

Caracterização estrutural e espectroscópica de complexos mercaptopropionato de terras raras

Ernesto R. Souza(PG)*, Cecília H. F. Zulato (IC), Italo 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, complexos terras raras, ácido mercaptopropiônico.

Introdução

Polímeros de coordenação são estruturas uni, bi ou tridimensionais formadas por cadeias de complexos. São estudados, entre outros motivos, devido à sua variedade de estruturas espaciais, e podem ser sintetizados, entre outras técnicas, por via hidrotérmica/solvotérmica ou pela simples adição dos reagentes.

Visando a funcionalização destes sistemas para serem ligados a nanopartículas de prata metálica, três polímeros de coordenação inéditos foram preparados com o ligante mercaptopropionato e íons terras raras (TR). Suas estruturas foram determinadas e a luminescência estudada. A uma solução aquosa equimolar de ácido mercaptopropiônico (Hmpa) com hidróxido de sódio foi adicionada uma solução de cada um dos cloretos de európio, gadolínio e térbio, TRCl_3 . Os complexos $[\text{TR}(\text{mpa})_3(\text{H}_2\text{O})]$ começam a cristalizar um dia depois, e os cristais foram recolhidos depois de algumas semanas.

Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios X de pó dos três complexos $[\text{TR}(\text{mpa})_3(\text{H}_2\text{O})]$ mostram que estes são isomórficos e que apresentam boa cristalinidade, indicada pela alta intensidade dos sinais de difração. As curvas termogravimétricas apresentam o mesmo perfil para os três complexos. O primeiro evento de perda de massa ocorre entre 55 e 110 °C é endotérmico e pode ser atribuído à perda da molécula de água coordenada ao íon TR^{3+} . Os espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos apresentam duas bandas nítidas e finas em 2565 e 2552 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento S-H dos ligantes, que se orientam em direções opostas alternadamente nas cadeias. A diferença de energia entre os estiramentos do grupo carboxilato dos complexos, comparadas com os valores obtidos no espectro do sal (Namba), indicam que nos complexos os ligantes se coordenam na forma de ponte e ao íon TR^{3+} . Os espectros de excitação e de emissão do complexo de gadolínio não exibe nenhuma banda de excitação ou de emissão, além da banda de transferência de carga, centrada em 245 nm. Estes dados confirmam que

os estados excitados dos ligantes apresentam energia muito alta, pois não apresenta delocalização de elétrons (além do grupo carboxilato), que poderia diminuir a energia destes estados para a região espectral analisada. O espectro de emissão do complexo de Tb^{3+} apresenta todas as transições oriundas do nível emissor $^5\text{D}_4$, quando excitado na transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_6$ do íon. O espectro de excitação do complexo de Eu^{3+} apresenta apenas as transições do íon Eu^{3+} , pois não há transições oriundas do ligante na região espectral de 250 a 600 nm, como mostrado pelos espectros do complexo com o íon Gd^{3+} . O espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{mpa})_3(\text{H}_2\text{O})]$ apresenta as transições bastante finas, o que é condizente com a elevada cristalinidade do complexo. A difratometria de monocristal do complexo revelou que o número de coordenação do íon Eu^{3+} é igual a nove, e que sua simetria é de um prisma trigonal triencapuzado, fazendo com que o íon Eu^{3+} esteja localizado em um sítio D_{3h} ligeiramente distorcido, simetria que é condizente com os desdobramentos das bandas de emissão. A cada íon $\text{Eu}(\text{III})$ estão coordenados uma molécula de água, dois grupos carboxilato ligados tipo quelato e quatro grupos carboxilato tipo ponte bidentada. O tempo de vida da emissão do íon Eu^{3+} é consideravelmente elevado (0,80 ms), em função da natureza polimérica do complexo.

Conclusões

Os complexos de európio(III) e de térbio(III) com o ligante mercaptopropionato apresentam boa intensidade luminescente devido à excitação direta do íon emissor. A difratometria de monocristal do complexo de $\text{Eu}(\text{III})$ mostrou que o íon central apresenta número de coordenação igual a nove e simetria pontual pertencente ao grupo pontual D_{3h} -distorcido. Os complexos formam polímeros de coordenação unidimensionais. O padrão dos picos de emissão é coerente com simetria ao redor do íon $\text{Eu}(\text{III})$.

Agradecimentos

Capes, FAPESP CNPq, INOMAT e LMEOA.