

# Investigação do estado de transferência em complexos dicetonatos de íons lantanídeos com o ligante hexametilfosforamida.

Ercules E.S. Teotonio<sup>1,\*</sup>(PQ), Dariston K.S. Pereira<sup>1</sup>(PG), Wagner M. Faustino<sup>1</sup> (PQ), Hermi F. Brito<sup>2</sup>(PQ), Maria Cláudia F.C. Felinto<sup>3</sup>(PQ), Paulo R.S. Santos<sup>1</sup> (IC)

\*e-mail: teotonioees@quimica.ufpb.br

<sup>1</sup>Departamento de Química-Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, <sup>2</sup>Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, <sup>3</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-SP.

Palavras Chave: Transferência de energia, lantanídeos, luminescência, fosfinóxidos.

## Introdução

Os complexos de íons lantanídeos trivalentes,  $\text{Ln}^{3+}$ , com ligantes  $\beta$ -dicetonatos podem ser obtidos variando entre as formas tetraquis- e mono-dicetonatos. Estudos recentes realizados pelo nosso grupo de pesquisa<sup>1</sup> mostraram que as propriedades luminescentes desses compostos dependem significativamente do número de ligantes dicetonatos na primeira esfera de coordenação do centro metálico. Neste contexto, o presente trabalho reporta a investigação sobre o estado de transferência de carga ligante-metal (LMCT) e sua influência nos processos de transferências de energia intramoleculares dos ligantes  $\beta$ -dicetonatos para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

## Resultados e Discussão

Os compostos de fórmulas gerais  $\text{Ln}(\text{TТА})_3\text{L}_2$ ,  $\text{Ln}(\text{TТА})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$ ,  $\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{L}$ ,  $\text{Ln}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$  e  $\text{Ln}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2\text{L}_2$ , em que  $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  sintetizados de acordo com o procedimento descrito na referência 1. Os espectros de reflectância dos compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  são caracterizados por bandas largas de intensidades altas atribuídas às transições intraligantes dicetonatos  $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$  e  $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2$ , e por bandas mais estreitas de menores intensidades atribuídas às transições intraconfiguracionais- $4f^n$ . Nenhuma diferença significativa é observada entre os espectros dos complexos com o ligante TТА. Por outro lado, nos espectros dos complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  com DBM ocorre o surgimento de um ombro em torno de 440 nm, evidenciando a presença de uma transição LMCT (DBM- $\text{Eu}^{3+}$ )(Figura 1A). A energia do estado de transferência de carga (ETC) nos complexos com DBM segue a seguinte ordem:  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L} > \text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2 \sim \text{Eu}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2\text{L}_2$ .

Essa ordem de energia do ETC nos complexos com DBM tem sido refletida nas propriedades luminescentes. Isso ocorre porque o ETC atua como supressor de energia do estado excitado do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Os valores da eficiência quântica de luminescência determinada para estes compostos a partir dos dados de luminescência

foram os seguinte:  $\eta = 44,8\%$  ( $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L}$ ),  $\eta = 9,5\%$   $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{NO}_3)\text{L}_2$  e  $\eta = 9,8\%$   $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2\text{L}_2$ .

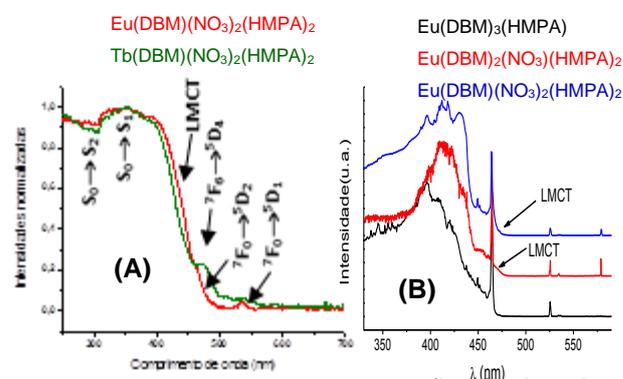


Figura 1. A) Espectros de reflectância dos complexos  $\text{Ln}(\text{DBM})(\text{NO}_3)_2\text{L}_2$ , B) Espectros de excitação dos complexos tris, bis e mono-dicetonatos de  $\text{Eu}^{3+}$ .

Os espectros de complexos registrados à 77K também exibem uma banda larga de baixa intensidade devido à transição LMCT(Figura 1B), cujo deslocamento é similar aquele observado nos espectros de reflectância.

## Conclusões

Os resultados obtidos indicam que as propriedades luminescentes dos complexos dicetonatos de  $\text{Eu}^{3+}$  dependem da posição do estado LMCT. Quanto maior o número de ligantes dicetonatos menor a energia do estado LMCT e menor a intensidade de luminescência.

## Agradecimentos

CNPq, CAPES, inct-INAMI, FACEP-PRONEX e FAPESP.

<sup>1</sup> Silva Jr. F. A.; Nascimento, H. A.; Pereira, D. K. S.; Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Felinto, M. C. F. C.; Espinola, J. G. P.; Sá, G. F.; Faustino, W. M. J. *Braz. Chem. Soc.* **2013**, *24*, 601.