

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

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, $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPa})]$ AND $[\text{Gd}(\text{DPA})(\text{HDPa})]$. This paper presents the synthesis of the coordination polymers $[\text{Ln}(\text{DPA})(\text{HDPa})]$ (DPA=2,6-pyridinedicarboxylate; Ln= Tb and Gd), their structural and spectroscopic properties. The structural study reveals that the $[\text{Ln}(\text{DPA})(\text{HDPa})]$ 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 $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPa})]$ compound has high quantum yield ($q_x \approx 50.0\%$), due to the large contribution of radiative decay rate. Moreover triplet level is localized sufficiently over the emitter level 3D_4 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.^{25,26} 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 $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPa})]$ e $[\text{Gd}(\text{DPA})(\text{HDPa})]$.

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 $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPa})]$ e $[\text{Gd}(\text{DPA})(\text{HDPa})]$

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

Difração de raios-X de monocristal

As medidas de raios-X foram realizadas em um difratômetro Enraf-Nonius KappaCCD com detector de área. Os programas usados no estudo cristalográfico foram: determinação da célula unitária e coleta de dados-KappaCCD-Enraf-Nonius;²⁹ redução de dados-HKL Denzo e Scalepack;³⁰ coleta de dados-Coleção;³¹ solução de estrutura-SHELXS-86;³² refinamento-SHELXL-97.³³

Análise elementar

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

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr entre 4000 e 400 cm^{-1} em um espectrofotômetro com transformada de Fourier, da Bruker, modelo IF66.

Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG)

As curvas TG/DTG foram obtidas na faixa de temperatura entre 25 e 1200 $^{\circ}\text{C}$, utilizando uma termo-balança modelo TGA 50 da marca Shimadzu, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, utilizando cadinho de platina contendo massa de amostra em torno de 3 mg. A calibração do instrumento foi verificada conforme norma ASTM (*The American Society for Testing and Materials*, 1993).

Espectroscopia de luminescência

Os espectros de emissão e excitação à temperatura ambiente e à 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 e as fendas de emissão e excitação usadas na aquisição dos dados foram de 0,5 nm. O rendimento quântico para a rede de coordenação $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPa})]$ foi determinado como previamente descrito na literatura.^{27,34}

Tempo de vida dos estados excitados

O tempo de vida dos estados excitados foi realizado utilizando como fonte de excitação um laser de Nd:YAG ($\lambda = 355 \text{ nm}$) com largura temporal de 7 ns e frequência de 5 Hz, um osciloscópio 1012 modelo Tectronix TDS e um detector ET 2000.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

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. Os dados de análise elementar apresentaram os seguintes valores (calculado/experimental): $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_8$ Tb, C: 34,38/33,90%; H: 1,24/1,23%; N: 5,73/5,60%; $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_8$ Gd, C: 34,42/34,25%; H: 1,44/1,32%; N: 5,73/5,65%. É importante salientar que os polímeros sintetizados são isomorfos ao $[\text{Ho}(\text{dipc})(\text{Hdipc})]$,³⁵ entretanto, os respectivos parâmetros estruturais não foram determinados. A unidade assimétrica do $[\text{Ln}(\text{DPA})(\text{HDPa})]$ e todos os dados cristalográficos, medidas de intensidade, refinamentos e solução da estrutura são mostradas na Figura 1 e na Tabela 1, respectivamente.

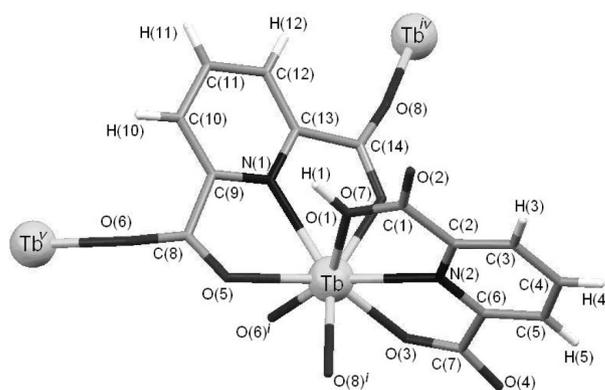


Figura 1. Unidade assimétrica do $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPa})]$. Operações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: ⁱ: $1-x, -1/2+y, 1/2-z$; ⁱⁱ: $1-x, 1/2+y, 1/2-z$; ⁱⁱⁱ: $x, 1/2-y, 1/2+z$; ^{iv}: $x, 1/2-y, -1/2+z$; ^v: $1-x, -1/2+y, 1/2-z$

Como os compostos são isomorfos, somente a estrutura do $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPa})]$ será descrita em detalhes. Neste polímero de coordenação, o íon Tb^{3+} está coordenado a moléculas do ligante DPA formadas pelos seguintes átomos: DPA1= N(1)-C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6)-C(7)-O(1)-O(2)-O(3)-O(4) e DPA2= N(2)-C(8)-C(9)-C(10)-C(11)-C(12)-C(13)-C(14)-O(5)-O(6)-O(7)-O(8). Ambos os ligantes atuam como espécies tridentadas através dos átomos de nitrogênio dos anéis heterocíclicos e por dois átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos, (N(1), O(1), O(3) e N(2), O(5), O(7)), respectivamente. A natureza polimérica deste composto compete às múltiplas ligações realizadas pela molécula do DPA2 que, por sua vez, também atua como um ligante bis-monodentado por meio dos átomos O(6) e O(8). Desta maneira, o ligante DPA2 funciona como ponte entre três centros metálicos distintos (Tb: x, y, z; Tb^{iv} : $x, 1/2-y, -1/2+z$; Tb^v : $1-x, -1/2+y, 1/2-z$), gerando uma cadeia polimérica infinita em 2D ao longo do plano [100], Figura 2. Na Tabela 2 estão mostrados os comprimentos de ligação e os ângulos da primeira esfera de coordenação pertencente ao composto $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPa})]$.

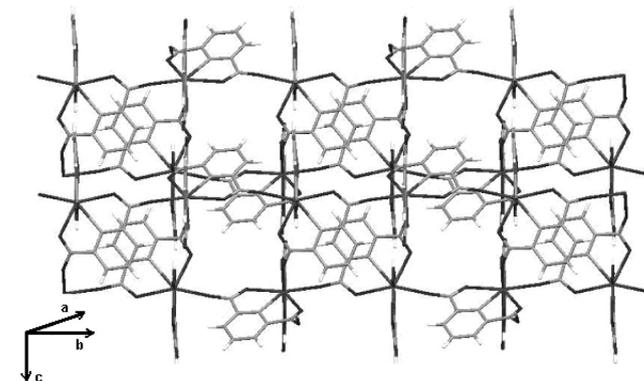


Figura 2. Rede polimérica do $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPa})]$ ao longo do plano [100]

A esfera de coordenação apresentada pelo Tb^{3+} (Tabela 2) possui número de coordenação 8 e pode ser descrita como antiprisma quadrado distorcido, além disso, a maioria dos compostos formados por lantanídeos e o H_2DPA apresentam número de coordenação 9.^{27,35} Outro aspecto interessante é que a condição da síntese do referido composto impõe a um dos ligantes a permanência sob a forma monoprotonada, HDPa^{-1} , a fim 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 distância interatômica de C(1)—O(1), 1,345 Å, apresenta significativa diferença quando comparada às outras ligações C—O, cuja a média equivale a 1,244 Å.

Tabela 1. Dados cristalográficos e refinamento estrutural dos polímeros de coordenação $[\text{Ln}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$

Fórmula empírica	$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_8\text{Tb}$	$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{GdN}_2\text{O}_8$
Peso molecular	490,13	487,46
Temperatura	293(2) K	293(2) K
Comprimento de onda dos raios-x (K_{α} Mo)	0,71073 Å	0,71073 Å
Sistema cristalino e grupo espacial	monoclínico, $P2_1/c$	monoclínico, $P2_1/c$
Dimensões da cela unitária	a = 12,2466(4); b = 8,3800(3); c = 13,4939(3) Å; $\beta = 102,36(2)^\circ$	a = 12,2790(4); b = 8,3880(3); c = 13,5380 (3) Å; $\beta = 102,41(2)^\circ$
Z (número de moléculas por cela)	4	4
Volume	1352,70(7) Å ³	1361,78(7) Å ³
Densidade calculada	2,402 mg/m ³	2,378 mg/m ³
Coefficiente de absorção	5,282 mm ⁻¹	4,924 mm ⁻¹
F(000)	932	928
Dimensão do cristal	0,373 x 0,281 x 0,234 mm	0,224 x 0,189 x 0,18 mm
Intervalo de θ para a coleta de dados	2,88 a 24,99°	2,88 a 27,49°
Limites dos índices de Miller	-14 ≤ h ≤ 12, -9 ≤ k ≤ 9, -15 ≤ l ≤ 15	-15 ≤ h ≤ 12, -9 ≤ k ≤ 10, -17 ≤ l ≤ 17
Reflexões coletadas/únicas	5241 / 2017 [R(int) = 0,0363]	8847 / 2841 [R(int) = 0,0284]
Completância para $\theta = 24,99$	84,9%	91,2%
Correção da absorção	Gaussian	Gaussian
Min. e max. Transmissão	0,199 e 0,321	0,214 e 0,432
Método de refinamento	Matriz de mínimos quadrados completa em F ²	Matriz de mínimos quadrados completa em F ²
Dados / restrições / parâmetros	2017 / 0 / 226	2841 / 0 / 226
Concordância sobre F ²	1,105	1,123
Índices R para os dados [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0255$, $wR_2 = 0,0655$	$R_1 = 0,0210$, $wR_2 = 0,0526$
Índices R para todos os dados	$R_1 = 0,0260$, $wR_2 = 0,0660$	$R_1 = 0,0220$, $wR_2 = 0,0528$
Alturas de picos residuais	0.904 e -0.828 e.Å ⁻³	0.644 e -0.981 e.Å ⁻³

Tabela 2. Distâncias interatômicas (Å) e ângulos (°) referentes à primeira esfera de coordenação do $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$

Tb-O(1)	2,526(2)	O(6) ⁱⁱ -Tb-N(2)	84,31(9)
Tb-O(3)	2,341(3)	O(8) ⁱⁱⁱ -Tb-N(2)	141,34(9)
Tb-O(5)	2,412(2)	O(3)-Tb-N(2)	136,55(8)
Tb-O(6) ⁱⁱ	2,281(2)	O(7)-Tb-N(2)	63,78(9)
Tb-O(7)	2,388(3)	O(6) ⁱⁱ -Tb-N(1)	144,09(12)
Tb-O(8) ⁱⁱⁱ	2,323(3)	O(8) ⁱⁱⁱ -Tb-N(1)	79,79(10)
Tb-N(1)	2,510(3)	O(3)-Tb-N(1)	65,55(9)
Tb-N(2)	2,484(3)	O(7)-Tb-N(1)	77,94(10)
O(6) ⁱⁱ -Tb-O(8) ⁱⁱⁱ	95,00(9)	O(5)-Tb-N(1)	132,06(9)
O(6) ⁱⁱ -Tb-O(3)	78,54(9)	N(2)-Tb-N(1)	121,55(9)
O(8) ⁱⁱⁱ -Tb-O(3)	80,23(9)	O(6) ⁱⁱ -Tb-O(1)	153,64(9)
O(6) ⁱⁱ -Tb-O(7)	95,05(10)	O(8) ⁱⁱⁱ -Tb-O(1)	92,29(9)
O(8) ⁱⁱⁱ -Tb-O(7)	153,88(11)	O(3)-Tb-O(1)	127,72(8)
O(3)-Tb-O(7)	78,26(8)	O(7)-Tb-O(1)	89,29(9)
O(6) ⁱⁱ -Tb-O(5)	79,61(9)	O(5)-Tb-O(1)	77,43(8)
O(8) ⁱⁱⁱ -Tb-O(5)	76,97(9)	N(2)-Tb-O(1)	74,34(8)
O(3)-Tb-O(5)	146,69(8)	N(1)-Tb-O(1)	62,21(9)
O(7)-Tb-O(5)	128,63(8)		

Operações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: ⁱ: 1 - x, -1/2 + y, 1/2 - z; ⁱⁱ: 1 - x, 1/2 + y, 1/2 - z; ⁱⁱⁱ: x, 1/2 - y, 1/2 + z; ^{iv}: x, 1/2 - y, -1/2 + z; ^v: 1 - x, -1/2 + y, 1/2 - z.

Pela resolução estrutural foi observado que não existe interação direta entre os diferentes íons Tb^{3+} , pois o correspondente valor médio das distâncias $Tb\cdots Tb$ equivale a 6,55 Å. Os comprimentos 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 longos que as $Ln-O$ em compostos com o mesmo ligante.³⁵⁻³⁹ Contudo, a ligação $Tb-O$ (1) apresenta um valor superior a todas as outras, devido à peculiar situação causada pela ligação entre os átomos H(1) e o O(1).

Os espectros de absorção na região do infravermelho do ligante livre e dos polímeros de coordenação estão disponíveis no Material Suplementar. O espectro de infravermelho do H_2DPA mostra absorções na região entre 3100 e 2500 cm^{-1} , devido aos estiramentos da ligação $H-O$ dos grupos carboxílicos. Este conjunto de sinais é característico das ligações de hidrogênio formadas pelas interações destes grupos ($-COOH$) e, por sua vez, estão sobrepondo às bandas dos estiramentos das ligações $C-H$.⁴⁰ Nos espectros de $[Tb(DPA)(HDP)]$ e $[Gd(DPA)(HDP)]$ as respectivas bandas atribuídas às vibrações das ligações $O-H$ presentes em um dos ligantes protonado estão situadas em 3440 e 3443 cm^{-1} . As bandas associadas aos estiramentos assimétricos dos grupos carboxilatos estão presentes nos espectros das redes com Tb^{3+} e Gd^{3+} em 1637, 1611 e 1638 e 1607 cm^{-1} , respectivamente. Da mesma forma, as bandas atribuídas aos estiramentos simétricos dos respectivos compostos estão situadas em 1411, 1392 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.⁴⁰ No espectro de IV da amostra $[Tb(DPA)(HDP)]$ e $[Gd(DPA)(HDP)]$ foram observadas bandas intensas localizadas em 1746 e 1742 cm^{-1} . Estes estiramentos são característicos da dupla ligação do grupo carbonila ($C=O$) e são atribuídos às ligações C(1)—O(2) das respectivas amostras. Conforme observado nos dados cristalográficos, o menor comprimento destas ligações contribui para o deslocamento das respectivas bandas para regiões de maiores energias. A coordenação através dos átomos de nitrogênio pode ser evidenciada através da mudança na intensidade das vibrações em 1574 cm^{-1} atribuídas ao anel aromático.³⁵

As curvas de TG/DTG (Figura 3) das redes de coordenação $[Tb(DPA)(HDP)]$ e $[Gd(DPA)(HDP)]$ mostram similaridades quanto ao perfil termo-analítico das curvas. O primeiro evento de decomposição térmica associado aos compostos $[Tb(DPA)(HDP)]$ e $[Gd(DPA)(HDP)]$ acontece 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 eliminação de material carbonáceo em ambas as redes de coordenação com Tb^{3+} e Gd^{3+} são iniciados próximo

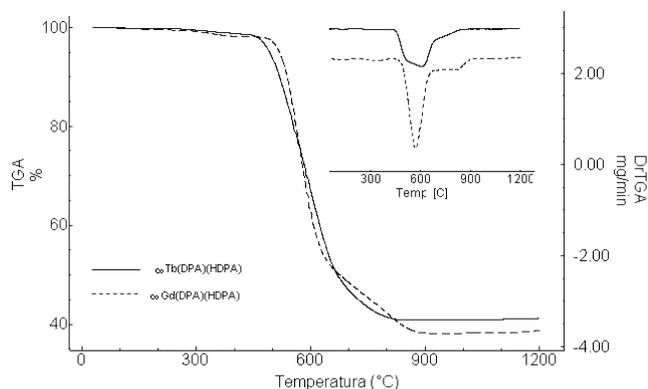


Figura 3. Curvas TG e DTG dos polímeros de coordenação. $[Tb(DPA)(HDP)]$ e $[Gd(DPA)(HDP)]$

a 680 °C 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 referentes às espécies químicas $\frac{1}{4} Tb_4O_7$ e $\frac{1}{2} Gd_2O_3$, respectivamente.

O espectro de emissão da rede de coordenação $[Gd(DPA)(HDP)]$ à 77 K, após excitação em 280 nm está mostrado na Figura 4. O nível tripleto foi estimado a partir da zero-fonon, localizado no início da banda de emissão, 362 nm (27548 cm^{-1}).⁴¹

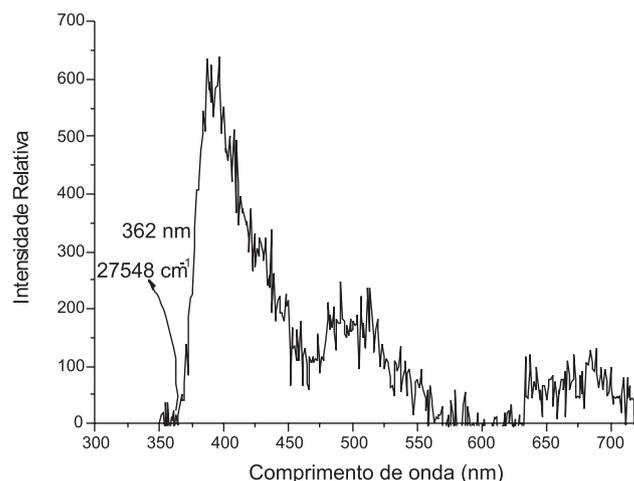


Figura 4. Espectro de emissão do polímero de coordenação $[Gd(DPA)(HDP)]$ à 77 K, após a excitação em 280 nm

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) apresenta uma larga banda centrada em 280 nm referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante. Esta banda evidencia que a fotossensibilização através do processo indireto (via ligante) é responsável pela luminescência do material. O espectro de emissão da rede de coordenação mostra a sequência típica das transições $^5D_J \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6-2$) 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 $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$ é induzido pelas elevadas frequências vibracionais características do ligante.^{42,43} Os espectros de excitação e emissão do $[Tb(DPA)(HDP)]$ são mostrados na Figura 5.

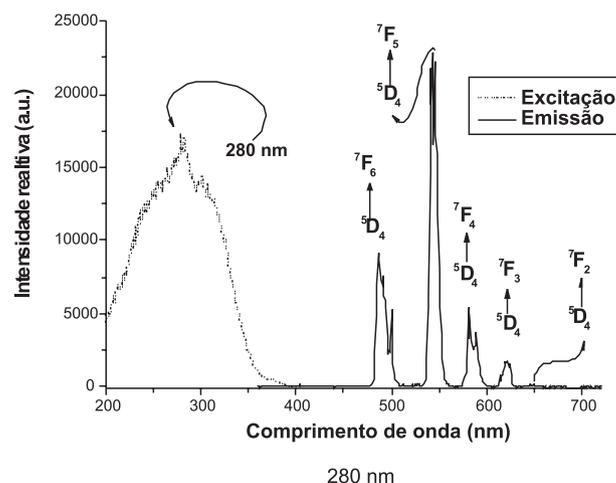


Figura 5. Espectro de excitação do $[Tb(DPA)(HDP)]$ monitorando a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ em 545 nm e espectro de emissão do $[Tb(DPA)(HDP)]$ excitado à 280 nm, ambos obtidos à 300 K

A curva de decaimento do estado excitado 5D_4 , obtida à temperatura ambiente pelo monitoramento da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, está mostrada na Figura 6. O elevado valor de tempo de vida, $\tau=1,1$ ms, encontrado para a rede de coordenação $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$ 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.⁴⁴ Como consequência, o rendimento quântico encontrado para a rede de coordenação $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$ é de 49,8%.

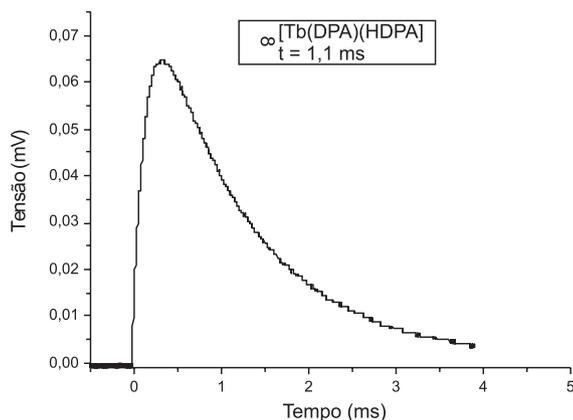


Figura 6. Curva de decaimento do estado excitado 5D_4 do íon Tb^{3+} no polímero de coordenação $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$ à 300 K

O processo de retro-transferência de energia é um dos principais mecanismos de supressão da luminescência de complexos de Tb^{3+} .⁴⁵ Verificando a energia dos níveis tripleto em diversos ligantes, Lavta et al.⁴⁴ concluíram que a retro-transferência de energia poderia ser observada quando a diferença entre o estado 5D_4 do Tb^{3+} (20400 cm^{-1}) e o mais baixo nível de energia tripleto intrínseco aos ligantes é inferior a 1850 cm^{-1} . A respectiva diferença energética, ΔE , entre o nível tripleto do ligante (27548 cm^{-1}) e o estado emissor 5D_4 do Tb^{3+} é de 7148 cm^{-1} . Dentro desta perspectiva, ficaria caracterizado que o processo de retro-transferência não possui significativa importância em relação ao composto $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$, visto que o nível de energia sugerido ao nível tripleto do ligante está localizado muito acima do nível emissor do Tb^{3+} . Na Figura 7 apresenta-se o diagrama de energia proposto para a rede de coordenação $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$.

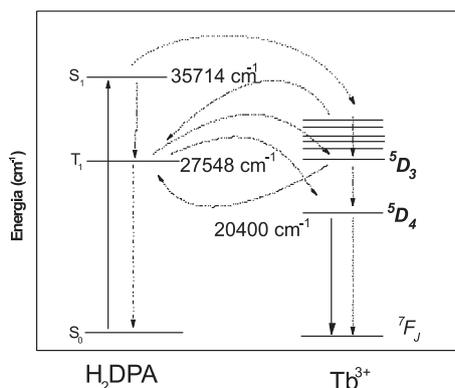


Figura 7. Diagrama de energia para o $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$, mostrando os mais prováveis canais de transferência de energia intramolecular

CONCLUSÃO

Das peculiaridades associadas à estrutura do polímero de coordenação $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$, pode-se destacar que a formação da rede de coordenação sem a presença de moléculas de água ligadas diretamente ao metal favorece as propriedades luminescentes do composto.

O elevado rendimento quântico observado para o $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$ poderia ser justificado por fatores estruturais associados à ausência de moléculas supressoras (H_2O) coordenadas ao metal e pela rígida estrutura que reduz os efeitos vibracionais do ligante. Além disso, o nível tripleto estimado para o ligante tende a favorecer o processo de transferência de energia, pois a posição privilegiada em relação ao nível emissor 5D_4 do íon Tb^{3+} inibiria o processo de retro-transferência entre esses estados.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Os espectros de absorção na região do infravermelho e os dados cristalográficos dos $[\text{Gd}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$ estão disponíveis em <http://quimicanova.s bq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, CAPES e a RENAMI pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- Grant, A. B.; Marc, A. K.; Robin, D. R.; *J. Alloys Compd.* **2002**, *344*, 123.
- Jung, S. S.; Dongmok, W.; Hyouyoung, L.; Sung, I. M. J.; Jinho, O.; Young, J. J.; Kimoon, K.; *Nature* **2000**, *404*, 982.
- Lin, W.; *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2486.
- Ward, D. M.; *Science* **2003**, *300*, 1104.
- Garberoglio, G.; Skoulidas, A. I.; Johnson, K. J.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13094.
- Sudik, A. C.; Millward, A. R.; Ockwig, N. W.; Côté, A. P.; Kim, J.; Yaghi, O. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7110.
- Bettencourt-Dias, A.; *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2734.
- Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'keeffe, M.; Yaghi, O. M.; *Science* **2002**, *297*, 1212.
- Lee, J. Y.; Li, J.; Jagiell, J.; *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2527.
- Kuc, A.; Enyashin, A.; Seifert, G.; *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 8179.
- Hermes, S.; Schröcher, M. K.; Schimid, R.; Khodeir, L.; Muhler, M.; Tissler, A.; Fischer, R. W.; Fischer, R. A.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6237.
- Zang, S.; Su, Y.; Li, Y.; Ni, Z.; Meng, Q.; *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 174.
- Li, Z.; Zhu, G.; Guo, X.; Zhao, X.; Jin, Z.; Qiu, S.; *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5174.
- Cao, R.; Sun, D.; Liang, Y.; Hong, M.; Tatsumi, K.; Shi, Q.; *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2087.
- de Sá, G. F.; Malta, O. L.; de Mello Donegá, C.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P. A.; da Silva Jr., E. F.; *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 165.
- Lenh, J. M.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1990**, *29*, 1304.
- Zhao, B.; Chen, X. Y.; Cheng, P.; Liao, D. Z.; Yan, S. P.; Jiang, Z. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15394.
- Bettencourt-Dias, A.; *Dalton Trans.* **2007**, *9*, 2229.
- Ocaña J. A.; Barragán, F. J.; Callejón M.; *Talanta* **2004**, *63*, 691.
- Yegorova, A.; Karasyov, A.; Duerkop, A.; Ukrainets, I.; Antonovich, V.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2005**, *61*, 109.
- Soukka, T.; Anttonen, K.; Härmä, H.; Pelkkikangas, A. M.; Huhtinen, P.; Lövgren, T.; *Clin. Chim. Acta* **2003**, *328*, 45.
- Soares-Santos, P. C. R.; Nogueira, H. I. S.; Paz, F. A. A.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D.; Klinowski, J.; Trindade, T.; *J. Alloys Compd.* **2004**, *374*, 344.
- Wang, F. Q.; Zheng, X. J.; Wan, Y. H.; Sun, C. Y.; Wang, Z. S.; Wang, K. Z.; Jin, L. P.; *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2956.
- Richardson, F. S.; *Chem. Rev.* **1982**, *83*, 541.

25. Zhao, B.; Yi, L.; Dai, Y.; Chen, X. Y.; Cheng, P.; Liao, D. Z.; Yan, S. P.; Jiang, Z. H.; *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 911.
26. Brayshaw, P. A.; Hall, A. K.; Harrison, W. T. A.; Harrowfield, J. M.; Pearce, D.; Shand, T. M.; Skelton, B. W.; Whitaker, C. R.; White, A. H.; *J. Eur. Inorg. Chem.* **2005**, 1127.
27. Rodrigues, M. O.; da Costa Junior, N. B.; de Simone, C. A.; Araújo, A. A. S.; Brito-Silva, A. M.; Paz, F. A. A.; de Mesquita, M. E.; Júnior, S. A.; Freire, R. O.; *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4204.
28. Choppin, G. R.; Bünzli, J. C. G.; *Lanthanides Probes in Life, Chemical and Earth Sciences—Theory and Practice*, Elsevier: Amsterdam, 1989.
29. *Enraf-Nonius – Diffractometer Kappa, CCD – Nonius BV*; Delft: The Netherlands, 1999.
30. Otwinowski, Z.; Minor, W. Em *Methods in Enzymology*; Carter Jr. C. W.; Sweet, R. M., eds.; Academic Press: New York, 1997, vol. 276, p. 307.
31. Enraf-Nonius; *Collect*, Nonius BV, Delft: The Netherlands, 1997-2000.
32. Sheldrick, G. M.; *SHELXS-97 Program for Crystal Structure Resolution*, Universidade de Göttingen, Alemanha, 1997.
33. Sheldrick, G. M.; *SHELXL-97 Program for Crystal Structure Resolution*, Universidade de Göttingen, Alemanha, 1997.
34. Malta, O. L.; Brito, H. F.; Menezes, J. F. S.; Gonçalves e Silva, F. R.; de Mello Donegá, C.; Alves Jr, S.; *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 282, 233.
35. Fernandes, A.; Jaud, J.; Dexpert-Ghys, J.; Brouca-Cabarrecq, C.; *Polyhedron* **2001**, *20*, 2385.
36. Tedeschi, C.; Picard, C.; Azéma, J.; Donnadiou, B.; Tisnès, P.; *New. J. Chem.* **2000**, *24*, 735.
37. Gosh, S. K.; Bharadwaj, P. K.; *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3156.
38. Gosh, S. K.; Bharadwaj, P. K.; *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8250.
39. Prasad, T. K.; Rajasekharan, M. V.; *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 488.
40. Gonzalez-Baró, A. C.; Castellano E. E.; Piro O. E.; Parajón-Costa B. S.; *Polyhedron* **2005**, *24*, 49.
41. Alves Junior, S.; de Almeida, F. V.; de Sá, G. F.; de Mello Donegá, C.; *J. Lumin.* **1997**, *72*, 478.
42. Mesquita, M. E.; Júnior, S. A.; Oliveira, F. C.; Freire, R. O.; Júnior, N. B. C.; Sá, G. F.; *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 292.
43. Chrysochoos, J.; *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 5545.
44. Latva, M.; Takalo, H.; Mukkala, V. L.; Matachescu, C.; Rodríguez-Ubis, J. C.; Kankare, J.; *J. Lumin.* **1997**, *75*, 149.
45. Lima, P. P.; Oscar, M. L.; Alves-Jr., S.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 805.

ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS E ESTRUTURAIS DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO 2D,
[Tb(DPA)(HDPA)] E [Gd(DPA)(HDPA)]

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

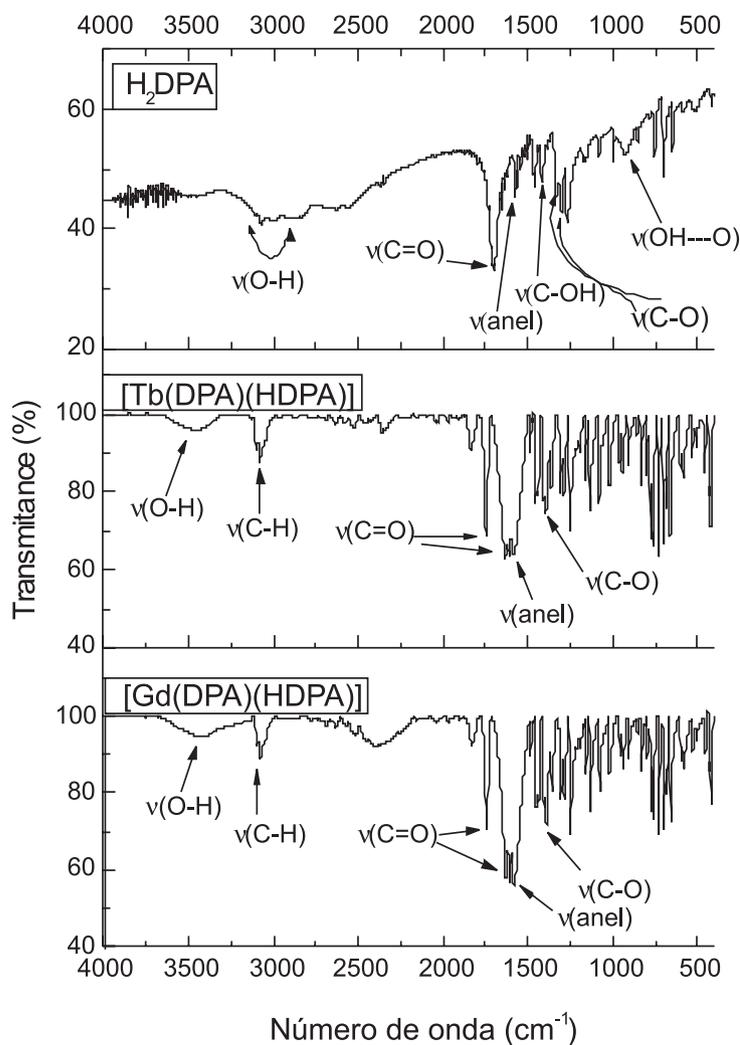


Figura 1S. Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante livre e das redes de coordenação [Tb(DPA)(HDPA)] e [Gd(DPA)(HDPA)]

*e-mail: salvesjr@ufpe.br

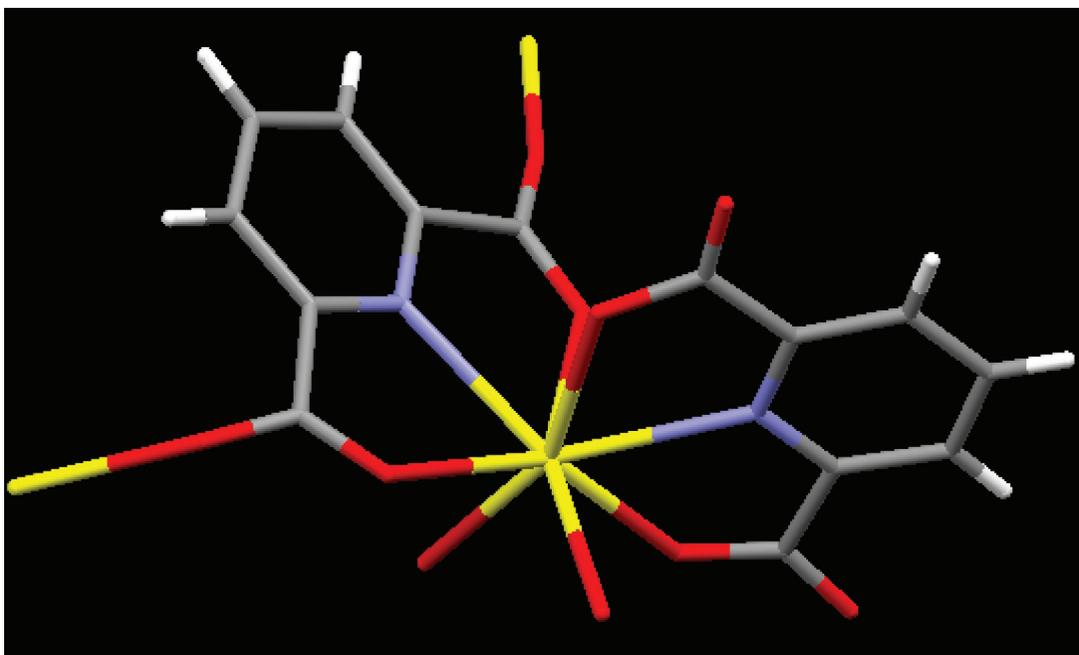


Figura 2S. Unidade assimétrica da rede de coordenação $[\text{Gd}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$. Carbono: cinza; Hidrogênio: branco; Nitrogênio: azul; Oxigênio: vermelho; Gadolínio: Amarelo

Tabela 1S. Coordenadas atômicas ($\text{Å}^2 \times 10^3$) e parâmetros de vibração térmica isotrópicos do $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$

	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)

Tabela 2S. Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) do polímero de coordenação $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$

U11	U22	U33	U23	U23	U13	U13
O(3)	21(1)	13(2)	25(10)	2(1)	5(1)	0(1)
C(12)	21(2)	22(2)	8(1)	0(1)	2(1)	1(1)
O(2)	22(2)	20(2)	65(2)	-2(1)	4(1)	-6(1)
C(13)	15(2)	16(2)	10(2)	3(1)	4(1)	-1(1)
C(10)	29(2)	10(2)	14(2)	4(1)	10(2)	5(1)
C(9)	13(1)	15(2)	12(2)	1(1)	4(1)	2(1)
C(7)	28(2)	11(2)	21(2)	2(1)	6(1)	1(2)
C(11)	25(2)	18(2)	20(3)	-5(1)	8(2)	2(1)
C(6)	20(2)	16(2)	16(2)	-1(1)	3(1)	4(2)
C(1)	18(2)	17(2)	24(2)	2(2)	2(1)	1(2)
C(2)	20(2)	14(2)	24(3)	0(1)	5(2)	1(1)
N(1)	16(1)	16(2)	13(1)	1(1)	4(1)	2(1)
C(3)	16(2)	26(2)	38(2)	7(2)	3(2)	0(2)
C(5)	29(2)	15(2)	27(2)	3(2)	6(2)	10(2)
C(4)	19(2)	30(2)	38(2)	7(2)	4(2)	9(2)
O(5)	20(1)	16(1)	10(1)	1(1)	3(1)	5(1)
O(6)	16(1)	23(1)	15(1)	4(1)	2(1)	5(1)
O(7)	35(2)	21(2)	11(2)	1(1)	7(1)	10(1)
O(4)	37(2)	11(2)	88(3)	-2(1)	9(2)	2(1)
C(8)	13(2)	10(2)	12(2)	3(1)	2(1)	-3(1)
C(14)	14(2)	15(2)	12(2)	-1(2)	4(1)	-2(1)
Tb	13(1)	9(1)	8(1)	0(1)	2(1)	0(1)
N(2)	14(1)	14(2)	10(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
O(1)	16(1)	12(1)	36(2)	1(1)	5(1)	2(1)
O(8)	30(2)	20(1)	12(2)	3(1)	6(1)	2(1)

Tabela 3S. Coordenadas atômicas ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) e parâmetros de vibração térmica isotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos de hidrogênio do polímero de coordenação $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$

	x	y	z	U(eq)
H(12)	3468	-954	-1508	21
H(10)	4665	-3380	1066	20
H(11)	4150	-3318	-702	25
H(3)	-1531	2250	951	33
H(5)	-250	6683	1258	28
H(4)	-1805	5000	964	35
H(1)2	1530	-931	1527	32

Tabela 4S. Distâncias interatômicas (Å) e ângulos (°) referentes à primeira esfera de coordenação do $[Gd(DPA)(HDPA)]$

Gd-O(7) ⁱ	2.290(4)
Gd-O(8) ⁱⁱ	2.334(2)
Gd-O(1)	2.357(2)
Gd-O(3)	2.399(2)
Gd-O(4)	2.429(3)
Gd-N(1)	2.503(2)
Gd-N(2)	2.519(2)
Gd-O(2)	2.537(2)
O(7) ⁱ -Gd-O(8) ⁱⁱ	94.61(7)
O(7) ⁱ -Gd-O(1)	78.87(7)
O(8) ⁱⁱ -Gd-O(1)	79.92(7)
O(7) ⁱ -Gd-O(3)	95.19(8)
O(8) ⁱⁱ -Gd-O(3)	154.17(8)
O(1)-Gd-O(3)	78.63(7)
O(7) ⁱ -Gd-O(4)	79.72(7)
O(8) ⁱⁱ -Gd-O(4)	77.30(7)
O(1)-Gd-O(4)	147.16(6)
O(3)-Gd-O(4)	128.02(6)
O(7) ⁱ -Gd-N(1)	84.38(7)
O(8) ⁱⁱ -Gd-N(1)	141.36(7)
O(1)-Gd-N(1)	136.83(6)
O(3)-Gd-N(1)	63.54(7)
O(4)-Gd-N(1)	64.48(6)
O(7) ⁱ -Gd-N(2)	144.01(8)
O(8) ⁱⁱ -Gd-N(2)	79.82(7)
O(1)-Gd-N(2)	65.14(7)
O(3)-Gd-N(2)	78.21(7)
O(4)-Gd-N(2)	132.02(7)
N(1)-Gd-N(2)	121.72(7)
O(7) ⁱ -Gd-O(2)	153.71(7)
O(8) ⁱⁱ -Gd-O(2)	92.57(7)
O(1)-Gd-O(2)	127.33(6)
O(3)-Gd-O(2)	89.11(7)
O(4)-Gd-O(2)	77.27(6)
N(1)-Gd-O(2)	74.37(6)
N(2)-Gd-O(2)	62.23(7)

Operações de simetria usadas para gerar os átomos equivalentes: ⁱ -x,y+1/2,-z+1/2; ⁱⁱ x,-y+1/2,z-1/2; ⁱⁱⁱ -x,y-1/2,-z+1/2; ^{iv} x,-y+1/2,z+1/2.

Tabela 5S. Coordenadas atômicas ($\text{Å}^2 \times 10^3$) e parâmetros de vibração térmica isotrópicos do $[\text{Gd}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$.

	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(4)	5619(0)	15(1)
C(2)	4847(3)	2385(4)	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)	954(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(3)	3921(3)	28(1)
C(4)	6062(2)	4599(4)	3922(2)	29(1)

Tabela 6S. Coordenadas atômicas ($\text{Å}^2 \times 10^4$) e parâmetros de vibração térmica isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos de hidrogênio do polímero de coordenação $[\text{Gd}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$

	x	y	z	U(eq)
H(12)	1526	-964	6503	21
H(10)	326	-3385	3929	21
H(11)	848	-3323	5701	24
H(3)	6535	2236	4040	33
H(5)	5256	6691	3744	31
H(4)	6807	5024	4039	35
H(1)2	1530	-931	1527	32