

Evidências de um novo complexo β -dicetonato com luminescência intensa de Eu^{3+} com tenoiltrifluoracetona (tta) e ácido tiofeno-2-carboxílico (α -tpa).

Renata Danielle Adati (PG), Flávia Cagnin (PG), Marian Rosaly Davolos (PQ), Miguel Jafelicci Júnior (PQ).

Instituto de Química de Araraquara - UNESP - CP 355 CEP 14801-970, Araraquara, SP, Brasil.

*e-mail: davolos@iq.unesp.br

Palavras Chave: Complexos β -dicetonatos, ácido tiofeno-2-carboxílico, estabilidade térmica, fotoluminescência.

Introdução

Complexos de íons terras-raras (TR^{3+}) coordenados a ligantes orgânicos constituem um importante tema no campo da química supramolecular e visa obter compostos estáveis e luminescência intensa. A estratégia deste trabalho é aperfeiçoar propriedades luminescentes do íon metálico através da escolha do ligante¹. A β -dicetona tenoiltrifluoracetona (tta), por exemplo, atua como excelente quelante para íons de transição **d** e **f**, além de funcionar como antena no mecanismo de transferência de energia para Eu^{3+} . Aliada a esta propriedade, a busca por complexos que sejam estáveis quanto às propriedades químicas e físicas para utilização em dispositivos luminescentes, nos motivaram para o objetivo deste trabalho: a obtenção e caracterização do complexo β -dicetonato de európio contendo o ligante ácido tiofeno-2-carboxílico (α -tpa), este ligante além de aumentar a estabilidade do complexo pode intensificar a absorção de energia, pelo anel tiofênico.

Resultados e Discussão

Para a obtenção do complexo fez-se a solubilização do ligante (tta) a 90 °C em água, em seguida foi adicionado o ácido 2-tiofenocarboxílico (α -tpa) e o volume completado para 15,0 mL com água destilada. Sob agitação constante foi adicionado EuCl_3 e a solução foi concentrada até a precipitação do complexo². O rendimento da reação foi de 72%. A neutralidade de $\text{H}^+[\text{Eu}(\text{tta})_3(\alpha\text{-tpa})]$ foi confirmada pela condutividade elétrica em metanol, igual a 118 S.cm^2 , razão estabelecida para eletrólitos de complexos β -dicetonatos (1:1). O perfil da curva de TG indica três eventos de decomposição: no intervalo I (220 °C - 387°C) a perda de massa de 12,21% é relativa à liberação de uma molécula do ligante (α -tpa); o patamar II evidencia a decomposição do complexo de razão estequiométrica 1:3:1 em mol de $\text{Eu}:(\text{tta}):(\alpha\text{-tpa})$, respectivamente; e o patamar III pode ser atribuído à uma mistura de óxidos e sulfetos de Eu(III) . O complexo apresenta estabilidade térmica para construção de dispositivos. A interação do íon Eu^{3+} com o grupo C=O do ligante (α -tpa) foi evidenciada

pelas frequências de $\nu_{\text{C=O}}$ e $\nu_{\text{C-O}}$ nos espectros vibracionais no infravermelho; ambos apresentaram deslocamentos para números de onda, respectivamente, da ordem de -144 e +110 cm^{-1} . Este resultado indica que a deslocalização da dupla ligação da carboxila encontra-se mais acentuada por estar na forma bidentada. Nos espectros de absorção na região do UV-Vis do complexo $\text{H}^+[\text{Eu}(\text{tta})_3(\alpha\text{-tpa})]$ observam-se bandas atribuídas à transição $\pi\text{-}\pi^*$ do ligante (tta) e deslocamento da ordem de 5 nm, em relação aos espectros do ligante livre sugerindo alteração na densidade eletrônica dos ligantes pela formação do complexo. A luminescência do composto é bastante intensa quando excitado na região do UV. No espectro de excitação observam-se bandas de maior intensidade na região de absorção das dicetonas comparadas com as do íon Eu^{3+} e também a banda larga entre 350 nm e 400 nm que pode ser atribuída à absorção do ligante (α -tpa) evidenciando o processo de transferência de energia. O espectro de emissão exibe a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em aproximadamente 615 nm, como a banda proeminente dentre as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0-4$). A banda correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ com um único pico em 578 nm, indica a existência de pelo menos um sítio de simetria sem centro de inversão. O diagrama de cromaticidade CIE ($x = 0,69$ e $y = 0,36$) apresenta comprimento de onda dominante $\lambda_d = 615$ nm, e pureza de cor de emissão próxima de 1.

Conclusões

O complexo $\text{H}^+[\text{Eu}(\text{tta})_3(\alpha\text{-tpa})]$ apresenta características relevantes para o estudo de processos de transferência de energia. Principalmente os resultados obtidos pelas curvas TG-DTA e espectroscopia de fotoluminescência demonstram a potencialidade para construção de novos dispositivos ópticos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e CNPq pelos apoios financeiros. RDA agradece a CAPES pela bolsa concedida.

¹BINNEMANS, K.; Handbook on the physics and chemistry of Rare Earths. Elsevier, Rare Earth beta-diketonates, **2005**,35, 111.

²YUAN, L.; LI, Z.; Sun, J.; Zhang, K.; *Spectrochimica Acta Part A*, **2003**, 59, 2849.