

## ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DE SAIS DE 2-TENOILTRIFLUOROACETONATO DE URANILO DOPADOS COM EURÓPIO (III)

F. T. Nakagawa(1), J. E. M. de Sá Luiz(1), M. C. F. C. Felinto(1), H. F. Brito(2), E. E. S. Teotônio(2)  
mfelinto@ipen.br

(1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, Av Prof Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária, São Paulo, SP, Brasil.

(2) Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, C.P. 26077 São Paulo, SP, Brasil.

### RESUMO

*Os complexos de uranilo ( $UO_2^{2+}$ ) apresentam um grande potencial como materiais luminescentes. Alguns exemplos são: aplicações em tecnologia laser, tubos de raios catódicos, diagnósticos de raios-X, entre outras. Este trabalho trata da síntese, caracterização e estudos das propriedades espectroscópicas do 2-tenoiltrifluoroacetato de uranilo e esta mesma matriz dopada com európio. Os compostos foram sintetizados e caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise térmica, microscopia eletrônica de varredura e espectros eletrônicos de emissão e excitação. O íon  $Eu^{3+}$  atuou como uma sonda luminescente efetiva embora a transferência de energia do  $UO_2^{2+}$  para o íon  $Eu^{3+}$  não tenha sido eficiente.*

Palavras-chave: uranilo, európio, propriedades espectroscópicas

### INTRODUÇÃO

O íon uranilo  $UO_2^{2+}$  é constituído por urânio no estado de oxidação VI e dois íons oxigênio, na forma linear. A maioria dos estudos fotoquímicos<sup>[1]</sup> de compostos de actinídeos têm abordado o íon uranilo. Ele apresenta estrutura linear onde o urânio está situado entre os dois íons oxigênios. Todos os elétrons nesta estrutura de ligações fortes estão emparelhados. Dessa forma, o estado fundamental é um singleto. Para se obter estados eletrônicos excitados de alta energia um dos elétrons ligados é transferido para o orbital atômico 5f não ligado do íon uranilo<sup>[1]</sup>. O primeiro nível de energia fica a  $20000\text{ cm}^{-1}$  acima do estado fundamental.

A fluorescência ocorre quando fótons com energia mais altas do que as energias do primeiro estado excitado são absorvidos.

O principal enfoque dos estudos de sais de urânio e seus complexos é determinar os tipos de interações entre o íon e seus ligantes. Nos sais hidratados geralmente a remoção das moléculas de água não afeta significativamente a fluorescência. Entretanto, sabe-se que as moléculas de água adjacentes ao íon urânio afetam o tempo de vida de fluorescência. A remoção dessas moléculas de água ou a troca destas por outros ligantes geralmente fazem aumentar esse tempo de vida.

A luminescência dos compostos contendo íons lantanídeos e  $\text{UO}_2^{2+}$ , vem se destacando dentre as propriedades ópticas destes íons, isto graças às características peculiares, como por exemplo, tempos de vida longos e bandas de emissão finas na região do UV-visível<sup>[3]</sup>. As propriedades luminescentes destes íons são fortemente influenciadas pelo ambiente químico em que se encontram.

A busca por um sensibilizador para o íon európio é importante pois ele apresenta bandas de absorção de baixa intensidade. O fenômeno de transferência do  $\text{UO}_2^{2+}$  para o  $\text{Eu}^{3+}$  foi estudado anteriormente em solventes inorgânicos como  $\text{D}_2\text{O}$  <sup>[4,5]</sup> ácido polifosfórico<sup>[6]</sup>, em soluções de  $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$  <sup>[7]</sup> e em solução aquosa<sup>[8]</sup>.

Neste trabalho trata-se da síntese, caracterização e estudo das propriedades espectroscópicas do 2-tenoiltrifluoroacetato de urânio dopados com európio.

## METODOLOGIA

### Síntese dos $\beta$ -dicetonatos de európio e de urânio hidratados

A síntese do  $\beta$ -dicetonato (TTA) de európio hidratado foi efetuada dissolvendo-se cerca de 0,03 mols do  $\beta$ -dicetonato em 50 mL de etanol (95%) moderadamente aquecido ( $\sim 50^\circ\text{C}$ ). Adicionou-se a essa solução alcoólica cerca de 0,03 mols de hidróxido de amônio (até atingir  $\text{pH}=7,0$ ). À solução foi adicionado 0,01 mol de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dissolvido em 50 mL de água. Após a mistura o pH baixou para 3 e mais solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  foi requerida para que a solução atingisse o pH de aproximadamente 6,5. A mistura foi agitada durante 2 horas, até que se formasse um óleo característico dos complexos de  $\text{Eu-}\beta$ -dicetonatos. O precipitado

amarelado obtido foi recristalizado em etanol e mantido sob vácuo à temperatura ambiente.

O complexo de  $\beta$ -dicetonato (TTA) de uranilo hidratado foi obtido de forma similar ao procedimento usado na síntese dos complexos de TR-  $\beta$ -dicetonatos, sendo que após a mistura da solução de  $\beta$ -dicetona neutralizada com a base e o respectivo nitrato de uranilo, ocorreu a formação de um precipitado vermelho-alaranjado, o complexo, na forma de um pó fino.

#### Síntese dos sais de uranilo dopados com európio

Os compostos de uranilo dopados com európio foram sintetizados dissolvendo-se massas nas relações molares de 1, 3, 5 e 10% para  $\text{Eu}^{3+}$  em álcool etílico p.a. As soluções obtidas foram agitadas durante 48 horas para total homogeneização seguida de secagem a temperatura ambiente.

#### Caracterização dos sais de uranilo dopados com európio

Os materiais obtidos foram caracterizados utilizando-se as seguintes técnicas:

##### Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de Infravermelho foram obtidos num espectrômetro de absorção na região do infravermelho com FTIR BOMEN 102 utilizando-se pastilhas de KBr.

##### Análise Térmica

Obtiveram-se as curvas TG em uma termobalança SDTA-822 (Mettler Toledo) usando amostras de aproximadamente 10 mg em cadinho de alumina, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de  $50\text{ mL min}^{-1}$ . Fez-se termodecomposição com uma razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\times\text{min}^{-1}$ . Registrando-se as curvas DTG a partir da diferenciação eletrônica do sinal TG. As curvas de DSC foram registradas no calorímetro diferencial DSC 822<sup>e</sup> (Mettler Toledo) suporte acoplado a um amostrador Robot TSO 801RO, nas mesmas condições que as curvas TG.

##### Microscopia Eletrônica de Varredura

Para analisar a morfologia das amostras utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura marca Philips modelo XR-30.. As amostras foram pulverizadas sobre um suporte metálico adequado e recoberta com ouro pela técnica de "sputtering". A técnica de "sputtering" consiste em recobrir uma amostra, carregada positivamente em uma câmara de alto vácuo, através de elétrons ejetados que estão carregados negativamente. Por uma diferença de potencial aplicada, os elétrons aceleram para o eletrodo positivo, colidindo com uma molécula de gás, liberando íons e elétrons livres. Os íons positivos são então acelerados para o alvo, negativamente carregado, recobrando assim a amostra.

### Espectroscopia de luminescência

Os espectros de excitação e emissão à temperatura ambiente ( $\approx 298$  K) e do nitrogênio líquido (77 K), da amostra dopada com  $\text{Eu}^{3+}$ , foram obtidos em um espectrofluorímetro SPEX FLUOROLOG 2 com monocromadores duplos 0.22 m do tipo SPEX 1680, utilizando-se lâmpada de xenônio contínua de 450W, como fonte de radiação. Todo este aparato é totalmente controlado por um sistema do tipo DM3000F.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Síntese dos sais de urânio dopados com európio

Os complexos de  $\beta$ -dicetonato de urânio dopados com európio obtidos são higroscópicos, e apresentam cor vermelho-alaranjada. Estes complexos foram caracterizados e obteve-se os seguintes resultados:

### Espectros de Absorção na região do Infravermelho das matrizes de urânio dopadas

Na figura 1 apresentam-se os espectros de infravermelho das matrizes de  $\beta$ -dicetonato de urânio dopados com o íon európio. Da análise dos espectros observou-se bandas na região de  $3400\text{cm}^{-1}$  atribuídas aos estiramentos  $\nu$  O-H das águas de coordenação. Bandas atribuídas ao grupo  $\text{UO}_2^{2+}$  (estiramentos  $\nu$  U=O),  $\nu_1$  e  $\nu_3$  são observadas na região de  $\sim 895$  e  $935\text{ cm}^{-1}$  para todas as percentagens de

dopagem utilizadas neste trabalho. As principais bandas referentes as  $\beta$ -dicetonas observadas neste trabalho são vs C=O em  $\sim 1606\text{ cm}^{-1}$  que estão convoluidas com as bandas de deformação angular da água, vass C=O em  $\sim 1411\text{ cm}^{-1}$ , vs C=C observada em  $\sim 1538$  e finalmente  $\nu$  M-O que aparece na forma de duas bandas convoluidas uma com máximo em  $\sim 451\text{ cm}^{-1}$  e a outra em  $\sim 463\text{ cm}^{-1}$  mostrando dois tamanhos de ligação M-O.

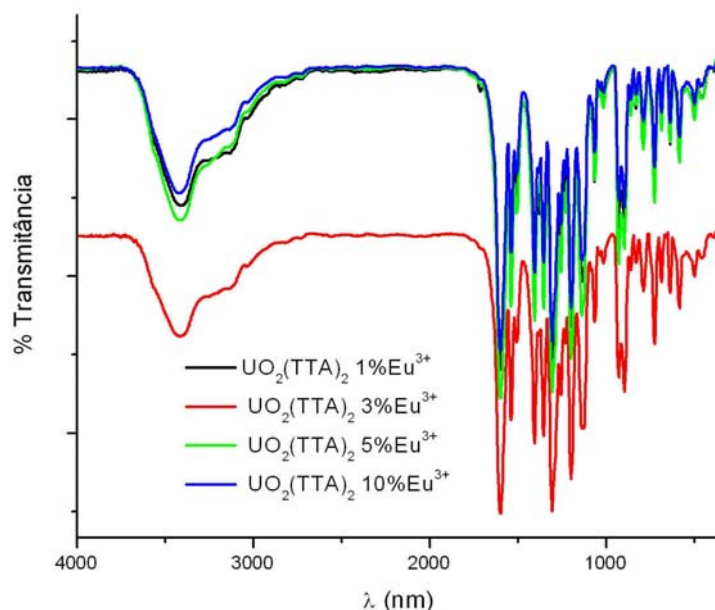


Figura 1 - Espectros de Infravermelho do complexo de  $\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dopados com  $\text{Eu}^{3+}$

### Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas dos complexos de  $\beta$ -dicetonatos de urânio dopados com európio mostraram perfis similares com registro de quatro eventos que foram assim atribuídos à perda de água de hidratação, de coordenação, perda de massa devido a decomposição do 2-tenoiltrifluoroacetona (Tabela 1).

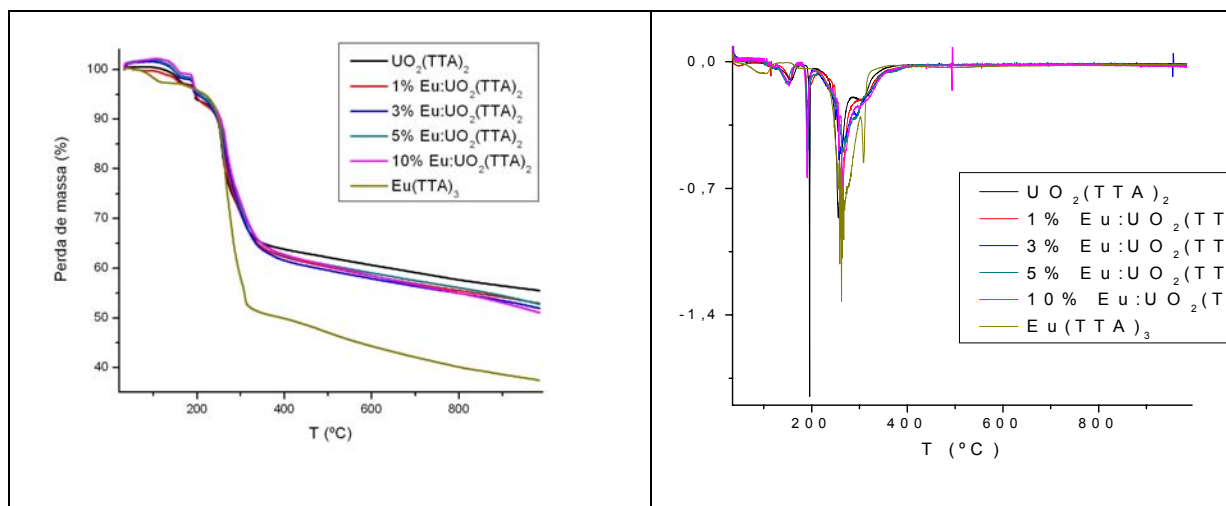


Figura 2 – Curvas Termogravimétricas (TGA e DTGA) do complexo  $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$ , dos complexos de  $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$  dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  e do complexo  $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ .

Tabela 1 – Eventos observados nas curvas termogravimétricas

	1º Evento	2º Evento	3º Evento	4º Evento
$\text{UO}_2(\text{TTA})_2$	3,5852	3,3079	19,9533	9,5461
1%Eu	2,825	4,0671	24,0011	7,2216
3%Eu	3,5111	3,5073	21,2604	12,5961
5%Eu	3,4155	4,0262	21,0971	11,4109
10%Eu	2,9524	3,1858	21,7669	12,1400
$\text{Eu}(\text{TTA})_3$	2,9742	1,7725	37,8232	6,6845

Das análises das TGs e DTGs pode-se observar que a dopagem da matriz  $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$  pelo  $\beta$ -dicetonato de európio apresenta comportamento similar ao da matriz de urânio. Observou-se também um aumento na estabilidade térmica das  $\beta$ -dicetonas ligadas com relação aos complexos de urânio, embora esta não esteja diretamente ligada à proporção da dopagem.

Foi possível também avaliar o número de moléculas de água coordenadas para o complexo de urânio e os estes mesmos dopados com európio, definindo-se, assim, a estequiometria dos mesmos ( $\text{UO}_2(\text{TTA})_2=2$ , 1%=2, 3%=2, 5%=2, 10%=1,5,  $\text{Eu}(\text{TTA})_3=1$ ).

### Microscopias Eletrônicas de Varredura

A microscopias eletrônicas de varredura mostraram material com composição cristalina e com tamanho de aglomerado na sua maioria menores do que 5  $\mu\text{m}$ .

Observou-se que estes aglomerados são formados por partículas que apresentam morfologia homogênea.

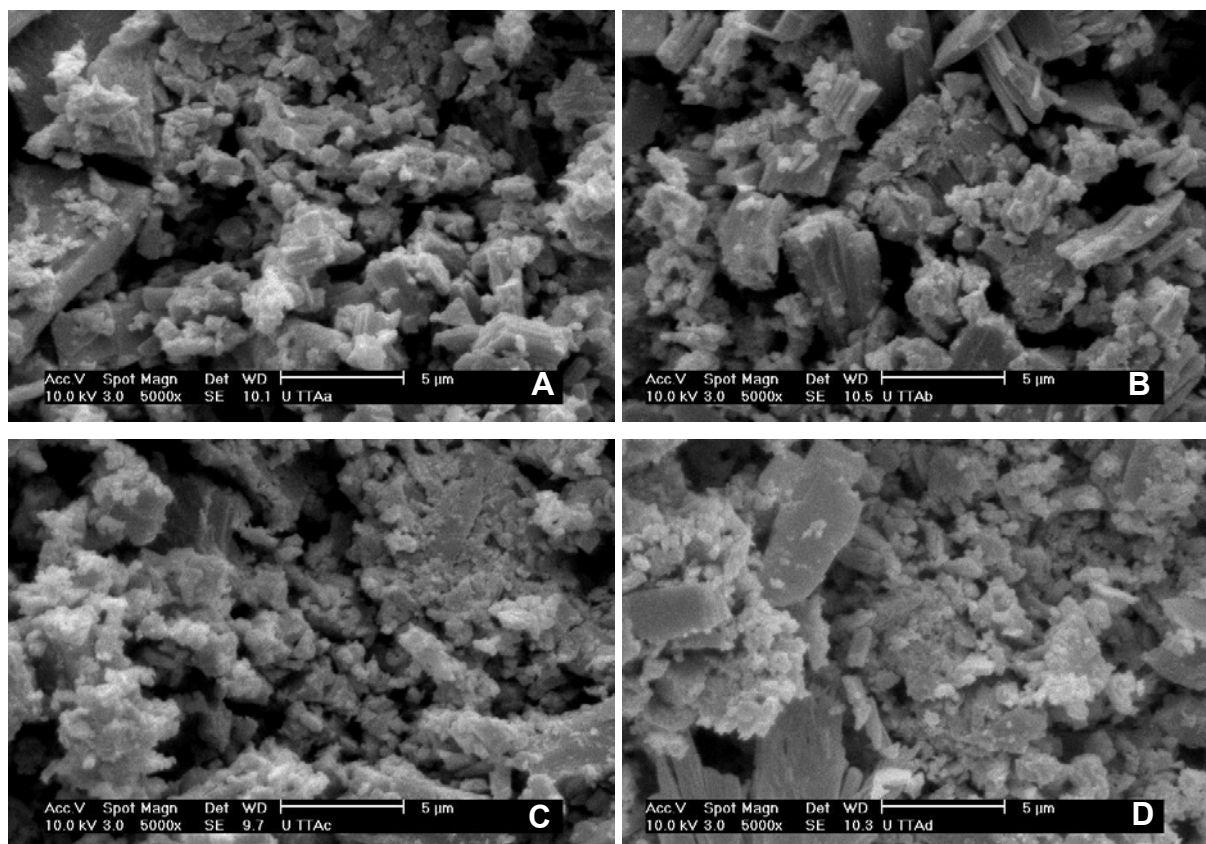


Figura 3 – Micrografias dos complexos de uranilo dopados com 1% Eu(A), 3% Eu(B) 5% Eu(C) e 10% Eu(D)

### Espectros de emissão e de excitação dos complexos de $\beta$ - dicetonatos de uranilo

A fluorescência ocorre quando fótons de maior energia que a do primeiro nível eletrônico excitado são absorvidos. Após a fotoexcitação, o íon uranilo excitado decai rapidamente, através de um processo não radiativo para o primeiro estado eletrônico excitado originando a fluorescência. Sob forte excitação, com um laser, são geradas bandas fracas de fluorescência a partir de um nível eletrônico de maior energia.

A fluorescência origina-se, no entanto, do primeiro nível excitado de energia. Dessa forma o espectro de fluorescência é o resultado de transições do primeiro

nível eletrônico excitado para o nível Stark de base e dos níveis vibracionais associados com este nível singleto.

As fortes bandas de fluorescência estão relacionadas com os modos vibracionais simétricos e antissimétricos do íon uranilo no estado fundamental. A energia média entre dois modos vibracionais é de cerca de  $900\text{ cm}^{-1}$ . À temperatura ambiente o espectro de fluorescência apresenta quatro ou cinco bandas na região de 500 a 600 nm com espaçamento de  $900\text{ cm}^{-1}$ .

As figuras 4 e 5 mostram os espectros de excitação dos complexos estudados, registrados na região de 320 a 500nm, com excitação monitorada em  $\sim 616\text{ nm}$  para temperatura ambiente e  $\sim 558\text{ nm}$  para temperatura do  $\text{N}_2$  líquido. Os espectros mostram bandas de excitação largas atribuídas a excitação da parte orgânica da matriz e aos íons uranilo. Para os espectros de excitação com  $\lambda_{\text{em}}$  monitorado em  $\sim 558\text{ nm}$ , o perfil apresentado é o mesmo para todos os espectros registrados. As transições intraconfiguracionais do íon európio não aparecem no espectro obtido.

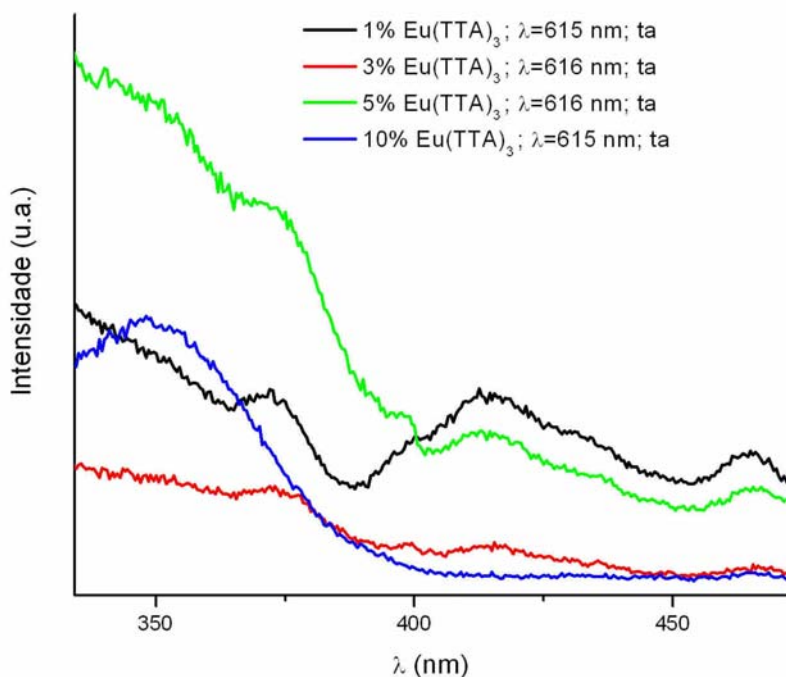


Figura 4 - Espectros de excitação da matriz  $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$  dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  a temperatura ambiente.



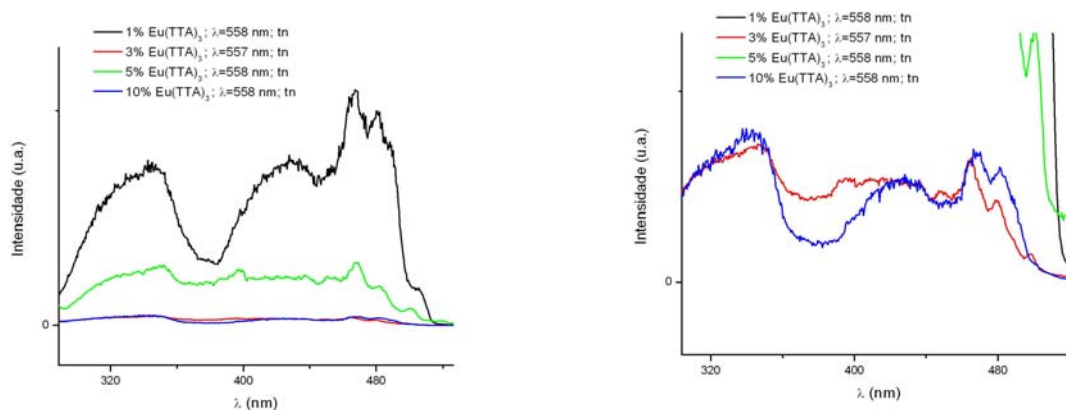


Figura 5 - Espectros de excitação da matriz  $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$  dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  a temperatura de 77K

Nas Figuras 6 e 7 apresentam-se os espectros de emissão dos complexos de  $\text{UO}_2^{2+}$  dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  na temperatura ambiente e do  $\text{N}_2$  líquido. Eles foram registrados monitorando a excitação em 394nm. Os espectros a temperatura ambiente mostraram bandas na região de 420 - 750nm, intrínsecas da configuração 4f-4f do íon európio e bandas largas em 420-570nm atribuídas à fosforescência do ligante e da matriz do íon urânio. Observou-se também nos espectros de emissão a temperatura ambiente as bandas atribuídas às transições intraconfiguracionais  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2 \text{ e } 4}$  do íon európio. Da análise destes espectros pode-se afirmar que o íon európio passa de uma simetria com centro de inversão (1%Eu) para uma simetria mais baixa (3%, 5% e 10%). Esta afirmação baseia-se na intensidade da transição hipersensível  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , que é permitida por dipolo elétrico para micro-simetrias que não tem centro de inversão. Tomando-se a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  como padrão, pois esta não sofre alteração de intensidade (permitida por dipolo magnético) pode-se relacionar com a intensidade da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . Para a relação de dopagem 1%, observou-se que a relação  $I^{5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2} / I^{5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1}$  é menor que uma unidade. Para os espectros a temperatura do  $\text{N}_2$  líquido as bandas intrínsecas da transição do nível  $^3\Pi_u \rightarrow ^1\Sigma_g^+$  aparecem sobrepondo as transições do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Além disso, estes espectros apresentam cinco grupamentos de bandas nesta região muito parecidos com o espectro de absorção que foram atribuídas a transição do nível  $^3\Pi_u \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ . Estes grupamentos de bandas aparecem duplicado no espectro, e pode-se atribuir que o primeiro nível excitado tem dois subníveis populados a temperatura do  $\text{N}_2$  líquido.

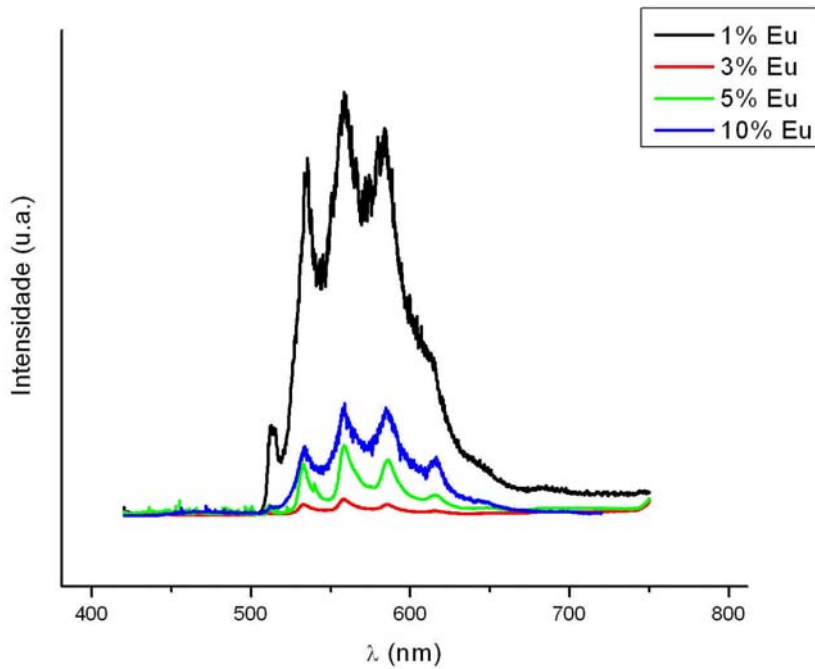


Figura 6 - Espectros de emissão da matriz  $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$  dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  à temperatura de 77K e  $\lambda_{\text{exc}}$  monitorado em 394nm

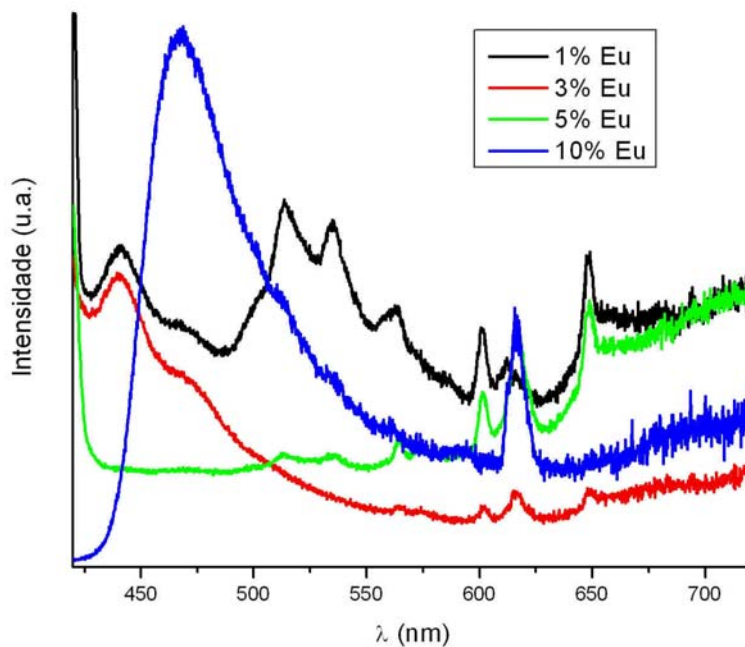


Figura 7 - Espectros de emissão da matriz  $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$  dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  à temperatura ambiente e  $\lambda_{\text{exc}}$  monitorados em 394nm

## CONCLUSÃO

Estabeleceu-se uma rota de síntese de  $\beta$ -dicetonatos (TTA) de uranilo dopados com európio satisfatória.

Os espectros de absorção na região do infravermelho evidenciaram a coordenação dos ligantes TTA com o íon uranilo e o európio.

O íon európio atua como uma sonda estrutural eficiente, mostrando as diferentes microsímias obtidas em função da dopagem da matriz de  $\text{UO}_2^{2+}$ . Observou-se também que a transferência de energia da matriz  $\text{UO}_2^{2+}$  para o íon európio não é efetiva.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] ROUNDHILL, D.M. **Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes**, Plenum, New York, 1994.
- [2] LEUNG, A.F.; HAYASHIBARA, L. e SPADARO, J. Fluorescence properties of uranyl nitrates. **J. Phys. Chem. Solids**, v.60, p.299, 1999.
- [3] SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; MANET, I.; UNGARO, R.; CASNATI, A.; ZIESSEL, R.; ULRICH, G.; ASFARI, Z. e LEHN, J.M. Lanthanide complexes of encapsulating ligands - luminescent devices at the molecular-level. **Pure & Appl.Chem.**, v.67, n.1, p.135, 1995.
- [4] KROPP, J. Energy Transfer in Solution between  $\text{UO}_2^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$ . **J. Chem. Phys.** v.46, n.3, p.843-847, 1967.
- [5] TANNER, S.P. e VARGENAS, A.R. **Inorg. Chem.** v.20 n.12 p.4384-4386, 1981.
- [6] GAEVOY, G.M.; ZHABOTINSKIY, M.E.; KRASILOV, Yu.I.; RUDNITSKIY, Yu. P.; ELLERT, G.V. e KUZEL, V.A. Energy-transfer between uranyl(VI) and europium(III) in aqueous perchlorate solution. **Neorg. Mater.** v.5, n.4, p.691-700, 1969.
- [7] SEREGINA, E.A.; SEREGIN, A.A. e TIKHONOV, G.V. Energy transfer between  $\text{UO}_2^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{POCl}_3 - \text{SnCl}_4$  solutions. **J. Alloys and Comp.** v.341, p.283-287, 2002.
- [8] YAMAMURA, T.; PARK, Y.-Y. e TOMIYASU, H. Energy transfer from the excited uranyl ion to various lanthanide ions in aqueous solution. **J. Alloys and Comp.** v193, p.186-188, 1993.

## **SPECTROSCOPIC STUDIES OF 2-THENOYLTRIFLUOROACETONATE OF URANYL SALTS DOPED WITH EUROPIUM (III)**

### **ABSTRACT**

Uranyl compounds present a great potential as luminescence materials. Some examples of applications are: in laser technology, cathode ray tube, X-rays diagnostic. In this work it was studied the synthesis, characterization and spectroscopic properties study of uranyl 2-thenoyltrifluoroacetate and uranyl 2-thenoyltrifluoroacetate doped with europium. The compounds were synthesized and characterized by infrared absorption spectroscopy, thermal analysis, scanning electronic microscopy, and electronic spectroscopy of emission and excitation. The  $\text{Eu}^{3+}$  ion acted as an effective luminescent probe, however the process of energy transfer from  $\text{UO}_2^{2+}$  to  $\text{Eu}^{3+}$  ion has not been efficient.

Keywords: uranyl, europium, spectroscopy properties