

Roberto Seiji Dochi

**Complexos de európio e/ou de zinco com ácido
3-piridinocarboxílico**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de Araraquara, da Universidade Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como parte para os requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos

Araraquara
2007

À Deus acima de tudo....

*Aos meus pais, Paulo e Yashie,
Aos meus irmãos, Cecília, Yumi e Celso
À minha esposa Juliana,*

*Por todo amor, confiança e incentivo em
todos os momentos.*

Agradecimentos

À Deus.

À Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos orientação, amizade e confiança.

À minha querida esposa Juliana pelo carinho, amor e apoio.

À minha família (pai Paulo, mãe Yashie, irmãs Yoshie e Yumi, irmão Celso, meus sobrinhos Amanda, Vitor, Laura e Carlinhos), pela confiança, amor e serenidade.

Aos meus sogros Elisabete e Alberto, cunhados Carol, Dal, Du Seigi e Solange pelo carinho, apoio e amizade.

Aos amigos do grupo de Materiais Luminescentes pelo apoio e atenção sempre demonstrados.

Aos funcionários do DQGI (Irene, Valéria) pelos grandes auxílios durante todo esse tempo.

Ao CAQI do Instituto de Química de São Carlos pelas medidas realizadas.

À República Ateubanos pelos momentos de descontração e pelas amizades que são eternas.

Ao Instituto de Química de Araraquara pelo apoio institucional.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

A todos que colaboraram, de forma direta e indireta, para a realização deste trabalho.

Resumo

O estudo de complexos mistos contendo metais de transição e íons terras raras vêm despertando o interesse na busca de aplicações de suas propriedades ópticas em dispositivos eletrônicos. Neste trabalho foram obtidos complexos de zinco com o ligante ácido nicotínico (ácido 3-piridinocarboxílico) e também de európio com o mesmo ligante, sob condições ambientes e hidrotérmicas, bem como complexos mistos, contendo ambos os íons metálicos com o ácido nicotínico sob condições hidrotérmicas. Análises elementar e térmica permitem propor as estequiometrias de alguns complexos: $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ obtido a partir do $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e do ligante tanto sob condições ambientes como sob condições hidrotérmicas, $[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtido tanto sob condições ambientes a partir do EuCl_3 e do ligante, como a partir do Eu_2O_3 e do ligante sob condições; provavelmente $[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_7(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ a partir dos complexos dos respectivos íons metálicos obtidos sob condições hidrotérmicas; uma mistura de complexos foi obtida a partir dos óxidos dos íons metálicos; e a utilização dos sais levou à formação do $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. Assim, tanto a escolha dos reagentes de partida, como o método de preparação são determinantes para obtenção dos produtos. Os resultados das espectroscopias vibracional na região do IV e de absorção no UV-Vis permitem concluir que no complexo de zinco, $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, obtido a partir dos sais independentemente das condições, o ligante está coordenado ao íon zinco através do nitrogênio. Já no complexo de európio, $[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, o ligante coordena-se ao íon európio através do grupo carboxilato de modo bidentado. A espectroscopia de luminescência sugeriu que há transferência de energia do ligante para o íon emissor e que a simetria ao redor do íon európio é baixa tanto no complexo de európio como no misto de európio e zinco.

Abstract

Single zinc or europium complexes with the ligand nicotinic acid (3-pyridinocarboxylic acid) were either obtained under laboratory or hydrothermal conditions, and also mixed ion complexes of both zinc and europium ions and nicotinic acid under hydrothermal condition. Elementary and thermal analyses allow to propose the stoichiometries of some complexes: $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ obtained from $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and the ligand either under room or hydrothermal conditions, $[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtained either under room conditions using EuCl_3 and ligand, or by using Eu_2O_3 and ligand under hydrothermal conditions, and probably $[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_7(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ obtained from metallic complexes under hydrothermal conditions. The use of respective oxides and ligand as departure reagents under hydrothermal condition results in mixed compounds. Therefore, the choice of the departure reagents and the method of preparation are very important. Vibrational absorption in the infrared region and absorption in the ultraviolet and visible region spectroscopies allowed concluding that in the $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ complex the ligand is coordinated to the zinc by the nitrogen atom independent of the preparation method. On the other hand, in europium complex, $[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, the carboxylate group of the ligand is bidentate. Luminescence spectroscopy results infer that there is an energy transfer from ligand to europium, as well as the local europium ion symmetry is small both for simple complex and for mixed europium and zinc one.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular do ácido 3-piridinocarboxílico.	2
Figura 2: Modos de coordenação do íon carboxilato a um ou mais metais	3
Figura 3: Estrutura molecular do ácido 3-piridinocarboxílico N-óxido.....	3
Figura 4: Estrutura do trans-tetraaquobis(nicotinato)zinco(II), $[Zn(C_6H_4NO_2)_2(H_2O)_4]$ proposta por Vargova <i>et al.</i> , 2004.	4
Figura 5: Estrutura molecular do $[Zn(enic)]$ em (a) e estrutura tridimensional em (b).	6
Figura 6: Coordenação do átomo de zinco ao piridino-2,5-dicarboxílico. As moléculas de água coordenadas ao zinco(II) foram omitidas para melhor visualização.....	7
Figura 7: Modos de coordenação do ácido 2,6 piridinodicarboxílico ao íon samário	7
Figura 8: Representação da distribuição eletrônica do íon Eu^{3+}	9
Figura 9: Representação esquemática do diagrama de energia do Eu^{3+}	10
Figura 10: Diagrama simplificado de possíveis mecanismos de transferências de energia para o íon európio que corroboram para fotoluminescência	11
Figura 11: Duas das possíveis geometrias adotadas por complexos contendo o íon európio. Em (a) dodecaedro e em (b) antiprismaquadrado	12
Figura 12: Fotografias dos acessórios utilizados para a obtenção dos complexos via hidrotermia. Em (a) está apresentada a ampola já lacrada e em (b) a autoclave.	15
Figura 13: Proposta da estrutura do complexo misto a ser obtido no presente trabalho.....	16
Figura 14 : Curvas TG/DTA do complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido em condições ambientes.	22
Figura 15: Curva TG/DTA do complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas a partir de ZnO e ácido 3-piridinocarboxílico.	23
Figura 16: Curvas TG/DTA do complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas a partir de $Zn(C_2H_5O_2)_2 \cdot 2H_2O$ e Ácido 3- piridinocarboxílico.	25
Figura 17: Curvas TG/DTA do complexo de európio obtido sob condições (a) hidrotérmicas a partir do Eu_2O_3 e do ligante e (b) ambientes a partir do $EuCl_3$ e do ligante	26
Figura 18: Curvas TG/DTA do complexo de európio e zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas a partir de ZnO, Eu_2O_3 e do ligante.	28
Figura 19: Curvas TG/DTA do complexo de európio e zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas a partir dos complexos de zinco com ácido 3- piridinocarboxílico e de európio com ácido 3-piridinocarboxílico.	30
Figura 21: Espectros vibracionais na região do infravermelho do (a) Nicotinato de sódio, (b) $Zn(C_6H_5NO_2)_2(H_2O)_4$ obtido sob condições ambientes e (c) $Zn(C_6H_5NO_2)_2(H_2O)_4$ obtido sob condições hidrotérmicas partir do óxido de zinco e do ligante.....	33
Figura 22: Espectros vibracionais na região do infravermelho do complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições ambientes (a) sem tratamento térmico (b) tratamento térmico a 200°C por 2 horas (c) tratamento térmico a 600°C por 2 horas.	36
Figura 23: Espectros vibracionais na região do IV do (a) nicotinato de sódio e do $Eu(C_6H_4NO_2)_3(H_2O)_2$ obtido sob condições (b) hidrotérmicas e (c) ambientes.....	37
Figura 24: Espectro vibracionais na região do infravermelho do $Zn_2Eu(C_6H_4NO_2)_7(H_2O)_2$ sob condições hidrotérmicas a partir dos (a) óxidos , (b) complexos e (c) sais.....	39
Figura 25: Difratoograma de raios X do complexo de zinco obtido sob condições ambientes (a) sem tratamento térmico, (b) tratado a 200°C / 2h e (c) tratado a 600°C / 2h.	42
Figura 26: Difratoograma de raios X do complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido a partir do ZnO e do ligante sob condições hidrotérmicas.....	43

Figura 27: Difratoograma de raios X do complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido a partir do ZnO e do ligante sob condições hidrotérmicas confirmando a presença de ZnO.	44
Figura 28: Difratoograma do complexo de zinco sob condições hidrotérmicas a partir do acetato de zinco dihidratado e do ligante.....	45
Figura 29: Difratoograma do complexo de európio obtido sob condições ambientes a partir do cloreto de európio e do ligante	45
Figura 30: Difratoograma do complexo de európio obtidos sob condições hidrotérmicas a partir do óxido de európio e do ligante.....	46
Figura 31: Difratoograma do complexo misto de európio e zinco obtidos sob condições hidrotérmicas a partir dos sais de zinco e de európio.....	47
Figura 32: Difratoograma do complexo misto európio e zinco obtidos sob condições hidrotérmicas a partir dos complexos de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico e de európio com ácido 3-piridinocarboxílico.	47
Figura 33: Difratoograma do complexo misto európio e zinco obtidos sob condições hidrotérmicas a partir do ZnO, Eu ₂ O ₃ e do ligante.....	48
Figura 34: Espectro de absorção medido por reflexão difusa à temperatura ambiente do ácido 3-piridinocarboxílico.	49
Figura 35 : Espectro de absorção medido por reflexão difusa à temperatura ambiente do óxido de zinco.....	50
Figura 36: Espectro de absorção medido por reflexão difusa à temperatura ambiente do complexo de zinco obtido sob condições hidrotérmicas a partir do óxido de zinco e do ácido 3-piridinocarboxílico.....	50
Figura 37: Espectro de absorção medido por reflexão difusa à temperatura ambiente do complexo de zinco obtido sob condições hidrotérmicas a partir do Zn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ .2H ₂ O e do ácido 3-piridinocarboxílico.	51
Figura 38: Espectro de absorção medido por reflexão difusa à temperatura ambiente do complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições ambientes a partir do Zn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ .2H ₂ O e ácido 3-piridinocarboxílico.....	51
Figura 39: Espectro de absorção medido por reflexão difusa à temperatura ambiente do óxido de európio	53
Figura 40 : Espectro de absorção medido por reflexão difusa à temperatura ambiente do complexo de európio com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmica a partir do Eu ₂ O ₃ e ácido 3-piridinocarboxílico.	53
Figura 41 : Espectro de absorção medido por reflexão difusa à temperatura ambiente do complexo de európio com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições ambientes a partir do EuCl ₃ e ácido 3-piridinocarboxílico.....	54
Figura 42: Espectros de absorção medidos por reflexão difusa à temperatura ambiente do complexo misto de zinco e európio com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas a partir dos (a) sais EuCl ₃ , Zn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ .2H ₂ O e ácido 3-piridinocarboxílico e (b) Eu ₂ O ₃ , ZnO e ácido 3-piridinocarboxílico.	55
Figura 43: Espectros de absorção os complexos obtidos no presente trabalho.....	56
Figura 44: Espectros de excitação obtidos à temperatura ambiente (300K) do complexo (a) Eu(C ₆ H ₄ NO ₂) ₃ (H ₂ O) ₂ obtido sob condições ambientes e (b) Complexo misto obtido a partir do ZnO e do Eu ₂ O ₃ e do ligante.	57
Figura 45: Espectro de emissão à temperatura reduzida (~77K) do [Eu(C ₆ H ₄ NO ₂) ₃ (H ₂ O) ₂] obtido sob condições hidrotérmicas, com λ _{exc} = 280 nm.	59
Figura 46: Espectro de emissão à temperatura reduzida (~77K) do [Eu(C ₆ H ₄ NO ₂) ₃ (H ₂ O) ₂] obtido sob condições ambientes, com λ _{exc} = 280 nm.	59

- Figura 47:** Espectro de emissão à temperatura reduzida (~77K) com $\lambda_{exc}=318$ nm do complexo de európio com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas. 60
- Figura 48:** Espectros de emissão à temperatura reduzida (~77K) com $\lambda_{exc}=280$ nm da região $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ dos complexos $[Eu(C_6H_4NO_2)_3(H_2O)_2]$ obtidos sob condições (a) hidrotérmicas e (b) ambientes..... 61
- Figura 49:** Espectro de emissão obtido à temperatura reduzida (~77 K) com $\lambda_{exc}=280$ nm do complexo misto obtido sob condições hidrotérmicas a partir do ZnO, Eu_2O_3 e do ligante. 62
- Figura 50:** Espectro de emissão obtido à temperatura reduzida (~77 K) com $\lambda=280$ nm do complexo misto obtido sob condições hidrotérmicas a partir do complexo de zinco e do complexo de európio obtidos sob condições hidrotérmicas. 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resumo das tentativas de obtenção dos complexos no presente trabalho.....	17
Tabela 2: Proposição das estequiometrias esperadas para todos os complexos obtidos no presente trabalho:.....	21
Tabela 3: Proposição das estequiometrias esperadas para todos os complexos obtidos no presente trabalho:.....	21
Tabela 4: Número de onda (cm^{-1}) das bandas observadas em espectros vibracionais na região do IV dos complexos de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico e respectivas atribuições em comparação com a literatura ¹ :	34
Tabela 5: Número de onda (cm^{-1}) das bandas observadas em espectros vibracionais na região do IV dos complexos de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico tratados termicamente e respectivas atribuições:.....	36
Tabela 6: Número de onda (cm^{-1}) e atribuições observadas nos espectros vibracionais na região do IV dos complexos de európio com ácido 3-piridinocarboxílico:	38
Tabela 7: Número de onda de bandas observadas em espectros vibracionais na região do IV do complexo misto e atribuições.	39
Tabela 8: Principais transições observadas nos espectros de absorção dos complexos de európio com ácido nicotínico das figuras 38 e 39. As atribuições foram realizadas com base no trabalho de Zolin <i>et al.</i> , 2004:	54
Tabela 9: Principais transições observadas nos espectros de excitação do complexo de európio com ácido 3-piridinocarboxílico e atribuições segundo Zolin <i>et al.</i> 2004:	58
Tabela 10: Principais transições observadas nos espectros de emissão do complexo de európio com ácido nicotínico:.....	61

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

Hnic	Ácido nicotínico
Enic	Etilnicotnato
Phen	Fenantrolina
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
Hsal	Ácido Salicílico
T	Tripleto
S	Singleto
TR	Terra Rara
TG	Termogravimétrica
DTA	Diferencial Thermal Analyse

SUMÁRIO

I) INTRODUÇÃO	1
I.1) Compostos de coordenação com o ácido 3-piridinocarboxílico	1
I.2) Métodos de obtenção de complexos com ácido 3-piridinocarboxílico	4
I.2.1) Síntese solvotérmica	4
I.2.2) Propriedades espectroscópicas do európio trivalente	9
II) OBJETIVOS	13
III) EXPERIMENTAL	14
III.1) Materiais e Métodos	14
III.1.1) Obtenção dos complexos sob condições ambientes	14
III.1.1.1) Obtenção do complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico sob condições ambientes	14
III.1.1.2) Obtenção do complexo de európio com ácido 3-piridinocarboxílico	14
III.1.2) Obtenção dos complexos sob condições hidrotérmicas	15
III.1.2.1) Complexos de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico.....	15
III.1.2.2) Complexo de európio com ácido 3-piridinocarboxílico.....	16
III.1.2.3) Complexo misto a partir de diferentes precursores	16
IV) CARACTERIZAÇÕES	18
IV.1) Ponto de fusão	18
IV.2) Análise elementar.....	18
IV.3) Análise térmica	18
IV.4) Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho	18
IV.5) Difratomia de raios X	18
IV.6) Espectroscopia eletrônica através de reflectância difusa	19
IV.7) Espectroscopia de luminescência.....	19
V) RESULTADOS E DISCUSSÕES	20
V.1) Ponto de fusão	20
V.2) Análise elementar	20
V.3) Análise térmica	22
V.3.1) Complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob diferentes condições	22
V.3.2) Complexo de európio com ácido 3-piridinocarboxílico.....	25
V.3.3) Complexo misto de zinco e európio com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas	27
V.4) Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	31
V.4.1) Complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob diferentes condições	32

V.4.2) Tratamento térmico do complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições ambientes	35
V.4.3) Complexo de európio com ácido 3-piridinocarboxílico.....	36
V.4.4) Complexo misto de zinco e európio com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas	38
V.5) Difrátogramas de raios X.....	40
V.5.1) Complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido em condições ambientes.....	40
V.5.2) Complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas	43
V.5.3) Complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas a partir de acetato de zinco e ácido 3-piridinocarboxílico.....	44
V.5.4) Complexo de európio com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob diferentes condições	45
V.5.5) Complexo misto de európio e zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido a partir dos sais.....	46
V.5.6) Complexo misto de zinco e európio obtido a partir dos complexos	47
V.6) Espectroscopia eletrônica através de reflectância difusa	48
V.6.1) Ácido 3-piridinocarboxílico	49
V.6.2) Complexos de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob diferentes condições	49
V.6.3) Complexos de európio com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob diferentes condições	52
V.6.4) Complexos mistos de európio e zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas	54
V.7) ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA.....	57
V.7.1) Espectroscopia de luminescência dos complexos contendo íon európio(III) com ácido 3-piridinocarboxílico.....	57
VI) CONCLUSÕES	64
VII) PERSPECTIVAS	66
VIII) REFERÊNCIAS	67

I) Introdução

O interesse no desenvolvimento do presente trabalho partiu da importância de se estudar a estrutura e as ligações químicas presentes nos complexos mistos, uma vez que a possibilidade de utilização de um mesmo ligante que possa se coordenar a diferentes íons metálicos com propriedades distintas apresenta uma variedade de aplicações.

Primeiramente, complexos mistos bimetálicos contendo, por exemplo, um metal de transição e um terra rara, podem ser utilizados como precursores para obtenção de óxidos de metais de transição dopados com terras raras, os quais tem interessantes aplicações eletroluminescentes.

Além disso, muitos trabalhos citados na literatura reportam que os complexos metálicos, tanto de metais de transição como de terras raras, geralmente formam estruturas poliméricas, sendo esse comportamento interessante para obtenção de filmes. E, uma rota interessante para obtenção de complexos mistos é a utilização de complexos metálicos contendo apenas um tipo de íon. Porém, uma grande parte destes complexos são insolúveis em uma série de solventes, e uma alternativa para obtenção dos complexos mistos é a utilização de tratamentos hidrotérmicos. Utilizando este tratamento, outros precursores podem ser utilizados para obtenção de complexos mistos, assim como os óxidos metálicos e os ligantes de interesse para obtenção dos complexos mistos.

Contudo, outro aspecto interessante da hidrotermia é que além de promover a solubilização de compostos, pode ainda utilizado para outros fins. Alguns trabalhos desenvolvidos pelo grupo de Materiais Luminescentes envolveram tratamentos de óxidos dopados com terras raras, tratamento de substratos para ativação da superfície para deposição de filmes e também tratamento de vidros para obtenção de cerâmicas porosas para incorporação de compostos, todos sob condições hidrotérmicas.

E, dentro do âmbito de obtenção dos complexos, é de suma importância a escolha do ligante e também dos íons metálicos para obtenção dos complexos mistos, bem como desenhar a estequiometria almejada para se estudar as possíveis estruturas dos complexos obtidos.

Os resultados e discussões do presente trabalho serão apresentados por técnicas, com intuito de abordar a motivação das caracterizações para cada complexo obtido.

I.1) Compostos de coordenação com o ácido 3-piridinocarboxílico

O estudo de compostos de coordenação ou complexos tem sido realizado desde o final do século XIX, e, mesmo assim, ainda tem atraído a atenção dos pesquisadores até os dias

atuais devido às suas propriedades e aplicações em diferentes áreas e à grande variedade de estequiometrias e estruturas possíveis.

Dentre as teorias que contribuem para explicar a coordenação de ligantes orgânicos aos metais pode-se citar a teoria de ácido e base de Pearson, 1963, a qual pode ser brevemente descrita através da afinidade de ligação entre bases duras e ácidos duros e entre bases moles e ácidos moles.

Muitos compostos orgânicos podem se coordenar facilmente a íons metálicos através de ligações covalentes ou iônicas. Alguns ligantes orgânicos, por possuírem em sua estrutura sítios doadores de elétrons, tais como enxofre, nitrogênio e oxigênio, atuam como bases e interagem com os metais de transição (ácidos) através de ligações com caráter mais covalente. Já com os íons lantanídeos há uma interação com um caráter mais iônico.

O ácido 3-piridinocarboxílico, também denominado ácido nicotínico (figura 1), por exemplo, contém em sua estrutura um anel piridínico e um grupo carboxilato na posição meta, sendo um ligante em potencial para obtenção de complexos metalorgânicos, por possuir sítios doadores de elétrons, os quais atuam como bases de Pearson. Segundo essa classificação, o oxigênio tem um caráter mais “duro” que o nitrogênio, ou seja, são sítios com características distintas, havendo a tendência de coordenação com diferentes metais.

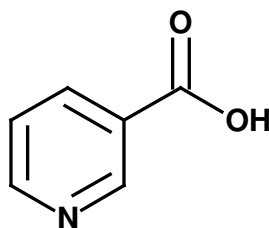


Figura 1: Estrutura molecular do ácido 3-piridinocarboxílico.

Os íons metálicos utilizados no presente trabalho têm diferentes características quanto à classificação de ácidos e bases de Pearson, sendo que o íon Zn^{2+} possui caráter intermediário, e pode se ligar tanto a sítios “duros” como a sítios “moles”. Em contrapartida, o íon Eu^{3+} tem um caráter mais duro em relação ao íon Zn^{2+} , possuindo uma maior tendência a se coordenar ao grupo carboxilato do ácido 3-piridinocarboxílico. Sendo assim, na obtenção de complexos de Eu^{3+} com o ácido 3-piridinocarboxílico espera-se que o íon európio coordene-se preferencialmente ao grupo carboxilato, e esta coordenação pode ocorrer de três modos (figura 2) (NAKAMOTO, 1986): (a) monodentado, (b) bidentado (quelato) ou (c) ambidentado (em ponte).

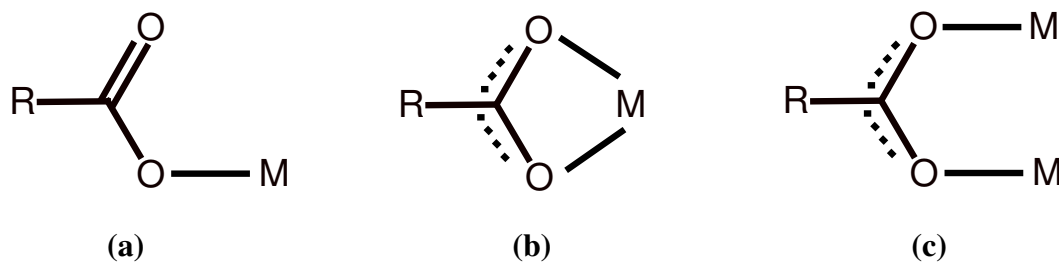


Figura 2: Modos de coordenação do íon carboxilato a um ou mais metais (Nakamoto, 1989).

Mao *et al*, 1998, obtiveram alguns complexos dinucleares de Eu^{3+} com ácido 3-piridinocarboxílico N-óxido. A estrutura molecular do ligante está apresentada na Figura 3.

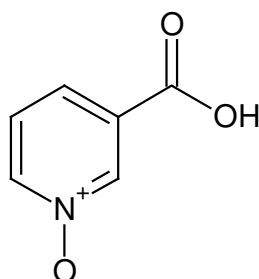


Figura 3: Estrutura molecular do ácido 3-piridinocarboxílico N-óxido.

Neste complexo, cada íon európio é coordenado por quatro ligantes orgânicos, sendo uma ligação de forma bidentada com dois oxigênios do grupo carboxilato de um ligante, e ligações do tipo monodentada com apenas um dos oxigênios do grupo carboxilato de outros três ligantes. As outras três ligações são com moléculas de água, tendo assim um número de coordenação igual a oito. Com o ácido isonicotínico N-óxido, onde o grupo carboxilato se encontra na posição *para*, cada íon Eu^{3+} é coordenado por dois ligantes através de um dos oxigênios do grupo carboxilato, ou seja, uma coordenação monodentada, e por quatro moléculas de água, tendo um número de coordenação igual a seis.

Zolin *et al*, 2004, fizeram estudos espectroscópicos de piridinocarboxilatos de európio e térbio demonstrando que os íons em estudo estão coordenados ao ligante apenas através do grupo carboxilato.

A partir da teoria ácido-base proposta por Pearson, pode-se prever que, na obtenção de complexos de zinco com o ácido 3-piridinocarboxílico, há tendência do íon Zn^{2+} em se coordenar ao nitrogênio do ligante, devido ao seu par de elétrons não ligantes. Estes não participam da ressonância do anel aromático em razão da orientação ortogonal dos orbitais que contém estes elétrons em relação aos orbitais dos átomos de carbono do anel piridínico.

Há trabalhos citados na literatura sobre obtenção de complexos de zinco com ligantes orgânicos que contemplam a teoria de Pearson. Vargová *et al*, 2004, estudaram a correlação

da análise térmica e propriedades espectroscópicas do complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico, obtido em um sistema aberto e nas condições ambientes de temperatura e pressão, demonstrando que o íon metálico está coordenado a dois ligantes através do nitrogênio do anel piridínico e também a quatro moléculas de água, adotando uma geometria octaédrica (figura 4).

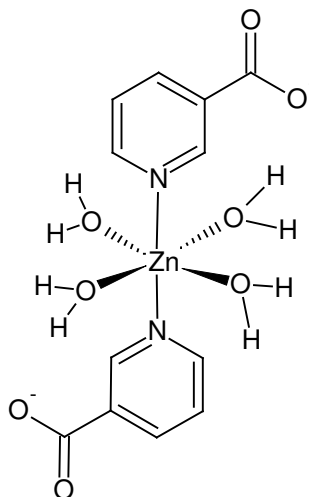


Figura 4: Estrutura do trans-tetraaquobis(nicotinato)zinco(II), $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ proposta por Vargova *et al.*, 2004.

Em um trabalho citado na literatura há evidências que o íon samário coordena-se a três moléculas de ácido 3-piridinocarboxílico de forma bidentada através dos oxigênios do grupo carboxilato e a dois oxigênios de duas moléculas de água (Aslanov *et al.*, 1972 apud Zolin, 2004).

I.2) Métodos de obtenção de complexos com ácido 3-piridinocarboxílico

A obtenção de complexos com ligante ácido 3-piridinocarboxílico utilizados no presente trabalho foi realizada em meio aquoso. Porém, duas condições diferentes foram utilizadas com intuito de se obter o complexo misto.

A primeira condição envolve as condições ambientes e a segunda, condições solvotérmicas, a fim de propiciar a solubilização dos óxidos metálicos utilizados para obtenção dos complexos.

I.2.1) Síntese solvotérmica

O método de obtenção de complexos sob condições solvotérmicas tem sido muito utilizado nos últimos anos devido à praticidade e à eficiência do método. Este método envolve condições de temperatura e pressão próximas do ponto crítico do solvente, e,

conseqüentemente, há alterações em suas propriedades, tais como densidade, pH, constante dielétrica e viscosidade (RABENAU, 1985 apud SIGOLI, 2001 p. 11).

Um sistema solvotérmico importante é aquele que utiliza a água como solvente, e é chamado de sistema hidrotérmico. Nestes, condições de pressões e temperaturas elevadas, superiores ao seu ponto de ebulição e próximos ao ponto crítico são utilizadas como forma de aumentar a velocidade de reações entre sólidos, dissolver e cristalizar substâncias que nas condições normais seriam insolúveis, uma vez que nessas condições a viscosidade da água diminui, enquanto sua constante dielétrica aumenta. Normalmente, isso é o suficiente para solubilizar materiais, tais como alguns óxidos. (HAMANN, 1981 apud FELICIANO, 1996 p. 19)

As condições hidrotérmicas são obtidas utilizando uma autoclave, a qual consiste em um recipiente que pode ser hermeticamente fechado. Essa autoclave é então submetida a um tratamento térmico em um forno com temperatura e tempo controlados. Quando existe a possibilidade de contaminação da amostra pelo material que compõe as paredes da autoclave, a amostra não é colocada diretamente no interior da mesma. Neste caso, os reagentes de partida e a água são colocados em uma ampola de vidro a qual, após contê-los, deve ser fechada. Pode-se também utilizar tubo de material poroso à água, inerte quimicamente e facilmente soldável como ouro.

Como as reações hidrotérmicas ocorrem em câmaras seladas, a pressão interna da ampola (pressão autogênea) deve equivaler à externa para evitar o rompimento das paredes da mesma. Para garantir essa necessidade, o grau de preenchimento da ampola deve ser o mesmo que da autoclave. Geralmente, em sínteses hidrotérmicas, utiliza-se grau de preenchimento entre 50 a 80%, gerando pressão autogênea no intervalo de 200-3000 bar (RABENAU, 1985 apud SIGOLI, 2001 p. 13)

Como um exemplo de alteração das propriedades do solvente utilizado durante um tratamento hidrotérmico, pode-se citar que o produto iônico da água passa de 14 nas condições normais de temperatura e pressão, para 7,85 à temperatura de 100 °C e 10 kbar. Existem evidências que à temperatura de 1000°C e pressões entre 150 e 200 kbar a água esteja completamente dissociada nos íons H_3O^+ e OH^- (HAMANN, 1981 apud FELICIANO, 1996 p. 14).

Portanto, devido aos aspectos supra citados, a obtenção de complexos sob condições hidrotérmicas têm sido também utilizada nos trabalhos recentes. Alguns trabalhos encontrados

na literatura reportam sobre a obtenção de complexos contendo íon zinco(II), ilustrando diferentes modos de coordenação do íon Zn^{2+} a ligantes orgânicos.

Em uma revisão sobre as estruturas de polímeros contendo zinco obtidos através de síntese solvotérmica, Erxleben, 2003, concluiu que os centros de zinco em $[Zn(C_6H_4NO_2)_2]_n$ são hexacoordenados por dois grupos carboxilatos quelantes e dois nitrogênios piridínicos de quatro ligantes diferentes. A configuração do nicotinato permite um arranjo planar para os íons zinco em uma rede 2D.

Song *et al*, 2005 obtiveram através da síntese hidrotérmica, o complexo $[Zn(enic)]$ (enic = 5-etilnicotinato) e o mono cristal obtido foi analisado por difração de raios X revelando que o composto se auto-organiza em uma rede quadrada e cristaliza em sistema triclinico, com o íon Zn^{2+} se coordenando ao ligante através do nitrogênio do anel piridínico (figura 5).

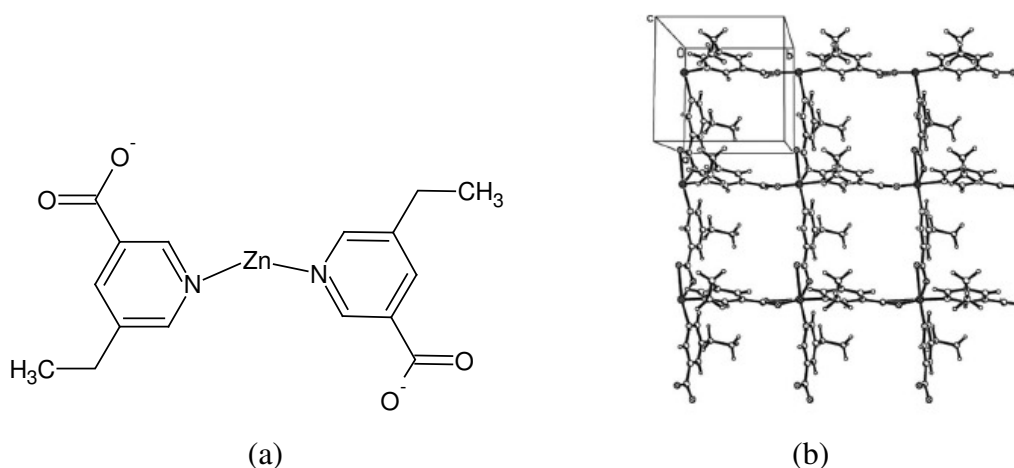


Figura 5: Estrutura molecular do $[Zn(enic)]$ em (a) e estrutura tridimensional em (b).

Esse tipo de coordenação é interessante para obtenção de complexos mistos contendo európio(II) e zinco(II), pois assim o grupo carboxilato fica livre para se coordenar ao íon lantanídeo.

Diakite *et al*, 2005, obtiveram o $[Sr(C_7H_5O_3)_2].2H_2O$ sob condições hidrotérmicas, a $100^\circ C$ por 24 horas. O estudo foi desenvolvido devido às atividades biológicas dos precursores utilizados. O ácido salicílico possui atividade antifúngica e os metais alcalinos terrosos, função antiséptica. Já os complexos de ácido salicílico com metais alcalinos terrosos possuem propriedades antibactericidas. As caracterizações através da análise de CHN, infravermelho, difração de raios X de pó e análise térmica permitiram aos autores concluir que o ligante salicilato se coordena ao metal de forma bidentada através dos oxigênios do grupo carboxilato.

Wang *et al.*, 2004, realizaram estudos sobre complexo de zinco com ácido piridino-2,5-dicarboxílico. O complexo (figura 6) foi obtido sob condições solvotérmicas, utilizando uma mistura de água e dimetilformamida a 160°C por 72 horas. O complexo foi caracterizado através da análise de CHN, infravermelho, difração de raios X de pó e análise térmica.

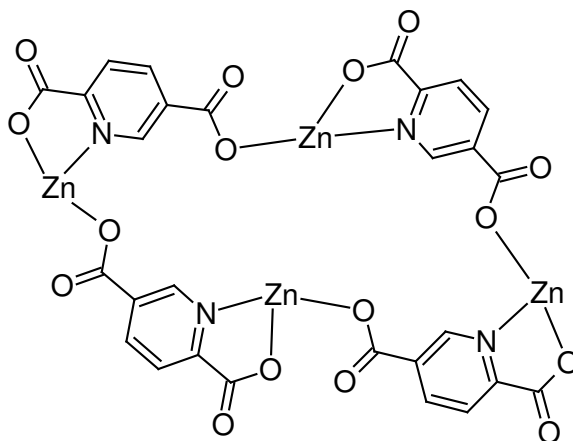


Figura 6: Coordenação do átomo de zinco ao piridino-2,5-dicarboxílico. As moléculas de água coordenadas ao zinco(II) foram omitidas para melhor visualização (Adaptado de Wang *et al.*, 2004).

Vale ressaltar que as posições relativas dos sítios de coordenação do ligante são próximas, o que possibilita a formação de quelatos, ou seja, uma coordenação mais estável do que qualquer outra possível para este caso.

Além de complexos com íon európio, há na literatura trabalhos com outros lantanídeos. Song *et al.*, 2005, por exemplo, obtiveram o polímero de samário utilizando ácido 2,6-piridinodicarboxílico como ligante sob condições hidrotérmicas e observaram diferentes modos de coordenação do ligante ao íon metálico (figura 7).

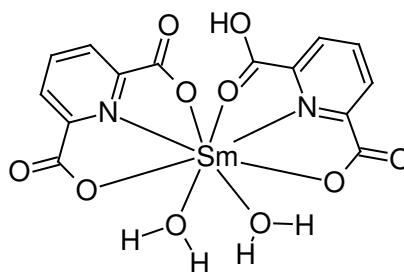


Figura 7: Modos de coordenação do ácido 2,6-piridinodicarboxílico ao íon samário (Adaptado de Song *et al.*, 2005).

De acordo com Pearson, o íon samário tenderia a se coordenar aos oxigênios dos grupos carboxilatos, porém a possibilidade de formação de quelatos, assim como no trabalho de Wang *et al.*, foi decisivo para obtenção do complexo de samário na forma de quelato.

Em relação aos complexos mistos, há um trabalho desenvolvido em 2003 por Yuan *et al.*, onde eles obtiveram um polímero contendo zinco e európio com α -tiofenocarboxilílico preparado sob condições hidrotérmicas para estudar o efeito da utilização do ligante orgânico na luminescência do íon európio(III). A análise por difração de raios X demonstrou que o polímero é não cristalino e os resultados obtidos através da espectroscopia de IV indicaram que o grupo carboxilato se coordena na forma de quelatos, bidentado em ponte com os íons metálicos. Os espectros de raios X mostram bandas largas para O_{1s} e S_{2s} no polímero, indicando que existem dois ou mais ambientes químicos quando comparados com do α -tiofenocarboxilato de potássio. Isso sugere que ambos, oxigênio e enxofre estão se coordenando. Além disso, o polímero apresenta uma forte luminescência na região do vermelho quando excitado em $\lambda_{exc} = 310$ nm, sendo que neste comprimento de onda há absorção da energia pelo ligante, que através do efeito antena transfere energia para o íon emissor. Os autores ressaltam nesse trabalho que o íon zinco, como matriz, reduz a supressão e aumenta efetivamente a luminescência do Eu^{3+} .

Outro trabalho envolvendo esses dois íons foi desenvolvido por Yin *et al.*, 2004, que obtiveram complexos iônicos de zinco e európio através de método de reação em fase reológica e fizeram medidas de luminescência obtendo uma intensa luminescência na região do vermelho devido à excitação do íon európio via fenantrolina quando submetido à radiação ultravioleta. Interessantemente, em um dos complexos, o doador oxigênio mais duro apenas se liga ao európio e o doador N, mais mole, ao átomo de zinco. No composto dinuclear $[Eu_2(Hsal)_8]^{2-} [Zn(phen)_3]^{2+}$, há ácido salicílico e moléculas de água que não estão se coordenando a nenhum dos metais. O Eu_1 é coordenado por oito átomos de oxigênio: quatro de dois grupos salicilatos quelantes e quatro de bidentado em ponte. O Eu_2 é coordenado por quatro átomos de oxigênio de dois grupos salicilatos, dois átomos de oxigênio de grupos salicilato em ponte e três oxigênios de grupos salicilatos tridentados quelantes em ponte.

A partir dos trabalhos supracitados, é possível concluir que a escolha do ligante é muito importante para obtenção de complexos mistos contendo íons metálicos com características distintas, onde a coordenação de cada um deles por diferentes sítios do ligante utilizado pode ser alcançada. Tais complexos mistos tem sido alvo de pesquisas nos últimos anos,

principalmente no que tange o interesse em aumentar a eficiência e intensidade das propriedades espectroscópicas do íon európio.

I.2.2) Propriedades espectroscópicas do európio trivalente

O íon Eu^{3+} apresenta luminescência eficiente e bem conhecida na região do vermelho do espectro eletromagnético devido às transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

Os estados eletrônicos dos íons terras raras são fracamente afetados por seus vizinhos devido ao efeito de blindagem dos elétrons das camadas 5s e 5p (figura 8).

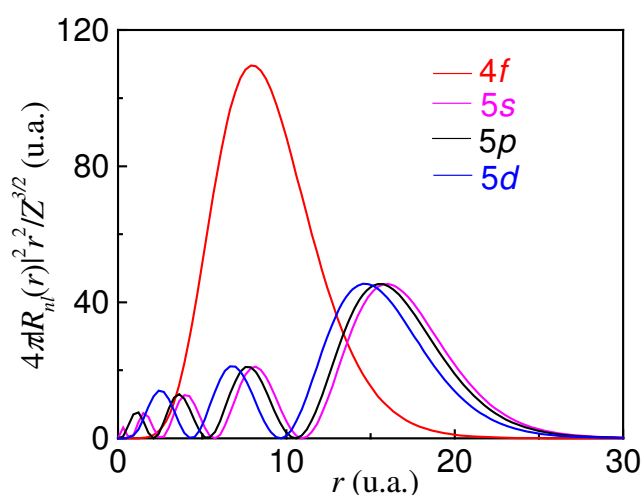


Figura 8: Representação da distribuição eletrônica do íon Eu^{3+} (Cebim, 2006)¹.

Devido a isso, os estados energéticos do íon permanecem praticamente invariáveis em todos os seus compostos e em diferentes meios. Por se tratar de transições intraconfiguracionais f-f, entre níveis J e, portanto, sem deslocamento nas coordenadas de configuração, os espectros de absorção e de emissão são constituídos de bandas espectralmente estreitas. Os diversos estados são originados devido à quebra de degenerescência da configuração eletrônica $4f^n$ em virtude da interação intereletrônica, do acoplamento spin-órbita e do campo ligante.

Os íons terras-raras(III) (TR^{3+}) que apresentam os orbitais 4f incompletos absorvem radiação eletromagnética na região do ultravioleta próximo, visível e infravermelho próximo. As absorções nessas regiões ocorrem em função de transições eletrônicas que podem ser de três tipos: intraconfiguracionais dos estados 4f incompletos, $4f \rightarrow 4f$, de transições interconfiguracionais que podem ser do tipo $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d$ e de transições de transferência de

carga entre os ligantes e os íons terras raras. No caso do európio, as transições observadas são devidas às transições $4f \rightarrow 4f$ e à transferência de carga do ligante para o íon metálico.

Um diagrama esquemático de energia para o íon európio(III) pode ser representado como ilustrado na figura 9.

O íon európio pode formar compostos inorgânicos onde matrizes isolantes são dopadas e complexos com ligantes orgânicos capazes de emitir luz na região do visível com alta intensidade. Essa emissão pode ocorrer através de diferentes processos.

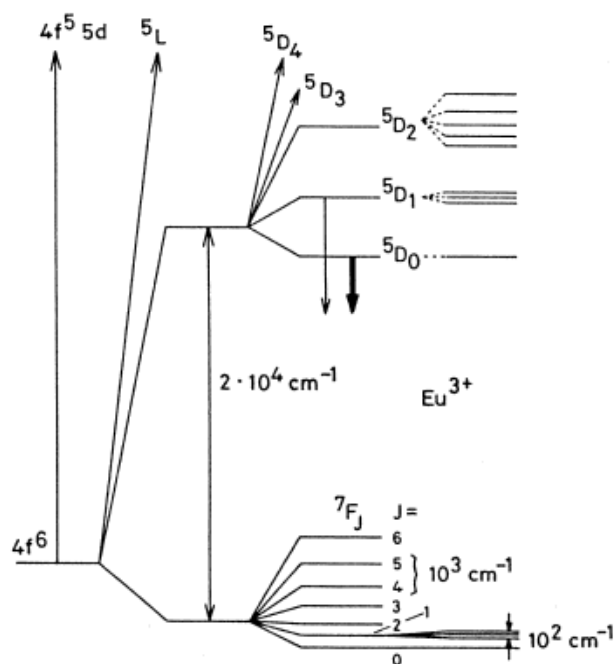


Figura 9: Representação esquemática do diagrama de energia do Eu^{3+} (Bunzli, *et al.*, 1989).

Weissman, 1942, observou que alguns complexos de Eu^{3+} exibiam emissão intensa quando excitados na região do ultravioleta. Esse fenômeno tem sido explicado como um processo de transferência de energia intramolecular, do ligante para o íon emissor conhecido como efeito antena. Esse processo pode ser explicado através de três diferentes mecanismos, os quais estão apresentados no esquema da Figura 10 (BUONO-CORE, 1990 apud TEOTÔNIO, 2004 p.46).

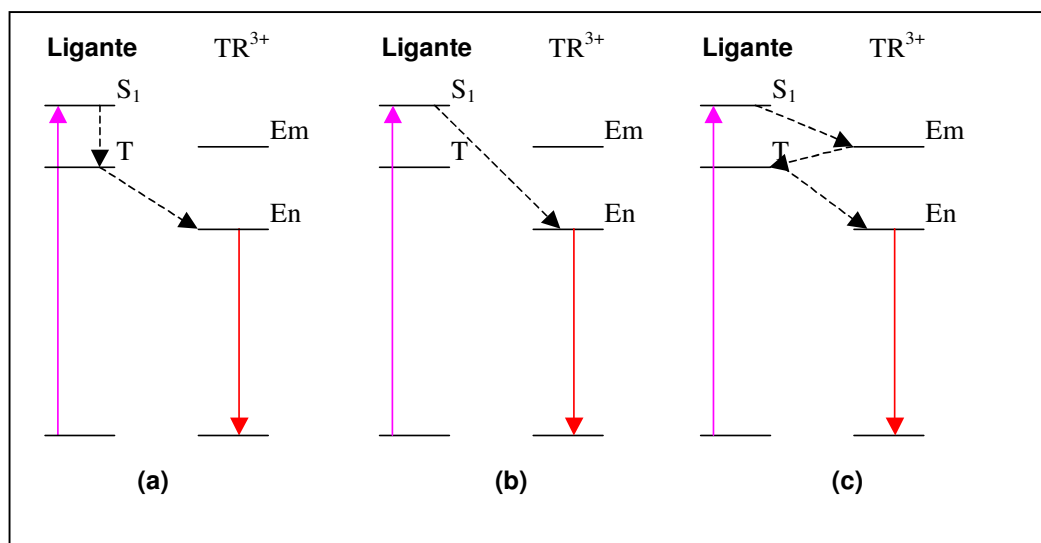


Figura 10: Diagrama simplificado de possíveis mecanismos de transferências de energia para o íon európio que corroboram para fotoluminescência (BUONO-CORE, 1990 apud TEOTÔNIO, 2004 p.46).

No esquema apresentado em (a), a energia é absorvida pelo ligante até o estado excitado (singlete S_1) que após cruzamento intersistema para o estado tripleto (T), ocorre transferência de energia do ligante para o TR^{3+} a partir do primeiro estado excitado T para o nível emissor (En) do íon Eu^{3+} . Posteriormente ocorre a emissão da luz através das transições intraconfiguracionais $4f^n$ característica dos íons terras raras.

No esquema (b), o estado T não participa do processo de transferência de energia sendo considerado apenas a energia transferida diretamente do estado excitado S_1 para o nível emissor (En) do íon TR^{3+} .

Já no esquema (c) observa-se que, além dos níveis de energia já considerados, existe a participação de um nível excitado (Em) do íon TR^{3+} com energia maior do que a do estado T. O processo de transferência de energia é então descrito pelas seguintes etapas; i) transferência de energia do estado S_1 para o nível excitado Em do metal; ii) transferência de energia do nível Em para o estado tripleto T do ligante e iii) transferência de energia do estado T para o nível En do íon TR^{3+} .

Além desses processos apresentados, podem ocorrer outros fenômenos devido a relaxações eletrônicas, dentre eles: i) fluorescência do ligante resultante de uma transição

$S_1 \rightarrow S_0$; ii) decaimento não radiativo via mecanismos de conversão interna do estado S_1 para o estado S_0 ; iii) fosforescência via transição do estado T para o estado fundamental S_0 e ainda; iv) decaimento não radiativo do estado T excitado para o estado fundamental S_0 via cruzamento intersistema;

Como citado na discussão do esquema apresentado na figura 10a, a primeira etapa do processo envolve absorção da energia pelo ligante, sendo assim é importante a escolha de um ligante que tenham uma boa absorção na região do ultravioleta/visível. Os ligantes orgânicos que contêm em sua estrutura um ou mais anéis aromáticos possuem alto coeficiente de absorvidade molar, fator determinante na utilização destes para obtenção de complexos com íons terras raras com alta eficiência de emissão de luz através do mecanismo de transferência de energia.

No que diz respeito à coordenação desses ligantes ao íon Eu^{3+} , estas podem variar, pois o número de coordenação deste íon é elevado, sendo que o mais frequentemente encontrado é o número de coordenação 8. As geometrias mais observadas experimentalmente são o dodecaedro e o antiprismaquadrado, as quais estão apresentadas na figura 11.



Figura 11: Duas das possíveis geometrias adotadas por complexos contendo o íon európio. Em (a) dodecaedro e em (b) antiprismaquadrado (Adaptado de Teotônio, 2004).

Ressalta-se que os íons lantanídeos possuem raios atômicos próximos, o que influi diretamente no número de coordenação e conseqüentemente na geometria dos complexos obtidos de diferentes íons com o mesmo ligante. Partindo dessa premissa, é esperado, por exemplo, que o íon európio comporte-se de maneira semelhante ao íon samário, uma vez que esses íons possuem raios iônicos com valores muito próximos.

II) Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é a obtenção do complexo misto de zinco e európio com o ligante ácido 3-piridinocarboxílico sob condições hidrotérmicas, bem como o estudo das propriedades luminescentes do íon európio(III).

Para alcançar tal objetivo, o trabalho foi dividido em duas etapas. A primeira consiste no estudo de complexos de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico e de európio com ácido 3-piridinocarboxílico, separadamente para se investigar os modos de coordenação do ligante aos respectivos íons metálicos. A segunda etapa envolve a obtenção e o estudo do complexo misto, contendo o íon zinco(II), o íon európio(III) e o ligante ácido 3-piridinocarboxílico.

Além dos métodos convencionais para obtenção dos complexos, também serão utilizados métodos hidrotérmicos para se investigar a eficiência de tal método.

III) Experimental

III.1) Materiais e Métodos

Os complexos foram obtidos em diferentes condições, sendo que alguns foram obtidos nas condições ambientes de temperatura e pressão e outros obtidos sob condições hidrotérmicas. Ressalta-se que os complexos não foram recristalizados por serem insolúveis em uma série de solventes.

III.1.1) Obtenção dos complexos sob condições ambientes

III.1.1.1) Obtenção do complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico sob condições ambientes

Solubilizou-se 0,6580g de ácido 3-piridinocarboxílico (MERCK) em 70 mL de água quente (70°C). Posteriormente, sob agitação, adicionou-se uma solução saturada de acetato de zinco (0,5840g) (MERCK), para que a relação estequiométrica fosse de 1:2 em metal:ligante. Essa estequiometria foi escolhida, com o intuito de se obter o mesmo complexo reportado na literatura por Vargova *et al.*

Após a agitação por alguns minutos ocorreu a formação de um precipitado que foi separado por filtração, lavado com água gelada e deixado em dessecador para posterior caracterização.

III.1.1.2) Obtenção do complexo de európio com ácido 3-piridinocarboxílico

Inicialmente, preparou-se uma solução estoque $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de EuCl_3 partindo-se de Eu_2O_3 (ALDRICH, 99,95%) solubilizado em ácido clorídrico (38%, SYNTH). A esta solução adicionou-se hidróxido de amônio (SYNTH) $1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ até $\text{pH} = 4,5-5,0$. O cloreto de európio foi posteriormente padronizado com solução de EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Para a obtenção do complexo, solubilizou-se 0,1770g de ácido 3-piridinocarboxílico em água quente (70°C). Adicionou-se NH_4OH $1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ até $\text{pH} = 6,0$ e, posteriormente, cloreto de európio, segundo a razão estequiométrica 1:3 metal:ligante. Essa proporção foi escolhida, com o intuito de se obter o mesmo complexo reportado na literatura por Zolin *et al.*

O precipitado foi separado por filtração, lavado e deixado em dessecador para posterior caracterização.

III.1.2) Obtenção dos complexos sob condições hidrotérmicas

Neste tópico será descrito o procedimento experimental adotado para obtenção dos complexos sob condições hidrotérmicas. Nos tópicos seguintes há outros detalhes experimentais, tais como as reações químicas e estequiometrias utilizadas para cada complexo.

A obtenção de todos os complexos foi realizada sob as mesmas condições relatadas a seguir. Para a obtenção de cada complexo, os respectivos reagentes foram colocados em ampolas de vidro pirex® contendo água, as quais foram fechadas (figura 12a), sendo estas colocadas no interior da autoclave (figura 12b), uma de cada vez. O grau de preenchimento da ampola e da autoclave foi de 50% (v/v), para que as pressões, interna e externa, da ampola fossem iguais. Inseriu-se, então, a autoclave em um forno vertical, sendo aquecida de 25°C até 140°C, permanecendo nessa temperatura por 18 horas. Após este período, deixou-se o sistema resfriar até 70°C dentro do forno, retirando-o em seguida e aguardando atingir a temperatura ambiente antes de abri-la. Uma vez aberta a autoclave, a ampola foi removida tendo a parte superior cortada com pedra de diamante. Em todos procedimentos foram obtidos pós brancos, os quais foram separados por filtração, lavados e colocados em dessecador para posterior caracterização.

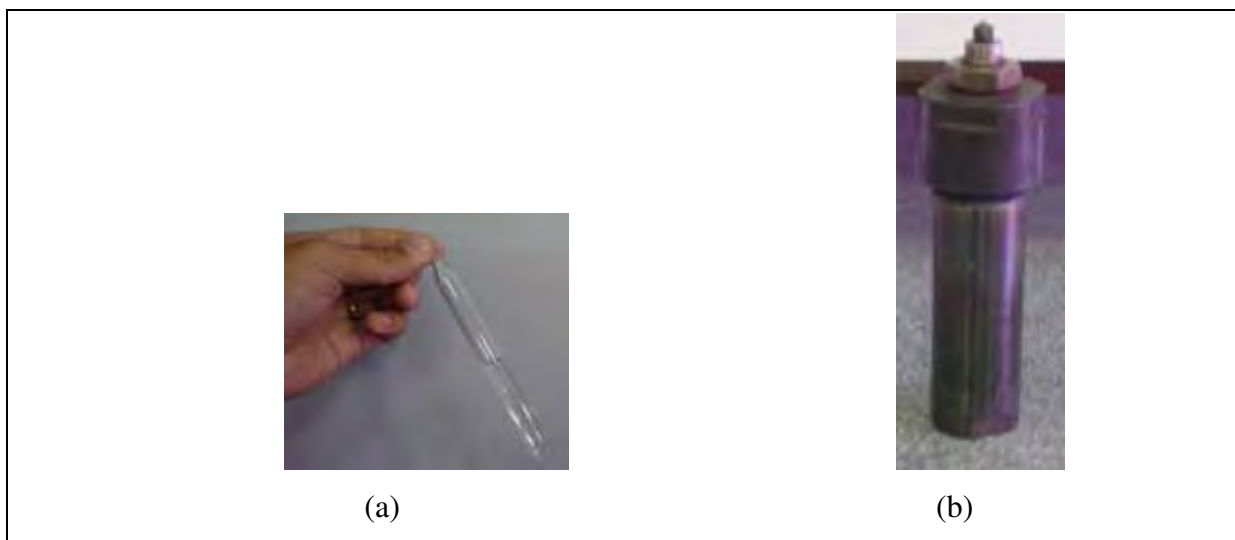


Figura 12: Fotografias dos acessórios utilizados para a obtenção dos complexos via hidrotermia. Em (a) está apresentada a ampola já lacrada e em (b) a autoclave.

III.1.2.1) Complexos de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico

Os complexos de zinco foram obtidos a partir de diferentes precursores para se investigar a influência destes na obtenção dos compostos. Em um primeiro momento os reagentes de partida utilizados foram: 0,2123g de óxido de zinco (MERCK) e 0,6430g de

ácido 3-piridinocarboxílico (MERCK) para a relação estequiométrica 1:2 metal ligante. Essa proporção foi escolhida, com o intuito de se obter o mesmo complexo reportado na literatura por Vargova *et al.*

O precipitado foi separado por filtração, lavado e deixado em dessecador para posterior caracterização.

III.1.2.2) Complexo de európio com ácido 3-piridinocarboxílico

O complexo de európio foi obtido a partir de 0,1592g de óxido de európio (ALDRICH, 99,95%) e 0,3336g de ácido 3-piridinocarboxílico (MERCK) para que a relação estequiométrica fosse de 1:3 metal ligante. . Essa proporção foi escolhida, com o intuito de se obter o mesmo complexo reportado na literatura por Zolin *et al.*

O precipitado foi separado por filtração, lavado e deixado em dessecador para posterior caracterização.

III.1.2.3) Complexo misto a partir de diferentes precursores

As tentativas de obtenção dos complexos mistos foram feitas a partir de diferentes precursores, porém em todas tentativas a relação estequiométrica Zn:Eu:ligante em 2:1:7 foram mantidas. Os precursores utilizados foram: i) 0,1430g de ZnO(s), 0,3079g de Eu₂O₃(s) e 0,7534g de C₆H₅NO₂(s); ii) 0,1675g de Zn(C₂H₅O)₂.2H₂O(s), 4,5mL EuCl₃(aq) 2x10⁻²M e 0,7533g de C₆H₅NO₂(s); iii) 0,0490g de complexo de zinco e 0,0504g(s) de complexo de európio obtidos sob condições hidrotérmicas a partir dos respectivos óxidos.

Os precipitados foram separados por filtração, lavados e deixados em dessecador para posterior caracterização. A proporção estequiométrica foi utilizada com intuito de obter um complexo misto como apresentado na figura 13.

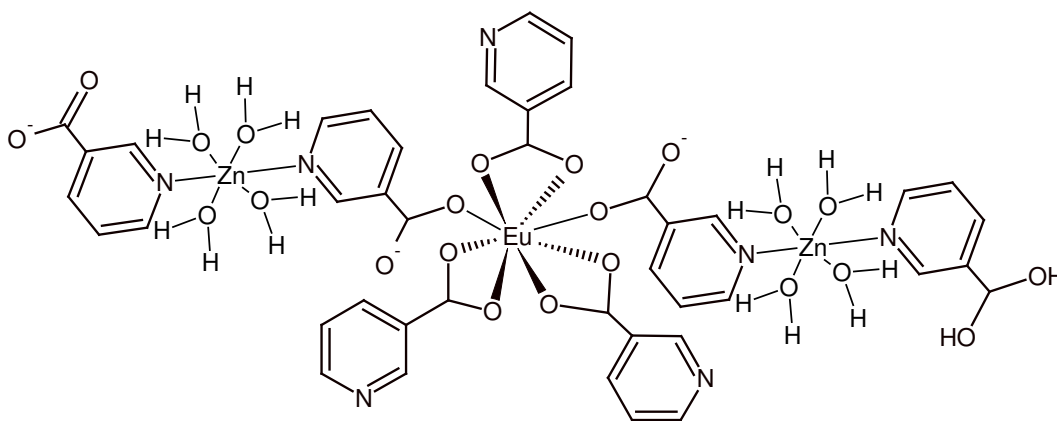


Figura 13: Proposta da estrutura do complexo misto a ser obtido no presente trabalho.

Ou seja, partindo das estruturas conhecidas na literatura do complexo de zinco obtido por Vargova *et al* e do complexo de európio reportado por Zolin *et al.*, é possível obter um complexo misto, onde cada molécula de água coordenada ao íon európio seja substituída pela coordenação do carboxilato de dois complexos de zinco.

Na tabela 1 estão apresentadas todas as relações estequiométricas utilizadas, bem como os precursores e as condições em que foram obtidos os complexos.

Tabela 1: Resumo das tentativas de obtenção dos complexos no presente trabalho.

Relação estequiométrica em metal:ligante	Precursores	Condições	OBS
1:2	Zn(C ₂ H ₅ O) ₂ .2H ₂ O/ C ₆ H ₅ NO ₂	ambientes	-
1:2	ZnO / C ₆ H ₅ NO ₂	hidrotérmicas	140°C / 18 horas
1:3	EuCl ₃ / C ₆ H ₅ NO ₂	ambientes	-
1:3	Eu ₂ O ₃ / C ₆ H ₅ NO ₂	hidrotérmicas	140°C / 18 horas
2:1:7	ZnO / Eu ₂ O ₃ C ₆ H ₅ NO ₂	hidrotérmicas	140°C / 18 horas
2:1:7	Zn(C ₂ H ₅ O) ₂ .2H ₂ O / EuCl ₃ / C ₆ H ₅ NO ₂	hidrotérmicas	140°C / 18 horas
2:1	Complexo de zinco (hidrotérmica):Complexo de európio (hidrotérmica)	hidrotérmicas	140°C / 18 horas

IV) Caracterizações

IV.1) Ponto de fusão

As medidas foram realizadas no instrumento MQAPF-301 da Microquímica Indústria e Comércio LTDA, com uma rampa de aquecimento de 2°C/min em uma faixa de temperatura de 25°C até 290°C.

IV.2) Análise elementar

As medidas foram realizadas em equipamentos do mesmo modelo, mas de laboratórios distintos. O equipamento utilizado foi da CE Instruments, Modelo EA 1110 – CHNS-O, e algumas medidas foram realizadas no Instituto de Química de Araraquara e outras no Instituto de Química de São Carlos – USP.

IV.3) Análise térmica

Nessa análise, a amostra é submetida a um aquecimento controlado, podendo ser utilizada temperatura constante ou rampa de aquecimento. É importante ressaltar que alguns cuidados devem ser tomados, como escolha do cadinho, atmosfera utilizada, fluxo de gás, taxa de aquecimento e tamanho de partículas (WENDLANT, 1986).

A caracterização através da termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea foi realizada no instrumento da TA Instruments, modelo SDT2960 DSC-TGA em atmosfera de ar sintético, cadinho de alumina, fluxo de gás de 100 mL min⁻¹, e razão de aquecimento de 10°C min⁻¹.

IV.4) Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho

Todas as análises foram feitas em espectrômetro Perkin Elmer FT-IR Spectrum 2000. As amostras foram preparadas em pastilha de KBr em uma proporção de 1:20 em amostra:KBr e pressão de 1000 bar.

IV.5) Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos na forma de pó e em suporte de vidro, no difratômetro SIEMENS D5000, no intervalo de 2θ de 4° a 70°, com incremento de 0,02° e tempo de integração de 1s. A radiação utilizada foi a Kα₁ do cobre (1,5406 Å) com monocromador curvo de grafite.

IV.6) Espectroscopia eletrônica através de reflectância difusa

Os complexos foram analisados por espectroscopia de reflectância difusa para se investigar as respectivas absorções. O instrumento utilizado foi o espectrofotômetro CARY, modelo 500 SCAN, UV-Vis_NIR, com acessório HARRICK para reflectância difusa

Anteriormente à realização das medidas das amostras foi obtida uma linha base utilizando um padrão de MgO, o qual foi tratado termicamente em forno horizontal à 900°C por 4 horas para eliminar possíveis moléculas de água adsorvidas. Ressalta-se que a conversão de reflectância para absorção foi realizada pelo *software* do equipamento utilizado.

IV.7) Espectroscopia de luminescência

Os espectros eletrônicos de excitação e de emissão das amostras dos complexos contendo íon európio foram obtidos em temperatura ambiente e em temperatura do nitrogênio líquido (77K) foram obtidos no espectrofluorímetro Spex 212L com lâmpada de Xenônio contínua de 450W e fotomultiplicadora Hamamatsu R298. A fenda de excitação foi ajustada em 1 mm e a de emissão em 0,1 mm para todas as medidas. Na obtenção dos espectros de excitação foi utilizado um filtro de 370 nm na saída da emissão.

V) Resultados e discussões

V.1) Ponto de fusão

A medida de ponto de fusão do ácido nicotínico foi realizada para analisar a pureza do ligante. O valor encontrado está na faixa de 234~236 °C, e o da literatura é de 236°C (MERCK,2001), indicando que o ligante tem uma pureza relativamente alta.

A medida de ponto de fusão dos complexos pode evidenciar uma alteração nas características químicas da amostra, pois dependendo das forças das ligações envolvidas a temperatura de fusão pode variar para valores maiores ou menores que aquela do ligante. Todos os complexos foram submetidos a tratamento térmico até 290°C (limite do aparelho de medida do ponto de fusão) e nenhum deles fundiu o que pode indicar a formação dos complexos.

V.2) Análise elementar

Foram realizadas as análises para a determinação da porcentagem de carbono, nitrogênio e hidrogênio dos complexos para se investigar as respectivas estequiometrias. Na tabela 2 estão apresentadas as propostas estequiométricas com base nos cálculos efetuados e na tabela 3 estão apresentados os resultados experimentais.

Os resultados da porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos complexos de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtidos sob diferentes condições experimentais e a partir de diferentes reagentes estão apresentados na tabel 3 e os valores são próximos daqueles calculados de acordo com a estequiometria proposta (tabela 2). Pode-se concluir que os resultados são coerentes e concordantes com a proposta estequiométrica. Todavia, os complexos de zinco obtidos sob condições hidrotérmicas apresentam resultados de porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio um pouco inferior, que pode ser atribuído a possível presença de impurezas no produto final.

Os resultados das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio de ambos complexos de európio obtidos no presente trabalho também apresentam valores experimentais próximos aos calculados a partir das estequiometrias propostas na tabela 2, sendo que o complexo obtido sob condições hidrotérmicas apresenta valores inferiores ao esperado, podendo ser atribuído à presença de impurezas no produto final, assim como no caso do complexo de zinco obtido sob condições hidrotérmicas.

Tabela 2: Proposição das estequiometrias esperadas para todos os complexos obtidos no presente trabalho:

Composto	% C	% H	% N
$[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	37,48	4,70	7,32
$[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	39,05	2,95	7,51
$[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_7(\text{H}_2\text{O})_2]$	42,84	3,08	8,36
$[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_7(\text{H}_2\text{O})_4]$	41,57	3,32	8,08
$[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_7(\text{H}_2\text{O})_8]$	39,23	3,45	7,63
$[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_7(\text{H}_2\text{O})_{10}]$	38,25	3,64	7,44
$[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_5(\text{H}_2\text{O})_{101}]$	33,57	3,75	6,53

Tabela 3: Proposição das estequiometrias esperadas para todos os complexos obtidos no presente trabalho:

Composto	Condições	% C	% H	% N
Complexo de zinco	Ambientes	37,55	4,75	7,24
Complexo de zinco	Hidrotérmicas	36,84	3,82	7,18
Complexo de európio	Ambientes	38,65	3,41	7,44
Complexo de európio	Hidrotérmicas	37,24	2,89	7,23
Complexo misto a partir dos óxidos	Hidrotérmicas	42,96	2,79	8,32
Complexo misto a partir dos complexos	Hidrotérmicas	35,95	3,18	6,72
Complexo misto a partir dos sais	Hidrotérmicas	37,48	4,70	7,32

Na tentativa de obter complexos mistos, foram utilizados diferentes reagentes de partida. A comparação das porcentagens de carbono, nitrogênio e oxigênio, calculadas e experimentais, do complexo misto obtido sob condições hidrotérmicas a partir dos óxidos dos íons metálicos e estão mais próximas da proposta estequiométrica $[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_7(\text{H}_2\text{O})_4]$.

Os resultados da amostra referente à tentativa de obtenção complexo misto obtido a partir dos sais dos íons metálicos apresentaram valores próximos de porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio do complexo de zinco obtido sob condições ambientes de acordo com a estequiometria $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, sendo assim um indicativo que há possibilidade do ligante não ter se coordenado ao íon európio.

Em relação à tentativa de obtenção do complexo misto a partir do complexo de zinco e do complexo de európio, ambos obtidos sob condições hidrotérmicas, há duas estequiometrias que apresentam valores mais próximos, sendo difícil afirmar qual delas é a mais provável.

Para auxiliar na determinação das estequiometrias de todos os complexos, foram realizadas análises térmicas de todos os complexos obtidos no presente trabalho.

V.3) Análise térmica

Os complexos foram caracterizados através da técnica de análise térmica para se verificar a faixa de temperatura de decomposição dos compostos e também para investigar a estequiometria dos complexos.

V.3.1) Complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob diferentes condições

O complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições ambientes é estável até aproximadamente 80°C. Acima dessa temperatura, em um intervalo de 80°-125°C, observa-se na curva TG uma perda de massa equivalente à saída de quatro moléculas de água. A saída dessas moléculas de água está relacionada a um fenômeno endotérmico que pode ser observado no perfil da curva TG/DTA em uma temperatura próxima a 110°C (figura 14).

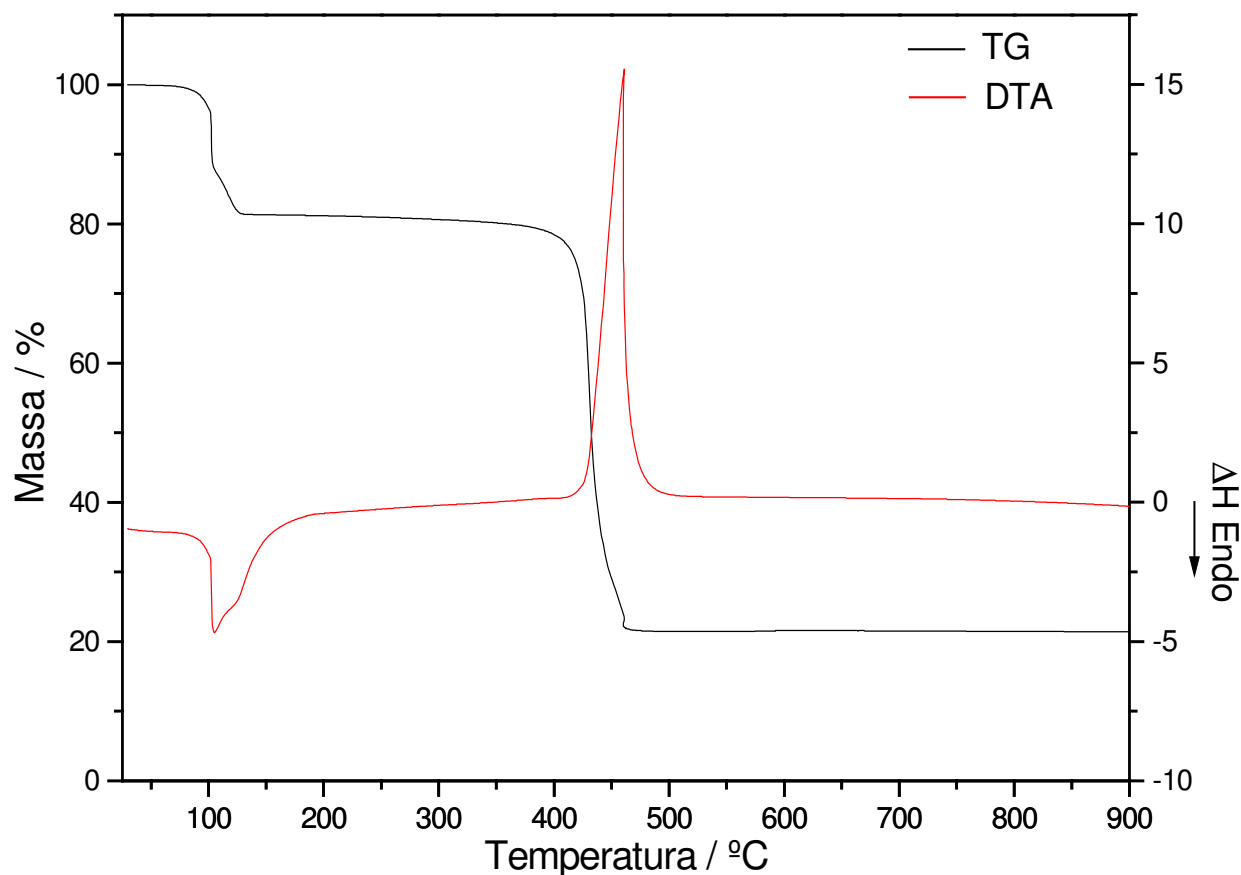
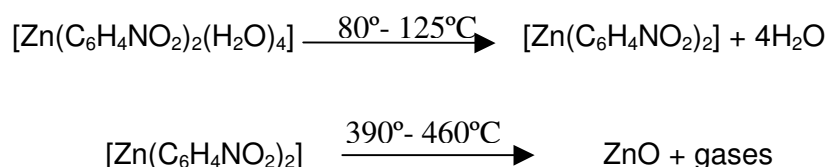


Figura 14 : Curvas TG/DTA do complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido em condições ambientes.

O produto anidro é estável até 390°C. No intervalo de 390°-460°C ocorre a pirólise de duas moléculas do ligante orgânico. No perfil da curva DTA pode-se observar um intenso pico exotérmico, o qual aparece devido à reação de oxidação dos ligantes orgânicos.

Os resultados obtidos são semelhantes aos obtidos na literatura (VARGOVA *et al*, 2004) e a proposta das etapas de decomposição está apresentada no esquema que se segue:



A curva TG/DTA referente à análise do complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas a partir do ZnO e do ligante está apresentada na figura 15.

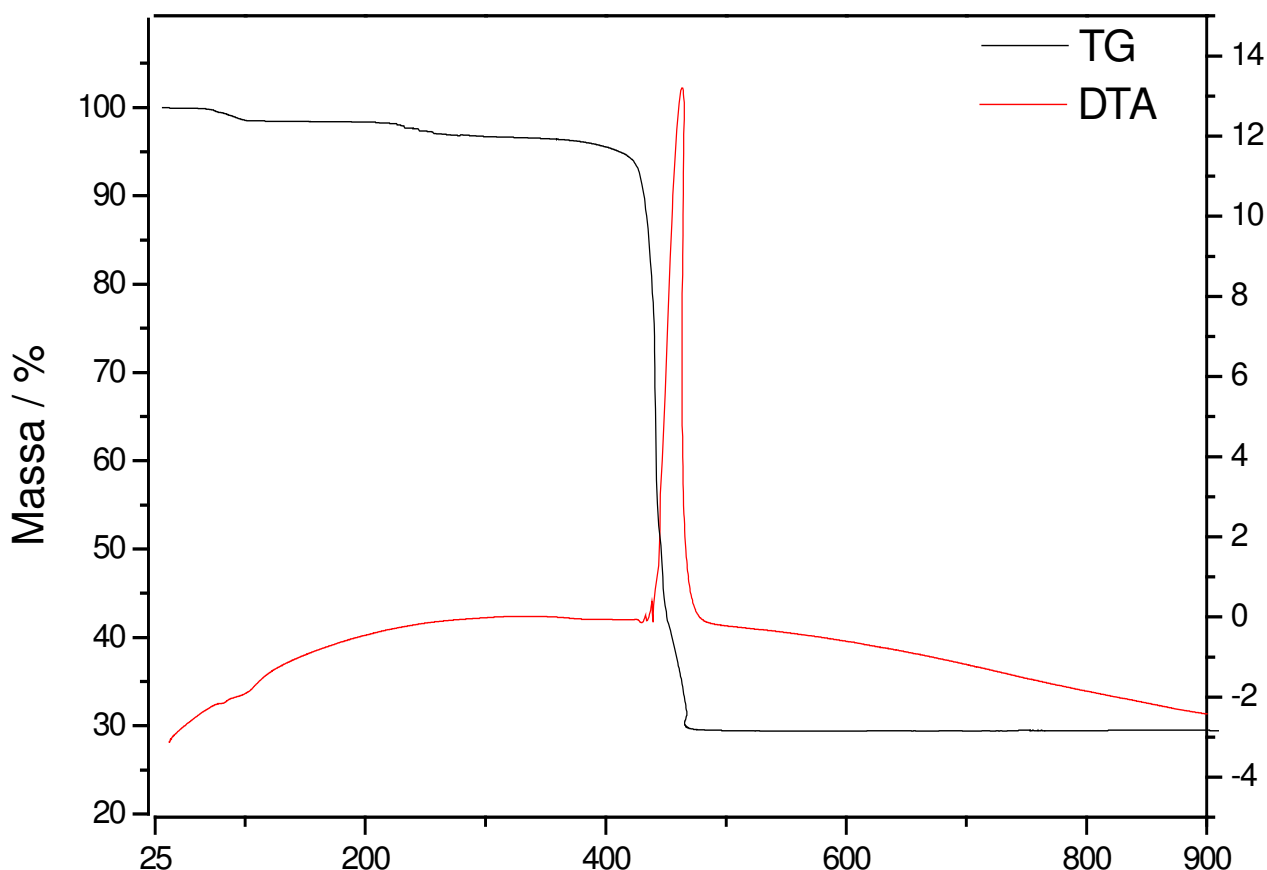


Figura 15: Curva TG/DTA do complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas a partir de ZnO e ácido 3-piridinocarboxílico.

Observa-se na curva DTA um discreto pico endotérmico no intervalo de 80 – 125°C, acompanhado de uma perda de massa na curva TG, o qual pode ser atribuído à perda de água do complexo. Os cálculos permitem inferir que a quantidade de moléculas de água é igual a unidade, o que está em desacordo com os resultados obtidos através dos resultados da análise elementar, impossibilitando afirmar a estequiometria do complexo obtido sob condições hidrotérmicas.

Em temperaturas próximas a 405°C há perda de massa, acompanhada por um pico exotérmico na curva DTA, resultado da oxidação da parte orgânica do complexo. A perda de massa observada na curva TG é de aproximadamente 67%, enquanto segundo a estequiometria $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, essa porcentagem deveria ser de 60%. Assim, pode-se concluir que o complexo de zinco obtido a partir dessa rota não favoreceu a formação do complexo com a estequiometria proposta.

Após 465°C não é observada nenhuma alteração na curva TG/DTA, ou seja decomposição leva à formação do resíduo ZnO. Segundo a curva TG da figura 15, a quantidade de resíduo presente é equivalente a 29,41%, enquanto que os cálculos realizados considerando a estequiometria $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, a porcentagem de resíduo esperada era de aproximadamente 21%. Esse excesso de ZnO como resíduo é uma evidência de que há uma porcentagem do reagente de partida no produto final.

Na figura 16 está apresentada a curva TG/DTA do complexo de zinco com o ligante obtido sob condições hidrotérmicas a partir do $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e do Ácido 3-piridinocarboxílico. A primeira perda de massa observada na curva TG correspondente a 18,5%, acompanhada de um pico endotérmico na DTA ocorreu na faixa de 85 – 125°C, e é referente à saída de quatro moléculas de água segundo a estequiometria $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. E, ainda de acordo com a curva TG, a segunda perda de massa ocorre na faixa de 390-460°C, sendo essa perda de aproximadamente de 59%, e é relativa à oxidação de duas moléculas do ligante.

Após 460°C, há um resíduo de ZnO de 21,3%, corroborando de forma conclusiva para elucidar a estequiometria do complexo de zinco, que é de 1:2 em metal:ligante, mais quatro moléculas de água, ou seja, $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.

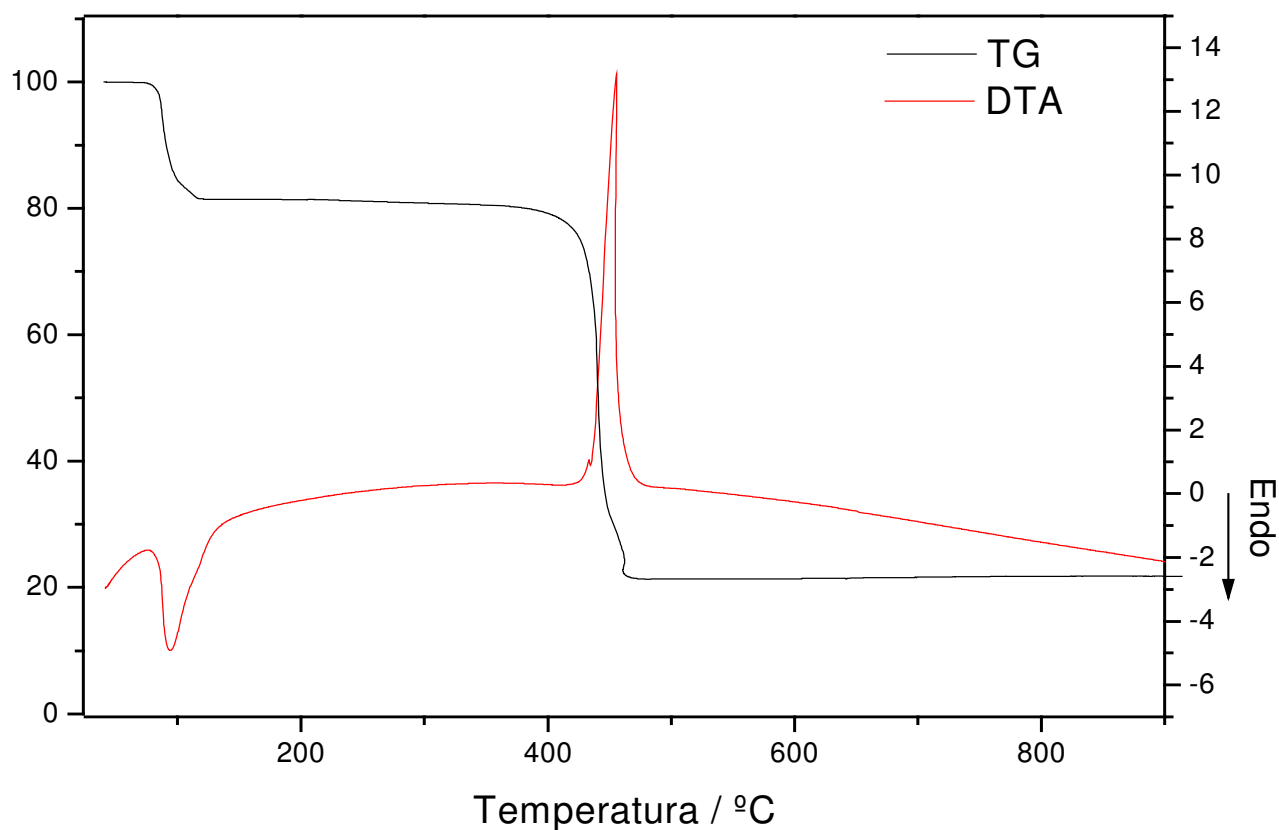
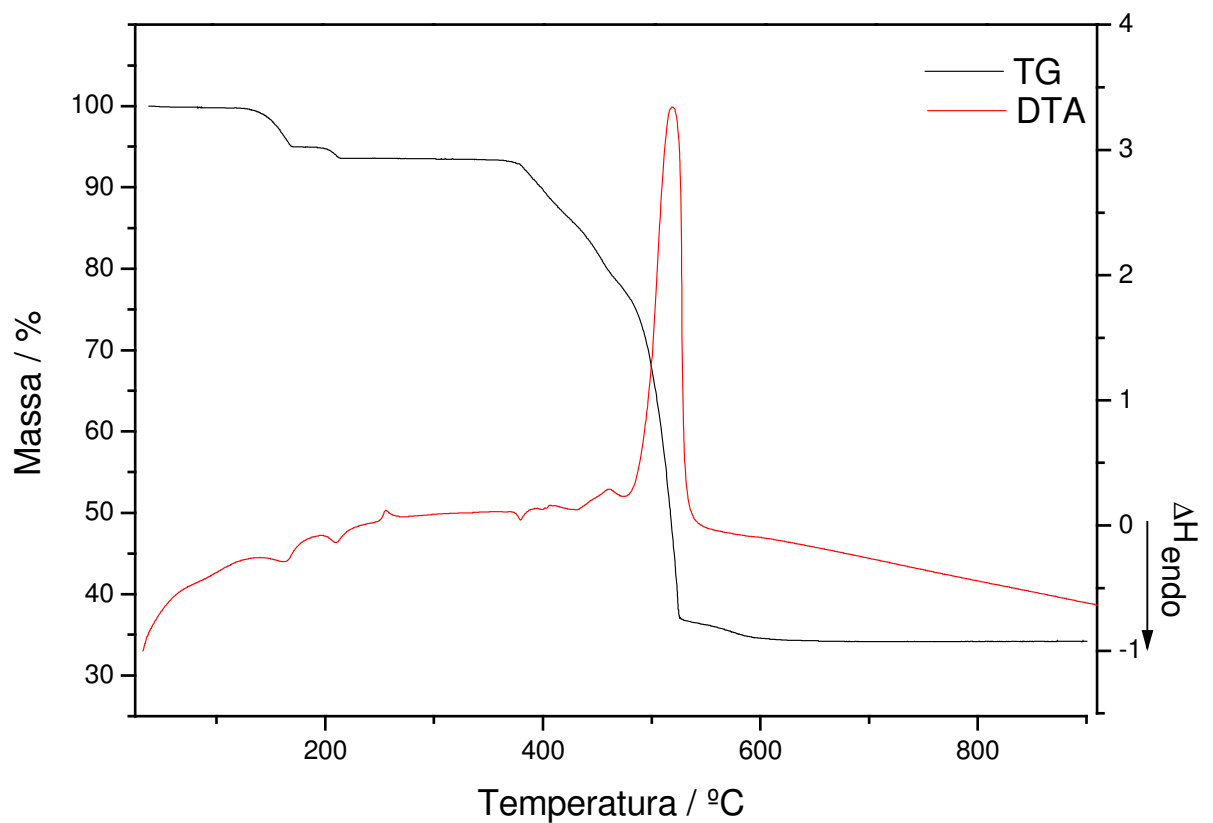


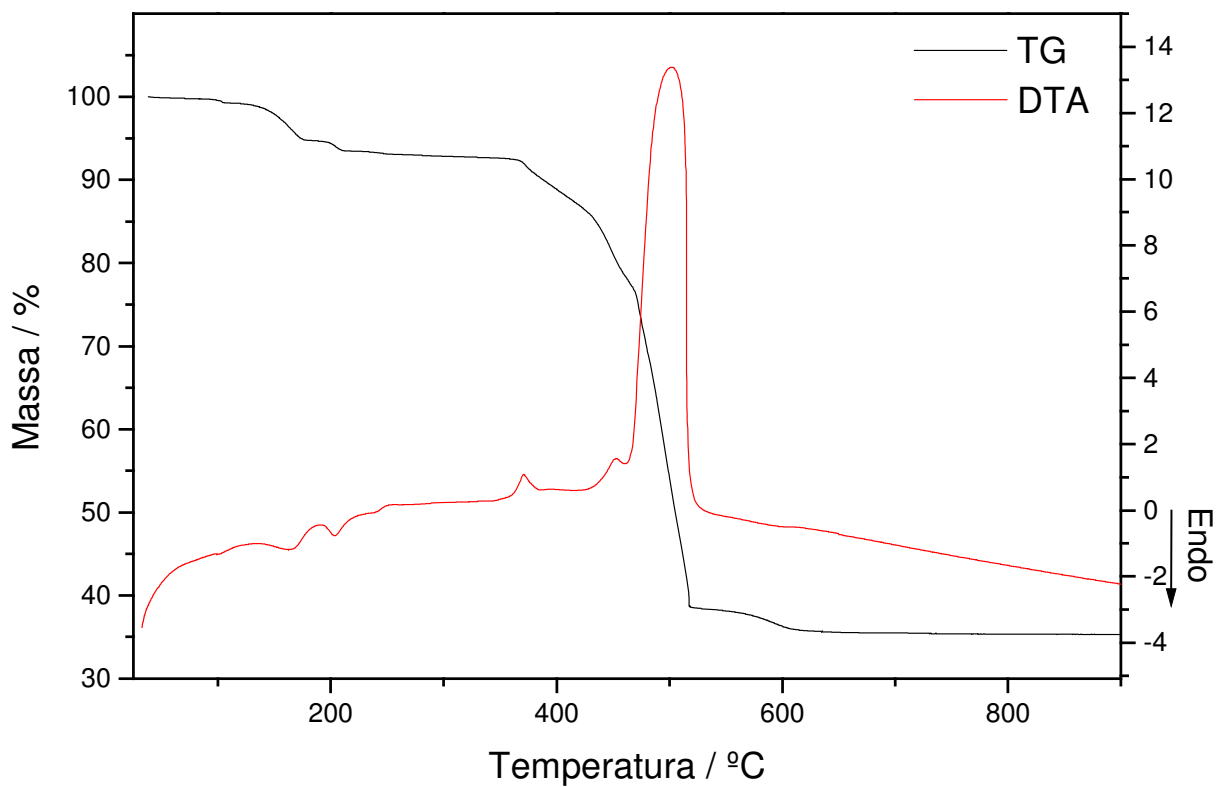
Figura 16: Curvas TG/DTA do complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas a partir de $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Ácido 3-piridinocarboxílico.

V.3.2) Complexo de európio com ácido 3-piridinocarboxílico

As curvas TG/DTA do complexo de európio com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições ambientes e hidrotérmicas estão apresentadas, respectivamente, nas figuras 17a e 17b.



(a)



(b)

Figura 17: Curvas TG/DTA do complexo de európio obtido sob condições (a) hidrotérmicas a partir do Eu_2O_3 e do ligante e (b) ambientes a partir do EuCl_3 e do ligante .

Nas curvas TG das figuras 16a e 16b, pode-se observar perdas de massa referente à saída de moléculas de água no intervalo de 130-210°C e 100-200°C para os complexos obtidos sob condições hidrotérmicas e ambientes, respectivamente. Nota-se que a saída das moléculas de água no complexo obtido sob condições hidrotérmicas ocorre em temperatura maiores que aquele obtido sob condições ambientes, provavelmente devido à presença de impurezas. Ressalta-se ainda que, para que ocorra a saída das moléculas de água, é necessário que o complexo absorva energia, o que implica em um processo endotérmico. Além disso, é possível notar que há dois picos endotérmicos na curva DTA em ambos os casos, inferindo a saída das moléculas de água em duas etapas para ambos complexos.

Ainda analisando a curva TG na mesma faixa de temperatura, nota-se que a porcentagem de perda de massa equivale a aproximadamente 7,3% para ambos complexos. Efetuando-se cálculos partindo da proposta estequiométrica $[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, há concordância nos valores experimentais e calculados. Sendo assim os resultados obtidos através da análise térmica evidenciam a presença de duas moléculas de água nos complexos de európio obtidos, independentemente da rota experimental adotada e dos reagentes de partida utilizados.

Na curva TG/DTA da figura 17a, há um pico exotérmico em aproximadamente 240 °C, o qual pode ser atribuído à cristalização, caso o complexo seja não cristalino, ou a uma transição cristalina, caso o complexo seja cristalino. Esse pico não é observado na curva TG/DTA da figura 17b do complexo obtido sob condições hidrotérmicas, o que é uma evidência deles possuírem estruturas diferentes. A partir deste resultado, é possível que tratamento hidrotérmico tenha promovido a cristalização ou a transição cristalina do complexo de európio.

Em aproximadamente 360°C inicia-se a decomposição do ligante em ambos os casos culminando em temperaturas próximas a 520°C, havendo então a formação do Eu_2O_3 . A perda de massa relativa aos ligantes foi de aproximadamente 57% para ambos e, a partir dos cálculos efetuados a partir da curva TG, é possível inferir a estequiometria dos complexos de európio com o ácido 3-piridinocarboxílico, sendo que ambos apresentaram a proporção de 1:3 em metal:ligante, mais as moléculas de água, ou seja, $[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

V.3.3) Complexo misto de zinco e európio com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas

Na tentativa de obtenção dos complexos mistos foram utilizados diferentes precursores, como citado no tópico referente aos materiais e métodos.

A curva TG/DTA da amostra obtida a partir dos óxidos metálicos e do ligante está apresentada na figura 18.

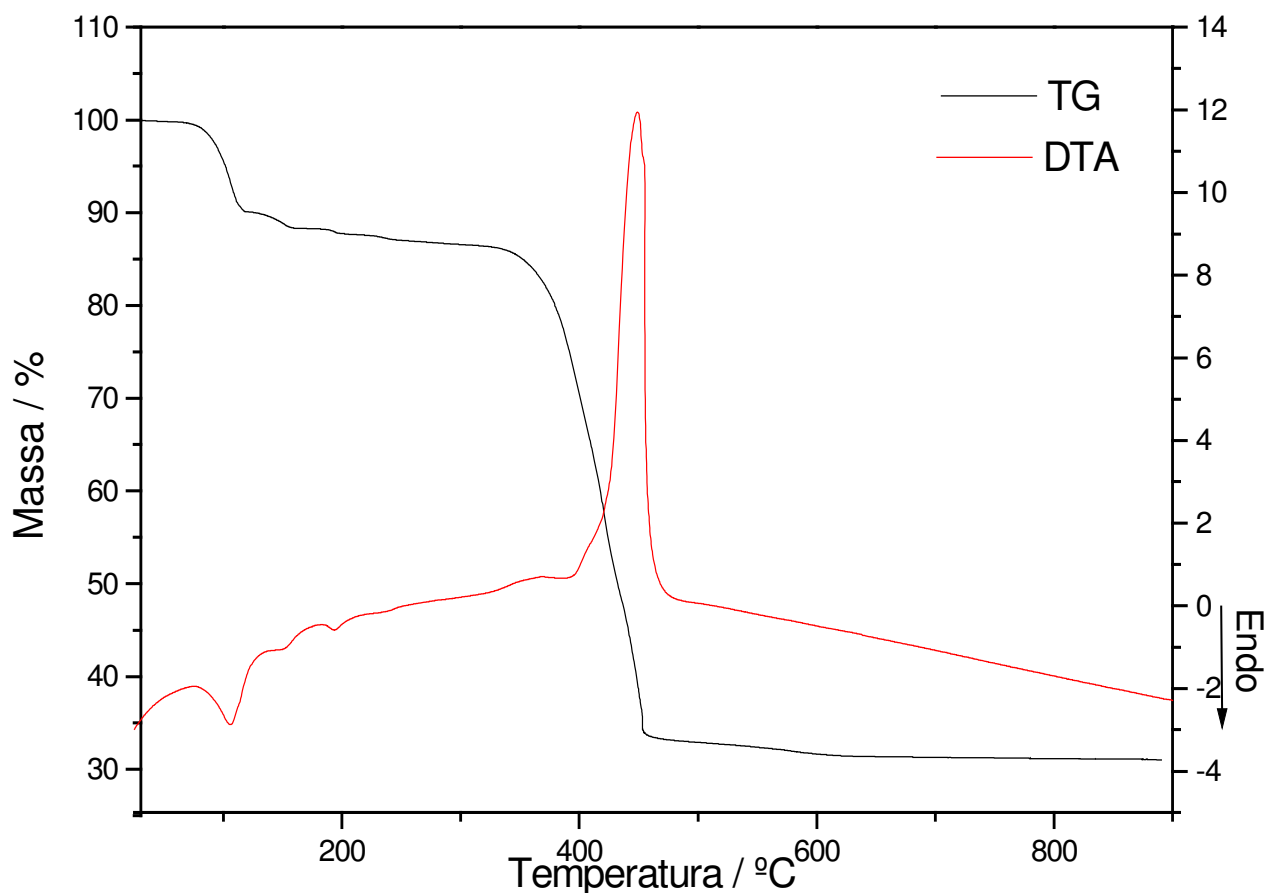


Figura 18: Curvas TG/DTA do complexo de európio e zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas a partir de ZnO, Eu₂O₃ e do ligante.

O complexo misto obtido a partir dos óxidos metálicos apresenta uma perda de massa no intervalo de 72 – 164°C acompanhada de um pico endotérmico na curva DTA, que pode ser devida à perda de moléculas de água do complexo. De acordo com os dados obtidos a partir da curva TG/DTA, essa perda equivale a 13 % da massa total. Considerando a estequiometria proposta para o complexo misto, essa porcentagem infere oito moléculas de água presentes no complexo, divergindo dos resultados da análise elementar.

Em temperaturas próximas a 330°C inicia-se outra etapa da decomposição térmica do complexo, que segue até 465°C. Esta decomposição é acompanhada de um fenômeno exotérmico devido à oxidação da parte orgânica do complexo, o qual pode ser observado na curva DTA.

Após 465°C não se observa mais nenhuma alteração no perfil da curva até 900°C, consequência da formação do óxido de európio e de óxido de zinco. Vale ressaltar também que, considerando a estequiometria $[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_7(\text{H}_2\text{O})_8]$, a porcentagem de resíduo calculada de óxidos metálicos formado é de 26,35%. Como o resultado experimental apresentou uma porcentagem de resíduo de 34,2%, é um indicativo de que mais uma vez os reagentes de partida, ZnO e Eu_2O_3 , não reagiram completamente. Ou seja, o resíduo é composto por estes e também pelo produto da decomposição do suposto complexo misto.

Analisando a figura 19, que se refere à amostra do suposto complexo misto obtido a partir dos complexos de zinco e do complexo de európio obtidos nas condições hidrotérmicas, pode-se notar algumas semelhanças com a curva TG/DTA do complexo de európio da figura 16a. A primeira é a temperatura em que ocorre a saída de moléculas de água, que é na faixa de 130-210°C, seguida por dois picos endotérmicos na curva DTA. A porcentagem referente a saída das moléculas de água é de aproximadamente 14%, o que permite inferir dez moléculas de água. Outro fator que pode ser relevado no que diz respeito à formação do complexo misto é a alteração nas temperaturas de saída de moléculas de água, uma vez que para os complexos de zinco obtidos sob as diferentes condições e utilizando os diferentes precursores está na faixa de 80-125°C. Já para os complexos de európio, essas temperaturas estão na faixa de 100-200°C.

Observa-se também um pico exotérmico na curva DTA próximo a 210°C. Esse pico, assim como o observado na curva DTA da figura 17a, pode ser atribuído à cristalização ou a transição cristalina, dependendo da natureza do complexo.

Na região de 372-600°C ocorre perda de massa na curva TG acompanhada de um pico exotérmico na curva DTA, resultado da oxidação do ligante orgânico. De acordo com os resultados obtidos e os cálculos efetuados, pode-se inferir a presença de sete ligantes, porém devido a divergência obtida com a proposta estequiométrica dos resultado da análise elementar não se pode inferir uma estequiometria exata para tal complexo. Porém, considerando esta estequiometria $[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_7(\text{H}_2\text{O})_{10}]$, a porcentagem de resíduo seria de 21%, enquanto que a experimental foi de aproximadamente 31%, sendo uma evidência da presença de óxidos dos íons metálicos que não reagiram, no produto final. Tais óxidos provém dos respectivos complexos dos íons metálicos obtidos sob condições hidrotérmicas, uma vez que estes já apresentaram evidências das presenças de seus reagentes de partida no produto final.

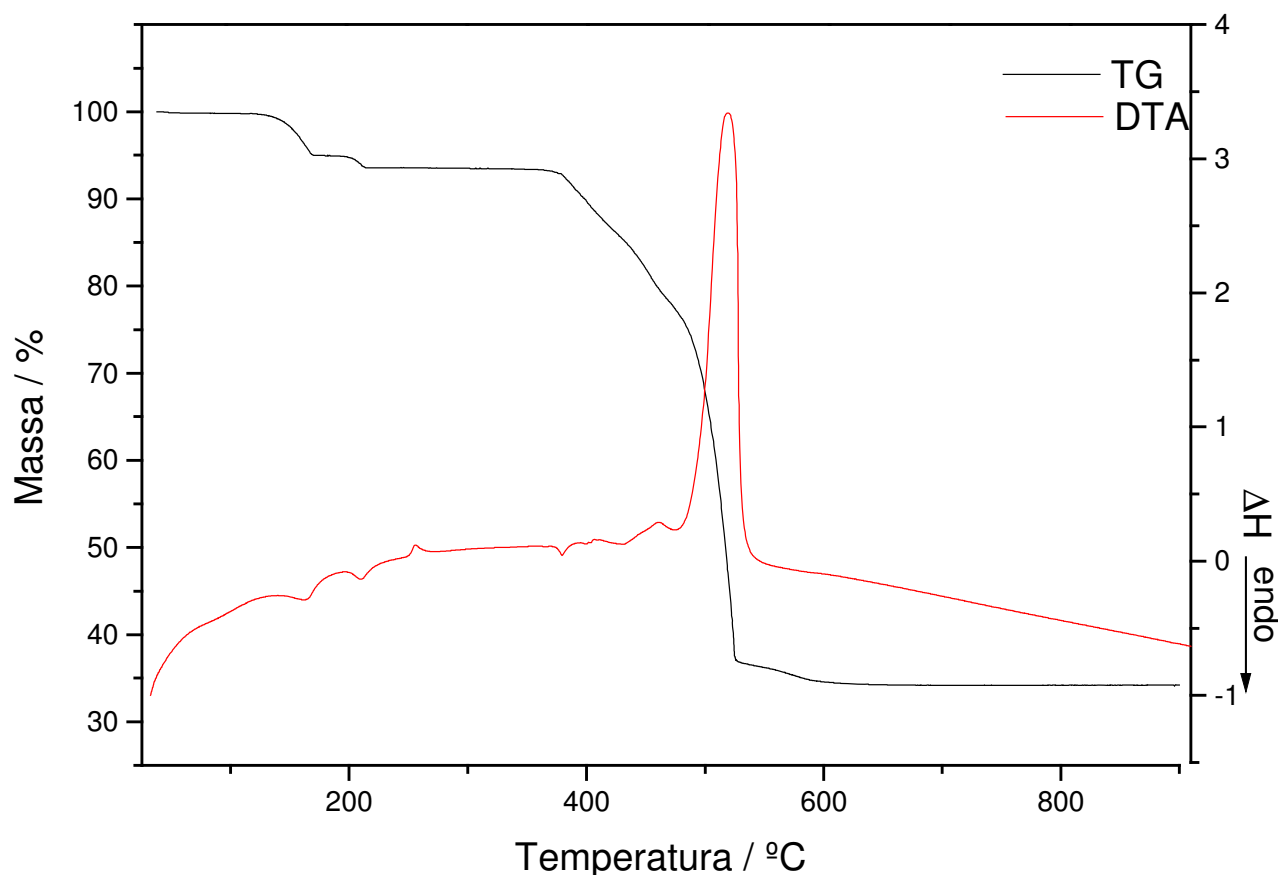


Figura 19: Curvas TG/DTA do complexo de európio e zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas a partir dos complexos de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico e de európio com ácido 3-piridinocarboxílico.

A curva TG/DTA do complexo misto obtido a partir do $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, do EuCl_3 e do ácido 3-piridinocarboxílico (figura 20), apresenta semelhanças com a curva TG/DTA do complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob diferentes condições. Tais semelhanças incluem as perdas de massa observadas na curva TG, os fenômenos físicos e químicos observados na curva DTA e também os cálculos efetuados a partir da curva TG. Cálculos esses que permitem inferir que houve a formação do $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, não ocorrendo a formação do complexo misto ou a formação incompleta do complexo. Esses dados estão em concordância com aqueles obtidos da análise elementar.

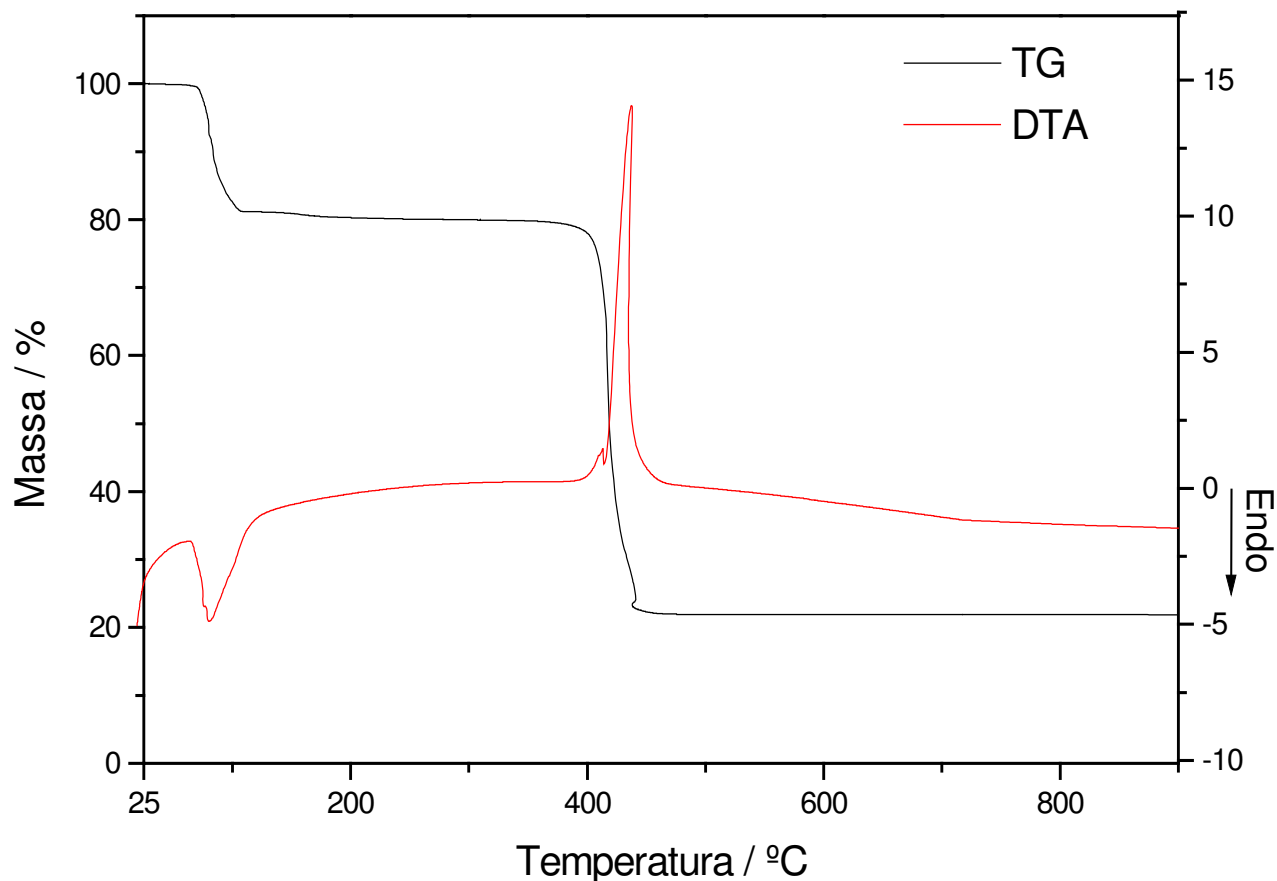


Figura 20: Curvas TG/DTA do complexo de európio e zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas dos sais.

V.4) Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

As amostras foram analisadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho para investigar o modo de coordenação dos íons metálicos ao ácido 3-piridinocarboxílico. O intervalo do espectro utilizado está na faixa de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Nessa faixa de números de onda a energia absorvida pela amostra pode ocasionar diferentes fenômenos, dependendo do tipo de ligação ou grupo funcional presente na amostra analisada. (SILVERSTEIN, 1994).

Uma importante região a ser analisada está compreendida entre $1300\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$. Essa região fornece importantes informações sobre a coordenação do ligante ao íon metálico através do carboxilato. Tal correlação é realizada calculando a diferença entre os estiramentos simétrico e assimétrico dos carboxilatos ($\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$). Para a investigação dessa região os espectros vibracionais na região do infravermelho foram comparados com o espectro do nicotinato de sódio, sendo o valor do $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1560\text{ cm}^{-1}$ e do $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1398\text{ cm}^{-1}$, ou seja, $\Delta = 162\text{ cm}^{-1}$. Quando o carboxilato se coordena de maneira monodentada,

o $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ se desloca para frequências maiores e o $\nu_s(\text{COO}^-)$, para menores, aumentando o valor de Δ . E, quando o carboxilato se coordena de forma bidentada, o $\nu_{as}\text{COO}^-$ é deslocado para energia menores e o $\nu_s(\text{COO}^-)$, para maiores reduzindo o valor de Δ (NAKAMOTO, 1986).

V.4.1) Complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob diferentes condições

A análise do espectro do $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ é relativamente complicada devido à sobreposição de bandas na região de $1650\text{-}1350\text{cm}^{-1}$. Para a atribuição das bandas foram relevadas algumas considerações, as quais estão apresentadas a seguir. Ressalta-se que os espectros dos complexos de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob diferentes condições são semelhantes (figura 21), indicando os mesmos modos de coordenação do ligante ao íon metálico. Devido a isso, a discussão apresentada a seguir será apenas sobre as bandas observadas, não havendo indicação sobre qual complexo está se tratando.

Comparando o espectro do complexo estudado por Vargova *et al*, 2004, o qual foi obtido sob condições ambientes, com os obtidos no presente estudo, observam-se, coincidentemente, deslocamentos de aproximadamente 10 cm^{-1} para frequências menores para todas as vibrações. Tal deslocamento pode ter ocorrido devido às condições instrumentais. A velocidade de varredura para obtenção dos espectros pode ter sido relativamente alta, o que pode deslocar bandas e/ou diminuir a resolução do espectro obtido, podendo haver recobrimento das bandas, principalmente na região de $1650\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$, devido à proximidade dos valores das frequências que ocasionam diferentes vibrações moleculares.

Considerando as possibilidades supracitadas, podem-se comparar os resultados obtidos com o complexo citado na literatura. Na figura 21, estão apresentados os espectros vibracionais dos complexos de zinco obtido nesse trabalho, bem como o espectro do nicotinato de sódio.

Em 3300 cm^{-1} há uma banda larga e intensa referente ao estiramento assimétrico O-H de moléculas de água, a qual está deslocada para energia menor em relação ao estiramento de moléculas de água não coordenadas, devido ao enfraquecimento da ligação ocasionada pela coordenação da água ao íon zinco(II). As bandas em 1616 e 1612 cm^{-1} , para os complexos obtidos, respectivamente, sob condições ambientes e hidrotérmicas, podem ser atribuídas ao estiramento C=C do anel piridínico. Sabe-se que banda relativa à deformação de moléculas de água livre, $\delta\text{H}_2\text{O}$, aparece em frequências próximas a 1630 cm^{-1} e a coordenação dessas

moléculas à íons metálicos ocasiona um deslocamento para energias maiores. Nos espectros obtidos, tal banda não está evidente. Isso pode ter ocorrido devido à velocidade de varredura ter sido relativamente alta, ocasionando a sobreposição das bandas de estiramento C=C com essas bandas.

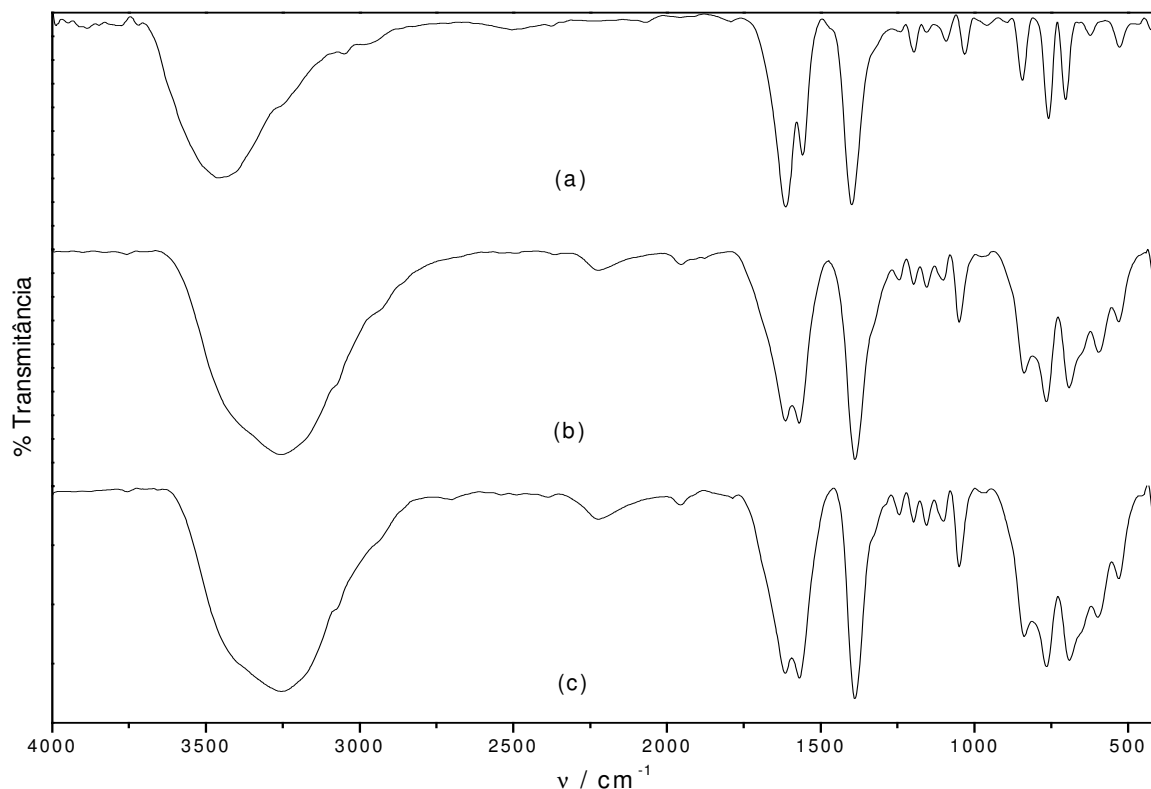


Figura 21: Espectros vibracionais na região do infravermelho do (a) Nicotinato de sódio, (b) $Zn(C_6H_5NO_2)_2(H_2O)_4$ obtido sob condições ambientes e (c) $Zn(C_6H_5NO_2)_2(H_2O)_4$ obtido sob condições hidrotérmicas partir do óxido de zinco e do ligante.

A banda de $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ citada na literatura (1580 cm^{-1}), é encontrada em 1571 e 1569 cm^{-1} nos complexos obtidos neste trabalho. Os resultados indicam que pode ter ocorrido recobrimento da banda de $\nu\text{C=N}$, a qual deveria ser observada em 1520 cm^{-1} .

Uma vez realizada as respectivas atribuições, pode-se correlacionar os dados obtidos a partir do espectro infravermelho com modos de coordenação do ligante ao íon metálico.

Na tabela 4 estão atribuídas as bandas dos espectros vibracionais na região do IV do ligante e dos complexos de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico citado na literatura (Vargova *et al*, 2004) e dos obtidos neste trabalho.

A partir da diferença entre os valores dos estiramentos simétrico e assimétrico, é possível constatar que para ambos os complexos de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtidos, tal diferença é de 181 cm^{-1} , ou seja, um valor muito próximo do citado na literatura

($\Delta=180\text{ cm}^{-1}$) para complexos. Partindo dessas premissas, pode-se sugerir que nos complexos de zinco obtidos no presente trabalho, as possibilidades do modo de coordenação do íon metálico aos ligantes são: i) coordenado a dois ácidos nicotínicos através do nitrogênio no anel piridínico e a quatro moléculas de água, concordando com o proposto por Vargová *et al*, 2004, onde o valor de $\Delta = 181\text{ cm}^{-1}$ encontrado pode ser atribuído à formação de ligações de hidrogênio entre os grupos carboxilatos de um complexo com moléculas de água de complexos vizinhos; ii) coordenado de forma monodentada ao ligante.

Tabela 4: Número de onda (cm^{-1}) das bandas observadas em espectros vibracionais na região do IV dos complexos de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico e respectivas atribuições em comparação com a literatura¹:

	$\nu\text{O-H}$	$\nu\text{C=O}$	$\delta\text{H}_2\text{O}$	$\nu\text{C=C}$	$\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$	$\nu\text{C=N}$	$\nu_s\text{COO}^-$	$\nu_s\text{COH}$	$\nu\text{C-O}$	$\gamma(\text{C-H})$
$\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$	3454			1610	1560		1398		1197, 1157, 1031	846, 757
$[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^1$	3300	-	1630	1600	1580	1520	1400	-	1200, 1160, 1060	850, 780, 650
$[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^2$	3293	-		1612**	1569**		1387	-	1190, 1153, 1051	840, 765, 648
$[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^3$	3293	-		1616**	1571**		1390	-	1192, 1153, 1051	840, 765, 648

¹Vargova *et al*, ²condições ambientes, ³condições hidrotérmicas,

**bandas sobrepostas

obs:nic = $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$

Essas são as duas propostas dos modos de coordenação do íon metálico aos ligantes. Todavia, a alteração na posição das bandas do grupo carboxilato, bem como outros fatores, permitem concluir previamente que houve a formação do complexo de zinco, e a conclusão do modo de coordenação do íon metálico ao ligante não pode ser decisiva baseada apenas nas análises realizadas através da espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Porém, é imprescindível considerar tal análise para corroborar com o raciocínio lógico envolvido para investigação do modo de coordenação do íon central ao ácido 3-piridinocarboxílico.

V.4.2) Tratamento térmico do complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições ambientes

A curva TG do complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições ambientes apresentou duas regiões equivalentes a perdas de massa, a primeira no intervalo de 85-125°C e a segunda no intervalo de 390-540°C. À primeira decomposição foi atribuída à saída de quatro moléculas de água e à segunda, a oxidação da parte orgânica, restando como produto o óxido de zinco.

Para corroborar com as propostas dos produtos da decomposição térmica, o complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições ambientes foi tratado termicamente em duas temperaturas distintas para se investigar os produtos da decomposição sugeridos a partir da análise térmica desse complexo. Após os tratamentos térmicos, foram obtidos espectros vibracionais na região do infravermelho, e as atribuições das bandas estão apresentadas na tabel 5.

Na figura 22a, está apresentado o espectro do complexo de zinco sem tratamento térmico. O espectro tratado a 200°C por 2 horas é apresentado figura 22b, pode-se observar a ausência da banda referente ao estiramento O-H de moléculas de água. É sabido que o número de coordenação do íon zinco, geralmente, varia entre 4 ou 6, adotando assim a geometria tetraédrica ou octaédrica. Com a saída das moléculas de água que estavam coordenadas ao íon zinco grupos carboxilatos de complexos vizinhos provavelmente coorderam-se ao zinco(II). Essa coordenação possivelmente ocorreu de forma bidentada, pois a banda referente ao estiramento assimétrico se deslocou para energia menor e o simétrico para maior, em relação ao carboxilato iônico, sendo o valor de $\Delta = 160 \text{ cm}^{-1}$.

Na figura 22c, que se trata do espectro do complexo tratado a 600°C por 2 horas, pode-se observar apenas uma banda, próxima a 450 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída ao estiramento Zn-O. A banda de baixa intensidade na região de 3400 cm^{-1} pode ser atribuída a estiramento O-H de moléculas de água absorvida pela amostra durante o preparo das pastilhas em KBr para análise. O tratamento a 600°C leva à decomposição do ligante orgânico, o que explica a ausência das bandas referentes à $\nu\text{C-O}$ e $\gamma(\text{C-H})_{\text{pir.}}$.

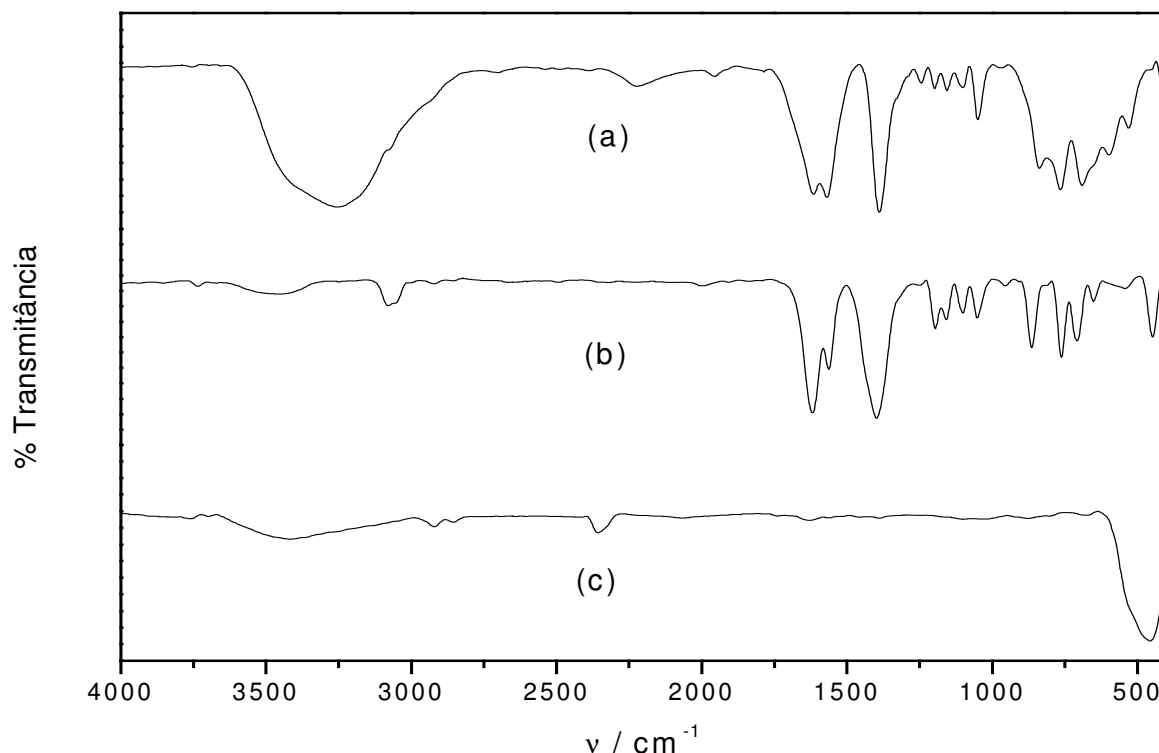


Figura 22: Espectros vibracionais na região do infravermelho do complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições ambientes (a) sem tratamento térmico (b) tratamento térmico a 200°C por 2 horas (c) tratamento térmico a 600°C por 2 horas.

Tabela 5: Número de onda (cm^{-1}) das bandas observadas em espectros vibracionais na região do IV dos complexos de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico tratados termicamente e respectivas atribuições:

	$\nu\text{O-H}^1$	$\delta\text{O-H}$	$\nu\text{C=C}$	$\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$	$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$	$\nu\text{C-O}$	$\gamma(\text{C-H})_{\text{pir}}$
$[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	3240		1616	1566	1388	1180,1100,1030	810,748,690
$\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$	3420		1618	1558	1398	1200,1160,1060	850,780,650
ZnO	3420	-	-		-		

V.4.3) Complexo de európio com ácido 3-piridinocarboxílico

Os espectros dos complexos de európio com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob diferentes condições são semelhantes (figura 23), indicando os mesmos modos de coordenação do ligante ao íon metálico. Devido a isso, a discussão apresentada a seguir será apenas sobre as bandas observadas, não havendo indicação sobre qual complexo está se tratando. Todas as atribuições estão apresentadas na tabela 6.

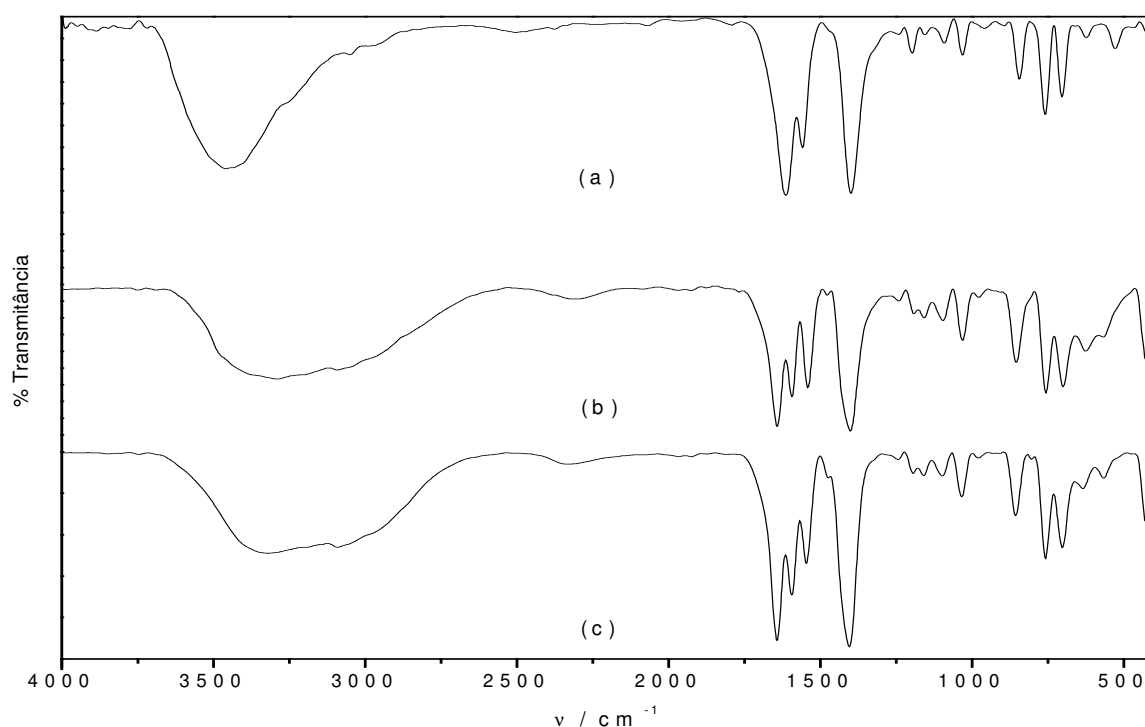


Figura 23: Espectros vibracionais na região do IV do (a) nicotinato de sódio e do $\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ obtido sob condições (b) hidrotérmicas e (c) ambientes.

Observa-se uma banda de média intensidade larga na região de 3300 cm^{-1} que pode ser atribuída a estiramentos O-H de moléculas de água, as quais estão coordenadas ao íon európio, pois se apresentam deslocadas para frequências menores em relação aos estiramentos O-H de moléculas de água não coordenadas. Há um ombro na região de 3100 cm^{-1} , que pode ser relativo ao estiramento simétrico C-H do anel piridínico.

O estiramento assimétrico do grupo carboxilato se desloca para 1558 cm^{-1} e o simétrico para 1404 cm^{-1} , em relação ao carboxilato livre, sendo a diferença entre eles de 154 cm^{-1} , o que sugere uma coordenação de forma bidentada do ligante ao íon európio(III), havendo a formação de quelatos.

A ausência da banda de estiramento C=O no espectro dos complexos é mais uma evidência da coordenação através do grupo carboxilato, pois tal coordenação reduz o caráter da dupla ligação.

A banda em 1643 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular de moléculas de água coordenadas ao íon metálico, e a banda em 1595 cm^{-1} ao $\nu\text{C}=\text{C}$. A banda referente ao $\nu\text{C}=\text{N}$ está sobreposta àquela do estiramento simétrico do grupo carboxilato.

Comparando o espectro IV obtido no presente trabalho com o complexo citado na literatura por Zolin *et al*, 2004, $[\text{Tb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, observa-se que no segundo há duas

bandas atribuídas ao $\nu\text{C}=\text{C}$ e no primeiro, é observada apenas uma, sendo que a outra banda está sobreposta a esta.

Tabela 6: Número de onda (cm^{-1}) e atribuições observadas nos espectros vibracionais na região do IV dos complexos de európio com ácido 3-piridinocarboxílico:

Via	$\nu\text{O-H}$	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\delta\text{O-H}$	$\nu\text{C}=\text{C}$	$\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu_s\text{COO}^-$	δ anel
$\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$	3454			1610	1560		1398	846, 757
$[\text{Tb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^*$	-	-	**	1590,1600	1545	-	1400	
$[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	3300	-	1643	1595	1558	-	1404	838

*Zolin, *et al*

**não citado na literatura

V.4.4) Complexo misto de zinco e európio com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas

A interpretação dos espectros vibracionais na região do infravermelho de complexos mistos de zinco e európio com ácido 3-piridinocarboxílico é relativamente complicada, pois a investigação das vibrações moleculares não permite afirmar com precisão qual metal está coordenado a cada sítio de coordenação do ligante, todavia é possível estudar quais sítios do ligante estão se coordenando aos íons metálicos, sendo uma evidência importante sobre a formação do complexo desejado. Os espectros desses complexos estão apresentados na figura 24.

A tentativa de obtenção do complexo misto sob condições hidrotérmicas a partir dos sais não foi bem sucedida, pois se observa na figura 24c que o espectro assemelha-se muito àquele do complexo de zinco com o mesmo ligante (figura 21). Os valores em cm^{-1} das bandas com as respectivas atribuições estão apresentados na tabela 7, e analisando esses dados é possível concluir que não houve a formação do complexo misto, mas sim apenas o complexo de zinco como já indicava a análise elementar.

Já os espectros dos complexos mistos obtidos a partir dos óxidos metálicos e também dos complexos de cada íon são parecidos entre si, sendo uma evidência de coordenação análoga. Como os espectros apresentam as mesmas bandas, as discussões que seguem serão apenas sobre os modos vibracionais envolvidos, não havendo distinção sobre a qual complexo pertence.

A coordenação através do grupo carboxilato do ácido 3-piridinocarboxílico diminui o caráter de dupla ligação do grupo carbonil ($\text{C}=\text{O}$), o que resulta no desaparecimento das bandas na região de 2400 cm^{-1} e 1708 cm^{-1} . A banda em 1598 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{C}$ do anel piridínico.

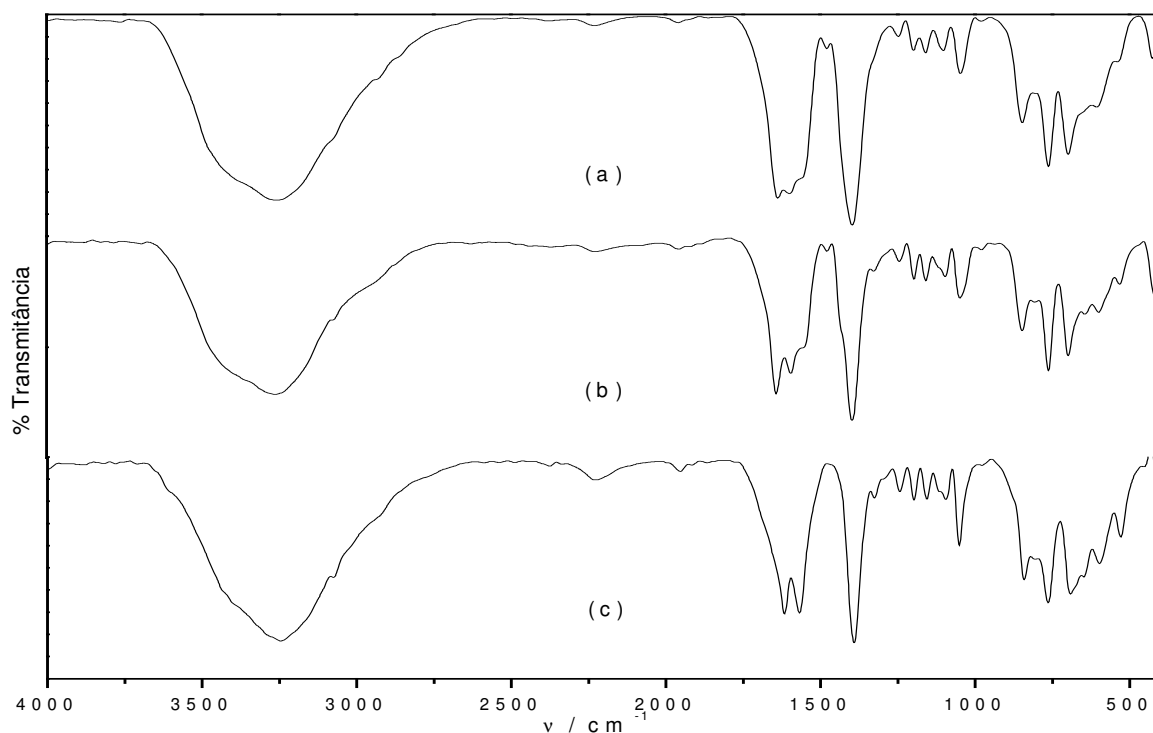


Figura 24: Espectro vibracionais na região do infravermelho do $\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_7(\text{H}_2\text{O})_2$ sob condições hidrotérmicas a partir dos (a) óxidos, (b) complexos e (c) sais.

A banda referente ao $\nu\text{C}=\text{N}$ deve estar sobreposta ao $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ na região de 1558 cm^{-1} , pois a coordenação deste grupo ao íon metálico, seja qual for ele, desloca o estiramento assimétrico para frequência menores. Uma banda intensa é observada na região de 3251 cm^{-1} , a qual é atribuída ao estiramento O-H de moléculas de água coordenadas a um dos íons metálicos. A banda se encontra deslocada para frequências menores quando comparadas a moléculas de água não coordenadas, devido ao enfraquecimento da ligação O-H, consequência esta da coordenação de moléculas de água ao íon metálico.

Tabela 7: Número de onda de bandas observadas em espectros vibracionais na região do IV do complexo misto e atribuições.

Via	$\nu\text{ O-H}$	$\nu\text{C=O}$	$\delta\text{ O-H}$	$\nu\text{C=C}$	$\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$	$\nu\text{ C=N}$	$\nu_s\text{COO}^-$	$\delta\text{ anel}$
$\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$	3454			1610	1560	1398		1197, 1157, 1031
Complexo misto ¹	3251	-	1635	1598	1558	-	1394	838
Complexo misto ²			1641	1593	1552	-	1396	
Complexo misto ³			1616		1568		1390	

¹complexo misto obtido a partir dos óxidos

²complexo misto obtido a partir dos óxidos

³complexo misto obtido a partir dos sais

Os estiramentos $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$ e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ são observadas, respectivamente, em 1558 cm^{-1} e 1394 cm^{-1} , o que infere a coordenação de forma bidentada do carboxilato a um dos íon metálicos. Em virtude do íon európio (III) ter um caráter mais duro que o íon zinco (II) e também pelas bandas desses estiramentos estarem próximas àquelas obtidas para o complexo de európio com ácido 3-piridinocarboxílico, é provável que no complexo misto o Eu^{3+} tenha se coordenado ao carboxilato.

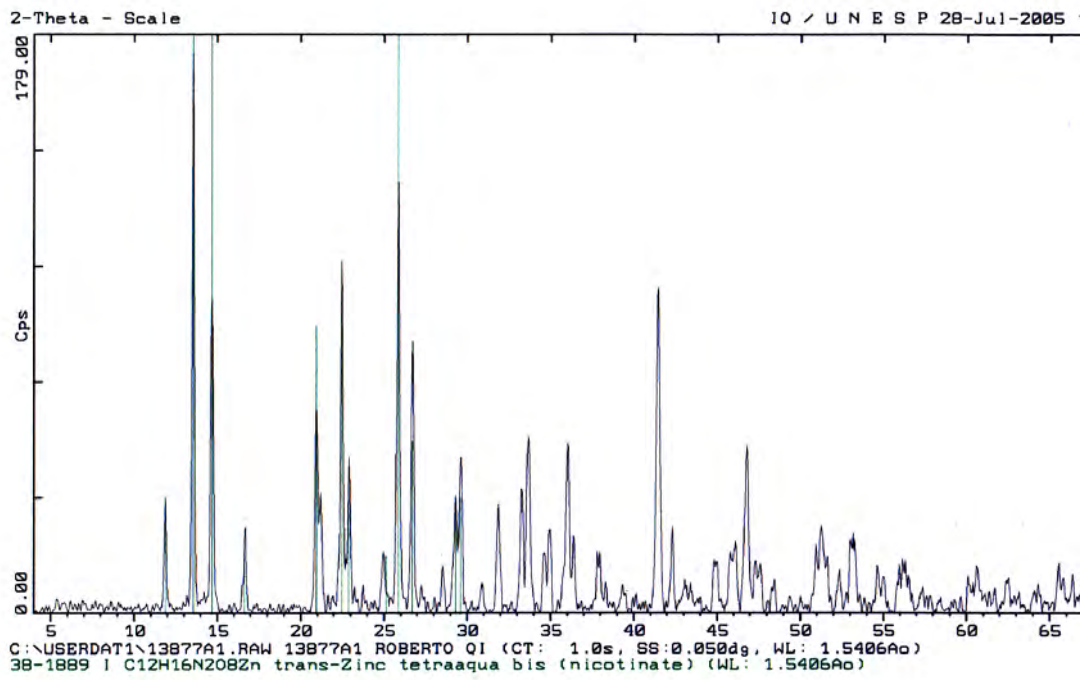
V.5) Difratogramas de raios X

Os complexos foram analisados através da técnica de difração de raios X para se observar a presença de fases dos produtos obtidos comparando os difratogramas do presente trabalho com aqueles encontrados na literatura, bem como dos respectivos precursores utilizados para obtenção dos complexos. Tal investigação foi efetuada em função da possibilidade dos óxidos utilizados como reagentes de partida reagirem apenas parcialmente ou não reagirem, permanecendo no produto final.

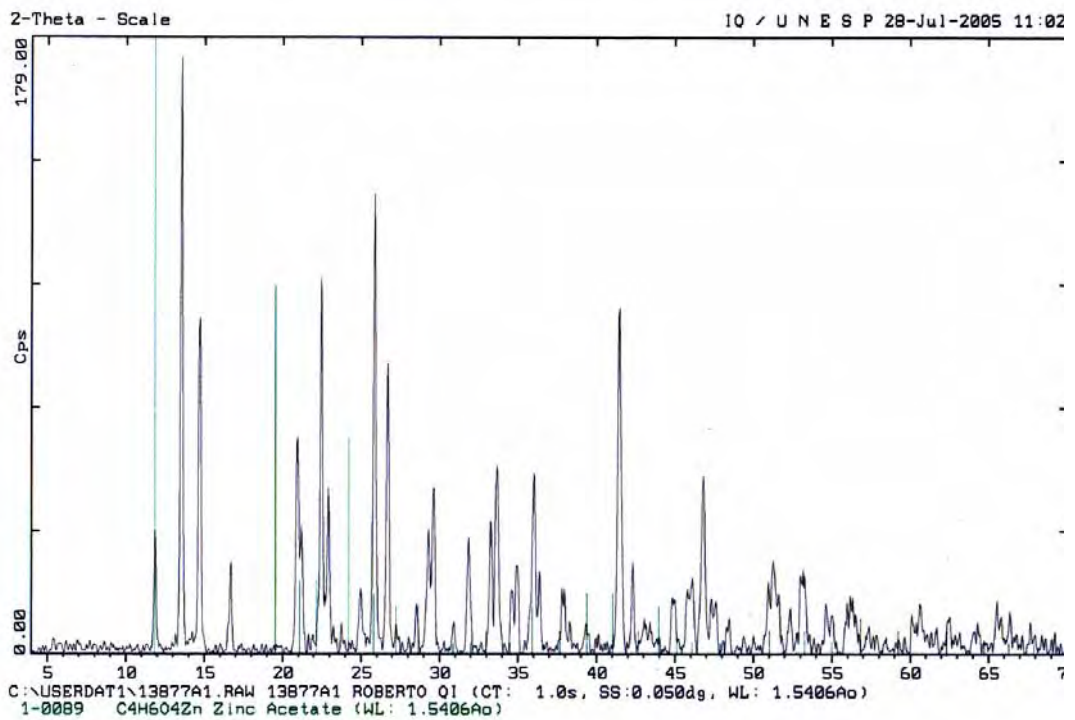
A base de dados utilizada para tal estudo foi a do JCPDS do Instituto de Química de Araraquara – IQ/CAr.

V.5.1) Complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido em condições ambientes.

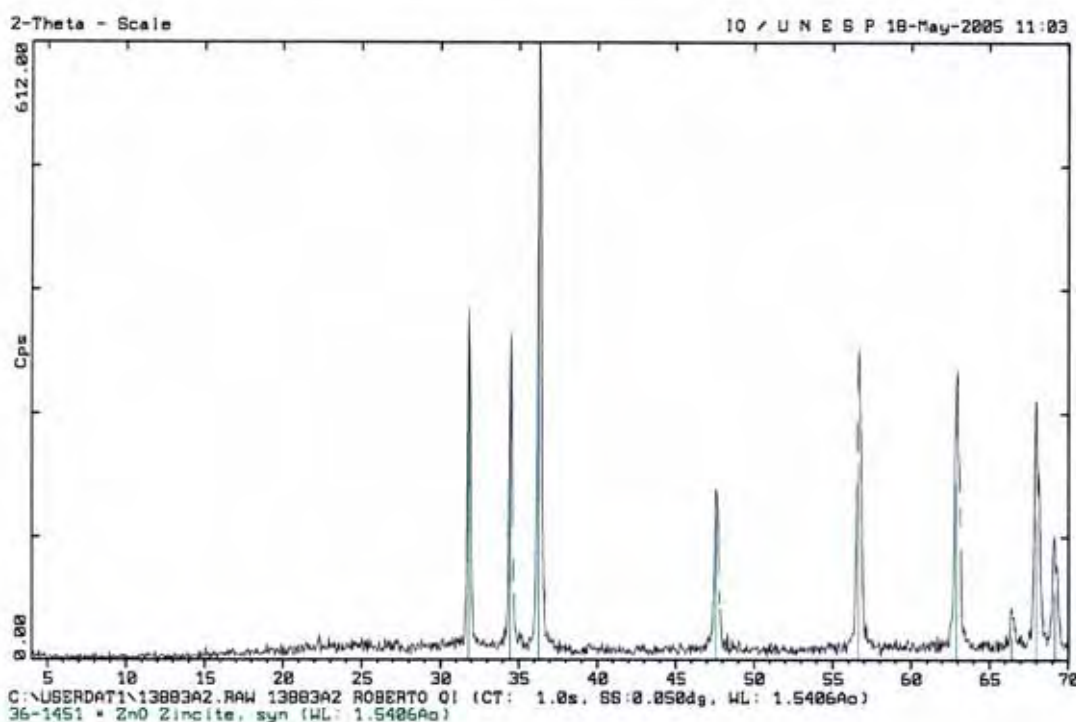
O complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições ambientes foi submetido a dois tratamentos térmicos com intuito de se verificar a composição química dos produtos obtidos após o tratamento térmico. As temperaturas de tratamento escolhidas foram realizadas com base na curva obtida através da análise térmica, sendo elas 200°C e 600°C . Uma vez tratadas, as amostras foram analisadas por difração de raios X. Além das amostras tratadas termicamente, foi analisada a amostra sem tratamento térmico, e o difratograma deste se encontra na figura 25.



(a)



(b)



(c)

Figura 25: Difratoograma de raios X do complexo de zinco obtido sob condições ambientes (a) sem tratamento térmico, (b) tratado a 200°C / 2h e (c) tratado a 600°C / 2h.

O difratograma do complexo obtido no presente trabalho sob condições ambientes está apresentado na figura 25a, e os valores das intensidades relativas foram comparados com a ficha 38-1889 do banco de dados do JCPDS. A partir da análise desses valores, pode-se concluir que o complexo obtido tem a mesma estrutura do composto da literatura e trata-se do trans-tetraaquobis(nicotinato)zinco(II), o qual pertence ao grupo espacial C2/m. Para corroborar com as estruturas propostas dos tratamentos térmicos a 200°C e 600°C, foram obtidos difratogramas das respectivas amostras e comparados com as fichas do banco de dados do JCPDS.

O complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições ambientes tratado a 200°C por 2 horas tem suas moléculas de água removidas e o difratograma está apresentado na figura 25b. Os valores experimentais foram comparados com os da literatura na ficha 31-1991 do banco de dados do JCPDS. Os compostos são isoestruturais e trata-se do bis(nicotinato) de zinco(II).

Quando o complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições ambientes é tratado a 600°C, ocorre a decomposição do ligante orgânico, e conseqüentemente a formação do óxido de zinco(II) na forma zincita. O difratograma do ZnO obtido está

apresentado na figura 25c e foi comparado com a ficha 36-1451 do banco de dados JCPDS confirmando a formação do ZnO na forma zínica.

Esses resultados permitem concluir que o complexo obtido no presente trabalho tem a mesma estrutura daquele reportado por Vargova *et al.*, bem como são concordantes com as propostas de decomposição térmica.

V.5.2) Complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas

O difratograma do complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtidos a partir do ZnO e do ácido 3-piridinocarboxílico está apresentado na figura 26 .

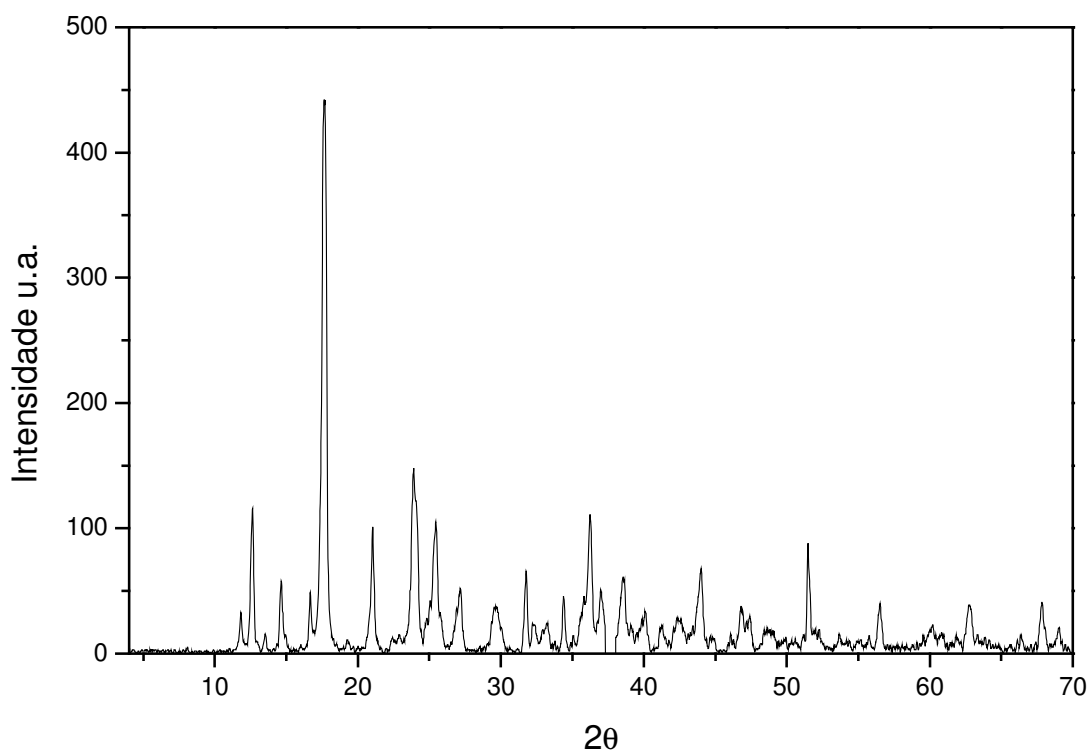


Figura 26: Difratograma de raios X do complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido a partir do ZnO e do ligante sob condições hidrotérmicas.

As intensidades relativas foram comparadas com a ficha 38-1889 do banco de dados do JCPDS, a qual se refere ao complexo trans-tetraaquobis(nicotinato)zinco(II), ou seja, a mesma ficha do complexo de zinco obtido sob condições ambientes. Tal comparação foi realizada porque o objetivo era de obter o mesmo complexo através de diferentes rotas. Porém, efetuada a comparação, observa-se que além das reflexões esperadas há algumas que não coincidem com tal ficha, demonstrando que o complexo obtido através dessa rota contém contaminantes além do trans-tetraaquobis(nicotinato)zinco(II).

Além da investigação em função do complexo, uma outra fase pode ser identificada (figura 27), confirmando a presença da fase do óxido de zinco no produto final devido a este não ter reagido completamente durante o tratamento hidrotérmico.

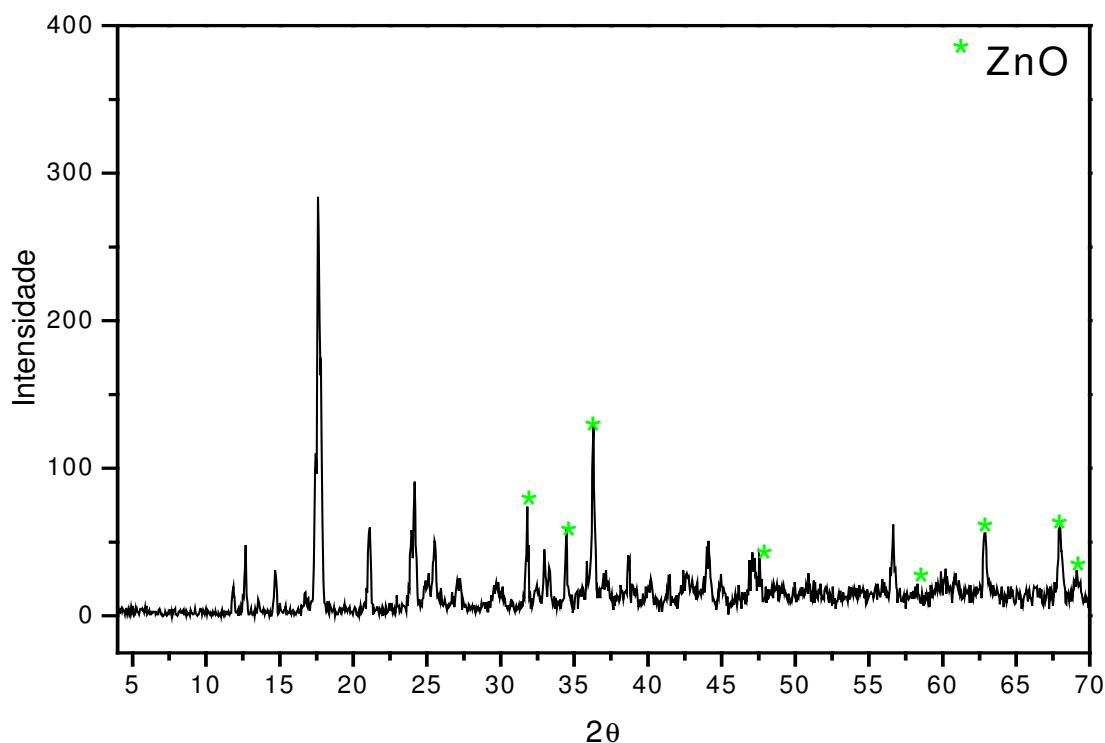


Figura 27: Difratograma de raios X do complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido a partir do ZnO e do ligante sob condições hidrotérmicas confirmando a presença de ZnO.

V.5.3) Complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas a partir de acetato de zinco e ácido 3-piridinocarboxílico

O difratograma desse complexo (figura 28) apresentou a mesma fase dos outros complexos de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico, evidenciando que no tratamento hidrotérmico a utilização destes precursores leva à formação do trans-tetraaquobis(nicotinato)zinco(II). Todavia, uma segunda fase também foi observada. Efetuou-se uma pesquisa no banco de dados do IQ/CAr no intuito de investigar se tal fase pudesse ser atribuída aos precursores utilizados, porém não foi possível identificá-la.

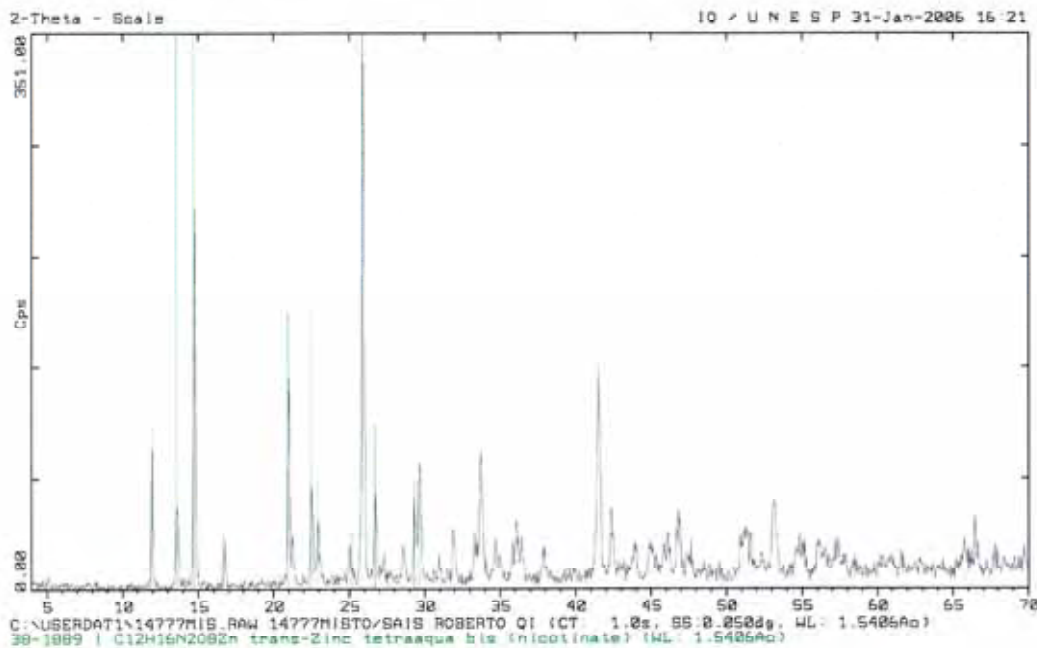


Figura 28: Difratoograma do complexo de zinco sob condições hidrotérmicas a partir do acetato de zinco dihidratado e do ligante.

V.5.4) Complexo de európio com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob diferentes condições

Os difratogramas dos complexos de európio com o ácido 3-piridinocarboxílico estão apresentados nas 29 e 30.

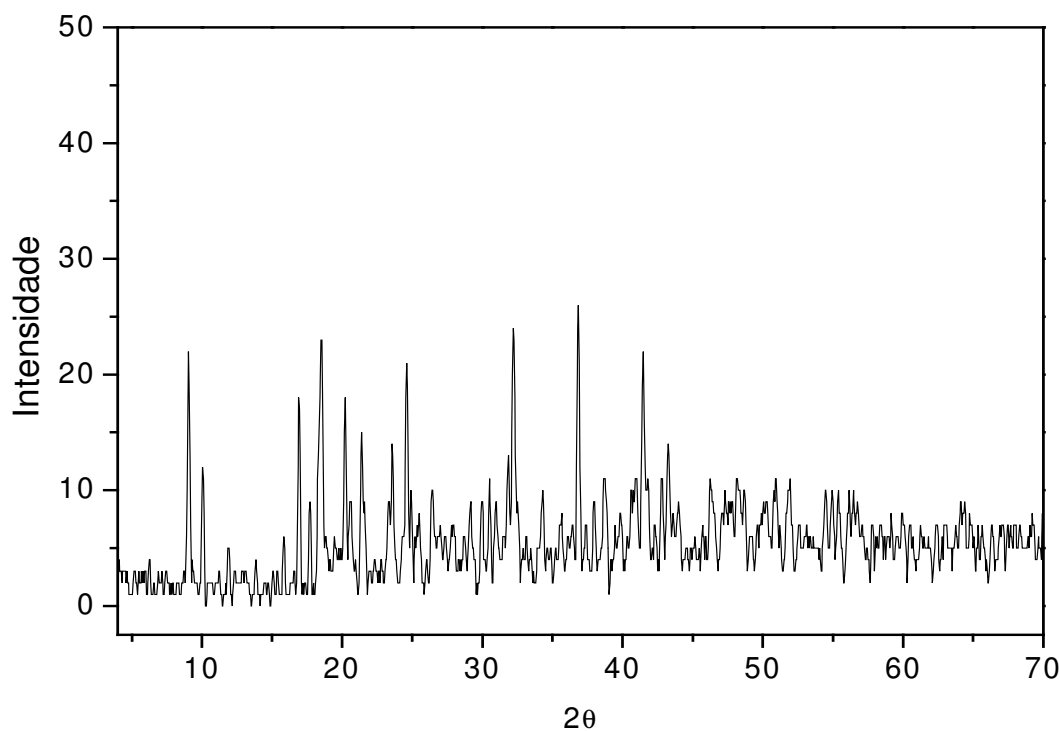


Figura 29: Difratoograma do complexo de európio obtido sob condições ambientes a partir do cloreto de európio e do ligante

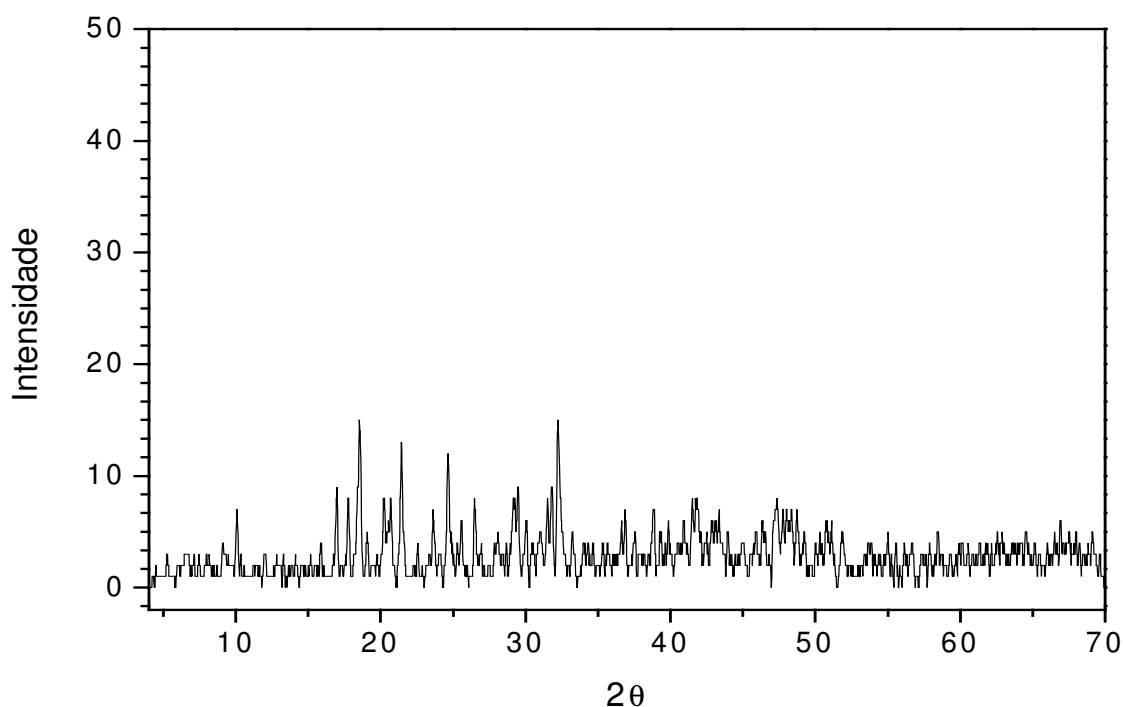


Figura 30: Difratograma do complexo de európio obtido sob condições hidrotérmicas a partir do óxido de európio e do ligante

Observando os difratogramas, nota-se que a intensidade dos picos é muito baixa, sendo assim pode-se concluir que os complexos contendo o íon európio não são cristalinos.

V.5.5) Complexo misto de európio e zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido a partir dos sais

O difratograma do complexo misto obtido a partir dos sais está apresentado na figura 31. O perfil do difratograma é muito semelhante ao do complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições ambientes, o que levantou a dúvida sobre a possibilidade de ambos possuírem a mesma fase. Para sanar tal dúvida, efetuou-se a comparação deste com o do difratograma da ficha 38-1889 do banco de dados do JCPDS, trans-tetraaquobis(nicotinato)zinco(II).

Uma vez analisado os picos, verificou-se que o complexo obtido a partir desse método pode ter levado à formação do complexo com a mesma fase daquele obtido sob condições ambientes e hidrotérmicas, utilizando apenas zinco e o ligante como reagentes de partida. Tal resultado permite concluir que, intuitivamente, o íon európio não reagiu. Tal fato pode estar relacionado com o procedimento experimental utilizado, o qual pode ter favorecido a formação do complexo de zinco com o ligante e, mesmo com as condições hidrotérmicas utilizadas, não houve a formação do complexo misto desejado.

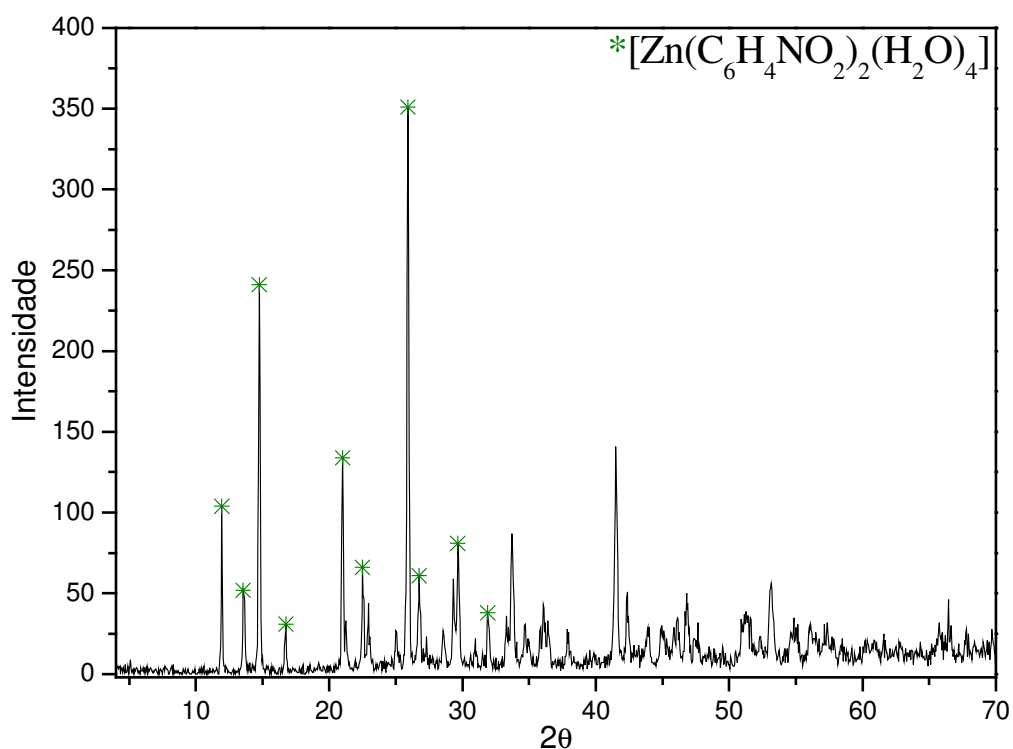


Figura 31: Difratoograma do complexo misto de európio e zinco obtidos sob condições hidrotérmicas a partir dos sais de zinco e de európio.

V.5.6) Complexo misto de zinco e európio obtido a partir dos complexos

O difratograma do complexo misto obtido a partir dos complexos está apresentado na figura 32.

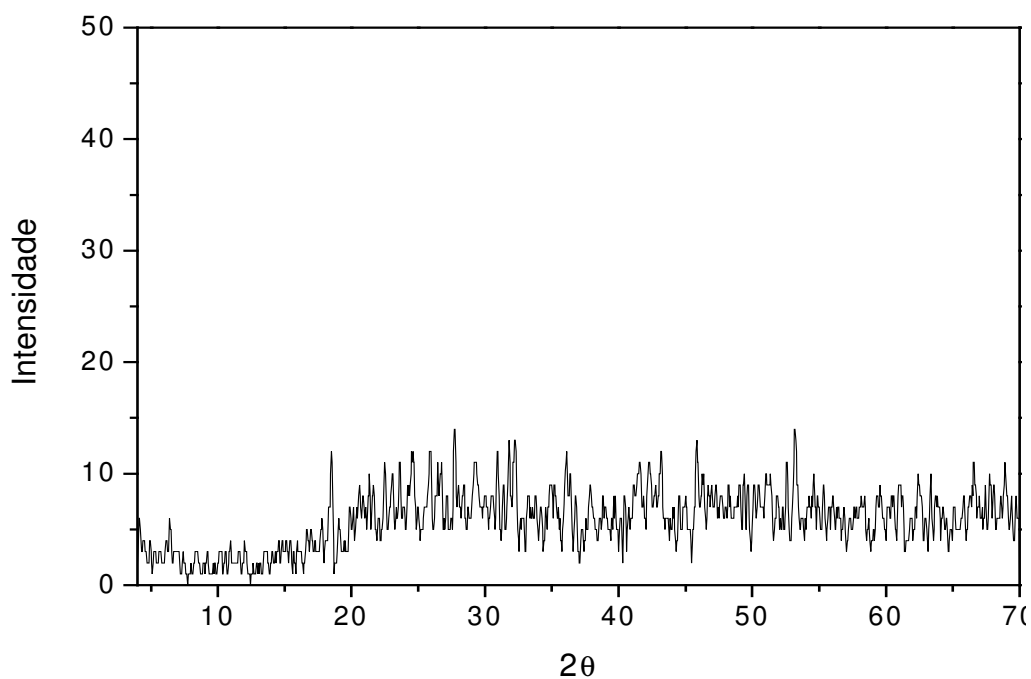


Figura 32: Difratoograma do complexo misto európio e zinco obtidos sob condições hidrotérmicas a partir dos complexos de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico e de európio com ácido 3-piridinocarboxílico.

Assim como no caso dos outros complexos que contém o íon európio, este difratograma apresenta uma baixa intensidade dos picos, o que indica que o complexo obtido não é cristalino.

V.5.6) Complexo misto de zinco e európio obtido a partir dos óxidos

O difratograma do complexo misto obtido a partir dos complexos está apresentado na figura 33. Observa-se neste difratograma a fase do complexo de zinco obtido sob condições ambientes, bem como a fase do complexo de európio obtido sob condições ambientes indicando que há uma mistura de complexos. Além disso o difratograma de raios X apresenta reflexões referentes as fases de ZnO e de Eu_2O_3 monoclinico e cúbico, evidenciando que no produto final há impurezas que não reagiram.

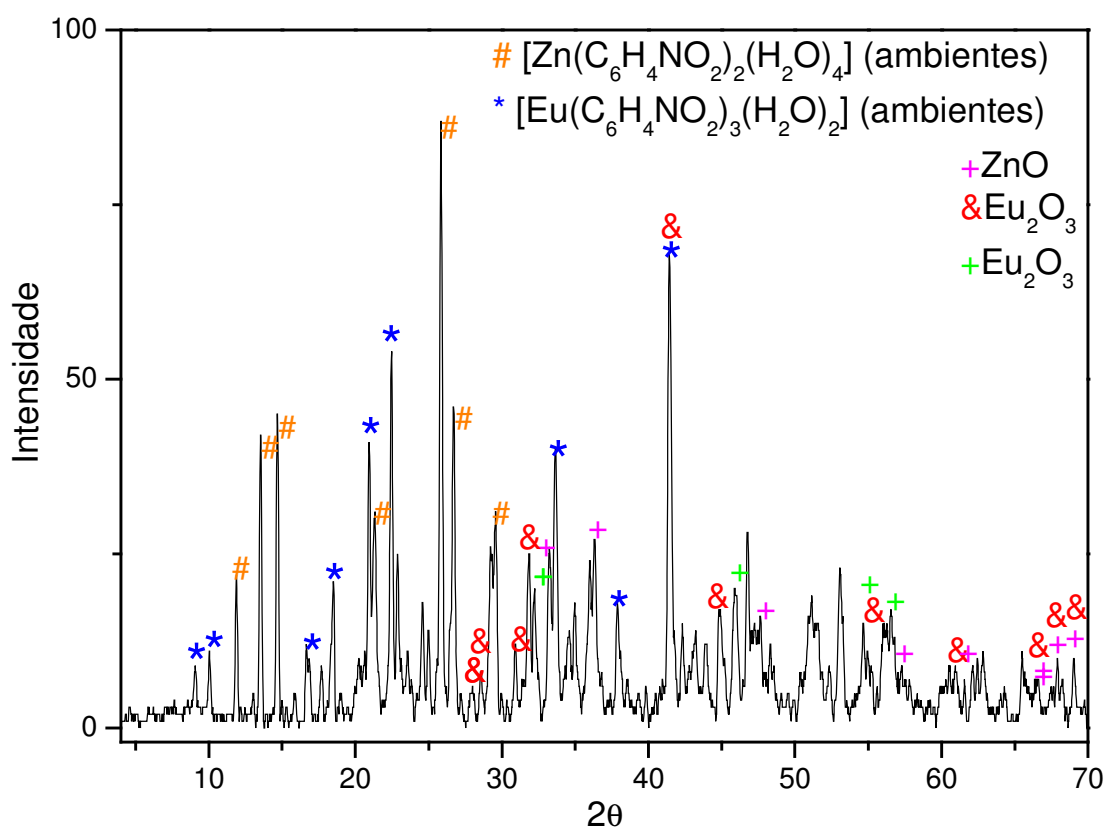


Figura 33: Difratograma do complexo misto európio e zinco obtidos sob condições hidrotérmicas a partir do ZnO, Eu_2O_3 e do ligante.

V.6) Espectroscopia eletrônica através de reflectância difusa

Os complexos foram analisados por espectroscopia de absorção por reflectância difusa para se investigar as respectivas absorções, as quais ocorrem devido às transições eletrônicas.

Sendo assim, analisando os espectros de absorção é possível sugerir possíveis modos de coordenação do ligante aos íons metálicos utilizados no presente trabalho. Todos os espectros foram obtidos à temperatura ambiente. Ressalta-se que a conversão de reflectância para absorção foi realizada pelo *software* do equipamento utilizado.

V.6.1) Ácido 3-piridinocarboxílico

Na figura 34 está apresentado o espectro do ácido 3-piridinocarboxílico sendo possível observar duas bandas. Uma banda larga na região de 254 nm pode ser atribuída às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel aromático e a banda na região de 319 nm é relativa à transição eletrônica do par de elétrons não ligantes do nitrogênio para os orbitais π^* do carboxilato (Zolin, *et al*, 2004).

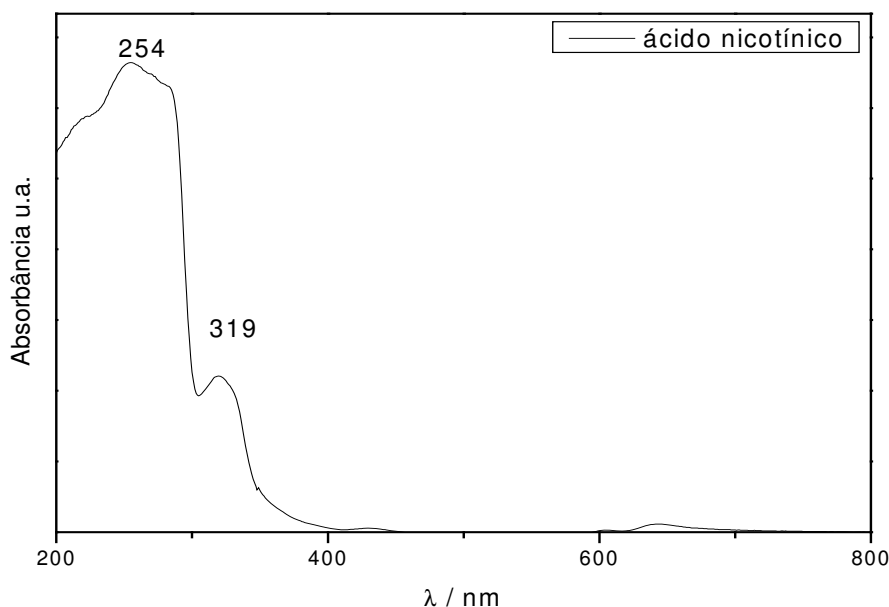


Figura 34: Espectro de absorção medido por reflexão difusa à temperatura ambiente do ácido 3-piridinocarboxílico.

V.6.2) Complexos de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob diferentes condições

Os espectros dos complexos de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico foram obtidos na faixa de 200 a 800 nm e estão apresentados nas figuras 35 a 37.

Na figura 35 está apresentado o espectro de absorção do óxido de zinco, o qual apresenta uma banda larga na região abaixo de 380 nm, correspondente ao *gap* óptico do óxido de zinco. Essa absorção deve-se à transição da banda de valência para a banda de condução do óxido de zinco sólido (BV-BC). A nível molecular, essa transição corresponde à transferência de carga do oxigênio para o zinco.

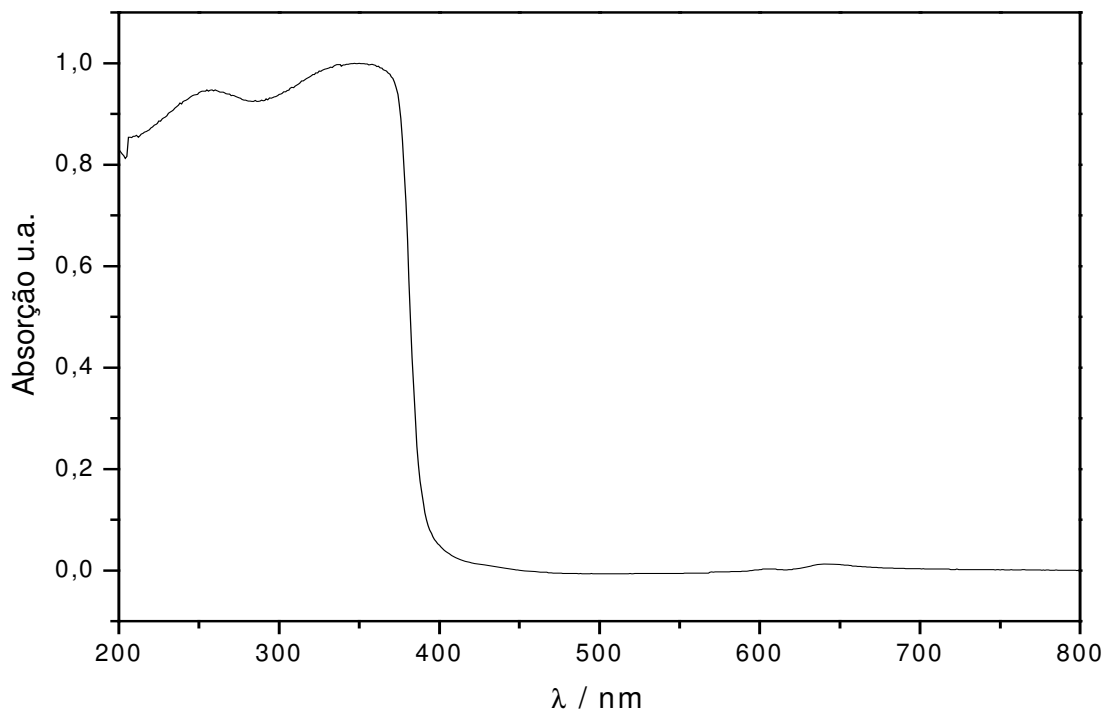


Figura 35 : Espectro de absorção medido por reflexão difusa à temperatura ambiente do óxido de zinco.

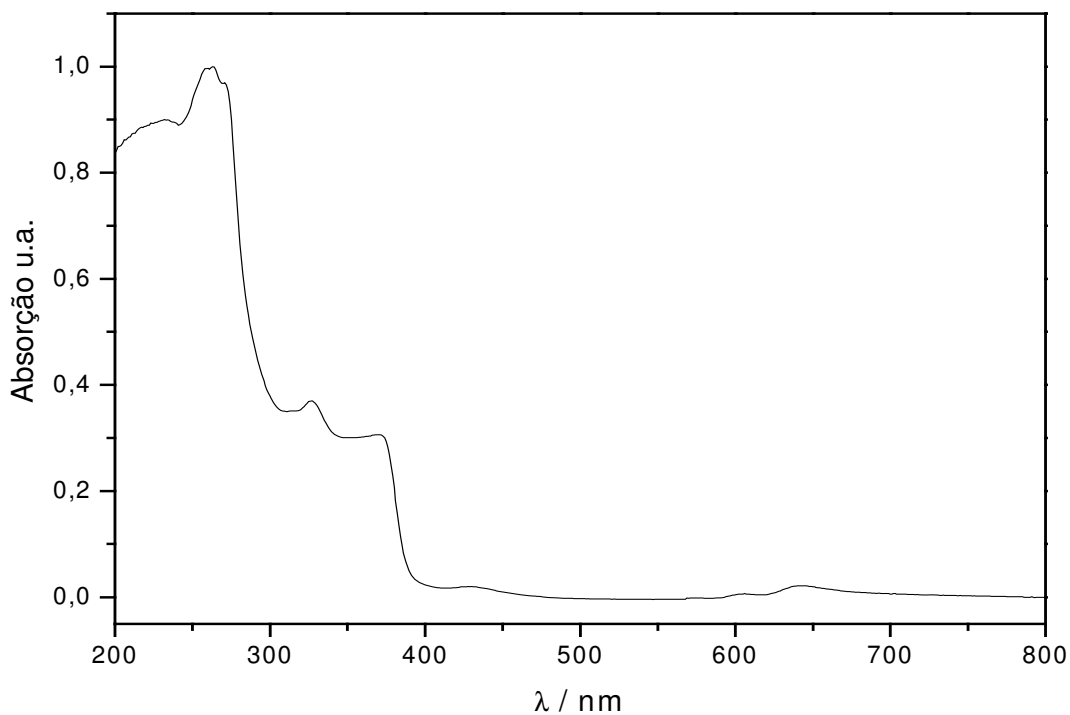


Figura 36: Espectro de absorção medido por reflexão difusa à temperatura ambiente do complexo de zinco obtido sob condições hidrotérmicas a partir do óxido de zinco e do ácido 3-piridinocarboxílico.

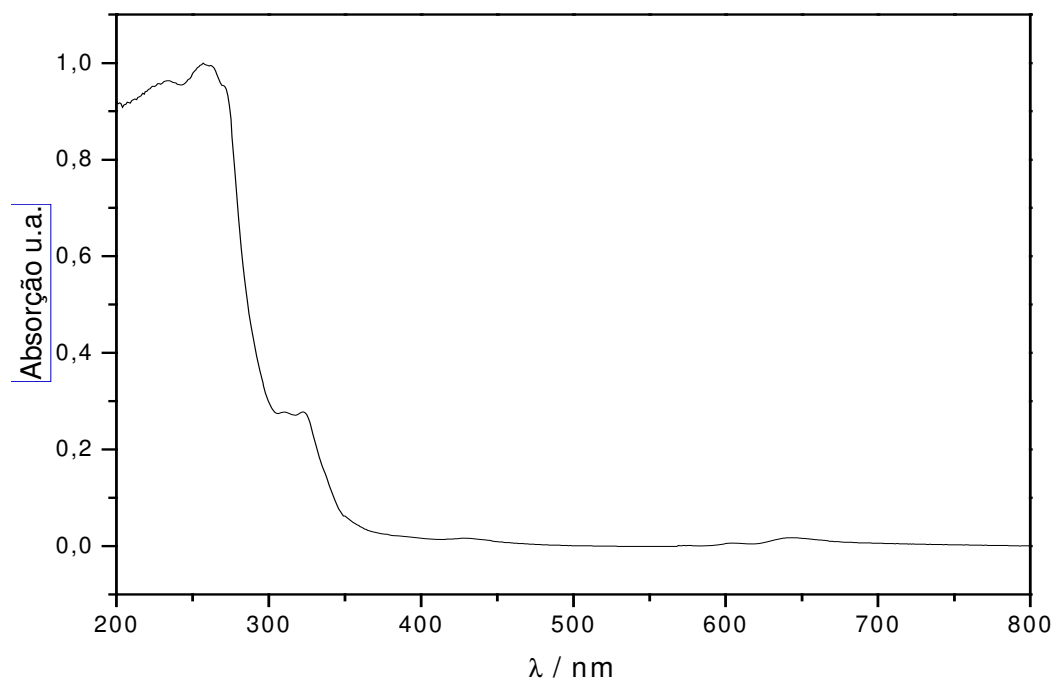


Figura 37: Espectro de absorção medido por reflexão difusa à temperatura ambiente do complexo de zinco obtido sob condições hidrotérmicas a partir do $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e do ácido 3-piridinocarboxílico.

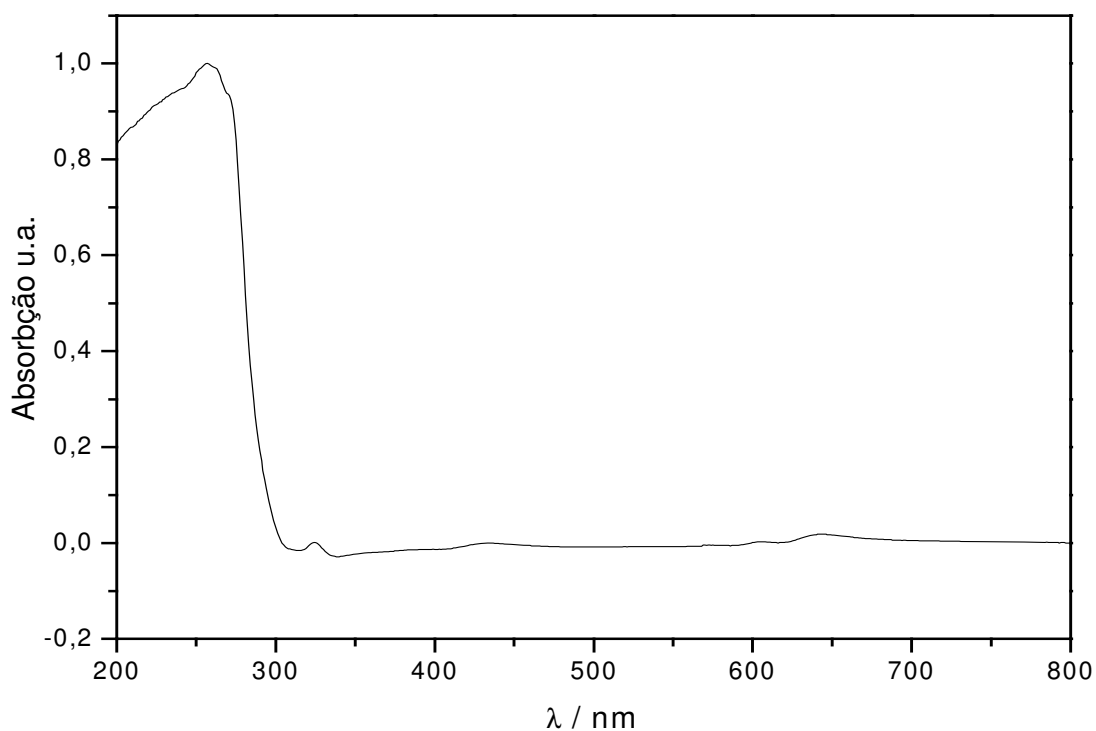


Figura 38: Espectro de absorção medido por reflexão difusa à temperatura ambiente do complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições ambientes a partir do $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e ácido 3-piridinocarboxílico.

Em todos os espectros dos complexos observa-se a banda em 260 nm, a qual pode ser atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel aromático. A ausência da banda na região de 319 nm na figura 35, referente ao complexo obtido sob condições ambientes, é uma evidência de que o zinco tenha se coordenado ao nitrogênio do anel piridínico do ligante, pois o par de elétrons não ligantes do nitrogênio do anel seria responsável pela coordenação do ligante ao íon metálico.

O complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas a partir dos óxidos, figura 36, apresenta ainda uma banda na região de 380 nm, provavelmente devido à existência de óxido de zinco que não reagiu na amostra do complexo de zinco.

No espectro da amostra preparada hidrotermicamente a partir do sal e do ligante, figura 37, além da transição eletrônica de caráter $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel aromático, observa-se a banda referente a TCIL, a qual está presente provavelmente devido a presença de excesso ligante no produto final.

V.6.3) Complexos de európio com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob diferentes condições

É possível observar em todos os espectros as absorções referentes às transições eletrônicas do estado de energia mais baixo (fundamental) para os níveis energéticos maiores (excitados) do íon európio presente nos complexo nas figuras 40 e 41, e também do óxido de európio, e os valores estão apresentados na tabela 8.

No espectro do Eu_2O_3 apresentado na figura 39, observam-se todas as transições intraconfiguracionais do íon európio (III), além de uma banda muito intensa na região de 250 nm. Essa banda é atribuída à transferência de carga do oxigênio para o íon európio (III).

No caso dos complexos, figuras 40 e 41, observa-se bandas na região de 318nm e 328nm, que podem ser atribuídas à transferência de carga intra-ligante, ou seja, uma transição eletrônica do par de elétrons não ligantes do nitrogênio para os orbitais π^* do carboxilato. A partir desse argumento, conclui-se que o ligante não estaria utilizando o par de elétrons do nitrogênio para se coordenar ao íon európio, ou seja, o sítio de coordenação envolvido na formação do complexo de európio é aquele que contem o grupo carboxilato.

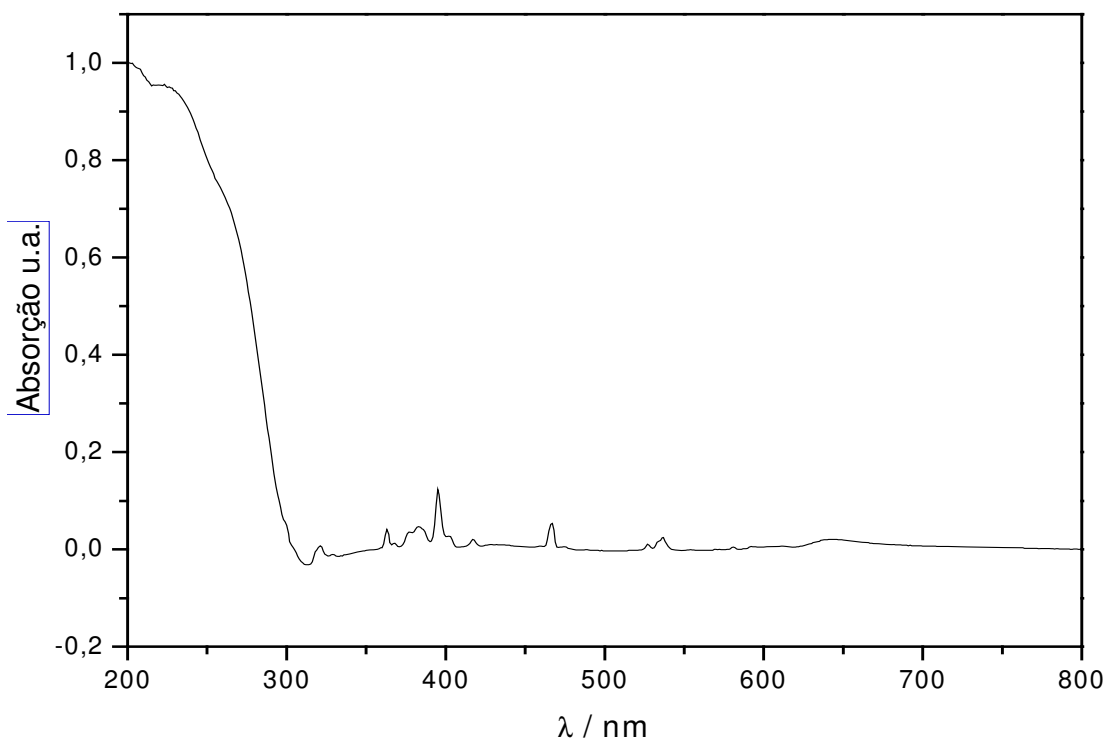


Figura 39: Espectro de absorção medido por reflexão difusa à temperatura ambiente do óxido de európio

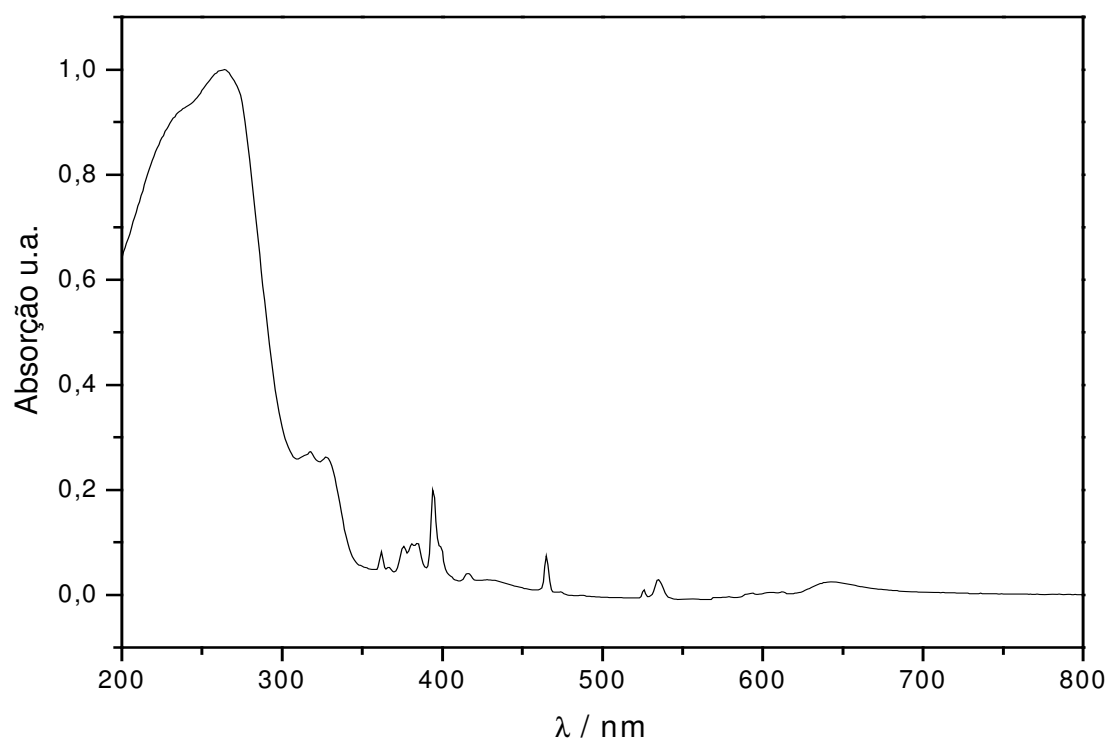


Figura 40 : Espectro de absorção medido por reflexão difusa à temperatura ambiente do complexo de európio com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmica a partir do Eu_2O_3 e ácido 3-piridinocarboxílico.

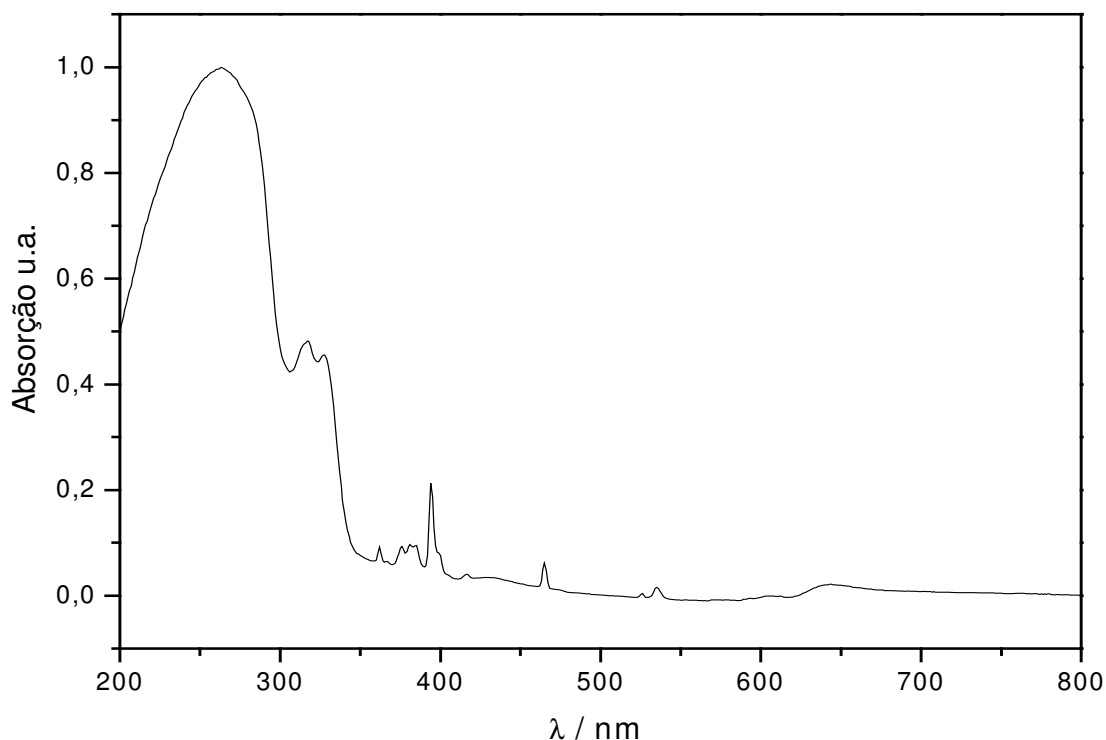


Figura 41 : Espectro de absorção medido por reflexão difusa à temperatura ambiente do complexo de európio com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições ambientes a partir do EuCl_3 e ácido 3-piridinocarboxílico.

Tabela 8: Principais transições observadas nos espectros de absorção dos complexos de európio com ácido nicotínico da figuras 38 e 39. As atribuições foram realizadas com base no trabalho de Zolin *et al.*, 2004:

λ / nm	280	318	328	362	376	384	394	415	464
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*$ (anel)	$n \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}$	${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}$	${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}$	${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}$	${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{D}$	${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{D}$

V.6.4) Complexos mistos de európio e zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas

Os complexos mistos foram obtidos a partir de diferentes precursores. A figura 42 apresenta os espectros de absorção dos mesmos, sendo possível observar as absorções que ocasionam a excitação do íon európio.

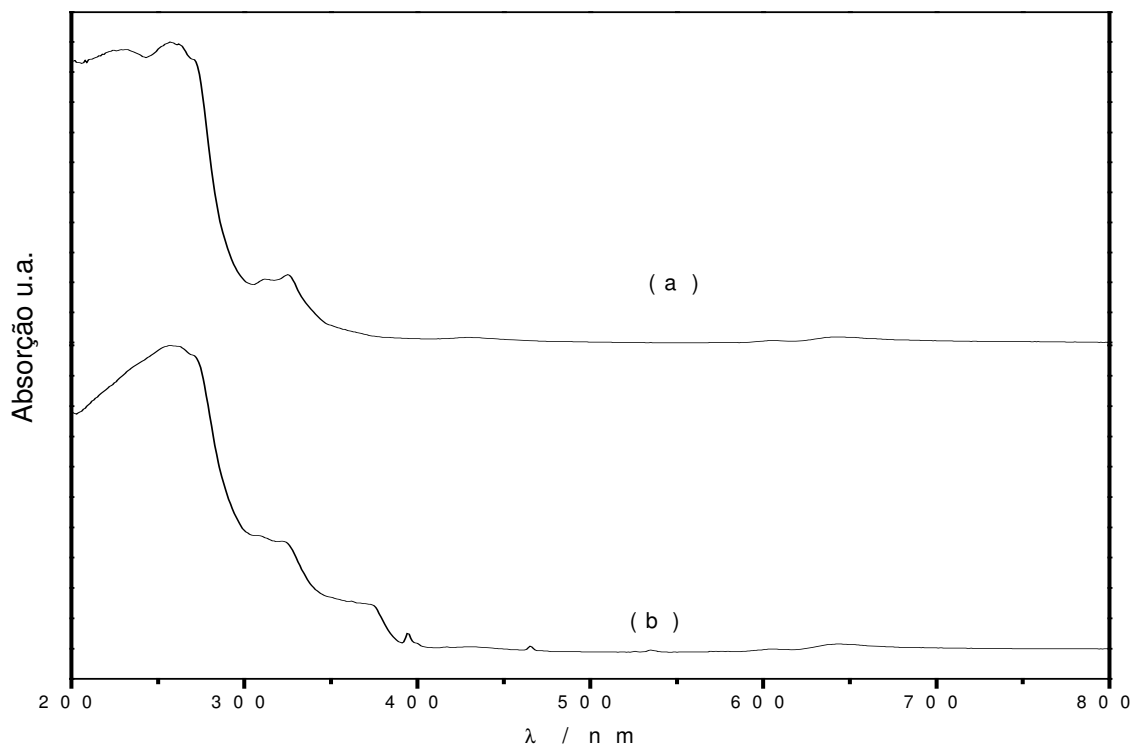


Figura 42: Espectros de absorção medidos por reflexão difusa à temperatura ambiente do complexo misto de zinco e európio com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas a partir dos (a) sais EuCl_3 , $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e ácido 3-piridinocarboxílico e (b) Eu_2O_3 , ZnO e ácido 3-piridinocarboxílico.

O espectro de absorção da amostra referente à tentativa de obtenção do complexo misto sob condições hidrotérmicas a partir dos sais apresentou o mesmo perfil do espectro da figura 35, sendo mais um indicativo de que a utilização deste procedimento experimental não levou à formação do complexo misto, e sim do mesmo complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas a partir do $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e do ácido 3-piridinocarboxílico.

Já na figura 40b, pode-se observar uma banda na região de 380 nm. Essa é a mesma região de absorção responsável pela transferência de carga do oxigênio para o zinco no ZnO ou seja a transição da banda de valência para a banda de condução. Tal informação corrobora com a possibilidade do ZnO utilizado como reagente de partida não ter reagido completamente. A banda na região de 280 nm pode ser atribuída à transferência de carga $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel piridínico. Sendo assim, o complexo misto obtido sob condições hidrotérmicas pode ter sido alcançado com sucesso, apesar de haver sobra de reagentes no produto final.

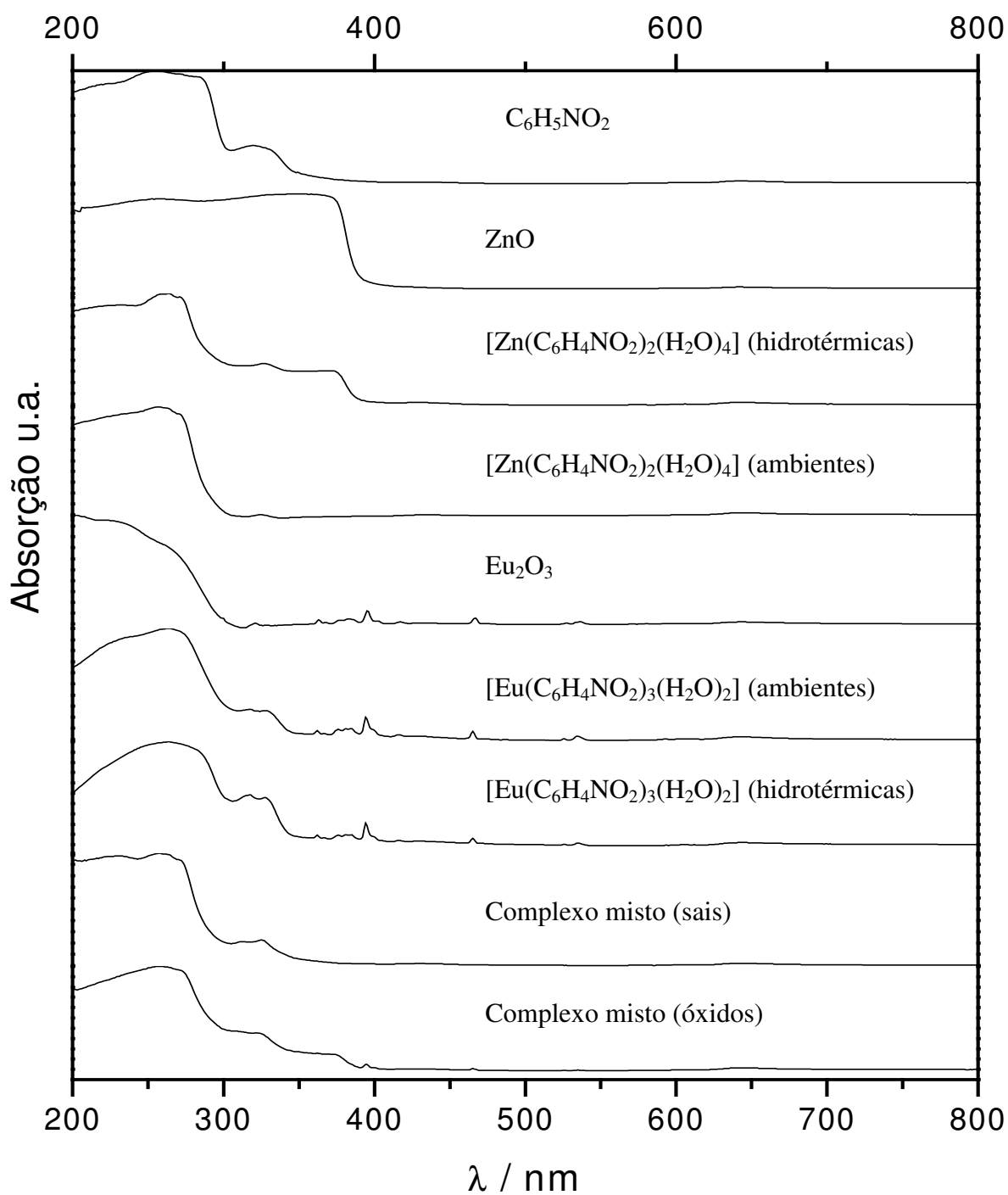


Figura 43: Espectros de absorção os complexos obtidos no presente trabalho.

V.7) Espectroscopia de luminescência

A espectroscopia de luminescência fornece importantes informações sobre a amostra analisada no que diz respeito às transições eletrônicas envolvidas, processos de transferências de energia, simetria local, números de sítios dissimétricos presentes, rendimento quântico entre outras.

V.7.1) Espectroscopia de luminescência dos complexos contendo íon európio(III) com ácido 3-piridinocarboxílico

Os espectros de excitação dos complexos de európio obtidos sob diferentes condições, bem como dos complexos mistos foram obtidos à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido (~77K) no intervalo entre 250 a 500nm, com emissão monitorada na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm) do íon Eu^{3+} . Desses espectros se obtém informações sobre a absorção da amostra que se converte na emissão fixada, ou seja, as transições dos elétrons do nível fundamental 7F_J para os níveis energéticos de maior energia que por processos não radiativos se convertem no estado excitado emissor cuja energia foi ajustada para a leitura.

Observou-se que os espectros de excitação são análogos, portanto na discussão apresentada a seguir não será identificado o complexo estudado e as interpretações devem ser atribuídas a ambos.

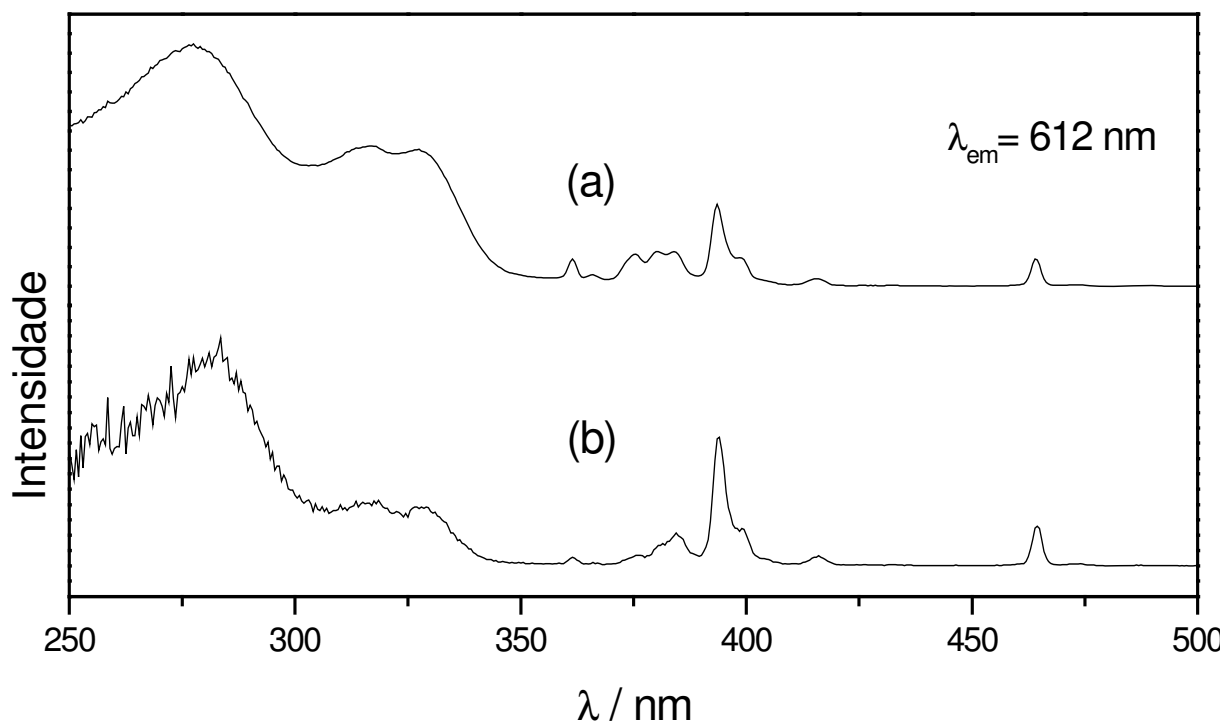


Figura 44: Espectros de excitação obtidos à temperatura ambiente (300K) do complexo (a) $\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ obtido sob condições ambientes e (b) Complexo misto obtido a partir do ZnO e do Eu_2O_3 e do ligante.

Observa-se na figura 44, bandas largas na região do ultravioleta em torno de 280 nm. Esta banda é atribuída às transições eletrônicas entre estados singletos de caráter $\pi-\pi^*$ do heterociclo do ligante, e estas são mais largas e mais intensas que a do íon Eu^{3+} , o que torna possível atuarem como “antenas” no processo de transferência de energia para o íon európio trivalente.

Ou seja, o ácido 3-piridinocarboxílico absorve energia e transfere de forma não radiativa para o íon Eu^{3+} , que por sua vez absorve essa energia ocorrendo assim as transições eletrônicas características do Eu^{3+} que são observadas na figura 44.

Outra informação importante a ser relevada envolve uma característica interessante do ácido 3-piridinocarboxílico, no que diz respeito ao par de elétrons não-ligantes do nitrogênio não interagir com os elétrons π do anel piridínico devido à sua orientação ortogonal, porém as bandas em 318 nm e 328 nm são atribuídas por Zolin *et al.*, 2004, à transferência de carga intraligante (TCIL) dos orbitais não ligantes do nitrogênio para os orbitais π^* do carboxilato, ou seja, uma transição eletrônica com caráter $n \rightarrow \pi^*$. A explicação para tal fenômeno é uma fraca sobreposição dos orbitais do nitrogênio aos orbitais do anel, possibilitando a transição eletrônica dos elétrons não ligantes do nitrogênio para o orbital π^* do carboxilato. A presença dessa banda é uma evidência de que o ligante coordenou-se ao íon európio através do grupo carboxilato.

Além das bandas relacionadas às transições eletrônicas do ligante, há outras na região do visível do espectro eletromagnético que são atribuídas às transições eletrônicas intraconfiguracionais do íon európio trivalente. Todas as atribuições dessas transições estão apresentadas na tabela 9, identificando os níveis energéticos com seus respectivos termos espectroscópicos.

Tabela 9: Principais transições observadas nos espectros de excitação do complexo de európio com ácido 3-piridinocarboxílico e atribuições segundo Zolin *et al.* 2004:

λ / nm	280	318	328	362	376	381	394	415	464
Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*$ (anel)	$n \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}$	${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}$	${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}$	${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}$	${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{D}$	${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{D}$

Uma vez conhecidas as energias envolvidas nos processos de excitação que possibilitam a emissão do íon európio(III), é possível realizar estudos espectroscópicos para se investigar as transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} nos espectros de emissão e obter informações sobre possíveis grupos pontuais a que pertencem os respectivos complexos, bem

como a existência de um ou mais sítios de simetria ao redor do ambiente químico do íon metálico.

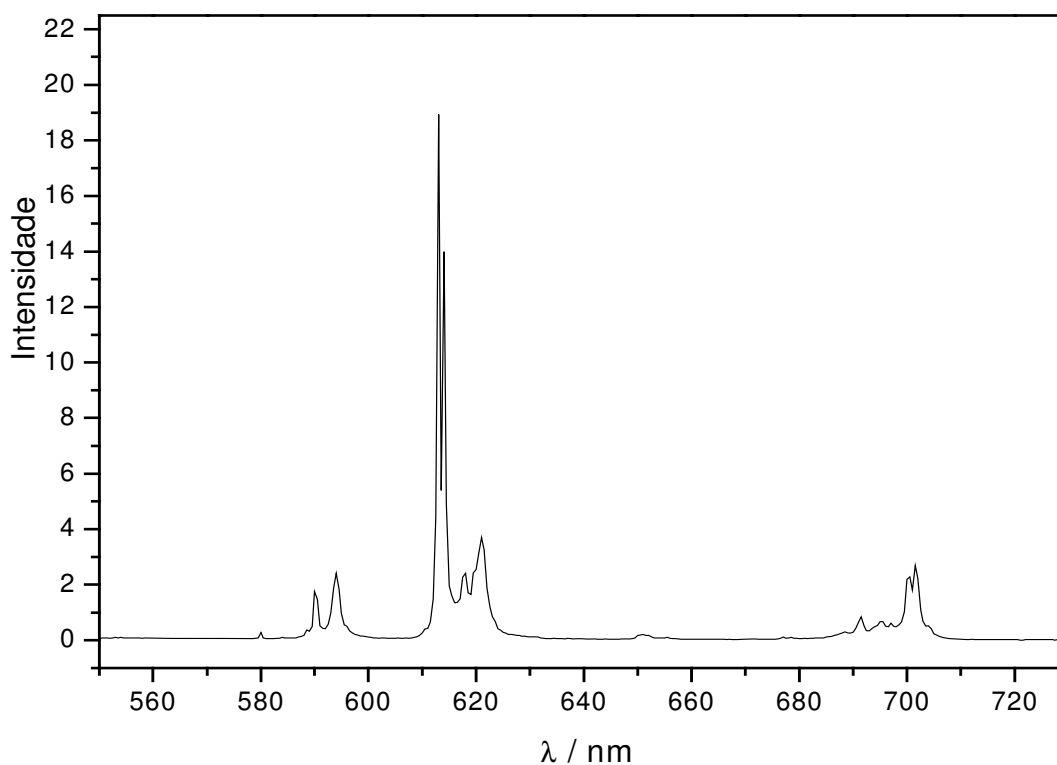


Figura 45: Espectro de emissão à temperatura reduzida ($\sim 77\text{K}$) do $[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtido sob condições hidrotérmicas, com $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$.

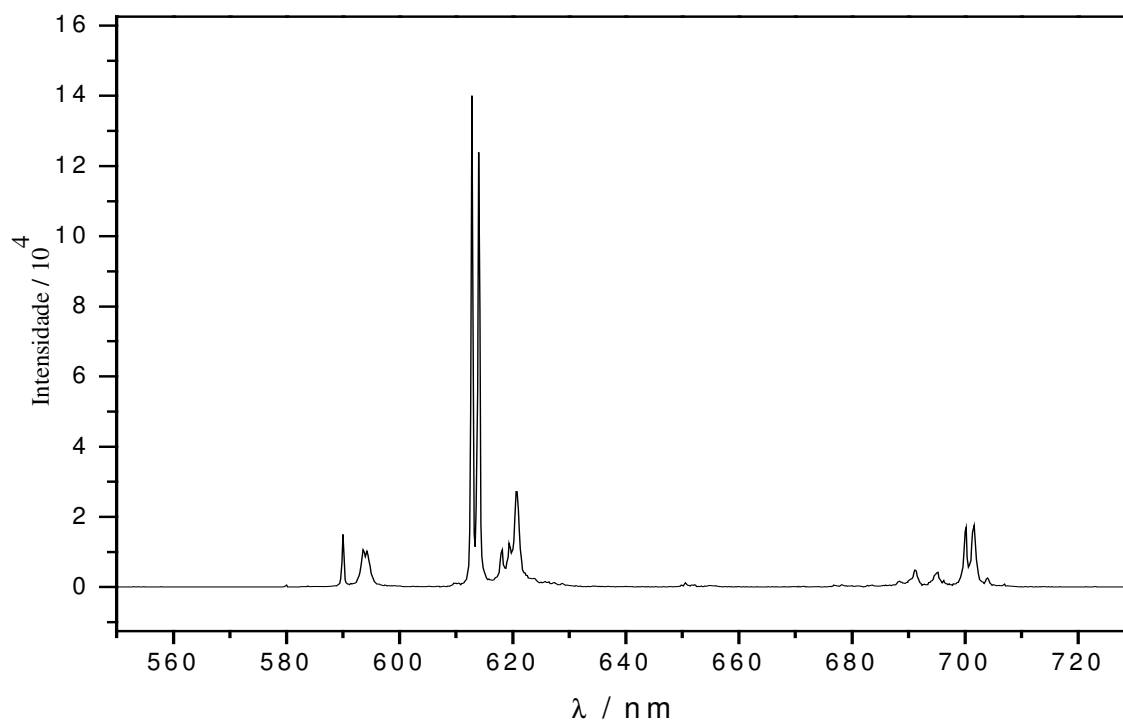


Figura 46: Espectro de emissão à temperatura reduzida ($\sim 77\text{K}$) do $[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtido sob condições ambientes, com $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$.

Os espectros de emissão da figura 45 e 46 foram obtidos à baixa temperatura ($\sim 77\text{K}$) e no intervalo de 550 a 750 nm e a excitação foi fixada em 280 nm. Este comprimento de onda selecionado corresponde à absorção do anel do ligante. Observa-se nas figuras 44 e 45 todas as transições eletrônicas do íon európio, ou seja, há transferência de energia do ligante para o íon emissor através do efeito antena.

Foram obtidos também espectros de emissão selecionando o comprimento de onda na região atribuída a TCIL (318 nm). Como a TCIL envolve o par de elétrons não ligantes do nitrogênio do anel piridínico, a excitação nesse comprimento de onda deve ocasionar a emissão do íon európio, considerando que o íon metálico não esteja coordenado através desse sítio.

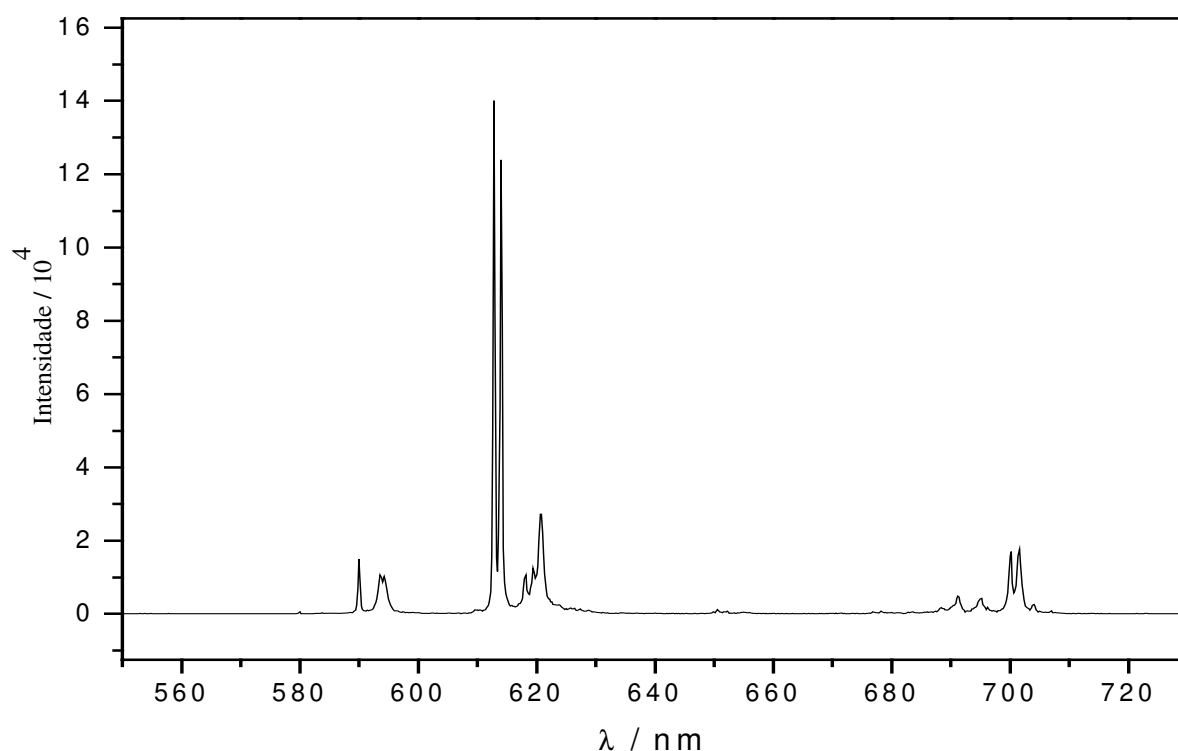


Figura 47: Espectro de emissão à temperatura reduzida ($\sim 77\text{K}$) com $\lambda_{\text{exc}}=318$ nm do complexo de európio com ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições hidrotérmicas.

De acordo com os espectros de emissão do complexo de európio com ácido 3-piridinocarboxílico é possível identificar as transições intraconfiguracionais, e todas as atribuições estão apresentadas na tabela 10.

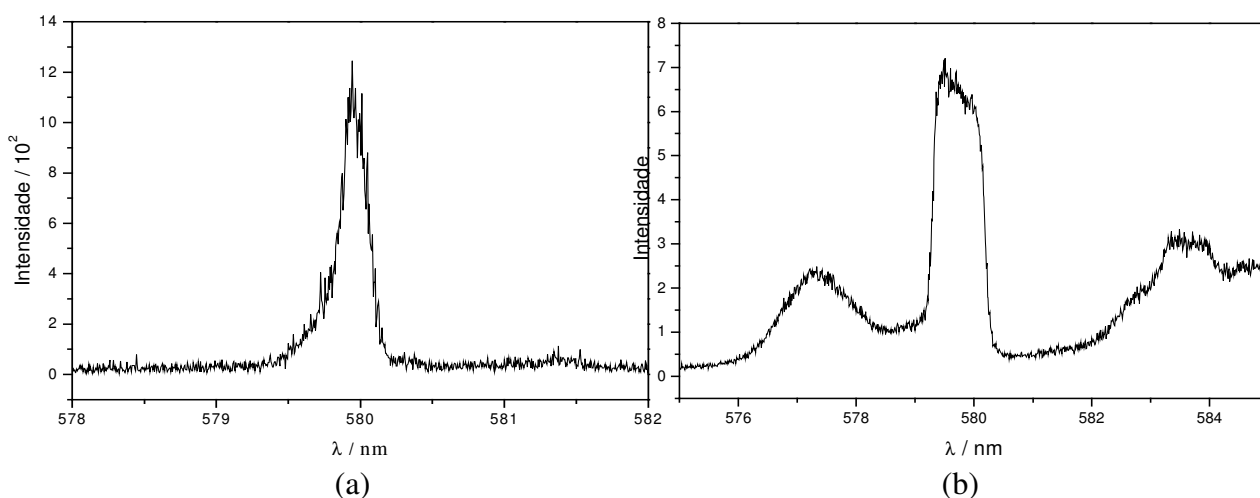
Tabela 10: Principais transições observadas nos espectros de emissão do complexo de európio com ácido nicotínico:

$\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$
280, 318	579	590, 593, 594	612,614,618, 619,620	649*, 650*	688,691,695, 700, 701,704

*intensidade muito baixa

Este resultado indica que o íon európio não se coordenou ao ligante através do nitrogênio do anel piridinocarboxílico, sendo interessante para obtenção do complexo misto.

Pode-se observar que a banda correspondente a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ dos complexos de európio obtidos sob diferentes condições (figura 45 e 46) está desdobrada em pelo menos 5 componentes, indicando que os grupos pontuais estão limitados àqueles de baixa simetria. Além disso, a intensidade relativa ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é maior no complexo obtido sob condições ambientes, isto é, aparentemente este é mais simétrico que o complexo de európio obtido sob condições hidrotérmicas.

**Figura 48:** Espectros de emissão à temperatura reduzida ($\sim 77\text{K}$) com $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$ da região ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ dos complexos $[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtidos sob condições (a) hidrotérmicas e (b) ambientes.

A presença da banda correspondente a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ no espectro de emissão do $[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtido sob condições hidrotérmicas (figura 48a) como um único pico ($\sim 579 \text{ nm}$), indica a existência de pelo menos um sítio sem centro de inversão em torno do íon európio. Já para o complexo de európio obtido sob condições ambientes (figura 48b), a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ se apresenta como dois picos, indicando a existência de pelo menos dois sítios sem centro de inversão. Além disso, de acordo com a regra de seleção por simetria, essa transição só é permitida quando o complexo pertence aos grupos pontuais de baixa simetria.

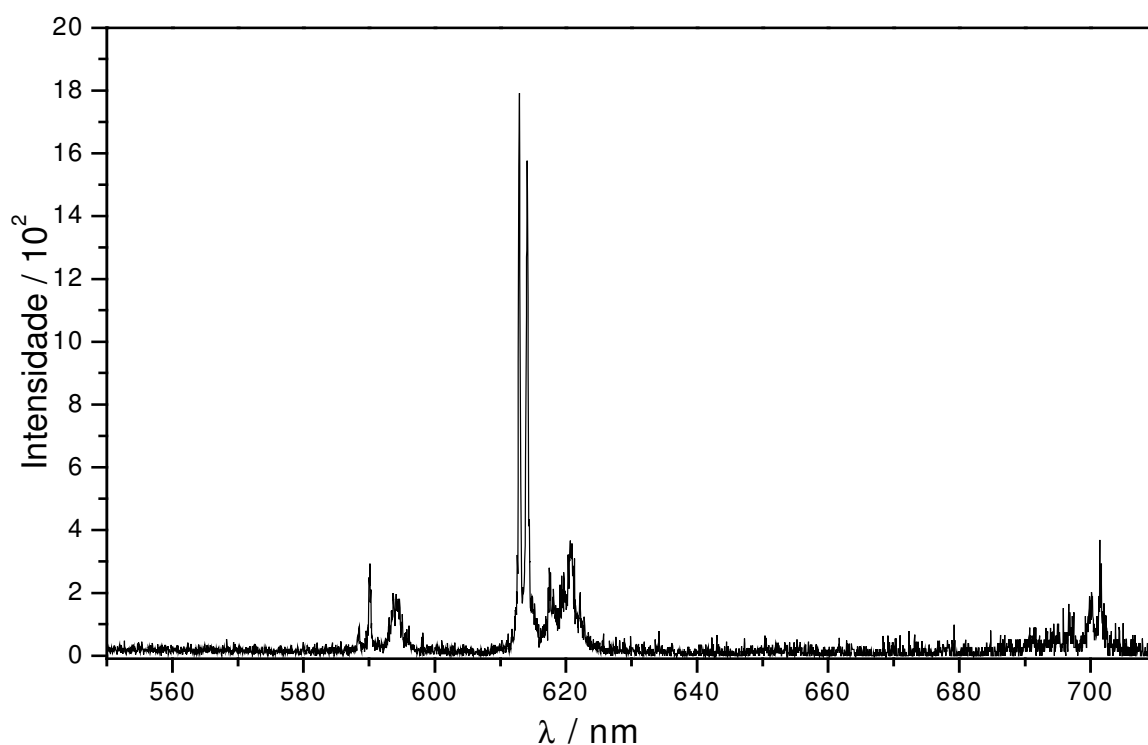


Figura 49: Espectro de emissão obtido à temperatura reduzida (~ 77 K) com $\lambda_{\text{exc}} = 280$ nm do complexo misto obtido sob condições hidrotérmicas a partir do ZnO, Eu_2O_3 e do ligante.

O espectro de emissão do suposto complexo misto obtido sob condições hidrotérmicas a partir do ZnO, Eu_2O_3 e do ligante (figura 49) apresenta a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ mais intensa que as outras transições e desdobrada em cinco pelo menos 5 componentes, ou seja, pertence a grupos pontuais de baixa simetria.

Em relação à amostra referente à tentativa de obtenção do complexo misto a partir do $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, EuCl_3 e do ligante não foi possível observar luminescência, sendo mais uma evidência de que tal procedimento experimental não levou à formação do complexo misto, pois se houvesse a presença do íon európio(III) no complexo observar-se-ia tais bandas.

Já para o complexo misto obtido a partir dos complexos o espectro de excitação (figura 50) é semelhante àquele apresentado na figura 48. Porém, os espectros de emissão obtidos em diferentes comprimentos de onda apresentaram baixa intensidade, assim como para o complexo misto obtido a partir dos óxidos.

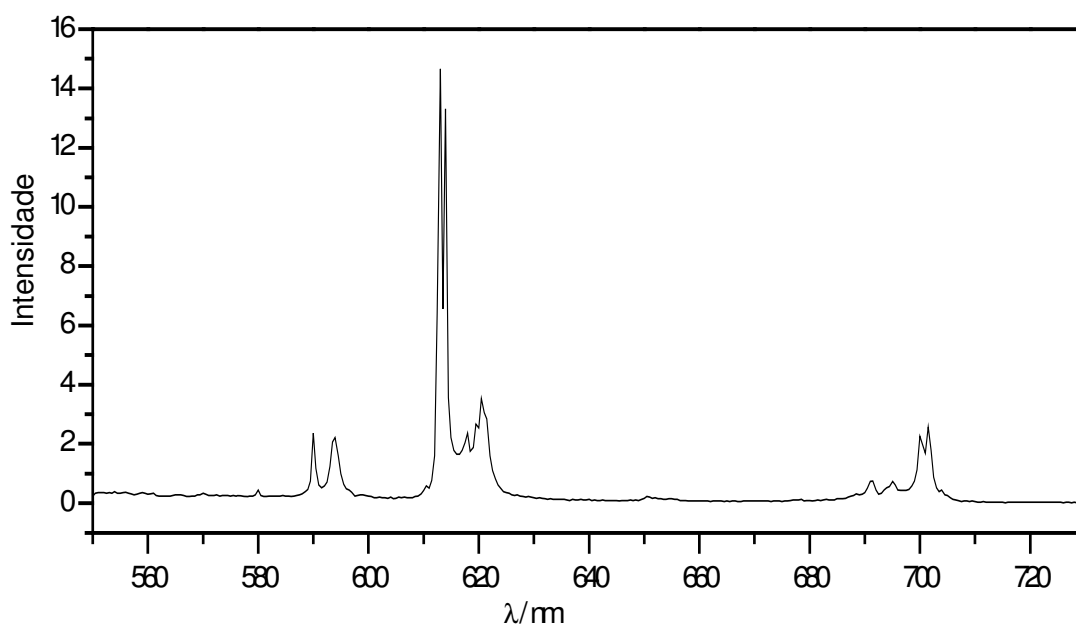


Figura 50: Espectro de emissão obtido à temperatura reduzida (~77 K) com $\lambda=280$ nm do complexo misto obtido sob condições hidrotérmicas a partir do complexo de zinco e do complexo de európio obtidos sob condições hidrotérmicas.

Ainda assim é possível observar que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ se desdobra em pelo menos 5 componentes, indicando que os grupos pontuais estão limitados àqueles de baixa simetria, Devido à baixa intensidade não foi possível analisar a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. A baixa intensidade destes últimos espectros de emissão apresentados na figura 49 e 50 podem ser consequência de perda de energia por processos não radiativos, devido à presença de moléculas de água ou por presença de outros compostos.

VI) Conclusões

A primeira etapa do trabalho envolveu o estudo sobre a obtenção do complexo de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico sob diferentes condições e utilizando reagentes de partida distintos a fim de se investigar os modos de coordenação deste íon metálico ao ligante bem como a estequiometria de cada um dos complexos obtidos. As análises elementar e térmica do complexo de zinco obtido utilizando como precursores $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, tanto sob condições hidrotérmicas como sob condições ambientes, permitem inferir a estequiometria de tais complexos, sendo ela $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. Os resultados de espectroscopia vibracional na região do IV e de espectroscopia eletrônica de absorção no UV-Vis destes complexos permitem sugerir que o íon zinco está coordenado aos ligantes através dos respectivos nitrogênios do anel piridínico, e também à moléculas de água, adotando muito provavelmente a geometria octaédrica. O difratograma de raios X corrobora com essa proposta, uma vez que tal composto já se encontra no banco de dados JCPDS e o perfil do difratograma é o mesmo, no caso do complexo obtido nas condições ambientes. No entanto, o complexo obtido sob condições hidrotérmicas utilizando ZnO e o ligante ácido 3-piridinocarboxílico como reagentes de partida não é o $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ puro, mas o produto contaminado por ZnO, como concluí-se a partir dos resultados de análise térmica; do difratograma de raios X que evidencia a presença de reflexões do óxido; e também dos espectros de absorção por reflectância difusa, que apresenta bandas características do *gap* óptico do ZnO.

Ainda na primeira etapa do trabalho foram obtidos e caracterizados complexos de európio com o ácido 3-piridinocarboxílico obtido sob condições ambientes utilizando EuCl_3 e o ligante como reagente de partida e também Eu_2O_3 e o ligante sob condições hidrotérmicas. As análises elementar e térmica de ambos os complexos indicam a estequiometria $[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Os espectros vibracionais na região do IV sugerem que o metal deve estar coordenado ao ligante através dos grupos carboxilatos de maneira bidentada. Os espectros de absorção obtidos por reflectância difusa apresentam a região de transferência de carga intraligante do anel piridínico. Os espectros de luminescência demonstram que o ligante pode absorver energia e transferir para o íon emissor através do efeito antena, além de indicarem que os complexos pertencem a grupos pontuais de baixa simetria, C_{nv} , C_n , C_s .

A segunda etapa do trabalho envolveu a obtenção do complexo misto contendo zinco e európio com o ácido 3-piridinocarboxílico. Assim, para alcançar tal objetivo, a relação 1Eu:2Zn e diferentes precursores foram utilizados. A primeira tentativa foi a obtenção do complexo misto utilizando os sais $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, EuCl_3 e o ligante sob condições

hidrotérmicas, uma vez que todos eles são solúveis em água. Porém, as análises elementar e térmica indicam uma estequiometria muito próxima do complexo $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, sugerindo que nestas condições o íon európio não se coordena ao ligante. O difratograma de raios X apresenta as mesmas reflexões do $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. Para corroborar com tal conclusão, o complexo não apresentou luminescência, sendo mais uma evidência de que o íon európio não se coordenou ao ligante nestas condições. Vale ressaltar aqui que foi utilizado o tratamento hidrotérmico esperando-se que o íon európio se coordenasse ao ligante, uma vez que a adição do $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na solução de ácido 3-piridinocarboxílico levava a formação quase que imediata de um precipitado. Portanto, a utilização dos sais e condições hidrotérmicas não levar à formação do complexo misto sperado.

Uma segunda tentativa de obtenção do complexo misto foi a utilização do complexo de zinco e do complexo de európio obtidos sob condições hidrotérmicas a partir dos respectivos óxidos. As análises térmica e elementar indicam estequiometrias distintas, não sendo possível propor uma estequiometria para tal complexo. O espectro vibracional na região do IV permite sugerir que o ligante está coordenado de forma bidentada através do carboxilato e, uma vez que o íon európio tem caráter mais duro que o zinco(II), pode-se esperar que o primeiro tenha se coordenado ao grupo carboxilato e o segundo, ao nitrogênio do anel piridínico. O difratograma de raios X deste complexo permite concluir que o complexo obtido não é cristalino. Sobre a luminescência deste complexo, é evidente que o ligante pode atuar como antena, porém a intensidade da emissão é baixa, devido à perda de energia por processos não radiativos. Ainda a partir da análise dos espectros de emissão deste composto, pode-se concluir que o mesmo pertence a um grupo pontual de baixa simetria.

Uma outra tentativa de obtenção do complexo misto foi utilizando ZnO , Eu_2O_3 e o ácido 3-piridinocarboxílico. Infelizmente as análises elementar e térmica não sugerem a mesma estequiometria para o complexo formado. Entretanto, o espectro vibracional na região do IV tem o mesmo perfil do complexo misto obtido a partir dos complexos metálicos supracitados, sendo um forte indicativo de coordenação do íon európio ao grupo carboxilato e do íon zinco ao nitrogênio do anel piridínico. O difratograma de raios X deste complexo apresentou também reflexões das fases do complexo de zinco obtido sob condições ambientes e do complexo de európio obtido também sob condições ambientes indicando que há uma mistura de complexos, além de diferentes fases de Eu_2O_3 e de ZnO . O espectro de absorção por reflectância difusa indica que há contaminação de ZnO no complexo.

VII) Perspectivas

Os resultados obtidos no presente trabalho demonstraram que o ácido 3-piridinocarboxílico é realmente um ligante com um grande potencial para obtenção de complexos mistos bimetálicos com íon zinco(II) e európio(III). Além da escolha do ligante, ficou evidente que a escolha dos precursores dos íons metálicos também é importante.

Ressalta-se ainda que o tratamento hidrotérmico é uma rota de síntese promissora e atual, o que implica na possibilidade de se utilizar tal tratamento para obtenção e estudo de complexos mistos utilizando diferentes proporções metal:ligante, para se investigar a estrutura destes complexos. Uma vez que os resultados das análises do complexo misto obtido a partir do complexo de zinco e do complexo de európio permitiram propor estruturar para o mesmo, porém com a presença de impurezas, seria interessante obter complexos mistos a partir de complexos metálicos puros, como por exemplo, aqueles obtidos sob condições ambientes a partir dos respectivos sais em condições ambientes.

Pode-se ainda obter complexo de zinco e complexo de európio sob condições hidrotérmicas a partir dos sais, e investigar os modos de coordenação, a estrutura e também as propriedades ópticas dos complexos luminescentes.

Apesar da hidrotermia ser uma opção muito interessante, as sínteses em condições ambientes também podem contribuir para o estudo destes complexos. Sendo assim, pode-se ainda obter e investigar complexos mistos em condições ambientes a partir do ligante e dos sais dos íon metálicos.

VIII) Referências

BUNZLI, J.; CHOPPIN, G. **Lanthanide probes in life, chemical and earth: theory and practice**. Amsterdam: Elsevier Science, 1989. 448 p.

DIAKITE A.; ZHAN, D.; ZHANG, K. Synthesis by soft chemistry method and characterization of strontium salicylate: $\text{Sr}(\text{Hsal}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Hsal} = \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-$). **Materials Letters**, v. 59, n. 18, p. 2243-2245, 2005.

FELICIANO, S. **Tratamento solvotérmico de óxido de ítrio e da mistura de óxidos de ítrio e európio(III)**. 1996. 155 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1996.

HAMANN, S. D. Properties of electrolyte solutions at high pressures and temperatures. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 13/14, p. 89-111, 1981.

LU, J. Y.; KOHLER, E. E. A new 2-D chiral coordination polymer of $[\text{Zn}(\text{nicotinate})_2]_n$. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 5, n. 8, p. 600-601, 2002.

NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1986. 484 p.

NASCIMENTO, A. B. **Compostos de adição entre percloratos dos lantanídeos e isoniazida (INH)**. 1977. 168 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1977.

PANIGRAHI, B. S. A fluorimetric study of terbium, europium and dysprosium in aqueous solution using pyridine carboxylic as ligands. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 334, p. 228-231, 2002.

PEARSON, R. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533-3539, 1963.

RABENAU, A.; RAU, H. The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry. **Angewandte Chemie International**, v. 24, n. 12, p. 1026-1040, 1985.

ROMBACH, M.; GELINSKY, H.; VAHRENKAMP, H. Coordination modes of aminoacids to zinc. **Inorganica Chimica Acta**, v. 334, p. 25-33, 2002.

SIGOLI, F. A. **Compostos luminescentes em matrizes macroporosas de sílica obtidas por tratamento hidrotérmico a partir de vidro Pyrex[®]**. 2001. 182 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6th ed. New York: College for Environmental Science & Forestry, 1994. 460 p.

STOUT, G.; JENSES, L. **X-Ray structure determination: a practical guide**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1989. 453 p.

SUN, C.; LINPEI, J. Hydrothermal synthesis and crystal structures of two zinc(II) coordination polymers with benzophenone-4,4'-dicarboxylic acid. **Journal of Molecular Structure**, v. 733, n. 1/3, p. 63-68, 2005.

TEOTÔNIO, E. E. S. **Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas**. 2004. 199 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

VARGOVA, S.; ZELEŔÁK, V. C.; CÍSAOOVÁ, I.; GYORYOVA, K. Correlation of thermal and spectral properties of zinc(II) complexes of pyridinecarboxylic acids with their crystal structures. **Termochimica Acta**, v. 423, p. 149-157, 2004.

WANG, X.; QIN, C.; WANG, E.; HU, C.; XU, L. Hydrothermal synthesis and structural characterization of a novel three-dimensional supramolecular framework constructed by zinc salt and pyridine-2,5-dicarboxylate. **Journal of Molecular Structures**, v. 698, p. 75-80, 2004.

YUAN, L.; LI, Z.; SUN, J.; ZHANG, K. Synthesis and luminescence of zinc and europium α -thiophene carboxylate polymer. **Spectrochimica Acta – Part A**, v. 59, p. 2950-2953, 2003.

ZHAN, D.; ZHOU, X.; ZHANG, Y.; HONG, J.; ZHANG, K. Rheology phase reaction synthesis and thermal decomposition of magnesium phtalate dihydrate. **Termochimica Acta**, v. 428, p. 47-50, 2005.

ZOLIN, V. F.; PUNTUS, L. N.; TSARYUK, V. I.; KUDRYASHOVA, V. A.; LEGENDZIEWICZ, J.; GAWRYSZEWSKA, P.; SZOSTAK, R. Spectroscopy of europium and terbium pyridine-carboxylates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 382, p. 101-106, 2004.