

**ESTUDO DA COMPLEXAÇÃO DA 8-HIDROXI-5-SULFOXIQUINOLINA
COM OS METAIS ALUMÍNIO E GÁLIO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Andreia Raquel Esteves de Sousa

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química,
ramo de Controlo de Qualidade e Ambiente**

Orientador: Professor Doutor Hugh Burrows

Co-orientador: Professora Doutora Luísa Ramos

Julho de 2011

Universidade de Coimbra

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível pela ajuda, tempo, disponibilidade que algumas pessoas me demonstraram e por isso deixo aqui desde já o meu Muito Obrigado!

Ao Professor Doutor Hugh Burrows, pela orientação e pela partilha de conhecimentos que foram essenciais à concretização deste trabalho.

À Professora Doutora Luísa Ramos, pela co-orientação, dedicação e atenção prestada no desenvolvimento deste trabalho.

À Doutora Sofia Fonseca, o apoio, a orientação e os conselhos dados ao longo do semestre. A sua disponibilidade e ajuda foi preciosa, pelo que mais uma vez reconheço e agradeço.

À Doutora Licínia Justino por ter realizado integralmente os cálculos DFT apresentados neste trabalho.

Aos meus pais e ao meu irmão, pelo constante apoio, pela motivação e incentivo.

Ao Marco, pelas grandes aventuras, pelo companheirismo, amizade, motivação e pela paciência nos momentos mais difíceis.

Aos amigos do departamento, pela amizade, e pelas horas passadas naquela que foi a nossa “casa”. E a todos os restantes amigos que não posso esquecer e que sempre tudo fizeram para me proporcionarem horas bem vividas na sua companhia.

ÍNDICE

Índice de figuras	i
Índice de tabelas	v
Objectivo do trabalho.....	vii
Resumo.....	ix
Abstract	xi
Abreviaturas.....	xiii
1. Introdução	1
1.1 O Alumínio	1
1.2 O Gálio.....	2
1.3 Ligando 8-Hidroxi-5-Sulfoxiquinolina, 8-HQS	3
1.4 Isomerismo Geométrico.....	7
1.5 Díodos Orgânicos Emissores de Luz, OLED	8
1.6 Sensores químicos de fluorescência	9
1.7 Técnicas aplicadas	11
1.7.1 Fotofísica molecular.....	11
1.7.1.1 Espectroscopia de Absorção Ultravioleta/Visível	11
1.7.1.2 Espectroscopia de Fluorescência	12
1.7.1.3 Rendimentos Quânticos de Fluorescência.....	15
1.7.1.4 Fluorescência no Estado Estacionário e Resolvida no Tempo	16
1.7.1.5 Decaimento de Fluorescência.....	16
1.7.1.6 Flash Photolysis.....	17
1.7.1.7 Oxigénio Singuleto	18
1.7.2 Ressonância Magnética Nuclear	19

2.	Procedimento experimental.....	23
2.1	Reagentes	23
2.2	Soluções	24
	Estudos fotofísicos.....	24
	Ressonância Magnética Nuclear	24
2.3	Equipamento	25
2.3.1	Ressonância Magnética Nuclear, RMN	25
2.3.2	Espectroscopia de Absorção UV/Visível	25
2.3.3	Fluorescência.....	25
2.3.4	Flash Photolysis e Oxigênio Singuleto.....	26
2.3.5	Tempos de Vida de Fluorescência	26
2.4	Métodos	27
2.4.1	Teoria do Funcional de Densidade, DFT	27
2.4.2	RMN ^1H e ^{13}C	27
2.4.2.1	Ligando 8-HQS	27
2.4.2.2	Complexo Ga(III)/8-HQS.....	27
2.4.2.3	Isomerismo	27
2.4.3	Fotofísica molecular.....	28
2.4.3.1	Espectroscopia de Absorção no UV/Visível e Fluorescência.....	28
2.4.3.2	Adição do polímero de Polialilamina, PAH	28
2.4.3.3	Adição de Brometo de Cetiltrimetilamônio, CTAB.....	28
2.4.3.4	Rendimentos Quânticos de Fluorescência	29
2.4.3.5	Variação da temperatura	30
2.4.3.6	Flash Photolysis e Fosforescência do Oxigênio Singuleto	30
2.4.3.7	Tempo de vida de fluorescência	31
3.	Resultados e Discussão	33
3.1	Teoria do Funcional de Densidade, DFT	33

3.2	RMN de ^1H e de ^{13}C	33
3.2.1	Ligando 8-HQS	33
3.2.2	Complexo Ga(III)/8-HQS	37
3.2.3	Isomerismo	41
	Efeito da temperatura no Complexo 1:3 de Ga(III)/8-HQS.....	43
	Efeito da temperatura no Complexo 1:3 de Al(III)/8-HQS	44
3.3	Estudos fotofísicos	48
3.3.1	Espectroscopia de Absorção no UV/Visível E Fluorescência	48
3.3.2	Adição do polímero de Polialilamina, PAH.....	51
3.3.3	Adição de Brometo de Cetiltrimetilamônio	54
3.3.4	Rendimentos quânticos de fluorescência	58
3.3.5	Variação da temperatura.....	61
3.3.6	Estudos do estado tripleto e Flash Photolysis	64
3.3.7	Fosforescência do Oxigênio Molecular Singuleto	66
3.3.8	Tempo de Vida de Fluorescência	67
4.	Conclusão	69
5.	Referências Bibliográficas	71
6.	Anexos.....	75
6.1	Anexo I - Estado Singuleto e Tripleto	75
6.2	Anexo II – Deslocamentos químicos do próton e do carbono na 8-HQS	77
6.3	Anexo III - Estudo comparativo do sistema de Al(III)/8-HQS por RMN de ^1H e ^{13}C	79
6.3.	Anexo IV – Complexo Ga(III)/HQS	83
6.5	Anexo V – Complexo Al(III)/HQS	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação esquemática da molécula de 8-HQ ⁽¹⁸⁾	4
Figura 1.2 – Esquema de reacção ácido-base da 8-HQ ^(18,19)	4
Figura 1.3 – Diagrama de distribuição das três espécies tautoméricas da 8-HQ ^(20,21)	5
Figura 1.4 – Espectro de absorção da 8-HQ a diferentes valores de pH, $C_{8HQ}=2 \times 10^{-5}$ M. (a) ligandos neutros, pH 8; (b) ligandos protonados, pH 2.7 ⁽²³⁾	5
Figura 1.5 – Representação da molécula de 8-HQS ⁽²⁵⁾	6
Figura 1.6 – Esquema da reacção de foto-tautomerização do composto 8-HQS. a) – forma zwitteriônica ⁽²⁵⁾	6
Figura 1.7 – Representação esquemática dos isómeros octaédricos geométricos <i>cis</i> , <i>trans</i> , <i>mer</i> e <i>fac</i> ⁽²⁹⁾	7
Figura 1.8 – Esquema de um OLED ⁽³⁰⁾	8
Figura 1.9– Representação do estado fundamental e dos estados excitados singuleto e tripleto de uma molécula. ⁽⁴¹⁾	13
Figura 1.10 – Diagrama de <i>Jablonski</i> : A) absorção de fotão, (S_0) estado fundamental, (S_n) estado excitado singuleto, (S_1) primeiro estado excitado singuleto, (RV) relaxação vibracional, (CI) conversão interna, (CIS) cruzamento intersistemas, (T_n) estado excitado tripleto, (F) fluorescência e P (fosforescência) ⁽⁴⁷⁾	14
Figura 1.11 – Curvas de potencial energético dos três menores estados electrónicos do O_2 ⁽⁵⁰⁾	18
Figura 1.12 - De acordo com as leis da física moderna, os spins nucleares são orientados de acordo com o campo magnético ⁽⁵⁴⁾	20
Figura 2.1 – Estrutura do sulfato de quinino.	29
Figura 2.2 – Espectro de absorção e de emissão do sulfato de quinino, numa solução de ácido sulfúrico a 0.5 M ⁽⁶¹⁾	29
Figura 3.1 – Representação da numeração atribuída ao ligando 8-HQS: i) atribuição dos protões; ii) atribuição dos carbonos.....	34
Figura 3.2- Estados de protonação do ligando 8-HQS.	34
Figura 3.3 – Espectros de RMN de 1H do ligando livre 8-HQS com uma concentração de 10 mmol.dm^{-3} , temperatura 298 K, em função do pH*.	35

Figura 3.4 – Espectros de RMN de ^{13}C do ligando 8-HQS com uma concentração de 10 mmol.dm $^{-3}$, a uma temperatura 298 K, com variação do pH*.	36
Figura 3.5 – Representação dos complexos de Ga(III)/8-HQS presentes em solução, onde varia a razão molar: a) 1:1, b) 1:2 e c) 1:3.....	37
Figura 3.6 – Espectros de RMN ^1H das soluções (i) HQS a 10 mmol.dm $^{-3}$, pH 4, (ii) Ga(III)/HQS 10:10 mmol.dm $^{-3}$, pH*1.7, (iii) Ga(III)/HQS 10:10 mmol.dm $^{-3}$, pH*2, e (iv) Ga(III)/HQS 5:10 mmol.dm $^{-3}$, pH*2.4, a uma temperatura de 298 K.....	38
Figura 3.7 – Espectros de RMN ^{13}C das soluções i) Ga(III)/HQS 10:10 mmol.dm $^{-3}$, pH*1.5, ii) Ga(III)/HQS 10:10 mmol.dm $^{-3}$, pH*2, iii) Ga(III)/HQS 3.3:10 mmol.dm $^{-3}$, pH*3.8, a uma temperatura de 298 K.....	40
Figura 3.8 – Representação da estrutura otimizada, em fase gasosa, do isômero meridional (<i>mer</i>).....	41
Figura 3.9 – Representação da estrutura otimizada, em fase gasosa, do isômero facial (<i>fac</i>).....	42
Figura 3.10 – Geometrias otimizadas (B3LYP/6-31G(d)) dos isômeros <i>fac</i> e <i>mer</i> e orbitais HOMO e LUMO do isômero <i>mer</i>	42
Figura 3.11 – Espectro de RMN de ^1H da solução de Ga(III)/8-HQS na razão molar de 1:3, em função da temperatura.	43
Figura 3.12 – Espectro de RMN de ^{71}Ga de uma solução de Ga(III)/8-HQS, a pH* 3.8, em função da temperatura.....	44
Figura 3.13 – Espectro de RMN de ^1H da solução de Al(III)/8-HQS na razão molar de 1:3, em função da temperatura.	45
Figura 3.14 – Espectro de RMN de ^{27}Al de uma solução de Al(III)/8-HQS, a pH*6, em função da temperatura.	46
Figura 3.15 – Espectro de RMN de ^{71}Ga das soluções: i) Ga(III)/HQS 3.3:10 mmol.dm $^{-3}$, pH*3.8; ii) Ga(III)/8-HQS 10:10 mmol.dm $^{-3}$, pH*1.4, a uma temperatura de 298 K.	47
Figura 3.16 – Espectro de RMN de ^{27}Al das soluções: i) Al(III)/HQS 3.3:10 mmol.dm $^{-3}$, pH*4; ii) Al(III)/HQS 3.3:10 mmol.dm $^{-3}$, pH*6.5; iii) Al(III)/8-HQS 10:10 mmol.dm $^{-3}$, pH*2.7, a uma temperatura de 298 K.....	47
Figura 3.17 - i) Espectro de absorção de uma solução tamponizada de HQS (5×10^{-4} M), a pH $_{\text{inicial}}$ =1.97, e com sucessivas adições de uma solução de Ga(III) (1×10^{-2} M; pH=1.99); ii) Espectro de absorção de uma solução tamponizada de HQS (5×10^{-4} M), a pH $_{\text{inicial}}$ =2.02, e com sucessivas adições de uma solução de Al(III) (1×10^{-2} M; pH=2.02).	49

Figura 3.18 - i) Espectro de absorção de uma solução tamponizada de HQS (5×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.37$, e com sucessivas adições de uma solução de Ga (1×10^{-2} M; $\text{pH}=3.99$); ii) Espectro de absorção de uma solução tamponizada de HQS (5×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.99$, e com sucessivas adições de uma solução de Al (1×10^{-2} M; $\text{pH}=4.92$)... 50

Figura 3.19 – i) Espectros de emissão de uma solução tamponizada de HQS (5×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}} 4.07$, e com sucessivas adições de uma solução de Ga(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH} 4.07$); ii) Espectros de emissão de uma solução tamponizada de HQS (2×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}} 5.02$, e com sucessivas adições de uma solução de Al(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH} 4.92$), 50

Figura 3.20 – Espectro de absorvância de soluções tamponizadas com sucessivas adições de uma solução aquosa de PAH: i) Ga(III)/8-HQS na razão molar 1:3 com um valor de pH igual a 3.03; ii) Al(III)/8-HQS na razão molar 1:3 com um valor de pH igual a 3.03; iii) Ga(III)/8-HQS na razão molar 1:3 e pH igual a 3.96; e, iv) Al(III)/8-HQS na razão molar 1:3 com um valor de pH igual a 3.93..... 51

Figura 3.21– i) Espectro de emissão de uma solução tamponizada de Ga(III)/8-HQS na razão molar 1:3 com um valor de pH igual a 3.03, com sucessivas adições de uma solução aquosa de PAH; ii) Relação entre, a intensidade de fluorescência máxima de cada adição do PAH e a concentração do polímero adicionado..... 52

Figura 3.22 – i) Espectro de emissão de uma solução tamponizada de Al(III)/8-HQS na razão molar 1:3 com um valor de pH 3.08, com sucessivas adições de uma solução aquosa de PAH; ii) Relação entre a intensidade de fluorescência máxima de cada adição do PAH e a concentração do polímero adicionado..... 53

Figura 3.23 – i) Espectros de emissão de uma solução tamponizada de Ga(III)/8-HQS na razão molar 1:3 com um valor de pH igual a 3.96, com sucessivas adições de uma solução aquosa de PAH; ii) Relação entre a intensidade de fluorescência máxima de cada adição do PAH e a concentração do polímero adicionado..... 53

Figura 3.24– i) Espectros de emissão de uma solução tamponizada de Al(III)/8-HQS na razão molar 1:3 com um valor de pH igual a 3.93, com sucessivas adições de uma solução aquosa de PAH; ii) Relação entre a intensidade de fluorescência máxima de cada adição do PAH com a concentração do polímero adicionado..... 54

Figura 3.25- Espectro de absorção de uma solução de: i) Ga(III)/8-HQS, a 1×10^{-4} M, a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.29$, e com sucessivas adições de uma solução de CTAB (6.09×10^{-2} M; $\text{pH}=4.00$); ii) Al(III)/8-HQS, a 1×10^{-4} M, a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.24$, e com sucessivas adições de

uma solução de CTAB (6.09×10^{-2} M; pH=4.00), com um ponto de cruzamento a 358 nm.	55
Figura 3.26 - i) Espectro de emissão de uma solução de Ga(III)/8-HQS, a 1×10^{-4} M, a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.29$, e com sucessivas adições de uma solução de CTAB (6.09×10^{-2} M; pH=4.00); ii) Relação entre a intensidade de fluorescência máxima de cada adição do CTAB com a concentração do surfactante; iii) Espectro de emissão de uma solução de Al(III)/8-HQS, a 1×10^{-4} M, a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.24$, e com sucessivas adições de uma solução de CTAB (6.09×10^{-2} M; pH=4.00), com um ponto de cruzamento a 358 nm; iv) Relação entre a intensidade de fluorescência máxima de cada adição do CTAB com a concentração do surfactante;	56
Figura 3.27- Espectro de absorção de uma solução de: i) Ga(III)/8-HQS, a 1×10^{-4} M, a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.24$, com sucessivas adições de uma solução de KBr (1.04×10^{-2} M; pH=4.25); ii) Al(III)/8-HQS, a 1×10^{-4} M, a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.24$, com sucessivas adições de uma solução de KBr (1.04×10^{-2} M; pH=4.25).....	57
Figura 3.28 - Espectro de emissão de uma solução de: i) Ga(III)/8-HQS, a 1×10^{-4} M, a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.24$, com sucessivas adições de uma solução de KBr (1.04×10^{-2} M; pH=4.25); ii) Al(III)/8-HQS, a 1×10^{-4} M, a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.24$, com sucessivas adições de uma solução de KBr (1.04×10^{-2} M; pH=4.25).....	57
Figura 3.29 – Gráfico dos rendimentos quânticos de fluorescência em função do pH, para soluções em: i) é Ga(III) e Ga(III) + CTAB; ii) é Al(III) e Al(III) + CTAB. A referência usada foi o sulfato de quinino numa solução de 0.5 M H_2SO_4 , com Φ_F 0.546.	61
Figura 3.30 – i) Espectro de emissão de uma solução tamponizada com ácido acético, de HQS, a 1×10^{-4} M, com uma solução de Ga^{3+} a 3.3×10^{-5} M (razão molar 1:3), a pH igual a 3.96, com variações sucessivas de temperatura, entre 25 °C e 80 °C; ii) Relação entre o máximo de emissão do complexo Ga(III)/8-HQS e a temperatura correspondente.....	62
Figura 3.31 – i) Espectro de emissão de uma solução tamponizada de HQS, a 1×10^{-4} M, com uma solução de Al(III) a 3.3×10^{-5} M (razão molar 1:3), a pH igual a 3.97, com variações sucessivas de temperatura, entre 25 °C e 80 °C; ii) Relação entre o máximo de emissão do complexo Al(III)/8-HQS e a temperatura correspondente.	63
Figura 3.32 – Decaimentos do estado tripleto por Flash Photolysis, para o complexo Ga(III)/8-HQS, com uma razão molar de 1:3 e com uma solução tamponizada de valor de pH igual a 4, i) solução arejada, e ii) solução desarejada.	64

Figura 3.33 – Decaimentos do estado tripleto por Flash Photolysis, para o complexo Al(III)/8-HQS, com uma razão molar de 1:3, com uma solução tamponizada para um valor de pH igual a 4, i) solução arejada; ii) solução desarejada.....	65
Figura 3.34 – Espectros de absorção do tripleto, para soluções tamponizadas a pH igual a 4, e com uma razão molar de 1:3 recolhidos nos tempos registados nas figuras: i) no complexo Ga(III)/8-HQS; ii) no complexo Al(III)/8-HQS.	65
Figura 6.1 - Representação esquemática dos spins electrónicos nas configurações singuleto e tripleto.	75
Figura 6.2 – Deslocamentos químicos em função do valor de pH* de RMN de ^1H , de uma solução de 8-HQS, com uma concentração de 10 mmol.dm^{-3} e em D_2O	77
Figura 6.3 - Deslocamentos químicos em função do valor de pH* de RMN de ^{13}C , de uma solução de 8-HQS, com uma concentração de 10 mmol.dm^{-3} e em D_2O	77
Figura 6.4 – Representação dos complexos de Al/8-HQS, na razão molar: a) 1:1, b) 1:2 e c) 1:3.	79
Figura 6.5 – Espectros de RMN ^1H das soluções: i) HQS a 10 mmol.dm^{-3} , pH 6; ii) Al(III)/HQS $10:10 \text{ mmol.dm}^{-3}$, pH 4; iii) Al(III)/HQS $3.3:10 \text{ mmol.dm}^{-3}$, pH 4; iv) Al(III)/HQS $2.5:7.5 \text{ mmol.dm}^{-3}$, pH6, a uma temperatura de 298 K.	79
Figura 6.6 – Espectros de RMN ^{13}C das soluções: i) HQS a 10 mmol.dm^{-3} , pH 4; ii) Al(III)/HQS $10:10 \text{ mmol.dm}^{-3}$, pH 4; iii) Al(III)/HQS $3.3:10 \text{ mmol.dm}^{-3}$, pH 4; iv) Al(III)/HQS $2.5:7.5 \text{ mmol.dm}^{-3}$, pH6, a uma temperatura de 298 K.	81

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1– Representação esquemática dos electrões de valência dos diferentes estados energéticos da molécula de oxigénio ⁽⁵¹⁾	19
Tabela 1.2 – Propriedades nucleares dos núcleos magnéticos em estudo - ^1H , ^{13}C , ^{27}Al e ^{71}Ga	21
Tabela 2.1 - Lista dos reagentes utilizados.....	23
Tabela 3.1 - Resultados teóricos (B3LYP/GIAO) dos deslocamentos químicos dos núcleos de ^1H e ^{13}C para a 8-HQS. Os desvios químicos (ppm) foram calculados para os sistemas 8-HQS e 8-HQS/3H ₂ O.....	33

Tabela 3.2 – Valores para o desvio químico, δ , e para o acoplamento químico, J , obtidos no espectro de RMN ^1H para o ligando livre 8-HQS, a 298 K.....	35
Tabela 3.3 – Parâmetros ^{a)} obtidos no espectro de RMN ^{13}C para o ligando 8-HQS, a 298 K.	37
Tabela 3.4 – Parâmetros ^{a)} obtidos no espectro de RMN ^1H para o complexo Ga(III)/8-HQS, a 298 K.	39
Tabela 3.5 – Parâmetros ^{a)} obtidos no espectro de RMN ^{13}C para o complexo Ga(III)/8-HQS, a 298 K.	40
Tabela 3.6– Rendimento Quântico de Fluorescência das soluções de Ga(III)/8-HQS e de Al(III)/8-HQS, com um valor de pH de 4 e variando a razão molar das soluções. A referência usada foi o sulfato de quinino numa solução de 0.5 M H_2SO_4 , com Φ_F 0.546.	59
Tabela 3.7 – Rendimento quântico de fluorescência das soluções de Ga(III)/8-HQS e Al(III)/8-HQS, de razão molar 1:3, e com variação do valor de pH. A referência usada foi o sulfato de quinino numa solução de 0.5 M H_2SO_4 , com Φ_F 0.546.	59
Tabela 3.8 – Rendimento quântico de fluorescência das soluções de Ga(III)/8-HQS e de Al(III)/8-HQS, de razão molar 1:3, com adição de CTAB a uma concentração de $9 \times 10^{-4}\text{M}$, com variação do valor de pH. A referência utilizada foi o sulfato de quinino numa solução de 0.5 M H_2SO_4 , com Φ_F 0.546.....	60
Tabela 3.9 – Comprimentos de onda correspondentes aos máximos de emissão de uma solução tamponizada de Ga(III)/8-HQS, com a variação da temperatura.	62
Tabela 3.10 – Comprimentos de onda correspondentes aos máximo de emissão de uma solução tamponizada de Al(III)/8-HQS, com a variação da temperatura.....	64
Tabela 6.1 – Parâmetros ^{a)} obtidos no espectro de RMN ^1H para o complexo Al(III)/8-HQS, a 298 K.	80
Tabela 6.2 – Parâmetros ^{a)} obtidos no espectro de RMN ^{13}C para o complexo Al(III)/8-HQS, a 298 K.	82

OBJECTIVO DO TRABALHO

O objectivo primordial deste trabalho é a caracterização estrutural e fotofísica dos complexos formados entre os iões Al^{3+} e Ga^{3+} com o ligando 8-Hidroxi-5-Sulfoxiquinolina.

Considerando possíveis aplicações, quer em dispositivos optoelectrónicos (OLED), quer em sensores fluorescentes para detecção dos iões Al^{3+} e Ga^{3+} em água, efectuou-se o estudo da complexação entre o ligando 8-Hidroxi-5-Sulfoxiquinolina e os metais Al^{3+} e Ga^{3+} , recorrendo a técnicas de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Espectroscopia de Absorção UV/Visível e de Fluorescência, Decaimento de Fluorescência e estudos do estado tripleto utilizando Flash Photolysis e rendimentos de formação do oxigénio singuleto.

Os estudos com RMN tiveram como finalidade recolher informação sobre a natureza dos complexos, as suas estequiometrias, os locais de coordenação do ligando e a geometria do centro metálico. Com os estudos de Espectroscopia de Absorção UV/Visível, a Fluorescência, o Decaimento de Fluorescência e os estudos do estado tripleto, pretendeu obter-se uma caracterização fotofísica preliminar dos complexos. Pela combinação de todos os resultados, o objectivo é obter uma compreensão dos factores envolvidos nos processos radiactivos para otimizar as propriedades fotofísicas.

RESUMO

Uma área de interesse crescente e em contínua ascensão, é o desenvolvimento de compostos que respondam, selectivamente, a iões metálicos e que sejam passíveis de utilização em sensores. Neste trabalho, utilizaram-se diferentes técnicas para o estudo da complexação da 8-Hidroxi-5-Sulfoxiquinolina (8-HQS) com os iões Ga^{3+} e Al^{3+} em solução aquosa.

Os iões metálicos de gálio e de alumínio formam três complexos com a 8-HQS, nomeadamente, os complexos 1:1, 1:2 e 1:3, cuja formação ocorre numa gama de valores de pH 3-4 para o gálio e 5-6 para o alumínio.

De acordo com os cálculos de DFT realizados, os complexos de 1:3 de gálio e de alumínio apresentam uma geometria octaédrica em torno do centro metálico e com possibilidade de formação de dois isómeros: o isómero *mer* e o isómero *fac*.

Os resultados, à semelhança da literatura, mostram que a 8-HQS livre em solução aquosa apresenta uma banda de fluorescência muito fraca, o que não se verifica na complexação com os metais em estudo: o gálio e o alumínio. Neste caso, os complexos apresentam uma banda intensa de fluorescência. Esta característica da 8-HQS permite que esta seja usada como um sensor luminescente sensível para a determinação dos iões metálicos de gálio e de alumínio. Com o desenvolvimento destes sensores será então possível detectar iões com concentrações na ordem dos 100 μM (no caso de Al(III) valor muito inferior ao referenciado na legislação portuguesa para as águas de consumo) sendo assim possível aplicar este estudo na detecção de metais em águas de consumo.

A estabilidade térmica e a boa fluorescência dos complexos de gálio e de alumínio, com razão molar metal:ligando de 1:3, faz destes complexos candidatos a componentes de dispositivos optoelectrónicos (OLED).

A combinação das técnicas de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (tais como, RMN de ^1H , ^{13}C , ^{71}Ga e ^{27}Al), Espectroscopia de Absorção UV/Visível e de Fluorescência, estudos de DFT, Decaimento de Fluorescência e estudos do estado tripleto, utilizando Flash Photolysis e rendimentos de formação do oxigénio singuleto, permitiu a caracterização estrutural e pormenorizada destes sistemas.

ABSTRACT

One of the areas of increasing research interest is the development of compounds that respond selectively to metal ions and are capable of being used in sensors. In this thesis, different techniques were used to study the complexation of 8-hydroxy-5-sulfoxiquinoline (8-HQS) with metallic ions Ga^{3+} and Al^{3+} in aqueous solution.

Gallium and Aluminium metal ions form three complexes with 8-HQS, specifically the complexes with stoichiometry 1:1, 1:2 and 1:3, whose formation occurs in a pH range of 3-4 for gallium and 5-6 for aluminium.

From DFT calculations, the 1:3 complexes of gallium and aluminium present an octahedral geometry around their metal center with the possibility of formation of two isomers: the *mer* and *fac* isomers.

These findings, as with current literature, show that when 8-HQS is free in aqueous solution it has a very weak fluorescence, which is not the case when it is complexed with the metals studied: gallium and aluminium. These complexes reveal an intense fluorescence band. This characteristic of 8-HQS allows it to be used as a sensitive luminescent sensor for the determination of gallium and aluminium ions. With the development of these sensors it will be possible to detect ions at concentrations of around 100 μM (which, in the case of Al(III) , is much lower than the reference value found in the Portuguese legislation for drinking water), so that they can be used in the detection of metals in drinking water.

The good thermal stability and fluorescence of gallium and aluminium complexes, with metal binding molar ratio of 1:3, turns these complexes in potential candidates to be used as components in OLED optoelectronic devices.

The combination of the techniques of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (such as ^1H , ^{13}C , ^{71}Ga and ^{27}Al NMR), UV/Visible Absorption Spectroscopy, DFT, Fluorescence studies, Fluorescence Decay, triplet state studies using Flash Photolysis and the singlet oxygen formation yield has allowed the detailed structural characterization of these systems.

ABREVIATURAS

^{13}C RMN – Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13

^1H RMN – Ressonância Magnética Nuclear de próton

8-HQ – 8-Hidroxiquinolina

8-HQS – 8-Hidroxi-5-sulfoxiquinolina

CG – cintigrafia gama

CMC – concentração micelar crítica

d1- tempo de espera entre os impulsos

J – acoplamento químico

ns – nanossegundos

OLED – Diodos Orgânicos Emissores de Luz (*Organic Light Emitting Diode*)

PET – tomografia por emissão de positrões

pH - Potencial de Hidrogénio Iónico

pH*- valor de pH deuterado, $\text{pH}=0.4+\text{pH}^*$

ppm – parte por milhão

ps - picossegundos

S_0 - estado singuleto fundamental

S_1 primeiro estado excitado singuleto

S_n estado excitado singuleto

SW – *Spectral Width*

$T_{1/2}$ – tempo de meia vida

T_n - estado excitado tripleto

u.a. – unidades arbitrárias

δ – desvio químico

ΔE – variação de energia no campo

τ_p – tempo de vida de fosforescência

Φ_F – rendimento quântico de fluorescência

$\Phi\Delta$ – rendimento de formação de oxigênio singuleto

ΦT – rendimento quântico de formação de tripleto

1. INTRODUÇÃO

1.1 O ALUMÍNIO

O alumínio representa cerca de 1% da massa da Terra é o primeiro metal e o terceiro elemento químico (O - 45,5%; Si - 25,7%; Al - 8,3%; Fe - 6,2%; Ca - 4,6%; outros - 9,7% em massa) mais abundante da crosta terrestre ⁽¹⁾. É considerado um metal de baixo nível de toxicidade, tornando-se apenas perigoso quando introduzido em meio aquático, quer pelo desgaste de rochas e solos quer como resultado de erupções vulcânicas ou através de actividades antropogénicas (extracção mineira, processamento e utilização de metais e/ou substâncias que os contenham, utilização de combustíveis fósseis, etc.) ⁽²⁾. Apesar do seu carácter de micronutriente essencial, o alumínio, pode tornar-se tóxico para os organismos aquáticos e para os seres humanos, dependendo da concentração e nível de exposição. Nos seres humanos a exposição a altas concentrações deste metal podem provocar graves problemas de saúde, como por exemplo, danos no sistema nervoso central, demência, perda de memória entre outros. Em Portugal, de acordo com o Decreto-Lei n.º 306 de 27 de Agosto de 2007, que estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano, o limite máximo permitido deste metal nas águas de consumo é de 200 µg/L ⁽³⁾.

No alumínio, o estado de oxidação mais comum em solução aquosa é +3. Dependendo do ligando em causa os números de coordenação do alumínio podem variar entre 3, 4, 5 e 6, correspondendo este último ao Al(III) hexacoordenado o seu complexo mais estável ⁽⁴⁾. A sua complexação é geralmente com ligandos que contêm átomos doadores de oxigénio ou azoto que caracterizam este metal como um metal duro ⁽⁵⁾.

As propriedades dos complexos Al(III) com 8-Hidroxiquinolina (8-HQ) fazem deste metal um promissor candidato na tecnologia dos OLED, não só devido à sua elevada estabilidade térmica, mas também ao facto de ser um excelente transportador de electrões com propriedades de luminescência únicas ^(6,7).

1.2 O GÁLIO

O gálio não existe na forma pura na natureza, encontra-se frequentemente na forma de óxido hidratado em diversos minerais ⁽⁸⁾. Do ponto de vista de poluição ambiental, o gálio é considerado um metal tóxico mas muito insolúvel ⁽⁹⁾.

Embora presente no nosso organismo, não se conhece a sua relevância fisiológica, contudo sabe-se que este pode ser absorvido no tracto intestinal e estudos de activação de protões mostram que este elemento está presente nos tecidos humanos com uma concentração variável entre 10^{-4} e 10^{-3} ppm ⁽¹⁰⁾. A quantidade encontrada provém, geralmente, da água, fruta ou legumes ingeridos. Quando se acumula em doses elevadas no organismo pode tornar-se perigoso e nocivo. Compostos de cloreto de gálio (III) podem provocar irritação na garganta e dificuldades respiratórias podendo os seus vapores causar edema pulmonar e paralisia parcial ⁽¹¹⁾. Em Portugal, o Decreto-Lei n.º 306 de 27 de Agosto de 2007 não refere este metal como alvo de análise, não indicando, os limites máximos permitidos.

Existem três radioisótopos de gálio, cujas características de decaimento são as adequadas para aplicação em Cintigrafia Gama (CG) ou Tomografia por Emissão de Positrões (PET). O ^{67}Ga tem um tempo de meia vida ($T_{1/2}$) de 78h e decai emitindo radiação γ , sendo usado em técnicas de CG. O ^{68}Ga , de $T_{1/2}$ 68 minutos emite positrões (β^+), sendo usado em técnicas PET. Por último, o isótopo ^{66}Ga , de $T_{1/2}$ igual a 9.4h, emite radiação β^+ e pode ser aplicado em diagnóstico por PET mas, no entanto, é o isótopo menos utilizado dos três ^(12,13,14).

À semelhança do alumínio, o estado de oxidação mais comum do gálio, em solução aquosa, é +3. Os números de coordenação possíveis nos complexos de gálio, dependendo do ligando em causa, são 3, 4, 5 e 6, correspondendo este último ao Ga(III) hexacoordenado (complexo mais estável *in vivo*) ⁽¹⁵⁾. A complexação do Ga(III) é dominada por ligandos contendo átomos doadores de oxigénio ou azoto. O gálio é considerado um metal duro ⁽⁸⁾.

Em solução aquosa, o Ga(III) livre e hidratado é estável em condições ácidas, ocorrendo hidrólise e formação de $\text{Ga}(\text{OH})_3$ à medida que o pH aumenta. Ao adicionar um ligando à solução, entre valores de pH 3 e 9.5, o composto insolúvel produto da hidrólise forma-se mais rapidamente do que o complexo ligando-gálio, se a velocidade

com que os ligandos se coordenam ao Ga(III) for baixa. Assim sendo, o procedimento normal para formar um complexo de gálio passa por, inicialmente, utilizar um complexo do tipo GaCl_3 e ainda com o pH inferior a 3 preparar um composto de coordenação muito estável. Este método permite uma captação total do gálio livre em solução, não ocorrendo a hidrólise do mesmo à medida que o pH sobe^(15,16).

A interacção entre o ião metálico e o solvente é de elevada importância para se perceber a reactividade do ião metálico e a interacção entre o ião e a molécula de solvente. De acordo com a literatura, as trocas de solvente com os metais Al(III) e Ga(III) ocorrem por um mecanismo dissociativo (lei de velocidade de 1ª ordem) e o aumento de trocas com os iões metálicos provoca uma diminuição da densidade da carga superficial⁽¹⁷⁾.

Em solução aquosa, os iões metálicos de Al(III) e de Ga(III) estão coordenados com seis moléculas de água $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (M = Al, Ga), ião hexa-aqua, apresentando uma geometria de coordenação octaédrica. A desprotonação de uma molécula de água nesta geometria, da forma $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ para a forma $[\text{M}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, aumenta a instabilidade das restantes águas de coordenação. Este aumento de instabilidade no alumínio $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ cujo valor é $2.4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, é 2 ordens de grandeza superior, quando comparado com o caso do gálio $[\text{Ga}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ em que o valor é $2.5 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ ⁽¹⁷⁾.

As trocas de água com o ião $[\text{Ga}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ envolvem uma energia de activação superior ao ião hexa-aqua, indicando um carácter mais dissociativo na reacção de troca de ligando, o ião $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ apresenta um carácter mais dissociativo quando comparado com o ião OH^- ⁽¹⁷⁾.

1.3 LIGANDO 8-HIDROXI-5-SULFOXIQUINOLINA, 8-HQS

A 8-HQ, representada na figura 1.1, é um composto cristalino branco, de massa molecular $145.15 \text{ g.mol}^{-1}$ e com um ponto de fusão $73-74 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁽⁵⁾. É pouco solúvel em água mas solúvel na maioria dos solventes orgânicos.

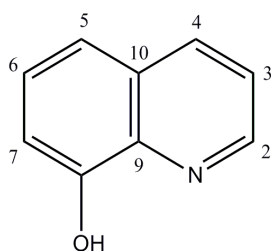


Figura 1.1 – Representação esquemática da molécula de 8-HQ ⁽¹⁸⁾.

A 8-HQ é uma substância anfotérica¹ e o seu coeficiente de partição² é afectado de modo oposto em meio ácido ou em meio alcalino (pH abaixo de 6 ou acima de 9) ^(18,19).

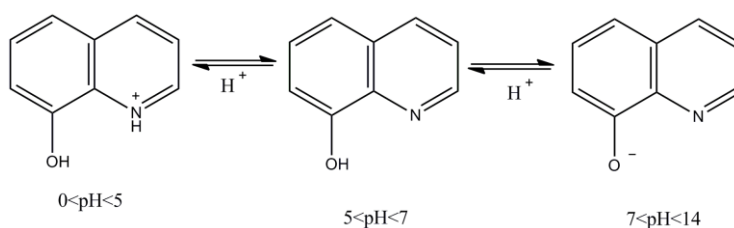


Figura 1.2 – Esquema de reacção ácido-base da 8-HQ ^(18,19).

Em solução aquosa, a 8-HQ, comporta-se como um ácido fraco no grupo OH da posição 8, $pK_{a(OH/O^-)} = 9.89$ e tem, também, um carácter básico fraco quando associado ao azoto substituto do carbono no anel piridínico, $pK_{a(NH^+/N)} = 5.13$ (figura 1.2) ^(20,21). Para valores de pH inferiores a 5 predomina a forma catiónica e para valores de pH superiores a 10 a forma predominante é a aniónica. A distribuição das formas estruturais em solução, com a variação do pH, está representada na figura 1.3, onde, em meio etanólico (álcool etílico absoluto), o $pK_{a(OH/O^-)}$ é 14.3 e o $pK_{a(NH^+/N)}$ é 6.3 ⁽²²⁾.

¹ **Substância anfotérica** – substância que possui características ácidas ou básicas consoante o meio onde se encontra.

² **Coeficiente de partição** – medida de solubilidade diferencial de compostos químicos em dois solventes

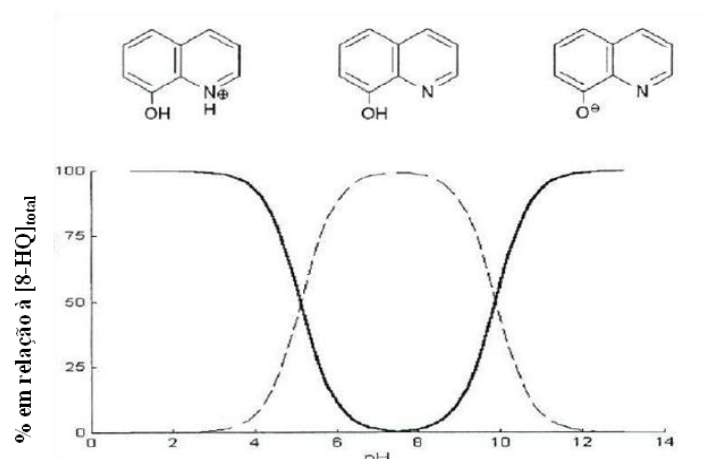


Figura 1.3 – Diagrama de distribuição das três espécies tautoméricas da 8-HQ ^(20,21).

As propriedades espectrais (absorção e emissão) de 8-HQ e dos seus derivados dependem do seu grau de protonação (figura 1.4), é importante conhecer as constantes de dissociação do ácido (pKa) nas espécies em estudo, para melhor compreender o seu comportamento fotoquímico em função do pH ⁽²³⁾.

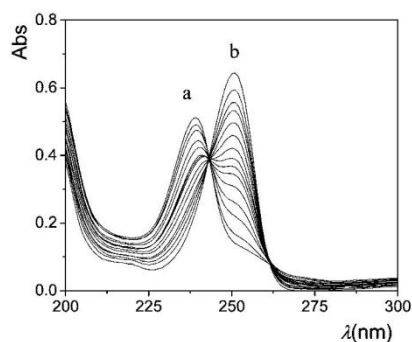


Figura 1.4 – Espectro de absorção da 8-HQ a diferentes valores de pH, $C_{8HQ}=2 \times 10^{-5}$ M. (a) ligandos neutros, pH 8; (b) ligandos protonados, pH 2.7 ⁽²³⁾.

A 8-HQS, representada na figura 1.5, é um derivado bem caracterizado da 8-HQ, em que o grupo ácido sulfônico é usado para aumentar a solubilidade das moléculas e dos seus complexos fluorescentes correspondentes em solventes polares, como a água ^(24,25). Estes complexos fluorescentes constituem uma família de ligantes orgânicos bidentados com a capacidade de formar estruturas complexas e estáveis com a maioria dos grupos de cátions metálicos ⁽²⁵⁾.

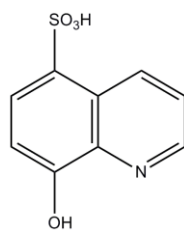


Figura 1.5 – Representação da molécula de 8-HQS ⁽²⁵⁾.

A 8-HQS apresenta três grupos ácidos, o grupo sulfônico ($\text{SO}_3\text{H}/\text{SO}_3^-$), o grupo quinolina (NH^+/N) e o grupo hidroxilo (OH/O^-). A desprotonação destes três grupos depende do valor de pH da solução ^(24,25).

A fraca fluorescência da 8-HQ, e consequentemente da 8-HQS, é explicada por uma reacção de foto-tautomerização (figura 1.6). O mecanismo proposto para a reacção de foto-tautomerização envolve a transferência de um protão no estado excitado (do grupo OH para o átomo N), de modo a produzir a 8-HQ (ou a 8-HQS) na forma zwitteriônica - composto electricamente neutro - mas com cargas formais distribuídas em diferentes átomos (forma não emissiva), figura 1.6(a) ⁽²⁵⁾.

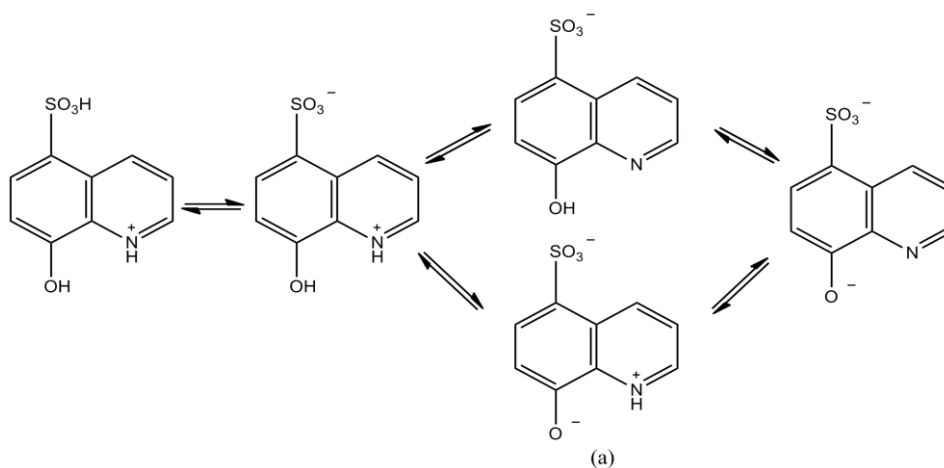


Figura 1.6 – Esquema da reacção de foto-tautomerização do composto 8-HQS. a) – forma zwitteriônica ⁽²⁵⁾.

Os complexos formados entre a 8-HQS e os cátions metálicos extremamente fluorescentes têm sido utilizados para a determinação fluorimétrica de cátions metálicos.

1.4 ISOMERISMO GEOMÉTRICO

A isomeria é um fenómeno que relaciona a existência de um ou mais compostos químicos com fórmulas e pesos moleculares iguais ⁽²⁶⁾.

A descoberta do fenómeno da isomeria, na primeira metade do século XIX, mostrou que as propriedades das substâncias químicas não dependem unicamente da sua composição mas também do arranjo espacial dos átomos dentro da molécula ⁽²⁷⁾.

No isomerismo geométrico, os isómeros são compostos que possuem a distribuição espacial diferente. Este tipo de isomeria espacial ocorre caso existam ligações duplas ou de cadeia fechada ou ainda se os ligantes se encontrem ligados a carbonos diferentes ⁽²⁶⁾. O isomerismo geométrico pode ser do tipo *cis-trans* ou *fac-mer*. O tipo *cis-trans* pode ser observado quando dois grupos iguais ocupam posições adjacentes (*cis*) ou opostas (*trans*) um em relação ao outro (figura 1.7). O tipo *fac* designa um composto no qual três átomos dadores idênticos estão na face do octaedro, e o termo *mer* designa o isómero no qual três grupos idênticos estão no meridiano do octaedro (figura 1.7) ^(26,28).

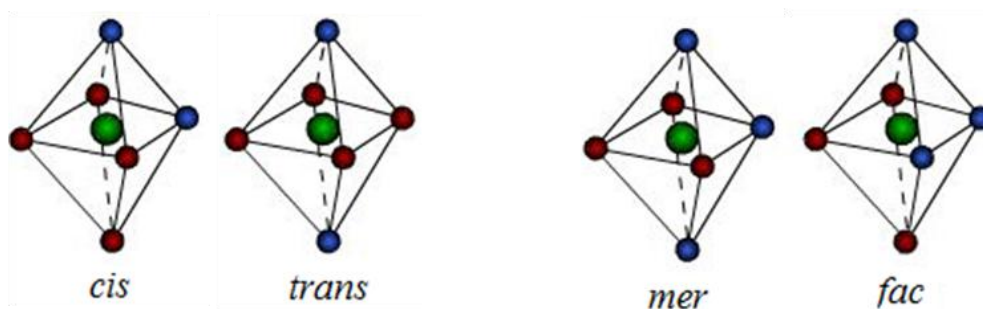


Figura 1.7 – Representação esquemática dos isómeros octaédricos geométricos *cis*, *trans*, *mer* e *fac* ⁽²⁹⁾.

Os diferentes isómeros podem apresentar propriedades físicas e/ou químicas distintas. Com a alteração do metal, do ligando, do solvente ou da temperatura de reacção, pode haver formação preferencial de um determinado isómero ⁽²⁷⁾. A separação de uma mistura de isómeros em solução é muitas vezes determinante para o estudo das propriedades de um composto.

1.5 DÍODOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ, OLED

Como o próprio acrónimo indica OLED (*Organic Light Emitting Diode*) são Díodos Orgânicos Emissores de Luz.

A crescente procura destes dispositivos é explicada pelas numerosas aplicações que podem apresentar. Estudos de síntese, estrutura e construção de dispositivos de luz, baseados em moléculas orgânicas (OLED) têm apresentado, na última década, um aumento significativo.

Um dispositivo OLED pode ser esquematizado em sucessivas camadas, de diferentes propriedades, depositadas sob um substrato transparente, como representado na figura 1.8⁽³⁰⁾.

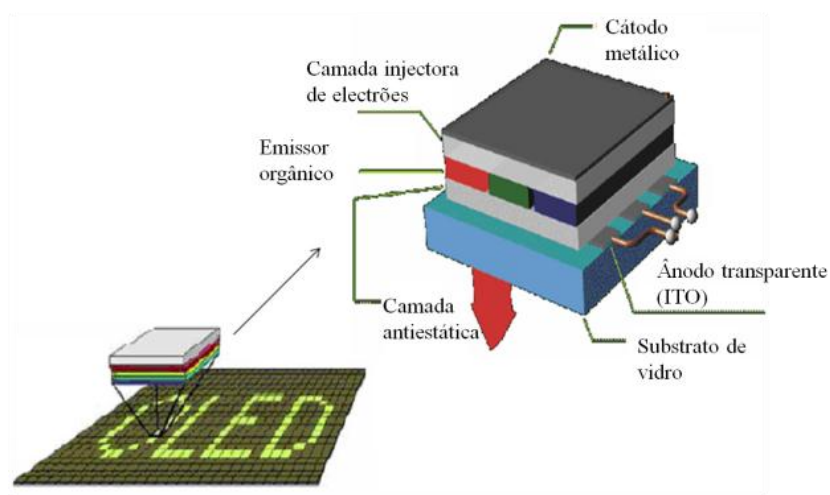


Figura 1.8 – Esquema de um OLED⁽³⁰⁾.

A figura 1.8 mostra um esquema de painel, onde cada quadrado representa um *pixel* responsável pela emissão. Cada *pixel* é montado em camadas, sendo que a primeira camada do dispositivo é o substrato que é, geralmente, composto por um vidro ou um polímero transparente. Neste é depositado o ânodo opticamente transparente, ou seja, uma camada condutora muito fina de ITO (*Indium Tin Oxide*), seguindo-se uma camada antiestática para aumentar a eficiência de injeção de cargas positivas. Sobre esta camada é depositado o filme electroluminescente (polimérico ou molecular) e que pode conter as três cores (vermelho, verde e azul) de emissão para formar o branco. Para melhorar os processos de injeção de electrões no dispositivo, sobre a matriz

electroluminescente é depositada uma camada injectora de electrões. Finalmente, sobre todas as camadas é depositado o cátodo metálico que irá injectar electrões no dispositivo ⁽³⁰⁾.

Para o funcionamento do dispositivo é necessária a aplicação de uma diferença de potencial eléctrico em modo contínuo ou alternado.

Diferentes materiais electroluminescentes com diferentes estruturas, com boa estabilidade térmica e fotoquímica, têm sido desenvolvidos com vista a serem usados como camadas de um OLED ^(31,32,33). O primeiro díodo orgânico a ser estudado foi o Al(III) tris(8-Hidroxiquinolina) – Alq₃ – em 1987 ⁽³⁴⁾, e desde essa altura que os complexos quelatos de metais orgânicos têm adquirido especial importância pela sua estabilidade térmica, pelas suas propriedades luminescentes e por serem bons transportadores de electrões ^(35,36,37,38).

Com vista a uma possível aplicação em camadas de OLED foram efectuados estudos luminescentes aos derivados solúveis de [Ga(8-HQS)₃]³⁺ e de [Al(8-HQS)₃]³⁺.

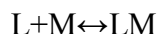
1.6 SENSORES QUÍMICOS DE FLUORESCÊNCIA

A emissão de fluorescência é restrita a um número relativamente pequeno de compostos, moléculas ou iões, sendo observada principalmente nos compostos aromáticos que contêm oxigénio ou azoto em substituição de carbonos no anel ou nos anéis. Esta característica permite identificar e quantificar a concentração destas espécies em misturas complexas ^(39,40,41).

Um sensor químico de fluorescência consiste no uso de um composto que, através de uma reacção química, torna possível identificar ou quantificar qualquer analito. A característica fluorescente pode ser de um dos reagentes e/ou de um dos produtos ^(40,41).

No caso particular deste estudo, o sensor químico de fluorescência utilizado é um ligando, a 8-HQS, representado por *L* na equação 1, que reage com um catião metálico, o Al(III) ou o Ga(III), representado por *M* na mesma equação, em solução aquosa dando origem a um complexo, Al(III)/8-HQS ou Ga(III)/8-HQS (complexo *ML*). Neste estudo optou-se por chamar apenas complexo, independentemente, do

número de coordenação do ligando. Esquematicamente, o equilíbrio químico é representado pela equação 1 (não significa que a estequiometria seja unitária):



Equação 1

em que só L e/ou LM têm a propriedade de fluorescência. O composto após ser excitado, emite luz com energia correspondente ao comprimento de onda de emissão⁽⁴¹⁾. Existem três situações possíveis nos sistemas de fluorescência:

- 1) só o ligando é fluorescente: observa-se uma diminuição na intensidade de fluorescência com o aumento da concentração de LM , por adição do catião, e diz-se que o catião provoca a supressão da fluorescência no sistema (*quenching*);
- 2) só o LM é fluorescente: observa-se um aumento da intensidade de fluorescência com o aumento da concentração de catião, o catião é o promotor da fluorescência no sistema;
- 3) ambas as espécies são fluorescentes: o aumento da concentração do catião vai provocar um aumento da intensidade de fluorescência.

1.7 TÉCNICAS APLICADAS

O estudo da complexação da 8-HQS com os metais de Al(III) e Ga(III) só foi possível pela combinação das diferentes técnicas espectroscópicas.

Recorrendo à técnica de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear, RMN, foram realizados estudo com o auxílio a espectros de RMN de ^1H , de ^{13}C , de ^{27}Al e de ^{71}Ga . O RMN de ^1H fornece várias informações que permitem elucidar a estrutura dos complexos de Al(III)/8-HQS e Ga(III)/8-HQS, através dos valores de desvio químico (δ), da integração dos sinais obtidos e do valor das constantes de acoplamento (J). O RMN de ^{13}C fornece informações para a determinação do número e natureza dos carbonos da molécula. Os espectros de RMN de ^{27}Al e de ^{71}Ga fornecem informações sobre a velocidade de relaxação quadrupolar os núcleos, onde o núcleo de ^{71}Ga tem um spin de 3/2 e o núcleo de ^{27}Al onde o spin tem o valor de 5/2.

A Espectroscopia de Absorção UV/Visível e de Fluorescência, estudos da teoria do funcional de DFT, Decaimento de Fluorescência e estudos do estado tripleto, utilizando Flash Photolysis e rendimentos de formação do oxigénio singuleto, permitiram realizar uma caracterização estrutural e pormenorizada destes sistemas.

1.7.1 FOTOFÍSICA MOLECULAR

1.7.1.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ULTRAVIOLETA/VISÍVEL

A Espectroscopia de UV/Visível, resulta das transições electrónicas que ocorrem devido à absorção de radiação por ligações ou grupos funcionais específicos na molécula. O comprimento de onda de absorção é uma medida da energia necessária para a referida transição, enquanto que a intensidade, em termos do coeficiente de absorção molar, é função da probabilidade da ocorrência da transição, ou seja, obtêm-se bandas de absorção correspondentes às transições electrónicas do estado fundamental a um estado excitado^(41,42,43).

Esta espectroscopia de absorção, envolve a absorção de luz UV/Visível através de uma molécula, promovendo a passagem de um electrão desde uma orbital molecular de menor energia (HOMO) para uma orbital de maior energia (LUMO). Sendo assim,

esta técnica baseia-se na energia de excitação que é necessária para a transição de electrões entre orbitais moleculares⁽⁴¹⁾.

A Espectroscopia UV/Visível é uma técnica quantitativa, uma vez que a radiação absorvida por uma espécie (absorvância) depende directamente da sua concentração na amostra, relação descrita pela *lei de Beer-Lambert* (equação 2), onde A é a absorvância, ϵ é a absortividade molar da espécie ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), l é o percurso óptico (cm) e C é a concentração (mol L^{-1})⁽⁴⁴⁾.

$$A = \epsilon.l.C \quad \text{Equação 2}$$

No caso dos ligandos, as bandas de absorção correspondem a transições de electrões em orbitais não ligantes, n , ou ligantes, π , para as orbitais anti-ligantes ($n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$)⁽⁴⁴⁾. No que diz respeito aos complexos metálicos, a absorção de radiação Ultravioleta ou Visível pode ser resultante de uma ou mais das seguintes transições:

- transição nas orbitais $d-d$ do ião metálico, que no caso de metais de transição são transições $d-d$;
- transição entre orbitais do ligando (referida anteriormente);
- transição de transferência de carga ligando-metal, metal-ligando, ligando-ligando ou metal-metal.

Estas transições dependem do ião metálico, do ligando, dos átomos envolvidos na coordenação e da geometria do complexo⁽⁴⁴⁾.

1.7.1.2 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

A luminescência molecular é a emissão de radiação electromagnética (geralmente na região do UV/Visível) proveniente de moléculas que foram excitadas por absorção de luz quando regressam ao seu estado fundamental^(41,44).

A luminescência está dividida em fluorescência e fosforescência, dependendo cada uma delas da natureza dos estados electrónicos envolvido no processo. Para a maioria dos compostos orgânicos, o estado fundamental é um singuleto, S_n . À luminescência em que o estado excitado também é singuleto, onde o spin do electrão na

orbital excitada mantém o seu valor original, chama-se fluorescência (figura 1.9). Por outro lado, à luminescência em que a orientação do electrão que foi excitado ao estado superior é invertida (estado excitado tripleto, T_n), chama-se fosforescência (figura 1.9) (ver anexo I) ⁽⁴¹⁾. Esta transição é proibida pela regra de spin, $\Delta S = 0$, e tem menor probabilidade. A consequência prática, é que o tempo de vida de fosforescência é bastante superior ao tempo de vida de fluorescência.

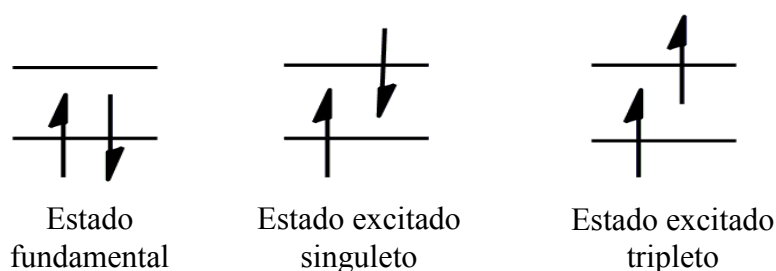


Figura 1.9– Representação do estado fundamental e dos estados excitados singuleto e tripleto de uma molécula. ⁽⁴¹⁾

Após a absorção da radiação, no comprimento de onda característico, as moléculas são excitadas para o estado singuleto, representado por S_n na figura 1.10. Pela *regra de Kasha*, a molécula, é desactivada por relaxação através dos níveis vibracionais de estados electrónicos com a mesma multiplicidade, até atingir o primeiro nível vibracional do estado excitado singuleto de menor energia (S₁ - Figura 1.10). A este processo de relaxamento dá-se o nome de conversão interna ^(45,46). O diagrama que indica estes processos chama-se o diagrama de *Jablonski* (ou *Jablonski-Perrin*).

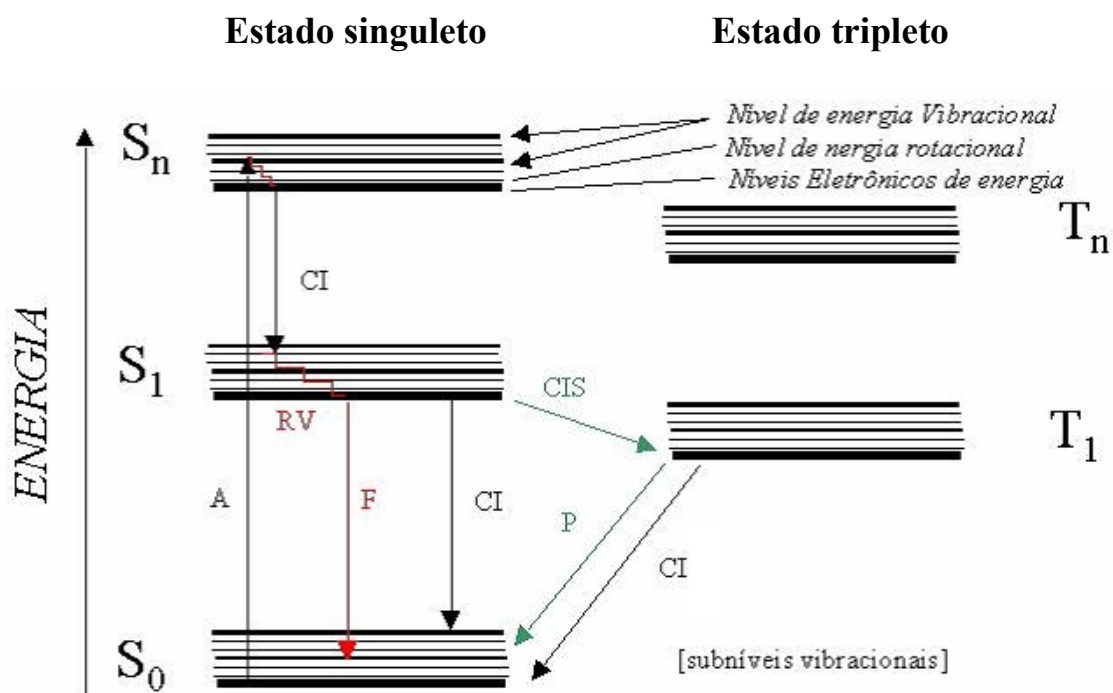


Figura 1.10 – Diagrama de *Jablonski*: A) absorção de fóton, (S_0) estado fundamental, (S_n) estado excitado singuleto, (S_1) primeiro estado excitado singuleto, (RV) relaxação vibracional, (CI) conversão interna, (CIS) cruzamento intersistemas, (T_n) estado excitado tripleto, (F) fluorescência e P (fosforescência)⁽⁴⁷⁾.

A partir do primeiro estado excitado singuleto, S_1 , se a multiplicidade das moléculas não alterar, há duas hipóteses para as moléculas retomarem ao estado fundamental^(44,45):

- se a diferença de energia entre os níveis S_1 e S_0 for pequena e o sistema relativamente flexível, a molécula pode retomar o estado fundamental por conversão interna e relaxação vibracional com a produção de calor mas sem emissão de radiação electromagnética;

- se a diferença de energia entre S_1 e S_0 for elevada, e o sistema rígido, a desativação para o estado fundamental ocorre com emissão de radiação, na forma de fluorescência.

No entanto, se a partir de S_1 a multiplicidade das moléculas se alterar, isto é, se a orientação do electrão que foi excitado for invertida (estado excitado tripleto), a desativação para o estado fundamental pode ocorrer com emissão de fosforescência⁽⁴⁴⁾.

1.7.1.3 RENDIMENTOS QUÂNTICOS DE FLUORESCÊNCIA

A *lei de Stark e Einstein* indica que um fóton vai excitar uma molécula no processo inicial. Define-se a eficiência de fluorescência em termos do rendimento quântico de fluorescência (Φ_F), como a razão entre o número de fótons emitidos por fluorescência e o número total de fótons absorvidos (moléculas excitadas) ⁽⁴⁵⁾.

O rendimento quântico de fluorescência de uma dada substância, pode calcular-se indirectamente por comparação com o rendimento quântico de fluorescência de um padrão escolhido adequadamente. O composto de referência deve ter um rendimento quântico de fluorescência (Φ_F (ref)) bem definido e deve absorver em zonas espectrais idênticas às do composto em estudo ^(45,47,46)

Considerando que *cp* se refere à solução cujo rendimento quântico de fluorescência pretendemos determinar e *ref* se refere à solução padrão, tem-se ^(46,48):

$$\Phi_F(cp) = \frac{\int I(\lambda)^{cp} d\lambda}{\int I(\lambda)^{ref} d\lambda} \times \frac{D.O.^{ref}}{D.O.^{cp}} \times \frac{n^2(cp)}{n^2(ref)} \times \frac{f_d(cp)}{f_d(ref)} \times \Phi_F(ref) \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

- $D.O.^{cp}$ corresponde à densidade óptica do composto e $D.O.^{ref}$ corresponde à densidade óptica de referência. A densidade óptica é, geralmente, considerada idêntica à absorvância;

- $\int I(\lambda)^{cp} d\lambda$ é o valor da área do espectro de emissão de fluorescência do composto em estudo e $\int I(\lambda)^{ref} d\lambda$ o valor da área do espectro de emissão de fluorescência da referência;

- $n^2(cp)$ e $n^2(ref)$ correspondem aos índices de refração dos solventes nos quais se encontram dissolvidos o composto e a referência, respectivamente.

Se o tempo de vida da fluorescência é relativamente grande, a expressão para o cálculo de Φ_F (cp) inclui um factor correctivo designado de factor de desarejamento f_d , onde $f_d(cp)$ é o factor de desarejamento para o composto e $f_d(ref)$ o factor de desarejamento para a referência ⁽⁴⁸⁾.

1.7.1.4 FLUORESCÊNCIA NO ESTADO ESTACIONÁRIO E RESOLVIDA NO TEMPO

Geralmente, são considerados dois tipos de espectroscopia de fluorescência: a fluorescência no estado estacionário e a fluorescência resolvida no tempo.

A fluorescência no estado estacionário é aquela em que a amostra é iluminada com um feixe de luz constante, obtendo-se assim o valor da intensidade da emissão em função do comprimento de onda ou da energia ^(41,44).

O segundo tipo de fluorescência envolve a intensidade resolvida no tempo, que é usada para medir o tempo de decaimento de um composto e os processos de desativação no estado excitado. Nestas medições, a amostra é exposta a um pulso de luz, onde a largura do pulso é menor do que o tempo de decaimento da amostra. A intensidade do decaimento é obtida através de um sistema de detecção de alta velocidade, que permite que a intensidade seja medida no regime temporal de nanosegundos ou picosegundos ^(41,44).

1.7.1.5 DECAIMENTO DE FLUORESCÊNCIA

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

O tempo de vida de fluorescência refere-se ao tempo que uma molécula dura no seu estado excitado antes de emitir um fóton.

O decaimento experimental de fluorescência mostra a soma de todos os processos radiativos e não radiativos do decaimento de estado S_1 , no diagrama de *Jablonski*, representado na figura 1.9 ^(41,47).

Um dos métodos mais usados para determinar tempos de vida de fluorescência curtos é o de Contagem de Fóton Único Correlacionado Temporalmente (TC-SPC). Os principais constituintes são um pulso de excitação (lâmpada de flash ou laser), um conversor tempo-amplitude (TAC) e um analisador multi-canais (MAC). São usados

ainda fotomultiplicadores de medir o começo e a paragem na rampa de voltagem do TAC ⁽⁴⁶⁾.

Uma das vantagens desta técnica é o de necessitar de uma baixa intensidade de emissão. Outra é que a medida de dados de um número elevado de decaimentos permite uma razão sinal/ruído excelente e um tratamento estatístico de grande rigor. É uma técnica sensível e cuja resposta não está limitada à largura do pulso ou ao fotomultiplicador ⁽⁴⁶⁾.

1.7.1.6 FLASH PHOTOLYSIS

A técnica de Flash Photolysis (ou Fotólise por Relâmpago) fornece um dos métodos mais eficazes para o estudo de reacções de espécies transientes, em sistemas químicos e biológicos. Uma espécie transiente pode ser um átomo, uma molécula e fragmentos de moléculas, que têm tempos de vida muito pequenos e que pode ser produzido pela absorção de um pulso de luz de curta duração ⁽⁴²⁾.

Esta técnica envolve a excitação do sistema por um pulso de luz de curta duração, tipicamente de um laser, e a seguir a observação do sistema por um método analítico, que frequentemente envolve espectroscopia de absorção. A luz do laser pulsado, num comprimento de onda adequado para ser absorvida pelas moléculas, incide nas moléculas da amostra e estas passam ao seu estado excitado. O laser deve ser muito intenso para que se produza uma grande concentração de espécies transientes, e a duração do pulso de luz deve ser muito curta, igual ou inferior aos tempos de vida dos transientes em estudo, pois algumas moléculas encontram-se no estado excitado apenas durante alguns nanosegundos ou picosegundos ⁽⁴⁹⁾.

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

Contudo, algumas reacções são reversíveis. Muitas vezes com esta técnica tem que se desarejar a amostra, isto é, retirar todo o oxigénio existente na célula e substituí-lo por azoto ou árgon, pois o oxigénio pode reagir facilmente com os estados excitados ou outros transientes produzidos, originando efeitos nos decaimentos ⁽⁴⁹⁾.

1.7.1.7 OXIGÉNIO SINGULETO

O oxigénio singuleto corresponde a uma espécie excitada do oxigénio molecular, O_2 , e é um sistema muito reactivo em processos químicos e bioquímicos. O oxigénio molecular, ao contrário da maioria dos compostos naturais, possui um estado fundamental com multiplicidade tripleto, isto é, dois electrões desemparelhados ocupam as orbitais de mais alta energia (ver Anexo I) ⁽⁵⁰⁾.

O oxigénio possui três estados electronicamente excitados, conhecidos por oxigénio singuleto. Dois destes estados, $^1\Delta_x$ e $^1\Delta_y$, situam-se a 94 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ acima do estado fundamental, logo, em estados degenerados (estados diferentes com a mesma energia) são designados por $^1\Delta_g$. O terceiro estado, o mais energético, representado por $^1\Sigma_g^+$, possui uma energia de excitação de 157 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ acima do estado fundamental, como se pode observar na figura 1.11 ⁽⁵⁰⁾.

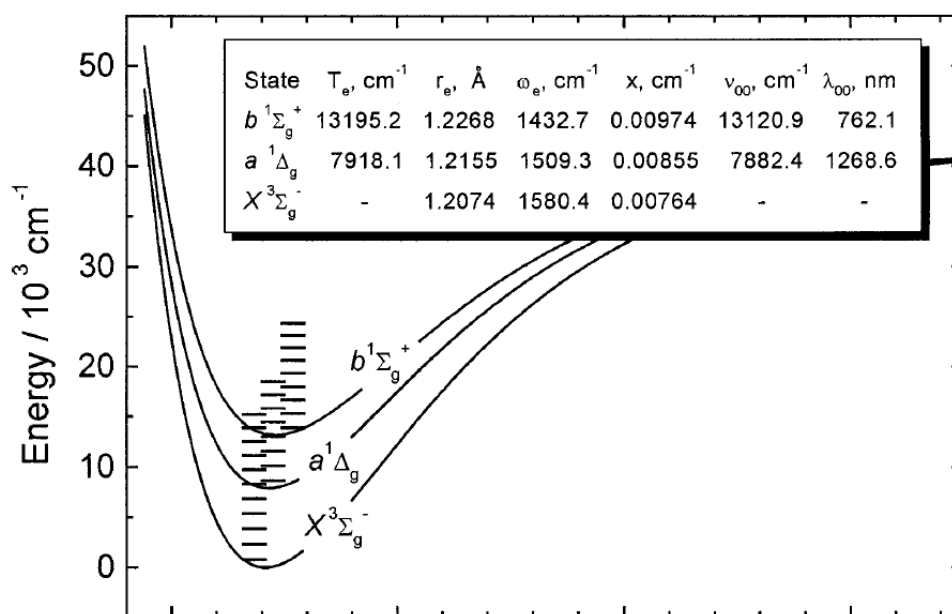


Figura 1.11 – Curvas de potencial energético dos três menores estados electrónicos do O_2 ⁽⁵⁰⁾.

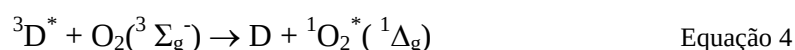
O estado excitado de energia mais elevada, $^1\Sigma_g^+$, possui dois electrões emparelhados que ocupam duas orbitais moleculares diferentes (tabela 1.1), sendo denominado de singuleto. Este estado sofre desactivação não radiativa, muito rapidamente e apresenta portanto um tempo de vida muito curto ⁽⁵⁰⁾.

Tabela 1.1– Representação esquemática dos electrões de valência dos diferentes estados energéticos da molécula de oxigénio ⁽⁵¹⁾.

Estado	Ocupação das Orbitais Externas	Energia (kJ/mol) ^a	Energia (eV) ^a
Fundamental, $^1\Sigma_g^-$	$\left[\uparrow\downarrow\right] \left[\uparrow\downarrow\right]$	0	0
1º excitado, $^1\Delta_g$	$\left[\uparrow\downarrow\right] \left[\uparrow\downarrow\right]$	94	0,98
2º excitado, $^1\Sigma_g^+$	$\left[\uparrow\downarrow\right] \left[\uparrow\downarrow\right]$	157	1,63

a) relativamente ao estado fundamental

Já o estado $^1\Delta_g$, como podemos observar na tabela 1.1, apresenta dois electrões emparelhados numa só orbital, esta característica impossibilita as transições electrónicas moleculares, uma vez que a sua passagem para o estado fundamental envolveria mudança de spin, sendo por isso uma transição proibida. Esta característica faz com que o tempo de vida desta molécula isolada seja bastante elevado, dependendo contudo do solvente onde se encontra ^(50,51). O oxigénio singuleto pode ser formado pela transferência de energia de um estado tripleto de outra molécula (equação 4).



Podemos utilizar o rendimento da formação de oxigénio singuleto (Φ_Δ) para estimar o rendimento de formação do estado tripleto do sistema de interesse. Normalmente, é utilizada a fosforescência resolvida no tempo de oxigénio singuleto para medir Φ_Δ .

1.7.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) baseia-se no estudo das propriedades físicas e químicas da matéria e explora as propriedades magnéticas de núcleos atómicos.

Em química, o RMN é frequentemente usado no estudo da estrutura dos compostos usando técnicas uni ou bidimensionais simples. Trata-se de uma técnica não destrutiva que permite a análise de compostos orgânicos e alguns inorgânicos.

Como outras técnicas espectroscópicas, o RMN depende das variações de energia quantificáveis que podem ser induzidas em pequenas moléculas quando estas são irradiadas por radiação electromagnética. Os requisitos energéticos do RMN (10^{-6} kJ.mol⁻¹) são relativamente pequenos quando comparados com outras técnicas espectrofotométricas (a radiação de infravermelho situa-se nos 10^{-4} kJ.mol⁻¹; ultravioleta no intervalo 160-1300 kJ.mol⁻¹)⁽⁵²⁾.

Este tipo de espectroscopia está relacionado com as transições induzidas pelas radiofrequências entre estados quantificados de energia dos núcleos orientados num campo magnético⁽⁵³⁾.

O núcleo de certos elementos e/ou isótopos comportam-se como se fossem ímans girando em torno de um eixo (figura 1.12). Quando se coloca um composto que contém átomos de ¹H ou de ¹³C num campo magnético muito forte e simultaneamente se irradia, os núcleos podem absorver energia num processo denominado *ressonância magnética*⁽⁵⁴⁾.



Figura 1.12 - De acordo com as leis da física moderna, os spins nucleares são orientados de acordo com o campo magnético⁽⁵⁴⁾.

Tal como os electrões possuem o número quântico spin, os núcleos de ¹H e de alguns isótopos também o possuem. O núcleo do hidrogénio comporta-se como um electrão em que o seu spin é 1/2 e pode assumir os estados +1/2 e -1/2, o que pressupõe a existência de dois momentos magnéticos. O sinal de RMN resulta, assim, da diferença

entre a energia absorvida pelos spins que efectuam uma transição do estado de menor energia para o estado de maior energia e a energia emitida pelos mesmos que simultaneamente efectuam uma transição do nível de energia superior para o de energia inferior ^(52,55). O sinal é então proporcional à diferença populacional entre os estados considerados. Uma vez que a capacidade de detectar estas pequenas diferenças populacionais é acentuada, a espectroscopia de RMN é um método sensível ⁽⁵⁵⁾.

As influências magnéticas dos átomos de hidrogénio adjacentes aos átomos responsáveis pelo sinal têm o nome de acoplamento spin-spin. Este acoplamento spin-spin de protões em carbonos adjacentes, também responsável por cada um dos sinais observados, é muito importante para a determinação da estrutura de compostos. Porém, há que ter em conta que os protões não são somente afectados pelo campo magnético externo mas também pelos campos magnéticos de todos os protões dos carbonos adjacentes ^(53,55).

Quando estamos perante o acoplamento de um protão com outro forma-se um sinal duplo (*duplete*), entre três protões forma-se um sinal triplo (*triplete*) e assim por diante. Os sinais múltiplos (mais de 7 ou 8) são, geralmente, designados de *multipletos* ⁽⁵³⁾.

Na tabela 1.2 estão representadas as propriedades nucleares dos núcleos magnéticos em estudo ^(56,57,58).

Tabela 1.2 – Propriedades nucleares dos núcleos magnéticos em estudo - ¹H, ¹³C, ²⁷Al e ⁷¹Ga

<i>Núcleo</i>	<i>Massa</i>	<i>Abundância</i>	<i>Spin</i>	<i>Momento</i>
	<i>atômica</i>	<i>natural</i>	<i>nuclear</i>	<i>dipolar</i>
		<i>(%)</i>	<i>(I)</i>	<i>magnético</i>
				<i>(nm)</i>
¹ H	1.0078	99.98	+1/2	+2.7928
¹³ C	13.0034	1.1	+1/2	+0.7024
²⁷ Al	26.9815	100	+5/2	+3.6415
⁷¹ Ga	70.9247	39.89	+3/2	+2.5623

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 REAGENTES

Tabela 2.1 - Lista dos reagentes utilizados.

Nome sistemático ou comum, ou abreviatura	Fórmula química	Massa molecular (g.mol ⁻¹)	Fabricante do reagente	Qualidade e/ou grau de pureza (%)
2-(Nmorpholino)ethanesulfonic acid, MÉS	C ₆ H ₁₃ NO ₄ S	195.20	Molekula	
8-Hydroxyquinoline-5-Sulfonic acid hydrate, (8-HQS)	C ₉ H ₇ NO ₄ S	225.24	Aldrich	98
Acetic acid glacial	CH ₃ COOH	60.05	Panreac Quimica Sau	
Água mili-Q				
Aluminium(III) nitrate	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	375.13	Fluka AG	
Deuterium chloride	DCl	37.47	Aldrich Chem. Co	99 (%D)
Deuterium Oxide	D ₂ O	20.03	Aldrich	99.9 (% D)
Gallium (III) nitrate hydrate	Ga(NO ₃) ₃ .xH ₂ O	255.74	Aldrich Chem. Co	99.99
Hexadecyltrimethyl ammonium bromide, CTAB	C ₁₉ H ₄₂ NBr	364.5	Sigma	99
Hydrochloric acid	HCl	36.46	Panreac Quimica Sau	37
Sodium deuterioxide	NaOD	41,01	Aldrich Chem. Co	99 (%D)
Poly(allylamine hydrochoride), PAH	[-CH ₂ CH(CH ₂ NH ₂ .HCl)-] _n	M _w =15000	Aldrich	
Potassium bromide	KBr	119.01	J.T. Baker	

2.2 SOLUÇÕES

ESTUDOS FOTOFÍSICOS

As soluções de Al(III) e Ga(III), nas suas diferentes concentrações, foram preparadas dissolvendo a quantidade adequada em soluções tampão previamente preparadas. A solução de HQS foi preparada a quente.

Para a manutenção dos valores de pH das soluções em estudo, foram preparados tampões de HCl com concentrações 0.01 e 0.001M com valores de pH 2 a 3, o tampão de CH₃COOH de concentração 0.1 M para valores de pH 4 a 5 e o tampão de MES de concentração de 0.005 M para um valor de pH de 6.

Os valores de pH foram ajustados com soluções de KOH e de HCl e com o auxílio de um aparelho medidor de pH Crison equipado com um microeléctrodo de vidro, após calibração com tampões aquosos.

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

As soluções de HQS foram preparadas por dissolução a quente da quantidade necessária do composto em D₂O. As soluções de Al(III) e Ga(III) prepararam-se dissolvendo a quantidade apropriada de sal metálico na solução de HQS em D₂O .

O valor de pH das soluções foi ajustado com soluções de NaOD e DCl e os valores de pH lidos directamente num aparelho medidor de pH Crison equipado com um microeléctrodo de vidro, após calibrações com tampões aquosos. Não foi feita qualquer correcção aos valores de pH* das soluções em D₂O, devido ao efeito isotópico.

2.3 EQUIPAMENTO

2.3.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR, RMN

Os espectros de RMN de ^1H , ^{13}C , ^{27}Al , ^{71}Ga foram obtidos num espectrômetro de RMN Variant Unity-500, à frequência de 499.843, 125.695, 152.444 e 130.248 MHz, respectivamente. Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos com $\text{sw}=5000$ Hz, $\text{at}=5$ s, e o tempo de espera entre os pulsos, $d_1=5$ s. Nos espectros de RMN de ^{13}C as condições utilizadas foram $\text{sw}=40000$ Hz $\text{at}=1.5$ s e $d_1=5$ s. Os espectros de RMN de ^{71}Ga e ^{27}Al foram adquiridos nas condições $\text{sw}=60000$ Hz $\text{at}=0.5$ s e $d_1=0.02$ s.

As amostras foram colocadas em tubos de 5 mm de diâmetro, estando os deslocamentos químicos de ^1H e ^{13}C referidos relativamente ao tetrametilsilano, TMS, tendo sido usada como referência interna o *tert*-butanol ($\delta=1.3$ ppm e 31.2 ppm relativamente ao TMS, respectivamente). Os deslocamentos químicos de ^{27}Al e ^{71}Ga estão referidos relativamente ao sinal (referência externa) de ^{27}Al e ^{71}Ga das espécies $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, com $\delta=0$ ppm.

2.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV/VISÍVEL

Os espectros de absorção, na zona do UV/Visível foram obtidos no espectrômetro Shimadzu U.V. 2100, utilizando células de quartzo, com o percurso óptico de 1 cm, à temperatura ambiente e nos comprimentos de onda de 250 nm a 450 nm.

2.3.3 FLUORESCÊNCIA

Os espectros de fluorescência foram realizados no espectrômetro Spex Industries Inc., modelo Fluorolog DM 3000 F, utilizando para esse efeito células de quartzo com o percurso óptico de 1 cm. A aquisição foi feita nas seguintes condições: nº de scans: 1; comprimentos de onda: entre os 360 nm e os 700 nm; incremento: 1 nm; tempo de integração: 0.5 s; comprimento de onda de excitação: 330 nm; fendas: excitação 1 mm, 1 mm; emissão 1 mm, 1 mm.

2.3.4 FLASH PHOTOLYSIS E OXIGÉNIO SINGULETO

Os espectros de absorção transiente, no estado tripleto, dos complexos Ga(III)/8-HQS e Al(III)/8-HQS foram obtidos num aparelho de Laser Flash Photolysis Reaction (LKS 6.0) utilizando células de quartzo com um percurso óptico de 1 cm. A aquisição foi feita nas condições: Timebase: 400 ns/div; escala: 10 nV/div; comprimento de onda de excitação: 355 nm da terceira harmónica de um laser Nd/YAG (Spectra Physics Quanta-Ray GCR -130) ⁽⁵⁹⁾; duração do pulso de laser: 6 nanosegundos. O sistema de detecção é perpendicular ao feixe de excitação. O espectro de absorção transiente foi obtido com excitação 355 nm, entre os 440 nm e os 600 nm, com intervalos de 10 nm.

A alteração do espectrómetro, para as medições de fosforescência do oxigénio singuleto, envolve a introdução de espelhos de Melles Griot, que reflectem mais de 99% da luz incidente na zona entre 400 e 700 nm, e um filtro de Scotch RG665. Foi colocada uma rede de difracção de 600 linhas. Este equipamento permite uma identificação da fosforescência espectral bem como a fosforescência do oxigénio singuleto em nanosegundos e microssegundos.

2.3.5 TEMPOS DE VIDA DE FLUORESCÊNCIA

O decaimento de fluorescência foi obtido no TC-SCP de fabrico próprio do Departamento de Química da Universidade de Coimbra com resolução temporal de nanosegundos com excitação entre 373 a 460 nm utilizando um nanoLED ⁽⁵⁹⁾.

2.4 MÉTODOS

2.4.1 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE, DFT

Os cálculos de modelagem molecular foram efectuados com base nos cálculos quânticos *ab initio* com o método híbrido Hatree-Fock/DFT, especificamente a base B3LYP/GIAO. Foram também efectuados cálculos de optimização da geometria dos dois isómeros do ligando 8-HQS, utilizando a base B3LYP/6-31G.

2.4.2 RMN ^1H E ^{13}C

2.4.2.1 LIGANDO 8-HQS

A atribuição do ligando 8-HQS é feita utilizando uma solução de 8-HQS 10 mM em D_2O e com diferentes valores de pH*. Para a atribuição dos protões e dos carbonos foram usados os gráficos representados nas figuras 6.2 e 6.3 do anexo II ⁽⁶⁰⁾, onde se representa a variação do deslocamento químico dos protões e dos carbonos com a variação do valor de pH da solução.

2.4.2.2 COMPLEXO Ga(III)/8-HQS

O estudo da complexação Ga(III)/8-HQS foi efectuado usando o RMN de ^1H e ^{13}C , variando a razão molar metal:ligando e o valor de pH com o objectivo de identificar as espécies presentes em solução.

2.4.2.3 ISOMERISMO

Para o estudo do isomerismo *mer-fac*-, indicado pelos estudos teóricos, procedeu-se à variação da razão molar metal:ligando, do valor de pH e da temperatura entre 25 e 80 °C.

Para que a espécie dominante fosse o complexo **c** (figura 3.5), foram utilizadas, para a obtenção de espectros de ^1H e de ^{71}Ga , uma solução de Ga(III)/8-HQS com uma concentração de $3.3:10 \text{ mmol.dm}^{-3}$ e um valor de pH de 3.8. No caso do Al(III) a concentração foi de $3.3:10 \text{ mmol.dm}^{-3}$ e um valor de pH de 6.0 (Anexo II).

2.4.3 FOTOFÍSICA MOLECULAR

2.4.3.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO UV/VISÍVEL E FLUORESCÊNCIA

Com o objectivo de conhecer as características fluorescentes dos complexos de Ga(III)/HQS e Al(III)/HQS foram realizados vários ensaios, variando os parâmetros de concentração de 8-HQS e valor de pH das soluções. As concentrações de 8-HQS variaram entre 1×10^{-5} , 5×10^{-5} , 1×10^{-4} , 2×10^{-4} e 5×10^{-4} M, sendo que o valor de pH variou entre 2, 3, 4, 5 e 6. As concentrações dos metais de Ga(III) e Al(III) foram de 1×10^{-3} , 2×10^{-3} e 1×10^{-2} M, variando estas com o aumento da concentração de HQS, de modo a não diluir muito as soluções.

2.4.3.2 ADIÇÃO DO POLÍMERO DE POLIALILAMINA, PAH

A polialilamina, PAH, é um polímero catiónico com uma estrutura de monómero $[-CH_2CH(CH_2NH_3^+)]_n$. A polialilamina interage com os complexos de Ga(III)/8-HQS e de Al(III)/8-HQS pelo grupo NH_3 que se liga ao grupo SO_3^- dos complexos, mas também pode interagir directamente com o 8-HQS.

O comportamento do polímero, na presença dos complexos de Ga(III)/8-HQS e de Al(III)/8-HQS, foi estudado preparando soluções com as razões molares metal:ligando de 1:3 e com valores de pH de 3 e 4.

2.4.3.3 ADIÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÓNIO, CTAB

O brometo de cetiltrimetilamónio, CTAB, é um surfactante catiónico, com uma estrutura molecular $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$ e com uma concentração micelar crítica na gama dos 7.5×10^{-4} a 1×10^{-3} M. As micelas catiónicas de CTAB são carregadas positivamente, $CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3 Br^-$.

Para este estudo, a concentração de 8-HQS utilizada foi de 1×10^{-4} M, e a concentração dos metais de Ga(III) e de Al(III) foi de 3×10^{-5} M, para que a razão molar de metal:ligando em solução fosse de 1:3. A adição de CTAB foi feita por pequenos volumes até atingir a concentração final de 2×10^{-3} M.

Com o objectivo de excluir a interacção do Br^- com os complexos, realizou-se um estudo com adição de KBr, as concentrações do ligando 8-HQS e dos metais de Ga(III) e Al(III) foram idênticas ao estudo anterior. O KBr foi adicionado, à semelhança do CTAB, em pequenos volumes até à concentração final de 2×10^{-3} M.

2.4.3.4 RENDIMENTOS QUÂNTICOS DE FLUORESCÊNCIA

Para o cálculo dos rendimentos quânticos de fluorescência dos complexos de Ga(III)/8-HQS e de Al(III)/8-HQS, foi utilizado como referência o sulfato de quinino (figura 2.1).

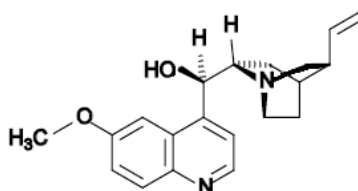


Figura 2.1 – Estrutura do sulfato de quinino.

O sulfato de quinino numa solução de 0.5 mol.dm^{-3} de H_2SO_4 , apresenta duas bandas de absorção (figura 2.2), com máximos em 315 e 350 nm. O seu máximo de emissão situa-se a cerca de 450 nm, apresentando um rendimento quântico tabelado de 0.546, à temperatura ambiente⁽⁶¹⁾.

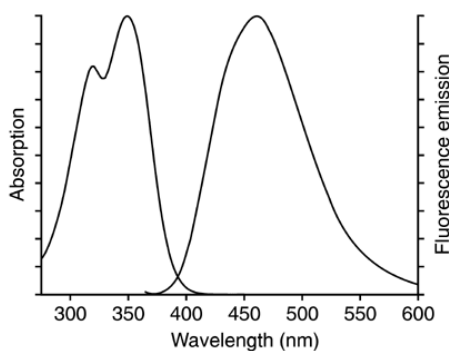


Figura 2.2 – Espectro de absorção e de emissão do sulfato de quinino, numa solução de ácido sulfúrico a 0.5 M ⁽⁶¹⁾.

Os rendimentos quânticos de fluorescência dos complexos de Ga(III)/8-HQS e de Al(III)/8-HQS, foram determinados fazendo variar os parâmetros:

- razão molar metal:ligando: 1:3, 1:2 e 1:1, com um valor de pH 4;
- valor de pH, entre 2 a 4.5 para as soluções de Ga(III)/8-HQS e 2.5 a 5.5 para as soluções de Al(III)/8-HQS com razões molares entre o metal e o ligando de 1:3;
- adição do surfactante catiónico CTAB, às soluções de Ga(III)/8-HQS e de Al(III)/8-HQS com razões molares metal:ligando de 1:3, e com valores de pH a variar entre 2 a 5.5.

2.4.3.5 VARIAÇÃO DA TEMPERATURA

Por forma a desestabilizar o isómero mais estável (isómero *mer*) fez-se variar a temperatura, de soluções com os complexos de Ga(III)/8-HQS e de Al(III)/8-HQS, com razões molares entre o metal e o ligando de 1:3, e com um valor de pH de 4. A variação de temperatura ocorreu, com incrementos de 10 °C, entre os valores de 25 a 80 °C.

2.4.3.6 FLASH PHOTOLYSIS E FOSFORESCÊNCIA DO OXIGÉNIO SINGULETO

Para o estudo da reactividade dos estados tripletos dos complexos Ga(III)/8-HQS e Al(III)/8-HQS, as concentrações foram de 1×10^{-4} M para a 8-HQS e 3.27×10^{-5} M para o Ga(III), com uma razão molar metal:ligando de 1:3, com um valor de pH 4.

Este método é utilizado para caracterizar os estados tripletos dos sistemas, e os rendimentos quânticos do estado tripleto podem ser calculados pela equação 5.

$$\Phi_T = \frac{\varepsilon_{TT}^{padr\tilde{a}o}}{\varepsilon_{TT}^{amostra}} \times \frac{\Delta OD_{TT}^{amostra}}{\Delta OD_{TT}^{padr\tilde{a}o}} \times \Phi_T^{padr\tilde{a}o} \quad \text{Equação 5}$$

onde $\varepsilon_{TT}^{padr\tilde{a}o}$ e $\varepsilon_{TT}^{amostra}$ representam os coeficientes de absorção molar do estado tripleto do padrão e da amostra, respectivamente, $\Delta OD_{TT}^{padr\tilde{a}o}$ e $\Delta OD_{TT}^{amostra}$ são

as diferenças da absorção transiente entre o estado singuleto e o estado tripleto do padrão e da amostra, respectivamente⁽⁶²⁾.

Um padrão, frequentemente, utilizado na determinação de rendimentos quânticos do estado tripleto é a benzofenona. O rendimento quântico do seu estado tripleto é $\phi_T = 1.0$ e o coeficiente de absorção molar é $\epsilon_{(\lambda = 530 \text{ nm})} = 7220 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ⁽⁶³⁾.

Os rendimentos quânticos de produção de oxigénio singuleto foram calculados usando como referência a fenalanona, cujo rendimento quântico de produção de oxigénio singuleto é de 0.95⁽⁶⁴⁾.

2.4.3.7 TEMPO DE VIDA DE FLUORESCÊNCIA

Para determinar o tempo que uma molécula dura no estado excitado antes de emitir um fóton, foi utilizada uma solução de razão molar metal:ligando 1:3 do complexo de Ga(III)/8-HQS; as concentrações foram de $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ para a 8-HQS e de $3.27 \times 10^{-5} \text{ M}$ para o Ga(III), com um valor de pH 4. O método utilizado foi a Contagem de Fóton Único Correlacionado Temporalmente (TC-SPC).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE, DFT

Os estudos de DFT efectuados, permitiram calcular os deslocamentos químicos de RMN dos núcleos de ^1H e de ^{13}C do ligando (tabela 3.1), para auxiliar na atribuição dos desvios químicos experimentais.

Tabela 3.1 - Resultados teóricos (B3LYP/GIAO) dos deslocamentos químicos dos núcleos de ^1H e ^{13}C para a 8-HQS. Os desvios químicos (ppm) foram calculados para os sistemas 8-HQS e 8-HQS/ $3\text{H}_2\text{O}$.

$\delta\ ^1\text{H}$	H-2	H-3	H-4	H-6	H-7				
Calc. (IGLO-II)	8.52	6.77	9.91	7.84	6.76				
Calc. (IGLO-III/ $3\text{H}_2\text{O}$)	8.74	7.62	10.64	8.54	7.08				
$\delta\ ^{13}\text{C}$	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
Calc. (IGLO-II)	141.13	117.36	142.57	123.17	145.47	123.36	106.05	151.07	133.91
Calc. (IGLO-III/ $3\text{H}_2\text{O}$)	148.35	125.50	147.65	130.44	147.13	131.54	109.68	160.39	142.52

3.2 RMN DE ^1H E DE ^{13}C

3.2.1 LIGANDO 8-HQS

No estudo preliminar ao ligando 8-HQS, foram obtidos os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do ligando livre em solução de D_2O . A atribuição dos prótons e dos carbonos no ligando 8-HQS utilizado neste estudo, é feita com base na numeração apresentada no esquema da figura 3.1.

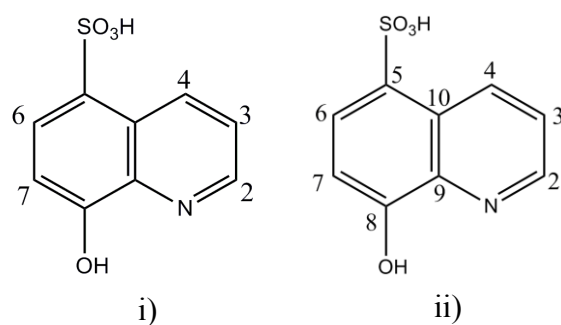


Figura 3.1 – Representação da numeração atribuída ao ligando 8-HQS: i) atribuição dos prótons; ii) atribuição dos carbonos.

Como foi já referido, a variação do valor de pH da solução altera o estado de protonação do ligando 8-HQS (figura 3.2) afectando por conseguinte a posição dos sinais nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C .

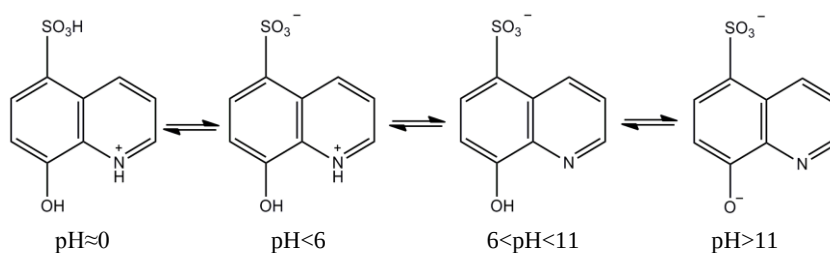


Figura 3.2- Estados de protonação do ligando 8-HQS.

A partir da sequência de espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C , de uma solução de 8-HQS 10 mM em D_2O , e em função do pH^* (figura 3.3 e 3.4) procedeu-se à atribuição dos sinais de RMN de ^1H e de ^{13}C , cujos resultados estão representados nas tabelas 3.2 e 3.3.

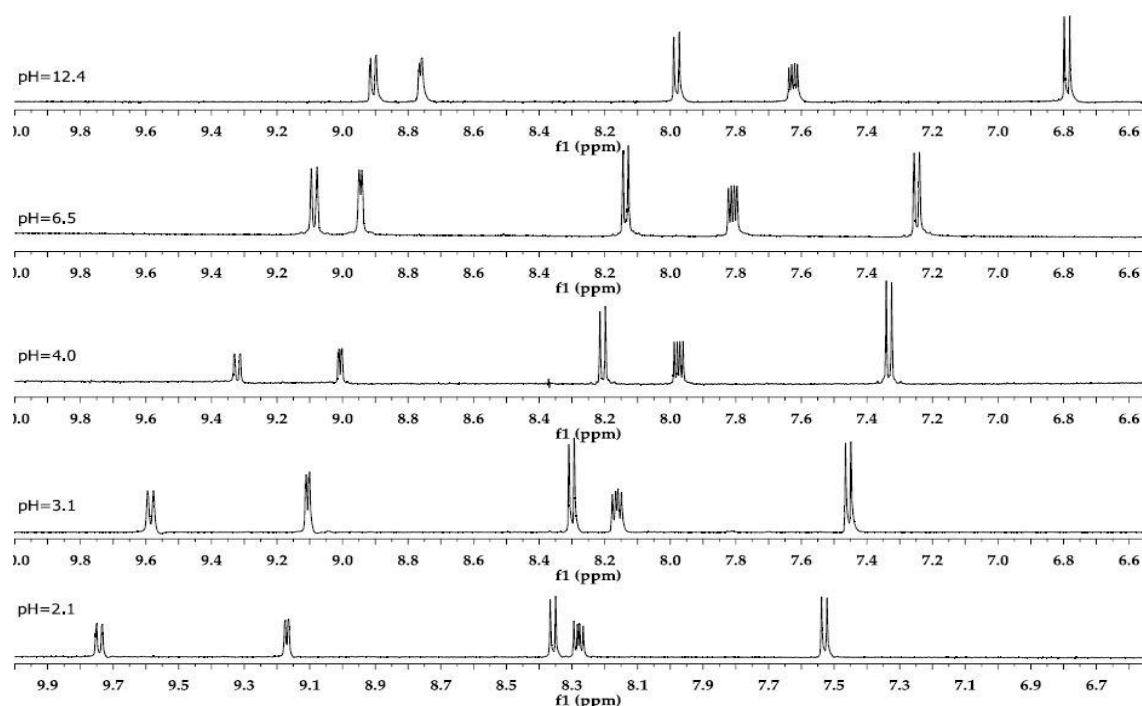
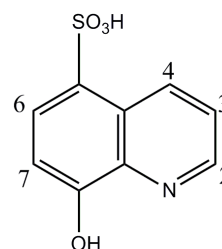


Figura 3.3 – Espectros de RMN de ^1H do ligando livre 8-HQS com uma concentração de 10 mmol.dm^{-3} , temperatura 298 K, em função do pH*.

Tabela 3.2 – Valores para o desvio químico, δ , e para o acoplamento químico, J , obtidos no espectro de RMN ^1H para o ligando livre 8-HQS, a 298 K.

8-HQS ^{b)}	H-2	H-3	H-4	H-6	H-7	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{2,4}$	$J_{6,7}$
pH*=3.0									
δ	9.14	8.21	9.65	8.33	7.49	8.6	5.0	1.2	8.3
pH*=4.0									
δ	9.00	7.98	9.32	8.21	7.33	8.8	5.4	1.2	8.2
pH*=6.5									
δ	8.95	7.81	9.09	8.14	7.25	8.7	4.2	1.0	8.2
pH*=12.0									
δ	8.76	7.62	8.90	7.98	6.78	8.7	5.6	1.6	8.4



a) Valores de δ em ppm, relativamente ao Me_4Si , usando com referência interna o *tert*-butanol ($\delta\text{H}=1.3$); os valores de J em Hz.

b) Solução de 8-HQS com concentração 10 mmol.dm^{-3} .

Pela análise dos espectros de RMN de ^1H , observados na figura 3.3, e dos valores dos desvios químicos (δ), em ppm, na tabela 3.2, referentes ao ligando livre 8-HQS em função do pH, observa-se que o aumento do valor de pH em solução, e consequente aumento da densidade electrónica em torno do ligando, provoca um deslocamento dos sinais para campos ligeiramente mais altos, sugerindo uma protecção

crecente dos prótons na molécula. Isto está de acordo com a alteração do estado de desprotonação dos três grupos ácidos do ligando, que inicialmente se encontram na forma SO_3H , NH^+ e OH , e que com o sucessivo aumento do valor de pH, desprotonam, e passam para a forma SO_3^- , N e O^- .

O valor do desvio químico dos sinais de ^{13}C em função do valor de pH (figura 3.4 e tabela 3.3), indica uma desprotonação dos grupos ácidos do ligando, sugerida pelo deslocamento dos sinais para campos ligeiramente mais altos como é o caso dos carbonos C-3, C-4, C-5, C-6 e C-7, e para campos ligeiramente mais baixos como é o caso dos carbonos C-2, C-8, C-9 e C-10. Estes desvios, para campos altos ou para campos baixos, ocorrem devido ao ambiente químico envolvente para cada carbono.

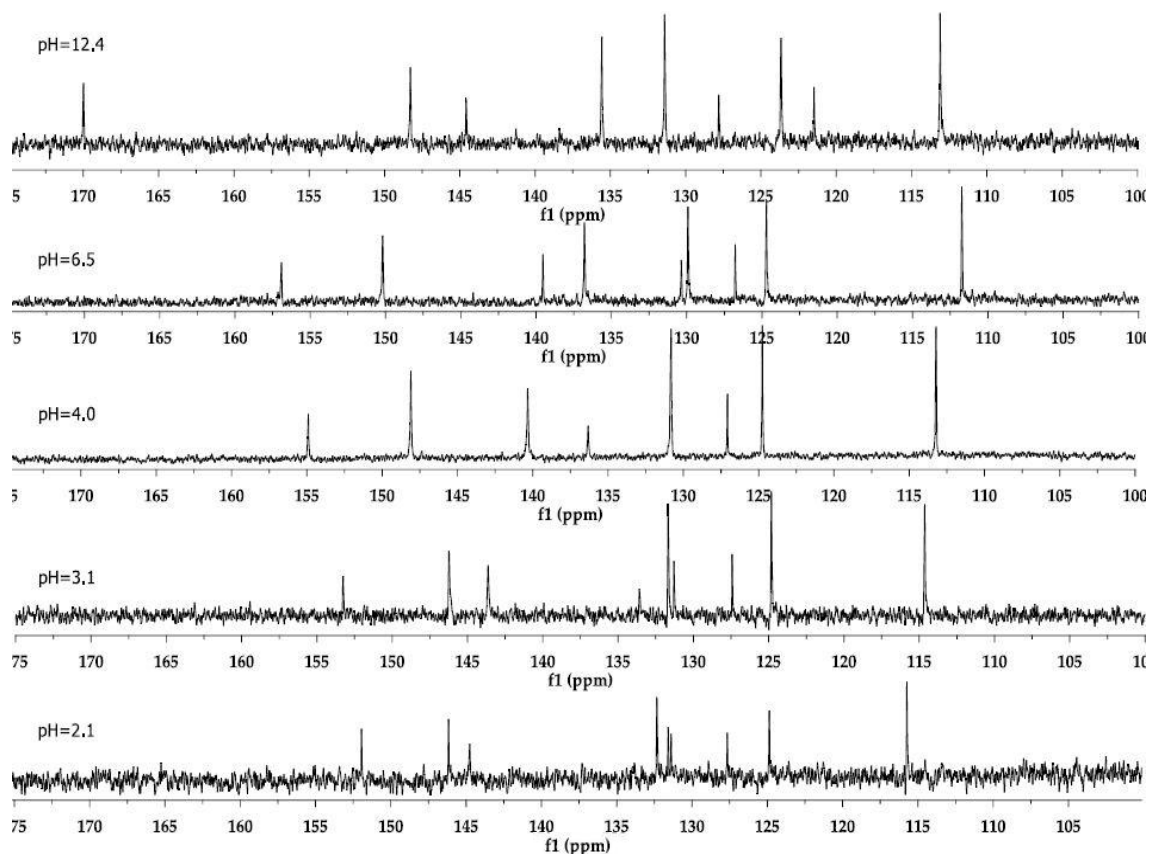


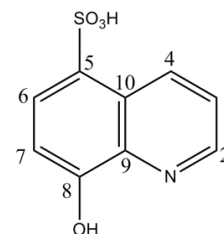
Figura 3.4 – Espectros de RMN de ^{13}C do ligando 8-HQS com uma concentração de $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a uma temperatura 298 K, com variação do pH*.

Tabela 3.3 – Parâmetros^{a)} obtidos no espectro de RMN ¹³C para o ligando 8-HQS, a 298 K.

HQS ^{b)}	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
pH*=2.0									
δ	146.17	124.93	144.76	131.58	132.33	115.73	151.95	131.24	127.66
pH*=3.0									
δ	146.23	124.82	143.63	131.29	131.68	114.64	153.26	133.59	127.48
pH*=4.0									
δ	148.09	124.75	140.34	130.81	130.81	113.22	154.91	136.33	127.07
pH*=6.5									
δ	150.19	124.71	136.79	130.35	129.91	111.73	156.91	139.55	126.78
pH*=12.4									
δ	148.30	123.68	135.59	127.80	131.41	113.11	170.00	144.58	121.41

a) Valores de δ em ppm, relativamente ao Me₄Si, usando com referencia interna o *tert*-butanol (δH=1.3); os valores de *J* em Hz.

b) Solução de 8-HQS com concentração 10 mmol.dm⁻³.



3.2.2 COMPLEXO Ga(III)/8-HQS

O estudo da complexação Ga(III)/8-HQS permitiu identificar em que condições predominam os complexos de estequiometria (metal:ligando) 1:1, 1:2 e 1:3, representados na figura 3.5, complexo **a**, **b** e **c**, respectivamente. No sistema Al(III)/8-HQS, que apresentamos no anexo III, foram identificadas três espécies homólogas.

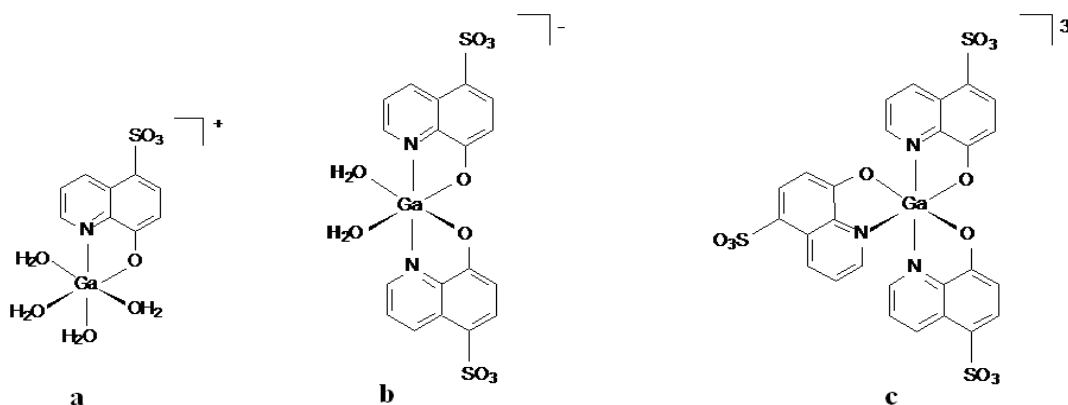


Figura 3.5 – Representação dos complexos de Ga(III)/8-HQS presentes em solução, onde varia a razão molar: a) 1:1, b) 1:2 e c) 1:3.

Nos estudos efectuados por RMN de ¹H, a presença dos complexos de Ga(III)/HQS em solução foi detectada pelo aparecimento de novos sinais nos espectros quando comparados com os respectivos espectros do ligando livre 8-HQS (figura 3.6).

Os espectros de RMN de ^1H mostram-nos que para valores de pH próximos de 1.5 (figura 3.6 (ii)), são observados dois tipos de sinais, os que correspondem ao ligando livre em solução e os correspondem ao aparecimento do complexo **a** (figura 3.5(a)). Após uma ligeira subida no valor de pH (figura 3.6 (iii)) detecta-se um novo conjunto de sinais dominantes, referentes ao complexo **b** (figura 3.5 (b)). Finalmente, com um novo ajuste na concentração do metal e um ligeiro aumento no valor de pH (figura 3.6 (iv)), surge o aparecimento de um novo complexo (complexo **c**), detectado por um conjunto de três sinais com a mesma intensidade para cada próton, sugerindo a presença, em solução, de uma espécie que possui três ligandos magneticamente não equivalentes, como se representa esquematicamente na figura 3.5 (c).

A tabela 3.4 mostra os parâmetros de RMN de ^1H para os complexos **a**, **b** e **c**.

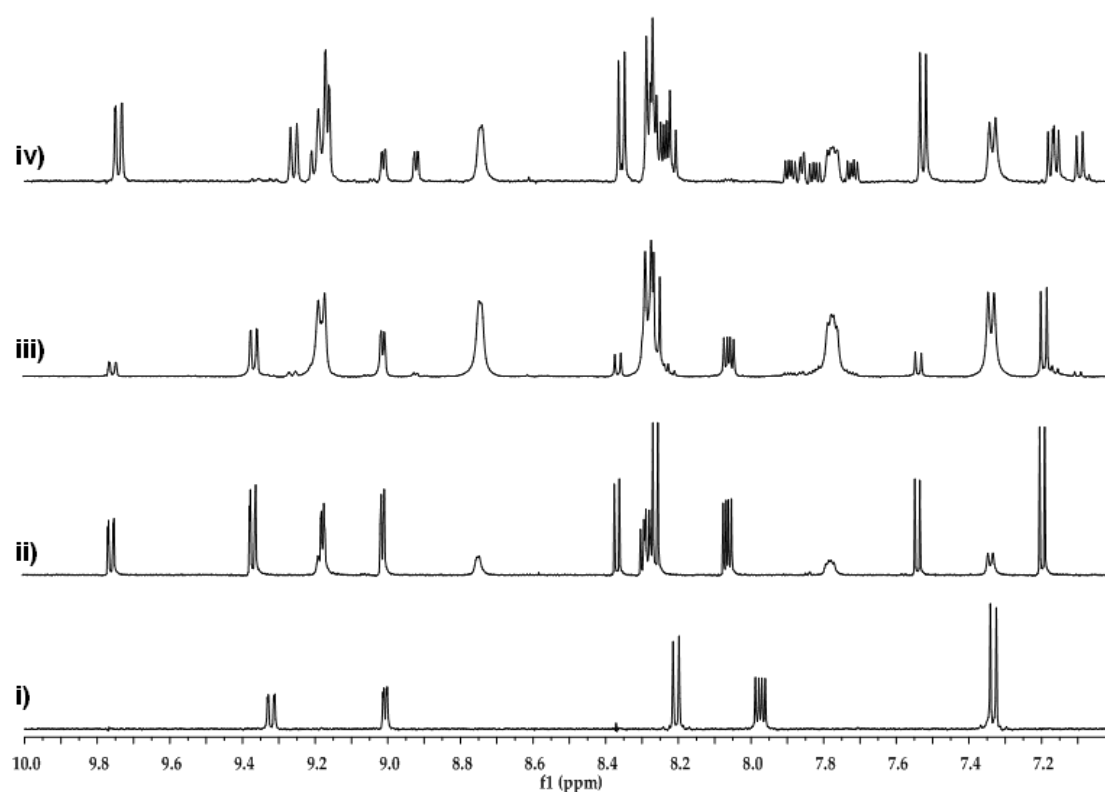


Figura 3.6 – Espectros de RMN ^1H das soluções (i) HQS a 10 mmol.dm^{-3} , pH 4, (ii) Ga(III)/HQS 10:10 mmol.dm^{-3} , pH*1.7, (iii) Ga(III)/HQS 10:10 mmol.dm^{-3} , pH*2, e (iv) Ga(III)/HQS 5:10 mmol.dm^{-3} , pH*2.4, a uma temperatura de 298 K.

Tabela 3.4 – Parâmetros^{a)} obtidos no espectro de RMN ¹H para o complexo Ga(III)/8-HQS, a 298 K.

Ga(III)/8-HQS	H-2	H-3	H-4	H-6	H-7	J _{2,3}	J _{3,4}	J _{2,4}	J _{6,7}
complexo a^{b)}									
(pH * 1.7)	9,00	8,05	9,36	8,25	7,19	8,89	4,95	8,42	1,43
δ									
Δδ	-0,17	-0,23	-0,39	-0,11	-0,34				
complexo b^{c)}									
(pH* 2)	8,74	7,77	9,18	8,28	7,34	8,79	4,55	8,29	(e)
δ									
Δδ	-0,43	-0,52	-0,57	-0,08	-0,19				
complexo c^{d)}									
(pH* 2.4)	9,02	7,90	9,26	8,23	7,18	8,74	4,72	8,28	1,09
δ _I									
Δδ	0,02	-0,08	-0,06	0,02	-0,15				
	7,87	7,73	9,26	8,22	7,16	8,71	4,72	8,29	1,29
δ _{II}									
Δδ	-0,07	-0,25	-0,06	0,01	-0,17				
	8,93	7,83	9,20	8,24	7,10	8,74	4,80	8,39	1,17
δ _{III}									
Δδ	-1,13	-0,15	-0,12	0,03	0,23				

a) Valores de δ em ppm, relativamente ao Me₄Si, usando com referência interna o *tert*-butanol (δ_H=1.3); os valores de J em Hz.

b) Solução de Ga(III)/8-HQS com uma concentração de 10:10 mmol.dm⁻³.

c) Solução de Ga(III)/8-HQS com uma concentração de 3.3:10 mmol.dm⁻³.

d) Solução de Ga(III)/8-HQS com uma concentração de 5:10 mmol.dm⁻³.

e) Sinal muito largo.

Pelo estudo efectuado por RMN de ¹³C (figura 3.7 e tabela 3.5), observa-se que à semelhança do que acontece com o protão, para valores de pH baixos existem sinais correspondentes ao ligando livre e ao complexo **a** (figura 3.5 (a)). Com um ligeiro aumento no valor de pH detecta-se a formação de um novo complexo, complexo **b** (figura 3.5 (b)) e, alterando a concentração do metal e para valores de pH ligeiramente mais elevados, surgem conjuntos de três sinais com igual intensidade, sugerindo a formação de uma espécie que possui três ligandos magneticamente não equivalentes, anteriormente designado por complexo **c** (figura 3.5 (c)).

Os desvios químicos atribuídos ao complexo c, para cada um dos carbonos, são feitos pelo conjunto dos três sinais com a mesma intensidade que aparecem no espectro

de ^{13}C de RMN, não estando estes relacionados entre si uma vez que não se possuem dados suficiente para os atribuir.

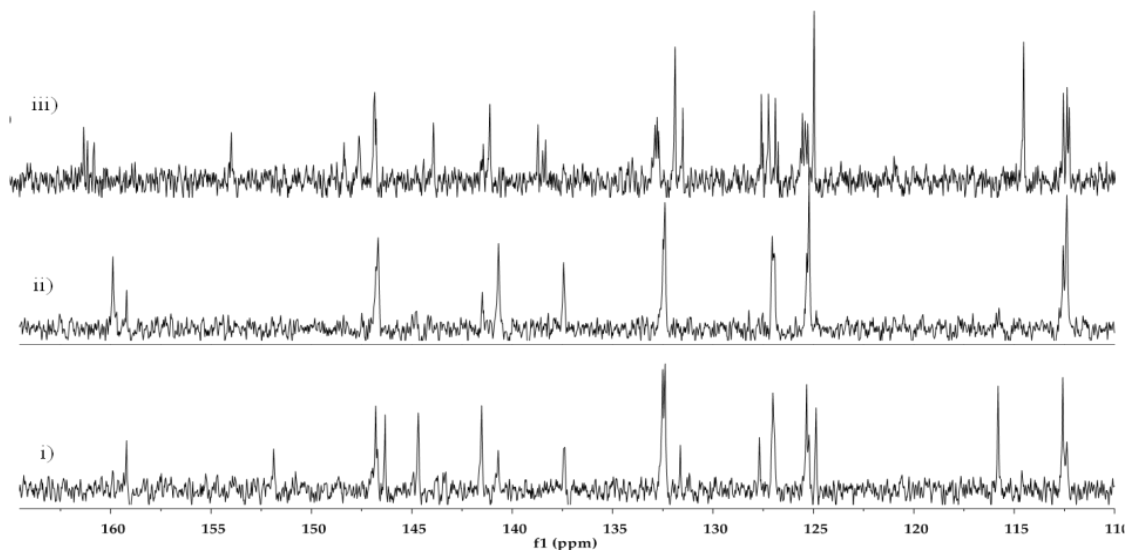


Figura 3.7 – Espectros de RMN ^{13}C das soluções i) Ga(III)/HQS 10:10 mmol.dm $^{-3}$, pH*1.5, ii) Ga(III)/HQS 10:10 mmol.dm $^{-3}$, pH*2, iii) Ga(III)/HQS 3.3:10 mmol.dm $^{-3}$, pH*3.8, a uma temperatura de 298 K.

Tabela 3.5 – Parâmetros^{a)} obtidos no espectro de RMN ^{13}C para o complexo Ga(III)/8-HQS, a 298 K.

Ga(III)/8-HQS	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
complexo a^{f)}									
(pH 1.5)	146.79	125.33	141.68	132.51	132.38	112.55	159.21	137.43	126.99
Δ									
complexo b^{g)}									
(pH 2.0)	146.68	125.22	140.49	132.56	132.37	112.39	159.89	137.38	127.06
Δ									
Complexo c^{h)}									
(pH=3.8)	146.28	125.11	n.a. ⁱ⁾	n.a. ⁱ⁾	n.a. ⁱ⁾	112.31	160.05	n.a. ⁱ⁾	126.70
δ_{I}	147.07	125.24	n.a. ⁱ⁾	n.a. ⁱ⁾	n.a. ⁱ⁾	112.42	160.38	n.a. ⁱ⁾	127.04
δ_{II}	147.79	125.37	n.a. ⁱ⁾	n.a. ⁱ⁾	n.a. ⁱ⁾	112.59	160.56	n.a. ⁱ⁾	127.39
δ_{III}									

a) Valores de δ em ppm, relativamente ao Me $_4$ Si, usando com referência interna o *tert*-butanol ($\delta_{\text{H}}=1.3$); os valores de J em Hz.

f) Solução de Ga(III)/8-HQS com uma concentração de 10:10 mmol.dm $^{-3}$

g) Solução de Ga(III)/8-HQS com uma concentração de 10:10 mmol.dm $^{-3}$

h) Solução de Ga(III)/8-HQS com uma concentração de 3.3:10 mmol.dm $^{-3}$

i) Sinal não atribuído

3.2.3 ISOMERISMO

Como mostram os dados de RMN anteriormente representados, o complexo **c** corresponde ao isômero *meridional* (*mer*) onde, em redor do centro metálico de Ga(III) ou Al(III), estão coordenadas três 8-HQS magneticamente não equivalentes (figura 3.9). Esta disposição faz com que estes complexos sejam caracterizados por propriedades únicas como uma grande estabilidade térmica, serem bons transportadores de electrões e possuírem propriedades luminescentes. Estas características fazem destes complexos bons candidatos para o uso em sensores fluorescentes para detecção dos metais e em dispositivos optoelectrónicos (OLED). Na figura 3.8, representa-se o complexo **c**, caracterizado por uma configuração *mer*, configuração mais estável em solução aquosa à temperatura ambiente.

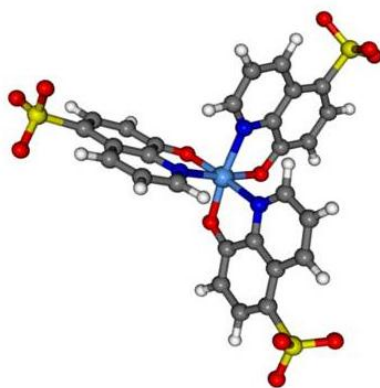


Figura 3.8 – Representação da estrutura optimizada, em fase gasosa, do isômero meridional (*mer*)

A subida da temperatura provoca a coalescência de alguns sinais num sinal único de maior intensidade ⁽⁵³⁾, como se mostra na figura 3.11. Esta alteração no espectro sugere uma alteração conformacional do isômero em solução, sendo provável que a solução a temperatura elevada contenha além do isômero *mer*, alguma quantidade do isômero facial (*fac*) (figura 3.9).

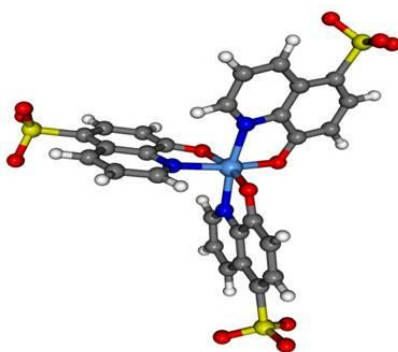


Figura 3.9 – Representação da estrutura otimizada, em fase gasosa, do isômero facial (*fac*)

Para interpretação dos resultados, foram feitos cálculos DFT, que permitiram a obtenção das geometrias otimizadas, com energia mínima, dos complexos de alumínio e de gálio com o ligando 8-HQS, em fase gasosa. Estes cálculos permitiram também conhecer a estabilidade relativa dos diferentes isômeros, *fac* e *mer* (figura 3.10), assim como a distribuição espacial das orbitais HOMO e LUMO nos respectivos isômeros e a identificação das estruturas que, provavelmente, se encontram em solução.

Segundo os cálculos DFT realizados, as diferenças de energia entre os isômeros *fac* e *mer* nos sistemas Al(III)/8-HQS e Ga(III)/8-HQS são 3.1 e 3.6 kcal.mol⁻¹, respectivamente.

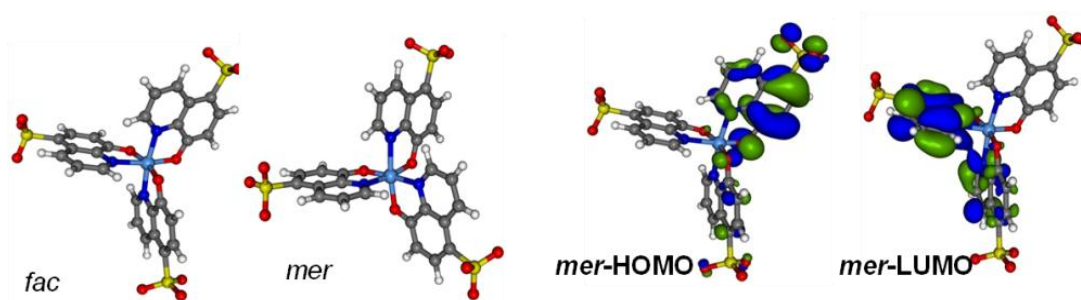


Figura 3.10 – Geometrias otimizadas (B3LYP/6-31G(d)) dos isômeros *fac* e *mer* e orbitais HOMO e LUMO do isômero *mer*.

EFEITO DA TEMPERATURA NO COMPLEXO 1:3 DE Ga(III)/8-HQS

Pela sequência de espectros de RMN de ^1H representados na figura 3.11, observa-se que a subida da temperatura até aos 50 °C faz com que alguns conjuntos de três sinais com a mesma intensidade comecem a coalescer e, com um aumento da temperatura até aos 80 °C a união dos sinais correspondentes ao complexo **c** torna-se mais intensa, coalescendo os prótons vizinhos do espectro. Os sinais que não coalesceram, visíveis na figura 3.11 ($T = 80\text{ °C}$), correspondem aos prótons do ligando livre presente em solução.

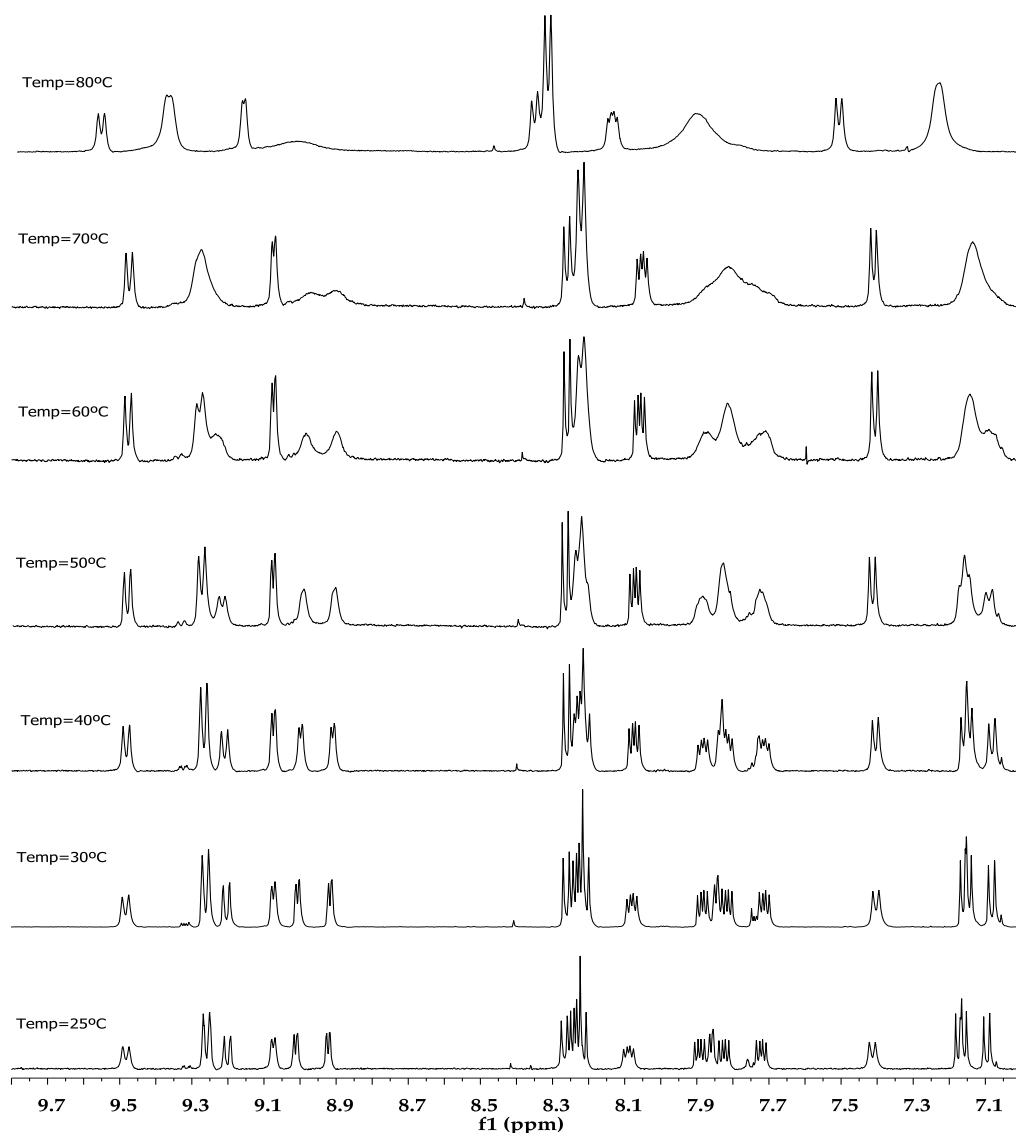


Figura 3.11 – Espectro de RMN de ^1H da solução de Ga(III)/8-HQS na razão molar de 1:3, em função da temperatura.

Efectuaram-se estudos de RMN de ^{71}Ga (figura 3.12), e verifica-se que o aumento da temperatura provoca um estreitamento e um deslocamento do sinal para frequências mais baixas, sugerindo a diminuição da concentração do isómero *mer* em favor do aparecimento do isómero *fac* em solução. Adicionalmente, o estreitamento do sinal sugere também um regime de troca entre os dois isómeros.

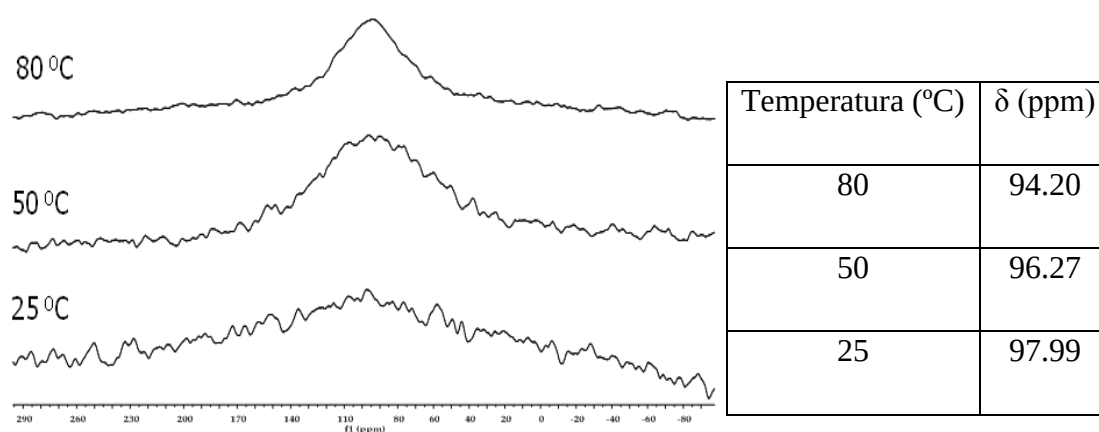


Figura 3.12 – Espectro de RMN de ^{71}Ga de uma solução de Ga(III)/8-HQS, a pH* 3.8, em função da temperatura.

EFEITO DA TEMPERATURA NO COMPLEXO 1:3 DE AL(III)/8-HQS

A sequência de espectros de RMN de ^1H com a variação de temperatura (figura 3.13) mostra que os sinais do complexo 1:3 de Al(III)/8-HQS começam a coalescer a partir dos 60 °C. Quando atingida a temperatura de 80 °C, a coalescência dos sinais relativos ao complexo **c** em solução, não é tão visível como a observada com o complexo de Ga(III)/8-HQS com a mesma razão molar, uma vez que a coalescência só ocorre nos sinais com maior intensidade.

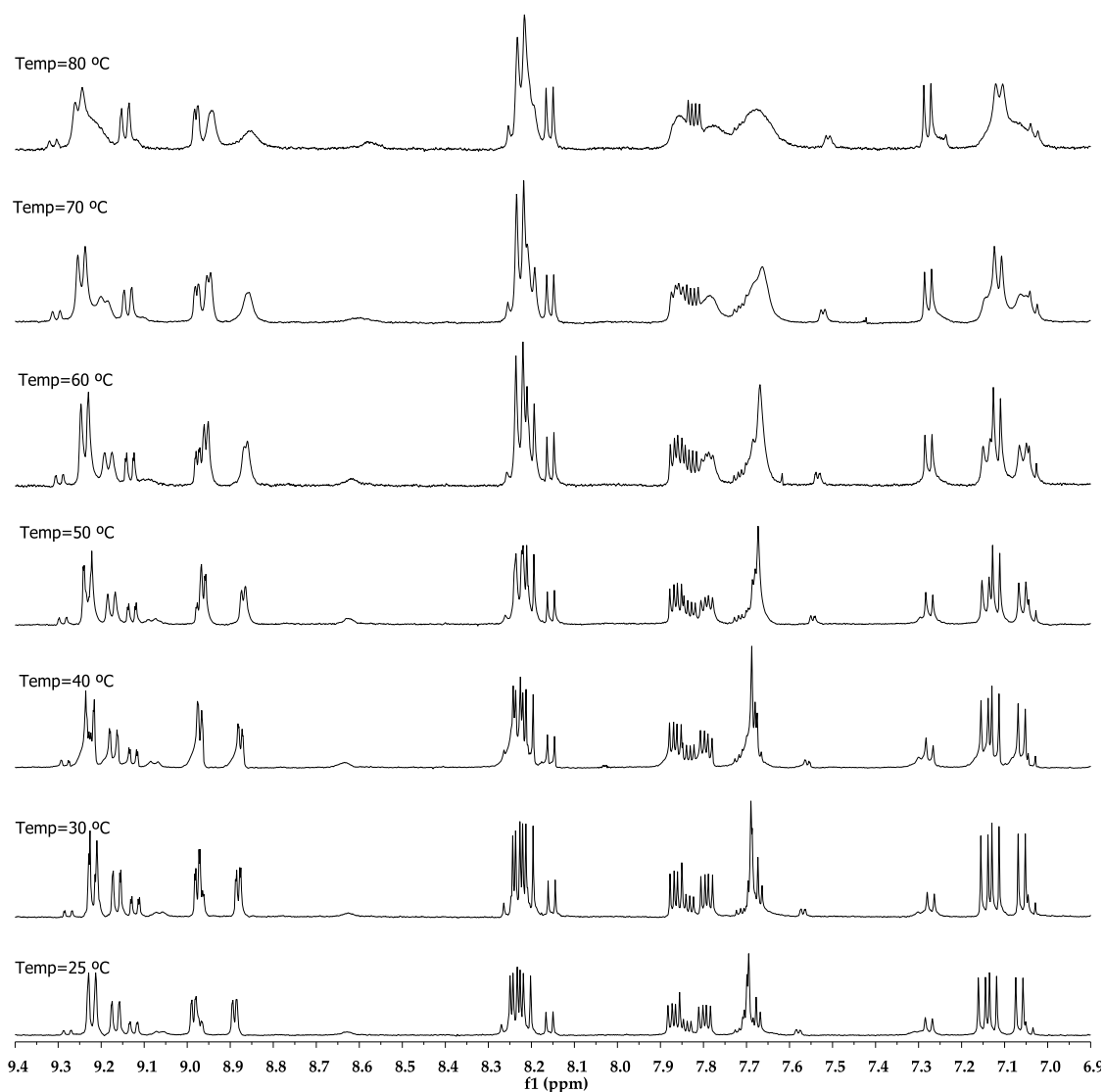


Figura 3.13 – Espectro de RMN de ^1H da solução de $\text{Al(III)}/8\text{-HQS}$ na razão molar de 1:3, em função da temperatura.

Com o aumento da temperatura, no espectro de RMN ^{27}Al (figura 3.14), observa-se um sinal mais estreito, sugerindo a presença de um sistema em regime de troca mais lenta, sendo possível observar também um deslocamento do sinal para menores frequências, com o aparecimento de um pequeno ombro à temperatura de 80 °C, o que sugere a maior estabilidade do isómero *fac* nestas condições quando comparado com o sistema anterior. Este facto está de acordo com as diferenças de energia entre os isómeros *fac* e *mer* calculadas por DFT.

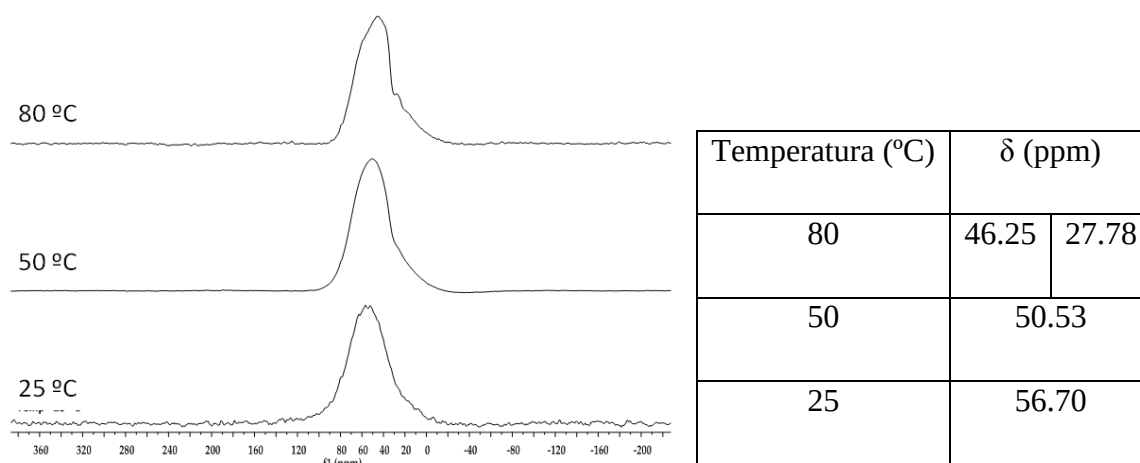


Figura 3.14 – Espectro de RMN de ^{27}Al de uma solução de Al(III)/8-HQS , a pH^*6 , em função da temperatura.

A relaxação quadrupolar é o mecanismo dominante de relaxação para núcleos com um $\text{spin} > 1/2$, nomeadamente os núcleos de ^{71}Ga cujo spin é $3/2$ e o núcleo de ^{27}Al onde o spin tem o valor de $5/2$. A velocidade de relaxação quadrupolar dá-nos informação sobre o mecanismo da relaxação do núcleo e sobre a simetria do ambiente que rodeia o núcleo pela largura dos sinais.

Os espectros de ^{71}Ga representados na figura 3.15, indicam que para valores de pH baixos e elevada concentração de metal em solução o sinal é estreito (figura 3.15 (ii)), sugerindo uma elevada simetria das espécies formadas (o complexo **a** em troca rápida com a espécie predominante $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$). Na figura 3.15 (i), quando a razão molar é de 1:3 e o valor de pH é mais elevado forma-se o complexo **c** (configuração *mer*), o sinal observado é bastante largo o que confirma a assimetria da esfera de coordenação em redor do metal, além de eventuais processos de troca.

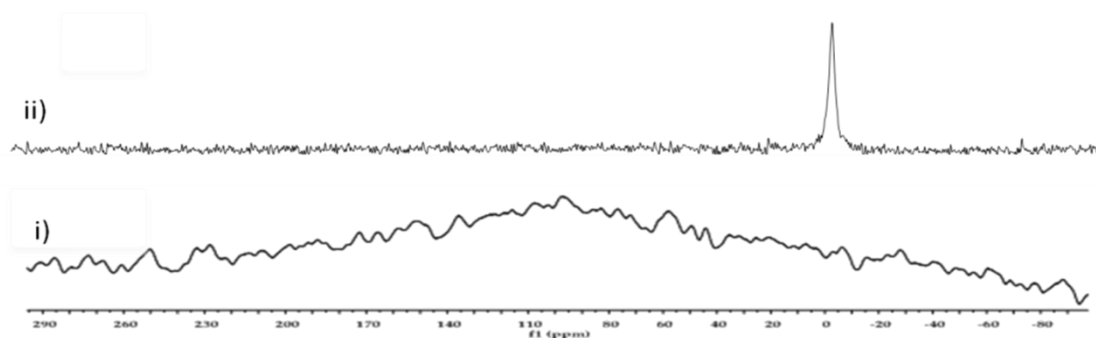


Figura 3.15 – Espectro de RMN de ^{71}Ga das soluções: i) $\text{Ga(III)/HQS } 3.3:10 \text{ mmol.dm}^{-3}$, $\text{pH}^*3.8$; ii) $\text{Ga(III)/8-HQS } 10:10 \text{ mmol.dm}^{-3}$, $\text{pH}^*1.4$, a uma temperatura de 298 K.

À semelhança do estudo anterior, obtiveram-se espectros de RMN de ^{27}Al de uma solução com uma elevada presença de metal (razão molar metal:ligando de 1:1) e com um valor de pH baixo. Observam-se dois sinais distintos, o do complexo 1:1 e o sinal do complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (figura 3.16 iii)). Quando a razão molar metal:ligando é de 1:3 (figura 3.16 i) e ii)), o valor de pH é mais elevado e forma-se o complexo c (configuração *mer*), o sinal observado, ainda que largo, é bastante mais estreito que no sistema anterior. Sendo os dois núcleos quadrupolares a comparação das figuras 3.15 e 3.16 sugere processos de troca mais lentos no sistema de Al(III)/8-HQS em relação ao Ga(III)/8-HQS .

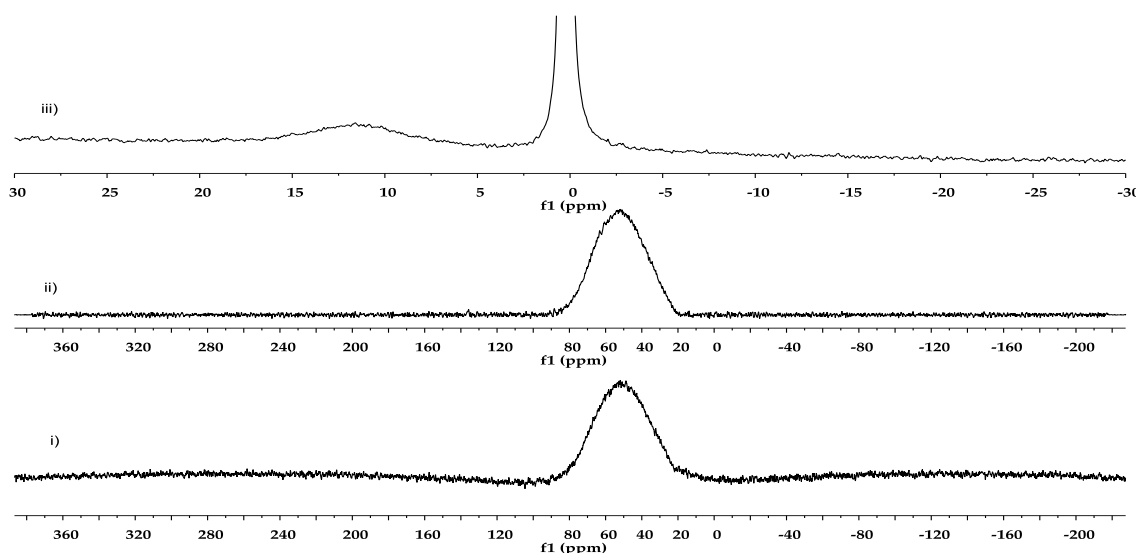


Figura 3.16 – Espectro de RMN de ^{27}Al das soluções: i) $\text{Al(III)/HQS } 3.3:10 \text{ mmol.dm}^{-3}$, pH^*4 ; ii) $\text{Al(III)/HQS } 3.3:10 \text{ mmol.dm}^{-3}$, $\text{pH}^*6.5$; iii) $\text{Al(III)/8-HQS } 10:10 \text{ mmol.dm}^{-3}$, $\text{pH}^*2.7$, a uma temperatura de 298 K.

3.3 ESTUDOS FOTOFÍSICOS

3.3.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO UV/VISÍVEL E FLUORESCÊNCIA

O ligando 8-HQS, em solução aquosa, é pouco fluorescente mas quando complexado com os metais de Ga(III) ou de Al(III) a sua intensidade de fluorescência aumenta com o aumento da concentração dos metais em solução.

Para conhecer o comportamento da adição de metal à solução de 8-HQS, com diferentes concentrações e a diferentes valores de pH, foram recolhidos espectros de absorção UV/Visível e de fluorescência.

De uma forma geral, os complexos Ga(III)/8-HQS e Al(III)/8-HQS formados pela adição de pequenos volumes metal de Ga(III) ou de Al(III) à solução de 8-HQS, respectivamente, sofreram um aumento na intensidade de absorção e de emissão à medida que a concentração destes metais aumentava. A intensidade de absorção varia e a intensidade de emissão aumenta com o aumento do valor da concentração de 8-HQS e com o aumento do valor de pH das soluções (ver resultados no anexo IV e V).

Para valores de pH próximos de 2 (figura 3.17), observa-se que as sucessivas adições dos metais de Ga(III) ou de Al(III) quase não alteram os espectros de absorção. Esta situação deve-se ao estado de protonação da 8-HQS que, para valores de pH baixos, apresenta os dois grupos ácidos protonados, nomeadamente o grupo quinolina; NH^+ , e o grupo hidroxilo, OH, dificultando a complexação.

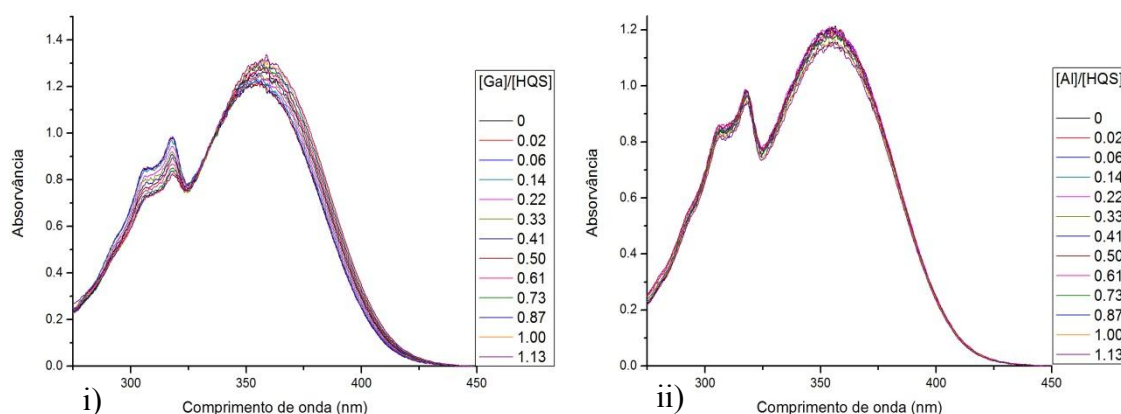
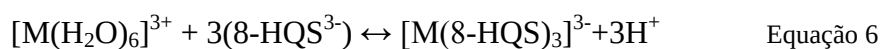


Figura 3.17 - i) Espectro de absorção de uma solução tamponizada de HQS (5×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=1.97$, e com sucessivas adições de uma solução de Ga(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=1.99$); ii) Espectro de absorção de uma solução tamponizada de HQS (5×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=2.02$, e com sucessivas adições de uma solução de Al(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=2.02$).

Para valores de pH superiores a 3 (figura 3.18), observa-se que o aumento da concentração dos metais faz com que a banda de absorção, com um máximo nos 315 nm, decresça e ocorra a formação de uma nova banda com um máximo de absorção na zona dos 375 nm. Este deslocamento de absorção ocorre pois a molécula ao absorver radiação passa a um estado excitado, onde o grupo fenólico da 8-HQS passa a um grupo O^- , alterando assim o seu comprimento de onda. Com o grupo ácido desprotonado em O^- , é possível ocorrer a interacção entre a 8-HQS e os metais, com a formação dos complexos de Ga(III)/8-HQS e de Al(III)/8-HQS. Verifica-se também que a intensidade da absorção aumenta com o aumento do número atómico do metal: $\text{Ga(III)} < \text{Al(III)}$.

Nos espectros de absorção é também possível observar um ponto isobéstico, a 330 nm. Neste ponto a absorção é a mesma para as espécies presentes no equilíbrio, ou seja o comprimento de onda da forma ácida e básica tem o mesmo coeficiente de extinção e índices de absorvância iguais (equação 6).



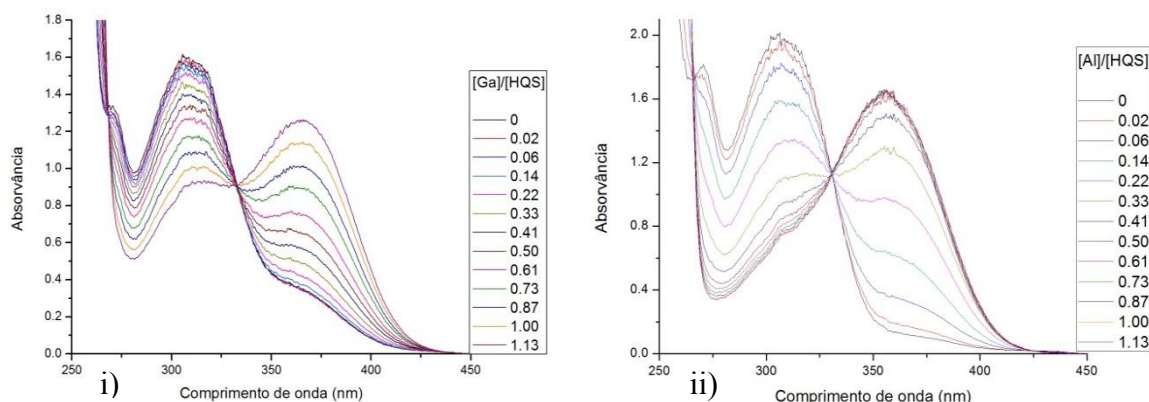


Figura 3.18 - i) Espectro de absorção de uma solução tamponizada de HQS (5×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.37$, e com sucessivas adições de uma solução de Ga (1×10^{-2} M; $\text{pH}=3.99$); ii) Espectro de absorção de uma solução tamponizada de HQS (5×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.99$, e com sucessivas adições de uma solução de Al (1×10^{-2} M; $\text{pH}=4.92$).

Analisando os espectros de emissão (figura 3.19), verifica-se que com a adição dos metais de Ga(III) e de Al(III), a intensidade de emissão da 8-HQS aumenta, sendo isto resultado da interação entre o metal e a 8-HQS. Semelhante ao que acontece na absorção, no espectro de emissão verifica-se um aumento de fluorescência com o aumento do número atômico do metal, observando-se também um aumento no valor da intensidade de emissão com o aumento do valor de pH.

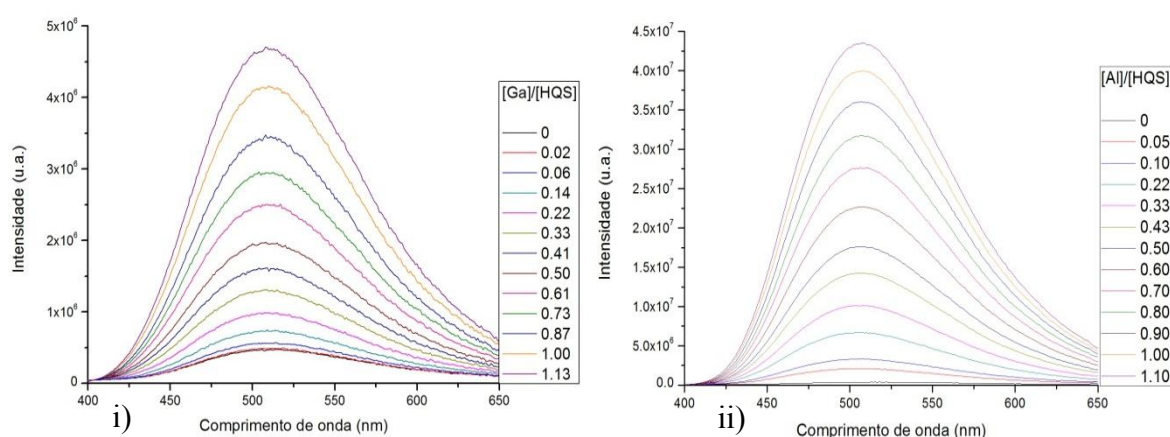


Figura 3.19 – i) Espectros de emissão de uma solução tamponizada de HQS (5×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 4.07, e com sucessivas adições de uma solução de Ga(III) (1×10^{-2} M; pH 4.07); ii) Espectros de emissão de uma solução tamponizada de HQS (2×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 5.02, e com sucessivas adições de uma solução de Al(III) (1×10^{-2} M; pH 4.92),

3.3.2 ADIÇÃO DO POLÍMERO DE POLIALILAMINA, PAH

A interacção do polímero de polialilamina com os complexos de Ga(III)/8-HQS e Al(III)/8-HQS, de razão molar metal:ligando de 1:3, foi estudada por Espectroscopia de Absorção UV/Visível e de Fluorescência.

Da análise aos espectros de absorção da figura 3.20, observou-se que as adições do polímero PAH, para valores de pH de 3 e 4, não alteraram, significativamente, os espectros (figura 3.20 ii), iii) e iv)). Contudo, quando a concentração de PAH adicionada é de, aproximadamente, 2.0×10^{-5} M, a banda de absorção do espectro representado na figura 3.20 i) desloca-se, alterando o comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção, passando este valor de 358 nm para 370 nm. Este deslocamento ocorre, provavelmente, devido à interação entre o polímero com o metal ou o ligando.

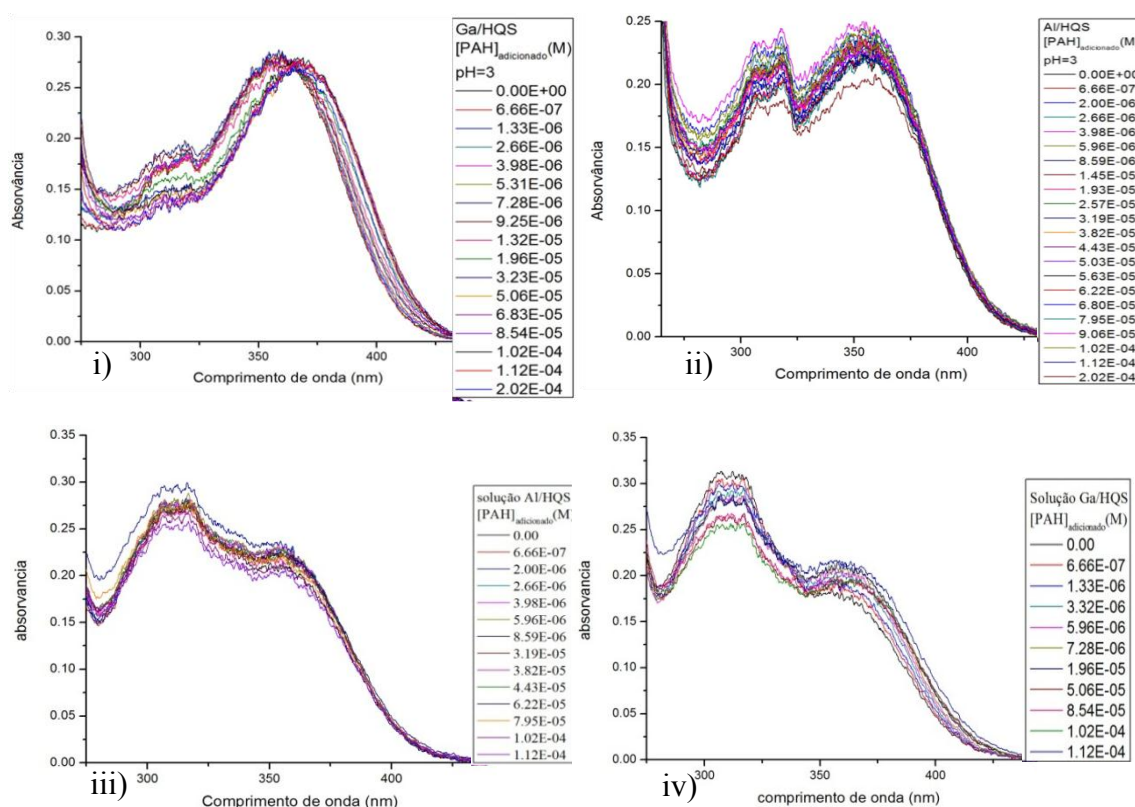


Figura 3.20 – Espectro de absorvância de soluções tamponizadas com sucessivas adições de uma solução aquosa de PAH: i) Ga(III)/8-HQS na razão molar 1:3 com um valor de pH igual a 3.03; ii) Al(III)/8-HQS na razão molar 1:3 com um valor de pH igual a 3.03; iii) Ga(III)/8-HQS na razão molar 1:3 e pH igual a 3.96; e, iv) Al(III)/8-HQS na razão molar 1:3 com um valor de pH igual a 3.93.

A adição do polímero de PAH gerou espectros de emissão, claramente, distintos para os complexos de Ga(III)/8-HQS e de Al(III)/8-HQS com razão molar metal:ligando 1:3.

Estudando caso a caso, verifica-se que o aumento da concentração de PAH, para valores de pH 3, no caso do complexo de Ga(III)/8-HQS, provoca um aumento da intensidade de fluorescência até à concentração de 2.0×10^{-5} M (em termos de unidade de repetição), como pode observar-se na figura 3.21 i) e 3.21 ii). Após a concentração 2.0×10^{-5} M, a intensidade de fluorescência baixa até valores inferiores à intensidade de fluorescência inicial.

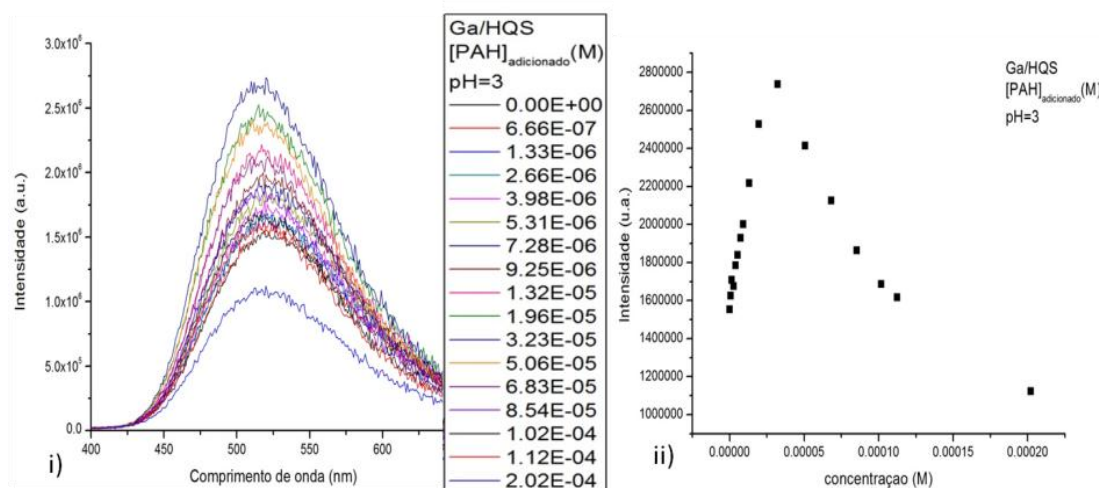


Figura 3.21– i) Espectro de emissão de uma solução tamponizada de Ga(III)/8-HQS na razão molar 1:3 com um valor de pH igual a 3.03, com sucessivas adições de uma solução aquosa de PAH; ii) Relação entre, a intensidade de fluorescência máxima de cada adição do PAH e a concentração do polímero adicionado.

No caso do complexo Al(III)/8-HQS, na mesma gama de valores de pH, observa-se uma rápida subida na intensidade de emissão nas duas primeiras adições do polímero PAH, até à concentração de PAH de 2×10^{-6} M, seguidamente observa-se uma descida acentuada na intensidade de fluorescência (figura 3.22 i) e ii)).

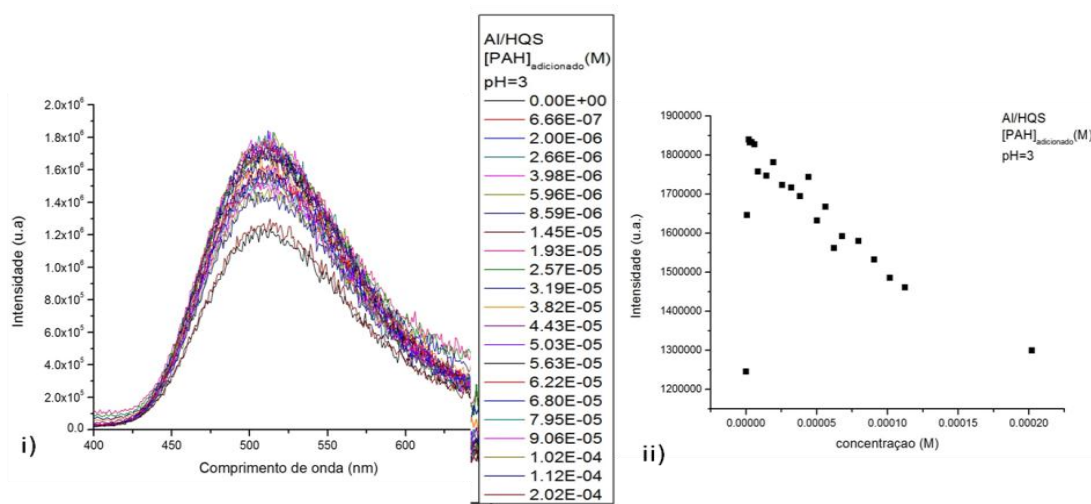


Figura 3.22 – i) Espectro de emissão de uma solução tamponizada de Al(III)/8-HQS na razão molar 1:3 com um valor de pH 3.08, com sucessivas adições de uma solução aquosa de PAH; ii) Relação entre a intensidade de fluorescência máxima de cada adição do PAH e a concentração do polímero adicionado.

Com um aumento do valor de pH para, aproximadamente, 4, a adição do polímero PAH, provoca no complexo de Ga(III)/8-HQS um aumento na intensidade de fluorescência até à concentração de 2×10^{-5} M de PAH, após essa concentração o valor a intensidade de emissão mantém-se constante, como representado na figura 3.23 i) e ii).

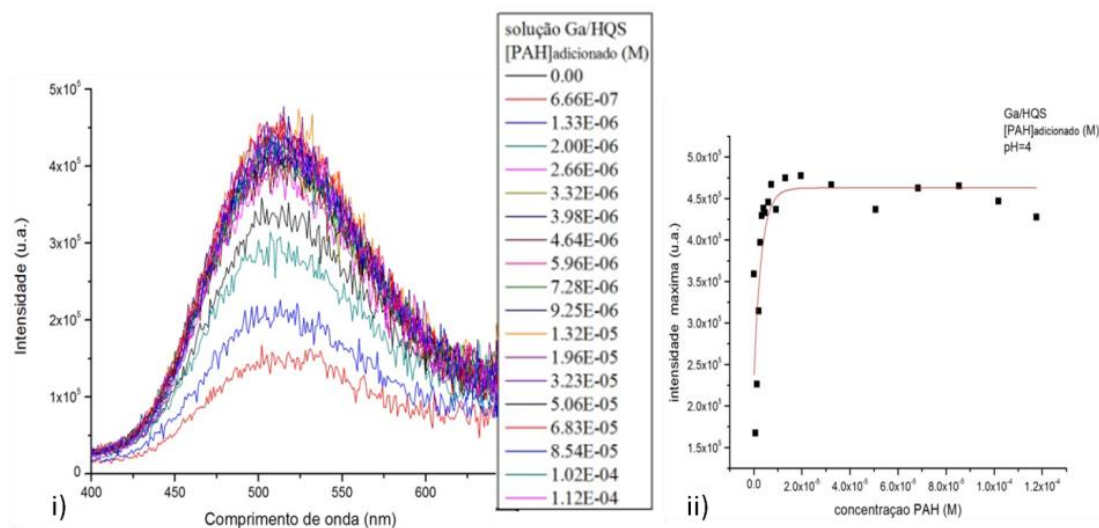


Figura 3.23 – i) Espectros de emissão de uma solução tamponizada de Ga(III)/8-HQS na razão molar 1:3 com um valor de pH igual a 3.96, com sucessivas adições de uma solução aquosa de PAH; ii) Relação entre a intensidade de fluorescência máxima de cada adição do PAH e a concentração do polímero adicionado.

A sucessiva adição de pequenos volumes de PAH ao complexo de Al(III)/8-HQS, com um valor de pH de, aproximadamente, 4, provoca uma diminuição constante na intensidade de emissão, como representado na figura 3.24 i) e ii).

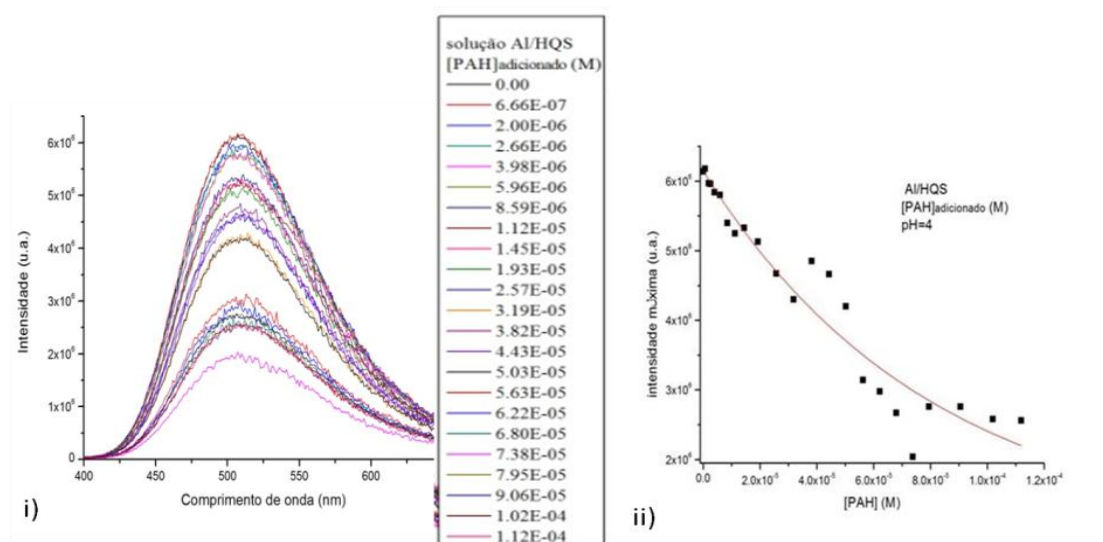


Figura 3.24– i) Espectros de emissão de uma solução tamponizada de Al(III)/8-HQS na razão molar 1:3 com um valor de pH igual a 3.93, com sucessivas adições de uma solução aquosa de PAH; ii) Relação entre a intensidade de fluorescência máxima de cada adição do PAH com a concentração do polímero adicionado.

3.3.3 ADIÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÓNIO

A adição do surfactante de Brometo de Cetiltrimetilamónio (CTAB) ultrapassou o valor de concentração micelar crítica (CMC) deste surfactante, já que, acima deste valor existe a formação de micelas catiónicas de CTAB. Com o objectivo de conhecer a interacção destas com os complexos elaborou-se um estudo de Espectroscopia de Absorção UV/Visível e de Fluorescência, para valores de pH próximos de 4 e com uma razão molar metal:ligando dos complexos de Ga(III)/8-HQS e Al(III)/8-HQS de 1:3.

O aumento da concentração de CTAB no complexo de Ga(III)/8-HQS não provocou alterações significativas no espectro de absorção (figura 3.25 i)). No complexo de Al(III)/8-HQS (figura 3.25 ii)), a adição de CTAB fez com que a banda de absorção, com um máximo nos 313 nm, diminuísse. Ao atingir a concentração de 5.03×10^{-4} M observa-se a formação de uma nova banda com um máximo de absorção na

zona dos 382 nm, cuja intensidade de absorção aumentou com o aumento da concentração de CTAB.

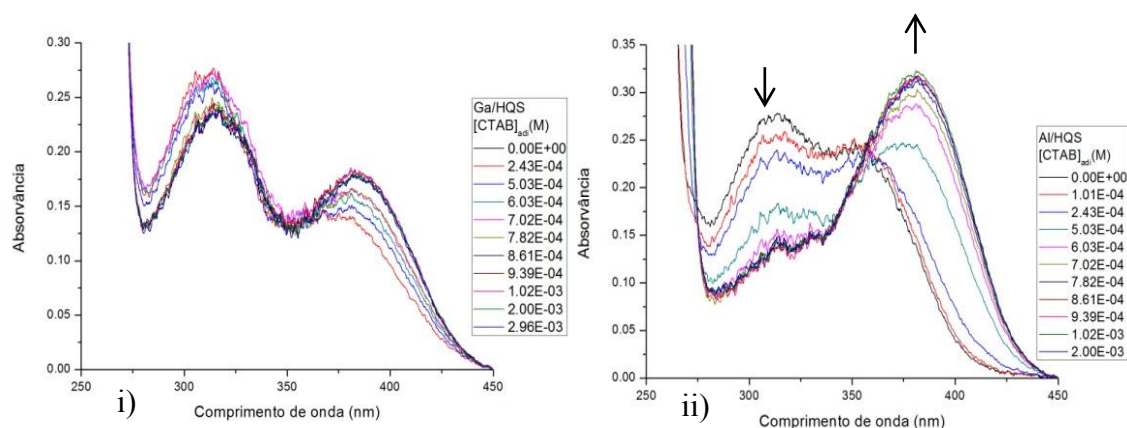


Figura 3.25- Espectro de absorção de uma solução de: i) Ga(III)/8-HQS, a 1×10^{-4} M, a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.29$, e com sucessivas adições de uma solução de CTAB (6.09×10^{-2} M; $\text{pH}=4.00$); ii) Al(III)/8-HQS, a 1×10^{-4} M, a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.24$, e com sucessivas adições de uma solução de CTAB (6.09×10^{-2} M; $\text{pH}=4.00$), com um ponto de cruzamento a 358 nm.

Da análise dos espectros de emissão (figura 3.26) verifica-se que o aumento da concentração de CTAB provocou no complexo de Ga(III)/8-HQS um aumento na intensidade de emissão mantendo-se constante para valores superiores à CMC do CTAB (figura 3.26 i) e ii)) e provocou, também, um deslocamento na banda de emissão, de 507 nm para 523 nm, logo com a primeira adição do surfactante CTAB (figura 3.26 i)). Para o complexo de Al(III)/8-HQS observa-se um aumento de intensidade de emissão até à concentração de 7.02×10^{-4} M e que depois deste valor, até à concentração final de 2×10^{-3} M, o valor da intensidade de emissão decresceu ligeiramente (figura 3.26 iii) e iv)).

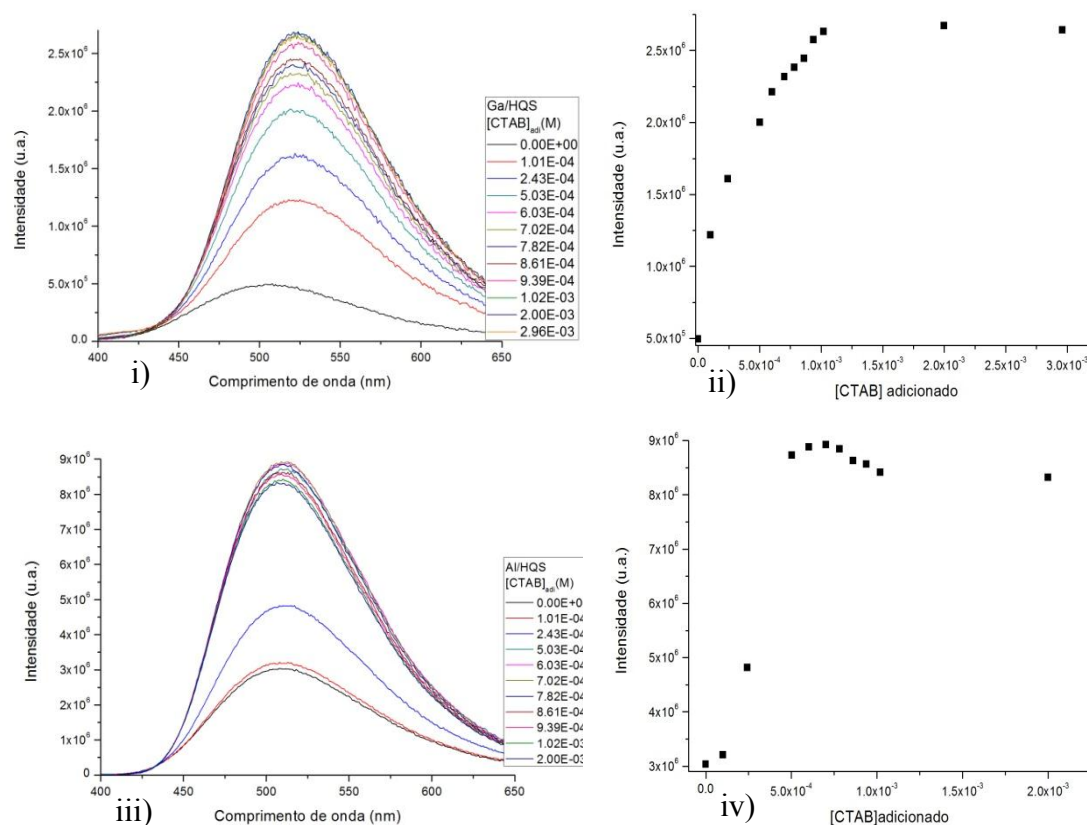


Figura 3.26 - i) Espectro de emissão de uma solução de Ga(III)/8-HQS, a 1×10^{-4} M, a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.29$, e com sucessivas adições de uma solução de CTAB (6.09×10^{-2} M; $\text{pH}=4.00$); ii) Relação entre a intensidade de fluorescência máxima de cada adição do CTAB com a concentração do surfactante; iii) Espectro de emissão de uma solução de Al(III)/8-HQS, a 1×10^{-4} M, a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.24$, e com sucessivas adições de uma solução de CTAB (6.09×10^{-2} M; $\text{pH}=4.00$), com um ponto de cruzamento a 358 nm; iv) Relação entre a intensidade de fluorescência máxima de cada adição do CTAB com a concentração do surfactante;

A formação de micelas $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ liberta em solução o anião Br^- . Para verificar a existência de interacção do ião Br^- com os complexos, realizou-se um estudo espectroscopia de absorção UV/Visível e de fluorescência, onde foram adicionados pequenos volumes de uma solução de KBr a soluções de Ga(III)/8-HQS e Al(III)/8-HQS com uma razão molar metal:ligando de 1:3.

Analisando os espectros de absorção da figura 3.27, verifica-se que o aumento da concentração do anião Br^- em solução não alterou os espectros, sendo que a diminuição da absorvância com a adição da solução de KBr se deve à diluição da solução.

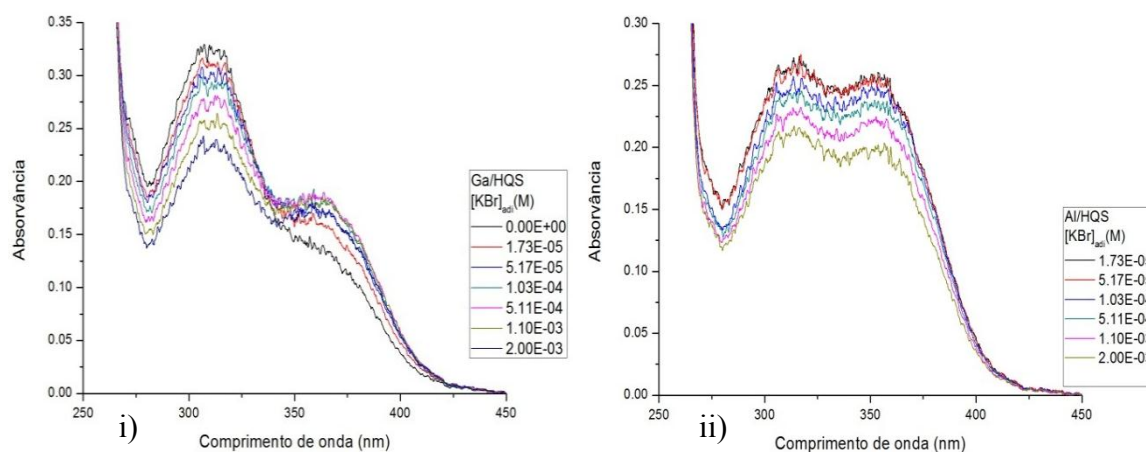


Figura 3.27- Espectro de absorção de uma solução de: i) Ga(III)/8-HQS, a 1×10^{-4} M, a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.24$, com sucessivas adições de uma solução de KBr (1.04×10^{-2} M; $\text{pH}=4.25$); ii) Al(III)/8-HQS, a 1×10^{-4} M, a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.24$, com sucessivas adições de uma solução de KBr (1.04×10^{-2} M; $\text{pH}=4.25$).

Nos espectros de emissão, o aumento na concentração do anião Br^- , não provocou uma variação significativa na intensidade de emissão. No complexo de Ga(III)/8-HQS (Figura 3.28 i)) a adição de KBr provocou um ligeiro aumento na intensidade de emissão, e no complexo de Al(III)/8-HQS (Figura 3.28 ii)) provocou uma diminuição na intensidade de emissão. Estes resultados sugerem que, aparentemente, não existe interação entre o anião Br^- e os complexos de Ga(III)/8-HQS e de Al(III)/8-HQS.

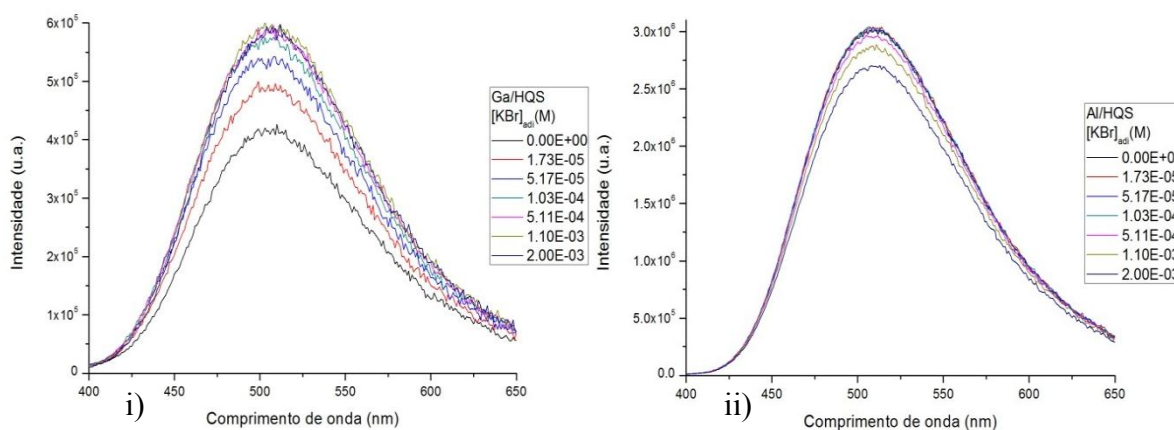


Figura 3.28 - Espectro de emissão de uma solução de: i) Ga(III)/8-HQS, a 1×10^{-4} M, a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.24$, com sucessivas adições de uma solução de KBr (1.04×10^{-2} M; $\text{pH}=4.25$); ii) Al(III)/8-HQS, a 1×10^{-4} M, a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.24$, com sucessivas adições de uma solução de KBr (1.04×10^{-2} M; $\text{pH}=4.25$).

3.3.4 RENDIMENTOS QUÂNTICOS DE FLUORESCÊNCIA

Os cálculos dos rendimentos quânticos de fluorescência foram calculados utilizando a equação 7:

$$\Phi_F(cp) = \frac{\int I(\lambda)^{cp} d\lambda}{\int I(\lambda)^{ref} d\lambda} \times \frac{D.O.^{ref}}{D.O.^{cp}} \times \frac{n^2(cp)}{n^2(ref)} \times \frac{fd(cp)}{fd(ref)} \times \Phi_F(ref) \quad \text{Equação 7}$$

Em termos práticos na equação 7, os termos correspondentes à densidade óptica, aos índices de refração e ao factor de desarejamento considera-se:

$$\frac{D.O.^{ref}}{D.O.^{cp}} = 1, \text{ pois ambas as soluções foram ajustadas à mesma absorvância;}$$

$$\frac{n^2(cp)}{n^2(ref)} \approx 1, \text{ pois o solvente utilizado nas soluções foi água;}$$

$$\frac{fd(cp)}{fd(ref)} \text{ desprezado pois o factor de desarejamento não é relevante para este estudo.}$$

Assim, a equação para o cálculo dos rendimentos quânticos é dada pela equação 8:

$$\Phi_F(cp) = \frac{\int I(\lambda)^{cp} d\lambda}{\int I(\lambda)^{ref} d\lambda} \times \Phi_F(ref) \quad \text{Equação 8}$$

Da análise à tabela 3.6 podemos observar que os rendimentos quânticos de fluorescência obtidos para os complexos de Ga(III)/8-HQS e de Al(III)/8-HQS são relativamente baixos, e que os rendimentos do complexo de Ga(III)/8-HQS são bastante mais baixos do que os do complexo de Al(III)/8-HQS, nas mesmas condições. Esta diferença tão acentuada no valor do rendimento quântico de fluorescência é, provavelmente, devida ao facto de o número atómico do Ga(III) ser superior ao do Al(III) o que provoca o efeito do átomo pesado, aumentando a tendência para o fóton no estado excitado passar do estado excitado singuleto para o estado excitado tripleto, através de cruzamento intersistemas, regressando ao estado fundamental por fosforescência⁽⁶⁵⁾.

Tabela 3.6– Rendimento Quântico de Fluorescência das soluções de Ga(III)/8-HQS e de Al(III)/8-HQS, com um valor de pH de 4 e variando a razão molar das soluções. A referência usada foi o sulfato de quinino numa solução de 0.5 M H₂SO₄, com Φ_F 0.546.

Complexo (pH=4)	Rendimento quântico (Φ_F)
Ga(III)/HQS (1:1)	0.010
Ga(III)/HQS (1:2)	0.007
Ga(III)/HQS (1:3)	0.007
Al(III)/HQS (1:1)	0.045
Al(III)/HQS (1:2)	0.030
Al(III)/HQS (1:3)	0.020

Estudou-se também o efeito da variação do valor de pH nos rendimentos quânticos de fluorescência dos complexos de Ga(III)/8-HQS e Al(III)/8-HQS com uma razão molar metal:ligando 1:3. Pela análise à tabela 3.7, verifica-se que os rendimentos quânticos para o complexo de Ga(III)/8-HQS são bastante mais baixos que os do complexo de Al(III)/8-HQS, como se observou no caso anterior. Verifica-se também, que os valores dos rendimentos quânticos de fluorescência aumentam com o valor de pH, em meio ácido.

Tabela 3.7 – Rendimento quântico de fluorescência das soluções de Ga(III)/8-HQS e Al(III)/8-HQS, de razão molar 1:3, e com variação do valor de pH. A referência usada foi o sulfato de quinino numa solução de 0.5 M H₂SO₄, com Φ_F 0.546.

Complexo	pH	Rendimento quântico (Φ_F)
Ga(III)/HQS (1:3)	2.04	0.002
	2.58	0.002
	3.02	0.006
	3.48	0.007
	4.00	0.005
	4.61	0.006
Al(III)/HQS (1:3)	2.17	0.001
	2.93	0.002
	3.58	0.009
	4.06	0.020
	4.53	0.028
	5.17	0.026
	5.47	0.025

A adição do surfactante catiónico CTAB aos complexos Ga(III)/8-HQS e de Al(III)/8-HQS de razão molar metal:ligando 1:3, permitiu saber se a adição deste surfactante altera o rendimento quântico de fluorescência. Para isso, foi introduzida uma solução de CTAB com concentração de $9 \times 10^{-4} \text{M}$ nas soluções em estudo. A concentração de CTAB introduzida está dentro da gama da concentração micelar crítica (CMC), para que se formem as micelas catiónicas.

Analisando a tabela 3.8 observamos que os rendimentos quânticos de fluorescência aumentam consideravelmente com a adição do surfactante catiónico, sugerindo, a existência de uma interacção electrostática entre as micelas de CTAB carregadas positivamente e os complexos de Ga(III)/8-HQS e de Al(III)/8-HQS que na razão molar metal:ligando 1:3, estão carregados negativamente $[\text{M}(8\text{-HQS})_3]^{3-}$.

Tabela 3.8 – Rendimento quântico de fluorescência das soluções de Ga(III)/8-HQS e de Al(III)/8-HQS, de razão molar 1:3, com adição de CTAB a uma concentração de $9 \times 10^{-4} \text{M}$, com variação do valor de pH. A referência utilizada foi o sulfato de quinino numa solução de 0.5 M H_2SO_4 , com Φ_F 0.546.

Complexo	pH	Rendimento quântico (Φ_F)
Ga(III)/HQS (1:3) + CTAB	1.98	0.021
	2.48	0.030
	3.22	0.044
	3.74	0.056
	4.09	0.060
	4.60	0.058
	5.04	0.056
Al(III)/HQS (1:3) + CTAB	2.38	0.003
	3.31	0.018
	3.50	0.040
	4.06	0.099
	4.53	0.097
	5.07	0.090
	5.63	0.090

Na figura 3.29 encontram-se representados os resultados inerentes aos rendimentos quânticos de fluorescência em função do valor de pH, descritos nas tabelas

3.8 e 3.7. Pela análise aos gráficos verifica-se que a adição do surfactante CTAB faz aumentar os rendimentos quânticos dos complexos, atingindo estes um valor máximo quando a gama de valores de pH é de 4 – 4.5. Este resultado sugere que a interacção electrostática entre as micelas de CTAB, com carga positiva, e os complexos de Ga(III)/8-HQS e de Al(III)/8-HQS, com carga negativa $[M(8-HQS)_3]^{3-}$, ocorre preferencialmente nesta gama.

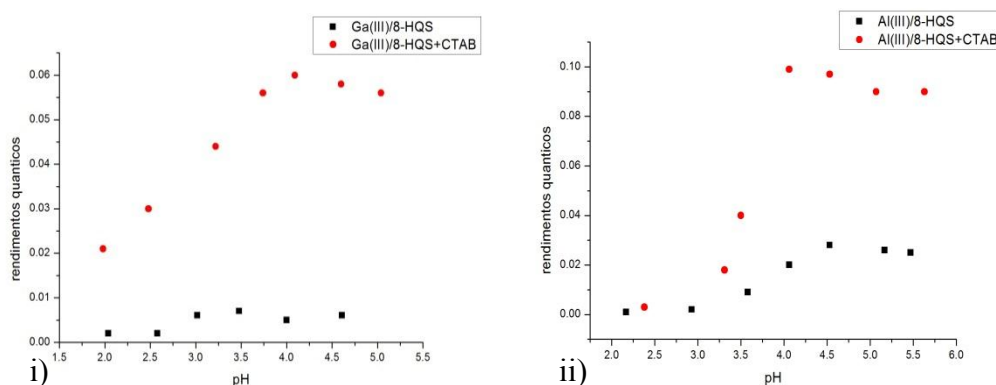


Figura 3.29 – Gráfico dos rendimentos quânticos de fluorescência em função do pH, para soluções em: i) é Ga(III) e Ga(III) + CTAB; ii) é Al(III) e Al(III) + CTAB. A referência usada foi o sulfato de quinino numa solução de 0.5 M H₂SO₄, com Φ_F 0.546.

3.3.5 VARIAÇÃO DA TEMPERATURA

Como complemento aos estudos feitos por DFT e RMN de ¹H e ¹³C, foram também realizados estudos de espectroscopia de fluorescência com variação da temperatura das soluções de Ga(III)/8-HQS e de Al(III)/8-HQS com uma razão molar metal:ligando de 1:3, entre 25 e 80 °C, numa tentativa de observar os efeitos no grau de complexação ou no isomerismo *mer-fac*.

O aumento da temperatura provocou no complexo de Ga(III)/8-HQS, uma diminuição na intensidade máxima de emissão do complexo, observada no espectro na figura 3.30 i) e ii).

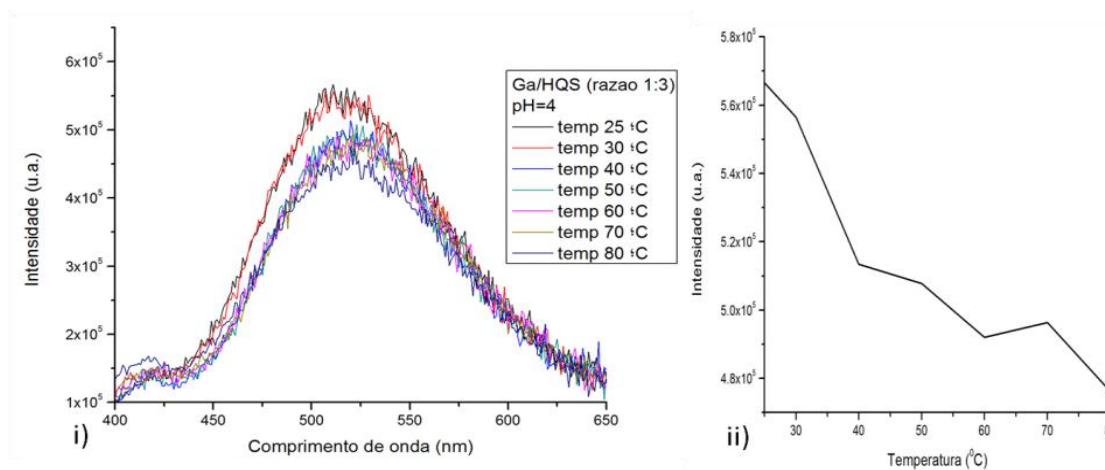


Figura 3.30 – i) Espectro de emissão de uma solução tamponizada com ácido acético, de HQS, a 1×10^{-4} M, com uma solução de Ga^{3+} a 3.3×10^{-5} M (razão molar 1:3), a pH igual a 3.96, com variações sucessivas de temperatura, entre 25 °C e 80 °C; ii) Relação entre o máximo de emissão do complexo Ga(III)/8-HQS e a temperatura correspondente.

A variação da banda de emissão correspondente aos valores máximos de emissão do complexo Ga(III)/8-HQS, representada na tabela 3.9, indica que o aumento da temperatura provoca um ligeiro desvio da banda de emissão para valores de comprimentos de onda superiores, podendo este efeito ser devido ao isomerismo *mer-fac*..

Tabela 3.9 – Comprimentos de onda correspondentes aos máximos de emissão de uma solução tamponizada de Ga(III)/8-HQS, com a variação da temperatura.

Temperatura (°C)	Comprimentos de onda (nm)	Intensidade (u.a.)
25	511	$5,66 \times 10^5$
30	507	$5,56 \times 10^5$
40	520	$5,13 \times 10^5$
50	523	$5,07 \times 10^5$
60	513	$4,91 \times 10^5$
70	521	$4,96 \times 10^5$
80	520	$4,76 \times 10^5$

O aumento da temperatura no complexo de Al(III)/8-HQS (figura 3.31 i) e ii)), provocou, no espectro, uma diminuição do máximo de intensidade de emissão com o aumento da temperatura, à semelhança do complexo de Ga(III)/8-HQS.

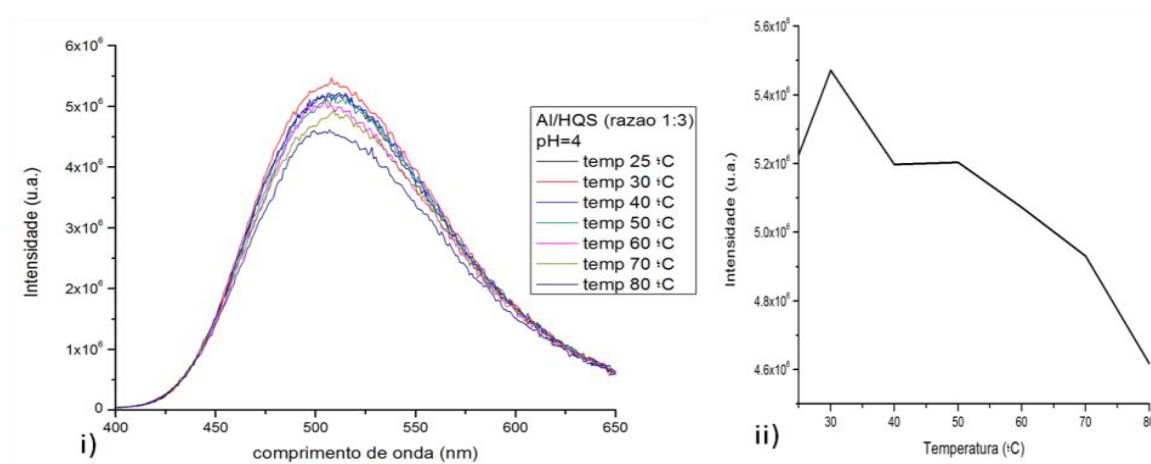


Figura 3.31 – i) Espectro de emissão de uma solução tamponizada de HQS, a 1×10^{-4} M, com uma solução de Al(III) a 3.3×10^{-5} M (razão molar 1:3), a pH igual a 3.97, com variações sucessivas de temperatura, entre 25 °C e 80 °C; ii) Relação entre o máximo de emissão do complexo Al(III)/8-HQS e a temperatura correspondente.

Em contraste com o complexo Ga(III)/8-HQS, os desvios dos comprimentos de onda correspondentes aos máximos de emissão do complexo Al(III)/8-HQS (tabela 3.10) indicam que o aumento da temperatura provocou um deslocamento da banda correspondente ao máximo de emissão para comprimentos de onda menores. Este efeito pode, igualmente, ser devido ao equilíbrio *mer-fac* e está de acordo com a ideia que o isómero *fac* vai ser estável nas temperaturas mais elevadas⁽⁶⁶⁾.

Tabela 3.10 – Comprimentos de onda correspondentes aos máximo de emissão de uma solução tamponizada de Al(III)/8-HQS, com a variação da temperatura.

Temperatura (°C)	Comprimentos de onda (nm)	Intensidade (u.a.)
25	512	$5,22 \times 10^6$
30	508	$5,47 \times 10^6$
40	508	$5,19 \times 10^6$
50	509	$5,20 \times 10^6$
60	505	$5,07 \times 10^6$
70	509	$4,93 \times 10^6$
80	507	$4,62 \times 10^6$

3.3.6 ESTUDOS DO ESTADO TRIPLETO E FLASH PHOTOLYSIS

Os estudos do estado tripleto foram obtidos por excitação por um laser pulsado a 355 nm de soluções desarejadas e arejadas de cada complexo.

Para o complexo de Ga(III)/8-HQS (figura 3.32), foi observada uma absorção transiente na zona de 500 nm. Os tempos de vida obtidos para a solução arejada foi de $1.48 \mu\text{s}$ (figura 3.32 i)) e para a solução desarejada foi de $1.58 \mu\text{s}$ (figura 3.32ii)).

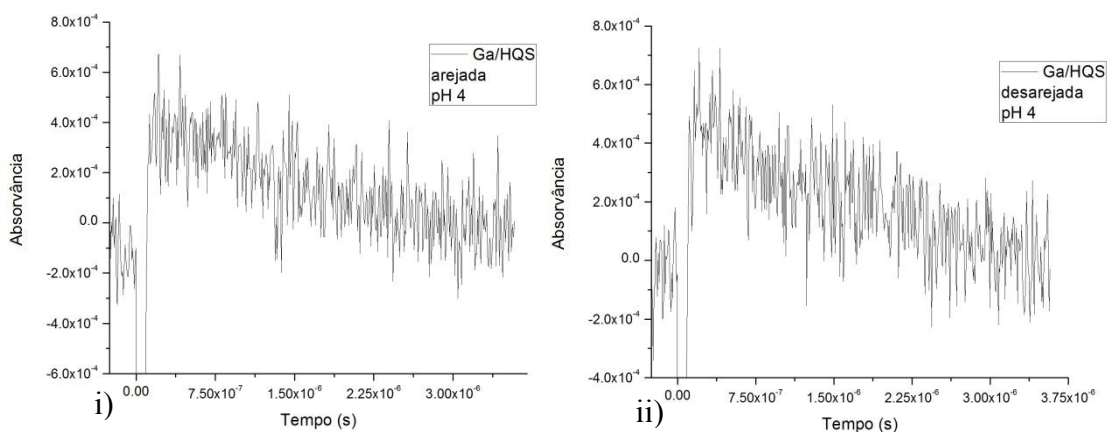


Figura 3.32 – Decaimentos do estado tripleto por Flash Photolysis, para o complexo Ga(III)/8-HQS, com uma razão molar de 1:3 e com uma solução tamponizada de valor de pH igual a 4, i) solução arejada, e ii) solução desarejada.

As bandas de absorção foram relativamente fracas, mas mostram que a absorção está na mesma zona que a do estado tripleto do tris(8-hidroxiquinolina)alumínio(III) ⁽⁴⁾. Os tempos de vida do tripleto para o complexo de Al(III), são 2.08 ms para a solução desarejada e 1.73 ms para a solução arejada, com uma absorção do transiente observada a 510 nm (figura 3.33 (i) e (ii)).

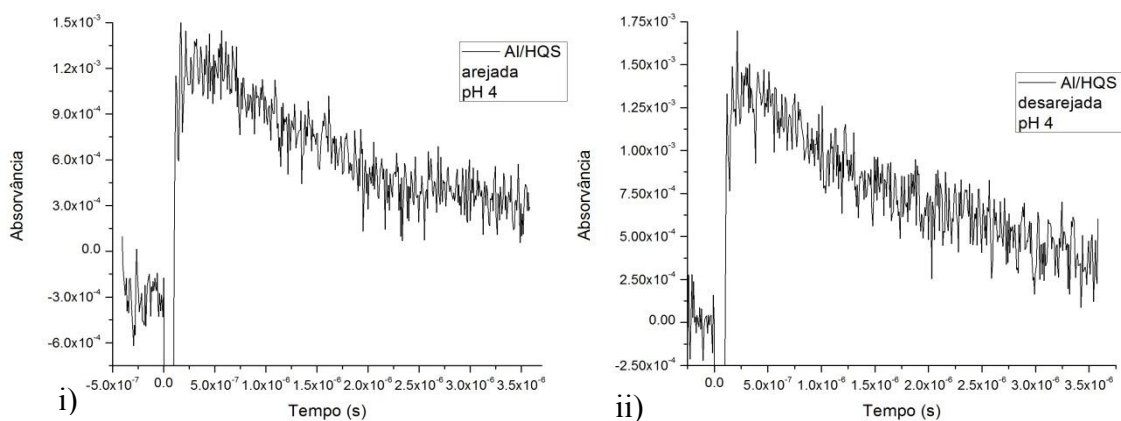


Figura 3.33 – Decaimentos do estado tripleto por Flash Photolysis, para o complexo Al(III)/8-HQS, com uma razão molar de 1:3, com uma solução tamponizada para um valor de pH igual a 4, i) solução arejada; ii) solução desarejada.

Os espectros de absorção do tripleto para os complexos de Ga(III)/8-HQS e de Al(III)/8-HQS estão representados nas figuras 3.34(i) e (ii), respectivamente.

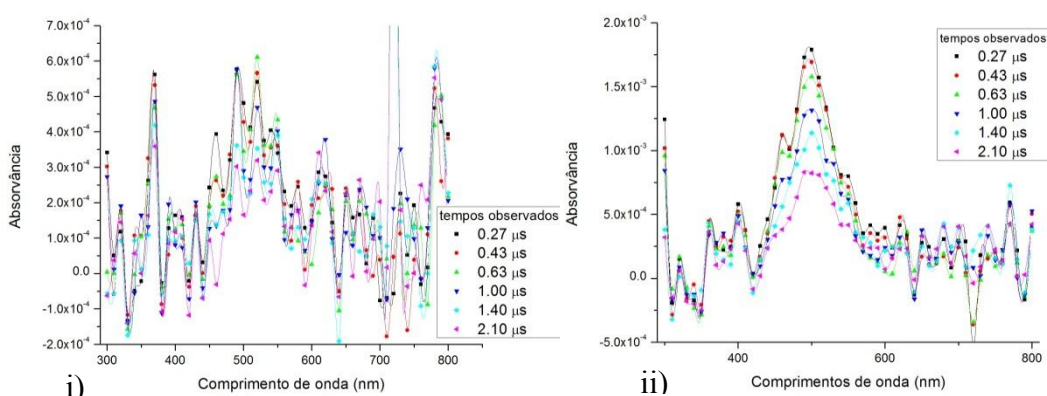


Figura 3.34 – Espectros de absorção do tripleto, para soluções tamponizadas a pH igual a 4, e com uma razão molar de 1:3 recolhidos nos tempos registados nas figuras: i) no complexo Ga(III)/8-HQS; ii) no complexo Al(III)/8-HQS.

A análise dos espectros de absorção do tripleto (figura 3.34) demonstra que o complexo Al(III)/8-HQS tem uma maior absorção do estado excitado tripleto que o complexo Ga(III)/8-HQS. Assumindo que os coeficientes de absorção dos estados tripletos não são muito diferentes, isto implica um maior rendimento quântico de formação do estado tripleto (Φ_T) no caso de Al(III) do que do Ga(III). Tal facto não era sugerido pelo cálculo dos rendimentos quânticos de fluorescência, onde o complexo de Ga(III)/8-HQS apresentava um fraco rendimento quântico, sugerindo que a conversão intersistemas é mais importante do que com o complexo Al(III)/8-HQS. Estes resultados indicam a possibilidade de existência de outros processos de desactivação que podem envolver a troca dos ligandos.

3.3.7 FOSFORESCÊNCIA DO OXIGÉNIO MOLECULAR SINGULETO

Foram efectuados estudos com o objectivo de tentar obter os rendimentos quânticos de produção de oxigénio singuleto por medidas de Fosforescência do Oxigénio Singuleto em solução aquosa, contudo, não foi possível detectar essa fosforescência. Os resultados inconclusivos dos complexos de Ga(III)/8-HQS e Al(III)/8-HQS devem-se ao baixo rendimento da formação do oxigénio singuleto, o que está de acordo com a ideia de que a desactivação dos estados excitados não envolve formação eficiente de estados tripletos, mas sim, ocorre pela troca intramolecular dos ligandos. Dado que o tempo de vida do oxigénio singuleto é maior em água deuterada, a repetição destes estudos com este tipo de água será uma hipótese a considerar no futuro.

A luminescência do oxigénio singuleto em função da intensidade do laser, usando a fenalanona como padrão ⁽⁶⁴⁾, produziu um limite do rendimento quântico de produção de oxigénio singuleto $\Phi_\Delta \leq 0,34$. Este valor é importante uma vez que estabelece um limite superior para os valores de Φ_T .

3.3.8 TEMPO DE VIDA DE FLUORESCÊNCIA

Para determinar o tempo de vida média de fluorescência do Ga(III)/8-HQS, utilizou-se o método de Contagem de Fóton Único Correlacionado Temporalmente (TC-SPC).

Aplicando este método ao complexo de Ga(III)/8-HQS, verificou-se que o melhor ajuste ao decaimento é triexponencial com três tempos de vida de fluorescência: 0.11, 5.04, 12.17 ns. Não foi possível fazer atribuições a estes tempos de vida que correspondem possivelmente ao complexo **b**, ao complexo **c** e ao ligando livre em solução. Trabalhos futuros podem envolver o estudo do decaimento de fluorescência na escala temporal de ps.

4. CONCLUSÃO

A realização deste estudo permitiu caracterizar estruturalmente a interacção entre o ligando 8-HQS e os metais Al(III) e Ga(III), sendo esta feita através da ligação de três moléculas do ligando de 8-HQS, aos centros metálicos de gálio e alumínio, através dos grupos quinolina e hidroxilo desprotonados.

Utilizando a técnica de RMN foi possível identificar e localizar os sinais correspondentes à complexação de Ga(III)/8-HQS nas diferentes razões molares metal ligando 1:1, 1:2 e 1:3, denominadas de complexo **a**, **b** e **c**, respectivamente.

Sugerido pelos cálculos de DFT, existem dois isómeros possíveis para os complexos de Ga(III)/8-HQS e de Al(III)/8-HQS com uma razão molar metal:ligando 1:3, sendo que o isómero *mer* é mais estável à temperatura de 25°C, e, o isómero *fac* só é estável a temperaturas elevadas. Assim, após a alteração na temperatura concluiu-se que existe um regime de trocas rápidas nos sistemas em estudo, sendo que são mais rápidas no sistema Ga(III)/8-HQS. Quando atingidos os 80°C a concentração do isómero *mer* diminui a favor do aparecimento do isómero *fac*, este facto é apoiado pelo aparecimento de um ombro no espectro de ^{27}Al à mesma temperatura, que sugere uma mistura de isómeros em solução.

À semelhança dos estudos de RMN, os resultados obtidos em estudos de espectroscopia de fluorescência, após a variação de temperatura, sugerem um regime de troca rápida entre os isómeros.

Os resultados da espectroscopia absorção UV/Visível e fluorescência após as adições do polímero PAH e do surfactante CTAB indicam a existência de uma competição entre os grupos carregados positivamente da PAH e do CTAB e os complexos de Ga(III)/8-HQS e Al(III)/8-HQS, que no início conduzem a um aumento dos rendimentos quânticos de fluorescência. Este resultado poderá ser relevante para a aplicação desses sistemas como sensores ópticos. Os rendimentos quânticos de fluorescência dos complexos com Al(III) são superiores ao caso do Ga(III). Em parte, este pode ser devido ao efeito do átomo pesado. Estudos dos rendimentos dos estados tripleto indicam que não é o único efeito, e que a desactivação dos estados excitados

envolve, provavelmente, também processos não radiativos resultando da troca dos ligandos.

Da análise dos resultados dos vários resultados obtidos, podemos concluir que os complexos de Ga(III)/8-HQS e de Al(III)/8-HQS são bons candidatos para a aplicação em sensores fluorescentes de detecção dos metais gálio e alumínio em água, uma vez que a concentração mínima detectada por espectroscopia de RMN, Absorção UV/Visível e Fluorescência é inferior à concentração referida na legislação portuguesa. Os resultados deste trabalho demonstram a possibilidade de aumentar a sensibilidade através do controlo dos processos não radiativos envolvendo troca dos ligandos.

Devido ao facto de serem bons fluorescentes e serem termicamente estáveis, estes complexos podem também ser usados em aplicações de dispositivos optoelectrónicos (OLED). Contudo mais estudos teriam de ser feitos com vista a aperfeiçoar o seu desempenho nestas aplicações, uma vez que os rendimentos quânticos são relativamente baixos.

Em termos de trabalho futuro, seria interessante determinar os mecanismos de desactivação não radiativa dos estados excitados, para otimizar os rendimentos quânticos de fluorescência e/ou a formação do estado tripleto, sendo isto de elevada importância para a aplicação em sensores químicos e em OLED. Seria, também, importante repetir este estudo, diluindo os compostos em água deuterada uma vez que o tempo de vida do oxigénio singuleto é superior.

Seria interessante também utilizar um suporte sólido, como por exemplo, uma resina de troca iónica, com o intuito de minimizar os efeitos de troca de água. O uso de outros solventes seria também relevante para se conhecer o efeito destes sobre os complexos em estudo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Constantino, V. R. L.; Araki, K.; Silva, D. d. O. a. O. W. d. *Quím. Nova [online]* **2002**, 25 (3), 490.
2. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements, Butterworth Heinemann*, 2nd ed.; Oxford, 1997; p 216.
3. Decreto-Lei nº306/2007 de 27 de Agosto. Diário da Republica, 1.ª s. —. N.º. —. 2. d. A. d. 2. *Ministério do Ambiente, do ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Lisboa*.
4. Burrows, H. D.; Fernandes, M.; Melo, J. S.; Monkman, A. P.; Navaratnam, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15310.
5. Chang, R. *Química – 8ª edição*; McGraw-Hill, 2005.
6. Utz, M.; Chen, C.; Morton, M.; Papadimitrakopoulos, F.; , *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1371.
7. Utz, M.; Nandagopal, M.; Mathai, M.; Papadimitrakopoulos, F. **2003**, 83(19), 4023.
8. Barron, A. R. & M. A. N. *Gallium: Inorganic Chemistry*; Encyclopedia of Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, 1995; p 1249.
9. Bautista, R. G. Gallium Metal Recovery. *Journal of the Minerals Metals and Materials Society* **1989**, 41 (6), 30.
10. Hayes R.L.; H.G. Seiler, H. S. a. A. *Handbook of Toxicity of Inorganic Compounds*; Marcel Dekker: New York, 1988; Vol. 297.
11. Clark, J. M. . Z. F. . F. D. R. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2511.
12. Prata, M. I. M.; Santos, A. C.; Geraldes, C. F. G. C.; Lima, J. J. P. *Nuclear Medicine & Biology* **1999**, 26, 707.
13. Prata, M. I. M. . S. A. C.; Geraldes, C. F. G. C.; Lima, J. J. P. *J. Inorg. Biochem.* **2000**, 79, 359.
14. Achour, B.; Costa, J.; Delgado, R.; Garrigues, E.; Geraldes, C. F. G. C.; Korber, N.; Nepveu, F.; Prata, I.; , .. *Inorg. Chem.* **1998**, 37 (25), 6552.
15. Reichert, D. E.; Lewis, J. S.; Anderson, C. J. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 184, 3.
16. Ambrosis, G.; Boggioni, A.; Formica, M.; Fusi, V.; Giorgi, L.; Lucarini, S.; Micheloni, M.; Secco, F.; Venturini, M.; Zappia, G. *Dalton Trans.* **2005**, 485.

17. Helm, L.; Merbach, A. E. . Inorganic and Bioinorganic Solvent Exchange Mechanisms. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1923.
18. Launay, F.; Alain, V.; Destandau, E.; Ramos, N.; Bardez, E.; Baret, P.; Pierre, J. L. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1269.
19. Li, L.; Xu, B. *tetrahedron* **2008**, *64*, 10986.
20. Bardez, E. . D. I. . L. B. . V. B. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 7786.
21. Mason, S. F. *J. Chem. Soc* **1958**, 674.
22. Ohnesorge, W. E. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 485.
23. Biver, T.; Ghezzi, L.; Malvaldi, V.; Secco, F.; Tiné, M. R.; Venturini, M. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 1598.
24. Bahers, T.; Adamo, C.; Ciofini, I. *J. Phys. Chem.* **2009**, *472*, 30.
25. Bahers, T.; Adamo, C.; Ciofini, I. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5932.
26. Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H. *Inorganic Chemistry; Press, Oxford University* **1991**.
27. Queiroz, S. L.; Batista, A. A. *Quím. Nova* **1998**, *21*, 193.
28. Amati, M.; Lelj, F. *J. Phys. Chem.* **2003**, *107*, 2560.
29. Von Zelewsky, A. *Stereochemistry of Coordination Compounds*; John Wiley & Sons: United Kingdom, 1995.
30. newsletter, T. O.-I. <http://www.oled-info.com/introduction>. (accessed Setembro 1, 2010).
31. Jiang, X.; Wong, F. L.; Fung, M. K.; Lee, S. T. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 1875.
32. Lai, S. L.; Chan, M. Y.; Fung, M. K.; Lee, C. S.; Hung, L. S.; Lee, S. T. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *66*, 128.
33. Grozea, D.; Turak, A.; Feng, X. D.; Johnson, D.; Wood, R. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 3173.
34. Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett* **1987**, *51*, 913.
35. Chen, C. H.; Shi, J. M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 161.
36. Brinkmann, M.; Gadret, G.; Muccini, M.; Taliani, C.; Masciocchi, N.; Sironi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5147.

37. Hung, L. S.; Chen, C. H. *Mater. Sci. Eng.* **2002**, 39, 143.
38. Qião, J.; Wang, L. D.; Duan, L.; Li, Y.; Zhang, D. Q.; Qiu, Y. *Inorg. Chemistry* **2004**, 43 (16), 5096.
39. Guilbault, G. G. *Molecular fluorescence spectroscopy*; Elsevier Scientific Publishing Company: New York, 1977; Vol. VI.
40. Czarnik, A. W. . *A. Chem. Res.* **1994**, 27 (10), 302.
41. Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*; Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
42. Vogel, A. R.; Mendham, J.; Denney, R. C.; Barnes, J. D.; Thomas, M. *Análise Química Quantitativa*, 6ª edição; Editora LTC, 2002.
43. Rendell, D. *Fuorescence and Phosphorescence Spectroscopy*; Jonh Wiley&Sons ed, 1987.
44. Skoog, D. A. *Fundamentos de Química Analítica, tradução da 8ª edição*; editora Thomson: São Paulo, 2005.
45. Berlman, I. B. *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*; Academic Press, ed, 1971.
46. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed.; Springer, 2006.
47. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Plenum Press (Ed): New York, 1983.
48. Pitts, J.. G. C. & J. N. *Photochemistry*; John Wiley & Sons, Inc(Ed.), 1966.
49. Bracco, L. L. B.; Juliarena, M. P.; Ruiz, G. T.; Liz, M. R. F.; Ferraudi, G. J.; Wolcan, E. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 11506.
50. Schweitzer, C.; Shmidt, R. Phisical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen. *Chemical Reviews* **2003**, 103, 1685.
51. Wolfgang, J. G.-U. I. f. P. u. T. C. <http://user.uni-frankfurt.de/~rsch/102-english.html>. (accessed Maio 10, 2011).
52. Grant, D. M.; Harris, R. K. *Encyclopedia of NMR, vol.1.*; John Wiley & Sons: New York, 1996.
53. Günter. *NMR Spectroscopy*; Jonh Wiley & Sons, Ltd, 1980.
54. MLA style: "Press Release: The 1991 Nobel Prize in Chemistry". (accessed Jun 21, 2010).
55. Gil, V. M. S.; Geraldés, C. F. G. C. *Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações*, 2.ed.; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2002.

56. Eaton, D. C. *Laboratory Investigations in Organic chemistry*; Macgraw-Hill Book Company: New York, 1989.
57. Levy, G. C. *Topics in ¹³C Spectroscopy*, ed; Wiley-Interscience: New York.
58. Levy, G. C.; Lichter, R. L.; Nelson, G. L. *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*; Wiley, 1980.
59. Pina, J.; Seixas de Melo, J.; Burrows, H. D.; Galbrecht, F.; Nehls, B. S.; Farrell, T.; Scherf, U. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7185.
60. Ramos, M. L.; Justino, L. L. G.; Branco, A.; Duarte, C. M. G.; Abreu, P. E.; Fonseca, S. M.; Burrows, H. D. NMR, DFT and Luminescence studies of the complexation of Zn(II) with 8-Hydroxyquinoline-5-Sulfonate. *submission* **2011**.
61. Demas, J. N.; Crosby, G. A. The Measurement of Photoluminescence Quantum Yields. A Review. *The Journal of Physical Chemistry* **1971**, *75* (8), 991.
62. de Melo, J. S. . L. M. S. M. K. Photophysical and theoretical studies of naphthalene-substituted oligothiophenes. *Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 5625.
63. Bonreau, R. . I. C. H. G. Molar absorption coefficients of transient species in solution. *Pure Appl Chem* **1991**, *63*, 289.
64. Martí, C. Aromatic ketones as standards for singlet molecular oxygen O₂(¹Δ_{g) photosensitization. Time-resolved photoacoustic and near-IR emission studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1996**, *97*, 11.}
65. Vo-Dinh, T. *Room Temperature Phosphorimetry Chemical, Chemical analysis series*, 1st ed.; John Wiley & Sons: New York, 1994; Vol. 68.
66. Koide, R. K. e. Y. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5730.

6. ANEXOS

6.1 ANEXO I - ESTADO SINGULETO E TRIPLETO

Os termos singuleto e tripleto referem-se à multiplicidade de cada estado electrónico. Por multiplicidade entende-se, de forma simples, o número total de configurações possíveis para os spins dos electrões. Logo, multiplicidade singuleto reflecte que há apenas uma maneira dos spins se ajustarem de modo a ficarem emparelhados por emparelhado entenda-se spin total nulo, enquanto por multiplicidade tripleto entende-se que há três modos distintos de os spins se combinarem de modo desemparelhado, isto é, há três maneiras de o spin total não ser nulo. Na figura 6.1 estão representados as configurações possíveis para o estado singuleto e tripleto.

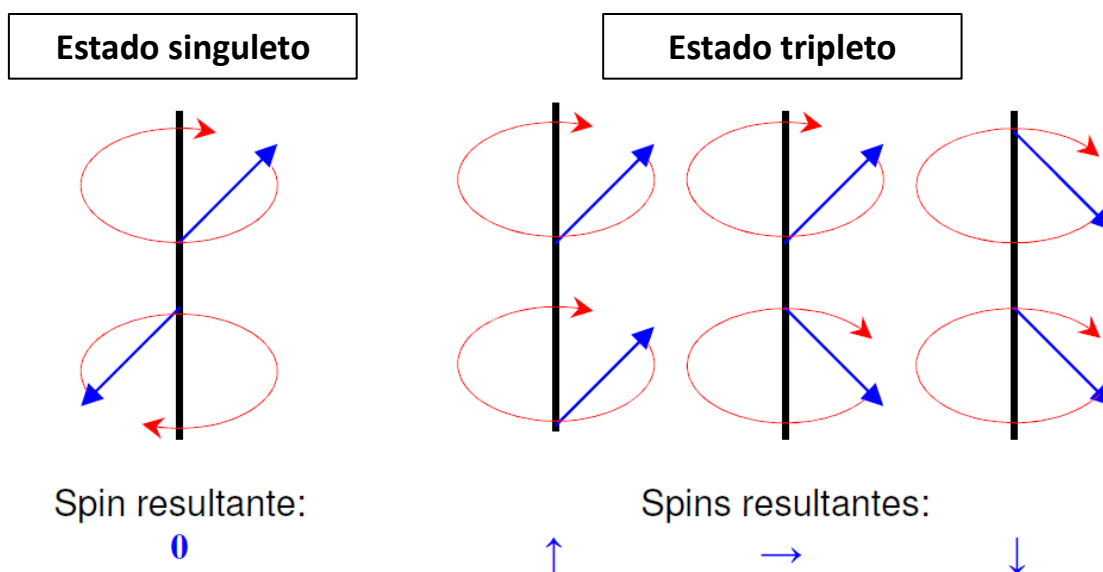


Figura 6.1 - Representação esquemática dos spins electrónicos nas configurações singuleto e tripleto.

Pode então dizer-se que o estado singuleto representa uma configuração com spins antiparalelos e electrões emparelhados, $[\uparrow\downarrow]$, e que o estado tripleto representa uma configuração de spins paralelos e electrões desemparelhados, $[\uparrow\uparrow]$.

A multiplicidade, M , de um estado pode ser calculada pela equação 9:

$$M=2S+1$$

Equação 9

em que S corresponde à soma dos spins dos electrões em estudo. Por exemplo, para a figura 6.1, um dos electrões irá possuir spin $S_1 = +\frac{1}{2}$, e o outro electrão $S_2 = -\frac{1}{2}$, uma vez que os spins são antiparalelos. Então, $S = S_1 + S_2 = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$, resultando $M=1$, que representa a multiplicidade singuleto. Para o caso de spins paralelos (estado tripleto), teríamos $S = S_1 + S_2 = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$, então $M=2 \times 1 + 1 = 3$, ou seja, multiplicidade tripleto.

De destacar que a energia de um determinado estado excitado singuleto é maior que a energia correspondente do estado excitado tripleto, aplicando-se assim a Regra de Hund, que nos diz que o arranjo mais estável dos electrões numa subcamada é aquele que possuir o maior número de spins paralelos, isto é, estados de menor energia.

Na configuração singuleto, $[\uparrow\downarrow]$ [], há forte repulsão entre os spins dos electrões. Já na configuração tripleto, $[\uparrow] [\downarrow]$, como os electrões estão mais afastados um do outro, há menor repulsão, e por conseguinte, um estado de menor energia.

6.2 ANEXO II – DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DO PROTÃO E DO CARBONO NA 8-HQS

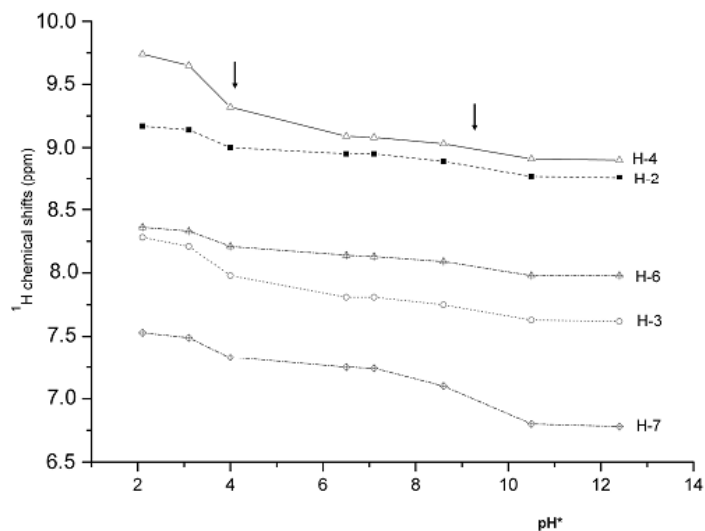


Figura 6.2 – Deslocamentos químicos em função do valor de pH* de RMN de ^1H , de uma solução de 8-HQS, com uma concentração de $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ e em D_2O .

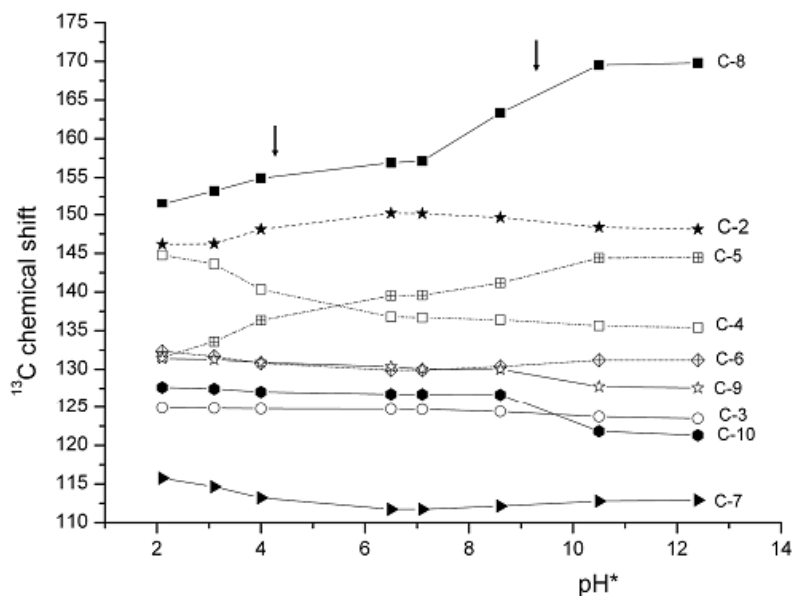


Figura 6.3 - Deslocamentos químicos em função do valor de pH* de RMN de ^{13}C , de uma solução de 8-HQS, com uma concentração de $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ e em D_2O .

6.3 ANEXO III - ESTUDO COMPARATIVO DO SISTEMA DE Al(III)/8-HQS POR RMN DE ^1H E ^{13}C

O estudo do complexo Al(III)/8-HQS por RMN de ^1H e ^{13}C , aqui apresentado, é uma compilação de resultados obtidos ao longo dos dois últimos anos. Estes resultados permitem identificar as condições em que os complexo **a**, **b** e **c** (figura 6.4) predominam

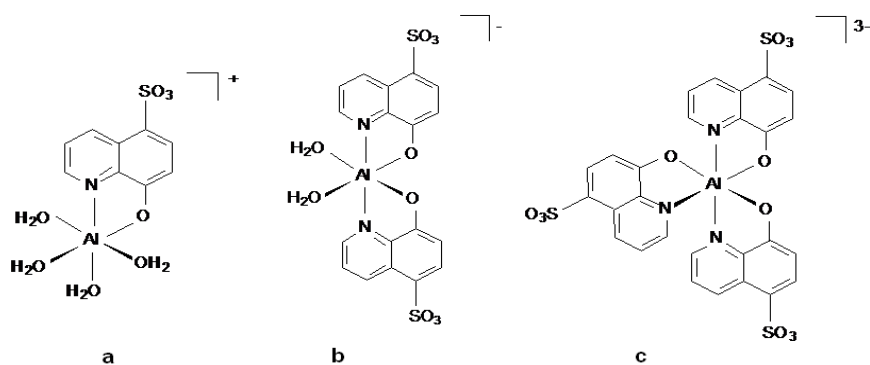


Figura 6.4 – Representação dos complexos de Al/8-HQS, na razão molar: a) 1:1, b) 1:2 e c) 1:3.

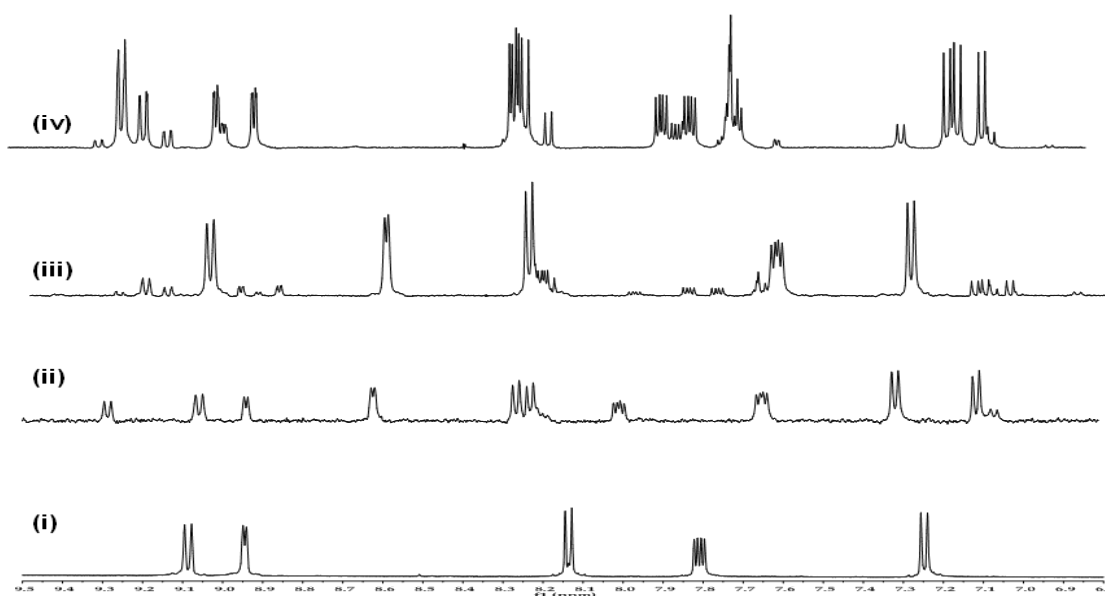


Figura 6.5 – Espectros de RMN ^1H das soluções: i) HQS a 10 mmol.dm⁻³, pH 6; ii) Al(III)/HQS 10:10 mmol.dm⁻³, pH 4; iii) Al(III)/HQS 3.3:10 mmol.dm⁻³, pH 4; iv) Al(III)/HQS 2.5:7.5 mmol.dm⁻³, pH6, a uma temperatura de 298 K.

Tabela 6.1 – Parâmetros^{a)} obtidos no espectro de RMN ¹H para o complexo Al(III)/8-HQS, a 298 K.

Al(III)/8-HQS	H-2	H-3	H-4	H-6	H-7	J _{2,3}	J _{3,4}	J _{2,4}	J _{6,7}
complexo a^{b)}									
(pH* 2.7)									
δ	8.94	8.00	9.29	8.23	7.10	4.9	8.5	1.2	8.2
Δδ	-0.20	-0.21	-0.36	-0.10	-0.39				
complexo b^{c)}									
(pH* 4.0)									
δ	8.62	7.65	9.06	8.27	7.31	4.4	8.6	1.2	8.2
Δδ	-0.38	-0.33	-0.26	0.06	-0.02				
complexo c^{d)}									
(pH* 6.5)									
δ_I	7.69	7.69	9.22	8.24	7.06	4.9	8.7	1.2	8.3
Δδ	-1.26	-0.12	0.13	0.10	-0.19				
δ_{II}	8.97	7.87	9.21	8.20	7.12	4.8	8.7	1.2	8.3
Δδ	0.02	0.06	0.12	0.06	-0.13				
δ_{III}	8.89	7.80	9.18	8.22	7.13	4.8	8.8	1.2	8.3
Δδ	-0.06	-0.01	0.09	0.08	-0.12				

a) Valores de δ em ppm, relativamente ao Me₄Si, usando com referencia interna o *tert*-butanol (δH=1.3); os valores de J em Hz.

b) Solução de Al(III)/8-HQS com uma concentração de 10:10 mmol.dm⁻³

c) Solução de Al(III)/8-HQS com uma concentração de 5:10 mmol.dm⁻³

d) Solução de Al(III)/8-HQS com uma concentração de 2.5:7.5 mmol.dm⁻³

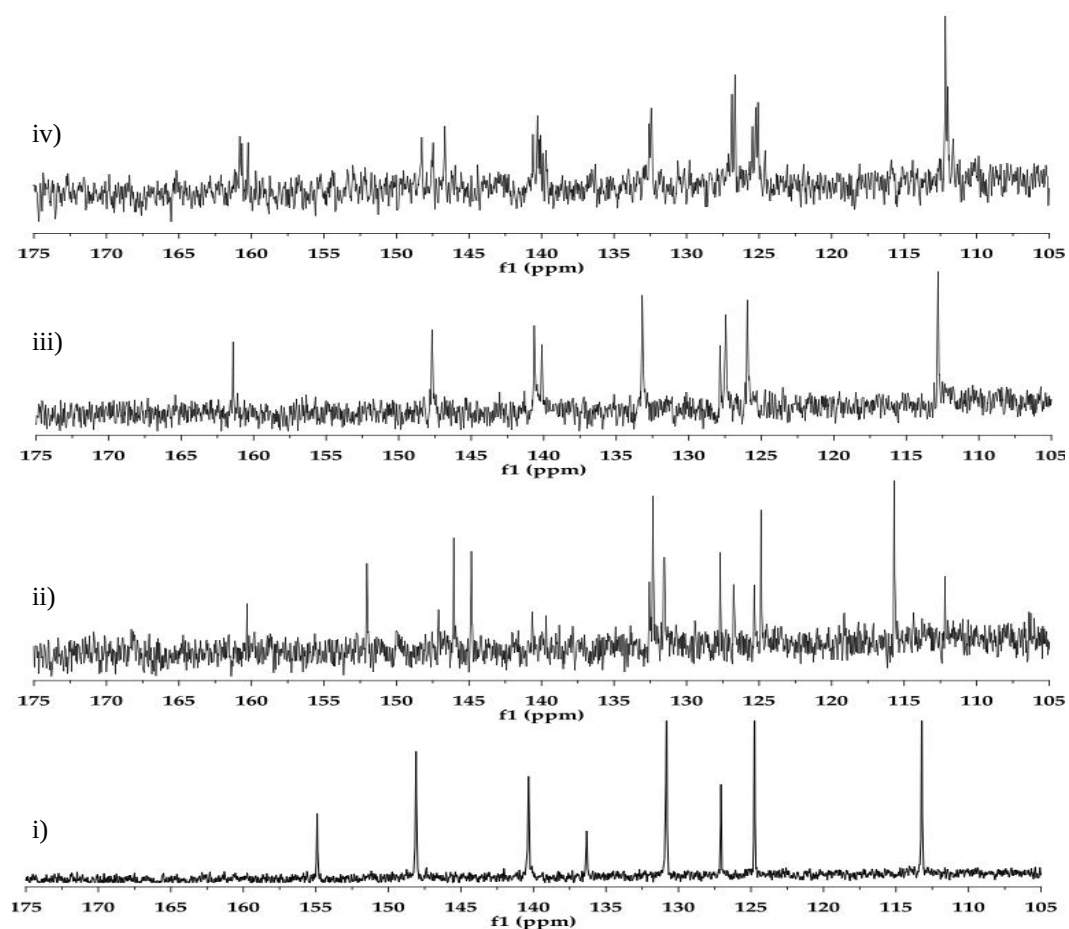


Figura 6.6 – Espectros de RMN ^{13}C das soluções: i) HQS a $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH 4; ii) $\text{Al(III)/HQS } 10:10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH 4; iii) $\text{Al(III)/HQS } 3.3:10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH 4; iv) $\text{Al(III)/HQS } 2.5:7.5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH 6, a uma temperatura de 298 K.

Tabela 6.2 – Parâmetros^{a)} obtidos no espectro de RMN ¹³C para o complexo Al(III)/8-HQS, a 298 K.

Al(III)/8-HQS	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
complexo a^{b)}									
(pH* 2.7)									
δ	147.10	125.34	140.65	139.69	132.56	112.19	160.30	126.77	126.77
Δδ	0.93	0.41	-4.11	8.11	0.23	-3.54	8.35	-4.47	-0.89
complexo b^{c)}									
(pH* 5.0)									
Δ	147.70	125.97	140.65	140.13	133.21	112.82	161.53	127.45	127.85
Δδ	-0.39	1.22	0.31	3.80	2.40	-0.40	6.62	-3.36	0.78
complexo e^{d)}									
(pH* 6.0)									
δ_I	146.71	125.22	140.29	132.41	132.41	112.26	160.95	140.15	127.01
Δδ	3.48	0.51	3.50	-7.14	2.50	0.53	4.04	9.80	0.23
δ_{II}	148.58	125.40	140.73	132.44	132.44	112.44	160.79	140.06	126.80
Δδ	-1.61	0.69	3.94	-7.11	2.53	0.71	3.88	9.71	0.02
δ_{III}	148.05	125.57	140.42	132.58	132.58	112.18	160.37	139.91	126.80
Δδ	-2.14	0.86	3.63	-6.97	2.67	0.45	3.46	9.56	0.02

e) Valores de δ em ppm, relativamente ao Me₄Si, usando com referência interna o *tert*-butanol (δH=1.3); os valores de *J* em Hz.

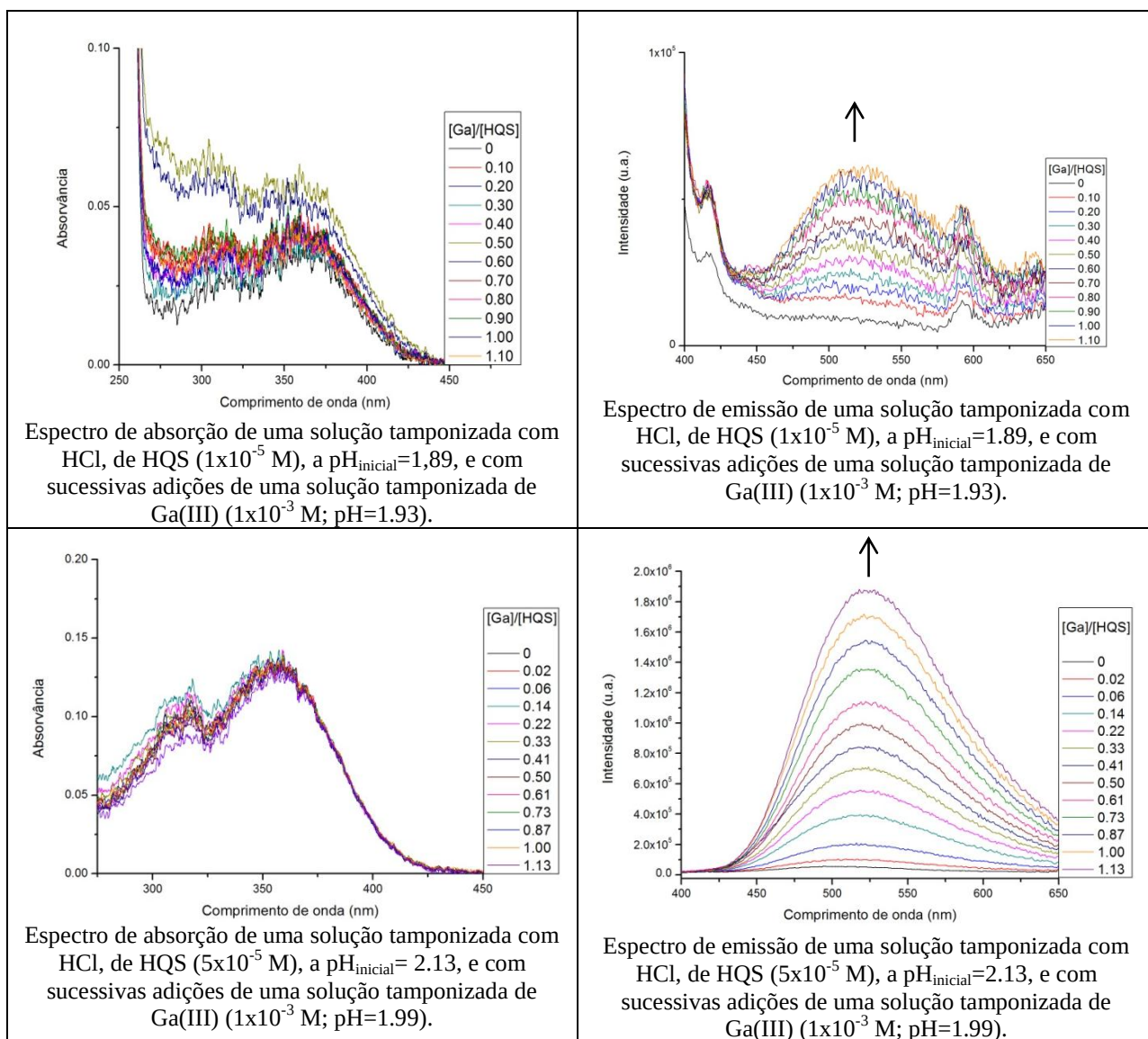
f) Solução de Al(III)/8-HQS com uma concentração de 10:10 mmol.dm⁻³

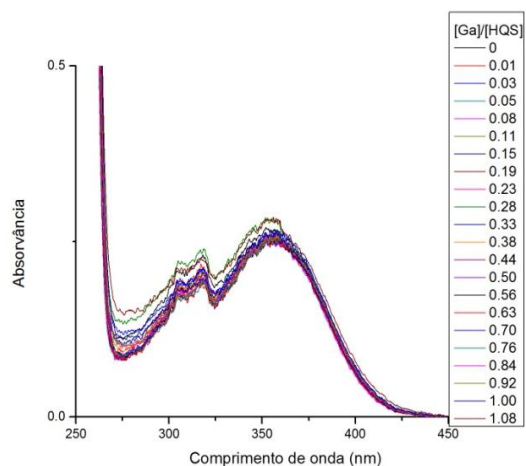
g) Solução de Al(III)/8-HQS com uma concentração de 5:10 mmol.dm⁻³

h) Solução de Al(III)/8-HQS com uma concentração de 2.5:7.5 mmol.dm⁻³

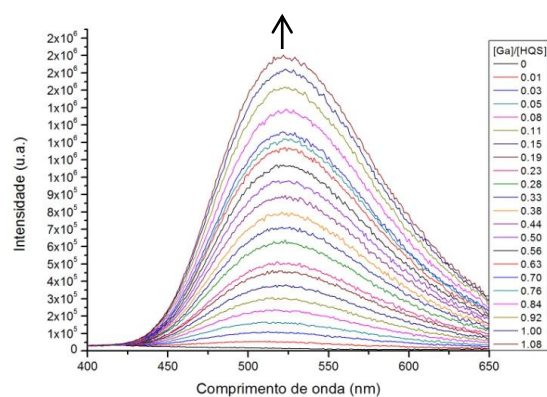
6.3. ANEXO IV – COMPLEXO Ga(III)/HQS

Tampão HCl com um valor de pH de aproximadamente 2.

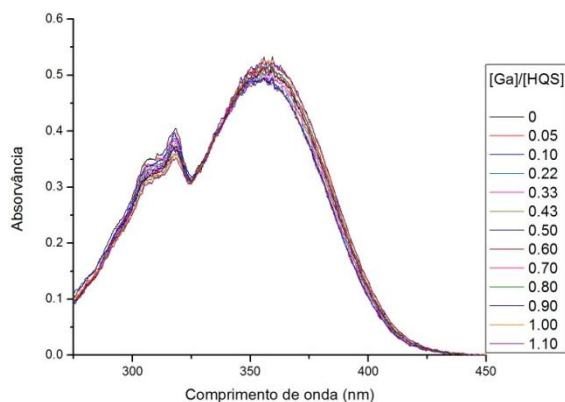




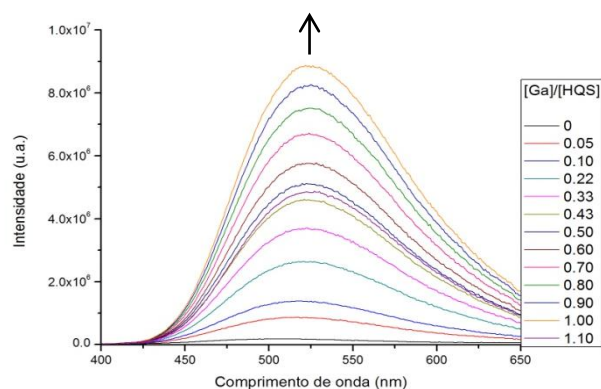
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (1×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=1.89$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH}=1.93$).



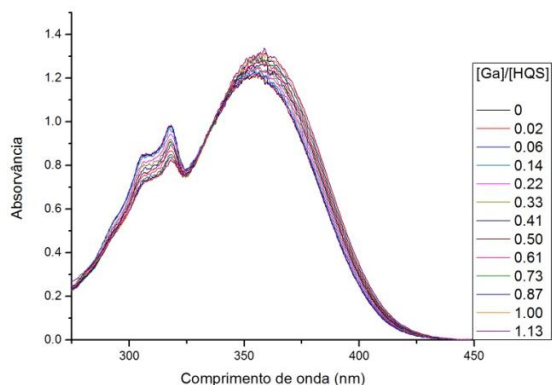
Espectro de emissão de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (1×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=1.89$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH}=1.93$).



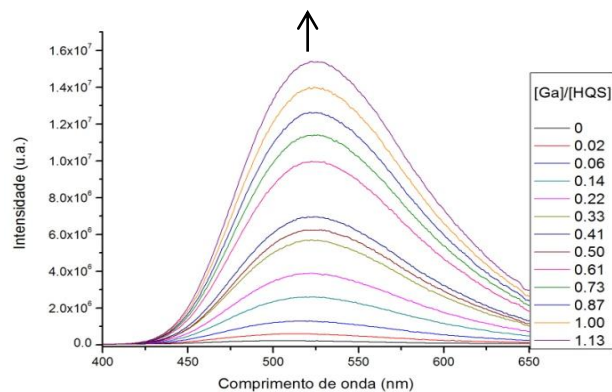
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (2×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=2.01$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=1.99$).



Espectro de emissão de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (2×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=2.01$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=1.99$).

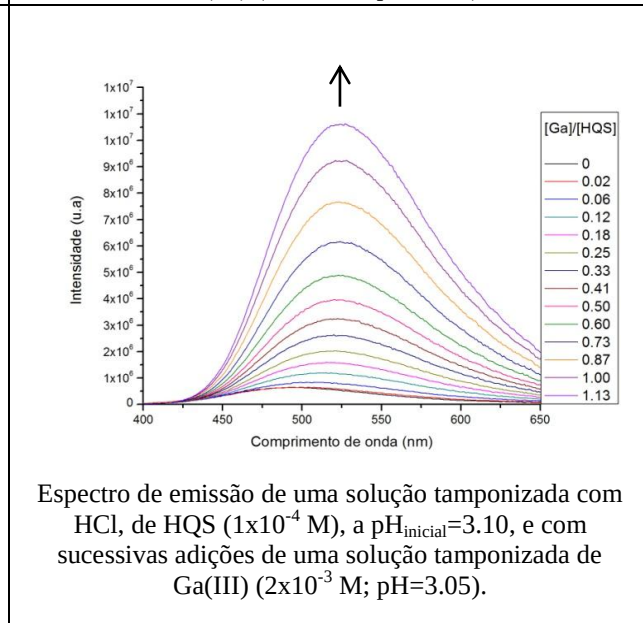
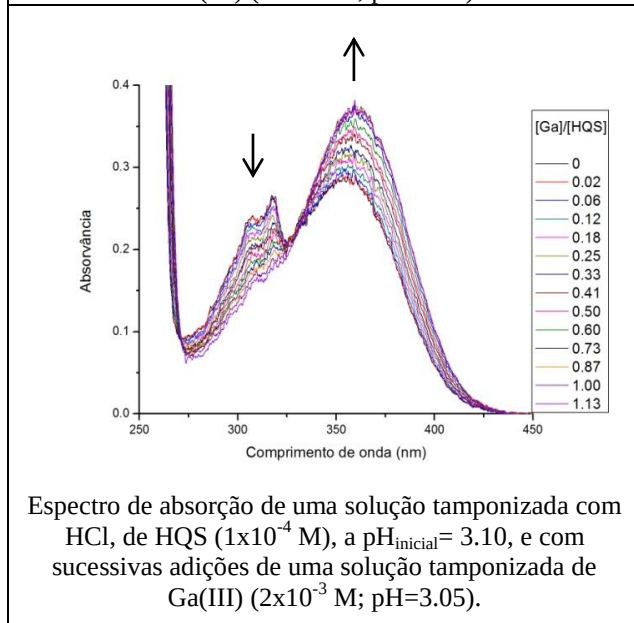
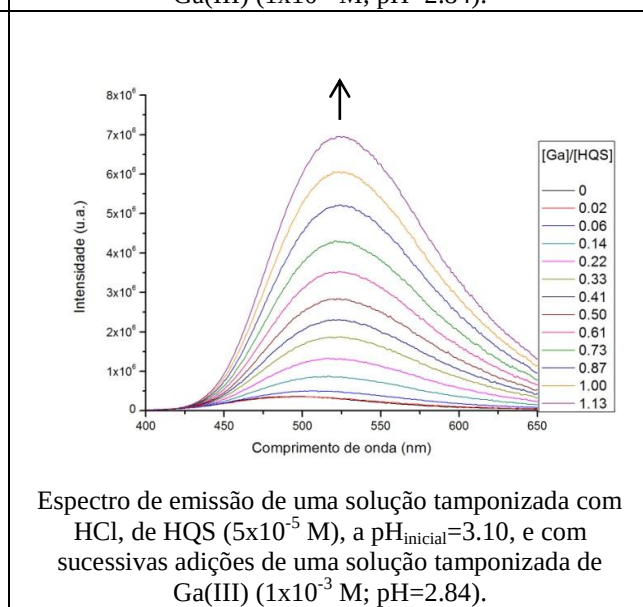
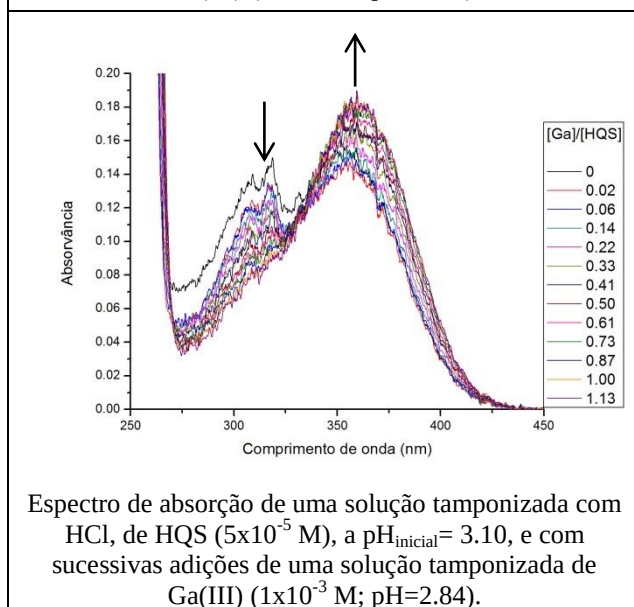
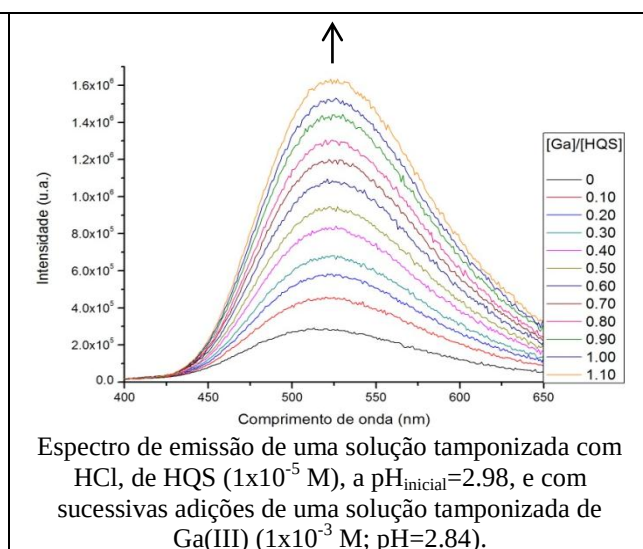
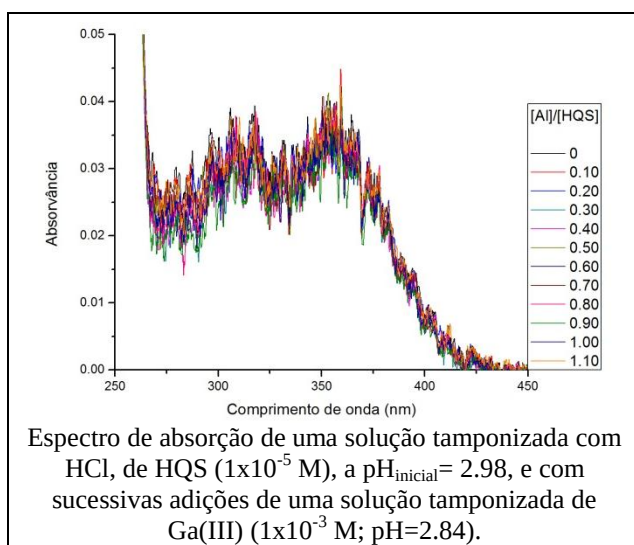


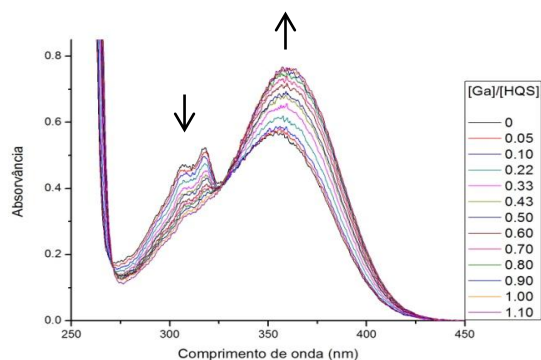
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (5×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=1.97$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=1.99$).



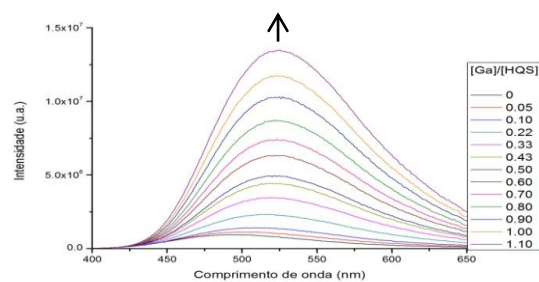
Espectro de emissão de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (5×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=1.97$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=1.99$).

Tampão HCl com um valor de pH de aproximadamente 3.

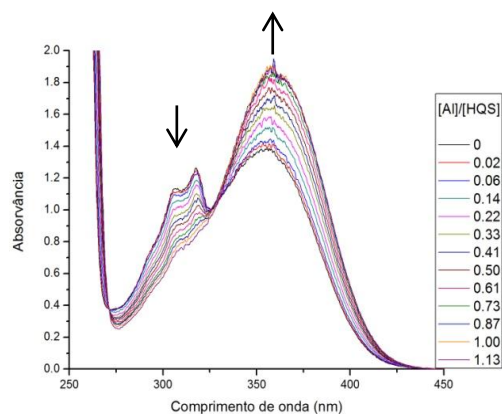




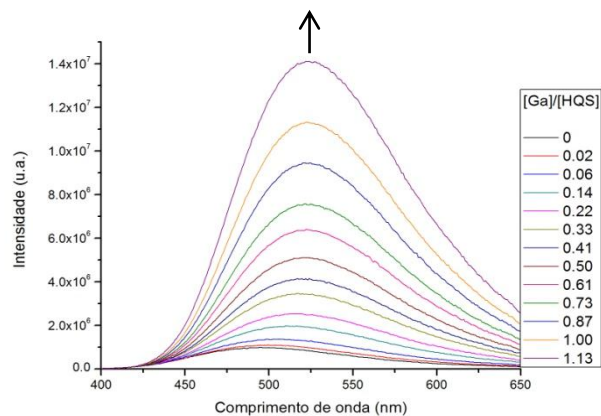
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (2×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=3.11$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=2.84$).



Espectro de emissão de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (2×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=3.11$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=2.84$).

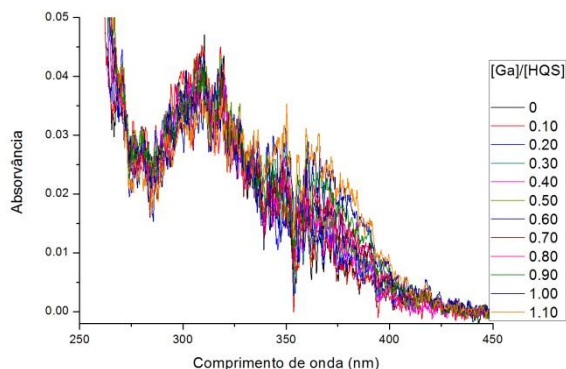


Espectro de absorção de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (5×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=3.10$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=2.84$).

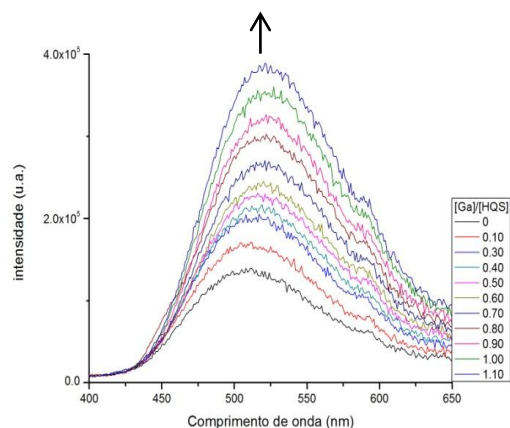


Espectro de emissão de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (5×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=3.10$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=2.84$).

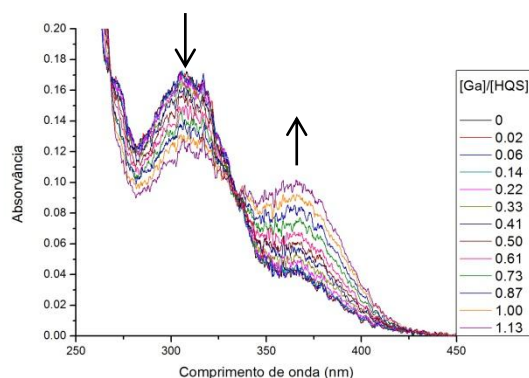
Tampão CH_3COOH com um valor de pH de aproximadamente 4.



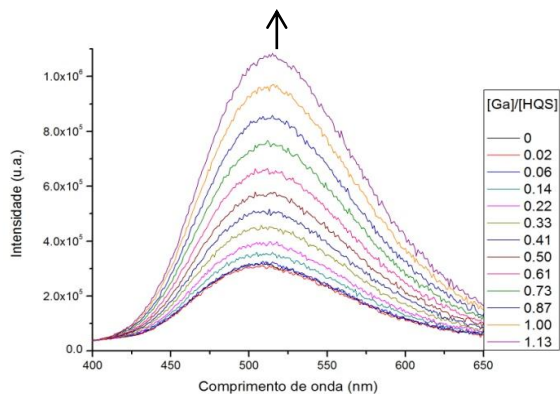
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (1×10^{-5} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=3.56$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH}=3.55$).



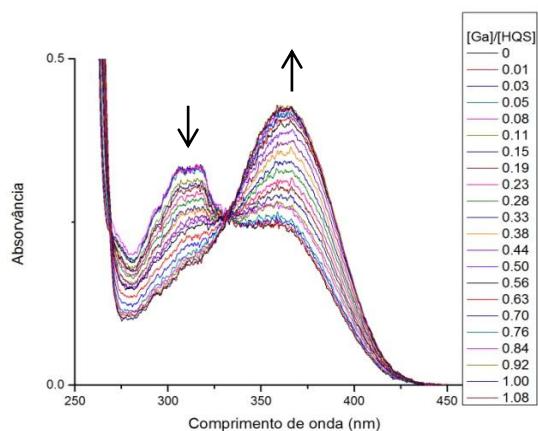
Espectro de emissão de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (1×10^{-5} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=3.56$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III), (1×10^{-3} M; $\text{pH}=3.55$).



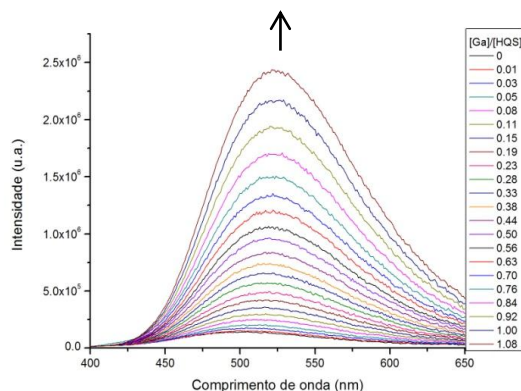
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (5×10^{-5} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.34$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH}=3.99$).



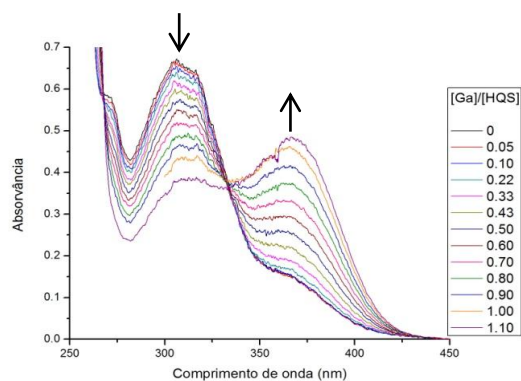
Espectro de emissão de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (5×10^{-5} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.34$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III), (1×10^{-3} M; $\text{pH}=3.99$).



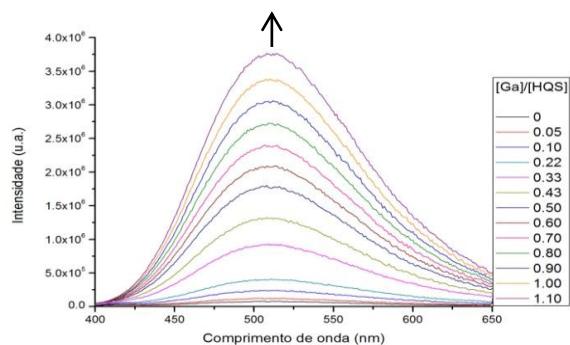
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (1×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=3.65$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH}=3.55$).



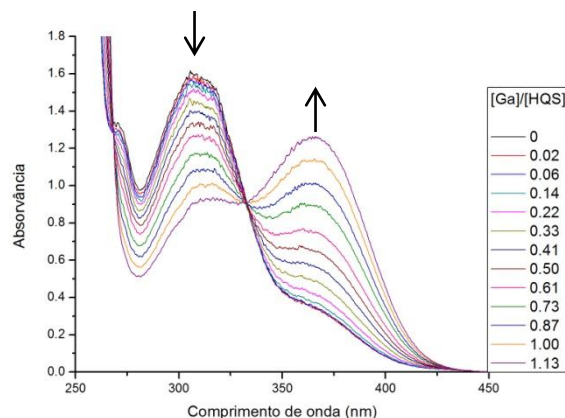
Espectro de emissão de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (1×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=3.65$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH}=3.55$).



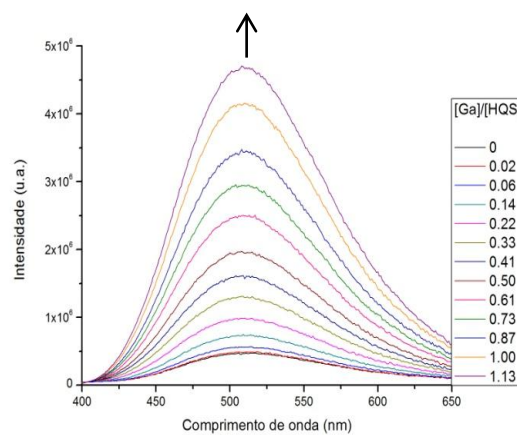
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (2×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.35$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=3.99$).



Espectro de emissão de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (2×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.35$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III), (1×10^{-2} M; $\text{pH}=3.99$).

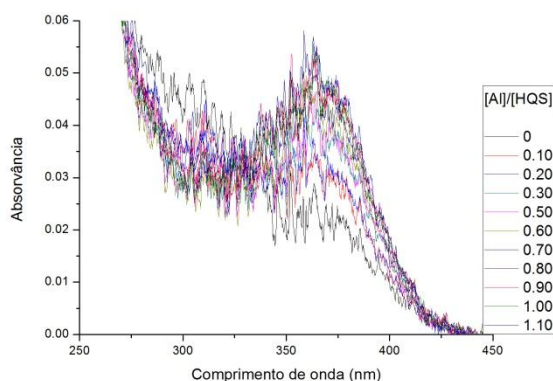


Espectro de absorção de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (5×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.35$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=3.99$).

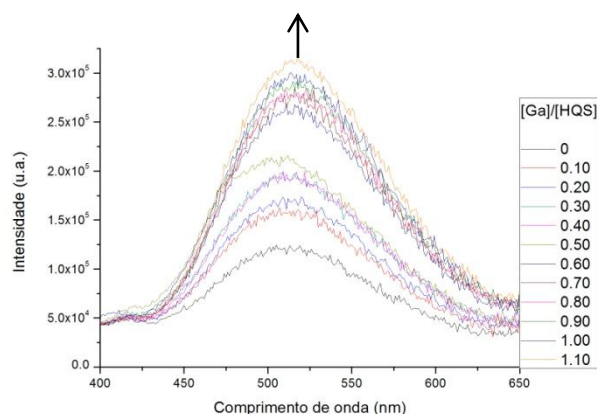


Espectro de emissão de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (5×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.35$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III), (1×10^{-2} M; $\text{pH}=3.99$).

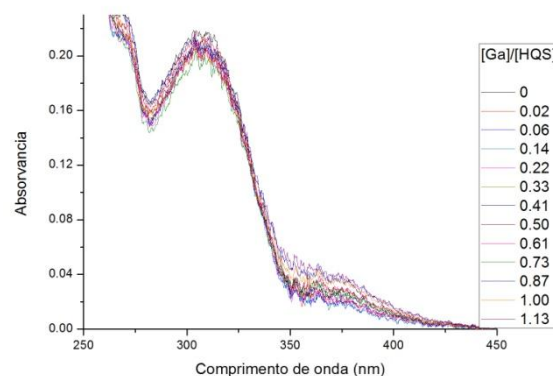
Tampão CH_3COOH com um valor de pH de aproximadamente 5.



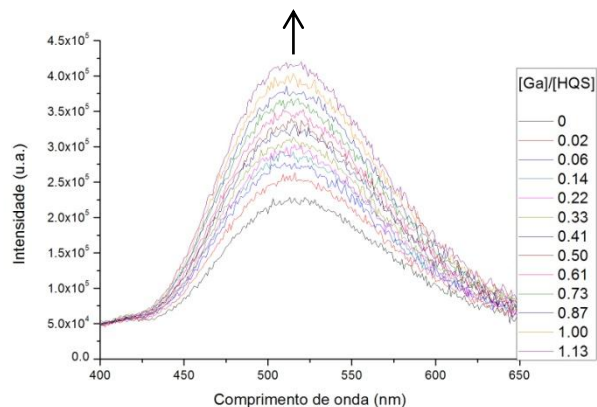
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (1×10^{-5} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=5.19$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH}=5.13$).



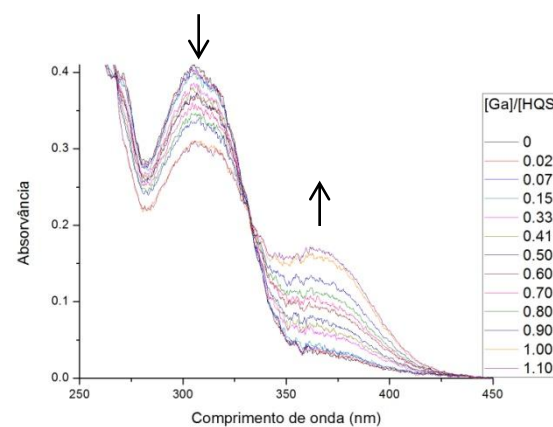
Espectro de emissão de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (1×10^{-5} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=5.19$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III), (1×10^{-3} M; $\text{pH}=5.13$).



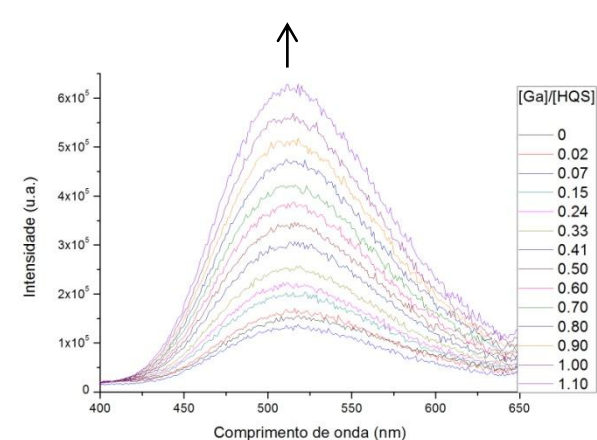
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (5×10^{-5} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=5.19$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH}=5.13$).



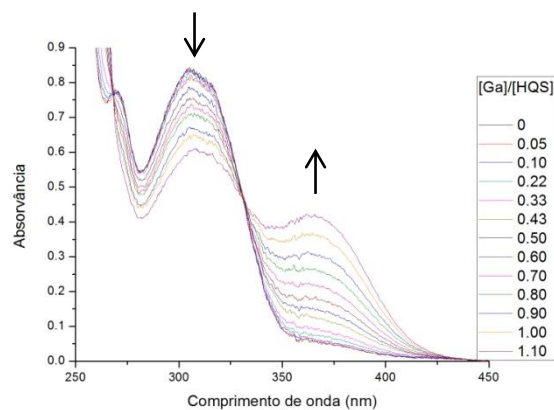
Espectro de emissão de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (5×10^{-5} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=5.19$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III), (1×10^{-3} M; $\text{pH}=5.13$).



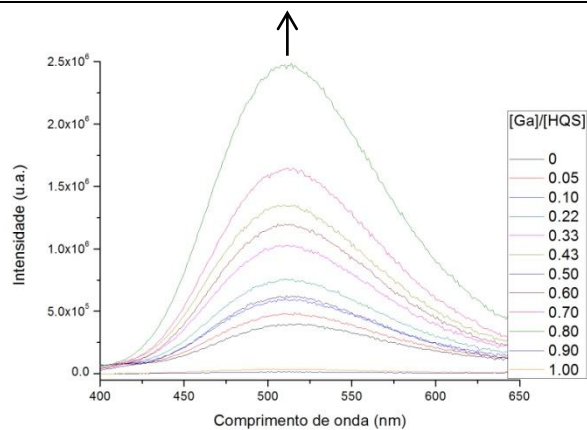
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (1×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.98$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III) (2×10^{-3} M; $\text{pH}=5.10$).



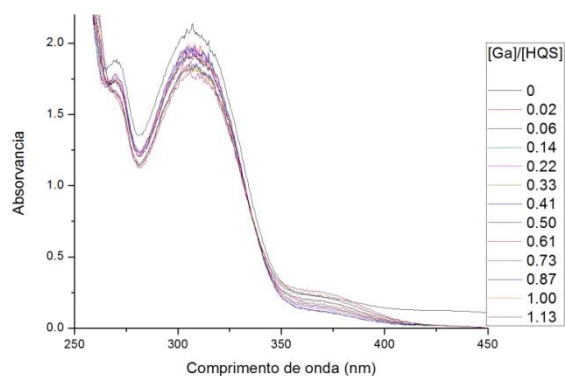
Espectro de emissão de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (1×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.98$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III) (2×10^{-3} M; $\text{pH}=5.10$).



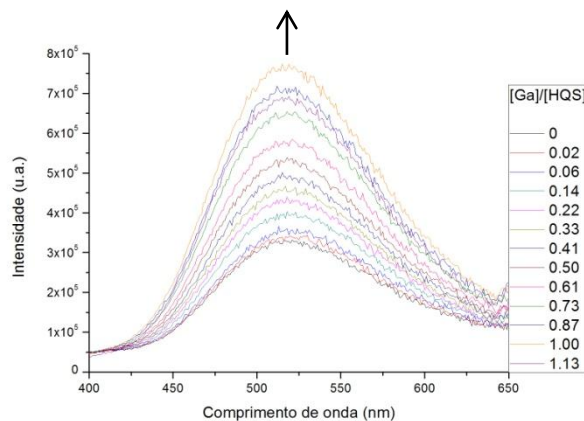
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=5.05$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III) ($1 \times 10^{-2} \text{ M}$; $\text{pH}=5.13$).



Espectro de emissão de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=5.05$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III), ($1 \times 10^{-2} \text{ M}$; $\text{pH}=5.13$).

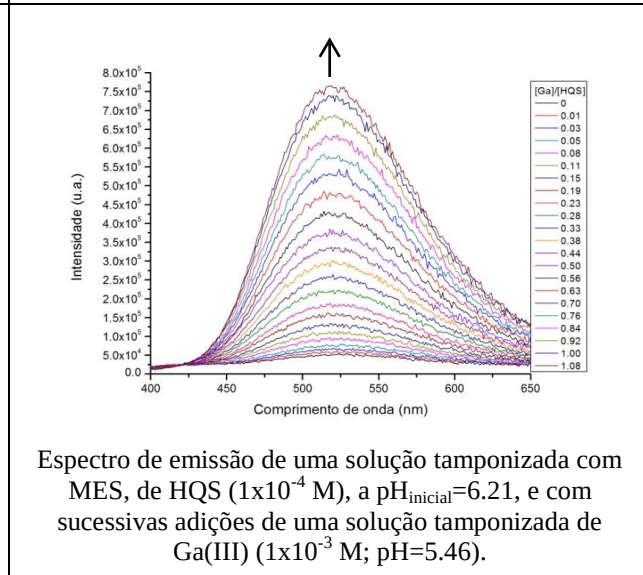
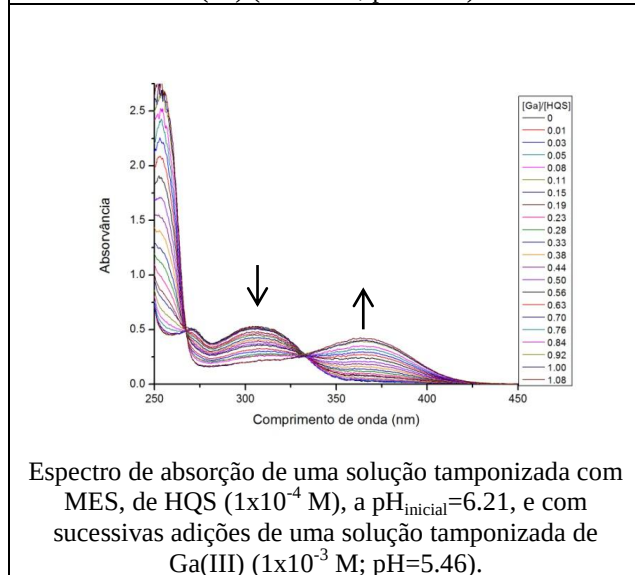
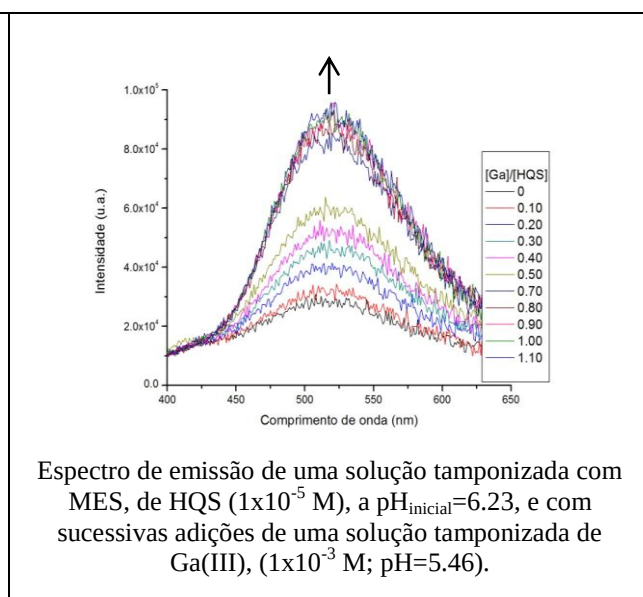
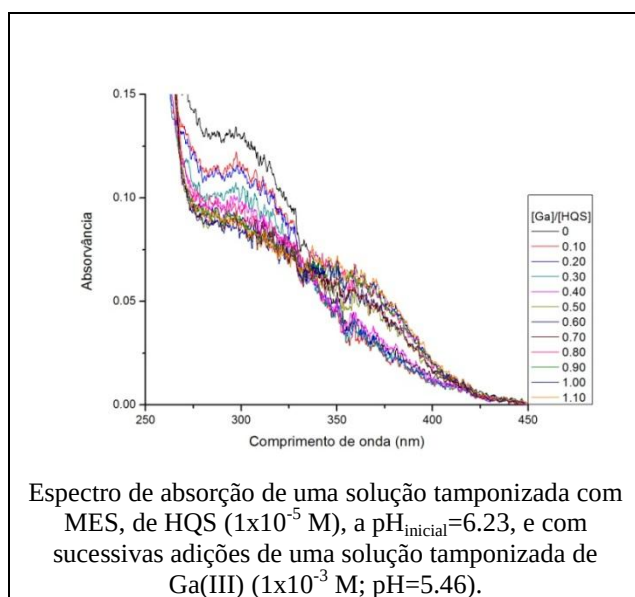


Espectro de absorção de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=5.08$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III) ($1 \times 10^{-2} \text{ M}$; $\text{pH}=5.13$).



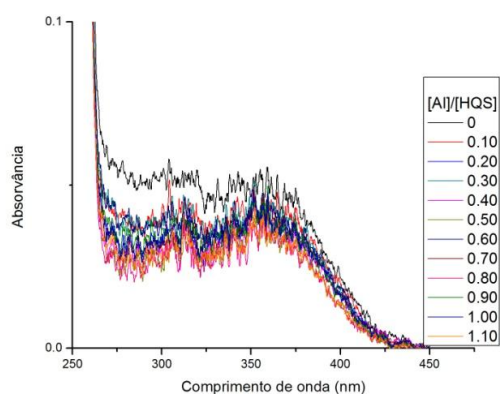
Espectro de emissão de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=5.08$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Ga(III), ($1 \times 10^{-2} \text{ M}$; $\text{pH}=5.13$).

Tampão MES com um valor de pH de aproximadamente 6.

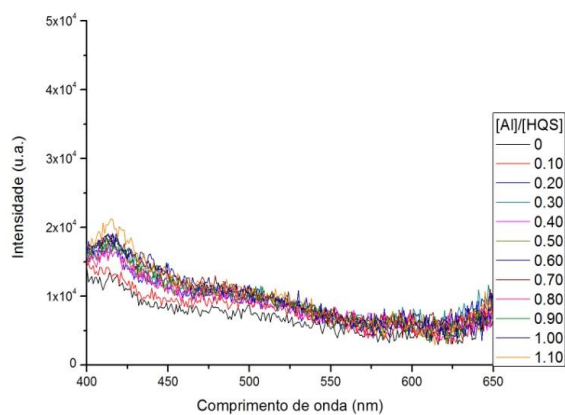


6.5 ANEXO V – COMPLEXO AL(III)/HQS

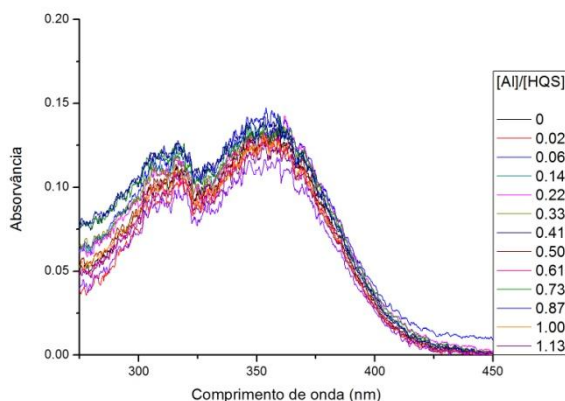
Tampão HCl com um valor de pH de aproximadamente 2.



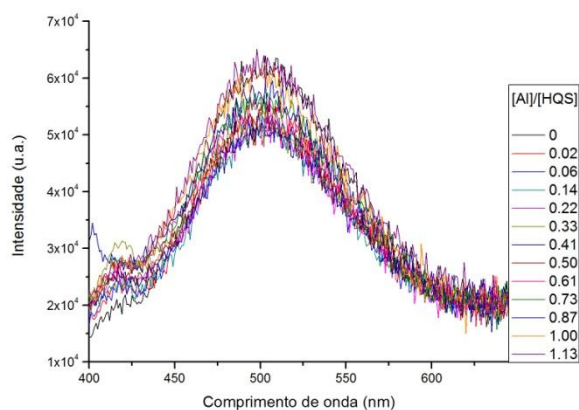
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (1×10^{-5} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=1.91$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH}=1.89$).



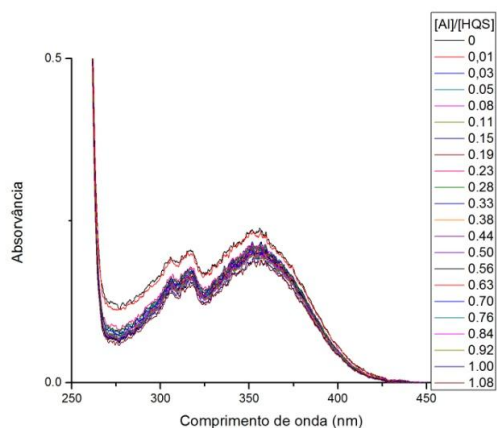
Espectro de emissão de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (1×10^{-5} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=1.91$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH}=1.89$).



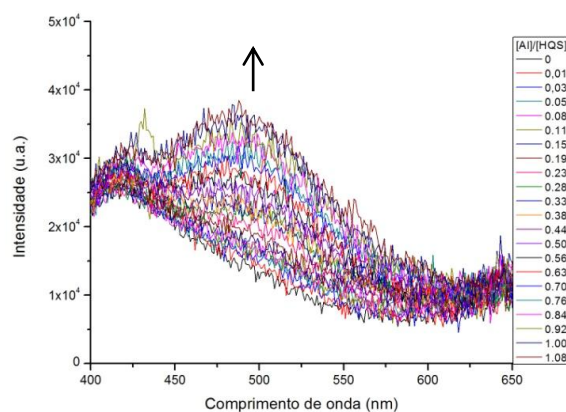
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (5×10^{-5} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=2.09$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH}=2.02$).



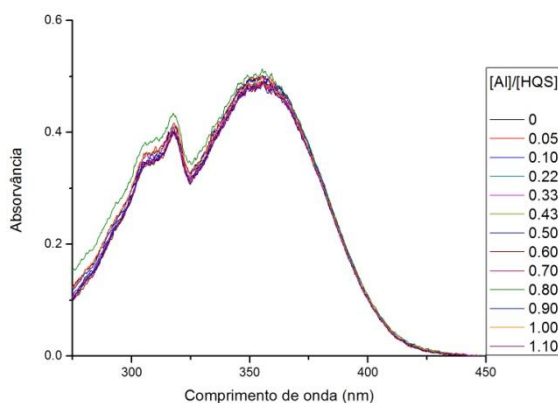
Espectro de emissão de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (5×10^{-5} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=2.09$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH}=2.02$).



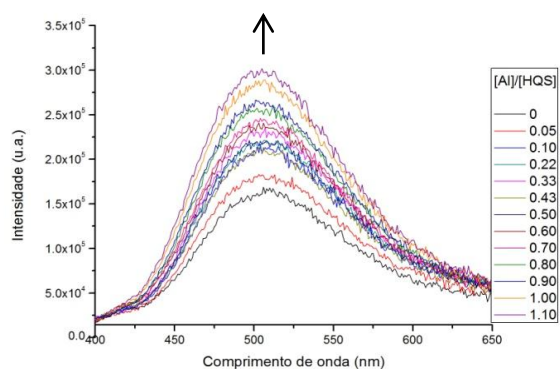
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (1×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=1.87$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH}=1.89$).



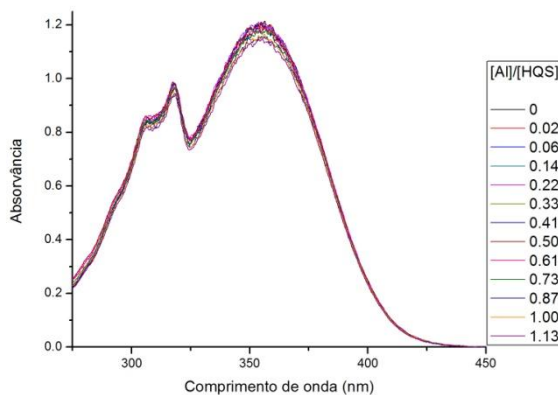
Espectro de emissão de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (1×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=1.87$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH}=1.89$).



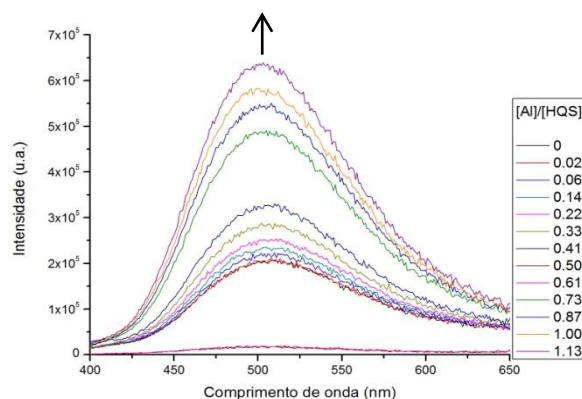
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (2×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=2.00$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=2.02$).



Espectro de emissão de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (2×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=2.00$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=2.02$).

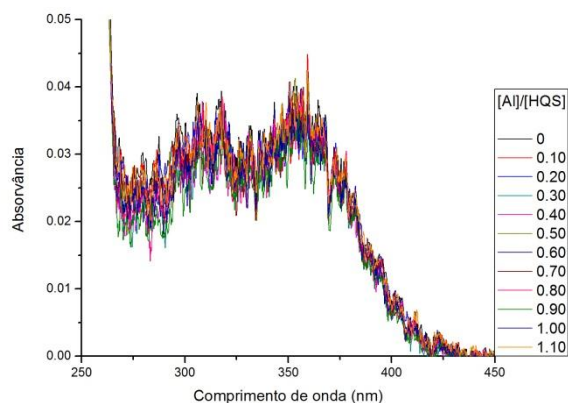


Espectro de absorção de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (5×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=2.02$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=2.02$).

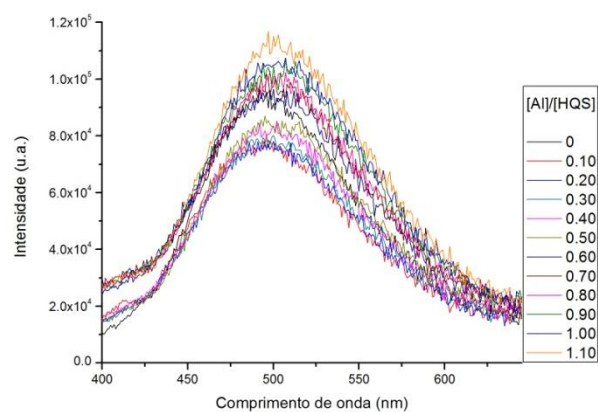


Espectro de emissão de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (5×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=2.02$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=2.02$).

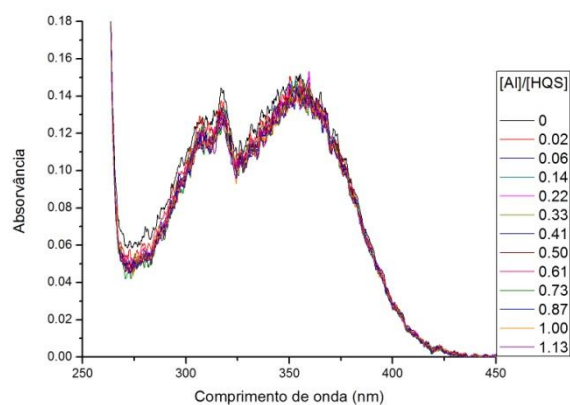
Tampão HCl com um valor de pH de aproximadamente 3.



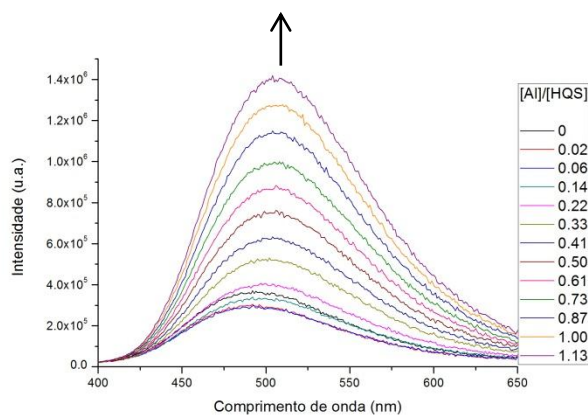
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (1×10^{-5} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3.07$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH} = 3.15$).



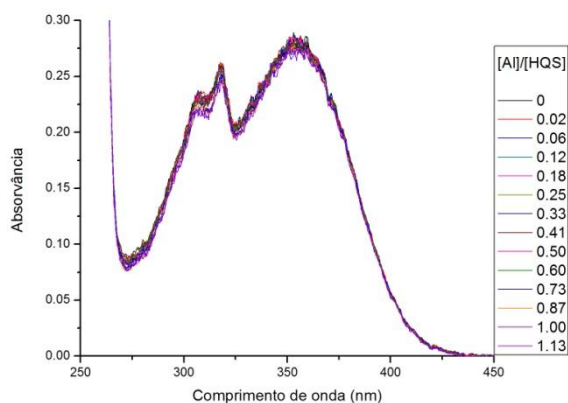
Espectro de emissão de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (1×10^{-5} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3.07$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH} = 3.15$).



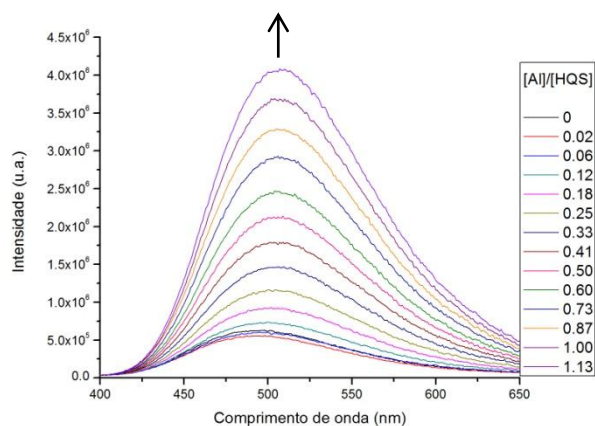
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (5×10^{-5} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3.10$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH} = 3.15$).



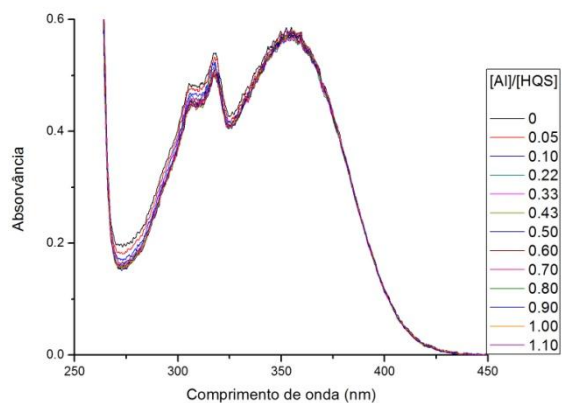
Espectro de emissão de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (5×10^{-5} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3.10$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH} = 3.15$).



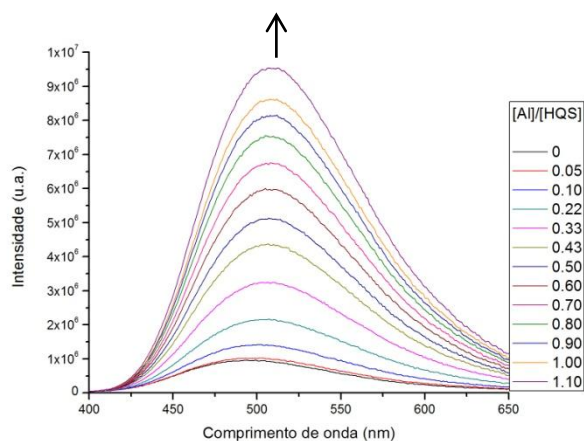
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (1×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=3.10$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (2×10^{-3} M; $\text{pH}=3.21$).



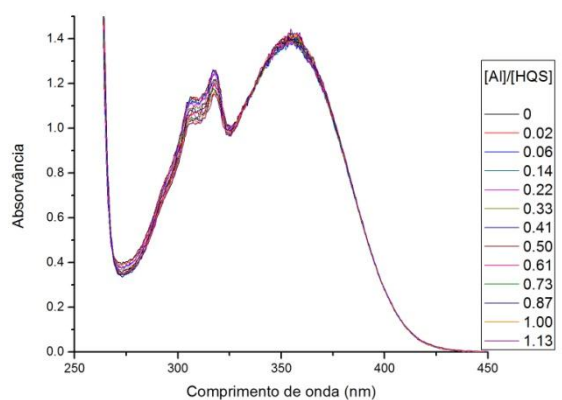
Espectro de emissão de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (1×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=3.10$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (2×10^{-3} M; $\text{pH}=3.21$).



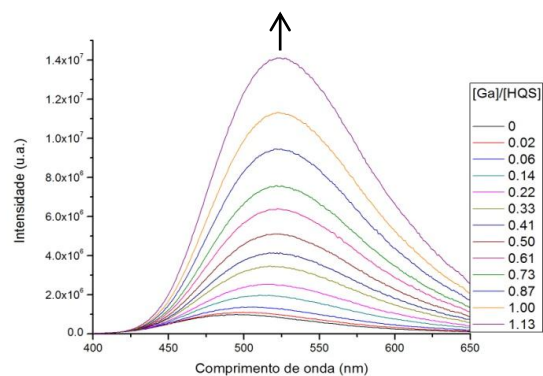
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (2×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=3.11$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=3.05$).



Espectro de emissão de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (2×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=3.11$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=3.05$).

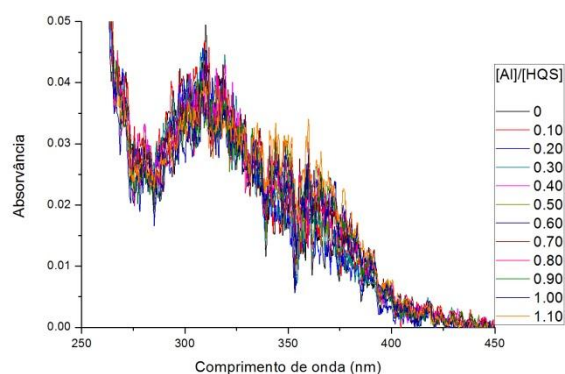


Espectro de absorção de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (5×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=3.10$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=3.05$).

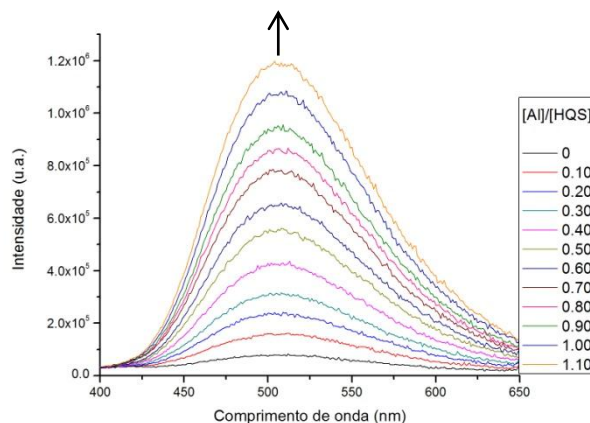


Espectro de emissão de uma solução tamponizada com HCl, de HQS (5×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=3.10$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=3.05$).

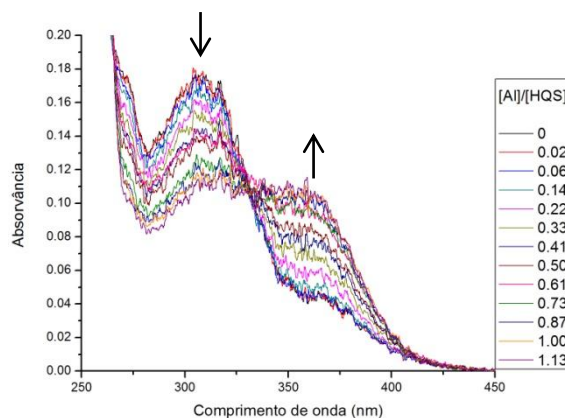
Tampão CH_3COOH com um valor de pH de aproximadamente 4.



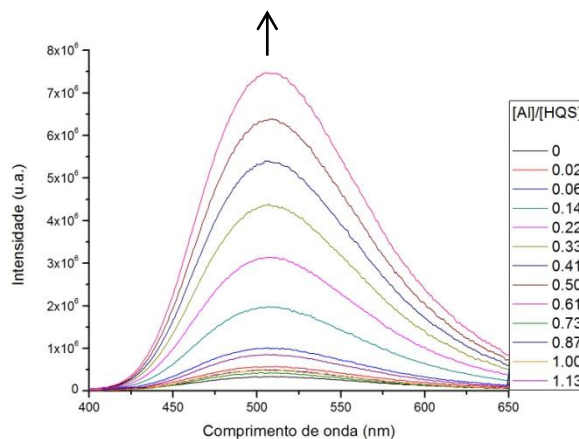
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (1×10^{-5} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=3.68$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH}=3.67$).



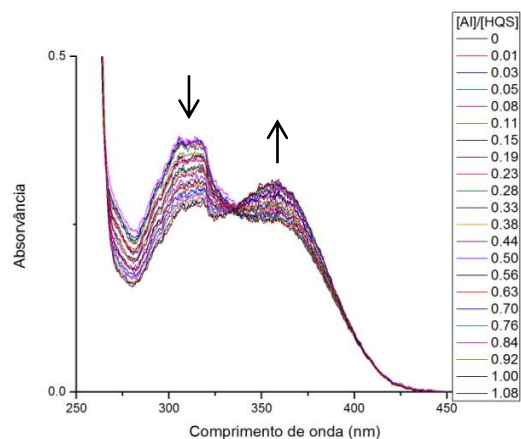
Espectro de emissão de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (1×10^{-5} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=3.68$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH}=3.67$).



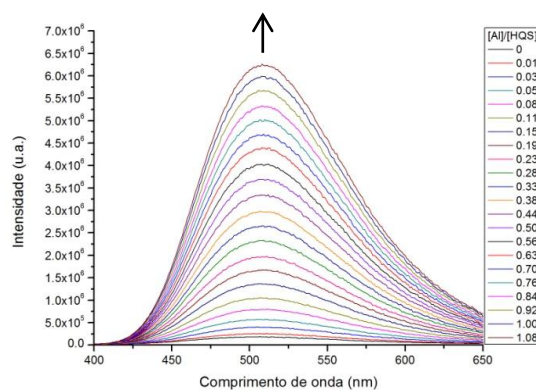
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (5×10^{-5} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.30$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH}=4.36$).



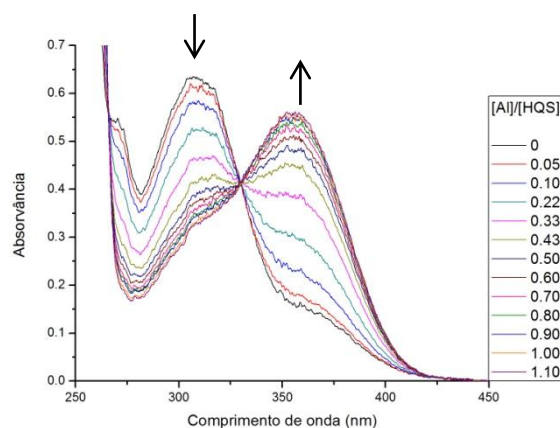
Espectro de emissão de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (5×10^{-5} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.30$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH}=4.36$).



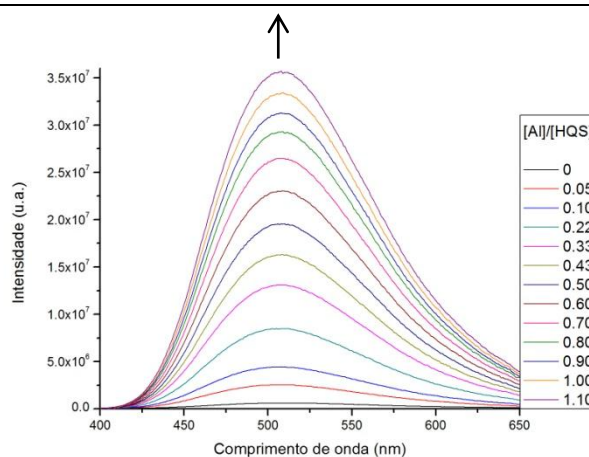
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (1×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=3.69$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH}=3.67$).



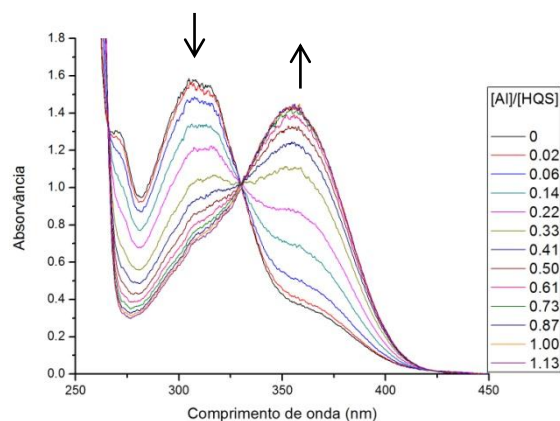
Espectro de emissão de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (1×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=3.69$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH}=3.67$).



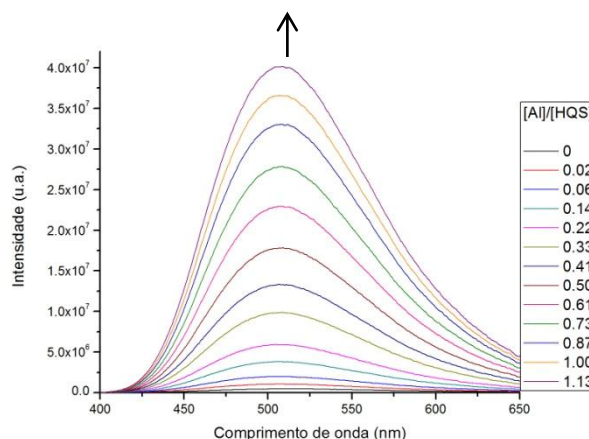
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (2×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.39$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=4.07$).



Espectro de emissão de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (2×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.39$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=4.07$).

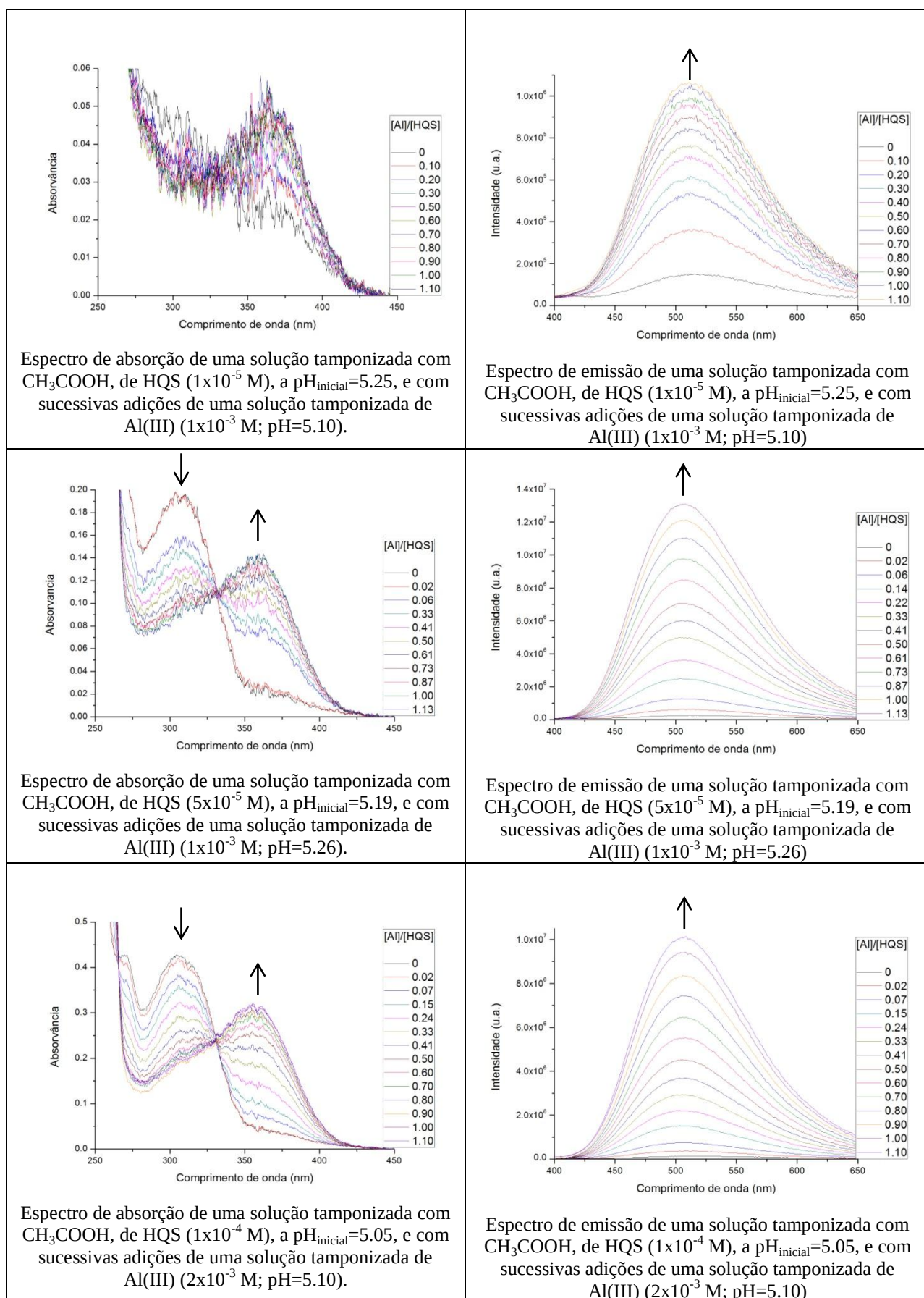


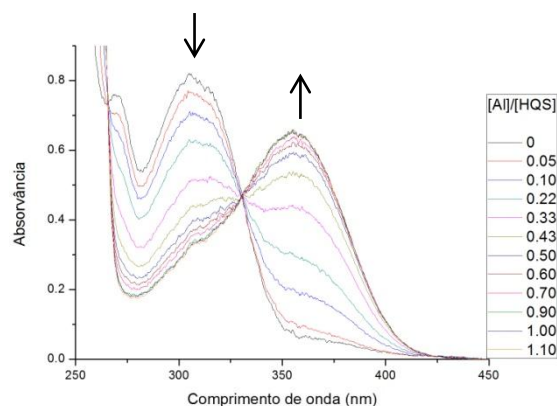
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (5×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.30$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=4.07$).



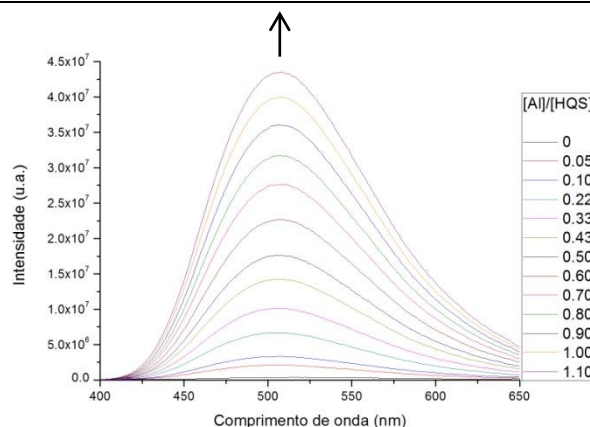
Espectro de emissão de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (5×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=4.30$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=4.07$).

Tampão CH_3COOH com um valor de pH de aproximadamente 5.

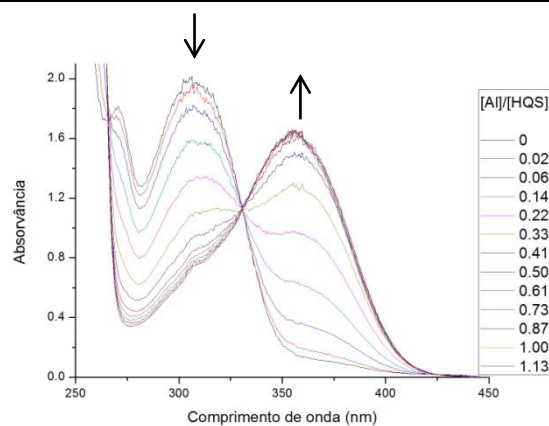




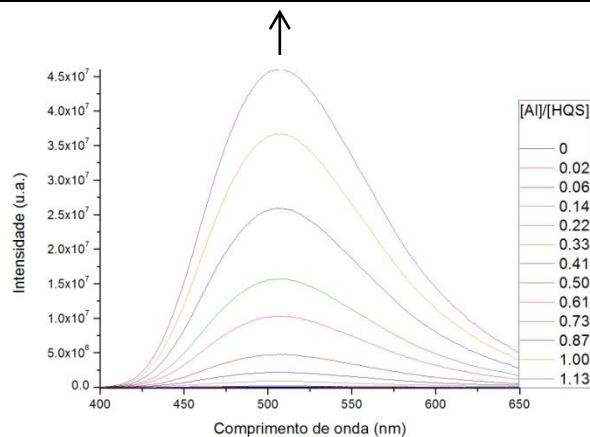
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (2×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=5.02$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=4.92$).



Espectro de emissão de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (2×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=5.02$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=4.92$).

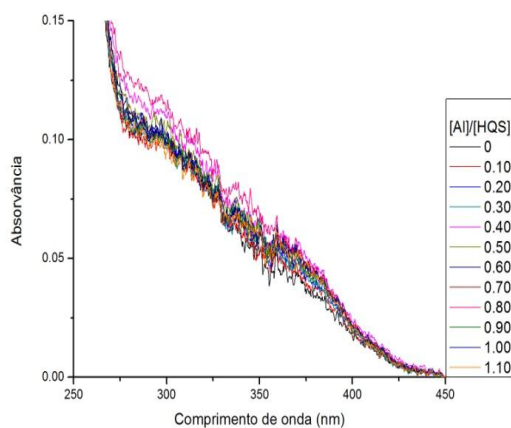


Espectro de absorção de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (5×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=5.01$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=4.92$).

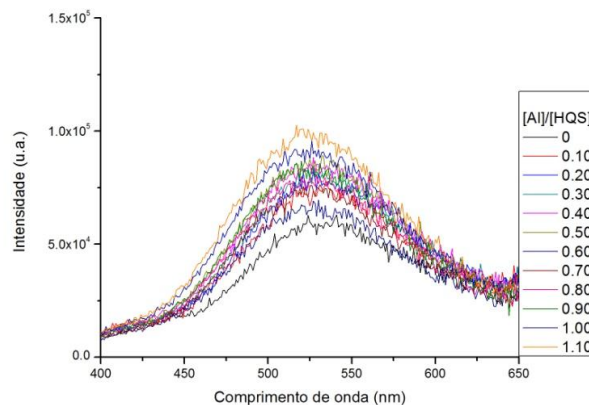


Espectro de emissão de uma solução tamponizada com CH_3COOH , de HQS (5×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=5.01$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-2} M; $\text{pH}=4.92$).

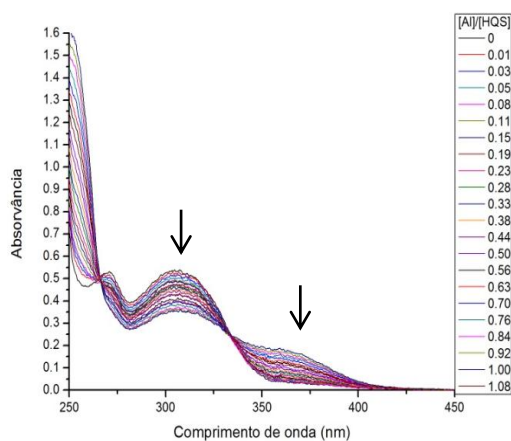
Tampão MES com um valor de pH de aproximadamente 6.



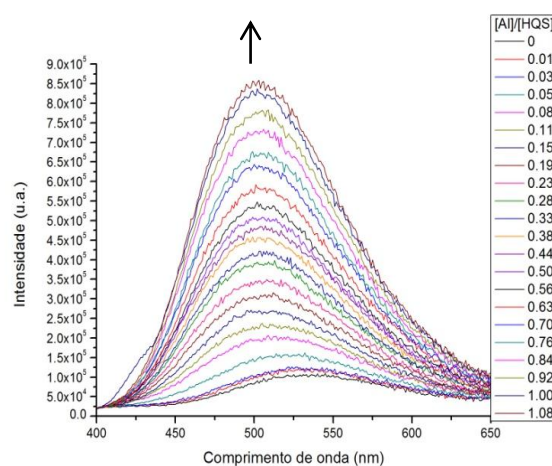
Espectro de absorção de uma solução tamponizada com MES, de HQS (1×10^{-5} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=6.00$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH}=5.46$).



Espectro de emissão de uma solução tamponizada com MES, de HQS (1×10^{-5} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=6.00$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH}=5.46$).



Espectro de absorção de uma solução tamponizada com MES, de HQS (1×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=6.00$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH}=5.46$).



Espectro de emissão de uma solução tamponizada com MES, de HQS (1×10^{-4} M), a $\text{pH}_{\text{inicial}}=6.00$, e com sucessivas adições de uma solução tamponizada de Al(III) (1×10^{-3} M; $\text{pH}=5.46$).