

## Substituição de ligantes aqua por fenantrolina e dimetilformamida em complexos carboxilatos de terras raras

Ernesto R. Souza(PG)\*, Jorge H.S.K. Monteiro(PG), Cecilia 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: complexos terras raras, carboxilatos, substituição de ligantes aqua, fotoluminescência.

### Introdução

A eliminação de rotas de supressão de luminescência em complexos contendo íons terras raras tem por objetivo melhorar a eficiência da luminescência<sup>1</sup>. No presente trabalho são apresentados estudos sobre a eliminação das rotas supressoras em complexos de terras raras com o ligante p-aminobenzoato de sódio (aba<sup>-</sup>), [TR(aba)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)] (TR<sup>3+</sup>= Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup>). Os complexos precursores [TR(aba)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)] foram preparados através da adição de TRCl<sub>3</sub> a uma mistura de ácido p-aminobenzoico (Haba) e de NaOH em 25 mL de uma mistura água:etanol na proporção 1:1. Após algumas horas de agitação o complexo precipitado foi filtrado, lavado e seco. Para preparação dos complexos [TR(aba)<sub>3</sub>(phen)], 0,5 mmol do complexo precursor [TR(aba)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)] foram suspensos em 30 mL de metanol. A seguir adicionou-se 0,5 mmol de fenantrolina (phen). A mistura foi mantida em agitação e aquecimento brando por algumas horas. Em seguida o sólido foi filtrado, lavado com etanol e seco sob vácuo. Os complexos [TR(aba)<sub>3</sub>(dmf)<sub>2</sub>] foram sintetizados dissolvendo-se 0,5 mmol de [TR(aba)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)] em 20 mL de N,N dimetilformamida (dmf). Após algumas horas de agitação e aquecimento brando surgiu um precipitado, que foi filtrado e lavado a frio com dmf.

### Resultados e Discussão

Os espectros de absorção no infravermelho do complexo [TR(aba)<sub>3</sub>(dmf)<sub>2</sub>] apresenta banda em 1660 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento C=O da amida, e os espectros dos complexos [TR(aba)<sub>3</sub>(phen)], apresentam a banda em 450 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento da ligação N-TR<sup>3+</sup>. As curvas termogravimétricas mostram que todos os complexos apresentam perda de massa devida à decomposição do ligante aba<sup>-</sup> em dois eventos entre 300 e 400 °C. Os complexos [TR(aba)<sub>3</sub>(phen)] apresentam ainda mais dois eventos de perda de massa entre 200 e 300 °C relativos à decomposição do ligante phen, e os complexos [TR(aba)<sub>3</sub>(dmf)<sub>2</sub>] apresentam perda de massa relativa ao ligante dmf por volta de 100 °C. O espectro de excitação do complexo [Gd(aba)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)] apresenta uma banda

atribuída à excitação do ligante em 330 nm. O espectro de emissão do complexo exibe a banda de fosforescência com máximo em 430 nm. As bandas de excitação e de emissão dos ligantes são visíveis nos complexos [Gd(aba)<sub>3</sub>(phen)] e [Gd(aba)<sub>3</sub>(dmf)<sub>2</sub>]. Os complexos [Eu(aba)<sub>3</sub>(phen)] e [Eu(aba)<sub>3</sub>(dmf)<sub>2</sub>] apresentam bandas de excitação mais intensas se comparados com o espectro do complexo precursor [Eu(aba)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]. Os espectros de emissão também mostram diferenças significativas nos desdobramentos das bandas de emissão do íon Eu<sup>3+</sup>. O tempo de meia-vida da luminescência do complexo [Eu(aba)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)] é de 0,13 ms, enquanto que para os complexos [Eu(aba)<sub>3</sub>(phen)] e [Eu(aba)<sub>3</sub>(dmf)<sub>2</sub>] é de 0,55 ms. O aumento considerável do tempo de vida da emissão dos complexos substituídos é explicado pela ausência de osciladores O-H que suprimem a luminescência. Por esse mesmo motivo que a eficiência quântica dos complexos substituídos aumenta para cerca de 38%, enquanto que a eficiência para o complexo precursor é de 23%. Os complexos [Tb(aba)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)], [Tb(aba)<sub>3</sub>(phen)] e [Tb(aba)<sub>3</sub>(dmf)<sub>2</sub>] também apresentam diferenças em seus espectros de emissão devido a mudanças nos perfis das bandas de emissão do íon Tb<sup>3+</sup> em cada caso, mas em todos os casos a banda de emissão dos ligantes não é observada, evidenciando a boa transferência de energia ligante-metal. Os espectros de excitação dos três complexos apresentam as bandas características dos ligantes, e numa intensidade muito maior do que as transições do íon metálico.

### Conclusões

As análises realizadas permitiram concluir que os ligantes aqua na primeira esfera de coordenação dos complexos [Eu(aba)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)] foram efetivamente substituídos pelos ligantes phen e dmf.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes, FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro.

<sup>1</sup> Xuehui, Z.; Zhongliang, X.; Hanhui, Z.; Xuehui Z.; Suian, Z.; Fei, L. *J. Rare Earths*. 2009, 368-371.