

Área: Química Inorgânica

Projeto: POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO COM PROPRIEDADES FLUORESCENTES

Autores: NAIARA PEREIRA BOTEZINE (CNPq); RENATA DINIZ (COLOBORADOR); FLÁVIA CAVALIERI MACHADO (ORIENTADOR)

Resumo: Complexos heterometálicos *3d-4f* envolvendo íons lantanídeos e metais da primeira série de transição tornaram-se, nas últimas décadas, o foco de interesse de muitos pesquisadores, com várias aplicações em potencial: magnetismo, luminescência, adsorção molecular, sensores, entre outros. As transições *f-f*, são responsáveis pela luminescência dos íons lantanídeos e são proibidas pela regra de seleção de Laporte. Um meio de minimizar este problema é a excitação no ligante que pode transferir energia para o íon metálico que posteriormente emite luz, o que é conhecido como Efeito Antena. Este trabalho traz a síntese e caracterização de dois complexos com o ânion piridino-3,5-dicarboxilato (3,5-pdc), os íons da primeira série de transição Co(II) e Cu(II) e o íon da série dos lantanídeos Eu(III). As sínteses foram realizadas por método solvotérmico numa proporção de 2:2:5 de Eu_2O_3 , cloretos dos respectivos metais do bloco *d* e ácido 3,5-pdc em dmf. Após resfriamento as soluções foram filtradas e foram obtidos um sólido de cor violeta com rendimento de 75%, $\text{Eu}_2\text{Co}(3,5\text{-pdc})_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_9\text{dmf}$ (**1**) e um sólido de coloração verde claro com rendimento de 72%, $\text{Eu}_2\text{Cu}(3,5\text{-pdc})_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_9\text{dmf}$, (**2**). As técnicas espectroscópicas e de análise térmica para os complexos apresentam o mesmo perfil e comportamento, indicando que os mesmos sejam isoestruturais. A excitação dos complexos foi realizada nos comprimentos de onda de máxima absorção da banda atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do 3,5-pdc observadas nos espectros de excitação. Os espectros de emissão dos complexos, Figura 1, apresentam as bandas de emissão típicas para o íon Eu(III) que são atribuídas às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$), com emissão no vermelho.

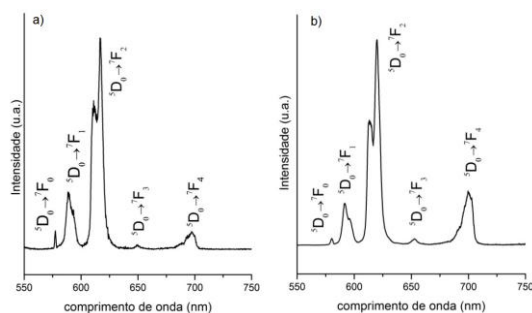


Figura 1. Espectros de emissão para os complexos: a) (**1**), $\lambda_{\text{exc}}=276$ nm e b) (**2**),

A excitação direta no comprimento de onda de absorção do ligante mostra que ocorre o Efeito Antena. A discussão se baseia no espectro do complexo (**1**). A banda de baixa intensidade centrada em 578 nm é atribuída à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (proibida por simetria), o que sugere baixa simetria do ambiente de coordenação. Esse indício é reforçado pela maior intensidade da banda hipersensitiva ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, quando comparada com a ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, $I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)/I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1) = 3,67$. Além disso, o estado ${}^5\text{D}_0$ é indivisível e como no espectro é observada em apenas um comprimento de onda, espera-se que exista um único sítio de Eu(III) na estrutura do

complexo. Foram relatadas as sínteses de dois complexos, as caracterizações dos mesmos indicam que ambos sejam isoestruturais, com fórmulas moleculares $\text{Eu}_2\text{Co}(3,5\text{-pdc})_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_9\text{dmf}$ e $\text{Eu}_2\text{Cu}(3,5\text{-pdc})_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_9\text{dmf}$. Os espectros de luminescência para os compostos indicam que ocorre a transferência de energia ligante-metal com os complexos apresentando emissão no vermelho.