

Avaliação das interações intermoleculares e propriedades emissivas de complexos contendo íons lantanídeos e o ácido 4-picolínico

Allana P. de Freitas¹ (IC), Esther S. Areas¹ (PG), Guilherme P. Guedes*¹ (PQ)

¹Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense *guilherme_guedes@id.uff.br

Palavras Chave: Lantanídeos, compostos de coordenação, difração de raios X, superfície de Hirshfeld.

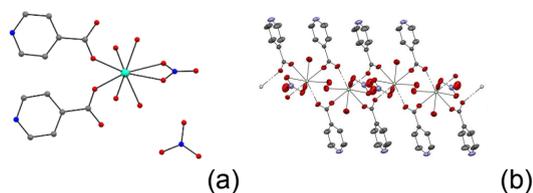
Introdução

Compostos de coordenação vêm sendo estudados nas mais diversas áreas de interesse da Química e da ciência dos materiais. Em particular, aqueles contendo íons lantanídeos têm despertado muito interesse por apresentarem diversas aplicações tecnológicas. A investigação dos possíveis modos de coordenação e organização molecular dos citados complexos em fase sólida permite uma maior compreensão de algumas de suas propriedades, como as luminescentes. O presente trabalho teve como objetivo estudar o arranjo supramolecular, através da análise do padrão das interações intermoleculares estabelecidas, por meio das chamadas *Superfícies de Hirshfeld* e da geração de gráficos bidimensionais do tipo *fingerprint*, bem como a caracterização espectroscópica de emissão de seis compostos de coordenação previamente sintetizados contendo íons metálicos trivalentes do bloco *f* e o ligante ácido 4-picolínico.

Resultados e Discussão

A fórmula molecular dos compostos **1-5** é $[\text{Ln}(4\text{-picol})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$, onde Ln = Dy(**1**), Gd(**2**), Er(**3**), Tb(**4**) ou Sm(**5**) e 4-picol = ácido picolínico. O composto **6** se apresenta como um sistema unidimensional, com fórmula $^1_\infty[\text{Nd}(4\text{-picol})(\text{NO}_3)]$. As estruturas cristalinas dos complexos **1-6** estão mostradas na figura 1.

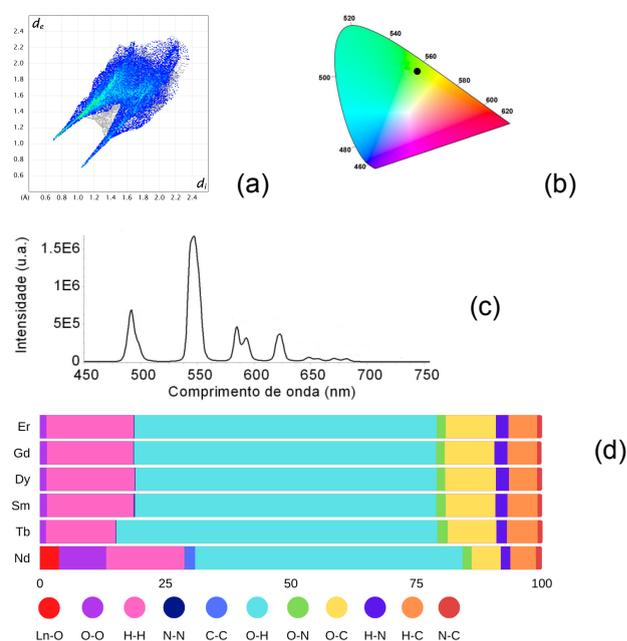
Figura 1. Representação das estruturas cristalinas dos complexos **1-5** (a) e **6** (b). Átomos de hidrogênio foram omitidos.



Os gráficos do tipo *fingerprint*, com as contribuições para a estabilidade do cristal, foram obtidos através das *Superfícies de Hirshfeld* geradas no programa Crystal Explorer v.17. Foi verificado que, para os compostos **1-5**, as principais contribuições são de interações O-H, seguidas de H-H, O-C e O-H. Já para o composto **6**, as prioridades de contribuições são invertidas para O-C e O-O, devido à sua estrutura. Referente à caracterização espectroscópica por fluorimetria, os compostos **1,4** e **5** foram emissivos na região do visível após

excitados a 280 nm, devido ao efeito antena do ligante 4-picol. Destaca-se que o composto **1** pode ser um potencial emissor de luz branca. Os compostos **3** e **6** não emitem na região do visível.

Figura 2. (a) Gráfico *fingerprint* para a interação O-H do complexo **4**. (b) Gráfico de cromaticidade de **4** com emissão em verde. (c) Espectro de emissão obtido no estado sólido a 280 nm para **4**. (d) Gráfico das contribuições de interações intermoleculares para estabilidade do retículo cristalino dos compostos **1-6**.



Conclusões

O padrão das interações intermoleculares estabelecidas pelos complexos foi analisado e verificou-se que a maior contribuição se deve às interações O-H para todos os compostos. Através das análises de espectroscopia de emissão dos compostos de coordenação, foi possível verificar que três dos seis complexos são luminescentes, destacando-se que um deles é um potencial emissor de luz branca.

Agradecimentos

Às agências FAPERJ, CNPq e CAPES, aos Laboratório Multiusuário de Espectroscopia da UFF (LAME – UFF).

TURNER, M.J.; MCKINNON, J. J.; WOLFF, S. K.; GRIMWOOD, D. J.; JAYATILAKA, D.; SPACKMAN, M.A. CrystalExplorer17 (2017). University of Western Australia. Disponível em: <https://hirshfeldsurface.net>.