

PRODUÇÃO TECNICO CIENTÍFICA
DO IPEN
DEVOLVER NO BALCÃO DE
EMPRÉSTIMO

ESPECTROSCOPIA LUMINESCENTE DE SUPERMOLÉCULAS DE DIBENZOILACETONATO DE EURÓPIO E
LIGANTES CALIXARENOS

¹Maria Claudia França da Cunha Felinto(PQ) ¹Claudia Satiko Tomiyama(IC),

²Hermi. Felinto de Brito(PQ) e ³Oscar Loureiro Malta(PQ)

¹Departamento de Engenharia Química e Ambiental- IPEN-CNEN SP

²Departamento de Química Fundamental - Instituto de Química - USP - SP

³Departamento de Química Fundamental - UFPE - PE.

RESUMO

O objetivo desse trabalho é estudar a síntese, caracterização e o comportamento luminescente dos complexos de dibenzoilacetatos de európio e calixarenos dando continuidade aos estudos que consideram a preparação de eficientes dispositivos moleculares conversores de luz, DMCL e dar início aos estudos para aplicação desses quelatos em biotecnologia. Neste trabalho utilizaram-se o para-terc butil calix[8]areno e o octaacetatocalix[8]areno para hospedar o quelato de európio, $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

As supermoléculas foram caracterizadas via análise elementar, %Eu, %C, %H e espectros de absorção na região do Infravermelho. Os dados espectroscópicos foram obtidos a partir dos espectros de excitação e emissão no estado sólido, à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido dos sistemas em questão. Utilizou-se um espectrofluorímetro Spex Fluorolog 2 controlado por um sistema de interface do tipo DM3000F com sistema de correção automático.

Calcularam-se os tempos de vida luminescentes (τ), oriundos do nível emissor $^5\text{D}_0$ e os parâmetros de intensidade experimental Ω_λ ($\lambda = 2$ e 4) relativo as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ para os compostos de európio.

I. INTRODUÇÃO

O design de edifícios supramoleculares para conversão de luz tem recebido especial atenção devido suas aplicações potenciais como sensores luminescentes e sondas estruturais^[1-4].

Os elementos do bloco 4f são uma serie extensa de cátions trivalentes com a mesma carga formal e propriedades químicas semelhantes, em sua maior parte devido ao efeito do campo ligante fraco. Na configuração eletrônica $4f^n 5s^2 5p^6$ os elétrons 4f são blindados pelas subcamadas 5s e 5p, o que resulta em espectros de absorção e emissão com comportamento de espectros atômicos. Estes espectros são fáceis de se identificar e tornam as sondas baseadas em Eu^{3+} e Tb^{3+} especialmente eficientes, devido ao longo tempo de decaimento dos estados excitados $^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_4$ e seus deslocamentos Stokes grandes.

Recentemente tem-se estudado a incorporação de íons lantanídeos em complexos supramoleculares atuando como dispositivos fotônicos moleculares. Nessas máquinas nanométricas, as várias etapas do processo global envolvendo a absorção da luz e sua transferência e re-emissão em outro comprimento de onda são feitas separadamente por partes distintas da arquitetura molecular. Tais construções supramoleculares são chamadas de Dispositivos Moleculares ou (Nanométricos) Conversores de Luz (Figura 1)^[5-6].

Para projetar um bom sensor ou uma sonda luminescente uma combinação de características deve ser obedecida: i) proteger os íons lantanídeos "convidados" de supressão de luminescência devido a interação dos mesmos com as moléculas do solvente e/ou vibrações de alta energia provenientes dos grupos ligantes; ii) grupos de absorção múltipla aceitáveis para transferência de energia (efeito antena); iii) alta estabilidade termodinâmica e inércia cinética; iv) solubilidade desejável e vi) ser não tóxico podendo ser utilizado in vivo.

O objetivo desse trabalho foi sintetizar, caracterizar e estudar as propriedades luminescente dos complexos de tris dibenzoilmetanatos de európio e o para terc butil calix[8]areno $\text{Eu}_2\text{O}_{24}\text{C}_{178}\text{H}_{194}$ (M1) e o octaacetato calix[8]areno $\text{Eu}_2\text{O}_{32}\text{C}_{194}\text{H}_{210}$ (M2), dando continuidade aos trabalhos que consideram a preparação de eficientes dispositivos moleculares (nanométricos) conversores de luz, DM(N)CL e dar início aos estudos em aplicações biológicas.

II. PARTE EXPERIMENTAL

O para terc butil calix[8]areno foi obtido na Aldrich e utilizado sem tratamento prévio. O octaacetato calix[8]areno foi sintetizado no LQSEf do IPEN segundo rota de síntese descrita por Felinto et al^[7].

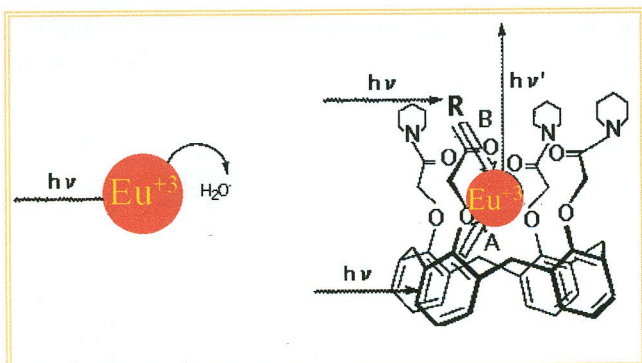


Figura 1 Ilustração do processo de conversão de luz

As supermoléculas foram sintetizadas pelo método de coprecipitação onde as soluções dos calixarenos em tolueno e clorofórmio foram adicionadas às soluções de tolueno e clorofórmio do sal de európio, sob constante agitação. Agitou-se estas soluções por mais de 24h, e depois se esperou que estas reduzissem seus volumes até aproximadamente 15 mL. Os precipitados obtidos foram lavados com acetona por três vezes.

A percentagem de Eu^{3+} foi determinada utilizando-se o método do vermelho de alizarina S, porque os compostos obtidos apresentavam problemas de solubilização em água impossibilitando o uso da técnica de complexometria com EDTA. As percentagens de carbono(%C) e Hidrogênio(%H) foram determinadas num analisador de C,H,N da Perkin Elmer M2400 fazendo-se uso de método microanalítico. Os valores experimentais/calculados obtidos para os compostos M1 e M2 foram: (M1; %Eu10.1/10.06 %C 70,76/71.45; %H6,58/6,47) e (M2; %Eu 9.10/9.05; %C 71.26/69.40 ;%H 6.45/6.3) respectivamente.

Os espectros de absorção na região do Infravermelho foram obtidos a temperatura ambiente, e usando-se um espectrômetro de absorção na região do infravermelho BOMEN M102 FTIR. Os espectros foram registrados na região do Infravermelho próximo (4000 – 400 cm^{-1}) utilizando nujol para preparação das amostras e janelas de CsI.

Os dados de fotoluminescência dos compostos no estado sólido foram obtidos em um espectrofluorímetro SPEX FLUOROLOG modelo FL212 com dois monocromadores em rede, 0,22m modelo SPEX 1680 e lâmpada de Xenônio de 450W como fonte de excitação, sendo monitorados pelo software DM3000F. As curvas de tempo de vida e os espectros de emissão resolvidos no tempo foram obtidos a temperatura ambiente e 77K usando-se um fosforímetro SPEX modelo 1934D.

III RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os espectros de infravermelho da supermolécula (M_2), do sal de európio e do octaacetato calix[8]areno estão na Fig. 2. Embora a técnica de IR não seja uma das mais eficientes para detectar compostos de inclusão tais como

estas supermoléculas^[8] neste caso foi possível detectar modificações nos perfis das supermoléculas quando comparado com os espectros dos hospedeiros, sugerindo que a interação nestes compostos são dadas através de uma parte do anel aromático do ligante.

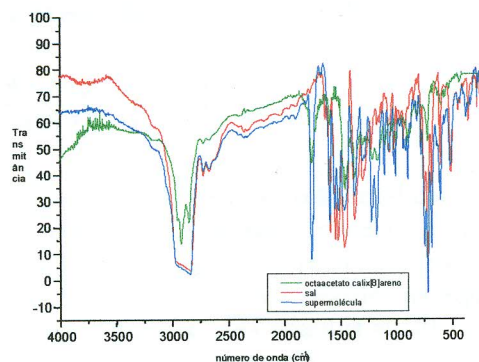


Figura 2. Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante, do tris dibenzoil metanato de európio e da supermolécula de európio

Na Fig 3 tem-se os espectros de excitação para o sal e supermoléculas estudadas, monitorado na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em $\lambda_{em} = 611.2$, exceção feita para o composto cuja cavidade é o octaacetato calix[8]areno, que foi monitorado em $\lambda_{em} = 610.4$. Os espectros foram registrados na região de 250 à 500nm e observa-se significativa diferença entre o espectro do sal e das supermoléculas.

Os espectros de emissão do sal e supermoléculas à temperatura ambiente e do N_2 líquido estão nas Figs 4 e 5 respectivamente e foram registrados na região da $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J=0-4$) na região de 520nm a 720nm.

O número de componentes para as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J=0-4$), nesses espectros, indicam que existe mais de um sítio de simetria ocupado pelo íon Eu^{3+} tanto no sal quanto nas supermoléculas.

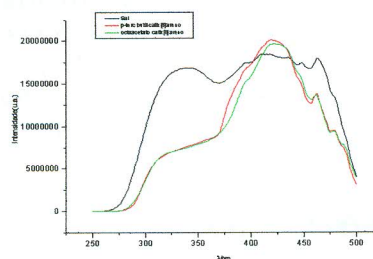


Figura 3 Espectro de excitação das supermoléculas e sal convidado.

A presença da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ serve como um bom diagnóstico da cristalinidade do composto. Como esta banda não é afetada pelo efeito do campo ligante, qualquer desdobramento observado, é necessariamente devido a multiplicidades de sítios de simetria do íon európio, como no caso das supermoléculas estudadas, concordando com

os resultados obtidos dos números de componentes dos níveis ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$.

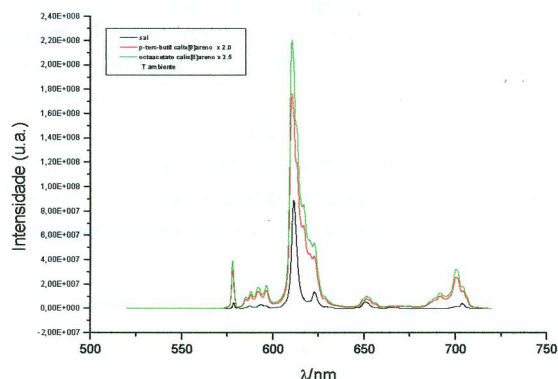


Figura 4 Espectros de Emissão do sal (convidado) e das supermoléculas de európio com calixarenos sob excitação em 394nm e a temperatura ambiente.

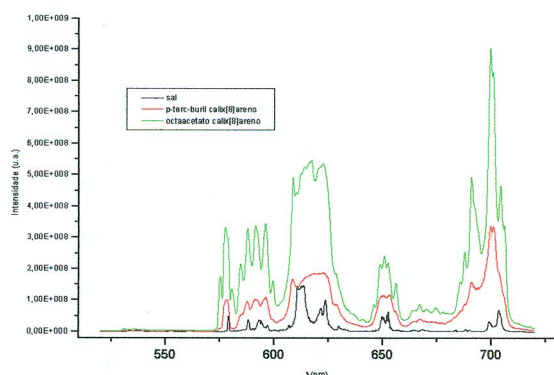


Figura 5 Espectros de Emissão do sal convidado e das supermoléculas de európio com calixarenos sob excitação em 394nm e a 77K.

Os espectros de emissão resolvido no tempo foram obtidos para as supermoléculas à 77K (Fig a-b). As bandas que aparecem ($t=0.00\text{ms}$) no espectro na região de 520-570nm desapareceram para tempo de pulso > 0.0 ms. Essas bandas provavelmente são de origens vibrônicas ou de níveis excitados acima do 5D_0 .

Os tempos de vida dos compostos estudados a temperatura ambiente para o nível emissor 5D_0 estão na tabela 1. Dois valores são apresentados para cada composto estudado, confirmando o fato que o íon európio apresenta mais de um sítio de simetria nas supermoléculas estudadas.

Também é possível que as diferenças observadas no tempo de vida nos compostos tenham uma contribuição dos caminhos de transferência de energia envolvendo o íon Eu^{3+} e os estados eletrônicos localizados dos calixarenos.

A intensidade de emissão, I , de uma determinada transição é proporcional a superfície sob a curva de

emissão: $I = \hbar\omega NA$, onde $\hbar\omega$ é a energia da transição e N é a população do nível emissor, 5D_0 . A partir dos dados do espectro de emissão do íon Eu^{3+} a 298K calculou-se os parâmetros de intensidade experimental, Ω_2 e Ω_4 , para as supermoléculas e o sal (molécula convidada), utilizando-se as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ respectivamente. O coeficiente de emissão espontânea, A , é dado por:

$$A_{0 \rightarrow \lambda} = \frac{4e^2(\omega_{0 \rightarrow \lambda})^3}{3\hbar c^3(2J+1)} \langle {}^5D_0 \| U^2 \| {}^7F_\lambda \rangle \frac{\eta(\eta+2)^2}{9} \Omega_\lambda \quad (1)$$

onde: $\chi = \eta_0 (\eta_0^2 + 2)^2/9$ é a correção local do campo de Lorentz, η_0 é o índice de refração do meio e a transição permitida por dipolo magnético ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ tomada como referência. Os elementos de matriz reduzida na Equação 1 foram obtidos nos trabalhos de Carnall et al[10] e o índice de refração assumiu-se ser igual a 1,5.

Os valores do parâmetro de intensidade Ω_2 para as supermoléculas são menores do que o do sal convidado. Para os três compostos os valores de Ω_2 são muito altos, refletindo o caráter hipersensível da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e indicando que o íon Eu^{3+} está em um ambiente de alta polarizabilidade química. Por outro lado os valores dos parâmetros Ω_4 para as supermoléculas são maiores que do sal convidado. Este resultado indica que o efeito de impedimento estérico é mais significativo nas supermoléculas do que no sal convidado como esperado. Também corrobora com a influencia dos calixarenos como segunda esfera de coordenação do íon Eu^{3+} .

Tabela 1 Parâmetros de Intensidade Experimental Ω_2 , Ω_4 e tempos de vida (τ) para o sal de európio e as supermoléculas M₁ e M₂

Compostos	Ω_2 $10^{-20}(\text{cm}^2)$	Ω_4 $10^{-20}(\text{cm}^2)$	τ (ms)
$\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	42,54	4,82	0,23
$\text{Eu}_2\text{O}_{24}\text{C}_{178}\text{H}_{194}$ (M1)	18,52	9,40	0,047- 0,1933
$\text{Eu}_2\text{O}_{32}\text{C}_{194}\text{H}_{210}$ (M2)	21,95	8,52	0,034- 0,233

IV CONCLUSÕES

O íon Eu^{3+} nas supermoléculas estudadas ocupa mais de um sítio de simetria de acordo com os dados obtidos para transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$.

Os resultados de tempo de vida indicam que os calixarenos reconhecem dois tempos de vida distintos relativos provavelmente as contribuições dos diferentes sítios de simetria ocupados pelo íon Ln^{3+} e também aos caminhos de transferência de energia envolvendo os calixarenos e o íon Eu^{3+} .

Os valores altos de Ω_2 concordam com o caráter hipersensível da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e indicam que o íon Eu^{3+} está em um ambiente químico altamente polarizável.

Os valores de Ω_2 para esses compostos são menores do que para o sal convidado, sugerindo uma interação efetiva entre o ambiente químico do íon Eu^{3+} e os calixarenos.

Por outro lado os parâmetros Ω_4 das supermoléculas são aproximadamente duas vezes o valor do parâmetro do sal mostrando que o impedimento estérico é mais significativo nas supermoléculas.

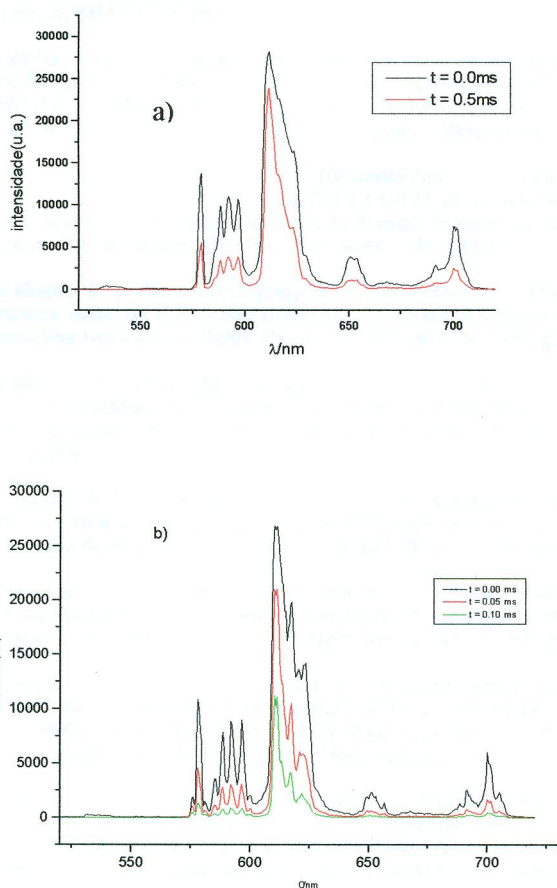


Figura 6 Espectros de emissão resolvido no tempo das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0-4$) para as supermoléculas monitorados em $\lambda_{\text{exc}} = 394\text{nm}$ a 77K. a) M_1 e b) M_2 .

REFERÊNCIAS

[1] Bünzli, J. C., in: Choppin, G.R., Bünzli, J. C. (Eds) **Lanthanides Probes in life, medical and environmental application**, Science, Elsevier, Amsterdam, (1989).

[2] Lehn J.-M., in **Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry**, Schneider H.-J., Dürr H. Eds.; VCH: Weinheim, (1991).

[3] Blasse, G., **Luminescence Materials**, Springer, Heidelberg, (1994)

[4] Hemmilä, I.A., **Applications of Fluorescence in Immunoassays**, Wiley, New York, (1991).

[5] Bünzli J.-C. & Ihringer F., **Photophysical properties of lanthanide dinuclear complexes with p-nitro-calix[8]arene.**, Inorg. Chim. Acta, 246 (1996) 195-205.

[6] Sabbatini et al., **Lanthanide complexes of encapsulating ligands: luminescent devices at the molecular level.**, Pure & Appl. Chem., 67 (1995) 135-140.

[7] Felinto M. C. F. C. & Almeida, V. F., **Solvent extraction separation of uranium(VI) with acetate-calix[n]arene and β -diketone (HTTA).** J. Alloy Comp. 303-304(2000) 524-528.

[8] Alves., O. L., J. Incl. Phenom. 7(1989), 589.

[9] Brito, H. F., Carvalho, C. A. A.; Malta, O. L. Passos, J. J. Menezes, J. F. S. & Sinisterra, R. D. **Spectroscopic study of the inclusion compound of β -cyclodextrin and Tris(dibenzoylmethane)europium(III) dihydrate.**, Spectrochim. Acta. Part A: 55 (1999) 2403-2410.

[10] Carnall W. T., Crosswhite, H. & Crosswhite, H. M. **Energy Structure and transition probabilities of trivalent lanthanides in LaF_3 .** ANL Report s/ n, 1977.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências de fomento, FAPESP, CNPq, CAPES, FINEP e ao programa PADCT pelo apoio financeiro.

ABSTRACT

Photoluminescent properties of the tris(dibenzoylmethane)europium(III) with calixarenes, in the solid state, were reported. The supramolecules were characterized by elemental analyses and infrared spectroscopy. Large values of Ω_2 intensity parameters were obtained, reflecting the hypersensitive character of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition and indicating that Eu^{3+} ion is in a highly polarizable chemical environment.