

Síntese, Caracterização e Comportamento Fotoluminescente dos complexos de Lantanídeos (III) com o Picrato 1-butil-3-metilimidazol.

Isabela M. S. Diogenis^{1*}, Alex S. Borges².

1. Estudante de IC do Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Espírito Santo (IFES); *isabeladiogenis@hotmail.com

2. Professor e Pesquisador do Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Espírito Santo (IFES) - Campus Vitória.

Palavras Chave: Terras Raras, Líquidos Iônicos, Luminescência.

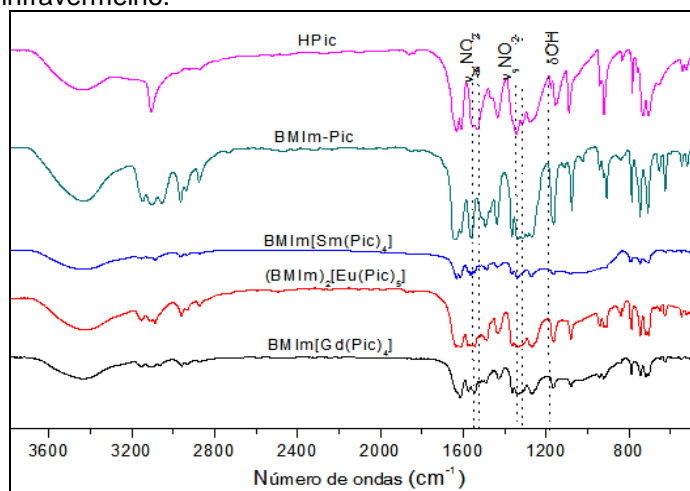
Introdução

Líquidos iônicos têm atraído considerável atenção nos últimos anos, principalmente devido a: baixa pressão de vapor, ampla faixa líquida, boa condutividade elétrica e larga janela eletroquímica. Os lantanídeos, por sua vez, são aplicados em: catálise, dispositivos eletroluminescentes, vidros, lasers, materiais magnéticos, sistemas biológicos, entre outras. Há um grande interesse na comunidade científica em combinar as propriedades dos líquidos iônicos e dos compostos de Ln(III). Com isso, neste trabalho, sintetizamos e investigamos as propriedades ópticas dos complexos de Európio, Samário e Gadolínio com o líquido iônico picrato de 1-butil-3-metilimidazol.

Resultados e Discussão

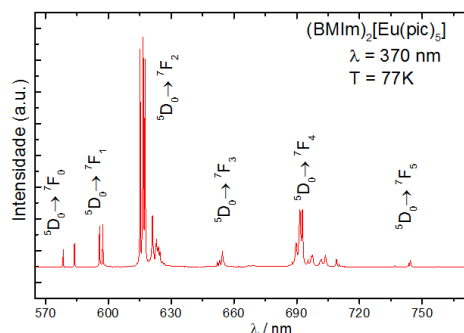
Os complexos foram sintetizados a partir dos óxidos (Ln_2O_3), que em meio ácido formaram cloretos (LnCl_3), e posteriormente reagiram com o líquido iônico picrato de 1-butil-3-metilimidazol. Os produtos foram caracterizados por diversas técnicas. Na condutividade eletrolítica os complexos de Sm(III) e Gd(III) apresentaram comportamento de eletrólitos do tipo 1:1, sugerindo que os quatro ligantes picrato encontra-se na primeira esfera de coordenação e que um cátion 1-butil-3-metilimidazol (BMIm^+) encontra-se na segunda esfera de coordenação balanceando a carga do complexo. O complexo de Eu(III) apresentou comportamento de eletrólito do tipo 1:2, sugerindo que os cinco ligantes picrato encontra-se na primeira esfera de coordenação e que dois cátions (BMIm^+) encontra-se na segunda esfera de coordenação. Os dados de titulometria complexométrica e de CHN possibilitaram sugerir a estequiometria dos complexos. A análise térmica também permitiu verificar a presença ou não de água no composto, além corroborar com a estequiometria da substância, mediante alguns cálculos.

Figura 1. Espectros de absorção na região do infravermelho.



No espectro de infravermelho podemos destacar, que quando ocorre uma substituição do hidrogênio fenólico do ácido pícrico por qualquer cátion, a deformação fora do plano referente ao modo vibracional δOH em 1154 cm^{-1} desaparece, sugerindo que ocorreu uma interação entre o oxigênio fenólico do anel picrato com um cátion. Outra informação importante é o fato dos estiramentos assimétricos $\text{Vs}(\text{NO}_2)$ em $1558, 1528\text{ cm}^{-1}$ e simétrico $\text{Vs}(\text{NO}_2)$ em 1343 e 1315 cm^{-1} do grupo nitro no anel picrato sofrerem um deslocamento para regiões de maior energia quando ocorre interação deste grupo com outros átomos. As duas observações sugerem que o ligante picrato encontra-se coordenado de maneira bidentada.

Figura 2. Espectro de emissão do complexo $(\text{BMIm})_2[\text{Eu}(\text{Pic})_5]$ registrados à 77K sob excitação de 370 nm.



O complexo de Eu(III) emite no espectro do visível, na região do vermelho, quando o mesmo é excitado por uma energia eletromagnética na região do ultravioleta (365 nm).

Conclusões

Foi possível verificar a formação dos complexos e sugerir as suas fórmulas químicas. Os complexos de Sm(III) e Gd(III) tem a fórmula $\text{BMIm}[\text{Ln}(\text{Pic})_4]$, e o de Eu(III) é $(\text{BMIm})_2[\text{Ln}(\text{Pic})_5]$, onde: Pic = Picrato e BMIm = 1-butil-3-metilimidazol.

Os testes fotoluminescentes do complexo de Eu(III) sugerem que esse material pode ter comportamento de sensor óptico e por isso pode ser utilizado como dispositivo molecular emissor de luz vermelha. O complexo de Sm(III) não exibiu propriedades fotoluminescentes e o Gd(III) é utilizado apenas para calcular a energia referente aos ligantes.

Agradecimentos

