

Propriedades luminescentes do polímero de coordenação $[\text{Ln}_2(2\text{MeSBz})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ com unidade dinuclear assimétrica.

Cristiane K. de Oliveira* (PQ), **Ivani Malvestiti** (PQ), **Ricardo L. Longo** (PQ), **Severino Alves Jr** (PQ).

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife-PE, Brasil.

e-mail: ckoliveira@gmail.com

Palavras Chave: sítios assimétricos, transferência íon-íon, luminescência.

Introdução

O crescente interesse na obtenção de novos polímeros de coordenação metal-orgânicos está relacionado às suas arquiteturas, topologias e também às reais e potenciais aplicações em várias áreas. Polímeros construídos de unidades dinucleares simétricas e assimétricas¹ são interessantes para estudo de luminescência, uma vez que, as interações entre os sítios metálicos podem influenciar a resposta luminescente. Neste trabalho, apresentamos o estudo espectroscópico realizado com os polímeros $[\text{Ln}_2(2\text{-MeSBz})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$, Ln= Tb (**1Tb**), Eu (**1Eu**) e Gd(**1Gd**).

Resultados e Discussão

A cristalografia de raios-X do **1Tb** (figura 1) ilustra a existência de dois sítios metálicos com mesmo número de coordenação (oito). Entretanto, um deles apresenta ligantes distintos: carboxilato e água.

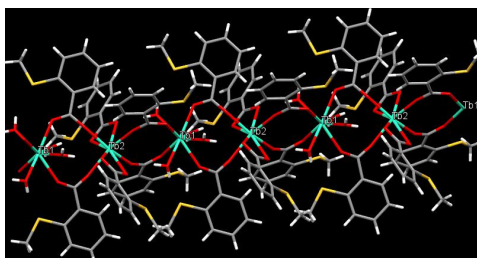


Figura 1. Estrutura do **1Tb** $[\text{Tb}_2(2\text{-MeSBz})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$.

O espectro de emissão do polímero **1Eu** apresentou as transições características deste Eu^{3+} , exceto a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, indicando ambiente de alta simetria. Este resultado é consistente com a simetria local determinada cristalograficamente, pseudo- D_{2d} (sítio 1) e pseudo- D_{4d} (sítio 2). Entretanto, os **1Tb** e **1Eu** apresentam um único tempo de vida. A existência de um sítio emissor com quatro moléculas de água (sítio 1) pode justificar o fato de os polímeros apresentarem um único tempo de vida, uma vez que os osciladores OH contribuem para o aumento da taxa de decaimento não-radiativo², e por conseqüência, reduzindo intensidade de emissão. Sendo assim, é possível que apenas um dos sítios esteja sendo observado. A análise do espectro de emissão de **1Eu** a 10 K,

sugere um sítio de simetria local pseudo D_{2d} , ou seja, emissão do sítio 1.

Em relação ao rendimento quântico foi observada uma dependência com relação ao comprimento de onda de excitação para **1Eu**, obtendo-se valores desprezíveis em comprimentos de onda relativos ao ligante. Por outro lado, valores significativamente maiores foram obtidos via excitação direta nos estados 4f. Comportamento contrário foi observado para **1Tb**.

Os dados de **1Gd** mostram que o ligante pode atuar como antena para os dois íons, entretanto, processos de retrotransferência, dos osciladores OH, e de banda de transferência de carga ligante – metal (LMCT) no caso do **1Eu**, podem explicar os valores do rendimento quântico para os compostos. Além disso, foi considerada a existência de transferência entre os íons, considerando a emissão de um único centro.

Um diagrama de energia foi proposto, considerando as taxas relevantes, no qual foi sugerido a transferência de população entre os íons nos sítios 1 e 2 resultando na emissão por um único centro efetivo. Vale ressaltar que para o polímero **1Eu** foi levada em consideração a presença de banda de transferência de carga ligante-metal.

Conclusões

Os polímeros **1Tb** e **1Eu** obtidos, apesar de conterem unidades dinucleares assimétricas, apresentam apenas um único sítio emissor, com único tempo de vida. O diagrama de energia proposto com os dados espectroscópicos dos polímeros **1Eu**, **1Tb** e **1Gd** sugerem que os sítios 1 e 2 trocam população de maneira eficiente tornando-os um único sítio emissor efetivo.

Agradecimentos

Ao Prof. Robert Burrow e ao Juliano Vicenti pela elucidação estrutural. Às agências CNPq, CAPES, FACEPE, FINEP, MCTI pelo apoio financeiro e bolsas.

¹ Lucky, M. V.; Sivakumar, S.; Reddy, M.L.P.; Paul, A.K.; Natarajan, S. *Cryst. Growth Des.* 2011, 11, 857.

² Latva, M.; Takalo, H.; Mukkala, V.M.; Matachescu, C.; Rodríguez-Ubis, J.C.; Kankare, J. *J. Lumin.* 75 (1997) 149.