



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)  
INSTITUTO DE QUÍMICA (IQ)  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Jhonny Willians de Oliveira Maciel

**Compostos de coordenação com um ligante do tipo oxamato derivado do ácido 4-aminobenzóico: Síntese, Caracterização e estudo das propriedades ópticas e magnéticas**

Goiânia  
2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

## TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

### E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

#### 1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação     Tese     Outro\*: \_\_\_\_\_

\*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

**Exemplos:** Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

#### 2. Nome completo do autor

Jhonny Willians de Oliveira Maciel

#### 3. Título do trabalho

Compostos de coordenação com um ligante do tipo oxamato derivado do ácido 4-aminobenzóico: Síntese, Caracterização e estudo das propriedades ópticas e magnéticas

#### 4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento  SIM     NÃO<sup>1</sup>

**[1]** Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

**a)** consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

**b)** novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;

- Submissão de artigo em revista científica;

- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

**Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.**



Documento assinado eletronicamente por **Danielle Cangussu De Castro Gomes, Professora do Magistério Superior**, em 26/01/2024, às 14:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jhonny Willians De Oliveira Maciel, Usuário Externo**, em 26/01/2024, às 14:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4341763** e o código CRC **F0DAB736**.

Jhonny Willians de Oliveira Maciel

**Compostos de coordenação com um ligante do tipo oxamato derivado do ácido 4-aminobenzóico: Síntese, Caracterização e estudo das propriedades ópticas e magnéticas**

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás como requisito para obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Danielle Cangussu De Castro Gomes

Goiânia

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Maciel, Jhonny Willians de Oliveira

Compostos de coordenação com um ligante do tipo oxamato derivado do ácido 4-aminobenzóico: Síntese, Caracterização e estudo das propriedades ópticas e magnéticas [manuscrito] / Jhonny Willians de Oliveira Maciel. - 2023.

112 f.: il.

Orientador: Profa. Dra. Danielle Cangussu De Castro Gomes.  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2023.  
Bibliografia. Anexos.

Inclui gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Oxamato. 2. EtH<sub>2</sub>pcpa. 3. Lantanídeos. 4. Luminescência. 5. SMM. I. Gomes, Danielle Cangussu De Castro, orient. II. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

### ATA IQ 163/2023

Ata nº 163 da sessão da Defesa de Doutorado de **Jhonny Willians de Oliveira Maciel**, que confere o título de **Doutor em Química**, na área de concentração em **Química**.

Ao 1º (primeiro) dia do mês de dezembro de 2023 (dois mil e vinte e três), a partir das 14h00m, no **Auditório I do IQ II**, realizou-se a sessão pública da Defesa de Doutorado intitulada "**Compostos de coordenação com um ligante do tipo oxamato derivado do ácido 4-aminobenzóico: Síntese, Caracterização e estudo das propriedades ópticas e magnéticas**". Os trabalhos foram instalados pela Orientadora, **Profª. Drª. Danielle Cangussu de Castro Gomes (UFG)**, com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: **Prof. Dr. Pablo José Gonçalves (UFG)**, **Prof. Dr. Leonildo Alves Ferreira (UFG)**, **Profª. Drª. Hermínia Veridiana dos Santos Pessoni e Silva (UFG)** e **Profª. Drª. Tatiana Renata Gomes Simões (UFPR)**. Durante a arguição os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Defesa de Doutorado, tendo sido o candidato **aprovado** pelos seus membros. Proclamados os resultados pela **Profª. Drª. Danielle Cangussu de Castro Gomes**, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, ao 1º (primeiro) dia do mês de dezembro de 2023 (dois mil e vinte e três).



Documento assinado eletronicamente por **Danielle Cangussu De Castro Gomes, Professora do Magistério Superior**, em 04/12/2023, às 13:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leonildo Alves Ferreira, Professor do Magistério Superior**, em 04/12/2023, às 15:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Pablo Jose Goncalves, Professor do Magistério Superior**, em 04/12/2023, às 19:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Herminia Veridiana Dos Santos Pessoni E Silva, Professora do Magistério Superior**, em 06/12/2023, às 09:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Tatiana Renata Gomes Simões, Usuário Externo**, em 18/12/2023, às 17:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4238344** e o código CRC **8C6A84F6**.

---

Referência: Processo nº 23070.064964/2023-52

SEI nº 4238344

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer à minha família, em especial meu pai, Otanir e minha mãe, Aparecida. Sem vocês eu não chegaria a lugar nenhum. O amor da minha família foi extremamente importante para a conclusão dessa etapa.

Agradeço à Prof.<sup>a</sup> Danielle por sua orientação desde meu ingresso ao LabSim. Pela orientação, confiança e pelos puxões de orelha às vezes necessários. Sem isso não teria conseguido terminar esse trabalho.

Não posso esquecer-me dos meus colegas do Labsim. Todos de uma forma ou de outra contribuíram para esse trabalho. Agradecimentos aos professores do Instituto de Química pelos ensinamentos de grande importância para minha formação. Ao Prof. Felipe Martins pela coleta dos dados cristalográficos e refinamento das estruturas cristalinas. À Central Analítica do Instituto de Química da UFG pelas análises de infravermelho, à Central Analítica do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos pelas análises elementares e ao Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação pelas análises de termogravimétricas e difração de raios X de pó. Aos professores Dr. Ricardo Costa de Santana e Dr. Lauro June Queiroz Maia do Instituto de Física da UFG pela colaboração no estudo das propriedades ópticas. Ao Grupo de Química de Coordenação da Universidade de Valência pela colaboração com os estudos das propriedades magnéticas. Aos membros da coordenadoria do Programa de Pós-graduação em Química da UFG que estiveram sempre dispostos a ajudar com o possível, e aos professores Dra. Hermínia Veridiana dos Santos Pessoni e Silva, Dr. Leonildo Alves Ferreira, Dr. Pablo José Gonçalves e Dra. Tatiana Renata Gomes Simão por aceitarem participar e contribuir na minha banca de defesa.

Aos órgãos de fomento Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro.

Por fim, gostaria de deixar meus sinceros agradecimentos a todos que estão ligados direta ou indiretamente a esse trabalho e não tiveram seus nomes citados, afinal não seria possível citar todos. Muito obrigado.

## RESUMO

Neste trabalho apresentamos as sínteses, as caracterizações e os estudos de propriedades ópticas e magnéticas de diversos compostos de coordenação inéditos. Foram obtidos sistemas supramoleculares baseados em complexos com o pré-ligante 4-(carboxilatoformamido)-benzoato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Hpcpa}$ ) e os íons de metais tóxicos de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , além de uma série de complexos isoestruturais contendo os íons de metais terras raras  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . Os estudos das propriedades ópticas dos compostos de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  exibem um deslocamento na posição da banda de emissão em direção a cor branca se comparado com a emissão da matriz. Os compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  exibem emissões no vermelho e verde, respectivamente, com grande estabilidade térmica em todo o intervalo de temperatura estudado, entre 16 e 300 K. Já o rendimento quântico externo para o composto de  $\text{Tb}^{3+}$  foi consideravelmente melhorado em relação a compostos contendo ligantes do tipo oxamato relatados na literatura, indicando que o ligante  $\text{Hpcpa}^{2-}$  possa ser um sensibilizador eficiente para transferência de energia pelo chamado *efeito antena* a íons  $\text{Tb}^{3+}$ . Foram realizados os estudos das propriedades magnéticas dos compostos de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  e as medidas de suscetibilidade *ac* revelam que os compostos de  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  mostram relaxação lenta da magnetização induzida pelo campo magnético, portanto, representam novos exemplos de *single-molecule magnets* (SMMs) induzidos pelo campo. Apesar dos compostos de  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  não terem estruturas definidas por DRX de monocristal, as demais caracterizações estruturais indicam que todos os compostos terras raras  $\text{Ln}^{3+}$  obtidos neste trabalho são isoestruturais aos compostos de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  que contém estruturas definidas por DRX de monocristal. Sendo assim, dentre os compostos obtidos neste trabalho, o composto de  $\text{Tb}^{3+}$  pode ser classificado como multifuncional com possível dupla aplicação tecnológica, óptica e magnética.

**Palavras chave:** Oxamato,  $\text{EtH}_2\text{pcpa}$ , Lantanídeos, Luminescência, SMM.

## ABSTRACT

In this work, we present the syntheses, characterizations, and studies of the optical and magnetic properties of various novel coordination compounds. We obtained supramolecular systems based on complexes with the ligand Sodium 4-(carboxylatoformamido)benzoate ( $\text{Na}_2\text{Hpcpa}$ ) and the heavy metal ions  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$ , as well as a series of isostructural complexes containing the rare earth metal ions  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , and  $\text{Yb}^{3+}$ . The studies of the optical properties of the  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  compounds show a shift in the emission band position towards white light when compared to the matrix's emission. The  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  compounds exhibit red and green emissions, respectively, with high thermal stability over the entire temperature range studied, between 16 and 300 K. The external quantum yield for the  $\text{Tb}^{3+}$  compound was considerably improved compared to compounds containing oxamate-type ligands reported in the literature, indicating that the ligand  $\text{Hpcpa}^{2-}$  may be an efficient sensitizer for energy transfer through the so-called antenna effect to  $\text{Tb}^{3+}$  ions. Magnetic properties studies of the  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ , and  $\text{Er}^{3+}$  compounds were conducted, and *ac* susceptibility measurements reveal that the  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ , and  $\text{Er}^{3+}$  compounds exhibit slow relaxation of magnetization induced by the magnetic field, thus representing new examples of field-induced single-molecule magnets (SMMs). Despite the  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , and  $\text{Yb}^{3+}$  compounds not having well-defined single-crystal X-ray diffraction structures, other structural characterizations indicate that all rare earth  $\text{Ln}^{3+}$  compounds obtained in this work are isostructural to the  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ , and  $\text{Tb}^{3+}$  compounds with defined structures. Therefore, among the compounds obtained in this work, the  $\text{Tb}^{3+}$  compound can be classified as multifunctional with possible dual technological applications, optical and magnetic.

**Keywords:** Oxamate,  $\text{EtH}_2\text{pcpa}$ , Lanthanides, Luminescence, SMM.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1:</b> Alguns blocos de construção típicos..	4
<b>Figura 2:</b> Esquema demonstrando a natureza convergente e divergente de sistemas metal-ligante.....	5
<b>Figura 3:</b> Ilustração de um ligante do tipo oxamato.....	10
<b>Figura 4:</b> Exemplos de diferentes dimensionalidades de polímeros de coordenação formados através de ligantes do tipo oxamato. ....	11
<b>Figura 5:</b> Estrutura molecular do pré-ligante 4-(carboxilatoformamido)-benzoato de sódio de sódio (Na <sub>2</sub> Hpcpa).....	11
<b>Figura 6:</b> Estrutura dos compostos (a) [Cu <sub>2</sub> (Hpcpa) <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> ].5,6H <sub>2</sub> O e (b) [Cu <sub>2</sub> (MeHpcpa) <sub>4</sub> (MeOH) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O.3,68MeOH. ....	12
<b>Figura 7:</b> (a) [Mn(Hpcpa)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> .1/2H <sub>2</sub> O, (b) [Zn(Hpcpa)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> .1/2H <sub>2</sub> O (c) [Fe(H <sub>2</sub> pcpa) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] e (d) [Cu(Hpcpa)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> .3/2H <sub>2</sub> O.....	12
<b>Figura 8:</b> Ilustração do efeito antena e as transições 4 <i>f</i> -4 <i>f</i> .....	14
<b>Figura 9:</b> Densidade das linhas de campo magnético em materiais (a) paramagnéticos e (b) diamagnéticos. ....	17
<b>Figura 10:</b> Perfil das curvas de susceptibilidade ( $\chi$ MT) em função da temperatura (T) para materiais paramagnéticos, ferromagnéticos e antiferromagnéticos .....	19
<b>Figura 11:</b> Esquema das rotas sintéticas utilizadas na obtenção de Na <sub>2</sub> Hpcpa.....	22
<b>Figura 12:</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do pré-ligante EtH <sub>2</sub> pcpa em DMSO-d <sub>6</sub> . ....	27
<b>Figura 13:</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do composto Na <sub>2</sub> Hpcpa em D <sub>2</sub> O.....	28
<b>Figura 14:</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do pré-ligante EtH <sub>2</sub> pcpa. ....	29
<b>Figura 15:</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do pré-ligante Na <sub>2</sub> Hpcpa. ....	30
<b>Figura 16:</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do composto de Eu <sup>3+</sup> . ....	31
<b>Figura 17:</b> O polímero de coordenação unidimensional formado na estrutura cristalina do composto de cádmio(II).....	33
<b>Figura 18:</b> O papel das ligações de hidrogênio entre cadeias na estrutura cristalina do composto de Cd <sup>2+</sup> .....	34
<b>Figura 19:</b> Vista da esfera de coordenação do composto de chumbo(II). ....	34

<b>Figura 20:</b> Vista da rede de coordenação tridimensional montada na estrutura cristalina do composto de $Pb^{2+}$ .....	35
<b>Figura 21:</b> Vista do empacotamento da estrutura cristalina do composto $[Pb(Hpcca)(H_2O)]_n$ .....	36
<b>Figura 22:</b> Curva de TG do composto $\{[Cd_2(Hpcca)_2(H_2O)_6] \cdot H_2O\}_n$ . ....	38
<b>Figura 23:</b> Curva de TG do composto $[Pb(Hpcca)]_n$ .....	39
<b>Figura 24:</b> Comparação dos padrões de difração de policristais experimental e simulado para o composto $\{[Cd_2(Hpcca)_2(H_2O)_6] \cdot H_2O\}_n$ . ....	40
<b>Figura 25:</b> Comparação dos padrões de difração de policristais experimental e simulado para o composto de $[Pb(Hpcca)(H_2O)]_n$ .....	41
<b>Figura 26:</b> Uma visão do conteúdo da unidade assimétrica do composto de (a) $Eu^{3+}$ (b) $Gd^{3+}$ e (c) $Tb^{3+}$ com a numeração de átomos do ambiente de coordenação do metal. ....	42
<b>Figura 27:</b> (a) Uma vista em perspectiva de um fragmento da cadeia em ziguezague de $Eu^{3+}$ que corre ao longo do eixo cristalográfico a. (b) Uma vista do arranjo de duas cadeias vizinhas paralelas ao plano ac. ....	43
<b>Figura 28:</b> Interações intermoleculares entre duas cadeias de $Eu^{3+}$ paralelas através de: (a) empilhamento $\pi$ - $\pi$ mostrando a distância entre o centróide dos anéis aromáticos ao longo do eixo cristalográfico c e (b) ligações de hidrogênio entre moléculas coordenadas de água e átomos de oxigênio dos grupos oxamato ao longo do eixo b.....	44
<b>Figura 29:</b> A estrutura estendida de $Eu^{3+}$ paralela ao plano ab com moléculas de água livres dentro dos canais.....	45
<b>Figura 30:</b> Curva de TG do composto $Eu^{3+}$ . ....	48
<b>Figura 31:</b> Comparação dos padrões de difração de policristais experimental e simulado para o composto de $Eu^{3+}$ . ....	49
<b>Figura 32:</b> Comparação dos padrões de difração de policristais experimental e simulado para o composto de $Gd^{3+}$ .....	50
<b>Figura 33:</b> Comparação dos padrões de difração de policristais experimental e simulado para o composto de $Tb^{3+}$ . ....	51
<b>Figura 34:</b> Comparação dos padrões de difração de policristais experimental dos compostos $Y^{3+}$ , $Dy^{3+}$ , $Ho^{3+}$ , $Er^{3+}$ , $Yb^{3+}$ e o simulado para o composto de $Eu^{3+}$ . ....	52
<b>Figura 35:</b> Espectro de absorção na região do ultravioleta e visível do pré-ligante na forma de sal de sódio ( $Na_2Hpcca$ ) em solução aquosa de 10 $\mu M$ .....	53

<b>Figura 36:</b> Espectro de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo de uma amostra sólida do composto de $\text{Eu}^{3+}$ .....	53
<b>Figura 37:</b> Espectro de absorção na região do Ultravioleta, visível e infravermelho próximo de uma amostra sólida do composto de $\text{Tb}^{3+}$ .....	54
<b>Figura 38:</b> Espectro de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo de uma amostra sólida do composto de $\text{Dy}^{3+}$ .....	55
<b>Figura 39:</b> Espectro de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo de uma amostra sólida do composto de $\text{Ho}^{3+}$ .....	56
<b>Figura 40:</b> Espectro de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo de uma amostra sólida do composto de $\text{Er}^{3+}$ .....	57
<b>Figura 41:</b> Espectro de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo de uma amostra sólida do composto de $\text{Yb}^{3+}$ .....	58
<b>Figura 42:</b> Espectro de (a) excitação e (b) emissão dos complexos de $\text{Cd}^{2+}$ $\text{Pb}^{2+}$ e do pré-ligante $\text{Na}_2\text{Hpcpa}$ medidos a temperatura ambiente.....	59
<b>Figura 43:</b> Diagrama de coordenadas de cromaticidade CIE 1931 com posições de emissão de $\text{Cd}^{2+}$ $\text{Pb}^{2+}$ e do pré-ligante $\text{Na}_2\text{Hpcpa}$ .....	59
<b>Figura 44:</b> Curvas de decaimento de estado excitado dos compostos de $\text{Cd}^{2+}$ $\text{Pb}^{2+}$ e do pré-ligante $\text{Na}_2\text{Hpcpa}$ .....	60
<b>Figura 45:</b> (a) Espectro de excitação do composto de $\text{Eu}^{3+}$ a temperatura ambiente monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em 615,6 nm e o espectro de emissão após excitação em 394 nm. A inserção mostra as emissões amplificadas correspondentes às transições $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ . (b) Espectro de emissão em função da temperatura.....	62
<b>Figura 46:</b> (a) Espectro de excitação do composto de $\text{Tb}^{3+}$ monitorando a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em 542 nm (linha verde) e os espectros de emissão de temperatura ambiente após excitação em 345, 377 e 489 nm, linhas azuis, vermelhas e pretas, respectivamente. (b) Espectros de emissão de $\text{Tb}^{3+}$ em função da temperatura sob excitação a 345 nm.....	63
<b>Figura 47:</b> Curvas de decaimento de emissão de luminescência para os compostos de $\text{Eu}^{3+}$ (a) e de $\text{Tb}^{3+}$ (b). Símbolos e linhas sólidas representam os dados experimentais e simulados, respectivamente.....	63
<b>Figura 48:</b> Dependência térmica dos compostos de $\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Tb}^{3+}$ (a) diagrama de coordenadas de cromaticidade CIE 1931 com posições de emissão de Tb e Eu e (b) os valores CCT para $\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Tb}^{3+}$ .....	66

<b>Figura 49:</b> $\chi_{MT}$ versus T para o composto de $\text{Eu}^{3+}$ .....	68
<b>Figura 50:</b> Dependência térmica de $\chi_{MT}$ para o composto de $\text{Gd}^{3+}$ . A inserção mostra as curvas isotérmicas M versus H/T para o composto de $\text{Gd}^{3+}$ na faixa de temperatura 2,0-10,0 K (1 T = 10,000 G).....	69
<b>Figura 51:</b> Dependência térmica da suscetibilidade fora de fase ( $\chi_M''$ ) para o composto de $\text{Gd}^{3+}$ sob um campo estático aplicado $H_{dc} = 1000$ (a), 2500 (b) e 5000 G (c) e sob campo oscilante de $\pm 5,0$ G em frequências de até 10 kHz.....	71
<b>Figura 52:</b> Curvas de Arrhenius para o composto de $\text{Gd}^{3+}$ sob campos dc aplicados de 1000, 2500 e 5000 G. Os círculos abertos são os dados experimentais, enquanto as linhas sólidas são os melhores ajustes com um processo Orbach ativado termicamente.....	72
<b>Figura 53:</b> Dependência da temperatura de $\chi_{MT}$ para o composto de $\text{Tb}^{3+}$ . A inserção mostra as curvas isotérmicas M versus H/T para o composto de $\text{Tb}^{3+}$ na faixa de temperatura 2,0-10,0 K (1 T = 10,000 G).....	73
<b>Figura 54:</b> Dependência da temperatura da suscetibilidade fora de fase ( $\chi_M''$ ) para o composto de $\text{Tb}^{3+}$ sob um campo estático aplicado $H_{dc} = 1000$ (esquerda) e 2500 G (direita) sob campo oscilante de $\pm 5,0$ G.....	75
<b>Figura 55:</b> $\chi_{MT}$ versus T para o composto de $\text{Er}^{3+}$ . A inserção mostra as curvas isotérmicas M versus H/T para o composto de $\text{Er}^{3+}$ na faixa de temperatura 2,0-10,0 K (1 T = 10,000 G).....	76
<b>Figura 56:</b> Dependência da temperatura da suscetibilidade fora de fase ( $\chi_M''$ ) para o composto de $\text{Er}^{3+}$ sob um campo estático aplicado $H_{dc} = 2500$ G sob campo oscilante de $\pm 5,0$ G.....	77
<b>Figura 57:</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do composto de $\text{Cd}^{2+}$ . .....	91
<b>Figura 58:</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do composto de $\text{Pb}^{2+}$ . .....	92
<b>Figura 59:</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do composto de $\text{Y}^{3+}$ . .....	92
<b>Figura 60:</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do composto de $\text{Gd}^{3+}$ . .....	93
<b>Figura 61:</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do composto de $\text{Tb}^{3+}$ . .....	93

<b>Figura 62:</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do composto de Dy <sup>3+</sup> . .....	94
<b>Figura 63:</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do composto de Ho <sup>3+</sup> . .....	94
<b>Figura 64:</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do composto de Er <sup>3+</sup> . .....	95
<b>Figura 65:</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do composto de Yb <sup>3+</sup> . .....	95
<b>Figura 66:</b> (a) Uma vista em perspectiva de um fragmento da cadeia em zigue- zague do composto de Gd <sup>3+</sup> que corre ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> . (b) Uma vista do arranjo de duas cadeias vizinhas paralelas ao plano <i>ac</i> . ....	96
<b>Figura 67:</b> (a) Uma vista em perspectiva de um fragmento da cadeia em zigue- zague do composto de Tb <sup>3+</sup> que corre ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> . (b) Uma vista do arranjo de duas cadeias vizinhas paralelas ao plano <i>ac</i> . ....	96
<b>Figura 68:</b> Curva de TG do composto de Gd <sup>3+</sup> . ....	97
<b>Figura 69:</b> Curva de TG do composto de Tb <sup>3+</sup> . ....	97
<b>Figura 70:</b> Curva de TG do composto de de Y <sup>3+</sup> . ....	98
<b>Figura 71:</b> Curva de TG do composto de Dy <sup>3+</sup> . ....	98
<b>Figura 72:</b> Curva de TG do composto de Ho <sup>3+</sup> . ....	99
<b>Figura 73:</b> Curva de TG do composto de Er <sup>3+</sup> . ....	99
<b>Figura 74:</b> Curva de TG do composto de Yb <sup>3+</sup> . ....	100
<b>Figura 75:</b> Espectro de absorção na região do Ultravioleta e Visível de uma amostra sólida do composto de Cd <sup>2+</sup> . ....	100
<b>Figura 76:</b> Espectro de absorção na região do Ultravioleta e Visível de uma amostra sólida do composto de Pb <sup>2+</sup> . ....	101
<b>Figura 77:</b> Espectro de absorção na região do Ultravioleta e Visível de uma amostra sólida do composto de Y <sup>3+</sup> . ....	101
<b>Figura 78:</b> Espectro de absorção na região do Ultravioleta e Visível de uma amostra sólida composto de Gd <sup>3+</sup> . ....	102

## Lista de tabelas

<b>Tabela 1:</b> Raios atômicos e iônicos de Y e dos lantanídeos.....	7
<b>Tabela 2:</b> Comparação entre complexos de lantanídeos e de metais de transição....	8
<b>Tabela 3:</b> Atribuições das principais bandas dos espectros de absorção na região do infravermelho.....	31
<b>Tabela 4:</b> Teor de C, H, N presente nos compostos de cádmio(II) e chumbo(II), para o composto de $Pb^{2+}$ estão representados os valores teóricos com e sem a presença da molécula de água coordenada. ....	37
<b>Tabela 5:</b> Teor de C, H, N presente nos compostos terras raras ( $Ln^{3+}$ e $Y^{3+}$ ). ....	46
<b>Tabela 6:</b> Parâmetros fotométricos: Tempos de vida experimentais ( $\tau$ ) das curvas de decaimento ajustadas e coordenadas CIE (x,y). ....	60
<b>Tabela 7:</b> Parâmetros fotométricos: Tempos de vida experimentais ( $\tau$ ) das curvas de decaimento ajustadas, coordenadas CIE (x,y), valores do CCT (K) e pureza de cor (CP) para $Eu^{3+}$ e $Tb^{3+}$ . ....	64
<b>Tabela 8:</b> Dados cristalográficos dos complexos dos complexos de $Cd^{2+}$ e $Pb^{2+}$ ...	103
<b>Tabela 9:</b> Distâncias de ligação (Å) para $Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , obtidos dos dados de difração de raios X de monocristal. ....	104
<b>Tabela 10:</b> Ângulos de ligação ( $^{\circ}$ ) para $Cd^{2+}$ e $Pb^{2+}$ , obtidos dos dados de difração de raios X de monocristal. ....	105
<b>Tabela 11:</b> Dados cristalográficos dos complexos de $Ln^{3+}$ . ....	106
<b>Tabela 12:</b> Resultados de medida de forma (SHAPE) para os complexos $Ln^{3+}$ . ....	107
<b>Tabela 13:</b> Distâncias de ligação (Å) para os compostos de $Eu^{3+}$ , $Gd^{3+}$ e $Tb^{3+}$ obtidos dos dados de difração de raios X de monocristal. ....	107
<b>Tabela 14:</b> Ângulos de ligação ( $^{\circ}$ ) para os compostos de $Eu^{3+}$ , $Gd^{3+}$ e $Tb^{3+}$ obtidos dos dados de difração de raios X de monocristal. ....	108
<b>Tabela 15:</b> Distância e ângulos das interações de hidrogênio dos compostos de $Ln^{3+}$ obtidos dos dados de difração de raios X de monocristal. ....	109

## Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Química supramolecular .....	1
1.1.1. Breve Histórico .....	1
1.1.2. O conceito de Química Supramolecular .....	2
1.2. Química metalossupramolecular .....	3
1.3. Introdução geral à Química dos Lantanídeos.....	6
1.3.1. Química de Coordenação dos Lantanídeos .....	8
1.4. Ligantes do tipo oxamato .....	9
1.5. Luminescência de compostos lantanídeos.....	13
1.6. Propriedades magnéticas.....	15
1.6.1. <i>Single-molecule magnets</i> (SMMs) de lantanídeos.....	19
2. OBJETIVOS.....	21
3. PARTE EXPERIMENTAL .....	21
3.1. Metodologias de síntese .....	21
3.1.1. EtH <sub>2</sub> pcpa.....	21
3.1.2. Na <sub>2</sub> Hpcpa .....	22
3.1.3. Síntese dos complexos poliméricos na forma de monocristais .....	22
3.1.4. Sínteses dos policristais .....	23
3.2. Técnicas de caracterização.....	24
3.2.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear <sup>1</sup> H (RMN <sup>1</sup> H) .....	24
3.2.2. Análise elementar .....	24
3.2.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho .....	24
3.2.4. Espectroscopia na região do ultravioleta e visível .....	24

3.2.5.	Análise termogravimétrica .....	25
3.2.6.	Difração de Raios X de monocristal.....	25
3.2.7.	Difração de Raios X de pó.....	26
3.2.8.	Medidas magnéticas.....	26
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	26
4.1.	Caracterização do pré-ligante por RMN <sup>1</sup> H .....	26
4.2.	Espectros de infravermelho.....	28
4.3.	Caracterização estrutural dos complexos com Cd <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup> .....	32
4.3.1.	Difração de Raios X de monocristal.....	32
4.3.1.1.	Estrutura cristalina de {[Cd <sub>2</sub> (Hpcpa) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]·H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> .....	32
4.3.1.2.	Estrutura cristalina de [Pb(Hpcpa)(H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub> .....	34
4.3.2.	Análise elementar .....	36
4.3.3.	Análise termogravimétrica .....	37
4.3.4.	Difração de Raios X de pó.....	39
4.4.	Caracterização estrutural dos complexos de terras raras (Ln <sup>3+</sup> ) .....	41
4.4.1.	Estrutura cristalina de {[Ln <sub>2</sub> (Hpcpa) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ]H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> .....	41
4.4.2.	Análise elementar .....	46
4.4.3.	Análise termogravimétrica .....	47
4.4.4.	Difração de Raios X de pó.....	48
4.5.	Espectros de Ultravioleta-Visível.....	52
4.6.	Resultados de fotoluminescência.....	58
4.6.1.	Complexos com metais tóxicos .....	58
4.6.2.	Complexos terras raras (Ln <sup>3+</sup> ) .....	61
4.7.	Propriedades Magnéticas.....	67
5.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	77

6. REFERÊNCIAS .....	79
7. ANEXOS.....	91
8. PRODUÇÕES RELACIONADAS A TESE .....	111
8.1. Artigo publicado .....	111
8.2. Trabalhos apresentados em congresso .....	111
8.3. Manuscritos em preparação .....	112

## 1. INTRODUÇÃO

Um importante tópico da ciência atual é o desenvolvimento de novos materiais multifuncionais que combinam propriedades estruturais e físicas e/ou químicas. A este respeito, os Polímeros de Coordenação (PCs) constituem uma importante classe de materiais moleculares, que podem ser utilizados para este fim.<sup>1,2</sup> Já existem muitos estudos de porosidade, boa capacidade de absorção e propriedades ópticas e magnéticas onde PCs são usados.<sup>1,2</sup> Atualmente, o estudo de compostos de coordenação, incluindo os PCs, com íons metálicos 4f tem despertado grande interesse devido ao enorme potencial de trabalho com materiais multifuncionais que combinam diversidade estrutural com propriedades ópticas e/ou magnéticas.<sup>3,4</sup> Já existem muitas aplicações atuais de substâncias que contêm íons lantanídeo(III) em âmbitos como imagens médicas, catálise e materiais ópticos e magnéticos.<sup>5,6</sup>

Particularmente, ligantes polioxamato aromáticos têm sido amplamente usados para obter PCs com metais 3d pela abordagem sintética de "complexo como ligante". A grande vantagem deste tipo de ligantes neste caso é a capacidade de construir PCs com estruturas previsíveis.<sup>7-10</sup>

### 1.1. Química supramolecular

#### 1.1.1. Breve Histórico

A química supramolecular refere-se à área da química que vai além das moléculas e se concentra no sistema químico coletivo composto por um número discreto de subunidades ou componentes moleculares montados.<sup>11,12</sup> O conceito de química supramolecular remonta ao início da química moderna no início do século XIX. No entanto, o campo viu desenvolvimentos significativos e avanços importantes a partir da década de 1960. Conceitos importantes demonstrados pela química supramolecular incluem auto-associação molecular, reconhecimento molecular, química hóspede-hospedeiro e arquiteturas moleculares mecanicamente entrelaçadas. Enquanto a química tradicional se concentra na ligação covalente, a química supramolecular lida com as interações intermoleculares não covalentes (por exemplo, ligações de hidrogênio, coordenação metal-ligante (M-L), interações hidrofóbicas, interações de van der Waals, interações  $\pi - \pi$  e interações

eletrostáticas). A existência de forças intermoleculares foi primeiro postulada por Johannes Diderik van der Waals em 1873, mas foi apenas em 1894 que Hermann Emil Fischer introduziu o conceito de química supramolecular.<sup>13</sup> Fischer sugeriu que sistemas enzima-substrato exibem a interação "fechadura e chave", que representa um conceito fundamental entre os princípios fundamentais do reconhecimento molecular e da química hospedeiro-hóspede. O avanço na química supramolecular sintética ocorreu com a síntese dos éteres de coroa por Charles J. Pederson na década de 1960.<sup>14</sup> Isso foi seguido pelos trabalhos de Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn e Fritz Vogtle na síntese de receptores seletivos de moléculas e íons, e pelo subsequente surgimento dos conceitos de arquiteturas moleculares mecanicamente entrelaçadas na década de 1980.<sup>15</sup> A expansão rápida do campo ao longo das últimas décadas viu um aumento significativo na diversidade de sistemas químicos. Na década de 1990, a química supramolecular tornou-se ainda mais sofisticada, com pesquisadores como James Fraser Stoddart desenvolvendo máquinas moleculares e estruturas auto-montadas altamente complexas, e Itamar Willner desenvolvendo sensores e métodos de interação eletrônica e biológica. Durante este período, sítios eletroquímicos e fotoquímicos foram integrados em sistemas supramoleculares para aumentar sua funcionalidade. Outras áreas de pesquisa relacionadas, como sistemas de auto-replicação sintética e estudos sobre dispositivos de processamento de informações moleculares, seguiram-se. O surgimento da área da nanotecnologia influenciou fortemente a química supramolecular, onde diversos blocos de construção, como nanopartículas e dendrímeros, representam exemplos de sistemas sintéticos complexos.<sup>16-18</sup> Hoje, a química supramolecular moderna não se limita apenas a sistemas hospedeiro-hóspede elementares, mas inclui outros sistemas, como dispositivos e máquinas moleculares, arquiteturas moleculares mecanicamente entrelaçadas, que envolvem processos como reconhecimento molecular, auto-montagem e auto-organização.<sup>19-21</sup>

### 1.1.2. O conceito de Química Supramolecular

A química supramolecular, introduzida pioneiramente por Jean-Marie Lehn, em 1978, foi definida como a química da organização molecular e das ligações intermoleculares, ou, simplesmente, como a "química além das moléculas", expressando-se principalmente através da formação de supermoléculas.

A química supramolecular é a área da química que trata de sistemas químicos compostos por um número discreto de moléculas que são mantidas juntas por meio de uma série de diversas interações intermoleculares fracas. Ao contrário dos sistemas formados por ligações covalentes convencionais, a química supramolecular enfatiza interações não covalentes mais fracas e reversíveis, dando origem a agregados volumosos através da recombinação molecular.<sup>22,23</sup> O conceito de química supramolecular foi originalmente iniciado com moléculas pequenas para imitar as moléculas biológicas naturalmente existentes, como enzimas, que possuem sítios de ligação específicos e pequenos.<sup>24-26</sup>

Por conta da especificidade dessas interações os sistemas formados a partir de síntese supramolecular possuem aplicações em diversas áreas de pesquisa como eletroquímica, reconhecimento molecular, catálise,<sup>27</sup> magnetismo molecular, atividade anticancerígena,<sup>28</sup> dentre outras.<sup>29,30</sup>

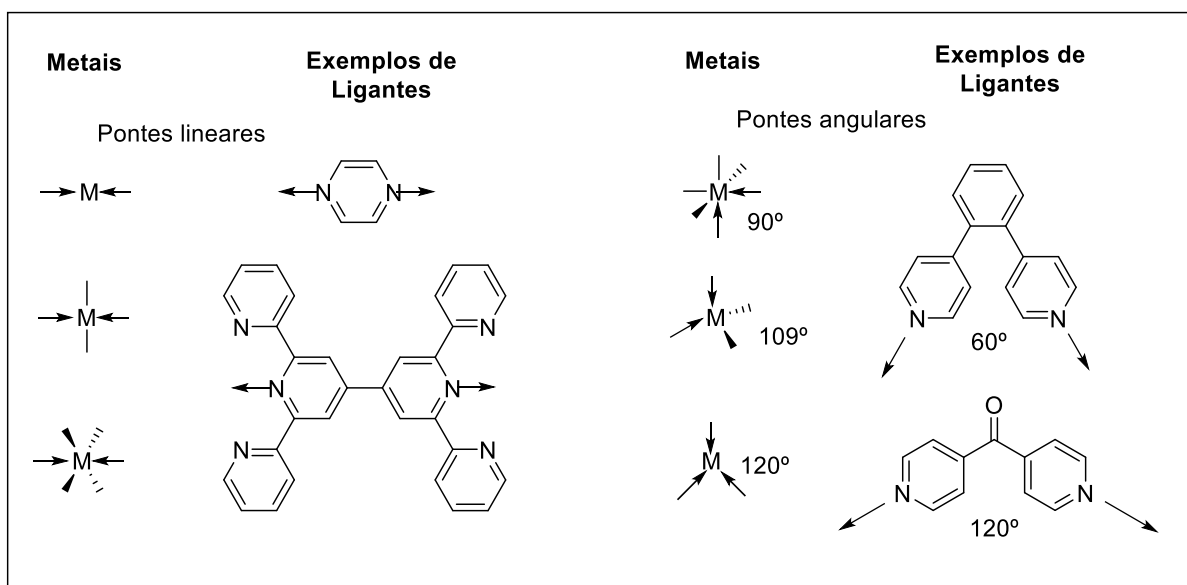
Devido à labilidade das interações não covalentes que unem os blocos construtores a química supramolecular é uma “química dinâmica”. Isto permite uma “auto-organização seletiva” das espécies supramoleculares dissociando-se e associando-se reversivelmente, isto concede a fatores externos e condições reacionais extrema importância na obtenção de sistemas supramoleculares, mudanças de pressão, pH, temperatura e solvente são capazes de alterar os produtos obtidos.<sup>22,31,32</sup>

## 1.2. Química metalossupramolecular

Uma das formas mais versáteis para a construção de conjuntos supramoleculares é fazer uso de interações entre os íons de metal (M) e grupos doadores em moléculas orgânicas (ligantes, L), como tem sido explorado em química de coordenação tradicionalmente. Ao empregar os ligantes que ligam mais do que um centro metálico é possível construir arquiteturas de duas ou três dimensões, com base nas interações M-L.<sup>33</sup> Isto é química metalosupramolecular, um termo introduzido por Constable, em 1994, em que os metais funcionam como um tipo de “cola” para manter juntos os conjuntos de moléculas orgânicas. A magnitude de tais interações M-L varia muito dependendo da natureza do metal e do ligante.<sup>34</sup>

Esta química além de apresentar uma gama diversificada de topologias supramoleculares possíveis, possui simplicidade em sua preparação. O processo de automontagem ocorre através do *reconhecimento molecular* em que a informação estrutural codificada em precursores leva a sua automontagem. A partir de processos reversíveis que explorem todas as estruturas possíveis, formando o produto mais estável. Assim, os blocos de construção para a síntese de um metalosupramolecular são simplesmente íons metálicos e ligantes orgânicos pontes.

O controle sobre o processo de automontagem baseia-se nas necessidades de coordenação dos metais empregados e as posições relativas dos átomos doadores nos ligante ponte. A Figura 1, mostra uma seleção de metais com diferentes números de coordenação e geometrias, juntamente com alguns ligantes em ponte frequentemente utilizados.<sup>34</sup>

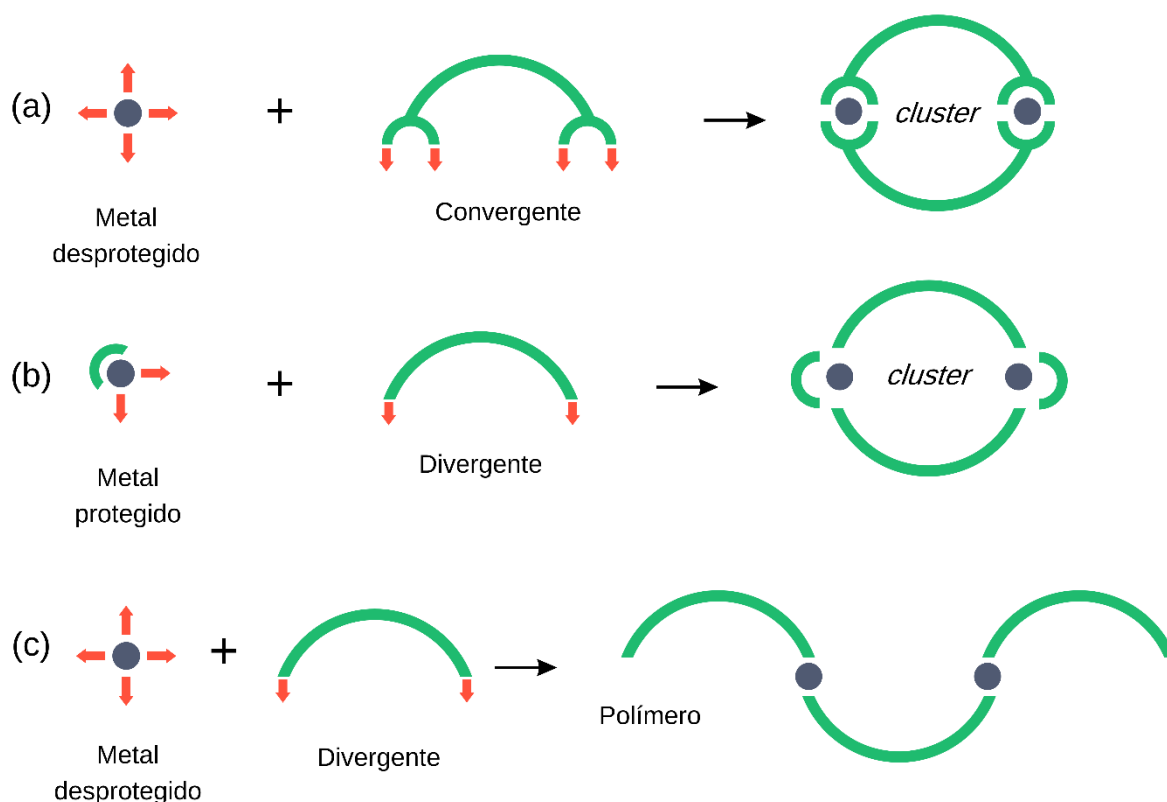


**Figura 1:** Alguns blocos de construção típicos. Reproduzido da referência<sup>34</sup>.

As interações supramoleculares normalmente variam de 5 a 300 kJ mol<sup>-1</sup> e são cooperativas. A ligação de coordenação (interação M-L) é considerada uma das interações “intermoleculares” mais fortes, dependendo do nível de covalência e, portanto, tem grande influência no direcionamento da formação de um complexo metalosupramolecular, com interações secundárias, como ligações de hidrogênio e empilhamento  $\pi - \pi$  atribuíveis ao ajuste fino estrutural.<sup>35</sup> O grau de complementaridade entre o cátion metálico e o ligante, no que diz respeito à

adequação orbital, geometria preferida e labilidade relativa, permite alguma previsibilidade na formação dos complexos.<sup>26</sup>

A previsibilidade dos compostos formados depende de características dos blocos construtores empregados na síntese. Os blocos podem coordenar-se a outros íons metálicos proporcionando a formação de *clusters*, que são sistemas zerodimensionais, e também sistemas unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais.<sup>29,36</sup>



**Figura 2:** Esquema demonstrando a natureza convergente e divergente de sistemas metal-ligante. Adaptado da referência<sup>22</sup>.

De modo geral, devido ao caráter direcional da ligação metal-ligante, o produto final muitas vezes é previsível e controlável pela natureza dos blocos construtores (Figura 2). O íon metálico é um ponto divergente, podendo ligar-se em todas as direções, porém, se utilizarmos um ligante cuja natureza é convergente, é possível formar-se um agregado fechado (Figura 2a). Caso o ligante seja divergente, é possível obter um sistema fechado somente se o centro metálico for protegido por um ligante de terminação com o objetivo de fazê-lo convergir (Figura 2b). Desta

forma, se ambos componentes, metal e ligante, são divergentes, o produto formado será um polímero de coordenação (Figura 2c).<sup>22</sup>

### 1.3. Introdução geral à Química dos Lantanídeos

Os lantanídeos, ou elementos de terras raras, quando aos lantanídeos são incluídos o Sc e o Y, têm uma história rica que começou com a descoberta de um mineral preto, a ítria, por Johann Gadolin na Escandinávia no ano de 1794.<sup>37-39</sup> Análises posteriores revelaram que a ítria era composta pelos óxidos de ítrio, térbio, itérbio, escândio, hólmio, túlio, gadolínio, disprosio e lutécio. Em 1803, M.H. Klaproth e, de forma independente, J.J. Berzelius e W. Hisinger isolaram um novo óxido ("céria") composto por lantânio, cério, praseodímio, neodímio e európio. Após o desenvolvimento do conceito de número atômico, Henry Moseley utilizou a espectroscopia de raios X para demonstrar que existiam 15 elementos de terras raras, desde o lantânio até o lutécio.<sup>37-39</sup> Ironicamente, o termo "elemento de terras raras" não descreve com precisão a sua abundância na crosta terrestre.<sup>40</sup>

Os lantanídeos apresentam várias características em sua química que os distinguem dos metais do bloco *d*. A característica mais significativa é a forte tendência em formar íons com o estado de oxidação +3, o que resulta em uma dificuldade em separar minérios em metais individuais, devido as propriedades químicas serem semelhante em todos elementos  $\text{Ln}^{3+}$ . A segunda característica mais notável é a contração dos lantanídeos, os orbitais *4f* não são muito eficientes ao exercerem o efeito de blindagem que atenua o efeito do núcleo sobre os elétrons mais externos. Assim, ao longo da série, observa-se uma diminuição contínua do raio iônico dos íons provenientes dos elementos desse grupo, que varia de 1,061 Å no lantânio a 0,848 Å no lutécio.

Outra característica notável dos lantanídeos é a sua capacidade de formar ligações químicas com vários não-metais. Em termos da teoria ácido-base duro-macio, os lantanídeos podem ser descritos como ácidos duros que preferencialmente se ligam a bases duras, como grupos que contêm átomos de oxigênio e nitrogênio.<sup>37,40</sup>

O número de coordenação de metais de transição é geralmente 4-6; entretanto, para os lantanídeos o número varia de 3 a 12, sendo 8 e 9 os mais comuns. Isso se dá em razão do grande raio iônico dos íons lantanídeos que pode acomodar o aumento no número de coordenação.

**Tabela 1:** Raios atômicos e iônicos de Y e dos lantanídeos.

			Configuração eletrônica		Raios (pm)	
Elemento	Ln	Z	Ln	Ln <sup>3+</sup>	Ln	Ln <sup>3+</sup>
Ítrio	Y	21	[Kr] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	[Kr]	180,1	101,9
Lantânio	La	57	[Xe]6s <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>0</sup>	187,9	116,0
Cério	Ce	58	[Xe]4f <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup>	182,5	114,3
Praseodímio	Pr	59	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>2</sup>	182,8	112,6
Neodímio	Nd	60	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>3</sup>	182,1	110,9
Promécio	Pm	61	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>4</sup>	181,1	109,3
Samário	Sm	62	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>5</sup>	180,4	107,8
Európio	Eu	63	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup>	204,2	106,6
Gadolínio	Gd	64	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>	180,1	105,3
Térbio	Tb	65	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>8</sup>	178,3	104,0
Disprósio	Dy	66	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>9</sup>	177,4	102,7
Hólmio	Ho	67	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>10</sup>	176,6	101,5
Érbio	Er	68	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>11</sup>	175,7	100,4
Tulio	Tm	69	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup>	174,6	99,4
Itérbio	Yb	70	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup>	193,9	98,5
Lutécio	Lu	71	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup>	173,4	97,7

A espectroscopia de absorção dos lantanídeos também apresenta características diferentes em relação aos metais de transição do bloco *d*. Os espectros de absorção dos lantanídeos exibem bandas estreitas, originadas de transições *f-f*.<sup>41</sup> Os orbitais *4f* possuem média de distribuição radial mais próximas do núcleo em comparação aos orbitais *5s*, *5p*, *5d* e *6s*, e são ditos de natureza interna. Isso causa uma pequena parcela de contribuição dos orbitais *4f* nas ligações químicas explicada pelo fato destes orbitais não se estenderem o suficiente para participarem significativamente de superposições com orbitais do grupo de ligantes.<sup>37</sup> Como resultado, os ligantes têm pouca influência sobre os elétrons *4f*,

resultando em espectros de absorção que se assemelham muito a íons livres.<sup>42</sup> Isso é o oposto dos metais de transição do bloco *d*. Os orbitais *d* não são protegidos dos ligantes e, portanto, são influenciados pelo campo ligante, resultando em espectros de bandas largas. A maioria dos elementos  $\text{Ln}^{3+}$  possui absorção muito fraca ou nenhuma absorção na faixa visível, com transições encontradas na faixa do UV próximo.<sup>43</sup>

### 1.3.1. Química de Coordenação dos Lantanídeos

Devido às propriedades únicas dos íons lantanídeos, a natureza dos complexos formados difere dos metais de transição do bloco *d*. A Tabela 2 mostra um resumo dessas discrepâncias.

**Tabela 2:** Comparação entre complexos de lantanídeos e de metais de transição.

	Lantanídeos	Metais de transição 3 <i>d</i>
Estados de oxidação estável	+3	Variável
Número de coordenação	3-12	Normalmente 4-6
Átomo doadores	Doadores duros	Doadores duros e macios
Natureza da ligação	Iônica, pouco covalente	Covalente
Energia de hidratação	Alta	Moderada
Labilidade	Alta	Baixa
Espectro eletrônico	Linhas Finas	Bandas largas
Acoplamento spin-órbita	Grande	Pequeno

Uma diferença importante é a natureza da ligação de coordenação, enquanto a ligação lantanídeo-ligante tem caráter principalmente iônico, o caráter covalente é predominante nos complexos de metais de transição do bloco *d*. Além disso, os íons lantanídeos perdem 3 elétrons, então seus orbitais *ns*, *np* e  $(n-1)d$  estão vazias e seus orbitais *4f* estão em grande parte parcialmente preenchidas. No entanto, devido ao efeito de blindagem dos orbitais *4f*, acredita-se que os elétrons *4f* não participam da ligação porque um baixo efeito de estabilização no campo cristalino é esperado, da ordem de  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Enquanto, essa energia para os metais de transição do bloco

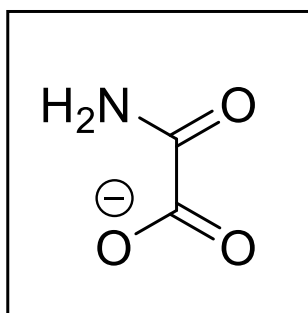
*d* atinge até cerca de 30.000 cm<sup>-1</sup>. O pouco envolvimento dos orbitais 4*f* na ligação também é sustentado por cálculos teóricos e por caracterizações físicas como espectros de RMN e EPR.<sup>44,45</sup>

Outra característica importante é referente o grande tamanho dos íons lantanídeos. A Tabela 1 mostra os raios iônicos desta série de metais, eles estão entre os maiores valores para íons trivalentes. A polarizabilidade aumenta à medida que o raio iônico diminui. Isso ocorre porque, à medida que o raio iônico diminui, a carga positiva do íon é mais concentrada em um espaço menor, o que torna o elétron mais suscetível a ser deformado por um campo elétrico externo. Isso resulta em uma polarizabilidade de íons Ln<sup>3+</sup> relativamente baixa. Essa característica explica a natureza iônica das ligações entre íons lantanídeos e ligantes. Essa propriedade dos íons Ln<sup>3+</sup> também leva a um número de coordenação alto dos complexos, sendo o mais comum 8 ou 9. No entanto, íons de metais de transição do bloco *d* comumente exibem um número de coordenação de 6.

Os íons lantanídeos são classificados como ácidos duros na designação de Pearson. Isso significa que eles tendem a se ligar a bases duras, como doadores de oxigênio e nitrogênio. Para bases macios, como átomos doadores de enxofre e fósforo, a ligação é fraca. Portanto, uma rota de complexação para metais de transição do bloco *d* pode não ser aplicável aos íons lantanídeos a depender do tipo de ligante utilizado.

#### 1.4. Ligantes do tipo oxamato

Os ligantes do tipo oxamato (NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup>), são similares ao oxalato (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>), onde um átomo de oxigênio é substituído por um grupo NH<sub>2</sub> (Figura 3).<sup>46</sup> Esta substituição possibilita a inserção de grupos orgânicos que podem alterar algumas de suas propriedades e possibilitar o controle das interações intermoleculares. Tendo em vista todas essas características, os ligantes oxamato têm sido tema de um número volumoso de pesquisa nos últimos anos. Os átomos que os compõem, sua característica bis(bidentada) e a possível substituição de grupos aromáticos e alifáticos em sua estrutura permitem a obtenção de uma grande diversidade de estruturas.

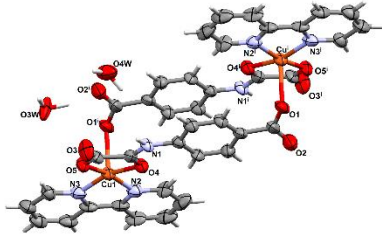


**Figura 3:** Ilustração de um ligante do tipo oxamato.

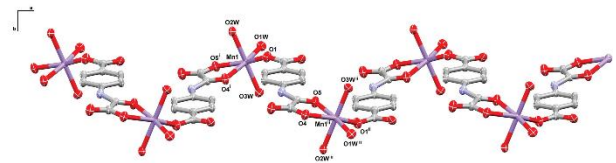
Devido a sua característica bis(bidentada) os blocos construtores contendo ponte oxamato são normalmente do tipo divergente e, portanto, frente a íons de metais de transição podem levar à formação de sistemas estendidos. Para obtenção de sistemas discretos a partir deste tipo de bloco construtor é necessária a utilização de metais protegidos por ligantes de terminação.

Os ligantes do tipo oxamato tem sido muito utilizados na síntese de blocos construtores devido a sua habilidade de atuar como uma “ponte” entre centros metálicos, além de se mostrarem bastantes versáteis, possibilitando que vários tipos de sistemas com diferentes estruturas sejam sintetizados. Pode-se mencionar alguns exemplos de sistemas zerodimensionais (0D),<sup>47</sup> sistemas infinitos como os polímeros de coordenação unidimensionais ou cadeias (1D),<sup>47</sup> os sistemas bidimensionais ou planos (2D),<sup>48</sup> e as redes poliméricas tridimensionais (3D).<sup>48,49</sup> Por consequência, diferentes estruturas moleculares levam à obtenção de sistemas que podem apresentar diferentes propriedades como magnetismo,<sup>29,50,51</sup> condutividade,<sup>52</sup> propriedades ópticas,<sup>53</sup> redes porosas para absorção de gases,<sup>54</sup> catálise,<sup>55,27</sup> dentre outros exemplos.<sup>29</sup> O conceito de dimensionalidade em química metalossupramolecular com a utilização de ligantes do tipo oxamato pode ser visto pelos exemplos apresentados na Figura 4.

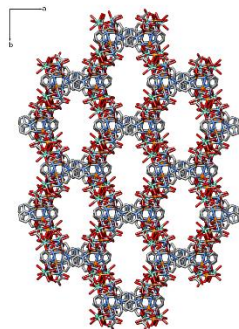
(a) 0D



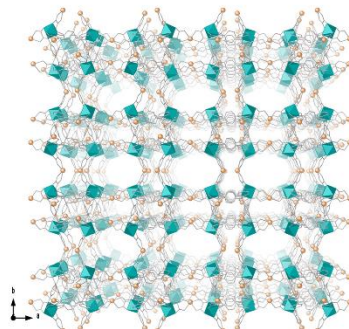
(b) 1D



(c) 2D

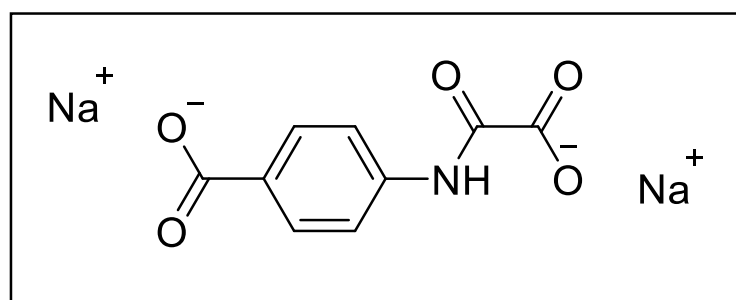


(d) 3D



**Figura 4:** Exemplos de diferentes dimensionalidades de polímeros de coordenação formados através de ligantes do tipo oxamato. Figuras retiradas das referências <sup>47–49</sup>.

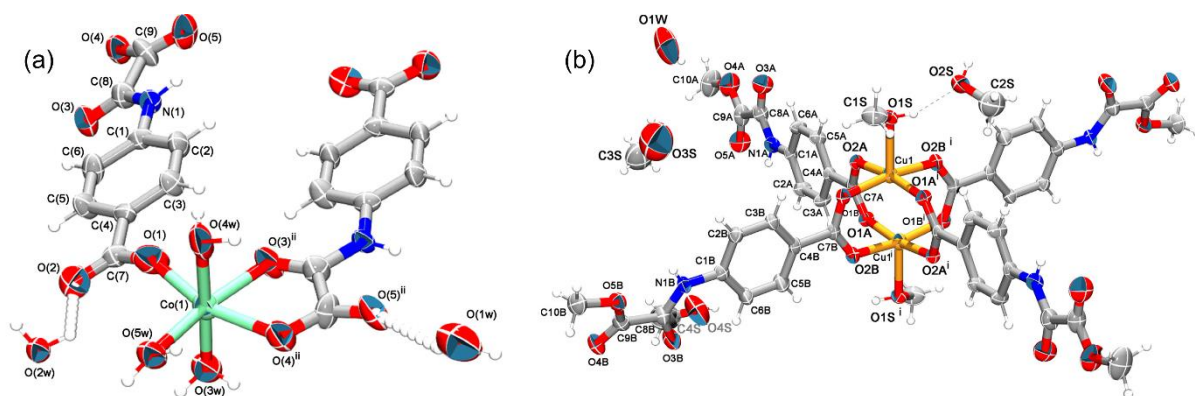
Portanto, a escolha do ligante é fundamental para o desenvolvimento de sistemas que apresentem propriedades de interesse que podem culminar, futuramente, num produto tecnologicamente aplicável. Um exemplo descrito na literatura que mostra a versatilidade dos ligantes do tipo oxamato é o 4-(carboxilatoformamido)-benzoato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Hpcpa}$ ) mostrado na Figura 5, este ligante apresentou-se promissor na síntese de blocos construtores devido a habilidade de atuar como um ligante ponte. <sup>56,47</sup>



**Figura 5:** Estrutura molecular do pré-ligante 4-(carboxilatoformamido)-benzoato de sódio de sódio ( $\text{Na}_2\text{Hpcpa}$ ).

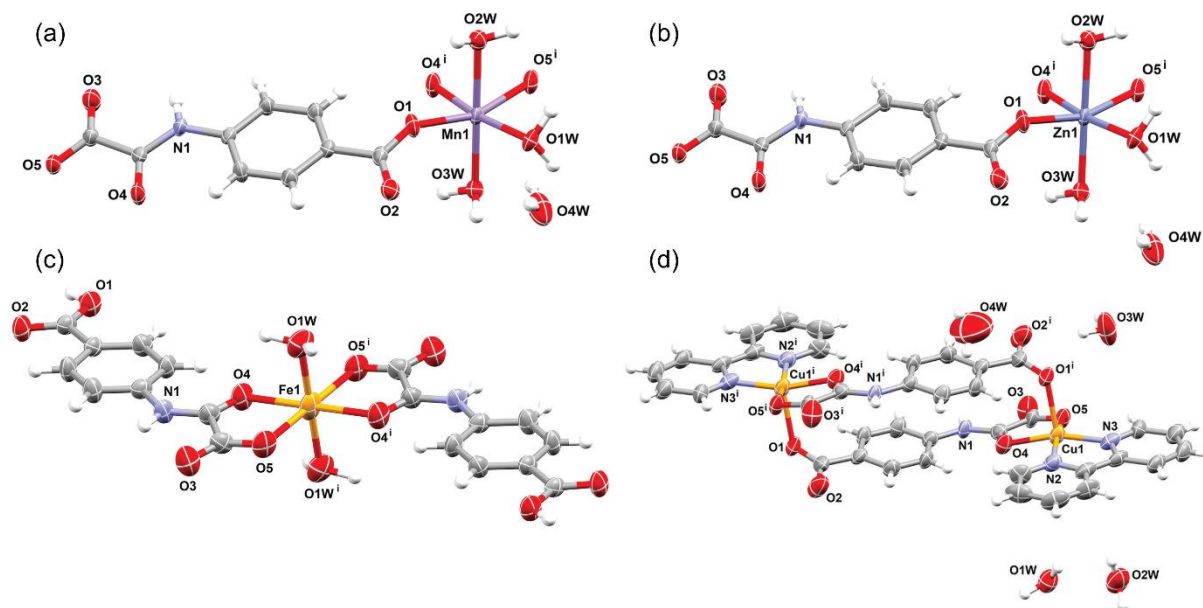
Essa habilidade de atuar como um ligante do tipo ponte se dá tanto pelo grupo oxamato quanto pelo grupo carboxilato, o que já levou a formação de

compostos de coordenação com topologias diversas. A Figura 6(a) mostra um polímero de coordenação com íons de cobalto(II) em que o ligante pcpa adota um modo ponte, a figura 6(b) mostra um dímero de cobre(II) em que somente os oxigênios do grupo carboxilato participam da coordenação ao íon metálico.<sup>56</sup>



**Figura 6:** Estrutura dos compostos (a)  $[\text{Cu}_2(\text{Hpcpa})_2(\text{bipy})_2] \cdot 5,6\text{H}_2\text{O}$  e (b)  $[\text{Cu}_2(\text{MeHpcpa})_4(\text{MeOH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3,68\text{MeOH}$ .<sup>56</sup>

Outros compostos de coordenação obtidos dentro do nosso grupo de pesquisa com o ligante pcpa podem ser vistos na Figura 7 e incluem polímeros de coordenação contendo íons de manganês(II) e zinco(II) isoestruturais, um monômero de ferro(II) e outro dímero de cobre(II) contendo bipyridinas que atuam como ligantes terminais.<sup>47</sup>



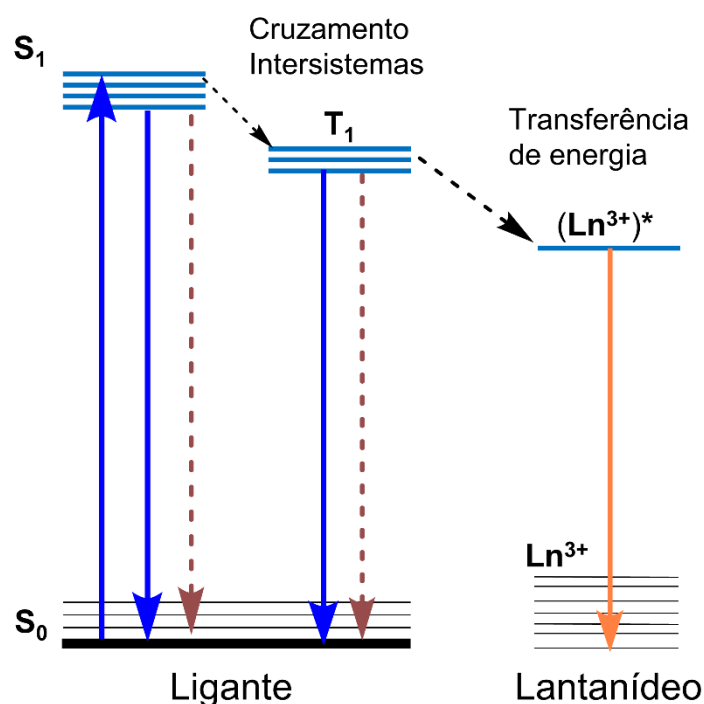
**Figura 7:** (a)  $[\text{Mn}(\text{Hpcpa})(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , (b)  $[\text{Zn}(\text{Hpcpa})(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  (c)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{pcpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  e (d)  $[\text{Cu}(\text{Hpcpa})(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ .<sup>47</sup>

Dentre esses compostos alguns apresentam propriedades magnéticas interessantes como o polímero de manganês(II) e os dois dímeros de cobre(II) que apresentam interações antiferromagnéticas enquanto o complexo de ferro(II) apresenta relaxamento lento da magnetização. Mais recentemente Li, A. *et al* relataram uma estrutura heterometálica 2D de íons cobre(II) e manganês(II) com o ligante pcpa obtida através de síntese hidrotermal, neste caso as caracterizações magnéticas mostram comportamento ferrimagnético típico de estruturas deste tipo.<sup>57</sup>

### 1.5. Luminescência de compostos lantanídeos

Uma das propriedades dos compostos supramoleculares com grande interesse científico, tecnológico e industrial é a luminescência.<sup>58</sup> De acordo com a IUPAC<sup>59</sup>, a luminescência é definida como a emissão espontânea de radiação de uma espécie eletronicamente ou vibracionalmente excitada que não esteja em equilíbrio térmico com seu ambiente, ocorrendo em todos os tipos de materiais, condensados ou não, orgânicos ou inorgânicos, cristalinos ou não.

Comparado aos íons de metais de transição, os íons lantanídeos possuem propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas únicas. A luminescência dos lantanídeos origina-se de transições  $4f-4f$ , que por serem proibidas pela regra de Laporte e serem pouco influenciadas pelo ambiente externo, fornecem linhas finas e bem definidas em seus espectros de emissão. Após a coordenação, os ligantes orgânicos podem transferir a energia absorvida pela radiação para os íons lantanídeos (efeito antena), como demonstrado na Figura 8. Este efeito pode resultar em um alto rendimento quântico e/ou maiores tempo de vida.



**Figura 8:** Ilustração do efeito antena e as transições  $4f-4f$ . As setas cheias representam transições radiativas e as setas pontilhadas transições não radiativas. Adaptado da referência<sup>60</sup>.

Como os ligantes cromóforos, comumente de origem orgânica, possuem maior capacidade de absorver luz, este processo de transferência de energia aumenta a luminescência deste lantanídeo. Assim, complexos de lantanídeos contendo ligantes oxamato funcionalizados que contenham sistemas  $\pi$  como o caso do pré-ligante  $\text{Na}_2\text{Hpcpa}$  podem proporcionar significativa potencialização das propriedades fotofísicas dos íons  $\text{Ln}^{3+}$ .

Alguns exemplos de polímeros de coordenação contendo ligantes oxamato e íons lantanídeos relatados na literatura apresentam propriedades luminescentes, uma variedade de estruturas metalo-orgânicas isoreticulares (IRMOF-3) com monocloreto de etil oxalil e acetoacetato de etila e íons  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ) foram relatadas por Abdelhameed et al.<sup>61</sup> Eles mostram que esses complexos são emissores de luz eficientes nas regiões do visível e infravermelho próximo, com um rendimento quântico inferior a 1% e entre 1–2% para os compostos  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , respectivamente. Mais recentemente, Vaz et al.<sup>62</sup> relataram estudos ópticos para os complexos  $\text{Ln}^{3+}$  de fórmula  $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ln}^{3+}(\text{HL})_4(\text{dmsO})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  contendo ligante oxamato [onde  $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ ;  $\text{H}_2\text{L} = \text{ácido-}N\text{-(4-Xfenil) oxâmico}$  com  $\text{X} = \text{F}$  ou  $\text{Cl}$ ;  $\text{Bu}_4\text{N}^+ =$

cátion tetrabutílamônio]. Medições fotofísicas revelam que os ligantes fenil(oxamato) substituídos por cloro e flúor são capazes de sensibilizar a luminescência em íons lantanídeos (III) na região do visível, através de um processo de transferência de energia (“efeito antena”).

#### 1.6. Propriedades magnéticas

Toda e qualquer substância quando exposta a um campo magnético ( $H$ ) externo pode ser de alguma maneira afetada devido o momento magnético de spin dos elétrons.<sup>63</sup> Quando uma amostra é colocada na presença de um campo magnético externo,  $H$ , o campo no interior do corpo,  $B$  (indução magnética), geralmente difere do valor no exterior da amostra. A indução magnética pode ser descrita pela equação:

$$B = H + \Delta H \text{ (Eq.1)}$$

$\Delta H$  podendo ser positivo ou negativo a dependendo da característica da amostra em atrair ou repelir as linhas de força. O valor de  $\Delta H$  depende da magnetização do material,  $M$ , e essas duas grandezas estão relacionadas entre si por uma constante de proporcionalidade,  $4\pi$ .

$$B = H + 4\pi M \text{ (Eq.2)}$$

Ao dividir a Equação 2 pelo módulo do campo magnético,  $H$ , são introduzidos dois novos conceitos: a permeabilidade magnética,  $P$ , e a susceptibilidade magnética,  $\chi$ .

$$P = \frac{B}{H} = 1 + 4\pi M \chi \text{ (Eq.3)}$$

A susceptibilidade magnética é capacidade que tem um material em magnetizar-se sob a ação de uma estimulação magnética de um campo magnetizante ao qual este é submetido, ou seja, variação da magnetização em função do campo magnético aplicado para amostras isotrópicas, como mostrado na Equação 4.

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \text{ (Eq.4)}$$

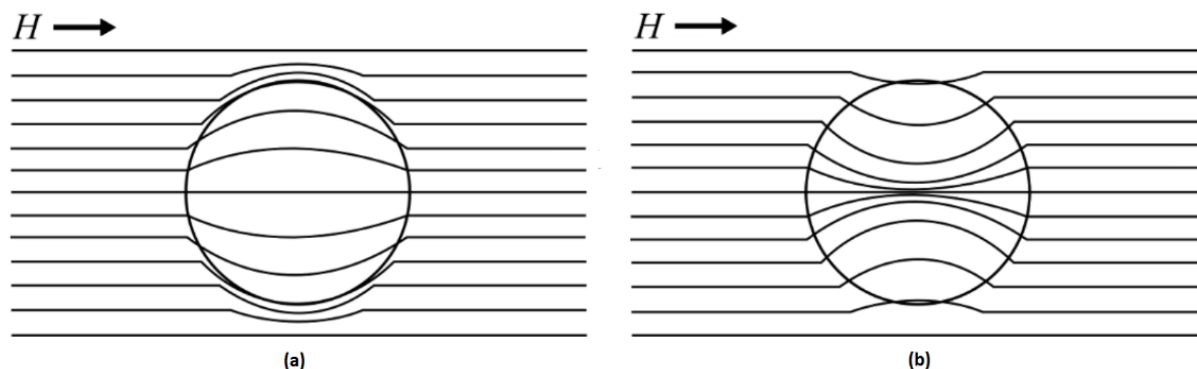
O valor de  $\chi$  é medido em emu (*electromagnetic units*), que, formalmente, equivale a  $\text{cm}^3$ . A susceptibilidade magnética assim como a permeabilidade magnética são propriedades que determinam o comportamento magnético dos materiais, diamagnéticos ou paramagnéticos. Quando  $\chi$  assume valores negativos,  $P < 1$  e a substância é diamagnética. Se o valor de  $\chi$  for positivo e constante, ou seja,  $P > 1$ , a substância é paramagnética.

Ao multiplicar a susceptibilidade magnética pela massa molar da substância,  $MM$ , e dividindo pela massa da amostra,  $m$ , utilizada para realizar a medida é obtida a susceptibilidade magnética molar,  $\chi_M$ , comumente utilizada para interpretação de medidas magnéticas.

$$\chi_M = \frac{\chi \cdot MM}{m} \quad (\text{Eq.5})$$

O diamagnetismo é uma propriedade intrínseca a todo material devido a interação do momento angular orbital dos elétrons emparelhados com o campo magnético. Quando uma amostra diamagnética é colocada na presença de um campo magnético externo e homogêneo ( $\vec{H}$ ), ela tende a repelir as linhas de campo de forma a reduzi-las na região interna do material (Figura 9 a), isso é o equivalente a substância produzir um fluxo magnético oposto ao campo.

Quando o momento de dipolo magnético é não nulo as substâncias são ditas paramagnéticas. Nesse caso os spins do material tendem a se alinhar na direção do campo aplicado e assim aproximam as linhas de campo. Esse comportamento magnético é consequência da interação entre o campo magnético e o momento de *spin* dos elétrons desemparelhados ( $S$ ). Ao contrário de substâncias diamagnéticas, um paramagneto tende a aumentar a densidade de linhas de força dentro do material quando é colocado na presença de um campo magnético externo e homogêneo ( $\vec{H}$ ) (Figura 9 b)



**Figura 9:** Densidade das linhas de campo magnético em materiais (a) paramagnéticos e (b) diamagnéticos, adaptado da referência<sup>63</sup>.

A suscetibilidade magnética é importante para descrever algumas propriedades magnéticas dos materiais. As primeiras medidas de suscetibilidade magnética em diferentes temperaturas foram realizadas por Pierre Curie. Ele descobriu que a suscetibilidade magnética molar  $\chi_M$  e a temperatura ( $T$ ) são inversamente proporcionais e estão relacionadas por uma constante denominada constante de Curie ( $C$ ) (Veja Equação 6). O valor de  $C$  envolve o número de Avogadro ( $N$ ), o magneton Bohr ( $\beta$ ), a constante de Boltzmann ( $k$ ) e o momento magnético efetivo ( $\mu_{eff}$ ).

$$\chi_M = \frac{C}{T}, \text{ em que } C = \frac{N\beta^2\mu_{eff}^2}{3k} \text{ (Eq. 6)}$$

Com o abaixamento da temperatura, a energia térmica diminui e conseqüentemente a agitação térmica, os spins da amostra tornam-se mais susceptíveis ao campo magnético externo, de forma que a suscetibilidade de materiais paramagnéticos aumenta com a diminuição da temperatura.

Os spins dos materiais tendem a interagir com o campo magnético externo, mas também podem interagir entre si dependendo da forma como estão dispostos na estrutura e da distância entre os íons paramagnéticos, surgindo as formas de magnetismo cooperativo: ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo. Nas formas de magnetismo cooperativo o ligante possui grande importância na mediação da interação entre as espécies portadoras de spin.

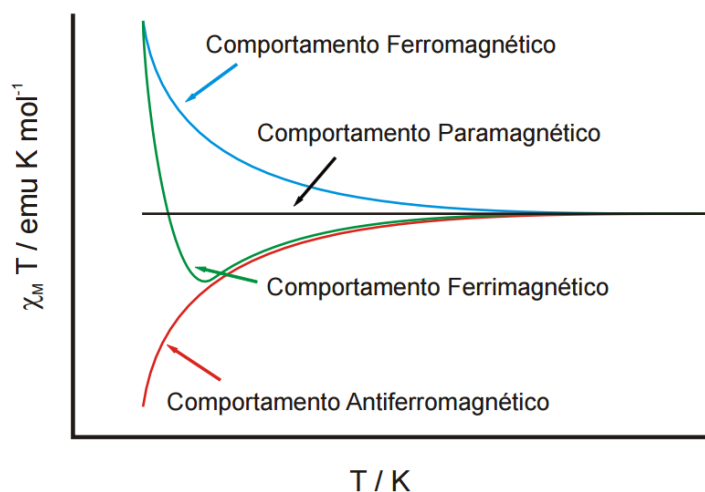
A principal limitação para que ocorra a interação entre os spins de uma amostra é a temperatura, a altas temperaturas a energia térmica é suficiente para

romper a interação entre os spins de uma amostra, de modo que esses se encontram desalinhados. Consequentemente existe uma relação entre a energia de interação entre os spins, chamada de constante de acoplamento ( $J$ ) e a energia térmica ( $kT$ ). Abaixo da temperatura de Curie ( $T_c$ ), os spins encontram-se alinhados, pois o parâmetro térmico ( $kT$ ) não é suficiente para romper o acoplamento entre os spins ( $J > kT$ ). Acima da  $T_c$  a agitação térmica rompe a interação entre os spins e o material se comporta como um paramagneto ( $J < kT$ ).

Na presença do campo magnético externo, materiais paramagnéticos que não apresentam interações magnéticas, os momentos magnéticos individuais tendem a se alinhar com o campo e a curva  $\chi_M T \times T$  é igual à constante de Curie, como mostrado pela curva em preto na Figura 10. Já materiais ferromagnéticos se comportam como paramagnetos na faixa de temperatura em que a magnitude da energia térmica  $kT$  é muito maior que  $|J|$ . Porém ao atingir certa temperatura e abaixo dela, a constante de acoplamento supera a energia térmica e ocorre um ordenamento magnético dos *spins* em todo o material provocando um aumento de  $\chi_M T$ . A temperatura em que esse ordenamento acontece é a Temperatura de Curie ( $T_c$ ), que caracteriza a transição de fase magnética de uma fase paramagnética para ferromagnética.

O antiferromagnetismo se difere do caso anterior quanto ao perfil de  $\chi_M T \times T$  (curva em vermelho da Figura 10), pois é observado um decréscimo contínuo da susceptibilidade abaixo da Temperatura de Néel ( $T_N$ ), definida como a temperatura de transição de fase paramagnética para antiferromagnética. Esse decréscimo é justificado pelo acoplamento antiparalelo de momentos de spin de mesma magnitude abaixo de  $T_N$ , na qual  $|J|$  se torna maior que o produto  $kT$ . O ferrimagnetismo é um caso particular do antiferromagnetismo, no qual o acoplamento se dá de forma antiparalela entre spins de magnitude distintas gerando uma resultante de momento de dipolo magnético não-nula e consequentemente o comportamento cooperativo da rede é ferromagnético. A curva  $\chi_M T \times T$  de materiais ferrimagnéticos é caracterizada por um ligeiro decréscimo seguido de um aumento abrupto de  $\chi_M T$  (curva em verde na Figura 10).

O perfil da dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura para os materiais paramagnéticos, ferromagnéticos e antiferromagnéticos está apresentada na Figura 10.



**Figura 10:** Perfil das curvas de susceptibilidade ( $\chi_M T$ ) em função da temperatura ( $T$ ) para materiais paramagnéticos, ferromagnéticos e antiferromagnéticos

No magnetismo molecular o ligante pode atuar como o mediador da interação entre os centros metálicos. Sendo assim, a escolha do ligante é fundamental tanto para a arquitetura das unidades moleculares como também na mediação das interações magnéticas, ampliando a possibilidade de estudo das propriedades físicas e químicas destes materiais.

#### 1.6.1. *Single-molecule magnets* (SMMs) de lantanídeos

Materiais magnéticos são alguns dos materiais mais amplamente usados em nossa vida cotidiana, sendo essenciais em áreas que vão desde o armazenamento de informações até comunicações, diagnóstico médico, aeroespacial e navegação. Com a crescente demanda por maior capacidade de armazenamento de informações devido ao desenvolvimento da sociedade, os pesquisadores muitas vezes recorrem a materiais magnéticos tradicionais e buscam aumentar a densidade de armazenamento diminuindo o tamanho das partículas magnéticas usadas para armazenar informações. No entanto, à medida que o tamanho das partículas diminui, a estabilidade dessas partículas magnéticas diminui gradualmente, o que pode levar à perda de dados de armazenamento.<sup>64,65</sup>

Para atender à demanda por dispositivos menores para armazenamento de dados de alta densidade ou computação quântica, estão em desenvolvimento ímãs baseados em moléculas, uma única molécula que exhibe um comportamento de relaxamento magnético lento em escala macro, e sua magnetização é uma propriedade quântica, intrínseca à própria molécula, não dependendo de interações de longo alcance entre átomos ou moléculas,<sup>66,67</sup> como ocorre em materiais magnéticos tradicionais, como o  $\text{SmCo}_5$ . Teoricamente, uma única molécula pode armazenar uma unidade de informação binária "0" ou "1".

No início dos anos 1990, foi revelado que uma única molécula, os clusters  $\{\text{Mn}_{12}\}$ , poderia manter seu magnetismo a uma temperatura de hélio líquido na ausência de um campo magnético externo.<sup>68</sup> Isso abriu o campo do *single-molecule magnetism* (SMM). Em 2003, uma série de complexos  $[\text{Pc}_2\text{Ln}]^-$  foi relatada, e seus compostos com  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$  mostraram comportamento magnético em temperaturas mais elevadas em relação aos SMMs formado por clusters de metais de transição.<sup>69</sup>

Um SMM é uma molécula que pode se magnetizar quando um campo magnético externo é aplicado e, ao remover esse campo, a magnetização é mantida. São caracterizados por apresentar dois estados magnéticos estáveis, conhecidos como estados de dupla estabilidade, que exibem uma histerese magnética abaixo de uma determinada temperatura chamada temperatura de bloqueio.

Desde a descoberta do primeiro SMM, foram sintetizados numerosos SMMs com base em complexos metálicos orgânicos.<sup>70-72</sup> E ao pensar nas aplicações futuras, há um esforço em projetar e sintetizar SMMs com altas barreiras de energia efetiva e maiores temperaturas de bloqueio. A barreira de energia efetiva ( $U$ ) é determinada pelo valor total do spin do estado fundamental ( $S$ ) e pelo parâmetro de anisotropia negativo ( $D$ ).<sup>73</sup> No entanto, os SMMs baseados em metais de transição geralmente têm baixos valores para o parâmetro de anisotropia, resultando em baixas barreiras de energia efetiva ( $U$ ).<sup>74,75</sup> Por outro lado, íons de lantanídeos devido à forte interação spin-órbita apresentam momentos magnéticos relativamente grandes e anisotropias magnéticas significativas, o que levou recentemente a um foco crescente nos magnetos de molécula única baseados em lantanídeos, que

exibem barreiras de energia efetiva muito mais altas do que seus análogos de metais de transição.<sup>76-78</sup>

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral explorar a grande capacidade do ligante do tipo oxamato Hpcpa<sup>2-</sup> de se coordenar a diferentes íons metálicos formando compostos inéditos com diversidade estrutural. Para isso focaremos na preparação, caracterização estrutural e estudo das propriedades de polímeros de coordenação (uni, bi e tridimensionais) resultantes da interação do ligante com íons de metais de transição e lantanídeos.

Ao fim do trabalho espera-se ter atingido os seguintes objetivos específicos:

- Síntese de complexos poliméricos contendo o ligante Hpcpa<sup>2-</sup> e metais tóxicos, com propósito de estudar a capacidade do pré-ligante (Na<sub>2</sub>Hpcpa) em retirar metais tóxicos de águas contaminadas.
- Estudo das propriedades fotoluminescentes dos compostos contendo íons Ln<sup>3+</sup>.
- Estudo das propriedades magnéticas dos compostos contendo íons Ln<sup>3+</sup>.

## 3. PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1. Metodologias de síntese

#### 3.1.1. EtH<sub>2</sub>pcpa

O pré-ligante ácido *N*-(4-carboxifenil)-oxâmico-etil-éster (EtH<sub>2</sub>pcpa) foi obtido através de uma reação de condensação direta do cloreto de etiloxalila com o ácido 4-aminobenzóico.

Em um balão contendo 70 mL de THF adicionou-se 2,74 g (20,0 mmol) do ácido 4-aminobenzóico e 2,78 mL (20,0 mmol) de trietilamina. O sistema foi resfriado a aproximadamente 0 °C e em seguida acrescentou-se 2,23 mL (20,0 mmol) de cloreto de etiloxalila. O sistema foi deixado sobre refluxo durante 4h. Após o término

do refluxo, a mistura resultante foi esfriada a temperatura ambiente, filtrada e a solução foi levada ao rotaevaporador até a obtenção de um sólido, que foi seco sob vácuo.<sup>56</sup> Rendimento: 91%.

### 3.1.2. Na<sub>2</sub>Hpcpa

Com objetivo de tornar o pré-ligante solúvel em água, o mesmo foi obtido em na forma de sal de sódio. Uma solução de NaOH (0,320 g, 8,0 mmol) em água (5,0 mL) foi adicionada a uma suspensão de EtH<sub>2</sub>pcpa (0,948 g, 4,0 mmol) em água (40,0 mL). A solução incolor foi agitada por 15 min, um precipitado branco foi formado com adição de acetona. O precipitado então foi filtrado e seco a vácuo. Rendimento: 88%.

A metodologia de síntese utilizada na obtenção de Na<sub>2</sub>Hpcpa está representada como um esquema na Figura 11. O pré-ligante na forma de sal de sódio Na<sub>2</sub>Hpcpa foi obtido pela desprotonação de ácido *N*-(4-carboxifenil)-oxâmico-etil-éster com adição de hidróxido de sódio.

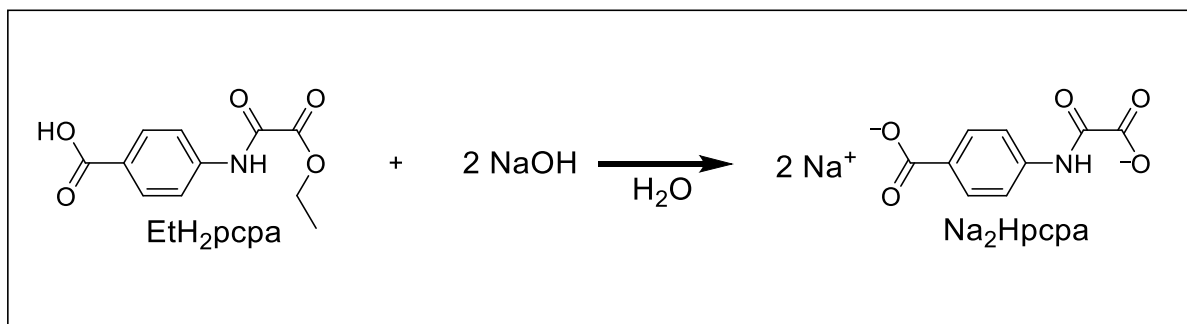


Figura 11: Esquema das rotas sintéticas utilizadas na obtenção de Na<sub>2</sub>Hpcpa.

### 3.1.3. Síntese dos complexos poliméricos na forma de monocristais

Todas as sínteses para obtenção de monocristais foram realizadas pela técnica de difusão lenta em tubo em H que levou a formação de complexos poliméricos como segue: soluções aquosas de Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0,0308 g, 0,1 mmol), Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,0331 g, 0,1 mmol), Y(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0,0266 g, 0,1 mmol), EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,0366 g, 0,1 mmol), Gd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O (0,0602 g, 0,1 mmol), TbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,0373 g, 0,1 mmol), Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0,0348 g, 0,1 mmol), HoCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,0379 g, 0,1 mmol), Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (0,0443 g, 0,1 mmol) e de Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (0,0449 g, 0,1 mmol)

foram colocados em um braço do tubo H correspondente, enquanto uma solução aquosa de Na<sub>2</sub>Hpcpa (0,1 mmol, 0,0253 g) foi colocada no outro braço. Água foi adicionada gota a gota para encher o tubo H, que foi coberto com parafilme e deixado em repouso à temperatura ambiente. Pequenos cristais incolores em forma de agulha cresceram após 20 dias para os 10 compostos presentes nesse trabalho.

#### 3.1.4. Sínteses dos policristais

Com o objetivo de se obter uma rota sintética mais simples, rápida e de maior escala que levasse a formação dos mesmos produtos, foram realizadas sínteses dos compostos na forma policristalina segundo as metodologias descritas abaixo.

Composto de Cd<sup>2+</sup>: Uma solução de Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0,098 g, 0,3 mmol) em H<sub>2</sub>O (2 mL) foi adicionada a uma solução de Na<sub>2</sub>Hpcpa (0,076 g, 0,3 mmol) em H<sub>2</sub>O (10 mL) sob agitação. Formando uma suspensão de coloração branca que foi deixada sob agitação por uma hora. O precipitado então foi filtrado e seco a vácuo. Rendimento: 80%.

Composto de Pb<sup>2+</sup>: Uma solução de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,099 g, 0,3 mmol) em H<sub>2</sub>O (2 mL) foi adicionada a uma solução de Na<sub>2</sub>Hpcpa (0,076 g, 0,3 mmol) em H<sub>2</sub>O (10 mL) sob agitação. Formando uma suspensão de coloração branca que foi deixada sob agitação por uma hora. O precipitado então foi filtrado e seco a vácuo. Rendimento: 83%.

Composto de Gd<sup>3+</sup>: Uma solução de Gd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (0,060 g, 0,1 mmol) em H<sub>2</sub>O (5 mL) foi adicionada a uma solução de Na<sub>2</sub>Hpcpa (0,076 g, 0,3 mmol) em H<sub>2</sub>O (10 mL) sob agitação. Formando uma suspensão de coloração branca que foi deixada sob agitação por uma hora. O precipitado então foi filtrado e seco a vácuo. Rendimento: 78%.

Demais compostos de íons terras raras: Soluções de 0,2 mmol em H<sub>2</sub>O (2 mL) dos sais metálicos Y(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, TbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, HoCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, foram adicionadas a soluções de Na<sub>2</sub>Hpcpa (0,076 g, 0,3 mmol) em H<sub>2</sub>O (10 mL) sob agitação. Formando uma suspensão de coloração branca que foi deixada sob agitação por uma hora. Os

precipitados então foram filtrados e seco a vácuo. Rendimento: 87%, 91%, 85%, 78%, 81%, 83%, 79%, respectivamente.

## 3.2. Técnicas de caracterização

### 3.2.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear $^1\text{H}$ (RMN $^1\text{H}$ )

O experimento de RMN  $^1\text{H}$  dos pré-ligantes nas formas de estes e sal de sódio foram realizados em um espectrofotômetro Bruker Avance III com frequência de 500 MHz para núcleos de  $^1\text{H}$ , localizado no Laboratório de RMN do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. A medida foi realizada a temperatura ambiente e os deslocamentos químicos estão expressos em partes por milhão (ppm) calibrados com relação aos respectivos solventes: DMSO- $\text{D}_6$  (2,50 ppm) e  $\text{D}_2\text{O}$  (4,79 ppm).

### 3.2.2. Análise elementar

As análises elementares de carbono, nitrogênio e hidrogênio dos compostos foram realizadas utilizando cristais obtidos da síntese em tubo H pela Central Analítica do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos utilizando o equipamento Flash 200 Organic Elemental Analyser da Thermo Scientific.

### 3.2.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram coletados dos compostos obtidos através das sínteses em tubo em H e sínteses policristalinas, os espectros apresentados no trabalho foram obtidos das sínteses policristalinas em pastilha de KBr na região de  $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ , varredura de 10 scans e  $4\text{ cm}^{-1}$  de resolução em um espectrofotômetro PerkinElmer Spectrum 400 FT-IR/FT-FIR localizado na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás.

### 3.2.4. Espectroscopia na região do ultravioleta e visível

Os espectros de refletância difusa das amostras sólidas foram obtidos dos compostos obtidos através das sínteses policristalinas em um espectrofotômetro UV-

Vis-NIR PerkinElmer Lambda 1050 WB localizado no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás. A análise de UV-Vis de solução foi executada no espectrofotômetro Lambda 45 da PerkinElmer da Central Analítica do IQ-UFG. A amostra de  $\text{Na}_2\text{Hpcpa}$  foi analisada em solução aquosa com concentração de  $10 \mu\text{M}$  em cubetas de quartzo 10 mm na região de 200 nm a 800 nm.

### 3.2.5. Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas dos compostos de európio(III), gadolínio(III) e térbio(III) foram obtidas de amostras de cristais coletados da síntese através da técnica de tubo em H. As mesmas foram realizadas no equipamento LabSYS Evo até  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  com rampa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  por minuto, em atmosfera de  $\text{O}_2$ , localizado no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.

As análises termogravimétricas dos demais compostos foram realizadas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) no equipamento Netzsch STA 449 F3 Nevio no intervalo de temperatura de 30 a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  com rampa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  por minuto. Essas curvas termogravimétricas foram obtidas de amostras oriundas das sínteses de policristais e em atmosfera de ar sintético.

### 3.2.6. Difração de Raios X de monocristal

Monocristais obtidos das sínteses em tubo H bem formados dos compostos de cádmio(II) e chumbo(II) foram selecionados para os experimentos de difração de raios X realizados em difratômetro Bruker-AXS Kappa Duo localizado no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás. As medidas foram feitas a 296 K usando radiação de  $\text{Mo K}\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). As difrações de raios X de monocristal dos compostos de európio(III), gadolínio(III) e térbio(III) foram coletadas em um difratômetro Bruker D8 Venture utilizando radiação  $\text{Mo K}\alpha$  com um detector PHOTON localizado na Universidade Federal Fluminense. Os programas Mercury<sup>79</sup> e ORTEP3 foram utilizados dentro do pacote de software WinGX para preparar representações gráficas. O Chimera também foi empregado para preparar ilustrações. A coleta e tratamento dos dados, e a resolução das estruturas cristalinas

foram realizadas pelo Laboratório de Processamento de Dados Cristalográficos do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás.

### 3.2.7. Difração de Raios X de pó

As medidas de difração de raios X (DRX) de todos os compostos foram realizadas dos compostos obtidos através das sínteses policristalinas pelo Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação - CRTI em um difratômetro Bruker D8 Discover. Utilizou-se radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador Johansson para  $K\alpha_1$  operando em 40kV e 40mA, configuração Bragg-Brentano  $\theta - 2\theta$ , detector unidimensional Lynxeye®, intervalo de  $2\theta$  de  $3^\circ$  a  $60^\circ$ , com passo de  $0,01^\circ$ . As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm durante a medida.

### 3.2.8. Medidas magnéticas

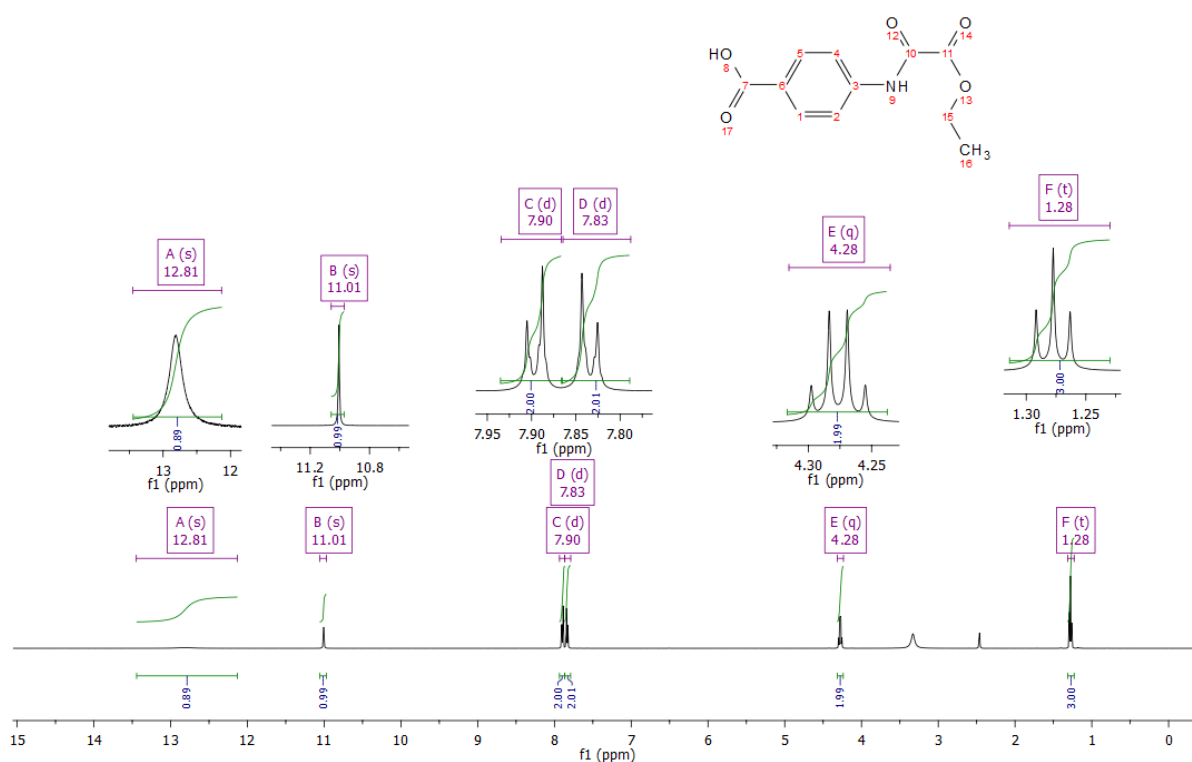
Medições de susceptibilidade magnética de corrente contínua (*dc*) em temperatura variável (1,9–300 K), sob campos magnéticos de *dc* aplicados de 1 T ( $T \geq 50$  K) e 0,01 T ( $T < 50$  K), assim como medições de magnetização em campo variável (0–5,0 T) a 2,0 K, foram realizadas em cristais triturados por meio de um magnetômetro SQUID Quantum Design. Medições de susceptibilidade magnética de corrente alternada (*ac*) em amostras dos compostos de  $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Er^{3+}$  foram conduzidas com um Sistema de Medição de Propriedades Físicas (PPMS) Quantum Design sob diferentes campos de *dc* aplicados em diferentes frequências e na faixa de temperatura de 2,0 a 10,0 K. Os dados de susceptibilidade foram corrigidos para as contribuições diamagnéticas dos átomos constituintes e do suporte da amostra. A coleta e tratamento dos dados foi realizada pelo grupo de química de coordenação da faculdade de química da Universidade de Valência.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização do pré-ligante por RMN $^1H$

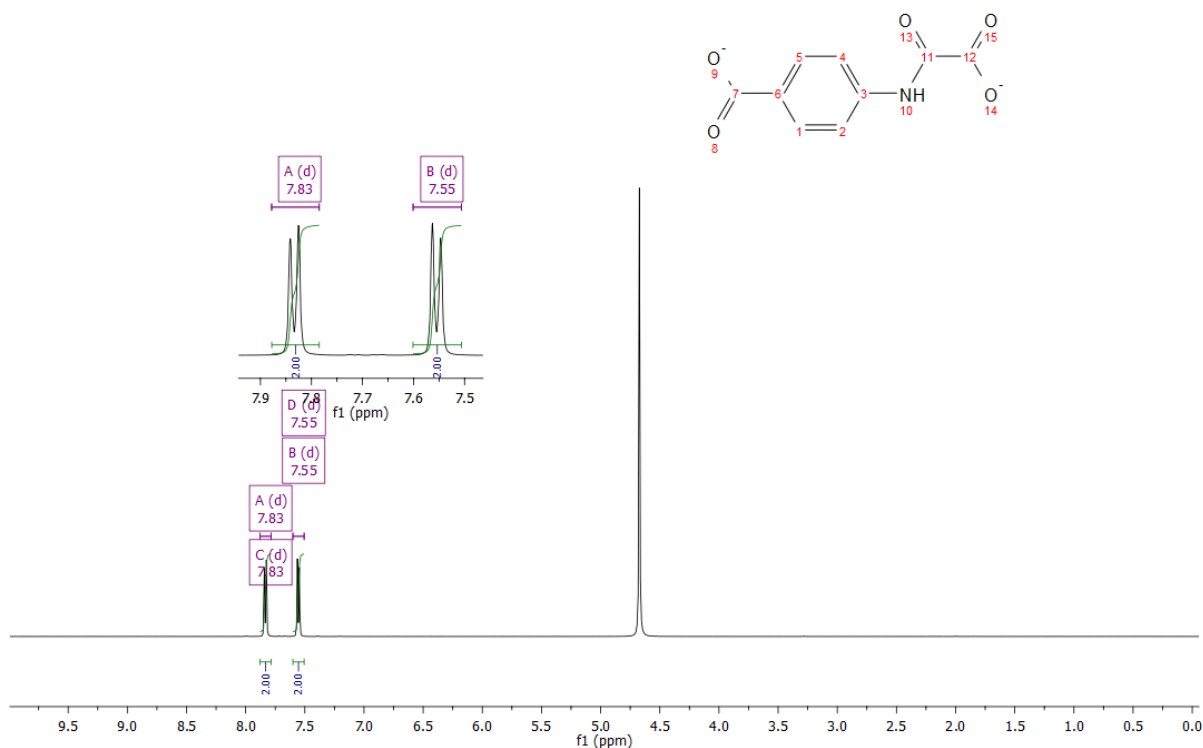
Pela análise do espectro de RMN  $^1H$  do composto  $EtH_2pcpa$ , apresentada na Figura 12, nota-se que em 12,81 e 11,01 ppm há dois singletos com integrais relativas a um hidrogênio cada que de acordo com Dul, M.<sup>80</sup> podem ser atribuídas a

um hidrogênio de hidroxila e um hidrogênio de amida, respectivamente, em 7,90 ppm há um duplete com integral relativa a dois hidrogênios aromáticos com constante de acoplamento  $J = 8,8$  Hz, em 7,83 ppm há um duplete com integral relativa a dois hidrogênios aromáticos com constante de acoplamento  $J = 8,8$  Hz, em 4,28 ppm há um quarteto com integral relativa a dois hidrogênios alifáticos do carbono 15 com constante de acoplamento  $J = 7,1$  Hz, e em 1,28 há um triplete referente a três hidrogênios da alifáticos do carbono 16 com constante de acoplamento  $J = 7,1$  Hz.



**Figura 12:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do pré-ligante  $\text{EtH}_2\text{pcpa}$  em  $\text{DMSO-d}_6$ .

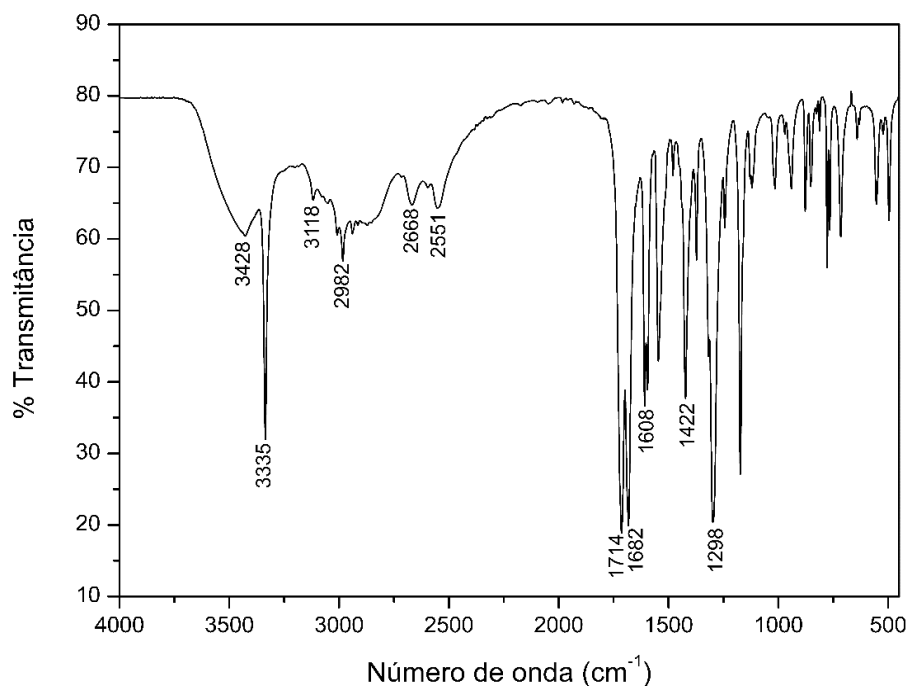
Pela análise do espectro de RMN do composto  $\text{Na}_2\text{Hpcpa}$ , apresentado na Figura 13, nota-se que em 7,83 ppm há um duplete com integral relativa a dois hidrogênios aromáticos com constante de acoplamento 7,9 Hz, e em 7,55 ppm há um duplete com integral relativa a dois hidrogênios aromáticos com constante de acoplamento 8,0 Hz. Com a ausência sinais referentes aos hidrogênios da etila pode-se comprovar a formação do pré-ligante na forma de sal de sódio.



**Figura 13:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto  $\text{Na}_2\text{Hpcpa}$  em  $\text{D}_2\text{O}$ .

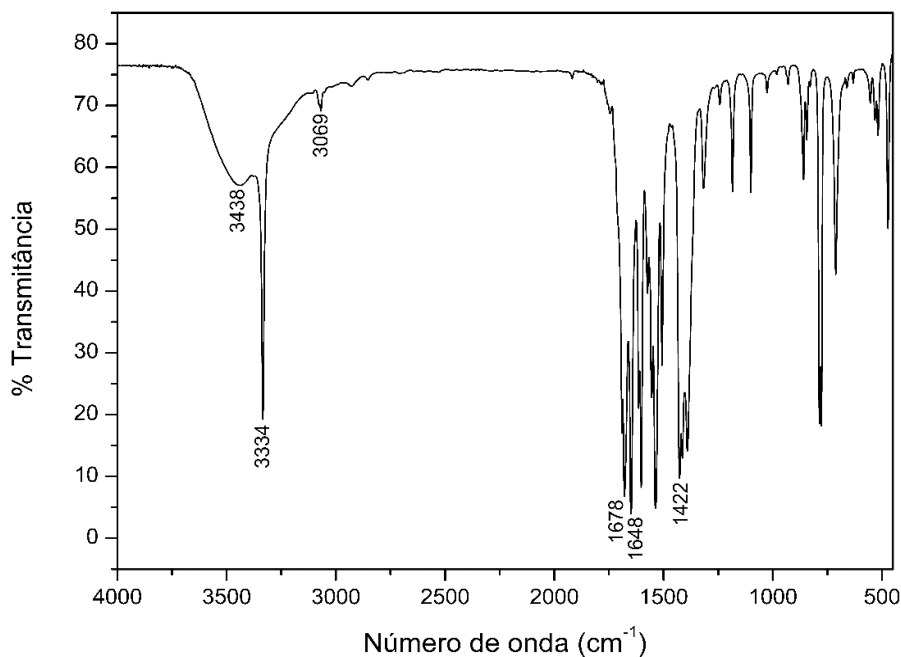
#### 4.2. Espectros de infravermelho

O espectro do pré-ligante  $\text{EtH}_2\text{pcpa}$  (Figura 14) apresentou uma banda de estiramento da ligação O-H fraca e larga centrada em  $3428\text{ cm}^{-1}$  de água de hidratação ou presente no KBr. Apresentou duas bandas de estiramento da ligação O-H fraca e larga centradas em  $2668$  a  $2551\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a presença do ácido carboxílico com forte ligação de hidrogênio intramolecular. O espectro do pré-ligante  $\text{EtH}_2\text{pcpa}$  apresentou uma banda de intensidade média em  $2982\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento da ligação C-H de carbono  $\text{sp}^3$  presente no grupo etila. O espectro do composto  $\text{EtH}_2\text{pcpa}$  também apresentou uma banda de intensidade média em  $3118\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento da ligação C-H de carbono aromático.



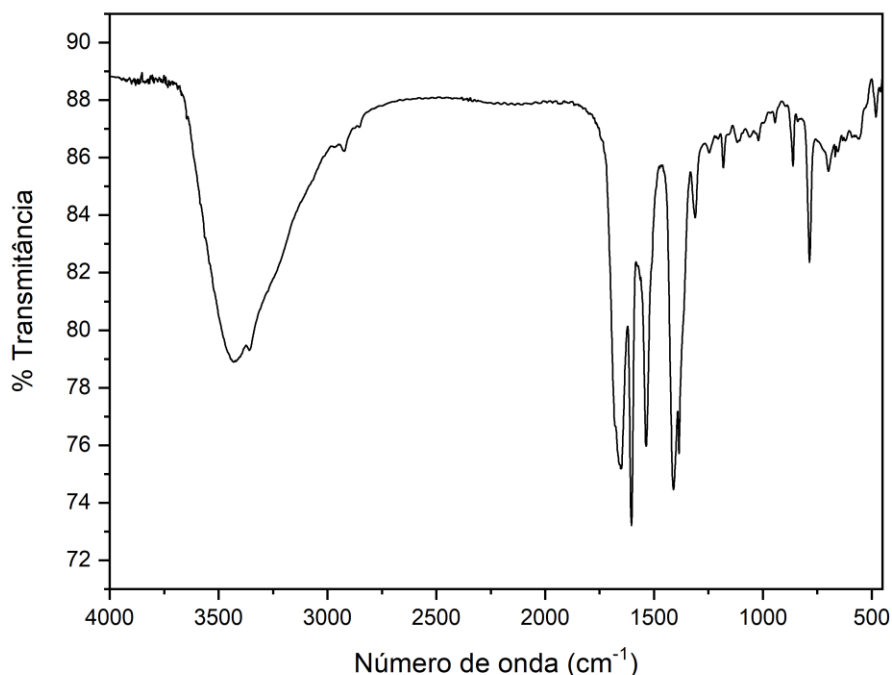
**Figura 14:** Espectro de absorção na região do infravermelho do pré-ligante EtH<sub>2</sub>pcpa.

O espectro do pré-ligante na forma de um sal de sódio Na<sub>2</sub>Hpcpa (Figura 15) não apresenta as bandas de estiramento da ligação O-H larga indicando presença de ácido carboxílico com forte ligação de hidrogênio intramolecular e nem as bandas de C-H alifático devidas ao grupo etila. O espectro do composto Na<sub>2</sub>Hpcpa também apresentou uma banda de intensidade média em 3069 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento da ligação C-H de carbono aromático. Os dois espectros apresentam uma banda forte em 3335 e 3334 cm<sup>-1</sup> respectivamente, que é atribuída ao estiramento da ligação N-H, indicando que não houve a desprotonação do grupo amida do pré-ligante na forma de sal de sódio em relação a forma de éster.



**Figura 15:** Espectro de absorção na região do infravermelho do pré-ligante Na<sub>2</sub>Hpcpa.

O espectros do complexos de Eu<sup>3+</sup> pode ser visto na Figuras 16 (os demais compostos nas Figuras 57 a 65 em anexo), apresenta bandas características do pré-ligante como estiramento C=O<sub>COO<sup>-</sup></sub>, C=O<sub>Amida</sub>, e C=C<sub>Aromatico</sub> (Tabela 3), e apresentam ausência das bandas de estiramento da ligação O-H de intensidade fraca e larga centradas em 2669 a 2551 cm<sup>-1</sup> atribuídas à presença do ácido carboxílico com forte ligação de hidrogênio, indicando a coordenação por esse sítio do pré-ligante. Também apresentam absorções fortes na região de alta frequência acima de 3400 cm<sup>-1</sup> devido as vibrações de estiramento da ligação O-H das moléculas de água de cristalização e coordenação envolvidas em ligação de hidrogênio e, na mesma região, sobreposto a banda larga de estiramento O-H é possível observar uma banda estreita de estiramento N-H, sendo assim um indício de não ter ocorrido uma coordenação envolvendo o nitrogênio do grupo oxamato.



**Figura 16:** Espectro de absorção na região do infravermelho do composto de  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Tabela 3:** Atribuições das principais bandas dos espectros de absorção na região do infravermelho.

	$\nu(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})_{\text{COO}^-}$	$\nu\text{C=O}_{\text{Amida}}$	$\nu\text{C=C}_{\text{Aromático}}$	$\nu(\text{C-N})_{\text{Amida}}$
$\text{Cd}^{2+}$	3438	3326	1677	1654	1520	1410
$\text{Pb}^{2+}$	3430	3320	1673	1661	1533	1497
$\text{Y}^{3+}$	3401	3356	1652	1605	1538	1418
$\text{Eu}^{3+}$	3444	3358	1649	1603	1537	1409
$\text{Gd}^{3+}$	3421	3358	1653	1603	1536	1411
$\text{Tb}^{3+}$	3435	3359	1650	1604	1537	1412
$\text{Dy}^{3+}$	3425	3358	1651	1604	1537	1412
$\text{Ho}^{3+}$	3419	3359	1651	1604	1538	1415
$\text{Er}^{3+}$	3434	3361	1650	1604	1539	1415
$\text{Yb}^{3+}$	3428	3361	1651	1605	1542	1419

### 4.3. Caracterização estrutural dos complexos com Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>

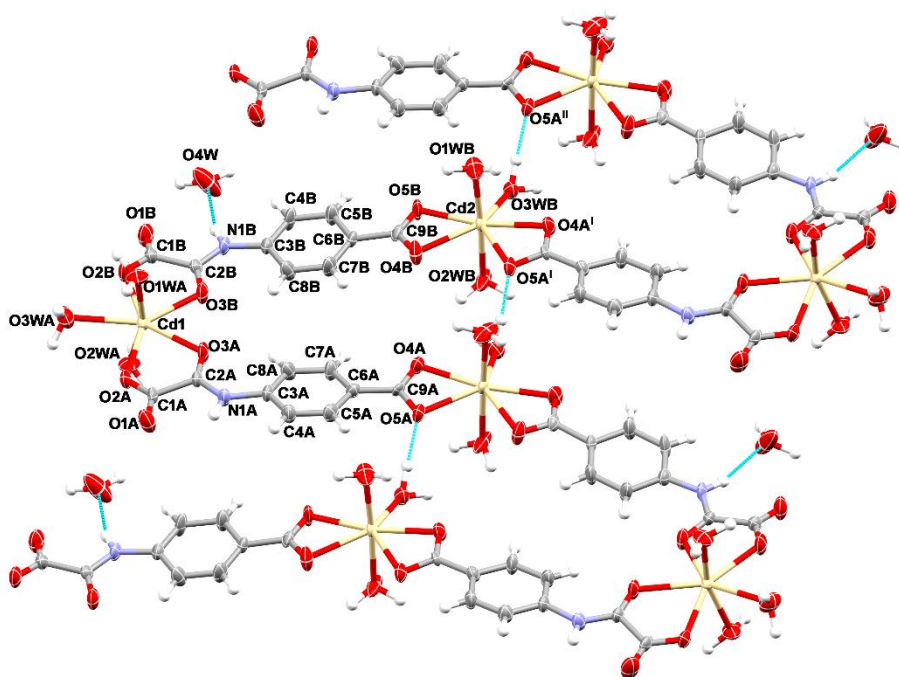
#### 4.3.1. Difração de Raios X de monocristal

Informações gerais sobre a coleta dos dados cristalográficos dos compostos de cádmio(II) e chumbo(II) podem ser visualizadas na Tabela 08 em anexo. Assim como as distâncias e ângulos de das ligações dos complexos de Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> estão listados nas Tabelas 09 e 10 em anexo.

##### 4.3.1.1. Estrutura cristalina de {[Cd<sub>2</sub>(Hpcpa)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub>

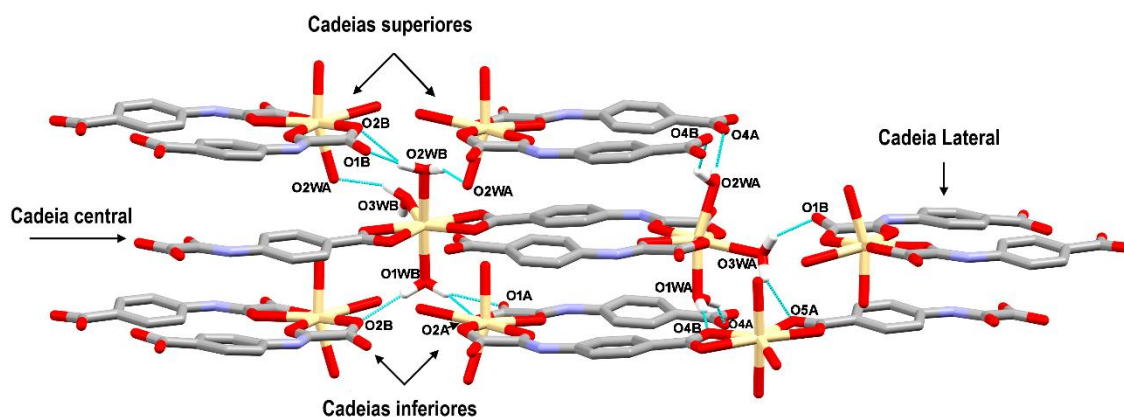
A estrutura cristalina foi resolvida no grupo espacial monoclinico *P2<sub>1</sub>/c*. A estrutura consiste em um polímero de coordenação neutro em zigue-zague de fórmula {[Cd<sub>2</sub>(Hpcpa)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (Figura 17). A unidade assimétrica possui dois íons Cd<sup>2+</sup>, dois ligantes Hpcpa<sup>2-</sup>, seis moléculas de água coordenadas e outra não coordenada (uma água de rede).

Cada íon é hepta-coordenado em que Cd1 é hepta-coordenado com três moléculas de água, dois oxigênios-oxamato de um ligante Hpcpa<sup>2-</sup> e dois oxigênios-oxamato de outro ligante Hpcpa<sup>2-</sup>, enquanto Cd2 é hepta-coordenado com três moléculas de água, dois oxigênios-carboxilato de um ligante Hpcpa<sup>2-</sup> e dois oxigênios-carboxilato de outro ligante Hpcpa<sup>2-</sup> formando uma geometria bipiramidal pentagonal distorcida.



**Figura 17:** O polímero de coordenação unidimensional formado na estrutura cristalina do composto de cádmio(II). Átomos não hidrogênio e hidrogênio são desenhados como elipsoides de 50% de probabilidade e esferas de raio arbitrário, respectivamente. Todos os átomos não hidrogênio na unidade assimétrica foram marcados. As linhas tracejadas em azul ilustram as ligações de hidrogênio (as intracadeias O-H...O e aquelas envolvendo o grupo aminda e a água da rede).

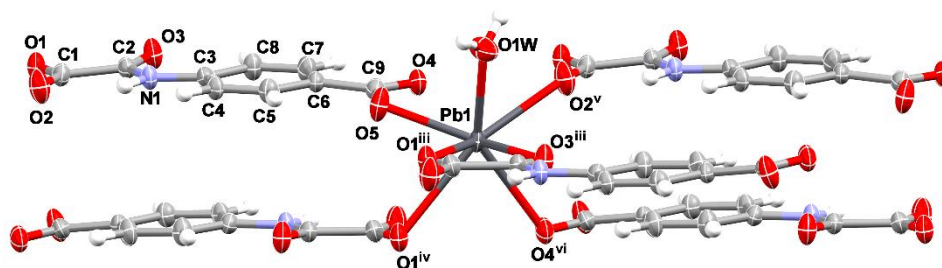
Esse padrão de coordenação dá origem à principal característica do composto de  $\text{Cd}^{2+}$ , que é a formação de cadeias poliméricas unidimensionais em zigue-zague ao longo do eixo  $c$  (Figura 17). A estabilidade intra-cadeia também é alcançada a partir de ligações de hidrogênio envolvendo moléculas de água, que atuam também reticulando diferentes cadeias empacotadas umas sobre as outras (Figura 18).



**Figura 18:** O papel das ligações de hidrogênio entre cadeias (linhas tracejadas em ciano) na estrutura cristalina do composto de  $\text{Cd}^{2+}$ .

#### 4.3.1.2. Estrutura cristalina de $[\text{Pb}(\text{Hpcpa})(\text{H}_2\text{O})]_n$

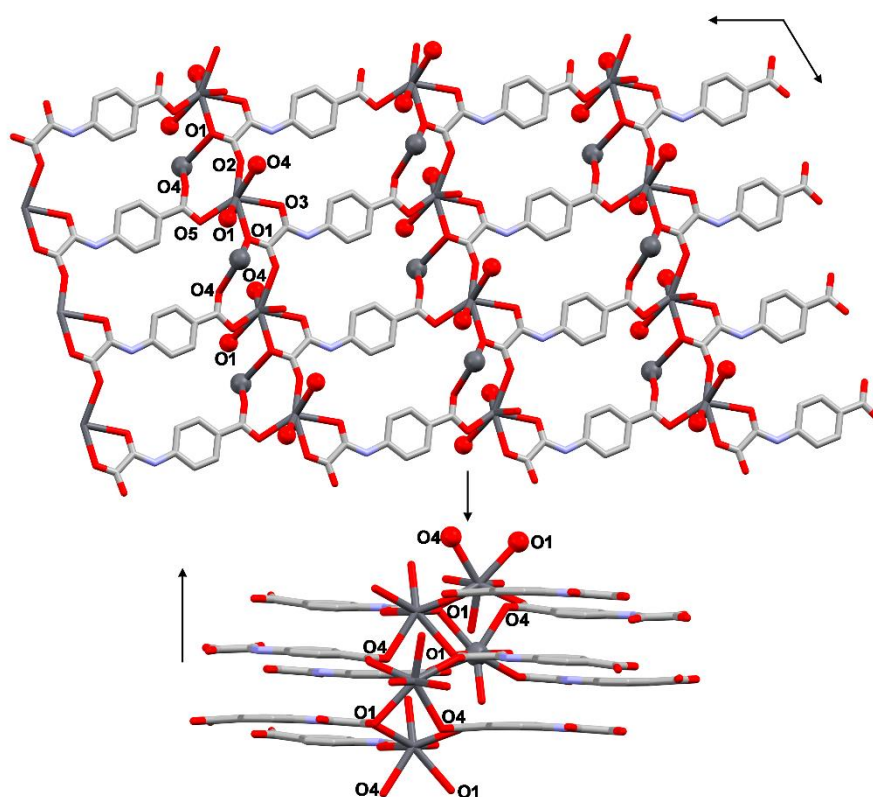
A composto de chumbo(II) (Figura 19) cristaliza no sistema monoclinico com grupo espacial  $P2_1/c$ . Na unidade assimétrica possui apenas um íon de  $\text{Pb}^{2+}$ , um ligante  $\text{Hpcpa}^{2-}$  e uma molécula de água coordenada. A análise de raios X mostra que o composto é hepta-coordenado com uma molécula de água, um oxigênio-carboxilato de um ligante  $\text{Hpcpa}^{2-}$ , um oxigênio-oxamato de outro ligante  $\text{Hpcpa}^{2-}$ , um oxigênio-oxamato de um terceiro ligante  $\text{Hpcpa}^{2-}$ , dois oxigênios-oxamato de outro ligante  $\text{Hpcpa}^{2-}$ , e um oxigênio-carboxilato de um quinto ligante  $\text{Hpcpa}^{2-}$ , formando uma geometria antiprismática trigonal distorcida capeada.



**Figura 19:** Vista da esfera de coordenação do composto de chumbo(II). Os elipsoides de 50% de probabilidade para os átomos não-hidrogênio do composto de  $\text{Pb}^{2+}$  (os hidrogênios são

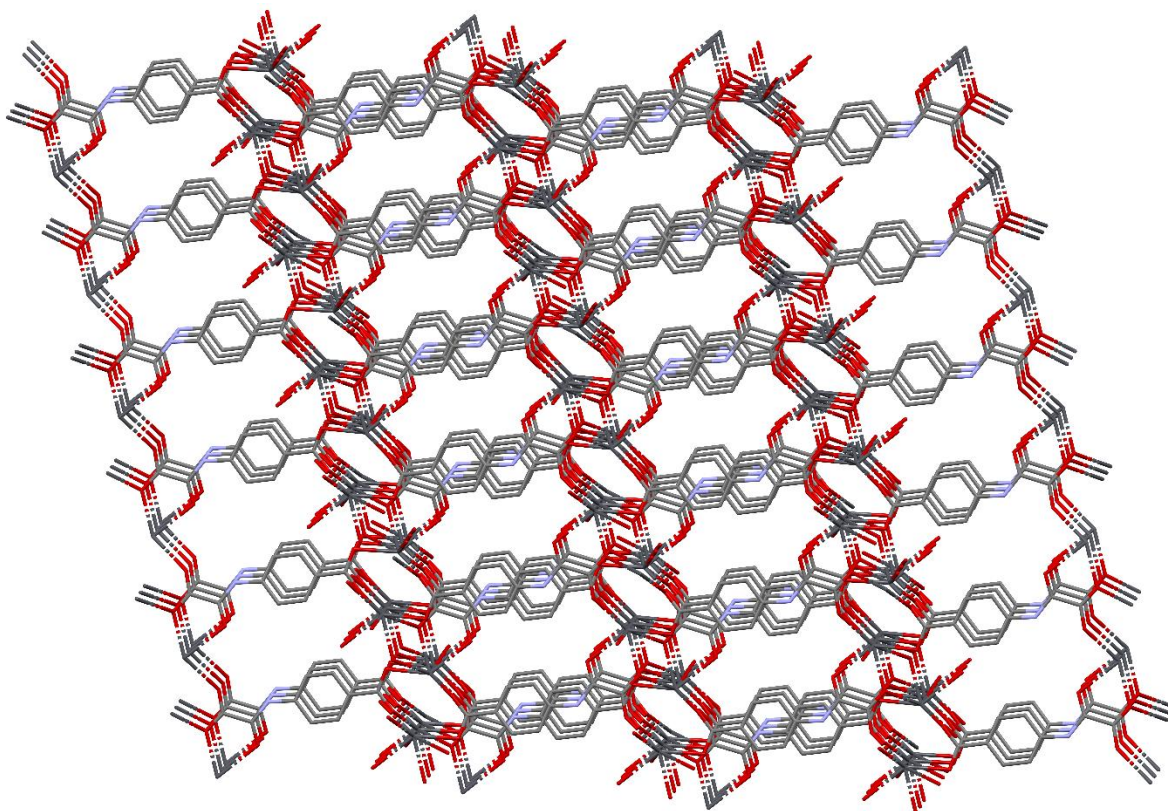
representados como esferas de raio arbitrário). Todos os átomos não-hidrogênio que são unidades assimétricas foram marcados sem letra sobrescrita. Códigos de simetria: (iii)  $-1+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$ ; (iv)  $2-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ; (v)  $-1+x, y, z$ ; (vi)  $1-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ .

O crescimento da cadeia polimérica do composto forma uma rede polimérica tridimensional que pode ser vista nas Figuras 20 e 21. Esta rede polimérica tridimensional está densamente organizada, de forma que a menor separação entre os íons de  $Pb^{2+}$  é de 4,487 Å. Vale destacar que a rede forma camadas de íons de chumbo e ligantes  $Hpcpa^{2-}$  ao longo do eixo  $a$ .



**Figura 20:** Vista da rede de coordenação tridimensional montada na estrutura cristalina do composto de  $Pb^{2+}$ . Um fragmento do plano bidimensional é mostrado na parte superior, onde os átomos de Pb e O responsáveis por sua ligação a outros fragmentos do plano (separados na parte inferior) são representados como bolas cinza e vermelha, respectivamente.

Devido a formação da rede polimérica estar organizada de forma adensada a estrutura não possui poros. Ao observar a Figura 21 que mostra uma vista mais ampla do crescimento da cadeia polimérica do composto de chumbo(II) pode-se imaginar que existe uma interação do tipo  $\pi - \pi$  ao longo do eixo cristalográfico  $b$ , porém, a distância entre os centroides dos anéis aromáticos é de 6,757 Å, distância que impossibilita esse tipo de interação.



**Figura 21:** Vista do empacotamento da estrutura cristalina do composto  $[\text{Pb}(\text{Hpcpa})(\text{H}_2\text{O})]_n$ .

#### 4.3.2. Análise elementar

O teor de C, H, N presente nos compostos de cádmio(II) e chumbo(II) foi medido e todos os valores encontrados estão apresentados na Tabela 4.

Para o composto de cádmio(II) erros foram calculados a partir da fórmula obtida para o composto com o dado de difração de raios X de monocristal e os erros encontrados estão dentro do esperado. Para o composto de chumbo(II) foi utilizado a porcentagem teórica obtida através da fórmula mínima resultante da estrutura encontrada na difração de raios X de monocristal. Porém como a amostra analisada foi seca a vácuo observa-se que provavelmente ocorre a saída da molécula de água de coordenação, uma vez que os resultados apresentam um erro muito elevado para o hidrogênio ao considerar a fórmula mínima contendo a molécula de água. A ausência da molécula de água também pode ser observada através da análise

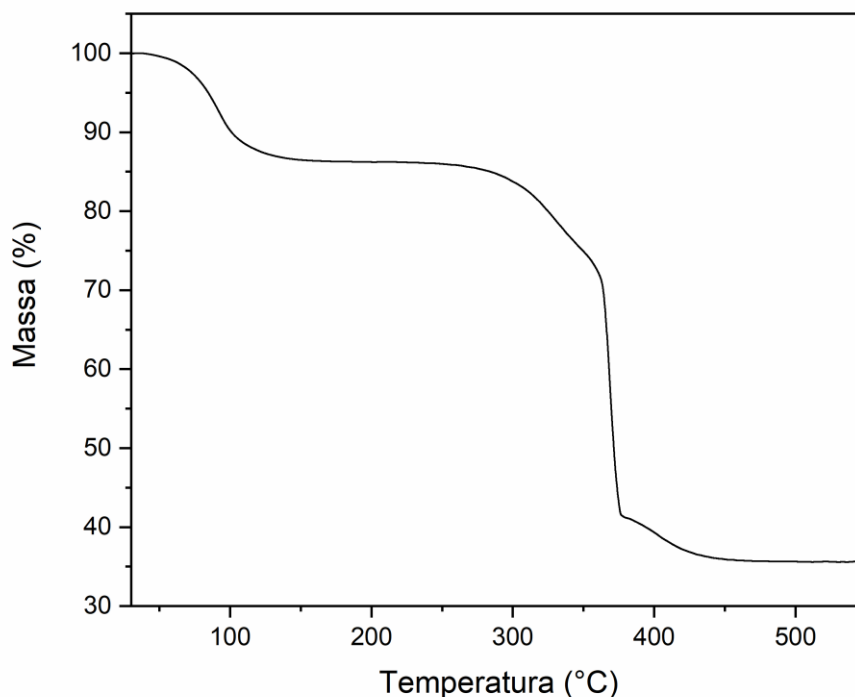
termogravimétrica, desse modo os resultados de análise elementar se mostram mais condizentes para o composto de chumbo(II).

**Tabela 4:** Teor de C, H, N presente nos compostos de cádmio(II) e chumbo(II), para o composto de  $Pb^{2+}$  estão representados os valores teóricos com e sem a presença da molécula de água coordenada.

	%Teórico	%Experimental	%Erro
$C_{18}H_{24}Cd_2N_2O_{17}$ (MM=765,21 g mol <sup>-1</sup> )			
%C	28,25	28,93	2,41
%H	3,16	3,12	1,26
%N	3,66	3,52	3,82
$C_9H_5NO_5Pb$ (MM=414,34 g mol <sup>-1</sup> )			
%C	24,81	26,9	7,77
%H	1,22	1,22	0
%N	3,63	3,38	7,39
$C_9H_7NO_6Pb$ (MM=432,36 g mol <sup>-1</sup> )			
%C	25,00	26,9	7,06
%H	1,63	1,22	33,61
%N	3,24	3,38	4,14

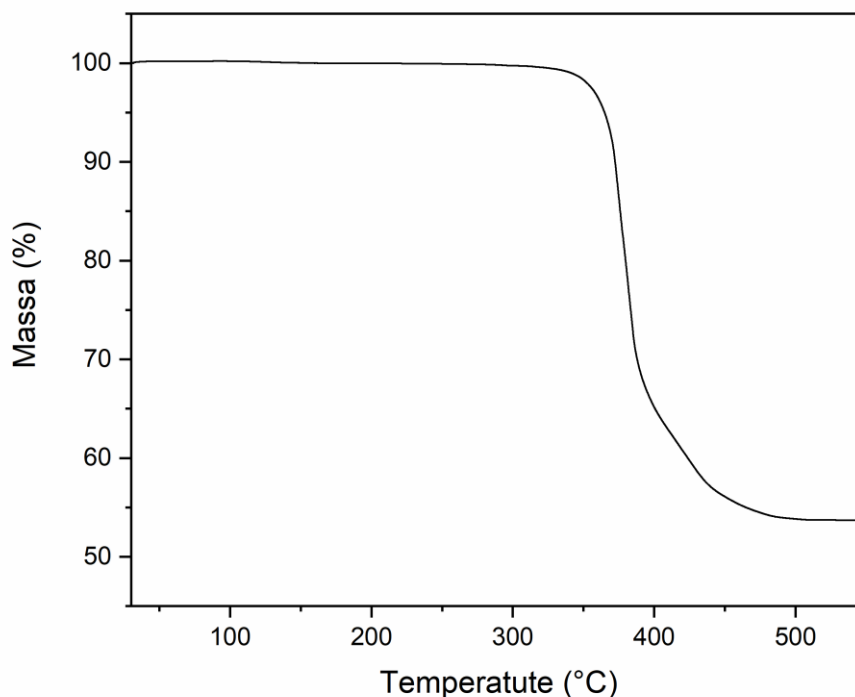
#### 4.3.3. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica mostra que o composto de cádmio(II) (Figura 22) (MM=765,21 g mol<sup>-1</sup>) perde 13,5% de massa até 150 °C que pode ser atribuído à perda das moléculas de água presente no complexo [calculado = 16,46%], esta primeira perda de massa é seguida por um quase platô até 300 °C. Grandes perdas de massa ocorrem entre 300 e 450 °C, que são devidas à decomposição da fase anidra. Os resíduos finais da decomposição térmica podem ser atribuídos a formação do óxido de cádmio (CdO) [calculado/encontrado = 33,5/35,6 %]. A diferença na porcentagem referente as perdas de água pode se dar devido a secagem da amostra que foi realizada a análise em bomba de ultra vácuo, o que pode ter levado a retirada de moléculas de água de cristalização presentes no complexo, acarretando em uma menor quantidade em relação ao observado na estrutura cristalina.



**Figura 22:** Curva de TG do composto  $\{[Cd_2(Hpcca)_2(H_2O)_6] \cdot H_2O\}_n$ .

A análise termogravimétrica do composto de chumbo(II) (Figura 23) ( $MM=414,34 \text{ g mol}^{-1}$ ) mostra grandes perdas de massa entre cerca de 350 e 500 °C, que podem ser atribuídas à decomposição da fase anidra do complexo. Os resíduos finais da decomposição são atribuídos a formação de óxido de chumbo (PbO) [calculado/encontrado = 53,8/53,8 %]. A ausência de perdas a temperaturas mais baixas indica que a água presente na estrutura cristalina foi perdida no processo de secagem da amostra policristalina que foi realizada a análise termogravimétrica, corroborando com os dados obtidos através da análise elementar.

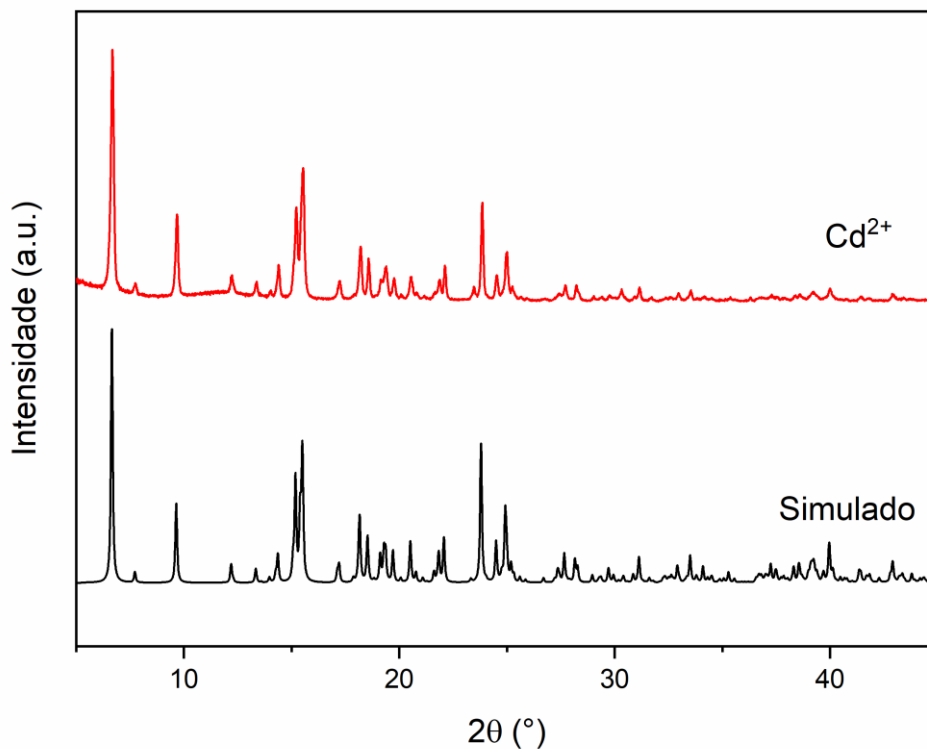


**Figura 23:** Curva de TG do composto  $[\text{Pb}(\text{Hpcpa})]_n$ .

#### 4.3.4. Difração de Raios X de pó

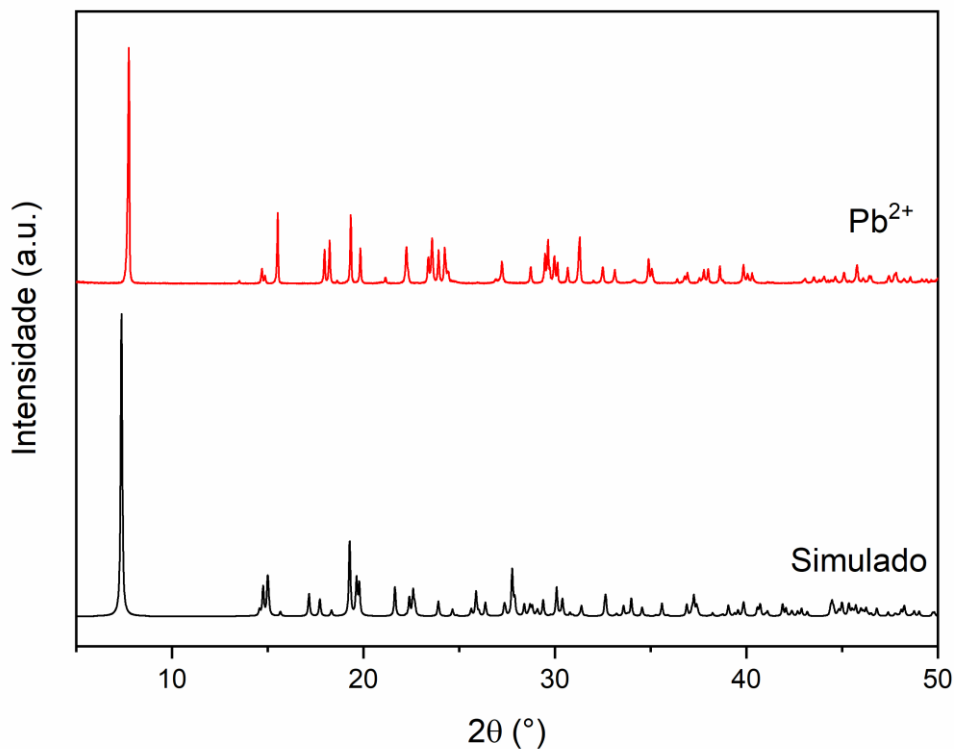
Os difratogramas de raio X de pó obtidos das amostras policristalinas dos polímeros de cádmio(II) e chumbo(II) foram comparados com as simulações de raios X de pó obtida através do programa Mercury® com os dados de difração de raios X de monocristal.

Para o composto de  $\text{Cd}^{2+}$ , como mostrado na Figura 24, pode-se observar uma grande equivalência dos picos, o que sugere que a estrutura do monocristal difratado representa a amostra policristalina como um todo.



**Figura 24:** Comparação dos padrões de difração de polícristais experimental e simulado para o composto  $\{[Cd_2(Hpcpa)_2(H_2O)_6] \cdot H_2O\}_n$ .

A comparação entre a simulação do padrão de raios X por polícristais teórico e experimental para o polímero de chumbo(II) está mostrada na Figura 25. A partir da comparação, pode-se observar uma relativa similaridade entre os difratogramas teórico e experimental, com o deslocamento de alguns picos para ângulos  $2\theta$  menores, o que indica um encolhimento da rede cristalina que pode ser consequência da perda da água presente na estrutura cristalina em relação a amostra policristalina devido ao processo de secagem, fato esse que foi observado também através das análises elementar e termogravimétrica.



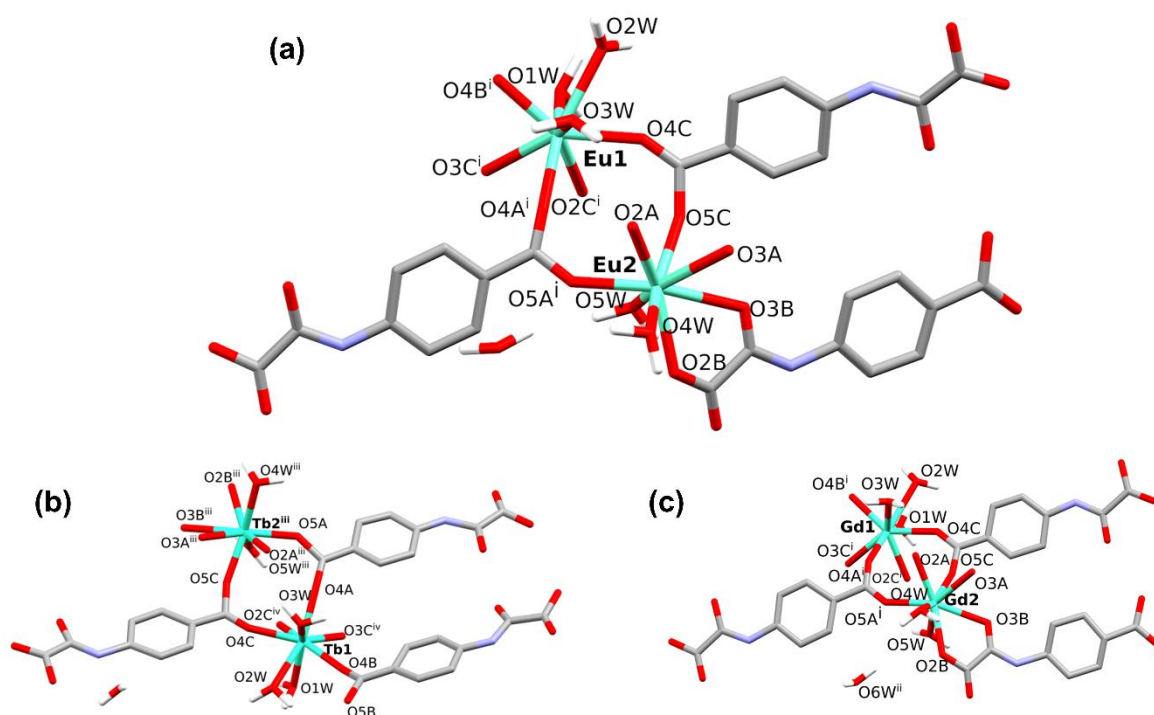
**Figura 25:** Comparação dos padrões de difração de polícristais experimental e simulado para o composto de  $[\text{Pb}(\text{Hpcpa})(\text{H}_2\text{O})]_n$ .

#### 4.4. Caracterização estrutural dos complexos de terras raras ( $\text{Ln}^{3+}$ )

##### 4.4.1. Estrutura cristalina de $\{[\text{Ln}_2(\text{Hpcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5]\text{H}_2\text{O}\}_n$

Informações gerais sobre a coleta dos dados cristalográficos dos compostos de európio(III), gadolínio(III) e térbio(III) podem ser visualizadas na Tabela 11 em anexo.

A estrutura cristalina foi resolvida no grupo espacial  $Cc$  do sistema monoclinico, os resultados cristalográficos revelam que os compostos de de európio(III), gadolínio(III) e térbio(III) são polímeros neutros isoestruturais que se estendem paralelamente à direção  $[101]$  (Figura 26(a) ( $\text{Eu}^{3+}$ ), (b) ( $\text{Gd}^{3+}$ ) e (c) ( $\text{Tb}^{3+}$ )).

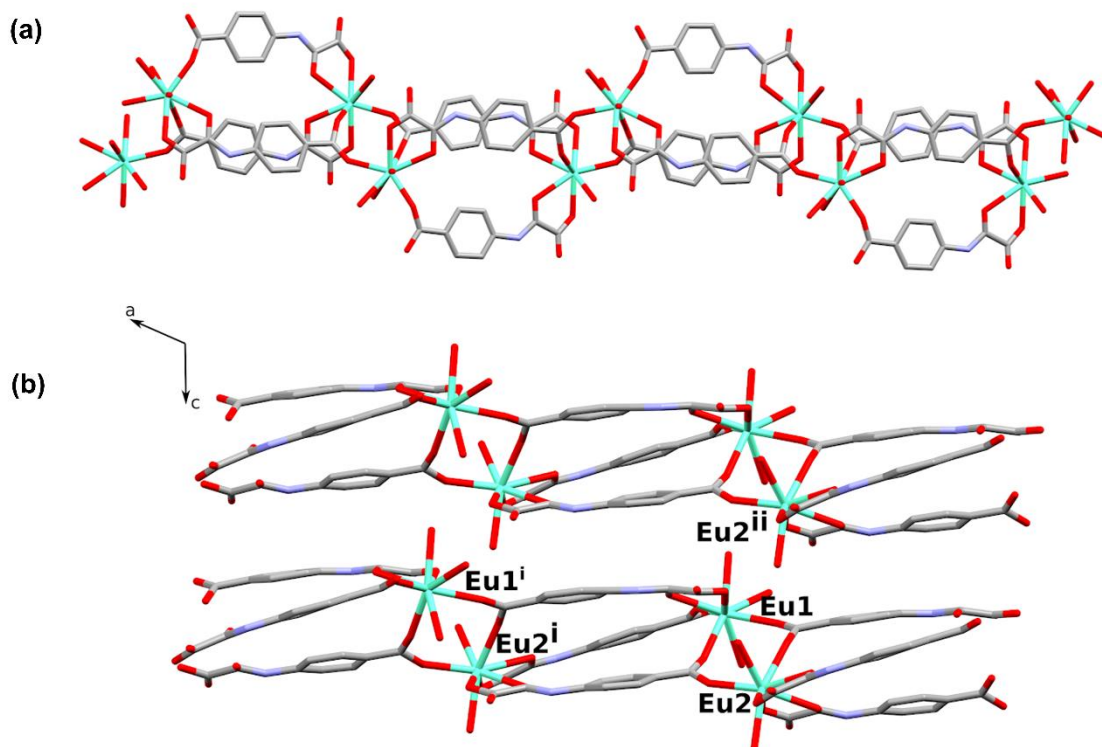


**Figura 26:** Uma visão do conteúdo da unidade assimétrica do composto de (a)  $\text{Eu}^{3+}$  (b)  $\text{Gd}^{3+}$  e (c)  $\text{Tb}^{3+}$  com a numeração de átomos do ambiente de coordenação do metal.

As unidades assimétricas mostradas na Figura 27, compreendem dois íons de metal  $\text{Ln}^{3+}$  cristalograficamente independentes [ $\text{Ln}1$  e  $\text{Ln}2$  ( $\text{Ln}1 = \text{Eu}1, \text{Gd}1$  e  $\text{Tb}1$ ,  $\text{Ln}2 = \text{Eu}2, \text{Gd}2$  e  $\text{Tb}2$ )], três ligantes aniônicos  $\text{Hpcpa}^{2-}$ , e seis moléculas de água, das quais cinco estão coordenadas e a restante é livre.  $\text{Ln}1$  e  $\text{Ln}2$  estão coordenados a oito oxigênios, em que o  $\text{Ln}1$  é octacoordenado com três moléculas de água, três oxigênios-carboxilato e dois oxigênios-oxamato, enquanto o  $\text{Ln}2$  é octacoordenado contendo duas moléculas de água, quatro oxigênios-oxamato e dois oxigênios-carboxilato, adotando uma geometria entre um dodecaedro triangular ( $D_{2d}$ ) e um antiprisma quadrado ( $D_{4d}$ ) (Tabela 12 em anexo), as geometrias foram definidas através do programa SHAPE.<sup>81</sup>

Os valores dos comprimentos de ligação (Tabela 13 em anexo) estão entre 2,20(2)-2,59(2) Å para a ligação  $\text{Eu}1\text{-O}$ , 2,221(14)-2,626(16) Å para  $\text{Gd}1\text{-O}$  e 2,201(19)-2,60(2) Å para ligação  $\text{Tb}1\text{-O}$ , enquanto os valores de  $\text{Eu}2\text{-O}$  variam de 2,27(3) a 2,62(2) Å [2,25(2)-2,569(15) ( $\text{Gd}2\text{-O}$ ) 2,20(3)-2,588(19) Å ( $\text{Tb}2\text{-O}$ )]. Os ângulos de ligação  $\text{O-Eu}1\text{-O}$  variam de 65,3(8) a 146,0(9)° [66,0(7)-147,3(8)° ( $\text{O-Gd}1\text{-O}$ ) e 65,1(9)-141,5(9)° ( $\text{O-Tb}1\text{-O}$ )], enquanto aqueles ao redor de  $\text{Eu}2$  variam

de 63,0(7)-152,2(9)° [63,6(5)-151,3(6)° (O-Gd2-O) e 63,8(7)-146,1(8) (O-Tb2-O)] (Tabela 14 em anexo).

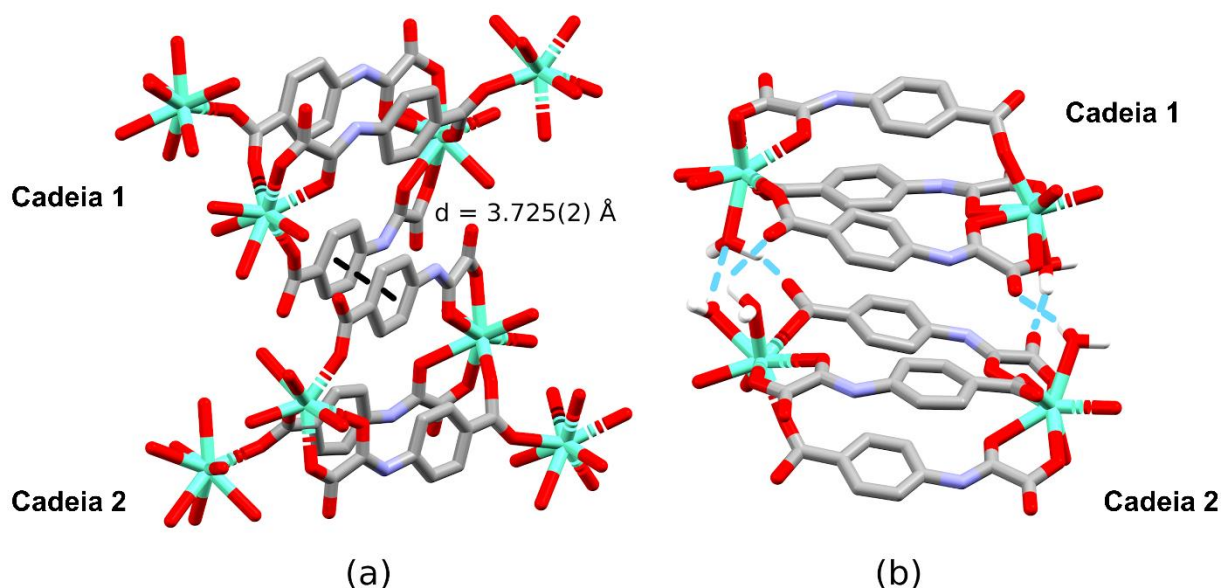


**Figura 27:** (a) Uma vista em perspectiva de um fragmento da cadeia em zigue-zague de  $\text{Eu}^{3+}$  que corre ao longo do eixo cristalográfico  $a$ . (b) Uma vista do arranjo de duas cadeias vizinhas paralelas ao plano  $ac$ . Código de simetria: (i) =  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ ; (ii) =  $x, y, z-1$ . A mesma numeração de átomos foi adotada para  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  (Figuras. 66 e 67 em anexo).

$\text{Ln}1$  e  $\text{Ln}2$  se conectam dentro da cadeia através de duas pontes *syn-syn* carboxilato, sendo a separação entre  $\text{Eu}1\cdots\text{Eu}2$  de 5,062(2) Å, 5,059(2) Å entre  $\text{Gd}1\cdots\text{Gd}2$  e 5,026(2) entre  $\text{Tb}1\cdots\text{Tb}2$ . Esses pares de metais  $\text{Ln}^{3+}$  são, por sua vez, interconectados por três ligantes  $\text{Hpcpa}^{2-}$ , que adotam um modo de ponte bidentado/monodentado, resultando em PCs neutros 1D (Figura 28).

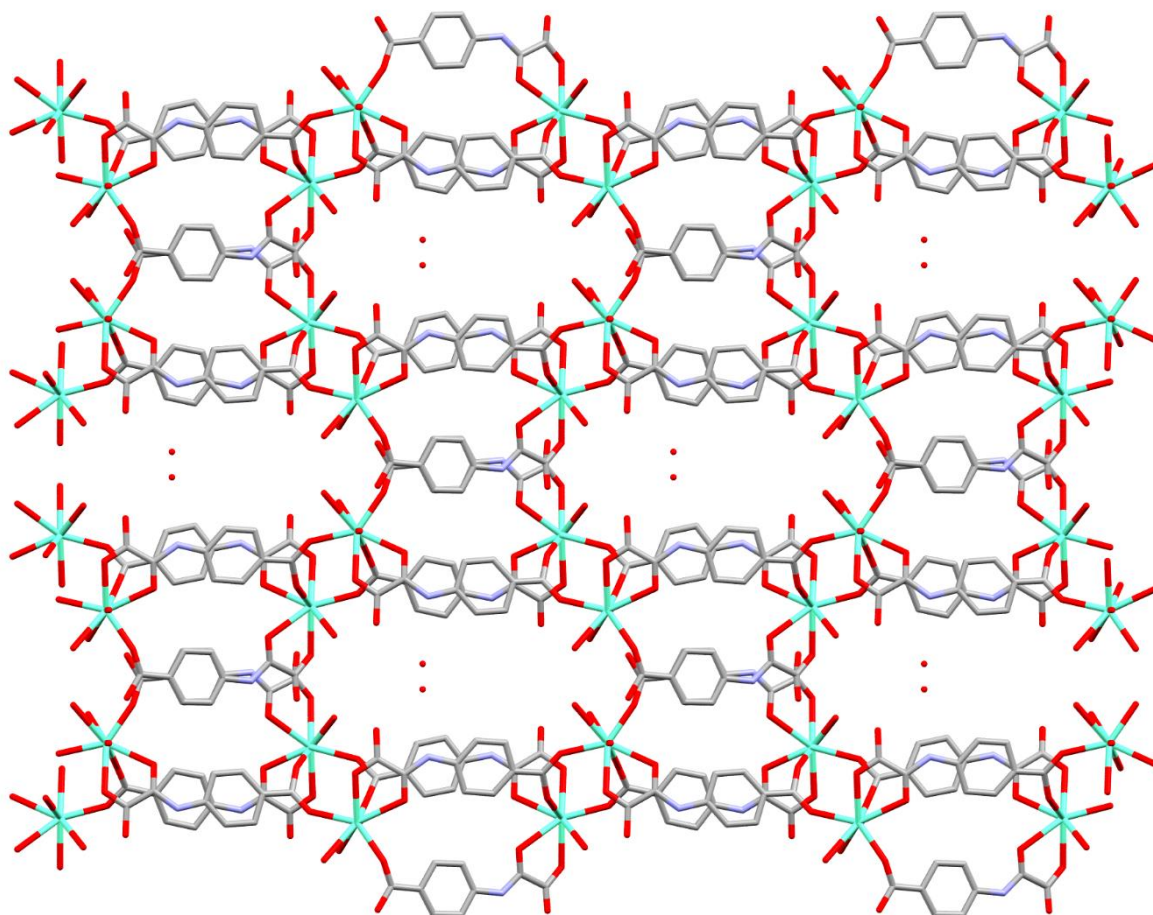
Os valores das distâncias metal-metal através das pontes oxamato são de 10,220(4), 12,332(5) e 12,220(5) Å para  $\text{Eu}1\cdots\text{Eu}2^i$ ,  $\text{Eu}1\cdots\text{Eu}1^i$  e  $\text{Eu}2\cdots\text{Eu}2^i$ , respectivamente. Os valores correspondentes nos outros dois compostos são de 10,231(3), 12,353(3) e 12,240(3) Å (para  $\text{Gd}1\cdots\text{Gd}2^i$ ,  $\text{Gd}1\cdots\text{Gd}1^i$  e  $\text{Gd}2\cdots\text{Gd}2^i$ ) e 10,163(3), 12,264(4) e 12,193(4) Å para  $\text{Tb}1\cdots\text{Tb}2$ ,  $\text{Tb}1\cdots\text{Tb}1^{\text{iv}}$  e  $\text{Tb}2\cdots\text{Tb}2^{\text{iii}}$  [código de simetria: (iv) =  $-1/2+x, 3/2-y, -1/2+z$ ].

Além disso, a interação entre duas cadeias paralelas por meio de ligações de hidrogênio e interações  $\pi - \pi$  resulta em uma rede supramolecular 2D, na qual o contato interlamelar mais curto entre os íons metais lantanídeos é de 6,119(3) Å (Eu1 e Eu2<sup>ii</sup>), 6,121(2) Å (Gd1 e Gd2<sup>ii</sup>) e 6,099(2) Å (Tb1<sup>v</sup> e Tb2); código de simetria: (v) =  $-\frac{1}{2}+x, \frac{3}{2}-y, -\frac{3}{2}+z$ ].



**Figura 28:** Interações intermoleculares entre duas cadeias de Eu<sup>3+</sup> paralelas através de: (a) empilhamento  $\pi - \pi$  mostrando a distância entre o centróide dos anéis aromáticos ao longo do eixo cristalográfico  $c$  e (b) ligações de hidrogênio entre moléculas coordenadas de água e átomos de oxigênio dos grupos oxamato ao longo do eixo  $b$ . Alguns átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As linhas tracejadas em ciano e preto representam ligações de hidrogênio e interações  $\pi - \pi$ , respectivamente.

Essas interações intermoleculares ocorrem ao longo do eixo cristalográfico  $c$  por meio de interações  $\pi - \pi$  com uma distância entre centróides de 3,725(2) Å e ao longo do eixo  $b$  por meio de ligações de hidrogênio do tipo H-O...H e O-H...N (Tabela 15 em anexo). Essas últimas interações são principalmente impulsionadas pelas moléculas de água coordenadas e livres. As interações intermoleculares levaram à formação de poros que podem ser vistos paralelos ao plano cristalográfico  $ab$  (Figura 29). As moléculas de água de cristalização estão hospedadas nesses poros, formando canais de água que se estendem ao longo do eixo cristalográfico  $c$ .



**Figura 29:** A estrutura estendida de  $\text{Eu}^{3+}$  paralela ao plano  $ab$  com moléculas de água livres dentro dos canais. Todos os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

#### 4.4.2. Análise elementar

O teor de C, H, N presente nos compostos de terras raras foi medido e os valores encontrados estão apresentados na tabela 5.

**Tabela 5:** Teor de C, H, N presente nos compostos terras raras ( $\text{Ln}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$ ).

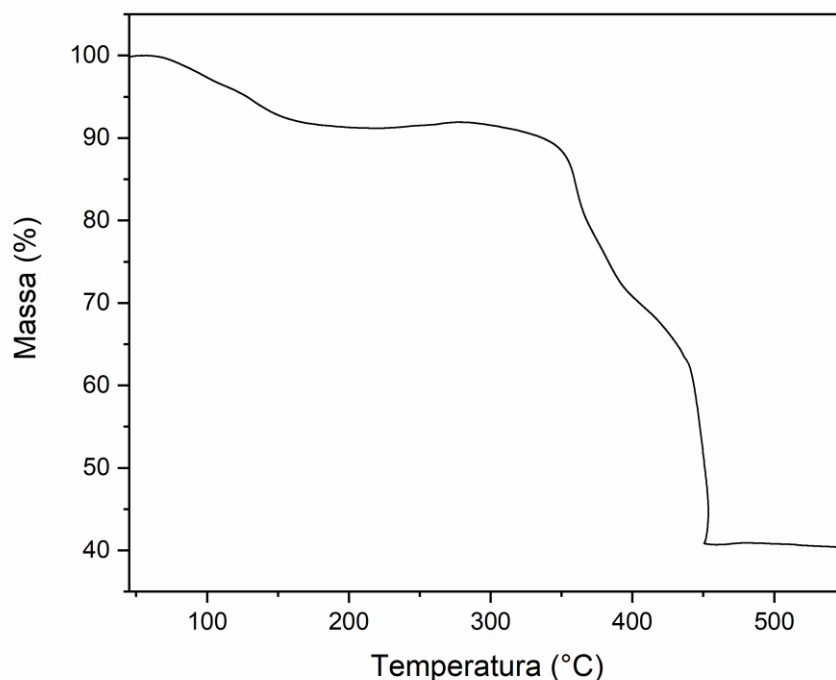
	%Teórico	%Experimental	%Erro
$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_{21} \text{Y}_2$ (MM=907,93 g mol <sup>-1</sup> )			
%C	35,74	35,51	0,64
%H	3	3,25	8,33
%N	4,63	4,59	0,86
$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Eu}_2\text{N}_3\text{O}_{21}$ (MM=1033,44 g mol <sup>-1</sup> )			
%C	31,38	31,95	1,82
%H	2,63	2,62	0,38
%N	4,07	4,11	0,98
$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Gd}_2\text{N}_3\text{O}_{21}$ (MM=1044,01 g mol <sup>-1</sup> )			
%C	31,06	31,05	0,03
%H	2,61	2,63	0,77
%N	4,02	4	0,50
$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_{21}\text{Tb}_2$ (MM=1047,36 g mol <sup>-1</sup> )			
%C	30,96	30,95	0,03
%H	2,6	2,65	1,92
%N	4,01	4,06	1,25
$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Dy}_2\text{N}_3\text{O}_{21}$ (MM= 1054,51 g mol <sup>-1</sup> )			
%C	30,75	30,74	0,03
%H	2,58	2,72	5,43
%N	3,98	4,04	1,51
$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Ho}_2\text{N}_3\text{O}_{21}$ (MM= 1059,37 g mol <sup>-1</sup> )			
%C	30,61	30,62	0,03
%H	2,57	2,61	1,56
%N	3,97	3,94	0,75
$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Er}_2\text{N}_3\text{O}_{21}$ (MM= 1062,98 g mol <sup>-1</sup> )			
%C	30,48	30,47	0,03
%H	2,56	2,59	1,17
%N	3,95	4,05	2,53
$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_{21}\text{Yb}_2$ (MM=1075,99 g mol <sup>-1</sup> )			
%C	30,15	30,07	0,26
%H	2,53	2,55	0,79
%N	3,91	4,04	3,32

Para os compostos de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  os erros foram calculados a partir das formulas obtidas para os compostos com os dados de difração de raios X de monocristal e os erros encontrados estão dentro do esperado.

Já para os demais compostos terras raras os cristais formados não apresentaram boa formação o suficiente para que a difração de raios X de monocristal fosse conclusiva, então as porcentagens de C, H e N utilizada para calcular o erro experimental baseiam-se nas formulas mínimas das estruturas dos compostos de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ . Com isso os erros obtidos são muito satisfatórios, apenas a porcentagem de hidrogênio do composto de disprosio(III) apresentou erro superior a 5%.

#### 4.4.3. Análise termogravimétrica

Para os compostos de ítrio(III), disprosio(III), hólmio(III), érbio(III) e itérbio(III) (Figuras 70 a 74 em anexo), que não obtemos a difração de raio X de monocristal, as porcentagens de perdas teóricas utilizadas consideram que esses compostos formam estruturas semelhantes as observadas para os compostos de  $\text{Eu}^{3+}$ (Figura 30),  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  (Figura 68 e 69 em anexo).



**Figura 30:** Curva de TG do composto  $\text{Eu}^{3+}$ .

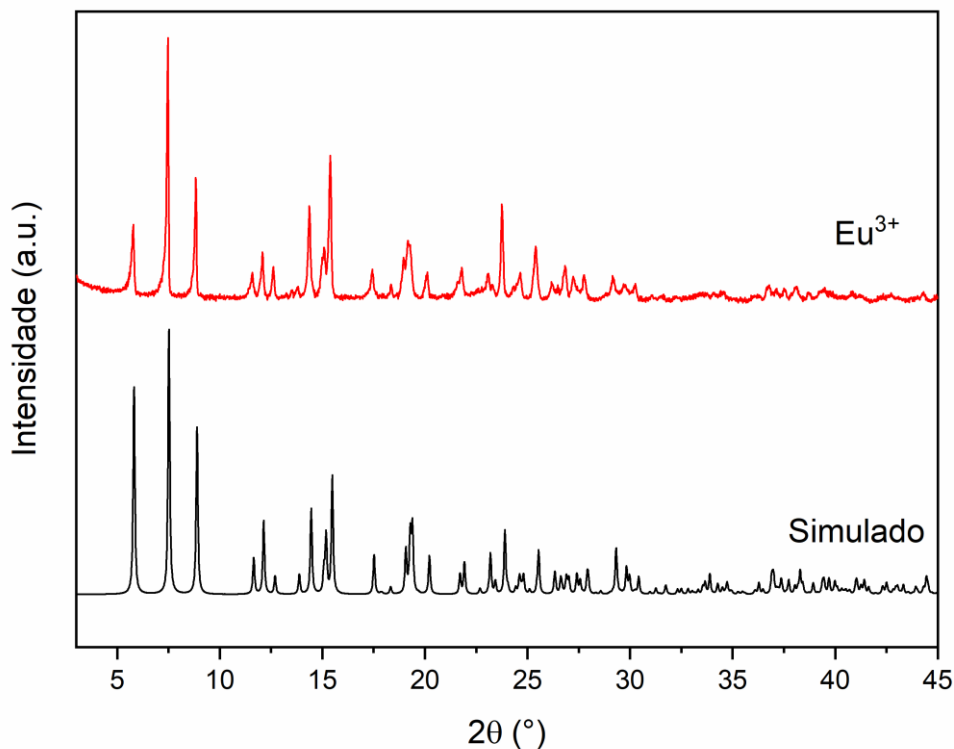
As curvas TG dos compostos de terras raras apresentam grande similaridade. Os complexos perdem cerca de 10% de seu peso até 170 °C, o que pode ser atribuído à perda de seis moléculas de água [calculado/encontrado = 11,9/13,0 ( $\text{Y}^{3+}$ ), 10,4/9,04 ( $\text{Eu}^{3+}$ ), 10,3/9,3 ( $\text{Tb}^{3+}$ ), 10,2/10,9 ( $\text{Dy}^{3+}$ ), 10,2/10,5 ( $\text{Ho}^{3+}$ ), 10,1/9,7 ( $\text{Er}^{3+}$ ) e 10,0/13,9% ( $\text{Yb}^{3+}$ )], no caso do composto de  $\text{Gd}^{3+}$ , pode ser atribuído à perda de 10 moléculas de água [calculado/encontrado = 10,35/16,08%] devido ao seu caráter higroscópico. Esta primeira perda de massa é seguida por um quase platô até 350 °C. Duas grandes perdas de massa ocorrem entre 350 e 450 °C, que são devidas à decomposição das fases anidras. Os resíduos finais da decomposição térmica podem ser atribuídos aos respectivos óxidos de lantanídeos ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ).

#### 4.4.4. Difração de Raios X de pó

Para amostras policristalinas dos compostos de terras raras realizou-se a difração de raios X de pó. Os difratogramas obtidos foram comparados com as simulações de raios X de pó obtidas através do programa Mercury® com os dados de difração de raios X de monocristal para os respectivos compostos. Infelizmente, a

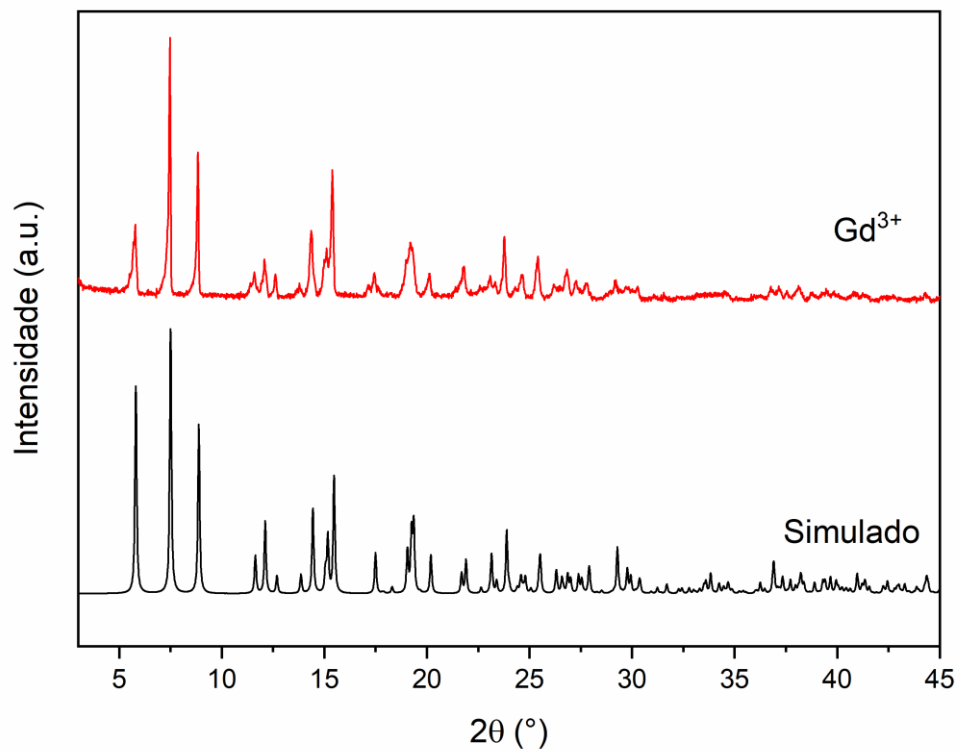
qualidade dos cristais dos compostos de ítrio(III), disprósio(III), hólmio(III), érbio(III) e itérbio(III) não permitiu a obtenção de dados de boa qualidade. Porém os padrões de difração de raios X de toda a série de polímeros lantanídeos foram coletados. Os compostos que não tiveram suas estruturas resolvidas por difração de raios X de monocristal foram comparados com a simulação de raios X de pó obtida para o composto de  $\text{Eu}^{3+}$ .

Para o composto de európio(III), como mostrado na Figura 31, pode-se observar uma grande equivalência dos picos, o que sugere que a estrutura do monocristal difratado representa a amostra policristalina como um todo.

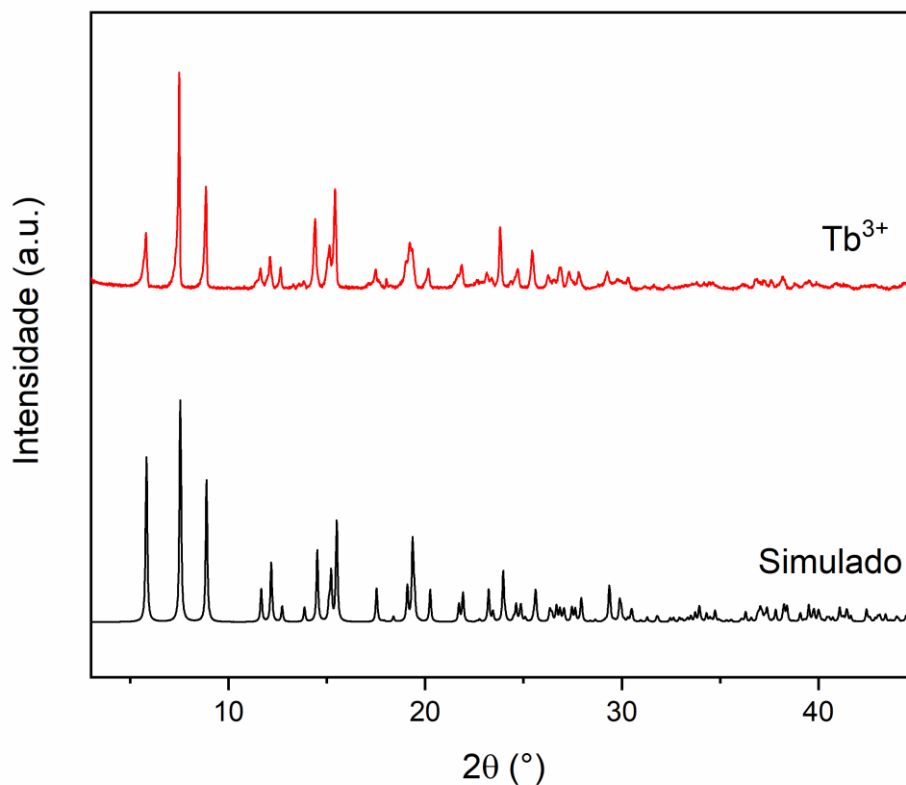


**Figura 31:** Comparação dos padrões de difração de policristais experimental e simulado para o composto de  $\text{Eu}^{3+}$ .

Assim como para o composto de európio(III), a difração de raios X das amostras policristalinas dos compostos de gadolínio(III) e térbio(III) apresentam uma grande equivalência dos picos se comparados aos padrões de difração teórico obtido pela difração de raios X de monocristal, como mostrado nas Figuras 32 e 33, o que sugere que as estruturas dos monocristais representam suas respectivas amostras policristalina como um todo.

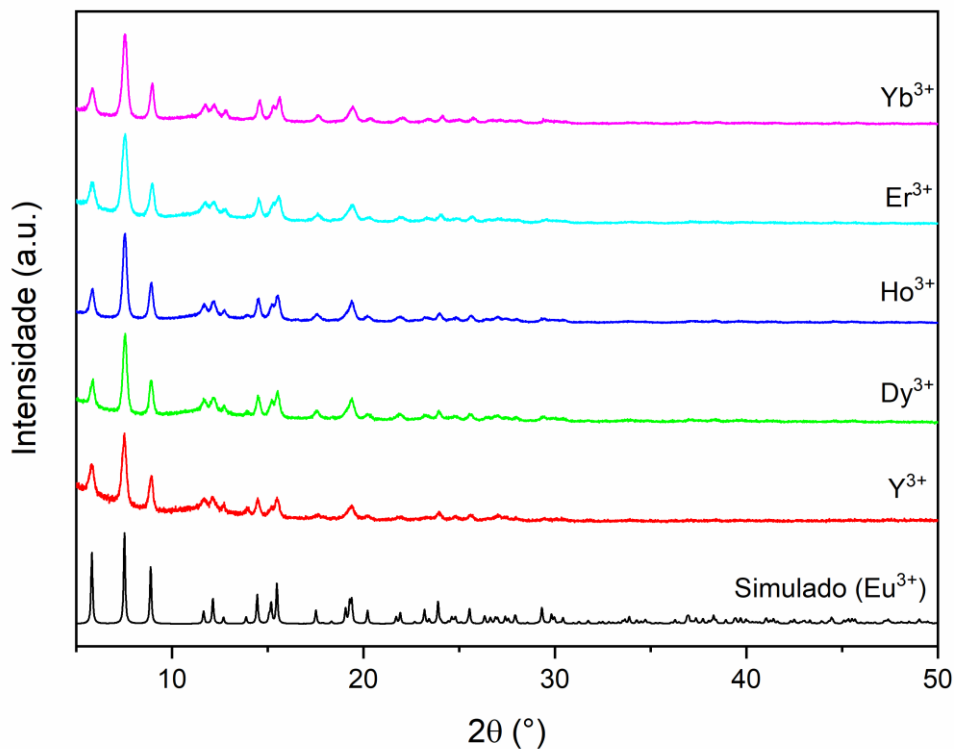


**Figura 32:** Comparação dos padrões de difração de polícristais experimental e simulado para o composto de  $Gd^{3+}$ .



**Figura 33:** Comparação dos padrões de difração de policristais experimental e simulado para o composto de Tb<sup>3+</sup>.

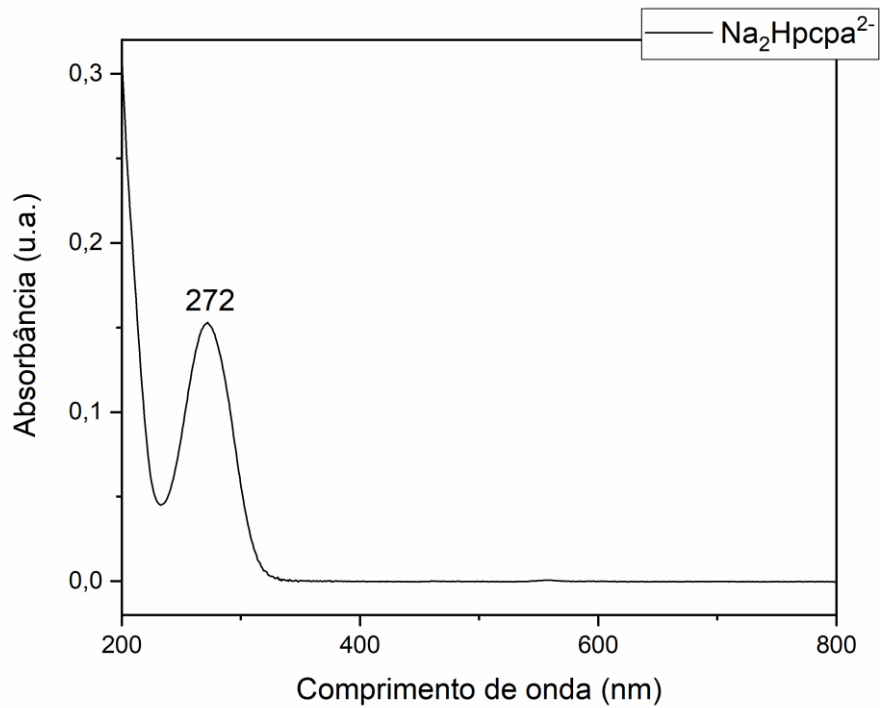
Ao se comparar o padrão de difração das amostras policristalinas dos compostos de ítrio(III), disprosio(III), hólmio(III), érbio(III) e itérbio(III) com o padrão de difração simulado para o composto de európio(III) (Figura 34) pode observar uma grande equivalência dos picos, indicando o esperado de que esses compostos são isoestruturais aos compostos de Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup> com estruturas cristalinas definidas por DRX de monocristal.



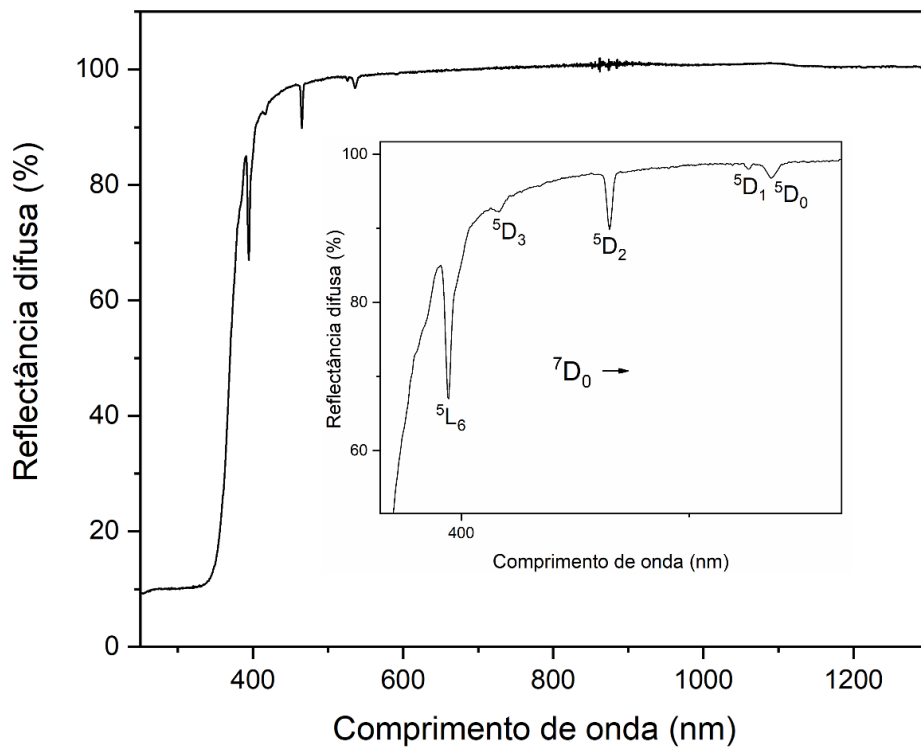
**Figura 34:** Comparação dos padrões de difração de polícristais experimental dos compostos  $Y^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  e o simulado para o composto de  $Eu^{3+}$ .

#### 4.5. Espectros de Ultravioleta-Visível

Os espectros eletrônicos na região do UV-vis-NIR dos compostos foram coletados em temperatura ambiente. Todos os compostos apresentam bandas na região de alta energia (200-400 nm) que são consequências das transições intraligantes do tipo  $\pi - \pi^*$ .<sup>82</sup> Essas transições do tipo  $\pi - \pi^*$  podem ser observadas no espectro do pré-ligante na forma de sal de sódio que foi obtido em solução aquosa com concentração de 10  $\mu\text{M}$  apresentando uma banda alargada centrada em 272 nm (Figura 35), todos os complexos poliméricos são insolúveis e os espectros de UV-Vis-NIR foram obtidos por refletância difusa. Os complexos de  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Y^{3+}$  e  $Gd^{3+}$  não apresentam transições na região de baixa energia (visível), os espectros dos respectivos complexos podem ser vistos nas Figuras 75 a 78 em anexo.

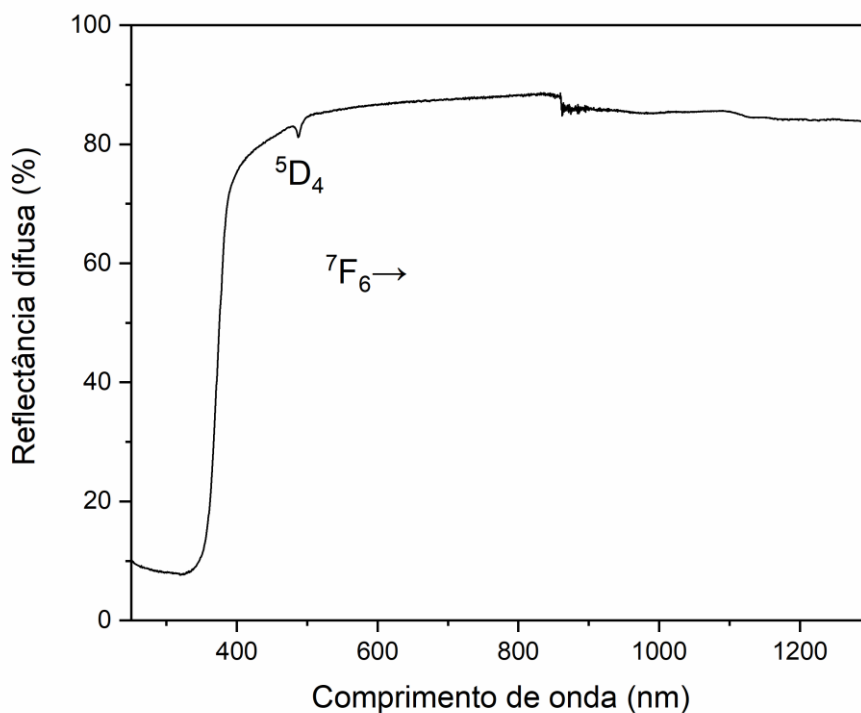


**Figura 35:** Espectro de absorção na região do ultravioleta e visível do pré-ligante na forma de sal de sódio ( $\text{Na}_2\text{Hpcpa}$ ) em solução aquosa de  $10 \mu\text{M}$ .



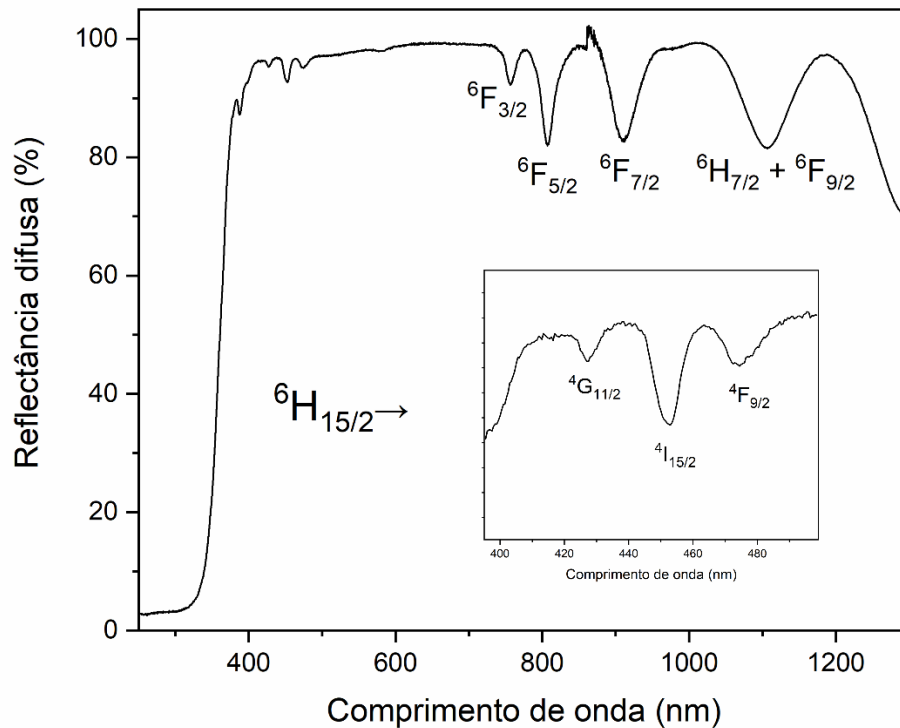
**Figura 36:** Espectro de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo de uma amostra sólida do composto de  $\text{Eu}^{3+}$ .

O espectro de refletância difusa do composto de  $\text{Eu}^{3+}$  (Figura 36) exibe linhas de absorção características atribuídas a  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_{0,1,2,3}$  e  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  transições em 536, 525, 465, 416 e 394 nm, respectivamente.<sup>83</sup>



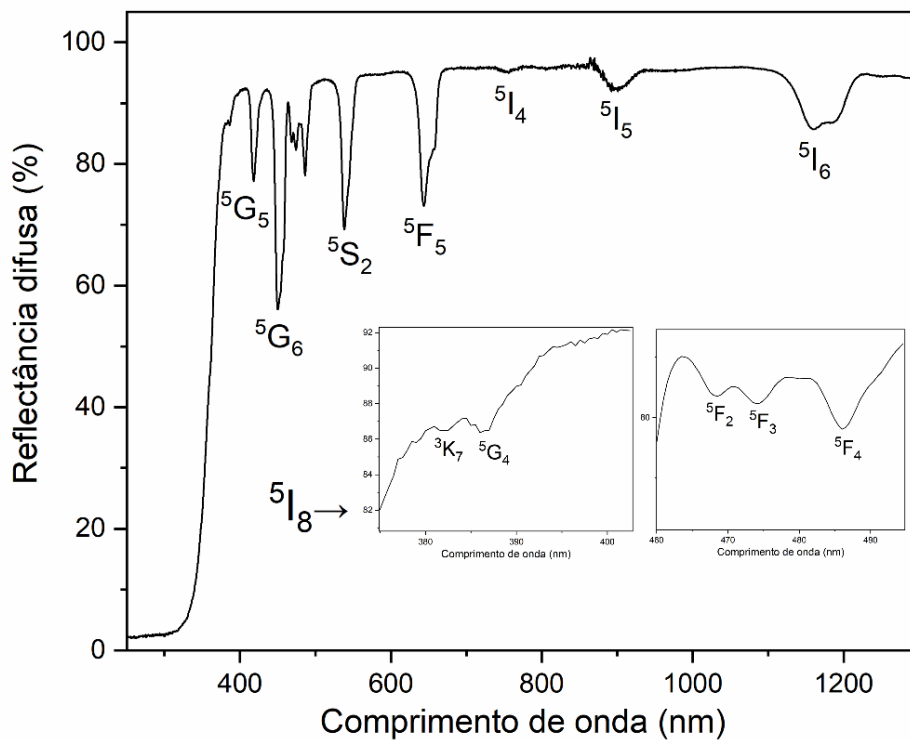
**Figura 37:** Espectro de absorção na região do Ultravioleta, visível e infravermelho próximo de uma amostra sólida do composto de  $\text{Tb}^{3+}$ .

O espectro do composto de  $\text{Tb}^{3+}$  (Figura 37) mostra apenas uma banda em toda a faixa espectral que ocorre em 487 nm, e é devido à transição  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ .<sup>84</sup>



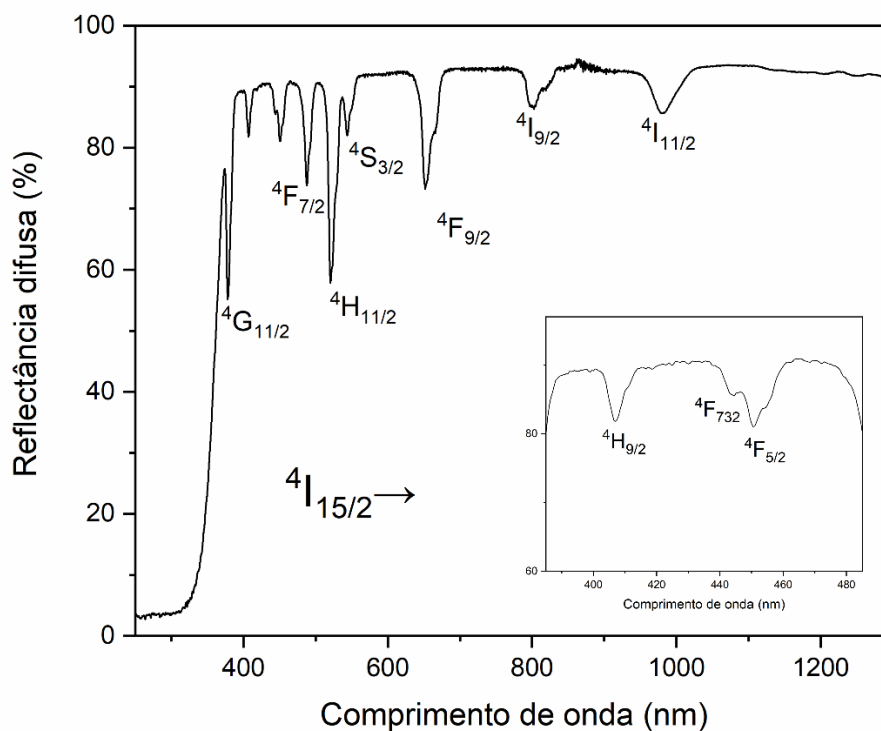
**Figura 38:** Espectro de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo de uma amostra sólida do composto de  $\text{Dy}^{3+}$ .

O espectro de refletância difusa do composto de disprósio(III) (Figura 38) exibe linhas de absorção características de transições  $4f$  do íon  $\text{Dy}^{3+}$ :  ${}^6\text{H}_{15/6} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/6} + {}^6\text{F}_{9/2}$  (1106 nm),  ${}^6\text{H}_{15/6} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$  (910 nm),  ${}^6\text{H}_{15/6} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$  (807 nm),  ${}^6\text{H}_{15/6} \rightarrow {}^6\text{F}_{3/2}$  (756 nm),  ${}^6\text{H}_{15/6} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$  (474 nm),  ${}^6\text{H}_{15/6} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (463 nm) e  ${}^6\text{H}_{15/6} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$  (427 nm).<sup>85</sup>



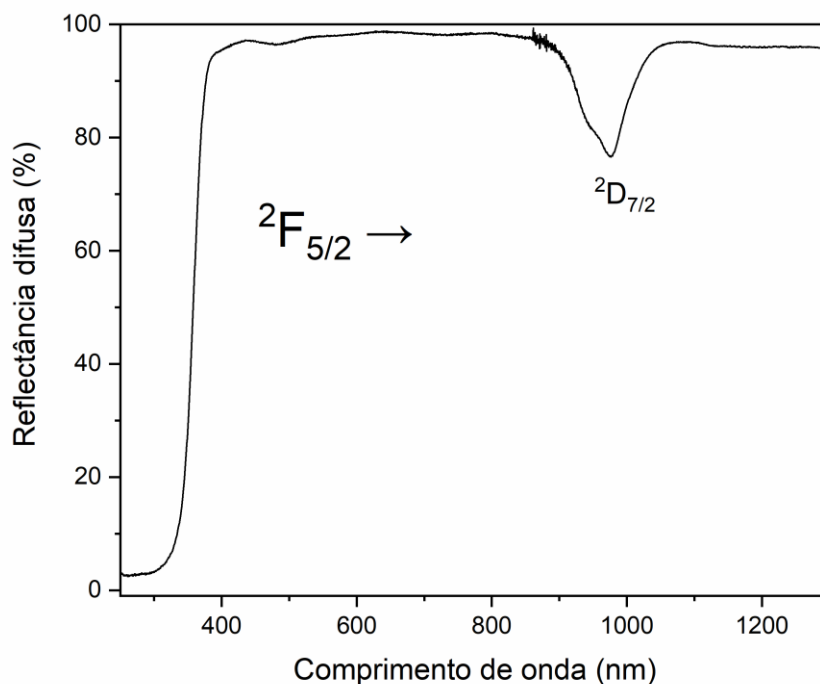
**Figura 39:** Espectro de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo de uma amostra sólida do composto de  $\text{Ho}^{3+}$ .

O espectro de refletância difusa do composto de hólmio(III) (Figura 39) exhibe linhas de absorção características do íon  $\text{Ho}^{3+}$ :  ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_6$  (1159 nm),  ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_5$  (897 nm),  ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_4$  (753 nm),  ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{F}_5$  (643 nm),  ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{S}_2$  (538 nm),  ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{F}_4$  (486 nm),  ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{F}_3$  (474 nm),  ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{F}_2$  (468 nm),  ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{G}_6$  (450 nm),  ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{G}_5$  (418 nm),  ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{G}_4$  (386 nm) e  ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^3\text{K}_7$  (382 nm).<sup>86</sup>



**Figura 40:** Espectro de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo de uma amostra sólida do composto de  $\text{Er}^{3+}$ .

O espectro de refletância difusa do composto de érbio(III) (Figura 40) exibe linhas de absorção características das transições do íon  $\text{Er}^{3+}$ :  $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{11/2}$  (980 nm),  $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{9/2}$  (802 nm),  $4I_{15/2} \rightarrow 4F_{9/2}$  (652 nm),  $4I_{15/2} \rightarrow 4S_{3/2}$  (544 nm),  $4I_{15/2} \rightarrow 4H_{11/2}$  (520 nm),  $4I_{15/2} \rightarrow 4F_{7/2}$  (488 nm),  $4I_{15/2} \rightarrow 4F_{5/2}$  (451 nm),  $4I_{15/2} \rightarrow 4F_{3/2}$  (444 nm),  $4I_{15/2} \rightarrow 4H_{9/2}$  (407 nm) e  $4I_{15/2} \rightarrow 4G_{11/2}$  (378 nm).<sup>87</sup>



**Figura 41:** Espectro de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo de uma amostra sólida do composto de  $\text{Yb}^{3+}$ .

O espectro de itérbio(III) (Figura 41) mostra apenas uma banda em toda a faixa espectral que ocorre em 976 nm, e é devido à transição  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2D_{7/2}$ .

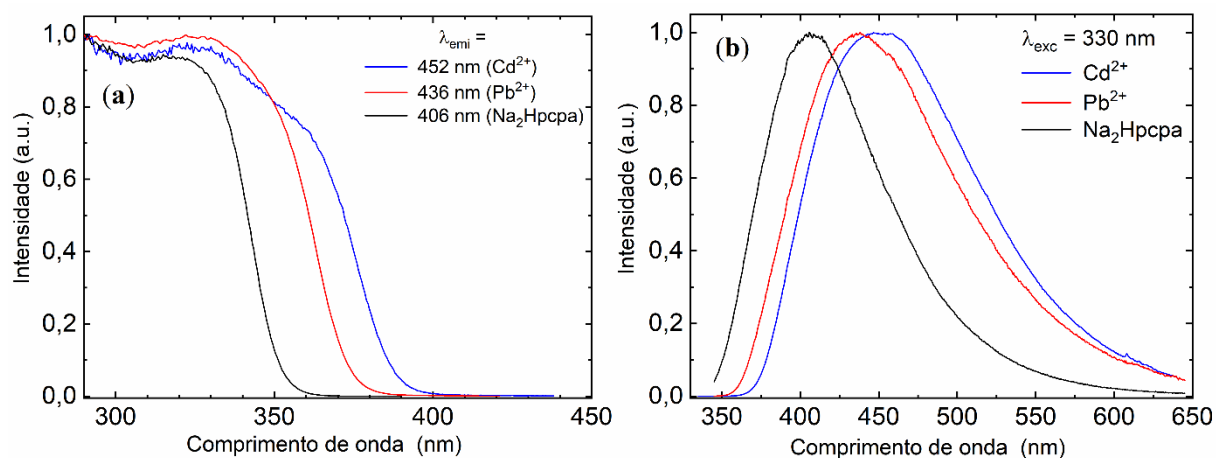
#### 4.6. Resultados de fotoluminescência

##### 4.6.1. Complexos com metais tóxicos

Os espectros de absorção e emissão no estado sólido foram coletados para os compostos de  $\text{Cd}^{2+}$   $\text{Pb}^{2+}$  e do pré-ligante  $\text{Na}_2\text{Hpcpa}$  na região UV-vis a temperatura ambiente.

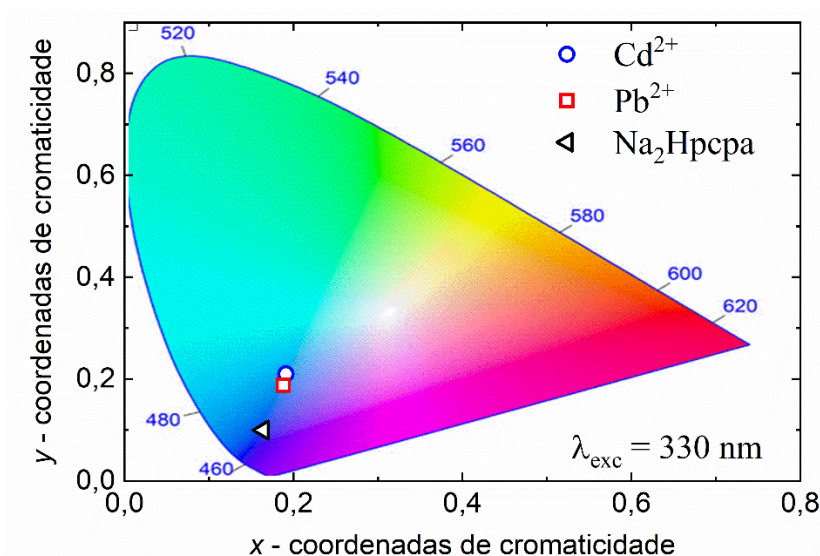
Os espectros de excitação dos compostos de  $\text{Cd}^{2+}$   $\text{Pb}^{2+}$  e do pré-ligante  $\text{Na}_2\text{Hpcpa}$  foram registrados monitorando suas respectivas bandas de emissão (Figura 42a), e apresentam características espectrais semelhantes, consistindo em uma banda de ampla faixa, entre 260 e 390 nm, na região do ultravioleta. Os espectros de emissão, Figura 42b, foram coletados sob uma excitação de 330 nm de comprimento de onda. Todos os espectros apresentam uma ampla faixa de cores,

variando do azul intenso à região vermelha (360 a 650 nm), com máximos centrados em aproximadamente 452 nm ( $\text{Cd}^{2+}$ ), 436 nm ( $\text{Pb}^{2+}$ ) e 410 nm  $\text{Na}_2\text{Hpcpa}$ .



**Figura 42:** Espectro de (a) excitação e (b) emissão dos complexos de  $\text{Cd}^{2+}$   $\text{Pb}^{2+}$  e do pré-ligante  $\text{Na}_2\text{Hpcpa}$  medidos a temperatura ambiente.

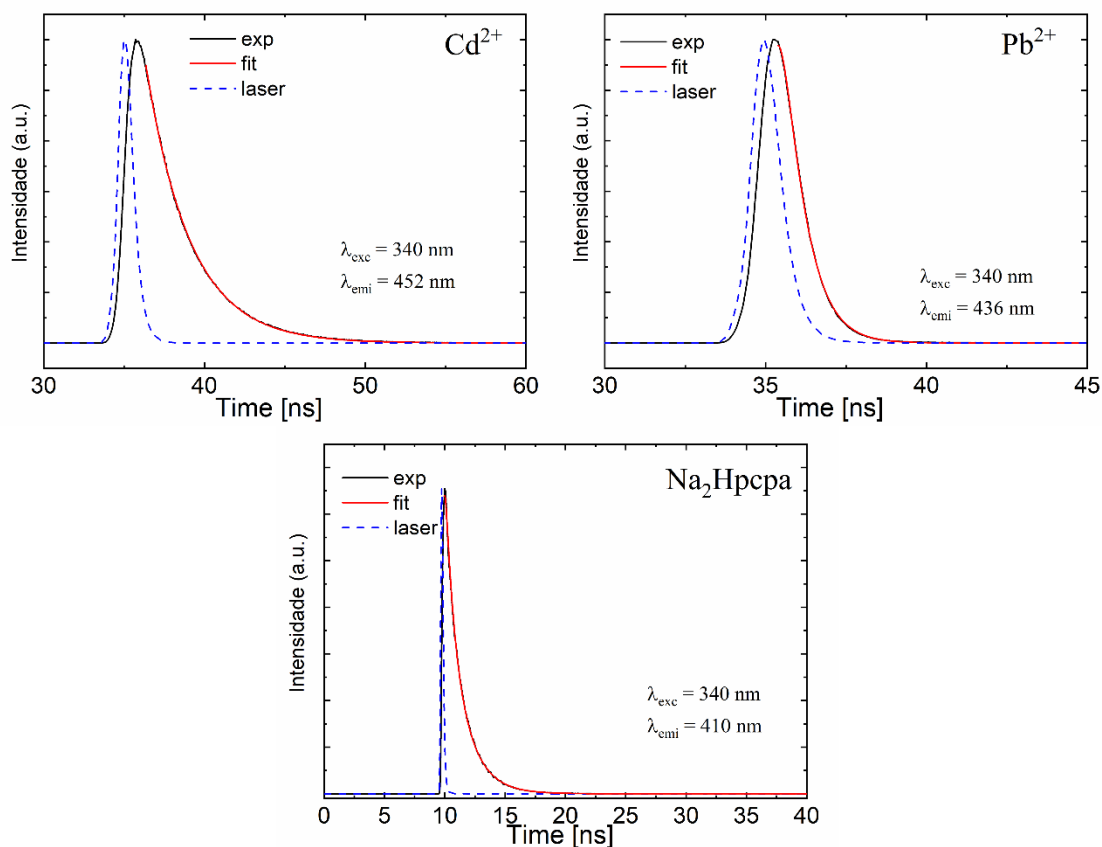
As coordenadas colorimétricas CIE1931 estão mostradas na Figura 43 e na Tabela 6. Para o  $\text{Na}_2\text{Hpcpa}$ , os valores CIE estão na região azul intenso, e para os complexos, observa-se um deslocamento nos valores CIE para a região de cor branca no diagrama de cromaticidade, refletindo o deslocamento para o vermelho observado na posição da banda de emissão do azul para branco.



**Figura 43:** Diagrama de coordenadas de cromaticidade CIE 1931 com posições de emissão de  $\text{Cd}^{2+}$   $\text{Pb}^{2+}$  e do pré-ligante  $\text{Na}_2\text{Hpcpa}$ .

Os tempos de vida da luminescência dos complexos foram avaliados a partir das curvas de decaimento da luminescência mostradas na Figura 44, as medidas

foram realizadas monitorando as emissões em 452 nm ( $\text{Cd}^{2+}$ ), 436 nm ( $\text{Pb}^{2+}$ ) e 410 nm ( $\text{Na}_2\text{Hpcpa}$ ). Os valores de tempos de vida foram calculados ajustando as curvas de decaimento com uma função monoexponencial para o composto de cádmio(II) e com uma função biexponencial no caso do composto de chumbo(II) e do pré-ligante  $\text{Na}_2\text{Hpcpa}$ , que proporcionaram os melhores ajustes. Os valores obtidos estão listados na Tabela 6.



**Figura 44:** Curvas de decaimento de estado excitado dos compostos de  $\text{Cd}^{2+}$   $\text{Pb}^{2+}$  e do pré-ligante  $\text{Na}_2\text{Hpcpa}$ .

**Tabela 6:** Parâmetros fotométricos: Tempos de vida experimentais ( $\tau$ ) das curvas de decaimento ajustadas e coordenadas CIE ( $x,y$ ).

	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\tau_{av}$ (ns)	$iQY$ (%)	$eQY$ (%)	CIE
$\text{Cd}^{2+}$	2,83(1)			18,6	15,4	(0,192, 0,220)
$\text{Pb}^{2+}$	0,29(1) 99,0%	0,63(2) 1,0%	0,32	6,8	5,8	(0,188,0,188)
$\text{Na}_2\text{Hpcpa}$	2,68(4) 21,7%	6,52(5) 78,3%	5,7	23,8	18,6	(0,164, 0,099)

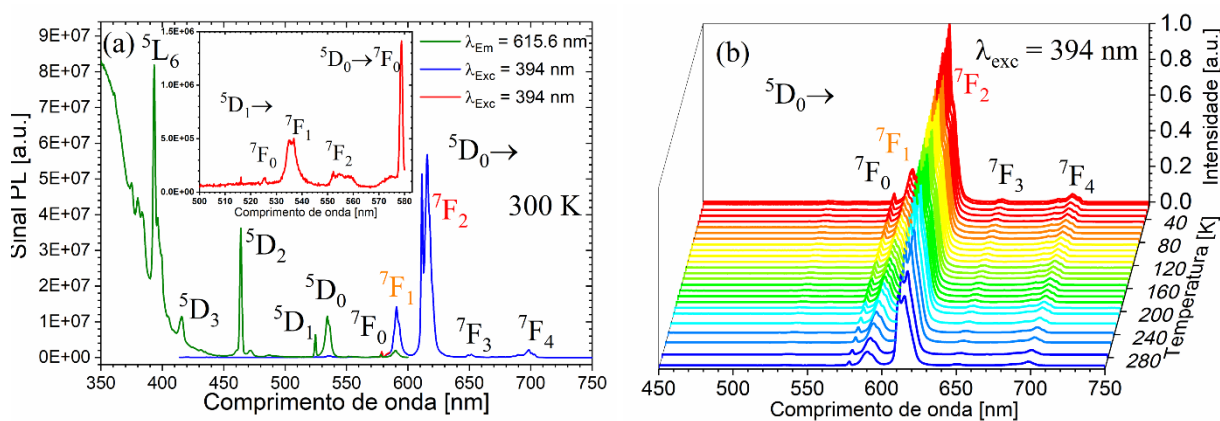
Os rendimentos quânticos de fotoluminescência interno e externo, apresentados na Tabela 6, atingem valores máximos de rendimento quântico externo de 15,4% para  $\text{Cd}^{2+}$  e de 5,8% para  $\text{Pb}^{2+}$ . É muito interessante notar que um valor alto de rendimento quântico externo para o pré-ligante  $\text{Na}_2\text{Hpcpa}$  igual a 18,6% foi observado. Estudos teóricos estão sendo realizados com objetivo de compreender a natureza da emissão e qual a influência dos íons metálicos nessa propriedade.

#### 4.6.2. Complexos terras raras ( $\text{Ln}^{3+}$ )

Os espectros de emissão no estado sólido foram coletados para os compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  na região UV-vis a temperatura ambiente e em função da temperatura.

Os espectros de excitação e emissão do composto de  $\text{Eu}^{3+}$  obtidos à temperatura ambiente são mostrados na Figura 45. O espectro de excitação foi adquirido monitorando a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  hipersensível a 615,6 nm do  $\text{Eu}^{3+}$ . As bandas características relacionadas aos estados excitados de  $\text{Eu}^{3+}$  foram identificadas em 375 ( $^7F_0 \rightarrow ^5G_{4,5,6}$ ), 394 ( $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ), 416 ( $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ ), 464 ( $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ ), 525 ( $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ ) e 534 nm ( $^7F_1 \rightarrow ^5D_0$ ).<sup>83</sup> Além disso, uma banda larga centrada em 340 nm é observada e atribuída como uma transferência de carga de metal-ligante. Os espectros de emissão sob excitação em 394 nm, a temperatura ambiente, mostram as bandas de emissão típicas deste íon, as três primeiras sendo centradas em 525,4, 536,0 e 554,8 nm correspondendo, respectivamente, as transições  $^5D_1 \rightarrow ^7F_{0,1,2}$ . A transição seguinte é a  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  em 578,7 nm. A transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (laranja) em 590,8 nm tem uma natureza de dipolo magnético (MD) e é conhecida por ser menos afetada pela simetria do complexo. A transição centrada em 615,4 nm é atribuída à transição hipersensível  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (vermelho), é a mais intensa de todas as transições observadas e possui caráter de dipolo elétrico (ED) sendo fortemente influenciada pelo ambiente de coordenação do íon európio(III). Duas bandas de emissão fraca de  $\text{Eu}^{3+}$  adicionais são observadas em 651,8 e 698,8 nm, correspondendo as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ , respectivamente. A transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$  não pode ser observada devido às condições experimentais, estando fora da faixa do detector. Além disso, a presença de uma única linha  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  no

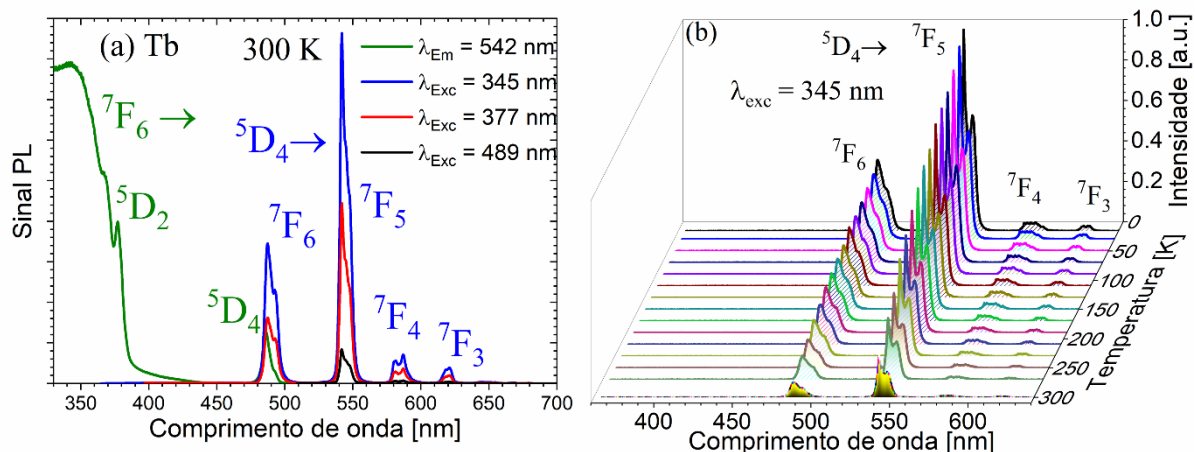
espectro e a intensidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (vermelho), que é maior do que a de  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (laranja), indica que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  está em um ambiente de coordenação sem um centro de inversão.<sup>88</sup> Ao amplificar os espectros de emissão na região 500-580 nm (linha vermelha na inserção da Figura 45a), é possível ver algumas outras transições fracas de európio centradas em 525,6, 536,4 e 558,8 nm rotuladas como  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ . A Figura 45b mostra o espectro de emissão sob excitação de 394 nm a diferentes temperaturas (15 a 300 K). O padrão e a posição de cada transição  $\text{Eu}^{3+}$  observada não mudam com a temperatura.



**Figura 45:** (a) Espectro de excitação do composto de  $\text{Eu}^{3+}$  a temperatura ambiente monitorando a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  em 615,6 nm (linha verde) e o espectro de emissão após excitação em 394 nm (linhas vermelha e azul). A inserção mostra as emissões amplificadas correspondentes às transições  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  (linha vermelha). (b) Espectro de emissão em função da temperatura.

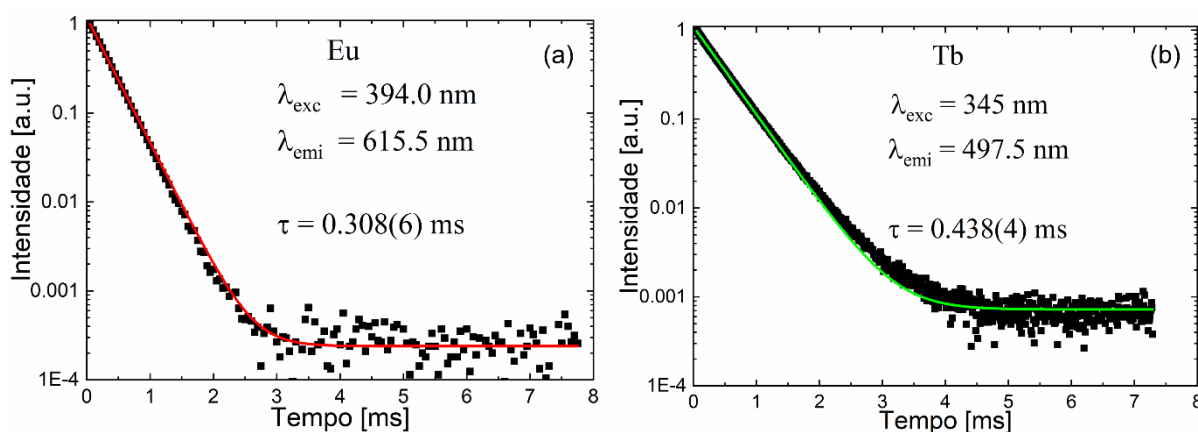
Os espectros de excitação e emissão do composto térbio(III) adquiridos à temperatura ambiente são mostrados na Figura 46a. O espectro de excitação (cor verde) foi adquirido monitorando a emissão em 543 nm, correspondendo à transição  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ , onde a banda larga observada em 345 nm é atribuída à transição  $\pi - \pi^*$  dos ligantes, e os picos em 486 e 377 nm são devidos às absorções  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$  e  ${}^5D_2$ ,<sup>89</sup> respectivamente. Os espectros de emissão foram adquiridos excitando a banda do ligante a 345 nm e os estados excitados  ${}^5D_2$  e  ${}^5D_4$  de  $\text{Tb}^{3+}$  a 377 e 489 nm, respectivamente. Pode-se notar que a emissão mais intensa é observada pela excitação do ligante (faixa de 330–370 nm), evidenciando que o ligante é eficaz na transferência de energia a íons metálicos pelo chamado *efeito antena*. Os espectros na Figura 46 a e b mostram bandas de emissão típicas correspondentes a  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  (azul) a 487,6 nm,  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  (verde) a 541,8 nm, e  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$  (587 nm) e  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$  (620 nm) transições  $f - f$  de  $\text{Tb}^{3+}$ .<sup>89</sup> Como esperado, a transição  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  tem

caráter de dipolo magnético (MD), que é dominante sobre os demais, indicando que o  $Tb^{3+}$  pode emitir luz verde quando excitado com radiação UV.



**Figura 46:** (a) Espectro de excitação do composto de  $Tb^{3+}$  monitorando a transição  $5D_4 \rightarrow 7F_5$  em 542 nm (linha verde) e os espectros de emissão de temperatura ambiente após excitação em 345, 377 e 489 nm, linhas azuis, vermelhas e pretas, respectivamente. (b) Espectros de emissão do composto de  $Tb^{3+}$  em função da temperatura sob excitação a 345 nm.

A Figura 46b mostra os espectros de emissão dependente da temperatura do composto de térbio(III). Assim como no caso de európio(III), observa-se que o padrão dos espectros e a posição das transições  $Tb^{3+}$  não mudam com a temperatura.



**Figura 47:** Curvas de decaimento de emissão de luminescência para os compostos de  $Eu^{3+}$  (a) e de  $Tb^{3+}$  (b). Símbolos e linhas sólidas representam os dados experimentais e simulados, respectivamente.

Os tempos de vida de luminescência dos estados excitados dos íons  $Eu^{3+}$  ( $5D_0$ ) e  $Tb^{3+}$  ( $5D_4$ ) são estimados a partir das curvas de decaimento mostradas na Figura 47, monitorando as emissões em 615,5 e 543 nm correspondentes as suas respectivas transições  $5D_0 \rightarrow 7F_2$  e  $5D_4 \rightarrow 7F_5$ . As curvas de decaimento foram

ajustadas por meio de uma única função exponencial  $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$  onde  $\tau$  é o tempo de decaimento e  $I_0$  é a intensidade em  $t = 0$ . À temperatura ambiente, os valores do tempo de vida  $\tau$  do multiplete  $^5D_4$  e  $^5D_0$  para  $Tb^{3+}$  e  $Eu^{3+}$ , respectivamente, foram determinados como sendo 0,438(2) e 0,308(1) ms (Tabela 7). Os ajustes para as curvas mostram um único mecanismo de decaimento radiativo, corroborando com os dados cristalográficos em que as unidades dinucleares de  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$  se repetem de maneira uniforme por toda a estrutura. Além disso, os valores de  $\tau$  estão em concordância com aqueles relatados para sistemas homodinucleares semelhantes,<sup>90,91</sup> sendo o valor do complexo  $Tb^{3+}$  maior do que o do  $Eu^{3+}$ . O fato de o intervalo de energia entre os níveis emissores de  $Tb^{3+}$  ser maior do que o de  $Eu^{3+}$  explica essa característica. Em geral, tempos de vida relativamente mais curtos, como os obtidos aqui, aparecem quando os canais de decaimento não radiativos estão associados ao acoplamento vibrônico devido à presença de moléculas de solvente, como explicado por de Sá et al.<sup>92</sup> para uma série de compostos  $\beta$ -dicetonato. Agora, de acordo com a teoria Judd-Ofelt,<sup>93,94</sup> a taxa de decaimento não radiativo,  $A_{nr}$ , não pode ser calculada teoricamente, mas pode ser obtida a partir do tempo de vida experimental ( $\tau_{exp}$ ) e do decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) por meio da expressão  $(\tau_{exp})^{-1} = A_{rad} + A_{nr}$ . O valor obtido de  $A_{nr}$  é  $2833,1 \text{ s}^{-1}$ . Este valor é muito maior quando comparado ao de  $A_{rad}$  devido ao pequeno  $\tau_{exp}$  medido para o composto de  $Eu^{3+}$ .

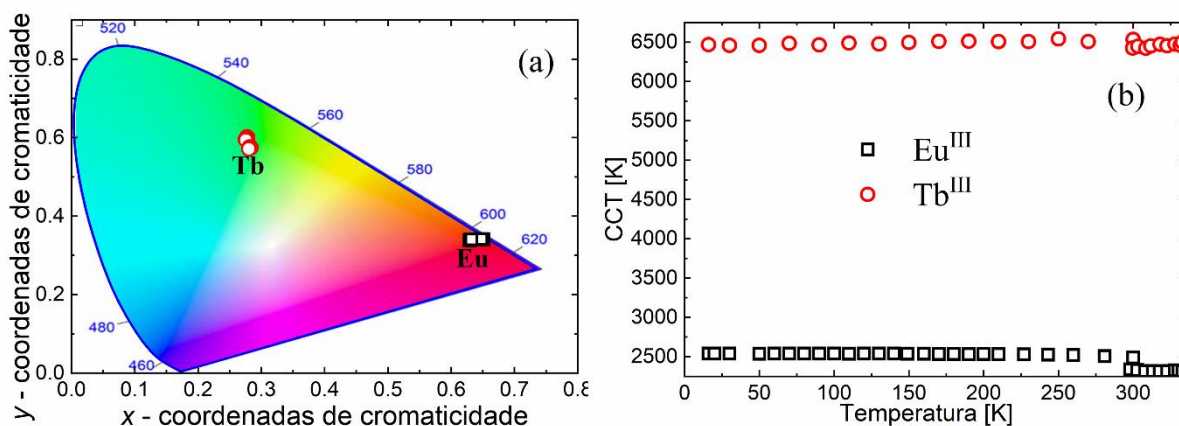
**Tabela 7:** Parâmetros fotométricos: Tempos de vida experimentais ( $\tau$ ) das curvas de decaimento ajustadas, coordenadas CIE (x,y), valores do CCT (K) e pureza de cor (CP) para  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$ .

	$T$ (K)	$\tau$ (ms)	$iQY$ (%)	$eQY$ (%)	CIE	CCT (K)	CP (%)
$Eu^{3+}$	16				(0,651, 0,341)	6468	89,7
	300	0,308(1)	1,8	0,8	(0,648, 0,341)	6535	88,8
$Tb^{3+}$	16				(0,278, 0,599)	2537	98,7
	300	0,438(2)	7,8	6,8	(0,275, 0,594)	2489	96,5

A eficiência quântica intrínseca ( $\eta$ ), calculada quando o íon  $Ln^{3+}$  é excitado diretamente através de transições  $f-f$ , para o composto de európio(III) (12,7%) foi calculada através da razão de  $\tau$  e  $\tau_{rad}$  obtida pela teoria de Judd-Ofelt. Os rendimentos quânticos internos e externos ( $iQY$  e  $eQY$ ), rendimento quântico interno

ou absoluto é uma relação entre número de fótons emitidos pelos absorvidos, já o rendimento quântico externo leva em conta a absorvidade molar da amostra. *iQY* e *eQY* para  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  estão listados na Tabela 7. Eles são 1,8 e 0,8% para a emissão  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  de  $\text{Eu}^{3+}$  sob excitação em 394 nm. Esses valores de *QY* podem estar associados aos intervalos de energia que correspondem com harmônicos das frequências de vibração C–H ou O–H para o  $\text{Eu}^{3+}$   ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  (698,8 nm,  $14310 \text{ cm}^{-1}$ ) e o  $\text{Tb}^{3+}$   ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$  (698,8 nm,  $16129 \text{ cm}^{-1}$ ). Esta combinação de energia pode ser a origem de um rendimento quântico pequeno de emissão e uma luminescência dependente da temperatura, como observado para o composto de  $\text{Eu}^{3+}$ . A menor eficiência observada do nível  ${}^5D_0$  também pode ser explicada pela taxa entre o rendimento quântico de emissão (*iQY*) e a eficiência quântica intrínseca ( $\eta$ ),  $k = iQY / \eta$ , onde  $k$  está relacionado a todos os processos envolvidos na eficiência da absorção de luz pelo sensibilizador, a transferência de energia para o estado emissor e as taxas de decaimento que povoam o estado emissor.<sup>95</sup>  $k$  para  $\text{Eu}^{3+}$  é 0,14, valor que concorda com o processo ineficiente de absorção da luz de excitação e a subsequente transferência de energia do ligante para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ . No caso de  $\text{Tb}^{3+}$ , os valores de *iQY* e *eQY*, sob uma excitação de 345 nm, são 7,8 e 6,8%, respectivamente. Este valor de *QY* é comparável ao relatado anteriormente para  $\text{Eu}^{3+}$ , e é 3,5 vezes maior do que o do composto de  $\text{Tb}^{3+}$  com o ligante oxamato IRMOF-3<sup>61</sup> [menos de 1% ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e 1–2% ( $\text{Tb}^{3+}$ )].

Segundo Latva *et al.*<sup>96</sup> e Yang *et al.*,<sup>97</sup> para um ligante ser eficiente em transferência de energia para o metal, o *gap* de energia ( $\Delta E$ ) entre o estado excitado do tripleto ( $T_1$ ) e o estado excitado dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  deve ser de 2000 a  $5000 \text{ cm}^{-1}$  para  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ . O nível de energia tripleto do ligante ( $22831 \text{ cm}^{-1}$ ) é maior do que o estado excitado de  $\text{Eu}^{3+}$  mais baixo em 578,7 nm ( $17280 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\Delta E [T_1 - {}^5D_0] = 5551 \text{ cm}^{-1}$ , e o nível de energia do  $\text{Tb}^{3+}$   ${}^5D_4$  em 487,6 nm ( $20508 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\Delta E [T_1 - {}^5D_4] = 2323 \text{ cm}^{-1}$ . Esses intervalos de energia indicam que os mecanismos dos complexos  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  correspondem a um processo de fotoluminescência sensibilizado por ligante (orgânico e inorgânico) (*efeito antena*). Esses resultados apontam para o fato de que o  $\text{Hpcpa}^{2-}$  é um sensibilizador mais eficiente para luminescência de  $\text{Tb}^{3+}$  do que para de  $\text{Eu}^{3+}$ , e revelam que o ligante pode ser utilizado para produzir novos materiais luminescentes.



**Figura 48:** Dependência térmica do compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  (a) diagrama de coordenadas de cromaticidade CIE 1931 com posições de emissão de Tb e Eu e (b) os valores CCT para  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ .

A Figura 48a mostra o diagrama de cores para  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  em função da temperatura. Os valores das coordenadas de cor CIE 1931 (x,y) não mudam tanto com o aumento da temperatura, sendo (0,651, 0,341) ( $\text{Eu}^{3+}$ ) / (0,278, 0,599) ( $\text{Tb}^{3+}$ ) a 16 K e ( 0,648, 0,341) ( $\text{Eu}^{3+}$ ) / (0,275, 0,594) ( $\text{Tb}^{3+}$ ) a 300 K (Tabela 7). Esses valores estão próximos aos relatados por Vaz *et al.* para compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  contendo *N*-feniloxamato.<sup>98</sup>

A dependência térmica da temperatura de cor correlacionada (CCT), para ambos compostos (Figura 48b) foi calculada usando a fórmula de McCamy:  $\text{CCT} = -437n^3 + 360n^2 - 6861n + 5514,31$ , onde  $n = (x - x_c) / (y - y_c)$ , x e y sendo as coordenadas de cromaticidade, e  $x_c = 0,3320$  e  $y_c = 0,1858$ , as coordenadas de cromaticidade do epicentro extraído de McCamy *et al.*,<sup>99</sup> para ambos os compostos são mostrados na Figura 48b. Os valores do CCT para  $\text{Tb}^{3+}$  variam de 6468 a 6535 K alterando a temperatura da amostra de 16 a 300 K, respectivamente (Tabela 7), exibindo um pequeno aumento (1%) quando a temperatura da amostra foi aumentada, mas ainda compatível com a temperatura para a luz do dia (iluminante padrão CIE  $D_{65}$ ).<sup>100</sup> CCT para  $\text{Eu}^{3+}$  permanece quase constante entre 16 (2537 K) e 227 K (2528 K), diminuindo então 2% com o aquecimento, atingindo 2.488 a 300 K. Os valores CCT para  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  indicam que eles são muito estáveis na faixa de temperatura de 16–300 K e adequados para aplicações OLED vermelhas e verdes, respectivamente.

Além disso, outro parâmetro espectroscópico importante, a pureza da cor (CP), para os dois complexos foi calculado através da eq 7:

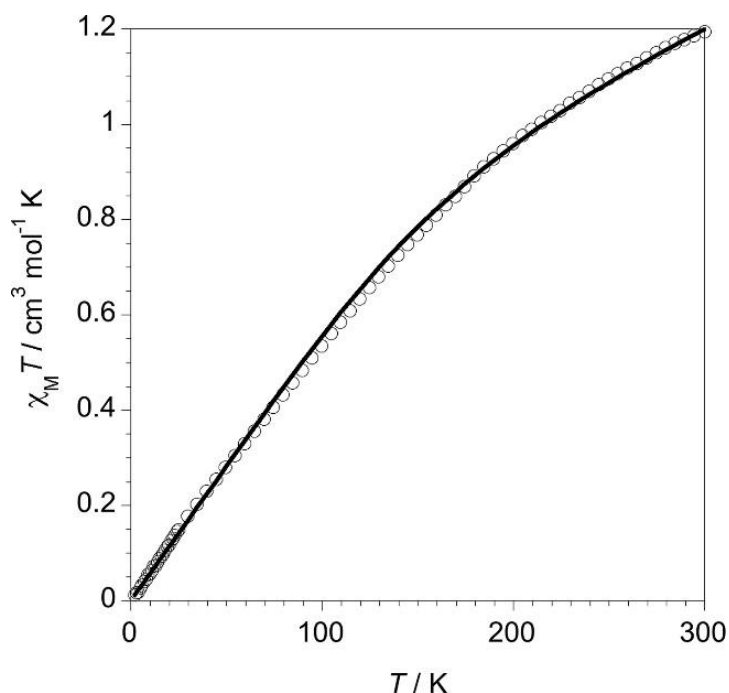
$$CP = \sqrt{\frac{(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2}{(x_d-x_i)^2 + (y_d-y_i)^2}} \times 100 \quad (\text{Eq 7})$$

onde  $(x, y)$  para cada amostra dada na Tabela 7,  $(x_i, y_i) = (0,333, 0,333)$  e  $(x_d, y_d)$  são, respectivamente, as coordenadas de cor da luz geral emitida por cada complexo, a luz branca padrão e o ponto de comprimento de onda dominante,  $(0,688, 0,331)$  para vermelho e  $(0,29, 0,60)$  para cores verdes. Os valores de CP encontrados são quase independentes da temperatura. Os valores de CP para  $\text{Eu}^{3+}$  são 89,7 e 88,8% a 16 e 300 K, respectivamente, enquanto aqueles para  $\text{Tb}^{3+}$  são 98,7 (a 16 K) e 96,5% (a 300 K).

#### 4.7. Propriedades Magnéticas

Foram feitos os estudos das propriedades magnéticas dos compostos de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ .

O gráfico  $\chi_M T$  vs  $T$  do composto de  $\text{Eu}^{3+}$  é mostrado na Figura 49. O valor de  $\chi_M T$  a 300 K é  $1,20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Após o resfriamento, esse valor diminui continuamente e tende a desaparecer à medida que  $T$  se aproxima de zero. Este comportamento é o esperado para um íon  $\text{Eu}^{3+}$  com um estado fundamental  ${}^7F_0$  não magnético, sendo separado dos estados excitados  ${}^7F_J$  termicamente acessíveis ( $J=1-6$ ), que resultam da divisão do termo  ${}^7F$  ( $S = L = 3$ ) devido aos efeitos de acoplamento spin-órbita de primeira ordem. Nesse caso, os estados excitados  ${}^7F_1$  e  ${}^7F_2$  estão próximos o suficiente do estado fundamental  ${}^7F_0$  para serem preenchidos termicamente à temperatura ambiente.



**Figura 49:**  $\chi_M T$  versus  $T$  para o composto de  $\text{Eu}^{3+}$ : (o) experimental; (-) curva de melhor ajuste através da eq 8.

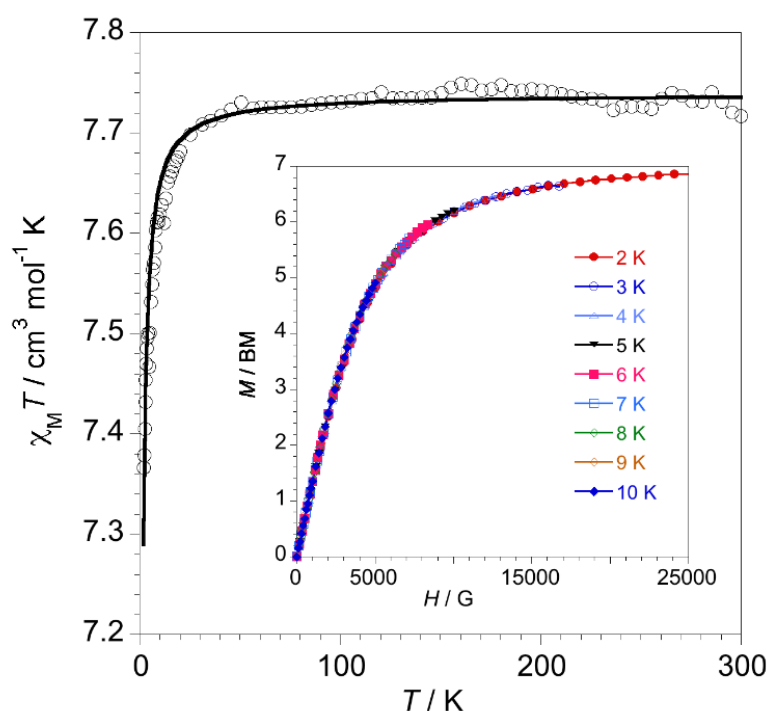
Os dados de susceptibilidade magnética  $dc$  de  $\text{Eu}^{3+}$  obedecem à expressão dada pela eq 8, que leva em consideração os sete estados  ${}^7F_J$  ( $J = 0-6$ ) gerados pelo acoplamento spin-órbita.<sup>101,102</sup>

$$\begin{aligned} \chi_M = (N\beta^2/3kTx) & [24 + (27x/2 - 3/2)e^{-x} + (135x/2 - 5/2)e^{-3x} \\ & + 189x - 7/2)e^{-6x} + (405x - 9/2)e^{-10x} + 1485x/2 \\ & - 11/2)e^{-15x} + (2457x/2 - 13/2)e^{-21x} / [1 + (3e^{-x} \\ & + 5e^{-3x} + 7e^{-6x} + 9e^{-10x} + 11e^{-15x} + 13e^{-21x})] \end{aligned}$$

Eq (8)

com  $x = \lambda/kT$ . O ajuste dos mínimos quadrados dos dados magnéticos através da eq 8 leva a  $\lambda = 356$  (2)  $\text{cm}^{-1}$  e  $R = 2,2 \times 10^{-5}$  ( $R$  é o fator de concordância descrito como  $\sum[(\chi_M T)_{calcd} - (\chi_M T)_{obs}]^2 / \sum[(\chi_M T)_{obs}]^2$ ). Conforme mostrado na Figura 49, o ajuste teórico está de acordo com o observado experimentalmente. O valor obtido de  $\lambda$  está dentro da faixa daqueles relatados para outros complexos de  $\text{Eu}^{3+}$ ,<sup>101-106</sup> sendo semelhante ao deduzido dos dados espectroscópicos. De fato,  $\lambda$  é a diferença de energia entre os estados  ${}^7F_1$  (578,8 nm, 17277  $\text{cm}^{-1}$ ) e  ${}^7F_0$  (590,8 nm, 16926  $\text{cm}^{-1}$ ), ou seja, 351  $\text{cm}^{-1}$ .

O gráfico  $\chi_M T$  versus  $T$  do composto de  $Gd^{3+}$  é mostrado na Figura 50. O valor  $\chi_M T$  de  $7,73 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  à temperatura ambiente é o esperado para um íon  $Gd^{3+}$  magneticamente isolado com um termo  $^8S_{7/2}$  ( $\chi_M T = 7,875 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  para  $S_{Gd} = 7/2$  com  $g = 2,0$ ). Este valor de  $\chi_M T$  permanece constante após o resfriamento até 50 K, e diminui para  $7,37 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 1,9 K. Os pequenos desvios do comportamento da lei de Curie na faixa de baixa temperatura são provavelmente devido a interações antiferromagnéticas muito fracas entre os íons  $Gd^{3+}$  e/ou efeitos de desdobramento a campo zero.



**Figura 50:** Dependência térmica de  $\chi_M T$  para o composto de  $Gd^{3+}$ : (o) experimental; (-) curva de melhor ajuste através do modelo IV. A inserção mostra as curvas isotérmicas  $M$  versus  $H/T$  para o composto de  $Gd^{3+}$  na faixa de temperatura 2,0-10,0 K (1 T = 10,000 G). As linhas sólidas são apenas guias para os olhos.

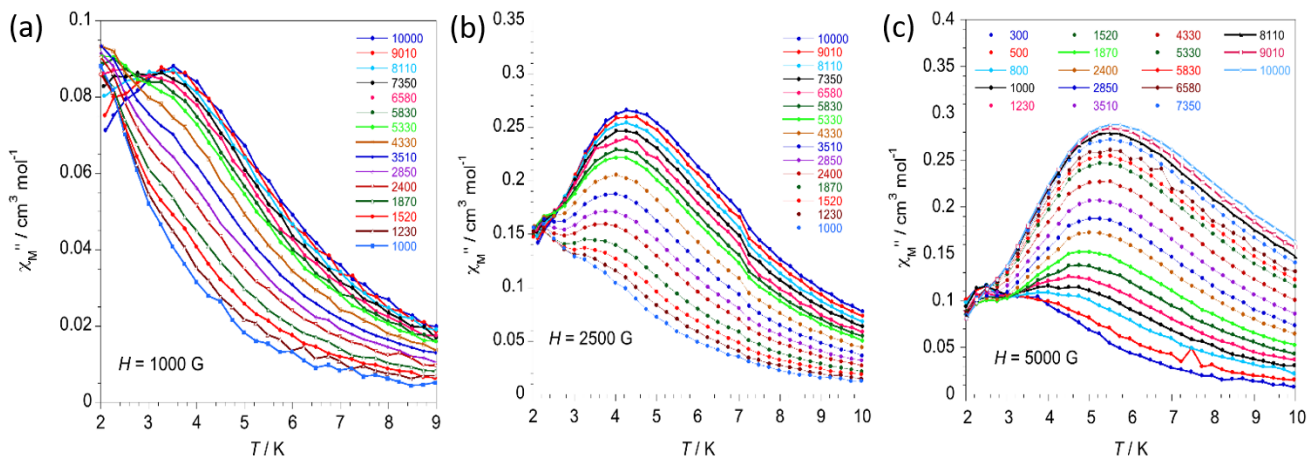
Olhando para a estrutura do composto de  $Gd^{3+}$ , duas vias de troca intracadeia poderiam acontecer (i) as pontes duplas *syn-syn* carboxilato (oxamato) (separação de  $Gd \cdots Gd$  de  $5,1 \text{ \AA}$ ) e (ii) os três ligantes  $Hpcpa^{2-}$  estendidos (distâncias de  $Gd \cdots Gd$  maiores que  $10,2 \text{ \AA}$ ). Dada a grande separação dos íons  $Gd \cdots Gd$  através desta última via, a interação magnética intracadeia através dos ligantes  $Hpcpa^{2-}$  pode ser descartada e o acoplamento magnético através de (i) é previsto ser muito pequeno. A este respeito, deve-se notar que uma interação ferromagnética muito fraca [ $J = +0,037 \text{ cm}^{-1}$ ], o hamiltoniano de spin sendo definido como  $\mathbf{H} = -J\mathbf{S}_{Gd1} \cdot$

$S_{Gd2}]$  foi relatada para o composto de digadolínio(III) de fórmula  $[Gd_2(ppbet)_6(bipy)_2](ClO_4)_6 \cdot 3H_2O$  (ppbet = piridiniopropionato) onde os dois íons  $Gd^{3+}$  estão conectados por pontes de carboxilato *syn-syn* quádruplas.

Levando em conta as considerações acima, analisou-se os dados de susceptibilidade magnética *dc* de  $Gd^{3+}$  por meio de quatro abordagens denominadas **I-IV**. O complexo de  $Gd^{3+}$  foi considerado um composto mononuclear magneticamente isolado em **I** com  $g$  (fator de Landé médio) e  $D$  (desdobramento a campo zero) como parâmetros variáveis através do hamiltoniano de spin  $H = D(S_z^2 - 63/12) + g\beta HS$ . Os parâmetros de melhor ajuste foram 2,00(1) e  $\pm 0,54(2)$   $cm^{-1}$ , respectivamente. Em **II**, o complexo de  $Gd^{3+}$  também foi considerado uma espécie mononuclear, mas tendo interações magnéticas intermoleculares. Os parâmetros de melhor ajuste em tal caso são  $g = 2,00(1)$  e  $\theta = -0,15(1)$  K ( $\theta$  é um termo de Curie-Weiss responsável pelas interações magnéticas intermoleculares). Em **III**, o composto de  $Gd^{3+}$  foi considerado como um complexo dinuclear simples com uma interação de troca magnética através da ponte dupla *syn-syn* carboxilato (oxamato) ( $H = -JS_{Gd1} \cdot S_{Gd2}$ ). Os parâmetros de melhor ajuste para **III** foram  $g = 2,00(1)$  e  $J = -0,04(1)$   $cm^{-1}$ . Finalmente, modelo **IV** é como **III**, mas inclui também  $D$  como um parâmetro variável. Os parâmetros de melhor ajuste para **IV** foram  $g = 2,00(1)$ ,  $|D| = 0,10$   $cm^{-1}$  e  $J = -0,015$   $cm^{-1}$ . A curva calculada ajusta-se muito bem aos dados experimentais em toda a faixa de temperatura explorada usando ambos os valores 0,1  $cm^{-1}$  ou -0,1  $cm^{-1}$  para  $D$ . Assim, não foi possível determinar o sinal da  $D$ .

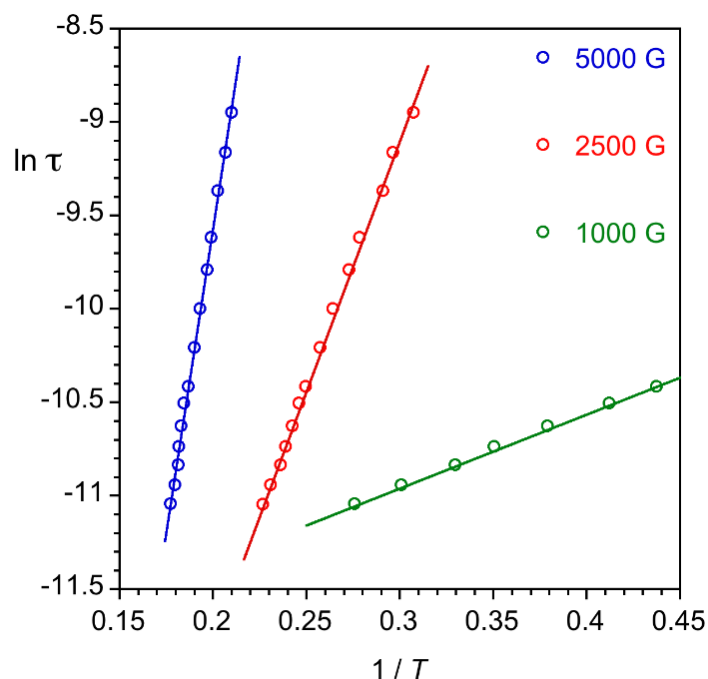
Permita que se faça um breve comentário sobre os dados de melhor ajuste obtidos para o composto de  $Gd^{3+}$ . É claro que a primeira abordagem leva a um valor de  $D$  muito grande, dada a natureza isotrópica do termo fundamental  $^8S_{7/2}$  do íon  $Gd^{3+}$ . O fato de que as curvas de magnetização isotérmica reduzida de  $Gd^{3+}$  praticamente se sobrepõem indica uma anisotropia magnética muito pequena, se houver, e, a propósito, a magnetização em 5 T tende a um valor de quase saturação de 6,90  $\mu_B$  (inserção da Figura 50). Os valores de  $\theta$  ou  $J$  através de **II** e **III**, respectivamente, também parecem excessivos do ponto de vista da estrutura de  $Gd^{3+}$  e tendo em mente o estudo magneto-estrutural do complexo dimérico  $[Gd_2(ppbet)_6(bipy)_2](ClO_4)_6 \cdot 3H_2O$  mencionado anteriormente. Embora não temos

conhecimento de relatos magneto-estrutural anteriores sobre complexos de digadolinium(III) com pontes duplas *syn-syn* carboxilato (oxamato) para comparar o valor obtido de  $J$  para o composto de  $Gd^{3+}$  através de **IV**, os parâmetros de melhor ajuste através desta última abordagem parecem fisicamente razoáveis.



**Figura 51:** Dependência térmica da suscetibilidade fora de fase ( $\chi_M''$ ) para o composto de  $Gd^{3+}$  sob um campo estático aplicado  $H_{dc} = 1000$  (a), 2500 (b) e 5000 G (c) e sob campo oscilante de  $\pm 5,0$  G em frequências de até 10 kHz.

Nenhum sinal  $\chi_M''$  foi encontrado para  $Gd^{3+}$  na ausência de um campo magnético *dc* aplicado devido aos efeitos de tunelamento quântico da magnetização (QTM). Com campos externos aplicados diferentes de zero, os componentes imaginários de  $Gd^{3+}$  exibem um máximo largo que se desloca em direção a temperaturas mais altas com a frequência de modulação crescente e também são dependentes do campo (Figura 51). Um segundo processo de relaxação muito pequeno é observado abaixo de 2,5 K sob campos *dc* maiores (Figura 51 b e c), cujo caráter baixo impede sua modelagem. A este respeito, deve-se notar que dois processos de relaxamento também foram observados em alguns exemplos de compostos de  $Gd^{3+}$ .<sup>107–112</sup>

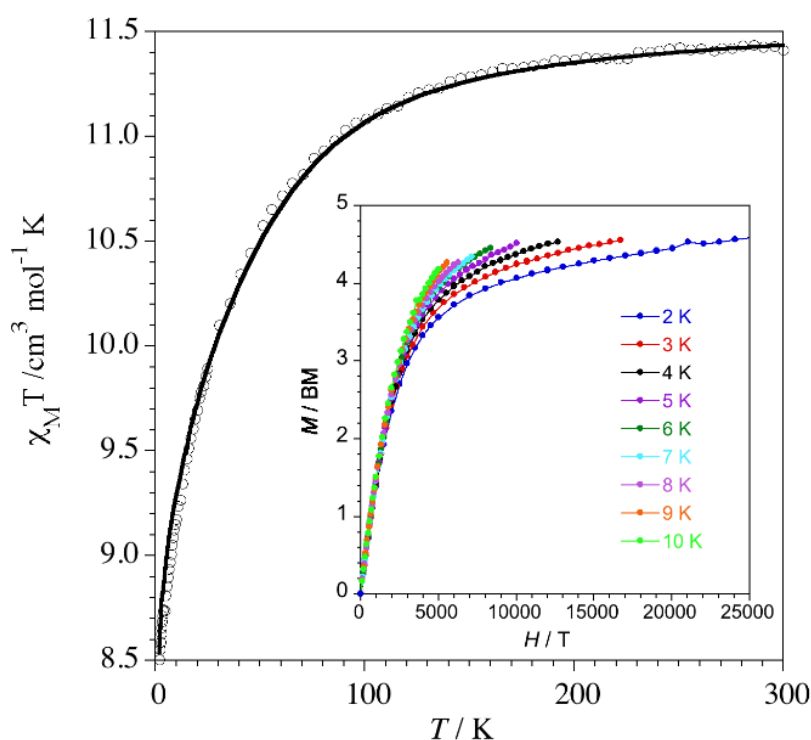


**Figura 52:** Curvas de Arrhenius para o composto de  $Gd^{3+}$  sob campos  $dc$  aplicados de 1000, 2500 e 5000 G. Os círculos abertos são os dados experimentais, enquanto as linhas sólidas são os melhores ajustes com um processo Orbach ativado termicamente.

Usando as posições dos máximos largos do sinal de  $\chi_M''$  de  $Gd^{3+}$  em uma dada frequência do campo magnético ac oscilante, podemos calcular os tempos de relaxação ( $\tau = 1/2\pi\nu$  em  $T = T_{max}$ ). Os valores da barreira de energia efetiva ( $E_a$ ) e fator pré-exponencial ( $\tau_0$ ) a cada campo magnético  $dc$  aplicado foram então obtidos através do ajuste dos dados à equação de Arrhenius ( $\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT)$ ) que resulta em valores de  $E_a = 2,27 \text{ cm}^{-1}$  e  $\tau_0 = 5,4 \times 10^{-6} \text{ s}$  ( $H_{dc} = 0,1 \text{ T}$ ),  $E_a = 26,6 \text{ cm}^{-1}$  e  $\tau_0 = 3,8 \times 10^{-8} \text{ s}$  ( $H_{dc} = 0,25 \text{ T}$ ), e  $E_a = 64,5 \text{ cm}^{-1}$  e  $\tau_0 = 1,7 \times 10^{-10} \text{ s}$  ( $H_{dc} = 0,5 \text{ T}$ ).

Como discutido acima, não podemos determinar inequivocamente o sinal de  $D$  a partir de medidas de susceptibilidade magnética estática; no entanto, estas medidas magnéticas dinâmicas sugerem claramente um valor negativo para  $D$ . Na verdade, a partir da barreira de energia em  $H_{dc} = 0,1 \text{ T}$  ( $2,27 \text{ cm}^{-1}$ ), um valor de  $D = -0,19 \text{ cm}^{-1}$  é obtido através da expressão  $E_a = D(S^2 - 1/4)$  onde  $S = 7/2$ . Este valor está na mesma ordem que o obtido pelas medidas de susceptibilidade magnética estática ( $|D| = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ ). No entanto, este não é o caso para campos ac aplicados maiores, onde barreiras de energia muito maiores são obtidas pelo ajuste. Cálculos teóricos realizados em um composto de cadeia  $Gd^{3+}$ -etilenodiaminotetraacetato<sup>110</sup> demonstraram que barreiras de ativação maiores que  $3,5 \text{ cm}^{-1}$  não podem

corresponder a nenhum estado excitado em sítios de gadolínio e, portanto, são fictícios. As transições de spin-fônon de baixa velocidade entre os níveis de  $Gd^{3+}$  que não são separados por nenhuma barreira de energia podem ser responsáveis por esse comportamento no composto de  $Gd^{3+}$ . No geral, as descobertas inesperadas da existência de relaxação lenta da magnetização no caso do centro isotrópico de gadolínio(III) precisam de estudos magnéticos e teóricos mais detalhados sobre mais exemplos de SMMs estruturalmente caracterizados com este cátion terra rara.



**Figura 53:** Dependência da temperatura de  $\chi_M T$  para o composto de  $Tb^{3+}$ : (o) experimental; (-) curva de melhor ajuste através da eq 9. A inserção mostra as curvas isotérmicas  $M$  versus  $H/T$  para o composto de  $Tb^{3+}$  na faixa de temperatura 2,0-10,0 K (1 T = 10,000 G). As linhas sólidas são apenas guias.

O gráfico  $\chi_M T$  versus  $T$  do composto de  $Tb^{3+}$  ( $\chi_M$  sendo a susceptibilidade magnética por um íon  $Tb^{3+}$ ) é representado na Figura 53. O valor de  $\chi_M T$  à temperatura ambiente é igual a  $11,42 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Este valor é um pouco abaixo do calculado para um íon  $Tb^{3+}$  magneticamente isolado com um estado fundamental  ${}^7F_6$  ( $\chi_M T = 11,82 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ,  $4f^8$ ,  $J = 6$ ,  $L = 3$ ,  $g_J = 3/2$  e  $S = 3$ ). Essa diferença pode ser atribuída aos efeitos do campo cristalino no estado fundamental derivados do acoplamento spin-órbita.  $\chi_M T$  diminui continuamente com o resfriamento por causa do despovoamento térmico dos estados  $M_J$ ,<sup>113</sup> e atinge  $8,50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 1,9 K. Os

dados de magnetização para  $Tb^{3+}$  foram coletados no campo e nas faixas de temperatura de  $H = 0 - 5$  T e  $T = 2,0 - 10,0$  K, respectivamente. Os gráficos de magnetização  $M$  versus  $H/T$  são mostrados na inserção da Figura 53. A magnetização aumenta rapidamente abaixo de 1 T e então atinge gradualmente  $4,60 \mu_B$  a 2,0 K abaixo de 5 T. Este valor é muito menor do que o valor de saturação esperado de  $9 \mu_B$  para um íon  $Tb^{3+}$  livre. Esta característica, juntamente com a não sobreposição das curvas de magnetização isotérmica, demonstra a ocorrência de anisotropia magnética e/ou estados excitados de baixa energia para o composto de  $Tb^{3+}$ .

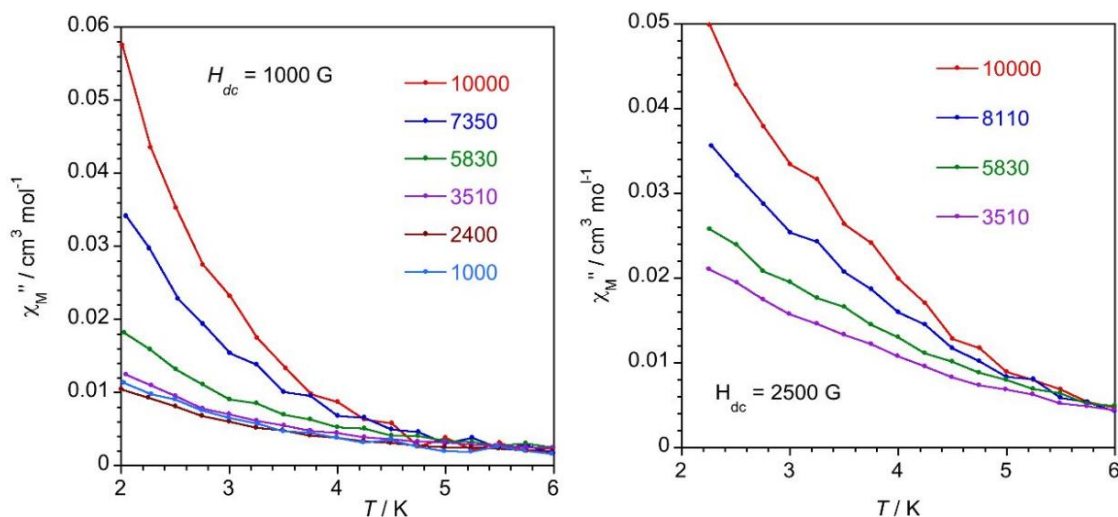
Os dados de susceptibilidade magnética  $dc$  de  $Tb^{3+}$  foram analisados através do seguinte Hamiltoniano (eq 9):

$$H = \lambda LS + \Delta[L_z^2 - 1/3(L(L + 1))] + \beta H(-\kappa L + 2S) \quad \text{Eq(9)}$$

onde o primeiro, o segundo e o terceiro termos representam o acoplamento spin-órbita, o componente ligante-campo axial ( $x = y \neq z$ ) e o efeito Zeeman, respectivamente, enquanto  $\lambda$ ,  $\Delta$  e  $\kappa$  são o parâmetro de acoplamento spin-órbita, a lacuna de energia entre os componentes  $ML$  e o parâmetro de redução orbital, respectivamente. Os parâmetros de melhor ajuste obtidos usando o programa VPMAG<sup>114</sup> são  $\lambda = -265$  (1)  $cm^{-1}$ ,  $\Delta = -22,2$  (3)  $cm^{-1}$  e  $\theta = -0,095$  (1) K com  $R = 1,5 \times 10^{-5}$ . No processo de ajuste, manteve-se constante  $\kappa = 1$ ,  $\theta$  é um parâmetro de Curie-Weiss que foi introduzido no ajuste para explicar as possíveis interações magnéticas intracadeias muito fracas.

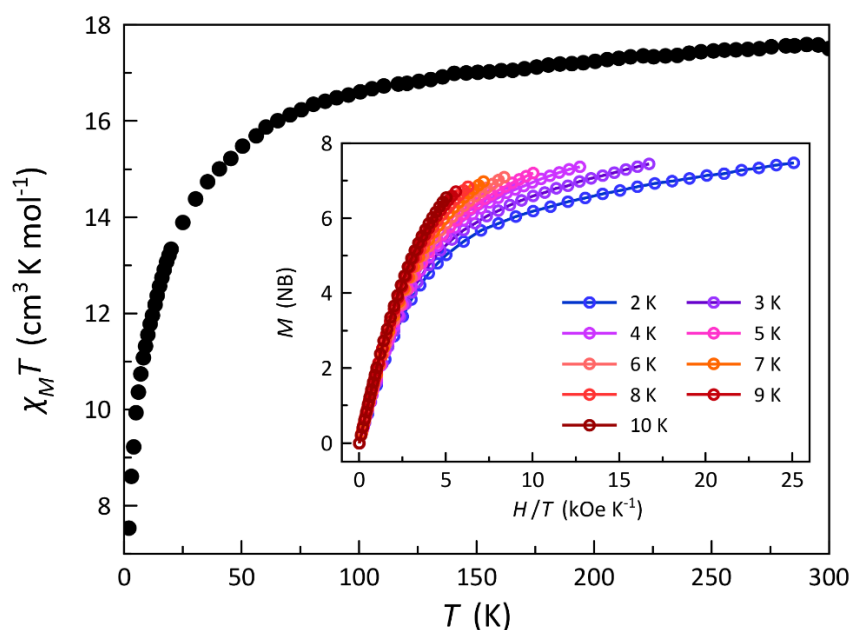
O valor obtido de  $\lambda$  para  $Tb^{3+}$  é semelhante ao encontrado em outros complexos de  $Tb^{3+}$ .<sup>115</sup> O ponto mais importante na análise por meio desse hamiltoniano simples é que ele é claramente indicativo da ocorrência de um valor negativo de  $\Delta$ . De fato, a forma da curva de  $\chi_M T$  não pode ser reproduzida com um valor de  $\Delta$  positivo. Uma forma muito diferente da curva de  $\chi_M T$  e um momento magnético diferente para o estado fundamental ocorreria para  $\Delta > 0$ .<sup>105</sup> O valor negativo de  $\Delta$  implica que o estado de mais baixa energia é aquele do valor mais alto de  $ML$  (ou seja,  $ML = 3$ ) e portanto, em princípio, o estado fundamental seria o valor  $M_J$  mais alto (ou seja,  $M_J = \pm 6$ ). Em contraste,  $\Delta > 0$  significaria que o menor valor

de  $ML$  ( $ML = 0$ ) corresponderia a menor energia e, portanto, o menor valor de  $M_J$  seria o estado fundamental (ou seja,  $M_J = 0$ ). Embora uma simetria inferior possa misturar diferentes, o fato de que o Hamiltoniano (equação 9) pode reproduzir muito bem os dados magnéticos correspondentes é indicativo de uma simetria axial dominante.



**Figura 54:** Dependência da temperatura da suscetibilidade fora de fase ( $\chi_M''$ ) para o composto de  $Tb^{3+}$  sob um campo estático aplicado  $H_{dc} = 1000$  (esquerda) e  $2500$  G (direita) sob campo oscilante de  $\pm 5,0$  G nas frequências citadas (em Hz).

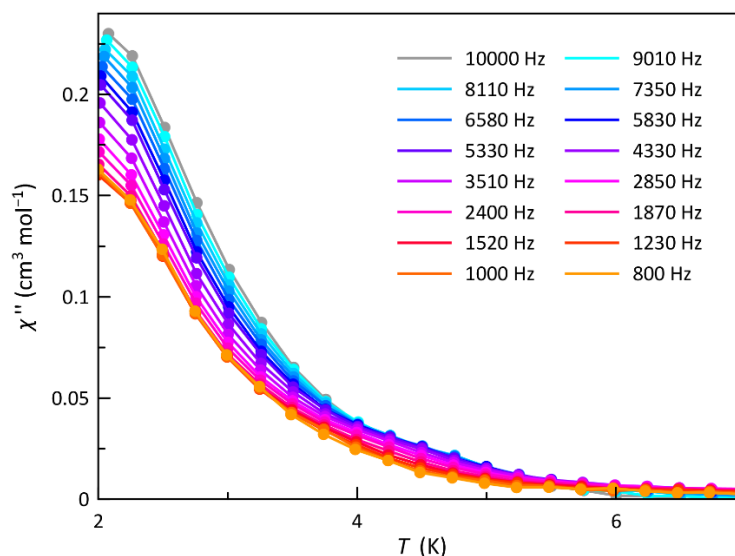
Na ausência de um campo magnético  $dc$  externo aplicado, não há sinal de susceptibilidade magnética ac fora de fase ( $\chi_M''$ ) para  $Tb^{3+}$ , sugerindo um tunelamento quântico rápido da magnetização (QTM). No entanto, valores muito baixos de  $\chi_M''$  ocorreram abaixo de  $6,0$  K sob a aplicação de campos  $dc$  diferentes de zero (Figura 54), indicando que o composto de  $Tb^{3+}$  é um exemplo de SMM induzido por campo. Esses valores de baixa magnitude nos impediu de fazer qualquer análise posterior.



**Figura 55:**  $\chi_M T$  versus  $T$  para o composto de  $\text{Er}^{3+}$ . A inserção mostra as curvas isotérmicas  $M$  versus  $H/T$  para o composto de  $\text{Er}^{3+}$  na faixa de temperatura 2,0-10,0 K (1 T = 10,000 G).

O gráfico  $\chi_M T$  versus  $T$  do complexo de  $\text{Er}^{3+}$  é representado na Figura 55 e mostra um valor de  $\chi_M T$  à temperatura ambiente de  $17,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Este valor é um acima do calculado para um íon  $\text{Er}^{3+}$  magneticamente isolado com um estado fundamental  $^4I_{15/2}$  ( $\chi_M T = 11,48 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ,  $4f^{11}$ ,  $J = 15/2$ ,  $L = 6$ ,  $g_J = 6/5$  e  $S = 3/2$ ).<sup>101</sup> O valor de  $\chi_M T$  diminui continuamente com o resfriamento provavelmente devido ao despovoamento térmico dos estados  $M_J$  e possíveis interações antiferromagnéticas e atinge  $7,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 1,9 K

Os dados de magnetização para  $\text{Er}^{3+}$  foram coletados no campo e nas faixas de temperatura de  $H = 0 - 5 \text{ T}$  e  $T = 2,0 - 10,0 \text{ K}$ , respectivamente. Os gráficos de magnetização  $M$  versus  $H/T$  são mostrados na inserção da Figura 55. A magnetização aumenta rapidamente abaixo de 1 T e então atinge gradualmente o valor de  $7,40 \mu_B$  a 2,0 K abaixo de 5 T. A não sobreposição das curvas de magnetização isotérmica indica a ocorrência de anisotropia magnética para o composto de  $\text{Er}^{3+}$ .



**Figura 56:** Dependência da temperatura da susceptibilidade fora de fase ( $\chi_M''$ ) para o composto de  $\text{Er}^{3+}$  sob um campo estático aplicado  $H_{dc} = 2500$  G sob campo oscilante de  $\pm 5,0$  G nas frequências citadas (em Hz).

Nenhum sinal de susceptibilidade magnética ac fora de fase ( $\chi_M''$ ) para  $\text{Er}^{3+}$  foi encontrado na ausência de um campo magnético *dc* externo aplicado ( $H_{dc}$ ) devido a efeitos de QTM. No entanto, quando um valor diferente de zero de  $H_{dc}$  é aplicado, os sinais de  $\chi_M''$  aparecem abaixo de 6,0 K, indicando a ocorrência do fenômeno de relaxação lenta da magnetização induzida por  $H_{dc}$ . Esses valores de baixa magnitude nos impediu de fazer qualquer análise posterior. Vale ressaltar que as medidas magnéticas para o composto de  $\text{Er}^{3+}$  apresenta um perfil semelhante ao encontrado para o composto de  $\text{Tb}^{3+}$ .

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho novos compostos poliméricos foram sintetizados usando a forma desprotonada do pré-ligante ácido *N*-(4-carboxifenil)-oxâmico-etil-éster ( $\text{EtH}_2\text{pcpa}$ ) com os íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . Devido aos diferentes modos de coordenação do tipo ponte do pré-ligante  $\text{EtH}_2\text{pcpa}$  foi possível promover a formação de polímeros insolúveis 3D, com íons de  $\text{Pb}^{2+}$  e 1D, com íons de  $\text{Cd}^{2+}$ . Também foram formados compostos 1D que são interligados por ligações de hidrogênio e interações do tipo  $\pi-\pi$ , resultando em redes

supramoleculares 2D com metais terras raras  $\text{Ln}^{3+}$  conforme revelado pela análise de raios X de monocristal.

Os estudos ópticos foram realizados para todos os compostos, no caso dos que contém os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  ao comparar a banda emissão dos complexos com a emissão do pré-ligante, observou-se um deslocamento na posição da banda de emissão do azul para branco, principalmente do complexo de  $\text{Cd}^{2+}$  (452 nm), tornando este um candidato mais viável a aplicações em iluminação e diodos emissores de luz de cor branca.

Estudos ópticos no estado sólido detalhados foram apresentados para os compostos contendo íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  com um ligante do tipo oxamato e foi observado uma grande estabilidade térmica para a faixa de temperatura estudada. O rendimento quântico de emissão externa do composto de  $\text{Tb}^{3+}$  (7,8%) foi melhorado em comparação com complexos relatados anteriormente na literatura, indicando que o oxamato  $\text{Hpcpa}^{2-}$  como um ligante é um sensibilizador eficaz dos íons  $\text{Tb}^{3+}$ , e essa estratégia pode ser considerada adequada para aplicações em iluminação ou como mídia ativa em OLEDs verde.

Os compostos  $\text{Ln}^{3+}$  estudados possuem comportamento magnético *dc* típico de íons lantanídeo 3+. O complexo de  $\text{Eu}^{3+}$  é antiferromagnético com a população térmica de níveis magnéticos excitados além de diamagnético quando os níveis fundamentais estão ocupados. Uma boa concordância entre os valores da constante de acoplamento spin-órbita foi alcançada para este composto através da análise das propriedades magnéticas e medidas de luminescência.

Um acoplamento antiferromagnético muito fraco, mas não desprezível, entre os íons  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  através da ponte de carboxilato *syn-syn* duplo (oxamato) foram encontrados, sem precedentes na literatura. As medidas de suscetibilidade *ac* revelam que os compostos de  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  mostram relaxação lenta da magnetização induzida pelo campo magnético. Esta relaxação magnética induzida por campo estático é comum a outros compostos de lantanídeos fracamente acoplados, independentemente da natureza magneticamente isotrópica ou anisotrópica do íon  $\text{Ln}^{3+}$ .

Como perspectivas de continuidade deste trabalho serão realizadas novas sínteses para obtenção de monocristais dos compostos de ítrio(III), disprósio(III), hólmio(III), érbio(III) e itérbio(III) que ainda não se obteve dados de boa qualidade para resolução das estruturas cristalinas. As caracterizações estruturais e as propriedades magnéticas dos compostos serão estudadas e correlacionadas. Este tipo de estudo permite elucidar os mecanismos pelos quais o ligante funcionalizado transmite as interações magnéticas entre os centros metálicos e assim avançamos no entendimento de como as modificações estruturais dos ligantes interferem nas propriedades físicas dos compostos de coordenação.

Devido a propriedade de formação de polímeros insolúveis do pré-ligante Na<sub>2</sub>pcpa com metais, a potencial capacidade de utilização deste pré-ligante como um método de tratamento de resíduos na remoção de metais tóxicos de efluente será investigada. Ainda em relação aos complexos contendo metais tóxicos, estudos teóricos serão realizados para melhorar compreensão da influência dos íons metálicos na emissão luminescente dos mesmos.

## 6. REFERÊNCIAS

1. Leong, W. L. & Vittal, J. J. One-dimensional coordination polymers: Complexity and diversity in structures, properties, and applications. *Chem Rev* **111**, 688–764 (2011).
2. Zheng, Y. Z., Zheng, Z. & Chen, X. M. A symbol approach for classification of molecule-based magnetic materials exemplified by coordination polymers of metal carboxylates. *Coord Chem Rev* **258–259**, 1–15 (2014).
3. Marin, R., Brunet, G. & Murugesu, M. Shining New Light on Multifunctional Lanthanide Single-Molecule Magnets. *Angewandte Chemie International Edition* **60**, 1728–1746 (2021).
4. Liu, J. Q. *et al.* Recent developments in luminescent coordination polymers: Designing strategies, sensing application and theoretical evidences. *Coord Chem Rev* **406**, 213145 (2020).

5. Edelmann, F. T. Lanthanide amidinates and guanidates in catalysis and materials science: a continuing success story. *Chem Soc Rev* **41**, 7657–7672 (2012).
6. Werner, E. J., Datta, A., Jocher, C. J. & Raymond, K. N. High-Relaxivity MRI Contrast Agents: Where Coordination Chemistry Meets Medical Imaging. *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 8568–8580 (2008).
7. Ferrando-Soria, J. *et al.* Spin control in oxamato-based manganese(II)-copper(II) coordination polymers with brick-wall layer architectures. *Inorg Chem* **50**, 8694–8696 (2011).
8. Ferrando-Soria, J. *et al.* Ligand effects on the dimensionality of oxamato-bridged mixed-metal open-framework magnets. *Chemical Communications* **48**, 3539–3541 (2012).
9. Grancha, T. *et al.* Cation Exchange in Dynamic 3D Porous Magnets: Improvement of the Physical Properties. *Inorg Chem* **54**, 10834–10840 (2015).
10. Abhervé, A. *et al.* Spin-crossover complex encapsulation within a magnetic metal–organic framework. *Chemical Communications* **52**, 7360–7363 (2016).
11. Lehn, J. M. Toward Self-Organization and Complex Matter. *Science* (1979) **295**, 2400–2403 (2002).
12. Jonathan W. Steed & Jerry L. Atwood. *Supramolecular Chemistry*. (John Wiley & Sons, Ltd., 2009).
13. Fischer, E. Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **27**, 2985–2993 (1894).
14. Pedersen, C. J. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts. *J Am Chem Soc* **89**, 7017–7036 (1967).
15. Cram, D. J. Preorganization—From Solvents to Spherands. *Angewandte Chemie International Edition in English* **25**, 1039–1057 (1986).
16. Shah, S. M. *et al.* Co-grafting of porphyrins and fullerenes on ZnO nanorods: Towards supramolecular donor–acceptor assembly. *J Colloid Interface Sci* **386**, 268–276 (2012).

17. Mahmud, I. M., Zhou, N., Wang, L. & Zhao, Y. Triazole-linked dendro[60]fullerenes: modular synthesis via a 'click' reaction and acidity-dependent self-assembly on the surface. *Tetrahedron* **64**, 11420–11432 (2008).
18. Hasobe, T., Murata, H., Fukuzumi, S. & Kamat, P. V. Porphyrin-Based Molecular Architectures for Light Energy Conversion. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **471**, 39–51 (2007).
19. Venturi, M., Iorga, M. I. & Putz, M. V. Molecular Devices and Machines: Hybrid Organic-Inorganic Structures. *Curr Org Chem* **21**, (2017).
20. Balzani, V. Nanoscience and nanotechnology: The bottom-up construction of molecular devices and machines. *Pure and Applied Chemistry* **80**, 1631–1650 (2008).
21. Balzani, V., Credi, A. & Venturi, M. Molecular devices and machines. *Nano Today* **2**, 18–25 (2007).
22. Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry*. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1995).
23. You, L. & Anslyn, E. V. Competition Experiments. in *Supramolecular Chemistry* (John Wiley & Sons, Ltd, 2012).
24. Chakrabarty, R., Mukherjee, P. S. & Stang, P. J. Supramolecular coordination: Self-assembly of finite two- and three-dimensional ensembles. *Chem Rev* **111**, 6810–6918 (2011).
25. Cook, T. R. & Stang, P. J. Recent Developments in the Preparation and Chemistry of Metallacycles and Metallacages via Coordination. *Chem Rev* **115**, 7001–7045 (2015).
26. Young, N. J. & Hay, B. P. Structural design principles for self-assembled coordination polygons and polyhedra. *Chemical Communications* **49**, 1354–1379 (2013).

27. Fortea-Pérez, F. R. *et al.* Structural insight into the reaction mechanism of Pd-catalyzed nitrile hydration: Trapping the  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  cation through a supramolecular complex. *Inorganica Chim Acta* **443**, 267–273 (2016).
28. da Cunha, T. T. *et al.* Topological control of supramolecular crystal structures of phenylene bis-monothiooxamate derivatives and in vitro anticancer activity. *J Mol Struct* **1149**, 803–811 (2017).
29. Dul, M.-C. *et al.* Supramolecular coordination chemistry of aromatic polyoxalamide ligands: A metallosupramolecular approach toward functional magnetic materials. *Coord Chem Rev* **254**, 2281–2296 (2010).
30. Marinho, M. V. *et al.* Synthesis, Crystal Structure, and Spectroscopic Characterization of trans-Bis $[(\mu\text{-}1,3\text{-bis}(4\text{-pyridyl})\text{propane})(\mu\text{-}(3\text{-thiopheneacetate-O}))(\mu\text{-}(3\text{-thiopheneacetate-O}))]\text{dicopper(II)}$ ,  $\{[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4\mu\text{-}(\text{BPP})_2]\}_n$ : From a Dinuclear Paddle-Wheel Co. *Inorg Chem* **43**, 1539–1544 (2004).
31. Lehn, J.-M. Constitutional Dynamic Chemistry: Bridge from Supramolecular Chemistry to Adaptive Chemistry. in *Topics in Current Chemistry* vol. 322 1–32 (2011).
32. Manna, A. K. Supramolecular Chemistry-Concepts and Applications. *International Journal of Science and Research* **4**, 2319–7064 (2015).
33. Leininger, S., Olenyuk, B. & Stang, P. J. Self-Assembly of Discrete Cyclic Nanostructures Mediated by Transition Metals. *Chem Rev* **100**, 853–908 (2000).
34. Steel, P. J. Metallosupramolecular Chemistry -What Is It? *Chemistry in New Zealand* **67**, 57–60 (2003).
35. Albrecht, M. Supramolecular chemistry - General principles and selected examples from anion recognition and metallosupramolecular chemistry. *Naturwissenschaften* **94**, 951–966 (2007).
36. He, Q., Tu, P. & Sessler, J. L. Supramolecular Chemistry of Anionic Dimers, Trimers, Tetramers, and Clusters. *Chem* **4**, 46–93 (2018).

37. Sigoli, F., Junior, A. & Filho, P. *Lantanídeos: química, luminescência e aplicações*. (Editora Átomo, 2022).
38. Moller, T. The chemistry of the lanthanides. Pergamon, Volume 26. (1973).
39. Kaltsoyannis, Nikolas. & Scott, P. (Professor of chemistry). The f elements. 85 (1999).
40. Cotton, S. A. (Simon A.). Lanthanide and actinide chemistry. 263 (2006).
41. de Bettencourt-Dias, A., S. Barber, P. & Bauer, S. A Water-Soluble Pybox Derivative and Its Highly Luminescent Lanthanide Ion Complexes. *J Am Chem Soc* **134**, 6987–6994 (2012).
42. Claude G. Bunzli, J., Klein, B., Chapuis, G. & J. Schenk, K. Crystal structure and emission spectrum of the undecacoordinate complex tris(nitrato)-1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadecaneeuropium(III). *Inorg Chem* **21**, 808–812 (2002).
43. Gschneidner, K. A., Bünzli, J.-C. G. & Pecharsky, V. K. Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Volume 4. **4**, (1979).
44. W. Löble, M. *et al.* Covalency in Lanthanides. An X-ray Absorption Spectroscopy and Density Functional Theory Study of  $\text{LnCl}_6^{x-}$  ( $x = 3, 2$ ). *J Am Chem Soc* **137**, 2506–2523 (2015).
45. Jørgensen, C. K. Partly filled shells constituting anti-bonding orbitals with higher ionization energy than their bonding counterparts. *Rare Earths* 49–81 (1975).
46. Pei, Y., Kahn, O. & Sletten, J. Polymetallic systems with subtle spin orders. *J Am Chem Soc* **108**, 3143–3145 (1986).
47. Maciel, J. *et al.* New Metal-Organic Systems with a Functionalized Oxamate-Type Ligand and MnII, FeII, CuII and ZnI. *J Braz Chem Soc* **30**, 2413–2429 (2019).
48. Fernandes, T. S. *et al.* 2D and 3D mixed MnII/CuII metal–organic frameworks (M = Ca and Sr) with *N,N'*-2,6-pyridinebis(oxamate) and oxalate: preparation and magneto-structural study. *Dalton Transactions* **47**, 11539–11553 (2018).

49. Kalinke, L. H. G. *et al.* Metal-Organic Frameworks as Playgrounds for Reticulate Single-Molecule Magnets. *Inorg Chem* **58**, 14498–14506 (2019).
50. Fernandes, T. S. *et al.* Dicopper(II) Metallacyclophanes with N,N'-2,6-Pyridinebis(oxamate): Solution Study, Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties. *Inorg Chem* **55**, 2390–2401 (2016).
51. Oliveira, W. X. C. *et al.* Crystal Engineering Applied to Modulate the Structure and Magnetic Properties of Oxamate Complexes Containing the [Cu(bpca)]<sup>+</sup> Cation. *Cryst Growth Des* **16**, 4094–4107 (2016).
52. Dias, M. C. *et al.* A new molecular magnetic semiconductor based on tetrathiafulvalene (tff) and oxamato ligand (opba): [tff]<sub>2</sub>[Cu(opba)]·H<sub>2</sub>O. *J Braz Chem Soc* **21**, 1274–1282 (2010).
53. Pereira, C. L. M. *et al.* A Crystalline Phase Transition and Optical Properties in a Co<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup> Oxamato-Bridged Ferrimagnetic Chain. *Eur J Inorg Chem* **2005**, 5018–5025 (2005).
54. Pardo, E. *et al.* A Metallacryptand-Based Manganese(II)–Cobalt(II) Ferrimagnet with a Three-Dimensional Honeycomb Open-Framework Architecture. *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 4211–4216 (2008).
55. Lin, J., Kang, P., Liang, X., Ma, B. & Ding, Y. Homogeneous electrocatalytic water oxidation catalyzed by a mononuclear nickel complex. *Electrochim Acta* **258**, 353–359 (2017).
56. Oliveira, T. L. *et al.* Cobalt(II) and copper(II) assembling through a functionalized oxamate-type ligand. *Polyhedron* **81**, 105–114 (2014).
57. Li, A. *et al.* Solvothermal Synthesis, Temperature-Dependent Structural Study, and Magnetic Characterization of a Multipolydentate Oxamate-Based 2D Coordination Network. *Cryst Growth Des* **22**, 7518–7526 (2022).
58. D'Vries, R. F., Gomez, G. E., Hodak, J. H., Soler-Illia, G. J. A. A. & Ellena, J. Tuning the structure, dimensionality and luminescent properties of lanthanide metal–organic frameworks under ancillary ligand influence. *Dalton Transactions* **45**, 646–656 (2015).

59. Van Grieken, R. & Bruin, M. Nomenclature for radioanalytical chemistry (IUPAC recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry* **66**, 2513–2526 (1994).
60. Brun, N. *et al.* Eu<sup>3+</sup>@Organo-Si(HIPE) macro-mesocellular hybrid foams generation: Syntheses, characterizations, and photonic properties. *Chemistry of Materials* **20**, 7117–7129 (2008).
61. Abdelhameed, R. M. *et al.* Designing Near-Infrared and Visible Light Emitters by Postsynthetic Modification of Ln<sup>+3</sup>-IRMOF-3. *Eur J Inorg Chem* **2014**, 5285–5295 (2014).
62. Vaz, R. C. A. *et al.* Mononuclear lanthanide(III)-oxamate complexes as new photoluminescent field-induced single-molecule magnets: solid-state photophysical and magnetic properties. *Dalton Transactions* **49**, 16106–16124 (2020).
63. Earnshaw, A. *Introduction to Magnetochemistry*. Academic Press (1968).
64. Sorace, L., Benelli, C. & Gatteschi, D. Lanthanides in molecular magnetism: old tools in a new field. *Chem Soc Rev* **40**, 3092–3104 (2011).
65. Cornia, A., Mannini, M., Sainctavit, P. & Sessoli, R. Chemical strategies and characterization tools for the organization of single molecule magnets on surfaces. *Chem Soc Rev* **40**, 3076–3091 (2011).
66. Zhang, P., Guo, Y. N. & Tang, J. Recent advances in dysprosium-based single molecule magnets: Structural overview and synthetic strategies. *Coord Chem Rev* **257**, 1728–1763 (2013).
67. Zhu, Z., Guo, M., Li, X. L. & Tang, J. Molecular magnetism of lanthanide: Advances and perspectives. *Coord Chem Rev* **378**, 350–364 (2019).
68. Sessoli, R., Gatteschi, D., Caneschi, A. & Novak, M. A. Magnetic bistability in a metal-ion cluster. *Nature* **1993 365:6442** **365**, 141–143 (1993).
69. Ishikawa, N., Sugita, M., Ishikawa, T., Koshihara, S. & Kaizu, Y. Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level. *J Am Chem Soc* **125**, 8694–8695 (2003).

70. Beltran, L. M. C. & Long, J. R. Directed Assembly of Metal–Cyanide Cluster Magnets. *Acc Chem Res* **38**, 325–334 (2005).
71. Li, D. *et al.* An  $S = 6$  cyanide-bridged octanuclear  $\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ni}^{\text{II}}_4$  complex that exhibits slow relaxation of the magnetization. *J Am Chem Soc* **128**, 4214–4215 (2006).
72. Katoh, K., Isshiki, H., Komeda, T. & Yamashita, M. Multiple-decker phthalocyaninato Tb(III) single-molecule magnets and Y(III) complexes for next generation devices. *Coord Chem Rev* **255**, 2124–2148 (2011).
73. Rinehart, J. D. & Long, J. R. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. *Chem Sci* **2**, 2078–2085 (2011).
74. Rinehart, J. D. & Long, J. R. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. *Chem Sci* **2**, 2078–2085 (2011).
75. Ako, A. M. *et al.* A Ferromagnetically Coupled  $\text{Mn}_{19}$  Aggregate with a Record  $S=83/2$  Ground Spin State. *Angewandte Chemie International Edition* **45**, 4926–4929 (2006).
76. Liu, J. L., Chen, Y. C. & Tong, M. L. Symmetry strategies for high performance lanthanide-based single-molecule magnets. *Chem Soc Rev* **47**, 2431–2453 (2018).
77. Lu, J., Guo, M. & Tang, J. Recent Developments in Lanthanide Single-Molecule Magnets. *Chem Asian J* **12**, 2772–2779 (2017).
78. McAdams, S. G., Ariciu, A. M., Kostopoulos, A. K., Walsh, J. P. S. & Tuna, F. Molecular single-ion magnets based on lanthanides and actinides: Design considerations and new advances in the context of quantum technologies. *Coord Chem Rev* **346**, 216–239 (2017).
79. Macrae, C. F. *et al.* Mercury CSD 2.0 – new features for the visualization and investigation of crystal structures. *urn:issn:0021-8898* **41**, 466–470 (2008).
80. Dul, M. Conception rationnelle de nano-aimants: une approche basée sur la programmation moléculaire. (2009).

81. Llunell, M., Casanova, D., Cirera, J., Alemany, P. & Alvarez, S. SHAPE. Preprint at (2013).
82. Pavia, D., Lampman, G., Kriz, G. & Vyvyan, J. *Introdução à Espectroscopia - Tradução da 4a edição norte-americana*. (2010).
83. Carnall, W. T., Goodman, G. L., Rajnak, K. & Rana, R. S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF<sub>3</sub>. *J Chem Phys* **90**, 3443–3457 (1989).
84. Thomas, K. S., Singh, S. & Dieke, G. H. Energy levels of Tb<sup>3+</sup> in LaCl<sub>3</sub> and other chlorides. *J Chem Phys* **38**, 2180–2190 (1963).
85. Gruber, J. B., Zandi, B., Valiev, U. V. & Rakhimov, S. A. Energy levels of Dy<sup>3+</sup>(<sup>4</sup>f<sub>9</sub>) in orthoaluminate crystals. *J Appl Phys* **94**, 1030–1034 (2003).
86. Caspers, H. H., Rast, H. E. & Fry, J. L. Absorption, fluorescence, and energy levels of HO<sup>3+</sup> in LaF<sub>3</sub>. *J Chem Phys* **53**, 3208–3216 (1970).
87. Krupke, W. F. & Grdbee, J. B. Absorption and fluorescence spectra of Er<sup>3+</sup>(<sup>4</sup>f<sub>11</sub>) in LaF<sub>3</sub>. *J Chem Phys* **39**, 1024–1030 (1963).
88. Binnemans, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coord Chem Rev* **295**, 1–45 (2015).
89. Thomas, K. S., Singh, S. & Dieke, G. H. Energy levels of Tb<sup>3+</sup> in LaCl<sub>3</sub> and other chlorides. *J Chem Phys* **38**, 2180–2190 (1963).
90. Coelho, A. C. *et al.* Crystal Structure and Spectroscopic Studies of a Dimeric Europium(III) β-Diketonate Complex Containing [3-(2-Pyridyl)-1-pyrazolyl]acetate. *Eur J Inorg Chem* **2014**, 1284–1288 (2014).
91. Akerboom, S. *et al.* o-Oxazoliny- and o-Thiazolinyphenol as Antennae in Luminescent Eu<sup>III</sup> and Tb<sup>III</sup> Complexes. *Eur J Inorg Chem* **2014**, 4896–4906 (2014).
92. de Sá, G. F. *et al.* Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coord Chem Rev* **196**, 165–195 (2000).
93. Judd, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Physical Review* **127**, 750 (1962).

94. Ofelt, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *J Chem Phys* **37**, 511 (1962).
95. Eliseeva, S. V *et al.* Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. *Chem Soc Rev* **39**, 189–227 (2009).
96. Latva, M. *et al.* Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *J Lumin* **75**, 149–169 (1997).
97. Yang, X. P., Kang, B. S., Wong, W. K., Su, C. Y. & Liu, H. Q. Syntheses, crystal structures, and luminescent properties of lanthanide complexes with tripodal ligands bearing benzimidazole and pyridine groups. *Inorg Chem* **42**, 169–179 (2003).
98. Vaz, R. C. A. *et al.* Mononuclear lanthanide(III)-oxamate complexes as new photoluminescent field-induced single-molecule magnets: solid-state photophysical and magnetic properties. *Dalton Transactions* **49**, 16106–16124 (2020).
99. McCamy, C. S. Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. *Color Res Appl* **17**, 142–144 (1992).
100. D'Andrade, B. W. & Forrest, S. R. White Organic Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting. *Advanced Materials* **16**, 1585–1595 (2004).
101. KAHN, O. *Molecular magnetism*. (1993).
102. Andruh, M., Bakalbassis, E., Kahn, O., Trombe, J. C. & Porcher, P. Structure, spectroscopic and Magnetic Properties of Rare Earth Metal(III) Derivatives with the 2-Formyl-4-methyl-6-(N-(2-pyridylethyl)formimidoyl)phenol Ligand. *Inorg Chem* **32**, 1616–1622 (1993).
103. Vaz, R. C. A. *et al.* Mononuclear lanthanide(III)-oxamate complexes as new photoluminescent field-induced single-molecule magnets: solid-state photophysical and magnetic properties. *Dalton Transactions* **49**, 16106–16124 (2020).

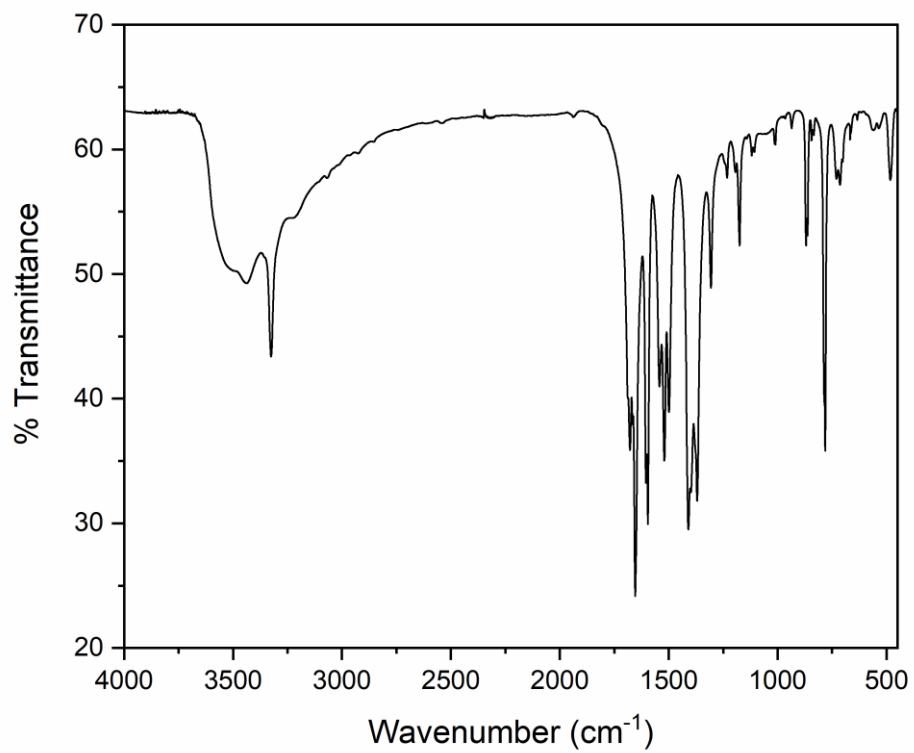
104. Bracco, S. *et al.* [Fe(phen)(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>: a suitable metalloligand unit to build 3d–4f heterobimetallic complexes with mixed bpym-cyano bridges (phen = 1,10-phenanthroline, bpym = 2,2'-bipyrimidine). *CrystEngComm* **12**, 2454–2465 (2010).
105. Marinho, M. V. *et al.* Photoluminescent and Slow Magnetic Relaxation Studies on Lanthanide(III)-2,5-pyrazinedicarboxylate Frameworks. *Inorg Chem* **56**, 2108–2123 (2017).
106. da Cunha, T. T. *et al.* Slow magnetic relaxation in mononuclear gadolinium(III) and dysprosium(III) oxamato complexes. *Polyhedron* **169**, 102–113 (2019).
107. Vráblová, A. *et al.* Slow magnetic relaxation in Ni–Ln (Ln = Ce, Gd, Dy) dinuclear complexes. *Dalton Transactions* **48**, 13943–13952 (2019).
108. Izuogu, D. C. *et al.* Slow Magnetic Relaxation in a Palladium–Gadolinium Complex Induced by Electron Density Donation from the Palladium Ion. *Chemistry – A European Journal* **24**, 9285–9294 (2018).
109. Calahorra, A. J. *et al.* Rare earth anthracenedicarboxylate metal–organic frameworks: slow relaxation of magnetization of Nd<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> based materials. *Dalton Transactions* **45**, 591–598 (2015).
110. Holmberg, R. J. *et al.* Observation of unusual slow-relaxation of the magnetisation in a Gd-EDTA chelate. *Dalton Transactions* **44**, 20321–20325 (2015).
111. Arauzo, A. *et al.* Structural and magnetic properties of some lanthanide (Ln = Eu(III), Gd(III) and Nd(III)) cyanoacetate polymers: field-induced slow magnetic relaxation in the Gd and Nd substitutions. *Dalton Transactions* **43**, 12342–12356 (2014).
112. Tkáč, V. *et al.* Multiple-timescale relaxation dynamics in CsGd(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> a dipolar magnet with a highly anisotropic layered crystal structure. *Journal of Physics: Condensed Matter* **25**, 506001 (2013).
113. Holmberg, R. J., Polovkova, M. A., Martynov, A. G., Gorbunova, Y. G. & Murugesu, M. Impact of the coordination environment on the magnetic properties of single-molecule magnets based on homo- and hetero-dinuclear

terbium(III) heteroleptic tris(crownphthalocyaninate). *Dalton Transactions* **45**, 9320–9327 (2016).

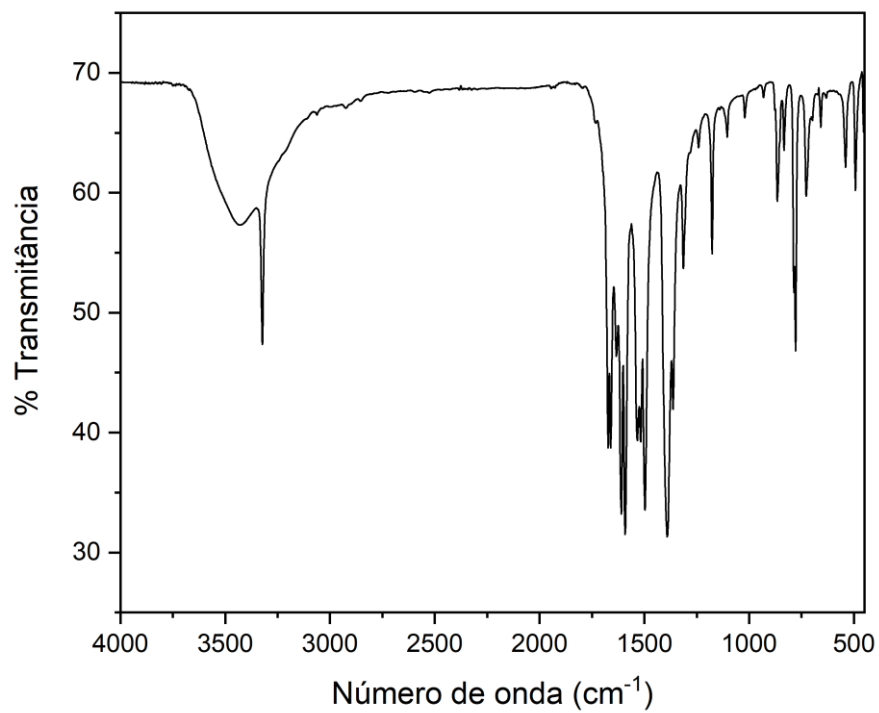
114. Cano, J. VPMAG. Preprint at (2003).

115. Ming- Liang Tong, Zhou, Z.-Y., Wu, Y.-' L. & Chen, X.-M. Synthesis, crystal structures and magnetic properties of tetrakis(12-carboxylate)-bridged dimeric gadolinium(III) complexes. *Malaysian Journal of Science* **17**, 87–100 (1996).

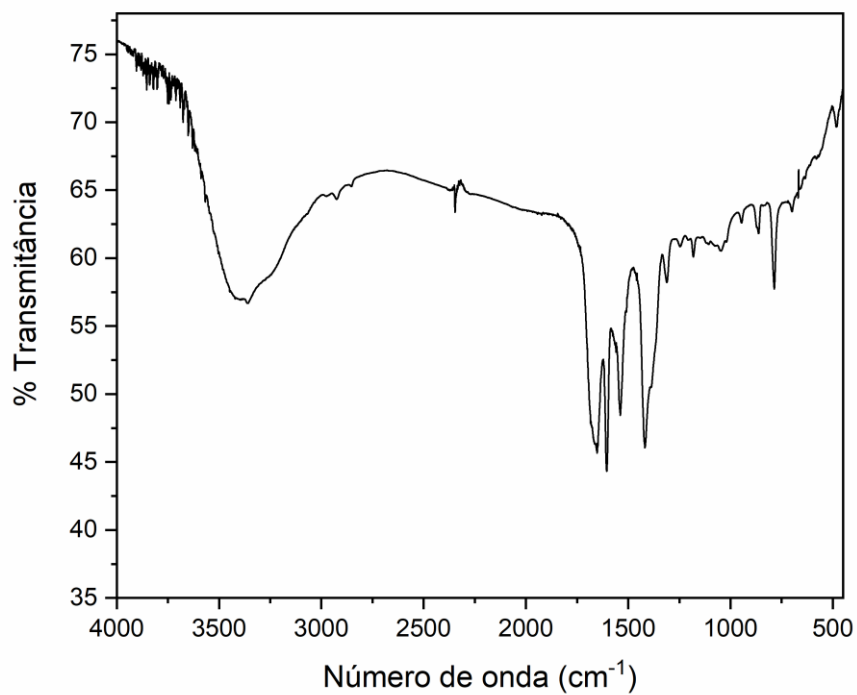
## 7. ANEXOS



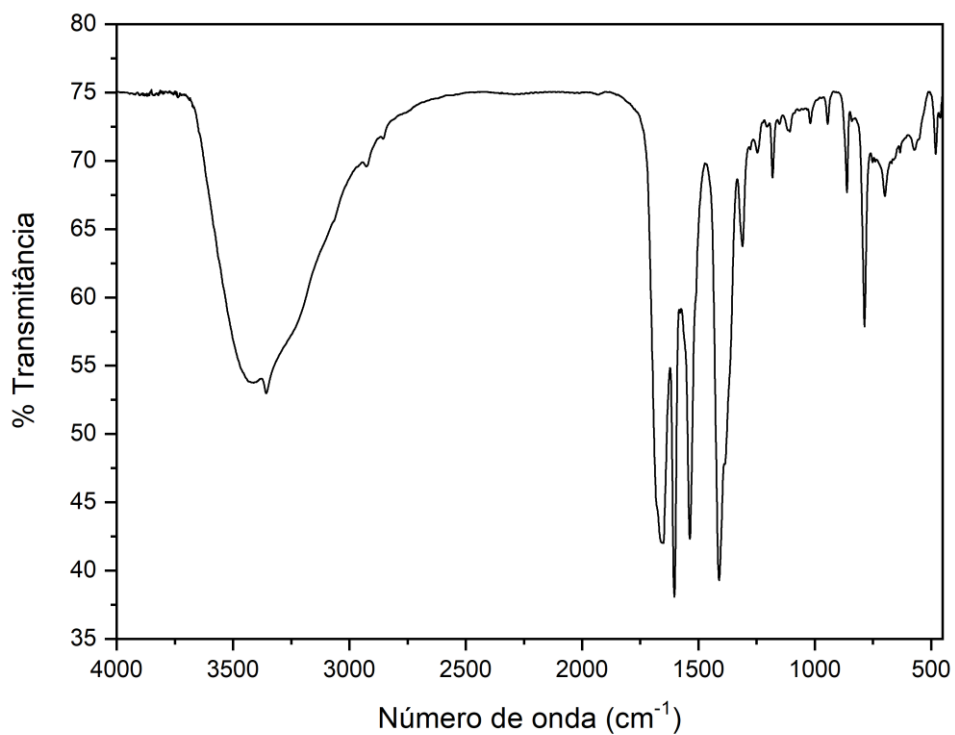
**Figura 57:** Espectro de absorção na região do infravermelho do composto de Cd<sup>2+</sup>.



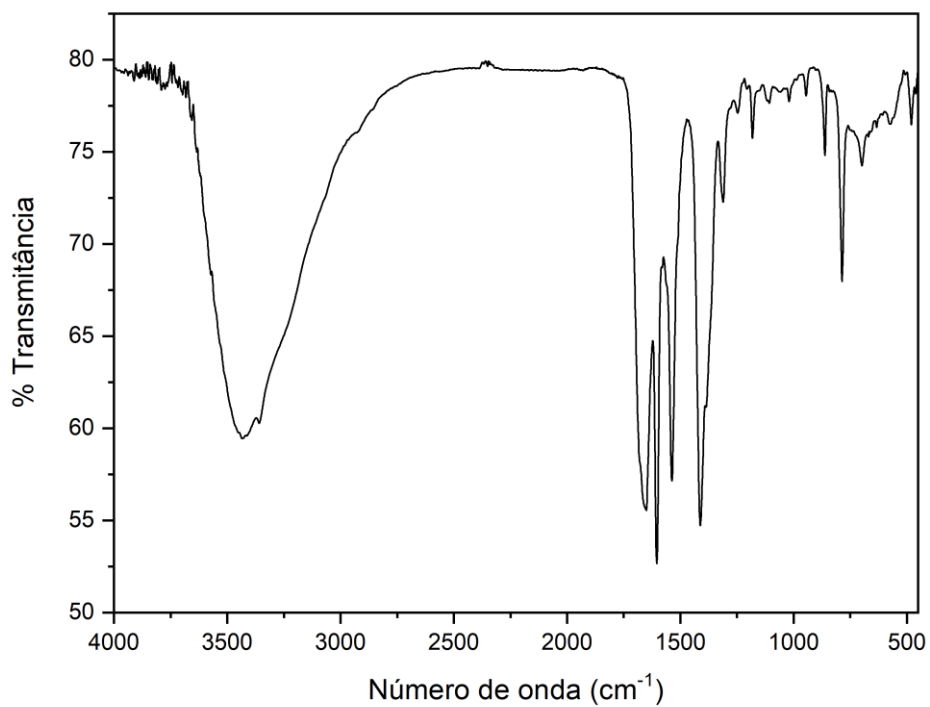
**Figura 58:** Espectro de absorção na região do infravermelho do composto de  $Pb^{2+}$ .



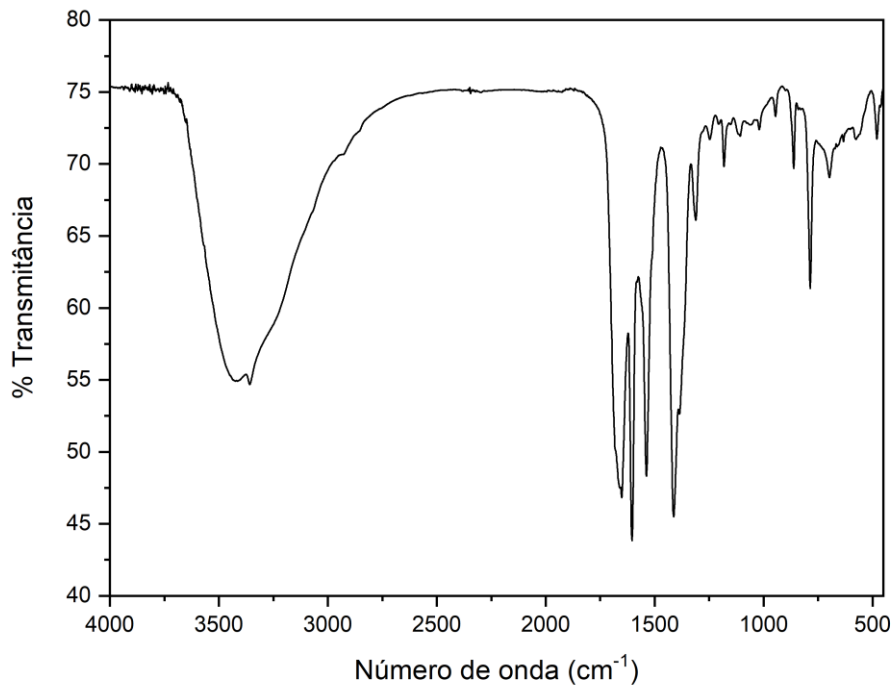
**Figura 59:** Espectro de absorção na região do infravermelho do composto de  $Y^{3+}$ .



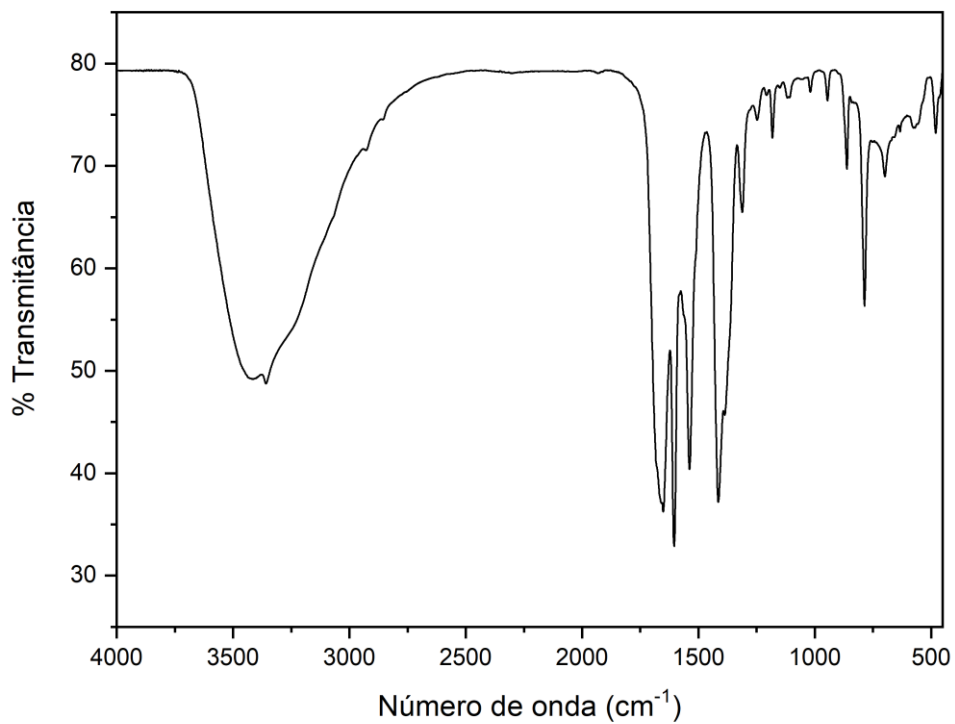
**Figura 60:** Espectro de absorção na região do infravermelho do composto de Gd<sup>3+</sup>.



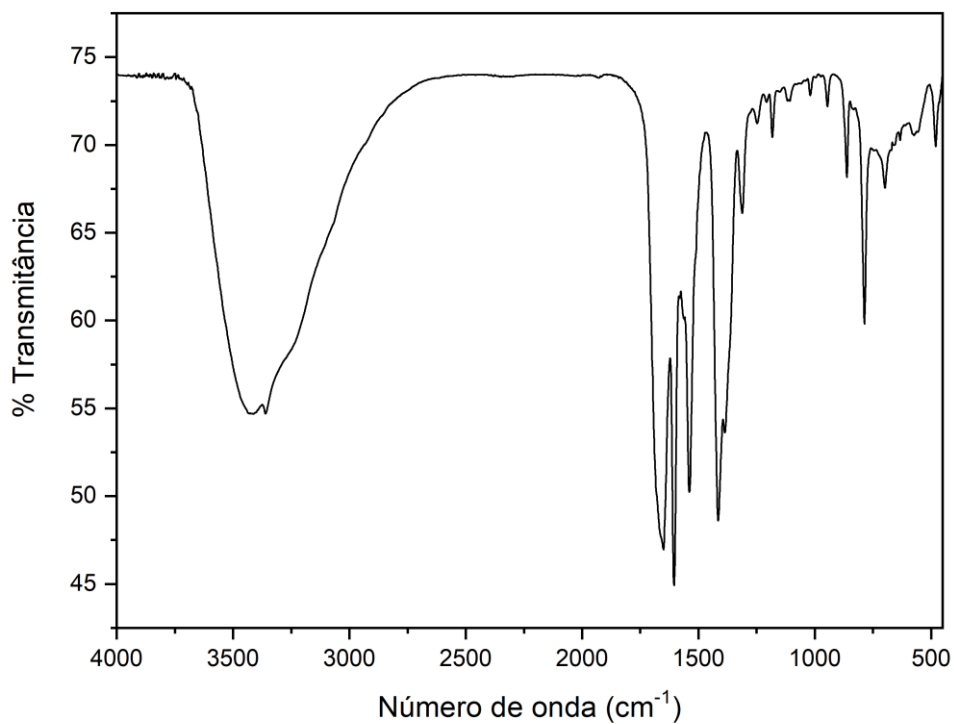
**Figura 61:** Espectro de absorção na região do infravermelho do composto de Tb<sup>3+</sup>.



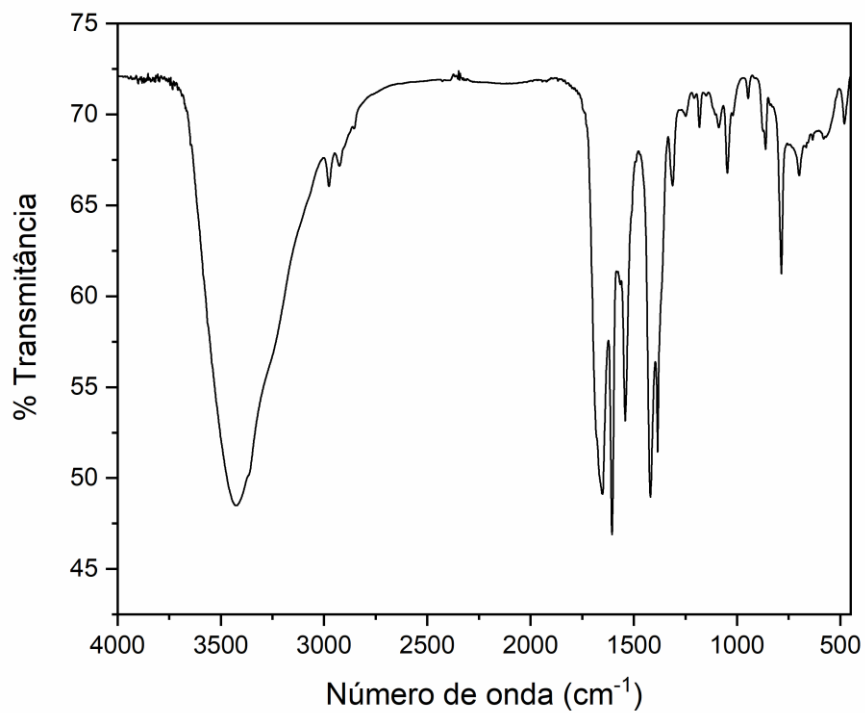
**Figura 62:** Espectro de absorção na região do infravermelho do composto de Dy<sup>3+</sup>.



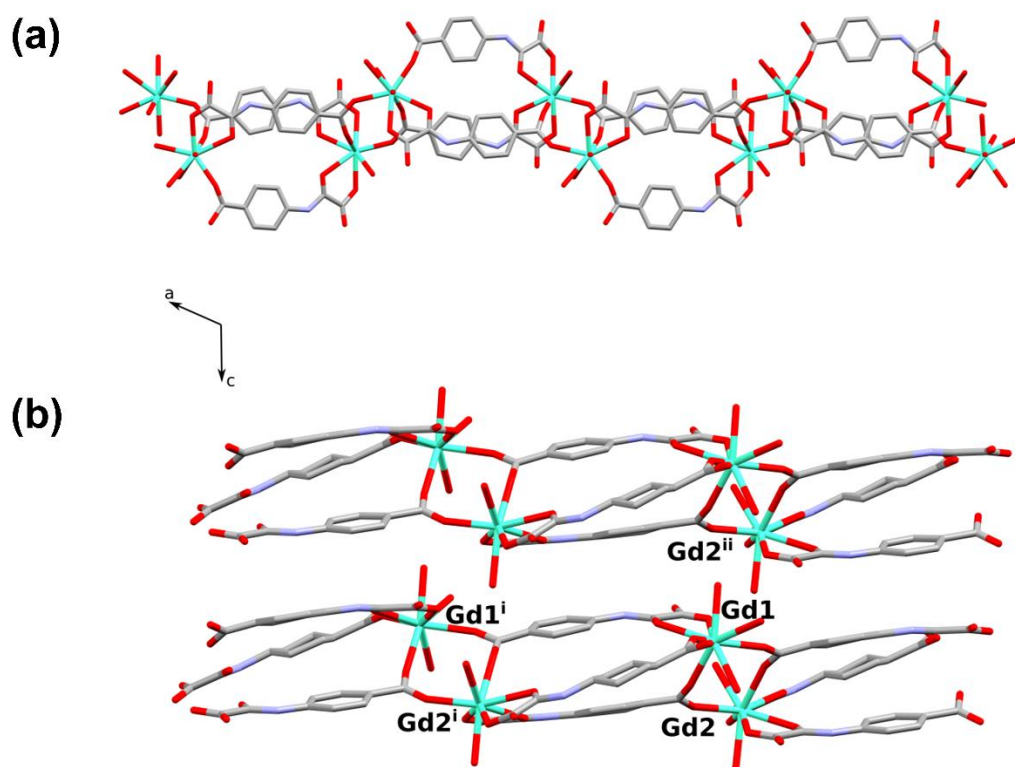
**Figura 63:** Espectro de absorção na região do infravermelho do composto de Ho<sup>3+</sup>.



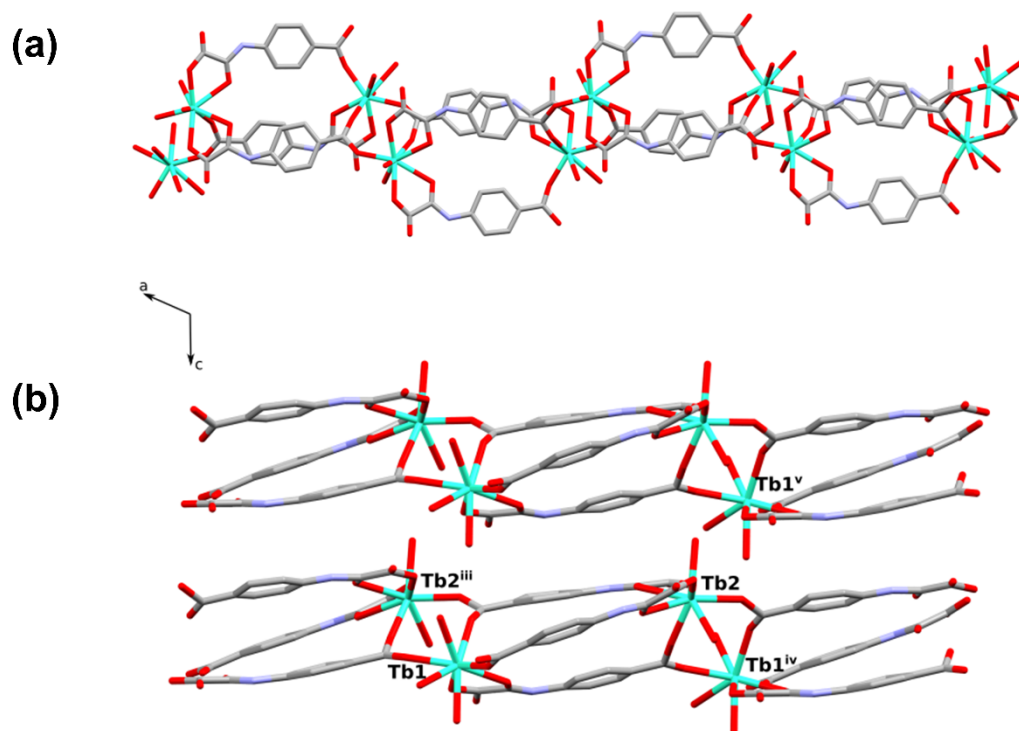
**Figura 64:** Espectro de absorção na região do infravermelho do composto de Er<sup>3+</sup>.



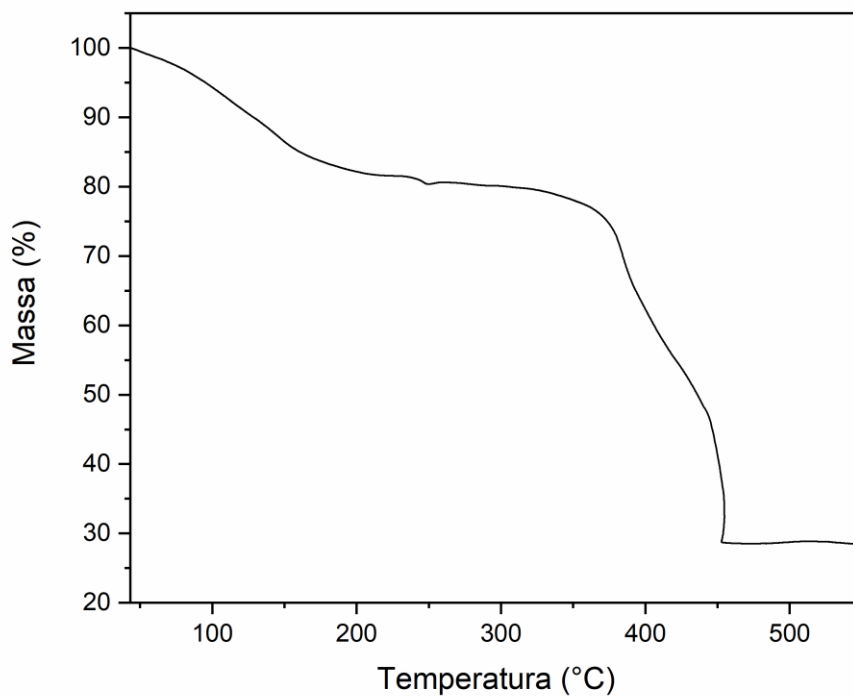
**Figura 65:** Espectro de absorção na região do infravermelho do composto de Yb<sup>3+</sup>.



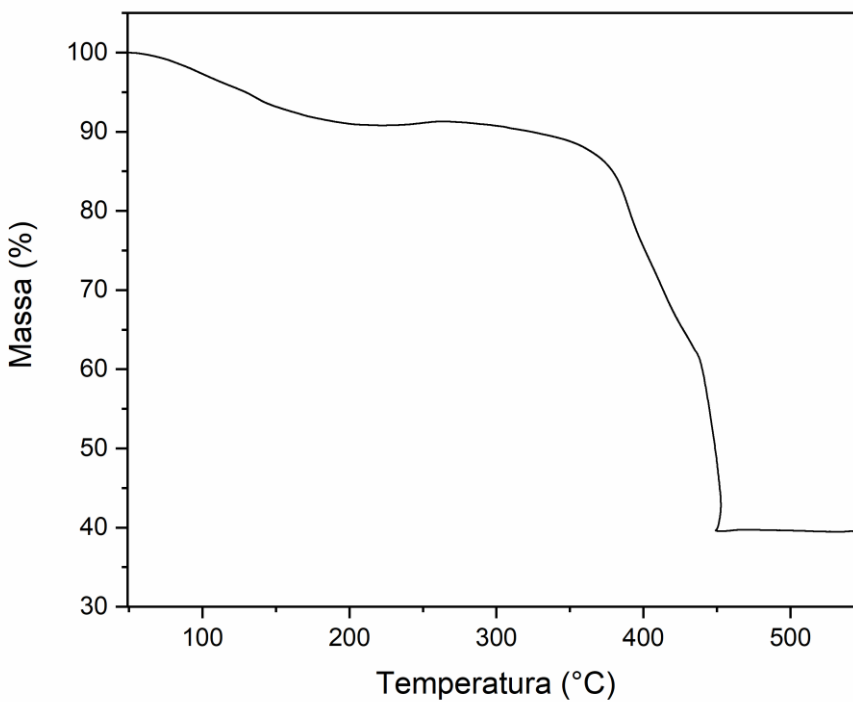
**Figura 66:** (a) Uma vista em perspectiva de um fragmento da cadeia em zigue-zague do composto de  $Gd^{3+}$  que corre ao longo do eixo cristalográfico a. (b) Uma vista do arranjo de duas cadeias vizinhas paralelas ao plano ac. Código de simetria: (i) =  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ ; (ii) =  $x, y, z-1$ .



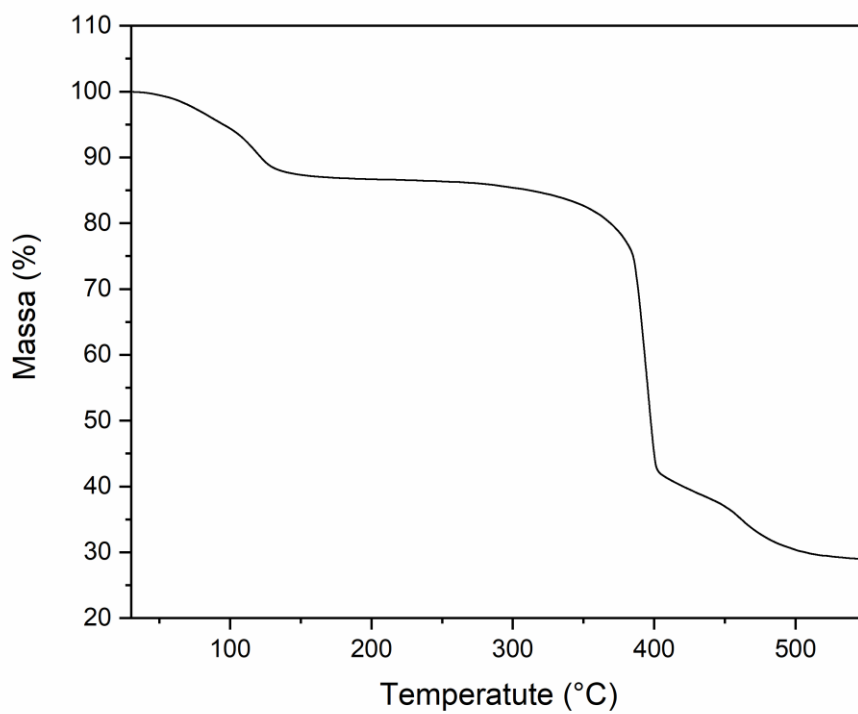
**Figura 67:** (a) Uma vista em perspectiva de um fragmento da cadeia em zigue-zague do composto de  $Tb^{3+}$  que corre ao longo do eixo cristalográfico a. (b) Uma vista do arranjo de duas cadeias vizinhas paralelas ao plano ac. Código de simetria: (iii) =  $\frac{1}{2}+x, \frac{3}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ ; (iv) =  $x-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}-y, z-\frac{1}{2}$ ; (v) =  $-\frac{1}{2}+x, \frac{3}{2}-y, z-\frac{3}{2}$ .



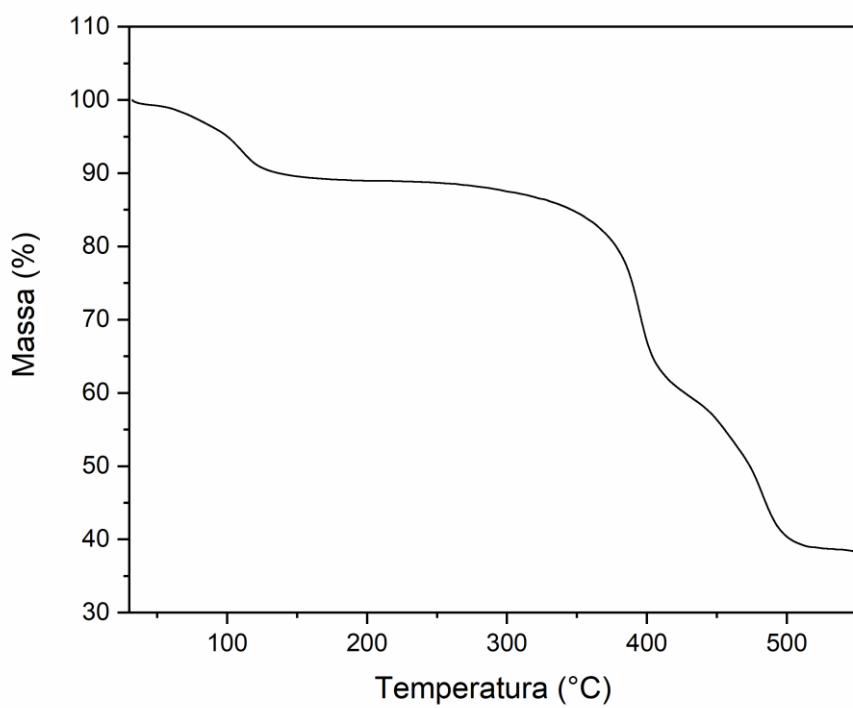
**Figura 68:** Curva de TG do composto de Gd<sup>3+</sup>.



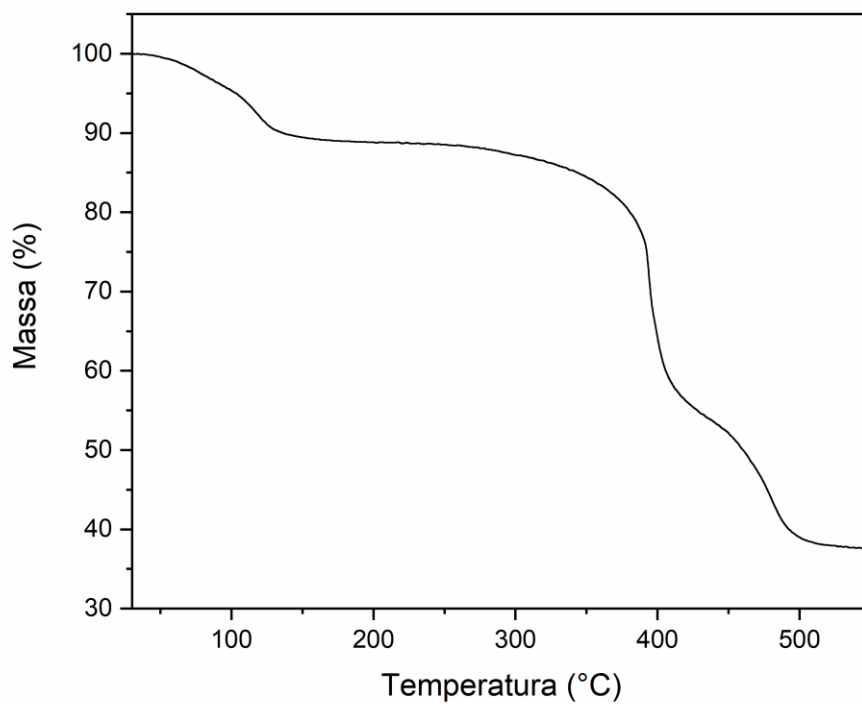
**Figura 69:** Curva de TG do composto de Tb<sup>3+</sup>.



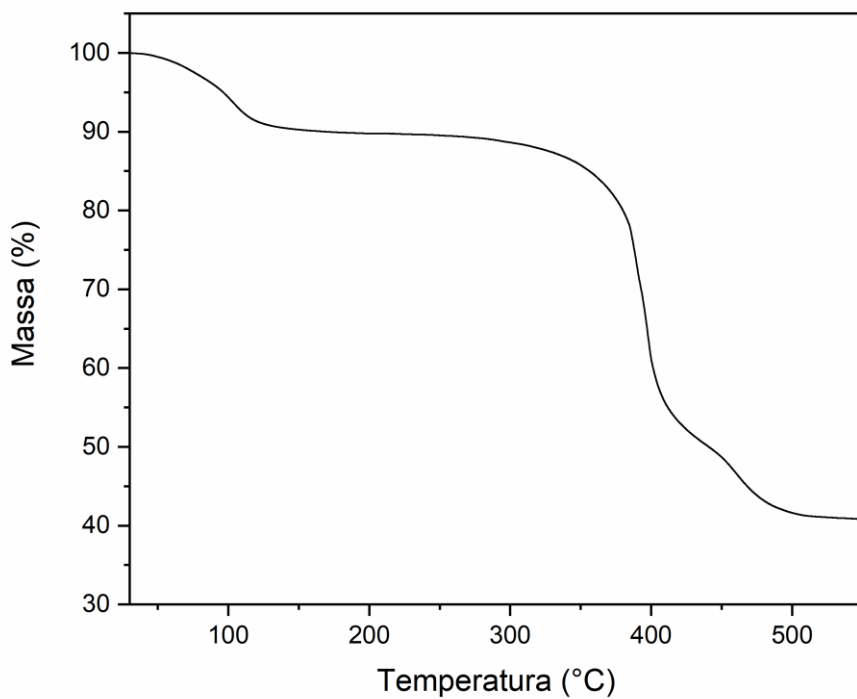
**Figura 70:** Curva de TG do composto de de Y<sup>3+</sup>.



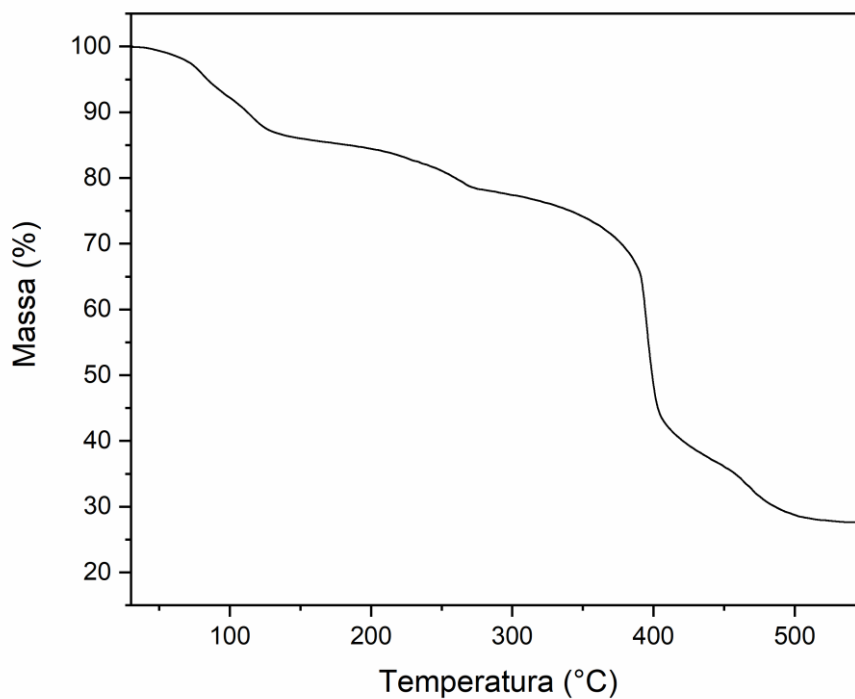
**Figura 71:** Curva de TG do composto de Dy<sup>3+</sup>.



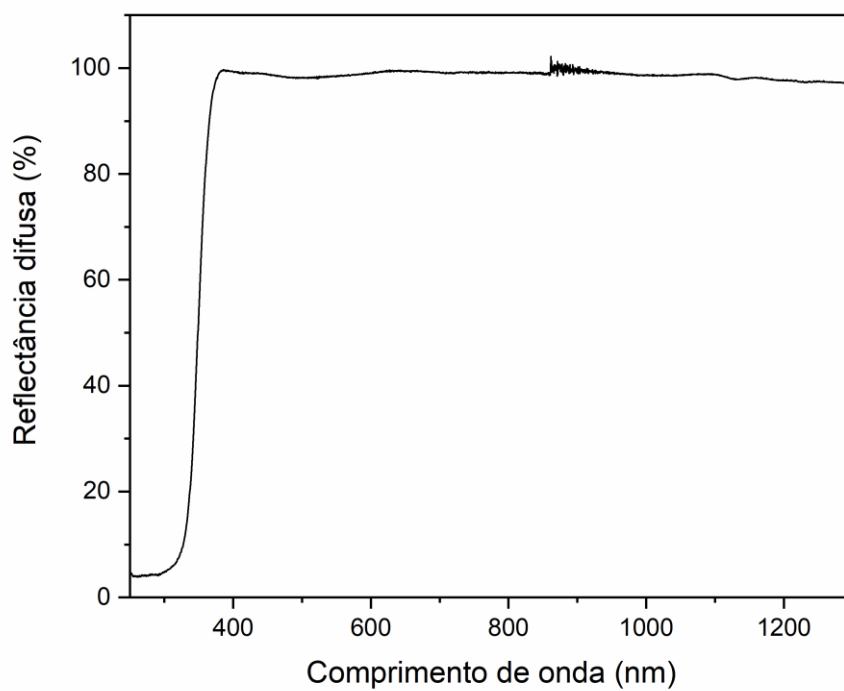
**Figura 72:** Curva de TG do composto de Ho<sup>3+</sup>.



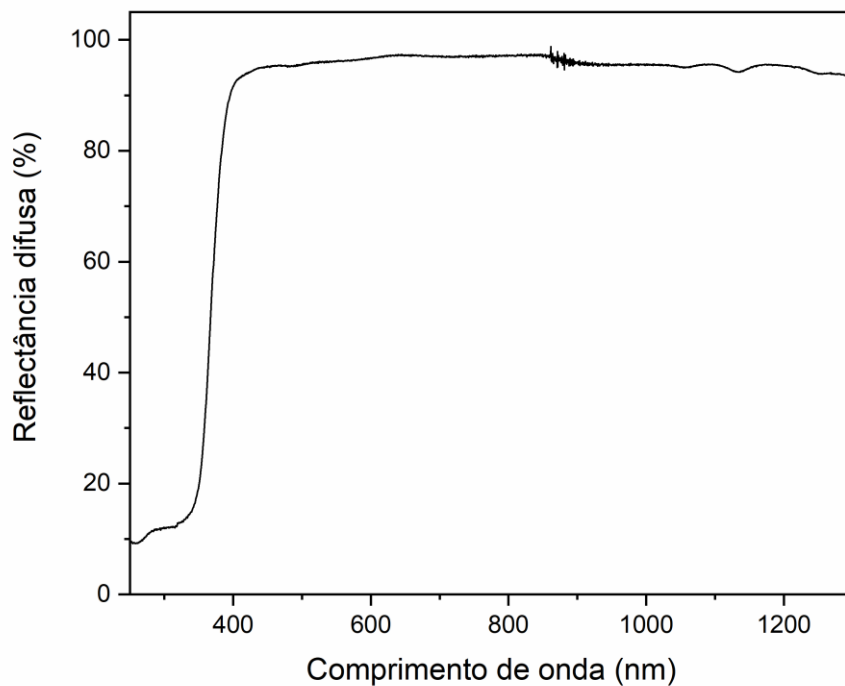
**Figura 73:** Curva de TG do composto de Er<sup>3+</sup>.



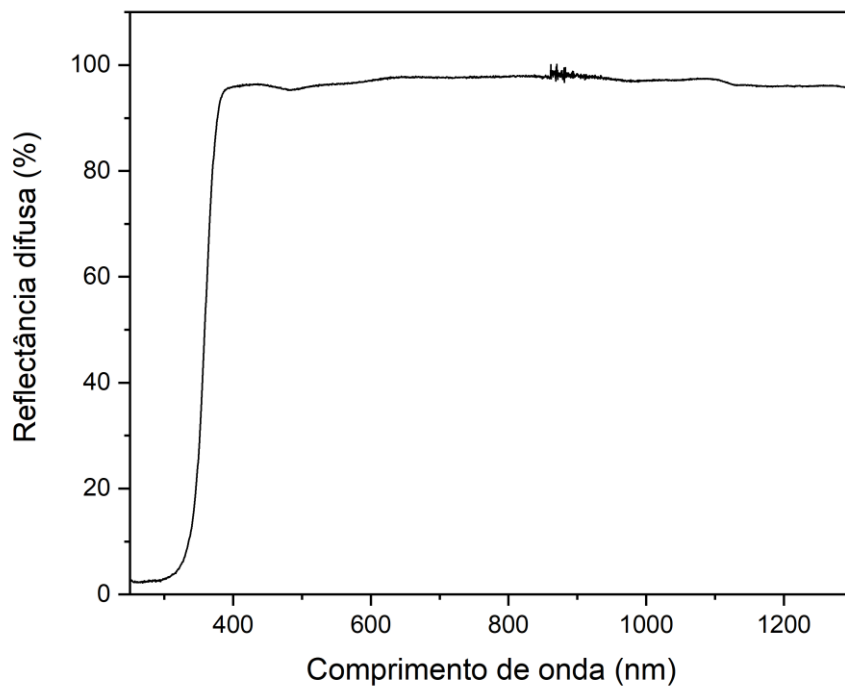
**Figura 74:** Curva de TG do composto de  $\text{Yb}^{3+}$ .



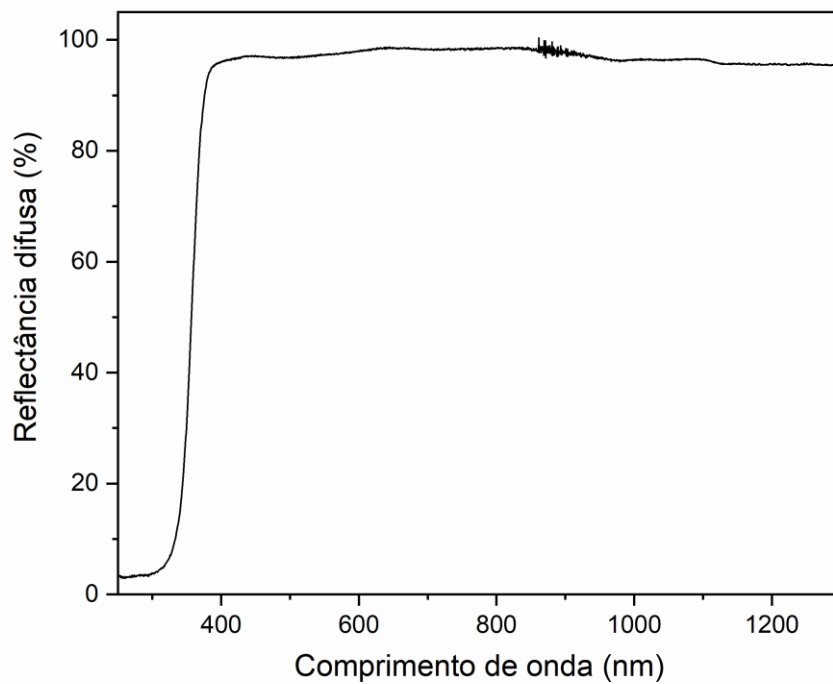
**Figura 75:** Espectro de absorção na região do Ultravioleta e Visível de uma amostra sólida do composto de  $\text{Cd}^{2+}$ .



**Figura 76:** Espectro de absorção na região do Ultravioleta e Visível de uma amostra sólida do composto de  $Pb^{2+}$ .



**Figura 77:** Espectro de absorção na região do Ultravioleta e Visível de uma amostra sólida do composto de  $Y^{3+}$ .



**Figura 78:** Espectro de absorção na região do Ultravioleta e Visível de uma amostra sólida composto de  $\text{Gd}^{3+}$ .

**Tabela 8:** Dados cristalográficos dos complexos dos complexos de Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>

	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
Fórmula	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> Cd <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>17</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>6</sub> Pb
MM (g.mol <sup>-1</sup> )	765,21	432,36
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
Cela unitária		
a	7,4735(2)	12,6456(5)
b	26,5285(6)	6,7550(3)
c	12,6707(3)	12,8100(5)
α	90	90
β	91,139(1)	108,491(2)
γ	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	2511,61(11)	1037,75(7)
ρ calc (g.mL <sup>-1</sup> )	2,024	2,767
Z	4	4
T(K)	296	296
Goodness-of-fit on S <sup>2</sup>	1,003	1,049
R <sup>b</sup> [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	0,1783	0,0173
wR <sub>2</sub> <sup>c</sup>	0,1839	0,0447
σ <sub>min</sub> /σ <sub>max</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	3,238/-1,658	0,871/-0,812

**Tabela 9:** Distâncias de ligação (Å) para os compostos de Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, obtidos dos dados de difração de raios X de monocristal.

Ligação	Comprimento
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	
Cd1—O1WA	2,212 (5)
Cd1—O2WA	2,266 (5)
Cd1—O3WA	2,560 (6)
Cd1—O2A	2,350 (6)
Cd1—O2B	2,318 (6)
Cd1—O3A	2,404 (5)
Cd1—O3B	2,357 (5)
Cd2—O1WB	2,273 (6)
Cd2—O2WB	2,257 (6)
Cd2—O3WB	2,351 (5)
Cd2—O4A	2,300 (5)
Cd2—O4B	2,393 (5)
Cd2—O5A	2,512 (5)
Cd2—O5B	2,362 (6)
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	
Pb1—O1W	2,430 (2)
Pb1—O1 <sup>iii</sup>	2,431 (3)
Pb1—O1 <sup>iv</sup>	2,928 (2)
Pb1—O2 <sup>v</sup>	2,688 (3)
Pb1—O3 <sup>iii</sup>	2,659 (2)
Pb1—O4 <sup>iv</sup>	2,871 (3)
Pb1—O5	2,456 (3)

**Tabela 10:** Ângulos de ligação (°) para os compostos de Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>, obtidos dos dados de difração de raios X de monocristal.

Ângulo	Valor	Ângulo	Valor
<b>Cd<sup>2+</sup></b>		O2A—Cd1—O3B	139,06 (18)
O1WA—Cd1—O2WA	162,5 (2)	O2B—Cd1—O3A	141,16 (19)
O1WA—Cd1—O3WA	78,3 (2)	O2B—Cd1—O3B	69,66 (19)
O1WA—Cd1—O2A	95,0 (2)	O3A—Cd1—O3B	71,85 (18)
O1WA—Cd1—O2B	88,1 (2)	O4A—Cd2—O4B	139,93 (19)
O1WA—Cd1—O3A	91,2 (2)	O4A—Cd2—O5A	54,07 (18)
O1WA—Cd1—O3B	96,4 (2)	O4A—Cd2—O5B	165,96 (19)
O2WA—Cd1—O3WA	84,8 (2)	O4B—Cd2—O5A	85,87 (18)
O2WA—Cd1—O2A	85,2 (2)	O4B—Cd2—O5B	54,11 (19)
O2WA—Cd1—O2B	83,3 (2)	O5A—Cd2—O5B	139,97 (18)
O2WA—Cd1—O3A	105,1 (2)	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	
O2WA—Cd1—O3B	94,8 (2)	O1W—Pb1—O1 <sup>iii</sup>	78,46 (9)
O1WB—Cd2—O3WB	99,0 (2)	O1W—Pb1—O1 <sup>iv</sup>	139,18 (9)
O1WB—Cd2—O4A	86,8 (2)	O1W—Pb1—O2 <sup>v</sup>	68,09 (9)
O1WB—Cd2—O4B	94,3 (2)	O1W—Pb1—O3 <sup>iii</sup>	75,41 (9)
O1WB—Cd2—O5A	91,5 (2)	O1W—Pb1—O4 <sup>vi</sup>	142,64 (9)
O1WB—Cd2—O5B	92,4 (2)	O1W—Pb1—O5	79,16 (9)
O2WB—Cd2—O1WB	176,0 (3)	O1 <sup>iii</sup> —Pb1—O1 <sup>iv</sup>	66,64 (7)
O2WB—Cd2—O3WB	84,6 (3)	O1 <sup>iii</sup> —Pb1—O2 <sup>v</sup>	139,80 (9)
O2WB—Cd2—O4A	95,6 (2)	O1 <sup>iii</sup> —Pb1—O3 <sup>iii</sup>	65,45 (8)
O2WB—Cd2—O4B	81,8 (3)	O1 <sup>iii</sup> —Pb1—O4 <sup>vi</sup>	117,43 (8)
O2WB—Cd2—O5A	87,4 (3)	O1 <sup>iii</sup> —Pb1—O5	73,36 (8)
O2WB—Cd2—O5B	86,0 (2)	O1 <sup>iv</sup> —Pb1—O2 <sup>v</sup>	151,92 (8)
O3WA—Cd1—O2A	76,1 (2)	O1 <sup>iv</sup> —Pb1—O3 <sup>iii</sup>	106,54 (7)
O3WA—Cd1—O2B	75,3 (2)	O1 <sup>iv</sup> —Pb1—O4 <sup>vi</sup>	75,39 (7)
O3WA—Cd1—O3A	142,2 (2)	O1 <sup>iv</sup> —Pb1—O5	71,29 (8)
O3WA—Cd1—O3B	144,8 (2)	O2—Pb1—O3 <sup>iii</sup>	84,53 (9)
O3WB—Cd2—O4A	80,70 (19)	O2—Pb1—O4 <sup>vi</sup>	81,11 (9)
O3WB—Cd2—O4B	138,05 (19)	O2—Pb1—O5	119,16 (9)
O3WB—Cd2—O5A	132,94 (17)	O3 <sup>iii</sup> —Pb1—O4 <sup>vi</sup>	81,25 (8)
O3WB—Cd2—O5B	85,59 (19)	O3 <sup>iii</sup> —Pb1—O5	134,86 (8)
O2A—Cd1—O2B	150,00 (18)	O4 <sup>vi</sup> —Pb1—O5	136,37 (8)
O2A—Cd1—O3A	68,72 (18)		

**Tabela 11:** Dados cristalográficos dos complexos de Ln<sup>3+</sup>.

	Eu <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>
Fórmula	C <sub>27</sub> H <sub>27</sub> Eu <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>21</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>27</sub> Gd <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>21</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>27</sub> Tb <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>21</sub>
MM (g,mol <sup>-1</sup> )	1033,46		1047,38
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	Cc	Cc	Cc
Cela unitária			
a	24,306(9)	24,352(6)	24,247(7)
b	19,878(9)	19,900(5)	19,906(5)
c	7,450(3)	7,4533(17)	7,428(2)
α	90	90	90
β	104,911(16)	104,857(7)	105,045(8)
γ	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	3478(2)	3491,2(15)	3462,3(16)
ρ calc (g,mL <sup>-1</sup> )	1,974	1,986	2,009
Z	4	4	4
T(K)	296	273	273
Goodness-of-fit on S <sup>2</sup>	1,041	1,050	0,917
R <sup>b</sup> [ >2σ(I)]	0,0825	0,0636	0,0762
wR <sub>2</sub> <sup>c</sup>	0,1724	0,1181	0,1704
σ <sub>min</sub> /σ <sub>max</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	1,221/-2,184	0,997/-1,294	1,003/-1,970

**Tabela 12:** Resultados de medida de forma (SHAPE) para os complexos de Ln<sup>3+</sup>.

Código Shape <sup>b</sup>	Eu <sup>3+</sup>		Gd <sup>3+</sup>		Tb <sup>3+</sup>	
	Eu1	Eu2	Gd1	Gd2	Tb1	Tb2
OP-8	30,098	31,190	31,194	31,609	29,702	30,305
HPY-8	20,743	22,818	21,283	22,941	20,999	22,013
HBPY-8	16,323	11,092	16,203	11,647	15,801	11,891
CU-8	10,474	9,038	10,697	9,638	11,210	9,342
<b>SAPR-8</b>	<b>1,623</b>	<b>2,709</b>	<b>2,145</b>	<b>2,730</b>	<b>1,575</b>	<b>2,286</b>
<b>TDD-8</b>	<b>1,102</b>	<b>2,236</b>	<b>0,973</b>	<b>2,217</b>	<b>1,175</b>	<b>2,275</b>
JGBF-8	13,702	10,179	12,864	10,413	13,409	10,438
JETBPY-8	26,627	24,883	26,311	25,789	27,011	25,753
JBTP-8	1,978	2,753	2,232	2,499	2,193	2,403
BTPR-8	1,718	2,457	1,967	2,125	1,892	2,314
JSD-8	2,224	4,553	2,058	4,377	2,502	4,254
TT-8	10,726	9,591	10,934	10,157	11,654	9,671
ETBPY-8	23,580	20,237	23,565	21,171	24,056	21,059

**Tabela 13:** Distâncias de ligação (Å) para os compostos de Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup> obtidos dos dados de difração de raios X de monocristal.

Ligação	Eu <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>
Ln1- O4A <sup>i</sup>	2,33(3)	2,323(19)	2,35(2)
Ln1- O4B <sup>i</sup>	2,20(2)	2,221(14)	2,201(19)
Ln1- O2C <sup>i,iv</sup>	2,44(2)	2,429(15)	2,39(3)
Ln1- O3C <sup>i,iv</sup>	2,50(3)	2,54(2)	2,43(3)
Ln1- O4C	2,28(3)	2,33(2)	2,31(2)
Ln1- O1W	2,36(3)	2,34(3)	2,33(3)
Ln1- O2W	2,59(2)	2,626(16)	2,60(2)
Ln1- O3W	2,50(2)	2,455(19)	2,42(3)
Ln2- O2A	2,44(2)	2,411(14)	2,39(2)
Ln2- O3A	2,49(3)	2,430(19)	2,49(3)
Ln2- O5A <sup>i,iv</sup>	2,27(3)	2,25(2)	2,20(3)
Ln2- O2B	2,39(2)	2,385(14)	2,36(2)
Ln2- O3B	2,62(2)	2,569(15)	2,588(19)
Ln2- O5C <sup>iv</sup>	2,29(2)	2,291(19)	2,20(3)
Ln2- O4W	2,40(3)	2,43(2)	2,41(4)
Ln2- O5W	2,42(2)	2,403(19)	2,46(3)

**Tabela 14:** Ângulos de ligação (°) para os compostos de Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup> obtidos dos dados de difração de raios X de monocristal.

Ângulo	Eu <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>	Ângulo	Eu <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>
O4A <sup>i</sup> - Ln1 - O4B <sup>i</sup>	109,5(9)	108,5(9)	106,1(7)	O2A - Ln2 - O3A	65,5(8)	67,5(9)	65,8(6)
O4A <sup>i</sup> - Ln1 - O2C <sup>i,iv</sup>	79,1(8)	83,0(9)	82,5(7)	O2A - Ln2 - O5A <sup>i,iv</sup>	74,1(9)	74,0(9)	74,9(7)
O4A <sup>i</sup> - Ln1 - O3C <sup>i,iv</sup>	75,1(9)	78,7(9)	75,1(7)	O2A - Ln2 - O2B	145,4(8)	146,1(8)	145,3(6)
O4A <sup>i</sup> - Ln1 - O4C	92,9(10)	90,3(8)	97,3(8)	O2A - Ln2 - O3B	131,1(8)	130,6(8)	131,2(6)
O4A <sup>i</sup> - Ln1 - O1W	145,0(10)	148,6(9)	147,4(8)	O2A - Ln2 - O5C <sup>iv</sup>	83,9(9)	81,0(10)	82,0(7)
O4A <sup>i</sup> - Ln1 - O2W	146,0(9)	143,2(8)	146,1(7)	O2A - Ln2 - O4W	73,5(8)	74,2(8)	72,8(5)
O4A <sup>i</sup> - Ln1 - O3W	72,7(9)	72,0(8)	72,8(7)	O2A - Ln2 - O5W	137,8(9)	137,2(11)	138,4(7)
O4B <sup>i</sup> - Ln1 - O2C <sup>i,iv</sup>	141,0(8)	141,5(9)	141,9(6)	O3A - Ln2 - O5A <sup>i,iv</sup>	139,7(8)	141,5(8)	140,7(6)
O4B <sup>i</sup> - Ln1 - O3C <sup>i,iv</sup>	79,8(8)	80,9(8)	79,8(6)	O3A - Ln2 - O2B	109,3(8)	109,1(8)	110,2(5)
O4B <sup>i</sup> - Ln1 - O4C	137,2(9)	137,7(8)	137,4(6)	O3A - Ln2 - O3B	66,7(7)	64,0(8)	66,3(5)
O4B <sup>i</sup> - Ln1 - O1W	85,2(9)	84,9(9)	85,4(7)	O3A - Ln2 - O5C <sup>y</sup>	74,8(9)	71,9(8)	75,7(7)
O4B <sup>i</sup> - Ln1 - O2W	75,5(8)	75,8(8)	74,6(6)	O3A - Ln2 - O4W	79,8(11)	81,6(11)	80,0(8)
O4B <sup>i</sup> - Ln1 - O3W	77,9(8)	77,7(8)	78,8(6)	O3A - Ln2 - O5W	139,8(8)	136,7(11)	137,6(8)
O2C <sup>i,iv</sup> - Ln1 - O3C <sup>i,iv</sup>	65,3(8)	65,1(9)	66,4(6)	O5A <sup>i,iv</sup> - Ln2 - O2B	104,0(9)	101,4(8)	103,0(6)
O2C <sup>i,iv</sup> - Ln1 - O4C	77,5(9)	76,4(9)	75,2(7)	O5A <sup>i,iv</sup> - Ln2 - O3B	152,2(9)	154,0(8)	151,2(7)
O2C <sup>i,iv</sup> - Ln1 - O1W	70,5(8)	70,1(9)	70,8(6)	O5A <sup>i,iv</sup> - Ln2 - O5C <sup>iv</sup>	101,1(10)	104,7(9)	97,5(8)
O2C <sup>i,iv</sup> - Ln1 - O2W	119,0(8)	117,1(8)	118,5(6)	O5A <sup>i,iv</sup> - Ln2 - O4W	89,7(12)	86,1(11)	90,8(9)
O2C <sup>i,iv</sup> - Ln1 - O3W	138,9(8)	139,6(10)	137,9(7)	O5A <sup>i,iv</sup> - Ln2 - O5W	73,5(9)	75,9(11)	73,8(8)
O3C <sup>i,iv</sup> - Ln1 - O4C	142,4(9)	140,9(9)	141,5(7)	O2B - Ln2 - O3B	63,1(7)	63,8(7)	63,5(5)
O3C <sup>i,iv</sup> - Ln1 - O1W	76,6(11)	75,6(11)	77,2(8)	O2B - Ln2 - O5C <sup>iv</sup>	129,2(8)	131,5(8)	131,8(6)
O3C <sup>i,iv</sup> - Ln1 - O2W	137,5(8)	136,9(9)	136,2(6)	O2B - Ln2 - O4W	72,0(7)	72,0(8)	72,6(5)
O3C <sup>i,iv</sup> - Ln1 - O3W	131,5(9)	135,6(10)	134,3(7)	O2B - Ln2 - O5W	69,5(8)	69,6(10)	69,2(6)
O4C - Ln1 - O1W	97,0(12)	98,4(10)	93,7(9)	O3B - Ln2 - O5C <sup>iv</sup>	74,3(8)	75,4(8)	77,7(6)
O4C - Ln1 - O2W	66,4(8)	67,4(8)	66,4(6)	O3B - Ln2 - O4W	107,6(9)	107,4(10)	107,4(7)
O4C - Ln1 - O3W	74,7(9)	72,7(9)	74,8(8)	O3B - Ln2 - O5W	78,8(8)	78,8(11)	77,6(7)
O1W - Ln1 - O2W	67,4(9)	66,8(9)	66,0(7)	O5C <sup>iv</sup> - Ln2 - O4W	151,3(9)	149,0(10)	150,5(7)
O1W - Ln1 - O3W	142,3(9)	139,4(9)	139,8(7)	O5C <sup>iv</sup> - Ln2 - O5W	76,6(9)	78,0(11)	75,7(7)
O2W - Ln1 - O3W	75,8(9)	73,4(8)	74,2(7)	O4W - Ln2 - O5W	132,1(9)	132,9(11)	133,8(7)

**Tabela 15:** Distância e ângulos das interações de hidrogênio dos compostos de Ln<sup>3+</sup> obtidos dos dados de difração de raios X de monocristal.

D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A(°)
<b>Eu<sup>3+</sup></b>				
N <sub>1C</sub> —H <sub>1C</sub> ···O <sub>6W</sub> <sup>vi</sup>	0,86	2,33	3,18(5)	170
C <sub>4C</sub> —H <sub>4C</sub> ···O <sub>6W</sub> <sup>vi</sup>	0,93	2,68	3,48(6)	145
O <sub>1W</sub> —H <sub>1WA</sub> ···O <sub>1A</sub> <sup>ii</sup>	1,00	2,69	3,45(4)	132
O <sub>1W</sub> —H <sub>1WB</sub> ···O <sub>2A</sub> <sup>ii</sup>	0,99	2,25	2,87(4)	120
O <sub>1W</sub> —H <sub>1WB</sub> ···O <sub>5A</sub> <sup>vii</sup>	0,99	2,72	3,64(4)	154
O <sub>2W</sub> —H <sub>2WA</sub> ···O <sub>1A</sub> <sup>ii</sup>	0,99	1,94	2,92(3)	177
O <sub>2W</sub> —H <sub>2WB</sub> ···O <sub>3W</sub> <sup>viii</sup>	1,00	2,47	3,26(3)	135
O <sub>3W</sub> —H <sub>3WA</sub> ···O <sub>1A</sub>	0,95	2,35	3,28(4)	168
O <sub>3W</sub> —H <sub>3WA</sub> ···O <sub>2A</sub>	0,95	2,57	3,34(4)	138
O <sub>3W</sub> —H <sub>3WB</sub> ···O <sub>5B</sub> <sup>ix</sup>	1,06	1,58	2,60(3)	159
O <sub>4W</sub> —H <sub>4WA</sub> ···O <sub>2C</sub> <sup>x</sup>	0,99	1,80	2,76(4)	162
O <sub>4W</sub> —H <sub>4WB</sub> ···O <sub>1B</sub> <sup>xi</sup>	0,99	1,83	2,73(4)	149
O <sub>5W</sub> —H <sub>5WA</sub> ···O <sub>1C</sub> <sup>i</sup>	1,00	2,45	2,84(4)	102
O <sub>5W</sub> —H <sub>5WB</sub> ···O <sub>1B</sub> <sup>xii</sup>	0,99	3,06	3,90(4)	143
O <sub>6W</sub> —H <sub>6WB</sub> ···O <sub>1C</sub> <sup>i</sup>	1,02	2,36	2,95(5)	115
<b>Gd<sup>3+</sup></b>				
N <sub>1C</sub> —H <sub>1C</sub> ···O <sub>6W</sub> <sup>vii</sup>	0,86	2,57	3,30(3)	144
C <sub>4C</sub> —H <sub>4C</sub> ···O <sub>6W</sub> <sup>vii</sup>	0,93	2,70	3,48(4)	142
O <sub>1W</sub> —H <sub>1WA</sub> ···O <sub>1A</sub> <sup>ii</sup>	0,99	2,81	3,50(4)	127
O <sub>1W</sub> —H <sub>1WB</sub> ···O <sub>2A</sub> <sup>ii</sup>	0,99	2,13	2,86(3)	129
O <sub>2W</sub> —H <sub>2WA</sub> ···O <sub>1A</sub> <sup>ii</sup>	0,97	2,23	3,15(3)	158
O <sub>2W</sub> —H <sub>2WB</sub> ···O <sub>3W</sub> <sup>viii</sup>	0,98	2,46	3,25(3)	137
O <sub>3W</sub> —H <sub>3WA</sub> ···O <sub>1A</sub>	0,99	2,07	3,06(4)	175
O <sub>3W</sub> —H <sub>3WB</sub> ···O <sub>5B</sub> <sup>ix</sup>	0,98	1,77	2,72(3)	163
O <sub>4W</sub> —H <sub>4WA</sub> ···O <sub>1C</sub> <sup>x</sup>	1,00	2,42	3,38(3)	163

O <sub>4W</sub> —H <sub>4WB</sub> ···O <sub>1B</sub> <sup>xi</sup>	0,98	2,01	2,72(3)	128
O <sub>5W</sub> —H <sub>5WA</sub> ···O <sub>1C</sub> <sup>i</sup>	0,97	2,19	3,14(4)	158
O <sub>5W</sub> —H <sub>5WA</sub> ···O <sub>2C</sub> <sup>i</sup>	0,97	2,77	3,45(3)	125
O <sub>5W</sub> —H <sub>5WB</sub> ···O <sub>1B</sub> <sup>xii</sup>	0,99	1,80	2,68(3)	146
O <sub>5W</sub> —H <sub>5WB</sub> ···O <sub>2B</sub> <sup>xii</sup>	0,99	2,52	3,44(2)	154
O <sub>6W</sub> —H <sub>6WB</sub> ···O <sub>1C</sub> <sup>xvi</sup>	0,99	2,19	3,09(4)	150
<b>Tb<sup>3+</sup></b>				
N <sub>1C</sub> —H <sub>1C</sub> ···O <sub>6W</sub>	0,86	2,56	3,29(4)	143
C <sub>4C</sub> —H <sub>4C</sub> ···O <sub>6W</sub>	0,93	2,87	3,61(4)	137
O <sub>1W</sub> —H <sub>1WA</sub> ···O <sub>1A</sub> <sup>xiii</sup>	1,01	2,77	3,45(4)	125
O <sub>1W</sub> —H <sub>1WA</sub> ···O <sub>5B</sub> <sup>xii</sup>	1,01	2,14	2,75(4)	117
O <sub>1W</sub> —H <sub>1WB</sub> ···O <sub>2A</sub> <sup>xiii</sup>	0,97	2,14	2,88(4)	132
O <sub>2W</sub> —H <sub>2WA</sub> ···O <sub>1A</sub> <sup>xiii</sup>	1,01	2,15	3,11(4)	157
O <sub>2W</sub> —H <sub>2WB</sub> ···O <sub>3W</sub> <sup>xii</sup>	0,99	2,52	3,41(3)	148
O <sub>3W</sub> —H <sub>3WA</sub> ···O <sub>1A</sub> <sup>iii</sup>	0,99	2,04	2,95(5)	152
O <sub>3W</sub> —H <sub>3WA</sub> ···O <sub>2A</sub> <sup>iii</sup>	0,99	2,49	3,36(4)	147
O <sub>3W</sub> —H <sub>3WB</sub> ···O <sub>5B</sub> <sup>xii</sup>	0,97	2,66	3,42(4)	134
O <sub>4W</sub> —H <sub>4WA</sub> ···O <sub>1C</sub> <sup>xiv</sup>	1,00	2,44	3,36(4)	152
O <sub>4W</sub> —H <sub>4WA</sub> ···O <sub>2C</sub> <sup>xiv</sup>	1,00	1,89	2,75(4)	142
O <sub>4W</sub> —H <sub>4WB</sub> ···O <sub>1B</sub> <sup>xii</sup>	0,97	1,81	2,73(4)	156
O <sub>5W</sub> —H <sub>5WA</sub> ···O <sub>1C</sub> <sup>xv</sup>	0,98	2,21	3,16(6)	166
O <sub>5W</sub> —H <sub>5WA</sub> ···O <sub>2C</sub> <sup>xv</sup>	0,98	2,69	3,41(5)	134
O <sub>5W</sub> —H <sub>5WB</sub> ···O <sub>1B</sub> <sup>xii</sup>	1,00	3,13	3,94(5)	137
O <sub>6W</sub> —H <sub>6WB</sub> ···O <sub>1C</sub>	0,96	2,47	3,09(4)	122

## 8. PRODUÇÕES RELACIONADAS A TESE

### 8.1. Artigo publicado

- J, W, de Oliveira Maciel *et al*, "Europium(III), Terbium(III), and Gadolinium(III) Oxamato-Based Coordination Polymers: Visible Luminescence and Slow Magnetic Relaxation," *Inorg, Chem.*, vol, 60, no, 9, pp, 6176–6190, May 2021, doi:10.1021/acs,inorgchem,0c03226,

### 8.2. Trabalhos apresentados em congresso

- O trabalho "Um novo polímero de coordenação de Gd(III) derivado de um ligante do tipo oxamato: síntese e caracterização", autoria de Jhonny Willians de Oliveira Maciel, ANA KAROLINE SILVA MENDANHA VALDO, MAYKON ALVES LEMES, LUCAS HOFFMANN GREGHI KALINKE, FELIPE TERRA MARTINS e DANIELLE CANGUSSU DE CASTRO GOMES, foi apresentado na forma de pôster durante a 45ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química,
- JHONNY WILLIANS DE OLIVEIRA MACIEL presented the poster entitled Europium(III) and Terbium(III) Oxamato-Based Coordination Polymers: Optical and magnetic properties at the XX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (XX BMIC) & IX Brazilian Meeting on Rare Earths (TR 2022),
- O trabalho "Erbium (III) Oxamato-Based Coordination Polymer: Magnetic properties", autoria de Jhonny Willians de Oliveira Maciel, Danielle Cangussu e Lucas Hoffmann Gregghi Kalinke, foi apresentado na forma de pôster durante a 46ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química,
- o trabalho Polímero de coordenação de érbio (III) baseado em um ligante oxamato: propriedades magnéticas de autoria de Jhonny Willians de Oliveira Maciel; Danielle Cangussu de Castro Gomes; Renato Rabelo de Souza Filho, foi apresentado na modalidade Pôster durante a *XVII Semana da Química e IV Workshop da Pós Graduação*, promovida pelo Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, realizado de 19 a 22 de junho de 2023,

### 8.3. Manuscritos em preparação

- J, W, de Oliveira Maciel et al., “Supramolecular Cd(II) and Pb(II) coordination polymers oxamato-based”,
- J, W, de Oliveira Maciel et al., “Polímeros de coordenação de ítrio(III), disprosio(III), hólmio(III), érbio(III) e itérbio(III) baseados em um ligante oxamato: propriedades magnéticas”,