

Determinação da estrutura cristalina do complexo tris(2-aza-ciclooctanona)trispicratoeuropio(III), [Eu(pic)₃(oen)₃]

Clebson de J. Macrino* (PG)¹, Elias Meira da Silva (PQ)¹, Alexandre de O. Legendre (PQ)¹, Milton K. Morigaki (PQ)¹, Marcos A. Ribeiro (PG)², Carlos B. Pinheiro (PQ)². *clebson_macrino@hotmail.com

¹ Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória-ES.

² Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG.

Palavras Chave: complexos de európio, picratos de lantanídeos (III), lactamas, luminescência, cristalografia.

Introdução

A luminescência exibida por alguns dos íons de lantanídeos trivalentes é, geralmente, oriunda de transições eletrônicas $f \leftarrow f$ que, em princípio, são proibidas pelas Regras de Laporte. Este trabalho apresenta os dados relativos à preparação e caracterização cristalográfica e espectroscópica do complexo [Eu(pic)₃(oen)₃], *pic* = picrato e *oen* = 2-aza-ciclooctanona. A partir do espectro de emissão e da estrutura do complexo, foi possível determinar a microssimetria ao redor do metal [1,2].

Resultados e Discussão

O complexo [Eu(pic)₃(oen)₃] foi sintetizado pela reação entre o picrato de európio(III) e o ligante *oen* na razão molar 1:3, tendo como meio reacional uma mistura de trietilortoformiato e etanol. O teor de európio foi determinado por titulação complexométrica com EDTA usando alaranjado de ortoxilenol como indicador e ácido acético/acetato de sódio como tampão (pH=5,6) e os teores de C, N e H foram obtidos em um analisador elementar Thermofinnigan Flash EA1112. Exp.(calc.): Eu 12,40% (12,48%), C 38,46% (38,43%), H 3,70% (3,69%) e N 13,80% (13,79%).

O espectro na região do infravermelho do composto apresentou o deslocamento da frequência de estiramento ν_{CO} do ligante livre (*oen*) de 1655 cm^{-1} para 1634 cm^{-1} sugerindo sua coordenação através do átomo de oxigênio da carbonila. As frequências vibracionais devidas ao ligante *pic* foram observadas em 1529 a 1578 cm^{-1} ($\nu_{as}NO_2$), 1332 cm^{-1} (ν_sNO_2) e 788 cm^{-1} (γCH).

Monocristais do complexo [Eu(pic)₃(oen)₃] foram obtidos por recristalização a partir de uma solução em água e etanol (1:1). As medidas de difração de raios X foram conduzidas a 270 K em um difratômetro Gemini A-Ultra com detector de área usando radiação MoK α . A estrutura foi resolvida por métodos diretos e refinada por meio de mínimos quadrados de matriz completa. Os parâmetros cristalográficos obtidos foram: sistema cristalino trigonal, grupo espacial R-3 (n^0 148), $a=b=20,9261(1)$ Å, $c=18,7146(1)$ Å, $\alpha=\beta=90,00^\circ$, $\gamma=120,00^\circ$, $V=7097,21(8)$ Å³, $\sigma=1,710$ Mg·m⁻³, $R1=0,0306$, $wR2=0,0715$, $Z=6$ e $Z'=1/3$. A figura 1 mostra a unidade assimétrica e a esfera de coordenação ao redor do metal.

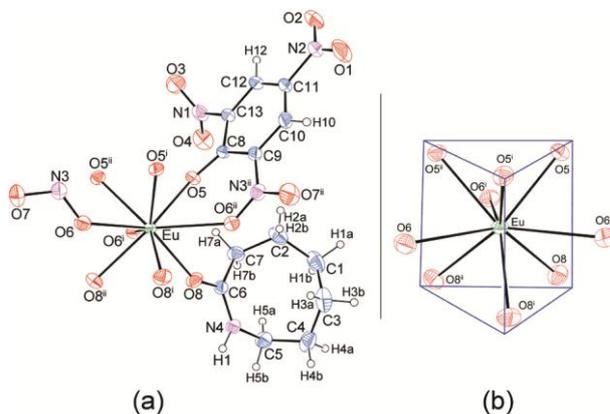


Figura 1. (a) diagrama ORTEP da unidade assimétrica do complexo com o ligante *pic* e a esfera de coordenação do metal completos e (b) geometria de coordenação do composto. Operações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: i (-x+y, -x+1, z) e ii (-y+1, x-y+1, z).

O complexo é monomérico, o íon Eu^{3+} apresenta número de coordenação igual a nove e o poliedro de coordenação corresponde a um antiprisma trigonal triencapuçado ligeiramente distorcido (Figura 1b). O metal situa-se em uma posição especial: passa, através dele e perpendicularmente às bases do antiprisma, um eixo de rotação de ordem 3 (letra de Wyckoff: c). As principais distâncias interatômicas são Eu-O5 2,359(2) Å, Eu-O6 2,582(2) Å e Eu-O8 2,393(2) Å. Os planos O5-O5ⁱ-O5ⁱⁱ e O8-O8ⁱ-O8ⁱⁱ distam, respectivamente, 1,593 Å e 1,603 Å do plano O6-O6ⁱ-O6ⁱⁱ.

Conclusões

As moléculas do complexo se apresentaram na forma de monômeros nonacoordenados. O poliedro de coordenação é descrito como um antiprisma trigonal triencapuçado ligeiramente distorcido. O espectro de emissão do composto aponta uma distorção de simetria D_{3h} para C_{3v} , o que está em concordância com a estrutura cristalográfica.

Agradecimentos

Ao DQUI-UFES, à Capes e ao LabCri-UFMG.

¹ Marinho, E.P.; Melo, D.M.A.; Zinner, L.B.; Zinner, K.; Castellano, E.E.; Zukerman-Schpector, J.; Isolani, P.C. e Vicentini, G. *Polyhedron*, **1997**, 16, 20, 3519-3523.

² Oliveira, G.M.; Machado, A.; Gomes, W.G.; Monteiro, J.H.S.K.; Davolos, M.R.; Abram, U. e Jagst, A. *Polyhedron*, **2011**, 30, 851-859.