

# Estudos espectroscópicos de $\beta$ -dicetonatos de urânio dopados com európio

Fábio Toshiaki Nakagawa e Maria Cláudia F. C. Felinto  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

## INTRODUÇÃO

A luminescência dos compostos contendo íons lantanídeos e  $\text{UO}_2^{2+}$ , vem se destacando dentre as propriedades ópticas destes íons, isto graças às características peculiares, como por exemplo, tempos de vida longos e bandas de emissão finas na região do UV-visível[1]. O fenômeno de transferência do  $\text{UO}_2^{2+}$  para o  $\text{Eu}^{3+}$  foi estudado anteriormente em solventes inorgânicos. A busca por uma antena para o íon európio é importante, pois este apresenta bandas de absorção de baixa intensidade, sendo que pode proporcionar respostas muito satisfatórias quando sensibilizado.

## OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo estudar compostos  $\beta$ -dicetonatos de  $\text{UO}_2^{2+}$  para obtenção de eficientes Dispositivos Moleculares de Conversão de Luz (DMCL).

## METODOLOGIA

A síntese do 2-tenoiltrifluoroacetato (TTA) de európio hidratado foi efetuada dissolvendo-se o  $\beta$ -dicetonato em etanol (95%) moderadamente aquecido ( $\sim 50^\circ\text{C}$ ). Adicionou-se a essa solução alcoólica, hidróxido de amônio (até atingir  $\text{pH}=7,0$ ). À solução foi adicionado  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dissolvido em água. Corrigiu-se o  $\text{pH}$  para aproximadamente 6,5 com solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . A mistura foi agitada durante 2 horas, até que se formasse um óleo característico dos complexos de  $\text{Eu}^{3+}$   $\beta$ -dicetonatos. O precipitado amarelado obtido foi recristalizado em etanol e mantido sob vácuo à temperatura ambiente. O complexo de  $\beta$ -dicetonato (TTA) de urânio hidratado foi obtido de forma similar ao procedimento usado na síntese dos complexos de  $\text{Eu}^{3+}$   $\beta$ -dicetonatos, sendo que após a mistura da solução de  $\beta$ -dicetona neutralizada com a base e o respectivo nitrato de urânio,

ocorreu a formação de um precipitado vermelho-alaranjado. Os compostos de urânio dopados com európio foram sintetizados dissolvendo-se massas nas relações molares de 1, 3, 5 e 10% para  $\text{Eu}^{3+}$  em etanol. As soluções obtidas foram agitadas durante 48 horas para total homogeneização seguida de secagem a temperatura ambiente. Os materiais obtidos foram caracterizados utilizando-se as seguintes técnicas: espectroscopia de absorção na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, análise térmica e espectroscopia de luminescência.

## RESULTADOS

Nos espectros de absorção molecular na região do infravermelho observou-se bandas na região de  $3400\text{cm}^{-1}$  atribuídas aos estiramentos  $\nu\text{O-H}$  das águas de coordenação. Bandas atribuídas ao grupo  $\text{UO}_2^{2+}$  (estiramentos  $\nu\text{U=O}$ ),  $\nu_1$  e  $\nu_3$  são observadas na região de  $\sim 895$  e  $935\text{cm}^{-1}$  para todas as porcentagens de dopagem utilizadas neste trabalho. As principais bandas referentes às  $\beta$ -dicetonas observadas são  $\nu_{\text{C=O}}$  em  $\sim 1606\text{cm}^{-1}$  que estão convoluídas com as bandas de deformação angular da água,  $\nu_{\text{ass}}\text{C=O}$  em  $\sim 1411\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}\text{C=C}$  observada em  $\sim 1538$  e finalmente  $\nu\text{M-O}$  que aparece na forma de duas bandas convoluídas uma com máximo em  $\sim 451\text{cm}^{-1}$  e a outra em  $\sim 463\text{cm}^{-1}$  mostrando dois tamanhos de ligação M-O, conforme Fig. 1.

Das análises das TGs e DTGs pôde-se observar que a dopagem da matriz  $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$  pelo  $\beta$ -dicetonato de európio apresenta comportamento similar ao da matriz de urânio e houve também um aumento na estabilidade térmica das  $\beta$ -dicetonas ligadas com relação aos complexos de urânio, embora esta não esteja diretamente ligada à proporção da dopagem.

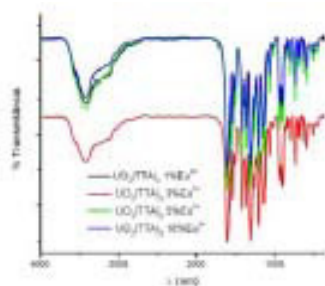


Figura 1: Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Pode-se avaliar o número de moléculas de água coordenadas para o complexo de urânio e os mesmos dopados com európio, definindo-se, assim, a estequiometria dos mesmos ( $\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $1\% = 2$ ,  $3\% = 2$ ,  $5\% = 2$ ,  $10\% = 1,5$ ,  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 = 1$ ). As micrografias mostraram material com composição cristalina e com tamanho de aglomerado na sua maioria menores do que  $5\mu\text{m}$ . Observou-se que estes aglomerados são formados por partículas que apresentam morfologia homogênea. A Fig. 2 mostra os espectros de excitação dos complexos estudados, registrados na região de 320 a 500 nm, com excitação monitorada em  $\sim 616\text{nm}$  para temperatura ambiente. Os espectros mostram bandas de excitação largas atribuídas a excitação da parte orgânica da matriz e aos íons urânio. A Fig. 3 apresenta os espectros de emissão monitorados em 394 nm na região de 350 a 750nm para temperatura ambiente. Os espectros mostraram bandas na região de 420 - 750nm, intrínsecas da configuração 4f-4f do íon európio e bandas largas em 420-570nm atribuídas à fosforescência do ligante e da matriz do íon urânio.

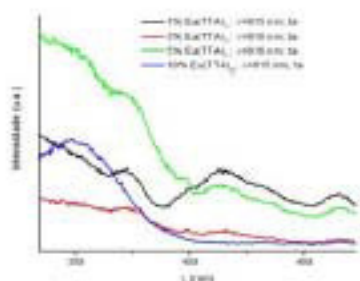


Figura 2 - Espectros de excitação

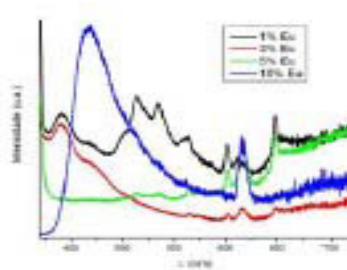


Figura 3 - Espectros de excitação

## CONCLUSÕES

Estabeleceu-se uma rota de síntese de â-dicetonatos (TTA) de urânio dopados com európio satisfatória. Os espectros de absorção na região do infravermelho evidenciaram a coordenação dos ligantes TTA com o íon urânio e o európio. O íon európio atua como uma sonda estrutural eficiente, mostrando as diferentes microsimetrias obtidas em função da dopagem da matriz de  $\text{UO}_2^{2+}$ . Observou-se também que a transferência de energia da matriz  $\text{UO}_2^{2+}$  para o íon európio não é efetiva.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ROUNDHILL, D.M. Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes, Plenum, New York, 1994.

## APOIO FINANCEIRO

CNPq/PIBIC, CNPq/RENAMI, CNPq/IM<sup>2</sup>C.