



Emissão *Upconversion* em Polímeros de Coordenação 1D Contendo Íons Érbio e Itérbio Trivalentes

Palavras-Chave: Terras-Raras, Luminescência, Polímeros de coordenação.

Autores(as):

Stefano Angerami de Andrade, IQ – UNICAMP

Dr. Airton Germano Bispo Junior, IQ - UNICAMP

Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli (orientador), IQ - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

As propriedades luminescentes dos íons lantanídeos trivalentes (Ln^{III}) são bem conhecidas e popularmente aplicadas por conta da alta pureza de cor de emissão e espectros com bandas finas e definidas em energia. Nestes íons, as propriedades luminescentes são oriundas de transições eletrônicas intraconfiguracionais no subnível 4f, protegido da influência do campo cristalino pelos subníveis 5s e 5p mais externos. Em especial, *upconversion* dos Ln^{III} tem sido estudada com vigor nas últimas décadas devido ao seu potencial para conversão de energia ou imageamento biológico.^[1] *Upconversion*, ou conversão ascendente de energia, é um fenômeno no qual dois ou mais fótons de mais baixa energia são absorvidos por um sistema, que em seguida os emite na forma de um fóton de energia mais elevada. O par $\text{Yb}^{\text{III}}/\text{Er}^{\text{III}}$ é especialmente popular para esta finalidade pela capacidade de converter radiação na região espectral do infravermelho próximo em radiação visível. Neste processo, o Yb^{III} absorve no mínimo dois fótons de energia mais baixa e os transfere não radiativamente ao Er^{III} , que por sua vez converte a energia em um fóton, de maior energia, dentro da região espectral do visível.^[1] Mais recentemente, a possibilidade de *upconversion* molecular em complexos de íons Ln^{III} tem atraído grande foco e interesse devido à vantagens como fácil processamento, solubilidade e estabilidade química, que são interessantes, por exemplo, para aplicação em imageamento biológico. Esta linha de pesquisa tem ênfase especial na otimização da eficiência de emissão que ainda se mostra muito baixa ao compará-la com matrizes inorgânicas dopadas com Ln^{III} .^[1] Para enfrentar o interessante desafio de aperfeiçoar a *upconversion* molecular em íons lantanídeos trivalentes, neste trabalho, foram empregados polímeros de coordenação 1D baseados na composição $[\text{Ln}(\mu\text{-L})(\text{X})_3]_n$, onde $\text{Ln} = \text{Er}^{\text{III}}/\text{Yb}^{\text{III}}$, $\mu\text{-L}$ é o ligante em ponte $\text{dppeo} = [(\text{difenilfosforil})(\mu\text{-etil})](\text{difenil})\text{fosfinóxido}$ ou $\text{dppbo} = [(\text{difenilfosforil})(\mu\text{-butil})](\text{difenil})\text{fosfinóxido}$ e X é o ligante terminal, acetilacetato (acac^-), trifluoroacetilacetato

(tfa⁻) ou hexafluoroacetilacetato (hfa⁻). Estas composições foram escolhidas devido à capacidade de variação de seus parâmetros estruturais, como a distância entre íons, as interações estérico-eletrônicas dos ligantes terminais e variações da proporção entre íons, além de fácil observação das suas influências sobre a emissão, de forma a obter uma ampla visão sobre como variações na estrutura polimérica levam à melhora da emissão *upconversion* do par Yb^{III}/Er^{III}.

METODOLOGIA:

Para obter as informações estruturais necessárias da forma mais eficiente possível, foram empregados na síntese dos polímeros de coordenação 1D os ligantes em ponte dppeo ou dppbo com o intuito de observar os efeitos da distância entre os íons lantanídeos sobre a emissão. Ambos foram sintetizados pela oxidação de respectivamente 1,2- bis(difenilfosfino)etano e 1,4-bis(difenilfosfino)butano com peróxido de hidrogênio a 0 °C em tolueno seguido de lavagem exaustiva com tolueno e secagem em estufa. Além dos ligantes em ponte, foram utilizados três ligantes terminais, acac⁻, tfa⁻ ou hfa⁻, que possibilitam avaliar como as interações dos átomos de flúor influenciam tanto na formação da cadeia polimérica quanto no empacotamento do cristal obtido, e as implicações que estes causam no espectro de luminescência. Os polímeros de coordenação 1D foram sintetizados pela prévia obtenção dos complexos precursores: [Ln(acac)₃(H₂O)₂], [Ln(tfa)₃(H₂O)₂] e [Ln(hfa)₃(H₂O)₂] (Ln = Yb^{III} ou Er^{III}) ao reagir LnCl₃ com o devido ligante terminal desprotonado. Após, os complexos precursores são adicionados a uma solução contendo o ligante em ponte em etanol sob agitação, e são deixados para cristalizar por uma semana. O precursor [Ln(acac)₃(H₂O)₂] não reagiu sob as condições mencionadas, e uma abordagem alternativa, na qual foram adicionados os LnCl₃ na presença de dppeo em etanol seguido pela adição de acac⁻ desprotonado, resultou na estrutura dinuclear [Er(acac)₃(H₂O)(μ-dppeo)Yb(acac)₃(H₂O)]. O teste da mesma metodologia com dppbo não apresentou reação, totalizando como produtos os polímeros de coordenação = [Ln(tfa)₃(μ-dppeo)]_n (**1**), [Ln(hfa)₃(μ-dppeo)]_n (**2**), [Ln(tfa)₃(μ-dppbo)]_n (**3**) e [Ln(hfa)₃(μ-dppbo)]_n (**4**), além de [Ln₂(acac)₆(H₂O)₂(μ-dppeo)] (**5**). Os produtos obtidos como cristais foram analisados por FTIR, análise elementar, difração de raios X de monocristais (SC-XRD) e de pó (PXRD) e espectroscopia de fotoluminescência.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A pureza dos compostos obtidos foi confirmada via análise elementar enquanto a cristalinidade foi estudada por PXRD. Através da determinação da estrutura via SC-XRD, é possível inferir que o uso dos ligantes terminais tfa⁻ e hfa⁻ em combinação com os ligantes em ponte dppeo e dppbo resultou na formação de polímeros de coordenação unidimensionais (1D) de fórmula [Ln(μ-L)(X)₃]_n (μ-L = dppeo or dppbo, X = hfa⁻ ou tfa⁻) para **1**, **2**, **3** e **4**, Figura 1(a) e 1(b). Por um outro lado, a combinação de acac⁻ com o ligante dppeo resultou em uma estrutura dinuclear de fórmula [Ln₂(acac)₆(μ-dppeo)(H₂O)₂]. Vale a pena ressaltar que não houve produto ao reagir o ligante acac⁻ com o dppbo. As cadeias poliméricas de **1**, **2** e **4**

é quase que linear enquanto para **3**, a cadeia 1D formada se organiza na forma de *zigue-zague*. Nestes polímeros de coordenação 1D, o número de coordenação do Ln^{III} é 8, sendo os sítios de coordenação ocupados por 3 ligantes terminais bidentados e dois ligantes em ponte monodentados. Na espécie dinuclear, a esfera de coordenação é semelhante, mas uma das posições de coordenação é ocupada por uma molécula de água. Os poliedros de coordenação LnO₈ são bem descritos pelo grupo pontual *D*_{4d} distorcido em todas as estruturas, com exceção de **2**, cujo poliedro de coordenação pode ser tratado como *D*_{2d} distorcido.

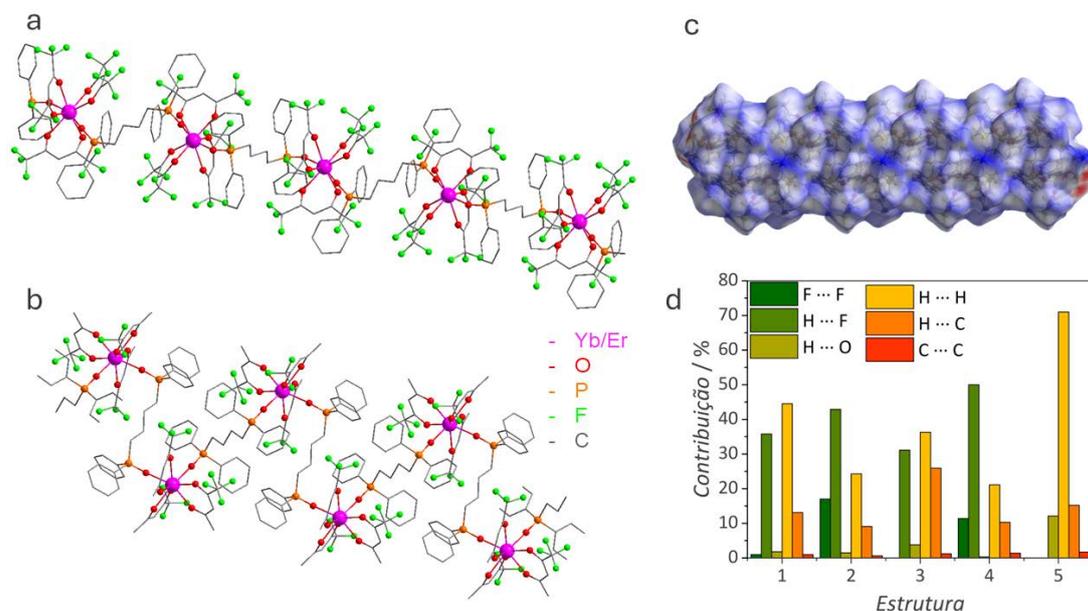


Figura 1 – Estruturas cristalinas determinadas via SC-XRD para os polímeros de coordenação a) [Ln(tfa)₃(μ-dppbo)]_n (**3**) e b) [Ln(hfa)₃(μ-dppbo)]_n (**4**). Nas figuras, os átomos de hidrogênio foram omitidos por razão de simplicidade. (c) Superfícies de Hirshfeld escolhida como exemplo para o composto **3**. (d) Comparação da contribuição percentual das interações intermoleculares para os compostos, determinado via superfícies de Hirshfeld.

Os dados estruturais de distância e ângulo de interação Ln · · · Ln são apresentados na Tabela 1. Conforme pode ser observado, há um aumento de 29,9% ao comparar a distância intramolecular Ln · · · Ln de **3** com **1** e de 10,4% comparando **4** com **2**, como de se esperar da natureza ligantes em ponte mais longos. As medidas das distâncias Ln · · · Ln intramoleculares também mostraram que há um aumento neste valor ao comparar os complexos contendo dppbo com seus equivalentes contendo dppeo. As distâncias Ln · · · Ln intermoleculares também dependem do ligante em ponte e do ligante terminal, o que indica que ambos influenciam no empacotamento tridimensional das cadeias 1D. **1**, **2** e **4** apresentaram ângulos de abertura Ln - Ln - Ln entre grupos lantanídeos consecutivos no intervalo de 173°-179°, enquanto **3** apresentou um ângulo de 75,92° em uma estrutura de *zigue-zague*, como previamente reportado para as estruturas com o ligante terminal tfa^[2].

Tabela 1 – Distâncias intra e intermoleculares entre íons lantanídeos vizinhos para **1**, **2**, **3**, **4**, e **5**. A distância média de ligação Ln – O e o ângulo formado pela cadeia 1D (racionalizado pelo ângulo Ln – Ln – Ln vizinhos) também é apresentado na tabela. $[\text{Ln}(\text{tfa})_3(\mu\text{-dppeo})]_n$ (**1**), $[\text{Ln}(\text{hfa})_3(\mu\text{-dppeo})]_n$ (**2**), $[\text{Ln}(\text{tfa})_3(\mu\text{-dppbo})]_n$ (**3**) e $[\text{Ln}(\text{hfa})_3(\mu\text{-dppbo})]_n$ (**4**), além de $[\text{Ln}_2(\text{acac})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-dppeo})]$ (**5**).

	1	2	3	4	5
Distância Ln --- Ln intermolecular [Å]	11.6276(6)	12.4334(9)	8.1045(7)	11.7562(7)	5.8324(5)
Distância Ln --- Ln intramolecular [Å]	8.2958(4)	8.4443(7)	10.7704(8)	9.2853(6)	8.8327(7)
Distância Ln-O média [Å]	2.3127(19)	2.322(2)	2.2875(13)	2.339(3)	2.3249(11)
Ângulo Ln-Ln-Ln [°]	173.225(4)	174.984(5)	75.921(3)	178.187(4)	-----

Para entender a origem da conformação das estruturas, as interações inter e intramoleculares foram estudadas pela análise das superfícies de Hirshfeld, Figura 1(c) e 1(d). Nestas estruturas, diversas interações são observadas, a saber F · · · F (exceto para **5**), H · · · F (exceto para **5**), H · · · O, H · · · H, H · · · C e C · · · C. As interações intramoleculares F · · · F e F · · · H apresentaram grande influência tanto na formação quanto linearidade da cadeia polimérica. A comparação entre as estruturas **3** e **4** apresentadas na Figura 1(a) e 1(b) mostra que maiores quantidades de interações de flúor ao usar o ligante dppbo (Figura 1(d)) levam a uma maior linearização da cadeia e aumento da distância entre os centros de coordenação. A presença de hfa levou também a um aumento das distâncias Ln-O em **2** e **4** (Tabela 1) em razão do efeito indutivo removedor do flúor, que enfraquece as ligações, além de um aumento nas distâncias intermoleculares entre íons lantanídeos por conta das interações F · · · F, o que garante um empacotamento menos denso da cadeia polimérica com uso deste ligante.

Entendido o papel dos ligantes terminais e em ponte na estrutura dos produtos, a luminescência *upconversion* dos materiais foi investigada sob excitação com laser de 980 nm. Como exemplo, o espectro de *upconversion* do composto **1** é apresentado na Figura 2. Nos espectros de emissão dos compostos **1**, **2** e **5**, foi possível observar bandas de emissão atribuídas as transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, respectivamente em 530 nm, 545 nm e 670 nm, conforme esperado para emissão de Er^{III} . Neste grupo, a banda atribuída à transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ em 545 nm foi a mais intensa, e a transição $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ em 530 nm teve intensidade mais baixa. Foi realizado um estudo de lei de potência (excitação em 980 nm variando a densidade de potência do laser de excitação) para os sistemas emissores de forma a averiguar se o fenômeno observado de fato é descrito pelo mecanismo de *upconversion*. Este estudo revela que o mecanismo de emissão envolve aproximadamente 2 fótons, o que está de acordo com o esperado para o fenômeno de *upconversion* do sistema $\text{Yb}^{\text{III}}/\text{Er}^{\text{III}}$. Apenas os sistemas **1**, **2**, e **5**, contendo dppeo como ligante em ponte apresentaram capacidade de realizar *upconversion*, em detrimento de suas contrapartes com dppbo, **3** e **4**. A união destas duas observações é um forte indício de que a capacidade do Yb^{III} de sensibilizar a emissão de Er^{III} é dependente da distância entre ambos, com sua eficiência aumentando com as distâncias mais curtas devido à transferência de energia ser facilitada na maior proximidade dos íons.

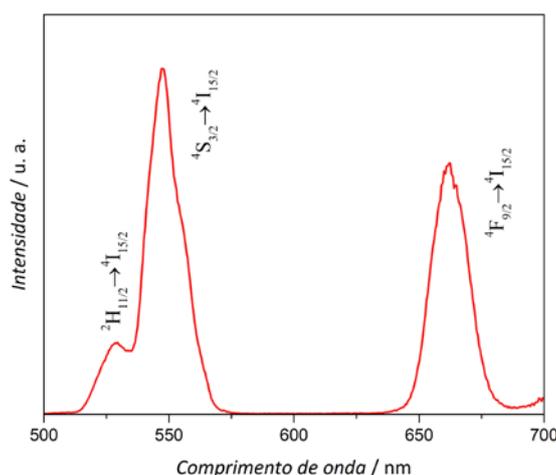


Figura 2 - Espectro de emissão *upconversion* (300 K) do $[\text{Ln}(\text{tfa})_3(\mu\text{-dppeo})]_n$ (1) excitado com laser de 980 nm.

Desta forma, este trabalho mostra que a emissão *upconversion* de sistemas moleculares contendo o par $\text{Yb}^{\text{III}}/\text{Er}^{\text{III}}$ depende da distância entre eles na rede, sendo que distâncias menores favorecem a emissão. Este trabalho ajuda a entender como parâmetros estruturais podem ser variados para otimizar a *upconversion* molecular, facilitando a arquitetura de sistemas mais eficientes.

CONCLUSÕES:

Este trabalho como um todo permitiu a obtenção de informações estruturais e de emissão *upconversion* detalhada de polímeros de coordenação 1D contendo Yb^{III} e Er^{III} . Em particular, foi possível discutir como os ligantes em ponte e terminais influenciam nas distâncias de ligação $\text{Ln} \cdots \text{Ln}$ e na *upconversion* do par $\text{Yb}^{\text{III}}/\text{Er}^{\text{III}}$. Além disso, os ligantes possuem papel determinante na conformação da cadeia polimérica, controlada por interações de $\text{F} \cdots \text{F}$ e $\text{H} \cdots \text{F}$, que podem resultar na formação de polímeros de coordenação 1D lineares ou na forma de *zigue-zague*, assim como em uma estrutura dinuclear. O encurtamento da distância entre os centros de coordenação se mostrou benéfico para a observação da emissão *upconversion* do par $\text{Yb}^{\text{III}}/\text{Er}^{\text{III}}$, evidenciando como este valor é relevante para o processo de transferência de energia entre os íons envolvidos. Os dados adquiridos no desenvolver da pesquisa evidenciam um caminho mais claro para enfrentar o desafio de otimização da aplicação de compostos de coordenação de íons Ln^{III} apresentando emissão *upconversion* através da determinação da influência de parâmetros estruturais sobre as propriedades espectroscópicas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Loïc J. Charbonnière. et. Al. **Upconverting Photons at the Molecular Scale With Lanthanide Complexes.** *Chem. Sci.*, 2024,15, 3048-3059
- [2] Lima, Deborah. et. al. **Tuning the Thermometric Features in 1D Luminescent Eu^{III} and Tb^{III} Coordination Polymers through Different Bridge Phosphine Oxide Ligands.** *Inorg. Chem.* 2023, 62, 17, 6808–6816