

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
MESTRADO EM QUÍMICA

Victor Hugo Felipe Bernardes

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS HETEROBIMETÁLICOS  $3d-4f$ :  
ESTUDO DE PROPRIEDADES LUMINESCENTES**

Juiz de Fora

2012

Victor Hugo Felipe Bernardes

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS HETEROBIMETÁLICOS 3d-4f:  
ESTUDO DE PROPRIEDADES LUMINESCENTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração Química Inorgânica, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Flávia Cavalieri Machado

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Renata Diniz

*“Ninguém é tão sábio que nada tenha para aprender,  
nem tão tolo que nada tenha para ensinar.”*

Blaise Pascal

*Esse trabalho é dedicado à Algenira, Marilene e Clara.*

## Agradecimentos

À professora e amiga Flávia Cavalieri Machado; pela confiança e oportunidade de trabalhar sob sua orientação desde os primeiros passos na pesquisa durante minha iniciação científica; pela disposição de sempre compartilhar seus conhecimentos sobre a química e a vida; e pelos bons momentos de conversa. À professora e amiga Renata Diniz; por ter aceitado o convite para me co-orientar (papel que desenvolvia não oficialmente desde a iniciação); pelos ensinamentos, conselhos e por ter me apresentado a cristalografia.

À amiga Naiara Pereira Botezine, pela contribuição fundamental durante a realização desse trabalho.

Ao amigo Lippy Faria Marques pelas medidas de luminescência.

À Aparecida M. Simões Mimura pelas medidas de absorção atômica.

Ao LabCri (UFMG), pelas infra-estrutura disponibilizada para as medidas de difração de raios X por monocristal.

Ao Prof. Dr. Sidney Jose Lima Ribeiro (UNESP-Araraquara-SP), pela disponibilização da infra-estrutura para as medidas de luminescência.

Aos irmãos do Laboratório 5b, pela amizade e pelos bons momentos. À amiga (e professora) Elgte Elmin; por ter me ensinado a dar os primeiros passos no laboratório; pela orientação, ensinamentos e conselhos, aos quais recorro até hoje. Aos amigos (e também professores) Charlane, Lippy e Vanda, por também terem me orientado em diversos momentos, pelos ensinamentos e conselhos. Ao amigo Felipe, companheiro de todas as horas, pela disposição de sempre ajudar as pessoas, com a qual pude contar em diversos momentos, pelos conselhos e conversas. À amiga Lívia, pelo companheirismo e paciência. E aos mais novos, Naiara e Anderson, pelo companheirismo, conversas e brincadeiras.

Aos professores, em especial Eugênio, Emanuel, Ana Paula, Marccone, Heitor, Alexandre, Luis Fernando, Rosana, Gustavo, Cuin, Mauro e Giovani. Aos técnicos de laboratório, em especial Fernando, Gêdair, Alice e Serginho, assim como as secretárias Simone e Maria.

Aos amigos e irmãos de química: Marcio, Celso, Fábio, Zão, Mafrão, Diego, Bia, Camila, Marcos, Caneschi, Guilherme, Guto, Lucas, Luana, Poli, Carol, Mary, Luis, Vinícius (Bob), Angelina, Novato, Gustavo, Douglas, Weberton, Marcia, Mariana, Harlem, Betinho, Renatinha, Luciano. Aos de fora da química: Talita, Felipe, Pedro, Camila, Letícia, entre tantos outros.

Aos irmãos de vida Ivo, Jonas, Marlon, Livia e Aluísio.

À Maria Clara, pela paciência, amor, apoio, companheirismo, ensinamentos, pelo coração e alegria.

A toda minha família: em especial à minha avó, Algenira Campos e à minha mãe, Marilene Felipe, pelo amor, apoio, ensinamentos, valores e principalmente, *por tudo*.

À Universidade Federal de Juiz de Fora e aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e FAPEMIG.

## Resumo

Este trabalho descreve a síntese e caracterização de oito complexos envolvendo os ligantes N,O doadores, piridino-3,5-dicarboxilato (3,5-pdc); piridino-2,5-dicarboxilato (2,5-pdc); piridino-2,6-dicarboxilato (2,6-pdc) e isonicotinato (iso). Todos os compostos foram caracterizados por espectroscopia de absorção atômica de chama, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e Raman, análise elemental de CHN e análise térmica (TG/DTA). As caracterizações indicam que seis desses complexos são heterobimetálicos do tipo 3*d-4f*, ou seja, apresentam em sua fórmula molecular um metal do bloco *d* [Co(II) ou Cu(II)] e um metal do bloco *f* [Eu(III) ou Sm(III)]. As caracterizações sugerem ainda que os complexos EuCo(3,5-pdc) e EuCu(3,5-pdc) sejam isoestruturais, assim como os compostos SmCu(2,5-pdc), EuCo(2,5-pdc) e EuCu(2,5-pdc). Outros dois complexos intitulados Co(3,5-pdc) e Eu(iso) tiveram suas estruturas determinadas através da difração de raios X por monocristal. A estrutura do complexo Co(3,5-pdc) pertence ao sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $P2_1/n$ , apresentando a fórmula molecular  $[Co(3,5-pdc)(H_2O)_5]dmsO$ . O sítio de Co(II) apresenta geometria octaédrica distorcida, sendo a esfera de coordenação composta por cinco ligantes *aqua* e um átomo de nitrogênio do ligante 3,5-pdc. Nesse caso, os grupos carboxilatos do 3,5-pdc não estão envolvidos na coordenação. O composto Eu(iso) com fórmula mínima  $[Eu(iso)_3(H_2O)_2]_n$  cristalizou-se no sistema monoclinico, pertencendo ao grupo espacial  $P2_1/c$  e mostrou-se como um polímero de coordenação 1D. O íon Eu(III) está coordenado a oito átomos de oxigênio apresentando geometria antiprismática quadrada distorcida. Os ligantes iso adotam dois modos de coordenação: bidentado quelato e em ponte.

Os compostos heterobimetálicos juntamente com o complexo Eu(iso), foram estudados por espectroscopia de luminescência. Os espectros de luminescência indicam que a excitação direta no comprimento de onda da transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante é mais eficiente que a excitação direta no metal, caracterizando a sensibilização do lantanídeo. O diagrama de cromaticidade CIE revela que as emissões apresentam alta pureza, com coordenadas X e Y próximas da borda.

**Palavras-chave:** lantanídeos; terras raras; luminescência; piridino-carboxilatos; heterobimetálicos 3*d-4f*.

## Abstract

This work describes the synthesis and characterization of eight complexes involving the N,O-donor ligands, pyridine-3,5-dicarboxylate (3,5-pdc); pyridine-2,5-dicarboxylate (2,5-pdc); pyridine-2,6-dicarboxylate (2,6-pdc) and isonicotinate (iso). All compounds were characterized by atomic absorption spectroscopy, infrared and Raman vibrational spectroscopies, CHN elemental analysis and thermal analysis (TG/DTA). The characterization techniques indicate that six of these are 3*d*-4*f* heterobimetallic complexes, in other words, present in their molecular formulae a *d*-block metal [Co (II) or Cu (II)] and a *f*-block metal [Eu (III) or Sm (III)]. The characterization techniques also suggest that complexes EuCo(3,5-pdc) and EuCu(3,5-pdc) are isostructural, as well as compounds SmCu(2,5-pdc), EuCo(2,5-pdc) and EuCu(2,5-pdc). Two other complexes entitled Co(3,5-pdc) and Eu(iso) had their structures determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. Complex Co(3,5-pdc) structure belongs to the monoclinic crystal system, space group P2<sub>1</sub>/n, with molecular formula [Co(3,5-pdc)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]dms<sub>o</sub>. Co(II) sites adopt a distorted octahedral geometry, with the coordination sphere composed of five *aqua* ligands and one nitrogen atom from 3,5-pdc ligand. In this case, the 3,5-pdc carboxylate groups are not involved in coordination. Eu(iso) compound, with molecular formula [Eu(iso)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> crystallized in the monoclinic system, belonging to space group P2<sub>1</sub>/c and appeared as a 1D coordination polymer. The Eu(III) ion is coordinated to eight oxygen atoms displaying distorted square antiprismatic geometry. The iso ligands adopt two coordination modes: bidentate chelate and bridging.

The heterobimetallic compounds along with the complex Eu(iso), were studied by luminescence spectroscopy. The luminescence spectra indicate that the direct excitation wavelength of the  $\pi \rightarrow \pi^*$  transition of the ligands is more efficient than direct excitation into the metal, characterizing lanthanide sensitization. The CIE chromaticity diagram shows that the emissions have high purity, with X and Y coordinates near the edge.

**Keywords:** lanthanides; rare earths; luminescence; pyridine-carboxylate; 3*d*-4*f* heterobimetallic.



## Lista de Figuras

Figura 1. Ligante 2,5-piridinocarboxilato coordenado de modo quelato. ....	3
Figura 2. Representação espacial dos orbitais $f$ . ....	6
Figura 3. Luminescência em complexos de lantanídeos <sup>17</sup> , modificado. ....	8
Figura 4. Diagrama parcial dos níveis energéticos dos lantanídeos. Em destaque os principais níveis (vermelho) e estados fundamentais (azul). <sup>29</sup> ....	9
Figura 5. Espectro de emissão para um complexo com $\text{Eu}^{+3}$ mostrando as intensidades próximas das transições ${}^7\text{F}_1$ e ${}^7\text{F}_2$ indicando a alta simetria ao redor íon, <sup>37</sup> modificado. ....	11
Figura 6. Desativação por transferência de energia vibracional da luminescência do $\text{Eu}^{+3}$ , <sup>17</sup> modificado. ....	13
Figura 7. Representação do efeito antena, <sup>39</sup> (modificado). ....	14
Figura 8. Representação da coordenação de a) um ligante divergente b) um ligante convergente <sup>23</sup> modificado. ....	16
Figura 9. Modos de coordenação do grupo carboxilato. ....	17
Figura 10. Estruturas moleculares dos ácidos a) isonicotínico (iso), b) piridino-2,5-dicarboxílico (2,5-pdc), c) piridino-2,6-dicarboxílico (2,6-pdc) e d) piridino-3,5-dicarboxílico (3,5-pdc). ....	19
Figura 11. Rampa de aquecimento para as sínteses dos complexos $\text{EuM}(3,5\text{-pdc})$ . ....	23
Figura 12. Rampa de aquecimento para a síntese do complexo $\text{SmCu}(2,5\text{-pdc})$ . ....	24
Figura 13. Rampa de aquecimento para as sínteses dos complexos $\text{EuM}(2,5\text{-pdc})$ . ....	25
Figura 14. Rampa de aquecimento para a síntese do complexo $\text{EuCu}(2,6\text{-pdc})$ . ....	26
Figura 15. Rampa de aquecimento para a síntese do complexo $\text{Eu}(\text{iso})$ . ....	26
Figura 16. Espectros eletrônicos para os sais dos ligantes piridino-carboxílicos. ....	32
Figura 17. Espectros de IV para o sal $\text{Na}_2(3,5\text{-pdc})$ e o complexo $\text{Co}(3,5\text{-pdc})$ . ....	33
Figura 18. Espectros Raman para o sal $\text{Na}_2(3,5\text{-pdc})$ e o complexo $\text{Co}(3,5\text{-pdc})$ . ....	34
Figura 19. Curva TG (contínuo) e DTA (pontilhado) para o complexo $\text{Co}(3,5\text{-pdc})$ . ....	36
Figura 20. Representação ORTEP para a unidade assimétrica do complexo $\text{Co}(3,5\text{-pdc})$ . ....	38
Figura 21. Ligações de hidrogênio ao longo do plano $ac$ na estrutura do complexo $\text{Co}(3,5\text{-pdc})$ . ....	40

Figura 22. Extensão do arranjo supramolecular e distância centróide-centróide para o complexo Co(3,5-pdc).....	41
Figura 23. Espectros IV para o sal Na <sub>2</sub> (3,5-pdc) e os complexos EuM(3,5-pdc).....	42
Figura 24. Espectros Raman para o sal Na(3,5-pdc) e os complexos EuM(3,5-pdc). .....	42
Figura 25. Curva TG para os complexos: EuCo(3,5-pdc) (pontilhado) e EuCu(3,5-pdc) (contínuo).....	44
Figura 26. Espectros de luminescência para o complexo EuCo(3,5-pdc): a) excitação ( $\lambda_{emi}=612$ nm) e b) emissão ( $\lambda_{exc}=276$ nm). ....	46
Figura 27. Espectros de luminescência para o complexo EuCu(3,5-pdc): a) excitação ( $\lambda_{emi}=612$ nm) e b) emissão ( $\lambda_{exc}=286$ nm). ....	46
Figura 28. Curva para o decaimento do tempo de vida para os complexos: EuCo(3,5-pdc) (quadrados) e EuCu(3,5-pdc) (estrelas).....	48
Figura 29. Diagrama CIE para os complexos EuM(3,5-pdc). ....	49
Figura 30. Espectros IV para o sal Na <sub>2</sub> (2,5-pdc) e os complexos LnM(3,5-pdc). ....	50
Figura 31. Espectros Raman para o sal Na <sub>2</sub> (2,5-pdc) e os complexos LnM(3,5-pdc). .....	50
Figura 32. Curvas TG para os complexos: SmCu(2,5-pdc) (contínuo), EuCo(2,5-pdc) (tracejado) e EuCu(2,5-pdc) (pontilhado).....	52
Figura 33. Espectros de luminescência para o complexo SmCu(2,5-pdc): a) excitação ( $\lambda_{emi}=595$ nm) e b) emissão ( $\lambda_{exc}=280$ nm). ....	54
Figura 34. Espectros de luminescência para o complexo EuCo(2,5-pdc): a) excitação ( $\lambda_{emi}=612$ nm) e b) emissão ( $\lambda_{exc}=286$ nm). ....	54
Figura 35. Espectros de luminescência para o complexo EuCo(2,5-pdc): a) excitação ( $\lambda_{emi}=612$ nm) e b) emissão ( $\lambda_{exc}=280$ nm). ....	55
Figura 36. Curva para o decaimento do tempo de vida para os complexos: EuCo(2,5-pdc) (quadrados) e EuCu(2,5-pdc) (estrelas).....	57
Figura 37. Diagrama CIE para os complexos LnM(2,5-pdc). ....	58
Figura 38. Espectros IV para o sal Na <sub>2</sub> (2,6-pdc) e o complexo EuCu(2,6-pdc).....	59
Figura 39. Espectros Raman para o sal Na <sub>2</sub> (2,6-pdc) e o complexo EuCu(2,6-pdc).59	
Figura 40. Curva TG para o complexo EuCu(2,6-pdc). ....	61
Figura 41. Espectro de emissão para o complexo EuCu(2,6-pdc), $\lambda_{exc}= 365$ nm. ....	63
Figura 42. Diagrama CIE para o complexo EuCu(2,6-pdc). ....	64
Figura 43. Espectros IV para o sal Na(iso) e o complexo Eu(iso). ....	65

Figura 44. Espectros Raman para o sal Na(iso) e o complexo Eu(iso). .....	66
Figura 45. Curva TG para o complexo Eu(iso). .....	68
Figura 46. Diagrama ORTEP para o complexo Eu(iso), com os átomos de hidrogênio omitidos. ....	70
Figura 47. Poliedro para a geometria antiprismática quadrada distorcida da esfera de coordenação do $\text{Eu}^{+3}$ . .....	71
Figura 48. Cadeias poliméricas 1D na estrutura do complexo Eu(iso). ....	72
Figura 49. Distâncias entre os sítios de Eu. ....	72
Figura 50. Ligações de hidrogênio ao longo do plano <i>bc</i> na estrutura do complexo Eu(iso). ....	73
Figura 51. Espectros de luminescência para o complexo Eu(iso): a) excitação ( $\lambda_{\text{emi}}=612$ nm) e b) emissão ( $\lambda_{\text{exc}}=300$ nm). ....	73
Figura 52. Diagrama CIE para o complexo Eu(iso). ....	75

## Lista de Equações

Equação 1. Cálculo dos números de microestados. ....	6
Equação 2. Cálculo do tempo de vida. ....	15

## Lista de Esquemas

Esquema 1. Reação da síntese do $\text{LnCl}_3$ .....	21
Esquema 2. Reação de neutralização de ácido carboxílico. ....	21

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Elementos da série lantanídica e suas configurações eletrônicas. ....	4
Tabela 2. Características das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ para o íon $\text{Eu}^{+3}$ . ....	10
Tabela 3. Atribuições espectroscópicas para o sal $\text{Na}_2(3,5\text{-pdc})$ e o complexo $\text{Co}(3,5\text{-pdc})$ . ....	34
Tabela 4. Atribuições para a curva TG do complexo $\text{Co}(3,5\text{-pdc})$ . ....	37
Tabela 5. Análise elementar CHN para o complexo $\text{Co}(3,5\text{-pdc})$ . ....	37
Tabela 6. Parâmetros cristalográficos e dados do refinamento para o complexo $\text{Co}(3,5\text{-pdc})$ . ....	38
Tabela 7. Distâncias de ligações da esfera de coordenação do $\text{Co}^{+2}$ . ....	39
Tabela 8. Parâmetros das ligações de hidrogênio na estrutura do complexo $\text{Co}(3,5\text{-pdc})$ . ....	40
Tabela 9. Parâmetros das interações de empacotamento $\pi$ para o complexo $\text{Co}(3,5\text{-pdc})$ . ....	41
Tabela 10. Atribuições espectroscópicas para o sal $\text{Na}_2(3,5\text{-pdc})$ e os complexos $\text{EuM}(3,5\text{-pdc})$ . ....	43
Tabela 11. Atribuições para a curva TG dos complexos $\text{EuM}(3,5\text{-pdc})$ . ....	45
Tabela 12. Análise elementar CHN para os complexos $\text{EuM}(3,5\text{-pdc})$ . ....	45
Tabela 13. Atribuições das transições observadas para os complexos $\text{EuM}(3,5\text{-pdc})$ . ....	47
Tabela 14. Atribuições espectroscópicas para o sal $\text{Na}_2(2,5\text{-pdc})$ e os complexos $\text{LnM}(3,5\text{-pdc})$ . ....	51
Tabela 15. Atribuições para as curvas TG dos complexos $\text{LnM}(2,5\text{-pdc})$ . ....	53
Tabela 16. Análise elementar CHN para os complexos $\text{LnM}(2,5\text{-pdc})$ . ....	53
Tabela 17. Atribuições das transições observadas para os complexos $\text{LnM}(2,5\text{-pdc})$ . ....	56
Tabela 18. Atribuições espectroscópicas para o sal $\text{Na}_2(2,6\text{-pdc})$ e o complexo $\text{EuCu}(2,6\text{-pdc})$ . ....	60
Tabela 19. Atribuições para a curva TG do complexo $\text{EuCu}(2,6\text{-pdc})$ . ....	62
Tabela 20. Análise elementar CHN para o complexo $\text{EuCu}(2,6\text{-pdc})$ . ....	62

Tabela 21. Atribuições das transições observadas para o complexo EuCu(2,6-pdc). .....	64
Tabela 22. Atribuições espectroscópicas para o sal Na(iso) e o complexo Eu(iso). .	66
Tabela 23. Atribuições para a curva TG do complexo Eu(iso). .....	68
Tabela 24. Análise elementar CHN para o complexo Eu(iso). .....	69
Tabela 25. Parâmetros cristalográficos e dados do refinamento para o complexo Eu(iso).....	69
Tabela 26. Distâncias de ligações da esfera de coordenação do Eu <sup>+3</sup> . .....	71
Tabela 27. Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio do complexo Eu(iso). .....	73
Tabela 28. Atribuições das transições observadas para o complexo Eu(iso). .....	74

## Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

M = metal do bloco *d*

Ln = metal do bloco *f*

dmso = dimetilsulfóxido, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO

dmf = dimetilformamida, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCOH

3,5-pdc = piridino-3,5-dicarboxilato

2,5-pdc = piridino-2,5-dicarboxilato

2,6-pdc = piridino-2,6-dicarboxilato

iso = piridino-4-carboxilato, isonicotinato

u.a. = unidades arbitrárias

CHN = análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

UV-Vis = região do ultravioleta e visível

MOF = metal organic framework

$\tau$  = tempo de vida

$\lambda_{\text{emi}}$  = comprimento de onda de emissão

$\lambda_{\text{exc}}$  = comprimento de onda de excitação

CIE = Commission Internationale de l'Eclairage

TG = análise termogravimétrica

DTA = análise térmica diferencial

Cal = variação de perda de massa calculada

Obs= variação de perda de massa observada

IV = infravermelho

$\nu$  = modo de estiramento

$\delta$  = deformação no plano

ass = assimétrico



sim = simétrico

o = ombro

f = fraca

m = média

F = forte

R = coeficiente de correlação

wR = coeficiente de correlação ponderado

S = qualidade do ajuste

1D = unidimensional

2D = bidimensional

3D = tridimensional

D = átomo doador da ligação de hidrogênio

A = átomo receptor da ligação de hidrogênio

$\angle$  = ângulo

d = distância

## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1	HETEROBIMETÁLICOS: CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	2
1.2	LANTANÍDEOS .....	4
1.3	LUMINESCÊNCIA .....	7
1.4	EFEITO ANTENA .....	13
1.5	TEMPO DE VIDA .....	14
1.6	PIRIDINO-CARBOXILATOS.....	15
1.7	OBJETIVOS .....	19
<b>2</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	20
2.1	SÍNTESES DOS CLORETOS DE LANTANÍDEOS .....	21
2.2	NEUTRALIZAÇÃO DOS ÁCIDOS PIRIDINO-CARBOXÍLICOS .....	21
2.3	SÍNTESES DOS COMPLEXOS .....	22
2.4	SÍNTESES COM O ÁCIDO PIRIDINO-3,5-DICARBOXÍLICO .....	22
2.5	SÍNTESES COM O ÁCIDO PIRIDINO-2,5-DICARBOXÍLICO .....	24
2.6	SÍNTESE COM O ÁCIDO PIRIDINO-2,6-DICARBOXÍLICO.....	25
2.7	SÍNTESE COM O ÁCIDO ISONICOTÍNICO.....	26
2.8	INSTRUMENTAÇÃO .....	27
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	30
3.1	ANÁLISE TÉRMICA .....	31
3.2	ABSORÇÃO ATÔMICA .....	31
3.3	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA.....	31
3.4	COMPLEXOS COM O ÁCIDO PIRIDINO-3,5-DICARBOXÍLICO .....	33
3.5	COMPLEXOS COM O ÁCIDO PIRIDINO-2,5-DICARBOXÍLICO .....	49
3.6	COMPLEXO COM O ÁCIDO PIRIDINO-2,6-DICARBOXÍLICO.....	58

3.7	COMPLEXO COM O ÁCIDO ISONICOTÍNICO.....	65
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>76</b>
4.1	CONCLUSÃO .....	77
<b>5</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>79</b>
	<b>ANEXO 1</b> .....	<b>84</b>

# Capítulo 1

## *Introdução*

## 1.1 Heterobimetálicos: Considerações Gerais

O estudo de complexos heterometálicos foi iniciado na década de 60, devido ao interesse nas propriedades físico-químicas decorrentes da proximidade entre dois sítios metálicos diferentes. Os primeiros complexos estudados continham diferentes metais do bloco *d*, e pouca atenção foi dada aos complexos do tipo  $3d-4f$  até meados de 1985, quando Bencini descreveu as propriedades magnéticas para um complexo envolvendo Cu(II) e Gd(III).<sup>1</sup> Dentre as primeiras sínteses de complexos *d-f*, foram usadas extensivamente bases de Schiff polidentadas como ligantes.<sup>2,3</sup>

A ascensão do uso de ligantes orgânicos com dois sítios de coordenação diferentes, um sendo específico para o metal do bloco *d* e outro para o metal do bloco *f*, contribuiu notoriamente para o desenvolvimento da química dos complexos heterometálicos do tipo *d-f*,<sup>4</sup> tornando o estudo de complexos heterobimetálicos do tipo  $3d-4f$  nas últimas décadas, o foco de interesse de vários pesquisadores. Este fato ocorreu devido à diversidade de possíveis combinações entre os metais do bloco *f* e *d* somada à infinidade de ligantes que podem ser escolhidos na estratégia da síntese de novos complexos deste tipo, permitindo o conhecimento e estudo das novas propriedades e características apresentadas por estes, na área de química supramolecular e de materiais.

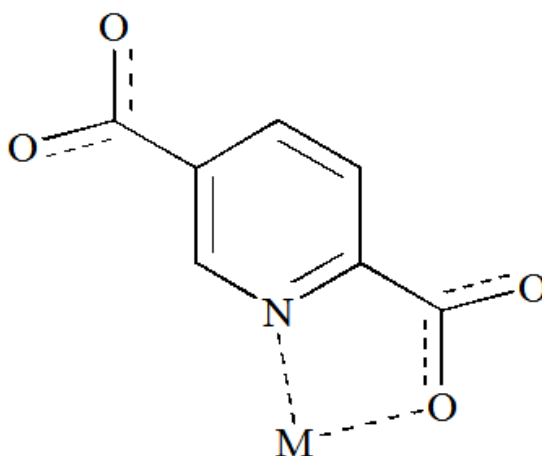
A presença do íon terra rara faz com que os complexos heterobimetálicos apresentem uma combinação das fascinantes propriedades ópticas (devido às transições *f-f*) somada às intrigantes geometrias que os íons lantanídeos podem assumir, por possuírem altos números de coordenação, permitindo a síntese de materiais com novas funcionalidades, apresentando propriedades que vão desde magnetismo,<sup>5,6</sup> luminescência,<sup>7-11</sup> adsorção molecular,<sup>12</sup> sensores biológicos,<sup>13</sup> catálise bimetálica,<sup>14</sup> entre outras.<sup>15</sup>

As características dos lantanídeos e metais de transição fazem com que eles tenham afinidades diferentes por átomos doadores distintos, o que proporciona um conjunto de estratégias para a síntese planejada de novos arranjos heterometálicos com propriedades físico-químicas e estruturas diversificadas.<sup>16</sup>

A competição entre os íons lantanídeos e íons metálicos do bloco *d* por sítios

de coordenação do ligante (bases de Lewis), que pode assumir diversas maneiras de se coordenar aos dois cátions metálicos (ácidos de Lewis) <sup>17</sup>, é explicada pela teoria de Pearson<sup>18</sup> de ácidos e bases duros e macios. Vários exemplos de complexos com doadores mistos já são relatados: ácidos piridino-carboxílicos,<sup>19-21</sup> aminoácidos,<sup>22</sup> aminoalcoóis, entre outros <sup>1</sup>.

Escolhendo ligantes orgânicos polidentados que atuem como espaçadores entre os sítios metálicos, é possível a construção de polímeros de coordenação heterometálicos. De acordo com a teoria de Pearson, é esperado que na construção de polímeros de coordenação heterometálicos contendo ligantes polidentados do tipo N/O doadores, o ligante coordene-se ao íon bivalente do bloco *d*, através do átomo de nitrogênio, respectivamente classificados como ácido e base intermediários, e ao íon lantanídeo (apresentando carga +3) via o átomo de oxigênio, espécies classificadas como ácido e base dura, respectivamente. Porém, a incorporação de um átomo de nitrogênio piridínico entre grupos carboxílicos leva a um número significativo de casos em que o mesmo coordena-se ao íon do bloco *f* <sup>23</sup>, de modo quelato formado um anel de cinco membros (Figura 1).



**Figura 1. Ligante 2,5-piridinocarboxilato coordenado de modo quelato.**

## 1.2 Lantanídeos

De acordo com as recomendações da IUPAC, o termo lantanídeos compreende os elementos de número atômico 57 (lantânio) ao 71 (lutécio) (Tabela 1), quando se considera somados aos elementos escândio (Z=21) e ítrio (Z=39) o termo correto é terras raras, resultando em 17 elementos.<sup>24</sup>

Tabela 1. Elementos da série lantanídica e suas configurações eletrônicas.

Elemento	Nome	Configuração Eletrônica
La(Z=57)	Lantânio	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Ce (Z=58)	Cério	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Pr (Z=59)	Promécio	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
Nd (Z=60)	Neodímio	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
Pm (Z=61)	Praseodímio	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>
Sm (Z=62)	Samário	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Eu (Z=63)	Európio	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
Gd (Z=64)	Gadolínio	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Tb (Z=65)	Térbio	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>
Dy (Z=66)	Disprósio	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
Ho (Z=67)	Hólmio	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>
Er (Z=68)	Érbio	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>
Tm (Z=69)	Túlio	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>
Yb (Z=70)	Ítérbio	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>
Lu (Z=71)	Lutécio	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>

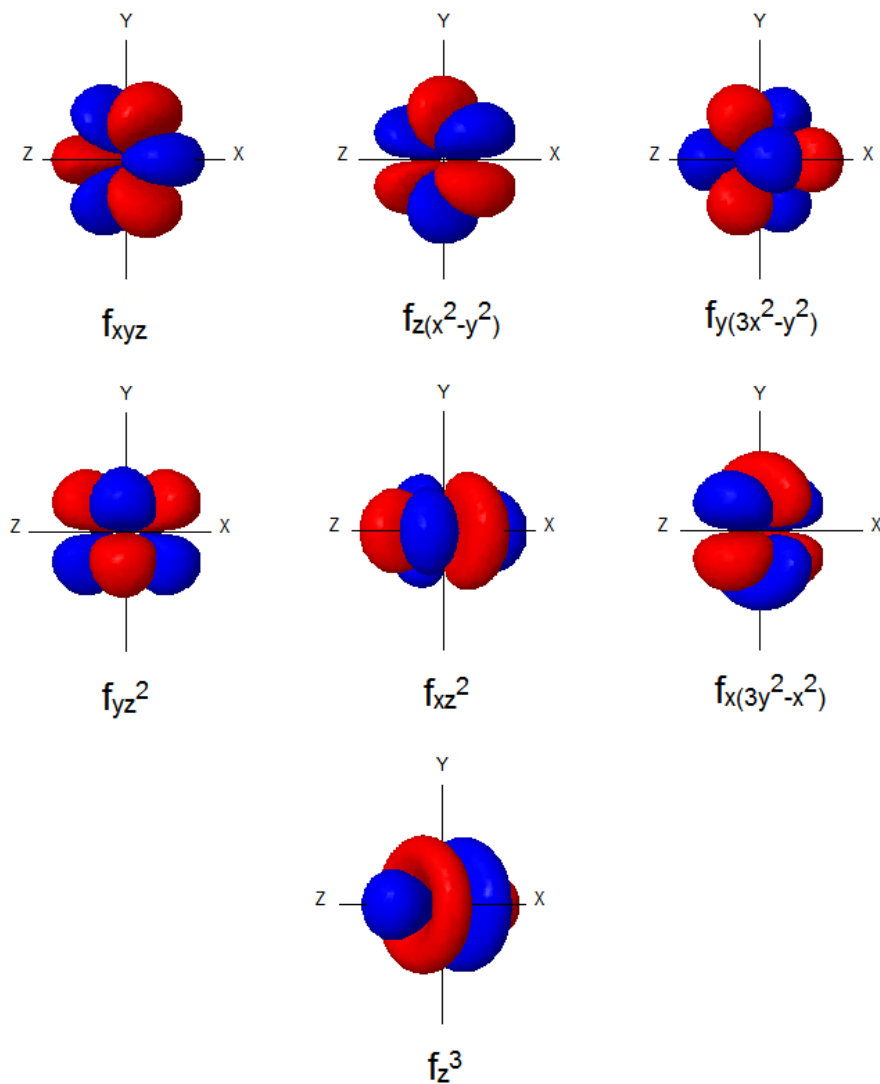
O termo “terras raras” surgiu da forma de como estes elementos foram inicialmente isolados na forma de seus óxidos. Antigamente eram comumente designados como terras os óxidos de vários elementos, já a expressão rara veio da dificuldade de serem encontrados e das propriedades similares, que acarretavam na difícil separação. Com o passar dos tempos esta denominação se mostrou imprópria, uma vez que a abundância de alguns deles é maior de que muitos outros elementos (com exceção do promécio que não é encontrado na natureza). Exemplo disto é que o lantanídeo menos abundante na crosta terrestre é o túlio (0,5 ppm) e

por sua vez é mais abundante que a prata (0,07 ppm).<sup>24</sup>

Os lantanídeos são encontrados no sexto período da tabela periódica e possuem características únicas, em sua maior parte devido aos elétrons dos orbitais  $4f$  (Figura 2):<sup>17</sup>

- O número de oxidação mais comum é o +3, sendo geralmente o mais estável termodinamicamente. Os estados de oxidação +2 e +4 também são conhecidos, mas pouco comuns.
- Uma gama de números de coordenação, geralmente de 6 a 12 (apresentando geometrias não usuais), devido ao tamanho maior dos íons quando comparados com metais do bloco  $d$ , mas os números de coordenação 2, 3 e 4 são conhecidos.
- Geometrias de coordenação são predominantemente determinadas por fatores estereoquímicos do ligante ao invés de efeitos de campo cristalino.
- Grande semelhança entre as propriedades químicas dos elementos, especialmente entre vizinhos, o que provocou dificuldade na classificação e separação. Todavia, as pequenas diferenças são em consequência da diminuição gradual do raio atômico e iônico ao longo do período com o aumento do número atômico, causado pela contração lantanídica (efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons  $4f$ ).
- Formam complexos iônicos lábeis que facilitam a troca de ligantes.
- Preferem ligantes aniônicos com átomos doadores de alta eletronegatividade, formando ligações de maior caráter iônico.
- Pequeno desdobramento do campo cristalino com o espectro eletrônico apresentando bandas estreitas e características de cada elemento, em comparação com os metais do bloco  $d$ .
- Os orbitais  $4f$  não participam diretamente na ligação, sendo bem protegido pelos orbitais  $5s^2$  e  $5p^6$ , que possuem uma extensão radial maior. Sendo assim, as camadas  $6s$  e  $5d$  são as que participam das ligações químicas. As suas propriedades espectroscópicas e magnéticas são assim, em grande parte, pouco afetadas pelos ligantes.





**Figura 2. Representação espacial dos orbitais  $f$ .**

As propriedades espectroscópicas dos íons  $\text{Ln}^{+3}$  são fascinantes, ao passo que, sua configuração eletrônica  $[\text{Xe}] 4f^n$  gera vários níveis eletrônicos, 3432 para o Gd, por exemplo, que pode ser calculado facilmente por análise combinatória (Equação 1):

$$\frac{(4l + 2)!}{n!(4l + 2 - n)!}$$

**Equação 1. Cálculo dos números de microestados.**

Onde  $l = 3$ , para elétrons  $f$  e  $n$  é o número de elétrons  $f$ .

Transições  $f-f$  envolvem o rearranjo dos elétrons na subcamada  $4f$ , o que é proibido pela regra de seleção de Laporte<sup>25</sup> e explica sua baixa intensidade. Além disso, estas bandas são bastante estreitas e o desdobramento do campo cristalino é pouco influenciado pelo ambiente químico ao redor do íon metálico, como consequência são bandas extremamente características para cada metal e por este motivo os íons lantanídeos são candidatos ideais para serem empregados como sondas ópticas.<sup>26,27</sup>

### 1.3 Luminescência

A fluorescência e fosforescência são fenômenos luminescentes parcialmente distintos. A fluorescência ocorre pela transição eletrônica entre estados de mesma multiplicidade, ou seja,  $\Delta S=0$ , e apresenta um menores tempos de vida, no caso da fosforescência a transição envolve estados de multiplicidades distintas, com  $\Delta S \neq 0$ , proibida pela regra de seleção de spin, por este motivo, os tempos de vida destas transições são geralmente maiores.

O mecanismo de luminescência, Figura 3, em um complexo contendo o íon lantanídeo com a transferência de energia ligante-metal, envolve as seguintes etapas: um elétron é promovido para um estado singleto excitado do ligante após a absorção de um quantum de energia, seguindo para o cruzamento intersistemas, transferindo energia não radiativa para um estado excitado, de valor próximo, do íon lantanídeo que então retorna ao nível de menor energia, emitindo luz. Esse último processo de emissão envolve a transição eletrônica  $f-f$ . Antes do cruzamento intersistemas, o ligante pode também perder certa quantidade de energia até um estado tripleto (conversão interna) e somente depois ocorrer o cruzamento intersistemas e a posterior emissão. Este segundo caminho, onde ocorre a conversão interna é mais comum de ocorrer devido ao pequeno tempo de vida do estado singleto excitado do ligante.<sup>28</sup>

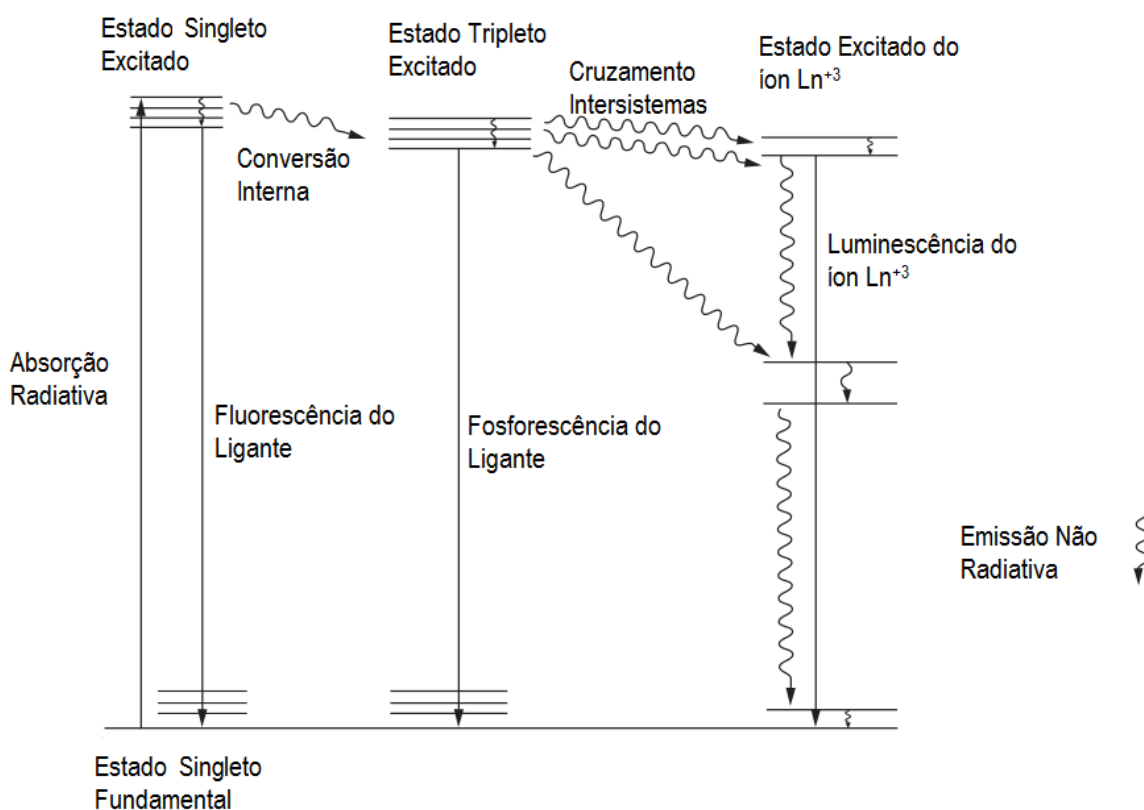


Figura 3. Luminescência em complexos de lantanídeos <sup>17</sup>, modificado.

A maioria dos íons Ln<sup>+3</sup> apresenta luminescência, sendo fluorescentes os íons Pr<sup>+3</sup>, Nd<sup>+3</sup>, Ho<sup>+3</sup>, Er<sup>+3</sup>, Yb<sup>+3</sup> e fosforescentes os íons Sm<sup>+3</sup>, Eu<sup>+3</sup>, Gd<sup>+3</sup>, Tb<sup>+3</sup>, Dy<sup>+3</sup>, Tm<sup>+3</sup>. Alguns íons, como o Pr<sup>+3</sup> apresentam fluorescência e fosforescência. A emissão dos íons Ln<sup>+3</sup> cobre uma grande parte do espectro eletromagnético (na região de 0.3-3 μm), no ultravioleta (Gd<sup>+3</sup>), visível (azul Tm<sup>+3</sup>, verde Tb<sup>+3</sup>, alaranjado Sm<sup>+3</sup> e vermelho Eu<sup>+3</sup>), e infravermelho próximo (NIR) (Pr<sup>+3</sup>, Nd<sup>+3</sup>, Er<sup>+3</sup>, Yb<sup>+3</sup>).<sup>28</sup>

Alguns íons Ln<sup>+3</sup> apresentam energia do estado excitado um pouco abaixo do que a energia do tripleto de ligantes típicos, mais acentuadamente para Eu<sup>+3</sup> e Tb<sup>+3</sup> e um pouco menos para Sm<sup>+3</sup> e Dy<sup>+3</sup> (Figura 4). Entre os demais, a maioria possui um alto número de estados excitados, promovendo perda de energia por caminhos não radiativos, por este motivo, os íons Eu<sup>+3</sup> e Tb<sup>+3</sup> são os dois mais estudados.<sup>29</sup>

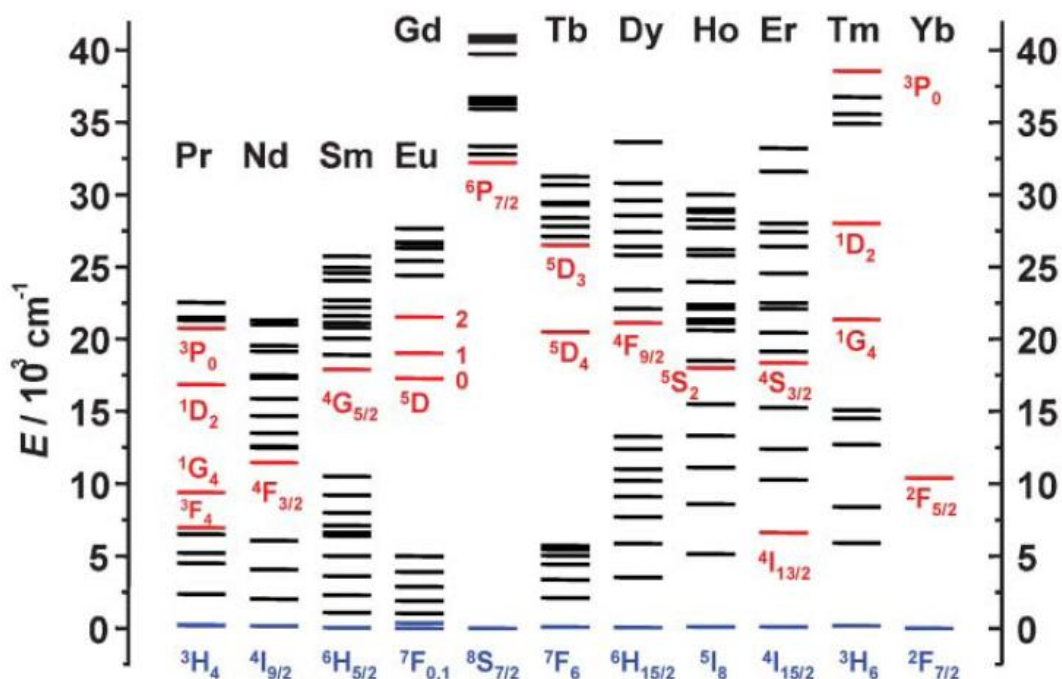


Figura 4. Diagrama parcial dos níveis energéticos dos lantanídeos. Em destaque os principais níveis (vermelho) e estados fundamentais (azul).<sup>29</sup>

As principais emissões para o  $\text{Eu}^{+3}$  são  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J (J = 4-0)$ , sendo  ${}^7\text{F}_0$ ,  ${}^7\text{F}_1$  e  ${}^7\text{F}_2$  as mais importantes para o estudo de suas propriedades ópticas, utilizadas em análises quantitativas e qualitativas.<sup>30,31,32</sup> Apesar de ser pouco afetado pelos ligantes, o desdobramento dos níveis de energia do íon metálico não é o mesmo em todos os complexos. O deslocamento da banda referente à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ , por exemplo, depende do átomo doador envolvido, refletindo o caráter de covalência da ligação.

A degenerescência de um dado termo  ${}^{2S+1}\text{L}_J$  é parcial ou totalmente quebrada pelo campo ligante em um complexo. A extensão resultante e o desdobramento das linhas de emissão são dependentes da simetria do campo ligante, acarretando no fato de que em muitos casos uma transição individual seja representada por várias linhas no espectro de emissão do complexo.<sup>17</sup> O estudo da intensidade e dos padrões de desdobramento das transições do espectro de emissão, em particular para  $\text{Eu}^{+3}$  (Tabela 2) e  $\text{Tb}^{+3}$  fornece informações sobre o ambiente de coordenação do íon  $\text{Ln}^{+3}$ .<sup>33</sup>

Tabela 2. Características das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  para o íon  $\text{Eu}^{+3}$ .

Transição	Região (nm)	Intensidade	Intensidade
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	578-580	Fraca	Ausente em alta simetria (proibida)
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	585-600	Forte	Independente do ambiente
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	610-625	Muito fraca a muito forte	Inversamente proporcional a simetria do sítio; Hipersensitiva
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	640-655	Fraca	Proibida
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	680-705	Média	Sensível ao ambiente

O estado fundamental  ${}^7F_0$ , assim como o nível emissor  ${}^5D_0$ , é indivisível, logo a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  aparece no espectro de emissão como um singleto, quando esta transição é observada, indica que o sítio está em um ambiente de baixa simetria. Contudo se esta transição aparecer “desdobrada” em um espectro de emissão pode-se tirar a informação de que existam pelo menos dois sítios diferentes de  $\text{Eu}^{+3}$ , sendo os diferentes sítios responsáveis pelos diferentes sinais.

A transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , também não é observada se sobre o sítio metálico existir um centro de inversão, e sua intensidade é consideravelmente sensível ao ambiente de coordenação (hipersensitiva), tornando-a uma ótima sonda.<sup>34</sup> Sua intensidade relativa é inversamente proporcional à simetria ao redor do sítio. Diferentemente, a intensidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  é muito pouco afetada pelo ambiente local.

A diferença do comportamento e sensibilidade entre essas duas transições ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) frente à simetria do complexo torna possível o uso da razão entre suas intensidades para a investigação do ambiente de coordenação, como vem sendo extensivamente relatado na literatura.<sup>35,36</sup> Como exemplo, temos o espectro de um MOF de  $\text{Eu}^{+3}$  com o ácido-1,3,5-benzenotricarboxílico (Figura 5).<sup>37</sup>

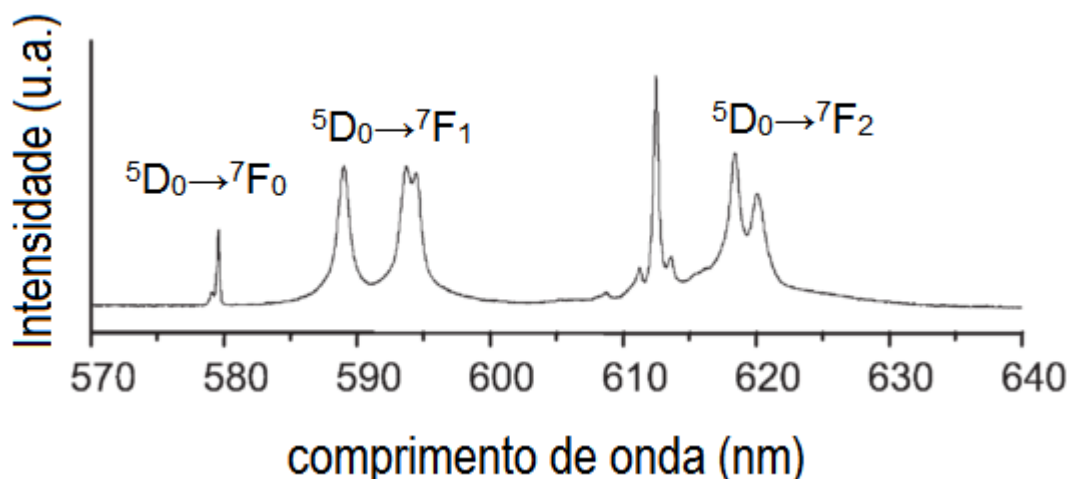


Figura 5. Espectro de emissão para um complexo com  $\text{Eu}^{+3}$  mostrando as intensidades próximas das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  indicando a alta simetria ao redor íon,<sup>37</sup> modificado.

O espectro mostra que as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  apresentam intensidades próximas. Posteriormente foi confirmada pela técnica de difração de raios X por monocristal a alta simetria do ambiente ao redor do centro de  $\text{Eu}^{+3}$ , que está coordenado a oito átomos de oxigênio, provenientes exclusivamente do ligante.

O efeito da simetria sobre as transições e conseqüentemente sobre a luminescência do íon európio não se restringe às informações apenas de cunho estrutural, ele afeta igualmente as aplicações ópticas para complexos com lantanídeos. No exemplo anterior é mostrada a baixa intensidade da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (~610 nm) que é a responsável principal pela emissão vermelha característica de complexos envolvendo  $\text{Eu}^{+3}$ . A proximidade das intensidades das duas bandas provoca uma significativa modificação da cor emitida. Para este caso em particular a cor perceptível na emissão é um vermelho próximo do alaranjado.

Uma vez que o uso de lantanídeos como fósforos, para telas de televisão e outros dispositivos similares<sup>17</sup> é uma de suas principais aplicações (é o maior mercado para fósforos de lantanídeos), essa mudança pode se tornar uma desvantagem. Em especial, os íons  $\text{Eu}^{+3}$  e  $\text{Tb}^{+3}$ , que são utilizados com essas funções, são os que apresentam emissões nas cores primárias (vermelho e verde, respectivamente) no modelo RGB (*red – green - blue*). Esse modelo é amplamente utilizado nestes tipos de dispositivos que buscam compostos que emitam em cores mais puras, ou seja, com uma maior percepção de cor monocromática.<sup>38</sup>

Através do diagrama de cromaticidade CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*), que compreende todo o espectro visível, a pureza da cor da emissão de um material luminescente pode ser descrita, com maior precisão, em função das coordenadas cartesianas (X, Y), considerando a contribuição individual de cada transição em seus comprimentos de onda. Quanto mais próxima da borda do diagrama for a emissão do composto, mais monocromática será a percepção da cor emitida. Alguns lantanídeos são mais emissivos do que outros. As propriedades emissivas dos íons lantanídeos são regidas pela facilidade com que seus estados excitados possam ser populados e os processos de desativação não-radiativos minimizados.

Durante o caminho de absorção e emissão, ocorrem vários processos de decaimento de energia de forma não radiativa, isto explica o porquê da emissão ocorrer em comprimento de onda maior do que o da excitação. Logo, para os lantanídeos que emitem na região do visível, um cromóforo que absorve no UV pode atuar de maneira eficiente na sensibilização da luminescência do sítio metálico.

Um dos maiores obstáculos da luminescência é a presença de moléculas de água coordenadas ao sítio emissor, uma vez que ocorre a desativação do estado excitado do lantanídeo de forma não radiativa através da transferência de energia vibracional para as moléculas de água (Figura 6). A forma de minimizar esta desativação é a escolha dos solventes utilizados, assim como o uso de ligantes multidentados que podem excluir moléculas de água da esfera de coordenação do metal.

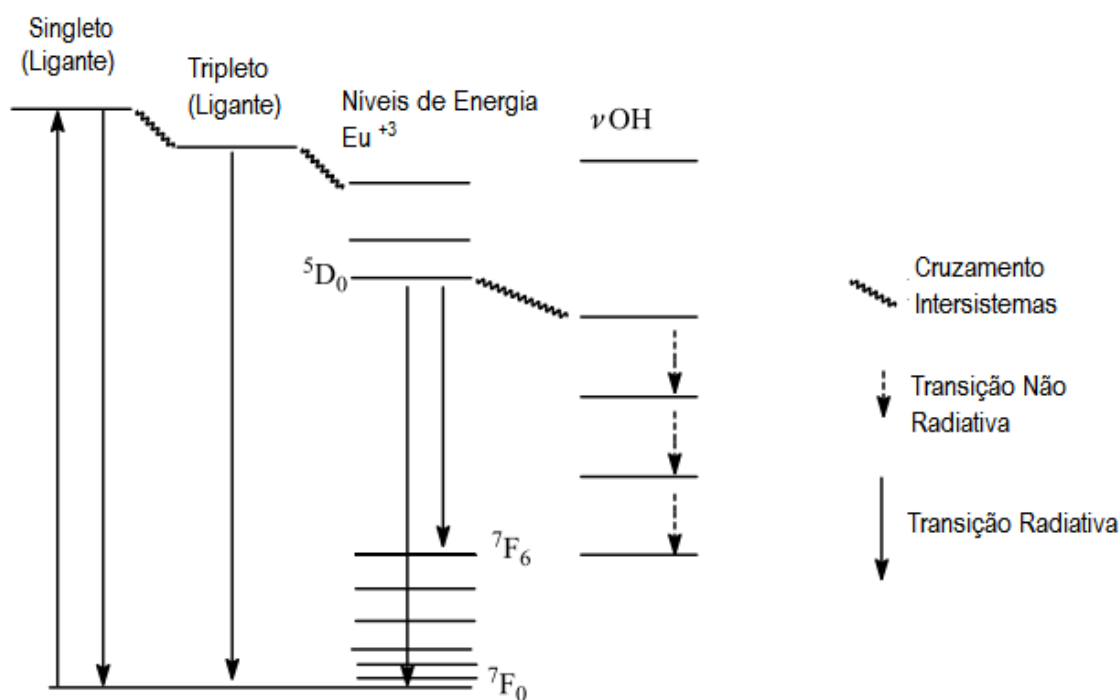


Figura 6. Desativação por transferência de energia vibracional da luminescência do Eu<sup>3+</sup>,<sup>17</sup> modificado.

## 1.4 Efeito Antena

Como dito anteriormente, o efeito responsável pelo fenômeno da luminescência nos lantanídeos são as transições eletrônicas do tipo  $f-f$ , que são proibidas pelas regras de seleção de Laporte (de acordo com essa regra somente transições que são acompanhadas da troca de paridade são permitidas) e de spin (no caso da fosforescência),<sup>25</sup> acarretando baixíssimas absorvidades molares para estas transições, o que torna a excitação direta do metal pouco eficiente. Essa desvantagem pode ser de certa forma amenizada através da absorção de energia por um ligante cromóforo e posterior transferência de energia ligante-metal, populando o estado excitado do íon metálico, o qual então emite energia radiativa (Figura 7). Esse processo é conhecido como efeito antena,<sup>28,39</sup> e os ligantes cromóforos que atuam como transmissores de energia são conhecidos como sensibilizadores (do inglês *sensitizers*).

Para que ocorra o efeito antena, os estados excitados dos ligantes devem ser



energeticamente próximos aos dos estados excitados dos lantanídeos para que a transferência de energia possa ocorrer com eficiência, caso contrário a energia absorvida pelo ligante pode ser desativada de forma não radiativa.

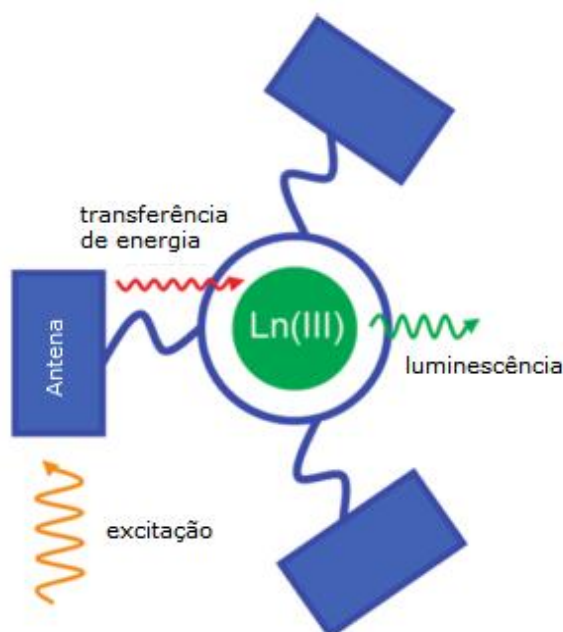


Figura 7. Representação do efeito antena,<sup>39</sup> (modificado).

## 1.5 Tempo de Vida

Tempo de vida de emissão é outro fator estudado para a aplicação de compostos com lantanídeos. O tempo de vida ( $\tau$ ) é relacionado com o tempo médio que o sítio luminescente leva do seu estado excitado até o retorno para o estado fundamental e é definido como o tempo necessário para a intensidade da luminescência decair  $1/e$  do seu valor inicial.<sup>40</sup>

O tempo de vida (Equação 2) pode ser afetado por inúmeros fatores que aumentam as perdas de energia, como exemplo, a presença de moléculas de água coordenadas que transferem energia de modo vibracional.

$$\frac{1}{\tau} = A_{RAD} + A_{NRAD}$$

#### Equação 2. Cálculo do tempo de vida.

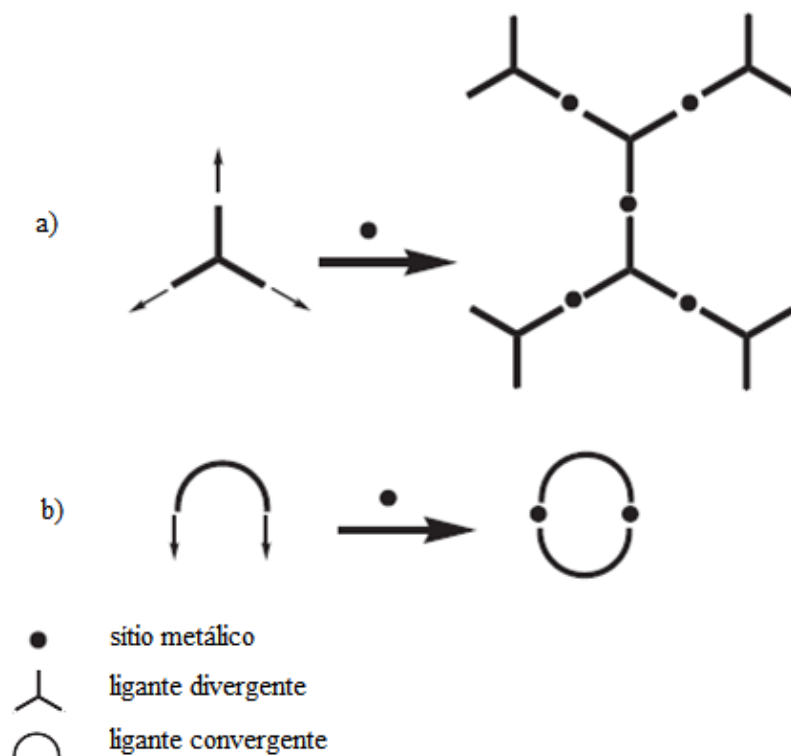
Onde  $A_{RAD}$  e  $A_{NRAD}$  são as taxas de decaimento radiativo e não radiativo, respectivamente.<sup>28,41</sup>

Devido ao caráter proibitivo de algumas transições, por envolverem a variação do momento angular de spin, o tempo de vida das emissões por  $\text{Ln}^{+3}$  são altos, chegando a centenas de microssegundos. Quando a luminescência é sensibilizada através do efeito antena, o tempo de vida geralmente é ainda maior, próximo a um milissegundo.<sup>35</sup> A medida do tempo de vida requer excitação por uma fonte de luz pulsada, cuja duração é muito pequena comparada ao processo de emissão, e então a intensidade da emissão é adquirida em função do tempo.

## 1.6 Piridino-carboxilatos

O uso de ligantes divergentes (Figura 8a) no planejamento e na síntese de estruturas metalo-orgânicas é essencial para a formação de polímeros de coordenação. Ligantes divergentes possuem diferentes átomos doadores de pares de elétrons em posições adequadas que aumentam a dimensionalidade polimérica através da coordenação dos ligantes em ponte, o que permite a formação de arquiteturas 3D.<sup>23</sup>

A construção e o estudo de arquiteturas poliméricas dos complexos  $3d-4f$  se tornam interessantes devido ao alto número de coordenação que os lantanídeos podem assumir, o que gera geometrias incomuns. Somando-se a isso o uso concomitante de ligantes divergentes permite obter uma variedade de topologias complexas e intrigantes.<sup>42-45</sup>

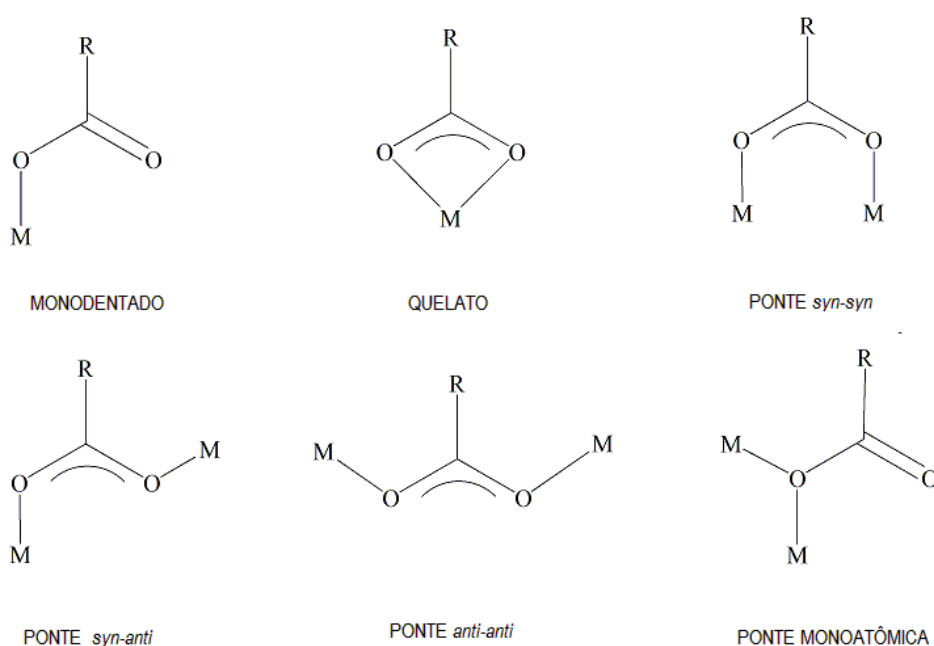


**Figura 8. Representação da coordenação de a) um ligante divergente b) um ligante convergente<sup>23</sup> modificado.**

Outro fator importante na construção de polímeros heterometálicos que apresentem luminescência é o uso de ligantes cromóforos que possam atuar como transmissores de energia. Ligantes orgânicos sensibilizadores típicos incluem policarboxilatos,  $\beta$ -dicetonas, e carboxamidas,<sup>46</sup> pois eles contêm ligações do tipo C=C conjugadas que são responsáveis pela absorção de radiação na faixa do ultravioleta e visível. Como dito anteriormente, para que ocorra o efeito antena, a energia dos estados excitados dos ligantes deve estar próxima aos estados excitados dos lantanídeos para que a transferência de energia possa ocorrer com eficiência, caso contrário a energia absorvida pelo ligante pode ser desativada de forma não radiativa.

Os ligantes piridino-carboxilatos apresentam estado tripleto com energia próxima a dos níveis emissores dos íons lantanídeos, por este motivo são bons candidatos para atuarem como antenas.<sup>47</sup> Outro ponto favorável é que ligantes policarboxilatos, em sua maioria são ligantes divergentes, sendo amplamente utilizados para fins de construção de MOF's<sup>48-50</sup>

Os possíveis modos de coordenação dos carboxilatos mostram o quão versáteis os piridil-carboxilatos podem ser <sup>51</sup>, pois podem adotar diferentes modos de coordenação frente a cátions metálicos (Figura 9), tais como, monodentado, bidentado-quelato ou bidentado em ponte  $\eta^1:\eta^1:\mu_2$  nas conformações *syn-syn*, *syn-anti* e *anti-anti* (Figura 9). Outro tipo de coordenação exibido é a ponte monoatômica, no qual dois sítios metálicos estão conectados através de um único átomo de oxigênio do grupo carboxilato.



**Figura 9. Modos de coordenação do grupo carboxilato.**

Somado a esses modos, a presença do átomo de nitrogênio do anel piridínico, diversifica ainda mais os modos de coordenação dos ligantes piridino-carboxílicos<sup>52</sup>. A inclusão de um novo e diferente sítio coordenante, tornando-o um ligante ambidentado, possibilita a síntese planejada de complexos heterobimetálicos, de acordo com as afinidades dos átomos doadores com os sítios metálicos escolhidos.

As estruturas de alguns complexos e polímeros heterometálicos *3d-4f* com os ácidos piridino-carboxílicos, já são relatadas na literatura científica.<sup>9,53-55</sup> Contudo, é ampla a opção de escolhas e combinações dos metais de transição, terras-raras e

ligantes, deixando lacunas a serem exploradas, permitindo a síntese, caracterização e estudo de complexos inéditos com combinações e estruturas ainda não descritas, apresentando potencial aplicabilidade na utilização dos mesmos como materiais multifuncionais, considerando os complexos análogos descritos até o momento.<sup>15,55–</sup>

59

Os espectros vibracionais, na região do infravermelho e Raman, de complexos envolvendo carboxilatos são passíveis de uma informação extra no que diz respeito ao modo de coordenação do grupamento carboxilato. Comparando o valor da diferença,  $\Delta$ , entre os modos vibracionais de estiramento assimétrico ( $\nu_a$ ) e simétrico ( $\nu_s$ ) do grupo  $\text{COO}^-$  do espectro do complexo com o valor de  $\Delta$  para o espectro do ligante livre, ou seja, na sua forma iônica (sal de sódio, por exemplo), pode-se inferir de que modo o ligante está coordenado<sup>60</sup>.

De acordo com a literatura,<sup>61</sup> valores de  $\Delta$  muito maiores do que o valor observado para o ligante livre sugere o modo de coordenação monodentado para os grupos carboxilatos, ao passo que, valores de  $\Delta$  muito menores indicam uma coordenação no modo bidentado quelato e se os valores de  $\Delta$  do complexo e do composto iônico forem relativamente próximos, pode-se inferir a existência no modo de coordenação em ponte entre dois centros metálicos.

Embasado nestas características, foram escolhidos como ligantes os ácidos mostrados na Figura 10: ácido piridino-4-carboxílico (iso); e os dicarboxílicos, piridino-2,5-dicarboxílico (2,5-pdc), piridino-2,6-dicarboxílico (2,6-pdc) e piridino-3,5-dicarboxílico (3,5-pdc), para que possam atuar como ligantes espaçadores entre os elementos dos blocos *d* e *f*, conectando os sítios metálicos para a construção de novas arquiteturas moleculares funcionais.

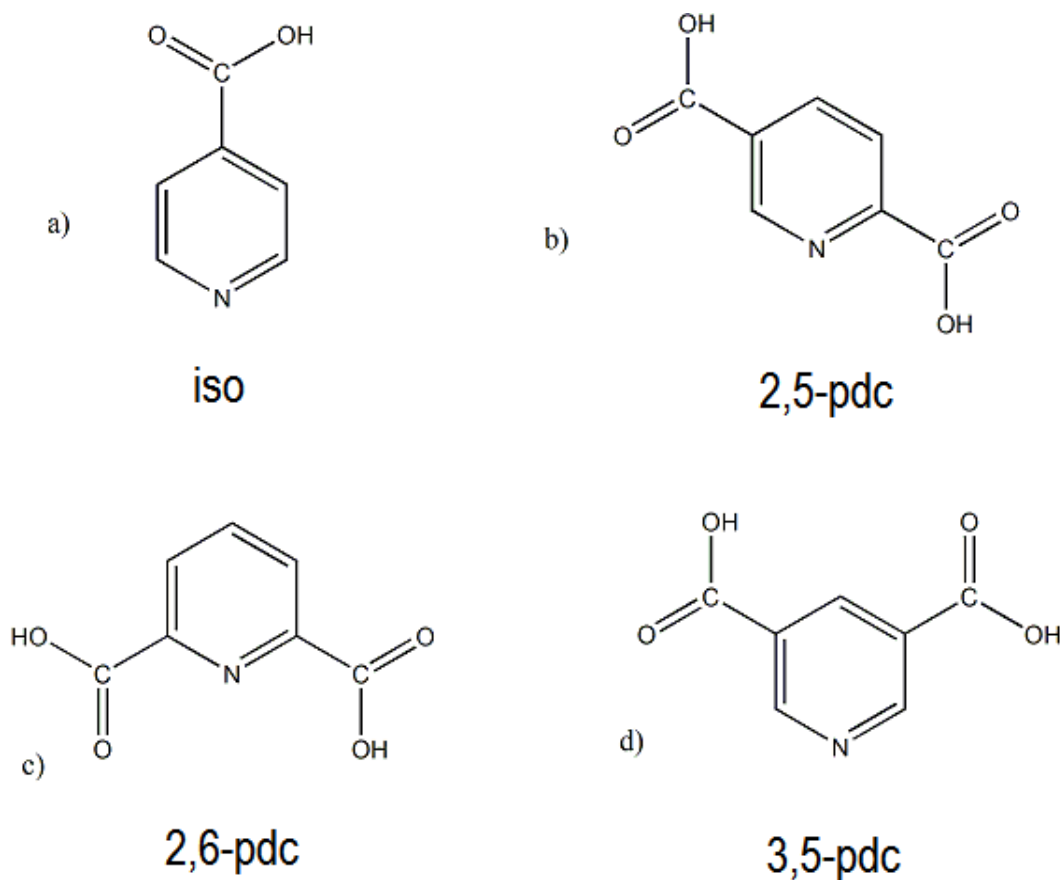


Figura 10. Estruturas moleculares dos ácidos a) isonicotínico (iso), b) piridino-2,5-dicarboxílico (2,5-pdc), c) piridino-2,6-dicarboxílico (2,6-pdc) e d) piridino-3,5-dicarboxílico (3,5-pdc).

## 1.7 Objetivos

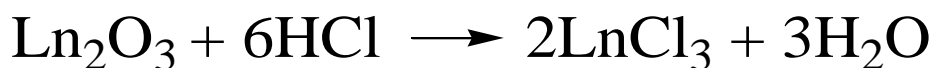
Este trabalho visa a obtenção de polímeros de coordenação heterobimetálicos com propriedades luminescentes, envolvendo íons metálicos da primeira série de transição: Co(II) e Cu(II), os metais trivalentes da série lantanídica e ligantes piridino-carboxílicos. A caracterização dos compostos envolve técnicas analíticas e espectroscópicas, com o objetivo de relacionar geometrias, modos de coordenação dos ligantes e interações supramoleculares com suas propriedades físicas e químicas.

# Capítulo 2

## *Parte Experimental*

## 2.1 Sínteses dos cloretos de lantanídeos

Para algumas sínteses, foram utilizados os respectivos cloretos de lantanídeos. Esses sais foram obtidos pela abertura do óxido de lantanídeo em meio ácido e posterior evaporação da solução, adicionando-se água destilada novamente e repetindo o processo de evaporação até que o pH estivesse próximo a 6, Esquema 1.

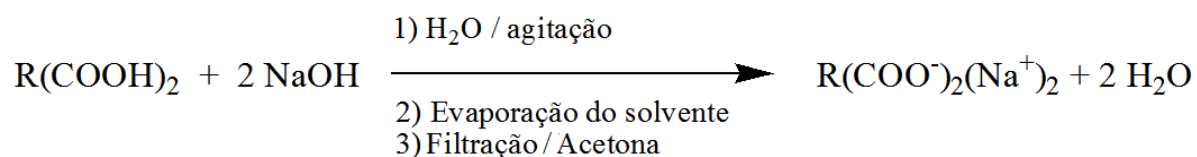


Esquema 1. Reação da síntese do  $\text{LnCl}_3$ .

Onde  $Ln$  é o íon lantanídeo.

## 2.2 Neutralização dos ácidos piridino-carboxílicos

Os ácidos piridino-carboxílicos não apresentam boa solubilidade em água, ao contrário dos seus respectivos sais de sódio. Para se ter mais uma opção de rota sintética, foram realizadas as reações de neutralização das soluções dos ácidos com soluções de NaOH (Esquema 2). Os sais foram recolhidos na forma sólida por roto-evaporação, posteriormente lavados com acetona e filtrados.



Esquema 2. Reação de neutralização de ácido carboxílico.



## 2.3 Sínteses dos Complexos

As sínteses foram realizadas pelos métodos de difusão e hidrotérmico / solvotérmico. O processo de difusão consiste no contato entre duas ou mais soluções onde os reagentes estão solubilizados. Tais soluções são compostas de solventes com polaridades distintas para que possa ocorrer a difusão e o contato entre os reagentes lentamente. Já o processo solvotérmico é realizado selando-se uma mistura dos reagentes e solventes em um recipiente de Teflon incluso em um reator de aço inox que é levado a uma estufa onde a temperatura, razão de aquecimento e razão de resfriamento, podem ser controladas. Quando o solvente utilizado é água, este processo recebe o nome de síntese hidrotérmica.

## 2.4 Sínteses com o ácido piridino-3,5-dicarboxílico

### 2.4.1 Síntese do complexo Co(3,5-pdc)

A síntese do complexo intitulado Co(3,5-pdc) foi feita pelo método de difusão. Em um béquer solubilizou-se 58,0 mg (0,2 mmol) de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 5,0 mL de dimetilsulfóxido (dmsO), em seguida, lentamente adicionou-se 5,0 mL de uma solução com 73,0 mg (0,2 mmol) de  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  solubilizado em água, pela parede do béquer vagarosamente acrescentou-se por último, uma solução de 5,0 mL de dimetilformamida (dmf) com 84,0 mg (0,5 mmol) de ácido piridino-3,5-dicarboxílico. Ocorreu então a formação de uma solução translúcida rosada da qual após quinze dias foram obtidos 35,0 mg de cristais vermelhos, apropriados para a determinação estrutural por difração de raios X por monocristal. O rendimento calculado foi de 45%.

## 2.4.2 Sínteses dos complexos EuCo(3,5-pdc) e EuCu(3,5-pdc)

Para a síntese do complexo contendo Eu/Co, uma mistura contendo 74,0 mg (0,2 mmol) de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 48,0 mg (0,2 mmol) de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 84,0 mg (0,5 mmol) de ácido piridino-3,5-dicarboxílico e 13,0 mL de dmf foi selada no reator e levada à estufa seguindo a rampa de aquecimento representada na Figura 11. Após o resfriamento a solução foi filtrada e um sólido de cor violeta (145 mg) foi obtido, com rendimento de 75%.

A rota sintética para o complexo contendo Eu/Cu foi a mesma utilizada para o complexo com Eu/Co, apenas substituindo-se o sal de cobalto por 34,0 mg (0,2 mmol) de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Após resfriamento a solução foi filtrada e um sólido de cor verde claro (138 mg) foi obtido, com rendimento de 72%.

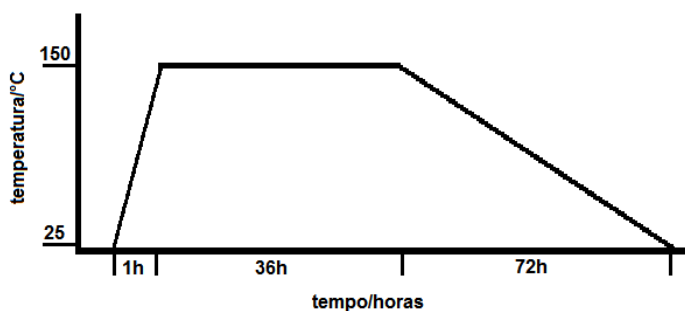


Figura 11. Rampa de aquecimento para as sínteses dos complexos EuM(3,5-pdc).

## 2.5 Sínteses com o ácido piridino-2,5-dicarboxílico

### 2.5.1 Síntese do complexo SmCu(2,5-pdc)

Foi preparada uma mistura contendo 73,0 mg (0,2 mmol) de  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 34,0 mg (0,2 mmol) de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 105 mg (0,5 mmol) de  $\text{Na}_2(2,5\text{-pdc})$  e 10,0 mL de dmf, que foi selada no reator e levada à estufa seguindo a rampa de aquecimento representada na Figura 12. A solução foi filtrada e um sólido de coloração azul foi obtido (87,0 mg), com rendimento de 79%.

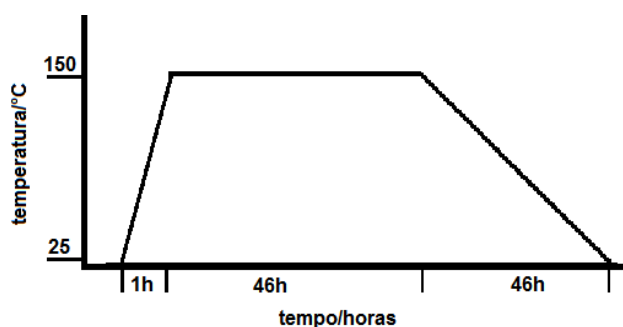


Figura 12. Rampa de aquecimento para a síntese do complexo SmCu(2,5-pdc).

### 2.5.2 Sínteses dos complexos EuCo(2,5-pdc) e EuCu(2,5-pdc)

A síntese do complexo contendo Eu/Co, foi realizada através da mistura contendo 73,0 mg (0,2 mmol) de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 48,0 mg (0,2 mmol) de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 105,0 mg (0,5 mmol) de  $\text{Na}_2(2,5\text{-pdc})$  e 20,0 mL de dmf que foi selada no reator e levada à estufa seguindo a rampa de aquecimento representada na Figura 13. Após o resfriamento a solução foi filtrada e um sólido de cor rosa claro (79,0 mg) foi obtido, com rendimento de 72%.

A rota sintética para o complexo de Eu/Cu foi similar a utilizada para o complexo com de Eu/Co, apenas substituindo-se o sal de cobalto por 34,0 mg (0,2

mmol) de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Após resfriamento a solução foi filtrada e um sólido de cor verde (73,0 mg) foi obtido, com rendimento de 66%.

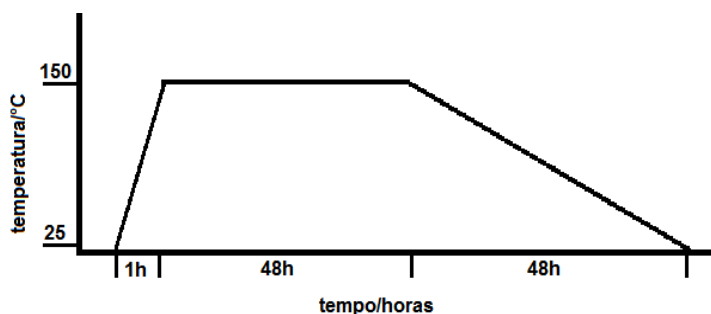


Figura 13. Rampa de aquecimento para as sínteses dos complexos  $\text{EuM}(2,5\text{-pdc})$ .

## 2.6 Síntese com o ácido piridino-2,6-dicarboxílico

### 2.6.1 Síntese do complexo $\text{EuCu}(2,6\text{-pdc})$

Para esta síntese foi preparada uma mistura contendo 73,0 mg (0,2 mmol) de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 68,0 mg (0,4 mmol) de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 105,0 mg (0,5 mmol) de  $\text{Na}_2(2,6\text{-pdc})$  e 30,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , na qual o pH foi ajustado com a adição de pequenos volumes de uma solução de  $\text{NaOH}$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) até o valor de  $\text{pH}=8,0$ . O sistema foi então selado no reator e levado à estufa seguindo a rampa de aquecimento representada na Figura 14. Após o resfriamento a solução foi filtrada, pois se encontrava turva, passado-se 50 dias, observou-se a formação de um precipitado azul claro que foi filtrado e recolhido (39,0 mg), com rendimento de 31%.

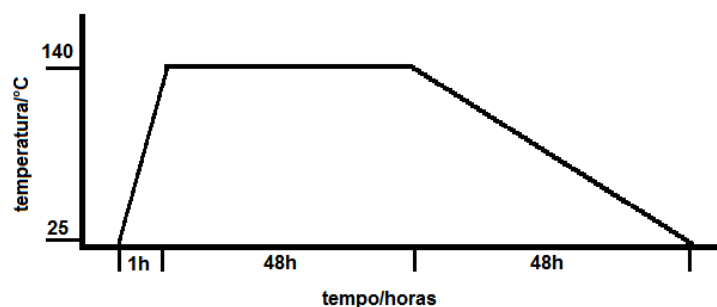


Figura 14. Rampa de aquecimento para a síntese do complexo EuCu(2,6-pdc).

## 2.7 Síntese com o ácido isonicotínico

### 2.7.1 Síntese do complexo Eu(iso)

Esta síntese foi realizada preparando-se uma mistura de 71,0 mg (0,2 mmol) de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 48,0 mg (0,2 mmol) de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; 196,0 mg (1,6 mmol) de ácido isonicotínico e 13,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . A mistura foi selada no reator e levada à estufa seguindo a rampa de aquecimento representada na Figura 15, após o resfriamento a solução foi filtrada e um sólido cristalino azul recolhido. A solução foi deixada em repouso e após 25 dias foi observada a formação de cristais de coloração amarela clara (74,0 mg) apropriados para difração de raios X por monocristal, com rendimento de 67%.

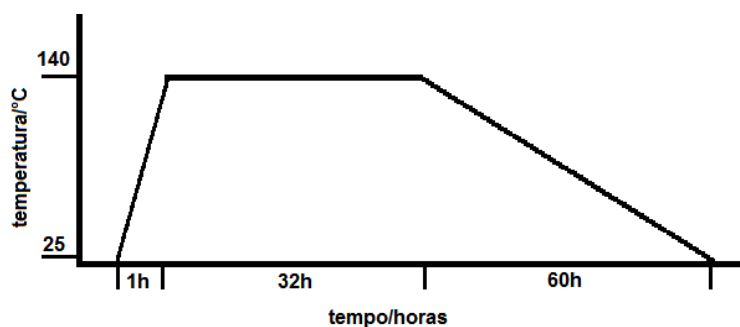


Figura 15. Rampa de aquecimento para a síntese do complexo Eu(iso).

## 2.8 Instrumentação

- **Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)**

As análises elementares de CHN foram realizadas nos aparelhos: Perkin-Elmer 2400 do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais e Perkin-Elmer 2400, na central analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

- **Análise Térmica**

As medidas de Análise Térmica (TG/DTA) foram realizadas com termo balança, na faixa de temperatura de (25-900 °C) sob atmosfera oxidante de ar sintético com vazão de 50 mL·min<sup>-1</sup>, e razão de aquecimento de 10 °C·min<sup>-1</sup>, utilizando cadinho de platina no equipamento Shimadzu DTG-60, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

- **Espectroscopia Vibracional**

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Bomem FTIR MB – 102, na região entre 4000 - 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup> e 64 scans, em suporte de pastilhas de KBr. Os resultados das medidas de espalhamento Raman foram obtidos em um equipamento Bruker RFS100 com transformada de Fourier, equipado com um laser Nd<sup>+3</sup>/YAG operando em uma linha de excitação de 1064 nm, com média espectral de 256 scans com resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup>. Ambos os equipamentos pertencem do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

- **Espectroscopia Eletrônica**

Espectros eletrônicos na região UV-Vis das soluções aquosas dos ligantes orgânicos na forma de seus sais foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-1800 pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

- **Medidas de Luminescência**

As medidas de excitação e emissão foram realizadas, em temperatura ambiente, no espectrofotômetro Jobin-Yvon modelo Fluorolog FL3-22 com um fotomultiplicador R928 Hamamatsu e como fonte de excitação, lâmpada de xenônio 450 W. Medidas do tempo de vida foram efetuadas em temperatura ambiente no mesmo equipamento com o uso de uma lâmpada pulsada de xenônio no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista – UNESP – de Araraquara-SP.

Para o complexo  $\text{EuCu}(2,6\text{-pdc})$  o espectro de emissão foi obtido no espectrofotômetro Ocean Optics USB-2000, equipado com cabos de fibra óptica e linha de excitação em 280, 310 e 365 nm, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

- **Espectroscopia de Absorção Atômica**

As determinações de  $\text{Co(II)}$  e  $\text{Cu(II)}$  nos complexos foram realizadas por espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS), utilizando um espectrofotômetro GF 95 Thermo Scientific da Central Analítica do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora. As medidas foram realizadas em triplicata com as amostras abertas em  $\text{HNO}_3$ .

- **Difração de raios X por monocristal**

As medidas de difração de raios X por monocristal foram realizadas no Laboratório de Cristalografia, LabCri, do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (DF-UFMG). O difratômetro é do modelo Oxford GEMINI A - Ultra com detector CCD, utilizando radiação  $K\alpha$  do molibdênio ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), em temperatura ambiente (298 K). Para coleta dos dados, redução e refinamento das células unitárias, utilizou-se o programa CrysAlis.<sup>62</sup> As estruturas foram resolvidas utilizando o programa SHELXS-97 e refinadas utilizando o programa SHELXL-97.<sup>63</sup>



## Capítulo 3

### *Resultados e Discussão*

### **3.1 Análise Térmica**

As curvas TG, são apresentadas na forma de percentual de massa em função da temperatura, sendo que as atribuições de perda de massa são discutidas com relação a mols equivalentes por fórmula molecular do complexo.

### **3.2 Absorção Atômica**

A determinação qualitativa da presença dos íons metálicos da primeira série de transição, Co(II) e Cu(II) foi realizada por espectrometria de absorção atômica de chama, sendo que todos os complexos, com exceção do Eu(iso) apresentaram os respectivos sinais para os metais utilizados na síntese. A quantificação dos teores dos íons metálicos nos complexos não foi possível, pois os cálculos apresentaram valores incoerentes, quando comparados com os teores encontrados de acordo com as propostas de fórmula molecular, considerando as demais técnicas utilizadas na caracterização dos produtos. Essa inconsistência foi atribuída a erros no preparo das soluções, uma vez que as massas das amostras utilizadas durante a pesagem eram pequenas, devido a pouca quantidade dos produtos, o que pode ter ocasionado um erro considerável nos cálculos.

### **3.3 Espectroscopia Eletrônica**

Foram realizadas análises de espectroscopia eletrônica UV-Vis para soluções aquosas dos sais dos ligantes piridino-carboxilatos a fim de verificar as regiões de absorção dos mesmos. Como descrito anteriormente, ligantes cromóforos que absorvem energia na região do ultravioleta são bons candidatos para atuarem como antenas, transferindo energia para o íon lantanídeo. Nos espectros apresentados na

Figura 16, podem ser observadas bandas de absorção na região do ultravioleta na faixa de 250-300 nm, com máximos em: 270 nm ( $\text{Na}_2(2,5\text{-pdc})$ ), 270 nm ( $\text{Na}_2(2,6\text{-pdc})$ ), 268 nm ( $\text{Na}_2(3,5\text{-pdc})$ ) e 266 nm ( $\text{Na}(\text{iso})$ ), e são atribuídas às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante orgânico. Nos espectros de excitação, o comprimento de onda máximo de absorção destas transições, pode ser utilizado como comprimento de onda de excitação, e monitorando-se as bandas de emissão do íon  $\text{Ln}^{+3}$  é possível verificar a eficiência do efeito antena.

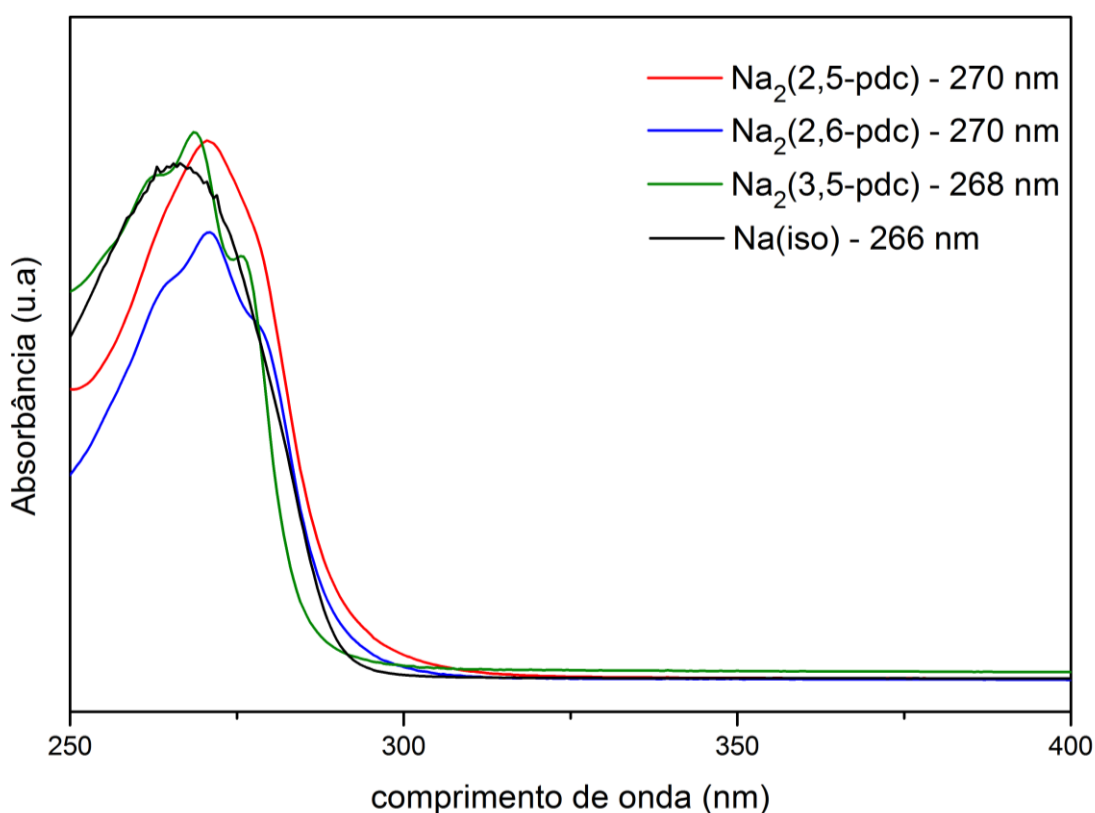


Figura 16. Espectros eletrônicos para os sais dos ligantes piridino-carboxílicos.

### 3.4 Complexos com o ácido piridino-3,5-dicarboxílico

#### 3.4.1 Complexo Co(3,5-pdc)

Os espectros na região do infravermelho e Raman para o complexo Co(3,5-pdc) e o sal do ligante Na(3,5-pdc) são apresentados nas Figuras 17 e 18, respectivamente, e as atribuições espectroscópicas para os principais modos vibracionais são apresentadas na Tabela 3.

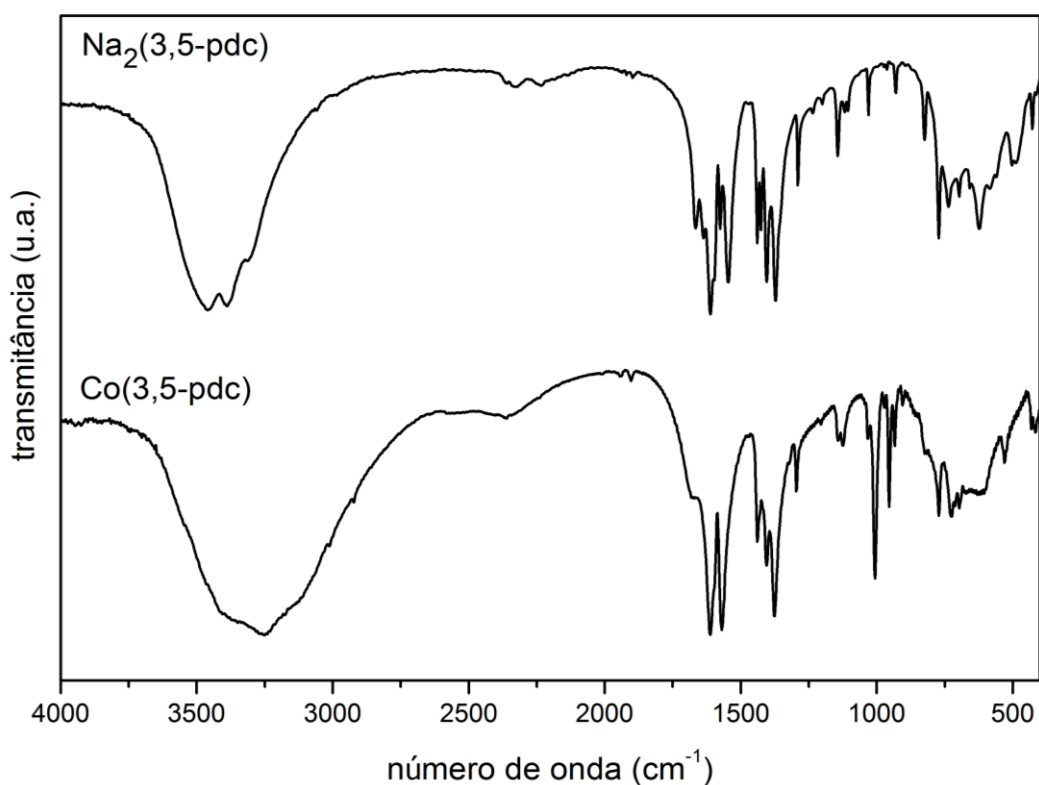


Figura 17. Espectros de IV para o sal Na<sub>2</sub>(3,5-pdc) e o complexo Co(3,5-pdc).

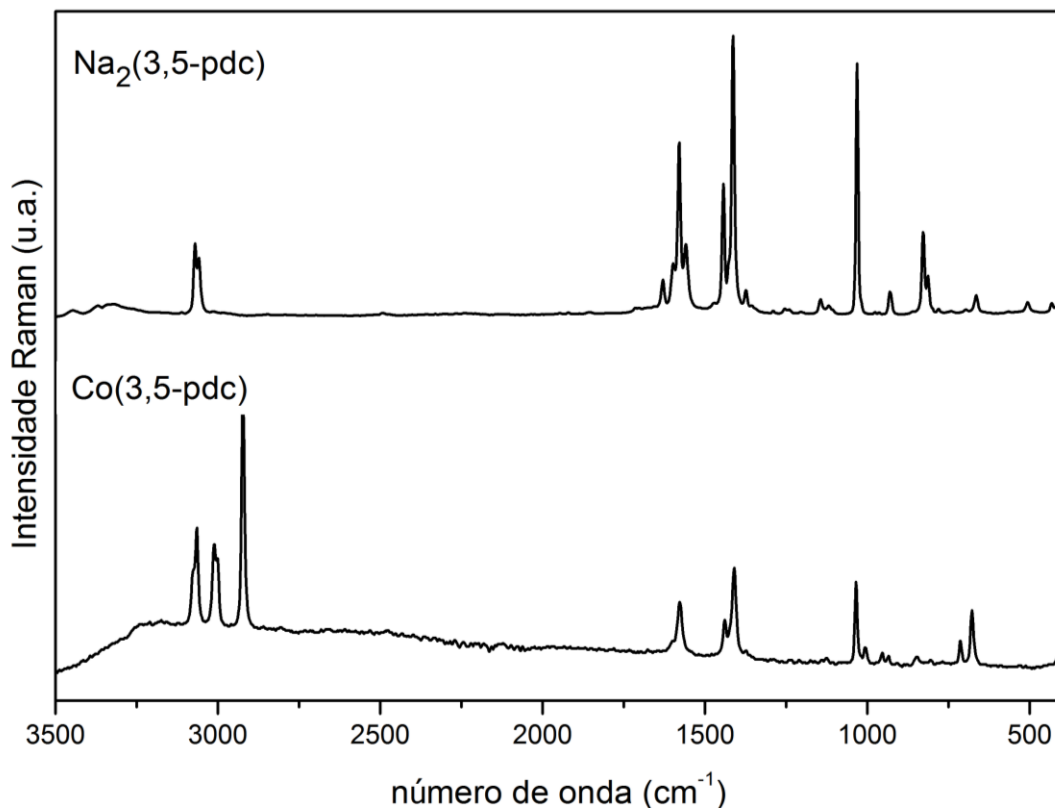


Figura 18. Espectros Raman para o sal  $\text{Na}_2(3,5\text{-pdc})$  e o complexo  $\text{Co}(3,5\text{-pdc})$ .

Tabela 3. Atribuições espectroscópicas para o sal  $\text{Na}_2(3,5\text{-pdc})$  e o complexo  $\text{Co}(3,5\text{-pdc})$ .

Co(3,5-pdc)		Na <sub>2</sub> (3,5-pdc)		Atribuições
IV	R	IV	R	
3254F		3460F		$\nu_{\text{OH}}$
		3390F		$\nu_{\text{OH}}$
	3065F		3071m	$\nu_{\text{CHaromático}}$
	3015F		3055m	$\nu_{\text{CHaromático}}$
	2921F			$\nu_{\text{CHalifático}}$
1612F	1603o	1603F	1591F	$\nu_{\text{assCOO}}$
1569F	1576F	1545F	1556m	$\nu_{\text{CC/CN}}$
1439m	1439m		1443F	$\nu_{\text{CC}}$
1405m	1410F	1405F	1408F	$\nu_{\text{CC}}$
1377F	1371f	1371F	1374f	$\nu_{\text{simCOO}}$
1035f	1034F	1028m	1030F	Respiração do anel
1006F	1007f			$\nu_{\text{SO}}$
772m	652F	772m	828m	$\delta_{\text{CH}}$

No espectro de infravermelho para o complexo Co(3,5-pdc) uma banda característica do modo vibracional  $\nu_{\text{OH}}$  pode ser observada em  $3254 \text{ cm}^{-1}$ , indicando a presença de água. Não foi observada nenhuma banda em número de onda próximo a  $1720 \text{ cm}^{-1}$ . A ausência de bandas nessa região sugere que o ligante 3,5-pdc encontra-se totalmente desprotonado, uma vez que a banda referente ao modo  $\nu_{\text{C=O}}$  é esperada nesta região. Comparando o espectro IV do sal do ligante,  $\text{Na}_2(3,5\text{-pdc})$ , com o espectro do complexo, pode-se observar um deslocamento para maior número de onda, da banda atribuída ao modo  $\nu_{\text{CC/CN}}$ ,  $1545 \text{ cm}^{-1}$  para o espectro do sal e  $1569 \text{ cm}^{-1}$  para o espectro do Co(3,5-pdc). Esse deslocamento para maior número de onda sugere a coordenação do átomo de nitrogênio piridínico e pode ser explicada pelo fato de que os elétrons  $\pi$  do ligante produzem um fortalecimento da ligação CN o que conseqüentemente aumenta a ordem de ligação, diminuindo o comprimento da ligação e por conseqüência o modo vibracional é esperado em maiores números de onda. Isso também justifica o deslocamento da banda atribuída à respiração do anel que aparece no espectro do ligante em  $1028 \text{ cm}^{-1}$  e para o complexo Co(3,5-pdc) em  $1035 \text{ cm}^{-1}$ .

Bandas intensas atribuídas aos modos de estiramentos simétrico e assimétrico do grupo  $\text{COO}^-$  são observadas no espectro do complexo em  $1612 \text{ cm}^{-1}$  e  $1377 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, com o valor de  $\Delta=235 \text{ cm}^{-1}$ . Quando comparado com o valor calculado do espectro do ligante livre,  $\Delta=232 \text{ cm}^{-1}$ , é notado que não apresenta diferença significativa, sugerindo um modo de coordenação em ponte ou a não coordenação do grupo carboxilato.

Observa-se uma banda de forte intensidade no espectro do complexo na região de  $1006 \text{ cm}^{-1}$ , que não é observada em região próxima no espectro do 3,5-pdc, essa banda foi atribuída ao estiramento  $\nu_{\text{S=O}}$ , sugerindo a presença do solvente dmso na estrutura do composto.

O espectro Raman para o complexo Co(3,5-pdc) apresenta bandas na região de  $3065$  e  $3015 \text{ cm}^{-1}$  que foram atribuídas ao modo vibracional  $\nu_{\text{CH}}$  de carbono aromático e uma banda em menor número de onda,  $2921 \text{ cm}^{-1}$ , que foi atribuída ao estiramento  $\nu_{\text{CH}}$  de carbono alifático. Essa última que juntamente com uma banda pouco intensa observada em  $1007 \text{ cm}^{-1}$ , mais uma vez sugere a presença de moléculas do solvente dmso na estrutura do Co(3,5-pdc). Os valores de  $\Delta$ ,  $232 \text{ cm}^{-1}$

para o Co(3,5-pdc) e  $217\text{ cm}^{-1}$  para o sal, concorda com a análise realizada nos espectros IV.

Um pequeno deslocamento é observado para a banda atribuída à respiração do anel, de  $1030\text{ cm}^{-1}$  para  $1034\text{ cm}^{-1}$  no espectro do complexo. Essa pequena variação não pode ser considerada como indício da coordenação do heteroátomo, pois a resolução da medida é de  $4\text{ cm}^{-1}$ . A sugestão de coordenação do átomo nitrogênio do anel piridínico é dada pela banda referente ao modo vibracional  $\nu_{\text{CC/CN}}$ , que é observada em  $1576\text{ cm}^{-1}$  e para o  $\text{Na}_2(3,5\text{-pdc})$  em  $1556\text{ cm}^{-1}$ .

A curva TG do complexo Co(3,5-pdc) é apresentada na Figura 19 e os valores observados e calculados são apresentados na Tabela 4.

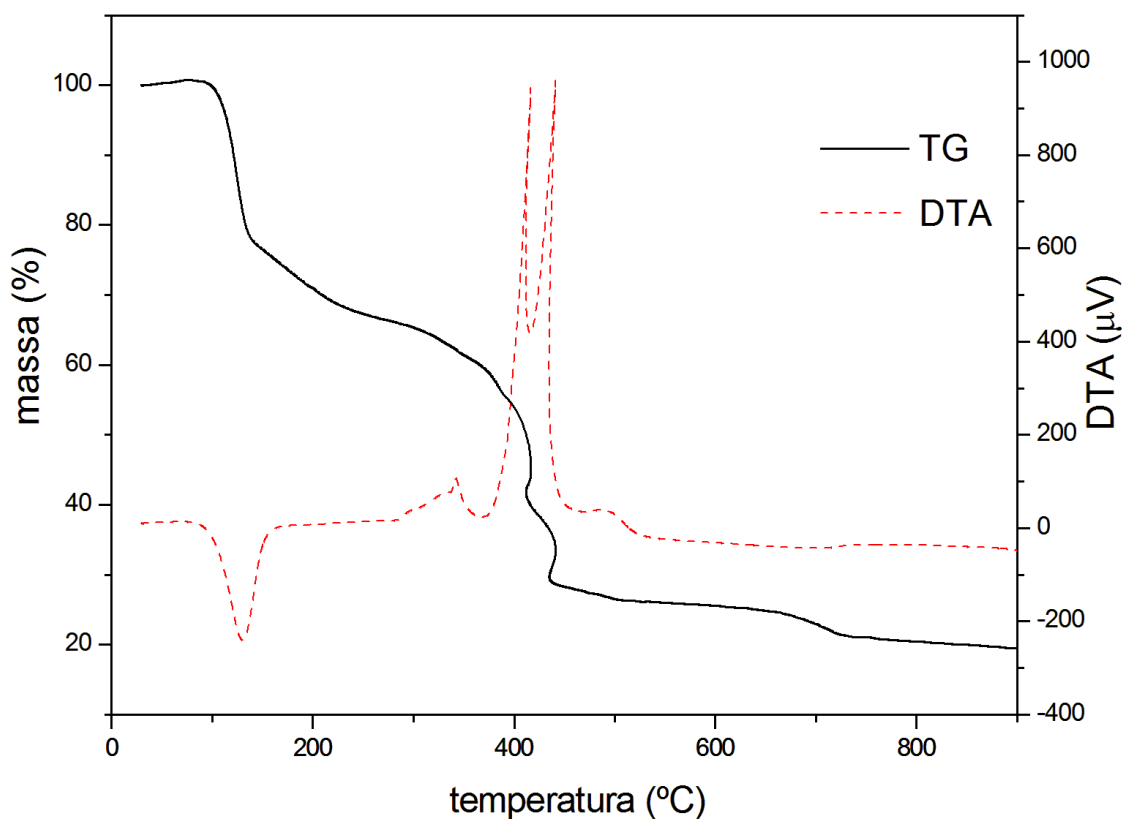


Figura 19. Curva TG (contínuo) e DTA (pontilhado) para o complexo Co(3,5-pdc).

**Tabela 4. Atribuições para a curva TG do complexo Co(3,5-pdc).**

Faixa de Temperatura	Co(3,5-pdc)		Evento
	Cal(%)	Obs(%)	
<b>100-163°C</b>	23,0	24,8	Liberação de cinco mols de H <sub>2</sub> O
<b>163-370°C</b>	19,9	17,4	Termodecomposição de um mol do dmsso
<b>370-800°C</b>	42,1	39,2	Termodecomposição de um mol do 3,5-pdc
<b>Acima de 800 °C</b>	19,1	20,4	Resíduo de um mol de CoO.

A curva TG não apresenta patamares bem definidos, porém o acompanhamento da curva DTA facilita as atribuições das perdas. Considerando como a primeira perda de massa na faixa de temperatura de 100 °C a 163 °C (onde o evento endotérmico termina) é possível atribuí-la a liberação de 5 mols equivalentes de água. A segunda perda correspondente ao pico exotérmico ocorrendo na faixa de temperatura de 163-370°C, é atribuída a termodecomposição de 1 mol equivalente de dmsso, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO. Perdas subsequentes de massa, acompanhada por um evento fortemente exotérmico (370-800°C) concordam com a termodecomposição de 1 mol equivalente do ligante 3,5-pdc e o resíduo final em 800°C, calculado como sendo 1 mol equivalente de CoO.

Os resultados da análise elementar de CHN para o composto Co(3,5pdc) são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5. Análise elementar CHN para o complexo Co(3,5-pdc).**

<b>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>10</sub>NSCo</b>			
	%C	%H	%N
<b>Experimental</b>	27,64	4,85	3,51
<b>Calculado</b>	27,56	4,88	3,57
<b>Desvio Relativo %</b>	0,29	0,62	1,71

Através da difração de raios X por monocristal foi possível determinar a estrutura do complexo Co(3,5-pdc). Que apresenta a fórmula molecular [Co(3,5-pdc)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]dmsso. Os parâmetros cristalográficos e os dados do refinamento da medida são apresentados na Tabela 6.



Tabela 6. Parâmetros cristalográficos e dados do refinamento para o complexo Co(3,5-pdc).

Fórmula	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> O <sub>10</sub> NSCo	V / Å <sup>3</sup>	1574.14(4)
Peso Molecular /g mol <sup>-1</sup>	392,24	Z	4
Sistema Cristalino	Monoclínico	D <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1,655
Grupo Espacial	P2 <sub>1</sub> /n	Reflexões Medidas/únicas	29669/5522
a / Å	9,5041(2)	Refl. Observ. [F <sub>o</sub> <sup>2</sup> >4σ(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )]	4679
b / Å	11,2855(1)	Nº Parâmetros ref.	239
c / Å	14,8226(2)	R [F <sub>o</sub> >4σ(F <sub>o</sub> )]	0,0366
α / ° e γ / °	90,00	wR [F <sub>o</sub> <sup>2</sup> >4σ(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )]	0,1034
β / °	98,061(1)	S	1,085

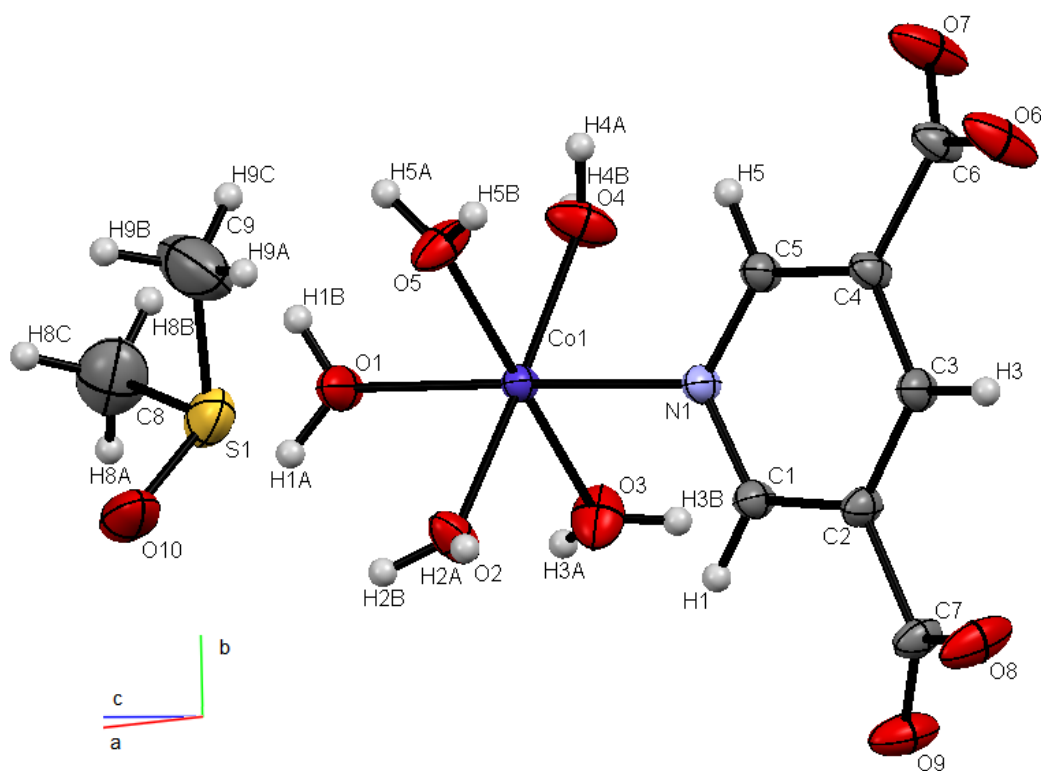


Figura 20. Representação ORTEP para a unidade assimétrica do complexo Co(3,5-pdc).

Na unidade assimétrica do complexo Co(3,5-pdc), Figura 20, pode-se observar que o íon Co<sup>+2</sup> está coordenado a cinco átomos de oxigênio provenientes de cinco moléculas de água (O1, O2, O3, O4 e O5) e a um de nitrogênio proveniente do ligante 3,5-pdc (N1) formando uma geometria octaédrica distorcida. As principais distâncias de ligação são apresentadas na Tabela 7. As posições axiais são ocupadas pelo átomo N1 e pelo oxigênio O1, apresentando as maiores distâncias de

ligação com o metal, 2,093(1) e 2,170(1) Å, respectivamente.

Tabela 7. Distâncias de ligações da esfera de coordenação do Co<sup>+2</sup>.

Ligação		Distância (Å)
Co1	O1	2,093(1)
Co1	O2	2,059(1)
Co1	O3	2,065(1)
Co1	O4	2,092(1)
Co1	O5	2,073(1)
Co1	N1	2,170(1)

É observado que na referida estrutura, o íon samário não está presente. Era esperado que os grupamentos carboxilatos se coordenassem ao lantanídeo, porém, como mostrado na Figura 20, permaneceram livres. Acredita-se que a ausência do íon lantanídeo possa ser explicada por fatores termodinâmicos, uma vez que na síntese realizada pelo método de difusão, a solução contendo o ligante entra em contato inicialmente com a solução de Sm<sup>+3</sup>. Logo a formação do complexo com apenas o íon do bloco *d* não poderia ser explicada por fatores cinéticos e sim devido à maior estabilidade do complexo, pois o ligante 3,5-pdc ainda possui átomos de oxigênio livres para coordenação com o íon Sm<sup>+3</sup>.

Concordando com as caracterizações anteriormente descritas, uma molécula de dmsO pode ser observada no arranjo cristalino. O solvente de cristalização interage com o complexo por ligações de hidrogênio via O10, que atua como receptor da ligação com os átomos de oxigênio doadores O3 e O4, vide Tabela 8. As ligações de hidrogênio são responsáveis pela extensão 3D do arranjo supramolecular, como mostrado pela Figura 21. Todas as ligações de hidrogênio são classificadas, de acordo com a distância entre os átomos participantes, como de força média.

Tabela 8. Parâmetros das ligações de hidrogênio na estrutura do complexo Co(3,5-pdc).

D-H...A / Å			d(D-H) / Å	d(H...A) / Å	d(D...A) / Å	$\angle(D - H...A) / ^\circ$
O1	H1A	O9	0,84(2)	1,93(2)	2,765(2)	176(2)
O1	H1B	O7	0,83(2)	1,88(2)	2,710(2)	176(3)
O2	H2A	O6	0,76(3)	1,94(3)	2,678(2)	166(2)
O2	H2B	O8	0,83(2)	1,87(2)	2,688(2)	169(2)
O3	H3A	O7	0,73(3)	2,07(3)	2,753(2)	155(3)
O3	H3B	O10	0,82(3)	1,85(3)	2,66(2)	173(3)
O4	H4A	O10	0,84(3)	1,88(3)	2,692(2)	165(3)
O4	H4B	O9	0,76(3)	1,99(3)	2,745(2)	171(2)
O5	H5A	O6	0,84(2)	1,83(2)	2,670(2)	175(2)
O5	H5B	O8	0,78(2)	1,92(2)	2,681(2)	165(2)

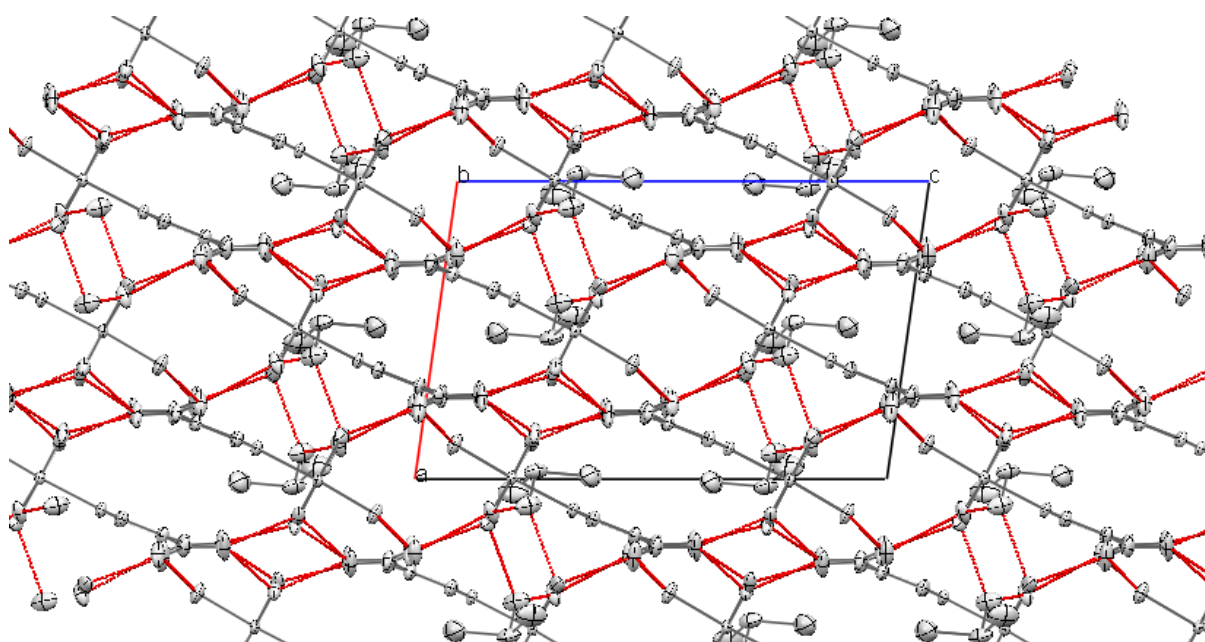


Figura 21. Ligações de hidrogênio ao longo do plano ac na estrutura do complexo Co(3,5-pdc).

Também podem ser observadas interações do tipo empacotamento  $\pi$  entre os anéis aromáticos dos ligantes, porém essa interação não participa diretamente da extensão da estrutura supramolecular, pois como pode ser observado na Figura 22, ocorre apenas entre duas unidades do complexo, ou seja, aos pares. Os parâmetros dessas interações são mostrados na Tabela 9.

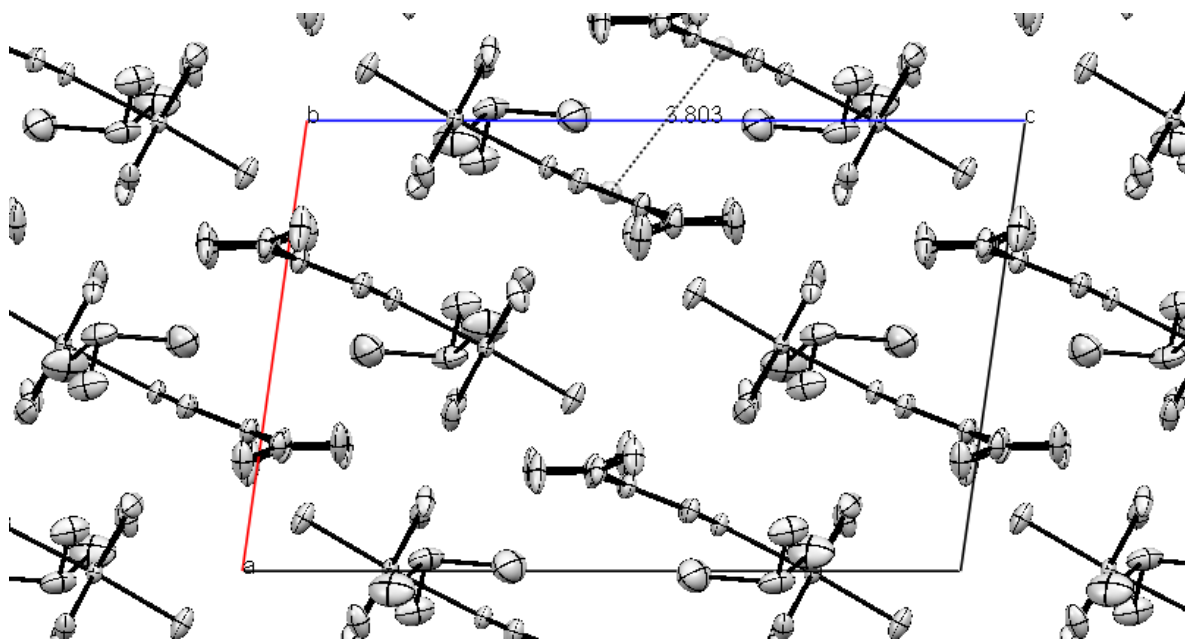


Figura 22. Extensão do arranjo supramolecular e distância centróide-centróide para o complexo Co(3,5-pdc).

Tabela 9. Parâmetros das interações de empacotamento  $\pi$  para o complexo Co(3,5-pdc).

Parâmetros	Distância /Å
Distância Centróide-centróide	3,807(9)
Distância Interplanar	3,7(3)
Deslocamento Horizontal	1,047(9)

### 3.4.2 Complexos EuCo(3,5-pdc) e EuCu(3,5-pdc)

Os espectros na região do infravermelho e Raman para os compostos EuCo(3,5-pdc), EuCu(3,5-pdc) e o sal do ligante, Na<sub>2</sub>(3,5-pdc) são apresentados nas Figuras 23 e 24, respectivamente. As atribuições espectroscópicas para os principais modos vibracionais são apresentadas na Tabela 10.

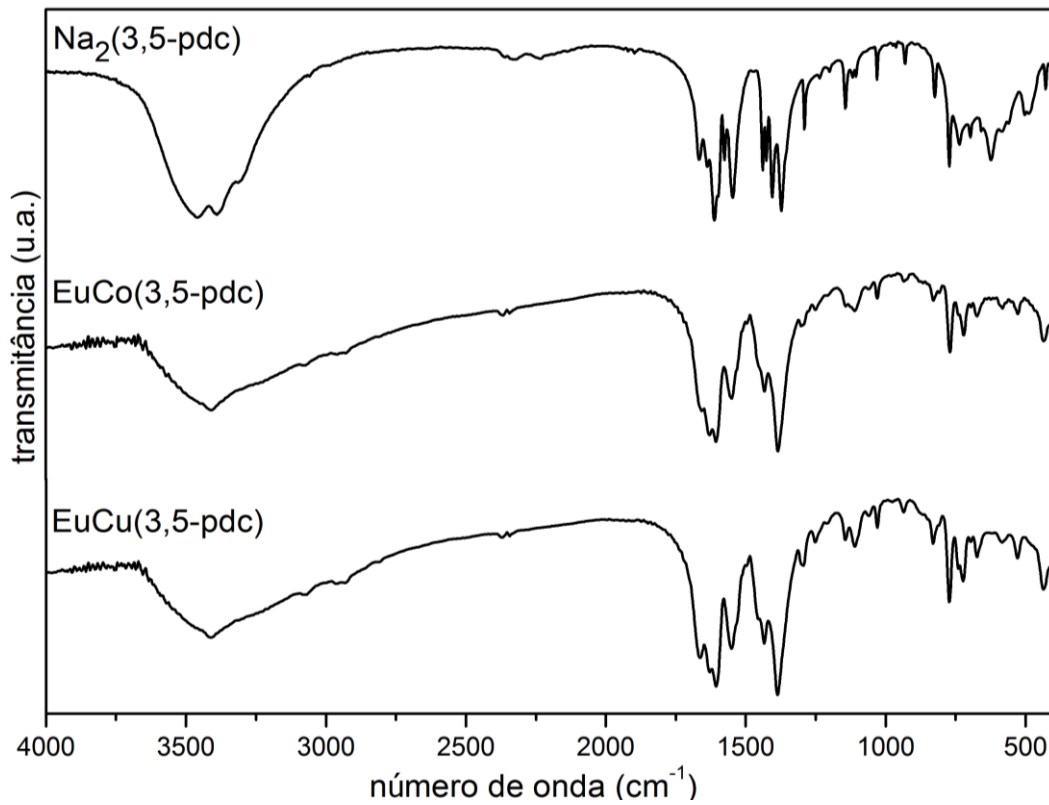


Figura 23. Espectros IV para o sal  $\text{Na}_2(3,5\text{-pdc})$  e os complexos  $\text{EuM}(3,5\text{-pdc})$ .

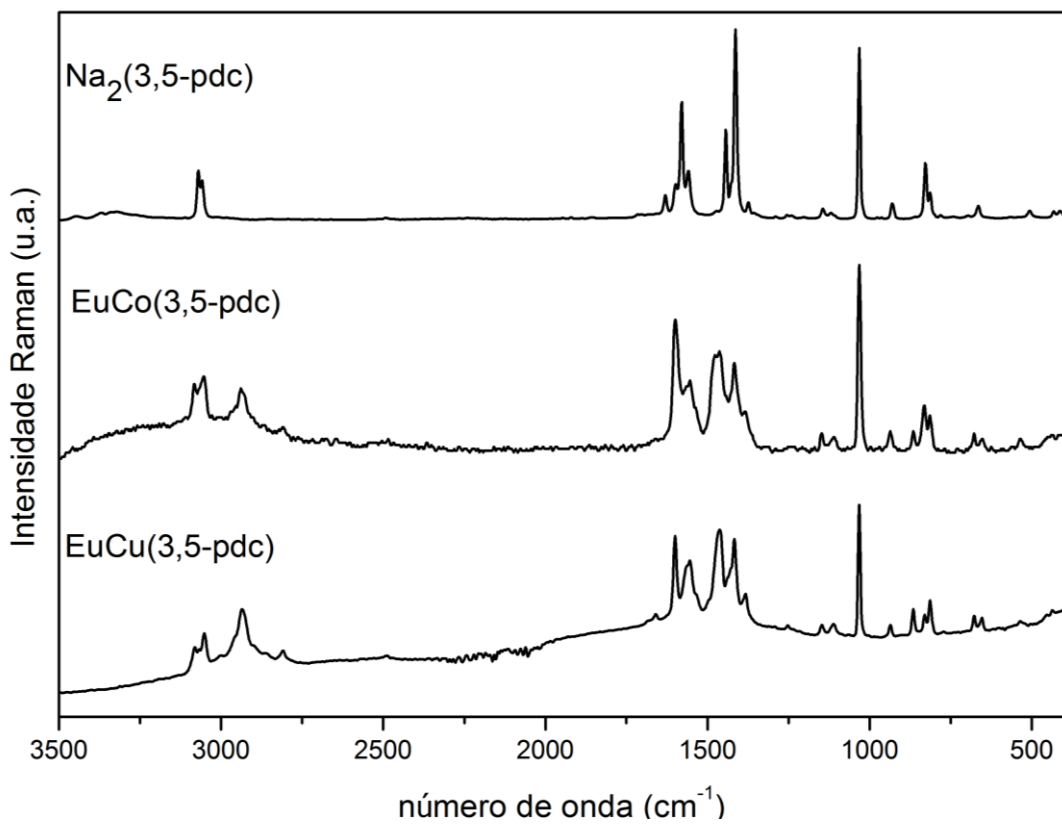


Figura 24. Espectros Raman para o sal  $\text{Na}(3,5\text{-pdc})$  e os complexos  $\text{EuM}(3,5\text{-pdc})$ .

**Tabela 10. Atribuições espectroscópicas para o sal Na<sub>2</sub>(3,5-pdc) e os complexos EuM(3,5-pdc).**

EuCo(3,5-pdc)		EuCu(3,5-pdc)		Na <sub>2</sub> (3,5-pdc)		Atribuições
IV	R	IV	R	IV	R	
3409F		3414F		3460F		$\nu_{OH}$
				3390F		$\nu_{OH}$
	3086m		3081f		3071m	$\nu_{CHaromático}$
	3051m		3052m		3055m	$\nu_{CHaromático}$
	2938m		2933m			$\nu_{CHalifático}$
1607F	1600F	1606F	1599F	1603F	1591F	$\nu_{assCOO}$
1550m	1559F	1552F	1559F	1545F	1556m	$\nu_{CC/CN}$
	1472F		1467F		1443F	$\nu_{CC}$
1435m	1418F	1435F	1419F	1405F	1408F	$\nu_{CC}$
1384F	1386f	1386F	1383f	1371F	1374f	$\nu_{simCOO}$
1029f	1034F	1030f	1033F	1028m	1030F	Respiração do anel
	834f		814f		828m	$\delta_{CH}$
771m		773m		772m		$\delta_{CH}$

Os espectros vibracionais na região do infravermelho e Raman de ambos os complexos apresentam o mesmo perfil, indicando que os mesmos são isoestruturais.

Nos espectros IV dos complexos, podem-se observar bandas na região de  $3411\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao modo vibracional  $\nu_{OH}$ , que sugerem a presença de água nos compostos. Não são observadas bandas na região de  $1720\text{ cm}^{-1}$ , indicando que o ligante 3,5-pdc encontra-se desprotonado. Bandas atribuídas aos modos de estiramento assimétrico e simétrico do grupo  $COO^-$ , aparecem na região de 1606 e  $1385\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, com valores de  $\Delta$  de  $223\text{ cm}^{-1}$  (EuCo(3,5-pdc)) e  $220\text{ cm}^{-1}$  (EuCu(3,5-pdc)), sugerindo que o ligante ( $\Delta=232\text{ cm}^{-1}$ ) esteja coordenado pelos grupos carboxilatos de modo bisonodentado em ponte. As bandas referentes aos estiramentos CC/CN ( $\sim 1551\text{ cm}^{-1}$  para dois os complexos) e à respiração do anel ( $\sim 1029\text{ cm}^{-1}$ ) apresentam pequenos deslocamentos com relação às atribuições para o espectro do ligante livre ( $1545\text{ cm}^{-1}$  e  $1028\text{ cm}^{-1}$ ). Devido a esse fato, tornam-se difíceis as proposições com relação à coordenação do 3,5-pdc pelo átomo de nitrogênio piridínico.

Os espectros Raman para os complexos apresentam bandas na região de 3090 – 3050  $\text{cm}^{-1}$  características do modo  $\nu_{\text{CH}}$  de carbono aromático. Bandas na região de 2935  $\text{cm}^{-1}$ , que foram atribuídas ao modo  $\nu_{\text{CH}}$  de carbono alifático, sugerem a presença do solvente dmf na estrutura do complexo formado. O indício da presença do dmf sugeridas por outras bandas nos espectros é de difícil análise, pois as bandas dos estiramentos  $\nu_{\text{CN}}$  e  $\nu_{\text{CO}}$  para as ligações do solvente, são esperadas em região próxima as dos estiramentos  $\nu_{\text{CC/CN}}$  e  $\nu_{\text{COO}}$  do ligante 3,5-pdc. As atribuições das bandas referentes aos modos  $\nu_{\text{assCOO}}$  e  $\nu_{\text{simCOO}}$ , estão em acordo com a análise dos espectros IV, apresentando valores de  $\Delta$ , 214  $\text{cm}^{-1}$  para o espectro do EuCo(3,5-pdc), 216  $\text{cm}^{-1}$  para (EuCu(3,5-pdc) e 217  $\text{cm}^{-1}$  para o sal do ligante.

As curvas TG dos complexos com EuCo(3,5-pdc) e EuCu(3,5-pdc) são apresentadas na Figura 25 e os valores observados e calculados são apresentados na Tabela 11.

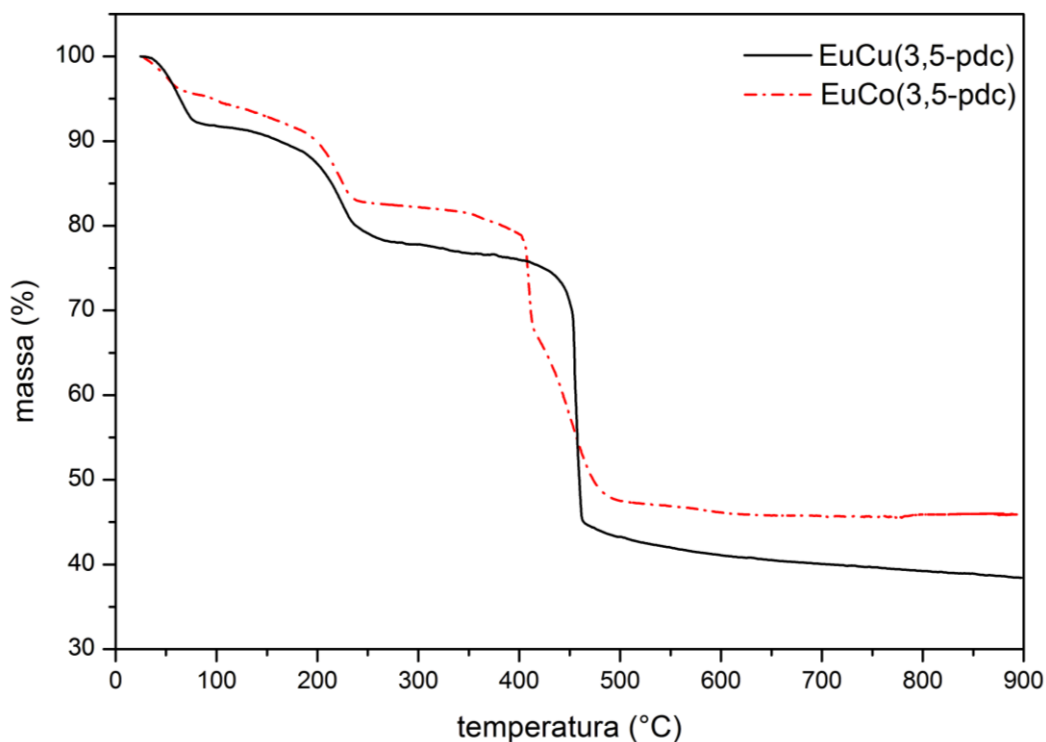


Figura 25. Curva TG para os complexos: EuCo(3,5-pdc) (pontilhado) e EuCu(3,5-pdc) (linha cheia).

Tabela 11. Atribuições para a curva TG dos complexos EuM(3,5-pdc).

Faixa de Temperatura	EuCo(3,5-pdc)		EuCu(3,5-pdc)		Evento
	Cal (%)	Obs (%)	Cal (%)	Obs (%)	
25-350 °C	20,2	18,5	20,1	23,1	Liberação de 9 mols de H <sub>2</sub> O e 1 mol de dmf
350-600 °C	38,4	35,8	38,3	38,4	Termodecomposição de 3 mols de (3,5-pdc)
Acima de 800 °C	41,4	45,7	41,6	38,5	Resíduo, 2 mols de EuClO e 1 mol CuO/CoO

Como esperado, as curvas apresentam perdas em temperatura e porcentagem próximas. Os complexos apresentam duas perdas subsequentes de massa que foram atribuídas à liberação de 9 mols equivalentes de água juntamente com 1 mol equivalente de dmf, na faixa de temperatura de 25 a 350 °C. A terceira perda de massa, que é a mais abrupta na região de 350-600 °C, corresponde à termodecomposição de 3 mols equivalentes do ligante 3,5-pdc. O valor do resíduo final é proposto como óxido de cobre e oxiclreto de európio, o que é condizente uma vez que a estabilidade do mesmo até 900°C já foi relatada na literatura.<sup>64</sup>

A Tabela 12 apresenta os resultados da análise CHN para os complexos EuCo(3,5-pdc) e EuCu(3,5-pdc).

Tabela 12. Análise elementar CHN para os complexos EuM(3,5-pdc)

	Eu <sub>2</sub> CoC <sub>24</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>22</sub>			Eu <sub>2</sub> CuC <sub>24</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>22</sub>		
	%C	%H	%N	%C	%H	%N
<b>Experimental</b>	25,30	2,31	6,04	25,48	2,45	5,25
<b>Calculado</b>	24,76	2,94	4,81	24,66	2,93	4,79
<b>Desvio Relativo %</b>	2,13	27,27	20,36	3,22	19,59	8,76

As fórmulas moleculares propostas para os complexos de acordo com a análise das caracterizações são Eu<sub>2</sub>Co(3,5-pdc)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>dmf e Eu<sub>2</sub>Cu(3,5-pdc)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>dmf.



Os espectros de luminescência são apresentados nas Figuras 26, para o complexo EuCo(3,5-pdc) e na Figura 27 para o complexo EuCu(3,5-pdc).

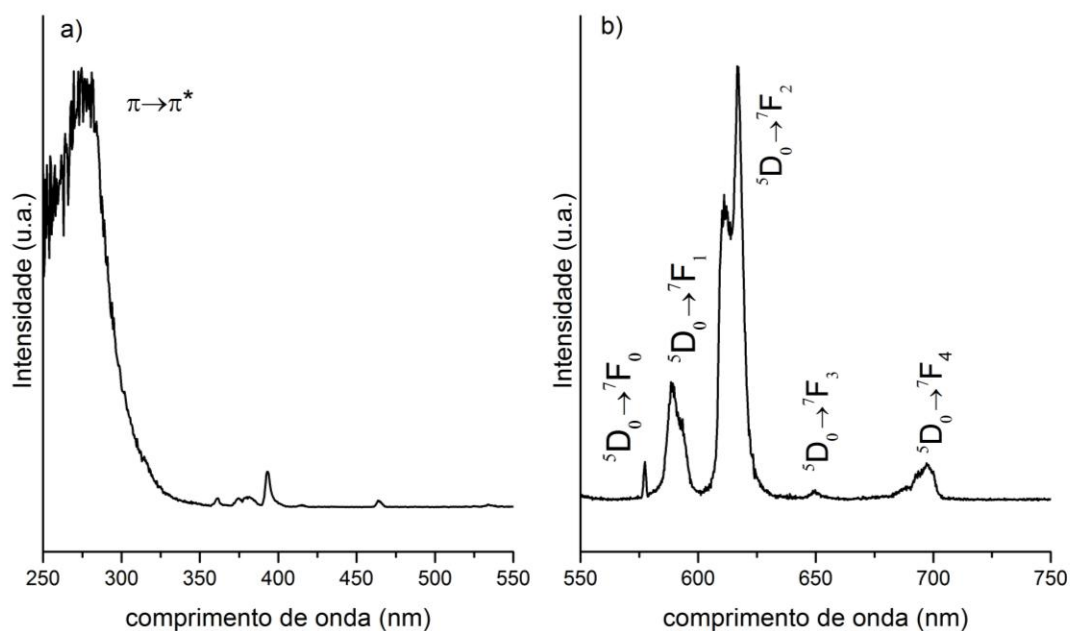


Figura 26. Espectros de luminescência para o complexo EuCo(3,5-pdc): a) excitação ( $\lambda_{\text{emi}}=612$  nm) e b) emissão ( $\lambda_{\text{exc}}=276$  nm).

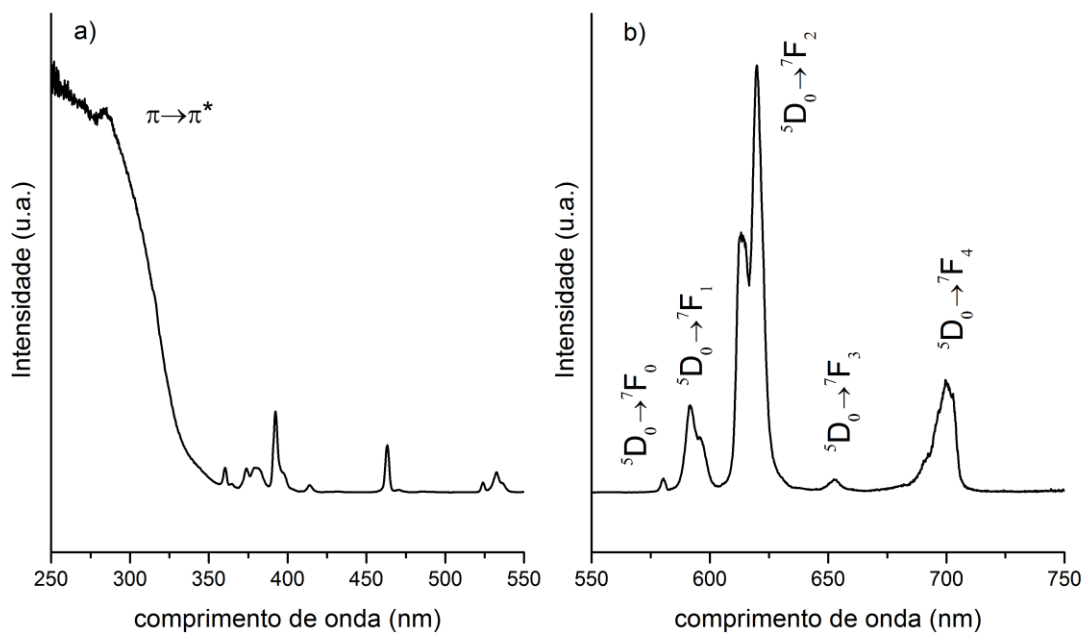


Figura 27. Espectros de luminescência para o complexo EuCu(3,5-pdc): a) excitação ( $\lambda_{\text{emi}}=612$  nm) e b) emissão ( $\lambda_{\text{exc}}=286$  nm).

Os espectros de excitação, que foram adquiridos monitorando-se o comprimento de onda da transição hipersensitiva  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , apresentam uma banda larga de alta intensidade na região de 250-350 nm, que foi atribuída à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante 3,5-pdc, com máximos observados em 276 nm para o complexo EuCo(3,5-pdc) (Figura 26, a) e 286 nm para o EuCu(3,5-pdc) (Figura 27, a). As demais bandas, de menor intensidade, são atribuídas às transições  $f-f$ , do nível  ${}^7F_0$  (estado fundamental) e  ${}^7F_1$ , para níveis de maior energia.<sup>47</sup> A maior intensidade da banda referente à transição do ligante prova que a sensibilização do ligante é mais eficiente que a excitação direta nos níveis de absorção do íon  $\text{Eu}^{+3}$ ,<sup>65</sup> indicando que ocorreu o efeito antena.

Os espectros de emissão dos complexos, (Figura 26 b; Figura 27 b), com excitação nos comprimentos de onda de máxima absorção da banda da transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do 3,5-pdc, apresentam emissão na região do vermelho com o aparecimento das transições típicas para o íon  $\text{Eu}^{+3}$ , Tabela 13, que são atribuídas às transições do primeiro estado excitado  ${}^5D_0$ , para o  ${}^7F_J$  ( $J = 0-4$ ).

**Tabela 13. Atribuições das transições observadas para os complexos EuM(3,5-pdc)**

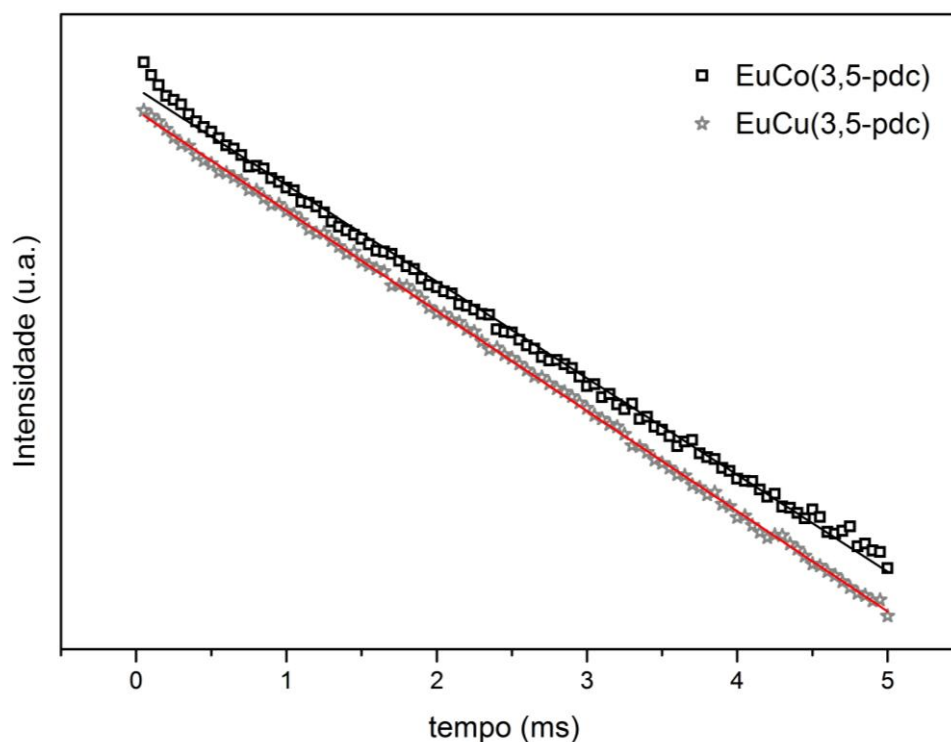
Transição	Comprimento de onda (nm)	
	EuCo(3,5-pdc)	EuCu(3,5-pdc)
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	578	580
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	589	591, 595
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	611, 616	613, 619
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	650	652
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	697	699

A similaridade dos desdobramentos das bandas para os espectros dos complexos é mais um indício de que eles sejam isoestruturais como suscitado pelas outras técnicas, sendo assim, como os espectros possuem o mesmo perfil, a discussão será baseada apenas no espectro do EuCo(3,5-pdc).

A banda de baixa intensidade centrada em 578 nm é atribuída à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  (proibida por simetria), o que sugere a baixa simetria do ambiente de

coordenação. Esse indício é reforçado pela maior intensidade da banda hipersensitiva  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , quando comparada com a  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ,  $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1) = 3,67$ .<sup>66</sup> Além disso, o estado  ${}^5D_0$  é indivisível e como no espectro é observado apenas um sinal para esta transição, espera-se que exista um único sítio de európio.

A curva de decaimento para as medidas de tempo de vida das emissões (Figura 28) apresenta comportamento monoexponencial e reforça a hipótese de haver apenas um sítio de európio. Sendo os valores de tempo de vida calculados,  $\tau = 1,014$  ms para EuCo(3,5-pdc) e  $\tau = 0,976$  ms para EuCu(3,5-pdc), monitorando-se a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e com mesmo comprimento de onda da excitação para os espectros de emissão.



**Figura 28. Curvas para o decaimento do tempo de vida para os complexos: EuCo(3,5-pdc) (quadrados) e EuCu(3,5-pdc) (estrelas).**

O diagrama de cromaticidade CIE<sup>67</sup> para a emissão dos complexos, Figura 29, apresenta as coordenadas  $x = 0,662$ ;  $y = 0,336$  para EuCo(3,5-pdc) e  $x = 0,685$ ;  $y = 0,313$  para EuCu(3,5-pdc) localizadas no vermelho e próximas a borda, caracterizando emissões puras.

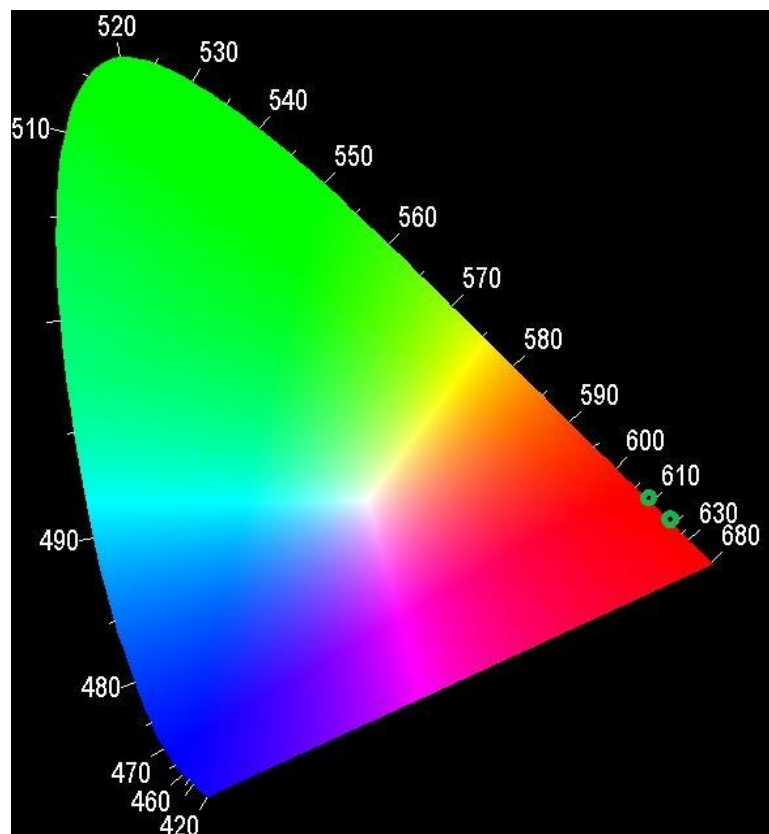


Figura 29. Diagrama CIE para os complexos EuM(3,5-pdc).

### 3.5 Complexos com o ácido piridino-2,5-dicarboxílico

#### 3.5.1 Complexos SmCu(2,5-pdc), EuCo(2,5-pdc) e EuCu(2,5-pdc)

Os espectros na região do infravermelho e Raman para os complexos SmCu(2,5-pdc), EuCo(2,5-pdc), EuCu(2,5-pdc) e o sal do ligante, Na<sub>2</sub>(2,5-pdc) são apresentados nas Figuras 30 e 31, respectivamente. Atribuições espectroscópicas para os principais modos vibracionais são apresentadas na Tabela 14.

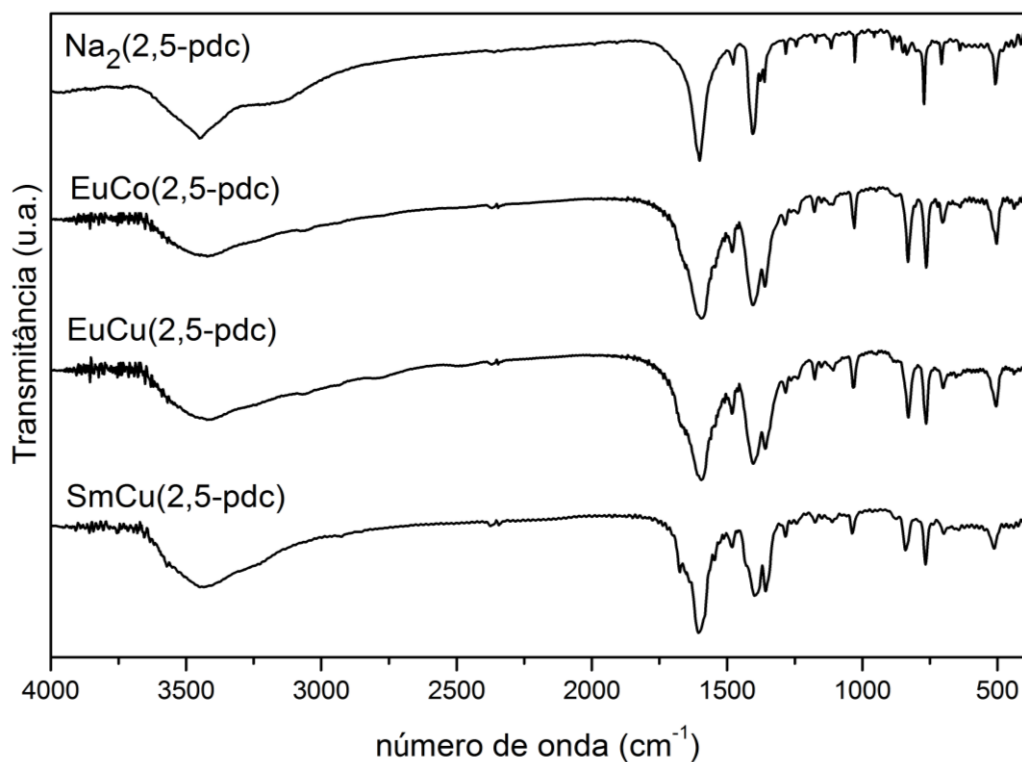


Figura 30. Espectros IV para o sal Na<sub>2</sub>(2,5-pdc) e os complexos LnM(3,5-pdc).

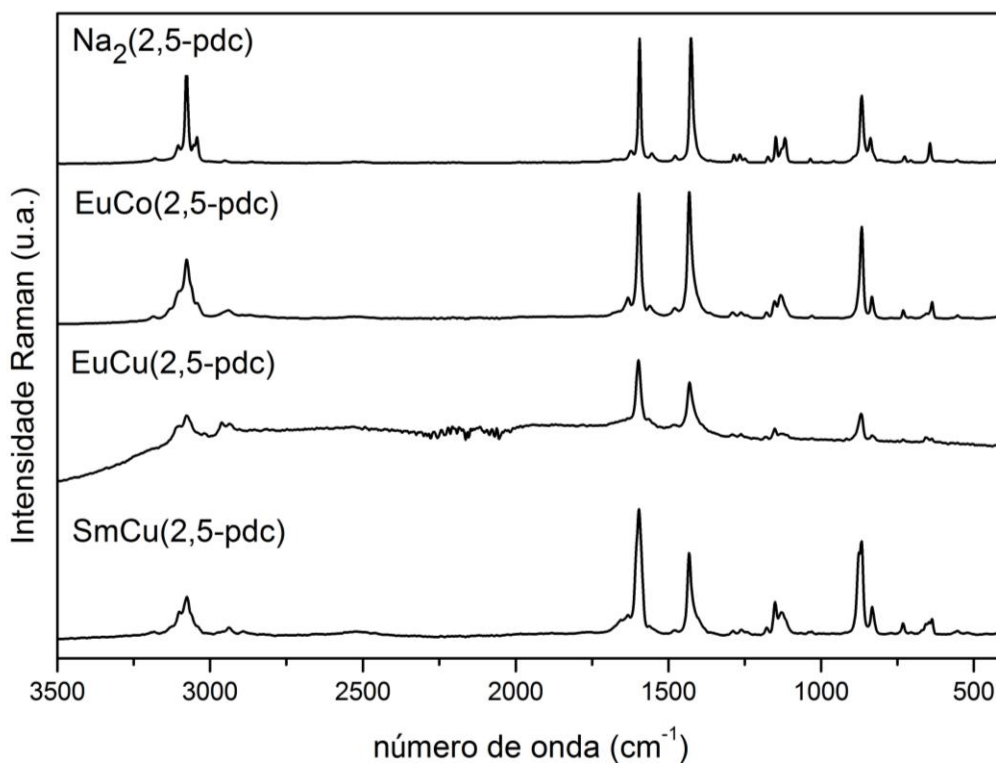


Figura 31. Espectros Raman para o sal Na<sub>2</sub>(2,5-pdc) e os complexos LnM(3,5-pdc).

**Tabela 14. Atribuições espectroscópicas para o sal Na<sub>2</sub>(2,5-pdc) e os complexos LnM(3,5-pdc).**

SmCu(2,5-pdc)		EuCo(2,5-pdc)		EuCu(2,5-pdc)		Na <sub>2</sub> (2,5-pdc)		Atribuições
IV	R	IV	R	IV	R	IV	R	
3438F		3412F		3421F		3447F		$\nu_{OH}$
	3075m		3077F		3079m		3077F	$\nu_{CHaromático}$
	2937f		2940f		2958m			$\nu_{CHalifático}$
1674f		1671o		1663o				$\nu_{CO}$
	1631f		1633f				1623f	$\nu_{CC/CN}$
1603F	1597F	1595F	1594F	1596F	1598F	1602F	1595F	$\nu_{assCOO}$
1481m	1479f	1483m	1479f	1481m		1475f	1477f	$\nu_{CC/CN}$
1407F	1431F	1405F	1431F	1403F	1429F	1406F	1425F	$\nu_{simCOO}$
1359F		1357F		1361F		1363f		$\nu_{CC/CO}$
1174f	1153m		1132m	1179f	1151m		1149m	$\delta_{CH}$
1038m	1035f	1032m	1031f	1033m		1027m	1035f	Respiração do anel
	869F		865F		869F		868F	$\delta_{CH}$
840m	831m	826m	833m	829m	833f		837m	$\delta_{CH}$
767m		766m		764m		771m		$\delta_{CH}$

Os espectros de infravermelho e Raman dos três complexos apresentam o mesmo perfil, indicando que os mesmos sejam isoestruturais e por esse motivo serão discutidos apenas os espectros do EuCo(2,5-pdc).

A banda característica do estiramento  $\nu_{OH}$  pode ser observada 3412  $cm^{-1}$  no espectro IV, indicando a presença de moléculas de água na estrutura do complexo. Não são observadas bandas na região de 1720  $cm^{-1}$ , sugerindo que o grupo carboxílico do ligante esteja desprotonado. É observado um ombro na região de 1671  $cm^{-1}$  que não aparece no espectro do 2,5-pdc, tal ombro é atribuído ao modo  $\nu_{CO}$  do dmf que é esperado próximo a 1650  $cm^{-1}$  por ser uma amida terciária.<sup>68,69</sup>

O valor de  $\Delta$  calculado para o espectro do complexo é 190  $cm^{-1}$  e para o sal é 196  $cm^{-1}$ . A proximidade dos valores sugere a coordenação de modo bimonodentado. Não é observado grande deslocamento para a banda na região de 1032  $cm^{-1}$ , atribuída à respiração do anel, que aparece deslocada em 5  $cm^{-1}$  quando comparada com a mesma atribuição para espectro do ligante em 1027  $cm^{-1}$ , assim como para a banda atribuída ao modo  $\nu_{CC/CN}$ , 1483  $cm^{-1}$  para o EuCo(2,5-pdc) e 1475

$\text{cm}^{-1}$  para o  $\text{Na}_2(2,5\text{-pdc})$ . Porém a possibilidade de coordenação do átomo de nitrogênio é grande, pois a formação do anel de cinco membros com a coordenação do átomo de oxigênio do grupo 2-carboxilato e o átomo de nitrogênio, de modo quelato é considerado estável.<sup>70</sup>

No espectro Raman do  $\text{EuCo}(2,5\text{-pdc})$  são observadas bandas características atribuídas ao estiramento da ligação CH: de aromáticos em  $3075 \text{ cm}^{-1}$  e de alifático em  $2940 \text{ cm}^{-1}$ , esta última foi atribuída como referente aos grupos metílicos do dmf. As bandas atribuídas aos modos  $\nu_{\text{assCOO}}$  e  $\nu_{\text{simCOO}}$  também são observadas e condizem com o valor de  $\Delta$  calculado para os espectros IV;  $163 \text{ cm}^{-1}$  para o complexo e  $170 \text{ cm}^{-1}$  para o sal. Ocorre um deslocamento de aproximadamente  $10 \text{ cm}^{-1}$  da banda referente ao modo  $\nu_{\text{CC/CN}}$  para o complexo ( $1633 \text{ cm}^{-1}$ ) com relação ao valor para o espectro do 2,5-pdc ( $1623 \text{ cm}^{-1}$ ), sendo o único deslocamento considerável que sugere a coordenação do átomo de nitrogênio.

As curvas TG dos complexos são apresentadas na Figura 32 e os valores observados e calculados referentes às perdas de massa são apresentados na Tabela 25.

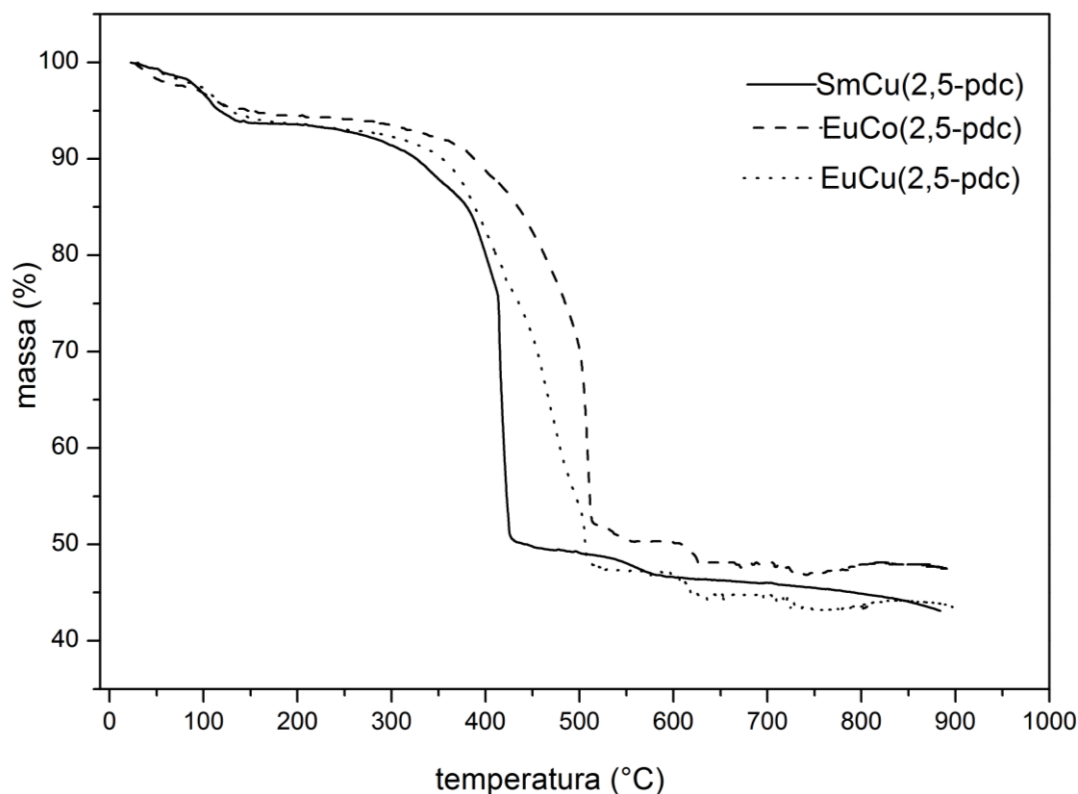


Figura 32. Curvas TG para os complexos: SmCu(2,5-pdc) (linha cheia), EuCo(2,5-pdc) (tracejado) e EuCu(2,5-pdc) (pontilhado).

**Tabela 15. Atribuições para as curvas TG dos complexos LnM(2,5-pdc).**

Faixa de Temperatura	SmCu(2,5-pdc)		EuCo(2,5-pdc)		EuCu(2,5-pdc)		Evento
	Cal(%)	Obs(%)	Cal(%)	Obs(%)	Cal(%)	Obs(%)	
25-150 °C	6,6	6,7	6,6	5,8	6,6	6,4	Liberação de 2 mols de H <sub>2</sub> O e 0,5 mol de dmf
200-750 °C	54,3	50,0	54,4	47,2	54,2	49,6	Termodecomposição de 4 mols de 2,5-pdc
Acima de 750 °C	39,0	43,3	38,9	47,0	39,2	44,1	Resíduo 1 mol de Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 1 mol de MO

As curvas apresentam o mesmo perfil de termodecomposição, com patamares e perdas consideravelmente bem definidos. A primeira perda de massa, na faixa de temperatura de 25 a 150 °C, é atribuída à saída de 2 mols equivalentes de H<sub>2</sub>O e meio mol equivalente de dmf. A segunda perda ocorrendo de 200 a 750 °C, é associada à termodecomposição de 4 mols equivalentes do ligante 2,5-pdc, sendo que o resíduo final corresponde a 1 mol equivalente dos respectivos óxidos metálicos.

Os resultados da análise elementar, CHN, são apresentados na Tabela 16 para os complexos SmCu(2,5-pdc), EuCo(3,5-pdc) e EuCu(3,5-pdc).

**Tabela 16. Análise elementar CHN para os complexos LnM(2,5-pdc).**

	Sm <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> C <sub>59</sub> H <sub>39</sub> N <sub>9</sub> O <sub>37</sub>			Eu <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> C <sub>59</sub> H <sub>39</sub> N <sub>9</sub> O <sub>37</sub>			Eu <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> C <sub>59</sub> H <sub>39</sub> N <sub>9</sub> O <sub>37</sub>		
	%C	%H	%N	%C	%H	%N	%C	%H	%N
<b>Experimental</b>	29,34	1,78	5,25	29,36	1,64	4,89	30,27	2,21	5,43
<b>Calculado</b>	32,29	1,79	5,74	32,33	1,79	5,75	32,20	1,79	5,73
<b>Desvio Relativo %</b>	10,05	0,56	9,33	10,11	9,15	17,59	6,38	19,00	5,52

As fórmulas moleculares propostas para os complexos de acordo com a análise das caracterizações são Sm<sub>2</sub>Cu(2,5-pdc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(dmf)<sub>0,5</sub>, Eu<sub>2</sub>Co(2,5-pdc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(dmf)<sub>0,5</sub> e Eu<sub>2</sub>Cu(2,5-pdc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(dmf)<sub>0,5</sub>.



Os espectros de luminescência são apresentados para o SmCu(2,5-pdc) (Figura 33), EuCo(2,5-pdc) (Figura 34) e EuCu(2,5-pdc) (Figura 35).

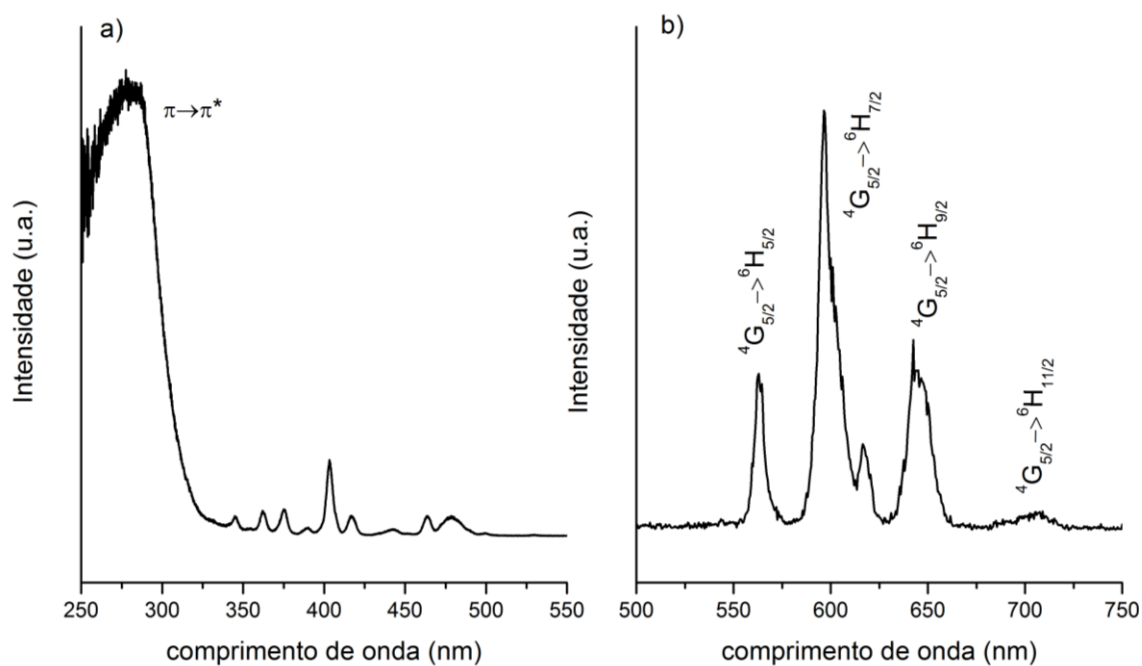


Figura 33. Espectros de luminescência para o complexo SmCu(2,5-pdc): a) excitação ( $\lambda_{\text{emi}}=595$  nm) e b) emissão ( $\lambda_{\text{exc}}=280$  nm).

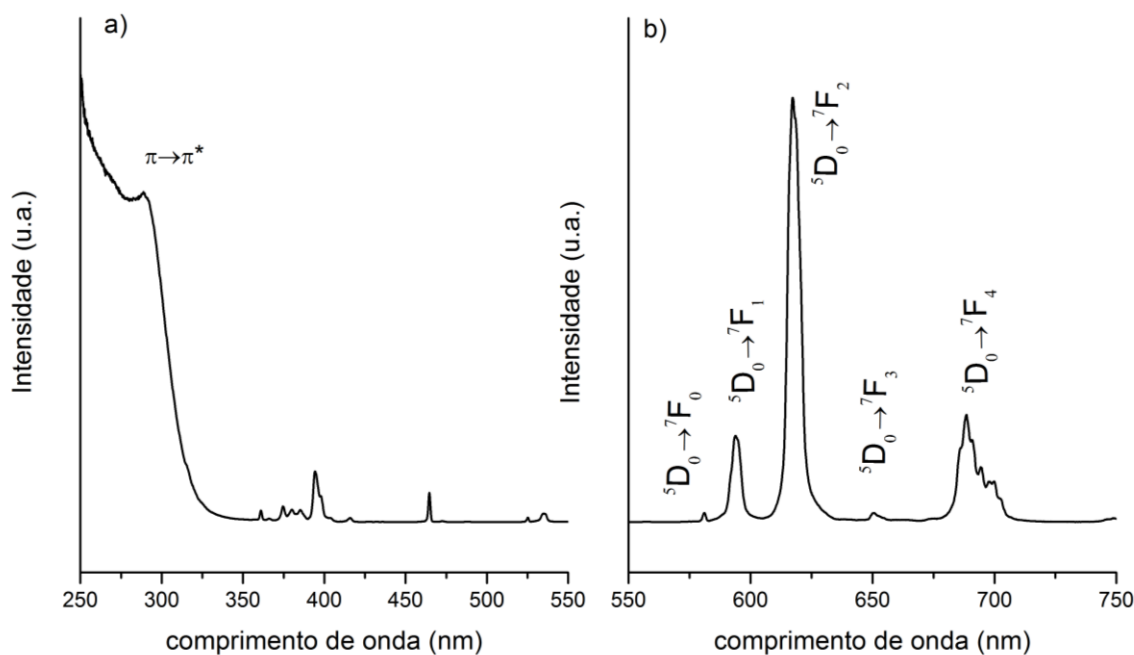
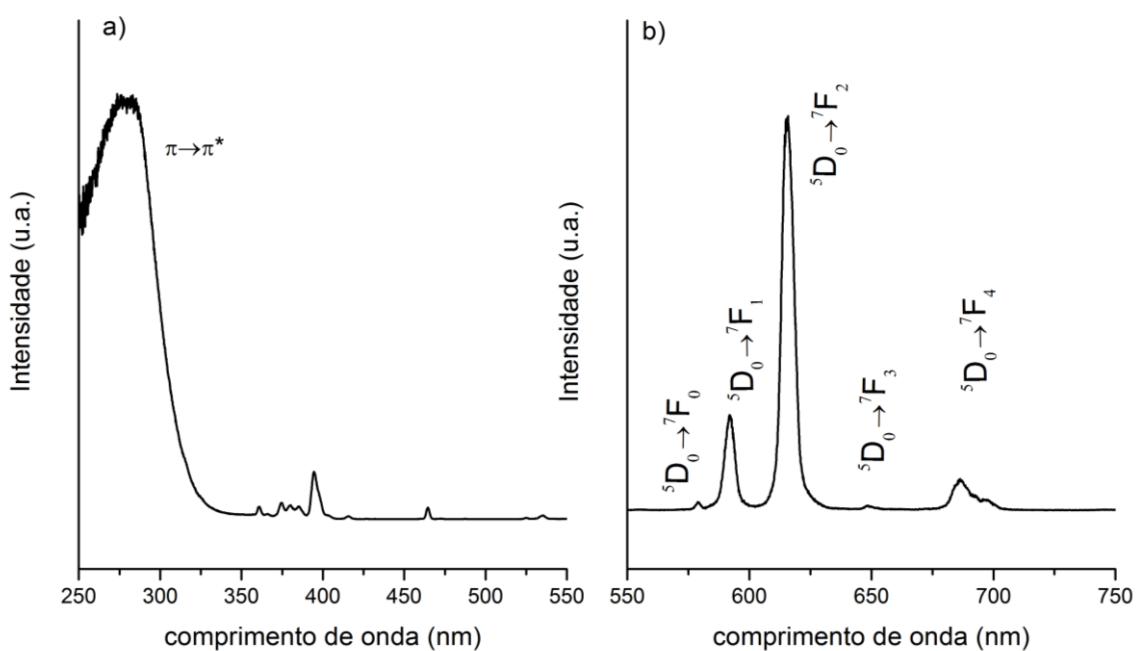


Figura 34. Espectros de luminescência para o complexo EuCo(2,5-pdc): a) excitação ( $\lambda_{\text{emi}}=612$  nm) e b) emissão ( $\lambda_{\text{exc}}=286$  nm).



**Figura 35. Espectros de luminescência para o complexo EuCu(2,5-pdc): a) excitação ( $\lambda_{\text{emi}}=612$  nm) e b) emissão ( $\lambda_{\text{exc}}=280$  nm).**

Os espectros de excitação para os três complexos, foram obtidos monitorando-se o comprimento de onda da transição hipersensitiva  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  para o complexo com  $\text{Sm}^{+3}$  (Figura 33 a) e a  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  para os complexos com  $\text{Eu}^{+3}$  (Figura 34 e 35 a). Os espectros apresentam uma banda larga e intensa na região de 250-325 nm, que foi atribuída à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante 2,5-pdc, com máximos observados em 280 nm (SmCu(2,5-pdc)), 286 nm (EuCo(2,5-pdc) e 280 nm (EuCu(2,5-pdc), as demais bandas, de menor intensidade, são atribuídas às transições  $f-f$ , do nível  $^6H_{5/2}$  (estado fundamental) do  $\text{Sm}^{+3}$ ;  $^7F_0$  (estado fundamental) e  $^7F_1$  do  $\text{Eu}^{+3}$ , para níveis de maior energia.<sup>47</sup> A maior intensidade da banda referente à transição do ligante, mais uma vez é um indício de que a sensibilização do ligante é mais eficiente que a excitação direta nos níveis de absorção dos íons  $\text{Sm}^{+3}$  e  $\text{Eu}^{+3}$ .

Os espectros de emissão dos complexos foram realizados com excitação nos comprimentos de onda de máxima absorção da banda atribuída à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do 2,5-pdc, e apresentam emissão na região do alaranjado para SmCu(2,5-pdc) (Figura 33 b), e vermelho para EuCo(2,5-pdc) (Figura 34 b) e EuCu(2,5-pdc) (Figura 35 b) com as transições típicas de cada lantanídeo, Tabela 17. Atribuídas às transições do

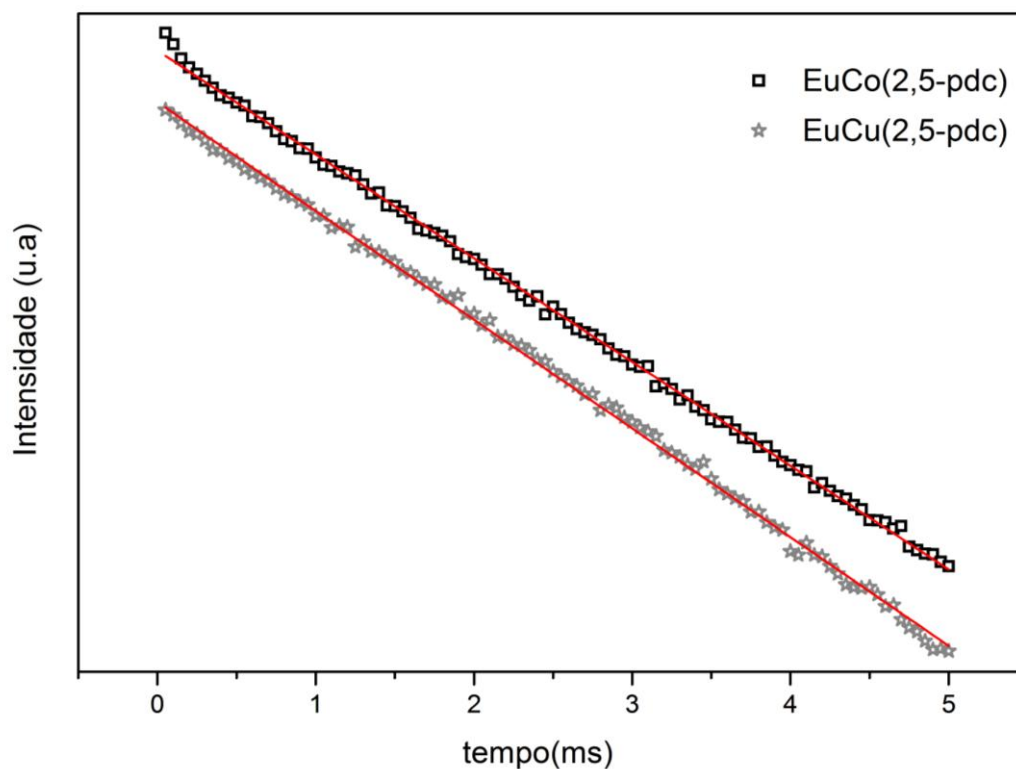
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$  ( $J = 5/2-11/2$ ) para o  $\text{SmCu}(2,5\text{-pdc})$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0-4$ ) para os complexos  $\text{EuCo}(2,5\text{-pdc})$  e  $\text{EuCu}(2,5\text{-pdc})$ .

**Tabela 17. Atribuições das transições observadas para os complexos  $\text{LnM}(2,5\text{-pdc})$**

<b>EuCo(2,5-pdc)</b>		<b>EuCu(2,5-pdc)</b>	<b>SmCu(2,5-pdc)</b>	
<b>Transição</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>		<b>Transição</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	580	579	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$	562
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	594	591	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$	596, 616
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	617	615	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$	644
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	650	648	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$	705
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	688	686		

Em acordo com as caracterizações anteriores, o indício de que os complexos sejam isoestruturais é reforçado pelo perfil do desdobramento das bandas dos espectros com o íon  $\text{Eu}^{+3}$ , logo a discussão para os complexos de  $\text{Eu}^{+3}$  será baseada apenas no espectro do  $\text{EuCo}(2,5\text{-pdc})$ . Não há desdobramento da banda atribuída à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  centrada em 580 nm, sugerindo que exista apenas um sítio de  $\text{Eu}^{+3}$  com um ambiente de coordenação de baixa simetria, o que é reforçado com a comparação das intensidades da banda hipersensitiva  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e a banda da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ,  $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1) = 4,93$ .

O comportamento monoexponencial da curva de decaimento para as medidas de tempo de vida das emissões para os complexos  $\text{EuCo}(2,5\text{-pdc})$  e  $\text{EuCu}(2,5\text{-pdc})$ , é apresentado na Figura 36, e reforçam que exista apenas um sítio de  $\text{Eu}^{+3}$ . Os valores de tempo de vida, monitorando-se a transição hipersensitiva  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  para  $\text{Eu}^{+3}$  e com o mesmo comprimento de onda da excitação para os espectros de emissão são;  $\tau = 1,470$  ms para  $\text{EuCo}(2,5\text{-pdc})$  e 1,530 ms para  $\text{EuCu}(2,5\text{-pdc})$ .



**Figura 36. Curva para o decaimento do tempo de vida para os complexos: EuCo(2,5-pdc) (quadrados) e EuCu(2,5-pdc) (estrelas).**

O diagrama de cromaticidade CIE<sup>67</sup> para a emissão dos complexos, Figura 37, apresenta as coordenadas  $x = 0,612$ ;  $y = 0,381$  para SmCu(2,5-pdc) no alaranjado próximo a borda;  $x = 0,689$ ;  $y = 0,308$  para EuCo(2,5-pdc) e  $x = 0,670$ ;  $y = 0,327$  para EuCu(2,5-pdc) localizadas no vermelho e bem próximas a borda, caracterizando emissões puras.

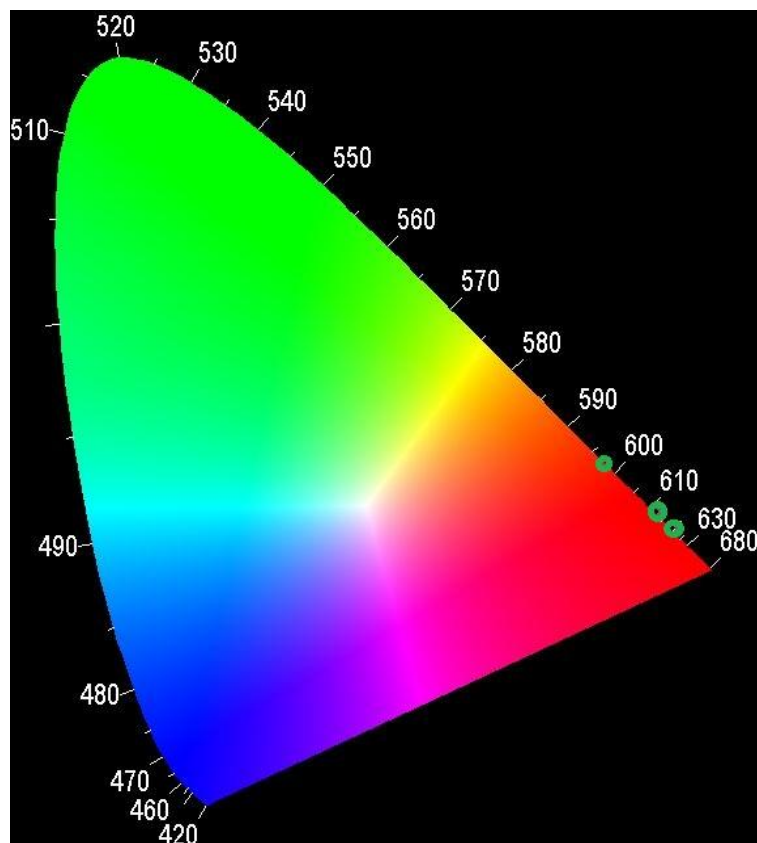


Figura 37. Diagrama CIE para os complexos LnM(2,5-pdc).

### 3.6 Complexo com o ácido piridino-2,6-dicarboxílico

#### 3.6.1 Complexo EuCu(2,6-pdc)

As Figuras 38 e 39 apresentam os espectros IV e Raman para o complexo EuCu(2,6-pdc) e o sal Na<sub>2</sub>(2,6-pdc). Valores e atribuições dos modos vibracionais estão expostos na Tabela 18.

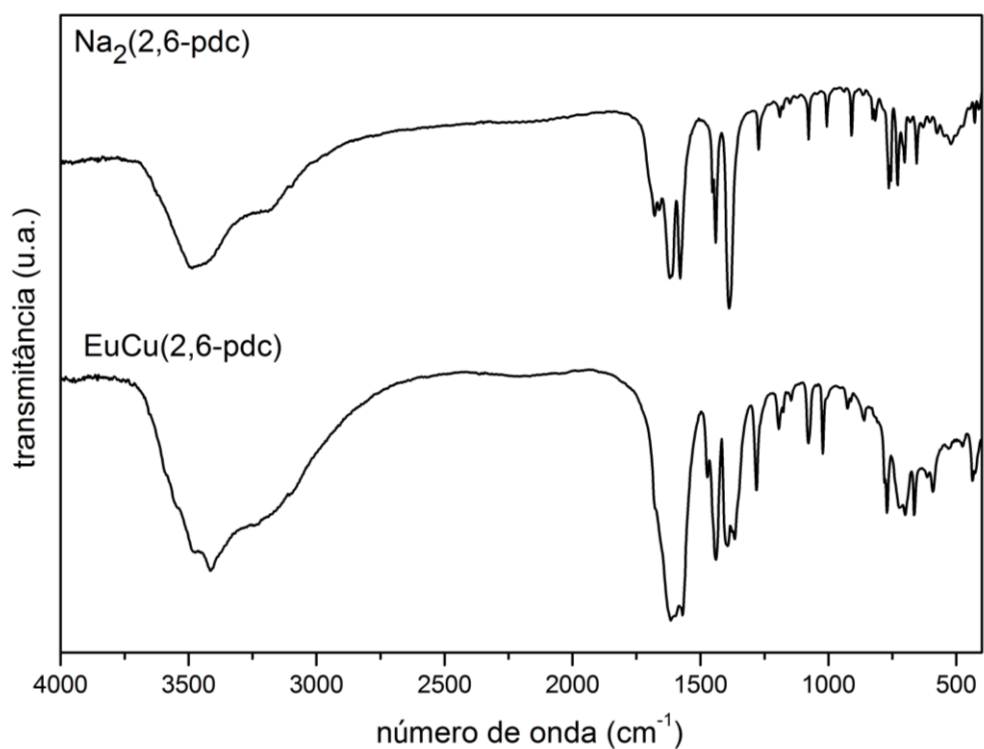


Figura 38. Espectros IV para o sal  $\text{Na}_2(2,6\text{-pdc})$  e o complexo  $\text{EuCu}(2,6\text{-pdc})$ .

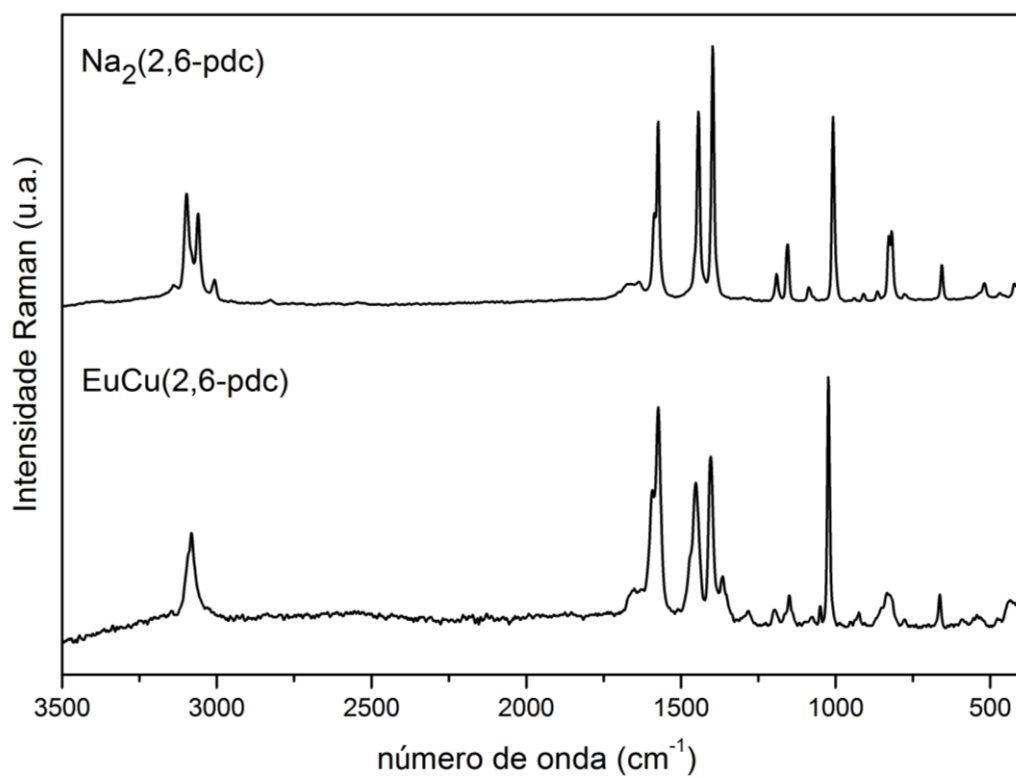


Figura 39. Espectros Raman para o sal  $\text{Na}_2(2,6\text{-pdc})$  e o complexo  $\text{EuCu}(2,6\text{-pdc})$ .

**Tabela 18. Atribuições espectroscópicas para o sal Na<sub>2</sub>(2,6-pdc) e o complexo EuCu(2,6-pdc).**

EuCu(2,6-pdc)		Na <sub>2</sub> (2,6-pdc)		Atribuições
IV	R	IV	R	
3417F		3488F		$\nu_{OH}$
	3081F		3099m	$\nu_{CHaromático}$
			3058m	$\nu_{CHaromático}$
1600F	1584F	1597F	1581F	$\nu_{assCOO}$
1441F	1452F	1438F	1442F	$\nu_{CC/CN}$
1396F	1403F	1387F	1396F	$\nu_{simCOO}$
1280m	1281f	1273m		$\nu_{CC/CO}$
1193m	1196f		1192m	$\nu_{CC}$
	1148m		1155m	$\nu_{CC}$
1023m	1023F	1007m	1009F	Respiração do anel
	833m		824m	$\delta_{CH}$
770m		764m		$\delta_{CH}$
722m		729m		$\delta_{CH)}$

No espectro IV do composto EuCu(2,6-pdc) é observada uma banda larga em 3417 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento  $\nu_{OH}$  sugerindo a presença de moléculas de água. Não são observadas bandas na região de 1720 cm<sup>-1</sup>, indicando que o ligante 2,6-pdc encontra-se de forma totalmente desprotonada. As bandas referentes aos modos  $\nu_{assCOO}$  e  $\nu_{simCOO}$  são observadas em 1600 cm<sup>-1</sup> e em 1396 cm<sup>-1</sup>, com valor de  $\Delta = 204$  cm<sup>-1</sup>, o que é próximo ao valor calculado para o sal Na<sub>2</sub>(2,6-pdc),  $\Delta = 210$  cm<sup>-1</sup>, sugerindo os modos de coordenação em ponte entre os oxigênios do grupo carboxilato. Na realidade, propõem-se que o ligante 2,6-pdc esteja coordenado formando dois anéis de cinco membros vicinais com o átomo de nitrogênio entre os dois quelatos, de modo O-N-O, que nesse caso é possível devido às posições dos grupos carboxilato com relação ao nitrogênio piridínico. O indício da coordenação pelo átomo de nitrogênio piridínico é observado pelo deslocamento para maior número de onda da banda atribuída à respiração do anel, que aparece no espectro do sal em 1007 cm<sup>-1</sup> e no espectro do EuCu(2,6-pdc) em 1023 cm<sup>-1</sup>.<sup>71</sup> O deslocamento da banda referente ao modo  $\nu_{CC/CN}$  é de difícil visualização devido à sobreposição de bandas na região em que foram atribuídas.

A análise dos espectros Raman está de acordo com as propostas feitas no estudo dos espectros IV. Para o espectro do complexo é atribuída à banda do modo  $\nu_{CH}$  de carbono aromático em  $3081\text{ cm}^{-1}$ . As bandas referentes aos modos de estiramento assimétrico e simétrico para o grupo  $\text{COO}^-$  são observadas respectivamente em  $1584$  e  $1403\text{ cm}^{-1}$  com  $\Delta = 181\text{ cm}^{-1}$  e no espectro do sal de sódio em  $1581$  e  $1396\text{ cm}^{-1}$ , apresentando  $\Delta = 185\text{ cm}^{-1}$ . É observado também o deslocamento das bandas dos modos de respiração do anel,  $1009\text{ cm}^{-1}$  para o espectro do ligante orgânico e  $1023\text{ cm}^{-1}$  para o espectro do complexo  $\text{EuCu}(2,6\text{-pdc})$  e é possível fazer a análise do deslocamento da banda referente ao modo  $\nu_{CC/CN}$  que aparece com um deslocamento de  $10\text{ cm}^{-1}$ , sendo na região de  $1452\text{ cm}^{-1}$  no espectro do complexo e  $1442\text{ cm}^{-1}$  no espectro do ligante livre.

A curva TG para o  $\text{EuCu}(2,6\text{-pdc})$  é apresentada na Figura 40. Os valores observados e calculados para as perdas de massa são apresentados na Tabela 19.

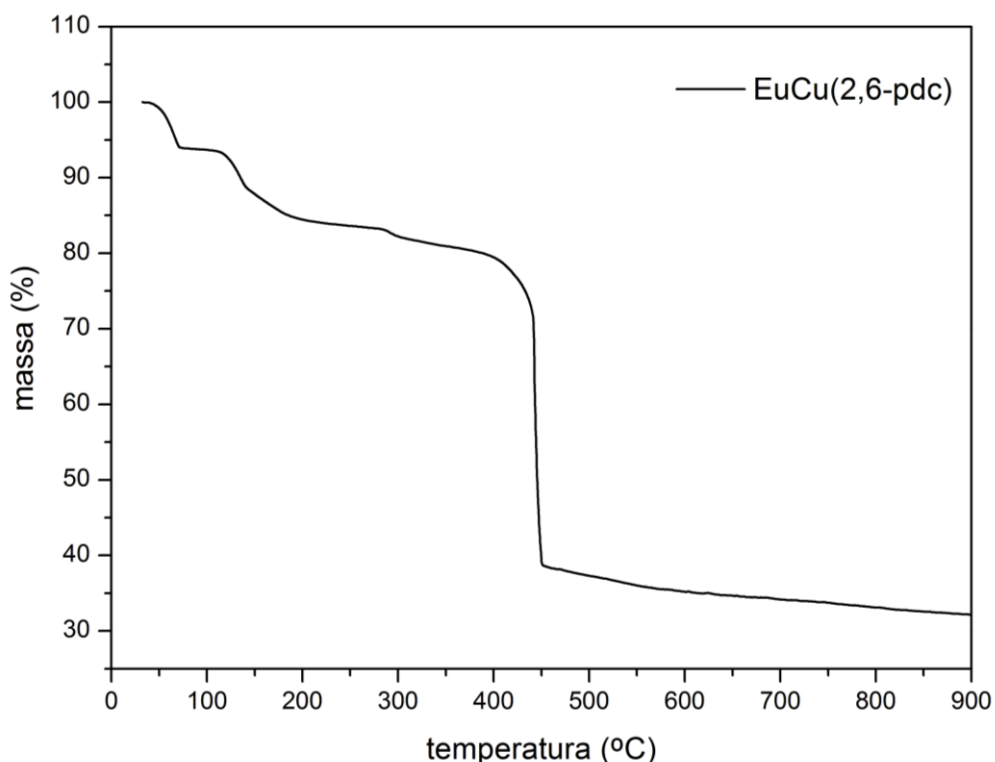


Figura 40. Curva TG para o complexo  $\text{EuCu}(2,6\text{-pdc})$ .



O perfil da curva não está muito bem definido para as três primeiras perdas de massa observadas, ocorrendo na faixa de temperatura de 28-350 °C, que são atribuídas à saída de 12 mols equivalentes de água. O quarto evento é o mais bem definido e ocorre de forma mais abrupta, na faixa de temperatura de 350-750 °C e está relacionado à termodecomposição de 4 mols equivalentes do ligante 2,6-pdc, corrobora para isto a percentagem calculada para os valores do resíduo em 750 °C, considerando-se o mesmo como 1 mol equivalente de óxido de európio e 1 mol equivalente de óxido de cobre.

**Tabela 19. Atribuições para a curva TG do complexo EuCu(2,6-pdc).**

Faixa de Temperatura	EuCu(2,6-pdc)		Evento
	Cal (%)	Obs (%)	
28-350 °C	17,4	18,7	Liberação de 12 mols de H <sub>2</sub> O
350-750 °C	47,9	49,1	Termodecomposição de 4 mols de (2,6-pdc)
Acima de 750 °C	34,6	32,2	Resíduo 1 mol de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 1 mol de CuO

Os resultados da análise elementar, CHN, para o complexo EuCu(2,6-pdc) são apresentados na Tabela 20.

**Tabela 20. Análise elementar CHN para o complexo EuCu(2,6-pdc)**

Eu <sub>2</sub> CuC <sub>28</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>28</sub>			
	%C	%H	%N
<b>Experimental</b>	26,49	2,14	4,63
<b>Calculado</b>	27,03	2,92	4,50
<b>Desvio Relativo %</b>	2,04	36,45	2,80

A fórmula molecular proposta para o complexo de acordo com a análise das caracterizações é Eu<sub>2</sub>Cu(2,6-pdc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>.

O espectro de emissão para o complexo EuCu(2,6-pdc) é apresentado na Figura 41.

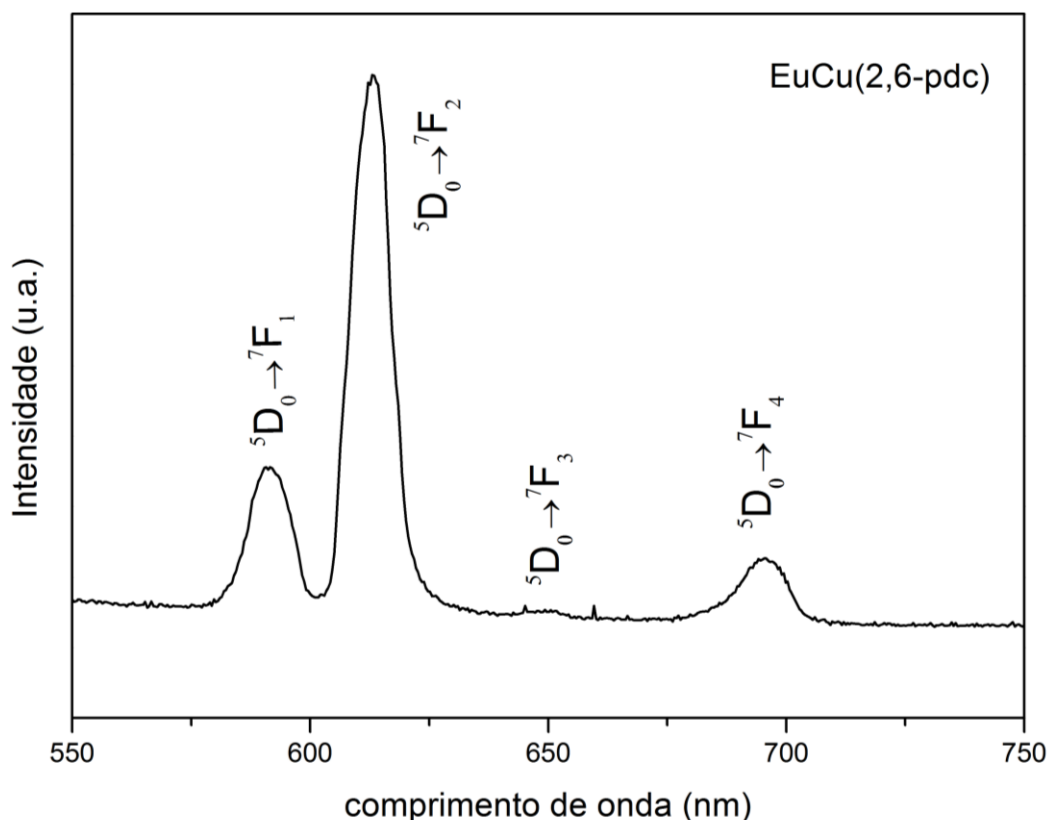


Figura 41. Espectro de emissão para o complexo EuCu(2,6-pdc),  $\lambda_{exc} = 365$  nm.

Para o complexo EuCu(2,6-pdc) o comprimento de onda de excitação utilizado foi 365 nm, valor próximo ao da banda de absorção característica para o espectro de excitação de complexos com  $\text{Eu}^{+3}$ , que é atribuída a transição  ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_4$ . O espectro de emissão apresenta perfil típico para as emissões do íon  $\text{Eu}^{+3}$ , emitindo na região do vermelho. Não é observada a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , que indicaria um ambiente de coordenação ao redor do sítio de európio com alta simetria, porém a razão  $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1) = 3,19$  contraria essa suposição. Uma explicação plausível seria que a banda da transição proibida por simetria,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , estaria encoberta pela linha base do espectro. As atribuições estão dispostas na Tabela 21.

Tabela 21. Atribuições das transições observadas para o complexo EuCu(2,6-pdc).

EuCu(2,6-pdc)	
Transição	Comprimento de onda (nm)
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	-
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	591
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	613
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	648
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	694

O diagrama de cromaticidade CIE<sup>67</sup> para o espectro de emissão do complexo, Figura 42, apresenta as coordenadas  $x = 0,650$ ;  $y = 0,347$  localizadas no vermelho e próximo a borda, caracterizando emissões puras.

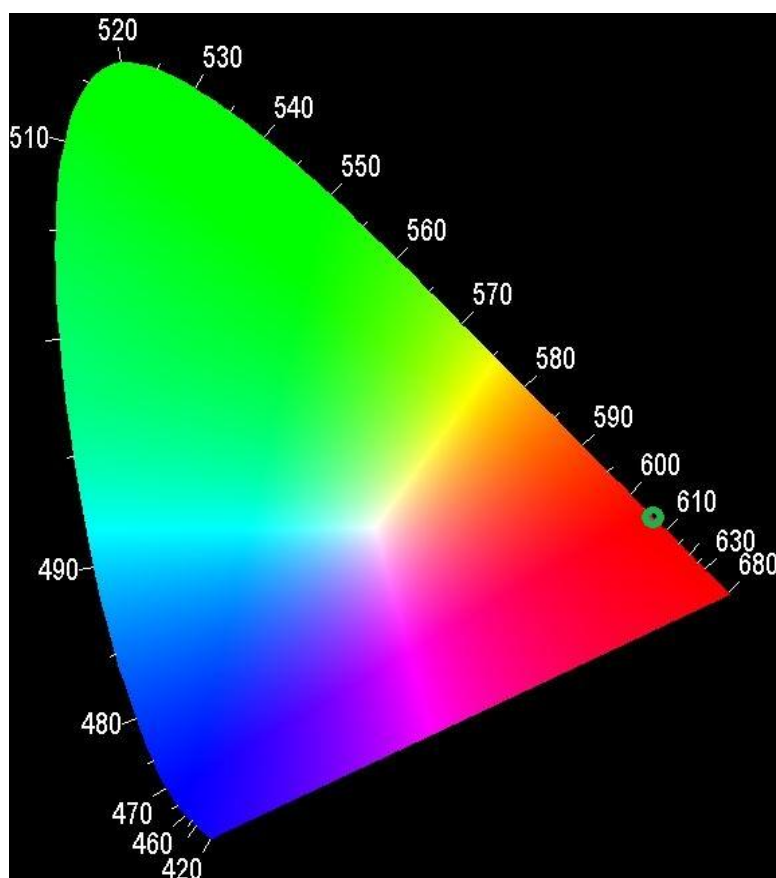


Figura 42. Diagrama CIE para o complexo EuCu(2,6-pdc).

### 3.7 Complexo com o ácido isonicotínico

#### 3.7.1 Complexo Eu(iso)

As Figuras 43 e 44 apresentam os espectros IV e Raman para o complexo Eu(iso). Atribuições espectroscópicas para os modos vibracionais estão na Tabela 22.

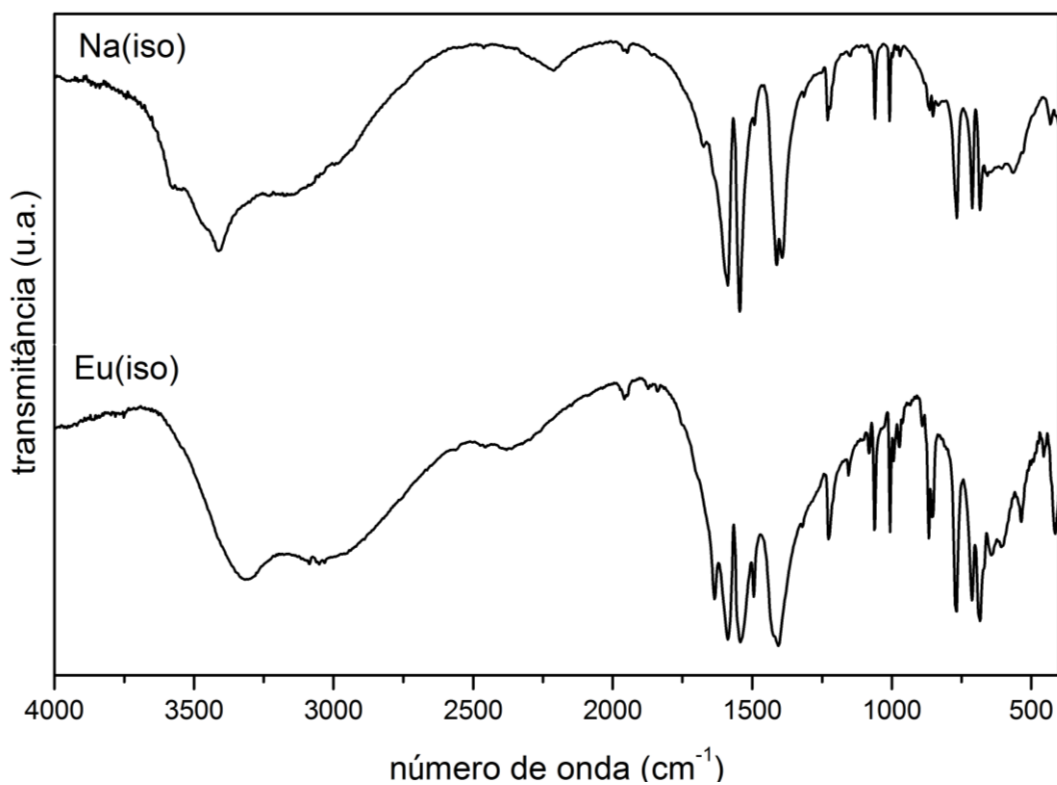


Figura 43. Espectros IV para o sal Na(iso) e o complexo Eu(iso).

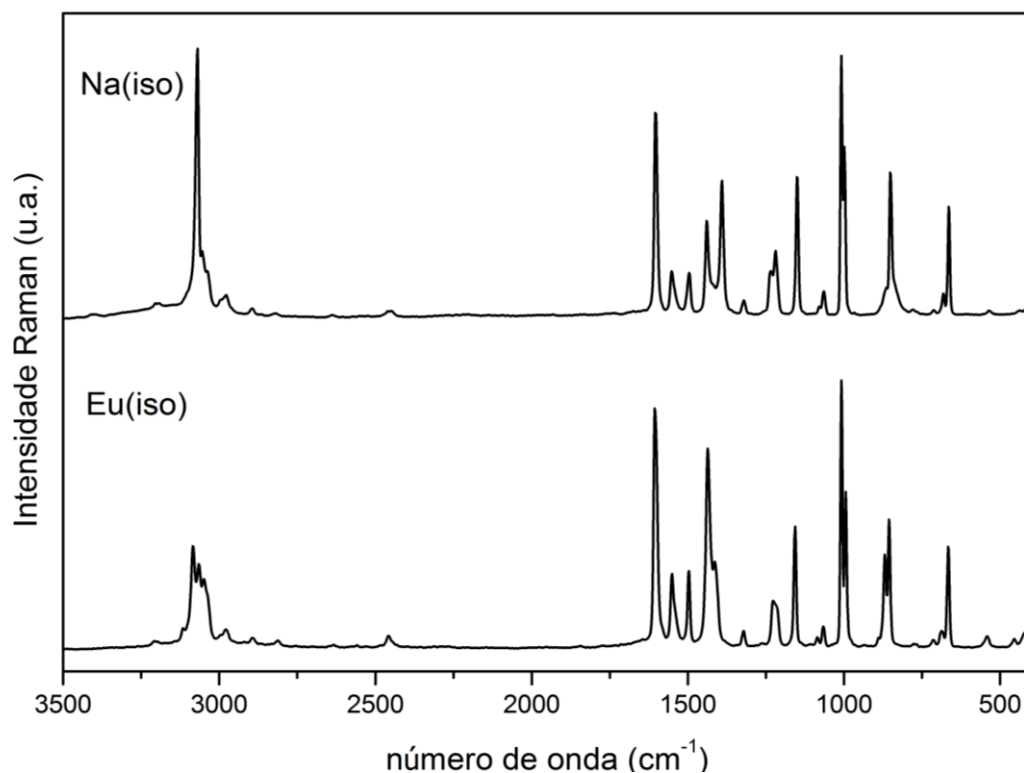


Figura 44. Espectros Raman para o sal Na(iso) e o complexo Eu(iso).

Tabela 22. Atribuições espectroscópicas para o sal Na(iso) e o complexo Eu(iso).

Eu(iso)		Na(iso)		Atribuições
IV	R	IV	R	
3308F		3410F		$\nu_{OH}$
	3082m		3070F	$\nu_{CHaromático}$
	3064m			$\nu_{CHaromático}$
1634F				$\nu_{assCOO}$
1591F	1603F	1587F	1601F	$\nu_{assCOO}$
1543F	1549m	1544F	1551m	$\nu_{CC/CN}$
1414F	1436F	1414F	1436F	$\nu_{CC/CN}$
1406F	1416m	1392F	1391F	$\nu_{simCOO}$
	1154F		1147F	$\nu_{CC/CO}$
1006m	1006F	1007m	1005F	Respiração do anel
865m	856F	864f	851F	$\delta_{CH}$
770m		767m		$\delta_{CH}$
714m		714m		$\delta_{CH}$
687m	663F	683m	668m	$\delta_{CH}$

O espectro IV do complexo Eu(iso) apresenta uma banda larga centrada em  $3308\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\nu_{\text{OH}}$  indicando a presença de moléculas de água. Não são observadas bandas na região de  $1720\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo a desprotonação completa dos ligantes iso. A banda referente ao estiramento assimétrico,  $\nu_{\text{assCOO}}$ , parece estar desdobrada e é atribuída em  $1634$  e  $1591\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo dois modos de coordenação para o ligante iso. A visualização da banda atribuída ao estiramento simétrico é dificultada pela região de sobreposição onde é esperada também a banda do modo  $\nu_{\text{CC/CN}}$  ( $1414\text{ cm}^{-1}$ ). Considerando-se que as duas bandas do modo  $\nu_{\text{simCOO}}$  estejam na mesma região ( $1406\text{ cm}^{-1}$ ), os valores de  $\Delta$  para o complexo são  $228$  e  $185\text{ cm}^{-1}$ , que não diferem consideravelmente para o  $\Delta$  do calculado para o espectro do sal de  $195\text{ cm}^{-1}$ . A literatura diz que quando os valores de  $\Delta$  para o ligante e complexo são próximos, o modo de coordenação do grupo carboxilato é bisonodentado em ponte e para maiores valores de  $\Delta$ , sugere o modo monodentado.<sup>72</sup>

A banda referente à respiração do anel em  $1006\text{ cm}^{-1}$  assim como as bandas atribuídas ao modo  $\nu_{\text{CC/CN}}$  em  $1543$  e  $1414\text{ cm}^{-1}$  não estão deslocadas para maiores números de onda com relação às bandas atribuídas aos mesmos modos no espectro do ligante, nesse caso não se pode considerar a coordenação pelo átomo de nitrogênio do anel heterocíclico.

O espectro Raman para o complexo mostra bandas na região de  $3082$  e  $3064\text{ cm}^{-1}$  que foram atribuídas ao estiramento da ligação CH de aromático. São observadas também as bandas referentes aos modos  $\nu_{\text{assCOO}}$  e  $\nu_{\text{simCOO}}$  em  $1603$  e  $1416\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta = 187\text{ cm}^{-1}$ ), não sendo observado o desdobramento das bandas como no caso para os espectros IV. O valor de  $\Delta$  calculado para o espectro do ligante é de  $210\text{ cm}^{-1}$ , apresentando também uma diferença não muito notável. Concordando com as proposições feitas na análise IV, as bandas atribuídas à respiração do anel ( $1006\text{ cm}^{-1}$  para o Eu(iso);  $1005\text{ cm}^{-1}$  para o sal) e ao modo  $\nu_{\text{CC/CN}}$  ( $1436$  e  $1549\text{ cm}^{-1}$  para o Eu(iso);  $1436$  e  $1551\text{ cm}^{-1}$  para o sal), não apresentam deslocamentos consideráveis com relação aos mesmos modos no espectro do sal.

A curva TG do complexo Eu(iso) é apresentada na Figura 45. Os valores de perda de massa calculados e observados são dispostos na Tabela 23.

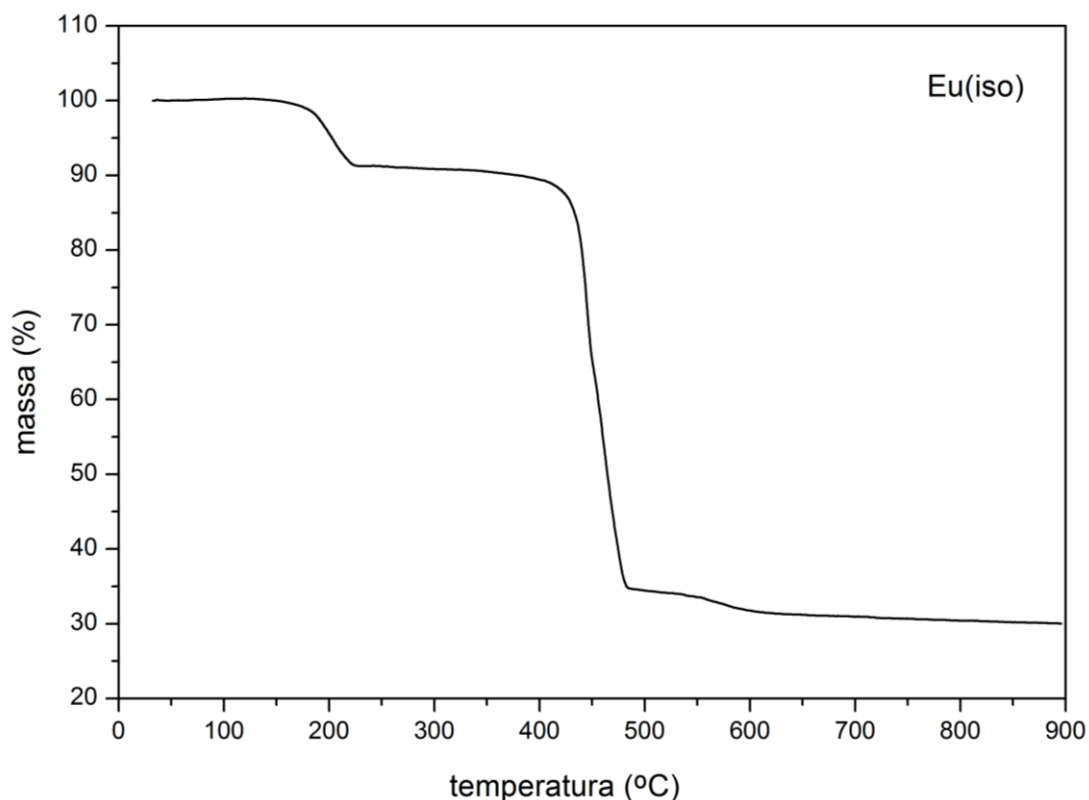


Figura 45. Curva TG para o complexo Eu(iso).

Tabela 23. Atribuições para a curva TG do complexo Eu(iso).

Faixa de Temperatura	Eu(iso)		Evento
	Cal (%)	Obs (%)	
130-250 °C	6,49	8,74	Liberação de 2 mols de H <sub>2</sub> O
350-650 °C	66,09	60,07	Termodecomposição de 3 mols de iso
Acima de 650 °C	31,74	31,19	Resíduo 1/2 mol de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

A termodecomposição do complexo Eu(iso) ocorre em duas etapas com patamares bem definidos. A primeira perda, na região de 130-250 °C foi calculada como a saída de 2 mols equivalentes de água, seguida de uma queda acentuada (350-650 °C) atribuída como a termodecomposição de 3 mols equivalentes do ligante iso e concordando com o resíduo final de meio mol equivalente de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Os resultados da análise elementar, CHN, para o complexo Eu(iso) são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24. Análise elementar CHN para o complexo Eu(iso).

<b>C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>Eu</b>			
	%C	%H	%N
<b>Experimental</b>	39,35	2,37	7,44
<b>Calculado</b>	39,00	2,91	7,58
<b>Desvio Relativo %</b>	0,89	22,78	1,88

A fórmula molecular proposta para o complexo de acordo com a análise das caracterizações é Eu(iso)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.

Através da difração de raios X por monocristal foi possível determinar a estrutura do complexo Eu(iso). Os parâmetros cristalográficos e os dados do refinamento da estrutura são apresentados na Tabela 25.

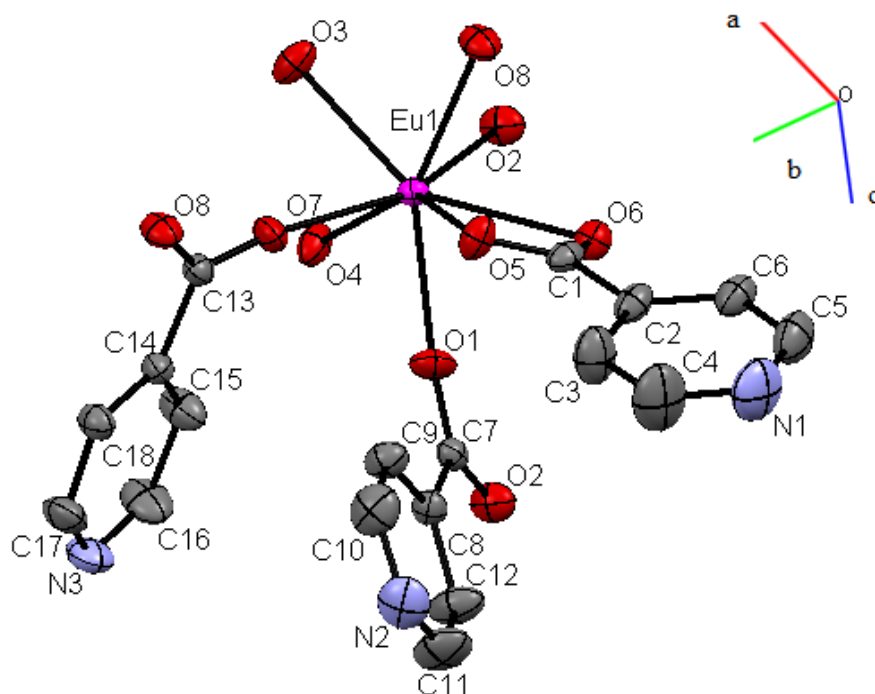
Tabela 25. Parâmetros cristalográficos e dados do refinamento para o complexo Eu(iso).

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>Eu</b>	<b>V / Å<sup>3</sup></b>	<b>1931,88(6)</b>
<b>Peso Molecular / g mol<sup>-1</sup></b>	554,23	<b>Z</b>	4
<b>Sistema Cristalino</b>	Monoclínico	<b>Dcalc / g cm<sup>-3</sup></b>	1,906
<b>Grupo Espacial</b>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<b>Reflexões Medidas/únicas</b>	91518/ 5247
<b>a / Å</b>	9,4767(2)	<b>Refl. Observ. [F<sub>o</sub><sup>2</sup>&gt;4σ(F<sub>o</sub><sup>2</sup>)]</b>	4287
<b>b / Å</b>	18,9664(3)	<b>N° Parâmetros ref.</b>	288
<b>c / Å</b>	10,7571(2)	<b>R [F<sub>o</sub>&gt;4σ(F<sub>o</sub>)]</b>	0,0271
<b>α / ° e γ / °</b>	90,00	<b>wR [F<sub>o</sub><sup>2</sup>&gt;4σ(F<sub>o</sub><sup>2</sup>)]</b>	0,0502
<b>β / °</b>	92,322(2)	<b>S</b>	1,060

Na Figura 46 é apresentado o diagrama ORTEP para o complexo. A elucidação da estrutura do complexo revelou um polímero de coordenação 1D, com fórmula empírica Eu(iso)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. O átomo de európio está coordenado a oito átomos de oxigênio, provenientes de duas moléculas de água (O3 e O4) e três ligantes carboxilatos diferentes: um atuando de modo quelato e os outros quatro de modo monodentado, que estão em ponte com outros sítios de Eu<sup>+3</sup>. Como indicado pelas técnicas vibracionais, o átomo de nitrogênio piridínico não está coordenado, e assim como esperado pelo resultado da técnica de absorção atômica, o complexo não



apresenta átomos de cobre em sua estrutura. A pesquisa do referido polímero na literatura científica, mostrou que a estrutura do mesmo não é inédita.<sup>73</sup>



**Figura 46. Diagrama ORTEP para o complexo Eu(iso), com os átomos de hidrogênio omitidos.**

O sítio metálico apresenta uma geometria antiprisma quadrática distorcida, como pode ser observado na Figura 47, sendo uma das faces formada pelos átomos O1, O4, O2 e O6 e a outra face pelos átomos O3, O5, O7 e O8. As distâncias Eu – O, apresentadas na Tabela 26, estão entre 2,339-2590 Å. Sendo as maiores distâncias referentes aos átomos de oxigênio do iso que está coordenado de modo quelato, O6 e O5. Essas distâncias maiores podem explicar a suposta sobreposição e pequeno desdobramento da banda no espectro de IV do modo  $\nu_{\text{simCOO}}$ , considerando-as como as mais fracas interações e o caráter iônico das ligações dos íons lantanídicos.

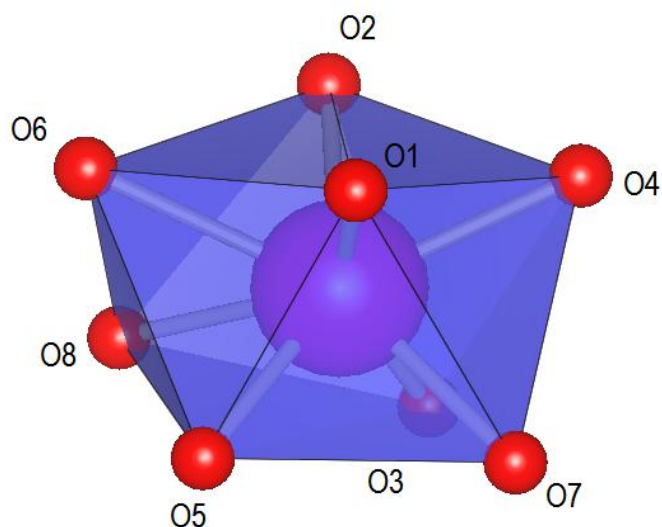


Figura 47. Poliedro para a geometria antiprismática quadrada distorcida da esfera de coordenação do  $\text{Eu}^{+3}$ .

Tabela 26. Distâncias de ligações da esfera de coordenação do  $\text{Eu}^{+3}$ .

Ligação	Distância (Å)
Eu1 – O1	2,365(2)
Eu1 – O2	2,355(2)
Eu1 – O3	2,439(2)
Eu1 – O4	2,449(2)
Eu1 – O5	2,458(2)
Eu1 – O6	2,590(2)
Eu1 – O7	2,339(2)
Eu1 – O8	2,398(2)

O polímero estende-se ao longo do eixo cristalográfico  $a$ , em forma de zig-zag, através da coordenação dos ligantes iso em ponte entre dois sítios metálicos. Cada íon  $\text{Eu}^{+3}$  é interligado a outros dois sítios metálicos pelos quatro ligantes coordenados em ponte, como mostrado na Figura 48, formando cadeias paralelas. Interessantemente, os ligantes em ponte são cristalograficamente diferentes, dependendo de quais átomos de oxigênio atuam na coordenação, fazendo com que existam duas distâncias diferentes entre os sítios de Eu1, 4,760 Å (ponte formada por O7 e O8) e 4,931 Å (ponte formada por O1 e O2) Figura 49.

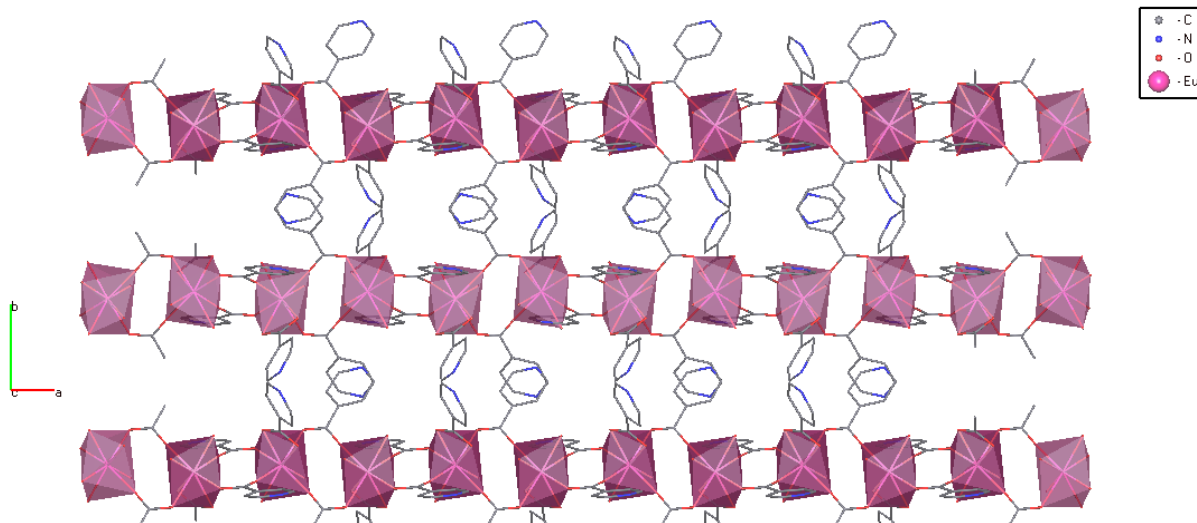


Figura 48. Cadeias poliméricas 1D na estrutura do complexo Eu(iso).

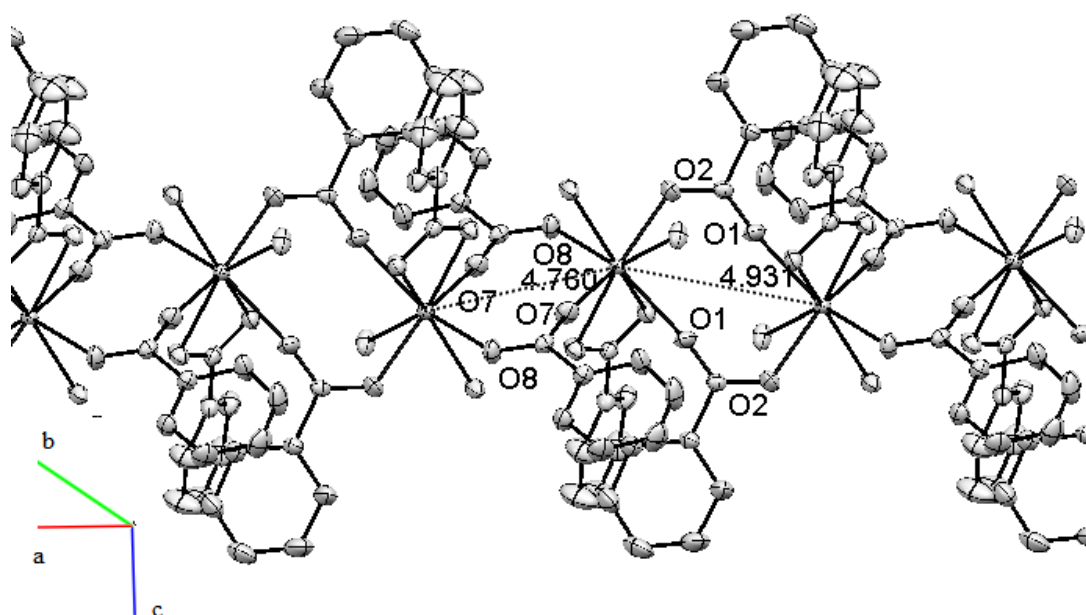


Figura 49. Distâncias entre os sítios de Eu.

Ligações de hidrogênio de média intensidade envolvendo os átomos de nitrogênio piridínicos e os de oxigênio das moléculas de água coordenadas (O3 e O4), apresentadas na Tabela 27, são responsáveis pela extensão do arranjo supramolecular tridimensionalmente ao longo do plano cristalográfico *bc*. (Figura 50).

Tabela 27. Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio do complexo Eu(iso).

D – H...A	d(D – H) / Å	d(H...A) / Å	d(D...A) / Å	$\angle(D – H...A) / ^\circ$
O3 – H3B...N2	0,85(4)	1,96(4)	2,805(4)	177(4)
O4 – H4A...N3	0,78(4)	2,01(4)	2,796(4)	175(3)

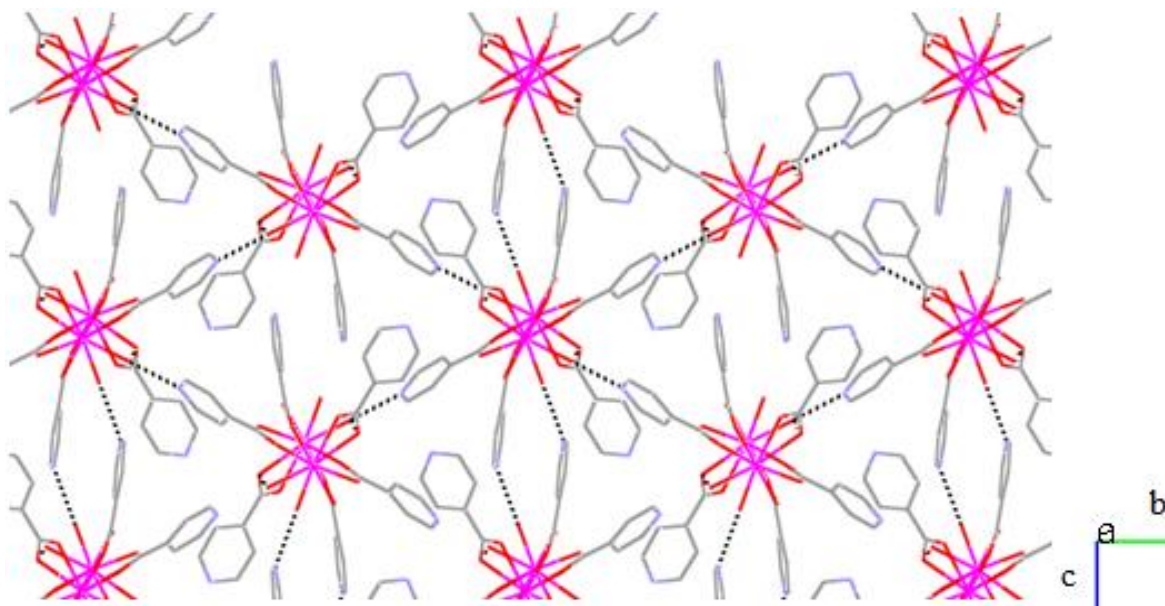


Figura 50. Ligações de hidrogênio ao longo do plano cristalográfico *bc* na estrutura do complexo Eu(iso).

Os espectros de excitação e emissão para o complexo Eu(iso) são apresentados na Figura 51.

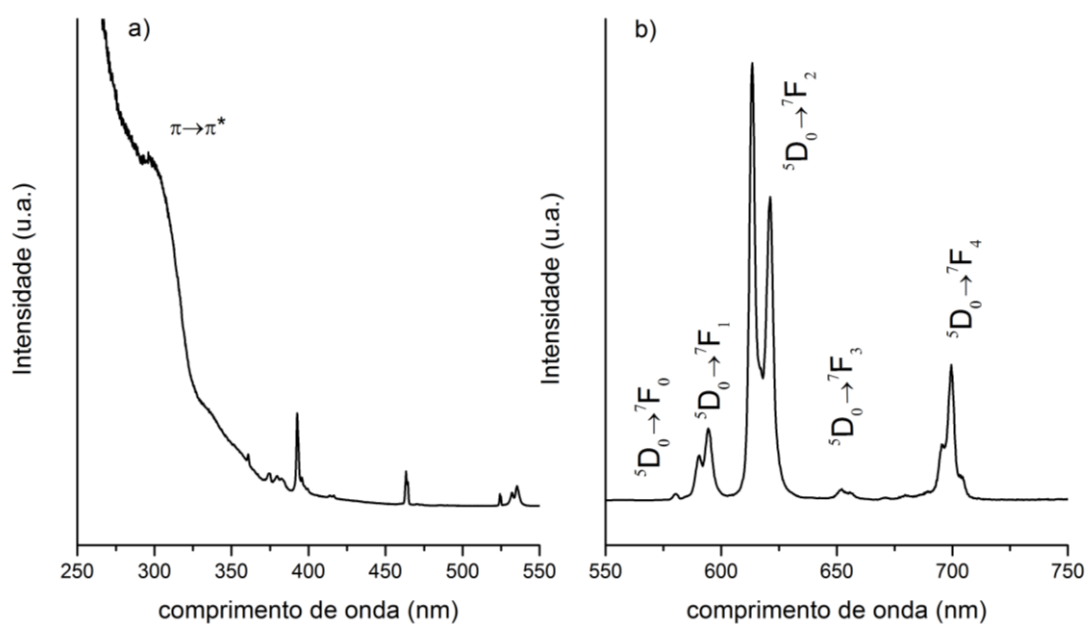


Figura 51. Espectros de luminescência para o complexo Eu(iso): a) excitação ( $\lambda_{\text{emi}}=612 \text{ nm}$ ) e b) emissão ( $\lambda_{\text{exc}}=300 \text{ nm}$ ).

O espectro de excitação foi obtido monitorando-se a transição hipersensitiva  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  em 613 nm. O espectro apresenta uma banda larga de alta intensidade na região de 280-350 nm, atribuída à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante iso, com máximo observado em 300 nm. As demais bandas de menor intensidade são atribuídas às transições  $f-f$ , do nível  ${}^7F_0$  (estado fundamental) e  ${}^7F_1$ , para níveis de maior energia. A intensidade da banda referente à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  mostra que a sensibilização no comprimento de onda de absorção do ligante é mais eficiente que a excitação direta nos níveis de absorção do íon  $\text{Eu}^{+3}$ .

O espectro de emissão do  $\text{Eu}(\text{iso})$ , Figura 51 b, com excitação nos comprimentos de onda de máxima absorção da banda da transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ , apresenta as transições típicas para o íon  $\text{Eu}^{+3}$  na região do vermelho, Tabela 28, que são atribuídas às transições do primeiro estado excitado  ${}^5D_0$ , para o  ${}^7F_J$  ( $J = 0 - 4$ ).

**Tabela 28. Atribuições das transições observadas para o complexo  $\text{Eu}(\text{iso})$ .**

<b>Eu(iso)</b>	
<b>Transição</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	580
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	590,594
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	614,621
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	652
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	699

Apenas uma banda da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  aparece em 580 nm, indicando somente um sítio de  $\text{Eu}(\text{III})$  com baixa simetria que está em acordo com a alta intensidade da banda de emissão  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  com relação à  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , com  $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1) = 6,13$ . Para uma geometria ideal  $D_{4d}$ , de um antiprisma quadrado, a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  não seria observada, porém a existência de 2 ligantes distintos com diferentes modos de coordenação e conseqüentemente diferentes distâncias e ângulos de ligações fazem com que haja a quebra da simetria e a distorção no ambiente de coordenação do lantanídeo.

O diagrama de cromaticidade CIE<sup>67</sup> para o espectro de emissão do complexo, Figura 52, apresenta as coordenadas  $x = 0,683$ ;  $y = 0,308$  localizadas no vermelho e próxima a borda, caracterizando uma cor pura.

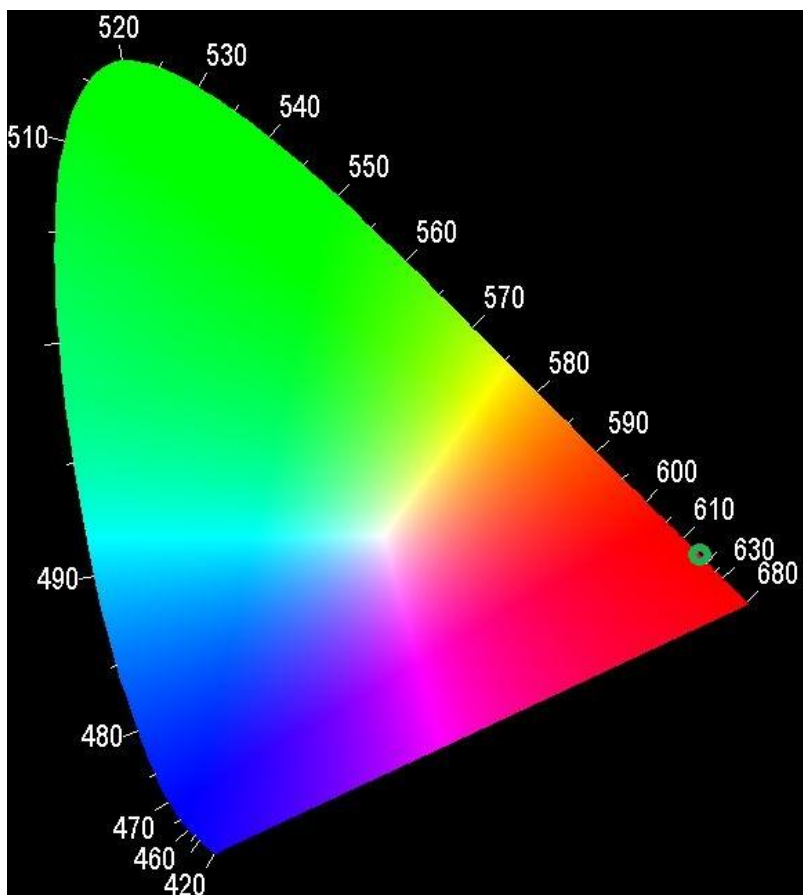


Figura 52. Diagrama CIE para o complexo Eu(iso).

# Capítulo 4

## *Conclusões*

## 4.1 Conclusões

As presenças dos metais do bloco *d*, com exceção do complexo intitulado Eu(iso) que não apresenta cobre em sua estrutura, foi determinada por absorção atômica de chama e a presença dos metais do bloco *f*, com exceção para o complexo Co(3,5-pdc), é indicada pelas medidas de luminescência. Os demais resultados obtidos por outras técnicas, associados com os resultados de absorção atômica e luminescência, tornaram possível as propostas da fórmula molecular e o modo de coordenação dos ligantes piridino-carboxílicos.

O valor de  $\Delta$  para os espectros vibracionais sugerem como os grupos  $\text{COO}^-$  dos ligantes piridino-carboxilatos estão coordenados, assim como a análise das bandas atribuídas à respiração do anel e ao modo  $\nu_{\text{CC/CN}}$  deram indícios com relação à coordenação do átomo de nitrogênio piridínico. As transições observadas no espectro de emissão fornecem informações a respeito do ambiente de coordenação do íon Eu(III).

Com exceção dos complexos Co(3,5-pdc) e Eu(iso) que tiveram a elucidação mais completa de suas estruturas, para os complexos heterobimetálicos não foi possível a realização da análise de difração de raios X por monocristal, pois os mesmos se apresentaram na forma de pó. Nesses casos as análises térmicas e elementares mostraram-se indispensáveis para a proposta de suas respectivas fórmulas moleculares.

A análise estrutural do complexo Co(3,5-pdc), revela a ausência do íon  $\text{Sm}^{+3}$  no complexo e apresenta uma molécula do solvente dmsu na rede. Os resultados mostraram a não coordenação dos grupos carboxilatos do ligante 3,5-pdc com o átomo de Co que apresenta-se em uma geometria octaédrica distorcida. Nesse composto, as ligações de hidrogênio são as principais responsáveis pela extensão tridimensional do arranjo supramolecular. Foi elucidada também a estrutura do polímero de coordenação 1D Eu(iso), que não apresenta o íon metálico do bloco *d*,  $\text{Cu}^{+2}$ . O íon  $\text{Eu}^{+3}$  adota uma geometria antiprisma quadrática distorcida, com os ligantes iso em ponte sendo os responsáveis pela cadeia polimérica unidimensional. Ligações de hidrogênio estendem a rede supramolecular tridimensionalmente.



Os espectros de excitação dos complexos com íons lantanídeos foram coerentes com a análise prévia realizada para os ligantes orgânicos por espectroscopia eletrônica, apresentando pequenos deslocamentos batocrômicos. Os comprimentos de ondas utilizados para excitação, salvo o complexo EuCu(2,6-pdc), foram os de máxima absorção da banda larga e intensa dos espectros de emissão referentes às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  dos ligantes. A alta intensidade desta banda mostra a eficiência da excitação no ligante e a transferência de energia para níveis excitados dos íons  $\text{Ln}^{+3}$ . Os espectros de emissão dos complexos apresentam as transições típicas para os íons  $\text{Sm}^{+3}$  e  $\text{Eu}^{+3}$ , com emissões puras nas regiões do espectro visível, alaranjado e vermelho, respectivamente, como apresentados pelas coordenadas do diagramas de cromaticidade. O estudo das intensidades das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  e da razão  $I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)/I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$ , indicam baixa simetria para o ambiente de coordenação para os complexos com  $\text{Eu}^{+3}$ , sendo que a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ , adicionalmente sugere que exista apenas um sítio de  $\text{Eu}^{+3}$  em cada um dos complexos. Essa suposição é reforçada pelo comportamento monoexponencial das curvas de decaimento dos tempos de vida para os complexos com o ligante 3,5-pdc e 2,5-pdc.

Neste trabalho foram descritas as sínteses e caracterizações de oito complexos com os ligantes: piridino-3,5-carboxilato; piridino-2,5-carboxilato; piridino-2,6-carboxilato e isonicotinato, sendo apenas a estrutura de um deles já relatada na literatura. Através da técnica de difração de raios X por monocristal foi possível elucidar a estrutura do complexo inédito  $[\text{Co}(3,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{dmso}$ . Para outros dois complexos com o ligante 3,5-pdc caracterizações levaram a crer que sejam isoestruturais, com fórmulas moleculares  $\text{Eu}_2\text{Co}(3,5\text{-pdc})_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_9\text{dmf}$  e  $\text{Eu}_2\text{Cu}(3,5\text{-pdc})_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_9\text{dmf}$ . As análises indicam que os três complexos com o ligante 2,5-pdc, também sejam isoestruturais com as fórmulas moleculares  $\text{Sm}_2\text{Cu}(2,5\text{-pdc})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmf})_{0,5}$ ,  $\text{Eu}_2\text{Co}(2,5\text{-pdc})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmf})_{0,5}$  e  $\text{Eu}_2\text{Cu}(2,5\text{-pdc})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmf})_{0,5}$ . Foi também descrito o complexo com o ligante 2,6-pdc, de fórmula  $\text{Eu}_2\text{Cu}(2,6\text{-pdc})_4(\text{H}_2\text{O})_{12}$  e o polímero de coordenação 1D, já relatado  $[\text{Eu}(\text{iso})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$ . Sete complexos contêm o íon lantanídeo e dentre esses, segundo a análise das caracterizações realizadas, seis parecem ser heterobimetálicos. Apresentando sensibilização eficiente da luminescência dos íons  $\text{Ln}^{+3}$  com emissões consideravelmente puras.

# Referências

1. Sakamoto, M.; Manseki, K.; Okawa, H. *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, 219-221, 379–414.
2. Seminara, A.; Giuffrida, S.; Musumeci, A.; Fragala, I. *Inorganica Chimica Acta*, **1984**, 95, 201–205.
3. Condorelli, G.; Fragalà, I.; Giuffrida, S.; Cassol, A. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1975**, 412, 251–257.
4. Sakamoto, M.; Nishida, Y. *Polyhedron* **1995**, 14, 2505–2509.
5. Aronica, C.; Pilet, G.; Chastanet, G.; Wernsdorfer, W.; Jacquot, J.-F.; Luneau, D. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2006**, 45, 4659–62.
6. Prasad, T. K.; Rajasekharan, M. V; Costes, J.-P. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2007**, 46, 2851–4.
7. Ward, M. D. *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, 251, 1663–1677.
8. Chi, Y.-X.; Niu, S.-Y.; Jin, J. *Inorganica Chimica Acta* **2009**, 362, 3821–3828.
9. Bo, Q.-B.; Sun, Z.-X.; Forsling, W. *CrystEngComm* **2008**, 10, 232.
10. Chen, B.; Wang, L.; Xiao, Y.; Fronczek, F. R.; Xue, M.; Cui, Y.; Qian, G. *Angewandte Chemie* **2009**, 121, 508–511.
11. Bünzli, J.-C. G.; Eliseeva, S. V. *Journal of Rare Earths* **2010**, 28, 824–842.
12. Zhao, X.-Q.; Zhao, B.; Ma, Y.; Shi, W.; Cheng, P.; Jiang, Z.-H.; Liao, D.-Z.; Yan, S.-P. *Inorganic chemistry* **2007**, 46, 5832–4.
13. Brunet, E.; Juanes, O.; Rodriguez-Ubis, J. C. *Current Chemical Biology* **2007**, 1, 11–39.
14. Huang, Y.; Wu, B.; Yuan, D.; Xu, Y.; Jiang, F.; Hong, M. *Inorganic chemistry* **2007**, 46, 1171–6.
15. Manna, S. C.; Konar, S.; Zangrando, E.; Ribas, J.; Ray Chaudhuri, N. *Polyhedron* **2007**, 26, 2507–2516.
16. Peng, G.; Qiu, Y.-C.; Liu, Z.-H.; Liu, B.; Deng, H. *Crystal Growth & Design* **2010**, 10, 114–121.
17. Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, **2006**.
18. Pearson, R. G. *Journal of the American Chemical Society* **1963**, 85, 3533–3539.
19. Wang, N.; Yue, S.; Liu, Y.; Yang, H.; Wu, H. *Crystal Growth & Design* **2009**, 9, 1–4.
20. Prasad, T. K.; Rajasekharan, M. V *Inorganic chemistry* **2009**, 48, 11543–50.
21. Yi, J.; Fu, Z.; Liao, S. *Journal of Coordination Chemistry* **2009**, 62, 2290–2298.

22. Kong, X.-J.; Ren, Y.-P.; Chen, W.-X.; Long, L.-S.; Zheng, Z.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2008**, *47*, 2398–401.
23. Batten, S. R.; Neville, S. M.; Turner, D. R. *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, **2009**.
24. Martins, T. S.; Isolani, C. P. *Química Nova* **2005**, *28*, 111–117.
25. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter., R. L. *Inorganic Chemistry - Principles of Structure & Reactivity*, 4th ed.; Harper Collins: New York, USA, **1993**.
26. Spangler, C. M.; Spangler, C.; Schäerling, M. *Annals of the New York Academy of Sciences* **2008**, *1130*, 138–48.
27. Duerkop, A.; Aleksandrova, D.; Scripinets, Y.; Yegorova, A.; Vityukova, E. *Annals of the New York Academy of Sciences* **2008**, *1130*, 172–8.
28. Bunzli, J.; Comby, S.; Chauvin, A.; Vandevyver, C. *Journal of Rare Earths* **2007**, *25*, 257–274.
29. Bunzli, J.-C. G.; Piguet, C. *Chemical Society reviews* **2005**, *34*, 1048–77.
30. Elbanowski, M.; Mąkowska, B. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1996**, *99*, 85–92.
31. Bünzli, J.-C. G.; Chauvin, A.-S.; Vandevyver, C. D. B.; Bo, S.; Comby, S. *Annals of the New York Academy of Sciences* **2008**, *1130*, 97–105.
32. Patsenker, L.; Tatars, A.; Kolosova, O.; Obukhova, O.; Povrozin, Y.; Fedyunyayeva, I.; Yermolenko, I.; Terpetschnig, E. *Annals of the New York Academy of Sciences* **2008**, *1130*, 179–87.
33. Richardson, F. S. *Chemical Reviews* **1982**, *82*, 541–552.
34. Bunzli, J.-C. G. *Accounts of chemical research* **2006**, *39*, 53–61.
35. Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T. *Chemical Society reviews* **2009**, *38*, 1330–52.
36. Mou, J.-X.; Zeng, R.-H.; Qiu, Y.-C.; Zhang, W.-G.; Deng, H.; Zeller, M. *Inorganic Chemistry Communications* **2008**, *11*, 1347–1351.
37. Serre, C.; Millange, F.; Thouvenot, C.; Gardant, N.; Pelle, F.; Ferey, G. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *4*, 1540–1543.
38. Kai, J. Desenvolvimento de sistemas luminescentes à base dos polímeros PHB e PMMA dopados com complexos de terras raras, Universidade de São Paulo, **2009**.
39. Moore, E. G.; Samuel, A. P. S.; Raymond, K. N. *Accounts of chemical research* **2009**, *42*, 542–52.
40. Gaft, M.; Reisfeld, R.; Panczer, G. *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*; 1<sup>a</sup> ed.; Springer: New York, USA, **2005**.

41. Souza, E. R. Síntese de complexos benzenotricarboxilatos de terras raras e estudo de suas propriedades fotoluminescentes, Universidade de São Paulo, **2008**.
42. Wang, N.; Yue, S.; Wu, H.; Li, Z.; Li, X.; Liu, Y. *Inorganica Chimica Acta* **2010**, *363*, 1008–1012.
43. Ghosh, S. K.; Bharadwaj, P. K. *Inorganic chemistry* **2003**, *42*, 8250–4.
44. Brouca-Cabarrecq, C.; Trombe, J. C. *Journal of Chemical Crystallography* **2009**, *39*, 786–798.
45. Ghosh, S. K.; Bharadwaj, P. K. *Inorganic chemistry* **2004**, *43*, 2293–8.
46. Zhu, T.; Ikarashi, K.; Ishigaki, T.; Uematsu, K.; Toda, K.; Okawa, H.; Sato, M. *Inorganica Chimica Acta* **2009**, *362*, 3407–3414.
47. Soares-Santos, P. C. R.; Cunha-Silva, L.; Paz, F. A. A.; Ferreira, R. A. S.; Rocha, J.; Trindade, T.; Carlos, L. D.; Nogueira, H. I. S. *Crystal Growth & Design* **2008**, *8*, 2505–2516.
48. Rao, C. N. R.; Natarajan, S.; Vaidhyanathan, R. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2004**, *43*, 1466–96.
49. Yaghi, O. M.; O’Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. *Nature* **2003**, *423*, 705–14.
50. Mori, W.; Takamizawa, S.; Kato, C. N.; Ohmura, T.; Sato, T. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *73*, 31–46.
51. Marinho, M. V.; Yoshida, M. I.; Guedes, K. J.; Krambrock, K.; Bortoluzzi, A. J.; Ho, M.; Maria, S. *Inorganic chemistry* **2004**, *43*, 2400–2403.
52. Qiu, Y.; Liu, H.; Ling, Y.; Deng, H.; Zeng, R.; Zhou, G.; Zeller, M. *Inorganic Chemistry Communications* **2007**, *10*, 1399–1403.
53. Hu, X.; Zeng, Y.-F.; Chen, Z.; Sañudo, E. C.; Liu, F.-C.; Ribas, J.; Bu, X.-H. *Crystal Growth & Design* **2009**, *9*, 421–426.
54. Bai, Y.-Y.; Huang, Y.; Yan, B.; Song, Y.-S.; Weng, L.-H. *Inorganic Chemistry Communications* **2008**, *11*, 1030–1032.
55. Zhao, B.; Cheng, P.; Chen, X.; Cheng, C.; Shi, W.; Liao, D.; Yan, S.; Jiang, Z. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 3012–3.
56. Andruh, M.; Costes, J.-P.; Diaz, C.; Gao, S. *Inorganic chemistry* **2009**, *48*, 3342–59.
57. Lin, X.-M.; Ying, Y.; Chen, L.; Fang, H.-C.; Zhou, Z.-Y.; Zhan, Q.-G.; Cai, Y.-P. *Inorganic Chemistry Communications* **2009**, *12*, 316–320.
58. Mahata, P.; Ramya, K. V; Natarajan, S. *Inorganic chemistry* **2009**, *48*, 4942–51.
59. Wang, Y.; Fang, M.; Li, Y.; Liang, J.; Shi, W.; Chen, J.; Cheng, P. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 8166–8170.

60. Deacon, G. *Coordination Chemistry Reviews* **1980**, 33, 227–250.
61. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; 5<sup>a</sup> ed.; Wiley & Sons: New York, 1997.: New York, USA, **1997**.
62. CrysAlis Pro, Oxford Diffraction Ltd. Version 1.171.33.55. New York. 2010.
63. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallographica Section A* , **2008**, A64, 112–22.
64. Fernandes, N. S. Preparação e estudo termoanalítico dos 4 - clorobenzalpiruvatos de lantanídeos (III) e de Ítrio (III) no estado sólido, UNESP, **2001**, p. 97.
65. Marques, L. F.; Dos Santos, M. V.; Ribeiro, S. J. L.; Castellano, E. E.; Machado, F. C. *Polyhedron* **2012**, 38, 149–156.
66. Liang, L.; Peng, G.; Ma, L.; Sun, L.; Deng, H.; Li, H.; Li, W. *Crystal Growth & Design* **2012**, 1151–1158.
67. Santa-Cruz, P. A.; Teles, F. S. Spectra Lux Software v.2.0 Ponto Quântico Nanodispositivos **2003**.
68. Mayo, D. W.; Miller, F. A.; Hannah., R. W. *Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra.*; John Wiley & Sons, Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, **2004**; p. 567.
69. Marinho, M. V.; Visentin, L. D. C.; De Souza, M. C.; Diniz, R.; Krambrock, K.; Yoshida, M. I.; Machado, F. C. *Polyhedron* **2010**, 29, 2657–2666.
70. Wang, C.-G.; Xing, Y.-H.; Li, Z.-P.; Li, J.; Zeng, X.-Q.; Ge, M.-F.; Niu, S.-Y. *Crystal Growth & Design* **2009**, 9, 1525–1530.
71. Puntus, L.; Zolin, V.; Kudryashova, V. *Journal of Alloys and Compounds* **2004**, 374, 330–334.
72. Zolin, V. *Journal of Alloys and Compounds* **2004**, 380, 279–284.
73. Zeng, X.; Xu, Y.; Xiong, R.-G.; Zhang, L.-J. *Acta Crystallographica Section C* **2000**, 3, 325–326.

## **ANEXO 1**

### **Comunicação científica apresentada em congresso**

Botezine, N. P.; Bernardes, V. H. F.; Diniz, R.; Machado, F. C.; "Síntese e estrutura cristalina de um complexo de Co(II) contendo o ânion 3,5-piridinodicarboxilato.", Pôster na 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2012.

### **Trabalho selecionado para apresentação oral em congresso**

Bernardes, V.H.F.; Botezine, N.P.; Marques, L. F.; Diniz,R.; Machado, F.C.; "Luminescence studies of two 3d-4f heterometallic complexes with pyridine-2,5-dicarboxylate anion.", XVI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry – XVI BMIC e III Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry – III LABIC, Florianópolis, 2012.

### **Artigo científico em preparação**

Bernardes, V. H. F.; Botezine, N. P.; Santiago, G.O.; Machado, F. C.; Diniz, R.; "Synthesis and Structure of Two Novel Complexes Based on Pyridinedicarboxylate"