

Simetrias e assimetrias na anisotropia de coordenação de complexos tetrakis de íons európio (III) e seu impacto na luminescência

Renata X. D. Nascimento (IC)*, Nathália B. D. Lima(PG), Simone M. D. C. Gonçalves (PQ) e Alfredo M. Simas (PQ)

*renata.xaviernascimento@ufpe.br

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE.

Palavras Chave: európio, luminescência, eficiência quântica, assimetria.

Introdução

Recentemente, nosso grupo de pesquisa propôs uma conjectura que relaciona o aumento nos valores de eficiência quântica, η , com o aumento na diversidade estrutural. Ou seja, quanto mais assimétrico for o complexo maior será o valor de η ¹. No sentido de verificar a generalidade da nossa conjectura, expandimos os estudos para complexos tetrakis de íon Eu^{3+} , com os quatro ligantes β -dicetonatos. Assim, passamos a investigar a luminescência de complexos tetrakis simétricos ($[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_4]\text{K}^+$) e mistos ($[\text{Eu}(\beta\text{-dic}_1)_3(\beta\text{-dic}_2)_1]\text{K}^+$ e $[\text{Eu}(\beta\text{-dic}_1)_2(\beta\text{-dic}_2)_2]\text{K}^+$, sendo β -dicetonato = DBM e BTFA (Figura 1).

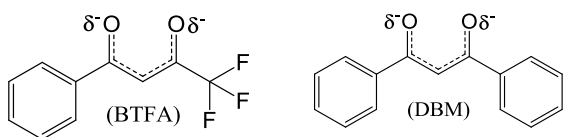


Figura 1. Estrutura dos ligantes DBM e BTFA

Resultados e Discussão

Os espectros de excitação, emissão e tempo de vida foram obtidos de soluções, em CDCl_3 , dos complexos sintetizados. A partir destas análises, os valores de eficiência quântica foram calculados com a fórmula:

$\eta = A_{\text{rad}} / (A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}})$, sendo A_{rad} e A_{nrad} as taxas radiativas e não radiativas respectivamente.

Os valores de η dos complexos sintetizados estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Valores de eficiência quântica dos complexos sintetizados.

Complexo	η (%)
$[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]\text{K}^+$	45
$[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBM})_1]\text{K}^+$	40
$[\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{DBM})_2]\text{K}^+$	19
$[\text{Eu}(\text{BTFA})_1(\text{DBM})_3]\text{K}^+$	39
$[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{K}^+$	1

A partir dos nossos resultados foi possível observar que o complexo tetrakis simétrico de BTFA possui um valor de eficiência quântica consideravelmente maior (45%) que o complexo simétrico de DBM (1%). Isto ocorre provavelmente devido ao ligante

DBM ser simétrico (fato que diminui os valores de η). Por sua vez, o ligante BTFA é assimétrico em relação aos substituintes do β -dicetonato (fato que aumenta os valores de η). Em relação aos complexos mistos, verificamos dois fenômenos: i) houve um *boost* de 225% no valor esperado de η para $[\text{Eu}(\text{BTFA})_1(\text{DBM})_3]\text{K}^+$, quando comparado à média ponderada dos η para a situação em que existem apenas ligantes de um tipo. ii) comprovamos pela primeira vez que a provável maior centrossimetria estrutural no complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_2(\text{DBM})_2]\text{K}^+$ levou a uma redução no valor esperado de η de 17% em relação ao $\eta_{\text{médio}}$, como seria de se esperar, pela regra de Laporte. A figura 2 ilustra os fenômenos observados neste trabalho.

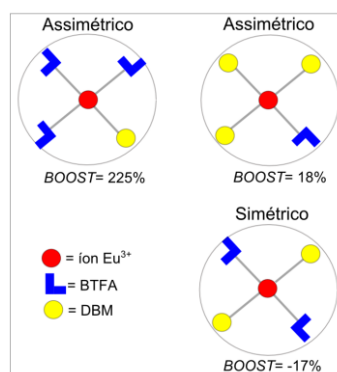


Figura 2. Efeitos da simetria e assimetria de coordenação na eficiência quântica de luminescência de complexos tetrakis. *Boost* é a variação percentual em η quando comparado à média ponderada dos η para os complexos simétricos.

Conclusões

Comprovamos pela primeira vez que a simetria de coordenação tem um forte efeito na eficiência quântica de luminescência de complexos tetrakis de $\text{Eu}(\text{III})$. De fato, enquanto uma coordenação simétrica leva a um *boost* de -17%, uma coordenação assimétrica pode levar a valores de *boost* que chegam a até 225%.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, à FACEPE e ao PRONEX.

¹ Lima, Nathália B. D. ; Gonçalves, Simone M. C. ; Júnior, Severino A. ; Simas, Alfredo M.. SCI REP-UK, 2013, v. 3, p. 2395.