

Luminescência do complexo [Eu(tta)₃(adppo)₂] em polidimetilsiloxano funcionalizado.

Rafael D. L. Gaspar* (PG), Gabriela Z. Bosshard (PG), Naiara A. Lechado (IC), Raphael Rodrigues Lage (PG), Italo O. Mazali (PQ) e Fernando A. Sigoli (PQ). rgaspar@iqm.unicamp.br

Laboratório de Materiais Funcionais - LMF – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CEP 13083-970, Campinas, SP.

Palavras Chave: Luminescência, európio, polidimetilsiloxano, hidrossililação.

Introdução

Compostos de coordenação de íons terras raras tem sido amplamente investigados na literatura por vários anos, majoritariamente devido às propriedades ópticas que tais compostos possam apresentar. Há grande relato de trabalhos que abordam a complexação entre os íons terras raras e diversas classes de ligantes no sentido de aprimorar o rendimento quântico de emissão dos íons em questão. A grande maioria dos trabalhos consiste na escolha de ligantes que apresentem bases duras como pontos de coordenação e possuam boa transferência de energia ligante-metal. O complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] atende a estes requisitos pois possui energia do estado tripleto bem próxima do nível emissor ⁵D₀ do íon Eu(III). Este complexo apresenta duas moléculas de água de coordenação, que podem ser substituídas por outros ligantes, com o fim de aumentar este rendimento, ou com outras perspectivas, como o ancoramento deste complexo funcionalizado em matrizes inorgânicas ou híbridas. Os polisiloxanos são matrizes interessantes neste ponto de vista, pois apresentam transparência óptica na região de excitação/emissão dos complexos e possuem grupos orgânicos que possibilitam a sua funcionalização. Neste trabalho visou-se dispersar o complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] e ancorá-lo em polidimetilsiloxano funcionalizado por hidrossililação com alildifenilfosfinóxido.

Resultados e Discussão

O complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] foi sintetizado de acordo com a referência 1. Adicionou-se uma solução etanólica de tenoiltrifluoroacetato de sódio na proporção 3:1 em uma solução aquosa de EuCl₃ preparada a partir da dissolução de Eu₂O₃ em HCl, obtendo-se um pó amarelo após a adição de água ao sistema. Para a funcionalização do polidimetilsiloxano, dissolveu-se em tolueno uma massa de alildifenilfosfinóxido relativa a 1% em mol de ligações Si-H do polidimetilsiloxano e utilizou-se um catalisador de platina para a reação de hidrossililação. Em seguida, adicionou-se o complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] em polidimetilsiloxano funcionalizado com o fosfinóxido ou não, obtendo-se amostras de complexo ancorado (adppo-eutta-pdms) ou apenas disperso (eutta-pdms) em polidimetilsiloxano.

Reticulou-se o polidimetilsiloxano com tetravinilsilano, ocorrendo à formação das resinas. Pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho é possível observar bandas atribuídas a vibrações do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] e ao alildifenilfosfinóxido porém não foi possível observar o estiramento da ligação P=O, pois as bandas atribuídas ao estiramento Si-O dificulta a sua atribuição. A espectroscopia de reflectância difusa mostra as absorções do complexo e do fosfinóxido, sendo possível observar a incorporação destas moléculas. A partir dos espectros de emissão, é possível observar que na amostra eutta-pdms não houve mudança do perfil espectral quando comparado ao complexo precursor, indicando que a cadeia de polidimetilsiloxano não distorce a simetria do íon central. Já na amostra adppo-eutta-pdms observa-se uma mudança do perfil espectral, aonde a transição ⁵D₀→⁷F₂ apresenta um alargamento em relação à amostra eutta-pdms, indicando uma mudança do ambiente químico ao redor do íon Eu(III) provavelmente em função da interação do grupo P=O do alildifenilfosfinóxido. Nos espectros de excitação, nota-se uma banda larga entre 240 e 380 nm na amostra eutta-pdms, que se desloca para maior energia na amostra adppo-eutta-pdms, o que também indica a complexação pelo fosfinóxido. O tempo de vida de emissão do estado ⁵D₀ do íon Eu(III) aumenta de 0,20 ms para 0,60 ms da amostra adppo-eutta-pdms para a amostra eutta-pdms, indicando a substituição das moléculas de água pelo alildifenilfosfinóxido.

Conclusões

Os resultados obtidos mostram que através da metodologia empregada foi possível a funcionalização do polidimetilsiloxano com a molécula de alildifenilfosfinóxido. O ancoramento do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] no siloxano funcionalizado pela substituição das moléculas de água pode ser comprovado pela espectroscopia de luminescência e pelos valores de tempo de vida de emissão.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPESP, INOMAT

¹ Melby, L. R.; Rose, N. J.; Abramson, E.; Caris, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5117.