

Determinação da energia do estado excitado tripleto do ligante 1,1,2,2-tetraacetileno por espectroscopia de luminescência.

Edy Ferreira Santana^{1,2}(PG)*, Sergio Antonio Marques de Lima^{1,2}(PQ).

¹Faculdade de Ciências e Tecnologia--Universidade Estadual Paulista- Unesp-Campus de Presidente Prudente.

²Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas-Universidade Estadual Paulista- Unesp - Campus de São José do Rio Preto.

*edyferreir@hotmail.com

Palavras Chave: Complexos, luminescência, lantanídeos, estado tripleto, β -dicetonas.

Introdução

Os lantanídeos apresentam propriedades luminescentes, provenientes dos seus diferentes níveis de energia, de acordo com as suas configurações eletrônicas, o que resulta em emissões em diferentes regiões do espectro eletromagnético. Devido às transições f-f serem proibidas pela regra de seleção de Laporte, os íons lantanídeos apresentam baixa absorvidade molar. Visando obter melhores resultados, uma estratégia comumente usada é o "efeito antena", onde se coordena um ligante orgânico, que absorve energia e transfere-a para o íon metálico. Para que haja uma transferência de forma satisfatória é necessário que o nível emissor do lantanídeo esteja próximo, porém abaixo em energia do estado tripleto do ligante, porém a uma energia suficientemente distante para que não haja retrodoação, o que diminuiria a emissão por parte o metal. Para determinação da energia do nível tripleto do ligante quando coordenado, é normalmente usado um complexo com gadolínio, pois o nível emissor deste é muito alto, sendo mais energético que os níveis tripletos dos ligantes [1]. No presente trabalho foi sintetizado o complexo de gadolínio com o ligante 1,1,2,2-tetraacetileno(tae), uma β -dicetona. Para a síntese foi utilizada uma proporção de 1 equivalente do metal para 3 equivalentes do ligante [2].

Resultados e Discussão

O complexo foi caracterizado por Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho (FTIR) e Espectroscopia de Fotoluminescência (EF). Pelo espectro de FTIR, observa-se o deslocamento de algumas bandas, como a banda referente ao estiramento assimétrico das ligações C=C-C=O, de 1594 cm^{-1} , no ligante livre, para 1511 cm^{-1} no complexo, e a banda atribuída ao estiramento C=O, acoplado ao estiramento C-C e deformação do grupo OH, de 1410 cm^{-1} do ligante para 1390 cm^{-1} do complexo[3]. Pelo espectro de fotoluminescência, excitação e emissão do complexo (Figura 1), obteve-se a emissão do nível tripleto do ligante. A banda de emissão aparece com diversos máximos, resultado do acoplamento vibrônico, por isso se faz

necessário fazer uma deconvolução para estimar a energia do tripleto, que foi de 25639 cm^{-1} , a temperatura ambiente.

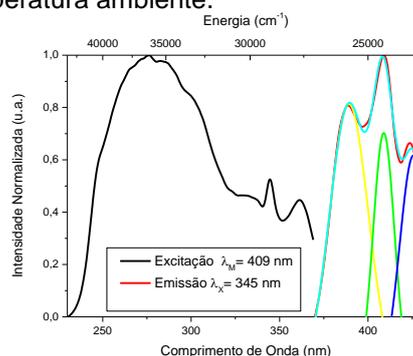


Figura 1. Espectros de excitação e emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{Htae})_3]$.

Com base nesta informação e do diagrama de energia dos íons lantanídeos, podemos dizer que este ligante pode sensibilizar diversos íons lantanídeos, entre eles Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , entre outros.

Conclusões

Com base no espectro de infravermelho foi possível comprovar a formação do complexo, pelas mudanças nas bandas referentes às vibrações das ligações onde há a coordenação. Pelo espectro de fotoluminescência, estimou-se a energia do nível tripleto em 25.639 cm^{-1} . Com esse valor, é possível sensibilizar íons lantanídeos, como térbio, já sintetizado anteriormente, cuja energia do nível emissor $^5\text{D}_4$ é 20500 cm^{-1} , e que apresenta suas bandas de emissão características ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ em 490 nm, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em 545 nm, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ em 587 nm, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ em 621 nm), e emissão predominante na região do verde.

Agradecimentos

Agradeço a CAPES, FAPESP.

[1] D'Aléo, A. et al. *Coordination Chemistry Reviews*, 2012, 256, 1604.

[2] Melby, L. R. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 5117.

[3] Raissi, H.; et al.; *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* 2006, 65, 605.