Estudo fotoluminescente do complexo homoléptico cloreto de tris[pirazino(2,3-f)(1,10)fenantrolina]europio(III)

Rafael Augusto Bazzo Garcia* (IC), Filipe M. Cabral (PG), Italo O. Mazali (PQ), Fernando A. Sigoli (PQ)

Resumo

Procurou-se compreender e otimizar a síntese do composto formado a partir do ligante pirazino(2,3-f)(1,10)fenantrolina e do cloreto de európio(III), almejando a formação do complexo homoléptico cloreto de tris[pirazino(2,3-f)(1,10)fenantrolina]europio(III). A partir dessa otimização, estudou-se o complexo formado utilizando espectroscopia de fotoluminescência (EL), análises termogravimétricas (TGA) espectroscopia no infravermelho (FTIR) e espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis).

Palavras-chave:

Complexos, Lantanídeos, Luminescência

Introdução

Complexos de íons lantanídeos(III) são usualmente estudados para diversas aplicações, como imageamento biológico e dispositivos eletroluminescentes.¹ As características luminescentes desses compostos são visadas por serem diferentes das vistas em materiais ditos orgânicos, apresentando longos tempos de vida do estado excitado e linhas finas de emissão pouco sensíveis energeticamente ao ambiente químico do íon.² Como as transições eletrônicas que resultam em fluorescência são proibidas pelas regras de Laporte e spin no íon lantanídeo, é necessária a utilização de ligantes que relaxarão essas regras, além de popular níveis emissores através do efeito antena, no qual o ligante absorve energia na região do UV-Vis e a transfere para o estado emissor do íon lantanídeo não-radiativamente.³ Desta forma, o estudo de um ligante da classe dos tetraazatrifenílenos, a pirazino(2,3-f)(1,10)fenantrolina, como ligante principal em complexos de európio, foi visto como interessante para compreender a estabilidade e as características fotofísicas do complexo formado.

Resultados e Discussão

Método de síntese: 30 mg de pirazino(2,3-f)(1,10)fenantrolina foram solubilizados em 4 mL de metanol a 60°C. Foram adicionados 0,64 mL de solução aquosa de cloreto de európio 0,067 mol L⁻¹. A solução ficou sob agitação por uma hora. Para a obtenção do sólido, o solvente foi evaporado à temperatura ambiente.

A partir da primeira síntese foi obtida a amostra denominada de AM1. Uma análise termogravimétrica com análise térmica diferencial foi realizada para essa amostra (figura 1a) e a estrutura proposta obtida está indicada na figura 1b.

Figura 1. (a) TGA e DTA da amostra AM1. (b) Estrutura proposta a partir da TGA

Foi realizada uma segunda síntese seguindo o mesmo procedimento, entretanto, o espectro de emissão do sólido obtido não correspondia ao obtido para a primeira amostra, então, foram realizadas duas novas sínteses e as soluções destas (amostras AM1.1 e AM1.2) foram analisadas antes da evaporação do solvente. (figura 2)

Figura 2. Espectros de emissão da amostra AM1 realizados em um espectrofluorímetro Fluorolog3 e espectros de emissão das amostras AM1.1 e AM1.2 realizados em um espectrofluorímetro Perkin Elmer LS55

A partir dos espectros obtidos é possível verificar que, em solução, as amostras AM1.1 e AM1.2 correspondem à amostra AM1 no estado sólido.

Conclusões

A partir das análises realizadas observa-se que a pirazino(2,3-f)(1,10)fenantrolina que não reagiu com o cloreto de európio influenciou na estrutura do sólido obtido. Com isso, serão realizadas novas sínteses com o objetivo de formar uma estrutura cristalina para uma análise de DRX de monocristal para a confirmação da estrutura proposta.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, CAPES, INOMAT e Laboratório multiusuário de Espectroscopia Ótica Avançada

¹ MARTINS, T. e ISOLANI, P. Química Nova, v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.

² BINNEMANS K. Coordination Chemistry Reviews 295. 1–45. 2015

³ Peacock, R.D. Structure and Bonding, 22, 83-122. 1975