

## Nanohíbridos luminescentes: Síntese e propriedades ópticas

Adriana Pereira Duarte\*<sup>1</sup> (PG), Marie Gressier<sup>2</sup> (PQ), José Maurício A. Caiut<sup>1</sup> (PQ), Jeannette Dexpert-Ghys<sup>3</sup> (PQ), Marie-Joëlle Menu<sup>2</sup> (PQ), Sidney J. L. Ribeiro<sup>1</sup> (PQ).

[duarte28@iq.unesp.br](mailto:duarte28@iq.unesp.br)

<sup>1</sup>Instituto de Química – UNESP, CP355, CEP 14801-970, Araraquara, SP, Brasil

<sup>2</sup>Université de Toulouse, CIRIMAT, UPS/ INPT/CNRS UMR, Toulouse, France

<sup>3</sup>CEMES CNRS UPR 8011, BP 94347, Toulouse, France

Palavras Chave: *ligante sililado, nanohíbridos luminescentes*

### Introdução

Complexos de lantanídeos fazem parte de uma importante classe de compostos no desenvolvimento de materiais luminescentes avançados para a aplicação como marcadores biológicos [1]. Neste trabalho um novo complexo de fórmula [Eu(TTA-Si)<sub>3</sub>] foi preparado onde TTA-Si= tenoiltrifluoroacetato-propil-trimetoxisilano. Como apresentado na figura 1 este complexo apresenta o grupo funcional alcoóxisilano no ligante. Este grupo funcional permite a ancoragem do complexo nos siloxanos da superfície de sílica comercial (Ludox AS40).

### Resultados e Discussão

Para associar as propriedades ópticas dos complexos de lantanídeos as propriedades químicas da sílica realizou-se a síntese de um novo ligante, o TTA-Si, que foi caracterizado por análise elementar, H<sup>1</sup>, C<sup>13</sup> RMN, espectroscopia de massa e FTIR. O complexo európio (III) (figura 1) foi isolado quando três equivalentes do ligante TTA-Si reagiram com európio (III) em solução etanólica de cloreto. A reação foi realizada à temperatura ambiente, de acordo com a estabilidade do ligante thenoil.

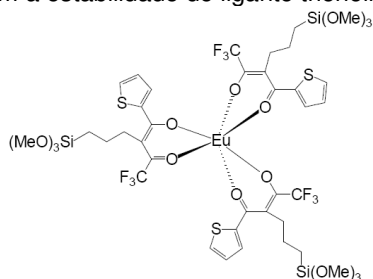


Figura 1. Fórmula estrutural do complexo Eu(TTA-Si)<sub>3</sub>.

A ancoragem do complexo de európio em sílica amorfa, (Ludox-AS40) foi realizado como descrito por Cousine et al<sup>2</sup> a 22 °C em etanol durante 3 dias. A eficiência de incorporação do complexo foi igual a 0,2 mmol/g de SiO<sub>2</sub> e foi determinada a partir de análise elementar. O espectros de excitação obtido no caso do nanohíbrido mostra o deslocamento das transições a partir do espectro de excitação do precursor, sugerindo a existência de interações entre a matriz de sílica e complexo.

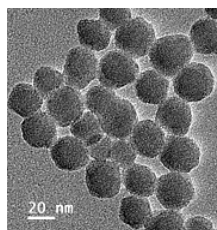


Figura 2. Foto por MET das partículas AS40-Eu(TTA-Si)<sub>3</sub>

As transições características do európio foram observadas no espectro de emissão. Um alargamento inhomogêneo de todas as linhas é observada para o híbrido, como consequência de diferente distribuição dos sítios de simetria ocupados pelo íon terra rara.

A curva de decaimento de luminescência para o complexo, monitorando a transição em <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> foi ajustada com uma função decaimento exponencial de primeira ordem. O valor do tempo de vida obtido foi de 0,30 ms.

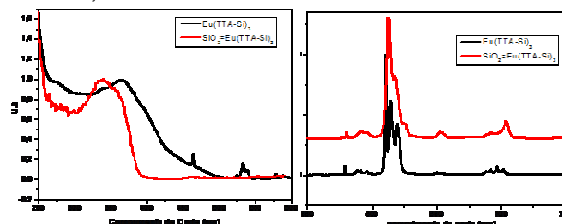


Figura 3. Os espectros de excitação (esquerda, λ<sub>em</sub> = 612nm) e de emissão (direita, λ<sub>ex</sub> = 365nm) para o complexo e híbrido.

### Conclusões

O complexo Eu(TTA-Si)<sub>3</sub> apresentou interessantes propriedades luminescentes, e estas foram mantidas após a ancoragem sobre as partículas de sílica, por exemplo, o efeito antena e tempo de vida. As novas partículas luminescentes (30nm) apresentaram uma razão de ancoragem satisfatória (0,21 mmol de complexo /g SiO<sub>2</sub>), e a estabilidade da ligação complexo-partícula evita processos de lixiviação indesejáveis. Como consequência, estes novos híbridos são candidatos a utilização como marcadores biológicos.

### Agradecimentos

FAPESP e Programa cooperação Brasil-França CAPES-COFECUB

<sup>1</sup> Carlos, L.D., Ferreira, R.A.S., Bermudes, V.Z., Ribeiro S.J.L., Adv. Mater. 2009, 21, 509

<sup>2</sup> Cousinié, S.; Gressier, M.; Alphonse, P.; Menu, M.-J. Chem. Mater. 2007, 19, 6492