

Síntese e caracterização do $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{hdbipy})_2$: um novo complexo anfifílico luminescente

Ana Paula Zeber^{1*} (IC), Paulo C. de Sousa Filho¹ (PG), Cláudio R. Néri¹ (PQ),
Kleber T. de Oliveira² (PQ) e Osvaldo A. Serra¹ (PQ) (*paulazeber@aluno.ffclrp.usp.br)

1- Laboratório de Terras Raras, Departamento de Química, FFCLRP–Universidade de São Paulo; Av. Bandeirantes, 3900; CEP 14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brasil. 2- Centro de Ciências Naturais e Humanas–Universidade Federal do ABC; Rua Santa Adélia, 166; CEP 09210-170, Santo André, SP, Brasil.

Palavras Chave: Terras Raras; Complexos; Térbio; Luminescência.

Introdução

A afinidade de β -dicetonas e bipyridinas com íons Terras Raras (TR^{3+}) sempre foi alvo de intensa pesquisa na Química de Coordenação. Contudo, modificações estruturais em tais ligantes permitem o desenvolvimento de novos compostos com propriedades anfifílicas, que possibilitam a introdução de íons TR^{3+} em ambientes apolares, gerando uma vasta gama de aplicações^[1]. Nesse sentido, os objetivos deste trabalho foram a síntese de um ligante anfifílico para íons lantanídeos (uma bipyridina modificada) e a obtenção de seu complexo com o íon Tb^{3+} , com a avaliação de suas propriedades luminescentes.

Resultados e Discussão

O ligante 4,4'-bis(hexadecoxicarbonil)-2,2'-bipyridina (hdbipy) foi sintetizado pela esterificação do álcool cetílico com a 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipyridina (preparada pela oxidação da 4,4'-dimetil-2,2'-bipyridina)^[2,3]. O complexo $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{hdbipy})_2$ foi cristalizado de uma solução (etanol/clorofórmio, 1/1) contendo TbCl_3 , $\text{Na}(\text{acac})$ e hdbipy (1:3:2). A estrutura provável do complexo é apresentada na Figura 1.

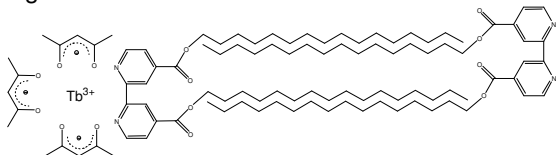


Figura 1. Estrutura provável do $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{hdbipy})_2$.

A análise elementar fornece as seguintes percentagens: C-67,74/67,15; H-9,48/9,03 e N:3,25/3,04 (exp./calc.). Os dados de TGA sugerem percentagens de Tb^{3+} de 6,83% (teórica: 8,63%). Os resultados condizem, dentro das limitações experimentais (presença de uma pequena quantidade do ligante livre, de difícil remoção), com a fórmula sugerida, sendo que a presença de dois ligantes hdbipy é decorrente de interações hidrofóbicas entre as longas cadeias alquílicas, mantidas unidas durante o isolamento do composto^[1]. O espectro de excitação do complexo obtido (Fig. 2) mostra um conjunto de bandas de alta

intensidade, relativas à transferência de energia dos os ligantes acac e hdbipy para o Tb^{3+} . A presença de um maior número de bandas em comparação ao espectro do $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sugere a coordenação da bipyridina ao metal.

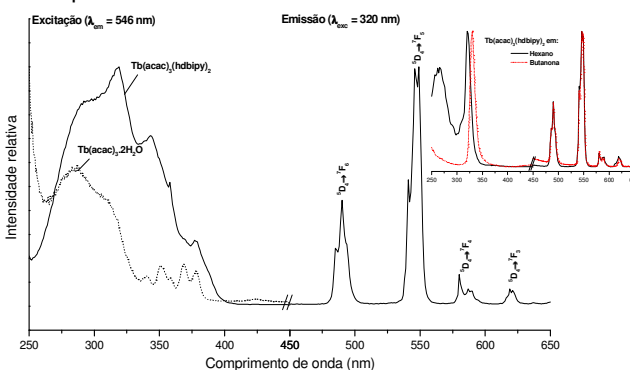


Figura 2. Espectros de emissão e excitação do $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{hdbipy})_2$. (Inserção: espectros do complexo dissolvido em hexano e butanona).

O espectro de emissão do complexo apresenta as transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=6-3$) características do Tb^{3+} , com predominância da $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em ~546 nm. Isso confere uma alta pureza de cor de emissão ao composto ($x \approx 0,26$ e $y \approx 0,56$, no caso do sólido). A solubilidade do complexo em meios apolares é confirmada pelos espectros em hexano e butanona em que bandas similares de emissão e de excitação (absorção da hdbipy) são observadas.

Conclusões

Um novo complexo anfifílico de Tb^{3+} foi sintetizado. Além de conferir um caráter apolar ao composto, o ligante hdbipy possui grande capacidade de absorção/transferência de energia ao metal, intensificando sua luminescência (efeito antena). Complexos similares são potencialmente aplicáveis no desenvolvimento de marcadores e de filmes Langmuir-Blodgett luminescentes, além de aditivos para catálise automotiva.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPESP.

¹ Gomes, L. F. *et al.*, *J. Lumin.* **2008**, 128, 1339.

² Calefi, P. S. *et al.*, *J. All. Compd.* **2002**, 344, 285.

³ Garelli, N.; Vierling, P.; *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3046.