

Obtenção de complexo misto de európio(III) e zinco(II) com o ácido 3-piridinocarboxílico via síntese hidrotérmica

Roberto S. Dochi (PG)*, Marian R. Davolos (PQ), Sergio A. M. de Lima (PQ), Antônio C. Massabni (PQ)

Laboratório de Materiais Luminescentes - Instituto de Química de Araraquara – UNESP – CP 355 CEP 14801-970, Araraquara, SP, Brasil.

*e-mail: robdoch@posgrad.iq.unesp.br

Palavras Chave: hidrotérmica, complexo misto, luminescência.

Introdução

Complexos mistos podem ser obtidos utilizando diferentes metais com ligantes bidentados contendo sítios de coordenação com características distintas segundo a classificação ácido-base de Pearson¹. Os complexos de Eu^{3+} contendo ligantes aromáticos são interessantes devido à alta absorção na região do U.V. e possibilidade de transferência de energia para o centro luminescente. Estudos recentes vem demonstrado que a introdução de um íon metálico secundário nos complexos de Eu^{3+} pode aumentar a intensidade da emissão. Através da síntese hidrotérmica é possível estabelecer condições para que alguns óxidos insolúveis nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) se solubilizem, viabilizando uma rota interessante para obtenção de complexos. O objetivo deste trabalho é a síntese hidrotérmica e caracterização do complexo misto obtido a partir de zinco(II) e európio(III) com ácido 3-piridinocarboxílico (figura1).

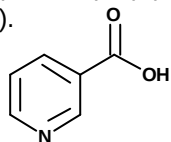


Figura1: Estrutura do ácido 3-piridinocarboxílico ou ácido nicotínico (Hnic).

Inicialmente, os complexos: i) Zn^{2+} e (Hnic) ii) Eu^{3+} e (Hnic) foram obtidos via síntese hidrotérmica com a finalidade de avaliar as tendências de interação ácido-base de Pearson comparando-os com compostos análogos obtidos em síntese convencional^{2,3}.

Resultados e Discussão

Os complexos foram obtidos a partir dos respectivos óxidos e do ácido 3-piridinocarboxílico. As sínteses hidrotérmicas ocorreram em ampola *pyrex*® lacrada, a qual foi inserida em autoclave. Efetuou-se tratamento térmico a 140°C por 18 horas. Com base na análise elementar de C, H, N pode-se inferir as estequiometrias dos complexos, $\text{Zn}(\text{Hnic})_2(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Eu}(\text{nic})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, e $\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{nic})_3(\text{Hnic})_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Analisando os espectros de FT-IR é possível observar que todos complexos apresentam moléculas de água coordenadas ao íon metálico. As bandas referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo carboxilato evidenciaram a coordenação bidentada no complexo de európio e também no complexo misto.

Há indícios de que, no complexo misto, o zinco tenha se coordenado ao ligante através do nitrogênio. O complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico apresenta estiramentos semelhantes aos citados na literatura². As medidas de luminescência dos complexos contendo európio foram realizadas em temperatura do nitrogênio líquido (~77K). No espectro de excitação ($\lambda_{\text{em}}=612$ nm) há uma banda larga na região de 280 nm, referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel aromático do ligante. Nos espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}}=280$ e 394 nm) são observadas linhas referentes às transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$. A presença da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ como pico único indica que há pelo menos um sítio de simetria não centrossimétrico. Além disso, o desdobramento da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em cinco componentes permite inferir que o complexo misto pertence ao grupo pontual C_n , C_{nv} , C_s ou C_1 .

Conclusões

A síntese hidrotermica é um método viável para a síntese dos complexos simples e mistos de zinco e európio. A análise elementar e os espectros vibracionais na região do IV evidenciam a formação do complexo misto, com o Zn^{2+} coordenando-se ao nitrogênio e o Eu^{3+} ao oxigênio do grupo carboxilato. Os espectros de luminescência permitem concluir que ocorre transferência de energia do ligante para o íon Eu^{3+} .

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro. RSD agradece ao CNPq pela bolsa concedida.

¹Pearson, R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533.

²Vargova, S.; Zeleňák, V.; Císarová, I.; Györyová, K.; *Termochim. Acta*, **2004**, 423, 149.

³Zolin, V.; Puntus, L.; Kudryashova, V.; Tsaryuk, V.; Legendziewicz, J.; Gawryszewska, P.; Szostak, R.; *J. Alloys Compd.*, **2002**, 341, 376.