

## Síntese e caracterização de compostos de coordenação de európio contendo diferentes sensibilizadores

## Synthesis and characterization of europium coordination compounds containing different sensitizers

### RESUMO

A configuração eletrônica dos lantanídeos resulta em propriedades espectroscópicas singulares, como a luminescência devido transições 4f-4f, que apresentam baixa absorvidade molar. A intensificação da emissão é viabilizada via excitação indireta, com o ambiente ao redor do íon lantanídeo (ligantes cromóforos) absorvendo e transferindo a energia fornecida ao sistema para o centro metálico. Neste trabalho foram estudadas as propriedades de compostos de coordenação contendo európio e sensibilizadores cromóforos comerciais: avobenzona (bmdm, 1-(4-Metoxifenil)-3-(4-tert-butilfenil)propano-1,3-diona), 2-2'-bipiridina e 1-10'-fenantrolina. Os compostos foram sintetizados nas proporções molares de 1:3 de Eu:bmdm para obtenção do composto  $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  e 1:3:1 de Eu:bmdm:bipy e Eu:bmdm:phen para a síntese dos compostos  $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$  e  $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$ . As estequiometrias foram confirmadas por titulação complexométrica e análise elementar (CHN). Os espectros UV-Vis e de infravermelho confirmaram a coordenação dos ligantes através das bandas de absorção na região do ultravioleta e de deslocamentos nos estiramentos de ligação C=O e C-N. A substituição das moléculas de água do aquocomplexo por ligantes cromóforos quelantes resultou na intensificação da fotoluminescência. Os resultados de fotoluminescência e a emissão monocromática demonstram que os compostos de coordenação têm potencial para aplicação em estudos de dispositivos emissores de luz na região do vermelho.

**PALAVRAS-CHAVE:** Compostos de coordenação. Luminescência. Metais terras-raras.

### ABSTRACT

The lanthanides electronic configuration results in singular spectroscopic properties, such as luminescence due 4f-4f transitions, which presents low molar absorptivity. The intensification of the emission is made possible via indirect excitation, with the environment around the lanthanide ion (chromophoric ligands) absorbing and transferring the energy supplied to the system to the metallic center. In this work we studied the properties of europium-containing coordination compounds and commercial chromophor sensitizers: avobenzene (bmdm, 1-(4-Methoxyphenyl)-3-(4-tert-butylphenyl) propane-1,3-dione), 2-2'-bipyridine and 1-10'-phenanthroline. The compounds were synthesized with 1:3 molar proportion of Eu:bmdm for obtaining the compound  $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  and 1:3:1 of Eu:bmdm:bipy and Eu:bmdm:phen for the synthesis of the compounds  $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$  and  $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$ . Stoichiometry was confirmed by complexometric titration and elemental analysis (CHN). UV-Vis and infrared spectra confirmed the coordination of the ligands through the absorption bands in the ultraviolet region and displacements in the C = O and C-N binding stretches. The replacement of aquocomplex water molecules by chelating chromophor ligands resulted in intensification of photoluminescence. The photoluminescence results and monochromatic emission demonstrate that the coordinating compounds have potential for application in studies of light emitting devices in the red region.

**KEYWORDS:** Coordination compounds. Luminescence. Rare earth metals.

**Daniel Hachiya de Oliveira**  
[danieloliveira@alunos.utfpr.edu.br](mailto:danieloliveira@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

**Renata Danielle Adati**  
[readati@hotmail.com](mailto:readati@hotmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

**Recebido:** 19 ago. 2019.

**Aprovado:** 01 out. 2019.

**Direito autorial:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



## INTRODUÇÃO

Os lantanídeos (Ln) são uma série de quinze metais do grupo 3 da tabela periódica e são os primeiros a preencher os orbitais f. A série se inicia com o elemento lantânio, que dá o nome ao grupo, e termina no lutécio com o preenchimento dos catorze elétrons do subnível f. Os orbitais 4f são protegidos do ambiente químico externo pelos orbitais preenchidos e radialmente mais externos 5s<sup>2</sup> e 5p<sup>6</sup>, sofrendo pouca influência quando esses elementos fazem ligações químicas. Uma consequência dessa característica é a possibilidade de transições do tipo 4f-4f que resultam na luminescência do íon metálico, com emissões aproximadamente monocromáticas na região do visível e infravermelho próximo (NIR, Near InfraRed). Apesar da vantagem da emissão fina, as transições observadas nos lantanídeos são proibidas por paridade, e por consequência apresentam baixa absorvidade molar, da ordem de 10 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, e baixa intensidade de emissão. Para contornar esta ineficiência de absorção, geralmente são sintetizados compostos de coordenação, em que os ligantes são responsáveis pela absorção da energia de excitação. Esta é transferida entre níveis energéticos ressonantes (triplete do ligante e estado excitado do centro metálico), provocando a emissão espontânea de luz, fenômeno conhecido como efeito antena (COTTON, 2006).

A avobenzona (bmdm, 1-(4-Metoxifenil)-3-(4-tert-butilfenil)propano-1,3-diona) é uma molécula pertencente a classe das beta-dicetonas. É geralmente utilizada na indústria de cosméticos, principalmente na formulação de protetores solares, como componente para absorção de radiação ultravioleta na região do UVA (320 a 400 nm) (AFONSO, 2014). Apesar de ser amplamente utilizada, estar disponível comercialmente e apresentar características interessantes para a síntese de compostos de coordenação de lantanídeos, como alta absorvidade na região do ultravioleta e modo de coordenação quelante, poucos estudos têm sido relatados na literatura empregando a avobenzona como ligante coordenado a centros de íons lantanídeos. Quirino et al. (2006) estudaram o composto de coordenação [Eu(bmdm)<sub>3</sub>(tppo)<sub>2</sub>], contendo avobenzona e trifenilfosfinóxido (tppo) como ligantes; devido a emissão monocromática e elevada pureza de cor este foi utilizado como camada emissora em OLEDs (*Organic Light Emitting Diode*). Adati et al. (2019) sintetizaram e caracterizaram uma série de complexos tetrakis de bmdm contendo diferentes contra-íons.

Frente aos estudos anteriores que demonstraram potencial empregabilidade do ligante bmdm na síntese de compostos de coordenação de európio e a aplicação desses em dispositivos ópticos, este trabalho teve por objetivo explorar compostos que empregam o ligante bmdm em conjunto com outros ligantes (água, 2-2'-bipiridina e 1-10'-fenantrolina) a fim de comparar suas propriedades fotoluminescentes.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### SÍNTESE DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

A síntese do composto de coordenação  $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  foi feita conforme procedimento descrito na literatura por Bauer, Blanc e Ross (1964), utilizando a proporção molar 1:3 de európio:ligante. O óxido de európio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) foi digerido com ácido clorídrico P.A. para obtenção do cloreto. O pH foi ajustado para valor entre 4 e 5 com adição de solução de hidróxido de amônio  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e/ou ácido clorídrico  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e reservada. O ligante avobenzona foi solubilizado em etanol, com auxílio de agitação e aquecimento ( $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e desprotonado com a adição de hidróxido de sódio  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . A solução de bmdm foi deixada sob agitação e aquecimento de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . O cloreto de európio foi gotejado lentamente (aproximadamente 1 gota/3 s) com uma pipeta de pasteur.

A síntese para substituição das moléculas de água coordenadas ao íon lantanídeo foi feita conforme procedimento descrito na literatura por Bauer, Blanc e Ross (1964), utilizando o composto  $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  como precursor. O precursor foi dissolvido em etanol P.A., com agitação e aquecimento de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . A proporção molar de precursor e bipy/phen foi de 1:1, dessa forma. Os ligantes foram solubilizados em etanol e gotejados na solução de  $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ . As soluções dos compostos de coordenação substituídos foram deixados em agitação e aquecimento por 2 h e em repouso por 24 h. Não foi observada precipitação após a adição dos ligantes ou o tempo de repouso. As soluções então foram submetidas a aquecimento brando (de  $35$  a  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para evaporar o excesso de solvente.

Como a síntese a partir do precursor não apresentou a coordenação do ligante bipy, foi proposta uma síntese direta para obtenção do composto  $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{bipy})]$ , utilizando procedimento descrito na literatura por Sá et al. (2000). A proporção molar de Eu:bmdm:bipy utilizada na síntese foi de 1:3:1. O óxido de európio foi digerido e preparado do mesmo modo para a síntese do composto  $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ . O bmdm foi solubilizado em etanol P.A. e desprotonado com hidróxido de sódio  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . A solução de cloreto de európio foi gotejada na solução de bmdm e não foi observada precipitação. A bipy foi solubilizada em etanol e gotejada na solução de bmdm e  $\text{EuCl}_3$ . A mistura foi deixada sob agitação e aquecimento ( $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) por 2 h e em repouso por 24 h. Após o tempo de reação e repouso não foi observada precipitação do produto. A solução foi submetida a aquecimento brando (de  $35$  a  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para evaporar o excesso de solvente. Os precipitados obtidos foram centrifugados a 2000 RPM por cinco minutos e lavados com etanol gelado três vezes. Os sobrenadantes da centrifugação foram armazenados em béqueres e cobertos com plástico filme com furos, permitindo evaporação lenta do solvente para tentativa de obtenção de monocristal.

### CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

- Titulação complexométrica com EDTA;
- Análise Elementar;
- Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho;
- Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do Ultravioleta e Visível;
- Espectroscopia de Fotoluminescência.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos das titulações complexométricas e da análise elementar indicam que os compostos sintetizados seguem a proporção molar de 1:3 de Eu:bmdm nos três compostos sintetizados e a proporção molar 1:1 de Eu:bipy ou Eu:phen nos compostos com as moléculas de água substituídas. Estes resultados são apresentados na Tabela 1.

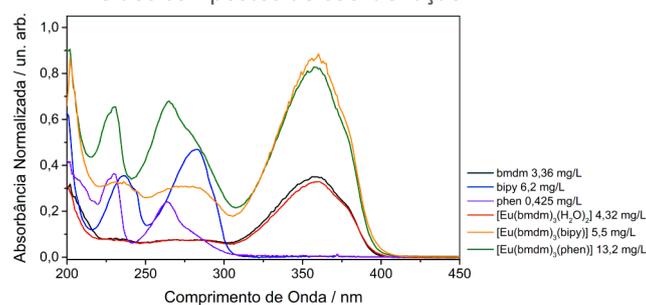
Tabela 1 – Valores teóricos (Teo.) e experimentais (Exp.) dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e európio dos compostos de coordenação

Composto de Coordenação	%C		%H		%N		%Eu	
	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.
[Eu(bmdm) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	64,57	63,96	6,05	5,94	-	-	13,62	14,00
[Eu(bmdm) <sub>3</sub> (bipy)]	68,00	68,62	5,79	5,65	2,26	1,98	12,29	11,98
[Eu(bmdm) <sub>3</sub> (phen)]	68,61	68,81	5,68	5,42	2,22	2,01	12,06	12,20

Fonte: Autoria Própria (2019).

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) para os ligantes e compostos de coordenação podem ser vistos na Figura 1. As absorções observadas nos ligantes têm forte caráter de transição do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  (QUIRINO, 2006). A absorção do composto [Eu(bmdm)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] foi semelhante à do ligante livre. A ausência de deslocamento das bandas sugere que a coordenação do ligante ao metal não interfere na ressonância dos grupos cromóforos. Nos compostos substituídos com bipy e phen, é possível observar bandas na região entre 230 e 300 nm, indicando a coordenação destes ligantes.

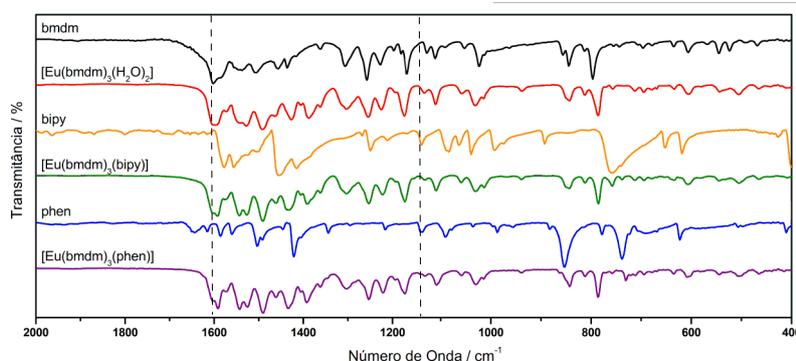
Figura 1 – Espectros de absorção na região do UV-Vis de soluções etanólicas dos ligantes e dos compostos de coordenação



Fonte: Autoria Própria (2019).

A coordenação do ligante bmdm ao centro metálico pode ser confirmada pelos espectros de infravermelho. O deslocamento da banda referente ao estiramento da ligação  $-C=O$  de  $1604\text{ cm}^{-1}$  para  $1594\text{ cm}^{-1}$  indica a coordenação por esse grupo. As mudanças observadas em comparação com relação aos ligantes bipy e phen são principalmente de vibrações relacionadas à vibração do anel e das ligações C-N. Para o composto [Eu(bmdm)<sub>3</sub>(bipy)] ocorreu um deslocamento de  $1138$  para  $1130\text{ cm}^{-1}$  da banda de vibração do anel piridínico. Para o composto com fenantrolina, o deslocamento mais perceptível foi o da banda em  $737\text{ cm}^{-1}$  referente a vibração do tipo torção das ligações C-C e C-N, que sofreu um deslocamento para  $730\text{ cm}^{-1}$ . Os deslocamentos citados podem ser vistos nos espectros da Figura 2.

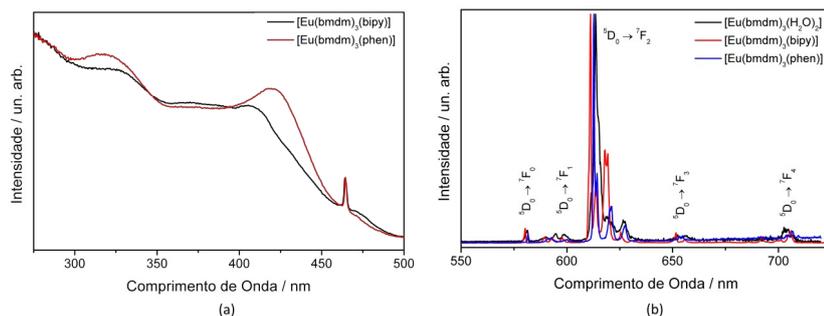
Figura 2 – Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho. As linhas pontilhadas destacam mudanças nas bandas de ligação C=O ( $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ ) e banda de vibração do anel piridínico ( $\sim 1130\text{ cm}^{-1}$ ).



Fonte: Autoria Própria (2019).

Os espectros de excitação a temperatura de  $\sim 77\text{K}$  para os compostos de coordenação contendo bipy e phen são apresentados nos gráficos da Figura 3 (a). É possível observar que ocorre absorção em toda a região entre 250 e 450 nm, que pode ser atribuída à absorção da beta-dicetona, confirmando a atuação do ligante bmdm como antena. Os espectros de emissão dos compostos (Figura 3 (b)) exibem as transições características do íon európio(III)  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ), com a emissão mais intensa sendo a da transição hipersensitiva  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  em 612 nm para os três compostos, sugerindo que a geometria dos compostos de coordenação não possuem centro de inversão. A comparação de intensidade entre as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  indica que o composto com fenantrolina é o com maior intensidade de emissão, seguido do composto com bipyridina e do aquocomplexo.

Figura 3 – Espectros de excitação (a) e emissão (b) dos compostos de coordenação a temperatura de  $\sim 77\text{ K}$



Fonte: Autoria Própria (2019).

## CONCLUSÕES

As estequiometrias foram confirmadas através da titulação complexométrica do metal e análise elementar. A coordenação dos ligantes pode ser confirmada pelos espectros UV-Vis dos compostos, em que se observou absorções referentes aos ligantes; e pelos espectros de infravermelho, em que foram constatados deslocamentos nas bandas de vibração referentes aos grupos quelantes dos ligantes, principalmente ligações C=O, C-N e vibrações referentes aos anéis

piridínicos. A análise de fotoluminescência dos compostos de coordenação confirma que os ligantes bmdm, bipy e phen selecionados atuam como antenas. As transições características do íon európio(III) foram observadas nos espectros de emissão dos três compostos, com a emissão mais intensa em 612 nm (transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ). Os resultados de fotoluminescência indicam que os compostos de coordenação com o ligante bmdm têm potencial para serem aplicados no desenvolvimento de materiais luminescentes, como sensores, lasers, diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), dentre outras aplicações.

### AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e a Fundação Araucária pelo apoio financeiro, fornecimento de bolsa de iniciação científica e incentivo a pesquisa científica. A UFPR pelos espectros de infravermelho, A UNESP pelas análises de fotoluminescência. A prof<sup>a</sup> Renata pela orientação e aos amigos pelo apoio.

### REFERÊNCIAS

ADATI, Renata et al. The Influence of Different Ammonium Cations on the Optical Properties of Tetrakis GdIII and EuIII Complexes. *Journal Of The Brazilian Chemical Society*, [s.l.], v. 0, n. 0, p.1-10, abr. 2019. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20190073>.

AFONSO, S. et al. Photodegradation of avobenzene: Stabilization effect of antioxidants. *Journal Of Photochemistry And Photobiology B: Biology*, [s.l.], v. 140, p.36-40, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2014.07.004>.

BAUER, Herbert.; BLANC, Joseph.; ROSS, Daniel L.. Octacoordinate Chelates of Lanthanides. Two Series of Compounds. *Journal Of The American Chemical Society*, [s.l.], v. 86, n. 23, p.5125-5131, dez. 1964. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja01077a016>.

COTTON, Simon. *Lanthanide and Actinide Chemistry*. [s.l.]: John Wiley & Sons Ltd, 2006.

QUIRINO, W.g. et al. Electroluminescence of a device based on europium  $\beta$ -diketonate with phosphine oxide complex. *Thin Solid Films*, [s.l.], v. 515, n. 3, p.927-931, nov. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2006.07.066>.

SÁ, G.F. de et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, [s.l.], v. 196, n. 1, p.165-195, jan. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0010-8545\(99\)00054-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0010-8545(99)00054-5).