

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

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

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

Carlos A. De Simone

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

Adriano Antunes S. Araújo, Pedro Henrique V. de Carvalho, Sílvia Caroline G. Santos, Kennedy Alexandre S. Aragão, Ricardo O. Freire e Maria Eliane Mesquita

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

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

STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF THE 2D COORDINATION POLYMERS,  $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPa})]$  AND  $[\text{Gd}(\text{DPA})(\text{HDPa})]$ . This paper presents the synthesis of the coordination polymers  $[\text{Ln}(\text{DPA})(\text{HDPa})]$  (DPA=2,6-pyridinedicarboxylate; Ln= Tb and Gd), their structural and spectroscopic properties. The structural study reveals that the  $[\text{Ln}(\text{DPA})(\text{HDPa})]$  has a single  $\text{Ln}^{3+}$  ion coordinated with two  $\text{H}_2\text{DPA}$  ligands in tridentate coordination mode, while two others  $\text{H}_2\text{DPA}$  establish a *syn*-bridge with a symmetry-related  $\text{Ln}^{3+}$ , forming a two-dimensional structure. The spectroscopic studies show that  $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPa})]$  compound has high quantum yield ( $q_x \approx 50.0\%$ ), due to the large contribution of radiative decay rate. Moreover triplet level is localized sufficiently over the emitter level  $^3D_4$  of the  $\text{Tb}^{3+}$  ion, avoiding a retrotransference process between these states.

Keywords: lanthanides; coordination polymers; luminescence.

### INTRODUÇÃO

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

A maioria dos trabalhos recém publicados é referente ao emprego de metais de transição na construção de redes de coordenação,<sup>10-12</sup> enquanto os sistemas com lantanídeos são muito menos estudados.<sup>12-14</sup> Os lantanídeos possuem propriedades espectroscópicas peculiares, como tempo de vida longo e bandas de emissão finas e bem definidas.<sup>15</sup> Esses referidos aspectos tornam os compostos com íons lantanídeos excelentes para o uso como dispositivos moleculares conversores de luz (DMLC),<sup>16</sup> com possíveis aplicações em diversificadas áreas,<sup>17</sup> tais como dispositivos eletroluminescentes (DOELs),<sup>18</sup> marcadores na determinação direta de analitos orgânicos<sup>19</sup> e ácidos nucleicos,<sup>20</sup> como sondas luminescentes em imuno-diagnóstico<sup>21</sup> e incorporadas em matrizes sólidas para aplicações ópticas.<sup>22</sup>

Uma série de ligantes tem sido utilizada na síntese de novos polímeros de coordenação, dentre os quais os policarboxilatos aromáticos são particularmente interessantes devido à robustez química e propriedades fotofísicas.<sup>23</sup> Por exemplo, o ácido 2,6-dipicolínico ( $\text{H}_2\text{DPA}$ ) tem sido amplamente empregado na síntese de compostos com lantanídeos com potenciais aplicações em imuno-ensaios.<sup>24</sup>

Além disso, o  $\text{H}_2\text{DPA}$  desempenha papel interessante na construção de polímeros de coordenação, pois pode funcionar como ponte entre os centros metálicos e adotar diversos modos de coordenação.<sup>25,26</sup> É importante enfatizar que, apesar de existirem vários relatos de polímeros de coordenação com íons lantanídeos e o  $\text{H}_2\text{DPA}$ , investigações detalhadas das propriedades luminescentes desses compostos são escassas.<sup>27</sup> Nessa perspectiva, este trabalho apresenta um estudo dos aspectos estruturais e espectroscópicos dos polímeros de coordenação 2D  $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPa})]$  e  $[\text{Gd}(\text{DPA})(\text{HDPa})]$ .

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Reagentes

Os óxidos de lantanídeos 99,99% e o ácido 2,6-dipicolínico ( $\text{H}_2\text{DPA}$ ) foram obtidos da Aldrich e utilizados sem prévio tratamento. Os nitratos de térbio e gadolínio foram preparados através da reação dos respectivos óxidos com ácido nítrico, como descrito na literatura.<sup>28</sup>

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

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

\*e-mail: salvesjr@ufpe.br

## Difração de raios-X de monocristal

As medidas de raios-X foram realizadas em um difratômetro Enraf-Nonius KappaCCD com detector de área. Os programas usados no estudo cristalográfico foram: determinação da célula unitária e coleta de dados-KappaCCD-Enraf-Nonius;<sup>29</sup> redução de dados-HKL Denzo e Scalepack;<sup>30</sup> coleta de dados-Coleção;<sup>31</sup> solução de estrutura-SHELXS-86;<sup>32</sup> refinamento-SHELXL-97.<sup>33</sup>

## Análise elementar

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

## Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

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

## Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG)

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

## Espectroscopia de luminescência

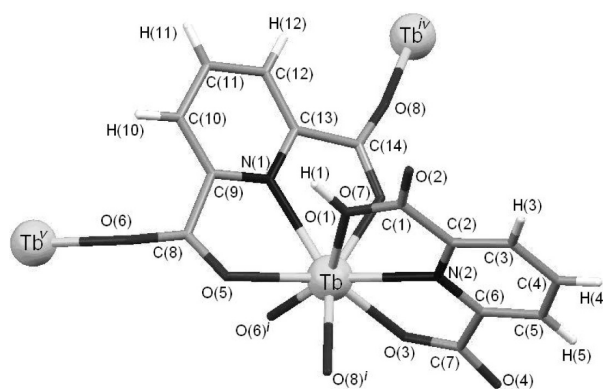
Os espectros de emissão e excitação à temperatura ambiente e à 77 K foram realizados em um ISS PC1 Spectrofluorometer. O monocromador de excitação é equipado com uma lâmpada de xenônio com 300 W, a emissão é coletada em um monocromador com resolução de 0,1 nm equipado com uma fotomultiplicadora e as fendas de emissão e excitação usadas na aquisição dos dados foram de 0,5 nm. O rendimento quântico para a rede de coordenação  $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPa})]$  foi determinado como previamente descrito na literatura.<sup>27,34</sup>

## Tempo de vida dos estados excitados

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

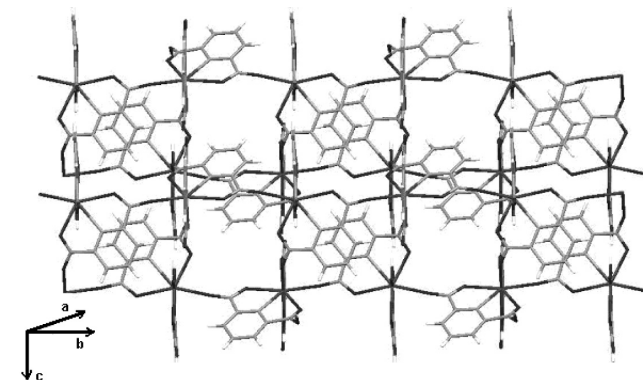
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

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



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

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



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

A esfera de coordenação apresentada pelo  $\text{Tb}^{3+}$  (Tabela 2) possui número de coordenação 8 e pode ser descrita como antiprisma quadrado distorcido, além disso, a maioria dos compostos formados por lantanídeos e o  $\text{H}_2\text{DPA}$  apresentam número de coordenação 9.<sup>27,35</sup> Outro aspecto interessante é que a condição da síntese do referido composto impõe a um dos ligantes a permanência sob a forma monoprotonada,  $\text{HDPa}^{-1}$  a fim de manter a eletroneutralidade da rede de coordenação. O respectivo átomo de hidrogênio, H(1), foi localizado ligado ao oxigênio O(1) pela síntese de Fourier. Como consequência da ligação H(1)—O(1), a distância interatômica de C(1)—O(1), 1,345 Å, apresenta significativa diferença quando comparada às outras ligações C—O, cuja a média equivale a 1,244 Å.

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

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

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

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

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

Pela resolução estrutural foi observado que não existe interação direta entre os diferentes íons  $Tb^{3+}$ , pois o correspondente valor médio das distâncias  $Tb\cdots Tb$  equivale a 6,55 Å. Os comprimentos das ligações  $Tb-O$  estão na faixa de 2,341(3) a 2,526(2) Å, já as ligações  $Tb-N$  estão na faixa de 2,484(3) a 2,510(3) Å. Usualmente, os comprimentos das ligações  $Ln-N$  são mais longos que as  $Ln-O$  em compostos com o mesmo ligante.<sup>35-39</sup> Contudo, a ligação  $Tb-O$  (1) apresenta um valor superior a todas as outras, devido à peculiar situação causada pela ligação entre os átomos H(1) e o O(1).

Os espectros de absorção na região do infravermelho do ligante livre e dos polímeros de coordenação estão disponíveis no Material Suplementar. O espectro de infravermelho do  $H_2DPA$  mostra absorções na região entre 3100 e 2500  $cm^{-1}$ , devido aos estiramentos da ligação  $H-O$  dos grupos carboxílicos. Este conjunto de sinais é característico das ligações de hidrogênio formadas pelas interações destes grupos ( $-COOH$ ) e, por sua vez, estão sobrepondo às bandas dos estiramentos das ligações  $C-H$ .<sup>40</sup> Nos espectros de  $[Tb(DPA)(HDP)]$  e  $[Gd(DPA)(HDP)]$  as respectivas bandas atribuídas às vibrações das ligações  $O-H$  presentes em um dos ligantes protonado estão situadas em 3440 e 3443  $cm^{-1}$ . As bandas associadas aos estiramentos assimétricos dos grupos carboxilatos estão presentes nos espectros das redes com  $Tb^{3+}$  e  $Gd^{3+}$  em 1637, 1611 e 1638 e 1607  $cm^{-1}$ , respectivamente. Da mesma forma, as bandas atribuídas aos estiramentos simétricos dos respectivos compostos estão situadas em 1411, 1392 e 1408 e 1392  $cm^{-1}$ . Em comparação com o ligante livre foi constatado que os estiramentos assimétricos foram deslocados de 1700  $cm^{-1}$ , enquanto os simétricos de 1331 e 1302  $cm^{-1}$  no ligante livre.<sup>40</sup> No espectro de IV da amostra  $[Tb(DPA)(HDP)]$  e  $[Gd(DPA)(HDP)]$  foram observadas bandas intensas localizadas em 1746 e 1742  $cm^{-1}$ . Estes estiramentos são característicos da dupla ligação do grupo carbonila ( $C=O$ ) e são atribuídos às ligações  $C(1)-O(2)$  das respectivas amostras. Conforme observado nos dados cristalográficos, o menor comprimento destas ligações contribui para o deslocamento das respectivas bandas para regiões de maiores energias. A coordenação através dos átomos de nitrogênio pode ser evidenciada através da mudança na intensidade das vibrações em 1574  $cm^{-1}$  atribuídas ao anel aromático.<sup>35</sup>

As curvas de TG/DTG (Figura 3) das redes de coordenação  $[Tb(DPA)(HDP)]$  e  $[Gd(DPA)(HDP)]$  mostram similaridades quanto ao perfil termo-analítico das curvas. O primeiro evento de decomposição térmica associado aos compostos  $[Tb(DPA)(HDP)]$  e  $[Gd(DPA)(HDP)]$  acontece nas faixas de 285 a 690 °C e de 280 a 685 °C, com perdas de massa equivalentes a 52,3 e 49,7%, respectivamente. Esta etapa é característica da degradação dos ligantes orgânicos. Os estágios de eliminação de material carbonáceo em ambas as redes de coordenação com  $Tb^{3+}$  e  $Gd^{3+}$  são iniciados próximo

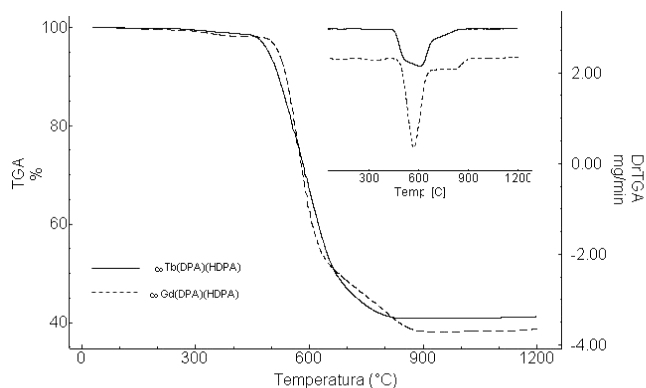


Figura 3. Curvas TG e DTG dos polímeros de coordenação.  $[Tb(DPA)(HDP)]$  e  $[Gd(DPA)(HDP)]$

a 680 °C e terminam em aproximadamente 970 °C. Os resíduos das decomposições apresentam massas relativas de 40,8% (Calculado: 39,8%) e 38,9% (Calculado: 37,2%) e são referentes às espécies químicas  $\frac{1}{4} Tb_4O_7$  e  $\frac{1}{2} Gd_2O_3$ , respectivamente.

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

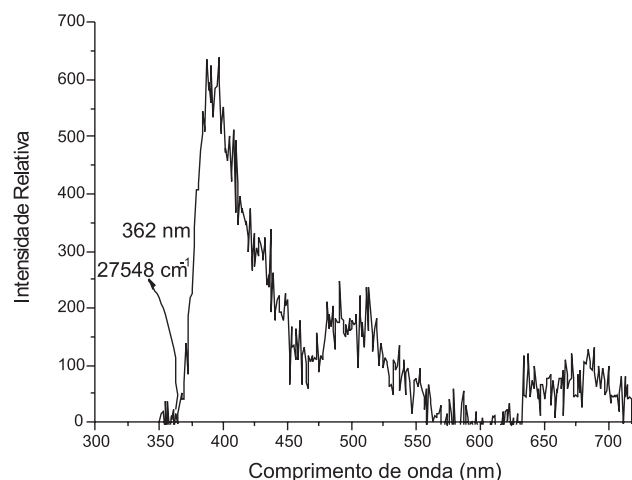


Figura 4. Espectro de emissão do polímero de coordenação  $[Gd(DPA)(HDP)]$  à 77 K, após a excitação em 280 nm

O espectro de excitação do composto  $[Tb(DPA)(HDP)]$ , adquirido a temperatura ambiente, monitorando a transição mais intensa  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (545 nm) apresenta uma larga banda centrada em 280 nm referente à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante. Esta banda evidencia que a fotossensibilização através do processo indireto (via ligante) é responsável pela luminescência do material. O espectro de emissão da rede de coordenação mostra a sequência típica das transições  $^5D_J \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 6-2$ ) inerente ao íon  $Tb^{3+}$ , sendo a transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , com 55,6% do total, a responsável pela intensa coloração verde apresentada pelo composto. Também pôde ser observada a ausência da transição  $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$  normalmente monitorada em 437 nm. Este tipo de comportamento indica que o rápido processo de relaxação referente à transição  $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$  é induzido pelas elevadas frequências vibracionais características do ligante.<sup>42,43</sup> Os espectros de excitação e emissão do  $[Tb(DPA)(HDP)]$  são mostrados na Figura 5.

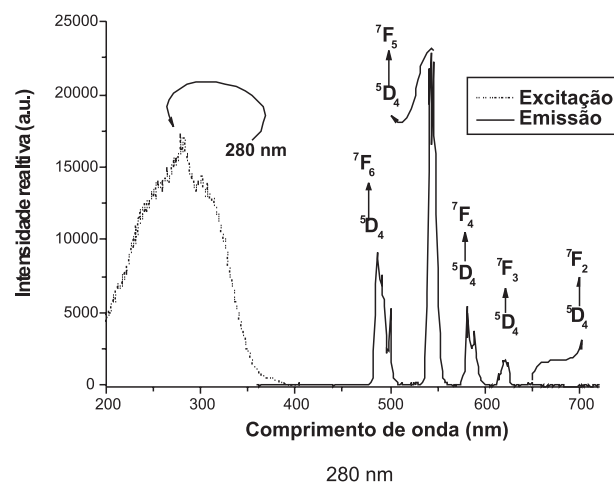
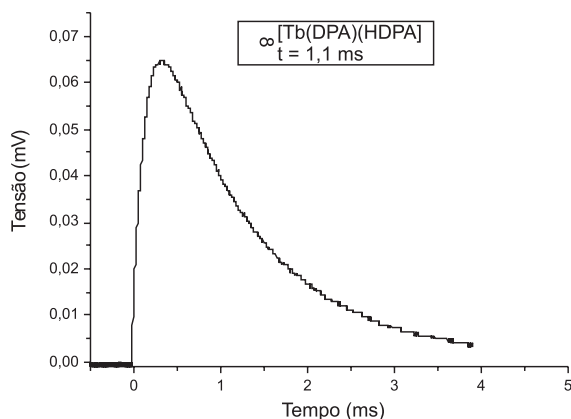


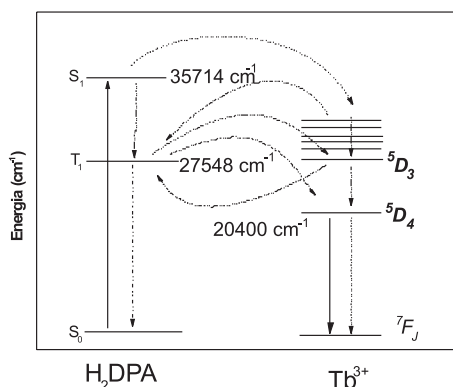
Figura 5. Espectro de excitação do  $[Tb(DPA)(HDP)]$  monitorando a transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  em 545 nm e espectro de emissão do  $[Tb(DPA)(HDP)]$  excitado à 280 nm, ambos obtidos à 300 K

A curva de decaimento do estado excitado  $^5D_4$ , obtida à temperatura ambiente pelo monitoramento da transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , está mostrada na Figura 6. O elevado valor de tempo de vida,  $\tau=1,1$  ms, encontrado para a rede de coordenação  $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$  pode ser justificado pela ausência de moléculas de água na esfera de coordenação e do arranjo estrutural rígido que restringe os modos vibracionais do ligante.<sup>44</sup> Como consequência, o rendimento quântico encontrado para a rede de coordenação  $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$  é de 49,8%.



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

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



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

## CONCLUSÃO

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

O elevado rendimento quântico observado para o  $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$  poderia ser justificado por fatores estruturais associados à ausência de moléculas supressoras ( $\text{H}_2\text{O}$ ) coordenadas ao metal e pela rígida estrutura que reduz os efeitos vibracionais do ligante. Além disso, o nível tripleto estimado para o ligante tende a favorecer o processo de transferência de energia, pois a posição privilegiada em relação ao nível emissor  $^5D_4$  do íon  $\text{Tb}^{3+}$  inibiria o processo de retro-transferência entre esses estados.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

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

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, CAPES e a RENAMI pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

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

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