



Síntese de compostos de coordenação de Eu^{3+} a partir do ácido 3,5-dihidroxibenzóico (dic) e da 2-hidróxi-4-metoxibenzofenona (bzf)

The synthesis and luminescence of Eu^{3+} complexes based on 3,5-Dihydroxybenzoic acid (dic) and 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone (bzf)

Alice Benévolo Filipak¹, Rodolpho Alessandro Nesta Silva², Renata Danielle Adati³

RESUMO

Compostos de coordenação contendo lantanídeos exibem emissão com elevada pureza de cor e são de interesse para aplicações como em sensoriamento e na construção de dispositivos ópticos. Neste trabalho tem-se por objetivo a síntese, caracterização e estudos das propriedades óticas e solvatocrômicas de complexos de Eu^{3+} contendo os ligantes ácido 3,5-dihidroxibenzóico (dic) e 2-hidróxi-4-metoxibenzofenona (bzf). Para a síntese, foram consideradas proporções estequiométricas e adição lenta do sal $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$ à solução contendo os ligantes. Os sistemas permaneceram sob agitação por 1 h, e os precipitados foram lavados e filtrados. As estequiometrias dos complexos $[\text{Eu}(\text{dic})_2(\text{bzf})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})]$ (CA) e $[\text{Eu}(\text{dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (CB) foram sugeridas pelas análises descritas a seguir. Por FT-IR a coordenação dos íons foi evidenciada pelo deslocamento das bandas $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ dos ligantes em relação aos complexos. Transições características do íon Eu^{3+} e tempos de vida de 0,20 ms e 0,16 ms para CA e CB foram estudadas por espectroscopia de fotoluminescência. Os valores de energia do estado T_1 sugerem que os ligantes podem atuar como antena para o íon Eu^{3+} . A partir do estudo solvatocrômico para CA, foi avaliada a sensibilidade do solvente ao complexo através do gráfico de Lippert-Mattaga, em que a polaridade do solvente exibe uma boa correlação com o deslocamento Stokes.

PALAVRAS-CHAVE: Complexos de lantanídeos; Európio; LUMPAC; Fotoluminescência; Solvatocromismo

ABSTRACT

Coordination compounds containing lanthanides exhibit emissions with high color purity and are of interest for applications in sensing and in the construction of optical devices. The aim of this study is the synthesis, characterization, and investigation of the optical and solvatochromic properties of Eu^{3+} complexes containing the ligands 3,5-dihydroxybenzoic acid (dic) and 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone (bzf). To obtain these compounds, stoichiometric proportions were considered, and slow addition of $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$ to a solution containing the ligands was performed. The mixtures were agitated for 1 hour, and the precipitates were washed and filtered out. The stoichiometries of the complexes $[\text{Eu}(\text{dic})_2(\text{bzf})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})]$ (CA) and $[\text{Eu}(\text{dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (CB) were suggested by the analyses described below. Via FTIR, coordination was evidenced by the shift of the ligands' $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ bands relative to the complexes. By photoluminescence spectroscopy, characteristic transitions of the Eu^{3+} ion and lifetimes of 0.20 ms and 0.16 ms for CA and CB were observed. The energy values of the T_1 state suggest that the ligands can act as antennas for the Eu^{3+} ion. From the solvatochromic study of CA, the solvent's sensitivity to the complex was evaluated through the Lippert-Mattaga plot, where the solvent polarity exhibits a good correlation with Stoke's shift.

KEYWORDS: Lanthanide complexes; Europium; LUMPAC; Photoluminescence; Solvatochromism

¹ Bolsista da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: alicefilipak@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 5019431984266626.

² Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Universidade Estadual Paulista, Araraquara, São Paulo, Brasil, E-mail: ronestasilva13@gmail.com. ID Lattes: 7785465850930366.

³ Docente no curso de Química/DAQBi/PPGQ. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: renataadati@utfpr.edu.br. ID Lattes: 9194196912322017.



INTRODUÇÃO

Compostos de coordenação contendo lantanídeos exibem emissão com elevada pureza de cor e são de interesse para aplicações como em imageamento, sensoriamento e para a construção de dispositivos ópticos. A seleção adequada de ligantes cromóforos modula aspectos da reatividade e do ambiente químico, no entanto, a obtenção dos monocristais nem sempre é trivial para a elucidação estrutural desses sistemas. Para contornar esta questão, a modelagem semiempírica é empregada como uma estratégia válida para a proposta de estrutura. Vantagens da utilização de modelos semiempíricos são: relativo baixo tempo de cálculo, além da proposição de estruturas que exibem alta similaridade comparadas as obtidas experimentalmente.

Neste trabalho tem-se por objetivo a síntese, caracterização e estudos das propriedades óticas e solvatocrômicas de complexos de Eu^{3+} e Gd^{3+} contendo os ligantes ácido 3,5-dihidroxibenzóico (dic) e 2-hidróxi-4-metoxibenzofenona (bzf).

MATERIAIS E MÉTODOS

Em um béquer foram pesados 0,05 mmol de Eu_2O_3 e 20 μL de HNO_3 concentrado foram adicionados ao óxido para que houvesse a formação do sal $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$ de pH ajustado para 4,5 – 5,0 usando trietilamina quando necessário. Os ligantes (bzf e dic) foram solubilizados em 2 mL de DMF e desprotonados com 210 μL de trietilamina. Em seguida a solução contendo o nitrato foi adicionada gota a gota à solução dos ligantes. A mistura foi mantida sob agitação por ~1 hora. A síntese foi realizada nas estequiometrias 1:1:2 e 1:2:1 Eu:dic:bzf. O precipitado foi filtrado a vácuo e lavado com uma mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ gelada. Por fim, o precipitado foi deixado no dessecador até que estivesse completamente seco. Complexos análogos de Gd foram obtidos pelo mesmo processo.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como primeira evidência da formação dos produtos desejados ocorreu a formação de precipitados amarelos. Esses sólidos, quando submetido à radiação UV e apresentaram luminescência na região do vermelho.

A partir dos resultados da titulação complexométrica do íon lantanídeo e porcentagens obtidas por análise elementar tem-se as estequiometrias 1:2:1 e 1:3:0 (Ln:dic:bzf). Os dados experimentais e teóricos estão representados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores experimentais e calculados das porcentagens de C, H e Ln presentes nos compostos de coordenação

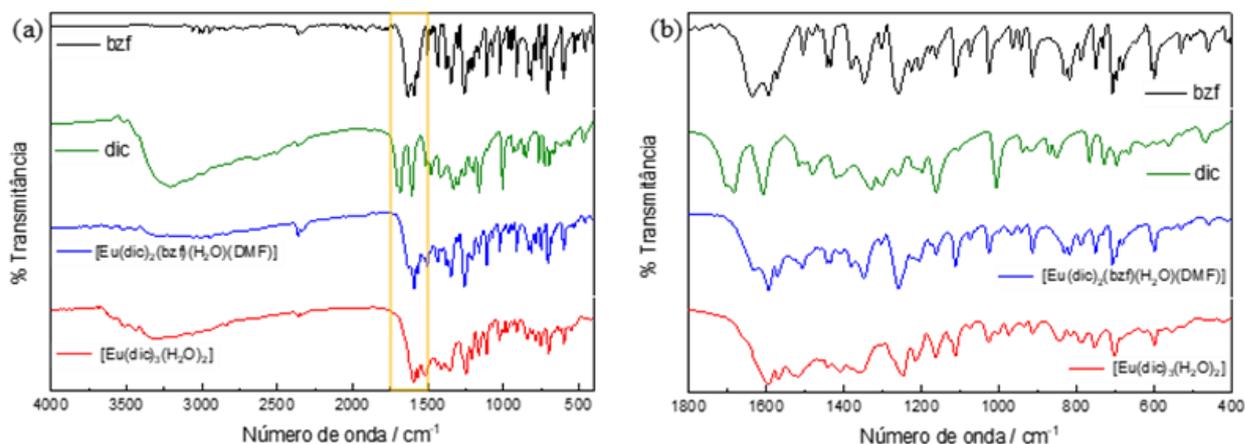
Complexos	%Ln	%Ln _(exp)	%C	%C _(exp)	%H	%H _(exp)
[Eu(dic) ₂ (bzf)(H ₂ O)(DMF)]	19,57	18,69	47,95	47,52	3,89	3,67
[Gd(dic) ₂ (bzf)(H ₂ O) ₂ (DMF)]	20,11	15,89	47,62	-	3,87	-
[Eu(dic) ₃ (H ₂ O) ₂]	23,48	22,44	38,96	39,00	2,96	3,35
[Gd(dic) ₃ (H ₂ O) ₂]	24,10	25,35	38,65	-	2,93	-

Fonte: Autoria própria (2022).

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho sugere que a coordenação dos ligantes ao centro metálico foi efetiva, resultado evidenciado pelo deslocamento da

banda referente ao estiramento $\nu_{as}(C=O)$ quando comparado os espectros dos ligantes e complexos. Os espectros dos ligantes e complexos estão apresentados na Figura 1.

Figura 1 – (a) Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho dos ligantes bzf e dic e complexos $[Eu(dic)_2(bzf)(H_2O)(DMF)]$ e $[Eu(dic)_3(H_2O)_2]$. (b) Em detalhe, região de 400 a 1800 cm^{-1}



Fonte: Autoria própria (2022).

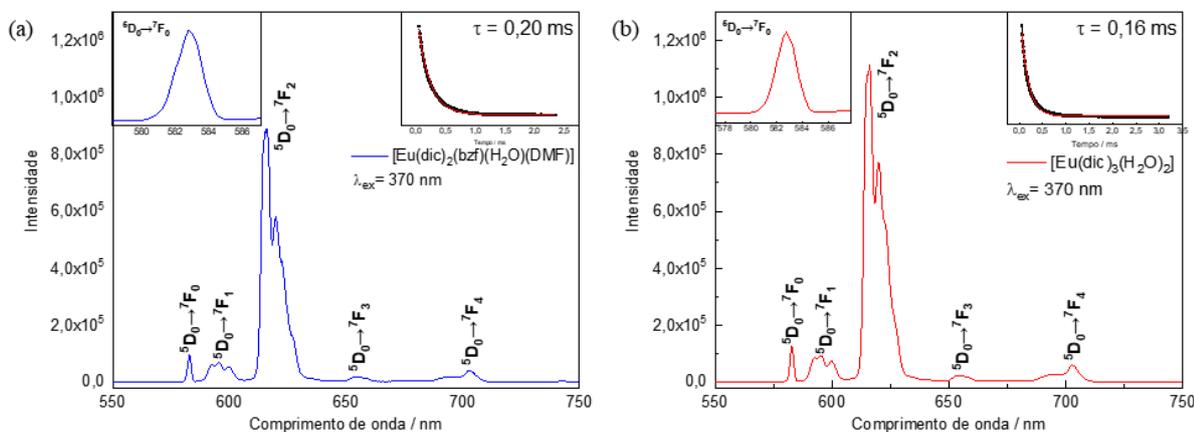
Com base nos resultados dos espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta e visível foi possível avaliar as transições eletrônicas dos ligantes e dos complexos. No espectro do ligante bzf, as principais transições identificadas foram a transição $n \rightarrow \pi^*$ a 243 nm e a transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Já para o ligante dic, a transição predominante foi $n \rightarrow \pi^*$ a 251 nm. Em ambos os compostos de coordenação, a transição mais evidente foi a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ a 287 nm.

Propriedades ópticas foram investigadas por espectros de emissão a baixa temperatura, representados na Figura 2, utilizando $\lambda_{ex} = 370$ nm. Espectros de excitação foram registrados a temperatura ambiente em $\lambda_{em} = 614$ nm.

As transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, representadas no insert da Figura 2, apresentam emissão em 582 nm para ambos os complexos. O desdobramento dessa transição sugere que há apenas um sítio de emissão. Os espectros de emissão dos complexos apresentaram as transições características do íon Eu^{3+} atribuídas a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($J=0-4$), sendo a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ mais intensa em ambos os espectros, responsável pela emissão monocromática na região do vermelho visível. (BINNEMANS, 2015)

A partir das curvas de decaimento da emissão do nível 5D_0 foi possível obter os valores experimentais dos tempos de vida, representados no insert da direita da Figura 2. Os espectros de emissão foram empregados para a determinação dos parâmetros de Judd-Ofelt, comparativamente apresentados aos valores teóricos na Tabela 2.

Figura 2 – Espectros de emissão registrados a 77 K dos compostos de coordenação (a) $[\text{Eu}(\text{dic})_2(\text{bzf})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$.



Fonte: Autoria própria (2022).

A transferência de energia entre o nível tripleto dos ligantes e o metal dos complexos foi estudada utilizando complexos análogos de gadolínio por meio da extrapolação de uma reta tangente ao ponto de inflexão do ponto de maior energia da banda até a abscissa dos espectros de emissão a baixa temperatura. Os valores do estado T_1^* para os compostos $[\text{Eu}(\text{dic})_2(\text{bzf})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})]$ e $[\text{Eu}(\text{dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ foram 19710 cm^{-1} e 20100 cm^{-1} , respectivamente. Esse resultado indica que os ligantes podem atuar como antenas eficientes no processo de absorção e transferência de energia para o íon Eu^{3+} , que possui nível emissor de mais baixa energia em 17.250 cm^{-1} .

Integrando o software LUMPAC ao software ORCA, obtem-se os valores teóricos das energias dos níveis tripleto. Além disso, através do LUMPAC, utilizando o modelo semiempírico Sparkle/AM1, foram calculados os valores teóricos dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , taxas de decaimento radiativas (A_{rad}) e não radiativas (A_{nrad}) e eficiência quântica (η). Os valores experimentais, obtidos através dos espectros de emissão, e teóricos estão organizadas na Tabela 2. (DUTRA, 2014; NEESE, 2018)

O parâmetro de intensidade Ω_2 está relacionado com o grau de covalência entre o metal e os ligantes. Ao comparar os valores, é possível inferir que o composto $[\text{Eu}(\text{dic})_2(\text{bzf})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})]$ apresenta um valor mais alto, resultado esperado uma vez que possui dois ligantes diferentes. Em relação ao parâmetro Ω_4 , associado a simetria local, observa-se valores próximos e esperados para os dois complexos, visto que pertencem ao mesmo grupo de ponto, C_1 , previsto através de análise das estruturas otimizadas via software LUMPAC.



Tabela 2 – Valores experimentais e teóricos (Sparkle/AM1) dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , taxas radiativas (A_{rad}) e não radiativas (A_{nrad}) de emissão, tempo de vida (τ), energia do estado tripleto (T_1^*) e eficiência quântica (η).

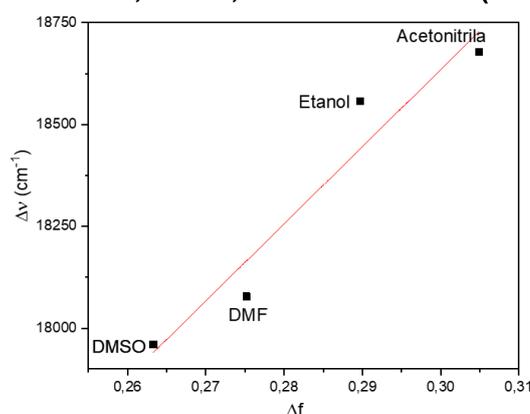
	$\Omega_2 / 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4 / 10^{-20} \text{ cm}^2$	A_{rad} / s^{-1}	A_{nrad} / s^{-1}	τ / ms	T_1^* / cm^{-1}	$\eta (\%)$
$[\text{Eu}(\text{dic})_2(\text{bzf})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})]_{\text{exp}}$	20,23	2,46	701	4295	0,20	19.710	14
$[\text{Eu}(\text{dic})_2(\text{bzf})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})]_{\text{th}}$	20,21	2,45	692	4304	-	19.818	14
$[\text{Eu}(\text{dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_{\text{exp}}$	18,93	2,68	657	5623	0,16	20.100	10
$[\text{Eu}(\text{dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_{\text{th}}$	18,94	2,66	657	5592	-	18.736	10

Fonte: Autoria própria (2022).

As moléculas de água coordenadas ao metal contribuem para o aumento das taxas não radiativas, o que resulta em baixos valores de tempo de vida e eficiência quântica. Comparando os valores, verifica-se que o complexo $[\text{Eu}(\text{dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ possui taxas não radiativas mais altas e portanto, valores mais baixos de tempo de vida e eficiência quântica. Comparando os resultados experimentais aos obtidos via software LUMPAC pode-se afirmar que as previsões do software são muito próximas das experimentais.

Para o estudo de propriedades solvatocrômicas do complexo $[\text{Eu}(\text{dic})_2(\text{bzf})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})]$ foram utilizados quatro solventes com propriedades diferentes, sendo esses, acetonitrila, dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) e etanol. A sensibilidade do solvente ao complexo foi examinada pelo gráfico de Lippert-Mattaga, que relaciona a polarizabilidade de orientação do solvente (Δf), obtido a partir da Equação 1 em que ϵ é a constante dielétrica do solvente e η é o índice de refração do solvente, e o deslocamento Stoke's ($\Delta\nu$), obtido através da diferença entre o máximo de absorção e o máximo de emissão. O gráfico está representado na Figura 3, e indica uma boa correlação entre Δf e $\Delta\nu$ ($R^2 = 0,94$), o que sugere que o solvatocromismo pode ser resultado das interações dielétricas entre soluto e solvente.

Figura 3 – Gráfico de Lippert-Mataga para o composto de coordenação $[\text{Eu}(\text{dic})_2(\text{bzf})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})]$, utilizando os solventes: Acetonitrila, Etanol, Dimetilformamida (DMF) e Dimetilsulfóxido (DMSO).



Fonte: Autoria própria (2022).



CONCLUSÃO

Os complexos $[\text{Eu}(\text{dic})_2(\text{bzf})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})]$ e $[\text{Eu}(\text{dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ foram sintetizados e caracterizados. A titulação complexométrica e determinação quantitativa por CHN sugerem as proporções 1:2:1 e 1:3:0 (Ln:dic:bzf) para os respectivos complexos estudados. Por espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos ligantes e complexos é possível confirmar o deslocamento $\nu(\text{C}=\text{O})$, de aproximadamente 42 cm^{-1} , resultado que indica a coordenação dos ligantes ao centro metálico de európio.

Os espectros de emissão e as previsões realizadas via LUMPAC, revelam que os sítios onde os íons estão inseridos são de baixa simetria e grupo pontual C_1 . As energias do estado tripleto indicam que os ligantes dic e bzf atuam como antenas eficientes na transferência de energia para o metal e geram compostos de intensa luminescência.

O estudo solvatocrômico revela que o composto $[\text{Eu}(\text{dic})_2(\text{bzf})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})]$ apresenta características ópticas em potencial para serem utilizadas em sensoriamento com base em suas propriedades solvatocromáticas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro, assim como a UTFPR pela bolsa de iniciação científica. Os autores agradecem também ao LAMAQ - UTFPR, IQ-UNESP e UFSC, pelas análises realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.

DUTRA, J. D. L., BISPO, T. D. & FREIRE, R. O. LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly. **J. Comput. Chem.** v. 35, p. 772–775, 2014.

NEESE, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. Wiley **Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.** v. 8, p. 4–9, 2018.