



Universidade Estadual Paulista – UNESP



INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

**OBTENÇÃO DE ESPÉCIES MOLECULARES E
SUPRAMOLECULARES A PARTIR DE REAÇÕES DE AUTO-
MONTAGEM ENTRE ÍONS LANTANÍDEOS E MOLÉCULAS
ORGÂNICAS MULTITÓPICAS**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aluno: Marcelo Galindo Lahoud

Orientadora: Prof. Dra. Regina Célia Galvão Frem

Co-Orientadora: Prof. Dra. Marian Rosaly Davolos

Araraquara

2012

Marcelo Galindo Lahoud

**OBTENÇÃO DE ESPÉCIES MOLECULARES E SUPRAMOLECULARES A PARTIR
DE REAÇÕES DE AUTO-MONTAGEM ENTRE ÍONS LANTANÍDEOS E
MOLÉCULAS ORGÂNICAS MULTITÓPICAS**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química
de Araraquara da Universidade Estadual Paulista
como parte dos requisitos para a obtenção do
título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof. Dra. Regina Célia Galvão Frem

Co-Orientadora: Prof. Dra. Marian Rosaly Davolos

Araraquara

2012

FICHA CATALOGRÁFICA

L184o	<p>Lahoud, Marcelo Galindo</p> <p>Obtenção de espécies moleculares e supramoleculares a partir de reações de auto-montagem entre íons lantanídeos e moléculas orgânicas multitópicas / Marcelo Galindo Lahoud. – Araraquara : [s.n], 2012 92 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Regina Célia Galvão Frem Coorientador: Marian Rosaly Davolos</p> <p>1. Química inorgânica. 2. Luminescência. 3. Lantanídeos. 4. Dicarboxilatos. I. Título.</p>
-------	---

MARCELO GALINDO LAHOUD

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 22 de junho de 2012.

BANCA EXAMINADORA



Profª Drª Regina Célia Galvão Frem Di Nardo
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito
Instituto de Química – USP, São Paulo



Profª Drª Flávia Cavalieri Machado
Instituto de Ciências Exatas – UFJF, Juiz de Fora - MG

DADOS CURRICULARES

Dados Pessoais

Data de nascimento: 20/03/1987.

Nacionalidade: brasileira.

Naturalidade: Mundo Novo – MS.

Filiação:

Marcelino Lahoud.

Ana Claudia Galindo Lahoud.

Endereço:

Rua Arthur Bugni, 219. Jardim Vitória, Araraquara – SP. CEP: 14800-075.

Telefone: (16) 3397-3087 e (16) 8213-8495.

E-mail: Marcelo_lahoud@hotmail.com

Formação Acadêmica

Graduação: Bacharel em Química.

Instituição: Universidade Estadual do Oeste Paraná, UNIOESTE, Toledo, Brasil.

Conclusão: Dez/2009.

Trabalhos em Congressos e Outros Eventos

- Apresentação do trabalho intitulado: *“Síntese, caracterização e estudo das propriedades luminescentes de MOFs de európio(III) com dicarboxilatos”* apresentado na forma de pôster durante o 18º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química-IPWS em São José do Rio Preto - SP, 6 a 8 de novembro de 2011.

- Apresentação do trabalho intitulado: *“Síntese, caracterização estrutural e estudo das propriedades luminescentes de um complexo binuclear de európio(III)”* apresentado na forma de pôster na 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química em Águas de Lindóia – SP, em 28 a 31 de maio de 2012.

- Apresentação do trabalho intitulado: *“Síntese, caracterização e estudo das propriedades luminescentes de complexos binucleares de disprósio(III) com dicarboxilatos”* apresentado na forma de pôster no 5º Encontro Nacional Sobre Terras Raras em João Pessoa – PB, em 10 a 13 de abril de 2012.

- Redação do resumo intitulado: *“Green luminescence of a new terbium(III) binuclear complex.”* que será apresentado na 40ª International Conference on Coordination Chemistry em Valência – Espanha, em 9 a 13 de setembro de 2012.

Bolsas

Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica.

Agência de Fomento: PICO/Unioeste/PRPPG.

Instituição: Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

Início: agosto/2007.

Término: julho/2009.

Agência de Fomento: PIBIC/CNPq.

Instituição: Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

Início: agosto/2009.

Término: dezembro/2009.

Agência de Fomento: CNPq

Instituição: Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho.

Início: agosto/2010.

Término: julho/2012.

Dedico aos meus pais, Marcelino Lahoud e
Ana Claudia Galindo Lahoud e
ao meu irmão Marcos Herinque Lahoud
Pelo apoio incondicional e incentivo constante.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer inicialmente a força que nos coordena denominada por muitos como deus.

Em seguida aos meus pais e meu irmão por ter me dado um amor incondicional e toda a estrutura necessária para que eu pode-se correr atrás dos meus sonhos e objetivos.

Agradeço também às minhas avós por terem sido as pessoas que são e terem construído nossas famílias, tendo isso refletido significativamente em meu caráter.

Aos meus tios, tias, primos e primas por ter me ajudado de formas diferentes.

À minha Orientadora Prof. Regina Frem por ter me aceitado, ensinado, acreditado no trabalho, inspirado e pela paciência com meus defeitos!!

À minha Co-orientadora Prof. Marian Davolos por ter paciência comigo, pelos ensinamentos (científicos e humanos) e pelas horas de conversas agradáveis.

Aos Colegas de laboratório que se tornaram grandes amigos como Chico (corpo loko), Juninho (Porpeta), Patricia (Anjo do lab.), Elaine, Rodrigo (Batman), Antonio (Tonim), Silmar (Robin), Sahra, Cris, Gislaine, Noelle, Ana Paula, Fellipe, Carol, Daniel (Homer), Aline e Victor.

À nossa querida Irene e ao Serginho pela ajuda no laboratório.

Ao meu grande Parceiro Lippy pela enorme ajuda.

Aos meus grandes amigos da Rep. Arapuça os quais convivo diariamente Caio (bengala), Leandro (Carneirinho) e Gabriel (precioso) e os muitos maluco que

passaram nessa casa de repousomuito obrigado pelas festas e histórias que terei para contar pela vida inteira.

À minha grande amiga Andressa Somensi pela amizade que vem desde a graduação.

E a todos os amigos de Araraquara Aruana, Mari, Paula, Amanda, Vorpa, Robson, Muringa, Vanessa, Ju, Doni, Michele, Luizinho e a todos mais que não me vem a cabeça agora.

Aos órgãos financiadores como CNPq e Fapesp.

Meu sincero muito obrigado!!!

“O tempo foi a forma que Deus criou para que todas as coisas boas não acontecessem
ao mesmo tempo”

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese e caracterização espectroscópica, estrutural, morfológica e térmica de cinco novos complexos mistos de terras raras contendo os ligantes succinato e 3,5-dicarbóxi-pirazolato. O foco central foi investigar a interação entre alguns íons de terras raras e esses ligantes dicarboxilatos, com ênfase nas propriedades luminescentes e suas relações com a estrutura dos complexos obtidos. A difração de raios X de monocristal revelou que os compostos são isoestruturais, constituídos de unidades binucleares discretas, de fórmula geral $[TR_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$ (TR = Eu, Gd, Tb, Dy e Y). Essas unidades crescem tridimensionalmente por meio de ligações de hidrogênio. Investigação espectroscópica dos complexos de Gd^{3+} e Y^{3+} mostraram que o nível tripleto dos ligantes está acima do nível emissor dos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} , o que possibilitou a ocorrência de efeito antena nesses sistemas. Sendo assim, emissões nas regiões do vermelho, verde e próxima ao branco foram observadas, respectivamente. As medidas de susceptibilidade magnética, realizadas sob a coordenação do Prof. Dr. Rafael Sá de Freitas do IF/USP de São Paulo, mostraram que o complexo de Y^{3+} apresentou ser diamagnético à temperatura ambiente. Quanto aos demais compostos da série, estes revelaram ser paramagnetos, com momentos magnéticos compatíveis com o momento dos spins dos íons isolados, o que está de acordo com o fato de serem dímeros isolados, não havendo, portanto, interação entre os spins.

ABSTRACT

This work presents structural, morphological and thermal synthesis and spectroscopic characterization of five new rare earth complexes that contain succinate and 3,5-dicarboxypyrazolate ligands. The main focus was to investigate the interaction between rare earth ions and these dicarboxylate ligands, particularly the luminescence properties and their relation with the structure of the obtained complexes. The single crystal X-ray diffraction revealed that the compounds are isostructural, consisting of binuclear discrete units, their general formula being $[\text{TR}_2(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ (TR = Eu, Tb, Dy, Gd, Y), These units grow three-dimensionally through hydrogen bonds. Spectroscopic investigation of the complexes Gd^{3+} and Y^{3+} showed that the triplet level of the ligands is above the emitting level of the ions Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} , which enabled the occurrence of antenna effect in these systems. Thus, emissions in the red and green regions, as well as the one next to the white one, were observed, respectively. The magnetic susceptibility measurements, performed under the supervision of Professor Rafael Sá de Freitas, from IF/USP São Paulo, showed that the Y^{3+} complex is diamagnetic in room temperature. As to the other compounds of the series, these proved to be paramagnets, with magnetic moments compatible with the time of the spins of the isolated ions. This is consistent with the fact that they are isolated dimers. There is not, therefore, interaction between the spins.

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

LED : *Light-Emitting Diode*

OLED : *Organic Light-Emitting Diode*

ox : oxalato

suc : succinato

dcpz : 3,5-dicarbóxi-pirazolato

Hdcpz : 3,5-dicarbóxi-pirazol

IUPAC : *International Union of Pure and Applied Chemistry*

MOFs : Metal-Organic Frameworks

DRX : Difractometria de Raios X

UV : Ultravioleta

TR : terra rara

IV : Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

MEV : Microscópio eletrônico de varredura

EL : Espectroscopia de Luminescência

IL : intraligante

LMCT : transferência de carga dos ligantes para o metal

CIE : *Comission Internationale L'Eclairage*

TG : Termogravimetria

DTA : Análise Térmica Diferencial

DTG : derivada da TG

Oe : Oersted

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔE : diferença de energia

χ_m : susceptibilidade magnética molar

B : campo aplicado

M : magnetização

ν : estiramento

ν_{as} : estiramento assimétrico

ν_s : estiramento simétrico

$\Delta\tilde{\nu}$: [$\nu_{as}(\text{COO}^-)$ - $\nu_s(\text{COO}^-)$]

λ : comprimento de onda

λ_{exc} : comprimento de onda de excitação

λ_{em} : comprimento de onda de emissão

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 O efeito antena para a sensibilização da luminescência em alguns íons TR; (setas azuis indicam os processos não-radiativos e as vermelhas processos radiativos, ISC = cruzamento intersistema) ³ .	22
Figura 2. Estrutura dos ligantes (esquerda), níveis de energia dos estados tripleto dos ligantes (centro) medidos nos complexos obtidos com o íon Gd ³⁺ e níveis emissores dos íons Tb ³⁺ e Eu ³⁺ (direita) ² .	23
Figura 3. Visão esquemática de “cola supramolecular” . ⁵ .	25
Figura 4. Diagrama ORTEP, mostrando a esfera de coordenação de [Gd(pic) ₃ L] ⁶ .	26
Figura 5. Visualização da rede 2-D do Gd (pic) ₃ L gerada por ligações de hidrogénio intermoleculares [linhas tracejadas] (alguns átomos dos ligantes são omitidos para maior clareza) ⁶ .	27
Figura 6. Diagrama ORTEP do [Eu ₂ (SA) ₄ (phen) ₂ (H ₂ O) ₄](ClO ₄) ₃ (phenH).H ₂ O ⁷ .	27
Figura 7. Empacotamento cristalino do [Eu ₂ (SA) ₄ (phen) ₂ (H ₂ O) ₄](ClO ₄) ₃ (phenH).H ₂ O na direção [010]. Para maior clareza os átomos de hidrogénio, ClO ₄ ⁻ e phen não coordenada são omitidos ⁷ .	28
Figura 8. Unidade assimétrica: (a) [Eu ₂ (suc) ₃ (H ₂ O) ₂] _n ; (b) {[Tb ₂ (suc) ₃ (H ₂ O) ₂].H ₂ O} _n ¹⁰ .	29
Figura 9. Espectros de emissão do [Eu ₂ (suc) ₃ (H ₂ O) ₂] _n (1) e {[Tb ₂ (suc) ₃ (H ₂ O) ₂].H ₂ O} _n (2) ¹⁰ .	30
Figura 10. Ambiente de coordenação do MOF de európio ¹¹ .	30
Figura 11. Vista do empacotamento do MOF de Eu, mostrando os poliedros de coordenação e moléculas de água como hóspedes nas cavidades do material ¹¹ .	31
Figura 12. Modos de coordenação do ligante 3,5-dicarbóxi-pirazol ¹³ .	32
Figura 13. (a) Ambiente de coordenação dos MOFs [Eu ₂ (Hpdc) ₃ (H ₂ O) ₆];	32
Figura 14. Ambiente de coordenação do {[Eu ₂ (Hdcpz) ₃ (H ₂ O) ₃].3H ₂ O} _n ¹² .	33
Figura 15. Espectro de emissão do complexo {[Eu ₂ (Hdcpz) ₃ (H ₂ O) ₃].3H ₂ O} _n com λ de excitação fixado em 315nm ¹² .	34
Figura 16. Espectro de emissão do complexo {[Tb ₂ (Hdcpz) ₃ (H ₂ O) ₃].3H ₂ O} _n com λ excitação fixado em 315nm ¹² .	34
Figura 17. Ambiente de coordenação do {[Tb(Hdcpz)(ox) _{0.5} (H ₂ O) ₂].H ₂ O} ¹⁵ .	35
Figura 18. Estrutura tridimensional ao longo do eixo c (em azul, linhas tracejadas representam ligações de hidrogénio) ¹⁵ .	36
Figura 19. Espectros de excitação e de emissão para os compostos de Tb (a) e Eu (b) ¹⁵ .	36
Figura 20. (a) Unidade assimétrica do MOF {[Eu(Hdcpz)(Ox) _{0.5} (H ₂ O) ₂].H ₂ O} _n ; (b) Visão bidimensional do MOF {[Eu(Hdcpz)(Ox) _{0.5} (H ₂ O) ₂].H ₂ O} _n ⁸ .	37
Figura 21. Vista da estrutura 3D do composto ao longo do eixo a ⁸ .	38
Figura 22. Espectro de emissão (λ _{exc} = 398nm) do {[Eu(Hdcpz)(Ox) _{0.5} (H ₂ O) ₂].H ₂ O} _n ⁸ .	38
Figura 23. Espectros vibracionais dos ligantes succinato de sódio, 3,5-dicarbóxi-pirazolato de sódio e complexo 1 .	49
Figura 24. Espectros de reflectância do complexo 1 (Eu ³⁺), succinato de sódio e dcpzNa ₂ .	51
Figura 25. Diagrama parcial de níveis de energia do Europio (III) .	52

Figura 26. Espectros de reflectância do complexo 2 (Y^{3+}) e de seus precursores.	52
Figura 27. Espectros de reflectância do complexo 3 (Gd^{3+}), succinato de sódio e dcpzNa ₂	53
Figura 28. Espectros de reflectância do complexo 4 (Tb^{3+}), succinato de sódio e dcpzNa ₂	53
Figura 29. Diagrama parcial de níveis de energia do Tértbio (III).	54
Figura 30. Espectros de reflectância do complexo 5 (Dy^{3+}), succinato de sódio e dcpzNa ₂	54
Figura 31. Diagrama parcial de níveis de energia do Disprósio (III).	55
Figura 32. Diagrama ORTEP do complexo $[Eu_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$	58
Figura 33. Modo de coordenação quelante-bidentado do succinato.	58
Figura 34. Alguns modos de coordenação do 3,5-dicarboxipirazolato:	59
Figura 35. Empacotamento cristalino do complexo 1 (Eu^{3+}) no plano ab (as moléculas de água oclusas na rede foram omitidas para facilitar visualização).	60
Figura 36. Estrutura supramolecular tridimensional do complexo 1 (Eu^{3+})	62
Figura 37. Vista do empacotamento cristalino do complexo 1 (Eu^{3+}) no plano cb.	63
Figura 38. Imagem MEV do complexo 1 (Eu^{3+}) na escala de 14,3 μm (a) e 200 μm vezes (b).	64
Figura 39. Curvas TGA, DTG e DTA do $[Eu_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$ (1).	65
Figura 40. Curvas TGA, DTG e DTA do $[Tb_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$ (4).	66
Figura 41. Espectro de emissão ($\lambda_{exc} = 275nm$) do complexo 3 a 77 K. As condições para a aquisição dos espectros foram: fenda de excitação e emissão respectivamente de 1 e 1 nm, incremento de 0,5 nm/s e com tempo de integração de 0,2s.	68
Figura 42. Espectro de emissão ($\lambda_{exc} = 270nm$) do complexo 2 (Y^{3+}) a 77 K. As condições para a aquisição dos espectros foram: fenda de excitação e emissão respectivamente de 2 e 1 nm, incremento de 0,5 nm/s e com tempo de integração de 0,5s.	68
Figura 43. Espectro de excitação ($\lambda_{em} = 615,5nm$) do complexo 1 (Eu^{3+}). As condições para a aquisição dos espectros foram: fenda de excitação e emissão respectivamente de 0,5 e 5 nm, incremento de 0,5 nm/s e com tempo de integração de 0,2s.	70
Figura 44. Espectro de emissão ($\lambda_{exc} = 394nm$) do complexo 1 a temperatura ambiente. As condições para a aquisição dos espectros foram: fenda de excitação e emissão respectivamente de 5 e 0,5 nm, incremento de 0,5 nm/s e com tempo de integração de 0,2s.	71
Figura 45. Espectro de emissão ($\lambda_{exc} = 394nm$) do complexo 1 a temperatura de 77 K observando a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. As condições para a aquisição dos espectros foram: fenda de excitação e emissão respectivamente de 0,5 e 0,5 nm, incremento de 0,005 nm/s e com tempo de integração de 0,5s.	72
Figura 46. Linearização da curva de decaimento de emissão à temperatura ambiente do complexo 1 (Eu^{3+}). Em vermelho curva decaimento – fitting e ajuste linear.	73
Figura 47. Diagrama de níveis de energia do complexo 1 : absorção, transferência de energia e emissão.	74
Figura 48. Espectro de excitação ($\lambda_{em} = 546 nm$) do complexo 4 (Tb^{3+}). As condições para a aquisição dos espectros foram: fenda de excitação e emissão respectivamente de 1 e 2 nm, incremento de 0,2 nm/s e com tempo de integração de 0,25s.	75

Figura 49. Espectro de emissão ($\lambda_{exc} = 275 \text{ nm}$) do complexo 4 (Tb^{3+}) a temperatura ambiente. As condições para a aquisição dos espectros foram: fenda de excitação e emissão respectivamente de 2 e 0,5 nm, incremento de 0,2 nm/s, tempo de integração de 0,25s e filtro de 370 nm.	76
Figura 50. Diagrama de níveis de energia do complexo 4 (Tb^{3+}): absorção, transferência de energia e emissão.	77
Figura 51. Linearização da curva de decaimento de emissão à temperatura ambiente do complexo 4 (Tb^{3+}). Em vermelho curva decaimento – fitting e ajuste linear.....	78
Figura 52. Espectro de excitação ($\lambda_{em} = 572 \text{ nm}$) do complexo Dy^{3+} . As condições para a aquisição dos espectros foram: fenda de excitação e emissão respectivamente de 1 e 2 nm, incremento de 0,2 nm/s e com tempo de integração de 0,25s.	79
Figura 53. Espectro de emissão ($\lambda_{exc} = 275 \text{ nm}$) do complexo Dy^{3+} a temperatura ambiente. As condições para a aquisição dos espectros foram: fenda de excitação e emissão respectivamente de 2 e 1 nm, incremento de 0,2 nm/s e com tempo de integração de 0,25s.....	80
Figura 54. Diagrama de níveis de energia do complexo 5 (Dy^{3+}): absorção, transferência de energia e emissão.	80
Figura 55. Diagrama de cromaticidade CIE dos complexos 1 (Eu^{3+}), 4 (Tb^{3+}) e 5 (Dy^{3+}).....	81
Figura 56. Gráfico da susceptibilidade magnética dos complexos 2-5 em função da temperatura, quando aplicado um campo magnético de 200 Oe (Oersted).....	82
Figura 57. Curvas M(H) dos complexos 2-5	83
Figura 58. Dependência da temperatura com a susceptibilidade magnética medido com 1 T para o complexo 1 . Os círculos sólidos são os dados experimentais e a linha vermelha é calculada susceptibilidade Van Vleck ⁴² com uma divisão de energia $\Delta/K_B = 475\text{K}$	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Configuração eletrônica dos íons trivalente das terras raras ²	20
Tabela 2. Rendimentos quânticos de emissão (%) dos complexos de Eu ³⁺ e Tb ³⁺ ²	24
Tabela 3. Resultados de análise elementar para os complexos 1 - 5	48
Tabela 4. Principais frequências vibracionais no IV (cm ⁻¹) e atribuições para os ligantes succinato de sódio, 3,5-dicarbóxi-pirazolato de sódio e os complexos 1-5	50
Tabela 5. Principais transições observadas no espectro de reflectância do complexo 1 (Eu ³⁺).....	56
Tabela 6. Principais transições observadas no espectro de reflectância do complexo 3 (Gd ³⁺).....	56
Tabela 7. Principais transições observadas no espectro de reflectância do complexo 4 (Tb ³⁺).....	56
Tabela 8. Principais transições observadas no espectro de reflectância do complexo 5 (Dy ³⁺).....	56
Tabela 9. Ligações de hidrogênio (Å) em [Eu ₂ (dcpz) ₂ (suc)(H ₂ O) ₈](H ₂ O) _{1.5}	61
Tabela 10. Dados cristalograficos dos complexos 1-5.....	91
Tabela 11. Distancia de ligação (Å) e ângulo (°) do complexo 1	92
Tabela 12. Distancia de ligação (Å) e ângulo (°) do complexo 2	92
Tabela 13. Distancia de ligação (Å) e ângulo (°) do complexo 3	92
Tabela 14. Distancia de ligação (Å) e ângulo (°) do complexo 4	93
Tabela 15. Distancia de ligação (Å) e ângulo (°) do complexo 5	93
Tabela 16. Número efetivo P de magnétons de Bohr medido e tabelado ⁴⁰	83

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
1.1 Terras raras	20
1.1.1 Propriedades	20
1.2 Transferência de energia (efeito antena)	21
1.3 Metalosupramoléculas baseadas em lantanídeos.....	24
1.3.1 Estruturas tridimensionais formadas via ligação de hidrogênio.....	24
1.3.2. Estruturas tridimensionais formadas via ligações covalentes direcionais (M-L)	28
1.4 Propriedades magnéticas de complexos de terras raras	39
1.5 Aplicação de TR em materiais.	40
2. OBJETIVOS	42
3. METODOLOGIA	43
3.1. Reagentes e Solventes	43
3.2. Síntese dos compostos.....	43
3.2.1. Síntese do complexo $[Eu_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$ (1)	43
3.2.2 Síntese do complexo $[Y_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$ (2)	43
3.2.3 Síntese do complexo $[Gd_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$ (3)	44
3.2.4 Síntese do complexo $[Tb_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$ (4)	44
3.2.5 Síntese do complexo $[Dy_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$ (5).....	44
3.3. Caracterização dos compostos	44
3.3.1. Medidas de temperatura de fusão ou decomposição.....	44
3.3.2. Análise elementar de C, H, N	45
3.3.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)	45
3.3.4. Espectroscopia eletrônica de absorção com medidas de Reflectância Difusa	45
3.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	45
3.3.6. Análise termogravimétrica.....	46
3.3.7 Difração por Raios X de monocristal.....	46
3.4. Estudo das propriedades luminescentes e magnéticas dos compostos.....	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1. Intervalos de Fusão	48

4.2. Análise Elementar	48
4.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	48
4.4. Espectroscopia eletrônica de absorção com medida de reflectância difusa.....	51
4.5. Difração por Raios X de Monocristal.....	57
4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	63
4.7. Análise Termogravimétrica	64
4.8. Espectroscopia de Luminescência (EL).....	67
4.7.1. Sistema $[Eu_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$ (1).....	69
4.7.2. Sistema $[Tb_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$ (4).....	74
4.7.3 Sistema $[Dy_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$ (5).....	78
4.7.4 Coordenadas CIE.....	81
4.9. Comportamento magnético da série $[TR_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$	81
CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	85
REFERÊNCIAS.....	87
ANEXOS.	91

1. INTRODUÇÃO

1.1 Terras raras

1.1.1 Propriedades

Com o desenvolvimento tecnológico, aliado às suas diversas e peculiares propriedades, as terras raras passaram a ter um universo de aplicações, sendo utilizadas como catalisadores para craqueamento do petróleo, na fabricação de ímãs permanentes e também como materiais luminescentes, como na fabricação tubos de raios catódicos, de lasers, lâmpadas (LED e OLED) e sensores¹. Segundo recomendação da IUPAC, usam-se os termos *lantânídeos* para designar os elementos do La ao Lu e *terras raras* quando aos lantânídeos são incluídos os elementos Sc e Y. Estes elementos apresentam como característica eletrônica principal o preenchimento do subnível *4f*, sendo trivalente o estado de oxidação mais comum. Na **Tabela 1** estão listados os elementos pertencentes à família dos lantânídeos com suas respectivas configurações eletrônicas nesse estado de oxidação.

Tabela 1. Configuração eletrônica dos íons trivalente das terras raras ².

Z	R ³⁺
La 57	[Xe]
Ce 58	[Xe]4f ¹
Pr 59	[Xe]4f ²
Nd 60	[Xe]4f ³
Pm 61	[Xe]4f ⁴
Sm 62	[Xe]4f ⁵
Eu 63	[Xe]4f ⁶
Gd 64	[Xe]4f ⁷
Tb 65	[Xe]4f ⁸
Dy 66	[Xe]4f ⁹
Ho 67	[Xe]4f ¹⁰
Er 68	[Xe]4f ¹¹
Tm 69	[Xe]4f ¹²
Yb 70	[Xe]4f ¹³
Lu 71	[Xe]4f ¹⁴

Os números de coordenação das terras raras estão no intervalo de 6 - 12, dependendo da demanda estérica do ligante, sendo mais frequentes os números de coordenação 8 e 9 .

As transições intraconfiguracionais $4f-4f$ apresentam forte luminescência. Transições estas que são pouco influenciadas pelo campo externo, devido à blindagem do campo ligante pelos elétrons de valência 5s e 5p .

1.2 Transferência de energia (efeito antena)

Apesar de os íons terras raras possuírem os pré-requisitos necessários para emissão de luz mediante excitação, os processos de excitação e de emissão ocorrem devido à transições intraconfiguracionais $f-f$, que são proibidas pela regra de Laporte ($\Delta l = \pm 1$), portanto apresentam baixa absorvidade molar ($\sim 1 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Uma vez que há baixa intensidade de absorção de energia, a emissão também é pouco intensa.

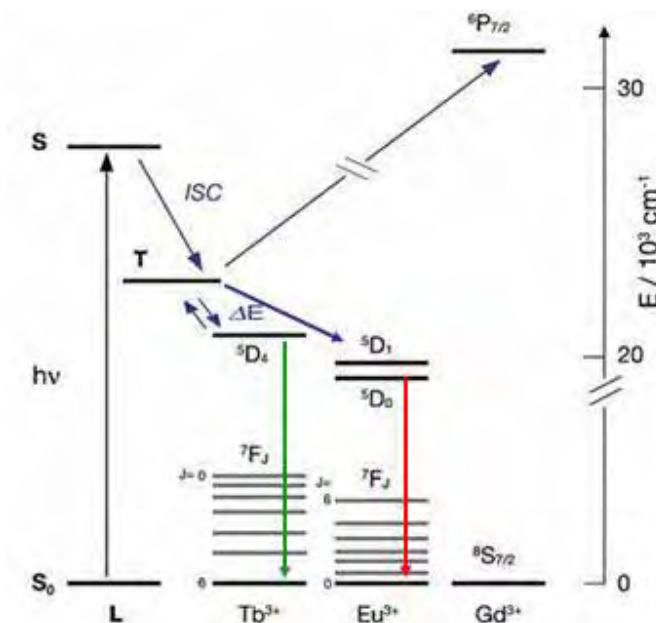
Essa limitação pode ser contornada através da coordenação dos íons terras raras com ligantes que apresentem uma alta absorvidade e que possibilitem o efeito antena. O processo de conversão de luz, chamado de efeito antena, envolve a absorção de radiação ultravioleta através dos ligantes, que atuam como “antenas”, as quais transferem energia do estado excitado do ligante para os níveis 4f do íon metálico ocorrendo a emissão de radiação no visível, característica do íon metálico².

A sensibilização da luminescência de compostos de coordenação depende da seleção adequada dos ligantes, que nesse caso deve ser feita a partir do conhecimento prévio da posição do estado de energia tripleto dos ligantes, o qual deve estar posicionado cerca de 1500 cm^{-1} acima do nível emissor do metal para que possa ocorrer a completa transferência de energia do ligante para o metal como mostrado na **Figura 1**³.

Como exemplificado na **Figura 1** para os íons Tb^{3+} , Eu^{3+} , e Gd^{3+} , a transferência de energia é regulada pela diferença de energia, ΔE , entre o estado tripleto (T) do ligante (L) e o nível emissor do cátion: (a) quando $\Delta E \leq 1500 \text{ cm}^{-1}$ pode ocorrer o retrotransferência de energia; (b) quando $\Delta E \geq 1500 \text{ cm}^{-1}$ a transferência de energia é

completa como mostrado para Eu^{3+} e (c) a transferência de energia não ocorre no caso do Gd^{3+} .

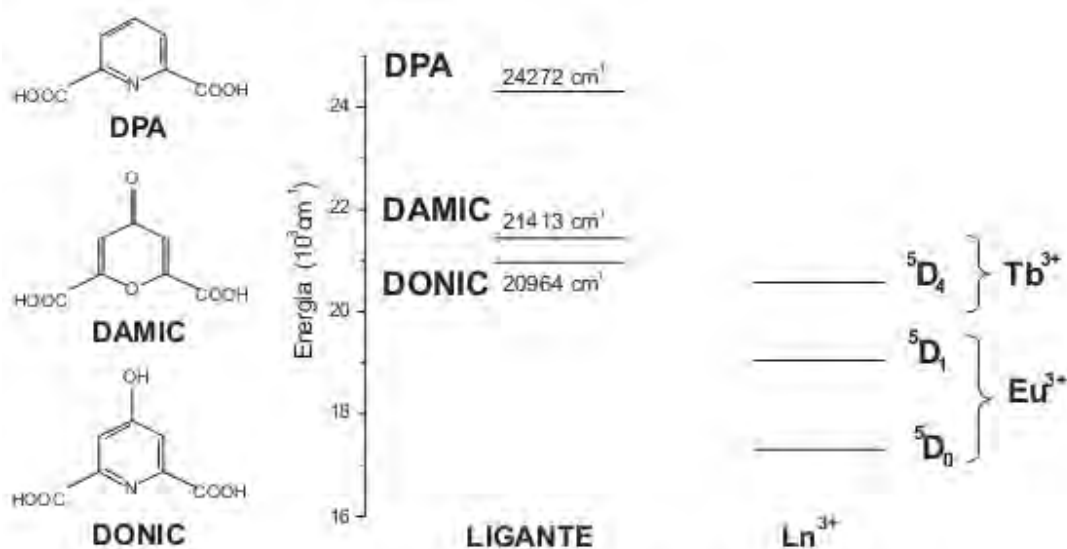
Figura 1 O efeito antena para a sensibilização da luminescência em alguns íons TR; (setas azuis indicam os processos não-radiativos e as vermelhas processos radiativos, ISC = cruzamento intersistema) ³.



Outro trabalho que ilustra bem a importância da escolha dos ligantes para a sensibilização dos íons terras raras é o Lima *et. al.* ², o qual foi estudado três ácidos dicarboxílicos e a relação da posição do nível tripleto com o rendimento quântico de emissão destes ligantes complexados aos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} .

As energias dos estados tripleto dos ligantes foram obtidas através dos espectros de emissão dos complexos do íon Gd^{3+} (ver **Figura 2**).

Figura 2. Estrutura dos ligantes (esquerda), níveis de energia dos estados tripletos dos ligantes (centro) medidos nos complexos obtidos com o íon Gd^{3+} e níveis emissores dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} (direita) ².



Observou-se uma tendência crescente nas energias dos estados tripletos à medida que o heteroátomo, átomo de oxigênio, presente no anel é substituído por um átomo de nitrogênio, e quando os substituintes em posição *trans* são substituídos por grupos que não contêm átomos de oxigênio.

O ligante DPA apresentou maior energia do estado tripleto. Já que o nível tripleto do DPA tem uma energia mais elevada que o nível emissor do Tb^{3+} (5D_4), não ocorrendo retrotransferência, assim $[Tb(DPA)_3]^{3-}$ apresentou maior rendimento quântico de emissão como mostrado na **Tabela 2**. Os estados tripletos dos ligantes DONIC e DAMIC estão próximo do nível emissor 5D_4 do Tb^{3+} favorecendo, uma eficiente retrotransferência de energia entre esses níveis, o que corrobora com os valores do rendimento quântico dos complexos $[Tb(DAMIC)_3]^{3-}$ e $[Tb(DONIC)_3]^{3-}$ sejam menores do que para o complexo $[Tb(DPA)_3]^{3-}$ ².

Tabela 2. Rendimentos quânticos de emissão (%) dos complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Complexos	$q_{300\text{K}} (\%) - \lambda_{\text{exc}} 370\text{ nm}$
$[\text{Eu}(\text{DAMIC})_3]^{3-}$	22%
$[\text{Eu}(\text{DONIC})_3]^{3-}$	13%
$[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$	6,3%
$[\text{Tb}(\text{DPA})_3]^{3-}$	42,2%
$[\text{Tb}(\text{DAMIC})_3]^{3-}$	36%
$[\text{Tb}(\text{DONIC})_3]^{3-}$	8,4%

O complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ apresentou o menor rendimento quântico experimental, em função da grande distância entre o nível tripleto e o emissores do Eu^{3+} . Já para $[\text{Eu}(\text{DAMIC})_3]^{3-}$ e $[\text{Eu}(\text{DONIC})_3]^{3-}$ os valores do rendimento quântico são maiores devido à melhor condição de ressonância entre os estados tripletos do DONIC e DAMIC, que favorecem uma melhor transferência de energia entre esses estados e os estados emissores do íon Eu^{3+} .

1.3 Metalosupramoléculas baseadas em lantanídeos

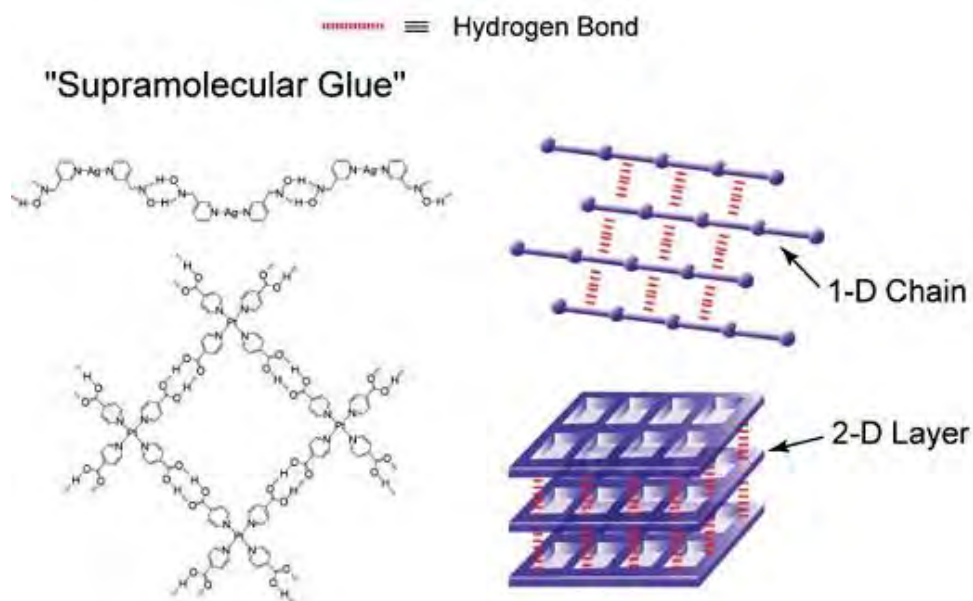
Os dicarboxilatos, por serem ligantes do tipo O-doadores, são bastante adequados para a coordenação com íons lantanídeos (ácidos duros), além de poder conter grupos absorvedores de radiação. Dessa forma, eles podem ser usados na auto-montagem de polímeros de coordenação e de estruturas moleculares discretas⁴, sendo que estas podem crescer tridimensionalmente por ligação de hidrogênio e/ou outras forças intermoleculares.

1.3.1 Estruturas tridimensionais formadas via ligação de hidrogênio

As ligações de hidrogênio em compostos de coordenação apresentam um papel de “cola supramolecular”, que conectam espécies discretas, formando estruturas supramoleculares complexas como exemplificado na **Figura 3** com a montagem de

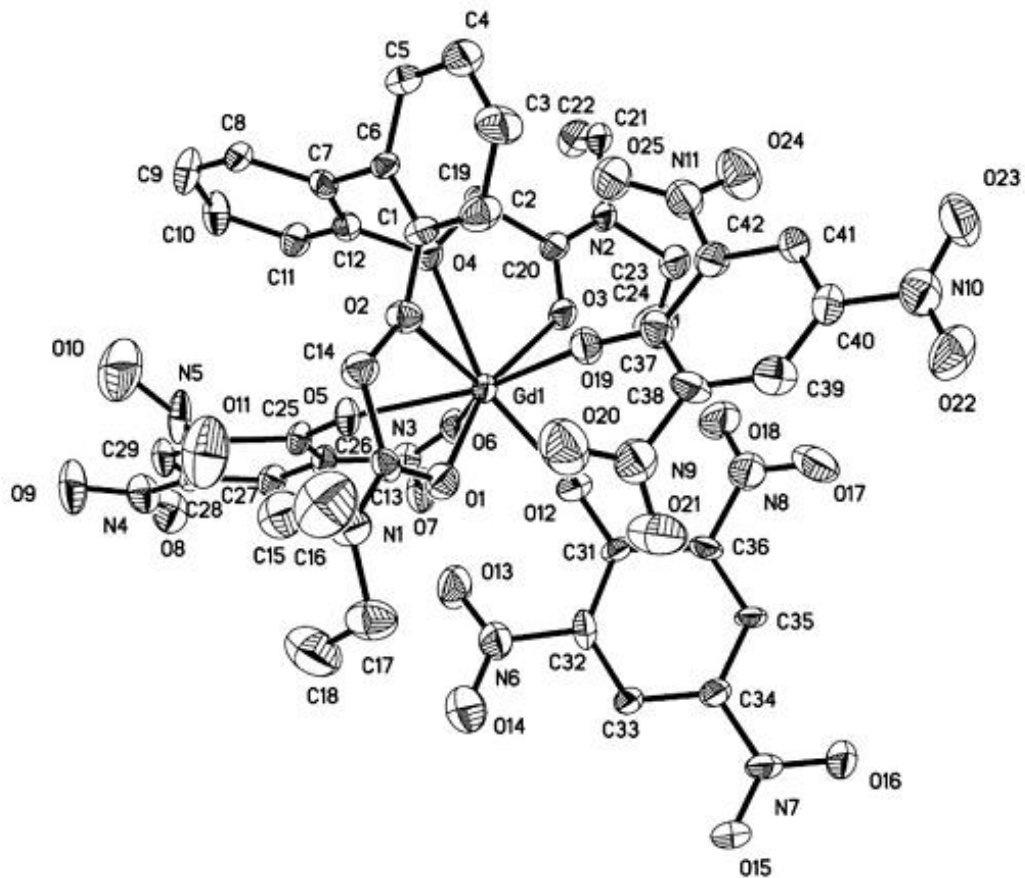
[Ag(I)(nicotinamida)] e [Pt(II)(isonicotinato)₂(ácido isonicotínico)₂], cadeias infinitas 1-D e 2-D respectivamente as quais são formadas por ligações de hidrogênio ⁵.

Figura 3. Visão esquemática de “cola supramolecular”. ⁵.



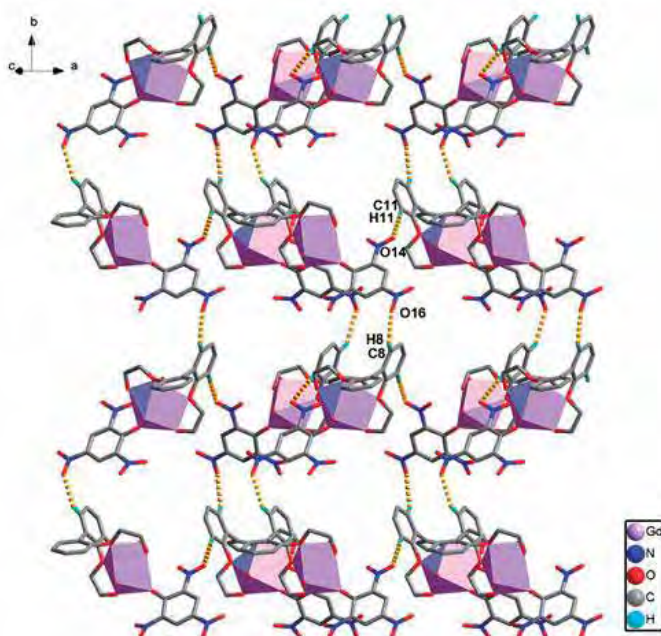
Ainda dentro desse mesmo contexto, Guo et al. ⁶ obtiveram o complexo [Ln(pic)₃L] (Ln = La, Nd, Eu, Gd, Tb, Y; pic = picato; L = 2,2'-bis[(dietilcarbamil)-metoxi]-1,1'-bifenileno) via síntese convencional (ver **Figura 4**). Os complexos apresentam número de coordenação oito sendo que o metal está coordenado por quatro oxigênios do ligante L, dois átomos de oxigênio de um picato bidentado e dois oxigênios de dois picatos distintos (coordenação monodentada).

Figura 4. Diagrama ORTEP, mostrando a esfera de coordenação de $[\text{Gd}(\text{pic})_3]^{6-}$.



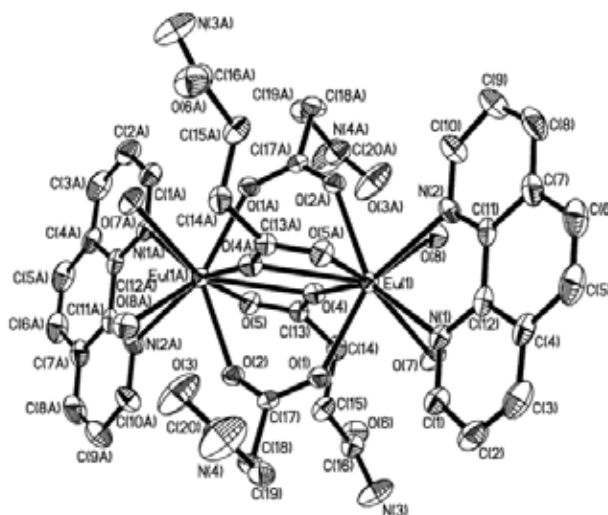
O complexo $[\text{Gd}(\text{pic})_3]^{6-}$ cresce bidimensionalmente por ligações de hidrogênio formando a estrutura mostrada na **Figura 5**.

Figura 5. Visualização da rede 2-D do Gd (pic)₃L gerada por ligações de hidrogénio intermoleculares [linhas tracejadas] (alguns átomos dos ligantes são omitidos para maior clareza) ⁶.



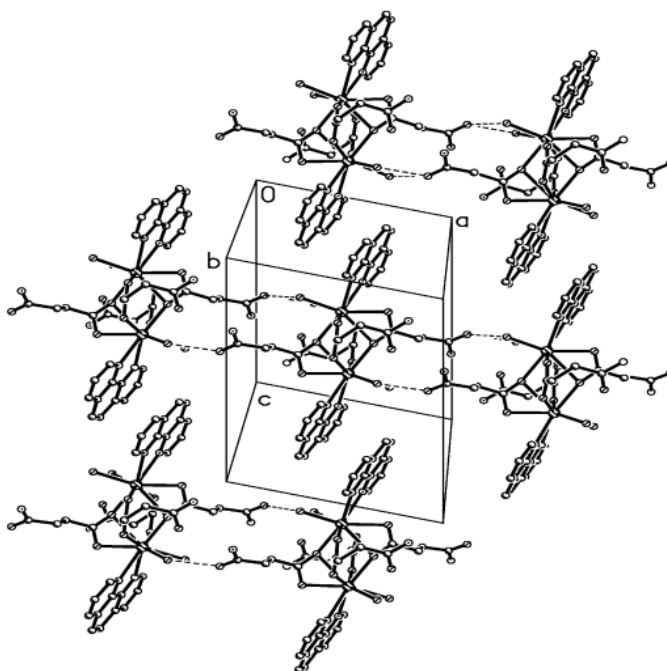
Outro trabalho dentro dessa mesma linha tem sido desenvolvido por Zheng et al. ⁷, que obtiveram o complexo binuclear $[\text{Eu}_2(\text{SA})_4(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_3(\text{phenH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (SA = succinato, phen = 1,10-fenatronila), cujo íon metálico apresenta número de coordenação igual a nove e geometria prisma trigonal triencapuzado (ver **Figura 6**).

Figura 6. Diagrama ORTEP do $[\text{Eu}_2(\text{SA})_4(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_3(\text{phenH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ ⁷.



A estrutura do cristal revela a formação de ligações de hidrogênio entre moléculas de água coordenada e átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos de espécies binucleares vizinhas, formando a estrutura 3D mostrada na **Figura 7**.

Figura 7. Empacotamento cristalino do $[\text{Eu}_2(\text{SA})_4(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_3(\text{phenH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ na direção [010]. Para maior clareza os átomos de hidrogênio, ClO_4^- e phen não coordenada são omitidos⁷



1.3.2. Estruturas tridimensionais formadas via ligações covalentes direcionais (M-L)

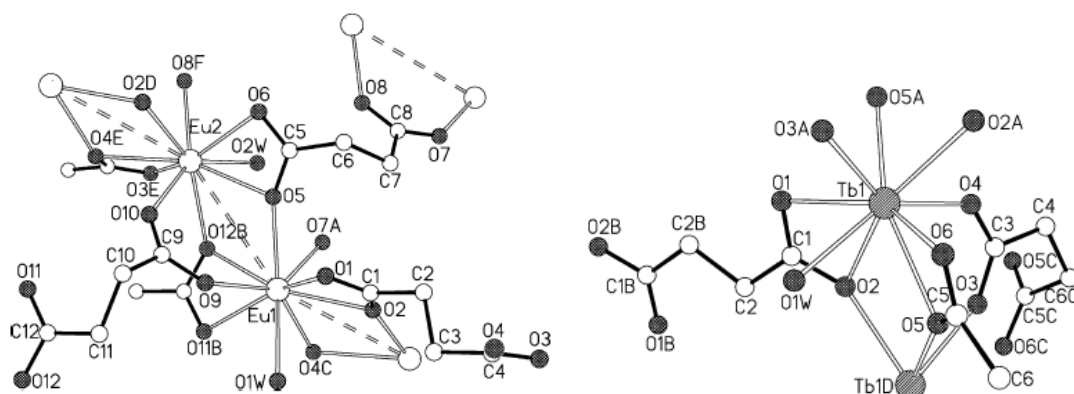
1.3.2.1. Íons terras raras e o ânion succinato

No que diz respeito aos ligantes utilizados nesse trabalho, a escolha do grupo succinato e também do ligante dicarboxipirazólato, foi bastante adequada uma vez que os íons terras raras têm uma grande afinidade por átomo doador duro, tais como esses compostos O-doadores^{8,9}.

Trabalhos envolvendo a formação de sólidos de coordenação tridimensionais baseados nesses sistemas são bem recentes. Estudos de Cui et al.¹⁰, utilizando succinato de sódio sob condições hidrotérmicas (temperatura de 160 °C), conduziram à formação de rede metalorgânicas (MOFs) para compostos de fórmula mínima $[\text{Eu}_2(\text{suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ e $\{[\text{Tb}_2(\text{suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (ver **Figura 8**).

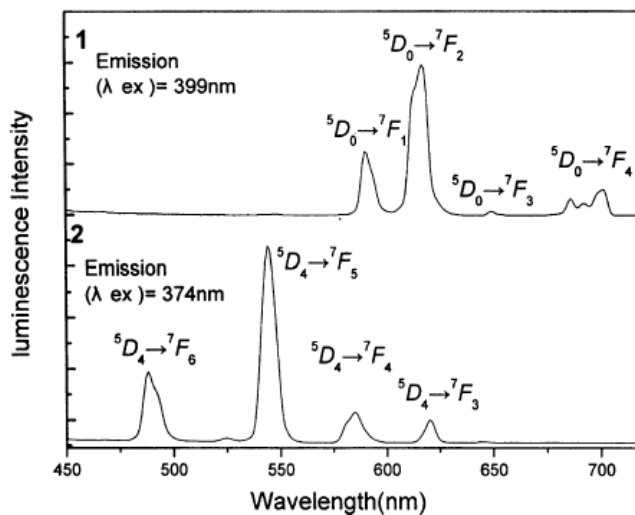
Os íons Eu(III) e Tb(III) apresentam número de coordenação igual a nove, referente à coordenação de uma molécula de água e de oito átomos de oxigênio provenientes de seis grupos succinato, formando uma geometria prisma trigonal triencapuzado. Dois succinatos se coordenam de modo bidentado e os outros quatro de modo monodentado como mostrado na **Figura 8**.

Figura 8. Unidade assimétrica: (a) $[Eu_2(suc)_3(H_2O)_2]_n$; (b) $\{[Tb_2(suc)_3(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n^{10}$.



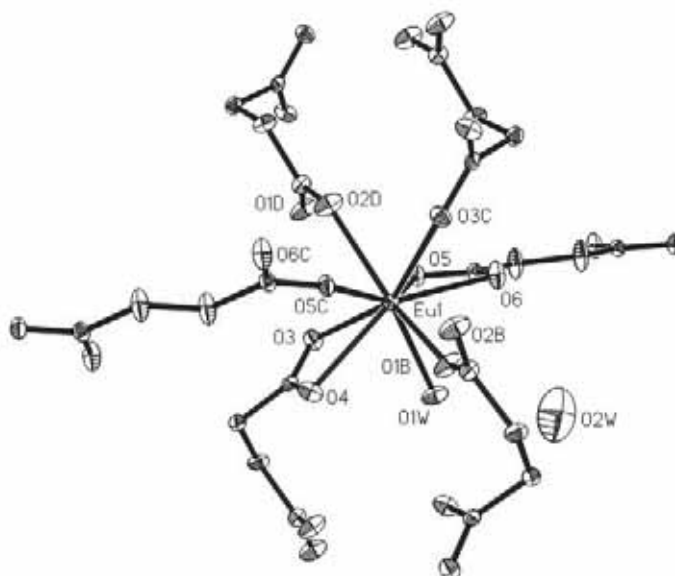
Neste trabalho, foi também investigado o comportamento fotofísico desses compostos em temperatura ambiente, excitando entre 374-399 nm. Foram observadas emissões de alta intensidade para o composto de európio (617 nm, atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) e de térbio (emissão no verde, com máximo em 544 nm, associada à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$). Os espectros de emissão dos dois compostos estão representados na **Figura 9**.

Figura 9. Espectros de emissão do $[\text{Eu}_2(\text{suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1) e $\{[\text{Tb}_2(\text{suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) ¹⁰.



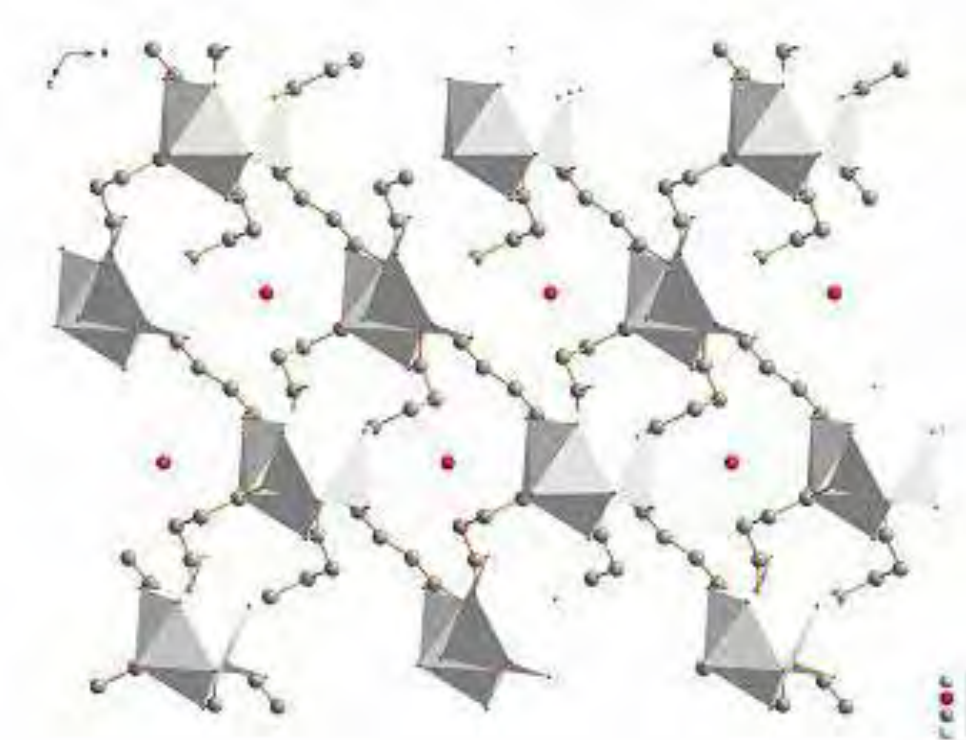
Yu et al. ¹¹ obtiveram o mesmo MOF de Eu(III) relatado por Cui et al. ¹⁰, em condições hidrotérmicas, embora o meio reacional tivesse também a presença do ligante 1,10-fenantrolina essa não coordenou como mostrado na unidade assimétrica da **Figura 10**.

Figura 10. Ambiente de coordenação do MOF de európio ¹¹.



O complexo de Eu(III) cresce tridimensionalmente através de pontes mono atômica pelos grupos carboxilatos dos succinatos (ver **Figura 11**).

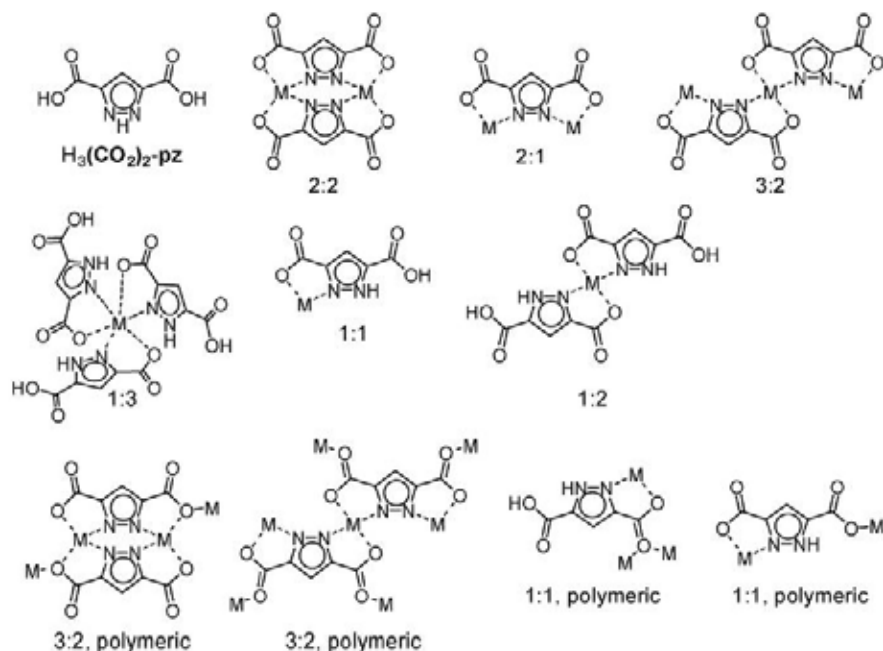
Figura 11. Vista do empacotamento do MOF de Eu, mostrando os poliedros de coordenação e moléculas de água como hóspedes nas cavidades do material ¹¹.



1.3.2.2. Íons terras raras e o ligante 3,5-dicarbóxi-pirazol

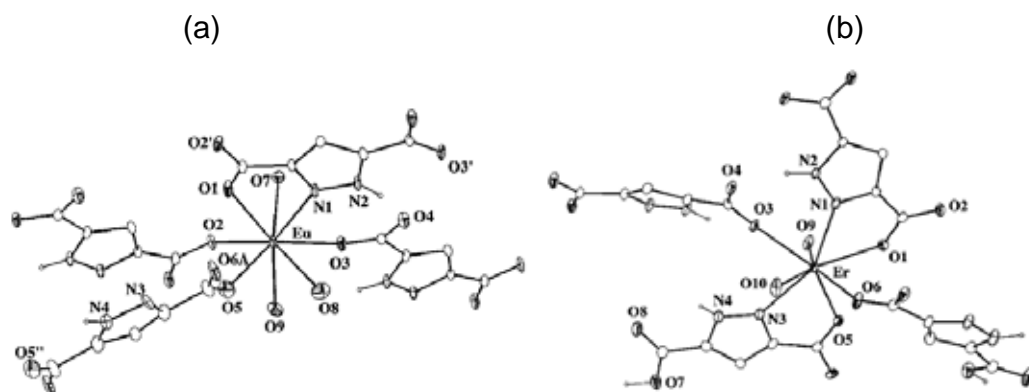
No que diz respeito ao ligante 3,5-dicarbóxi-pirazolato (dcpz), este possibilitou, no final da década de 2000, a formação dos primeiros MOFs de terras raras contendo esse ligante ¹², que é bastante versátil uma vez que por ser multitópico, pode-se coordenar pelos átomos de nitrogênio do anel pirazólico e/ou pelos átomos de oxigênio dos carboxilatos substituintes nas posições 3 e 5 do anel, como mostrado na **Figura 12**.

Figura 12. Modos de coordenação do ligante 3,5-dicarbóxpirazol ¹³.



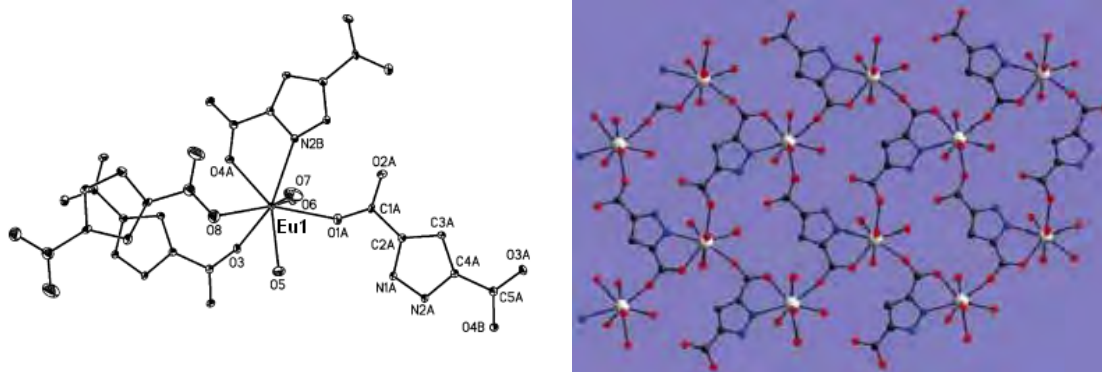
Sendo assim, Pan et. al. ¹⁴ obtiveram uma série de MOFs com esse espaçador orgânico e com diferentes lantanídeos. Utilizando síntese em condições hidrotérmicas com a temperatura em 150°C e o pH variando de acordo com o metal, foram formados monocristais, cuja resolução estrutural revelou tratar dos compostos $[Ln_2(Hpdc)_3(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ ($Ln = La$ e Ce), $[Eu_2(Hpdc)_3(H_2O)_6]$ e $[Ln(Hpdc)(H_2pdc)(H_2O)_2]$ ($Ln = Er$ e Lu) (ver **Figura 13**) ¹⁴.

Figura 13. (a) Ambiente de coordenação dos MOFs $[Eu_2(Hpdc)_3(H_2O)_6]$; (b) $[Ln(Hpdc)(H_2pdc)(H_2O)_2]$ ($Ln = Er$ e Lu) ¹⁴.



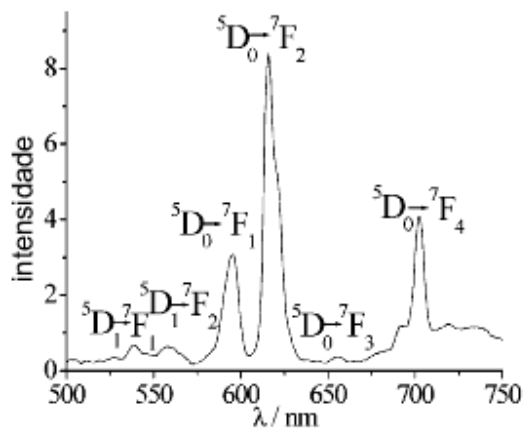
Já Xia. P. et al.¹² obtiveram MOFs isoestruturais cuja suas fórmulas gerais são $\{[Ln_2(Hdcpz)_3(H_2O)_3] \cdot 3H_2O\}_n$ onde Ln = Eu, Gd e Tb. Pode ser visto na **Figura 14**, que cada íon metálico está coordenado a três moléculas de água, três ligantes Hdcpz via coordenação monodentada, e um ligante Hdcpz através do modo bidentado (através de um átomo de oxigênio e um de nitrogênio), apresentando, então, um número de coordenação igual a oito. Os complexos crescem bidimensionalmente no plano *bc* como também mostrado na **Figura 14**¹².

Figura 14. Ambiente de coordenação do $\{[Eu_2(Hdcpz)_3(H_2O)_3] \cdot 3H_2O\}_n$ ¹².



O espectro de emissão do composto de Eu(III) está ilustrado na **Figura 15**, onde podem ser observados seis picos característicos do íon Eu(III), sendo que os três de maior intensidade são atribuídos às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (596 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (616 nm) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (703 nm), enquanto que as três bandas mais fracas estão associadas às transições $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ (538nm), $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$ (560 nm) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (656 nm).

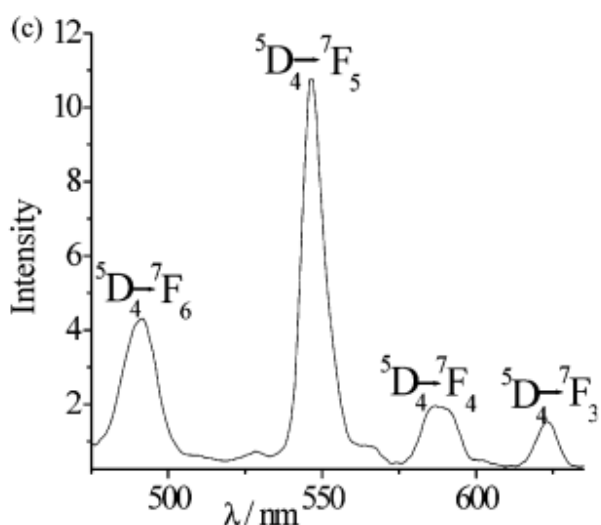
Figura 15. Espectro de emissão do complexo $\{[\text{Eu}_2(\text{Hdcpz})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ com λ de excitação fixado em 315nm ¹².



Pode ser observado, ainda, que a intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (dipolo elétrico) é mais forte do que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (dipolo magnético), indicando que o ambiente de coordenação ao redor do íon Eu^{3+} tem baixa simetria, o que foi confirmado pela análise cristalográfica (ver **Figura 14**).

O espectro de emissão do composto de Tb^{3+} está ilustrado na **Figura 16**, onde podem ser observados quatro picos característicos referentes às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-3}$, respectivamente.

Figura 16. Espectro de emissão do complexo $\{[\text{Tb}_2(\text{Hdcpz})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ com λ excitação fixado em 315nm ¹².



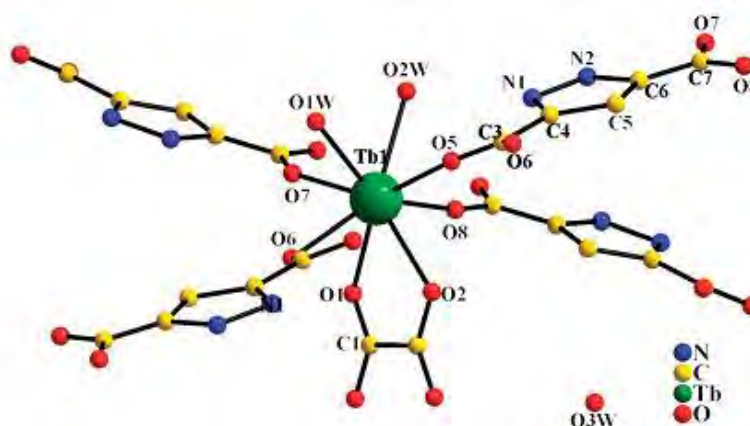
Destaca-se que a alteração das condições de síntese resultou em compostos diferentes, sendo que Pan et. al. ¹¹ variou o pH de 6 a 1 obtendo três estruturas diferentes, já Xia. et al. ¹² utilizou o pH em 2, relatando que os cristais eram maiores do que quando o pH era 4.

1.3.2.3. Compostos mistos contendo íons terras raras e os ligantes succinato e 3,5-dicarbóxipirazol

No que diz respeito à presença simultânea do ligante Hdcpz e grupos dicarboxilatos na esfera de coordenação do íon európio, há apenas dois trabalhos encontrados até o momento na literatura referentes ao sistema Eu/dcpz/oxalato. Sendo assim, Wu et al. ¹⁵ obtiveram em condições hidrotérmicas e pH próximo a 4, os MOFs $\{[Ln(Hdcpz)(ox)_{0.5}(H_2O)_2]H_2O\}$ onde Ln = Tb ou Eu.

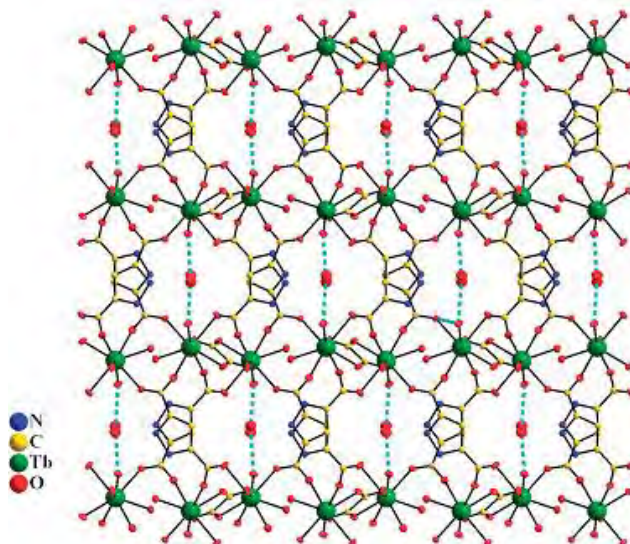
Os complexos são isoestruturais e apresentam número de coordenação igual a oito, sendo formada sua unidade assimétrica por quatro dcpz ligados via modo monodentado pelo átomo de oxigênio, um oxalato coordenado via modo quelante e duas moléculas de água coordenada, como mostra a **Figura 17**.

Figura 17. Ambiente de coordenação do $\{[Tb(Hdcpz)(ox)_{0.5}(H_2O)_2]H_2O\}$ ¹⁵.



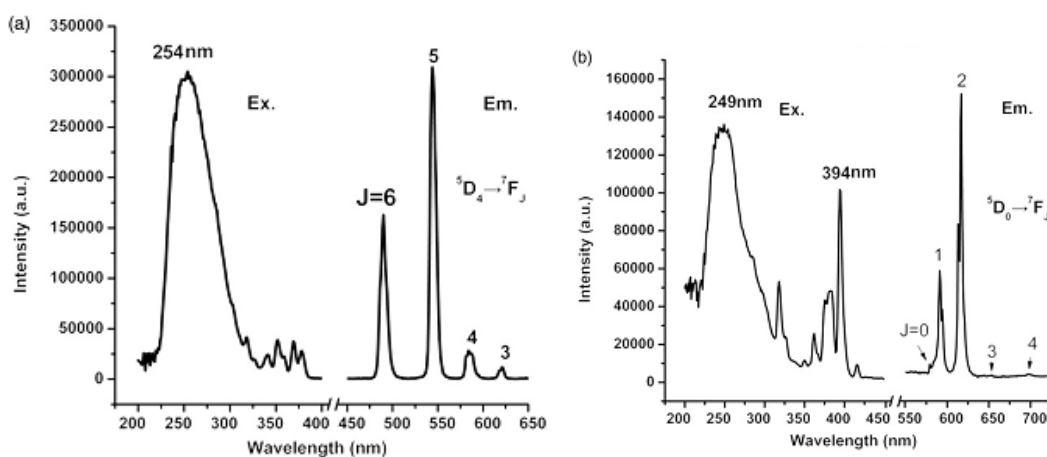
A unidade assimétrica cresce tridimensionalmente através da coordenação dos átomos de oxigênio dos carboxilatos dos 3,5-dicarboxipirazol e oxalato em unidades assimétrica adjacentes, como mostra a **Figura 18**.

Figura 18. Estrutura tridimensional ao longo do eixo c (em azul, linhas tracejadas representam ligações de hidrogênio) ¹⁵.



Foram obtidos os espectros de luminescência no estado sólido para os compostos de térbio e európio (ver **Figura 19**) onde puderam ser observadas as emissões características das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-3}$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ para os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} , respectivamente.

Figura 19. Espectros de excitação e de emissão para os compostos de Tb (a) e Eu (b) ¹⁵.



Nesse trabalho foi relatado, ainda, que quando a excitação ocorreu na banda de transferência de carga LMTC, as bandas características dos íons terras raras também

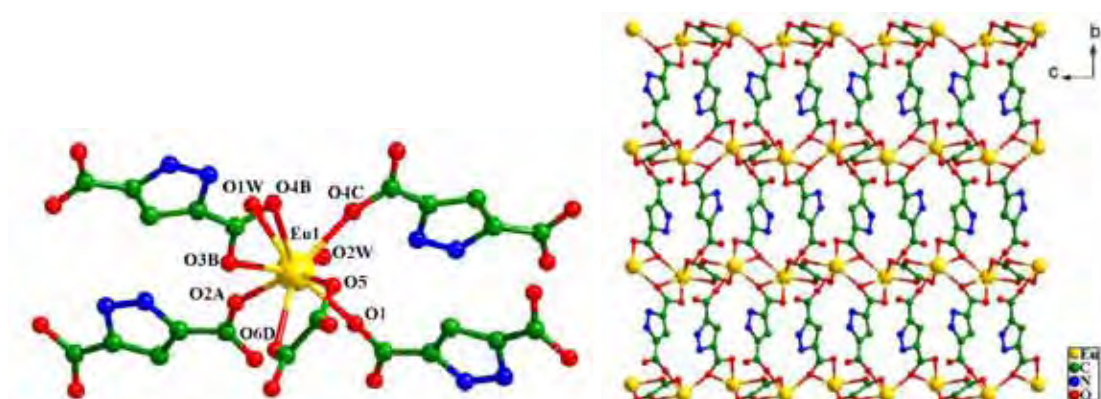
foram observadas, mostrando que os ligantes são bons sensibilizadores através da excitação atribuída à transição de transferência de carga ligante – metal (LMTC).

Os valores de tempo de vida para ambos os complexos, no estado sólido e a temperatura ambiente, foram iguais a 0,889 e 0,442 ms para os compostos de térbio e de európio, respectivamente.

Zhang et al.⁸ também obtiveram monocristais para esse mesmo sistema, cujo MOF apresentou a fórmula mínima $\{[\text{Eu}(\text{Hdcpz})(\text{Ox})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}\}_n$. O ambiente de coordenação deste composto, que foi obtido sob condições hidrotérmicas, está ilustrado na **Figura 20a**, que mostra o centro metálico de európio rodeado por três Hdcpz monodentados, um outro ligante Hdcpz coordenado de forma bidentada, duas moléculas de água e pelo grupo oxalato coordenado através do modo bidentado-quelante diferenciando do trabalho de Wu et al.¹⁵.

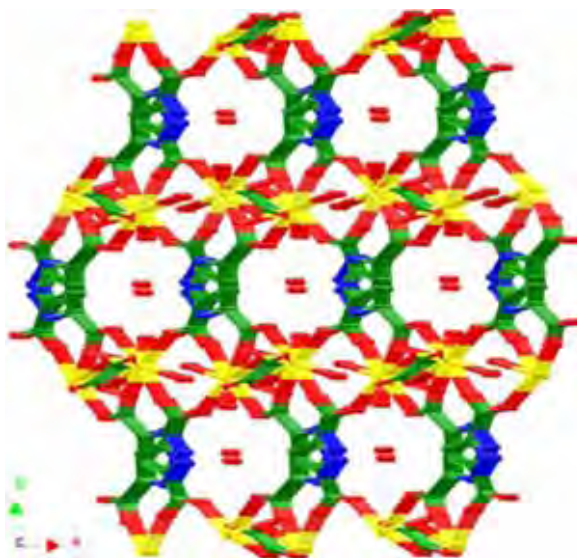
Cabe destacar que esse modo de coordenação adotado pelo oxalato permite a interação entre dois íons Eu^{3+} , formando uma subunidade binuclear, como mostra parte da **Figura 20b**. As subunidades binucleares adjacentes são posteriormente conectadas através do grupo carboxilato de ligantes Hdcpz, formando uma cadeia infinita (também mostrado na **Figura 20b**). Essas cadeias são, por sua vez, ligadas através de ligantes Hdcpz, gerando camadas sinoidais, também mostradas na **Figura 20b**.

Figura 20. (a) Unidade assimétrica do MOF $\{[\text{Eu}(\text{Hdcpz})(\text{Ox})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}\}_n$; (b) Visão bidimensional do MOF $\{[\text{Eu}(\text{Hdcpz})(\text{Ox})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}\}_n$.⁸



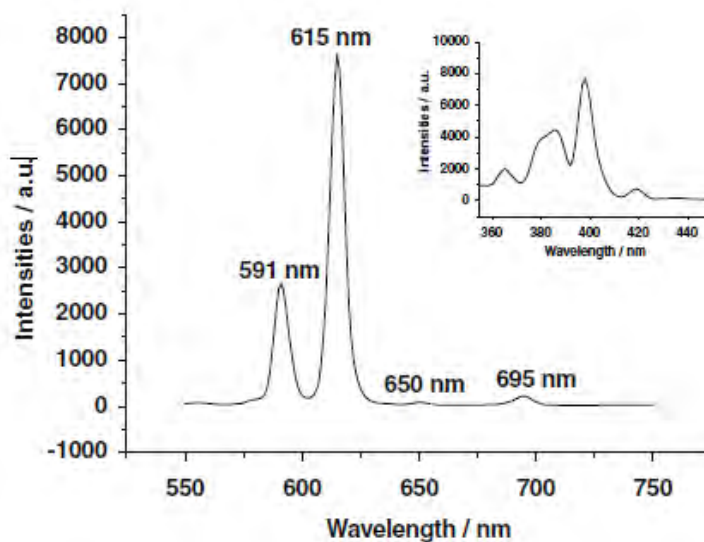
Essas camadas adjacentes são posteriormente estendidas, via oxigênio de ligantes Hdcpz, formando a estrutura tridimensional mostrada na **Figura 21**, que contém canais abertos ocupados por moléculas de água de rede.

Figura 21. Vista da estrutura 3D do composto ao longo do eixo a ⁸.



As propriedades luminescentes desse composto foram medidas à temperatura ambiente, com excitação em 398 nm (ver **Figura 22**).

Figura 22. Espectro de emissão ($\lambda_{exc} = 398\text{nm}$) do $\{[\text{Eu}(\text{Hdcpz})(\text{Ox})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}\}_n$ ⁸.



Pode-se observar na **Figura 22** os quatro picos de emissão característicos do Eu^{3+} em 591, 615, 650 e 695 nm os quais podem ser atribuídos às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$), respectivamente. A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (dipolo elétrico forçado) em 615 nm é a transição preferida para Eu^{3+} contendo materiais luminescentes e é extremamente sensível às ligações químicas ao redor do íon metálico. A intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ aumenta à medida que centro simétrico de Eu^{3+} diminui. É interessante notar que a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é a mais intensa das transições no complexo. Isso é inteiramente coerente com o fato de que os centros de Eu^{3+} no complexo têm ambiente de coordenação de baixa simetria, o que é confirmado pela relação de intensidade que é cerca de 2,73 para ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, o que está também de acordo com o resultado da análise cristalográfica.

1.4 Propriedades magnéticas de complexos de terras raras

A matéria é classificada como sendo paramagnética ou diamagnética dependendo se há uma atração ou repulsão pelo polo de um ímã. Essa classificação é dada pela observação da força exercida sobre uma amostra num campo magnético não homogêneo ¹⁶. Sobre a ação de forças de campo moderadas, a magnetização (M) de uma substância é linearmente proporcional à força do campo aplicado (\mathbf{B}). A magnetização é especificada pela susceptibilidade magnética molar (χ_m), e definida pela relação $M = \chi_m \cdot \mathbf{B}$ ¹⁷.

Os compostos diamagnéticos possuem níveis eletrônicos completos ou vazios, conseqüentemente elétrons emparelhados. Neste caso, a magnetização M é uma função linear do campo B ; χ_m é uma constante negativa e independe do campo aplicado e da temperatura. Já materiais paramagnéticos possuem um momento magnético resultante porque os elétrons se encontram desemparelhados. Na ausência de um campo magnético, estes momentos normalmente encontram-se sem orientação, não produzindo nenhuma magnetização macroscópica. Entretanto, na presença de um campo magnético, os momentos tendem a se alinhar preferencialmente na direção do campo aplicado e produzem uma magnetização resultante. Quando os elétrons

desemparelhados são ativos individualmente, sem interações mútuas entre eles, é denominado como sendo um composto paramagnético. A susceptibilidade magnética (χ_m) é positiva, porque os momentos se alinham na mesma direção do campo e, portanto aumentam a densidade de fluxo magnético ¹⁶.

O desemparelhamento dos elétrons nos orbitais *4f* origina o magnetismo nos íons lantanídeos, já que os elétrons estão blindados nos orbitais mais internos e fechados dos átomos, os quais ficam fracamente influenciados por ligações químicas. Tal configuração torna estes elétrons dos íons livres portadores de momento angular total *J* devido à interação entre os momentos angular orbital *L* e de spin *S*, resultando no momento magnético que produz o magnetismo nas TR.

Através da Regra de Hund podemos determinar o estado fundamental de um íon, cujo número de estados eletrônicos seja permitido. Esta regra diz que:

1. Regra de multiplicidade máxima: “O termo espectroscópico com o maior valor de spin total *S*, isto é, com mais alto $(2S + 1)$ (multiplicidade de spins) corresponderá a mais baixa energia.”

2. Se houver mais de um termo com a mesma multiplicidade de spins, o termo com o maior valor de momento angular total *L* será o de menor energia.

3. $J=|L-S|$, quando a camada é menos que a metade preenchida e $J=|L+S|$, quando a camada é mais que a metade preenchida.

As propriedades magnéticas das terras-raras são determinadas quase que exclusivamente pelo estado fundamental de cada elemento.

1.5 Aplicação de TR em materiais.

Nas últimas décadas o estudo das terras raras se tornaram vitais para o avanço da tecnologia, sendo desenvolvido uma gama de matérias com terras raras como os catalisadores (craqueamento do petróleo), ligas, ímãs (secadores de cabelo até de refrigeração magnética), Óptica e Lasers (amplificadores de sinais), baterias recarregáveis de hidreto, eletrônicos, iluminação econômica (lâmpadas fluorescentes e OLEDs), energia eólica e fotovoltaica (conversão de energia solar), sondas luminescentes em bio-análises e de imagem (marcadores biológicos e ressonância magnética) ^{1,9}.

Matérias essas que vieram para inventar novos produtos e melhorar os já existentes, como na miniaturização de equipamentos e peças, diminuição do consumo de energia e qualidade de imagem tendo o OLEDs de exemplo, os quais vieram para substituir as lâmpadas incandescentes na iluminação de ambiente e os tubos de raios catódicos dos monitores que faziam que seus produtos fossem enormes e que tinham uma eficiência energética muito baixa.

OLEDs estes que são produzidos com complexos de terras raras utilizando íons európio para ter emissão no vermelho, térbio no verde, túlio no azul e disprósio na região do branco, os quais podem formar a camada emissora nos dispositivo OLEDs ⁹.

Dentro desse contexto, então, esse trabalho pretende mostrar os principais resultados obtidos sobre a preparação de espécies supramoleculares contendo os ligantes Hdcpz e succinato e íons terras raras, que apresentam propriedades luminescentes interessantes. Essas propriedades são totalmente influenciadas pela escolha dos íons metálicos, como por exemplo, a emissão do composto pode estar no visível, infravermelho ou até no ultravioleta, apenas trocando o íon metálico, dando origem, portanto, a materiais que apresentem diferentes aplicações.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivos:

Caracterização espectroscópica, estrutural, morfológica e térmica de espécies moleculares discretas sintetizadas a partir de reações de auto-montagem envolvendo íons terras raras e os ligantes succinato e 3,5-dicarbóxi-pirazol.

Investigação das propriedades luminescentes e magnéticas dos compostos obtidos visando em estudos futuros o desenvolvimento de dispositivos luminescentes ou até mesmo de materiais multifuncionais.

3. METODOLOGIA

3.1. Reagentes e Solventes

Os reagentes utilizados neste trabalho foram: succinato de sódio (Synth), 3,5-dicarbóxi-pirazol (Hdcpz) (Sigma), óxido de európio(III) (Lumitech), óxido de ítrio (III) (Lumitech), óxido de gadolínio(III) (Lumitech), óxido de térbio(III) (Lumitech) e óxido de disprosio(III) (Lumitech). Posteriormente, com adição de HCl, obtiveram-se os cloretos hexahidratados dos respectivos metais. O solvente utilizado nas sínteses foi água destilada.

3.2. Síntese dos compostos

3.2.1. Síntese do complexo $[Eu_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$ (1)

Em um béquer de 100 mL, foram adicionados 50 mg (0,136 mmol) de cloreto de európio em 10 mL de água. Em seguida foi adicionada, gota a gota, uma solução contendo 44 mg (0,273 mmol) de succinato de sódio em 10 mL de água. Acrescentou-se, então, uma solução contendo 24 mg (0,136 mmol) de Hdcpz, 0,273 mmol de NaOH e 10 mL de água, obtendo uma solução final com pH 5. Deixou-se em repouso por aproximadamente cinco dias, após os quais obtiveram-se cristais brancos no fundo do béquer. O produto foi lavado com água, posteriormente secado, e apresentou emissão de cor vermelha sob irradiação da lâmpada na caixa UV. Rendimento: 49%.

3.2.2 Síntese do complexo $[Y_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$ (2)

Repetiu-se a mesma metodologia usada para a síntese do composto de európio (1) sendo que substituiu-se apenas o precursor por cloreto de ítrio (0,136 mmol). O produto foi lavado com água, e posteriormente secado, fornecendo cristais brancos. Rendimento: 61%.

3.2.3 Síntese do complexo $[Gd_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$ (3)

Repetiu-se a mesma síntese do (1) sendo que substituiu cloreto de európio por cloreto de gadolínio (0,136 mmol). O produto foi lavado com água, e posteriormente secado, fornecendo cristais brancos também adequados para resolução estrutural via difração de raios-X de monocristal. Rendimento: 58%.

3.2.4 Síntese do complexo $[Tb_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$ (4)

A mesma rota sintética foi usada, apenas substituindo-se o precursor de európio por cloreto de térbio (0,136 mmol). O produto foi lavado com água, e posteriormente secado, fornecendo cristais brancos que apresentavam emissão de cor verde sob irradiação da lâmpada UV. Rendimento: 59%.

3.2.5 Síntese do complexo $[Dy_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$ (5)

Repetiu-se a mesma síntese do (1) sendo que substituiu cloreto de európio por cloreto de disprósio (0,136 mmol). O produto foi lavado com água, e posteriormente secado, fornecendo cristais brancos cuja emissão via excitação no UV (ver a seguir) não pode ser detectada a olho nu. Rendimento: 60%.

3.3. Caracterização dos compostos

3.3.1. Medidas de temperatura de fusão ou decomposição

Os intervalos de temperatura de fusão foram medidos utilizando-se um aparelho METTLER modelo MQAPF - 302.

3.3.2. Análise elementar de C, H, N

As análises elementares foram realizadas pela Central Analítica do IQ-USP-SP usando um ELEMENTAR ANALYZER CHN modelo 2400 da Perkin-Elmer, que permite a determinação de porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio com precisão de 0,01%.

3.3.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados no espectrofotômetro NICOLET modelo SX-FT Impact 400, na região de 4000 – 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , utilizando pastilha de KBr.

3.3.4. Espectroscopia eletrônica de absorção com medidas de Reflectância Difusa

As medidas de reflectância dos sólidos obtidos foram realizadas no espectrofotômetro Cary 5000, utilizando o acessório de refletância difusa e óxido de magnésio como referência.

3.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens MEV foram obtidas no microscópio de alta resolução (ZEISS DSN 940 A) operando entre 10 e 20 KV, pertencente ao Instituto de Química de Araraquara-UNESP. A amostra do complexo de európio (**1**) foi colocada em suporte e coberta com uma fina camada de ouro.

3.3.6. Análise termogravimétrica

Curvas TG foram obtidas no equipamento TG/DTA SDT 2960. As amostras dos complexos de Eu^{3+} (**1**) e Tb^{3+} (**4**) foram aquecida a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, a partir da temperatura ambiente até 800°C , em atmosfera de ar dinâmico (taxa de fluxo = $100\text{ mL}/\text{min}$).

3.3.7 Difração por Raios X de monocristal

Monocristais dos complexos **1-5** foram selecionados manualmente e montados num capilar de vidro. Os dados foram coletados em um difratômetro modelo Enraf-Nonius Kappa-CCD instalado no Departamento de Física e Informática – Grupo de Cristalografia de Pequenas Moléculas, do Instituto de Física de São Carlos do Prof. Dr. Javier Ellena. As medidas foram realizadas usando radiação $K\alpha$ de Mo monocromada por grafite, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$. O programa COLLECT¹⁸ foi utilizado para a realização das coletas de dados e o sistema de programas HKL Denzo-Scalepack¹⁹ para a indexação e integração das reflexões. O programa SHELXS-97²⁰ foi utilizado para resolver as estruturas, refinadas com a matriz completa de mínimos quadrados em F^2 com o SHELXL-97²¹. Todos os átomos de hidrogênio pertencentes às moléculas de água foram localizados no mapa de densidade e posteriormente refinados utilizando o modelo de átomo fixo utilizando um parâmetro térmico anisotrópico 50% maior que aquele do átomo de oxigênio ao qual está ligado. A validação da estrutura foi feita utilizando-se o programa PLATON²² e dentro do programa WingX²³ os programas MERCURY²⁴, ORTEP-3²⁵ e VESTA²⁶ foram utilizados para preparar as figuras.

3.4. Estudo das propriedades luminescentes e magnéticas dos compostos

Os espectros de excitação e de emissão para a série de compostos obtidos neste trabalho foram registrados no espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon, modelo Fluorolog FL3-222, equipado com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928 e lâmpada de Xe (450 W) com a excitação usando o modo *front face*.

As curvas do tempo de vida foram registradas a temperatura ambiente, usando fosforímetro Jobin Yvon, Modelo FL-1040, acessório acoplado ao espectrofluorímetro.

A caracterização magnética das amostras foi realizada pelo Prof. Dr. Rafael Sá de Freitas, no Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do Instituto de Física da USP de São Paulo. O equipamento utilizado nas medidas de magnetização foi um Magnetômetro MPMS-XL (Magnetic Property Measurement System) produzido pela Quantum Design. Ele é um magnetômetro comercial que conta com sensor SQUID (Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica). O MPMS é um sofisticado instrumento analítico configurado especialmente para o estudo de propriedades magnéticas de pequenas amostras sobre um amplo intervalo de temperatura e campos magnéticos. O magneto supercondutor é capaz de produzir campos no intervalo de ± 55 kOe (Oersted) e um sistema de controle de temperatura de alta performance que permite medidas rápidas e precisas sobre um intervalo de temperatura de 1,9 a 400 K.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Intervalos de Fusão

Foram verificados os pontos de fusão dos complexos, onde se atingiu a temperatura máxima do equipamento (573 K) e não fundindo a amostras, sugerindo que estes apresentam boa estabilidade térmica.

4.2. Análise Elementar

Dados de análise elementar dos complexos **1-5** estão compilados na **Tabela 3**.

Tabela 3. Resultados de análise elementar para os complexos **1 - 5**.

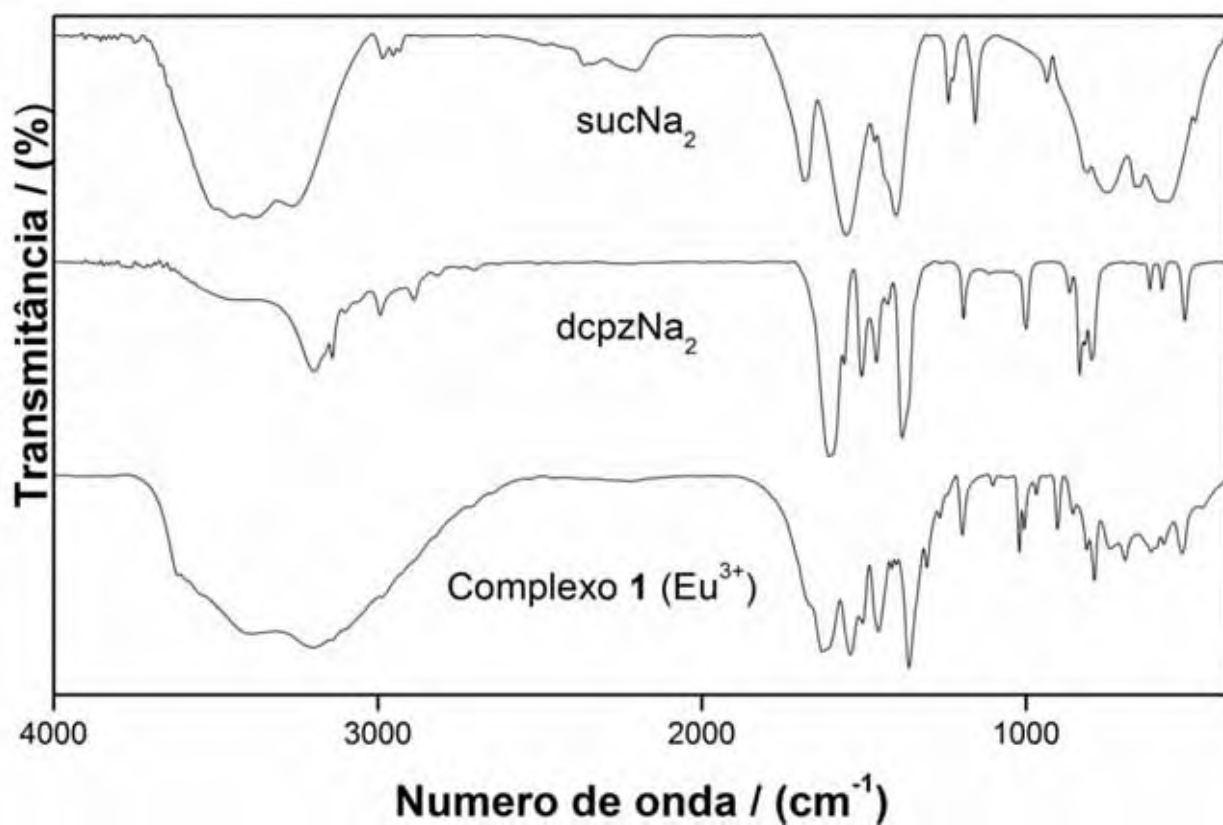
Complexo	experimental (calculado)		
	%C	%H	%N
(1) $[Eu_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$	18,84 (18,70)	2,81 (3,03)	6,04 (6,23)
(2) $[Y_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$	21,81 (21,75)	3,36 (3,52)	7,12 (7,25)
(3) $[Gd_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$	18,51 (18,48)	2,96 (2,99)	6,09 (6,16)
(4) $[Tb_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$	18,37 (18,41)	2,91 (2,98)	6,06 (6,14)
(5) $[Dy_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$	18,39 (18,23)	2,85 (3,17)	6,04 (6,07)

Os valores obtidos nas análises elementares da série de compostos sintetizados neste trabalho estão de acordo com as estequiometrias propostas e foram confirmados posteriormente através da técnica de difração de raios X de monocristal.

4.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Na **Figura 23** estão representados os espectros vibracionais no IV dos ligantes succinato de sódio ($sucNa_2$) e 3,5-dicarbóxi-pirazolato de sódio ($dcpzNa_2$) assim como do complexo de európio (**1**). Em função da alta similaridade dos espectros dos complexos **1-5**, segue na **Figura 23** a ilustração apenas do complexo **1**.

Figura 23. Espectros vibracionais dos ligantes succinato de sódio, 3,5-dicarbóxi-pirazolato de sódio e complexo 1



As principais frequências e atribuições das bandas observadas nos espectros da série de complexos estão contidas na **Tabela 4**.

Tabela 4. Principais frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições para os ligantes succinato de sódio, 3,5-dicarbóxi-pirazolato de sódio e os complexos **1-5**.

Composto	Número de onda (cm^{-1})									
	ν_{asCOO^-} (sucNa ₂)	ν_{sCOO^-} (sucNa ₂)	$\Delta\nu$ (sucNa ₂)	ν_{asCOO^-} (dcpzNa ₂)	ν_{sCOO^-} (dcpzNa ₂)	$\Delta\nu$ (dcpzNa ₂)	ν_{OH} , ν_{NH} + ν_{CH}	$\nu_{\text{C=O}}$ (dcpzNa ₂)	δ_{asCH} + ν_{anel}	δ_{OCO} (sucNa ₂)
sucNa₂	1554F	1401F	153	-	-	-	3499 - 2990F	-	-	809m
dcpzNa₂	-	-	-	1607F	1381F	226	3196 - 2990 M	1192m	999m	-
(1)	1537F	1435F	102	1625F	1359F	266	3391 - 2990F	1195m	1019m	812m
(2)	1543F	1456F	87	1627F	1361F	266	3618 - 2990F	1196m	1021m	812m
(3)	1538F	1453F	85	1626F	1360F	266	3616 - 3140F	1195m	1020m	812m
(4)	1540F	1454F	86	1625F	1359F	266	3615 - 2990F	1195m	1019m	811m
(5)	1541F	1454F	87	1627F	1360F	267	3616 - 2990F	1196m	1020m	812m

F = forte, m = medio

Os espectros dos complexos apresentam uma banda de alta intensidade e muito larga na região entre 3615 e 2990 cm^{-1} que pode ser atribuída a uma combinação dos modos vibracionais ν_{OH} , ν_{NH} e ν_{CH} . O alargamento de bandas nessa região também sugere a presença de ligações de hidrogênio, o que foi confirmado na análise estrutural da série (ver a seguir).

Os espectros também mostram a presença das bandas atribuídas aos modos vibracionais ν_{asCOO^-} e ν_{sCOO^-} dos ligantes, do que se pode concluir que ambos estão presentes na esfera de coordenação dos complexos. Além disso, pode ser feita uma comparação entre o valor de $\Delta\nu$ ($\nu_{\text{asCOO}^-} - \nu_{\text{sCOO}^-}$) com aquele correspondente ao ligante livre para inferir sobre o provável modo de coordenação desses ligantes multitópicos nos compostos. Sendo assim, os valores de $\Delta\tilde{\nu}$ referentes aos grupos carboxilatos do ligante pirazólico sugerem que a coordenação tenha ocorrido de modo monodentado²⁷, enquanto os valores encontrados para a variação entre os

estiramentos $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ e $\nu_s(\text{COO}^-)$ do succinato, sugerem que a coordenação deste dicarboxilato nos complexos ocorra através do modo quelante-bidentado ²⁸, fato esse que foi confirmado pela difração de monocristal (ver a seguir). Pode-se ainda observar nos espectros dos complexos, uma banda centrada em 812 cm^{-1} referente ao modo de deformação δOCO^- do ânion succinato, confirmando novamente a presença deste ligante nos complexos.

4.4. Espectroscopia eletrônica de absorção com medida de reflectância difusa

Os espectros de reflectância dos complexos **1-5** e de seus precursores e seus respectivos diagramas de níveis de energia de acordo com os resultados do espectro de absorção do complexos estão apresentados nas **Figuras 25-32**.

Figura 24. Espectros de reflectância do complexo **1** (Eu^{3+}), succinato de sódio e dcpzNa_2 .

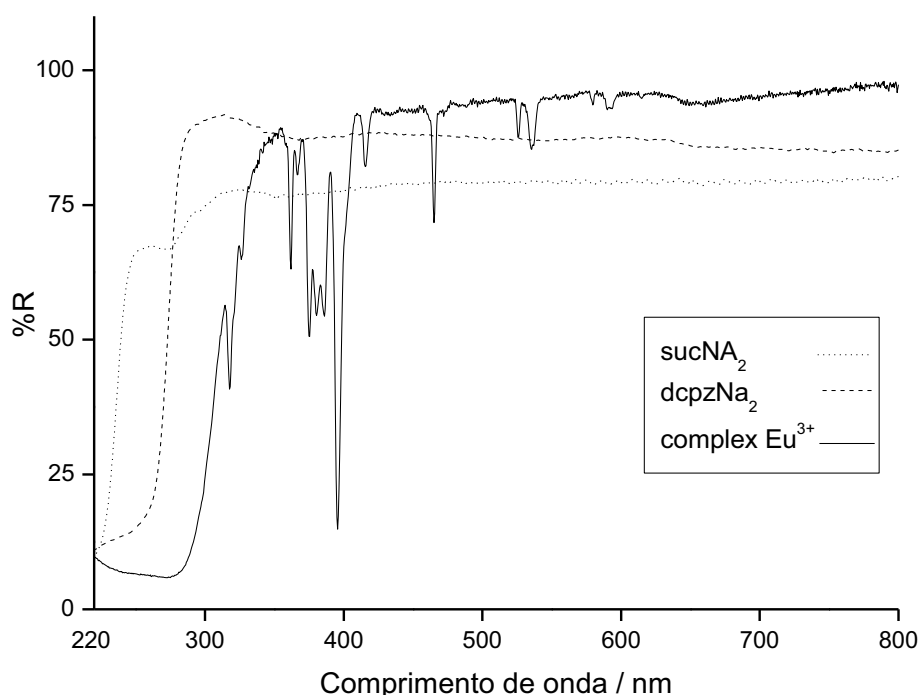


Figura 25. Diagrama parcial de níveis de energia do Europó (III).

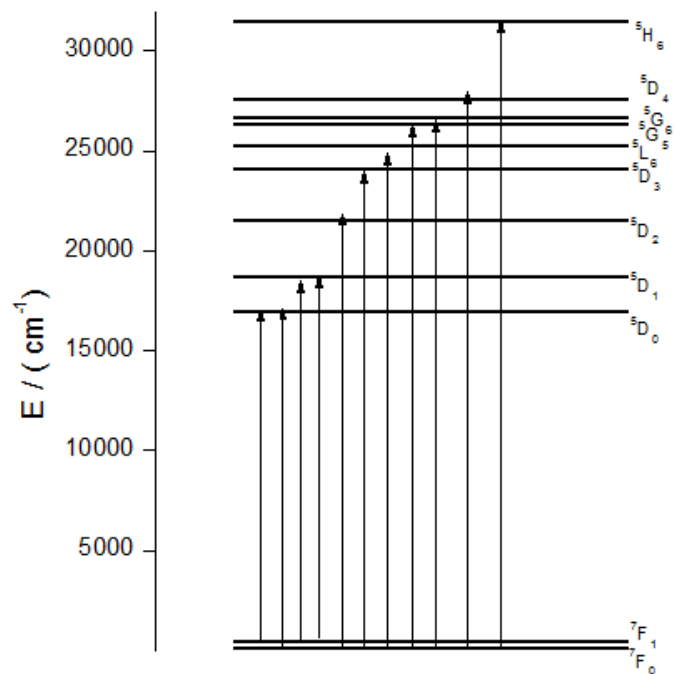


Figura 26. Espectros de reflectância do complexo **2** (Y³⁺) e de seus precursores.

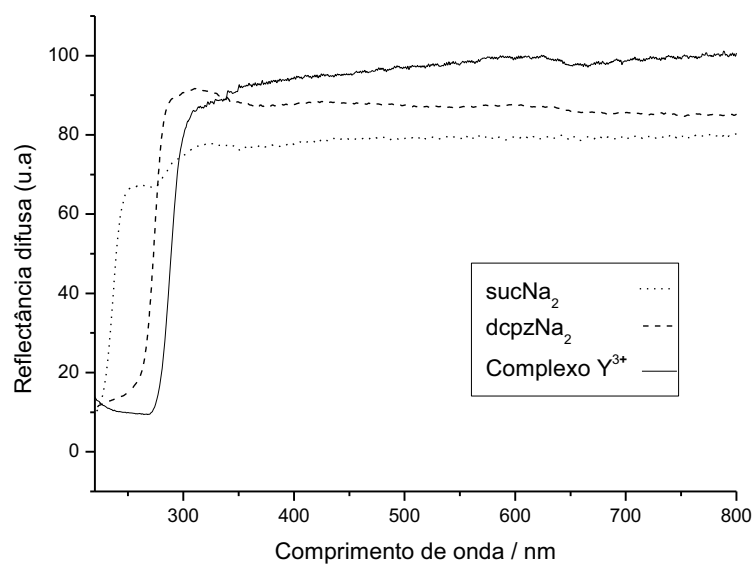


Figura 27. Espectros de reflectância do complexo **3** (Gd^{3+}), succinato de sódio e dcpzNa₂.

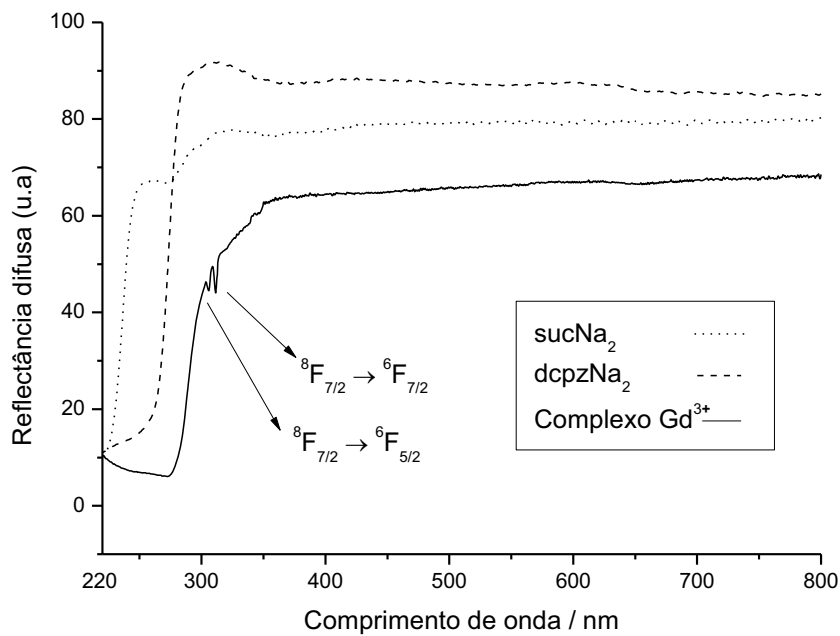


Figura 28. Espectros de reflectância do complexo **4** (Tb^{3+}), succinato de sódio e dcpzNa₂.

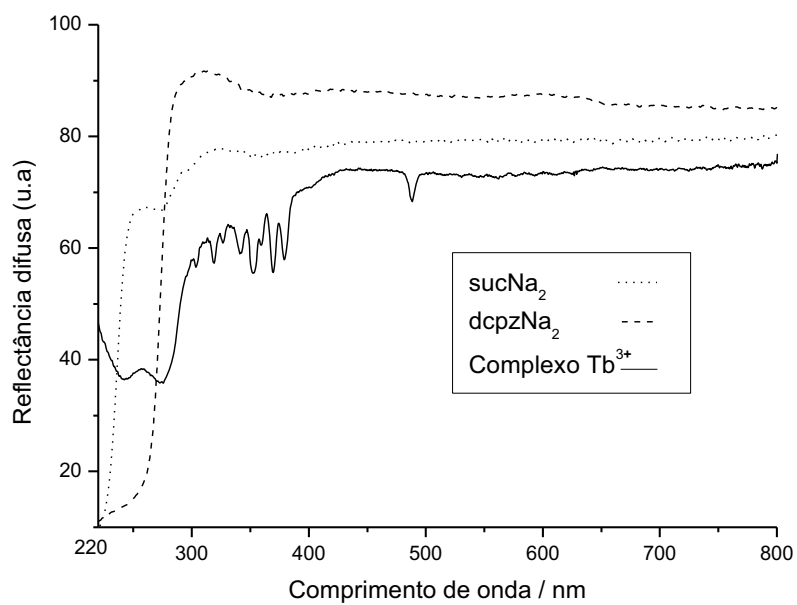


Figura 29. Diagrama parcial de níveis de energia do Térbio (III).

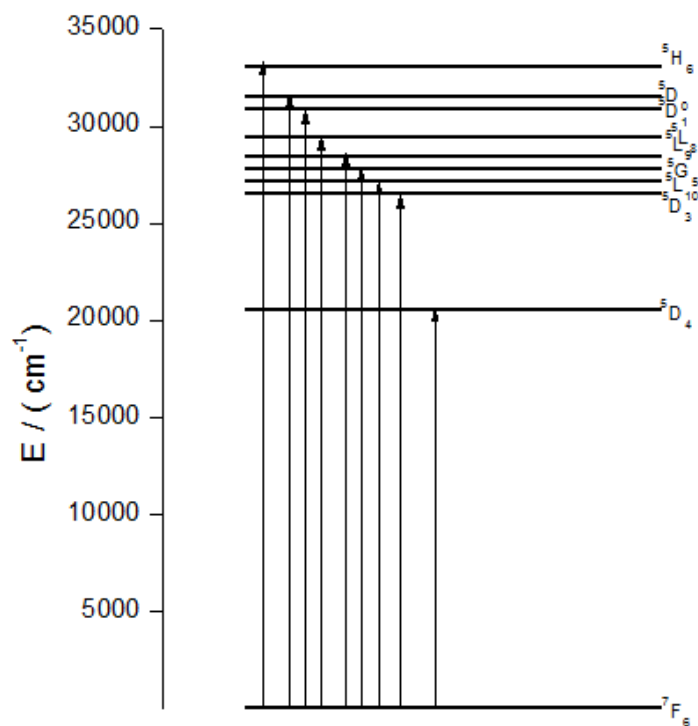


Figura 30. Espectros de reflectância do complexo 5 (Dy³⁺), succinato de sódio e dcpzNa₂.

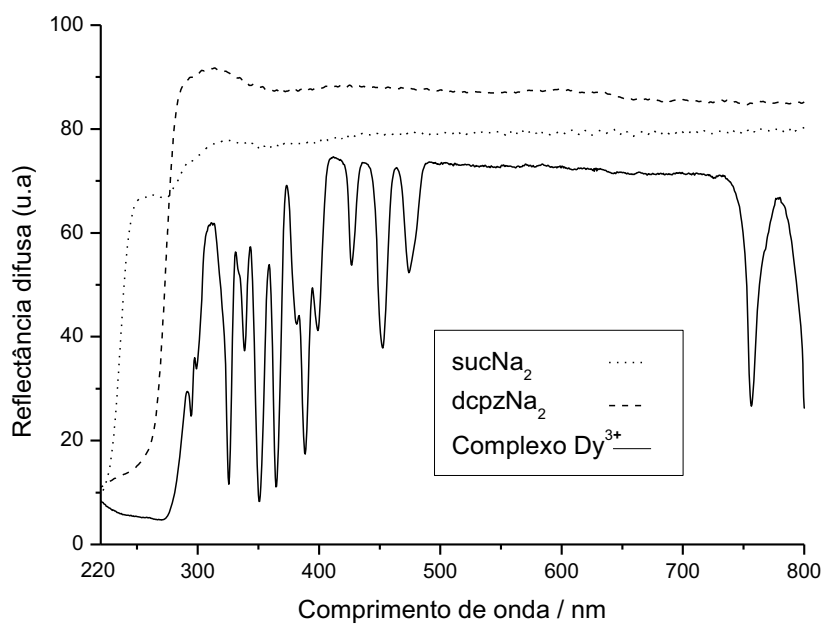
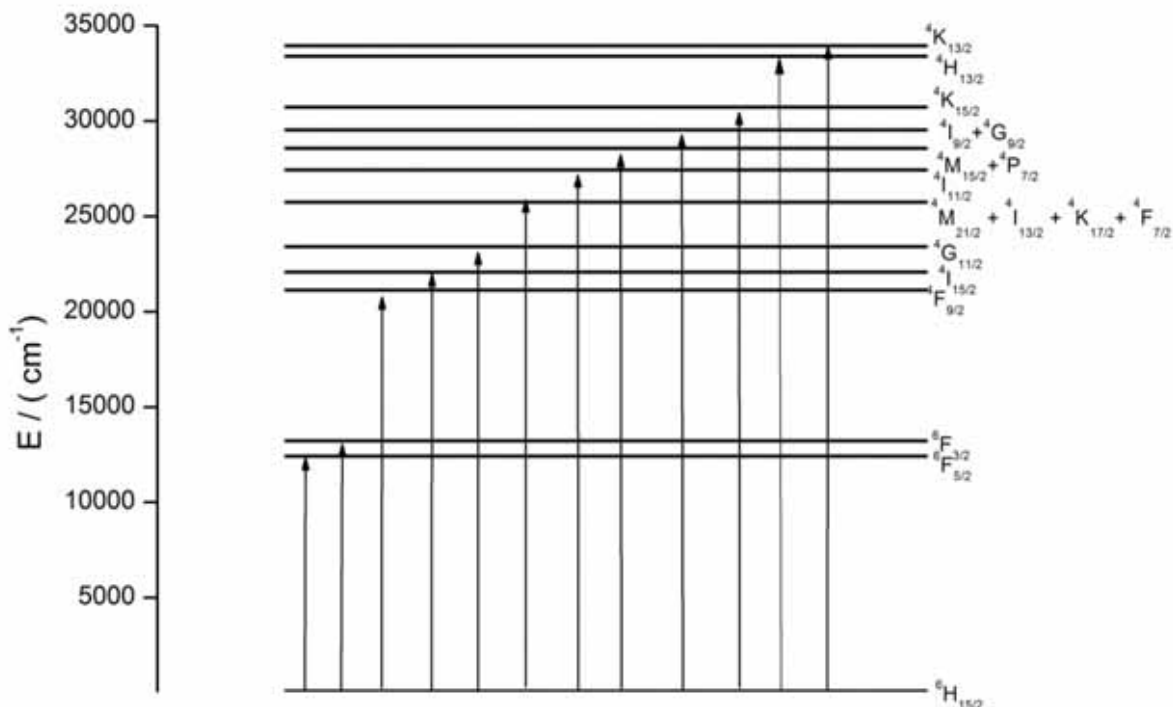


Figura 31. Diagrama parcial de níveis de energia do Disprósio (III).



Observa-se na **Figura 24** que o complexo **1**, apresenta as bandas características do Eu^{3+} , como em 395,5 nm atribuída à transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ e em 465 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_2$). Na **Figura 24** observa-se, ainda, que os dois ligantes apresentam banda larga e intensa na região do UV, sendo que a do succinato com início de absorção em ~240 nm é referente à transição intraligante $^1(\text{IL})$ do tipo $^1\pi \rightarrow ^1\pi^*$ da carbonila e do dcpzNa_2 com início em ~280 nm referente às transições IL $^1\pi \rightarrow ^1\pi^*$ e $^1n \rightarrow ^1\pi$. Já o complexo **1** (Eu^{3+}) apresenta a banda de absorção larga e intensa deslocada para energias menores com início em ~340 nm. O enfraquecimento das interações π dos ligantes resulta neste efeito. No entanto, bandas largas nesta região também são atribuídas à transições de transferência de carga dos ligantes para o metal (LMCT), neste caso podem ser relativas a N-Eu, em maior energia e O-Eu próxima a 275 nm ²⁹.

As bandas observadas na **Figura 24** atribuídas às transições intraconfiguracionais $f-f$ foram convertidas na unidade cm^{-1} proporcional à energia e representadas no diagrama da **Figura 25**.

As atribuições das transições observadas na **Figura 24** estão na **Tabela 5** ^{29, 30}.

Tabela 5. Principais transições observadas no espectro de reflectância do complexo **1** (Eu³⁺).

Atribuições	$\pi \rightarrow \pi^*$, n $\rightarrow \pi$, TC	${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_6$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_5$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$
λ /nm	~300	318	362	375	380	395,5	415	465	525	535	579	591

TC= transferência de carga

Como esperado, no espectro do complexo **2** (ver **Figura 26**) só é observada uma banda larga em 220 - 290 nm que tem contribuições dos ligantes e da transferência de carga dos ligantes para o metal, uma vez que o íon Y³⁺ não apresenta transições *f-f* ³¹.

Para os demais complexos **3-5** as discussões são similares às feitas sobre o complexo **1**, sendo apresentadas nas **Tabelas 5-7** as atribuições das transições observadas nos espectros de reflectância ^{30, 32, 33}.

Tabela 6. Principais transições observadas no espectro de reflectância do complexo **3**(Gd³⁺).

Atribuições	$\pi \rightarrow \pi^*$, n $\rightarrow \pi$, TC	${}^8F_{7/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$	${}^8F_{7/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$
λ /nm	~290	306	311,5

Tabela 7. Principais transições observadas no espectro de reflectância do complexo **4** (Tb³⁺).

Atribuições	$\pi \rightarrow \pi^*$, n $\rightarrow \pi$	${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_6$	${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_0$	${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_1$	${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_8$	${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_9$	${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_5$	${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$	${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$	${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$
λ /nm	~275	303	319	326,5	341	351,5	359,5	369,5	379	488

Tabela 8. Principais transições observadas no espectro de reflectância do complexo **5**(Dy³⁺).

Atribuições	$\pi \rightarrow \pi^*$, n $\rightarrow \pi$, TC	${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4K_{13/2}$	${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4H_{13/2}$	${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4K_{15/2}$	${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2} + {}^4G_{9/2}$	${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4M_{15/2} + {}^4P_{7/2}$	${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$
λ /nm	~275	294,5	299,5	325,5	338,5	350	364,6

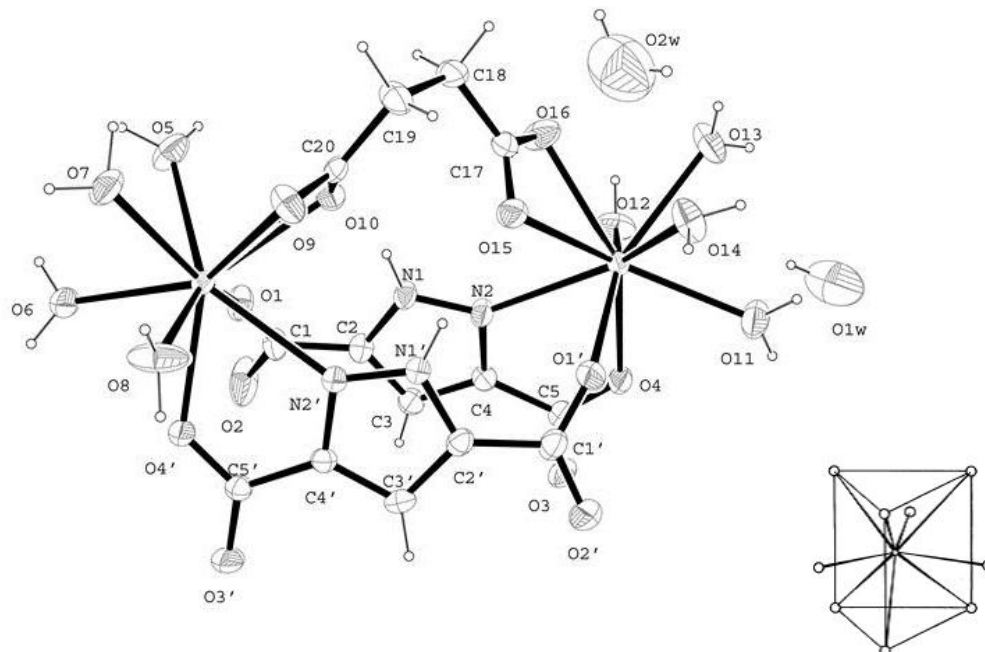
Atribuições	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{21/2} + {}^4\text{I}_{13/2}$ + ${}^4\text{K}_{17/2} + {}^4\text{F}_{7/2}$	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow$ ${}^4\text{G}_{11/2}$	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow$ ${}^4\text{I}_{15/2}$	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{3/2}$	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$
λ/nm	388,5	427	453	473	756	804

4.5. Difração por Raios X de Monocristal

Monocristais adequados para resolução estrutural foram obtidos para todos os complexos e foram difratados pelo Grupo de Cristalografia do Prof. Dr. Javier Ellena, do Instituto de Física da USP de São Carlos.

Os dados cristalográficos obtidos e refinados revelaram a formação de compostos binucleares isoestruturais, que cristalizam no sistema triclinico e grupo espacial $\bar{P}1$. A título de ilustração, a **Figura 32** mostra o diagrama ORTEP do composto **1** (Eu^{3+}). Como pode ser visto na figura, a esfera de coordenação dos compostos é constituída por dois íons TR^{3+} , uma molécula de succinato, duas de 3,5-dicarbóxi-pirazolato, além de oito moléculas de água. Além disso, pode ser observada também a presença de uma molécula e meia de água (por meia cela unitária) ocluída na estrutura da unidade assimétrica. Assim, cada íon lantanídeo apresenta um número de coordenação igual a nove, tendo sua geometria de coordenação definida como prisma trigonal triencapuzado (ver no detalhe da **Figura 32**).

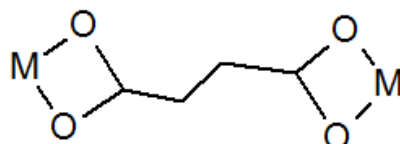
Figura 32. Diagrama ORTEP do complexo $[\text{Eu}_2(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5}$.
(no detalhe a geometria de coordenação dos Eu^{3+})



Em função dos complexos **1-5** serem isoestruturais, foi escolhido o complexo de **1** (Eu^{3+}) para apresentar um maior detalhamento estrutural.

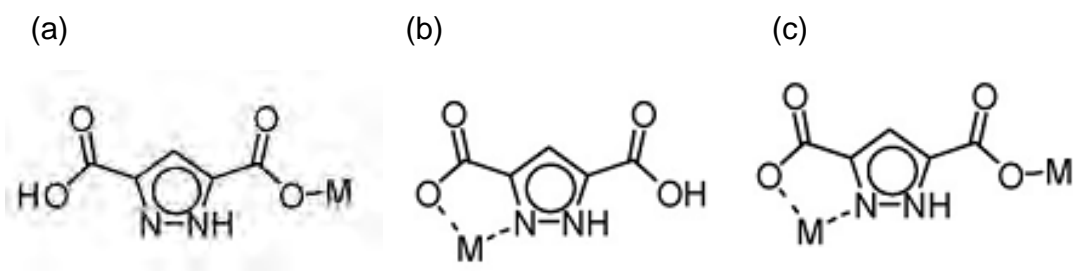
O ligante succinato está coordenado aos dois centros Eu^{3+} através dos átomos de oxigênio via modo quelante-bidentado (O9-Eu1-O10 e O15-Eu2-O16 na **Figura 33**), tendo como ângulo de torção $52,10^\circ$ e $51,73^\circ$, respectivamente. As distâncias de ligação Eu-O variam de $2,455$ a $2,508 \text{ \AA}$, estando na mesma ordem que aquelas observadas para o composto $[\text{Eu}_2(\text{suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}_n$ ¹¹ ($2,463$ a $2,537 \text{ \AA}$) no qual o grupo succinato apresenta o mesmo modo de coordenação encontrado nesse trabalho.

Figura 33. Modo de coordenação quelante-bidentado do succinato.



Quanto aos ligantes 3,5-dicarboxipirazolato, estes também estão atuando como ponte entre os dois íons Eu^{3+} . A estrutura da espécie binuclear revela que uma das extremidades desse ligante está coordenada pelos oxigênios ($\text{O1}'\text{-Eu2}$ e O1-Eu1) via modo monodentado (ver **Figura 34a**), enquanto o outro lado da molécula se coordena, através de um átomo de nitrogênio e um átomo de oxigênio (ver **Figura 34b**). Cabe destacar ainda que os comprimentos das ligações $\text{O1}'\text{-Eu2}$ e O1-Eu1 são iguais a 2,369 e 2,372 Å, respectivamente, e concordam com ligações equivalentes encontradas no composto $[\text{Eu}_2(\text{dcpz})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{13}$. Do mesmo modo, as distâncias de ligação encontradas para N2-Eu2 e $\text{N2}'\text{-Eu1}$ (2,599 e 2,607 Å, respectivamente) e O4-Eu2 e $\text{O4}'\text{-Eu1}$ (2,448 e 2,45 Å) mostram proximidade com aquelas observadas para o composto $[\text{Eu}_2(\text{dcpz})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{13}$ para esse mesmo modo de coordenação do ligante pirazólico.

Figura 34. Alguns modos de coordenação do 3,5-dicarboxipirazolato: (a) monodentado, (b) quelante e (c) “1:1 polymeric”¹³.



Portanto, os ligantes 3,5-dicarboxipirazol apresentam o modo de coordenação “1:1 polymeric”¹⁴ (ver **Figura 34c**) nessa série de espécies binucleares. Em contrapartida, para o sistema análogo $[\text{Eu}(\text{dcpz})(\text{ox})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{ox} = \text{oxalato}$), o ligante pirazólico apresenta perfil de coordenação bastante distinto. Em um dos artigos⁸, um desses ligantes se coordena via modo monodentado, enquanto o outro através do modo bidentado quelante-ponte (ver

Figura 20a), enquanto no trabalho de Wu et al.¹⁵, a forma monodentado foi preferencialmente observada para o ligante pirazólico (ver **Figura 18**).

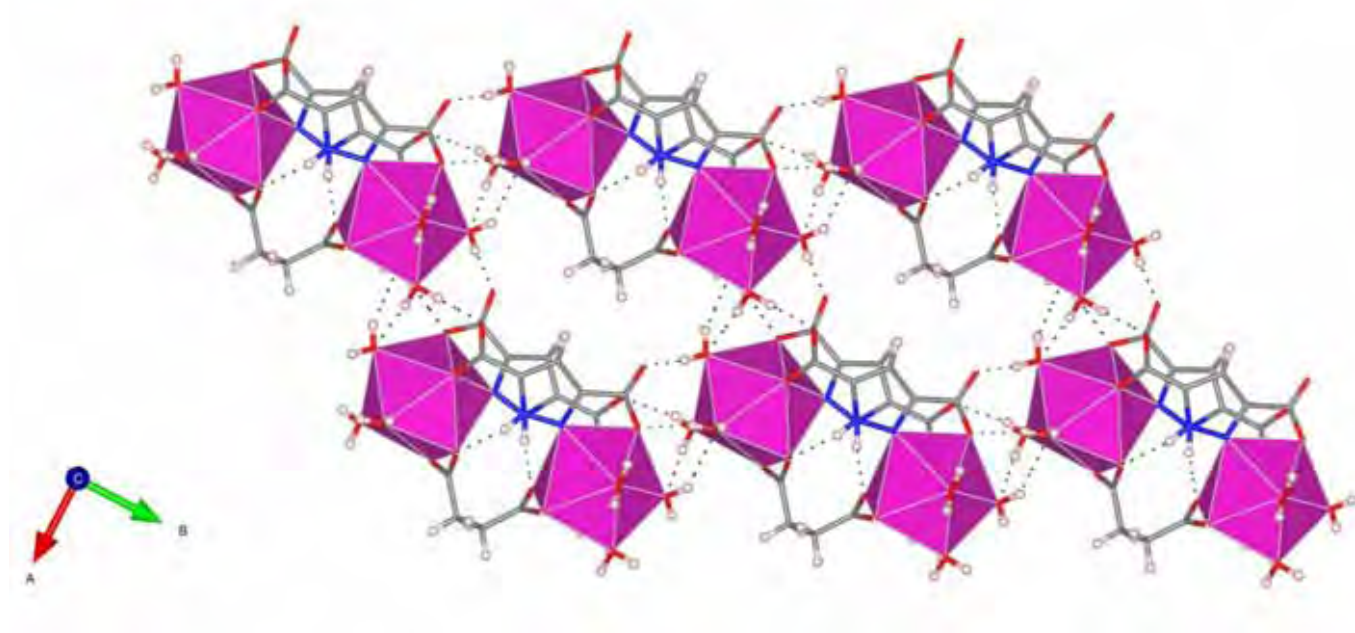
A análise estrutural também revelou que os anéis pirazólicos apresentam empilhamento $\pi \cdots \pi$ intramolecular, do tipo *face to face*, uma vez que eles estão

praticamente alinhados, com distâncias interplanares variando entre 3,19 e 3,75Å, valores que são característicos desse tipo de interação ³⁴.

Ligações de hidrogênio intramoleculares do tipo NH•••O também estão presentes, como mostrado na **Figura 35**. Essas interações ocorrem entre átomos de oxigênio do succinato (O15 e O10) e átomos de hidrogênio do ligante pirazólico (N1' e N1), com distâncias de 2,130 e 2,079 Å, respectivamente.

Foi observado, também, que os íons Eu^{3+} estão bem separados nessas espécies binucleares (menor distancia igual a 6,95 Å), enquanto que para o composto $[\text{Eu}(\text{dcpz})(\text{ox})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ⁸ este valor cai para 4,40 Å, o que naturalmente reflete a maior dimensão do ligante succinato usado em nosso trabalho.

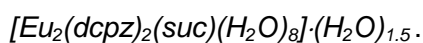
Figura 35. Empacotamento cristalino do complexo **1** (Eu^{3+}) no plano ab (as moléculas de água oclusas na rede foram omitidas para facilitar visualização).



Como também ilustrado na **Figura 35**, as unidades discretas do complexo interagem entre si através de diversas ligações de hidrogênio intermoleculares entre átomos de oxigênio (tanto livres quanto coordenados) do ligante pirazólico e moléculas de água coordenadas. Trata-se, portanto, de um exemplo da atuação de uma

*supramolecular glue*⁵, que propicia a formação de uma camada bidimensional no plano ab (ver **Figura 35**). As distâncias associadas às ligações de hidrogênio encontradas no composto de európio (**1**) estão listadas na **Tabela 9** e variam entre 1,80 e 2,47 Å. É interessante ressaltar que essas ligações de hidrogênio podem ser consideradas um tipo de *synthon* supramolecular³⁵ uma vez que ela está presente em todos os compostos da série estudada nessa Dissertação.

Tabela 9. Ligações de hidrogênio (Å) em



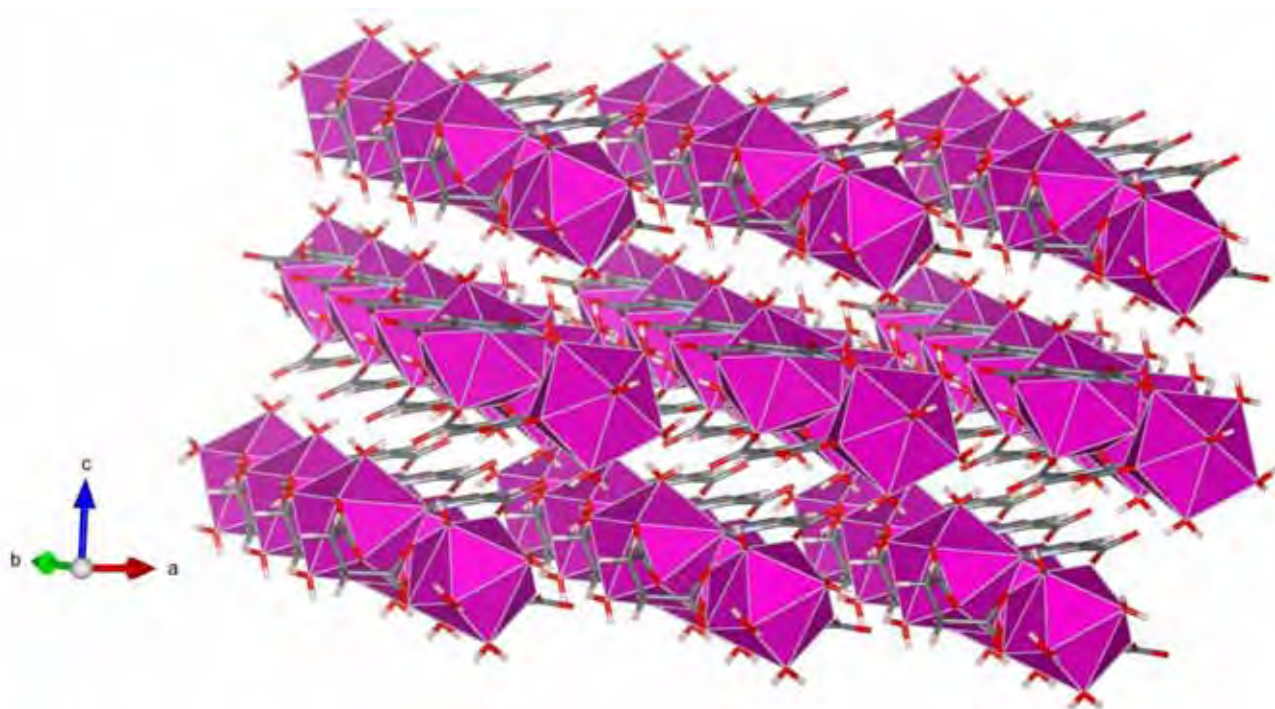
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(5)-H(5A)...O(2)#1	0,86	2,46	3,292(4)	163,0
O(5)-H(5B)...O(4)#2	0,89	1,93	2,800(3)	169,0
O(6)-H(6A)...O(3) #2	0,85	1,85	2,692(4)	172,0
O(6)-H(6B)...O(14)#3	0,85	2,47	3,178(5)	142,0
O(7)-H(7A)...O(2') #2	0,88	1,80	2,687(4)	179,0
O(7)-H(7B)...O(11) #2	1,00	2,03	3,000(4)	163,0
O(8)-H(8A)...O(9)#4	0,90	1,77	2,665(4)	175,0
O(8)-H(8B)...O(3')#5	0,89	1,87	2,737(4)	166,0
O(11)-H(11A)...O(5)#6	0,85	2,37	3,153(5)	153,0
O(11)-H(11B)...O(3')#7	0,85	1,95	2,761(4)	160,0
O(12)-H(12B)...O(3)#8	0,85	1,87	2,716(4)	177,0
O(13)-H(13A)...O(2)#9	0,79	2,05	2,822(3)	162,0
O(13)-H(13B)...O(6) #9	0,94	1,98	2,916(4)	174,0
O(14)-H(14B)...O(4')#9	0,85	1,89	2,719(3)	165,0

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:

#1-x, 2-y, -z; #2 x, 1+y, z; #3 -1+x, 1+y, z; #4 -x, 2-y, 1-z; #5 -1-x, 2-y, 1-z; #6 x, -1+y, z; #7 1+x, -1+y, z; #8 -x, 1-y, -z; #9 1+x, -1+y, z.

A camada bidimensional ab cresce também por ligações de hidrogênio no eixo c, formando a estrutura supramolecular tridimensional mostrada na **Figura 36**.

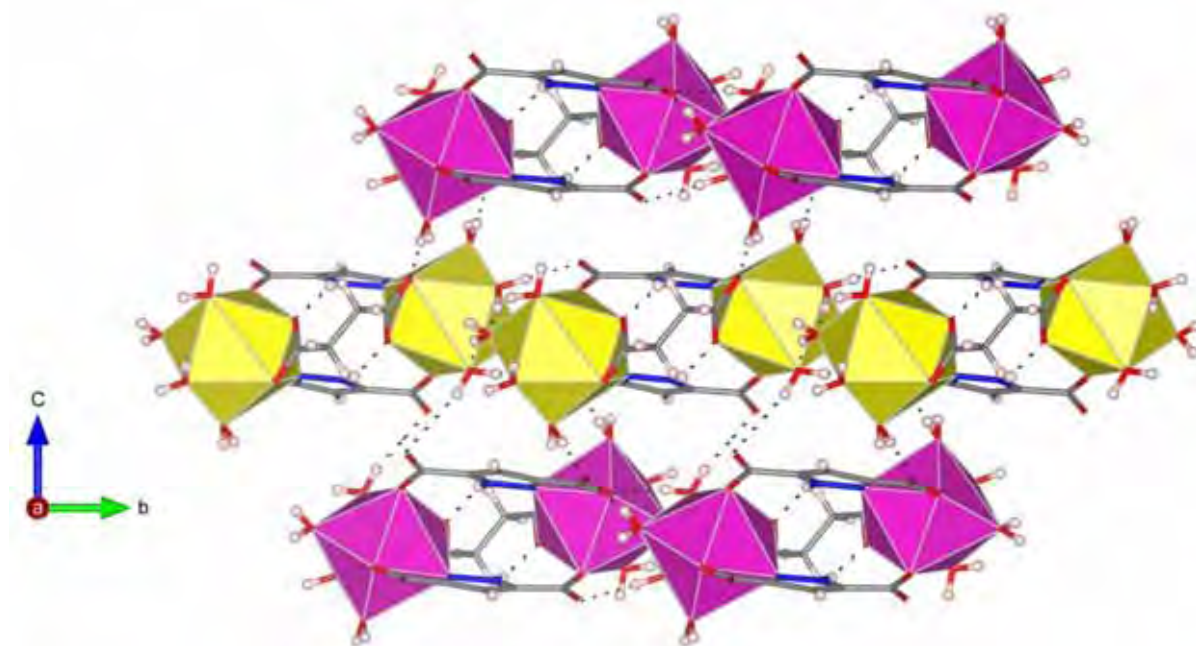
Figura 36. Estrutura supramolecular tridimensional do complexo **1** (Eu^{3+}).



Na **Figura 37**, que mostra uma vista do empacotamento cristalino do complexo **1** no plano cb , observa-se que são formadas duas camadas distintas no plano ab , dependendo do tipo de orientação adotada pelos poliedros de coordenação. Exibindo uma camada com a “boca” da cavidade virada para $+a$ (poliedros em roxo) e a outra para $-a$ (poliedros em amarelo), sendo que essa cavidade é formada por duas moléculas de dcpz (uma em cima e outra em baixo) coordenada aos Eu^{3+} da unidade assimétrica e a molécula de suc atrás fechando uma das laterais. Os poliedros em amarelo se conectam com a camada superior (em relação a c) via *synthon* supramolecular entre a molécula de água coordenada e o grupo succinato ($\text{O8-H8A}\cdots\text{O9}'$) com uma distancia de ligação de $1,77 \text{ \AA}$. Já as interações dos poliedros amarelos com a camada inferior ocorrem principalmente por dois *synthon* supramolecular que são formado por moléculas de água coordenada ao metal

juntamente com a ponta do carboxilato livre do dcpz (O12-H12B...O3) e O5-H5B...O2) com distâncias de ligação de 1,87 e 2,46 Å , respectivamente.

Figura 37. Vista do empacotamento cristalino do complexo **1** (Eu³⁺) no plano cb.

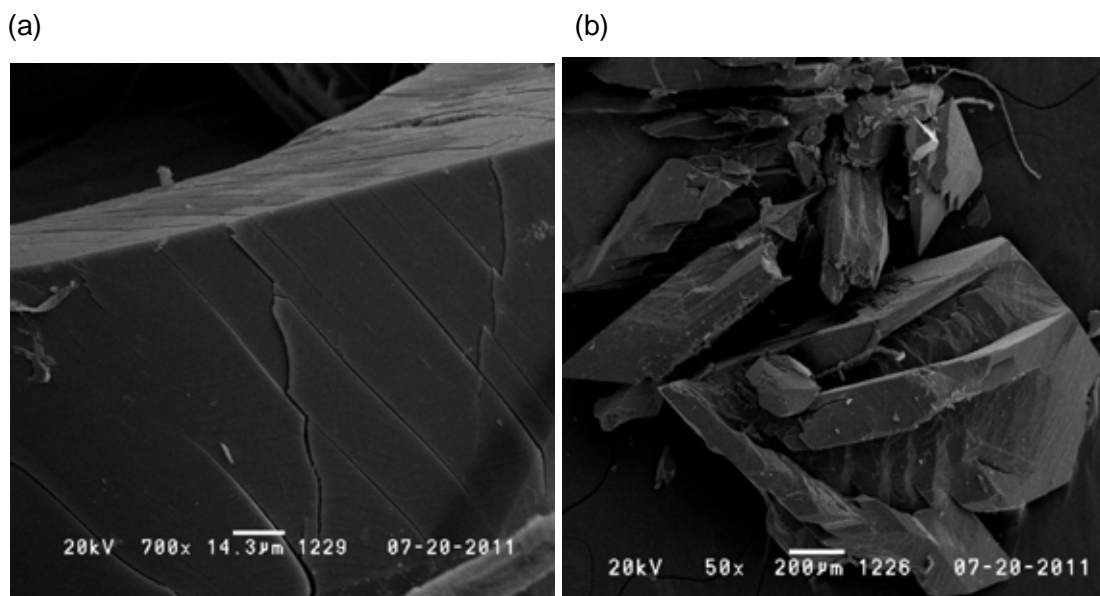


Nos anexos dessa Dissertação encontram-se os dados das análises cristalográficas e refinamento das estruturas de toda a série dos compostos preparados neste trabalho (**Tabela 9**). Também podem ser encontradas as **Tabelas 10-14** que compilam as principais distâncias referente aos complexos **1-5**, respectivamente. A análise desses dados permitiu verificar que conforme ocorre a contração lantanídica, ou seja, a diminuição do raio iônico com o aumento da carga nuclear efetiva, há uma diminuição das distâncias de ligação.

4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A imagem MEV do complexo **1** (Eu³⁺) é mostrada na **Figura 38**.

Figura 38. Imagem MEV do complexo **1** (Eu^{3+}) na escala de $14,3\ \mu\text{m}$ (a) e $200\ \mu\text{m}$ vezes (b).



A utilização dessa técnica permitiu realizar uma análise morfológica do cristal, que apresenta a forma um agregado do tipo “espinélio”, de hábito cristalino organizado.

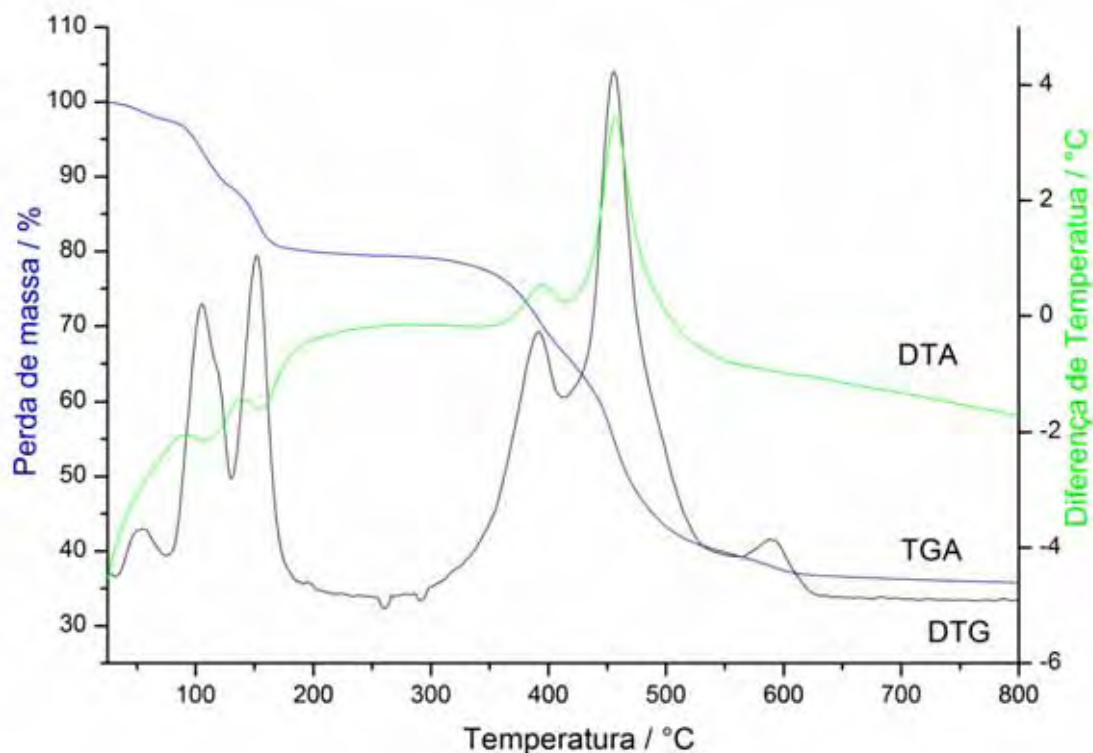
A **Figura 38b** mostra alguns cristais ainda em estado de formação.

4.7. Análise Termogravimétrica

Experimentos de análise térmica foram efetuados para os complexos **1** e **4**, sob atmosfera de oxigênio, a partir da temperatura ambiente até $800\ ^\circ\text{C}$.

A **Figura 39** mostra as curvas TGA, DTG e DTA para o complexo $[\text{Eu}_2(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ (**1**).

Figura 39. Curvas TGA, DTG e DTA do $[\text{Eu}_2(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ (**1**).



Para o complexo **1** (Eu^{3+}) observou-se uma primeira perda de massa (no intervalo de 26 a 86,5°C) referente a 1,5 molécula de água não coordenada (calc.: 3,00%; obs.: 3,01%), como também ficou evidente pela curva DTG (pico em 55 °C). Neste caso, a perda de massa é lenta e não pode ser detectada na curva de DTA.

Já o segundo e o terceiro picos entérmicos observados (em 106 °C e 152 °C) correspondem à liberação das oito moléculas de água coordenadas (obs.: 16,05%; calc.: 16,02%).

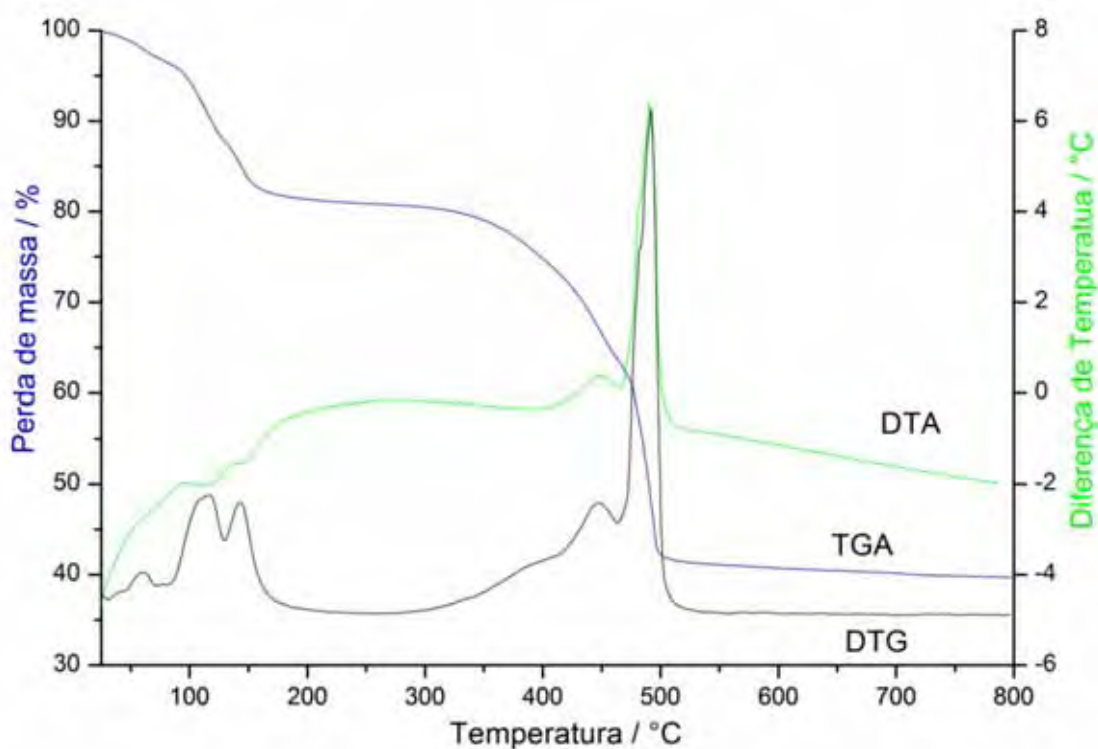
Observa-se uma estabilidade térmica do composto após a perda das moléculas de água até 315,0°C, após a qual inicia a decomposição do grupo succinato (calc.: 12,89%; obs.: 12,95%) até a temperatura de 405,7°C. Um pico exotérmico centrado em 392°C foi associado a esse evento.

A decomposição térmica da outra porção orgânica do composto acontece na quinta e sexta etapas exotérmicas (em 456 °C e 592 °C) atribuídas, então, à liberação dos dois ligantes dcpz (obs.: 32,1%; calc.: 34,2%).

Cabe destacar, ainda, que a massa percentual residual obtida a 800 °C é consistente com a formação de um mol de Eu_2O_3 (obs.: 35,89%; calc.: 39,1%).

A **Figura 40.** mostra as curvas TGA, DTG e DTA para o complexo $[\text{Tb}_2(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ (**4**).

Figura 40. Curvas TGA, DTG e DTA do $[\text{Tb}_2(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ (**4**).



Para o complexo de térbio (**4**), observou-se uma primeira perda de massa (no intervalo entre 26 e 73°C) associado à saída de 1,5 moléculas de água de rede (calc.: 2,95%; obs.: 2,93%). A curva DTG mostra um pico em 61 °C associado a esse evento. A perda de massa é lenta e não pode ser detectada na curva DTA, como também observado para o complexo **1**.

A liberação das moléculas de água coordenadas ocorre em duas etapas, associadas aos segundo e terceiro picos endotérmicos, em 116 °C e 142 °C (obs.: 15,75%; calc.: 15,76%).

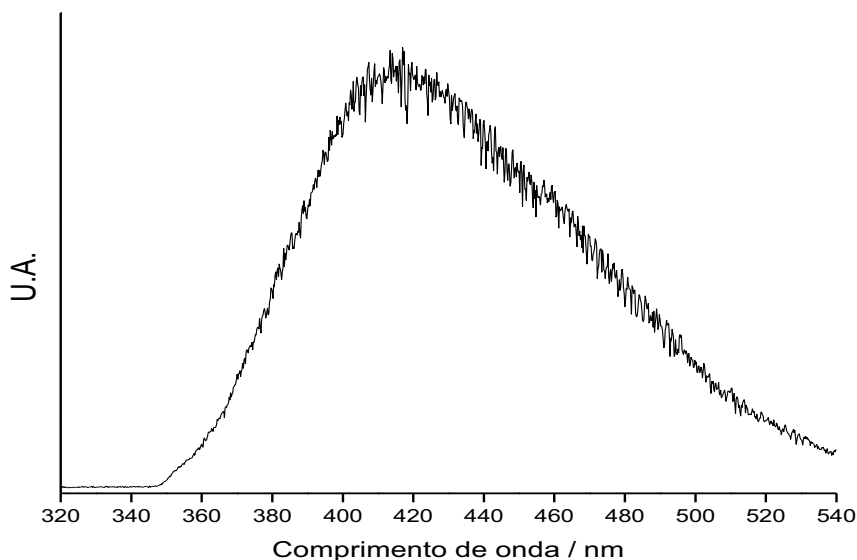
A quarta e quinta etapas exotérmicas foram observadas picos em 450 °C e 490 °C, respectivamente. Acredita-se que esses eventos estejam associados à perda de massa de um ligante succinato juntamente com dois ligantes dcpz, menos 3,5 átomos de oxigênio (calc.: 40,30%; obs.: 41,08%), que não foram liberados e são referentes à formação do óxido de térbio Tb₄O₇.

4.8. Espectroscopia de Luminescência (EL)

Para a determinação do nível tripleto dos ligantes, foram obtidos os espectros de emissão dos complexos de ítrio (**2**) e de gadolínio (**3**), sendo esses registrados a baixa temperatura (~ 77 K). Esses complexos são utilizados para medida de fosforescência do ligante uma vez que os íons Y³⁺ e Gd³⁺ não apresentam transições na região onde esses processos ocorrem.

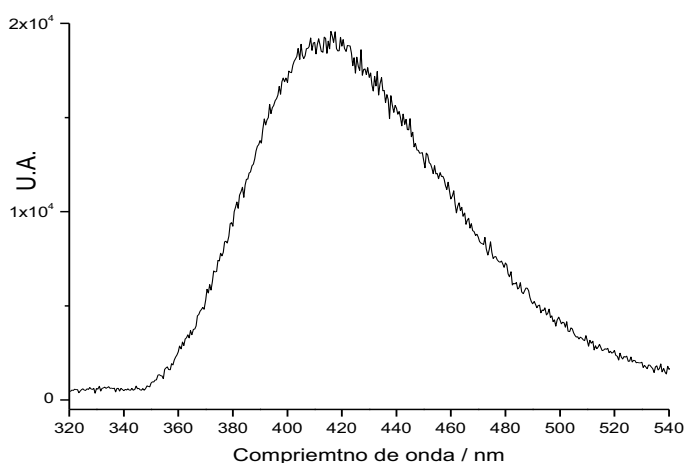
A **Figura 41** apresenta o espectro de emissão do complexo **3**, fixando a excitação na banda larga e intensa de absorção atribuída nos espectros de reflectância às transições intraligantes e/ou de transferência de carga. A excitação foi escolhida no mínimo de energia que apresenta o máximo de intensidade de absorção nos espectros de reflectância difusa ou seja neste caso em 275 nm.

Figura 41. Espectro de emissão ($\lambda_{exc} = 275\text{nm}$) do complexo **3** a 77 K. As condições para a aquisição dos espectros foram: fenda de excitação e emissão respectivamente de 1 e 1 nm, incremento de 0,5 nm/s e com tempo de integração de 0,2s.



O mesmo foi feito para o complexo **2** (Y^{3+}) e o espectros está na **Figura 42**.

Figura 42. Espectro de emissão ($\lambda_{exc} = 270\text{nm}$) do complexo **2** (Y^{3+}) a 77 K. As condições para a aquisição dos espectros foram: fenda de excitação e emissão respectivamente de 2 e 1 nm, incremento de 0,5 nm/s e com tempo de integração de 0,5s.



O tripleto de menor energia do sistema é determinado pelo baricentro da

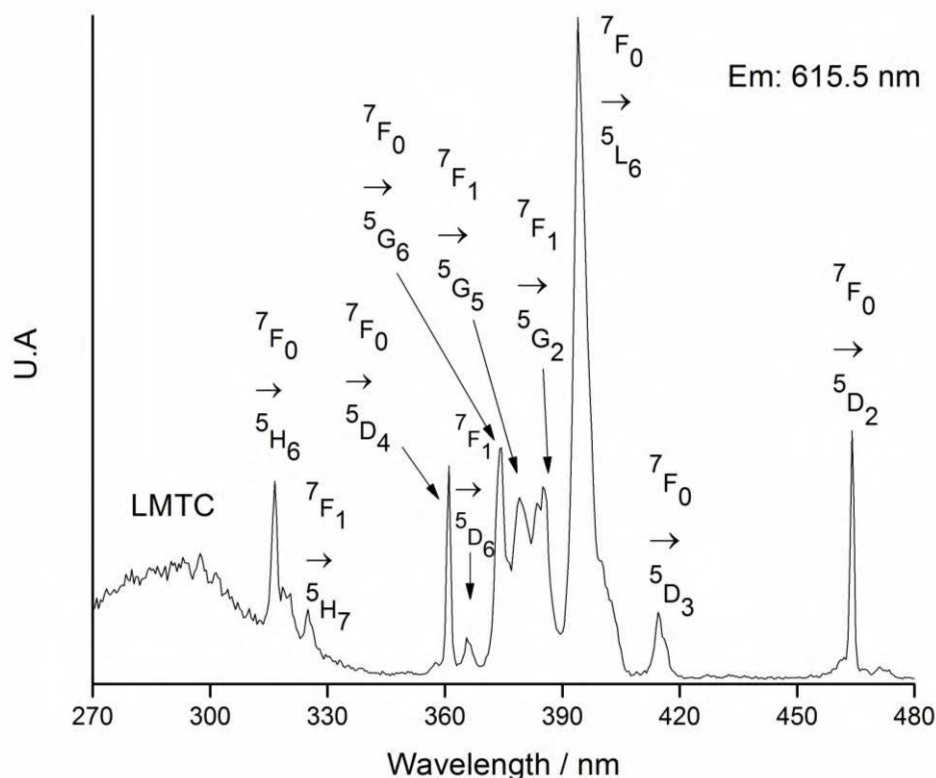
transição mais intensa no espectro Intensidade versus número de onda (cm^{-1}), sendo que para os complexos de gadolínio e ítrio, o valor determinado foi de 23.900 e 24.000 cm^{-1} respectivamente (419 e 417 nm). Logo, o nível de energia do estado tripleto desses sistemas praticamente não se altera com a troca do íon metálico, uma vez que os raios iônicos são relativamente próximos.

Obtido o valor do tripleto no sistema, é possível concluir que a combinação dos ligantes será eficiente para a transferência de energia do ligante para os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} , cujos níveis emissores estão abaixo do nível tripleto.

4.7.1. Sistema $[\text{Eu}_2(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8].(\text{H}_2\text{O})_{1.5} (1)$

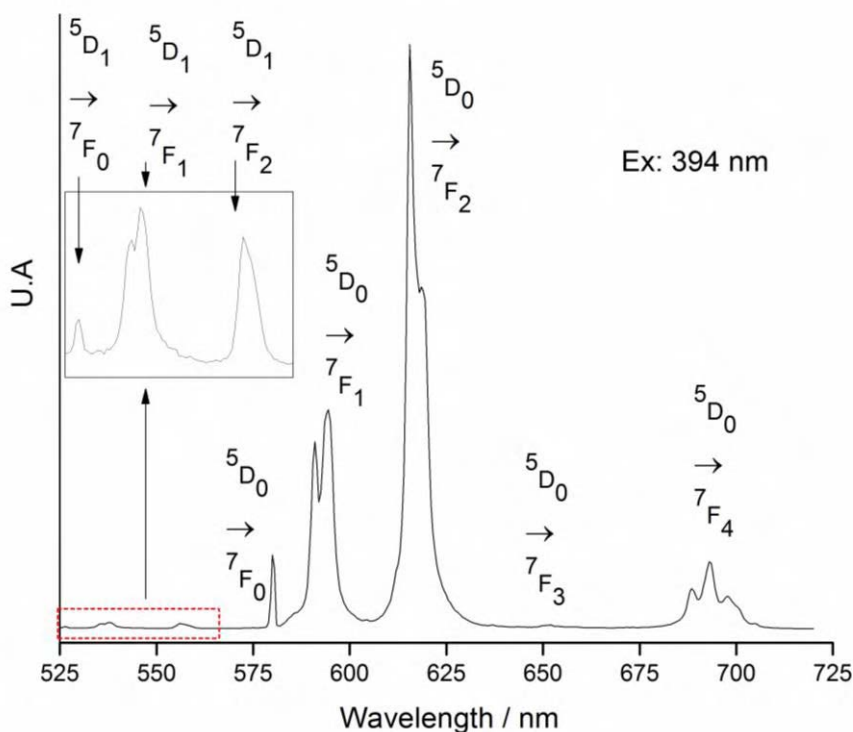
Foram feitos espectros de luminescência, excitação e emissão, no estado sólido do complexo binuclear de Eu^{3+} a temperatura ambiente. O espectro de excitação com emissão em 615.5 nm é mostrado na **Figura 43**, apresenta uma banda larga entre 270 a 300 nm referente à transição intraligante dos ligantes e transição de transferência de carga dos ligantes para o metal (LMTC), como também as transições $f-f$ do Eu^{3+} cujas as atribuições são mostradas na **Figura 43**^{29, 30} Observou-se o mesmo perfil quando se fixou a emissão 618.5 nm.

Figura 43. Espectro de excitação ($\lambda_{em} = 615,5\text{nm}$) do complexo **1** (Eu^{3+}). As condições para a aquisição dos espectros foram: fenda de excitação e emissão respectivamente de 0,5 e 5 nm, incremento de 0,5 nm/s e com tempo de integração de 0,2s.



No espectro de emissão do complexo de Eu^{3+} mostrado na **Figura 44**, observam-se bandas as quais são atribuídas às transições do nível excitado $^5\text{D}_0$ para os níveis $^7\text{F}_0$ em 580; $^7\text{F}_1$ para 591 e 594; $^7\text{F}_2$ para 615,5 e 618,5; $^7\text{F}_3$ para 652; e $^7\text{F}_4$ para 688,5, 693 e 698 respectivamente. No detalhe da **Figura 44**, são atribuídas as transições do nível excitado $^5\text{D}_1$ para os níveis $^7\text{F}_{0-2}$ ^{30, 36}. Foram feitos espectros de emissão com os comprimentos de onda de excitação selecionados em 464, 361, 316,5, 300 e 275 nm observando-se o mesmo perfil quando excitado em 394 nm. Os ligantes transferem energia para o metal através de efeito antena²⁹ uma vez que são observadas as bandas de emissão do európio quando excitado na região dos diferentes ligantes (300 e 275 nm).

Figura 44. Espectro de emissão ($\lambda_{exc} = 394\text{nm}$) do complexo **1** a temperatura ambiente. As condições para a aquisição dos espectros foram: fenda de excitação e emissão respectivamente de 5 e 0,5 nm, incremento de 0,5 nm/s e com tempo de integração de 0,2s

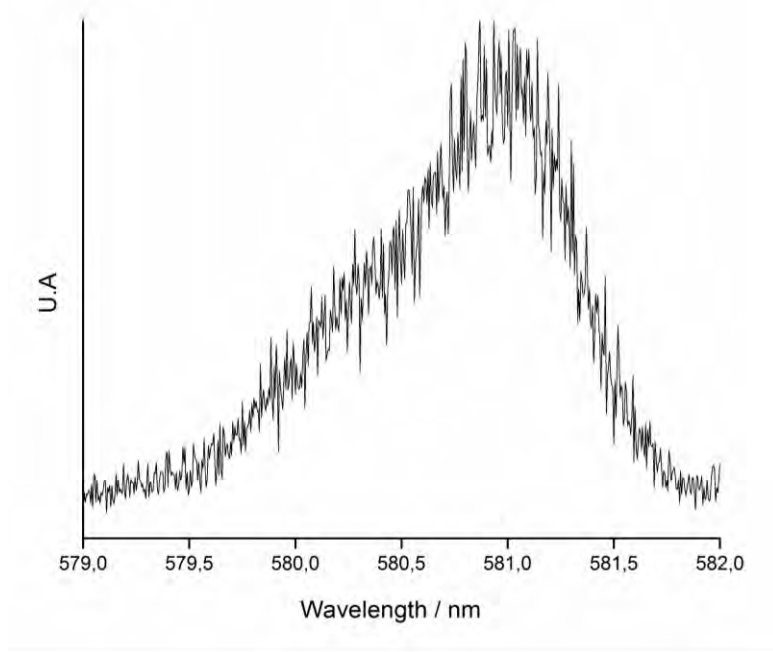


A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ esta transição é permitida por dipolo magnético, sendo insensível ao ambiente químico. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (dipolo elétrico forçado) em 615,5 nm do Eu^{3+} é extremamente sensível às ligações químicas ao redor do íon metálico e sua intensidade aumenta à medida que a simetria local de Eu^{3+} diminui. É interessante notar que neste complexo a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é a mais intensa, o que corrobora com o fato de que os centros metálicos no complexo têm um pouco de caráter de centro assimétrico, o que é confirmado pela relação de intensidade que é cerca de 2,87 para ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ⁸. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ permitida por dipolo magnético, portanto pouco sensível ao ambiente químico. Já a presença da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ intensa pode ser provocado pela proximidade de centros metálicos e possível interação entre eles já que o complexo é binuclear³⁷.

A presença da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ no espectro de emissão do composto indica que pelo menos um centro de Eu^{3+} encontrar-se em um ambiente químico sem centro

de inversão, uma vez que esta transição é estritamente proibida em ambientes químicos com centro de inversão ³⁷. Para verificar possíveis desdobramentos da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ obteve-se um espectro de emissão à temperatura de 77 K apresentado na **Figura 45**.

Figura 45. Espectro de emissão ($\lambda_{exc} = 394\text{nm}$) do complexo **1** a temperatura de 77 K observando a $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. As condições para a aquisição dos espectros foram: fenda de excitação e emissão respectivamente de 0,5 e 0,5 nm, incremento de 0,005 nm/s e com tempo de integração de 0,5s.



Na aquisição dos espectros de emissão a baixa temperatura (~77 K), as contribuições dos modos roto-vibracionais das moléculas são minimizadas, devido ao menor acoplamento vibrônico. Nestas condições, os espectros apresentam melhor definição em relação aos desdobramentos das transições intraconfiguracionais.

Observou-se a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ composta de uma linha principal e um ombro em energia maior, não resolvido mesmo à temperatura do nitrogênio líquido o que sugere que há predominantemente um sítio não centrossimétrico de európio com possibilidade de um segundo sítio de simetria muito próxima à do primeiro. Na análise dos resultados cristalográficos entre as duas unidades de Eu^{3+} do complexo binuclear se observam diferenças muito pequenas nas distancias de ligação dos centros de Eu^{3+}

aos átomos ligados, sendo esta da ordem de 0,01 a 0,04 Å (ver na **Tabela 10**). A composição da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ evidencia estas pequenas diferenças de microsimetria de acordo com a sensibilidade espectral do íon Eu^{3+} .

A medida de tempo de vida foi obtida a temperatura ambiente com o $\lambda_{\text{em}}=615.5$ nm e $\lambda_{\text{exc}}=394$ nm, obtendo um valor de 0.26 ms (ver **Figura 46**), sendo que para o composto $[\text{Eu}(\text{dcpz})(\text{ox})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ ²² o tempo de vida é de 0.44 ms. Essa diferença se dá em grande parte pelo maior número de águas coordenadas ao Eu^{3+} uma vez que o complexo perde energia por desativação não radiativa pela vibração das moléculas de água coordenadas.

Figura 46. Linearização da curva de decaimento de emissão à temperatura ambiente do complexo 1 (Eu^{3+}). Em vermelho curva decaimento – fitting e ajuste linear.

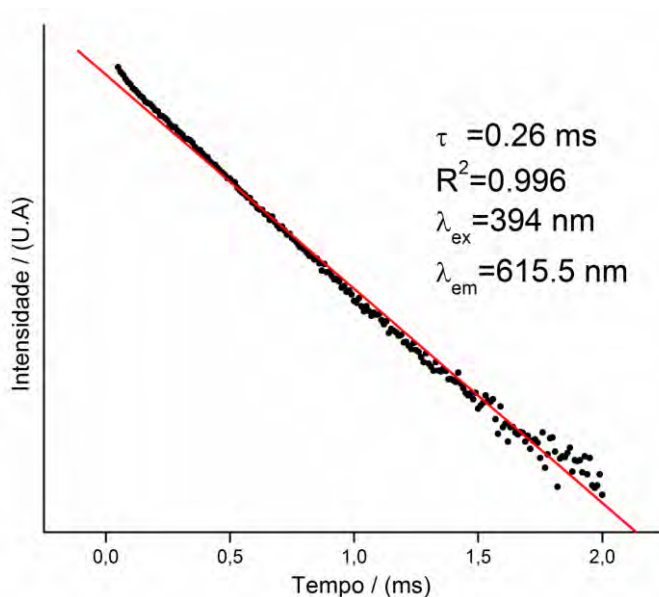
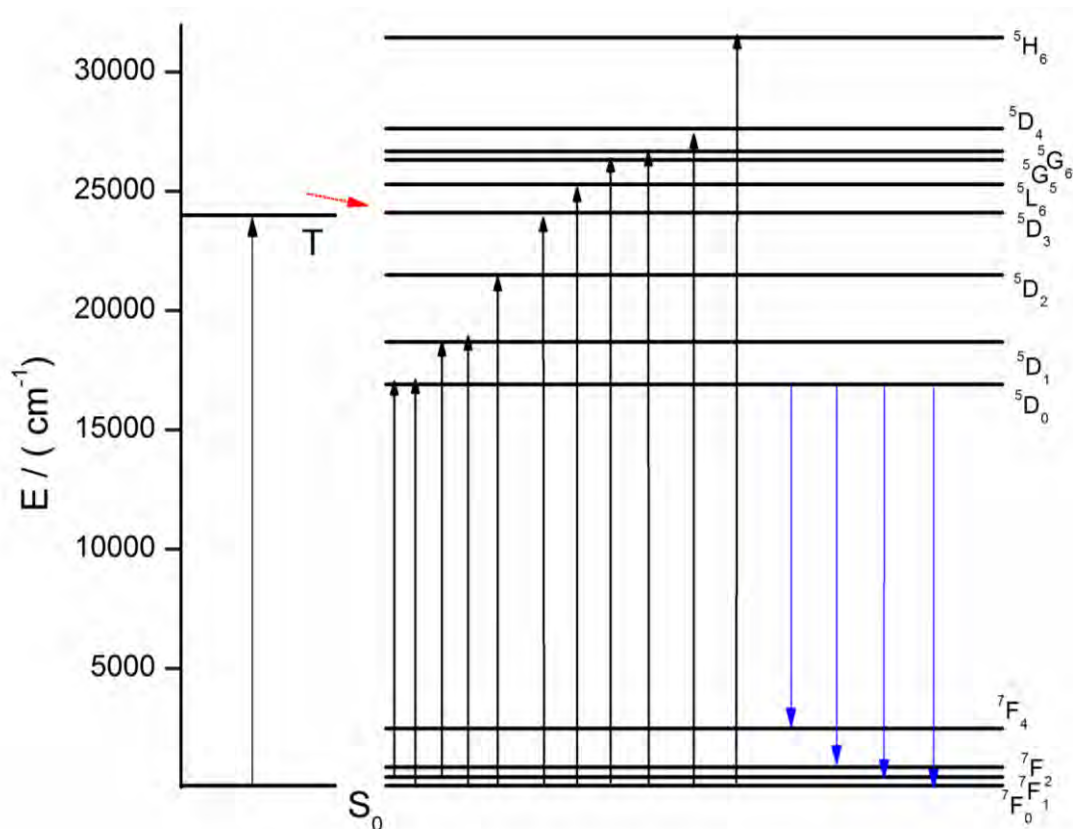


Figura 47 mostra o diagrama de níveis de energia do complexo 1, mostrando os processos radiativos e de transferência de energia do sistema.

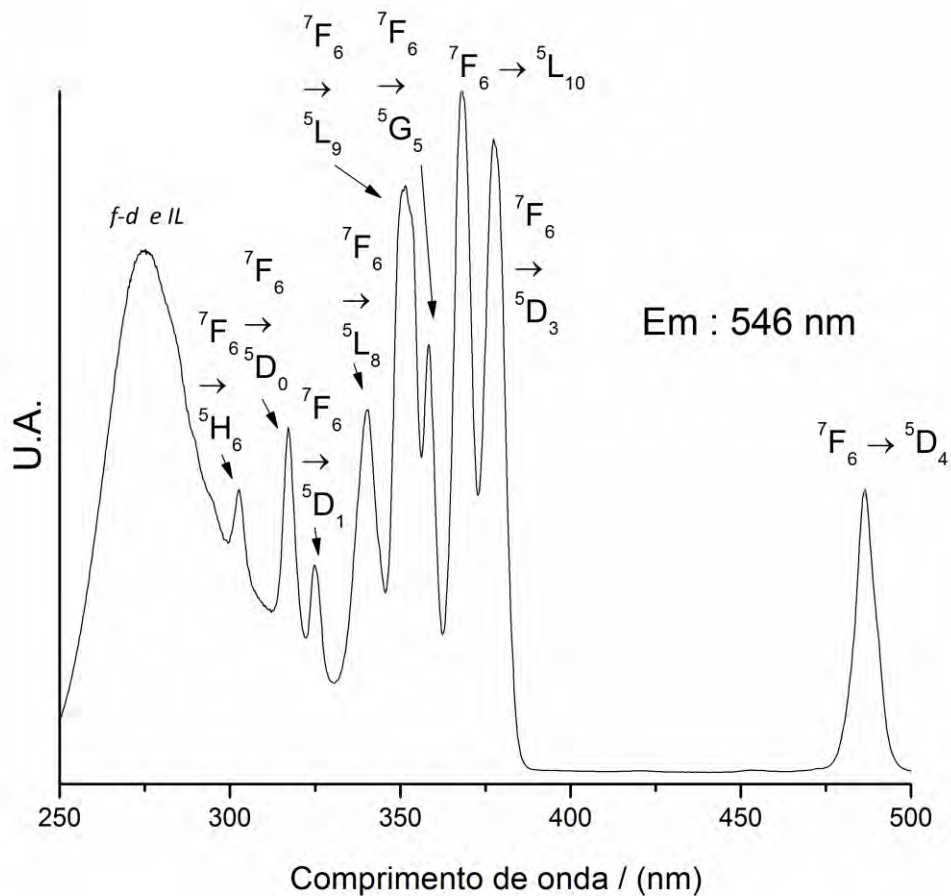
Figura 47. Diagrama de níveis de energia do complexo 1: absorção, transferência de energia e emissão.



4.7.2. Sistema $[Tb_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$ (4)

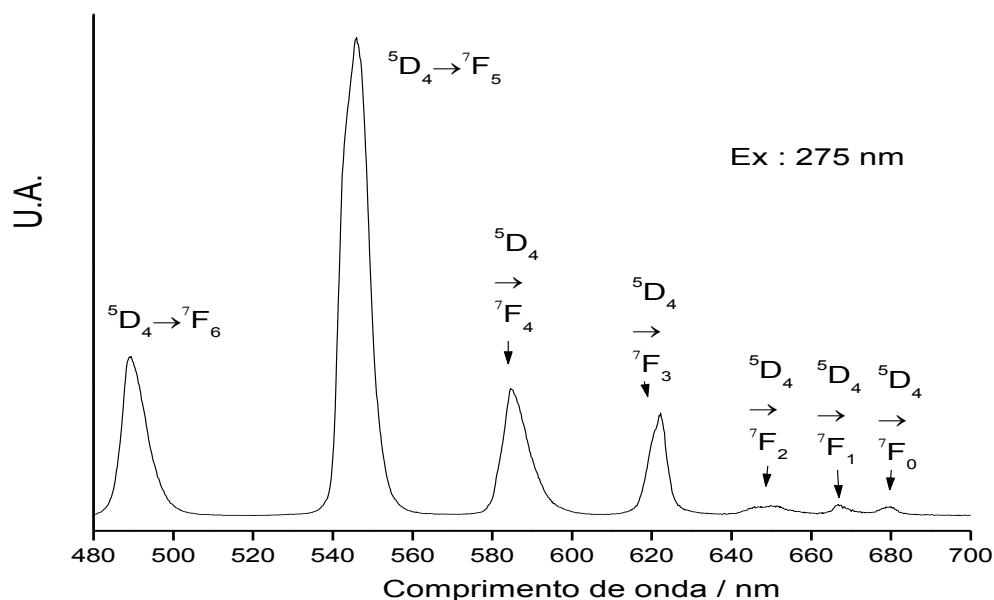
Foram feitos espectros de luminescência, no estado sólido do complexo 4 (Tb^{3+}) a temperatura ambiente. O espectro de excitação com emissão em 546 nm, mostrado na **Figura 48**, apresenta uma banda larga entre 250 e 300 nm referente à transição intraligante dos ligantes, como também as transições $f-d$ e $f-f$ do Tb^{3+} cujas atribuições são mostradas na **Figura 48**³⁰.

Figura 48. Espectro de excitação ($\lambda_{em} = 546 \text{ nm}$) do complexo **4** (Tb^{3+}). As condições para a aquisição dos espectros foram: fenda de excitação e emissão respectivamente de 1 e 2 nm, incremento de 0,2 nm/s e com tempo de integração de 0,25s.



A **Figura 49** apresenta o espectro de emissão do complexo **4**, fixando a excitação na banda larga e intensa de absorção atribuída nos espectros de reflectância às transições intraligantes.

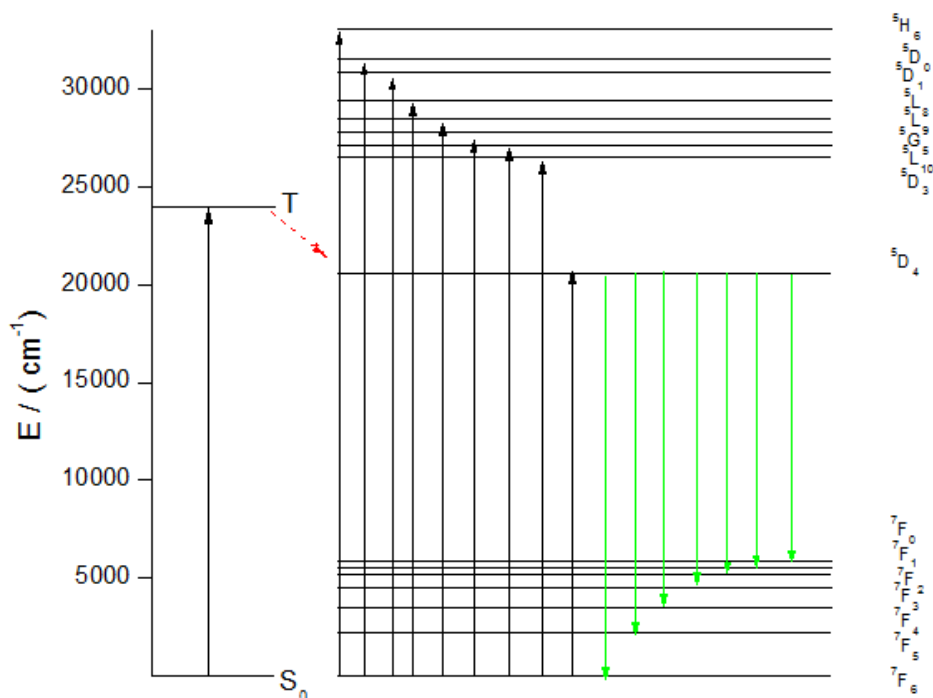
Figura 49. Espectro de emissão ($\lambda_{exc} = 275 \text{ nm}$) do complexo **4** (Tb^{3+}) a temperatura ambiente. As condições para a aquisição dos espectros foram: fenda de excitação e emissão respectivamente de 2 e 0,5 nm, incremento de 0,2 nm/s, tempo de integração de 0,25s e filtro de 370 nm.



Outros comprimentos de onda de excitação foram selecionados, a saber, 486.6, 377, 368, 358.5, 351, 340, 325, 317 e 302.5 nm, tendo sido observado o mesmo perfil espectral daquele obtido quando excitado em 275 nm. As bandas de emissão observadas são atribuídas à transições do nível excitado $^5\text{D}_4$ para os níveis $^7\text{F}_{6-0}$ em 489, 546, 584, 621, 650, 666 e 679 nm respectivamente, sendo que a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ é a responsável pela emissão no verde ³⁰.

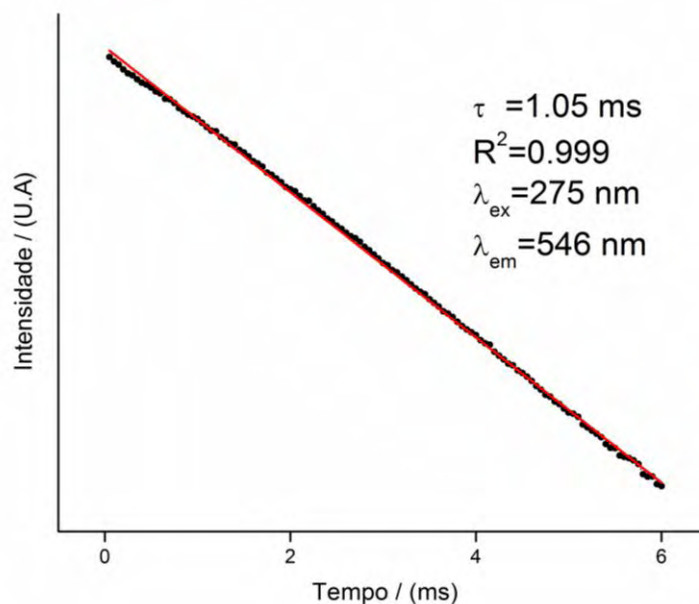
Os ligantes transferem neste caso energia para o metal através de efeito antena, uma vez que são observadas as bandas de emissão do metal quando excitado na região do ligante (275 nm), já que também o nível tripleto está acima do nível emissor do metal, como mostrado na **Figura 50**.

Figura 50. Diagrama de níveis de energia do complexo **4** (Tb^{3+}): absorção, transferência de energia e emissão.



A medida de tempo de vida foi obtida a temperatura ambiente com o $\lambda_{em}=546$ nm e $\lambda_{exc}=275$ nm, obtendo um valor de 1,05 ms (ver **Figura 51**), sendo que para o composto $[Tb(dcpz)(ox)_{0.5}(H_2O)_2]H_2O$ ¹⁵ o tempo de vida é de 0,88 ms, mostrando que os ligantes são ótimos sensibilizadores para o íon Tb^{3+} uma vez que mesmo com um maior número de águas coordenadas o complexo **4** (Tb^{3+}) tem maior tempo de vida em relação ao da literatura, sendo explicado pela boa posição do nível tripleto que esta próximo e esta acima do nível emissor.

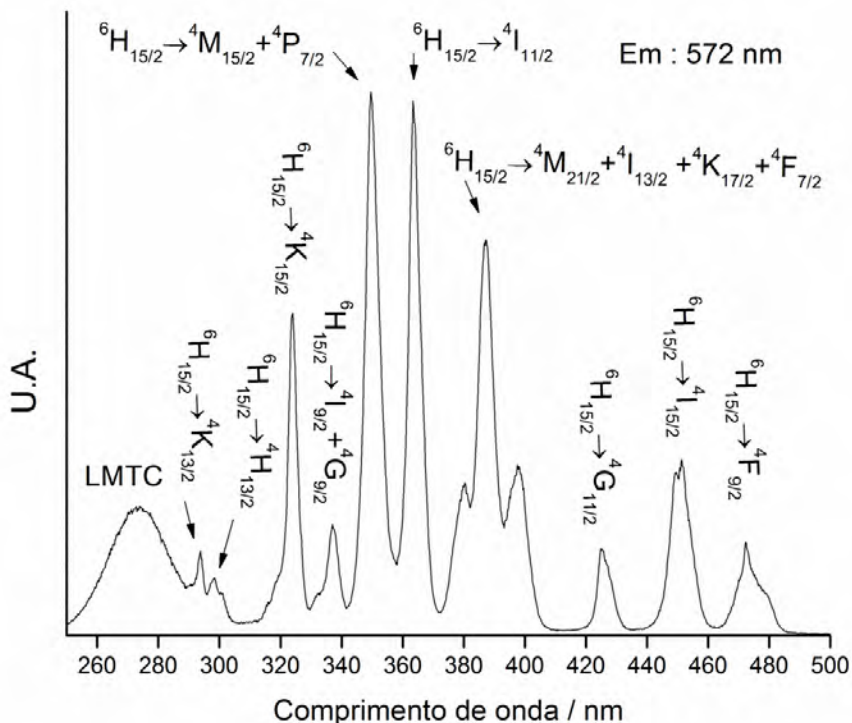
Figura 51. Linearização da curva de decaimento de emissão à temperatura ambiente do complexo **4** (Tb^{3+}). Em vermelho curva decaimento – fitting e ajuste linear.



4.7.3 Sistema $[Dy_2(dcpz)_2(suc)(H_2O)_8] \cdot (H_2O)_{1.5}$ (**5**)

Foram feitos espectros de luminescência, excitação e emissão, no estado sólido do complexo **5** (Dy^{3+}) a temperatura ambiente. O espectro de excitação com emissão em 572 nm, mostrado na **Figura 52**, apresenta uma banda larga entre 250 e 300 nm referente à transição intraligante dos ligantes e transição de transferência de carga dos ligantes para o metal (LMTC), como também as transições $f-f$ do Dy^{3+} cujas as atribuições são mostrada na **Figura 52**^{32, 33}.

Figura 52. Espectro de excitação ($\lambda_{em} = 572 \text{ nm}$) do complexo Dy^{3+} . As condições para a aquisição dos espectros foram: fenda de excitação e emissão respectivamente de 1 e 2 nm, incremento de 0,2 nm/s e com tempo de integração de 0,25s.



No espectro de emissão do complexo de Dy^{3+} mostrado na **Figura 53**, observam-se bandas as quais são atribuídas às transições do nível excitado ${}^4F_{9/2}$ para os níveis 6H_J ($J = 15/2, 13/2$ e $11/2$) em 481, 573 e 658 respectivamente ³³. Foram feitos espectros de emissão com os comprimentos de onda de excitação selecionados em 472, 450, 425, 397, 387, 380, 363, 349, 337, 324, 298, 293 e 275 nm observando-se o mesmo perfil quando excitado em 572 nm. Os ligantes transferem energia para o metal através de efeito antena ²⁹ (ver **Figura 54**) uma vez que são observadas as bandas de emissão do disprósio quando excitado na região dos diferentes ligantes (275 nm).

Figura 53. Espectro de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}$) do complexo Dy^{3+} a temperatura ambiente. As condições para a aquisição dos espectros foram: fenda de excitação e emissão respectivamente de 2 e 1 nm, incremento de 0,2 nm/s e com tempo de integração de 0,25s.

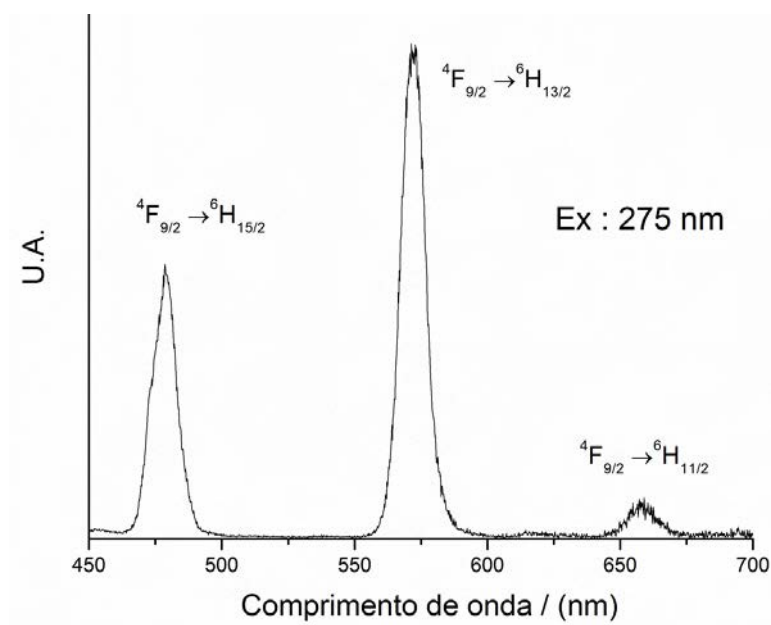
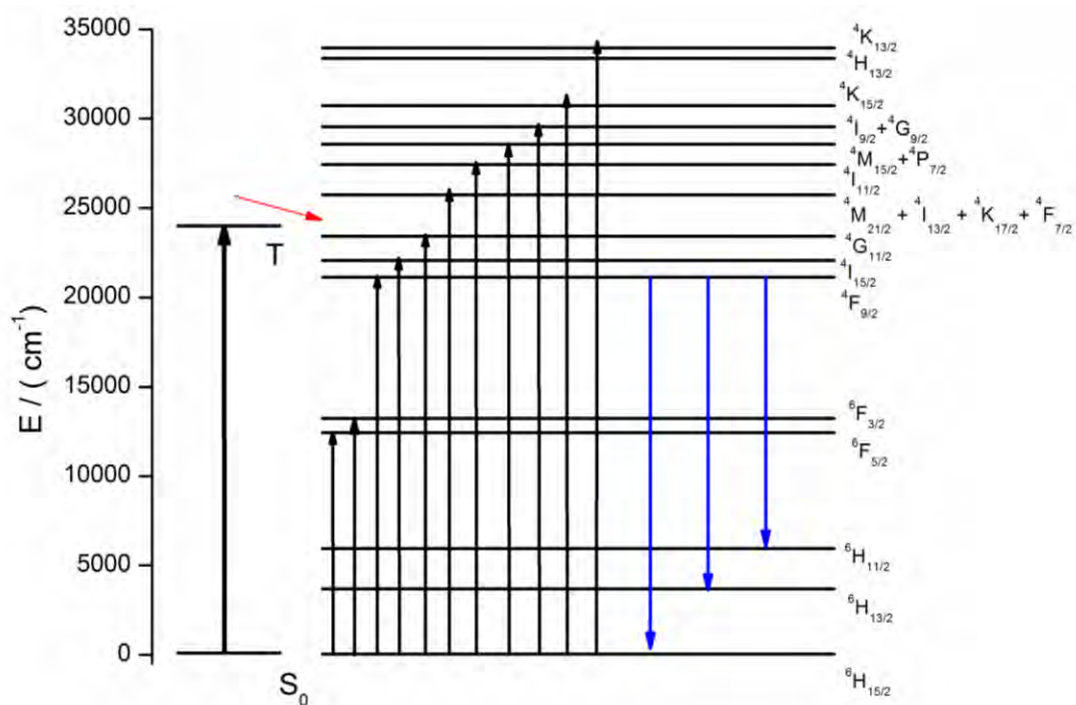


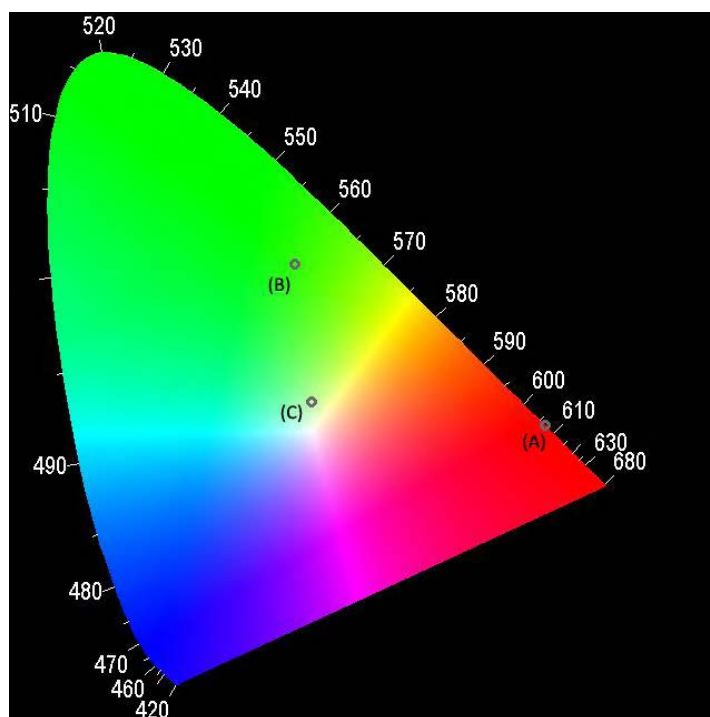
Figura 54. Diagrama de níveis de energia do complexo **5** (Dy^{3+}): absorção, transferência de energia e emissão.



4.7.4 Coordenadas CIE

As coordenadas x, y CIE (*Comission Internationale L'Eclairage*) obtida do espectro de emissão dos complexos **1** (Eu^{3+}), **4** (Tb^{3+}) e **5** (Dy^{3+}) (ver **Figura 55**) foram calculadas tendo $x = 0.653$ e $y = 0.343$ para Eu^{3+} , $x = 0,327$ $y = 0.553$ para Tb^{3+} e $x = 0.349$ $y = 0,373$ para o Dy^{3+} sendo localizadas na região do vermelho, verde e próxima ao branco respectivamente.

Figura 55. Diagrama de cromaticidade CIE dos complexos complexos **1** (Eu^{3+}), **4** (Tb^{3+}) e **5** (Dy^{3+}).



4.9. Comportamento magnético da série $[\text{TR}_2(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ (TR = Eu, Y, Gd, Tb, Dy)

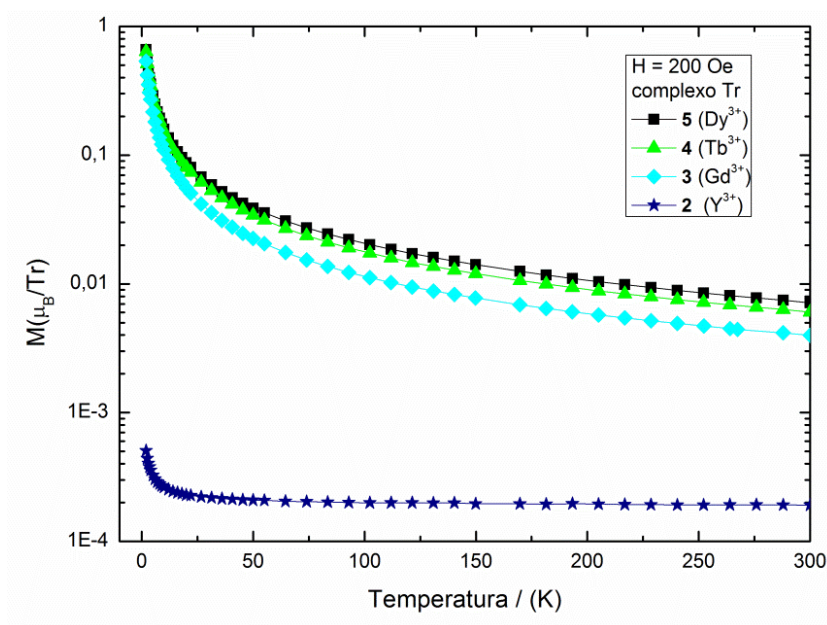
Para o complexo contendo ítrio (**2**), esperava-se um comportamento diamagnético uma vez que o íon Y^{3+} tem todos os seus elétrons emparelhados ($4f^0$). No entanto, conforme mostra a **Figura 56**, sua magnetização aumenta com a diminuição da temperatura. Talvez esse fato possa estar associado à presença de uma impureza

paramagnética na amostra (ainda que em pequena quantidade, a técnica é sensível o bastante para detectá-la). Uma outra possibilidade é que o momento magnético venha dos orbitais do complexo, uma vez que o valor da magnetização é extremamente pequeno.

Para os complexos dos íons Gd^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} (**3 - 5**), não foi observada nenhuma transição magnética acima de 2 K. Esse fato de uma certa forma já era esperado, uma vez que tratam-se de complexos binucleares discretos, que estão relativamente distantes um do outro, interagindo apenas via ligações de hidrogênio. Sendo assim, os spins não interagem entre si (ver **Figura 56**).

Cabe destacar que supramoléculas discretas, monômeros e dímeros apresentam propriedades magnéticas reduzidas, ou seja, dificilmente apresentam transição de fase³⁸. Uma alta dimensionalidade é requerida (formação de um MOF, por exemplo) para promover uma maior interação do átomo metálico com o seu adjacente. Quanto menor for a distância metal-metal, maior será a interação magnética³⁹.

Figura 56. Gráfico da susceptibilidade magnética dos complexos **2-5** em função da temperatura, quando aplicado um campo magnético de 200 Oe (Oersted).



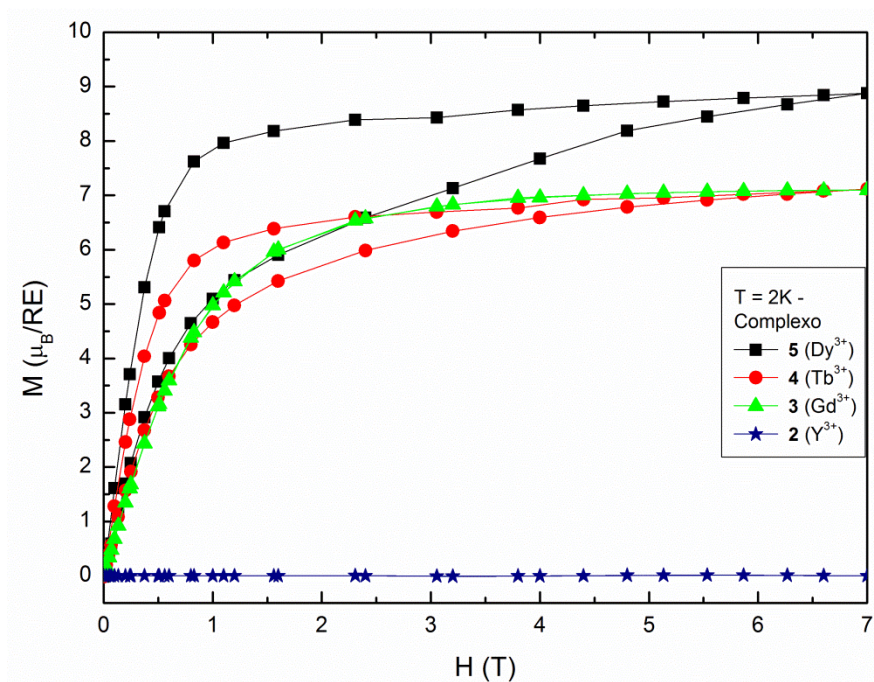
Portanto, os complexos **3 - 5** (dos íons Gd^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} , respectivamente) tratam-se de paramagnetos normais que seguem a Lei de Curie-Weiss com valores de momento magnético efetivo compatíveis com o momento dos spins dos íons isolados, conforme mostra a **Tabela 16**.

Tabela 16. Número efetivo P de magnétons de Bohr medido e tabelado ⁴⁰.

Elemento de terra rara	P medido	P da literatura
Gd	8,3	8,0
Tb	10,1	9,5
Dy	11,0	10,6

Por outro lado, as curvas $M(H)$, que relacionam os valores da susceptibilidade magnética com o campo aplicado, (ver **Figura 57**) dos complexos **4** e **5** (Tb^{3+} e Dy^{3+}) apresentaram histerese, o que não é esperado para um paramagneto.

Figura 57. Curvas $M(H)$ dos complexos **2-5**.

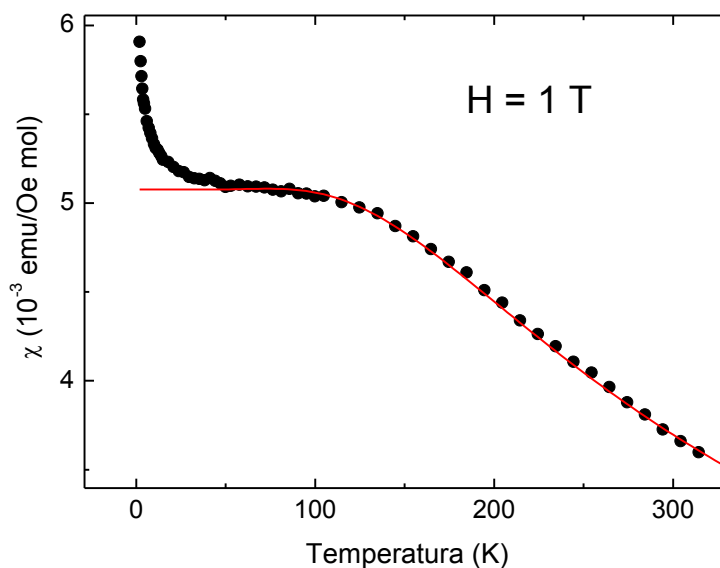


A **Figura 58** mostra a dependência da temperatura com a susceptibilidade magnética em campo constante para o complexo **1** (Eu^{3+}). A característica mais

proeminente é o comportamento aproximadamente independente da temperatura da susceptibilidade abaixo de 100 K. O estado fundamental do íon Eu^{3+} (${}^7\text{F}_0$) tem momento angular total nulo ($J = L-S = 0$) e a contribuição para a susceptibilidade vem dos multipletos mais elevados, uma vez que a separação entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado é comparável com a energia térmica. A mistura de estados excitados é responsável, então, pela fraca dependência da susceptibilidade com a temperatura, um fenômeno conhecido como paramagnetismo de Van Vleck ⁴¹.

A fim de ajustar os dados, usamos o cálculo da Ref. ⁴², que tem apenas um parâmetro desconhecido, a separação em energia Δ/K_B entre os estados $J = 0$ e $J = 1$ do Eu^{3+} .

Figura 58. Dependência da temperatura com a susceptibilidade magnética medido com 1 T para o complexo 1. Os círculos sólidos são os dados experimentais e a linha vermelha é calculada susceptibilidade Van Vleck ⁴² com uma divisão de energia $\Delta/K_B = 475\text{K}$.



Como pode também ser visto na **Figura 58**, a previsão teórica usando $\Delta/K_B = 475\text{ K}$ apresenta boa concordância com os dados experimentais para um amplo intervalo de temperatura, de 314 K até cerca de 70 K.

Constatamos que uma divisão de energia muito similar ($\Delta/K_B = 471\text{ K}$) foi encontrado para o composto EuBO_3 ⁴². O valor real de Δ/K_B depende do ambiente do

íon Eu, devido aos efeitos de campo cristalino. Finalmente, podemos associar o rápido aumento da susceptibilidade abaixo ~ 30 K à uma pequena quantidade de impureza Eu^{2+} geralmente encontrada na maioria dos compostos contendo $\text{Eu}^{42, 43}$.

Outra hipótese é a contaminação por Gd^{3+} já que o fabricante do óxido relata a presença deste como contaminante. E também pelo fato que Eu^{2+} não ser estável em solução aquosa sendo este o meio reacional para formação dos complexos.

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foi possível sintetizar cinco complexos binucleares inéditos, de fórmula geral $[\text{TR}_2(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8].(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ (TR = Eu, Y, Gd, Dy e Tb), que tiveram suas estruturas determinadas através de difração de raio-X de monocristal. Os compostos são isoestruturais e interagem entre si através de ligações de hidrogênio formando estruturas supramoleculares tridimensionais.

Através dos complexos de gadolínio e ítrio, foi possível determinar o nível tripleto dos ligantes, obtendo um valor de $\sim 2,40 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, mostrando que o nível emissor dos lantanídeos investigados nessa Dissertação se encontravam abaixo do nível tripleto, conferindo, portanto, a possibilidade de transferência de energia do ligante para o metal. De fato, o efeito antena pode ser observado para os complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} , que apresentaram emissão na região no vermelho, verde e próxima ao branco respectivamente.

Para o complexo de Eu^{3+} pode-se observar pela EL a presença de um segundo sítio de simetria muito próximo ao primeiro, sendo confirmado pela DRX de monocristal.

O considerável número de moléculas de água coordenadas aos metais nos complexos faz com que estes apresentem baixos tempos de vida, já que o complexo perde energia de forma não radiativa pela vibração da água. Por outro lado, a presença da água coordenada faz destes compostos, blocos de construção bastante adequados para a formação de espécies discretas mais intensamente luminescentes (trocando a água por fenantrolina, por exemplo) ou de maior nuclearidade. A substituição destas moléculas de água por espaçadores multitópicos (4,4'-bipiridina, ácido trimésico, etc.),

por exemplo, pode propiciar a formação de polímeros de coordenação e até mesmo de MOFs.

Outra possibilidade consiste em efetuar a saída dessas moléculas de água através do aquecimento controlado do composto, subsidiado pelos resultados de análise térmica. Esses experimentos mostraram que há liberação total do solvente (de rede e coordenado) até ~190 °C, sem perda de porção orgânica, conferindo uma estabilidade térmica ao material até próxima de 300 °C.

Sendo assim, esses complexos podem ser testados na preparação de dispositivos OLED, uma vez que ocorre um aquecimento em torno de 200 °C para a deposição das camadas, não comprometendo a integridade do material. Além de testes para OLEDs que emitam no vermelho (Eu) e verde (Tb), o composto de Dy é particularmente interessante, por apresentar uma emissão muito próxima ao branco.

As medidas de susceptibilidade magnética a baixa temperatura mostraram que o complexo de Y^{3+} é diamagnético à temperatura ambiente, embora apresente um pequeno paramagnetismo à baixa temperatura, que pode ser referente a uma pequena contaminação com íons paramagnéticos, já que a medida detecta impurezas em níveis muito baixos. Já os complexos de Gd^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} revelaram ser paramagnetos, com momentos magnéticos compatíveis com o momento dos spins dos íons isolados.

Os experimentos de magnetismo revelaram também que o complexo de Eu^{3+} apresenta uma contaminação, provavelmente com Eu^{2+} ou Gd^{3+} . Embora o primeiro caso seja muito citado na literatura, o fato do íon Eu^{2+} não ser estável no meio reacional utilizado nesse trabalho torna essa hipótese pouco provável. Acredita-se, portanto, que deve tratar-se de uma contaminação com Gd^{3+} durante a fabricação do óxido de európio, pois este é muito difícil de separar do Gd^{3+} por apresentarem propriedades químicas muito semelhantes.

REFERÊNCIAS

- 1 MARTINS, T.; S. ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Quim. Nova**, v. 58, n. 1, p. 111-117, 2005.
- 2 LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; ALVES JUNIOR, S. Estudo espectroscópico de complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos **Quim. Nova**, v. 28, n. 5, p. 805-808, 2005.
- 3 ARMELAO, L.; QUICI, S.; BARIGELLETTI, F.; ACCORSI, G.; BOTTARO, G.; CAVAZZINI, M.; TONDELLO, E. Design of luminescent lanthanide complexes: from molecules to highly efficient photo-emitting materials. **Coord. Chem. Rev.**, v. 254, p. 487-505, 2010.
- 4 DONG, L-N.; TIAN, Y.; LI, X.; JIANG, Y. J. 3-D frameworks assembled by lanthanide dimers with 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid and 1,10-phenanthroline via hydrogen bonds and p-p stacking interactions. **Coord. Chem.**, v. 63, n. 12, p. 2088-2096, June 2010.
- 5 KITAGAWA, S.; UEMURA, K. Dynamic porous properties of coordination polymers inspired by hydrogen bonds. **Chem. Soc. Rev.**, v. 34, p. 109-119, 2005.
- 6 GUO, Y-L.; DOU, W.; LIU, W-S.; WANG, D-Q. Synthesis, crystal structure, and luminescence properties of rare-earth complexes with 2,29-bis[(diethylcarbamoyl)-methoxy]-1,19-biphenylene. **J. Coord. Chem.**, v. 65, n. 6, p. 1082-1092, Mar. 2012.
- 7 ZHENG, X-J.; JIN, L-P.; WANG, Z-M.; YAN, C-H.; LU, S-Z.; LI, Qi. Structure and photophysical properties of europium complexes of succinamic acid and 1,10-phenanthroline. **Polyhedron**, v. 22, p. 323-330, 2003.
- 8 ZHANG, G.; ZHANG, W.; HAN, Z. Synthesis, structures, and photoluminescent properties of 3D lanthanide coordination polymers with rare (4,5)-connected topology. **Inorg. Chem. Comm.**, v.12, p. 982-985, 2009.
- 9 ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J-C. G. Rare earths: jewels for functional materials of the future. **New J. Chem.**, v. 35, p. 1165-1176, 2010.
- 10 CUI, G.; LI, J.; ZHANG, R.; BU, X. Hydrothermal synthesis, crystal structures and luminescent properties of two new Ln(III)-succinate (Ln=Eu, Tb) complexes exhibiting three dimensional networks. **J. Mol. Struct.**, v. 740, p. 187-191, 2005.
- 11 YU, B.; XIE, C-Z.; WANG, X-Q.; WANG, R-J.; SHEN, G.; SHEN, D. Synthesis, crystal structures and luminescent properties of two new Ln(III)-dicarboxylate (Ln=Eu, Tb) complexes exhibiting three dimensional networks. **J. Coord. Chem.**, v. 60, p. 1817-1825, 2007.

- 12 XIA, J.; ZHAO, B.; WANG, H.; SHI, W.; MA, Y.; SONG, H.; CHENG, P.; LIAO, D.; YAN, S. Two- and three-dimensional lanthanide complexes: synthesis, crystal structures, and properties. **Inorg. Chem.**, v. 46, p. 3450-3458, 2007.
- 13 KLINGELE, J.; DECHERTA, S.; MEYER, F. Polynuclear transition metal complexes of metal-metal-bridging compartmental pyrazolate ligands. **Coord. Chem. Rev.**, v. 253, p. 2698-2741, 2009.
- 14 PAN, L.; HUANG, X.; LI, J.; WU, Y.; ZHENG, N. Novel single- and double-layer and three-dimensional structures of rare-earth metal coordination polymers: the effect of lanthanide contraction and acidity control in crystal structure formation. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v.39, n. 3, p. 527-530, 2000.
- 15 WU, H.; YUE, S.; WANG, N.; LIU, Y. J. Two lanthanide luminescent coordination compounds based on 3,5-pyrazoledicarboxylate and oxalic acid. **J. Coord. Chem.**, v. 63, n. 5, p. 785-793, Mar. 2010.
- 16 FIGGIS, B. N.; LEWIS, J. The magnetochemistry of chemical compounds. In: LEWIS, J.; WILKINS, R. G. (Ed.). **Modern coordination chemistry**. New York: Interscience, 1960. Cap. 6, p. 400-454.
- 17 KAHN, O. **Molecular magnetism**. New York: VCH, 1993. p. 1-29.
- 18 ENRAF-NONIUS. **COLLECT**: Nonius BV. PC version. Delft, 1997-2000.
- 19 OTWINOWSKI, Z.; MINOR, W.; DENZO, H. K. L. Processing of x-ray diffraction data collected in oscillation mode. In: CARTER, C.W. Jr.; SWEET, R.M. (Ed.). **Methods in enzymology**. New York: Academic Press, 1997. v. 276.
- 20 SHELDRICK, G. M. **Shelxs-97**: program for crystal structure resolution. PC version. Göttingen: University of Göttingen, 1997.
- 21 SHELDRICK, G. M. **Shelxl-97**: program for crystal structure analysis, PC version. Göttingen: University of Göttingen, 1997.
- 22 SPEK, A. L. Single-crystal structure validation with the program *PLATON*. **J. Appl. Cryst.**, v. 36, part 1, p. 7-13, Feb. 2003.
- 23 FARRUGIA, L. J. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. **Appl. Cryst.**, v. 32, part 4, p. 837-838, Aug. 1999.
- 24 BRUNO, I. J.; COLE, J. C.; EDGINGTON, P. R.; KESSLER, M. K.; MacRAE, C. F.; McCABE, P.; PEARSON, J.; TAYLOR, T. New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures. **Acta Crystallogr. B.**, v. 58, n. 1, part 1, p. 389-397, 2002.

- 25 FARRUGIA, L. XRDIF: simulation of X-ray diffraction patterns. **J. Appl. Crystallogr.**, v. 30, part 5, n. 1, p. 565, 1997.
- 26 MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **J. Appl. Cryst.**, v. 44, part 6, p. 1272-1276, Dec. 2011.
- 27 DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination. **Coord. Chem. Rev.**, v. 33, p. 227-250, 1980.
- 28 LIMA, L. S.; CAIRES, F. J.; CARVALHO, C. T.; SIQUEIRA, A. B.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of light trivalent lanthanide succinates. **Termoch. Acta.**, v. 501, p. 50-54, Jan. 2010.
- 29 SABBATINI, N.; GUARDIGL, M.; LEH, J. Luminescent lanthanide complexes supramolecular devices. **Coord. Chem. Rev.**, v. 123, p. 201-228, 1993.
- 30 CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. **Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF₃**. Argonne: Argonne National Laboratory, 1978.
- 31 BASSETT, A. P.; MAGENNIS, S. W.; GLOVER, P. B.; LEWIS, D. J.; SPENCER, N.; PARSONS, S.; WILLIAMS, R. M.; COLA, L.; PIKRAMENOU, Z. Highly luminescent, triple- and quadruple-stranded, dinuclear Eu, Nd, and Sm(III) lanthanide complexes based on bis-diketonate ligands. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126, n. 30, p. 9413-9424, 2004.
- 32 LI, Y-C.; CHANG, Y-H.; LIN, Y-F.; CHANG, Y-S.; LIN, Y-J. Synthesis and luminescent properties of Ln³⁺ (Eu³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺)-doped lanthanum aluminum germanate LaAlGe₂O₇ phosphors. **J. Alloys Compd.**, v. 439, p. 367-375, 2007.
- 33 MARQUES, L. F.; SANTOS, M. V.; RIBEIRO, S. J. L.; CASTELLANO, E. E.; MACHADO, F. C. Terbium(III) and dysprosium(III) 8-connected 3D networks containing 2,5-thiophenedicarboxylate anion: crystal structures and photoluminescence studies. **Polyhedron**, v. 38, p. 149-156, 2012.
- 34 JANIÁK, C. A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, v. 21, p. 3885-3896, 2000.
- 35 DESIRAJU, G. R. Crystal engineering: a holistic view. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 46, p. 8342-8356, 2007.
- 36 SÁ FERREIRA, R. A.; NOBRE, S. S.; GRANADEIRO, C. M.; NOGUEIRA, H. I. S.; CARLOS, L. D.; MALTA, O. L. A theoretical interpretation of the abnormal ⁵D₀-⁷F₄ intensity based on the Eu³⁺ local coordination in the Na₉[EuW₁₀O₃₆] 14H₂O polyoxometalate. **J. Lumin.**, v. 121, p. 561-567, 2006.

- 37 BÜNZLI, J-C. G.; CHOPPIN, G. R. **Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences**: theory and practice. Amsterdam: Elsevier, 1989. 432 p.
- 38 HONG, M.; CHEN, L. **Design and construction of coordination polymers**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. p. 195-222.
- 39 GUEDES, G. P.; ALLÃO, R. A.; MERCANTE, L. A.; VAZ, M. G. F. Compostos magnéticos moleculares: o desenvolvimento de novos materiais magnéticos nanoestruturados. **Quím. Nova**, v. 33, n. 8, p. 1756-1764, 2010.
- 40 KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 7th ed. New York: John Wiley & Sons, 1995. 688 p.
- 41 VAN VLEK, J. H. **The theory of electric and magnetic susceptibilities**. Oxford: Oxford University Press, 1932. 384 p.
- 42 TAKIKAWA, Y.; EBISU, S.; NAGATA, S. Van Vleck paramagnetism of the trivalent Eu ions. **J. Phys. Chem. Solids.**, v. 71, p. 1592-1598, 2010.
- 43 RUCK, B. J.; TRODAHL, H. J.; RICHTER, J. H.; CEZAR, J. C.; WILHELM, F.; ROGALEV, A.; ANTONOV, V. N.; LE, B. D.; MEYER, C. Magnetic state of EuN: X-ray magnetic circular dichroism at the Eu $M_{4,5}$ and $L_{2,3}$ absorption edges. **Phys. Rev. B**, v. 83, p. 174404-174406, 2011.

Complex	1	2	3	4	5
Empirical formula	C ₂₈ H ₅₄ Eu ₄ N ₈ O ₄₃	C ₁₄ H ₂₇ N ₄ O _{21.5} Y ₂	C ₁₄ H ₂₇ N ₄ O _{21.5} Gd ₂	C ₁₄ H ₂₇ N ₄ O _{21.5} Tb ₂	C ₁₄ H ₂₉ N ₄ O _{21.5} Dy ₂
Formula weight	1798.63	773.22	909.90	913.24	922.41
Temperature (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Wavelength Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic
space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions	a = 10.1630(10) Å α = 73.5100(10) ° b = 11.4510(10) Å β = 69.8240(10) ° c = 13.5680(10) Å γ = 64.0070(10) °	a = 10.0910(2) Å α = 73.4220(10) ° b = 11.3880(3) Å β = 69.6950(10) ° c = 13.4790(4) Å γ = 63.977(2) °	a = 10.1500(2) Å α = 73.4450(10) ° b = 11.4340(2) Å β = 69.8410(10) ° c = 13.5500(2) Å γ = 63.9910(10) °	a = 10.1280(2) Å α = 73.404(2) ° b = 11.4150(3) Å β = 69.8080(10) ° c = 13.5200(4) Å γ = 63.993(2) °	a = 10.1090(3) Å α = 73.409(2) ° b = 11.3990(3) Å β = 69.756(2) ° c = 13.4990(4) Å γ = 63.988(2) °
Volume Å ³	1315.6(2)	1289.05(6)	1309.92(4)	1301.64(6)	1294.98(6)
Z, Calculated density (Mg/m ³)	1, 2.270	2, 1.992	2, 2.307	2, 2.330	2, 2.366
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	4.827	4.586	5.123	5.494	5.831
F(000)	874	778	878	882	890
Crystal size(mm ³)	0.22 x 0.15 x 0.07	0.15 x 0.13 x 0.04	0.25 x 0.17 x 0.16	0.16 x 0.12 x 0.08	0.10 x 0.09 x 0.08
Theta range for data collection	3.14 to 25.71 °	3.17 to 27.52°	3.14 to 27.58°	3.15 to 27.50°	3.16 to 27.48°
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16	-12 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17	-12 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 16	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 17
Reflections collected / unique	9402 4977 [R _(int) = 0.0170]	30813 5875 [R _(int) = 0.0976]	9830 5924 [R _(int) = 0.0187]	10266 5889 [R _(int) = 0.0257]	10196 5803 [R _(int) = 0.0426]
Completeness	θ = 25.71 99.2 %	θ = 27.52° 99.0 %	θ = 27.58° 97.8%	θ = 27.50° 98.4%	θ = 27.48° 97.7%
Absorption correction	Gaussian	Gaussian	Gaussian	Gaussian	Gaussian
Max. and min. transmission	0.700 and 0.382	0.8378 and 0.5463	0.4945 and 0.3607	0.6676 and 0.4735	0.713 and 0.450
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4977 / 0 / 379	5875 / 0 / 379	5924 / 0 / 379	5889 / 0 / 375	5803 / 0 / 380
Goodness-of-fit on F ²	1.122	1.152	1.182	1.040	1.070
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0194, wR ₂ = 0.0476	R ₁ = 0.0490, wR ₂ = 0.1094	R ₁ = 0.0332, wR ₂ = 0.0789	R ₁ = 0.0416, wR ₂ = 0.0931	R ₁ = 0.0485, wR ₂ = 0.1063
R indices (all data)	R ₁ = 0.0209, wR ₂ = 0.0482	R ₁ = 0.0886, wR ₂ = 0.1218	R ₁ = 0.0365, wR ₂ = 0.0807	R ₁ = 0.0543, wR ₂ = 0.1031	R ₁ = 0.0631, wR ₂ = 0.1192
Largest diff. peak and hole	0.867 and -0.798 e. Å ⁻³	0.716 and -1.020 e. Å ⁻³	1.301 and -1.184 e. Å ⁻³	2.298 and -1.460 e. Å ⁻³	1.669 and -1.976 e. Å ⁻³
Computing ^a	COLLECT ² , HKL, Denzo and Scalepack ³	COLLECT ² , HKL, Denzo and Scalepack ³	COLLECT ² , HKL Denzo and Scalepack ³	COLLECT ² , HKL Denzo and Scalepack ³	COLLECT ² , HKL Denzo and Scalepack ³
	SHELXS-97 ⁴ , SHELXL-97 ⁴	SHELXS-97 ⁴ , SHELXL-97 ⁴	SHELXS-97 ⁴ , SHELXL-97 ⁴	SHELXS-97 ⁴ , SHELXL-97 ⁴	SHELXS-97 ⁴ , SHELXL-97 ⁴
Extinction coefficient	-	0.0046(4)		0.0040(4)	0.0033(3)

ANEXOS. Tabela 10. Dados cristalograficos dos complexos 1-5

^a Dados coletados, dados processados, resolução da estrutura refinada respectivamente.

Tabela 11. Distancia de ligação (Å) e ângulo (°) do complexo 1.

Eu1-O1	2.369(2)	Eu2-O1'	2.372(2)
Eu1-O8	2.388(2)	Eu2-O12	2.385(2)
Eu1-O5	2.443(2)	Eu2-O14	2.432(2)
Eu1-O6	2.447(2)	Eu2-O4	2.448(2)
Eu1-O4'	2.451(2)	Eu2-O11	2.452(2)
Eu1-O9	2.455(2)	Eu2-O16	2.475(2)
Eu1-O10	2.504(2)	Eu2-O15	2.508(2)
Eu1-O7	2.515(2)	Eu2-O13	2.551(2)
Eu1-N2'	2.607(2)	Eu2-N2	2.599(2)

Tabela 12. Distancia de ligação (Å) e ângulo (°) do complexo 2.

Y(1)-O(2)	2.319(3)	Y(2)-O(2')	2.317(3)
Y(1)-O(8)	2.327(3)	Y(2)-O(12)	2.336(3)
Y(1)-O(6)	2.385(3)	Y(2)-O(14)	2.366(3)
Y(1)-O(5)	2.390(3)	Y(2)-O(11)	2.391(3)
Y(1)-O(9)	2.410(3)	Y(2)-O(4)	2.415(3)
Y(1)-O(4')	2.420(3)	Y(2)-O(16)	2.434(3)
Y(1)-O(10)	2.483(3)	Y(2)-O(15)	2.488(3)
Y(1)-O(7)	2.482(3)	Y(2)-O(13)	2.526(3)
Y(1)-N(2')	2.557(3)	Y(2)-N(2)	2.545(4)

Tabela 13. Distancia de ligação (Å) e ângulo (°) do complexo 3.

Gd(1)-O(2)	2.357(4)	Gd(2)-O(2')	2.361(4)
Gd(1)-O(8)	2.377(4)	Gd(2)-O(12)	2.368(4)
Gd(1)-O(5)	2.436(4)	Gd(2)-O(14)	2.418(4)
Gd(1)-O(6)	2.437(4)	Gd(2)-O(11)	2.438(4)
Gd(1)-O(9)	2.444(4)	Gd(2)-O(4)	2.441(4)
Gd(1)-O(4')	2.451(4)	Gd(2)-O(16)	2.466(4)
Gd(1)-O(10)	2.502(4)	Gd(2)-O(15)	2.504(4)
Gd(1)-O(7)	2.507(4)	Gd(2)-O(13)	2.543(4)
Gd(1)-N(2')	2.591(4)	Gd(2)-N(2)	2.586(4)

Tabela 14. Distancia de ligação (Å) e ângulo (°) do complexo 4.

Tb(1)-O(1)	2.344(4)	Tb(2)-O(1')	2.346(4)
Tb(1)-O(8)	2.353(5)	Tb(2)-O(12)	2.357(5)
Tb(1)-O(5)	2.405(5)	Tb(2)-O(11)	2.412(4)
Tb(1)-O(6)	2.422(4)	Tb(2)-O(14)	2.414(4)
Tb(1)-O(4')	2.432(4)	Tb(2)-O(16)	2.430(5)
Tb(1)-O(9)	2.450(5)	Tb(2)-O(4)	2.437(4)
Tb(1)-O(10)	2.492(4)	Tb(2)-O(15)	2.488(4)
Tb(1)-O(7)	2.532(5)	Tb(2)-O(13)	2.493(5)
Tb(1)-N(2')	2.578(5)	Tb(2)-N(2)	2.583(5)

Tabela 15. Distancia de ligação (Å) e ângulo (°) do complexo 5.

Gd(1)-O(2)	2.357(4)	Gd(2)-O(2')	2.361(4)
Gd(1)-O(8)	2.377(4)	Gd(2)-O(12)	2.368(4)
Gd(1)-O(5)	2.436(4)	Gd(2)-O(14)	2.418(4)
Gd(1)-O(6)	2.437(4)	Gd(2)-O(11)	2.438(4)
Gd(1)-O(9)	2.444(4)	Gd(2)-O(4)	2.441(4)
Gd(1)-O(4')	2.451(4)	Gd(2)-O(16)	2.466(4)
Gd(1)-O(10)	2.502(4)	Gd(2)-O(15)	2.504(4)
Gd(1)-O(7)	2.507(4)	Gd(2)-O(13)	2.543(4)
Gd(1)-N(2')	2.591(4)	Gd(2)-N(2)	2.586(4)
