

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Daniela Pletsch

**SÍNTESE DE UM SILSESQUIOXANO DERIVADO DO ÁCIDO  
TEREFTÁLICO E SEU USO NA PREPARAÇÃO DE HÍBRIDOS ORGÂNICO-  
INORGÂNICO FLUORESCENTES**

Prof. Dr. Valter Stefani  
Orientador

Porto Alegre, abril de 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Daniela Pletsch

**SÍNTESE DE UM SILSESQUIOXANO DERIVADO DO ÁCIDO  
TEREFTÁLICO E SEU USO NA PREPARAÇÃO DE HÍBRIDOS ORGÂNICO-  
INORGÂNICO FLUORESCENTES**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Valter Stefani  
Orientador

Porto Alegre, abril de 2012

A presente dissertação foi realizada inteiramente pela autora, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março de 2010 e março de 2012, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Valter Stefani e em colaboração com a Professora Doutora Leandra Franciscato Campo. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

Profa. Dra. Mara Lise Zanini  
Pontifícia Universidade Católica

Prof. Dr. Diogo Seibert Lüdtke  
Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch  
Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Valter Stefani  
Orientador

Daniela Pletsch

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por sua constante presença em minha vida e por ter me proporcionado a realização deste sonho;

Ao meu pai Renato e minha mãe Terezinha por seu carinho e incentivo;

Ao meu noivo Fabiano pelo seu amor, compreensão e incentivo;

Aos colegas e professores do Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (LNMO), onde desenvolvi este trabalho. Especialmente ao meu orientador Valter Stefani por ter me proporcionado as condições necessárias para este trabalho e me ensinado a ter perseverança;

A Prof. Leandra Franciscato Campo pela amizade e sua preciosa colaboração no desenvolvimento deste trabalho;

Ao Prof. Fabiano Severo Rodembusch pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho;

Aos Professores Mara Lise Zanini e João Henrique Zimnoch dos Santos pelas sugestões referentes a esta dissertação no exame de qualificação, além dos demais professores convidados pela disposição;

A todos os técnicos e funcionários do IQ e do DQO. Ao Régis, Nara e Márcia com os quais dividi o prédio E e à Joyce e a Fabiana pelas análises.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE ESQUEMAS</b> .....	<b>V</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>VI</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>IX</b>
<b>ABREVIATURAS</b> .....	<b>X</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>XII</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XIII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>2</b>
<b>2.1 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS</b> .....	<b>2</b>
2.1.1 Materiais Mesoporosos .....	4
2.1.1.1 Organossílica Mesoporosa Periódica .....	5
<b>2.2 PROCESSO SOL-GEL</b> .....	<b>12</b>
2.2.1 Hidrólise e Condensação .....	12
2.2.2 Parâmetros que controlam as propriedades do sólido .....	15
2.2.2.1 O efeito estérico e indutivo do alcóxissilano precursor .....	16
2.2.2.2 A razão molar alcóxido/água (Rw) .....	17
2.2.2.3 A natureza do catalisador .....	17
2.2.2.4 O solvente .....	18
2.2.2.5 A gelificação .....	18
2.2.2.6 O envelhecimento .....	18
<b>2.3 FLUORESCÊNCIA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS</b> .....	<b>19</b>
2.3.1 Mecanismo de Transferência Protônica Intramolecular no Estado Excitado (ESIPT) .....	20
2.3.2 Fluorescência em matrizes híbridas .....	23
<b>2.4 SÍNTESE DE COMPOSTOS FLUORESCENTES DERIVADOS DO ÁCIDO TEREFTÁLICO</b> .....	<b>24</b>
2.4.1 Síntese do 2,5-diaminotereftalato de dietila.....	24

2.4.2 Síntese do Silsesquioxano <b>3</b> .....	27
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>29</b>
<b>3.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CORANTES</b> .....	<b>30</b>
3.1.1 2,5-diaminotereftalato de dietila ( <b>1</b> ).....	30
3.1.2 2,5-bis(3-(3-trietoxisilil)propil)ureido)tereftalato de dietila ( <b>3</b> ) .....	31
<b>3.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS HÍBRIDOS</b> .....	<b>32</b>
3.2.1 Síntese dos Xerogeis .....	33
3.2.1.1 Catalisador ácido .....	33
3.2.1.2 Catalisador básico .....	34
3.2.1.3 Com TEOS e catalisador ácido.....	34
3.2.1.4 Síntese dos xerogeis sem corante .....	35
3.2.2 Síntese dos Aerogeis.....	35
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>37</b>
<b>4.1 SÍNTESE DO SILSEQUIOXANO</b> .....	<b>37</b>
4.1.1 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho .....	39
4.1.2 Espectros de <sup>1</sup> H-RMN e <sup>13</sup> C-RMN .....	41
<b>4.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS HÍBRIDOS</b> .....	<b>43</b>
4.2.1 Condições Reacionais .....	43
4.2.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho .....	43
4.2.3 Análise termogravimétrica TGA e DSC.....	49
4.2.4 Difração de raios-X .....	52
4.2.5 MEV .....	54
<b>4.3 CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DOS CORANTES E DOS MATERIAIS HÍBRIDOS</b> ...	<b>55</b>
4.3.1 Corantes .....	55
4.3.2 Materiais .....	65
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	<b>71</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>72</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>78</b>

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Rota sintética para o 2,5-bis(3-(3-trietoxisilil)propil)ureido)tereftalato de dietila fluorescente.....	1
<b>Esquema 2.</b> Proposta de mecanismo para a catálise básica.....	14
<b>Esquema 3.</b> Proposta de mecanismo para a catálise ácida. ....	15
<b>Esquema 4.</b> Mecanismo da transferência protônica intramolecular no estado excitado na molécula 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol.....	22
<b>Esquema 5.</b> Rota sintética para a síntese do 2,5-diaminotereftalato de dietila ( <b>1</b> ) por Naef.....	25
<b>Esquema 6.</b> Rota sintética para o método proposto por Sinnreich. ....	25
<b>Esquema 7.</b> Rota sintética para o método proposto por Ghaemy e Mighani. ....	26
<b>Esquema 8.</b> Rota sintética para o silsesquioxano <b>3</b> . ....	27
<b>Esquema 9.</b> Preparação dos materiais híbridos utilizando o silsesquioxano <b>3</b> .....	33
<b>Esquema 10.</b> Rota sintética para a preparação do silsesquioxano <b>3</b> .....	37
<b>Esquema 11.</b> Proposta de mecanismo para a síntese de <b>1</b> .....	38
<b>Esquema 12.</b> Mecanismo de Transferência Protônica Intramolecular no Estado Excitado (ESIPT) para as moléculas <b>1</b> e <b>3</b> . ....	60
<b>Esquema 13.</b> Mecanismo de transferência de carga intramolecular (ICT) para a molécula <b>1</b> . ....	61

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representação esquemática das classes de híbridos: (a) Classe I e (b) Classe II.....	3
<b>Figura 2.</b> Tamanho de diâmetro de poro segundo a IUPAC. ....	3
<b>Figura 3.</b> Família dos materiais mesoporosos M41S.....	4
<b>Figura 4.</b> Alguns monômeros utilizados para a síntese de organossílicas mesoporosas periódicas.....	6
<b>Figura 5.</b> Síntese de organossílica mesoporosa periódica através de rota hidrolítica e surfactante. ....	7
<b>Figura 6.</b> Monômeros utilizados para a síntese de PMO com grupos uréia capazes de interagir por ligação de hidrogênio. ....	8
<b>Figura 7.</b> Microscopia eletrônica de varredura de diferentes morfologias de um PMO a partir do 1,3,5-tris(3-trietoxisililpropiluréia)benzeno. ....	8
<b>Figura 8.</b> Difratoograma de raios-X e microscopia eletrônica de varredura encontrado na literatura para um PMO a partir do 1,6-bis(3-trietoxisililpropiluréia)benzeno. ....	9
<b>Figura 9.</b> Microscopia eletrônica de varredura de nanofibras helicoidais. ....	9
<b>Figura 10.</b> Estrutura molecular dos organossilanos assimétricos ( <i>S,S</i> )-1 e ( <i>R,R</i> )-1. ....	10
<b>Figura 11.</b> Estrutura molecular de um organossilano tridimensional. ....	10
<b>Figura 12.</b> PMO com superfície amorfa e cristalina. ....	11
<b>Figura 13.</b> Grupos Si-O relevantes ao processo sol-gel. ....	12
<b>Figura 14.</b> Sílica na forma esférica e o diâmetro das partículas. ....	16
<b>Figura 15.</b> Diagrama de Jablonski .....	19
<b>Figura 16.</b> Algumas moléculas que apresentam ESIPT.....	21
<b>Figura 17.</b> Representação genérica da dupla emissão de fluorescência.....	22
<b>Figura 18.</b> Conformações da forma enol no estado fundamental. ....	23
<b>Figura 19.</b> Estrutura de uma sílica contendo uma cumarina ligada de forma covalente à rede inorgânica.....	24
<b>Figura 20.</b> Estruturas tridimensionais das formas (a) amarela e (b) laranja do 2,5-diaminotereftalato de dietila ( <b>1</b> ).....	26
<b>Figura 21.</b> Estruturas do 2,5-bis(2-aminobenzoato de etila)tereftalato de dietila (esquerda) e do <i>N,N'</i> -difetil-2,5-diaminotereftalato de dietila (direita). ....	27
<b>Figura 22.</b> 2,5-diaminotereftalato de dietila ( <b>1</b> ).....	30



<b>Figura 23.</b> Corante <b>1</b> (a) sólido luz normal (b) em solução luz UV 365 nm. ....	31
<b>Figura 24.</b> 2,5-bis(3-(3-trietoxisilil)propil)ureido)tereftalato de dietila.....	31
<b>Figura 25.</b> Silsesquioxano <b>3</b> (a) sólido luz normal (b) sólido luz UV 365 nm e (c) em solução luz UV 365 nm.....	32
<b>Figura 26.</b> Materiais (a) <b>DPM1</b> , (b) <b>DPM5</b> , (c) <b>DPM2</b> e (d) <b>DPM3</b> sob luz normal (acima) e UV 365 nm (abaixo). ....	35
<b>Figura 27.</b> Materiais (a) <b>DPM3</b> e (b) <b>BDPM2</b> sob luz UV 365 nm.....	35
<b>Figura 28.</b> Equilíbrio ceto-enólico para o composto <b>4</b> .....	38
<b>Figura 29.</b> Espectro de Infravermelho para o corante <b>1</b> .....	39
<b>Figura 30.</b> Espectro de Infravermelho para o silsesquioxano <b>3</b> .....	40
<b>Figura 31.</b> Espectros de Infravermelho para os corantes <b>1</b> e <b>3</b> (região de 4000 – 2500 cm <sup>-1</sup> ). ....	40
<b>Figura 32.</b> Espectro de <sup>1</sup> H-RMN (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) do corante <b>1</b> .....	41
<b>Figura 33.</b> Espectro de <sup>1</sup> H-RMN (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) do silsesquioxano <b>3</b> .....	42
<b>Figura 34.</b> Espectro de RMN-C <sup>13</sup> do silsesquioxano <b>3</b> .....	42
<b>Figura 35.</b> Espectros de Infravermelho para o silsesquioxano <b>3</b> e dos materiais <b>DPM1</b> e <b>DPM2</b> .....	44
<b>Figura 36.</b> Espectro de IV <b>BDPM1</b> .....	45
<b>Figura 37.</b> Bandas características das vibrações Si-O-Si para a amostra <b>DPM2</b> . Espectros adquiridos com 4 cm <sup>-1</sup> de resolução. LO: modo óptico longitudinal; TO: modo óptico transversal. ....	46
<b>Figura 38.</b> Figura esquemática dos tipos mais comuns de arranjos cíclicos primários das unidades estruturais SiO <sub>4</sub> em xerogeis: (A) anel siloxano de 4 membros (SiO) <sub>4</sub> e (B) anel siloxano de 6 membros (SiO) <sub>6</sub> .....	47
<b>Figura 39.</b> Deconvolução para as bandas de estiramentos assimétricos das ligações Si- O-Si no espectro de IV da amostra <b>DPM2</b> .....	48
<b>Figura 40.</b> Deconvolução para a banda correspondente ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si no espectro de IV da amostra <b>DPM3</b> .....	48
<b>Figura 41.</b> Termograma de DSC do silsesquioxano <b>3</b> .....	50
<b>Figura 42.</b> Termograma de TGA do silsesquioxano <b>3</b> .....	50
<b>Figura 43.</b> Termograma de TGA do híbrido <b>DPM1</b> .....	51
<b>Figura 44.</b> Termograma de TGA do híbrido <b>DPM3</b> .....	51

<b>Figura 45.</b> Difratoograma de raios-X e estrutura otimizada para o silsesquioxano <b>3</b> .....	53
<b>Figura 46.</b> Difratoograma de raios-X para <b>DPM1</b> . .....	54
<b>Figura 47.</b> Difratoograma de raios-X para <b>DPM2</b> . .....	54
<b>Figura 48.</b> Espectros de UV-Vis normalizados para o corante <b>1</b> em solução ( $10^{-5}$ mol/L).....	56
<b>Figura 49.</b> Espectros de UV-Vis normalizados para silsesquioxano <b>3</b> em solução ( $10^{-5}$ mol/L).....	56
<b>Figura 50.</b> Espectro de UV-Vis para o silsesquioxano <b>3</b> no estado sólido. ....	57
<b>Figura 51.</b> Espectros de emissão de fluorescência normalizada para o corante <b>1</b> em solução ( $10^{-5}$ mol/L).....	58
<b>Figura 53.</b> Espectro de emissão de fluorescência para o silsesquioxano <b>3</b> no estado sólido. ....	59
<b>Figura 54.</b> Espectros de excitação normalizada para o corante <b>1</b> em solução ( $10^{-5}$ mol/L).....	62
<b>Figura 55.</b> Espectros de excitação normalizada para silsesquioxano <b>3</b> em solução ( $10^{-5}$ mol/L).....	62
<b>Figura 56.</b> Espectro de excitação normalizada para o silsesquioxano <b>3</b> no estado sólido. ....	63
<b>Figura 57.</b> Reflectância difusa na região do UV-Vis normalizada para os xerogeis. ....	65
<b>Figura 58.</b> Reflectância difusa na região do UV-Vis normalizada para os aerogeis. ....	66
<b>Figura 59.</b> Espectro de absorção na região do UV-Vis da amostra <b>BDPM2</b> .....	66
<b>Figura 60.</b> Espectros de emissão de fluorescência normalizada para os xerogeis.....	67
<b>Figura 61.</b> Espectros de excitação normalizada para os xerogeis.....	68
<b>Figura 62.</b> Espectros de emissão para a amostra <b>DPM4</b> .....	69

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Grupos orgânicos e suas distâncias (Å) em estruturas do tipo PMO.....	11
<b>Tabela 2.</b> Código dos materiais e descrição das condições experimentais. ....	36
<b>Tabela 3.</b> Áreas obtidas para cada contribuição através da deconvolução da banda na região compreendida entre 1300-1000 cm <sup>-1</sup> e o percentual de (SiO) <sub>6</sub> encontrado para cada amostra. ....	49
<b>Tabela 4.</b> Constantes dielétricas de solventes.....	55
<b>Tabela 5.</b> Propriedades espectroscópicas dos corantes <b>1</b> e <b>3</b> fluorescentes em diferentes solventes na concentração 10 <sup>-5</sup> mol/L.....	59
<b>Tabela 6.</b> Tabela com os dados para o cálculo do rendimento quântico para o corante <b>1</b> . ....	64
<b>Tabela 7.</b> Tabela com os dados para o cálculo do rendimento quântico para o silsesquioxano <b>3</b> .....	64
<b>Tabela 8.</b> Propriedades espectroscópicas dos materiais fluorescentes.....	69
<b>Tabela 9.</b> Tabela com os dados para o cálculo do rendimento quântico para o silsesquioxano <b>3</b> no estado sólido e para os xerogeis. ....	70

## ABREVIATURAS

A	intensidade de absorbância
$A_{ref}$	intensidade de absorbância da referência
AcOH	ácido acético
AcOEt	acetato de etila
$C_1$	espécie cetona no estado fundamental
$C_1^*$	espécie cetona no estado excitado
CCD	cromatografia em camada delgada
d	Dubleto
DCM	Diclorometano
1,4-Diox	1,4-dioxano
DMF	Dimetilformamida
DMSO- $d_6$	dimetilsulfóxido deuterado
TEOS	Tetraetilortosilicato
$E_1$	espécie enol- <i>cis</i> no estado fundamental
$E_1^*$	espécie enol- <i>cis</i> no estado excitado
ESIPT	<i>excited state intramolecular proton transfer</i> ou transferência protônica intramolecular no estado excitado
EtOH	Etanol
eV	elétron-volt
F	áreas das curvas de emissão
$F_{ref}$	áreas das curvas de emissão da referência
Hz	Hertz
ICT	<i>intramolecular charge transfer</i> ou transferência de carga intramolecular
IV	espectroscopia na região do infravermelho
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
$J$	constante de acoplamento
kHz	KiloHertz
M	Concentração molar
m	Multiplete
MeCN	Acetonitrila
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MHz	MegaHertz
n	índice de refração
$n_{ref}$	índice de refração da referência
p.f.	ponto de fusão
pH	potencial hidrogeniônico
RMN	ressonância magnética nuclear
s	singleto
$S_0$	estado singleto fundamental
$S_1$	estado singleto excitado
sl	sinal largo
t	Triplete
THF	Tetrahidrofurano

TMS	Tetrametilsilano
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visível
W	Watts
°C	graus Celcius
$^1\text{H-RMN}$	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
$^{13}\text{C-RMN}$	ressonância magnética nuclear de carbono 13
$h\nu$	energia do fóton
$\Delta\lambda_{\text{ST}}$	deslocamento de Stokes
$\delta$	deslocamento químico
$\epsilon$	coeficiente de absorvidade molar
$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$	comprimento de onda do máximo de absorção
$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$	comprimento de onda do máximo de emissão
$\lambda_{\text{max}}^{\text{ex}}$	comprimento de onda do máximo de excitação
$\mu\text{L}$	Microlitros
$\nu$	frequência de estiramento
$\pi\text{-}\pi^*$	transição eletrônica entre orbitais moleculares $\pi$ ligante e antiligante
$\Phi_{\text{F}}$	Rendimento quântico de fluorescência

## RESUMO

No presente trabalho, foi sintetizado um novo organossilano fluorescente obtido a partir da reação entre o 2,5-diaminotereftalato de dietila e o 3-trietóxisililpropilisocianato. Posteriormente, foram obtidos materiais híbridos fotoativos à base de sílica pelo processo sol-gel contendo este sililado. O estudo fotofísico mostra que o novo organossilano tanto em solução quanto no estado sólido, absorve na região do ultravioleta e é fluorescente na região do azul-verde, apresentando elevados valores de deslocamentos de Stokes. Em solução, apresenta elevados valores de rendimentos quânticos de fluorescência. Os materiais híbridos à base de sílica obtidos também absorvem na região do ultravioleta e são fluorescentes na região entre o azul-verde, apresentam elevados deslocamentos de Stokes e valores de rendimentos quânticos de fluorescência compatíveis com a literatura.

## **ABSTRACT**

In this work, we synthesized a new fluorescent bis-silylated diethyl 2,5-bis[*N,N*-(3-triethoxysilyl)propylurea]terephthalate obtained from the reaction between diethyl 2,5-diaminoterephthalate and 3-(triethoxysilyl)propylisocyanate. Subsequently, fluorescent hybrid materials based on silica were obtained by sol-gel containing this bis-silylated. The photophysical study shows that the new bis-silylated both in solution and the solid state absorbs in the ultraviolet region and it is fluorescent in the blue-green region, with high Stokes shifts. In solution, has high quantum yields of fluorescence. The hybrid materials based on silica obtained also absorb in the ultraviolet region and they are fluorescence in the blue-green with high Stokes shifts. The fluorescence yields quantum are consistent with the literature.

# 1 INTRODUÇÃO

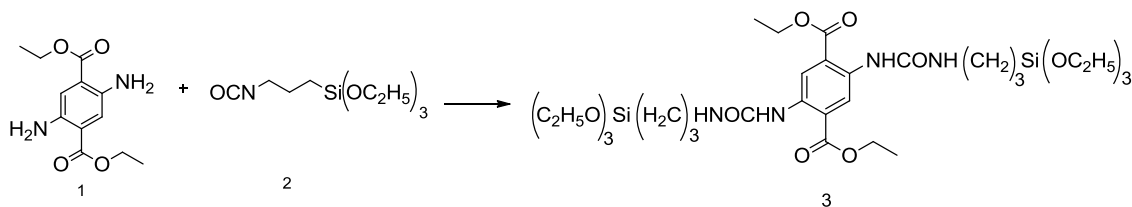
## 1.1 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

O trabalho realizado no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (LNMO) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul uniu a síntese, caracterização e estudo fotofísico de um novo silsesquioxano fluorescente e a sua aplicação na obtenção de seus materiais híbridos fotoativos.

Nessa perspectiva, o presente trabalho teve como objetivo geral a síntese, caracterização e estudo fotofísico em solução e em matrizes híbridas à base de sílica de um silsesquioxano fluorescente derivado do ácido tereftálico. A escolha desse sistema foi motivada pelo conhecimento do LNMO na síntese de materiais híbridos utilizando o processo sol-gel. Por outro lado, a possibilidade de sintetizar sílicas mesoporosas com um novo silsesquioxano fluorescente inédito, permitiu o desafio de entender e ampliar a pesquisa na área de materiais híbridos.

Desse modo os objetivos específicos desse trabalho foram:

- Sintetizar e caracterizar um novo silsesquioxano fluorescente (Esquema 1);
- Sintetizar materiais híbridos fluorescentes utilizando o novo silsesquioxano;
- Sintetizar materiais híbridos fluorescentes utilizando o novo silsesquioxano juntamente com tetraetilortosilicato;
- Realizar um estudo fotofísico em solução do 2,5-diaminotereftalato de dietila e do 2,5-bis(3-(3-trietoxisilil)propil)ureido)tereftalato de dietila;
- Realizar um estudo fotofísico dos materiais híbridos contendo o 2,5-bis(3-(3-trietoxisilil)propil)ureido)tereftalato de dietila.



**Esquema 1.** Rota sintética para o 2,5-bis(3-(3-trietoxisilil)propil)ureido)tereftalato de dietila fluorescente.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

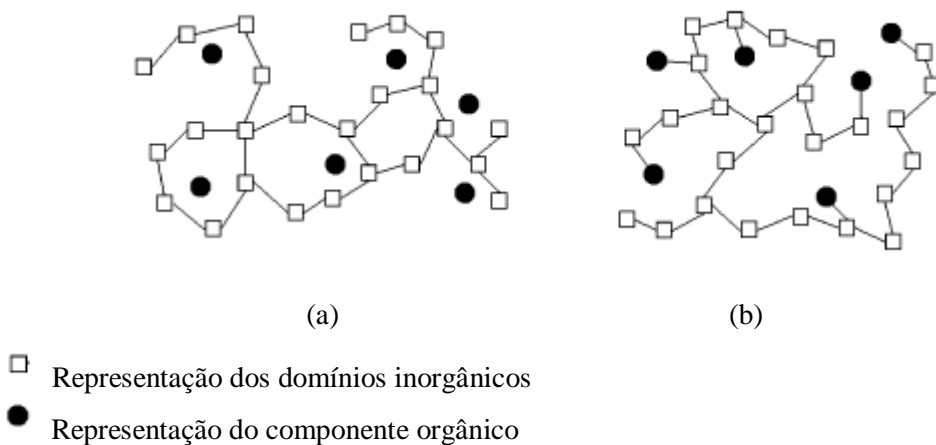
### 2.1 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

A descoberta de materiais nanoestruturados no início da década de 90 abriu novas perspectivas para o desenvolvimento de novos materiais com estruturas organizadas, elevada área superficial e grande acessibilidade de seus sistemas de poros.<sup>1</sup> Materiais nanométricos ou nanoestruturados tem dimensões na faixa de 1-100 nm<sup>2</sup> e caracterizam-se como potenciais catalisadores ácidos em processos petroquímicos, catálise em fase líquida e em tecnologia de materiais avançados.<sup>1</sup>

Nesse contexto, encontra-se a possibilidade de combinar no nível molecular ou nanométrico componentes orgânicos e inorgânicos em um único material, dando origem a novos materiais conhecidos como híbridos orgânico-inorgânicos, quando são obtidos pelo método sol-gel, em condições brandas de síntese.<sup>3</sup> A síntese desses híbridos permite obter materiais com novas propriedades, resultantes da combinação de seus componentes. A possibilidade de controlar a forma estrutural e a morfologia em escala nanométrica ou molecular é uma vantagem adicional.<sup>4</sup> Estes materiais são candidatos potenciais para uma variedade de aplicações como suporte de catalisadores e processos de adsorção e separação.<sup>5</sup> De um modo geral, os materiais híbridos podem ser classificados em duas principais classes: classe I e classe II.<sup>6,7</sup>

**Classe I:** quando os componentes orgânico e inorgânico interagem através de interações do tipo ligação hidrogênio, van der Waals, etc. Geralmente estes materiais se formam quando um precursor organossilano não polimerizável é adicionado no processo sol-gel (Figura 1).

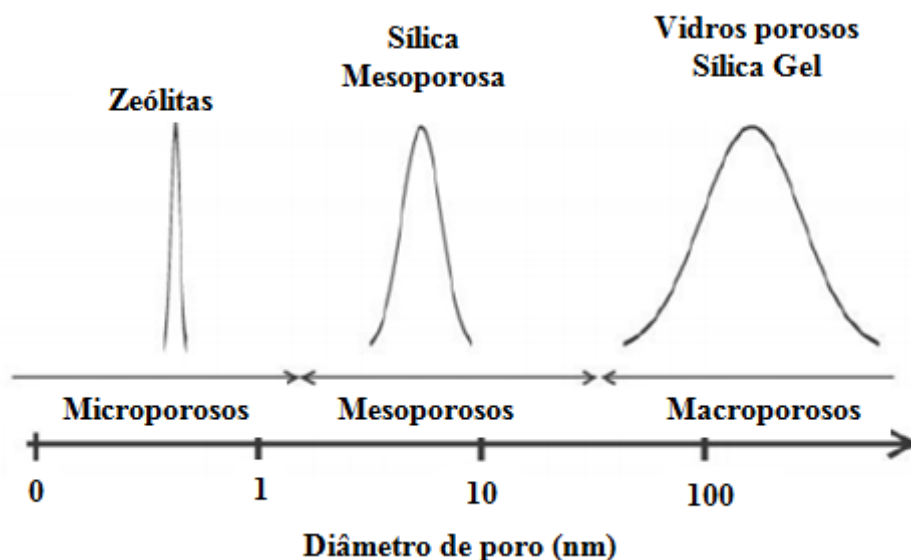
**Classe II:** quando é adicionado um precursor organossilano polimerizável, que apresenta pelo menos uma ligação não hidrolizável, isto é, uma ligação entre o grupo orgânico e o átomo de silício. Nesta classe os componentes orgânico e inorgânico estão ligados de forma covalente (Figura 1).



**Figura 1.** Representação esquemática das classes de híbridos: (a) Classe I e (b) Classe II.<sup>7</sup>

Alguns exemplos de organossilanos polimerizáveis são:  $R'Si(OR)_3$  e  $(RO)_3Si-R'-Si(OR)_3$ , onde R é geralmente um grupo etil ou metil e R' um grupo orgânico aromático ou alifático que pode conter diferentes grupos funcionais.

A princípio é fundamental apresentar uma breve explicação de como são classificados os materiais porosos. Segundo a IUPAC, os materiais porosos são classificados em três grupos: micro, meso e macroporos. Os materiais microporosos possuem diâmetros de poros inferiores a 2 nm, os mesoporos entre 2 e 50 nm e os macroporos maiores que 50 nm.<sup>8</sup> A Figura 2 ilustra o tamanho do diâmetro de poro de três importantes classes de materiais porosos a base de sílica.

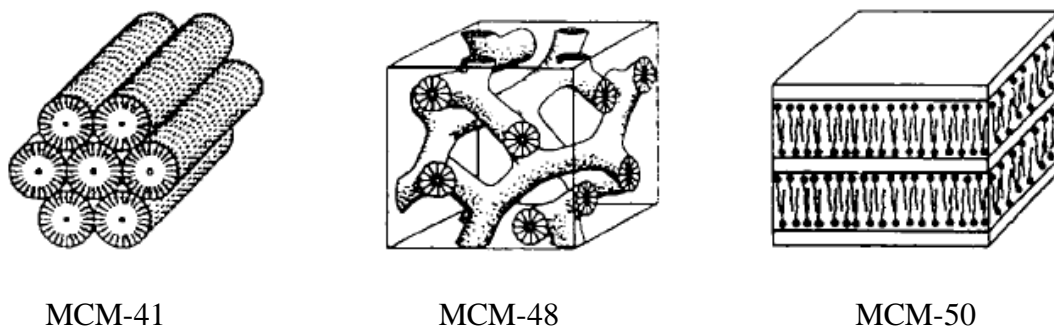


**Figura 2.** Tamanho de diâmetro de poro segundo a IUPAC.

Como exemplo de material microporoso, podemos citar as zeólitas. Elas são cristalinas e o diâmetro dos poros é bem definido. A sílica gel é macroporosa, amorfa e o diâmetro de seus poros varia consideravelmente. A sílica mesoporosa situa-se entre estes dois materiais, não só em diâmetro como também na sua distribuição de poros. As sílicas mesoporosas têm diâmetro superior ao das zeólitas e são potenciais materiais para suporte de catalisadores, pois apresentam poros suficientemente grandes para imobilizá-los.

### 2.1.1 Materiais Mesoporosos

Os materiais mesoporosos possuem poros com diâmetros entre 2 e 50 nm, segundo a classificação da IUPAC.<sup>8,9</sup> Esses materiais têm despertado um grande interesse desde a sua descoberta em 1992 por um grupo de pesquisa da Mobil Oil que apresentou à comunidade científica os novos materiais mesoestruturados denominados de M41S.<sup>10</sup> A família M41S inclui uma fase hexagonal bidimensional (MCM-41), uma fase cúbica (MCM-48) e uma fase lamelar (MCM-50) (Figura 3).<sup>11</sup>



**Figura 3.** Família dos materiais mesoporosos M41S.

A inovação no trabalho da Mobil Oil foi a síntese de materiais mesoporosos utilizando surfactantes, que são moléculas orgânicas auto-organizadas utilizadas como direcionadores da estrutura. Inicialmente chamado de mecanismo de direcionamento via cristal líquido, que foi o primeiro mecanismo proposto para explicar a formação das estruturas da família M41S.<sup>11</sup> Em solução aquosa, ocorre a agregação das moléculas do surfactante podendo formar micelas esféricas ou cilíndricas e, posteriormente, o precursor de sílica ocupa os espaços vazios desta estrutura.<sup>10</sup>

Grupos orgânicos podem ser inseridos nas paredes dos poros através da reatividade dos grupos silanóis pelo método de *grafting* (síntese indireta)<sup>12</sup> ou juntamente com tetraetilortosilicato (TEOS) e um organossilano terminal do tipo  $\text{RSi}(\text{OEt})_3$  (síntese direta).<sup>11</sup> A principal diferença entre estes dois métodos é que na síntese indireta a modificação ocorre após a preparação do material mesoporoso e na síntese direta ocorre a co-condensação do organossilano com um precursor de silício durante a preparação do material mesoporoso. Estas modificações resultaram em materiais com propriedades e funcionalidades diferentes, porém com algumas limitações. Primeiro, a síntese poderia levar a uma distribuição não homogênea dos grupos orgânicos nos poros. Segundo, organossilanos com grupos orgânicos terminais devem sempre ser utilizados na presença de outro organossilano como o TEOS, por exemplo, para formar uma estrutura mesoporosa periódica estável e também, a possibilidade de obstrução dos poros.<sup>11,13 e 14</sup>

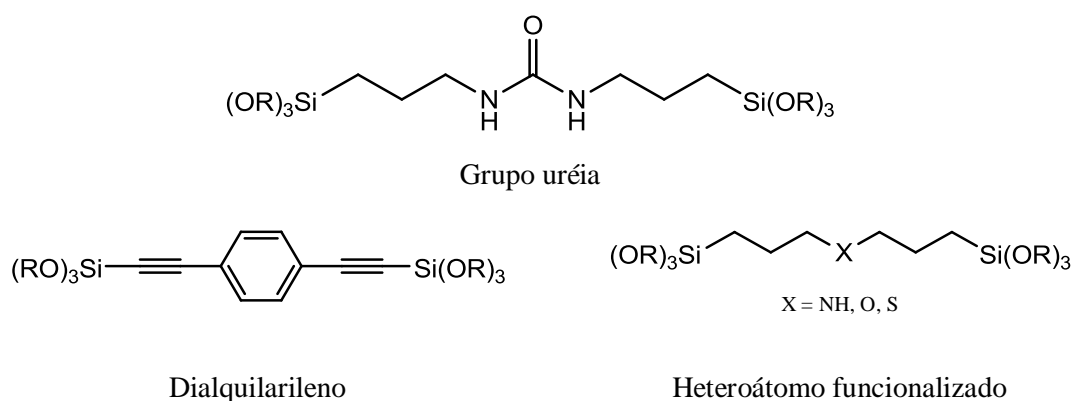
Em 1999, foi desenvolvida uma nova classe de nanocompósitos orgânico-inorgânico conhecidos como Organossílica Mesoporosa Periódica, também denominada PMO (*Periodic Mesoporous Organosilica*).<sup>12</sup> Estes materiais apresentam um elevado grau de organização e uniformidade dos poros ao utilizar um precursor organossilano em ponte do tipo  $(\text{EtO})_3\text{Si-R-Si}(\text{OEt})_3$ .<sup>15</sup>

### 2.1.1.1 Organossílica Mesoporosa Periódica

Os materiais designados organossílica mesoporosa periódica (PMO) possuem uma distribuição regular dos grupos orgânicos ao longo das paredes dos tubos, sendo isso bastante promissor na área de catálise.<sup>16</sup> Essa classe de materiais caracteriza-se por apresentar pequenos tubos ocios justapostos com um diâmetro entre 2 e 30 nm.<sup>9</sup> O método de síntese é o mesmo que para os demais materiais mesoporosos porém, não há a necessidade de se utilizar outro alcoossilano para obter um material estável.<sup>15</sup> A síntese de um PMO consiste na construção de polisilsesquioxanos de fórmula genérica  $\text{O}_{1,5}\text{Si-R-SiO}_{1,5}$  onde R é a parte orgânica. O termo silsesquioxano reflete a proporção estequiométrica onde todos os três grupos silanóis ( $-\text{SiOH}$ ) são condensados para formar a ligação siloxano ( $\text{Si-O-Si}$ ) e cada átomo de oxigênio está intercalado entre dois átomos de silício.<sup>17</sup> Polisilsesquioxanos são uma família de materiais híbridos orgânico-inorgânico preparados pelo método sol-gel a partir de monômeros com um grupo orgânico intercalado entre dois ou mais átomos de silício contendo

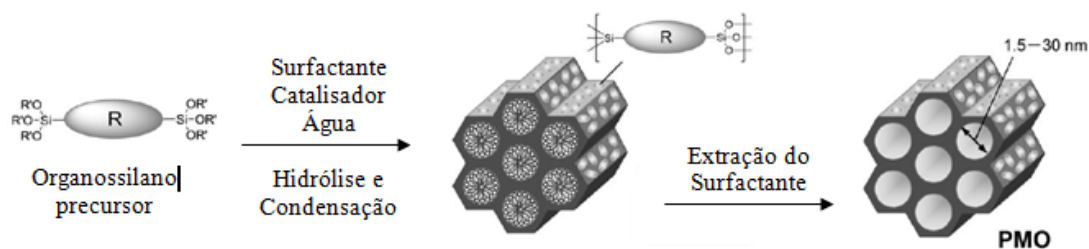
grupos trialcoxissilanos.<sup>18,19</sup> O grupo orgânico pode variar na rigidez, geometria e funcionalidade e esta variabilidade permite a construção de materiais com diferentes propriedades tais como: variação na porosidade, variação na estabilidade térmica, índice de refração, resistência química, quiralidade, hidrofobicidade, constante dielétrica.<sup>20</sup> Alguns exemplos de monômeros são apresentados na Figura 4.

No campo de pesquisa em nanomateriais, PMOs construídos a partir de organotrialcoxissilanos,  $(\text{EtO})_3\text{Si-R-Si}(\text{OEt})_3$ , têm sido empregados em um número elevado de aplicações, tais como: na separação de compostos por HPLC,<sup>21</sup> imobilização de enzimas,<sup>22</sup> na catálise.<sup>23</sup> As propriedades desses materiais combinam a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos com a processabilidade e a flexibilidade dos compostos orgânicos.<sup>16</sup>



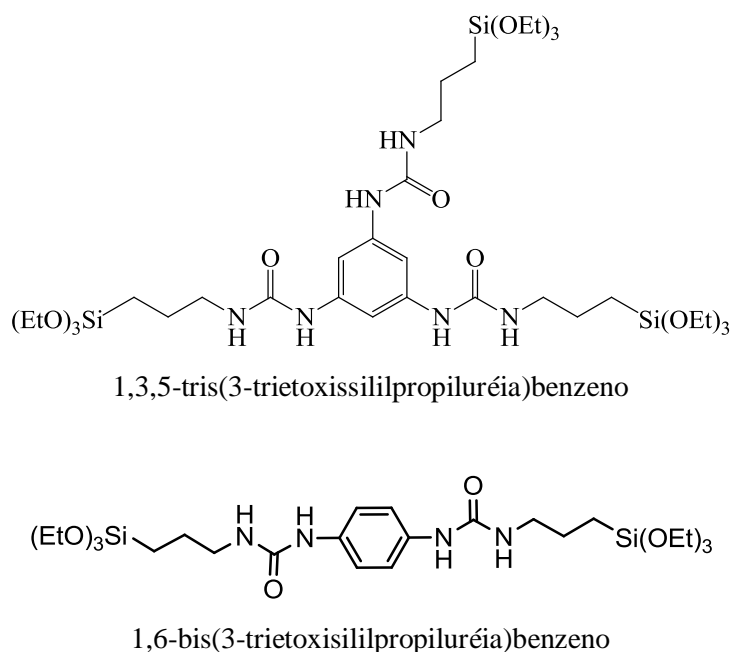
**Figura 4.** Alguns monômeros utilizados para a síntese de organossílicas mesoporosas periódicas.

A principal característica na síntese de um PMO é utilizar um organossilano hidrolisável intercalado com um grupo orgânico e não como um grupo terminal.<sup>24</sup> A síntese adota um surfactante e um organossilano hidrolisável com um grupo orgânico não hidrolisável. A hidrólise e policondensação ocorre ao redor de micelas surfactantes para formar os poros. A posterior remoção do surfactante por calcinação ou extração origina a sílica mesoporosa. Essa abordagem permite a formação de um material mesoporoso lamelar, hexagonal ou cúbico apenas variando as condições experimentais.<sup>19</sup> A Figura 5 foi modificada da literatura e ilustra a síntese de um PMO a partir de um organossilano com um grupo orgânico em ponte. A distribuição homogênea dos grupos orgânicos e inorgânicos no PMO é responsável pelas aplicações na catálise e na óptica.<sup>23</sup> O controle da porosidade destes materiais se deve ao grau de condensação do silício e a flexibilidade dos grupos orgânicos.<sup>25</sup>

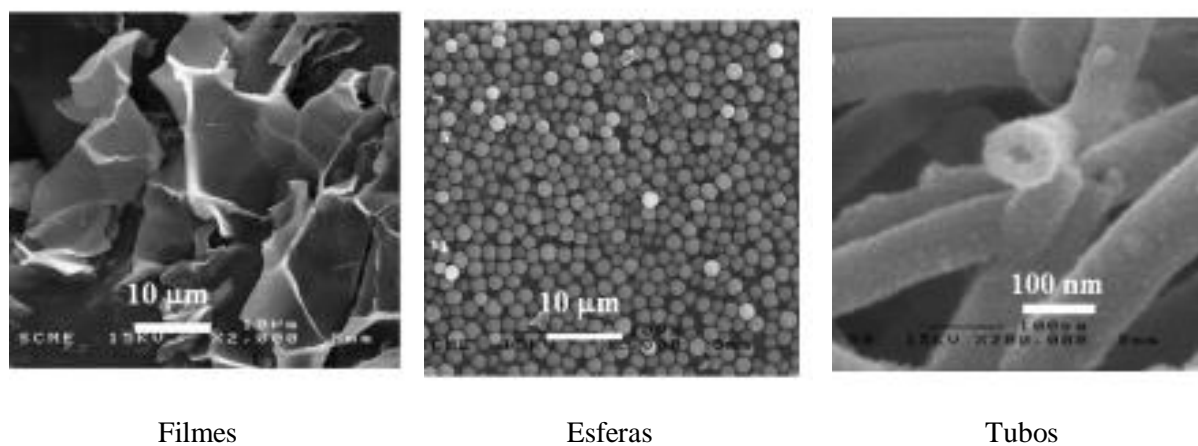


**Figura 5.** Síntese de organossílica mesoporosa periódica através de rota hidrolítica e surfactante.<sup>25</sup>

O crescente interesse em materiais nanoestruturados com controle de tamanho, forma e funcionalidade levou a exploração de novas rotas para organizar estes sólidos amorfos. O uso de surfactantes ofereceu um passo importante nessa direção, permitindo a formação de materiais de sílica híbrida com estrutura mesoporosa periódica. Avanços na organização desses materiais foram alcançados mediante a capacidade da porção orgânica de se auto-organizar durante sua síntese através de interações intermoleculares. Quando organossilanos apresentam grupos capazes de interagir por ligação hidrogênio como, por exemplo, pela presença de grupos uréia<sup>16,26</sup> ou amida<sup>18</sup>, são sintetizados materiais mesoporosos com morfologias interessantes sem a utilização de surfactantes. A Figura 6 mostra algumas estruturas que apresentam essas características. Estes organossilanos se auto-organizam devido à interação intermolecular e o controle das diferentes morfologias se dá em função das alterações das condições reacionais como a quantidade de água, de solvente e do tipo e quantidade do catalisador.<sup>16,27</sup> Na Figura 7, alterando as quantidades do solvente e mantendo constantes as quantidades de água, catalisador e do precursor organossilano, foram obtidos materiais na forma de filmes, esferas e tubos.<sup>16</sup>



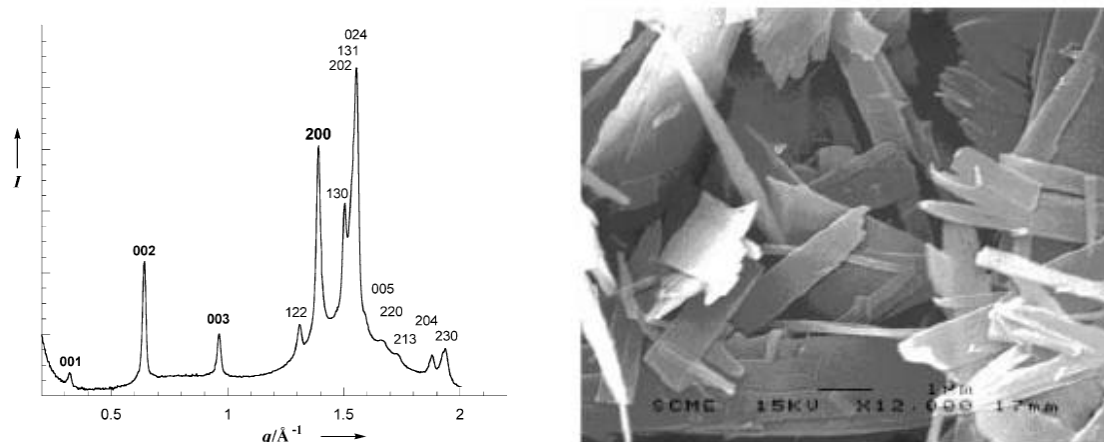
**Figura 6.** Monômeros utilizados para a síntese de PMO com grupos uréia capazes de interagir por ligação de hidrogênio.



**Figura 7.** Microscopia eletrônica de varredura de diferentes morfologias de um PMO a partir do 1,3,5-tris(3-trietoxissililpropiluréia)benzeno.<sup>16</sup>

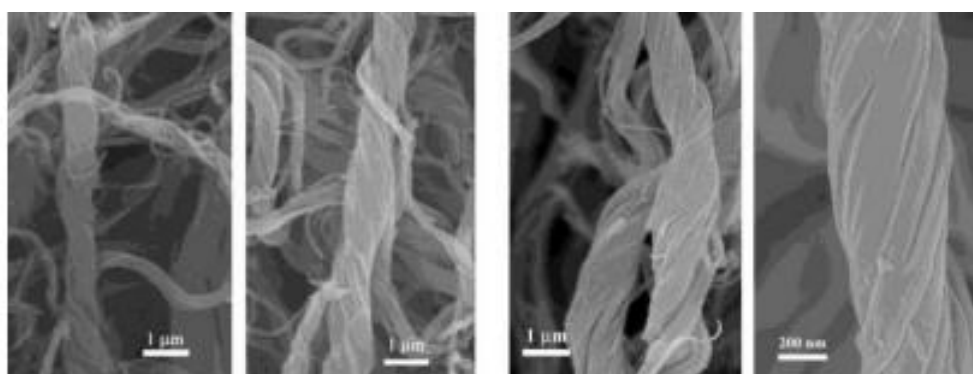
A Figura 8 apresenta o difratograma de raios-X para um material híbrido a partir do organossilano 1,6-bis(3-trietoxissililpropiluréia)benzeno (Figura 6)<sup>27</sup> e a presença desses picos indicam uma estrutura lamelar. A Figura 8 também mostra a formação de pratos cristalinos. Esse material híbrido foi sintetizado em condições ácidas na ausência de surfactante e a sua

organização foi através da capacidade da porção orgânica de interagir por ligação hidrogênio intermolecular.<sup>16,18,26,27</sup>



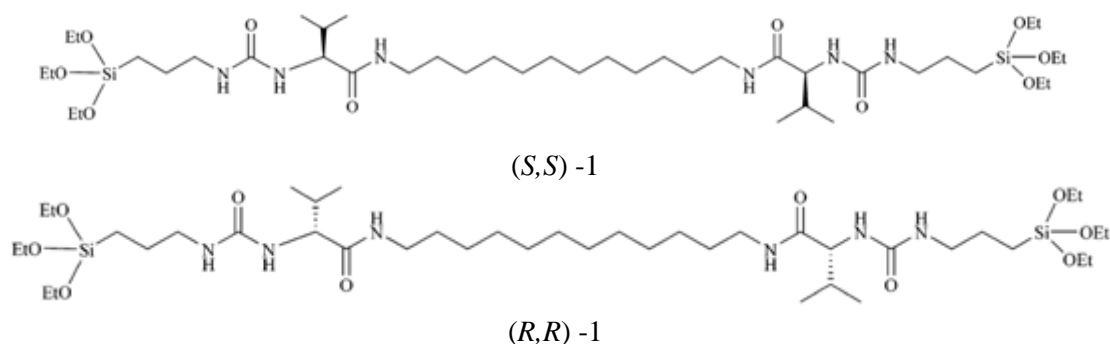
**Figura 8.** Difratoograma de raios-X e microscopia eletrônica de varredura encontrado na literatura para um PMO a partir do 1,6-bis(3-trietoxisililpropiluréia)benzeno.<sup>27</sup>

No campo de nanomateriais, as nanofibras helicoidais (Figura 9) são as mais interessantes com relação às aplicações podendo ser utilizadas como catalisadores para síntese assimétrica, sensores e materiais ópticos. Na literatura,<sup>18</sup> foi encontrado um método para a preparação de feixes helicoidais por auto-organização de dois organossilanos em ponte assimétricos, ambos com grupos uréia e amida que formam as ligações de hidrogênio entre si. Os feixes obtidos foram investigados por microscopia eletrônica de varredura e mostraram-se torcidos para o lado esquerdo quando o precursor utilizado foi o (*S,S*)-1 e torcidos para o lado direito com o (*R,R*)-1 (Figura 10).<sup>18</sup> A introdução da quiralidade é um dos tópicos mais interessantes na síntese de PMO.



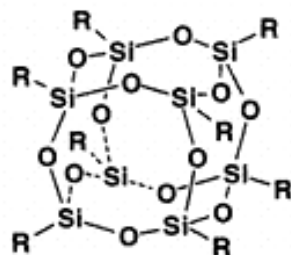
**Figura 9.** Microscopia eletrônica de varredura de nanofibras helicoidais.<sup>18</sup>





**Figura 10.** Estrutura molecular dos organossilanos assimétricos (S,S)-1 e (R,R)-1.<sup>18</sup>

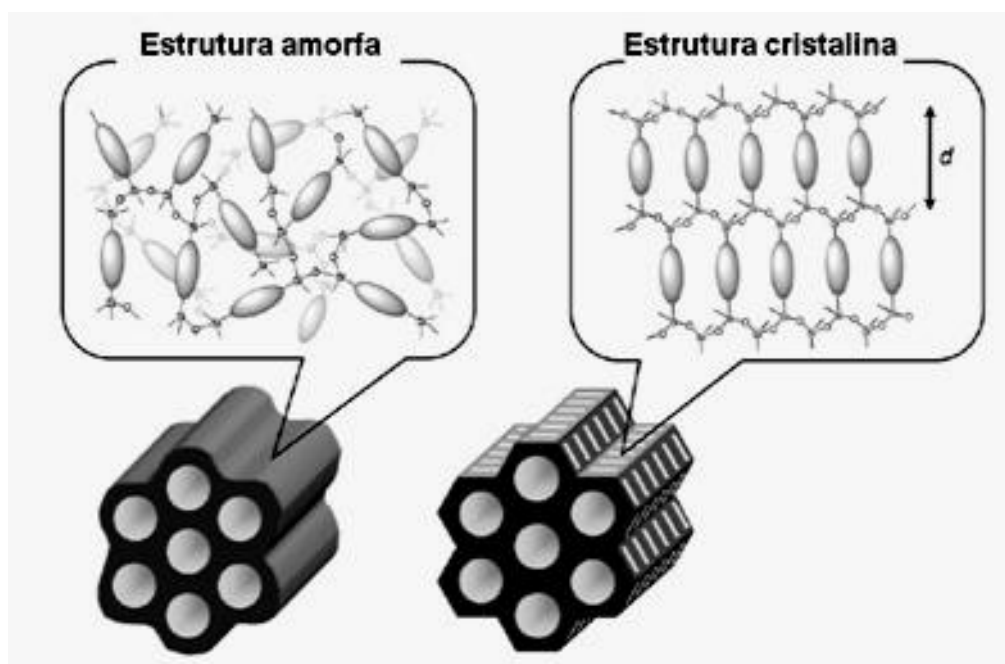
Outro avanço recente é o uso de um organossilano tridimensional, com uma estrutura de gaiola representada na Figura 11. Materiais sintetizados a partir de organossilanos tridimensionais recebem o nome de silsesquioxanos oligoméricos poliédricos, cuja sigla é POSS (*Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane*). A síntese de materiais híbridos com estes organossilanos torna a porosidade do sólido maior e a constante dielétrica menor, tornando estes candidatos ideais para a construção de materiais dielétricos para a indústria de microeletrônica.<sup>28</sup>



**Figura 11.** Estrutura molecular de um organossilano tridimensional.<sup>28</sup>

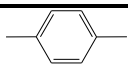
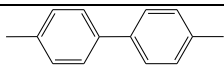
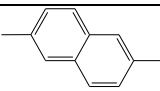
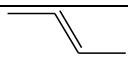
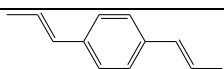
Materiais mesoporosos consistem geralmente de sílica amorfa (orientação isotrópica), porém, dependendo do grupo R, podem ser obtidos materiais com paredes cristalinas, conforme ilustra a Figura 12 modificada da literatura. O primeiro PMO cristalino foi preparado por Inagaki e colaboradores, utilizando o benzeno como grupo R.<sup>29</sup> Para que ocorra essa indução são necessários um precursor único e grupos orgânicos específicos, que estão representados na Tabela 1.<sup>28</sup> PMO com grupos aromáticos com estrutura cristalina são materiais interessantes para adsorções

moleculares específicas, porque a superfície desses híbridos consiste de um arranjo regular de anéis aromáticos e grupos silanóis.<sup>30</sup>



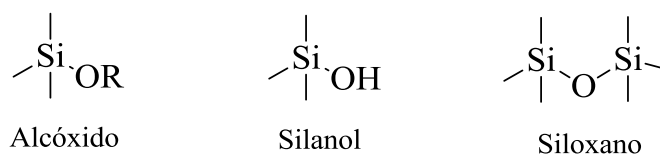
**Figura 12.** PMO com superfície amorfa e cristalina.<sup>28</sup>

**Tabela 1.** Grupos orgânicos e suas distâncias (Å) em estruturas do tipo PMO.

Grupo orgânicos no PMO	d
	7,6
	11,6
	9,8
	5,6
	11,9

## 2.2 PROCESSO SOL-GEL

O método sol-gel de síntese é uma importante rota para a preparação de materiais organofuncionalizados, já que ele proporciona a modificação da superfície da sílica fazendo assim com que suas características físicas e químicas sejam modificadas e com isso ampliando suas aplicações.<sup>31,32</sup> De um modo geral, o método sol-gel consiste na transição de um líquido contendo inicialmente precursores moleculares, para um sólido reticulado. Os precursores moleculares utilizados são geralmente alcóxidos metálicos ou de silício.<sup>33</sup> Este processo envolve basicamente três etapas: primeiro uma dispersão de partículas coloidais (sol) em um líquido é formado, segundo a gelificação do sol resulta em um sistema rígido formado por estruturas tridimensionais (gel). A terceira etapa inclui a remoção do solvente.<sup>33</sup> Entre inúmeras aplicações destacam-se a preparação de membranas para separação de gases,<sup>34</sup> fase estacionária para cromatografia,<sup>35</sup> em catálise,<sup>36</sup> desenvolvimento de sensores químicos,<sup>37</sup> biomateriais<sup>38</sup> e componentes ópticos.<sup>39</sup> Sua principal propriedade está na elevada área superficial e sua possível aplicação como material adsorvente. A base da química do sol-gel é a transformação dos grupos alcóxidos (Si-OR) em espécies silanóis (Si-OH) e posteriormente em grupos siloxanos (Si-O-Si) por reações de condensação.<sup>40</sup>



**Figura 13.** Grupos Si-O relevantes ao processo sol-gel.

### 2.2.1 Hidrólise e Condensação

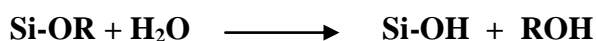
A química do processo sol-gel envolve a hidrólise e a condensação de precursores na presença de um catalisador geralmente ácido ou básico, a catálise também pode ser pelo íon fluoreto.<sup>20</sup> Os precursores consistem de um metal ou não-metal circundado por espécies ligantes reativas. Os metais utilizados são os elementos silício, alumínio, zircônio e titânio, sendo os de silício de uso mais comum. Os alcoxissilanos podem ser representados pela fórmula geral  $\text{Si}(\text{OR})_4$  e dentre os mais comuns encontram-se o - metóxi ( $\text{OCH}_3$ ), o - etóxi ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), o - propóxi ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) e o - *sec*-butóxi ( $\text{CH}_3\text{OCHCH}_2\text{CH}_3$ ). Por outro lado,

um dos alcóxidos mais largamente estudados é o tetraetilortossilicato,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , que recebe normalmente a sigla TEOS.<sup>41</sup>

Deve-se ainda destacar que, no caso de alcóxidos do tipo  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , o tamanho da cadeia (determinada pela ramificação do grupo R) é de fundamental importância para a cinética do processo de hidrólise do alcóxido. Verifica-se que, quanto maior a cadeia, mais lento é o processo de hidrólise, o que por sua vez influenciará nas propriedades do composto formado.<sup>42</sup> Os precursores moleculares de silício são os mais utilizados devido a sua cinética mais lenta que permite interferir nas condições de síntese.<sup>43</sup>

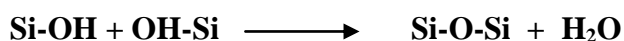
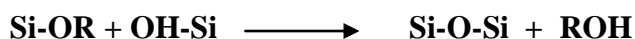
As principais reações que ocorrem durante o processo sol-gel são as seguintes:<sup>20,42</sup>

#### **Hidrólise:**



Onde R é um grupo alquila e ROH é o álcool formado durante a reação. Na reação de hidrólise ocorre a troca dos grupos alcóxidos (OR) por grupos hidroxila (OH).

#### **Condensação:**

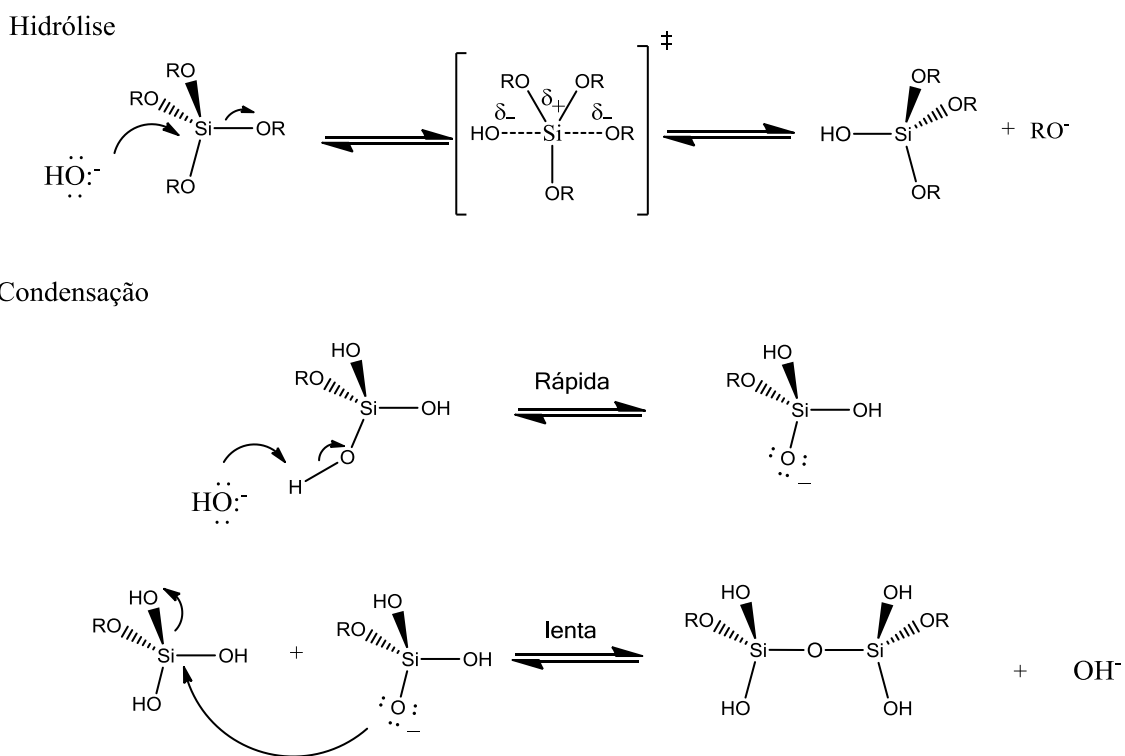


Aqui as reações envolvendo grupos silanóis (Si-OH) dão origem a ligações siloxanos (Si-O-Si), além de álcool e água.

Quando se utiliza o método sol-gel para síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos também são adicionados outros componentes, como os precursores moleculares do componente orgânico, que aumentam a complexidade do sistema.

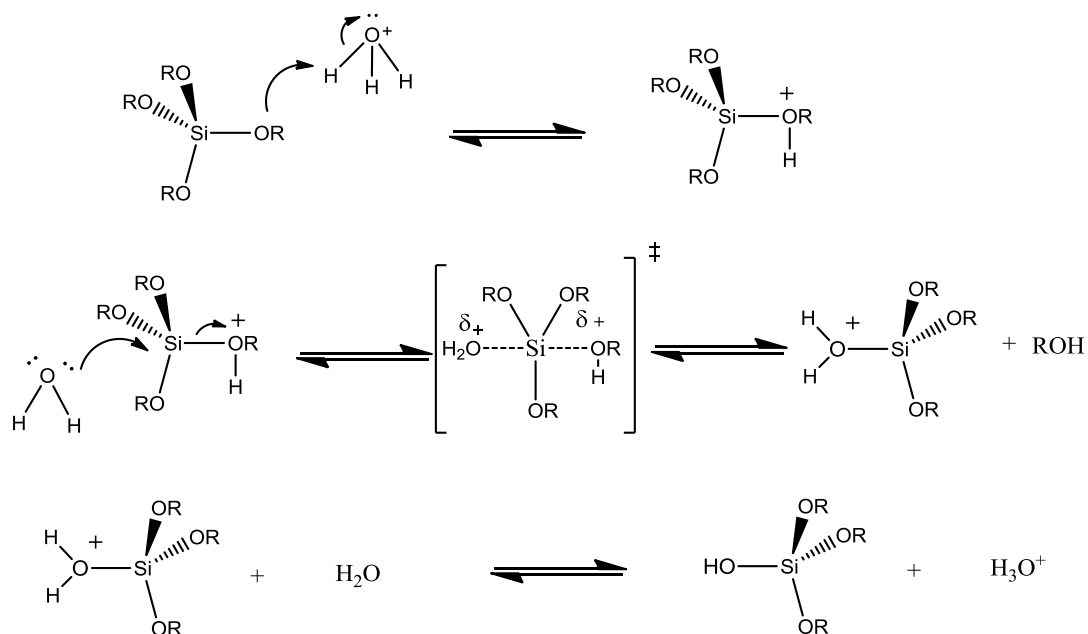
As reações de hidrólise e condensação ocorrem lentamente e precisam ser catalisadas. Na catálise ácida ou básica, ocorre um ataque nucleofílico do oxigênio da molécula de água ao átomo de silício central. A hidrólise mediante catálise ácida procede por um mecanismo do tipo  $\text{S}_{\text{N}}2$  e ocorre em três etapas. O grupo alcóxido de saída é rapidamente protonado e a

molécula de água realiza um ataque nucleofílico ao átomo de silício. A hidrólise mediante catálise básica ocorre em duas etapas com formação de um intermediário pentacoordenado e também procede via  $S_N2$ . A condensação para a formação de ligações siloxano pode ocorrer entre as moléculas de silanóis formadas com liberação de água ou com uma molécula de silanol e outra de alcóxido com liberação do correspondente álcool. Os fenômenos de hidrólise e condensação ocorrem simultaneamente e em condições ácidas a hidrólise é mais rápida que a condensação. A condensação diminui de velocidade conforme aumenta o número de ligações siloxano. Em condições básicas ocorre o contrário, a condensação é acelerada em relação à hidrólise. A condensação aumenta conforme aumenta o número de ligações siloxano.<sup>42</sup> O Esquema 2 mostra as etapas da hidrólise e da condensação com liberação de água via catálise básica e o Esquema 3 mostra para a catálise ácida.<sup>44,45</sup>

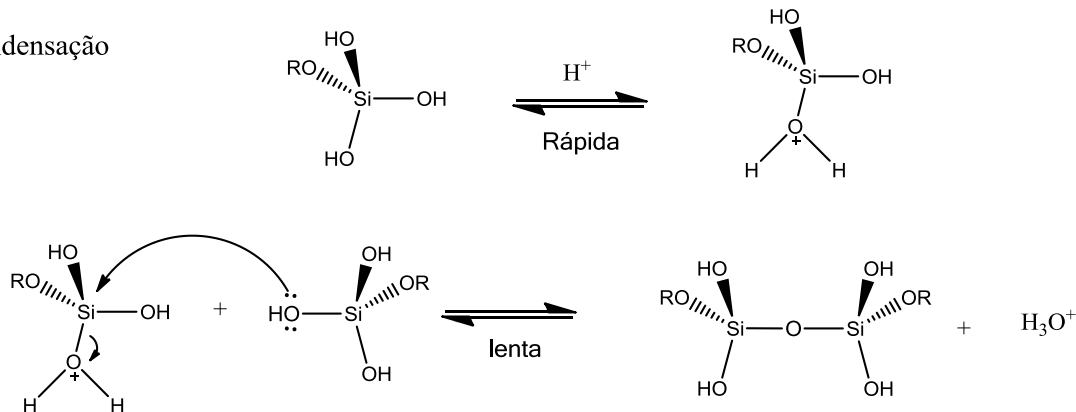


**Esquema 2.** Proposta de mecanismo para a catálise básica.

### Hidrólise



### Condensação

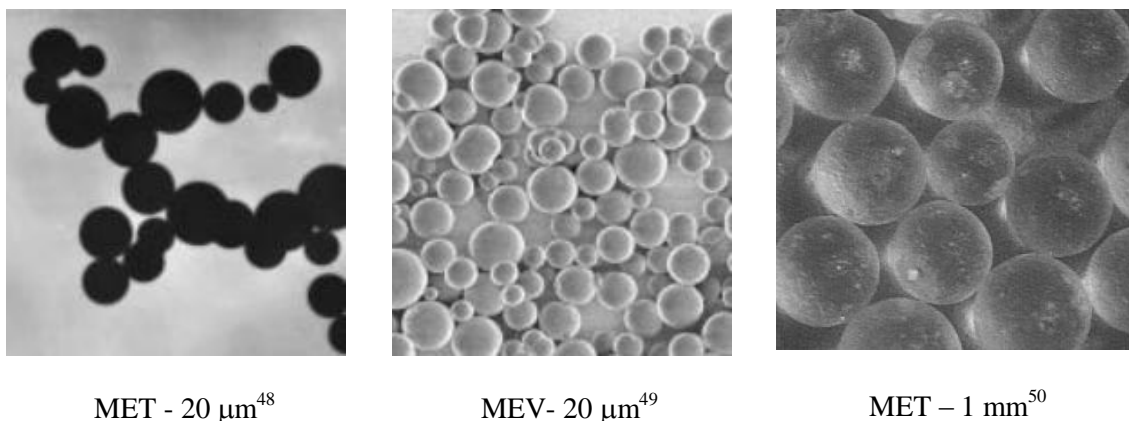


**Esquema 3.** Proposta de mecanismo para a catálise ácida.

### 2.2.2 Parâmetros que controlam as propriedades do sólido

As propriedades dos sólidos dependem do tamanho, estrutura atômica e composição química. O produto final pode ser preparado por rotas variadas e suas características podem ser controladas selecionando as condições experimentais.<sup>46</sup> Controlando-se a cinética dos processos de hidrólise e policondensação dos alcóxidos de silício mediante controle do pH<sup>47</sup> pode-se variar ou controlar a porosidade da matriz final, bem como a área superficial dos materiais obtidos. Neste procedimento obtêm-se sílicas ou resinas constituídas por polissiloxanos, sob a forma de partículas esféricas,<sup>48-51</sup> enquanto rotas hidrolíticas<sup>52</sup> ou até

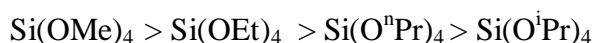
mesmo não-hidrolíticas,<sup>53-55</sup> podem provocar a formação de filmes porosos.<sup>56</sup> Este procedimento mostra uma grande versatilidade nas variações dos aspectos preparativos. Outros parâmetros também influenciam nas diferentes propriedades obtidas, tais como: o tipo de precursor alcóxido, a razão molar alcóxido/água, o tipo de catalisador, o tipo de solvente, a temperatura e a concentração dos componentes.<sup>42</sup>



**Figura 14.** Sílica na forma esférica e o diâmetro das partículas.

### 2.2.2.1 O efeito estérico e indutivo do alcóxissilano precursor

A estabilidade hidrolítica dos alcóxissilanos é influenciada por fatores estéricos. Qualquer ramificação do grupo alcóxido ou aumento da cadeia abaixa a taxa de hidrólise dos alcóxissilanos. Isso significa que a taxa de reação diminui na seguinte ordem:<sup>42,57</sup>



Os efeitos indutivos dos substituintes do átomo de silício são importantes porque eles estabilizam os estados de transição durante as reações de hidrólise e condensação. A densidade eletrônica do átomo de silício diminui na seguinte ordem:



Para a catálise em meio ácido, a densidade eletrônica do átomo de silício deve ser elevada porque a carga positiva do estado de transição é melhor estabilizada. Portanto, as

velocidades de reação de hidrólise e condensação aumentam na mesma ordem que a densidade eletrônica. Já para a catálise em meio básico, um estado de transição negativamente carregado deve ser estabilizado. Neste caso, as velocidades de reação de hidrólise e condensação aumentam na ordem inversa à densidade eletrônica. Como consequência disso, em meio ácido, o  $\text{Si}(\text{OR})_4$  hidrolisa mais rapidamente que o  $\text{Si}(\text{OR})_{4-x}(\text{OH})_x$  ou que as espécies oligoméricas (com mais ligações Si-O-Si). O oposto ocorre em meio básico. Além disso, redes mais ramificadas (mais condensadas) são obtidas em meio básico e redes menos ramificadas em meio ácido, porque as reações sobre o átomo central de silício são favorecidas em valores elevados de pH e as reações sobre os átomos de silício terminais (somente com uma ligação Si-O-Si) são favorecidas a baixos valores de pH. Outra consequência dos efeitos indutivos é que organoalcóxissilanos do tipo  $\text{RSi}(\text{OR})_3$  são mais reativos que os correspondentes  $\text{Si}(\text{OR})_4$  em meio ácido e menos reativos em meio básico.<sup>42,57</sup>

### **2.2.2.2 A razão molar alcóxido/água ( $R_w$ )**

A reação completa do processo sol-gel de tetraalcóxissilanos implica que dois equivalentes de água ( $R_w = 2$ ) sejam necessários para converter  $\text{Si}(\text{OR})_4$  em  $\text{SiO}_2$ . Quatro equivalentes de água ( $R_w = 1$ ) são necessários para a hidrólise completa do  $\text{Si}(\text{OR})_4$  se a condensação não acontecer. O aumento do teor de água, ou seja, a diminuição de  $R_w$ , favorece a formação de grupos silanóis em relação a grupos Si-O-Si. Como regra geral, se  $R_w \gg 2$ , a reação de condensação será favorecida e se  $R_w \ll 2$  a reação de hidrólise será favorecida. A razão molar alcóxido e água e a natureza do catalisador são fatores que influenciam significativamente nas propriedades da sílica resultante.<sup>57</sup>

### **2.2.2.3 A natureza do catalisador**

As reações de hidrólise e condensação possuem diferente dependência com o pH. A taxa mínima de reação de hidrólise ocorre em um  $\text{pH} = 7$  e para a condensação, em torno de 4,5. Então, o pH é um parâmetro decisivo para as taxas relativas de hidrólise e condensação do  $\text{Si}(\text{OR})_4$ . Como já mencionado, em condições ácidas, a hidrólise é favorecida e a reação de condensação é a etapa determinante e em condições básicas a condensação é favorecida e a hidrólise é a etapa determinante.<sup>57</sup>



#### **2.2.2.4 O solvente**

O solvente é importante para homogeneizar a mistura da reação, especialmente no início da reação. A polaridade, o momento dipolar, a viscosidade e o comportamento prótico ou aprótico do solvente influenciam a velocidade da reação e, conseqüentemente, a estrutura do material obtido. Os solventes polares, e particularmente os solventes próticos (água, alcoóis) estabilizam as espécies polares de silício como  $[\text{Si}(\text{OR})_x(\text{OH})_y]_n$  através de ligações de hidrogênio; solventes apolares (tetrahidrofurano, 1,4-dioxano) são geralmente usados para organotrioxissilanos ou sistemas incompletamente hidrolisados.<sup>57</sup>

#### **2.2.2.5 A gelificação**

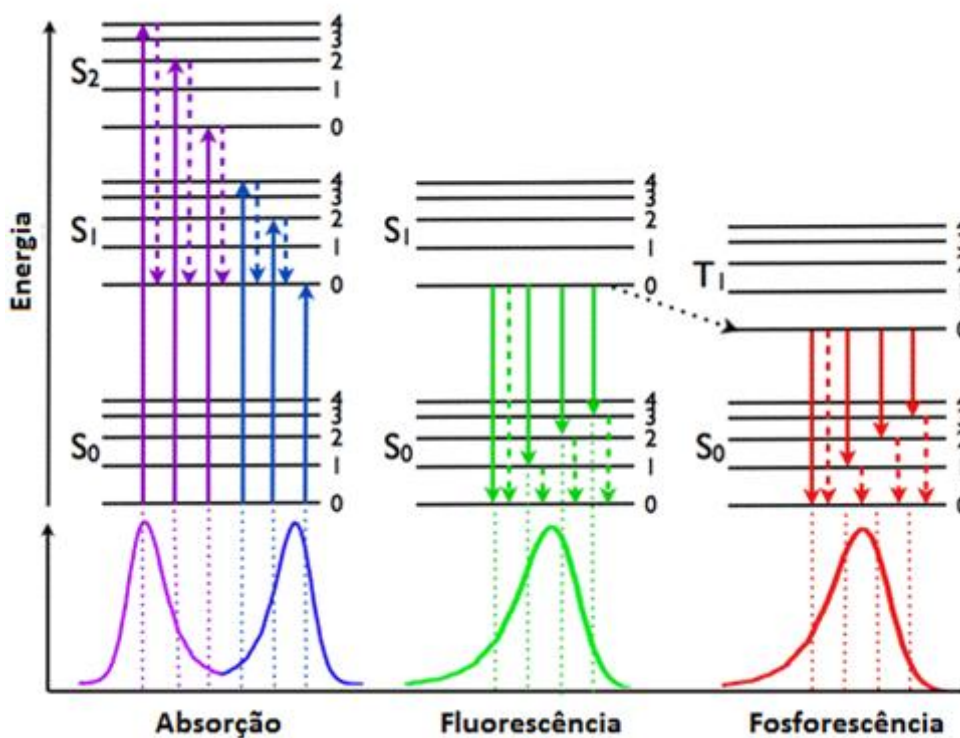
A gelificação é o processo na qual ocorre a formação da rede tridimensional contínua formada pela aglomeração das partículas oligoméricas presentes no sol. O tempo de gelificação do sol pode ser definido como o ponto onde ocorre o aumento brusco da viscosidade do sistema e o gel elástico formado cobre todo o espaço que era inicialmente ocupado pela solução das partículas do sol.<sup>42</sup> Após o ponto de gelificação, o líquido é retido no corpo do gel e então, não deverá escoar para fora de recipiente.<sup>31</sup>

#### **2.2.2.6 O envelhecimento**

Após a formação do gel, rearranjos estruturais continuam a acontecer por certo tempo, dentro do interior dos poros do gel molhado. Isso aumenta a dureza do gel e é conhecido como envelhecimento. O envelhecimento é atribuído a diversos fatores, tais como: a condensação de partículas oligoméricas no interior dos poros, condensação de grupos Si-OH ou Si-OR da rede do gel como conseqüente retração da mesma e expulsão do líquido dos poros e a deposição de partículas de regiões termodinamicamente menos favoráveis para mais favoráveis.<sup>42</sup>

## 2.3 FLUORESCÊNCIA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

A absorção de energia na região do ultravioleta e visível promove elétrons do estado eletrônico fundamental a níveis eletrônicos excitados. Uma vez promovido ao estado eletrônico excitado, a dissipação de energia em uma molécula pode ocorrer através de diversos mecanismos de desativação, incluindo processos radiativos e não radiativos. Os processos radiativos são os responsáveis pela emissão de luz e compreendem os fenômenos de fluorescência e fosforescência.<sup>58</sup> Os processos responsáveis pela dissipação do excesso de energia em uma molécula excitada estão mostrados de forma resumida no diagrama de Jablonski (Figura 15).



**Figura 15.** Diagrama de Jablonski

As transições eletrônicas são verticais e os processos de decaimento ou desativação que ocorrem após a absorção de fótons são classificados como não radiativos (relaxação vibracional, cruzamento inter-sistemas, conversão interna, conversão externa) e radiativos (fluorescência e fosforescência). Na fluorescência temos um processo permitido por spin no qual uma espécie singlete eletronicamente excitada (S<sub>1</sub>) decai ao estado singlete fundamental

( $S_0$ ). Diferentemente da fluorescência, na fosforescência a espécie excitada que retorna ao estado fundamental singlete ( $S_0$ ) é uma espécie triplete ( $T_1$ ), caracterizando uma transição proibida pela regra de multiplicidade. Espécies singlete e triplete diferem no fato de que as espécies triplete apresentam elétrons com spins paralelos. Devido a esse fato, o processo de emissão de fosforescência é mais lento.<sup>59</sup>

Uma forma de quantificar a fluorescência é através do rendimento quântico de fluorescência. O rendimento quântico de fluorescência é uma medida que indica a intensidade de fluorescência e é baseada na razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos.<sup>60</sup> Uma característica importante da fluorescência é a sua elevada sensibilidade, o que permite a determinação de espécies orgânicas e inorgânicas com limites de detecção muito baixos. Entretanto, muitas moléculas absorvem radiação ultravioleta ou visível, porém poucas apresentam fluorescência. Para que uma molécula orgânica apresente fluorescência, deve cumprir alguns requisitos eletrônicos e estruturais. A presença de uma estrutura suficientemente rígida, a conjugação de elétrons  $\pi$  e planaridade do sistema.<sup>58</sup> A fluorescência é comumente estudada primeiramente através da observação de espectros eletrônicos de absorção e emissão molecular, obtidos em espectrofotômetros e espectrofluorímetros. A absorção de luz por compostos orgânicos obedece a Lei de Lambert-Beer.<sup>61</sup>

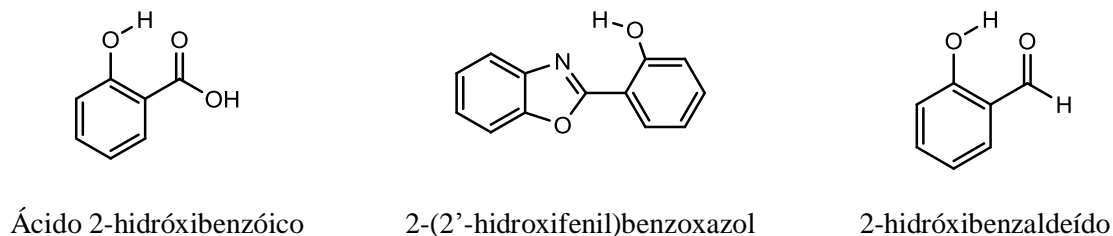
O deslocamento de Stokes é definido como a diferença entre o comprimento de onda do máximo de emissão e o comprimento de onda do máximo de absorção em número de onda. Moléculas que apresentam elevados deslocamentos de Stokes apresentam o espectro de emissão em uma região de maior comprimento de onda, ou seja, deslocamento batocrômico. Esse fato pode ser um indicativo de que a espécie sofre mudanças na geometria molecular no estado excitado antes de decair radiativamente.<sup>62</sup>

### **2.3.1 Mecanismo de Transferência Protônica Intramolecular no Estado Excitado (ESIPT)**

A transferência intramolecular no estado excitado é um dos processos mais estudados no estado excitado. Esse mecanismo foi investigado pela primeira vez por Weller nas moléculas do ácido salicílico e em seus derivados.<sup>63</sup> Moléculas que apresentam esse mecanismo no estado excitado possuem intensa emissão de fluorescência e elevado deslocamento de Stokes.<sup>64</sup>

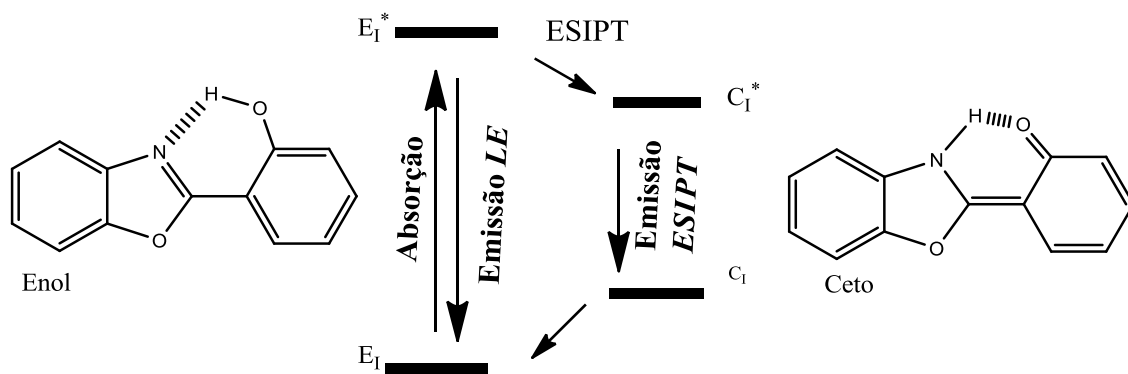
Este fenômeno confere a estes compostos propriedades físicas e químicas que os tornam altamente atrativos do ponto de vista sintético e tecnológico. Algumas aplicações destes compostos a serem citadas são marcadores de proteínas,<sup>65</sup> sensibilizadores para células solares<sup>66</sup> e novos materiais poliméricos fluorescentes.<sup>67</sup>

A barreira de energia para que ocorra esse processo é muito pequena. Sob fotoexcitação, as constantes de acidez ou de basicidade de amins aromáticas, álcoois e fenóis mudam em várias ordens de grandeza, sendo que substituintes doadores de elétrons como R-OH, R-NH<sub>2</sub>, etc tornam-se ácidos mais fortes no estado excitado enquanto que substituintes aceptores como -N=, C=O, etc tornam-se bases mais fortes e atraem elétrons mais fortemente.<sup>68</sup> No estado excitado, a forma ceto é mais estável e ocorre a transferência protônica intramolecular no estado excitado. Ao retornar ao estado fundamental, a forma enol passa a ser mais estável e ocorre a transferência protônica reversa.<sup>69</sup> A Figura 16 mostra alguns exemplos de compostos contendo grupos que exibem ESIPT. Para a ocorrência da ESIPT é necessário que se cumpra alguns requisitos: a presença de grupos ácidos e básicos na molécula com interação do tipo ligação de hidrogênio, a acidez e a basicidade destes grupos deve aumentar no estado excitado e deve ser um processo exotérmico no estado excitado.<sup>70</sup>



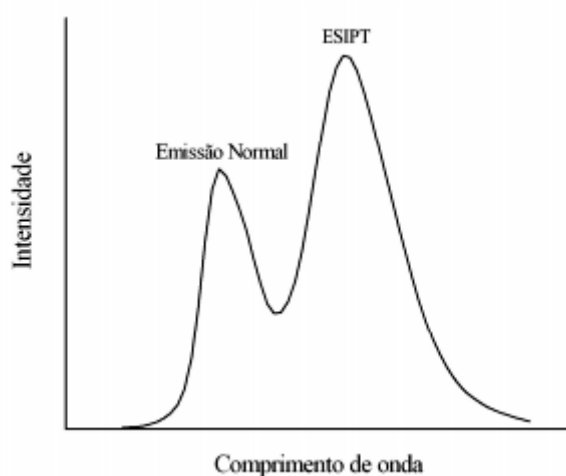
**Figura 16.** Algumas moléculas que apresentam ESIPT.

Para a ilustração do mecanismo de ESIPT, será utilizado o 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol (Figura 16). O mecanismo de ESIPT nesses compostos ocorre quando o hidrogênio fenólico faz ligação de hidrogênio intramolecular com o nitrogênio formando um ciclo de seis membros,<sup>71</sup> resultando na transferência protônica que está representada no Esquema 4.

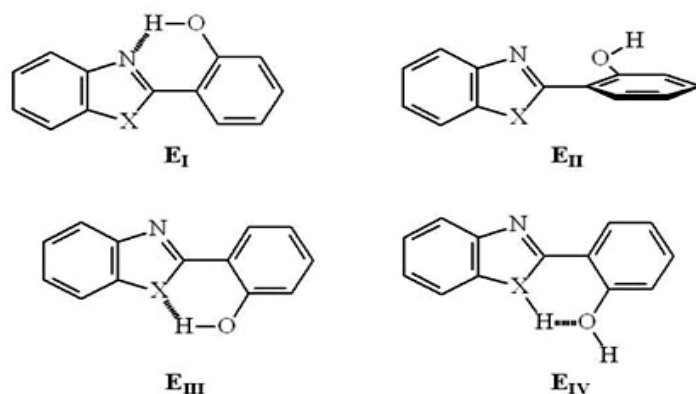


**Esquema 4.** Mecanismo da transferência protônica intramolecular no estado excitado na molécula 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol.

A emissão da forma enol (emissão normal) é observada em menor comprimento de onda e em muitos espectros observa-se uma dupla emissão de fluorescência (Figura 17), provenientes de decaimentos da forma enol no estado excitado, denominado de localmente excitado (LE) ou emissão normal e ceto (ES IPT) (Esquema 4).



**Figura 17.** Representação genérica da dupla emissão de fluorescência.



**Figura 18.** Conformações da forma enol no estado fundamental.

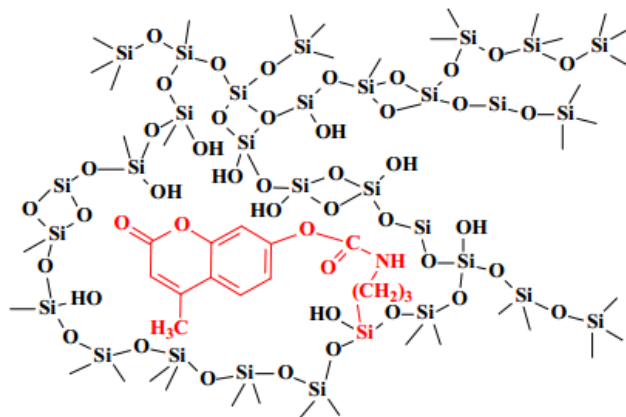
Essas emissões sofrem uma grande influência do solvente no qual a medida é realizada.<sup>72</sup> As espécies E<sub>II</sub>, E<sub>III</sub> e E<sub>IV</sub> não favorecem a transferência protônica e são melhor estabilizadas por solventes próticos, diminuindo ou suprimindo a banda de emissão mais deslocada para o vermelho da forma ESIPT.<sup>72</sup>

### 2.3.2 Fluorescência em matrizes híbridas

O processo de obtenção de materiais híbridos pode ser feito em condições brandas de temperatura então espécies orgânicas podem ser facilmente incorporadas ao sistema em qualquer etapa do processo. Os componentes orgânico e inorgânico podem estar unidos através de duas maneiras: por imersão do gel em uma solução contendo o componente orgânico<sup>73</sup> ou pela incorporação do componente orgânico durante o processo sol-gel.<sup>74</sup>

Substâncias orgânicas com propriedades luminescentes como as rodaminas e as cumarinas têm sido incorporadas à sílica pelo método sol-gel.<sup>75,76</sup> A Figura 19 mostra uma cumarina incorporada à rede de sílica pelo método sol-gel.<sup>77</sup> Novos materiais híbridos também foram preparados pela adição de benzazóis sililados e não-sililados em sílicas e o comportamento fotofísico foi o mesmo observado em solução de metanol com o corante. Esse fato sugere que as moléculas do corante encontram-se cercadas pelos grupos silanóis na matriz inorgânica.<sup>78</sup> Outros trabalhos estudaram a influência da matriz de sílica em benzazóis ligados covalentemente e observou-se que os espectros de emissão de fluorescência dos corantes nas matrizes são diferentes daqueles observados em solução e para o corante sólido.<sup>79</sup> Observou-se o surgimento de uma nova banda de emissão em menores

comprimentos de onda, atribuída a existência de diferentes conformêros na matriz sólida que apresentam relaxação normal.



**Figura 19.** Estrutura de uma sílica contendo uma cumarina ligada de forma covalente à rede inorgânica.<sup>77</sup>

Organossílica mesoporosa periódica (PMO) têm atraído muita atenção como material para óptica devido a um elevado número de cromóforos orgânicos que podem ser incorporados dentro das paredes dos poros.<sup>80</sup> A incorporação de grupos fotoativos em matrizes sol-gel por auto-condensação de organossilanos pode ser uma ferramenta poderosa para o desenvolvimento de novas organossílicas fluorescentes que apresentam aplicações na óptica, tais como fotoestabilizadores, materiais para laser e para materiais que emitem luz como LEDs (*light-emitting diodes*).<sup>81-83</sup>

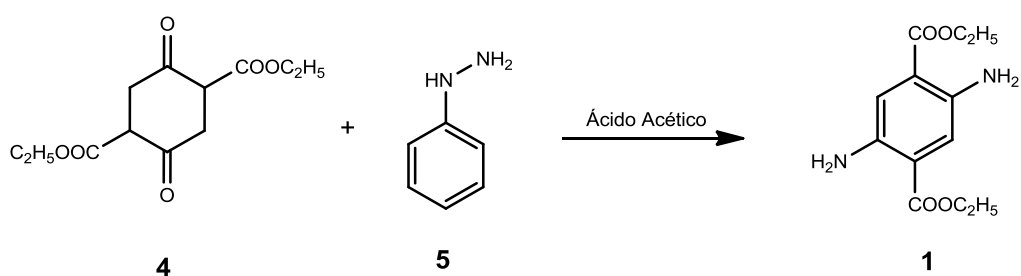
O conhecimento do comportamento de corantes fluorescentes em sólidos é importante, pois aumenta as possibilidades de aplicações desses materiais. As matrizes de sílica têm sido muito estudadas devido as suas propriedades como transparência no visível, resistência química e mecânica.<sup>64</sup>

## 2.4 SÍNTESE DE COMPOSTOS FLUORESCENTES DERIVADOS DO ÁCIDO TEREFTÁLICO

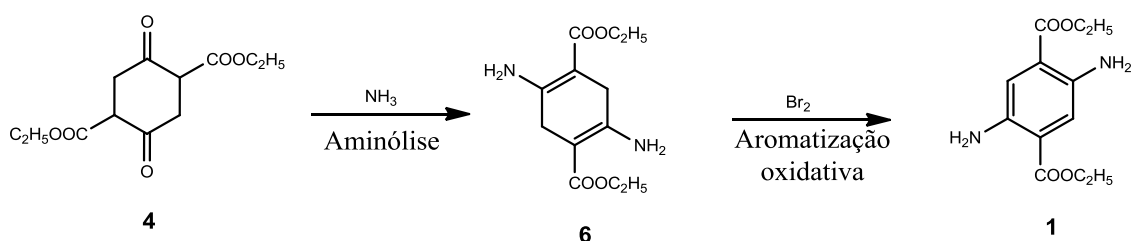
### 2.4.1 Síntese do 2,5-diaminotereftalato de dietila

Na literatura foram encontrados três métodos de obtenção para o 2,5-diaminotereftalato de dietila (1). No método descrito por Naef,<sup>84</sup> foi utilizada a reação entre a 2,5-

dietoxicarbonil-1,4-cicloexanodiona (**4**) em presença de fenilhidrazina (**5**) originando o composto **1** (Esquema 5). No método descrito por Sinnreich,<sup>85</sup> foi utilizada a reação entre a 2,5-dietoxicarbonil-1,4-cicloexanodiona (**4**) em presença de amônia. O produto obtido 2,5-diamino-1,4-cicloexadieno-1,4-dicarboxilato de dietila (**6**) na presença de bromo produz o composto **1** (Esquema 6). Este método foi relatado pela primeira vez por Liebermann em 1914 utilizando anilina para obtenção de 2,5-diaminotereftalatos.<sup>86</sup> A síntese envolve duas etapas: aminólise e aromatização oxidativa. No método descrito por Ghaemy e Mighani,<sup>87</sup> foi utilizada a reação entre o ácido tereftálico (**7**) na presença de uma mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico originando o ácido 2-nitrotereftálico (**8**). O composto **8** na presença de uma mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico origina o ácido 2,5-dinitrotereftálico (**9**). O composto **9** ao sofrer uma redução, na presença de ferro e ácido clorídrico, origina o ácido 2,5-diaminotereftálico (**10**). A esterificação do composto **10** na presença de etanol em meio ácido produz o composto **1** (Esquema 7).

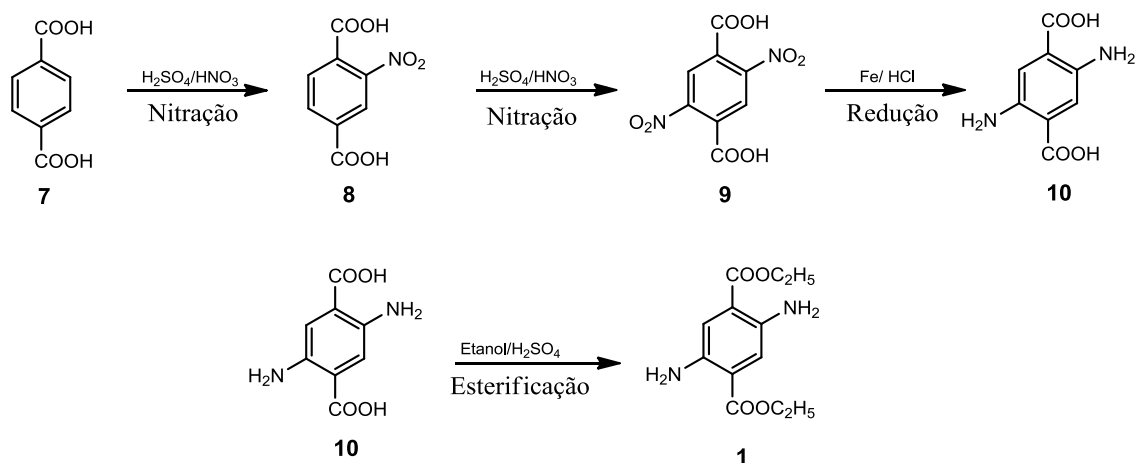


**Esquema 5.** Rota sintética para a síntese do 2,5-diaminotereftalato de dietila (**1**) por Naef.



**Esquema 6.** Rota sintética para o método proposto por Sinnreich.

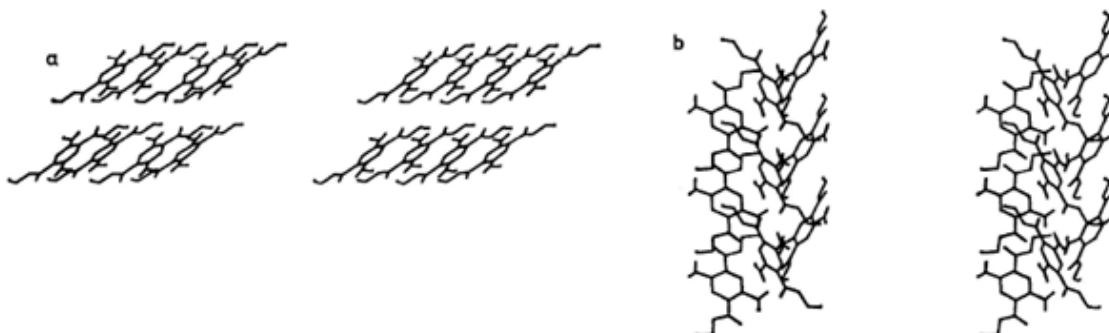




**Esquema 7.** Rota sintética para o método proposto por Ghaemy e Mighani.

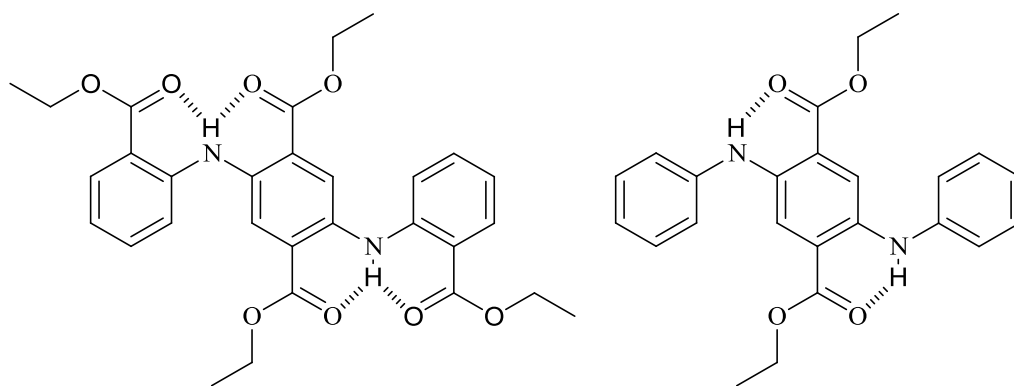
O método escolhido neste trabalho para a síntese do composto **1** foi o método proposto por Naef que se encontra descrito na parte experimental.

O 2,5-diaminotereftalato de dietila (**1**) apresenta-se em duas formas cristalinas que podem ser interconvertidas por aquecimento. Mann e col.<sup>88</sup> realizaram estudos onde observaram a interconversão da forma cristalina amarela na forma laranja e suas estruturas foram determinadas por difração de raios-X. Através desta técnica, comprovou-se a formação da ligação de hidrogênio intramolecular entre os grupos NH e CO ligados ao anel aromático. Observou-se também que a forma de cristais amarelos apresenta estrutura monoclinica e a de cristais laranjas apresenta estrutura trigonal, conforme mostra a Figura 20. Mediante a recristalização em acetato de etila ou etanol, foram obtidas as duas formas cristalinas. Em ambas as soluções, a proporção da forma cristalina laranja foi predominante, porém resfriando a mesma, foi possível aumentar a forma cristalina amarela. A diferença na coloração em ambos os cristais tem sido relatada devido à diferença na orientação dos grupos funcionais.<sup>88</sup>



**Figura 20.** Estruturas tridimensionais das formas (a) amarela e (b) laranja do 2,5-diaminotereftalato de dietila (**1**).<sup>88</sup>

O 2,5-diaminotereftalato de dietila (**1**) e seus derivados apresentam propriedades luminescentes e sua principal aplicação é na síntese de materiais eletrônicos que emitem luz.<sup>89</sup> As estruturas cristalinas dos derivados 2,5-bis(2-aminobenzoato de etila)tereftalato de dietila e *N,N'*-difenil-2,5-diaminotereftalato de dietila (Figura 21) também foram determinadas por difração de raios-X e também mostraram a formação de ligação de hidrogênio intramolecular entre os grupos NH e CO ligados ao anel aromático.<sup>88,89</sup>

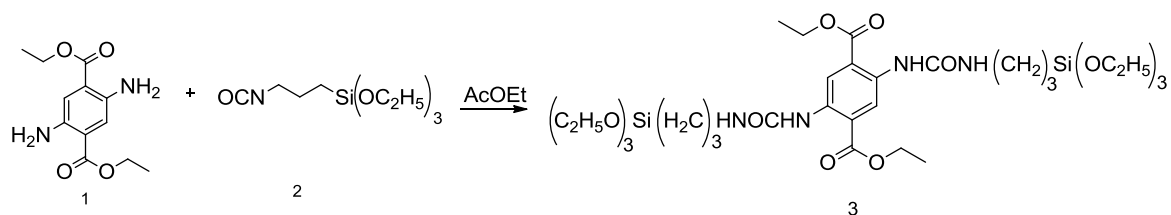


**Figura 21.** Estruturas do 2,5-bis(2-aminobenzoato de etila)tereftalato de dietila (esquerda) e do *N,N'*-difenil-2,5-diaminotereftalato de dietila (direita).

### 2.4.2 Síntese do Silsesquioxano 3

A ligação covalente de compostos orgânicos em matrizes inorgânicas de sílica pode ser realizada através da utilização de alcóxidos organicamente modificados de fórmula geral  $(RO)_3Si-R'-Si(OR)_3$ , denominados silsesquioxanos.<sup>18,19</sup> Essas moléculas possuem a capacidade de fixarem-se em matrizes inorgânicas através de ligações covalentes entre o radical orgânico e o átomo de silício, permanecendo ligadas covalentemente à cadeia de sílica.<sup>90</sup>

A reação entre o 2,5-diaminotereftalato de dietila (**1**) com o 3-(trietoxisilil)propilisocianato **2** origina o silsesquioxano fluorescente **3**.



**Esquema 8.** Rota sintética para o silsesquioxano **3**.

Conforme discutido na seção 2.3.2, a incorporação de grupos fotoativos em matrizes sol-gel por auto-condensação de organossilanos fluorescentes ou co-condensação com outro silano permite o desenvolvimento de novas organossilicas fluorescentes com propriedades ópticas.<sup>81,82</sup> Neste contexto, a síntese de silsesquioxanos representa uma abordagem eficiente para a síntese de materiais híbridos pelo processo sol-gel.<sup>91</sup>

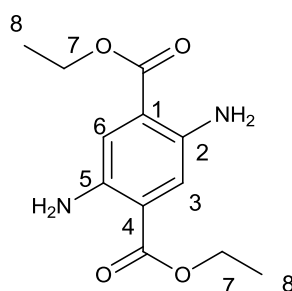
### 3 PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes utilizados para a execução deste trabalho foram obtidos através de fontes comerciais e foram utilizados sem prévia purificação. As análises de  $^1\text{H}$ -RMN e  $^{13}\text{C}$ -RMN foram obtidas através de um aparelho Varian VNMRS, operando a frequências de 300 MHz e 75 MHz para  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , respectivamente. Os deslocamentos químicos apresentados neste trabalho foram expressos em parte por milhão (ppm), tendo como padrão interno tetrametilsilano (TMS) como referência para o  $^1\text{H}$  RMN ( $\delta = 0,00$  ppm) ou clorofórmio deuterado ( $\delta = 7,27$  ppm) e para o  $^{13}\text{C}$  RMN o dimetilsulfóxido deuterado ( $\delta = 39,5 - 40$  ppm). As constantes de acoplamento ( $J$ ) foram medidas em Hertz (Hz) e as multiplicidades expressas abreviadamente (singleto, s; dubleto, d; tripleto, t. multipletto, m; sinal largo, sl). Os espectros de absorção na região do Infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Shimadzu Prestige 21, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  na faixa de  $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  a partir de pastilhas em KBr. Os pontos de fusão das moléculas foram obtidos utilizando o aparelho Quimis modelo Q340S13 com temperatura controlada. Os espectros de absorção de UV-Visível foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450PC. Para a técnica de reflectância difusa foi acoplada a esfera de integração ISR-2200. Os espectros de excitação e emissão de fluorescência foram obtidos em um espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301PC. As medidas de absorção e emissão foram realizadas a temperatura ambiente e em cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico para as soluções de solventes. Os rendimentos quânticos de fluorescência ( $\phi_F$ ) em solução foram determinados à  $25\text{ }^\circ\text{C}$  utilizando o método de diluição (absorbância menor que 0,05), sendo a e fluoresceína ( $\phi_F = 0,79$ )<sup>92</sup> e o antraceno ( $\phi_F = 0,29$ )<sup>93</sup> em etanol como padrões de rendimentos quânticos para os corantes **1** e **3**, respectivamente. Salicilato de sódio ( $\phi_F = 0,42$ ) foi utilizado como padrão para rendimento quântico no estado sólido.<sup>94</sup> O banho de ultrassom utilizado foi um modelo Thornton T14 de frequência nominal de 10 kHz e 50W de potência. As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas em um analisador TA Instruments modelo Q20 utilizando como gás de purga do forno nitrogênio ultra-puro na vazão 50 ml/min, com temperatura inicial de  $20\text{ }^\circ\text{C}$  em uma taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um analisador Universal V2.6D (TA Instruments). As amostras foram aquecidas até  $700\text{ }^\circ\text{C}$  em uma taxa de  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  na vazão 60 ml/min sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . As fotomicrografias dos materiais foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

no equipamento JEOL LSM 5800, com 20 kV e aumento de 60000 vezes. As amostras foram previamente fixadas em um suporte metálico e posteriormente metalizadas com ouro pulverizado. As análises por difração de raios-X foram realizadas no difratômetro modelo D500 da Siemens no Instituto de Física utilizando  $\text{CuK}\alpha$  com  $\lambda=0,15418$  nm, as distâncias foram calculadas utilizando a equação de Bragg. A fim de correlacionar os padrões de raios-X com as estruturas, foram realizados cálculos teóricos empregando o Gaussian e MOPAC93. Uma simples análise conformacional foi realizada a nível semiempírico (PM3 parametrização) para o silsesquioxano **3**. A análise elementar foi determinada utilizando um analisador Perkin Elmer 2400.

### 3.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CORANTES

#### 3.1.1 2,5- diaminotereftalato de dietila (1)



**Figura 22.** 2,5-diaminotereftalato de dietila (**1**).

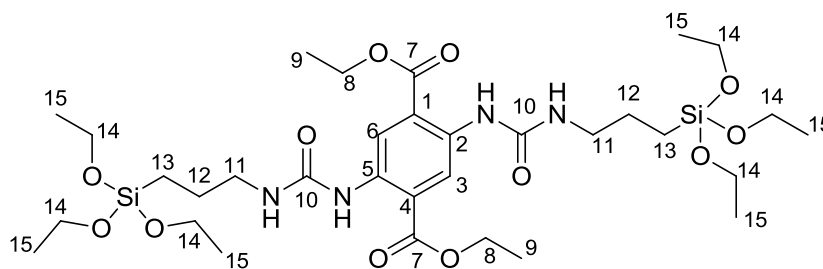
Em um Erlenmeyer foram adicionados 5,12 g (20 mmol) de 2,5-dietoxicarbonil-1,4-ciclohexanodiona (**4**) e a seguir 150 mL de ácido acético e a suspensão foi aquecida até 35°C quando se adicionaram 4,76 g (44 mmol) de fenilhidrazina (**5**). A solução, inicialmente incolor, adquiriu coloração amarela no momento da adição da fenilhidrazina e escureceu gradualmente até atingir coloração marrom escuro. A reação foi mantida nessa temperatura e agitação por 2h. O controle da reação foi efetuado por meio de CCD onde observou-se o desaparecimento do produto de partida com  $R_f = 0,2$ , quando se utilizou clorofórmio como eluente. Da mesma forma observou-se o aparecimento de uma mancha amarela intensa com fator de retenção de 0,4 quando revelada na luz ultravioleta (UV = 365 nm). Esta mancha amarela refere-se ao produto 2,5-diaminotereftalato de dietila (**1**).

A solução marrom-escura foi diluída com água destilada, extraída com diclorometano e deixada em presença de sulfato de sódio por aproximadamente 30 minutos. Filtrou-se o sulfato de sódio e evaporou-se a solução em rotaevaporador. Foi feita recristalização com cicloexano e o sólido resultante de coloração laranja foi purificado por cromatografia em coluna utilizando clorofórmio como eluente. Obteve-se 1,5 g do 2,5-diaminotereftalato de dietila (**1**). O produto apresenta-se como uma mistura de cristais amarelo-claro e laranja com ponto de fusão na faixa de 167-169 °C. Ponto de fusão na literatura 165-167 °C.<sup>84</sup> O rendimento do produto foi de 30%. **RMN** – <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ em ppm): 7,20 (s, 2 H, H<sub>3</sub> e H<sub>6</sub>); 4,85 (sl, 4 H, NH<sub>2</sub>); 4,20-4,40 (q, 4 H, H<sub>7</sub>; *J* = 7,18 Hz); 1,20-1,40 (t, 6 H, H<sub>8</sub>; *J* = 7,18 Hz). **IV** (cm<sup>-1</sup>, em KBr): 3463 e 3366 (ν NH<sub>2</sub>), 2996 (ν<sub>alif.</sub> C-H), 1681 (ν C=O), 1580 (ν<sub>ar.</sub> C=C), 1212 (ν C-O).



**Figura 23.** Corante **1** (a) sólido luz normal (b) em solução luz UV 365 nm.

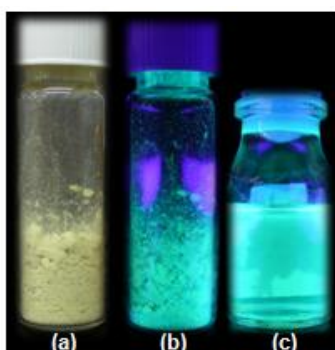
### 3.1.2 2,5-bis(3-(3-trietoxissilil)propil)ureido)tereftalato de dietila (**3**)



**Figura 24.** 2,5-bis(3-(3-trietoxissilil)propil)ureido)tereftalato de dietila.

Em um balão foram adicionados 252 mg (1 mmol) de 2,5 diaminotereftalato de dietila (**1**), 10 mL de acetato de etila e 800 µL (3,16 mmol) de 3-(trietoxissilil)propiliisocianato (**2**). A reação foi mantida em refluxo e agitação por 20h. O controle da reação foi feito por meio de CCD onde observou-se o desaparecimento do produto de partida com *R<sub>f</sub>* = 0,4 em

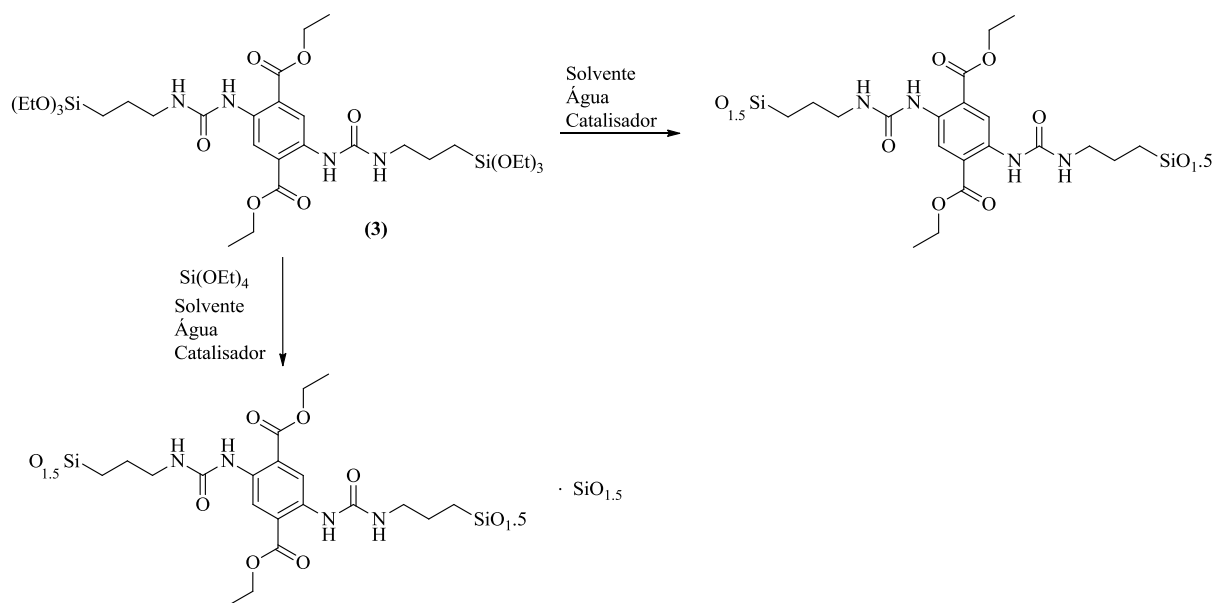
clorofórmio. Da mesma forma observou-se o aparecimento de uma mancha verde intensa com fator de retenção igual a 0,3 quando revelada na luz ultravioleta (UV = 365 nm). Esta mancha verde refere-se ao produto **3**. Ao término da reação, foi obtido um sólido amarelo pálido que precipitou no meio reacional. O produto foi filtrado e lavado com hexano. Obteve-se 370 mg do bis 2,5-bis(3-(3-trietoxisilil)propil)ureido)tereftalato de dietila (**3**). O produto apresenta-se como um sólido amarelo claro com ponto de fusão na faixa de 236-238 °C. O rendimento do produto foi de 60%. Análise elementar calculada para  $C_{32}H_{58}N_4O_{12}Si_2$  (776,36 g/mol): C 51,45; H 7,83; N 7,50 (%). Encontrado: C 50,31; H 7,70; N 7,49 (%). **RMN –  $^1H$**  (300 MHz, DMSO,  $\delta$  em ppm): 10,05 (s, 2H, NH); 9,16 (s, 2H, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>); 5,00 (sl, 2H, NH); 4,39-4,41 (q, 4H, H<sub>8</sub>;  $J = 7,03$  Hz); 3,89 (q, 12H, H<sub>14</sub>); 3,31(m, 4H, H<sub>11</sub>); 1,72 (m, 4H, H<sub>12</sub>); 1,46 (t, 6H, H<sub>9</sub>;  $J = 7,05$  Hz); 1,25 (t, 18H, H<sub>15</sub>); 0,71 (t, 4H, H<sub>13</sub>). **RMN –  $^{13}C$**  (75 MHz, DMSO,  $\delta$  em ppm): 168,2 (C<sub>7</sub>); 155,3 (C<sub>10</sub>); 135,9 (C<sub>3</sub>,C<sub>6</sub>); 121,7(C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>); 119,2 (C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>); 61,9 (C<sub>8</sub>); 58,6 (C<sub>14</sub>); 43,0 (C<sub>11</sub>); 23,4 (C<sub>12</sub>); 18,5 (C<sub>15</sub>); 14,3 (C<sub>9</sub>); 7,9 (C<sub>13</sub>). **IV** (cm<sup>-1</sup>, em KBr): 3295 (v NH), 3092 (v<sub>ar.</sub>C-H), 2965 (v<sub>alif.</sub>C-H), 1708 (v<sub>éster</sub> C=O), 1646 (v<sub>uréia</sub> C=O), 1574 (v C=C), 1102 (v C-O).



**Figura 25.** Silsesquioxano **3** (a) sólido luz normal (b) sólido luz UV 365 nm e (c) em solução luz UV 365 nm.

### 3.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS HÍBRIDOS

O Esquema 9 representa de forma esquemática os materiais híbridos sintetizados com o silsesquioxano **3**.



**Esquema 9.** Preparação dos materiais híbridos utilizando o silsesquioxano **3**.

### 3.2.1 Síntese dos Xerogeis

#### 3.2.1.1 Catalisador ácido

**Procedimento A:** Adicionaram-se 156 mg (0,21 mmol) do silsesquioxano **3** em 1,4 mL de tetrahydrofurano (THF). Ao adicionar 1,4 mL de água deionizada ocorreu a formação de um precipitado de coloração amarela. A seguir, adicionou-se 83  $\mu\text{L}$  de ácido clorídrico 0,5 Mol/L e a mistura foi aquecida sob refluxo. Após 5 minutos observou-se completa solubilização e após 30 minutos formou-se novamente um precipitado. Após 4 dias sob agitação e refluxo a 60 °C filtrou-se o precipitado. O sólido é lavado com água deionizada, etanol e clorofórmio e seco em estufa a 60 °C durante 48 horas. Obteve-se 116 mg de um sólido de coloração amarela, denominado **DPM1**.

**Procedimento B:** Foi repetido o experimento porém, após a formação do precipitado, foi deixado em repouso à 60 °C em estufa e obteve-se 96 mg de um sólido de coloração amarela, denominado **DPM5**.

**DPM1- IV** ( $\text{cm}^{-1}$ , em KBr): 3320 ( $\nu$  SiO-H), 2980 ( $\nu_{\text{alif.}}$  C-H), 1716 ( $\nu_{\text{éster}}$  C=O), 1665 ( $\nu_{\text{amida}}$  C=O), 1100 ( $\nu$  Si-O-Si); **DPM5 - IV** ( $\text{cm}^{-1}$ , em KBr): 3425 ( $\nu$  SiO-H), 2969 ( $\nu_{\text{alif.}}$  C-H), 1701 ( $\nu_{\text{éster}}$  C=O), 1640 ( $\nu_{\text{amida}}$  C=O), 1094 ( $\nu$  Si-O-Si).



### 3.2.1.2 Catalisador básico

Adicionaram-se 156 mg (0,21 mmol) do silsesquioxano **3** em 2,3 mL de etanol. Após, adicionaram-se 2,3 mL de água deionizada com agitação até a ocorrência de um precipitado de coloração amarela. A seguir, foram adicionados 14,5  $\mu$ L de hidróxido de sódio 1,0 Mol/L e a mistura foi aquecida durante refluxo até a completa homogeneização. A mistura foi deixada em repouso durante 10 dias à 60 °C em estufa. Após esse período, filtrou-se a mistura. O sólido foi lavado com água deionizada, etanol e clorofórmio e seco em estufa a 60 °C durante 48 horas. Obteve-se 100 mg de um sólido de coloração amarela, denominado **DPM4**.

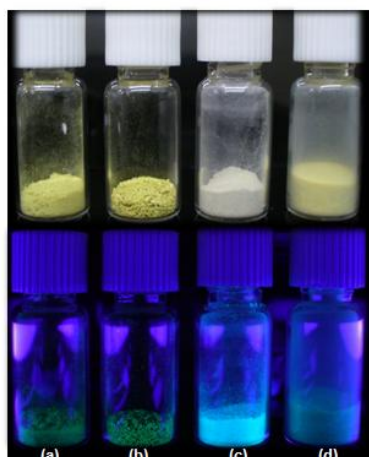
**DPM4 - IV** ( $\text{cm}^{-1}$ , em KBr): 3436 ( $\nu$  SiO-H), 2971 ( $\nu_{\text{alif.}}$  C-H), 1699 ( $\nu_{\text{éster}}$  C=O), 1649 ( $\nu_{\text{amida}}$  C=O), 1106 ( $\nu$  Si-O-Si).

### 3.2.1.3 Com TEOS e catalisador ácido

**Procedimento A:** Misturaram-se 200 mg (0,27 mmol) do silsesquioxano **3** em 1,58 g (7,58 mmol) de TEOS e, a seguir, adicionaram-se 3,66 mL de dimetilsulfóxido e 0,172 mL de água. Após a solubilização, adicionou-se 140  $\mu$ L de HCl 0,5 mol/L. A solução foi fechada para gelificação e envelhecimento a 25 °C por aproximadamente 15 dias. Após esse período, o gel formado foi triturado e lavado com etanol, acetona e clorofórmio e seco em estufa a 60 °C durante 48 horas. Obteve-se 517 mg de um sólido de coloração amarelo pálido, denominado **DPM2**.

**DPM2 - IV** ( $\text{cm}^{-1}$ , em KBr): 3422 ( $\nu$  SiO-H), 1646 ( $\nu_{\text{éster}}$  C=O), 1062 ( $\nu$  Si-O-Si).

**Procedimento B:** Misturaram-se 93 mg (0,12 mmol) do silsesquioxano **3** em 1,2 g (5,6 mmol) de TEOS e a seguir adicionaram-se 2,4 mL de THF e 0,6 mL de água. Após a solubilização, adicionou-se 100  $\mu$ L de HF 40 %. A solução foi fechada para gelificação e envelhecimento a 25 °C em estufa por 10 minutos. Após esse período, o gel formado é triturado e lavado com etanol, acetona e clorofórmio e seco em estufa a 60 °C durante 48 horas. Obteve-se 375 mg de um sólido de coloração amarela denominado **DPM3**. **DPM3 - IV** ( $\text{cm}^{-1}$ , em KBr): 3413 ( $\nu$  SiO-H), 2920 ( $\nu_{\text{alif.}}$  C-H), 1660 ( $\nu_{\text{éster}}$  C=O), 1556 ( $\nu_{\text{amida}}$  C=O), 1106 ( $\nu$  Si-O-Si).

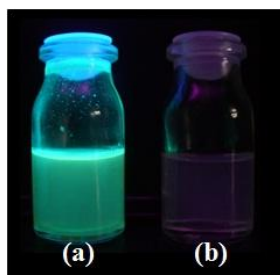


**Figura 26.** Materiais (a) **DPM1**, (b) **DPM5**, (c) **DPM2** e (d) **DPM3** sob luz normal (acima) e UV 365 nm (abaixo).

### 3.2.1.4 Síntese dos xerogeis sem corante

Foi realizada a síntese de um branco nas mesmas condições utilizadas na síntese dos xerogeis **DPM2** e **DPM3** e as amostras foram denominadas **BDPM1** e **BDPM2**, respectivamente. A massa total de TEOS utilizada foi de 1,400 g para a amostra **BDPM1** e 1,293 g para a amostra **BDPM2**. Foram obtidos dois sólidos de coloração branca com as seguintes massas: 0,3150g para **BDPM2** e 0,3205 g para **BDPM3**.

**BDPM2 - IV** ( $\text{cm}^{-1}$ , em KBr): 1089 ( $\nu$  Si-O-Si); **BDPM3 - IV** ( $\text{cm}^{-1}$ , em KBr): 1086 ( $\nu$  Si-O-Si).



**Figura 27.** Materiais (a) **DPM3** e (b) **BDPM2** sob luz UV 365 nm.

### 3.2.2 Síntese dos Aerogeis

Adicionaram-se 10 mL de TEOS, 9,9 mL de etanol, 8,8 mL de água deionizada e 310  $\mu\text{L}$  de ácido clorídrico 0,1 mol/L em dois recipientes. No primeiro recipiente, denominado

**DPM6**, adicionou-se 5 mL de uma solução  $10^{-4}$  mol/L do silsesquioxano **3** em etanol e no segundo recipiente, denominado **DPM7**, adicionou-se 10 mL da mesma solução. Seguiu-se com agitação durante 90 minutos a 60 °C. Após este período, deixou-se esfriar durante aproximadamente 10 minutos. A seguir, adicionou-se em ambos os recipientes 44 µL de hidróxido de amônio, 15 mL de água deionizada e 99 mL de etanol. A seguir, foram deixados por 3 horas em uma estufa a 50 °C para gelificação e envelhecimento. Após esse período, o gel formado foi triturado e lavado com etanol, acetona e éter de petróleo. Após a lavagem com os três solventes, foram deixados na estufa por 48 horas e secos no vácuo por 3 horas. Foram obtidos dois sólidos de coloração branca com as seguintes massas: **DPM6** = 2,6229 g e **DPM7** = 2,5671 g.

**DPM6 - IV** ( $\text{cm}^{-1}$ , em KBr): 3487 ( $\nu$  Si-O-H), 1701 ( $\nu_{\text{éster}}$  C=O), 1645 ( $\nu_{\text{amida}}$  C=O), 1094 ( $\nu$  Si-O-Si); **DPM7 - IV** ( $\text{cm}^{-1}$ , em KBr): 3449 ( $\nu$  Si-O-H), 1675 ( $\nu_{\text{éster}}$  C=O), 1628 ( $\nu_{\text{amida}}$  C=O), 1187 ( $\nu$  Si-O-Si).

A Tabela 2 apresenta um resumo das condições experimentais empregadas.

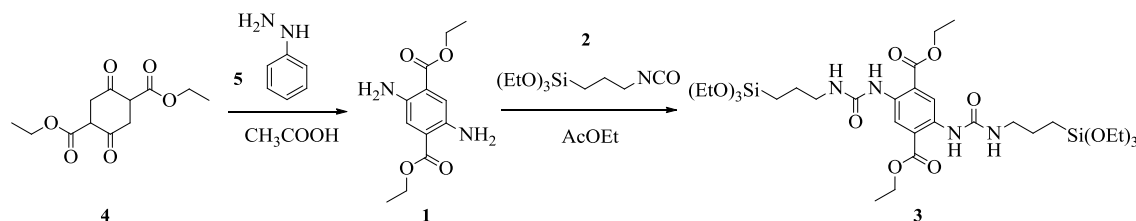
**Tabela 2.** Código dos materiais e descrição das condições experimentais.

Materiais	Silsesquioxano <b>3</b>	TEOS	Solvente	Água	Catalisador
<b>DPM1</b>	156 mg	–	1,4 mL de THF	1,4 mL	83 µL HCl 0,5 Mol/L
<b>DPM2</b>	200 mg	1,58 g	3,66 mL de DMSO	0,172 mL	140 µL HCl 0,5 Mol/L
<b>DPM3</b>	93 mg	1,20 g	2,4 mL de THF	0,6 mL	100 µL HF 40 %
<b>DPM4</b>	156 mg	–	2,3 mL de etanol	2,3 mL	14,5 µL NaOH 1,0 Mol/L
<b>DPM5</b>	156 mg	–	1,4 mL de THF	1,4 mL	83 µL HCl 0,5 Mol/L
<b>DPM6</b>	5 mL solução $10^{-4}$ M em etanol	10 mL	108,9 mL de etanol	23,8 mL	310 µL HCl 0,1 Mol/L + 44 µL NH <sub>4</sub> OH
<b>DPM7</b>	10 mL solução $10^{-4}$ M em etanol	10 mL	108,9 mL de etanol	23,8 mL	310 µL HCl 0,1 Mol/L + 44 µL NH <sub>4</sub> OH

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

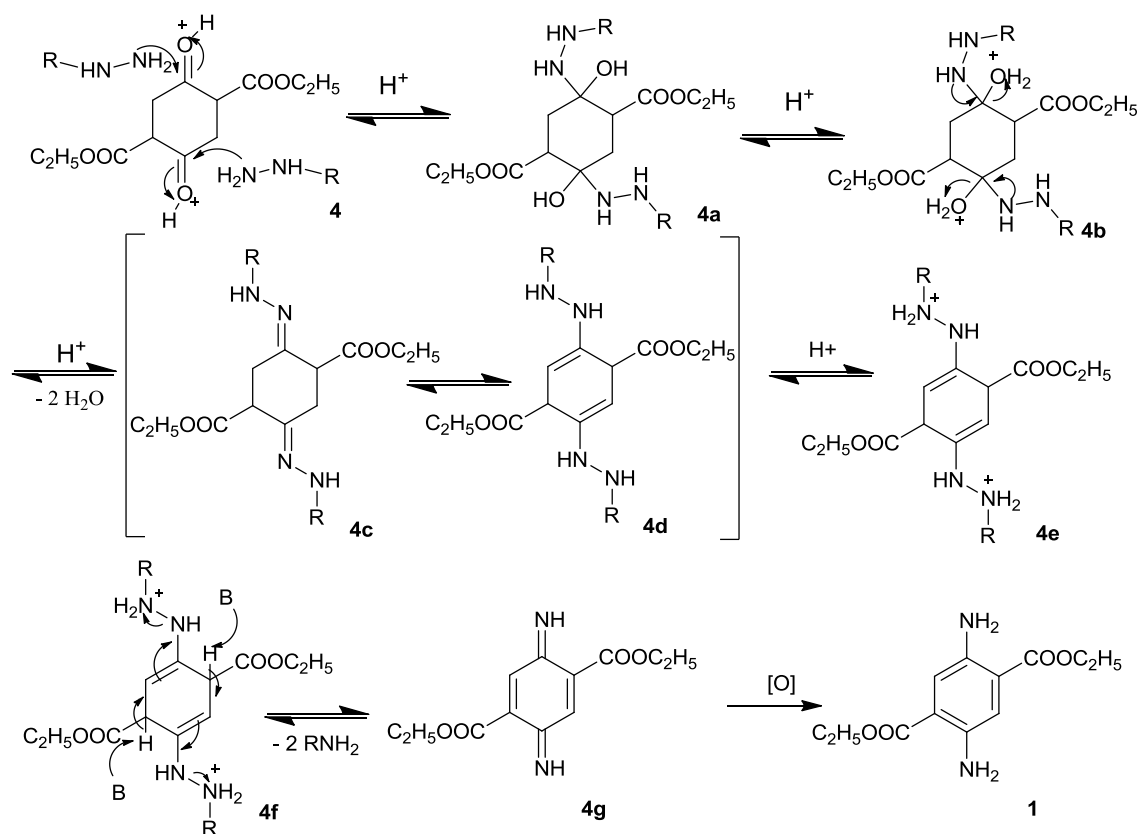
### 4.1 SÍNTESE DO SILSESQUIOXANO

O novo silsesquioxano foi sintetizado a partir da reação do 2,5-diaminotereftalato de dietila (**1**) segundo o Esquema 10 abaixo.

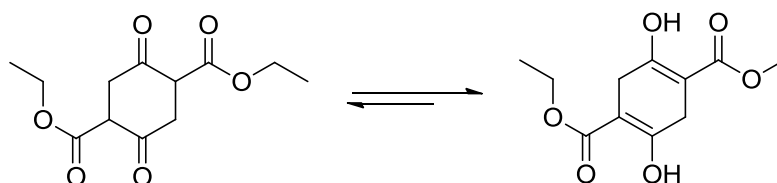


**Esquema 10.** Rota sintética para a preparação do silsesquioxano **3**.

A metodologia sintética para a síntese do composto **1** seguiu a descrita na literatura<sup>84</sup> utilizando fenilhidrazina **5** e ácido acético como solvente. No Esquema 11 é apresentada uma proposta de mecanismo para a reação de adição entre a fenilhidrazina ( $\text{R-NH-NH}_2$ ) e a 2,5-dietóxicarbonil-ciclohexanodiona (**4**). O composto **4** exibe um equilíbrio ceto-enólico (Figura 28) e em solventes próticos polares como o ácido acético ocorre o deslocamento do equilíbrio para a forma enol, porém é a forma ceto que sofre a adição de duas moléculas de fenilhidrazina formando a estrutura tetraédrica **4a**. Na sequência, ocorre a protonação dos grupos OH e eliminação de água formando o intermediário **4c** que também existe na forma de um equilíbrio.<sup>84</sup> A protonação do intermediário **4d** leva à formação da estrutura **4e** e a desprotonação dos hidrogênios ácidos  $\alpha$  carbonila por uma base presente no meio leva à formação da estrutura **4g**. A oxidação desta estrutura leva a formação do composto **1**.



**Esquema 11.** Proposta de mecanismo para a síntese de **1**.<sup>84</sup>



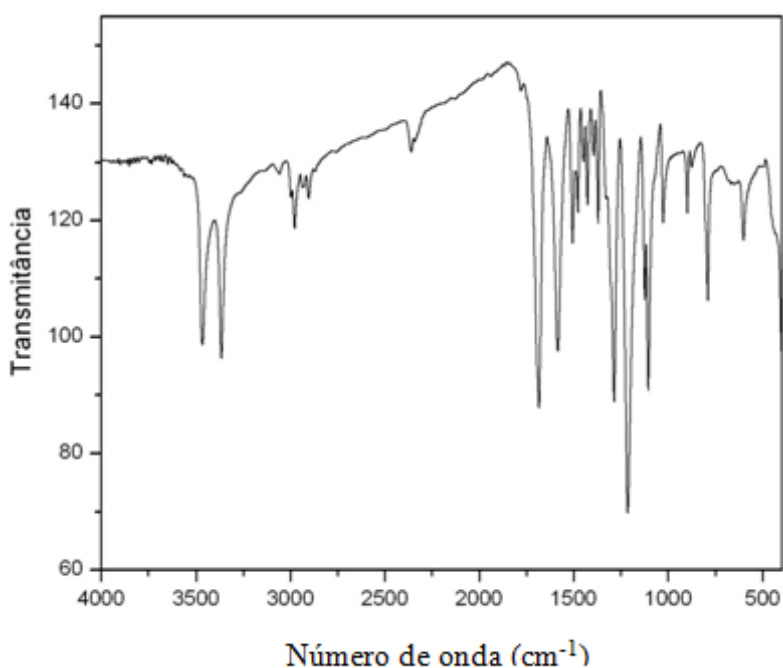
**Figura 28.** Equilíbrio ceto-enólico para o composto **4**.

A análise de <sup>1</sup>H-RMN de **1** mostrou um espectro compatível com o da literatura, e a sua pureza foi confirmada através de ponto de fusão (encontrado 167-169 °C, literatura 165-167 °C<sup>84</sup>).

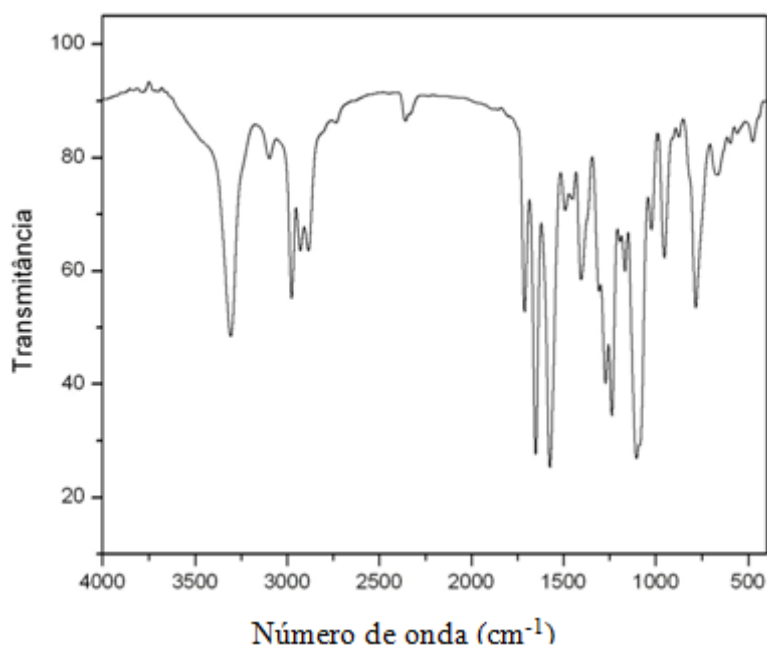
O precursor **1** foi utilizado para a síntese do novo silsesquioxano **3**. A reação se inicia com o ataque nucleofílico do grupo amino ao carbono do grupo isocianato, formando o grupo uréia.<sup>95,96</sup> O silsesquioxano **3** é pouco solúvel em acetato de etila e precipita no meio reacional.

#### 4.1.1 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

Pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho observou-se a presença das vibrações esperadas para os grupos presentes nas moléculas **1** e **3** (Figuras 29 e 30), sendo os estiramentos C-H aromáticos observados na região entre 3040-3070  $\text{cm}^{-1}$ . Os estiramentos referentes às carbonilas das moléculas **1** e **3** podem ser observados na região de 1681-1708  $\text{cm}^{-1}$ . Para o corante **1** a carbonila do grupo éster aparece em 1681  $\text{cm}^{-1}$  e para o silsesquioxano **3** a carbonila do grupo éster aparece em 1708  $\text{cm}^{-1}$  e a do grupo ureia em 1646  $\text{cm}^{-1}$ . Na região de 2900  $\text{cm}^{-1}$  observam-se os estiramentos CH alifáticos para as duas moléculas. Também se observa um estiramento na região de 1200-1250  $\text{cm}^{-1}$  referente ao grupo éster C-O-C para ambas as moléculas.

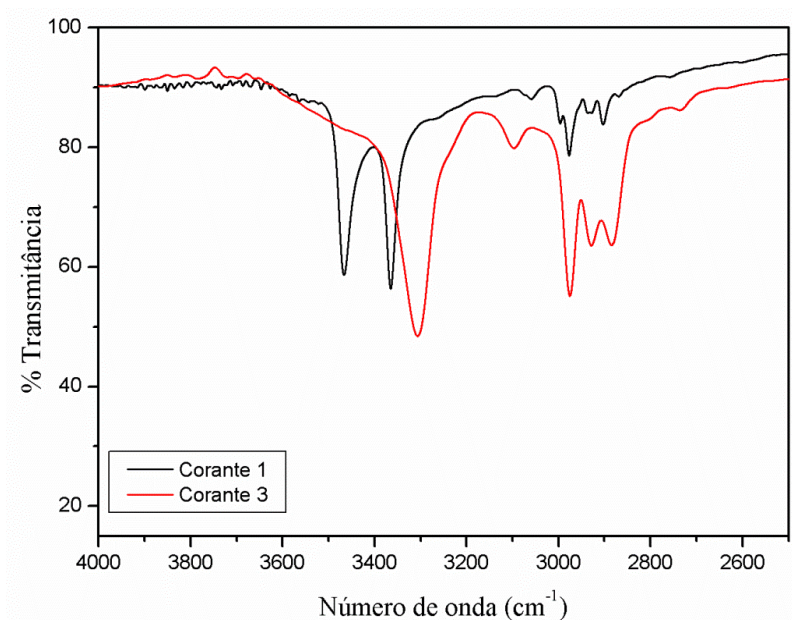


**Figura 29.** Espectro de Infravermelho para o corante **1**.



**Figura 30.** Espectro de Infravermelho para o silsesquioxano **3**.

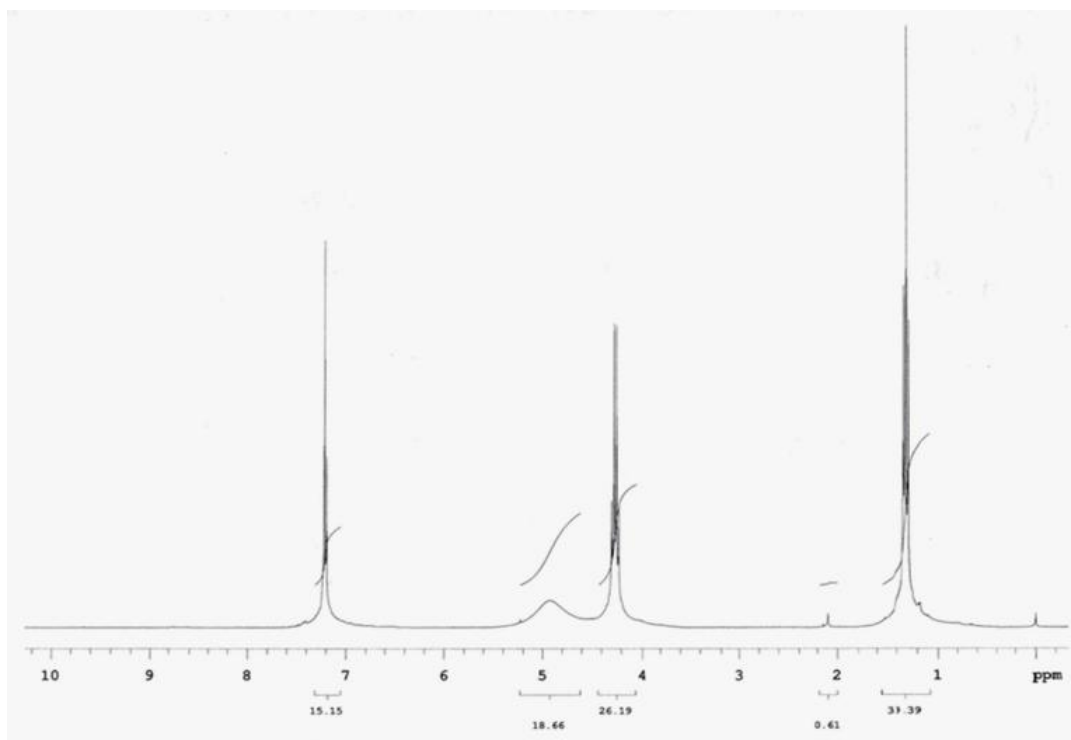
Comparando os espectros no infravermelho do corante **1** e do silsesquioxano **3** (Figura 31), comprovou-se o desaparecimento dos estiramentos assimétrico e simétrico na região entre 3350-3500  $\text{cm}^{-1}$  do grupo amina e o aparecimento do estiramento N-H do grupo uréia em 3300  $\text{cm}^{-1}$  (NHCONH).



**Figura 31.** Espectros de Infravermelho para os corantes **1** e **3** (região de 4000 – 2500  $\text{cm}^{-1}$ ).

#### 4.1.2 Espectros de $^1\text{H}$ -RMN e $^{13}\text{C}$ -RMN

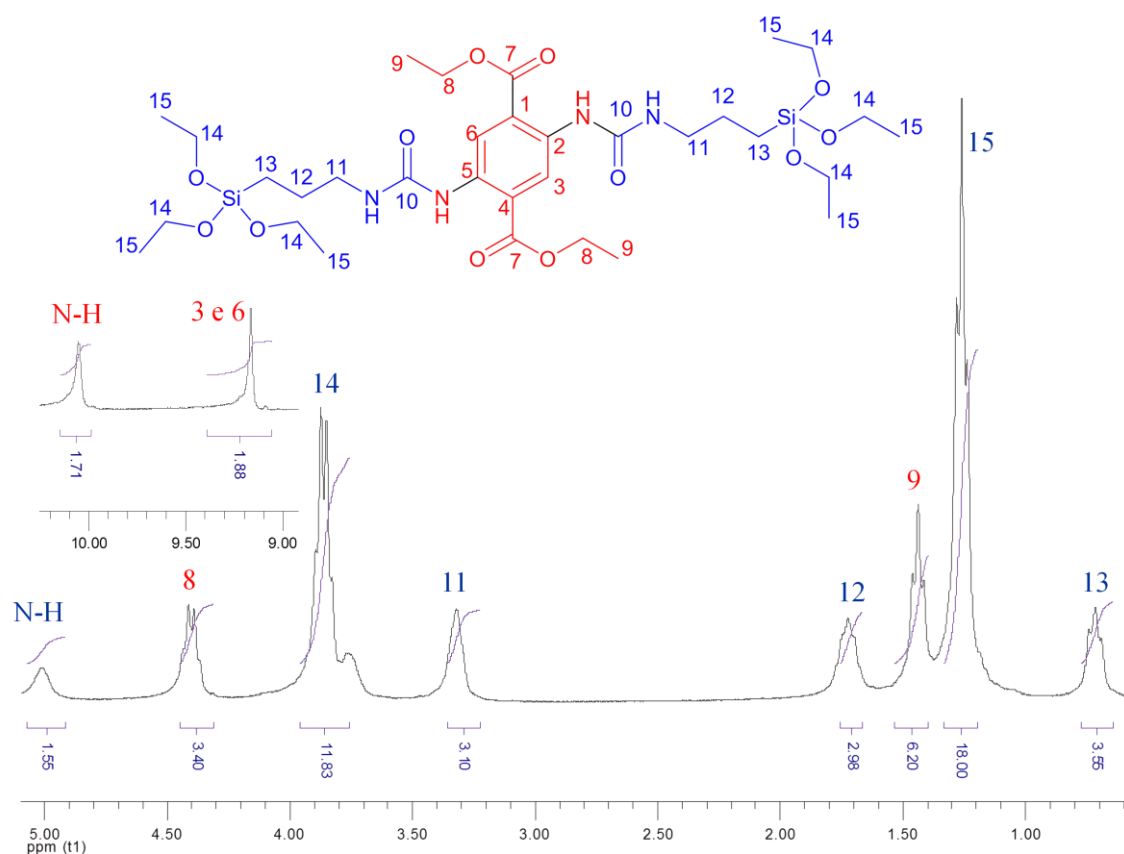
No espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para o corante **1** (Figura 32) observa-se o sinal referente aos hidrogênios aromáticos em 7,2 ppm como um singlete. Observa-se também o singlete alargado referente aos hidrogênios do grupo amino em 5 ppm e o tripleto e quadripleto característico dos hidrogênios do grupo etila em 1,20 e 4,40 ppm, respectivamente.



**Figura 32.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do corante **1**.

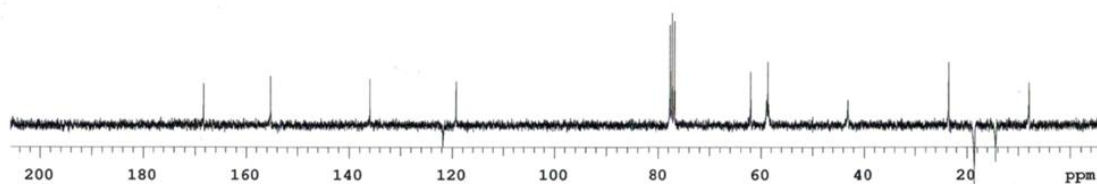
No espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para o silsesquioxano **3** (Figura 33) observa-se que os sinais referentes aos hidrogênios aromáticos aparecem em 9,16 ppm como um singlete. Observa-se também dois singletos referentes aos hidrogênios do grupo uréia, um na região de 5 ppm mais alargado e outro mais estreito em 10 ppm. O tripleto e quadripleto característico dos hidrogênios metílicos e metilênicos do grupo éster em 1,46 e 4,41 ppm, respectivamente. O tripleto e quadripleto dos hidrogênios metílicos e metilênicos dos grupos etóxi ligados ao silício em 1,25 e 3,89 ppm, respectivamente. O tripleto em 0,71 ppm corresponde aos hidrogênios metilênicos próximos ao silício, o multipletto em 1,72 ppm aos hidrogênios da parte central e o multipletto em 3,31 ppm corresponde aos hidrogênios próximos ao nitrogênio.





**Figura 33.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do silsesquioxano **3**.

No espectro de carbono-13 (APT) do silsesquioxano **3** (Figura 34) foram observados os sinais correspondentes às carbonilas dos grupos éster em 168 ppm, as carbonilas dos grupos uréia em 155 ppm, os sinais característicos aos carbonos aromáticos em 135, 121 e 119 ppm e os sinais característicos aos carbonos alifáticos na região entre 61 a 8 ppm. Os carbonos metílicos são 2 (14 e 18 ppm) e os carbonos metilênicos são 5 (8, 23, 43, 58 e 61 ppm). Os carbonos metilênicos, menos intensos, estão ligados ao nitrogênio e aparecem em 43 ppm.



**Figura 34.** Espectro de RMN- $\text{C}^{13}$  do silsesquioxano **3**.

## 4.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS HÍBRIDOS

### 4.2.1 Condições Reacionais

Os materiais híbridos foram sintetizados através do método sol-gel com diferentes condições de síntese na tentativa de se obter materiais nanoestruturados a partir do silsesquioxano **3**. Conforme discutido na seção 2.1.1, a adição de surfactantes é uma das maneiras utilizadas para obter-se materiais auto-organizados.<sup>19,23,25</sup> Entretanto, neste trabalho optou-se por não utilizar surfactantes tendo em vista a presença dos grupos ureia que, através de ligação de hidrogênio, teriam a tendência de se auto-organizar.<sup>16,18,26,27</sup>

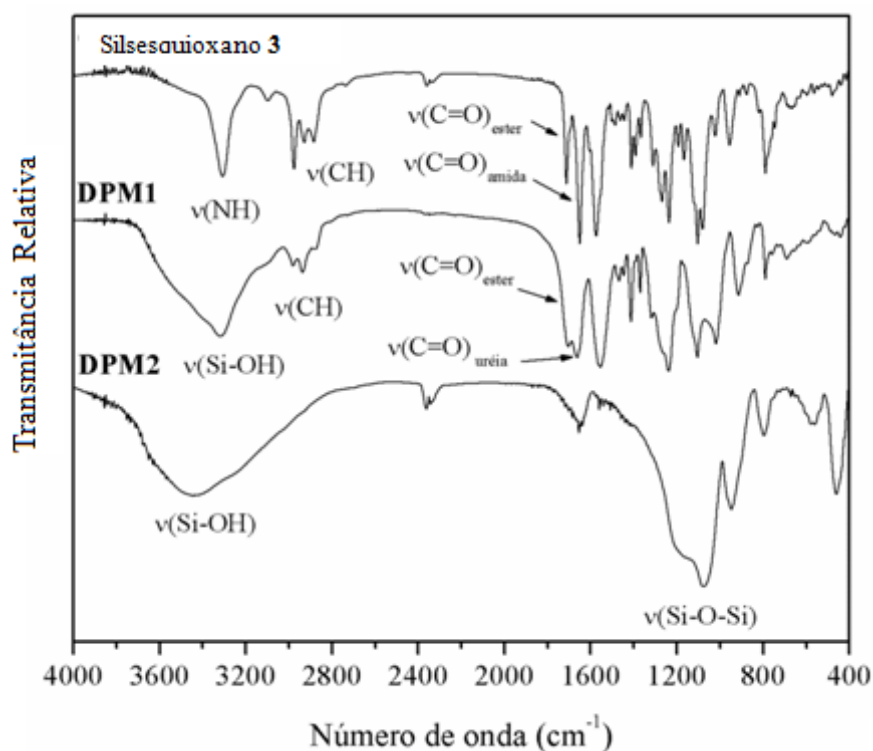
Através dos procedimentos sintéticos utilizados, buscou-se verificar a tendência do silsesquioxano **3** de se auto-organizar através de auto-condensação ou co-condensação com TEOS. Neste sentido, diversas abordagens sintéticas foram testadas. A primeira abordagem foi com catalisador ácido na ausência de TEOS com e sem agitação buscando uma organização lamelar.<sup>16</sup> Através da substituição para o catalisador básico, buscou-se uma organização tubular.<sup>27</sup> No sentido de aumentar a proporção inorgânica frente a orgânica, novas sínteses foram realizadas na presença de TEOS.<sup>95</sup> Para isso, seguiu-se dois procedimentos diferentes, um com catalisador de ácido clorídrico e outro com ácido fluorídrico. Como discutido na seção 2.2, diferenças no tempo de ocorrência da hidrólise, influencia nas propriedades do composto formado.<sup>42</sup> Esses dois catalisadores apresentam propriedades diferentes e com isso obtêm-se materiais diferentes.<sup>83</sup> No sentido de aumentar ainda mais a parte inorgânica, foram sintetizados dois aerogéis a partir de uma solução do silsesquioxano **3**. Os aerogéis foram sintetizados para verificar como o silsesquioxano **3** se comportaria na matriz de sílica em uma quantidade muito reduzida. Porém, na etapa da lavagem houve lixiviação do corante e a matriz resultante não apresentou fluorescência.

### 4.2.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

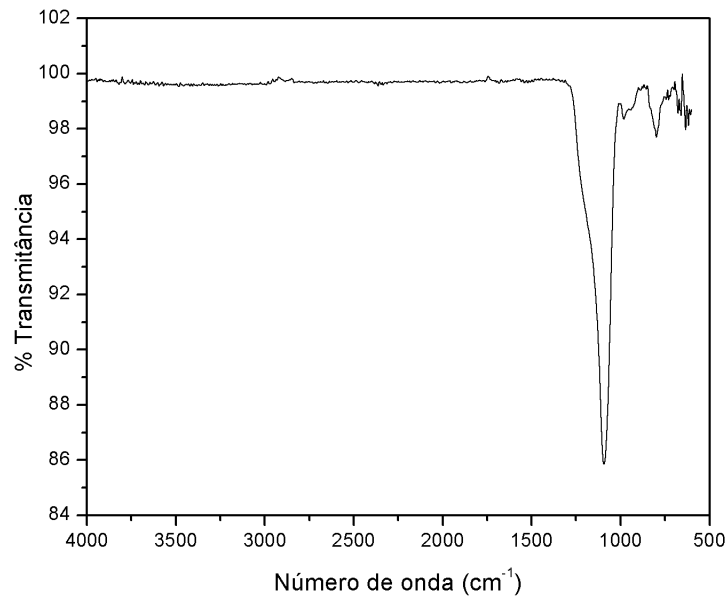
Para todos os materiais híbridos sintetizados (com e sem TEOS) observou-se as vibrações de estiramento Si-O-Si em aproximadamente  $1100\text{ cm}^{-1}$ , deformação Si-OH em  $950\text{ cm}^{-1}$  e SiO-H entre  $3750$  e  $3300\text{ cm}^{-1}$ .

A Figura 35 mostra os espectros de IV do silsesquioxano **3** e de dois materiais **DPM1** (sem TEOS) e **DPM2** (com TEOS). Ambos os espectros de **3** e **DPM1** mostram bandas dos

grupos uréia em  $3300\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{uréia N-H}}$ ), grupos propil e etil em  $2970$ ,  $2920$  e  $2880\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{alifático C-H}}$ ) e as carbonilas em  $1700$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$  (éster e uréia, respectivamente). Além das bandas que são iguais ao silsesquioxano **3**, o material **DPM1** mostra bandas de absorção da ligação siloxano em  $1100$  e  $1070\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{siloxano Si-O-Si}}$ ) e da ligação O-H dos grupos silanóis em  $3400\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{silanol Si-OH}}$ ) e esses dados comprovam a formação de material. O material **DPM2** mostra praticamente apenas as bandas referentes à estrutura inorgânica, devido a maior proporção de TEOS em relação ao silsesquioxano **3**. Apesar de **DPM2** não apresentar as bandas características do silsesquioxano **3**, seu espectro não é parecido com os espectros dos brancos realizados (**BDPM1 e BDPM2**). A Figura 36 mostra o espectro de IV para o **BDPM1**. No espectro dos brancos, observa-se apenas a banda da ligação siloxano (Si-O-Si), mostrando uma maior condensação neste caso. Os demais espectros encontram-se na seção de anexos.



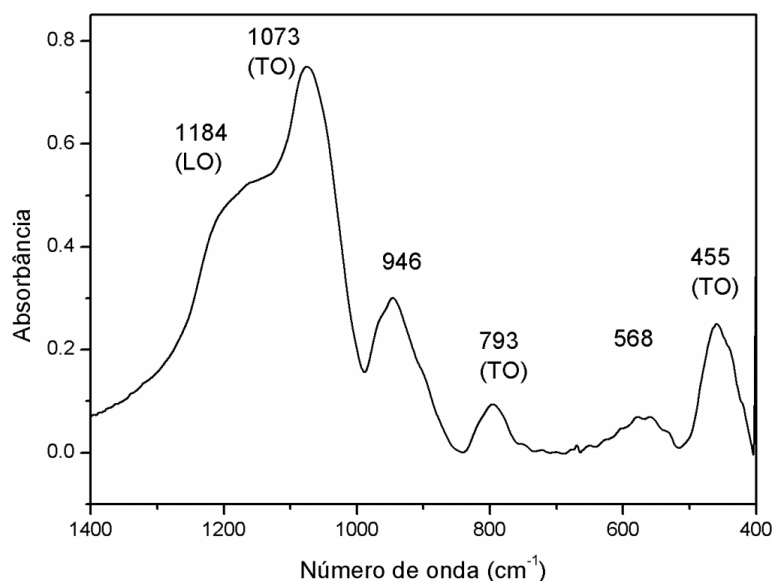
**Figura 35.** Espectros de Infravermelho para o silsesquioxano **3** e dos materiais **DPM1** e **DPM2**.



**Figura 36.** Espectro de IV **BDPM1**

Os espectros vibracionais da sílica podem ser utilizados para a aquisição de informações relativas a aspectos estruturais da rede de sílica como tensões sobre a ligação Si-O-Si.<sup>97</sup> É possível estabelecer relações através das bandas de estiramento no IV da ligação siloxano (Si-O-Si) trazendo informações sobre formação dos tipos de arranjos cíclicos primários das estruturas unitárias SiO<sub>4</sub> em xerogéis, correlacionando com graus de cristalinidade e balanço de hidroflicidade-lipoflicidade.<sup>97</sup>

A Figura 37 mostra a região ampliada onde aparecem as vibrações correspondentes às ligações Si-O-Si e seus respectivos modos de vibração do material **DPM2**, para fins de exemplificação. Os demais materiais (**DPM1**, **DPM3**, **DPM4**, **DPM5**, **DPM6** e **DPM7**) apresentam o mesmo perfil, com algumas alterações de intensidade e pequenos deslocamentos.

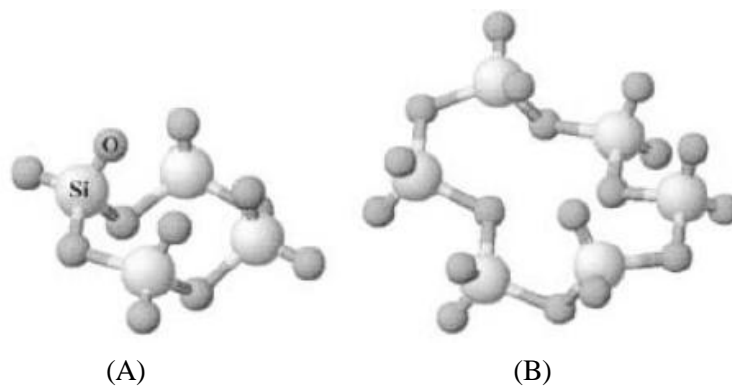


**Figura 37.** Bandas características das vibrações Si-O-Si para a amostra **DPM2**. Espectros adquiridos com  $4\text{ cm}^{-1}$  de resolução. LO: modo óptico longitudinal; TO: modo óptico transversal.

Na Figura 37 pode-se observar a região compreendida entre  $1400\text{ cm}^{-1}$  e  $400\text{ cm}^{-1}$  que apresenta os modos ópticos transversais (TO) e longitudinais (LO) da ligação Si-O-Si e ainda as bandas centradas em  $568\text{ cm}^{-1}$  e  $946\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $946\text{ cm}^{-1}$  correspondente às vibrações dos estiramentos dos grupos Si-OH ou Si-O<sup>-</sup> e a banda em menor número de onda pode estar relacionada a deformação angular assimétrica fora do plano (*rocking*) dessas mesmas espécies.<sup>98</sup>

A banda situada em  $1073\text{ cm}^{-1}$  ocorre devido ao componente assimétrico dos estiramentos das ligações Si-O-Si no modo TO, já seu ombro em  $1184\text{ cm}^{-1}$  tem sido relacionado como a componente LO dessa mesma vibração. Os outros modos TO encontrados são a banda em  $793\text{ cm}^{-1}$  correspondente às vibrações da deformação angular simétrica no plano (*bending*) e a banda em  $455\text{ cm}^{-1}$  correspondente às vibrações do tipo *rocking* desse modo. Essa região apresenta também informações interessantes sobre as características estruturais desses materiais, através da banda correspondente ao estiramento assimétrico Si-O-Si e suas duas componentes TO e LO. Uma análise mais completa de suas componentes envolve a deconvolução em seus modos LO e TO e suas contribuições relativas para as principais unidades anelares de siloxano: os anéis de quatro (SiO)<sub>4</sub> e seis (SiO)<sub>6</sub> (Figura 38

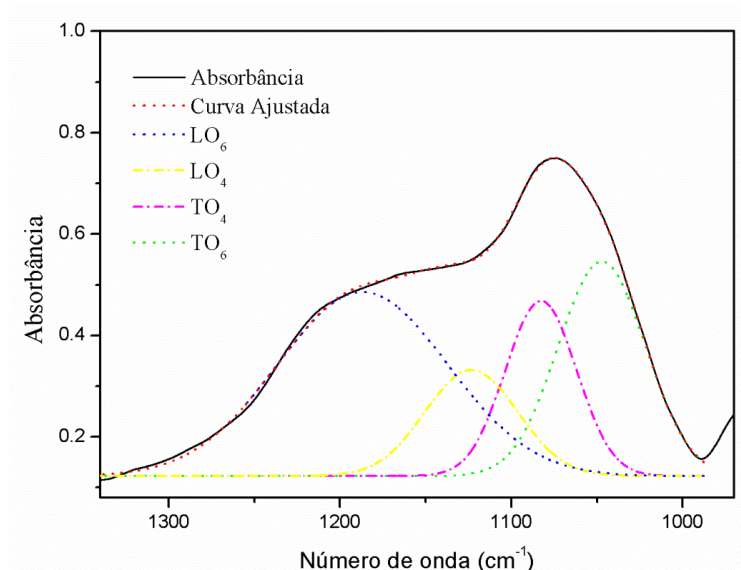
adaptada da literatura). Assim sendo, a banda será composta então por quatro componentes básicas: as componentes longitudinais para os anéis de seis membros ( $LO_6$ ) e quatro membros ( $LO_4$ ) e as componentes transversais para esses mesmos anéis de seis ( $TO_6$ ) e quatro ( $TO_4$ ).<sup>98,99</sup>



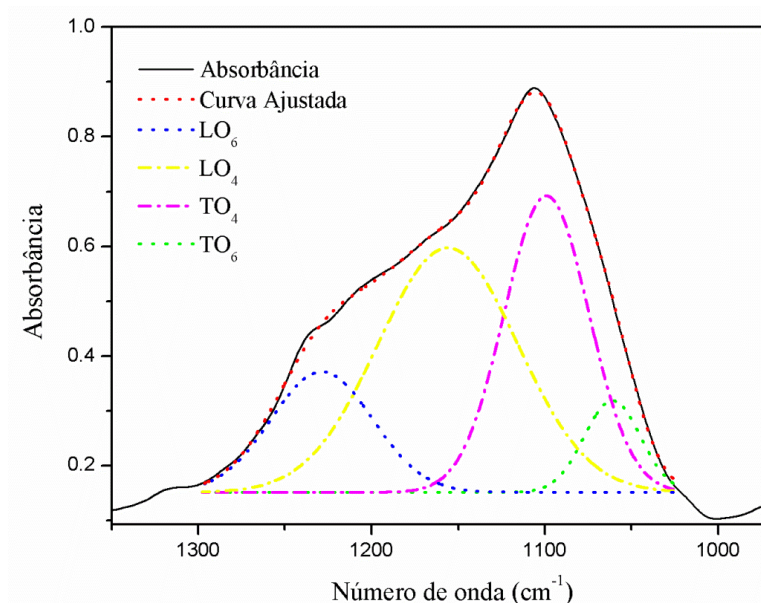
**Figura 38.** Figura esquemática dos tipos mais comuns de arranjos cíclicos primários das unidades estruturais  $SiO_4$  em xerogeis: (A) anel siloxano de 4 membros  $(SiO)_4$  e (B) anel siloxano de 6 membros  $(SiO)_6$ .<sup>99</sup>

De forma geral, materiais contendo maior quantidade de grupos orgânicos terão uma predominância na formação de anéis de seis membros, porque são menos tensionados e permitem melhor acomodação dos grupos orgânicos. Além disso, é possível correlacionar esses dados com o aumento do grau relativo de cristalinidade.<sup>100</sup> Esse aumento pode ser constatado pelo aumento das contribuições dos modos  $LO_6$  e  $TO_6$  e a redução dos modos  $LO_4$  e  $TO_4$ , encontrados através da deconvolução da banda. Para isso, a banda correspondente à ligação Si-O-Si, compreendida entre a região de aproximadamente  $1300\text{ cm}^{-1}$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , foi deconvoluída utilizando-se quatro curvas Gaussianas<sup>97</sup>, cada uma representando um dos modos comentados acima. A Figura 39 mostra a banda correspondente ao espectro da amostra **DPM2** deconvoluída em suas quatro componentes e a figura 40 a amostra **DPM3**. Os percentuais de  $(SiO)_6$  foram calculados através da Equação 1<sup>97</sup> abaixo, sendo A as áreas obtidas para cada contribuição através da deconvolução da banda.

$$\% (SiO)_6 = 100 \times \left( \frac{A (LO_6) + A (TO_6)}{A (LO_6) + A (LO_4) + A (TO_4) + A (TO_6)} \right) \quad (1)$$



**Figura 39.** Deconvolução para as bandas de estiramentos assimétricos das ligações Si-O-Si no espectro de IV da amostra **DPM2**.



**Figura 40.** Deconvolução para a banda correspondente ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si no espectro de IV da amostra **DPM3**.

Não foi possível efetuar a deconvolução para as amostras sintetizadas com o silsesquioxano **3** na ausência de TEOS. Isto porque a banda do estiramento Si-O-Si destes materiais está sobreposta a alguma banda característica dos grupos orgânicos presente, uma

vez que a proporção da parte orgânica é predominante em relação à parte inorgânica. Os resultados obtidos para o máximo de cada contribuição, a área relativa, a variância ( $r^2$ ) e os percentuais de  $(\text{SiO})_6$  encontram-se na Tabela 3 abaixo.

**Tabela 3.** Áreas obtidas para cada contribuição através da deconvolução da banda na região compreendida entre 1300-1000  $\text{cm}^{-1}$  e o percentual de  $(\text{SiO})_6$  encontrado para cada amostra.

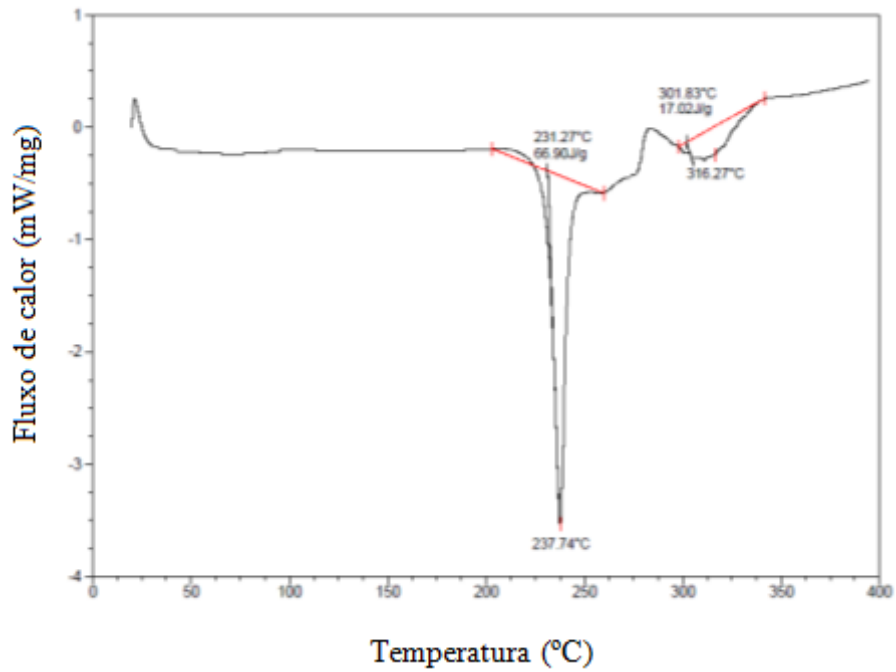
Amostra	LO <sub>6</sub>	LO <sub>4</sub>	TO <sub>4</sub>	TO <sub>6</sub>	$r^2$	% $(\text{SiO})_6$
Centro da banda ( $\text{cm}^{-1}$ ) / Área (u.a.)						
<b>DPM2</b>	1187	1123	1083	1047	0.99941	69,20
	45,28	14,20	18,01	27,10		
<b>DPM3</b>	1229	1156	1099	1061	0.99944	22,75
	16,17	45,06	33,04	6,84		

A principal diferença entre as duas amostras é que a **DPM2** foi sintetizada utilizando ácido clorídrico como catalisador e a **DPM3** ácido fluorídrico. Observando a Tabela 3 é possível concluir que os valores para o percentual de  $(\text{SiO})_6$  foram bem superiores para a amostra **DPM2**. Conforme discutido na seção 2.2.2 a diferença no tipo e quantidade do catalisador afeta as propriedades do sólido final. Os tempos de gelificação também foram bem diferentes, enquanto que a amostra **DPM2** levou 15 dias para gelificar, a amostra **DPM3** levou 10 minutos. Essa diferença no tempo de gelificação pode alterar a cristalinidade do sólido e isso foi verificado pelo aumento das contribuições dos modos LO<sub>6</sub> e TO<sub>6</sub> e redução dos modos LO<sub>4</sub> e TO<sub>4</sub>.

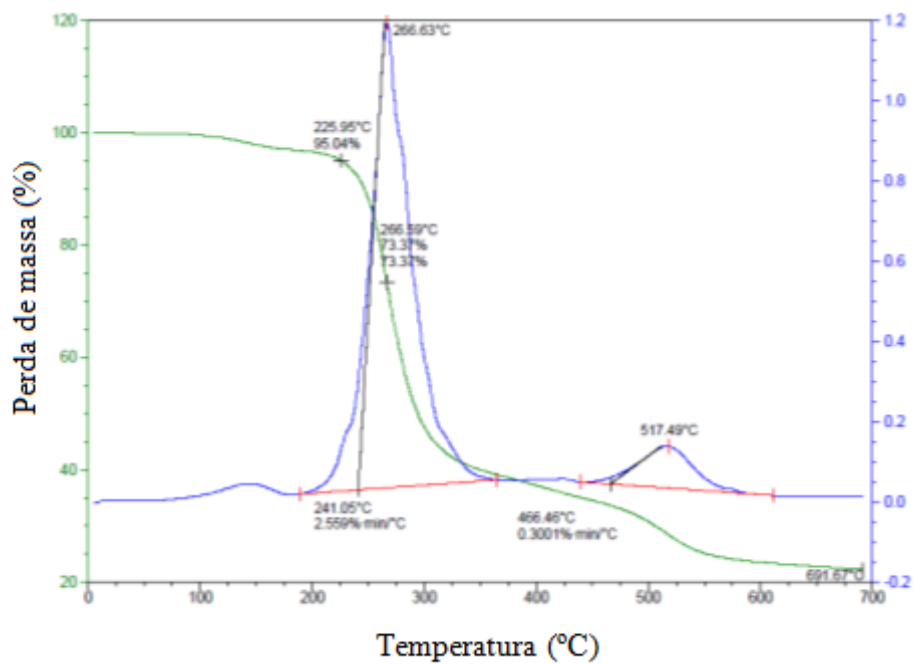
#### 4.2.3 Análise termogravimétrica TGA e DSC

A Figura 41 mostra o termograma de DSC do silsesquioxano **3** e observa-se uma banda fina relativa ao processo de fusão em 237 °C e um outro evento em 316 °C, que pode estar associado a reorganizações intermoleculares ou entre cadeias.<sup>24</sup> Um indicativo de estabilidade térmica pôde ser avaliado na análise termogravimétrica (TGA) que mostrou uma perda de 5 % até a temperatura de 225 °C (Figura 42).





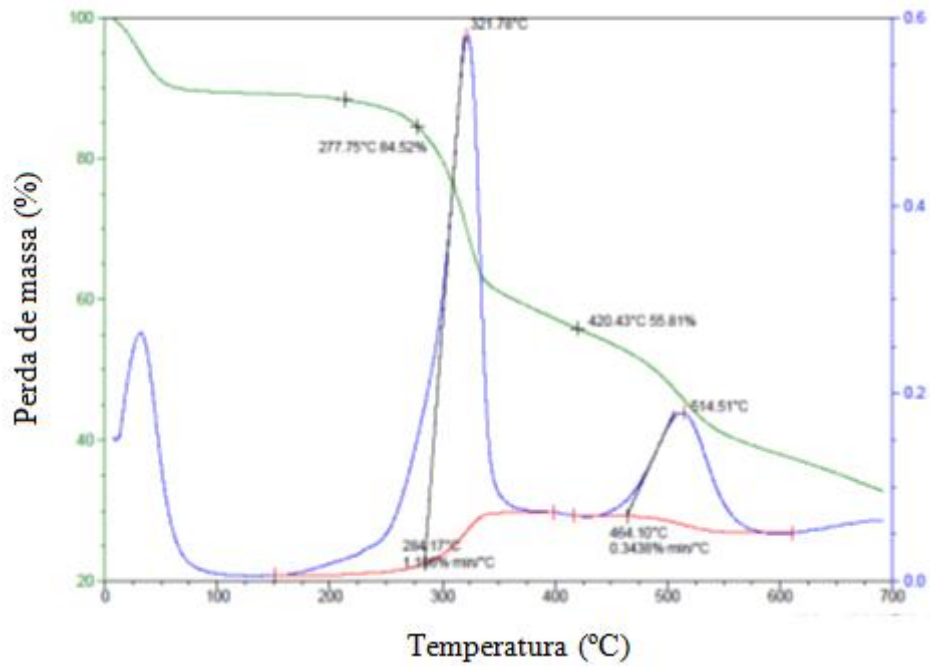
**Figura 41.** Termograma de DSC do silsesquioxano 3.



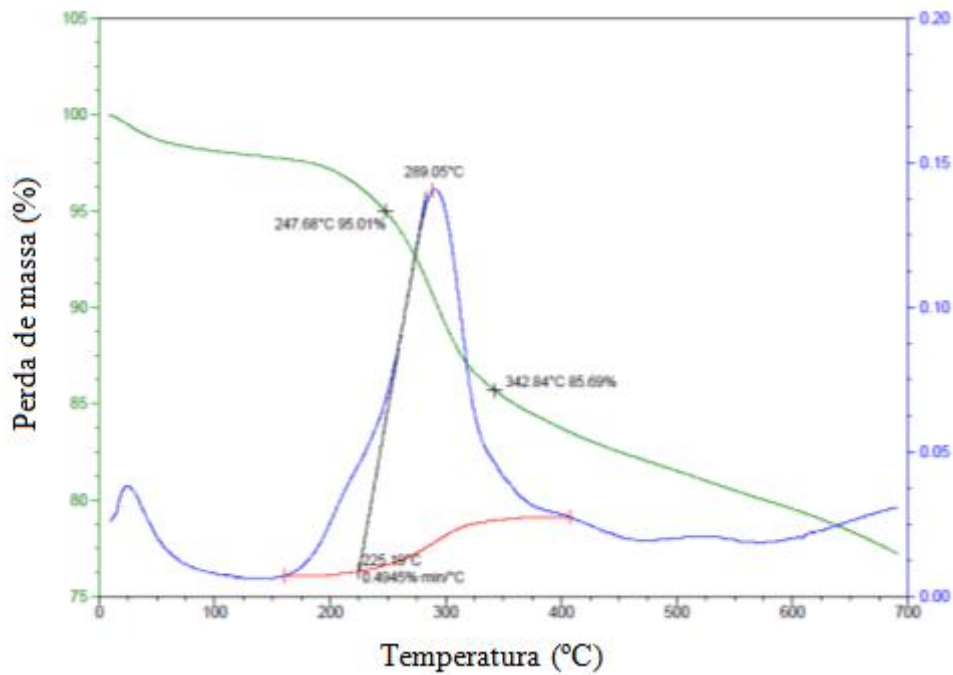
**Figura 42.** Termograma de TGA do silsesquioxano 3.

Foram feitas análises de DSC para as amostras **DPM1**, **DPM2**, **DPM3**, **DPM9** e **BDPM2** e de TGA para as amostras **DPM1** e **DPM3**, a fim de avaliar a estabilidade térmica

dos materiais híbridos. A Figura 43 mostra o termograma para a amostra **DPM1** e a Figura 44 para a amostra **DPM3**.



**Figura 43.** Termograma de TGA do híbrido **DPM1**.



**Figura 44.** Termograma de TGA do híbrido **DPM3**.

Observa-se até 150 °C a perda de massa típica causada por evaporação de água e solventes adsorvidos na superfície do material. A perda de massa na região entre 200 °C e 400

°C pode ser atribuída à reação de desidroxilação da superfície, isto é, conversão dos grupos silanóis em siloxanos com liberação de água que é um comportamento comum a estruturas que apresentam estes grupos.<sup>101</sup> A perda de massa nessa região também pode ser atribuída à eliminação dos grupos orgânicos que estavam incorporados ao sistema.

#### 4.2.4 Difração de raio-X

Os dados de difração de raios-X para o silsesquioxano **3** são apresentados na Figura 47. A equação de Bragg relaciona o comprimento de onda da radiação com o ângulo de espalhamento e a distância interplanar, descrita pela Equação 2.

$$2d \sin\theta = \lambda \quad (2)$$

Através da equação de Bragg, quando se conhece o comprimento de onda da radiação eletromagnética ( $\lambda$ ) e a distância interplanar do cristal sobre o qual o fenômeno de difração está ocorrendo ( $d$ ) pode-se calcular o ângulo  $\theta$  de espalhamento, que corresponde à solução da equação de Bragg.

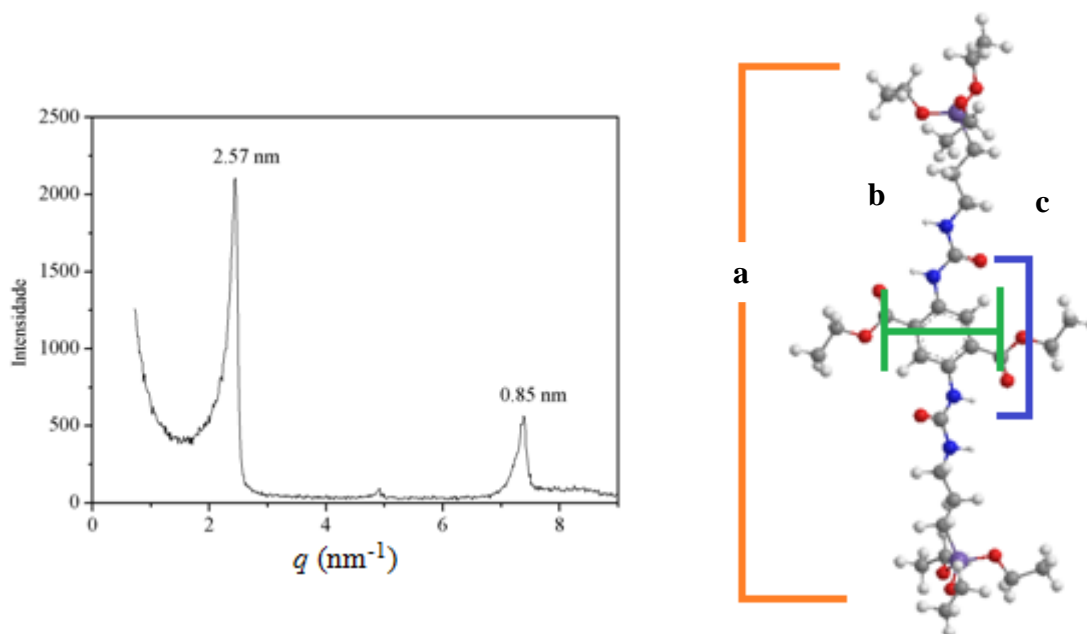
A intensidade de espalhamento pode ser experimentalmente determinada como um vetor de espalhamento  $q$ , cujo módulo é dado pela Equação 3.

$$q = (4\pi/\lambda) \sin 2\theta \quad (3)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente e  $\theta$  o ângulo de espalhamento, formado entre as direções do feixe espalhado e transmitido.<sup>102</sup>

Na Figura 47, podem ser observados dois picos principais localizados nas regiões do vetor de espalhamento de 2,44 e 7,38 nm<sup>-1</sup>. O pico intenso em 2,44 nm<sup>-1</sup> ( $d = 2,57$  nm) pode estar relacionado com a distância C-C entre os carbonos do grupo etóxi ligados aos átomos de silício (**a**). O valor obtido teoricamente foi de 2,68 nm. Por outro lado, a atribuição do pico menos intenso em 7,38 nm<sup>-1</sup> ( $d = 0,85$  nm) não é tão clara, pois dois locais diferentes na estrutura poderiam conter esses dados experimentais. A primeira atribuição seria a distância entre os átomos de oxigênio das duas carbonilas do grupo éster ( $d = 0,74$  nm) e a segunda

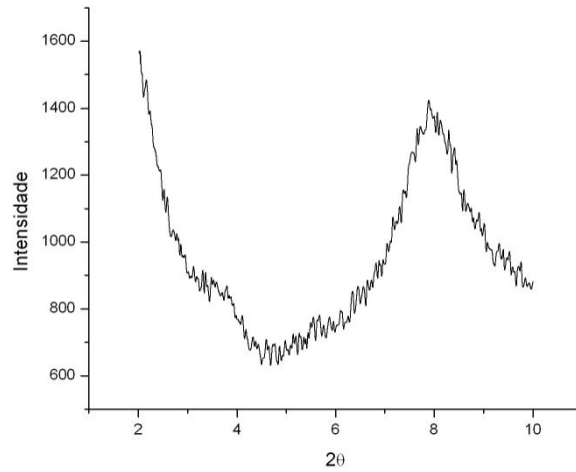
atribuição seria a distância entre os dois grupos carbonilas dos grupos uréia (d = 0,76 nm), **b** e **c** respectivamente (Figura 45).



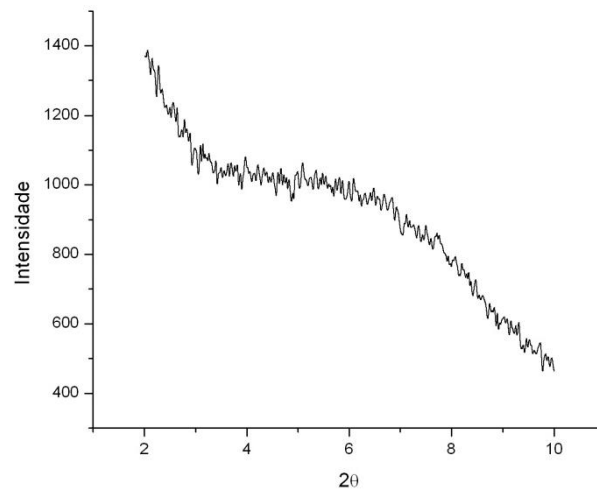
**Figura 45.** Difratoograma de raios-X e estrutura otimizada para o silsesquioxano **3**.

Cada material possui padrões de difração de raios-X característicos, os quais podem ser utilizados tanto para identificar a existência de outras formas cristalinas quanto para determinar o grau de pureza ou cristalinidade, como também os parâmetros de célula unitária.

Foi realizado estudo de difração de raios-X para os materiais **DPM1**, **DPM2**, **DPM4** e **DPM5**. Para os materiais **DPM1** e **DPM2** são observados picos largos e fracos localizados em 3,96° e 3,24°, respectivamente (Figuras 46 e 47). A observação desses padrões de raios-X indica ausência de organização. Mediante esses dados, pode-se inferir que os grupos éster do silsesquioxano **3** têm um papel fundamental na organização, tendo em vista que materiais obtidos por um organossilano semelhante<sup>27</sup> tiveram a formação de sólidos organizados.



**Figura 46.** Difratoograma de raios-X para **DPM1**.



**Figura 47.** Difratoograma de raios-X para **DPM2**.

#### 4.2.5 MEV

Foi realizada microscopia eletrônica de varredura dos materiais **DPM1**, **DPM2** e **DPM3**.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura foram similares para todas as amostras analisadas. Observa-se a presença de agregados de tamanhos variados, sugerindo que não há uniformidade no tamanho das partículas obtidas.

## 4.3 CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DOS CORANTES E DOS MATERIAIS HÍBRIDOS

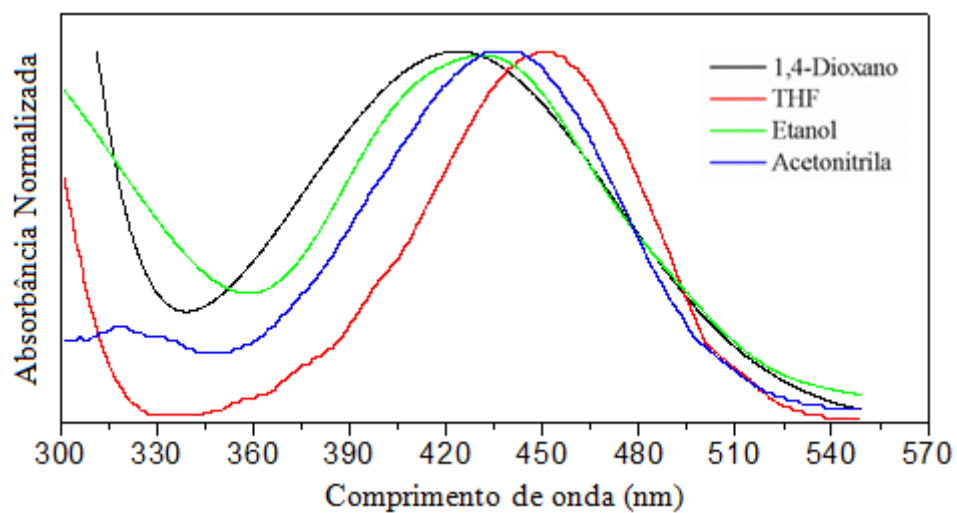
### 4.3.1 Corantes

O estudo fotofísico, através de espectroscopia de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência, do composto precursor **1** e do silsesquioxano **3** foi realizado em solução ( $10^{-5}$  Mol/L) com solventes de diferentes constantes dielétricas e diferentes possibilidades de interação: dimetilformamida, tetrahydrofurano, etanol e 1,4-dioxano. O comprimento de onda do máximo de absorção no UV-Vis é usado como comprimento de onda de excitação nas medidas de emissão de fluorescência. As constantes dielétricas dos solventes utilizados estão expressas na Tabela 4.

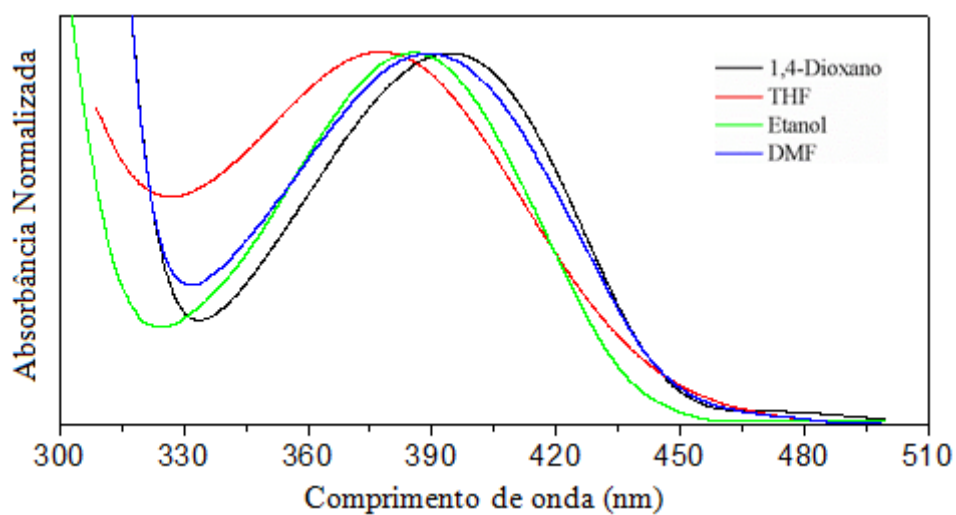
**Tabela 4.** Constantes dielétricas de solventes.

Solvente	Constante dielétrica
Dimetilformamida	38,0
Acetonitrila	36,6
Etanol	24,3
Tetrahydrofurano	7,6
1,4-Dioxano	2,2

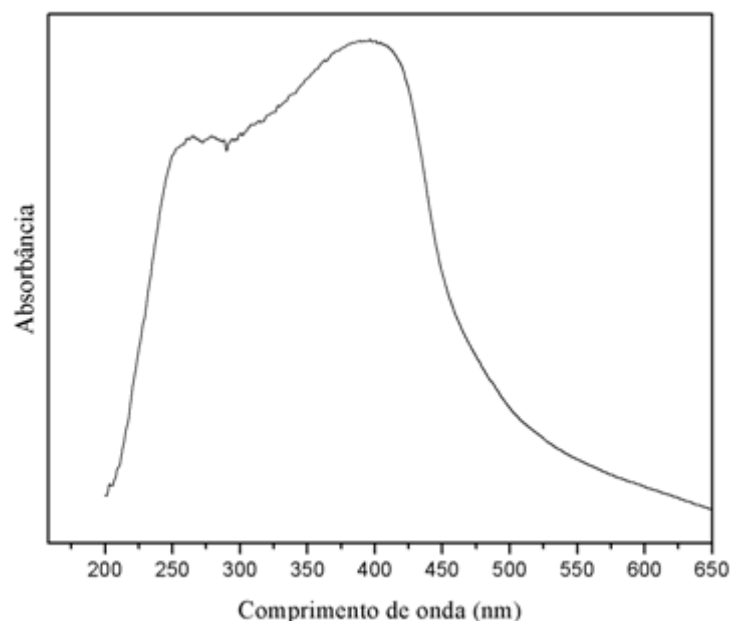
A Figura 48 mostra os gráficos referentes aos espectros normalizados de absorção no UV-Vis para o corante **1** em solução, a Figura 49 para o silsesquioxano **3** em solução e a Figura 50 no estado sólido. O espectro de absorção no UV-Vis do corante **1** apresenta um máximo de absorção na região entre 420-440 nm (azul-verde) e para o silsesquioxano **3** na região entre 370-400 nm (azul-verde). Os valores de absorvidades molares para ambos os corantes, calculados através da equação de Lambert-Beer, estão dentro da faixa correspondente a transições eletrônicas entre orbitais moleculares do tipo  $\pi$ - $\pi^*$  (Tabela 5). A absorção máxima apresenta dependência com o solvente, onde foi observado um  $\Delta\lambda_{\text{abs}}$  de 25 e 14 nm para **1** e **3** respectivamente. Essa dependência está associada com a polaridade do solvente. Onde, observa-se que com o aumento da constante dielétrica do solvente há um deslocamento batocrômico para ambos os corantes.



**Figura 48.** Espectros de UV-Vis normalizados para o corante **1** em solução ( $10^{-5}$  mol/L).



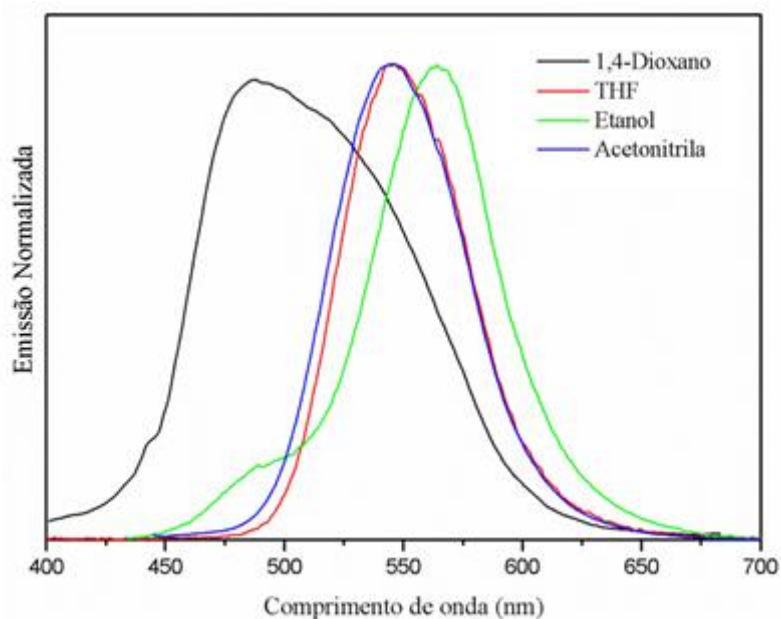
**Figura 49.** Espectros de UV-Vis normalizados para silsesquioxano **3** em solução ( $10^{-5}$  mol/L).



**Figura 50.** Espectro de UV-Vis para o silsesquioxano **3** no estado sólido.

O espectro de emissão de fluorescência para o corante **1** (Figura 51) mostra a presença de uma banda situada na região de aproximadamente 540 nm com um elevado deslocamento de Stokes ( $> 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) e também, uma banda de emissão localizada em 488 nm com um menor deslocamento de Stokes ( $> 3000 \text{ cm}^{-1}$ ). A primeira banda poderia estar relacionada ao fototautomerismo da ESIPT<sup>103,104</sup> ( $\text{N}^* \rightarrow \text{TP}^*$  Esquema 12) porém, para confirmar a presença da ESIPT, os deslocamentos de Stokes deveriam ficar acima de  $6000 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>105,106</sup> A segunda banda poderia ser uma provável evidência de transferência de carga intramolecular (ICT) (Esquema 13) causada pela separação dos grupos amino e dos grupos carbonilas nas posições orto do tereftalato. Entretanto, esta banda deslocada para o azul tem um rendimento quântico muito maior que nos outros solventes (Tabela 5).

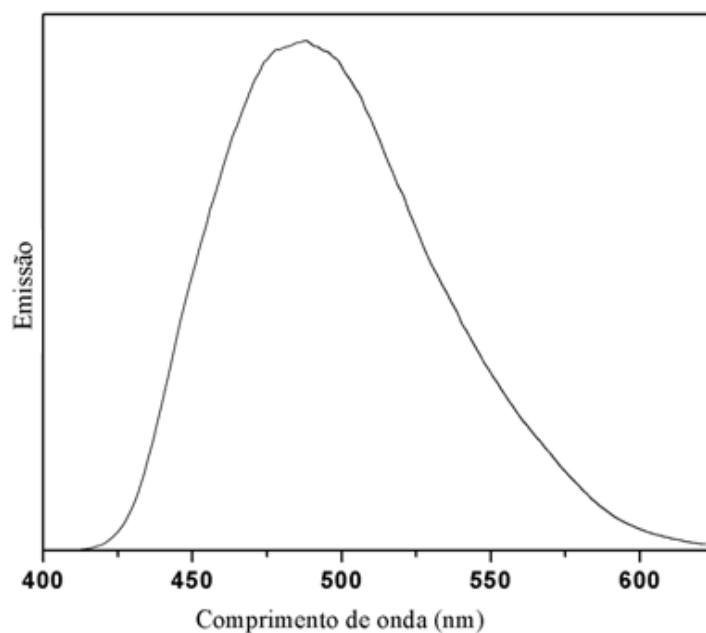




**Figura 51.** Espectros de emissão de fluorescência normalizada para o corante **1** em solução ( $10^{-5}$  mol/L).

O espectro de emissão de fluorescência para o silsesquioxano **3** (Figura 52) mostra a presença de uma única banda situada na região de aproximadamente 470 nm (Tabela 5) com um deslocamento de Stokes ligeiramente inferior ao do precursor **1**. Conforme discutido na seção 2.3, a presença de grupos ácidos e básicos no estado fundamental com interação do tipo ligação de hidrogênio é um dos requisitos para a ocorrência da ESIPT.<sup>70</sup> Entretanto, para se afirmar que a emissão é resultado de um mecanismo de ESIPT<sup>103,104</sup> ( $N^* \rightarrow TP^*$  Esquema 12), os deslocamentos de Stokes deveriam ficar acima de  $6000 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>105,106</sup> A Figura 53 mostra o espectro de emissão para o silsesquioxano **3** no estado sólido. O máximo de absorção foi de 390 nm e o máximo de emissão 488 nm, obtendo-se um deslocamento de Stokes no valor de  $5149 \text{ cm}^{-1}$  (Tabela 8).

O comprimento de onda máximo de absorção obtido pela técnica de espectrofotometria de UV-Vis foi utilizado como parâmetro de excitação para medidas de emissão de fluorescência. O espectro de excitação foi obtido utilizando-se o máximo de emissão salvo quando indicado diferentemente na legenda do gráfico. Os dados espectroscópicos assim obtidos estão apresentados na Tabela 5.

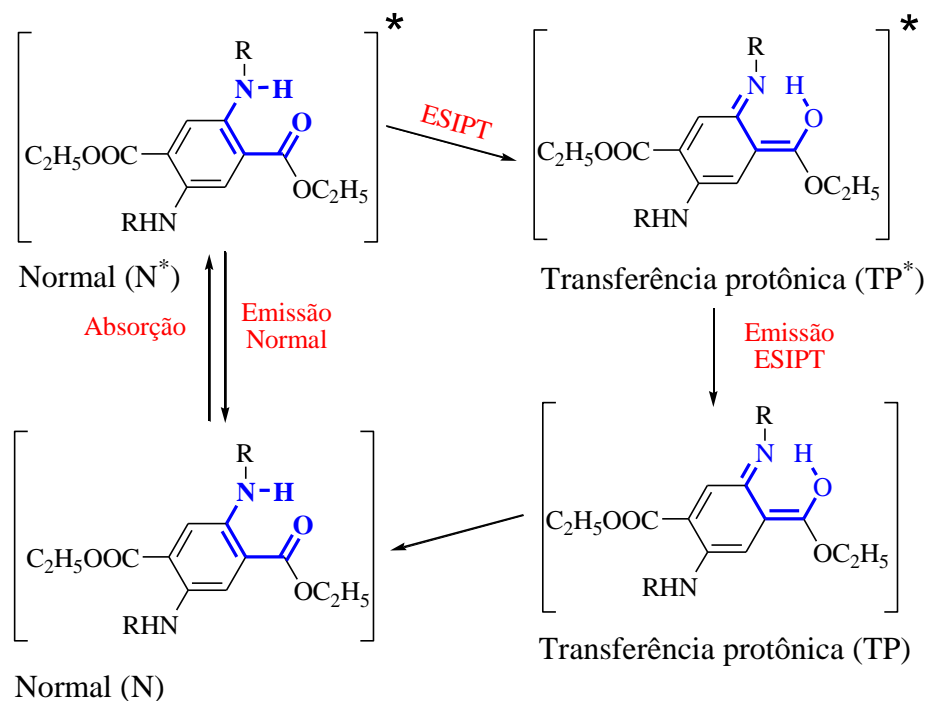


**Figura 52.** Espectro de emissão de fluorescência para o silsesquioxano **3** no estado sólido.

**Tabela 5.** Propriedades espectroscópicas dos corantes **1** e **3** fluorescentes em diferentes solventes na concentração  $10^{-5}$  mol/L.

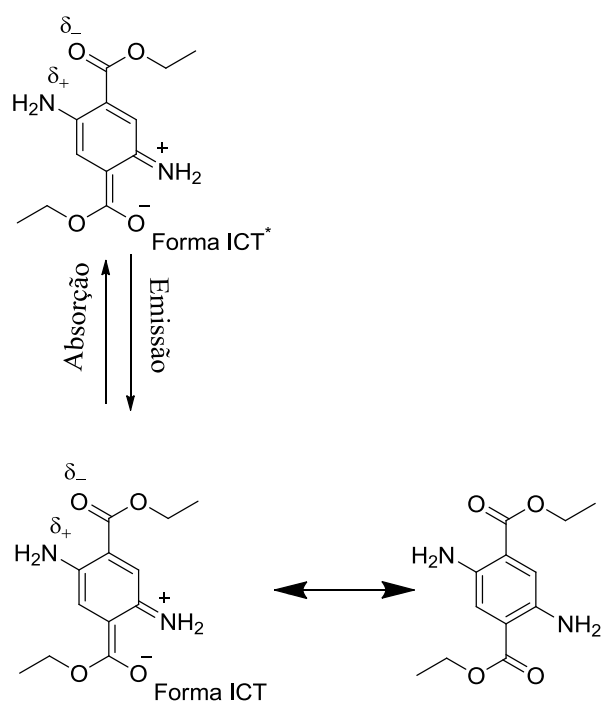
Corante	Solvente	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ (nm)	$\epsilon \times 10^4$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ex}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ (nm)	$\Delta\lambda_{\text{ST}}$ (nm/cm <sup>-1</sup> )	$\Phi_{\text{F}}$
<b>1</b>	1,4 Dioxano	423	0,60	415	488	65/3149	0,80
	Tetrahidrofurano	448	4,42	465	547	99/4040	0,63
	Etanol	433	6,10	446	564	131/5364	0,35
	Acetonitrila	437	6,75	451	546	109/4568	0,50
<b>3</b>	1,4 Dioxano	393	0,72	408	471	78/3279	0,85
	Tetrahidrofurano	379	2,73	411	469	90/5063	0,66
	Etanol	385	1,30	382	474	89/4877	0,73
	Dimetilformamida	388	5,60	408	473	85/4632	0,77

O esquema 12 abaixo mostra o mecanismo de transferência protônica intramolecular para os corantes **1** e **3**. Este mecanismo ocorre com um elevado deslocamento de Stokes ( $> 6000 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>105,106</sup>



R = H para o corante **1** e  $\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  para o silsesquioxano **3**

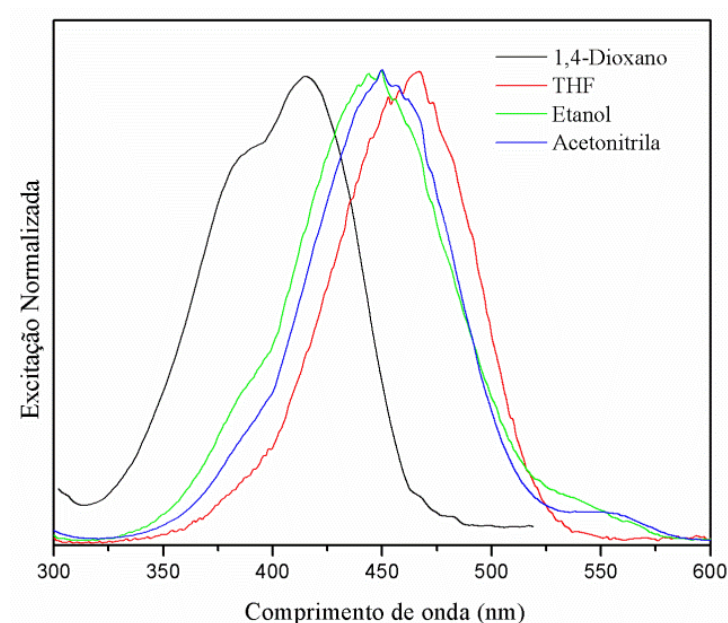
**Esquema 12.** Mecanismo de Transferência Protônica Intramolecular no Estado Excitado (ESIPT) para as moléculas **1** e **3**.



**Esquema 13.** Mecanismo de transferência de carga intramolecular (ICT) para a molécula **1**.

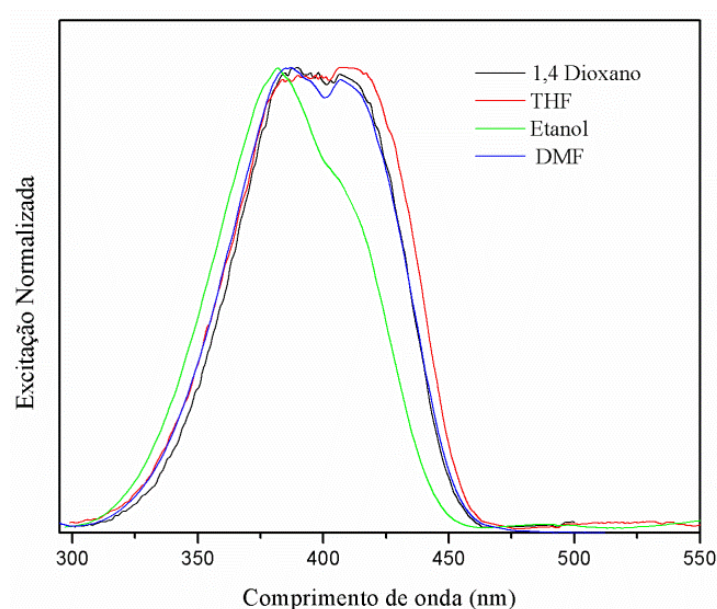
Para melhor elucidar qualitativamente se existe equilíbrio conformacional em solução no estado fundamental e no eletrônico excitado dos compostos estudados, foram feitos espectros de excitação, a partir dos máximos de emissão em cada solvente. Nas Figuras 54 e 55, estão apresentados os espectros de excitação dos corantes **1** e **3** em solução e na Figura 56 para o silsesquioxano **3** no estado sólido.

A fim de confirmar a presença de diferentes confôrmeros em solução no estado fundamental, os espectros de excitação de fluorescência para o corante **1** foram registrados (Figura 54). Observou-se que a excitação em aproximadamente 540 nm e em 488 nm originou dois espectros distintos, com uma excitação localizada ao redor de 454 nm e 415 nm, respectivamente (Tabela 5). Esse fato indica que as duas bandas de emissão são provenientes de pelo menos dois confôrmeros diferentes no estado fundamental e os espectros deste corante **1** são uma mistura desses confôrmeros no estado fundamental.

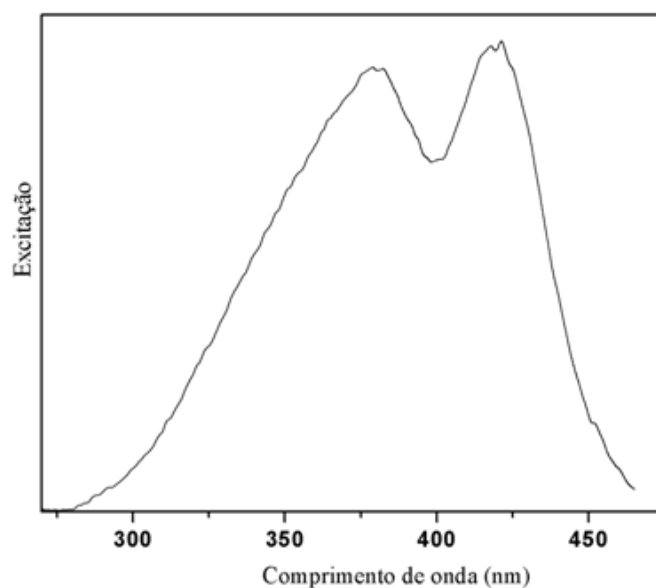


**Figura 53.** Espectros de excitação normalizada para o corante **1** em solução ( $10^{-5}$  mol/L).

A fim de confirmar a presença de diferentes confôrmeros em solução e no estado sólido no estado fundamental, os espectros de excitação de fluorescência para o silsesquioxano **3** foram registrados (Figuras 55 e 56) e observou-se que a excitação no máximo da emissão originou um único espectro indicando que no estado fundamental não há equilíbrio conformacional.



**Figura 54.** Espectros de excitação normalizada para silsesquioxano **3** em solução ( $10^{-5}$  mol/L).



**Figura 55.** Espectro de excitação normalizada para o silsesquioxano **3** no estado sólido.

O rendimento quântico de fluorescência é a razão entre o número de fótons emitidos  $n_{em}$  por fluorescência e o número de fótons absorvidos  $n_{abs}$  pela amostra. Uma molécula apresenta significativa fluorescência quando sua eficiência quântica tiver considerável magnitude compreendida entre 0,1 e 1,0.

$$\Phi_F = \frac{n_{em}}{n_{abs}} \quad (4)$$

Um método para determinação do rendimento quântico é o uso de um padrão bem caracterizado cujo valor de rendimento quântico  $\Phi_{ref}$  seja conhecido.<sup>107</sup> A razão de intensidade de fluorescência integrada das soluções do padrão e da amostra sob condições idênticas resulta na razão dos valores de rendimento quântico.<sup>107,108</sup> Os valores de rendimento quântico de fluorescência  $\Phi_F$  podem ser obtidos pela equação abaixo.

$$\Phi = \frac{A_{ref} F n^2}{A F_{ref} n_{ref}^2} \times \Phi_{ref} \quad (5)$$

Onde,  $\Phi$  e  $\Phi_{ref}$  são os rendimentos quânticos da amostra e do padrão de referência, respectivamente.  $A_{ref}$  e  $A$  são as intensidades de absorvância da referência e da amostra respectivamente.  $F$  e  $F_{ref}$  são as áreas sobre as curvas de emissão de fluorescência em um determinado comprimento de onda de excitação da amostra e da referência respectivamente.  $n$  e  $n_{ref}$  correspondem aos índices de refração do solvente a qual a amostra foi preparada e ao

índice de refração do solvente da referência, respectivamente. O índice de refração somente é utilizado se as soluções de preparo da amostra e da referência forem diferentes.

O rendimento quântico de fluorescência foi obtido através do ajuste de intensidade de absorção menor que 0,05 da amostra e do padrão no espectrofotômetro e então medida a sua fluorescência nos mesmos máximos de emissão obtidos anteriormente. Os dados experimentais para os cálculos de rendimentos quânticos das moléculas encontram-se nas Tabelas 6 e 7. Os cálculos de rendimentos quânticos de fluorescência ( $\phi_F$ ) em solução foram determinados utilizando-se os seguintes padrões: para o corante **1**, padrão de fluoresceína em etanol ( $\phi_F = 0,79$ )<sup>92</sup> e para o silsesquioxano **3**, padrão de antraceno em etanol ( $\phi_F = 0,29$ )<sup>93</sup>. Para o corante **1**, o  $\lambda_{ex}$  foi de 429 nm e para o silsesquioxano **3** foi de 375 nm.

**Tabela 6.** Tabela com os dados para o cálculo do rendimento quântico para o corante **1**.

$A_{ref}$	$F_{ref}$	Solvente	n	A	F	$\phi$
0,02	12601	1,4-Diox.	1,4224	0,04	24528	0,80
0,02	12601	THF	1,4072	0,03	14870	0,63
0,02	12601	Etanol	1,3614	0,03	8430	0,35
0,02	12601	MeCN	1,3441	0,03	13872	0,50

**Tabela 7.** Tabela com os dados para o cálculo do rendimento quântico para o silsesquioxano **3**.

$A_{ref}$	$F_{ref}$	Solvente	n	A	F	$\phi$
0,03	10592	1,4-Diox.	1,4224	0,03	29505	0,85
0,03	10592	THF	1,4072	0,03	24374	0,66
0,03	10592	Etanol	1,3614	0,04	45331	0,73
0,03	10592	DMF	1,4305	0,05	49288	0,77

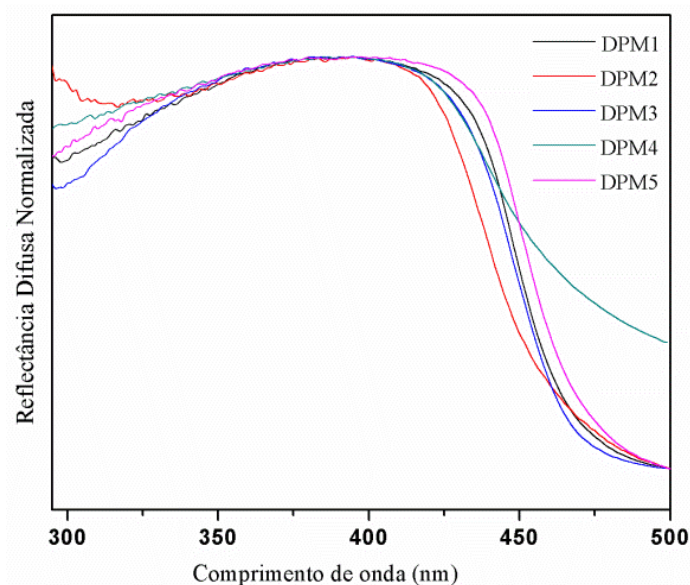
Há inúmeros relatos na literatura que moléculas que apresentam o mecanismo de ESIPT não tenham a tendência de exibir rendimentos quânticos elevados.<sup>109</sup> No corantes **1** e **3**

observaram-se elevados rendimentos quânticos de fluorescência em todos os solventes estudados e esse fato contribui para a evidência de que o mecanismo de ESIPT não está presente nos compostos estudados.

#### 4.3.2 Materiais

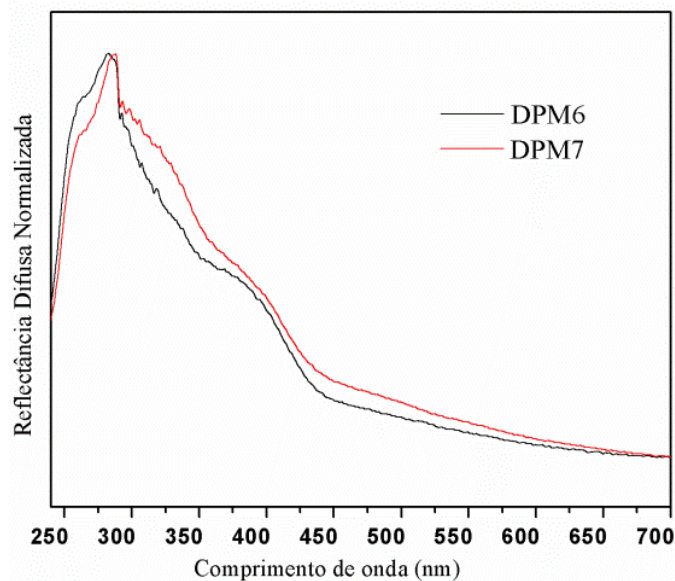
O estudo fotofísico dos materiais híbridos foi realizado por espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis e emissão de fluorescência.

As Figuras 57 e 58 mostram os gráficos referentes aos espectros de refletância difusa normalizada na região do UV-Vis para os materiais sintetizados. O espectro de absorção UV-Vis dos xerogeis (Figura 57) apresenta o máximo de absorção na região entre 390-395 nm. Estes resultados são muito similares ao silsesquioxano **3** em solução e, também, no estado sólido. Estas observações indicam que a estrutura eletrônica deste silsesquioxano **3** não se altera significativamente no estado fundamental após a auto-condensação ou co-condensação com TEOS. Para os aerogeis (Figura 58), o máximo de absorção observado corresponde à própria estrutura inorgânica e não ao máximo do silsesquioxano **3**. Conforme discutido na seção 4.2.1, houve lixiviação do corante no momento da lavagem e a matriz resultante não apresentou fluorescência.



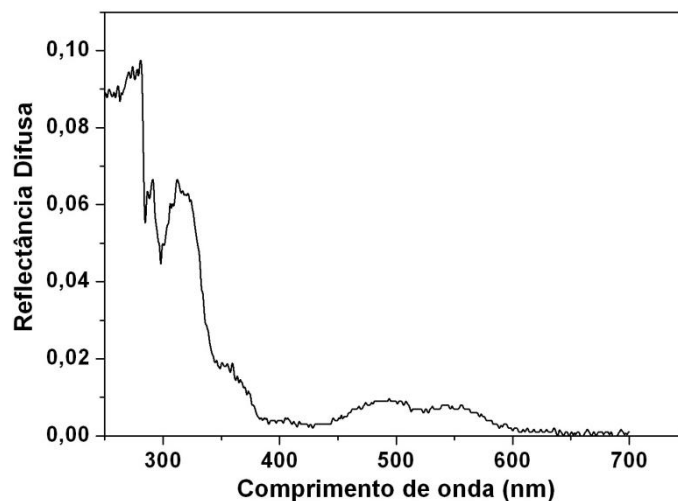
**Figura 56.** Reflectância difusa na região do UV-Vis normalizada para os xerogeis.





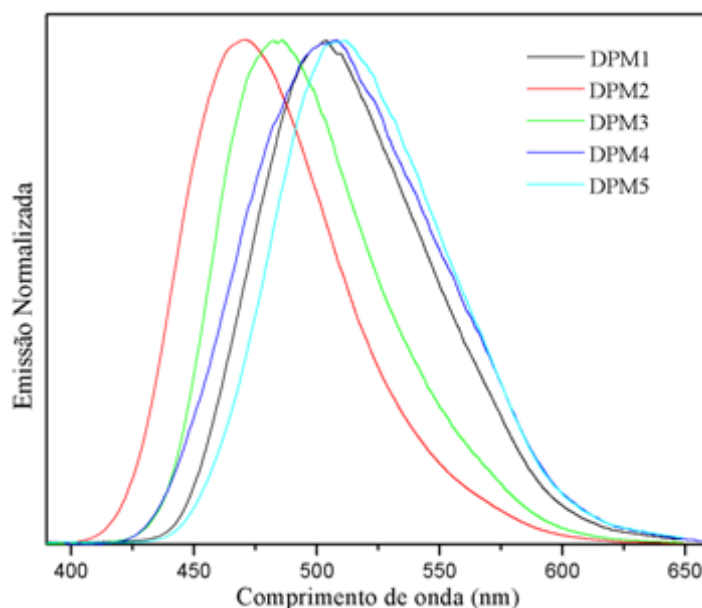
**Figura 57.** Reflectância difusa na região do UV-Vis normalizada para os aerogéis.

No sentido de comprovar que a fluorescência obtida nas matrizes é devido a presença do silsesquioxano **3**, foi realizada espectroscopia de absorção no UV-Vis para os brancos das amostras. A Figura 59 apresenta o espectro de UV-Vis para o **BDPM2** (branco da amostra **DPM3**). Neste espectro podemos notar a ausência de bandas na região do visível (400 – 700 nm).



**Figura 58.** Espectro de absorção na região do UV-Vis da amostra **BDPM2**.

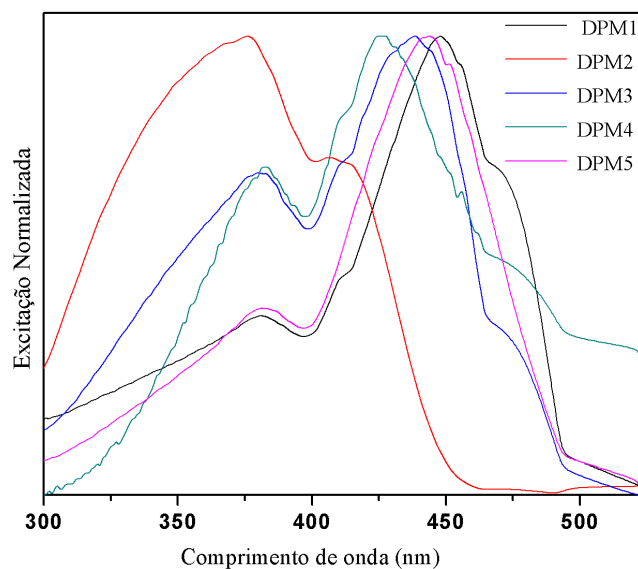
O comprimento de onda do máximo de absorção no UV-Vis é usado como comprimento de onda de excitação nas medidas de fluorescência. A Figura 60 mostra os gráficos referentes aos espectros de emissão de fluorescência, que mostram a presença de apenas uma banda situada na região entre 486-508 nm (azul-verde). Estes valores são bem diferentes aos encontrados para o silsesquioxano **3** em solução. Um fato que chama atenção é que o material **DPM2**, que foi sintetizado com TEOS, apresenta um máximo de emissão localizado com o mesmo comprimento de onda que o silsesquioxano **3** em 1,4-dioxano, indicando que na matriz inorgânica o corante se comporta como se estivesse em solução deste solvente. Por outro lado, o material **DPM1** (sem TEOS) apresenta um deslocamento para o vermelho de 33 nm em relação ao máximo de emissão encontrado para o material **DPM2**. Este resultado pode ser atribuído ao empilhamento dos anéis aromáticos do tereftalato devido à ausência de TEOS neste material. Os deslocamentos de Stokes foram inferiores a  $6000\text{ cm}^{-1}$  (com exceção para a amostra **DPM4**) e para se afirmar que a emissão é resultado de um mecanismo de ESIPT os deslocamentos de Stokes deveriam ficar acima de  $6000\text{ cm}^{-1}$ .<sup>105,106</sup>



**Figura 59.** Espectros de emissão de fluorescência normalizada para os xerogeis.

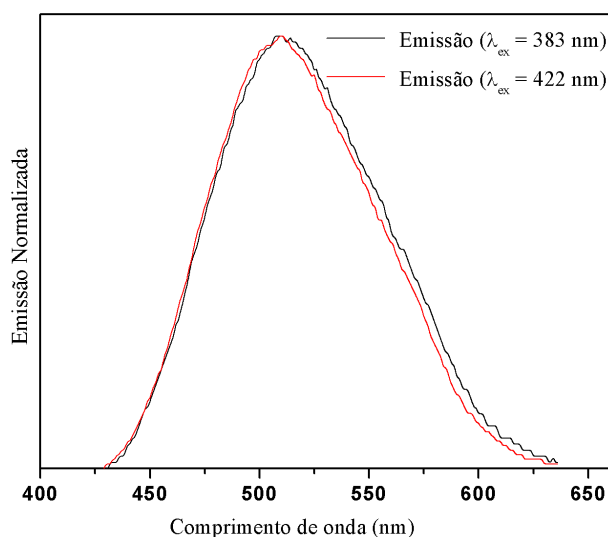
Para melhor elucidar qualitativamente quais espécies estão presentes no estado sólido no estado fundamental e no eletrônico excitado, foram feitos espectros de excitação, a partir dos máximos de emissão de cada material. Na Figura 61, estão apresentados os espectros de

excitação dos materiais. Ao utilizar como comprimento de excitação o máximo de absorção para os aerogéis, não se obteve emissão de fluorescência. A Tabela 8 apresenta as propriedades espectroscópicas dos materiais.



**Figura 60.** Espectros de excitação normalizada para os xerogéis.

Na Figura 62 temos novamente um espectro de emissão para o material **DPM4** no estado sólido. Neste espectro, utilizou-se como comprimento de excitação os valores 383 e 422 nm encontrados no espectro de excitação (Figura 61). Como resultado, obteve-se um espectro idêntico ao obtido com o comprimento de excitação do máximo de absorção (Figura 60) indicando que no estado excitado há apenas uma espécie presente. Os demais xerogéis apresentam o mesmo comportamento sendo representado apenas para o material **DPM4**.



**Figura 61.** Espectros de emissão para a amostra **DPM4**.

**Tabela 8.** Propriedades espectroscópicas dos materiais fluorescentes.

Código	TEOS/Catalisador	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ (nm)	$\Delta\lambda_{\text{ST}}$ (nm/ $\text{cm}^{-1}$ )	$\Phi_{\text{F}}$
silsesquioxano <b>3</b>	Estado sólido	390	488	98/5149	0,11
DPM1	Ausência/ HCl	390	504	114/5800	0,02
DPM2	Presença/ HCl	394	471	77/4150	0,15
DPM3	Presença/ HF	391	486	95/4999	0,02
DPM4	Ausência/ NaOH	385	506	121/6212	0,02
DPM5	Ausência/ HCl	395	508	113/5631	0,01
DPM6	Presença/HCl e $\text{NH}_4\text{OH}$	287	--	--	--
DPM7	Presença/HCl e $\text{NH}_4\text{OH}$	281	--	--	--

Foi determinado o rendimento quântico para o silsesquioxano **3** e para os xerogeis **DPM1**, **DPM2**, **DPM3**, **DPM4** e **DPM5**. O rendimento quântico de fluorescência foi feito utilizando o salicilato de sódio ( $\Phi_{\text{F}} = 0,42$ )<sup>94</sup> como padrão. Nas amostras **DPM1**, **DPM4** e **DPM5**, foi adicionado sulfato de bário devido à ausência de TEOS na composição desses materiais.

**Tabela 9.** Tabela com os dados para o cálculo do rendimento quântico para o silsesquioxano **3** no estado sólido e para os xerogeis.

	$A_{ref}$	A corante <b>3</b>	A DPM1	A DPM2	A DPM3	A DPM 4	A DPM 5
	26463	6704	1007	9284	1389	743	652
$\Phi_F$	0,42	0,11	0,02	0,15	0,02	0,01	0,01

Os materiais apresentados na Tabela 8 (com exceção das amostras **DPM6** e **DPM7**) possuem uma emissão na região do azul-verde no estado sólido e apresentam baixos rendimentos quânticos de fluorescência ( $\Phi_F$ ) quando comparado com o silsesquioxano **3** em solução. Além disso, também se observa que o material **DPM2** apresenta o maior rendimento quântico de fluorescência, quando comparado com os demais materiais e também com o silsesquioxano **3** no estado sólido. Uma explicação para os baixos valores encontrados de  $\Phi_F$  é que a desativação não-radiativa em materiais sólidos é devido às interações do fluoróforo com a rede inorgânica. Em recente obra publicada com derivados de tereftalato, os rendimentos quânticos dos corantes no estado sólido foram medidos e comparados com os corantes em solução e os autores encontraram uma redução no  $\Phi_F$  no estado sólido.<sup>110</sup>

Uma avaliação macroscópica da emissão de fluorescência dos aerogeis mostrou que os mesmos não apresentaram fluorescência e, portanto, não foram motivos de estudos de rendimento quântico.

## 5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais pode-se concluir que:

O derivado 2,5-bis(3-(3- trietoxisilil)propil)ureido)tereftalato de dietila (**3**) foi sintetizado com um rendimento de 60% e apresenta boa estabilidade térmica e fotofísica com elevados valores de rendimentos quânticos de fluorescência;

Foi efetuado o estudo fotofísico de ambas as moléculas **1** e **3** obtidas em solução de quatro solventes: acetonitrila, tetrahydrofurano, etanol e 1,4-dioxano para o precursor 2,5-diaminotereftalato de dietila (**1**) e em dimetilformamida, tetrahydrofurano, etanol e 1,4-dioxano para o silsesquioxano **3**. A obtenção dos espectros de absorção de UV-visível e emissão de fluorescência destes compostos permitiram a investigação da influência dos grupos presentes no anel aromático nas suas propriedades ópticas. Os deslocamentos de Stokes observados e os elevados rendimentos quânticos de fluorescência confirmam que a emissão não pode ser resultado de um mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT);

Foram sintetizados sete materiais híbridos contendo o silsesquioxano **3** fluorescente e não foi possível obter arranjos nanoestruturados, embora o silsesquioxano **3** apresente grupos capazes de interação por ligação de hidrogênio;

Os materiais sintetizados apresentam boa estabilidade térmica e fotofísica apresentando valores de rendimentos quânticos de fluorescência de acordo com a literatura;

Foi efetuado o estudo fotofísico no estado sólido para todos os materiais e pelos valores obtidos de deslocamento de Stokes também confirma-se que a emissão não provém do mecanismo de ESIPT. Observa-se também que os valores de deslocamento de Stokes dos materiais **DPM1**, **DPM3**, **DPM4** e **DPM5** foram superiores aos encontrados no silsesquioxano **3**, em solução e no estado sólido.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- <sup>1</sup> Barros, J. M. de F. *Síntese e caracterização do Material nanoestruturado MCM-41 Contendo Terras Raras*. (Programa de Pós-Graduação em Química) Doutorado- UFRN 2005.
- <sup>2</sup> Fendler, J. H. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1616.
- <sup>3</sup> Costa, T. M. H.; Moro, C.C.; Benvenuti, E.V. *Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia*. Ed. Da UFRGS: Porto Alegre, 2008.
- <sup>4</sup> Shea, K. J.; Loy, D. A. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3306.
- <sup>5</sup> Ishii, R.; Nakatsuji, M.; Ooi, K. *Micropor. and Mesop. Mater.* **2005**, 79, 111.
- <sup>6</sup> Kikelbick, G. *Prog. Polym Sci.* **2003**, 48, 23.
- <sup>7</sup> Benvenuti, E. V.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Gallas, M. R. *Quim. Nova.* **2009**, 32, 1926.
- <sup>8</sup> Sing, K. S. W.; Everett, R. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniwska, T. *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.
- <sup>9</sup> Wang, W.; Lofgreen, J. E.; Ozin, G. A. *Small.* **2010**, 23, 2634.
- <sup>10</sup> Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- <sup>11</sup> Moller, K.; Bein, T. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2950.
- <sup>12</sup> Hatton, B.; Landskron, K.; Whitnall, W.; Perovic, D.; Ozin, G. A. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 305.
- <sup>13</sup> Ozin, G. A.; Chomski, E.; Khushalani, D.; Maclachlan, M. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 3, 181.
- <sup>14</sup> Corma, A.; Garcia, H. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 1391.
- <sup>15</sup> Melde, B. J., Holland, B. T., Blanford, C. F., Stein, A. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3302.
- <sup>16</sup> Pichon, B. P.; Man, M. W. C.; Dieudonné, P.; Bantignies, J.; Bied, C.; Sauvajol, J.; Moreau, J. J. *Chem. Int. Ed.* **2007**, 17, 2349.
- <sup>17</sup> Loy, D. A.; Shea, K. *J. Chem. Rev.* **1995**, 95, 1431.
- <sup>18</sup> Yang, Y.; Nazakawa, M.; Suzuki, M.; Kimura, M.; Shirai, H.; Hanabusa, K. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3791.
- <sup>19</sup> Li, L.; Cai, F.; Sun, X.; Peng, H. *Frontiers of Chem. in China.* **2010**, 5, 277.
- <sup>20</sup> Gomez-Romero, P.; Sanchez, C (Ed.), *Functional Hybrid Materials*, Wiley, Weinheim, 2004.

- 
- <sup>21</sup> Rebbin, V.; Schmidt, R.; Fröba, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5210.
- <sup>22</sup> Lin, N.; Gao, L.; Chen, Z.; Zhu, J. H. *New J. Chem.* **2011**, 35, 1867.
- <sup>23</sup> Poli, E., Merino, E.; Díaz, U.; Brunel, D.; Corma, A. *J. Phys. Chem. C.* **2011**, 115, 7573.
- <sup>24</sup> Dieudonné, P.; Man, M. W. C.; Pichon, B. P.; Vellutini, J. B.; Blanc, C.; Creff, G.; Finet, S.; Sauvajol, J.; Bied, C.; Morreau, J. J. E. *Small.* **2009**, 4, 503.
- <sup>25</sup> Mizoshita, N.; Tani, T.; Inagaki, S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 789.
- <sup>26</sup> Moreau, J. J. E.; Vellutini, L.; Wong Chi Man, M.; Bied C.; Bantignies, J. -L.; Dieudonné, P.; Sauvajol, J.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7957.
- <sup>27</sup> Moreau, J. J. E.; Pichon, B. P.; Man, M. W. C.; Bied, C.; Pritzkow, H.; Bantignies, J.; Dieudonné, P.; Sauvajol, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 203.
- <sup>28</sup> Seino, M.; Wang, W.; Lofgreen, J. E.; Puzzo, D. P.; Manabe, T.; Ozin, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18082.
- <sup>29</sup> Kapoor, M. P.; Yang, Q.; Inagaki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15176.
- <sup>30</sup> Cornelius, M.; Hoffmann, F.; Fröba, M. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6674.
- <sup>31</sup> Hench, I. I.; West, J. K. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 33.
- <sup>32</sup> Nassar, J.E.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S.J.L. *Quím. Nova.* **2002**, 25, 27.
- <sup>33</sup> Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulinelli, S. H. *Quím. Nova*, **1995**, 18, 171.
- <sup>34</sup> Judeinstein, P.; Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 511.
- <sup>35</sup> Arakaki, L. N. H.; Airoidi, C. *Polyhedron.* **2000**, 19, 367.
- <sup>36</sup> Epifani, M.; Leo, G.; Lomascolo, M.; Vasanelli, L.; Manna, L. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, 26, 441.
- <sup>37</sup> Campos, J.D.R.; Buffon, R. *New J. Chem.* **2003**, 27, 446.
- <sup>38</sup> Lee, S. D.; Hsiue, G. H.; Kao, C. Y.; Chang, T. *Biomaterials.* **1996**, 17, 587.
- <sup>39</sup> Sanchez, C.; Lebeau, B.; Ribot, F. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, 19, 31.
- <sup>40</sup> Lin, J.; Brown, C. W. *Trends in Anal. Chem.* **1997**, 16, 200.
- <sup>41</sup> Lev, O.; Tsionsky, M.; Rabinovich, L.; Glezer, V.; Sampath, S.; Pankratov, I.; Gun, J. *J. Anal. Chem.* **1995**, 22, 67.
- <sup>42</sup> Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; *Sol-Gel Science*, Academic Press: Londres, 1990.
- <sup>43</sup> Corriu, R. J. P.; Leclercq, D. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1420.
- <sup>44</sup> Vasant, E. F.; Van Der Voort, P.; Vrancken, K. C. *Characterizations and Chemical Modification on the Silica Surface*. Vol. 93, Elsevier: Amsterdam: 1995.



- 
- <sup>45</sup> Binnemans, K. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 4283.
- <sup>46</sup> Gleiter, H. *Acta mater.* **2000**, 48, 1.
- <sup>47</sup> Cihlár, J.; *Colloids Surf., A* **1993**, 70, 239.
- <sup>48</sup> Qi, L.; Ma, J.; Cheng, H.; Zhao, Z.; *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1623.
- <sup>49</sup> Yang, H.; Vovk, G.; Coombs, N.; Sokolov, I.; Ozin, G. A.; *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 743.
- <sup>50</sup> Huo, Q.; Feng, J.; Schüth, F.; Stucky, G.D.; *Chem. Mater.* **1997**, 9, 14.
- <sup>51</sup> Izutsu, H.; Mizukami, F.; Nair, P. K.; Kiyozumi, Y.; Maeda, K.; *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 767.
- <sup>52</sup> Rankin, S. E.; Macosko, C. W.; Mc Cormick, A.V.; *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2037.
- <sup>53</sup> Hay, J.; Porter, D.; Raval, H.; *Chem. Commun.* **1999**, 1, 81.
- <sup>54</sup> Hay, J. N.; Haval, H. M. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, 13, 109.
- <sup>55</sup> Bourget, L.; Corriu, R.J.P.; Leclercq, D.; Mutin, P.H.; Vioux, A. *J. of Non-Cryst. Solids.* **1998**, 242, 81.
- <sup>56</sup> Mezza, P.; Phalippou, J.; Sempere, R.; *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, 243, 75.
- <sup>57</sup> Schubert, U.; Hüsing, N. *Synthesis of Inorganic Materials.* Wiley-VCH, 2001.
- <sup>58</sup> Lakowicz, J. R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy.* 3<sup>a</sup> edition, Springer, Baltimore, 2006.
- <sup>59</sup> Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications,* Wiley-VCH, New York, 2001.
- <sup>60</sup> Weber, G.; Teale, F. W. J. *Trans. Faraday Soc.* **1957**, 53, 646.
- <sup>61</sup> Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. *Princípios de Análise Instrumental.* 5<sup>a</sup> edição. Porto Alegre, Bookman, 2002.
- <sup>62</sup> Jang, S.; Jin, S. I.; Park, C. R.; *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, 28, 2343.
- <sup>63</sup> Suyal, K.; Joshi, N. K.; Rautela, R.; Joshi, H. C.; Pant, S. *J. Photochem. And Photobiol. A: Chem.* **2010**, 216, 51.
- <sup>64</sup> Rodembusch, F.S., Campo, L.F., Leusin, F.P., Stefani, V. *J. Lumin.* **2007**, 126, 728.
- <sup>65</sup> Rodembusch, F.S.; Leusin, F.P.; Medina, L.F.C.; Brandelli, A.; Stefani, V. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, 4, 254.
- <sup>66</sup> Santos, F. S.; Costa, T. M. H.; Stefani, V.; Gonçalves, P. F. B.; Descalzo, R. R.; Benvenuti, E. V.; Rodembusch, F. S. *J. Phys. Chem. A.* **2011**, 115, 13390.

- 
- <sup>67</sup> Rodembusch, F.S.; da Silveira, N.P.; Samios, D.; Campo, L.F.; Stefani, V. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2003**, *41*, 341.
- <sup>68</sup> Arnaut, L. G.; Formosinho, S.J. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1993**, *1*, 75.
- <sup>69</sup> Campo, L.F. *Síntese, caracterização e aplicações de 2-{{(5'-N-vinileno)-2'-hidroxifenilbenzazolas: compostos fluorescentes via transferência protônica fotoinduzida.* (Programa de Pós-Graduação em Química) Mestrado- UFRGS. 1999.
- <sup>70</sup> Nayak, M. K.; Dogra, S. K.. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, 161, 169.
- <sup>71</sup> Wang, R.; Liu, D.; Xu, K.; Li, J. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2009**, 205, 61.
- <sup>72</sup> Roberts, E. L.; Dey, J.; Warner, I. M. *J. Phys. Chem. A.* **1997**, 101, 5296.
- <sup>73</sup> Levy, D.; Einhorn, S.; Avnir, D. *J. Non-Cryst. Solids.* **1989**, 113, 137.
- <sup>74</sup> Reisfeld, R.; Jorgensen, C. K. *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses.* Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- <sup>75</sup> Avnir, D.; Levy, D.; Reisfeld, R. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 5956.
- <sup>76</sup> Laranjo, M. T.; Stefani, V.; Benvenutti, E. V.; Costa, T. M. H.; Ramminger, G. O.; Gallas, M. R. *J. Non-Cryst. Solids.* **2007**, 353, 24.
- <sup>77</sup> Campo, L.F. *Síntese de materiais fotossensíveis baseados em corantes fluorescentes como meio ativo para dispositivos ópticos.* (Programa de Pós-Graduação em Química) Douorado-UFRGS. 2003.
- <sup>78</sup> Campo, L. F.; Sánchez, F.; Stefani, V. *J. Photochem. Photobiol. A.* **2006**, 178, 26.
- <sup>79</sup> Kober, U. A.; Campo, L. F.; Costa, T. M. H.; Stefani, V.; Ramminger, G. O.; Gallas, M. R. *J. Photochem. Photobiol. A.* **2007**, 186, 24.
- <sup>80</sup> Goto, Y.; Mizoshita, N.; Ohtani, O.; Okada, T.; Shimada, T.; Tani, T.; Inagaki, S. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4495.
- <sup>81</sup> Kober, U. A.; Gallas, M. R.; Campo, L. F.; Rodembusch, F. S.; Stefani, V. *J Sol-Gel Sci Technol.* **2009**, *52*, 305.
- <sup>82</sup> Hoffmann, F.; Fröba, M. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 608.
- <sup>83</sup> Wang, Q.; Tan, C.; Chen, H.; Tamiaki, H. *J. Phys. Chem C.* **2010**, *114*, 13879.
- <sup>84</sup> Naef, R. *Dyes Pigm.* **1991**, *17*, 113.
- <sup>85</sup> Sinnreich, J. *Synthesis.* **1980**, *7*, 578.
- <sup>86</sup> Zhang, Y.; Starynowicz, P.; Christoffers, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *90*, 3488.
- <sup>87</sup> Ghaemy, M.; Mighani, H. *Chin. Chem. Lett.* **2009**, *20*, 800.

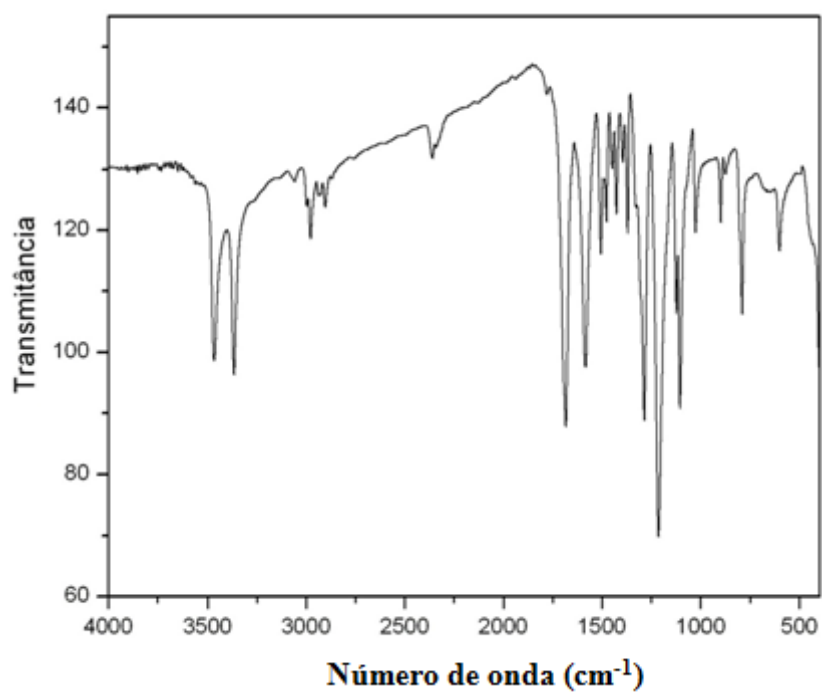
- 
- <sup>88</sup> Mann, Barbara J.; Duesler, Eileen N.; Paul, Iain C. *J.C.S. Perkin II.* **1981**, 12, 1577.
- <sup>89</sup> Ohmura, S. D.; Moriuchi, T.; Hirão, T. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 3190.
- <sup>90</sup> Mel'nik, I. V.; Iyashenko, O. V.; Zub, Y. L.; Chuiko, A. A.; Cauti, D.; Predieri, G. *Russian J. of Gen. Chem.* **2004**, 74, 1658.
- <sup>91</sup> Corriu, R.; Nguyen, T. A. *Molecular Chemistry of Sol-Gel derived Nanomaterials*, Wiley, Chichester, U.K, 2009.
- <sup>92</sup> Kellogg, R. E.; Bennett, R. G. *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 3042.
- <sup>93</sup> Suzuki, K.; Kobayashi, A.; Kaneko, S.; Takehira, K.; Yoshihara, T.; Ishida, H.; Shiina, Y.; Oishi, S.; Tobita, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 9850.
- <sup>94</sup> Wrighton, M. S.; Ginley, D. S.; Morse, D. L. *J. Phys. Chem.* **1974**, 22, 2229.
- <sup>95</sup> Wang, Q.; Tan, C.; Chen, H.; Tamiaki, H. *J. Phys. Chem. C.* **2010**, 114, 13879.
- <sup>96</sup> Solomons, T. W. G. *Química Orgânica*. Wiley-VCN, Flórida, 1996.
- <sup>97</sup> Fidalgo, A.; Ilharco, L. M. *Chem-Eur J.* **2004**, 10, 392.
- <sup>98</sup> Almeida, R. M.; Guiton, T. A.; Pantano, C. G. *J. Non-Cryst. Solids.* **1990**, 119, 238.
- <sup>99</sup> Fidalgo, A.; Ciriminna, R.; Ilharco, L. M.; Pagliaro, M. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6686.
- <sup>100</sup> Lana, S. L. B.; Seddon, A. B. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, 13, 461.
- <sup>101</sup> Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; Benvenuti, E. V.; Da Jornada, J. A. H. *J. Non-Cryst. Solids.* **1997**, 220, 195.
- <sup>102</sup> Guinier, A.; Fournet, G. *Small-angle scattering of X-rays*, Wiley: New York, 1955.
- <sup>103</sup> Suban, K. S.; Rati, K. B.; Bikram, K. K.; Minati, B. *Chin. J. of Chem.* **2009**, 27, 1897.
- <sup>104</sup> Pozdnyakov, I. P.; Pigliucci, A.; Tkachenko, N.; Plyusnin, V. F.; Vauthey, E.; Lemmetyinen, H. *J. of Phys. Org. Chem.* **2009**, 22, 449.
- <sup>105</sup> Klymchenko, A. S.; Yushchenko, D. A.; Mély, Y. *J. Photochem. Photobiol. A.* **2007**, 192, 93.
- <sup>106</sup> Chou, P.; Huang, C.; Pu, S.; Cheng, Y.; Liu, Y.; Wang, Y.; Chen, C. *J. Phys. Chem. A.* **2004**, 108, 6452.
- <sup>107</sup> Willians, A. T. R.; Winfeld, S.S.; Miller, J. N. *Analyst.* **1983**, 108, 1067.
- <sup>108</sup> Dhimi, S.; Mello, A. J.; Rumbles, G.; Bishop, S. M.; Phillips, D.; Beeby, A. *Photochem. Photobiol.* **1985**, 61, 341.
- <sup>109</sup> Pozdnyakov, I. P.; Pigliucci, A.; Tkachenko, N.; Plyusnin, V. F.; Vauthey, E.; Lemmetyinen, H. *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, 22, 449.

---

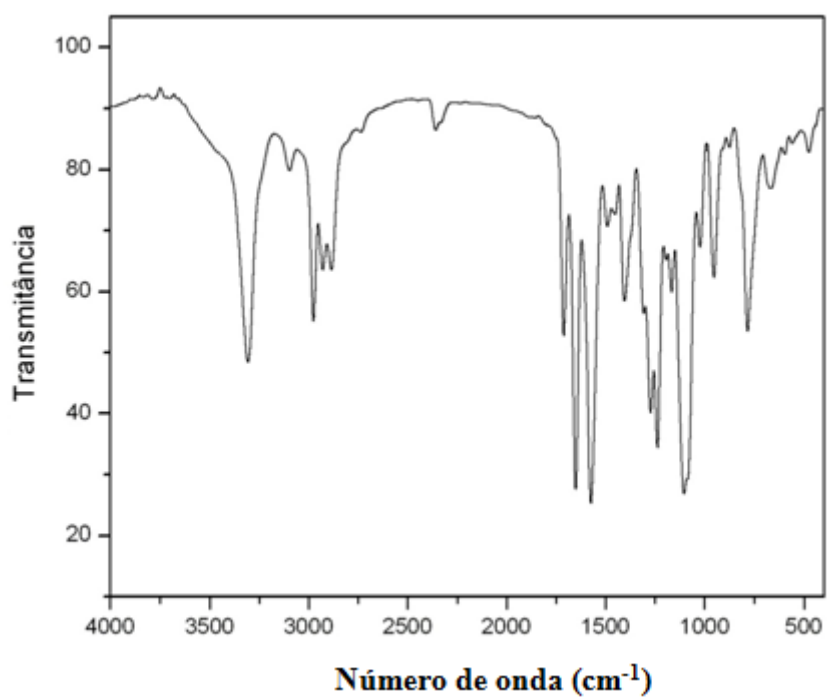
<sup>110</sup> Shimizu, M.; Asai, Y.; Takeda, Y.; Yamatani, A.; Hiyama, T. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4084.

---

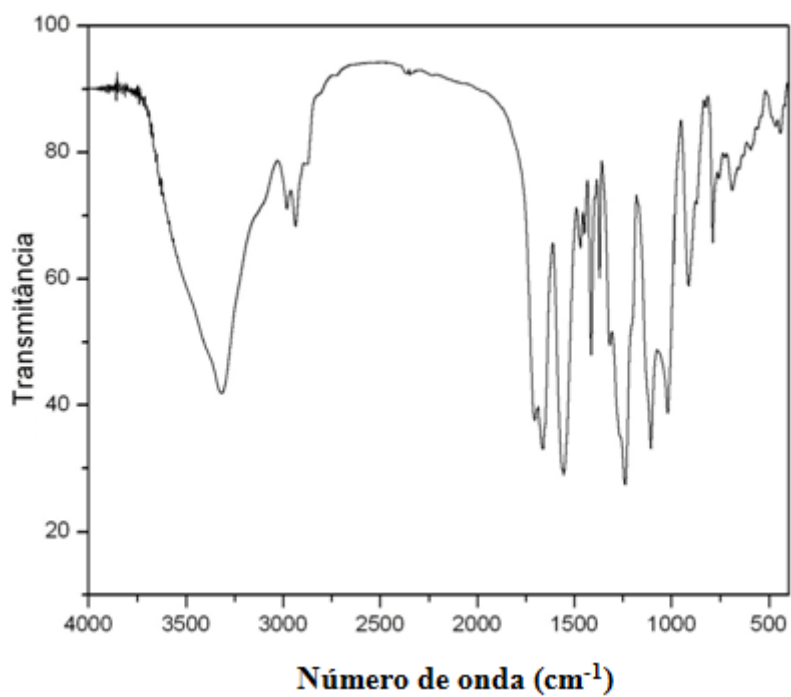
# **ANEXOS**



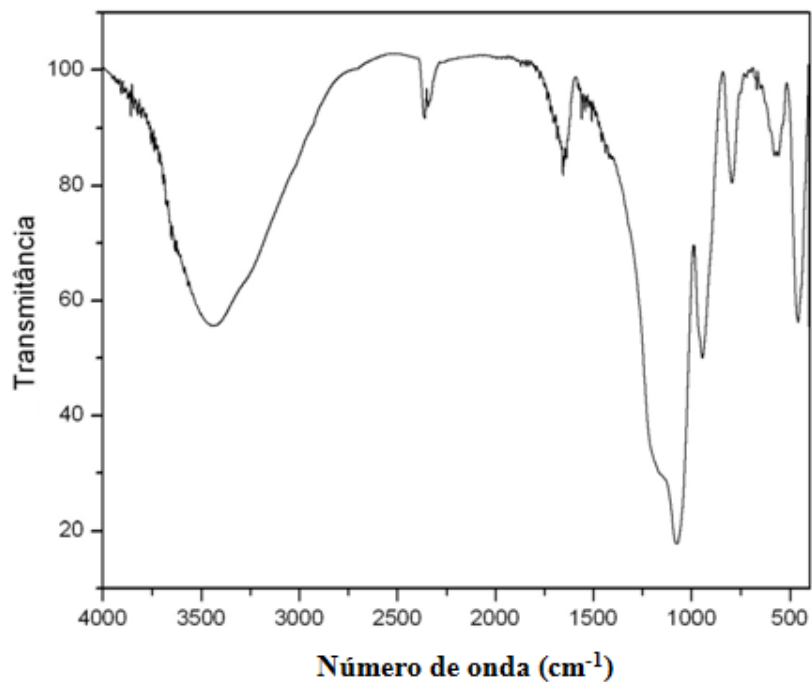
A1: Espectro de IV para o **2,5-diaminotereftalato de dietila**



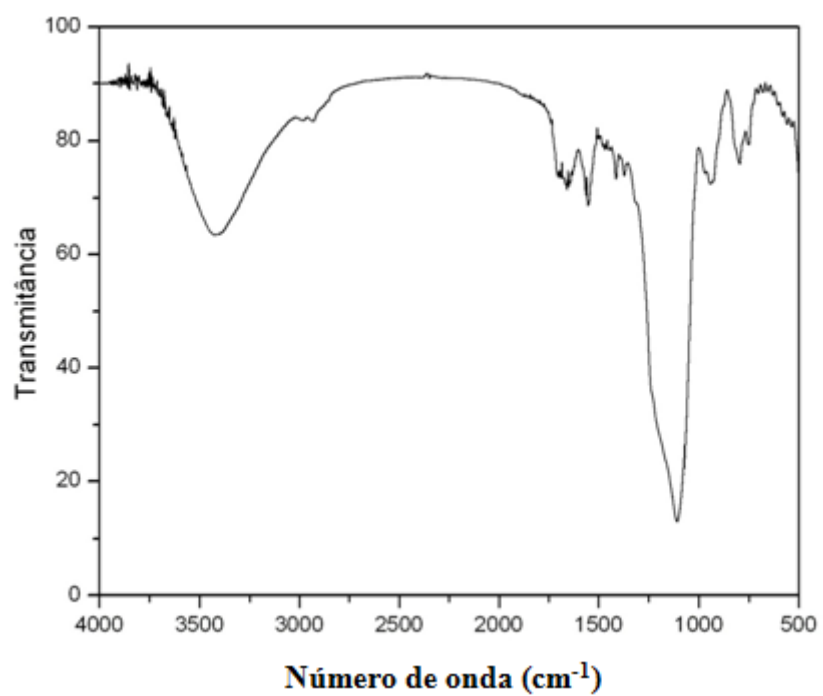
A2: Espectro de IV para o **2,5-bis(3-(3-trietoxisilil)propil)ureido)tereftalato de dietila**



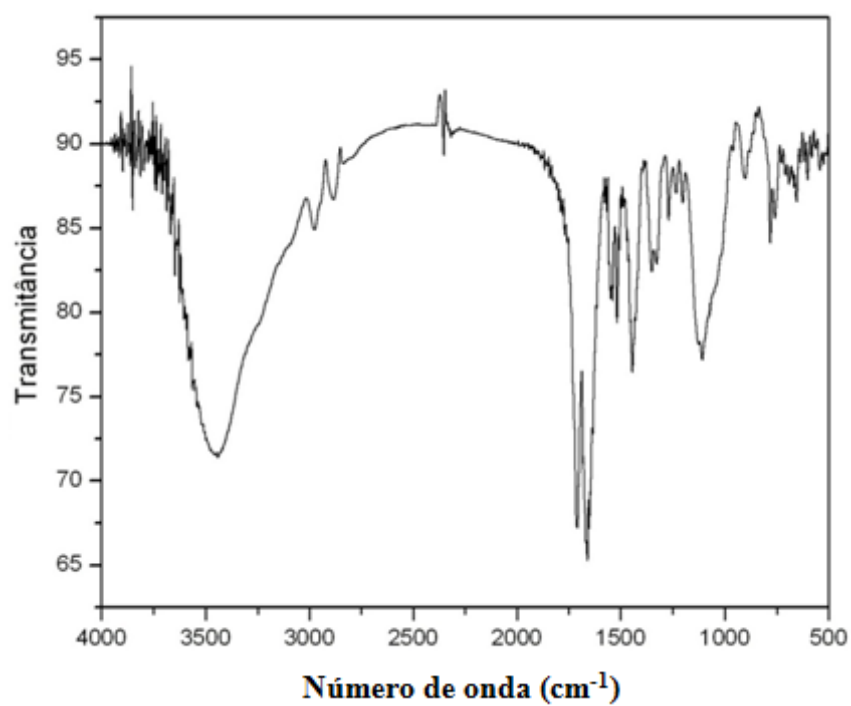
**A3:** Espectro de IV para o **DPM1**



**A4:** Espectro de IV para o **DPM2**

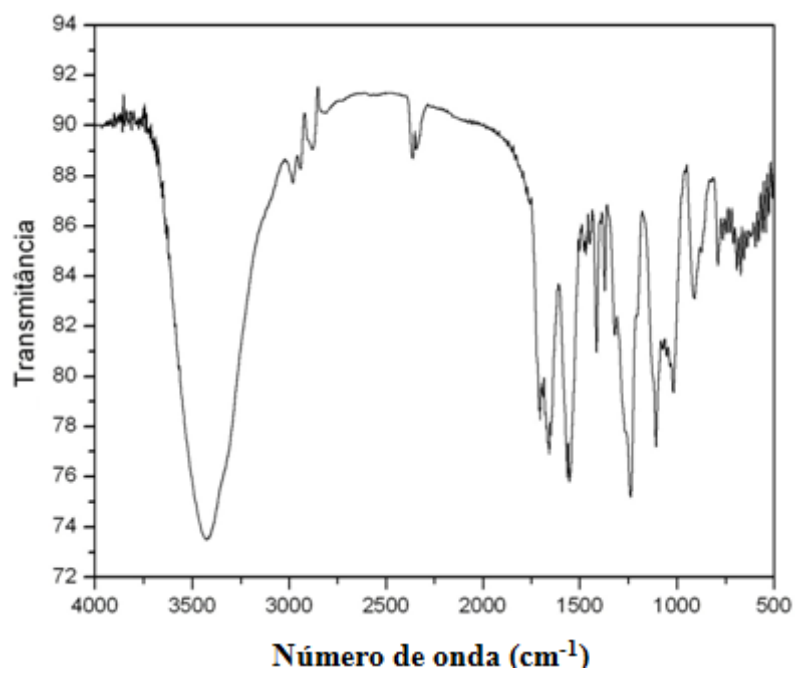


**A5:** Espectro de IV para o **DPM3**

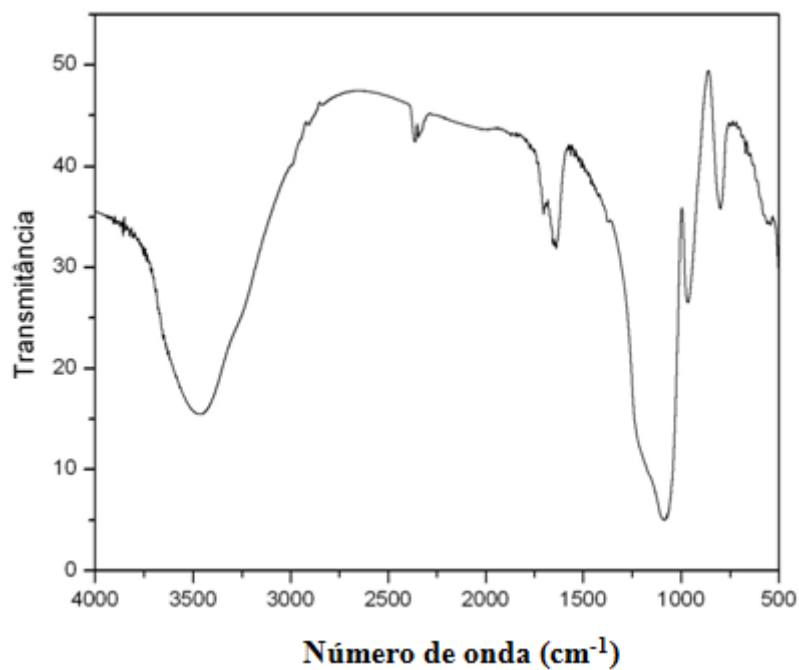


**A6:** Espectro de IV para o **DPM4**

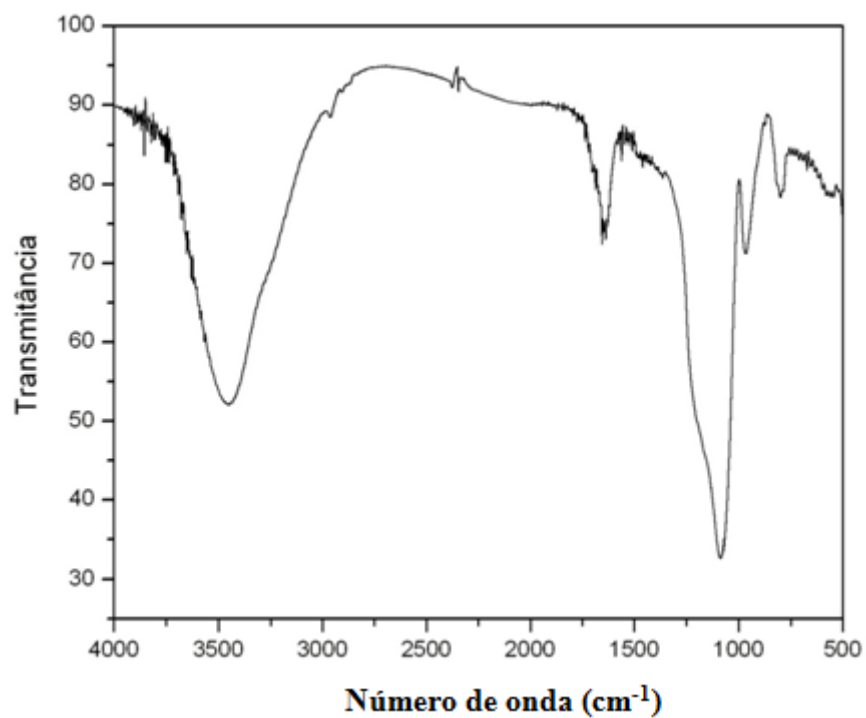




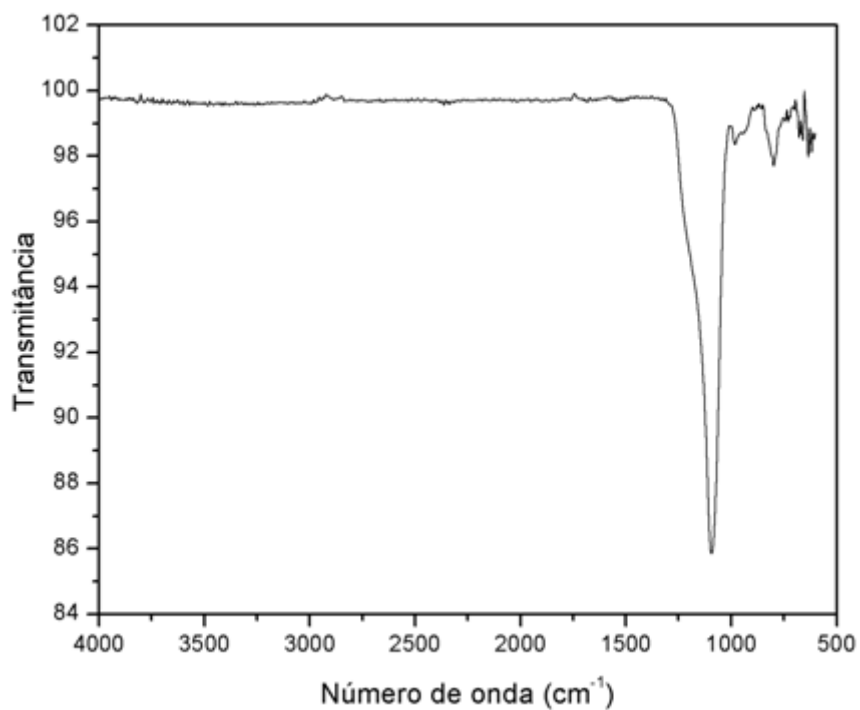
**A7:** Espectro de IV para o **DPM5**



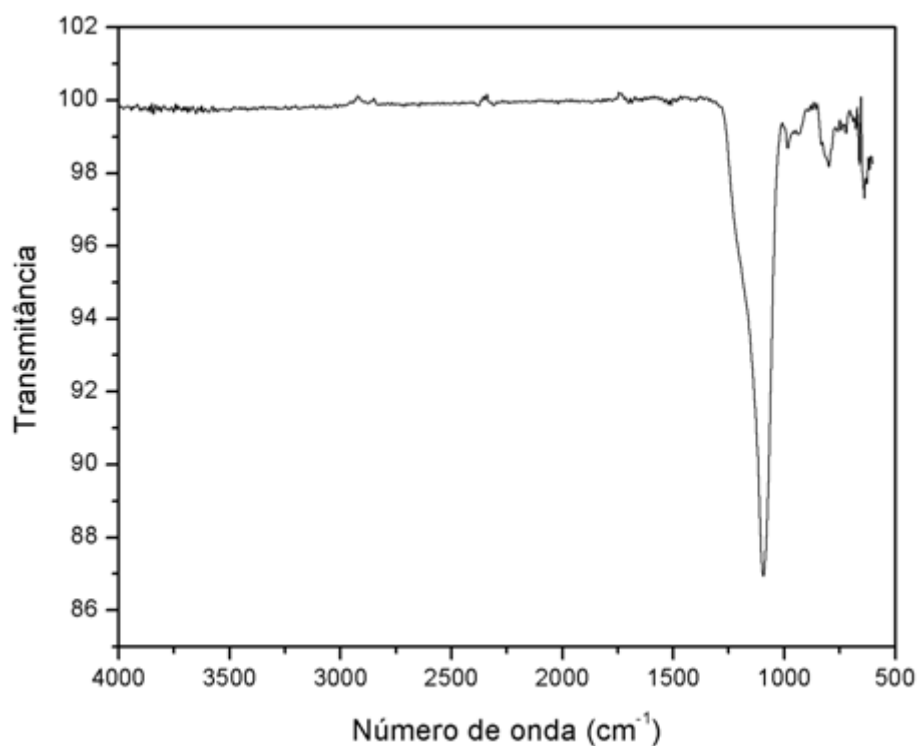
**A8:** Espectro de IV para o **DPM6**



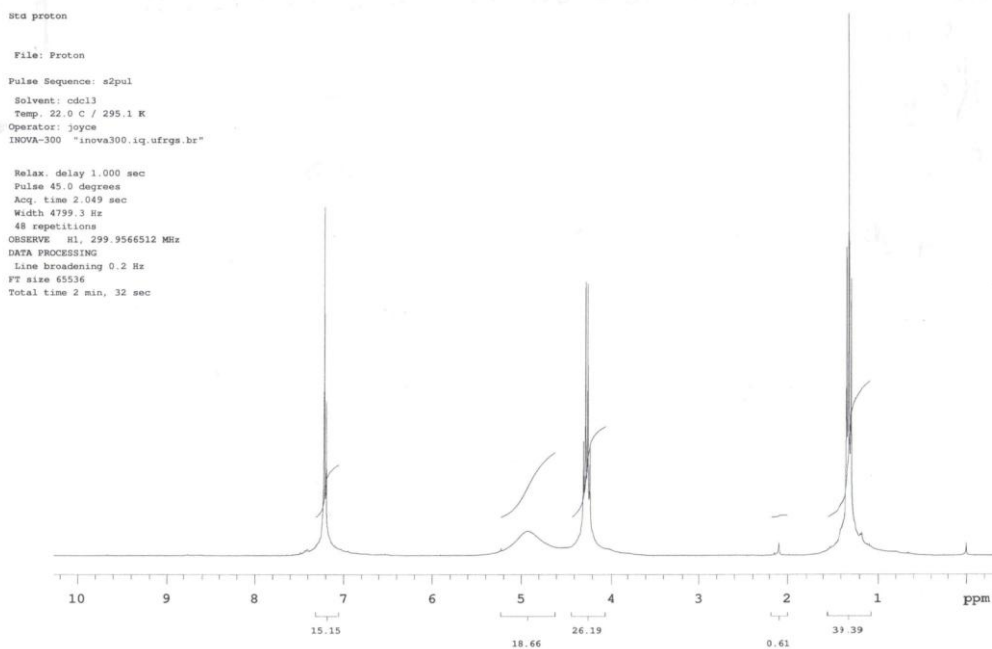
**A9:** Espectro de IV para o **DPM7**



**A10:** Espectro de IV para o **BDPM1**



**A11: Espectro de IV para o BDPM2**

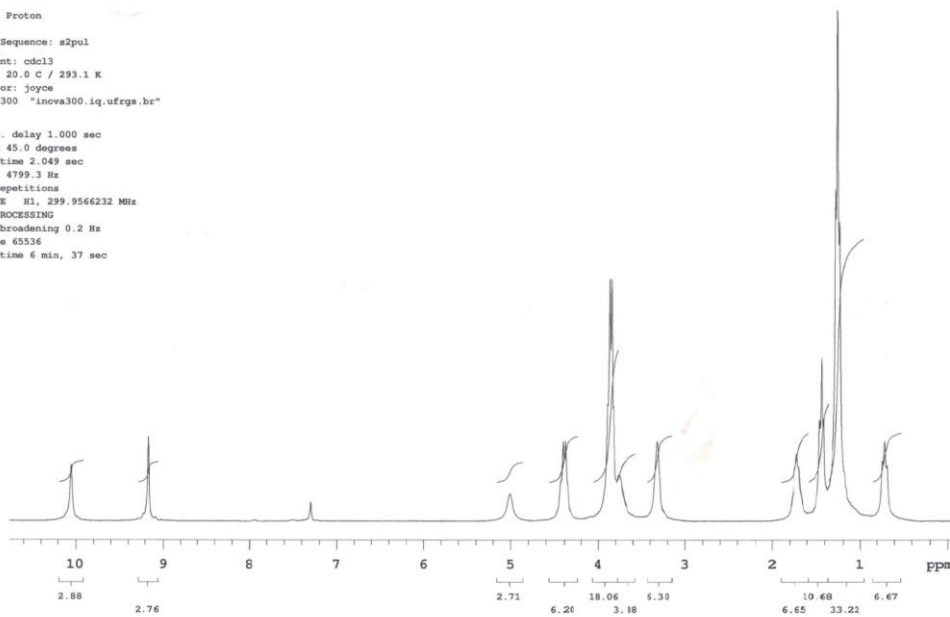


**A12: Espectro de RMN- $H^1$  para o 2,5-diaminotereftalato de dietila**

Std proton

File: Proton  
Pulse Sequence: s2pul  
Solvent: cdcl3  
Temp: 20.0 C / 293.1 K  
Operator: joyce  
INOVA-300 "inova300.iq.ufrgs.br"

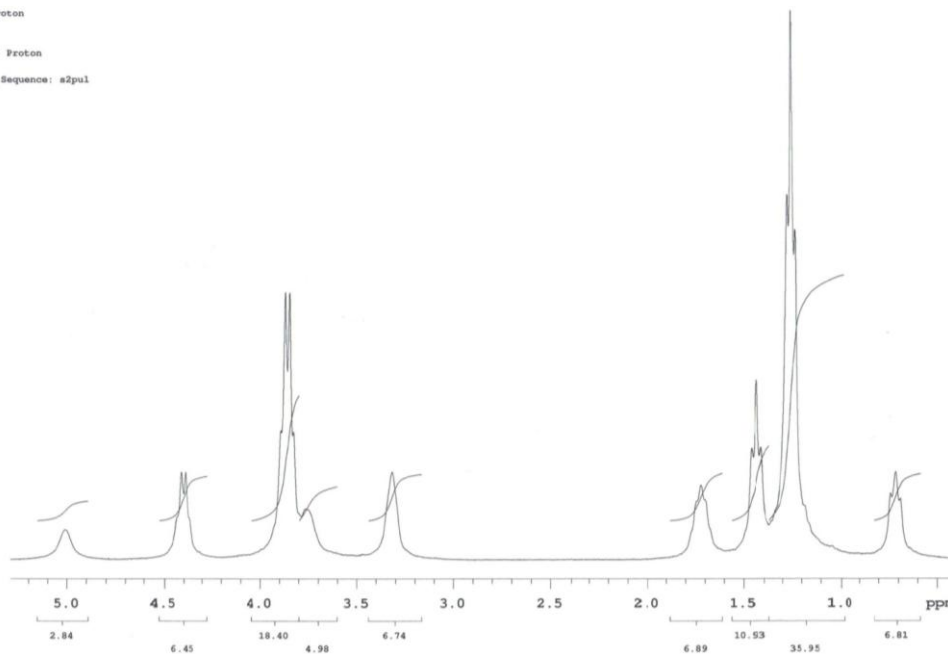
Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Acq. time 2.049 sec  
Width 4799.3 Hz  
128 repetitions  
OBSERVE H1, 299.956232 MHz  
DATA PROCESSING  
Line broadening 0.2 Hz  
FT size 65536  
Total time 6 min, 37 sec



A13: Espectro de RMN- $H^1$  para o **2,5-bis(3-(3- trietoxisilil)propil)ureido)tereftalato de dietila**

Std proton

File: Proton  
Pulse Sequence: s2pul

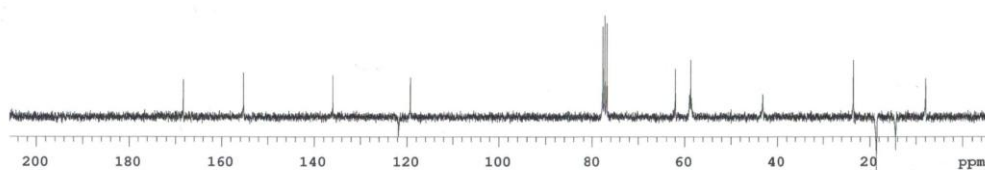


A14: Espectro de RMN- $H^1$  para o **2,5-bis(3-(3- trietoxisilil)propil)ureido)tereftalato de dietila** (ampliação da região de 0 a 5 ppm)

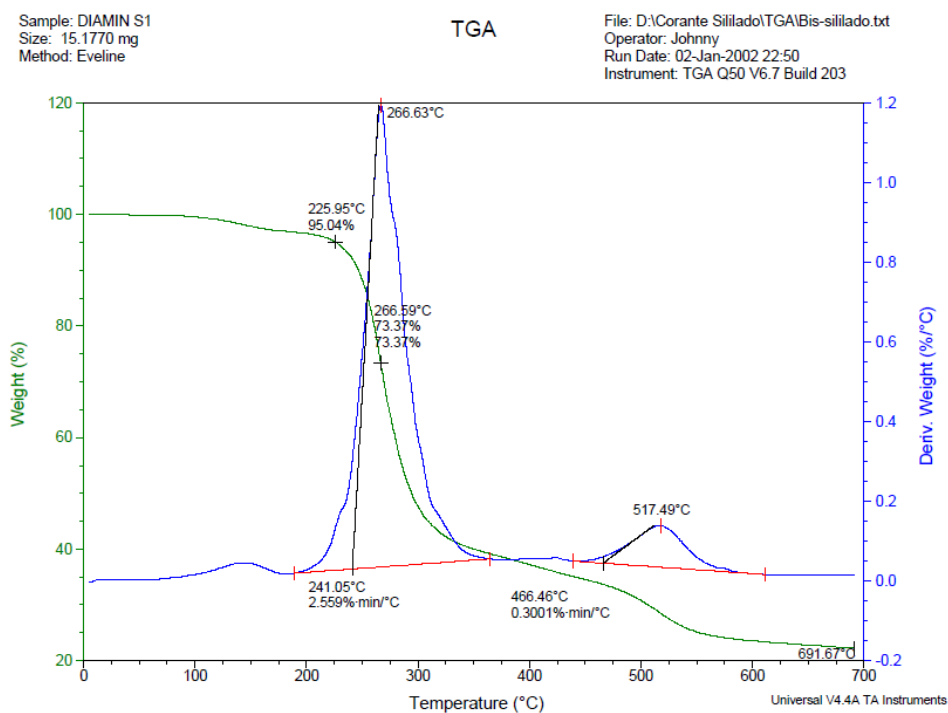
diaminosililado\_31\_05\_11

File: Apt

Pulse Sequence: APT



A15: Espectro de RMN- $\text{C}^{13}$  para o **2,5-bis(3-(3- trietoxisilil)propil)ureido)tereftalato de dietila**

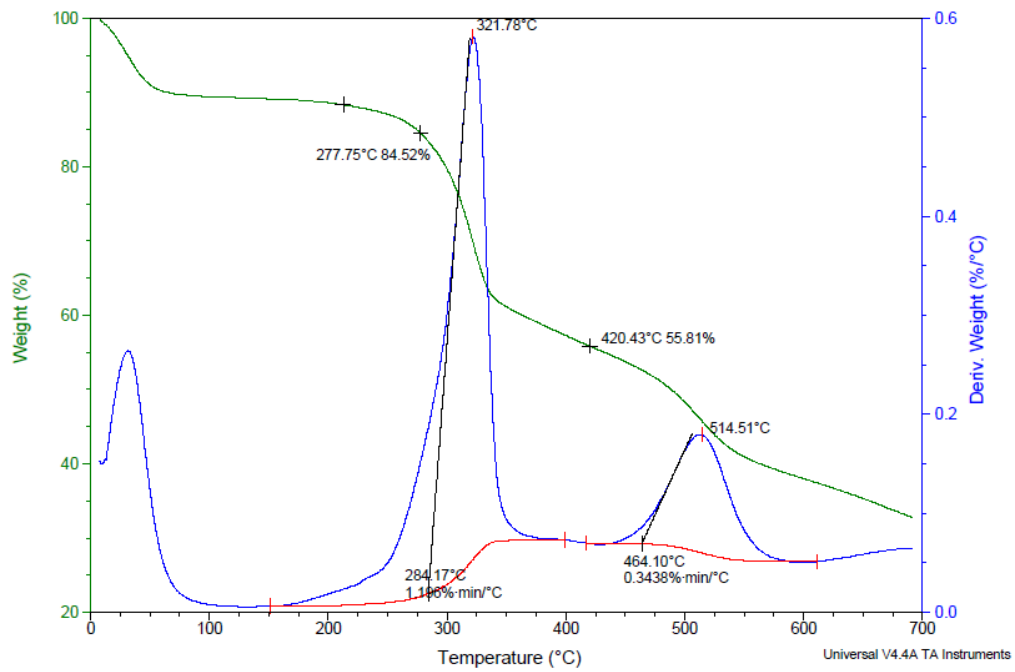


A16: Termograma para o **2,5-bis(3-(3- trietoxisilil)propil)ureido)tereftalato de dietila**

Sample: DPM 1  
Size: 5.2080 mg  
Method: Eveline

TGA

File: E:\Corante Sillado\TGA\DPM 4.txt  
Operator: Johnny  
Run Date: 02-Jan-2002 23:57  
Instrument: TGA Q50 V6.7 Build 203

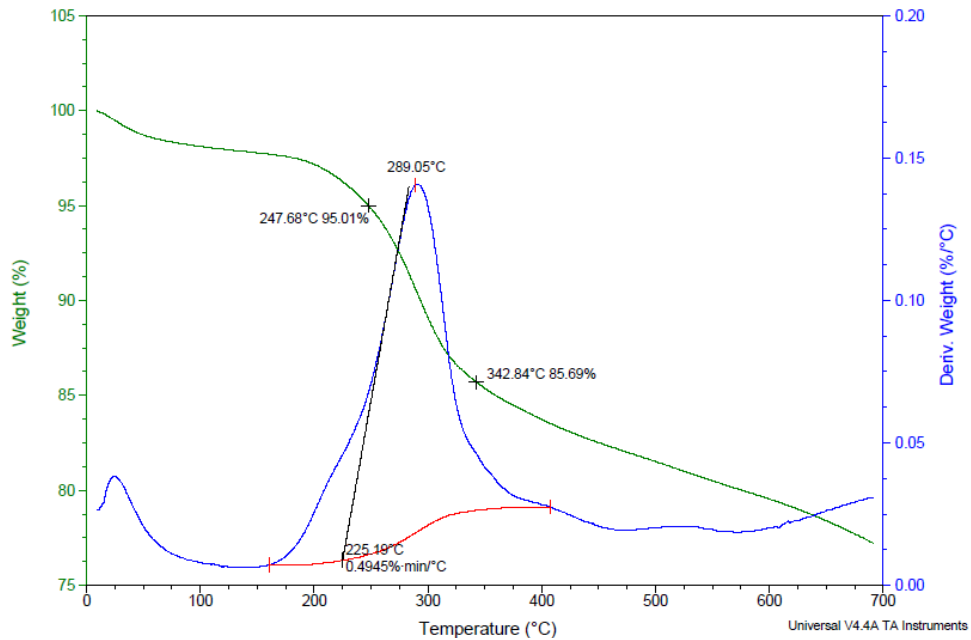


A17: Termograma para o DPM1

Sample: DPM3  
Size: 8.7200 mg  
Method: Eveline

TGA

File: D:\Corante Sillado\TGA\DPM 7.txt  
Operator: Johnny  
Run Date: 03-Jan-2002 00:50  
Instrument: TGA Q50 V6.7 Build 203

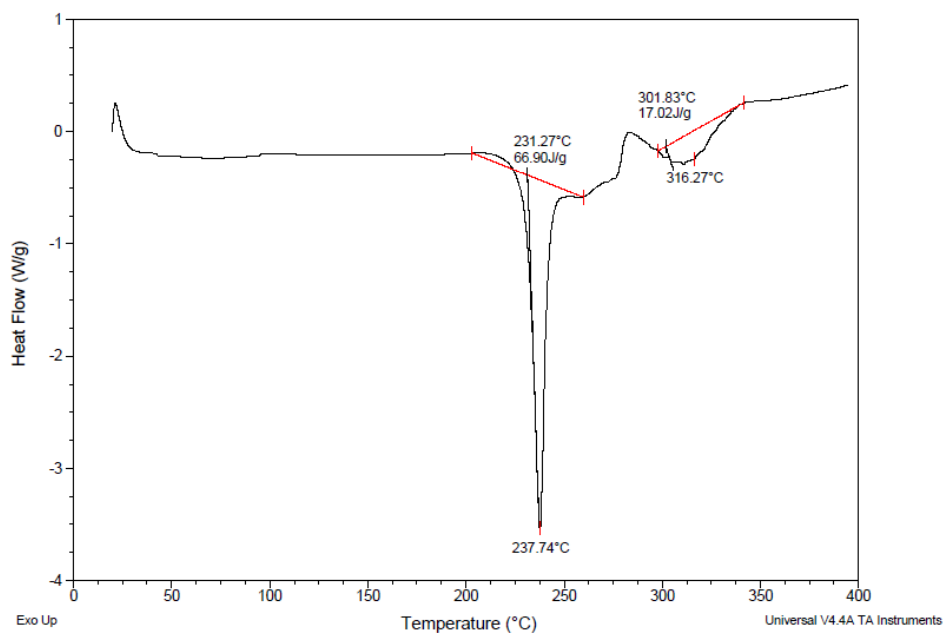


A18: Termograma para o DPM3

Sample: DIASI  
Size: 3.6000 mg

DSC

File: D:\Corante Sililado\DSC\DIASI  
Operator: Priscilla  
Run Date: 26-Jul-2011 16:23  
Instrument: DSC Q20 V24.4 Build 116

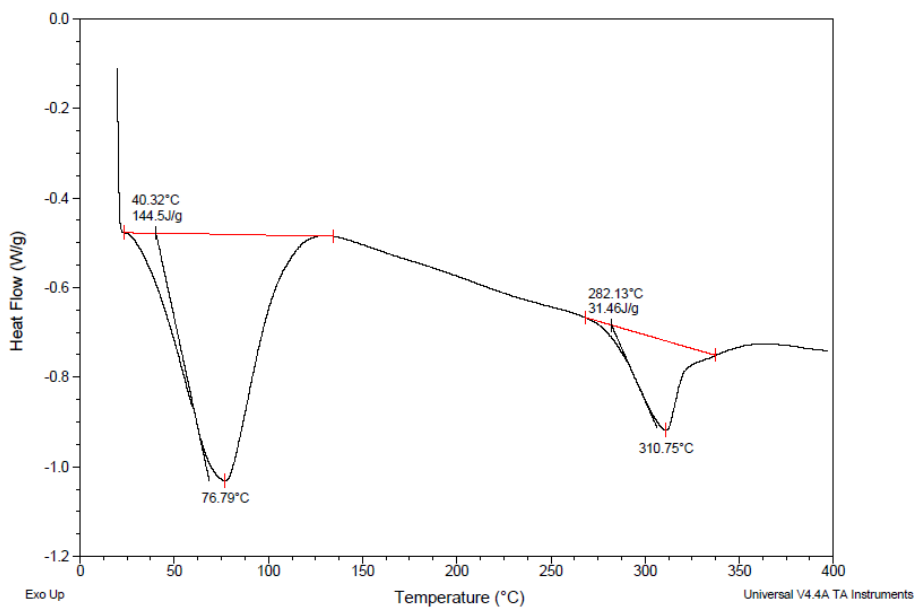


A19: Termograma de DSC para o **2,5-bis(3-(3- trietoxisilil)propil)ureido)tereftalato de dietila**

Sample: DPM1  
Size: 3.3000 mg

DSC

File: D:\Corante Sililado\DSC\DPM4  
Operator: Priscilla  
Run Date: 16-Jan-2012 10:42  
Instrument: DSC Q20 V24.9 Build 121

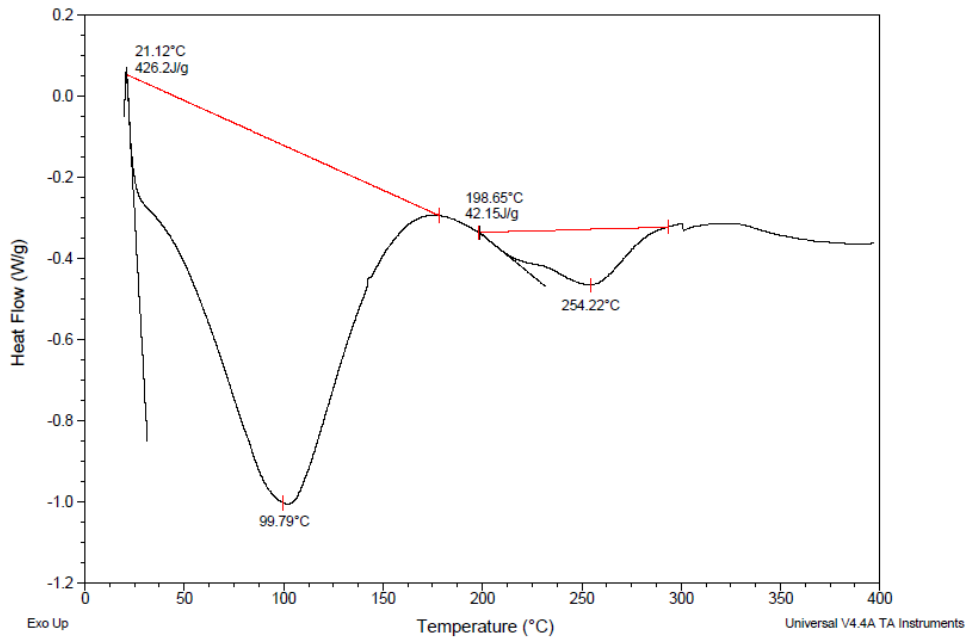


A20: Termograma de DSC para o **DPM1**

Sample: DPM2  
Size: 4.1000 mg

DSC

File: D:\Corante Sililado\DSC\DPM5  
Operator: Priscilla  
Run Date: 13-Jan-2012 14:32  
Instrument: DSC Q20 V24.9 Build 121

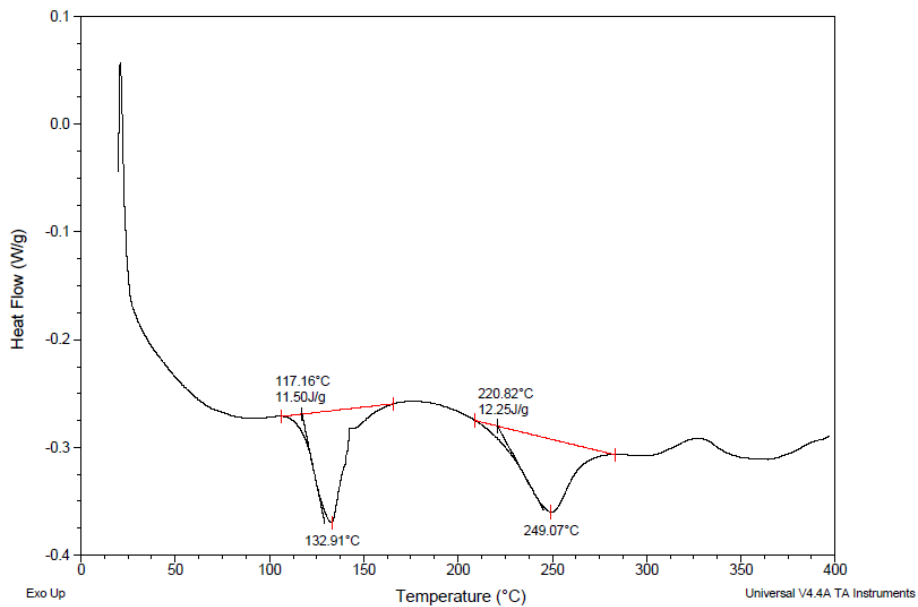


**A21: Termograma de DSC para o DPM2**

Sample: DPM3  
Size: 4.3000 mg

DSC

File: D:\Corante Sililado\DSC\DPM7  
Operator: Priscilla  
Run Date: 13-Jan-2012 15:19  
Instrument: DSC Q20 V24.9 Build 121



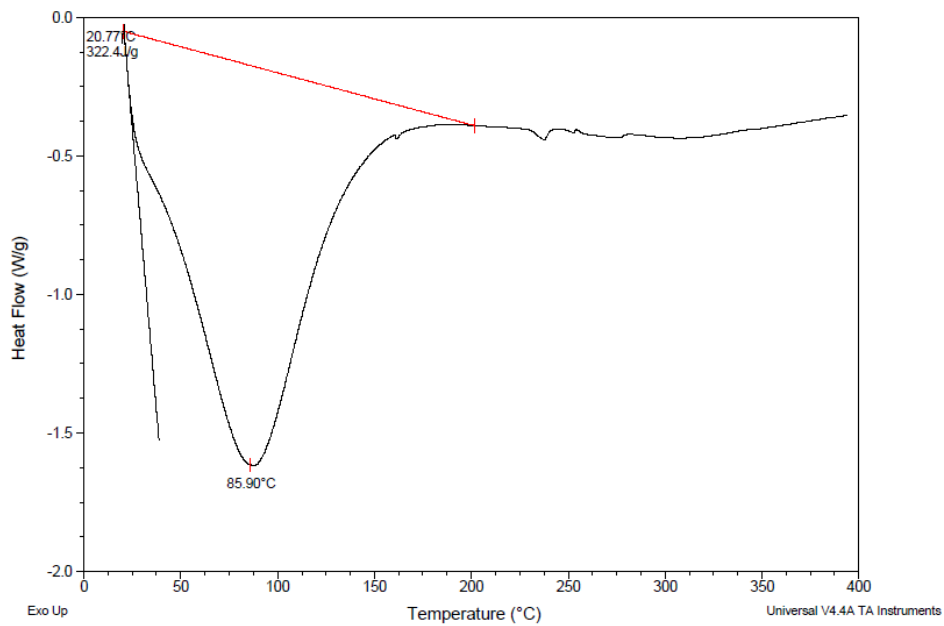
**A22: Termograma de DSC para o DPM3**



Sample: DPM4  
Size: 5.6000 mg

DSC

File: D:\Corante Sililado\DSC\DPM9  
Operator: Priscilla  
Run Date: 26-Jul-2011 15:50  
Instrument: DSC Q20 V24.4 Build 116

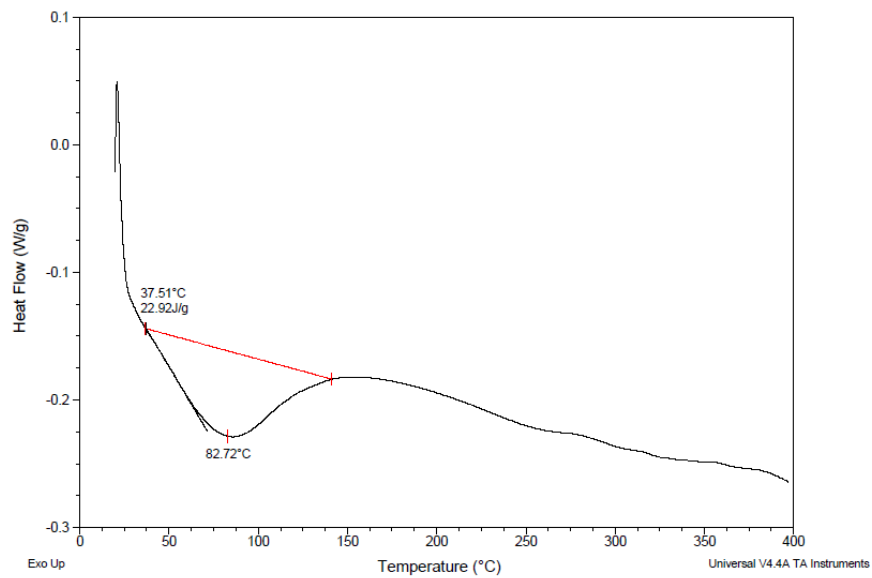


**A23:** Termograma de DSC para o **DPM4**

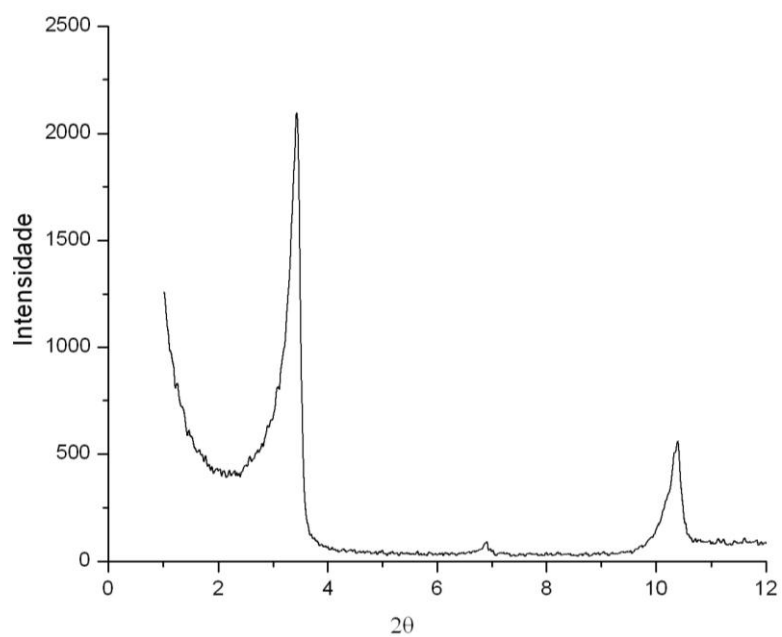
Sample: BDPM3  
Size: 6.0000 mg

DSC

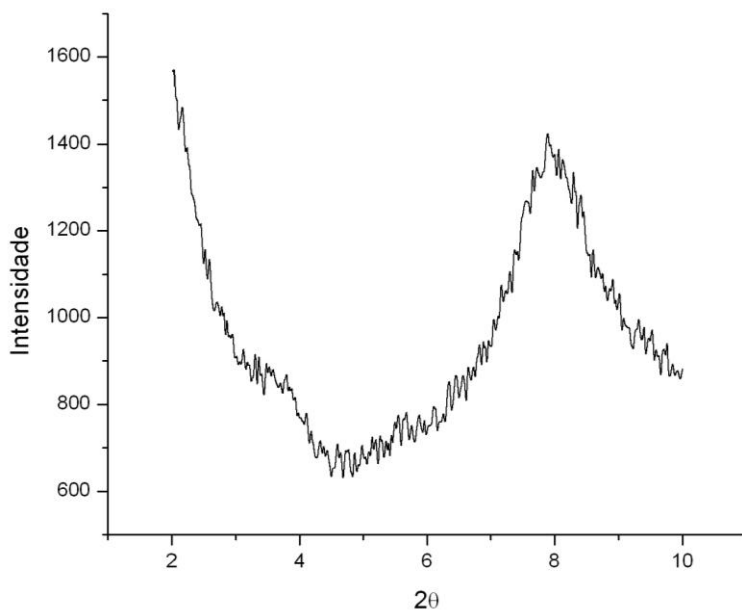
File: D:\Corante Sililado\DSC\BDPM7  
Operator: Priscilla  
Run Date: 13-Jan-2012 13:45  
Instrument: DSC Q20 V24.9 Build 121



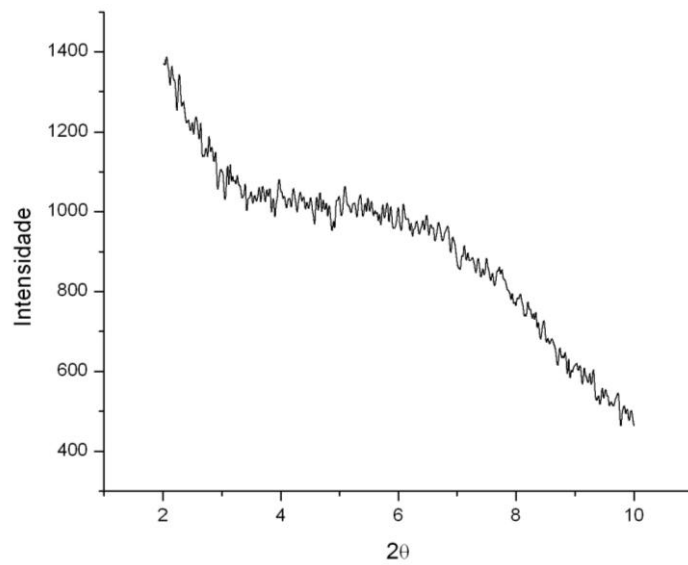
**A24:** Termograma de DSC para o **BDPM2**



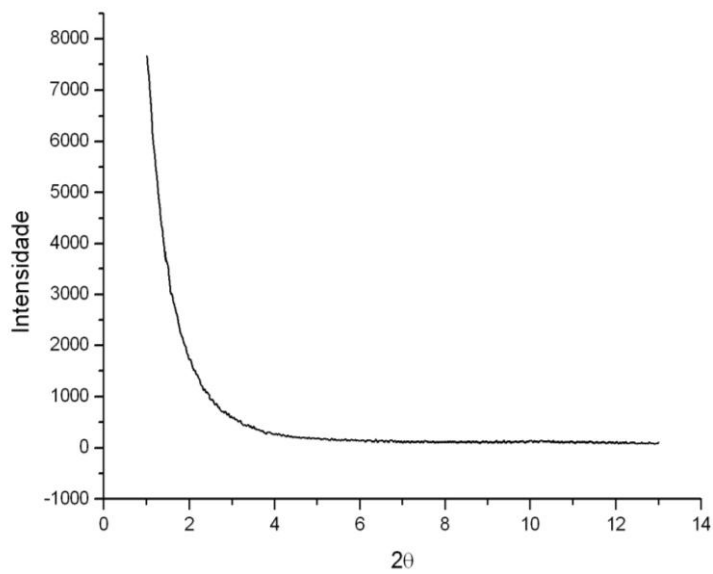
**A25:** Difratoograma de raios-X para o **2,5-bis(3-(3-trietoxisilil)propil)ureido)tereftalato de dietila**



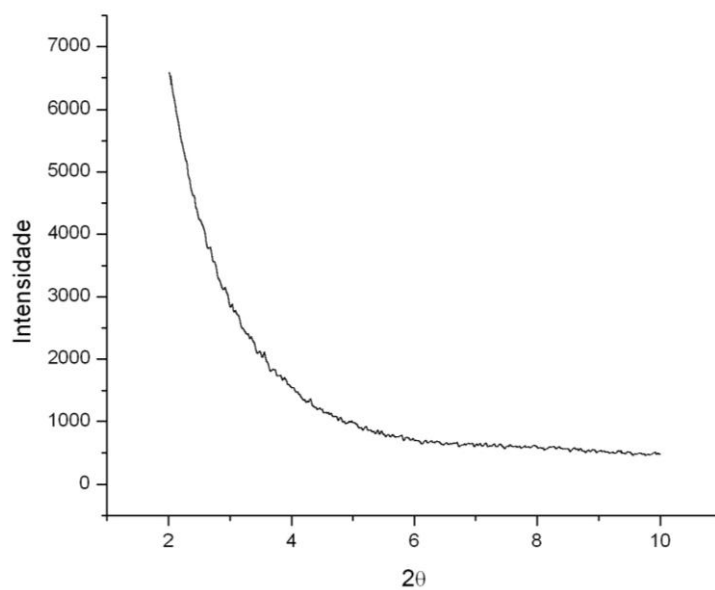
**A26:** Difratoograma de raios-X para o **DPM1**



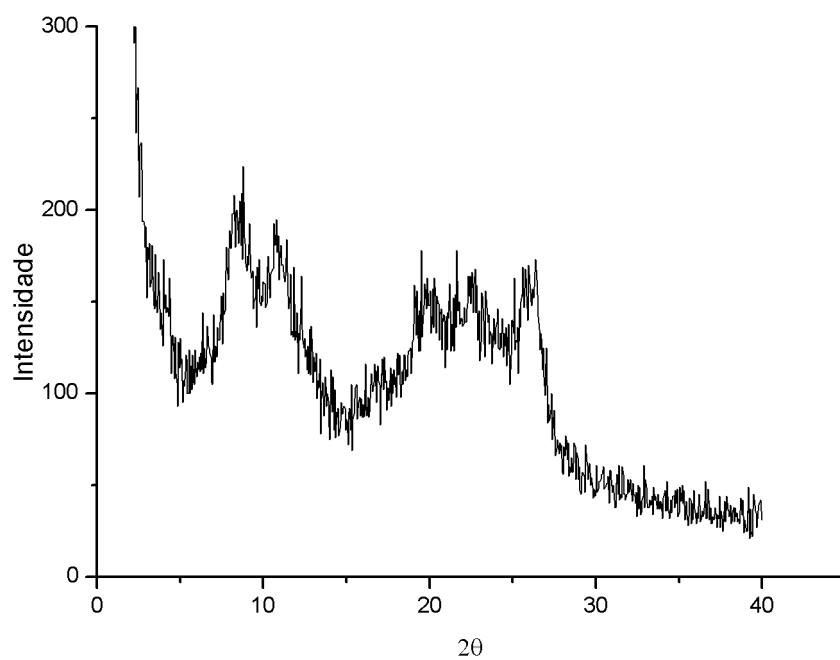
**A27:** Difratoograma de raios-X para o **DPM2**



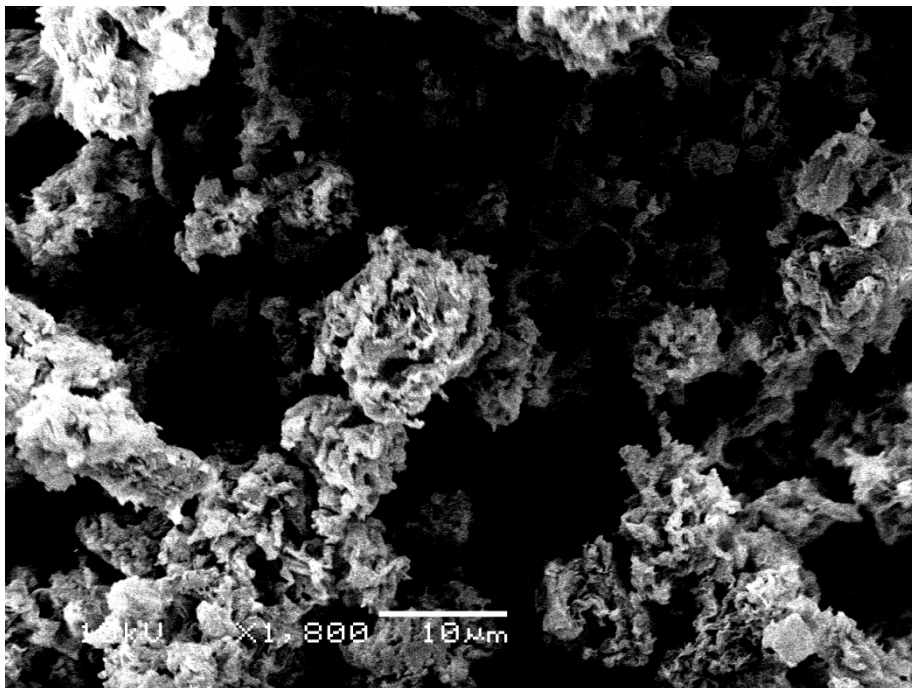
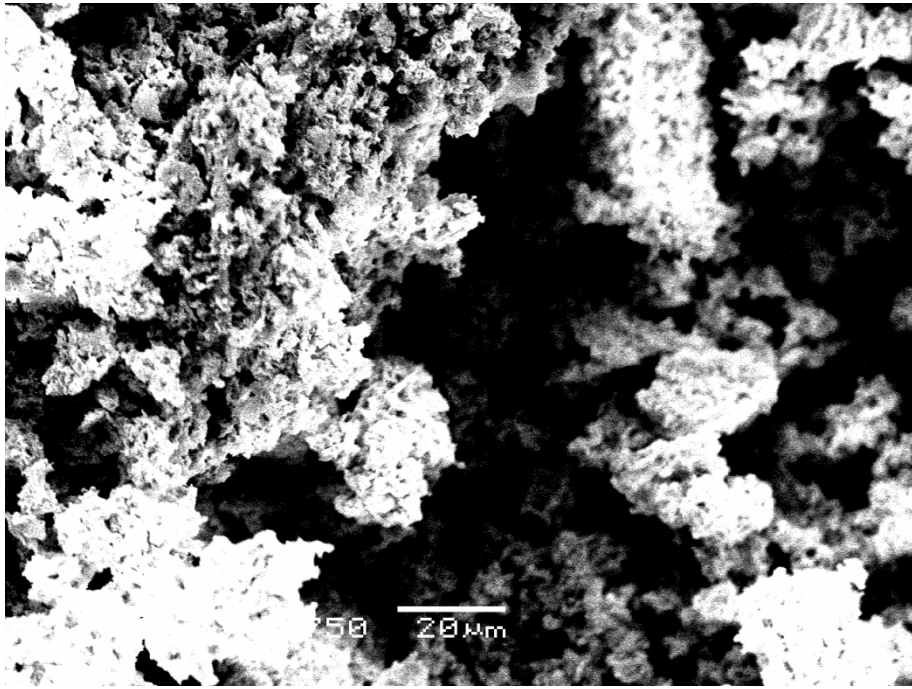
**A28:** Difratoograma de raios-X para o **DPM4**



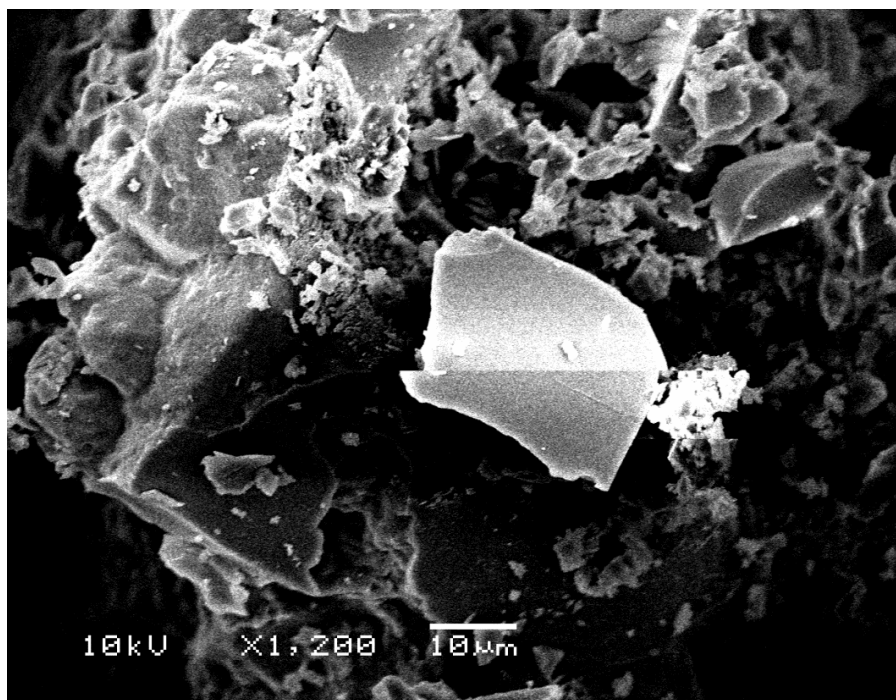
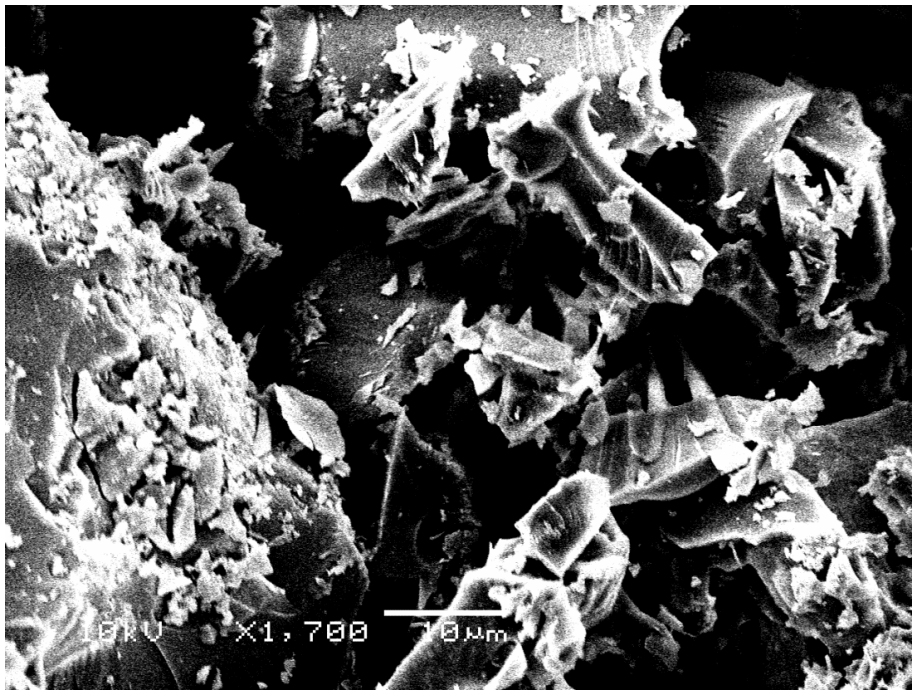
**A29:** Difratoograma de raios-X para o **DPM5**



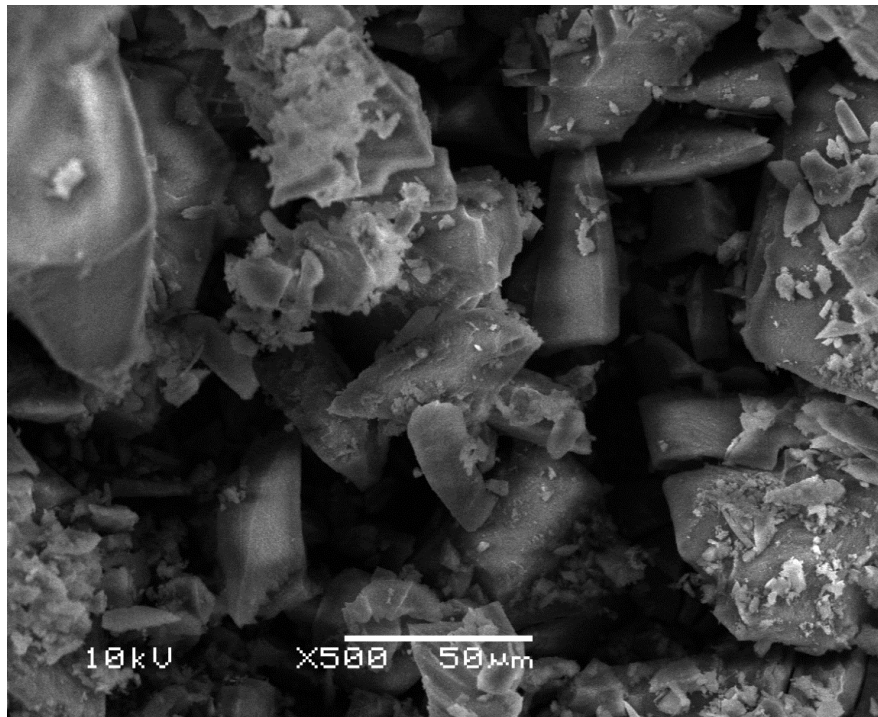
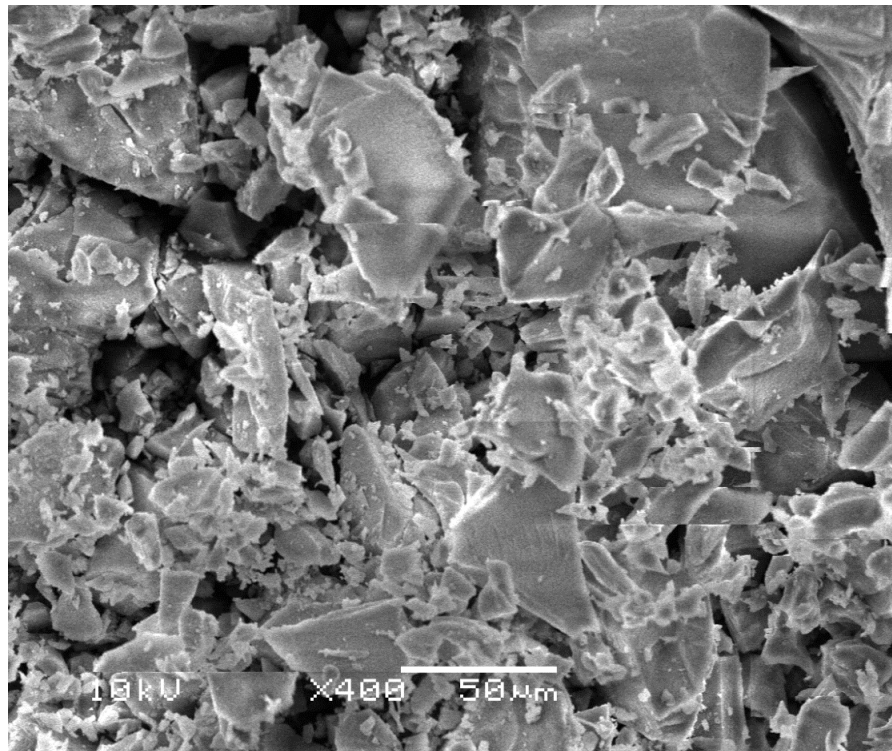
**A30:** Difratoograma de raio-X para o **DPM5**



**A 31:** Microscopia Eletrônica de Varredura para o **DPM1**



A 32: Microscopia Eletrônica de Varredura para o DPM2



A 33: Microscopia Eletrônica de Varredura para o DPM3