

# SÍNTESE DE UM COMPLEXO DINUCLEAR LUMINESCENTE BASEADO NO ÍON Eu(III) UTILIZANDO LIGANTE FOSFINÓXIDO COMO PONTE

**Palavras-Chave:** Terras raras, luminescência, difração de raios X, química de coordenação.

**Autores(as):**

**Talita Costa Souza, IQ – UNICAMP**

**Stefano Angerami de Andrade, IQ – UNICAMP**

**Gabriel Junqueira Soldaini Araujo, IQ – UNICAMP**

**Dr. Airton Germano Bispo Junior, IQ - UNICAMP**

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

---

## INTRODUÇÃO:

A luminescência dos íons lantanídeos(III) ( $\text{Ln}^{\text{III}}$ ) é de extrema importância devido às suas propriedades únicas de emissão de luz e por terem uma vasta variedade de cores de emissão. Neste contexto, são valiosos para várias aplicações tecnológicas, como luminóforos em tubos de raios catódicos, telas de TV, lâmpadas fluorescentes e LEDs. Embora a luminescência seja uma característica importante para compostos de  $\text{Ln}^{\text{III}}$ , as transições eletrônicas  $4f-4f$  possuem um baixo coeficiente de absorvidade molar, e isso resulta em uma excitação direta ineficiente. Todavia, ao utilizar ligantes orgânicos para formação de complexos, ocorre o “efeito antena”, quando esses ligantes orgânicos são capazes de transferir não radiativamente e de maneira eficiente a energia absorvida para o centro metálico, sendo mais comumente usados como ligantes orgânicos as  $\beta$ -dicetonas.<sup>[1]</sup>

As principais características que atribuem similaridade química aos lantanídeos, estão associadas aos elétrons  $4f$ , que se encontram protegidos do ambiente químico externo pelos orbitais  $5s^2$  e  $5p^6$ , que são preenchidos e radialmente mais externos.<sup>[5]</sup> Ademais, apresentam níveis de energia bem definidos para esses elétrons  $4f$ , permitindo transições eletrônicas que emitem fótons quando excitados, sendo essa uma das principais razões pelas quais os lantanídeos(III) exibem luminescência.<sup>[2]</sup>

As  $\beta$ -dicetonas, que também podem ser nomeadas com 1,3- dicetonas, são constituídas de dois grupos carbonila isolados por um carbono alfa. Devido ao efeito indutivo que o oxigênio causa, os prótons do carbono são notoriamente ácidos e podem ser facilmente removidos através da utilização de uma base fraca, e a carga negativa formada é deslocalizada sobre os grupos carbonila. Além disso, ligantes  $\beta$ -

dicetonados formam um anel quelato com o íon metálico gerando um composto bastante estável. A natureza do substituinte afeta a posição dos níveis de energia do ligante, o que leva ao aprimoramento das propriedades fotofísicas dos complexos metálicos correspondentes.<sup>[3]</sup> Os ligantes orgânicos utilizados, com orbitais  $\pi$  aromáticos promovem a transferência de energia fotossensibilizada a partir do estado tripleto (ou em alguns casos, também a partir do estado singleto excitado) para os níveis oriundos dos orbitais 4f dos íons de lantanídeo(III). A foto-irradiação do ligante aromático com alto coeficiente de absorvidade molar promove uma luminescência fotossensibilizada eficaz das transições 4f-4f que são proibidas pela regra de seleção de Laporte.<sup>[6]</sup>

Ligantes fosfinóxidos em ponte são bastante comuns em sínteses com íons lantanídeos(III). O ligante (difenilfosforil)etil]difenilfosfinóxido (dppeo), pode levar a formação de ligação química em ponte entre dois íons metálicos e, normalmente, leva a formação de uma cadeia polimérica 1D linear.<sup>[4]</sup> Mas, quando o meio de reação é modificado, pode haver a formação de uma espécie dinuclear, ao invés de um polímero de coordenação. A diferença entre esses dois tipos de compostos, dímero e polímeros de coordenação, se baseiam na quantidade de unidades de coordenação presentes na estrutura. Sendo assim, o dímero possui duas unidades de coordenação ligadas entre si, enquanto o polímero de coordenação é uma estrutura formada por diversas unidades de coordenação.

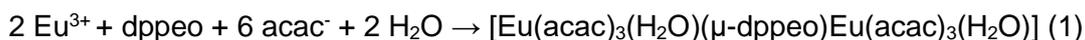
Com base nestas premissas, estudou-se neste trabalho os parâmetros experimentais que levam a formação de compostos de coordenação dinucleares frente a polímeros de coordenação de  $\text{Ln}^{\text{III}}$ . Para isto, condições de síntese, ordem de adição de reagentes, proporção e temperatura foram variadas. Além disso, diferentemente do ligante terminal trifluoroacetilacetato ( $\text{tfa}^-$ ) já estudado em trabalhos anteriores para a síntese de polímeros de coordenação,<sup>[4]</sup> neste trabalho, o ligante acetilacetato ( $\text{acac}^-$ ) será investigado como ligante terminal. Finalmente, o íon  $\text{Eu}^{\text{III}}$  foi escolhido em um primeiro momento para as sínteses por apresentar propriedades luminescentes de fácil interpretação e dependente do ambiente químico de coordenação, agindo como uma sonda espectroscópica.<sup>[7]</sup>

## **METODOLOGIA:**

### **Síntese do composto de coordenação dinuclear $[\text{Eu}_2(\text{acac})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-dppeo})]$**

A síntese do composto dinuclear foi realizada seguindo o seguinte procedimento. Em 128 mg de dppeo, foi adicionado 15 mL de etanol sob agitação e aquecimento até a completa solubilização. Em um béquer separado, foi medido 0,32 mmol de solução de  $\text{EuCl}_3$  e, posteriormente, a solução foi adicionada gota a gota no béquer contendo o dppeo. Em um terceiro béquer, foi pesado 0,96 mmol de acac, que foi adicionado em 10 mL de água destilada, sob agitação. A esta solução, NaOH foi adicionado para a desprotonação do acac, sendo o pH mantido na faixa de 10 a 11. Após a agitação, o  $\text{acac}^-$  desprotonado foi adicionado ao dppeo e à solução de  $\text{EuCl}_3$ . Após, o meio reacional foi deixado em repouso a temperatura ambiente, sendo observado a formação de cristais na forma de agulhas a partir de uma

semana. Os cristais foram analisados por difração de raios X de monocristais, FTIR e espectroscopia de fotoluminescência. A reação geral de síntese é mostrada na Equação 1.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Os cristais obtidos da síntese foram analisados por FTIR, Figura 1a. A presença da banda em torno de 1760 e 1710  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento da ligação C=O, enquanto o modo vibracional observado em 1120  $\text{cm}^{-1}$  se deve ao estiramento da ligação P=O. Estes modos normais de vibração se encontram deslocados em relação aos ligantes precursores isolados, sugerindo a coordenação dos ligantes ao centro metálico. A estrutura cristalina do complexo dinuclear foi determinado via difração de raios X de monocristais, Figura 1b. O complexo cristaliza no sistema cristalino triclinico, grupo espacial  $P\bar{1}$ , que apresenta centro de inversão. Os parâmetros de rede experimentais são  $a = 10.8843(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.0573(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.1748(10) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 116.489(2)^\circ$ ,  $\beta = 94.107(2)^\circ$ ,  $\gamma = 91.258(2)^\circ$ , e  $V = 1423.76(21) \text{ \AA}^3$ . A estrutura determinada é baseada em dois íons  $\text{Eu}^{\text{III}}$  ligados pelo ligante fosfinóxido monodentado. Cada centro metálico está coordenado a três ligantes  $\text{acac}^-$  bidentados terminais e a esfera de coordenação é completada por uma molécula de água, levando a um número de coordenação 8. Os dois sítios de  $\text{Eu}^{\text{III}}$  são equivalentes e descritos por uma simetria  $D_{4d}$  distorcida enquanto a distância intramolecular  $\text{Eu} - \text{Eu}$  é de 8.83  $\text{ \AA}$ . Finalmente, do ponto de vista de interações inter/intramoleculares, ligações de hidrogênio entre o oxigênio dos ligantes terminais e hidrogênio ocorrem na estrutura, além de interações C – C e H – H, que são dominantes em relação as ligações de hidrogênio.

Os cristais também foram analisados por espectroscopia de fotoluminescência, Figura 1c. Sob excitação de 350 nm, o espectro de emissão é dominado pelas bandas típicas do  $\text{Eu}^{\text{III}}$  na região espectral do laranja-vermelho. Tais bandas são atribuídas a transições intraconfiguracionais  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 0-6$ ) do  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . Além disso, o tempo de vida do nível  $^5\text{D}_0$  do  $\text{Eu}^{\text{III}}$  é de 0.581 ms, Figura 1d, estando de acordo com o valor esperado para este tipo de complexo. Como mencionado na introdução, o  $\text{Eu}^{\text{III}}$  tem uma habilidade característica de agir como uma sonda espectroscópica. A presença da banda atribuída a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  indica que o  $\text{Eu}^{\text{III}}$  está inserido em pelo menos um ambiente sem centro de inversão. Além disso, a banda atribuída a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  é mais intensa que aquela atribuída a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ , indicando que o  $\text{Eu}^{\text{III}}$  está inserido em ambientes de baixa simetria. Tais observações estão de acordo com a pseudo simetria  $D_{4d}$  dos poliedros de coordenação determinada via difração de raios X de monocristais. Desta forma, os resultados apresentados confirmam que a metodologia de síntese apresentou sucesso para a síntese de complexos luminescentes dinucleares de  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , com emissão na região espectral do vermelho. Esta rota de síntese se torna uma alternativa para a formação de um análogo dinuclear visto que de acordo com a literatura, outros ligantes terminais, como o tfa, induzem a formação de um polímero de coordenação com o ligante em ponte dppeo.<sup>[4]</sup>

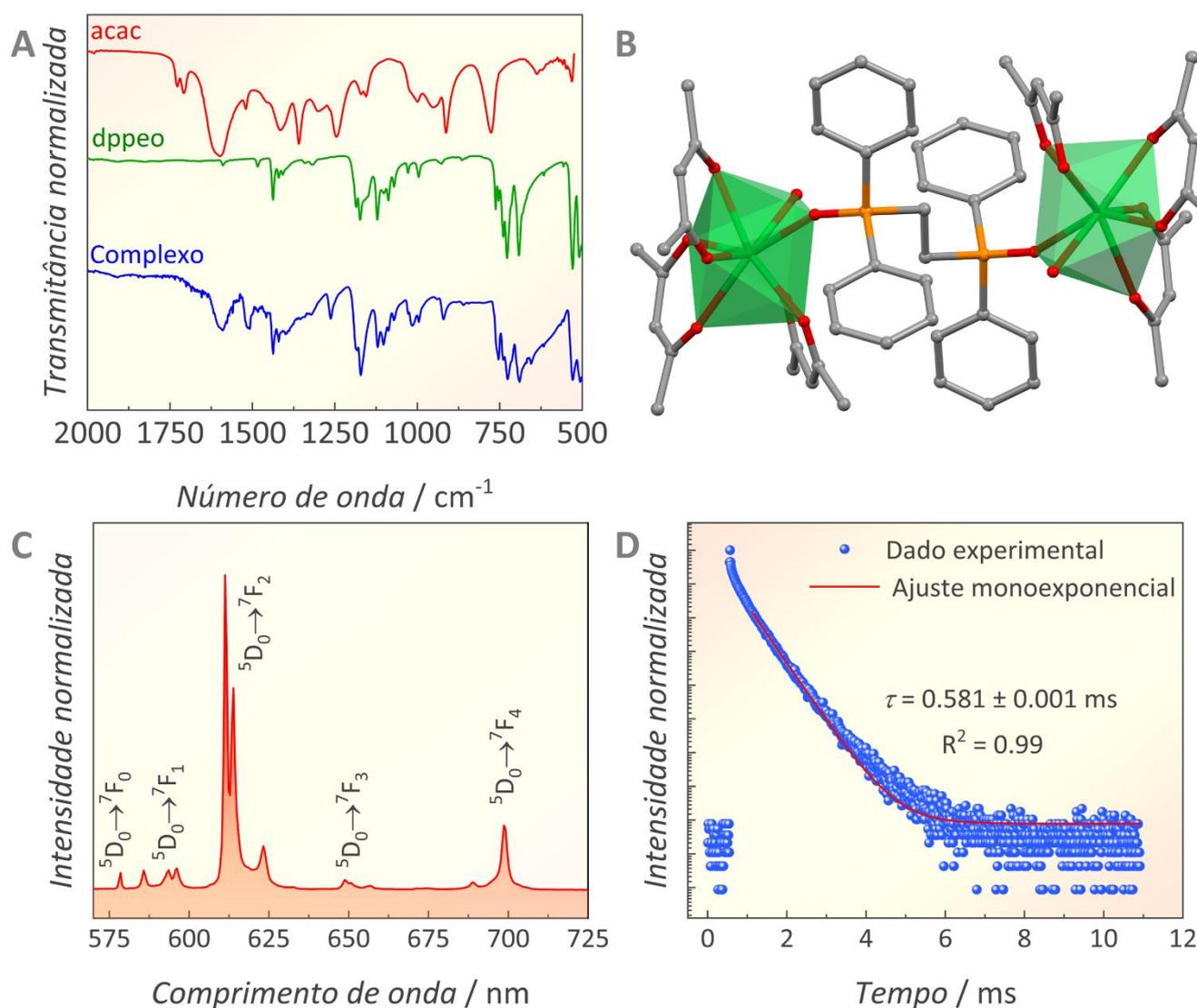


Figura 1. (a) FTIR do complexo  $[Eu_2(acac)_6(H_2O)_2(\mu-dppeo)]$  comparado aos ligantes dppeo e acac. (b) Estrutura cristalina do complexo determinada via difração de raios X de monocristais (átomos de hidrogênio foram omitidos da representação para facilitar a interpretação). C = cinza, Eu = verde, O = vermelho, P = laranja. (c) Espectro de emissão do complexo (298 K) processado como cristal sob excitação de 350 nm. (d) Curva de decaimento de intensidade de emissão monitorada sob excitação em 350 nm e emissão em 612 nm. A curva foi ajustada por uma função de decaimento monoexponencial.

## CONCLUSÕES:

Neste trabalho, um composto dinuclear de  $Eu^{III}$  formado pelo ligante em ponte dppeo e ligantes terminais acac foi apresentado pela primeira vez. Esta rota de síntese é alternativa para a formação de polímeros de coordenação normalmente observados com sistemas equivalentes. O sucesso da síntese foi confirmado via difração de raios X e FTIR. Finalmente, o complexo apresentou luminescência na região espectral do vermelho característica do  $Eu^{III}$  sob excitação na região espectral do ultravioleta, o qualifica como um conversor de energia dentro da faixa espectral do ultravioleta – visível.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] MOURA, Jandeilson de Lima. “Complexos Luminescentes de Íons Lantanídeos Trivalentes Ligados Covalentemente à Superfície Da Sílica Gel.” *Repositorio.ufpb.br*, 27 Sept. 2016, repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/1301. Acessado 26 de abril de 2024.
- [2] GALAÇO, Ayla, R. B. S.; LIMA, Juliana F.; SERRA, Osvaldo A. “Os lantanídeos nas redes metalorgânicas: uma nova classe de materiais porosos.” *Química Nova*, São Paulo, v. 41, n. 2, p. 1-8, 2018
- [3] NEHRA, Kapeesha; DALAL, Anuj; HOODA, Anjli; BHAGWAN, Shri; SAINI, Raman Kumar; MARI, Bernabe; KUMAR, Sumit; SINGH, Devender. Lanthanides  $\beta$ -Diketonate Complexes as Energy-Efficient Emissive Materials. **A Review.** *Journal of Molecular Structure*, Amsterdã, v.1249, p 131531, 2022
- [4] LIMA, Deborah A.; BISPO-JR, Airton G.; GALICO, Diogo A.; COELHO, Sergio F. N.; ARAUJO NETO, João H.; ELLENA, Javier A.; PETIOTE, Lanousse; MAZALI, Italo O.; SIGOLI, Fernando A, Tuning the Thermometric Features in 1D Luminescent Eu<sup>III</sup> and Tb<sup>III</sup> Coordination Polymers through Different Bridge Phosphine Oxide Ligands. *Inorg. Chem, Campinas*, v. 62, p. 37125414, 2023
- [5] SIGOLI, Fernando Aparecido; BISPO JR, Airton Germano; FILHO, Paulo Cesar de Souza (Org.). **Lantanídeos: química, luminescência e aplicações**. 1.ed. Campinas: Átomo, 2022
- [6] HASEGAWA, Yasuchika; KITAGAWA, Yuichi. Luminescent lanthanide coordination polymers with transformative energy transfer processes for physical and chemical sensing applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Amsterdã, v. 51, p. 100485, 2022
- [7] BINNEMANS, Koen. Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 295, p. 1-45, 2015