

Synthesis, Luminescence, and Structural Characterization of a new Europium(III) Coordination Polymer

Luckerman D.G. Botelho (IC),^{1*} Susana M. S. Oliveira (PG),¹ Pedro H. S. Marcon (PG),² João Honorato (PQ),² Sérgio F. N. Coelho (PG),³ Fernando A. Sigoli (PQ),³ Maria Vanda Marinho (PQ).¹

luckerman.botelho@sou.unifal-mg.edu.br

¹Laboratório de Polímeros Inorgânicos e de Coordenação (LaPI), Instituto de Química, Universidade Federal de Alfenas, Campus Santa Clara, Alfenas-MG, 37133-840, Brasil; ²Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP 05508-900, Brazil; ³Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Cidade Universitária, Campinas, SP 13083-970, Brazil

Keywords: (Lanthanide coordination polymer, Crystal structure, Photoluminescence, Dyes, Textile wastewaters).

Highlights

Synthesis, spectroscopic, thermal, and SCXRD characterization of a new Eu(III) coordination polymer. Photoluminescence shows $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transitions. SCXRD confirms a 3D network. Potential dye adsorbent.

Resumo

As MOFs, “redes metal-orgânicas” do inglês *Metal Organic Frameworks*, correspondem a uma das classes principais de materiais sólidos porosos constituídas por uma estrutura formada por um íon metálico (M^{x+}) e um ligante orgânico (espaçador)^[1]. Dentre as muitas possibilidades, os íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) receberam destaque entre esses materiais sólidos porosos, sendo denominados como LnOFs (redes lantanídeos-orgânicos) principalmente devido às suas características luminescentes^[2-3]. Neste trabalho apresentamos a síntese de uma nova rede de coordenação contendo o íon Eu^{3+} e o ácido 1,2,4,5-tetraquis(4-carboxifenil)-benzeno (H_4bttb), sintetizada através do método hidrotérmico sendo obtido monocristais levemente amarelos de fórmula: $\{[Eu_2(bttb)(H_2O)_3]H_2bttb\}_n$ (**1**). O espectro vibracional na região do infravermelho mostra uma banda de estiramento antissimétrico em 1722 cm^{-1} indicando a presença do ácido H_4bttb protonado, bandas em 1693 e 1606 cm^{-1} ($\nu_{as}(\text{COO}^-)$) e a banda 1408 cm^{-1} ($\nu_s(\text{COO}^-)$) resultando em dois valores de ($\Delta\nu$) do grupo COO^- de 198 cm^{-1} e 285 cm^{-1} , o que comparado com o valor da diferença encontrada no sal do ligante (Na_4bttb), $\Delta\nu=275\text{ cm}^{-1}$,^[3] sugere em **1** a coexistência dos modos de coordenação bidentado quelato e bidentado ponte ao centro metálico, respectivamente. A curva TG mostra uma perda de massa até 238°C em acordo com a perda de moléculas de água presentes na estrutura. O resíduo encontrado pode ser atribuído ao óxido de Európio (Eu_2O_3) provavelmente associado a material carbonizado do ligante orgânico, como observado na literatura^[3]. Através da análise dos espectros de luminescência, é possível observar bandas de excitação em 272 nm e 360 nm e bandas de emissão atribuídas as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ características do íon európio(III) em redes lantanídeo-orgânicas. Os dados de análise de difração de raios X por monocristal confirmam os resultados supracitados, exibindo duas unidades assimétricas, tendo o Eu1 ligado a sete átomos de oxigênio, sendo dois provenientes de moléculas de água e cinco do ligante $bttb^{4-}$, enquanto para o centro Eu2 oito átomos de oxigênio estão coordenados, sendo um proveniente da molécula de água e os demais do ligante $bttb^{4-}$. Adicionalmente através da medida de DRXP dos cristais de (**1**), foi possível perceber a equivalência dos picos, evidenciando a similaridade cristalina do “*bulk*”. Foram realizados testes preliminares de usar o material como adsorvente sólido frente a matrizes sintéticas de corantes têxteis Crimson e Turquesa para avaliar suas propriedades de adsorção, seletividade e capacidade de regeneração.

REFERENCES: [1] Jamshidifard, S. *et al.* Journal of Hazardous Materials, 368,10-20, 2019; [2] Silva, M.A. *et al.* Inorganica Chimica Acta, 495,1118967, 2019; [3] Costa, A.I. *et al.* Dalton Trans., 53, 3994, 2024.

Agradecimentos

FAPEMIG, PIBIC_CNPq- UNIFAL-MG supported this work. M.V.M. extends their appreciation to FAPEMIG and CNPq Foundations, Brazil (process number: BPQ-APQ06579-24), Fapemig (APQ-05218-23, APQ-00544-23) and Rede Mineira de Ciências Forenses (RED-00120-23).