

Síntese e caracterização espectroscópica de complexos de íons terras raras com o ligante acetoacetanilida

Ernesto R. Souza(PG)*, Cecília H. F. Zulato(IC), Ítalo O. Mazali(PQ), Fernando A. Sigoli(PQ)

Laboratório de Materiais Funcionais- LMF - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CEP 13083-970, Campinas, SP.

* E-mail: ernsouza@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: fotoluminescência, íons terras raras, acetoacetanilida, β -dicetonas.

Introdução

Complexos com propriedades fotoluminescentes vêm sendo desenvolvidos para aplicações tais como marcação óptica e camadas emissoras em displays¹. Os complexos com íons terras raras ($TR^{3+} = Eu^{3+}, Gd^{3+}$ e Tb^{3+}) com o ligante acetoacetanilida (aaa) descritos neste trabalho apresentam emissão na região do visível, uma boa estabilidade térmica e elevada solubilidade em solventes orgânicos. Os complexos foram obtidos através da dissolução de 1,5 mmol de ligante Haaa em 10 mL de água, seguida da adição de 1,5 mmol de NaOH para a desprotonação do ligante. A seguir foram adicionados 0,5 mmol de $TRCl_3$. Os complexos são formados imediatamente na forma de um sólido branco em suspensão. Os sólidos foram filtrados e secos sob vácuo.

Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios X dos complexos $[TR(aaa)_3(H_2O)]$ apresentam picos de difração com intensidades extremamente baixas, evidenciando a baixa cristalinidade dos complexos. As curvas termogravimétricas dos complexos apresentam quatro eventos de perda de massa. O primeiro, até 150 °C, corresponde à perda da molécula de água coordena ao íon central. Os três eventos seguintes, centrados em cerca de 200, 300 e 530 °C, correspondem à gradativa decomposição do ligante, formando o resíduo final de Eu_2O_3 , Gd_2O_3 ou Tb_4O_7 . O espectro de absorção na região do infravermelho mostra que as bandas de estiramento simétrico e assimétrico das carbonilas no espectro do ligante Haaa (1725 e 1660 cm^{-1} , respectivamente) sofrem um deslocamento para menores energias quando o ligante está coordenado ao metal no complexo (1641 e 1523 cm^{-1} no caso do complexo $[Eu(aaa)_3(H_2O)]$). Isto evidencia a coordenação do ligante ao íon metálico através do grupo β -dicetonato, levando à formação de um anel quasi aromático. Outra observação é sobre a banda intensa em cerca de 3350 cm^{-1} nos espectros dos complexos, que encobre os picos de estiramento atribuídos às ligações C-H e N-H, observados entre 3290 e 2910 cm^{-1} no espectro do ligante Haaa. O espectro de emissão do complexo $[Gd(aaa)_3(H_2O)]$

34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

apresenta uma banda de fosforescência com máximo em 415 nm. O início da banda de fosforescência aponta que a energia do estado tripleto do ligante no complexo é de aproximadamente 26.400 cm^{-1} . Já o espectro de excitação deste complexo mostra duas bandas principais, com máximos em 275 e 360 nm. O espectro de excitação do complexo $[Eu(aaa)_3(H_2O)]$ apresenta as mesmas bandas de excitação do ligante que o complexo análogo de gadolínio, mas em intensidade menor que as bandas de excitação características do íon Eu^{3+} . Já o espectro de emissão deste complexo apresenta as bandas desdobradas em picos, o que indica que o íon emissor se encontra em sítios de simetria bem definidos. Em contrapartida, a curva de decaimento da luminescência mostra que há dois tempos de vida de emissão distintos, de valores 0,09 e 0,29 ms. A presença de pelo menos dois sítios para o íon Eu^{3+} é confirmada pela presença de quatro picos na banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, ao invés de apenas três. Os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 para este complexo são iguais a $11,3 \cdot 10^{-20} cm^2$ e $7,8 \cdot 10^{-20} cm^2$, respectivamente, e a eficiência quântica foi de 19%. O complexo $[Tb(aaa)_3(H_2O)]$ apresenta uma banda de excitação bastante intensa com máximo em cerca de 330 nm. No espectro de emissão são observadas as bandas de emissão $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-0}$, mas não se observa a banda de emissão do ligante, o que evidencia a eficiente transferência de energia ligante-metal para este sistema.

Conclusões

Foi possível estudar suas propriedades fotoluminescentes e determinar os parâmetros de intensidade, tempo de vida da luminescência e calcular a eficiência quântica da emissão dos complexos $[TR(aaa)_3(H_2O)]$. Os espectros de absorção na região do infravermelho indicam o modo de coordenação do ligante no complexo e as curvas termogravimétricas esclareceram a estequiometria do complexo.

Agradecimentos

Capes, FAPESP CNPq e INOMAT

¹ Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C. Chem. Soc. Rev. 2005, 34, 1048–1077.