



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E
PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA-NPGQ**

***SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ESTUDOS
ESPECTROSCÓPICOS DE REDES HÍBRIDAS DE
COORDENAÇÃO CONTENDO LANTANÍDEOS***

Marcelo Oliveira Rodrigues

Dissertação de Mestrado

ORIENTADOR(A): Prof^a Dr^a Maria Eliane Mesquita

São Cristóvão/ Fevereiro 2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE-UFS
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA-NPGQ**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS
ESPECTROSCÓPICOS DE REDES DE COORDENAÇÃO
HÍBRIDAS CONTENDO LANTANÍDEOS**

Área de Concentração: Química de Coordenação e Novos Materiais

Banca Examinadora:

Profª Drª Maria Eliane de Mesquita

Profª Drª. Iara de Fatima Gimenez

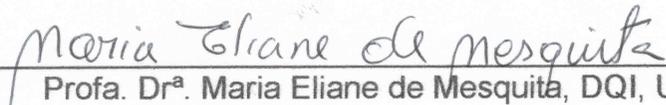
Profº. Drº. Severino Alves Júnior

Fevereiro 2007

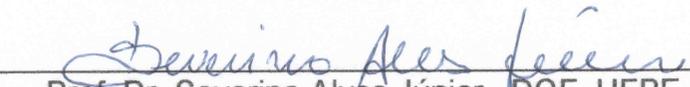
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora de Dissertação de Mestrado de MARCELO OLIVEIRA RODRIGUES apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe, em 23/02/2007.



Profa. Dr^a. Maria Eliane de Mesquita, DQI, UFS



Prof. Dr. Severino Alves Júnior – DQF, UFPE



Profa. Dr^a. Iara de Fátima Gimenez – DQI, UFS

“Dedico a todos que aspiram e transpiram o desejo de sobrepor as limitações e transformam os próprios sonhos na razão do viver. “

M. Zohio

AGRADECIMENTOS

Em especial:

Aos meus pais por terem dado total e incondicional apoio. Tenho muito orgulho de ser filho de vocês.

A minha esposa, companheira, amiga etc, Kaline e aos meus filhos Matheus (Teteco) e Ana Marcela (Celinha Zohio), por nunca me deixarem desistir.

A minha chefe e orientadora por ter dado todo o suporte (intelectual, moral e financeiro), e acima de tudo, por ter me deixado livre pra criar e explorar metodologias pouco comuns para o nossa cotidiano.

As amigas e companheiras de sala de aula Tais (Maluca) e Eliana Midori (Chefinha) pela amizade sincera e por terem me aturado todo esse tempo.

Aos professores do departamento, Péricles, Paulo, Nivan, Valéria, Ledjane, Samísia, pelas lições de química e lições de vida.

Aos *brothers* Eumar, Zeca (Frango), seu Adilson (Galo Véio), Rubinho, Toupeira, Joe, Ricardo pelos momentos de descontração e muita risada.

A galera do laboratório, Carla (Chiquinha), Beronildo, Silvia Carol, Marcella, Edjane, Alessandra (Mialla), foi muito bom trabalhar com vocês.

Ao profº Carlos Alberto de Simone (UFAL), pelas resoluções estruturais.

Enfim, agradeço a todos que, incentivaram, apoiaram, duvidaram e boicotaram, pois de alguma maneira contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

RESUMO DO CURRÍCULO VITAE

1-Dados Pessoais:

- 1.1- Nome: **Marcelo Oliveira Rodrigues**
- 1.2- Sexo: **Feminino**
- 1.3- Filiação: **Carliles Rodrigues dos Santos e Elizabete Oliveira Rodrigues**
- 1.4- Naturalidade: **Alagoinhas-Bahia**
- 1.5- Nacionalidade: **Brasileiro**
- 1.6- Estado Civil: **Casado**
- 1.7- Carteira de Identidade: **064055280-03**
- 1.8- Cadastro de Pessoas Físicas: **972006115-49**
- 1.9- Telefone Residencial: **(81) 9247-2630**
- 1.10- **Endereço Residencial: Av Othon Paraíso, 473 apt 202 A.
CEP: 52030-250. Recife-PE**

2- Curso de Nível Superior

2.1- Química, 2004.

2.2- Pós - Graduação

2.2.1-Mestrado em Química - UFS, conclusão 23 de fevereiro de 2007.

2- Produção Científica:

- 1. Nunes, Paula Santos; Bezerra, Marília Santos; Costa, L. P.; Cardoso, Juliana Cordeiro; Albuquerque, R. L. C.; Rodrigues, M. O.; Barin, Gabriela Borin; Silva, Francilene Amaral; Araújo, A. A. S. *Thermal characterization of usnic acid/collagen-based films. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 99, p. 1011-1014, 2010.
- 2. dos Santos, Edjane R.; Freire, Ricardo O.; da Costa, Nivan B.; Paz, Filipe A. Almeida; de Simone, Carlos A.; Júnior, Severino A.; Araújo, Adriano A. S.; Nunes, Luiz Antônio O.; de Mesquita, Maria E.; Rodrigues, Marcelo O. Theoretical and Experimental Spectroscopic Approach of Fluorinated Ln β -Diketonate Complexes. *The Journal of Physical Chemistry. A*, v. 114, p. 7928-7936, 2010.
- 3. Rodrigues, Marcelo O.; Antônio M. Brito-Silva; Júnior, Severino A.; Araújo, Adriano A. S.; Pedro Henrique V. de Carvalho; Sílvia Caroline G. Santos; Kennedy Alexandre S. Aragão; Freire, Ricardo O.; Mesquita, Maria E. Estudos espectroscópicos e estruturais dos polímeros de coordenação 2D, $[Tb(DPADPA)(HDPADPA)]$ e $[Gd(DPADPA)(HDPADPA)]$. *Química Nova*, v. 32, p. 286-281, 2009.
- 4. Rodrigues, Marcelo Oliveira; Alves, Pérciles B; Paulo C. L. Nogueira;

Machado, Samísia Maria Fernandes; Moraes, Valéria Regina S.; Aduino de S. Ribeiro; da Silva, Edisleide S.; Feitosa, José Gerson R. Volatile Constituents and Antibacterial Activity From Seeds of *Bowdichia virgilioides* Kunt. *The Journal of Essential Oil Research*, v. 21, p. 286-288, 2009.

5. Mesquita, Maria. E.; Nobre, S. S.; Fernandes, M.; Ferreira, R. A. S.; Santos, Sílvia C. G.; Rodrigues, Marcelo O.; Carlos, L. D.; Bermudez, V. de Zea. Highly luminescent di-ureasil hybrid doped with a Eu(III) complex including dipicolinate ligands. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry*, v. 000, p. 00-00, 2009.
6. Viana de Carvalho, Pedro Henrique; Santos Barreto, Alysso; Rodrigues, Marcelo O.; de Menezes Prata, Vanessa; Barreto Alves, Péricles; de Mesquita, Maria Eliane; Alves Junior, Severino; Navickiene, Sandro . Two-dimensional coordination polymer matrix for solid-phase extraction of pesticide residues from plant. *Journal of Separation Science*, v. 32, p. 2132-2138, 2009.
7. Rodrigues, Marcelo O.; Paz, Filipe A. Almeida; Freire, Ricardo O.; de Sá, Gilberto F.; Galembeck, André; Montenegro, Maria C. B. S. M.; Araújo, Alberto N.; Alves, S. Modeling, Structural, and Spectroscopic Studies of Lanthanide-Organic Frameworks. *Journal of Physical Chemistry. B*, v. 113, p. 12181-12188, 2009.
8. Rodrigues, Marcelo Oliveira; da Costa Júnior, Nivan B.; de Simone, Carlos A.; Araújo, Adriano A. S.; Brito-Silva, A. M.; Paz, Filipe A. Almeida; de Mesquita, Maria E.; Júnior, Severino A.; Freire, Ricardo O. Theoretical and Experimental Studies of the Photoluminescent Properties of the Coordination Polymer [Eu(DPA)(HDPa)(H₂O)]₄H₂O. *Journal of Physical Chemistry. B*, v. 112, p. 4204-4212, 2008.
9. Blank, Arie F ; Blank, Maria de F Arrigoni ; Alves, Péricles B ; Carvalho, José L S de ; Rodrigues, Marcelo Oliveira . Influência do horário de colheita e secagem de folhas no óleo essencial de melissa (*Melissa officinalis* L.) cultivado em dois ambientes. *Revista Brasileira de Plantas Medicinais*, v. 8, n. 1, p. 73-78, 2005.
10. Freire, Ricardo O.; Silva, Fabiana R. Gonçalves E.; Rodrigues, Marcelo O.; Mesquita, Maria E.; Júnior, Nivan B. da Costa. Design of europium(III) complexes with high quantum yield. *Journal of Molecular Modeling*, Springer -Verlag, v. 12, p. 16-23, 2005.

Sumário

Lista de figuras	I
Lista de tabelas	II
Lista de abreviaturas	III

1- Introdução

1. - Redes híbridas de coordenação: perspectivas e desafios	1
1.2- Redes híbridas de coordenação com lantanídeos.....	6
1.3- Química Supramolecular e Engenharia de Cristais.....	9
1.3- Síntese hidrotermal	13
2- Objetivos	16
3- Experimental	18
3.1- Reagentes e padrões.....	18
3.2- Síntese dos compostos.....	18
3.2.1- Nitratos de lantanídeos	18
3.2.2- Síntese hidrotermal das redes de coordenação	19
3.2.2.1- Síntese da rede de coordenação [Eu(DPA)(HDPA)(H ₂ O) ₂ .4 H ₂ O].....	19
3.2.2.2- Síntese das redes de coordenação [Tb(DPA)(HDPA)] e [Gd(DPA)(HDPA)]	19
3.3- Técnicas de caracterização das redes de coordenação	20
3.3.1- Difração de raios-X de monocristais	20

3.3.2- Análise elementar	20
3.3.3- Espectroscopia de absorção na região do IV.....	21
3.3.4 - Microscopia óptica	21
3.3.5- Termogravimetria e Termogravimetria derivada.....	21
3.3.6- Espectroscopia de luminescência	22
3.3.7- Medidas dos tempos de vida dos estados excitados	22
3.3.8- Rendimento quântico	22
3.3.9- Teoria Judd-Ofelt: predições e dados experimentais relativos à rede de coordenação [Eu(DPA)(HDPA)(H ₂ O) ₂ .4H ₂ O]	24
3.3.9.1- Parâmetros de intensidade	24
3.3.9.2- Razão de Ramificação	28
4- Resultados e discussão	29
4.1- Microscopia óptica	39
4.2- Difração de raios-x de monocristais	32
4.2.1- Estrutura cristalográfica da rede [Eu(DPA)(HDPA)(H ₂ O) ₂ .4H ₂ O]	37
4.2.2- Estrutura cristalográfica das redes [Tb(DPA)(HDPA)] e [Gd(DPA)(HDPA)]	44
4.3- Espectroscopia de absorção na região do IV	51
4.3.1- Ligante livre.....	51
4.3.2- [Eu(DPA)(HDPA)(H ₂ O) ₂ .4H ₂ O]	54
4.3.3- [Tb(DPA)(HDPA)] e [Gd(DPA)(HDPA)].....	56
4.4- Análise termogravimétrica.....	58
4.4.1- Termogravimetria e termogravimetria derivada da rede de coordenação [Eu(DPA)(HDPA)(H ₂ O) ₂ .4H ₂ O]	58

4.4.2- Termogravimetria e termogravimetria derivada das redes de coordenação [Tb(DPA)(HDPA)] e [Gd(DPA)(HDPA)].....	61
4.5- Análise elementar	64
4.5.1- Análise elementar das redes de coordenação	64
4.6- Propriedades fotofísicas das redes de coordenação	64
4.6.1- Propriedades fotofísicas da rede de coordenação [Eu(DPA)(HDPA)(H ₂ O) ₂ .4H ₂ O]	64
4.6.1.1- Espectroscopia de luminescência	64
4.6.1.2- Parâmetros de intensidade	69
4.6.1.3- Tempo de decaimento do estado excitado.....	71
4.6.1.4- Razão de Ramificação.....	74
4.6.2- Propriedades fotofísicas da rede de coordenação [Gd(DPA)(HDPA)]	76
4.6.2.1 - Espectroscopia de luminescência	76
4.6.3- Propriedades fotofísicas da rede de coordenação [Tb(DPA)(HDPA)] (excitação, emissão, tempo de vida, transferência de energia e rendimento quântico)	77
5- Conclusão	87
6- Perspectivas futuras	89
7- Anexos.....	90
7.1- Artigos publicados	90
7.2- <i>Dados cristalográficos da rede de coordenação [Gd(DPA)(HDPA)]</i>	92
8- Referências bibliográficas	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura de alguns ligantes policarboxílicos aromáticos usados na construção de redes híbridas de coordenação	3
Figura 2: Representação hipotética de algum dos possíveis modos de coordenação apresentado pelo ácido 1,4-benzenodicarboxílico ao ser coordenado ao íon európio.	4
Figura 3: Estrutura da MOF-5 e a respectiva SBU.	5
Figura 4: Representação esquemática de variação da luminescência em um hipotético sensor baseado em uma rede de coordenação com lantanídeo.	8
Figura 5: Estrutura Cristalográfica do DNA evidenciando complexa integridade devido às interações intermoleculares (ligações de hidrogênio) responsáveis pela formação da dupla hélice	11
Figura 6: Estrutura Cristalográfica da rede de coordenação $[Cd(PDCO)(bix)_{1,5}(H_2O)_{1,5}]_n$	12
Figura 7: Esquema representando um reator (autoclave), utilizado em sínteses hidrotermais.....	15
Figura 8: Estrutura do ligante ácido 2,6 dipicolínico usado na construção das redes de coordenação.....	16
Figura 9: Micrografias dos cristais da rede de coordenação $[Eu(DPA)(HDPA)(H_2O)_2.4H_2O]$ ampliados 10 vezes.....	30
Figura 10: Micrografia da rede de coordenação $[Tb(DPA)(HDPA)]$ ampliada 20 vezes.....	31
Figura 11: Micrografias dos cristais da rede de coordenação $[Gd(DPA)(HDPA)]$ ampliada 20 vezes	32
Figura 12: Unidade assimétrica da rede de coordenação $[Eu(DPA)(HDPA)(H_2O)_2.4H_2O]$	33

Figura 13: Propagação da rede de coordenação [Eu(DPA)(HDPA)(H ₂ O) ₂ .4H ₂ O] ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i>	35
Figura 14: Ambiente químico do íon Eu ³⁺ na rede de coordenação [Eu(DPA)(HDPA)(H ₂ O) ₂ .4H ₂ O] representado pelo poliedro denotado como um prisma trigonal triencapuzado levemente distorcido	36
Figura 15: Papel das ligações de hidrogênio (em verde) entre as moléculas de água hóspedes e as cadeias poliméricas lineares. (A) Perspectiva ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> ; (B) ao longo do eixo <i>b</i>	41
Figura 16: Aspecto das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água hóspedes e as cadeias poliméricas que constituem os dímeros e hexâmeros.....	42
Figura 17: Unidade assimétrica da rede de coordenação [Tb(DPA)(HDPA)].....	45
Figura 18: Poliedro de coordenação do íon Tb ³⁺ denominado por um prisma quadrado distorcido	47
Figura 19: Expansão da rede de coordenação [Tb(DPA)(HDPA)]	51
Figura 20: Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante H ₂ DPA livre	53
Figura 21: Espectro de absorção na região do infravermelho da rede de coordenação [Eu(DPA)(HDPA)(H ₂ O) ₂ .4H ₂ O].....	55
Figura 22: Espectro de absorção na região do infravermelho da rede de coordenação [Tb(DPA)(HDPA)].....	57
Figura 23: Espectro de absorção na região do infravermelho da rede de coordenação [Gd(DPA)(HDPA)].	58
Figura 24: Curvas TG/DTG da rede de coordenação [Eu(DPA)(HDPA)(H ₂ O) ₂ .4H ₂ O]	59
Figura 25: Curvas TG/DTG da rede de coordenação [Tb(DPA)(HDPA)].	62
Figura 26: Curvas TG/DTG da rede de coordenação [Gd(DPA)(HDPA)].....	63
Figura 27: Espectro de excitação da rede de coordenação [Eu(DPA)(HDPA)(H ₂ O) ₂ .4H ₂ O], à temperatura ambiente monitorando a transição ⁵ D ₂ → ⁷ F ₂ em 615 nm.....	65
Figura 28: Espectro de emissão da rede [Eu(DPA)(HDPA)(H ₂ O) ₂ .4H ₂ O] à temperatura ambiente	67

Figura 29: Espectro de emissão da rede [Eu(DPA)(HDPA)(H ₂ O) ₂ .4H ₂ O] à 77 K e a expansão na região da transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₀ evidenciando a forma simétrica da linha.....	68
Figura 30: Curva de decaimento do estado excitado ⁵ D ₀ do íon Eu ³⁺ na rede de coordenação [Eu(DPA)(HDPA)(H ₂ O) ₂ .4H ₂ O] obtido a temperatura ambiente.....	72
Figura 31: Comparação das probabilidades das transições da [Eu(DPA)(HDPA)(H ₂ O) ₂ .4H ₂ O] expressas como razão de ramificação, β, obtidas experimentalmente e através da teoria Judd-Ofelt.....	75
Figura 32: Espectro de emissão da rede de coordenação [Gd(DPA)(HDPA)] a 77 K excitado em 270 nm.....	77
Figura 33: Espectro de excitação da rede de coordenação [Tb(DPA)(HDPA)] monitorando a transição ⁵ D ₄ → ⁷ F ₅ em 545 nm.	78
Figura 34: Espectro de emissão da rede de coordenação [Tb(DPA)(HDPA)] a temperatura ambiente, excitado 280nm com filtro de 340nm e fendas de excitação e emissão com 0,5 mm.....	79
Figura 35: Curva de decaimento do estado excitado ⁵ D ₄ do íon Tb ³⁺ na rede de coordenação [Tb(DPA)(HDPA)] obtido a temperatura ambiente.....	80
Figura 36: Diagrama de níveis de energia dos estados excitados do ligante e do íon Tb ³⁺ proposto para coordenação [Tb(DPA)(HDPA)]. O nível singleto foi atribuído na referência	81
Figura 37: Espectro de reflectância difusa pertinente ao MgO usado como padrão de reflectância. O espectro foi obtido à temperatura ambiente entre 250 e 350nm após excitação em 280 nm e com as largura das fendas de excitação e emissão de 0,5 mm.	82
Figura 38: Espectro de reflectância difusa pertinente ao NaSal obtido à temperatura ambiente entre 250 e 350nm após excitação em 280 nm e com as largura das fendas de excitação e emissão de 0,5 mm.....	83
Figura 39: Espectro de reflectância difusa pertinente da rede de coordenação [Tb(DPA)(HDPA)] obtido à temperatura ambiente entre 250 e 350nm após excitação em 280 nm e com as largura das fendas de excitação e emissão de 0,5 mm.....	84

Figura 40: Espectro de emissão do salicilato de sódio (NaSal) usado como padrão de rendimento quântico. O espectro foi obtido entre 360 e 720 nm após excitação em 280 nm com filtro de 340 nm..... 85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados cristalográficos e do refinamento estrutural da rede de coordenação [Eu(DPA)(HDPA)(H ₂ O) ₂ .4H ₂ O].....	34
Tabela 2: Distâncias interatômicas (Å) e ângulos (°) referentes à primeira esfera de coordenação da rede [Eu(DPA)(HDPA)(H ₂ O) ₂ .4H ₂ O].....	36
Tabela 3: Coordenadas atômicas (A ² x 10 ³) e os parâmetros de vibração térmica isotrópicos da rede de coordenação [Eu(DPA)(HDPA)(H ₂ O) ₂ .4H ₂ O]	39
Tabela 4: Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio (Å, °) e suas interações com as cadeias poliméricas.....	43
Tabela 5: Dados cristalográficos e do refinamento estrutural da rede de coordenação [Tb(DPA)(HDPA)].....	46
Tabela 6: Distâncias interatômicas (Å) e ângulos (°) referentes à primeira esfera de coordenação da rede [Tb(DPA)(HDPA)]	47
Tabela 7: Coordenadas atômicas (A ² x 10 ³) e os parâmetros de vibração térmica isotrópicos da rede de coordenação [Tb(DPA)(HDPA)]	49
Tabela 8: Análises elementares (C,H,N) das redes de coordenação.....	64
Tabela 9: Posições energéticas médias e áreas sob a curva das transições para o composto [Eu(DPA)(HDPA)(H ₂ O) ₂ .4H ₂ O] usadas no cálculos de parâmetros de intensidade.....	70
Tabela 10: Parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 , ΔE e R_{02} para o composto [Eu(DPA)(HDPA)(H ₂ O) ₂ .4H ₂ O]	70

Tabela 11: Valores de tempo de vida (τ), taxas de decaimentos radiativos (A_{rad}), não-radiativas (A_{nrad}) e eficiência quântica (η) para o composto [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂.4H₂O] 73

Tabela 12: Valores das probabilidades das transições expressos como razão de ramificação da rede de coordenação [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂.4H₂O]. 75

Tabela 13: Valores de áreas sob as curvas de reflectância, emissão, reflectividades e rendimento da rede de coordenação [Tb(DPA)(HDPA)] 86

LISTA DE ABREVIATURAS

2,6-NDC - 2,6-naftalenodicarboxilato.

ATB – Adamantanotetrabenzoato.

BDC – 1,4-Benzenodicarboxilato.

BPDC – 4,4´-Bifenildicarboxilato.

BTC – Benzenotricarboxilato.

BTB- Benzenotribenzoato.

***m*- BDC - *meta*-Benzenodicarboxilato.**

TBDC- Tribenzenodicarboxilato.

DMLC – Dispositivo Molecular Conversor de Luz.

Bix - 1,4-bis(imidazol-1-ylmetil)benzeno.

BDCO- Acido piridina-2,6-dicarboxilico *N*-oxide

RESUMO

Nesse trabalho é apresentado a síntese hidrotermal, estudo estrutural e as propriedades espectroscópicas de três polímeros de coordenação baseados nos lantanídeos (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}) e o DPA como ligante (DPA= 2,6-dipicolinato). A determinação estrutural do $[\text{Eu}(\text{DPA})(\text{HDPA})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ evidencia a presença de clusters de água auto organizados com dímeros e hexâmeros intercalando as diferentes cadeias e o respectivo papel na estabilização da estrutura supramolecular tridimensional. Através dos estudos espectroscópicos foi evidenciado a baixa eficiência quântica ($\eta = 12.7\%$) como reflexo da larga contribuição das taxas não-radiativas que controlam o processo de relaxação, devido ao acoplamento vibrônico com as moléculas de água. Os polímeros de coordenação $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$ e $[\text{Gd}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$ são iso-estruturais e permitiram a investigação do processo de transferência de energia. No caso do composto $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$, os dados de luminescência mostraram elevado rendimento quântico da emissão ($\approx 50\%$) devido ao ligante DPA se um bom sensibilizador e a ausência de moléculas de água coordenadas ao metal.

ABSTRACT

In this work is presented the hydrothermal synthesis, the structural studies and spectroscopic properties of three coordination polymers based on lanthanides ions (Eu^{3+} , Tb^{3+} and Gd^{3+}) and DPA as ligand (DPA= 2,6-dipicolinate). Structural study of $[\text{Eu}(\text{DPA})(\text{HDPA})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ displayed the presence of self-assembled dimeric and hexameric water clusters fit in the linear chains and the respective role on the stabilization of supramolecular structure. The spectroscopic investigations show the low quantum efficiency ($\eta = 12.7\%$) caused by large contribution of non-radiative decay rates governing the relaxation process due to vibronic coupling with water molecules. The coordination polymers $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$ and $[\text{Gd}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$ are isostructurals and allowed the investigation about energy transfers processes. In the case of $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$ compound, the photoluminescence data shown the high quantum yield of emission ($\approx 50\%$) due tho the DPA ligand to be a good sensitizer and the lack of water molecules coordinated directly to metal.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - REDES HÍBRIDAS DE COORDENAÇÃO: PERSPECTIVAS E DESAFIOS

O frenético avanço tecnológico do mundo globalizado tem propiciado uma urgente busca pela produção de novos materiais que apresentem elevada especificidade e funcionalidade [1]. Nesta perspectiva, muitos grupos de pesquisa têm se esforçado no desenvolvimento de métodos sintéticos, visando, principalmente, controlar e entender as propriedades físicas e químicas dos sólidos produzidos, através da correlação entre as estruturas das espécies iniciais e o produto final da síntese [2].

Recentemente, no âmbito da Engenharia de Cristais, um significativo aumento nas pesquisas relacionadas às redes híbridas de coordenação, como uma importante interface entre a química sintética e a ciência de materiais, tem desempenhado papel vital na amplificação de parâmetros para predição, controle estrutural e funcional dos sólidos cristalinos [3]. Estudos nesta área promovem um amplo campo interdisciplinar em rápida e constante ascensão, com vasta abrangência para o desenvolvimento de pesquisas de base. Além disso, estes compostos apresentam aplicações promissoras em diversos setores industriais estratégicos, nas quais se pode incluir, a catálise [4,5], a nanotecnologia [6,7], armazenamento de gases [7,8], sistemas óptico-eletrônicos [9], materiais absorventes [10,11] dentre outros.

Essencialmente, as diversas metodologias sintéticas que originam essas redes híbridas de coordenação são consideradas como processos conhecidos, fundamentados unicamente, na auto-organização molecular [12-13]. Ou seja, o sucesso na obtenção desses compostos é determinado por um complexo algoritmo em que as informações químicas e estruturais inerentes aos ligantes são reconhecidas pelo íon metálico através da sua geometria de coordenação [14]. Logo, a diversidade de estruturas com uma, duas ou três dimensões (1D, 2D ou 3D) que poderão ser formadas, as topologias cristalinas, como também, as propriedades físicas e químicas das redes [15], dependem de uma criteriosa escolha do metal, como também dos ligantes [16]

Nesse contexto, uma ampla geração de ligantes multi-funcionalizados tem sido desenvolvida e utilizada, dentre os quais, os policarboxilatos aromáticos destacam-se principalmente pela rigidez estérica e pela excepcional robustez química, figura 1. Em geral, as redes híbridas de coordenação formadas por essa família de ligantes, apresentam porosidade definida, elevada estabilidade térmica e estruturas fascinantes [17].

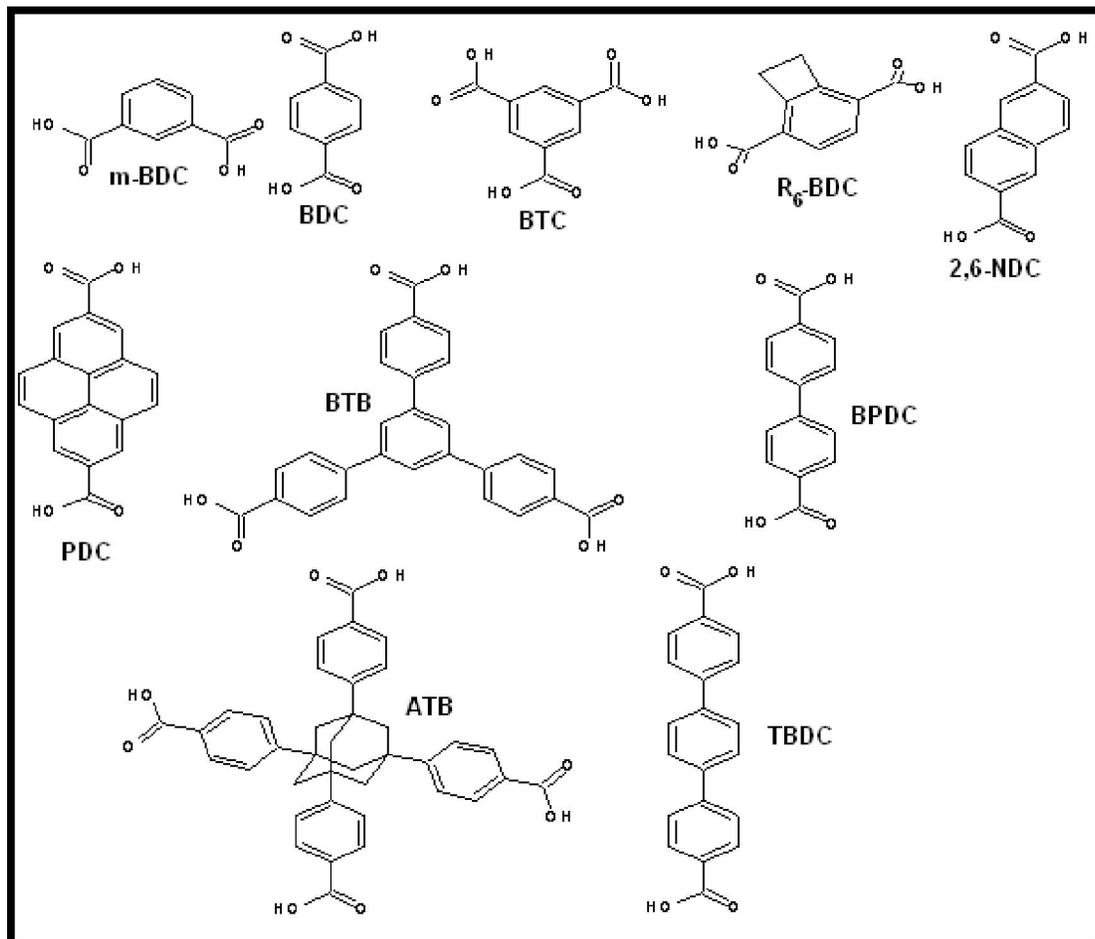


Figura 1: Estrutura de alguns ligantes policarboxílicos aromáticos usados na construção de redes híbridas de coordenação [2].

A hegemonia dos policarboxilatos aromáticos é limitada pela presença dos átomos de oxigênios carboxílicos. Esta restrição tem origem nas diversas possibilidades de arranjos estruturais gerados pela associação destes ligantes à geometria de coordenação do metal durante o processo de síntese [15-18]. Mediante isto, o resultado, dessa multiplicidade de modos de coordenação própria desta família de ligantes, é o baixo grau de previsibilidade estrutural das redes poliméricas, como ilustrado na figura 2. Em suma, essa ressalva instituída pela ausência de prognóstico estrutural estabelece um dos principais desafios e impõe severas restrições na

modelagem de redes híbridas com propriedades físicas e químicas específicas [16].

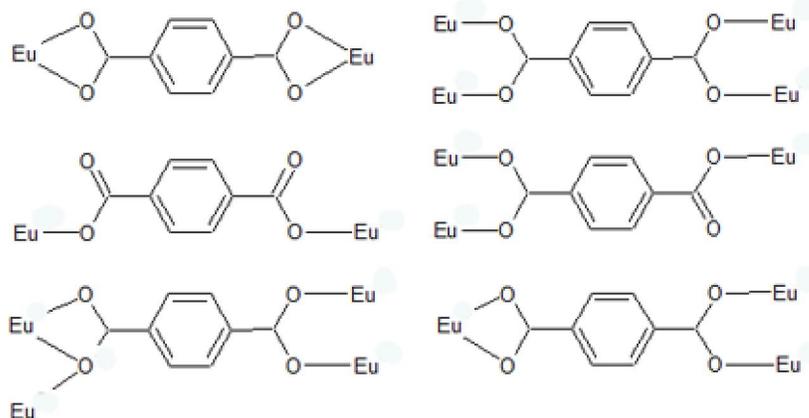


Figura 2: Representação hipotética de algum dos possíveis modos de coordenação apresentado pelo ácido 1,4-benzenodicarboxílico ao ser coordenado ao íon európio.

Estudos recentes visando minimizar a complexa problemática associada à previsibilidade estrutural dos diversos arranjos cristalográficos provêm de protocolos sintéticos bem definidos que induzem a formação de *secondary building blocks units* (SBU) *in situ* [17]. Este conceito, denominado Química Reticular por Yaghi e colaboradores [18], tem avançado e contribuído em direção ao entendimento e predição das topologias das redes de coordenação, sendo constantemente usados na modelagem de alguns desses compostos [19-21]. Em contrapartida, este tipo de estratégia é restrito a um limitado número de centros metálicos [22].

O termo SBU é frequentemente associado ao fragmento conceitual que constitui uma zeólita, porém no contexto de redes híbridas de coordenação isto se refere à geometria de uma unidade definida pelo ponto de extensão da cadeia polimérica, como evidenciado na figura 3 [23]. Por conseguinte, as estratégias de obtenção de redes de coordenação baseadas em SBUs, consistem em identificar o modo de coordenação metal-ligante em uma

específica condição de síntese. Isto significa que naquele determinado protocolo reacional o arranjo topológico da cadeia polimérica está alienado as ligações coordenadas. Ou seja, o sistema se auto-organiza em função de uma pré-estrutura, definida pelo modo de coordenação metal-ligante [24].

Perante esse cenário, as pesquisas nessa área impõe grandes desafios, pois por se tratar de uma área da ciência bastante recente, existem muitas questões a serem decifradas. Particularmente, acerca da compreensão plena dos processos de síntese que originam sofisticadas estruturas, acoplado a habilidade em controlar as propriedades químicas e físicas mediante o ajuste estrutural das redes híbridas de coordenação [24].

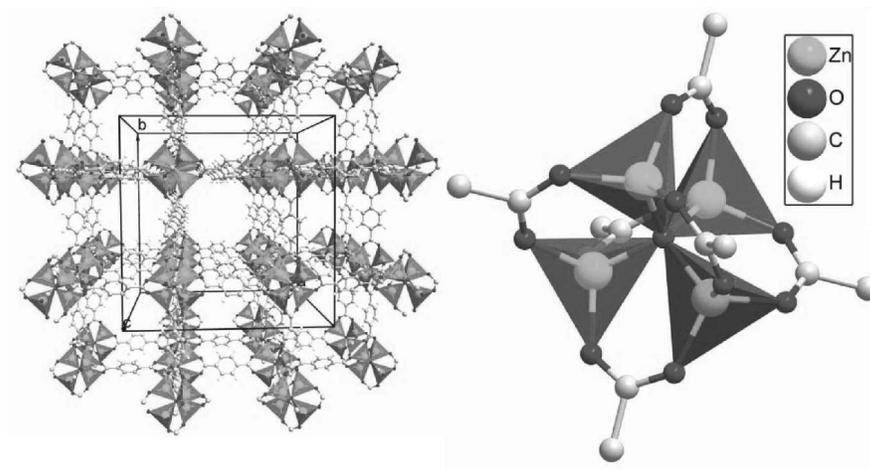


Figura 3: Estrutura da MOF-5 e a respectiva SBU.

1.2 - REDES HÍBRIDAS DE COORDENAÇÃO COM LANTANÍDEOS

Desde a última década as pesquisas envolvendo a síntese e caracterização de redes de coordenação tem crescido exponencialmente [25]. Considerando o elevado número de artigos publicados nessa área, faz-se necessário salientar que quase sua totalidade restringe-se as investigações de arranjos geométricos metal-ligante através da cristalografia de Raios-X de monocristais, o que é bastante relevante em termos de Engenharia de Cristais e arquitetura molecular [26-29].

Outro fato interessante consiste que as maiorias desses trabalhos divulgados são referentes ao emprego de metais de transição na construção de redes de coordenação [30-32], enquanto os sistemas com lantanídeos são muito menos estudados [32-34]. No entanto, os lantanídeos além de serem mais abundantes e menos dispendiosos que alguns metais de transição comumente usados, estes íons possuem intrínsecas características que os tornam interessantes para Engenharia de cristais [3] e para o desenvolvimento de novos materiais [25].

Os lantanídeos são famosos por possuírem propriedades espectroscópicas peculiares, como: tempo de vida longo, bandas de emissão finas e bem definidas. Essas características são devido à blindagem desempenhada pelos elétrons que ocupam os orbitais mais externos ($5s$ e $5p$) aos que estão localizados no $4f$, que originam linhas espectrais bastante estreitas, típicas das transições $f - f$ em decorrência do fraco acoplamento dos elétrons com o retículo cristalino. Logo, as propriedades atômicas desses íons permanecem invariáveis, mesmo depois da formação de complexos com diferentes ligantes [35].

Os referidos aspectos tornam os compostos contendo lantanídeos como centros metálicos excelentes para o uso apropriado em Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMLC), como designado por Lehn [36], proporcionando a estes compostos, quase que uma instantânea

funcionalidade [37]. Isto é enfatizado pelas diversificadas áreas que estes sistemas são aplicados, nas quais se pode destacar: dispositivos eletroluminescentes, integrantes de circuitos elétricos e *displays*, Diodos Orgânicos Eletroluminescentes (DOELs) [38], como agentes de contraste de Ressonância Magnética Clínica [39], marcadores na determinação direta de analitos orgânicos [40] e ácidos nucleicos [41], como sondas luminescentes em imuno-diagnóstico [42] e incorporadas em matrizes sólidas para aplicações ópticas [43].

Algumas dessas redes têm sido sintetizadas e na sua maioria exibem estruturas com canais abertos onde moléculas hóspedes podem ser retiradas ou introduzidas, sem que haja colapso estrutural [44]. Apresentam ainda, surpreendentes propriedades ópticas [9, 37] e magnéticas [45] que possibilitam a utilização das redes de coordenação com lantanídeos em dispositivos ópticos não-lineares [46], catalisadores, peneiras moleculares [47] e sensores [48, 37].

Uma das formas encontradas de direcionar esses sistemas e reduzir o problema causado pela ausência de previsão estrutural é a utilização de cálculos computacionais baseados em modelos teóricos especificamente projetados para a determinação das geometrias de coordenação de complexos de lantanídeos [49-51]. Adicionalmente estes cálculos auxiliam na determinação dos estados excitados dos ligantes [52-53] que por sua vez, são informações indispensáveis para que evidentemente se possa, com bastante segurança e precisão, projetar redes de coordenação contendo lantanídeos mais luminescentes do que àquelas em destaque na literatura [54].

O planejamento de redes de coordenação com topologias e propriedades ópticas bem definidas, possibilita o desenvolvimento de dispositivos capazes de realizarem reconhecimento molecular, figura 4 [36], que venham implementar as seguintes funções: controle de qualidade nos vários setores industriais, monitoramento de poluentes em meio ambiente,

(metais pesados, resíduos orgânicos, pesticidas), detecção de gases ou vapores nocivos, de forma rápida, com praticidade e custos relativamente baixos.

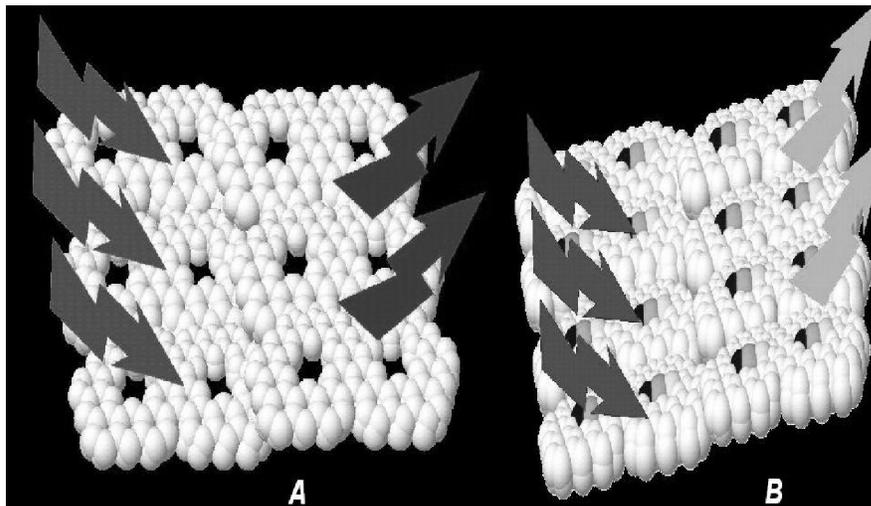


Figura 4 – Representação esquemática de variação da luminescência em um hipotético sensor baseado em uma rede de coordenação com lantanídeo: A) Emissão padrão da rede de coordenação na ausência do analito (molécula hóspede); B) Supressão parcial na emissão da rede de coordenação após a inserção da molécula hóspede.

Sendo assim, as pesquisas envolvendo as redes híbridas de coordenação com lantanídeos abrangem as várias etapas do conhecimento científico. Quando associadas à modelagem computacional de ligantes e redes de coordenação possuem caráter de inovação e originalidade, visto que objetivam a confecção de dispositivos altamente luminescentes e com características morfológicas definidas, possibilitam a inserção de novos parâmetros que contribuem para um maior entendimento acerca da simulação estrutural, controle das arquiteturas e utilização desses compostos.

1.3 - QUÍMICA SUPRAMOLECULAR E ENGENHARIA DE CRISTAIS

Por mais de 100 anos a química estava restrita ao estudo do comportamento das moléculas e sua síntese a partir dos átomos que a constituem [55]. Hoje, o corrente nível de conhecimento e tecnologia, propicia que as pesquisas sejam expandidas além dos patamares atômicos e moleculares. Ou seja, caminha-se em direção a progressiva compreensão das entidades químicas e suas funcionalidades [56].

Esta transcendência de concepção foi consolidada com o surgimento da Química Supramolecular em meados da década de 80 [57-58]. A definição desta contemporânea área da ciência é designada por Lehn como “*A química além da molécula*” e está baseada em interações intermoleculares, nos conceitos relacionados à informação molecular, sistemas químicos programados e nas respectivas implicações sobre o controle espacial e dinâmico da matéria [36].

Todo esse avanço conceitual foi inspirado nas sutis forças de interação que a natureza eficientemente utiliza para manter unidas complexas biomoléculas e dar funcionalidade aos sistemas biológicos [14], [36]. Um dos exemplos é o DNA, pois sua complexa integridade funcional e estrutural baseia-se em ligações de hidrogênio entre as bases nucleicas que constituem as hélices complementares, [59-60]. Portanto a lógica da Química Supramolecular consiste na exploração ativa de sistemas que em determinadas condições são capazes de espontaneamente auto-organizarem, gerando sofisticadas estruturas capazes de desempenharem funções específicas ou apresentarem atividades singulares [61].

Paralelamente, os ramos da ciência que recorrem ao processo de auto-organização, em principio, são capazes de fornecer alternativas para manipulação da matéria em escala nanométrica, através da geração espontânea, entretanto controlada, da estrutura desejada. Isto, por sua vez, cria novas perspectivas para as tecnologias emergentes (nanotecnologia,

fotônica, novos materiais) no desenvolvimento de dispositivos funcionais tais como: polímeros supramoleculares constituintes de *chips* e circuitos eletrônicos, cristais líquidos, nanosensores, cristais fotônicos etc [56].

Neste contexto, um cristal pode ser descrito com sendo uma supermolécula por excelência [62], pois a sua formação é resultado dos arranjos coerentes de seus constituintes, através das forças que os unem. Por este ponto de vista, a Engenharia de Cristais advém do entendimento das interações intermoleculares (ligações de hidrogênio, forças de van de Walls) sob a tutela da Química Supramolecular [63-64] e a utilização racional deste conhecimento no planejamento de compostos cristalinos com propriedades físicas e químicas específicas [65-66].

As aplicações dos princípios delineados pela Química Supramolecular a Engenharia de Cristais, possibilitam a geração de diversas arquiteturas cristalinas sustentadas pelas interações intermoleculares entre seus componentes, [67] nesse contexto, a profunda relação entre estes ramos da ciência pode ser observada, ilustrativamente, nas figuras 5 [68] e 6 [69]. Diante disso, a modelagem de sólidos cristalinos depende do sucesso no controle dos processos de auto-organização [70]. Estratégias dessa natureza têm emergido e são potencialmente importantes no contexto da confecção de novos materiais com características especiais [71-72].

Portanto, as investigações sistemáticas acerca desta temática são fontes valiosas de informações sobre a relação entre as interações intermoleculares e o relativo grau de controle das arquiteturas cristalinas. Isto somente é possível via o sinergismo entre as estratégias relacionadas à Engenharia de cristais e a Química Supramolecular rumo à construção de novos materiais [73].

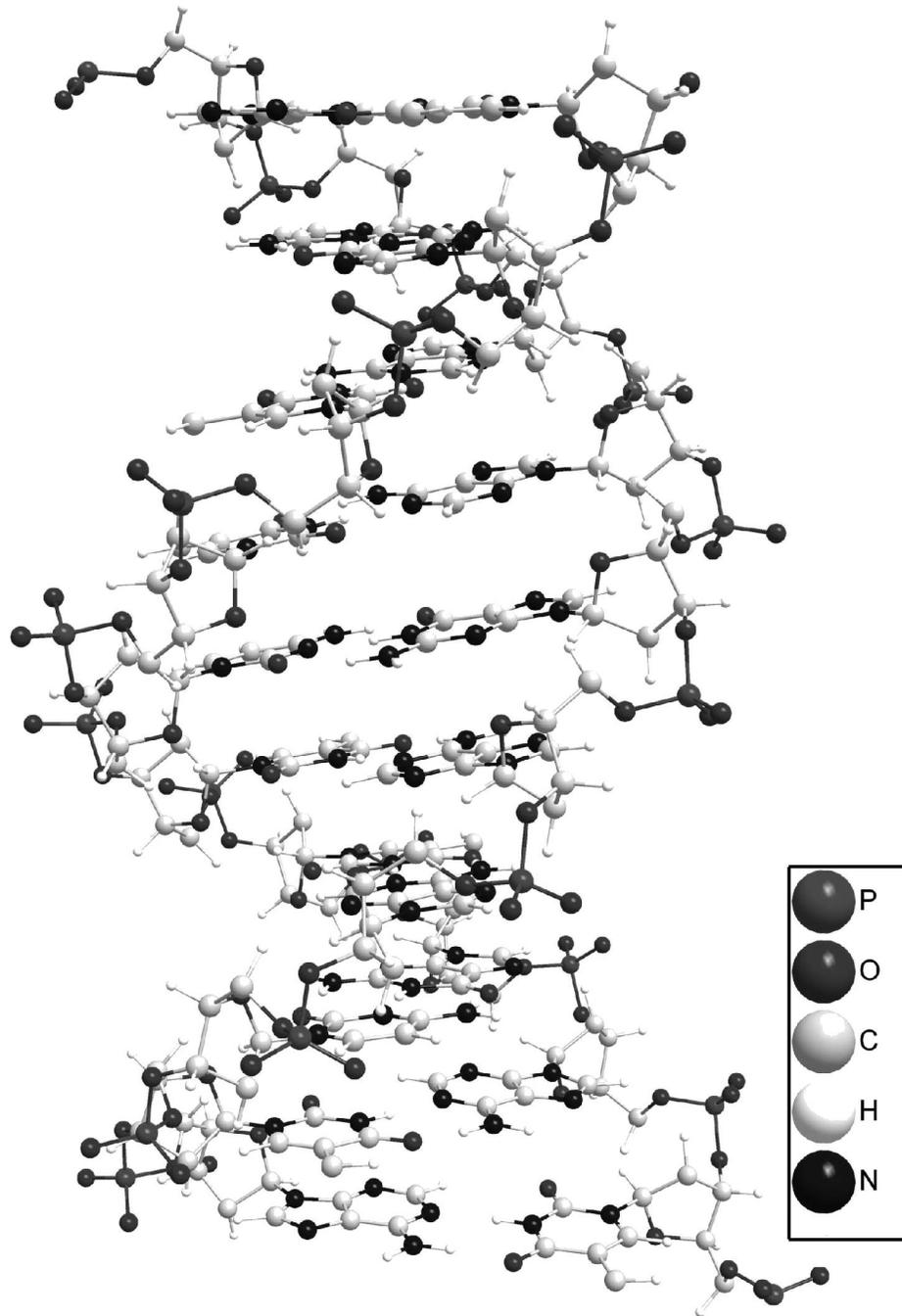


Figura 5 – Estrutura Cristalográfica do DNA evidenciando complexa integridade devido as interações intermoleculares (ligações de hidrogênio) responsáveis pela formação da dupla hélice .

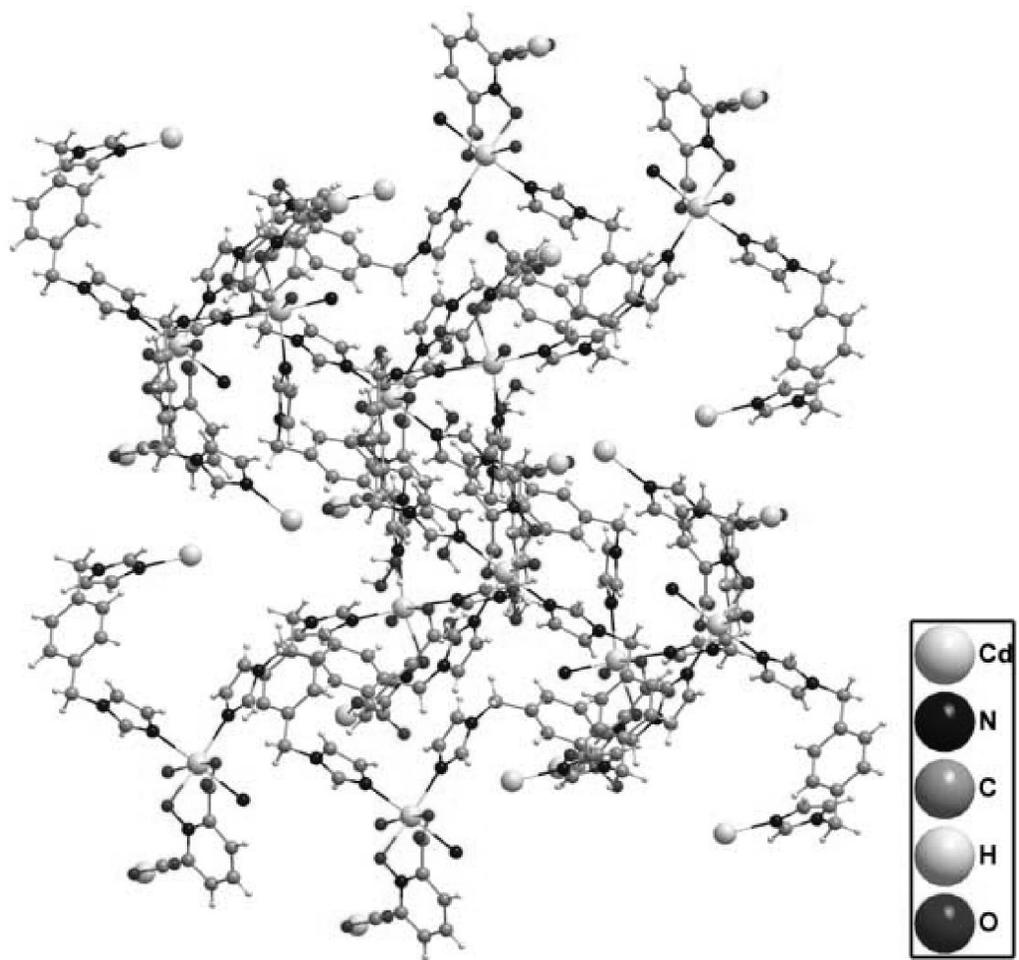


Figura 6 – Estrutura Cristalográfica da rede de coordenação $[Cd(PDCO)(bix)_{1.5}(H_2O)_{1.5}]_n$.

1.4 - SÍNTESE HIDROTHERMAL

As propriedades físicas e químicas das redes de coordenação dependem quase que exclusivamente da disposição espacial dos seus átomos, íons e moléculas na estrutura cristalina [2,10,37]. Conseqüentemente, o protocolo de rotina nas investigações desta classe de compostos é iniciado pela determinação detalhada da estrutura polimérica através da cristalografia de raios-X [74-75].

Em pesquisas desta natureza se faz necessária a utilização de metodologias de síntese que favoreçam a obtenção de cristais com tamanhos adequados para a resolução estrutural [15,23]. Essencialmente, as diversas técnicas de síntese usadas visam a preservar a integridade das espécies envolvidas [76,17], para que nas etapas subseqüentes, de nucleação e crescimento não haja comprometimento da qualidade dos cristais [77].

Em termos práticos, o método hidrotermal, ocupa lugar de destaque no que se refere à síntese de sólidos [78-79]. Esse tipo de síntese envolve o uso da água como solvente em um recipiente hermeticamente fechado (autoclave) a uma temperatura acima de 100°C, figura 7. Em conseqüência, a pressão dentro do reator é auto-gerada e por sua vez, pode ser controlada principalmente pela variação da temperatura e pelo volume de solvente dentro do recipiente (figura 7).

O uso da água como solvente é bastante investigado, devido ao processo hidrotermal estar implícito em diversos fenômenos geológicos da crosta terrestre. Yamada e colaboradores têm investigado o papel da água nos sistemas de Mg_2SiO_4 -grafite durante a formação de diamantes sintéticos sob condições severas de temperatura e pressão, (7,7 GPa, 1900 C°), neste caso foi constatado que a ausência de água não permite a formação das gemas [80].

A versatilidade da técnica hidrotermal, deriva consideravelmente da capacidade de solvatação da água em condições extremas de temperatura e pressão. Em situações dessa natureza, as diversas propriedades físicas da água são afetadas. Por exemplo, a viscosidade da água diminui com o aumento da temperatura, à 500°C com 10 bar de pressão somente 10% de sua magnitude é preservada [78]. Logo a mobilidade dos íons e moléculas dissolvidos é consideravelmente aumentada quando comparada a condições normais de temperatura e pressão, isto permite a nucleação dos centros e subsequentemente o crescimento do cristal [80].

De maneira similar, a constante dielétrica da água é afetada e significativamente reduzida em temperaturas acima do ponto crítico. As implicações desse fato estão associadas ao aumento da solubilidade dos reagentes sólidos nas condições da reação [81]. Como exemplo do que acabou de ser relatado, toma-se o caso do TiO_2 , rutilo, cujo a solubilidade é aumentada em duas ordens de magnitude em uma faixa de temperatura de 100 à 300 °C sob condições hidrotermais [82].

Em relação ao crescimento de cristais das redes híbridas de coordenação os métodos comumente relatados, além do hidrotermal, consistem basicamente na difusão lenta dos reagentes em géis, difusão em fase gasosa, na evaporação do solvente, recristalização e precipitação [83] [9], [15], [16]. Estes métodos apesar de gerarem cristais com qualidade são limitados por requerem maior tempo de síntese, não permitem maiores controles da cinética de nucleação e das topologias das redes, pois restringem ajustes às condições de sínteses [84].

De fato, a síntese hidrotermal é a mais bem difundida metodologia usada para síntese de redes de coordenação, pois permite a criação de fases cristalinas de qualidade mesmo em sistemas que não são estáveis no ponto de fusão [82], além disso o método hidrotérmico possibilita superar as barreiras energéticas de ativação, que no âmbito termodinâmico do processo é o pré-requisito necessário para iniciar a nucleação de uma fase

metastável [85]. Outro aspecto interessante associado a técnica advém das diversas vias de otimização das condições de síntese como: variação da temperatura, pressão, volume do solvente, pH, quantidade e relação molar entre os reagentes [24].

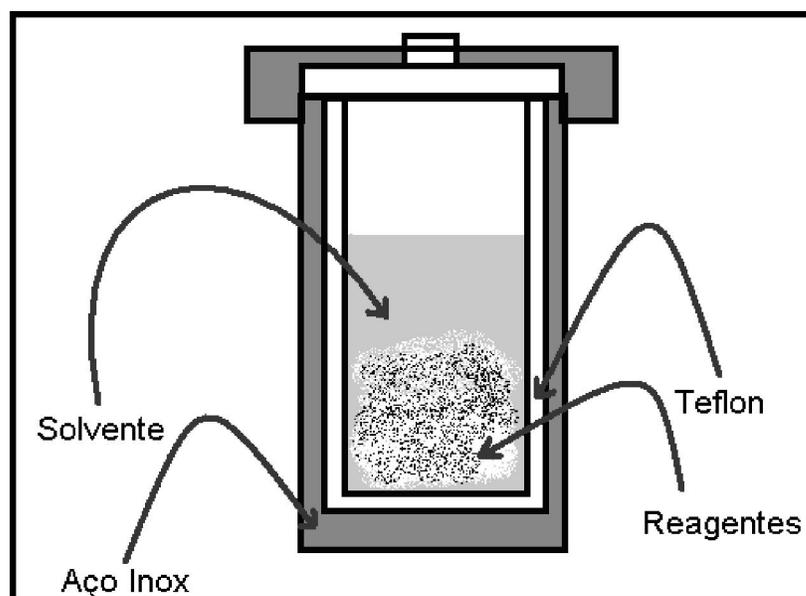


Figura 7 – Esquema representando um reator (autoclave), utilizado em sínteses hidrotermais.

2 - OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo principal a síntese e a caracterização de redes híbridas de coordenação utilizando como ponte o ligante orgânico, ácido 2,6-dipicolínico (H_2DPA , figura 8) e como centros metálicos os lantanídeos, európio, térbio e gadolínio. Uma das motivações que induziram a escolha desse ligante como também dos metais está associada a prévios relatos acerca das propriedades físicas e espectroscópicas inauferíveis aos compostos originados da reação entre espécies químicas dessa natureza [2, 3] [13], [27], [43], [54].

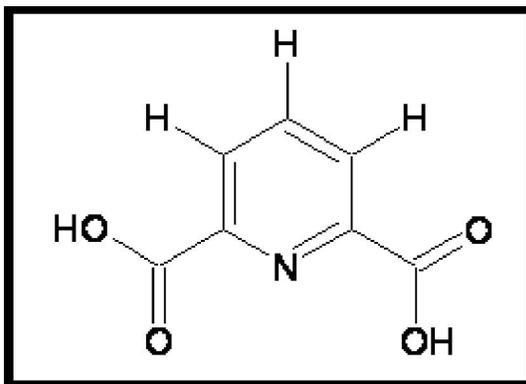


Figura 8 – Estrutura do ligante ácido 2,6 dipicolínico usado na construção das redes de coordenação.

Além disso, o aludido trabalho abrange o uso do método hidrotérmico na síntese dos complexos, pois esta metodologia permite a obtenção de cristais adequados para os estudos relacionados elucidção estrutural por

meio da técnica de difração de raios-x de monocristais [84]. Vale destacar que particularmente esse aspecto constitui uma inovação nas investigações desenvolvidas pelo grupo de pesquisa em Química Inorgânica da Universidade Federal de Sergipe.

Concomitantemente, foram abordadas as propriedades físicas e espectroscópicas das redes de coordenação, visando, principalmente, compreender a complexa relação entre as condições de síntese com os modos de coordenação metal—ligante e as respectivas conseqüências na estabilidade e nas propriedades fotofísicas dos compostos. Em suma os objetivos deste trabalho são:

- Sintetizar redes híbridas de coordenação com os íons lantanídeos, Eu^{+3} , Tb^{+3} e Gd^{+3} e o ácido 2,6 dipicolínico (H_2DPA) como precursor.
- Elucidar as estruturas cristalográficas das respectivas redes de coordenação por difração de raios-x de monocristal.
- Avaliar a influência das condições de síntese sobre o arranjo estrutural e os efeitos sobre a estabilidade dos compostos através da análise térmica.
- Estudar as propriedades fotofísicas das redes de coordenação através da espectroscopia de luminescência, medidas de tempos de vida dos estados excitados e rendimento quântico das emissões.

3- EXPERIMENTAL

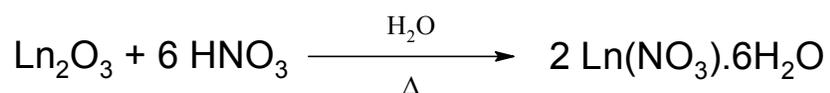
3.1 - REAGENTES E PADRÕES

Os óxidos dos lantanídeos (Eu_2O_3 , Gd_2O_3 e Tb_4O_7) 99,9% são de procedência Aldrich, foram calcinados a 900 °C por 6 horas. O ácido 2,6-dipicolínico é de procedência Aldrich e foi utilizada sem prévios procedimentos de purificação. O ácido nítrico concentrado e os padrões usados nas medidas de rendimento quântico, óxido de magnésio (MgO) e salicilato de sódio (NaSal) são todos oriundos da Merck.

3.2 - SÍNTESE DOS COMPOSTOS

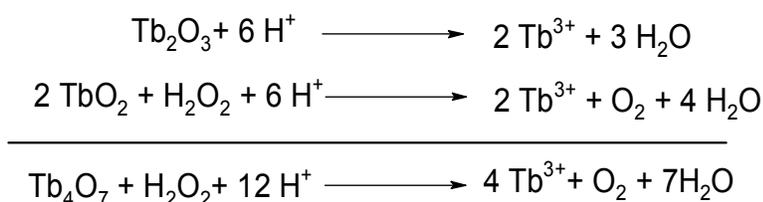
3.2.1 - NITRATOS DE LANTANÍDEOS

O nitrato de Gd^{3+} foi obtido pela reação do respectivo óxido, previamente calcinado, com ácido nítrico concentrado e 15 mL de água deionizada conforme a equação da reação mostrada abaixo. O fim da reação foi determinado com a estabilização do pH em 5, após sucessivas evaporações do solvente. Finalmente o sólido formado foi transferido para um recipiente, lacrado e mantido sob vácuo em dessecador a pressão reduzida usando cloreto de cálcio como agente secante.



A obtenção do nitrato de térbio foi conduzida de maneira similar ao método aplicado ao gadolínio, porém com a ressalva de que o óxido de térbio

usado consiste em uma mistura de Tb³⁺ e Tb⁴⁺, logo foi imprescindível a redução do térbio (IV) por adição de pequenas alíquotas de 0,5 mL de peróxido de hidrogênio. A adição de H₂O₂ foi interrompida quando a solução resultante tornou-se límpida. Da mesma maneira nitrato de térbio sólido formado foi devidamente acondicionado como descrito anteriormente. Esse procedimento pode ser visualizado através das semi-reações mostradas abaixo



3.2.2 - SÍNTESE HIDROTHERMAL DAS REDES DE COORDENAÇÃO

3.2.2.1 - SÍNTESE DA REDE DE COORDENAÇÃO [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂.4 H₂O]

A rede de coordenação [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂.4 H₂O] foi obtida através de adição de 0,0704g de Eu₂O₃ (0,2 mmol), 0.1336g do ligante H₂DPA (0,8 mmol) em 4,0 mL de água deionizada . A mistura foi adicionada em uma autoclave de inox revestida com teflon (8,0 mL), fechada hermeticamente e aquecida até uma temperatura de 180 °C e mantida isotermicamente por 72 horas. Em seguida, o reator foi resfriado a temperatura ambiente. Os cristais resultantes foram lavados com água deionizada e acetona, após a secagem em dessecador apresentaram rendimento de aproximadamente 60% (0,123g), com relação ao íon Eu³⁺.

3.2.2.2 - SÍNTESE DAS REDES DE COORDENAÇÃO [Tb(DPA)(HDPA)] e [Gd(DPA)(HDPA)]

As redes de coordenação [Tb(DPA)(HDPA)] e [Gd(DPA)(HDPA)] foram obtidas por procedimentos idênticos, logo visando minimizar redundâncias o procedimento geral esta descrito em detalhes.

Em uma autoclave de 8,0 mL foram adicionados 0,35 mmol do ligante H₂DPA , 0,70 mmol do Ln(NO₃)₃·6H₂O (Ln = Gd ou Tb) e 4,0 mL de água deionizada logo após isto o reator foi devidamente selado e submetido a uma temperatura de 145 °C por 72 horas. Ao fim desse tempo o reator foi resfriado naturalmente a temperatura ambiente. Os cristais incolores resultantes foram lavados com água deionizada e acetona e apresentaram rendimentos de aproximadamente 60% em relação ao lantanídeo após a secagem em dessecador.

3.3 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS REDES DE COORDENAÇÃO

3.3.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE MONOCRISTAL

As medidas de raios-x foram realizadas em um difratômetro Enraf-Nonius KappaCCD detector de área. Os programas usados no estudo cristalográfico das redes de coordenação foram: KappaCCD-Enraf-Nonius (1999) [86]; redução de dados: HKL Denzo e Scalepack; coleta de dados: Colecione; solução de estrutura: SHELXS-86; refinamento: SHELXL-97

Por meio das medidas de difração das redes [Eu(DPA)(HDPa)(H₂O)₂·4H₂O], [Tb(DPA)(HDPa)] e [Gd(DPA)(HDPa)] foi possível adquirir dados completos acerca dos cristais e os parâmetros para coleção de dados, com isso a cela unitária foi determinada e refinada. A estrutura foi determinada através de métodos diretos. O refinamento foi administrado até que todas as trocas de parâmetros atômicos fossem menores que os respectivos desvios-padrões.

3.3.2 - ANÁLISE ELEMENTAR

As análises elementares de C, H, e N das redes de coordenação foram realizadas em um equipamento CHNS-O Analyzer Flash (112 Series EA Thermo Finningan).

3.3.3 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO IV

Os espectros de absorção na região do infravermelho do ligante, H₂DPA, como também das redes de coordenação foram obtidos em pastilhas de KBr com resolução de 4 cm⁻¹. O equipamento utilizado consiste em um espectrofotômetro com transformada de Fourier fabricado pela Brucker, modelo IF66.

3.3.4 - MICROSCOPIA ÓPTICA

A qualidade dos cristais das redes de coordenação sintetizada foi *a priori* avaliada qualitativamente através da microscopia óptica. A importância desta técnica perante a caracterização das redes consiste em fazer uma triagem qualitativa acerca dos aspectos dos cristais antes de serem submetidos à difração de raios-x.

O equipamento usado nas microscopias ópticas foi um microscópio Leica DM LM através do método de luz incidente com auxílio do programa de análise digital de imagens Software Leica Qwin Lite V 2.5.

3.3.5 - TERMOGRAVIMETRIA E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA

As curvas TG/DTG foram obtidas na faixa de temperatura entre 25 e 1200°C, utilizando uma termobalança modelo TGA 50 da marca Shimadzu, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL.min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, utilizando cadinho de platina contendo massa de amostra em torno de 3mg. A calibração do instrumento foi verificada antes dos ensaios e empregando-se um padrão de oxalato de cálcio monohidratado, conforme norma ASTM (The American Society for Testing and Materials, 1993).

3.3.6 - ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

Para realização das medidas de emissão fixa-se o monocromador de excitação no comprimento de onda máximo de excitação do complexo a ser analisado e varia-se o monocromador de emissão, normalmente a região de varredura é a do visível. Para obtenção dos espectros de excitação é fixado o monocromador no comprimento de onda de maior emissão e em seguida monitora-se a região de excitação do composto.

Neste trabalho os espectros de emissão e excitação a temperatura ambiente e a 77 K foram realizados em um ISS PC1 Spectrofluorometer. O monocromador de excitação é equipado com uma lâmpada de Xenônio com 300 W. A emissão é coletada em um monocromador com resolução de 0,1 nm equipado com uma fotomultiplicadora. As fendas de emissão e excitação usadas na aquisição dos dados foram de 0,5 nm.

3.3.7 - MEDIDAS DOS TEMPOS DE VIDA DOS ESTADOS EXCITADOS

As medidas de tempo de decaimento dos estados excitados 5D_0 e 5D_4 das redes de coordenação com Eu^{3+} e Tb^{3+} foram realizadas através do monitoramento das transições mais intensas, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, nos respectivos compostos.

Essas medidas foram realizadas utilizando-se um laser de nitrogênio pulsado ($\lambda=337$ nm) modelo VSL 337ND com largura temporal de 10 ns e taxa de repetição em 20 Hz. A fotomultiplicadora usada para estas medidas foi a modelo 1P 285 Hamamatsu acoplada a um monocromador modelo 10 da Jobin Yvon. O sinal da fotomultiplicadora foi analisado por um box-car modelo 115 da Eg&G com resolução temporal de 50 ns.

3.3.8 - RENDIMENTO QUÂNTICO

O rendimento quântico (q_x) é definido como a razão do número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos. A medida de rendimento

quântico para a rede de coordenação [Tb(DPA)(HDPa)] foi realizada através de medidas relativas utilizando fósforos padrões como referência, cujos respectivos rendimentos foram previamente mensurados através de métodos absolutos. Esta metodologia foi desenvolvida por Brill e colaboradores nos laboratórios de pesquisas de Phillips (Phillips Research Laboratories) e apresenta desvio na ordem de 10% [91].

Neste trabalho o rendimento quântico foi obtido a temperatura ambiente e de acordo com as seguintes ressalvas:

- Todos os padrões e amostras apresentassem o mesmo alinhamento óptico durante a aquisição dos espectros;
- Que as amostras fossem excitadas no mesmo comprimento de onda;
- Todos os compostos envolvidos estivessem com a mesma granulometria. Esta última precaução minimiza as interferências causadas pelo tamanho dos grãos nas intensidades das curvas de reflectâncias difusa [92], evitando assim, a sub ou superestimativa dos valores de rendimentos quânticos atribuídos às amostras.

Os valores de rendimento quântico são determinados de acordo com a seguinte relação:

$$q_x = \left[\left(\frac{1-r_p}{1-r_x} \right) \left(\frac{\Delta\phi_x}{\Delta\phi_p} \right) \right] q_p \quad (1)$$

onde , r_p é a reflectividade do padrão, ou seja a quantidade de radiação incidente refletida, r_x é a reflectividade da amostra, $\Delta\phi_p$ e $\Delta\phi_x$

correspondem as áreas sob as curvas de emissão do padrão e da amostra respectivamente, e q_p é o rendimento quântico absoluto do padrão.

As reflectividades, r_p e r_x , são obtidas em relação a um padrão de reflectância, neste caso foi usado o MgO, cujo a reflectividade $r_{MgO} = 0,91$. O padrão de rendimento quântico usado nas medidas foi o salicilato de sódio ($q_p = 55\%$), pois apresenta rendimento quântico constante na região de comprimento de onda de 250 a 370nm [91], [92].

O procedimento de aquisição dos resultados consiste em duas etapas:

- Medidas de reflectância difusa das amostras, dos padrões de rendimento quântico e reflectividade. Fixa-se o monocromador de excitação no comprimento de onda desejado e faz-se a varredura de emissão na região espectro que compreenda excitação da amostra.
- Medidas de emissão das amostras e do padrão de rendimento quântico.

3.3.9 – TEORIA JUDD-OFELT: PREDIÇÕES E DADOS EXPERIMENTAIS RELATIVOS À REDE DE COORDENAÇÃO [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂.4H₂O]

3.3.9.1 – PARÂMETROS DE INTENSIDADE

Os parâmetros de intensidade experimental, Ω_2 , Ω_4 , R_{02} e ΔE_{max} , são calculados baseados na seguinte expressão:

$$I = \hbar\omega AN \quad (2)$$

onde A corresponde ao coeficiente de emissão espontânea, N é a população do nível emissor e $\hbar\omega$ equivale à energia da transição.

Com as informações oriundas do espectro de emissão da rede de coordenação [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂.4H₂O] os valores dos parâmetros de intensidades são calculados. Do espectro de emissão é obtido as posições energéticas das transições, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, em termos de energia média ($\sigma_{\text{média}}$) e os valores das respectivas áreas sob curva referente a cada transição.

O valores dos parâmetros Ω_2 e Ω_4 são em função das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ respectivamente e, por sua vez, são presumidos usando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ como referência [53], [92]. Esta consideração é feita devido a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ser controlada pelo mecanismo de dipolo magnético e em decorrência não sofre influência do campo ligante. As equações usadas nos cálculos são mostradas a seguir:

➤ Cálculos de A_{01}

$$A_{01} = 0.31 \times 10^{-11} \times \eta^3 \times (\sigma_1)^3 \quad (3)$$

Onde:

A_{01} → probabilidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$;

η → índice de refração do composto (1,5);

σ → energia media da transição;

$0,31. 10^{-11}$ → Constante característica ao íon Eu^{3+} ;

➤ Cálculos de A_{02}

$$\frac{A_{02} \times \sigma_2}{A_{01} \times \sigma_1} = \frac{S_{02}}{S_{01}} \quad (4)$$

Onde:

$\sigma_1 \rightarrow$ energia da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$;

$\sigma_2 \rightarrow$ energia da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$;

$S_{01} \rightarrow$ área sob a curva da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$;

$S_{02} \rightarrow$ área sob a curva da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$;

➤ Cálculos de Ω_2

$$A_{02} = 2,33 \cdot 10^8 \times (\sigma_2)^3 \times \frac{\eta(\eta^2 + 2)^2}{9} \times \Omega_2 \quad (5)$$

Onde:

$\Omega_2 \rightarrow$ parâmetro de intensidade;

$A_{02} \rightarrow$ Probabilidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$;

$\sigma_2 \rightarrow$ energia da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$;

$\eta \rightarrow$ índice de refração do composto (1,5);

$2,33 \cdot 10^8 \rightarrow \left\langle {}^5D_0 \left\| U^{(2)} \right\| {}^7F_2 \right\rangle^2$, da tabela de Carnall [92-93];

➤ Cálculos de A_{04}

$$\frac{A_{04} \times \sigma_4}{A_{01} \times \sigma_1} = \frac{S_{04}}{S_{01}} \quad (6)$$

Onde:

$\sigma_1 \rightarrow$ energia da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$;

$\sigma_4 \rightarrow$ energia da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$;

$S_{01} \rightarrow$ área sob a curva da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$;

$S_{04} \rightarrow$ área sob a curva da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$;

➤ Cálculos de Ω_4

$$A_{04} = 2,4 \cdot 10^8 \times (\sigma_4)^3 \times \frac{\eta(\eta^2 + 2)^2}{9} \times \Omega_4 \quad (7)$$

Onde:

$\Omega_4 \rightarrow$ parâmetro de intensidade;

$A_{04} \rightarrow$ Probabilidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$;

$\sigma_4 \rightarrow$ energia da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$;

$\eta \rightarrow$ índice de refração do composto (1,5);

$$2,4 \cdot 10^8 \rightarrow \left\langle {}^5D_0 \left\| U^{(2)} \right\| {}^7F_4 \right\rangle^2, \text{ da tabela de Carnall [92-93];}$$

O valor de ΔE_{max} é designado ao desdobramento máximo da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ observada no espectro de emissão. Já o valor de R_{02} é estimado através da razão entre as intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, de acordo com a equação:

$$R_{02} = \frac{S_{00}}{S_{02}} \quad (8)$$

Onde:

$S_{00} \rightarrow$ área sob a curva da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$;

$S_{02} \rightarrow$ área sob a curva da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$;

3.3.9.2 – RAZÃO DE RAMIFICAÇÃO

Com a ajuda a teoria de Judd-Ofelt é possível calcular a relativa contribuição de algumas transições para a formação do espectro de emissão expressados através da razão de ramificação, β [94]. Para o cálculo teórico de cada contribuição foi usado a equação abaixo:

$$\beta_{0j} = \frac{A_{0j}}{A_{Rad}} \quad (9)$$

Onde:

$A_{0j} \rightarrow$ Probabilidade das transições;

$A_{Rad} \rightarrow$ Somatório das probabilidades calculadas pelas Equações 3, 4 e 6.

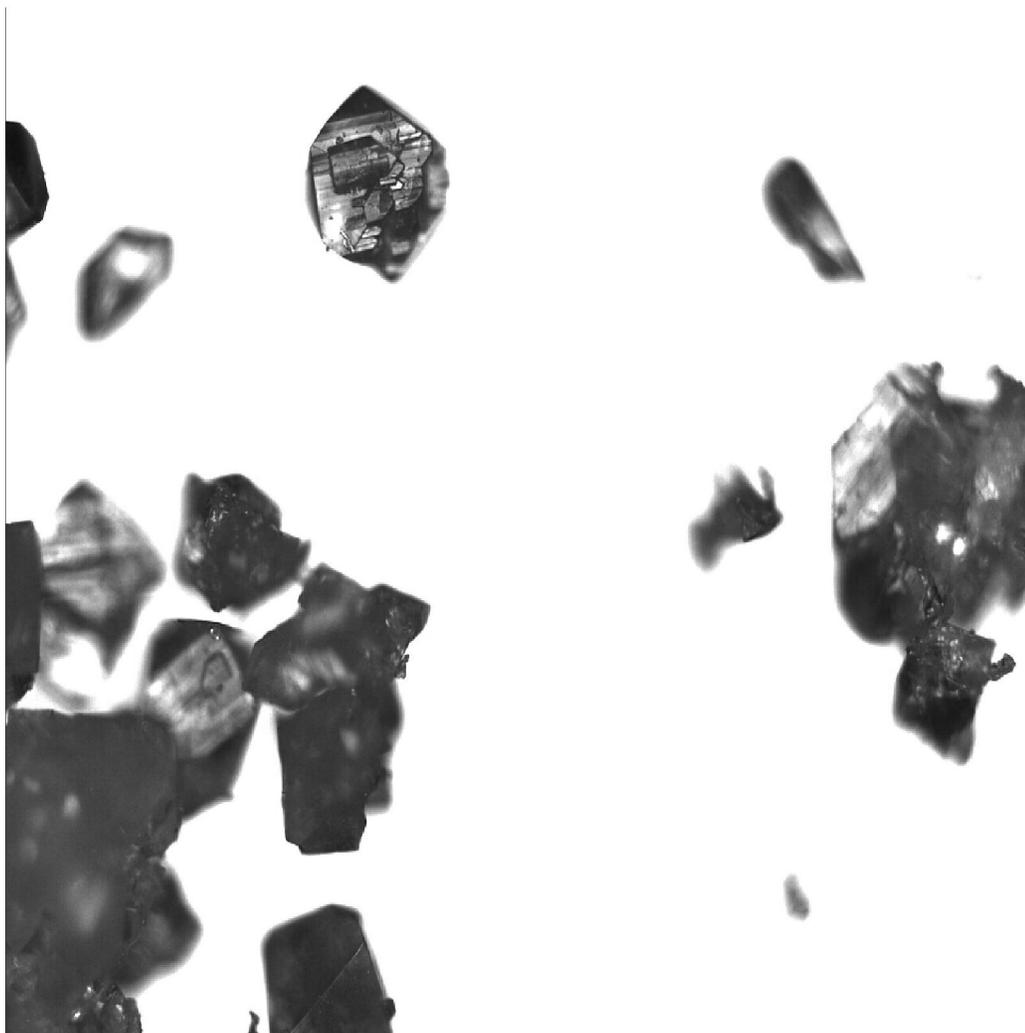
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - MICROSCOPIA ÓPTICA

Na fase inicial dos estudos de redes de coordenação é necessário avaliar a aparência dos sólidos produzidos. A microscopia óptica permite avaliar aspectos morfológicos dos sólidos e com isto identificar se o método, ou as condições de síntese dos cristais encontram-se adequados para dar prosseguimento às investigações mais complexas acerca das estruturas dos compostos.

As respectivas reações do Eu_2O_3 e o $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}^{3+}$ e Gd^{3+}) com o H_2DPA produziram sólidos brancos em considerável rendimento, indicando que os produtos são estáveis a severas condições de temperatura e pressão. As análises de microscopia mostraram que os sólidos são, na realidade, aglomerados de monocristais (grãos) que após a fragmentação foram devidamente fotografados.

As fotos dos cristais das redes de coordenação estudadas neste trabalho são mostradas nas figuras 9, 10, 11. É possível constatar pelas micrografias que os cristais são incolores. De imediato, esta uniformidade de coloração é um indicativo da pureza do material analisado. Outro fator importante consiste nas formas geométricas bem definidas indicando que as peculiaridades adotadas nas sínteses hidrotermais proporcionaram condições ideais para as nucleações e crescimento dos cristais com qualidade necessária para a difração de raios-x de monocristais.



**Figura 9 – Micrografias dos cristais da rede de coordenação
[Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂.4H₂O] ampliados 10 vezes.**

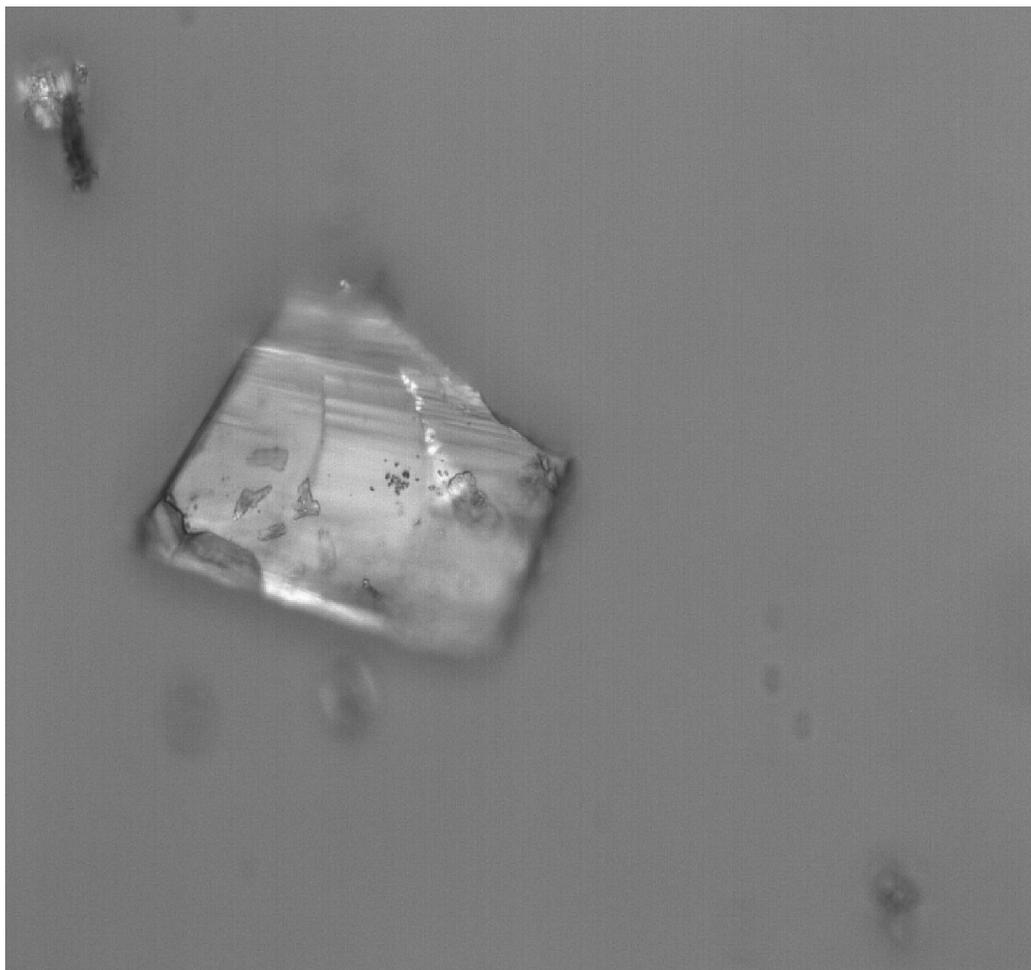


Figura 10 – Micrografia da rede de coordenação [Tb(DPA)(HDPA)] ampliada 20 vezes.

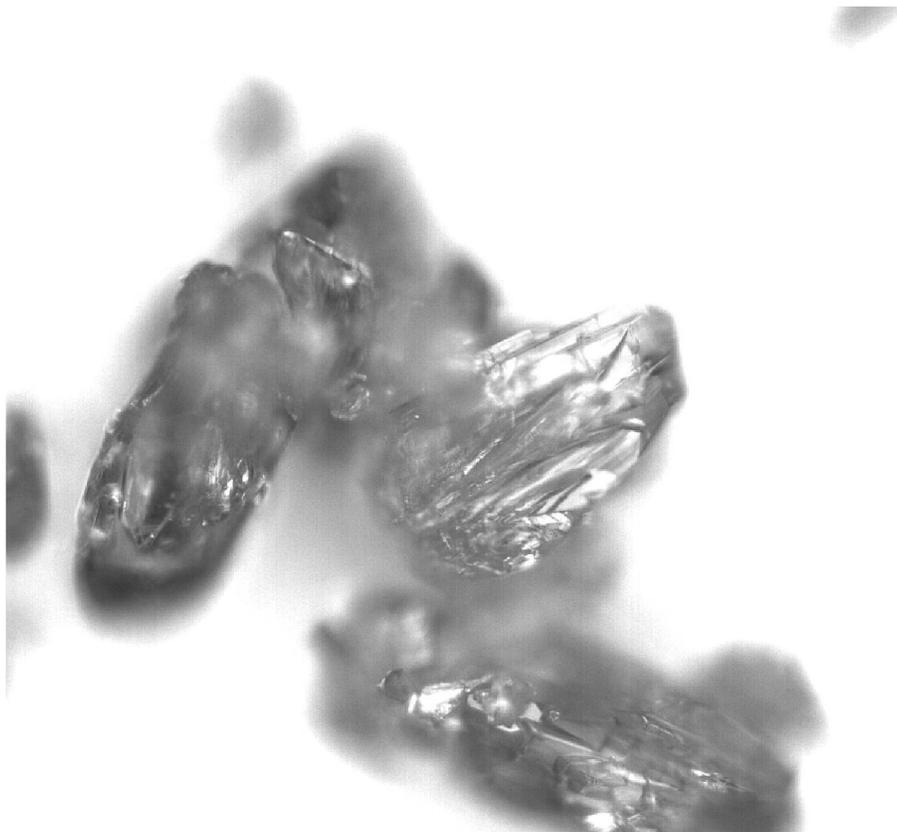


Figura 11 – Micrografias dos cristais da rede de coordenação [Gd(DPA)(HDPa)] ampliada 20 vezes.

4.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE MONOCRISTAIS

4.2.1- ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA DO COMPLEXO

[Eu(DPA)(HDPa)(H₂O)₂.4H₂O]

A estrutura da rede de coordenação [Eu(DPA)(HDPa)(H₂O)₂.4H₂O] foi elucidada e a unidade assimétrica está mostrada na figura 12. Todos os dados cristalográficos, intensidade das medidas, solução da estrutura e refinamentos estão resumidos na tabela 1.

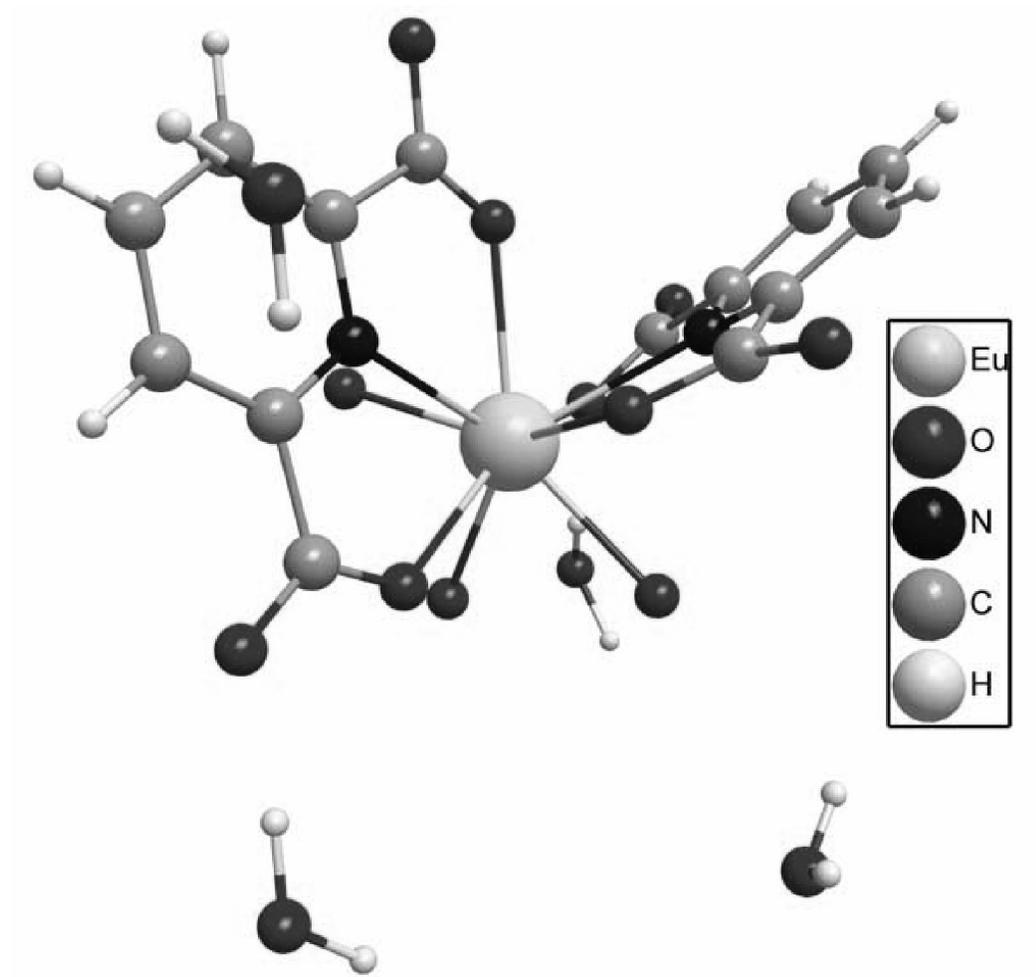


Figura 12 – Unidade assimétrica da rede de coordenação $[Eu(DPA)(HDP A)(H_2O)_2 \cdot 4H_2O]$.

Tabela 1: Dados cristalográficos e do refinamento estrutural da rede de coordenação [Eu(DPA)(HDP A)(H₂O)₂.4H₂O].

Fórmula empírica	C ₁₄ H ₁₉ Eu N ₂ O ₁₄
Peso molecular	591.26
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda dos raios-x	0.71073 Å
Sistema cristalino e grupo espacial	monoclínico, P2 ₁ /a
Dimensões da célula unitária	a = 12.8310(2) Å, α = 90° b = 11.2170(4) Å, β = 102.474(2) ° c = 13.9930(4) Å, γ = 90°
Z (número de moléculas por célula)	4
Volume	1966.41(9) Å ³
Densidade calculada	1.994 Mg/m ³
Coefficiente de absorção	3.268 mm ⁻¹
F(000)	1164
Dimensão do cristal	0.158 x 0.213 x 0.106 mm
Intervalo de θ para a coleta de dados	2.67 to 27.49°
Limites dos índices de Miller	-16 ≤ h ≤ 16, -14 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 18
Reflexões coletadas / únicas	14940 / 4467 [R(int) = 0.0432]
Completância para θ = 27.49	98.8 %
Correção da absorção	Gaussian
Max. e min. Transmissão	0.717 and 0.491
Método de refinamento	Matrix least-squares completa em F ²
Dados / restrições / parâmetros	4467 / 0 / 282
Concordância sobre F ²	1.077
Índices R para os dados [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0272, wR ₂ = 0.0699
Índices R para todos os dados	R ₁ = 0.0293, wR ₂ = 0.0715
Alturas de picos residuais	1.298 e -1.827 e Å ⁻³

Nessa rede de coordenação o íon Eu³⁺ encontra-se coordenado a três moléculas de DPA sendo que duas são tridentadas e a terceira funciona como ponte propagando a cadeia polimérica ao longo do eixo cristalográfico,

conforme apresentado na figura 13. O polímero não apresenta carga, logo para manter a eletroneutralidade um dos ligantes permanece sob a forma protonada, HDPA¹⁻. Esta evidência foi confirmada através da localização do hidrogênio H(2) ligado ao átomo de oxigênio O(2) pela síntese de Fourier.

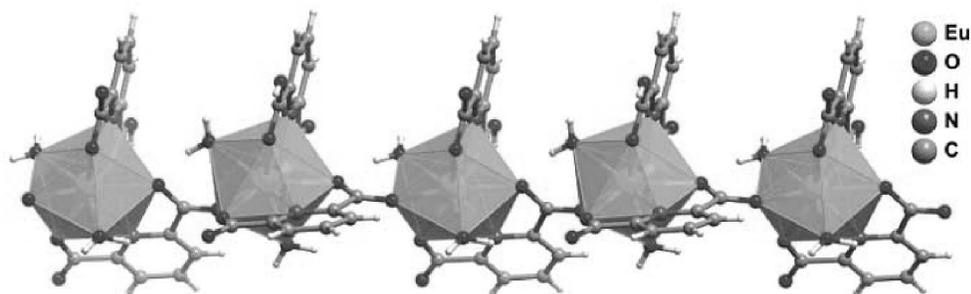


Figura 13 - Propagação da rede de coordenação $[Eu(DPA)(HDPA)(H_2O)_2.4H_2O]$ ao longo do eixo cristalográfico *a*.

Na referida estrutura dois dos ligantes estão coordenados ao centro metálico através dos átomos de oxigênios, O(1), O(3), O(6), e O(7), pertinente a ambos os grupos carboxilatos, por meio dos dois átomos de nitrogênio, N(1) e N(2) presentes no anel heterocíclico, através de um átomo de oxigênio O(5), pertencente a outra molécula do ligante que funciona como ponte entre os centros metálicos e por fim a esfera de coordenação é completada com duas moléculas de água, O(1W) e O(2W).

A SBU formada por estes átomos origina o poliedro classificado como um prisma trigonal triencapuzado distorcido, figura 14, atribuindo uma simetria pontual C_{2v} ao sítio de coordenação. É importante ressaltar que devido às distorções a simetria do ambiente químico ao redor do lantanídeo desvia consideravelmente do grupo espacial D_3 , contrariando a tendência já reportada para sistemas similares [95].

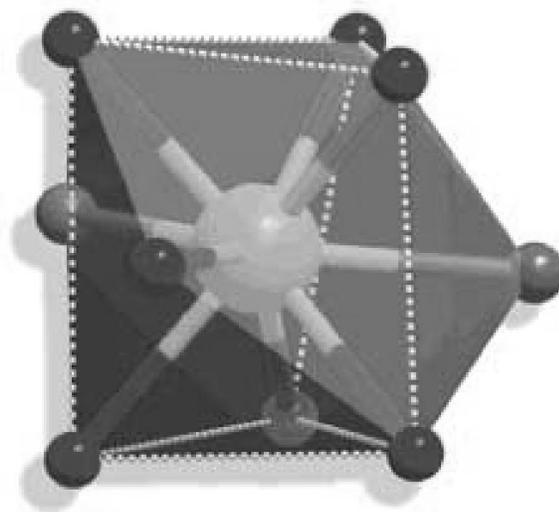


Figura 14 – Ambiente químico do íon Eu^{3+} na rede de coordenação $[\text{Eu}(\text{DPA})(\text{HDPA})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ representado pelo poliedro denotado como um prisma trigonal triencapuzado levemente distorcido.

Com a elucidação da estrutura da rede de coordenação pôde ser observado que não há interação direta entre os centros metálicos, pois a média da respectiva distância $\text{Eu} \cdots \text{Eu}$ corresponde a 6,497 Å. Os comprimentos das ligações $\text{Eu}-\text{O}$ e $\text{Eu}-\text{N}$ estão dentro das faixas de 2.40-2.508 Å e 2.564-2.565 Å, respectivamente. Vale salientar que as distâncias entre os átomos e os ângulos das ligações apresentam valores similares aos já previamente divulgados para compostos com lantanídeos com o mesmo ligante [95, 96]. Todos os comprimentos de ligação da unidade assimétrica e os ângulos envolvidos, como também as posições atômicas em coordenadas cartesianas e os parâmetros de vibrações térmicas isotrópicas são resumidos nas tabelas 2 e 3 respectivamente.

Tabela 2: Distâncias interatômicas (Å) e ângulos (°) referentes à primeira esfera de coordenação da rede $[\text{Eu}(\text{DPA})(\text{HDPA})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$.

$\text{Eu}-\text{O} (2\text{W})$	2,393 (2)
$\text{Eu}-\text{O} (1\text{W})$	2,429 (2)
$\text{Eu}-\text{O} (3)$	2,435 (2)
$\text{Eu}-\text{O} (5)$	2,441 (2)
$\text{Eu}-\text{O} (7) \#1$	2,460 (2)

Eu-O (1)	2,508 (2)
Eu-O (6) #1	2,508 (2)
Eu-N (2) #1	2,564 (2)
Eu-N (1)	2,564 (3)
O (1) -C (1)	1,227 (4)
O (2) -C (1)	1,287 (4)
O (2) -H (2)	0,8200
O (3) -C (7)	1,254 (4)
O (4) -C (7)	1,246 (4)
O (5) -C (8)	1,243 (4)
O (6) -C (8)	1,266 (4)
O (6) -Eu#2	2,508 (2)
O (7) -C (14)	1,266 (4)
O (7) -Eu#2	2,460 (2)
O (8) -C (14)	1,241 (4)
N (1) -C (2)	1,332 (4)
N (1) -C (6)	1,332 (4)
N (2) -C (9)	1,337 (4)
N (2) -C (13)	1,336 (4)
N (2) -Eu#2	2,564 (2)
C (1) -C (2)	1,497 (5)
C (2) -C (3)	1,386 (5)
C (3) -C (4)	1,373 (6)
C (3) -H (3)	0,9300
C (4) -C (5)	1,379 (6)
C (4) -H (4)	0,9300
C (5) -C (6)	1,384 (5)
C (5) -H (5)	0,9300
C (6) -C (7)	1,516 (4)
C (8) -C (9)	1,511 (4)
C (9) -C (10)	1,386 (4)
C (10) -C (11)	1,377 (4)
C (10) -H (10)	0,9300
C (11) -C (12)	1,388 (4)
C (11) -H (11)	0,9300
C (12) -C (13)	1,386 (4)
C (12) -H (12)	0,9300
C (13) -C (14)	1,514 (4)
O (1W) -H (11W)	0,8702
O (1W) -H (12W)	0,8698
O (2W) -H (21W)	0,9850
O (2W) -H (22W)	0,8661
O (3W) -H (31W)	0,9843
O (3W) -H (32W)	0,9836
O (4W) -H (41W)	0,9802
O (4W) -H (42W)	1,3376
O (5W) -H (51W)	0,7880
O (5W) -H (52W)	0,8576
O (6W) -H (61W)	1,0768
O (6W) -H (62W)	0,8923
O (2W) -Eu-O (1W)	141,19 (8)

O (2W) -Eu-O (3)	80, 04 (8)
O (1W) -Eu-O (3)	97, 15 (9)
O (2W) -Eu-O (5)	71, 50 (8)
O (1W) -Eu-O (5)	70, 51 (8)
O (3) -Eu-O (5)	74, 50 (8)
O (2W) -Eu-O (7) #1	85, 80 (9)
O (1W) -Eu-O (7) #1	78, 36 (9)
O (3) -Eu-O (7) #1	150, 98 (7)
O (5) -Eu-O (7) #1	77, 02 (8)
O (2W) -Eu-O (1)	140, 54 (8)
O (1W) -Eu-O (1)	71, 51 (8)
O (3) -Eu-O (1)	125, 38 (8)
O (5) -Eu-O (1)	139, 01 (8)
O (7) #1 -Eu-O (1)	80, 81 (8)
O (2W) -Eu-O (6) #1	73, 38 (8)
O (1W) -Eu-O (6) #1	143, 78 (8)
O (3) -Eu-O (6) #1	75, 26 (7)
O (5) -Eu-O (6) #1	136, 74 (7)
O (7) #1 -Eu-O (6) #1	124, 54 (7)
O (1) -Eu-O (6) #1	84, 11 (8)
O (2W) -Eu-N (2) #1	75, 51 (8)
O (1W) -Eu-N (2) #1	125, 06 (9)
O (3) -Eu-N (2) #1	135, 29 (8)
O (5) -Eu-N (2) #1	129, 28 (8)
O (7) #1 -Eu-N (2) #1	63, 01 (7)
O (1) -Eu-N (2) #1	65, 30 (7)
O (6) #1 -Eu-N (2) #1	62, 17 (7)
O (2W) -Eu-N (1)	134, 26 (9)
O (1W) -Eu-N (1)	73, 32 (8)
O (3) -Eu-N (1)	63, 19 (7)
O (5) -Eu-N (1)	118, 93 (8)
O (7) #1 -Eu-N (1)	138, 91 (8)
O (1) -Eu-N (1)	62, 39 (7)
O (6) #1 -Eu-N (1)	71, 72 (8)
N (2) #1 -Eu-N (1)	111, 73 (8)
C (1) -O (1) -Eu	123, 6 (2)
C (7) -O (3) -Eu	126, 3 (2)
C (8) -O (5) -Eu	144, 1 (2)
C (8) -O (6) -Eu#2	125, 54 (18)
C (14) -O (7) -Eu#2	123, 98 (18)
C (2) -N (1) -C (6)	119, 0 (3)
C (2) -N (1) -Eu	121, 2 (2)
C (6) -N (1) -Eu	119, 60 (19)
C (9) -N (2) -C (13)	119, 2 (2)
C (9) -N (2) -Eu#2	121, 21 (18)
C (13) -N (2) -Eu#2	118, 05 (18)
O (1) -C (1) -O (2)	124, 6 (3)
O (1) -C (1) -C (2)	119, 7 (3)
O (2) -C (1) -C (2)	115, 7 (3)
N (1) -C (2) -C (3)	122, 6 (3)
N (1) -C (2) -C (1)	112, 8 (3)
C (3) -C (2) -C (1)	124, 6 (3)

C (4) -C (3) -C (2)	117,8 (3)
C (3) -C (4) -C (5)	120,3 (4)
C (4) -C (5) -C (6)	118,1 (4)
N (1) -C (6) -C (5)	122,2 (3)
N (1) -C (6) -C (7)	114,3 (3)
C (5) -C (6) -C (7)	123,6 (3)
O (4) -C (7) -O (3)	126,1 (3)
O (4) -C (7) -C (6)	117,5 (3)
O (3) -C (7) -C (6)	116,3 (3)
O (5) -C (8) -O (6)	126,9 (3)
O (5) -C (8) -C (9)	117,6 (3)
O (6) -C (8) -C (9)	115,5 (2)
N (2) -C (9) -C (10)	122,4 (3)
N (2) -C (9) -C (8)	114,2 (2)
C (10) -C (9) -C (8)	123,4 (3)
C (11) -C (10) -C (9)	118,2 (3)
C (10) -C (11) -C (12)	119,8 (3)
C (13) -C (12) -C (11)	118,4 (3)
N (2) -C (13) -C (12)	122,0 (3)
N (2) -C (13) -C (14)	114,9 (3)
C (12) -C (13) -C (14)	123,1 (3)
O (8) -C (14) -O (7)	126,3 (3)
O (8) -C (14) -C (13)	118,0 (3)
O (7) -C (14) -C (13)	115,7 (3)

Operações de simetria para gerar átomos equivalentes:

#1 $x+1/2, -y+1/2, z$;

#2 $x-1/2, -y+1/2, z$.

Tabela 3: Coordenadas atômicas ($\text{Å}^2 \times 10^3$) e os parâmetros de vibração térmica isotrópicos da rede de coordenação $[\text{Eu}(\text{DPA})(\text{HDPA})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$.

	x	y	z	U (eq)
Eu	3509 (1)	2042 (1)	7300 (1)	17 (1)
O (1)	3628 (2)	78 (2)	6473 (2)	30 (1)
O (2)	3739 (2)	-1017 (2)	5172 (2)	42 (1)
O (3)	3674 (2)	3992 (2)	6581 (2)	27 (1)
O (4)	3760 (2)	5199 (2)	5336 (2)	38 (1)
O (5)	2166 (2)	3292 (2)	7803 (2)	26 (1)
O (6)	447 (2)	2785 (2)	7257 (2)	24 (1)
O (7)	-2201 (2)	4262 (2)	8422 (2)	29 (1)
O (8)	-2175 (2)	6023 (2)	9177 (2)	38 (1)
N (1)	3667 (2)	2078 (2)	5504 (2)	22 (1)
N (2)	-191 (2)	4453 (2)	8309 (2)	19 (1)
C (1)	3672 (3)	-20 (3)	5609 (2)	28 (1)
C (2)	3659 (3)	1074 (3)	4994 (2)	29 (1)
C (3)	3633 (4)	1068 (4)	3999 (3)	45 (1)
C (4)	3636 (5)	2148 (4)	3538 (3)	54 (1)
C (5)	3681 (4)	3195 (4)	4063 (3)	44 (1)

C (6)	3687 (3)	3120 (3)	5051 (2)	27 (1)
C (7)	3709 (2)	4198 (3)	5708 (2)	25 (1)
C (8)	1190 (2)	3431 (3)	7732 (2)	19 (1)
C (9)	835 (2)	4487 (2)	8253 (2)	20 (1)
C (10)	1499 (2)	5434 (3)	8612 (2)	24 (1)
C (11)	1065 (3)	6390 (3)	9005 (2)	29 (1)
C (12)	1 (3)	6363 (3)	9069 (2)	27 (1)
C (13)	-599 (2)	5364 (3)	8723 (2)	21 (1)
C (14)	-1757 (2)	5218 (3)	8780 (2)	24 (1)
O (1W)	1756 (2)	1551 (2)	6325 (2)	36 (1)
O (2W)	4345 (2)	3125 (2)	8735 (2)	32 (1)
O (3W)	3863 (4)	-2757 (3)	6287 (3)	66 (1)
O (4W)	4095 (4)	5940 (3)	8021 (3)	76 (1)
O (5W)	970 (2)	-578 (2)	9710 (2)	41 (1)
O (6W)	6482 (2)	3063 (2)	9587 (2)	33 (1)

É importante salientar que as moléculas de água que ocupam os interstícios entre as cadeias lineares da rede de coordenação desempenham papel fundamental na formação de uma arquitetura molecular distinta, pois contribuem significativamente na estabilização da estrutura supramolecular. O aparente arranjo aleatório das moléculas hóspedes consiste em um raro e interessante fenômeno [97], visto que as moléculas de água estão organizadas estrategicamente junto com as águas coordenadas ao metal, formando dímeros e hexâmeros. Estes importantes aspectos propiciam interconexões entre as diferentes cadeias lineares, via ligações de hidrogênio entre os átomos, O(2W), O(3W), O(4W), O(5W) e O(6W), figuras 15 e 16. Os parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio e dos “clusters” de águas são mostrados na tabela 4.

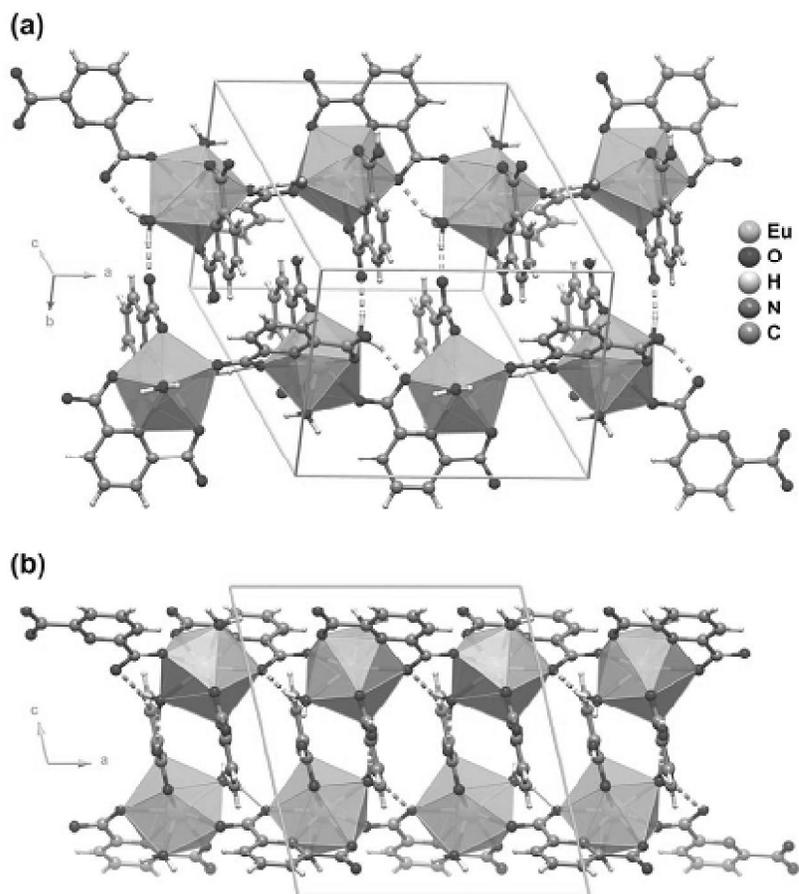


Figura 15 – Papel das ligações de hidrogênio (em verde) entre as moléculas de água hóspedes e as cadeias poliméricas lineares. (A) Perspectiva ao longo do eixo cristalográfico a; (B) ao longo do eixo b.

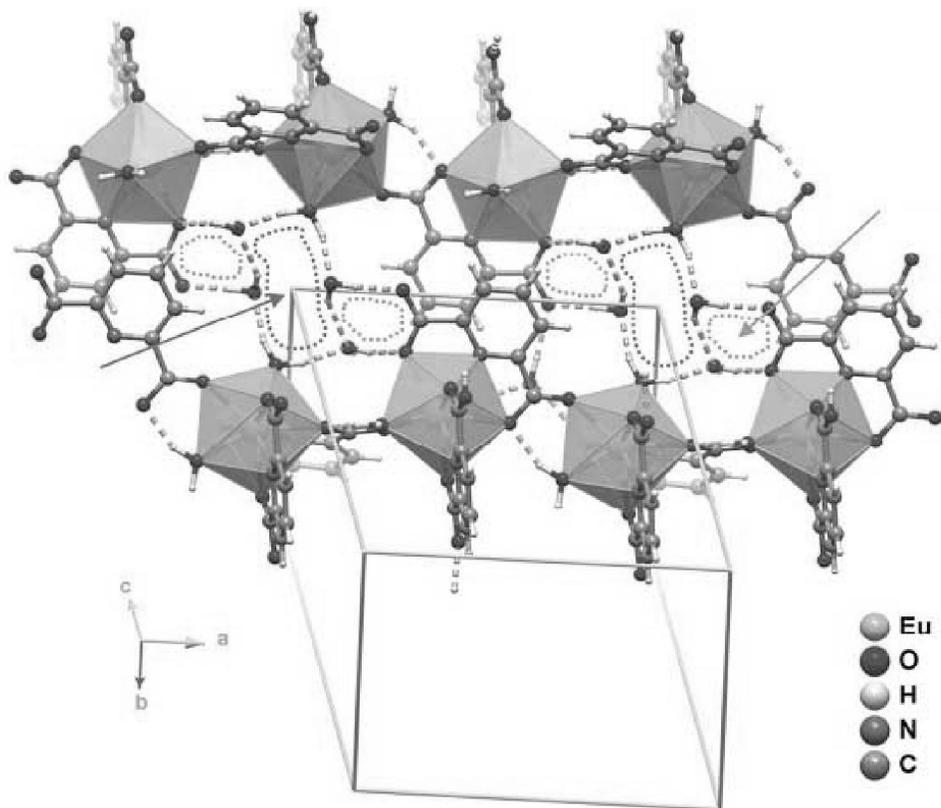


Figura 16 - Aspecto das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água hóspedes e as cadeias poliméricas que constituem os dímeros e hexâmeros.

Tabela 4: Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio (Å, °) e suas interações com as cadeias poliméricas.

D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)
O(2W)—H(21W)...O(6W)	0,9850	1.878	2.720
O(2W)—H(22W)...O(5W)#2	0,8661	1.809	2.745
O(5W)#3—H(51W)...O(8)#4	0,7880	1.859	3.014
O(5W)#3—H(52W)...O(6W)	0,8576	2.088	2.910
O(6W)—H(61W)...O(8)#5	1,0768	1.817	2.890
O(6W)—H(62W)...O(7)#4	0,8923	2.028	2.918
O(3W)#5—H(31W)	0,9843	-	-
O(3W)#5—H(32W)...O(4)	0,9836	1.663	2.640
O(4W)—H(41W)...O(3)	0,9802	2.979	2.942
O(4W)—H(42W)...O(5W)#2	1,3376	1.859	3.014
O(2)#5—H(2)...O(3W)#5	0,820	1.665	2.482
Eu—O(2W)...O(6W)	125,19		
O(6W)...O(2W)...O(5W)#3	88,44		
O(5W)#3...O(6W)...O(2W)	77,53		
O(2W)#7...O(5W)#3...O(4W)...O(3W)	105,85		
O(2W)...O(6W)...O(5W)#3...O(4W)	-28,83		
Eu—O(2W)..O(5W)#3	145.69		
O(2W)#7...O(5W)#3...O6W	129.81		

Operações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:

#2 -x+1/2, y+1/2, -z+2, #3 x+1/2,-y+1/2,z, #4 x+1,y,z, #5 -x+1/2, y-1/2, -z+2, #6 x,y+1,z, #7 -x+1, -y+1, -z+2.

As moléculas de água representadas pelos átomos O(5W) e O(6W) são tetracoordenadas, pois comportam-se como doadoras e receptoras de hidrogênio, enquanto as moléculas representadas por O(2W), O(3W) e O(4W) apresentam tricoordenação. A ressalva neste caso é a molécula O(2W) que por estar coordenada diretamente íon Eu^{3+} contribui para formação das ligações de hidrogênio apenas como doador.

O “*cluster*” hexâmero mostra conformação análoga à cadeira do cicloexano e a do gelo hexagonal (I_h) [98]. A média das distâncias O---O no hexâmero é 2,792 Å, sendo esta menor que as observadas na água líquida, 2,854 Å, no vapor, 2,980 Å [99] e no composto $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{OH}_2)](\text{ina})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2,83 Å [100]. No entanto, este valor médio de comprimento é levemente maior que o apresentado no gelo hexagonal (I_h), 2,759 Å, nas redes de coordenação com Ce^{3+} e Pr^{3+} (2,783 e 2,771 Å respectivamente) [101]. Já o *cluster* dinuclear mostra a distância $\text{O}_3\text{---O}_4$ equivalente a 2,793 Å, sendo este valor menor em comparação com os dímeros incorporados em canais de sólidos previamente reportados, 2,879 Å [102], 2,84 Å [103], 2,83 Å [101].

Os ângulos no anel do hexâmero mostram considerável variação de modo que a média corresponda a 98,60°. Este valor é bastante próximo ao 98,36° observado na rede $[\text{Pr}(\text{pdc})(\text{Hpdc})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ [101], mas desvia significativamente do valor de 109,5° atribuída a geometria tetraédrica encontrada no gelo hexagonal (I_h) [98]. Em termos práticos, todos esses aspectos mencionados são regidos por processos de auto-organização e demonstram a sensibilidade conformacional dos *clusters* a mínimas variações na compactação das cadeias polimérica.

4.2.2 - ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA DAS REDES [Tb(DPA)(HDPA)] E [Gd(DPA)(HDPA)]

A síntese hidrotermal proporcionou a formação de cristais das redes de coordenação $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$ e $[\text{Gd}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$ adequados para investigações cristalográficas. É importante enfatizar que os resultados dos refinamentos das estruturas revelaram que as duas redes são isomorfas, logo, afim de evitar redundâncias nesta seção, será descrito em detalhes meramente a estrutura polimérica do composto $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$. Todos os dados

cristalográficos, figuras e tabelas referentes à rede de coordenação [Gd(DPA)(HDPa)] estão disponíveis nos anexos deste trabalho.

A unidade assimétrica da rede e todos os dados cristalográficos, medidas de intensidade, refinamentos e solução da estrutura são mostradas na figura 17 e na tabela 2 respectivamente.

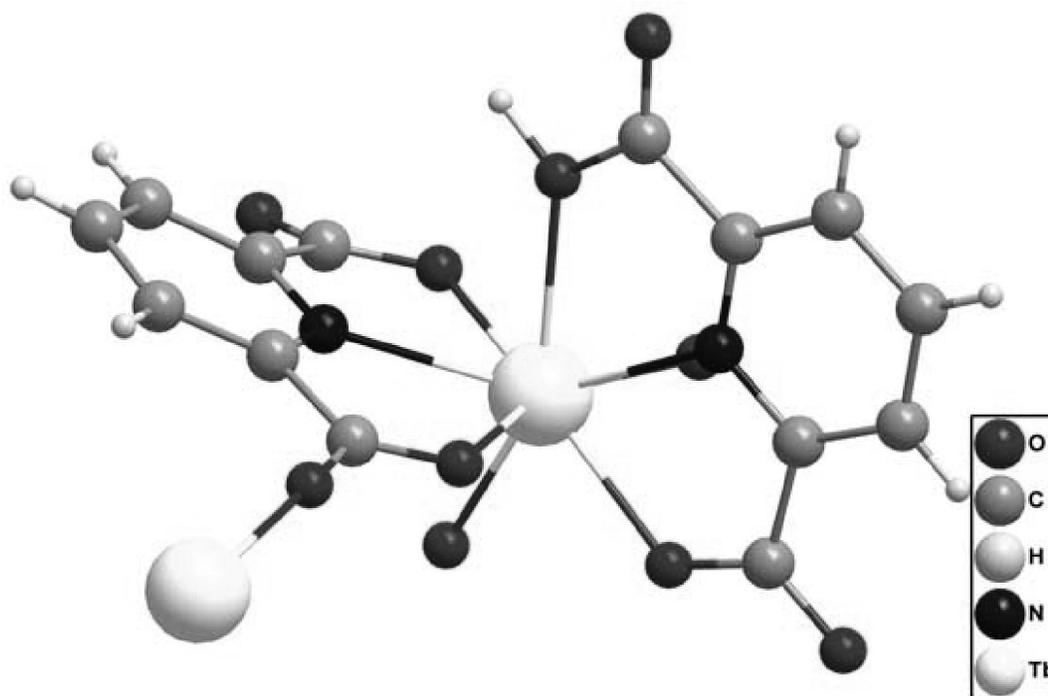


Figura 17 - Unidade assimétrica da rede de coordenação [Tb(DPA)(HDPa)].

Tabela 5: Dados cristalográficos e do refinamento estrutural da rede de coordenação [Tb(DPA)(HDP A)].

Fórmula empírica	C ₁₄ H ₇ N ₂ O ₈ Tb
Peso molecular	490,13
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda dos raios-x	0,71073Å
Sistema cristalino e grupo espacial	monoclínico, P2 ₁ /c
Dimensões da célula unitária	a = 12.2466(4) Å α = 90°
	b = 8.3800(3) Å β = 102.366(2)°
	c = 13.4939(3) Å γ = 90°
Z (número de moléculas por célula)	4
Volume	1352,70(7) Å ³
Densidade calculada	2,402 Mg/m ³
Coefficiente de absorção	5,282 mm ⁻¹
F(000)	932
Dimensão do cristal	0,373 x 0,281 x 0,234 mm
Intervalo de θ para a coleta de dados	2,88 a 24,99°
Limites dos índices de Miller	-14 ≤ h ≤ 12, -9 ≤ k ≤ 9, -15 ≤ l ≤ 15
Reflexões coletadas / únicas	5241 / 2017 [R(int) = 0.0363]
Completância para θ = 24,99	84.9 %
Correção da absorção	Gaussian
Max. e min. Transmissão	0.199 and 0.321
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F ²
Dados / restrições / parâmetros	2017 / 0 / 226
Concordância sobre F ²	1.105
Índices R para os dados [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0255, wR ₂ = 0.0655

Nesta rede de coordenação fica evidente que o íon Tb³⁺ está coordenado com quatro moléculas do ligante DPA e apresenta número de coordenação 8. A natureza polimérica deste composto compete as múltiplas ligações realizadas pelos ligantes através dos grupos carboxilatos. Desta forma, duas moléculas do DPA comportam-se como espécies tridentadas, através dos átomos de nitrogênio pertencentes ao anel piridínico, N(1) e N(2), e pelos

átomos de oxigênio: O(1), O(3), O(5) e O(7). Enquanto os outros dois ligantes funcionam como pontes (bis-monodentado) entre os centros metálicos, conectando-os através dos átomos de oxigênios dos grupos carboxilatos O(6) e O(8). Desta forma o poliedro que representa o ambiente químico do metal é denominado como um prisma quadrado levemente distorcido, figura 18, cuja a simetria é atribuída ao grupo C_1 [104].

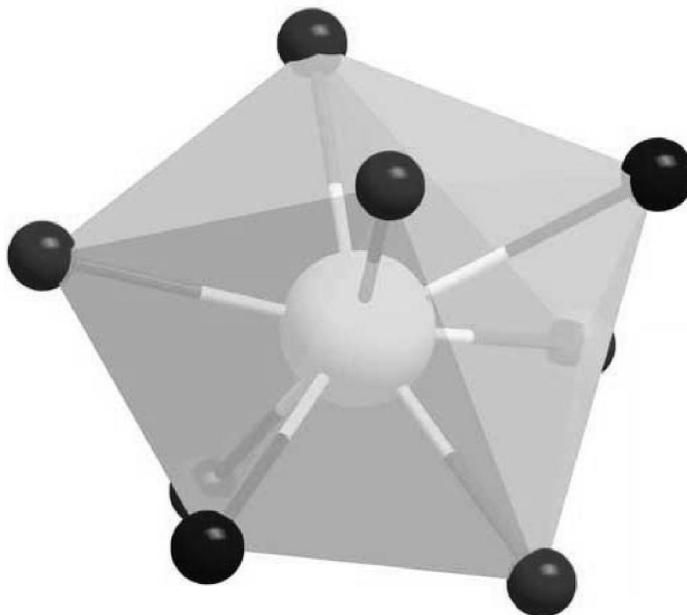


Figura 18 - Poliedro de coordenação do íon Tb^{3+} denominado por um prisma quadrado distorcido.

Nas tabelas 6 e 7 são mostrados os comprimentos de ligação, os ângulos da unidade assimétrica, as coordenadas atômicas junto com os parâmetros isotrópicos de vibrações térmicas pertinentes ao composto [Tb(DPA)(HDPA)].

Tabela 6: Distâncias interatômicas (Å) e ângulos (°) referentes à primeira esfera de coordenação da rede [Tb(DPA)(HDPA)].

O (3) - C (7)	1,255 (4)
O (3) - Tb	2,341 (3)
C (12) - C (13)	1,383 (5)
C (12) - C (11)	1,387 (5)
O (2) - C (1)	1,194 (5)
C (13) - N (2)	1,342 (4)
C (13) - C (14)	1,502 (5)
C (10) - C (11)	1,385 (6)

C (10) -C (9)	1,385 (5)
C (9) -N (2)	1,335 (4)
C (9) -C (8)	1,503 (4)
C (7) -O (4)	1,235 (4)
C (7) -C (6)	1,508 (5)
C (6) -N (1)	1,338 (5)
C (6) -C (5)	1,393 (5)
C (1) -O (1)	1,345 (4)
C (1) -C (2)	1,494 (5)
C (2) -N (1)	1,330 (5)
C (2) -C (3)	1,388 (6)
N (1) -Tb	2,510 (3)
C (3) -C (4)	1,382 (6)
C (5) -C (4)	1,392 (6)
O (5) -C (8)	1,253 (4)
O (5) -Tb	2,412 (2)
O (6) -C (8)	1,260 (4)
O (6) -Tb#1	2,281 (2)
O (7) -C (14)	1,264 (5)
O (7) -Tb	2,388 (3)
C (14) -O (8)	1,250 (4)
Tb-O (6) #2	2,281 (2)
Tb-O (8) #3	2,323 (3)
Tb-N (2)	2,484 (3)
Tb-O (1)	2,526 (2)
O (8) -Tb#4	2,323 (3)
C (7) -O (3) -Tb	125,9 (2)
C (13) -C (12) -C (11)	119,1 (3)
N (2) -C (13) -C (12)	121,3 (3)
N (2) -C (13) -C (14)	112,9 (3)
C (12) -C (13) -C (14)	125,8 (3)
C (11) -C (10) -C (9)	117,7 (3)
N (2) -C (9) -C (10)	122,9 (3)
N (2) -C (9) -C (8)	113,0 (3)
C (10) -C (9) -C (8)	124,1 (3)
O (4) -C (7) -O (3)	125,2 (4)
O (4) -C (7) -C (6)	118,8 (3)
O (3) -C (7) -C (6)	115,9 (3)
C (10) -C (11) -C (12)	119,6 (3)
N (1) -C (6) -C (5)	121,2 (4)
N (1) -C (6) -C (7)	115,3 (3)
C (5) -C (6) -C (7)	123,6 (3)
O (2) -C (1) -O (1)	124,4 (3)
O (2) -C (1) -C (2)	123,9 (3)
O (1) -C (1) -C (2)	111,7 (3)
N (1) -C (2) -C (3)	122,8 (3)
N (1) -C (2) -C (1)	117,2 (3)
C (3) -C (2) -C (1)	120,0 (4)
C (2) -N (1) -C (6)	119,6 (3)
C (2) -N (1) -Tb	123,4 (3)
C (6) -N (1) -Tb	117,0 (2)
C (4) -C (3) -C (2)	118,2 (4)
C (4) -C (5) -C (6)	119,1 (4)
C (3) -C (4) -C (5)	119,1 (3)
C (8) -O (5) -Tb	122,23 (19)
C (8) -O (6) -Tb#1	146,2 (2)
C (14) -O (7) -Tb	126,3 (2)

O (5) -C (8) -O (6)	125, 1 (3)
O (5) -C (8) -C (9)	116, 9 (3)
O (6) -C (8) -C (9)	118, 0 (3)
O (8) -C (14) -O (7)	125, 0 (3)
O (8) -C (14) -C (13)	119, 5 (3)
O (7) -C (14) -C (13)	115, 6 (3)
O (6) #2-Tb-O (8) #3	95, 00 (9)
O (6) #2-Tb-O (3)	78, 54 (9)
O (8) #3-Tb-O (3)	80, 23 (9)
O (6) #2-Tb-O (7)	95, 05 (10)
O (8) #3-Tb-O (7)	153, 88 (11)
O (3) -Tb-O (7)	78, 26 (8)
O (6) #2-Tb-O (5)	79, 61 (9)
O (8) #3-Tb-O (5)	76, 97 (9)
O (3) -Tb-O (5)	146, 69 (8)
O (7) -Tb-O (5)	128, 63 (8)
O (6) #2-Tb-N (2)	84, 31 (9)
O (8) #3-Tb-N (2)	141, 34 (9)
O (3) -Tb-N (2)	136, 55 (8)
O (7) -Tb-N (2)	63, 78 (9)
O (5) -Tb-N (2)	64, 85 (8)
O (6) #2-Tb-N (1)	144, 09 (12)
O (8) #3-Tb-N (1)	79, 79 (10)
O (3) -Tb-N (1)	65, 55 (9)
O (7) -Tb-N (1)	77, 94 (10)
O (5) -Tb-N (1)	132, 06 (9)
N (2) -Tb-N (1)	121, 55 (9)
O (6) #2-Tb-O (1)	153, 64 (9)
O (8) #3-Tb-O (1)	92, 29 (9)
O (3) -Tb-O (1)	127, 72 (8)
O (7) -Tb-O (1)	89, 29 (9)
O (5) -Tb-O (1)	77, 43 (8)
N (2) -Tb-O (1)	74, 34 (8)
N (1) -Tb-O (1)	62, 21 (9)
C (9) -N (2) -C (13)	119, 2 (3)
C (9) -N (2) -Tb	119, 57 (19)
C (13) -N (2) -Tb	120, 9 (2)
C (1) -O (1) -Tb	125, 3 (2)
C (14) -O (8) -Tb#4	166, 5 (2)

**Operações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:
#1 -x+1,y-1/2,-z+1/2 #2 -x+1,y+1/2,-z+1/2 #3 x,-y+1/2,z+1/2; #4 x,-y+1/2,z-1/2**

Tabela 7: Coordenadas atômicas ($\text{Å}^2 \times 10^3$) e os parâmetros de vibração térmica isotrópicos da rede de coordenação [Tb(DPA)(HDP)].

	x	y	z	U (eq)
O (3)	2860 (2)	5108 (3)	1727 (2)	19 (1)
C (12)	3619 (3)	-1028 (4)	-804 (2)	17 (1)
O (2)	-346 (2)	-364 (3)	1107 (3)	36 (1)
C (13)	3415 (3)	253 (4)	-223 (2)	13 (1)
C (10)	4337 (4)	-2477 (4)	727 (3)	16 (1)
C (9)	4118 (2)	-1138 (4)	1254 (2)	13 (1)

C (7)	1967 (3)	5884 (4)	1627 (3)	20 (1)
C (11)	4052 (4)	-2424 (4)	-323 (4)	21 (1)
C (6)	906 (3)	4913 (4)	1431 (3)	17 (1)
C (1)	375 (3)	618 (4)	1282 (3)	20 (1)
C (2)	163 (4)	2375 (4)	1262 (4)	19 (1)
N (1)	1051 (2)	3329 (4)	1441 (2)	15 (1)
C (3)	-925 (3)	2946 (5)	1075 (3)	27 (1)
C (5)	-159 (3)	5581 (5)	1256 (3)	24 (1)
C (4)	-1086 (3)	4578 (5)	1079 (3)	29 (1)
O (5)	3900 (2)	62 (3)	2776 (2)	16 (1)
O (6)	5143 (2)	-1909 (4)	2879 (2)	18 (1)
O (7)	2689 (3)	2771 (3)	31 (2)	22 (1)
O (4)	1901 (3)	7348 (3)	1705 (4)	46 (1)
C (8)	4407 (2)	-990 (4)	2390 (2)	12 (1)
C (14)	2928 (3)	1830 (4)	-623 (2)	14 (1)
Tb	3027 (1)	2327 (1)	1819 (1)	10 (1)
N (2)	3640 (2)	176 (3)	794 (2)	12 (1)
O (1)	1474 (2)	285 (3)	1531 (2)	21 (1)
O (8)	2803 (2)	2134 (3)	-1547 (2)	20 (1)

Um aspecto interessante é que a condição da síntese do referido composto impõe a um dos ligantes a permanência sob a forma monoprotonada, HDPa^{-1} afim de manter a eletroneutralidade da rede de coordenação. O respectivo átomo de hidrogênio, H(1), foi localizado ligado ao oxigênio O(1) pela síntese de Fourier. Como consequência da ligação H(1)—O(1), a distancia interatômica de C(1)—O(1), 1,345 Å, apresenta significativa diferença quando comparada as outras ligações C—O, cujo a média equivale a 1,244 Å.

Pela resolução estrutural foi observado que não existe interação direta entre os diferentes íons Tb^{3+} , pois o correspondente valor médio das distâncias Tb---Tb equivale a 6,55 Å. O comprimento das ligações Tb—O estão na faixa de 2,341(3) a 2,526(2) Å, já as ligações Tb—N estão na faixa de 2,484(3) a 2,510(3) Å. Usualmente os comprimentos das ligações Ln—N são mais longas que as Ln—O em compostos com o mesmo ligante [101], [104-105]. Contudo, a ligação Tb—O (1) apresenta um valor superior a todas as outras, isto devido a peculiar situação causada pela ligação entre os átomos H(1) e o O(1). Logo, a seqüela desta particular condição é que todas as ligações que envolvem o átomo de oxigênio O(1) apresentam valores de comprimento superiores a todas as outras ligações da mesma natureza.

Em suma as peculiaridades associadas à estrutura da rede de coordenação [Tb(DPA)(HDP)] descrito neste trabalho pode-se destacar: A formação da rede de coordenação sem a presença de moléculas de água ligadas diretamente ao metal, isto favorece as propriedades luminescentes do composto; o número de coordenação 8, pois a maioria dos exemplos dos compostos de lantanídeos com o ligante H₂DPA exibem coordenação 9; Canais abertos que possibilitam a utilização deste material em diversas áreas tecnológicas como evidenciado na figura 19.

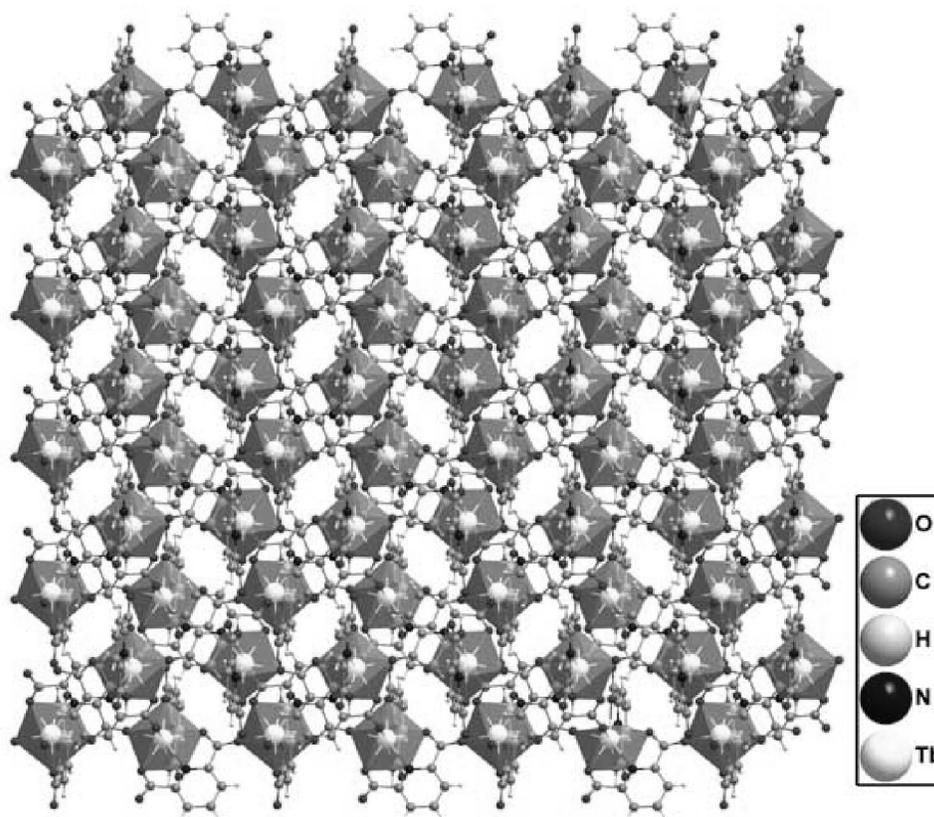


Figura 19: Expansão da rede de coordenação [Tb(DPA)(HDP)].

4.3 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO IV

4.3.1 - LIGANTE LIVRE

O espectro de infravermelho do ligante livre mostra absorções de média intensidade na região entre 3100 e 2500 cm⁻¹ devido aos estiramentos da ligação H—O dos grupos carboxílicos. Este conjunto alargado de sinais é característico das ligações de hidrogênio formadas pelas interações destes

grupos (—COOH), estes sinais por sua vez estão sobrepondo às bandas dos estiramentos intrínsecos as ligações C—H .

Também puderam ser observadas as deformações no plano atribuídas a ligação C—OH e a banda característica da deformação fora-de-fase da interação OH---O que por sua vez estão localizadas em 1418 e 922 cm^{-1} , respectivamente. As vibrações fora de fase da ligação C—O são observadas como duas bandas centradas em 1331 e 1302 cm^{-1} , o sinal referente às vibrações do anel aromático está localizado em 1572 cm^{-1} e por fim, o intenso sinal em 1700 cm^{-1} é designado aos estiramento das ligações C=O dos respectivos grupos carboxilatos do DPA. Todas estas atribuições de sinais relatadas neste trabalho estão condizentes com as previamente relacionadas ao ligante H_2DPA [106].

O espectro de absorção na região de infravermelho do ligante livre está mostrado na figura 20.

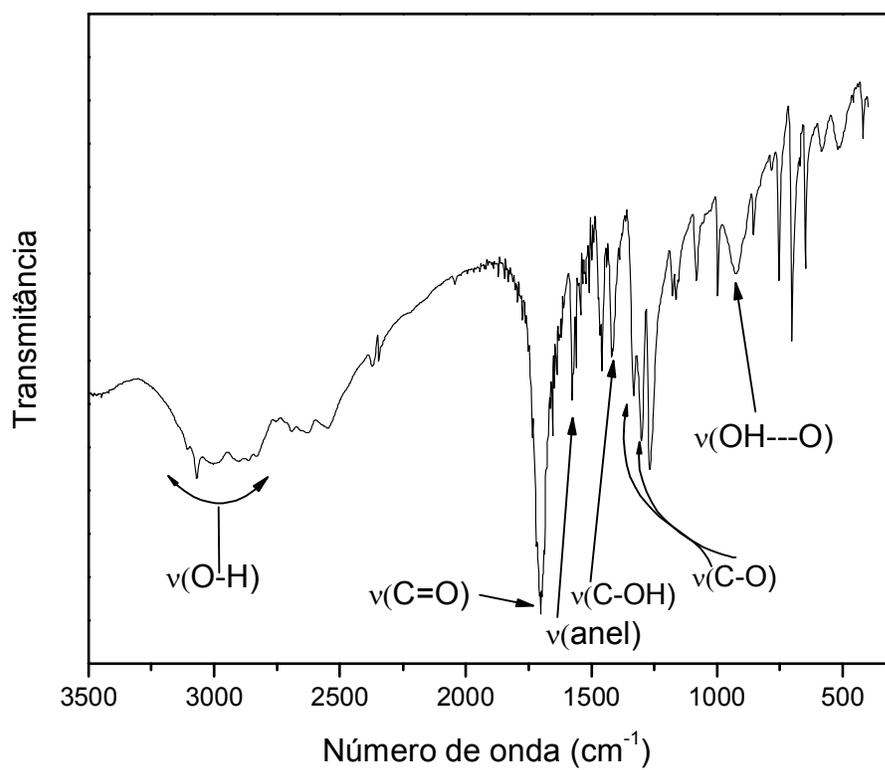


Figura 20: Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante H₂DPA livre.

4.3.2 - [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂.4H₂O]

O espectro de infravermelho da rede de coordenação [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂.4H₂O] mostra uma larga e intensa banda de absorção situada na região de 3560 a 3065 cm⁻¹ que corresponde a aos estiramentos das ligações O—H dos *clusters* e das águas coordenadas. Comparativamente, os estiramentos das ligações O—H da água líquida estão na região de 3280 a 3490 cm⁻¹, enquanto para o gelo hexagonal a banda está centrada em 3220 cm⁻¹ [100]. Desta maneira, os *clusters* formados entre as cadeias poliméricas apresentam maior caráter de água líquida, porém com pequenas alterações devido ao ambiente químico [107].

A fraca banda característica das deformações no plano da ligação C—OH presente no ligante livre, aumentou consideravelmente a intensidade e foi deslocada cerca de 14 cm⁻¹ estando localizada em 1404 cm⁻¹. Este fato pode ser constatado através da cristalografia de raios-x, e o deslocamento da banda para região de menor energia pode ser explicado pelo aumento do comprimento das ligações que envolvem o átomo de oxigênio O(1).

A presença da intensa banda de absorção localizadas em 1613 cm⁻¹ e dos intensos sinais registrados em 1395 cm⁻¹ e 1377 cm⁻¹ podem ser atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos carboxilatos. Em comparação com o ligante livre o sinal designado aos estimentos assimétricos foi deslocado de 1700 cm⁻¹ enquanto as bandas dos estiramentos simétricos foram deslocados de 1331 e 1302 cm⁻¹. A coordenação através dos átomos de nitrogênio pode ser evidenciada através da mudança na intensidade das vibrações em 1572 cm⁻¹ atribuídas ao anel aromático [104].

O espectro de absorção na região do infravermelho da rede de coordenação [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂.4H₂O] está mostrado na figura 21.

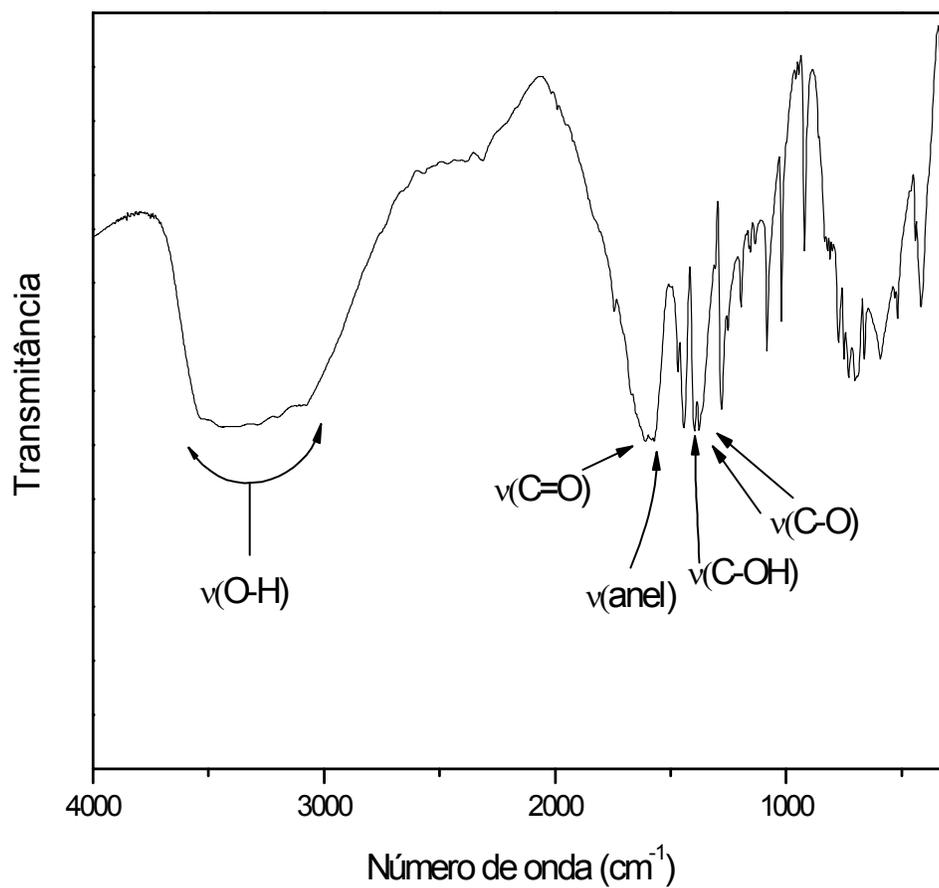


Figura 21: Espectro de absorção na região do infravermelho da rede de coordenação [Eu(DPA)(HDP A)(H₂O)₂.4H₂O].

4.3.3 - [Tb(DPA)(HDPA)] E [Gd(DPA)(HDPA)]

Os espectros das redes de coordenação [Tb(DPA)(HDPA)] e [Gd(DPA)(HDPA)] mostram bandas largas situadas em 3440 e 3443 cm^{-1} e atribuídas as vibrações das ligação O—H presentes em um dos ligantes protonado. As bandas relacionadas às vibrações do anel aromático em 1573 e 1574 cm^{-1} , mudaram consideravelmente de intensidade em relação ao ligante livre, isto por sua vez é um indicativo da coordenação através dos átomos de nitrogênio do anel aromático.

As bandas associadas aos estiramentos assimétricos dos grupos carboxilatos estão presentes nos espectros das redes com Tb^{3+} e Gd^{3+} em 1637, 1611 cm^{-1} e 1638 e 1607 cm^{-1} , respectivamente, da mesma forma as que bandas atribuídas aos estiramentos simétricos dos respectivos grupamentos estão situadas em 1411, 1392 cm^{-1} e 1408 e 1392 cm^{-1} . Em comparação com o ligante livre foi constatado que os estiramentos assimétricos foram deslocados de 1700 cm^{-1} , enquanto os simétricos de 1331 e 1302 cm^{-1} no ligante livre [104].

Vale salientar que nos espectros de ambas as redes [Tb(DPA)(HDPA)] e [Gd(DPA)(HDPA)] foram observadas bandas intensas localizadas em 1746 cm^{-1} e 1742 cm^{-1} . Estes estiramentos são características da dupla ligação do grupo carbonila (C=O) e são atribuídos as ligações C(1)—O(2) e C(1)—O(5) nas respectivas redes de coordenação. Conforme observado nos dados cristalográficos destes compostos, os menores comprimentos das ligações C(1)—O(2) e C(1)—O(5), 1,194(5) e 1,193(4), estariam associados aos deslocamentos das respectivas bandas para regiões de maiores energias [104].

Os espectros de infravermelho das redes de coordenação [Tb(DPA)(HDPA)] e [Gd(DPA)(HDPA)] mostrados nas figuras 22 e 23

são bastante semelhantes evidenciando o isomorfismo detectado pela difração de raios-x .

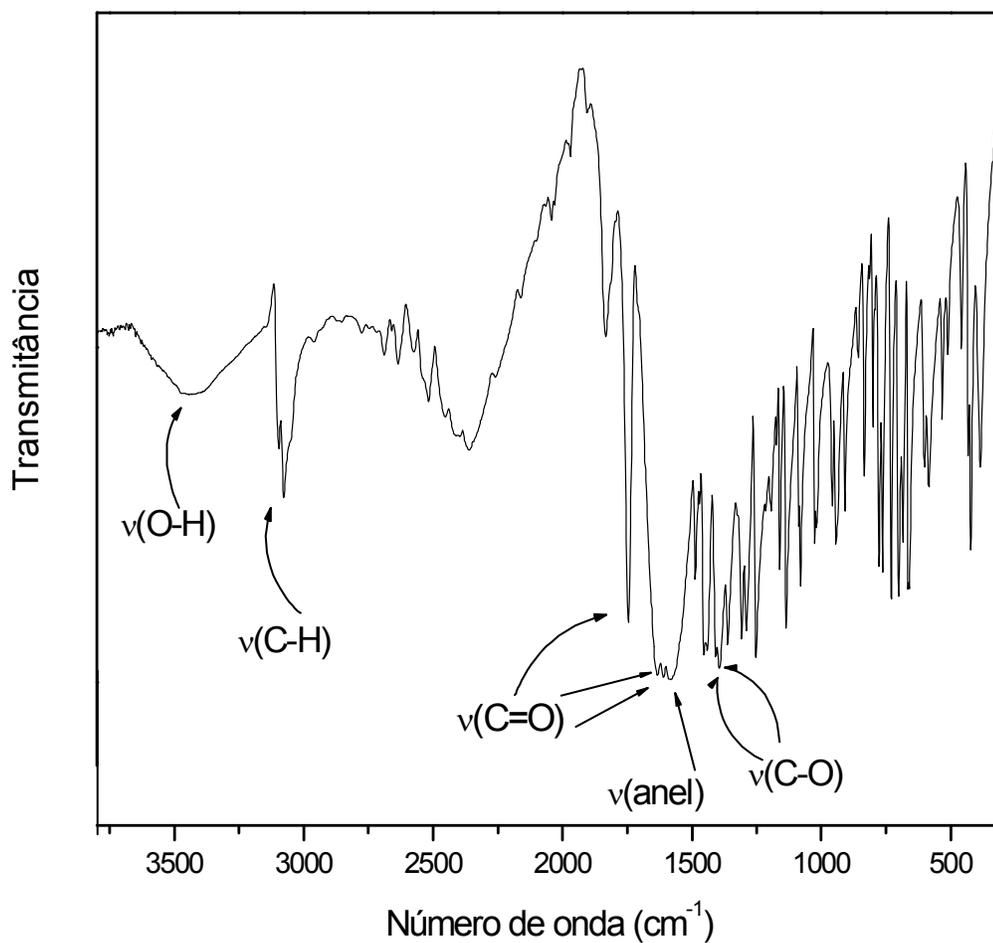


Figura 22: Espectro de absorção na região do infravermelho da rede de coordenação [Tb(DPA)(HDP)].

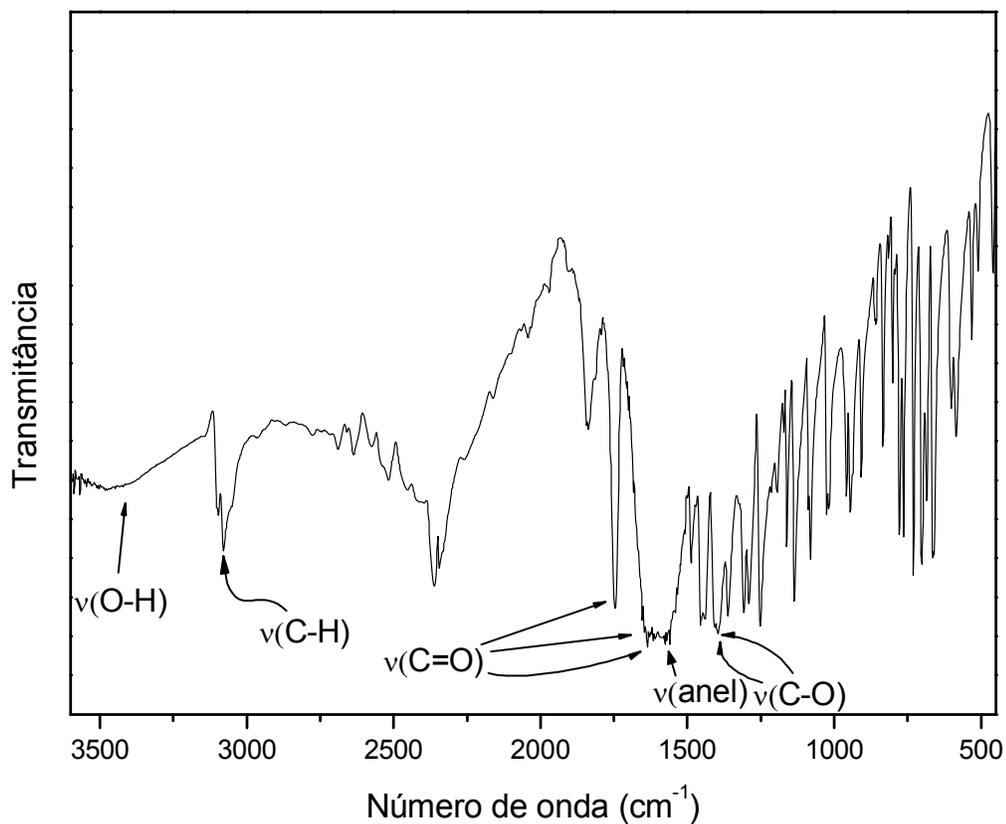


Figura 23: Espectro de absorção na região do infravermelho da rede de coordenação [Gd(DPA)(HDPA)].

4.4 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

4.4.1- TERMOGRAVIMETRIA E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA DA REDE DE COORDENAÇÃO [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂.4H₂O]

As curvas de TG/DTG da rede de coordenação [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂.4H₂O] mostram quatro eventos distintos de decomposição térmica. A primeira etapa de decomposição ocorre dentro da faixa de temperatura de 45 a 170°C com perda de massa experimental correspondendo a 15,5% (Calculado: 15,2%). Este evento inicial é atribuído à

desidratação parcial do material com eliminação de cinco moléculas de água, sendo que quatro são oriundas dos *clusters* e uma molécula de água coordenada ao metal. Através da curva DTG nota-se que esse evento possui um máximo em 109° C sugerindo que não há diferenciação entre a eliminação da água coordenada e os *clusters*. O segundo evento de decomposição ocorre entre 270 e 462°C correspondendo a eliminação da segunda molécula de água coordenada ao metal com perda de massa corresponde 3,7% (Calculado: 3,045%).

Após a plena desidratação do composto os processos caracterizados pela decomposição térmica das cadeias poliméricas lineares e a carbonização do material acontecem em duas etapas bem definidas. O início da degradação das cadeias lineares acontece na faixa de temperatura 462 a 600°C, com perda de massa de 29%. Em seguida a carbonização do material acontece numa faixa de temperatura entre 600 e 970°C com eventual eliminação de 19,9 % da massa da rede de coordenação. O resíduo resultante da degradação térmica apresenta massa relativa de 31,54% (Calculado = 30,00%) é referente à $\frac{1}{2}$ EU₂O₃.

A figura 24 mostra as curvas de TG/DTG nas faixas de temperatura 25 à 1200 °C.

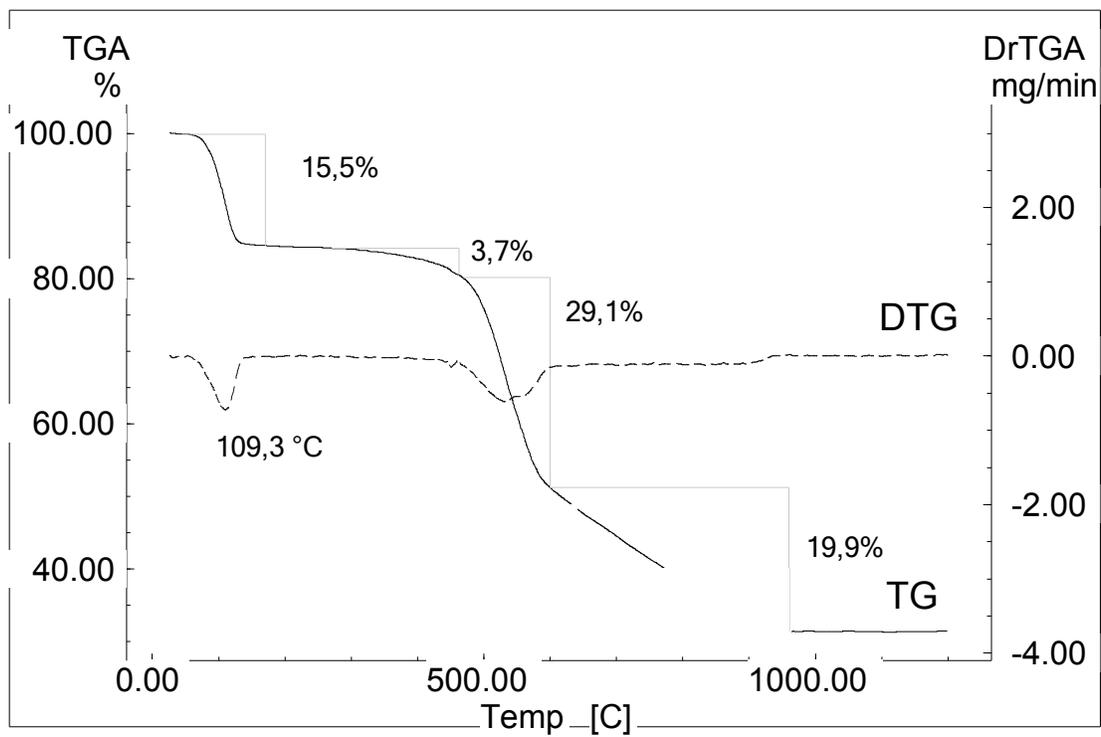


Figura 24: Curvas TG/DTG da rede de coordenação [Eu(DPA)(HDP A)(H₂O)_{2.4}H₂O].

4.4.1- TERMOGRAVIMETRIA E TREMOGRAVIMETRIA DERIVADA DAS REDES DE COORDENAÇÃO [Tb(DPA)(HDPA)] E [Gd(DPA)(HDPA)]

As curvas de termogravimetria e termogravimetria derivada das redes de coordenação [Tb(DPA)(HDPA)] e [Gd(DPA)(HDPA)] (figuras 25 e 26) mostram similaridades tanto em relação aos aspectos das curvas, quanto ao número de eventos de decomposição térmica inerentes aos respectivos compostos. Obviamente esses comportamentos térmicos semelhantes são devido aos compostos em questão serem isoestruturais, como evidenciado pela difração de raios -x.

As curvas de TG e DTG mostram que nenhum evento de degradação térmica é observado em ambos os compostos na faixa de 25 a 280 °C . Esse tipo de comportamento está em pleno acordo com as informações estruturais obtidas pela difração de raios-x, onde foi constatado que ambos os compostos não apresentam água coordenada ao metal e moléculas de água hóspedes ocupando os poros das redes ou a superfície dos compostos.

O primeiro evento de decomposição térmica associado aos compostos [Tb(DPA)(HDPA)] e [Gd(DPA)(HDPA)] acontecem nas faixas de 285 a 690 °C e de 280 a 685°C, com perdas de massa equivalentes a 52,3% e 49,7% respectivamente. Esta etapa é característica da degradação dos ligantes orgânicos. Os estágios de carbonização em ambas as redes de coordenação com Tb³⁺ e Gd³⁺ são iniciados e cerca de 680 e terminam em aproximadamente 970 °C. Os resíduos das decomposições apresentam massas relativas de 40,8 % (Calculado: 39,8 %) e 38.9% (Calculado: 37,2%) e são designados aos as espécies químicas $\frac{1}{4}$ Tb₄O₇ e $\frac{1}{2}$ Gd₂O₃, respectivamente.

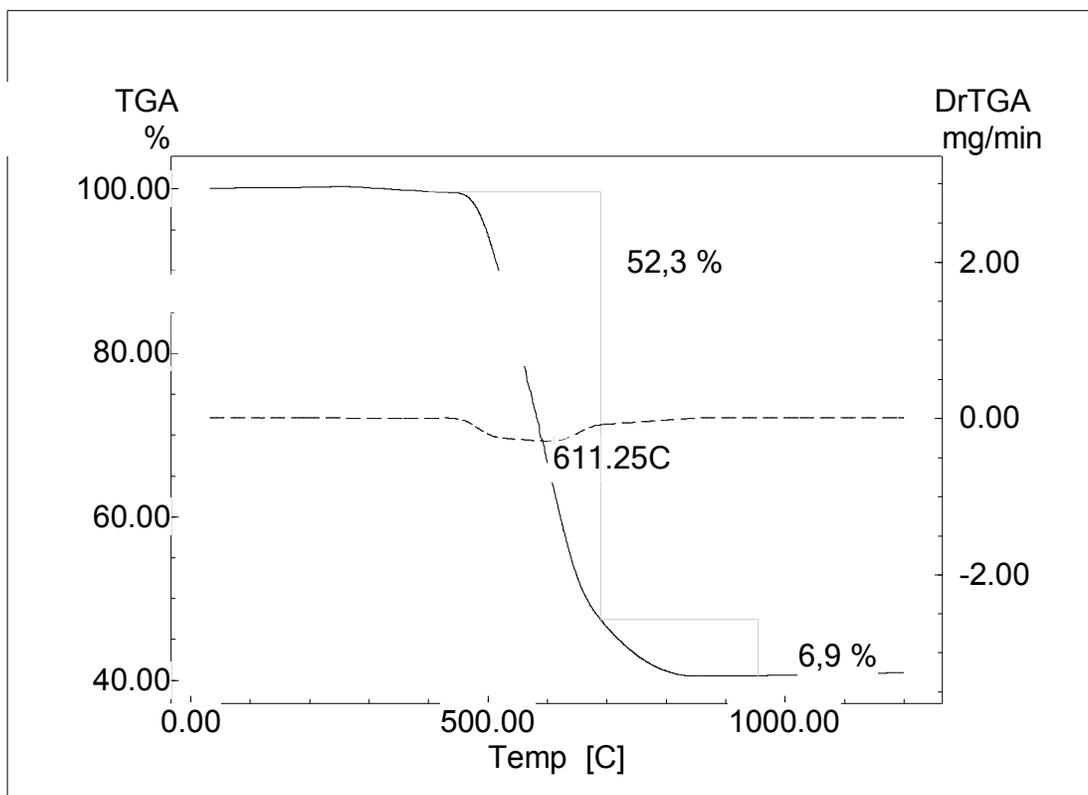


Figura 25: Curvas TG/DTG da rede de coordenação [Tb(DPA)(HDPA)].

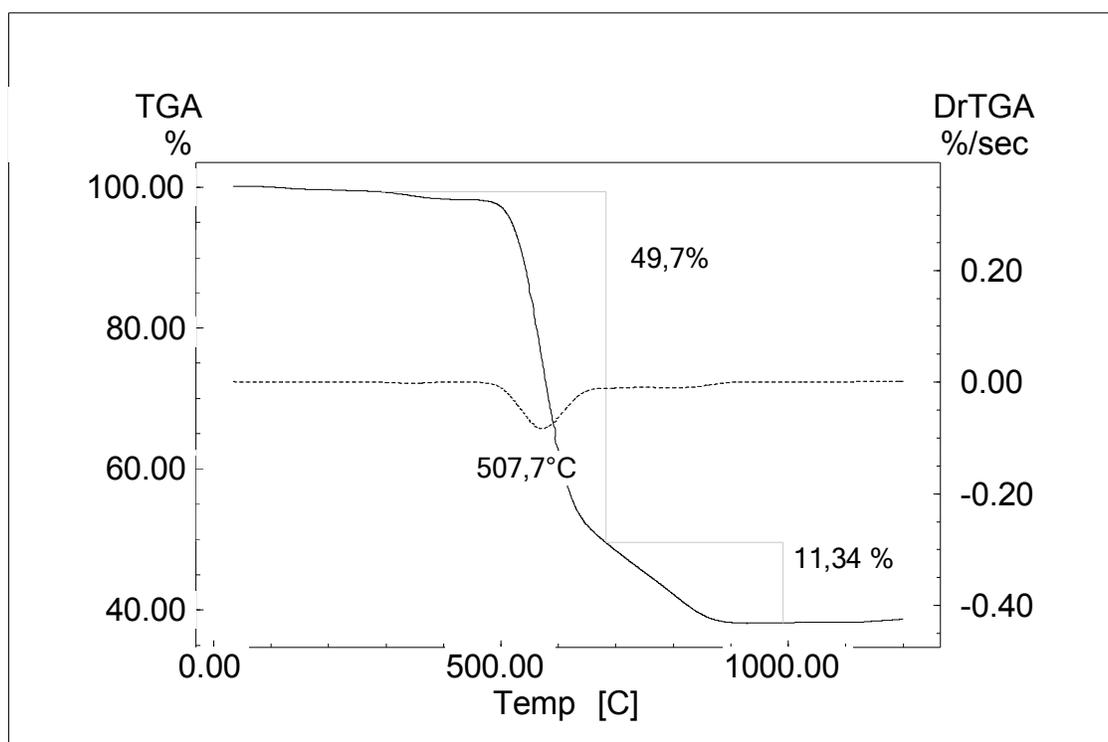


Figura 26: Curvas TG/DTG da rede de coordenação [Gd(DPA)(HDPA)].

4.5-ANÁLISE ELEMENTAR

4.5.1 - ANÁLISE ELEMENTAR DAS REDES DE COORDENAÇÃO

Os resultados das análises elementares das redes de coordenação [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂.4H₂O], [Tb(DPA)(HDPA)] e [Gd(DPA)(HDPA)] são mostrados na tabela 8.

Tabela 8: Análises elementares (C,H,N) das redes de coordenação.

[Eu(DPA)(HDPA)(H ₂ O) ₂ .4H ₂ O]	C ₁₄ H ₁₉ Eu N ₂ O ₁₄	Calc: C: 27,38%; H: 2,52%; N: 4,90% Exp: C: 28,62%; H: 2,41%; N: 4,78%
[Tb(DPA)(HDPA)]	C ₁₄ H ₇ N ₂ O ₈ Tb	Calc: C: 34,38%; H: 1,24%; N: 5,73% Exp: C: 33,89%; H: 1,23%; N: 5,59%
[Gd(DPA)(HDPA)]	C ₁₄ H ₇ N ₂ O ₈ Gd	Calc: C: 34,42%; H: 1,44%; N: 5,73% Exp: C: 34,25%; H: 1,32%; N: 5,65%

Os resultados das análises elementares estão em concordância com os valores teóricos, estando compatíveis com as fórmulas moleculares das redes de coordenação encontradas pela difração de raios-X.

4.6 - PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DAS REDES DE COORDENAÇÃO

4.6.1 - PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DA REDE DE COORDENAÇÃO [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂.4H₂O]

4.6.1.1 – ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

O espectro de excitação do sólido [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂.4H₂O] foi obtido à temperatura ambiente, varrendo a região do espectro eletromagnético entre 200 e 400 nm, concomitantemente ao monitoramento da emissão do composto em 615 nm. O espectro resultante, figura 27, apresenta uma larga

banda centrada em 270 nm, que é típica para uma transição $S_0 \rightarrow S_1$ própria do ligante [92]. Também pôde ser observada uma pequena banda em 395 nm inerente a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ característica da excitação direta do íon Eu^{3+} [35]. A intensa e larga banda de excitação designada ao ligante confirma a predominância de um processo indireto de excitação do metal, ou seja, a transferência de energia inter-sistema ligante \rightarrow metal é determinante para a luminescência observada da amostra [108].

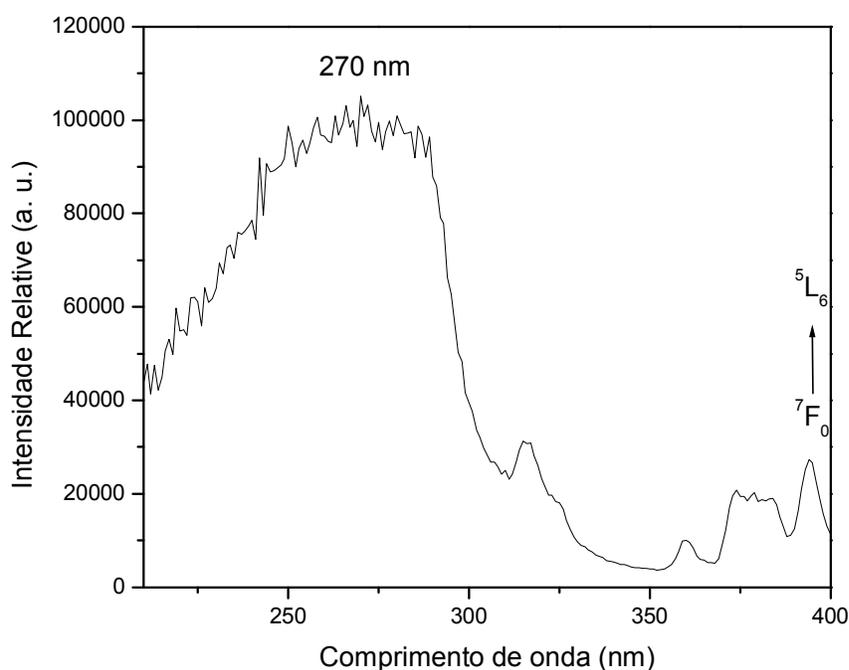


Figura 27 - Espectro de excitação da rede de coordenação $[\text{Eu}(\text{DPA})(\text{HDP A})(\text{H}_2\text{O})_2.4\text{H}_2\text{O}]$, à temperatura ambiente monitorando a transição ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_2$ em 615 nm.

As figuras 28 e 29 mostram os espectros emissão da rede de coordenação $[\text{Eu}(\text{DPA})(\text{HDP A})(\text{H}_2\text{O})_2.4\text{H}_2\text{O}]$ obtido à temperatura ambiente e à 77 K em uma faixa espectral de 500 a 720 nm. Os espectros são semelhantes e mostram as finíssimas bandas de emissão pertinentes as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ características do íon Eu^{3+} . Ambos os espectros mostram

a existência de apenas um sinal simétrico em 578 nm pertencente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Como os estados 5D_0 e 7F_0 não são degenerados a presença de uma única linha de emissão indica que há somente uma espécie emissora no composto [109].

Outra evidência constatada com a presença da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ está associada ao ambiente químico onde o íon está inserido. As regras de seleção para as transições regidas pelo mecanismo de dipolo elétrico confirmam que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ apenas pode ser observada se o grupo de simetria referente ao sítio de coordenação for C_n , ou C_{nv} , ou C_s [110, 111]. Essa observação está de acordo com as informações obtidas da difração de raios-x, onde foi verificado que a simetria da esfera de coordenação pertence ao grupo pontual C_{2v} .

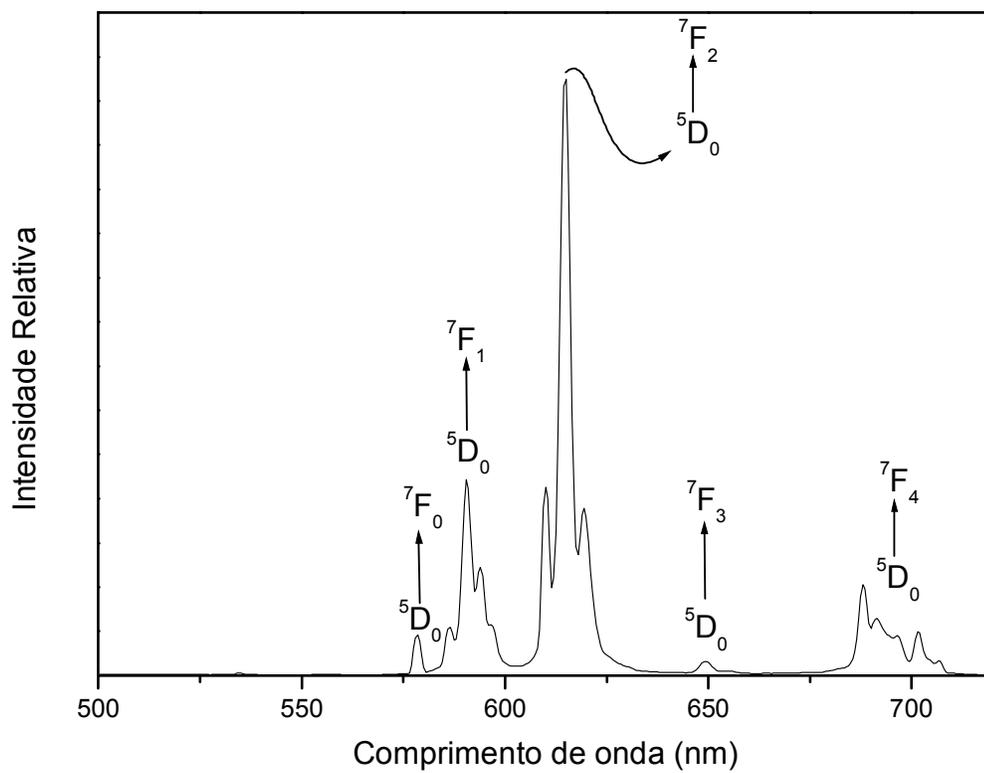


Figura 28 - Espectro de emissão da rede $[Eu(DPA)(HDP A)(H_2O)_2.4H_2O]$ à temperatura ambiente.

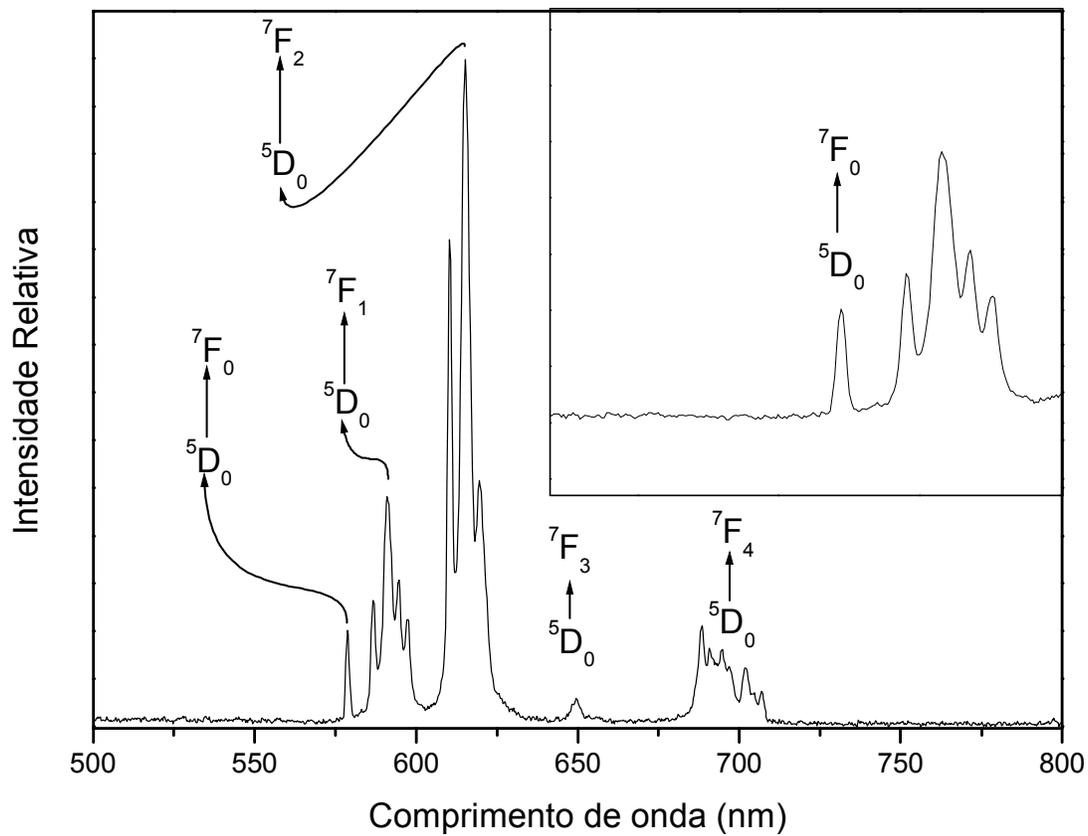


Figura 29 - Espectro de emissão da rede $[Eu(DPA)(HDP A)(H_2O)_2.4H_2O]$ à 77 K e a expansão na região da transição $5D_0 \rightarrow 7F_0$ evidenciando a forma simétrica da linha.

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é controlado pelo mecanismo de dipolo magnético e exibe quatro picos bem definidos nos espectros à temperatura ambiente e à 77K respectivamente, indicando a baixa simetria do sítio de coordenação e o efeito de acoplamento elétron/fônon causado moléculas de água cristalizadas não coordenadas ao íon Eu^{3+} [112^{(a)-(b)}]. A banda de emissão intrínseca a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, 615 nm, é controlada por dipolo elétrico, logo, por ser extremamente sensível a simetria da esfera de coordenação a referida transição é conhecida como hipersensitiva [113].

Está bem estabelecido que a razão entre as intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ está relacionada à simetria de coordenação e ao grau de covalência da ligação metal—ligante, [91], [114]. Em sítios centrossimétricos a transição controlada por dipolo magnético, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, é dominante, enquanto distorções de simetria em torno do íon Eu^{3+} causam incremento da transição hipersensitiva, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. A título de comparação existem relatos de complexos com baixa simetria de coordenação e elevado grau de covalência como os Eu^{3+} —tris(β -dicetonato), cujas relações de intensidade ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ encontram-se entre 8 a 15 [53], [91]. Enquanto a razão das intensidades com valor de 0,67 foi divulgada para o composto centrossimétrico Eu —tris(oxidiacetato) [115]. No caso da rede de coordenação aqui abordada o valor desta relação equivale a 2,8 indicando um relativo baixo grau de simetria apresentado pelo ambiente de coordenação e sugere um caráter predominantemente iônico da ligação metal—ligante.

4.6.1.2 – PARÂMETROS DE INTENSIDADE

Na tabela 9 estão expostos os valores das posições energéticas médias referentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ e as respectivas áreas sob as curvas, usados nos cálculos de parâmetros de intensidade.

Tabela 9: Posições energéticas médias e áreas sob a curva das transições para o composto $[Eu(DPA)(HDPA)(H_2O)_2 \cdot 4H_2O]$ usadas no cálculos de parâmetros de intensidade.

Transição	$\sigma_{m\u00e9dia} (cm^{-1})$	Áreas S_{0j}
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	17277,7	51812
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	16884,1	507612
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	16228,3	$1,2529 \cdot 10^6$
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	14333,7	275038,5

Na tabela 10 são mostrados os valores dos parâmetros de intensidade (Ω_2 , Ω_4 , ΔE , R_{02}) experimentais calculados a partir da metodologia descrita na seção 3.3.9.1.

Tabela 10: Parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 , ΔE e R_{02} para o composto $[Eu(DPA)(HDPA)(H_2O)_2 \cdot 4H_2O]$.

	Ω_2 ($10^{-20}cm^2$)	Ω_4 ($10^{-20}cm^2$)	ΔE (cm^{-1})	R_{02}
$[Eu(DPA)(HDPA)(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$	4,32	1,51	152,87	0,041

O comportamento da transição hipersensitiva ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ refletido no parâmetro Ω_2 apresenta valor muito baixo quando comparado com sistemas de Eu^{3+} —tris(β -dicetonato) previamente reportados [91], [116]. Isto sugere que o íon Eu^{3+} encontra-se em um ambiente de coordenação pouco polarizado, ou seja, as ligações químicas entre o metal e o ligante apresentam baixo grau de covalência [117]. Em comparação com sistemas similares descritos na literatura [118, 119], foi observado que o comportamento impresso no parâmetro Ω_2 para rede de coordenação $[Eu(DPA)(HDPA)(H_2O)_2 \cdot 4H_2O]$ apresenta valores condizentes aos apresentados em compostos com o mesmo ligante.

O parâmetro Ω_4 é menos sensível as influências do campo ligante em comparação ao Ω_2 [91], entretanto, os valores de Ω_4 são mais susceptível a variações na rigidez do ambiente químico. Normalmente matrizes rígidas tendem a reduzir os valores de Ω_4 [120]. A rede de coordenação [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂.4H₂O] apresenta valor bastante inferior em comparação aos previamente reportados [118, 119]. Portanto, pode ser sugerido que esse tipo de comportamento é reflexo do provável aumento da rigidez do composto devido à polimerização.

4.6.1.3 - TEMPO DE DECAIMENTO DO ESTADO EXCITADO

O tempo de decaimento do estado excitado 5D_0 foi determinado da curva de decaimento da luminescência a 298K, monitorando a emissão máxima em 615 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), figura 30. O ajuste matemático de uma curva exponencial condiz plenamente com um sítio de coordenação encontrado na difração de raios-x e confirmado no espectro de emissão da rede de coordenação [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂.4H₂O].

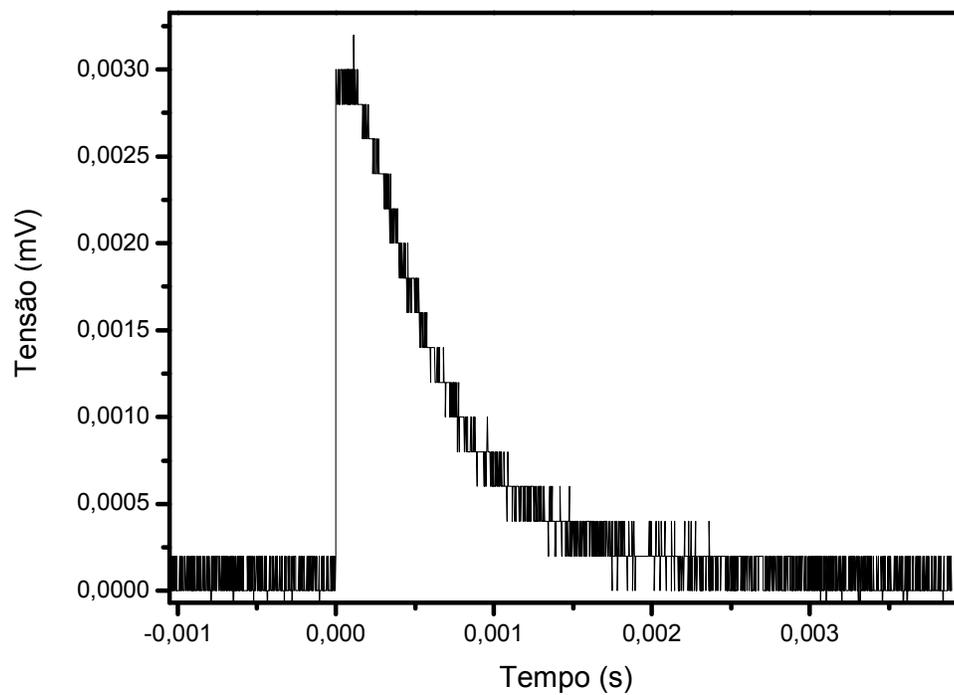


Figura 30 – Curva de decaimento do estado excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} na rede de coordenação $[\text{Eu}(\text{DPA})(\text{HDPA})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ obtido a temperatura ambiente.

A tabela 11 resume os valores de tempo de vida, eficiência quântica e das respectivas taxas de decaimentos radiativas e não-radiativas para a rede de coordenação [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂.4H₂O].

Tabela 11: Valores de tempo de vida (τ), taxas de decaimentos radiativos (A_{rad}), não-radiativas (A_{nrad}) e eficiência quântica (η) para o composto [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂.4H₂O]

	τ (ms)	A_{rad} (s ⁻¹)	A_{nrad} (s ⁻¹)	η (%)
[Eu(DPA)(HDPA)(H ₂ O) ₂ .4H ₂ O	0,6	211,84	1454,8	12,7

O tempo de vida de 0,6 ms obtido em estado sólido para a rede de coordenação [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂.4H₂O] é inferior aos valores medidos em soluções (aquosa e metanólica) para o complexo de Eu³⁺ com o mesmo ligante [121]. Esse curto tempo de vida está associado ao canal de decaimento não-radiativo controlando os processos de relaxação, devido ao acoplamento vibrônico com as moléculas de água [122].

Está bem estabelecido que os osciladores da ligação O—H são os mais efetivos supressores dos estados excitados do íon Eu³⁺ tanto em solução, quanto em estado sólido [123]. Particularmente em estado sólido, um caso singular revela o efeito de supressão da luminescência efetivado por uma molécula de água fora da primeira esfera de coordenação, reticulada no cristal do complexo Eu(oda)₃.H₂O (oda= oxidiacetato) [124]. A distância entre o íon Eu³⁺ e a molécula de água não coordenada no composto Eu(oda)₃.H₂O é de 5,05 Å e a taxa de contribuição para a supressão do estado excitado ⁵D₀ encontrada para a respectiva molécula de água é de 260 s⁻¹.

A rede de coordenação [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂.4H₂O] possui quatro moléculas de água fora da primeira esfera de coordenação, sendo que duas delas estão a distâncias inferiores a 5 Å. Seguindo o mesmo raciocínio aplicado ao composto Eu(oda)₃.H₂O, os *clusters* de água que, por um lado, desempenham papel fundamental na estabilização da estrutura supramolecular

em 3D, em contrapartida, podem ser encarados como novos canais supressores da luminescência. Portanto, pode ser sugerido que os baixos valores de tempo de vida, eficiência quântica e taxa de decaimento radiativo e na elevada taxa de decaimento não-radiativo são em parte consequência da presença dos *clusters* nos interstícios da rede de coordenação.

É importante destacar que essas observações são consistentes com a teoria de Förster [125, 126], que prediz que a probabilidade de transferência de energia entre uma espécie doadora e outra receptora aliena-se a relação de distância de $1/R^6$, onde R é a distância entre as espécies envolvidas. Recentemente, Clarkson e *et al* demonstrou uma eficiente transferência de energia envolvendo entre uma molécula sensibilizadora e o íon Eu^{3+} a uma distancia de 5.5 Å [127].

4.6.1.4 – RAZÃO DE RAMIFICAÇÃO

De acordo com o método descrito da seção 3.3.9.2 foi possível simular o espectro de emissão da rede de coordenação $[\text{Eu}(\text{DPA})(\text{HDPA})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ baseado no razão de ramificação, β , e comparar com as probabilidades encontradas no espectro experimental. Na tabela 12 estão expostos os valores de probabilidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ expressos como *razão de ramificação*.

Tabela 12: Valores das probabilidades das transições expressos como razão de ramificação da rede de coordenação $[\text{Eu}(\text{DPA})(\text{HDPA})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$

	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$	β^a	β^b	Erro relativo (%)
	0–0	1,8	-	-
$[\text{Eu}(\text{DPA})(\text{HDPA})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	0–1	21,5	23,8	10,7
	0–2	59	61	3,4
	0–3	1,7	-	-
	0–4	16	15,2	5

As razões de ramificação, β , (%), foram calculados usando: Espectro de emissão; Teoria Judd-Ofelt.

As concordâncias entre os valores teóricos e os experimentais são relativamente razoáveis. Fica bem evidente que as probabilidades de transição apresentam erros sistemáticos devido a aproximação intrínseca a teoria Judd-Ofelt. Na figura 31 exibe um gráfico da comparação entre os entre as probabilidades das transições obtidas experimentalmente e através da teoria Judd-Ofelt.

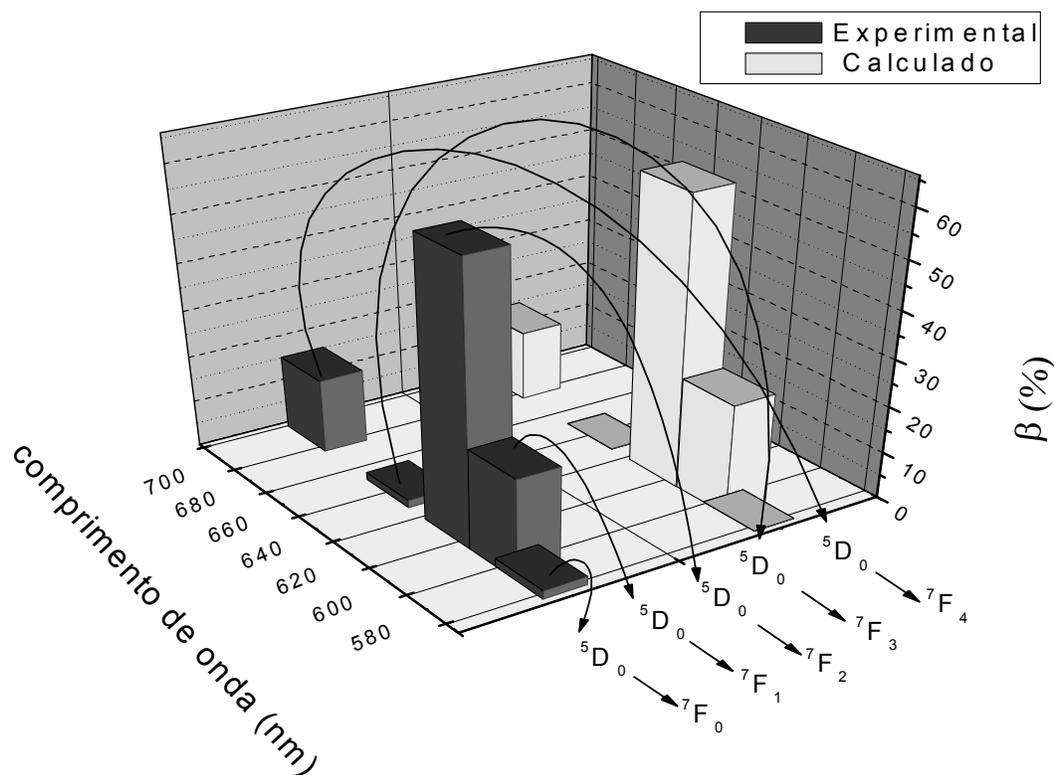


Figura 31 - Comparação das probabilidades das transições da $[Eu(DPA)(HDPA)(H_2O)_2 \cdot 4H_2O]$ expressas como razão de ramificação, β , obtidas experimentalmente e através da teoria Judd-Ofelt .

4.6.2 - PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DA REDE DE COORDENAÇÃO [Gd(DPA)(HDPA)]

4.6.2.1 – ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

Nas investigações sobre transferência de energia intramolecular em complexos de lantanídeos, a determinação dos níveis excitados do ligante fazem parte do protocolo de rotina [128].

Nos espectros de emissão dos complexos com o íon gadolínio, Gd^{3+} , são mostradas apenas as bandas características da emissão do ligante ao invés das linhas características a transição do íon. Este comportamento é esperado, pois o mais baixo nível excitado (${}^6P_{7/2}$) designado ao Gd^{3+} é localizado em 32150 cm^{-1} [129], além disso, não existe a possibilidade da excitação direta do metal, devido à força de oscilador do ligante ser bastante elevada e estar situada na mesma região espectral de absorção do Gd^{3+} [91].

A rede de coordenação [Gd(DPA)(HDPA)] após ser excitada na região UV apresenta um coloração esverdeada. Este comportamento atípico pode ser explicado pela estrutura extramente rígida inerente à rede de coordenação, que por sua vez, minimiza os modos vibracionais dos ligantes favorecendo o processo radiativo de relaxação [130].

O espectro da rede de coordenação [Gd(DPA)(HDPA)] a 77 K após a excitação em 270 nm, figura 32, mostra uma banda intensa típica de fosforescência localizada em 395 nm (25316 cm^{-1}) podendo ser atribuída ao nível tripleto do ligante [131]. Entretanto, para a diferenciação segura entre os estados tripleto e singleto é necessário realizar medidas de tempo de vida dos estados emissores. O nível singleto possui o tempo de vida de emissão significativamente curto, na ordem de 10 ns [91], enquanto o tempo de vida de emissão do nível tripleto apresenta tempo de vida mais longos chegando a ordem de milissegundo (ms) [132, 133].

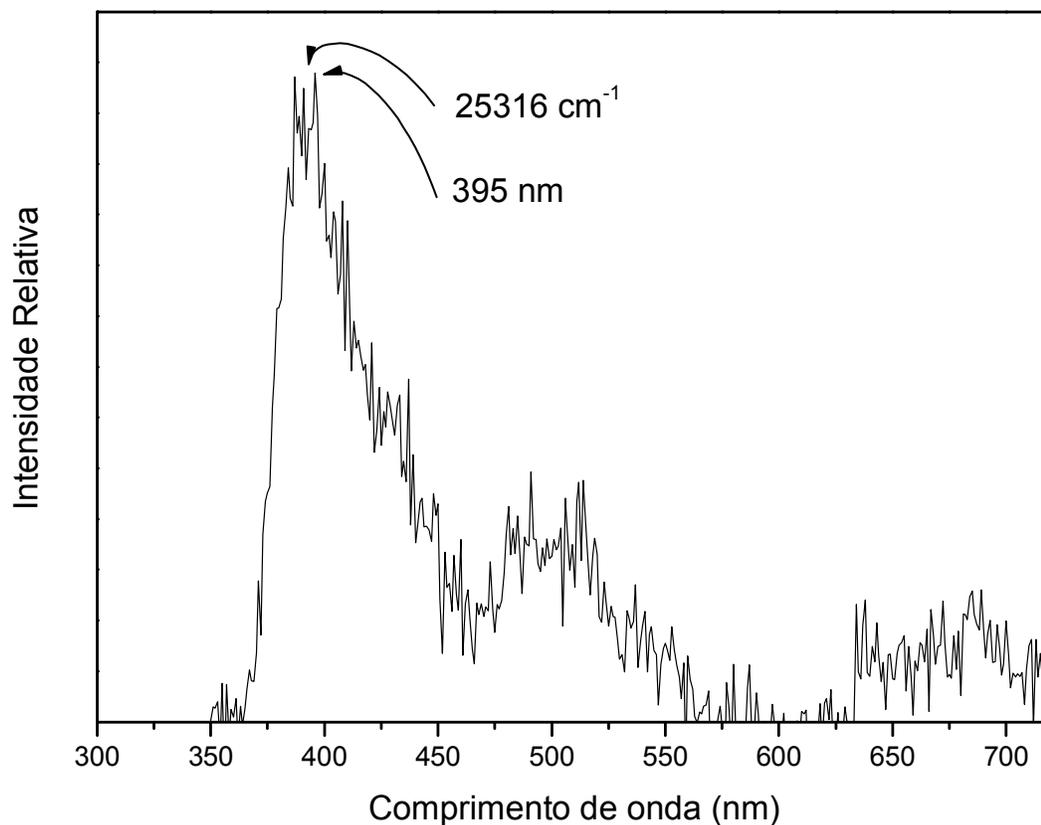


Figura 32 – Espectro de emissão da rede de coordenação [Gd(DPA)(HDP)] a 77 K excitado em 270 nm.

4.6.3 - PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DA REDE DE COORDENAÇÃO [Tb(DPA)(HDP)] (EXCITAÇÃO, EMISSÃO , TEMPO DE VIDA E RENDIMENTO QUANTICO)

O espectro de excitação do composto [Tb(DPA)(HDP)] adquirido a temperatura ambiente monitorando a transição mais intensa $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 nm) está mostrado na figura 33. A presença de uma larga banda centrada em 280 nm referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante evidencia que a fotossensibilização através do processo indireto (via ligante) é responsável pela luminescência do material.

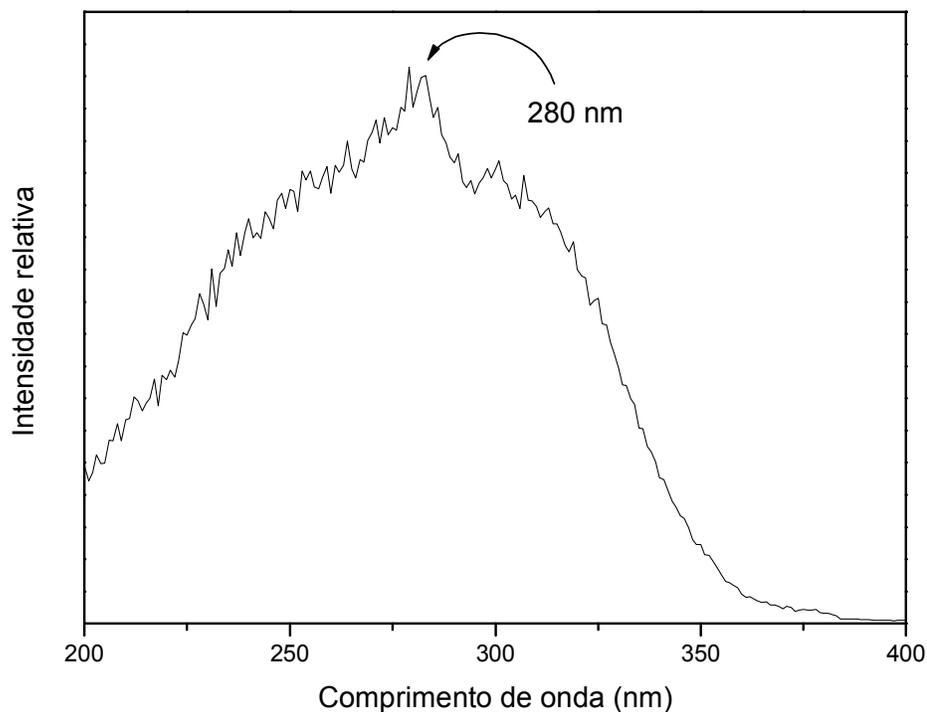


Figura 33 – Espectro de excitação da rede de coordenação [Tb(DPA)(HDPa)] monitorando a transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ em 545 nm.

O espectro de emissão da rede de coordenação, figura 34, mostra a seqüência típica das transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=6-2$) inerente ao íon Tb^{3+} , sendo a transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, com 55,6 % do total, a responsável pela intensa coloração verde apresentada pelo composto. Também pôde ser observada a ausência da transição ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$ normalmente monitorada em 437 nm. Este tipo de comportamento indica que o rápido processo de relaxação referente à transição ${}^5D_3 \rightarrow {}^5D_4$ é induzido pelas elevadas freqüências vibracionais características do ligante [134, 135].

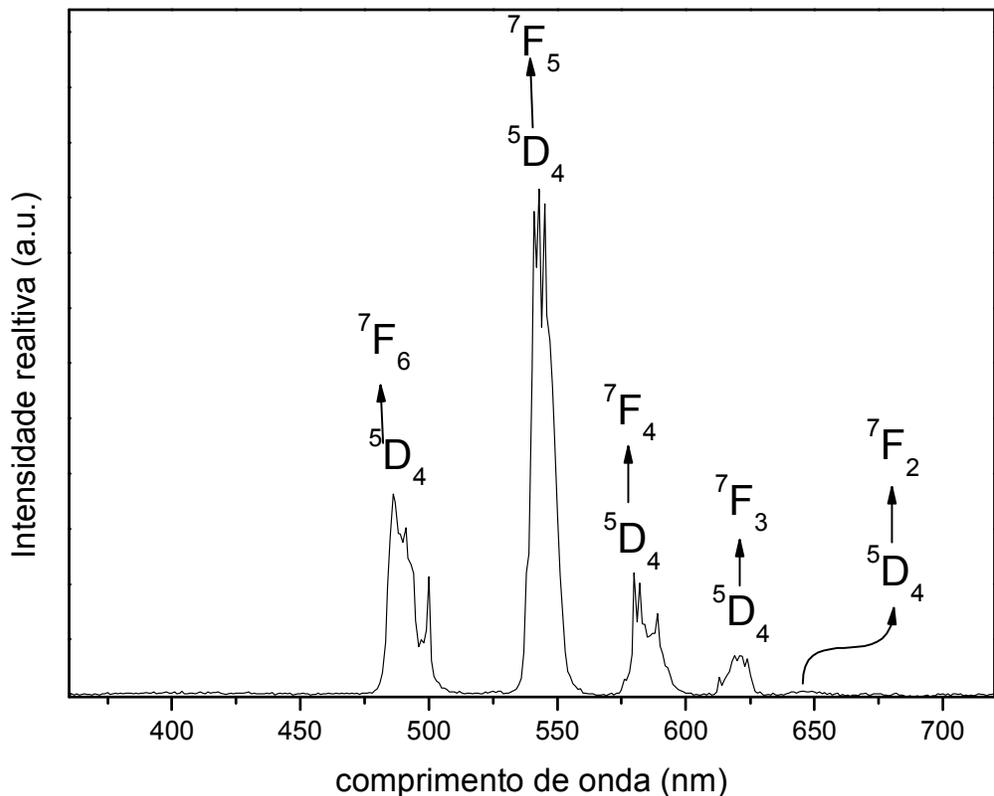


Figura 34 – Espectro de emissão da rede de coordenação [Tb(DPA)(HDP)] a temperatura ambiente, excitado 280nm com filtro de 340nm e fendas de excitação e emissão com 0,5 mm.

Infelizmente as atribuições referentes ao ambiente químico designada ao íon Eu^{3+} estimadas a partir do espectro de emissão não podem ser aplicadas ao composto de contendo o íon Tb^{3+} [136]. O principal motivo que restringe investigações desta natureza aplicadas a compostos com Tb^{3+} é devido ao caráter das respectivas transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$. Pois a ausência de transições, hipersensitivas [136] e das controladas puramente pelo mecanismo de dipolo magnético [119] impossibilitam uma simples e precisa abordagem acerca do ambiente de coordenação do Tb^{3+} e dos respectivos cálculos usando a teoria Judd-Ofelt. [35].

A curva de decaimento do estado excitado 5D_4 , obtida a temperatura ambiente pelo monitoramento da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, está mostrada na figura 35.

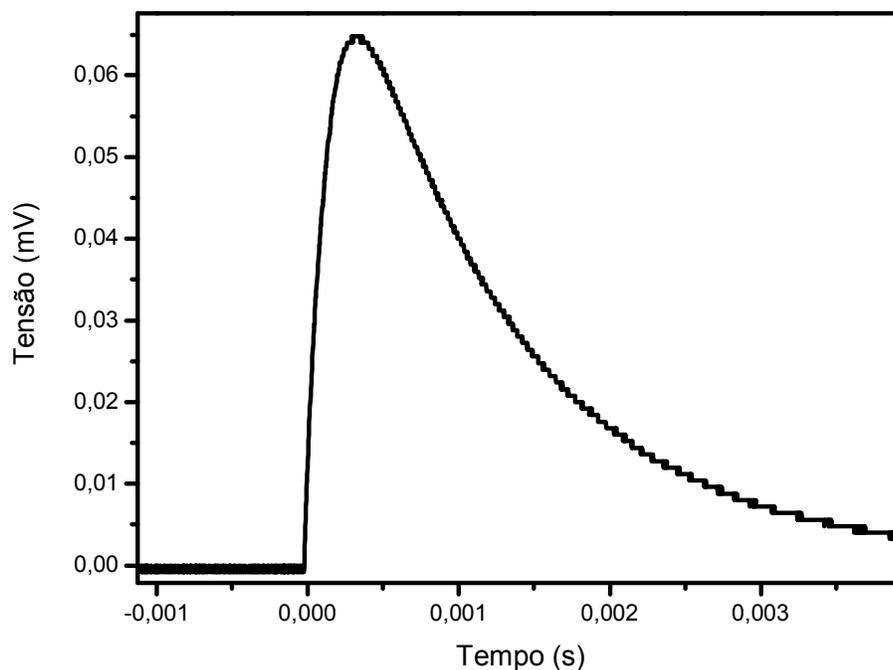


Figura 35 – Curva de decaimento do estado excitado 5D_4 do íon Tb^{3+} na rede de coordenação $[Tb(DPA)(HDPA)]$ obtido a temperatura ambiente.

O tempo de vida, $\tau = 1,2$ ms, encontrado para a rede de coordenação $[Tb(DPA)(HDPA)]$ condiz perfeitamente com dados obtidos da literatura [131, 136]. Vale salienta que o considerável valor de tempo de vida pode ser justificado pela ausência de moléculas de água na esfera de coordenação e do arranjo estrutural rígido que restringe os modos vibracionais do ligante [131].

O processo de retrotransferência de energia é um dos principais mecanismos de supressão da luminescência de complexos de Tb^{3+} [137]. Observando a energia dos níveis tripleto em diversos ligantes, Lavta *et al* [131] concluiu que a retrotransferência de energia é observada quando a diferença

entre o estado 5D_4 do Tb^{3+} (20400 cm^{-1}) e o mais baixo nível energia tripleto intrínseco aos ligantes é inferior a 1850 cm^{-1} . A respectiva diferença energética, ΔE , entre o nível tripleto do ligante (25316 cm^{-1}) e o estado emissor 5D_4 do Tb^{3+} é de 4916 cm^{-1} . Portanto, fica caracterizado que o processo de retrotransferência não possui significativa importância em relação ao composto $[Tb(DPA)(HDPA)]$, visto que o nível de energia sugerido ao nível tripleto do ligante está localizado muito acima do nível emissor do Tb^{3+} . Na figura 36 está exposto o diagrama de energia proposto para a rede de coordenação $[Tb(DPA)(HDPA)]$.

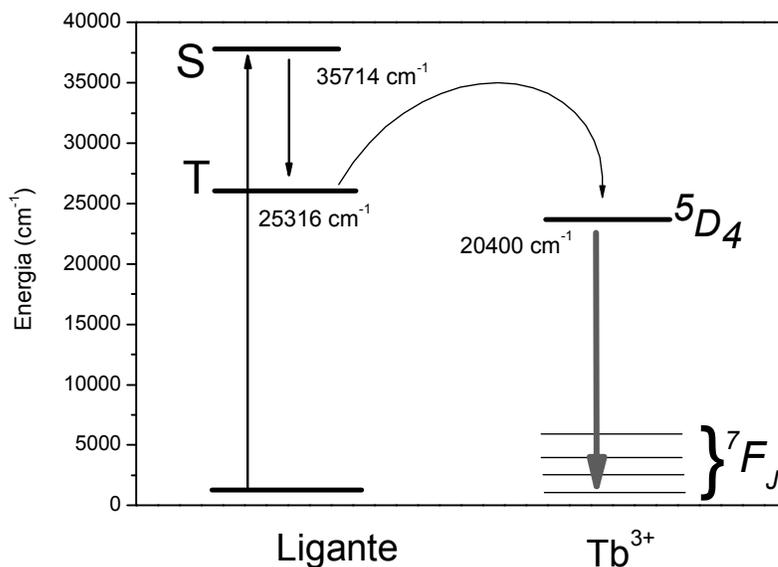


Figura 36 - Diagrama de níveis de energia dos estados excitados do ligante e do íon Tb^{3+} proposto para coordenação $[Tb(DPA)(HDPA)]$. O nível singlete foi atribuído na referência.

Outro aspecto usado como parâmetro para considerar um composto como excelente DMCL e de maneira simples pode ser encarado como fruto dos processos de excitação, transferência de energia inter-sistemas e emissão, é o rendimento quântico [54]. O rendimento quântico da emissão 5D_4 para rede de coordenação $[Tb(DPA)(HDPA)]$ foi obtido pelo método relativo descrito na seção 3.3.7. As figuras 37, 38 e 39 mostram os espectros de reflectância

difusa dos compostos, óxido de magnésio (MgO), salicilato de sódio (NaSal) e [Tb(DPA)(HDPa)] respectivamente. Na figura 40 está exposto o espectro de emissão do salicilato de sódio excitado em 280.

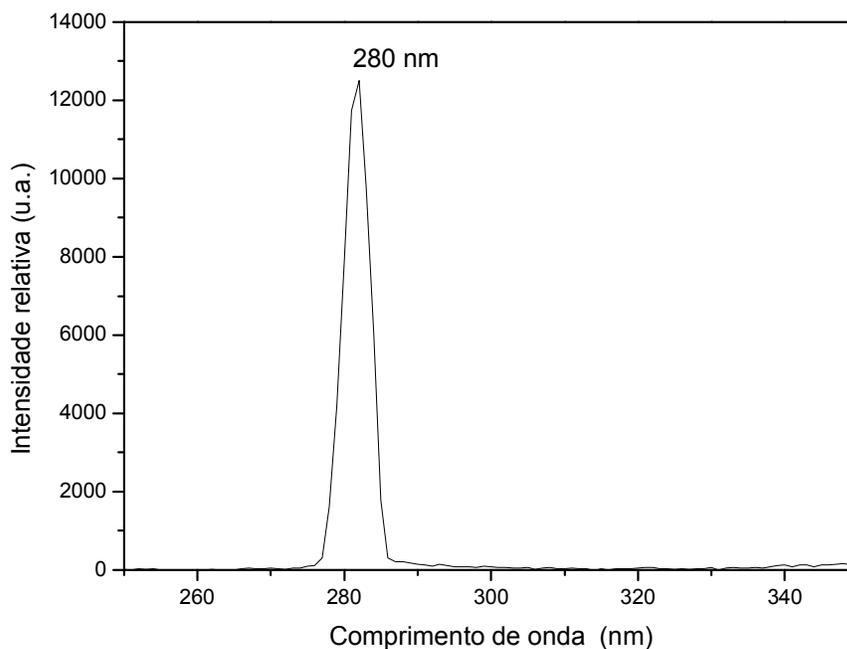


Figura 37 – Espectro de reflectância difusa pertinente ao MgO usado como padrão de reflectância. O espectro foi obtido à temperatura ambiente entre 250 e 350nm após excitação em 280 nm e com as larguras das fendas de excitação e emissão de 0,5 mm.

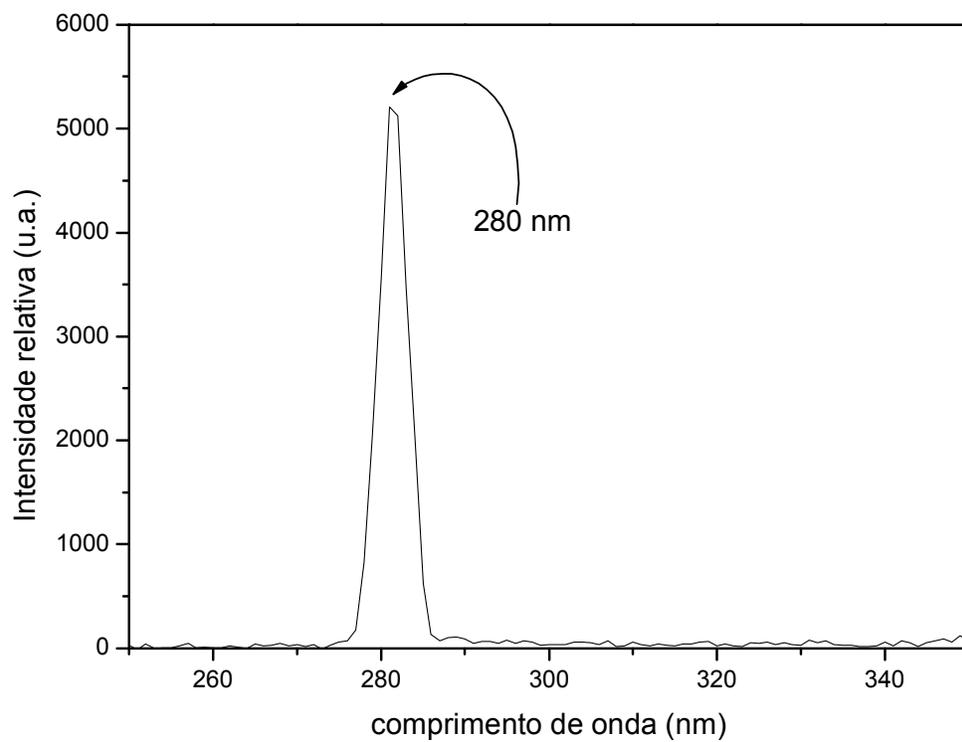


Figura 38 – Espectro de reflectância difusa pertinente ao NaSal obtido à temperatura ambiente entre 250 e 350nm após excitação em 280 nm e com as largura das fendas de excitação e emissão de 0,5 mm.

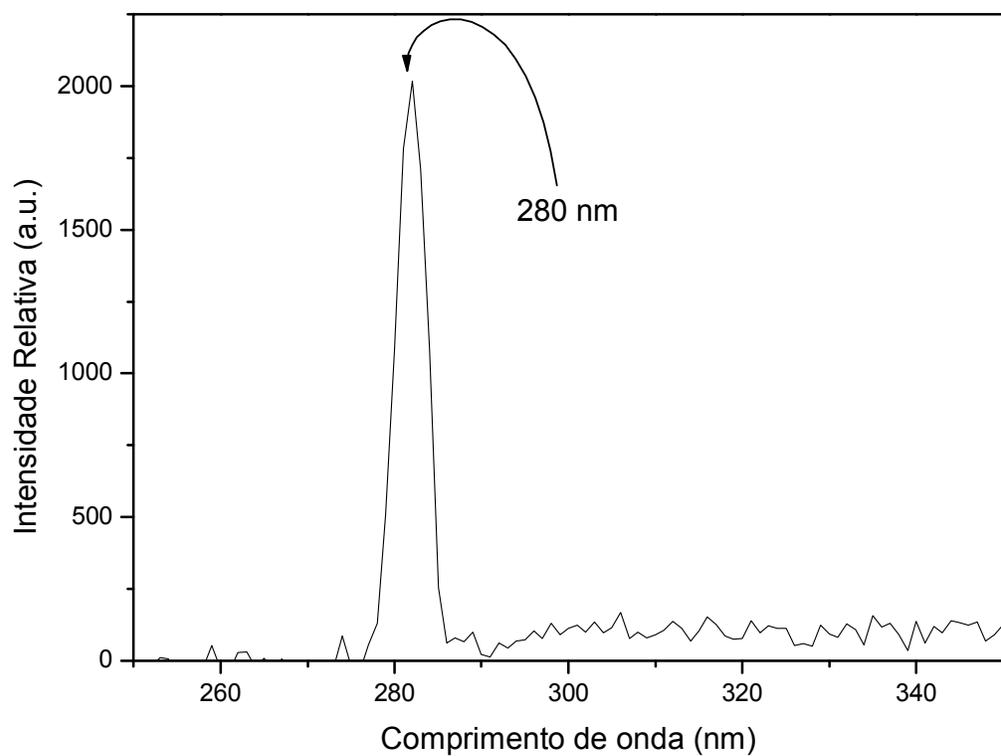


Figura 39 – Espectro de reflectância difusa pertinente da rede de coordenação [Tb(DPA)(HDP A)] obtido à temperatura ambiente entre 250 e 350nm após excitação em 280 nm e com as largura das fendas de excitação e emissão de 0,5 mm.

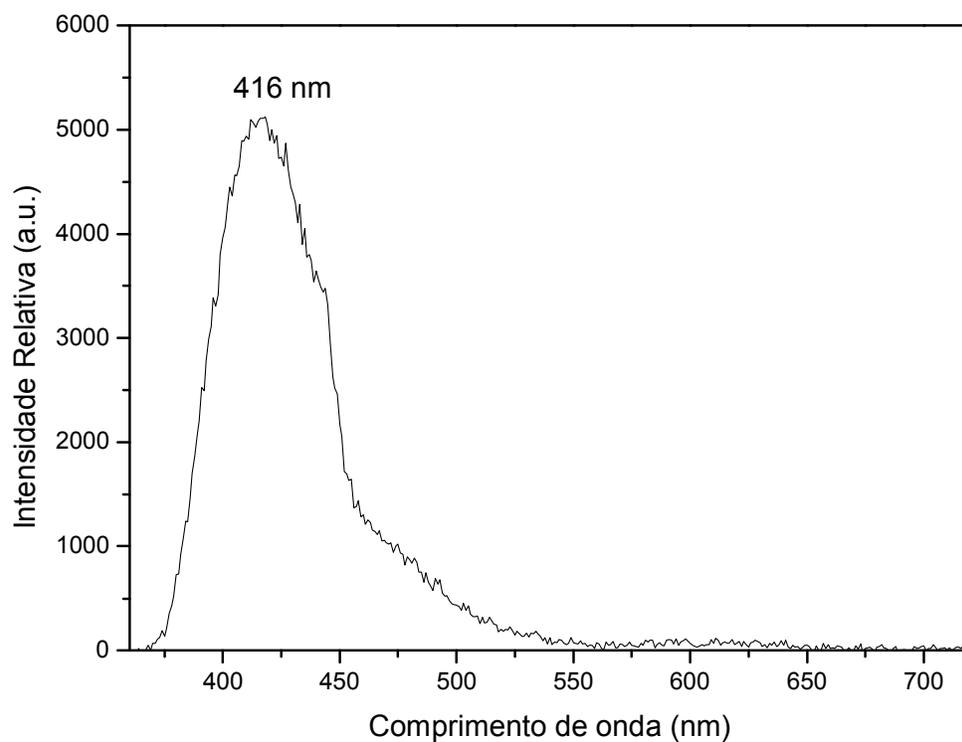


Figura 40 – Espectro de emissão do salicilato de sódio (NaSal) usado como padrão de rendimento quântico . O espectro foi obtido entre 360 e 720 nm após excitação em 280 nm com filtro de 340 nm.

Na tabela 13 são listados os valores das áreas sob as curvas dos espectros refletância e emissão, as reflectividades (r) e o rendimento quântico encontrado para a rede [Tb(DPA)(HDP)].

Tabela 13: Valores de áreas sob as curvas de reflectância, emissão, reflectividades e rendimento quântico da rede de coordenação [Tb(DPA)(HDPa)]

	S_{reflec}	Reflectividade r (%)	$\Delta\Phi$	q (%)
MgO	61347	91%	-	-
NaSal	26870,1	39,8%	328318,7	55%
[Tb(DPA)(HDPa)]	14508,9	21,52	391514,5	49,8

S_{reflc} → áreas sob a curva dos espectros de reflectância;

$\Delta\Phi$ → áreas sob a curva dos espectros de emissão.

O rendimento quântico encontrado para a rede de coordenação [Tb(DPA)(HDPa)] de aproximadamente 50% está razoavelmente próximo ao relatado para o complexo [Tb(DPA)]³⁻ de 42,2% em estado sólido [118] e bastante superior ao obtido em solução para o complexo (Cs₃[Tb(DPA)]) de 22,0% [137]. O elevado rendimento quântico observado para o [Tb(DPA)(HDPa)] pode ser justificado por fatores estruturais associados a ausência de moléculas supressoras (H₂O) coordenadas ao metal e pela rígida estrutura que reduz os efeitos vibracionais do ligante. Além disso, o nível tripleto apresentado pelo ligante favorece o processo de energia, pois está suficientemente acima do nível emissor ⁵D₄ do íon Tb³⁺ evitando o processo de retrotransferência entre esses estados.

5- CONCLUSÃO

O processo hidrotermal mostrou ser eficiente no crescimento dos cristais dos compostos $[\text{Eu}(\text{DPA})(\text{HDPA})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$ e $[\text{Gd}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$, algo impossível via a metodologia tradicional utilizada anteriormente em nosso laboratório.

A condição de síntese hidrotermal foi fator determinante na formação estrutural das redes, isso foi comprovado nas peculiaridades estruturais apresentadas pelas amostras. Os cristais dos compostos exibiram aspectos morfológicos adequados para resolução estrutural por difração de raios-x de monocristais. Com a determinação das estruturas foi constatado que todos os cristais possuíam sistema de empacotamento do tipo monoclinico. Também pôde ser determinado, que a natureza polimérica dos compostos é causada ao modo coordenação bis-monodentado apresentado por um dos ligantes, desta forma, interconectando os distintos centros metálicos.

Os espectros de infravermelho das redes de coordenação estudadas mostram deslocamentos das bandas características aos grupos, COO^- e CO em relação ao ligante livre indicando que a coordenação acontece via estes grupos corroborando com os dados obtidos anteriormente com a difração de raio -X.

As análises térmicas comprovam as estabilidades redes, pois não sofrem decomposição de cadeia abaixo 270°C . Pela curva DTG ficou evidenciado os eventos de decomposição e que as perdas de massa estão de acordo com a estequiometria atribuída as rede.

A análise do espectro de emissão para a rede $[\text{Eu}(\text{DPA})(\text{HDPA})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ mostra que existe apenas uma espécie emissora

em um ambiente de baixa simetria pontual. Concordando plenamente com as informações obtidas da difração de raio-X. O forte acoplamento vibrônico com os canais de relaxação não-radiativos são refletidos nos baixos valores de tempo de vida, parâmetros de intensidade e principalmente na fraca coloração vermelha apresentada pela rede.

A rede de coordenação [Tb(DPA)(HDPA)] apresentou intensa coloração verde após excitação na região do UV. A sugestão da posição do nível tripleto do ligante neste composto mostram que o processo de transferência de energia ligante—metal é significativamente favorecido. Além disso, a estrutura rígida a em torno do metal e a ausência de moléculas de água na primeira esfera de coordenação reduzem, drasticamente, os efeitos dos canais supressores da luminescência. Em termos práticos, o resultado desse conjunto fatores é o rendimento quântico de cerca de 50% encontrado para rede de coordenação [Tb(DPA)(HDPA)] .

Esses resultados levam a concluir que a síntese de sólidos via métodos hidrotermais permite a confecção de compostos cristalinos com elevada estabilidade, favorecendo as caracterizações e as correlações entre técnicas de utilizadas, bem como, criar novas perspectivas quanto à utilização destes compostos no desenvolvimento novos materiais e dispositivos supramoleculares.

6- PERSPECTIVAS FUTURAS

Diante do exposto pretende-se dar continuidade as sínteses e estudos fotofísicos de redes de coordenação com lantanídeos com as seguintes proposições:

- Síntese de novos compostos luminescentes que sejam significativamente estáveis e apresentem porosidade métrica definida para desempenhar reconhecimento molecular.
- Utilizar o modelo Sparkle para simulação estrutural de redes de coordenação. Visando realizar o design de novos compostos que possam constituir dispositivos fotônicos supramoleculares eficientes.
- Confeccionar um protótipo de um sensor que utilize a variação da luminescência como sinal resposta.
- Realizar a síntese de redes híbridas de coordenação contendo mistura metais do bloco *d* e bloco *f*.
- Testar a viabilidade das redes de coordenação obtidas no uso em catálise.

7 – ANEXOS

7.1- Artigo publicados

4204

J. Phys. Chem. B 2008, 112, 4204–4212

Theoretical and Experimental Studies of the Photoluminescent Properties of the Coordination Polymer [Eu(DPA)(HDPa)(H₂O)₂] \cdot 4H₂O

Marcelo O. Rodrigues,^{*1} Nivan B. da Costa Júnior,[†] Carlos A. de Simone,[§] Adriano A. S. Araújo,[‡] A. M. Brito-Silva,^{||} Filipe A. Almeida Paz,⁻ Maria E. de Mesquita,[‡] Severino A. Júnior,^{**7} and Ricardo O. Freire^{**4}

Departamento de Química Fundamental, UFPE, 50590-470, Recife - PE, Brazil, Departamento de Química, UFS, 49100-000, São Cristóvão - SE, Brazil, Departamento de Química, UFAL, 57072-970, Maceió - AL, Brazil, Pós-Graduação em Ciência de Materiais, UFPE, 50590-470, Recife - PE, Brazil, Departamento de Química, CICECO, Universidade de Aveiro, 3810-193, Aveiro, Portugal

Received: June 28, 2007; In Final Form: December 4, 2007

We report on the hydrothermal synthesis of the [Eu(DPA)(HDPa)(H₂O)₂] \cdot 4H₂O lanthanide-organic framework (where H₂DPA stands for pyridine-2,6-dicarboxylic acid), its full structural characterization including single-crystal X-ray diffraction and vibrational spectroscopy studies, plus detailed investigations on the experimental and predicted (using the Sparkle/PM3 model) photophysical luminescent properties. We demonstrate that the Sparkle/PM3 model arises as a valid and efficient alternative to the simulation and prediction of the photoluminescent properties of lanthanide-organic frameworks when compared with methods traditionally used. Crystallographic investigations showed that the material is composed of neutral one-dimensional coordination polymers ∞ [Eu(DPA)(HDPa)(H₂O)₂] which are interconnected via a series of hydrogen bonding interactions involving the water molecules (both coordinated and located in the interstitial spaces of the structure). In particular, connections between bilayer arrangements of ∞ [Eu(DPA)(HDPa)(H₂O)₂] are assured by a centrosymmetric hexameric water cluster. The presence of this large number of O–H oscillators intensifies the vibronic coupling with water molecules and, as a consequence, increases the number of nonradiative decay pathways controlling the relaxation process, ultimately considerably reducing the quantum efficiency ($\eta = 12.7\%$). The intensity parameters (Ω_2 , Ω_4 , and Ω_6) were first calculated by using both the X-ray and the Sparkle/PM3 structures and were then used to calculate the rates of energy transfer (W_{ET}) and back-transfer (W_{BT}). Intensity parameters were used to predict the radiative decay rate. The calculated quantum yield obtained from the X-ray and Sparkle/PM3 structures (both of about 12.5%) are in good agreement with the experimental value ($12.0 \pm 5\%$). These results clearly attest for the efficacy of the theoretical models employed in all calculations and create open new interesting possibilities for the design *in silico* of novel and highly efficient lanthanide-organic frameworks.

Introduction

The use of lanthanide ions in the construction of coordination polymers, also known as metal–organic frameworks (MOFs), has recently received much attention,^{1–3} since the intrinsic magnetic and photoluminescence (PL) properties of these materials render them as potential candidates for the development of functional devices.^{4–6} In particular, these framework-based materials can efficiently be used in light conversion molecular devices (LCMD),⁷ in which light is absorbed by the coordinated ligands and then transferred to the emitting metal ion, ultimately increasing the overall PL properties.⁸ Europium-based systems are of particular interest because they usually have long lifetimes and quantum efficiencies.⁹ In addition, the Eu³⁺ (4f–4f) transitions are particularly sensitive to the coordination modes of the organic ligands and, therefore, can be efficiently used to infer structural features of individual

coordination environments.¹⁰ These photophysical characteristics have been extensively explored in materials science, in particular, in the development of luminescent probes in biomedical assay,¹¹ organic light-emitting diodes (OLEDs),¹² and sensors.¹³

A great diversity of organic ligands have been strategically developed and used on the synthesis of new europium complexes, among which the pyridinecarboxylate-based molecules are of particular interest due to their chemical stability and photophysical properties.^{14–15} For example, pyridine 2,6-dicarboxylic acid (H₂DPA) has been widely employed on the preparation of complexes with Eu³⁺ cations which find applications in biological systems and immunoassays.^{16–17} Moreover, H₂DPA also plays a decisive role on the construction of coordination polymers since it can establish bridges between metals centers and adopt several coordination modes.¹⁸ It is important to emphasize that, even though a number of reports on the synthesis of MOFs with Eu³⁺ and H₂DPA residues are available in the literature, a detailed study of the PL properties of these compounds is, to date, nonexistent.^{19–20}

In silico methods are nowadays particularly efficient addressing interesting chemical problems associated with structure prediction and anticipation of photophysical properties.²¹ For

^{*} Corresponding authors. E-mail: mzebio@hotmail.com (M.O.R.), salvesjr@ufpe.br (S.A.J.), and rfreire@ufsb.br (R.O.F.).

[†] Departamento de Química Fundamental, UFPE.

[‡] UFS.

^{||} UFAL.

⁻ Pós-Graduação em Ciência de Materiais, UFPE.

[‡] CICECO.

ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS E ESTRUTURAIS DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO 2D, $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]_n$ E $[\text{Gd}(\text{DPA})(\text{HDPA})]_n$

Marcelo O. Rodrigues, Antonio M. Brito-Silva e Severino Alves Júnior*

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50590-470 Recife - PE, Brasil

Carlos A. De Simone

Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970 Maceió - AL, Brasil

Adriano Antunes S. Araújo, Pedro Henrique V. de Carvalho, Sílvia Caroline G. Santos, Kennedy Alexandre S. Aragão,

Ricardo O. Freire e Maria Eliane Mesquita

Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000 São Cristóvão - SE, Brasil

Recebido em 2/12/07; aceito em 1/9/08; publicado na web em 2/2/09

STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF THE 2D COORDINATION POLYMERS, $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]_n$ AND $[\text{Gd}(\text{DPA})(\text{HDPA})]_n$. This paper presents the synthesis of the coordination polymers $[\text{Ln}(\text{DPA})(\text{HDPA})]_n$ (DPA=2,6-pyridinedicarboxylate; Ln= Tb and Gd), their structural and spectroscopic properties. The structural study reveals that the $[\text{Ln}(\text{DPA})(\text{HDPA})]_n$ has a single Ln^{3+} ion coordinated with two H_2DPA ligands in tridentate coordination mode, while two others H_2DPA establish a *syn*-bridge with a symmetry-related Ln^{3+} , forming a two-dimensional structure. The spectroscopic studies show that $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]_n$ compound has high quantum yield ($q_f = 50.0\%$), due to the large contribution of radiative decay rate. Moreover triplet level is localized sufficiently over the emitter level 3D_1 of the Tb^{3+} ion, avoiding a retrotransference process between these states.

Keywords: lanthanides; coordination polymers; luminescence.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos um aumento significativo nas pesquisas relacionadas aos polímeros de coordenação, como uma interface entre a química sintética e a ciência de materiais, tem desempenhado papel importante na amplificação de parâmetros para predição, controle estrutural e funcional dos sólidos cristalinos.¹ Estudos nesta área promovem um amplo campo interdisciplinar em rápida e constante ascensão, com vasta abrangência para o desenvolvimento de pesquisas. Além disso, estes compostos apresentam promissoras aplicações em diversos setores industriais estratégicos, nas quais se incluem catálise,^{2,3} nanotecnologia,⁴ armazenamento de gases,^{5,6} sistemas óptico-eletrônicos,⁷ adsorção^{8,9} dentre outros.

A maioria dos trabalhos recém publicados é referente ao emprego de metais de transição na construção de redes de coordenação,¹⁰⁻¹² enquanto os sistemas com lantanídeos são muito menos estudados.¹²⁻¹⁴ Os lantanídeos possuem propriedades espectroscópicas peculiares, como tempo de vida longo e bandas de emissão finas e bem definidas.¹⁵ Esses referidos aspectos tornam os compostos com íons lantanídeos excelentes para o uso como dispositivos moleculares conversores de luz (DMLC),¹⁶ com possíveis aplicações em diversificadas áreas,¹⁷ tais como dispositivos eletroluminescentes (DOELs),¹⁸ marcadores na determinação direta de analitos orgânicos¹⁹ e ácidos nucleicos,²⁰ como sondas luminescentes em imuno-diagnóstico²¹ e incorporadas em matrizes sólidas para aplicações ópticas.²²

Uma série de ligantes tem sido utilizada na síntese de novos polímeros de coordenação, dentre os quais os policarboxilatos aromáticos são particularmente interessantes devido à robustez química e propriedades fotofísicas.²³ Por exemplo, o ácido 2,6-dipicolínico (H_2DPA) tem sido amplamente empregado na síntese de compostos com lantanídeos com potenciais aplicações em imuno-ensaios.²⁴

Além disso, o H_2DPA desempenha papel interessante na construção de polímeros de coordenação, pois pode funcionar como ponte entre os centros metálicos e adotar diversos modos de coordenação.²⁵⁻²⁸ É importante enfatizar que, apesar de existirem vários relatos de polímeros de coordenação com íons lantanídeos e o H_2DPA , investigações detalhadas das propriedades luminescentes desses compostos são escassas.²⁷ Nessa perspectiva, este trabalho apresenta um estudo dos aspectos estruturais e espectroscópicos dos polímeros de coordenação 2D $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]_n$ e $[\text{Gd}(\text{DPA})(\text{HDPA})]_n$.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

Os óxidos de lantanídeos 99,99% e o ácido 2,6-dipicolínico (H_2DPA) foram obtidos da Aldrich e utilizados sem prévio tratamento. Os nitratos de térbio e gadolínio foram preparados através da reação dos respectivos óxidos com ácido nítrico, como descrito na literatura.²⁸

Síntese das redes de coordenação $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]_n$ e $[\text{Gd}(\text{DPA})(\text{HDPA})]_n$

Os polímeros de coordenação foram preparados a partir da mistura de 0,70 mmol do ligante H_2DPA , 0,35 mmol do $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ln= Gd^{3+} e Tb^{3+}) e 4,0 mL de água deionizada. Essa mistura foi selada em um reator de aço inox revestido de Teflon com 8,0 mL de capacidade e submetida a uma temperatura de 145 °C por 72 h sendo, em seguida, resfriada à temperatura ambiente com taxa de 1 °C/min. Os cristais incolores resultantes foram lavados com água deionizada e acetona e apresentaram rendimentos de aproximadamente 60% em relação ao lantanídeo.

*e-mail: salvesjr@ufpe.br

**7.2 - DADOS CRISTALOGRÁFICOS DA REDE DE COORDENAÇÃO
[Gd(DPA)(HDPa)]**

Tabela A. Dados do cristal e do refinamento da estrutura

Formula empírica	C ₁₄ H ₆ Gd N ₂ O ₈
Formula peso	487.46
Temperatura	293 (2) K
Comprimento de onda dos raios X	0.71073 Å
Sistema cristalino	monoclinico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Dimensões da cela unitária	a = 12.2790 (4) Å α = 90° b = 8.3880 (3) Å β = 102.411 (2)° c = 13.5380 (3) Å γ = 90°
Volume	1361.78 (7) Å ³
Número de moléculas por cela	4
Densidade calculada	2.378 Mg/m ³
Coefficiente de absorção	4.924 mm ⁻¹
F(000)	928
Dimensões do cristal	0.224 x 0.189 x 0.18 mm
Intervalo de θ para a coleta dos dados	2.88 to 27.49°
Limite dos índices de Miller	-15 ≤ h ≤ 12, -9 ≤ k ≤ 10, -17 ≤ l ≤ 17
Reflexões coletadas / únicas	8847 / 2841 [R(int) = 0.0284]
Completância para θ = 27.49	91.2 %
Método de refinamento	Matriz de Least-Squares completa em F ²
Dados / constraint / parâmetros	2841 / 0 / 226
Concordância sobre F ²	1.123
Índices R finais para [I > σ(I)]	R ₁ = 0.0210, wR ₂ = 0.0526
Índices R para todos os dados	R ₁ = 0.0215, wR ₂ = 0.0528
Alturas de picos residuais	0.644 e -0.981 e. Å ⁻³

Tabela B. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de vibração térmica isotrópicas

	x	y	z	U(eq)
Gd(1)	1978 (1)	2331 (1)	3180 (1)	10 (1)
O(2)	3538 (2)	287 (2)	3471 (2)	22 (1)
N(1)	1362 (2)	161 (2)	4206 (2)	13 (1)
C(8)	602 (2)	-997 (3)	2611 (2)	14 (1)
O(3)	2313 (2)	2760 (2)	4972 (2)	22 (1)
C(9)	882 (2)	-1146 (3)	3747 (2)	13 (1)
C(14)	2074 (2)	1825 (3)	5619 (2)	15 (1)
C(2)	4847 (3)	2385 (3)	3737 (2)	19 (1)
C(6)	4113 (2)	4918 (3)	3572 (2)	18 (1)
C(12)	1377 (2)	-1040 (3)	5802 (2)	18 (1)
O(4)	1108 (2)	41 (2)	2227 (1)	17 (1)
C(13)	1585 (2)	241 (3)	5220 (2)	14 (1)
N(2)	3955 (2)	3344 (3)	3558 (2)	16 (1)
O(7)	-145 (2)	-1906 (2)	2128 (1)	19 (1)
C(1)	4640 (2)	635 (3)	3719 (2)	21 (1)
C(10)	656 (3)	-2485 (3)	4268 (2)	17 (1)
O(8)	2197 (2)	2117 (2)	6544 (2)	21 (1)
O(1)	2155 (2)	5128 (2)	3273 (1)	20 (1)
O(5)	5356 (2)	-352 (3)	3896 (2)	37 (1)
C(7)	3042 (2)	5897 (3)	3378 (2)	21 (1)
C(11)	945 (3)	-2429 (3)	5323 (2)	20 (1)
O(6)	3116 (3)	7364 (3)	3308 (3)	47 (1)
C(5)	5169 (3)	5590 (4)	3746 (2)	26 (1)
C(3)	5931 (2)	2959 (4)	3921 (3)	28 (1)
C(4)	6092 (2)	4599 (4)	3922 (2)	29 (1)

Tabela C. Distâncias [\AA] e ângulos ($^{\circ}$) interatômicos

Gd(1)-O(7) #1	2.290(4)
Gd(1)-O(8) #2	2.334(2)
Gd(1)-O(1)	2.357(2)
Gd(1)-O(3)	2.399(2)
Gd(1)-O(4)	2.429(3)
Gd(1)-N(1)	2.503(2)
Gd(1)-N(2)	2.519(2)
Gd(1)-O(2)	2.537(2)
O(2)-C(1)	1.354(3)
N(1)-C(9)	1.334(3)
N(1)-C(13)	1.342(3)
C(8)-O(4)	1.247(3)
C(8)-O(7)	1.262(3)
C(8)-C(9)	1.506(3)
O(3)-C(14)	1.256(3)
C(9)-C(10)	1.386(3)
C(14)-O(8)	1.253(3)
C(14)-C(13)	1.510(4)
C(2)-N(2)	1.337(4)
C(2)-C(3)	1.387(4)
C(2)-C(1)	1.489(4)
C(6)-N(2)	1.334(3)
C(6)-C(5)	1.387(4)
C(6)-C(7)	1.524(4)
C(12)-C(11)	1.383(4)
C(12)-C(13)	1.388(4)
C(12)-H(12)	0.9300
C(1)-O(5)	1.193(4)
C(10)-C(11)	1.396(4)
C(10)-H(10)	0.9300
O(1)-C(7)	1.248(3)
C(7)-O(6)	1.239(3)
C(11)-H(11)	0.9300
C(5)-C(4)	1.383(4)

C (5) -H (5)	0.9300
C (3) -C (4)	1.390 (4)
C (3) -H (3)	0.9300
C (4) -H (4)	0.9300
O (7) #1-Gd (1) -O (8) #2	94.61 (7)
O (7) #1-Gd (1) -O (1)	78.87 (7)
O (8) #2-Gd (1) -O (1)	79.92 (7)
O (7) #1-Gd (1) -O (3)	95.19 (8)
O (8) #2-Gd (1) -O (3)	154.17 (8)
O (1) -Gd (1) -O (3)	78.63 (7)
O (7) #1-Gd (1) -O (4)	79.72 (7)
O (8) #2-Gd (1) -O (4)	77.30 (7)
O (1) -Gd (1) -O (4)	147.16 (6)
O (3) -Gd (1) -O (4)	128.02 (6)
O (7) #1-Gd (1) -N (1)	84.38 (7)
O (8) #2-Gd (1) -N (1)	141.36 (7)
O (1) -Gd (1) -N (1)	136.83 (6)
O (3) -Gd (1) -N (1)	63.54 (7)
O (4) -Gd (1) -N (1)	64.48 (6)
O (7) #1-Gd (1) -N (2)	144.01 (8)
O (8) #2-Gd (1) -N (2)	79.82 (7)
O (1) -Gd (1) -N (2)	65.14 (7)
O (3) -Gd (1) -N (2)	78.21 (7)
O (4) -Gd (1) -N (2)	132.02 (7)
N (1) -Gd (1) -N (2)	121.72 (7)
O (7) #1-Gd (1) -O (2)	153.71 (7)
O (8) #2-Gd (1) -O (2)	92.57 (7)
O (1) -Gd (1) -O (2)	127.33 (6)
O (3) -Gd (1) -O (2)	89.11 (7)
O (4) -Gd (1) -O (2)	77.27 (6)
N (1) -Gd (1) -O (2)	74.37 (6)
N (2) -Gd (1) -O (2)	62.23 (7)
C (1) -O (2) -Gd (1)	124.99 (16)
C (9) -N (1) -C (13)	119.3 (2)

C (9) -N (1) -Gd (1)	119.67 (15)
C (13) -N (1) -Gd (1)	120.78 (16)
O (4) -C (8) -O (7)	125.3 (2)
O (4) -C (8) -C (9)	117.3 (2)
O (7) -C (8) -C (9)	117.4 (2)
C (14) -O (3) -Gd (1)	126.62 (17)
N (1) -C (9) -C (10)	123.1 (2)
N (1) -C (9) -C (8)	112.9 (2)
C (10) -C (9) -C (8)	124.1 (2)
O (8) -C (14) -O (3)	125.4 (3)
O (8) -C (14) -C (13)	118.9 (2)
O (3) -C (14) -C (13)	115.7 (2)
N (2) -C (2) -C (3)	122.7 (3)
N (2) -C (2) -C (1)	117.4 (2)
C (3) -C (2) -C (1)	119.9 (3)
N (2) -C (6) -C (5)	122.1 (3)
N (2) -C (6) -C (7)	114.5 (2)
C (5) -C (6) -C (7)	123.4 (2)
C (11) -C (12) -C (13)	119.0 (2)
C (8) -O (4) -Gd (1)	122.17 (15)
N (1) -C (13) -C (12)	121.4 (2)
N (1) -C (13) -C (14)	112.8 (2)
C (12) -C (13) -C (14)	125.8 (2)
C (6) -N (2) -C (2)	118.8 (2)
C (6) -N (2) -Gd (1)	117.86 (18)
C (2) -N (2) -Gd (1)	123.33 (17)
C (8) -O (7) -Gd (1) #3	147.16 (17)
O (5) -C (1) -O (2)	123.6 (3)
O (5) -C (1) -C (2)	124.4 (3)
O (2) -C (1) -C (2)	112.0 (2)
C (9) -C (10) -C (11)	117.3 (2)
C (14) -O (8) -Gd (1) #4	166.76 (19)
C (7) -O (1) -Gd (1)	126.10 (17)

O(6)-C(7)-O(1)	125.5(3)
O(6)-C(7)-C(6)	118.3(3)
O(1)-C(7)-C(6)	116.1(2)
C(12)-C(11)-C(10)	119.7(2)
C(4)-C(5)-C(6)	119.1(3)
C(2)-C(3)-C(4)	118.3(3)
C(5)-C(4)-C(3)	118.9(3)

Operações de simetria usadas para gerar os átomos equivalentes:

#1 $-x, y+1/2, -z+1/2$	#2 $x, -y+1/2, z-1/2$
#3 $-x, y-1/2, -z+1/2$	#4 $x, -y+1/2, z+1/2$

Tabela D. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) dos hidrogênios

	x	y	z	U(eq)
H(12)	1526	-964	6503	21
H(10)	326	-3385	3929	21
H(11)	848	-3323	5701	24
H(5)	5256	6691	3744	31
H(3)	6535	2263	4040	33
H(4)	6807	5024	4039	35

8-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- BARTON, T. J.; BULL L. M.; KLEMPERER, W. G.; LOY, D. A.; MCENANEY, B.; MISONO, M.; MONSON, P. A.; PEZ, G.; SCHERER, G. W.; VARTULI, J. C.; YAGHI, O. M., Tailored porous materials. *Chemistry of Materials*, v. 11, p. 2633, 1999.
- 2- YAGHI, O. M.; O'KEEFFE, M.; OCKWIG N. W.; CHAE, H. K.; EDDAOUDI, M. , KIM J., Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, v. 423, p. 705, 2003.
- 3- GRANT, A. B.; MARC, A. K.; ROBIN, D. R.; Green chemistry and lanthanide-based crystal engineering., *Journal of Alloys and Compounds*, v. 344, p. 123, 2002.
- 4- JUNG, S. S.; DONGMOK, W.; HYOYOUNG, L.; SUNG, IM J.; JINHO, O.; YOUNG, J. J.; KIMOON, K., A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis. *Nature*, v. 404, p. 982, 2000.
- 5- LIN, W., Homochiral porous metal-organic frameworks: why and how? *Journal of Solid State Chemistry*, v. 178, p. 2486, 2005.
- 6- WARD, D. M., Molecular fuel tank. *Science*, v 300, p. 1104, 2003
- 7- GARBEROGLIO, G.; SKOULIDAS, A. I.; JOHNSON, K. J., Adsorption of gases in metal organic materials: comparison of simulations and experiments. *Journal of Physical Chemistry B*, v.109, p. 13094, 2005.
- 8- SUDI, A. C.; MILLWARD, A. R.; OCKWIG, N. W.; CÔTÉ, A., P.; KIM, J.; YAGHI, O. M., Design, synthesis, structure, and gas (N₂, AR, CO₂, CH₄, AND

H₂) sorption properties of porous metal-organic tetrahedral heterocuboidal polyhedra. *Journal of American Chemical Society*, v. 127, p. 7110, 2005.

9- BETTENCOURT-DIAS, A., Isophthalato-based 2D coordination polymers of Eu(III), Gd(III), and Tb(III): Enhancement of the terbium-centered luminescence through thiophene derivation. *Inorganic Chemistry*, v. 44, p. 2734, 2005.

10- EDDAOUDI, M.; KIM, J.; ROSI, N.; VODAK, D.; WACHTER, J.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M.. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage. *Science*, p. 469, 2002.

11- LEE, J.Y.; LI, J.; JAGIELL, J., Gas sorption properties of microporous Metal Organic Frameworks. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 178, p. 2527, 2005.

12- WU, J. Y.; YEH, T. T.; WEN, Y. S.; TWU, J.; LU, K. L., Unusual robust luminescent porous frameworks self-assembled from lanthanide ions and 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate. *Crystal Growth & Design*, v. 6, n° 2, p. 467, 2006.

13- ZHENG, X. J.; ZHENG, T. T.; JIN, L. P., Self-assembly of lanthanide mixed-carboxylates coordination polymers. *Journal of Molecular Structure*, v. 740, p. 31, 2005.

14- LEHN, J. M., Perspectives in supramolecular chemistry - From molecular recognition towards molecular information processing and self-organization. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 29, n° 11, p. 1304, 1990.

15- LI, H.; EDDAOUDI, M.; O'KEEFFE M.; YAGHI, O. M., Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, v. 402, p. 276, 1999.

16- KIM, J.; CHEN, B.; REINEKE, T. M.; LI, H.; EDDAOUDI, M.; MOLIER, D. B.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M., Assembly of Metal-Organic Frameworks from large organic and inorganic secondary building units: New Examples and Simplifying Principles for Complex Structures. *Journal of American Chemical Society*, v. 123, p. 34, 8239, 2001.

- 17- EDDAOUDI, M.; MOLER, D. B.; LI, H.; CHEN, B.; REINEKE, T. M.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M., Modular chemistry: Secondary Building Units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. *Accounts of Chemical Research*, v. 34, p. 319, 2001.
- 18- ROSI, N. L.; KIM, J.; EDDAOUDI, M.; CHEN, B.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M., Rod Packing and Metal-Organic Frameworks construed from Rod-Shaped Secondary Building Units. *Journal of American Chemical Society*, v. 127, p. 1504, 2005.
- 19- HOLLIDAY, B. J.; MIRKIN, C. A., Strategies for the construction of supramolecular compounds through coordination chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 40, p. 2023, 2001.
- 20- SHIMIZU, G. K. H., Assembly of metal ions and ligands with adaptable coordinative tendencies as a route to functional metal-organic solids. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 178, p. 2519, 2005.
- 21- PAPAEFSTATHIOU, G. S.; MACGILLIVRAY, L. R., Inverted Metal–Organic Frameworks: Solid-state hosts with modular functionality. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 246, p. 169, 2003.
- 22- OVE, K.; FJELLVÅG, H., Design of novel bilayer compounds of the CPO-18 type containing channels. *Inorganic Chemistry*, v. 45, p. 2424, 2006.
- 23- ROWSELL, J. L.C.; YAGHI, O. M., Metal–Organic Frameworks: A new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 73, p. 3, 2004.
- 24- GO, Y. B.; WANG, X.; ANOKHINA, E. V.; JACOBSON, A. J., Influence of the temperature and pH on coordination modes of 1,4-benzenedicarboxylate (BDC) ligand: A case of the Ni^{II}(BDC)/2,2'-bipyridine system. *Inorganic Chemistry*, v. 44, p. 8265, 2005.
- 25- JANIÁK, C., Engineering coordination polymers towards applications. *Journal-Chemical Society Dalton Transactions*, p. 2781, 2003.

- 26- SUN, Y.Q.; ZHANG, J.; CHEN, Y. M.; YANG, G. Y., Porous Lanthanide–Organic Open Frameworks with helical tubes constructed from interweaving triple-helical and double-helical chain. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, p. 5814, 2005.
- 27- WEN, L. L.; DANG, D. B.; DUAN, C. Y.; LI, Y. Z.; TIAN, Z. F.; MENG, Q. J., 1D Helix, 2D brick-wall and herringbone, and 3D interpenetration d^{10} Metal–Organic Framework structures assembled from pyridine-2,6-dicarboxylic acid N-oxide. *Inorganic Chemistry*, v. 44, p. 7161, 2005.
- 28- HALPER, S. R.; COHEN, S. M., Heterometallic Metal–Organic Frameworks based on Tris(Dipyrinato) coordination complexes. *Inorganic Chemistry*, v. 44, p. 486, 2005.
- 29- PAZ F. A. A.; KLINOWSKI J., Hydrothermal synthesis and structural characterization of a novel Cadmium–Organic Framework. *Journal Of Solid State Chemistry*, v. 177, p. 3423, 2004.
- 30- LU, W. G.; SU, C.-Y.; LU, T. B.; JIANG, L.; CHEN, J.-M., Two stable 3D Metal–Organic Frameworks constructed by nanoscale cages via sharing the single-layer walls. *Journal of American Chemical Society*, v. 128, n° 1, p. 34, 2006.
- 31- HERMES, S.; SCHRÖTER, M. K.; SCHMID, R.; KHODEIR, L.; MUHLER, M., TISSLER A.; FISCHER R. W.; FISCHER R. A., Metal@MOF: Loading of highly porous coordination polymers host lattices by metal organic chemical vapor deposition. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, p. 6237, 2005.
- 32- ZANG, S.; SU, Y.; LI, Y.; NI, Z.; MENG, Q., Assemblies of a new flexible multicarboxylate ligand and d^{10} metal centers toward the construction of homochiral helical coordination polymers: Structures, luminescence, and NLO-active properties. *Inorganic Chemistry*, v. 45, p. 174, 2006.

- 33- YIN, M.; SUN, J., Synthesis and characterization of two one-dimensional lanthanide coordination polymers. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 381, p. 50, 2004.
- 34- CAO, R.; SUN, D.; LIANG, Y.; HONG, M.; TATSUMI, K.; SHI, Q., Syntheses and characterizations of three-dimensional channel-like polymeric lanthanide complexes constructed by 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid. *Inorganic Chemistry*, v. 41, p. 2087, 2002.
- 35- BÜNZLI, J. C. G.; CHOPPIN, G. R., Lanthanide probes in life, *Chemical and earth sciences-Theory and Practice*; Elsevier: Amsterdam, 1989.
- 36- LEHN, J. M., *Supramolecular Chemistry: Concepts and perspectives*. VCH Weinheim, 1995.
- 37- BIN, Z.; XIAO-YAN C.; PENG, C.; DAI-ZHENG, L.; SHI-PING, Y.; ZONG-HUI, J., Coordination polymers containing 1D channels as selective luminescent probes. *Journal of American Chemical Society*, v. 126, p. 15394, 2004.
- 38- REYES, R.; HERING, E. N.; CREMONA, M.; DA SILVA, C. F. B.; BRITO, H. F.; ACHETE, C. A., growth and characterization of OLED with samarium complex as emitting and electron transporting layer. *Thin Solid Film*, p. 420, 2002.
- 39- BEEBY, A.; BOTCHWAY, S. W.; CLARKSON, I. M.; FAULKNER, S.; PARKER, A. W.; PARKER, D.; WILLIAMS, J. A. G., Luminescence imaging microscopy and lifetime mapping using kinetically stable lanthanide (III) complexes. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v. 57, p. 83, 2000.
- 40- OCAÑA J. A.; BARRAGÁN, F. J.; CALLEJÓN M., Fluorescence and terbium-sensitised luminescence determination of garenoxacin in human urine and serum. *Talanta*, v. 63, p. 691, 2004.

- 41- YEGOROVA, A.; KARASYOV A.; DUERKOP, A.; UKRAINETZ, I.; ANTONOVICH, V., New luminescent terbium complex for the determination of DNA. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 61, p. 109, 2005.
- 42- SOUKKA, T.; ANTONEN, K.; HÄRMÄ, H.; PELKKIKANGAS, A. M.; HUHTINEN, P.; LÖVGREN, T., Highly sensitive immunoassay of free prostate-specific antigen in serum using europium(III) nanoparticle label technology. *Clinica Chimica Acta.*, v. 328, p. 45, 2003.
- 43- SOARES-SANTOS, P. C. R.; NOGUEIRA, H. I. S.; PAZ, F. A. A.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D.; KLINOWSKI, J., TRINDADE, T., Novel luminescent materials based on silica doped with an europium(iii) complex of 2,6-dihydroxybenzoic acid: The Crystal structure of $[\text{Nbu}_4\text{n}]_2[\text{Eu}(\text{2,6-Hdhb})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$. *Journal Alloys Compounds*, v. 374, p. 344, 2004.
- 44- PAN, L.; ADAMS, K. M.; HERNANDEZ, H. E.; WANG, X. T.; ZHENG, C.; HATTORI, Y.; KANEKO, K., Porous Lanthanide-Organic Frameworks: Synthesis, characterization, and unprecedented gas adsorption properties. *Journal of American Chemical Society*, v. 125, p. 13062, 2003.
- 45- MOLINA, M. H. Z.; PÉREZ, C. R.; LÓPEZ, T.; LLORET, F.; JULVE, M., Ferromagnetic coupling in the three-dimensional malonato-bridged gadolinium(III) complex $[\text{Gd}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ (H_2mal =Malonic Acid). *Inorganic Chemistry*, v. 42, p. 5456, 2003.
- 46- MA, L. ; EVANS, O. R. ; FOXMAN, B. M. ; LIN, W., Luminescent lanthanide coordination polymers. *Inorganic Chemistry*, v. 38, p. 5837, 1999.
- 47- DEVIC, T.; SERRE, C.; AUDEBRAND, N.; MARROT, J.; FÉREY, G., MIL-103, a 3-D Lanthanide-Based Metal Organic Framework with large one-dimensional tunnels and a high surface area. *Journal of American Chemical Society*, v. 127, p. 12788, 2005.

- 48- MARK, P.; LOWE, D. P., Controllable ph modulation of lanthanide luminescence by intramolecular switching of the hydration state. *Chemical Communications*, p.707, 2000.
- 49- FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M., Lanthanide complex coordination polyhedron geometry prediction accuracies of *ab initio* effective core potential calculations. *Journal of Molecular Modeling*, v. 12, p. 373, 2006.
- 50- DE ANDRADE, A. V. M.; DA COSTA N. B. JR.; SIMAS A. M.; DE SÁ G. F., Sparkle Model for the quantum chemical AM1 calculation of europium complexes of coordination number nine. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 225, p. 55,1995.
- 51- FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS A. M., Sparkle Model for the calculation of lanthanide complexes: AM1 parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III). *Inorganic Chemistry*, v. 44, p. 3299, 2005.
- 52 – BELTRÃO, M. A.; SANTOS, M. L.; MESQUITA, M. E.; BARRETO, L. S.; DA COSTA, N.B. JR.; FREIRE, R.O.; DOS SANTOS, M. A. C., Spectroscopic properties of the Eu(Fod)₃Phen–NO incorporated carboxylate glass. *Journal of Luminescence*, v. 116, p. 132, 2006.
- 53- DOS SANTOS, E. R.; DOS SANTOS, M .A. C.; FREIRE, R. O.; ALVES JR, S.; BARRETO, L. S.; MESQUITA, M. E., On the use of theoretical tools in the study of photophysical properties of the new Eu(fod)₃ complex with diphenbipy. *Chemical Physics Letters* ,v. 418, p. 337, 2006.
- 54- FREIRE, R.O.; SILVA, F. R. G.; RODRIGUES, M. O.; MESQUITA, M. E.; DA COSTA, N. B. JR., Design Of Europium(III) Complexes With High Quantum Yield. *Journal of Molecular Modeling*, v. 12, p. 16, 2005.
- 55- NGUYEN, S. B. T.; GIN, D. L.; HUPP, J. T.; ZHANG, X., Supramolecular chemistry: Functional structures on the mesoscale. *Proceedings of the National Academy of Science*, v. 98, nº21, p. 11849, 2001.

- 56- GODDARD, W. A.; BRENNER, D. W.; LYSHEVSKY, S. E.; IAFRATE, G. J., Handbook of nanoscience, engineering and technology. CRC Press, p. 411, 2002.
- 57- LEHN, J. M., Supramolecular Chemistry: Receptors, Catalysts, and Carriers. Science, v. 227, p. 849, 1985.
- 58- LEHN, J. M., Supramolecular chemistry. Science, v.260, p. 1762, 1993.
- 59- SEWALD, N.; JAKUBKE, H. D., Peptides: Chemistry and biology. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p.37, 2002.
- 60- GOODSELL, D. S., Bionanotechnology, Lessons from nature. John Wiley & sons, inc., publication, p. 103, 2004.
- 61- RAMAMURTHY, V.; SCHANZE, K. S., Organic and inorganic photochemistry. Marcel Dekker, Inc, p. 55, 1998.
- 62- DESIRAJU, G. R.; The supramolecular concept as a bridge between organic, inorganic and organometallic crystal chemistry. Journal of Molecular Structure. v. 374, p. 191, 1996.
- 63- DESIRAJU, G. R., Crystal engineering: From molecules to materials. Journal of Molecular Structure. v. 656, p. 15, 2003.
- 64- DESIRAJU, G. R., Crystal engineering: solid state supramolecular synthesis. Current Opinion in Solid State & Materials Science. v. 2, p. 451, 1997.
- 65- SHAN, N.; BOND, A. D.; JONES, W., Crystal engineering using 4,4-bipyridyl with di- and tricarboxylic acids. Crystal Engineering . v. 5, p. 9, 2002
- 66- ZHANG, H.; WANG, X.; ZHANG, K.; TEO, B. K., Functional crystals: Search criteria and design principles. Journal of Solid State Chemistry. v.152, p. 191, 2000.
- 67- REEK, J. N. H.; ELEMANS, J. A. A. W.; GELDER, R.; BEURSKENS, P. T.; ROWAN A. E.; NOLTEA R. J. M., Self-association and self-assembly of

molecular clips in solution and in the solid state. *Tetrahedron*, v. 59, p. 175, 2003.

68- HALLICK, R. B.; MYERS, E. W. JR.; JAHNKE J. J., Introduction to the Structure of Biological Molecules. Disponível em: <http://www.blc.arizona.edu/Molecular_Graphics/Graphics.HTML>

69- WEN, L. L.; DANG, D. B.; DUAN, C. Y.; LI, Y.Z.; TIAN, Z. F.; MENG, Q. J., 1D Helix, 2D Brick-Wall and Herringbone, and 3D Interpenetration d^{10} Metal-Organic Framework Structure Assembled from Pyridine-2,6-dicarboxylic Acid *N*-Oxide *Inorganic Chemistry*, v. 44, p. 7161, 2005

70- AKAZOME, M.; HIRABAYASHI, A.; TAKAOKA, K.; NOMURA, S.; OGURA, K., Molecular recognition of L-leucyl-L-alanine: enantioselective inclusion of alkyl methyl sulfoxides. *Tetrahedron*, v. 61, p. 1107, 2005.

71- KRISCHE, M. J.; LEHN, J. M.; KYRITSAKAS, N.; FISCHER, J.; WEGELIUS, E. K.; RISSANEN, K., Self-assembly of 1- and 2-Dimensional Multicompartmental Arrays via the 2-Aminopyrimidine H-Bonding Motif and Selective Guest Inclusion. *Tetrahedron*, v. 56, p. 6701, 2000.

72- LARIONOVA, J. ; WILLEMIN, S.; DONNADIEU, B. ; HENNER, B. ; GUÉRIN, C. ; GILLON, B. ; GOUJON, A. Crystal engineering in two- and three-dimensional systems based on cyanomolybdates: structures, magnetism and intercalation properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* v. 65, p. 677, 2004.

73- KHLOBYSTOV A. N.; BLAKE A. J.; CHAMPNESS N. R.; LEMENOVSKII D. A.; MAJOUGA A. G.; ZYK N. V.; SCHRÖDER M. Supramolecular design of one-dimensional coordination polymers based on silver(I) complexes of aromatic nitrogen-donor ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 222, p. 155, 2001.

74- ANTHONY, A.; DESIRAJU, G. R.; JETTI, R. K. R.; KUDUVA, S. S.; MADHAVI, N. N. L.; NANGIA, A.; THAIMATTAM, R.; THALLADI V. R., Crystal engineering: some further strategies. *Crystal Engineering*, v. 01, p. 1, 1998.

- 75- BRAGA D.; MAINI L.; GREPIONI F., Organometallic crystals engineering. Part 7. Construction of mixed-metal crystalline systems via electrostatic interactions and cooperative strong and weak hydrogen bonds. *Journal of Organometallic chemistry* v. 593–594, p. 101, 2000.
- 76- BLAKE A. J.; CHAMPNESS N. R.; HUBBERSTEY P.; LI W. S.; WITHERSBY M. A.; SCHRÖDER M., Inorganic crystal engineering using self-assembly of tailored building-blocks. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 183, p. 117, 1999
- 77- HAGRMAN P. J.; HAGRMAN D.; ZUBIETA J., Organic-Inorganic hybrid materials: From simple coordination polymers to organodiamine-templated molybdenum oxides. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 38, p. 2638, 1999.
- 78- WALTON R. I., Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials. *Chemical Society Reviews* , p. 230, 2002.
- 79- CHEN Y. M.; WANG E. B.; LIN B. Z.; WANG S. T., The first polyoxoalkoxovanadium germanate anion with a novel cage-like structure: solvothermal synthesis and characterization. *Journal-Chemical Society Dalton Transactions*, p. 519, 2003.
- 80- FRANCIS, R.J.; O'HARE, D., The kinetics and mechanisms of the crystallisation of microporous materials. *Journal-Chemical Society Dalton Transactions*, p. 3133, 1998.
- 81- DEMAZEAU, G., Solvothermal processes: a route to the stabilization of new materials. *Journal of Materials Chemistry*, v. 9, p. 15, 1999.
- 82- KNAUSS, K. G.; DIBLEY, M., J., Ti(IV) hydrolysis constants derived from rutile solubility measurements made from 100 to 300°C. *Applied Geochemistry*, v. 16, p. 1115, 2001.
- 83- GUO, X.; ZHU, G.; FANG, Q.; XUE, M.; TIAN, G.; SUN, J.; LI, X.; QIU, S., Synthesis, Structure and Luminescent Properties of Rare Earth Coordination

Polymers Constructed from Paddle-Wheel Building Blocks. *Inorganic Chemistry*, v. 44, p. 3850, 2005.

84- PAZ, F. A., A.; ROCHA, J.; KLINOWSKI, J.; TRINDADE, T.; SHI, F.N.; MAFRA, L., Optimised hydrothermal synthesis of multi-dimensional hybrid coordination polymers containing flexible organic ligands. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 33, p. 113, 2005.

85- DAVEY, R.; GARSIDE, J., From molecules to crystallizers; an introduction to crystallization. *Oxford Chemistry Primers*, 2000.

86- Enraf-Nonius – Diffractometer Kappa-CCD – Nonius BV, Delft, The Netherlands 1999.

87- OTWINOWSKI, Z.; MINOR, W., *HKL DENZO, SCALEPACK*. In *Methods in Enzymology*. 276, edited by C.W. Carter, Jr. & R.M. Sweet, New York Academic Press. 1997, 307-326.

88- Enraf-Nonius *COLLECT*. Nonius BV, Delft, The Netherlands 1997-2000.

89- SHELDRIK, G.M. *SHELXS-97*. Program for Crystal Structure Resolution. Univ. of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.

90- SHELDRIK, G.M. *SHELXL-97*. Program for Crystal Structure Resolution. Univ. of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.

91- JÚNIOR, S. A., Estudos espectroscópicos de complexos mistos de β -dicetona com íons lantanídeos (III). Tese de doutorado, UFPE, 1998.

92- GONÇALVES, R. R., Síntese e caracterização espectroscópica de complexos esquaratos de lantanídeos (III), Dissertação de mestrado, UNESP, 1996.

93- CARNALL, N. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M., Energy level structure and transition probabilities of trivalent lanthanides in LaF_3 . Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, 60439, 1977.

- 94- GUAN, J.; CHEN, B.; SUN, Y.; LIANG, H.; ZHANG, Q., Effect of synergistic ligands on thermal radiative properties of Eu(TTA)₃nL-doped poly(methyl methacrylate). *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 351, p. 849, 2005.
- 95- BRAYSHAW P.A.; BÜNZLI J.C. G.; FROIDEVAUX P. HARROWFIELD J.M.; KIM Y.; SOBELEV A. N., Synthetic, structural, and spectroscopic studies on solids containing tris(dipicolinato) rare earth anions and transition or main group metal cations. *Inorganic Chemistry*, v. 34, p. 2068, 1995.
- 96- ZHAO B.; YI L.; DAI Y.; CHEN X. Y.; CHENG P.; LIAO D. Z.; YAN . P.; JIANG Z. H., A systematic investigation of the hydrothermal syntheses of Pr(III)-PDC (PDC = pyridine-2,6-dicarboxylate) Metal-Organic Frameworks. *Inorganic Chemistry*, v. 44, p. 911, 2005.
- 97- BRETT T. J.; STEZOWSKI J. J., Characterization of a well resolved supramolecular ice-like (H₂O)₁₀ cluster in the solid state. *Chemical Communications*, p. 856, 2000.
- 98- DOEDENS, R. J.; YOHANNES, E.; KHAN, M. I., Novel water clusters in the crystalline state: structures of a symmetrical, cyclic hexamer and an 'opened-cube' octamer. *Chemical Communications*, p. 62, 2002.
- 99- EISEMBERG, D.; KAUZMANN, W., *The structure and properties of water*; Oxford University Press; Oxford , U.K. 1969.
- 100- YE, B.H.; DING B.B.; WENG Y. Q.; CHEN X. M., Formation of one-dimensional metal-water chain containing cyclic water Hexamers. *Inorganic Chemistry*, v. 43, p.6866, 2004.
- 101- GOSH S. K.; BHARADWAJ P. K., Coexistence of Water Dimer and Hexamer Cluster in 3D Metal-Organic Framework Structure of Ce(III) and Pr(III) with Pyridine-2,6 dicarboxylic acid . *Inorganic Chemistry*, v 42, p. 8250, 2003.

- 102- LUAN, X.; WANG, Y.; ZHUO, L.; CAI, X.; ZHUO, C.; SHI, Q., Water-dimers encapsulated in channel-containing 1D coordination polymers based on a linear dimetallic spacer, *Journal of Molecular. Structure*, v. 750, p. 63, 2005.
- 103- MANIKUMARI, S.; SHIVIAIAH V.; DAS S. K., Identification of a near-linear supramolecular water dimer, (H₂O)₂, in the channel of an inorganic framework material. *Inorganic Chemistry*, v. 41, p. 6953, 2002.
- 104- FERNANDES, A.; JAUD, J.; DEXPERT-GHYS, J.; BROUCA-CABARRECQ, C., Study of new lanthanide complexes of 2,6-pyridinedicarboxylate: synthesis, crystal structure of Ln(Hdipic)(dipic) with Ln= Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, luminescence properties of Eu(Hdipic)(dipic). *Polyhedron*, v.20, p. 2385, 2001.
- 105- PRASAD, T. K.; RAJASEKHARAN, M. V., A novel water octamer in ce(dipic)₂(H₂O)₃·4H₂O: crystallographic, thermal, and theoretical studies. *Crystal Growing Design*, v 6, p. 488, 2006.
- 106- GONZALEZ-BARÓ, A.C.; CASTELLANO E.E.; PIRO O.E.; PARAJÓN-COSTA B. S., Synthesis, crystal structure and spectroscopic characterization of a novel bis (oxo-bridged) dinuclear vanadium(V)–dipicolinic acid complex. *Polyhedron*, v. 24, p. 49, 2005.
- 107- GOSH, S.K.; BHARADWAJ, P. K., Structure of a discrete hexadecameric water cluster in metal-organic framework structure. *Inorganic Chemistry*, v. 43, p. 6866, 2004.
- 108- SUN, Y.; GAO, Z. Z.; SU, W.; ZHANG, Q., High luminescence quantum yields and long lifetime from Eu(III) complex containing two crystal water based on a new β-diketonate ligand. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 64, p. 977, 2006.
- 109- PARVITHRAN, R.; KUMAR, N. S. S.; BIJU, S.; REDDY, M. L. P.; JUNIOR, S. A.; FREIRE, R. O., 3-Phenyl-4benzoyl-5-isoxazolonate complex of Eu³⁺ with Tri-n-octylphosphine oxide as a promising light-conversion device. *Inorganic Chemistry*, v. 45, p. 2184, 2006.

- 110- NIYAMA, E.; BRITO, H. F.; CREMONA, M.; TEOTÔNIO, E. E. S.; REYES, R.; BRITO, G. E. S.; FELINTO, M. C. F. C., Synthesis and spectroscopic behavior of highly luminescent Eu^{3+} -dibenzoylmethanate (DMB) Complex with sulfoxide ligands. *Spectrochimica Acta Part A*. v.61, p. 2643, 2005.
- 111- BINNEMANS, K.; VAN HERCK, K.; GÖLLER-WALRAND, C., Influence of dipicolinate ligands on the spectroscopic properties of europium (III) in solution. *Chemical Physics Letters*, v. 266, p. 297, 1997.
- 112- ^(a)BEJAN, C. C. C.; ROCHA, G. B.; ALBUQUERQUE, R. Q., DEMNITZ, F. W. J., DE SÁ, G. F.; JUNIOR, S. A., Synthesis, characterization and spectroscopic study of Eu(III) complexes with 3-aminopicolinic derivatives. *Journal of Luminescence*., 2005, 113, 79. ^(b)CHOPIN, G. R.; BÜNZLI, J. C. G. *Lanthanides Probes in Life Chemical and Earth Science Theory and Practice*; Elsevier; Amsterdam, 1989.
- 113- KLINK, S. I.; GRAVES, L.; REINHOUDT, D. N.; VAN VEGGEL, F. C. J. M.; WERTS, M. H. V.; GEURTS, F. A. J.; HOFSTRAAT, J. W., A systematic study of the photophysical processes in polydentate triphenylene-functionalized Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , and Er^{3+} complexes. *Journal Physical Chemistry A*, v. 104, p. 5457, 2000.
- 114- TEDESCHI, C.; AZÉMA, J.; GORNITZKA, H.; TISNÈS, P.; PICARD C., A solid-state study of eight-coordinate lanthanide(III) complexes (Ln= Eu, Gd, Tb, Dy) with 1-hydroxy-2-pyridinone. *Journal of Chemical Society Dalton Transitions*. 1738, 2003.
- 115- KIRBY, A. F.; RICHARDSON, F. S., Detailed analysis of the optical absorption and emission spectra of europium(3+) in the trigonal (C₃) $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ system. *Journal Physical Chemistry* , v. 87, p. 2544, 1983.
- 116- LIMA, P. P.; SÁ, F. R. A.; FREIRE, R. O.; PAZ, F. A.A.; FU, L.; JUNIOR, S. A.; CARLOS, L. D.; MALTA, O. L., Spectroscopic study of UV-photostable Eu^{3+} β -diketonate complex. *ChemPhysChem*. v. 7, p. 1, 2006.

- 117- MESQUITA, M. E.; DE SÁ, G. F.; MALTA, O. L., Synthesis, characterization and spectroscopic studies of a new europium(III) complex of 3-amino-2-carboxypyridine-N-oxide. *Journal of Alloys Compounds*, v. 275, p. 844, 1998.
- 118- LIMA P. P., OSCAR M. L.; ALVES-JR S. Estudo espectroscópico de complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. *Química Nova.*, v.28, nº.5, p.805, 2005.
- 119- WERTS, M. H. V.; JUKE, R. T. F.; VERHOEVEN J. W., The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu^{3+} luminescent lanthanide complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 4, p. 1542, 2002
- 120- DRIESEN, K. ; FOURIER, S. ;GÖLLER-WALRAND, C.; BINNEMANS, K., Judd–Ofelt analysis of lanthanide doped silica–PEG hybrid sol–gels, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 5, p. 198, 2003.
- 121- GEORGE, M. R.; GOLDEN, C. A.; GROSSEL, M.C.; CURRY, R.J., Modified dipicolinic acid ligands for sensitization Europium(III) luminescence. *Inorganic Chemistry*, v. 45, p. 1739, 2006.
- 122- BEEBY, A.; CLACKSON, I. M.; DICINS, R. S.; FAUKNER, S.; PARKER, D.; ROYLE, L.; DE SOUZA, A. S.; WILLIAMS, G.; WOODS M., Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration state. *Journal of Chemical Society Perkin Transition*, v. 2, p. 493, 1999.
- 123- AN, Y.; BERRY, M.T.; VAN VEGGEL, F. C. J. M., Aqueous solutions of Europium (III) dipicolinate complexes: Estimate of water coordination based on molecular dynamics simulations and excited state decay rate constants. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 104, 11243, 2000.
- 124- MAY, P. S.; RICHARDSON, F.S., Non-radiative deactivation of the europium $^5\text{D}_0$ excited state by water molecules outside the primary coordination

sphere for Eu^{3+} in $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_3 \cdot 2\text{NaClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. *Chemical Physics Letters*, v. 179, p. 277, 1991.

125- FÖSTER, T., 10th Spiers Memorial Lecture; transfer mechanisms of electronic excitation. *Discussion of Faraday Society*, v. 27, p. 7, 1959.

126- VOGEL, K. W.; VEDVIK, K. L., Improving lanthanide-based resonance energy transference detection by increasing donor-acceptor distance. *Journal of Biomolecular Screening*, v. 11, p. 439, 2006.

127- CLARKSON, I. M.; BEEBY, A.; BRUCE, J. I.; GOVENLOCK, L. J.; LOWE, M. P.; MATHIEU, C. E.; PARKER, D.; SENANAYALE, K., Experimental assessment of the efficacy of sensitised emission in water from a europium ion, following intramolecular excitation by a phenanthridinyl group. *New Journal of Chemistry*, v. 24, p. 377, 2000.

128- MESQUITA, M. E.; JÚNIOR, S. A.; e SILVA, F. R. G., COUTO DOS SANTOS, M. A.; FREIRE, R. O.; JÚNIOR, N. B. C.; de SÁ, G. F., Synthesis, sparkle model and spectroscopic studies of the $\text{Eu}(\text{hfc})_3 \cdot \text{bipyO}_2$ complex. *Journal of Alloys Compounds*, v. 374, p. 320, 2004.

129- SHI, M.; LI, F.; YI, T.; ZHANG, D.; HU, H.; HUANG, C., Tuning the triplet energy levels of pyrazole ligands to match the $^0\text{D}_5$ of Europium(III). *Inorganic Chemistry*, v. 44, p. 8929, 2005.

130- TEDESCHI, C.; PICARD, C.; AZÉMA, J.; DONNADIEU, B.; TISNÈS, P., First crystal structure of a Tb^{3+} complex derived from an aromatic hydroxamate ligand: sensitized luminescence properties. *New Journal of Chemistry*, v. 24, p. 735, 2000.

131- LATVA, M.; TAKALO, H.; MUKKALA, V. L.; MATACHESCU, C.; RODRÍGUEZ-UBIS J. C.; KANKARE, J., Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *Journal of Luminescence*, v. 75, p. 149, 1997.

- 132- E SILVA, F. R. G.; MENEZES, J. F. S.; ROCHA, G. B.; ALVES, S.; BRITO, H. F.; LONGO, R. L.; MALTA, O. L., Emission quantum yield of europium (III) mixed with thenoyltrifluoroacetate and some aromatics ligands. *Journal of Alloys and Compounds* v. 304-304, p. 364, 2000.
- 133- ARAÚJO, A. A. S.; BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; MATOS, J. R.; TEOTÔNIO, E. E. S. ; STORPIRTIS, S.; IZUMI, C. M. S., Synthesis and photophysical study of highly luminescent coordination compounds of rare earth ions with theonoyltrifluoroacetate and AZT. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 88, p. 87, 2002.
- 134- MESQUITA, M. E.; JÚNIOR, S. A.; OLIVEIRA, F. C.; FREIRE, R. O.; JÚNIOR, N. B. C.; SÁ, G. F., Synthesis, spectroscopic studies and structure prediction of the new $Tb(3-NH_2PIC)_3 \cdot 3H_2O$ complex. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 5, p. 292, 2002.
- 135- CHRYSOCHOOS, J., Solvent dependence of the $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ transition of Tb^{3+} in $POCl_3:SnCl_4$. *Journal of Chemical Physics*, v. 69, p. 5545, 1978.
- 136- RICHARDSON, F. S., Terbium (III) and Eu (III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems. *Chemical Reviews*, v. 82, p. 541, 1982.
- 137- COMBY, S.; IMBERT, D.; CHAUVIN, A. S.; BÜNZLI, J. C. G.; CHARBONNIERE, L. J.; ZIESSEL, R. F., Influence of anionic function on the coordination and photophysical properties of lanthanides (III) complexes with tridentate bipyridines, *Inorganic Chemistry*, v. 43, p. 7369, 2004.
- 138- CHAUVIN, A. S.; GUMY, F.; BÜNZLI, J. C. G., Europium and Terbium tris(Dipicolinates) as Secondary Standards for Quantum Yield Determination. *Spectroscopic Letters*, v. 37, p. 517, 2004.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)