Luminescência circularmente polarizada de complexos tetrakis de íons lantanídeos com contra-íons quirais

Palavras-Chave: CPL, tetrakis, lantanídeos

Autores:

Francisco Antonny Gonçalves Militão Santos, IQ – UNICAMP

Nagyla Alves de Oliveira, IQ - UNICAMP

Prof. Dr. Italo Odoni Mazali, IQ - UNICAMP

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

INTRODUÇÃO:

Complexos de íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) são bastante estudados pois apresentarem estreitas bandas de emissão atribuídas as transições intraconfiguracionais 4f-4f estreitas, independente do ligante que estão coordenados. O uso de complexos quirais de íons lantanídeos, especialmente Eu(III), torna possível a detecção de luminescência circularmente polarizada (do inglês circularly polarized luminescence "CPL"). A CPL é caracterizada pela emissão espontânea de luz circularmente polarizada a esquerda e/ou a direita com diferentes intensidades, e a diferença entre estas intensidades originam o espectro CPL.[1-3]

A onda eletromagnética pode ser representada pelos vetores de campo elétrico ($\vec{E}$) e magnético ($\vec{B}$), como demonstrado na Figura 1. Considerando que o vetor do campo elétrico, podem ser decompostos em dois vetores de coordenadas x e y, sendo possível três polarizações: a linear, na qual as componentes de x e y estão em fase, a luz circularmente polarizada, aquela em que as componentes x e y estão em diferença de fase de ±90°, e a elíptica, onde a diferença de fase é diferente de 0 ou ±90°. A diferença de fase de +90° gera uma rotação do vetor resultante $\vec{E}$ no sentido horário quando visto a onda no sentido oposto da propagação, eixo z, sendo a luz polarizada circular a direita e a diferença de fase de -90° gera no sentido anti-horário sendo a luz

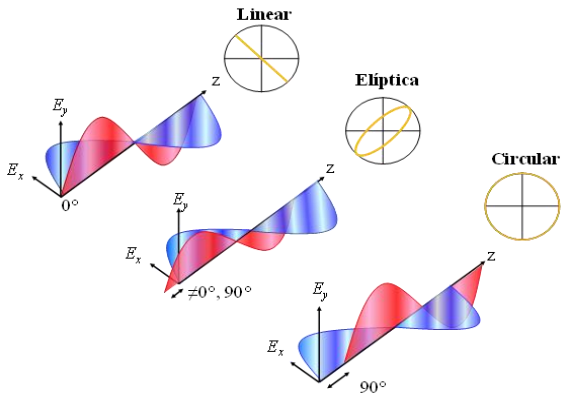

Figura 1: *Representação da decomposição do campo elétrico uma onda eletromagnética polarizada linear, elíptica e circular.* ***Fonte:*** *DIOGINIS, 2022.*

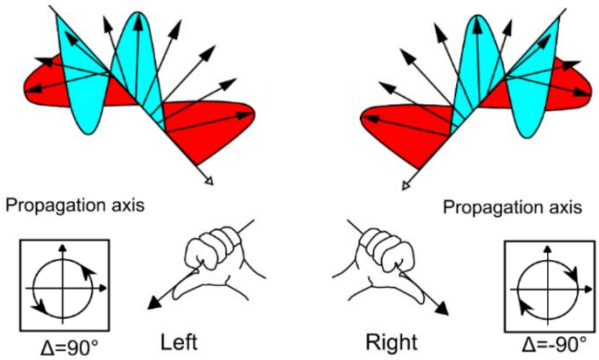

Figura 2: *Representação da luz polarizada circular a direita e a esquerda.* ***Adaptado de:*** *DIOGINIS, 2022.*

circular polarizada a esquerda, como apresentado na Figura 2.[1]

Neste campo de pesquisa, percebe-se um aumento notável de estudos envolvendo CPL em complexos de lantanídeos, em especial o íon Eu(III) se utilizando de ligantes enantiopuros, o qual é uma sonda espectroscópica essencial para avaliação e aplicação do fenômeno de CPL, já que ajustando a simetria da primeira esfera de coordenação é possível de se obter transições eletrônicas com contribuições do momento de dipolo elétrico e do momento de dipolo magnético que são fundamentais para a CPL.[1-3]

A aplicabilidade desses sistemas depende da obtenção de altos valores de emissão de brilho CPL que são diretamente proporcionais aos valores do fator de dissimetria luminescente $|g_{lum}|$ e do rendimento quântico da emissão especifica da banda de emissão quiral. Porem há dificuldades em se obter complexos quirais com altos valores de $|g_{lum}|$ e altos rendimentos quânticos de emissão. Portanto, este trabalho foca no estudo das propriedades fotoluminescentes quirais de complexos tetrakis de β-dicetonas não quirais aniônicos que apresentam altos valores de rendimento quântico e usar contra cátions quirais para promover luminescência CPL.[4,5]

METODOLOGIA:

- <u>SINTESE DE CLORETO DE EURÓPIO:</u>

Foram utilizados 1g de Eu_2O_3 reagindo-se com 10 mL de ácido clorídrico concentrado em agitação e aquecimento para a abertura do óxido em um Béquer de 100 mL. O pH da solução foi ajustado à 4 adicionando-se, pouco a pouco, mais Eu_2O_3, sendo então filtrado o sólido restante e obtido a solução de $EuCl_3$, armazenada em um frasco, e posteriormente titulou-se com solução de EDTA 0,01 mol L^{-1} utilizando-se 10 mL de tampão ácido acético/acetato de sódio pH = 5,7 e de uma pequena quantidade do indicador alaranjado de ortoxilenol, sendo o ponto de viragem a passagem da cor violeta para salmão.[6]

- <u>SINTESE DOS COMPLEXOS TRIS DE β-DICETONAS:</u>

A síntese de $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ foi realizada com a desprotonação de tenoiltrifluoroacetona (H(tta)) dissolvido em 20 mL de etanol absoluto com NaOH dissolvido em 1,35 mL de água Milli-Q em um Bequer em aquecimento de 50°C durante 40 min tampado com um vidro de relógio. Após a desprotonação total, foi adicionado $EuCl_3$ (proporção H(tta):NaOH:$EuCl_3$ foi de 3:3:1 em mols) e deixados mais 60 min em reação em aquecimento a 60°C com vidro de relógio. Após isso foi adicionada mais 50 mL de água Milli-Q e foi feita a evaporação do etanol da solução aquecendo a 80°C. Posteriormente, foi passada para um banho de ultrassom para liberação do precipitado formado do bequer e formação de uma maior quantidade de precipitado, sendo sólido formado filtrado à vacuo em membrana de éster de celulose com porosidade 0,22 µm, e deixado para secar na estufa 80°C.[7]

- <u>SINTESE DOS COMPLEXOS TETRAKIS DE β-DICETONAS:</u>

Na síntese de $R\text{-}NH_3[Eu(tta)_4]$, onde $R\text{-}NH_2$ = R/S-α-metilbenzilamina (R/S-MBA), e R/S-1-(1-naftil)etilamina (R/S-NEA), foram adicionados as aminas enantiopuras R/S-MBA ou R/S-NEA em um frasco de reator de micro-ondas juntamente com H(tta) em 1,5 mL de etanol e uma barra

magnética e reagiu-se em reator micro-ondas a 100 W de potência, 60°C durante 5 min. Após esta reação de desprotonação, adicionou-se neste fasco de micro-ondas o complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ em 1 mL de etanol e repetidas as mesmas condições de síntese, onde a proporção em mols R-NH_2:H(tta):$[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ é de 1,2:1,2:1.[8]

Em seguida as soluções contendo os compostos foram deixados em frascos de vidro para evaporação do solvente, onde os compostos obtidos (óleos) foram lavados com água Milli-Q para retirada de impurezas. Após isso os complexos foram ressolubilizados em etanol formando uma solução em um balão volumetrico de 10 mL, o qual foi titulado para determinação da concentração respectiva de cada complexo.

- FORMAÇÃO DE FILMES DE ETILENO ACETATO DE VINILA (EVA):

Para formação dos filmes de poliméricos de EVA foram utilizados 500 mg de EVA suspensos em 5 mL de tolueno deixado em agitação durante 24h. Em seguida foram adicionados um volume correspondente a 1% de massa de polímero para massa de complexo sendo deixados em agitação por mais 4h. A formação do filme foi realizada por Drop Casting de 2 mL da suspensão em uma lâmina de vidro, com atmosfera de tolueno gerada por algodão embebido do solvente, sendo então esperado a evaporação total dos solventes para retirada do filme.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Foram obtidos os seguintes espectros de dicroísmo circular (CD) e UV-Vis das soluções de sal de cloreto das aminas R/S-MBA (10^{-2} mol L^{-1} em acetonitrila) e R/S-NEA (5.10^{-4} mol L^{-1} em etanol). Os espectros estão apresentados nas Figuras 3a e 3b, respectivamente, sendo possível detectar que a absortividade molar e diferença de absortividade do cátion R/S-$NEAH^+$ apresentam uma interação maior com a luz circularmente polarizada e que os reagentes de partida se encontram em estados enantiomericamente puros.

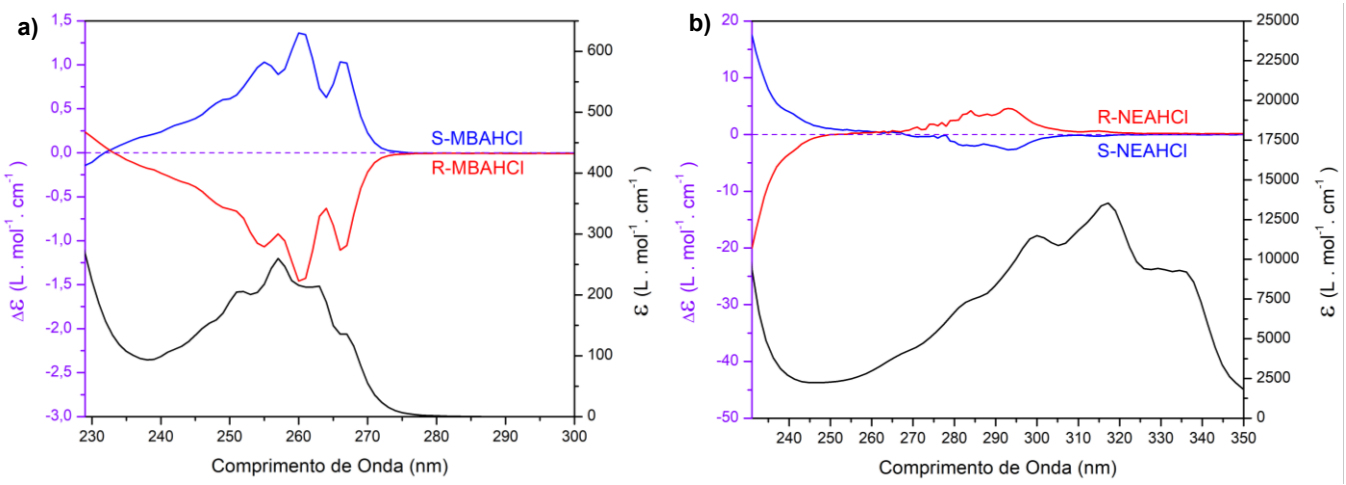

Figura 3: *Espectros CD em azul (enantiomero S) e vermelho (enantiomero R) medidos em cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico e UV-Vis medido em cubeta de quartzo de 1 mm em preto de a) R/S-MBAHCl (10^{-2} mol L^{-1} em acetonitrila) e b) R/S-NEAHCl (5.10^{-4} mol L^{-1} em etanol).*

Os espectros FTIR-ATR apresentados na Figura 4a e 4b de MBAHCl, $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, MBAH$[Eu(tta)_4]$ e NEAH$[Eu(tta)_4]$ apresentam diferenças nas bandas (destacadas em rosa) e algumas

variações nas bandas nas regiões entre 1750 até 400 cm^{-1} indicando que houve mudanças nos compostos e que os produtos planejados foram obtidos.

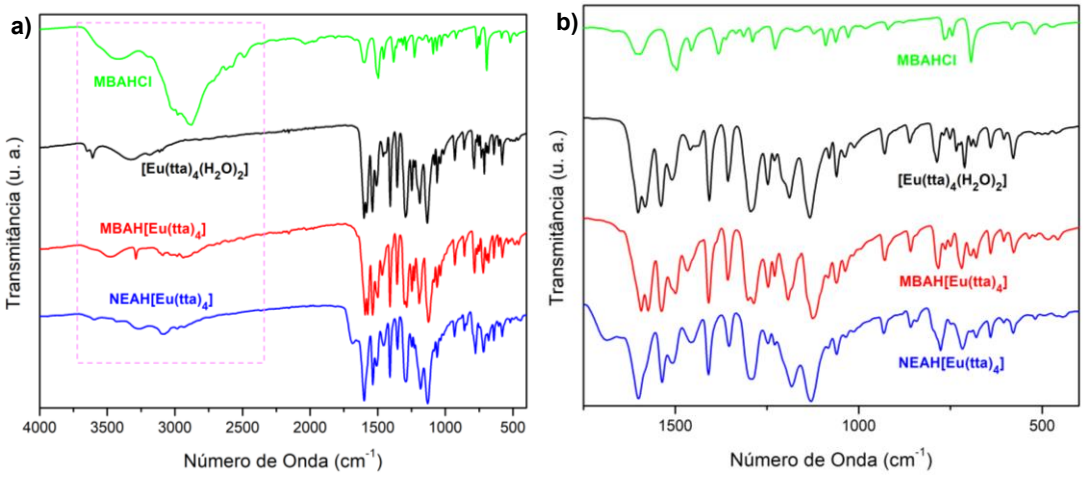

Figura 4: *Espectros CD em azul (enantiomero S) e vermelho (enantiomero R) medidos em cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico e UV-Vis medido em cubeta de quartzo de 1 mm em preto de a) R/S-MBAHCl e b) R/S-NEAHCl.*

Os espectros de emissão e excitação dos complexos $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ e do filme EVA R-NEAH$[Eu(tta)_4]$, apresentados na Figura 5a e 5b apresentaram diferenças nos perfis onde variação na transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é a principal indicação de variação na esfera de coordenação do Eu^{3+}

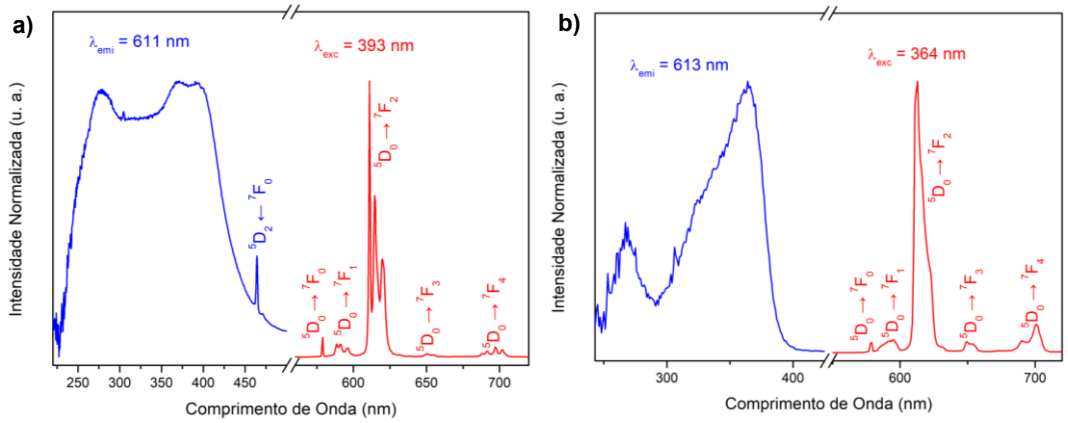

Figura 3: *Espectros de excitação em azul e de emissão em vermelho de a) $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ e b) filme EVA de R-NEAH$[Eu(tta)_4]$.*

CONCLUSÕES:

As formações dos complexos tetrakis se mostraram possíveis pelo método de síntese por micro-ondas, rápido e leva a pouco gasto de reagentes e solventes, o qual é um bom substituto da síntese em refluxo, o qual leva horas e a um consumo alto de solventes e reagentes. O trabalho ainda necessita de um estudo mais profundo nas propriedades CPL sendo necessário a obtenção dos outros complexos para estudo, também há uma necessidade de determinação estrutural mais precisa para as próximas etapas do trabalho.

AGRADESCIMENTOS:

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Brasil. Processos n° 2024/20278-8 e 2021/08111-2; e do IQ – UNICAMP.

BIBLIOGRAFIA

[1] DIOGENIS, I. M. S. **Síntese, caracterização e luminescência circularmente polarizada (CPL) de complexos quirais contendo íons lantanídeos trivalentes.** 2022. 213 p. Tese (doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. Disponível em: https://repositorio.unicamp.br/acervo/detalhe/1380203. Acesso em: 01 ago. 2025.

[2] DIOGENIS, I. M. S. *et al*. Towards opto-structural parameters to enhance the circularly polarized luminescence brightness of EuIII β-diketone complexes with chiral auxiliary ligands. **Journal Of Materials Chemistry C**, [S. l.], v. 12, n. 14, p. 5097-5107, 11 mar. 2024. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/d3tc04127a. Disponível em: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2024/tc/d3tc04127a. Acesso em: 01 ago. 2025.

[3] BISPO-JR, Airton Germano. *et al*. Perspectives and challenges in circularly polarized luminescence of lanthanide(III) complexes: from solution-based systems to solid-state applications. **Coordination Chemistry Reviews**, [S. l.], v. 523, p. 216279, 15 jan. 2025. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216279. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854524006258. Acesso em: 01 ago. 2025.

[4] TSURUI, M. *et al*. Chiral Tetrakis Eu(III) Complexes with Ammonium Cations for Improved Circularly Polarized Luminescence. **Angewandte Chemie International Edition**, [S. l.], v. 63, n. 34, p. 1-5, 26 mai. 2024. Wiley. DOI: http://dx.doi.org/10.1002/anie. 202405584. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202405584. Acesso em: 22 out. 2024.

[5] REN, J. *et al*. Tuning the Circularly Polarized Phosphorescence of Platinum(II) Complexes through Chiral Cation Strategy. **Material Horizons**, [S. l.], 12 set. 2024. Royal Society of Chemistry (RSC). DOI: https://doi.org/10.1039/D4MH01105H. Disponível em: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2024/mh/d4mh01105h. Acesso em: 22 out. 2024.

[6] OLIVEIRA, N. A. de. **$BaAl_2O_4$:Eu^{3+} monofásico via métodos Sol-Gel e Pechini modificado:** Avaliação das propriedades estruturais, morfológicas e espectroscópicas visando aplicação em dispositivos ópticos. 2018. 130 p. Dissertação (Mestre em Química) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade de Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", São José do Rio Preto, SP. Disponível em: https://sucupira-legado.capes.gov.br/sucupira/public/consultas/coleta/trabalhoConclusao/viewTrabalhoConclusao.jsf?popup=true&id_trabalho=6351355. Acesso em: 06 jul. 2025.

[7] PETIOTE, L. **Estudos espectroscópicos de complexos mono e dinucleares de lantanídeos contendo ligantes 2-tenoiltrifluoroacetilacetonato, óxido de trifenilfosfina e óxido de [2-(difenilfosforil)etil]difenilfosfina.** 2015. 140 p. Dissertação (Mestre em Química) - Instituto de Química, Universidade de Estadual de Campinas, Campinas, SP. Disponível em: https://repositorio.unicamp.br/acervo/detalhe/946057. Acesso em: 06 jul. 2025.

[8] OLIVEIRA, M. K. N. G. de. **Efeito da diversificação de β-dicetonatos em complexos de európio:** síntese via micro-ondas, luminescência e triboluminescência. 2025. 181 p. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE.