

Propriedades espectroscópicas do complexo diaqua tris(tenoiltrifluoroacetato)europio(III) em matrizes poliméricas de siloxanos.

Rafael D. L. Gaspar (PG)* Ítalo 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: complexos de európio(III), siloxanos, luminescência, Judd-Ofelt

Introdução

Compostos de coordenação contendo íons terras raras tem sido amplamente estudados na literatura devido a suas interessantes propriedades ópticas, o que possibilita uma ampla gama de aplicações, tais como sensores, displays e marcadores para fluoroimunoensaios. Há vários trabalhos na literatura sobre a inserção destes complexos em matrizes inorgânicas como por exemplo zeólitos e sílica mesoporosa, além dos polímeros de carbono, porém pouca atenção é dirigida em geral aos polímeros de silício. Uma classe que se destaca entre esses polímeros são os polisiloxanos, pois possuem características atrativas como transparência na região do ultravioleta-visível, facilidade de funcionalização das cadeias poliméricas, relativa solubilidade dos complexos e versatilidade na modulação das propriedades mecânicas do material final. As transições características do íon európio(III) podem dar informações sobre a influência da matriz polimérica na propriedade luminescente resultante. Portanto, este trabalho visa o estudo das propriedades luminescentes dos materiais resultantes da dispersão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ nos polímeros polimetilhidrosiloxano (pms) e polidimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano (pdms.pms). O complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ foi obtido a partir do procedimento descrito na literatura¹. Para a obtenção das amostras poliméricas, adicionou-se uma massa de complexo relativo a 1% do número de mols de ligações Si-H aos polímeros polimetilhidrosiloxano e polidimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano em tolueno e agitou-se o sistema por 24 h para a total solubilização do complexo. Em seguida, adicionou-se uma quantidade de divinilbenzeno para a reticulação por meio da reação de hidrosililação de aproximadamente 50% das ligações Si-H dos polímeros utilizados, obtendo-se as membranas autosuportadas contendo o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Resultados e Discussão

Pela espectroscopia vibracional no infravermelho é possível observar bandas atribuídas aos estiramentos C-H e Si-O referentes aos grupos

metila e a rede esquelética do siloxano, além do estiramento Si-H destas ligações não consumidas na reação de hidrosililação. Pela espectroscopia de reflectância difusa observa-se as bandas de absorção do complexo, indicando a incorporação desta molécula. Pelos espectros de emissão é possível observar a mudança do perfil espectral do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ em relação as amostras poliméricas, indicando a distorção da simetria pontual do íon európio(III). O tempo de vida das amostras aumenta de 0,22 ms do $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ sólido para 0,40 ms e 0,42 ms nas as membranas de pms e de pdms.pms, respectivamente, o que corrobora com os dados dos espectros de emissão.

Tabela 1: Valores de Ω_2 e Ω_4 dos parâmetros experimentais de Judd-Ofelt das amostras.

Amostra	$\Omega_2 / 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4 / 10^{-20} \text{ cm}^2$	τ / ms
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	33,0	4,6	0,26
pdms.pms	13,5	5,8	0,42
pms	10,6	5,4	0,40

Os valores calculados dos parâmetros experimentais de intensidade de Judd-Ofelt das amostras mostram uma diminuição sistemática do valor de Ω_2 na ordem $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ -pdms.pms e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ -pms e pouca variação do valor de Ω_4 , o que pode indicar o aumento da simetria provocado pela acomodação do complexo na rede polimérica.

Conclusões

Os dados observados a partir da espectroscopia de luminescência e os valores do tempo de vida mostram que a simetria do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ se altera quando incorporado nos polisiloxanos utilizados, e há uma modificação da simetria ao redor do íon európio nas amostras na ordem $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ -pdms.pms, $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ -pms.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPESP, INOMAT e LMEOA

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

² Malta, O. L. et al. *J. Lumin.* **1997**, 75, 225.