

## Influência dos substituintes na posição para do ácido benzóico na luminescência de complexos de európio(III).

Jorge H. S. K. Monteiro\*(PG), Elias B. Santos(PG), Rafael D.L. Gaspar(PG), 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: jorge.monteiro@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: luminescência, európio(III), complexos, transferência de energia, ácidos carboxílicos.

### Introdução

Os íons lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+}$ ) podem exibir transições intraconfiguracionais f-f com fóton de energia característico em função do íon lantanídeo. Porém, a proibição destas transições impostas pelas regras de Laporte (que só permite transições entre configurações de paridades opostas) e de spin (que só permite transições entre estados de mesma multiplicidade) faz com que haja baixa intensidade de emissão. Quando complexados a ligantes orgânicos bons absorvedores de energia no UV, há um aumento na eficiência de emissão do íon lantanídeo associado a processos de transferência de energia ligante  $\rightarrow \text{Ln}^{3+}$ . Este trabalho tem como objetivos: (i) síntese dos complexos  $[\text{Ln}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  onde  $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{L} =$  ácido *p*-fluorobenzoico (4-fba) ou ácido *p*-clorobenzoico (4-cba) ou ácido *p*-bromobenzoico (4-bba) ou ácido *p*-iodobenzoico (4-iba) e (ii) determinação dos parâmetros de intensidade dos complexos de európio(III).

### Resultados e Discussão

Para obtenção dos complexos  $[\text{Ln}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , foi adicionado solução do sal de sódio dos ligantes a uma solução de  $\text{LnCl}_3$  na proporção 1:3 ( $\text{Ln}^{3+}:\text{L}$ ). A solução foi mantida em agitação e aquecimento de 80°C por 20 min. em etanol, seguida da adição de água e mantida a agitação por mais 90 min. O produto formado foi lavado com etanol quente e posteriormente armazenado em dessecador contendo sílica gel. Os resultados obtidos por titulação complexométrica foram (calc/exp):  $[\text{Eu}(4\text{-fba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ : (25,1/24,5),  $[\text{Gd}(4\text{-fba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (25,6/25,4);  $[\text{Eu}(4\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (23,2/22,9);  $[\text{Gd}(4\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (23,8/23,3);  $[\text{Eu}(4\text{-bba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (19,3/18,8);  $[\text{Gd}(4\text{-bba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (19,8/19,7);  $[\text{Eu}(4\text{-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (16,4/16,6);  $[\text{Gd}(4\text{-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (16,8/16,7). Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos complexos apresentam dois valores para  $\Delta\nu$  [ $\Delta\nu = \nu_{\text{ass}}(\text{CO}_2) - \nu_s(\text{CO}_2)$ ] comparado ao sal de sódio dos ligantes livres. Os dois valores de  $\Delta\nu$ , são menores em relação ao ligante o que indica que a coordenação do ácido se dá por dois modos: bidentado do tipo ponte e bidentado do tipo quelato. A energia do estado tripleto obtida pelo espectro de emissão dos

complexos de gadolínio a ~77 K é de 23666; 24711; 22389 e 21498  $\text{cm}^{-1}$ , para L = 4-fba, 4-cba, 4-bba ou 4-iba, respectivamente. Os espectros de excitação dos complexos de európio apresentam bandas largas, atribuídas às transições do ligante e bandas finas atribuídas a transições do európio. Os espectros de emissão a ~77 K apresentam as transições características do íon európio(III)  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 0; 1; 2; 3$  e 4). O grau de covalência, da ligação metal-ligante, pode ser estimado a partir da energia da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ . Para os complexos contendo 4-fba, 4-cba, 4-bba e 4-iba a energia desta transição é de 17281,5; 17240,4; 17245,7 e 17254,9  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Portanto é possível concluir que o ligante 4-cba é capaz de estabelecer uma maior covalência enquanto que o ligante 4-fba a menor. A maior covalência pode estar associada ao forte efeito ressonante do par de elétrons do cloro conjugado com o anel aromático<sup>2</sup>. Foram determinados, a partir do espectro de emissão, os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ). O tempo de vida do estado emissor ( $\tau$ ) foi utilizado para cálculo do coeficiente de emissão total ( $A_{\text{tot}}$ ) e a eficiência quântica ( $\eta$ ) foi calculada através da relação:  $A_{\text{rad}}/A_{\text{nrad}}$ , todos os valores estão mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Valores dos parâmetros de intensidade ( $\Omega_\lambda / 10^{-20} \text{ cm}^2$ ),  $A_{\text{rad}}$ , tempo de vida de emissão ( $\tau / \text{ms}$ ), e eficiência de emissão ( $\eta / \%$ ) dos complexos.

Complexos	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$A_{\text{rad}}$	$\tau$	$\eta$
$[\text{Eu}(4\text{-fba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	10.4	9.0	496	0.46	22.8
$[\text{Eu}(4\text{-cba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	13.4	15.4	695	0.17	11.8
$[\text{Eu}(4\text{-bba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	13.5	8.5	579	0.29	16.6
$[\text{Eu}(4\text{-iba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	8.9	8.4	441	0.14	5.8

### Conclusões

Os complexos foram sintetizados e tiveram seus parâmetros de luminescência determinados. É possível notar que o substituinte exerce forte influência na covalência, energia do tripleto e simetria local.

### Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPESP e INOMAT.

<sup>1</sup> Frei, K.; Horrocks Jr, W. DeW.. *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 229, 1-2, 383.

<sup>2</sup> Solomons, T. W. G. *Química Orgânica*. 6ª ed. v. I, Rio de Janeiro: LTC, 1996.