

Síntese, caracterização, fotoluminescência e eletroluminescência do complexo *tetrakis-β*-dicetonato de európio, $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁾.

Andressa Salazar Moretto⁽²⁾; **Marco Aurélio Guedes**⁽³⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos do Edital Universal de Pesquisa nº12/2012, da Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-graduação e Inovação; ⁽²⁾ Estudante; Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina; Florianópolis, SC; endereço eletrônico: aniichan6@gmail.com; ⁽³⁾ Pesquisador; Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina; Florianópolis, SC; endereço eletrônico: marco.guedes@ifsc.edu.br.

RESUMO: Os complexos de β -dicetonatos de terras-raras representam a classe mais estudada de compostos de coordenação com íons terras-raras na atualidade. Tal fato deve-se à diversidade de aplicações destes compostos em virtude de suas propriedades ópticas singulares, como em dispositivos orgânicos emissores de luz (OLED), monitores de tela plana, fluoroimunoensaio, etc. No contexto destas aplicações, sintetizamos o complexo tetrakis (β -betadicetonato) de Eu (III), $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, onde dbm é o ligante dibenzoilmetanato, que foi caracterizado por análise elementar e espectroscopia no infravermelho e fotoluminescência. Também utilizou-se o complexo de Eu(III) como camada emissora de luz com o intuito de investigar o comportamento fotoluminescente e eletroluminescente e sua aplicabilidade como marcador óptico em matriz polimérica.

Palavras-Chave: Terras-raras, marcadores ópticos.

INTRODUÇÃO

A química de íons terras-raras trivalentes, (TR^{3+}), destaca-se devido a sua ampla potencialidade em áreas como catálise, materiais luminescentes, análise bioquímica, diagnóstico medicinal pouco invasivo, marcadores ópticos, fabricação de dispositivos emissores de luz, fabricação de fibras ópticas etc, onde a maior parte das aplicações tem como ponto de partida o preparo de compostos com alta intensidade de emissão. [Inanaga *et al.*, 2002; Faulkner and Matthews, 2004; Yam e Lo, 1999; Motson *et al.*, 2004].

Com o intuito de preparar compostos com alta intensidade luminescente, são utilizados complexos de íons TR^{3+} contendo ligantes sensibilizadores fotoluminescentes. Além da afinidade química com os íons TR^{3+} , neste ponto, o papel fundamental dos ligantes é a transferência eficiente de energia intramolecular do estado tripleto (T) para o principal nível emissor do íon metálico em questão. Para tanto, os complexos β -dicetonatos de Eu^{3+} e Tb^{3+} são os mais eficientes [de Sá *et al.*, 2000].

Na transferência de energia, o ligante β -dicetonato aqui estudado, dibenzoilmetanato, atende a requisitos para a eficiência deste processo, como por exemplo, a alta absorvidade molar na região espectral do UV para suprir a baixa intensidade das transições 4f-4f. Além disso, estes sistemas tem como vantagem a possibilidade de projetar diferentes grupos de β -dicetonatos com os seus estados excitados T favoráveis à transferência de energia ligante-metal e, ainda, adequá-los energeticamente a um determinado íon TR^{3+} por intermédio de modificações estruturais [Melby *et al.*, 1964; Sato e Wada, 1970; Sahbari e Tinti, 1983.

METODOLOGIA

Síntese do complexo

A síntese do complexo $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi efetuada com base em procedimentos descritos na literatura [Melby *et al.*, 1964; Bauer *et al.*, 1964]. O complexo obtido foi caracterizado com titulação complexométrica, análise elementar de CHN e espectroscopia na região do infravermelho (IV) e fotoluminescência.

Fotoluminescência

Os espectros de excitação e emissão do complexo β -dicetonato de európio foi registrado em temperatura ambiente na faixa espectral de 570 e 850 nm. Para tal, utilizou-se um espectrofluorímetro SPEX-FLUOROLOG 2 com monocromadores duplos SPEX 1680 e uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação.

Dispositivos eletroluminescentes

O dispositivo foi construído usando-se uma heterojunção, contendo (NPB) como camada transportadora de buracos, o complexo $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Figura 1) como camada emissora, e o tris-hidroxiquinolinato de alumínio (Alq_3) como camada transportadora de elétrons.

Usou-se uma fina camada de LiF como camada injetora de elétrons. Todas as camadas foram sequencialmente depositadas em ambiente de alto vácuo por deposição térmica sobre

substratos de óxido de estanho-índio (ITO).

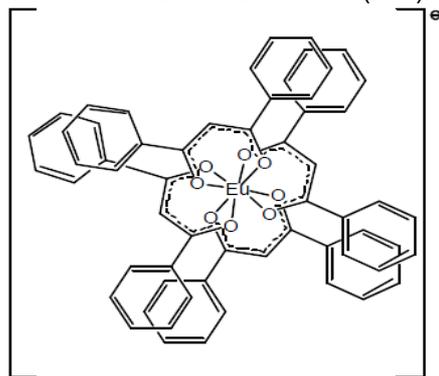


Figura 1. Fórmula estrutural do ânion complexo $[Eu(dbm)_4]^-$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da titulação complexométrica do complexo preparado neste trabalho constatou-se um teor de íon európio compatível com o esperado. Com este resultado encaminhou-se a amostra para análise elementar de CHN, obtendo-se o seguinte resultado: calculado C:64,12% / H:4,66%; experimental C:63,82% / H:4,64%.

O espectro infravermelho do complexo demonstra o estiramento simétrico da ligação carbono-oxigênio para beta dicetonatos em 1596 cm^{-1} , os estiramentos das ligações carbono-oxigênio e carbono-carbono em 1549 cm^{-1} e 1520 cm^{-1} , e o estiramento assimétrico da ligação carbono-oxigênio para beta-dicetonatos em 1414 cm^{-1} , resultados que evidenciam a presença do ligante na forma de quelato.

A espectroscopia de fotoluminescência (Figura 2), por ser uma técnica de alta sensibilidade, permite constatar que a presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ para este complexo com um único pico em 578 nm indica a existência de um único sítio de simetria em torno do íon Eu^{3+} , reafirmando a obtenção do complexo com alto grau de pureza. A proeminência da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} confere ao complexo uma alta intensidade visível de emissão vermelha.

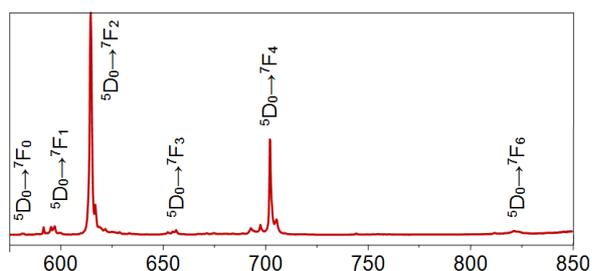


Figura 2. Espectro fotoluminescente do complexo $Li[Eu(dbm)_4]$. $T=298\text{K}$, comprimento de onda de excitação: 393nm.

O espectro de eletroluminescência (Figura 3) apresenta o perfil de emissão análogo ao espectro de fotoluminescência, indicando que a espécie responsável pela emissão de luz vermelha é o

complexo na forma *tetrakis*-betadiconato de európio (III), sendo proeminente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon terra-rara.

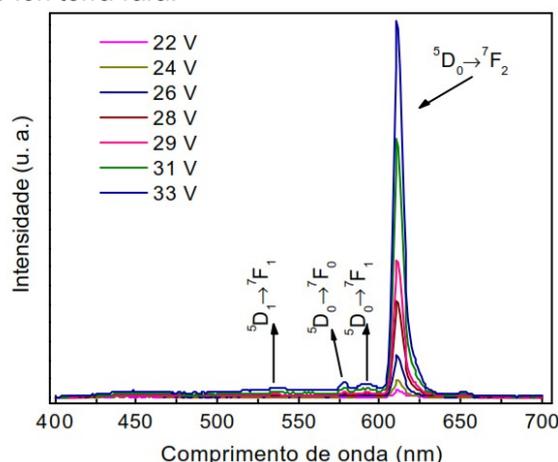
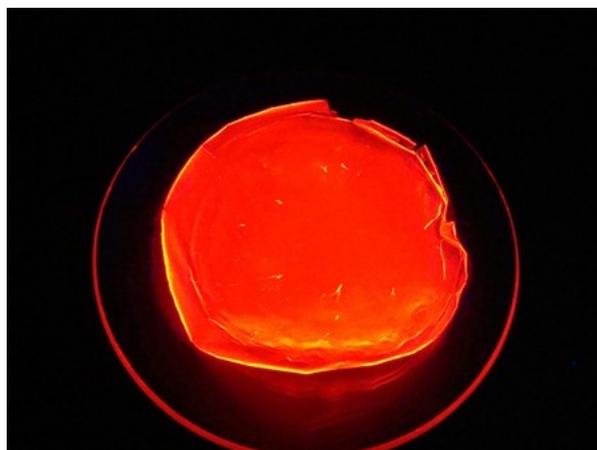


Figura 3. Espectros eletroluminescentes do dispositivo ITO/NPB(40)/ $Li[Eu(dbm)_4](70)/LiF(0,5)/Al(150)$ em função da voltagem aplicada. $T=298\text{K}$.

Tal comportamento torna este composto um promissor material para ser aplicado como camada emissora em displays.

O complexo foi ainda testado como dopante em uma matriz polimérica de polimetilmetacrilato, onde se obteve um material que apresenta alta intensidade luminescente quando excitado com radiação ultravioleta em 365nm (Figura 4), o que sinaliza este composto como adequado também para finalidade de marcação óptica.



CONCLUSÕES

Dentro da família dos *tetrakis*- β -dicetonatos de terras-raras, o complexo sintetizado comporta-se como um potencial e versátil dispositivo molecular conversor de luz, em função da alta intensidade de luminescência do composto tanto excitado por luz UV quando puro ou dopado em polímero, bem como quando submetido a uma diferença de potencial. Tais resultados motivam a continuidade do trabalho no sentido de preparar novos compostos β -dicetonatos de terras-raras que visam melhorar a performance dos compostos atualmente utilizados em displays e como marcadores ópticos.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-graduação e Inovação do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Santa Catarina pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho e suporte financeiro a aluna, e ao Laboratório dos Elementos do Bloco f do Instituto de Química da Universidade de São Paulo pelos reagentes utilizados no trabalho e análises instrumentais realizadas.

REFERÊNCIAS

Bauer H., Blanc J., Ross D. L.; "Octacoordinate Chelates of Lanthanides. 2 Series of Compounds". *Journal of the American Chemical Society*. 1964; 86(23), p. 5125-5131.

de Sa G. F., Malta O. L., Donega C. D., Simas A. M., Longo R. L., Santa-Cruz P. A., et al.; "Spectroscopic Properties and Design of Highly Luminescent Lanthanide Coordination Complexes". *Coordination Chemistry Reviews*. 2000; 196, p. 165-195.

Faulkner S., Matthews J. L.; "Fluorescent Complexes for Biomedical Applications". *Comprehensive Coordination Chemistry II*. 2004; 9, p. 913-944.

Inanaga J., Furuno H., Hayano T.; "Asymmetric Catalysis and Amplification with Chiral Lanthanide Complexes". *Chemical Reviews*. 2002; 102(6), p. 2211-2225.

Melby L. R., Abramson E., Caris J. C., Rose N. J.; "Synthesis + Fluorescence of Some Trivalent Lanthanide Complexes". *Journal of the American Chemical Society*. 1964; 86(23), p. 5117-5125.

Motson G. R., Fleming J. S., Brooker S.; "Potential Applications for the Use of Lanthanide Complexes as Luminescent Biolabels". *Advances in Inorganic Chemistry: Including Bioinorganic Studies*. 2004; 55, p. 361-432.

Sahbari J. J., Tinti D. S.; "Perturbation of the Triplet-State of the Acetylacetonate Anion by Alkali-Metal Cations". *Molecular Physics*. 1983; 48(2), p. 419-433.

Sato S., Wada M.; "Relations Between Intramolecular Energy Transfer Efficiencies and Triplet State Energies in Rare Earth Beta-Diketone Chelates". *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. [Article]. 1970;43(7):1955-1962.

Yam V. W. W., Lo K. K. W.; "Recent Advances in Utilization of Transition Metal Complexes and Lanthanides as Diagnostic Tools". *Coordination Chemistry Reviews*. 1999; 184, p. 157-240.