

Síntese hidrotérmica do difenilfosfinato de lantânio dopado com európio

Denise R. Ropero*(IC), Cristina S. Francisco(PG), Edson M. Abreu(PG), Elizabeth B. Stucchi(PQ)
drropero@yahoo.com.br

Departamento de Química Geral e Inorgânica – Instituto de Química – UNESP – Rua Francisco Degni, s/nº - Quitandinha – CEP 14801-970 – Araraquara-SP.

Palavras Chave: hidrotérmica, európio, difenilfosfinato, luminescência.

Introdução

A síntese solvo(hidro)térmica dos compostos de coordenação baseados em lantanídeos vem crescendo nas últimas décadas [1]. Controlando as condições termodinâmicas (T e P) da reação química em sistemas fechados, há a possibilidade de formação de monocristais destes complexos ser bem sucedida. Deste modo, a determinação da estrutura cristalina se torna mais plausível e confiável para comparar com outras técnicas como espectroscopia de luminescência (distinção de sítios cristalográficos). Os objetivos deste trabalho são: estudar as propriedades morfológicas e estruturais dos difenilfosfinato de lantânio nominalmente puro e dopado com dez por cento em mol de európio. Estes foram obtidos pela precipitação a 40 °C através das misturas de soluções aquosas de difenilfosfinato de potássio e de cloretos de lantanídeos (La^{3+} e Eu^{3+}). No caso da síntese hidrotérmica, os reagentes (em um dos casos, o cloreto foi substituído por óxido) foram misturados em uma ampola de vidro selada e reagiram a 140°C por 20 horas em uma autoclave. Ambas sínteses foram projetadas em quantidades estequiométricas de 3 mol do ligante para 1 mol do íon lantanídeo. As caracterizações dos compostos obtidos foram feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV), Difratometria de Raios-X (DRX) para pó e Espectroscopia de Luminescência.

Resultados e Discussão

Observou-se para síntese hidrotérmica que no MEV houve formação tanto de partículas em formato de bastões (tamanhos não definidos) quanto de aglomerados. O IV indicou a formação do complexo, mas mostrou que no produto final havia espécies do ligante. Por DRX, houve o aparecimento de novas distâncias interplanares, estas eram de espécies do ligante e do óxido. No caso do método de precipitação, foi observado no MEV a morfologia de aglomerados. O IV e o DRX indicaram o que já foi descrito [2]. Pela Espectroscopia de Luminescência, observou-se no espectro de excitação uma banda larga a 273 nm referente ao ligante, e outras bandas finas em 392 e 465 nm referentes ao íon Eu^{3+} , e uma

transição a 440 nm, sendo atribuída ao acoplamento vibrônico da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em 465 nm e da vibração de estiramento PO (1150 cm^{-1}) do IV. Os espectros de emissão (Figura 1) exibem as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1-4}$ do íon európio, dando ênfase para uma mistura de sítios (o íon central estando em sítios ou fase cristalográficas com e sem centro de inversão), que dependem do λ de excitação. O não aparecimento da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ pode inferir que os lantanídeos estejam em alta simetria. Quando excitado no ligante a 273 nm, observa-se uma tendência de favorecimento de sítios sem centro de simetria. A excitação direta nas bandas do íon európio (392 e 465 nm), favorece sítios com centro de simetria. Comparando-se os mesmos λ de excitação em métodos diferentes, observou-se que há aumento na contribuição dos sítios sem centro de inversão.

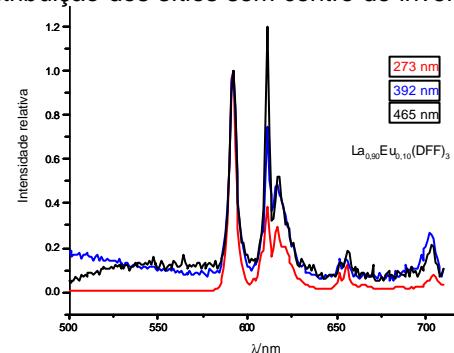


Figura 1. Espectros de emissão do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$

Conclusões

Não houve formação de monocristais, mas a síntese hidrotérmica alterou a morfologia dos compostos obtidos e aumentou o favorecimento de sítios sem centro de simetria.

Agradecimentos

CAPES e Fundunesp.

¹Pan, L.; Huang, X. Y.; Wu, Y. G. e Zheng, W. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 527.

² Abreu, E.M; Stucchi, E.B. In: 26^a Reunião Anual do SBQ, **2003**, p- QI118.