

Luminescência e estrutura de complexo de manganês(II) hexa e tetracoordenado: $[\text{Mn}(\text{dppmo})_3][\text{MnCl}_4]$.

Daniel F. Leite^{1*} (IC), Marian R. Davolos¹ (PQ), Jorge H. S. K. Monteiro¹ (PG), Robert A. Burrow² (PQ), Juliano R. M. Vicenti² (PG).

¹Instituto de Química, UNESP - Univ Estadual Paulista, Campus de Araraquara, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Laboratório de Materiais Luminescentes.

²Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, Departamento de Química, Campus Camobi, 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil.

*e-mail: daniel-dfl@iq.unesp.br

Palavras Chave: complexos, luminescência, estrutura cristalina.

Introdução

Compostos de coordenação luminescentes apresentam interesses tanto acadêmicos quanto tecnológicos. Ligantes orgânicos contendo anéis aromáticos em geral aumentam a absorvidade molar de complexos luminescentes e também a faixa espectral de excitação, porque absorvem energia luminosa e podem transferir para o íon metálico. Dentre os variados ligantes destacam-se a classe dos fosfinóxidos. Esta classe de ligantes possui vantagens, tais como: estabilidade da ligação C-P=O, sítio de coordenação através do átomo de oxigênio e alta estabilidade. Escolheu-se o bis(difenilfosfínóxido)metano (dppmo), como ligante por ser um bom absorvedor na região do UV, coordenar-se de forma bidentada do tipo quelato, o que confere uma maior estabilidade físico-química, e ainda poder coordenar-se com geometrias variadas.^[1] Portanto os objetivos deste trabalho são: (i) Síntese do complexo; (ii) determinação da estrutura cristalina através da difração de raios X do monocristal e (iii) estudo da luminescência do complexo.

Resultados e Discussão

Para a síntese do complexo preparou-se duas soluções etanólicas, uma de cloreto de manganês (II) e outra do ligante dppmo. A solução do ligante dppmo foi adicionada a solução do metal lentamente sob agitação e aquecimento (~70°C) na proporção molar 1:1,5 (metal:ligante). O composto formado foi posteriormente analisado por: espectroscopia vibracional de absorção na região do IV, titulação complexométrica com EDTA, análise elementar, difratometria de raios X de monocristal e espectroscopia de luminescência. A coordenação do metal pelo ligante é confirmada pelo deslocamento, para menores números de onda, da banda referente ao estiramento P=O. A estequiometria proposta é confirmada pela análise elementar e titulação complexométrica com EDTA. A análise de difratometria de raios X de monocristal apresenta a

estrutura contendo dois íons complexos, um catiônico octaédrico e um aniônico tetraédrico, conforme indicado na figura 1. A luminescência ocorre na região do vermelho com banda larga característica de compostos octaédricos. A excitação pode ser feita tanto através do ligante como do Mn^{2+} , figura 2.

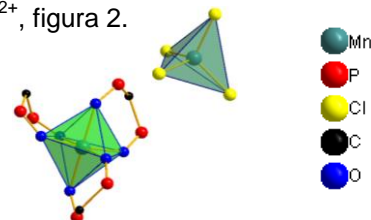


Figura 1. Estrutura do composto $[\text{Mn}(\text{dppmo})_3][\text{MnCl}_4]$ obtido por difratometria de raios X de monocristal.

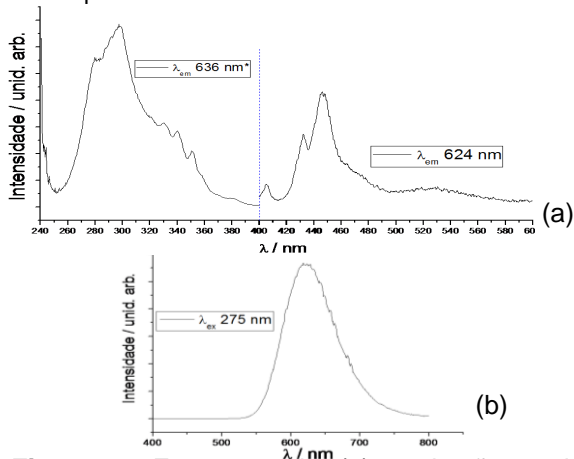


Figura 2. Espectros de (a) excitação e de (b) emissão do composto $[\text{Mn}(\text{dppmo})_3][\text{MnCl}_4]$ (*~77 K).

Conclusões

O composto apresenta geometria peculiar, ao conformar-se tanto tetraédrica quanto octaédricamente, o que garante estabilidade química. No entanto, evidencia-se apenas a luminescência referente ao cátion octaédrico, independente da excitação.

Agradecimentos

DFL agradece a bolsa IC do CNPq.

¹ Lees, A. M. J., Platt, A. W. G., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 4673.