

PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DE Eu^{3+} E Tb^{3+} IMOBILIZADOS EM SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA COM β -DICETONAS.

Eduardo José Nassar* e Osvaldo Antonio Serra

Departamento de Química - Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP
Av. Bandeirantes, 3900 - 14040-901 - Ribeirão Preto - SP

Recebido em 14/9/98; aceito em 7/5/99

PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF Eu^{3+} and Tb^{3+} SUPPORTED ON SILICA GEL FUNCTIONALIZED WITH β -DIKETONES. Synthetic procedures, characterization and luminescent properties of Eu^{3+} and Tb^{3+} ions supported on silica gel functionalized with β -diketones are presented. The functionalization with propyl benzoyltrifluoroacetone (BPG), dibenzoylmethane (DBM) and hexafluoroacetone (HPG), leads to new luminescent materials which photophysical properties depend on the group substituent in the β -diketone. These systems were evaluated in terms of luminescence and lifetime of the Eu^{3+} and Tb^{3+} ions. Silica functionalization was confirmed by TGA and Elemental Analysis. The sample contents of ions were from 0,2 to 0,3 % (w/w).

Keywords: luminescence; silica gel; rare earths.

INTRODUÇÃO

A superfície da sílica amorfa é de considerável interesse, do ponto de vista da sua capacidade adsorvente, a natureza química da superfície tem um profundo efeito sobre a propriedade adsorvente, visto que os grupos hidroxilas possuem interações específicas com alguns tipos de moléculas¹. Os grupos hidroxilas da superfície da sílica são sítios ativos para as reações de modificação, cujo principal propósito é a imobilização de grupos organofuncionais. A sílica gel tem sido o principal suporte óxido utilizado para esse fim, sendo os silanos os mais utilizados como agentes modificadores. As reações envolvendo moléculas de organoclorosilano ou organoalcoxissilano com a sílica gel constituem o método mais utilizado para imobilização dos grupos organofuncionais ligados covalentemente à sílica².

A modificação da superfície das sílicas com uma variedade de agentes apresenta numerosa aplicação química³. A imobilização de β -dicetonas na sílica tem sido utilizada na determinação de traços de metais, presentes em baixas concentrações, em amostras de água⁴. A literatura sobre sílica e sílica quimicamente modificada é muito ampla e reflete a importância desses materiais, principalmente em técnicas cromatográficas⁵⁻⁹. As β -dicetonas possuem grande habilidade para se ligarem aos íons de terras raras formando complexos estáveis^{10,11} podendo ainda através do efeito antena transferir energia luminosa absorvida¹²⁻¹⁷.

Neste trabalho foi estudada a funcionalização da sílica propilsilano (SGS) com as β -dicetonas 4,4,4-trifluoro-2,4-butanodiona (bta), 1,3-difenil-1,3-pentanodiona (dbm) e 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanodiona (hfa) representadas na Figura 1, resultando nos materiais BPG, DPG e HPG (Figura 2). As propriedades luminescentes dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} suportados nestes sistemas foram avaliadas através de medidas espectrofluorimétricas e de tempos de vida.

EXPERIMENTAL

A sílica gel (Merck 60, tamanho de partícula 0,063 - 0,2 mm) (50,0 g) é primeiramente ativada a 150°C sob vácuo (~10

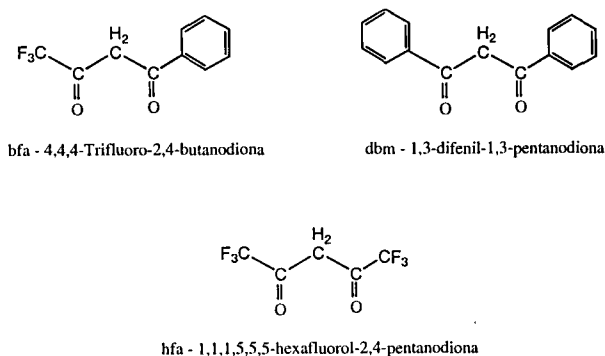


Figura 1. Estruturas das β -dicetonas.

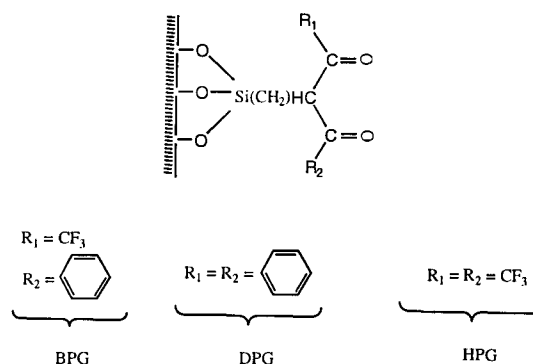


Figura 2. Estruturas das Sílica Gel Funcionalizadas com as β -dicetonas.

mmHg). O 3-cloropropil-trimetoxissilano (Aldrich) (17mL/0,1 mols), em 100 mL de tolueno, foi adicionado à sílica ativada. Esta mistura foi agitada por 24 horas à temperatura de refluxo do tolueno em atmosfera de argônio⁷. A suspensão foi filtrada e lavada com tolueno, etanol e éter etílico e seca a 100°C sob vácuo. Os sais de sódio das β -dicetonas foram preparados pela dissolução de 0,7 g de sódio metálico em 30,0 mL de etanol absoluto sob agitação em atmosfera de argônio, formando o etóxido de sódio. A esta solução foi adicionada a β -dicetona

* email: ejnassar@usp.br

(ex. acetilacetona 3,0g/0,03 mols) e 50,0 mL de éter etílico. A solução foi armazenada a 5°C por uma noite. Filtrou-se a baixa pressão e lavou-se o sólido com éter anidro, que foi a seguir seco a baixa pressão em dessecador¹⁷. As β -dicetonas foram covalentemente ligadas à sílica SGS através da reação de uma solução metanólica do β -dicetonato de sódio com a SGS por 2 horas. A suspensão foi decantada, lavada com metanol e seca a 60°C em estufa por 2 horas. As terras raras foram imobilizadas nas sílicas funcionalizadas através da reação desta com uma solução metanólica 0,02 mol/L do respectivo cloreto. A mistura foi agitada por 30 minutos. O sólido foi lavado com metanol e seco em estufa a 60°C por 1 hora¹⁶. Os espectros de excitação e emissão e as medidas de tempo de vida foram obtidos em um espectrofluorímetro SPEX-FLUOROLOG II conforme descrito anteriormente¹⁹. As análises termogravimétricas foram realizadas em uma termobalança "Thermal Analyst 2100 - TA Instruments SDT 2960 - Simultaneous DTA-TGA", em atmosfera de oxigênio a uma velocidade de aquecimento de 20°C/min até a temperatura de 1000°C. As análises elementares de C e H para as amostras SGS, BPG, DPG e HPG foram obtidas em um aparelho "Elemental Analyser CHN - Perkin Elmer - modelo 2400". As determinações das TR incorporadas à sílica foram efetuadas através do método colorimétrico do arsenazo III²⁰, adaptado em nosso laboratório²¹, através do espectrofotômetro "HP Diode Array 8452A".

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas TG para as amostras SG, SGS, BPG, DPG e HPG são apresentadas na Figura 3, com as respectivas perdas de massa indicadas na Tabela 1. No geral as porcentagens totais das amostras BPG, DPG e HPG diminuíram em relação as amostras anteriores, podendo estar ocorrendo o suporte de um número menor de β -dicetonas na sílica. A Tabela 2 mostra as análises de carbono e hidrogênio para as amostras SGS, BPG, DPG e HPG. Em todas as amostras contendo β -dicetonas observou-se uma diminuição na %C, com relação à sílica gel silanizada SGS, isto também foi observado nas termoanálises com a diminuição na matéria orgânica.

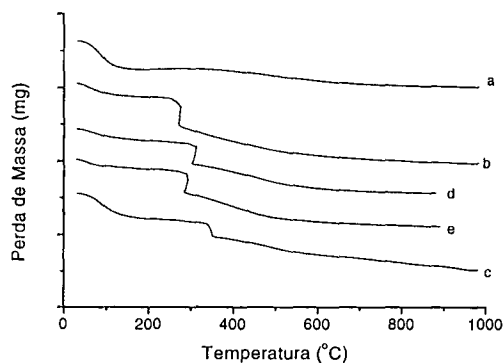


Figura 3. TGA das amostras (a) SG, (b) SGS, (c) BPG, (d) DPG e (e) HPG em atmosfera de O_2 , velocidade de aquecimento de 20°C/min.

Tabela 1. Porcentagem de massa perdida das amostras SG, SGS, BPG, DPG e HPG.

| Amostra | % H_2O ad. | % Mat. Org.+ % $H_2O(OH)$ |
|---------|--------------|---------------------------|
| SG | 3,29 | 2,07 |
| SGS | 1,59 | 8,12 |
| BPG | 3,66 | 5,70 |
| DPG | 1,86 | 6,35 |
| HPG | 1,36 | 7,70 |

Tabela 2. Análise elementar das amostras SGS, BPG, DPG e HPG.

| Amostras | %C | %H |
|----------|------|------|
| SGS | 3,71 | 0,91 |
| BPG | 3,10 | 1,43 |
| DPG | 3,00 | 0,89 |
| HPG | 3,18 | 0,96 |

Nas Figuras 4 e 5 são mostrados os espectros de excitação e emissão do Eu^{3+} e Tb^{3+} na sílica gel funcionalizada com as β -dicetonas bta, dbm e hfa. As porcentagens de Eu^{3+} suportado são: na BPGEu (0,28), DPGEu (0,20) e HPGEu (0, 24%), e as de Tb^{3+} BPGTb (0,20), DPGTb (0,24) e HPGTb (0,21%), obtidos através do método colorimétrico do arsenazo III.

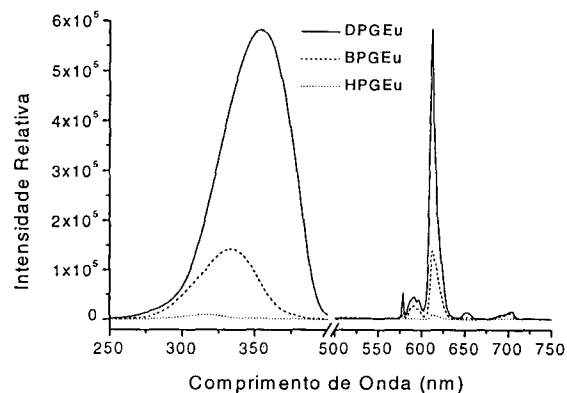


Figura 4. Espectros de excitação e emissão das amostras; BPGEu $\lambda_{em} = 612$ nm e $\lambda_{exc.} = 333$ nm (a), DPGEu $\lambda_{em} = 612$ nm e $\lambda_{exc.} = 355$ nm (b) e HPGEu $\lambda_{em} = 612$ nm e $\lambda_{exc.} = 316$ nm (c), $f_{exc.} = 2,0$ mm, $f_{em.} = 0,5$ mm, $V_{FM} = 950$ V e $T = 25^\circ C$.

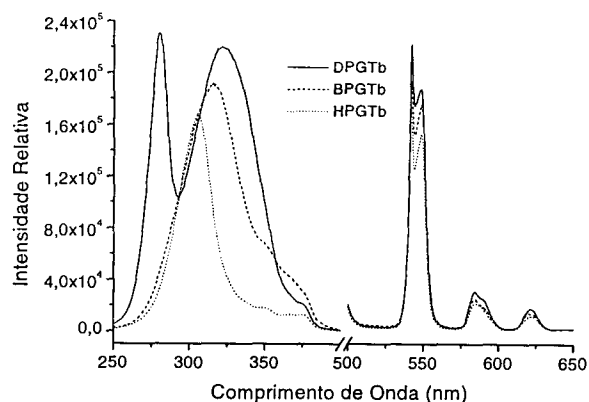


Figura 5. Espectros de excitação e emissão das amostras; BPGTb $\lambda_{em} = 542$ nm e $\lambda_{exc.} = 316$ nm (a), DPGTb $\lambda_{em} = 542$ nm e $\lambda_{exc.} = 280$ nm (b) e HPGTb $\lambda_{em} = 542$ nm e $\lambda_{exc.} = 305$ nm (c), $f_{exc.} = 2,0$ mm, $f_{em.} = 0,5$ mm, $V_{FM} = 950$ V e $T = 25^\circ C$.

Na Tabela 3 são apresentadas os máximos de excitação dos sistema BPG, DPG e HPG contendo Eu^{3+} e Tb^{3+} , obtidos a partir dos espectros de excitação e os máximos de absorção dos agentes modificadores.

Nos sistemas BPG, DPG e HPG foram observadas largas bandas de excitação na região do ultravioleta. Estes máximos de excitação para os sistemas BPGEu, DPGEu, HPGEu e HPGTb foram atribuídos à absorção das próprias β -dicetonas. Os máximos de excitação das amostras DPGTb e BPGTb diferem dos

Tabela 3. Máximos de excitação ($\lambda_{exc.}$) dos sistemas BPG, DPG e HPG contendo Eu^{3+} e Tb^{3+} e os máximos de absorção dos agentes modificadores ($\lambda_{abs.}$).

| | bta | dbm | hfa | BPGEu | DPGEu | HPGEu | BPGTb | DPGTb | HPGTb |
|----------------------|-----|---------|-----|-------|-------|-------|-------|---------|-------|
| $\lambda_{exc.}(nm)$ | - | - | - | 333 | 355 | 316 | 316 | 280/325 | 305 |
| $\lambda_{abs.}(nm)$ | 338 | 240/349 | 305 | - | - | - | - | - | - |

máximos de absorção da bta e dbm, podendo ser atribuídos a um estado de transferência de carga ligante-metal (LMCT). Os espectros de emissão para as amostras apresentaram as bandas características do Eu^{3+} devido às transições do estado excitado 5D_0 para os estados fundamentais 7F_J ($J = 0, 1, 2$ e 3) e do Tb^{3+} apresentando as linhas de emissão $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4$ e 3).

A intensidade de emissão das amostras apresentaram as seguintes ordens:

$$HPGEu < BPGEu < DPGEu$$

$$HPGTb < BPGTb < DPGTb$$

Essas seqüências mostram que os agentes modificadores que possuem grupos fenilas transferem a energia absorvida com maior eficiência para o íon. A DPG possui dois grupos fenilas, a BPG apenas um e a HPG não possui. Outro fator que determina a eficiência dessa transferência está relacionada ao estado tripleto excitado da molécula doadora de energia: hfa 22000 cm^{-1} ; bta 21400 cm^{-1} e dbm 20300 cm^{-1} . Todos os estados tripletos excitados estão localizados acima dos níveis emissores do íons Eu^{3+} e Tb^{3+} 12, 22.

Os tempos de vida da emissão do Eu^{3+} e Tb^{3+} foram calculados com o auxílio de um "software" gráfico, mostrando que a curva de decaimento é biexponencial. A obtenção de dois tempos de vida indica a existência de mais de um sítio emissor para os íons.

As transições não radiativas podem suprimir a luminescência, através de interações vibrônicas da água e dos ligantes, desativando o estado excitado do íon²³. O número de moléculas de água para o íon Eu^{3+} pode ser estimada utilizando-se da fórmula proposta por Horrocks²⁴:

$$q(H_2O) = 1,05 \times (1/\tau_{H_2O} - 1/\tau_{D_2O})$$

onde q é o número de moléculas de H_2O/OH , τ_{H_2O} e τ_{D_2O} são os tempos de vida do Eu^{3+} em H_2O e D_2O em ms, respectivamente. O valor de τ_{D_2O} , que é a velocidade de decaimento radiativo do Eu^{3+} em D_2O , pode ser estimado pela razão da intensidade da emissão dipolo-magnética ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) com a intensidade de emissão total do nível 5D_0 ²⁵, esta é uma aproximação que considera como decaimento não radiativo apenas o realizado através H_2O/OH . A razão entre a área total (I_{total}) das emissões e a áreas das bandas de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (I_{01}) foi determinada a partir dos espectros de emissão das amostras. Os valores de I_{total}/I_{01} variaram de 4 a 7 resultando em valores de $1/\tau_{D_2O} \sim 140 - 250 s^{-1}$, o coeficiente de emissão espontânea^{26, 27} para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é calculado a partir da expressão:

$$A_{01} = 0,31 \times 10^{-11} \eta^3 (\sigma_{0 \rightarrow 1})^3$$

onde, η é o índice de refração médio da sílica (1,435)²⁸, $\sigma_{0 \rightarrow 1}$ é o baricentro dos comprimentos de onda de emissão em cm^{-1}

da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Os valores de $1/\tau_{D_2O}$ considerado por aproximação como τ radiativo são calculados pela expressões:

$$I_{Total}/I_{01} = \tau_{r(01)}/\tau_r$$

$$1/\tau_{r(01)} = A_{01}$$

$$1/\tau_{D_2O} = 1/\tau_r = A_{01} \times I_{total}/I_{01}$$

O número de moléculas de água foi calculado levando-se em consideração apenas os valores obtidos no início do decaimento τ_1 . As transições não radiativas (expressas em número de moléculas q) para o íon Tb^{3+} foram calculadas através da fórmula de Horrocks²⁴:

$$q(H_2O) = 4,2 \times (1/\tau_{H_2O} - 1/\tau_{D_2O})$$

onde $\tau_{D_2O}^{-1}$ foi estimado por Lis em $\sim 0,3 ms^{-1}$ 29. Para os complexos de Tb^{3+} a fórmula de Horrocks com valor constante para $\tau_{D_2O}^{-1}$ mostrou ser inadequada para ligantes com níveis de energia que não promovem a transferência de energia para o íon e até podem atuar em sentido contrário³⁰. O uso do valor determinado por Lis em $\sim 0,300 ms^{-1}$, é praticamente o mesmo que determinado para o Eu^{3+} , utilizando o método de Hazenkamp²⁵ e próximo ao por nós determinado, quando deveria ser cerca de 4 vezes maior. O uso da fórmula de Horrocks sem a determinação na presença de D_2O e/ou DO pode levar, devido às tentativas de determinação indireta de τ intrínscio a resultados pouco confiáveis.

A Tabela 4 mostra o número de moléculas de água, os coeficientes de emissão espontânea da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, os tempos de vida de 5D_0 (transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) e as razões entre as áreas das bandas correspondente as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com relação a $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ para as amostras contendo o íon Eu^{3+} . O número de moléculas de água (q_1 e q_2), indicam que o íon esta coordenado às β -dicetonas e moléculas de água de pelo menos duas maneiras. O aumento da $0 \rightarrow 2/0 \rightarrow 1$ nas amostras DPGEu e HPGEu com relação a BPGEu indica uma diminuição na simetria ao redor do íon. Nas amostras DPGEu e HPGEu o aumento nas intensidades de emissão da $0 \rightarrow 0$ comprova que o Eu^{3+} está presente na superfície da sílica em diferentes ambientes¹¹.

A Tabela 5, mostra os resultados da relação das áreas (R), os tempos de vida (τ_1 e τ_2) com seu respectivos percentuais e o número de moléculas de água (q_1 e q_2) para as amostras contendo o íon Tb^{3+} . Os diferentes valores de (q), indicam a presença de mais de um ambiente de simetria e ainda que a desativação do estado excitado do íon ocorre por mecanismos vibracionais através da água, dos ligantes e também da própria matriz. As amostras BPGTb, DPGTb e HPGTb apresentaram tempos de vida elevados, com relação ao sistema de Eu^{3+} esse

Tabela 4. Número de moléculas de água (q_1 e q_2), os coeficientes de emissão espontânea da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (A_{01}), tempos de vida da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (τ_1 e τ_2) e a razão entre as áreas das bandas $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em relação a $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ para as amostras contendo o íon Eu^{3+} .

| Amostras | $A_{01}(s^{-1})$ | $\tau_{D_2O}(ms^{-1})$ | $\tau_1(ms)(\%)$ | q_1 | $\tau_2(ms)(\%)$ | q_2 | $0 \rightarrow 0/0 \rightarrow 1$ | $0 \rightarrow 2/0 \rightarrow 1$ |
|----------|------------------|------------------------|------------------|-------|------------------|-------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| BPGEu | 44,34 | 3,61 | 0,26(89) | 4 | 0,63(11) | 1 | 0,10 | 5,87 |
| DPGEu | 44,14 | 2,00 | 0,30(85) | 3 | 1,12(15) | 0,4 | 0,26 | 13,66 |
| HPGEu | 44,45 | 4,25 | 0,25(88) | 4 | 1,83(12) | 0,3 | 0,24 | 10,28 |

Tabela 5. Número de moléculas de água (q_1 e q_2), tempos de vida da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (τ_1 e τ_2) e a razão entre as áreas das bandas $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ das amostras em relação a $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ da amostras SGTb (R), para os sistemas contendo o íon Tb^{3+} .

| Amostras | τ_1 (ms)(%) | q_1 | τ_2 (ms)(%) | q_2 | R |
|----------|------------------|-------|------------------|-------|-----|
| BPGTb | 1,06(90) | 3 | 2,26(10) | 0,6 | 0,3 |
| DPGTb | 1,15(87) | 2 | 3,15(13) | 0,1 | 0,3 |
| HPGTb | 1,34(86) | 2 | 4,09(14) | 0,0 | 0,3 |

aumento também pode ser atribuído a um mecanismo diferente de excitação, que possui um longo tempo de excitação. Nos sistemas contendo Tb^{3+} a transferência de energia ocorre a partir dos agentes modificadores.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho conduzem às seguintes conclusões:

- A excitação no sistema dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} deve ocorrer principalmente via agente modificador (Tabela 3).
- A estabilização dos estados tripletes, excitados, dos agentes modificadores pelo átomos de flúor, na bta e hfa, influenciam na transferência de energia.
- Nos sistemas contendo Tb^{3+} , as intensidades de emissão não são afetadas pelos agentes modificadores.

AGRADECIMENTOS

CNPq e FAPESP.

REFERÊNCIAS

- Mitchell, S. A.; *Chem. Ind.* **1966**, 924.
- Moreira, J. C., *Tese de Doutorado*, IQ-UNICAMP, Campinas 1985.
- Waddell, T. G.; Leyden, D. E.; DeBello, M. T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5303.
- Seshadri, T.; Kettrup, A.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1979**, 296, 247.
- Vrancken, K. C.; Van Der Voort, P.; Possemiers, K. and Vansant, E. F.; *J. Coll. Int. Scie.* **1995**, 174, 86.
- Gushikem, Y.; Moreira, J. C.; *J. Coll. Int. Scie.* **1985**, 107, 70.
- Iamamoto, M. S.; Gushikem, Y.; *J. Coll. Int. Scie.* **1989**, 129, 162.
- Iamamoto, Y.; Ciuffi, K. J.; Sacco, H. C.; Prado, C. M. C.; Moraes, M. de; Nascimento, O. R.; *J. Mol. Catal.* **1994**, 88, 167.
- Iamamoto, Y.; Ciuffi, K. J.; Sacco, H. C.; Iwamoto, L. S.; Nascimento, O. R.; Prado, C. M. C.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 116, 405.
- Leyden, E. D.; Luttrell, G. H.; *Anal. Chem.* **1975**, 47, 1612.
- Filipescu, N.; Sager, W. F.; Serafin, F. A.; *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 3324.
- Sager, W. F.; Filipescu, N.; Serafin, F. A.; *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 1092.
- Sabbatini, N.; Guardigli, M.; Manet, I.; Ungaro, R.; Casnati, A.; Ziessel, R.; Ulrich, G.; Asfari, Z.; Lehn, J.-M.; *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 135.
- Serra, O. A.; Rosa, I. L. V.; Medeiros, C. L.; Zaniquelli, M. E. D.; *J. Lumin.* **1994**, 60&61, 112.
- de Sá, G. F.; Silva, F. R. G.; Malta, O. L.; *J. Alloys Comp.* **1994**, 207/208, 457.
- Serra, O. A.; Nassar, E. J.; Zapparolli, G.; Rosa, I. L. V.; *J. Alloys Comp.* **1994**, 207/208, 454.
- Serra, O. A.; Rosa, I. L. V.; Nassar, E. J.; Cardoso, P. C.; *J. Rare Earths* **1995**, 1, 206.
- West, R.; Riley, R.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 5, 295.
- Nassar, E. J.; Serra, O. A.; Souza-Aguiar, E. F.; *Quím. Nova* **1998**, 21, 121.
- Marczenko, Z., In: *Separation and Spectrophotometric Determination of Elements*, John Wiley & Sons Eds., London 1986, p 468.
- Rosa, I. L. V.; Serra, O. A.; Souza-Aguiar, E. F.; *Quím. Nova* **1993**, 16, 85.
- Freeman, J. J.; Crosby, G. A.; *J. Phys. Chem.* **1963**, 67, 2717.
- Sammes, P. G.; Yohioglu, G.; *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 327.
- Horrocks, W. de W.; Sudnick, J. R.; *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 384.
- Hazenkamp, M. F.; Blasse, G.; *Chem. Mater.* **1990**, 2, 105.
- Malta, O L.; Brito, H. F.; Menezes, J. F. S.; e Silva, F. R. G.; Alves, Jr., S.; Farias Jr., F. S.; de Andrade, A V. M.; *J. Lumin.* **1997**, 75, 255.
- Malta, O L.; dos Santos, M. A C.; Thompson, L. C.; Ito, N. K.; *J. Lumin.* **1996**, 69, 77.
- CRC "Handbook of Chemistry and Physics" 52th Edition 1971 - 1972.
- Lis, S.; Choppin, D. R.; *J Alloys Comp.* **1995**, 225, 257.
- Bunzli, J. -C. G., in: G. R. Choppin and J. -C. G. Bunzli, eds. in, "Lanthanides Probes in Life Chemical and Earth Sciences", Elsevier, Amsterdam, 1989; p. 219.