

Estudo das propriedades luminescentes dos complexos de Eu^{3+} e Gd^{3+} com o ligante ácido tianafteno-2-carboxílico

Frederico D. Jafellici¹ (IC), Flávia Cagnin¹ (PG), Elizabeth B. Stucchi¹ (PQ)
*ra2100088@grad.iq.unesp.br

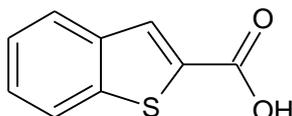
¹Unesp – Univ. Estadual Paulista, Campus de Araraquara, Instituto de Química, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Laboratório de Materiais Luminescentes, Araraquara – SP.

Palavras Chave: Luminescência, Európio, Gadolínio, ácido tianafteno-2-carboxílico, complexo

Introdução

Os íons lantanídeos possuem baixos coeficientes de absorvidade molar devido à blindagem dos orbitais $4f$ pelos orbitais mais externos $6s^2 5p^6$, em transições eletrônicas entre os níveis $4f-4f$ com bandas de emissão finas e conseqüentemente monocromáticas [1]. Uma forma de contornar esse problema é coordenar tais íons à ligantes orgânicos que apresentam altos coeficientes de absorvidade molar, absorvendo energia UV vis e transferindo-a para o íon Ln^{3+} , por um processo conhecido por efeito antena [1]. Com interesse em explorar as propriedades luminescentes, o ácido tianafteno-2-carboxílico (figura 1) apresenta-se como um excelente candidato, pois o anel benzênico combinado ao grupo tiofênico deve favorecer a absorção da radiação ultravioleta, contribuindo significativamente com o aumento da luminescência. A síntese dos complexos de Gd^{3+} e Eu^{3+} foram realizadas a partir dos respectivos cloretos de lantanídeos, em meio etanólico, fazendo-se reagir com o ácido tianafteno-2-carboxílico através de gotejamento lento, sob agitação e pH na faixa de 4,5 a 5,0. Os complexos foram caracterizados através de quantificação de íons Ln^{3+} por titulação com edta, difração de raios X (XRD), espectroscopia vibracional no infravermelho (FT-IR), espectroscopia de absorção eletrônica (UV-vis) e espectroscopia de fotoluminescência (PL).

Figura 1. Ácido tianafteno-2-carboxílico.



Resultados e Discussão

Pela quantificação de Ln^{3+} com edta, foi encontrada a proporção de 1 metal : 4 ligantes : 3 H_2O . A partir dos difratogramas de raios X, observa-se que em ambos os complexos de Gd^{3+} e Eu^{3+} existem picos de difração coincidentes, sendo possível tratar-se de complexos isoestruturais. Através do IV verifica-se a presença das bandas, referentes ao $\nu\text{COO}^-_{\text{ass}}$ no ligante, nos complexos de Eu^{3+} e de Gd^{3+} de 1655, 1607 e 1627 cm^{-1} e $\nu\text{COO}^-_{\text{sym}}$ de 1436, 1405 e 1410 cm^{-1} , respectivamente, sendo verificada uma diferença $\Delta\nu(\text{COO}^-_{\text{ass}} - \text{COO}^-_{\text{sym}})$ de 219 cm^{-1} para o ligante, para os complexos de Eu^{3+} e Gd^{3+} 202 e 217 cm^{-1} o que é um indicativo de que a coordenação pode ocorrer através do modo de coordenação bidentado em ponte

[2]. No espectro UV-vis do ligante, são observadas as transições $n \rightarrow \pi^*$ (260 nm) e $\pi \rightarrow \pi^*$ (340 nm) enquanto que para os complexos há um deslocamento hipsocrômico dessas bandas mais evidente para o complexo de Gd^{3+} devido à contração lantanídica. No espectro de emissão do complexo, figura 2, observa-se as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ do íon Eu^{3+} . A presença da banda referente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ é um indicativo de que há pelo menos um sítio de simetria sem centro de inversão. Pela alta intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ é possível propor que os íons Eu^{3+} interagem uns com os outros, um indicativo da formação de complexo polimérico [3].

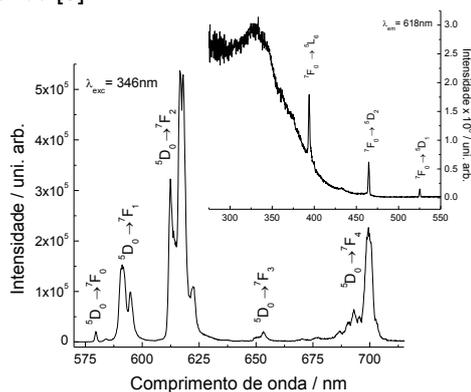


Figura 2. Espectros de emissão e excitação do complexo de Eu^{3+} . O tempo de decaimento do nível emissor é de 0,28 ms. Os parâmetros de intensidade encontrados para o complexo de Eu^{3+} estão relacionados na tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros de intensidade

Eu^{3+}	$\Omega_2/10^{-20}$	$\Omega_4/10^{-20}$	R_{02}	$t_{1/2}$ ms	A_{rad}	A_{nrad}	η %
	7,305	5,478	0.009863	0,28	347	3224	9,7

Conclusões

Os resultados das análises de titulação com edta e IV permitiram elucidar a fórmula mínima [$\text{Ln}(\text{tnf})_3(\text{Htnf}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$]. A análise de fotoluminescência mostrou que o ligante atua eficientemente como antena e a alta intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ sugere que o complexo seja polimérico.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP e CNPq pela bolsa e auxílios concedidos.

¹ Kitai, A. Chichester: John Wiley & Sons, 2008. P.1-18.

² Nakamoto, K. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 1997. 485 p.

³ Cotton, S. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. P. 66-88