

# Luminescência do complexo [Tb(Hbpda)<sub>3</sub>] e determinação da energia do estado tripleto do ligante.

Felipe da Silva Manrique Canisares (IC)<sup>1</sup>, Edy F. Santana (PG)<sup>1,2</sup>, Sergio Antonio M. Lima (PQ)<sup>1,2\*</sup>.

<sup>1</sup>FCT, Univ. Estadual Paulista – Unesp, Presidente Prudente, SP, Brasil.

<sup>2</sup>IBILCE – Univ. Estadual Paulista - Unesp - São José do Rio Preto, SP, Brasil.

\* [samlima@fct.unesp.br](mailto:samlima@fct.unesp.br)

Palavras Chave: Lantanídeo, efeito-antena, complexo, terra rara.

## Introdução

Os íons lantanídeos apresentam baixa absorvidade molar devido as transições f-f serem proibidas por regra de seleção de Laporte, porém, são bons emissores de luz, pois a camada 4f tem pouca participação nas propriedades químicas dos átomos, estando protegidas pelas camadas 5d e 5p mais externas. Para resolver o problema de absorção de energia, aos íons lantanídeos são coordenados moléculas orgânicas com alta absorvidade molar, a fim de transferir energia para o íon lantanídeo, tal processo é denominado “efeito antena”.<sup>1</sup> Para que tal processo tenha efeito significativo é necessária que o estado excitado do metal esteja a certa distância energética do nível tripleto do ligante.<sup>2</sup> Neste trabalho avaliou-se o ligante tipo ácido carboxílico, 2,2'-bipiridina-3,3' - ácido dicarboxílico (H<sub>2</sub>bpda), para a sensibilização de térbio. Para isso foram sintetizados dois complexos, um com Gd<sup>3+</sup> e outro com Tb<sup>3+</sup>, sendo o primeiro para se determinar a energia do estado tripleto. Os complexos foram preparados na proporção de 3:1 ligante:metal baseado no método descrito na literatura.<sup>3</sup>

## Resultados e Discussão

Para a caracterização dos complexos sintetizados foram feitas medidas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de fotoluminescência (EF) e pureza de cor segundo o diagrama CIE, além de titulação complexométrica para confirmar a estequiometria dos complexos. A análise por FTIR dos dois complexos mostrou bandas que indicam a coordenação ao íon metálico pelo grupo ácido do ligante escolhido, como a banda em 1.717 cm<sup>-1</sup> referente à deformação do grupo C=O no ligante livre não é observada no espectro dos complexos, outra banda que indica a coordenação é a 904 cm<sup>-1</sup>, referente à deformação do grupo OH do ligante livre que também não é observada nos espectros dos complexos. A porcentagem de térbio calculada no complexo com estequiometria 1:3 é de 16,18 % e foi encontrado 16,09%, confirmando a estequiometria esperada. A Figura 1 mostra o EF do complexo de Tb, mostrando suas linhas características de emissão, indicando que o ligante escolhido transfere energia de forma eficiente para o nível emissor do

ion Tb<sup>3+</sup>. Já a análise do espectro de emissão do complexo de Gd<sup>3+</sup> permitiu a estimativa do nível tripleto do ligante em 24.942 cm<sup>-1</sup> (medido a temperatura ambiente) como mostra a Figura 2, mostrando que o mesmo está acima do nível emissor do íon Tb<sup>3+</sup>, que é o <sup>5</sup>D<sub>4</sub> em 20500cm<sup>-1</sup>. A pureza de cor obtida pelo complexo [Tb(Hbpda)<sub>3</sub>] foi de 83,6% com λ dominante em 545 nm.

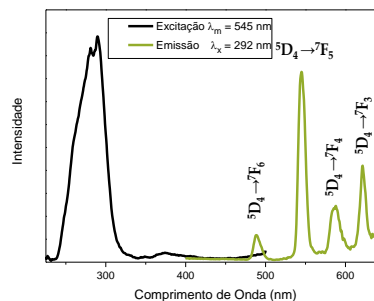


Figura 1 - Espectro de excitação e emissão do complexo Tb(Hbpda)<sub>3</sub>.

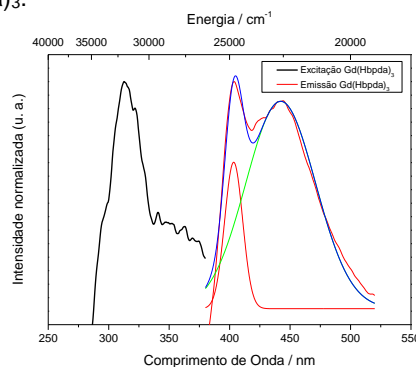


Figura 2 - Espectro de excitação e emissão do complexo [Gd(Hbpda)<sub>3</sub>].

## Conclusões

Pelos espectros de fotoluminescência obtidos para os complexos sintetizados, pode-se dizer que o ligante H<sub>2</sub>bpda pode transferir energia para o íon Tb<sup>3+</sup> de forma eficiente e poderá também sensibilizar outros íons lantanídeos.

## Agradecimentos

A Fapesp, Capes e ao PET/MEC pela bolsa.

<sup>1</sup>Eliseeva, S. V E Bünzli, J.-C. G. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 189–227.

<sup>2</sup>A. D'Aléo, F. Pointillart, et al. *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, 256, 1604-1620.

<sup>3</sup> Melby, L. R. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 5117