

Fotoluminescência de complexos com *tetrakis*(*b*-dicetonatos) de túlio trivalente

Marco Aurélio Guedes^{1*} (PG), Hermi Felinto de Brito¹ (PQ).

mguedes@iq.usp.br

¹Departamento de Química Fundamental – Instituto de Química – Universidade de São Paulo - C.P. 26077 CEP 05508-000, São Paulo, SP.

Palavras-Chave: Luminescência, túlio, terras-raras, *b*-dicetonas.

Introdução

Embora a grande maioria das pesquisas com íons terras raras trivalentes para a obtenção de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) sejam baseadas em projetar compostos de coordenação contendo os íons Eu(III) e Tb(III), como emissores de intensa luz vermelha e verde, respectivamente. A obtenção de complexos com o íon túlio trivalente exibindo sua emissão característica de cor azul ainda é escassa.¹⁻³

Neste trabalho foram sintetizados uma série de complexos *tetrakis*(β -acetilacetatos) de Tm(III) caracterizados pelas técnicas de análise elementar, difração de raios-x e espectroscopia no infravermelho. Os espectros de excitação e emissão demonstram claramente a eficácia do efeito-antena no comportamento luminescente destes sistemas.

Resultados e Discussão

Os dados de IV indicam que houve a coordenação dos ligantes *b*-dicetonatos ao íon Tm(III) devido ao desaparecimento da banda de estiramento $\text{C}=\text{O}$ do grupo carbonila no ligante livre. Observa-se o desdobramento e deslocamento para região de menor energia da banda larga relativa aos estiramentos $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{O}$ conjugados. Nota-se o deslocamento para região de menor energia do modo de deformação angular fora do plano das ligações $\text{C}-\text{H}$ no grupo CH_3 (Tabela 1).⁴

Tabela 1. Principais frequências vibracionais dos complexos *b*-dicetonatos de Tm(III).

Composto	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ e $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ conjugados (cm^{-1})	δ_{CH_3} (cm^{-1})
$\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$		1600	761
$\text{Na}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$		1602	759
$\text{K}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$		1604	757
$[\text{Tm}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$		1610	759

Hacac	1711	1620-1640	786
-------	------	-----------	-----

Os espectros luminescentes dos complexos, no estado sólido, exibem a transição 4f-4f do íon Tm(III) $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ como proeminente, o que confere ao complexo uma forte emissão de cor azul (Figura 1).

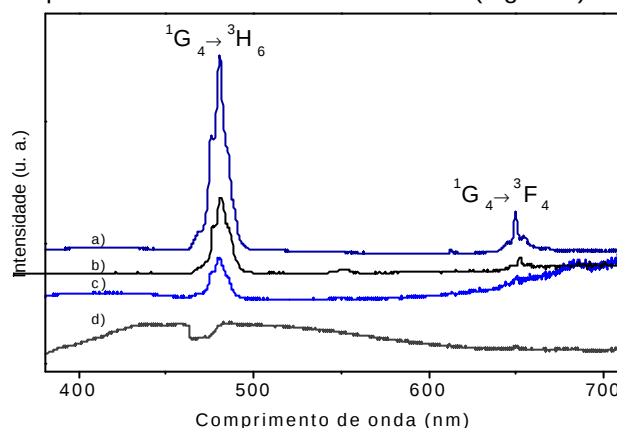


Figura 1. Espectros de emissão dos complexos: a) $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$; b) $\text{Na}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$; c) $\text{K}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ e d) $[\text{Tm}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$; $\lambda_{\text{exc}}=330\text{nm}$; $T=298\text{K}$.

Ao contrário do complexo *tris*-acetilacetato de Tm(III), os sistemas *tetrakis*(β -acetilacetato) de túlio não apresentam a banda larga na região de 400 a 600nm, indicando a eficiente transferência de energia via estado tripleto T_1 do ligante acetilacetato para os nível $^1\text{G}_4$ do íon metálico.

Conclusões

A síntese de novos complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) de túlio (III) exibem o fenômeno fotoluminescente único, representa um grande avanço na busca por emissores de cor azul, baseados nas transições eletrônicas deste íon.

Agradecimentos

FAPESP, CAPES, CNPq, RENAMI e IM²C.

¹ de Sá, G.F.; Malta, O.L.; Donegá, C. M.; Simas, A.M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P.A. e da Silva Jr., E.F. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 196, 165.

² Serra, O. A.; Nassar, E. J.; Calefi, P. S e Rosa, I. L. V. *J. Alloys Compd.* **1998**, 275-277, 838.

³ Hong, Z.; Li, W.; Zhao, D.; Liang, C.; Liu, X.; Peng, J. e Zhao, D. *Synth. Met.* **1999**, 104, 165.

⁴ Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4ed., Wiley-New York, **1986**, 254.