

Síntese e luminescência do complexo tetrakis de európio com 2,2'-bipiridina-3,3'-ácido dicarboxílico como ligante.

Filipe M. Cabral¹ (PG), Sergio A. M. Lima¹ (PQ)*, *samlima@fct.unesp.br

¹Departamento de Física, Química e Biologia, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista – Unesp - Campus de Presidente Prudente.

Palavras Chave: terra-rara, lantanídeos, efeito antena.

Introdução

Os íons da série dos lantanídeos apresentam baixa absorvidade molar, devido às transições eletrônicas f-f serem proibidas pela regra de Laporte [1]. Para contornar esse problema, são usados ligantes orgânicos, que apresentem altos coeficientes de absorvidade molar e possam atuar como uma antena, absorvendo e transferindo radiação incidente para o íon emissor. A essa transferência de energia entre o ligante e o metal central é dado o nome de efeito antena [2], visando o estudo da transferência de energia entre o ligante orgânico e íons lantanídeos descrevemos a síntese de dois complexos do 2,2'-bipiridina-3,3'-ácido dicarboxílico (H₂bpda) com os íons Gd³⁺ e Eu³⁺. As sínteses foram realizadas a temperatura ambiente, onde foi preparada uma solução etanólica de H₂bpda na proporção de 4:1 ligante:metal, seu pH foi corrigido para 7 com a adição de uma solução etanólica de metóxido de potássio e finalmente foi adicionado a solução etanólica do cloreto do lantanídeo, a solução resultante foi mantida em agitação e aquecimento até redução do volume a metade do volume inicial, o sólido obtido foi então filtrado à vácuo e seco em dessecador.

Resultados e Discussão

Os complexos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de fotoluminescência (EF) e pureza de cor segundo o diagrama CIE. A análise dos espectros de fotoluminescência dos complexos de Eu, mostram suas linhas características de emissão, indicando que o ligante escolhido transfere energia de forma eficiente para o nível emissor do íon Eu³⁺. Já a análise do complexo de Gd³⁺ permitiu a estimativa do nível tripleto do ligante em 24.460 cm⁻¹ (medido a temperatura ambiente), mostrando que o mesmo está acima do nível emissor ⁵D₀ do íon Eu³⁺, 17.500 cm⁻¹ [3], no entanto, como está a quase 7.000 cm⁻¹ acima deste nível o rendimento quântico de transferência é baixo, ainda assim é possível observar o efeito antena neste complexo pela emissão pura dos íons Eu³⁺, ilustrado na Figura 1. A análise por FTIR mostrou bandas que indicam a coordenação ao íon metálico pelo grupo ácido do ligante escolhido, como a banda em 1.716 cm⁻¹ referente a deformação do grupo C=O no ligante

livre não é observada no espectro do complexo, outra banda que indica a coordenação é a 904 cm⁻¹ referente a deformação do grupo OH do ligante livre que também não é observada no espectro do complexo. As coordenadas CIE obtidas para os complexos foram: K[Eu(Hbpda)₄] x = 0,6047, y = 0,3377, pureza de cor de 82 % e λ_{dominante} = 610 nm e K[Gd(Hbpda)₄] x = 0,1848, y = 0,1729, pureza de cor de 67 % e λ_{dominante} = 476 nm.

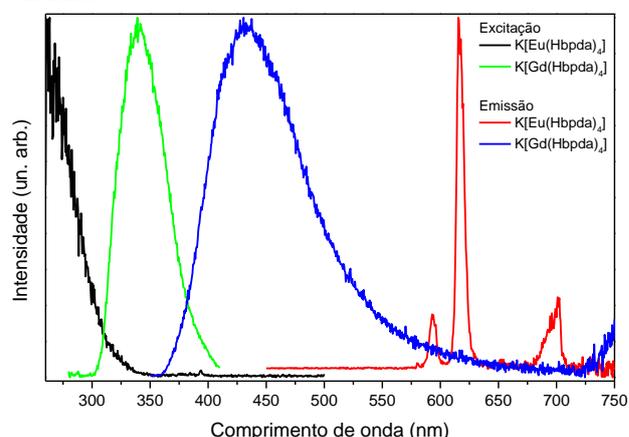


Figura 1: Comparação dos espectros de excitação e emissão dos compostos de Eu³⁺ e Gd³⁺.

Conclusões

Pelos espectros de fotoluminescência obtidos para os complexos sintetizados, pode-se dizer que o ligante H₂bpda pode transferir parcialmente sua energia absorvida para o íon Eu³⁺.

Agradecimentos

Agradecimento a CAPES pela bolsa concedida, a FAPESP e a Profa. Dra. Ana Maria Pires, pelo uso do laboratório.

[1] ALLENDORF, M. D. et al. Luminescent metal-organic frameworks. **Chemical Society reviews**, v. 38, n. 5, p. 1330–52, doi:10.1039/b802352m, 2009.

[2] CHEN, F.-F. et al. Sensitized luminescence from lanthanides in d-f bimetallic complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 9-10, p. 991–1010, doi:10.1016/j.ccr.2009.12.028, 2010.

[3] SHI, M. et al. Tuning the triplet energy levels of pyrazolone ligands to match the ⁵D₀ level of europium(III). **Inorganic chemistry**, v. 44, n. 24, p. 8929–36, doi:10.1021/ic050844p, 2005.