

Propriedades Luminescentes de complexos dicetonatos de íons Lantanídeos com ligantes Dibenzoilmetano e HMPA.

Francisco A. Silva Jr(PG)^{1,*}, Dariston K.S. Pereira(IC)¹, Helenise A. Nascimento(IC)¹, Ercules E. S. Teotonio(PQ)¹, Hermi F. Brito(PQ)², Maria Cláudia F.C. Felinto(PQ)³. andradeq2010@yahoo.com.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB. ² Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP. ³Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP.

Palavras chave: Lantanídeos, Luminescência, β -dicetonatos, Térbio.

Introdução

A síntese e a modelagem de compostos luminescentes, especialmente complexos de íons lantanídeos trivalente (Ln^{3+}), constitui uma das áreas mais atrativas da química de coordenação. Estes compostos são amplamente aplicados como sensores analíticos, marcadores luminescentes em imunoenaios e como camadas emissoras em OLEDs. Uma nova classe de complexos de Tb^{3+} nas formas bis- β -dicetonatos, apresentando alta intensidade luminescente vem sendo investigada por nosso grupo de pesquisa.¹ Estas propriedades luminescentes não são observadas nos complexos análogos nas formas tri- e tetrakis- β -dicetonatos. Neste trabalho, investigamos as propriedades luminescentes dos complexos de fórmulas $[\text{Ln}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ e $[\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ e Tb) e seus análogos tris-dibenzoilmetanatos.

Resultados e Discussão

Os complexos $[\text{Tb}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ e $[\text{Tb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$ foram obtidos no mesmo processo reacional, através da reação das soluções etanólicas de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$, Dibenzoilmetano (DBM) e (HMPA) na razão molar de 1:2:2 (Tb:DBM:HMPA). Os complexos foram separados usando luz UV, considerando que somente os cristais do composto $[\text{Tb}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ apresentaram luminescência. O complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})]$ foi obtido de forma semelhante usando a razão molar 1:3:1. As porcentagens de C, H e N determinadas por análises elementar exp.(calc.) foram as seguintes: $[\text{Tb}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$: %C:37,28(37,51); %H:5,31(5,48); %N:10,48(12,96).

$[\text{Tb}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)(\text{HMPA})_2]$: %C:49,72(49,18); %H:5,90(5,70); %N:8,76(9,56).

$[\text{Tb}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})]$: %C:57,03(60,78); %H:5,53(5,10); %N: 5,21(4,17).

O espectro de emissão do $[\text{Tb}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$ no estado sólido foi registrado com excitação monitorada em 350 nm (Figura 1). O espectro desse complexo apresenta bandas finas atribuídas às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 5, 6$) do íon Tb^{3+} .

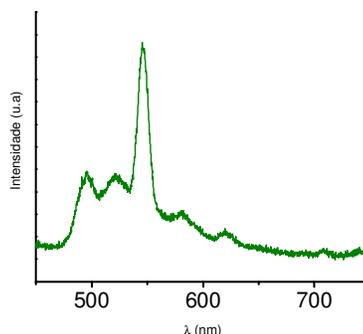


Figura 1. Espectro de emissão do complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_2]$.

Este espectro também apresenta uma banda larga associadas às transições intraligantes que encontra-se sobrepostas às transições intraconfiguracionais.

Por outro lado, o complexo $[\text{Tb}(\text{DBM})_3(\text{HMPA})]$ não apresentou luminescência. Estes resultados sugerem que ocorre um aumento significativo nos estados de energia tripleto dos ligantes nos complexos com a remoção de ligantes DBM, comparado com os análogos tris-DBM. No entanto, a variação nas energias dos estados dos ligantes é menor nos compostos de DBM do que aquela observada para os compostos com o ligante TTA¹. Neste caso, ocorre uma competição entre os processos de doação e retrodoação de energia envolvendo os estados tripleto dos ligantes e níveis receptores do centro metálico.

Conclusões

Este comportamento anormal demonstra que novos compostos luminescentes de Tb^{3+} para aplicação em dispositivos moleculares conversores de luz podem ser obtidos usando dois ou apenas um único ligante dicetonato.

Agradecimentos

Ao CNPQ-PRONEX, CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro.

¹ Ercules E.S. Teotonio, Gerson M. Fett, Hermi F. Brito, Wagner M. Faustino, Gilberto F. de Sá, Maria Cláudia F.C. Felinto, Regina H.A. Santos. *J. Lumin.* **2008**, 128, 190.