

## SÍNTESE DE COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEO(III) COM LIGANTES $\beta$ -DICETONAS E INFLUÊNCIA DE DIFERENTES LIGANTES EM SUA FORMAÇÃO.

**Palavras-Chave:** TERRAS RARAS, LUMINESCENCIA, QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

**Autores(as):** Talita Costa Souza, IQ-UNICAMP; Stefano Angerami de Andrade, IQ – UNICAMP ; Dr. Airton Germano Bispo Junior, IQ - UNICAMP ; Dr Sergio Fernando Nunes Coelho, IQ - UNICAMP; Dr Jessica Fonseca Rodrigues IQ - UNICAMP; Prof. Dr. Italo Odone Mazali, IQ – UNICAMP; Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli (orientador), IQ - UNICAMP

### INTRODUÇÃO:

Complexos baseados em íons lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+}$ ) possuem uma vasta aplicabilidade em materiais emissores de luz, devido as suas propriedades luminescentes únicas assim como a grande variedade de cores de emissão. Além disso, são de grande interesse em materiais magnéticos moleculares, graças às suas propriedades magnéticas singulares. As semelhanças químicas entre os íons lantanídeos estão relacionadas principalmente com a configuração eletrônica dos orbitais 4f. Esses se encontram blindados do ambiente químico externo pelos orbitais  $5s^2$  e  $5p^6$ , que são preenchidos e radialmente mais externos. Outrossim, apresentam níveis de energia bem definidos, o que permite a ocorrência de transições eletrônicas discretas resultando na emissão de fótons quando excitados. Essa característica é uma das principais responsáveis pela luminescência observada nos íons  $\text{Ln}^{3+}$ .<sup>[1]</sup>

Embora a luminescência seja uma característica importante para compostos de  $\text{Ln}^{3+}$ , as transições 4f-4f possuem um baixo coeficiente de absorvidade molar, o que resulta em uma excitação direta ineficiente. Entretanto, essa limitação pode ser superada com o uso de ligantes orgânicos na formação de complexos, pois esses ligantes promovem o chamado “efeito antena”, sendo capazes de transferir, de forma não radiativa e eficiente, a energia absorvida para o centro metálico.<sup>[2]</sup>

Entre os ligantes orgânicos utilizados os mais comuns são as  $\beta$ -dicetonas, que são constituídas de dois grupos carbonil separados por um carbono alfa. Os prótons deste carbono são notoriamente ácidos, devido ao efeito indutivo causado pelo oxigênio, podendo ser facilmente abstraídos utilizando uma base fraca, e a carga negativa formada pode ser delocalizada sobre os grupos carbonila. Esses ligantes são excelentes centros coordenantes para os íons  $\text{Ln}^{3+}$  formando um anel quelato com o centro metálico o que gera compostos de coordenação bastante estáveis.<sup>[3]</sup> Os ligantes orgânicos utilizados, com orbitais  $\pi$  aromáticos podem promover 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  $\text{Ln}^{3+}$ . A fotoexcitação 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>[4]</sup>

Ligantes bisfosfinóxidos com função de ponte são amplamente empregados na síntese de complexos  $\text{Ln}^{3+}$ . Entre eles destaca o ligante (difenilfosforil)etilidifenil)bisfosfinóxido (dppeo), que pode levar a formação de uma cadeia polimérica 1D linear.<sup>[5]</sup> Entretanto, quando se faz uma modificação no meio de reação, pode haver a formação de um composto dinuclear ao invés de um polímero de coordenação. O que difere esses dois compostos é a quantidade de unidade de coordenação presentes na estrutura. Importante ressaltar, ainda, que complexos dinucleares podem formar estruturas agregadas quando duas pontes são utilizadas, o que contribui para o aumento do rendimento quântico do composto, uma vez que a estrutura resultante tende a ser mais rígida e favorece processos de emissão.<sup>[6]</sup>

Com base nessas premissas, esse trabalho teve como objetivo investigar a síntese e caracterização de dois tipos de compostos luminescentes contendo o íon  $\text{Eu}^{3+}$ : um composto dinuclear,  $[\text{Eu}_2(\text{acac})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-dppeo})]$ , e um polímero de coordenação,  $[\text{Eu}(\text{OAc})(\text{tta})_2]_n$ . Para o composto dinuclear, optou-se pelo uso do ligante acetilacetato ( $\text{acac}^-$ ), a fim de explorar seu potencial na construção de estruturas dinucleares. Para o aprimoramento das propriedades luminescentes, empregou-se o dppeo, para atuar como ligante em ponte entre os íons metálicos, promovendo uma maior rigidez estrutural e conseqüentemente a supressão de processos de desativação não-radiativas. Para o polímero de coordenação, utilizou-se o ligante  $\beta$ -dicetona 2-tenoiltrifluoroacetona ( $\text{tta}^-$ ), e o acetato ( $\text{OAc}^-$ ), o qual detém a capacidade de atuar como ligante em ponte, coordenando-se a mais de um centro metálico e favorecendo a propagação da estrutura em uma ou mais dimensões. Finalmente, o íon  $\text{Eu}^{3+}$  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  $[\text{Eu}_2(\text{acac})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-dppeo})]$ :** Em 128 mg de dppeo (0,32 mmol), 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 96,1 mg (0,96 mmol) de acac, que foi adicionado em 10 mL de água destilada, sob agitação. A esta solução,  $\text{NaOH}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  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 à 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 monocristal, FTIR e espectroscopia de fotoluminescência. A reação geral de síntese é mostrada na **Equação 1**.



**Síntese do polímero de coordenação [Eu(OAc)(tta)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>:** em um balão de fundo redondo foram adicionados 10 mL de etanol, 0,2 mmol (44 mg) de tta e 200 µL de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>, deixando sob agitação magnética por 1 hora. Após este período, 0,1 mmol (42 mg) de Eu(OAc)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O foram acrescentados à solução, juntamente com 10 mL de etanol. Em três horas de reação à temperatura ambiente, a solução foi filtrada e armazenada para cristalização. Em dois meses, cristais amarelos foram obtidos e submetidos à análise de difração de raios X, FTIR e luminescência.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Os cristais do composto [Eu<sub>2</sub>(acac)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(µ-dppeo)] foram caracterizados por FTIR (figura 1a), apresentando bandas em 1760 e 1710 cm<sup>-1</sup> (C=O) e 1120 cm<sup>-1</sup> (P=O), deslocadas em relação aos ligantes precursores isolados, sugerindo coordenação ao centro metálico Eu<sup>3+</sup>. A estrutura cristalina, determinada por difração de raios X de monocristal (Figura 1b) revela um complexo dinuclear de Eu<sup>3+</sup> no sistema triclinico (P-1), que apresenta centro de inversão, com parâmetros de rede a = 10.8843(10) Å, b = 12.0573(10) Å, c = 12.1748(10) Å, α = 116.489(2)°, β = 94.107(2)°, γ = 91.258(2)°, e V = 1423.76(21) Å<sup>3</sup>. Cada Eu<sup>3+</sup> está coordenado a três ligantes acac<sup>-</sup> bidentados, um ligante dppeo monodentado e uma molécula de H<sub>2</sub>O, formando uma esfera com número de coordenação 8 com simetria D<sub>4d</sub> distorcida e distância Eu-Eu de 8,83 Å. A estrutura apresenta interações intermoleculares dominadas por contato C-H e H-H, além de ligações de hidrogênio.

O espectro de emissão (Figura 1c) do complexo [Eu<sub>2</sub>(acac)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(µ-dppeo)], sob excitação em 350 nm, mostra as transições características do íon Eu<sup>3+</sup> na região espectral do laranja-vermelho, correspondentes às transições <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>j</sub> (J = 0–6). Observa-se a predominância da transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> em relação à <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>, indicando ambiente de coordenação de baixa simetria para o íon Eu<sup>3+</sup>. O tempo de vida (Figura J) do estado excitado <sup>5</sup>D<sub>0</sub> foi determinado, tendo 0,581 ms como valor, sendo este compatível com complexos luminescentes de Eu<sup>3+</sup>. Esses resultados demonstram o sucesso da rota sintética para obtenção de complexos dinucleares luminescentes, em contraste com ligantes terminais como tfa, que tentem a formar polímeros de coordenação.

A estrutura do polímero de coordenação [Eu(OAc)(tta)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> foi elucidada por difração de raios X em monocristal (Figura 1d). O íon Eu<sup>3+</sup> apresenta um ambiente de coordenação composto por dois ligantes tta, cada um coordenado de forma bidentada, um ligante acetato (OAc<sup>-</sup>) bidentado e dois ligantes OAc<sup>-</sup> atuando como pontes entre unidades metálicas adjacentes. A análise da geometria de coordenação pelo software *SHAPE* (versão 2.1) indicou simetria aproximada do tipo D<sub>2d</sub>. O sistema é monoclinico (C 2/c),

com parâmetros de rede  $a=22.5155(19)\text{ \AA}$   $b=16.6745(15)\text{ \AA}$   $c=6.9241(6)\text{ \AA}$   $\beta=102.361(3)^\circ$   $V=2539.29(38)\text{ \AA}^3$ .

Analisando-se o FTIR ( Figura 1 E) a forte banda em  $1600\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento C=O do ligante tta coordenado, que desloca a banda do tta livre ( $\sim 1670$ ) para valores mais baixos ( $\sim 1605\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ ). A coordenação do ânion acetato é evidenciada pelo aparecimento de duas bandas em  $1538$  e  $1449\text{ cm}^{-1}$ ; a diferença entre essas bandas ( $\Delta\nu = 89\text{ cm}^{-1}$ ), indica o tipo de coordenação bidentada do acetato, comprovada pela difração de raios X em monocristal. Na região de  $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ , tem-se os estiramentos do ligante tta e, em  $600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ , bandas atribuídas ao modo de coordenação Eu–O, tanto para o ligante tta ( $492\text{ cm}^{-1}$ ) quanto para o íon acetato ( $466\text{ cm}^{-1}$ ).

Os espectros (Figura E e F) mostram que a excitação se dá via ligante tta, que atua como sensibilizador eficiente da luminescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . O espectro de excitação apresenta duas bandas intensas com máximos em  $267$  e  $349\text{ nm}$ , além de um ombro em, aproximadamente,  $394\text{ nm}$ . Essas bandas são atribuídas às transições  $\pi\rightarrow\pi^*$  e  $n\rightarrow\pi^*$  do ligante tta, o qual possui efeito antena. A ausência de bandas intensas associadas ao  $\text{Eu}^{3+}$  confirma que a excitação ocorre predominantemente via ligante. Já o espectro de emissão mostra os picos típicos do íon  $\text{Eu}^{3+}$  ( $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_j$ ;  $j = 0\text{--}4$ ), sendo a transição  $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_2$  mais intensa, o que indica que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  está em um ambiente de baixa simetria e sem centro de inversão. Além disso, a presença da transição  $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_0$  sugere que há apenas um sítio cristalográfico para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , confirmado pela análise de cristalografia de raios X.

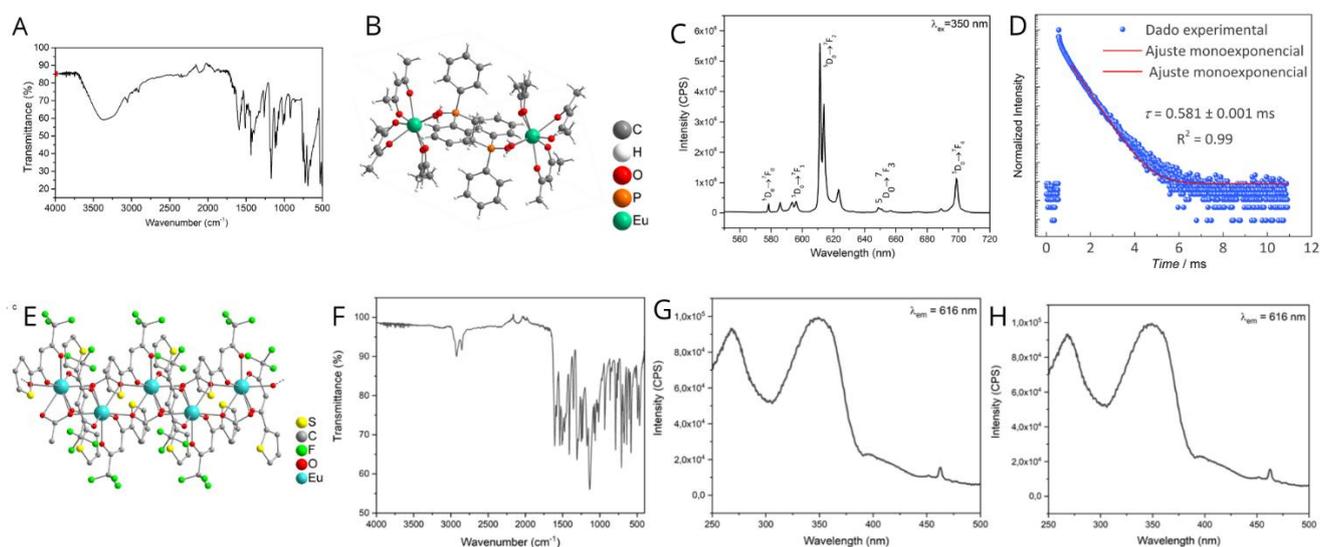


Figura 1. (a) FTIR do complexo  $[\text{Eu}_2(\text{acac})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-dppe})]$ . (b) Raio x de monocristal do complexo  $[\text{Eu}_2(\text{acac})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-dppe})]$ . (c) Espectro de emissão do complexo  $[\text{Eu}_2(\text{acac})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-dppe})]$ . (d) Curva de decaimento de intensidade de emissão monitorada sob excitação em  $350\text{ nm}$  e emissão em  $612\text{ nm}$ . (e) Raio X de monocristal do complexo  $[\text{Eu}(\text{OAc})(\text{tta})_2]_n$ . (f) FTIR do complexo  $[\text{Eu}(\text{OAc})(\text{tta})_2]_n$ . (g) espectro de excitação do complexo  $[\text{Eu}(\text{OAc})(\text{tta})_2]_n$  (f) espectro de emissão do complexo  $[\text{Eu}(\text{OAc})(\text{tta})_2]_n$ .

## CONCLUSÕES:

Neste trabalho, foram sintetizados e caracterizados o complexo dinuclear  $[\text{Eu}_2(\text{acac})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-dppeo})]$  e o polímero  $[\text{Eu}(\text{OAc})(\text{tta})_2]_n$ . As análises por FTIR, difração de raios X e luminescência confirmaram as estruturas propostas e a emissão típica do  $\text{Eu}^{3+}$ , com predominância da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ . Os resultados mostram que a variação dos ligantes e da arquitetura estrutural influencia diretamente as propriedades luminescentes, evidenciando o potencial desses sistemas para aplicações em materiais emissores à base de lantanídeos.

## BIBLIOGRAFIA

[1] 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.

[2] 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](https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/1301). Acessado 26 de abril de 2024.

[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] 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.

[5] 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  $\text{Eu}^{\text{III}}$  and  $\text{Tb}^{\text{III}}$  Coordination Polymers through Different Bridge Phosphine Oxide Ligands. **Inorg. Chem, Campinas**, v. 62, p. 37125414, 2023.

[6] NAKAI, Takuma; SHIMA, Kaori; SHOJI, Sunao; FUSHIMI, Koji; HASEGAWA, Yasuchika; KITAGAWA, Yuichi. Characteristic stacked structures and luminescent properties of dinuclear lanthanide complexes with pyrene units. **Frontiers in Chemistry**, [s.l], v. 11, p. 1–11, 2023.

[7] BINNEMANS, Koen. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1-45, 2015.