



Investigação fotoluminescente de complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) de terras raras

T. B. Paolini^{1,*}, M. A. Guedes¹, M. C. F. C. Felinto², J. Kai¹, L. A. O. Nunes³, O. L. Malta⁴, H. F. Brito¹

¹Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05508-000 São Paulo, SP, Brasil

²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, 05508-000 São Paulo, SP, Brazil

³Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. Trabalhador São Carlense, 400, 13566-590 USP-São Carlos, SP, Brazil

⁴Departamento de Química Fundamental, CCEN, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, 50590-470 Recife PE, Brazil

*e-mail do autor correspondente: tpaolini@iq.usp.br

Palavras chave: terras raras; fotoluminescência; β -dicetonatos

INTRODUÇÃO

O grande interesse na pesquisa de complexos de terras raras trivalentes (TR^{3+}) contendo ligantes β -dicetonatos se deve à sua potencial aplicação em dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs) [1]. Complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} podem apresentar luminescência nas cores vermelha, verde e azul, respectivamente, o que os tornam potenciais candidatos a serem aplicados em sistemas *full-color* [2].

Os β -dicetonatos mais reportados na literatura são os *tris*(β -dicetonatos) (que possuem fórmula geral $[TR(\beta\text{-dicetonato})_3 \cdot (H_2O)_x]$, onde x é o número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação, que agem como supressoras de luminescência. Outro arranjo são os complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) anidros (fórmula geral $M[TR(\beta\text{-dicetonato})_4]$), onde M^+ é um contração.

O presente trabalho aborda a síntese, caracterização e estudo fotoluminescente dos complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) de terras raras $(Na)[TR(acac)_4]$ ($TR^{3+} = Eu^{3+}$, Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} ; $acac^- =$ acetilacetato).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A espectroscopia de absorção da região do infravermelho mostra que o ligante acetilacetato encontra-se coordenado ao íon terra rara via átomos de oxigênio. Os dados de análise térmica indicam que os complexos são termicamente estáveis até 150 °C e que são anidros. O estado tripleto (T_1) do ligante $acac$ foi determinado com base no espectro de fosforescência do complexo $(Na)[Gd(acac)_4]$, o qual encontra-se em torno de 25000 cm^{-1} .

Os espectros de emissão do complexo $(Na)[Eu(acac)_4]$ exibiram picos finos característicos das transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow ^7F_J$; $J = 0-6$). Com base nos dados espectrais foram determinados os parâmetros de intensidade experimentais (Ω_2 e Ω_4), os coeficientes de emissão radiativa (A_{rad}), não-radiativa (A_{nr}) e a eficiência quântica de emissão (η) para o nível 5D_0 do Eu^{3+} . O valor do parâmetro Ω_2 para o complexo

foi $23,5 \cdot 10^{-20} cm^2$, indicando que o íon Eu^{3+} encontra-se em um ambiente químico bastante polarizável. O valor de eficiência quântica de emissão η (72%) indica que este complexo atua como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs).

O espectro de emissão do complexo $(Na)[Tb(acac)_4]$ apresentou picos finos oriundos das transições intraconfiguracionais $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6-0$) do íon Tb^{3+} e eficiente transferência intramolecular de energia ligante - Tb^{3+} .

O complexo $(Na)[Tm(acac)_4]$ apresentou no espectro de emissão bandas finas correspondentes às transições $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ e $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ do íon Tm^{3+} . Não foi observado nesse espectro uma banda alargada originária da fosforescência do $acac$, indicando que a transferência intramolecular de energia para o íon Tm^{3+} é eficiente.

A partir dos espectros de emissão dos complexos dos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} , foram determinadas as suas coordenadas no diagrama de cromaticidade CIE na região do vermelho, verde e azul, respectivamente, sugerindo potencial aplicação desses compostos em sistemas *full-color*.

CONCLUSÕES

Os complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} sintetizados apresentaram emissão nas cores vermelha, verde e azul, respectivamente, e uma transferência de energia ligante-metal eficiente, o que sugere a sua potencial aplicação em sistemas *full-color*.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] Sá, G. F.; Malta, O. L.; Donega, C. D.; Simas, A. M.; Longo, R.L., Santa-Cruz, P. A. e Silva, E. F. *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 165, 196.
- [2] Paolini, T. B.; Guedes, M. A.; Felinto, M. C. F. C.; Kai, J.; Nunes, L. A. O.; Malta, O. L. e Brito H. F. *Journal of Luminescence*, **2011**, 131, 99.