



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E PROPRIEDADES
LUMINESCENTES DE COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS (III) COM
HIDRAZONAS E SEMICARBAZONAS DERIVADAS DA 2,6-
DIFORMILPIRIDINA E COM TRIAZENOS 1-ÓXIDOS**

TESE DE DOUTORADO

ALINE MACHADO

SANTA MARIA, RS, BRASIL, 2011.

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E PROPRIEDADES
LUMINESCENTES DE COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS (III) COM
HIDRAZONAS E SEMICARBAZONAS DERIVADAS DA 2,6-
DIFORMILPIRIDINA E COM TRIAZENOS 1-ÓXIDOS**

por

Aline Machado

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de
Concentração em Química Inorgânica, da Universidade Federal de Santa Maria
(UFSM,RS), como requisito parcial para a obtenção do título de
DOUTOR EM QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Gelson Manzoni de Oliveira

Santa Maria, RS, Brasil, 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a
Tese de Doutorado

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E PROPRIEDADES
LUMINESCENTES DE COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS (III) COM
HIDRAZONAS E SEMICARBAZONAS DERIVADAS DA 2,6-
DIFORMILPIRIDINA E COM TRIAZENOS 1-ÓXIDOS**

elaborada por

Aline Machado

como requisito parcial para obtenção do título de

Doutor em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Gelson N. Manzoni de Oliveira (Orientador)

Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos - UNESP

Prof. Dr. José Ribeiro Gregório - UFRGS

Prof. Dra. Vanessa Schmidt Giacomelli – UFSM

Prof. Dr. Davi Fernando Back – UFSM

*“Deja que tus sueños sean olas que se van
libres como el viento en mitad del mar
creo que la vida es un tesoro sin igual de
los buenos tiempos siempre quiero más...”*

Diego Torres

Fazer valer a pena

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Gelson Manzoni de Oliveira pela orientação nesse trabalho, pela amizade ao longo desses anos e por todos os ensinamentos transmitidos e confiança em meu trabalho. Muito Obrigada!

A Prof^a. Dra. Marian Rosaly Davolos por sua importante colaboração para a realização deste trabalho e carinhosa acolhida em seu grupo de pesquisa na UNESP – Araraquara/SP.

Aos Professores José Ribeiro Gregório, Vanessa S. Giacomelli, Manfredo Hörner pelas valiosas sugestões e participação nas bancas de Qualificação e Defesa do Doutorado.

Ao Prof. Dr. Davi F. Back por todas as horas de paciência, de ensinamentos e de amizade!

Ao Prof. Robert A. Burrow pela amizade depois de trabalharmos juntos... Prof. Ernesto S. Lang, Prof. Clóvis Peppe, Prof. Herton Fenner, Prof^a. Fátima Squizani por estarem sempre a disposição. Obrigada por tudo!

Aos funcionários da Pós-Graduação em Química, Ademir e Valéria. E funcionárias da Inorgânica Mária de Fátima e Rosângela por sempre me socorrerem!

Aos amigos e colegas do Laboratório de Materiais Inorgânicos e demais laboratórios vizinhos! “Meninas da novena”, Ana (espanhola muito louca!) Tia Cínthia, Cleone, Meninas da Dança! Obrigada pela ajuda e compreensão quando foi necessária.

Ao Geraldo, meu IC, por todas as análises e reações repetidas! Eliandro que me deu a tão esperada notícia, por todas as horas que teve que perder com meus complexos e por todas as conversas nesses anos! Ao Jorge pela paciência, ajuda de longe e de perto na luminescência! E também para as “gurias” de SP.

Aos colegas, amigos e alunos do Instituto Federal Farroupilha, aos amigos de Ibirubá, Santa Maria, Panambi, pessoas que mesmo de longe estiveram perto!

Rubia, Vânia, Bárbara, Rodrigo que por existirem na minha vida já são um grande presente! Amizades que levarei comigo onde eu estiver!

Aos meus familiares que me apoiaram e incentivaram para continuar. Meus Avós, Primos, Tios, Pai, Irmãos que precisaram conviver com a distância e com a saudade para que eu fosse ao encontro de meus sonhos. Minha Mãe Sonia razão de tudo isso!

Meu noivo Paulo que precisou aprender a me entender e por todo seu carinho, dedicação, paciência, apoio e amor.

Minhas gordinhas Nalah Mariana e Nina Catarina pelo carinho e pelas melhores lambidas do mundo!

Ao CNPq pelo apoio financeiro e bolsa concedida. Sem o qual esse trabalho não seria possível.

A todos aqueles que de uma forma ou de outra fizeram possível à realização deste Sonho. Agradeço a todos com que tive o prazer de trabalhar e com quem pude aprender muito mais do que Química!

Obrigada Senhor... por Tua constante presença em minha Vida!

RESUMO

Título: Síntese, Caracterização Estrutural e Propriedades Luminescentes de Complexos de Lantanídeos (III) com Hidrazonas e Semicarbazonas derivadas da 2,6-Diformilpiridina e com Triazenos 1-óxidos.

Autor: Aline Machado

Orientador: Prof. Dr. Gelson Manzoni de Oliveira

Complexos de lantanídeos com ligantes contendo oxigênio e nitrogênio como átomos doadores foram investigados neste trabalho com o intuito de explorar o comportamento coordenativo dos metais com altos números de coordenação, bem como realizar um estudo das propriedades de luminescência dos novos complexos.

Os ligantes escolhidos foram hidrazonas e semicarbazonas derivadas da 2,6-diformilpiridina e triazenos 1-óxido. Foram obtidas dezesseis estruturas cristalinas, dentre essas dez foram caracterizadas e apresentadas nesta tese final de doutorado.

Muitos foram encontrados como monômeros e dímeros, demonstrando a versatilidade no modo e na geometria de coordenação dos centros metálicos e dos ligantes utilizados na formação dos complexos. Os números de coordenação encontrados nas estruturas variaram de 8 a 10, formando poliedros de coordenação bastante incomuns e intermediários a outras geometrias já conhecidas.

Das estruturas cristalinas, apenas duas apresentaram luminescência e com uma delas foi possível desenvolver um estudo de bases experimentais e cálculos teóricos comparados com a difração de raios-X.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Autor: Aline Machado

Orientador: Prof. Dr. Gelson Manzoni de Oliveira

Título: Síntese, Caracterização Estrutural e Propriedades Luminescentes de Complexos de Lantanídeos (III) com Hidrazonas e Semicarbazonas derivadas da 2,6-Diformilpiridina e com Triazenos 1-óxidos.

Tese de Doutorado em Química Inorgânica

Santa Maria, Março de 2011

ABSTRACT

Title: Synthesis, Structural Characterization and Luminescent Properties of Complexes of Lanthanides (III) with Hydrazones and Semicarbazones derived from 2,6-diformylpyridine and Triazenes 1-oxides.

Author: Aline Machado

Academic Advisor: Prof. Dr. Gelson Manzoni de Oliveira

Lanthanide complexes with ligands containing oxygen and nitrogen as donor atoms have been investigated in this study aiming to explore the coordinative behavior of metals with high coordination numbers, as well as a study of luminescence properties of new complexes.

The chosen ligands were hydrazones and semicarbazones derived from 2,6-diformylpyridine and triazenes -1-oxide. Sixteen crystal structures were obtained, among these ten were characterized and presented in this final thesis for a doctorate.

Many were found as monomers and dimers, demonstrating the versatility in the manner and the coordination geometry of the metal centers and ligands used in the formation of complexes. The coordination numbers in the structures ranged from 8 to 10, forming very unusual coordination polyhedra and intermediaries to other known geometries.

From all crystal structures, only two complexes presented luminescence and only with one of them it was possible to develop a study experimental bases and theoretical calculations compared with the X-ray diffraction.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Title: Synthesis, Structural Characterization and Luminescent Properties of Complexes of Lanthanides (III) and Hydrazones and Semicarbazones derived from 2,6-diformylpyridine and Triazenes 1-oxides.

Author: Aline Machado

Academic Advisor: Prof. Dr. Gelson Manzoni de Oliveira

PhD Thesis in Inorganic Chemistry

Santa Maria, March, 2011.

SUMÁRIO

1. Introdução	18
1.1 Lantanídeos.....	18
1.2 Triazenos 1-óxido.....	20
1.3 Derivados da 2,6-Diformilpiridina.....	21
2. Objetivos	24
2.1 Objetivo Principal.....	24
2.2 Objetivos Específicos.....	23
3. Revisão Bibliográfica	26
3.1 Ligantes Triazenos 1-óxido.....	26
3.2 Ligantes derivados da 2,6-Diformilpiridina.....	30
3.3 Pseudopolimorfismo.....	38
3.4 Luminescência.....	38
4. Parte Experimental	44
4.1 Aspectos Gerais.....	44
4.2 Materiais e Métodos.....	44
4.2.1 Análise Elementar.....	44
4.2.2 Ponto de Fusão.....	44
4.2.3 Espectroscopia vibracional de absorção no Infravermelho.....	44
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) associada à Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).....	45
4.2.5 Difração de Raios-X em monocristal.....	45
4.2.6 Espectrofotometria de Luminescência.....	46
4.2.7 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis.....	46
4.3 Procedimentos Experimentais.....	46
4.3.1 Síntese dos Ligantes.....	46
4.3.1.1 Síntese do Ligante 1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno 1-óxido.....	46
4.3.1.2 Síntese da 2,6-Diformilpiridina (dfp).....	46
4.3.1.3 Síntese da 2,6-Diformilpiridina-bis(benzoilhidrazona) (dfpbbh)	48
4.3.1.4 Síntese da 2,6-Diformilpiridina-bis(4-fenilsemicarbazona) (dfpbpsc)	49
4.3.2 Síntese dos Complexos	50
4.3.2.1 Síntese dos Triazenos complexos 1-5	50
4.3.2.2 Síntese dos Complexos de derivados da 2,6-Diformilpiridina	51
4.3.3.2.1 Síntese do complexo $[\text{Eu}(\text{dfpbpsc} - \text{H}^+)_2]\text{NO}_3$ (6).....	51
4.3.3.2.2 Síntese do complexo $[\text{Dy}(\text{fbhmp})_2][\text{Dy}(\text{dfpbbh} - 2\text{H}^+)_2 \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7).....	52
4.3.3.2.3 Síntese do complexo $[\text{Er}_2(\text{dfpbbh} - 2\text{H}^+)_2(\mu\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	53

(8).....	
4.3.3.2.4 Síntese do complexo $[\text{Gd}_2(\text{dfpbbh}-2\text{H}^+)_2(\mu\text{NO}_3)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}.6\text{EtOH}$ (9)	53
(9).....	
4.3.3.2.5 Síntese do complexo $[\text{Ho}_2(\text{dfpbbh}-2\text{H}^+)_2(\mu\text{NO}_3)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}.6\text{EtOH}$ (10)	53
(10).....	
5. Resultados e Discussão	58
5.1 Discussão dos Compostos 1-4	59
5.1.2 Análises de espectroscopia de Luminescência	67
5.1.3 Análises Complementares.....	73
5.1.4 Espectroscopia na região do Infravermelho.....	73
5.2 Discussão do composto 5	75
5.3 Discussão do composto $[\text{Eu}(\text{dfpbpsc}-\text{H}^+)_2]\text{NO}_3$ 6	79
5.3.1 Análises de espectroscopia de luminescência.....	82
5.3.2 Análises Complementares.....	92
5.4. Discussão do complexo $[\text{Dy}(\text{fbhmp})_2][\text{Dy}(\text{dfpbbh}-2\text{H}^+)_2. 2\text{EtOH}. 2\text{H}_2\text{O}$ (7)..	93
5.4.1 Análises Complementares.....	98
5.5. Discussão do complexo $[\text{Er}_2(\text{dfpbbh}-2\text{H}^+)_2(\mu-\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}].\text{H}_2\text{O}$ (8).....	99
5.5.1 Análises Complementares.....	103
5.6. Discussão do cátion complexo $[\text{Gd}_2(\text{dfpbbh}-2\text{H}^+)_2(\mu-\text{NO}_3)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}.6\text{EtOH}$ (9).....	104
5.6.1 Análises Complementares.....	109
5.7. Discussão do cátion complexo $[\text{Ho}_2(\text{dfpbbh}-2\text{H}^+)_2(\mu-\text{NO}_3)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}.6\text{EtOH}$ (10)	109
5.7.1 Análises Complementares.....	113
6. Considerações Finais e Perspectivas	116
7. Referências Bibliográficas	119
8. Anexos	123
9. Artigos Publicados	144

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Termos, multiplicidade de estado e ordem de grandeza das energias correspondentes às diferentes perturbações na configuração $4f^6$ (Eu^{3+}).	19
Figura 2: Ligantes formados pela derivatização da 2,6-diformilpiridina.	22
Figura 3: Projeção da molécula do complexo <i>bis</i> -(1-metil-3- <i>o</i> -clorofeniltriazeno-1-óxido) níquel, com omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas para melhor clareza.	28
Figura 4: Projeção da cela unitária da estrutura cristalina <i>trans-bis</i> [1-metil-3-(<i>p</i> -nitrofenil)-triazeno 1 óxido] dipiridina níquel (II), omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas para melhor clareza.	28
Figura 5: Projeção da estrutura molecular do complexo [1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno 1-óxido]bis(trifenilfosfina)prata (I), com omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas.	29
Figura 6: Estrutura molecular do complexo [1,3-Bis(fenil)triazeno 1-óxido]piridina-cis-dioxovanádio (V) com omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas.	30
Figura 7: Estrutura molecular do complexo $[\text{Sm}(\text{HL}4)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas.	32
Figura 8: Diagrama do empacotamento do complexo $[\text{Sm}(\text{HL}4)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, com as camadas ao longo da direção cristalográfica [001]. Foram omitidos os átomos de hidrogênio e as moléculas de água para melhor visualização.	33
Figura 9: Projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{Ce}(\text{H}2\text{L}1)\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})]$.	34
Figura 10: Projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{Tb}(\text{H}2\text{L}1)_2]\text{Cl}_3$.	35
Figura 11: Projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{Eu}(\text{H}2\text{L}2)_2]\text{Cl}_3$.	35
Figura 12: Projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{Sm}(\text{H}2\text{L}2)_2](\text{NO}_3)_2$, com omissão de um ânion nitrato.	35
Figura 13: Projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{Gd}(\text{DAPNBH})_2]$, com omissão dos átomos de hidrogênios dos grupamentos aromáticos.	36
Figura 14: Representação da estrutura molecular dos complexos de Gd, Dy e Yb com o ligante 2,6-diacetilpiridina-bis(benzoilhidrazona). Com omissão dos átomos de hidrogênio para melhor clareza.	37
Figura 15: Diagrama demonstrando o “efeito antena”: excitação, transferência, emissão de energia.	39
Figura 16: Diagrama representativo dos lantanídeos e as cores das emissões dos lantanídeos mais representativos.	40
Figura 17: Espectro de emissão de um complexo de európio $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$, demonstrando as transições características do íon Eu^{3+} . O destaque apresenta a região da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$.	41

- Figura 18:** Projeção da estrutura molecular do composto **1**. Foram omitidos os átomos de hidrogênio para maior clareza. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. **60**
- Figura 19:** Projeção da estrutura molecular para o composto **2**. Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. **61**
- Figura 20:** Projeção da estrutura molecular do composto **3**. Com omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas e da molécula de trietilamônio. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. **61**
- Figura 21:** Projeção da estrutura molecular do composto **4**. Foram omitidos os átomos de hidrogênio para maior clareza. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. **62**
- Figura 22:** Diagrama para o grupo espacial $P2_1/c$, extraído da *International Tables for Crystallography* (esquerda)⁴² e projeção do conteúdo de cela do composto **1** na direção cristalográfica [010]. Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio. **63**
- Figura 23:** Geometria de coordenação do átomo de disprósio no composto **2** e a ilustração do poliedro. **63**
- Figura 24:** Expansão bidimensional do complexo **3** no plano cristalográfico bc através de ligações O---H(linhas tracejadas). Para maior clareza os átomos de hidrogênio que não formam interações foram omitidos. Operadores de simetria: (') $x, 1+y, z$; (") $-1+x$. **67**
- Figura 25:** Orbitais moleculares do ligante 1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno1-óxido obtidos pelo RM1 demonstrando os átomos do ligante envolvidos na formação dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO. **69**
- Figura 26:** Espectros de absorção do ligante, experimental e teórico. **70**
- Figura 27:** Estrutura do complexo **1**, com omissão das moléculas de água e de trietilamônio para melhor clareza. (a) Difração de raios-x em monocristal, experimental. (b) Programa Sparkle/AM1, estudo teórico. **71**
- Figura 28:** Espectro de emissão do complexo de gadolínio com comprimento de onda de excitação de 420 nm. **71**
- Figura 29:** Diagrama energético com os níveis do ligante e o íon európio. **72**
- Figura 30:** Espectro de emissão do complexo **1**. (a) Região da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. (b) região das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($\lambda_{exc.} = 365$ nm e temperatura de ~ 77 K. **73**
- Figura 31:** Projeção da estrutura molecular do componente aniônico do complexo **5**. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. Cátion trietilamônio omitido para melhor visualização. Operador de simetria: (') $-x, y, \frac{1}{2} -z$. **76**

Figura 32: Diagrama para o grupo espacial $C2/c$, extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> ⁴² (esquerda) e projeção do conteúdo de cela do composto 5 no eixo cristalográfico ac . Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio.	76
Figura 33: Geometria de coordenação do átomo de lutécio no composto 5 .	77
Figura 34: Projeção ORTEP do complexo $[Eu(dfpbpsc-H^+)_2]NO_3$ 6 . Omissão dos átomos de hidrogênio para melhor clareza. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%. Operador de simetria ($'$) $-x, y, \frac{1}{2} -z$.	80
Figura 35: Projeção da cela unitária do complexo 6 (direita) no plano cristalográfico ac e o diagrama para o grupo espacial $C2/c$ (esquerda), extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> ⁴² . Por motivo de clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.	80
Figura 36: Representação da esfera de coordenação do átomo de európio no complexo 6 (a). Em (b) é demonstrado o poliedro de coordenação do íon európio.	81
Figura 37: Espectro eletrônico de absorção do ligante $dfpbpsc$.	82
Figura 38: Orbitais moleculares obtidos pelo RM1. Demonstrando os átomos do ligante $dfpbpsc$ envolvidos na formação dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO.	83
Figura 39: Estrutura molecular do complexo 6 . Os átomos de hidrogênio dos grupamentos fenila, bem como o solvato ânion nitrato foram omitidos para melhor clareza. Operação de simetria: ($'$) $-x, y, \frac{1}{2} + z$.	83
Figura 40: Espectro de excitação do complexo 6 , com $\lambda_{em} = 612$ nm a ~ 298 K.	84
Figura 41: Espectro de emissão do complexo 6 , com $\lambda_{ex} = 329$ nm a ~ 77 K. A amplificação do sinal no canto superior esquerdo abrange o intervalo de 577,5 – 583 nm e apresenta a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.	85
Figura 42: Espectro de emissão do complexo $[Gd(dfpbpsc-H^+)_2]NO_3$, obtido a ~ 77 K.	86
Figura 43: Estrutura do complexo 6 , com omissão da molécula de nitrato para melhor clareza. (a) Difração de raios-x em monocristal, experimental. (b) Programa Sparkle/AM1, estudo teórico.	89
Figura 44: Códigos para os átomos de N e O do ligante $dfpbpsc$.	90
Figura 45: Diagrama dos níveis de energia do ligante calculado a partir do programa Sparkle/AM1 (esquerda) e pelos dados de difração de raios-X de monocristal (direita).	91
Figura 46: Projeção ORTEP do complexo $[Dy(fbhmp)_2][Dy(dfpbhh-2H^+)_2 \cdot 2EtOH \cdot 2H_2O]$ 7 . Elipsóides térmicos representados com 50% de	93

probabilidade.

- Figura 47:** Projeção do componente aniônico $[\text{Dy}(\text{dfpbh}-2\text{H}^+)_2]^-$ do complexo **7**. 94
- Figura 48:** Projeção do componente catiônico $[\text{Dy}(\text{fbhmp})_2]^+$ do complexo **7**. 94
- Figura 49:** Projeção dos poliedros de coordenação dos íons Dy(III) nos componentes aniônico (esquerda) e catiônico (direita) do complexo **7**. 95
- Figura 50:** Diagrama para o grupo espacial $P-1$, extraído da *International Tables for Crystallography*⁴² (esquerda) e projeção do conteúdo da cela do complexo **7**, na direção cristalográfica $[010]$ (direita). Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio. 96
- Figura 51:** Projeção do componente aniônico $[\text{Dy}(\text{dfpbh}-2\text{H}^+)_2]^-$ do complexo **7**. 97
- Figura 52:** Projeção do componente catiônico $[\text{Dy}(\text{fbhmp})_2]^+$ do complexo **7**. 98
- Figura 53:** Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo **8**. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%. A molécula de água e os átomos de hidrogênios das fenilas foram omitidos para maior clareza. 100
- Figura 54:** Diagrama para o grupo espacial $C2/c$, extraído da *International Tables for Crystallography* (esquerda) e projeção do conteúdo de cela do composto **8** no eixo cristalográfico ac . Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio. 101
- Figura 55:** Projeção dos poliedros de coordenação dos íons Er(III) nos centros metálicos do complexo **8**. 101
- Figura 56:** Representação do poliedro de coordenação do centro metálico de Er1 no complexo **8**, com número de coordenação oito. 102
- Figura 57:** Representação do poliedro de coordenação do centro metálico de Er2 no complexo **8**, com número de coordenação nove. 102
- Figura 58:** Projeção ORTEP do cátion complexo **9**. Elipsóides térmicas representadas com nível de probabilidade de 30%. 105
- Figura 59:** Diagrama para o grupo espacial $C2/c$, extraído da *International Tables for Crystallography* (esquerda) e projeção do conteúdo de cela do composto **9** na direção cristalográfica ab . Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio e de cloro. 106
- Figura 60:** Representação do centro metálico Gd1 no complexo **9**, demonstrando o número de coordenação e o poliedro formado. 106
- Figura 61:** Representação do centro metálico Gd2 no complexo **9**, demonstrando o número de coordenação e o poliedro formado. 107
- Figura 62:** Representação do crescimento do complexo **9** ao longo do eixo 108

cristalográfico *ab*. Operadores de simetria: (') $1,5 -x, 0,5 -y, 1-x$, (") $2-x, -y, 1-z$, ("") $0,5+x, -0,5-y, z$.

Figura 63: Projeção ORTEP da estrutura cristalina do cátion complexo **10**. 110
Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30 %.

Figura 64: Preenchimento da cela unitária do complexo **10** na direção 110
cristalográfica [001]. Por motivo de clareza, os átomos de hidrogênio foram
omitidos.

Figura 65: Representação do centro metálico Ho1 no complexo **10**, 111
demonstrando o número de coordenação e o poliedro formado.

Figura 66: Representação do centro metálico Ho2 no complexo **10**, 112
demonstrando o número de coordenação e o poliedro formado.

Figura 67: Crescimento do complexo **10** ao longo do da direção cristalográfica 113
[101]. Operadores de simetria: (') $1-x, 1-y, 2-z, z$, (") $0,5-x, 0,5-y, 2-z$, ("") $-0,5+x,$
 $+0,5+y$.

Figura 68: Imagem dos monocristais do composto **1** por microscopia 123
eletrônica de varredura (MEV).

Figura 69: Imagem dos monocristais do composto **2** por microscopia 123
eletrônica de varredura (MEV).

Figura 70: Imagem dos monocristais do composto **3** por microscopia 124
eletrônica de varredura (MEV).

Figura 71: Imagem dos monocristais do composto **4** por microscopia 124
eletrônica de varredura (MEV).

Figura 72: Imagem dos monocristais do composto **5** por microscopia 125
eletrônica de varredura (MEV).

Figura 73: Imagem dos monocristais do composto **6** por microscopia 125
eletrônica de varredura (MEV).

Figura 74: Imagem dos monocristais do composto **7** por microscopia 126
eletrônica de varredura (MEV).

Figura 75: Imagem dos monocristais do composto **8** por microscopia 126
eletrônica de varredura (MEV).

Figura 76: Imagem dos monocristais do composto **9** por microscopia 127
eletrônica de varredura (MEV).

Figura 77: Imagem dos monocristais do composto **10** por microscopia 127
eletrônica de varredura (MEV).

Figura 78: Espectro de infravermelho do ligante 1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno 128
1-óxido.

Figura 79: Espectro de infravermelho do complexo **1**. 128

Figura 80: Espectro de infravermelho do complexo **2**. 129

Figura 81: Espectro de infravermelho do complexo 3 .	129
Figura 82: Espectro de infravermelho do complexo 4 .	130
Figura 83: Espectro de infravermelho do composto 5 .	130
Figura 84: Espectro de infravermelho do ligante dfpbpsc.	131
Figura 85: Espectro de infravermelho do complexo 6 .	131
Figura 86: Espectro de infravermelho do ligante dfpbbh.	132
Figura 87: Espectro de infravermelho do complexo 7 .	132
Figura 88: Espectro de infravermelho do complexo 8 .	133
Figura 89: Espectro de infravermelho do complexo 9 .	133
Figura 90: Espectro de infravermelho do complexo 10 .	134
Figura 91: Espectro de EDS do composto 1 . A análise dos resultados confirma a existência dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio e európio.	134
Figura 92: Espectro de EDS do composto 2 . A análise dos resultados confirma a existência dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio e disprósio.	135
Figura 93: Espectro de EDS do composto 3 . A análise dos resultados confirma a existência dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio e hólmio.	135
Figura 94: Espectro de EDS do composto 4 . A análise dos resultados confirma a existência dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio e lutécio.	136
Figura 95: Espectro de EDS do composto 5 . A análise dos resultados confirma a existência dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio e lutécio.	136
Figura 96: Espectro de EDS do composto 6 . A análise dos resultados confirma a existência dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio e európio.	137
Figura 97: Espectro de EDS do composto 7 . A análise dos resultados confirma a existência dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio e disprósio.	137
Figura 98: Espectro de EDS do composto 8 . A análise dos resultados confirma a existência dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio e érbio.	138
Figura 99: Espectro de EDS do composto 9 . A análise dos resultados confirma a existência dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio, gadolínio e cloro.	138
Figura 100: Espectro de EDS do composto 10 . A análise dos resultados confirma a existência dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio, hólmio e cloro.	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) dos complexos descritos acima.	35
Tabela 2. Dados de reação e análise de ponto de fusão dos triazenos compostos. Rendimento com base no ligante.	50
Tabela 3. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas dos compostos 1 – 5 .	55
Tabela 4. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas dos compostos 6 - 10 .	56
Tabela 5. Complexos de lantanídeos coordenados ao ligante 1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno 1-óxido.	58
Tabela 6. Complexos de derivados da 2,6-diformilpiridina coordenados a lantanídeos.	59
Tabela 7. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica dos complexos 1 - 4 pertencentes ao grupo espacial $P2_1/c$.	60
Tabela 8. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 1 . Desvio padrão entre parênteses.	64
Tabela 9. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 2 . Desvio padrão entre parênteses.	65
Tabela 10. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 3 . Desvio padrão entre parênteses.	65
Tabela 11. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 4 . Desvio padrão entre parênteses.	66
Tabela 12. Principais bandas do ligante 1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno 1-óxido.	74
Tabela 13. Dados referentes aos espectros de IV dos compostos 1- 4 , com valores em cm^{-1} .	74
Tabela 14. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico $C2/c$.	75
Tabela 15. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 5 . Desvio padrão entre parênteses.	78
Tabela 16. Dados referentes aos espectros de I.V. do composto 5 , com valores em cm^{-1} .	78
Tabela 17. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico $C2/c$.	79
Tabela 18. Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo 6 . Desvio padrão em parênteses.	81
Tabela 19. Parâmetros de intensidade, emissões radiativas, não-radiativas e total, tempo de vida de emissão do estado 5D_0 e eficiência quântica do	87

complexo 6.

Tabela 20. Alguns valores comparativos dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 . **88**

Tabela 21. Coordenadas polares para o complexo 6 a partir do programa Sparkle/AM1. Em parênteses são mostrados os valores obtidos na difração de raios-X. **89**

Tabela 22. Taxas de transferência e retro-transferências calculadas a partir do programa Sparkle/AM1 e dados da difração de raios-X de monocristal **91**

Tabela 23. População dos níveis do ligante (S_0 , S_1 e T) e níveis do európio (5D_4 , 5D_1 e 5D_0). **92**

Tabela 24. Dados referentes aos espectros de I.V. do ligante dfpbpsc e do complexo 6. **93**

Tabela 25. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o componente aniônico do complexo 7. Desvio padrão entre parênteses. **96**

Tabela 26. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o componente catiônico do complexo 7. Desvio padrão entre parênteses. **97**

Tabela 27. Dados referentes aos espectros de I.V. do ligante dfpbbh e do complexo 7. **98**

Tabela 28. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico $C2/c$. **99**

Tabela 29: Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo 8. Desvio padrão em parênteses. **103**

Tabela 30. Dados referentes aos espectros de I.V. do ligante dfpbbh e do complexo 8. **104**

Tabela 31. Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo 9. Desvio padrão em parênteses. **107**

Tabela 32. Dados referentes aos espectros de I.V. do ligante dfpbbh e do complexo 9. **109**

Tabela 33. Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo 10. Desvio padrão em parênteses. **112**

Tabela 34. Dados referentes aos espectros de I.V. do ligante dfpbbh e do complexo 10. **114**

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Representação das fórmulas estruturais dos tautômeros (I) em solução e (II) estado sólido.	21
Esquema 2: Coordenação quelato bidentada na forma de anel estável de cinco membros.	21
Esquema 3: Preparação dos compostos de triazeno 1-óxido e lantanídeos.	26
Esquema 4: Estrutura genérica das hidrazonas.	31
Esquema 5: Estrutura genérica das semicarbazonas.	31
Esquema 6: Mecanismos de transferência de energia.	40
Esquema 7: Síntese da β -Fenilhidroxilamina.	46
Esquema 8: Reação de obtenção do pró-ligante 1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno 1-óxido.	47
Esquema 9: Reação de obtenção da 2,6-diformilpiridina.	48
Esquema 10: Reação de obtenção do ligante 2,6-Diformilpiridina-bis(benzoilhidrazona) (dfpbhh).	49
Esquema 11: Reação de obtenção do ligante 2,6-Diformilpiridina-bis(4-fenilsemicarbazona) (dfpbpsc).	49
Esquema 12: Reação de obtenção dos triazeno 1-óxido complexos.	50
Esquema 13: Reação de obtenção do complexo $[\text{Eu}(\text{dfpbpsc} - \text{H}^+)_2]\text{NO}_3$ (6).	52
Esquema 14: Reações de obtenção dos complexos 7 , 8 , 9 e 10 .	52
Esquema 15: Decomposição do ligante dfpbhh.	9

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

I.V.	Infravermelho
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ν	Estiramento
δ	Deformação
UV	Ultravioleta
$\lambda_{exc.}$	Comprimento de onda de excitação
Ln	Lantanídeo
L	Ligante
HOMO	Highest occupied molecular orbital
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
S ₀	Singleto fundamental
S ₁	Singleto excitado
T	Tripleto
Dfpbbh	2,6-diformilpiridina–bis(benzoilhidrazona)
Dfpbpsc	2,6-Diformilpiridina-bis(4-fenilsemicarbazona)
Et ₃ N	Trietilamina
Et ₃ NH ⁺	Cátion trietilamônio

1 INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1. Lantanídeos

Os lantanídeos constituem um grupo especial da tabela periódica que formam uma série de quinze elementos variando do lantânio ($Z = 57$) ao lutécio ($Z = 71$). Embora chamados de terras raras, na verdade não são escassos quando considerados em termos de abundância na crosta terrestre. Cério por exemplo é mais abundante que estanho (Sn), mercúrio (Hg) e cádmio (Cd). O termo “terras raras” vem do fato de ocorrerem na natureza como minerais e de sua descoberta ter sido feita apenas no final do século XVIII e da dificuldade de extração e separação dos elementos.¹ São considerados únicos devido as suas reatividades químicas semelhantes e também por suas propriedades ópticas e magnéticas. Nos últimos anos foram descobertas numerosas e importantes aplicações dos mesmos em diversos campos da química, bioquímica e medicina.^{1,2}

A principal fonte para a extração desses metais é o mineral monazita $(Ln,Th)PO_4$, composto de uma mistura de lantanídeo e tório. Outro fosfato mineral é a xenotima, um mineral de composição semelhante à monazita, que é a fonte responsável pela extração de lantanídeos pesados, como por exemplo, o ítrio.³

Os elementos do bloco f são caracterizados pelo preenchimento progressivo das subcamadas $4f$ e $5f$ (actinídeos) de suas configurações eletrônicas. De um modo geral, a configuração eletrônica para o estado fundamental dos lantanídeos pode ser representada como segue, a partir da configuração do gás nobre xenônio: $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 6s^2$ com n variando de 0 a 14.¹

O estado de oxidação trivalente é o mais comum e característico na maioria dos compostos, sendo ainda o mais estável termodinamicamente.³ Os números de coordenação de íons $Ln(III)$ são influenciados pela relação carga/raio e também por fatores estéricos e natureza dos ligantes, podendo variar de seis (6) até doze (12), sendo os mais comuns oito (8) e nove (9).^{1,2}

As propriedades ópticas mais relevantes dos elementos terras-raras são decorrentes da camada f incompleta, com exceção do Lantânio com orbitais f vazios e Ytérbio e Lutécio com orbitais f totalmente preenchidos. Os orbitais f são internos e mais externos a eles estão os orbitais $6s$ e $5d$ que são os que participam das ligações químicas.³

Os elétrons internos 4f sofrem uma forte blindagem pelos elétrons das camadas externas, que faz com que as propriedades eletrônicas desses íons não sejam significativamente influenciadas pelo ambiente químico no qual estão inseridos, resultando em espectros com bandas finas, característica dos íons lantanídeos, evidenciando a fraca perturbação do campo ligante. Nos compostos com esses íons trivalentes a luminescência em geral é devida às transições *f-f* (proibidas pela regra de Laporte $\Delta l = \pm 1$), ou seja, permite transições entre diferentes subníveis, assim transições s-p e f-d são permitidas e as transições p-p e f-f são proibidas, por serem entre o mesmo subnível. A regra de spin permite transição entre estados de mesma multiplicidade, assim, transições entre os estados 5D e 5L são permitidas, já transições 5D e 7F são proibidas. ⁴

Devido ao fato dos íons Ln^{3+} sofrerem pouca influência do campo ligante, os orbitais *f* se desdobram gerando os seguintes acoplamentos: acoplamento dos orbitais *f* e *d* (10^5 cm^{-1}), acoplamento Russel-Saunders (devido à grande quantidade de elétrons, magnitude de 10^4 cm^{-1}), acoplamento spin-órbita (devido ao aumento do número de prótons de núcleos pesados, há uma mistura das funções do momento angular orbital e de spin, $J+S$, magnitude 10^3 cm^{-1}) e acoplamento com o campo ligante (10^2 cm^{-1}), como pode ser visto na Figura 1.^{5,6}

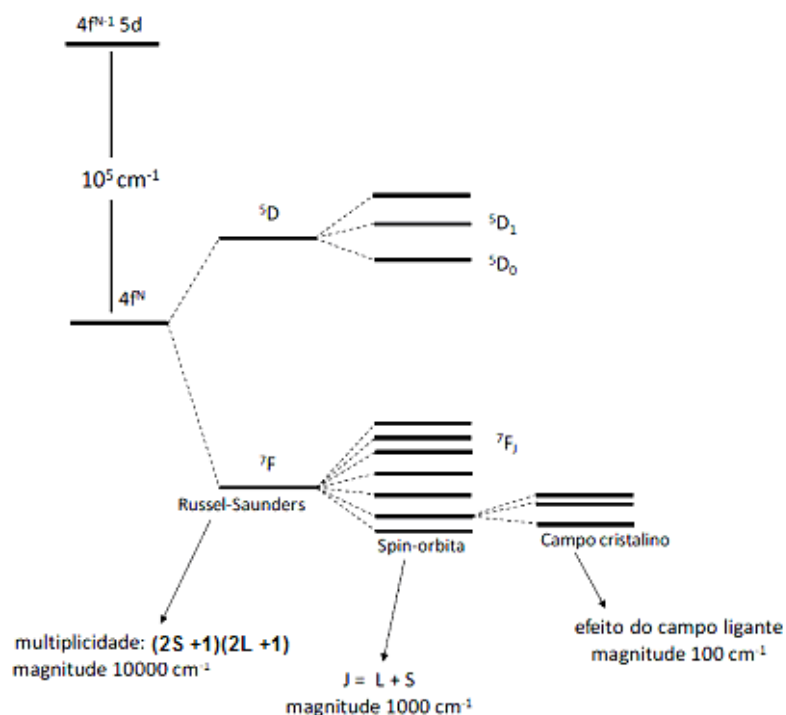


Figura 1: Termos, multiplicidade de estado e ordem de grandeza das energias correspondentes às diferentes perturbações na configuração $4f^6$ (Eu^{3+}). ⁵

Os íons lantanídeos possuem um grande número de níveis de energia que podem proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta, muitas destas ocorrendo na região do visível. Em complexos de lantanídeos, nos processos de transferência de energia intramolecular do ligante ao íon metálico, os elétrons são promovidos ao estado singleto excitado do ligante (ex. através de fótons com energia no UV). Este fóton pode retornar ao estado de mais baixa energia diretamente (fluorescência) ou se converter a um estado tripleto através de um cruzamento inter-sistemas.⁵ Então, o sistema pode retornar ao estado fundamental (fosforescência) ou alternativamente, por processos não radiativos, transferir a energia intramolecularmente a um estado excitado de um íon Ln^{3+} , de energia próxima, quando ocorrerá um decaimento para o estado fundamental do íon, com emissão de fótons, envolvendo transições 4f-4f.^{4,6}

Térbio (III) e Európio (III) são os íons mais usados para estes estudos, e a emissão apresentada por eles se encontra na região do verde e vermelho no espectro eletromagnético, respectivamente. Para Térbio as emissões possíveis são de $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J= 6 - 0$) com a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ mais intensa, enquanto as transições do íon Európio são caracterizadas pelas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J= 0 - 6$), sendo que as transições para $^7\text{F}_0$, $^7\text{F}_1$, $^7\text{F}_2$ e $^7\text{F}_4$ são as mais estudadas.^{4,6}

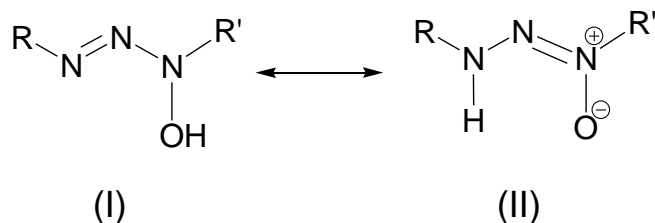
De acordo com o conceito de ácido-base de Pearson a ligação metal-ligante é favorecida, por interação de ácidos duros com bases duras. Assim, lantanídeos por serem ácidos de Lewis duros vão preferir ligantes com sítios de coordenação com átomos de oxigênio e nitrogênio para a formação de complexos.⁴

1.2. Trizenos 1-óxido

Trizenos são compostos nitrogenados contendo três átomos de nitrogênio ligados em sequência, os quais podem ser facilmente estabilizados através da derivatização de substituintes orgânicos nos nitrogênios terminais. Além de sua capacidade de se coordenarem a metais de transição de diferentes modos, esses ligantes são também capazes de formar agregados supramoleculares devido à sua tendência de formar ligações intermoleculares (ligações secundárias metal-ligante e interações ligante-ligante).⁷

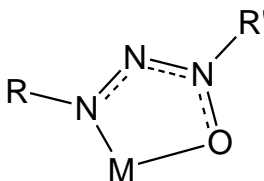
Trizenos óxidos são espécies com um grupo óxido no átomo de nitrogênio 3 da cadeia trizenídica e resultam de um equilíbrio tautomérico, como demonstrado

no Esquema 1. Em solução, trizenos óxidos aparecem na forma I enquanto o tautômero II aparece preferencialmente no estado sólido (pó ou cristalino).⁷



Esquema 1: Representação das fórmulas estruturais dos tautômeros (I) em solução e (II) estado sólido.

Devido ao alto caráter básico do átomo de oxigênio ligado, associado com a carga negativa da forma desprotonada e com a proximidade de dois sítios de coordenação (O, N) os trizenos óxidos são bons quelantes, com tendência à formação de anéis estáveis de cinco membros com íons metálicos, como pode ser visto no Esquema 2.^{8, 9, 10}



Esquema 2: Coordenação quelato bidentada na forma de anel estável de cinco membros.⁸

1.3. Derivados da 2,6-diformilpiridina

Compostos de lantanídeos (III) com ligantes contendo nitrogênio e oxigênio como átomos doadores têm sido revisitados e despertam muito interesse devido à sua elevada estabilidade e também pela formação de compostos com altos números de coordenação.¹¹

Os bons resultados obtidos com trizenos, tanto com relação à eficiente quelação dos íons lantanídeos, como também relacionados com as propriedades óticas dos complexos obtidos, levou-nos à investigação de novos complexos com ligantes nitrogenados pentadentados derivados da 2,6-diformilpiridina condensados a hidrazonas e semicarbazonas. Este tipo de configuração, em princípio facilitaria a coordenação dos íons de lantanídeos aos sítios ativos de N e O.

A Figura 2 apresenta as fórmulas da substância usada como material de partida (2,6-diformilpiridina) e dos ligantes formados: 2,6-Diformilpiridina-bis(benzoilhidrazona) (dfpbhh), 2,6-Diformilpiridina-bis(4-fenilsemicarbazona) (dfpbpsc).¹¹

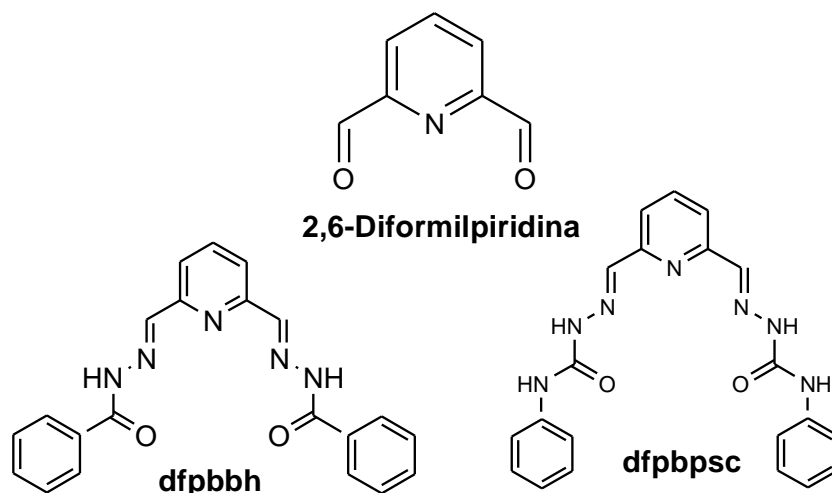


Figura 2: Ligantes formados pela derivatização da 2,6-diformilpiridina.¹¹

A 2,6-diformilpiridina é condensada a hidrazinas, semi e tiosemicarbazidas, segundo várias rotas sintéticas, as quais levam à formação de ligantes de grande importância química e estrutural, uma vez que podem apresentar-se tanto na forma simétrica como assimétrica. Os ligantes são pouco solúveis em solventes alcoólicos, e são isolados com mais de 95% de rendimento. Possuem abundantes sítios de coordenação que podem ser facilmente desprotonados, facilitando desta maneira, a formação de complexos neutros com íons de lantanídeos.^{11,12}

2 OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Principal

Este trabalho tem como objetivo principal a síntese, a caracterização estrutural e o estudo das propriedades luminescentes de novos complexos de lantanídeos com ligantes nitrogenados do tipo triazenos 1-óxido e ligantes derivados da 2,6-diformilpiridina.

2.2 Objetivos Específicos

- I. Sintetizar e identificar novas estruturas cristalinas.

- II. Caracterizar estruturalmente os compostos obtidos por difração de raios-X em monocristal, utilizando também outros métodos analíticos, tais como: análise elementar, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho e UV-vis.

- III. Investigar as propriedades estruturais e luminescentes de complexos sintetizados.

- IV. Investigar a existência de ligações ou interações de hidrogênio (intra e intermoleculares) na formação de arranjos supramoleculares das estruturas elucidadas, por difração de raios-x em monocristal.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

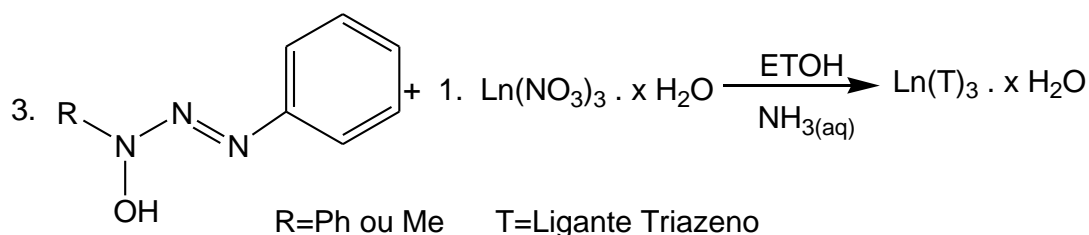
3. Revisão Bibliográfica

3.1 Ligantes Triazenos 1-óxido

Os triazenos 1-óxido apresentam atividade antitumoral e são de especial importância e interesse por apresentarem atividade antibacteriana, fato que evidencia um potencial terapêutico dos triazenos complexos sintetizados.¹³ O 1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno 1-óxido foi utilizado para avaliar a atividade antibacteriana frente a bactérias padrão e cepas hospitalares e apresentou atividade frente a *Enterobacter cloacae*, este microorganismo juntamente com demais bactérias constituem a causa mais comum de infecções hospitalares em neonatos e imunocomprometidos.¹³ Também possuem aplicação na química analítica como reagentes espectrofotométricos, gravimétricos e indicadores metalocrômicos para determinação complexiométrica de metais de transição.¹⁴ Segundo Purohit, vários íons metálicos são determinados com o emprego desses ligantes, como por exemplo, Co (II) e Ti (IV).¹⁴

Constata-se na literatura a quase inexistência de estudos estruturais de complexos de triazenos 1-óxidos coordenados a lantanídeos. Primeiras referências feitas a este tipo de compostos foram feitas por Sharma e colaboradores em 1991, que descreveram a síntese de nove compostos de triazenos 1-óxidos com os lantanídeos Lantânio, Cério, Praseodímio, Neodímio, Samário, Gadolínio, Térbio, Disprósio e Ítrio.¹⁵

Os compostos foram preparados através de um refluxo de duas horas em álcool etílico na proporção de três equivalentes dos ligantes 1,3-metil-fenil-triazeno 1-óxido e 1,3-difenil-triazeno 1-óxido para um equivalente do sal do lantanídeo (3:1), conforme representado no Esquema 3 a seguir. O pH da solução foi ajustado para 4-5 através de adição de solução de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$. O produto foi isolado na forma de pó e analisado por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho e espectroscopia eletrônica.¹⁵



Esquema 3: Preparação dos compostos de triazeno 1-óxido e lantanídeos.¹⁵

A análise dos dados indicam que os compostos contém três moléculas de triazenos coordenados na forma bidentada com fórmula geral $\text{LnTriazeno}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($n = 1$ ou $1,5$). A água de cristalização associada a cinco desses compostos foi retirada mediante o uso de um forno, a 110°C ; o que foi constatado através de análises termogravimétricas.¹⁵

Os espectros de infravermelho dos ligantes indicam uma banda forte em 3200 cm^{-1} , que é identificada como estiramento N–H $\{\nu(\text{N–H})\}$, e bandas com intensidades médias em 1300 cm^{-1} ($\nu(\text{N–O})$) e as deformações $\delta(\text{N–O})$ aparecem em torno de $850 - 830 \text{ cm}^{-1}$. Através dos espectros, Sharma e colaboradores sugeriram a coordenação tanto do nitrogênio quanto do oxigênio aos lantanídeos.¹⁵

Neste estudo, verificou-se que os lantanídeos podem apresentar altos números de coordenação, mas com estes ligantes só seria possível alcançar o número de coordenação seis. O espectro eletrônico para complexos de Nd^{3+} no estado sólido ou em solução de DMF ou DMSO são semelhantes, sugerindo que os complexos mantêm a mesma estereoquímica nos dois casos.¹⁵

Como para lantanídeos coordenados a triazenos 1-óxido não existem exemplos com estrutura cristalina elucidada, alguns exemplos contendo metais de transição, e com modos de coordenação similares aos complexos de lantanídeos serão apresentados para uma melhor compreensão das principais características estruturais dos compostos obtidos neste trabalho.

Um dos pioneiros complexos de triazenos óxidos coordenados com níquel foi sintetizado por Dwivedi e Srivastava em 1976. O complexo *bis*-(1-metil-3-*o*-clorofeniltriazeno-1-óxido) níquel (II) pertencente ao sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$ apresenta o ligante na forma bidentada, coordenado através dos átomos de O e N ao átomo de níquel, como pode ser visto na Figura 3. Apresenta geometria quadrada planar distorcida, com um ângulo de $84,4^\circ$ para as ligações N–Ni–O e comprimentos de 1,84 e 1,85 Å para as ligações Ni–O e Ni–N, respectivamente. Os cristais usados para a análise de difração de raios-x eram placas verdes obtidas através da evaporação do metanol a temperatura ambiente.¹⁶

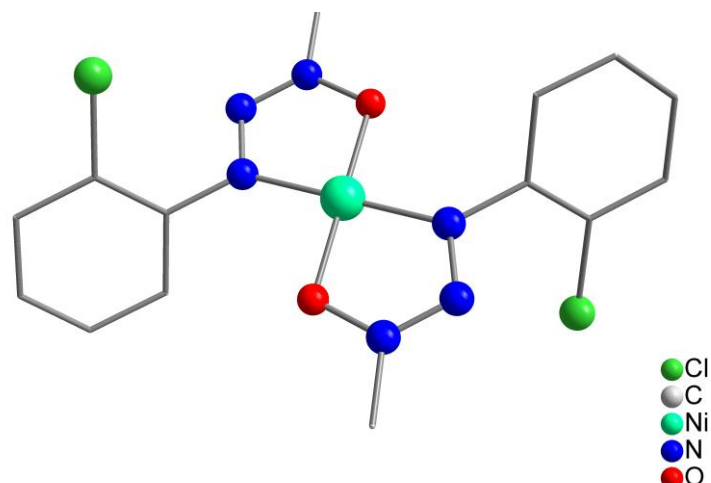


Figura 3: Projeção da molécula do complexo *bis*-(1-metil-3-*o*-clorofeniltriazeno-1-óxido) níquel, com omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas para melhor clareza. ¹⁶

O complexo centrossimétrico hexacoordenado mononuclear *trans-bis*[1-metil-3-(*p*-nitrofenil)-triazeno-1-óxido]dipiridinâniquel(II) $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ foi sintetizado por Hörner et al em 2002. ¹⁷ Forma cristais monoclinicos e pertence ao grupo espacial $P2_1/c$, e também apresenta o ligante coordenado em sua forma bidentada com quatro elétrons doadores e duas moléculas de piridina em posição *trans* uma em relação à outra, completando a esfera de coordenação octaédrica. Este foi o primeiro complexo de triazeno 1-óxido no qual o íon metálico encontra-se também coordenado a um segundo ligante, como pode ser visto na Figura 4. ¹⁷

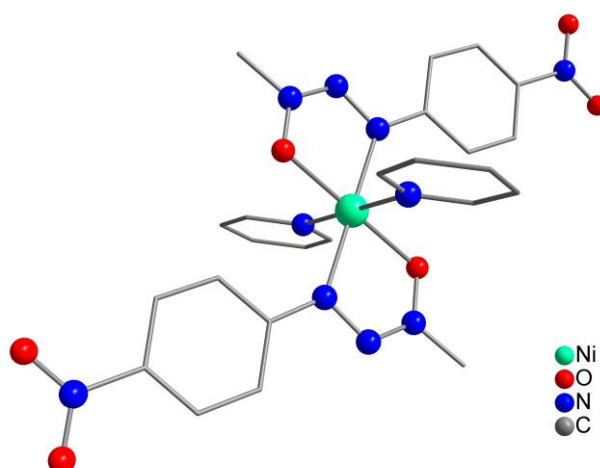


Figura 4: Projeção da cela unitária da estrutura cristalina *trans-bis*[1-metil-3-(*p*-nitrofenil)-triazeno-1-óxido]dipiridinâniquel(II), omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas para melhor clareza. ¹⁷

As distâncias N–N (triazeno) e Ni–N (piridina) são da ordem de 2,0794(16) e 2,1652(18) Å, respectivamente, já as ligações Ni–O em torno de 2,0427(13) Å e o ângulo das ligações N–Ni–O em torno de 89,12°. Uma característica típica do ligante triazeno 1-óxido coordenado desprotonado é o prolongamento da ligação N–O (1,329(2) Å), quando em complexos neutros não coordenados esta ligação encontra-se na faixa de 1,288(2) Å.¹⁷

No ano de 2008, Hörner e colaboradores descreveram a estrutura cristalina do primeiro complexo triazeno 1-óxido mononuclear de prata, [1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno-1-óxido]-bis(trifenilfosfina)prata(I), pertencente ao grupo espacial $P2_1/c$ do sistema cristalino monoclinico. Um dos objetivos deste trabalho era investigar o efeito estérico da trifenilfosfina na presença do ligante triazeno 1-óxido, estabilizando assim o fragmento $[Ag(PPh_3)_2]$. A geometria ao redor do íon prata é tetraédrica distorcida, com o ânion triazeno 1-óxido atuando como ligante bidentado (doador de 4 elétrons), e dois átomos de fósforo provenientes de duas moléculas de trifenilfosfina completam a esfera de coordenação do metal. As distâncias Ag–N e Ag–O diferem significativamente – 2,290(4) e 2,423(3) Å, respectivamente.

Mesmo com a presença do grupamento nitro no ligante, o que comumente favorece a formação de interações intermoleculares *via* ligação de hidrogênio, a estrutura cristalina deste complexo não apresenta interações secundárias. A estrutura molecular do composto pode ser vista na Figura 5.¹⁸

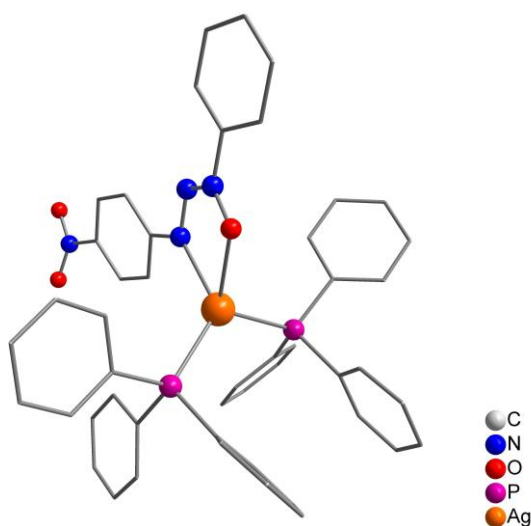


Figura 5: Projeção da estrutura molecular do complexo [1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno-1-óxido]bis(trifenilfosfina)prata(I), com omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas.¹⁸

Também no ano 2008 o mesmo grupo sintetizou e identificou a estrutura do complexo do íon vanadila $[VO]^{2+}$, de fórmula $[\{O_2NC_6H_4NNN(O)C_6H_5\}V(O)_2(C_5H_5N)]$. Os cristais de coloração amarela foram obtidos pela evaporação lenta do pó dissolvido em uma mistura de acetona/piridina. O composto cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, e sua estrutura molecular está representada na Figura 6.¹⁸ O ligante triazeno 1-óxido atua de modo bidentado, e uma molécula de piridina coordena-se simultaneamente ao íon central, formando-se duas ligações $V=O$ e $V-O$, completando a esfera de coordenação trigonal bipiramidal distorcida. Os comprimentos das ligações $V-O$ e $V=O$, são 1,991(2) e 1,601(2) Å, respectivamente, e as ligações $V-N$, na faixa de 2,1 Å, satisfazem a geometria referida para o complexo.¹⁹

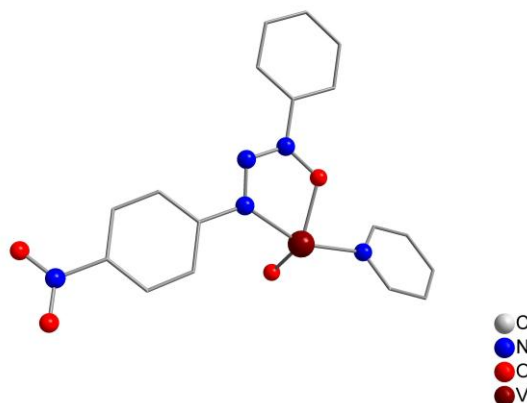


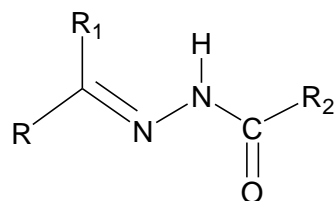
Figura 6: Estrutura molecular do complexo [1,3-Bis(fenil)triazeno 1-óxido]piridina-cis-dioxovanádio (V) com omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas.¹⁹

3.2 Ligantes derivados da 2,6-Diformilpiridina

Ao contrário da química dos ligantes triazenos 1-óxidos coordenados a lantanídeos, que, por ser pouco explorada ainda não havia tido representantes estudados cristalograficamente, a química dos ligantes derivados da 2,6-diformilpiridina já se encontra bastante desenvolvida, destacando-se numerosos complexos de lantanídeos e actinídeos. Mesmo assim, a diversidade de ligantes abre um grande leque de possibilidades de exploração, tanto de estudos cristalográficos como também das propriedades luminescentes dos compostos sintetizados. Sendo assim, abordaremos nesta resenha apenas alguns exemplos

representativos, os quais mais se assemelham aos modos de coordenação dos complexos que serão apresentados e discutidos neste trabalho.

Os derivados da 2,6-diformilpiridina apresentam grupamentos hidrazona e semicarbazona nas posições de substituição. Estes auxiliam na coordenação com os lantanídeos e na formação dos complexos. As hidrazonas são iminas derivadas de hidrazidas onde o nitrogênio imínico possui hibridização sp^2 , podendo ocorrer dessa forma isomeria em torno da ligação dupla carbono-nitrogênio. A estrutura genérica das hidrazonas está representada no esquema 4.²⁰

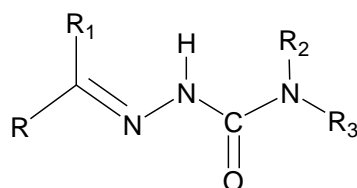


Esquema 4: Estrutura genérica das hidrazonas.²⁰

As hidrazonas e seus compostos têm despertado um interesse crescente devido as suas variadas aplicações. Na química orgânica elas são empregadas na análise qualitativa de grupamentos carbonila, em química analítica podem ser usadas na elaboração de padrões para espectrofotometria e na indústria são empregadas como plastificantes, estabilizadores de polímeros e iniciadores de polimerização. Biologicamente, atuam como antiinflamatórios, antitrombóticos e analgésicos.^{20, 21, 22}

As semicarbazonas apresentam um amplo perfil farmacológico e constituem uma importante classe de compostos cujas propriedades têm sido extensivamente estudadas na química medicinal e, particularmente, na química bioinorgânica, em razão de sua capacidade quelante e do papel da coordenação no seu mecanismo bioquímico de ação. Apresentam atividade como agentes antichagásticos, anticonvulsivos, hipnóticos. São derivadas de semicarbazidas com aldeídos ou cetonas. A estrutura genérica das semicarbazonas está representada no esquema 5.

^{23, 24, 25}



Esquema 5: Estrutura genérica das semicarbazonas.²³

Abram e colaboradores, em 2005, descreveram a síntese de complexos de lantanídeos coordenados com derivados da 2,6-diformilpiridina e da 2,6-diacetilpiridina. Dentre eles estava o complexo nitrato monohidratado de bis(2,6-diformilpiridina-4-fenilsemicarbazona-4-feniltiosemicarbazonato)samário(III) $[Sm(HL4)_2]NO_3 \cdot H_2O$, um complexo de samário com um ligante assimétrico derivado da 2,6-diformilpiridina condensado com a 4-fenilsemicarbazida e a 4-feniltiosemicarbazida. O complexo é o primeiro que apresenta um lantanídeo coordenado a uma tiosemicarbazida. Ele cristaliza no sistema cristalino trigonal e grupo espacial $R\bar{3}$, com dezoito unidades assimétricas na cela unitária.²⁶

O composto apresenta o centro metálico com número de coordenação dez e o poliedro de coordenação não se encaixa em nenhum dos poliedros regulares esperados (cubo bicapuzado e antiprisma quadrado bicapuzado), essas representações serão demonstradas na discussão dos resultados. As posições dos átomos doadores podem ser melhor descritas como sendo um arranjo intermediário entre estes dois poliedros ideais. As posições do “capuz” são ocupadas pelos átomos de nitrogênio dos anéis da piridina.²⁶

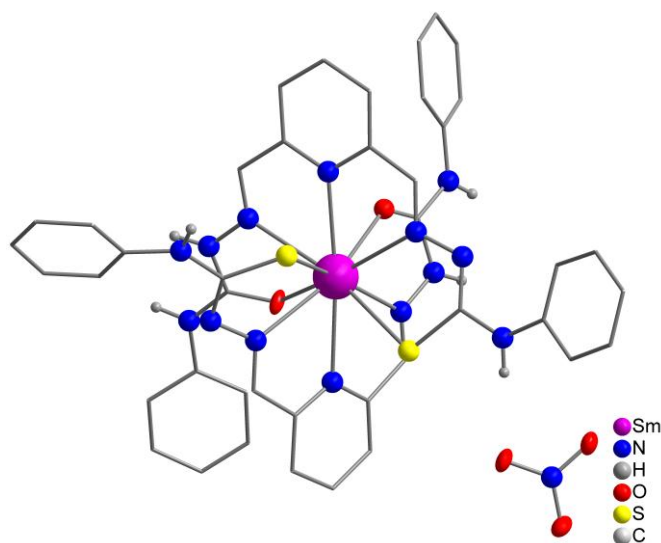


Figura 7: Estrutura molecular do complexo $[Sm(HL4)_2]NO_3 \cdot H_2O$ com omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas.²⁶

O ligante atua na forma penta coordenada, e as ligações Sm–O apresentam distâncias médias de 2,5 Å, ligações Sm–N situam-se na faixa de 2,6 Å e as ligações Sm–S têm comprimentos em torno de 2,9 Å.²⁶

As ligações de hidrogênio entre os átomos de hidrogênio da semicarbazona e os átomos de oxigênio dos anions nitrato, formam uma rede tridimensional em que as camadas estão distribuídas ao longo do eixo *c*, como pode ser visto na Figura 8. Os anéis formam canais de simetria hexagonal que possuem um diâmetro aproximado de 16,2 Å e não apresentam moléculas de solvente, conforme foi verificado nos estudos de difração de raios-X em monocristais.²⁶

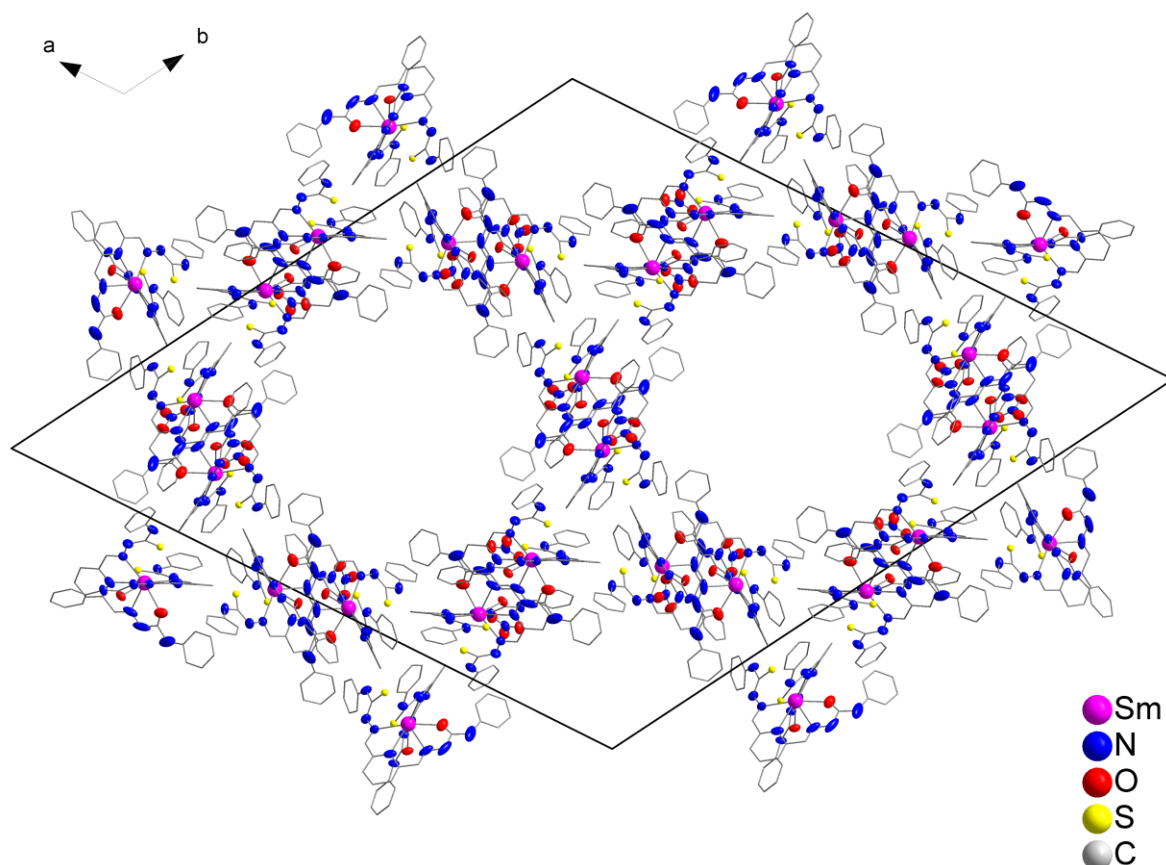


Figura 8: Diagrama do empacotamento do complexo $[Sm(HL4)_2]NO_3 \cdot H_2O$, com as camadas ao longo da direção cristalográfica $[001]$. Foram omitidos os átomos de hidrogênio e as moléculas de água para melhor visualização.²⁶

Em 2007, Jagst descreveu a síntese e a caracterização estrutural de vários complexos de lantanídeos coordenados a ligantes derivados da 2,6-diformilpiridina e 2,6-diacetilpiridina. Entre eles devem ser mencionados: aquo-tricloro-(2,6-diformilpiridina-bis-benzoilhidrazona)cério(III), $[Ce(H_2L1)Cl_3(H_2O)]$ (figura 9), tricloreto de bis(2,6-diformilpiridina-bis-benzoilhidrazona)térbio(III) $[Tb(H_2L1)_2]Cl_3$ (figura 10), ambos com o ligante 2,6-diformilpiridina-bis(benzoilhidrazona), assim como tricloreto de bis(2,6-diformilpiridina-bis-4-fenilsemicarbazona)európio(III),

[Eu(H2L2)₂Cl₃] (figura 11) e nitrato de bis(2,6-diformilpiridina-bis-4-fenilsemicarbazona)samário(III), [Sm(H2L2)₂](NO₃)₂ (figura 12), os dois últimos contendo o ligante 2,-6-diformilpiridina-bis(4-fenilsemicarbazona), como pode ser visto nas figuras referidas. Os comprimentos e ângulos de ligação dos complexos estão descritos na Tabela 1. ¹¹

O complexo [Ce(H2L1)Cl₃(H₂O)] (Figura 9) foi sintetizado na proporção 1:1 (ligante/íon metálico) e apresenta-se na forma de um mono complexo derivado de CeCl₃ com número de coordenação nove, no qual a esfera de coordenação do metal é preenchida por cinco sítios de coordenação do ligante, três átomos de cloro e uma molécula de água. O sistema de cristalização é monoclinico e pertence ao grupo espacial *P2₁/c*. ¹¹

O complexo [Tb(H2L1)₂Cl₃] (Figura 10) apresenta-se na forma de um cátion com três contra-íons cloretos neutralizando a carga do complexo. Cristaliza no sistema monoclinico e pertence ao grupo espacial *P2₁/n*. O número de coordenação do íon metálico é dez e sua esfera de coordenação é preenchida por duas unidades do ligante. A rede cristalina do complexo ainda apresenta três moléculas de etanol e uma molécula de água como solvatos. ¹¹

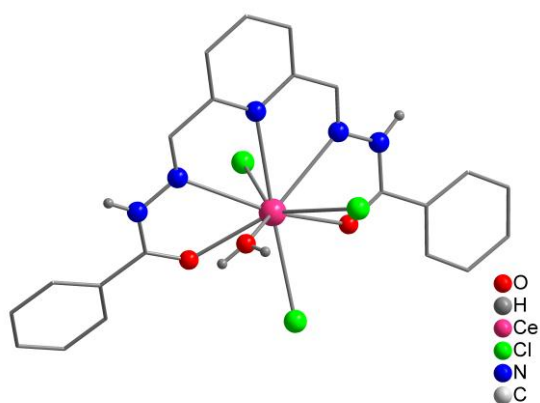


Figura 9: Projeção da estrutura molecular do complexo [Ce(H2L1)Cl₃(H₂O)]. ¹¹

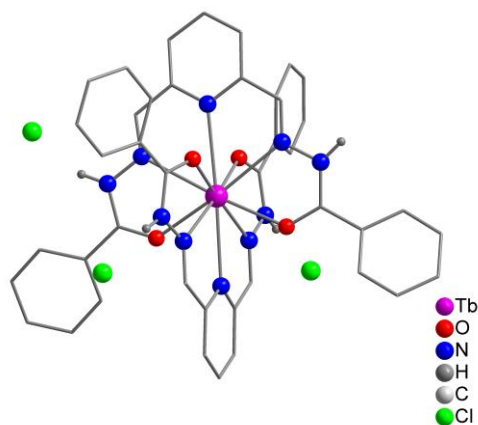


Figura 10: Projeção da estrutura molecular do complexo [Tb(H2L1)₂Cl₃]. ¹¹

O complexo [Eu(H2L2)₂Cl₃] cristaliza no sistema monoclinico e pertence ao grupo espacial *C₂/c*. O íon Eu(III) possui número de coordenação dez e os átomos doadores dos dois ligantes penta dentados distribuem-se simetricamente ao redor do íon metálico preenchendo sua esfera de coordenação de uma forma bastante

incomum, como se pode ver na Figura 11. A estrutura cristalina apresenta também uma molécula de água e três moléculas de etanol como solvatos. ¹¹

O complexo $[\text{Sm}(\text{H2L2})_2](\text{NO}_3)_2$ (Figura 12) cristaliza no sistema monoclinico, pertence ao grupo espacial $P2_1/n$, e apresenta igualmente número de coordenação dez, que envolve dois ligantes com cinco átomos doadores cada um. A estrutura é complementada por dois grupamentos nitrato, uma molécula de metanol e duas moléculas de água, que atuam como solvatos. ¹¹

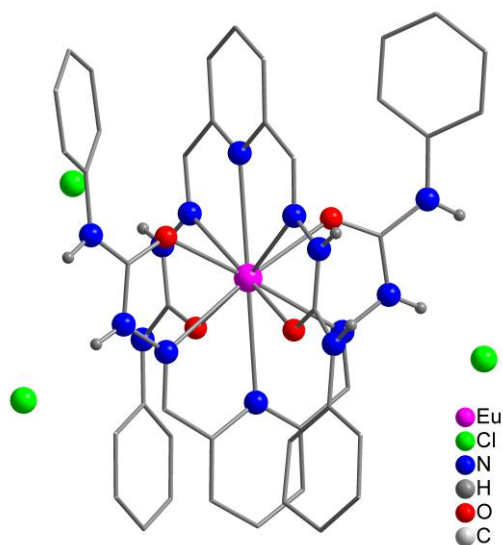


Figura 11: Projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{Eu}(\text{H2L2})_2]\text{Cl}_3$. ¹¹

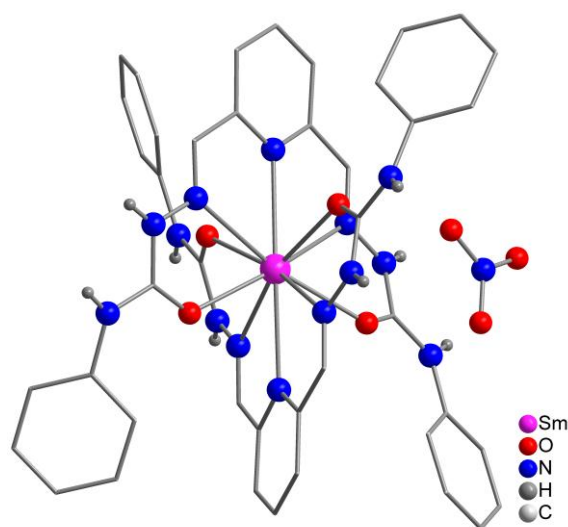


Figura 12: Projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{Sm}(\text{H2L2})_2](\text{NO}_3)_2$, com omissão de um ânion nitrato. ¹¹

Tabela 1. Valores de comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) dos complexos descritos acima. ¹¹

	Ln–O	Ln–N(py)	Ln–N	O–Ln–N	O–Ln–O	N–Ln–N
Ce	2,237(4)	2,397(7)	2,384(7)	66,5(2)	95,2(2)	65,8(2)
Tb	2,355(3)	2,812(4)	2,662(4)	60,71(2)	94,3(4)	59,05(2)
Eu	2,394(2)	2,779(3)	2,691(3)	59,9(1)	95,5(4)	58,0(1)
Sm	2,449(4)	2,771(4)	2,697(4)	59,3(1)	94,3(3)	57,9(3)

Encontra-se na literatura a descrição de estruturas cristalinas de complexos de lantanídeos com ligantes derivados da 2,6-diacetilpiridina, ligantes semelhantes aos usados neste trabalho. Foram incluídos nessa revisão bibliográfica para

demonstrar que os valores de comprimentos de ligação e as geometrias encontradas são semelhantes aos complexos derivados da 2,6-diformilpiridina.

No ano de 1997, Cundari e colaboradores descreveram a análise por difratometria de raios-X do composto triclínico diaquobis[2,6-diacetilpiridina-bis(*p*-benzoicohidrazida)] gadolínio (III), [Gd(DAPNBH)₂(H₂O)₂], o qual pertence ao grupo espacial *P*-1. O complexo apresenta duas moléculas de ligante por átomo de gadolínio e mais duas moléculas de água na célula unitária. O centro metálico apresenta número de coordenação dez, um número muito menos comum que oito e nove para complexos de gadolínio. Os comprimentos das ligações Gd–O situam-se entre 2,435(5) e 2,509(6) Å e as ligações Gd–N estão entre 2,567(6) e 2,6636(6) Å. A Figura 13 demonstra a representação da estrutura molecular do complexo. ²⁷

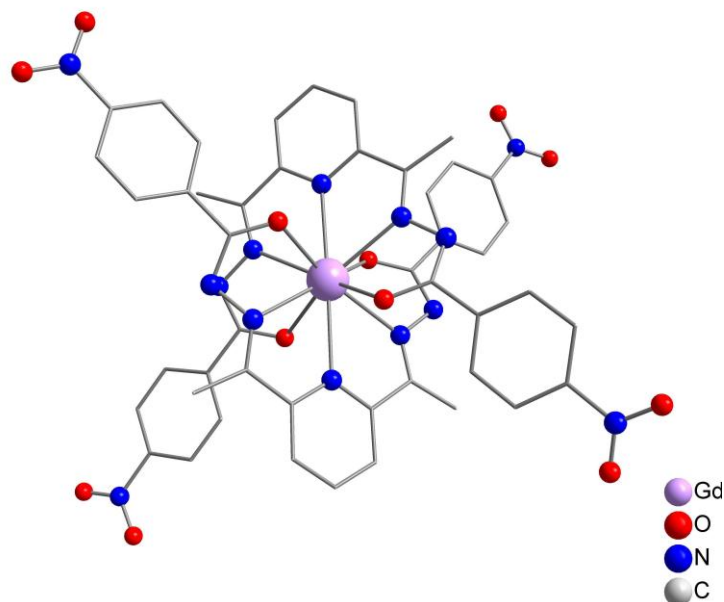


Figura 13: Projeção da estrutura molecular do complexo [Gd(DAPNBH)₂], com omissão dos átomos de hidrogênios dos grupamentos aromáticos. ²⁷

Gaye e colaboradores, em 2003, publicaram a síntese e análise estrutural de três complexos de Gadolínio, Disprósio e Itérbio com o ligante 2,6-diacetilpiridina-bis(benzoilhidrazona), [Gd(L)(NO₃)((CH₃)₂SO)₂], [Dy(L)(NO₃)(CH₃)₂SO] e [Yb(L)(NO₃)(CH₃OH)].(H₂O) pertencentes aos sistemas cristalinos e grupos espaciais, respectivamente, tetragonal, *P*4₁2₁2, monoclínico, *C*2/*c* e monoclínico, *P*2₁/*n*. Os complexos estão representados na Figura 14. ²⁸

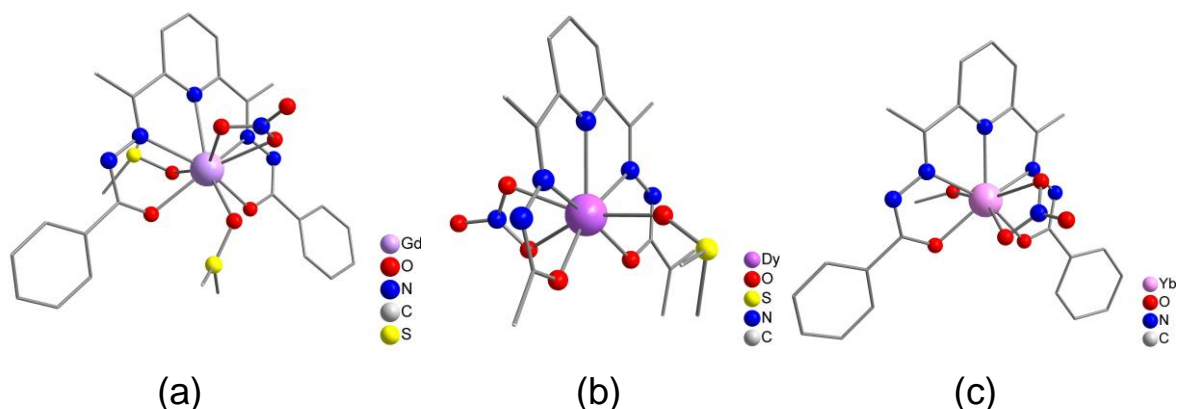


Figura 14: Representação da estrutura molecular dos complexos de Gd, Dy e Yb com o ligante 2,6-diacetilpiridina-bis(benzoilhidrazona). Com omissão dos átomos de hidrogênio para melhor clareza.²⁸

O centro metálico no complexo de gadolínio (a) apresenta número de coordenação nove e o ligante encontra-se coordenado de forma pentadentada. Completam o poliedro de coordenação uma molécula de nitrato (coordenada de forma bidentada) e duas moléculas de DMSO. Os comprimentos da ligação Gd–N são 2,544(8) Å para os átomos de nitrogênios da benzoilhidrazona e 2,579(9) Å para o átomo de nitrogênio da piridina. As distâncias Gd–O são de 2,361(7) Å para os oxigênios do ligante e 2,372(8) / 2,521(9) Å para os átomos de oxigênios do nitrato coordenado bidentado.²⁸

O complexo de disprósio (b) apresenta número de coordenação oito, com o ligante coordenado de forma pentadentada, mais um nitrato coordenado de forma bidentada e uma molécula de DMSO completando a esfera de coordenação. O comprimento da ligação Dy–N da piridina é de 2,469(6) e da benzoilhidrazona de 2,453(6) Å; as distâncias Dy–O ligante, nitrato e DMSO são de 2,281(5), 2,422(8) 2,438(8) Å, respectivamente.²⁸

O complexo de Itérbio (c) também apresenta número de coordenação oito, com cinco átomos doadores do ligante, mais uma molécula de metanol e o grupamento nitrato coordenado de forma bidentada. As distâncias das ligações Yb–N (piridina e benzoilhidrazona) são 2,391(6) e 2,406(6) Å, respectivamente. As ligações Yb–O do ligante, nitrato e metanol, medem, na seqüência, 2,203(5), 2,391(10) e 2,313(9) Å.²⁸

3.3 Pseudopolimorfismo

Polimorfismo é definido como a capacidade que uma substância apresenta de formar mais de um tipo de empacotamento cristalino, todos sendo quimicamente idênticos. O exemplo mais citado é o carbono, que possui os polimorfos grafite e diamante. Enquanto o termo polimorfo é usado para cristais de mesma composição química, o termo pseudopolimorfismo é usado para descrever cristais que se diferenciam apenas quanto à presença ou não de determinados tipos de solvatos na rede cristalina.²⁹

A presença de solvatos afeta propriedades como: temperaturas de fusão e sublimação, condutividade, volume, densidade, viscosidade, dureza, forma, cor, solubilidade e estabilidade, entre outras. As técnicas analíticas mais importantes e capazes de gerar dados que, em conjunto, confirmam a presença de diferentes formas polimórficas cristalinas são: difração de raios-X, análise térmica, espectroscopia Raman, espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e estudos de solubilidade.^{29, 30}

Esta Tese apresentará dois complexos pseudopolimorfos na discussão dos resultados.

3.4 Luminescência

A luminescência consiste na emissão de luz a partir de uma fonte de excitação, essa fonte pode ser na forma de fótons, atrito, campo elétrico, entre outras. Um complexo será luminescente quando ele emitir radiação após ter sido eletronicamente excitado por absorção de radiação.

Para moléculas orgânicas, a radiação correspondente ao decaimento radiativo de um estado excitado de mesma multiplicidade que o estado fundamental é chamado de fluorescência. É um processo rápido e os tempos de vida de estado excitado são da ordem de nanossegundos. Já a luminescência que persiste após a iluminação excitante ser extinta é chamada de fosforescência. É o decaimento radiativo de um estado de multiplicidade diferente daquele do estado fundamental e é um processo lento.¹

A regra de Laporte permite apenas transições entre subníveis diferentes, como por exemplo, uma transição s-p, (transições do tipo p-p são proibidas). Já a regra do spin permite apenas transições entre estados de mesma multiplicidade, assim a transição entre os estados 5D e 5L é permitida. Os processos de excitação e de emissão dos lantanídeos ocorrem em transições f-f, que são proibidas pela regra de Laporte e do spin (estados de multiplicidade diferentes), e portanto, possuem baixas absorvidades molares. As linhas se apresentam na forma de bandas finas porque há um pequeno deslocamento Stokes, ou seja, há pouca diferença entre a distância de equilíbrio do estado fundamental e excitado. Há, por conseguinte, uma baixa intensidade de absorção de energia e, em consequência haverá uma emissão de baixa intensidade.^{31, 32, 33}

Moléculas orgânicas possuem bandas de absorção intensas resultantes de transições do singleto fundamental (S_0) para o singleto excitado (S_1) e podem formar complexos com íons lantanídeos com uma emissão intensa. Assim a associação de um íon lantanídeo com uma molécula orgânica (complexo) resolve o problema da baixa absorvidade molar dos mesmos, causada pelas regras de Laporte e de spin. Em um complexo de lantanídeo a primeira etapa é a absorção da radiação UV pelo ligante. A seguir ocorre a transferência de energia do ligante para o metal. Este processo é denominado “efeito antena” e pode ser visualizado na Figura 15.^{31, 32, 33}

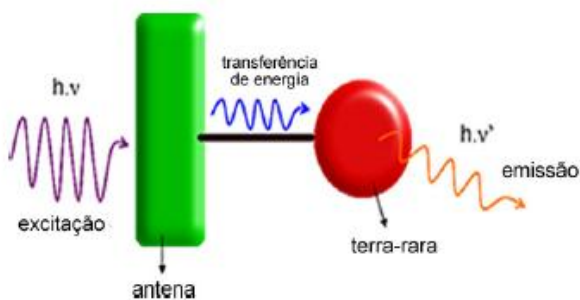
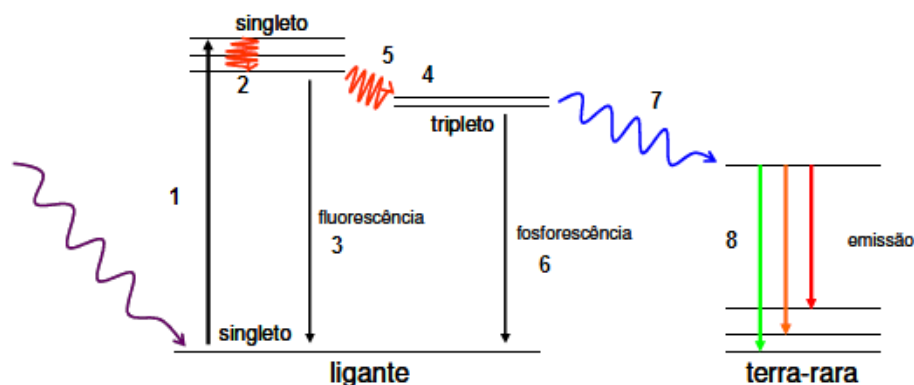


Figura 15: Diagrama demonstrando o “efeito antena”: excitação, transferência, emissão de energia.³²

As etapas do mecanismo de transferência de energia encontram-se demonstradas no esquema 6.³²



Esquema 6: Mecanismos de transferência de energia. ³²

1. Absorção de energia do ligante provocando uma transição do singleto fundamental (S_0) para o singleto excitado (S_1).
2. Decaimento vibracional no S_1 .
3. Decaimento do S_1 para S_0 – Fluorescência.
4. Cruzamento inter-sistemas S_1 -T (Tripleto).
5. Decaimento vibracional no T.
6. Decaimento do T para o S_0 – Fosforescência.
7. Transferência de energia ligante-metal (via Tripleto).
8. Decaimento radiativo ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (no caso do Eu^{3+})

Num processo de transferência de energia o nível tripleto do ligante deve estar posicionado acima do nível emissor do íon lantanídeo, caso contrário o ligante não conseguirá transferir energia eficientemente. ³²

O espectro de emissão dos íons lantanídeos apresenta-se na forma de linhas características para cada elemento. As cores das emissões das luminescências dos lantanídeos mais representativos estão representadas pela Figura 16. ³⁴

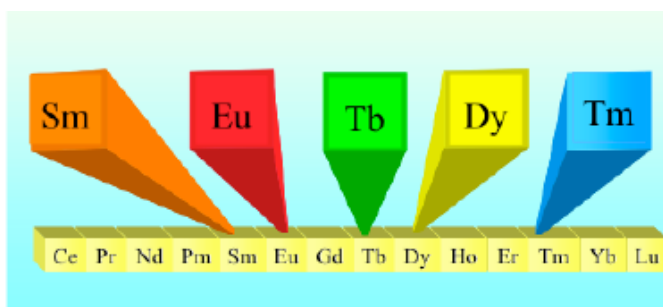


Figura 16: Diagrama representativo dos lantanídeos e as cores das emissões dos lantanídeos mais representativos. ³⁴

O íon Eu^{3+} apresenta emissão na região do vermelho e suas transições características fornecem um espectro com muitas informações a respeito da simetria, ambiente químico e interações de longo alcance (por exemplo, polimerização do composto). O íon Eu^{3+} apresenta as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ onde $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 , as quais podem ser visualizadas na Figura 17. Esta figura mostra um espectro de emissão de um complexo de európio, no qual as transições características do íon európio, acima mencionadas, podem ser vistas em suas regiões espectrais bem determinadas. O espectro de emissão foi obtido a uma temperatura de 77K, com $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$.³²

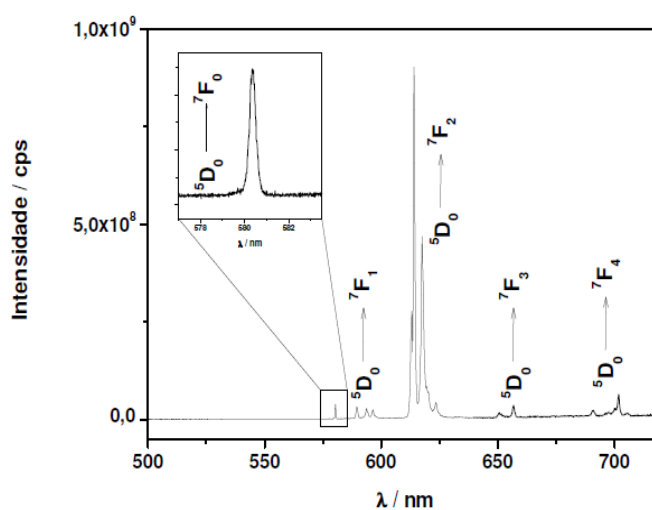


Figura 17: Espectro de emissão de um complexo de európio $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$, demonstrando as transições características do íon Eu^{3+} . O destaque apresenta a região da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$.³²

Cada transição possui características peculiares. A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, que se situa na faixa entre 577 – 581 nm, de baixa intensidade, é influenciada pelos ligantes e aparece em compostos onde há pelo menos um sítio de simetria sem centro de inversão. A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, situada entre 585 – 600 nm, de intensidade média a alta, não é influenciada pelo ambiente químico e sua intensidade é aumentada em compostos com centro de inversão. Na faixa de 610 – 625 encontramos a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, denominada *hiper sensitiva* (ao ambiente químico que envolve o íon Ln^{3+}). Esta possui intensidade média a muito alta e é característica de compostos com simetria baixa. A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, na faixa de 640 – 655, de pequena intensidade e também pouco frequente. Entre 680 – 710 temos a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, com intensidade média, a qual é fortemente influenciada pela simetria dos ligantes:

quanto mais simétrico for o sítio de coordenação do íon Eu^{3+} , mais intensa será a transição. A intensidade da transição também se eleva quando ocorre a formação de dímeros, trímeros ou polímeros.^{31, 33}

O íon Gd^{3+} somente apresenta transições na região do ultravioleta, uma vez que a diferença de energia entre o nível emissor (o mais baixo nível excitado) e o nível fundamental é muito grande. Por isso, em complexos do íon Gd^{3+} não é possível acontecer transferência de energia do ligante para o íon, e nestes casos a emissão das bandas do ligante será favorecida, o que origina espectros de emissão na forma de bandas largas, característicos para a emissão do ligante.^{31, 32}

Essa Tese apresentará uma quantidade bastante relevante de novos complexos de trizenos 1-óxidos e derivados da 2,6-diformilpiridina com íons lantanídeos. Em dois complexos de trizenos 1-óxidos temos a formação de pseudopolímeros, onde a ausência de uma molécula de água leva a formação de um arranjo cristalino com uma simetria mais elevada. Apresentamos também as medidas e cálculos teóricos de estudos de luminescência de dois complexos de derivados da 2,6-diformilpiridina com o íon európio.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Aspectos Gerais

Todos os solventes empregados nas sínteses apresentavam padrão analítico (P. A.) e foram adquiridos comercialmente. Foram tratados conforme técnicas usuais para remoção de impurezas e destilados previamente antes do seu uso.³⁵ Os reagentes foram adquiridos comercialmente. Os resíduos sólidos e líquidos das sínteses foram devidamente armazenados em local apropriado no Departamento de Química – UFSM, sendo recolhidos por uma empresa terceirizada para seus devidos fins.

4.2. Materiais e Métodos

4.2.1. Análise Elementar

As análises elementares dos compostos **1** a **5** foram realizadas em um analisador elementar *FlashEA* 1112 pertencente ao Departamento de Ciências do Solo da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. As análises elementares dos complexos **6** a **10** foram realizadas em um analisador elementar *Perkin-Elmer CHN* 2400 pertencente à Central Analítica da Universidade de São Paulo – USP.

4.2.2. Ponto de Fusão

Os pontos de fusão dos compostos foram determinados em um aparelho digital *MicroQuímica* modelo MQAPEF-301 pertencente ao Laboratório de Materiais Inorgânicos da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM.

4.2.3. Espectroscopia vibracional de absorção no Infravermelho

As análises de espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho dos compostos foram realizadas em um Espectrofotômetro *Bruker Tensor-27* Sample Compartment RT-DLaTGS, com janela espectral de 4000-400 cm^{-1} , localizado no

Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria- UFSM. Os espectros de infravermelho foram registrados utilizando-se o composto na forma de pastilha sólida com matriz de brometo de potássio (KBr) com 2 a 5 mg por 100mg de KBr.

4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) associada à Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

As análises de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X dos complexos **3**, **5** e **8** foram realizadas em um equipamento modelo *JSM-6390A* JEOL pertencente ao Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Maria. Os complexos **1**, **2**, **4**, **6**, **7**, **9** e **10** foram analisados em um equipamento da Universidade Federal de Santa Catarina.

O uso em conjunto de EDS com MEV é de grande importância na caracterização de amostras sólidas. A MEV proporciona nítidas imagens da amostra com aumento de até 300.000 vezes, a EDS permite a determinação da composição química da mesma.

4.2.5. Difração de Raios-X em Monocristal

A coleta dos dados de difração de raios-X foi realizada em um difratômetro Bruker Kappa APEX II CCD (Charge Coupled Device Detector), utilizando a radiação de Mo K α (0,71073 Å) com um monocromador de grafite, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. Todas as estruturas foram solucionadas empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.³⁶ Os refinamentos foram realizados com o pacote de programas SHELXL-97³⁷ através do método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais F^2 , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico para todos os átomos não hidrogenóides. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram executadas através dos programas DIAMOND³⁸ e ORTEP³⁹. As Tabelas 3 e 4 reúnem as informações da coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos **1 - 5** e **6 - 10**, respectivamente.

4.2.6. Espectrofotometria de Luminescência

As análises de espectrofotometria de luminescência e as análises de tempo de vida dos compostos foram realizadas a ~77K em um espectrofluorímetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon modelo FL3-222 com lâmpada contínua de Xenônio de potência 450 W pertencente ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP- Campus Araraquara.

4.2.7. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis

O espectro de absorção do ligante na região do UV-vis foi realizado utilizando dimetilsulfóxido como solvente no equipamento Lambda 14P *Perkin Elmer*, pertencente ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP – Campus Araraquara.

4.3. Procedimentos Experimentais

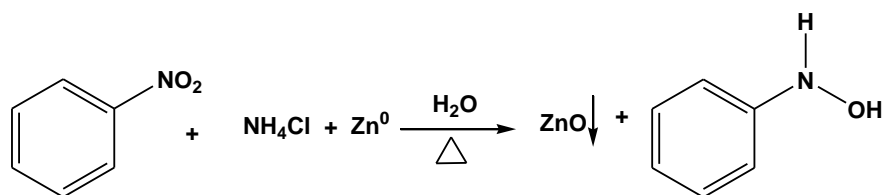
4.3.1. Síntese dos Ligantes

Parte 1: Triazenos

4.3.1.1 Síntese do ligante 1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno 1-óxido

O ligante foi sintetizado a partir da reação de diazotação em meio ácido de uma amina com nitrito de sódio (proporção 1:1) em temperatura entre 0-5°C, conforme Esquema 8 a seguir, também foi evidenciada a síntese da β -Fenilhidroxilamina no Esquema 7. ⁴⁰

Síntese da β -Fenilhidroxilamina

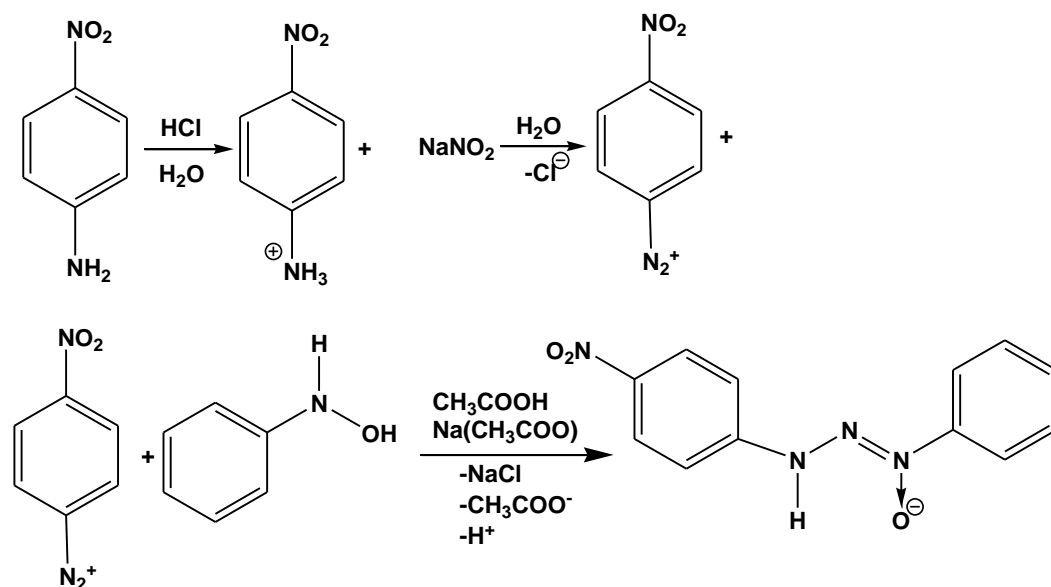


Esquema 7: Síntese da β -Fenilhidroxilamina. ⁴⁰

Em um béquer de 1L, equipado com agitador mecânico e termômetro, dissolveu-se cloreto de amônio (NH_4Cl ; 25g; 0,467 mol) em água (800 mL) e nitrobenzeno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$; 50g; 0,406 mol). Agitou-se a mistura vigorosamente, com aquecimento em uma temperatura de no máximo 65°C . Iniciou-se a adição do zinco em pó (59g; 0,90 mol), vagorosamente, em um intervalo de tempo de 20 minutos, durante, aproximadamente, cinco horas. Após todo o zinco ser consumido, deixou reagir por mais trinta minutos e filtrou-se a solução a quente para um bécker de 1L, previamente resfriado com banho de gelo. Saturou-se a solução com cloreto de sódio (NaCl ; 100g; 1,709 mol) até o surgimento do precipitado de coloração amarelada. Filtrou-se e estocou-se o produto sob atmosfera de argônio a baixa temperatura (congelador). Sua purificação é obtida pela recristalização em éter de petróleo.

Propriedades: Composto de coloração amarela; $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$ (109,05 g/mol); rendimento 52% (com base no nitrobenzeno); P.F.= $40 - 50^\circ\text{C}$.⁴⁰

Síntese do ligante 1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno 1-óxido



Esquema 8. Reação de obtenção do pró-ligante 1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno 1-óxido.⁴⁰

Dissolveu-se a p-nitroanilina (0,5g; 3,620 mmol) em uma mistura de ácido clorídrico concentrado (15 mL) e água (15 mL) e resfriou-se até $0-5^\circ\text{C}$. Em seguida adicionou-se o nitrito de sódio (NaNO_2 ; 0,3g; 4,347 mmol) para promover a

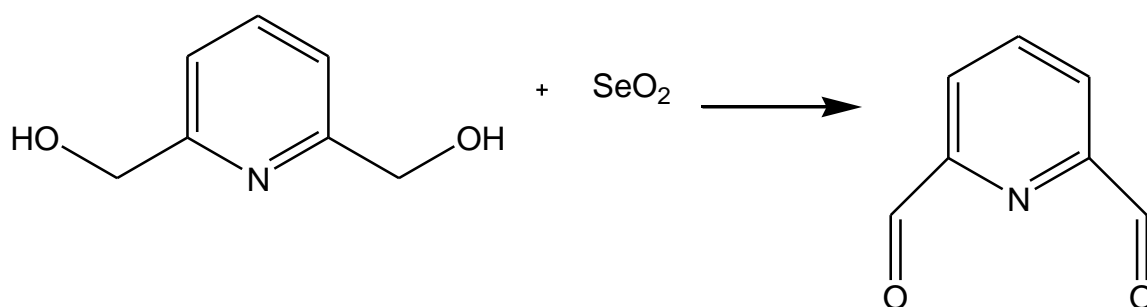
diazotação da amina no meio reacional. Após vinte minutos de reação, adiciona-se uma solução de ácido acético glacial (20 mL) com a β -fenilhidroxilamina (0,39g; 3,620 mmol), mantendo a temperatura baixa. Neutralizou-se a mistura com uma solução a 10% de acetato de sódio para um pH entre 4 e 5. Foi isolado um precipitado amarelo-claro e lavado com porções de água fria. O produto bruto foi seco a vácuo e recristalizado em etanol.⁴⁰

Propriedades: Composto de coloração amarelo-claro; $C_{12}H_{10}N_4O_3$ (258,08 g/mol); rendimento 86% (com base na p -nitroanilina); P.F.= 180-182°C.

Parte 2: Derivados da 2,6-Diformilpiridina

4.3.1.2 Síntese da 2,6-Diformilpiridina (dfp)

Em 200 mL de dioxano seco dissolveu-se 10g (71,9 mmol) de 2,6-bis(hidroximetil)piridina e 8g (75,5 mmol) de dióxido de selênio (SeO_2). A suspensão foi aquecida em refluxo durante cinco horas e após resfriamento o precipitado de selênio elementar foi separado por filtração. Após extração do solvente a vácuo, o resíduo marron-claro foi recolhido e dissolvido em clorofórmio a quente para cristalização. O produto separou-se em forma de agulhas brancas. Rendimento: 8,9g (65,9 mmol, 92%) (com base na 2,6-bis(hidroximetil)piridina).¹¹

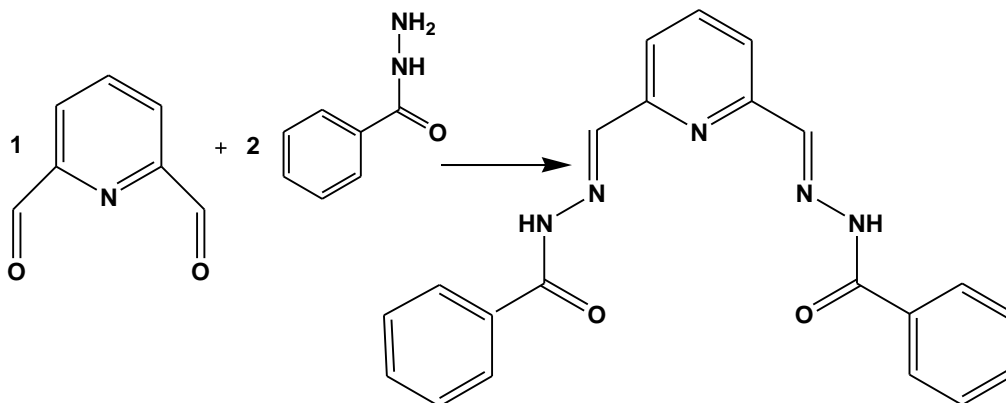


Esquema 9: Reação de obtenção da 2,6-diformilpiridina.¹¹

4.3.1.3 Síntese de 2,6-Diformilpiridina-bis(benzoilhidrazona) (dfpbhh)

Dissolveu-se em 20 mL de etanol, 0,50g (3,7 mmol) de 2,6-diformilpiridina, mais 1,01g (7,4 mmol) de benzoilhidrazida, e manteve-se a solução sob refluxo durante 3 horas. Após adicionou-se 10 mL de água, a mistura foi mantida resfriada

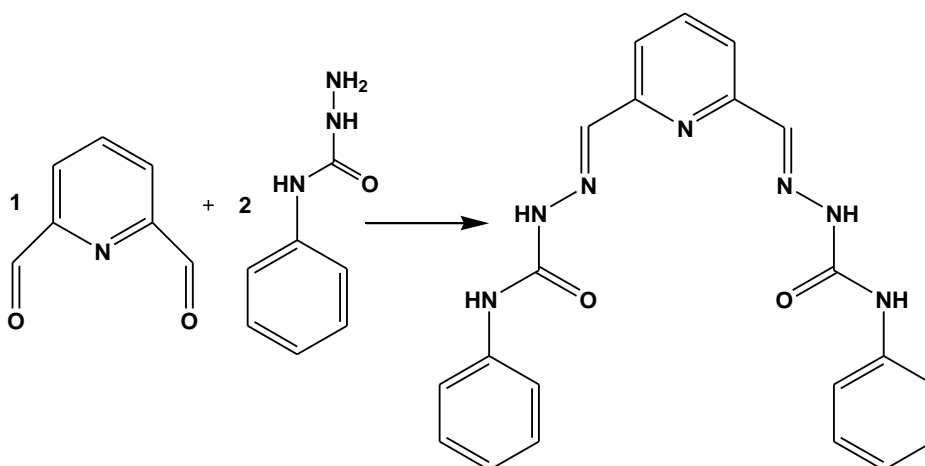
por 2-3 dias. O precipitado branco foi separado através da filtração, lavado com éter etílico e seco a vácuo. Rendimento: 1,23g (3,32 mmol, 89%) (com base na 2,6-diformilpiridina).¹¹



Esquema 10: Reação de obtenção do ligante 2,6-Diformilpiridina-bis(benzoilhidrazona) (dfpbh).¹¹

4.3.1.4 Síntese de 2,6-Diformilpiridina-bis(4-fenilsemicarbazona) (dfpbpsc)

Dissolveu-se em 20 mL de etanol, 0,5g (3,7 mmol) de 2,6-diformilpiridina, mais 1,12g (7,4 mmol) de 4-fenilsemicarbazida, e aqueceu-se a solução sob refluxo durante 3 horas. A mistura foi resfriada por 2-3 dias. O precipitado branco foi separado por filtração, lavado com éter dietílico e seco em vácuo. Rendimento: 1,3g (3,2 mmol, 87%) (com base na 2,6- diformilpiridina).¹¹

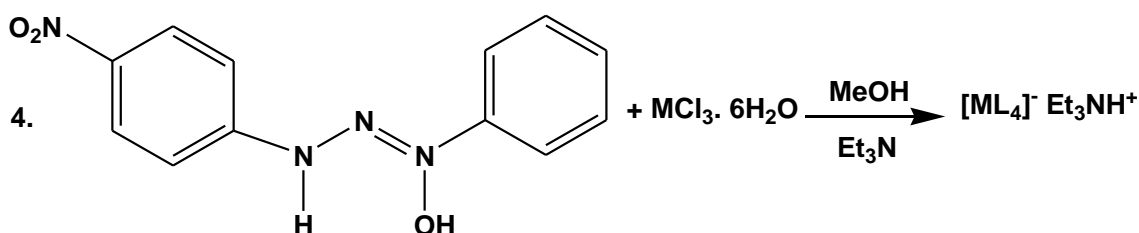


Esquema 11: Reação de obtenção do ligante 2,6-Diformilpiridina-bis(4-fenilsemicarbazona) (dfpbpsc).¹¹

4.3.2 Síntese dos Complexos

4.3.2.1 Síntese dos Trizenos Complexos 1 - 5

O esquema a seguir representa a síntese dos trizenos complexos dos lantanídeos Eu (1), Dy (2), Ho (3), Lu (4) e Lu (5).⁷



Onde M = Eu (1), Dy (2), Ho (3), Lu (4) e Lu (5).⁷

Esquema 12. Reação de obtenção dos trizeno 1-óxido complexos.⁷

Dissolveu-se o ligante (0,0516g; 0,20 mmol) em metanol (15 mL), desprotonando-o com trietilamina (Et_3N) (0,02 mL). Posteriormente adicionou-se o cloreto de lantanídeo hidratado (0,05 mmol) sobre o ligante desprotonado. Observou-se a alteração da coloração e formação de precipitado. Refluxo durante duas horas. Filtração. Cristais de coloração violeta (complexos 1- 4) e de cor laranja (complexo 5) apropriados para difração de raios-X em monocristal foram obtidos após a evaporação lenta da solução.⁷

Os complexos 4 e 5 foram obtidos na mesma reação. Cristais de coloração diferente que foram analisados por difração de raios-X comprovando a existência de pseudopolimorfos.

A Tabela 2 apresenta os dados de rendimento e ponto de fusão, referentes a cada composto e as quantidades de cloreto de lantanídeo adicionadas à reação.

Tabela 2. Dados de reação e análise de ponto de fusão dos trizenos compostos. Rendimento com base no ligante.

Composto	1	2	3	4	5
Quantidade	0,01828g	0,01879g	0,01896g	0,0194g	0,0194g
Rendimento	81%	84%	84%	60%	40%
P.F.	193°C	198°C	172°C	194°C	169°C

Os complexos foram submetidos a análise elementar, tendo como resultados:

Composto 1

Análise elementar teórica: C 49,85% H 4,18% N 18,30%

Análise elementar experimental: C 48,34% H 4,27% N 18,95%

Composto 2

Análise elementar teórica: C 49,45% H 4,15% N 18,15%

Análise elementar experimental: C 47,94% H 3,97% N 17,87%

Composto 3

Análise elementar teórica: C 49,36% H 4,14% N 18,12%

Análise elementar experimental: C 48,76% H 3,70% N 17,36%

Composto 4

Análise elementar teórica: C 48,98% H 4,11% N 17,98%

Análise elementar experimental: C 49,75% H 4,26% N 17,65%

Composto 5

Análise elementar teórica: C 49,66% H 4,01% N 18,23%

Análise elementar experimental: C 47,84% H 3,69% N 17,67%

O equipamento utilizado era calibrado em função de sistemas biológicos e, portanto estava mais apto a analisar grandes quantidades, talvez por esse motivo alguns valores experimentais não ficaram tão próximos dos valores teóricos esperados.

4.3.2.2 Síntese dos Complexos de Derivados da 2,6-Diformilpiridina

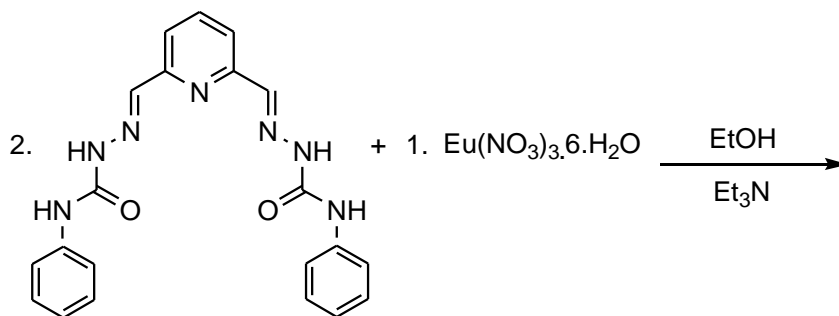
4.3.3.2.1 Síntese do complexo $[\text{Eu}(\text{dfpbpsc} - \text{H}^+)_2]\text{NO}_3$ (6)

Em um balão de 100 mL, o ligante dfpbpsc (0,0401 g, 0,1 mmol) foi dissolvido (suspensão) em 10 mL de etanol. Após o nitrato de európio $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,0216 g, 0,05 mmol) foi dissolvido em 5 mL de etanol e adicionado ao meio reacional. Então, 0,02 mL de trietilamina (Et_3N) foram adicionadas e a suspensão foi refluxada

por 3 horas. A suspensão de cor vermelha foi então filtrada, o precipitado resultante lavado com água e seco a vácuo. Com a evaporação do solvente observou-se a formação de cristais de coloração amarela. Esquema 11. Rendimento: 53% (com base no ligante), ponto de decomposição = 276°C.

Dados análise elementar teórica: C 49,69% H 7,42% N 14,74%

Dados análise elementar experimental: C 49,71% H 7,58% N 14,85%



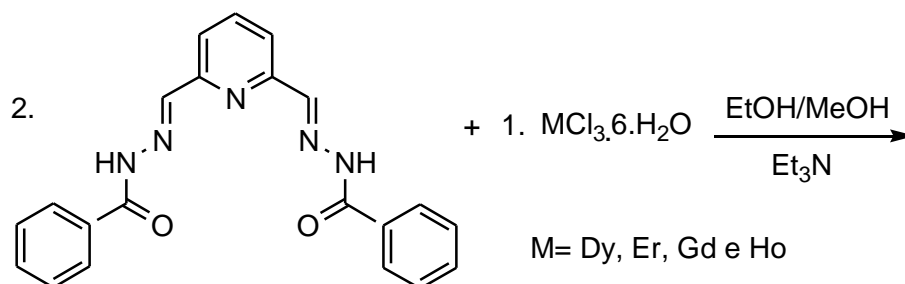
Esquema 13: Reação de obtenção do complexo $[\text{Eu}(\text{dfpbpsc} - \text{H}^+)_2]\text{NO}_3$ (6).

4.3.3.2.2 Síntese do complexo $[\text{Dy}(\text{fbhmp})_2][\text{Dy}(\text{dfpbbh} - 2\text{H}^+)_2 \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7)

O ligante dfpbbh (0,0371 g, 0,1 mmol) foi parcialmente dissolvido em 10 mL de etanol. O cloreto de disprosio hidratado de pureza 99,9% (0,01878 g, 0,05 mmol) foi adicionado à mistura reacional. Após foram adicionadas 0,02 mL de Et_3N . A suspensão foi refluxada durante 3 horas e após filtrada. Foi adicionada uma camada de n-hexano sobre o filtrado. Obtiveram-se cristais amarelo-alaranjados do composto **7** através da evaporação lenta do solvente. Nesta reação houve uma decomposição do ligante, resultando em dois ligantes diferentes coordenados aos centros metálicos. O esquema 12 demonstra a reação de obtenção do complexo **7** e de outros complexos. Ponto de decomposição 275 °C.

Dados análise elementar teórica: C 52,00% H 5,87% N 13,28%

Dados análise elementar experimental: C 51,73% H 6,06% N 13,12%



Esquema 14: Reações de obtenção dos complexos **7**, **8**, **9** e **10**.

4.3.3.2.3 Síntese do complexo $[\text{Er}_2(\text{dfpbh} - 2\text{H}^+)_2(\mu\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (8)

O composto **8** foi preparado em um balão com ligante dfpbh (0,0371g, 0,1 mmol) e cloreto de érbio hidratado de pureza 99,9% (0,0190 g, 0,05 mmol) dissolvidos em 15 mL de metanol. Foram adicionadas 0,02 mL de Et_3N e mantida a mistura reacional em refluxo durante 3 horas. Com a evaporação da solução mãe de cor amarela esverdeada obteve-se cristais de coloração amarela. Pode ser visualizado no esquema 12. Rendimento 42% (com base no ligante) e ponto de fusão 266 °C.

Dados análise elementar teórica: C 50,50% H 5,28% N 12,96%

Dados análise elementar experimental: C 50,52% H 5,87% N 12,92%

4.3.3.2.4 Síntese do complexo $[\text{Gd}_2(\text{dfpbh} - 2\text{H}^+)_2(\mu\text{-NO}_3)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\cdot 6\text{EtOH}$ (9)

O composto **9** foi preparado em um balão com ligante dfpbh (0,0371g, 0,1 mmol) e cloreto de gadolínio hidratado de pureza 99,9% (0,01858 g, 0,05 mmol) dissolvidos em 15 mL de etanol. Foram adicionadas 0,02 mL de Et_3N e mantida a mistura reacional em refluxo durante 3 horas. Com a evaporação da solução mãe de cor amarela esverdeada obteve-se cristais de coloração amarela. O esquema 12 demonstra a reação de obtenção do complexo. Rendimento 54% (com base no ligante) e ponto de fusão 272 °C. Durante o experimento foi utilizado cloreto, mas na análise de difração de raios-X aparece também nitrato. Isso se deve a uma possível contaminação da amostra devido a uma pureza um tanto baixa do haleto adquirido comercialmente (99,9%).

Dados análise elementar teórica: C 51,63% H 6,28% N 12,85%

Dados análise elementar experimental: C 51,73% H 6,14% N 13,10%

4.3.3.2.5 Síntese do complexo $[\text{Ho}_2(\text{dfpbh} - 2\text{H}^+)_2(\mu\text{-NO}_3)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\cdot 6\text{EtOH}$ (10)

O composto **10** foi preparado em um balão com ligante dfpbh (0,0371g, 0,1 mmol) e cloreto de hólmio hidratado de pureza 99,9% (0,01896 g, 0,05 mmol) dissolvidos em 15 mL de etanol. Foram adicionadas 0,02 mL de Et_3N e mantida a mistura reacional em refluxo durante 3 horas. Com a evaporação da solução mãe de

cor amarela esverdeada obteve-se cristais de coloração amarela. Como pode ser visualizado no esquema 12. Rendimento 39% (com base no ligante) e ponto de fusão 253 °C. Durante o experimento foi utilizado cloreto, mas na análise de difração de raios-X aparece também nitrato. Isso se deve a uma possível contaminação da amostra devido a uma pureza um tanto baixa do haleto adquirido comercialmente (99,9%).

Dados análise elementar teórica: C 47,80% H 6,31% N 12,00%

Dados análise elementar experimental: C 48,02% H 5,99% N 12,19%

Para a resolução da estrutura cristalina por difração de raios-X complexos **9** e **10**, a rotina *SQUEEZE* do programa PLATON⁴¹ foi utilizada para remover densidade eletrônica de solventes desordenados do mapa da diferença de Fourier. A densidade eletrônica removida corresponde a 26 elétrons por unidade assimétrica do composto e volume de 54 Å³, equivalente a seis moléculas de etanol por unidade assimétrica. O volume ocupado por esta densidade eletrônica é de 324 Å³ por cela unitária (3,020% (complexo **9**) e 3,024% (complexo 10) do volume da cela).

Tabela 3. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas dos compostos 1 – 5.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Fórmula Empírica	C ₅₄ H ₅₄ EuN ₁₇ O ₁₃	C ₅₄ H ₅₄ DyN ₁₇ O ₁₃	C ₅₄ H ₅₄ HoN ₁₇ O ₁₃	C ₅₄ H ₅₄ LuN ₁₇ O ₁₃	C ₅₄ H ₅₂ LuN ₁₇ O ₁₂
Massa Molar (g)	1301,10	1311,64	1314,07	1324,11	1306,10
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> (Å)	9,0591(8)	9,1592(4)	9,1328(2)	9,1134(2)	10,9322(3)
<i>b</i> (Å)	20,2016(13)	20,4038(8)	20,3452(5)	20,3095(5)	23,0151(7)
<i>c</i> (Å)	30,952(2)	31,1639(13)	31,1295(7)	31,2410(8)	24,2130(7)
α (°)	90	90	90	90	90
β (°)	90,323(3)	91,243	91,2360(10)	91,3550(10)	101,8970(10)
γ (°)	90	90	90	90	90
Volume (Å ³)	5664,4(7)	5822,6(4)	5782,8(2)	5780,7(2)	5961,3(3)
Z; ρ calc. (g.cm ⁻³)	4; 1,526	4; 1,496	4; 1,509	4; 1,521	4; 1,455
Coef. abs. linear (mm ⁻¹)	1,187	1,361	1,446	1,786	1,730
<i>F</i> (000)	2656	2668	2672	2688	2648
Dimensão do cristal (mm)	0,14 x 0,12 x 0,06	0,57 x 0,14 x 0,067	0,41 x 0,048 x 0,041	0,191 x 0,13 x 0,099	0,13 x 0,12 x 0,1
Reg. Varredura ang. θ	1,66 à 27,19	1,64 à 27,16	2,0 à 27,20	2,01 à 27,89	1,77 à 26,77
Reg. Varredura índices	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -39 ≤ <i>l</i> ≤ 39	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -26 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -39 ≤ <i>l</i> ≤ 39	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26, -39 ≤ <i>l</i> ≤ 39	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26, -40 ≤ <i>l</i> ≤ 41	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -28 ≤ <i>k</i> ≤ 29, -30 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Reflexões coletadas	45783	52260	52614	53336	25705
Reflexões independentes	12489 [0,1194]	12853 [0,1067]	12807 [0,1190]	13722 [0,0836]	6338 [0,0604]
Integralidade da medida	98,9%	99,5%	99,4%	99,6%	99,6%
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana	Gaussiana	Gaussiana	Gaussiana
Goodness-of-fit <i>F</i> ²	1,133	0,970	0,963	0,962	1,061
<i>R</i> finais [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0,054; <i>wR</i> ₂ =0,0944	<i>R</i> ₁ =0,05; <i>wR</i> ₂ =0,096	<i>R</i> ₁ =0,053; <i>wR</i> ₂ =0,1178	<i>R</i> ₁ =0,048; <i>wR</i> ₂ =0,0947	<i>R</i> ₁ =0,0482; <i>wR</i> ₂ =0,1312
<i>R</i> (todos os dados)	<i>R</i> ₁ =0,132; <i>wR</i> ₂ = 0,142	<i>R</i> ₁ =0,130; <i>wR</i> ₂ =0,1331	<i>R</i> ₁ =0,1290; <i>wR</i> ₂ =0,1700	<i>R</i> ₁ =0,1316; <i>wR</i> ₂ =0,1365	<i>R</i> ₁ =0,0691; <i>wR</i> ₂ =0,1489
Dens. elt. Residual (e Å ⁻³)	1,034 e -1,650	0,789 e -0,717	0,841 e -0,975	1,189 e -0,716	2,081 e -0,979

Tabela 4. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas dos compostos **6 - 10**.

	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
Fórmula Empírica	C ₄₃ H ₃₆ Eu ₁ N ₁₆ O ₁₀	C ₇₄ H ₇₀ Dy ₂ N ₁₆ O ₁₂	C ₄₂ H ₃₇ Er ₂ N ₁₁ O ₁₁	C ₅₄ H ₇₄ ClGd ₂ N ₁₁ O ₁₆	C ₅₄ H ₇₄ ClHo ₂ N ₁₁ O ₁₆
Massa Molar (g)	1076,82	1698,44	1206,35	1483,19	1498,55
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293,2	293(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	C2/c	P-1	C2/c	C2/c	C2/c
a (Å)	16,0374(12)	14,0350(16)	19,4227(4)	19,2018(5)	19,2085(11)
b (Å)	19,6982(15)	14,1008(15)	22,1529(4)	22,0580(7)	22,0687(11)
c (Å)	19,4788(14)	20,331(2)	25,1724(5)	25,2985	25,2802(13)
α (°)	90	70,199(6)	90	90	90
β (°)	99,935(3)	70,483(5)	91,906(2)	91,456(2)	91,424(4)
γ (°)	90	82,925(6)	90	90	90
Volume (Å ³)	6061,2(8)	3568,0(7)	10824,9(4)	10711,8(6)	10713,1(10)
Z; ρ calc. (g.cm ⁻³)	8; 1,180	2; 1,581	8; 1,480	8; 1,839	8; 1,858
Coef. abs. linear (mm ⁻¹)	1,092	2,152	3,139	2,59	3,068
F (000)	2172	1704	4720	5984	6032
Dimensão do cristal (mm)	0,15 x 0,25 x 0,33	0,41 x 0,24 x 0,17	0,09 x 0,07 x 0,04	0,09 x 0,07 x 0,04	0,09 x 0,18 x 0,54
Reg. Varredura ang. θ	1,65 à 23,91	1,53 à 27,26	1,60 à 26,86	1,41 à 27,5	1,61 à 30,07
Reg. Varredura índices	-18 ≤ h ≤ 18, -22 ≤ k ≤ 22, -22 ≤ l ≤ 22	-18 ≤ h ≤ 18, -18 ≤ k ≤ 18, -26 ≤ l ≤ 26	-24 ≤ h ≤ 24, -28 ≤ k ≤ 27, -31 ≤ l ≤ 31	-24 ≤ h ≤ 24, -28 ≤ k ≤ 28, -32 ≤ l ≤ 32	-27 ≤ h ≤ 26, -31 ≤ k ≤ 31, -35 ≤ l ≤ 35
Reflexões coletadas	39987	53289	86082	87759	107374
Reflexões independentes	4691 [0,0642]	15864 [0,0216]	11591 [0,0860]	12292 [0,0509]	15685 [0,0297]
Integralidade da medida	99,4 %	99,3 %	99,4 %	99,9 %	99,7 %
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana	Gaussiana	Gaussiana	Gaussiana
Goodness-of-fit F ²	1,147	1,155	0,995	1,121	1,095
R finais [I > 2σ(I)]	R ₁ =0,0673; wR ₂ =0,2127	R ₁ =0,0278; wR ₂ =0,0749	R ₁ =0,0538; wR ₂ =0,1614	R ₁ =0,0389; wR ₂ =0,1194	R ₁ =0,0319; wR ₂ =0,0893
R (todos os dados)	R ₁ =0,0826; wR ₂ = 0,2307	R ₁ =0,0363; wR ₂ = 0,0905	R ₁ =0,0924; wR ₂ = 0,1895	R ₁ =0,051; wR ₂ = 0,1261	R ₁ =0,0374; wR ₂ = 0,0926
Dens. elt. Residual (e Å ⁻³)	1,925 e -0,514	1,509 e -1,077	2,578 e -0,729	1,831 e -2,064	1,966 e -1,920

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, investigou-se a formação de novos complexos de lantanídeos com ligantes nitrogenados. Num primeiro momento foram investigados complexos utilizando-se como ligante o 1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno 1-óxido.

Verificou-se experimentalmente a formação de onze (11) complexos, porém neste trabalho foram descritos apenas cinco (5) complexos. Estes complexos são isoestruturais: alterando-se o centro metálico, que pode ser comprovada pela análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (dados em anexo). A Tabela 5 relaciona todos os complexos com triazenos sintetizados, seus sistemas cristalinos e grupos espaciais aos quais pertencem.

Tabela 5. Complexos de lantanídeos coordenados ao ligante 1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno 1-óxido.

Complexo	Sistema Cristalino	Grupo Espacial
$C_{54}H_{54}EuN_{17}O_{13}$ (1)	Monoclínico	$P2_1/c$
$C_{54}H_{54}DyN_{17}O_{13}$ (2)	Monoclínico	$P2_1/c$
$C_{54}H_{54}HoN_{17}O_{13}$ (3)	Monoclínico	$P2_1/c$
$C_{54}H_{54}LuN_{17}O_{13}$ (4)	Monoclínico	$P2_1/c$
$C_{54}H_{52}LuN_{17}O_{12}$ (5)	Monoclínico	$C2/c$
$C_{54}H_{54}ErN_{17}O_{13}$	Monoclínico	$P2_1/c$
$C_{54}H_{54}LaN_{17}O_{13}$	Monoclínico	$P2_1/c$
$C_{54}H_{54}GdN_{17}O_{13}$	Monoclínico	$P2_1/c$
$C_{54}H_{54}SmN_{17}O_{13}$	Monoclínico	$P2_1/c$
$C_{54}H_{54}YN_{17}O_{13}$	Monoclínico	$P2_1/c$
$C_{55}H_{58}YbN_{17}O_{14}$	Monoclínico	$P2_1/c$

Após esta primeira parte, o trabalho voltou-se ao estudo e síntese de novos complexos de lantanídeos coordenados a ligantes derivados da 2,6-diformilpiridina. Nesta segunda fase oito produtos foram sintetizados e cinco serão discutidos neste trabalho. Os complexos sintetizados estão descritos na Tabela 6 a seguir.

Tabela 6. Complexos de derivados da 2,6-diformilpiridina coordenados a lantanídeos.

Complexo	Sistema Cristalino	Grupo Espacial
$C_{21}H_{18}Eu_{0.50}N_8O_5$ (6)	<i>Monoclínico</i>	<i>C2/c</i>
$C_{74}H_{68}Dy_2N_{16}O_{12}$ (7)	<i>Triclínico</i>	<i>P-1</i>
$C_{42}H_{37}Er_2N_{11}O_{11}$ (8)	<i>Monoclínico</i>	<i>C2/c</i>
$C_{54}H_{74}ClGd_2N_{11}O_{16}$ (9)	<i>Monoclínico</i>	<i>C2/c</i>
$C_{54}H_{74}ClHo_2N_{11}O_{16}$ (10)	<i>Monoclínico</i>	<i>C2/c</i>

5.1. Discussão dos compostos 1 – 4

Os compostos **1 - 4** foram obtidos através da reação entre o ligante 1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno 1-óxido e os cloretos de lantanídeos hidratados utilizando-se trietilamina como agente desprotonante.

Das reflexões coletadas por difração de raios-X, observou-se que os complexos **1- 4** cristalizam no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ (nº 14 da *International Tables for Crystallography*),⁴² e cada complexo apresenta quatro unidades assimétricas na cela unitária. A Tabela 3 (Capítulo 4) reúne informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas.

Os dados da coleta para a determinação do grupo espacial dos compostos **1- 4** levaram à resolução de uma rede cristalina recíproca monoclinica, em uma rede primitiva, onde o tipo de Bravais P satisfaz a rede cristalina tridimensional. O grupo é centrossimétrico e apresenta simetria de Laue $2/m$.

O tipo de Bravais primitivo P foi deduzido a partir da inexistência de uma sistemática na condição de reflexão, quando analisada a classe integral hkl . Os dados contidos na Tabela 7 resumem as condições de reflexão nas classes integrais, seriais e zonais, vinculados ao tipo de Bravais e aos operadores de simetria 2_1 e c .

Tabela 7. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica dos complexos **1 - 4** pertencentes ao grupo espacial $P2_1/c$.

Classe	Reflexão	Condição de Reflexão	Informação Obtida
Integral	hkl	-	Tipo de Bravais - P
Zonal	$h0l$	$l = 2n + 1$	Operador - c
Serial	$0k0$	$k = 2n + 1$	Operador - 2_1

As Figuras 18, 19, 20 e 21 a seguir demonstram a projeção ORTEP correspondente aos compostos **1**, **2**, **3** e **4** juntamente com a numeração dos átomos. Nestes complexos, a estrutura molecular é formada por um centro metálico (lantanídeo), quatro unidades do triazeno 1-óxido coordenadas e mais uma molécula de água e uma molécula de trietilamônio como solvatos de cristalização. O complexo apresenta quatro unidades do ligante triazeno óxido coordenados ao centro metálico, deixando o complexo com uma carga -1. A presença do grupamento trietilamônio com carga +1 anula a carga negativa.

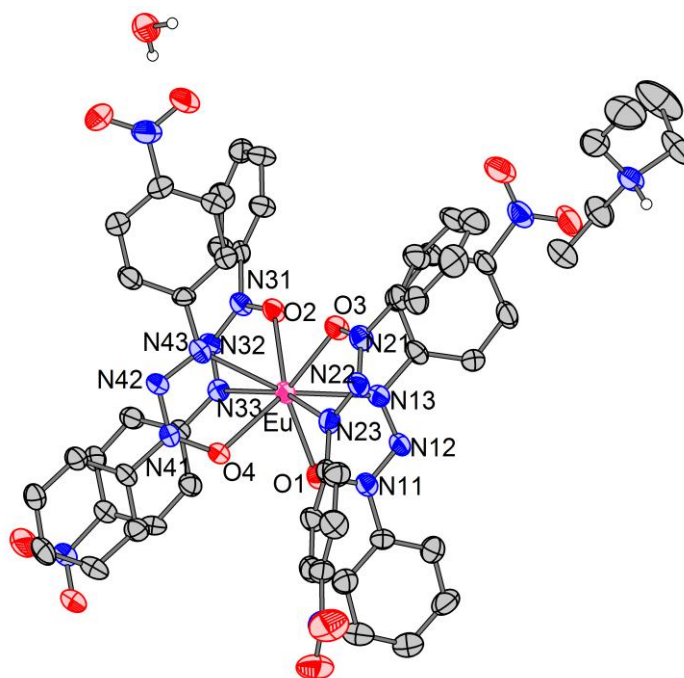


Figura 18: Projeção da estrutura molecular do composto **1**. Foram omitidos os átomos de hidrogênio para maior clareza. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.

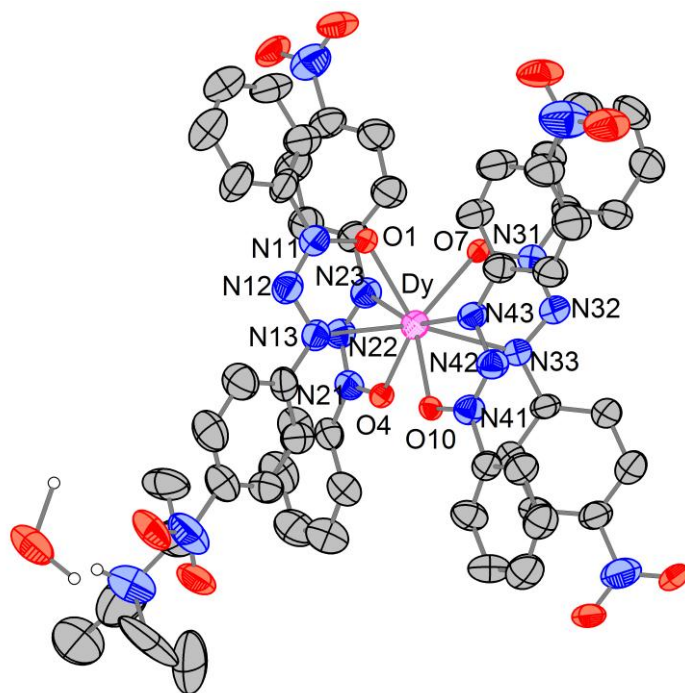


Figura 19: Projeção da estrutura molecular para o composto **2**. Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.

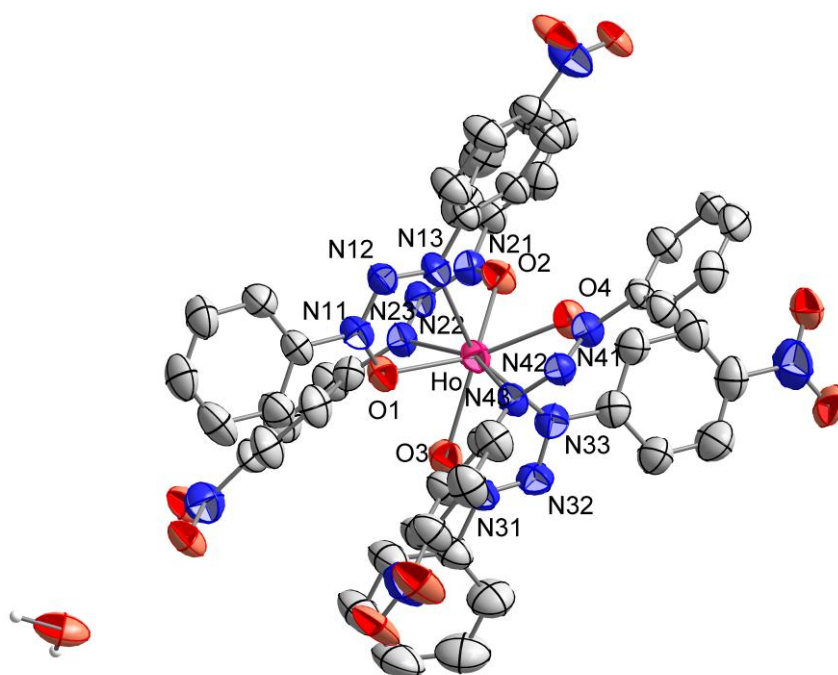


Figura 20: Projeção da estrutura molecular do composto **3**, com omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas e da molécula de trietilamônio. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.

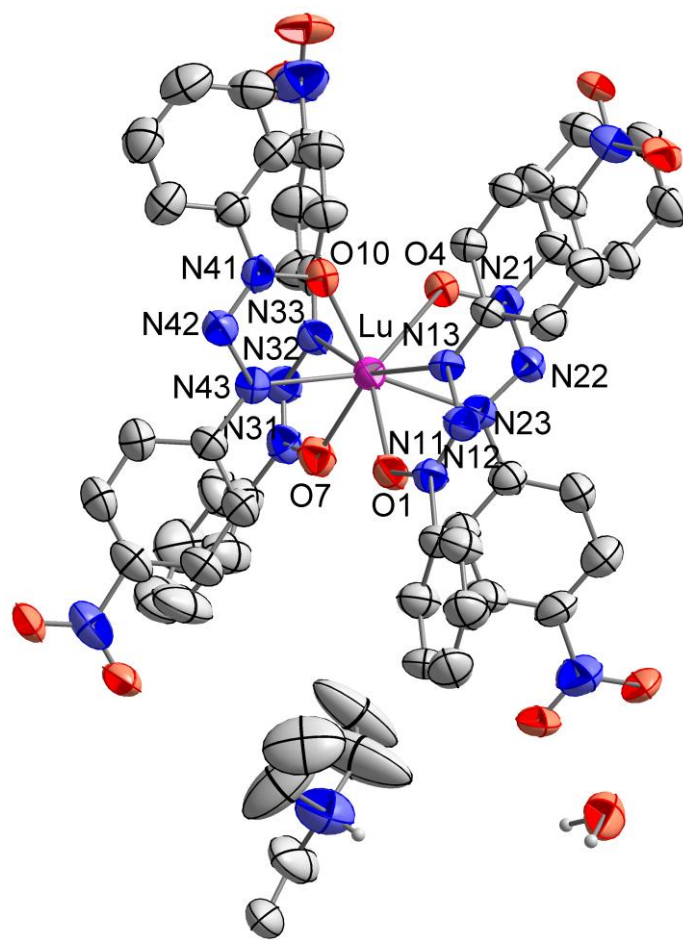


Figura 21: Projeção da estrutura molecular do composto **4**. Foram omitidos os átomos de hidrogênio para maior clareza. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.

A representação do preenchimento da cela unitária monoclinica dos quatro complexos é muito similar, e será demonstrada apenas para um dos complexos, a qual está ilustrada na Figura 22. Esta projeção é mostrada segundo a direção cristalográfica ac , em uma tentativa de estabelecer uma comparação com a projeção dos correspondentes elementos de simetria do grupo espacial $P2_1/c$ reproduzidos da *International Tables for Crystallography*.⁴²

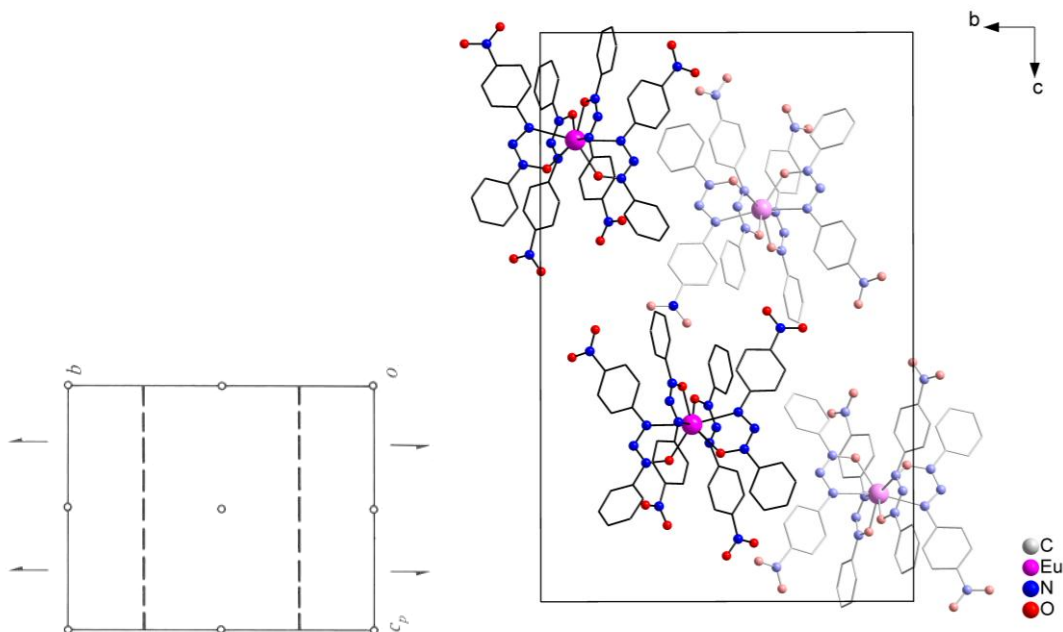


Figura 22: Diagrama para o grupo espacial $P2_1/c$, extraído da *International Tables for Crystallography* (esquerda)⁴² e projeção do conteúdo de célula do composto **1** na direção cristalográfica [010]. Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Observa-se que nos compostos **1** - **4**, os centros metálicos apresentam número de coordenação oito com uma geometria de coordenação antiprismática quadrada, e estão conectados pelos átomos de O e N dos ligantes. Na Figura 23 está demonstrado o poliedro de coordenação do composto **2**, com apenas os átomos dos elementos oxigênio e nitrogênio, que se coordenam ao átomos de lantanídeo central e a ilustração do poliedro formado. O poliedro de coordenação é análogo para os demais complexos de lantanídeos.

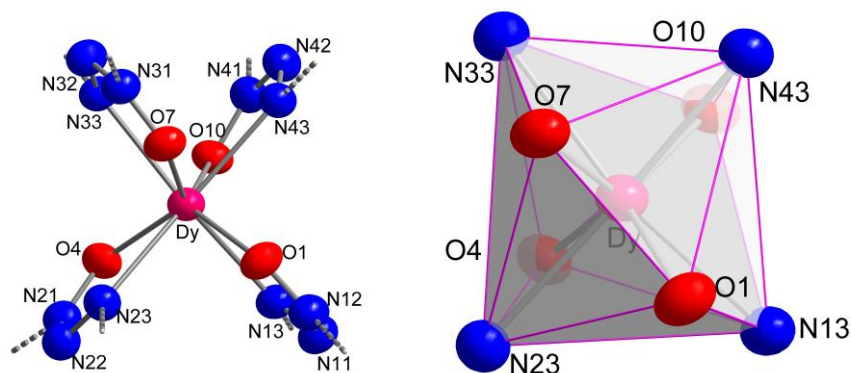


Figura 23: Geometria de coordenação do átomo de disprosio no composto **2** e a ilustração do poliedro.

Para os compostos **1 - 4**, os comprimentos da ligação Ln–O se encontram na faixa de 2,322(4) à 2,345(4) Å para Európio, 2,283(4) à 2,306(4) Å para Disprósio, 2,267(7) à 2,288(7) Å para Érbio e 2,226(4) à 2,254(4) Å para Lutécio. Já os comprimentos da ligação Ln–N estão na faixa de 2,561(4) à 2,608(5) Å para Európio, 2,528 à 2,588(5) Å para Disprósio, 2,501(9) à 2,568(8) Å para Érbio e 2,475 à 2,528 Å para Lutécio.

Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de lantanídeos variam de 127,62(14)° entre O4-Ln-O7, 77,09(13)° entre O4–Ln–O10, O4-Ln-N43 entre 138,97(15)° e O7-Ln-N43 entre 77,85(15)°, de acordo com a Figura 23, referente à esfera de coordenação dos átomos metálicos.

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados estão de acordo com os dados existentes na literatura, como pode ser observado nos exemplos de complexos de coordenação dos derivados da 2,6-diacetilpiridina e 2,6-diformilpiridina, os quais apresentam também as ligações Ln–O e Ln–N.

Outros comprimentos de ligação e ângulos relevantes na análise estrutural dos compostos **1- 4** estão selecionados nas Tabelas 8, 9, 10 e 11. Informações complementares referentes à coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos **1 – 4** podem ser obtidas na Tabela 3 (Capítulo 4).

Tabela 8. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **1**. Desvio padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Eu-O1	2,322(4)	O1-Eu-O2	127,56(15)
Eu-O2	2,333(4)	O1-Eu-O4	78,86(14)
Eu-O3	2,335(4)	O1-Eu-N43	140,01(15)
Eu-O4	2,345(4)	O2-Eu-N43	77,16(16)
Eu-N43	2,561(5)	N43-Eu-N23	95,12(16)
Eu-N23	2,585(5)	N23-Eu-N33	160,58(16)
Eu-N33	2,604(5)	N33-Eu-N13	101,24(16)
Eu-N13	2,608(5)		

Tabela 9. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 2. Desvio padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Dy-O4	2,283(4)	O4-Dy-O7	127,62(14) ^o
Dy- O7	2,292(4)	O4-Dy-O10	77,09(13)
Dy-O10	2,299(4)	O4-Dy-N43	138,97(15)
Dy-O1	2,306(4)	O7-Dy-N43	77,85(15)
Dy-N43	2,528(4)	N13-Dy-N33	159,02(16)
Dy-N13	2,558(5)	N13-Dy-N23	91,68(15)
Dy-N33	2,575(5)	N33-Dy-N23	100,76(15)
Dy-N23	2,588(5)		

Tabela 10. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 3. Desvio padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Ho-O1	2,277(5)	O1-Ho-O2	127,70(2)
Ho-O2	2,267(6)	O2-Ho-O4	76,62(2)
Ho-O3	2,296(6)	O2-Ho-N43	139,13(2)
Ho-O4	2,289(5)	O1-Ho-N43	77,98(2)
Ho-N43	2,506(7)	N43-Ho-N33	95,07(2)
Ho-N33	2,536(7)	N33-Ho-N13	158,94(2)
Ho-N13	2,551(7)	N43-Ho-N13	80,13(2)
Ho-N23	2,568(7)		

Tabela 11. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **4**. Desvio padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Lu–O10	2,226(4)	O10–Lu–O1	127,94(14)
Lu–O1	2,236(4)	O1–Lu–O7	73,99(14)
Lu–O7	2,249(4)	O10–Lu–N23	139,26(15)
Lu–O4	2,254(4)	O4–Lu–N23	64,31(15)
Lu–N23	2,475(5)	N23–Lu–N33	95,19(15)
Lu–N33	2,508(5)	N33–Lu–N13	157,60(16)
Lu–N13	2,510(5)	N13–Lu–N43	100,93(15)
Lu–N43	2,528(5)		

No estado sólido, os complexos apresentam interações intramoleculares e intermoleculares clássicas via ligações de hidrogênio. A presença dos ligantes trizenos confere uma enorme aptidão em formar este tipo de interações e com isso a formação de agregados supramoleculares ao longo de diferentes direções cristalográficas. Efetivas ligações D–H---A mantém a molécula em camadas bidimensionais ao longo da direção cristalográfica *bc*. Os dois átomos de O do grupamento nitro dos ligantes são os principais promotores das ligações D–H---A, embora os O ligados ao centro metálico também formem pontes intramoleculares com H vicinais dos anéis fenílicos com distâncias razoavelmente variáveis entre 2,4 Å, como pode ser visto na Figura 24.

Em cada ânion $[M\{O_2NPhNNN(O)Ph\}_4]^-$ (onde M= metal) somente 2 grupos nitro são ativos para a formação de ligações intermoleculares D–H---A, o que dificulta a montagem tridimensional da estrutura. Esses contatos efetivos são demonstrados na Figura 24 na forma de linhas pontilhadas e envolvem: (a) duas ligações de um átomo de oxigênio do grupo NO₂ com uma molécula de água, presente como solvato, com distâncias de interação {N–O---H} 2,121(1) Å para o complexo **(1)**, de 2,3234(1) Å para o complexo **(2)**, 2,222(3) Å para **(3)** e 2,150(3) Å para **(4)** e uma ligação em direção ao grupo metil do cátion Et₃NH⁺ {N–O---H–C} com distâncias de 2,358(1) Å para o complexo **(1)**, para **(2)**

2,5180(1) Å, para **(3)** 2,429(4) Å e 2,230(2) Å para **(4)**. Também envolvem uma ligação de cada átomo de oxigênio do grupo NO₂ dos ligantes para o anel fenila {N-O---H-C} com distâncias de 2,428(3) Å para complexo **(1)**, 2,5041(1) Å para o complexo **(2)**, 2,438(1) Å para **(3)** e 2,437 Å para **(4)** e também uma ligação para o grupo metil do cátion adjacente Et₃NH⁺ {N-O---H-C} com distâncias de 2,358(2) Å para o complexo **(1)**, 2,3836(1) Å para **(2)**, 2,3578(4) Å para **(3)** e 2,230 Å para **(4)**. Somente um pequeno número de ligações intramoleculares O-H nos complexos excede a soma dos raios de van der Waals (H/O) 2,61 Å.

Na estrutura do cristal ambos os complexos apresentam o contra-íon Et₃NH⁺ e uma molécula de água como solvato e apresentam também interação do tipo ligações de hidrogênio {N-H---HOH} com distâncias em torno de 1,80 Å. A ligação N-H no cátion Et₃NH⁺ mede 0,91 Å em ambos os complexos.

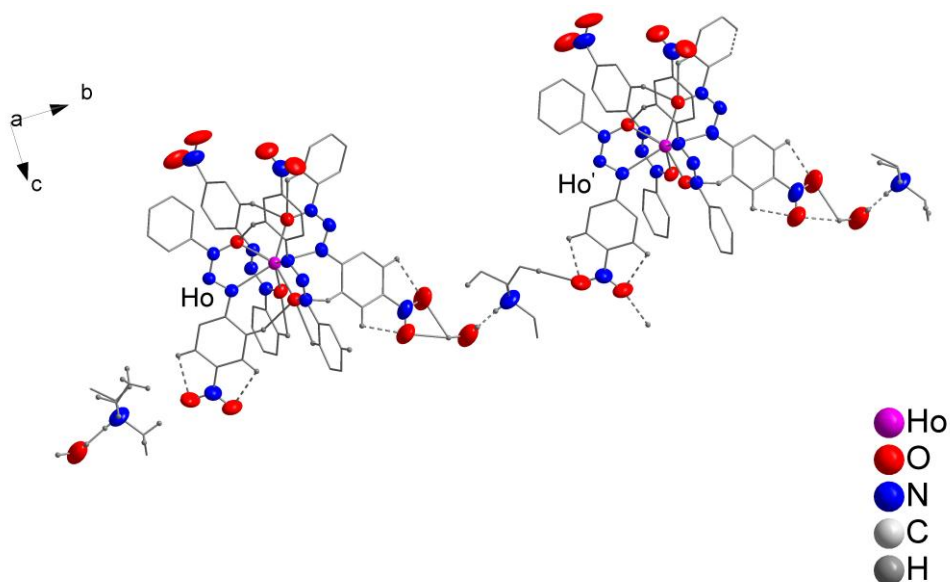


Figura 24: Expansão bidimensional do complexo **3** no plano cristalográfico *bc* através de ligações O---H (linhas tracejadas). Para maior clareza os átomos de hidrogênio que não formam interações foram omitidos. Operadores de simetria: (') $x, 1+y, z$; (") $-1+x$.

5.1.2 Análises de espectroscopia de luminescência

A baixa influência do campo cristalino faz com que os lantanídeos sejam usados como eficientes sondas estruturais, com destaque para o íon Eu³⁺ que possui como transições características $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0 - 4$) na região do vermelho. As bandas finas são interessantes na aplicação de compostos com íons lantanídeos em dispositivos para a apresentação de informações, onde se

busca alta eficiência e monocromaticidade, com destaque para os íons: Sm^{3+} com emissão na região do laranja; Eu^{3+} emissão na região do vermelho e Tb^{3+} emissão na região do verde. ^{43,44}

As ferramentas teóricas fornecem muitas informações a respeito do poliedro de coordenação e energia de tripleto e s. Para a otimização da geometria do ligante foi utilizado o modelo RM1 e para a geometria do complexo foi utilizado o programa Sparkle/AM1 buscando um resultado confiável e com baixo tempo de CPU. Para determinação dos estados singleto e tripleto foi utilizado o INDO/S-CIS implementado no programa ZINDO[®]. ^{45, 46, 47, 48, 49}

Os complexos **1** - **5** foram investigados com relação à existência de propriedades luminescentes, mas somente o complexo **1** $[\text{Eu}\{\text{O}_2\text{NPhNNN}(\text{O})\text{Ph}\}_4][\text{Et}_3\text{NH}]^+ \text{H}_2\text{O}$ apresentou resultados satisfatórios. Não se observa luminescência nos outros complexos com centros metálicos de disprósio, hólmio e lutécio, apenas nos complexos de íons lantanídeos trivalentes que emitem como térbio, samário, túlio, érbio e európio.

As propriedades luminescentes do complexo de Eu^{3+} (**1**), bem como as transições características do íon Eu^{3+} , foram utilizadas para gerar um modelo estrutural do composto **1**, o qual foi comparado com o modelo estrutural obtido experimentalmente por meio de difratometria de raios-X.

A determinação da geometria do ligante foi otimizada utilizando o modelo RM1 implementado no programa MOPAC2009. Os níveis singleto e tripleto foram obtidos usando o método INDO/S-CIS implementados no programa ZINDO[®].

Os cálculos teóricos mostram que a coordenação do metal ao ligante deve acontecer pelos átomos de oxigênio e nitrogênio. Como é possível observar-se na Figura 25, os orbitais HOMO (highest occupied molecular orbital) são os responsáveis pela doação do par de elétrons do ligante (base de Lewis) ao metal (ácido de Lewis). Os orbitais HOMO estão representados pelos átomos de N e O centrais do ligante triazeno 1-óxido, onde ocorre a coordenação ao metal e apresentam energia de -3,8 eV. Os orbitais LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) estão representados pelos átomos dos grupamentos fenila e NO, e apresentam energia de 2,2 eV. A diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO (“energy gap”) é igual a 6 eV.

Os orbitais HOMO e LUMO do ligante e as energias calculadas estão na Figura 25 a seguir, calculados segundo Zerner.⁴⁹

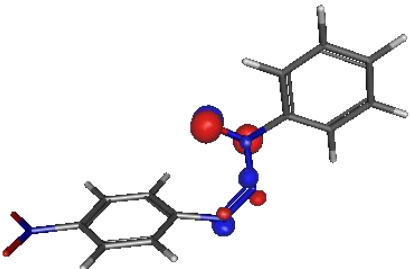
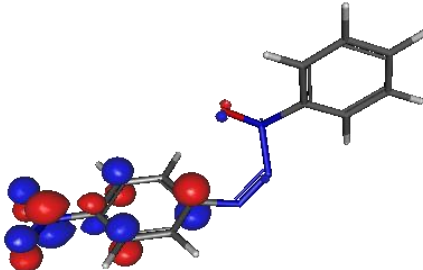
Orbitais	Energia / eV
 HOMO	-3.8
 LUMO	2.2

Figura 25: Orbitais moleculares do ligante 1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno-1-óxido obtidos pelo RM1 demonstrando os átomos do ligante envolvidos na formação dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO.

Os espectros de absorção na região do UV-vis teórico e experimental do ligante 1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno 1-óxido são mostrados na Figura 26. O perfil do espectro teórico é próximo ao perfil experimental. Porém, na obtenção do espectro experimental foi utilizado como solvente dimetilsulfóxido, DMSO, devido à maior solubilidade dos ligantes, o que impediu a visualização de bandas em menores comprimentos de onda.

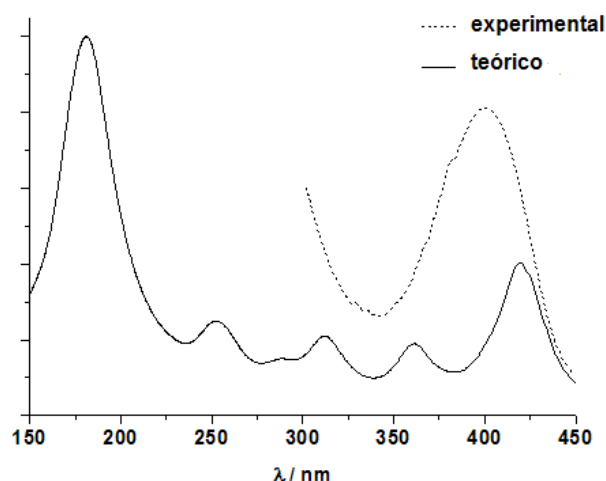


Figura 26: Espectros de absorção do ligante, experimental e teórico.

A geometria teórica foi obtida utilizando o modelo Sparkle/AM1 implementado no programa MOPAC 2009. Uma comparação entre as geometrias calculada e experimental é mostrada na Figura 27. Para as distâncias médias Eu–O e Eu–N obtém-se, pelo método de difração de raios-X em monocristais, o valor de 2,3303 Å e 2,5881 Å, respectivamente. Já as distâncias médias Eu–O e Eu–N obtidas pelo programa Sparkle/AM1 são 2,4303 Å e 2,5315 Å, respectivamente. Para a distância Eu–O o erro do método teórico é de 4,3% enquanto que, para a distância Eu–N o erro do método teórico é de 2,2 %. Percebe-se que há pequenas diferenças nos poliedros de coordenação obtidos pelos dois modelos (Sparkle e difração de raios-X), mas a aproximação em relação à estrutura cristalina é muito boa.^{46, 47}

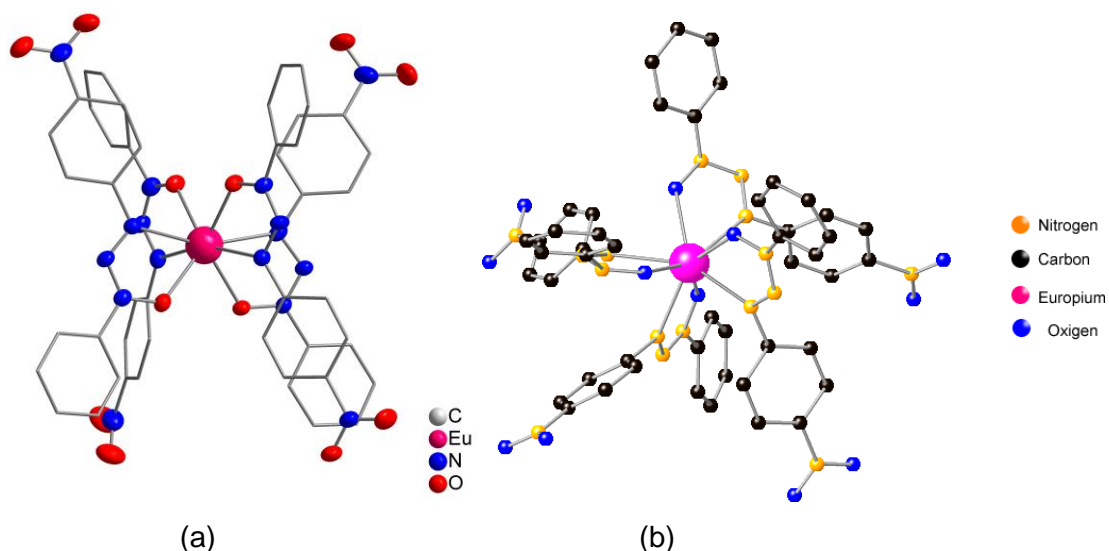


Figura 27: Estrutura do complexo **1**, com omissão das moléculas de água e de trietilamônio para melhor clareza. (a) Difração de raios-x em monocristal, experimental. (b) Programa Sparkle/AM1, estudo teórico.

Para a verificação das medidas de luminescência do complexo **1**, como primeira investigação foi obtido o espectro de emissão do complexo análogo com o lantanídeo gadolínio para que fosse feita a determinação da energia deste sistema. Desta forma, o tripleto do ligante, determinado através do baricentro da transição mais intensa, está em 15086 cm^{-1} .

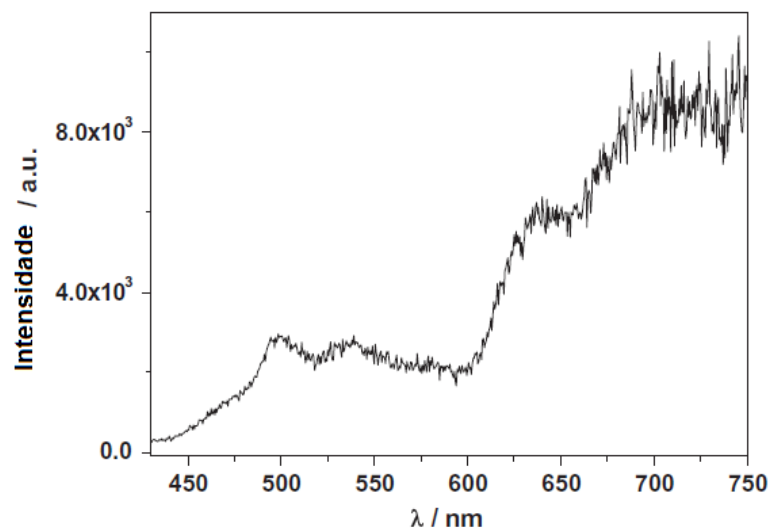


Figura 28: Espectro de emissão do complexo de gadolínio com comprimento de onda de excitação de 420 nm.

O estado tripleto do ligante calculado através do programa INDO/S – CIS apresenta um valor de 14921 cm^{-1} . Os níveis energéticos do ligante e do

európio(III) estão organizados em um diagrama de energia, mostrado na figura 29.

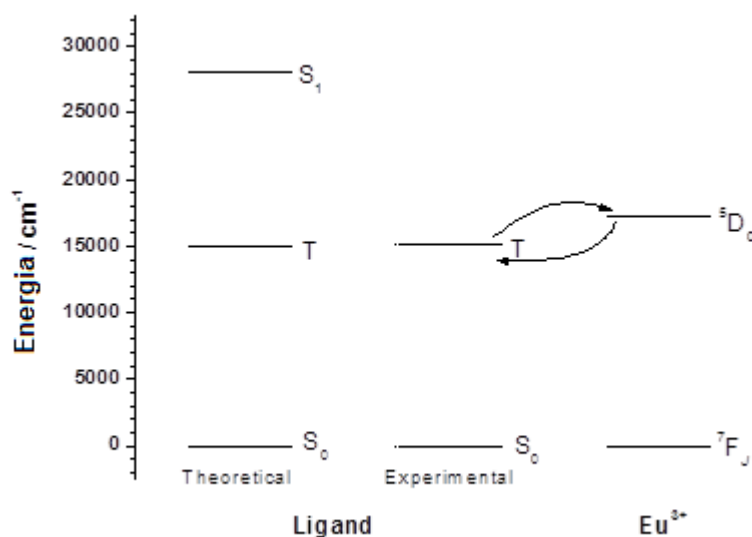


Figura 29: Diagrama energético com os níveis do ligante e o íon európio.

O estado tripleto deste ligante está abaixo do nível emissor do európio. Este fato faz com que a taxa de retro-transferência ligante-metal seja mais elevada que a taxa de transferência. Desta forma, há uma competição entre a emissão do ligante através da transição $T \rightarrow S_0$ e emissão do európio através das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0; 1; 2; 3$ e 4).

A ineficiência da emissão através do íon európio também é afetada pela presença de moléculas de água no composto. Quando se obtém o espectro de emissão à temperatura de ~ 298 K, ocorre emissão do európio e emissão do ligante. Porém, à temperatura de ~ 77 K, a emissão do európio é predominante (sobre a do ligante), podendo ser observadas a presença das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0; 1; 2; 3$ e 4). A presença de duas bandas referentes à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, em torno de 578 nm, indica a ocorrência de dois sítios de coordenação não centrossimétricos na cela unitária. É possível distinguir a presença de dois centros distintos de európio onde o comprimento das ligações Eu-ligante é diferente justificando dessa forma a presença de duas bandas para a transição 0–0. A alta intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (permitida por dipolo elétrico) em relação à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (permitida por dipolo magnético) revela que o ambiente ao redor do íon európio é altamente polarizável. O baixo desdobramento da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é um indicativo de simetria elevada.

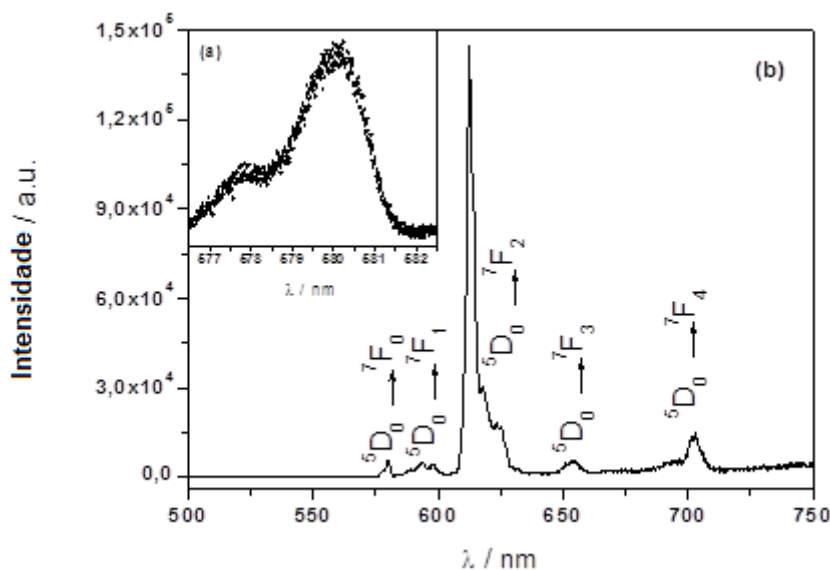


Figura 30: Espectro de emissão do complexo 1. (a) Região da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. (b) região das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($\lambda_{exc.} = 365$ nm e temperatura de ~ 77 K) .

5.1.3 Análises Complementares

Além da caracterização estrutural feita através da difração de raios-X em monocristais, os complexos **1–4** também foram analisados por outras técnicas analíticas, como ferramentas complementares para a identificação estrutural dos mesmos.

5.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho

Trizenos óxidos e seus complexos possuem bandas características em seus espectros localizadas na região do infravermelho relativas à cadeia diazoamínica e à ligação **N–O**. As principais bandas de ligantes triazeno 1-óxido são referentes a estiramentos **N–H**, **N=N**, **N–N** e **N–O**, aos quais podem ser atribuídos os valores próximos de 3300, 1400, 1200 e 1300 cm^{-1} , respectivamente. Já no caso dos compostos metálicos desprotonados de trizenos óxidos ocorrem perturbações nestas bandas, pelo desaparecimento da banda na região entre 3400-3200 cm^{-1} , referente ao estiramento simétrico **N–H**. Alargamentos das bandas nesta região são freqüentes devido à umidade da amostra e do KBr. Na Tabela 12 estão relacionadas às principais bandas do ligante 1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno 1-óxido (em cm^{-1}) bem como suas

atribuições; o correspondente espectro vibracional de absorção no infravermelho está representado nos anexos.

Tabela 12. Principais bandas do ligante 1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno 1-óxido.

Atribuição	Nº de onda (cm ⁻¹)	Intensidade*
$\nu_s(\text{N-H})$	3192,31	F
$\nu_s(\text{N}\rightarrow\text{O})$	1326,82	F
$\nu_s(\text{C=C})$	1603,96	MF
$\nu_s(\text{N-N})$	1223,89	F
$\nu_s(\text{N=N})$	1478,08	F
$\delta(\text{N-H})$	1515,04	MF
$\nu_s(\text{NO}_2)$	1337,81	MF

*MF = muito forte; F = forte; M = média

A Tabela 13 mostra as atribuições e valores das bandas referentes aos complexos **1 – 4**. Os espectros de I.V. estão representados nos anexos.

Tabela 13. Dados referentes aos espectros de IV dos compostos **1- 4**, com valores em cm⁻¹.

Atribuição	Intensidade*	(1)	(2)	(3)	(4)
$\nu_s(\text{NO}_2)$	F	1401,49	1396,60	1398,16	1384,49
$\nu_s(\text{N-O})$	MF	1237,43	1236,81	1223,25	1296,03
$\nu_s(\text{N-N})$	M	1105,31	1106,51	1108,20	1108,40
$\nu_s(\text{C=C})$	MF	1585,46	1585,69	1594,82	1586,05
$\nu_{as}(\text{NNN})$	MF	1310,58	1314,90	1312,05	1314,90

*MF = muito forte; F = forte; M = média

O comportamento espectroscópico dos compostos é característico para complexos triazenídicos. O desaparecimento da banda característica da ligação N-H, na região de 3195 - 3200 cm⁻¹ comprova a desprotonação do ligante. Deste modo ocorre uma deslocalização da densidade eletrônica no anel quelato, fato que pode ser confirmado por meio de análise das distâncias de ligação entre os nitrogênios, dadas pela difração de raios-X.

As distâncias entre os átomos de nitrogênio na cadeia R-N=N-N-R são muito próximas, sugerindo uma deslocalização da densidade eletrônica, tendo como conseqüência o aparecimento de um valor intermediário para as bandas correspondentes aos estiramentos N-N e N=N, mas com maior intensidade. Bandas referentes à ligação N-O são deslocadas para valores mais baixos

devido à diminuição da ordem de ligação nos complexos formados. Com o efeito da coordenação do centro metálico, ocorre um deslocamento das bandas atribuídas aos anéis aromáticos e ao substituinte nitro, para uma região de menor número de onda. Este efeito causa uma polarização da densidade eletrônica do ligante para o centro metálico.

5.2. Discussão do composto 5

O composto **5** foi obtido através da reação com o ligante 3-(4-nitrofenil) feniltriazeno 1-óxido desprotonado em trietilamina e posterior reação com o cloreto de lutécio hidratado. Cristaliza no sistema monoclinico e grupo espacial $C2/c$ (nº 15 da *International Tables for Crystallography*)⁴² e apresenta 8 unidades assimétricas (Z) em sua cela unitária. A Tabela 3 (Capítulo 4) reúne informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina do composto **5**.

Observando-se a sistemática das condições de reflexão da classe integral (hkl) das reflexões coletadas, o tipo de Bravais C foi o indicado para a estrutura e o grupo espacial $C2/c$, centrossimétrico, apresenta uma simetria de Laue $2/m$. Pode se observar na Tabela 14 as condições de reflexão das classes zonal ($h0l$) e seriais ($h00$, $0k0$, $00l$) vinculados aos operadores de simetria c e 2_1 .

Tabela 14. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico $C2/c$.

Classe	Reflexão	Condição de Reflexão	Informação Obtida
Integral	hkl	$h+k=2n$	Tipo de Bravais - C
Zonal	$h0l$	$l=2n$	Operador - c
Serial	$h00$	$h=2n$	Operador - 2_1
Serial	$0k0$	$k=2n$	Operador - 2_1
Serial	$00l$	$l=2n$	Operador - 2_1

Os resultados das análises por difração de raios-X em monocristal mostram que a unidade assimétrica do complexo **5** é composta pela metade da molécula do ânion $[Lu\{O_2NPhNNN(O)Ph\}_4]^-$ de modo que a outra metade é originada pela operação de simetria $-x, y, \frac{1}{2} - z$. Na Figura 31 está

demonstrada a projeção ORTEP do componente aniônico do complexo **5**, que também apresenta uma molécula do cátion trietilamônio como contra-íon.

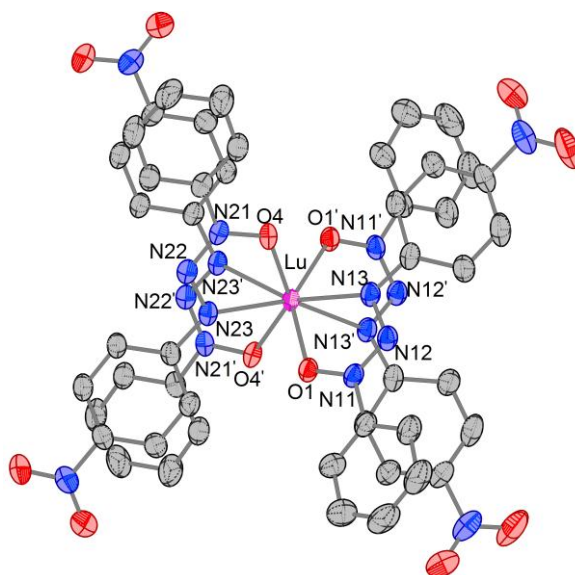


Figura 31: Projeção da estrutura molecular do componente aniônico do complexo **5**. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%. Cátion trietilamônio omitido para melhor visualização. Operador de simetria: (') $-x, y, \frac{1}{2} -z$.

A representação do preenchimento da cela unitária monoclinica do complexo **5** é ilustrada na Figura 32. Esta projeção é mostrada segundo o plano cristalográfico ac , em uma tentativa de estabelecer uma comparação com a projeção dos correspondentes elementos de simetria do grupo espacial $C2/c$ reproduzidos da *International Tables for Crystallography*.⁴²

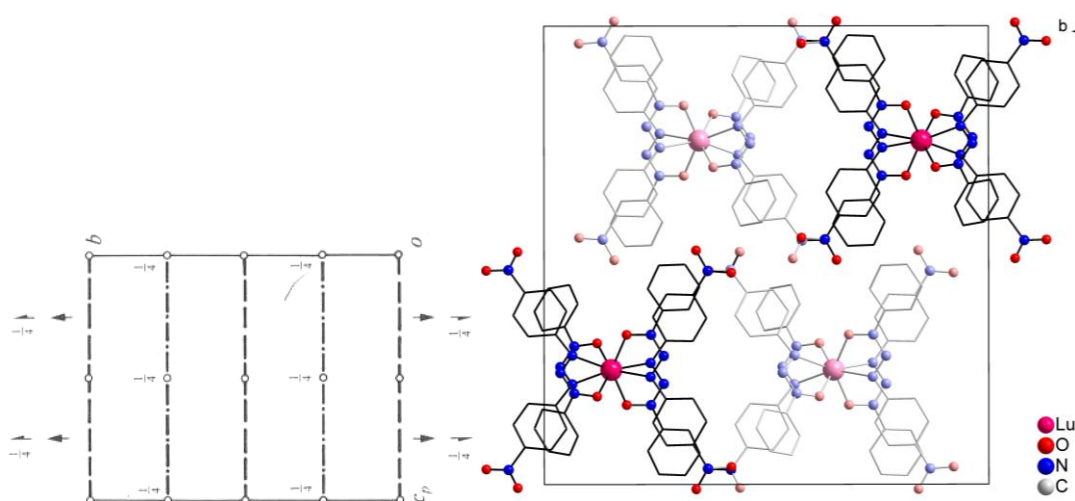


Figura 32: Diagrama para o grupo espacial $C2/c$, extraído da *International Tables for Crystallography*⁴² (esquerda) e projeção do conteúdo de cela do composto **5** no eixo cristalográfico ac . Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Os complexos **4** e **5** são considerados pseudo-polimorfos^{29,30}, cristais de uma substância que incorporam molécula de solvente em uma específica rede cristalina com uma definida estequiometria. A principal diferença entre os complexos **4** e **5** é a ausência de uma molécula de água como solvato no complexo de coloração laranja (**5**). Isso permite que esse complexo tenha um arranjo mais simétrico em sua estrutura cristalina. O centro de simetria do ânion $[\text{Lu}\{\text{O}_2\text{NPhNNN}(\text{O})\text{Ph}\}_4]^-$ do complexo **5**, grupo espacial $C2/c$ não existe no complexo **4**, grupo espacial $P2_1/c$.

No complexo **5** o átomo de lutécio encontra-se coordenado a quatro moléculas do ligante 3-(4-nitrofenil) feniltriazeno 1-óxido, com número de coordenação oito e geometria antiprismática quadrada, está conectado pelos átomos de O e N dos ligantes. Na Figura 33 está representada o poliedro de coordenação do composto **5**, com apenas os átomos ligados ao centro metálico.

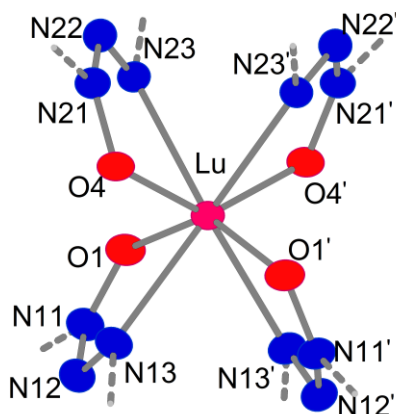


Figura 33: Geometria de coordenação do átomo de lutécio no composto **5**.

No ânion $[\text{Lu}\{\text{O}_2\text{NPhNNN}(\text{O})\text{Ph}\}_4]^-$ do complexo **4** todas as ligações Lu–O e Lu–N apresentam pequenas diferenças, onde a média das distâncias é entre 2,241 e 2,505 Å, respectivamente. No complexo **5** cada par de ligação Lu–O, bem como Lu–N apresentam a mesma distância, com somente quatro diferentes comprimentos de ligação para a coordenação oito que o átomo de lutécio apresenta. A média das distâncias são 2,238 Å para Lu–O e 2,470 Å para Lu–N. A Tabela 15 apresenta outros comprimentos de ligação e também ângulos selecionados para o complexo **5**.

Tabela 15. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **5**. Desvio padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Lu–O1	2,228(4)	O1–Lu–O1'	141,6(2)
Lu–O1'	2,228(4)	O1–Lu–O4	87,50(14)
Lu–O4	2,249(4)	O1'–Lu–O4'	106,03(15)
Lu–O4'	2,254(4)	O1–Lu–N13'	83,64(15)
Lu–N13'	2,463(5)	O4–Lu–N13'	139,72(15)
Lu–N13	2,463(5)	N13'–Lu–N13	69,5(2)
Lu–N23	2,478(4)	N13'–Lu–N23	153,87(16)
Lu–N23'	2,478(4)	N13–Lu–N23	116,74(16)

O composto **5** também foi analisado por outras técnicas complementares à difração de raios-x, como infravermelho e espectroscopia dispersiva de raios-x. Em anexo está a representação do espectro de infravermelho do complexo **5**.

A Tabela 16 mostra as atribuições e valores das bandas referentes ao complexo **5**.

Tabela 16. Dados referentes aos espectros de I.V. do composto **5**, com valores em cm^{-1} .

Atribuição	Intensidade*	(5)
$\nu_s(\text{NO}_2)$	F	1393,92
$\nu_s(\text{N}\rightarrow\text{O})$	MF	1236,58
$\nu_s(\text{N-N})$	M	1105,92
$\nu_s(\text{C=C})$	MF	1585,41
$\nu_{as}(\text{NNN})$	MF	1311,07

*MF = muito forte; F = forte; m = média

Novamente o comportamento espectroscópico dos compostos é característico para complexos triazenídicos. Ocorre o desaparecimento da banda característica da ligação N–H, na região de $3195 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ comprovando a desprotonação do ligante.

Em anexo está o espectro de espectroscopia de energia dispersiva do complexo **5**, comprovando a presença de carbono, nitrogênio, oxigênio e lutécio na amostra.

5.3. Discussão do complexo $[\text{Eu}(\text{dfpbpsc}-\text{H}^+)_2]\text{NO}_3$ (**6**)

O complexo $[\text{Eu}(\text{dfpbpsc}-\text{H}^+)_2]\text{NO}_3$ **6** cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $C2/c$ (nº 15 da *International Tables for Crystallography*)⁴² e apresenta 8 unidades assimétricas (Z) em sua cela unitária.

Das reflexões coletadas e analisando-se especificamente a classe integral (hkl) deduz-se que a cela unitária do complexo **6** está atrelada ao tipo de Bravais C e grupo espacial centrossimétrico $C2/c$, que apresenta uma simetria de laue $2/m$. Pode se observar na Tabela 17 as condições de reflexão das classes zonal ($h0l$) e seriais ($h00$, $0k0$, $00l$) vinculados aos operadores de simetria c e 2_1 .

Tabela 17. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico $C2/c$.

Classe	Reflexão	Condição de Reflexão	Informação Obtida
Integral	hkl	$h+k=2n$	Tipo de Bravais - C
Zonal	$h0l$	$l = 2n$	Operador - c
Serial	$h00$	$h = 2n$	Operador - 2_1
Serial	$0k0$	$k = 2n$	Operador - 2_1
Serial	$00l$	$l = 2n$	Operador - 2_1

A Tabela 4 (Capítulo 4) reúne informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina do complexo **6**.

O complexo **6** apresenta na cela unitária oito fórmulas elementares. A parte assimétrica da cela unitária está formada por meia molécula do complexo $[\text{Eu}(\text{dfpbpsc}-\text{H}^+)_2]\text{NO}_3$, a outra metade é gerada pela operação de simetria $-x$, y , $\frac{1}{2} -z$. A projeção ORTEP do complexo, com a respectiva simbologia está representada na Figura 34.

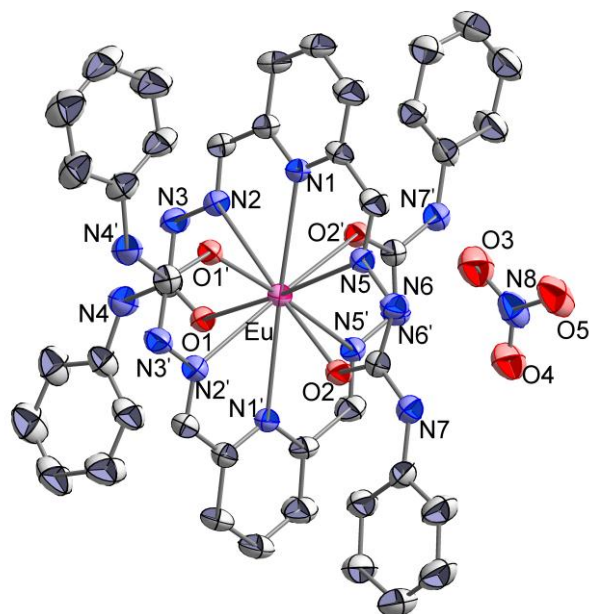


Figura 34: Projeção ORTEP do complexo $[\text{Eu}(\text{dfpbpssc}-\text{H}^+)_2]\text{NO}_3$ **6**. Omissão dos átomos de hidrogênio para melhor clareza. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%. Operador de simetria (') $-x, y, \frac{1}{2} -z$.

No composto **6**, a cela unitária monoclinica é constituída por oito fórmulas elementares e está representada na Figura 35, com os elementos de simetria correspondentes ao grupo espacial $C2/c$ reproduzidos da *International Tables for Crystallography*.⁴²

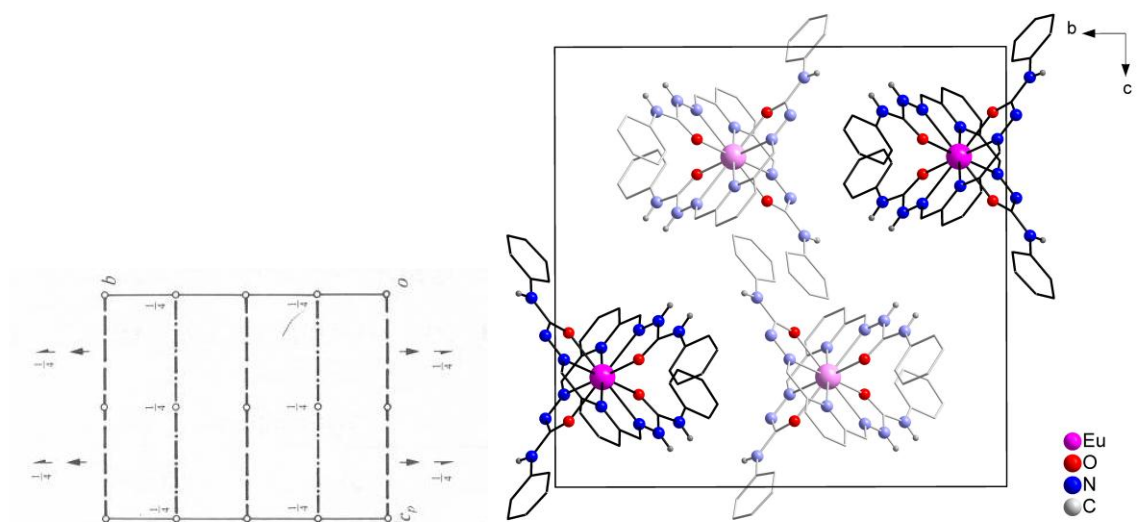


Figura 35: Projeção da cela unitária do complexo **6** (direita) no plano cristalográfico ac e o diagrama para o grupo espacial $C2/c$ (esquerda), extraído da *International Tables for Crystallography*.⁴². Por motivo de clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

No complexo **6**, o átomo de európio encontra-se coordenado a duas moléculas do ligante 2,6-Diformilpiridina-bis(4-fenilsemicarbazona) (dfpbpsc). O centro metálico apresenta número de coordenação dez e geometria de coordenação na forma de um cubo biencapuzado distorcido (ou bipirâmide quadrada alongada), como representado na Figura 36.

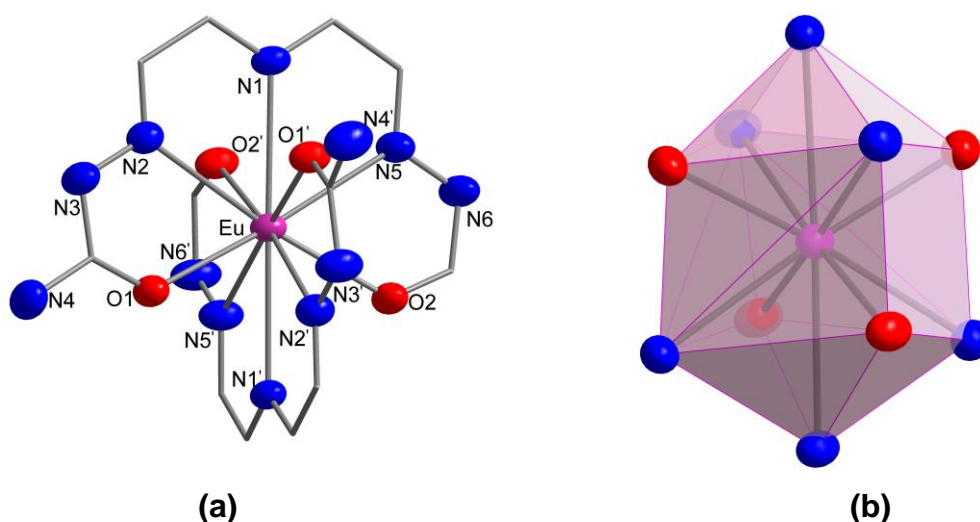


Figura 36: Representação da esfera de coordenação do átomo de európio no complexo **6** (a). Em (b) é demonstrado o poliedro de coordenação do íon európio.

Os comprimentos de ligação Eu–O variam de 2,408(6) a 2,443(6) Å, Eu–N de 2,667(7) a 2,688(7) nas posições equatoriais e 2,786(7) nas posições axiais, estes valores estão de acordo com as distâncias de ligações encontradas em outros complexos derivados de hidrazonas e semicarbazonas, como por exemplo os sintetizados pelo grupo de Abram e colaboradores.¹¹ Os principais ângulos de ligação se apresentam em torno de 97,5(3) a 174,2(2)°.

A Tabela 18 inclui os valores das distâncias e ângulos de ligação selecionados.

Tabela 18. Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo **6**. Desvio padrão em parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Eu–O1	2,448(6)	O1–Eu–O1'	97,5(3)
Eu–O2'	2,443(6)	O1–Eu–O2'	124,65(19)
Eu–N2'	2,667(7)	O1'–Eu–O2	103,0(2)

Eu–N5	2,688(7)	O1'–Eu–N2'	60,4(2)
Eu–N1	2,786(7)	O2'–Eu–N2'	174,2(2)
O2–C15	1,214(10)	O2'–Eu–N2'	74,3(2)
N8–O4	1,197(14)	N2'–Eu–N2	106,1(3)
N2–C6	1,266(11)	O1–Eu–N5	176,07(19)

5.3.1 Análises de espectroscopia de luminescência

O espectro de absorção eletrônica do ligante dpbpssc é mostrado na figura 37 e apresenta uma banda larga, devido à transição $n \rightarrow \pi^*$ dos grupos $R-N=N-R$. Não é possível obter as bandas de absorção inferior a 250 nm por causa da região de corte do solvente (DMSO).

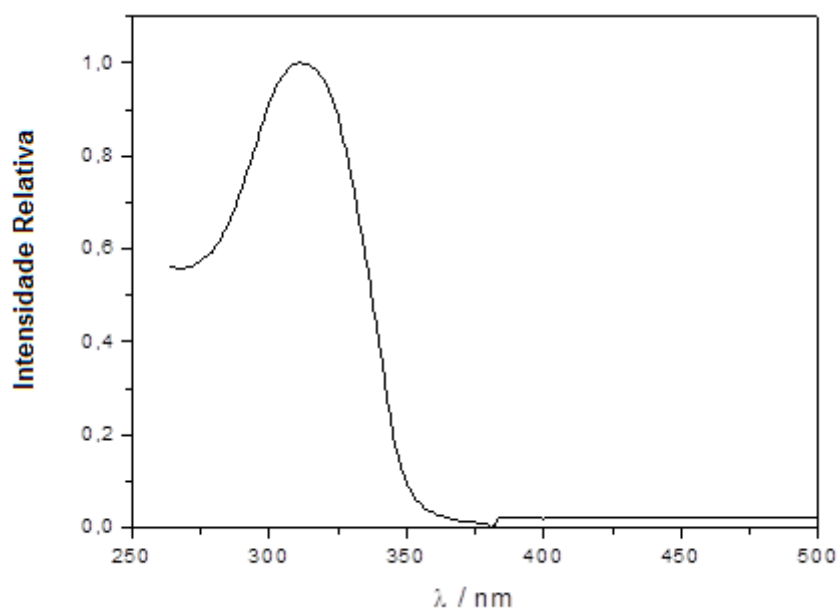


Figura 37: Espectro eletrônico de absorção do ligante dpfbpsc.

Os orbitais de fronteira HOMO e LUMO do ligante coordenado $dpfbpsc-H^+$ (Figura 38), foram calculados de acordo com o modelo RM1 implementado no programa MOPAC 2009. A diferença de energia de -4,2 a 1,9 eV e o HOMO está localizado no lado do ligante fortemente desprotonado, abrangendo os átomos/ligações $C=N-N-C=O$, enquanto que o LUMO está

localizado no grupamento carbonila e na fenila terminal do lado do ligante protonado.

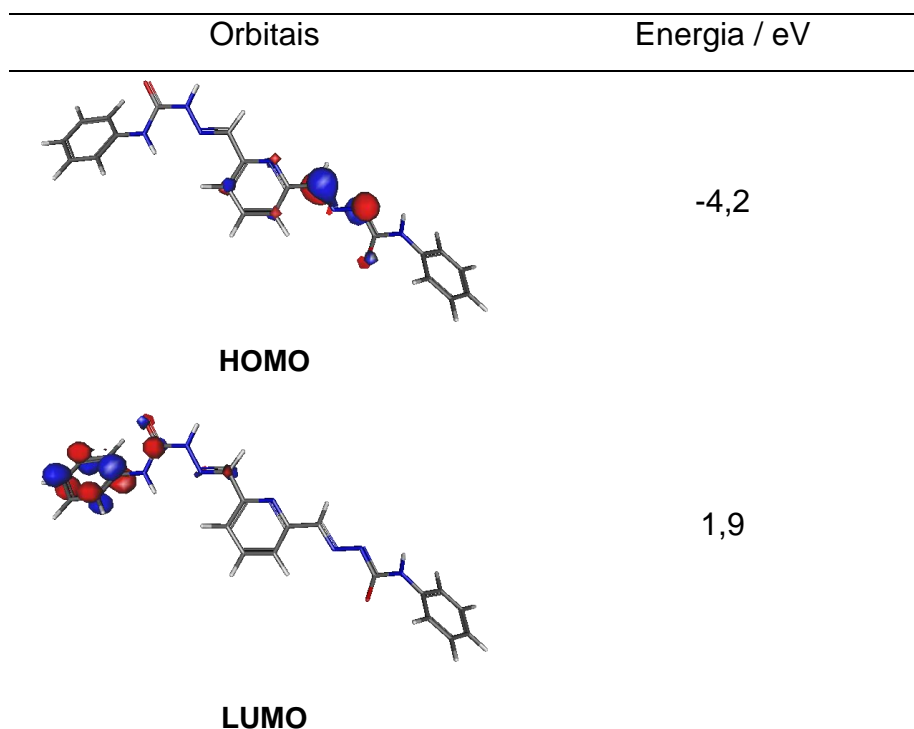


Figura 38: Orbitais moleculares obtidos pelo RM1. Demonstrando os átomos do ligante dfpbpsc envolvidos na formação dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO.

O diagrama de energia HOMO/LUMO também mostra o local da coordenação dos átomos de nitrogênio N6 e N6' das duas moléculas do complexo $[\text{Eu}(\text{dfpbpsc}-\text{H}^+)_2]\text{NO}_3$, como pode ser visto na Figura 39.

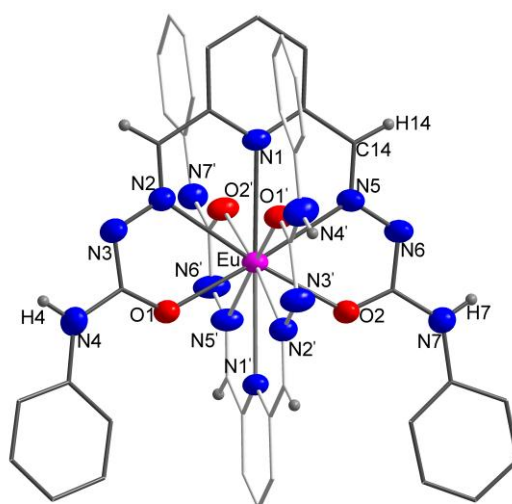


Figura 39: Estrutura molecular do complexo **6**. Os átomos de hidrogênio dos grupamentos fenila, bem como o solvato ânion nitrato foram omitidos para melhor clareza. Operação de simetria: (') $-x, y, \frac{1}{2} + z$.

O espectro de excitação do complexo **6**, apresentado na Figura 40, mostra uma banda larga em 329 nm, devido a transição $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante, e bandas estreitas (396 e 464 nm) como resultado das transições intraconfiguracionais do íon európio ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$.

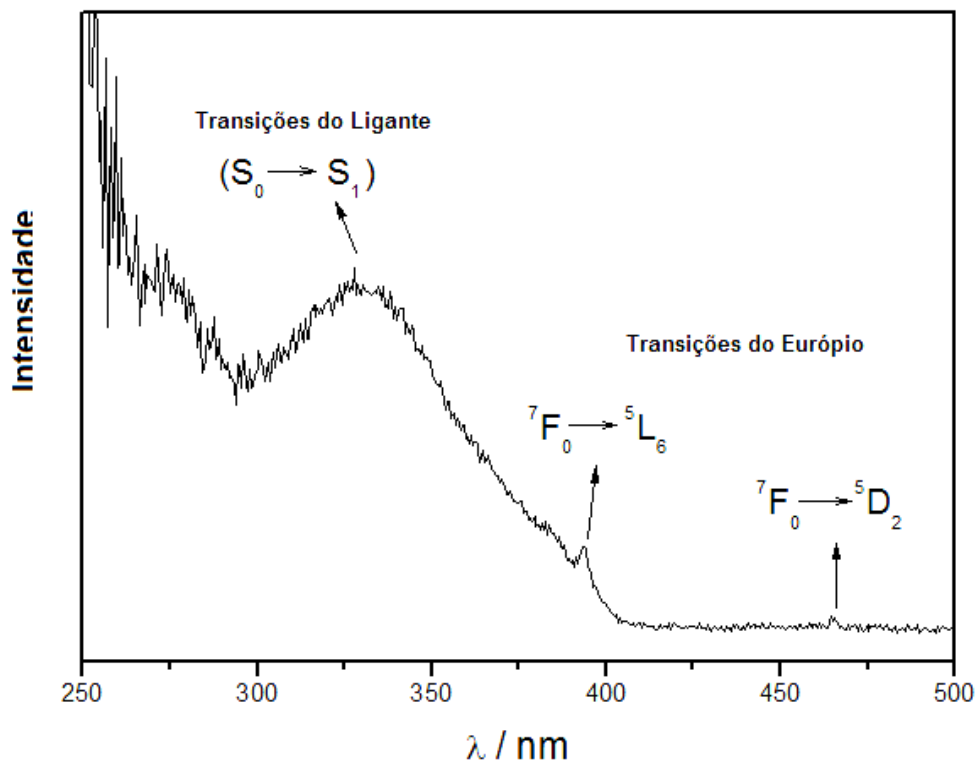


Figura 40: Espectro de excitação do complexo **6**, com $\lambda_{em} = 612$ nm a ~ 298 K.

A presença de uma ampla faixa do espectro de excitação é um indicativo de que há transferência de energia entre ligantes e do íon európio. O espectro de emissão do complexo **6**, mostrado na Figura 41, apresenta as transições características do íon európio, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$; $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 . A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ aparece com maior intensidade no espectro, e é curioso que a alta intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ pode ser um indicativo de alta simetria em torno do íon európio, bem como um efeito de longo alcance. A inserção da Figura 41 mostra a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. O número de linhas da transição é igual ao número de sítios não centrossimétricos diferentes ao redor do íon európio e a ausência dessa transição é um indicativo de que o íon európio estaria em um sítio simétrico. Para o complexo **6** existe pelo menos uma linha para esta transição, portanto, o íon európio encontra-se em um sítio não centrossimétrico.

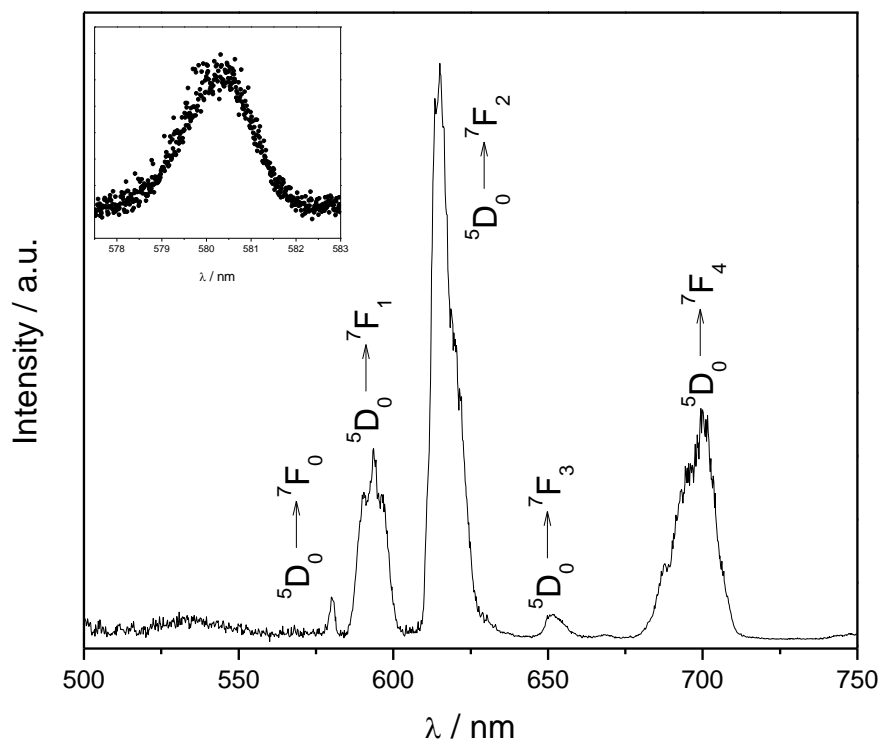


Figura 41: Espectro de emissão do complexo **6**, com $\lambda_{\text{ex}} = 329 \text{ nm}$ a $\sim 77\text{K}$. A amplificação do sinal no canto superior esquerdo abrange o intervalo de $577,5 - 583 \text{ nm}$ e apresenta a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$.

O complexo análogo de gadolínio foi sintetizado da mesma forma que o complexo **6**, para determinar o nível tripleto de energia do ligante. O processo é baseado na excepcional alta energia do mais baixo nível excitado de Gd(III), o qual oferece um método eficiente para este tipo de medida, após preparar o complexo de Gd(III) com o ligante cujo tripleto de energia está sendo medido. A energia do tripleto é obtida através do baricentro da transição mais intensa do espectro de emissão, e para o ligante dfpbpsc- H^+ coordenado o tripleto de energia está localizado em 23115 cm^{-1} . O espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{dfpbpsc}-\text{H}^+)_2\text{NO}_3]$ foi obtido a $\sim 77\text{K}$ e pode ser visto na Figura 42.

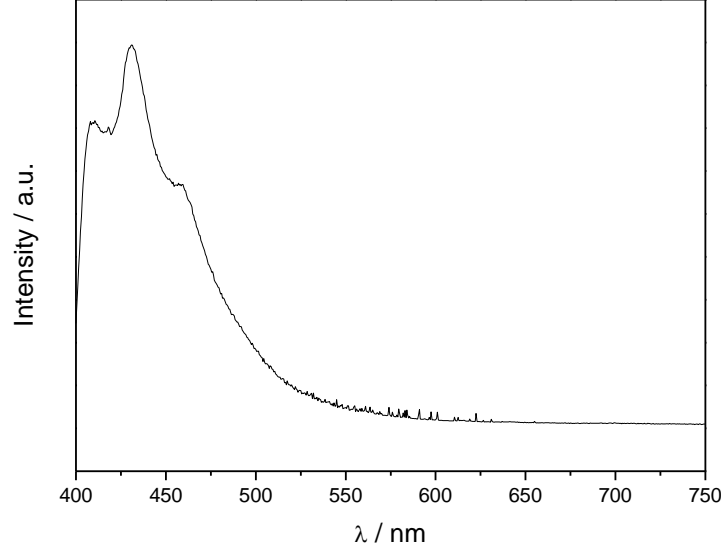


Figura 42: Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{dfppsc}-\text{H}^+)_2\text{NO}_3$, obtido a $\sim 77\text{K}$.

A partir do espectro de emissão do complexo **6** é também possível calcular os parâmetros de intensidade experimentais (Ω_2 e Ω_4) com as equações 1 e 2: ⁵¹

$$A_{0J} = A_{01} \left(\frac{I_{0J}}{I_{01}} \right) \left(\frac{\sigma_{01}}{\sigma_{0J}} \right) \quad (1)$$

Onde $A_{01} = \text{s}^{-1}$; I_{0J} corresponde a intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 2, 4$); I_{01} corresponde a intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$; σ_{0J} corresponde ao baricentro da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 2, 4$), e σ_{01} corresponde ao baricentro da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. Com os valores de A_{0J} é possível calcular os parâmetros de intensidade de acordo com a equação 2.

$$\Omega_J = \frac{3 \cdot \hbar \cdot c^3 \cdot A_{0J}}{4 \cdot e^2 \cdot \omega^3 \cdot \chi \cdot \langle {}^7\text{F}_J \| U^{(J)} \| {}^5\text{D}_0 \rangle^2} \quad (2)$$

Onde χ é a correção do campo local de Lorentz, dado por

$$\chi = n \cdot (n^2 + 2) \cdot \frac{n^2 + 2}{9} \quad \text{com índice de refração } n = 1,5 \text{ e } \langle {}^7\text{F}_J \| U^{(J)} \| {}^5\text{D}_0 \rangle,$$

elementos da matriz diagonalizada ao quadrado, cujos valores são 0,0032 e

0,0023 para $J = 2$ e 4, respectivamente.⁵¹ O parâmetro R_{02} foi calculado usando a equação 3.

$$R_{02} = \frac{I_{00}}{I_{02}} \quad (3)$$

Onde I_{02} e I_{00} são intensidades integradas nas áreas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. O tempo de vida da emissão do nível 5D_0 (τ) permite determinar a taxa de emissão não-radiativa (A_{nrad}) de acordo com a relação demonstrada a seguir:

$$A_{tot} = \frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nrad}$$

A eficiência quântica (η) é calculada pela relação:

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}}$$

Todas essas quantidades (Ω_2 , Ω_4 , R_{02} , A_{rad} , A_{nrad} , A_{tot} , τ e η) são apresentadas na Tabela 19 para o complexo **6**.

Tabela 19. Parâmetros de intensidade, emissões radiativas, não-radiativas e total, tempo de vida de emissão do estado 5D_0 e eficiência quântica do complexo **6**.

$\Omega_2 / 10^{-20}$ cm ²	$\Omega_4 / 10^{-20}$ cm ²	R_{02}	A_{rad} / s^{-1}	A_{nrad} / s^{-1}	A_{tot} / s^{-1}	τ / ms	$\eta / \%$
5,5	7,2	0,021	254	49672	50000	0,02	0,51

O complexo **6** apresenta um valor muito baixo de Ω_2 e um alto valor de Ω_4 . O parâmetro Ω_2 indica o grau de covalência entre metal e ligante e está associado com a simetria local. O baixo valor de Ω_2 neste caso, pode ser atribuído ao baixo grau de covalência entre os átomos do ligante e o centro metálico de európio, bem como a alta simetria do sítio central. O alto valor de

Ω_4 pode ser explicado com base nas interações entre as unidades vizinhas, como mostra a estrutura cristalina.

A Tabela 20 mostra alguns complexos e seus valores de parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 . É possível observar que, os ligantes β -dicetonas possuem um alto valor de Ω_2 devido ao ambiente químico altamente polarizável. Por outro lado, complexos com grupos ácidos como ligantes apresentam normalmente um valor baixo de Ω_2 devido ao caráter iônico mais acentuado da ligação metal-ligante. O complexo de európio **6** pertence à classe dos complexos mais iônicos devido ao baixo caráter covalente entre os átomos de nitrogênio/oxigênio e o íon európio.^{51, 52, 53}

Tabela 20. Alguns valores comparativos dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 .^{51, 52, 53}

Complexo	$\Omega_2 / 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4 / 10^{-20} \text{ cm}^2$
[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	33	4,6
[Eu(absecl) ₃ (H ₂ O) ₂]	8,8	5,6
[Eu(abse) ₃ (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₂	6,4	6,0
[Eu(dpa) ₃] ⁻³	6,1	3,5
[Eu(donic) ₃] ⁻³	6,3	3,4

tta: tenoilltrifluoroacetato; absecl: ácido 4-cloro-benzenoseleninico; abse: ácido benzenoseleninico; dpa: ácido piridina-2,6-dicarboxílico; donic: ácido quelidônico.

A geometria do estado fundamental do complexo **6** foi calculada usando Sparkle/AM1 e implementado no programa MOPAC2009 e é mostrada na Figura 43, em comparação com a estrutura obtida através da difração de raios-X de monocristal. Podemos observar que a estrutura obtida no Sparkle/AM1 apresenta algumas diferenças em comparação com a estrutura do monocristal. Os anéis aromáticos no Sparkle/AM1 não estão no mesmo plano,

provavelmente devido à alta repulsão entre os anéis aromáticos e os anéis piridina.

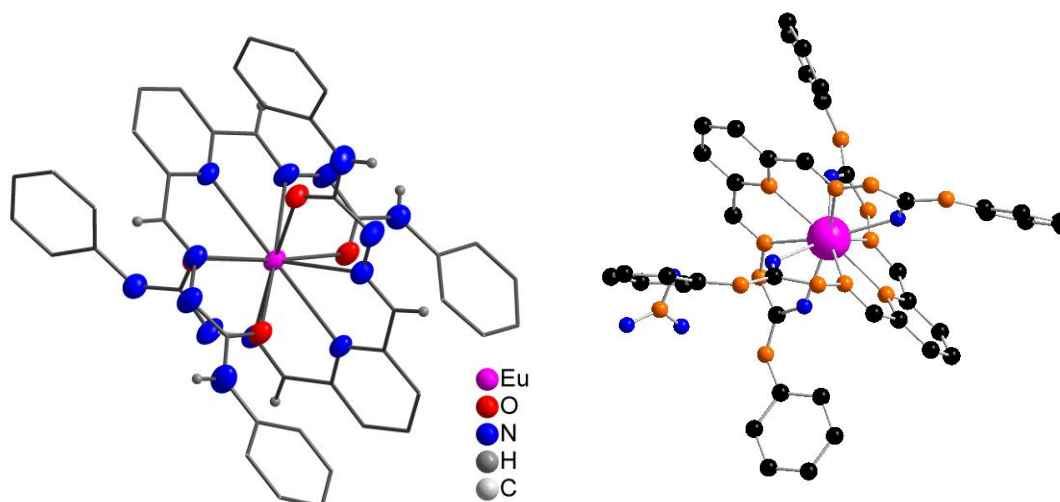


Figura 43: Estrutura do complexo **6**, com omissão da molécula de nitrato para melhor clareza. (a) Difração de raios-x em monocristal, experimental. (b) Programa Sparkle/AM1, estudo teórico.

As coordenadas polares são mostradas na Tabela 21. Para diferenciar os átomos de oxigênio e nitrogênio, propomos os códigos de acordo com a Figura 44.

Tabela 21. Coordenadas polares para o complexo **6** a partir do programa Sparkle/AM1. Em parênteses são mostrados os valores obtidos na difração de raios-X.

Ligação	d/Å	θ /°	Φ /°
Eu – O(A)	2,4447 (2,4084)	161,1807(157,2467)	306,4921 (234,5696)
Eu – N(A)	2,5787 (2,6666)	137,7885 (92,9234)	92,4479 (184,9977)
Eu – N(B)	2,5459 (2,7849)	85,7878 (84,4571)	132,7655 (61,3269)
Eu – N(C)	2,5820 (2,6882)	39,3016 (91,2789)	183,7162 (300,9455)
Eu – O(B)	2,4325 (2,4421)	31,3227 (32,6581)	298,5309 (239,2898)
Eu – O(A)	2,4283 (2,4420)	68,8032 (90,0000)	66,9343 (0,0000)
Eu – N(A)	2,5846 (2,6865)	91,7294 (26,4174)	11,4535 (57,8523)
Eu – N(B)	2,5446 (2,7856)	96,0003 (94,0348)	308,3734 (242,8724)

Eu – N(C)	2,5725 (2,6664)	89,1536 (14,.2037)	245,7367 (63,7015)
Eu – O(B)	2,4509 (2,4072)	115,2636 (91,0000)	192,0045 (124,6605)

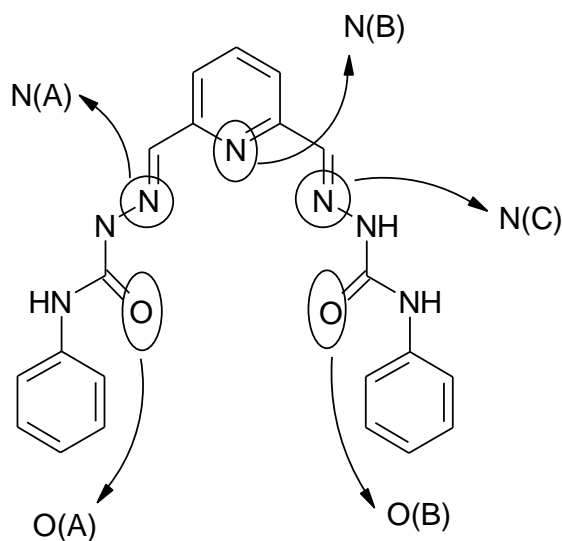


Figura 44: Códigos para os átomos de N e O do ligante dfpbpsc.

A média das distâncias Eu–O/Eu–N calculadas a partir do Sparkle/AM1 são respectivamente 2,4391 e 2,5681 Å. A média desses parâmetros, a partir da análise por difração de raios-X, estão em torno de 2,4246 e 2,7130 Å, respectivamente. O erro do Sparkle para a distância Eu–O foi de 0,60% e para a distância Eu–N foi um pouco maior de 5,3%.

Em um complexo de lantanídeo, o ligante tem a função de absorver a energia na região do UV e a transferir para o íon lantanídeo. As mais importantes são entre S_1 (singleto excitado) e 5D_4 , T (triplete) e 5D_1 , e T (triplete) e 5D_0 . Alguns métodos desenvolvidos por Malta e colaboradores, determinam a transferência de energia entre ligante e metal.⁵³

A Figura 45 apresenta um esquema dos níveis de energia do ligante (obtido a partir dos dados do programa Sparkle/AM1 e dados cristalográficos da difração de raios-X de monocristal) e níveis de energia do íon európio. As taxas de transferências e as de retro-transferências são mostradas também. A Tabela 22 mostra as taxas de transferências e de retro-transferências calculadas. Existe uma taxa de retro-transferência grande entre S_1 e 5D_4 ,

contribuindo para o decréscimo da emissão do íon európio. No entanto, há uma taxa grande de transferência entre T e 5D_1 e 5D_0 .

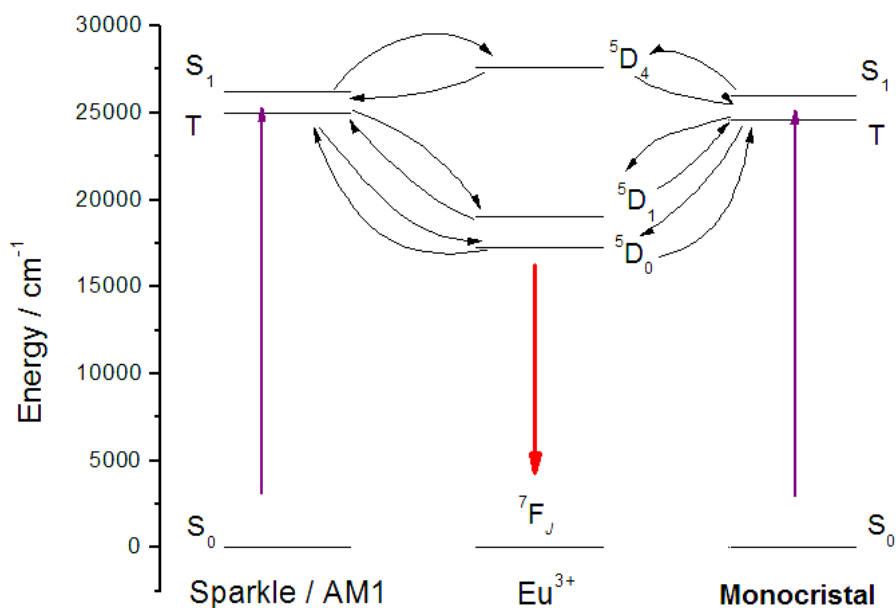


Figura 45: Diagrama dos níveis de energia do ligante calculado a partir do programa Sparkle/AM1 (esquerda) e pelos dados de difração de raios-X de monocristal (direita).

Tabela 22. Taxas de transferência e retro-transferências calculadas a partir do programa Sparkle/AM1 e dados da difração de raios-X de monocristal

	$S_1 \rightarrow ^5D_4$ /s ⁻¹	$^5D_4 \rightarrow S_1$ /s ⁻¹	$T \rightarrow ^5D_1$ /s ⁻¹	$^5D_1 \rightarrow T$ /s ⁻¹	$T \rightarrow ^5D_0$ /s ⁻¹	$^5D_0 \rightarrow T$ /s ⁻¹
Sparkle/AM1	$2,1 \times 10^7$	$1,6 \times 10^{10}$	$2,9 \times 10^9$	$1,7 \times 10^{13}$	$5,9 \times 10^8$	$7,4 \times 10^{18}$
Difração RX	$6,5 \times 10^6$	$1,2 \times 10^{10}$	$5,1 \times 10^9$	$1,5 \times 10^{12}$	$1,1 \times 10^9$	$7,3 \times 10^{17}$

A população dos níveis de energia do ligante/íon európio foi calculada usando equações adequadas da cinética, descritas na literatura.⁵⁴ As populações calculadas, resumidas na Tabela 23, mostram uma densidade muito alta no nível S_0 e uma baixa densidade no nível de emissão 5D_0 do íon európio. Esses valores diferentes de populações podem ser atribuídos à ressonância entre as vibrações N–H e C–H, juntamente com o nível emissor do európio, promovendo extinção da luminescência pelo processo não radiativo multivibração envolvendo a molécula do ligante, independentemente da emissão do ligante.

O rendimento quântico teórico foi calculado de acordo com a equação a seguir: ^{54, 55}

$$q_{THEO} = \frac{A_{rad}N(^5D_0)}{\phi_0N(S_0)}$$

Onde A_{rad} é a taxa de emissão radiativa, $N(^5D_0)$ é a população em estado estacionário, Φ_0 é a taxa de absorção a partir do ligante no estado fundamental singlete S_0 , com o estado estacionário da população $N(S_0)$, para o estado excitado do tripleto do ligante S_1 . Verificou-se um rendimento quântico teórico de 0,50%, usando-se os dados de raios-X de monocristal e os dados do programa Sparkle/AM1. O rendimento quântico teórico está de acordo com a eficiência quântica calculada (Tabela 19) com os dados experimentais, mostrando que a principal via de emissão é através do nível 5D_0 .

Tabela 23. População dos níveis do ligante (S_0 , S_1 e T) e níveis do európio (5D_4 , 5D_1 e 5D_0).

	S_0	S_1	T	5D_4	5D_1	5D_0
Sparkle / AM1	0,83	$8,2 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$6,8 \times 10^{-3}$	0,16
Difração RX	0,83	$8,2 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-6}$	$4,3 \times 10^{-8}$	$6,7 \times 10^{-3}$	0,16

5.3.2 Análises Complementares

O composto **6** também foi analisado por outras técnicas complementares à difração de raios-x, como infravermelho e espectroscopia dispersiva de raios-x. As Figuras representando o espectro de infravermelho do ligante dfpbpsc e do complexo **6** estão em anexo. A Tabela 24 mostra as principais bandas do ligante dfpbpsc e do complexo **6**.

Tabela 24. Dados referentes aos espectros de I.V. do ligante dfpbpsc e do complexo **6**.

Atribuição	Intensidade*	dfpbpsc	(6)
$\nu_s(\text{N-H})$	F	3490,86	3384,2
$\nu_s(\text{C=C})$	m	1598,97	1597,1
$\nu_s(\text{C=O})$	F	1678,44	1693,2
$\nu_s(\text{N=C})$	m	1239,67	1237,6
$\nu_s(\text{N-N})$	m	1161,56	1163,6

*MF = muito forte; F = forte; m = média

5.4. Discussão do complexo $[\text{Dy}(\text{fbhmp})_2][\text{Dy}(\text{dfpbhh}-2\text{H}^+)]_2 \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**7**)

O complexo **7** cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial $P-1$ (nº 2 da *International Tables for Crystallography*⁴²). A ausência de uma sistemática nas condições de reflexão da classe integral (hkl) das reflexões coletadas indicou um tipo de Bravais P para a cela unitária em questão. No complexo **7** a cela unitária triclinica é constituída por duas espécies, que incluem um componente catiônico e um componente aniônico (formando uma unidade eletronicamente neutra), juntamente com duas moléculas de álcool etílico e duas moléculas de água. A projeção ORTEP do complexo **7** está representada na Figura 46.

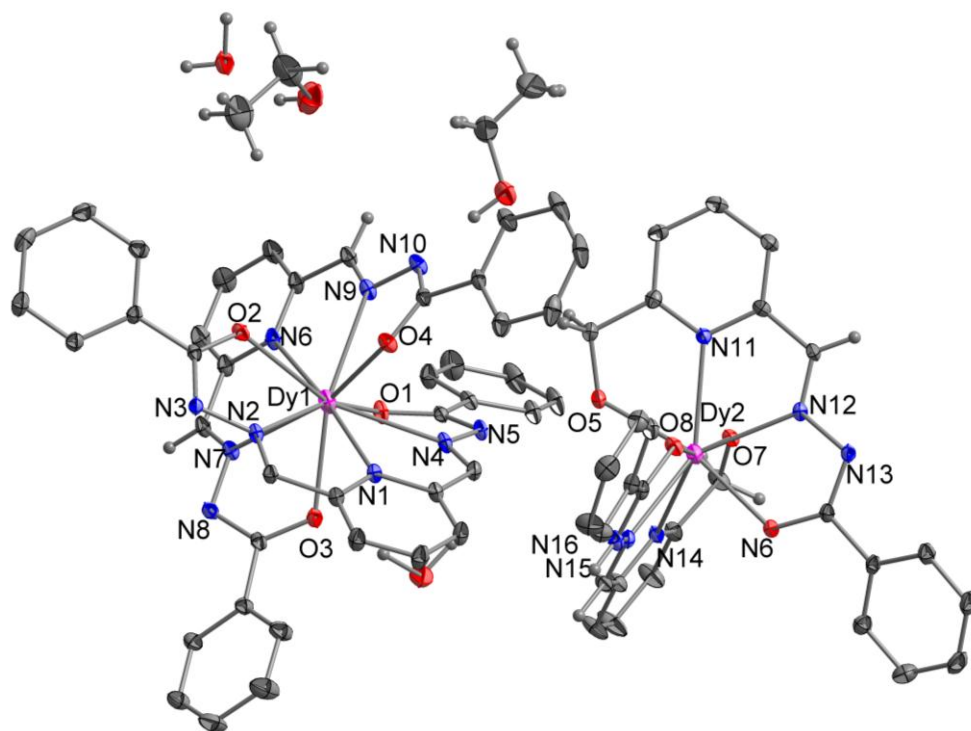


Figura 46: Projeção ORTEP do complexo $[\text{Dy}(\text{fbhmp})_2][\text{Dy}(\text{dfpbhh}-2\text{H}^+)]_2 \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **7**. Elipsóides térmicos representados com 50% de probabilidade.

Como pode ser verificado, no complexo **7** existem dois componentes diferentes. No componente aniônico, $[\text{Dy}(\text{dfpbh}-2\text{H}^+)_2]^-$, o átomo de disprosío apresenta um número de coordenação dez, em um poliedro de coordenação na forma de um cubo biencapuzado, que pode ser visto na Figura 48. O componente aniônico é visto na Figura 47. O poliedro pode ser visto na Figura 49.

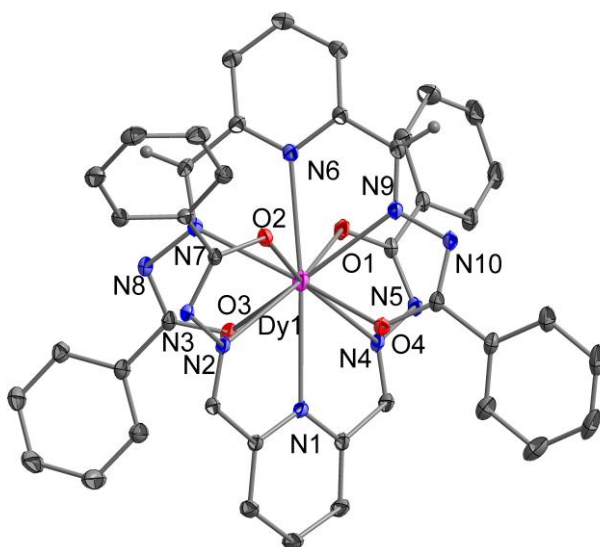


Figura 47: Projeção do componente aniônico $[\text{Dy}(\text{dfpbh}-2\text{H}^+)_2]^-$ do complexo **7**.

Já no componente catiônico, $[\text{Dy}(\text{fbhmp})_2]^+$, o átomo de disprosío apresenta número de coordenação oito, na forma de um cubo distorcido, como pode ser visto na Figura 49.

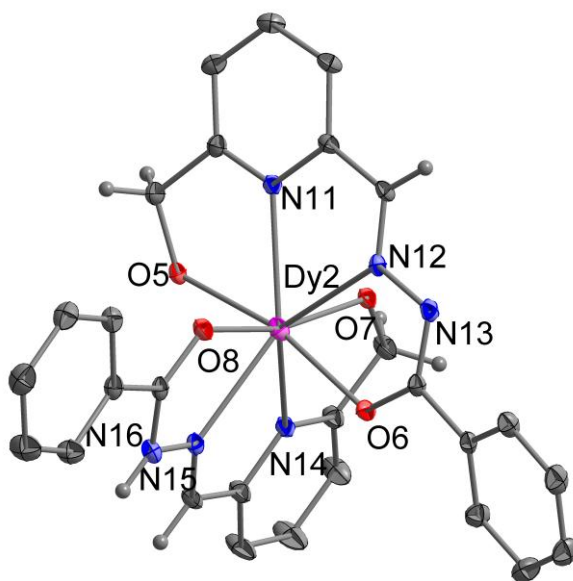


Figura 48: Projeção do componente catiônico $[\text{Dy}(\text{fbhmp})_2]^+$ do complexo **7**.

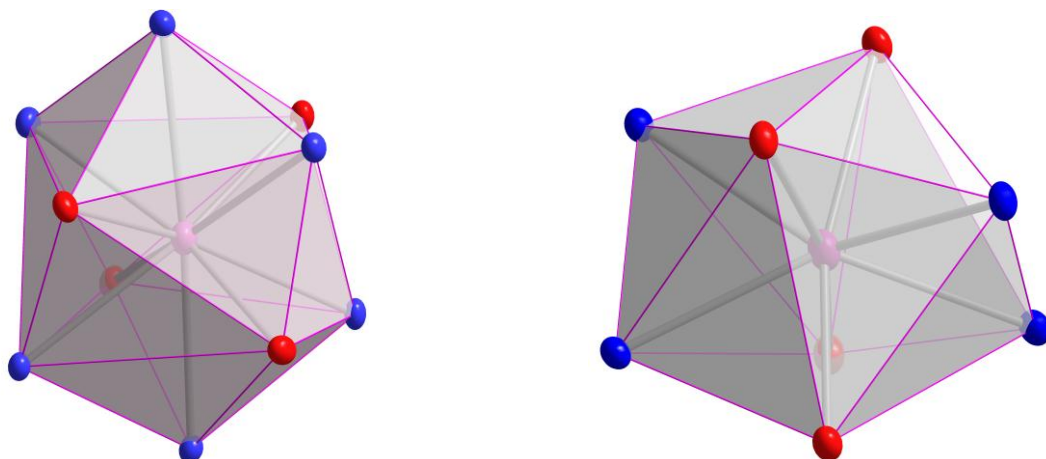
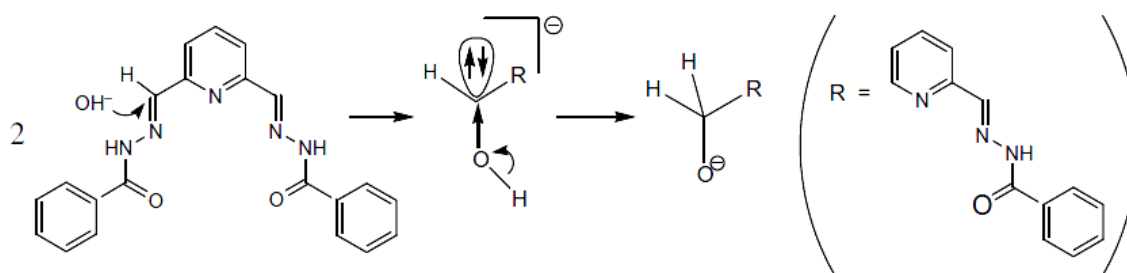


Figura 49: Projeção dos poliedros de coordenação dos íons Dy(III) nos componentes aniônico (esquerda) e catiônico (direita) do complexo **7**.

Na síntese do complexo **7**, $[\text{Dy}(\text{fbhmp})_2][\text{Dy}(\text{dfpbh}-2\text{H}^+)_2 \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ocorreu a decomposição parcial do ligante dfpbh, resultando em um ligante diferente, o fbhmp. Devido a presença de trietilamina no ambiente de reação, e também a ocorrência de um íon hidroxila e uma molécula de água como ligantes, se supõe que a formação do segundo ligante - fbhmp – formando o cátion $[\text{Dy}(\text{fbhmp})_2]^+$, ocorreu devido ao ataque de íon OH^- para a ligação $\text{HC}=\text{N}-\text{R}$ da piridina vizinha de duas moléculas de dfpbh, com a formação de grupos $-\text{CH}_2-\text{OH}$, com o favorecimento da desprotonação do grupo hidroxila e coordenação ao íon O^- para o íon Dy(III) (Esquema 15).



Esquema 15: Decomposição do ligante dfpbh.

Na Figura 50 estão representadas as projeções da célula unitária do complexo **7**, na direção da direção cristalográfica $[011]$, com o respectivo diagrama com o operador de simetria presente da célula triclinica reproduzido na *International Tables for Crystallography*.⁴² O conteúdo da célula triclinica inclui duas fórmulas elementares do complexo **7**.

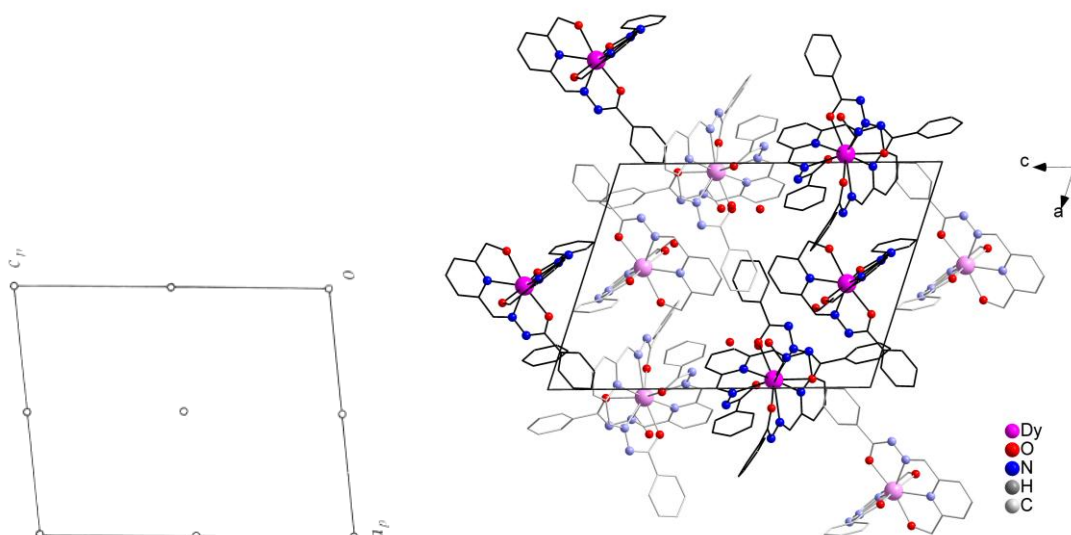


Figura 50: Diagrama para o grupo espacial $P-1$, extraído da *International Tables for Crystallography*⁴² (esquerda) e projeção do conteúdo da cela do complexo **7**, na direção cristalográfica $[010]$ (direita). Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio.

No componente aniônico do complexo **7**, $[\text{Dy}(\text{dfpbh}-2\text{H}^+)_2]^-$, os comprimentos de ligação Dy1–O variam de 2,344(2) a 2,458(2) Å, na ligação Dy1–N variam de 2,590(3) a 2,702(3) Å. Estes valores estão de acordo com valores de ligações de outras estruturas similares a esta. Os principais ângulos de ligação se apresentam na faixa de 59,43(8) e 130,82(8)°. A Tabela 25 inclui os valores das distâncias e ângulos de ligação selecionados de acordo com a Figura 51.

Tabela 25. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o componente aniônico do complexo **7**. Desvio padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Dy1–O4	2,344(2)	O4–Dy1–O11	111,61(8)
Dy1–O3	2,458(2)	O4–Dy1–O2	84,49(8)
Dy1–N7	2,590(3)	O1–Dy1–O2	130,82(8)
Dy1–N6	2,702(3)	O4–Dy1–N7	161,38(9)
O1–C16	1,266(4)	O2–Dy1–N7	77,76(8)

N7–C28	1,276(4)	N7–Dy1–N2	79,73(9)
N7–N8	1,386(4)	N2–Dy1–N9	128,91(9)
N5–C16	1,327(4)	N1–Dy1–N6	174,80(8)

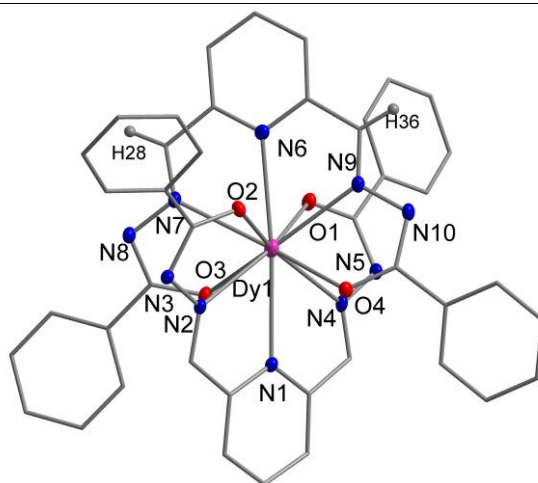


Figura 51: Projeção do componente aniônico $[\text{Dy}(\text{dfpbh}-2\text{H}^+)_2]^-$ do complexo **7**.

No componente catiônico do complexo **7**, $[\text{Dy}(\text{fbhmp})_2]^+$, os comprimentos da ligação Dy2–O variam de 2,276(2) a 2,400(2) Å, ligação Dy2–N de 2,447(3) a 2,480(3) Å, valores de acordo com complexos similares. Os principais ângulos de ligação se apresentam em torno de 90,17(9) a 165,53(8)°.

A Tabela 26 inclui os valores das distâncias e ângulos de ligação selecionados de acordo com a Figura 52.

Tabela 26. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o componente catiônico do complexo **7**. Desvio padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Dy2–O6	2,276(2)	O6–Dy2–O8	90,17(9)
Dy2–O5	2,400(2)	O8–Dy2–O7	165,53(8)
Dy2–N12	2,447(3)	O7–Dy2–O5	87,80(8)
Dy2–N11	2,480(3)	O6–Dy2–N12	64,59(8)
O7–C63	1,415(4)	O5–Dy2–N12	130,00(8)

N12–C50	1,285(4)	N12–Dy2–N14	133,53(9)
N12–N13	1,385(4)	N15–Dy2–N14	64,59(9)
H49a–C49	0,9700	C49–O5–Dy2	123,67(19)

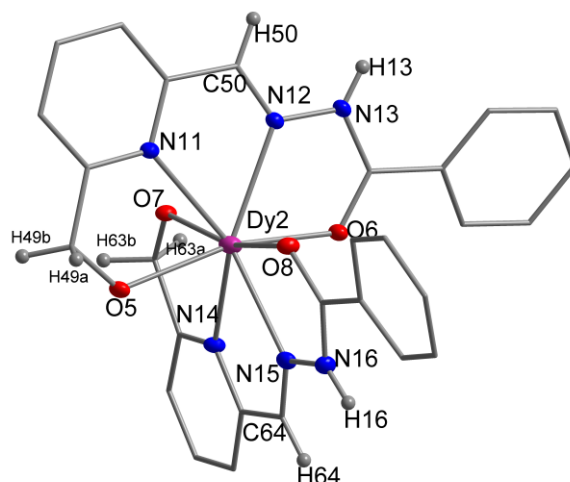


Figura 52: Projeção do componente catiônico $[\text{Dy}(\text{fbhmp})_2]^+$ do complexo **7**.

5.4.1 Análises Complementares

O complexo **7** apesar da análise por difração de raios-X, também foi submetido a outras técnicas complementares, como por exemplo infravermelho e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X. As Figuras em anexo apresentam o espectro na região do infravermelho do ligante dfpbh e do complexo **7**. A Tabela 27 mostra as principais bandas do ligante dfpbh e do complexo **7**.

Tabela 27. Dados referentes aos espectros de I.V. do ligante dfpbh e do complexo **7**.

Atribuição	Intensidade*	dfpbh	(7)
$\nu_s(\text{N-H})$	F	3372,31	3388,03
$\nu_s(\text{C=C})$	m	1596,63	1586,5
$\nu_s(\text{C=O})$	F	1683,15	1660,61
$\nu_s(\text{N=C})$	m	1231,50	1293,23
$\nu_s(\text{N-N})$	m	1158,24	1147,17

*MF = muito forte; F = forte; m = média

5.5. Discussão do complexo $[\text{Er}_2(\text{dfpbh}-2\text{H}^+)_2(\mu\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**8**)

Realizou-se uma análise das reflexões coletadas por difração de raios-X para o complexo **8**, que confirmou o tipo C para simetria monoclinica e os elementos de simetria componentes do grupo espacial $C2/c$ (nº 15 da *International Tables for Crystallography*)⁴² e apresenta 8 unidades assimétricas (Z) em sua cela unitária. A Tabela 4 (Capítulo 4) reúne informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina do composto **8**.

Observando-se a sistemática das condições de reflexão da classe integral (hkl) das reflexões coletadas, o tipo de Bravais C foi o indicado para a estrutura e o grupo espacial $C2/c$, centrossimétrico, apresenta uma simetria de Laue $2/m$. Pode se observar na Tabela 28 as condições de reflexão das classes zonal ($h0l$) e seriais ($h00$, $0k0$, $00l$) vinculados aos operadores de simetria c e 2_1 .

Tabela 28. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico $C2/c$.

Classe	Reflexão	Condição de Reflexão	Informação Obtida
Integral	hkl	$h+k=2n$	Tipo de Bravais - C
Zonal	$h0l$	$l = 2n$	Operador - c
Serial	$h00$	$h = 2n$	Operador - 2_1
Serial	$0k0$	$k = 2n$	Operador - 2_1
Serial	$00l$	$l = 2n$	Operador - 2_1

O composto **8** é um complexo bi nuclear de érbio, a unidade assimétrica é formada por uma molécula inteira e uma molécula de água como solvato. Na Figura 53 está representada uma projeção ORTEP do complexo **8** com a respectiva simbologia dos átomos.

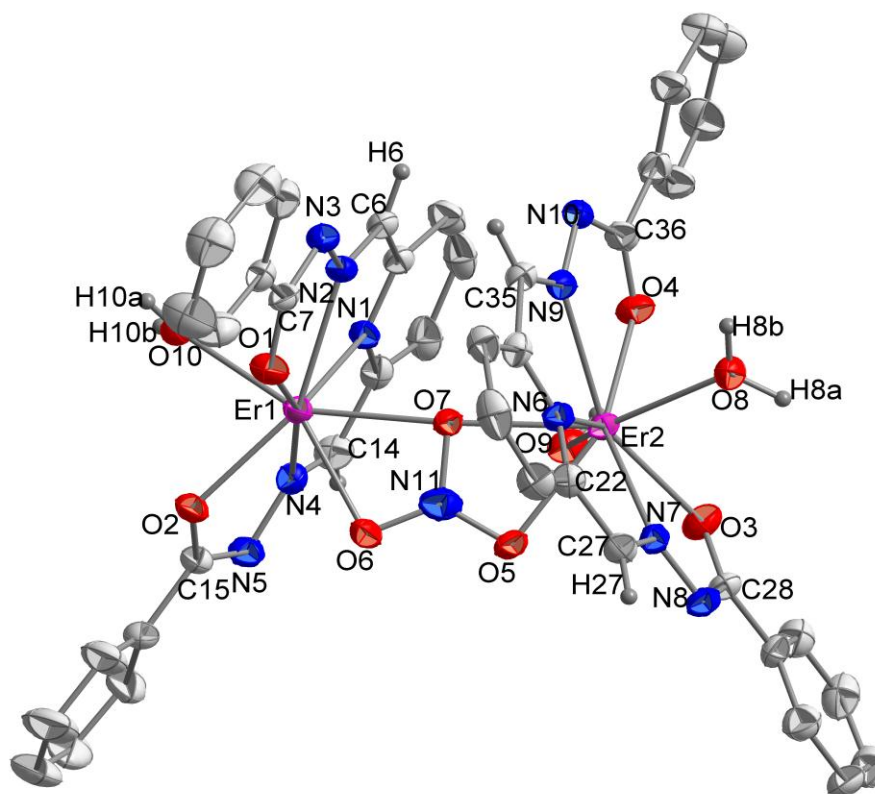


Figura 53: Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo **8**. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%. A molécula de água e os átomos de hidrogênios das fenilas foram omitidos para maior clareza.

A representação do preenchimento da cela unitária monoclinica do complexo **8**, que inclui oito fórmulas elementares do complexo, é ilustrada na Figura 54. Esta projeção é mostrada segundo o plano cristalográfico *ac*, em uma tentativa de estabelecer uma comparação com a projeção dos correspondentes elementos de simetria do grupo espacial *C2/c* reproduzidos da *International Tables for Crystallography*.⁴²

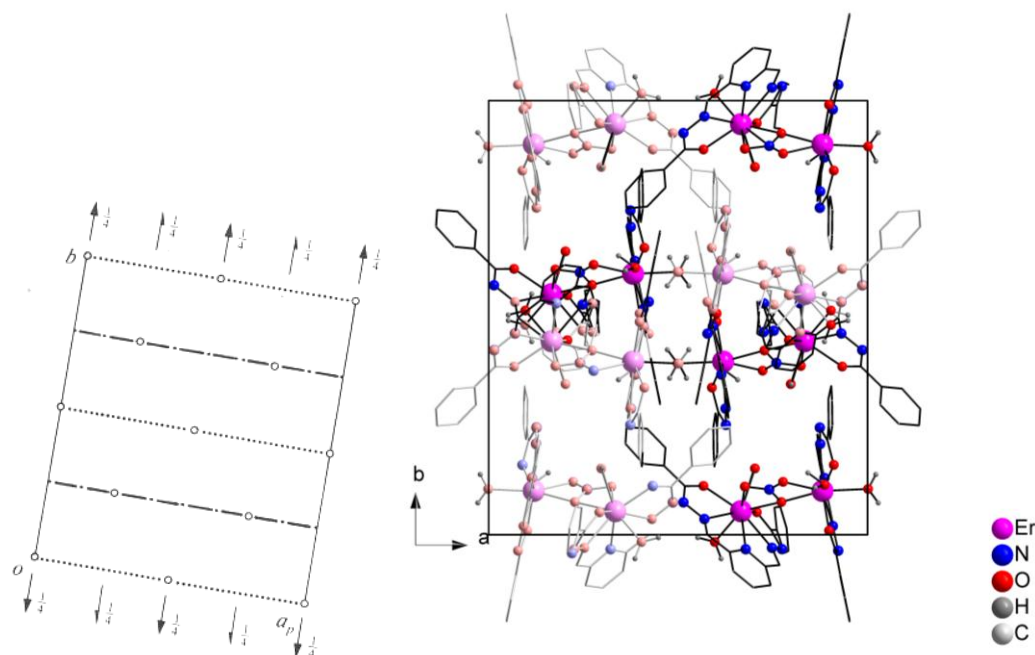


Figura 54: Diagrama para o grupo espacial $C2/c$, extraído da *International Tables for Crystallography* (esquerda) e projeção do conteúdo de célula do composto **8** no eixo cristalográfico ac . Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio.

No complexo bi nuclear **8** o centro metálico érbio apresenta diferentes números de coordenação e em consequência disto, dois diferentes poliedros de coordenação, como pode ser visto na Figura 55.

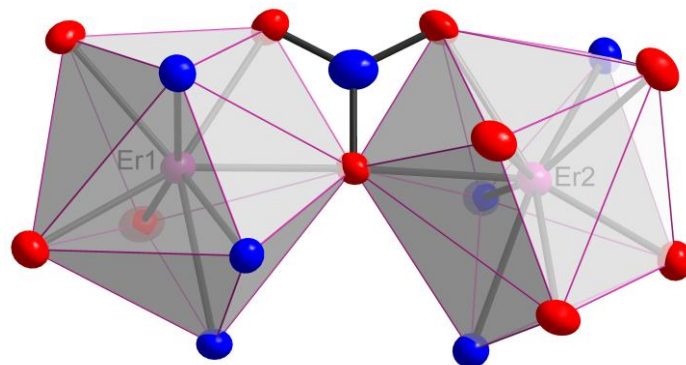


Figura 55: Projeção dos poliedros de coordenação dos íons Er(III) nos centros metálicos do complexo **8**.

O átomo central Er1 apresenta número de coordenação oito, e ignorando as ligações Er1–O6 e Er1–O7 (ambos O6 e O7 da ponte formada com o ânion nitrato NO_3^-), seis restantes ligações do centro metálico Er1 formando uma geometria cúbica distorcida, como pode ser visto na Figura 56.

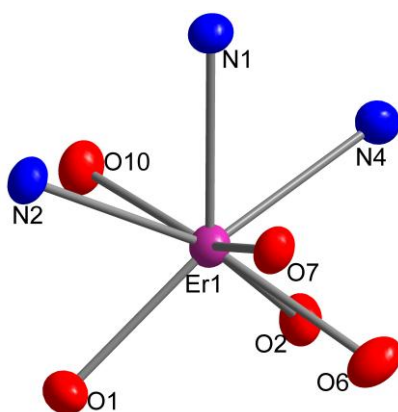


Figura 56: Representação do poliedro de coordenação do centro metálico de Er1 no complexo **8**, com número de coordenação oito.

O centro metálico de Er2, ao contrário, atinge o número de coordenação nove, e somente as ligações Er2–O5 e Er2–O7 (ponte do íon nitrato) estão no mesmo plano e próximos uns dos outros. Como um todo, juntamente com as restantes sete ligações, estas duas ligações descrevem um poliedro de coordenação descrito na literatura como uma pirâmide pentagonal distorcida. A Figura 57 apresenta o poliedro de coordenação formado ao redor do centro metálico Er2.⁵⁵

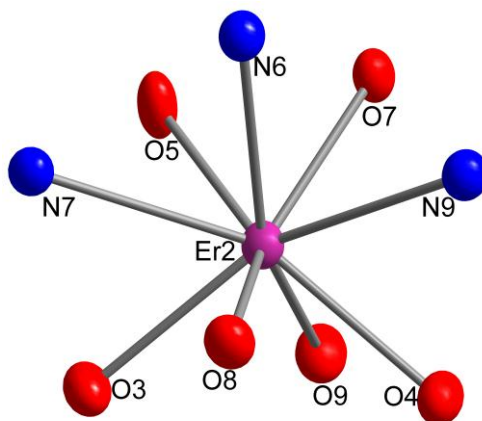


Figura 57: Representação do poliedro de coordenação do centro metálico de Er2 no complexo **8**, com número de coordenação nove.

Os comprimentos de ligação Er1–O variam de 2,263(7) a 2,360(6) Å, Er2–O de 2,330(7) a 2,425(7) Å, Er1–N de 2,427(8) a 2,434(8) Å e Er2–N na faixa entre 2,515(8) a 2,539(8) Å. Estes valores estão de acordo com as distâncias de ligações encontradas em outros complexos derivados de

semicarbazonas. Os principais ângulos de ligação se apresentam em torno de 98,8(2) a 153,5(3)°.

A Tabela 29 inclui os valores das distâncias e ângulos de ligação selecionados.

Tabela 29: Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo **8**. Desvio padrão em parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Er1–O1	2,263(7)	O1–Er1–O2	98,8(2)
Er1–O7	2,360(6)	O1–Er1–O6	96,5(3)
Er2–O3	2,330(7)	O6–Er1–O10	153,5(3)
Er2–O9	2,425(7)	O6–Er1–O7	56,2(2)
Er1–N1	2,427(8)	O6–Er1–N2	128,8(3)
Er1–N2	2,434(8)	O10–Er1–N4	89,6(3)
Er2–N7	2,515(8)	N4–Er1–N2	129,1(3)
Er2–N9	2,539(8)	O3–Er2–O8	81,1(3)
N2–C6	1,277(13)	O8–Er2–O5	142,4(2)
O5–N11	1,269(13)	O3–Er2–N7	62,7(3)
N2–N3	1,384(12)	O4–Er2–N7	149,3(3)
O7–N11	1,332(11)	N7–Er2–N9	121,3(3)

5.5.1 Análises Complementares

O complexo **8** além da análise por difração de raios-X em monocristal também foi submetido a outras técnicas complementares analíticas.

Foram investigadas as análises de espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X. As Figuras em anexo apresentam o espectro na região do infravermelho do ligante dfpbbh e do complexo **8**. A Tabela 30 mostra as principais bandas do ligante dfpbbh e do complexo **8**. Nos anexos apresenta-se o espectro de energia dispersiva do complexo **8**.

Tabela 30. Dados referentes aos espectros de I.V. do ligante dfpbh e do complexo **8**.

Atribuição	Intensidade*	dfpbh	(8)
$\nu_s(\text{N-H})$	F	3372,31	3396,42
$\nu_s(\text{C=C})$	m	1596,63	1577,88
$\nu_s(\text{C=O})$	F	1683,15	1660,74
$\nu_s(\text{N=C})$	m	1231,50	1290,64
$\nu_s(\text{N-N})$	m	1158,24	1148,30

*MF = muito forte; F = forte; m = média

5.6. Discussão do cátion complexo $[\text{Gd}_2(\text{dfpbh} - 2\text{H}^+)_2(\mu\text{-NO}_3)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\cdot 6\text{EtOH}$ (**9**)

Cristais do complexo $[\text{Gd}_2(\text{dfpbh} - 2\text{H}^+)_2(\mu\text{-NO}_3)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\cdot 6\text{EtOH}$ **9**, tiveram sua estrutura cristalina determinada no grupo espacial $C2/c$ ($n^\circ 15$ da *International Tables for Crystallography*⁴²⁾ e sistema cristalino monoclinico. A unidade assimétrica do complexo **9** contém dois ligantes dfpbh, dois centros metálicos de gadolínio, um grupamento nitrato em ponte entre os dois átomos de gadolínio, dois hidróxidos, e uma molécula de água, na forma de solvato apresenta um cloreto e seis moléculas de etanol. As moléculas de etanol foram retiradas da resolução da estrutura através da rotina *SQUEEZE*,⁴¹ como mencionado no Capítulo 4. O conteúdo do complexo é formado por oito unidades assimétricas. A Tabela 4 (Capítulo 4) reúne informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina do composto **9**.

Na Figura 58 está mostrada uma projeção ORTEP da molécula do complexo **9**, com a simbologia respectiva dos átomos. A estrutura do complexo **8** é muito similar a do complexo **9**, uma estrutura bi nuclear de gadolínio como era a estrutura de érbio, mas uma das diferenças é a existência do cloreto presente no complexo **9** na forma de solvato.

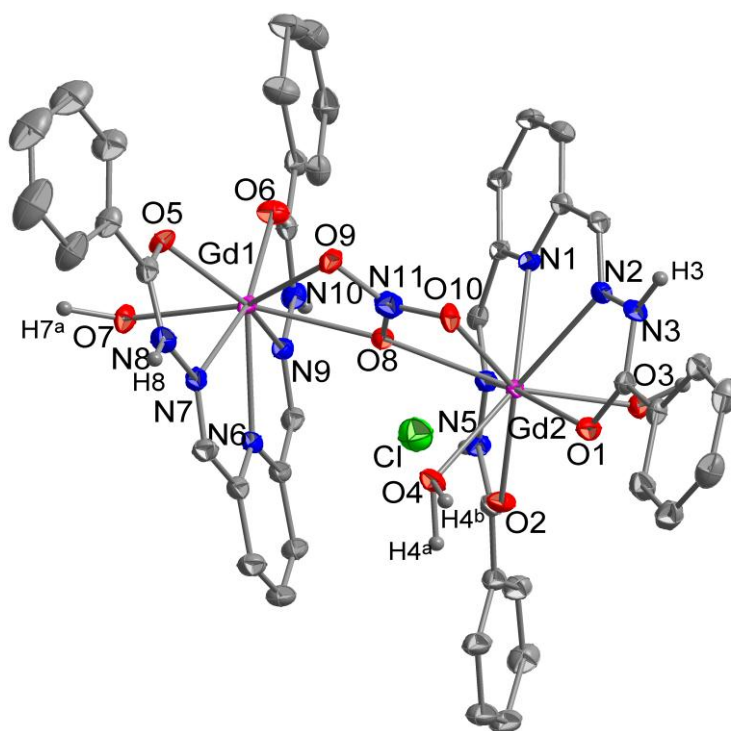


Figura 58: Projeção ORTEP do cátion complexo **9**. Elipsóides térmicas representadas com nível de probabilidade de 30%.

Na Figura 59 é ilustrada uma representação do preenchimento da cela unitária do complexo **9** e uma representação da cela e dos elementos de simetria referentes ao grupo espacial $C2/c$. Esta projeção é vista segundo a direção cristalográfica ac , afim se de estabelecer uma comparação com a cela do grupo espacial reproduzida da *International Tables for Crystallography*.⁴²

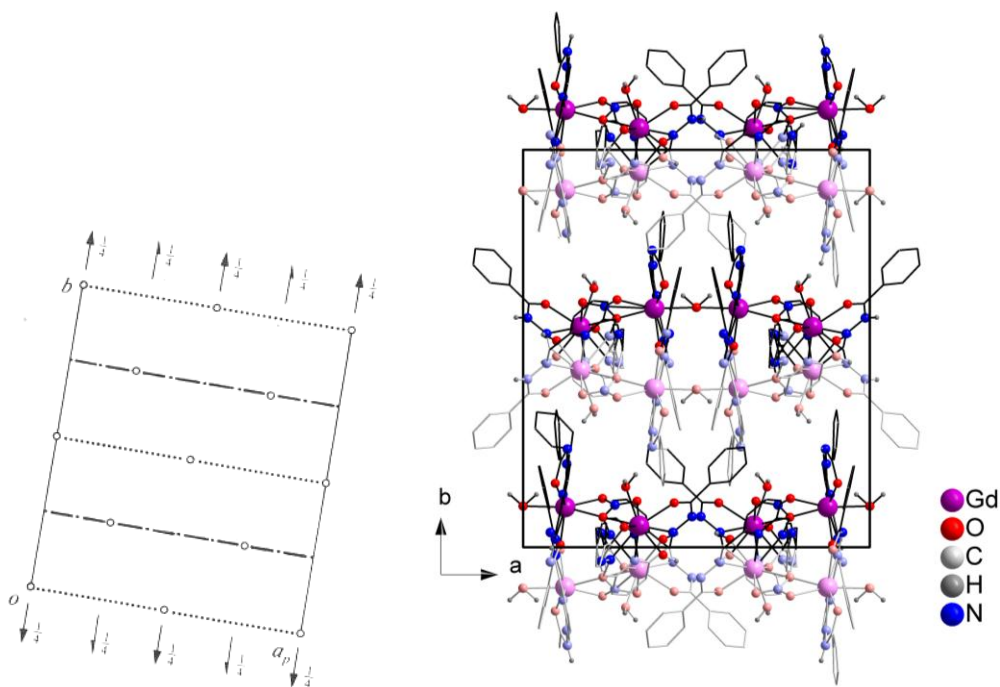


Figura 59: Diagrama para o grupo espacial $C2/c$, extraído da *International Tables for Crystallography* (esquerda) e projeção do conteúdo de célula do composto **9** na direção cristalográfica ab . Para maior clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio e de cloro.

O complexo **9** também se apresenta na forma de um complexo binuclear de gadolínio. O centro metálico Gd1 possui número de coordenação oito, com cinco ligações com o ligante dfpbh, duas ligações com átomos de oxigênio do ânion nitrato em ponte e um oxigênio de um grupamento hidroxila, dessa forma apresenta uma geometria na forma de um antiprisma cúbico distorcido, como pode ser visto na Figura 60.

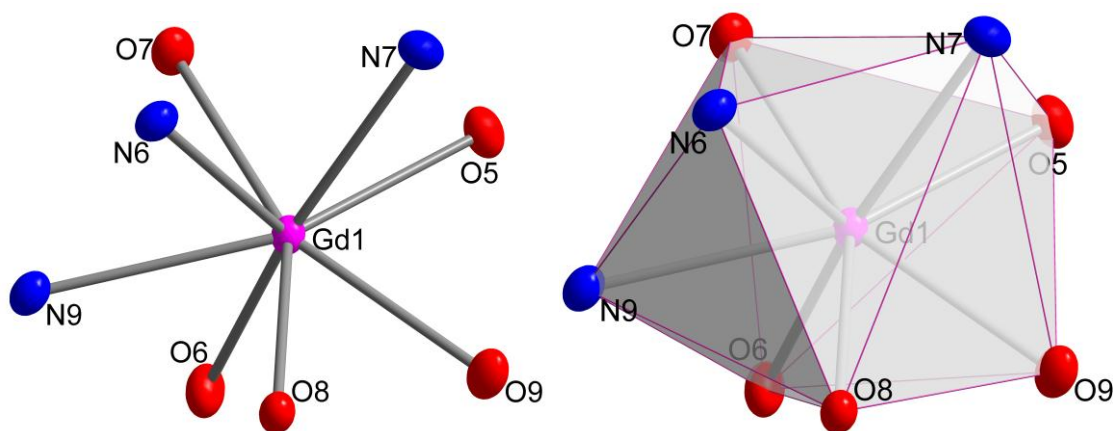


Figura 60: Representação do centro metálico Gd1 no complexo **9**, demonstrando o número de coordenação e o poliedro formado.

O centro metálico de Gd2 apresenta número de coordenação nove, contendo cinco ligações com o ligante dfpbhh, duas com oxigênios da ponte de nitrato, um oxigênio de uma molécula de água e um oxigênio de um grupamento hidroxila. Esse centro metálico apresenta uma geometria na forma de um antiprisma quadrado monoencapuzado, como pode ser visto na Figura 61.

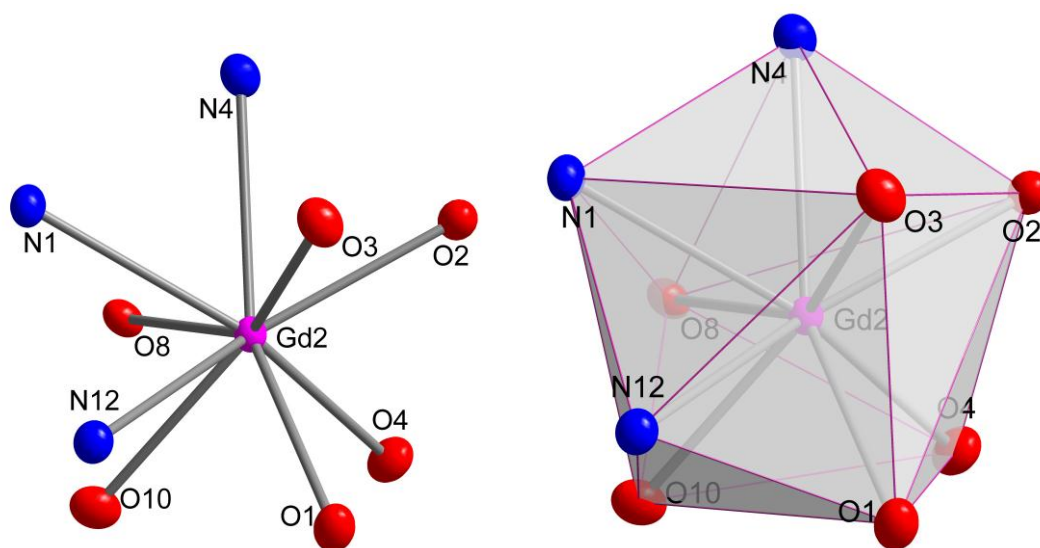


Figura 61: Representação do centro metálico Gd2 no complexo **9**, demonstrando o número de coordenação e o poliedro formado.

No complexo **9** as ligações Gd–O situam-se em torno de 2,283(4) a 2,360(3) para o átomo de gadolínio 1 e entre 2,337(3) a 2,420(4) para o centro metálico de gadolínio 2. Já as ligações Gd–N situam-se na faixa de 2,438(3) a 2,460(3) para gadolínio 1 e 2,525(4) a 2,546(4) para gadolínio 2. Na Tabela 31 estão apresentados os comprimentos de ligação e os ângulos mais relevantes do complexo **9**.

Tabela 31. Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo **9**. Desvio padrão em parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Gd1–O6	2,283(4)	O6–Gd1–O5	100,16(13)
Gd1–O8	2,360(3)	O5–Gd1–O9	75,87(12)
Gd2–O1	2,337(3)	O9–Gd1–O7	154,51(12)

Gd2–O10	2,401(4)	O9–Gd1–O8	56,15(11)
Gd1–N7	2,438(4)	O6–Gd1–N2	128,8(3)
Gd1–N6	2,460(8)	N6–Gd1–N11	104,45(14)
Gd2–N2	2,525(4)	O1–Gd2–O2	101,32(12)
Gd2–N4	2,547(4)	O2–Gd2–O3	75,10(13)
N4–C14	1,295(7)	O3–Gd2–O8	146,97(12)
O10–N11	1,257(6)	O10–Gd2–O8	54,70(11)
N9–N10	1,387(6)	O2–Gd2–O4	66,59(13)
H8–N8	0,88	O8–Gd2–N2	107,83(12)

O complexo **9** apresenta um crescimento ao longo da direção cristalográfica [110], formado através de interações {N–H---Cl} entre os átomos de hidrogênio ligado a um nitrogênio do ligante e os cloretos presentes na forma de solvato na cela unitária e também interações {O–H---Cl} entre as hidroxilas coordenadas aos centros metálicos e os cloretos. As distâncias se apresentam na faixa de 1,882 a 2,841 Å e estas interações conferem ao complexo a formação de um agregado supramolecular. A rede pode ser vista na Figura 62.

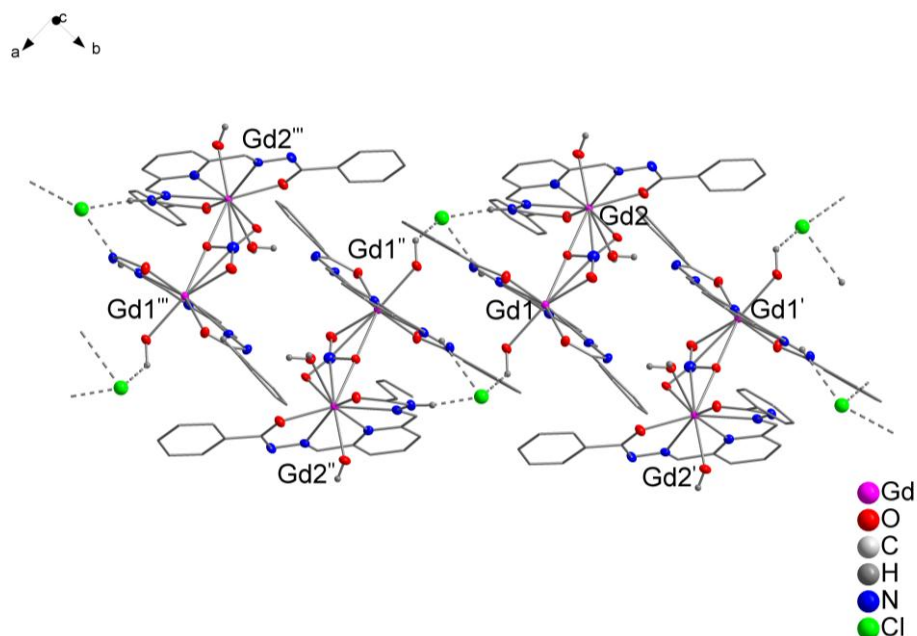


Figura 62: Representação do crescimento do complexo **9** ao longo do eixo cristalográfico *ab*. Operadores de simetria: (') 1,5 -*x*, 0,5 -*y*, 1-*x*, (") 2-*x*, -*y*, 1-*z*, (""') 0,5+*x*, -0,5-*y*, *z*.

5.6.1 Análises Complementares

Após a análise de difração de raios-X de monocristal, também foram investigadas as análises de espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X do complexo **9**. As figuras estão em anexo. A Tabela 32 mostra as principais bandas do ligante dfpbhh e do complexo **9**.

Tabela 32. Dados referentes aos espectros de I.V. do ligante dfpbhh e do complexo **9**.

Atribuição	Intensidade*	dfpbhh	(9)
$\nu_s(\text{N-H})$	F	3372,31	3316,08
$\nu_s(\text{C=C})$	m	1596,63	1548,13
$\nu_s(\text{C=O})$	F	1683,15	1621,04
$\nu_s(\text{N=C})$	m	1231,50	1271,43
$\nu_s(\text{N-N})$	m	1158,24	1156,31

*MF = muito forte; F = forte; m = média

5.7. Discussão do cátion complexo $[\text{Ho}_2(\text{dfpbhh} - 2\text{H}^+)_2(\mu\text{-NO}_3)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\cdot 6\text{EtOH}$ (**10**)

O complexo **10** é um composto isoestrutural ao complexo **9**. Apresenta sua estrutura cristalina determinada pelo sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $C2/c$ (nº 15 da *International Tables for Crystallograph*⁴²). A unidade assimétrica é idêntica ao complexo **9** e também foi utilizada a rotina *SQUEEZE*⁴¹ para a retirada das seis moléculas de etanol da resolução da estrutura cristalina, conforme mencionado no Capítulo 4. A Tabela 4 (Capítulo 4) reúne informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina do complexo **10**. A Figura 63 demonstra a projeção ORTEP do complexo **10**.

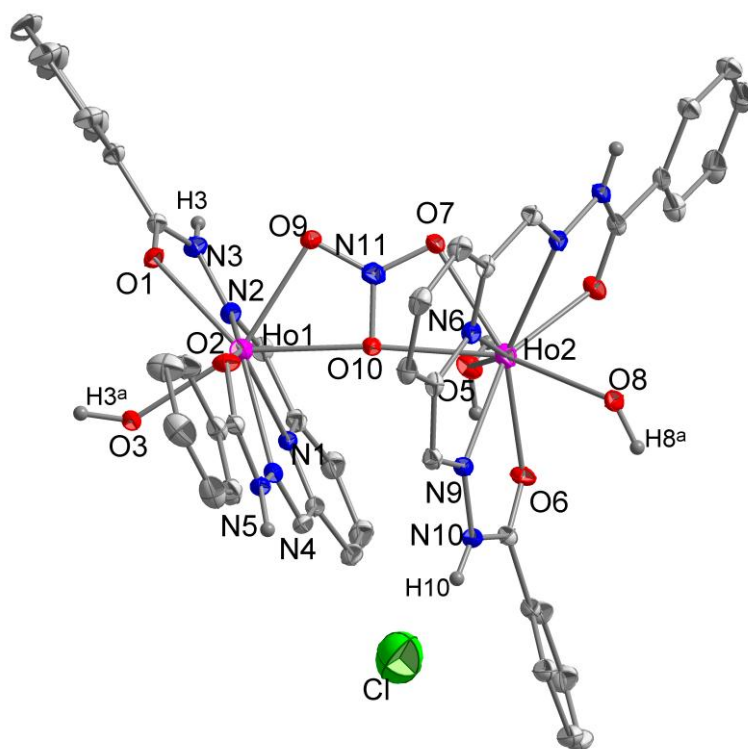


Figura 63: Projeção ORTEP da estrutura cristalina do cátion complexo **10**. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30 %.

Na Figura 64 é ilustrada uma representação do preenchimento da cela unitária do complexo **10** no plano cristalográfico ac para se estabelecer uma comparação com a cela do grupo espacial $C2/c$.

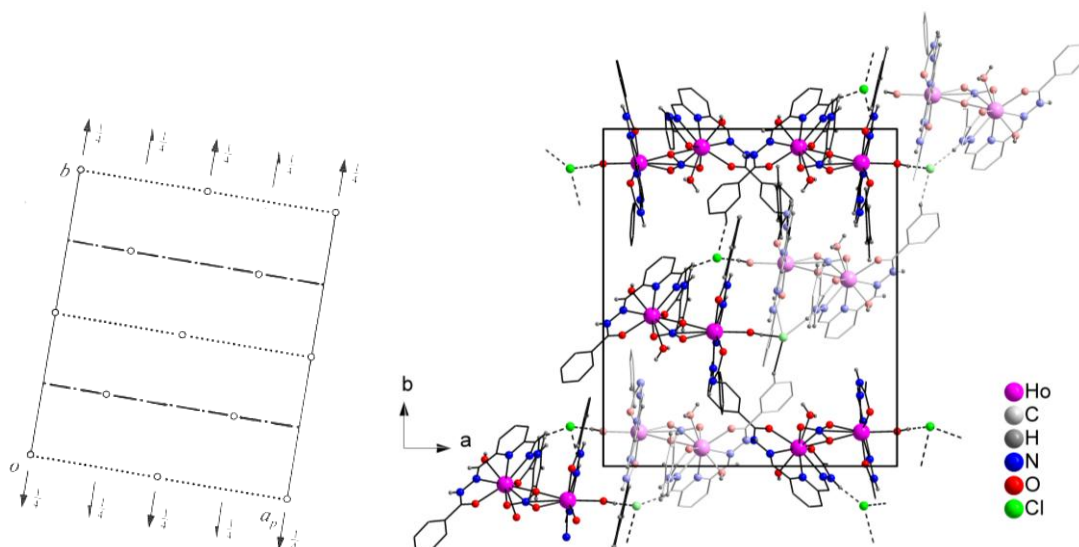


Figura 64: Preenchimento da cela unitária do complexo **10** na direção cristalográfica $[001]$. Por motivo de clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos.

Da mesma forma que o complexo **9** se apresenta na forma de um complexo bi nuclear, onde os centros metálicos de hólmio possuem diferentes números de coordenação. Ho1 apresenta número de coordenação oito, com cinco ligações para os átomos de nitrogênio e oxigênio do ligante dfpbhh, duas ligações para átomos de oxigênio do grupamento nitrato em ponte e uma ligação para um átomo de oxigênio de um grupamento hidroxila. Dessa forma, representa um poliedro de coordenação na forma de um antiprisma cúbico distorcido, conforme Figura 65.

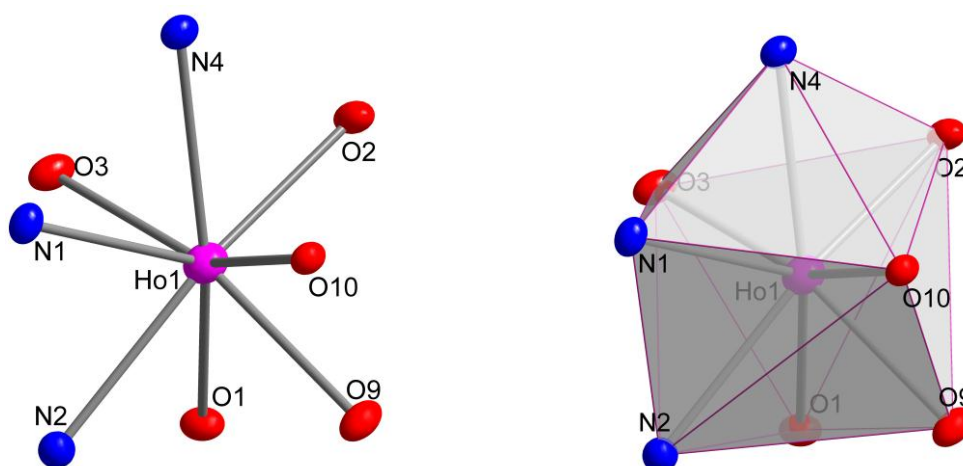


Figura 65: Representação do centro metálico Ho1 no complexo **10**, demonstrando o número de coordenação e o poliedro formado.

O centro metálico de Ho2 apresenta número de coordenação nove, com cinco ligações para átomos de oxigênio e nitrogênio do ligante dfpbhh, duas ligações para os átomos de oxigênio do grupamento nitrato em ponte, uma ligação para o átomo de oxigênio de uma molécula de água e uma ligação para um átomo de oxigênio de um grupamento hidroxila. O poliedro de coordenação formado se assemelha a um antiprisma quadrado monoencapuzado, como pode ser visto na Figura 66.

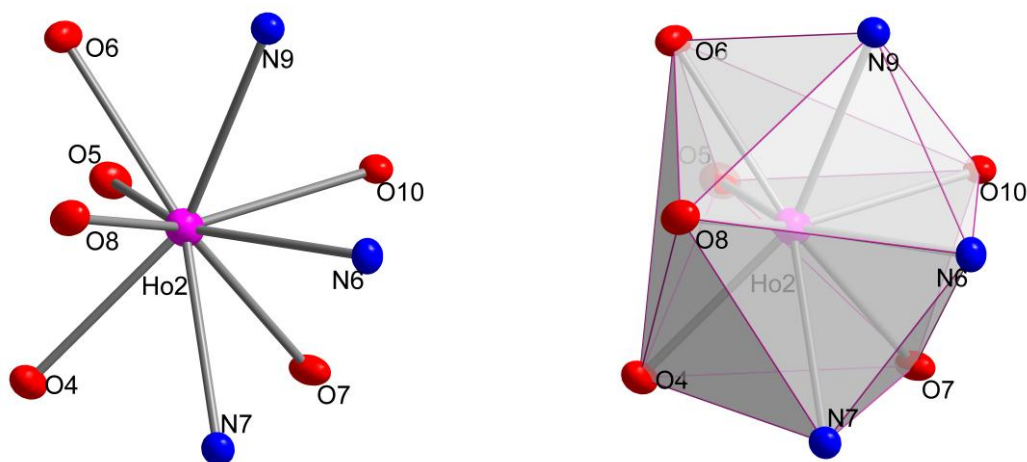


Figura 66: Representação do centro metálico Ho2 no complexo **10**, demonstrando o número de coordenação e o poliedro formado.

No complexo **10** as ligações Ho–O situam-se em torno de 2,279(2) a 2,353(2) para o átomo de hólmio 1 e entre 2,337(2) a 2,417(2) para o centro metálico de hólmio 2. Já as ligações Ho–N situam-se na faixa de 2,444(3) a 2,461(3) para hólmio 1 e 2,526(3) a 2,546(3) para hólmio 2. Na Tabela 33 estão apresentados os comprimentos de ligação e os ângulos mais relevantes do complexo **10**.

Tabela 33. Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo **10**. Desvio padrão em parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Ho1–O2	2,279(2)	O2–Ho1–O1	100,38(9)
Ho1–O3	2,353(2)	O1–Ho1–O9	76,18(8)
Ho2–O4	2,337(2)	O1–Ho1–O10	131,68(8)
Ho2–O5	2,417(2)	O9–Ho1–O10	56,05(8)
Ho1–N2	2,444(3)	O2–Ho1–N2	165,00(9)
Ho1–N1	2,461(3)	N6–Ho1–N11	104,45(14)
Ho2–N2	2,526(3)	O10–Ho1–N2	97,93(9)
Ho2–N9	2,546(3)	O4–Ho2–O6	101,21(9)
N7–C29	1,288(4)	O6–Ho2–O8	75,28(9)
O6–C36	1,277(4)	O10–Ho2–O8	147,09(8)

N7–N8	1,379(4)	N7–Ho2–O4	62,82(9)
H5a–O5	0,852(2)	N6–Ho2–N7	62,59(9)

Na figura 67 podemos observar a formação de interações entre o cloreto (solvato) e os átomos de hidrogênio {N–H---Cl} e também interações com os átomos de hidrogênio da hidroxila coordenada ao centro metálico {O–H---Cl}. Essas interações geram um crescimento da estrutura ao longo do eixo cristalográfico *ac* e confere ao complexo **10** a formação de um agregado supramolecular onde as distâncias das interações estão na faixa de 1,851 a 2,006 Å.

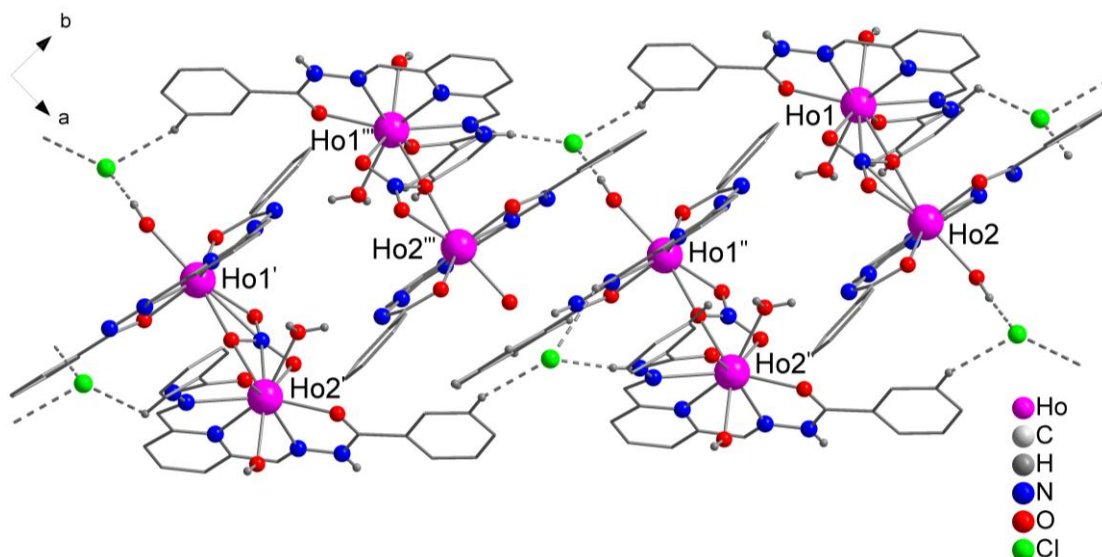


Figura 67: Crescimento do complexo **10** ao longo do da direção cristalográfica [101]. Operadores de simetria: (') $1-x, 1-y, 2-z, z$, (") $0,5-x, 0,5-y, 2-z$, (""') $-0,5+x, +0,5+y$.

5.7.1 Análises Complementares

O complexo **10** além das análises de difração de raios-X em monocristal foi investigado através de análises complementares de espectroscopia na região no infravermelho e de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X. As figuras estão em anexo. A Tabela 34 mostra as principais bandas do ligante dfpbbh e do complexo **10**.

Tabela 34. Dados referentes aos espectros de I.V. do ligante dfpbh e do complexo **10**.

Atribuição	Intensidade*	dfpbh	(10)
$\nu_s(\text{N-H})$	F	3372,31	3405,13
$\nu_s(\text{C=C})$	m	1596,63	1578,52
$\nu_s(\text{C=O})$	F	1683,15	1661,13
$\nu_s(\text{N=C})$	m	1231,50	1273,75
$\nu_s(\text{N-N})$	m	1158,24	1148,95

*MF = muito forte; F = forte; m = média

Através das informações apresentadas e discutidas neste trabalho verificou-se a formação de novos complexos de lantanídeos com ligantes triazenos 1-óxido e com derivados da 2,6-diformilpiridina.

As análises e resultados obtidos podem comprovar a existência e legitimidade da síntese dos complexos obtidos. Este trabalho servirá como base para demais trabalhos que serão desenvolvidos no grupo de pesquisa.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Tendo em vista os objetivos propostos e considerando os resultados obtidos, através de estudos e experimentos realizados, podem ser feitas as seguintes considerações finais:

- I. Foram sintetizadas e analisadas estruturalmente um grande número de novas estruturas cristalinas com lantanídeos. Os índices de discordância verificados nas medidas de raios-X apresentam valores aceitáveis, indicando boa correlação entre as estruturas propostas e aquelas avaliadas experimentalmente.
- II. As estruturas foram caracterizadas através de análises de difração de raios-X em monocristal. Também foram utilizados métodos complementares de análise, como análise elementar, espectroscopia dispersiva de raios-X (EDS), ponto de fusão, espectroscopia na região do infravermelho e UV-vis.
- III. Dos complexos submetidos à análise de luminescência, dois complexos (**1** e **6**) apresentaram propriedades luminescentes. Com o complexo **6** foi possível também realizar um estudo com base em cálculos teóricos, comparando com dados experimentais obtidos na difração de raios-X.
- IV. Os complexos foram investigados quanto à formação de interações intra e intermoleculares, e as ligações de hidrogênio entre moléculas de água e de solvente, existentes nos complexos de **1 – 4** e **9** e **10**. Essas interações e ligações apresentaram um papel muito importante na formação de agregados supramoleculares. A presença do cloreto nos complexos **9** e **10** foi o que contribuiu para a formação dos agregados supramoleculares.

- V. Houve a formação de vários tipos de complexos, mas um dos mais interessantes foi a formação dos dímeros dos complexos **8**, **9** e **10**. Isso só foi possível devido a contaminação do haleto adquirido comercialmente, que viabilizou a formação de dímeros unidos por uma ponte de nitrato.

O grupo de pesquisa continuará o trabalho que foi inicialmente desenvolvido nesta tese de doutorado. Outros alunos do grupo seguirão as pesquisas com demais ligantes derivados da 2,6-diformilpiridina e também com derivados da 2,6-diacetilpiridina. Os estudos de luminescência serão parte integrante do processo de caracterização dos novos complexos obtidos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Shriver, D., Atkins, P.; *Química Inorgânica*, 4ed, Porto Alegre, Bookman, **2008**.
2. Atkins, P., Jones, L.; *Princípios de química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*, 3ed, Porto Alegre, Bookman, **2006**.
3. Martins, T., Isolani, P. C.; *Quim. Nova*, 28,1, **2005**.
4. Bünzli, J. C. G., Piguet, C.; *Chem. Soc. Rew*, 34, 12,1048, **2005**.
5. Malta, O. L., Carlos, L. D.; *Quim. Nova*, 26, 6, **2003**.
6. Cagnin, F., *Dissertação de Mestrado*, IQ-UNESP- Araraquara, **2010**.
7. Oliveira, G. M., Hörner, M., Machado, A., Villetti, M. A., Back, D., Iglesias, B. A.; *Journal of Molecular Structure*, 928, 85, **2009**.
8. Elkins, M., Hunter, L., *J. Chem. Soc.*, 4, 653, **1940**.
9. Hörner, M., Manzoni de Oliveira, G., Santos, A.J.R.W.A.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 633, 971, **2007**.
10. Hörner, M., Iglesias, B. A., Martins, P. R., Villis, P. C. M., Visentin, L. C.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 634, 1058, **2008**.
11. Jagst, A.; *Tese de Doutorado*, Freien Universität Berlin, Berlin, Alemanha, **2007**.
12. Gatto, C. C., *Tese de Doutorado*, UFSM, **2006**.
13. Hörner, M. et al; *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 44, 3, **2008**.
14. Purohit, D. N.; *Talanta*, 14, 353, **1967**.
15. Sharma, R., Thakur, A. K., *Asian Journal of Chemistry*, 3, 290, **1991**.
16. Dwivedi, G. L., Srivastava, R. C.; *Acta Cryst. B*, 32, 1446, **1976**.
17. Hörner, M., Oliveira, J. S., Bordinhao, J., Beck, J.; *Acta Cryst. C*, 58, m586, **2002**.
18. Hörner, M., Iglesias, B. A., Martins, P. R., Villis, P. C. M., *Analytical Sciences*, 24, 123, **2008**.
19. Hörner, M., Iglesias, B. A., Martins, P. R., Villis, P. C. M., Visentin, L. C.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 634,1058, **2008**.
20. Pacansky, J., McLean, A. D.; *J. Phys. Chem.*, 94, 90, **1990**.
21. Barreiro, E. J., Fraga, C. A. M., Miranda, L. P.; *Química Nova*, 25, 129, **2002**.

22. Ainsough, E. W., Brodie, A. M., Dobbs, A. J., Ranford, J. D., Waters, J. M.; *Inorg. Chim. Acta*, 267, 27, **1998**.
23. Beraldo, H., Gambino, D., *Mini Reviews in Medicinal Chemistry*, 4, 159, **2004**.
24. Beraldo, H., *Química Nova*, 27, 461, **2004**.
25. Casas, J. S., García-Tasende, M. S., Sordo, J., *Coord. Chem. Rev.*, 209, 197, **2000**.
26. Abram, U., Jagst, A., Sanchez, A., Vazquez-Lopes, E. M., *Inorg. Chem.*, 44, 5738, **2005**.
27. Cundari, T. R., Benson, M. T., Saunders, L. C., Sommerer, S. O.; *Inorg. Chim. Acta*, 258, 127, **1997**.
28. Gaye, M., Tamboura, F. B., Dyop, M., Sall, A. S., Barry, A. H., Jouini, T., *Inorg. Chem. Comm.*, 6, 1004, **2003**.
29. Beckmann, W., *Eng. Life Sci.*, 3, 113, **2003**.
30. Costa, O. V., *Dissertação de Mestrado*, UEG, Goiânia, **2009**.
31. Cotton, S., *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, **2006**.
32. Monteiro, J. H. S. K., *Dissertação de Mestrado*, IQ-UNESP, Araraquara, **2010**.
33. Kitai, A., *Luminescent Materials and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, **2008**.
34. Ronda, C., *Luminescence: From Theory to Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**.
35. Perrin, D. D., Armarego, W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*, 3^a ed., Pergamon Press, Oxford, EUA, **1998**.
36. Sheldrick, G. M., *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, Universidade de Göttinger, Alemanha, **1997**.
37. Sheldrick, G. M., *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Solution*, Universidade de Göttinger, Alemanha, **1997**.
38. Branderburg, K., Berndt, M., *J. Appl. Cryst.* "DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System", 1028, 32, **1999**.
39. Farrugia, L. J., ORTEP-3, Program for Ellipsoid Representation of Crystal Structures, *J. Appl. Cryst.*, 565, 30, **1997**.

40. Hörner, M.; Iglesias, B. A.; Martins, P. R.; Visentini, L. C.; *Analytical Sciences, X-Ray Struct. Anal. Online*; **2008**.
41. Spek, A. *PLATON and HELENA – Programs for Data Reduction e Handling of X-ray Structure Data*, University of Utrecht, Netherlands, **1995**.
42. Hahn, T., *International Tables for Crystallography*, Vol. A Space-Group Symmetry, 2nd ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1987**.
43. Gasparotto, G.; Cebim, M. A.; Goes, M. S.; Lima, S. A. M.; Davolos, M. R.; Varela, J. A.; Paiva-Santos, C. O.; Zaghete, M. A.; *J. Appl. Phys.*, **106**, **2009**.
44. Binnemans, K. *Chem. Rev.*, **109**, 4283, **2009**.
45. Rocha, G.B.; Freire, R. O.; Simas, A. M.; Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.*, **27**, 1101, **2006**.
46. Freire, R.O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. *Inorg. Chem.*, **44**, 3299, **2005**.
47. Ridley, J. E.; Zerner, M. C. *Theor. Chim. Acta*, **42**, 223, **1976**.
48. Zerner, M. C.; Loew, G. H.; Kirchner, R. F.; Mueller-Westerhoff, U. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 589, **1980**.
49. Zerner, M. C. *ZINDO Manual*; Quantum Theory Project, University of Florida: Gainesville, FL, **1990**.
50. J.J.P. Stewart, in MOPAC 93.00 Manual, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan, **1993**.
51. Carnall, W.T., Crosswhite, H., Crosswhite, H. M.; *Energy Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*, Argonne National Laboratory Report, unnumbered, **1977**.
52. Malta, O. L., Brito, H. F., Menezes, J. F. C., Gonçalves e Silva, F. R., Alves Jr., S.; *J. Lumin.* **75**, 255, **1997**.
53. Souza, A. P., Rodrigues, L. C. V., Brito, H. F., Alves Jr., S., Malta, O. L., *J. Lumin.* **130**, 181, **2010**.
54. Sá, G. F., Malta, O. L., Donegá, C. M., Simas, A. M., Longo, R. L., Santa-Cruz, P. A., Silva Jr., E. F.; *Coord. Chem. Rev.* **196**, 165, **2000**.
55. Ruiz-Martinez, A., Alvarez, S.; *Chem. Eur. J.*, **7470**, **2009**.

8 ANEXOS

8. ANEXOS

8.1 Microscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

A morfologia dos complexos de triazenos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, os quais apresentam o formato de placas e agulhas conforme as Figuras 68, 69, 70, 71 e 72 a seguir.

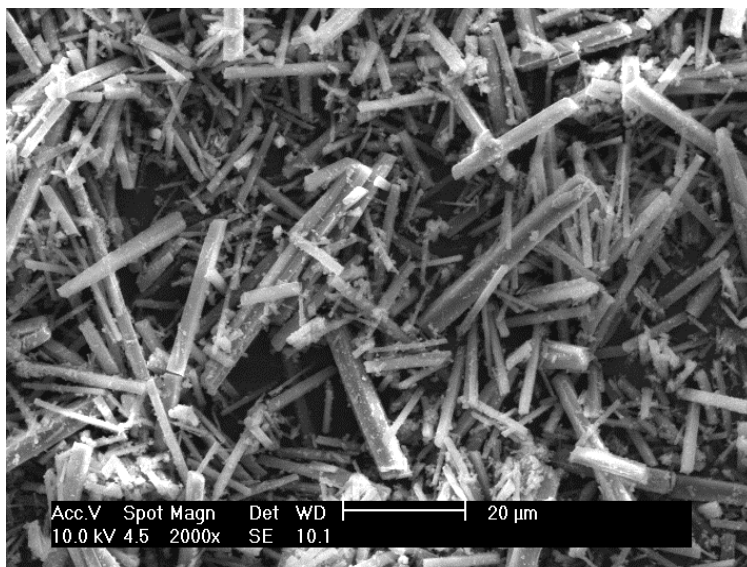


Figura 68: Imagem dos monocristais do composto 1 por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

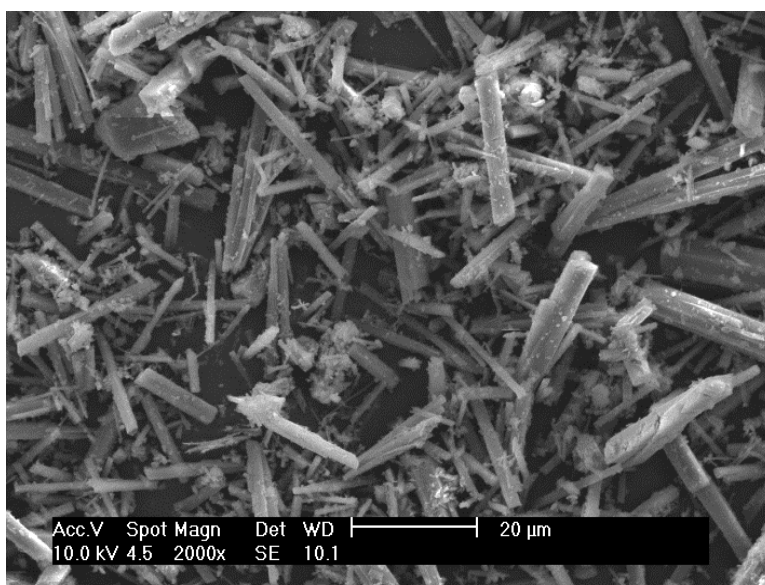


Figura 69: Imagem dos monocristais do composto 2 por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

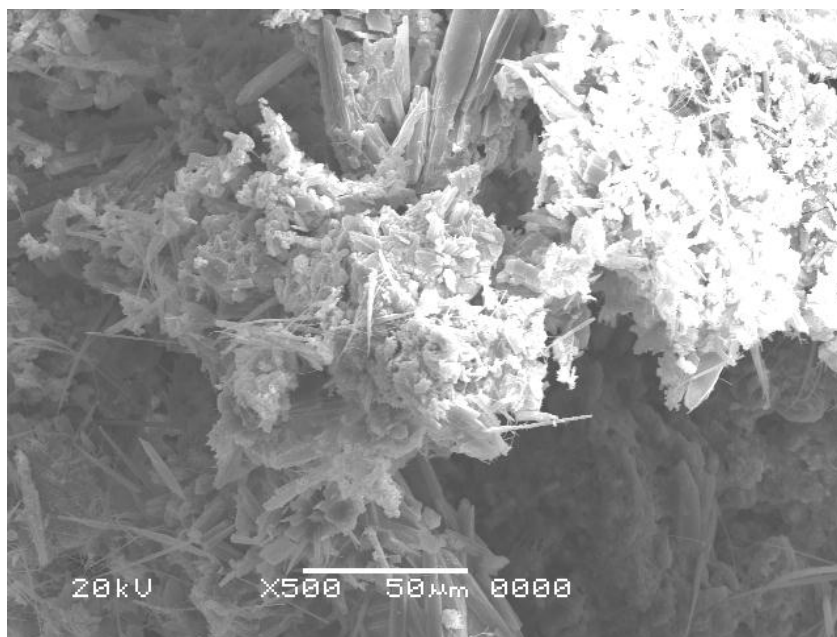


Figura 70: Imagem dos monocristais do composto **3** por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

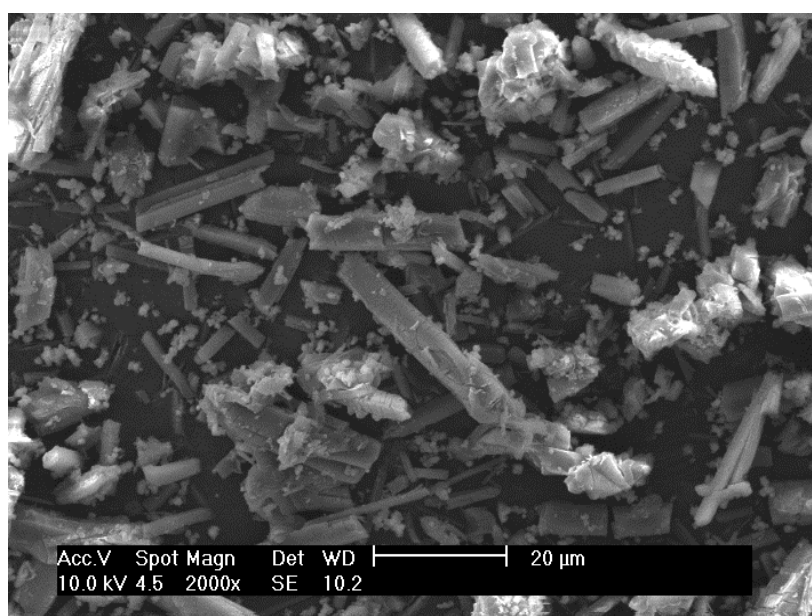


Figura 71: Imagem dos monocristais do composto **4** por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

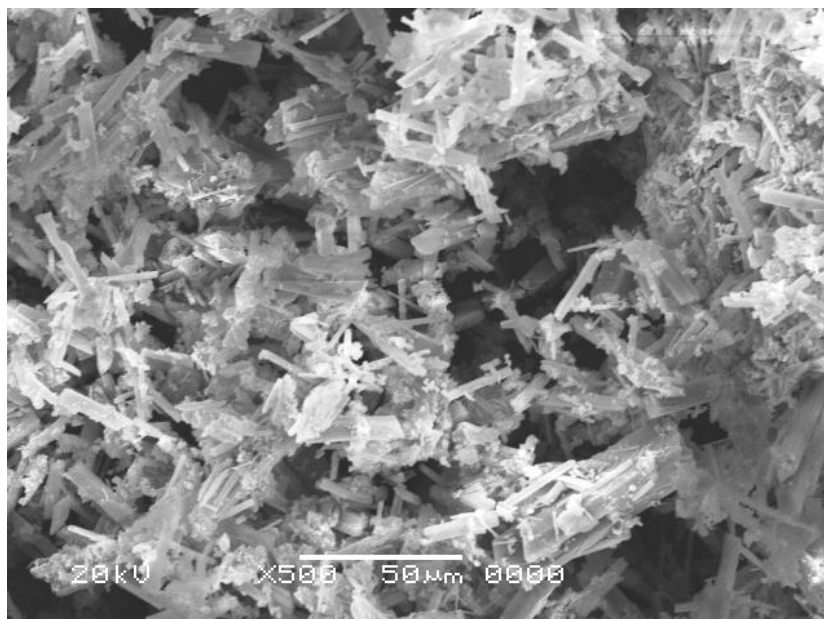


Figura 72: Imagem dos monocristais do composto **5** por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os complexos **6** – **10** também foram analisados por microscopia eletrônica de varredura os quais se apresentaram com o formato de blocos conforme as Figuras 73, 74, 75, 76 e 77 a seguir.

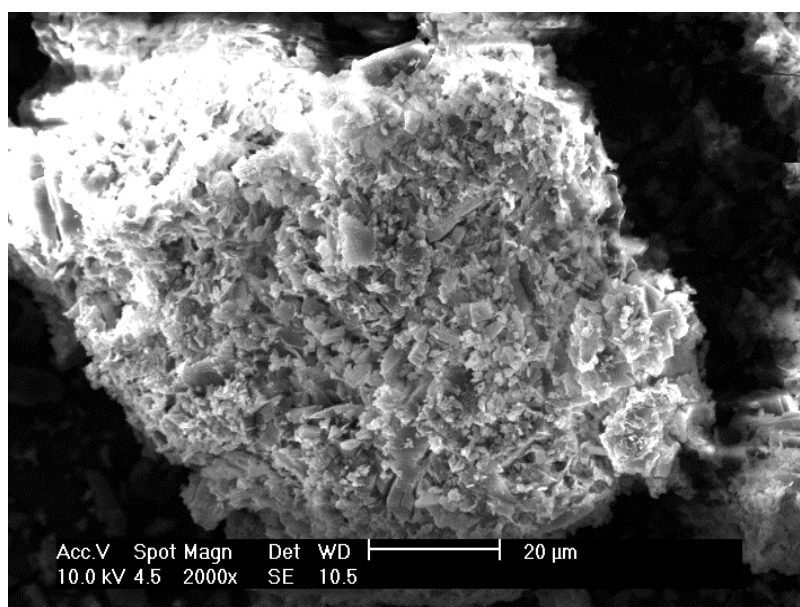


Figura 73: Imagem dos monocristais do composto **6** por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

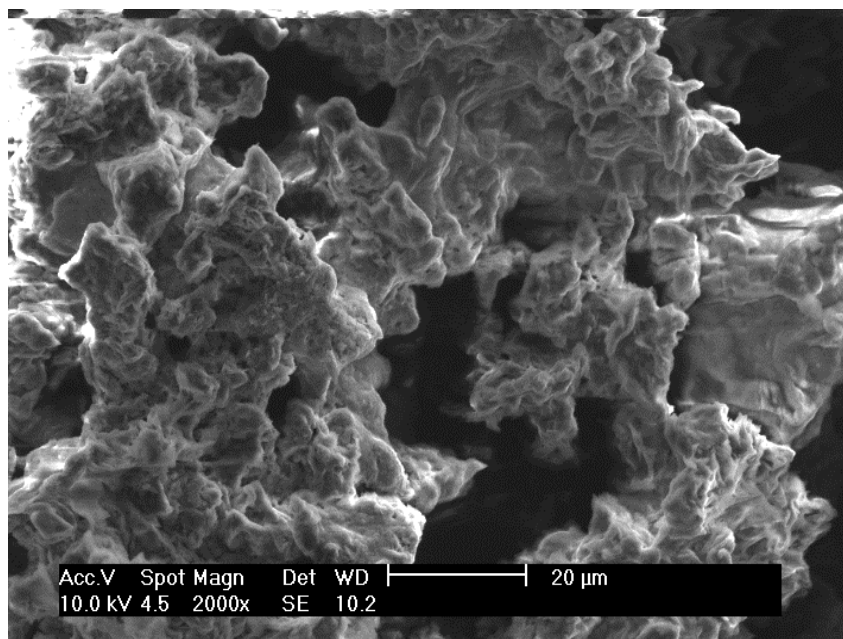


Figura 74: Imagem dos monocristais do composto **7** por microscopia eletrônica de varredura (MEV).



Figura 75: Imagem dos monocristais do composto **8** por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

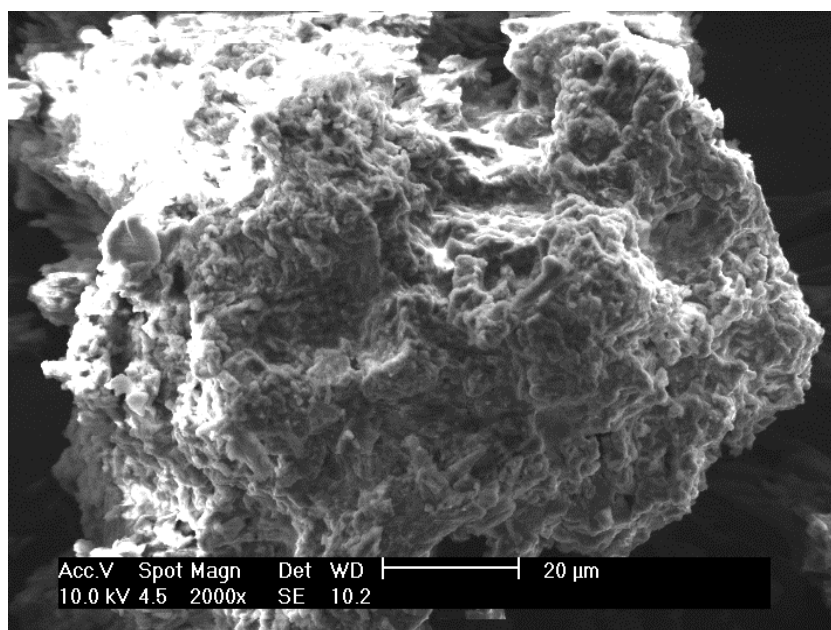


Figura 76: Imagem dos monocristais do composto **9** por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

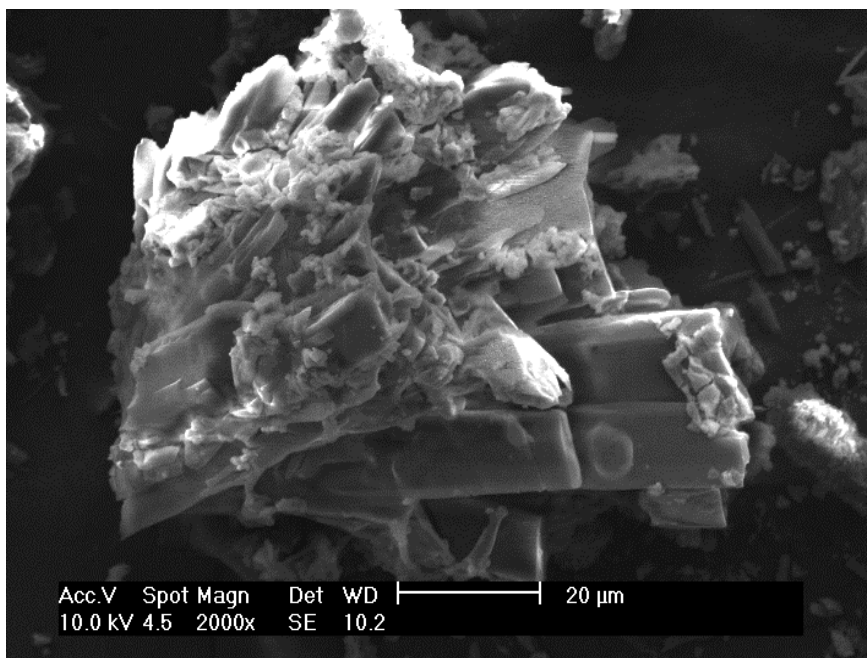


Figura 77: Imagem dos monocristais do composto **10** por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

8.2 Espectroscopia vibracional de absorção no Infravermelho

A seguir estão dispostos os espectros de IV dos ligantes utilizados e dos complexos 1–5, nas Figuras 78, 79, 80, 81, 82 e 83, respectivamente.

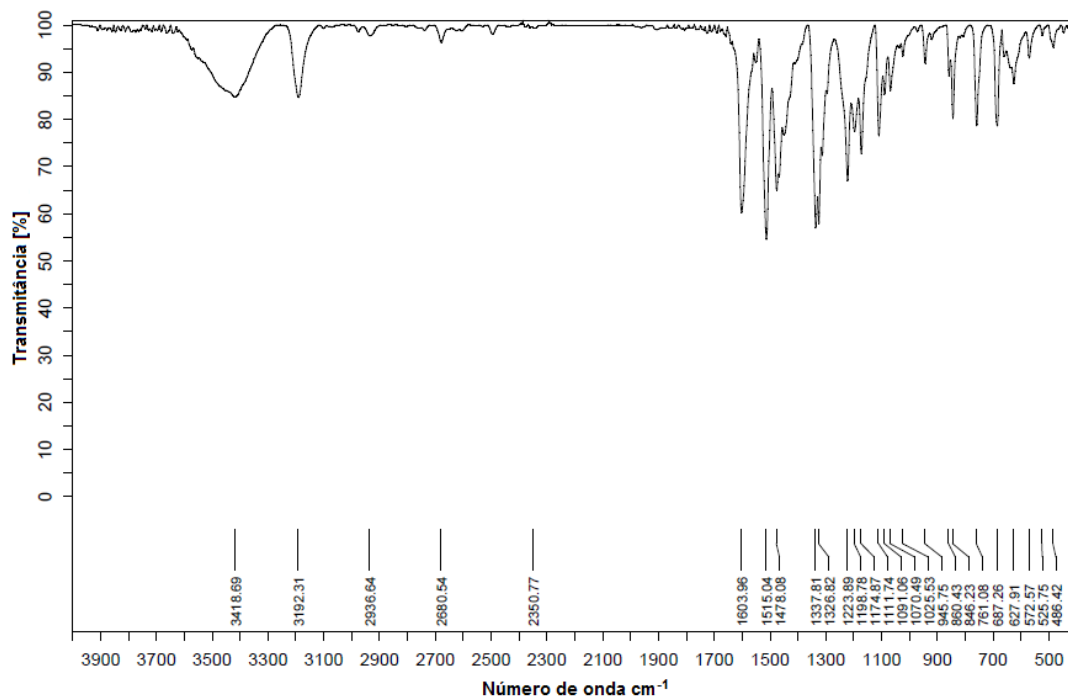


Figura 78: Espectro de infravermelho do ligante 1-fenil-3-(4-nitrofenil)triazeno 1-óxido.

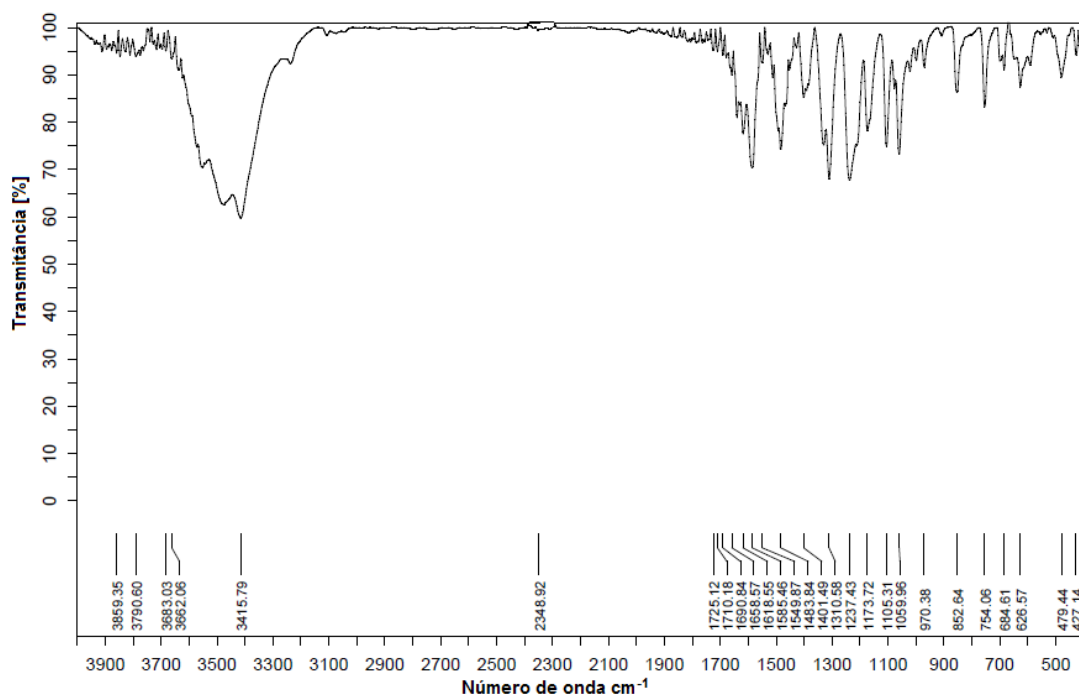


Figura 79: Espectro de infravermelho do complexo 1.

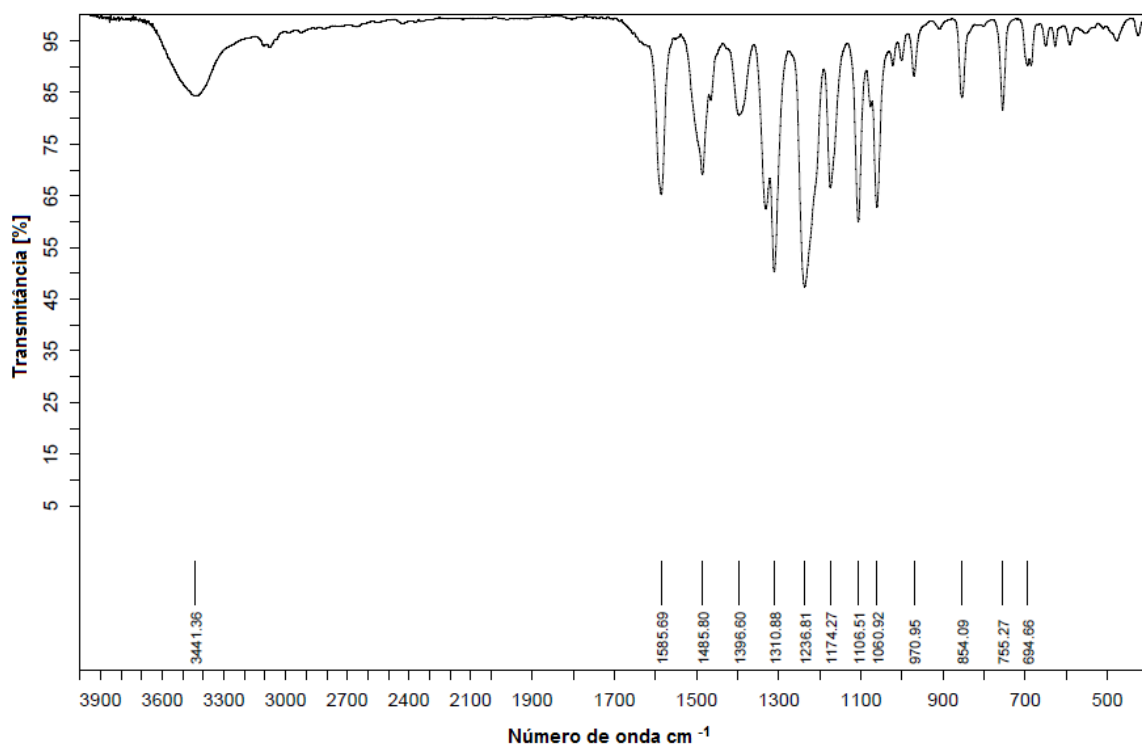


Figura 80: Espectro de infravermelho do complexo 2.

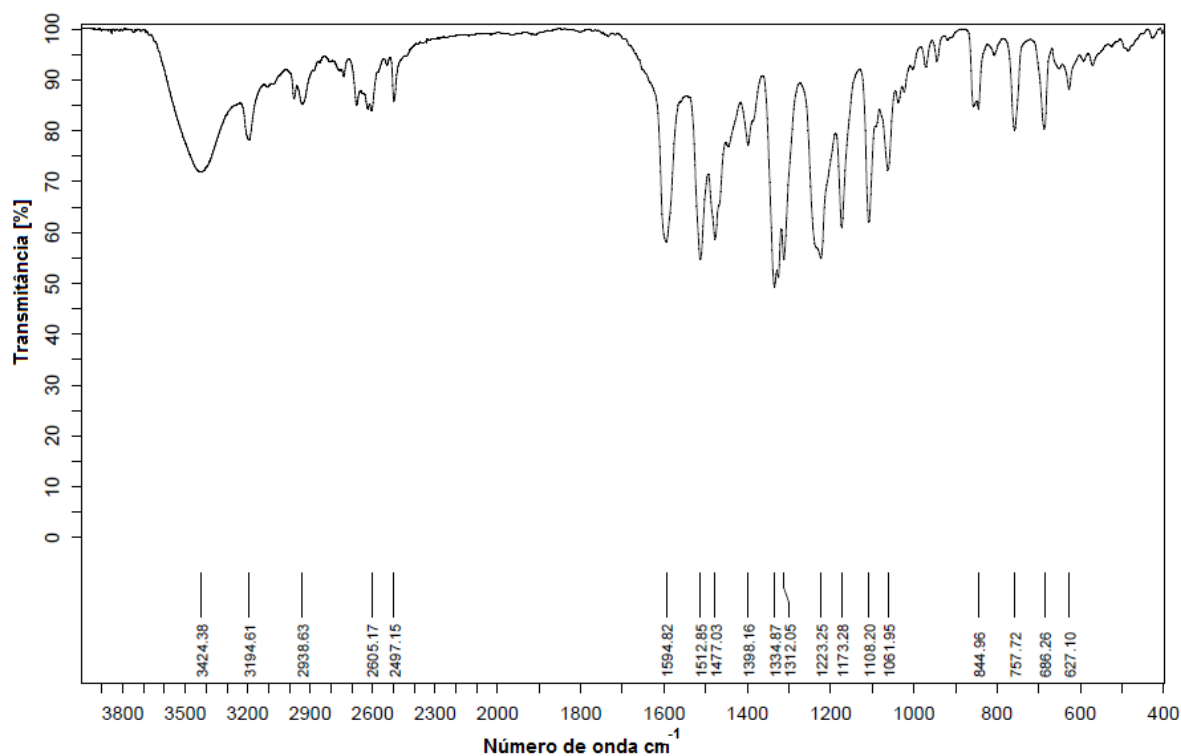


Figura 81: Espectro de infravermelho do complexo 3.

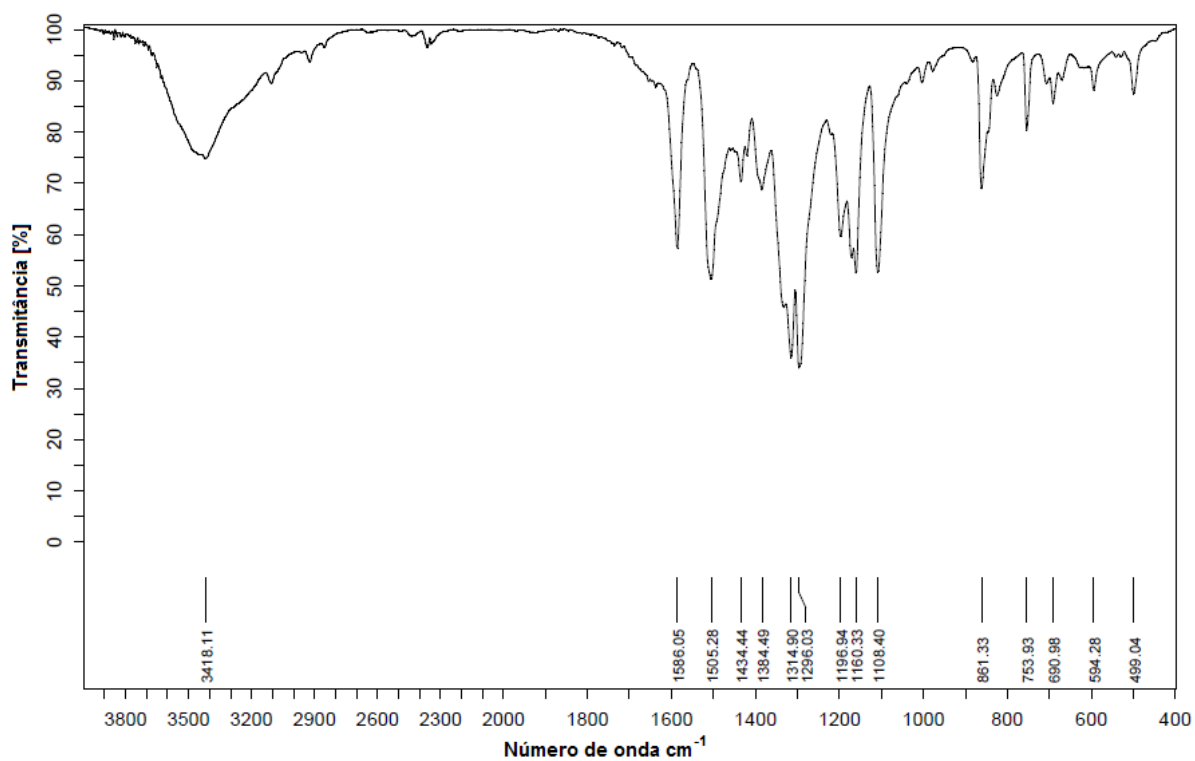


Figura 82: Espectro de infravermelho do complexo 4.

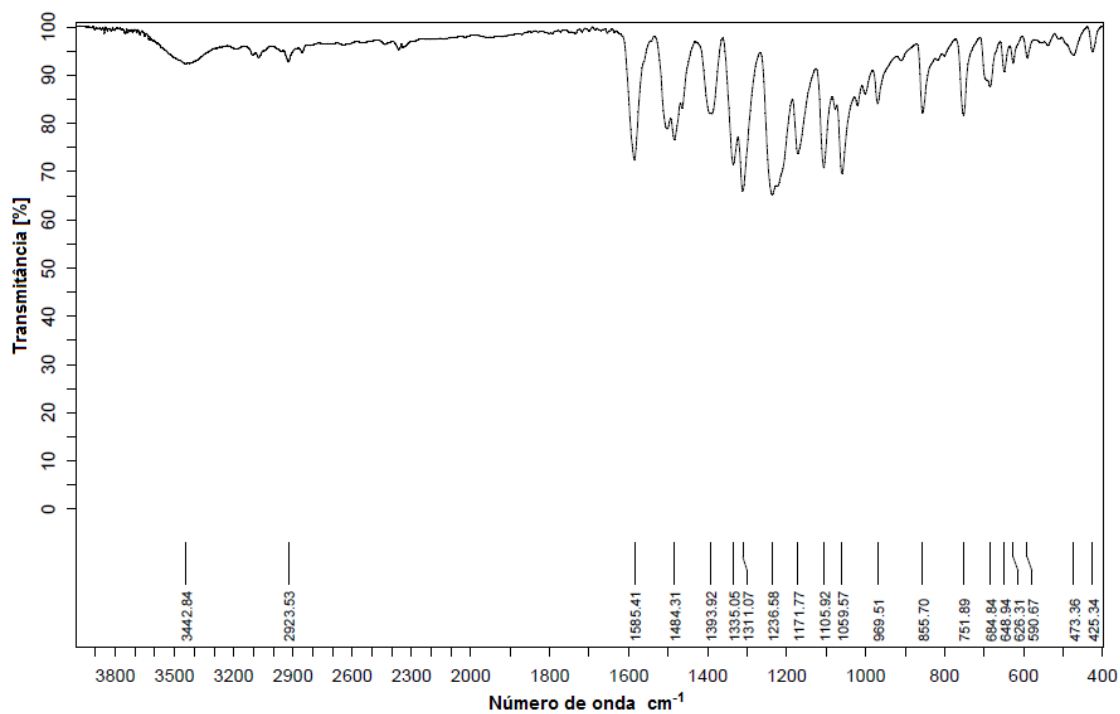


Figura 83: Espectro de infravermelho do composto 5.

Nas Figuras a seguir apresentam-se os espectros de infravermelho dos ligantes dfppbsc, dfpbbh e complexos **6** – **10**.

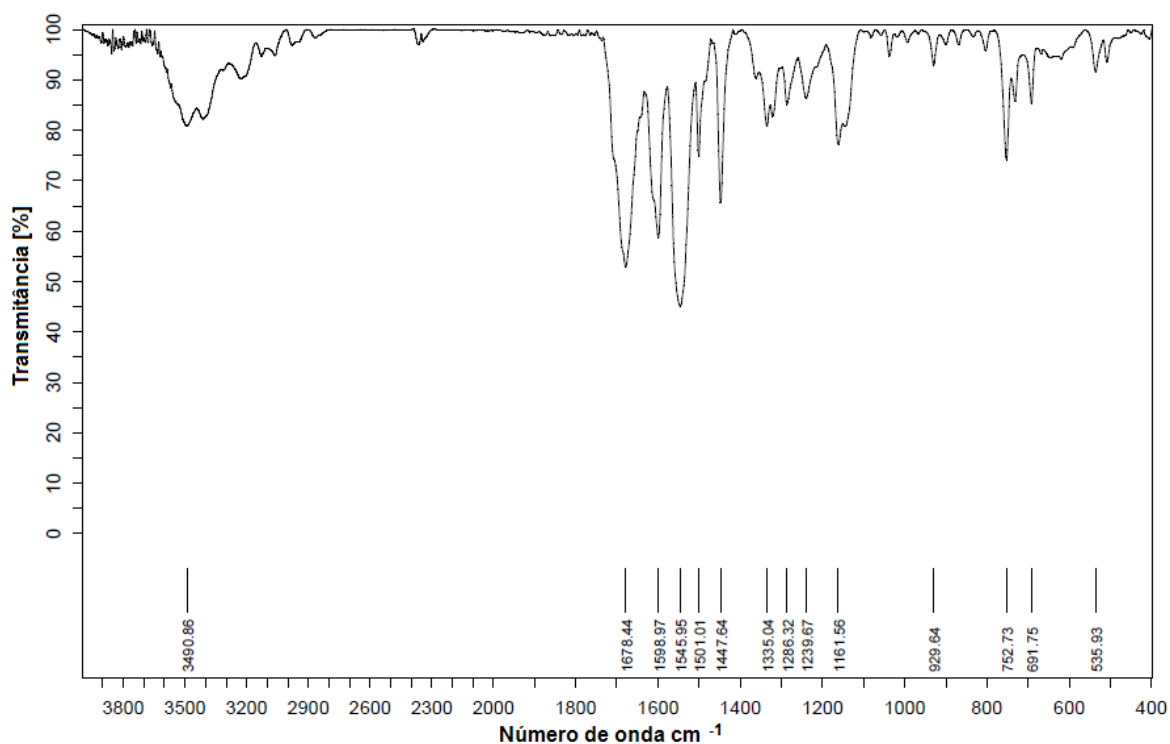


Figura 84: Espectro de infravermelho do ligante dfppbsc.

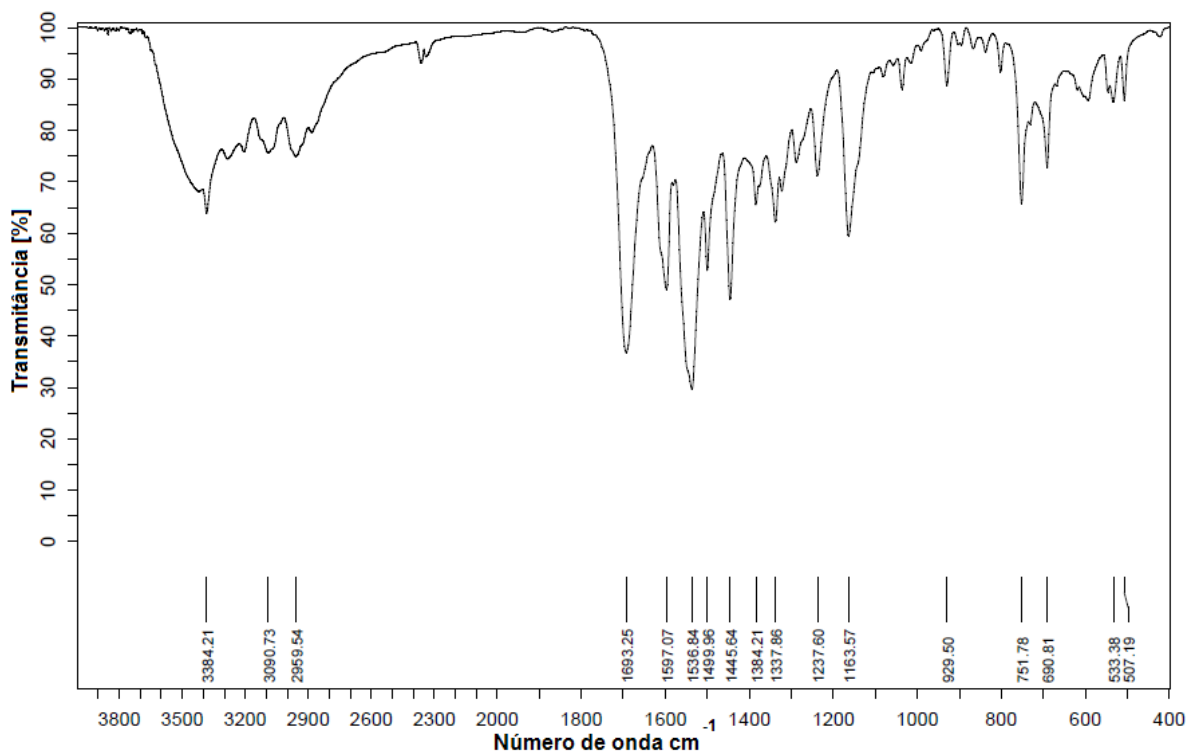


Figura 85: Espectro de infravermelho do complexo **6**.

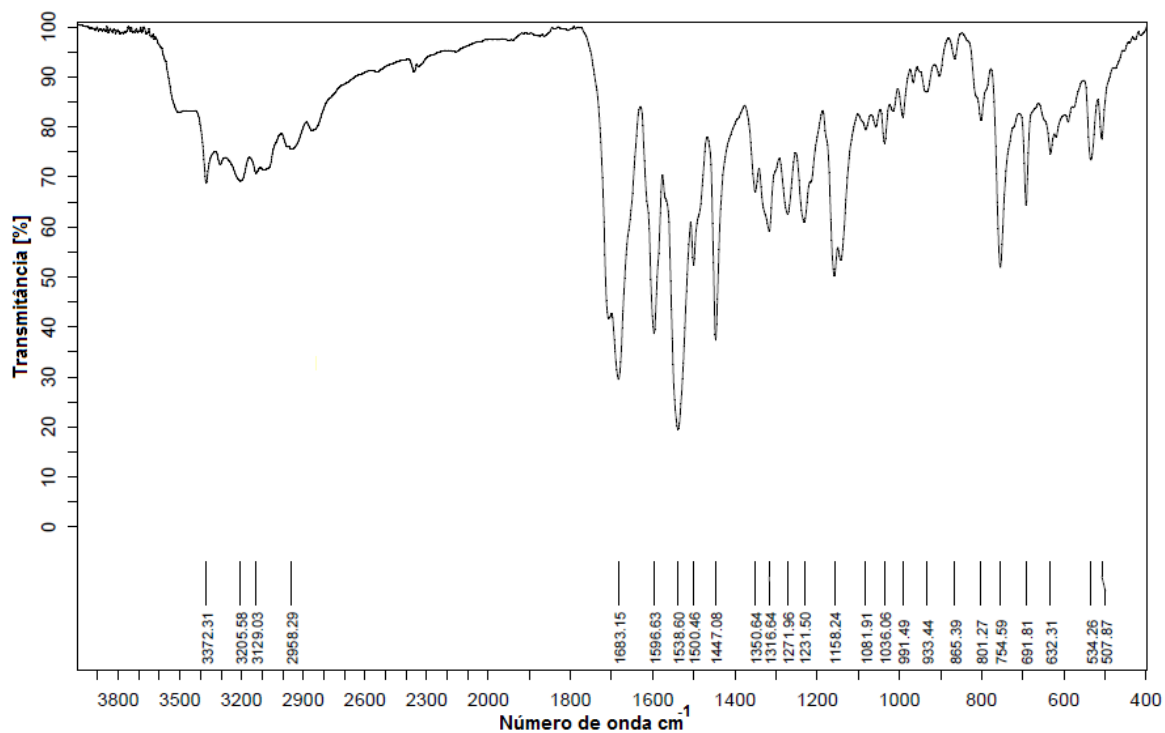


Figura 86: Espectro de infravermelho do ligante dfpbh.

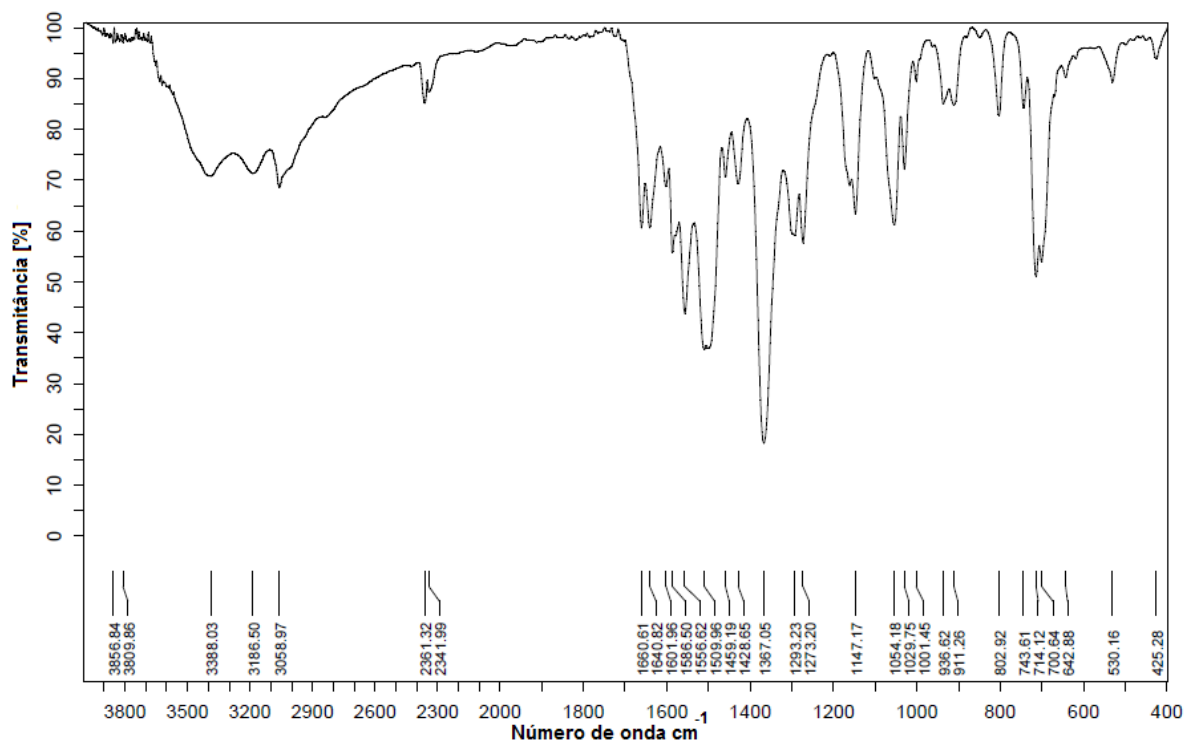


Figura 87: Espectro de infravermelho do complexo 7.

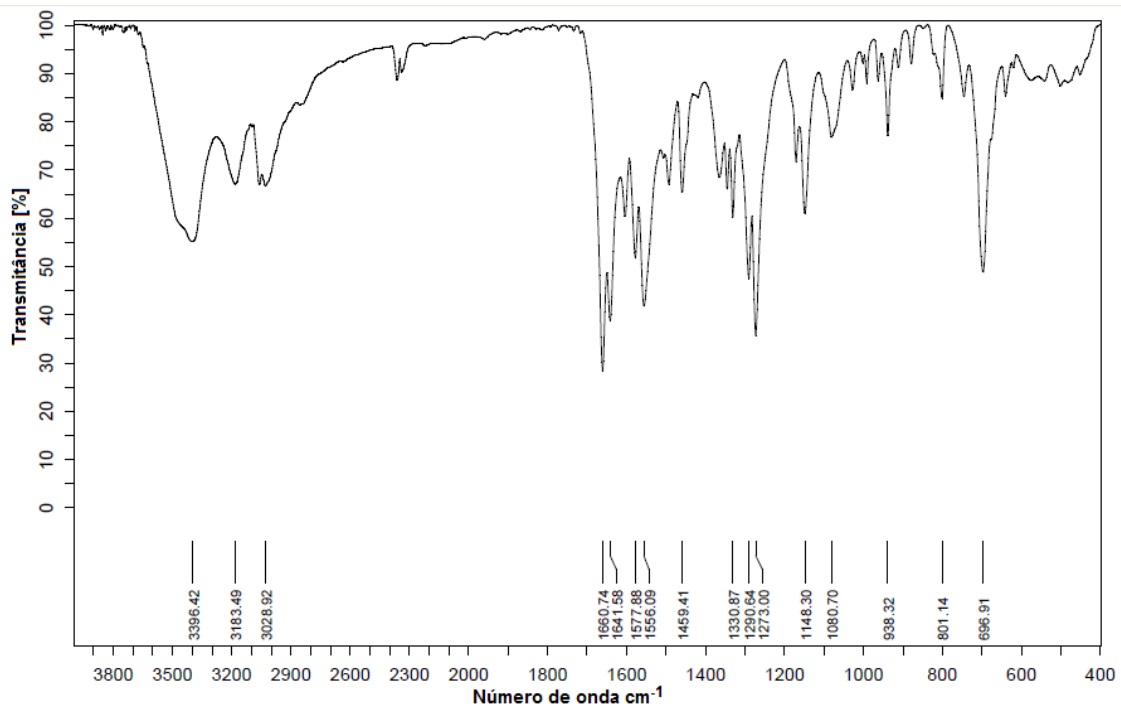


Figura 88: Espectro de infravermelho do complexo 8.

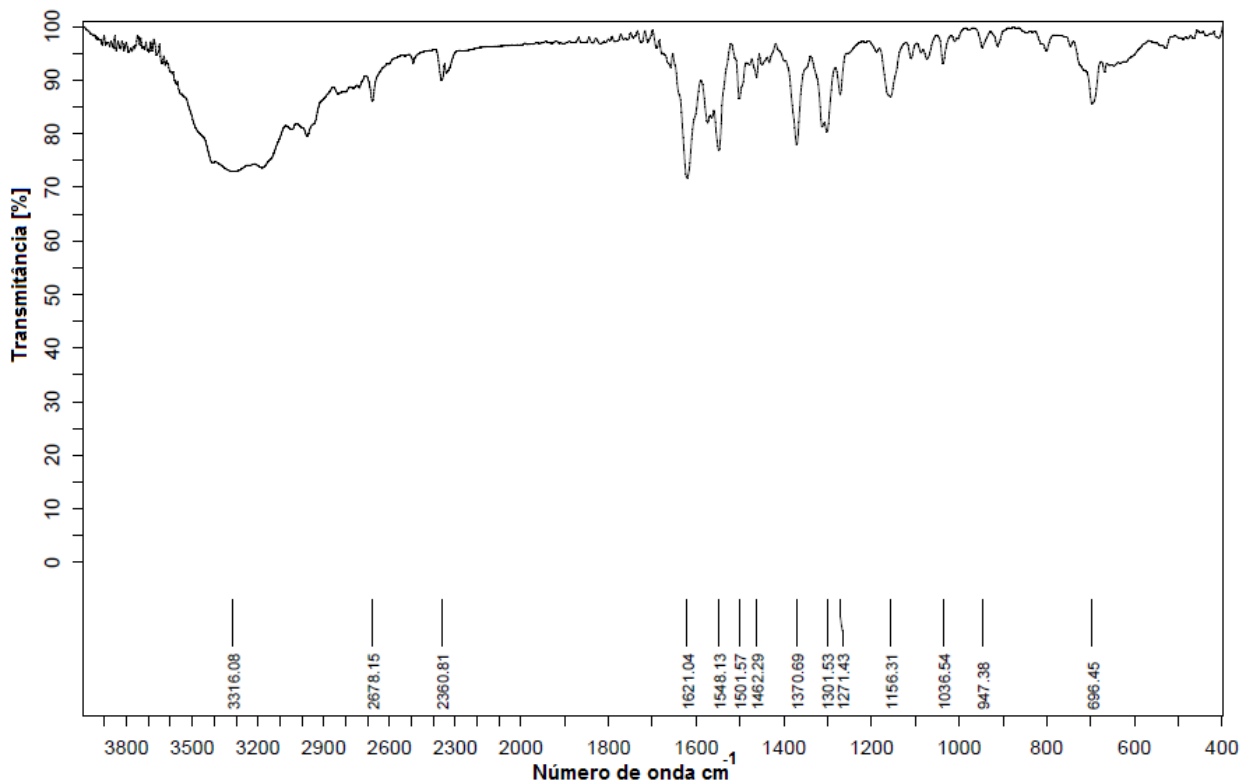


Figura 89: Espectro de infravermelho do complexo 9.

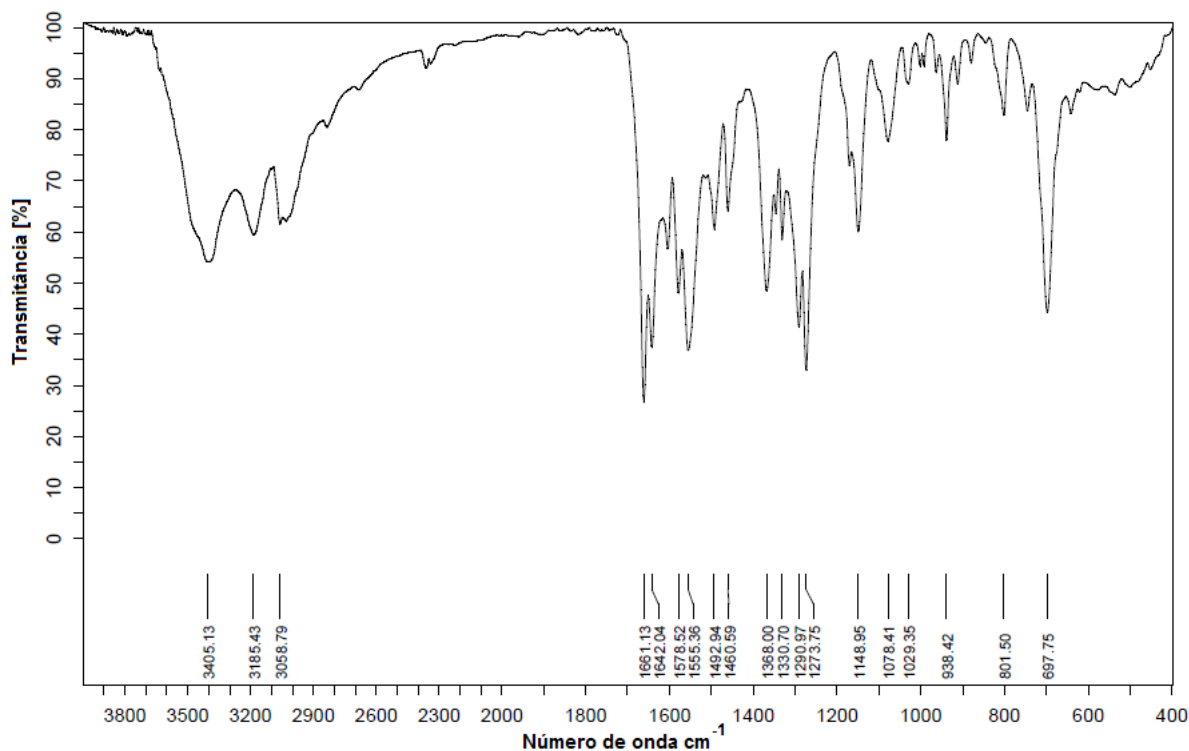


Figura 90: Espectro de infravermelho do complexo 10.

8.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

Os compostos foram analisados por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), conforme demonstrado nas Figuras a seguir.

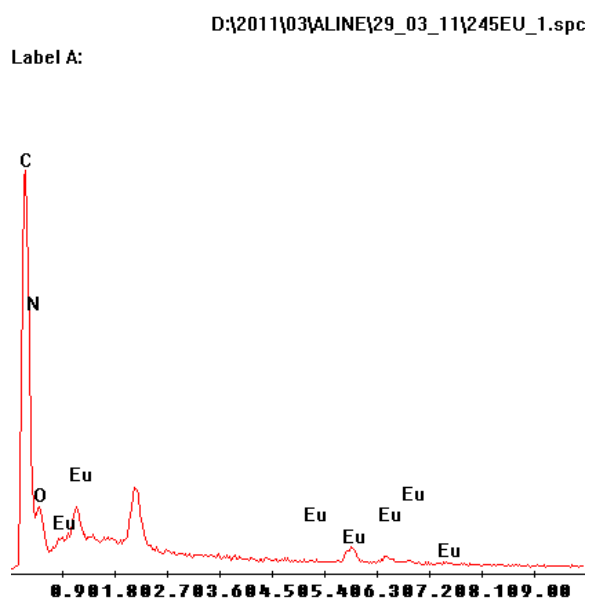


Figura 91: Espectro de EDS do composto 1. A análise dos resultados confirma a existência dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio e európio.

Label A:

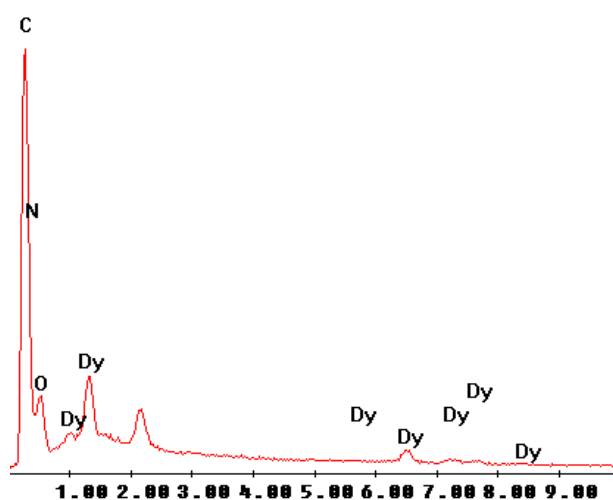


Figura 92: Espectro de EDS do composto **2**. A análise dos resultados confirma a existência dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio e disprósio.

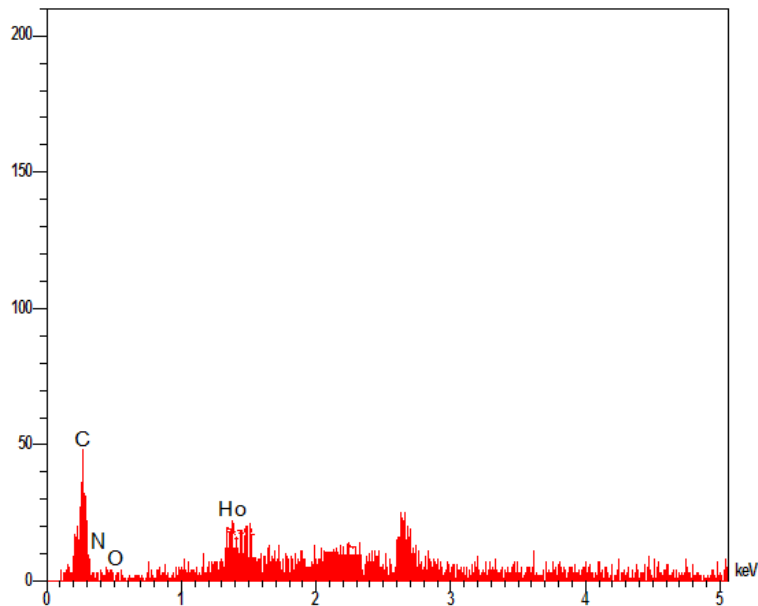


Figura 93: Espectro de EDS do composto **3**. A análise dos resultados confirma a existência dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio e hólmio.

Label A:

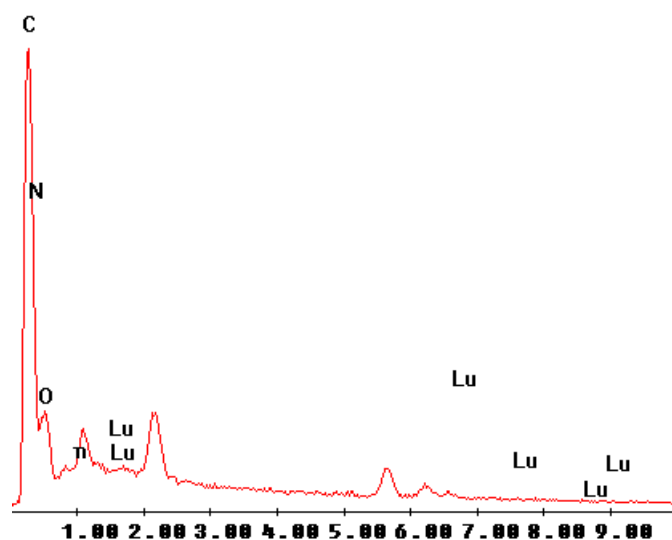


Figura 94: Espectro de EDS do composto 4. A análise dos resultados confirma a existência dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio e lutécio.

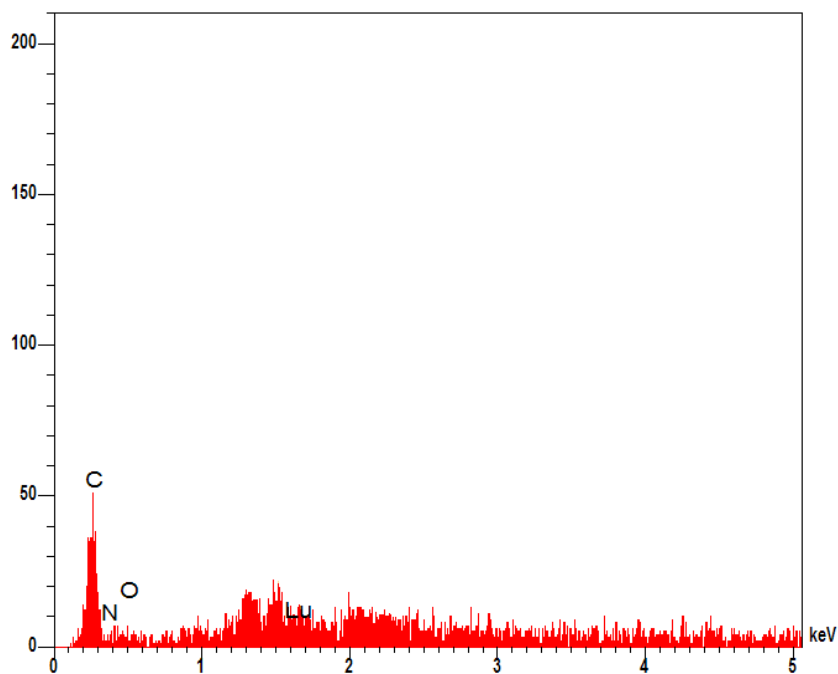


Figura 95: Espectro de EDS do composto 5. A análise dos resultados confirma a existência dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio e lutécio

D:\2011\03\ALINE\29_03_11\GN107EU1.sj

Label A:

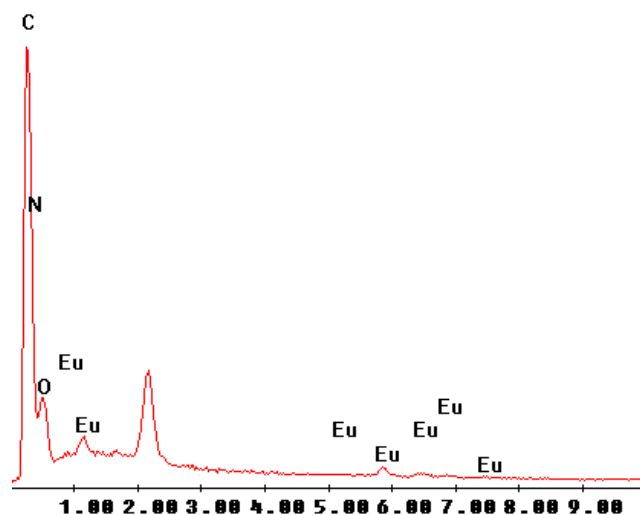


Figura 96: Espectro de EDS do composto 6. A análise dos resultados confirma a existência dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio e európio.

D:\2011\03\ALINE\29_03_11\365DY_1.spc

Label A:

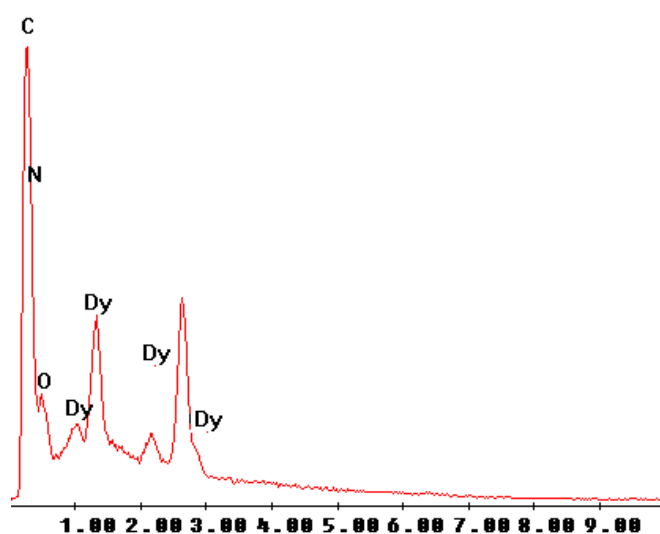


Figura 97: Espectro de EDS do composto 7. A análise dos resultados confirma a existência dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio e disprósio.

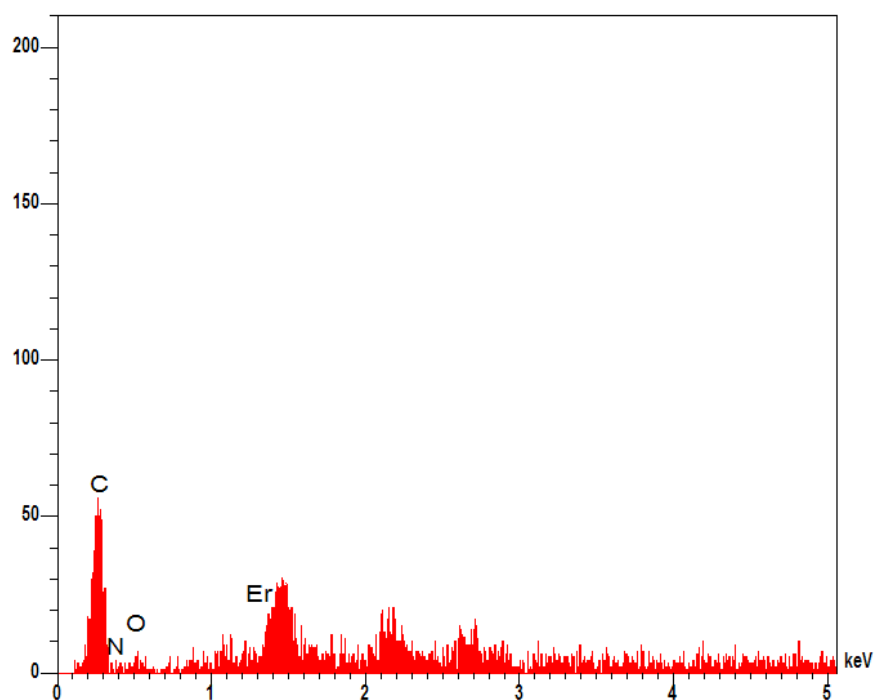


Figura 98: Espectro de EDS do composto **8**. A análise dos resultados confirma a existência dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio e érbio.

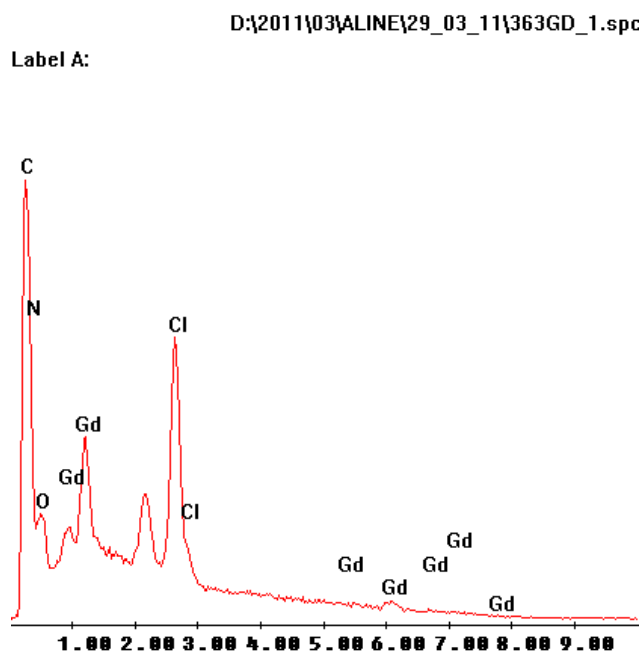


Figura 99: Espectro de EDS do composto **9**. A análise dos resultados confirma a existência dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio, gadolínio e cloro.

Label A:

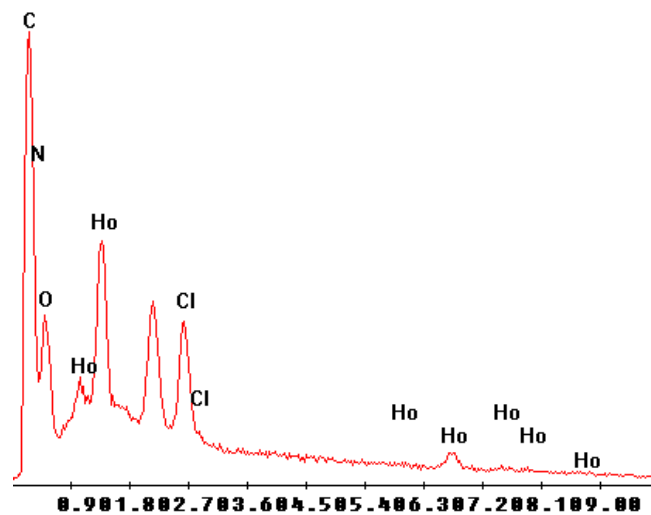
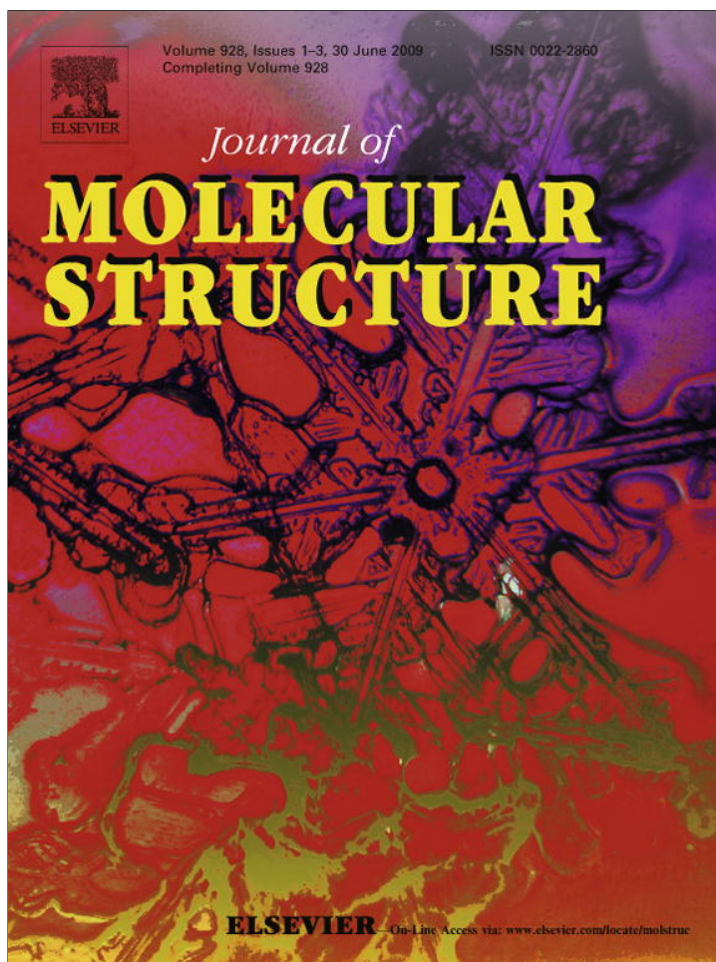


Figura 100: Espectro de EDS do composto **10**. A análise dos resultados confirma a existência dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio, hólmio e cloro.

9 ARTIGOS PUBLICADOS



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

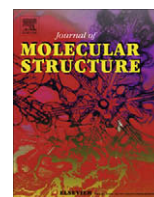
In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Structure

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molstruc

Stabilization of substituted triazene oxides by lanthanides chelation: Synthesis, TGA evaluations and X-ray structural features of $[M^{III}\{O_2NPhNNN(O)Ph\}_4](Et_3NH)\cdot H_2O$ ($M = La^{3+}, Dy^{3+}$; $Et = C_2H_5$)

Gelson Manzoni de Oliveira^{a,*}, Manfred Höerner^{a,*}, Aline Machado^a, Marcos Antonio Villetti^b, Davi Fernando Back^a, Bernardo Almeida Iglesias^a

^a Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, Departamento de Química, Campus – Camobi, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil

^b Departamento de Física, UFSM, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 February 2009

Received in revised form 12 March 2009

Accepted 13 March 2009

Available online 24 March 2009

Keywords:

Triazene oxides as ligands

Triazene oxides complexes of lanthanides

Supramolecular assembly of triazene oxides complexes

ABSTRACT

Deprotonated 3-(4-nitrophenyl)-1-phenyltriazene N-oxide reacts with $La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ and $DyCl_3\cdot 6H_2O$ to give $[M^{III}\{O_2NPhNNN(O)Ph\}_4](Et_3NH)\cdot H_2O$ ($M = La^{3+}$ (**1**), Dy^{3+} (**2**); $Et = C_2H_5$). In both complexes the metal centers present the coordination number 8, with a square antiprismatic configuration. As already expected for triazene oxides with $PhNO_2$ groups, multiple, effective O...H interactions hold the species in two-dimensional layers in the *bc* plane. TGA and IR data of both compounds are also presented and discussed.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

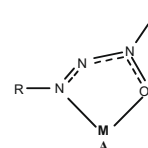
1. Introduction

One and double-chained triazenes are well known as important ligands. Besides their ability to coordinate of different manners with transition metals, triazenes are also proficient to assemble unique supramolecular aggregates, because of their remarkable aptitude to attain intermolecular, secondary metal–ligand and ligand–ligand interactions. Recently we have reported some examples of this class of compounds, with one-dimensional [1–4] and two-dimensional [5–7] polymeric assemblies. Since most of the reported compounds were synthesized under deprotonation of the triazenes with metallic sodium, we have also investigated experimentally the generation “in situ” of the alkali metal salt by reaction of the relatively unstable 3-(4-carboxyphenyl)-1-methyltriazene N-oxide with KOH [8].

Triazenes 1-oxides were early reported species [9] with a deprotonated hydroxyl group in the N(1)-atom of the triazene chain, and result from the tautomeric equilibrium shown in Scheme 1.

In solution, triazenes oxides appear in the form **I**, while the tautomeric form **II** is the preferential in the solid state (powder or crystalline).

Because of the hard (medium) basic character of the O (N) ligands, associated with the negative charge of the deprotonated form and with the proximity of the two coordinative sites (O, N), triazenes oxides are (in general) good chelators, with a noteworthy tendency to achieve stable five member rings (**A**) with transition metal ions [10,11].



Since lanthanide salts are strongly hydrated, and the water molecules are not easily displaced from the coordination sphere of the metal ions, their complexation (chelation) – for the further investigation of properties like luminescence or semi-conductivity – is only achieved with stereochemically appropriated chelators, i.e., with specially designed chemical agents, like, for example, the triazene oxide 3-(4-nitrophenyl)-1-phenyltriazene N-oxide. This species presents a relatively simple architecture, allied with the nearness of the coordinative sites and with the hard basic character of the O[−] ligand, in this case an indispensable requisite for the displacement of the strong coordinated water molecules of the lanthanide salts.

We report now the synthesis and the structural features of the chelates $[M^{III}\{O_2NPhNNN(O)Ph\}_4](Et_3NH)\cdot H_2O$ ($M = La^{3+}$ (**1**), Dy^{3+} (**2**); $Et = C_2H_5$), obtained by deprotonation of 3-(4-nitrophenyl)-1-

* Corresponding authors. Tel.: +55 55 3220 8056; fax: +55 55 3220 8031.

E-mail addresses: manzonideo@smail.ufsm.br (G. Manzoni de Oliveira), hoerner@smail.ufsm.br (M. Höerner).



Scheme 1.

phenyltriazene N-oxide with triethylamine and further reaction with $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2. Experimental

2.1. Physical measurements

Elemental analyses for C, H and N were performed at a Shimadzu EA 112 microanalysis instrument. IR spectra were recorded on a Tensor 27-Bruker spectrometer with KBr pellets in the $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ region. Thermogravimetric measurements were carried out on a Shimadzu DTG-60 device; the experiments were performed in the temperature range from 25 to $800\text{ }^\circ\text{C}$ at heating rates of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ on each sample. The average sample amount was 10 mg and the nitrogen flow-rate was 50 mL min^{-1} .

2.2. Preparations

2.2.1. $[\text{La}\{\text{O}_2\text{NPhNNN}(\text{O})\text{Ph}\}_4](\text{Et}_3\text{NH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**)

3-(4-Nitrophenyl)-1-phenyltriazene N-oxide (0.0514 g, 0.2 mmol) was dissolved in 10 mL of dried methanol, at $65\text{ }^\circ\text{C}$. $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0216 g, 0.05 mmol) was added in small portions under continuous stirring to the yellow solution and a yellow solid precipitates. After addition of five drops of triethylamine the color of the system turned dark-purple. The mixture was refluxed under stirring for 3 h, thereafter a deep-red solid was isolated by filtration. The slow evaporation of the solvent at room temperature yielded violet crystals of the product. Yield: 89%.

Properties: purple crystals; m.p.: $178\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$. Anal. Found: C, 54.35; H, 3.91; N, 17.87%. Calc. for $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{LaN}_{17}\text{O}_{13}$: C, 50.35; H, 4.23; N, 18.49%.

IR: 3130 [s, $\nu_s(\text{NH})$]; 1585 [m, $\nu_s(\text{C}=\text{C})$]; 1329 [s, $\nu_s(\text{NO}_2)$]; 1310 [s, $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$]; 1237 [s, $\nu_s(\text{N} \rightarrow \text{O})$]; 1105 cm^{-1} [m, $\nu_s(\text{NN})$].

2.2.2. $[\text{Dy}\{\text{O}_2\text{NPhNNN}(\text{O})\text{Ph}\}_4](\text{Et}_3\text{NH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**)

According to the synthesis of **1**, under addition of $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0188 g, 0.05 mmol). Yield: 84%. Properties: violet, crystalline substance; m.p.: $198\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$. Anal. Found: C, 47.94; H, 3.97; N, 17.87%. Calc. for $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{DyN}_{17}\text{O}_{13}$: C, 49.45; H, 4.15; N, 18.15%.

IR: 3074 [m, $\nu_s(\text{NH})$]; 1586 [s, $\nu_s(\text{C}=\text{C})$]; 1400 [s, $\nu_s(\text{NO}_2)$]; 1311 [s, $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$]; 1237 [s, $\nu_s(\text{N} \rightarrow \text{O})$]; 1106 cm^{-1} [m, $\nu_s(\text{NN})$].

2.3. X-ray crystallography

Crystallographic measurements were made at $293(2)\text{ K}$ on a Bruker Kappa Apex II CCD area-detector diffractometer with graphite-monochromatized Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$) with the φ and ω scan mode. Gaussian absorption correction was used. The structures were solved by direct methods (SHELXS-97). Refinements were carried out with the SHELXL-97 package. All refinements were made by full-matrix least-squares on F^2 with anisotropic displacement parameters for all non-hydrogen atoms. Hydrogen atoms were included in the refinement in the calculated positions.

Crystal data for **1**: $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{LaN}_{17}\text{O}_{13}$, $M = 1288.05$, monoclinic, space group $P2_1/c$ (No. 14), $a = 9.1817(2)$, $b = 20.3642(5)$,

$c = 31.1125(7)\text{ \AA}$, $\beta = 91.3050(10)^\circ$, $V = 5815.8(2)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.471\text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 2632$, $\mu = 0.812\text{ mm}^{-1}$ and $S = 1.039$. 50,089 reflections measured, 12,865 unique ($R_{\text{int}} = 0.0633$). The final $R_1 = 0.0525$ and $wR_2 = 0.1274$ for 12,865 observed reflections [$I > 2\sigma(I)$] and 766 parameters.

Crystal data for **2**: $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{DyN}_{17}\text{O}_{13}$, $M = 1311.64$, monoclinic, space group $P2_1/c$ (No. 14), $a = 9.1592(4)$, $b = 20.4037(8)$, $c = 31.1641(13)\text{ \AA}$, $\beta = 91.243(2)^\circ$, $V = 5822.6(4)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.496\text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 2668$, $\mu = 1.361\text{ mm}^{-1}$ and $S = 0.978$. 48,012 reflections measured, 11,490 unique ($R_{\text{int}} = 0.0999$). The final $R_1 = 0.0468$ and $wR_2 = 0.0771$ for 11,490 observed reflections [$I > 2\sigma(I)$] and 769 parameters.

3. Results and discussion

3.1. Crystal structure

Table 1 summarizes selected bond distances and angles for the title compounds **1** and **2**. Fig. 1 shows the structure of the anion $[\text{La}\{\text{O}_2\text{NPhNNN}(\text{O})\text{Ph}\}_4]^-$ (**1**) and Fig. 2 displays the coordination sphere of the anion $[\text{Dy}\{\text{O}_2\text{NPhNNN}(\text{O})\text{Ph}\}_4]^-$ (**2**). For clarity, the counter ions Et_3NH^+ and the solvate molecules (H_2O) are not shown. Fig. 3 represents the two-dimensional expansion of the lattice of **1** in the bc plane, through multiple $\text{O}\cdots\text{H}$ bonds (dashed lines). Complex **2** shows the same growth model of the crystal lattice of **1**, with

Table 1
Selected bond lengths (\AA) and angles ($^\circ$) for **1** and **2**.

1		2	
<i>Bond lengths</i>			
La–O(1)	2.310(4)	Dy–O(4)	2.283(4)
La–O(4)	2.322(4)	Dy–O(7)	2.292(4)
La–O(7)	2.327(4)	Dy–O(10)	2.299(4)
La–O(10)	2.329(4)	Dy–O(1)	2.306(4)
La–N(33)	2.554(5)	Dy–N(43)	2.528(4)
La–N(43)	2.582(5)	Dy–N(13)	2.558(5)
La–N(23)	2.592(5)	Dy–N(33)	2.575(5)
La–N(13)	2.604(5)	Dy–N(23)	2.588(5)
<i>Bond angles</i>			
O(1)–La–O(4)	127.40(15)	O(4)–Dy–O(7)	127.62(14)
O(1)–La–O(7)	77.55(14)	O(4)–Dy–O(10)	77.09(13)
O(4)–La–O(7)	128.95(14)	O(7)–Dy–O(10)	129.33(13)
O(1)–La–O(10)	125.82(15)	O(4)–Dy–O(1)	126.15(14)
O(4)–La–O(10)	75.48(15)	O(7)–Dy–O(1)	74.94(14)
O(7)–La–O(10)	130.00(16)	O(10)–Dy–O(1)	130.30(14)
O(1)–La–N(33)	139.01(14)	O(4)–Dy–N(43)	138.97(15)
O(4)–La–N(33)	77.82(15)	O(7)–Dy–N(43)	77.85(15)
O(7)–La–N(33)	62.31(14)	O(10)–Dy–N(43)	62.69(15)
O(10)–La–N(33)	88.78(15)	O(1)–Dy–N(43)	88.52(15)
O(1)–La–N(43)	85.13(16)	O(4)–Dy–N(13)	85.17(15)
O(4)–La–N(43)	137.22(15)	O(7)–Dy–N(13)	136.83(15)
O(7)–La–N(43)	79.72(15)	O(10)–Dy–N(13)	79.86(15)
O(10)–La–N(43)	62.13(15)	O(1)–Dy–N(13)	62.26(16)
N(33)–La–N(43)	95.03(16)	N(43)–Dy–N(13)	94.99(15)
O(1)–La–N(23)	86.23(15)	O(4)–Dy–N(33)	85.82(14)
O(4)–La–N(23)	61.48(14)	O(7)–Dy–N(33)	62.24(14)
O(7)–La–N(23)	80.08(14)	O(10)–Dy–N(33)	79.68(14)
O(10)–La–N(23)	136.81(15)	O(1)–Dy–N(33)	137.02(15)
N(33)–La–N(23)	79.43(16)	N(43)–Dy–N(33)	79.64(14)
N(43)–La–N(23)	159.32(15)	N(13)–Dy–N(33)	159.02(16)
O(1)–La–N(13)	61.36(14)	O(4)–Dy–N(23)	62.17(15)
O(4)–La–N(13)	83.89(15)	O(7)–Dy–N(23)	83.14(15)
O(7)–La–N(13)	138.61(15)	O(10)–Dy–N(23)	139.00(15)
O(10)–La–N(13)	76.69(16)	O(1)–Dy–N(23)	76.36(15)
N(33)–La–N(13)	159.04(15)	N(43)–Dy–N(23)	158.27(17)
N(43)–La–N(13)	91.46(16)	N(13)–Dy–N(23)	91.68(15)
N(23)–La–N(13)	100.80(16)	N(33)–Dy–N(23)	100.76(15)
N(31)–O(7)–La	121.3(3)	N(41)–O(10)–Dy	121.2(3)
N(21)–O(4)–La	124.3(3)	N(21)–O(4)–Dy	123.8(3)
N(11)–O(1)–La	124.0(3)	N(31)–O(7)–Dy	124.1(3)
N(41)–O(10)–La	123.2(3)	N(11)–O(1)–Dy	123.4(4)

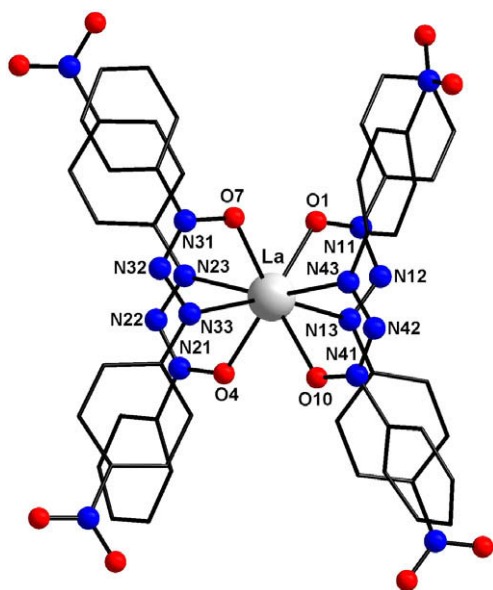


Fig. 1. Structure of the anion $[\text{La}(\text{O}_2\text{NPhNNN}(\text{O})\text{Ph})_4]^-$ (**1**).

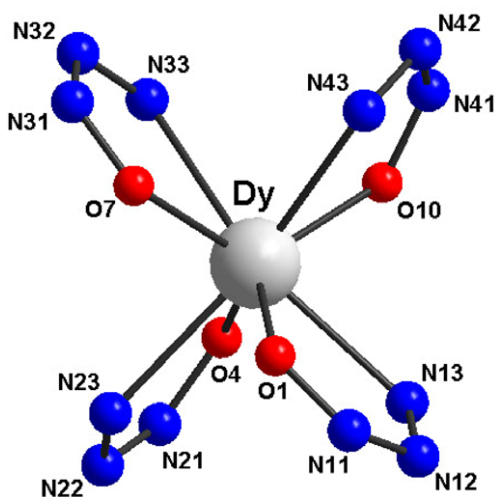


Fig. 2. Square antiprismatic structure of the anion $[\text{Dy}(\text{O}_2\text{NPhNNN}(\text{O})\text{Ph})_4]^-$ (**2**). For clarity, the phenyl rings and the NO_2 groups are also not shown.

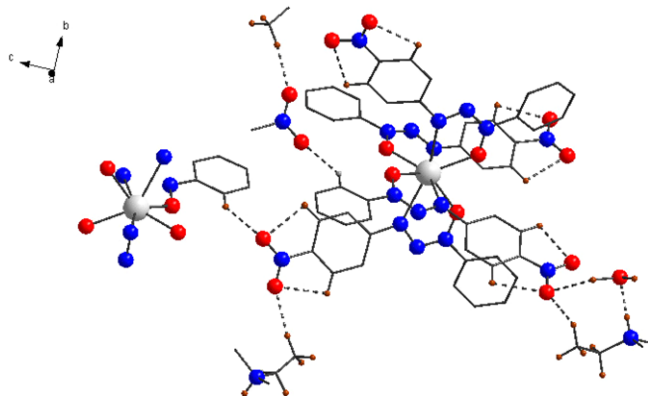


Fig. 3. Bidimensional expansion of the lattice of **1** and **2** in the bc plane through $\text{O}\cdots\text{H}$ bonds (dashed lines). For clarity, hydrogen atoms (of the anions) not involved in the discussed secondary bonds are not shown.

analogue intra and intermolecular $\text{O}\cdots\text{H}$ secondary bonds, in the same plane (bc). In the anions $[\text{La}(\text{O}_2\text{NPhNNN}(\text{O})\text{Ph})_4]^-$ (**1**) and $[\text{Dy}(\text{O}_2\text{NPhNNN}(\text{O})\text{Ph})_4]^-$ (**2**) the metal centers present coordination number 8, with square antiprismatic geometry. The La–O bonds are 0.26 Å (on average) shorter than the La–N ones. The Dy–O and the Dy–N bonds are somewhat shorter than the corresponding lanthanum bonds and retain the same relationship among themselves.

The chelate compounds **1** and **2** do not escape to the “rules” already expected for triazene complexes, with respect to their remarkable ability to attain intra and intermolecular secondary bonds, hence achieving polydimensional molecular aggregates. For **1** and **2**, effective $\text{O}\cdots\text{H}$ bonds hold the molecules in two-dimensional layers in the bc plane. As we have already shown in previous reports (see Section 1), the oxygen atoms of the NPhNO_2 ligand “sides” are the main promoters of the $\text{O}\cdots\text{H}$ bonds, although also the four metal-bonded oxygens attain intramolecular bridges with vicinal (phenyl)hydrogen atoms (with fairly variable bond distances, not shown in Fig. 3). Nevertheless (disregarding the intramolecular $\text{O}\cdots\text{H}$ bonds between the two oxygen atoms of all the $\text{Ph}\text{--}\text{NO}_2$ groups with their own phenyl rings, with variable distances in the order of 2.4 Å, represented in dashed lines in Fig. 3), from the four approximately tetrahedral (to the metal center) NO_2 groups {for each $[\text{Me}(\text{O}_2\text{NPhNNN}(\text{O})\text{Ph})_4]^-$ anion}, only two nitro groups are active with respect to intermolecular $\text{O}\cdots\text{H}$ bonds, what hinders the three-dimensional assembly of the lattice. These intermolecular effective contacts are displayed in dashed lines in Fig. 3 and involve: (1) two bonds of one oxygen atom of the NO_2 group: (a) toward the H_2O solvate molecule $\{\text{N}\text{--}\text{O}\cdots\text{H}\text{--}\text{O} = 2.4654(0)$ Å (**1**), $2.3234(1)$ Å (**2**)}; (b) toward the neighbouring methyl group of the Et_3NH^+ cation $\{\text{N}\text{--}\text{O}\cdots\text{H}\text{--}\text{C} = 2.469(0)$ Å (**1**), $2.5180(1)$ Å (**2**)}; (2) one bond of each oxygen atom of the adjacent NO_2 group: (a) toward the vicinal phenyl ring $\{\text{N}\text{--}\text{O}\cdots\text{H}\text{--}\text{C} = 2.4827(0)$ Å (**1**), $2.5041(1)$ Å (**2**)}; (b) toward the methyl group of the adjoining Et_3NH^+ cation $\{\text{N}\text{--}\text{O}\cdots\text{H}\text{--}\text{C} = 2.3075(0)$ Å (**1**), $2.3836(1)$ Å (**2**)}. Only a small number of $\text{O}\cdots\text{H}$ intramolecular bonds in **1** and **2** exceed the sum of the H/O van der Waals radii (2.61 Å) [12,13].

In the crystal lattice of both complexes the counter ions Et_3NH^+ and the solvate molecules (H_2O) are paired of through hydrogen bridges of the type $\text{NH}\cdots\text{HOH}$ $\{1.8056(0)$ Å (**1**), $1.8887(1)$ Å (**2**)}. The NH bond in the cation Et_3NH^+ measures 0.91 Å in both compounds.

The ligand 3-(4-nitrophenyl)-1-phenyltriazenes N-oxide shows a strong infrared band at 3448.7 cm^{-1} [$\nu(\text{OH})$], characteristic for the triazenes oxides. This band does not appear in the IR spectra of **1** and **2**, since deprotonation of the ligand occurs.

3.2. Thermal analysis

Figs. 4 and 5 show the thermal decomposition of complexes **1** and **2** monitored by TGA in inert atmosphere (nitrogen). The mass changes of **1** and **2** display four and three steps, respectively. The observed mass losses in the first-step of 1.43% (at 68.2 °C) and 1.37% (at 50.49 °C) for complexes **1** and **2**, respectively, agree with the theoretical values, i.e., loss of one molecule of H_2O in both cases (1.40% for **1** and 1.37% for **2**). These mass losses in the first-step processes are related with the solvate molecules of **1** and **2** (H_2O). These thermogravimetric data agree with the X-ray diffraction results for the molecular structure of the title compounds.

4. Conclusion

As we have already stated, the strong hydration of lanthanide salts represents a hindrance for their coordination with unsaturated, open-chain nitrogen ligands like triazenes, since the water

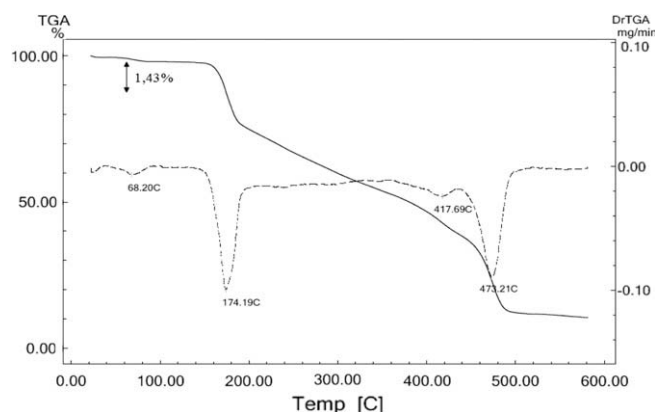


Fig. 4. Thermogravimetric analysis (straight line) and the corresponding differential thermogravimetric curve (dashed line) for complex **1**.

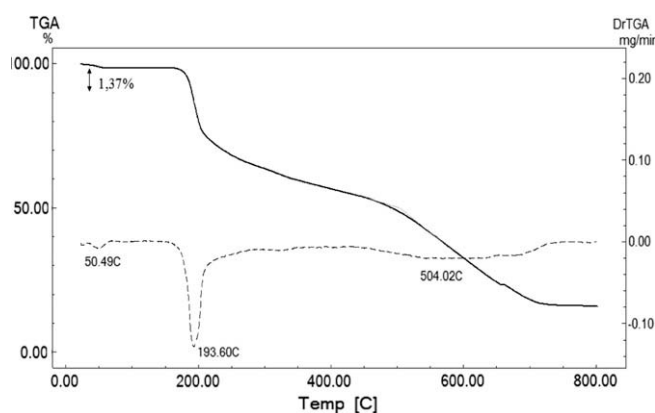


Fig. 5. Thermogravimetric analysis (straight line) and the corresponding differential thermogravimetric curve (dashed line) for complex **2**.

molecules are not easily displaced from the coordination sphere of the metals. The relatively simple architecture of 3-(4-nitrophenyl)-1-phenyltriazene N-oxide, allied with the hard basic character of the O ligand, makes the triazene oxide an available, stereochemical appropriated chelator. Compounds **1** and **2** are not luminescent, since: (a) This optical property is absent in the ligand 3-(4-nitro-

phenyl)-1-phenyltriazene N-oxide. (b) Both compounds contain molecules of water as solvate, and the electronic-vibrational energy transfer from the excited states of Ln(III) complexes to the O–H vibrations of hydrated molecules is dominant in the de-excitation processes and the rate is proportional to the number of hydration H₂O molecules [14–16].

5. Supplementary materials

CCDC 714675 and 714674 contain the supplementary crystallographic data for **1** and **2**. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223 336 033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

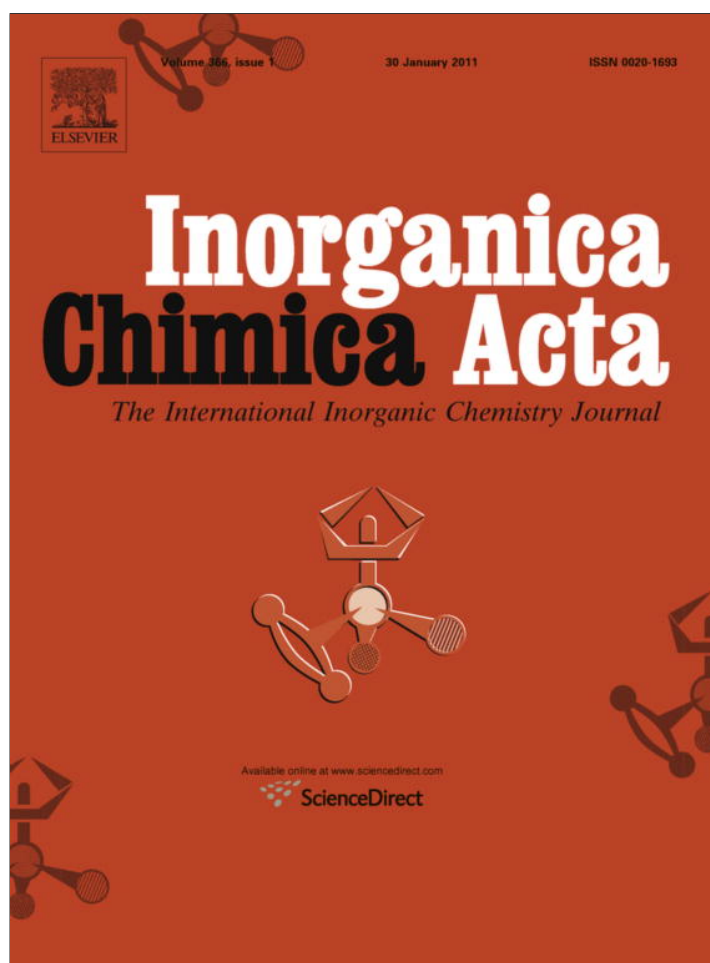
Acknowledgment

This work was supported with funds from PRONEX-CNPq/FAPERGS (Brazil).

References

- [1] M. Hörner, G. Manzoni de Oliveira, J.S. Bonini, H. Fenner, J. Organomet. Chem. 691 (2006) 655.
- [2] M. Hörner, G. Manzoni de Oliveira, J.A. Naue, J. Daniels, J. Beck, J. Organomet. Chem. 691 (2006) 1051.
- [3] M. Hörner, G. Manzoni de Oliveira, M.B. Behm, H. Fenner, Z. Anorg. Allg. Chem. 632 (2006) 615.
- [4] M. Hörner, G. Manzoni de Oliveira, L.C. Visentin, R.S. Cezar, Inorg. Chim. Acta 359 (2006) 4667.
- [5] M. Hörner, G. Manzoni de Oliveira, V.F. Giglio, L.C. Visentin, F. Broch, J. Beck, Inorg. Chim. Acta 359 (2006) 2309.
- [6] M. Hörner, G. Manzoni de Oliveira, L. Bresolin, A.B. de Oliveira, Inorg. Chim. Acta 359 (2006) 4631.
- [7] M. Hörner, G. Manzoni de Oliveira, E.G. Koehler, L.C. Visentin, J. Organomet. Chem. 691 (2006) 1311.
- [8] M. Hörner, G. Manzoni de Oliveira, A.J.R.W.A. Santos, Z. Anorg. Allg. Chem. 633 (2007) 971.
- [9] M. Elkins, L. Hunter, J. Chem. Soc. 4 (1940) 653.
- [10] M. Hörner, B.A. Iglesias, P.R. Martins, P.C.M. Villis, L.C. Visentin, Z. Anorg. Allg. Chem. 634 (2008) 1058.
- [11] M. Hörner, B.A. Iglesias, P.R. Martins, P.C.M. Villis, Anal. Sci.: X-ray Struct. Anal. Online 24 (2008) x123.
- [12] A. Bondi, J. Phys. Chem. 68 (1964) 441.
- [13] R.S. Rowland, R. Taylor, J. Phys. Chem. 100 (1996) 7384.
- [14] T. Kimura, R. Nagaishi, Y. Kato, Z. Yoshida, J. Alloys Comp. 323/324 (2001) 164.
- [15] W.D. Horrocks Jr., D.R. Sudnick, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 334.
- [16] T. Kimura, G.R. Choppin, J. Alloys Comp. 213/214 (1994) 313.

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at ScienceDirect

Inorganica Chimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ica



New chelate complexes of trivalent Y and lanthanides (Eu, Ho, Yb) with a triazene N-oxide: Synthesis, structural characterization and luminescence properties

Gelson Manzoni de Oliveira^{a,*}, Manfredo Hörner^{a,*}, Aline Machado^a, Davi F. Back^a, Jorge H.S.K. Monteiro^b, Marian R. Davolos^b

^a Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, Departamento de Química, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil

^b Universidade Estadual Paulista, UNESP, Instituto de Química, Laboratório de Materiais Luminescentes, Rua Francisco Degni s/n, 14800-900 Araraquara, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 July 2010

Received in revised form 25 October 2010

Accepted 3 November 2010

Available online 12 November 2010

Dedicated to the memory of Professor Herbert Schumann

Keywords:

Lanthanides(III) chelate complexes

Triazene oxides complexes of lanthanides

Luminescence of lanthanides(III) complexes

ABSTRACT

Deprotonated 3-(4-nitrophenyl)-1-phenyltriazene N-oxide reacts with $YCl_3 \cdot 6H_2O$ and $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ ($Ln = Eu, Ho, Yb$) to give the monoclinic chelate complexes $[Y\{O_2N(C_6H_4)NNN(O)Ph\}_4](Et_3NH) \cdot H_2O$ (**1**) ($Ph = C_6H_5$; $Et = C_2H_5$) and $[Ln^{III}\{O_2N(C_6H_4)NNN(O)Ph\}_4](Et_3NH) \cdot H_2O \cdot \{CH_3OH\}^*$ ($Ln^{III} = Eu$ (**2**), Ho (**3**), Yb^* (**4**)), in which the metal centers present a square antiprismatic configuration. As already observed for hydrated ammonium complexes of triazene-oxides ligands with $(C_6H_4)-NO_2$ groups, multiple, effective O...H and N...H interactions hold the species in supramolecular 3D assemblies. The optical and the luminescent properties of the triazene-oxide europium complex **2** are also presented and fully discussed.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

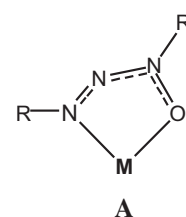
1. Introduction

Triazenes present a remarkable ability to perform variable coordination modes with transition metals, showing also a noteworthy trend to achieve intermolecular, secondary metal–ligand and ligand–ligand interactions. Such characteristics make these species also proficient to assemble unique supramolecular aggregates. Recently we have reported some examples of these classes of compounds, with 1D [1–4] and 2D [5–7] polymeric assemblies. The generation “in situ” of an alkali metal derivative was also investigated, by reaction of the relatively unstable 3-(4-carboxyphenyl)-1-methyltriazene N-oxide with KOH [8].

The early reported species called triazenes 1-oxides [9] present a hydroxyl group in the N1-atom of the triazene chain and result from the equilibrium shown in the Scheme 1.

In solution, triazenes oxides appear in the form **I**, while the tautomeric form **II** is preferred in the solid state (powder or crystalline). Because of the hard (medium) basic character of the O (N) atoms, associated with the negative charge of the deprotonated form, and the proximity of the two coordinative sites (O and N),

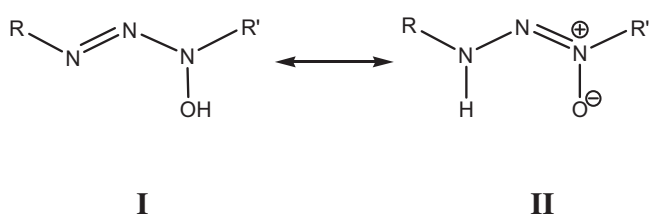
triazenes oxides are in general good chelators, with a noteworthy tendency to achieve stable five-membered rings (**A**) with transition metal ions [10,11].



Due to the strong hydration of lanthanide salts, their complexation (chelation) is only achieved with stereochemically appropriated chelators, like, for example, the triazene oxide 3-(4-nitrophenyl)-1-phenyltriazene N-oxide. This species presents a relatively simple architecture, allied with the nearness of the coordinative sites and with the hard basic character of the O^- ligand, in this case an indispensable requisite for the displacement of the strong coordinated water molecules of the lanthanide salts. These theoretical predictions have been already demonstrated with the synthesis of the chelate complexes $[Ln^{III}\{O_2N(C_6H_4)NNN(O)Ph\}_4](Et_3NH) \cdot H_2O$ ($M = La^{3+}, Dy^{3+}$; $Ph = C_6H_5$; $Et = C_2H_5$) [12]. Although known as good chelating agents for some lanthanides, so far triazenes have never been outstanding by their fluorescent

* Corresponding authors. Tel.: +55 55 3220 8757; fax: +55 55 3220 8031.

E-mail addresses: manzonideo@smail.ufsm.br (G. Manzoni de Oliveira), hoerner.manfredo@gmail.com (M. Hörner).



Scheme 1. Tautomeric equilibrium of triazenes 1-oxides.

activities, still less by their ability to transfer energy to a lanthanide ion and so excite its luminescence.

The rare-earth elements are characterized by showing the electronic configuration $[Xe] 4f^n$ ($n = 0-14$). The outer lying $5s^2 5p^6$ filled subshells of these elements are not luminescent, but the core electrons $4f$ show high luminescence activity due to intraconfigurational transitions $4f-4f$, which are not allowed by Laporte and spin rules. Because of the effective shielding of the $4f$ orbitals and selection rules restrictions, the lanthanide transitions are little affected by the crystalline field and are narrow bands. The low crystalline field influence makes the lanthanides very good structural probes, especially Eu^{3+} [13] that shows the characteristic transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ and 4), all in the red region, which depend on the number of nonsymmetrical sites ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$), environment ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) and long range effects ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$). The narrow bands are very interesting and useful in processes requesting high efficiency and monochromaticity. The most exploited rare-earths are Sm^{3+} , with emission in the orange region, Eu^{3+} (red emission) [14], and Tb^{3+} with green emission. The theoretical tools provide a good deal of informations about various and important features, like, for example, coordination polyhedrons and triplet/singlet states energies.

We report now some further results on the complex structural chemistry of triazenes and lanthanides together with luminescence studies carried out with the new chelates $[Y^{III}\{O_2N(C_6H_4)NNN(O)Ph\}_4](Et_3NH)\cdot H_2O$ (**1**) and $[Ln^{III}\{O_2N(C_6H_4)NNN(O)Ph\}_4](Et_3NH)\cdot H_2O\cdot\{CH_3OH\}$ ($\{Ln^{III} = Eu$ (**2**), Ho (**3**), Yb (**4**)), obtained by deprotonation of 3-(4-nitrophenyl)-1-phenyltriazeno N-oxide with triethylamine and further reaction with $YCl_3\cdot 6H_2O/LnCl_3\cdot 6H_2O$. We demonstrate also the worth of theoretical methods associated with the characteristic transitions of the Eu^{3+} luminescence to help the crystallographic structural studies and to explain the low luminescence of the parent complexes. Since the optical and structural properties of the “semi” lanthanide yttrium arouse increasing interest, results regarding its triazene complex have been also included in this work.

2. Experimental

2.1. General

Elemental analyses for C, H and N were performed at a Shimadzu EA 112 microanalysis instrument. IR spectra were recorded on a Tensor 27 – Bruker spectrometer with KBr pellets in the 4000–400 cm^{-1} region. Methanol was dried with Mg/I_2 and distilled prior to use. The complex $[Gd\{O_2NPhNNN(O)Ph\}_4](Et_3NH)\cdot H_2O$, employed for determination of the triplet energy level of the ligand, was prepared according the standard procedure used in this work and identified with basis on elemental analysis and IR spectra.

2.2. Synthesis of $[Y\{O_2N(C_6H_4)NNN(O)Ph\}_4](Et_3NH)\cdot H_2O$ (**1**) and $[Ln\{O_2N(C_6H_4)NNN(O)Ph\}_4](Et_3NH)\cdot H_2O\cdot\{CH_3OH\}$ ($\{Ln^{III} = Eu$ (**2**), Ho (**3**), Yb (**4**))

The ligand 3-(4-nitrophenyl)-1-phenyltriazeno N-oxide (0.0514 g, 0.2 mmol) was dissolved in 10 mL of anhydrous metha-

nol at 65 °C. Small portions of $YCl_3\cdot 6H_2O$ (0.0152 g, 0.05 mmol), or $LnCl_3\cdot 6H_2O$ ($\{0.05\text{ mmol: } 0.0183\text{ g (2); } 0.01896\text{ g (3); } 0.0194\text{ g (4)}\}$) were added under continuous stirring to the yellow solution. After addition of five drops of triethylamine the color of the solution turned dark-purple. The mixture was refluxed slowly under stirring for 2 h and then filtered for isolation of a deep-red precipitate. The slow evaporation of the solvent at room temperature yielded red crystals of **1–4**. Yields: 88% (**1**); 81% (**2**); 89% (**3**); 79% (**4**).

Complex 1: Melting point: 174 °C. *Anal. Calc.* for $C_{54}H_{54}YN_{17}O_{13}$: C, 52.39; H, 4.40; N, 19.23. *Found:* C, 48.34; H, 3.91; N, 17.67%. IR spectra (KBr): 3416 [strong, $\nu_s(N-H)$]; 1659 [medium, $\nu_s(C=C)$]; 1311 [strong, $\nu_s(NO_2)$]; 1401 [strong, $\nu_{as}(NNN)$]; 1237 [strong, $\nu_s(N-O)$]; 1105 cm^{-1} [medium, $\nu_s(N-N)$].

Complex 2: Melting point: 193 °C. *Anal. Calc.* for $C_{54}H_{54}EuN_{17}O_{13}$: C, 49.85; H, 4.18; N, 18.30. *Found:* C, 49.22; H, 3.73; N, 17.92%. IR spectra (KBr): 3074 [s, $\nu_s(N-H)$]; 1585 [m, $\nu_s(C=C)$]; 1398 [s, $\nu_s(NO_2)$]; 1329 [s, $\nu_{as}(NNN)$]; 1236 [s, $\nu_s(N-O)$]; 1174 cm^{-1} [m, $\nu_s(N-N)$].

Complex 3: Melting point: 197 °C. *Anal. Calc.* for $C_{54}H_{54}HoN_{17}O_{13}$: C, 49.36; H, 4.14; N, 18.12. *Found:* C, 49.22; H, 3.73; N, 17.92%. IR spectra (KBr): 3190 [s, $\nu_s(N-H)$]; 1602 [m, $\nu_s(C=C)$]; 1336 [s, $\nu_s(NO_2)$]; 1325 [s, $\nu_{as}(NNN)$]; 1222 [s, $\nu_s(N-O)$]; 1110 cm^{-1} [m, $\nu_s(N-N)$].

Complex 4: Melting point: 196 °C. *Anal. Calc.* for $C_{55}H_{58}YbN_{17}O_{14}$: C, 47.75; H, 4.30; N, 17.53. *Found:* C, 49.22; H, 3.73; N, 17.92%. IR spectra (KBr): 3106 [s, $\nu_s(N-H)$]; 1653 [m, $\nu_s(C=C)$]; 1331 [s, $\nu_s(NO_2)$]; 1311 [s, $\nu_{as}(NNN)$]; 1237 [s, $\nu_s(N-O)$]; 1173 cm^{-1} [m, $\nu_s(N-N)$].

2.3. X-ray crystallography

Data were collected with a Bruker APEX II CCD area-detector diffractometer and graphite-monochromatized Mo $K\alpha$ radiation. The structures were solved by direct methods using SHELXS [15]. Subsequent Fourier-difference map analyses yielded the positions of the non-hydrogen atoms. Refinements were carried out with the SHELXL package [15]. All refinements were made by full-matrix least-squares on F^2 with anisotropic displacement parameters for all non-hydrogen atoms. Hydrogen atoms were included in the refinement in calculated positions.

2.4. Optical and luminescence experiments

For optimization of the ligand ground state geometry the RM1 model was used [16], implemented in MOPAC2009 package [17]. The optimization of the complex ground state geometry was carried out with the Sparkle/AM1 model [18] looking for a good result and low CPU time. Singlet and triplet states energies were calculated with the INDO/S-CIS [19,20] implemented in zindo package [21].

The ligand absorption spectrum in UV-Vis region was performed using dimethylsulfoxide (DMSO) as solvent in the Lambda 14P Perkin-Elmer equipment. The emission spectra of the complexes were recorded at ~ 77 K in a Spectrofluorimeter Fluorolog Horiba Jobin Yvon FL3-222 model with a 450 W Xenon lamp.

3. Results and discussion

3.1. Crystal structure

The X-ray crystal data and the experimental conditions for the analyses of $[Y^{III}\{O_2N(C_6H_4)NNN(O)Ph\}_4](Et_3NH)\cdot H_2O$ (**1**) and $[Ln^{III}\{O_2N(C_6H_4)NNN(O)Ph\}_4](Et_3NH)\cdot H_2O\cdot\{CH_3OH\}$ ($\{Ln^{III} = Eu$ (**2**), Ho (**3**), Yb (**4**)), are given in Table 1. Table 2 resumes selected bond distances for the title complexes with basis on the templates of

Figs. 1 and 2 (structure of **2**), and Table 3 summarizes the most important bond angles of complex **2**. Fig. 1 shows the whole molecular structure (asymmetric unit) of **2**, with exception of the triethylammonium (counter) ion and the H₂O solvate molecule (the hydrogen atoms were also omitted by clarity). Fig. 2 displays the core of the anionic component of all complexes, with atom labeling for complex **2**.

In all the anionic species [M{O₂N(C₆H₄)NNN(O)Ph}₄][−] (M = Y, Eu, Ho, Yb), represented for the Eu complex in Fig. 2, the metal centers present coordination number 8, with square antiprismatic geometry. The respectively four M–O and M–N bonds present different lengths, and the average distances are: Y–O = 2.2842/Y–N = 2.5447 (**1**); Eu–O = 2.3337/Eu–N = 2.5895 (**2**); Ho–O = 2.2822/Ho–N = 2.5402 (**3**); Yb–O = 2.2445/Yb–N = 2.5115 Å (**4**). The title compounds do not differ from analogue triazene complexes with respect to the ability of attaining intra and intermolecular secondary bonds, hence achieving polydimensional molecular aggregates. The counter ions Et₃NH⁺ and the H₂O (solvate) molecules, allied to the presence of the NO₂ groups of the ligands, supply the conditions for the achievement of effective O...H and N...H interactions, which hold the molecules of the four *P2₁/c*-type products in three-dimensional, supramolecular assemblies. These interactions are already numerous even at relatively low adjustment of the connectivity (2.5 Å) between the atoms O/H and N/H in the bonds delimiting program [15] (the sum of the H–O/H–N van der Waals radii are 2.61 and 2.64 Å [22], respectively). As we have already shown in previous reports (see Introduction), the oxygen atoms of the N–(C₆H₄)–NO₂ ligand group are the main promoters of the O...H interactions, although the four metal-bonded oxygens also attain intramolecular bridges with vicinal phenyl hydrogen atoms, with variable distances. All compounds show intramolecular O...H bonds between the two oxygen atoms of all the (C₆H₄)–NO₂ groups with their own phenyl rings. In the crystal lattice of the title compounds the counter ions Et₃NH⁺ and the solvate molecules (H₂O) are paired of through hydrogen bridges of the type NH...HOH. The N–H bond in the cation Et₃NH⁺ measures 0.910 Å in all compounds. The single ligand 3-(4-nitrophenyl)-1-phenyltriazeno N-oxide shows a strong infrared band at 3448.7 cm^{−1} [ν(O–H)], characteristic for the triazenes oxides. This band does not appear in the IR spectra of the products, since full deprotonation of the ligands occurs.

Table 2
Selected bond lengths [Å] for **1**, **2**, **3** and **4**.

	1	2	3	4
	Y	Eu	Ho	Yb
M–O1	2.270(2)	2.322(4)	2.267(6)	2.235(4)
M–O2	2.281(2)	2.333(4)	2.277(5)	2.247(4)
M–O3	2.289(2)	2.335(4)	2.289(5)	2.247(4)
M–O4	2.297(2)	2.345(4)	2.296(6)	2.249(4)
M–N43	2.516(3)	2.561(5)	2.506(7)	2.471(4)
M–N23	2.539(3)	2.585(5)	2.536(7)	2.515(5)
M–N33	2.552(3)	2.604(5)	2.551(7)	2.517(5)
M–N13	2.572(3)	2.608(5)	2.568(7)	2.543(4)

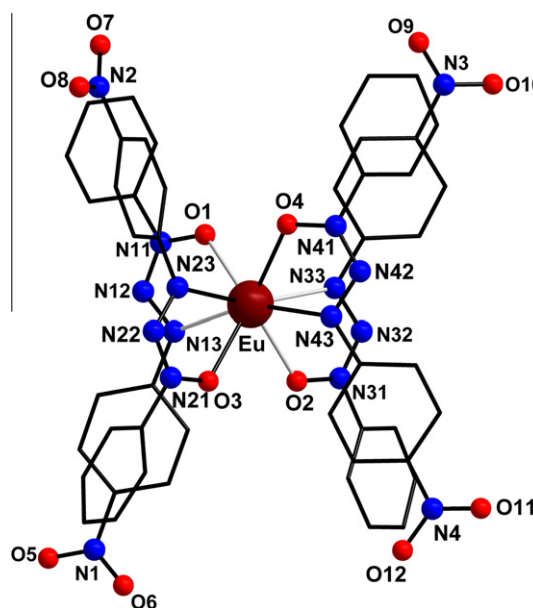


Fig. 1. Molecular structure of the complex anion [Eu{O₂N(C₆H₄)NNN(O)Ph}₄][−] (**2**). For clarity, the counter ion [Et₃NH]⁺, the solvate molecule (H₂O) and the hydrogen atoms are not shown.

Table 1
Crystal data and structure refinement for **1**–**4**.

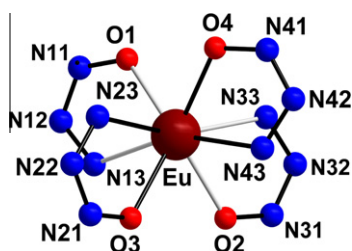
	1	2	3	4
Empirical formula	C ₅₄ H ₅₄ N ₁₇ O ₁₃ Y	C ₅₄ H ₅₄ N ₁₇ O ₁₃ Eu	C ₅₄ H ₅₄ N ₁₇ O ₁₃ Ho	C ₅₅ H ₅₈ N ₁₇ O ₁₄ Yb
Formula weight	1238.05	1301.1	1314.07	1354.22
T (K)	140(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
a (Å)	9.0240(8)	9.0591(8)	9.1328(2)	9.1847(8)
b (Å)	20.1343(16)	20.2016(13)	20.3452(5)	19.8866(17)
c (Å)	31.055(3)	30.952(2)	31.1295(7)	32.237(3)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	90.161(5)	90.323(3)	91.2360(10)	96.562(4)
γ (°)	90	90	90	90
V (Å ³)	5642.4(9)	5664.4(7)	5782.8(2)	5849.6(9)
Z	4	4	4	4
ρ _{calc} (g cm ^{−3})	1.457	1.526	1.509	1.538
μ (Mo Kα) (mm ^{−1})	1.114	1.187	1.446	1.679
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
F(0 0 0)	2560	2656	2672	2756
Collected reflections	46116	45783	52614	45743
Unique reflections	11908	12489	12807	11607
GOF (F ²)	0.968	1.133	0.963	0.947
R ₁ ^a	0.0539	0.054	0.0535	0.0421
wR ₂ ^b	0.1139	0.1427	0.17	0.1185

^a R₁ = ||F_o − |F_c||/|F_o|.

^b wR₂ = {Σw(F_o² − F_c²)²/Σw(F_o²)²}^{1/2}.

Table 3
Selected bond angles for **2**.

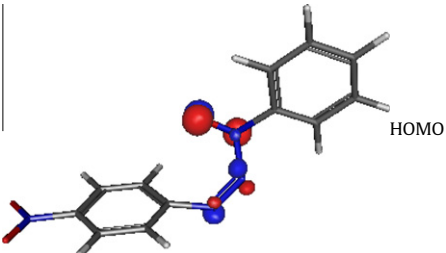
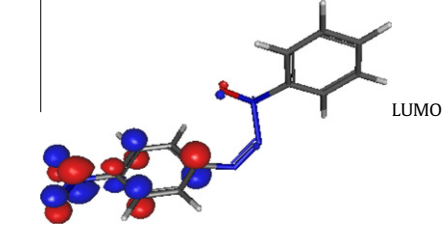
O1–Eu–O2	127.56(15)	N43–Eu–N23	95.12(16)
O1–Eu–O3	125.37(15)	O1–Eu–N33	87.64(16)
O2–Eu–O3	75.21(15)	O2–Eu–N33	60.91(15)
O1–Eu–O4	78.86(14)	O3–Eu–N33	135.92(15)
O2–Eu–O4	128.77(15)	O4–Eu–N33	80.75(16)
O3–Eu–O4	129.15(15)	N43–Eu–N33	78.51(16)
O1–Eu–N43	140.01(15)	N23–Eu–N33	160.58(16)
O2–Eu–N43	77.16(16)	O1–Eu–N13	60.72(15)
O3–Eu–N43	88.45(16)	O2–Eu–N13	84.06(16)
O4–Eu–N43	62.06(15)	O3–Eu–N13	76.88(16)
O1–Eu–N23	85.69(16)	O4–Eu–N13	139.26(15)
O2–Eu–N23	136.02(16)	N43–Eu–N13	158.64(16)
O3–Eu–N23	61.22(16)	N23–Eu–N13	91.33(16)
O4–Eu–N23	80.07(16)	N33–Eu–N13	101.24(16)

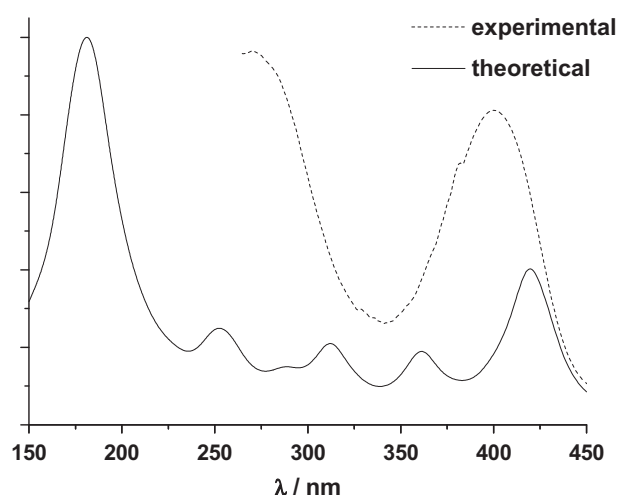
**Fig. 2.** Square antiprismatic structure of the core of the $P2_1/c$ -type anion $[\text{Eu}\{\text{O}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NNN}(\text{O})\text{Ph}\}_4]^-$ (**2**). For clarity, the phenyl rings and the NO_2 groups, as well as the cation $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$, the solvate molecule (H_2O), and the hydrogen atoms, are not shown.

3.2. HOMO–LUMO calculations, optical features and ground state structures

The HOMO–LUMO orbitals of the ligand 3-(4-nitrophenyl)-1-phenyltriazeno N-oxide, as well as their energies, are shown in Table 4. The absorption spectra of the ligand are shown in Fig. 3, and both theoretical and experimental absorption spectra present the same profile. The utilization of DMSO as solvent has blocked the visualization of the bands in lower wavelengths. The theoretical and experimental ground state geometries for $[\text{Eu}\{\text{O}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NNN}(\text{O})\text{Ph}\}_4][\text{Et}_3\text{NH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**2**) are shown comparatively in Fig. 4. The average Eu–O/Eu–N distances obtained by monocrystal X-ray dif-

Table 4
Ligand molecular orbital obtained by RM1.

Orbitals	Energy (eV)
	–3.8
	2.2

**Fig. 3.** Theoretical and experimental absorption spectra of the ligand.

fraction are 2.3337 and 2.5895 Å, respectively. With the Sparkle/AM1 program the average distances for Eu–O and Eu–N are 2.4303 and 2.5315 Å, respectively. For Eu–O the average error by the theoretical method is 4.1%, while for Eu–N the error is 2.2%. Although some differences regarding the coordination polyhedron are evident by the theoretical method, a good approximation with the structure obtained by X-ray diffraction was achieved.

3.3. Luminescence

As a first investigation, for determination of the triplet energy level of the ligand, the emission spectrum of the complex $[\text{Gd}\{\text{O}_2\text{N}(\text{Ph})\text{NNN}(\text{O})\text{Ph}\}_4][\text{Et}_3\text{NH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ was obtained (Fig. 5). The exceptionally high energy of the lowest excited level of Gd(III) affords an efficient method for this kind of measurement, after preparing the Gd(III) complex with the compound whose triplet energy is the point in question. The triplet energy is achieved through the centroid of the most intense transition, and for this (triazeno-oxide) ligand, the triplet energy is located in 15086 cm^{-1} . The calculated triplet energy by INDO/S-CIS is 14921 cm^{-1} , a value very close to the experimental one. The energy levels diagram containing the theoretical and experimental energy levels for the ligand and Eu^{3+} is shown in Fig. 6. The triplet level of the ligand is situated below the emitter level of the europium ion. This circumstance makes the metal → ligand transfer rate more intense than the ligand → metal one. Thus, there is a competition between ligand emission through $T \rightarrow S_0$ transition and europium emission through ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3$ and 4) transitions. The europium emission is also affected by water molecules present in the complex structure. When the emission spectrum is performed at room temperature ($\sim 298\text{ K}$) both ligand and europium emissions are observed. However, at low temperature there is a minimization of non-radiative deactivation processes caused by multi-phonon and multi-vibration due the presence of the water molecule. In this case, at $\sim 77\text{ K}$, the europium emission is predominant and the transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3$ and 4) can be observed, as shown in Fig. 7. The occurrence of two bands in the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ region indicates the presence of two different and non-centrosymmetric sites in the unit cell. These can be related to the Eu–O/Eu–N bonds, justifying the two bands for the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ transition. The high intensity of the hypersensitive ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition reveals the high polarizability of the chemical environment around the europium ion, and the low split of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition is a high symmetry indicative. $P2_1/c$ is one of the most symmetric space groups of the monoclinic

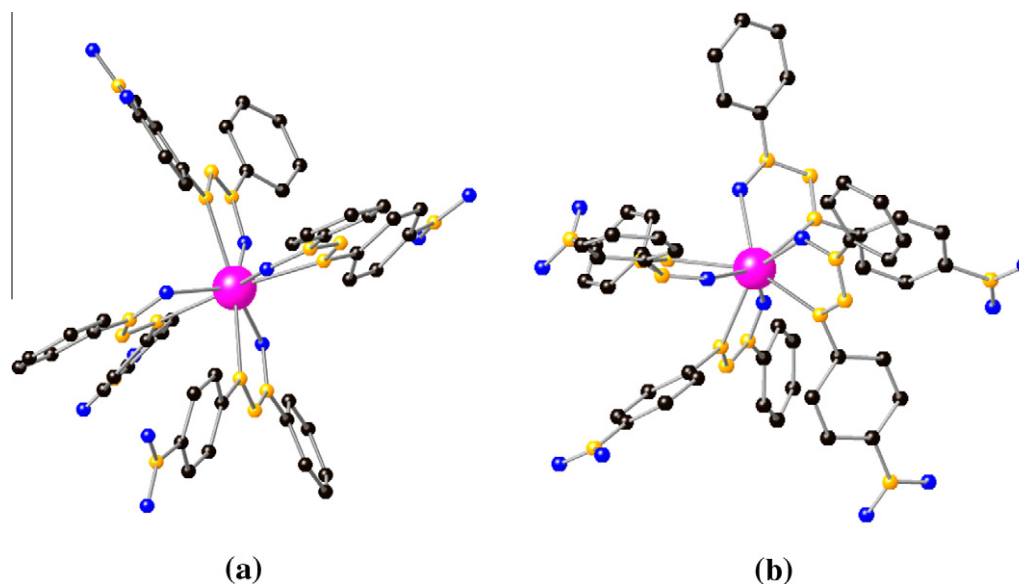


Fig. 4. Structure of the anion $[\text{Eu}(\text{O}_2\text{NPhNNN}(\text{O})\text{Ph})_4]^-$: (a) monocrystal X-ray diffraction; (b) sparkle/AM1.

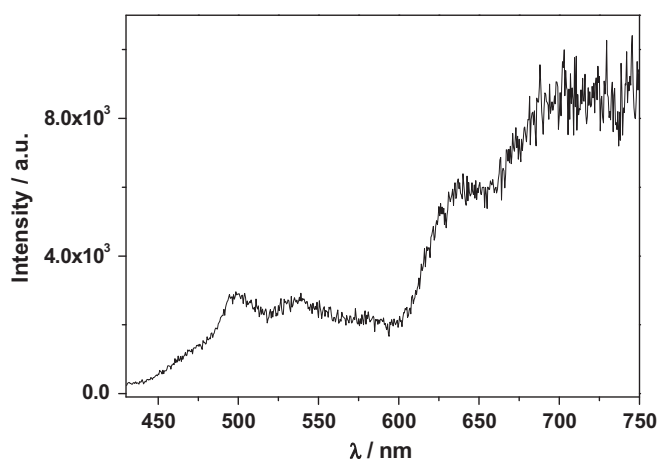


Fig. 5. Emission spectrum of the gadolinium compound, $\lambda_{\text{ex}} = 420$ nm.

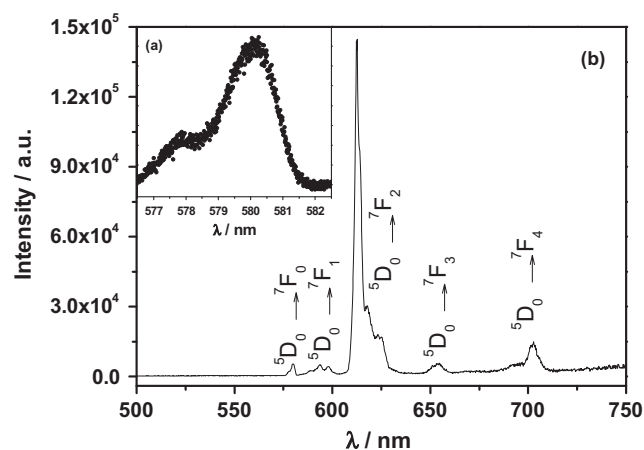


Fig. 7. Emission spectra of $[\text{Eu}(\text{O}_2\text{NPhNNN}(\text{O})\text{Ph})_4](\text{Et}_3\text{NH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ with $\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm. (a) Enlargement of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition; (b) full spectrum.

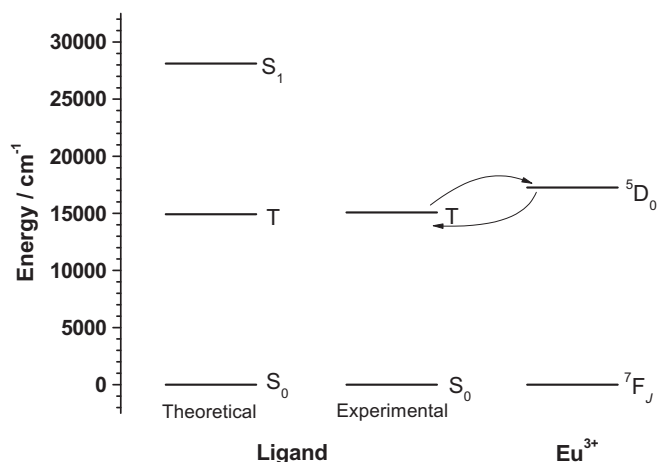


Fig. 6. Energy levels diagram for the ligand and europium(III).

system. As commented in the next section, luminescence experiments carried out with complexes **1**, **3** and **4** did not deliver mentionable results.

4. Conclusions

In the previous discussions we have shown that the chelate compounds $[\text{Y}^{\text{III}}\{\text{O}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NNN}(\text{O})\text{Ph}\}_4](\text{Et}_3\text{NH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $[\text{Ln}^{\text{III}}\{\text{O}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NNN}(\text{O})\text{Ph}\}_4](\text{Et}_3\text{NH})\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\{\text{CH}_3\text{OH}\}_x$ $\{\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Eu}$ (**2**), Ho (**3**), Yb^* (**4**) $\}$ are structurally equivalent, all of them retaining one water molecule as solvate. Yttrium resembles the lanthanides strongly in its chemistry, so that the triazene oxide complex of yttrium has been also included throughout this work. Although yttrium itself does not undergo luminescent transitions, its compounds are frequently useful host materials for later activators Ln^{3+} ions, like, for example, $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ (standard material for the red phosphor in virtually all color and television cathode ray tubes) and $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ (used for energy-efficient fluorescent tubes) [23].

Anhydrous salts of the lanthanides are known to exhibit luminescence which is exploited in their use as solid state laser materials or phosphors for color screens. By contrast, hydrated crystals of the lanthanides exhibit much lower luminescence intensity for the members in the center of the series (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy), and essentially no luminescence at the beginning or end of the series [24]. The weak luminescence of hydrated $\text{Ln}(\text{III})$ ions

indicates that the high energy vibrations of the O–H groups of the water molecules embedded in the crystal lattice provide an efficient mechanism for the non-radiative de-excitation of the Ln(III) excited states. With basis on these statements, it is not surprising if only the Eu(III) complex presents luminescence, because Ho(III) and Yb(III) are situated at the end of the lanthanide series, and these complexes are also hydrated – in the case of Yb(III), with one additional methanol molecule. Some authors determine the number of H₂O molecules coordinated in the inner sphere of Ln(III) ions bound in complexes with basis on the luminescence lifetime of these hydrated complex ions. Haas and Stein [25] demonstrated that the observed luminescence decay constant for the ⁵D₀ excited state of Eu(III) in mixtures of water and acetonitrile is proportional to the number of water molecules in the primary coordination sphere of the ion. They also proposed that each water molecule quenches the excited state population independently.

Acknowledgments

This work was supported with funds from PRONEX-CNPq/FAPERGS (Brazil). J.H.S.K. Monteiro and M.R. Davolos acknowledge CAPES, CNPq and FAPESP (Brazil), as well as Prof. A.M. Simas for the valuable help in the computational techniques.

Appendix A. Supplementary material

CCDC 778915, 778914, 778913 and 779317 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.ica.2010.11.007](https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.11.007).

References

- [1] M. Hörner, G. Manzoni de Oliveira, J.S. Bonini, H. Fenner, J. Organomet. Chem. 691 (2006) 655–658.
- [2] M. Hörner, G. Manzoni de Oliveira, J.A. Naue, J. Daniels, J. Beck, J. Organomet. Chem. 691 (2006) 1051–1054.
- [3] M. Hörner, G. Manzoni de Oliveira, M.B. Behm, H. Fenner, Z. Anorg. Allg. Chem. 632 (2006) 615–618.
- [4] M. Hörner, G. Manzoni de Oliveira, L.C. Visentin, R.S. Cezar, Inorg. Chim. Acta 359 (2006) 4667–4671.
- [5] M. Hörner, G. Manzoni de Oliveira, V.F. Giglio, L.C. Visentin, F. Broch, J. Beck, Inorg. Chim. Acta 359 (2006) 2309–2313.
- [6] M. Hörner, G. Manzoni de Oliveira, L. Bresolin, A.B. de Oliveira, Inorg. Chim. Acta 359 (2006) 4631–4634.
- [7] M. Hörner, G. Manzoni de Oliveira, E.G. Koehler, L.C. Visentin, J. Organomet. Chem. 691 (2006) 1311–1314.
- [8] M. Hörner, G. Manzoni de Oliveira, A.J.R.W.A. Santos, Z. Anorg. Allg. Chem. 633 (2007) 971–973.
- [9] M. Elkins, L. Hunter, J. Chem. Soc. 4 (1940) 653–655.
- [10] M. Hörner, B.A. Iglesias, P.R. Martins, P.C.M. Willis, L.C. Visentin, Z. Anorg. Allg. Chem. 634 (2008) 1058.
- [11] M. Hörner, B.A. Iglesias, P.R. Martins, P.C.M. Willis, Anal. Sci.: X-ray Struct. Anal. Online 24 (2008) x123.
- [12] G. Manzoni de Oliveira, M. Hörner, A. Machado, M.A. Villetti, D.F. Back, B.A. Iglesias, J. Mol. Struct. 928 (2009) 85–88.
- [13] G. Gasparotto, M.A. Cebim, M.S. Goes, S.A.M. Lima, M.R. Davolos, J.A. Varela, C.O. Paiva-Santos, M.A. Zaghete, J. Appl. Phys. 106 (2009) 063509.
- [14] K. Binnemans, Chem. Rev. 109 (2009) 4283.
- [15] G.M. Sheldrick, Acta Crystallogr., Sect. A 64 (2008) 112.
- [16] G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, J.J.P. Stewart, J. Comput. Chem. 27 (2006) 1101.
- [17] J.J.P. Stewart, MOPAC2009 Manual; Colorado Springs, Stewart Computational Chemistry, 2009.
- [18] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, Inorg. Chem. 44 (2005) 3299.
- [19] J.E. Ridley, M.C. Zerner, Theor. Chim. Acta 42 (1976) 223.
- [20] M.C. Zerner, G.H. Loew, R.F. Kirchner, U.T. Mueller-Westerhoff, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 589.
- [21] M.C. Zerner, ZINDO Manual; Quantum Theory Project, University of Florida, Gainesville, FL, 1990.
- [22] A. Bondi, J. Phys. Chem. 68 (1964) 441.
- [23] S. Cotton, Lanthanide and Actinide Chemistry, John Wiley and Sons, Ltd., West Sussex, England, 2006. p. 114.
- [24] G.R. Choppin, D.R. Peterman, Coord. Chem. Rev. 174 (1998) 283.
- [25] Y. Haas, G. Stein, J. Phys. Chem. 75 (1971) 3677.



Contents lists available at ScienceDirect

Polyhedron

journal homepage: www.elsevier.com/locate/poly

Integrated X-ray crystallography, optical and computational methods in studies of structure and luminescence of new synthesized complexes of lanthanides with ligands derived from 2,6-diformylpyridine

Gelson Manzoni de Oliveira^{a,*}, Aline Machado^a, Geraldo Wachholz Gomes^a, Jorge H.S.K. Monteiro^b, Marian R. Davolos^b, Ulrich Abram^c, Alexander Jagst^c

^a Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, Departamento de Química, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil

^b Universidade Estadual Paulista, UNESP, Instituto de Química, Laboratório de Materiais Luminescentes, Rua Francisco Degni s/n, 14800-900 Araraquara, SP, Brazil

^c Freie Universität Berlin, Institute of Chemistry and Biochemistry, Fabeckstr. 34-36, D-14195 Berlin, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 October 2010

Accepted 16 December 2010

Available online xxxxx

Keywords:

Lanthanides chelate complexes

Luminescence

Europium(III) luminescent complexes

ABSTRACT

The reaction of 2,6-diformylpyridine-bis(benzoylhydrazone) [dfpbhh] and 2,6-diformylpyridine-bis(4-phenylsemicarbazone) [dfpbpsc] with lanthanides salts yielded the new chelates complexes [Eu(dfpbpsc–H⁺)₂]NO₃ (**1**), [Dy(fbhmp)₂][Dy(dfpbhh–2H⁺)₂]·2EtOH·2H₂O (fbhmp = 2-formylbenzoylhydrazone-6-methoxide-pyridine; Ph = phenyl; Py = pyridine; Et = ethyl) and [Er₂(dfpbhh–2H⁺)₂(μ-NO₃)(H₂O)₂(OH)]·H₂O.

X-ray diffraction analysis was employed for the structural characterization of the three chelate complexes. In the case of complex **1**, optical, synthetic and computational methods were also exploited for ground state structure determinations and triplet energy level of the ligand and HOMO–LUMO calculations, as well as for a detailed study of its luminescence properties.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Reactions of lanthanides with polydentate oxygen and nitrogen ligands have attracted great interest because of the ability of these (hard base) sites to realize stable chelate complexes with high coordination numbers. Moreover, many of these ligands are quite efficient with regards to the displacement of the water molecules which usually are present in the coordination sphere of the lanthanide ions. As is known, the vibrational levels of the O–H bonds of the water lead to the quenching of the luminescence – in the case of luminescent lanthanides ions – by absorption of the emitted radiation in the vibrational excitation processes [1]. In addition, we have already shown that some polydentate nitrogen ligands are able to transfer energy to a lanthanide ion, thus exciting its luminescence – the so-called “antenna” effect [2–4]. Although relatively recent, the chemistry of lanthanides and actinides ions with ligands derived from 2,6-diformylpyridine and 2,6-diacetylpyridine is fairly reach and interesting. Besides previous work in this area, directed to the synthesis and structural properties and performed by Cundari [5] and Gaye [6], in 2005 were reported [7] the synthesis and the crystallographic characterization of four compounds of this kind, among them the complex cation bis(2,6-diformylpyridine-4-phenylsemicarbazone-4-phenylthiosemicarba-

zonato)samarium(III), the first lanthanide complex in which a thiosemicarbazide appears as ligand. A new series of lanthanides chelate complexes with these ligand types was newly further described by the same group [8], covering and extensive range of metal ions and structures. The research interests, however, were chiefly pointed toward achievable properties of the compounds that would enable their applications in the nuclear medicine.

The polydentate ligands derived from 2,6-diformylpyridine and 2,6-diacetylpyridine are mostly symmetric and good chelating agents for lanthanide ions, but so far they have not been outstanding by their fluorescent activities, still less by their ability to transfer energy to a lanthanide ion and so excite its luminescence. In this work we attempt to enlarge the performance of this kind of compounds, by exploiting the optical properties of novel, uncommon structures.

The lanthanides are characterized by the electronic configuration [Xe] 4fⁿ, and their most common oxidation state is 3⁺. The 4fⁿ electrons are shielded by the outer lying 5s²5p⁶ subshells. This shielding leads to a low influence of ligand field effects and promotes few changes in the emission spectrum of the ion, in comparison with its atomic spectrum. The energy gaps between electronic states generated by 4fⁿ electrons can range from UV up to near infrared, depending on the element (Gd³⁺: UV transitions; Sm³⁺: orange; Eu³⁺: red; Tb³⁺: green; Tm³⁺: blue; Nd³⁺: near infrared) [9]. The Eu³⁺ ion is one of the most explored due to the easy interpretation of its transitions and the great number of informa-

* Corresponding author. Tel.: +55 55 3220 8757; fax: +55 55 3220 8031.

E-mail address: manzonideo@smail.ufsm.br (G.M. de Oliveira).

tion that can be acquired from its luminescence studies. Because of that, the Eu^{3+} ion can be used as structural probes [10], in immunobiological assays [11] and electroluminescent devices [12,13]. In 1990 the use of theoretical methods based upon luminescence experiments was started to predict the ground state geometry, as well as the coordination polyhedron of lanthanide compounds [14], in special Eu^{3+} complexes.

We report now some further results on the complex structural chemistry of lanthanides and ligands derived from 2,6-diformylpyridine, together with luminescence studies carried out with the new chelates $[\text{Eu}(\text{dfpbpsc}-\text{H}^+)_2]\text{NO}_3$ (**1**) (dfpbpsc = 2,6-diformylpyridine-bis(4-phenylsemicarbazone), $[\text{Dy}(\text{fbhmp})_2][\text{Dy}(\text{dfpbhh}-2\text{H}^+)_2]\cdot 2\text{EtOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (fbhmp = 2-formylbenzoylhydrazone-6-methoxide-pyridine; Ph = phenyl; Py = pyridine; Et = ethyl; dfpbhh = 2,6-diformylpyridine-bis(benzoylhydrazone), and $[\text{Er}_2(\text{dfpbhh}-2\text{H}^+)_2(\mu-\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**).

We demonstrate also the worth of the theoretical methods associated with the characteristic transitions of the Eu^{3+} luminescence in corroborating the structural results obtained by X-ray crystallography and other spectroscopic methods.

2. Experimental

The single ligands dfpbhh and dfpbpsc were analyzed mainly through IR spectroscopy. The metal centers of the complexes **1**, **2** and **3** were confirmed through EDX spectra and the monocrystals of the products were evaluated also through Scanning Electron Microscopy. The reference complex cation of gadolinium $[\text{Gd}(\text{dfpbpsc}-\text{H}^+)_2]^+$ (see Section 3.4), analogous to complex $[\text{Eu}(\text{dfpbpsc}-\text{H}^+)_2]\text{NO}_3$ (**1**), was synthesized according to the experimental procedures for the preparation of **1** and was also structurally characterized through X-ray crystallography. Since the cell parameters and further crystallographic data of the gadolinium(III) complex are basically the same that those of complex **1**, they were not included in Table 1. The structural formulae of the ligands 2,6-diformylpyridine-bis(benzoylhydrazone), dfpbhh, and 2,6-diformylpyridine-bis(4-phenylsemicarbazone), dfpbpsc, are given in Chart A. Both ligands were prepared starting from 2,6-diformylpyridine, according to literature procedures [8].

Table 1
Crystallographic data and refinement parameters for **1**, **2** and **3**.

Empirical formula	$\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{EuN}_{16}\text{O}_{10}$	$\text{C}_{74}\text{H}_{70}\text{Dy}_2\text{N}_{16}\text{O}_{12}$	$\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{Er}_2\text{N}_{11}\text{O}_{11}$
Formula weight	1076.82	1700.46	1206.35
<i>T</i> (K)	293(2)	293(2)	293(2)
Crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic
Space group	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	16.0374(12)	14.0350(16)	19.4227(4)
<i>b</i> (Å)	19.6982(15)	14.1008(15)	22.1529(4)
<i>c</i> (Å)	19.4788(14)	20.331(2)	25.1724(5)
α (°)	90	70.199(6)	90
β (°)	99.935(3)	70.483(5)	91.906(2)
γ (°)	90	82.925(6)	90
<i>V</i> (Å ³)	6061.2(8)	3568.0(7)	10824.9(4)
<i>Z</i>	4	2	8
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1.180	1.583	1.480
μ (Mo <i>K</i> α) (mm ⁻¹)	1.092	2.152	3.139
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
<i>F</i> (0 0 0)	2172	1708	4720
Collected reflections	39987	53289	86082
Unique reflections	4691	15864	11591
Goodness-of-fit (<i>F</i> ²)	1.147	1.130	0.995
<i>R</i> ₁ ^a	0.0673	0.0273	0.0538
<i>wR</i> ₂ ^b	0.2307	0.0891	0.1895

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

^b $wR_2 = \{ \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2) \}^{1/2}$.

2.1. Preparation of $[\text{Eu}(\text{dfpbpsc}-\text{H}^+)_2]\text{NO}_3$ (**1**)

To a suspension of 0.0401 g (0.1 mmol) of dfpbpsc in 10 mL of ethanol, a solution of 0.0214 g (0.05 mmol) of $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 5 mL of ethanol was added. After addition of three drops of triethylamine the suspension was refluxed by 3 h. The red mixture was then cleaned by filtration. The slow evaporation of the solvent led to the formation of yellow crystals. Yield: 53% based on $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Properties: yellow crystalline substance. Melting point: 276 °C. *Anal. Calc.* for $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{EuN}_{16}\text{O}_{10}$ (1076.82): C, 49.69; H, 7.42; N, 14.74. Found: C, 49.71; H, 7.58; N, 14.85%. IR (KBr): 3384.2 [$\nu_s(\text{N}-\text{H})$, strong], 1597.1 [$\nu_s(\text{C}=\text{C})$, medium], 1693.2 [$\nu_s(\text{C}=\text{O})$, strong], 1237.6 [$\nu_s(\text{N}=\text{C})$, medium], 1163.6 cm⁻¹ [$\nu_s(\text{N}-\text{N})$, medium].

2.2. Preparation of $[\text{Dy}(\text{fbhmp})_2][\text{Dy}(\text{dfpbhh}-2\text{H}^+)_2]\cdot 2\text{EtOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

A solution of 0.01878 g (0.05 mmol) of hydrated dysprosium(III) chloride with 99.9% purity (purchased by Sigma–Aldrich), in 5 mL of ethanol, was added to a suspension prepared by partial dissolution of 0.0371 g (0.1 mmol) of dfpbhh in 10 mL of ethanol. After addition of three drops of triethylamine the suspension was refluxed by 3 h and then filtered. A layer of *n*-hexane was added over the filtrate, and its slow evaporation yielded orange yellow crystals of **2**. Yield: 36% based on the Dy salt.

Properties: orange yellow crystalline compound. Melting point: 275 °C. *Anal. Calc.* for $\text{C}_{74}\text{H}_{70}\text{Dy}_2\text{N}_{16}\text{O}_{12}$ (1700.46): C, 52.00; H, 5.87; N, 13.28. Found: C, 51.73; H, 6.06; N, 13.12%. IR (KBr): 3338.0 [$\nu_s(\text{N}-\text{H})$, s], 1586.5 [$\nu_s(\text{C}=\text{C})$, m], 1640.8 [$\nu_s(\text{C}=\text{O})$, s], 1293.2 [$\nu_s(\text{N}=\text{C})$, m], 1147.2 cm⁻¹ [$\nu_s(\text{N}-\text{N})$, m].

2.3. Preparation of $[\text{Er}_2(\text{dfpbhh}-2\text{H}^+)_2(\mu-\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**)

0.0190 g (0.05 mmol) of hydrated erbium(III) chloride with 99.9% purity (purchased by Sigma–Aldrich) plus 0.0371 g (0.1 mmol) of dfpbhh were dissolved in 15 mL of ethanol. After addition of three drops of triethylamine the suspension was refluxed by 3 h and then filtered. The slow evaporation of the greenish yellow mother solution yielded yellow crystals of the product. Yield: 42% based on the Er salt.

Properties: yellow crystalline substance. Melting point: 266 °C. *Anal. Calc.* for $\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{Er}_2\text{N}_{11}\text{O}_{11}$ (1206.35): C, 50.50; H, 5.28; N, 12.96. Found: C, 50.52; H, 5.87; N, 12.92%. IR (KBr): 3396.4 [$\nu_s(\text{N}-\text{H})$, s], 1577.9 [$\nu_s(\text{C}=\text{C})$, m], 1660.7 [$\nu_s(\text{C}=\text{O})$, s], 1273.0 [$\nu_s(\text{N}=\text{C})$, m], 1148.3 cm⁻¹ [$\nu_s(\text{N}-\text{N})$, m].

2.4. X-ray structural determination

Data were collected with a Bruker APEX II CCD area-detector diffractometer and graphite-monochromatized Mo *K*α radiation. The crystal structures were solved by direct methods using SHELXS [15]. Subsequent Fourier-difference map analyses yielded the positions of the non-hydrogen atoms. Refinements were carried out with SHELXL package [15]. All refinements were made by full-matrix least-squares on *F*² with anisotropic displacement parameters for all non-hydrogen atoms. Hydrogen atoms were included in the refinement in calculated positions.

2.5. Optical and luminescence experiments

The electronic absorption spectrum of the ligands was performed in dimethyl sulfoxide (DMSO) solutions in a Perkin–Elmer Lambda 14P spectrophotometer in the range between 200 and 500 nm. The excitation and emission spectra were performed at ~77 K in a Horiba Jobin Yvon model FL3-222 equipped with a

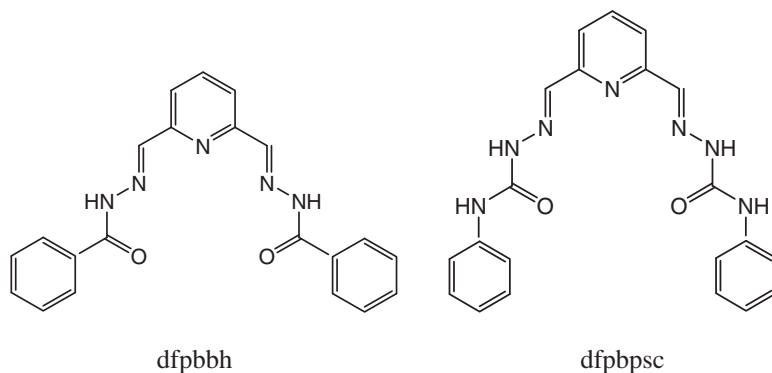


Chart 1.

450W continuum Xenon Lamp. The emission lifetime of the 5D_0 state was performed using a Jobin Yvon phosphorimeter model FL1040 and pulse lamp; we used 329 nm as excitation wavelength and 612 nm as emission wavelength.

The semi empirical method with basis on luminescence studies has advantages due the low computer time for calcules and high accuracy in the prediction of bond lengths and bond angles. The Sparkle/AM1 methodology [16] was developed and implemented in the MOPAC2009 package [17] (recent results [18–20] show good agreements when compared to monocystal data from the ground state geometry). Using the INDO/S-CIS (Intermediate Neglect Differential Overlap/Spectroscopy – Configuration Interaction Simple) [21,22], implemented in ZINDO package [23] and the data generated by Sparkle/AM1, it is possible to calculate the singlet and triplet levels of the organic ligand in the complex.

3. Results and discussion

3.1. Crystal structure

The X-ray crystal data and the experimental conditions for the analyses of $[\text{Eu}(\text{dfpbpsc}-\text{H}^+)_2]\text{NO}_3$ (**1**), $[\text{Dy}(\text{fbhmp})_2][\text{Dy}(\text{dfpbbh}-2\text{H}^+)_2] \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) and $[\text{Er}_2(\text{dfpbbh}-2\text{H}^+)_2](\mu-\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**) are given in Table 1. Fig. 1 shows the molecular structure of **1**, with exception of the NO_3^- (counter) ion. Figs. 2 and 3 display the cationic and anionic components of complex **2**, respectively $[\text{Dy}(\text{fbhmp})_2]^+$ and $[\text{Dy}(\text{dfpbbh}-2\text{H}^+)_2]^-$, without showing the solvate molecules (ethanol and water), for clarity. Fig. 4 depicts the structure of the binuclear complex **3**, also without the solvate molecule. All the significant bond lengths and angles of the title complexes were included in the figure captions. Lanthanides(III) are known for their ability to perform chelate complexes with high coordination numbers. The metal center in the europium complex **1** presents coordination number 10, and its coordination polyhedron is clearly a bicapped cube, or elongated square dipyramid (see Section 3.4). In the anionic component of complex **2**, $[\text{Dy}(\text{dfpbbh}-2\text{H}^+)_2]^-$, also the dysprosium ion attains the coordination number 10, with a bicapped cube as coordination polyhedron (Fig. 3). The dysprosium center of the cationic complex $[\text{Dy}(\text{fbhmp})_2]^+$ (**2**) (Fig. 2) presents, however, coordination number 8, forming a distorted cube. In the binuclear complex $[\text{Er}_2(\text{dfpbbh}-2\text{H}^+)_2](\mu-\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**) the metal centers present different coordination numbers: Er1 shows coordination number 9, and disregarding the bonds Er1–O6 and Er1–O7 (both O6 and O7 from the NO_3^- bridge-forming ligand anion), the seven remaining bonds to Er1 achieve a distorted pentagonal-bipyramidal geometry. Er2, differently, reaches the coordination number 10, and only the bonds Er2–N11, Er2–O5 and Er–O7 (nitrate ion bridge) are in the same plane and close to each other. As a whole, together with

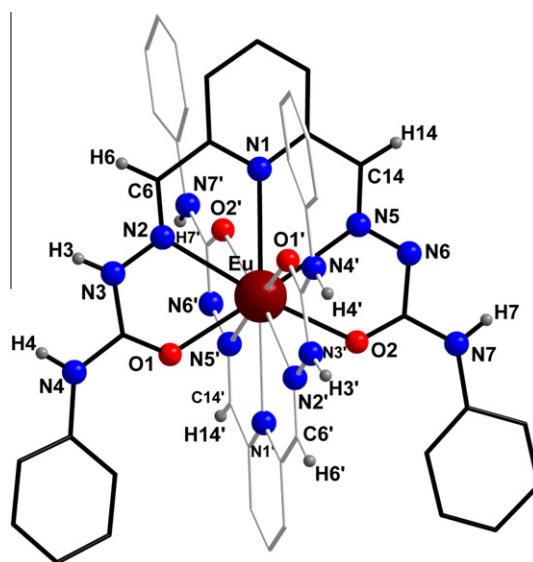


Fig. 1. Molecular structure of $[\text{Eu}(\text{dfpbpsc}-\text{H}^+)_2]\text{NO}_3$ (**1**). The hydrogen atoms of the phenyl groups, as well as the solvate NO_3^- ion, have been omitted for clarity. Symmetry code: (') $x, y, z + 1.5$. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Eu–O1' 2.408(6), Eu–O1 2.408(6), Eu–O2' 2.443(6), Eu–O2 2.443(6), Eu–N2' 2.667(7), Eu–N2 2.667(7), Eu–N5 2.688(7), Eu–N5' 2.688(7), Eu–N1 2.786(7), Eu–N1' 2.786(7); O1'–Eu–O1 97.5(3), O1'–Eu–O2' 124.65(19), O1–Eu–O2' 103.0(2), O1'–Eu–O2 103.0(2), O1–Eu–O2 124.65(19), O2'–Eu–O2 106.0(3), N2'–Eu–N2 106.1(3), N2'–Eu–N5 108.3(2), N2–Eu–N5 115.8(2), N2'–Eu–N5' 115.8(2), N2–Eu–N5' 108.3(2), N5–Eu–N5' 102.8(3), N2'–Eu–N1 123.8(2), N2–Eu–N1 57.8(2), N5–Eu–N1 58.1(2), N5'–Eu–N1 120.4(2), N2'–Eu–N1' 57.8(2), N2–Eu–N1' 123.8(2), N5–Eu–N1' 120.4(2), N5'–Eu–N1' 58.1(2), N1–Eu–N1' 177.9(3).

the remaining seven Er2 bonds, these three bonds do not attain any coordination polyhedron described in the literature for the coordination number 10 [24].

3.2. Synthesis

In the synthesis of $[\text{Dy}(\text{fbhmp})_2][\text{Dy}(\text{dfpbbh}-2\text{H}^+)_2] \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) has occurred partial decomposition of the ligand dfpbbh, resulting the ligand fbhmp. Because of the presence of triethylamine in the reaction environment, as well as the occurrence of an hydroxide ion and a water molecule as ligands in complex **3** (Er2 and Er1, respectively, see Fig. 4), it is reasonable to assume that the formation of the ligands fbhmp – giving rise to the cation $[\text{Dy}(\text{fbhmp})_2]^+$ – has occurred due to the attack of a OH^- ion to the (pyridine vicinal) HC=N bond of a molecule of dfpbbh, with final formation of the group $-\text{CH}_2-\text{O}-$ and further coordination to Dy(III) (C49 and C63, see Fig. 2). This probable secondary reaction is shown in Scheme 1.

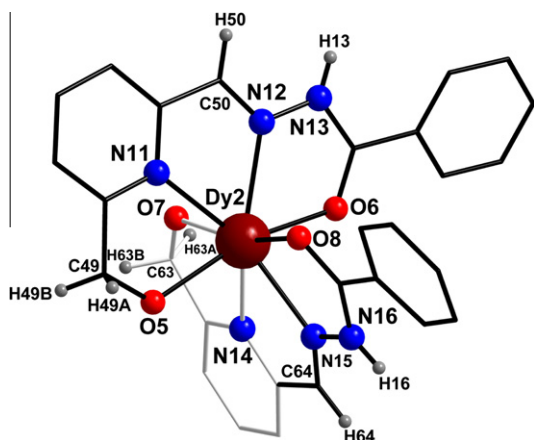


Fig. 2. Structure of the cation $[\text{Dy}(\text{fbhmpp})_2]^+$ (**2**). The hydrogen atoms of the phenyl groups, as well as the solvates molecules ($2\text{EtOH} + 2\text{H}_2\text{O}$) are not shown. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Dy2–O6 2.276(2), Dy2–O8 2.312(2), Dy2–O7 2.357(2), Dy2–O5 2.400(2), Dy2–N12 2.447(3), Dy2–N15 2.462(3), Dy2–N14 2.475(3), Dy2–N11 2.480(3); O6–Dy2–O8 90.17(9), O6–Dy2–O7 92.30(8), O8–Dy2–O7 165.53(8), O6–Dy2–O5 165.19(8), O8–Dy2–O5 93.42(8), O7–Dy2–O5 87.80(8), N12–Dy2–N15 133.87(9), N12–Dy2–N14 133.53(9), N15–Dy2–N14 64.59(9), N12–Dy2–N11 64.77(9), N15–Dy2–N11 140.58(9), N14–Dy2–N11 133.99(9).

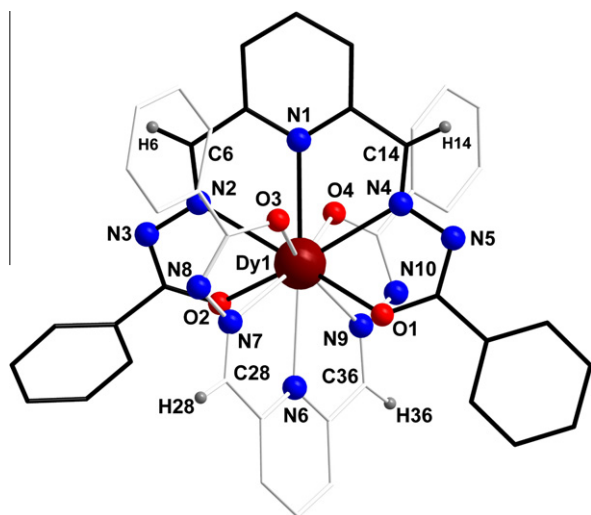


Fig. 3. Structure of the anion $[\text{Dy}(\text{dfpbbh}-2\text{H}^+)_2]^-$ (**2**). For clarity, the hydrogen atoms of the phenyl groups, as well as the solvates molecules ($2\text{EtOH} + 2\text{H}_2\text{O}$), have been omitted. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Dy1–O4 2.344(2), Dy1–O1 2.391(2), Dy1–O2 2.429(2), Dy1–O3 2.458(2), Dy1–N7 2.590(3), Dy1–N2 2.591(3), Dy1–N9 2.594(3), Dy1–N4 2.613(3), Dy1–N1 2.701(3), Dy1–N6 2.702(3); O4–Dy1–O1 111.61(8), O4–Dy1–O2 84.49(8), O1–Dy1–O2 130.82(8), O4–Dy1–O3 128.83(8), O1–Dy1–O3 84.23(8), O2–Dy1–O3 122.31(8), N7–Dy1–N2 79.73(9), N7–Dy1–N9 119.07(9), N2–Dy1–N9 128.91(9), N7–Dy1–N4 126.43(9), N2–Dy1–N4 119.01(9), N9–Dy1–N4 88.80(9), N7–Dy1–N1 115.34(9), N2–Dy1–N1 59.45(8), N9–Dy1–N1 125.56(8), N4–Dy1–N1 59.58(8), N7–Dy1–N6 59.49(9), N2–Dy1–N6 118.25(8), N9–Dy1–N6 59.63(9), N4–Dy1–N6 122.35(9), N1–Dy1–N6 174.80(8).

Finally, it must be pointed out, that the occurrence of binuclear chelate complexes of lanthanides ions such as $[\text{Er}_2(\text{dfpbbh}-2\text{H}^+)_2(\mu\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**3**) is not common in the literature. The Er1–Er2 distance (4.7642 Å) is remarkable longer than the sum of the Er/Er van der Waals radii (4 Å), and the approximation of both atoms has only occurred because of the rare ability of the trigonal planar NO_3^- ion to perform such a strengthened bridge, engaging its four atoms in the double linkage.

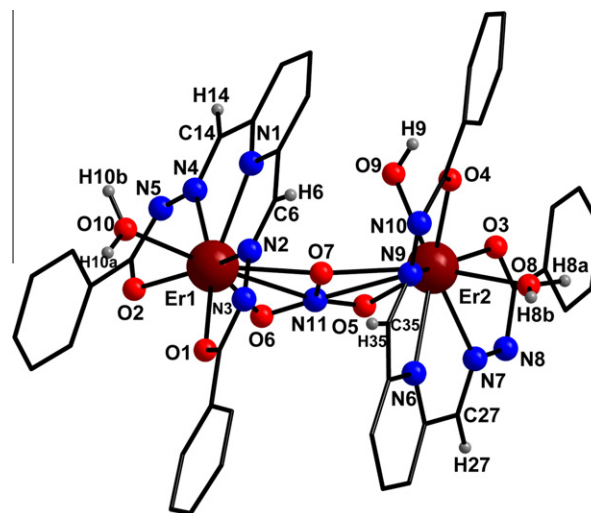


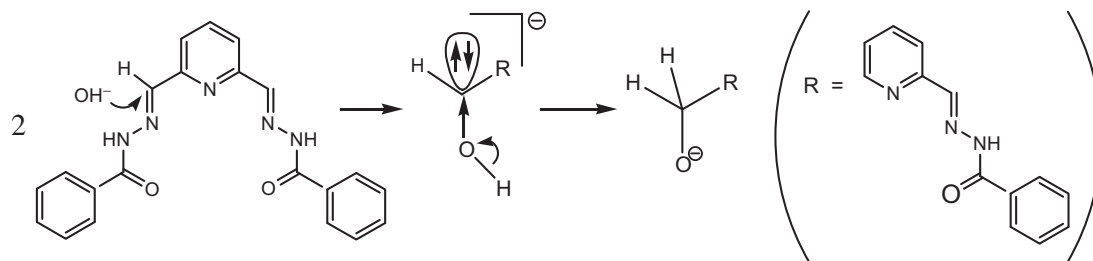
Fig. 4. Molecular structure of $[\text{Er}_2(\text{dfpbbh}-2\text{H}^+)_2(\mu\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**3**). The hydrogen atoms of the phenyl groups, as well as the solvate molecule (H_2O), have been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Er1–O1 2.263(7), Er1–O2 2.295(7), Er1–O6 2.332(7), Er1–O10 2.346(7), Er1–O7 2.360(6), Er1–N1 2.427(8), Er1–N4 2.435(8), Er1–N2 2.434(8), Er1–N11 2.731(11), Er2–O3 2.330(7), Er2–O8 2.332(7), Er2–O4 2.352(7), Er2–O5 2.393(8), Er2–O7 2.412(6), Er2–O9 2.425(7), Er2–N7 2.515(8), Er2–N6 2.516(8), Er2–N9 2.539(8), Er2–N11 2.818(11); O1–Er1–O2 98.8(2), O1–Er1–O6 96.5(3), O2–Er1–O6 75.6(3), O1–Er1–O10 85.8(3), O2–Er1–O10 78.0(3), O6–Er1–O10 153.5(3), O1–Er1–O7 94.4(3), O2–Er1–O7 131.1(2), O6–Er1–O7 56.2(2), O10–Er1–O7 150.2(2), N1–Er1–N4 64.7(3), N1–Er1–N2 65.0(3), N4–Er1–N2 129.1(3), N1–Er1–N11 94.0(3), N4–Er1–N11 86.1(3), N2–Er1–N11 105.1(3), O3–Er2–O8 81.1(3), O3–Er2–O4 101.2(3), O8–Er2–O4 75.5(3), O3–Er2–O5 82.4(3), O8–Er2–O5 142.4(2), O4–Er2–O5 141.1(3), O3–Er2–O7 130.6(3), O8–Er2–O7 147.9(2), O4–Er2–O7 99.2(2), O5–Er2–O7 54.7(2), O3–Er2–O9 73.1(3), O8–Er2–O9 128.7(3), O4–Er2–O9 67.4(3), O5–Er2–O9 77.0(3), O7–Er2–O9 74.2(3), N7–Er2–N6 62.8(3), N7–Er2–N9 121.3(3), N6–Er2–N9 62.6(3), N7–Er2–N11 87.3(3), N6–Er2–N11 76.9(3), N9–Er2–N11 99.8(3), Er1–N11–Er2 118.3(4), Er1–O7–Er2 173.3(3).

3.3. Optical investigations

Since the Dy (**2**) and Er (**3**) complexes showed no luminescent properties, the main scope of this work regarding optical occurrences is the investigation of the spectroscopic parameters of the europium complex, by calculating the ground state geometry using the Sparkle/AM1 method, as well as the intensity parameters, transfer and back transfer rates and energy levels populations. These results allow to compare the theoretical data with the experimental ones and to use the theoretical data to explain some experimental events.

3.4. Optical features, HOMO–LUMO calculations

The electronic absorption spectrum of the ligand dfpbbpc is depicted in Fig. 5 and shows a broad band due to the $n \rightarrow \pi^*$ transitions of the $\text{R}=\text{N}=\text{N}=\text{R}$ groups [25]. It is not possible to obtain the absorption bands below 250 nm because of the cutoff region of the solvent (DMSO). The HOMO and LUMO of the coordinated ligand $\text{dfpbbpc}-\text{H}^+$ are shown in Fig. 6 and were calculated according to the RM1 [26] procedures implemented in MOPAC2009 package [17]. The energy gap ranges from -4.2 to 1.9 eV and the HOMO are localized mainly in the deprotonated side of the ligand, embracing the $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ atoms/bonds, whereas the LUMO are located on the carbonyl group and on the terminal phenyl rest of the protonated ligand side. The HOMO–LUMO energy diagram also shows clearly the deprotonation of the nitrogen atoms N6 and N6' of the two ligand molecules of the complex $[\text{Eu}(\text{dfpbbpc}-\text{H}^+)_2]\text{NO}_3$ (**1**) (see Fig. 1).



Scheme 1. Mechanism of decomposition of the ligand dfpbhh.

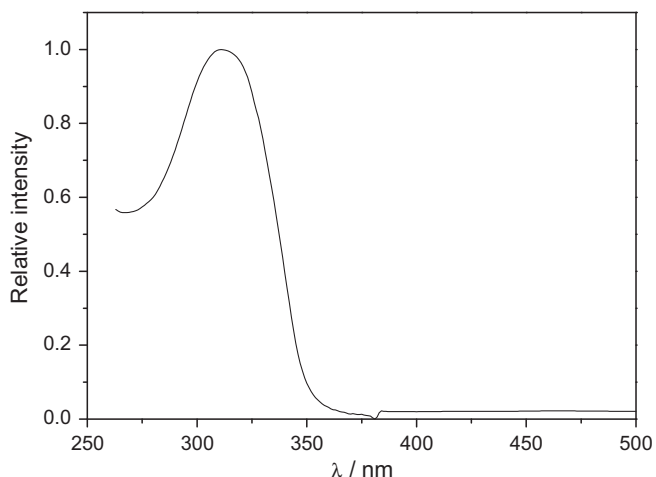


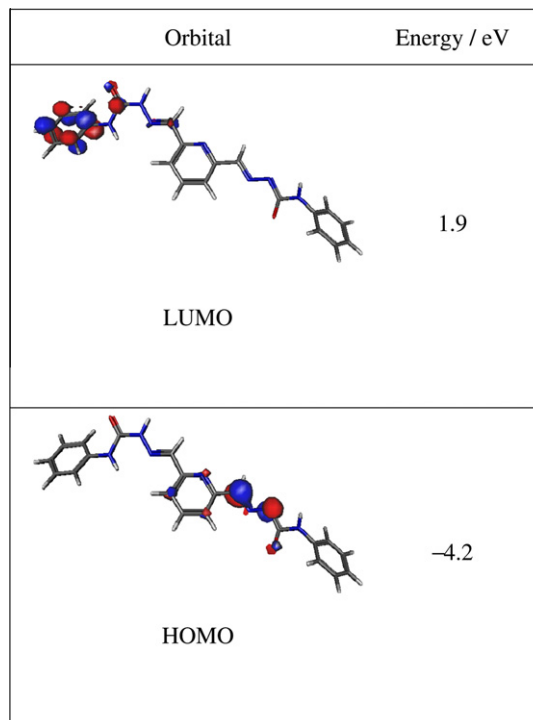
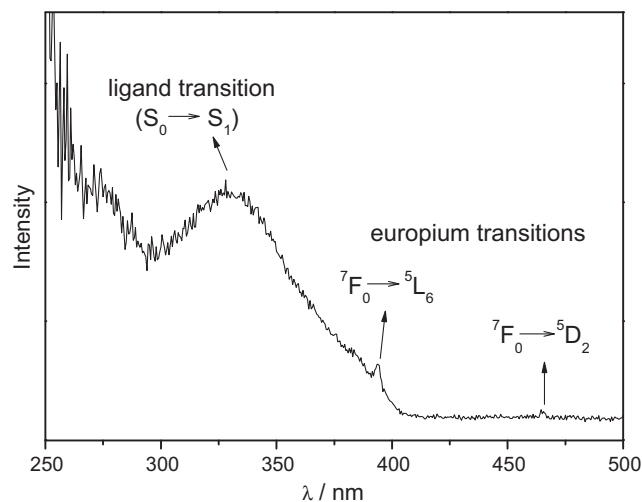
Fig. 5. Electronic absorption spectrum of the ligand dfpbpsc.

3.5. Luminescence spectroscopy and ground state structures

The excitation spectrum of $[\text{Eu}(\text{dfpbpsc}-\text{H}^+)_2]\text{NO}_3$ (**1**) is displayed in Fig. 7 and shows a broad band at 329 nm, due to the $S_0 \rightarrow S_1$ transition of the ligand, and narrow bands (396 and 464 nm) as a result of the ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ and ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ intraconfigurational transitions of the europium ion. The presence of a broad band in the excitation spectrum is an indicative that there is energy transfer between ligands and the europium ion.

The emission spectrum of **1**, depicted in Fig. 8, shows the characteristic transitions of the europium ion, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$; $j = 0, 1, 2, 3$ and 4. The transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ appears with the highest intensity in the spectrum, and the high intensity of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ transition can be an indicative of high symmetry around the europium ion [27], as well as a long range effect. The inset of Fig. 8 shows the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ transition. The number of ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ lines is equal to the number of different non centrosymmetric sites around the metal center, and the absence of this transition should be an indicative that the europium ion would lie in a symmetric site. There is at least one line for this transition for complex **1**, therefore the europium ion lies in a non centrosymmetric site.

The analogous complex of gadolinium was synthesized (according to the experimental procedures for the preparation of **1**), to determine the triplet energy level of the ligand. The process is based upon the exceptionally high energy of the lowest excited level of Gd(III), which affords an efficient method for this kind of measurement, after preparing the Gd(III) complex with the compound whose triplet energy is to be measured. The triplet energy is achieved through the centroid of the most intense transition of the emission spectrum, and for the coordinated ligand dfpbpsc- H^+ the triplet energy is located in 23115 cm^{-1} . The emission

Fig. 6. HOMO and LUMO of the coordinated ligand dfpbpsc- H^+ .Fig. 7. Excitation spectrum of $[\text{Eu}(\text{dfpbpsc}-\text{H}^+)_2]\text{NO}_3$ (**1**), with $\lambda_{\text{em}} = 612\text{ nm}$ at $\sim 298\text{ K}$.

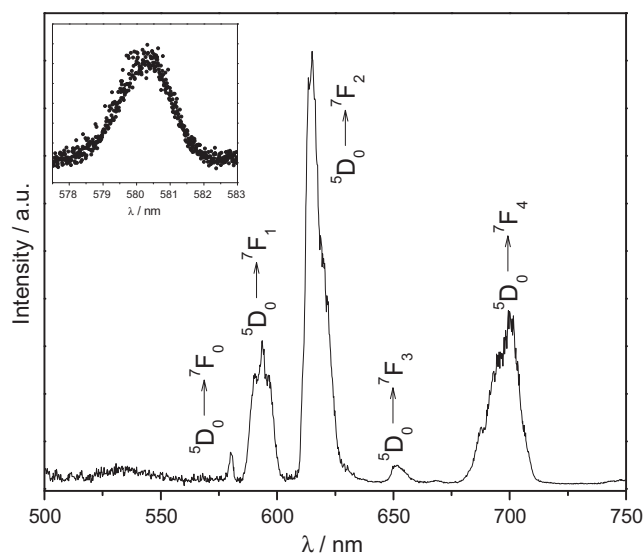


Fig. 8. Emission spectrum of [Eu(dfppsc-H⁺)₂]NO₃ (**1**), with $\lambda_{\text{ex}} = 329$ nm at ~ 77 K. The inserted signal amplification covers the range 577.5–583 nm and shows the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition.

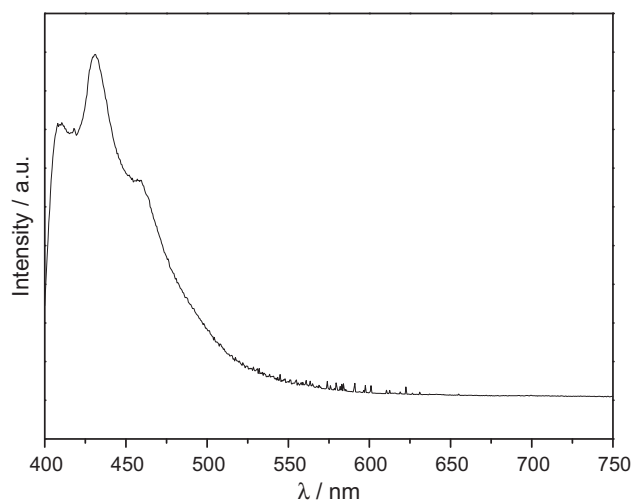


Fig. 9. Emission spectrum of [Gd(dfppsc-H⁺)₂]NO₃, with $\lambda_{\text{ex}} = 320$ nm at ~ 77 K.

spectrum of the complex [Gd(dfppsc-H⁺)₂]NO₃ was obtained at ~ 77 K and is shown in Fig. 9.

From the emission spectra it is also possible calculate the intensity parameters (Ω_2 and Ω_4) with the Eqs. (1) and (2) [28].

$$A_{0j} = A_{01} \left(\frac{I_{0j}}{I_{01}} \right) \cdot \left(\frac{\sigma_{01}}{\sigma_{0j}} \right) \quad (1)$$

where $A_{01} = 50 \text{ s}^{-1}$; I_{0j} corresponds to the intensity of the transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J = 2, 4$); I_{01} corresponds to the intensity of transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$; σ_{0j} corresponds to the baricenter of the transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J = 2, 4$), and σ_{01} corresponds to the baricenter of the

Table 3
Some comparative Ω_2 and Ω_4 intensity parameters.

Complex	$\Omega_2/10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4/10^{-20} \text{ cm}^2$	References
[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	33	4.6	[28]
[Eu(abscl) ₃ (H ₂ O) ₂]	8.8	5.6	[29]
[Eu(abse) ₃ (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₂	6.4	6.0	[29]
[Eu(dpa) ₃] ³⁻	6.1	3.5	[30]
[Eu(donic) ₃] ³⁻	6.3	3.4	[30]

tta: theoyltrifluoroacetate; abscl: 4-chloro-benzeneseleninic acid; abse: benzeneseleninic acid; dpa: pyridine-2,6-dicarboxylic acid; donic: quelidonic acid.

transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. With the A_{0j} values it is possible to calculate the intensity parameters according to Eq. (2).

$$\Omega_j = \frac{3 \cdot \hbar \cdot c^3 \cdot A_{0j}}{4 \cdot e^2 \cdot \omega^3 \cdot \chi \langle ^7\text{F}_j || U^{(j)} || ^5\text{D}_0 \rangle^2} \quad (2)$$

where χ is the Lorentz local field correction given by $\chi = n \cdot (n^2 + 2) \cdot \frac{n^2 + 2}{9}$, with the refraction index $n = 1.5$ and $\langle ^7\text{F}_j || U^{(j)} || ^5\text{D}_0 \rangle$ whose values are 0.0032 and 0.0023 to $J = 2$ and $J = 4$, respectively [28].

The parameter R_{02} was calculated using the Eq. (3).

$$R_{02} = \frac{I_{00}}{I_{02}} \quad (3)$$

where I_{02} and I_{00} are the integrated areas of the transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. The emission lifetime of $^5\text{D}_0$ level (τ) allows determining the non-radiative emission rate (A_{nrad}) according to the relation showed below:

$$A_{\text{tot}} = \frac{1}{\tau} = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$$

The quantum efficiency (η) is calculated by the relation:

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}}$$

All these quantities (Ω_2 , Ω_4 , R_{02} , A_{rad} , A_{nrad} , A_{tot} , τ and η) are shown in Table 2 for complex **1**. The complex shows a very low value of Ω_2 and a high value of Ω_4 . The parameter Ω_2 indicates the degree of covalence between ligand and metal and is associated with the local symmetry. The low value of Ω_2 in this case can be attributed to the low degree of covalence between the ligand atoms and the Eu center, as well as to the high symmetry of the central site. The high value of Ω_4 can be explained with basis on the interactions between the neighborhood units, as shown in the crystal structure. Table 3 shows some complexes and their intensity parameters Ω_2 and Ω_4 [29–31]. It is possible to observe that ligands like β -diketones show a high value of Ω_2 because of the highly polarizability environment. On the other hand, the complexes with acid groups as ligands normally show a low value of Ω_2 due to the more accentuated ionic character of the metal–ligand bond. The europium complex **1** belongs to the class of the more ionic complexes due to the low covalent character between nitrogen/oxygen atoms and the europium ion.

The ground state geometry of [Eu(dfppsc-H⁺)₂]NO₃ (**1**) was calculated using Sparkle/AM1 [16] implemented in MOPAC2009 package [17] and is shown in Fig. 10, compared with the structure obtained through X-ray monocrystal diffractometry. We can observe that the structure obtained from Sparkle/AM1 shows some

Table 2
Intensity parameters, radiative, non-radiative and total emission rates, emission lifetime of the $^5\text{D}_0$ state and quantum efficiency for complex **1**.

$\Omega_2/10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4/10^{-20} \text{ cm}^2$	R_{02}	$A_{\text{rad}}/\text{s}^{-1}$	$A_{\text{nrad}}/\text{s}^{-1}$	$A_{\text{tot}}/\text{s}^{-1}$	τ/ms	$\eta/\%$
5.5	7.2	0.021	254	49 672	50 000	0.02	0.51

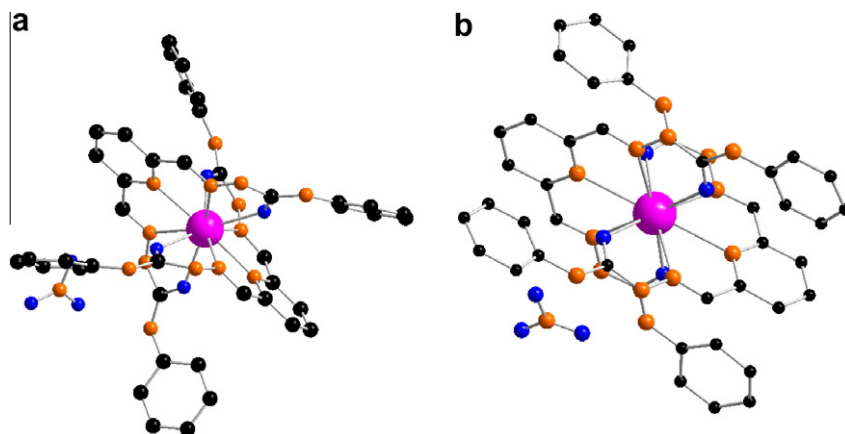


Fig. 10. Structure of the cation $[\text{Eu}(\text{dfppbsc-H}^+)_2]^+$ (**1**). (a) Provided by Sparkle/AM1. (b) Provided by monocrystal X-ray diffraction.

Table 4

Polar coordinates for $[\text{Eu}(\text{dfppbsc-H}^+)_2]\text{NO}_3$ (**1**) from Sparkle/AM1. In parenthesis are shown the values provided by X-ray diffractometry data.

Bond	d (Å)	θ (°)	ϕ (°)
Eu–O(A)	2.4447 (2.4084)	161.1807 (157.2467)	306.4921 (234.5696)
Eu–N(A)	2.5787 (2.6666)	137.7885 (92.9234)	92.4479 (184.9977)
Eu–N(B)	2.5459 (2.7849)	85.7878 (84.4571)	132.7655 (61.3269)
Eu–N(C)	2.5820 (2.6882)	39.3016 (91.2789)	183.7162 (300.9455)
Eu–O(B)	2.4325 (2.4421)	31.3227 (32.6581)	298.5309 (239.2898)
Eu–O(A)	2.4283 (2.4420)	68.8032 (90.0000)	66.9343 (0.0000)
Eu–N(A)	2.5846 (2.6865)	91.7294 (26.4174)	11.4535 (57.8523)
Eu–N(B)	2.5446 (2.7856)	96.0003 (94.0348)	308.3734 (242.8724)
Eu–N(C)	2.5725 (2.6664)	89.1536 (142.2037)	245.7367 (63.7015)
Eu–O(B)	2.4509 (2.4072)	115.2636 (90.0000)	192.0045 (124.6605)

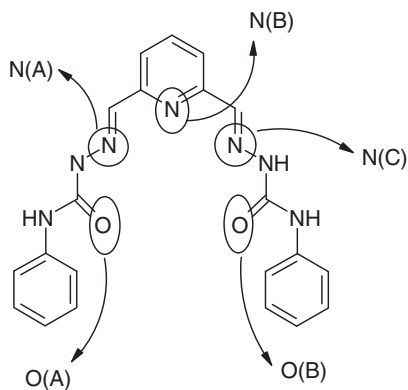


Fig. 11. Codes proposed for nitrogen and oxygen atoms.

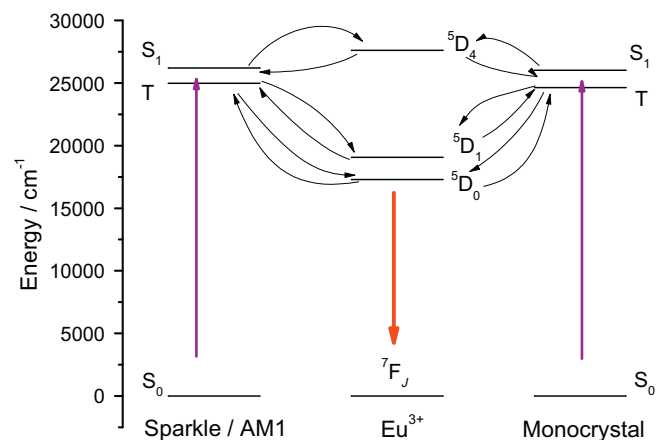


Fig. 13. Energy level diagram, with the ligands levels calculated from Sparkle/AM1 (left side) and X-ray monocrystal data (right side).

differences if compared with the single-crystal structure. The aromatic rings in the Sparkle/AM1 drawing are not in the same plane, probably because of the high repulsion between the aromatic and pyridine rings. The polar coordinates are shown in Table 4. To differentiate the oxygen and nitrogen atoms in Table 4 we propose the codes shown in Fig. 11. The average Eu–O/Eu–N distances calculated from Sparkle/AM1 are respectively 2.4391 and 2.5681 Å. The average distances for these two parameters, obtained from X-ray monocrystal analysis, are 2.4246 and 2.7130 Å, correspondingly. The Sparkle/AM1 error for the Eu–O distance is 0.60%, and for the Eu–N distance is somewhat bigger, 5.3%.

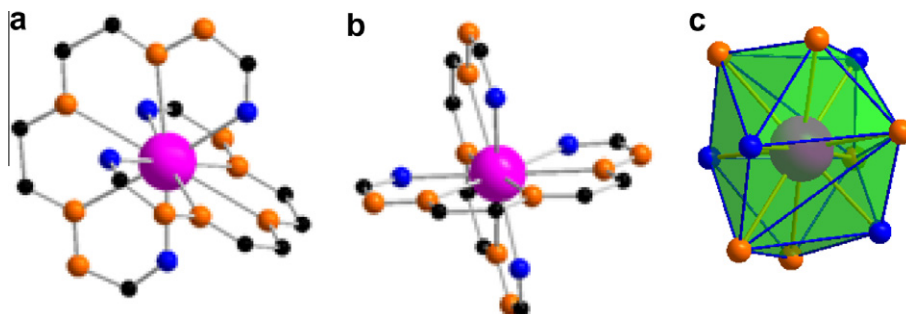


Fig. 12. Coordination polyhedron of $[\text{Eu}(\text{dfppbsc-H}^+)_2]^+$ (**1**). In (a) and (b) are shown two different views of the complex, without hydrogen atoms. (c) Local polyhedron of the europium ion.

Table 5
Transfer and back transfer rates calculated from Sparkle/AM1 data and X-ray monocrystal data.

	$S_1 \rightarrow {}^5D_4/s^{-1}$	${}^5D_4 \rightarrow S_1/s^{-1}$	$T \rightarrow {}^5D_1/s^{-1}$	${}^5D_1 \rightarrow T/s^{-1}$	$T \rightarrow {}^5D_0/s^{-1}$	${}^5D_0 \rightarrow T/s^{-1}$
Sparkle/AM1	2.1×10^7	1.6×10^{10}	2.9×10^9	1.7×10^{-3}	5.9×10^8	7.4×10^{-8}
Monocrystal	6.5×10^6	1.2×10^{10}	5.1×10^9	1.5×10^{-2}	1.1×10^9	7.3×10^{-7}

Table 6
Population of the ligand levels (S_0 , S_1 and T) and europium levels (5D_4 , 5D_1 and 5D_0).

	S_0	S_1	T	5D_4	5D_1	5D_0
Sparkle/AM1	0.83	8.2×10^{-5}	2.3×10^{-6}	1.1×10^{-7}	6.8×10^{-3}	0.16
Monocrystal	0.83	8.2×10^{-5}	1.3×10^{-6}	4.3×10^{-8}	6.7×10^{-3}	0.16

The coordination polyhedron of the europium ion obtained from Sparkle/AM1 with the X-ray crystallographic data is shown in Fig. 12. It is possible to observe a highly symmetric site around the europium center, with the coordination number 10, and the point symmetry near a C_{2v} group.

3.6. Transfer rates

In a lanthanide complex the ligand has the function of absorbing energy in the UV region and transfer it to the lanthanide ion. The most important transferences are those between S_1 (excited singlet) and 5D_4 , T (triplet) and 5D_1 , and T and 5D_0 . Some methods developed by Malta and co-workers allow determining the energy transfer between ligand and metal [32–34]. Fig. 13 shows the scheme of energy levels of the ligand (obtained from Sparkle/AM1 and crystallographic data) and energy levels of the europium ion. The transfer and back transfer rates are shown as well. Table 5 shows the calculated transfer and back transfer rates. There is a large back transfer rate between S_1 and 5D_4 , contributing to decrease the emission of the europium ion. However, there are large transfer rates between T and 5D_1 and 5D_0 .

The population of the energy levels of the ligand/europium ion was calculated using the adequate kinetic equations described in the literature [35]. The calculated populations, resumed in Table 6, show a very high density in the S_0 level and a low density in the 5D_0 emission level of the europium ion. These different values of populations can be attributed to the resonance between N–H and C–H vibrations, coupled with the emission level of europium, promoting a quenching in the luminescence and the non-radiative processes in the ligand molecule, regardless of the emission of the ligand.

The theoretical quantum yield was calculated according to the following equation [35]:

$$q_{\text{THEO}} = \frac{A_{\text{rad}}N({}^5D_0)}{\phi_0 N(S_0)}$$

where A_{rad} is the radiative emission rate, $N({}^5D_0)$ is the steady-state population, ϕ_0 is the absorption rate from the ligand singlet ground-state S_0 , with steady-state population $N(S_0)$, to the singlet ligand excited state S_1 . It was found a theoretical quantum yield of 0.50%, using the X-ray monocrystal data and Sparkle/AM1 data. The theoretical quantum yield is in very good agreement with the quantum efficiency calculated with the experimental data, showing that the emission through the 5D_0 level of Eu^{3+} is the main channel.

4. Conclusions

The new synthesized complexes **1**, **2** and **3** show coordination numbers which can not be considered uncommon, for lanthanide

chelates. In the case of complex **1**, the low covalence degree of the coordinative ligand–europium bonds could be also calculated. It was also shown that the ground state geometry calculated from Sparkle/AM1 is in good agreement with the geometry obtained from X-ray monocrystal data. The theoretical calculations are valuable instruments for understanding the occurrence of several experimental data and can be helpful to design new complexes according to specific properties or interests.

Acknowledgments

This work was supported with funds from CAPES, CNPq, FAPESP and FAPERGS (Brazilian agencies). We are very grateful to Prof. A.M. Simas (CCEN-UFPE) by transferring the Sparkle/AM1 knowledge and by the help with the computational techniques. We are also very grateful to Prof. O.L. Malta (CCEN-UFPE) by transferring the knowledge about the 4f–4f intensities theory and by the interpretation of the Judd–Ofelt [36,37] intensity parameters.

Appendix A. Supplementary data

CCDC 794124, 794125 and 794126 contains the supplementary crystallographic data for **1**, **2** and **3**. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

References

- [1] G.R. Choppin, D.R. Peterman, *Coord. Chem. Rev.* 174 (1998) 283.
- [2] G. Manzoni de Oliveira, M. Hörner, A. Machado, D.F. Back, J.H.S.K. Monteiro, M.R. Davolos, *Inorg. Chim. Acta*, doi:10.1016/j.ica.2010.11.007.
- [3] J.M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1304.
- [4] D. Parker, J.A.G. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 3613.
- [5] T.R. Cundari, M.T. Benson, L.C. Saunders, S.O. Sommerer, *Inorg. Chim. Acta* 258 (1997) 127.
- [6] M. Gaye, F.B. Tamboura, M. Dyop, A.S. Sall, A.H. Barry, T. Jouini, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 1004.
- [7] U. Abram, A. Jagst, A. Sanchez, E.M. Vázquez-López, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 5738.
- [8] Alexander Jagst, *Polydentate Hydrazone Ligands for Complexation of Metal Ions with Relevance in the Nuclear Medicine*, Ph.D. Thesis, Institut für Biologie, Chemie und Pharmazie, Freie Universität, Berlin, 2007.
- [9] K. Binnemans, *Chem. Rev.* 109 (2009) 4274.
- [10] G. Gasparotto, M.A. Cebim, M.S. Goes, S.A.M. Lima, M.R. Davolos, J.A. Varela, C.O. Paiva-Santos, M.A. Zaghete, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 063509.
- [11] E.G. Moore, A.P.S. Samuel, K.N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 542.
- [12] J. Kido, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2357.
- [13] W.G. Quirino, R.D. Adati, S.A.M. Lima, C. Legnani, M. Jafelicci Jr., M.R. Davolos, M. Cremona, *Thin Solid Films* 515 (2006) 927.
- [14] A.V.M. Andrade, N.B. Costa, A.M. Simas, G.F. Sá, *Chem. Phys. Lett.* 227 (1994) 349.
- [15] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* 64 (2008) 112.
- [16] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 3299.

- [17] J.J.P. Stewart, MOPAC 2009 Manual, Colorado Springs, Stewart Computational Chemistry, 2009.
- [18] M.O. Rodrigues, N.B. Costa Júnior, C.A. Simone, A.A.S. Araújo, A.M. Brito-Silva, F.A.A. Paz, M.E. Mesquita, S. Alves Jr., R.O. Freire, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 4204.
- [19] E.R. Santos, M.A.C. Santos, R.O. Freire, S. Alves Jr., L.S. Barreto, M.E. Mesquita, *Chem. Phys. Lett.* 418 (2006) 337.
- [20] A.P. Souza, F.A.A. Paz, R.O. Freire, L.D. Carlos, O.L. Malta, S. Alves Jr., G.F. Sá, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 9228.
- [21] J.E. Ridley, M.C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* 42 (1976) 223.
- [22] M.C. Zerner, G.H. Loew, R.F. Kirchner, U.T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 589.
- [23] M.C. Zerner, ZINDO Manual: Quantum Theory Project, University of Florida, Gainesville, 1990.
- [24] A. Ruiz-Martínez, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 7470.
- [25] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy: a Guide for Students of Organic Chemistry*, third ed., Thomson Learning, South Melbourne, 2001. p. 579.
- [26] G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1101.
- [27] R.A. Sá Ferreira, S.S. Nobre, C.M. Granadeiro, H.I.S. Nogueira, L.D. Carlos, O.L. Malta, *J. Lumin.* 121 (2006) 561.
- [28] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, *Energy Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*, Argonne National Laboratory Report, unnumbered, 1977.
- [29] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R. Gonçalves e Silva, S. Alves Jr., F.S. Farias Jr., A.V.M. Andrade, *J. Lumin.* 75 (1997) 255.
- [30] A.P. Souza, L.C.V. Rodrigues, H.F. Brito, S. Alves Jr., O.L. Malta, *J. Lumin.* 130 (2010) 181.
- [31] P.P. Lima, O.L. Malta, S. Alves Jr., *Quím. Nova* 28 (2005) 805.
- [32] O.L. Malta, *J. Lumin.* 71 (1997) 229.
- [33] F.R.G.E. Silva, O.L. Malta, *J. Alloys Compd.* 250 (1997) 427.
- [34] O.L. Malta, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 4770.
- [35] G.F. Sá, O.L. Malta, C.M. Donegá, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. Silva Jr., *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 165.
- [36] B.R. Judd, *Phys. Rev.* 127 (1962) 750.
- [37] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 511.