

**EMISSÃO QUASE BRANCA DE UM COMPLEXO BINUCLEAR DE
DISPRÓSIO(III) CONTENDO DICARBOXILATOS**Marcelo G. Lahoud*¹, Marian R. Davolos¹, Caio A. S. de Jesus, Regina C. G. Frem¹.¹Instituto de Química de Araraquara – Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araraquara-SP, 14800-900.[*marcelo_lahoud@hotmail.com](mailto:marcelo_lahoud@hotmail.com)**RESUMO**

Este trabalho relata a síntese e a caracterização do complexo inédito $[\text{Dy}_2(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ (dcpz = 3,5-dicarbóxi-pirazolato, suc = succinato). A proposta estrutural deste trabalho pressupõe a formação de um composto binuclear no qual os íons Dy^{3+} estão conectados através dos dois diferentes ligantes orgânicos. Estudos de luminescência foram realizados e revelaram que o composto apresenta uma interessante e não usual emissão próxima ao branco quando excitado na região UV.

Palavras-chave: disprósio; ligantes O-doadores; luminescência.

ABSTRACT

This work reports the synthesis and characterization of the novel $[\text{Dy}_2(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ (dcpz = 3,5-dicarboxypyrazolate, suc = succinate). The structure should probably consist of a binuclear species in which Dy^{3+} ions are linked by two different bridging organic ligands. Luminescent studies were carried out and revealed that the Dy^{3+} complex exhibits a near white emission under UV excitation.

1. Introdução

A busca por novas matérias luminescente vem sendo crescente, matérias estas com alta eficiência, ou seja, que consomem menos energia, que tenha seu tamanho miniaturizado e também emissões em comprimentos de ondas específicos para ser usados nos mais diversos fins como para obter maior pureza de cor em TVs ou na utilização de transporte de dados por cabos de fibras ópticas [1].

Os lantanídeos vem nesse caminho, os quais vem desenvolvendo matérias luminescentes que estão

presente desde tela de computador, nas lâmpadas para iluminação e OLEDs [2].

Estudos fotoluminescentes de complexos de lantanídeos vêm sendo feito com diferentes ligantes orgânicos, uma vez que estes ligantes podem absorver energia em comprimentos de ondas onde os lantanídeos não absorvem ou absorvem pouco e transferir através de efeito antena para o metal emitir, aumentando assim sua eficiência [3].

Dentro desse contexto, reportamos nesse trabalho a síntese, a caracterização e a

fotoluminescência de um complexo inédito de disprósio, de fórmula mínima $[Dy_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$ ($dcpz = 3,5$ -dicarboxipirazolato, $suc = succinato$).

2. Material e Métodos

Os reagentes utilizados no trabalho foram o succinato de sódio (Sigma), o ligante 3,5-dicarbóxi-pirazol (Sigma) e os óxidos de gadolínio(III) (Lumitech) e de disprósio(III) (Lumitech). Estes últimos foram posteriormente transformados nos seus respectivos cloretos hexahidratados através de reações com ácido clorídrico (Merck). A análise elementar foi realizada no analisador Perkin Elmer CHN 2400 (precisão de 0,01%). Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados no espectrofotômetro Nicolet SX-FT Impact 400, na região de $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ (resolução de 4 cm^{-1}) utilizando pastilha de KBr. As medidas de reflectância difusa foram realizadas no espectrofotômetro Cary 5000, utilizando óxido de magnésio como referência. Os espectros de luminescência de excitação e de emissão foram obtidos no espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon Fluorolog FL3-222 equipado com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928 e lâmpada de Xe de 450 W, com a excitação usando o modo front face.

Síntese do complexo

Em um béquer de 100 mL, contendo uma solução de cloreto de európio (0,136 mmol, 52 mg) em 10 mL de água, foi adicionada, gota a gota, uma solução aquosa de succinato de sódio (0,273 mmol, 44 mg). Acrescentou-se, então, ao meio reacional o ligante pirazólico Hdcpz (0,136 mmol, 24 mg), NaOH (0,272 mmol, 0,136 mL de uma solução 2 mol L^{-1}) e 10 mL de água, obtendo uma solução final com pH 5. Deixou-se o sistema em repouso por cinco dias, após os quais um sólido branco foi obtido. O material foi isolado através de filtração a vácuo, lavado com água e seco para armazenamento e posterior análises. Rendimento: 60%. Anal. Calc. para $C_{14}H_{29}Dy_2N_4O_{21.5}$, %: C, 18,23; H, 3,17; N, 6,07; Exp., %: C, 18,39; H, 2,85; N, 6,04.

3. Resultados e Discussão

3.1. Espectroscopia vibracional no IV

O espectro de infravermelho do complexo (ver Figura 1) apresenta uma banda larga entre $2990-3616 \text{ cm}^{-1}$ que está associada aos movimentos vibracionais ν_{OH} , ν_{NH} e ν_{CH} que ocorrem nessa região. A presença dos dois ligantes orgânicos na esfera de coordenação do composto pode ser sugerida pela observação das bandas referentes aos modos vibracionais característicos do grupo carboxilato (ver Tabela 1). Além disso, a diferença entre os valores observados para as frequências de estiramento $\nu_{assim}(COO^-)$ e $\nu_{sim}(COO^-)$ ($\Delta\tilde{\nu}$), quando comparada com os respectivos valores nos ligantes livres, tem sido usada para inferir a cerca do provável modo de coordenação do grupo carboxilato no composto [4]. Sendo assim, o composto apresenta bandas de absorção em 1541 e 1454 cm^{-1} , atribuídas aos modos de estiramento assimétrico e simétrico do grupo succinato, respectivamente, fornecendo um valor de $\Delta\tilde{\nu}$ igual a 87 cm^{-1} , o que sugere coordenação de modo quelante-bidentado para esse ligante [5]. Por outro lado, um valor de $\Delta\tilde{\nu}$ igual a 267 cm^{-1} referente ao 3,5-dicarbóxi-pirazol parece indicar que a coordenação deste ligante deva ter ocorrido de modo em ponte entre os íons Dy^{3+} [4].

Pode-se observar, ainda, no espectro do complexo, uma banda centrada em 812 cm^{-1} atribuída ao modo δ_{OCO^-} do grupo succinato, além de outras duas associadas aos movimentos vibracionais $\nu_{C=O}$ e $\delta_{as}CH + \nu_{anel}$ do ligante pirazólico (1195 e 1019 cm^{-1} , respectivamente) [6].

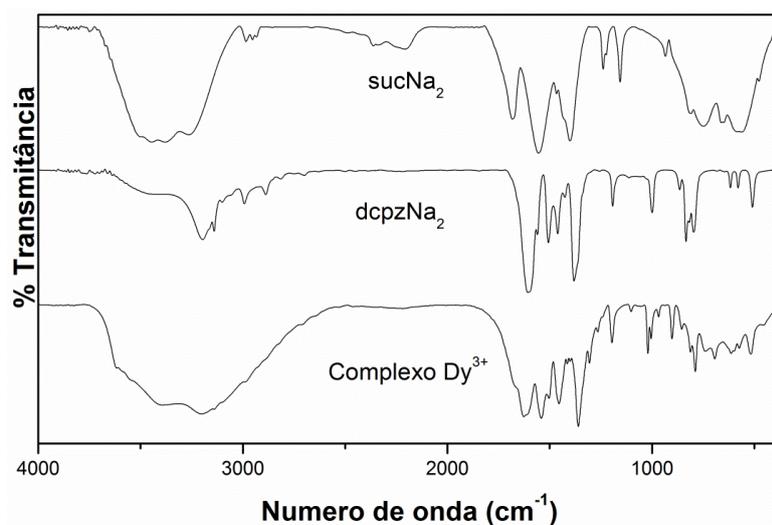


Figura 1. Espectros vibracionais dos ligantes succinato de sódio, 3,5-dicarboxipirazolato de sódio e complexo de Dy^{3+} .

3.2. Proposição estrutural

Os resultados da análise elementar aliados aos estudos espectroscópicos permitem sugerir que deva ter sido formado uma espécie binuclear de disprósio(III), com fórmula mínima $[\text{Dy}_2(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$. A proposição estrutural pressupõe que o composto seja constituído por dois íons Dy^{3+} conectados através de uma molécula de succinato e duas moléculas de 3,5-dicarbóxi-pirazolato. Segundo resultado da espectroscopia vibracional (ver item 3.1) o ligante succinato deve ter se coordenado pelos átomos de oxigênio dos carboxilatos via modo quelante-bidentado. Por outro lado, os dois ligantes 3,5-dicarbóxi-pirazolato podem estar presentes no composto através do modo de coordenação 1:1 polymeric [7].

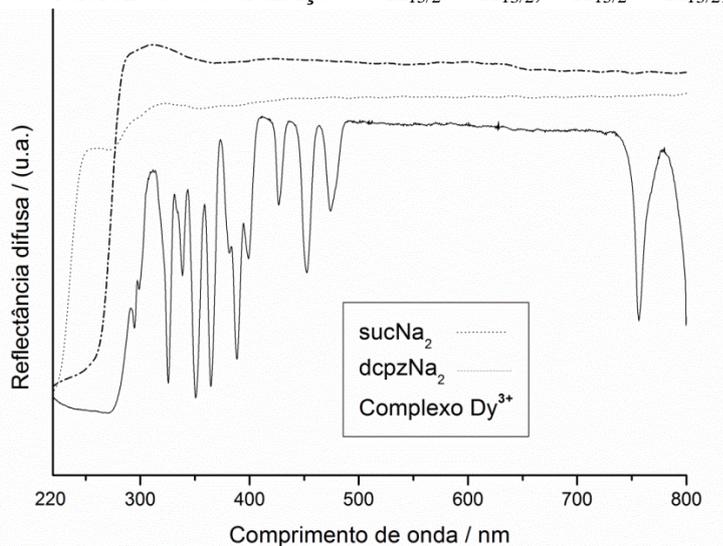
Os outros sítios de coordenação dos centros metálicos no composto devem estar ocupados por quatro moléculas de água (por íon lantanídeo) perfazendo um número de coordenação igual a nove. Acredita-se haver, ainda, moléculas de água ocluídas na estrutura. Coordenação do íon Dy^{3+} através de nove átomos também foi relatada na literatura para um composto binuclear contendo 2-fluorobenzoato e 1,10-fenantrolina como ligantes [8].

3.3. Estudos de espectroscopia eletrônica

Espectroscopia eletrônica de absorção com medida de reflectância difusa (RD)

Os espectros RD do complexo de Dy^{3+} e de seus precursores estão ilustrados na Figura 2. Os espectros dos dois ligantes apresentam banda largas e intensas na região do UV, sendo que o composto de succinato apresenta início de absorção em ~ 240 nm (transição intraligante da carbonila), enquanto que as transições IL do composto pirazólico são observadas a partir de 280 nm. Com relação ao espectro do complexo metálico, são observadas as bandas características dos ligantes e do íon Dy^{3+} . O complexo de Dy^{3+} apresenta uma banda IL larga e intensa, deslocada para região de energia mais baixa (início em ~ 305 nm), resultante provavelmente do enfraquecimento das interações π dos ligantes com a

coordenação ao centro metálico. No entanto, bandas largas nesta região também podem ser referentes à transições de transferência de carga LMCT (N-Dy, em maior energia e O-Dy próxima a 275 nm) [9]. Além disso, bandas de absorção características do íon Dy^{3+} são observados no espectro em 294,5; 299; 325,5; 338,5; 350; 364,6; 388,5; 427; 453, 473; 756; 800 nm referentes às transições ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{13/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{13/2}$,



${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{15/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2} + {}^4\text{G}_{9/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{15/2} + {}^4\text{P}_{7/2}$,
 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{21/2} + {}^4\text{I}_{13/2} + {}^4\text{K}_{17/2} + {}^4\text{F}_{7/2}$,
 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{3/2}$,
 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$, respectivamente.

Figura 2. Espectros de reflectância difusa dos precursores succinato de sódio e 3,5-dicarbóxi-pirazolato e do complexo $[\text{Dy}_2(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$.

Espectroscopia de Luminescência (EL)

Inicialmente, o nível tripleto dos ligantes foi determinado para avaliação da possível ocorrência do efeito antena no composto de disprósio. Para isso, foi registrado a baixa temperatura (~ 77 K) o espectro de emissão do complexo binuclear análogo contendo o íon Gd^{3+} , $[\text{Gd}_2(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ (ver Figura 3).

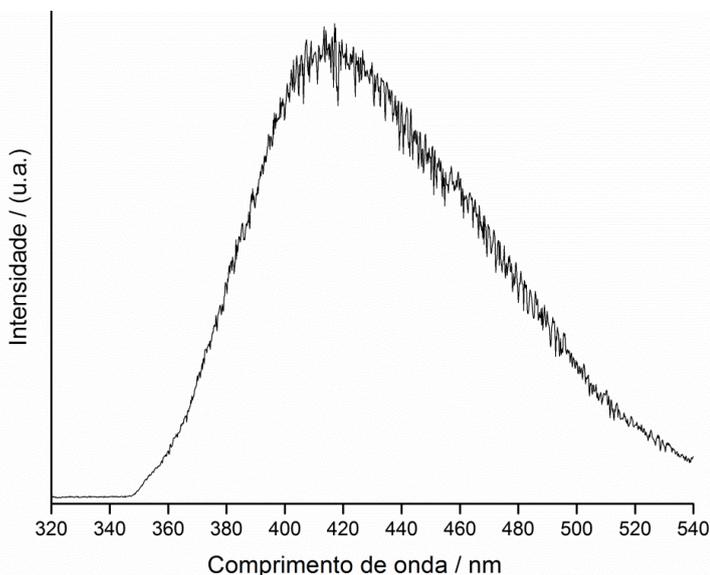


Figura 3: Espectro de emissão ($\lambda_{exc} = 275\text{nm}$) do complexo $[\text{Gd}_2(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ a 77 K.

O tripleto de menor energia do sistema foi determinado pelo baricentro da transição mais intensa no espectro Intensidade versus número de onda (cm^{-1}), sendo que para o complexo de gadolínio, o valor determinado foi de $2,39 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (419 nm). Obtido, então, o valor do tripleto no sistema, foi possível concluir que a combinação dos ligantes pode favorecer a transferência de energia para o íon Dy^{3+} , cujo nível emissor está abaixo do nível tripleto [3].

Portanto, foram obtidos espectros de luminescência (excitação e emissão), no estado sólido do complexo binuclear de Dy^{3+} a temperatura ambiente. O espectro de excitação, com emissão fixada em 572 nm, é mostrado na Figura 4 e apresenta, além de uma banda larga entre 250 e 300 nm, associada às transições intraligante dos ligantes (IL) e transição de transferência de carga dos ligantes para o metal (TCLM), transições f-f do íon Dy^{3+} , que estão atribuídas na própria figura [10,11].

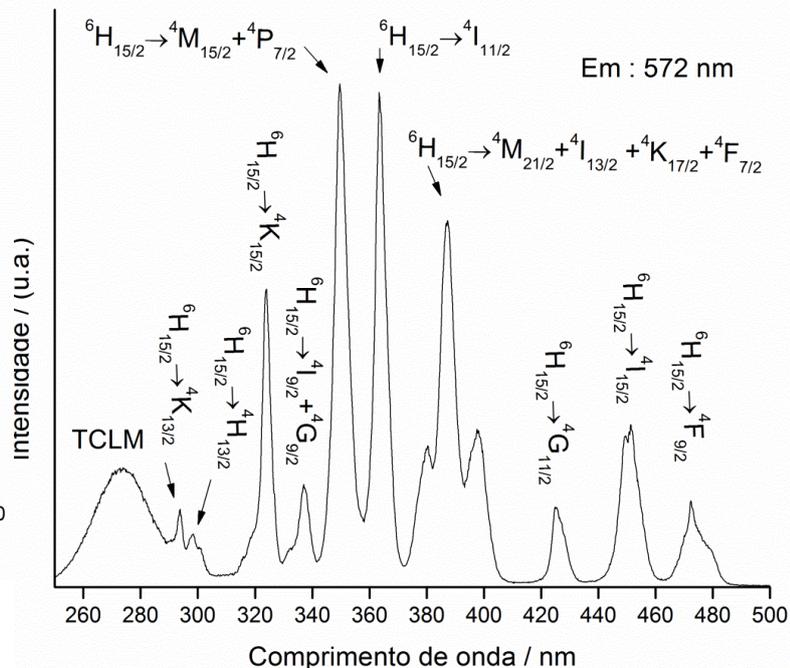


Figura 4: Espectro de excitação ($\lambda_{em} = 572\text{nm}$) do complexo $[\text{Dy}_2(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5}$.

O complexo de Dy^{3+} apresenta um espectro de emissão muito interessante, como pode ser verificado na análise da Figura 5. Nele podem ser observadas bandas nas regiões azul (481 nm), verde (573 nm) e vermelha (658 nm), atribuídas às transições do nível excitado $^4\text{F}_{9/2}$ para os níveis $^6\text{H}_J$ ($J = 15/2, 13/2$ e $11/2$), respectivamente [11].

Cabe destacar que foram também obtidos espectros de emissão para esse composto selecionando diversos outros comprimentos de onda de excitação (472, 450, 425, 397, 387, 380, 363, 349, 337, 324, 298, 293 e 275 nm) tendo sido observado o mesmo perfil quando excitado em 572 nm. Como esperado, os ligantes transferem energia para o metal através do efeito antena [9], uma vez que são observadas as bandas de emissão do íon disprósio quando a excitação ocorre na região correspondente aos diferentes ligantes presentes no composto.

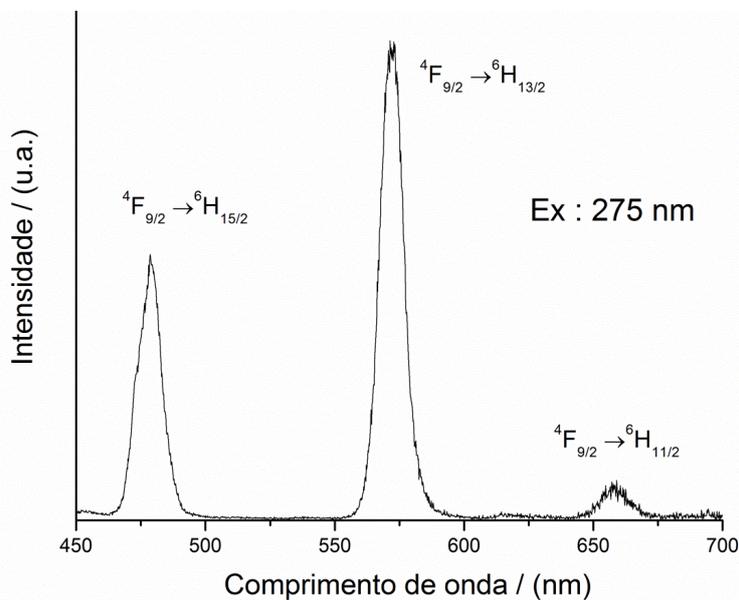


Figura 5. Espectro de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}$) do complexo $[\text{Dy}_2(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5}$.

Faz-se necessário mencionar ainda que as coordenadas x e y da CIE (Comission Internationale L'Eclairage) foram calculadas a partir do espectro de fotoluminescência do complexo de Dy^{3+} . Os valores encontrados ($x = 0,349$, $y = 0,373$) estão localizados na região próxima ao branco, mostrando que o complexo apresenta um grande potencial para diodo emissor de luz branca e outros dispositivos ópticos.

Tabela 1. Principais frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições para os ligantes succinato de sódio, 3,5-dicarboxipirazolato de sódio e complexo de Dy^{3+} .

Compostos	Número de onda (cm^{-1})							
	$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ (<i>sucNa</i> ₂)	$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ (<i>sucNa</i> ₂)	$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ (<i>dcpzNa</i> ₂)	$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ (<i>dcpzNa</i> ₂)	νOH , νNH + νCH	$\nu_{\text{s}}\text{C=O}$ (<i>dcpzNa</i> ₂)	$\delta_{\text{as}}\text{CH} +$ <i>vanel</i>	δOCO (<i>sucNa</i> ₂)
<i>sucNa</i> ₂	1554F	1401F	-	-	3499 - 2990F	-	-	809m
<i>dcpzNa</i> ₂	-	-	1607F	1381F	3196 - 2990 M	1192m	999m	-
Complexo Dy	1541F	1454F	1627F	1360F	3616 - 2990F	1196m	1020m	812m

4. Conclusão

Este trabalho reportou a síntese e a caracterização de um complexo binuclear inédito contendo Dy^{3+} e espaçadores O-doadores ditópicos. O

composto apresenta emissão próxima à região do branco, o que o torna um potencial candidato para a construção de dispositivos OLEDs.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências brasileiras CNPq, CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. Almeida Paz, D. Ananias, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 926–940;
- [2] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 3084-3103.
- [3] P. P. Lima, O. L. Malta, S. Alves Junior, *Quim. Nova*, 28(5) (2005) 805-808.
- [4] G. B. Deacon, R. J. Phillips. *Coord.Chem. Rev.* 33 (1980) 227-250.
- [5] L. S. Lima, F. J. Caires, C. T. Carvalho, A. B. Siqueira, M. Ionashiro. *Termoch.Acta* 501 (2010) 50-54.
- [6] I.Kostova, N. Peica, W. Kiefer, J. Raman *Spectrosc.* 38 (2007) 1-10.
- [7] J. Klingele, S. Dechert, F. Meyer, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 2698-2741.
- [8] X. Li, Z.-Y. Zhang, H.-B. Song, *J. Chem. Crystallogr.* 36 (2006) 99-103.
- [9] N. Sabbatini, M. Guardigl, J. Leh. *Coord. Chem. Rev.* 123 (1993) 201-228.
- [10] Y-C. Li, Y-H. Chang, Y-F. Lin, Y-S. Chang, Y-J. Lin, *J. Alloys Compd.* 439 (2007) 367-375.
- [11] L. F. Marques, M. V. dos Santos, S. J.L. Ribeiro, E. E. Castellano, F. C. Machado, *Polyhedron* 38 (2012) 149-156