

Propriedades fotoluminescentes de complexos de Eu(III) contendo ligantes β -dissulfóxidos.

Cristiane Kelly de Oliveira* (PG), Ivani Malvestiti(PQ), Ruth Leandro Nunes (PQ) e Severino Alves Júnior(PQ).

Departamento de Química Fundamental CCEN – UFPE, Recife-PE.

E-mail: ckoliveira@gmail.com

Palavras Chave: Dissulfóxido, lantanídeo, complexo.

Introdução

As propriedades luminescentes de complexos de íons lantanídeos com sulfóxidos monodentados são conhecidas e exploradas¹, entretanto, os complexos contendo ligantes dissulfóxidos têm sido pouco estudados. Ligantes β -dissulfóxidos têm formas diastereoisoméricas meso e racêmica, podendo se coordenar de modo bidentado e bidentado formando ponte², respectivamente.

Neste trabalho, estão descritas as sínteses de dois ligantes β -dissulfóxidos: bi(isopropilsulfinil)metano (BiPrSM) e bi(n-butilsulfinil)metano (BnBuSM) e a utilização desses na substituição da água nos complexos $[\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, com $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+} e DBM = dibenzoilmetano. O estudo espectroscópico desses novos complexos foi realizado.

Resultados e Discussão

Os ligantes foram sintetizados em duas etapas através da reação do tiol correspondente com o dibromometano, seguida de oxidação com periodato de sódio. Os β -dissulfóxidos foram caracterizados por análise elementar, infravermelho e RMN ^1H . Os resultados estão em boa concordância com as estruturas propostas.

Os complexos substituídos foram obtidos por meio da reação entre o complexo $[\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e o dissulfóxido sob refluxo em CHCl_3 por 4 horas.

Foram determinados os valores dos coeficientes de emissão (A_{RAD} , A_{NRAD} , A_{TOTAL}) e a eficiência quântica (η) a partir dos espectros de emissão, tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros fotoluminescentes dos complexos $[\text{Ln}(\text{DBM})_3(\text{L})_2]$.

Ligante (L)	A_{RAD} (s^{-1})	A_{NRAD} (s^{-1})	A_{TOTAL} (s^{-1})	η (%)
H_2O^3	1200	3093	4293	37
BiPrSM	985	735	1721	57
BnBuSM	1115	702	1818	61

Os valores de η mostram que a substituição das águas de coordenação aumenta a luminescência dos complexos, possivelmente devido à exclusão os

31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

osciladores OH próximos ao íon emissor, pois suprimem a sua luminescência.

Nos espectros de emissão dos complexos substituídos, foram observadas as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) características do íon európio evidenciando um ambiente de baixa simetria.

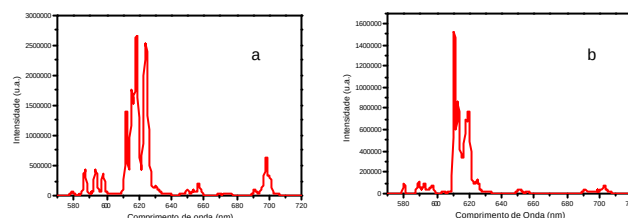


Figura 1. Espectros de emissão dos complexos a) $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BiPrSM})_2]$, b) $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BnBuSM})_2]$.

Observa-se ainda uma assimetria das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ o que sugere que os complexos apresentam duas ou mais estruturas ligeiramente distintas.

Conclusões

Os novos ligantes BiPrSM e BnBuSM foram sintetizados com sucesso em bons rendimentos, e os complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BiPrSM})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{BnBuSM})_2]$ mostram-se promissores em aplicações como dispositivos moleculares conversores de luz, pois apresentam eficiência quântica bem maiores que o do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, principalmente pela diminuição significativa da taxa de emissão não-radiativa.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e RENAMI.

¹ Brito, H. F., Malta, O. L., Menezes, J. F. S., *J. Alloys Comp.* **2000**, 336, 303.

^{2a} Musgrave, T. R., Kent, G. D., *J. Coord. Chem.* **1972**, 2, 23. ^b) Andrade da Silva, Zaim, M. H., Iscolani, P. C., Wladislaw, B. Zinner, L. B., *J. Coord. Chem.* **1995**, 36, 31.

³ Niyama, E., Brito, H. F., Cremona, M., Teotônio, E. E. S., Reyes, R., Brito, G. E. S., Felinto, M. C. F. C., *Spectrochimica Acta Part A*, **2005**, 61, 2643.