

Estudo da fotoluminescência de um complexo polimérico de Eu(III) com ácido tiofeno-2-carboxílico

Flávia Cagnin^{1*} (PG), Marian Rosaly Davolos¹ (PQ), Eduardo Ernesto Castellano² (PQ)

flaviacg@iq.unesp.br

¹UNESP - Instituto de Química - Laboratório de Materiais Luminescentes - Rua Francisco Degni, s/n, bairro Quitandinha, CEP 14800-900, Araraquara - SP, ²USP - Instituto de Física de São Carlos, Av. Trabalhador São-carlense, 400, CEP 13566-590, São Carlos - SP

Palavras Chave: Luminescência, complexos poliméricos, ácido tiofeno-2-carboxílico

Introdução

O fenômeno da luminescência tem atraído a atenção desde os tempos antigos e o interesse pela obtenção de materiais luminescentes vem aumentando dia a dia. Os íons de lantanídeos trivalentes apresentam propriedades ópticas fascinantes e as primeiras aplicações industriais desses elementos estão relacionadas com tais propriedades¹. Os complexos de Eu(III) despertam interesse por apresentarem bandas finas características de emissão na região do vermelho, no espectro eletromagnético. Neste trabalho é descrita a síntese de um complexo de Eu(III) utilizando o ácido tiofeno-2-carboxílico e sua caracterização através de análise termogravimétrica, espectroscopias vibracional na região do infravermelho e eletrônica de fotoluminescência e por análise cristalográfica.

Resultados e Discussão

O complexo de Eu(III) com ácido tiofeno 2-carboxílico foi preparado pela reação de $4,0 \times 10^{-4}$ mol do ligante solubilizado em 10,0 mL de água destilada a quente, em pH controlado (pH = 5,0). Após a completa solubilização do ligante, foram adicionados 5,0 mL de uma solução $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ ($1,0 \times 10^{-4}$ mol). A mistura ficou em agitação por 4 horas. Houve o aparecimento de alguns cristais incolores luminescentes organizados na forma de esferulitas. O complexo é insolúvel em água, etanol e metanol, pouco solúvel em dimetil sulfoxido e solúvel em acetona. De acordo com os resultados obtidos pela titulação do íon európio com edta, a composição é $1\text{Eu}^{3+} : 4\text{L}^-$, sendo possível propor a fórmula molecular $\text{H}^+[\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\text{S})_4]^-$, já que a reação se dá em pH levemente ácido. Pela análise dos espectros vibracionais, pode-se sugerir que a coordenação se dá pelo grupo carboxilato, que, absorve fortemente em 1685 cm^{-1} no ligante e 1590 cm^{-1} no complexo e mais fracamente em 1455 e 1341 cm^{-1} (ligante e complexo). Estas bandas são atribuídas respectivamente, aos estiramentos assimétricos e simétricos do grupo carboxilato e estão separadas por um $\Delta = 249 \text{ cm}^{-1}$, valor menor que a separação dos estiramentos assimétricos e simétricos do carboxilato respectivamente presente no ligante não coordenado ($\Delta=330 \text{ cm}^{-1}$). A

32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

coordenação pode ser bidentada ou formando quelato ou através de ponte sugerindo que o complexo pode ser polimérico. Há o desaparecimento da banda referente ao modo vibracional da ligação C-O, presente no ligante em 1285 cm^{-1} . Os resultados da análise termogravimétrica permitem confirmar a composição química proposta anteriormente.

Tabela 1. Perdas de massas e atribuições

Complexo	Temperaturas (°C)	Perda de Massa, %		
		Etapas	Calc.	Exp.
$\text{H}^+[\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\text{S})_4]^-$	100	$\Delta m=0.5x\text{H}_2\text{O}$	1,34	1,20
	130-800	Ligante	61,70	60,28
	900	Resíduo	37,70	38,64

Nas medidas de fotoluminescência (PL) foi possível observar nos espectros de emissão com $\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$, as bandas referentes às principais transições eletrônicas do íon Eu(III). O aparecimento da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (578 nm) mesmo que em baixa intensidade, indica que o complexo apresenta pelo menos um sítio sem centro de inversão, fato confirmado pelas diferenças de intensidade entre as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (585 a 605 nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (611 a 622 nm), sendo esta última de maior intensidade. O aparecimento da banda referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (687 a 703 nm) com intensidade relativamente alta, indica que existem centros luminescentes próximos, outro indicativo de um complexo polimérico. Foi possível obter as coordenadas de cromaticidade CIE para o complexo indicando uma alta pureza de cor. A estrutura do complexo foi determinada através de raios-x de monocristal, confirmando que a coordenação se dá pelos átomos de oxigênio do carboxilato em ponte e que o complexo se trata de um polímero.

Conclusões

Com base nos resultados, é possível confirmar que a coordenação do metal ao ligante se dá pelo grupo carboxílico em ponte. Os resultados de PL indicam que o complexo apresenta pelo menos um sítio sem centro inversão, e baixa simetria ao redor do íon emissor, informações confirmadas pela análise cristalográfica.

Agradecimentos

As autoras FC e MRD agradecem à FAPESP pela bolsa concedida a FC.

¹ Bunzli, J. C. G.; Comby S.; Chauvin A. S.; Vandevyver, C. D.B.; *J. Rare Earths*, **2007**, 25, 257-274