

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, E ESTUDO DE PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS LUMINESCENTES DE FILMES NANOESTRUTURADOS POLIMÉRICOS, DOPADOS COM COMPLEXOS DE TERRAS RARAS PARA APLICAÇÃO EM OLEDs

Gabriel de Souza Hachisu e Maria Claudia França Da Cunha Felinto
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

INTRODUÇÃO

Os íons terras raras (TR) vem sendo amplamente utilizados como fósforos em diversas aplicações, como marcadores ópticos, Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs), sinalizadores, displays etc [1], devido à suas emissões oriundas das transições características dos íons: Eu^{3+} (vermelho), Tb^{3+} (verde), Dy^{3+} (amarelo) e Tm^{3+} (azul). Como os íons TR^{3+} apresentam valores baixos de coeficiente de absorvidade molar ($\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), busca-se a utilização de ligantes coordenados aos íons TR (como β -dicetonatos e óxidos de fosfina) que possuam alta absorvidade no ultravioleta e transferência de energia intramolecular eficiente para o nível emissor da TR^{3+} .

OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo desenvolver métodos de preparação de filmes luminescentes de biopolímeros dopados com complexos de európio e terbio visando à utilização dos mesmos em aplicações biológicas e como material para desenvolver dispositivos OLEDs. O projeto também visa estudar propriedades luminescentes/magnéticas destes materiais visando aplicações posteriores como agentes de fluoroimunoensaio, entregadores de drogas, dispositivos eletro-magnéticos.

METODOLOGIA

SÍNTESE

Na preparação do complexo hidratado, $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, onde acac = acetilacetonato foi utilizado como precursor o cloreto de terbio $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Este composto, de partida, foi

obtido a partir da reação do óxido de terra rara Tb_2O_3 em suspensão aquosa com ácido clorídrico concentrado. A preparação dos cloretos de terras raras, $\text{TRCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é necessária, pois a reação direta do ácido Hacac, com o óxido de Tb é extremamente lenta, além deste óxido ser insolúvel em água, o que dificulta a reação e a posterior separação dos reagentes e produtos. De maneira geral, a síntese dos complexos β -dicetonatos de TR^{3+} , de fórmula geral $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ e $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{TPPO})_2]$ foi baseada nos procedimentos descritos na literatura [2–4], mas com algumas modificações no método de preparação.

Os filmes de PHB e PMMA foram obtidos na forma de filmes flexíveis transparentes pelo método de derramamento [5,6] (Fig 1).

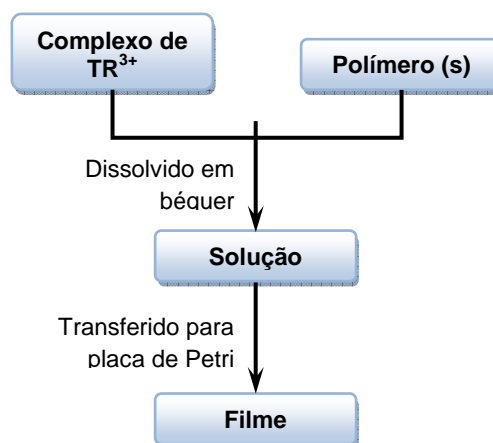


Figura 1 - Fluxograma da preparação dos filmes dopados com complexos de TR^{3+} .

CARACTERIZAÇÃO

Os complexos foram caracterizados por análise elementar do metal, absorção na região do infravermelho, difração de raios-X (método do pó) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Já os filmes foram caracterizados por

espectros de absorção na região do infravermelho, difração de raios-X, MEV, microscopia de força atômica (AFM) e medidas de propriedades luminescentes.

RESULTADOS

Os dados de análise elementar de carbono, e hidrogênio (CH) e da titulação complexométrica concordam com a estequiometria $Tb(acac)_3(H_2O)_3$ e $Tb(acac)_3(tppo)_2$.

Observou-se de forma qualitativa que os filmes de PHB (poli-3-hidroxybutilato) dopados com complexos de terras raras trivalentes são semelhantes ao filme puro quanto à flexibilidade, transparência e elasticidade. Por outro lado, os filmes de PMMA (polimetilmetacrilato) puros ou dopados com complexos de terras raras trivalentes são menos flexíveis e mais transparentes quando comparados àqueles contendo apenas o polímero PHB.

Os espectros de Infravermelho mostraram que os ligantes estão coordenados pelas carbonilas e P=O grupos. Os MEVs mostraram que o complexo é cristalino e os filmes são porosos e homogêneos (FIG 2).

Os AFMs mostraram que as superfícies são homogêneas e nos filmes dopados observa-se a deposição dos cristais do complexo atingindo a espessura de no máximo 500µm.

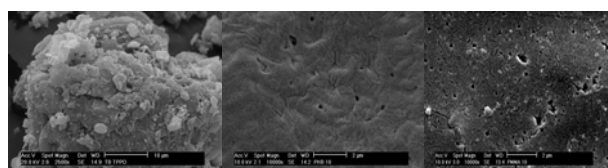


Figura 2 - Micrografias obtidas por MEV dos complexos e dos filmes de PHB e PMMA dopados

Os Espectros de excitação registrados com emissão em ~549nm mostraram bandas do ligante centradas em aproximadamente 312 nm. Já os espectros de emissão exibem bandas oriundas das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-6$) do íon metálico

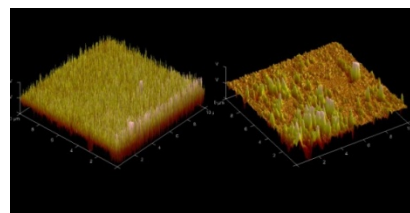


Figura 3 - Microscopias de força atômica dos filmes de PMMA e PMMA dopado

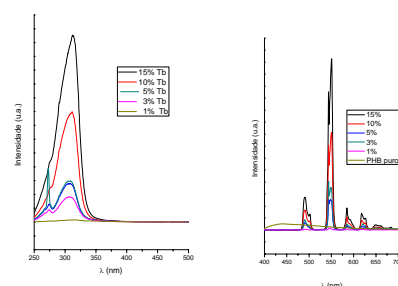


Figura 4 - Espectros de Excitação e emissão dos filmes de PHB

CONCLUSÕES

As propriedades luminescentes, estabilidade térmica e simplicidade da preparação desse complexo fazem dele um material atraente para várias aplicações, tais como fósforos e OLED.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. Stefani, A.D. Maia, E.E.S. Teotonio, M.A.F. Monteiro, M.C.F.C.Felinto, H.F.; Brito. J. of Solid State Chem. 179, 1075-1081 (2006).
- [2] MELBY, L.R.; ABRAMSON, E.; CARIS, J.C.; ROSE, N.J.; J. Am. Chem. Soc., v.86, p.5117-5125, 1964.
- [3] BAUER, H.; BLANC, J.; ROSS, D.L.; J. Am. Chem. Soc., v.86, p.5125-5131, 1964.
- [4] BINNEMANS, K.; LENAERTS, P.; DRIESEN, K.; GORLLER-WALRAND, C. A ; J. Mater. Chem., v.14, p.191-195, 2004.
- [5] PARRA, D.F.; BRITO, H.F.; MATOS, J.D.; DIAS, L.C., J. Appl. Polym. Sci., v.83, p.2716-2726, 2002.
- [6] PARRA, D.F.; MUCCILOLO, A.; BRITO, H.F. J. Appl. Polym. Sci., v.94, p.865-870, 2004.

APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

CNPq e FAPESP