

# Propriedades luminescentes de complexos entre európio (III) e cucurbit[6]urilas

Paulo Cesar de Sousa Filho\* (IC), Ariane Corrêa Marques (IC), Osvaldo Antonio Serra (PQ) e Grégoire Jean-François Demets (PQ) (\*pcsfilho@aluno.ffclrp.usp.br)

Departamento de Química – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo Av. Bandeirantes, 3900 – CEP 14040-901 – Ribeirão Preto, SP.

Palavras Chave: Cucurbiturilas, Complexos macrocíclicos, Luminescência, Európio, Terras Raras.

## Introdução

As cucurbiturilas (cb[n]) são macrociclos compostos por n unidades glicolúricas (Fig. 1). Sua estrutura é altamente rígida, simétrica e, ao contrário de outros macrociclos (calix[n]arenos, ciclodextrinas, éteres-coroa), apresenta uma grande cavidade apolar e grupos carbonílicos orientados para fora dessas cavidades<sup>1</sup>. A Química de Coordenação das cucurbiturilas tem sido alvo de diversos estudos recentes; nesse sentido, esse trabalho visou à síntese de complexos entre cb[6] e  $\text{Eu}^{3+}$ , cujas propriedades luminescentes únicas fornecem várias informações sobre a natureza desses novos compostos.

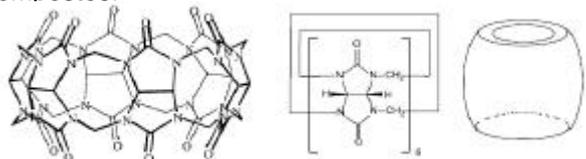


Figura 1. Estrutura da cucurbit[6]urila<sup>2,3</sup>.

## Resultados e Discussão

Os complexos foram obtidos através da reação entre cb[6] e soluções  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Eu}(\text{NO}_3)_3$  (cb[6]: $\text{Eu}^{3+}$ =1:25), em meio aquoso e meio de DMF:EtOH (1:1). As composições aproximadas dos complexos (determinadas por TGA e titulação complexométrica) são  $\text{Eu}_2\text{cb}[6](\text{NO}_3)_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Eu}_6\text{cb}[6](\text{NO}_3)_{18}$ . A coordenação da cb[6] com o  $\text{Eu}^{3+}$  é evidenciada pelos espectros de IV, em que a banda de estiramento C=O se desdobra em duas componentes e é deslocada para menores energias. Os espectros de excitação apresentam, em ambos os casos, somente bandas relativas a transições *f-f* do íon  $\text{Eu}^{3+}$  ( $^5\text{D}_J$ ,  $^5\text{G}_J$ ,  $^5\text{H}_J$ ,  $^5\text{L}_J$ ?  $^7\text{F}_0$ ), indicando que a banda de transferência de carga ligante-metal ocorre somente em energias superiores a  $40.000 \text{ cm}^{-1}$ . Nos espectros de emissão (Fig. 2), observa-se a predominância das transições  $^5\text{D}_0$ ?  $^7\text{F}_2$  sobre as  $^5\text{D}_0$ ?  $^7\text{F}_1$ , o que mostra que o  $\text{Eu}^{3+}$  ocupa sítios sem centro de inversão e de baixa simetria ( $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_{2v}$ ). No complexo hidratado, observam-se duas componentes na transição  $^5\text{D}_0$ ?  $^7\text{F}_0$  e quatro componentes na  $^5\text{D}_0$ ?  $^7\text{F}_1$ , o que mostra que há dois sítios de coordenação distintos. No complexo anidro,

em que a transição  $^5\text{D}_0$ ?  $^7\text{F}_0$  também possui dois desdobramentos, o aparecimento de bandas estreitas é resultado da ausência de osciladores vibracionais OH, bem como da alta rigidez estrutural conferida pela presença da cb[6]. Os tempos de vida e eficiências quânticas revelam que, nos dois casos mecanismos de decaimentos não-radiativos são predominantes. Pela equação de Horrocks<sup>4</sup>, o número médio de águas coordenadas ao  $\text{Eu}^{3+}$  é aproximadamente 3.

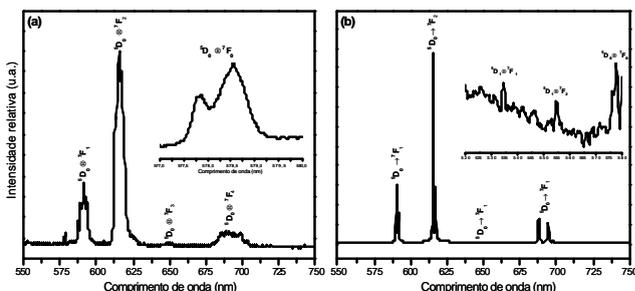


Figura 2. Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{ex}}=394 \text{ nm}$ , 77 K) dos complexos (a) hidratado; (b) anidro.

Tabela 1. Tempos de vida, taxas de decaimento radiativo e não-radiativo e eficiências quânticas ( $\beta_{\text{D}_0}$ ) do íon  $\text{Eu}^{3+}$  nos complexos sintetizados

	t (ms)	$A_{\text{RAD}} (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{NRAD}} (\text{s}^{-1})$	F (%)
<b>Eucb[6].xH<sub>2</sub>O</b>	0,38	302	2329	11
<b>Eucb[6]</b>	1,05	230	722	24

## Conclusões

Complexos luminescentes entre  $\text{Eu}^{3+}$  e cb[6] foram sintetizados e algumas características das possíveis estruturas assumidas e dos sítios de coordenação ocupados foram observadas. Estudos futuros compreenderão uma avaliação mais aprofundada das propriedades estruturais e da aplicabilidade desses compostos em dispositivos supramoleculares luminescentes.

## Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPESP.

<sup>1</sup> Demets, G. J.-F.; *Quim. Nova.* **2007**, 30, 1313.

<sup>2</sup> Samsonenko, D. G. et. al.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2380.

<sup>3</sup> Buschmann, H.-J. *et. al.*; *Inorg. Chem. Comm.* **2003**, 6, 531.

<sup>4</sup> Supkowski, R. M; Horrocks, W. D; *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 340, 44.