

Redes 3D 8-Conectadas de Tb(III) e Dy(III) Contendo o Ânion 2,5-Tiofenodicarboxilato: Estrutura Cristalina e Estudo Fotoluminescente.

Lippy F. Marques¹ (PG), Anderson A. B. Cantaruti Júnior^{1*} (IC), Molíria V. dos Santos² (PG), Sidney J. L. Ribeiro² (PQ), Eduardo Ernesto Castellano³ (PQ) e Flávia C. Machado¹ (PQ).

*e-mail: anderson_amaralbelo@hotmail.com

¹ Departamento de Química-ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG, 36036-330, Brasil; ² Instituto de Química, Universidade Paulista Júlio de Mesquita Filho- UNESP, 14801-970, Araraquara-SP, Brasil; ³ Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), 13560-970, São Carlos, São Paulo, Brasil.

Palavras Chave: Polímeros de Coordenação, Lantanídeo, Fotoluminescência.

Introdução

Compostos de terras-raras contendo grupos carboxilatos aromáticos apresentam excelentes propriedades fotoluminescentes devido ao sistema de conjugação de elétrons π e uma versatilidade de diversos modos de coordenação aos centros metálicos. Dentre esses compostos uma classe especial de materiais são os LnMOFs¹ (Redes Metal-Orgânicas contendo íons Lantanídeos) que possuem propriedades espectroscópicas peculiares tornando-os excelentes para o uso como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL), com aplicações em diversificadas áreas como sondas luminescentes em imunodiagnósticos, dosímetros e lasers². Neste trabalho apresentamos a síntese, estrutura cristalina e as propriedades fotoluminescentes de dois LnMOFs contendo os íons Dy(III) e Tb(III), nomeados $\{[Dy_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot H_2O\}_n$ **(1)** e $\{[Tb_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmsO})_2]\cdot H_2O\}_n$ **(2)** (2,5-tdc²⁻=2,5-tiofenodicarboxilato e dmsO=dimetilsulfóxido).

Resultados e Discussão

O esquema abaixo mostra a síntese dos complexos em estudo. Monocristais de coloração amarela foram obtidos a partir da reação após um mês.

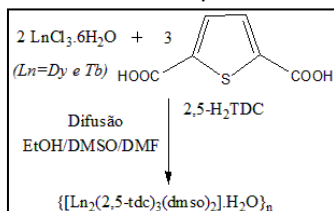


Figura 1 - Esquema de síntese para os compostos.

Os compostos foram devidamente caracterizados por métodos analíticos e espectroscópicos. As estruturas dos complexos foram determinadas por difração de raios X de monocristal e revelou que os compostos são isoestruturais cristalizando no grupo espacial Pna21.

A unidade assimétrica do composto **(1)** é formada por dois íons disprósios cristalograficamente independentes (Dy1 e Dy2), três ligantes 2,5-tdc²⁻, duas moléculas de dmsO e uma molécula de água

35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

de cristalização, onde número de coordenação do Dy(III) é sete com geometria descrita como prisma trigonal monoencapuzado distorcido (Figura 2). Cada ânion 2,5-tdc²⁻ se liga a quatro centros Dy(III), adotando o modo de coordenação $(\kappa^1 - \kappa^1) - (\kappa^1 - \kappa^1) - \mu_4$, gerando um polímero coordenação 3D.

Nas medidas de fotoluminescência (PL) foi possível observar nos espectros de emissão com $\lambda_{exc} = 310$ nm, as bandas referentes às principais transições eletrônicas $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4$ e 3) para do íon Tb(III) e $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J = 15/2, 13/2$ e $11/2$) o íon Dy(III), indicando que o ligante 2,5-tdc²⁻ é um bom sensibilizador. Foram obtidas as coordenadas de cromaticidade CIE para os complexos indicando a pureza de cor.

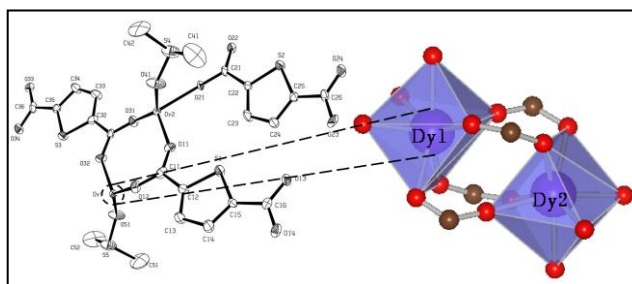


Figura 2 - Projeção da unidade assimétrica e poliedro de coordenação do íon Dy(III).

Conclusões

Duas novas redes metal-orgânicas contendo os íons Dy(III) e Tb(III) e o ânion 2,5-tdc²⁻ foram sintetizadas e os estudos espectroscópicos indicam que a fotossensibilização através do processo indireto (via ligante) é responsável pela luminescência dos materiais.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPEMIG e FAPESP.

¹ J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. Almeida Paz and D. Ananias, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 926. ² D. Kumar, K.G. Cho, Z. Chen, V. Craciun, P.H. Holloway, R.K. Singh, Phys. Rev. B, 60 (1999) 13331-13334