

## Síntese de um complexo dinuclear luminescente à base de Eu(III) com ligante bisfosfinóxido em ponte.

Talita Costa Souza (IC),<sup>1</sup> Stefano Angerami de Andrade (PG),<sup>1</sup> Dr. Airton Germano Bispo Junior (PQ),<sup>2</sup> Dr. Rafael Vieira Perrella (PQ),<sup>1</sup> Italo Odone Mazali (PQ), Fernando Aparecido Sigoli (PQ),<sup>1</sup>

t176743@dac.unicamp.br; fsigoli@unicamp.br

<sup>1</sup>Instituto de Química, UNICAMP; <sup>2</sup> Instituto de Química, USP

Palavras-Chave: Terras raras, luminescência, difração de raios X, complexos.

### Highlights

Síntese e caracterização de um complexo dinuclear de Eu<sup>3+</sup> utilizando-se o ligante (difenil)bisfosfinóxido como ponte e o acetilacetato como ligante terminal. A ordem de adição dos ligantes permitiu a formação de um composto dinuclear ao invés de um polímero de coordenação, comumente obtido. As caracterizações ópticas e estruturais indicaram que o Eu<sup>3+</sup> ocupa um sítio de simetria com grupo pontual  $D_{4d}$  distorcido.

### Resumo/Abstract

Complexos à base de íons lantanídeos (Ln<sup>3+</sup>) possuem ampla aplicabilidade como materiais emissores de luz. Na área de complexos e polímeros de coordenação destes íons verifica-se relativa dificuldade experimental para controlar a formação de um composto dinuclear ou de um polímero de coordenação, devido às interações intermoleculares que ocorrem entre grupos situados em ligantes terminais. Assim, este trabalho propõe a obtenção de um complexo dinuclear à base de Eu<sup>3+</sup>, utilizando o acetilacetato (acac) como ligante terminal e o (difenil)bisfosfinóxido (dppeo) como ligante em ponte. Para isso, uma solução etanólica de dppeo foi adicionada à solução de cloreto de európio (EuCl<sub>3</sub>), seguida da adição de uma solução de acac<sup>-</sup> em etanol. Esta sequência de adição levou a formação de cristais incolores que foram caracterizados por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR-ATR) e difração de raios X de monocristal (XRD). Os espectros FTIR mostraram que os produtos finais apresentam estiramentos das ligações C=O (1760 e 1710 cm<sup>-1</sup>) e P=O (1120 cm<sup>-1</sup>) deslocados para menores números de onda em comparação aos ligantes precursores isolados, sugerindo a coordenação ao centro metálico. Medidas de DRX de monocristal evidenciaram a formação do complexo dinuclear [Eu(acac)<sub>3</sub>(μ-dppeo)Eu(acac)<sub>3</sub>], que se cristaliza em uma estrutura triclinica ( $a = 10,8843 \text{ \AA}$ ;  $b = 12,0573 \text{ \AA}$ ;  $c = 12,1748 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 116,489^\circ$ ,  $\beta = 94,107^\circ$ ,  $\gamma = 91,258^\circ$ ,  $V = 1423,76 \text{ \AA}^3$ ) de grupo espacial  $P\bar{1}$ . A análise do poliedro de coordenação do íon Eu<sup>3+</sup> revelou a sua ocupação em um sítio de pseudo simetria  $D_{4d}$ . Os cristais também foram analisados por espectroscopia de fotoluminescência. Sob excitação em 350 nm, o sólido apresentou o típico conjunto de emissões do Eu<sup>3+</sup> na região do laranja-vermelho, atribuídas às transições intraconfiguracionais  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0 - 4$ ). O espectro de emissão é dominado pela transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , em 612 nm, que é muito mais intensa do que a emissão proveniente da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , em 590 nm. Esse perfil espectral indica que o lantanídeo está inserido em ambientes de simetria sem centro de inversão, o que coincide com a pseudo simetria  $D_{4d}$  verificada por DRX. Apesar disso, a presença da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , proibida na simetria  $D_{4d}$ , é um indicativo de há abaixamento da simetria do grupo  $D_{4d}$  para grupos  $C_{nv}$ ,  $C_n$  ou  $C_s$ . Assim, os resultados confirmam que a metodologia proposta conduziu à formação de complexos luminescentes dinucleares de Eu<sup>3+</sup>, com intensa emissão entre 575 e 725 nm. Esta rota de síntese é uma alternativa para a formação de análogos dinucleares, visto que o uso de ligantes terminais contendo fluoretos, como o trifluoroacetilacetato (tfa<sup>-</sup>) e o hexafluoroacetilacetato (hfa<sup>-</sup>), induzem a formação de polímeros de coordenação.

### Agradecimentos/Acknowledgments

The authors are grateful to CNPq, FAPESP, CAPES and INOMAT.

[1] 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 EuIII and TbIII Coordination Polymers through Different Bridge Phosphine Oxide Ligands. Inorg. Chem, Campinas, v. 62, p. 37125414, 2023