

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS ISOFTALATOS DE Mg (II), Ca (II), Sr (II), Ba (II).

Felipe Patrese R. Silva¹, Beatriz França Viana¹, João Paulo Santos¹, Wilham Donizette Nunes², José Augusto Teixeira², Elias Yuki Ionashiro^{1*}

1- Universidade Federal de Goiás; 2- Universidade Estadual Paulista

* eyionashiro@hotmail.com

Aceito em: 05/10/2016 Publicado em: 15/06/2017

Resumo:

Este trabalho propôs a síntese, e caracterização dos compostos de isoftalato de alguns metais alcalino terrosos (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}). Os compostos foram caracterizados utilizando às técnicas de TG-DSC-FTIR, e FTIR. A análise termogravimétrica possibilitou a determinação da estequiometria, estabilidade térmica e o estudo do comportamento térmico dos compostos. As análises de TG-FTIR dos produtos gerados a partir da decomposição térmica/pirólise dos compostos foram principalmente CO_2 , CO e H_2O com traços de um composto orgânico não identificado. O FTIR dos compostos sintetizados proporcionou a identificação do tipo de ligação entre o metal e o ligante, ambos apresentaram ligação em ponte.

Palavras chaves: Isoftalatos, decomposição térmica e metais alcalinos terrosos

Abstract: This paper proposes the synthesis and the characterization of some alkali earth metals Isophthalates (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}). The characterization of these compounds was carried out using the TG-DSC-FTIR and FTIR techniques. The thermogravimetric analysis allowed the determination of the stoichiometry, thermal stability and the thermal behavior study of these compounds, showing that the decomposition occurs in several steps. The TG-FTIR of the gases generated by the thermal decomposition/pyrolysis were CO_2 , CO and H_2O , with traces of an unidentified compound. The FTIR analysis could identify the main organic functional groups and to propose the coordination between metal

Introdução

O ácido isoftálico, ou ácido benzeno-1,3-dicarboxílico, ou ainda ácido 1,3-benzoldicarboxílico, é um ácido dicarboxílico aromático, de fórmula química $C_6H_4(COOH)_2$. É um isômero do ácido ftálico e ácido tereftálico.

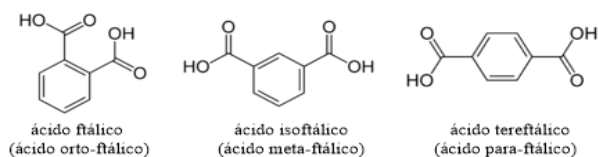


Figura 1: Fórmula estrutural do ácido Ftálico e seus isômeros

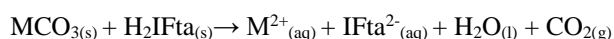
O ácido Isoftálico pode ser obtido através da oxidação do m-xileno com ácido crômico, ou pela fusão do m-sulfobenzoato com potássio, ou m-bromobenzoato com potássio.

Compostos derivados destes ácidos são utilizados principalmente no uso como agentes plastificantes na produção de polímeros [1,2]. Entre as aplicações destes trabalhos podemos citar o potencial para utilização dos resíduos destes compostos em células de memória [3], e estudos sobre potencial aplicação MOFS (Molecular Organic Frameworks) [4–7]. Processos de decomposição térmica de diversos

compostos de coordenação entre metais derivado de ácidos carboxílicos tem sido estudados intensamente durante as últimas décadas. Os compostos de coordenação utilizando como ligantes formatos e oxalatos, e sais derivados de maleatos e fumaratos de lantanídeos [8], já foram estudados detalhadamente. Porém, não são encontrados trabalhos em relação à síntese e o estudo térmico comparativo dos compostos de sais derivados dos ácidos isoftalato e tereftalato com metais alcalino terrosos.

Materiais e métodos

A síntese dos isoftalatos com os íons metálicos (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), foi realizada através da reação entre ácido isoftálico e os carbonatos dos respectivos metais.



Uma massa de 0,80 gramas de carbonato metálico foi adicionada diretamente a uma massa de 1,00 grama de ácido Isoftálico, e os dois sólidos foram mantidos dispersos em água sob agitação. Em seguida, foi realizado o aquecimento da solução durante aproximadamente de 4 horas com uma temperatura constante próxima à 100 °C.

Após o resfriamento à temperatura ambiente, os compostos foram filtrados, para a eliminação dos excessos dos reagentes e a solução resultante foi então levada ao aquecimento novamente até a secura total. Os compostos foram então armazenados em dessecador e enviados para análise.

As curvas TG-DSC dos compostos sintetizados foram obtidas em um equipamento TG/DSC-1 da Mettler Toledo, utilizando uma massa de aproximadamente 10 mg, no intervalo de temperatura de 30 a 1000 °C, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em cadinhos de α -alumina de 100 μ L. A atmosfera utilizada foi de ar seco e nitrogênio, com vazão de 50 ml min⁻¹. As análises dos gases gerados a partir da decomposição térmica dos compostos foram realizadas através do acoplamento do

equipamento TG/DSC1 com um espectrômetro Nicolet iS10 FTIR, com um Detector DTGS e Janela de KBr. O forno do analisador térmico, aquecido à 250 °C, foi acoplado à célula gasosa do espectrômetro através de um tubo de transferência de aço inoxidável de 120 cm de comprimento, 3 mm de diâmetro e aquecido à uma temperatura de 300 °C, ambos foram purgados com N₂ seco a uma vazão de 50 ml. Min⁻¹. Os espectros de infravermelho foram registrados com 32 varreduras por espectro, a uma resolução de 4 cm⁻¹.

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras foram registrados em um espectrofotômetro espectrômetro Nicolet iS10 FTIR, com um Detector DTGS e Janela de KBr, com resolução de 4 cm⁻¹ na região compreendida de 4000-600 cm⁻¹, utilizando a técnica de Refletância Total Atenuada (ATR) com placa de Se/Zn e número de varredura igual a 32.

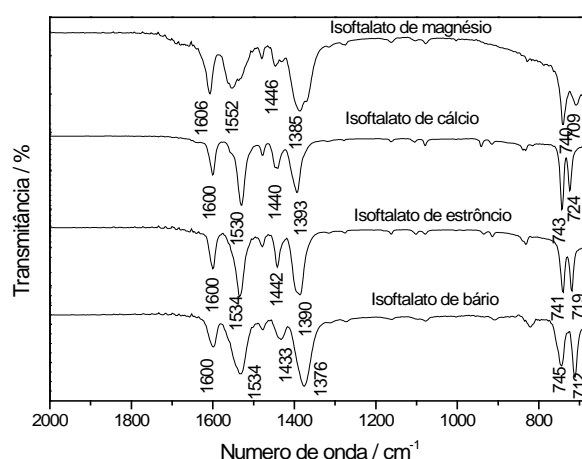


Figura 2: Espectro de absorção na região do Infravermelho (FTIR), dos isoftalatos de Mg, Ca, Sr e Ba.

Resultados e discussão

Os espectros obtidos a partir das análises de FTIR para os compostos sintetizados (Figura 2) apresentaram bandas similares entre si os quais foram atribuídas à: deformação angular (C-H) fora do plano no anel (650 a 800 cm⁻¹), estiramento simétrico fora do plano nos anéis de hidrogênio, estiramento simétrico dos carboxilatos, (1380 a

1390 cm^{-1}). Deformação assimétrica do anel aromático (1400 a 1450 cm^{-1}), estiramento assimétrico do carboxilato (1530 a 1552 cm^{-1}) e o estiramento simétrico do grupo carboxilato (1600 a 1606 cm^{-1}).

A partir da comparação entre a diferença de valores entre os estiramentos simétrico e assimétrico do Grupo carboxilato, $\Delta\nu(\text{CO}_2^-) = [\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)]$, de um determinado composto, com a diferença dessas bandas obtidas para o sal de sódio, é possível sugerir o tipo de interação metal ligante entre o grupo carboxilato e o metal em questão [9,10] que indica que se o $\Delta\nu$ estiver muito maior que quando comparado ao carboxilato livre (sal de sódio) sugere-se que a coordenação seja monodentada. Enquanto que se o $\Delta\nu$ for menor que quando comparada ao sal teremos uma coordenação bidentada (ou quelante) e ainda se o $\Delta\nu$ estiver muito maior que os valores para os bidentados (ou quelante) e próximos ao do sal é visto que a coordenação se dá em ponte. [11].

Tabela 1: Resultados espectroscópicos obtidos na região do infravermelho dos sais de sódio e dos compostos sintetizados.

Composto	ν_{ass}	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu(\text{COO}^-)$	Sugestão de coordenação
Na_2IFta	3365	1555	1370	185	
$\text{Mg}(\text{IFta}) \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	3258	1552	1385	167	Em ponte
$\text{Ca}(\text{IFta}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3432	1530	1393	137	Em ponte
$\text{Sr}(\text{IFta}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3375	1534	1387	147	Em ponte
$\text{Ba}(\text{IFta}) \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	-	1534	1376	158	Em ponte

Podemos observar que a diferença entre os valores de Δ obtidos para o sal de sódio em relação aos compostos sintetizados apresentam valores próximos (em torno de 20% menores), sugerindo que a coordenação destes compostos seja em ponte. Essa alegação está em concordância com o observado para compostos com estrutura similar, como o tereftalato de metais alcalino terrosos.[12,13],

As curvas TG-DSC dos compostos sintetizados apresentaram como primeira etapa de perda de massa, associada ao pico endotérmico da DSC, como sendo a perda de moléculas de água de hidratação, analisados na curva de TG-DSC, associada aos picos endotérmicos na curva DSC foi atribuída ao processo de desidratação. As etapas subsequentes foram atribuídas a oxidação da matéria orgânica, gerando como resíduo o óxido metálico, ou o carbonato metálico no caso dos compostos de Bário.

Os dados referentes à perda de massa de cada etapa da curva TG, estão dispostos na Tabela 2. A partir dessas informações foi possível determinar a estequiometria de cada composto e o número de águas de hidratação, o qual apresentaram uma fórmula geral $\text{MIFta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde $\text{M} = \text{Mg, Ca, Sr e Ba}$; IFta = Isoftalato e $n = 3,5$ (Mg); 3 (Ca e Sr) e 1 (Ba).

Tabela 2: Quantidade estequiométrica de água presente em cada composto, seguido pela porcentagem de perda de água, H_2O (%), de ligante, Isoftalato (%), e quantidade de resíduo, Resíduo (%); teórica, Calc., e obtida na análise, TG

Composto	H_2O (%)		ΔFta (%)		Resíduo (%)	
	Calc.	TG	Calc.	TG	Calc.	TG
Mg (IFta).3,5H ₂ O	25,08	25,77	58,90	58,66	16,02	15,57
Ca (IFta).3H ₂ O	20,93	21,73	57,36	56,19	21,71	22,08
Sr (IFta).3H ₂ O	17,68	17,71	48,44	47,83	33,88	34,46
Ba (IFta).1H ₂ O	5,64	6,49	32,60	32,34	61,76	61,17

Devido a peculiaridade no comportamento térmico de cada composto as curvas serão discutidas individualmente.

Isoftalato de Magnésio (Mg (IFTA) · 3,5H₂O).

As curvas TG-DSC do composto de Isoftalato de Magnésio em atmosfera de ar e nitrogênio estão dispostos nas Figuras 4 a e b, respectivamente. A desidratação do composto ocorre, no intervalo de temperatura de 63-189°C, associado aos picos endotérmicos com

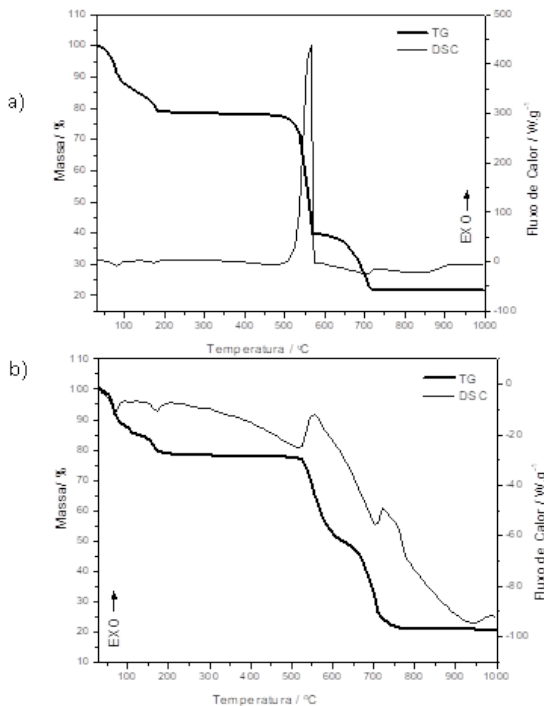


Figura 5: Curvas TG-DSC do Isoftalato de Cálcio. a) Atmosfera de ar; b) Atmosfera de Nitrogênio

máximo em 156°C, correspondendo a perda de 3 moléculas de H₂O.

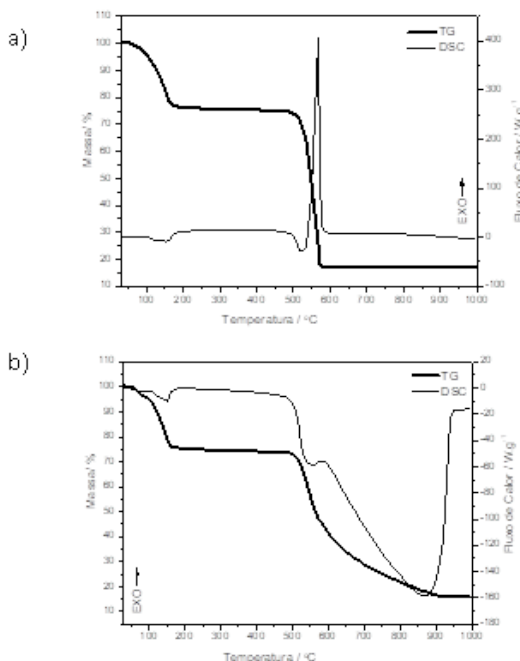


Figura 4: Curvas TG-DSC do Isoftalato de Magnésio. a) Atmosfera de ar; b) Atmosfera de Nitrogênio

Após a etapa de desidratação, o composto se apresentou na forma de um composto anidro estável até a temperatura de 480 °C, onde ocorreu a etapa de oxidação da matéria orgânica, associado ao pico exotérmico em 567°C. A oxidação da matéria orgânica ocorreu na forma de uma única etapa de perda de massa até a temperatura de 582°C, gerando o óxido de Magnésio como resíduo final.

A curva em atmosfera de nitrogênio para acompanhar a pirólise do composto, apresentou após a etapa de desidratação, estabilidade térmica até 480°C, onde ocorre a pirólise da matéria orgânica em duas etapas consecutivas entre 480- 620°C e entre 620-900°C, associados aos picos endotérmicos com máximo em 540°C e 860°C, gerando como resíduo final o óxido de Magnésio.

Isoftalato de Cálcio (CaIFTA.3H₂O)

As curvas TG-DSC do Isoftalato de Cálcio em atmosfera de ar e N₂ estão dispostas nas Figuras 5 a e b respectivamente. A desidratação do composto de Isoftalato de cálcio ocorre em 3 etapas consecutivas e sobrepostas, no intervalo de temperatura entre 30-90°C; 90-127° e entre 127-252°C, associados aos picos endotérmicos com máximos em 61,87; 85,55 e 156,3 °C, atribuídos a perda de 3 moléculas de água.

Em atmosfera de ar, o composto anidro gerado apresentou estabilidade térmica até a temperatura de 480°C, onde o mesmo sofre oxidação em uma única etapa de perda de massa, gerando como resíduo o carbonato de Cálcio no intervalo de temperatura entre 480-570°C, associado ao pico exotérmico agudo em 523,4°C. O carbonato de Cálcio apresentou estabilidade até a temperatura de 602°C onde o mesmo se decompõe em Óxido de Cálcio até a temperatura de 724°C.

Em atmosfera de N₂ o composto apresentou estabilidade térmica similar ao apresentado pela atmosfera de ar, sendo estável até a temperatura de 480°C, onde o mesmo sofre

pirólise em 3 etapas consecutivas e sobrepostas, no intervalo de temperatura entre 500-594, 594-715 e 715-771 °C, associadas aos picos endotérmicos em 523°C e 672°C gerando como resíduo final o óxido de Cálcio.

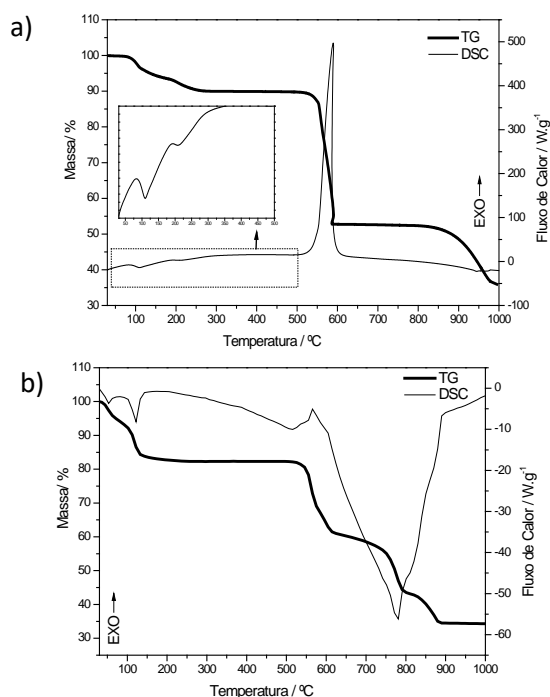


Figura 6: Curvas TG-DSC do Isoftalato de estrôncio. a) Atmosfera de ar; b) Atmosfera de Nitrogênio

Não foi observado para a pirólise do composto a formação do intermediário de carbonato de Cálcio.

Isoftalato de Estrôncio (SrIFTA.3H₂O)

As curvas TG-DSC do Isoftalato de estrôncio em atmosfera de ar e N₂ estão dispostas nas figuras 6 a e b respectivamente. A desidratação do composto ocorre em 2 etapas consecutivas e sobrepostas, no intervalo de temperatura entre 30-65°C; e entre 65-136,9°C, associados aos picos endotérmicos com máximo em 65,25 °C; e 110,5°C, atribuídos a perda de 3 moléculas de água.

Em atmosfera de ar, o composto anidro gerado apresentou estabilidade térmica até a temperatura de 480°C, onde o mesmo sofre

oxidação em duas etapas de perda de massa no intervalo de temperatura entre 480-547,3 e 547,3-587,6 °C. Observa-se uma pequena deformação na curva termogravimétrica deste composto, o que gera um formato de barriga na curva TG e um pico exotérmico com certa inclinação. Este evento térmico indica que a liberação de calor neste evento é bastante elevada, o qual eleva momentaneamente a temperatura da amostra a um valor acima da temperatura do forno. O resíduo gerado desta decomposição foi o carbonato de estrôncio o qual se manteve estável até a temperatura de 819,7°C onde se decompôs a óxido de estrôncio até a temperatura de 958°C.

Em atmosfera de N₂ o composto apresentou estabilidade térmica similar ao apresentado pela atmosfera de ar, sendo estável até a temperatura de 500°C, onde o mesmo sofre pirólise em 4 etapas consecutivas e sobrepostas, no intervalo de temperatura entre 500-570°C, 570-610°C, 610-740°C e 610-800°C, associadas a um pico endotérmico sobreposto e muito intenso com máximo em 785°C, gerando como resíduo final o carbonato de estrôncio, onde o mesmo se decompôs até a temperatura de 890°C, gerando o óxido de estrôncio como resíduo final.

Isoftalato de Bário (BaIFTA.1H₂O)

As curvas TG-DSC do Isoftalato de bário em atmosfera de ar e N₂ estão dispostas nas figuras 7 a e b respectivamente.

A desidratação do composto ocorre de forma lenta em uma única etapa de perda de massa no intervalo de temperatura entre 30-351°C. A ausência do pico endotérmico atribuído a desidratação levantou dúvidas se a primeira perda de massa era realmente de água, mas a análise de TG-FTIR, confirmou a identidade do gás liberado como sendo principalmente água. A energia envolvida neste evento é liberada de forma tão lenta que não gera gradiente térmico suficiente para gerar um pico endotérmico como observado nos outros compostos.

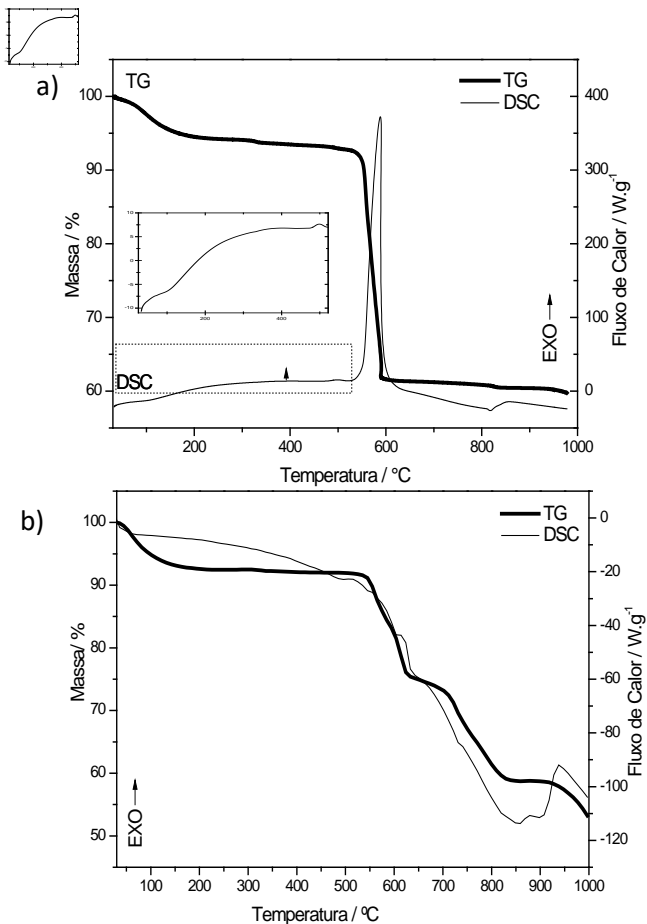


Figura 7: Curvas TG-DSC do Isoftalato de bário. a) Atmosfera de ar; b) Atmosfera de Nitrogênio

Em atmosfera dinâmica de ar, o composto anidro é estável até a temperatura de 520°C, onde sofre a oxidação da matéria orgânica em uma única etapa até a temperatura de 590°C, associada ao pico exotérmico agudo com máximo em 589°C, gerando como resíduo final o Carbonato de Bário. Podemos observar o mesmo efeito observado para o composto de Estrôncio, onde a intensa liberação de calor na curva TG, causa a elevação da temperatura da amostra, acima da temperatura do forno.

Em atmosfera de N₂ o composto apresentou uma estabilidade térmica similar à observada para a atmosfera de ar, iniciando a sua decomposição em 527°C. A pirólise da matéria orgânica ocorre de forma mais complexa em 4 etapas de perda de massa que ocorrem de forma consecutiva no intervalo de temperatura entre 527-575°C; 575-628°C; 628-

843°C, gerando como resíduo final o carbonato de bário. Os picos endotérmicos ocorrem de forma sobreposta a um único pico enorme que tem seu máximo em 557°C.

Uma análise comparativa entre os compostos sintetizados é que todos apresentaram estabilidade térmica similares, onde os mesmos iniciam a oxidação/pirólise em temperaturas muito similares. A exceção foi o composto de Isoftalato de Bário o qual apresentou uma estabilidade térmica maior do que os outros compostos. Outro fator interessante é que a decomposição da matéria orgânica em atmosfera inerte (pirólise) ocorreu em temperaturas muito próximas a decomposição em atmosfera oxidante (oxidação). Normalmente é observado que a oxidação ocorre em temperaturas muito menores.

Com o intuito de analisar a identidade dos gases gerados durante a decomposição térmica, foi realizada uma técnica acoplada de TG-FTIR. Os gases gerados durante a termogravimetria podem ser utilizados para explicar o processo de decomposição dos compostos através da identificação dos gases pelo FTIR, pois se pode identificar produtos da decomposição e, caso existam, etapas intermediárias na decomposição.

Com o intuito de analisar a identidade dos gases gerados durante a decomposição térmica, foi realizada uma técnica acoplada de TG-FTIR. Os gases gerados durante a termogravimetria podem ser utilizados para explicar o processo de decomposição dos compostos através da identificação dos gases pelo FTIR, pois se pode identificar produtos da decomposição e, caso existam, etapas intermediárias na decomposição.

Para identificar o momento onde ocorre uma maior liberação de gases utiliza-se o modelo matemático de Gram-Schmidt que gera um gráfico relacionando o volume de gases gerados de acordo com as intensidades de absorção destas espécies em relação ao tempo,

logo se seleciona o espectro de interesse, que apresentam as etapas de desidratação e degradação do ligante orgânico.

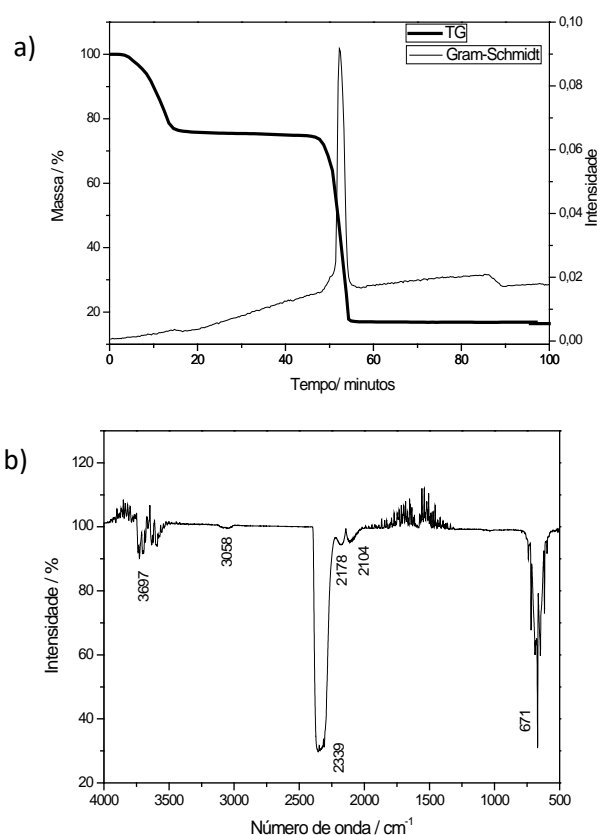


Figura 8: Resultados das Análises de TG-FTIR em atmosfera de ar. a) Curva termogravimétrica e Gram Schmidt; b) FTIR no tempo de análise de 52,32 minutos.

Todos os compostos apresentaram um comportamento similar nesta análise, então como representativo foi utilizado o composto de Isoftalato de Magnésio.

As curvas TG-GRAM-Schmidt, do MgIFTA.3,5 H₂O estão dispostas na figura 8a. O pico de maior intensidade no tempo de 52,32 minutos, o qual coincide com a maior perda de massa da curva TG, indica que neste tempo está sendo liberado um maior volume gasoso da decomposição térmica. Para este tempo foi realizado o FTIR dos produtos gasosos o qual está disposto na figura 8b.

As bandas em 3697 e 671 cm⁻¹ indicam a presença de água; a banda em 2339 cm⁻¹ indica a presença de CO₂ e as bandas em 2178 e 2104 indicam a presença de CO. Podemos observar que o produto da decomposição térmica ocorre de forma simples, gerando em sua grande maioria água e CO₂ e uma pequena quantidade de monóxido de carbono. O pequeno pico em 3028 é referente ao estiramento C-H de um anel aromático ou de um alceno. Porém devido à baixa concentração deste composto liberado e devido ao fato de que as bandas as quais dariam mais informações sobre a presença deste composto, caírem na região de 2000-1317 cm⁻¹, cuja região coincide com a de algumas bandas de água, não foi possível a identificação deste composto.

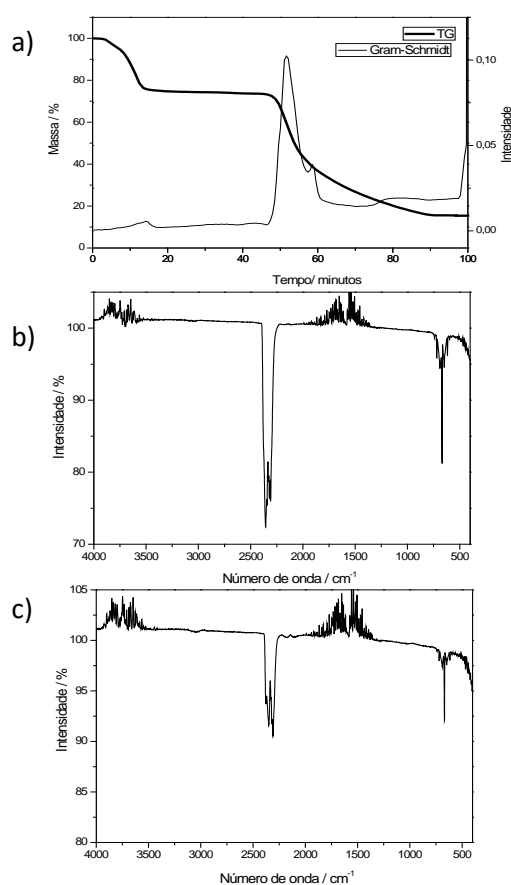


Figura 9: Resultados das Análises de TG-FTIR em atmosfera de Nitrogênio. a) Curva termogravimétrica e Gram Schmidt; b) FTIR tempo de análise de 51,69 minutos. c) FTIR no tempo de análise de 58,55 minutos.

Foi realizado a análise de TG-FTIR em atmosfera inerte (N₂) a fim de se observar se os produtos da pirólise eram diferentes, já que o perfil da curva TG, apresentou uma decomposição da matéria orgânica em mais etapas. As curvas obtidas estão dispostas na Figura 9.

Podemos observar que mesmo em atmosfera inerte, os produtos principais da decomposição térmica, continuam sendo CO₂ e CO. Não foram observados a formação de outros compostos orgânicos, como indicado nas curvas em ar.

Conclusão

A partir das curvas TG-DSC foi possível de se determinar a estequiometria dos compostos sintetizados os quais estão de acordo com a fórmula geral fórmula geral MIFta.nH₂O, onde M = Mg, Ca, Sr e Ba; IFta = Isoftalato e n= 3,5 (Mg); 3 (Ca e Sr) e 1 (Ba).

Todos os compostos apresentaram a formação de um composto anidro estável, e suas estabilidades térmicas se apresentaram similares, e torno de 480 °C, tanto em atmosfera de ar, quanto para atmosfera de N₂. Apenas o composto de Bário apresentou uma estabilidade térmica maior, tendo a sua oxidação em 589 °C e pirólise em 527°C.

A partir das curvas TG-FTIR, podemos observar que a pirólise da matéria orgânica ocorre em um intervalo maior de temperatura dando 2 picos no gráfico de gram-schmidt, referente as 2 etapas de pirólise da matéria orgânica nos tempos de 51,69 (Figura 9b) e 58,55 minutos (Figura 9c). Porém os espectros de FTIR das duas regiões apresentaram um resultado muito similar ao observado para atmosfera de oxigênio, indicando que os produtos das reações são os mesmos. Não foi observada a banda do estiramento C-H próximo indicando que não há a formação de intermediários durante a da pirólise, gerando como produto principal a água, CO₂ e traços de CO.

Agradecimentos

Agradecimentos ao professor Massao Ionashiro por permitir o uso de todos os equipamentos (TG-DSC e FTIR) do seu laboratório (IQ-Araraquara-Unesp), e ao CNPq pelo financiamento recebido.

Referências

- [1] F. Toja, D. Saviello, A. Nevin, D. Comelli, M. Lazzari, M. Levi, et al., The degradation of poly(vinyl acetate) as a material for design objects: A multi-analytical study of the effect of dibutyl phthalate plasticizer. Part 1, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 2441–2448. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.07.018.
- [2] M. Li, L. Qiu, Y. Zhang, Y. Hua, S. Tu, Y. He, et al., Dose-related effect by maternal exposure to di-(2-ethylhexyl) phthalate plasticizer on inducing hypospadiac male rats., *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 35 (2013) 55–60. doi:10.1016/j.etap.2012.10.006.
- [3] V. Logvinenko, L. Yudanov, N. Yudanov, G. Chekhova, Thermal analysis of transition metal salts of carboxylic acids The way for the synthesis of metal – polymer composites, 74 (2003) 395–399.
- [4] A. de Bettencourt-Dias, Isophthalato-based 2D coordination polymers of Eu(III), Gd(III), and Tb(III): enhancement of the terbium-centered luminescence through thiophene derivatization., *Inorg. Chem.* 44 (2005) 2734–41. doi:10.1021/ic048499b.
- [5] J. Ma, F.-L. Jiang, L. Chen, M.-Y. Wu, S.-Q. Zhang, K. Xiong, et al., Structure and photoluminescent properties of lanthanide coordination polymers based on two isomers of iminodiacetic acid substituted isophthalate and terephthalate ligands, *CrystEngComm.* 14 (2012) 6055.

- doi:10.1039/c2ce25655j.
- [6] B. Cai, Y. Ren, H. Jiang, D. Zheng, D. Shi, Y. Qian, et al., A templated lanthanide metal-organic framework: synthesis, structure, and luminescence of (bpy) [Eu (ip)1.5(H₂O)₄] (bpy = 4,4'-bipyridine, ip = isophthalate), *Inorg. Chem. Commun.* 15 (2012) 159–162. doi:10.1016/j.inoche.2011.10.014.
- [7] S.-Y. Liao, W. Gu, L.-Y. Yang, T.-H. Li, J.-L. Tian, L. Wang, et al., Series of Novel 3D Heterometallic Frameworks Based on the Co(II) Coordination Chains and Ln(III) Coordination Layers, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 3927–3936. doi:10.1021/cg300326e.
- [8] F.S. Alves, L.H. Bembo, F.J. Caires, E.Y. Ionashiro, Thermoanalytical study of heavier trivalent lanthanides fumarates, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2012). doi:10.1007/s10973-012-2768-6.
- [9] G.B.. Deacon, R.J. Phillips, Relationship between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination, *Coord. Chem. Rev.* 33 (1980) 227–250.
- [10] C.C.R. Sutton, G. da Silva, G. V. Franks, Modeling the IR Spectra of Aqueous Metal Carboxylate Complexes: Correlation between Bonding Geometry and Stretching Mode Wavenumber Shifts, *Chem. - A Eur. J.* 21 (2015) 6801–6805. doi:10.1002/chem.201406516.
- [11] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and, *Handb. Vib. Spectrosc.* (2006) 1872–1892. doi:10.1002/0470027320.s4104.
- [12] T. Matsuzaki, Y. Iitaka, The crystal structure of calcium terephthalate trihydrate, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 28 (1972) 1977–1981. doi:10.1107/S0567740872005382.
- [13] R.H. Groeneman, J.L. Atwood, Terephthalate bridged coordination polymers based upon group two metals, *Cryst. Eng.* 2 (1999) 241–249. doi:10.1016/S1463-0184(00)00023-X.