



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

TESE

GABRIELA BRASILEIRO CAMPOS MOTA

NANOCOMPLEXOS DE EURÓPIO COM MESOIÔNICOS
1,3-TIAZÓLIO-5-TIOLATO E BIPYRIDINA: AVALIAÇÃO ESTRUTURAL,
TÉRMICA E ESPECTROMÉTRICA

CAMPINA GRANDE

2014

GABRIELA BRASILEIRO CAMPOS MOTA

**NANOCOMPLEXOS DE EURÓPIO COM MESOIÔNICOS
1,3-TIAZÓLIO-5-TIOLATO E BIPYRIDINA: AVALIAÇÃO ESTRUTURAL,
TÉRMICA E ESPECTROMÉTRICA**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos.

ORIENTADORA: CRISLENE RODRIGUES DA SILVA MORAIS

CAMPINA GRANDE

2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M917n Mota, Gabriela Brasileiro Campos.
Nanocomplexos de európio com mesoiônicos 1,3-tiazólio-5-tiolato e bipyridina: avaliação estrutural, térmica e espectrométrica / Gabriela Brasileiro Campos Mota. – Campina Grande, 2014.
90 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Profª. Drª. Crislene Rodrigues da Silva Morais".
Referências.

1. Nanocomplexos. 2. Lantanídeos. 3. Mesoiônico. 4. Biotecnologia. I. Morais, Crislene Rodrigues da Silva. II. Título.

CDU 546.650(043)

**NANOCOMPLEXOS DE EURÓPIO COM MESOIÔNICOS
1,3-TIAZÓLIO-5-TIOLATO E BIPYRIDINA: AVALIAÇÃO ESTRUTURAL,
TÉRMICA E ESPECTROMÉTRICA**

Gabriela Brasileiro Campos Mota

Tese Aprovada em : ____/____/____ pela banca examinadora constituída
dos seguintes membros:

Crislene Rodrigues da Silva Morais
(Orientadora UAEMa/UFCG)

Líbia de Sousa Conrado oliveira
(Examinador Interno UFCG)

Soraya Alves de Morais
(Examinador Externo UEPB)

Railda Shelsea Taveira Rocha do Nascimento
(Examinador Externo UEPB)

Helionalda Costa Silva
(Examinador Externo UEPB)

MOTA, G. B. C. Nanocomplexos de európio com mesoiônicos 1,3-tiazólio-5-tiolato e bipyridina: avaliação estrutural, térmica e espectrométrica. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

RESUMO

O estudo de nanomateriais tornou-se uma linha muito importante de pesquisa em áreas como a física do estado sólido, química de estado sólido, engenharia de materiais, ciências médicas e biotecnologia. As pesquisas envolvendo a coordenação de íons lantanídicos ganham cada vez mais destaque na área científica, devido suas propriedades luminescentes. Concomitantemente, destacam-se os estudos científicos de compostos orgânicos que apresentam propriedades biológicas, entre os quais se distinguem os compostos mesoiônicos, que apresentam características estruturais, que despertaram um interesse considerável dos investigadores envolvidos na área da Química Medicinal. Neste sentido, a possibilidade de coordenar e associar as propriedades de íons lantanídeos com compostos mesoiônicos, a fim de preservar as características estruturais destes, têm atraído a atenção de pesquisadores. Nesta perspectiva, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar pós cristalinos da coordenação do íon európio lantanídeos com mesoiônico do grupo 1,3-tiazólio-5-tiolato e bipyridina, além de caracterizar o complexo $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{bipy}$ e $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{bipy}$, 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MESO1) e 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-fenil-1,3-tiazólio-5-tiolato (MESO2) e a 2,2-bipyridina (bipy). Partindo da reação entre os cloreto de európio, com os ligantes orgânicos, sob refluxo de aproximadamente seis horas os mesoiônicos como segundo ligante, sob agitação magnética e temperatura de 60°C, foi obtido um pó cristalino de coloração avermelhada. Os resultados das temperaturas de fusão/decomposição dos ligantes quando comparadas aos complexos mostraram-se bastante diferentes, o que indica a formação de novas substâncias. O nanocomplexos de íons lantanídicos apresentaram resultados da análise elementar satisfatórios, comprovando a estequiometria (1:3:1). Os espectros de absorção na região do UV-visível apresentaram deslocamento e surgimento de novas bandas, o que confirma a coordenação. A coordenação dos ligantes com o íons lantanídicos ocorreu através dos átomos de enxofre exocíclico (C-S) dos mesoiônicos e dos átomos de nitrogênio (C-N) da bipyridina, observados nos espectros de infravermelho. Os espectros de emissão dos complexos mostram que a emissão não foi potencializada pelo cátion. Os resultados dos difratogramas de raios-x dos complexos apresentam o desaparecimento e surgimento de novos picos, bem como, a variação de intensidade. As micrografias dos complexos confirmaram a formação de aglomerados e evidenciaram a cristalinidade dos compostos. Com base nas curvas termogravimétricas, as temperaturas de decomposição, dentre os complexos sintetizados, o $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{bipy}$ apresentou maior estabilidade térmica. As curvas DSC dos complexos mostram um deslocamento dos picos sugestivo da formação de novas espécies.

Palavras-Chaves: Nanocomplexos, Lantanídeos, Mesoiônico, Biotecnologia.

MOTA, G. B. C. Nanocomplexes of europium with mesoionic 1,3-thiazolium-5-thiolate and bipyridine: structural, thermal and spectrometric evaluation. Doctoral Thesis. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

ABSTRACT

The study of nanomaterials has become a very important line of research in areas such as solid state physics, solid state chemistry, materials engineering, medical sciences and biotechnology. Research involving the coordination of lanthanide ions are gaining more prominence in science, because their luminescent properties. Concomitantly, we highlight the scientific study of organic compounds that exhibit biological properties, among which we distinguish the mesoionic compounds that have structural features that have attracted considerable interest from researchers involved in the field of Medicinal Chemistry. In this sense, the ability to coordinate and link the properties of lanthanide ions with mesoionic compounds, in order to preserve the structural characteristics of these have attracted the attention of researchers. In this perspective, the present study aimed to synthesize crystalline powders of europium lanthanide ion coordination with the group mesoionic 1,3-thiazolium-5-thiolate and bipyridine, besides characterizing the complex I (MESO1) 3bipy and I (MESO2) 3bipy 2 - (4-chlorophenyl)-3-methyl-4-(4-methylphenyl) -1,3-thiazolium-5-thiolate (MESO1) and 2 - (4-chlorophenyl)-3-methyl-4-phenyl- 1,3-thiazolium-5-thiolate (MESO2) and 2,2-bipyridine (bipy). Leaving the reaction between europium chloride with organic ligands under reflux for about six hours as the mesoionics second linker, under magnetic stirring and temperature of 60 ° C, was obtained a crystalline powder reddish. The results of melting / decomposition of binders compared to the complexes were quite different, indicating the formation of new substances. The nanocomplexos of lantanídicos ions showed satisfactory results of elemental analysis, confirming the stoichiometry (1:3:1). The absorption spectra in the UV-visible region showed displacement and the appearance of new bands, confirming coordination. The coordination of the ligands with lantanídicos ions occurred through the exocyclic sulfur atoms (CS-) of mesoionics and nitrogen atoms (CN) of bipyridine observed in the infrared spectra. Emission spectra of the complexes show that the issue was not potentiated by cation. The results of x-ray diffraction patterns of the complexes show the disappearance and appearance of new peaks and the intensity variation. The micrographs confirmed the formation of the complexes and clusters showed the crystallinity of the compounds. Based on the thermogravimetric curves, the decomposition temperatures, among the synthesized complexes, I (MeSO2) 3bipy showed higher thermal stability. The DSC curves of the complexes show a shift of the peaks suggestive of the formation of new species.

Key-words: Nanocomplexos, Lantanídeos, Mesoiónico, Biotecnologia.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1	Biomateriais e nanoprocessos.....	18
Figura 2.2	Ilustração das inter-relações da nanobiotecnologia e outras tecnologias que contribuem para nanodiagnósticos clínicos.....	18
Figura 2.3	Espectro de radiação eletromagnética.....	23
Figura 2.4	Diagramas de níveis de energia parciais para os lantanídeos (Ln ³⁺) com representação espectroscópica $^{2S+1}L_J$	24
Figura 2.5	Diagrama esquemático dos níveis de energia do sistema de co-dopagem com Yb ³⁺ /Er ³⁺	25
Figura 2.6	Estrutura aromática proposta por Potts.....	27
Figura 2.7	Fórmulas estruturais dos ligantes heterobi(tri)aris.....	30
Figura 3.1	Estrutura do Mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MESO1).....	37
Figura 3.2	Estrutura do Mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-fenil-1,3-tiazólio-5-tiolato (MESO2).....	37
Figura 3.3	Fluxograma da metodologia para a síntese dos complexos.....	38
Figura 3.4	Sistema utilizado na síntese	39
Figura 4.1	Coloração das amostras: a)MESO1, b)MESO2, e dos complexos sintetizados: c)Eu(MESO1) ₃ .bipy e d)Eu(MESO2) ₃ .bipy.....	44
Figura 4.2	Espectro de absorção na região do UV-visível do composto mesoiônico MESO1 e do complexo Eu(MESO1) ₃ .bipy.....	47
Figura 4.3	Espectro de absorção na região do UV-visível do composto mesoiônico MESO2 e do complexo Eu(MESO2) ₃ .bipy.....	48
Figura 4.4	Espectro de absorção na região do Infravermelho da 2,2-Bipiridina.....	49
Figura 4.5	Espectro de absorção na região do Infravermelho do composto mesoiônico MESO1.....	50
Figura 4.6	Espectro de absorção na região do Infravermelho do composto mesoiônico MESO2.....	51
Figura 4.7	Espectro de absorção na região do Infravermelho do complexo	

	Eu(MESO1) ₃ .Bipy.....	51
Figura 4.8	Espectro de absorção na região do Infravermelho do complexo Eu(MESO2) ₃ .Bipy.....	52
Figura 4.9	Espectro de emissão do MESO1.....	54
Figura 4.10	Espectro de emissão do MESO2.	55
Figura 4.11	Figura 4.11 - Espectro de emissão do complexo Eu(MESO1) ₃ .Bipy.....	56
Figura 4.12	Espectro de emissão do complexo Eu(MESO2) ₃ .Bipy.....	57
Figura 4.13	Diagrama de energia do Eu ³⁺ apresentando suas possíveis transições.....	57
Figura 4.14	Difratograma de raios-x do composto mesoiônico MESO1.....	59
Figura 4.15	Figura 4.15 – Difratograma de raios-x do composto mesoiônico MESO2.	59
Figura 4.16	Difratograma de raios-x do complexo Eu(MESO1) ₃ .bipy.	60
Figura 4.17	Difratograma de raios-x do complexo Eu(MESO2) ₃ .bipy.	61
Figura 4.18	Micrografias do composto MESO1 em escalas de aumento de (a)500x e (b)3000x.....	63
Figura 4.19	Micrografias do composto MESO2 em escalas de aumento de (a)500x e (b)3000x.....	63
Figura 4.20	Micrografias do complexo Eu(MESO1) ₃ .bipy em escalas de aumento de (a)500x e (b)3000x.....	64
Figura 4.21	Micrografias do complexo Eu(MESO2) ₃ .bipy em escalas de aumento de (a)500x e (b)3000x.....	65
Figura 4.22	Curvas TG/DTG do ligante 2,2'-bipiridina a razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ , em atmosfera de nitrogênio.....	66
Figura 4.23	Curvas TG/DTG do composto MESO1 a razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ , em atmosfera de nitrogênio.....	66
Figura 4.24	Curvas TG/DTG do complexo Eu(MESO1) ₃ .Bipy a razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ , em atmosfera de nitrogênio.	

.....	67
Figura 4.25 Esquema de fragmentação do mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato.....	70
Figura 4.26 Curvas TG/DTG do composto MESO2 a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.....	71
Figura 4.27 Curvas TG/DTG do complexo $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\cdot\text{Bipy}$ a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.....	72
Figura 4.28 Esquema de fragmentação do mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-fenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato.....	75
Figura 4.29 Curva DSC do composto MESO1 a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	76
Figura 4.30 Curva DSC do complexo $\text{Eu}(\text{MESO1})\cdot\text{bipy}$ a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	77
Figura 4.31 Curva DSC do composto MESO2 a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	78
Figura 4.32 Curva DSC do complexo $\text{Eu}(\text{MESO2})\cdot\text{bipy}$ a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Reagentes, solventes e padrões utilizados.....	34
Tabela 4.1	Fórmula molecular e coloração dos ligantes e complexos sintetizados.....	43
Tabela 4.2	Intervalos de Fusão/decomposição dos compostos mesoiônicos MESO1 e MESO2, Bipiridina e complexos $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{.bipy}$ e $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.bipy}$	44
Tabela 4.3	Análise elementar dos compostos mesoiônicos MESO1 e MESO2, e complexos $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{.bipy}$ e $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.bipy}$...	45
Tabela 4.4	Máximos das principais bandas de absorção na região do UV-visível dos compostos mesoiônicos MESO1 e MESO2, e complexos $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{.bipy}$ e $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.bipy}$	48
Tabela 4.5	Principais bandas de absorção no infravermelho dos compostos mesoiônicos MESO1 e MESO2, Bipiridina e complexos $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{.bipy}$ e $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.bipy}$	52
Tabela 4.6	Tamanho médio do cristalito e o a mticrodeformação média dos compostos mesoiônicos MESO1 e MESO2, Bipiridina e complexos $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{.bipy}$ e $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.bipy}$	62
Tabela 4.7	Dados da decomposição térmica da 2,2-bipiridina, do composto mesoiônico MESO1 e do complexo $\text{Eu}(\text{MESO1})_3$. a razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.....	69
Tabela 4.8	Tabela 4.8 - Dados da decomposição térmica da 2,2-bipiridina, do composto mesoiônico MESO2 e do complexo $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.bipy}$ a razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.....	74

PUBLICAÇÕES

MORAIS, C. R. S.; NASCIMENTO, R. S. T. R. ; MORAIS, S. A.; LIRA, H. L.; ATHAYDE FILHO, P. F.; LUCENA, L. F. L.; SOUZA, A. G.; CAMPOS, G. B. **Synthesis and characterization of nanocomplexes of Eu(III) and Er(III) coordinate with 2 (4-clorophenil)-3-phenil-1,3,4-thiadiazoleo-5-tiolate mesoionic.** Journal of Alloys and Compounds., v. 495, p. 598-602, 2009.

MORAIS, S. A.; MORAIS, C. R. S.; ATHAYDE FILHO, P. F.; LIRA, B. F.; SOUZA, M. A. F.; CAMPOS, G. B. **Influence of the aromatic substituents in the thermal and kinetic comporment of mesoionic compounds of the 1,3-thiazole-5-tiolate system.** Journal of Alloys and Compounds., v. 495, p. 598-602, 2009.

SILVA, H. C.; CAMPOS, G. B.; MORAIS, C. R. S.; DANTAS, S. A. S.; MARIZ, F. C.; MORAIS, S. A. **Complexo de érbio com ligantes orgânicos – síntese, caracterização térmica e espectrométrica.** VII Brazilian Congresso on Thermal Analysis and Calorimetry (VII CBRATEC), São Pedro – SP – Brasil, 2010.

CAMPOS, G. B.; SILVA, H. C.; MORAIS, C. R. S. ; DANTAS, S. A. S ; MARIZ, F. C.; LIRA, B. F.; SOUZA, M. A. F. **Synthesis and characterization of nanocomplex of erbium with mesoionic 2(4-chlorophenyl)-3-methyl-4(methoxyphenyl)1,3-tiazolium-5-thiolate and 2,2-bipyridine.** In: The 3rd International Multi-Conference on Engineering and Technological Innovation: Proceedings of the IMETI 2010, Orlando, Flórida, 2010.

SILVA, H. C.; CAMPOS, G. B.; MORAIS, C. R. S. ; DANTAS, S. A. S ; MARIZ, F. C.; MORAIS, S. A. **Nanocomplexes of Nd³⁺ coordinate with organic ligands – Thermal and spectrophotometric comporment.** In: 17th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostrured Materials (ISMANAM 2010), Anais 17th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostrured Materials. Zurique, 2010.

SILVA, H. C.; CAMPOS, G. B.; MORAIS, C. R. S. ; DANTAS, S. A. S ; MARIZ, F. C.; LIRA, B. F. **Thermal Comporment, Spectrophotometric and Complete Assignments of 1H and 13C NMR Spectra of Nanocomplexes of Nd³⁺ Coordinate With Mesoionic of Group 1,3-Thiolate and 2,2-Bipiridine.** In: North American Analysis Society (NATAS 2011), 39th Annual Conference, De Moines-Iowa, USA, 2011.

MOTA, G. B. C.; MORAIS, C. R. S.; BARROS, A. P. A.; RODRIGUES, P. A.; ATHAYDE FILHO, P. F.; LIRA, B. F. **Biotechnology: Synthesis and characterization of nanocomplexes with europium, mesoionic 2(4-chlorophenyl)-3-methyl-4-(4-methylphenyl)-1,3-thiazolium-5-thiolate ar... bipyridine.** In: 5th International Multi-Conference on Engeneering and Technological Innovation (IMETI 2012), IVs Eletronic Proceedings, Orlando, Flórida, 2012.

MOTA, G. B. C.; MORAIS, C. R. S. ; ATHAYDE FILHO, P. F. **Synthesis and thermal analysis of nanocomplexes with europium, mesoionic 2-(4-chlorophenyl)-3methyl-4(4-methylphenyl)-1,3-thiazolium-5-thiolate and bipyridine: prospect of biotechnological application in health.** In: 20 International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2013). 20th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, Torino, 2013.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Objetivos	15
1.1.1 Objetivo geral	15
1.1.2 Objetivos Específicos.....	15
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1 Nanobiotecnologia	17
2.1.1 Biomateriais	19
2.2 Íons Lantanídeos	21
2.3 Compostos Meso-iônicos	26
2.4 Ligantes Heterobi(tri)aris	30
2.5 Nanocomplexos com aplicações biotecnológicas	31
2.5.1 Marcadores ópticos.....	32
3 METODOLOGIA	34
3.1 Reagentes e solventes utilizados	34
3.2 Preparação das soluções intermediárias para a síntese dos complexos	34
3.2.1 Preparação da solução 0,7M de ácido clorídrico.....	35
3.2.2 Preparação da solução Tampão Buffer pH=6,0.....	35
3.2.3 Preparação da solução de xilenol Orange (sólida) a 1,0%.....	35
3.2.4 Preparação da solução 0,01M de EDTA.....	35
3.3 Preparação dos cloretos	35
3.4 Meso-iônicos utilizados	36
3.5 Síntese do complexo lantanídico (Eu^{+3}) com os meso-iônicos 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MESO1) e 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-fenil-1,3-tiazólio-5-tiolato (MESO2) e o segundo ligante bipyridina	37
3.6 Caracterização físico-química	39
3.6.1 <i>Determinação de intervalos de fusão/decomposição</i>	39
3.6.2 <i>Análise elementar (AE)</i>	39
3.7 Caracterização espectrométrica	40
3.7.1 <i>Espectrometria de absorção eletrônica na região do UV-visível (UV-vis)</i>	40
3.7.2 <i>Espectrometria vibracional de absorção no infravermelho (FTIR)</i>	40
.....	40
3.7.2 <i>Espectrometria de emissão (EE)</i>	41
3.8 Caracterização estrutural	41
3.8.1 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	41
3.8.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	41
3.9 Caracterização térmica	42
3.9.1 <i>Termogravimetria (TG)</i>	42
3.9.2 <i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 Síntese dos complexos lantanídicos com ligantes orgânicos	

mistos	43
4.2 Caracterização físico-química	44
4.2.1 <i>Determinação de intervalos de fusão/decomposição</i>	44
4.2.2 <i>Análise elementar (AE)</i>	45
4.3 Caracterização espectrométrica	46
4.3.1 <i>Espectrometria de absorção eletrônica na região do UV-visível (UV-vis)</i>	46
4.3.2 <i>Espectrometria vibracional de absorção no infravermelho (FTIR)</i>	49
4.3.3 <i>Espectrometria de emissão (EE)</i>	54
4.4 Caracterização estrutural	58
4.4.1 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	58
4.4.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	62
4.5 Caracterização térmica	65
4.5.1 <i>Termogravimetria (TG)</i>	65
4.5.2 <i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	76
5 CONCLUSÕES	80
REFERÊNCIAS	82
APÊNDICES	

1 INTRODUÇÃO

O estudo de nanomateriais vem se tornando uma linha de pesquisa bastante importante em áreas como física do estado sólido, química do estado sólido, engenharia de materiais, ciências médicas e biotecnologia.

O desenvolvimento de nanomateriais fotoluminescentes a temperatura ambiente, com um baixo custo de processamento e sem a eliminação de produtos tóxicos ao meio ambiente, é de elevado interesse tecnológico, devido ao seu grande leque de aplicações, como sensores e marcadores para fluoro-imunoensaios. Bem como, com o avanço da Biologia Molecular inúmeros processos biológicos foram identificados, fornecendo assim diversos novos alvos macromoleculares passíveis de intervenção terapêutica, favorecendo o desenvolvimento de novos fármacos.

Os sólidos nanométricos têm demandado um grande interesse científico e tecnológico, dadas às significativas alterações nas propriedades físicas e químicas observadas em materiais com estas características, potencializando, assim, suas aplicações nas mais diversas áreas da ciência.

Neste sentido, tem-se os complexos de lantanídeos, que têm sido bastante estudados nos últimos anos, em função do aproveitamento das propriedades luminescentes desses íons, possibilitando sua aplicabilidade na produção de dispositivos moleculares conversores de luz. Estes complexos podem encontrar diversas aplicações a exemplo de marcadores luminescentes em fluoro-imunoensaios, sendo os de Eu(III) e de Tb(III), os mais usados no desenvolvimento dessa técnica, por se associarem facilmente ao grupos O-H e C-H.

Considerando a possibilidade de aproveitar as propriedades luminescentes dos íons lantanídeos, somada as propriedades farmacológicas dos compostos mesoiônicos – definidos como betaínas heterocíclicas planas de cinco membros com pelo menos uma cadeia lateral, cujo átomo α também está no mesmo plano do anel e com momentos de dipolo de ordem de 5D - tem sido estudada a produção de pós nanométricos a partir da reação entre eles.

Na literatura poucos são os registros de complexos de íons lantanídeos com mesoiônicos de qualquer natureza, entretanto, estudos realizados demonstraram a real possibilidade de ocorrer à coordenação entre íons metálicos lantanídeos com os íons tiolatos, selenolatos e terulolatos. Assim sendo, a obtenção de complexos de lantanídeos com ligantes mesoiônicos, por coordenação dos íons com os grupos tiolatos, podem apresentar propriedades e aplicações muito interessantes do ponto de vista tecnológico, destaque-se a aplicabilidade na saúde.

No entanto, os compostos de coordenação contendo íons lantanídeos apresentam suas propriedades luminescentes afetadas por moléculas de água coordenadas, as quais diminuem a intensidade de emissão devido a ressonância entre seus estados vibracionais e os estados emissores do íon metálico (CAMPOS et al., 2010). Na tentativa de contornar o favorecimento de uma via não radioativa torna-se imprescindível o uso de um segundo ligante do tipo heterobiáril, devido a sua absorvidade molar. Considerando a capacidade de ligação dos íons lantanídeos e a possibilidade de potencializar as propriedades de luminescência e biológicas do complexo, destaque-se a bipyridina (ATHAYDE-FILHO, 1999).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Sintetizar e realizar a caracterização estrutural, térmica e espectrométrica de nanocomplexos de európio com mesoiônicos 1,3-tiazólio-5-tiolato e bipyridina.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar nanocomplexos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{Meso})_3\text{L}$. Onde $\text{Ln} = \text{Eu}^{+3}$; $\text{Meso} = 2\text{-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato}$ ou $2\text{-(4-clorofenil)-3-metil-4-fenil-1,3-tiazólio-5-tiolato}$; e $\text{L} = \text{Bipyridina}$;
- Caracterizar os nanocomplexos obtidos através de análises físico-químicas como: Ponto de Fusão (PF) e Análise Elementar (AE);

- Caracterizar espectrometricamente os complexos através da Espectrometria de Absorção Eletrônica na Região do UV-Visível (UV-Vis), Espectrometria Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho por Transformações de Fourier (FTIR), Espectrometria de Emissão (EE);
- Caracterizar estruturalmente os complexos lantanídicos através da Difração de Raios-X (DR-X) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Caracterizar termicamente os nanocomplexos através das técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG);
- Estudar o perfil de decomposição e a estabilidade dos nanocomplexos a partir das curvas termogravimétricas, visando estabelecer a natureza do comportamento térmico de cada composto obtido.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Nanobiotecnologia

Na última década, a capacidade dos cientistas de manipular materiais em nível atômico e molecular utilizando nanotecnologia gerou uma série de potenciais aplicações científicas. Esta nanotecnologia pode ser utilizada para a criação e utilização de materiais, dispositivos e sistemas através do controle da matéria na escala de nanômetro de comprimento, utilizando-se de nanopartículas (MORRIS, 2009).

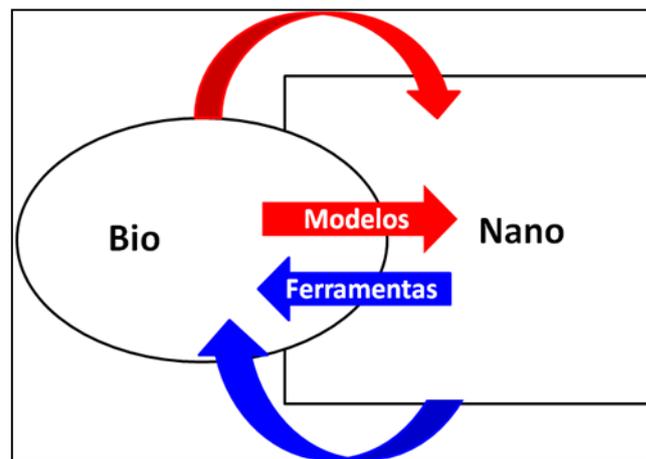
Estas partículas em nanoescalas ou nanopartículas, em geral, são muito importantes e apresentam propriedades determinadas pelo tamanho e pela morfologia, originando uma fascinante sintonia em suas propriedades físico-químicas (SOUZA FILHO e FAGAN, 2007). Estabelecendo-se, para definir “nanopartículas”, estruturas que apresentem entre 1 e 100 nanômetros (WHITESIDES, 2003; CHÁFER-PERICÁS et al., 2012).

A Nanobiotecnologia é a aplicação das nanopartículas, na área de biotecnologia (JAIN, 2011). Desta forma nanotecnologia fornece as ferramentas, as plataformas da tecnologia para a investigação e as transformações de sistemas biológicos, e a biologia oferece modelos de inspiração e componentes biossintetizados à nanotecnologia.

De acordo com Roco (2003), a nanobiotecnologia é definida como um campo que aplica os princípios e as técnicas de nanoescalas para compreender e transformar biossistemas, e que usa princípios e materiais biológicos para criar novos dispositivos com sistemas integrados em nanoescalas. A nanotecnologia fornece as ferramentas, as plataformas da tecnologia para a investigação e as transformações de sistemas biológicos, e a biologia oferece modelos de inspiração e componentes biossintetizados à nanotecnologia (FIGURA 2.1).

Desse modo, pesquisas têm demonstrado a possibilidade da utilização dos conhecimentos da química e informações biológicas para diagnósticos clínicos (JAIN, 2007).

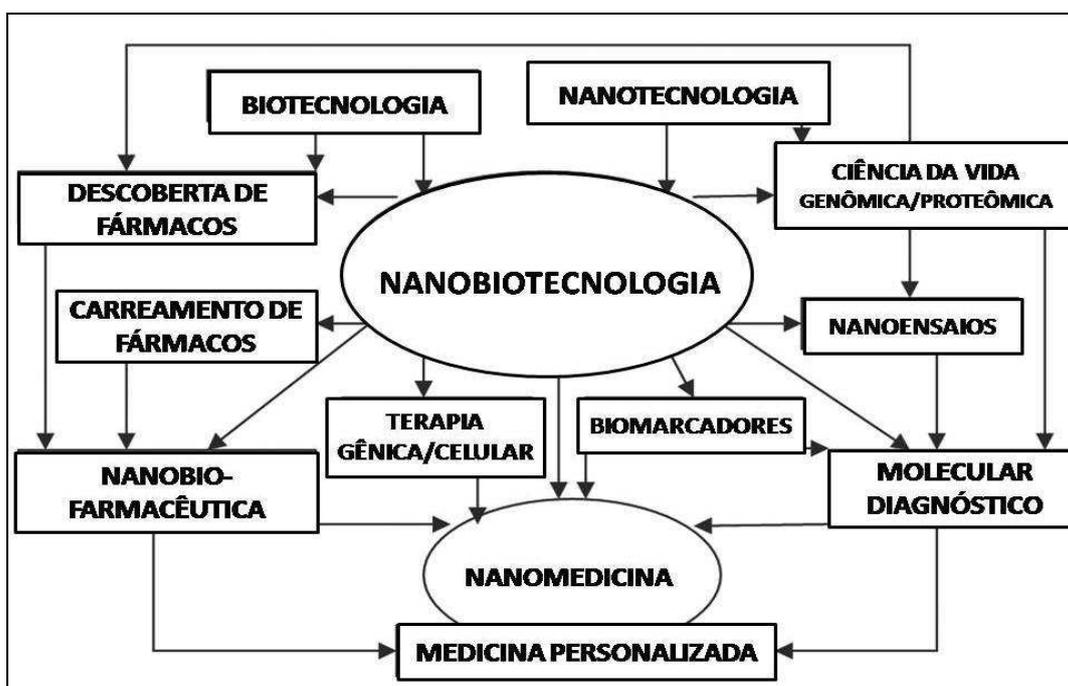
Figura 2.1 - Biomateriais e nanoprocessos



Fonte: Adaptada de Roco (2003).

As Inter-relações da nanotecnologia, o diagnóstico molecular e seu papel na nanomedicina, bem como a medicina personalizada são mostradas esquematicamente na Figura 2.2. A biotecnologia tem se desenvolvido extensivamente e levou a um aumento significativo no número de produtos já obtidos na área de bioengenharia (YALÇIN e ÇAVUŞOĞLU, 2008).

Figura 2.2 - Ilustração das inter-relações da nanobiotecnologia e outras tecnologias que contribuem para nanodiagnósticos clínicos



Fonte: Jain (2007).

As possíveis aplicações da nanobiotecnologia podem ser citadas em diversas áreas, tais como: bioprocessos industriais; medicina molecular (detecção e o tratamento das doenças, medicina regenerativa, síntese e liberação controlada de fármacos) (BUGUNIA-KUBIK e SUSISAGA, 2002); ambiental (investigando o efeito sanitário de novas nanoestruturas, melhorando sistemas de agricultura) (CHEN 2002), melhoramento do desempenho humano (GILLIES et al., 2002).

Um campo emergente e em rápido desenvolvimento da nanobiotecnologia domina características de moléculas biológicas orgânicas e de moléculas inorgânicos na escala nanométrica. A estes novos materiais que combinam características de materiais orgânicos e inorgânicos dá-se o nome de materiais híbridos. Embora o estudo destes híbridos seja consideravelmente novo, já se pode constatar que estes materiais apresentam inúmeras aplicabilidades, e desta forma observa-se o crescente interesse em seus estudos.

2.1.1 Biomateriais

Quando utilizadas para fins nanobiotecnológicos estas nanopartículas são chamadas de biomateriais, e podem ser definidos como quaisquer substâncias ou combinações de substâncias, sintéticas ou naturais, que possam ser usadas por um período de tempo, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo. O principal desafio é desenvolver nanomateriais que representem à adequada relação das propriedades requeridas para a aplicação biológica: durabilidade, biofuncionalidade e biocompatibilidade (AZEVEDO *et al.*, 2007).

O termo biomaterial compreende qualquer substância ou combinação de substâncias de origem natural ou sintética, idealizada para ser implantada no corpo por qualquer período de tempo, com a finalidade de substituir matéria viva que deixou de ter sua função, podendo ou não servir como veículo, matriz, suporte ou estimulador (WILLIAM, 2008).

A utilização de biomateriais para o reparo de tecidos vivos tem aumentado consideravelmente graças ao desenvolvimento de novos materiais

e a uma melhor compreensão dos mecanismos de sua interação com os organismos vivos. De forma que se pretende produzir materiais que sejam biocompatíveis, funcionais e duráveis, ao interagirem com o organismo (PARK, 1984).

Os biomateriais podem ser classificados, quanto ao tipo de material, em sintéticos (cerâmicos, metais, polímeros sintéticos), naturais (colágeno, queratina, polissacarídeos) e compósitos (compostos por mais de um tipo de material). Suas aplicações ocorrem nos mais diversos campos da medicina, como por exemplo: órgãos artificiais, marcadores fotoluminescente, materiais para reparação de tecidos e sistemas de liberação de fármacos (YALÇIN e ÇAVUŞOĞLU, 2008).

Silver e Doillon (1989) destacam que para se utilizar materiais em organismos vivos, estes devem ter as seguintes características fundamentais: biocompatibilidade, estabilidade química, estabilidade mecânica adequada, peso, densidade e forma adequados, reprodutível e de fácil fabricação e ser biofuncional, ou seja, desempenhar a função para a qual foi projetado com o máximo de eficiência.

Para Kmann (1990), dentre essas características, a biocompatibilidade é a mais importante, pois a biofuncionalidade do material só poderá se manifestar caso haja biocompatibilidade. Quando um material estranho entra em contato com os fluidos biológicos, respostas de proteção são desencadeadas e se manifestam como processos inflamatórios ou imunológicos, visando à eliminação do corpo estranho. Assim, o bom desempenho de um biomaterial, está associado a um equilíbrio entre biocompatibilidade e biofuncionalidade.

A biocompatibilidade não é apenas a ausência de rejeição, mas envolve também a interação entre o implante e o tecido adjacente (HENCH; DOILLON, 1993).

As possibilidades de manipulação da estrutura e propriedades dos biomateriais e das suas interações com os sistemas vivos oferecem grandes oportunidades de concretização, com sucesso, de várias metas associadas ao tratamento de patologias sistêmicas (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2006).

A busca por materiais que associem propriedades ópticas e biológicas desejáveis, para fins fotônicos e possíveis aplicações na área da saúde vem

aumentando cada vez mais, despertando, assim, o interesse de pesquisadores sobre o assunto. Materiais de fácil e rápida produção, de baixo custo econômico e eficácia comprovada, se torna objetivo alvo de estudo para muitos cientistas (JALES-FILHA, 2005).

Nesse sentido, o desenvolvimento de pesquisas envolvendo lantanídeos cresce significativamente em função do aproveitamento das propriedades luminescentes desses elementos, possibilitando sua aplicabilidade para a produção de dispositivos moleculares conversores de luz, os quais podem encontrar diversas aplicações a exemplo de marcadores luminescentes em fluoro-imunoensaios (MORAIS, SOUZA e LOPES, 2005; NASCIMENTO et al., 2010; MORAIS, 2002).

Paralelamente, destacam-se estudos científicos de compostos orgânicos que apresentam propriedades biológicas, dentre os quais destacam-se os compostos mesoiônicos (MORAIS, 2008), que apresentam características estruturais, que têm despertado considerável interesse de pesquisadores envolvidos na área da Química Medicinal (JALES-FILHA, 2005; NASCIMENTO et al., 2010; LIRA et al., 2002). Tal potencial biológico é atribuído ao caráter aromático do composto, formado por anéis heterocíclicos de pequenos tamanhos com variação de densidade eletrônica e às várias possibilidades da presença de heteroátomos diferentes (LIRA et al., 2006; ATHAYDE-FILHO, 1999), levando a diversos sistemas mesoiônicos, que são reconhecidos por apresentar grande atividade biológica e ação antitumoral (LIRA et al., 2002).

2.2 Íons Lantanídeos

Devido a uma forte característica luminescente em consequência da configuração eletrônica, os íons lantanídeos, têm sido amplamente utilizados em pesquisas com geração de luz visível por conversão de energia, no estado sólido (NASCIMENTO et al., 2008).

Os íons lantanídeos ou terras raras compreendem todos os elementos que apresentam números atômicos entre 58-71 na tabela periódica. Estes lantanídeos constituem a série de elementos (La a Lu) que apresentam o preenchimento gradual do penúltimo nível energético $4f^n$ ($n = 1 - 14$), com

exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron *f* no seu estado fundamental. O preenchimento da camada 4*f* resulta numa contração progressiva dos raios iônicos, mais expressiva que as observadas para a maioria dos elementos da tabela periódica, denominada contração lantanídica. A existência de camadas mais externas cheias (5*s* e 5*p*), na configuração eletrônica destes íons propicia uma proteção dos elétrons da camada interna 4*f* e conseqüentemente, os íons lantanídeos complexados apresentam um comportamento semelhante ao íon livre na maioria dos casos (MARTINS E ISOLANI, 2005, LEHN et al., 1995).

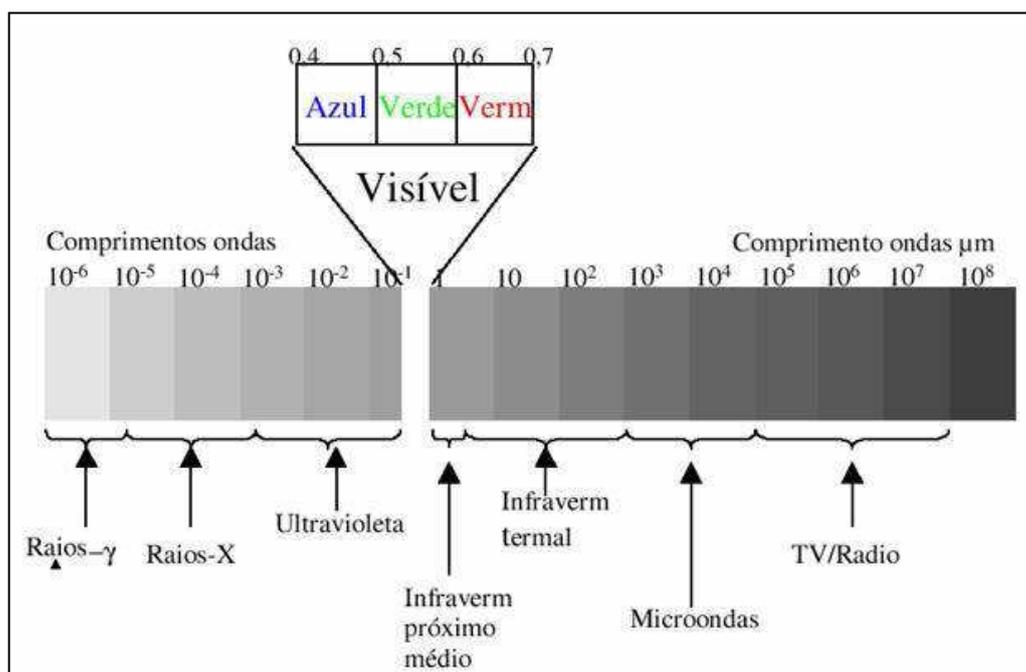
Ao interagir com radiação eletromagnética, os íons lantanídeos (Ln^{3+}) com os orbitais 4*f* incompletos, absorvem energia, seja, via transferência de um ligante (complexo de lantanídeos), via banda de transferência de carga ou banda $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d^1$ com decaimento não radioativo aos termos excitados da configuração 4*f*, ou diretamente pelos níveis 4*f*. As interações mais interessantes são aquelas intra 4*f* (4*f*→4*f*) que resultam na emissão de luz no visível (em bandas relativamente finas, comparando aos metais de transição) (VILA NOVA, 2003). Em conseqüência da proteção dos elétrons da camada interna 4*f*, só existem efeitos muito fracos do campo dos ligantes, e devido a isto, as propriedades eletrônicas são pouco afetadas pelo ambiente químico e as transições ópticas são geralmente muito finas (BÜNZLI, 2004).

Pela regra de Laporte, que diz que para moléculas centrossimétricas as únicas transições permitidas são aquelas acompanhadas por uma mudança de polaridade, as transições *f* – *f* são proibidas por terem a mesma polaridade, por isso suas transições ópticas são geralmente caracterizadas por tempos de vida longos, de microssegundos a milissegundos (VILA NOVA, 2003). Porém, uma transição *f* – *f* pode se tornar fracamente permitida se o centro de simetria é eliminado por uma vibração assimétrica. Essa transição é chamada vibronicamente permitida (HOLLAS, 2004). Essas transições proibidas *f*-*f*, são relaxada em complexos sem centro de inversão, pois neste caso a polaridade não é bem definida (JUDD, 1962). O relaxamento das regras de seleção gera transições do tipo dipolo elétrico forçado. Para essas transições, a intensidade depende do ambiente químico em que o íon encontra-se, sendo algumas delas chamadas de hipersensíveis (BLASSE e GRABMAIER, 1994).

Alguns elementos desse grupo apresentam propriedades luminescentes específicas. Um material luminescente geralmente emite radiação eletromagnética na região do visível, no entanto esta emissão pode ocorrer em outras regiões do espectro eletromagnético (FIGURA 3.1), tais como ultravioleta e infravermelho (FIGUEIREDO, 2005).

Dentre os íons lantanídeos mais utilizados em fósforos (materiais capazes de emitir radiação no visível quando excitados por radiação ultravioleta, raios X, bombardeamento de elétrons, fricção ou outra forma de excitação) destacam-se o Európio (Eu) e Térbio (Tb), Érbio (Er) e Túlio (Tm) incorporados em concentrações específicas a cristais, vidros e vitrocerâmicas, mediante excitação na região do infravermelho por mecanismos de conversão ascendente de energia (BERNS, 1995).

Figura 2.3 - Espectro de radiação eletromagnética



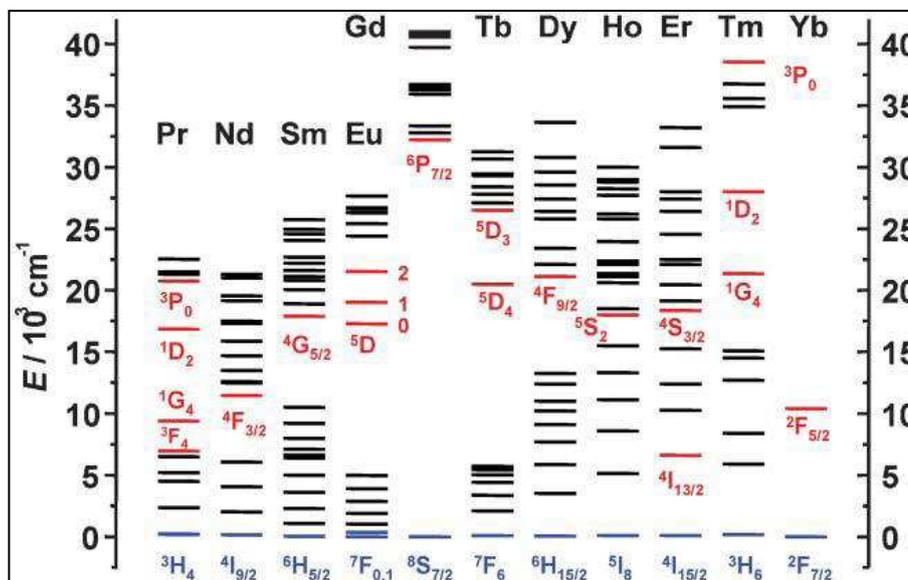
Fonte: Figueiredo (2005).

Os espectros de absorção e emissão dos estados eletrônicos dos íons lantanídeos trivalentes são constituídos de bandas espectralmente estreitas, característica importante para diversas aplicações. Na Figura 2.4 pode ser observada a diversidade e a complexidade destes lantanídeos, caracterizados pelo grande número de níveis eletrônicos (BÜNZLI e PIGUET, 2005). Os níveis

eletrônicos são representados por termos espectroscópicos $^{2S+1}L_J$, onde S corresponde ao spin total do número quântico; $2S+1$ representa a multiplicidade deste spin; L é o número quântico do momento angular orbital total, usualmente representado pelas letras $S, P, D, F, G, H, I,$ etc. correspondentes a $L = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ etc.; e, J é o número quântico do momento angular total dos estados fundamental e excitado (MALTA e CARLOS, 2003).

A pesquisa de processos de *upconversion* com o íon lantanídeo Er^{3+} utilizado como dopante tem sido de grande interesse desde sua primeira utilização em 1965. Devido à luminescência forte na região visível com transições que podem ser realçadas pela escolha adequada de uma matriz para incorporação de lantanídeos. Além de que, a utilização de outro íon lantanídeo como o Yb^{3+} ($4f^{13}$), acrescido a este material contendo Er^{3+} ($4f^{11}$), constituindo os materiais chamados co-dopados, trazem a possibilidade de novas interações íon-íon entre os doadores e os aceptores, tendo por resultado processos eficientes de *upconversion* (CANTELAR e CUSSÓ, 2003).

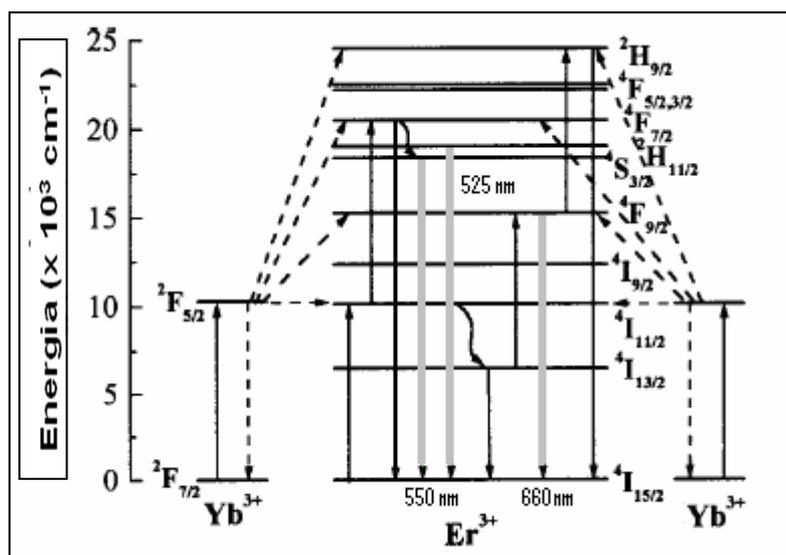
Figura 2.4 - Diagramas de níveis de energia parciais para os lantanídeos (Ln^{3+}) com representação espectroscópica $^{2S+1}L_J$



Fonte: Adaptada por Bünzli e Piguet (2005).

Os processos de *upconversion* envolvem uma absorção seqüencial de dois fótons com emissão para comprimento de onda na região do vermelho e do verde, e em alguns casos envolvendo uma emissão *upconversion* de três fótons, quando utilizado a energia transferida de Yb^{3+} à Er^{3+} . Na Figura 2.5 as setas de linha contínua de cor cinza, indicam as transições da emissão para o íon de Er^{3+} e, as linhas pontilhadas representam as energias de transferência do Yb^{3+} ao Er^{3+} (LIHUI et al., 2001). Nesta mesma figura observam-se as três transições de radiação emitidos dos fótons vermelhos e verdes: ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm), ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (550 nm) e ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (660 nm) para os íons de Er^{3+} . A geração destas transições foi possível devido a um processo eficiente de transferência de energia que envolve íons de Yb^{3+} - Er^{3+} (LEMOS, MELO E SILVA, 2005).

Figura 2.5 - Diagrama esquemático dos níveis de energia do sistema de co-dopagem com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$



Fonte: lihui et al. (2001).

O estudo de novas aplicações dos íons terras raras tem sido o enfoque de muitos pesquisadores nos últimos anos. Devido às suas propriedades espectrais finas, uma grande diferença de energia entre a absorção do ligante e a emissão do íon (deslocamento Stokes), acima de 250 nm, e fotoestabilidade, esses óxidos têm encontrado cada vez mais aplicação como marcadores luminescentes em ensaios bioanalíticos (NICHKOVA et al., 2006).

O interesse em aplicar os íons terras raras, alterando propriedades de partículas orgânicas e inorgânicas, na investigação de funções de sistemas bioquímicos e na determinação de substâncias biologicamente ativas, tem aumentado. Estes íons têm sido utilizados principalmente como sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas, como marcadores em imunologia (fluoroimunoensaios), e também, como agentes de contraste em diagnóstico não invasivo de patologias em tecidos por imagem de RMN (ressonância magnética nuclear). Estão sendo pesquisados também lantanídeos radioativos para aplicação médica nuclear, por exemplo, no tratamento do câncer (MARTINS e ISOLANI, 2005).

A combinação de diversas inovações na ciência dos materiais, ciências biológicas, síntese inorgânica e bioinorgânica, química do estado sólido, métodos preparativos em escala industrial e caracterização analítica são as chaves para desenvolvimento de novas aplicações dos elementos terras raras em diversas áreas (MARTINS e ISOLANI, 2005).

2.3 Compostos Mesoioônicos

Na natureza, todos os processos biológicos, desde a provisão de energia, até a transferência e armazenamento de informação genética, são químicos e envolvem a participação de muitos compostos heterocíclicos. Centenas de compostos farmacologicamente importantes são estruturalmente derivados de heterocíclicos como, por exemplo, os alcalóides. A síntese de compostos heterocíclicos medicinais levou a diminuição da mortalidade causada por várias doenças sendo, portanto, de suma importância o estudo destes compostos (MELO et al., 2006).

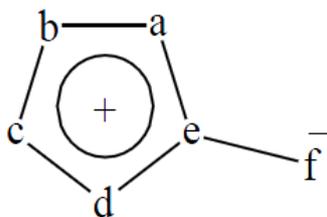
Neste contexto, uma classe de compostos heterocíclicos que têm recebido muita atenção é a dos compostos mesoioônicos. Em 1882, Ficher e Besthorn foram os primeiros a descrever a síntese de um composto mesoioônico (NEWTON e RAMSDEN, 1982). Seguindo esta linha de pesquisa, Max Busch, durante o período de 1895-1905, descreveu a preparação e as propriedades químicas de vários mesoioônicos heterocíclicos. Porém, somente em 1946 Simpson utilizou o termo “mesoioônico” para descrever um tipo de molécula que

não poderia ser representada por uma estrutura covalente (KIER e ROCHE, 1967).

Baker e Ollis, em 1955 sugeriram que um composto pode ser chamado de mesoiônico se apresentar uma estrutura heterocíclica com cinco ou seis membros, que não pode ser satisfatoriamente representada por uma estrutura polar ou covalente. Deve possuir também, um sexteto de elétrons π em associação com todos os átomos que constituem o anel. Este deve apresentar ainda, carga positiva ou negativa e um átomo ou grupo de átomos ligados ao anel deve ter carga oposta. Atualmente recomenda-se que o termo mesoiônico seja restrito a anéis heterocíclicos de cinco membros, considerando as propriedades físico-químicas descritas por Baker e Ollis para classificar estes compostos (MORAIS et al., 2008).

Os compostos mesoiônicos podem ser representados pela estrutura genérica (Figura 2.6), onde as letras de a até f representam átomos como: carbono, nitrogênio, oxigênio e enxofre seguidos de seus respectivos substituintes, específicos para cada tipo de composto (NASCIMENTO et al., 2008).

Figura 2.6 – Estrutura aromática proposta por Potts.



Fonte: Nascimento (2008).

Com a análise dos possíveis sistemas mesoiônicos observou-se que estes compostos apresentavam distintas propriedades químicas dependendo da natureza dos substituintes do anel, ou seja, da origem dos oito elétrons π que podem ser distribuídos entre o anel mesoiônico (carga positiva) e o átomo ou grupo de átomos ligados ao anel (carga negativa) (ATHAYDE FILHO, 2003).

Estes compostos apresentam características em comum que podem justificar sua aplicação terapêutica, como uma estrutura relativamente pequena e caráter aromático planar que permitem melhor interação do sistema com

macromoléculas biológicas. A variação da densidade eletrônica em torno do anel e a presença de regiões distintamente carregadas, as quais conferem à estrutura um alto momento de dipolo, possibilitam interações eletrostáticas com biomoléculas como o DNA e proteínas. Outro aspecto físico-químico importante para sua função é o caráter global neutro destas estruturas o que permite que estes compostos atravessem membranas biológicas *in vivo* (LIRA, 2004).

O potencial valor dos compostos mesoiônicos como substâncias biologicamente ativas é encontrado no seu caráter aromático planar, seu tamanho relativamente pequeno e a variação da densidade eletrônica ao redor do anel. Embora as moléculas sejam carregadas internamente e possuam alto momento dipolar, elas são globalmente neutras, o que lhes confere *in vivo* a capacidade de atravessar barreiras lipídicas e interagir com macromoléculas (KIER e ROCHE, 1967).

Os compostos mesoiônicos apresentam um grande número de atividades biológicas. Acredita-se que esta variedade de atividades deva-se a algumas particularidades desta classe de compostos heterocíclicos: apresentam fortes interações com muitas biomoléculas devido à semelhança de sua estrutura com as de muitas drogas farmacologicamente ativas; interagem eletrostaticamente com duas posições complementares, tal como uma hélice protéica; são solúveis em solventes apróticos, o que possibilita sua passagem nas barreiras lipídicas (SENF-F-RIBEIRO et al., 2004).

Diversas atividades biológicas atribuídas as sidnonas e seus derivados foram citados por Ollis (1971) em diversas revistas conceituadas a partir de patentes, principalmente japonesas, como sendo: antibacterianas, antitumorais, fungicidas, antimalárias, antiparasitárias, analgésicas, antiinflamatórias, hipotensivas, hipoglicêmicas, diuréticas, hepatotóxicas, inseticidas, anticonvulsivantes, etc.

Em 1957, Brookes e Walker realizaram os primeiros trabalhos considerando as sidnonas como sendo compostos biologicamente ativos. Excelentes artigos foram publicados por Kier e Roche (1967), sobre as mais diversas atividades biológicas de algumas classes de compostos mesoiônicos. Foram descritas atividades tais como: antibacteriana, antitumoral, antifúngica, antimalárica, analgésicas, antiinflamatórias e anticonvulsivantes.

As sidonas, mesoiônico 1,2,3-oxadiazólio-5-olato, são consideradas os derivados mesoiônicos mais investigados até o presente momento no que se refere a atividade biológica. Isso se deve ao fato destes compostos serem também os mais exaustivamente estudados e caracterizados quimicamente. Os mesoiônicos 3-alkil-sidonas mostraram poderosa ação estimulante do sistema nervoso central (SNC) e moderada ação diurética e hipotensiva (LIRA, 2004).

Compostos mesoiônicos 3-aminoalkil-sidonas, apresentam forte ação estimulante do sistema nervoso central (SNC), como é o caso dos mesoiônicos 3-morfolino-etilsidona e 3-dietilamino etilsidona que possuem atividades anestésicas. observaram a existência de atividade antiinflamatória na série das 3-(2- ariltio)-etil-sidonas mais potente que a fenilbutazona ou a hidrocortisona, fármacos amplamente utilizados no tratamento das artrites (OLIVEIRA, 1996).

Compostos derivados da penicilina e cefalosporina que possuem anel mesoiônico 1,2,3-oxadiazólio-5-olato (sidona) ligados a sua estrutura, mostraram ação antibacteriana contra *Streptococcus* spp e *Stafilococcus* spp in vitro (LENGELER e WEISZ, 2001).

Alguns fármacos derivados de mesoiônicos como cloridrato do mesoiônico 3- (fenilisopropil)-1,2,3-oxadiazólio-5-imideto, são utilizados na psiquiatria com o nome "Sydnophen®", como medicamento de ação psicoestimulante e antidepressiva. Um outro derivado, o mesoiônico 3-(fenilisopropil)-n-(6)-fenilcarbamoil-1,2,3-oxadiazólio-5-imideto conhecido com o nome de "Sydnocarb®" foi amplamente usado no tratamento de várias doenças mentais, com muita vantagem em relação aos produtos de ação similar (MARRIOTT, MULLER e DALGLEISH, 1999).

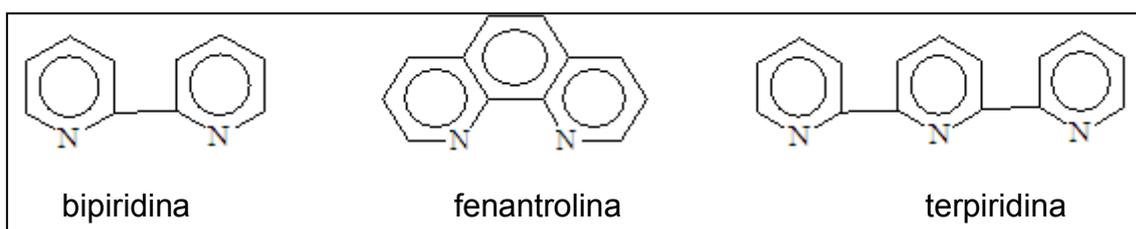
As principais atividades biológicas atribuídas as sidonas-iminas (1,2,3-oxadiazólio-5- imidetos) são: analgésicas, antiinflamatórias, cardiovasculares, estimulantes do sistema nervoso central e além de produzir efeito antidepressivo. Derivados do sistema 1,3-tiazólio-4-olato têm sido descritos como drogas estimulantes do sistema nervoso central (SNC) e antiinflamatórias. Além disso, seus sais dos sistemas 1,3- tiazólio-4-imidetos, têm sido descritos como agentes antiinflamatórios, sedativos e estimulantes do sistema nervoso central (LIRA, 2004).

Derivados do sistema 1,2,3-triazólio-4-olato são utilizados como herbicidas e os do sistema 1,2,3-triazólio-3-olatos como agentes psicoestimulantes, antiinflamatórios e analgésicos. É digno de nota que a grande maioria dos trabalhos referentes às sínteses e atividades biológicas dos compostos mesoiônicos, não são publicações em revistas, mas sim, patentes.

2.4 Ligantes heterobi(tri)aris

Os ligantes são classificados de acordo com a sua estrutura, e do modo como se ligam ao íon metálico. São classificados ligantes heterobiaris e heterotriaris (bidentados ou tridentados) os compostos orgânicos aromáticos contendo em seu esqueleto estrutural, dois ou três heteroátomos. Nesta pesquisa serão utilizados como um segundo ligante, aminas heterocíclicas aromáticas, entre as quais se destacam como heterobiaris os ligantes 2, 2' -bipiridina e 1,10-fenantrolina e heterotriaris a 2, 2':6,2-terpiridina (FIGURA 3.4). Estes ligantes coordenam-se com o metal através dos átomos de nitrogênio ou nitrogênio e oxigênio. A forte interação destes ligantes contribui para formação de complexos de lantanídeos com propriedades química e física que permitem seu uso de forma favorável comparativamente a outros complexos (MORAIS, 2002).

Figura 2.7 - Fórmulas estruturais dos ligantes heterobi(tri)aris



Fonte: Morais (2002).

Os complexos ligam-se a um único íon metálico através de dois ou mais átomos doadores, formando dessa maneira um complexo quelato. Um exemplo de ligantes quelantes são as polipiridinas, dentre as quais se podem citar as

mais comumente usadas na formação de complexos de lantanídeos ou com os metais de transição, como por exemplo, a 2,2'-bipiridina (2,2'-bipy), 2,3-bis(2-piridil)pirazina (2,3-dpp) e 2,3-bis(2-quinoxalina) (dpq). A 2,2'-bipiridina tem uma vasta aplicabilidade, desde propriedades catalíticas, biológicas e eletroquímicas, até estudos com interação com DNA, através da formação de seus complexos metálicos (DONNICI *et al.* 2002). Outro tipo de quelante, bastante encontrado na literatura é a β -dicetona que forma compostos de coordenação estáveis. O uso destes ligantes deve-se ao fato de diferentes β -dicetonas serem comercialmente disponíveis e suas sínteses relativamente fáceis. As β -dicetonas têm sido utilizadas na imobilização de sílica para determinação de traços de metais, presentes em baixas concentrações em água (SABATINNI, 1996).

2.5 Nanocomplexos com aplicações biotecnológicas

Nesse sentido, a possibilidade de coordenar e associar as propriedades dos íons lantanídeos com compostos mesoiônicos de modo a preservar as características estruturais destes, vêm despertando a atenção de pesquisadores, por conseqüência da luminescência dos íons e das atividades biológicas detectadas entre as diversas classes de mesoiônicos (NASCIMENTO *et al.*, 2010; MORAIS, 2008).

No entanto, os compostos de coordenação contendo íons lantanídeos apresentam suas propriedades luminescentes afetadas por moléculas de água coordenadas, as quais diminuem a intensidade de emissão devido a ressonância entre seus estados vibracionais e os estados emissores do íon metálico (CHENG e RINEHART, 1978). Na tentativa de contornar o favorecimento de uma via não radioativa torna-se imprescindível o uso de um segundo ligante orgânico do tipo heterobiaril (bipiridina), visto que, o mesmo apresenta alto coeficiente de absorvidade molar, e é capaz de transferir energia eficientemente para o íon lantanídeo, favorecendo o aumento na intensidade de luminescência e potencializando a atividade biológica do novo complexo (FREY e GONG, 1994).

As propriedades luminescentes inerentes aos complexos de terras raras, tais como, longos tempos de vida de fluorescência e emissão em bandas

estreitas, além de boa solubilidade em água e estabilidade cinética em meio biológico, em especial de complexos de íons európio (III) com mesoiônicos que após caracterização térmica apresentaram estabilidade, sugerem a possibilidade de sua aplicação em imunoenaios (NASCIMENTO et al., 2007).

2.5.1 Marcadores Ópticos

Nas últimas décadas o uso de materiais em escala nanométricas e o uso de técnicas microscópicas tem contribuído bastante para visualização e caracterização de materiais biológicos. O uso de diferentes técnicas físicas e a síntese de novos marcadores ópticos tem aumentado enormemente a capacidade de visualização, manipulação e posterior caracterização na biologia (BRUCHEZ *et al.*, 1998).

Um marcador óptico ou biossensor pode ser definido como um dispositivo de detecção contendo um componente biológico ativo (enzimas e anticorpos, antígenos, células, etc.) diretamente acoplado à superfície de um transdutor, o qual converte um sinal biológico em sinal elétrico (ROSATTO *et al.* 2001).

Estes marcadores ópticos ou fluorescentes têm grande importância em métodos analíticos. Nestas técnicas utiliza-se a interação entre uma sonda fluorescente com uma macromolécula biológica. Estes métodos são amplamente utilizados tanto em aplicações qualitativas como quantitativas, apresentando alta sensibilidade e especificidade. Através destes métodos pode-se até mesmo detectar a fluorescência proveniente de uma única molécula (HOLLER, 1997).

Existem muitas substâncias orgânicas e inorgânicas que apresentam fluorescência e podem ser utilizados como marcadores biológicos. Dentre os compostos orgânicos, pode-se citar como exemplo a família dos heterociclos 2-(2'-hidroxifenil)benzazólicos, que apresenta uma intensa emissão de fluorescência devido ao fenômeno de ESIPT (Excited State Intramolecular Proton Transfer), o que os torna uma classe de moléculas com interessantes aplicações, como a utilização em métodos diagnósticos e a produção de sondas fluorescentes. Como inorgânicos, os íons lantanídeos tem sido bastante estudados por sua excelente fluorescência, e atualmente tem

despertado um grande interesse devido estes íons apresentarem uma longa meia vida, na escala dos milissegundos, diferindo do que acontece na fluorescência de compostos orgânicos, que apresentam uma meia vida na escala dos nano aos microssegundos (LEE, 2001).

Utilizando nanopartículas de semicondutores como marcadores biológicos é possível obter imagens luminescentes de células vivas e estudar suas interações com os receptores de membrana e possíveis afinidades. Estudo de materiais vivos ou fixados utilizando nanopartículas de semicondutores também é destacado em marcação de tecidos, órgãos e investigação de tumores ou lesões (CHAVES, 2006).

A imunofluorescência ou fluoroimunoensaio constitui-se de uma ferramenta poderosa, onde o marcador fluorescente liga-se a um anticorpo, que irá formar um conjugado com um determinado antígeno, que então pode ser detectado pela fluorescência do complexo formado. Com o auxílio desta técnica, torna-se possível obter informações sobre diversos antígenos, investigação de enzimas, anticorpos, células e hormônios, aumentando o interesse para o seu emprego em ensaios clínicos (HOLLER, 1997).

No planejamento de imunoensaios, os sistemas de detecção devem ser bem pré-estabelecidos. Estes definirão a escolha de marcadores adequados, os quais devem apresentar boa estabilidade e sensibilidade, baixo custo, fácil conjugação e detecção. As tendências atuais da utilização de imunoensaios apontam para o desenvolvimento de imunoensaios mais rápidos, tais como os homogêneos ou outros imunoensaios acoplados a FIA ou cromatografia por imunoafinidade; a utilização de sistemas de detecção não radioativos, e o desenvolvimento de métodos para análise de multianalíticos (ROSATTO *et al.* 2001).

No entanto, os complexos de terras raras atualmente estão sendo muito utilizados em imunologia para diagnóstico clínico. Esse método de fluoroimunoensaio, utilizando íons lantanídeos, apresenta algumas vantagens, pois é um método seguro, de baixo custo e apresenta maior especificidade. Estes ensaios são mais sensíveis que radioimunoensaios e a luminescência pode ser medida rapidamente, com alto grau de sensibilidade e exatidão (YAM e LO, 1999).

3 METODOLOGIA

Nesta seção serão descritos os procedimentos metodológicos utilizado nas sínteses dos complexos lantanídicos (Eu^{+3}) com os mesoiônicos 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MESO1) e 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-fenil-1,3-tiazólio-5-tiolato (MESO2) e o segundo ligante heterobiaril, a 2,2 bipyridina, bem como as técnicas utilizadas para a caracterização físico-química, espectrométrica, estrutural e térmica dos ligantes e dos complexos obtidos.

3.1 Reagentes e solventes utilizados

Os reagentes, solventes e padrões que foram utilizados na síntese dos complexos estão listados na Tabela 3.1, assim como suas fórmulas moleculares e procedências.

Tabela 3.1 - Reagentes, solventes e padrões utilizados

Produtos	Fórmula Molecular	Fabricante
2,2'-bipyridina (bipy)	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ (99,9%)	Aldrich
Acetato de Sódio	CH_3COONa	Merck
Ácido Acético	CH_3COOH	Merck
Ácido Clorídrico	HCl (0,7M)	Nuclear
Carbonato de Sódio	Na_2CO_3	Merck
Cloreto de Potássio	KCl	Merck
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Nuclear
Hidróxido de Sódio	NaOH	Merck
Óxido de Európio (Eu^{3+})	Eu_2O_3 (99,9%)	Aldrich
Sal dissódico-EDTA	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$	Merck

Fonte: Dados da pesquisa (2013)

3.2 Preparação das soluções intermediárias para a síntese do complexo

As soluções de ácido clorídrico, Tampão Buffer, xilenol orange e de EDTA foram preparadas conforme os métodos descritos, segundo Morais (2002).

3.2.1 *Preparação da solução 0,7 M de ácido clorídrico*

Partindo de cálculos estequiométricos foi determinada a concentração do HCl – PA, do qual tomou-se um volume que foi diluído em água deionizada para obtenção da solução. Para confirmação da concentração do ácido foi realizada uma titulação de neutralização, usando o indicador metil-orange.

3.2.2 *Preparação da solução Tampão Buffer pH = 6,0*

Foi pesada uma massa de acetato de sódio anidro, a qual foi dissolvida em água deionizada e acrescentado a esta solução um volume de ácido acético glacial e completado o volume para 500,0mL de solução. O pH foi aferido e corrigido em 6,0 por adição de solução aquosa de acetato de sódio.

3.2.3 *Preparação da solução de xilenol orange (sólida) a 1,0%*

Partindo de 0,10g de xilenol orange e 10,0g de cloreto de potássio (KCl), foi homogeneizada essa solução sólida em gral e pistilo, e a solução guardada em recipiente de cor âmbar.

3.2.4 *Preparação da Solução 0,01M de EDTA*

Partindo de cálculos estequiométricos foi pesada uma massa de sal dissódico-EDTA, e dissolvida em água deionizada perfazendo um volume de 1 litro.

3.3 Preparação dos cloretos

A partir do óxido lantanídico de Eu_2O_3 foi preparado seu respectivo sal, para ser utilizado na síntese dos nanocomplexos (pós).

Para uma determinada massa do óxido lantanídico, baseada em cálculos estequiométricos, foi adicionado uma solução aquosa de HCl a 0,7M, sob aquecimento e agitação constantes até a solução tornar-se límpida e transparente. Em seguida, realizadas evaporações subsequentes com, água

deionizada e etanol até obter-se uma solução etanólica límpida e com pH ~ 5. Por fim, o sal lantanídico na forma de cloreto (LnCl_3), foi diluído em etanol. Nesses casos, o íon cloreto substituiu o oxigênio numa reação de permutação, conforme equação. A concentração do íon lantanídeo na solução foi determinada por titulação complexométrica com EDTA. Uma alíquota do sal foi retirada e em seguida misturada a uma solução Tampão Buffer pH=6,0, já acrescentada de xilenol orange como indicador (MORAIS, 2002; MORAIS, SOUZA e SANTA CRUZ, 2002; LOPES, MORAIS e SOUSA, 2006).



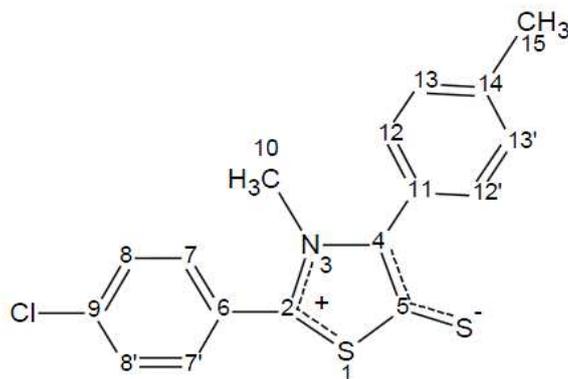
3.4 Mesoiónicos utilizados

Conforme metodologia utilizada por Lira (2004), N-(4-clorobenzoil)-N-metil-C-4-metilfenilglicina (6) 0,5g (1,57mmol) foi dissolvido em 5,0ml de anidrido acético e a solução obtida ficou sob aquecimento a 60° C por uma hora. Em seguida adicionou-se cerca de 10 ml de dissulfeto de carbono e uma solução de cor vermelha foi formada, a qual ficou sob refluxo a 65°C por mais uma hora. A mistura reacional foi rotaevaporada a pressão reduzida, e o resíduo obtido, foi cromatografado em alumina neutra, o produto coletado em clorofórmio/ hexano foi rotaevaporado e recristalizado numa solução de etanol/água.

A partir da síntese descrita, foram obtidos os mesoiônicos utilizados na pesquisa, 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MESO1) (FIGURA 3.1) e 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-fenil-1,3-tiazólio-5-tiolato (MESO2) (FIGURA 3.2).

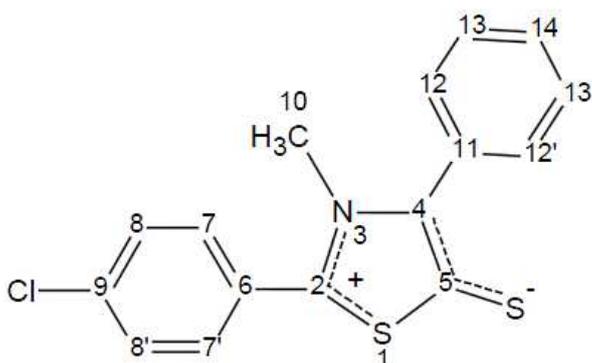
Foram obtidos 0,23g de cristais vermelho com rendimento de 44,2% e ponto de fusão 188-190°C (MESO1) e 0,32g de cristais vermelho escuro com rendimento de 61,3% e ponto de fusão 179-181°C (MESO2).

Figura 3.1 – Estrutura do Mesoioônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MESO1)



Fonte: Lira (2004).

Figura 3.2 – Estrutura do Mesoioônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-fenil-1,3-tiazólio-5-tiolato (MESO2)

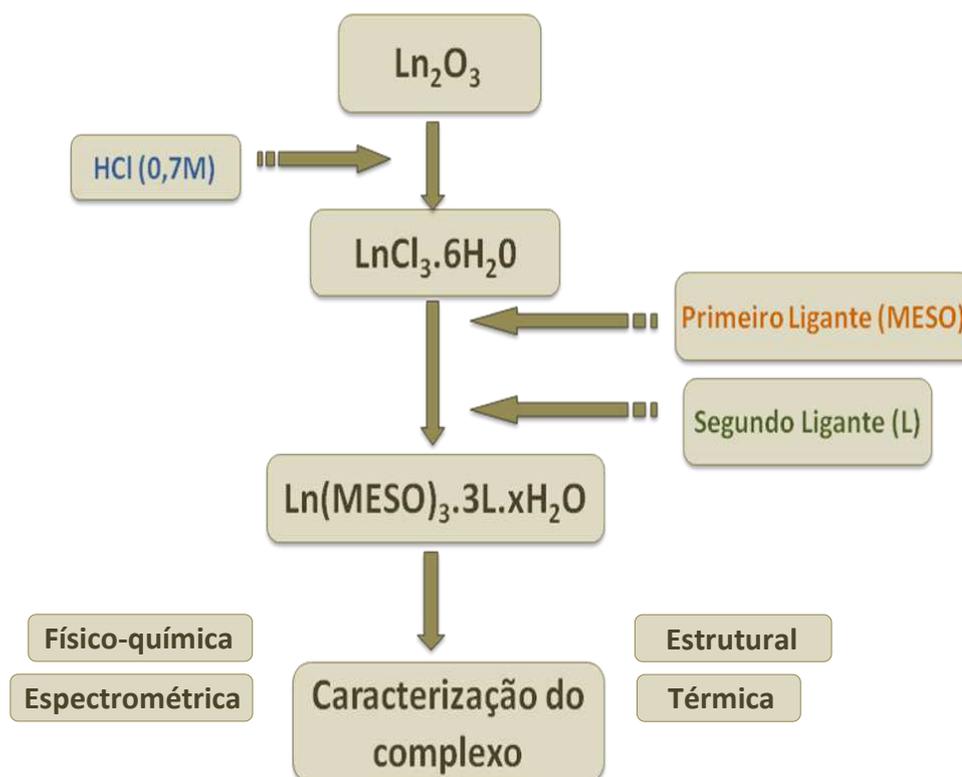


Fonte: Lira (2004).

3.5 Síntese do complexo lantanídico (Eu^{+3}) com os mesoiônicos 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MESO1) e 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-fenil-1,3-tiazólio-5-tiolato (MESO2) e o segundo ligante bipyridina

Para a síntese do complexo foi utilizado o sal de lantanídeo (ErCl_3) obtido a partir de seu respectivo óxido, o composto mesoiônico (MESO1 ou MESO2) e o segundo ligante, a 2,2'-bipyridina (Bipy), conforme o fluxograma da metodologia para a síntese dos complexos apresentado abaixo na Figura 3.3.

Figura 3.3 - Fluxograma da metodologia para a síntese dos complexos

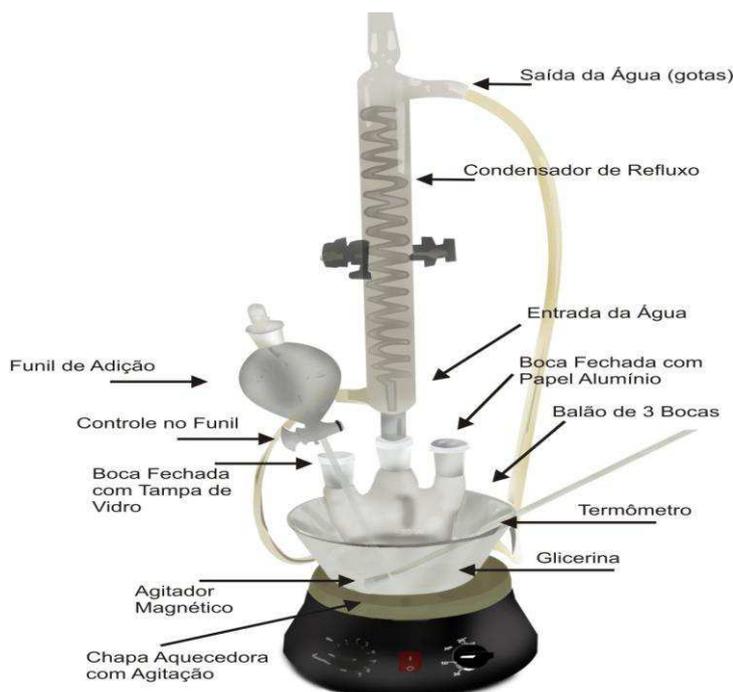


Fonte: Dados da pesquisa (2013).

Visando a coordenação entre o cátion lantanídico com o mesoiônico e o ligante heterobiaril, diluiu-se o mesoiônico (MESO) e a bipyridina em etanol, que em seguida foram adicionados, respectivamente, à solução do sal de lantanídeo (LnCl_3), em proporções estequiométricas (1:3:1) num balão de três bocas.

Após 30 minutos de refluxo a 60°C , sob agitação magnética constante, foi adicionada gota à gota, uma solução de NaOH à 0,1M, para correção do pH igual a 6, mantendo refluxo por aproximadamente seis horas (FIGURA 3.4). A solução obtida foi evaporada para remoção do solvente e os cristais em forma de pó, assim, encaminhados para caracterização.

Figura 3.4 - Sistema utilizado na síntese



Fonte: Silva (2010).

3.6 Caracterização físico-química

Para caracterização físico-química da amostra foi realizada a análise elementar.

3.6.1 Determinação de intervalos de fusão/decomposição

As temperaturas referentes aos intervalos de fusão/decomposição foram obtidas através de um aparelho determinador de Ponto de Fusão marca FISATOM, modelo 430, com razão de aquecimento controlada. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-UFCG.

3.6.2 Análise elementar (AE)

As determinações de análise elementar foram efetuadas nos aparelho Elemental Microanalyser (Perkin Elmer) mod. 240 e Analizador elementar (Carlos Erba) Mod. EA1110. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Analítica do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco-UFPE.

3.7 Caracterização espectrométrica

Em relação à caracterização espectrométrica, foi analisada: a espectrometria de absorção eletrônica na região do UV-visível (UV-vis), a espectrometria vibracional de absorção no infravermelho (FTIR) e a espectrometria de emissão (EE).

3.7.1 Espectrometria de absorção eletrônica na região do UV-visível (UV-vis)

Os espectros foram obtidos empregando-se um espectrofotômetro da PERKIN ELMER, modelo LAMBA-6, operando com lâmpada de tungstênio, que abrange a região de 800 a 350nm e com lâmpada de deutério que abrange a região de 350 a 190nm e fenda de 2mm. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-UFCG.

3.7.2 Espectrometria vibracional de absorção no infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos, foram obtidos, usando o ar como referência, em um espectrofotômetro de marca PERKIM ELMER, modelo Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR Spectrometer, na região compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} . Estas análises foram realizadas no Laboratório da Caracterização de Materiais (LCM) do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG.

3.7.3 Espectrometria de emissão (EE)

As medidas de emissão dos complexos foram realizadas após todas as amostras terem sido solubilizadas em metanol, em um espectrofluorímetro ISS K2 (MULTIFREQUENCY PHASE FLUOROMETER), com lâmpada de Xe de 300W e fendas de excitação de 0,5 mm e de emissão de 600 μm . O comprimento de onda de excitação foi fixado em 395nm e a emissão foi monitorada entre 550 e 750nm para o compostos mesoiônicos e para o complexos $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\cdot\text{Bipy}$ e $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\cdot\text{Bipy}$. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Terras-Raras do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco-UFPE.

3.8 Caracterização estrutural

Para caracterização estrutural da amostra, foi realizada a difração de raios x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.8.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios-X consiste na incidência de um feixe de raios X sobre uma amostra sólida segundo um ângulo θ , sendo que o feixe difratado pelos átomos da estrutura, localizados nos planos cristalográficos d_{hkl} , deve satisfazer a Lei de Bragg (Equação 1).

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (1)$$

Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando um Difratômetro, marca Siemens, modelo D – 5000, na faixa de $2\theta = 10 - 70^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$ e tempo de passo de 1,0 s, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre como fonte de radiação monocromática, incidência normal, à temperatura ambiente. Todas as análises de difração de raios-X foram realizadas no Laboratório da Caracterização de Materiais (LCM) do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG.

3.8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para as medidas de MEV foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura LEO 1430 com feixes de elétrons secundários e tensão de aceleração de elétrons de 10.000KV. Os pós foram recobertos com uma camada condutora eletrônica, recobrimento em ouro. Esta análise foi realizada no Laboratório da Caracterização de Materiais (LCM) do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG.

3.9 Caracterização térmica

Para caracterizar termicamente os materiais analisados, realizou-se a termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

3.9.1 Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança, marca SHIMADZU, modelo DTG-60H - Simultaneous DTA-TGA Apparatus, em atmosfera de nitrogênio (N₂) com cadinho de alumina, fluxo de 50mL.min⁻¹ e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20^oC.min⁻¹ numa faixa de temperatura que varia da ambiente até 900^oC. A massa utilizada foi em torno de 3,0 ± 0,5 gramas.

3.9.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

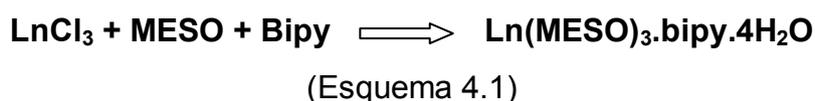
As curvas DSC foram obtidas em um sistema, TA INSTRUMENTS, modelo DSC 2920 Modulated DSC, com o objetivo de se medir as transições entálpicas dos complexos. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-UFCG.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados parciais das caracterizações das sínteses dos complexos lantanídicos com ligantes orgânicos mistos.

4.1 Síntese dos complexos lantanídicos com ligantes orgânicos mistos

Foram sintetizados dois complexos lantanídicos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{MESO})_3\text{bipy}$, onde Ln representa o íon Eu^{3+} ; MESO o mesoiônico, 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MESO1) e 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-fenil-1,3-tiazólio-5-tiolato (MESO2) e bipy representa o segundo ligante a 2,2'-bipiridina. O Esquema 4.1 representa a equação química genérica da reação.



As fórmulas moleculares, peso molecular e coloração da 2,2'-bipiridina, dos mesoiônicos e dos complexos sintetizados $\text{Eu}(\text{MESO1})_3.\text{bipy}$ e $\text{Eu}(\text{MESO2})_3.\text{bipy}$ encontram-se na Tabela 4.1.

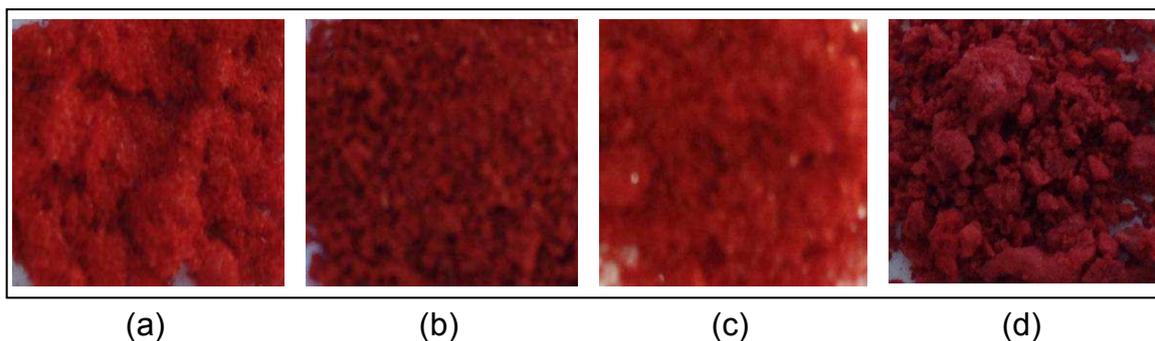
Tabela 4.1 – Fórmula molecular e coloração dos ligantes e complexos sintetizados.

Compostos	Fórmula Molecular	Peso Molecular (g/mol)	Coloração
Bipy	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	156,1848	Branca
MESO 1	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ClNS}_2$	331,8854	Alaranjado
$\text{Eu}(\text{MESO1})_3.\text{bipy}$	$\text{Eu}(\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ClNS}_2)_3.(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$	1.303,8051	Vermelho
MESO 2	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ClNS}_2$	317,8588	Vermelho Claro
$\text{Eu}(\text{MESO2})_3.\text{bipy}$	$\text{Eu}(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ClNS}_2)_3.(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$	1.261,7253	Vermelho Escuro

Fonte: Dados da pesquisa (2013).

Através da Figura 4.1 é possível observar a coloração dos ligantes (Bipy, MESO1 e MESO2), e seus respectivos complexos sintetizados ($\text{Eu}(\text{MESO1})_3.\text{bipy}$ e $\text{Eu}(\text{MESO2})_3.\text{bipy}$).

Figura 4.1 – Coloração das amostras: a)MESO1, b)MESO2, e dos complexos sintetizados: c)Eu(MESO1)₃.bipy e d)Eu(MESO2)₃.bipy.



Fonte: Dados da pesquisa (2013).

Os complexos obtidos em forma de pó, Eu(MESO1)₃.bipy e Eu(MESO2)₃.bipy, apresentaram coloração diferente dos ligantes isolados, Bipy, MESO1 e MESO2, dado que sugere a reação de complexação.

4.2 Caracterização Físico-química

Para caracterização físico-química da amostra foi realizada a análise elementar.

4.2.1 Determinação de intervalos de fusão/decomposição

A Tabela 4.2 apresenta os intervalos de fusão/decomposição dos ligantes isolados e dos complexos sintetizados.

Tabela 4.2 – Intervalos de Fusão/decomposição dos compostos mesoiônicos MESO1 e MESO2, Bipiridina e complexos Eu(MESO1)₃.bipy e Eu(MESO2)₃.bipy.

Compostos	Intervalo de Fusão/decomposição (°C)	Observações
Bipy	73 – 77	Fusão
MESO 1	187 – 190	Decomposição
Eu(MESO1) ₃ .bipy	152 – 156	Decomposição
MESO 2	180 – 182	Decomposição
Eu(MESO2) ₃ .bipy	147 – 151	Decomposição

Fonte: Dados da pesquisa (2013).

É possível observar que as temperaturas de fusão/decomposição dos ligantes livres são bastante diferentes quando comparadas aos complexos sintetizados, o que indica a formação de novas substâncias, e conseqüentemente a complexação.

Com relação aos complexos, observa-se que independente do mesoiônico a presença do európio reduz a temperatura do intervalo de fusão/decomposição, corroborando com o estudo de Silva (2012).

Ainda, pode-se observar que os intervalos de fusão obtidos para o composto MESO1 e MESO2 são semelhantes aos de Lira (2004) que obteve intervalos de fusão entre 188–190°C para o MESO1 e para o MESO2 entre 179–181°C. Considerando o MESO2, os intervalos obtidos corroboram com o de Morais (2008) e Nascimento (2008).

Os compostos são compostos já conhecidos na literatura e tiveram seus pontos de fusão confrontados com aqueles obtidos por Cavalvanti et al (2009).

Quando analisados os pontos de fusão obtidos com a mudança na colarção dos complexos sintetizados é possível indicar a complexação dos compostos.

4.2.2 Análise Elementar

A Tabela 4.3 apresenta os dados percentuais teóricos e experimentais das moléculas de nitrogênio, carbono, hidrogênio e enxofre presentes nos ligantes e nos complexos sintetizados.

Tabela 4.3 – Análise elementar dos compostos mesoiônicos MESO1 e MESO2, e complexos $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{.bipy}$ e $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.bipy}$.

Compostos	% Teórica				% Experimental			
	N	C	H	S	N	C	H	S
MESO 1	4,22	61,52	4,25	19,32	4,26	61,00	3,74	19,69
$\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{.bipy}$	5,37	56,19	3,87	14,75	3,73	44,02	4,57	12,21
MESO 2	4,41	60,46	3,81	20,18	4,31	59,75	3,99	18,32
$\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.bipy}$	5,55	55,21	3,52	15,25	4,25	41,97	4,54	11,60

Fonte: Dados da pesquisa (2013).

A partir dos resultados obtidos, observar-se uma relativa concordância entre os valores teóricos e experimentais, o que possibilita a confirmação da estequiometria prevista (1:3:1). Os complexos apresentam um erro médio em torno de 17,22% e 30,54% para o complexo $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{.bipy}$ e de 23,42% e 28,97% para o complexo $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.bipy}$, o que possivelmente poderá estar relacionado à estequiometria estabelecida, onde para cada íon lantanídeo deveriam existir três moléculas do composto mesoiônico específico (MESO1 e MESO2) e uma molécula de bipyridina como ligantes.

4.3 Caracterização espectrométrica

4.3.1 Espectrometria de absorção eletrônica na região do UV-visível (UV-vis)

Os espectros de absorção molecular ou eletrônica na região do UV-visível foram utilizados para determinar a variação das transições eletrônicas das espécies iônicas e moleculares presentes nos compostos mesoiônicos e nos complexos sintetizados, e geralmente ocorrem em virtude da sobreposição de variações de energia vibracional e/ou rotacional (MENDHAN et al., 2000).

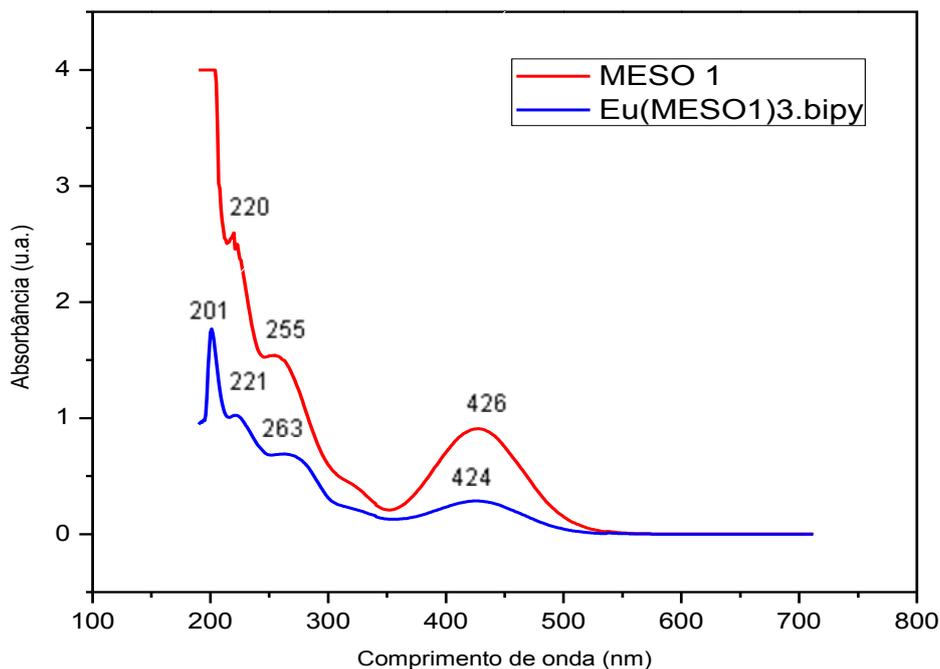
De acordo com Silva (2012) o espectro de absorção eletrônica na região do UV-visível do ligante bipyridina apresenta banda larga com máximo em 265nm característico.

Os espectros de absorção na região do UV-visível dos ligantes e dos complexos foram obtidos com as amostras na forma de pó. As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam os espectros sobrepostos dos ligantes e seus respectivos complexos MESO1 e $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{.bipy}$, e MESO2 e $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.bipy}$.

É possível observar que o espectro de absorção eletrônica na região do UV-visível do MESO1 (FIGURA 4.2) apresenta banda larga com máximo em 220nm e 426nm.

O espectro de absorção do complexo $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{.bipy}$ (FIGURA 4.2) apresenta bandas com pico máximo em 201nm, 221nm e 424nm, referentes às transições intraligantes do complexo. A banda larga em 263nm é atribuída à transição intraligante bipyridínico, deslocada no complexo, sendo observada no espectro do ligante livre em 265nm.

Figura 4.2 – Espectro de absorção na região do UV-visível do composto mesoiônico MESO1 e do complexo $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{.bipy}$.



Fonte: Dados da pesquisa (2013).

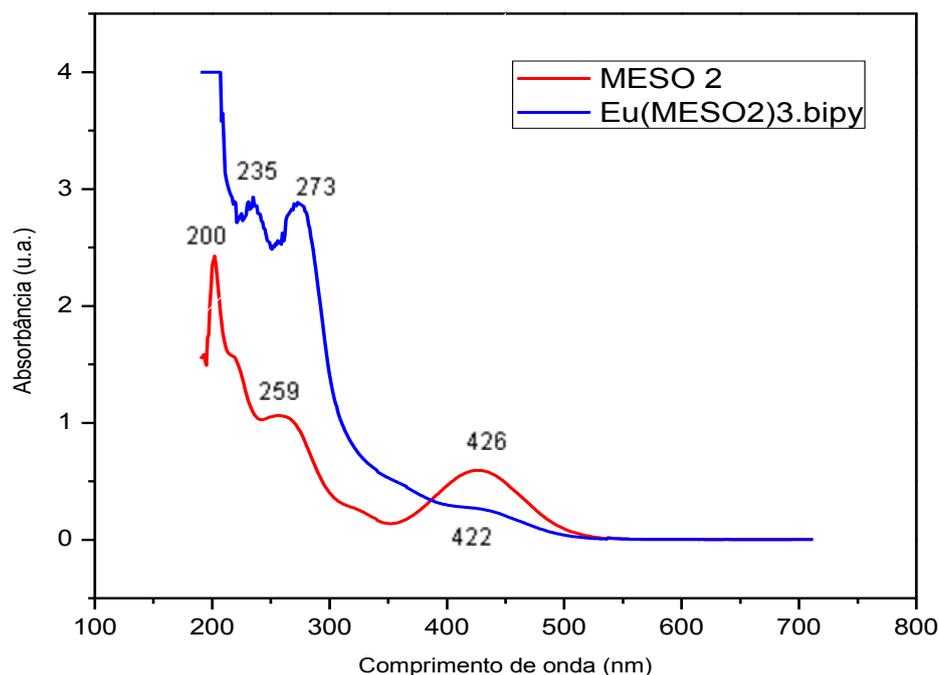
Pode-se atribuir à inserção do lantanídeo junto ao composto MESO1 à modificação das bandas de absorção na região do UV, visto que os complexos apresentaram energias diferentes. O deslocamento e surgimento de novas bandas confirmam a coordenação entre os compostos utilizados. Dados de acordo com Echevarria et al (2004) ao analisar mesoiônicos 1,3-tiazólio-5-tiolato.

Já no que se refere ao espectro do MESO2 (FIGURA 4.3), este apresenta banda larga com máximo em 200nm, 259nm e 426nm.

O espectro na região do Uv-visível do complexo $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.bipy}$ (FIGURA 4.3) apresenta bandas em 235nm e 422nm atribuídas as transições intraligantes do complexo. Observa-se uma banda larga em 273nm que pode ser atribuída à transição intraligante da bipyridina, deslocada no complexo, quando comparada ao ligante puro.

Pode-se, ainda, verificar que ocorreu um deslocamento das bandas de absorção dos complexos comparado aos compostos, bem como, o surgimento de novas bandas, o que sugere a formação do complexo, como é possível observar, também, nos estudos de Souza (2012).

Figura 4.3 – Espectro de absorção na região do UV-visível do composto mesoiônico MESO2 e do complexo $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.bipy}$.



Fonte: Dados da pesquisa (2013).

A Tabela 4.4 apresenta os máximos das principais bandas de absorção eletrônica na região do UV-visível dos ligantes MESO1, MESO2 e dos complexos $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{.bipy}$ e $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.bipy}$ sintetizados. Pode-se atribuir à inserção do lantanídeo junto ao composto MESO1 à modificação das bandas de absorção na região do UV, visto que os complexos apresentaram energias diferentes.

Tabela 4.4 – Máximos das principais bandas de absorção na região do UV-visível dos compostos mesoiônicos MESO1 e MESO2, e complexos $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{.bipy}$ e $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.bipy}$.

Compostos	Região do UV-visível (nm)
Bipy	265; 318
MESO 1	220; 426
$\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{.bipy}$	201; 221; 263; 424
MESO 2	200; 259; 426
$\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.bipy}$	235; 273; 422

Fonte: Dados da pesquisa (2013).

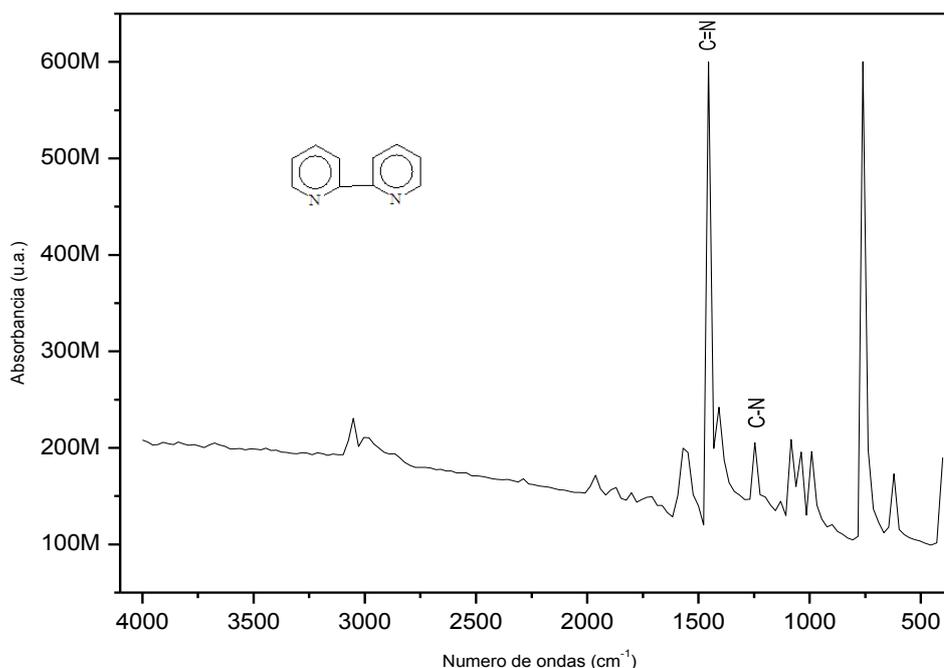
A partir dos dados de espectroscopia eletrônica de absorção, é possível analisar a formação de novos complexos através do deslocamento dos máximos das bandas de absorção, bem como, do alargamento dos picos. Destarte, pode-se atribuir à complexação pela modificação das bandas na região do UV-visível, uma vez que, os complexos apresentam energias diferentes dos ligantes livres.

A intensa absorção na região do ultravioleta é, geralmente, característica fundamental dos complexos com elevada luminescência na região do visível (NOVA et al, 2004), o que sugere a utilização dos complexos como marcadores fotoluminescentes com aplicações biológicas.

4.3.2 Espectrometria vibracional de absorção no infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada com objetivo de identificar a presença de determinados grupos funcionais característicos dos compostos mesoiônicos do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato, do lantanídeo em estudo e da 2,2-bipiridina (FIGURA 4.4)

Figura 4.4 - Espectro de absorção na região do Infravermelho da 2,2-Bipiridina



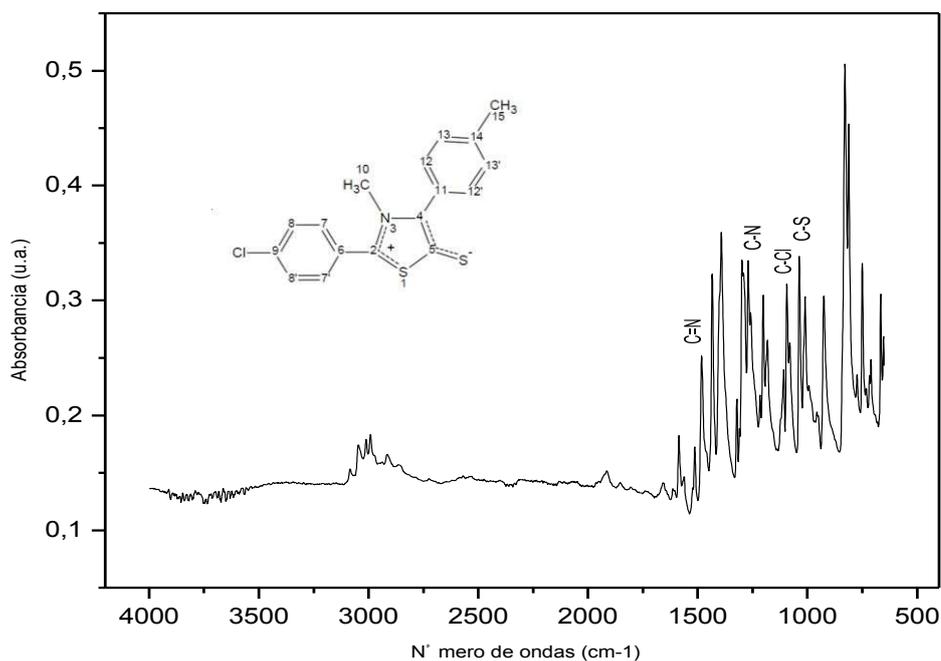
Fonte: Dados da pesquisa (2013).

A Figura 4.4 mostra o espectro vibracional ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) de absorção na região do infravermelho do segundo ligante 2,2-bipiridina. No que se refere à Bipy, verifica-se uma banda fraca em 3054 cm^{-1} atribuída à ligação de deformação axial $\delta(\text{C-H})$ aromático.

Na região de 1452 cm^{-1} observa-se uma absorção referente ao estiramento $\nu(\text{C=N})$, enquanto que em 1272 cm^{-1} a absorção é atribuída ao estiramento assimétrico do grupo (C-N) fora do plano, dados de acordo com Ping et al (2006).

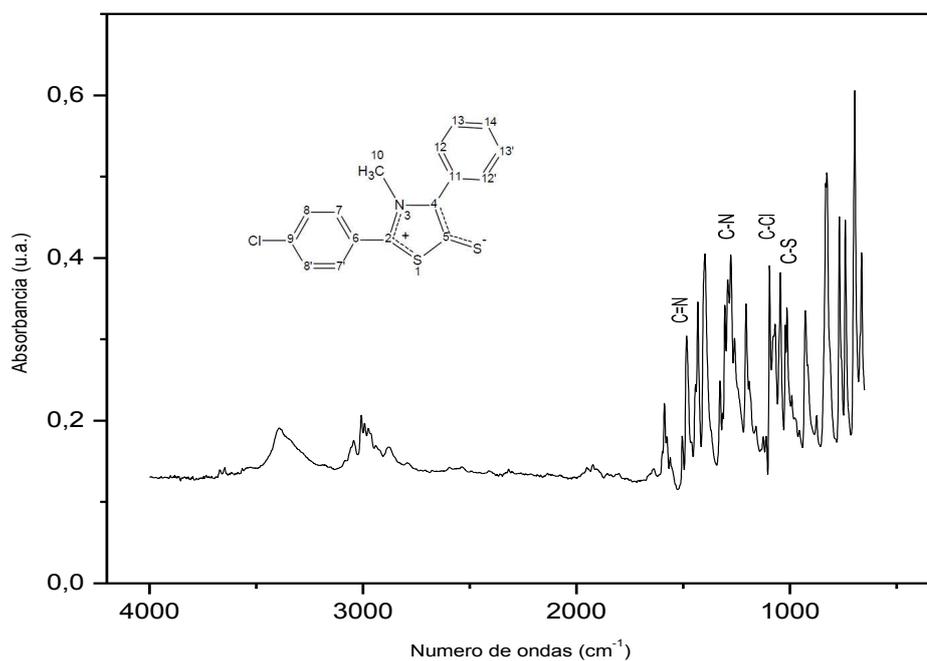
As Figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 mostram, respectivamente, os espectros vibracionais ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) de absorção na região do infravermelho do composto mesoiônico MESO1, do complexo $\text{Eu}(\text{MESO1})\cdot\text{bipy}$, do composto MESO2 e do complexo $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\cdot\text{bipy}$.

Figura 4.5 - Espectro de absorção na região do Infravermelho do composto mesoiônico MESO1



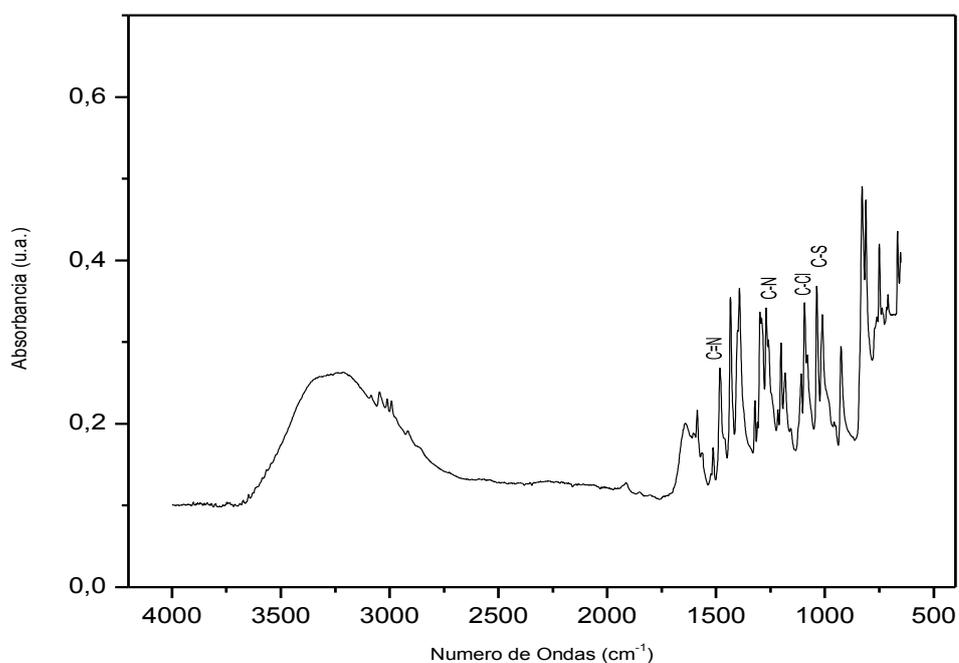
Fonte: Dados da pesquisa (2013).

Figura 4.6 - Espectro de absorção na região do Infravermelho do composto mesoiônico MESO2



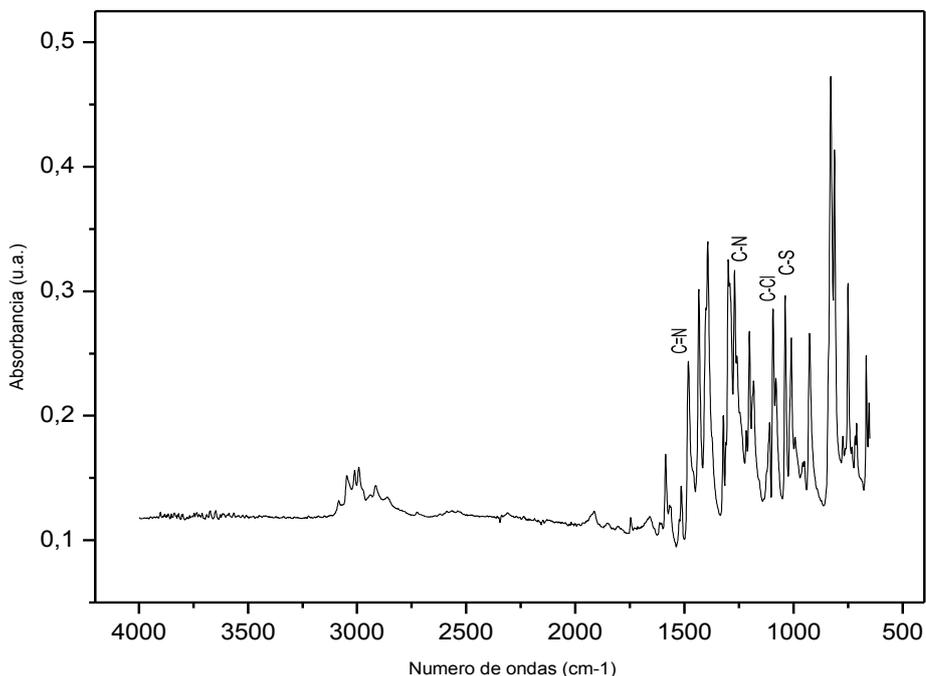
Fonte: Dados da pesquisa (2013).

Figura 4.7 - Espectro de absorção na região do Infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{MESO1})_3 \cdot \text{Bipy}$



Fonte: Dados da pesquisa (2013).

Figura 4.8 - Espectro de absorção na região do Infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\cdot\text{Bipy}$



Fonte: Dados da pesquisa (2013).

A Tabela 4.5 mostra as principais atribuições das bandas de absorção observadas nos espectros de infravermelho na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

Tabela 4.5 - Principais bandas de absorção no infravermelho dos compostos mesoiônicos MESO1 e MESO2, Bipyridina e complexos $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\cdot\text{bipy}$ e $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\cdot\text{bipy}$.

Compostos	Atribuições $\nu(\text{cm}^{-1})$								
	C - S	C - S ⁻	C _(ar) - Cl	C _(ar) = N	C _(ar) - N	C - H _(ar)	C - H _(as)	C - H _(s)	N = CH ₃
Bipy	-	-	-	1452	1272	3054	-	-	-
MESO 1	1038	1292	1095	1484	1271	3012	2996	2854	1435
$\text{Eu}(\text{MESO1})_3\cdot\text{bipy}$	1078	1271	1094	1484	1271	3046	2992	2865	1435
MESO 2	1046	1278	1096	1484	1278	3011	2940	2881	1433
$\text{Eu}(\text{MESO2})_3\cdot\text{bipy}$	1039	1271	1094	1483	1271	3047	2991	2885	1435

Fonte: Dados da pesquisa (2013).

Os espectros de infravermelho dos compostos mesoiônicos mostram como principal característica, às absorções associadas ao estiramento da ligação (C-S⁻) do grupo tiolato, corroborando com Lopes (2004).

Em todos os espectros de infravermelho se observa às bandas de absorção características dos grupos funcionais, como por exemplo, a banda de absorção do grupo tiolato exocíclico (C-S⁻) encontrada entre 1271cm⁻¹ e 1292cm⁻¹ que certifica a existência da cadeia lateral e, conseqüentemente, a formação do composto mesoiônico, dados de acordo com os valores encontrados por Lira (2004) e Moraes et al. (2010) em suas pesquisas. Nesta perspectiva, os estudos realizados por Reis et al (2011), confirmam os resultados encontrados na pesquisa, ao relacionar os estiramentos das vibrações do grupo tiolato exocíclico de mesoiônicos do sistema 1,3-tiazólio-tiolato em torno de 1320cm⁻¹.

As bandas de vibração de alongamento entre 1094cm⁻¹ e 1096cm⁻¹, indicam a presença de grupos =C_(Ar)-Cl, valor correspondente ao átomo de cloro ligado à posição *para* do anel aromático, referido por Figueiroa (2011) apontado pelas absorções em torno de 1096 cm⁻¹.

As bandas de deformações axiais das ligações C-H dos anéis aromáticos foram indicadas pelas absorções de estiramento de 3011cm⁻¹ a 3047cm⁻¹, dados semelhantes aos encontrados por Rodrigues et al (2012) e Gozzi et al (2013) em estudos com mesoiônicos.

As absorções de deformações axiais assimétricas das ligações C-H de alifáticos foram indicadas pelo estiramento entre 2940cm⁻¹ e 2996cm⁻¹, enquanto que as simétricas apresentaram valores entre 2854cm⁻¹ e 2885cm⁻¹.

Entre 1435cm⁻¹ e 1484cm⁻¹ observa-se a presença de bandas de deformação axial que se referem a grupos N-CH³ e C=N e a primeira presente apenas no MESO1, MESO 2, complexo de Eu(MESO1)₃.bipy e Eu(MESO2)₃.bipy, e segunda banda presente em todas as amostras analisadas. As bandas de alongamento na região de 1271cm⁻¹ e 1278cm⁻¹, presente no lantanídeo, no primeiro e no segundo ligantes, são características de ligações C-N.

Analisando comparativamente as bandas de absorção dos espectros da 2,2-bipiridina, dos espectros dos mesoiônicos MESO1 e MESO2, com as bandas dos espectros dos respectivos complexos, verifica-se que, a ocorrência

da coordenação entre o cátion lantanídico e o mesoiônico pode ser comprovada através do deslocamento das bandas referentes ao C-S⁻ e C-N, presente nos ligantes puros e depois de coordenados com o íon, o que indica que o mesmo se deu, possivelmente, através do átomo de enxofre que se encontra fora do ciclo (C-S⁻), bem como, por meio de átomos de nitrogênio do segundo ligante (bipy).

4.3.1 Espectrometria de Emissão (EE)

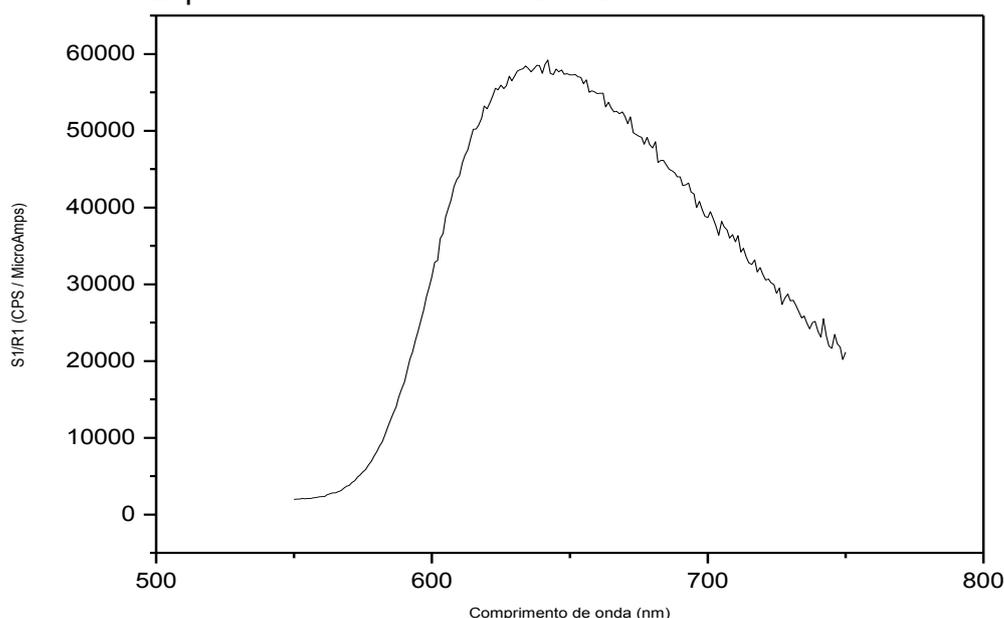
O comprimento de onda de excitação foi fixado em 395nm e a emissão foi monitorada entre 550 e 750nm para os compostos mesoiônicos e para o complexos Eu(MESO1)₃.Bipy e Eu(MESO2)₃.Bipy.

As Figuras 4.9 a 4.12 apresentam os espectros de emissão dos mesoiônicos e dos complexos sintetizados.

O espectro de emissão do composto MESO 1 mostrado na Figura 4.9 apresenta uma banda larga que se estende de 573 a 746nm com pico máximo em 667nm.

A Figura 4.10, por sua vez, apresenta o espectro de emissão do composto MESO 2. Neste, observa-se uma banda larga entre 561 e 749nm com máximo em 642nm.

Figura 4.10 - Espectro de emissão do MESO2.



Fonte: Dados da pesquisa (2013).

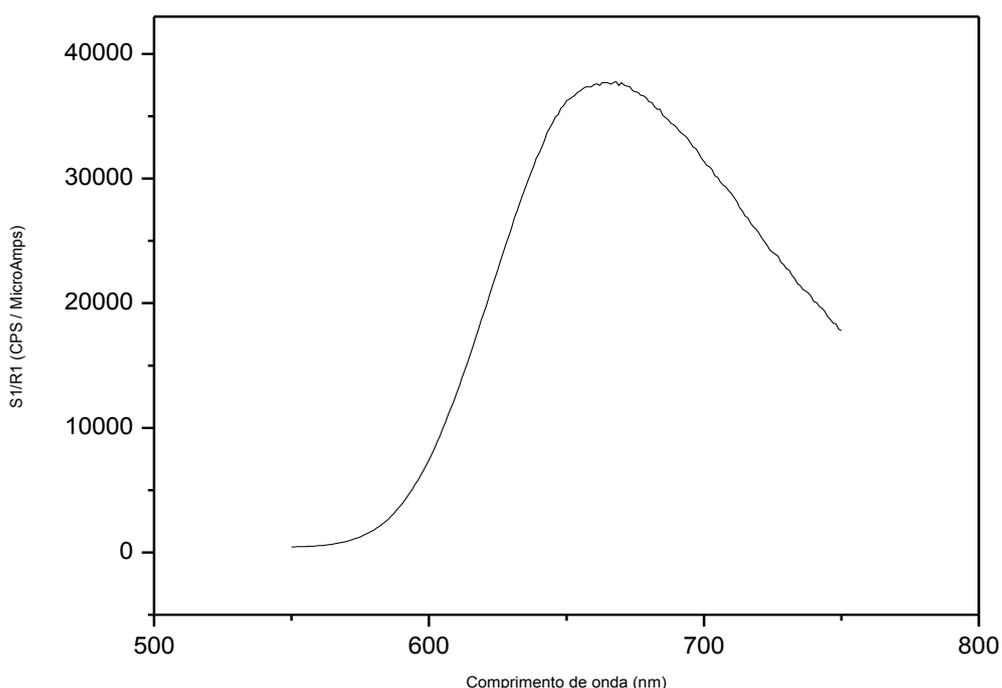
A Figura 4.11 apresenta o espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{Bipy}$.

O espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{Bipy}$ apresenta a formação de uma banda larga que inicia em torno de 567nm e termina em 748nm. Este espectro, por sua vez, é análogo ao espectro de emissão obtido para o composto MESO 1, no entanto, a intensidade máxima do complexo deu-se no comprimento de onda de 664nm, enquanto que a intensidade máxima do mesoiônico isolado, ocorreu em 667nm, evidenciando a complexação.

A luminescência do complexo de európio é resultado da energia de excitação transferida do ligante MESO 1 para o íon Eu^{3+} . O forte pico de emissão em 664nm, característico do íon, ocorre na transição nos níveis $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ do európio (SILVA et al, 2008). No entanto, a emissão não foi potencializada pelo cátion.

Os resultados mostram que o complexo $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{Bipy}$ apresenta um espectro de emissão bem definido na região do visível, com uma forte luminescência resultante da absorção de luz pelo ligante orgânico, seguido de uma transferência de energia intramolecular do estado excitado do ligante para o estado excitado do íon emissor Eu^{3+} .

Figura 4.11 - Espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{Bipy}$

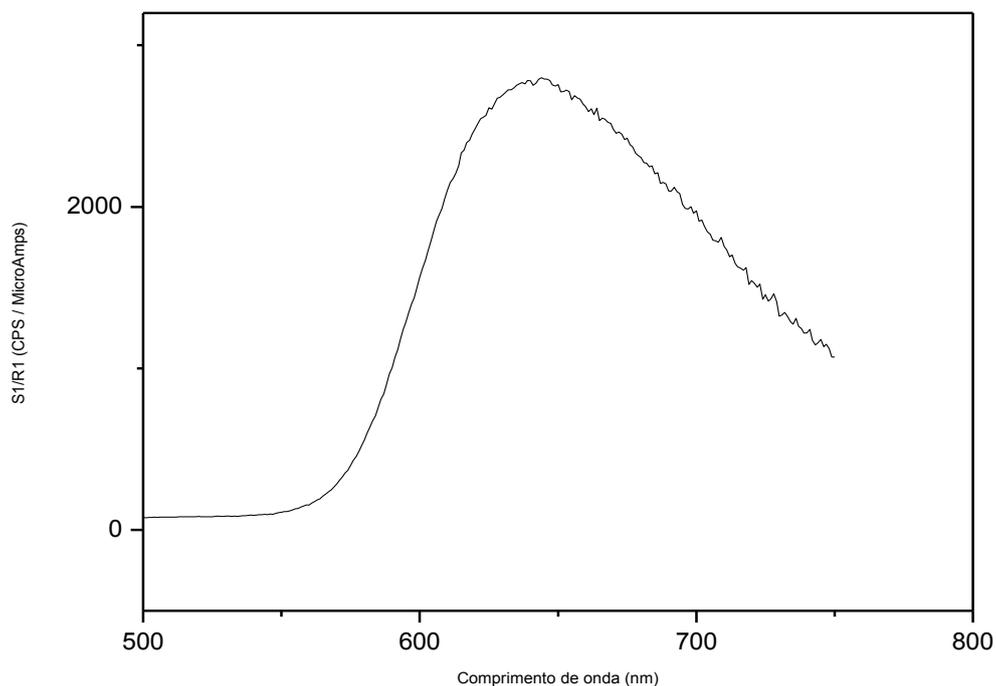


Fonte: Dados da pesquisa (2013).

A Figura 4.12 apresenta o espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.Bipy}$.

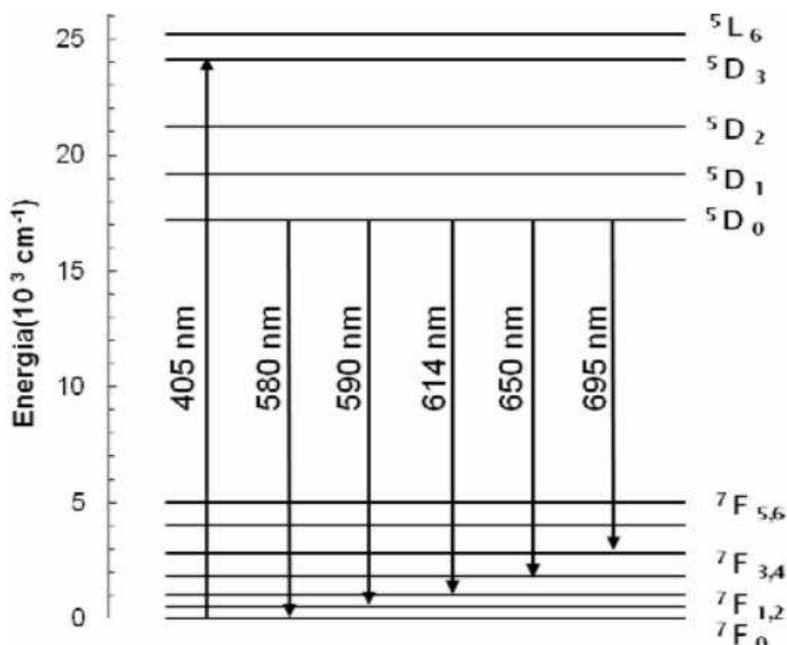
De acordo com a figura supracitada, o espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.Bipy}$ apresenta a formação de uma banda larga entre 556nm e 749nm. A intensidade máxima do complexo ocorreu no comprimento de onda de 644nm, enquanto que a intensidade máxima do mesoiônico isolado, ocorreu em 642nm, evidenciando a complexação, onde o íon európio emissor não sobrepõe a região de emissão do ligante MESO 2.

Figura 4.12 - Espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.Bipy}$



Fonte: Dados da pesquisa (2013).

Figura 4.13 - Diagrama de energia do Eu^{3+} apresentando suas possíveis transições.



Fonte: Silva et al (2010).

A luminescência do complexo de európio é resultado da energia de excitação transferida do ligante MESO 2 para o íon Eu^{3+} . De acordo com Silva (2012), o forte pico de emissão em 664 nm, característico do íon, ocorre na transição nos níveis ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ do európio (FIGURA 4.13).

O complexo $\text{Eu}(\text{MESO}2)_3 \cdot \text{Bipy}$ apresenta um espectro de emissão bem definido na região do visível, com uma forte luminescência resultante da absorção de luz pelo ligante orgânico, seguido de uma transferência de energia intramolecular do estado excitado do ligante para o estado excitado do íon emissor Eu^{3+} .

4.4 Caracterização estrutural

4.4.1 Difração de Raios X (DRX)

Tomando como referência os compostos mesoiônicos e os complexos sintetizados no estudo como espécies inéditas, observou-se a ausência de uma carta compatível com as estruturas em estudo no banco de dados do programa PCPDFWIN, assim como no Banco de Dados de Estruturas Cristalinas da

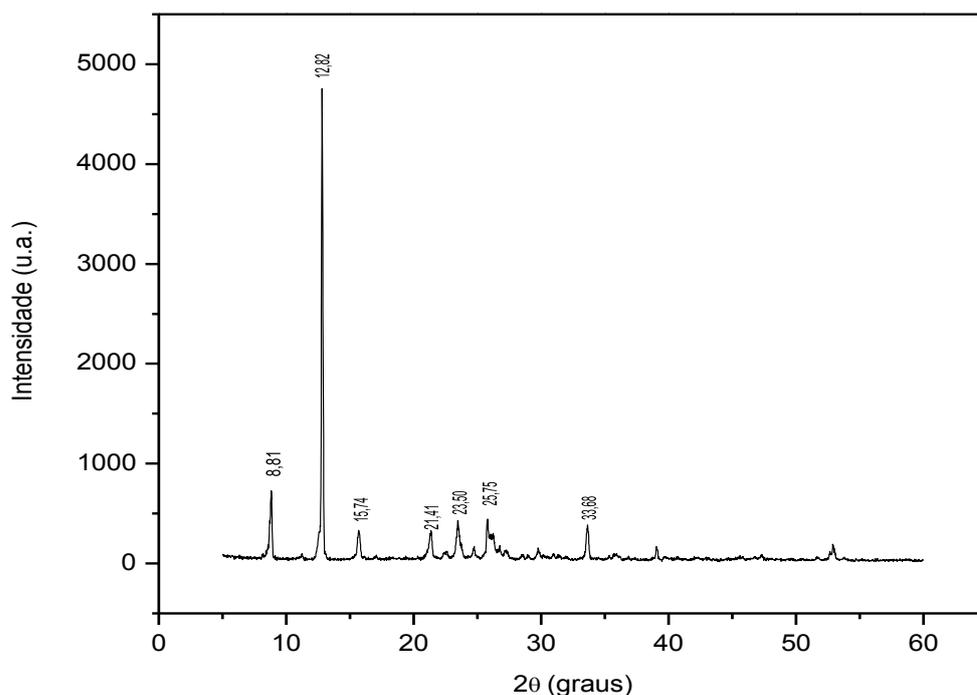
CAPES. Portanto, embora conscientes da necessidade de uma avaliação mais minuciosa desses materiais, serão apresentados os resultados preliminares da difração de raios-X dos compostos MESO1, MESO 2, e dos complexos $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{.bipy}$ e $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.bipy}$.

Segundo Silva (2012), para a bipyridina os picos de maior intensidade aparecem em $17,29^\circ$ e $34,68^\circ$, caracterizados pelas distâncias interplanares basais $5,18\text{\AA}$ e $2,56\text{\AA}$. Observou-se ainda, picos em $18,31$ ($4,79\text{\AA}$) e $21,04$ ($4,20\text{\AA}$), como também em $38,25^\circ$, $44,40^\circ$ e $6,85^\circ$ correspondentes às distâncias basais de $2,34\text{\AA}$, $2,06\text{\AA}$ e $1,43\text{\AA}$.

As Figuras 4.14 a 4.17 apresentam os difratogramas de raios-x dos compostos MESO1, MESO 2, e dos complexos $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{.bipy}$ e $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.bipy}$.

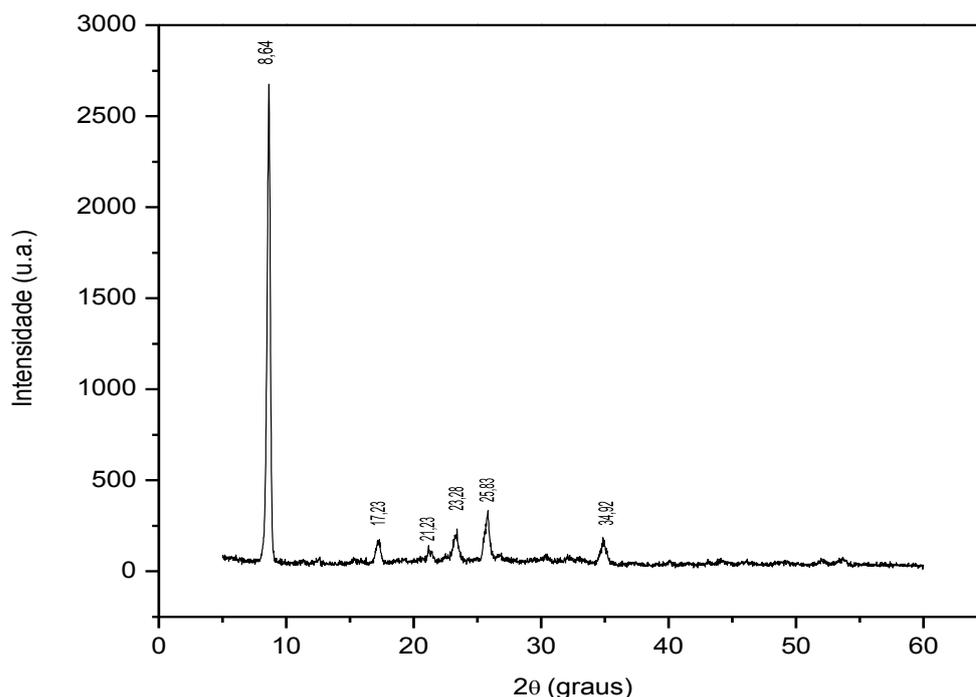
Para o MESO 1 (FIGURA 4.14) os picos de majoritários aparecem em $8,81^\circ$ e $12,82^\circ$, correspondentes às distâncias interplanares basais $11,00\text{\AA}$ e $7,00\text{\AA}$. E os picos minoritários aparecem em $15,74^\circ$, $21,41^\circ$, $23,50^\circ$, $25,75^\circ$ e $33,68^\circ$, correspondentes as distâncias basais interplanares de $5,92\text{\AA}$, $4,27\text{\AA}$, $3,85\text{\AA}$, $3,66\text{\AA}$ e $2,75\text{\AA}$. Os demais picos encontrados são os de menores intensidades.

Figura 4.14– Difratograma de raios-x do composto mesoiônico MESO1.



Fonte: Dados da pesquisa (2013).

Figura 4.15 – Difratoograma de raios-x do composto mesoiônico MESO2.



Fonte: Dados da pesquisa (2013).

No que se refere à Figura 4.15, esta apresenta o difratograma de raios-x do MESO 2.

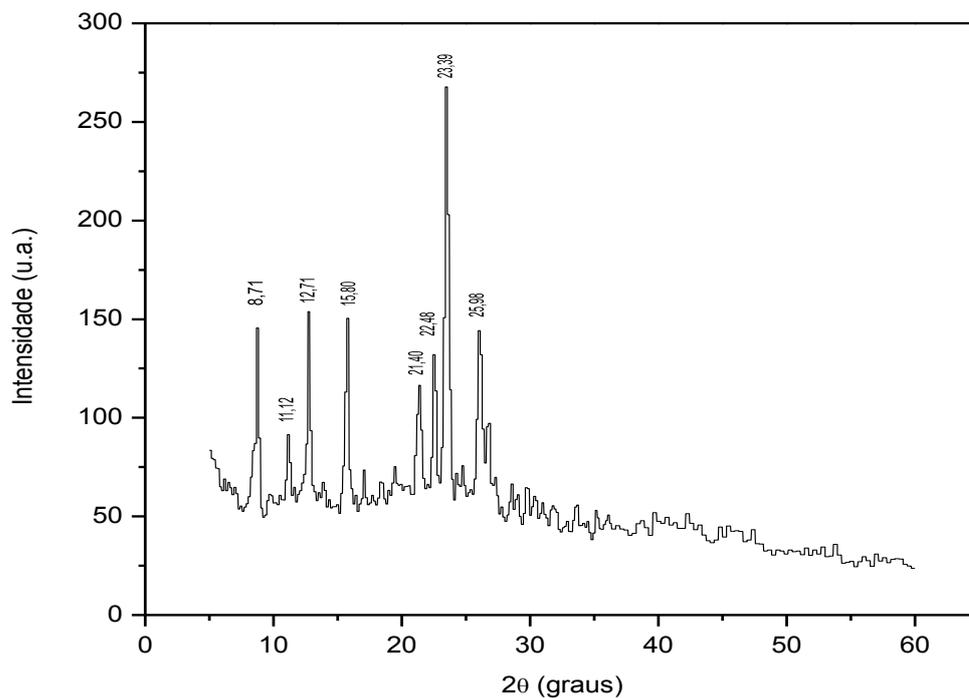
É possível observar a presença de picos majoritários em $8,64^\circ$ e $25,83^\circ$, que correspondem as seguintes distâncias basais: $11,1\text{Å}$ e $3,65\text{Å}$. Bem como, o surgimento de picos minoritários em $17,23^\circ$, $21,23^\circ$, $23,28^\circ$ e $34,92^\circ$ correspondentes as distâncias basais de $5,5\text{Å}$, $4,28\text{Å}$, $3,86\text{Å}$ e $2,56\text{Å}$, com a presença de picos de menores intensidades intercalados.

A Figura 4.16 apresenta o difratograma de raios-x do complexo $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{.bipy}$.

Para o complexo $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{.bipy}$, os picos majoritários aparecem em $8,71^\circ$, $12,71^\circ$, $15,80^\circ$, $23,39^\circ$ e $25,98^\circ$, correspondentes as distâncias interplanares basais de $11,00\text{Å}$, $7,00\text{Å}$, $5,92\text{Å}$, $3,85\text{Å}$ e $3,50\text{Å}$. E enquanto picos minoritários observam-se $11,12^\circ$ ($8,55\text{Å}$), $21,40^\circ$ ($4,27\text{Å}$) e $22,48^\circ$ ($4,05\text{Å}$).

Analisando comparativamente o complexo e o mesoiônico puro, observa-se, ainda, o desaparecimento e surgimento de novos picos, bem como a variação na intensidade dos picos majoritários dos compostos em comparação aos picos dos complexos.

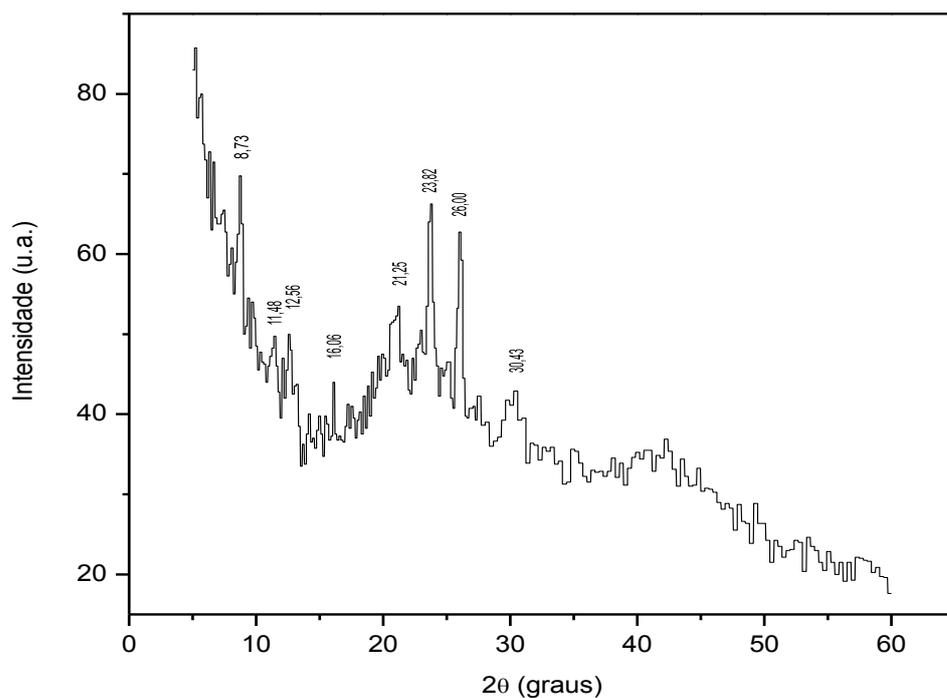
Figura 4.16 – Difratoograma de raios-x do complexo $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\cdot\text{bipy}$.



Fonte: Dados da pesquisa (2013).

A Figura 4.17 apresenta o difratograma de raios-x do complexo $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\cdot\text{bipy}$.

Figura 4.17 – Difratoograma de raios-x do complexo $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\cdot\text{bipy}$.



Fonte: Dados da pesquisa (2013).

É possível observar, para o complexo $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.bipy}$, a presença de picos majoritários em $8,73^\circ$, $23,82^\circ$ e $26,00^\circ$ que correspondem as seguintes distâncias basais: $11,00\text{Å}$, $3,85\text{Å}$ e $3,65\text{Å}$. Bem como, o surgimento de picos minoritários em $11,48^\circ$, $12,56^\circ$, $16,06^\circ$, $21,25^\circ$ e $30,43^\circ$ correspondentes às distâncias basais de $8,55\text{Å}$, $7,00\text{Å}$, $5,50\text{Å}$, $4,27\text{Å}$ e $2,96\text{Å}$, com a presença de picos de menores intensidades intercalados que vão reduzindo gradativamente a intensidade à medida que 2θ aumenta.

Observa-se, ainda o desaparecimento e surgimento de novos picos, bem como a variação na intensidade dos picos majoritários do composto em comparação aos picos do complexo.

Observa-se que os ligantes livres apresentam fases cristalinas, enquanto que os complexos possuem características cristalinas, porém com surgimento de discreta amorfosidade.

A Tabela 4.6 apresenta o tamanho médio do cristalito e o a mticrodeformação média dos compostos mesoiônicos MESO1 e MESO2, Bipyridina e complexos $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{.bipy}$ e $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.bipy}$.

Tabela 4.6 - Tamanho médio do cristalito e o a mticrodeformação média dos compostos mesoiônicos MESO1 e MESO2, Bipyridina e complexos $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{.bipy}$ e $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.bipy}$.

Compostos	Tamanho do Cristalito (nm)	Microdeformação (%)
MESO 1	75,13	0,0053
$\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{.bipy}$	30,50	0,0095
MESO 2	29,80	0,0108
$\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.bipy}$	75,79	0,0071

Fonte: Dados da pesquisa (2013).

As amostras analisadas apresentaram o tamanho do cristalito com variação entre $29,80\text{nm}$ e $75,79\text{nm}$, o que confere aos compostos mesoiônicos e aos complexos dimensões nanométricas. Ainda é possível onbservear que o

mesoiônico (MESO 2) apresenta o menor cristalito quando comparado com o MESO 1 e os complexos.

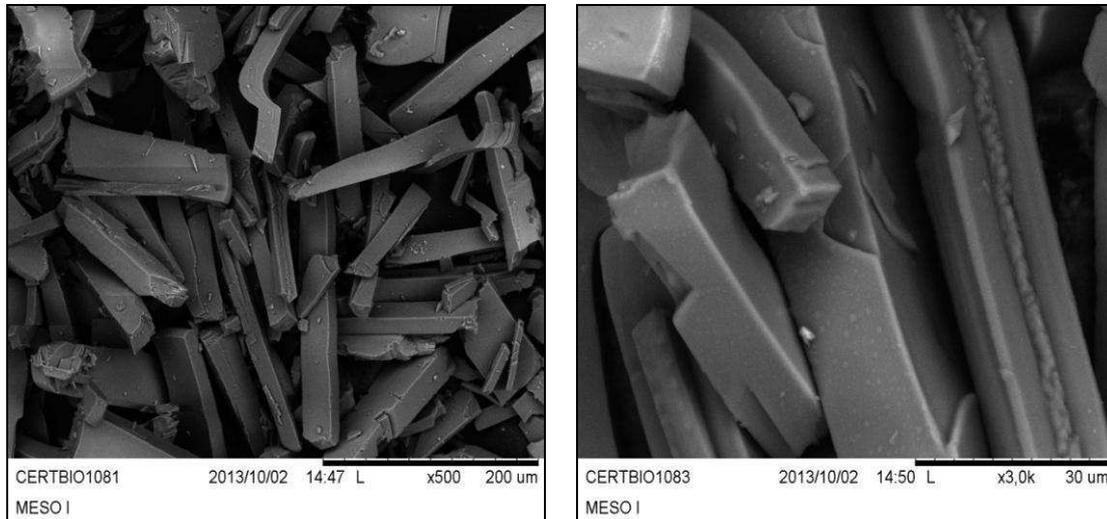
4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 4.18 a 4.21 apresentam as micrografias obtidas utilizando elétrons secundários e retroespalhados, em escalas de aumento especificadas em cada imagem.

No que se refere à bipyridina, como um dos ligantes livres, esta revela uma morfologia característica, com uma superfície bem definida, lisa e polida (SILVA, 2012).

A Figura 4.18 apresenta a micrografia do MESO 1 em escalas de aumento de (a) 500x e (b) 3000x.

Figura 4.18 – Micrografias do composto MESO1 em escalas de aumento de (a)500x e (b)3000x.

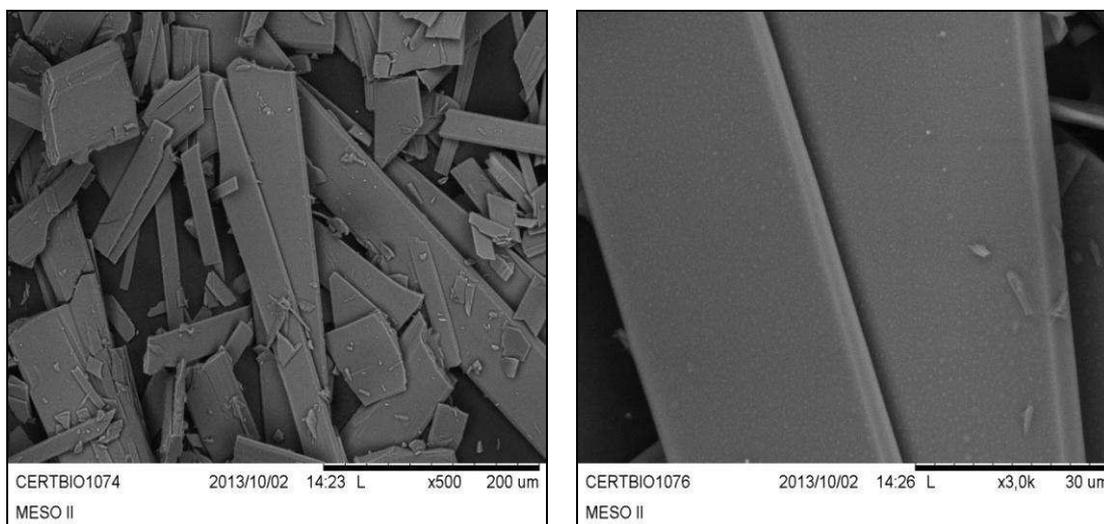


Fonte: Dados da pesquisa (2013).

Baseado na Figura analisada (FIGURA 4.18), a característica morfológica do MESO1 é marcada por cristais do tipo bastonetes, sobrepostos entre si, como é possível observar em ambas as imagens, sem formação de aglomerados. As partículas apresentam aspecto liso e polido, o que sugere a cristalinidade do composto.

A Figura 4.19, por sua vez, apresenta a micrografia do MESO2 em escalas de aumento de (a) 500x e (b) 3000x.

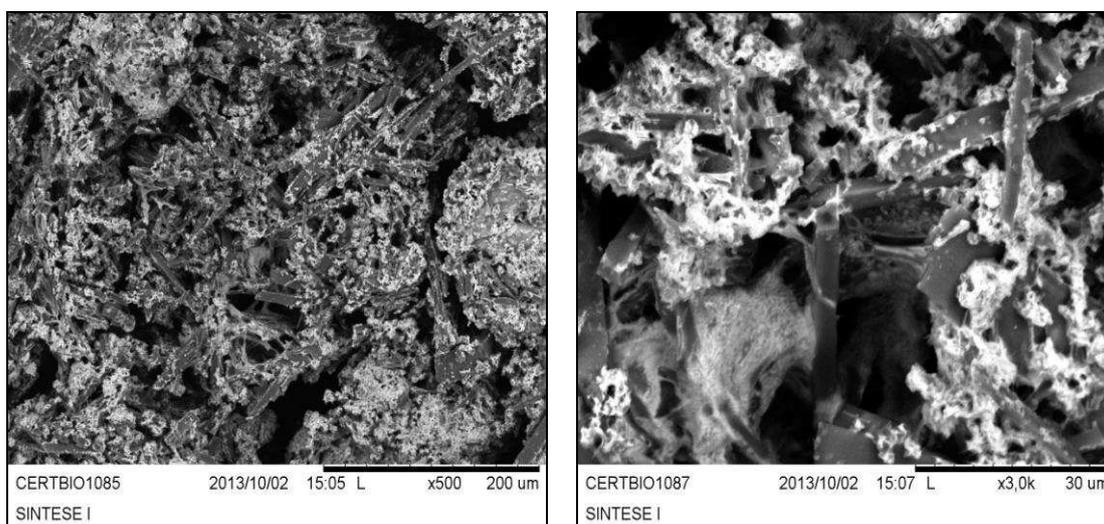
Figura 4.19 – Micrografias do composto MESO2 em escalas de aumento de (a)500x e (b)3000x.



Fonte: Dados da pesquisa (2013).

No que se refere ao MESO2, a morfologia de suas nanopartículas é homogênea (a), marcada pela presença de cristais, do tipo bastões, bem definidos. Com aspecto liso e polido (b) evidencia-se a cristalinidade do composto, comprovada pelo difratograma de raios-x.

Figura 4.20 – Micrografias do complexo $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{.bipy}$ em escalas de aumento de (a)500x e (b)3000x.



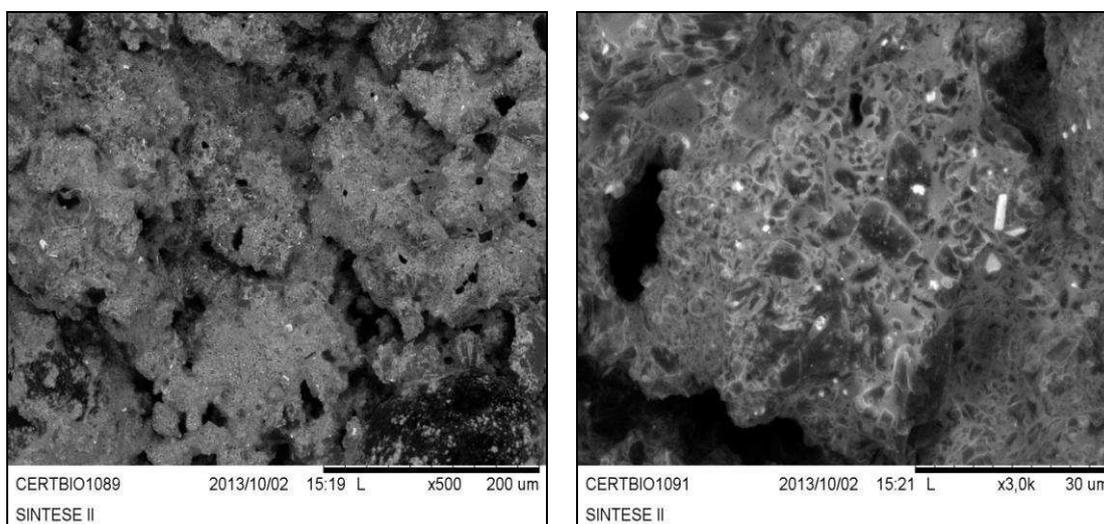
Fonte: Dados da pesquisa (2013).

Em relação ao complexo $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{.bipy}$, é possível observar na Figura 4.20 a formação de aglomerados de partículas de formato irregular, não uniformes.

Nesta fotomicrografia observa-se a presença de pequenos aglomerados provavelmente das fases secundárias sobre a superfície dos aglomerados maiores, contendo fases amorfas e cristalinas.

Na Figura 4.21 observa-se a morfologia das nanopartículas do complexo $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.bipy}$, onde se visualiza uma morfologia homogênea, composta por partículas impregnadas de formato e tamanho irregulares, com a formação de aglomerados.

Figura 4.21– Micrografias do complexo $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{.bipy}$ em escalas de aumento de (a)500x e (b)3000x.



Fonte: Dados da pesquisa (2013).

Analisando comparativamente as imagens, pode-se destacar a morfologia dos ligantes isolados, bipyridina e os mesoiônicos (MESO1 e MESO2) com a presença de cristais definidos com distribuição uniforme, de aspecto liso e cristalino. Por outro lado, as micrografias dos complexos sintetizados apresentam diferente aspecto morfológico, com a formação de

aglomerados, dados que corroboram com Silva (2012) em seus estudos com lantanídeos e mesoiônicos.

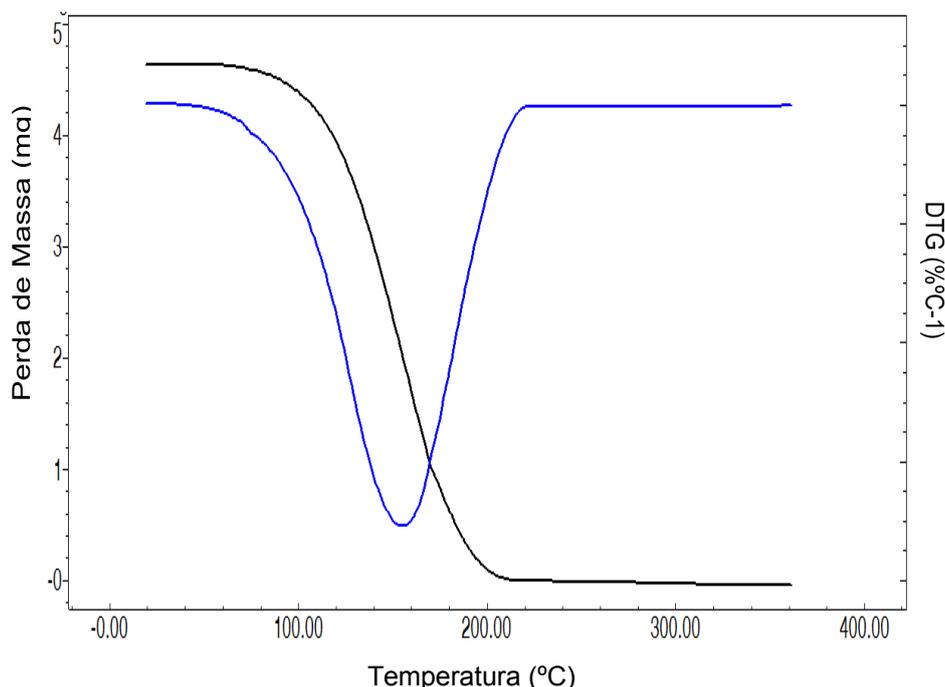
4.5 Caracterização térmica

4.5.1 Termogravimetria (TG)

O estudo termogravimétrico dos compostos mesoiônicos, biperidina e complexos, foi realizado na razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A Figura 4.22 apresenta a curva termogravimétrica e derivada do ligante heterobi(tri)aril 2,2'-biperidina, onde pode-se observar que o ligante apresentou apenas 1 etapa de decomposição.

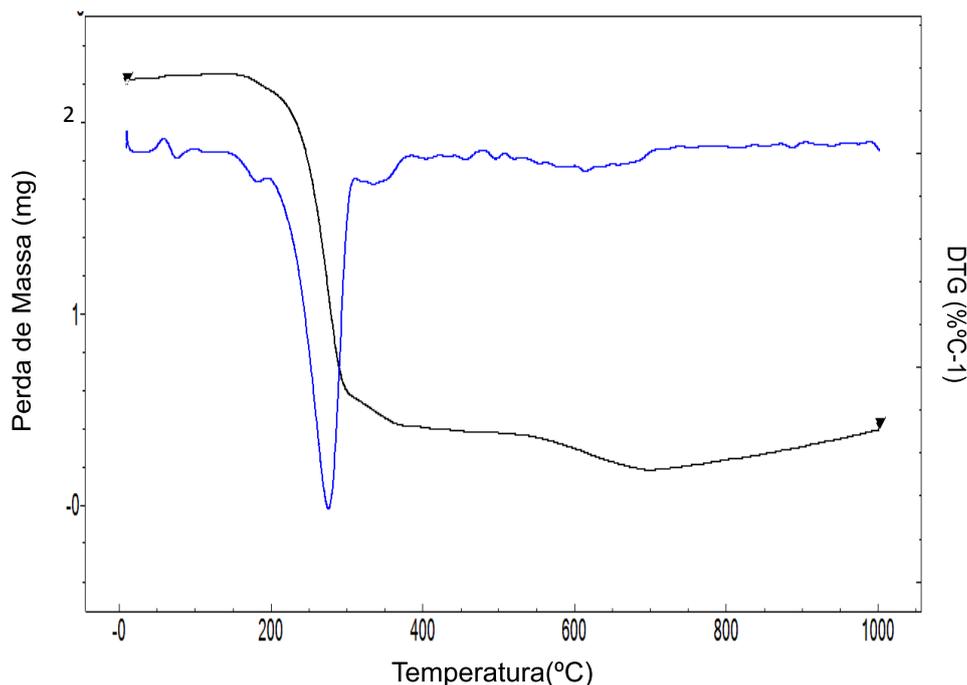
Figura 4.22 - Curvas TG/DTG do ligante 2,2'-biperidina a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: Dados da pesquisa (2013).

As Figuras 4.23 e 4.24 apresentam as curvas TG/DTG do composto MESO1 e do complexo $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\cdot\text{bipy}$.

Figura 4.23 - Curvas TG/DTG do composto MESO1 a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.

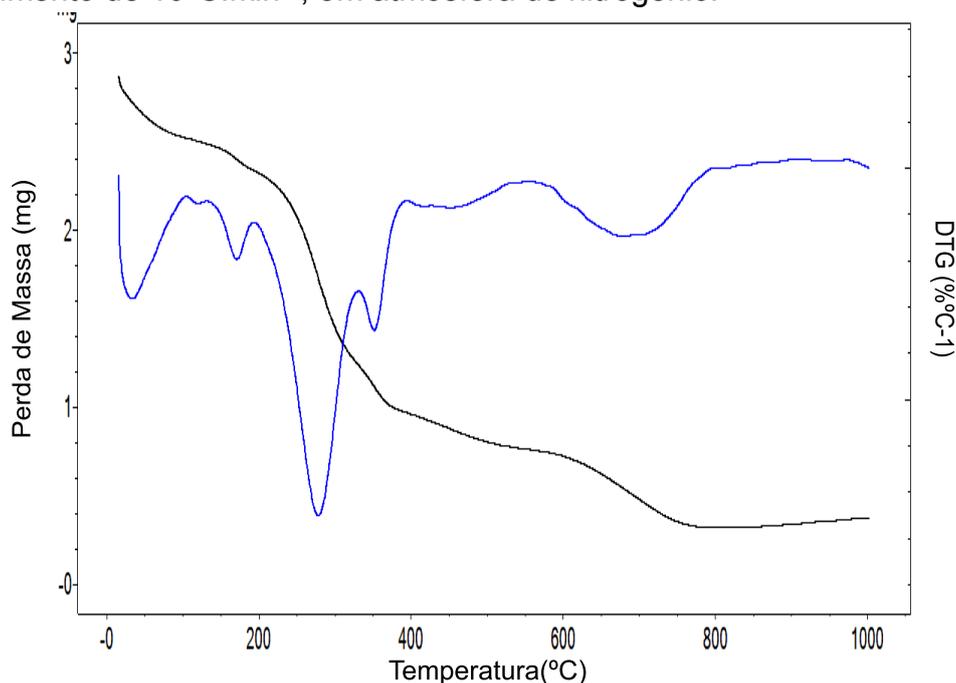


Fonte: Dados da pesquisa (2013).

De acordo com as Figuras 4.23 e 4.24 pode-se observar a semelhança entre os perfis das curvas termogravimétricas do composto mesoiônico comparado ao complexo analisado. Pode-se verificar que o composto MESO1 apresentou 4 etapas de decomposição, enquanto que o complexo $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\cdot\text{bipy}$ apresentou 6 etapas.

A decomposição do MESO1 está de acordo com os resultados obtidos por Moraes (2008) ao analisar termicamente o mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato.

Figura 4.24 - Curvas TG/DTG do complexo $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{Bipy}$ a razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: Dados da pesquisa (2013).

Em relação à perda de massa, para o composto mesoiônico MESO1 a maior perda se deu na terceira etapa de decomposição, o mesmo ocorrendo com o complexo $\text{Eu}(\text{MESO1})\text{bipy}$ onde a maior perda também ocorreu na terceira etapa de decomposição. Foi possível observar um ganho de massa na faixa entre 900°C e 1000°C devido, possivelmente, a uma erro instrumental.

Os dados da Tabela 4.7 referem-se aos resultados obtidos nas curvas TG/DTG (FIGURAS 4.23 e 4.24) do composto MESO1 e do complexo $\text{Eu}(\text{MESO1})\text{bipy}$ estudados. Esta apresenta as faixas de temperatura ($^\circ\text{C}$), a temperatura de pico máximo de perda de massa ($^\circ\text{C}$) e as perdas de massa experimental (%) e (mg) referentes a cada etapa de decomposição do composto MESO1 e do respectivo complexo.

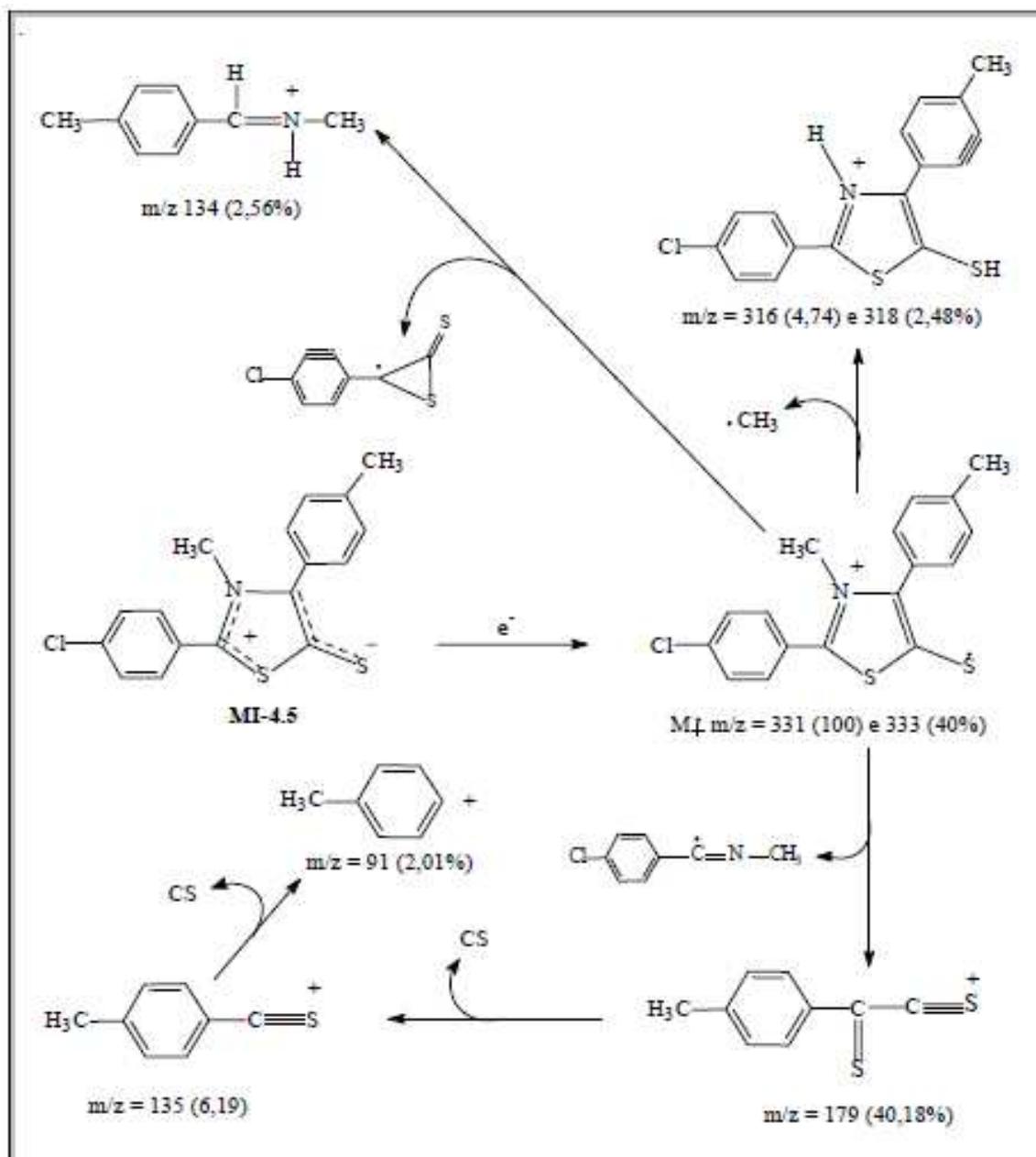
O composto mesoiônico MESO1 apresentou perda de massa, aproximadamente, de 0,36% (0,01mg) em uma faixa de temperatura que variou entre 58°C até 99°C , numa primeira etapa, 3,39% (0,03mg) na segunda etapa na faixa entre 99°C e 195°C , enquanto que apresentou 74,06% (0,80mg) de perda de massa em uma faixa de temperatura entre 195°C e 309°C , na terceira etapa, seguida de uma perda de 6,78% (0,07mg), em uma faixa de temperatura que variou entre 309°C a 381°C , na quarta etapa e de 8,70% (0,09mg) entre

381°C e 779°C, na quinta etapa. Desta forma, podendo-se verificar uma maior perda de massa na terceira etapa de decomposição térmica da amostra (Tabela 4.7).

De acordo com a Tabela 4.7, é possível observar que o complexo de $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{.bipy}$ apresentou seis etapas de perda de massa que foram de 11,88% (0,34mg) para a faixa de temperatura de 16°C a 104°C; 6,53% (0,18mg), para temperaturas entre 104°C a 194°C; 38,29% (1,10mg) para temperaturas entre 194°C a 331°C; 9,10% (0,25mg) para temperaturas entre 331°C a 394°C, 7,19% (0,20mg) para temperaturas entre 394°C a 553°C, seguidas de uma perda de 15,14% (0,43mg) para a faixa de temperatura de 553°C a 851°C, todos referentes a decomposição térmica do complexo, com maior perda na terceira etapa de decomposição.

Para o segundo ligante (bipy) pode-se observar uma perda de massa de 100% (4,62mg) na faixa de temperatura de 77°C até 181°C, referindo-se à volatilização do mesmo (Tabela 4.7).

Figura 4.25 – Esquema de fragmentação do mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato



Fonte: Lira (2004).

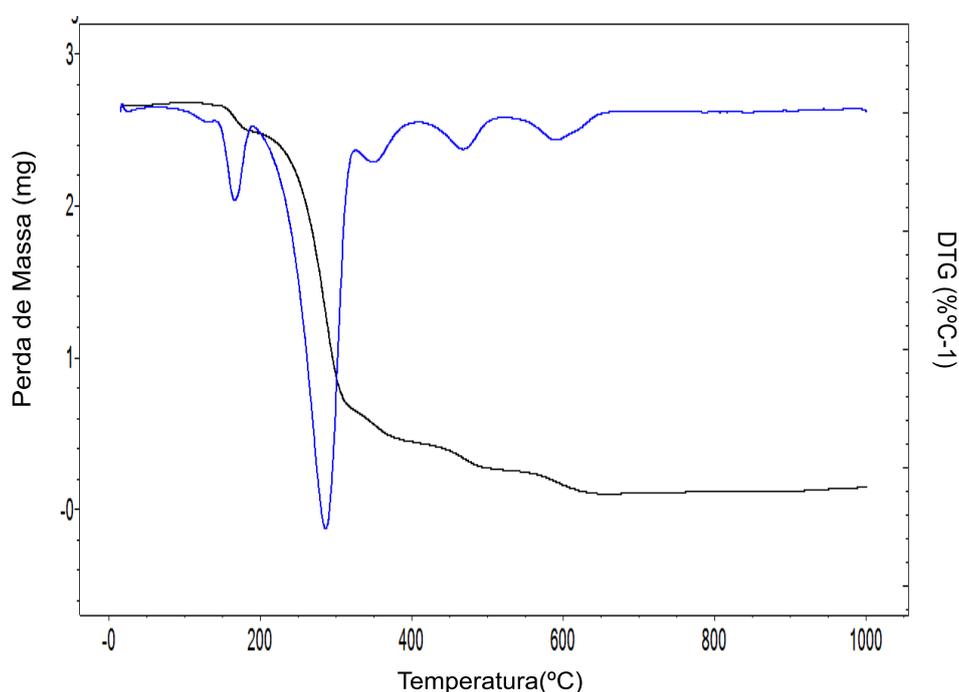
Ainda é possível observar na Tabela 4.6 as possíveis atribuições referentes às perdas de massa em cada etapa de decomposição dos compostos e complexos analisados. Tais atribuições se basearam nas fragmentações propostas por Lira (2004) através da análise dos principais

fragmentos iônicos obtidos a partir dos espectros de massa dos mesoiônicos (FIGURA 4.25).

De acordo com a faixa de temperatura de decomposição do MESO 1 isoladamente, é possível observar que a primeira e segunda etapa de decomposição dos compostos é similar às duas primeiras etapas de decomposição do complexo $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{bipy}$. Ainda é verificado a decomposição da bipy na terceira etapa de decomposição do complexo e o resíduo de uma molécula C=N e do lantanídeo.

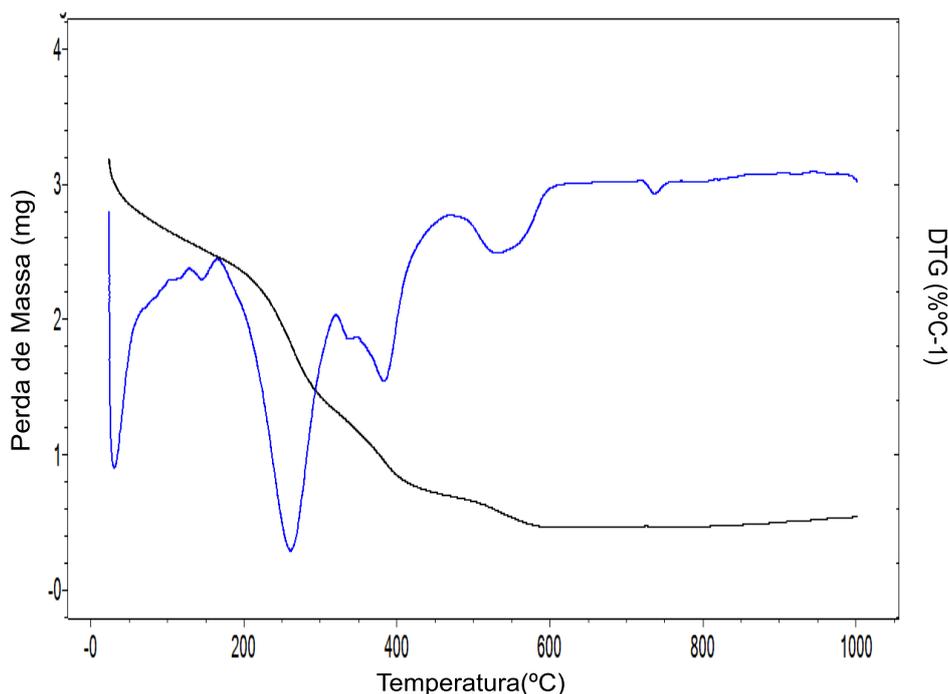
Por sua vez, as Figuras 4.26 e 4.27 apresentam as curvas TG/DTG do composto MESO2 e do complexo $\text{Eu}(\text{MESO2})\text{bipy}$, onde, também é possível verificar um comportamento semelhante entre os perfis das curvas termogravimétricas do composto mesoiônico comparado ao complexo analisado. Pode-se verificar que tanto o composto MESO2 quanto o complexo $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{bipy}$ apresentou 5 etapas de decomposição.

Figura 4.26 - Curvas TG/DTG do composto MESO2 a razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: Dados da pesquisa (2013).

Figura 4.27 - Curvas TG/DTG do complexo $\text{Eu}(\text{MESO}_2)_3 \cdot \text{Bipy}$ a razão de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: Dados da pesquisa (2013).

Em relação à perda de massa, para o composto mesoiônico MESO2 a maior perda se deu na segunda etapa de decomposição, enquanto que, para o complexo $\text{Eu}(\text{MESO}_2)_3 \cdot \text{Bipy}$ a maior perda ocorreu na terceira etapa de decomposição.

Os dados da Tabela 4.8 referem-se aos resultados obtidos nas curvas TG/DTG (FIGURAS 4.26 e 4.27) do composto MESO2 e do complexo $\text{Eu}(\text{MESO}_2)_3 \cdot \text{Bipy}$. Esta apresenta as faixas de temperatura ($^\circ\text{C}$), a temperatura de pico máximo de perda de massa ($^\circ\text{C}$) e as perdas de massa experimental (%) e (mg) referentes a cada etapa de decomposição do composto MESO2 e do respectivo complexo.

No que se refere ao composto MESO2 observa-se que este apresentou decomposição com perda de massa de aproximadamente, 7,05% (0,18mg) em uma faixa de temperatura que variou entre 60°C até 190°C , na primeira etapa, 70,27% (1,84mg) na segunda etapa na faixa entre 190°C e 326°C , enquanto que apresentou 7,97% (0,20mg) de perda de massa em uma faixa de temperatura entre 326°C e 410°C . Dados que corroboram com aqueles

encontrados por Nascimento et al. (2010) ao analisar o mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-fenil-1,3-tiazólio-5-tiolato em seus estudos.

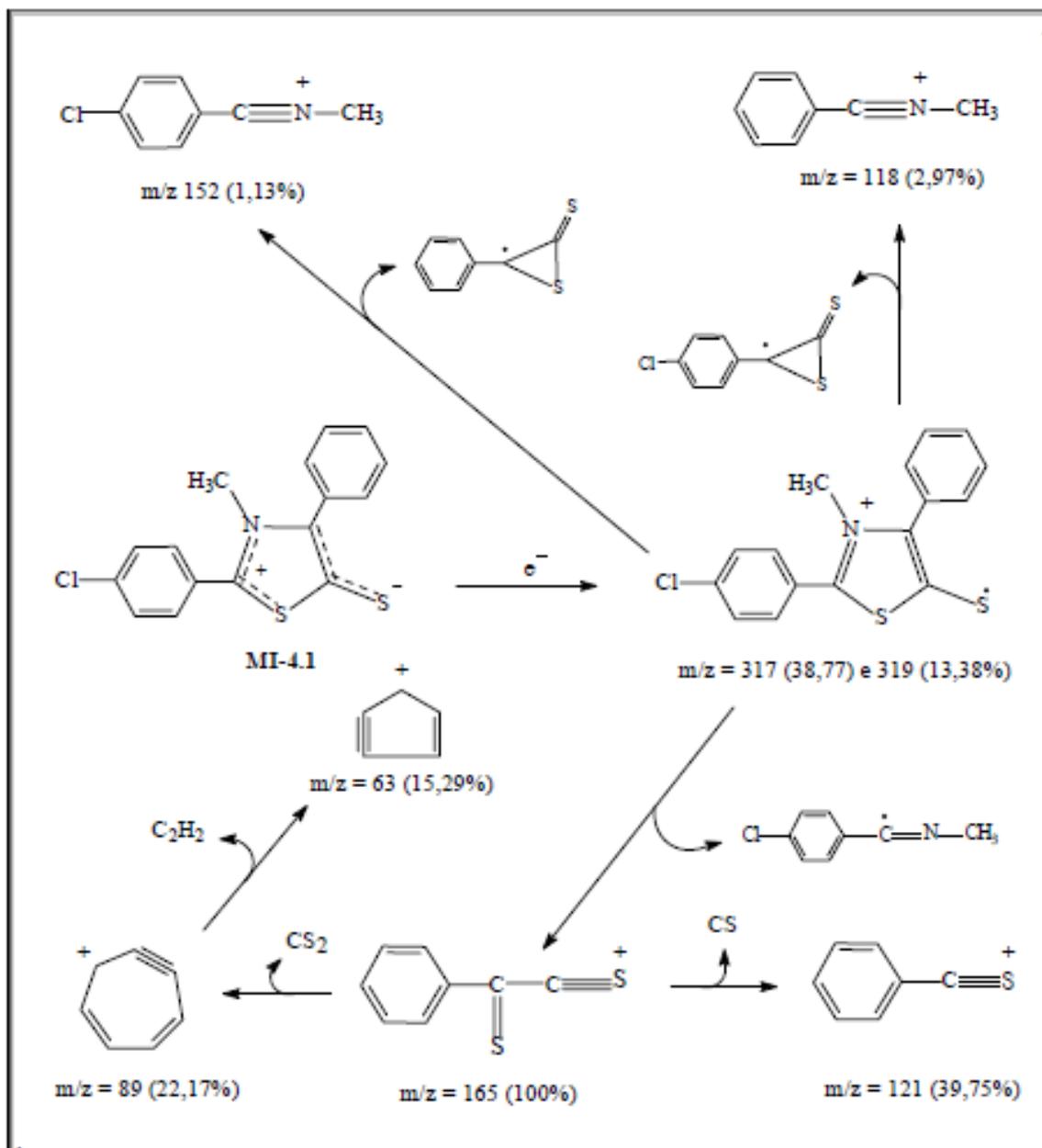
Na terceira etapa, 6,98% (0,18mg), em uma faixa de temperatura que variou entre 410°C a 532°C, na quarta etapa, seguida de uma perda de 5,79% (0,15mg) entre 532°C e 664°C, na quinta etapa. De acordo com os dados, verificando-se uma perda de massa mais acentuada na segunda etapa de decomposição térmica da amostra (TABELA 4.8).

Em relação ao complexo de Eu(MESO₂)bipy, foi possível observar que este apresentou cinco etapas de decomposição térmica, com uma perda de massa de 19,14% (0,61mg) para a faixa de temperatura de 23°C a 128°C; 3,30% (0,10mg), para temperaturas entre 128°C a 165°C; uma perda de massa de 35,61% (1,14mg) para temperaturas entre 165°C a 320°C; de 19,73% (0,63mg) para temperaturas entre 320°C a 470°C, seguidas de uma perda de 6,98% (0,22mg) para a faixa de temperatura de 470°C a 688°C, todos referentes a decomposição térmica do complexo, com maior perda na terceira etapa de decomposição.

Observa-se na Tabela 4.8 as possíveis atribuições referentes às perdas de massa em cada etapa de decomposição dos compostos e complexos analisados. Tais atribuições se basearam nas fragmentações propostas por Lira (2004) através da análise dos principais fragmentos iônicos obtidos a partir dos espectros de massa dos mesoiônicos (FIGURA 4.28).

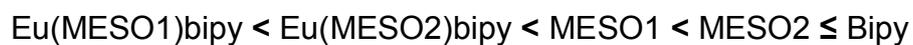
De acordo com a faixa de temperatura de decomposição do MESO 2 isoladamente, é possível observar que a primeira e segunda etapa de decomposição dos compostos é similar às duas primeiras etapas de decomposição do complexo Eu(MESO₂)₃.bipy. A decomposição ocorre com a quebra sequencial das três moléculas de mesoiônicos em fragmentos similares. Ainda é verificado a decomposição da bipy na terceira etapa de decomposição do complexo e o resíduo de uma molécula -S e do lantanídeo.

Figura 4.28 – Esquema de fragmentação do mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-fenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato



Fonte: Lira (2004).

Com base nas temperaturas de decomposição dos compostos mesoiônicos, bipyridina e complexos analisados, propõe-se a seguinte ordem crescente de estabilidade térmica:

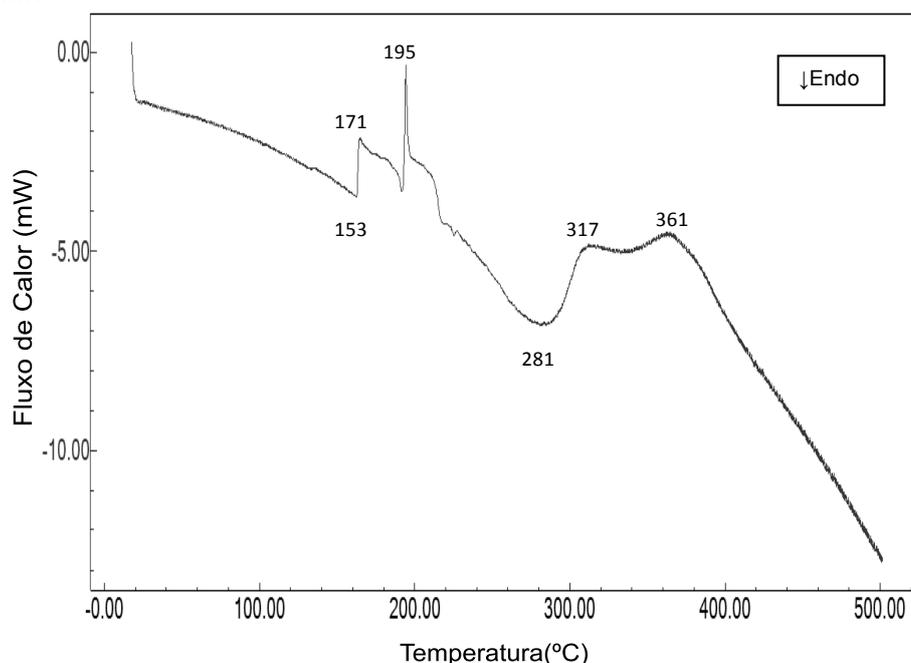


4.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC forneceram informações com relação às transições entálpicas dos compostos mesoiônicos MESO1 e MESO2, e dos complexos sintetizados $\text{Eu}(\text{MESO1})\text{bipy}$ e $\text{Eu}(\text{MESO2})\text{bipy}$ quando submetidas às seguintes condições de análise: fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de Nitrogênio, com razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ da temperatura ambiente até 500°C .

As Figuras 4.29 e 4.30 mostram as curvas DSC do composto MESO1 e do complexo $\text{Eu}(\text{MESO1})\text{bipy}$, onde é possível observar um deslocamento dos picos dos complexos quando comparado ao composto MESO1, o que sugere a obtenção de novas espécies.

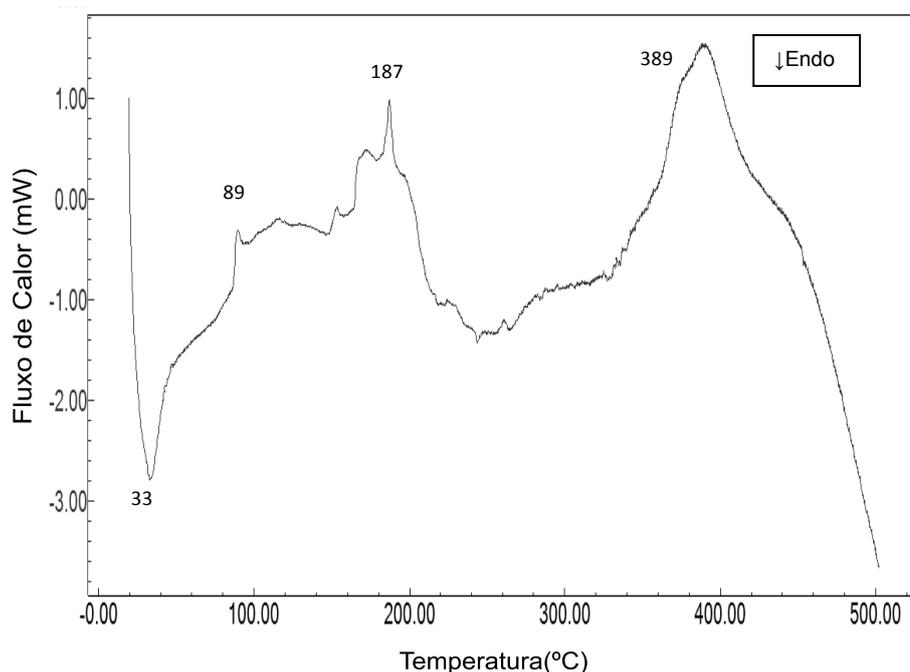
Figura 4.29 - Curva DSC do composto MESO1 a razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



Fonte: Dados da pesquisa (2013).

Na Figura 4.29 pode-se observar para o composto MESO1 um pico endotérmico a 153°C , um pico exotérmico em 171°C , seguido de um exotérmico em torno de 195°C , característico de uma transição sólido-sólido, assim como, um pico endotérmico em 281°C acompanhado por mais dois outros eventos, também exotérmicos em torno de 317°C e 361°C , respectivamente referente à decomposição do composto.

Figura 4.30 - Curva DSC do complexo Eu(MESO1)bipy a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



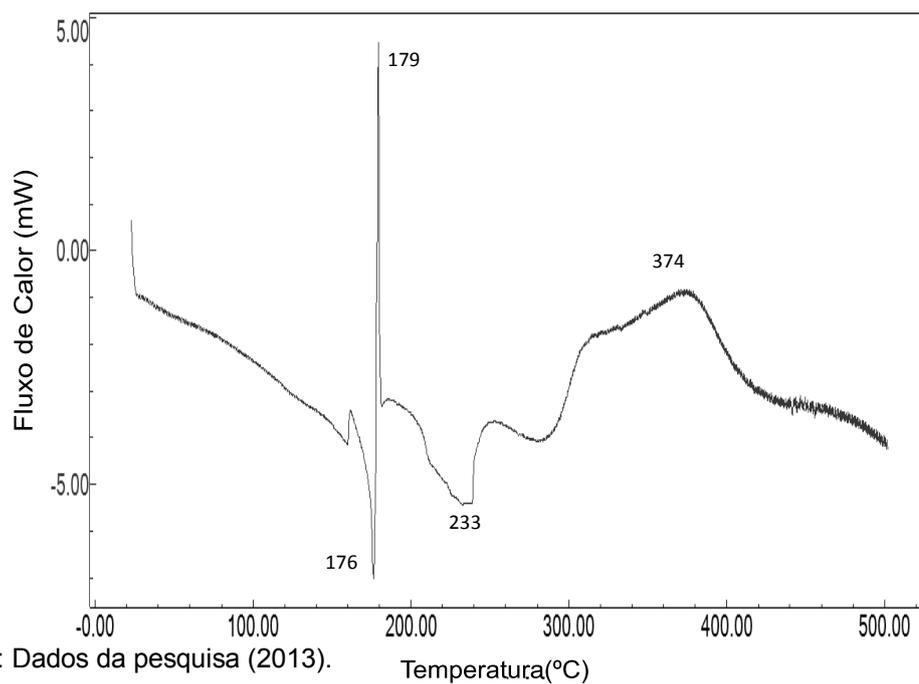
Fonte: Dados da pesquisa (2013).

O complexo Eu(MESO1)bipy é observado na Figura 4.30, onde verifica-se um evento endotérmico com a presença de um pico em 33°C , referente à decomposição do complexo, seguido de um pico exotérmico a 89°C e outro a 187°C , e após um outro pico exotérmico a 389°C referente a uma possível oxidação.

As Figuras 4.31 a 4.32 mostram as curvas DSC do composto MESO2 e do complexo Eu(MESO2)bipy, onde é possível observar um deslocamento dos picos do complexo quando comparado ao composto MESO2, sugestivo da formação de novas espécies.

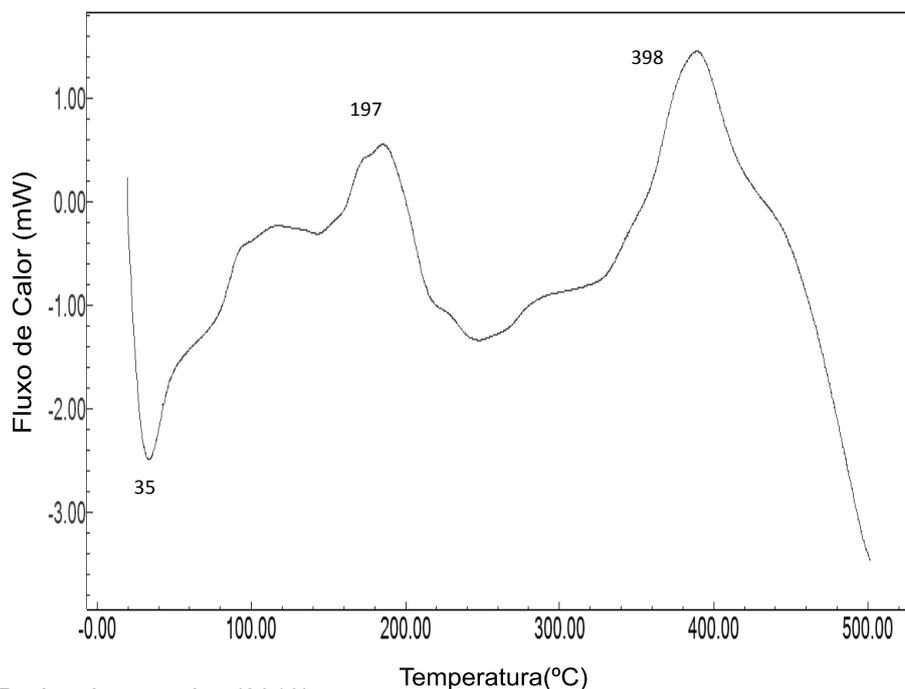
Na Figura 4.31 pode ser observado para o composto MESO2 um evento endotérmico a 176°C , seguido de outro exotérmico em 179°C característico de uma transição sólido-sólido. Após um outro pico endotérmico a 233°C e outro exotérmico a 374°C .

Figura 4.31 - Curva DSC do composto MESO2 a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



Fonte: Dados da pesquisa (2013).

Figura 4.32 - Curva DSC do complexo $\text{Eu}(\text{MESO2})\text{bipy}$ a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



Fonte: Dados da pesquisa (2013).

Já para o complexo $\text{Eu}(\text{MESO2})\text{bipy}$ pode-se observar, na Figura 4.32, um evento endotérmico em 35°C referente a decomposição do complexo

seguido de um pico exotérmico a 197°C e outro a 398°C, este último referente a uma possível oxidação.

Analisando as curvas DSC dos complexos observa-se que estes apresentaram comportamento térmico diferente quando comparados aos seus respectivos ligantes livres, o que possivelmente evidencia a formação de um novo material.

5 CONCLUSÕES

Nesta pesquisa foram realizadas as sínteses e caracterização estrutural, térmica e espectrométrica de nanocomplexos de európio com mesoiônicos 1,3-tiazólio-5-tiolato e bipyridina. A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- Os resultados das temperaturas de fusão/decomposição dos ligantes quando comparadas aos complexos mostraram-se bastante diferentes, o que indica a formação de novas substâncias.
- Os resultados da análise elementar dos nanocomplexos de íons lantanídicos apresentaram-se satisfatórios, para os valores teóricos e experimentais, o que comprovou a estequiometria (1:3:1).
- Os espectros de absorção na região do UV-visível apresentaram deslocamento e surgimento de novas bandas nos complexos analisados, o que confirma a coordenação entre os compostos utilizados.
- Os espectros de infravermelho demonstraram que a coordenação dos ligantes com os íons lantanídicos ocorreu através dos átomos de enxofre exocíclico (C-S⁻) dos mesoiônicos e dos átomos de nitrogênio (C-N) da bipyridina, através dos deslocamentos dessas bandas presentes nos ligantes livres e coordenados.
- Os espectros de emissão dos complexos quando comparados aos dos compostos mostram que a emissão não foi potencializada pelo cátion.
- Os resultados dos difratogramas de raios-x do composto em comparação aos do complexo apresentam o desaparecimento e surgimento de novos picos, bem como, a variação de intensidade.

- As micrografias dos complexos confirmaram a formação de aglomerados e evidenciaram a cristalinidade dos compostos.
- Com base nas curvas termogravimétricas, as temperaturas de decomposição dos compostos mesoiônicos, bipyridina e complexos analisados, dentre os complexos sintetizados, o $\text{Eu}(\text{MESO}_2)_3\text{bipy}$ apresentou maior estabilidade térmica.
- As curvas DSC dos complexos mostram um deslocamento dos picos sugestivo da formação de novas espécies.

REFERÊNCIAS

ATHAYDE-FILHO, P.F, MILLER, J., SIMAS, A.M., LIRA, B.F., LUIS, J.A.S., ZUCKERMAN-SCHPECTOR, **Synthesis, Characterization and Crystallographic Studies of Three 2-Aryl- 3-methyl-4-aryl-1,3-thiazolium-5-thiolates**. *Synthesis Journal of Synthetic organic Chemistry*, 5, 685-690, 2003.

ATHAYDE-FILHO, P. F., **Compostos Meso-iônicos Perspectivas para Polímeros Não-convencionais, Conversores Moleculares de Luz, Dispositivos para óptica Não-linear e Fármacos**. Tese de Doutorado, UFPE, 1999.

AZEVEDO, V. V. C., CHAVES, S. A., BEZERRA, D. C., LIA FOOK, M. V., COSTA, A. C. F. M. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.2.3, p. 27, 2007.

BERNS, R. S. **Applied Colorimetry Part I: Imaging**. *Optics & Photonics News*, v.56, p. 23, 1995.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Material**, Ed. Springer Verlag Berlim Heidelberg, Almemanha, 1994.

BRUCHEZ, J. R., MORONNE, m., GIN, P., WEISS, S., ALIVISATOS, A. P. **Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels**. *Science*, v. 281, p. 2013, 1998.

BUGUNIA-KUBIK, K., SUSISAGA, M: **From molecular biology to nanotechnology and nanomedicine**. *Jornal Biosystems*, v. 65, p.123, 2002.

BÜNZLI, J-C. G. **Luminescent Lanthanide Probes as Diagnostic and Therapeutic Tools**. In: SIGEL, A., SIGEL, H., Ed. *Metal Ions in Biological Systems*. New York, v. 42, p. 39, 2004.

BÜNZLI, J-C. G., PIGUET, C. **Taking advantage of luminescent lanthanide ions**. *Chemical Society Review*, v. 34, p. 1048, 2005.

CAMPOS, G. B.; SILVA, H. C.; MORAIS, C. R. S. ; DANTAS, S. A. S ; MARIZ, F. C.; LIRA, B. F.; SOUZA, M. A. F. **Synthesis and characterization of nanocomplex of erbium with mesoionic 2(4-chlorophenyl)-3-methyl-4(methoxyphenyl)1,3-tiazolium-5-thiolate and 2,2-bipyridine**. In: *The 3rd International Multi-Conference on Engineering and Technological Innovation: Proceedings of the IMETI 2010, Orlando, Flórida, 2010*.

CANTELAR, E., CUSSÓ, F., **Competitive up-conversion mechanisms in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped LiNbO₃**. *Journal of Luminescence*, v. 102, p. 525, 2003.

CHÁFER-PERICÁS C¹, BALAGUER A, MAQUIEIRA A, PUCHADES R. **Dispersive solid-phase extraction and immunoassay with internal reference calibration**

using fatty acid-coated inorganic fluorescent nanoparticles. Anal Biochem. 2012.

CHAVES, C. R. **Síntese e caracterização de nanopartículas de sulfeto de cádmio: Aplicações biomédicas.** Dissertação de mestrado – Ciências de Materiais, UFPE, 2006.

CHEN, H. **Nanoscale science and engineering for agriculture and food systems.** USDA Conference: Washington, DC. p.18, 2002.

CHENG, M. T, e RINEHART, K. L, JACS, 100-7411, 1978.

DONNICI, C. L. **Química Nova.** 24 n^o 4, 668-675, 2002.

ECHEVARRIA A., REIS C. M., MAIA FILHO D. C. **Síntese de mesoiônicos utilizando irradiação em forno de microondas.** Rev. Univ. Rural, Sér. Ci. Exatas e da Terra. Seropédica, RJ, EDUR, v. 23, n. 1-2, jan.- dez., 2004.

FIGUEIREDO, D. **Conceitos Básicos de Sensoriamento Remoto.** 2005. Disponível em http://www.conab.gov.br/conabweb/download/SIGABRASIL/manuais/conceitos_sm.pdf. Acesso em 16 de agosto de 2010.

GILLIES, G. T., WILHELM, T. D., HUMPHREY, J. A. C., FILLMORE, H. L., HOLLOWAY, K. L., BROADDUS, W. C. **A spinal cord surrogate with nanoscale porosity for in vitro simulations of restorative neurosurgical techniques.** Nanotechnology, v. 13, p. 587, 2002.

GOZZI, G. J.; PIRES, A. R. A.; MARTINEZ, G. R.; ROCHA, M. E. M.; NOLETO, G. R.; ECHEVARRIA, A.; CANUTO, A. V.; CADENA, S. M. S. C. **The antioxidant effect of the mesoionic compound SYD-1 in mitochondria.** Chemico-Biological Interactions (Print) ^{JCR}, v. 205, p. 181-187, 2013.

HENCH, L.L.; DIOLLON, C. **An introduction to bioceramics.** Singapore: London, World Scientific, p. 386, 1993.

HOLLAS, J. M. **Modern Spectroscopy.** John Wiley & Sons, 4 ed., 2004, 452 p.

HOLLER, M. G. **Síntese de etiquetas fluorescentes com transferência protônica intramolecular no estado excitado.** Dissertação de Mestrado em Química, UFRGS, p.124. 1997.

JAIN, k. K. **The role of nanobiotechnology in drug discovery.** Drug Discovery Today, 10(21):37-43, 2007.

JAIN, K.K. Nanobiotechnology. **Comprehensive Biotechnology (Second Edition)**, v. 1, p. 599-614, 2011.

JALES-FILHA, M. P. A. **Síntese, Caracterização e Avaliação Biológica de Novos Compostos Mesoiónicos de Núcleo 1,3,4-Tiadiazólio-5-Tiolato e seus Derivados Ftalidínicos**. Dissertação de Mestrado, UFPB, 2005.

JUDD, B. R. **Optical absorption intensities of rare-earth ions**. Physical Review, v. 127, p. 750, 1962.

KIER, L. B.; ROCHE, E. B. **Medicinal chemistry of the mesoionic compounds** .J. Pharm.Sci., Washington DC, v. 56, n. 2, p. 149-168, 1967.

KMANN, J. **Biomaterials**, v.11, p. 615-618, 1990.

LEE, J.D. **Química inorgânica não tão Concisa**. 5ª edição Editora: Edgard Blucher, São Paulo, 2001.

LEHN, J. -M. **Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives**, VCH-Weinheim, 1 ed., 1995. 271 p.

LEMOS, F.C.D., MELO, D.M.A., SILVA, J.E.C. da. **Up-conversion luminescence in Er³⁺/Yb³⁺ - codoped PbTiO₃ perovskite obtained via Pechini method**. Materials Research Bulletin, v. 40, p. 187, 2005.

LENGELER, D. E WEISZ, K., **Novel phthalimide nucleosides for the specific recognition of a CG Watson-Crick base pair**, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 2001.

LIHUI, H., XINGREN, L., WU, X., BAOJIU, C., JIULING, L. **Infrared and visible luminescence properties of Er³⁺ and Yb³⁺ ions codoped Ca₃Al₂Ge₃O₁₂ glass under 978 nm diode laser excitation**. Journal of Applied Physics, v. 90, nº 11, p. 5550, 2001.

LIRA, B. F., **Síntese e caracterização de novos derivados mesoiónicos, para uso em óptica não-linear e atividade biológica**. Tese de Doutorado - DQF, UFPE, 2004.

LIRA, B. F.; ATHAYDE FILHO, P. F.; MILLER, J.; SIMAS, A. M.; DIAS, A. F.; VIEIRA, M. J. **Synthesis and Characterization of some New Mesoionic 1,3-Thiazolium-5-thiolates via Cyclodehydration and in situ 1,3-Dipolar Cycloaddition/Cycloreversion**. Molecules (Basel), England., v. 7, p. 791-800, 2002

LOPES, W. A., FASCIO, M. **Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho**. Quim. Nova, vol. 27, nº 4, 670-673, 2004.

LOPES, W. S.; MORAIS, C. R. S.; SOUSA, A. G. **Synthesis and Determination of the Kinetic Parameters for Non-isothermal decomposition of Complexes Ln(thd)₃phen**. Materials Science Forum., v. 530-53, p. 506-512, 2006.

MALTA, O. L., CARLO, L. D. S., **Química Nova**, 26 (2003), 889-895.

MARTINS, T. S., ISOLANI, P. C. **Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas**. Química Nova, v. 28, nº 1, p.111, 2005.

MARRIOTT JB, MULLER G, DALGLEISH, AG. **Thalidomide as an emerging immunotherapeutic agent**. *Immunol Today*. 1999.

MELO, J.O.F; DONNICI, C.L; AUGUSTI, R; FERREIRA, V.F, SOUZA, M.C.B.V; FERREIRA, M.L.G; CUNHA, A.C., **Heterociclos 1,2,3-triazólicos: Histórico, métodos de preparação, aplicações e atividades farmacológicas**, 569-579 (2006).

MORAIS, S. A. **Estudo Cinético da Decomposição Térmica de Compostos Meso-iônicos com Perspectivas para Aplicação em Dispositivos Ópticos Não-lineares**. Tese de Doutorado - DQ, UFPB, João Pessoa, Brasil, 2008.

MORAIS, C. R. S. ; SOUZA, A. G.; CRUZ, P. D. S. **Kinetic study of the thermal decomposition of Eu^{+3} with b-diketone ligands and 1,10-phenanthroline or 2,2-dipyridine**. *Journal of Alloys and Compounds.*, v. 344, p. 101-104, 2002.

MORAIS, C.R.S. **Síntese, Caracterização e Estudo Cinético da Termodecomposição de Complexos de íons Lantanídeos (III) com B-Dicetonas e Ligantes Mistos**. Tese de Doutorado – DQ, UFPE (2002).

MORAIS, C. R. S.; SOUZA, A. G.; LOPES, W. S. **Synthesis and thermal characterization of luminescent powers of terbium(III) with mixed ligands**. *Advanced Powder Technology*, Suíça. v. 499, p. 535-539, 2005.

MORRIS, K. Nanotechnology crucial in fighting infectious disease. **The Lancet Infectious Diseases**, v.9, n. 4, p. 215, 2009.

NASCIMENTO, R. S. T. R.; MORAIS, C. R. S.; LIRA, H. L.; ATHAYDE-FILHO, P. F.; MORAIS, S. A. **Comportamento térmico e espectroscópico de complexos de Eu (III) e Er (III) coordenados com o meso-iônico 5(4-clorofenil)-3-fenil-1,3,4-tiadiazólio-2-tiolato**. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos-REMAP.*, v. 2, p. 2, 2007.

NASCIMENTO, R. S. T. R., MORAIS, C. R. S.; LIRA, H. L.; MORAIS, S. A.; ATHAYDE-FILHO, P. F.; LUCENA, L. F. L.; SOUZA, A. G. **Influence of the aromatic substitutes in the thermal and kinetic compartment of mesoionic compounds of the 1,3-thiazole-5-tiolate system**. Ismanam 2008. Argentina, 2008.

NASCIMENTO. R. S. T. R. **Síntese e Caracterização de Nanocomplexos de Lantanídeos com Meso-iônicos: perspectivas para marcadores tumorais imunohistoquímicos e fármacos**. Tese de Doutorado – Engenharia de Processos, UFCG, 2008.

NEWTON, C.G.; and RAMSDEN, C.A.; **Tetrahedron**, 38 (20), 2965 (1982).

NICHKOVA, M.; DOSEV, D.; PERRON, R.; GEE, S. J.; HAMMOCK, B. D.; KENNEDY, I. M., **Multiplexed immunoassays for proteins using magnetic luminescent nanoparticles for internal calibration** ANA.I. Bioanal. Chem., v. 384, p. 631, 2006.

NOVA, S. P. V.; PEREIRA, G. A. L.; DE SÁ, G. F.; ALVES JÚNIOR, S.; BANZIN, H. **Síntese, caracterização e propriedades espectroscópicas de criptatos de lantanídeo do tipo [Ln(bipy)2py(CO2Et) 2(3+)]**. Quím. Nova, São Paulo, v. 27, n. 5, Oct. 2004.

OLIVEIRA, M. B.; MILLER, J.; PEREIRA, A. B.; GALEMBECK, S. E.; SIMAS, A. M.; **Mesoionic 2-N-Cycloalkylamino-5-Alkyl-1,3-Dithiolium-4-Thiolates - Phosphorus, Sulfur, Silicon**, v. 108, p. 75-84, 1996.

OLLIS, W. D., RAMSDEN, C. A. **Synthesis of mesoionic anhydro-2-arylamino-1.3.4-oxadiazolium hidroxides**. J. Chem. Soc., D-Chem. Commun., v. 19, p. 1222-1223, 1971.

ORÉFICE, R. Biomateriais. Minas gerais, 2008. Disponível em: <<http://www.demet.ufmg.br/docentes/rodrigo/biomateriais.htm>> acesso em: 20 ago.2008.

PARK, J. **Biomaterials Science and Engineering**. New York, Plenum Press, 1984.

REIS, Camilla Moretto dos ; Echevarria-Lima, Juliana ; MIRANDA, Amanda Fraga; ECHEVARRIA, A. . **Improved Synthesis of 1,3,4-Thiadiazolium-2-phenylamines Using Microwave and Ultrasound Irradiation and Investigation of their Cytotoxic Activity**. Journal of the Brazilian Chemical Society (Impresso) ^{JCR}, v. 22, p. 1505-1510, 2011.

ROCO, M. C. **Nanotechnology: convergence with modern biology and medicine**. Current Opinion in Biotechnology, v. 14, p.337, 2003.

RODRIGUES, R. F. ; CASTRO-PINTO, D. ; ECHEVARRIA, A. ; DOS REIS, C. M. ; DEL CISTIA, C. N. ; SANT ANNA, C. M. R. ; TEIXEIRA, F. ; CASTRO, H. ; CANTO-CAVALHEIRO, M. ; LEON, L. L. ; TOMÁS, A. ; AUREA E. **Investigation of trypanothione reductase inhibitory activity by 1,3,4-thiadiazolium-2-aminide derivatives and molecular docking studies**. Bioorganic & Medicinal Chemistry (Print) ^{JCR}, v. 20, p. 1760-1766, 2012.

ROSATTO, S. S.; FREIRE, R. S.; DURÁN, N.; KUBOTA, L. T. **Biossensores amperométricos para determinação de compostos fenólicos em amostras de interesse ambiental**. Química Nova, v. 24, nº 1, p.77, 2001.

SABBATINI, N., **Lanthanide luminescence in supramolecular species**. J. Lumin., v. 48-49, p. 463-468, 1996.

SEFF-RIBEIRO, A., ECHEVARRIA, A., SILVA, E. F. **Antimelanoma activity of 1,3,4-thiadiazolium mesoionic: a structure-activity relationship study**. Anti-cancer Drugs., v. 15 (3), p. 269-275, 2004.

SILVA, F. R. O., SAMAD, R. E., GOMES, L. **Enhancement of europium emission band of europium tetracycline complex in the presence of cholesterol**. Journal of Fluorescence, v. 18, n 1, 169-174, 2008.

SILVA, Helionalda Costa. **Síntese de pós nanométricos de Eu^{+3} , Er^{+3} e Nd^{+3} com um mesoionico do sistema 1,3 tiazólio-5-tiolato e ligantes heterobi(tri)aris – Propriedades Fotônicas, Térmicas e Cinéticas**. 2010.

SILVA, Helionalda Costa. **Síntese de nanocomplexos lantanídicos com ligantes orgânicos mistos – propriedades fotônicas e térmicas**. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia de Materiais, UFCG. 2012.

SILVER, F; DOILLON, C. **Biocompatibility, Interations And Implantable Materials**, New York, VCH. V. 1. P. 1-76, 1989.

SOUZA, H. D. S. **Estudos químicos dos compostos heterocíclicos mesoiônicos e sua potencialidade antifúngica**. Dissertação de Mestrado – UFPB, 2012.

SOUZA FILHO, A.G. DE, FAGAN, S. B. **Funcionalização de Nanotubos de Carbono**. Química Nova, v. 30, n. 7, p.1695, 2007.

VILA NOVA, S. P. **Novos Macrociclos de Lantanídeos: Marcadores Fotônicos Projetados para Aplicações Biotecnológicas**. Tese de doutorado em Química, UFPE, 2003.

WHITESIDES, G. M. **The 'right' size in nanobiotechnology**. Nature Biotechnology, v. 21, nº 10, p. 1161, 2003.

WILLIAMS, D. F. **On the mechanisms of biocompatibility**. Biomaterials, v.29, n.20, Jul, p.2941-53. 2008.

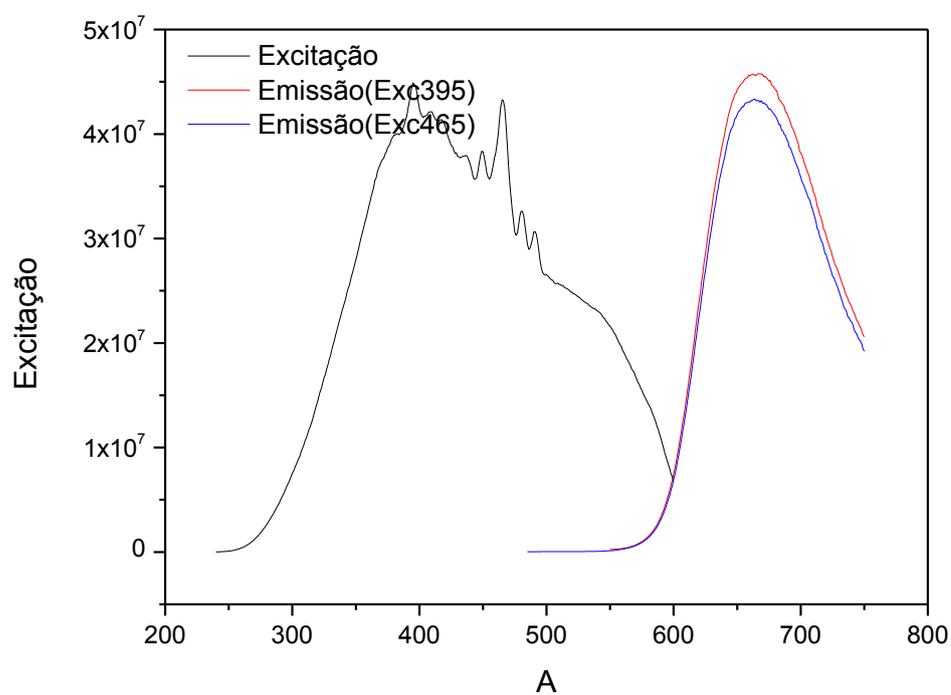
YALÇIN, E., ÇAVUŞOĞLU, K. **Glutaraldehyde Cross-Linked Agarose Carriers: Design, Characterization and Insulin Release Behaviour**. Turkish Journal of Biochemistry, v. 33, n. 4, p. 148–153, 2008.

YAM, V. W-W., LO, K. K. W. **Recent advances in utilization of transition metal complexes and lanthanides as diagnostic tools**. Coordination Chemistry Reviews, v. 184, p. 157, 1999.

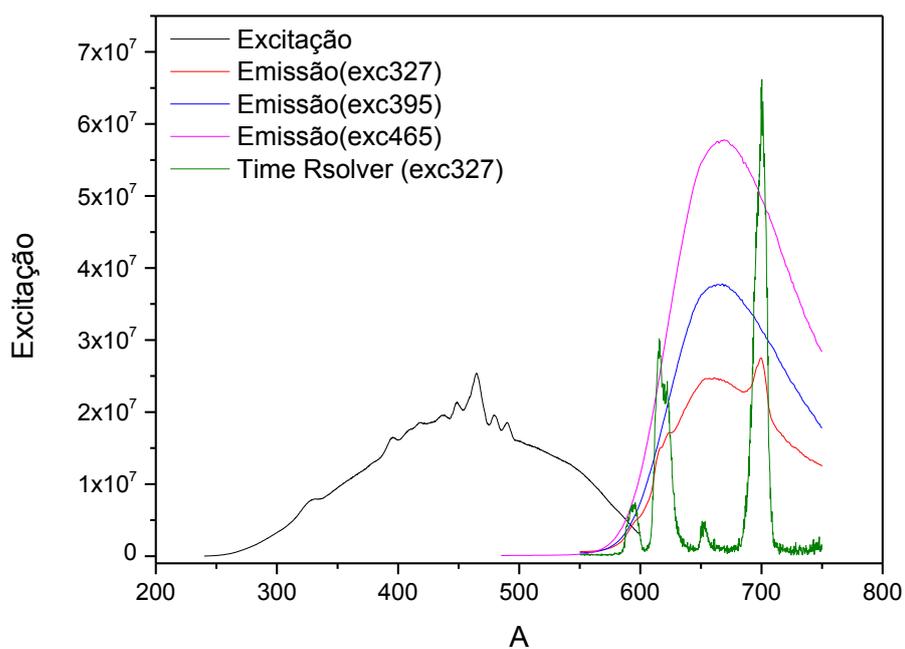
APÊNDICE

APENDICE A - Espectros de Emissão

Figura A.1 - Espectro de emissão do MESO1.

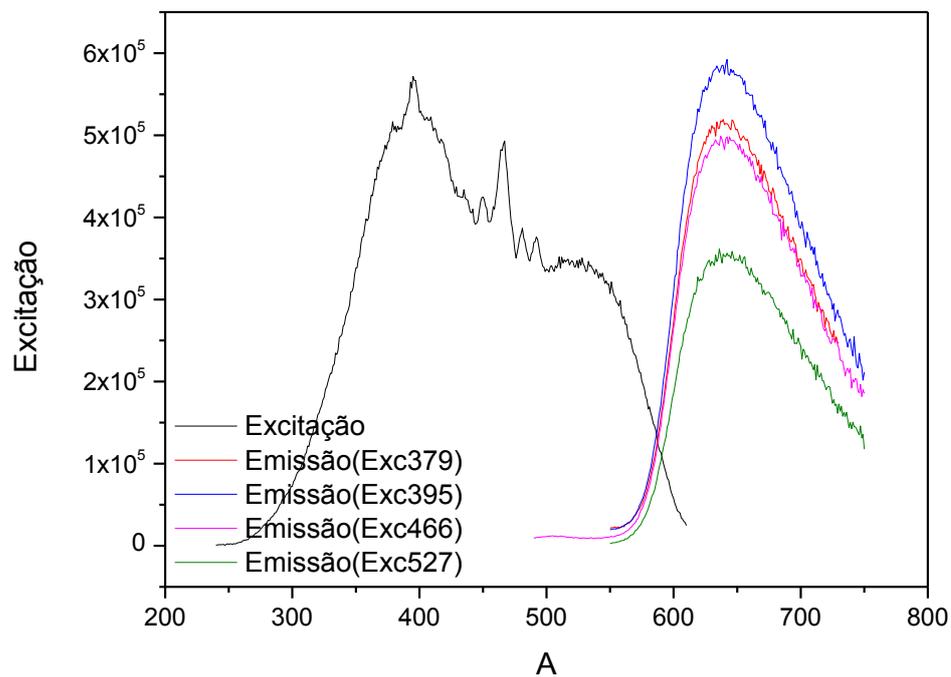


Fonte: Dados da pesquisa (2013).

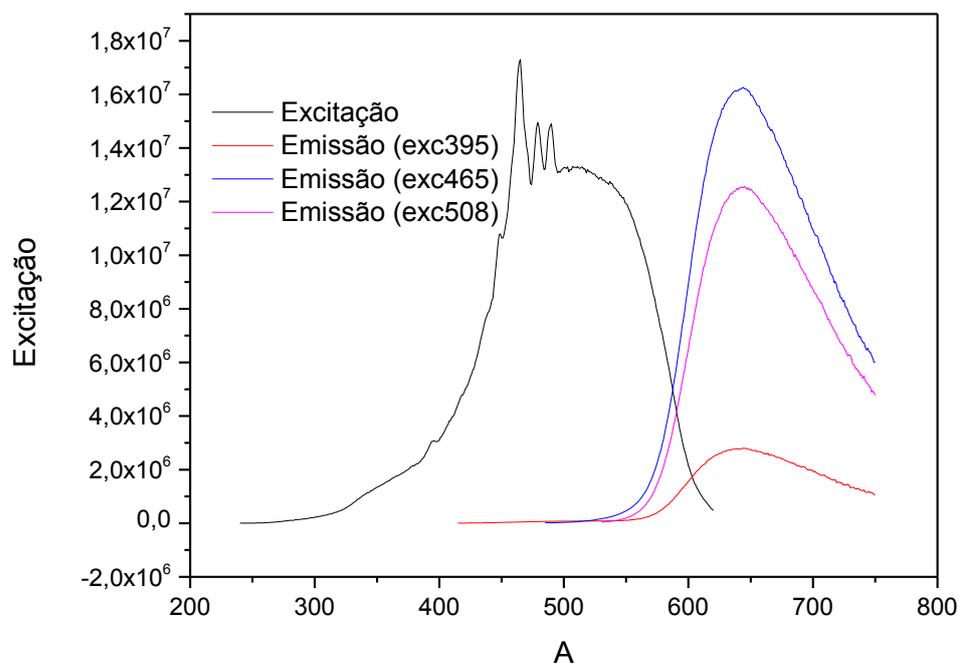
Figura A.2 - Espectro de emissão do Complexo $\text{Eu}(\text{MESO1})_3\text{bipy}$.

Fonte: Dados da pesquisa (2013).

Figura A.3 - Espectro de emissão do MESO2.



Fonte: Dados da pesquisa (2013).

Figura A.4 - Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{MESO2})_3\text{bipy}$.

Fonte: Dados da pesquisa (2013).

