

## ESTUDO DO COMPOSTO DE COORDENAÇÃO LUMINESCENTE CONTENDO EURÓPIO E O LIGANTE BENZOFENONA-3

### STUDY OF THE LUMINESCENT COORDINATION COMPOUND CONTAINING EUROPIUM AND THE LIGAND BENZOPHENONE-3

Maria Alice de Quadros<sup>1</sup>, Lucas do Prado Cardoso<sup>2</sup>, Daniel Hachiya de Oliveira<sup>3</sup>, Liara Bortocoli Martelli<sup>4</sup>, Renata Danielle Adati<sup>5</sup>

#### RESUMO

O cromóforo benzofenona-3 (BZF), utilizado em protetores solares comerciais, foi empregado neste estudo como ligante antena para a formação do complexo luminescente  $[\text{Eu}(\text{BZF})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ . O ligante exibe absorção de alto coeficiente na região do UVB, e se coordena ao centro metálico de  $\text{Eu}^{3+}$  pelo modo bidentado. A síntese assistida por radiação UV indica que a antiaromaticidade do estado excitado contribui para a transferência de elétrons promovendo a ligação  $\text{BZF}-\text{Eu}^{3+}$ , mecanismo pouco explorado na literatura (ADITYA, 2019). O perfil espectral obtido por FT-IR evidencia deslocamento da banda de estiramento  $\text{C}=\text{O}$  do ligante em  $31\text{ cm}^{-1}$  quando comparado ao espectro do complexo, comprovando coordenação efetiva. O composto de coordenação apresenta intensa emissão na região do vermelho sob incidência de  $\lambda = 365\text{ nm}$ . Métodos semi-empíricos (Sparkle/AM1-MOPAC 2016 e INDO/S-CIS-ORCA) empregados para a determinação do tripleto teórico ( $T = 20062.4\text{ cm}^{-1}$ ) confirmam o potencial do ligante no mecanismo de transferência de energia do ligante para o centro metálico de  $\text{Eu}^{3+}$ .

**PALAVRAS-CHAVE:** benzofenona-3; compostos de coordenação; lantanídeos; luminescência.

#### ABSTRACT

The chromophore benzophenone-3 (BZF), used in commercial sunscreens, was used in this study as an antenna ligand for the formation of the luminescent complex  $[\text{Eu}(\text{BZF})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ . The ligand exhibits high absorption coefficient in the UVB region, and coordinates to the  $\text{Eu}^{3+}$  metal center via bidentate mode. UV radiation-assisted synthesis indicates that the antiaromaticity of the excited state contributes to the transfer of electrons promoting the  $\text{BZF}-\text{Eu}^{3+}$  bond, a mechanism little explored in the literature. The spectral profile obtained by FT-IR shows a shift in the  $\text{C}=\text{O}$  stretching band of the ligand by  $31\text{ cm}^{-1}$  when compared to the spectrum of the complex, proving effective coordination. The coordination compound presents intense emission in the red region under incidence of  $\lambda = 365\text{ nm}$ . Semi-empirical methods (Sparkle/AM1-MOPAC 2016 and INDO/S-CIS-ORCA) used to determine the theoretical triplet ( $T = 20062.4\text{ cm}^{-1}$ ) confirm the potential of the ligand in the energy transfer mechanism from the ligand to the metallic center of  $\text{Eu}^{3+}$ .

**KEYWORDS:** benzophenone-3; coordination compounds; lanthanide; luminescence.

#### INTRODUÇÃO

Os lantanídeos, situados no bloco f da tabela periódica, são utilizados nas mais diversas áreas como lasers em fibra óptica, sensores, agentes de contraste e no desenvolvimento de materiais luminescentes (MARTINS, 2004). Sua vasta aplicabilidade se deve às propriedades espectroscópicas e magnéticas, uma vez que observa-se o preenchimento gradual do orbital 4f, este que é protegido do ambiente químico por elétrons dos níveis mais externos 5s e 5p. Sendo que a luminescência apresentada pelos

<sup>1</sup>Voluntária de Iniciação Científica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: mariaalicequadros@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 0037357813166633.

<sup>2</sup>Mestrando em Química Orgânica. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, Paraná, Brasil. E-mail: 2340160004@uepg.br. ID Lattes: 8337916401532217

<sup>5</sup>Docente no curso de Química/DAQBi/PPGQ. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: renataadati@professores.utfpr.edu.br. ID Lattes: 9194196912322017.

lantânídeos provenientes de transições intraconfiguracionais 4f–4f, por serem transições no mesmo subnível, observa-se baixa absorvidade molar ( $10 \text{ L}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e baixa intensidade de emissão, uma vez que estas transições são proibidas pelas regras de seleção de Laporte e Spin (MONTEIRO, 2010).

A obtenção de materiais luminescentes contendo lantânídeos e moléculas cromóforas são interessantes, uma vez que estas moléculas apresentam bandas de intensa absorção advindas da transição singleto fundamental para singleto excitado (WEISSMAN, 1942). Desse modo, o que se observa é chamado de Efeito Antena, que consiste na transferência de energia proveniente do ligante, que promove uma intensificação da intensidade luminescente do íon metálico central graças à eficiente absorção de energia por parte do ligante. Há uma importância fundamental relacionada a posição, em energia, do nível tripleto do ligante, pois este deve estar acima do nível emissor do  $\text{Ln}^{3+}$ , já que, se estiver abaixo não ocorre transferência de energia, se estiver muito próximo nota-se que a taxa de retro-transferência é alta, e se estiver muito acima, a taxa de transferência não é suficiente (SOUZA, 2012).

Ao observar o mecanismo do Efeito Antena, torna-se notório citar a importância da escolha do ligante para a formação do composto de coordenação e efetiva ligação metal–ligante. Uma vez que é necessário se atentar à natureza de ácido duro dos lantânídeos na definição de Pearson, sendo vantajoso associá-los a bases duras (MONTEIRO, 2010).

Dessa forma, o cromóforo benzofenona-3 (2-hidroxi-4-metoxibenzofenona ou BZF), utilizado em fotocosméticos, onde atua ajudando a reduzir a hiperpigmentação em casos de inflamação crônica da pele, sardamento profundo, impedindo a formação de melanina, encontrado em protetores solares, protetores labiais e hidratantes, protegendo contra raios solares e lâmpadas que emitem UV (GONZÁLEZ, 2014), e para este projeto ainda há interesse por atuar em potencial como ligante devido aos pontos de coordenação com átomos de oxigênio, o que o configura como uma base dura, alto coeficiente de absorção de radiação ultravioleta, modo de coordenação bidentado e apresenta o nível tripleto teórico ( $T = 20062.4 \text{ cm}^{-1}$ ) acima, em energia, do nível emissor do európio ( ${}^5\text{D}_0 = 17250 \text{ cm}^{-1}$ ), indicando a possibilidade de transferência de energia para o lantânídeo e a formação de um complexo luminescente.

Frente ao exposto, o objetivo deste trabalho se resume em sintetizar e caracterizar por análises espectroscópicas as propriedades fotoluminescentes do composto de coordenação de európio com benzofenona-3,  $[\text{Eu}(\text{BZF})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ , obtido através de uma síntese sob luz UV, mecanismo pouco explorado na literatura até a data (KARAS, 2021). E o potencial estado antiarômático apresentado pela benzofenona-3 no estado excitado  $\pi \rightarrow \pi^*$ , que pode contribuir para transferência de elétrons, facilitando a formação da ligação  $\text{Eu}^{3+}$ –BZF (ADITYA, 2019).

## MATERIAIS E MÉTODOS

A obtenção do composto de coordenação se deu na proporção 1:2 (metal:ligante). Onde foi utilizado  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  de BZF posteriormente solubilizado com 15 mL de etanol, formando uma solução  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ , o ligante foi desprotonado utilizando 3 mL de NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) sob radiação UV (365 nm). O  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  foi digerido utilizando duas gotas de HCl, com pH ajustado entre 4,5-5 utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), obtendo-se uma solução de  $\text{EuCl}_3$  ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ) que foi adicionada lentamente, gota-a-gota, à solução do ligante sob

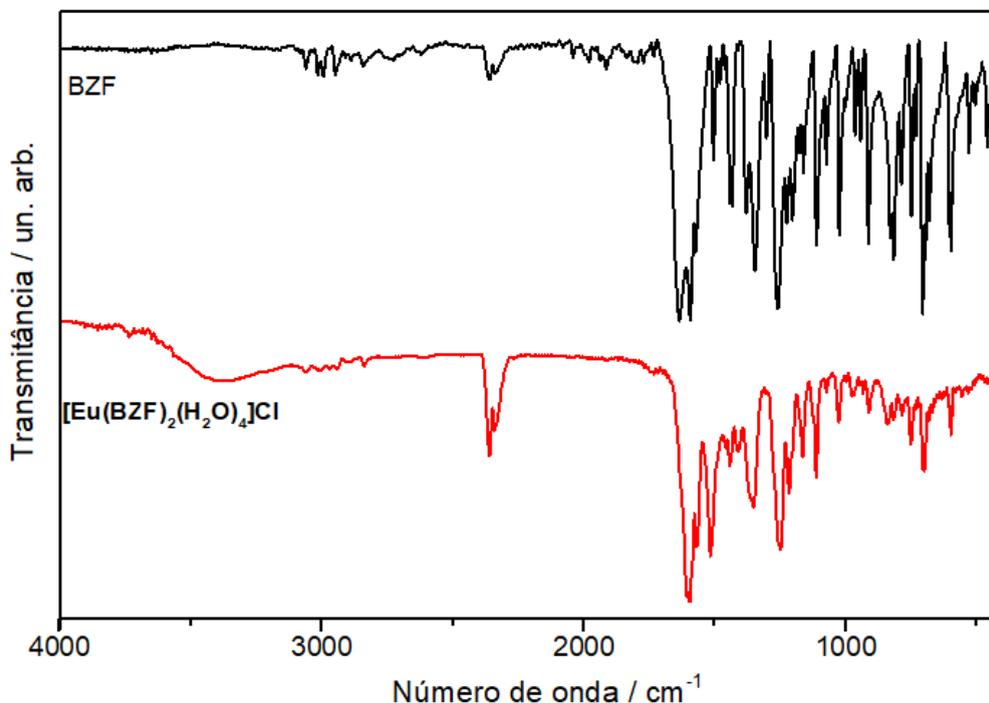
agitação a 45°C por 1 hora com intervalos de 10 min sem a incidência da radiação UV. O composto resultante foi centrifugado e seco a vácuo, obtendo-se um sólido amarelo luminescente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por meio da titulação complexométrica foi possível confirmar a estequiometria proposta para o composto de coordenação  $[\text{Eu}(\text{BZF})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ . A análise foi realizada em triplicata, utilizando como agente complexante uma solução tampão de acetato de sódio pH 5,9 e como indicador EDTA (0,01 mol L<sup>-1</sup>). Os teores de %Eu<sup>3+</sup> encontrados foram 21,88 (experimental) e 21,28 (teórico).

Através das análises realizadas por meio de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR), foi observado a possível coordenação do Eu<sup>3+</sup> através do oxigênio presente na carbonila do ligante, já que foi a principal evidência da modificação sofrida pelo produto. O deslocamento vibracional observado para a banda de estiramento C=O comparando os espectros do ligante e do composto de coordenação foi de 31cm<sup>-1</sup>. Além disso, observa-se o estiramento O–H no espectro do produto em 3380 cm<sup>-1</sup>, indicando a presença de moléculas de água na esfera de coordenação. Ademais, pode-se observar o estiramento do grupo funcional éter presente na estrutura do ligante em 1260 cm<sup>-1</sup> que não sofreu deslocamento significativo no espectro do produto (PAVIA, 2001).

**Figura 1** - Espectros vibracionais na região do infravermelho do ligante BZF e do composto de coordenação  $[\text{Eu}(\text{BZF})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ .



Fonte: A Autora, 2023.

**Quadro 1** - Atribuição do modo vibracional de cada agrupamento seguindo referências.

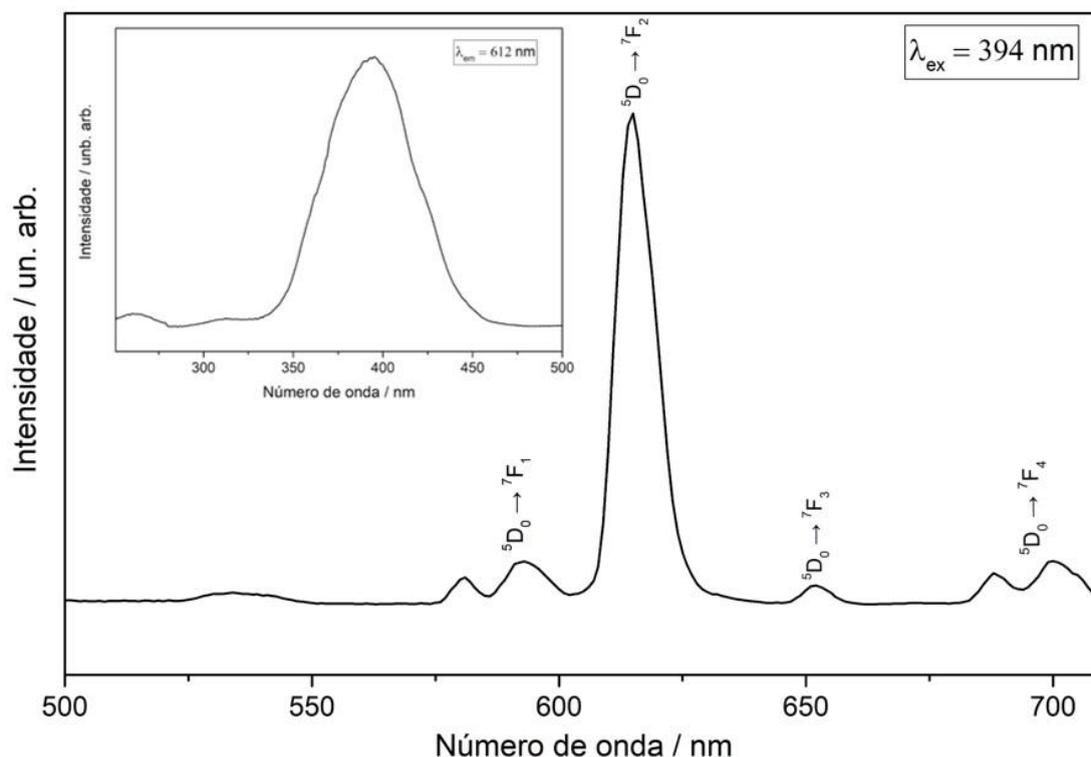
	BZF	$[\text{Eu}(\text{BZF})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$
--	-----	--

Grupamento	Número de onda / $\text{cm}^{-1}$	
C=O	1637	1606
C-O	1260	1260
O-H	3060	3380

Fonte: A Autora, 2023.

Em termos do estudo da luminescência observada no composto de coordenação, foi realizada análises por meio de espectroscopia de fluorescência, onde obteve-se o espectro de excitação monitorado em 612 nm, exibe banda larga atribuída a absorção do BZF com máximo em 394 nm. O espectro de emissão monitorado com excitação em 394 nm, exibe transições intraconfiguracionais características do íon európio, sendo a mais intensa atribuída a  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  em 614 nm, a qual caracteriza a emissão vermelha (MONTEIRO, 2010).

**Figura 2** - Espectros de excitação e emissão do composto de coordenação  $[\text{Eu}(\text{BZF})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ .

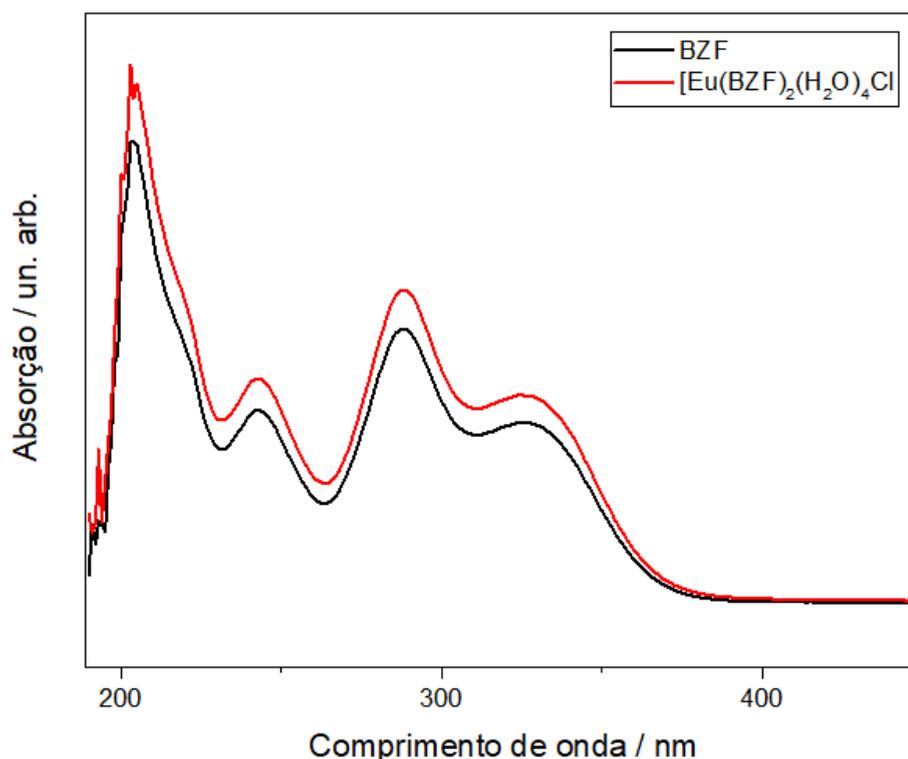


Fonte: A Autora, 2023.

E por fim, concluindo as caracterizações feitas, foram realizadas as análises por meio de espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível, onde não foram observados deslocamentos significativos nos espectros obtidos para o ligante e o

composto de coordenação. As bandas observadas estão em 190 nm referente a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ , 242 nm referente a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ , 288 nm referente a  $\eta \rightarrow \pi^*$  e em 328 nm referente a  $\eta \rightarrow \pi^*$  (PAVIA, 2001).

**Figura 3** – Espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta-visível obtidos para o ligante BZF e o composto de coordenação  $[\text{Eu}(\text{BZF})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ .



Fonte: A Autora, 2023

## CONCLUSÃO

A síntese assistida por radiação ultravioleta foi empregada com sucesso na obtenção do composto de coordenação luminescente contendo o ligante BZF coordenado ao centro metálico  $\text{Eu}^{3+}$ . A confirmação da estequiometria do composto e modo de coordenação do ligante foi respectivamente confirmada por titulação complexométrica e por FT-IR. A radiação UV indica que a antiaromaticidade do estado excitado apresentada pela benzofenona-3 contribui para a transferência de elétrons e promove a ligação

BZF–Eu<sup>3+</sup> . Outras técnicas de caracterização serão utilizadas futuramente para explorar as novas propriedades ópticas e aplicações.

### Agradecimentos

LAMAQ-UTFPR, LaMIV-UFPR, UTFPR, DAQBi-UTFPR, PPGQ-UTFPR, CNPq.

### Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

### REFERÊNCIAS

- ADITYA, T. et al. Benzophenone assisted UV-activated synthesis of unique Pd-nanodendrite embedded reduced graphene oxide nanocomposite: a catalyst for C–C coupling reaction and fuel cell. **RSC Adv.**, 9, 2019, 21329-21343.
- GONZÁLEZ, M. T. P. Desenvolvimento de novos filtros solares derivados de benzofenona-3: estudo da fotoestabilidade, fototoxicidade e atividade antioxidante. 2014. 91 f. Dissertação (Mestrado) - **Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto - Universidade de São Paulo**, Ribeirão Preto, 2014.
- KARAS, L. J et al. Barrier-Lowering Effects of Baird Antiaromaticity in Photoinduced Proton-Coupled Electron Transfer (PCET) Reactions. **J. Am. Chem. Soc.** 2021, 143, 43, 17970–17974.
- MARTINS, T. S., & ISOLANI, P. C. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, jan./jun. 2004.
- MONTEIRO, J. H. S. K. Foto e eletroluminescência de complexos de samário, európio e gadolínio trivalentes com a beta-dicetona tta e o fosfinóxido quelante dppmo. **Universidade Estadual Paulista**, Tese de Doutorado, 2010.
- Oliveira. D. H., Cardoso. L. P., Oliveira. H. H. S., Davolos. M. R., Hussein. F. R. G. S., Adati. R. D. Luminescent properties of lanthanide coordination compounds using benzophenone as ligand. **46th World Chemistry Congress**, 2017.
- PAVIA, Donald L e colab. INTRODUCTION TO SPECTROSCOPY . 3 ed. Local: Thomas Learning, 2001.
- SOUZA. E. R., SIGOLI, F. A. Princípios Fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1841-1847, abr./ago. 2012.
- WEISSMAN, S. I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of Europium. **The Journal of Chemical Physics**, v. 10, p. 214–217, abr. 1942.