

Uma nova rede metalo-orgânica de Eu^{III}: estudo fotofísico e aplicação como um marcador luminescente de resíduo de tiro em armas de fogo.

Júlio C. A. Júnior (IC)¹, Guilherme L. dos Santos (PG)¹, Marcos V. Colaço (PQ)², Ricardo O. Freire (PQ)³, Larissa T. Jesus (PG)³ e Lippy F. Marques (PQ)^{1*}. *lippymarquesuerj@gmail.com

¹ Grupo de Materiais Inorgânicos Multifuncionais (GMIM), Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro- RJ, 20550-013, Brasil;

² Laboratório de Física Médica, Instituto de Física, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 25550-013, Brasil;

³ Pople Computational Chemistry, Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, 49100-000, Brasil.

Palavras Chave: Redes metalo-orgânicas, Lantanídeo, Luminescência, Complexo, Carboxilatos.

Introdução

A luminescência dos íons lantanídeos trivalentes (Ln^{III}) vem demonstrando enorme potencial na aplicação em lasers¹, células fotovoltaicas², telecomunicação³, entre outras áreas. A intensa emissão de luz dos compostos derivados desses íons, está associada a um processo chamado "efeito antena", que ocorre através da transferência intramolecular de energia ligante → Ln^{III}. Nesse contexto, tais compostos podem atuar como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs), fazendo uso dessa intensa emissão para promover a marcação química de diversos materiais, como por exemplo, na pólvora de munições. Assim, após o disparo, são gerados os chamados resíduos de tiros de armas de fogo (*gunshot residues*-GSR), onde partículas luminescentes podem ser detectadas, se mostrando potencialmente úteis na elucidação de crimes. Este trabalho relata a síntese, caracterização estrutural e estudo fotofísico de uma nova rede metalo-orgânica (MOF) de Eu^{III}, proveniente do ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (H₄btec), de fórmula [EuHbtec]_n. Tal composto, de elevada estabilidade térmica e intensa luminescência, foi testado como um marcador de resíduo de tiros em armas de fogo.

Resultados e Discussão

O composto em estudo foi sintetizado através do método hidrotermal, reagindo o cloreto de európio e o ácido H₄btec, na temperatura de 185°C, por 72 horas. A estrutura cristalina dessa MOF foi determinada através da difração de raios X por policristais, evidenciando uma rede tridimensional, formada pela conexão dos grupos carboxilatos. A espectroscopia vibracional na região do infravermelho exibe as bandas relativas aos estiramentos simétrico e assimétrico dos grupos carboxilatos, confirmando seus modos de coordenação quelato e monodentado, em perfeito acordo com a sua estrutura cristalina. O composto [EuHbtec]_n possui uma elevada estabilidade térmica,

com a curva TG indicando o início de sua termodecomposição em 489°C. O espectro de emissão (com excitação em 300 nm) exibe as principais transições intraconfiguracionais 4f-4f do íon Eu^{III}, com a transição ⁵D₀→⁷F₀ (em 577 nm) sem desdobramentos, indicando a presença de apenas um tipo de sítio emissor. A razão entre as intensidades [¹⁵D₀→⁷F₂ / ¹⁵D₀→⁷F₁] é igual a 3,25, sugerindo a presença do íon Eu^{III} em um ambiente de baixa simetria (sem centro de inversão). As coordenadas de cromaticidade, obtidas a partir do espectro de emissão, são X = 0,676 / Y = 0,321, que indicam uma emissão vermelho-laranja para esse composto. Devido a sua elevada estabilidade térmica e intensa emissão, essa MOF foi utilizada como um marcador de resíduos de tiros em armas de fogo, onde partículas luminescentes foram detectadas na arma utilizada (pistola .40) e nos cartuchos deflagrados (Figura 1).

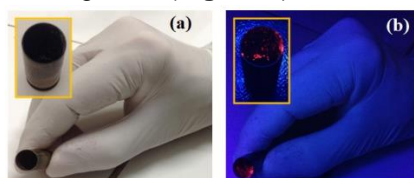


Figura 1 - Imagem das partículas luminescentes nos cartuchos deflagrados em (a) luz normal e (b) luz UV.

Conclusões

Esse trabalho relata a síntese, caracterização estrutural e estudo fotofísico de uma nova MOF, de fórmula [EuHbtec]_n. Devido às suas propriedades térmicas e fotofísicas, esse composto foi empregado como um marcador de resíduo de tiro em armas de fogo, abrindo a perspectiva do seu uso na elucidação de crimes.

Agradecimentos

Grupo de Materiais Inorgânicos Multifuncionais (GMIM-UERJ), Síncrotron de Trieste (Itália) e FAPERJ.

¹ S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bunzli, New. J. Chem. 35 (2011) p. 1165.

² X. Zhu, N. Peyghambarian, Adv. Opto. Electron. (2010), p.501956.

³ M. C. Paul, et al. Opt. Lett. 35 (2010) p. 2882.