

SÍNTESIS SOLVOTÉRMICA, ESTRUCTURA CRISTALINA, COMPORTAMIENTO VIBRACIONAL Y TÉRMICO Y PROPIEDADES FOTOLUMINISCENTES DE UN NUEVO MOF: [Eu₂(psa)₃(H₂O)]

Germán E. Gomez^a, María C. Bernini^a, Elena V. Brusau^a, Walter Massad^b, Griselda E. Narda^a.

^a INTEQUI – Química Inorgánica, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, UNSL. Chacabuco y Pedernera. San Luis. e-mail: gegomez@unsl.edu.ar.

^b Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales, UNRC. Río Cuarto.

1. INTRODUCCION

Los materiales luminiscentes tradicionales sean inorgánicos u orgánicos han sido extensamente estudiados. Los primeros, tales como óxidos mixtos de tierras raras, son apreciados por sus finas líneas de emisión y alta pureza de color. Los segundos, encuentran aplicación como films delgados en los denominados OLEDs (Organic Light Emitting Diodes). Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos (MOFs) pueden reunir atributos de ambos, distinguiéndose a su vez por su potencial multifuncionalidad. El origen de la luminiscencia en MOFs radica tanto en los iones metálicos, los conectores orgánicos y sus posibles transferencias de carga con los primeros, como en las moléculas huésped. Esto permite el diseño de MOFs capaces de emitir en gran variedad de longitudes de onda lo cual es esencial para su uso en dispositivos ópticos o luminosos. [1]

En este trabajo se presenta el estudio estructural y el comportamiento vibracional y térmico de un nuevo Eu-MOF bidimensional (2D) con fórmula [Eu₂(psa)₃(H₂O)], siendo psa = fenilsuccinato. Su respuesta luminiscente fue explorada utilizando luz de excitación en el rango UV – Vis.

2. METODOLOGIA

2.1. Síntesis

Se preparó una solución conteniendo 1 mmol de ácido fenilsuccínico (H₂psa, C₁₀H₁₀O₄) y 1 mmol de 4,4'-bipiridina en 30 mL de etanol, a la cual posteriormente se le adiciona 1 mmol de EuCl₃·5H₂O disuelto 30 mL de agua. El pH de la mezcla resultante fue de 4.5. Esta solución fue colocada a 160 °C en bomba digestora Parr durante 3 días. Se obtuvieron cristales incoloros, que fueron filtrados, lavados con agua y secados a temperatura ambiente.

2.2. Caracterización

Los datos de DRX de monocristal se obtuvieron en el Laboratorio de Cristalografía del Departamento de Nuevas Arquitecturas en Química de Materiales del ICMN-CSIC, Madrid, España. El monocristal seleccionado fue montado en un difractor Bruker-Siemens Smart CCD equipado con una fuente de Rx de 2.4 kW; la medida se realizó a 296(2) K, empleando radiación K_α de Mo, λ = 0.71073 Å. Los datos se integraron empleando programa Saint plus [2] y la estructura se resolvió por métodos directos y se refinó anisotrópicamente usando el programa SHELXTL [3]. El difractograma de

polvos se realizó con un difractómetro Rigaku D-MAX-IIIIC usando radiación K_{α} de Cu con filtro de Ni y NaCl como patrón de calibración externo.

El espectro infrarrojo se registró en un espectrómetro FTIR Nicolet PROTÉGÉ 460 en el rango de $4000\text{--}225\text{ cm}^{-1}$ con 64 barridos y resolución de 4 cm^{-1} , utilizando la técnica de la pastilla de KBr.

El análisis térmico se realizó con analizadores Shimadzu TGA-51, DTA-50 y DSC-60, con flujo de aire a $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

El espectro de emisión fue recolectado en un espectrofluorómetro Fluoromax 4P, que permite realizar mediciones de intensidad y tiempo de vida de fosforescencia. Las muestras son excitadas con lámpara de Xe pulsada y la fosforescencia es medida con un contador de fotones que posee un fotomultiplicador R928P.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Estudio Estructural

$[\text{Eu}_2(\text{psa})_3(\text{H}_2\text{O})]$ cristaliza en el G.E. monoclinico $P2_1/c$ con parámetros de celda $a=15.479(11)\text{ \AA}$, $b=18.185(12)\text{ \AA}$, $c=11.284(7)\text{ \AA}$, $\beta=101.284(4)^{\circ}$ y $V=3061.1(4)\text{ \AA}^3$. En la unidad asimétrica hay dos iones Eu(III) cristalográficamente no equivalentes con diferentes índices de coordinación. Eu1 está rodeado de ocho átomos de oxígeno, provenientes de grupos carboxilatos. La esfera de coordinación de Eu2 está integrada por nueve átomos de oxígeno, uno de los cuales pertenece a una molécula de agua y el resto a carboxilatos (Figura N° 1a). La unidad e estructural secundaria (SBU) consiste en cadenas en zig-zag de poliedros unidos por aristas a lo largo del eje c (Figura N° 2b). Las cadenas de poliedros de coordinación se unen en la dirección b mediante ligandos tipo A, dando lugar a una lámina orgánico-inorgánica del tipo (1^1O^1) . Además de los ligandos tipo A, se identifican otros dos tipos (Figura N° 1b) que se encuentran decorando la SBU, ubicados a lo largo de la dirección c (Figura N° 2a).

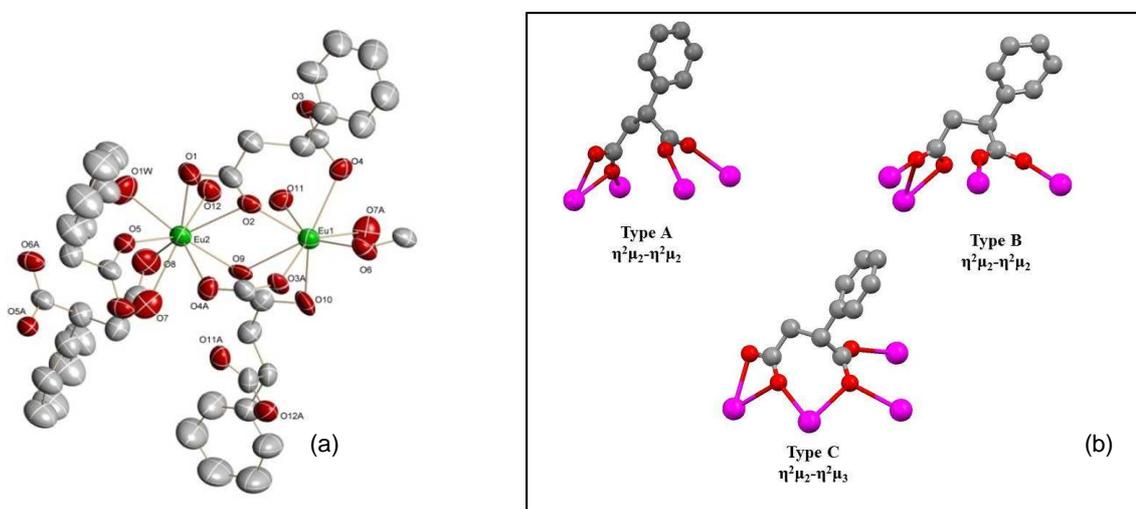


Figura N° 1: (a) Unidad asimétrica y (b) esquema de los tres ligandos cristalográficamente no equivalentes presentes en $[\text{Eu}_2(\text{psa})_3(\text{H}_2\text{O})]$.

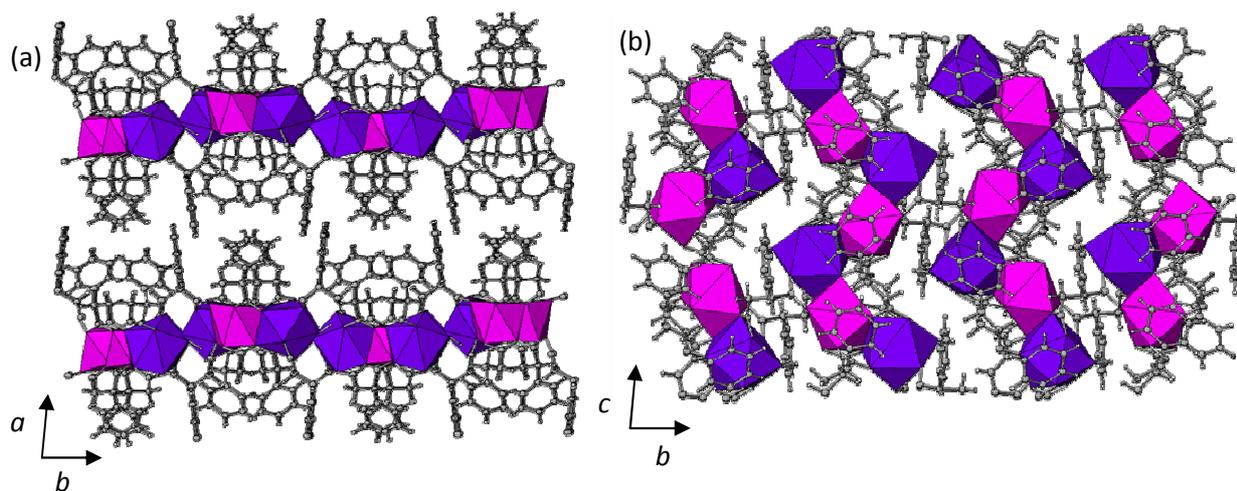


Figura N°2: (a) vista a lo largo de c y (b) vista a lo largo del eje a .

Desde el punto de vista de la topología de la estructura, puede describirse de una manera sencilla como un empaquetamiento de láminas formadas por la unión de las SBUs (cadenas en zig-zag) y el ligando tipo A. La red simplificada, obtenida con el programa Topos [4], es uninodal, con nodos 3-conectados correspondiente al tipo **fes**, *Shubnikov plane net*, cuyo símbolo de Schläfli es $\{4.8^2\}$ (Figura N°3).

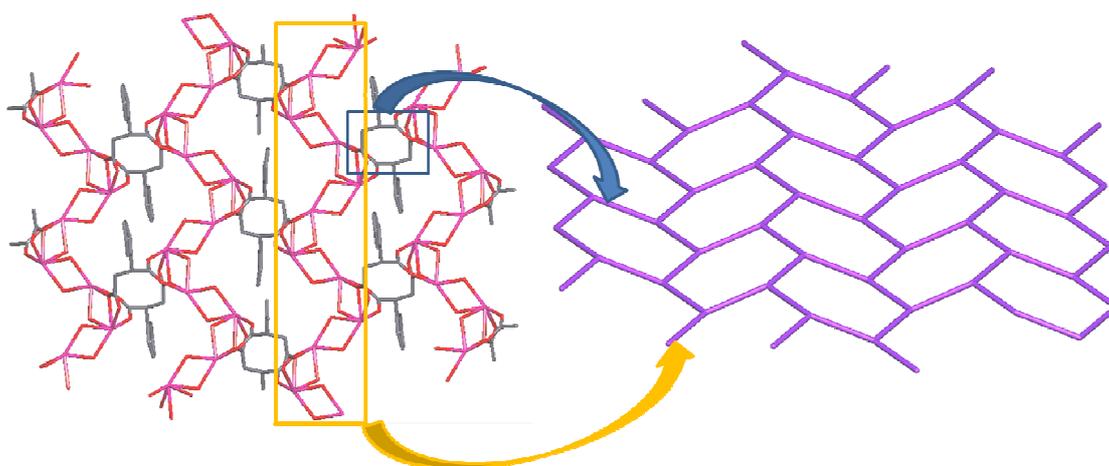


Figura N°3: Izquierda: Vista de la red parcialmente simplificada donde se aprecia la conectividad entre SBUs mediante ligando A (los ligandos B y C son omitido para mejor visualización de los componentes que poseen un rol predominante en el desarrollo de la red); derecha: red uninodal 3-conectada tipo **fes**.

3.2. Espectroscopía FTIR

El espectro FTIR a temperatura ambiente presenta las bandas características asociadas a las distintas unidades estructurales: carboxilatos, anillo aromático, metilenos y agua.

3.3. Análisis Térmico

La curva TG presenta cambios de masa relacionados en principio a la eliminación de agua coordinada y posteriormente a la descomposición del ligando. El primer proceso está acompañado de una señal endotérmica a 231 °C mientras que un evento fuertemente exotérmico está asociado a la oxidación del fenilsuccinato que comienza a los 305 °C. La estequiometría del compuesto fue verificada por TGA.

3.4. Propiedades luminiscentes

El espectro de emisión del compuesto fue investigado en estado sólido a temperatura ambiente, utilizando luz de excitación de 393 nm. La muestra emite luz roja en el rango 525 – 725 nm, observándose los picos de emisión de las transiciones electrónicas de Eu(III) [$^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=1-4$)] (Figura N° 4).

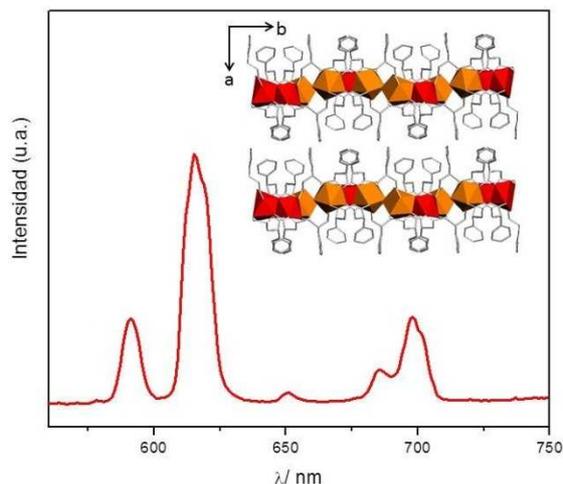


Figura N° 4: Espectro de fotoluminiscencia de [Eu₂(psa)₃(H₂O)].

Referencias

- [1] Cui, Y., Yue, Y., Qian, G., Chen, B. *Chem.Rev.* 112, 1126 (2012).
- [2] SAINT, data collection and procedure software for the SMART system; Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc.; Madison, WI, 1995.
- [3] SHELXTL, version 5.0; Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc.; Madison, WI, 1995.
- [4] (a) Blatov, V. A. *IUCr Comp. Comm. Newsltt.* 7, 4 (2006). (b) Blatov, V. A., Carlucci, L., Ciani, G., Proserpio, D. M. *Cryst. Eng. Comm.* 6, 377 (2004).