

Substituição dos ligantes aqua do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ pelo ligante p-aminobenzoato.

Cecília H. F. Zulato(IC)*, Nathalia M. Carneiro(PG), Ernesto R. Souza(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: ceciliazulato@gmail.com

Palavras Chave: fotoluminescência, íons terras raras, complexos, β -dicetona.

Introdução

Alguns complexos β -dicetonatos de terras raras são conhecidos por sua elevada luminescência. Entre eles se sobressai o complexo diaquatris(tenoiltrifluoroacetato)europio(III), $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, que apresenta elevada luminescência de cor vermelha. No entanto, as moléculas de água coordenadas ao íon Eu^{3+} suprimem a luminescência graças aos osciladores O-H. Por isso, a substituição destes ligantes pelo ácido p-aminobenzoico (Haba) visa eliminar estas rotas de supressão e preparar um complexo funcionalizado com o grupo amina que poderá ser utilizado em reações futuras.

Resultados e Discussão

O complexo precursor $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ foi preparado a partir da dissolução de 6 mmol de Htta em 25 mL de etanol, com 6 mmol de NaOH. A seguir foram adicionados 2 mmol de EuCl_3 . Após agitação e aquecimento adicionou-se 100 mL de água para precipitação do complexo, que foi então filtrado, lavado com água e seco. Para a síntese do complexo $\text{Na}[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aba})]$, o Haba foi dissolvido em etanol contendo NaOH. A mistura foi colocada em refluxo, e em seguida adicionou-se o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Após 30 horas de reação a solução foi evaporada e o sólido restante foi recolhido, lavado e seco. O espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $\text{Na}[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aba})]$ mostra as bandas de absorção atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico das ligações C=O (1607 e 1540 cm^{-1} , respectivamente). Uma banda em 622 cm^{-1} aparece no espectro do complexo substituído, e é atribuída à formação da ligação O- Eu^{3+} a partir do grupo carboxilato do ligante aba^- . Na região de 3000 a 3500 cm^{-1} , o complexo modificado apresenta uma banda fraca atribuída ao estiramento O-H, em contraponto com o espectro do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, que apresenta uma banda intensa nesta região. Isto indica que ainda há moléculas de água na estrutura do complexo $\text{Na}[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aba})]$, mas que provavelmente formam ligação de hidrogênio com os grupos NH_2 do ligante aba^- e não estão mais coordenadas ao íon Eu^{3+} . A curva termogravimétrica do complexo precursor

$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ apresenta três eventos principais de perda de massa, em torno de 100, 270 e 520 °C. A perda de água ocorre em duas etapas, 84 e 102 °C. A decomposição do ligante ocorre nas duas etapas seguintes, gerando um resíduo de Eu_2O_3 . A curva termogravimétrica do complexo substituído $\text{Na}[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aba})]$ apresenta quatro eventos de perda de massa. O primeiro corresponde a uma perda suave de massa devido à água contida na estrutura. Os eventos centrados em 300, 420 e 575°C correspondem às decomposições dos ligantes tta (1ª decomposição), aba e tta (2ª decomposição), respectivamente, de acordo com as curvas dos complexos precursores. O espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ apresenta uma banda bastante intensa com máximo em cerca de 390 nm, que também aparece no espectro de excitação do complexo $\text{Na}[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aba})]$. As bandas de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ são caracteristicamente finas e desdobradas em picos, mas o espectro do complexo $\text{Na}[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aba})]$ apresenta as bandas de emissão do íon Eu^{3+} alargadas e não mais desdobradas em picos, o que indica que os íons metálicos neste complexo se situam em sítios de simetria distorcidos. Por outro lado, as curvas de decaimento das emissões dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $\text{Na}[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aba})]$ evidenciam que ambos apresentam apenas um único tempo de vida, de valores 0,26 e 0,25 ms, respectivamente, e as eficiências quânticas apresentaram valores iguais a 29 e 26%, mas ambos os valores se encontram dentro do erro experimental.

Conclusões

Os dados de espectroscopia no infravermelho, termoanálise e fotoluminescência mostram evidências de que as moléculas de água coordenadas ao íon Eu^{3+} foram efetivamente substituídas pelo ligante aba^- . A eficiência quântica e o tempo de vida das emissões dos complexos são praticamente as mesmas.

Agradecimentos

Capex, FAPESP CNPq e INOMAT