ESTUDO DOS COMPLEXOS DICLOROQUINOLINATO DE ÍTERBIO(III) E ÉRBIO(III) COMO POSSÍVEIS CANDIDATOS A SENSORES ÓPTICOS DE OXIGÊNIO

Pamela C. Padovani*, Ivo M. Raimundo Jr., Rafael D. L. Gaspar.

Resumo

Os complexos $[\text{Ln}(\text{5,7ClQ})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}^{3+}$ e Er^{3+}) foram sintetizados e avaliados com o objetivo de serem desenvolvidas sondas ópticas de oxigênio. Membranas de poliestireno de diferentes espessuras foram obtidas a partir da técnica de spin-coating contendo o complexo de Yb^{3+} . O complexo de Yb^{3+} em solução apresenta supressão de luminescência no visível e no infravermelho por oxigênio, porém as membranas poliméricas luminescentes não apresentam tal característica.

Palavras-chave:

Oxigênio, Sensores Ópticos, Luminescência.

Introdução

Diversas aplicações necessitam do monitoramento contínuo da concentração de oxigênio, como por exemplo na indústria alimentícia e em análises ambientais. Sensores ópticos de O_2 são dispositivos que apresentam vantagens como rápida resposta, alta sensibilidade e portabilidade. Tais sensores são baseados na supressão de luminescência colisional por oxigênio de uma sonda óptica dispersa ou ancorada em uma matriz polimérica. Diversos compostos podem ser utilizados como sondas ópticas e, dentre eles, os complexos de lantanídeos se destacam pelo alto tempo de vida e por bandas finas de emissão, características que proporcionam maior facilidade instrumental, tornando-os atrativos para o uso em sensores multiparamétricos. Sensores ópticos de O_2 baseados na emissão na região do infravermelho próximo (NIR) tem ganhado interesse devido a janela de transmissão nesta região em tecidos biológicos. Neste sentido, complexos luminescentes de íterbio e érbio tornam-se potenciais candidatos a sondas ópticas para o desenvolvimento de sensores ópticos de O_2 , devido a sua emissão na região NIR. Neste trabalho, estudou-se a luminescência dos complexos $[\text{Ln}(\text{5,7ClQ})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}^{3+}$ e Er^{3+}) em solução e incorporados em membranas poliméricas como sondas ópticas de O_2 .

Resultados e Discussão

O complexo $[\text{Ln}(\text{5,7ClQ})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}^{3+}$ ou Er^{3+}) foi sintetizado pela desprotonação do ligante 5,7-dicloro-8-quinolinol por NH_3 , sob agitação e aquecimento a 50°C por 2 horas. Em seguida, o aquecimento foi interrompido e adicionou-se LnCl_3 à solução contendo o ligante na proporção Ln^{3+} :ligante 1:3. Deixou-se a solução sob agitação a temperatura ambiente por 2 dias, resultando na formação de um precipitado amarelo, que por sua vez foi filtrado e lavado com água. O sólido foi recristalizado com acetonitrila e após 3-4 dias cristais amarelos escuros foram obtidos. Espectro FT-IR do complexo (cm^{-1}): 2928 w, (νCN , CH_3CN), 1594 w, 1595 m, ($\delta\text{C-H}$), 1828 vw, 961 m ($\nu\text{C-Cl}$). Membranas luminescentes foram obtidas por spin coating pela deposição em vidro de uma solução contendo 5,0 mg do complexo de Yb^{3+} e 5,0 g de

poliestireno em 20 mL de THF. Os complexos de Yb^{3+} e Er^{3+} em solução de acetonitrila e o complexo de Yb^{3+} em matriz polimérica apresentaram emissão por volta de 538 nm atribuído a transições eletrônicas do ligante 5,7-dicloro-8-quinolinolato e emissão na região de 1000 nm atribuído a transições intraconfiguracionais $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ do íon Yb^{3+} e $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do íon Er^{3+} . As bandas de emissão do complexo de Yb^{3+} são intensificadas em solução desaerada, possibilitando seu uso como sensor óptico de oxigênio. As membranas luminescentes apresentaram emissão similar ao complexo em solução na região do visível, porém não se observou a emissão em 1000 nm referente a emissão do Yb^{3+} . Esta supressão pode ser ocasionada pelo possível acoplamento vibrônico com grupos C-H do poliestireno. Não foi possível observar supressão por oxigênio na emissão das membranas luminescentes, indicando que a interação do complexo com o poliestireno pode levar a agregação do complexo, prejudicando a supressão da emissão por O_2 .

Figura 1. Espectros de emissão do complexo $[\text{Yb}(\text{5,7ClQ})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ em acetonitrila na região do visível (a) e infravermelho (b).

Conclusão

A síntese dos complexos $[\text{Ln}(\text{5,7ClQ})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ foi realizada com sucesso. Os complexos em solução apresentam emissão característica no visível e no infravermelho próximo, sendo suprimida por O_2 . A agregação do complexo nas membranas poliestireno prejudica a supressão da emissão por O_2 , porém novos estudos serão realizados, com o uso de aditivos na solução polimérica para melhor dispersão do complexo.

Agradecimentos

CNPq e FAPESP

¹ ARTIZZU, Flavia et al, Silica Sol-Gel Incorporating dual-luminescent Yb Quinolinolato Complex: Processing, Emission and Photosensitising Properties of the "Antenna" Ligand, *Dalton Transactions*, v. 41, p. 13147 – 13153, Set. 2012.