $\text{mmol dm}^{-3}$ , temp. 298 K



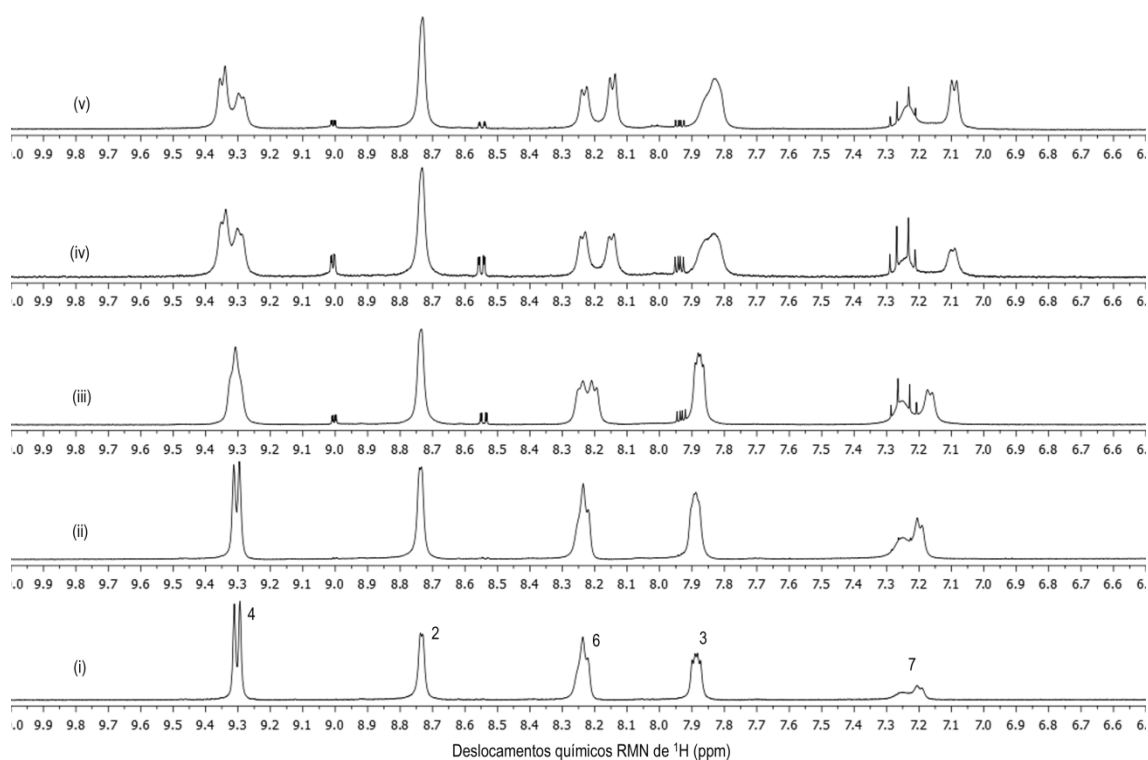
**Figura 3.32.** Expansão de 100-180 ppm dos espectros RMN de  $^{13}\text{C}$  de soluções em  $\text{D}_2\text{O}$  de (i)  $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}$  2.5 : 7.5  $\text{mmol dm}^{-3}$ , pH 4.25, (ii)  $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}/\text{CTAB}$  2.5 : 7.5 : 2.5  $\text{mmol dm}^{-3}$ , temp. 298 K



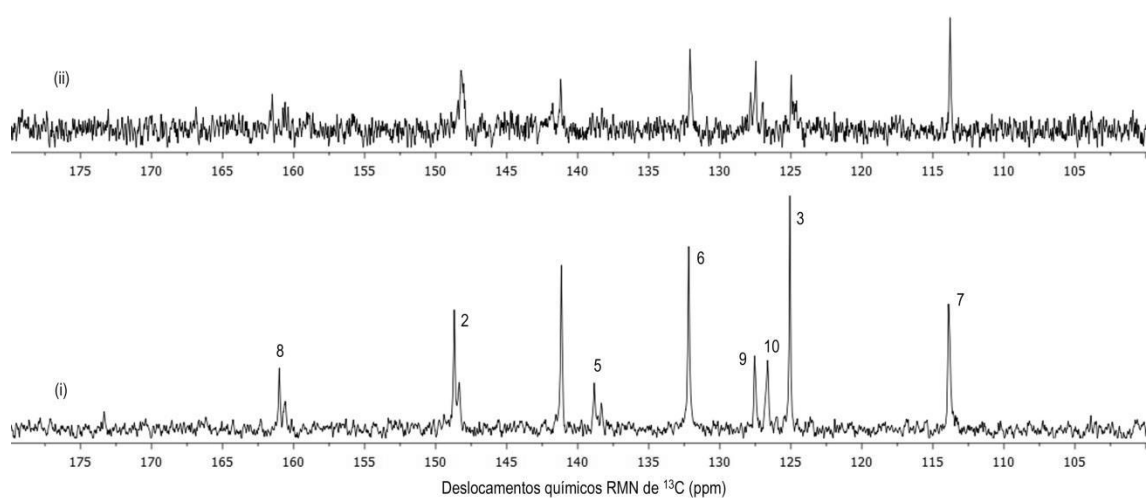
**Figura 3.33** Expansão de 0-4 ppm dos espectros RMN de  $^1\text{H}$  de soluções em  $\text{D}_2\text{O}$  de (i)  $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}$  2.5 : 7.5  $\text{mmol dm}^{-3}$ , pH 4.25, (ii)  $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}/\text{CTAB}$  2.5 : 7.5 : 0.5  $\text{mmol dm}^{-3}$ , (iii)  $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}/\text{CTAB}$  2.5 : 7.5 : 1.0  $\text{mmol dm}^{-3}$  (iv)  $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}/\text{CTAB}$  2.5 : 7.5 : 5.0  $\text{mmol dm}^{-3}$



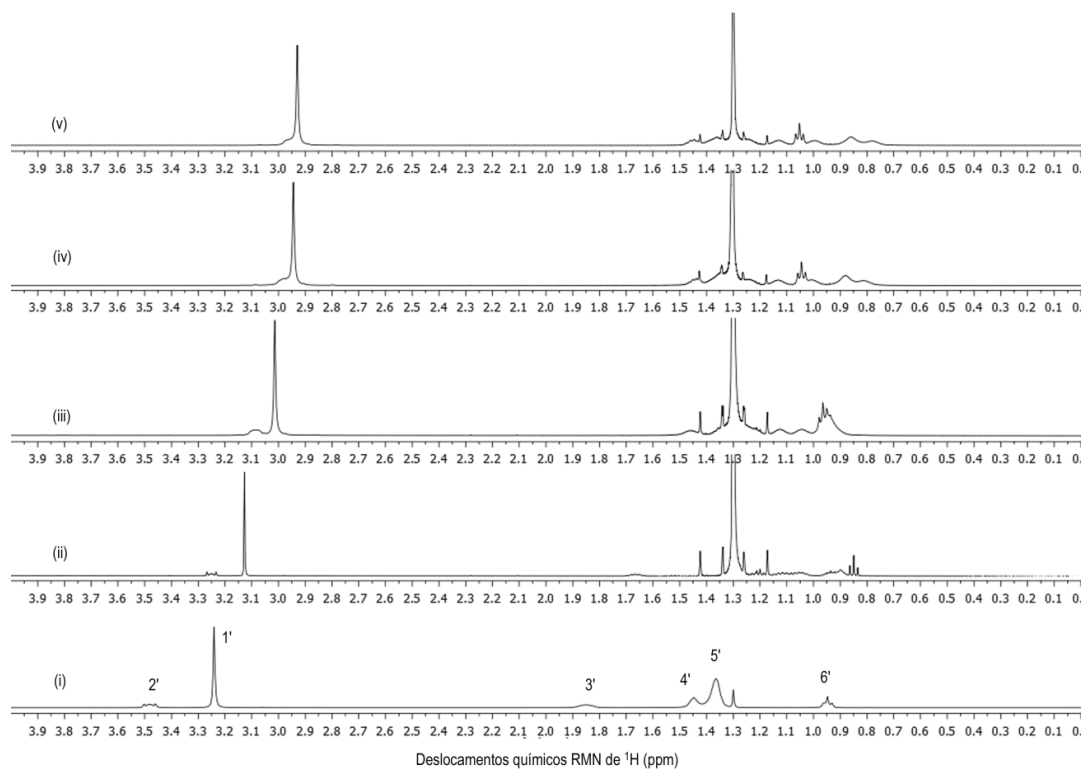
**Figura 3.34.** Expansão de 0-80 ppm dos espectros RMN de  $^{13}\text{C}$  de soluções em  $\text{D}_2\text{O}$  de (i) CTAB 100  $\text{mmol dm}^{-3}$ , pH 4.25, (ii)  $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}/\text{CTAB}$  2.5 : 7.5 : 10  $\text{mmol dm}^{-3}$ , temp. 298 K



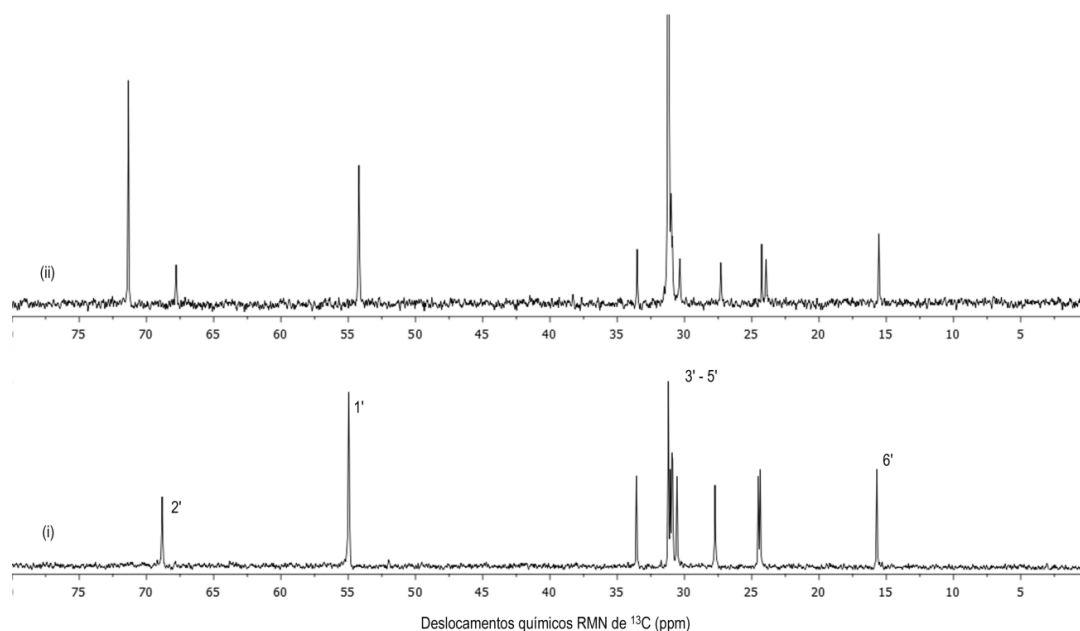
**Figura 3.35.** Expansão de 6.5-10 ppm dos espectros RMN de  $^1\text{H}$  de soluções em  $\text{D}_2\text{O}$  de (i)  $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}$  2.5 : 7.5  $\text{mmol dm}^{-3}$ , pH 4.25, (ii)  $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}/\text{DTAB}$  2.5 : 7.5 : 1  $\text{mmol dm}^{-3}$ , (iii)  $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}/\text{DTAB}$  2.5 : 7.5 : 2.0  $\text{mmol dm}^{-3}$  (iv)  $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}/\text{DTAB}$  2.5 : 7.5 : 10  $\text{mmol dm}^{-3}$  (v)  $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}/\text{DTAB}$  2.5 : 7.5 : 20  $\text{mmol dm}^{-3}$ , temp. 298 K



**Figura 3.36.** Expansão de 100-180 ppm dos espectros RMN de  $^{13}\text{C}$  de soluções em  $\text{D}_2\text{O}$  de (i)  $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}$  2.5 : 7.5  $\text{mmol dm}^{-3}$ , pH 4.25, (ii)  $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}/\text{DTAB}$  2.5 : 7.5 : 20  $\text{mmol dm}^{-3}$ , temp. 298 K



**Figura 3.37.** Expansão de 0-4 ppm dos espectros RMN de  $^1\text{H}$  de soluções em  $\text{D}_2\text{O}$  de (i)  $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}$  2.5 : 7.5  $\text{mmol dm}^{-3}$ , pH 4.25, (ii)  $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}/\text{DTAB}$  2.5 : 7.5 : 1  $\text{mmol dm}^{-3}$ , (iii)  $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}/\text{DTAB}$  2.5 : 7.5 : 2.0  $\text{mmol dm}^{-3}$  (iv)  $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}/\text{DTAB}$  2.5 : 7.5 : 10  $\text{mmol dm}^{-3}$  (v)  $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}/\text{DTAB}$  2.5 : 7.5 : 20  $\text{mmol dm}^{-3}$ , temp. 298 K



**Figura 3.38.** Expansão de 0-80 ppm dos espectros RMN de  $^{13}\text{C}$  de soluções em  $\text{D}_2\text{O}$  de (i) DTAB 20  $\text{mmol dm}^{-3}$ , pH 6.04, (ii)  $\text{In}^{3+}/8\text{-HQS}/\text{CTAB}$  2.5 : 7.5 : 20  $\text{mmol dm}^{-3}$ , temp. 298 K

	<b>H-1'</b>	<b>H-2'</b>	<b>H-3'</b>	<b>H-4'</b>	<b>H-5'</b>	<b>H-6'</b>
<b>CTAB</b>	<b>3.24</b>	<b>3.50</b>	<b>1.86</b>	<b>1.45</b>	<b>1.37</b>	<b>0.95</b>
<b>In<sup>3+</sup>/8-HQS/CTAB</b>						
2.5:7.5:0.5 mmol dm <sup>-3</sup>	2.83	- b)	- c)	1.48	1.07 c)	1.07
2.5:7.5:1.0 mmol dm <sup>-3</sup>	2.84	- b)	- c)	1.48	1.06 c)	1.07
2.5:7.5:5.0 mmol dm <sup>-3</sup>	2.85	- b)	- c)	1.49	0.95/0.79/ 0.72/0.62	1.05
2.5:7.5:10 mmol dm <sup>-3</sup>	2.88	- b)	- c)	1.47	0.87/0.81/ 0.70	1.06
<b>DTAB</b>	<b>3.24</b>	<b>3.48</b>	<b>1.85</b>	<b>1.45</b>	<b>1.36</b>	<b>0.95</b>
<b>In<sup>3+</sup>/8-HQS/DTAB</b>						
2.5:7.5:1.0 mmol dm <sup>-3</sup>	3.12	3.25	1.65	- d)	1.11/1.04/ 0.94/0.89	0.85
2.5:7.5:5.0 mmol dm <sup>-3</sup>	3.02	3.08	1.47	- d)		0.97
2.5:7.5:10 mmol dm <sup>-3</sup>	2.94	2.99	1.44	1.36	1.12/1.00/ 0.89/0.80	1.04
2.5:7.5:20 mmol dm <sup>-3</sup>	2.93	2.97	1.43	1.36	1.12/0.99/ 0.85/0.78	1.04

**Tabela 3.4.-** Deslocamentos químicos RMN de <sup>1</sup>H de CTAB e DTAB em função das suas concentrações em soluções de In<sup>3+</sup>/8-HQS. Onde:

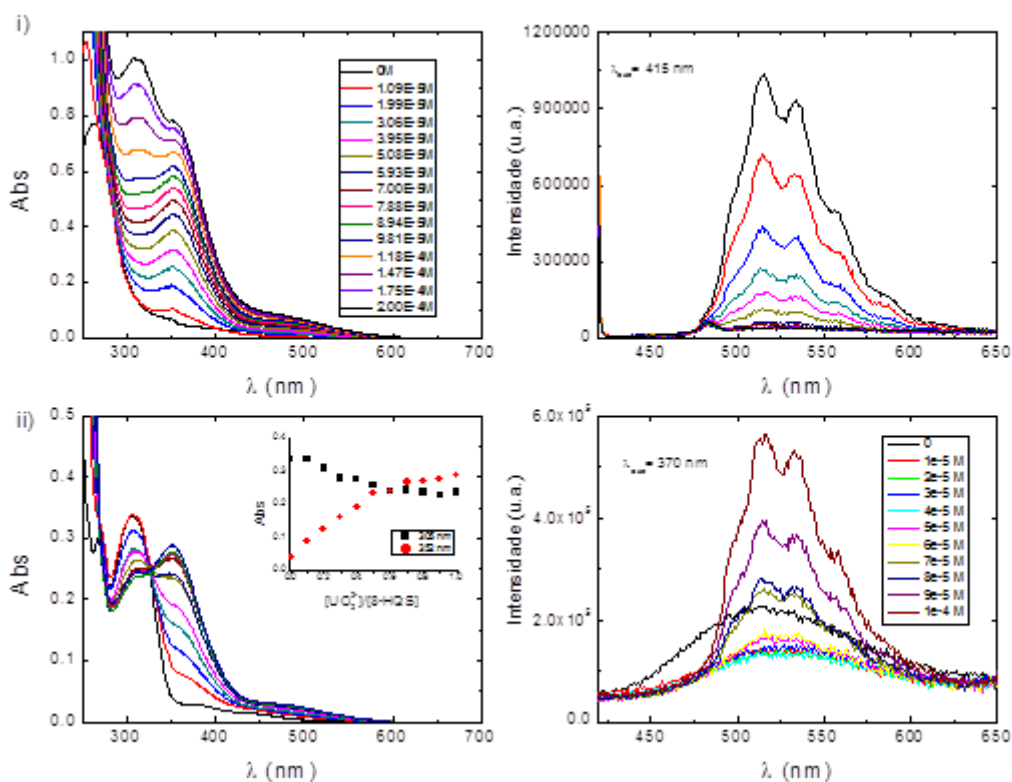
- a) sobreposto com o sinal H-5'.
- b) sobreposto com o sinal H-1'.
- c) largo.
- d) Sobreposto com o sinal da referência.

### 3.5. Estudo da complexação do ião urânio ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) com a 8-HQS em solução aquosa

Na figura 3.39. i), estão representados os espectros de absorção e emissão da solução de urânio ( $1\text{E-}4\text{M}$ ) a pH 5, onde se varia a concentração de 8-HQS. E na figura 3.39. ii) estão representados os espectros de absorção e emissão da solução de 8-HQS ( $1\text{E-}4\text{M}$ ) a pH 5 onde se varia a concentração de urânio.

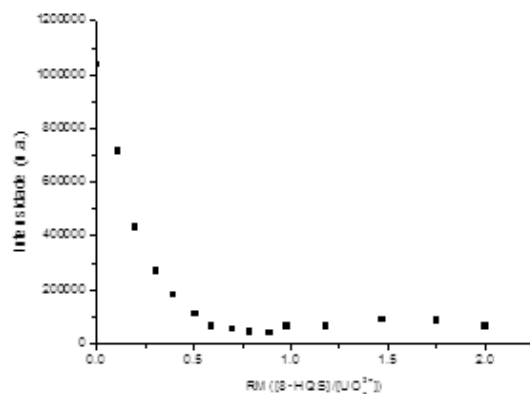
Nos espectros de absorção do ligando é possível observar a presença de duas bandas, uma a 254nm e outra a 354nm. O aumento na absorção poderá estar relacionado, com a complexação entre a 8-HQS e o urânio, ou então está relacionado com o aumento da concentração de 8-HQS em solução, que é uma espécie absorvente. É ainda possível observar o aparecimento de uma banda a cerca de 500nm o que indica que existe transferência de carga.

Relativamente ao espectro de emissão da figura 3.39. i), é possível observar que quanto maior for a concentração de 8-HQS, menor a emissão do complexo, a diminuição da luminescência de urânio é devido à formação do complexo não luminescente. Este complexo não é luminescente devido a um processo de transferência de carga ligando-metal. Também, quando a 8-HQS está em excesso em princípio vai haver fluorescência de 8-HQS livre. Na figura 3.39. ii) quando existe adição de urânio, à medida que a concentração aumenta, a intensidade de fluorescência diminui inicialmente devido à formação de complexo, quando toda a 8-HQS está complexada observa-se um aumento da intensidade de emissão associada ao urânio livre.



**Figura 3.39.** Espectros de absorção (esquerda) e emissão de fluorescência (direita), a pH 5. i) Adição de 8-HQS a uma solução de íon uranilo ( $[UO_2^{2+}] = 1E-4$  M). ii) Adição de  $UO_2^{2+}$  a uma solução de 8-HQS ( $[8-HQS] = 1E-4$  M)

Na figura 3.40. está representada a variação da intensidade de emissão em função da razão molar  $[8-HQS]/ [UO_2^{2+}]$ . Neste gráfico é possível observar que para razões molares superiores a 0.5 (que corresponde à estequiometria da 8-HQS/  $UO_2^{2+}$  que é de 1:2), a intensidade é praticamente constante, assim, este espectro permite estabelecer a estequiometria do complexo.

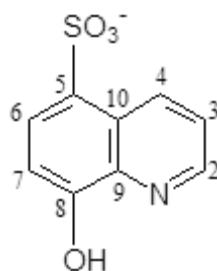


**Figura 3.40.** Variação da intensidade de fluorescência em função da razão molar [8-HQS]/[UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>]

Finalmente, obtiveram-se espectros RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C de 8-HQS (Figura 3.41.) na ausência e na presença de U(VI). As Figuras 3.42. e 3.43. representam os espectros RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, respetivamente, de soluções de 8-HQS e de uranilo/8-HQS 10:10 mmol dm<sup>-3</sup> e 5:10 mmol dm<sup>-3</sup>. Nas Tabelas 3.5. e 3.6. apresentam-se os parâmetros espectrais de RMN de de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, respetivamente.

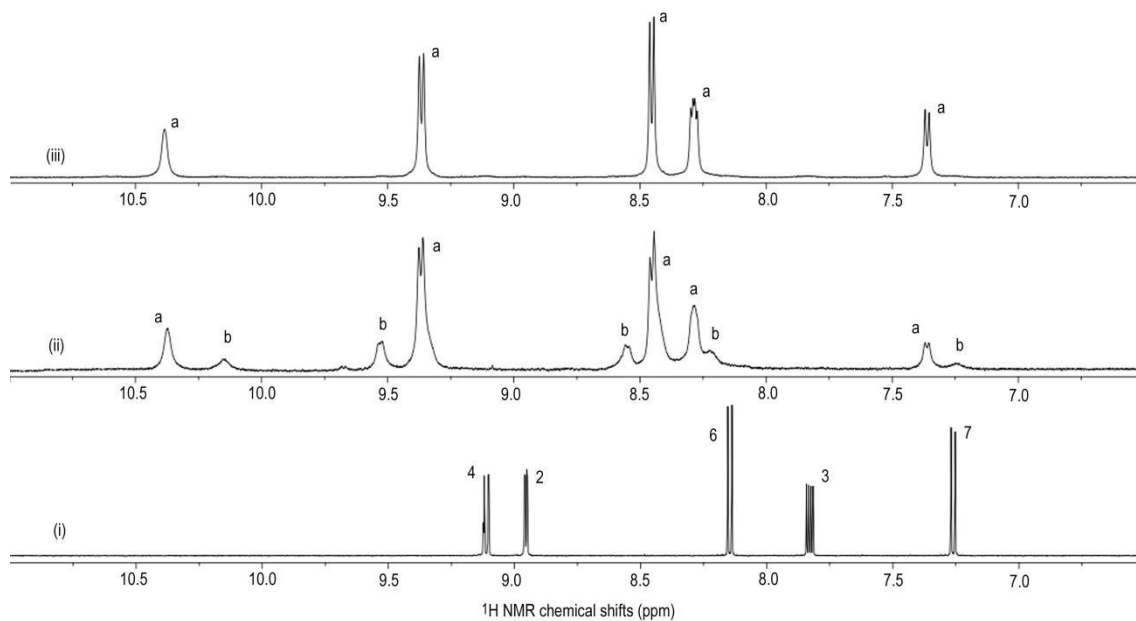
Os espectros RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C mostram sinais distintos dos do ligando livre. Em soluções de razão molar metal:ligando 1:2 deteta-se um conjunto de sinais atribuível a um complexo maioritário, complexo **a**, que muito provavelmente possui uma estequiometria 1:2. Um ião uranilo deverá coordenar duas moléculas de 8-HQS. Adicionalmente, em soluções de razão molar metal:ligando 1:1 deteta-se um conjunto de sinais atribuível a um complexo minoritário, complexo **b**. Esta observação está de acordo com as constantes de estabilidade para os complexos 1:1 e 1:2 previamente caracterizados, logK<sub>1</sub> 8.5 e logK<sub>2</sub> 15.7<sup>73</sup>.

Os desvios induzidos no ligando (8-HQS) pela complexação com o ião uranilo, em ambos os complexos **a** e **b**, sugerem que o ligando coordena ao metal através dos grupos quinolina (N) e hidroxilo (O) desprotonados (pKa 4.09 e 8.66, respetivamente), como foi discutido anteriormente<sup>43,46,50</sup>.

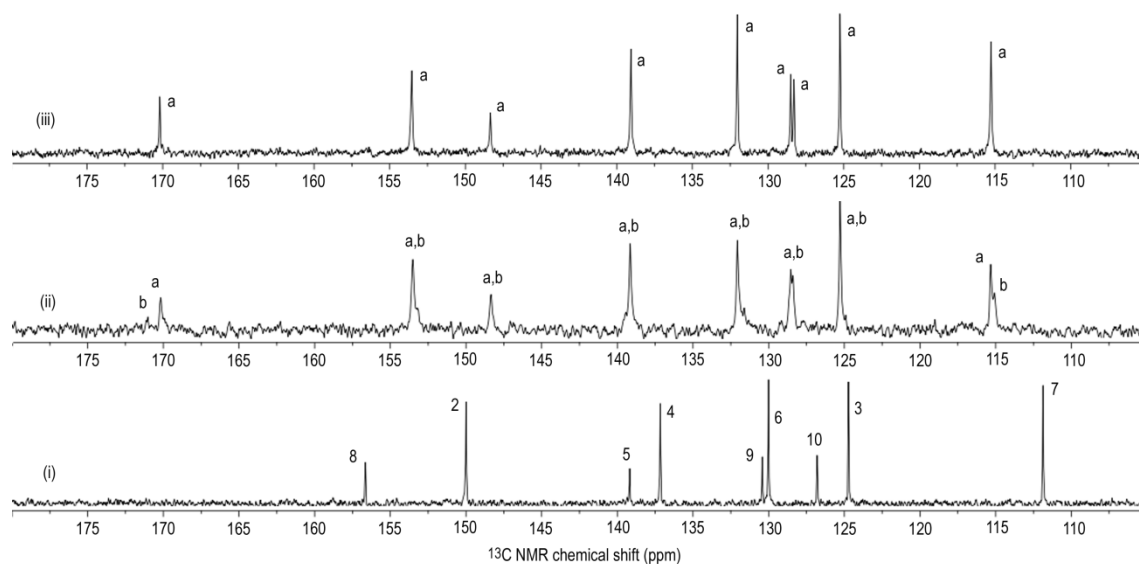


**Figura 3.41.** Representação da molécula de 8-HQS





**Figura 3.42.** Espectros RMN de  $^1\text{H}$  de soluções em  $\text{D}_2\text{O}$  de (i) 8-HQS  $10 \text{ mmol dm}^{-3}$ , (ii)  $\text{U(VI)}/8\text{-HQS}$  10:10  $\text{mmol dm}^{-3}$  e (iii),  $\text{U(VI)}/8\text{-HQS}$  5:10  $\text{mmol dm}^{-3}$   $\text{pH}^* 5,5$ , temp. 298 K



**Figura 3.43.** Espectros RMN de  $^{13}\text{C}$  de soluções em  $\text{D}_2\text{O}$  de (i) 8-HQS  $10 \text{ mmol dm}^{-3}$ , (ii)  $\text{U(VI)}/8\text{-HQS}$  10:10  $\text{mmol dm}^{-3}$  e (iii)  $\text{U(VI)}/8\text{-HQS}$  5:10  $\text{mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 5,5$ , temp. 298 K

	H-2	H-3	H-4	H-6	H-7	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{2,4}$	$J_{6,7}$
<b>8-HQS</b> <sup>b</sup>									
$\delta$	8.96	7.83	9.11	8.15	7.26	4.4	8.8	1.2	8.2
<b>U(VI)/8-HQS</b>									
complexo <b>a</b> <sup>c</sup>									
$\delta$	10.39	8.29	9.37	8.46	7.37	-	8.6	-	8.2
$\Delta\delta$	1.43	0.46	0.26	0.31	0.11				
complexo <b>b</b> <sup>d</sup>									
$\delta$	10.15	8.22	9.55	8.55	7.25	-	-	-	
$\Delta\delta$	1.19	0.39	0.44	0.40	-0.01				

**Tabela 3.5.** Parâmetros RMN de  $^1\text{H}^a$  para 8-HQS e complexos U(VI)/8-HQS, pH\* 5,5, temperatura 298 K .

Onde:

- <sup>a</sup> valores de  $\delta$ , em ppm, relativamente a  $\text{Me}_4\text{Si}$ , usando álcool *tert*-butílico ( $\delta_{\text{H}}=1,3$ ) como referência interna; valores de  $J$  em Hz.
- <sup>b</sup> solução de 8-HQS 10 mmol  $\text{dm}^{-3}$ .
- <sup>c</sup> solução de U(VI)/8-HQS 5:10 mmol  $\text{dm}^{-3}$ .
- <sup>d</sup> solução de U(VI)/8-HQS 10:10 mmol  $\text{dm}^{-3}$ .

	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
<b>8-HQS</b> <sup>b</sup>									
$\delta$	149.98	124.72	137.15	139.17	130.00	111.87	156.54	130.41	126.79
<b>U(VI)/8-HQS</b>									
complexo <b>a</b> <sup>c</sup>									
$\delta$	153.58	125.29	139.10	148.39	132.07	115.30	170.23	128.54	128.33
$\Delta\delta$	3.6	0.57	1.95	9.22	2.07	3.43	13.59	-1.87	1.54
complexo <b>b</b> <sup>d</sup>									
$\delta$	153.07	125.29	139.10	148.39	132.07	115.00	171.01	128.54	128.22
$\Delta\delta$	3.09	0.57	1.95	9.22	2.07	3.13	14.47	-1.87	1.43

**Tabela 3.6.** Parâmetros RMN de  $^{13}\text{C}$ <sup>a</sup> para 8-HQS e complexos U(VI)/8-HQS, pH\* 5,5, temperatura 298 K.

Onde:

- <sup>a</sup> valores de  $\delta$ , em ppm, relativamente a  $\text{Me}_4\text{Si}$ , usando álcool *tert*-butílico ( $\delta_{\text{C}}=31,2$ ) como referência interna.
- <sup>b</sup> solução de 8-HQS 10 mmol  $\text{dm}^{-3}$ .
- <sup>c</sup> solução de U(VI)/8-HQS 5:10 mmol  $\text{dm}^{-3}$  U(VI)-8-HQS.
- <sup>d</sup> solução de U(VI)/8-HQS 10:10 mmol  $\text{dm}^{-3}$  U(VI)-8-HQS.

# **Capitulo IV**

## **Conclusões**

---

Neste trabalho realizaram-se diversos estudos com diferentes vertentes, onde se utilizaram as seguintes técnicas, Espectroscopia de UV/Vis e Fluorescência, Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Flash Photolysis e Decaimento de Fluorescência.

Inicialmente, fez-se uma breve comparação fotofísica entre vários sistemas metal/ligando. Foi salientado o efeito do raio atômico no máximo de emissão e nos rendimentos quânticos de fluorescência. No caso dos tempos de vida do estado tripleto, a importância da conversão intersistemas nos sistemas In(III)/8-HQS e Ga(III)/8-HQS é mais importante que no caso do Al(III)/8-HQS, facto que não era sugerido pelos rendimentos quânticos de fluorescência, onde os complexos de Ga(III) e In(III) apresentavam um fraco rendimento quântico quando comparados com o Al(III).

No estudo seguinte, calcularam-se os rendimentos quânticos de fluorescência, em diferentes percentagens DMSO:H<sub>2</sub>O, verificando-se que a percentagem de DMSO influencia o rendimento quântico de fluorescência, assim, o elevado rendimento quântico do complexo Ga(III)/8-HQS em solventes apróticos polares será devido ao efeito dador dos eletrões do solvente. Recorrendo à espectroscopia de RMN foi possível verificar, que apesar do rendimento quântico ser mais elevado para 90%DMSO 10%H<sub>2</sub>O, apenas 13% do ligando se encontra complexado.

Seguiu-se o estudo do efeito do valor de pH no complexo In(III)/8-HQS, confirmando-se que o pH ideal era próximo de pH 4, porque para valores de pH baixos próximos de 2 o estado de protonação da 8-HQS apresenta dois grupos ácidos protonados, o grupo quinolina e o grupo hidroxilo, tornando a complexação menos favorável. Para valores de pH superiores a 4 ocorre a hidrólise de In(III). Assim, o valor de pH ideal para a complexação do sistema In(III)/8-HQS é próximo de 4 com o grupo ácido NH<sup>+</sup> desprotonado, ocorrendo com maior facilidade a complexação entre a 8-HQS e o In(III).

Dos estudos fotofísicos na presença de um polieletrólito conjugado catiónico, o HTMA-PFP, em que se variou a concentração de HTMA-PFP nos complexos de ligando e metal/ligando (8-HQS, 8-HQS/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 8-HQS/Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e 8-HQS/In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), por comparação, concluiu-se que o facto de o alumínio ter um raio atômico inferior ao do gálio e índio favorece a interação com o ligando, não existe efeito átomo pesado, o que já não se verifica nos complexos formados pelo gálio e índio, desfavorecendo assim a emissão. Por comparação é possível observar que quando temos 10%DMSO 90%H<sub>2</sub>O, existe um processo mais favorável à transferência de energia do que com 90%DMSO 10%H<sub>2</sub>O.

No estudo seguinte estudou-se a influência de diferentes surfactantes em vários complexos. Assim, adicionaram-se os surfactantes a soluções contendo complexos ligando/metal e só ligando. O primeiro estudo a ser realizado foi com surfactante gemini 12-6-12. Para os complexos de 8-HQS/ $\text{Al}^{3+}$  e 8-HQS/ $\text{Zn}^{2+}$ , e para o ligando 8-HQS observou-se, que abaixo da CMC ( $9.40\text{E}-4\text{M}$ ) a presença de surfactante provoca uma ligeira supressão na emissão do complexo até próximo da sua CMC, quando a concentração de gemini ultrapassa a CMC, a emissão aumenta drasticamente. Este efeito pode não ter a ver com a formação de micelas, mas sim com uma alteração conformacional proporcionada pela separação dos agregados micelares. Fazendo uso da espectroscopia de RMN foi possível confirmar a interação com surfactantes. Assim observou-se, embora a experiência não tenha sido realizada nas condições ideais, que no sistema 8-HQS/ $\text{Al}^{3+}$  existe interação com o gemini acompanhadas por mudanças conformacionais, como tinha sido anteriormente proposto.

Seguidamente, estudou-se o efeito da adição de DTAB e CTAB ao complexo  $\text{In(III)/8-HQS}$ . O que se observou, em ambos os casos, é que a adição de surfactante leva a um aumento significativo na fluorescência. Pela espectroscopia de RMN verificou-se que, com a adição dos dois surfactantes catiónicos há um aumento da concentração do complexo 1:2 [ $\text{In(HQS)}_2$ ], relativamente ao complexo 1:3, [ $\text{In(HQS)}_3$ ] $^{3-}$  ou, muito provavelmente, uma alteração da dinâmica de troca entre os dois complexos, pois a quantidade de ligando livre presente é apenas vestigial. O  $\text{In(III)}$  apresenta maior labilidade quando comparado com os complexos homólogos de  $\text{Al(III)}$  e  $\text{Ga(III)}$ , muito provavelmente relacionada com o aumento do raio iónico, e a diminuição consequente de interações eletroestáticas.

Por fim, realizou-se o estudo da interação do ião uranilo ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) com 8-HQS. Este estudo teve duas vertentes, a da adição de uranilo ao ligando 8-HQS, e a adição de 8-HQS á solução de uranilo. Deste estudo o que se pode concluir é que o complexo formado entre a 8-HQS e o uranilo é não luminescente, devido a um processo de transferência de carga ligando-metal. Quando toda a 8-HQS está complexada observa-se a emissão do ião uranilo livre. Através do gráfico de variação da intensidade de fluorescência em função da razão molar  $[\text{8-HQS}]/[\text{UO}_2^{2+}]$ , foi ainda possível determinar a estequiometria do complexo dominante 8-HQS/ $\text{UO}_2^{2+}$  que é de 1:2. Recorrendo à espectroscopia de RMN pode confirma-se a estequiometria dos complexos.

# **Referências Bibliográficas**

---

- 1 M. P. Stevens, *Polymer Chemistry. An Introduction*, Oxford University Press, New York, 3rd edn., 1999.
- 2 B. L. Krister Holmberg, Bo Jonsson, Bengt Kronberg, *Surfactants and Polymers in aqueous solution*, John Wiley & Sons, LTD, Chichester, 2nd edn., 2002.
- 3 R. J. Young and P. A. Lovell, *Introduction to Polymers*, CRC Press, Boca Raton, 3rd edn., 2011.
- 4 B. Valeur, *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH, Weinheim, 1st edn., 2001.
- 5 R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund and W. R. Salaneck, *Nature*, 1999, **397**, 121.
- 6 I. Hummelgen, L. Roman and J. R. de Lima, *Polímeros Ciência e Tecnol.*, 1998, **Julho/Sete**.
- 7 J. S. S. Melo, M. J. Moreno, H. D. Burrows and M. H. Gil, *Química dos Polímeros*, Imprensa da Universidade de Coimbra, 2004.
- 8 W. R. Selaneck, I. Lundtrot and B. Randy, *Polymers and Related Materials*, Oxford University Press, New York, 1993.
- 9 A. Facchetti, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 733–758.
- 10 L. Akcelrud, *Prog. Polym. Sci.*, 2003, **28**, 875–962.
- 11 A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel and S. A. Jenekhe, 2004, 4556–4573.
- 12 M. C. Scharber and N. S. Sariciftci, *Prog. Polym. Sci.*, 2013, **38**, 1929–1940.
- 13 C. Tan, M. R. Pinto and K. S. Schanze, *Chem. Commun. (Camb)*., 2002, 446–447.
- 14 L. Chen, D. McBranch, R. Wang and D. Whitten, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **330**, 27–33.
- 15 I. Yamaguchi, N. Mizoguchi and M. Sato, *Macromolecules*, 2009, **42**, 4416–4425.
- 16 H. Jiang, P. Taranekar, J. R. Reynolds and K. S. Schanze, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2009, **48**, 4300–4316.
- 17 R. Evans, P. Douglas and H. D. Burrows, *Applied Photochemistry*, Springer, 2013.
- 18 M. Rehahn, A. D. Schluter, G. Wegner and W. J. Feast, *Polymer (Guildf)*., 1989, **30**, 1054.
- 19 W. L. Ma, P. K. Lyer, X. Gong, B. Liu, D. Moses, G. C. Bazan and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 274.
- 20 H. A. Attar and A. P. Monkman, *Adv. Funtional Mater.*, 2012, **22**, 3824–3832.
- 21 W. Lee, J. H. Seo and H. Y. Woo, *Polym. (United Kingdom)*, 2013, **54**, 5104–5121.
- 22 U. Scherf, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2011, **50**, 5016–5017.
- 23 M. Monteserín, H. D. Burrows, A. J. M. Valente, V. M. M. Lobo, R. Mallavia, M. J. Tapia, I. X. García-Zubiri, R. E. Di Paolo and A. L. Maçanita, *J. Phys. Chem. B*,

- 2007, **111**, 13560–13569.
- 24 M. Jose, R. Mallavia and C. R. Mateo, *Biomacromolecules*, 2010, **11**, 1494–1501.
- 25 H. D. Burrows, T. Costa, M. L. Ramos, A. J. M. Valente, B. Stewart, L. L. G. Justino, A. I. A. Almeida, N. L. Catarina, R. Mallavia and M. Knaapila, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016.
- 26 H. Kallmann and M. Furst, *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 853–864.
- 27 H. D. Burrows, M. J. Tapia, C. L. Silva, A. A. C. C. Pais, S. M. Fonseca, J. Pina, J. S. De Melo, Y. Wang, E. F. Marques, M. Knaapila, A. P. Monkman, V. M. Garamus, S. Pradhan and U. Scherf, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 4401–4410.
- 28 M. J. Tapia, M. Montserín, A. J. M. Valente, H. D. Burrows and R. Mallavia, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2010, **158**, 94–107.
- 29 H. D. Burrows, V. Lobo, J. Pina, M. L. Ramos, J. Seixas de Melo, A. J. Valente, M. J. Tapia, S. Pradhan and U. Scherf, *Macromolecules*, 2004, **37**, 7425–7427.
- 30 A. A. Ansari, M. Kamil and K. Din, *J. Pet. Sci. Res.*, 2013, **2**, 35–40.
- 31 J. J. Lavigne, D. L. Broughton, J. N. Wilson, B. Erdogan and U. H. F. Bunz, *Macromolecules*, 2003, **36**, 7409–7412.
- 32 I. B. Berlman, *Energy Transfer Parameters of Aromatic Compounds*, Academic Press, New York and London, 1973.
- 33 E. Rezende Souza, I. G. N. Silva, E. E. S. Teotonio, M. C. F. C. Felinto and H. F. Brito, *J. Lumin.*, 2010, **130**, 283–291.
- 34 H. D. Burrows, S. M. Fonseca, F. B. Dias, J. S. De Melo, A. P. Monkman, U. Scherf and S. Pradhan, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 1155–1159.
- 35 M. Utz, M. Nandagopal and F. Papadimitrakopoulos, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**, 4023.
- 36 D. Grozea, A. Turak, X. D. Feng, Z. H. Lu, D. Johnson and R. Wood, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**, 3173–3175.
- 37 X. Jiang, F. L. Wong, M. K. Fung and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**, 1875–1877.
- 38 S. . Lai, M. . Chan, M. . Fung, C. . Lee, L. . Hung and S. . Lee, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **366**, 128–133.
- 39 C. W. Tang and S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**, 913–915.
- 40 L. . Hung and C. . Chen, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, 2002, **39**, 143–222.
- 41 C. H. Chen and J. Shi, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **171**, 161–174.
- 42 J. Qiao, L. D. Wang, L. Duan, Y. Li, D. Q. Zhang and Y. Qiu, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 5096–5102.
- 43 M. L. Ramos, L. L. G. Justino, A. I. N. Salvador, A. R. E. de Sousa, P. E. Abreu, S.



- M. Fonseca and H. D. Burrows, *Dalt. Trans.*, 2012, **41**, 12478.
- 44 J. D. Lee, *Química Inorgânica não tão concisa*, Edgar Blucher LTD, São Paulo, 4th edn., 1997.
- 45 M. Utz, C. Chen, M. Morton and F. Papadimitrakopoulos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1371–1375.
- 46 M. L. Ramos, L. L. G. Justino, A. I. N. Salvador, A. R. E. de Sousa, P. E. Abreu, S. M. Fonseca and H. D. Burrows, *Dalt. Trans.*, 2012, **40**, 11732.
- 47 A. R. Barron and A. N. MacInnes, *Gallium: Inorganic Chemistry; Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, LTD, 1995.
- 48 R. G. Bautista, *J. Miner. Met. Mater. Soc.*, 1989, **41**, 30.
- 49 D. E. Reichert, J. S. Lewis and C. J. Anderson, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **184**, 3–66.
- 50 M. L. Ramos, A. R. E. de Sousa, L. L. G. Justino, S. M. Fonseca, C. F. G. C. Geraldes and H. D. Burrows, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 3682–94.
- 51 K. M. Campbell, T. J. Gallegos and E. R. Landa, *Appl. Geochemistry*, 2015, **57**, 206–235.
- 52 M. Mirzaei, A. Hassanpoor, A. Bauzá, J. T. Mague and A. Frontera, *Inorganica Chim. Acta*, 2015, **426**, 136–141.
- 53 M. Monteserín, M. J. Tapia, A. C. F. Ribeiro, C. I. A. V Santos, A. J. M. Valente, H. D. Burrows, R. Mallavia, M. Nilsson and O. Soderman, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, **55**, 1860–1866.
- 54 R. Mallavia, F. Montilla, I. Pastor, P. Velásquez, B. Arredondo, A.L Alvarez and C. R. Mateo, *Macromolecules*, 2005, 3185–3192.
- 55 R. Mallavia, D. Martínez-Pérez, G. C. Bázan and B. F. Chmelka, *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, 2004, **43**, 327–330.
- 56 F. M. Menger and C. A. Littau, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 1451.
- 57 D. A. Skoog, *Fundamentos de Química Analítica*, Thomson, São Paulo, 8th edn., 2005.
- 58 J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, 3rd edn., 2006.
- 59 J. N. Pitts and J. G. Calvert, *Photochemistry*, John Wiley & Sons, LTD, 1966.
- 60 L. L. B. Bracco, M. P. Juliarena, G. T. Ruiz, M. R. Féliz, G. J. Ferraudi and E. Wolcan, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 11506–16.
- 61 J. Seixas De Melo, L. M. Silva and M. Kuroda, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 5625–5636.
- 62 S. R. Collinson and D. E. Fenton, *Coord. Chem. Rev.*, 1996, **148**, 19–40.
- 63 F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons,

- LTD, New York, 5th edn., 1988.
- 64 D. M. Grant and R. K. Harris, *Encyclopedia of NMR*, John Wiley & Sons, LTD, New York, 1996.
- 65 V. M. S. Gil and C. F. G. C. Geraldes, *Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2nd edn., 2002.
- 66 Günter, *NMR Spectroscopy*, John Wiley & Sons, LTD, 1980.
- 67 L. R. Naik and N. N. Math, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 2005, **43**, 743–749.
- 68 R. R. Nazmutdinov, T. T. Zinkicheva, G. A. Tsirlina and Z. V. Kuz'minova, *Electrochim. Acta*, 2005, **50**, 4888–4896.
- 69 T. Le Bahers, C. Adamo and I. Ciofini, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 5932–5939.
- 70 S.-Y. Park, P. Ghosh, S. O. Park, Y. M. Lee, S. K. Kwak and O.-H. Kwon, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 9812–9821.
- 71 H. D. Burrows, J. Tapia, C. L. Silva, A. A. C. C. Pais, S. M. Fonseca, J. S. De Melo, Y. Wang, E. F. Marques, M. Knaapila, A. P. Monkman, V. M. Garamus and S. Pradhan, *J. Phys. Chem. B.*, 2007, **111**, 4401–4410.
- 72 A. Chatterjee, B. Maity and D. Seth, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 34026–34036.
- 73 A. Šömen Joksić and S. A. Katz, *J. Environ. Sci. Heal. Part A*, 2015, **50**, 1479–1488.

