

FOTOLUMINESCÊNCIA ENVOLVENDO ESTADOS DE TRANSFERÊNCIA DE PRÓTONS INTERMOLECULARES EM COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOSJessica I. M. Santos^{1*}, Georgia B. V. Lima², Wagner M. Faustino³

1. Estudante de IC da Universidade Federal da Paraíba

2. Doutoranda da Universidade Federal da Paraíba

3. Orientador do Departamento de Química - CCEN - UFPB

Resumo:

As propriedades fotoluminescentes de novos complexos de β -dicetonatos de európio, térbio e gadolínio trivalentes com ligantes N-Acil-2-aminopirimidinas foram investigadas. Os mesmos foram caracterizados por análise elementar, titulação complexométrica, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, termogravimetria e espectroscopia molecular por reflectância difusa. A fotoluminescência do íon Eu^{3+} nos complexos foi investigada a partir de espectros de excitação, emissão e curvas de decaimento de luminescência. Todos apresentaram eficiência quântica do estado emissor $^5\text{D}_0$ superior aos correspondentes complexos dicetonatos aquosos, indicando que a substituição das moléculas de água pelas N-Acil-2-aminopirimidinas é uma boa estratégia para gerar compostos altamente luminescentes. Por fim, observou-se a presença de estados transferência de próton entre o ácido acético e a 2-aminopirimidina, em clorofórmio, que podem ser introduzidos nos complexos luminescentes do íon Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Palavras-chave: 2-aminopirimidina; Luminescência; β -dicetonatos.

Apoio financeiro: CNPq/UFPB.

Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: UFPB.

Introdução:

Os íons lantanídeos (Ln^{3+}) possuem propriedades fotoluminescentes que atraem cada vez mais o interesse da comunidade científica, podendo ser aplicados na fabricação de lasers, como materiais luminescentes, em sistemas biológicos atuando como sonda espectroscópica para estudo das funções de biomoléculas, marcadores para ensaios imunológicos, ou ainda como agentes de contraste para exame por Ressonância Magnética Nuclear.

Tais propriedades são possíveis devido à excitação indireta dos íons por meio do mecanismo chamado Efeito Antena. Este consiste em três etapas sequenciais, a saber, a absorção por um ligante orgânico, transferência de energia do ligante para os íons Ln^{3+} e, por último, emissão da luminescência. A eficiência com que o ligante transfere energia para o íon Ln^{3+} depende da natureza química do ligante coordenado.

Os complexos de íons lantanídeos contendo β -dicetonatos como ligantes são bastante estudados, pois formam compostos estáveis e possuem boa capacidade de sensibilização de luminescência. As classes de complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos mais estudadas são aquelas contendo três ligantes β -dicetonatos, nos quais a esfera de coordenação do metal é fechada pela adição de ligantes neutros (amidas, aminas, fosfinóxidos, por exemplo), que dificultam a coordenação de espécies supressoras de luminescência, tais como moléculas do solvente e água.

O objetivo da pesquisa é a investigação das propriedades fotoluminescentes dos complexos de íons lantanídeos com β -dicetonatos. Para este fim, almejou-se em específico:

- Sintetizar derivados N-ácil-2-aminopirimidina que possam atuar como ligantes para íons Ln e possam formar ligações de hidrogênio intermolecular ácidos carboxílicos em meio aprótico.
- Sintetizar complexo do tipo $[\text{Ln}(\beta)_3\text{L}]$, onde β corresponde a uma β -dicetonato (benzoilacetato, dibenzoilmetanoato, benzoiltrifluoroacetato), L corresponde a um dos ligantes sintetizados no item anterior e Ln, aos íons Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} .
- Caracterizar, por espectroscopia de fotoluminescência e medidas de tempos de vida dos estados excitados, os complexos sintetizados.
- Determinação de parâmetros de intensidade, de campo ligante e eficiência quântica de luminescência.
- Construir diagramas de níveis de energia para os complexos investigados, caracterizando nos mesmos o papel dos estados de transferência de próton.

Metodologia:

A primeira parte da pesquisa envolveu a preparação de novos complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{III})(\beta)_3\text{L}]$. Inicialmente, foram sintetizados os cloretos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} por meio do óxido de lantanídeo (Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7) e ácido clorídrico. Em seguida, sintetizou-se os ligantes derivados da 2-aminopirimidina (N-acetil-2-aminopirimidina(NA2APM), N-trifluoroacetil-2-aminopirimidina(NTF2APM), N-benzoil-2-aminopirimidina(NB2APM)).

Os complexos tris-dicetonatos dos íons lantanídeos, $[Ln(\beta\text{-dicetonatos})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, em que β -dicetonatos são os ligantes tenoiltrifluoroacetato (TTA) e benzoilacetato (BZAC), dibenzoilmetanoato (DBM) e benzoiltrifluoroacetato (BTF) foram obtidos pela reação 3:1 entre as β -dicetonas e cloreto de európio. Em seguida, o pH da solução resultante foi ajustado para aproximadamente 5 adicionando-se algumas gotas de uma solução de hidróxido de amônio 0,01 mol/L. Posteriormente, o sistema foi mantido em repouso para evaporação do solvente. Após a evaporação do solvente, observou-se a formação do precipitado nos sistemas contendo os ligantes BZAC e DBM. Porém, os complexos contendo TTA, foram inicialmente obtidos na forma de óleos, sendo necessária a adição de água deionizada para formar o precipitado. Finalmente, os sólidos foram lavados com água, filtrados e secos sob pressão reduzida.

Os complexos dicetonatos de íon lantanídeo trivalente contendo os ligantes 2-(N-acil)pirimidina como ligantes auxiliares foram sintetizados pela reação direta entre as soluções acetônicas dos aqua-complexos e das amidas.

A segunda parte consistiu na caracterização dos complexos sintetizados. As medidas das percentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos complexos foram realizadas utilizando-se um microanalisador CHN do laboratório da USP – São Paulo. E a do lantanídeo por meio de titulações complexométrica com EDTA.

As curvas termogravimétricas (TG) dos complexos foram obtidas utilizando-se um analisador térmico aquecendo no intervalo de 30 a 1000°C. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados no espectrofotômetro FTIR, modelo IRPRESTIGE-21 da Shimadzu, com o uso de pastilhas de KBr como suporte para as amostras. E as curvas termogravimétricas dos complexos foram obtidas utilizando-se um analisador térmico simultâneo DTG-60H, da Shimadzu.

A terceira e última parte objetivou investigar as propriedades fotoluminescentes do íon Eu^{3+} nos complexos a partir dos espectros de excitação, emissão e curvas de decaimento de luminescência. Os espectros de emissão foram registrados à temperatura de 300 K, utilizando-se um espectrofluorímetro FLUOROLOG 3 da HORIBA, com monocromadores duplos SPEX 1692 e uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação e foram registrados em um ângulo de 22,5°, com fendas de 1,0 mm e 0,5 mm nos monocromadores de excitação e emissão, respectivamente.

Resultados e Discussão:

Nas análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho pôde-se observar as principais bandas envolvidas nos estudos entre a coordenação do íon metálico com β -dicetonatos, que são aquelas associadas às frequências de estiramento $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$), $\nu_{ss}(\text{C}=\text{O})$ ($\sim 1400\text{ cm}^{-1}$), $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ (1531 cm^{-1}) e $\nu(\text{O}-\text{Mn}^+)$ ($\sim 450\text{ cm}^{-1}$). Nos complexos hidratados identificou-se uma banda alargada na região de 3500 a 3300 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $\nu(\text{O}-\text{H})$ das moléculas de água ligadas ao centro metálico. Esta não aparece nos espectros de IV dos complexos com os ligantes amidas, comprovando a substituição das moléculas de água pelos ligantes amidas. E, por meio da análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio e dados complexométricos observou-se valores bem próximos dos valores do teórico, podendo-se dizer que os dados corroboram para a estequiometria proposta evidenciando também um grau de pureza satisfatório.

Em todas as curvas TG, as perdas de massa mais significativas foram localizadas no intervalo entre 120 e 490°C, resultado da eliminação dos ligantes com elevado peso molecular. As curvas termogravimétricas dos compostos apresentam eventos mais distintos, com várias etapas sucessivas relacionadas à perda dos ligantes β -dicetonatos e ligantes auxiliares. Em todos os complexos, há uma perda de massa significativa até uma temperatura em torno de 400°C. É importante mencionar a ausência de perda de massa caracterizada pelo patamar que todas as curvas termogravimétricas apresentam na região entre 25°C a 100°C, evidenciando a ausência de moléculas de água coordenadas a primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} .

Nos espectros de reflectância difusa para os complexos investigados neste trabalho mostraram a presença de bandas largas correspondentes às absorções centradas nos ligantes orgânicos que atuam como antenas nos complexos. A semelhança dos espectros dos complexos contendo o íon Eu^{3+} com aqueles que contêm Gd^{3+} ou Tb^{3+} indica a ausência de bandas de transferência de carga de baixa energia que normalmente atuam como supressoras da luminescência nos complexos de Eu^{3+} .

A energia dos estados tripletos (T_1) de menor energia dos ligantes coordenados foram obtidas a partir dos dados de emissão para os complexos de Gd^{3+} . Os espectros de emissão dos complexos sintetizados exibem bandas finas atribuídas às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3, 4$), sendo a transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ($\sim 612\text{ nm}$) a mais intensa. A ausência de bandas largas no intervalo espectral de 420 a 570 nm, oriundas da fosforescência dos ligantes, indica que os processos de transferência de energia intramolecular dos estados tripletos desses ligantes para os níveis emissores do európio foram eficientes.

Em todos os espectros de excitação, observou-se a presença de bandas largas e intensas na região em torno de 280 a 450 nm, correspondentes a transições intraligantes $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ ($\sim 400\text{ nm}$). A presença das

bandas largas evidencia o processo de excitação indireta do íon Eu^{3+} , que ocorre através de uma transferência de energia intramolecular ligante-metal. As bandas referentes às transições intraconfiguracionais ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^{2\text{S}+1}\text{L}_J$ também são observadas; no entanto, suas intensidades são bem inferiores às das referentes às dos ligantes.

As curvas de decaimento da luminescência nos complexos de Eu^{3+} seguiram bons ajustes monoexponenciais. A partir dos parâmetros de intensidade experimental Ω_2 e Ω_4 e dos tempos de vida, as taxas de decaimento radiativas (A_{rad}) e não radiativas (A_{nrad}), assim como a eficiência quântica de luminescência (η) foram determinadas.

A comparação dos complexos contendo os ligantes N-acil-2-aminopirimidinas com os aquosos mostrou que a substituição das moléculas de água por aqueles é uma estratégia eficiente na preparação de complexos altamente luminescentes. Ademais, ensaios preliminares mostraram uma eficiente transferência de prótons intermolecular entre o ácido acético e a 2-aminopirimidina, em clorofórmio, que podem ser explorados nos complexos luminescentes do íon Eu^{3+} e Tb^{3+} , em trabalhos futuros.

Conclusões:

No presente trabalho foram sintetizados e caracterizados novos complexos luminescentes de íons lantanídeos contendo β -dicetonatos e N-acil-2-aminopirimidinas que atuam como antenas sensibilizadoras da luminescência. As análises indicam uma formulação geral para os complexos do tipo $[\text{Ln}(\beta)_3\text{L}]$, onde β corresponde a um β -dicetonato (benzoilacetato, dibenzoilmetanoato, benzoiltrifluoroacetato), L uma N-acil-2-aminopirimidina (N-acetil-2-aminopirimidina, N-trifluoroacetil-2-aminopirimidina e N-benzoil-2-aminopirimidina) e Ln, os íons Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} .

Os espectros de reflectância difusa para os complexos indicaram similaridade para os diferentes íons e a ausência de bandas de transferência de carga para os espectros de Eu^{3+} . A partir dos espectros de emissão dos complexos de Gd^{3+} foram determinados a posição dos estados tripleto doadores de energia dos ligantes que atuam como antena. A partir da espectroscopia de excitação e emissão e medidas de tempos de vida de luminescência foram determinados os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , as taxas de decaimento radiativa e não-radiativa, assim como a eficiência quântica dos complexos de Eu^{3+} . A substituição das moléculas de água pelas N-acil-2-aminopirimidinas mostrou ser uma estratégia eficiente na preparação de complexos altamente luminescentes.

Finalmente, ensaios preliminares mostraram uma eficiente transferência de prótons intermolecular entre o ácido acético e a 2-aminopirimidina em clorofórmio, sugerindo que estados de transferência de próton intermolecular possam ser introduzidos nos complexos luminescentes do íon Eu^{3+} e Tb^{3+} desenvolvidos neste trabalho, motivando estudos posteriores.

Referências bibliográficas

ARMELAO, L.; QUICI, S.; BARIGELLETI, F.; ACCORSI, G.; BOTTARO, G.; CAVAZZINI, M.; TONDELLO, E. **Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo emitting materials**. Coordination Chemistry Reviews, v. 254, n. 5–6, p. 487–505, 2010.

BINNEMANS, K. **Interpretation of europium(III) spectra**. Coordination Chemistry Reviews 295, p. 1–45, 2015.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C.; **Luminescent Materials**, Springer-Verlag : Berlim, 1994.

JUDD, B.R., **Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions**, Phys. Rev., p. 127, 750, 1962.

KRUPA J.C.; **Spectroscopic properties of tetravalent actinide ions in solids**. Inorg. Chim., Acta. 139, p. 223-241, 1987.

MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. **Intensities of 4f-4f transitions in glass materials**. Química Nova, v. 26, p. 889 – 895, 2003.

REKHA, D.; PRIYANKA; CHAHAR, S.; KHATKAR, S.P.; TAXAK, V. B.; BOORA, P. **Judd-Ofelt characterization and energy transfer mechanism of highly luminescent europium(III) complexes with 1-(5-chloro-2-hydroxyphenyl)-1,3-butanedione**. Inorganica Chimica, Acta 471, p. 364–371, 2018.

SILVA, F. R. G.; MENEZES, J. F. S.; ROCHA, G. B.; ALVES, S.; BRITO, H. F.; LONGO, R. L.; MALTA, O. L. **Emission quantum yield of europium (III) mixed complexes with thenoyltrifluoroacetate and some aromatic ligands**. Journal of Alloys and Compounds, p. 303–304, 364-370, 2000.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.

WEISSMAN, S. I. **Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium**. The Journal of Chemical Physics, v. 10, n. 4, p. 214–217, 1942.

WU, J.; XING, Y.; WANG, H.; LIU H.; YANG, M.; YUAN J. **Design of a β -diketonate- Eu^{3+} complex-based time-gated luminescence probe for visualizing mitochondrial singlet oxygen**. New J. Chem., 41, 15187, 2017.