

Influência de diferentes ligantes terminais e da razão molar dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} nas propriedades termométricas luminescentes de polímeros de coordenação 1D

Palavras-Chave: polímero de coordenação, luminescência, sondas luminescentes.

Autores(as):

Gabriel Junqueira Soldaini Araujo, IQ – UNICAMP

Stefano Angerami de Andrade, IQ - UNICAMP

Dr. Airton Germano Bispo Junior, IQ - UNICAMP

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

INTRODUÇÃO:

Em íons lantanídeos, $Ln(III)$, as propriedades espectroscópicas estão diretamente relacionadas com os elétrons presentes nos orbitais $4f$. Esse orbital é “protegido” do campo cristalino externo pelos orbitais $5s^2$ e $5p^6$. Embora as transições $4f - 4f$ sejam proibidas pela regra de seleção de Laporte e, em alguns casos, pela regra de seleção de Spin, elas se manifestam devido à mistura de estados oriundos de configurações eletrônicas de paridades opostas, quando o íon lantanídeo se encontra em uma microssimetria sem centro de inversão^[1]. Devido as propriedades luminescentes interessantes, compostos de íons $Ln(III)$ têm sido investigados para diversas aplicações, entre elas, uso como sensores de temperatura.

Uma das características espectroscópicas interessantes presentes em $Ln(III)$ é o processo de emissão denominado *downshifting*. Neste processo luminescente, a energia do fóton de excitação é maior do que a energia do fóton de emissão. O mecanismo de emissão de complexos de íons lantanídeos(III) é conhecido como efeito antena, onde a radiação na região do ultravioleta absorvida pelo ligante é transferida para o $Ln(III)$ ocorrendo, em seguida, a emissão de radiação eletromagnética^[2]. Esse tipo de mecanismo depende da energia de excitação, da compatibilidade entre os níveis eletrônicos das espécies envolvidas no sistema e da distância entre elas, além de envolver processos não radiativos como dissipação de calor/relaxação multifônon.^[1]

Diversos compostos de coordenação de $Ln(III)$ têm sido investigado como materiais luminescentes, entre eles, complexos mononucleares assim como polímeros de coordenação. Esta última classe oferece vantagens como alto brilho de emissão e

controle e ajuste fino da estequiometria dos Ln(III) na composição. Levando em consideração os polímeros de coordenação, o efeito da distância íon – íon na transferência de energia entre os íons térbio e európio trivalentes foram estudados anteriormente utilizando os ligantes em ponte [(difenilfosforil)(μ -etil)](difenil)]fosfinóxido (dppeo) ou [(difenilfosforil)(μ -butil)](difenil)]fosfinóxido (dppbo) e o ligante terminal trifluoroacetilacetato (tfa), que levaram a diferentes conformações dos polímeros de coordenação e, como consequência, a diferentes distâncias íon – íon^[3]. No referido trabalho, as propriedades termométricas foram estudadas baseando-se na relação de intensidade das bandas de emissão atribuídas a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do Tb(III) e a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu(III) e sua dependência com a temperatura. Os diferentes ligantes em ponte resultam em sondas luminescentes de temperatura com diferentes propriedades espectroscópicas e com sensibilidades térmicas relativas distintas (medida, em módulo, derivada da relação de intensidade de fluorescência pela temperatura, dividida pela relação de intensidade de fluorescência). Entretanto, algumas questões ainda precisam ser entendidas em relação a este comportamento, a se falar, qual a influência do ligante terminal e da concentração de Eu(III) e Tb(III) nas propriedades termométricas dos sistemas.

Desta forma, no presente trabalho, pretende-se verificar a influência de diferentes ligantes β -dicetonas terminais (tfa ou hexafluoroacetilacetato, hfa) e em ponte (dppeo ou dppbo) assim como diferentes proporções de íons lantanídeos, na sensibilidade térmica relativa da luminescência de polímeros de coordenação 1D, visando projetar sondas luminescentes de temperatura.

METODOLOGIA:

Os polímeros de coordenação $[Eu(tfa)_3(\mu-L)Tb(tfa)_3]_n$, onde L = dppeo ou dppbo, foram sintetizados pela dissolução dos complexos precursores $[Eu(tfa)_3(H_2O)_2]$ e $[Tb(tfa)_3(H_2O)_2]$ em 5 mL de etanol seguido pela adição do ligante em ponte (0,1 mmol) e agitação por 3 horas. A solução foi deixada em repouso por 1 semana até a formação de cristais transparentes na forma de agulha. O produto foi seco, filtrado e lavado com etanol. Os polímeros de coordenação $[Eu(hfa)_3(\mu-L)Tb(hfa)_3]_n$, foram sintetizados a das mesma forma mencionada anteriormente. A proporção de Ln(III) na composição foi variada da seguinte forma: 75%Eu(III):25%Tb(III) ou 25%Eu(III):75%Tb(III).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A composição e pureza dos produtos foram confirmadas por análise elementar. A cristalinidade dos mesmos foi estudada por difração de raios X de pó. A estrutura dos produtos foi inferida por FTIR e difração de raios X de monocristais. A partir desta análise é possível obter a estrutura para o polímero de coordenação. A Figura 1, a seguir mostram as conformações que os diferentes ligantes em ponte proporcionam para a estrutura do polímero de coordenação.

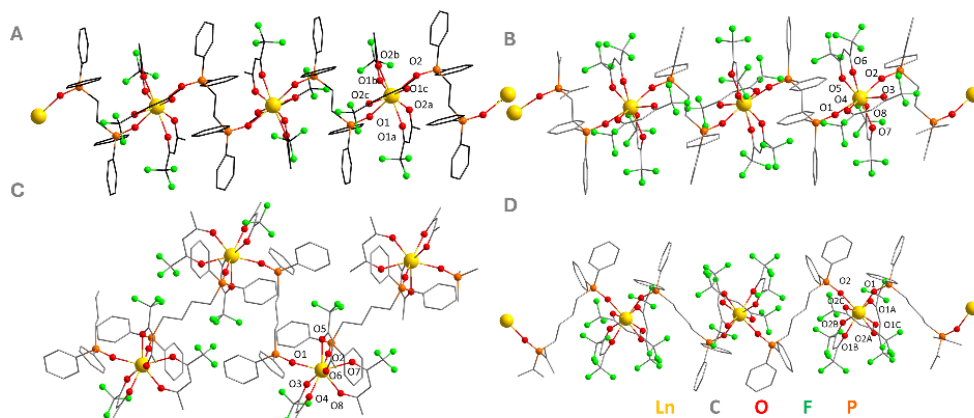


Figura 1 – Estrutura determinada por difração de Raios X de monocristal dos polímeros de coordenação (a) $[Eu(tfa)_3(\mu-dppeo)Tb(tfa)_3(\mu-dppeo)]_n$, $[Eu(hfa)_3(\mu-dppeo)Tb(hfa)_3(\mu-dppeo)]_n$, $[Eu(tfa)_3(\mu-dppbo)Tb(tfa)_3(\mu-dppbo)]_n$, e $[Eu(hfa)_3(\mu-dppbo)Tb(hfa)_3(\mu-dppbo)]_n$. Átomos de H foram removidos da imagem por finalidade de simplificação.

Nestas estruturas, o polímero de coordenação 1D é baseado em sítios de íons Ln(III) ligados pelo ligante em ponte fosfinóxido. A esfera de coordenação, com número de coordenação 8, é completada por três ligantes em ponte bidentados β -dicetona (tfa ou hfa). Os produtos contendo hfa e os ligantes em ponte dppeo ou dppbo formam cadeias quase que linear. Já o ligante em ponte dppbo combinado ao ligante terminal tfa induz uma cadeia 1D organizada na forma de zig-zague. Assim, os ligantes terminais e em ponte influenciam as distâncias entre os Ln(III), que impactará nas propriedades luminescentes, como descrito a seguir.

Os espectros de luminescência variando a temperatura dos compostos foi medido e são apresentados na Figura 2(a) e 2(b). Os espectros são dominados pelas transições características do Eu(III) e Tb(III) sendo que a relação de intensidade das bandas depende da temperatura. Assim, a partir da razão de intensidade (Δ) das bandas atribuídas as transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ do Tb(III) e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do Eu(III), é possível fazer os testes de termometria para obter os valores de sensibilidade térmica relativa (S_r) para cada uma das 8 composições, Figura 2(c) e 2(d). Comparando as sensibilidades térmicas relativas apresentadas na Tabela 1, é possível observar que o parâmetro é fortemente influenciado pelos ligantes em ponte, terminal e pela relação estequiométrica. O ligante em ponte *dppbo* induz uma maior sensibilidade térmica relativa para os casos em que

a razão molar de térbio é maior que a do európio. Entretanto, o ligante em ponte *dppeo* faz com que a sensibilidade seja ligeiramente maior para os casos em que a razão molar do Eu(III) é maior que a do Tb(III).

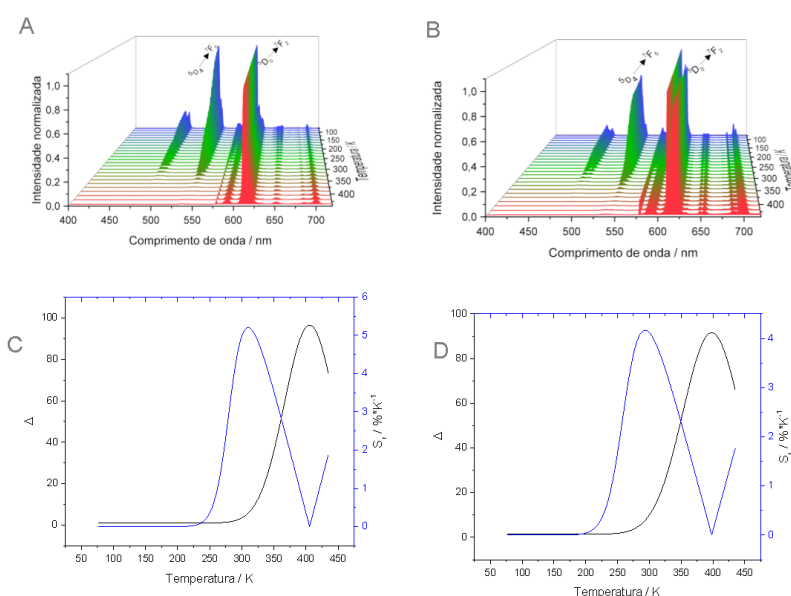


Figura 2 - Espectros de emissão dependentes da temperatura (77 – 420 K) para o polímero (A) $[Eu(hfa)_3(dppbo)Tb(hfa)_3]_n$ e (B) $[Eu(tfa)_3(dppbo)Tb(tfa)_3]_n$. Dependência da temperatura do parâmetro termométrico (Δ , a linha preta é os dados que melhor se ajustam a uma função logística) e sensibilidade térmica relativa, onde (C) é o polímero $[Eu(hfa)_3(dppbo)Tb(hfa)_3]_n$ e (D) $[Eu(tfa)_3(dppbo)Tb(tfa)_3]_n$.

Composição	$S_r / \% \cdot K^{-1}$	T_{max} / K
$[Eu_{0,25}Tb_{0,75}(tfa)_3(\mu-dppbo)]_n$	$4,16 \% \cdot K^{-1}$	293,11 K
$[Eu_{0,25}Tb_{0,75}(hfa)_3(\mu-dppbo)]_n$	$5,20 \% \cdot K^{-1}$	309,81 K
$[Eu_{0,25}Tb_{0,75}(tfa)_3(\mu-dppeo)]_n$	$3,42 \% \cdot K^{-1}$	361,14 K
$[Eu_{0,25}Tb_{0,75}(hfa)_3(\mu-dppeo)]_n$	$2,73 \% \cdot K^{-1}$	351,08 K
$[Eu_{0,75}Tb_{0,25}(tfa)_3(\mu-dppbo)]_n$	$2,85 \% \cdot K^{-1}$	333,62 K
$[Eu_{0,75}Tb_{0,25}(hfa)_3(\mu-dppbo)]_n$	$4,03 \% \cdot K^{-1}$	283,85 K
$[Eu_{0,75}Tb_{0,25}(tfa)_3(\mu-dppeo)]_n$	$3,64 \% \cdot K^{-1}$	271,81 K
$[Eu_{0,75}Tb_{0,25}(hfa)_3(\mu-dppeo)]_n$	$2,84 \% \cdot K^{-1}$	321,06 K

Tabela 1 – Dependência da sensibilidade térmica relativa com a composição dos polímeros de coordenação.

Comparando todos os casos obtidos e os resultados de termometria, foi possível observar que o polímero de coordenação com maior quantidade de Tb(III), ligante em ponte *dppbo* e ligante terminal *hfa* apresentou maior sensibilidade térmica relativa ($S_r = 5,20\% K^{-1}$). Comparando o valor da sensibilidade térmica relativa entre os polímeros $[Eu_{0,75}Tb_{0,25}(tfa)_3(\mu-dppbo)]_n$, $[Eu_{0,25}Tb_{0,75}(tfa)_3(\mu-dppbo)]_n$ e $[Eu_{0,5}Tb_{0,5}(tfa)_3(dppbo)]_n$ (apresentado em [4]), é possível notar que a sensibilidade térmica relativa para o caso em que há uma maior quantidade de térbio é igual a $S_r = 4,16\% K^{-1}$, já para o caso em que a quantidade de európio é maior a sensibilidade térmica relativa é igual a $S_r = 2,84\% K^{-1}$, enquanto que para o caso apresentado em [4] a sensibilidade térmica relativa foi de $S_r = 3,5\% K^{-1}$, mostrando que a quanto mais térbio no sistema, maior a

sensibilidade térmica relativa. Já para o caso em que o ligante em ponte utilizado foi o dppeo, para o polímero cuja quantidade de Tb(III) foi maior, a sensibilidade térmica relativa foi de $S_r = 3,42\% K^{-1}$, para o polímero cuja quantidade de európio foi maior, a sensibilidade térmica relativa foi de $S_r = 3,64\% K^{-1}$, enquanto que para o caso apresentado em [4], a sensibilidade térmica relativa foi de $S_r = 2,8\% \cdot K^{-1}$, mostrando que a variação dos íons lantanídeos interfere na sensibilidade térmica relativa, além da estrutura do ligante em ponte que também afeta esse valor.

CONCLUSÕES:

Neste trabalho, polímeros de coordenação 1D contendo Eu(III) e Tb(III) foram sintetizados com diferentes ligantes em ponte (dppeo ou dppbo) e ligantes terminais (hfa ou tfa). Com isto, foi possível mostrar que estes ligantes influenciam a estrutura 3D do polímero de coordenação, que pode ser obtido na forma de cadeias 1D quase que lineares ou na forma de zig-zague. Estes diferentes empacotamentos controlam a distância Ln – Ln e conseqüentemente, a transferência de energia entre os mesmos. Estas mudanças na dinâmica da luminescência impacta na sensibilidade térmica relativa da luminescência das sondas de temperatura baseadas na razão da intensidade de emissão do Eu(III) e Tb(III). Assim, este trabalho ajuda a entender como o controle da estequiometria e estrutura, variando os ligantes, pode otimizar a dependência da luminescência com a temperatura para projetar sondas mais eficientes.

BIBLIOGRAFIA

- [1] SIGOLI, Fernando Aparecido; BISPO JR, Airton Germano; FILHO, Paulo Cesar de Souza (Org.). **Lantanídeos: química, luminescência e aplicações**. 1.ed. Campinas: Átomo, 2022
- [2] ROSA, Jéssica Maria Luis. Novos compostos de íons lantanídeos com ligantes β - dicetonatos: síntese, caracterização e propriedades luminescentes. *Inorg. Chem. João Pessoa*, p. 25. 2017
- [3] MALTA, Oscar L, Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. *Inorg. Chem. Pernambuco*, v. 3504, p. 47704776, 2008
- [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^{III} and Tb^{III} Coordination Polymers through Different Bridge Phosphine Oxide Ligands. *Inorg. Chem, Campinas*, v. 62, p. 37125414, 2023