

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

AUGUSTO IWASHITA COSTA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA, TÉRMICA, ESTRUTURAL
E ESTUDO LUMINESCENTE DE REDES DE ÍONS LANTANÍDEOS (Ln= Eu(III),
Tb(III) E Dy(III))**

ALFENAS/MG

2023

AUGUSTO IWASHITA COSTA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA, TÉRMICA, ESTRUTURAL
E ESTUDO LUMINESCENTE DE REDES DE ÍONS LANTANÍDEOS (Ln= Eu(III),
Tb(III) E Dy(III))**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em Química, pela
Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração:
Química Inorgânica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Vanda Marinho

ALFENAS/MG

2023

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Central

Iwashita Costa, Augusto .

Síntese, Caracterização Espectroscópica, Térmica, Estrutural e Estudo Luminescente de Redes de Íons Lantanídeos (Ln= Eu(III), Tb(III) E Dy(III)) / Augusto Iwashita Costa. - Alfenas, MG, 2023.

58 f. : il. -

Orientador(a): Maria Vanda Marinho.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2023.

Bibliografia.

1. Química Inorgânica. 2. Polímeros de Coordenação. 3. Lantanídeos. 4. Luminescência. 5. Co-cristais. I. Marinho, Maria Vanda, orient. II. Título.

Ficha gerada automaticamente com dados fornecidos pelo autor.

AUGUSTO IWASHITA COSTA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA, TÉRMICA, ESTRUTURAL
E ESTUDO LUMINESCENTE DE REDES DE ÍONS LANTANÍDEOS (Ln= Eu(III),
Tb(III) E Dy(III))**

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a
Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em Química pela
Universidade Federal de Alfenas.
Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovado em: 28 de fevereiro de 2023

Profa. Dra. Maria Vanda Marinho - Presidente e Orientadora
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Elgte Elmin Borges de Paula
Instituição: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais

Prof. Dr. Leonildo Alves Ferreira
Instituição: Universidade Federal de Goiás

Documento assinado eletronicamente por Maria Vanda Marinho, Professor do Magistério Superior, em 28/02/2023, às 18:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

Documento assinado eletronicamente por Leonildo Alves Ferreira, Usuário Externo, em 28/02/2023, às 18:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

Documento assinado eletronicamente por ELGTE ELMIN BORGES DE PAULA, Usuário Externo, em 28/02/2023, às 20:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 0911620 e o código CRC ADD96729.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, por todo o suporte e paciência, afinal são eles os pilares que me estruturaram para esta grande aprendizagem chamada vida.

Ao IF- Campus Pouso Alegre e aos meus professores, que contribuíram de maneira tão bela na minha formação, em especial à minha orientadora Elgte E.B. de Paula, que me iniciou no mundo da Química.

À minha orientadora Prof^{ra}. Dr^a. Maria Vanda Marinho, por ter me conduzido e orientado na realização deste trabalho.

Aos professores os quais eu tive o prazer de ter aula na pós-graduação.

Aos meus amigos do LaPI, que sempre me auxiliaram e tornaram os meus dias mais leves e felizes.

Ao meu grande amigo Fábio, por sua bela amizade e os seus ensinamentos.

À minha amiga Rafaela, pela grande amizade e por toda a ajuda e contribuição neste trabalho.

A todos os laboratórios e professores parceiros, por toda a contribuição e ajuda que tornaram este trabalho possível.

O presente trabalho foi realizado com apoio da “Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES)” – Código 001.

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro da “Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG)” Projeto CEX – APQ – 01597 – 17.

O presente trabalho foi realizado com apoio da “Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-graduação” da UNIFAL-MG.

O tempo, esse químico invisível, que dissolve, compõe, extrai e transforma todas as substâncias morais [...].

(ASSIS, Joaquim Maria Machado de, 1998, p. 9)

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados, a partir do método por difusão, (i) co-cristais incolores de fórmula molecular $C_{24}H_{18}N_4O_4$ (**1**) utilizando os ligantes H_2 -2,5-bipydc (ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico) e bpe (1,2- bis(4- piridina)eteno) com os sulfatos hidratados dos íons lantanídeos $[Ln_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O]$, $Ln = Tb(III)$, $Eu(III)$ e $Dy(III)$, cujos resultados de difração de raios X por monocristal revelaram uma estrutura cristalina contendo ambos os ligantes, sem a presença dos íons lantanídeos; (ii) sólidos cristalinos brancos obtidos a partir da síntese hidrotérmica entre os sais $[Ln_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O]$, $Eu(III)$ e $Dy(III)$ e o ligante orgânico H_4 -bttb, (com H_4 -bttb = 1,2,4,5 tetraquis (4-carboxifenil) benzeno) de proposta estrutural $[Eu_4(Hbttb_3)]_n$ (**2**) e $[Dy_4(bttb)_3]_n$ (**3**); (iii) cristais amarelos obtidos via síntese hidrotermal, os quais foram separados manualmente da solução- mãe de um sólido amorfo amarelo envolvendo a reação do sulfato de térbio(III) e dois ligantes orgânicos H_4 -bttb e 2,5- H_2 pzdc (2,5- H_2 pzdc= ácido 2,5-pirazino dicarboxílico) $[Tb(bttb)_{0.5}(2,5pzdc)_{0.5}]_n$ (**4**). Os resultados de difração de raios X por monocristal revelaram a formação de um polímero de coordenação tridimensional contendo o íon $Tb(III)$ coordenado aos ligantes $bttb^{4-}$ e $2,5-pzdc^{2-}$ totalmente desprotonados. A rede bidimensional de **4**, também é possível observar a presença de cavidades (*voids*), o que o torna este composto um potencial adsorvente. Em adição, resultados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho revelaram que para os polímeros (**2-4**) a ausência de bandas na região de 1700 cm^{-1} , referente ao estiramento COOH, indica que os ligantes se encontram totalmente desprotonados, sugerindo que houve a coordenação ao centro metálico. A diferença entre os estiramentos simétricos e antissimétricos (Δ) do grupo carboxilato em (**2**) indica o modo de coordenação do ligante monoprotonado $Hbttb^{3-}$ esteja coordenado em ponte ao centro do íon lantanídeo, enquanto em (**4**) o espectro de infravermelho indica o modo de coordenação ponte quelante e ponte pseudo-oxo (monoatômica) para o tetraânion $bttb^{4-}$ e bis-bidentado (N,O) e pseudo-oxo para o diânion $2,5-pzdc^{2-}$, sendo estes confirmados pela resolução estrutural. É possível notar que as propriedades luminescentes continuam proeminentes em **4**, inclusive com variação de temperatura, e que não há uma grande variação no tempo de meia vida nas emissões, tornando este um material promissor para uso como termômetro óptico molecular.

Palavras-chave: Química Inorgânica; Química de Coordenação; Polímeros Inorgânicos;
Íons Lantanídeos; Co-cristais.

ABSTRACT

In this work were synthesized, through the diffusion method, (i) colorless co-crystals with molecular formula $C_{24}H_{18}N_4O_4$ (**1**) using the ligands H_2 -2,5-bipydc (2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid) and bpe (1,2-bis(4-pyridine)ethene) with hydrated sulfates of lanthanide ions [$Ln_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$, $Ln = Tb(III)$, $Eu(III)$ and $Dy(III)$], whose single crystal X-ray diffraction results revealed a crystalline structure containing both ligands, without the presence of lanthanide ions; (ii) yellow crystalline solids with proposed structures $[Eu_4(Hbttb_3)]_n$ (**2**) and $[Dy_4(bttb)_3]_n$ (**3**), obtained from the hydrothermal synthesis between the salts [$Ln_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$, $Eu(III)$ and $Dy(III)$] and the organic linker H_4 -bttb (H_4 -bttb = 1,2,4,5 tetrakis (4-carboxyphenyl) benzene); (iii) yellow single crystal $[Tb(bttb)_{0.5}(2,5pzdc)_{0.5}]_n$ (**4**) obtained via hydrothermal synthesis, which were manually separated from the mother solution between a yellow amorphous solid involving the reaction of terbium(III) sulfate and two organic ligands H_4 -bttb and 2,5- H_2 pzdc (2,5- H_2 pzdc=2,5-pyrazine dicarboxylic acid). In the single crystal X-ray diffraction results revealed the formation of a three-dimensional coordination polymer containing the $Tb(III)$ ion coordinated to the fully deprotonated $bttb^{4-}$ and $2,5-pzdc^{2-}$ ligands. The two-dimensional network of **4**, it is also possible to observe the presence of cavities (voids), which makes this compound a potential adsorbent. In addition, vibrational spectroscopy results in the infrared region, revealed that for polymers (**2-4**), the absence of bands in the region of 1700 cm^{-1} , referring to COOH stretching, indicates that the ligands are completely deprotonated, suggesting that there was coordination to the metallic center. The differences between the symmetric and the unsymmetric stretching frequencies (Δ) of the carboxylate groups in (**2**) indicate the bridged and monodentate coordination mode, while in (**4**) bridge chelate and monodentate chelate coordination mode, confirmed by structural resolution. It is possible to note that the luminescent properties remain prominent in **4**, even with temperature variation, and that there is not a large variation in the half-life of the emissions, making this a promising material for use as molecular optical thermometer.

Keywords: Inorganic Chemistry; Coordination Chemistry; Inorganic Polymers; Lanthanides; Co-crystals.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 1 – | Representação estrutural do complexo de mesocato com Tppz..... | 3 |
| Figura 2 – | Representação estrutural da M-MOF-184..... | 4 |
| Figura 3 – | Representação da MOF-74..... | 5 |
| Figura 4 – | Representação estrutural da rede lantanídeo orgânica com propriedade na marcação de pólvora | 7 |
| Figura 5 – | Imagens do marcador de resíduo de pólvora (GSR) | 8 |
| Figura 6 – | Representação esquemática do decaimento não radiativo de com complexo de Eu(III) excitado | 9 |
| Figura 7– | Representação esquemática do diagrama de energia envolvendo as transições presentes entre o ligante e o íon lantanídeo(III)..... | 11 |
| Figura 8 – | Representação estrutural dos ligantes | 13 |
| Figura 9 – | Representação estrutural das camadas de grades na MOF de Ni(II) | 14 |
| Figura 10 – | Ilustração da estrutura dos materiais híbridos..... | 15 |
| Figura 11 – | Representação estrutural do polímero de Lantânio..... | 16 |
| Figura 12 – | Representação esquemática dos polímeros de coordenação | 17 |
| Figura 13 – | Representação esquemática da metodologia por difusão..... | 19 |
| Figura 14 – | Esquema ilustrativo da síntese hidro/solvotérmica..... | 20 |
| Figura 15 – | Espectro vibracional de infravermelho de 1..... | 23 |
| Figura 16 – | Difratograma de raios X por policristais de 1 | 24 |
| Figura 17 – | Representação da estrutura cristalina de 1 | 26 |
| Figura 18 – | Espectro vibracional na região do infravermelho de 2..... | 28 |
| Figura 19 – | Difratogramas de raios X por policristais de 2 e 3..... | 30 |
| Figura 20 – | Proposta estrutural de 2 e 3 | 31 |
| Figura 21 – | Espectro vibracional na região do infravermelho de 4 e seus ligantes H ₄ -bttb e 2,5-H ₂ Pzdc | 32 |
| Figura 22 – | Espectro vibracional na região do infravermelho de 4, sal do ligante (Na ₄ bttb) e o ligante H ₄ -bttb | 34 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 23 – | Espectro vibracional na região do infravermelho do composto 4, do ligante 2,5-H ₂ Pzdc e seu sal (pzdc ²⁻)..... | 35 |
| Figura 24 – | Curvas TG e DTA de 4..... | 36 |
| Figura 25 – | Difratograma de raios X por policristais do composto 4 e seu subproduto..... | 37 |
| Figura 26 – | Difratograma Calculado e experimental do composto 4..... | 38 |
| Figura 27 – | Representação da estrutura de 4..... | 41 |
| Figura 28 – | Representação esquemática de esfera de coordenação de 4 .. | 42 |
| Figura 29 – | Representação do modo de coordenação bttb ⁴⁻ | 43 |
| Figura 30 – | Representação do modo de coordenação pzdc ²⁻ | 44 |
| Figura 31 – | Representação da camada 2D de 4..... | 45 |
| Figura 32 – | Empacotamento cristalino de 4..... | 45 |
| Figura 33 – | Espectros de emissão e excitação em 298K de 4..... | 47 |
| Figura 34 – | Espectros de emissão e excitação em 77K de 4..... | 48 |
| Figura 35 – | Intensidade das curvas de decaimento monitoradas em triplicata..... | 48 |
| Figura 36 – | Intensidade das curvas de decaimento monitoradas em triplicata..... | 49 |
| Figura 37 – | Espectro de Luminescência dependente de temperatura..... | 51 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|------------|---|----|
| Tabela 1 – | Dados de refinamento da estrutura cristalina de 1..... | 26 |
| Tabela 2 – | Principais bandas e atribuições do espectro de infravermelho de 2 e o sal do ácido (Na ₄ bttb)..... | 29 |
| Tabela 3 – | Principais bandas e atribuições do espectro de infravermelho de 4 e os ligantes ácidos 1,2,4,5 tetraquis (4-carboxifenil) benzeno) (H ₄ -bttb) e 2,5-pirazino dicarboxílico (2,5-H ₂ Pzdc)..... | 33 |
| Tabela 4 – | Dados de refinamento da estrutura cristalina de 4..... | 40 |
| Tabela 5 – | Comprimentos de ligação dos átomos envolvidos na esfera de coordenação de 4..... | 42 |
| Tabela 6 – | Principais ângulos de ligação presentes nos átomos na esfera de coordenação de 4..... | 42 |
| Tabela 7 – | Estado de meia-vida do ⁵ D ₄ Tb(III) (298k)..... | 49 |
| Tabela 8 – | Estado de meia-vida do ⁵ D ₄ Tb(III) (77k)..... | 50 |

LISTA DE EQUAÇÕES

| | |
|--|----|
| Equação 1 – Integrais referentes às emissões em função da temperatura..... | 52 |
| Equação 2 – Sensitividade térmica relativa..... | 53 |
| Equação 3 – Incerteza na temperatura..... | 53 |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 | COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO | 1 |
| 1.1.1 | Polímeros de coordenação | 2 |
| 1.2 | MOFs | 4 |
| 1.2.1 | LnOFs | 6 |
| 1.3 | LUMINESCÊNCIA | 8 |
| 1.3.1 | Efeito Antena | 10 |
| 1.4 | PROPRIEDADES GERAIS DOS LIGANTES ORGÂNICOS | 11 |
| 1.5 | LIGANTES..... | 12 |
| 2 | OBJETIVOS | 18 |
| 3 | METODOLOGIA | 19 |
| 3.1 | PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS | 19 |
| 3.2 | SÍNTESE DOS COMPOSTOS | 21 |
| 3.3 | CARACTERIZAÇÃO..... | 22 |
| 3.3.1 | Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) | 22 |
| 3.3.2 | Análise Térmica – Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) | 22 |
| 3.3.3 | Difração de raios X por monocristal | 23 |
| 3.3.4 | Difração de raios X por policristal | 23 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 23 |
| 4.1 | MÉTODO DE DIFUSÃO: CO-CRISTAIS (H ₂ -2,5-bipydc e bpe) (1) | 23 |
| 4.1.1 | Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) | 23 |
| 4.1.2 | Difração de raios X por policristais (DRXP) | 24 |
| 4.1.3 | Difração de Raios X por Monocristal (DRXM) | 26 |
| 4.2 | MÉTODO HIDRO/SOLVOTÉRMICO: (2) e (3)..... | 28 |
| 4.2.1 | Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV) | 28 |
| 4.2.2 | Difração de Raios X por Policristais (DRXP) | 30 |
| 4.3 | MÉTODO HIDRO/SOLVOTÉRMICO: [Tb(btbb) _{1/2} (2,5-pzdc) _{1/2}] _n (4) | 32 |
| 4.3.1 | Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV) | 32 |
| 4.3.2 | Análise Termogravimétrica | 36 |
| 4.3.3 | Difração de Raios X por Policristais (DRXP) | 37 |
| 4.3.4 | Discussão Cristalográfica | 39 |
| 4.3.5 | Luminescência | 46 |
| 4.3.6 | Time-Resolved Luminescence | 48 |
| 4.3.7 | Estudo de Termometria | 50 |
| 5 | CONCLUSÃO | 54 |
| | REFERÊNCIAS | 55 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Compostos de Coordenação possuem um ou mais centros metálicos que se ligam por meio de ligações covalentes aos ligantes, que por sua vez podem ser átomos, íons ou moléculas que compartilham elétrons ao centro metálico. Uma teoria que ampara a explicação desses compostos é a teoria ácido-base de Lewis, que classifica e define ácidos aqueles que recebem o par de elétrons, como os íons metálicos, e as bases como aquelas que doam o par de elétrons, como os ligantes orgânicos (MIESSLER, 2014).

A Química de Coordenação teve início com Alfred Werner em 1893, com seus estudos e postulados sobre complexos de Co(III). A descoberta e explicação da ligação química presente nesses compostos foi inovadora e impulsionou o desenvolvimento e aperfeiçoamento da Química Inorgânica, que vem sendo a responsável pelo estudo e desenvolvimento de complexos metálicos, cujas teorias são importante ao que tange sobre a química de coordenação, como a Teoria de Ligação de Valência (TLV), que propõe que os orbitais passam a ter estados ativados e hibridizados, a Teoria do Orbital Molecular (TOM) que propõe que orbitais atômicos formem orbitais moleculares, a Teoria do Campo Cristalino (TCC) que interpreta as espécies químicas como cargas pontuais e estuda a interação presente entre elas e a Teoria do Campo Ligante (TCL) que propõe que os orbitais moleculares se organizem em um arranjo energético, de maior e menor energia de acordo com a aproximação do ligante, provocando diferentes níveis de repulsão sofrida pelos orbitais d do metal, levando à formação de um campo ligante (MIESSLER, 2014).

Além do avanço no entendimento teórico dessa classe de compostos, as pesquisas no desenvolvimento de novos complexos vêm se ramificando e crescendo cada vez mais no meio científico, sendo que as aplicações desses compostos têm se tornado cada vez mais abrangentes, como, por exemplo, complexos com ação antitumoral como a cisplatina (ALDERDEN, *et al*, 2006), marcadores biológicos que atuam como facilitadores da medicina diagnóstica (ZHANG, *et al*, 2013), marcadores luminescentes que ajudam no trabalho forense (WEBER, *et al*, 2011; SILVA, 2019), compostos com propriedades magnéticas (COSTES, 2006; MARINHO, 2017), materiais cerâmicos e materiais vítreos (XING, 2019), sensores ópticos (QU, 2018), entre inúmeros outros.

Dessa forma, abaixo serão abordados tópicos contemplados na Química de Coordenação dentro da grande área da Química Supramolecular.

1.1.1 Polímeros de Coordenação

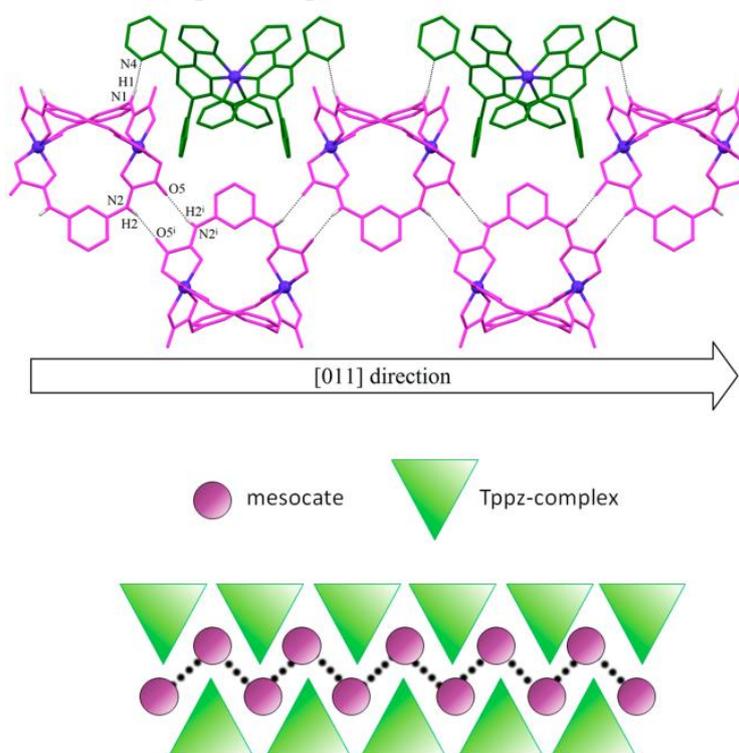
Quando pensamos nas propriedades ou aplicações de um complexo metálico, é muito importante pensarmos em sua estrutura, pois essa está fortemente relacionada com as propriedades Químicas. No caso de um metalofármaco, por exemplo, a sua configuração espacial e geometria, ou seja, a disposição espacial e o arranjo adotado pelo metal e seu respectivo ligante orgânico, serão fundamentais para a sua atividade biológica no organismo, visto que a geometria pode facilitar ou não a sua entrada em células, membranas ou organelas que serão interesse do seu mecanismo de ação (HALL; HAMBLEY, 2002). No caso de complexos nos quais a propriedade magnética é a principal aplicação, é fundamental o estudo da presença ou não de centro de inversão no composto metálico presente no complexo (SILVA, *et al*, 2013). Quando falamos de aplicações em que é buscada a luminescência dos compostos, é importante a presença de ligantes que promovam o efeito antena no centro metálico, fenômeno que promove o aumento da luminescência nos compostos metálicos, e pode favorecê-la pela presença de nuvem eletrônica disponível no ligante e a troca de carga entre o ligante orgânico e o íon metálico (ROSA, *et al*, 2020).

Por sua vez, muitas dessas propriedades são encontradas em polímeros de coordenação, que são complexos inorgânicos formados por um centro metálico e ligantes orgânicos, que possuem unidades de repetição e que se unem em cadeias extensas, por meio de ligações covalentes. Essas cadeias podem se estender de maneira uni, bi ou até tridimensional, gerando uma infinidade de possíveis arranjos estruturais (SARACI, *et al*, 2020).

As configurações de cadeia presentes nesses polímeros de coordenação representam um somatório de fatores conformacionais presentes na estrutura do composto de coordenação, como tamanho do centro metálico, arranjo espacial dos ligantes, as ligações covalentes e as interações intermoleculares que se formarão na estrutura (BUNZLI, 2014). Esses fatores estruturais serão responsáveis pelas características químicas presentes na estrutura, como na estrutura representada pela Figura 1, um polímero de coordenação e da cadeia supramolecular formada pelas interações de ligação de hidrogênio em ziguezague ocorrendo entre as unidades de mesocato $[M_2(H_2mpba)_3]^{2-}$ (H_4mpba = ácido 1,3-fenilenebis(oxâmico)) representadas em roxo e as unidades catiônicas do complexo $[M(tpzz)_2]^{2+}$ (tpzz (2,3,5,6-tetrakis(2-

piridina)pirazina)) representados em verde. O polímero de coordenação formado pelos centros metálicos de Co(II) e Ni(II) formam uma estrutura “*brick and mortar*” (estrutura tridimensional compacta, na qual as interações supramoleculares irão formar uma intercalação semelhante a blocos unidos por cimento) e se ligam por meio de interações de hidrogênio que formam uma cadeia em ziguezague.

Figura 1 – Representação do polímero de coordenação e da cadeia supramolecular $[M_2(H_2mpba)_3]^{2-}$ (H_4mpba = ácido 1,3-fenilenebis(oxâmico)) $[M(tpzz)_2]^{2+}$ (tppz (2,3,5,6-tetrakis(2-piridina)pirazina)).



Fonte: MARIANO, *et al.*, 2020.

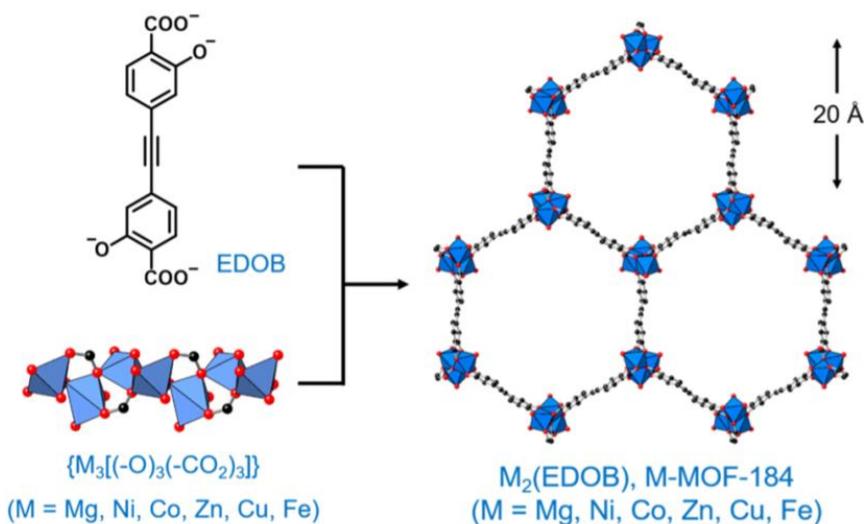
Dentre os polímeros de coordenação, há uma classe que vem sendo amplamente estudada denominada de redes metal-orgânicas, MOFs (do inglês, *Metal Organic Frameworks*), que são polímeros de coordenação que apresentam poros em suas redes, conforme descrição abaixo.

1.2 MOFs

MOFs são polímeros inorgânicos que normalmente apresentam cadeias extensas, com a presença de poros, sendo que a presença ou não de poros pode sofrer alterações dependendo de parâmetros físicos, como solubilidade ou temperatura por exemplo (GROPP, *et al.*, 2020). A

Figura 2 apresenta um exemplo desses materiais, sendo a M-MOF-184 ($M_2(\text{EDBO})$) um cluster poroso com fórmula geral $M_3[(-\text{O})_3(-\text{CO}_2)_3]_\infty$, que possui poros de 20 Å em sua estrutura, as MOFs isoesturais deste trabalho possuem aplicação na catálise de cicloadição de CO_2 . As MOFs vêm sendo estudadas, desde o início dos anos 90, por dois principais motivos: i) possuírem uma química muito versátil e por serem compostos que apresentam uma complexidade interdisciplinar entre as áreas da Química, além de outras Ciências, como a Biologia ou a Física (AVCI, 2020); ii) possuírem uma gama de aplicações, sendo que o planejamento e o desenvolvimento dessas redes permitem a formação de materiais porosos com estruturas e/ou propriedades capazes de suprir inúmeras necessidades de cunho ambiental, como, por exemplo, a adsorção de gases poluentes, e adsorção de íons tóxicos. Como relatado intensamente na literatura, devido à enorme produção de gases e à liberação dos mesmos na atmosfera, torna-se interessante, portanto, o estudo de materiais porosos que consigam efetuar a captura por meio de adsorção desses gases considerados poluentes (NANDI, *et al*, 2018) sem gerar ainda mais resíduos.

Figura 2 – Representação estrutural da M-MOF-184 ($M_2(\text{EDBO})$), um cluster poroso com fórmula geral $M_3[(-\text{O})_3(-\text{CO}_2)_3]_\infty$, sendo que $M = \text{Mg}$, Ni , Co , Zn , Cu , Fe e $[\text{EDOB}^{4-} = 4,4'$ -(etileno-1,2-di)bis(2-oxidobenzoato)].



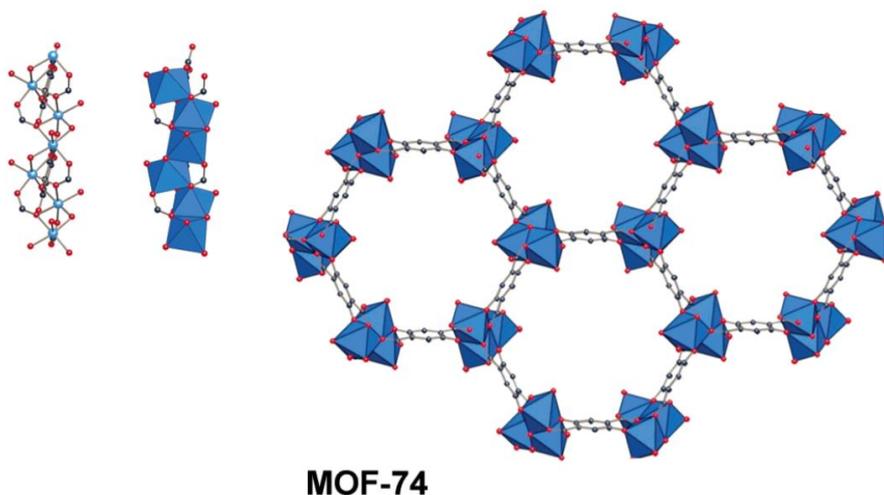
Fonte: TRAN, *et al*, 2020.

Nos últimos trinta anos, essa classe de materiais vem sendo amplamente estudada e discutida no meio científico, visto que pode possuir diferentes aplicações e propriedades variadas (SARACI, 2020). O planejamento e síntese dessas redes podem promover uma

melhoria nas propriedades físico-químicas, como a propriedade magnética explorada em compostos de coordenação contendo o íon cobre(II) (MARIANO, 2020).

Normalmente, as MOFs são formadas por metais presentes no bloco “d” da tabela periódica, como, por exemplo, a MOF-74 de fórmula $Zn_2(DHBDC)(DMF)_2(H_2O)_2$ (DHBDC = 2,5-dihidroxibenzeno-1,4-dicarboxílico) que foi reportada pela primeira vez pelo Prof. Dr. Omar M. Yaghi e seus colaboradores no ano de 2004, representada na Figura 3, sendo que esse material poroso se destacou pela absorção de gases de maneira reversível em seus poros, como nitrogênio e argônio. Sua estrutura é composta pelo centro metálico de Zn(II) com o ligante 2,5-dihidroxibenzeno-1,4-dicarboxílico que se estendem por meio das SBUs (do inglês *secondary building units*) que se formavam entre o centro metálico e os anéis benzeno (YAGHI, 2004).

Figura 3 – Representação da MOF-74, poliedros formados pelas SBUs ligadas por meio dos anéis benzênicos do ligante 2,5-dihidroxibenzeno-1,4dicarboxílico.



Fonte: YAGHI, 2004.

Após a sua descoberta, começaram estudos da obtenção de novas MOFs, com diversos íons metálicos, como Co(II) e Cu(II) (CHEN, 2019), sendo que nos últimos anos novos materiais porosos vêm sendo sintetizados com a presença de metais do bloco “f”, pois esses possuem maior raio iônico, o que promove um maior número de coordenação. Também é de interesse explorar MOFs com a presença de íons lantanídeos em seu centro metálico, pois esses íons são conhecidos por possuírem propriedades magnéticas e luminescentes intrínsecas, conhecidas como redes lantanídeo-orgânicas, LnOFs (sigla do inglês *Lanthanide-Organic*

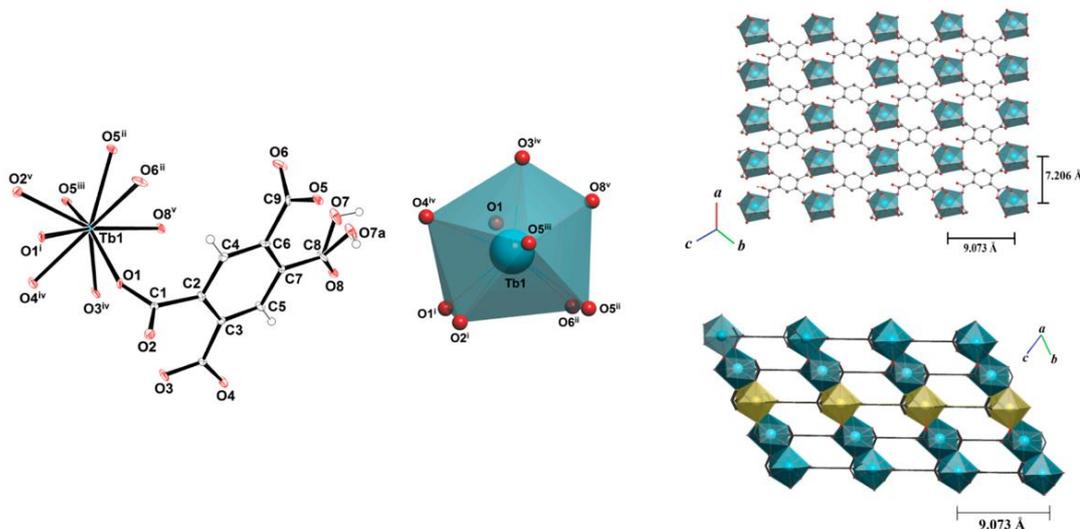
Frameworks) (GALAÇO, *et al*, 2018). Dessa forma, abaixo é descrito um pouco sobre as LnOFs.

1.2.1 LnOFs

LnOFs são construídas a partir de íons metálicos da série de lantanídeos e ligantes orgânicos (FREM, 2018). Essas redes apresentam importantes características, tais como: (i) elevada estabilidade térmica podendo apresentar temperatura de decomposição acima de 400 °C; (ii) morfologia variável (depende da escolha do ligante orgânico e do íon metálico); (iii) podem ser obtidas na forma de monocristais assim as MOFs; (iv) geralmente são obtidas via síntese hidro/solvotermal e são reprodutíveis; (v) exibem propriedades luminescentes, em que as diversas aplicações têm sido associadas a essas características intrínsecas, como: marcadores em imunologia (CHENG, 2013); agentes de contraste em diagnóstico não invasivo (LIU, 2014); detectores de biomarcadores responsáveis pela indicação de intoxicação causada por gases cancerígenos (HAO, 2017); marcadores ópticos luminescentes (ZHANG, 2015); sensores químicos (HE, 2020); entrega controlada de fármacos (ZHONG, 2019); detectores de íons metálicos em meio aquoso (XING, 2016); remoção de íons considerados poluentes (KUMAR, 2017), dentre outras.

Outro tipo de aplicação de LnOFs reportada na literatura (SILVA, 2019) é a detecção de resíduos de tiro de bala GSR (sigla do inglês *Gunshot Residue*), como a rede de coordenação de fórmula $[TbHbtec]_n [H_4btec]$ [H₄btec: ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico] (Figura 4), a qual foi sintetizada por síntese hidrotérmica, exibindo uma rede tridimensional de excepcional estabilidade térmica, decompondo-se em temperaturas superiores a 470 °C.

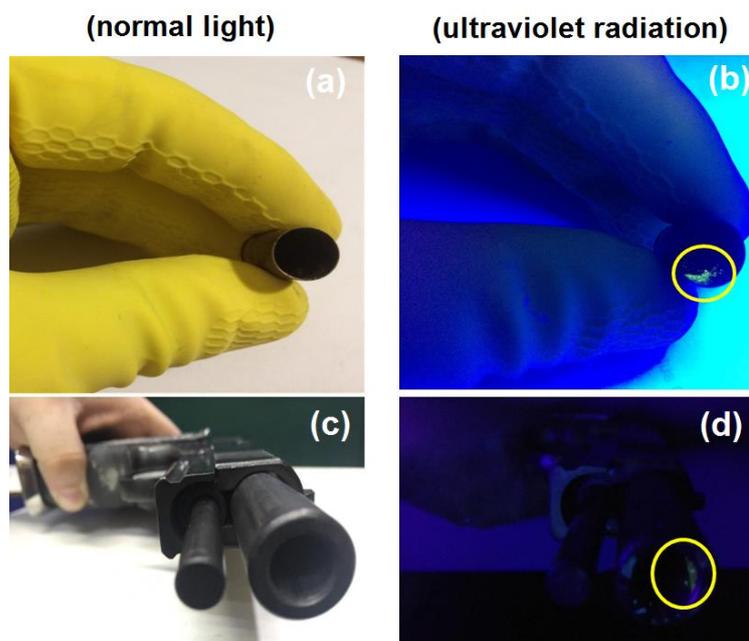
Figura 4 – Representação estrutural da rede lantanídeo orgânica com propriedade na marcação de pólvora.



Fonte:(SILVA, 2019).

A rede de coordenação representada na Figura 4 se estende tridimensionalmente, formada pelas cadeias do íon Tb(III) com o ligante Hbtec³⁻, possuindo aplicação de marcador de pólvora devido à sua estabilidade térmica e alta luminescência, fenômeno que será melhor abordado no próximo tópico. Essa rede foi testada como marcador luminescente de resíduos de pólvora, abrindo a possibilidade de utilização desse composto em cenas de crime devido a suas propriedades luminescentes, como mostra a Figura 5.

Figura 5 – Imagens do marcador de resíduo de pólvora (GSR).



Fonte: (SILVA, 2019).

Legenda: a) Estojo de cartucho sob luz normal;
 b) Estojo de cartucho após disparo sob luz ultravioleta;
 c) Dentro da arma de fogo (antes do disparo) sob luz normal;
 d) Dentro da arma de fogo (depois do disparo) sob luz ultravioleta.

1.3 LUMINESCÊNCIA

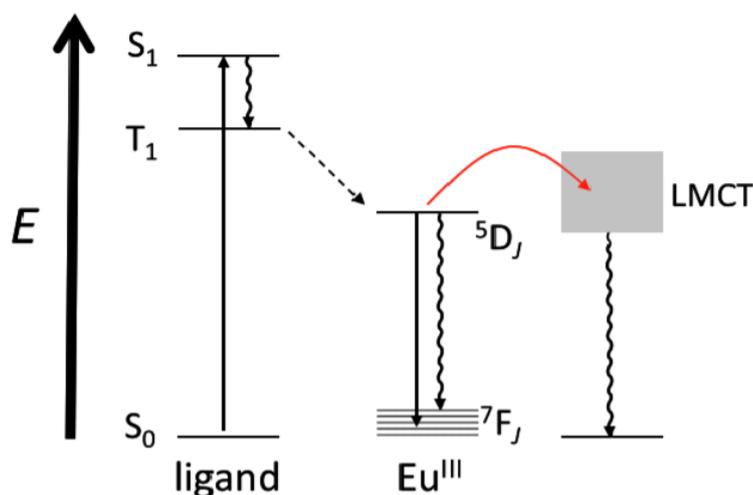
A luminescência é caracterizada pela emissão de radiação de uma espécie após sofrer um ganho energético de fontes externas, como reações químicas e aquecimento térmico por exemplo. No caso específico dos íons lantanídeos, essa é uma propriedade muito explorada. Por apresentarem transições eletrônicas envolvendo orbitais f, o seu tempo de decaimento não radiativo é pronunciável, permitindo que essa propriedade seja explorada no desenvolvimento de tecnologias e novos materiais (DUTRA, 2011).

Em geral, os íons lantanídeos apresentam luminescência com emissão no infravermelho e no ultravioleta, com exceção do La(III) e o Lu(III), por não possuírem orbitais vazios ou semipreenchidos que possuam as transições eletrônicas responsáveis por esse fenômeno. Essas transições são provenientes dos orbitais f-f e são provocados pelo efeito dipolo elétrico, elucidado e proposto por Judd e Ofelt em 1962. Essas transições ocorrem de um orbital de menor energia para um energeticamente menor, porém a transição entre orbitais f-f é proibida pelas regras de Laporte e paridade, portanto, essas emissões possuem um tempo de vida longo e uma luminescência fraca, uma vez que os íons lantanídeos isolados não apresentam um caráter luminescente pronunciado (OFELT, 1962). Para contornar esse problema, é usado um

mecanismo de acoplamento, que permite que uma nova espécie participe do processo de transferência de energia, processo conhecido como efeito antena (ABERGEL, 2009). No caso da construção de LnOFs são utilizados ligantes orgânicos que possuem afinidade com absorção de fótons, permitindo que ocorra uma transferência entre os orbitais do ligante para as transições dos orbitais do metal, promovendo seus estados excitados, intensificando suas propriedades luminescentes (DOSSING, 2008).

Esse decaimento não radiativo é bem característico nos íons lantanídeos e normalmente pode ser comprovado a partir do espectro eletrônico. O íon európio (III), por exemplo, apresenta uma excitação muito comum entre seu microestado, do quintuplete D para um setuplete F, como representado na Figura 6 (ROSA, 2020).

Figura 6 – Representação esquemática do decaimento não radiativo de complexo de Eu (III) excitado.



Fonte: Rosa, *et al* (2020).

O íon trivalente do európio (Eu^{3+}) exibe uma intensa fotoluminescência após irradiação com radiação ultravioleta (UV). Essa fotoluminescência é observada nos complexos de európio (III) com ligantes orgânicos em que a luminescência é originária de transições internas dos orbitais 4f parcialmente preenchidos. Esses ligantes podem atuar como antena para absorver a luz de excitação e transferir a energia de excitação para os níveis mais altos de energia do íon Eu^{3+} , dos quais os níveis de excitação emitidos podem ser preenchidos (BINNEMANS, 2015).

As principais transições do espectro de luminescência no estado sólido na região do visível para os íons escolhidos neste trabalho são: (i) íon Eu(III) : transição entre o ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ na faixa de 612 nm, apresentando a cor vermelha (MONTEIRO, 2014); (ii) Tb(III) : transição entre

o ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-6$) na faixa de 545 nm devido sua cor verde (MONTEIRO, 2014); (iii) Dy(III): transição entre o ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2,13/2}$ exibindo uma cor amarelo-esverdeado.

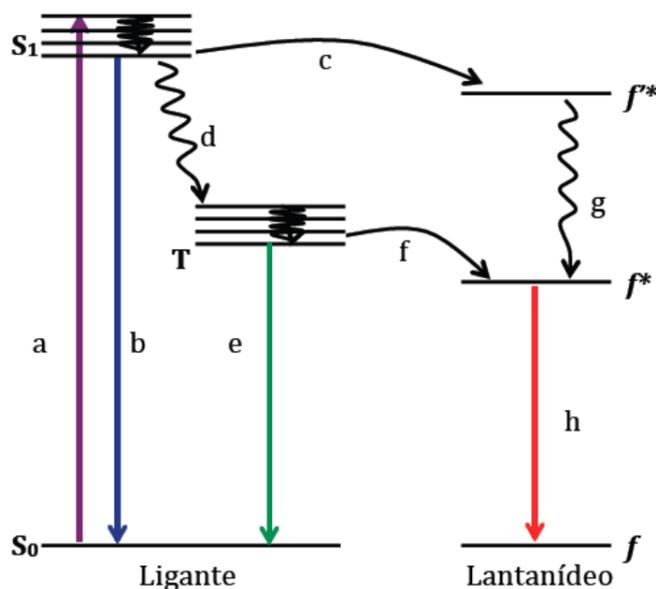
No entanto, como mencionado, os íons lantanídeos são ineficientes em absorver energia e, embora sejam luminescentes, apresentam baixa absorvidade molar. Para apresentarem luminescência, ligantes orgânicos, como derivados aromáticos, são usados como “*antenas*” por serem capazes de absorver e transferir a energia para o íon lantanídeo. Dessa forma, o desenho de redes de coordenação também é bastante influenciado pela escolha prévia dos ligantes orgânicos, por exemplo, ligantes rígidos derivados de ácidos carboxílicos aromáticos, os quais têm sido explorados pelos químicos sintéticos, por apresentarem elétrons π e com absorção de luz, são capazes de transferir energia para o íon metálico e, assim, sensibilizar a luminescência do íon Ln^{3+} (CALVEZ, 2011). Esses ligantes são interessantes também pela flexibilidade conformacional, apresentando diferentes sítios doadores, resultando em diferentes redes de coordenação e, conseqüentemente, implicando em uma ampla região de aplicações (HE, 2019). Este efeito é detalhadamente descrito no subcapítulo abaixo.

1.3.1 Efeito Antena

A presença do ligante orgânico na rede de coordenação pode gerar um potencial elétrico assimétrico ao redor do íon metálico lantanídeo (MONTEIRO, 2014), promovendo o relaxamento na regra de seleção de Laporte, e pode aumentar a intensidade da emissão do íon lantanídeo, pronunciando ainda mais a propriedade luminescente característica desses metais.

A absorção dessa energia ocorre devido as transições presentes entre o estado singleto fundamental e os estados singletos excitados do ligante. O singleto excitado quando está populado de elétrons, esses podem seguir duas rotas: o decaimento radiativo, retornando ao singleto fundamental, ou popular níveis tripleto. Caso os elétrons ocupem o nível tripleto, esses também possuem mais duas rotas: eles podem possuir um decaimento radiativo para o singleto fundamental (nesse caso apresentando, fosforescência), ou eles podem transferir sua energia para os níveis excitados do íon lantanídeo. Quando ocorre essa transferência de carga, os elétrons podem sofrer um decaimento não radiativo até um nível emissor e então decair radiativamente até o nível fundamental. Outra possibilidade é que os elétrons sigam uma rota não radiativa e decaiam de maneira direta até os níveis fundamentais (MONTEIRO, 2014), como representado pela Figura 7.

Figura 7 – Representação esquemática do diagrama de energia envolvendo as transições presentes entre o ligante e o íon lantanídeo (III).



Fonte: (MONTEIRO, 2014).

Para que ocorra essa transferência de carga entre o ligante orgânico e o íon metálico Ln(III), e o efeito antena possibilite melhorar a propriedade luminescente, é necessário o estudo sobre a relação da posição energética do nível tripleto em relação ao nível emissor (MONTEIRO, 2014). Por esse motivo, a escolha dos ligantes carboxilatos vem sendo amplamente estudada e utilizada na síntese de LnOFs com aplicações luminescentes (XING, 2020).

1.4 PROPRIEDADES GERAIS DOS LIGANTES ORGÂNICOS

Assim como abordado anteriormente, a escolha dos ligantes orgânicos é de considerável interesse, seja pelo vasto número de aplicações de compostos que podem formar no processo de auto-organização, ou pela possibilidade de intensificar as propriedades intrínsecas dos íons isolados, como, por exemplo, a luminescência. Assim a escolha de um ligante que promova o efeito antena e ainda que forme uma rede metal-orgânica, que apresente luminescência e ou poros seria de grande relevância. Para tal, é muito importante que o ligante orgânico possua um tripleto em uma posição energética favorável ao nível emissor do íon Ln(III). (XING, 2020).

Características desejáveis que o ligante pode influenciar é na estabilidade química (que se refere a estabilidade termodinâmica de um sistema químico) e térmica (que se refere a resistência de mudança de temperatura em um sistema sem alteração de sua composição), em

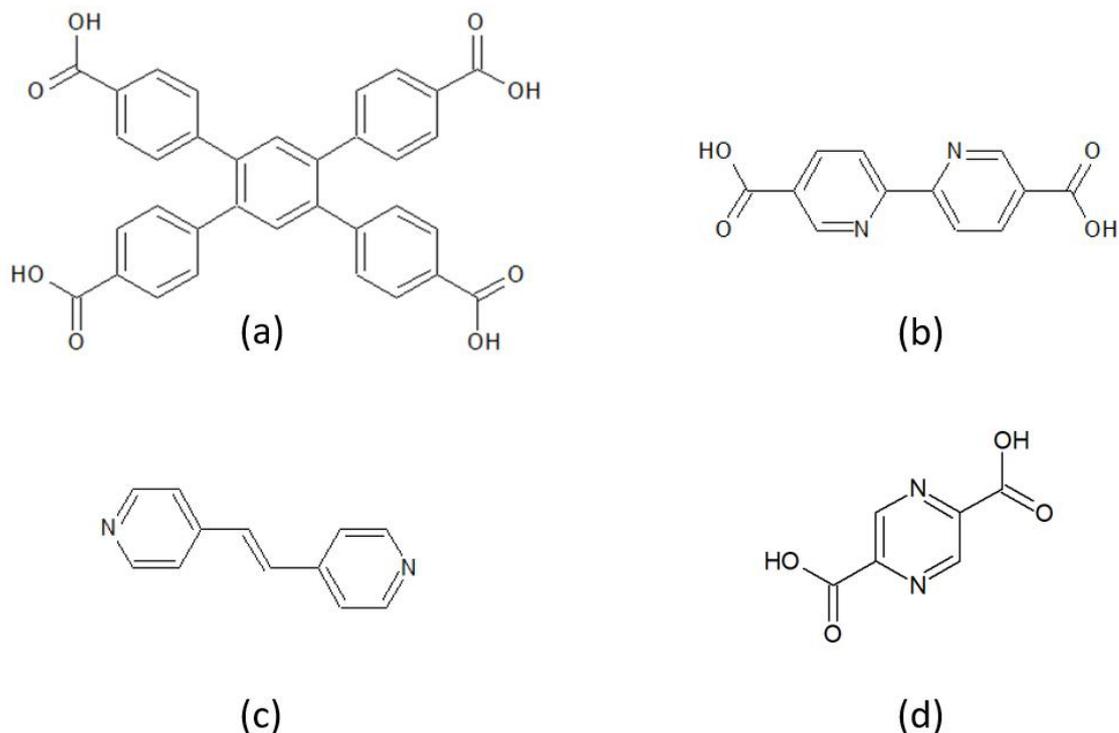
que quanto maior forem esses parâmetros, maior a chance do material ser mais eficiente e conseguir ser reutilizado (ROBERT, 2006). Dentre as características citadas acima, os ligantes benzeno carboxilatos têm sido uma classe de ligantes orgânicos bastante explorada nas LnOFs, devido à presença da porção R-COO⁻ que apresenta afinidade pelos íons Ln(III) (PEARSON, 1963). De acordo com a Teoria de Pearson, a formação da ligação entre os íons lantanídeos e a porção carboxilato do ligante orgânico pode ser favorecida, em que o átomo de oxigênio doador de elétrons presente no grupo carboxilato atuará como uma base dura, reforçando a sua afinidade com o íon metálico Ln(III), que atua como ácido duro (PEARSON, 1963).

A classe de carboxilatos aromáticos também possui uma alta afinidade química com íons lantanídeos, normalmente, quando coordenados atuam com modo de coordenação quelato ou ponte, o que pode favorecer a formação de poros (GALAÇO, 2018). A escolha de ligantes carboxilatos com presença de anéis aromáticos pode ser justificada também pela deslocalização eletrônica presente nesses tipos de ligantes, levando a transferência de carga entre ligante e metal, promovendo o efeito antena (WU, 2020).

1.5 LIGANTES

Para este trabalho, foram previamente escolhidos ácidos derivados carboxílicos denominados: ácido 1,2,4,5 tetraquis (4-carboxifenil) benzeno) (H₄-bttb) (a), ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (H₂-2,5-bipydc) (b), e ácido 2,5-pirazino-dicarboxílico (2,5-H₂Pzdc) (d). Foi escolhido também o ligante piridínico neutro: 1,2- bis(4- piridina) eteno (bpe) (c). A Figura 8 mostra uma representação esquemática dos ligantes mencionados.

Figura 8 – Representação estrutural dos ligantes.



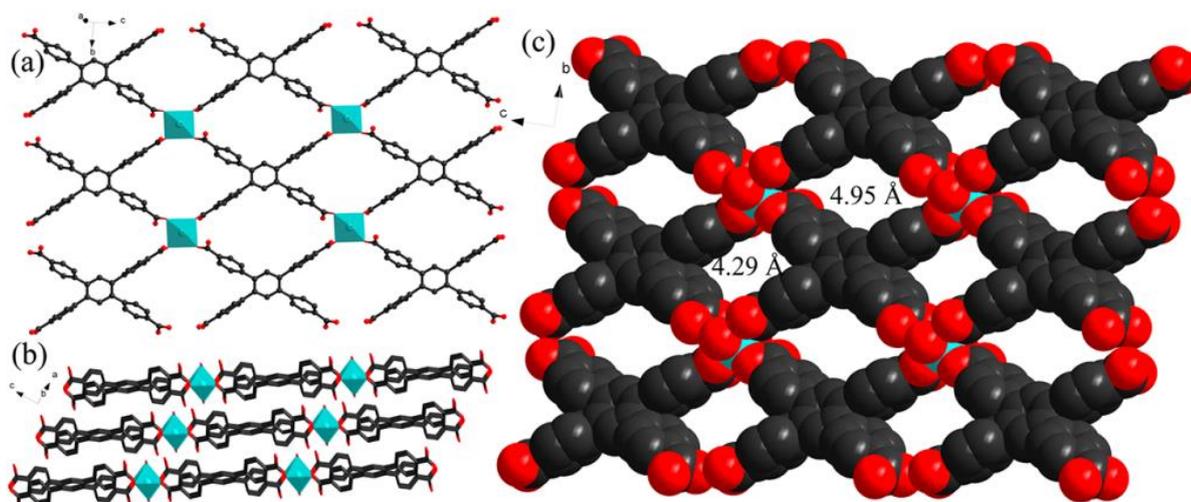
Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda: a) 1,2,4,5 tetraquis (carboxifenil) benzeno (H₄-bttb);
 b) ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (H₂-2,5-bipydc);
 c) 1,2-bis(4-piridina)eteno (bpe);
 d) ácido 2,5-pirazino dicarboxílico (2,5-H₂Pzdc).

O ligante (H₄-bttb) (a) foi selecionado devido à sua afinidade com íons metálicos, juntamente com a sua capacidade de sofrer desprotonação total ou parcial, mostrando ser um ligante bastante versátil em seus modos de coordenação (YUAN, 2018). Apresenta uma estrutura com cinco anéis aromáticos, juntamente com seus quatro possíveis sítios de coordenação (COO⁻), podendo estar completamente desprotonado.

Devido ao seu tamanho e à presença de seus anéis aromáticos em sua estrutura, esse ligante vem ganhando destaque na química de coordenação, principalmente no estudo de MOFs que atuam como adsorventes de gás. Em KARRA, 2013, os pesquisadores utilizaram o ligante H₄-bttb com três diferentes metais de transição, Ni(II), Zn(II) e Mg(II), e obtiveram MOFs porosas, mostradas na Figura 9, que possuíam capacidade adsorvente, seus poros variam de 4 a 8 Å.

Figura 9 – Arranjo estrutural das duas camadas de grades presentes na rede metal-orgânica de Ni(II) com os ligantes H₄-bttb e dioxano.



Fonte: KARRA, 2013.

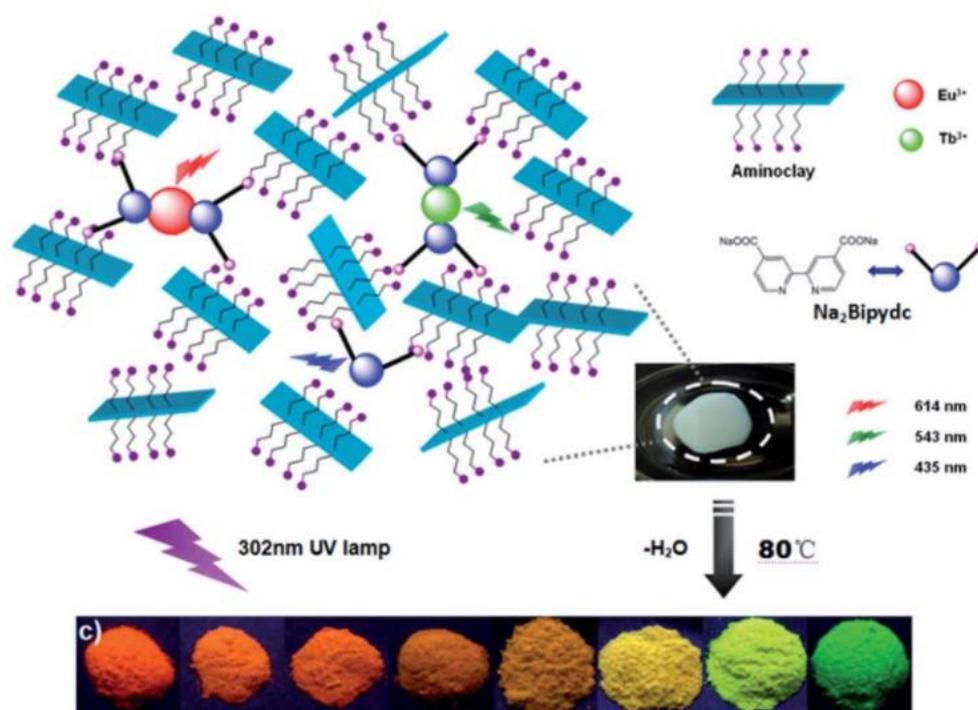
A seleção do (H₂-2,5-bipydc) (b) como ligante deve-se aos dois grupos carboxílicos presentes no ligante que podem fornecer possíveis sítios de coordenação, sendo que os átomos de oxigênio, além de serem doadores de elétrons, também possuem uma maior afinidade com os íons lantanídeos devido a sua dureza como ácido-base de Pearson (FANG, 2012). A escolha pode ser também justificada pela formação de MOFs que possuem propriedades luminescentes (WANG, 2015).

A classe dos ligantes bipyridínicos carboxilatos vem sendo estudada ultimamente em MOFs por possuírem a possibilidade estrutural de se conectarem com os íons metálicos de forma quelato e aumentarem as propriedades luminescentes das MOFs, tornando essa classe de ligante favorável no estudo de obtenção de polímeros inorgânicos que atuem como sensores químicos (NOROUZI, 2019).

Wang e colaboradores, em 2015, relatam o uso deste ligante para formar materiais híbridos do tipo AC-Bipy-Ln (AC= *aminoclay*, um material argiloso composto por várias camadas funcionais/ Bipy= 4,4'-bipiridinadicarboxílico), em que o principal íon usado foi o Na(I) com dois sistemas diferentes de Tb(III) e Eu(III), capazes de aumentar a sua propriedade luminescente de acordo com o aumento da porção molar de Tb(III) e Eu(III). Na Figura 10 existe uma representação da estrutura dos híbridos de AC-Bipy-Ln, e também o particulado desses materiais sob irradiação de radiação ultravioleta de 302 nm. Da esquerda para a direita na imagem, temos respectivamente: (AC-Bipy-Eu), (AC-Bipy-Eu₁Tb₁), (AC-Bipy-Eu₁Tb₄),

(AC-Bipy-Eu₁Tb₁₄), (AC-Bipy-Eu₁Tb₂₄), (AC-Bipy-Eu₁Tb₄₉), (AC-Bipy-Eu₁Tb₉₉) e (AC-Bipy-Tb).

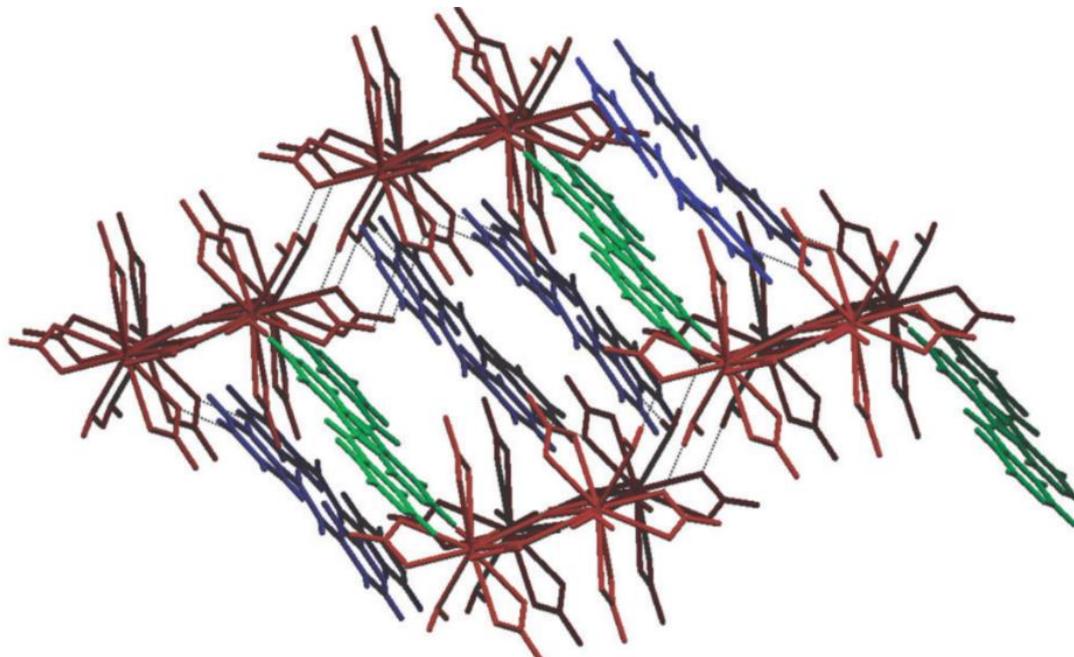
Figura 10 – Ilustração da estrutura dos materiais híbridos e a representação da luminescência desses materiais quando expostos à radiação ultravioleta.



Fonte: WANG, 2015.

O ligante 1,2- bis(4-piridina) eteno (bpe) (c) foi escolhido em função de prévios trabalhos da literatura (WANG, 2015) que demonstram compostos que possuem propriedades magnéticas e luminescentes quando formam as LnOFs e, embora sejam raros, esses compostos, devido ao efeito antena proporcionado por esse ligante, possuem excitações no comprimento do visível e do infravermelho próximo. Esse fato pode ser explicado pelo alto carácter π presente na molécula (DANNEBAUER, 2016). Por ser um ligante neutro, sua atuação está mais direcionada em unir e proporcionar a formação de arranjos supramoleculares, como ilustrado na Figura 11, que apresenta um dímero do íon lantânio (La³⁺) unido por meio da ligação átomos de oxigênio do grupo nitrato e de átomos de nitrogênio do ligante bpe (KHANJANI, 2009).

Figura 11 – Representação estrutural de um polímero de Lantânio $[\text{La}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ $(\text{Hbpe})_2$ (1,2-bis(4-piridinaeteno)) (bpe) formado pelas interações de ligação de hidrogênio presentes nos ligantes bpe (1,2-bis(4-piridinaeteno)) e Hbpe (1,2-di(4-piridina)eteno).

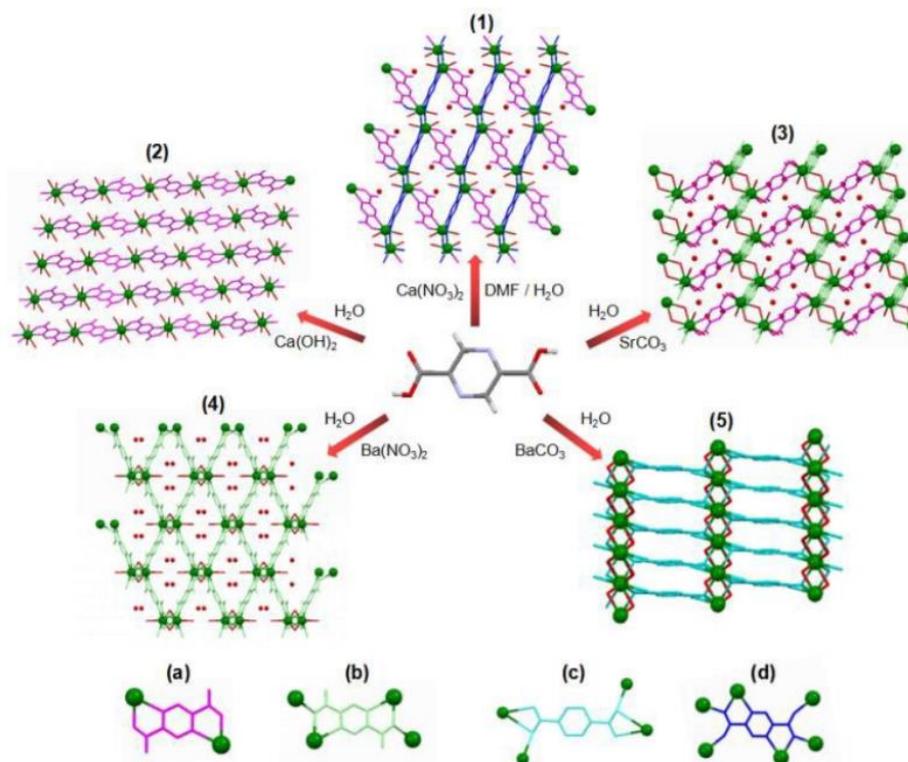


Fonte: KHANJANI, 2009.

O ligante ácido 2,5-pirazinodicarboxílico (2,5- H_2Pzdc) (d) possui aromaticidade e disponibilidade eletrônica favorável para a formação de redes de coordenação. Na literatura existem estudos sobre os diversos síntons, que são formados pela combinação de grupos doadores e aceptores que se complementam e se reconhecem a nível molecular, gerando interações intermoleculares de ligação de hidrogênio bem definidas e reprodutíveis, como mostrado nas interações presentes na Figura 10. (VISHWESHWAR, 2002).

Tang e colaboradores, em 2018, esse ligante foi utilizado na síntese de polímeros de coordenação com metais alcalinos terrosos, mostrando a versatilidade de coordenação. Como exemplo, as cinco estruturas sintetizadas pelo grupo apresentaram geometria dodecaedral distorcida, todos os compostos obtidos apresentaram diferenças significativas no modo de coordenação, comprimento e ângulo de ligação estruturais dependendo do metal utilizado na rede de coordenação. A Figura 12 apresenta um resumo do método de síntese e as estruturas encontradas.

Figura 12 – Representação esquemática das rotas sintéticas e dos três modos de coordenação (ponte, quelato e quelato-ponte) encontrados nas redes de coordenação formados pelos íons dos metais Ca(II), Ba(II) e Sr(II) com o ligante 2,5-H₂pzdc.



Fonte: TANG, Y. *et al.*, 2018.

Outro motivo para a escolha desse ligante são os recentes estudos de Marinho e colaboradores, em 2017, obtiveram cinco novas LnOFs, sendo (Ln(III)= Ce, Pr, Nd, Eu e Er), com esse ácido H₂-2,5-pzdc, uma vez que os compostos foram estudados quanto suas propriedades luminescentes e/ou magnéticas, corroborando com o potencial que esse ligante possui em formar redes de coordenação.

Dessa forma, os quatro ligantes escolhidos neste trabalho possuem sítios de coordenação com bases duras e intermediárias (o que favorece a coordenação de ácidos duros, como os íons lantanídeos). Também possuem anéis aromáticos que podem atuar no efeito antena promovendo a luminescência do íon lantanídeo no composto formado, apresentam mais de um sítio de coordenação, sendo também promissores na obtenção de LnOFs com propriedades adsorventes.

Diante dessas informações supracitadas, este trabalho visa sintetizar e caracterizar novas redes de coordenação contendo íons lantanídeos e ligantes orgânicos espaçadores que serão

investigados quanto suas características estruturais, térmicas, espectroscópicas e propriedades luminescentes.

2 OBJETIVOS

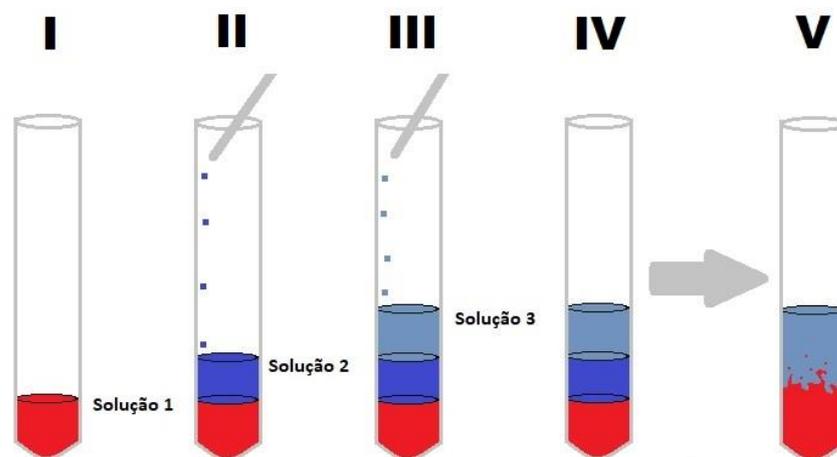
- a) Objetivos Gerais: Obtenção e caracterização de redes de coordenação ($Ln = \text{Eu(III)}$, Tb(III) e Dy(III)) com os ligantes orgânicos ácido 1,2,4,5 tetraquis (4-carboxifenil) benzeno) ($\text{H}_4\text{-bttb}$), ácido 2,2'- bipyridina-5,5'-dicarboxílico ($\text{H}_2\text{-2,5-bipydc}$), 1,2-bis(4-piridina) eteno (bpe) e 2,5-pirazinodicarboxílico ($\text{2,5-H}_2\text{Pzdc}$) e estudos das propriedades luminescentes desses compostos com o intuito de obtenção de nanotermômetros;
- b) Objetivos específicos:
- Obter polímeros inorgânicos usando íons lantanídeos como centro metálico e ligantes orgânicos derivados carboxílicos através de metodologias como: difusão e síntese hidro/solvotérmica;
 - Caracterizar as redes de coordenação obtidas por: IV (Infravermelho), análise térmica (TG, DTA ou DSC) difração de raios X por policristais e por monocristal;
 - Otimizar as condições sintéticas para a formação de monocristais e possível caracterização por difração de raios X por monocristal;
 - Investigar as propriedades luminescentes e de termometria das LnOFs;
 - Investigar a estabilidade térmica das LnOFs por análise termogravimétrica;
 - Formar e construir um conhecimento acadêmico mais sólido, visando ao crescimento e melhoramento da formação acadêmica;
 - Defender a dissertação e submeter/publicar um artigo acadêmico com o intuito de promover e agregar ao meio científico o conhecimento gerado a partir deste trabalho.

3 METODOLOGIA

3.1 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Para a síntese das redes de coordenação foram utilizadas técnicas como o método de difusão e o método hidro/solvotérmico. O método por difusão consiste em adicionar os precursores reacionais (previamente dissolvidos nos solventes escolhidos) e, sequencialmente, adicionar um a um, lentamente, pelas paredes de um tubo de ensaio. O sistema é, então, mantido em repouso (temperatura ambiente ou em uma temperatura controlada) e, após algumas semanas ou meses, podem ser obtidos sólidos cristalinos ou amorfos, como representado pela Figura 13. O método por síntese solvo/hidrotérmica pode envolver apenas água como solvente (hidrotérmico) ou mistura de solventes (solvotérmico) para a realização da reação. A mistura reacional é transferida para um copo de teflon e este é alocado dentro de um reator hidrotérmico, e levado a uma estufa com programação da temperatura de aquecimento e resfriamento, como mostrado na Figura 14. O grande interesse no uso dessa metodologia é que os reagentes não precisam estar necessariamente solubilizados para a realização da síntese e pode-se controlar a temperatura desejada durante a síntese. No entanto, estabelecer uma rampa de temperatura em que possa ter o controle dos parâmetros (i) temperatura (taxa de aquecimento e resfriamento) e (ii) tempo de reação é a etapa crucial para a obtenção de monocristais e conseqüentemente, suas aplicações como materiais funcionais [Silva, 2019].

Figura 13 – Representação esquemática de metodologia por difusão.



Fonte: Do autor.

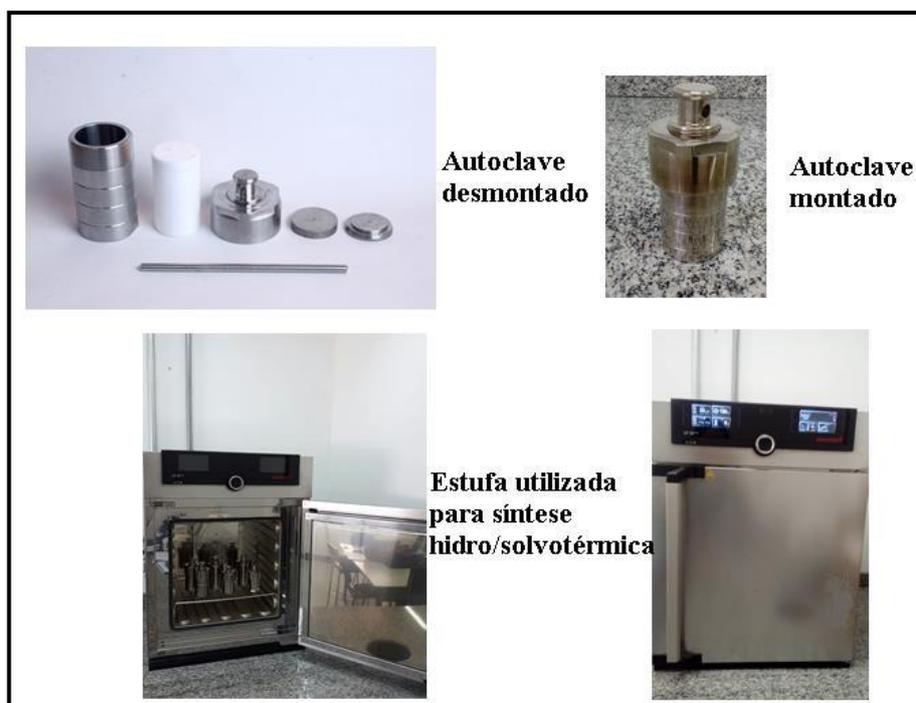
Legenda: I): solução 1 adicionada ao tubo de ensaio;

II): gotejamento lento da Solução 2 pelas paredes do tubo de ensaio;

III): gotejamento lento da Solução 3 pelas paredes do tubo de ensaio;

- IV): sistema final logo após o gotejamento das soluções, evidenciando as diferentes camadas que compõem o sistema;
 V): difusão lenta das soluções promovendo a formação de cristais na interface entre solventes.

Figura 14 – Esquema ilustrativo da síntese hidro/solvotérmica.



Fonte: SILVA, 2019.

3.2 SÍNTESE DOS COMPOSTOS

Para a síntese dos compostos, foram usadas duas metodologias, a difusão e a hidro/solvotérmica. Os solventes e reagentes utilizados foram selecionados baseados em estudos realizados na literatura, juntamente com a experiência do grupo no andamento de confecção de polímeros e MOFs utilizando ligantes derivados de ácidos carboxílicos e íons lantanídeos. Sendo os solventes e reagentes utilizados, listados abaixo:

Solventes: os solventes utilizados na realização desse trabalho foram metanol (99,8 %) e DMSO (99,8 %). Todos os solventes foram obtidos pela Êxodo e nenhum processo de purificação adicional foi utilizado.

Reagentes: Os reagentes utilizados na realização desse trabalho foram: Ligantes H₄-bttb (98 %), 2,5-H₂pzdc (96 %), H₂-2,5-bipydc (97 %) e bpe (97 %); Sais Ln(SO₄)₃ (Ln= Tb(III), Eu(III) e Dy(III)) (99,9 %), Ln(NO₃)₃ (Ln=Tb(III), Eu(III) e Dy(III)) (99,9%). Todos os

reagentes foram obtidos pela Sigma-Aldrich e nenhum processo de purificação adicional foi utilizado.

A síntese de **1** foi realizada por meio da difusão, enquanto **2**, **3** e **4** foram obtidos pela metodologia hidro/solvotérmica, como descrito abaixo:

a) Para a síntese de **1**, foram adicionados em um tubo de ensaio de 25 mL, 3,28 mg (0,013 mmol) do ligante H₂-2,5-bipydc que, posteriormente, foi diluído em 2 mL de DMSO, seguido de uma camada 1:1 de 2 mL de DMSO / metanol. Depois foram lentamente adicionados 10 mg (0,013 mmol) de Ln(SO₄)₃ (Ln= Tb(III), Eu(III) e Dy(III), diluídos em 2 mL de água. Após essa etapa foram adicionados novamente, lentamente, 2 mL de metanol. Por fim, foi adicionada lentamente uma última camada formada pelo ligante bpe, 2,5 mg (0,013 mmol), diluído em 2 mL de metanol. O sistema foi deixado em repouso por 2 meses até a formação e crescimento dos cristais. O sistema foi deixado em temperatura ambiente;

b) Para a síntese de **2-3**, foram adicionados, a um béquer de 20 mL, 8 mL de água e 2 mL de DMF, 13 mg de nitrato de európio(III) tri hidratado (**2**) ou nitrato de disprósio(III) tri-hidratado (**3**) (0,03 mmol), 20 mg do ligante H₄-bttb (0,03 mmol) O sistema foi deixado em agitação por uma hora, e posteriormente foi colocado em um recipiente teflon e levado para a estufa, onde ficou em aquecimento constante de 110 °C por 72 horas, e sequencialmente o sistema foi resfriado por 24 horas a temperatura ambiente. **2-3** se formaram como sólidos cristalinos de coloração branca que apresentam luminescência quando expostos à radiação no comprimento do ultravioleta de coloração avermelhada (**2**) e amarelo-esverdeado (**3**);

c) Para a síntese de **4**, foram adicionados, a um béquer de 20 mL, 10 mL de água contendo 43 mg de nitrato de térbio(III) pentahidratado (0,10 mmol), 15 mg do ligante H₄-bttb (0,027 mmol) e 15 mg do ligante 2,5-H₂pzdc (0,09 mmol). O sistema foi deixado em agitação por 30 minutos e posteriormente foi colocado em um recipiente de teflon e levado para a estufa sob uma rampa programada de 185 °C por 72 h com 48 h de resfriamento. No final da síntese, além de **4**, também foi obtido um sólido amarelo amorfo como subproduto, em que **4** foi separado pelo processo de lavagem da água-mãe e separação mecânica com o auxílio do microscópio.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

Foram empregadas técnicas clássicas para a caracterização e estudo das propriedades dos compostos, como espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), análise

termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA), difração de raios X por pó e por monocristal.

3.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais foram obtidos utilizando o espectrômetro da marca Shimadzu, modelo FT-IR-Prestige 21, na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Essa técnica é uma das mais comuns para caracterização de compostos. A coleta de dados foi realizada na Universidade Federal de Alfenas.

3.3.2 Análise Térmica – Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As curvas TG e DTA foram obtidas de modo simultâneo utilizando o equipamento EXSTAR SII TG/DTA 7300. As análises foram realizadas em um porta-amostra de alumina, onde o equipamento é capaz de operar até 1000 °C. As medidas termogravimétricas foram realizadas na Universidade Federal de Alfenas.

3.3.3 Difração de raios X por monocristal

A coleta de dados de difração de raios X por monocristal foi realizada em outras Instituições Federais nas quais o grupo de pesquisa já apresenta sólida colaboração. As análises de **1** foram obtidas no difratômetro Bruker D8 e para **4** foram obtidas no difratômetro Bruker-AXS Kappa Duo com detector APEX II CCD utilizando fonte de radiação de Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) em temperatura ambiente.

3.3.4 Difração de raios X por policristal

As medidas de difratometria de raios X por policristal foram realizadas em um difratômetro Rigaku Ultima IV pertencente ao Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Alfenas-UNIFAL-MG. As medidas foram realizadas utilizando um comprimento de onda $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418$), com voltagem de 40 kV e corrente de 30mA.

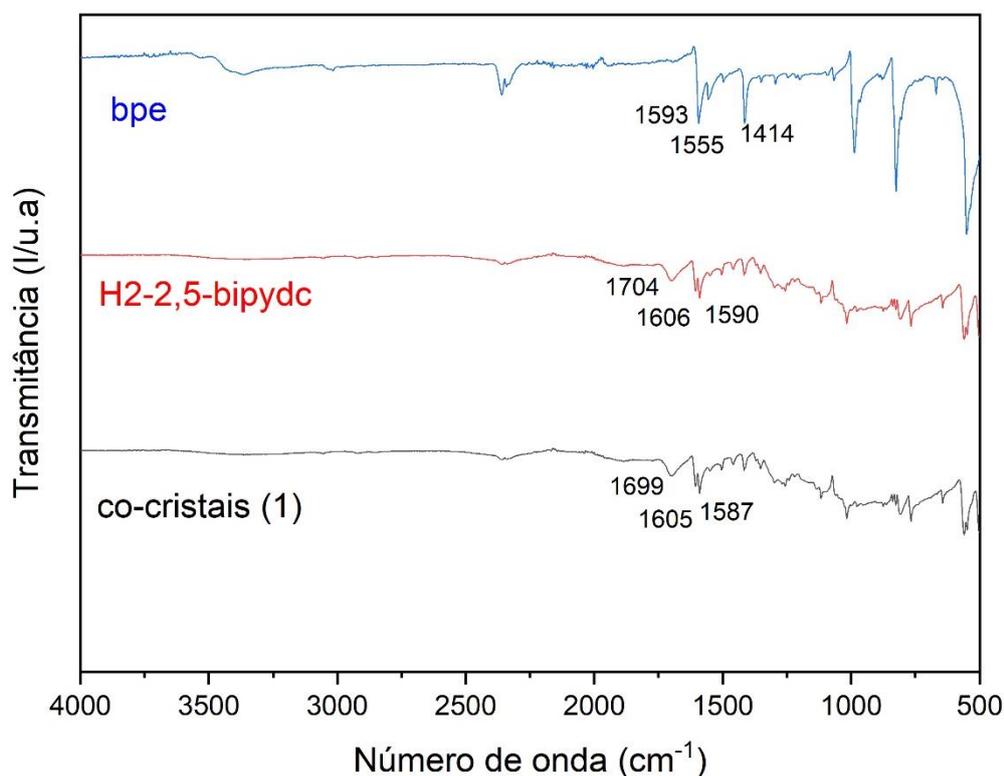
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MÉTODO DE DIFUSÃO: CO-CRISTAIS (C₂₄H₁₈N₄O₄) (1)

Os cristais incolores obtidos na metodologia de difusão foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, difração de raios X por policristal e difração de raios X por monocristal.

4.1.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Figura 15 – Espectro vibracional na região do infravermelho de **1**, sendo que as linhas azul, vermelha e preta representam o ligante bpe, o ligante H₂-2,5-bipydc e os cristais incolores encontrados, respectivamente.



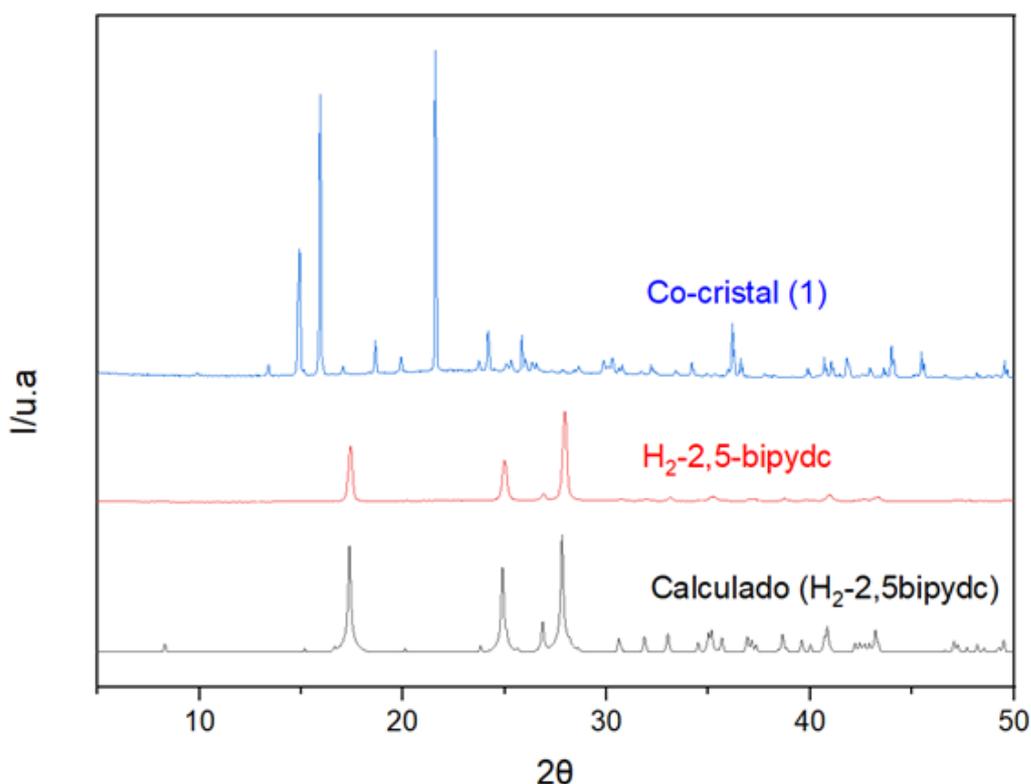
Fonte: Do autor.

As bandas de 1593 (bpe), 1704 (H₂-2,5-bipydc) e 1699 (co-cristal) cm⁻¹ correspondem ao estiramento antissimétrico C=O, o que se refere à presença da função ácido carboxílico presente nos dois ligantes, bpe e H₂-2,5-bipydc. As bandas presentes na região de 1550 a 1650 se referem ao estiramento C=N presente nos anéis piridínicos presente no ácido H₂-2,5-bipydc.

A partir da análise do perfil dos espectros, é possível inferir que o espectro obtido dos cristais possui correspondência com o espectro do ligante H₂-2,5-bipydc, o que indica que pelo menos este ligante estaria presente na estrutura dos co-cristais obtidos.

4.1.2 Difração de raios X por policristais (DRXP)

Figura 16- Difratoograma de raios X por policristais, sendo que os difratogramas azul, vermelho e preto correspondem, respectivamente, aos co-cristais (1), ao ligante H₂-2,5-bipydc e ao difratograma calculado do ligante H₂-2,5-bipydc encontrado na literatura em WANG, 2009.



Fonte: Do autor.

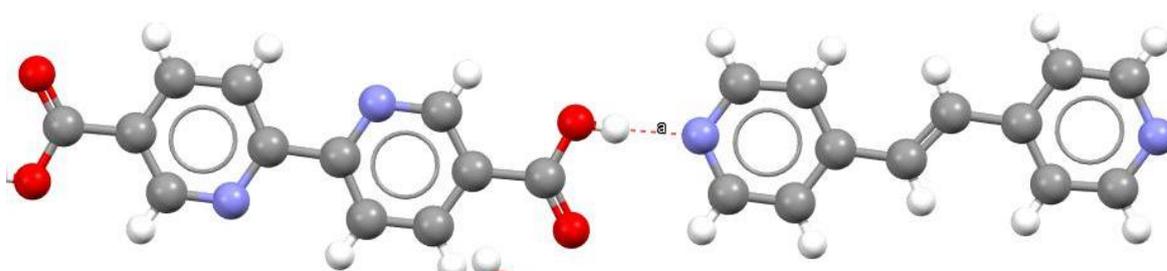
Embora o espectro vibracional da amostra indicasse que o cristal possuía o mesmo perfil que o ácido, H₂-2,5-bipydc, os dados de difração de raios X por policristais indicam uma diferença estrutural entre os dois. Na literatura foi relatado a obtenção de cristais de coloração amarelada do ligante H₂-2,5-bipydc de fórmula molecular C₁₂H₈N₂O₄, cristalizado no sistema triclinico, cujos relatos dos autores, a síntese ocorreu de maneira não intencional durante um procedimento de síntese entre o referido ligante, o óxido de európio(III) (Eu₂O₃) e 1,10-fenantrolina (WANG, 2009).

Dessa forma, o difratograma desta estrutura relatada na literatura foi plotado juntamente aos difratogramas do ácido H₂-2,5-bipydc e dos co-cristais obtidos neste trabalho (**1**), sendo que o perfil do difratograma indica que a estrutura dos cristais obtidos não se refere à estrutura do ácido H₂-2,5-bipydc, previamente reportada na literatura (WANG, 2009). Assim, a confirmação da diferença entre essas duas estruturas foi possível pela difração de raios X por monocristal reportada neste trabalho.

4.1.3 Difração de raios X por monocristal (DRXM)

Conforme exibido na Figura 17, foram obtidos co-cristais dos ligantes bpe e H₂-2,5-bipydc, de fórmula molecular C₂₄H₁₈N₄O₄, cristalizados em um sistema triclinico. Conforme indicado pela medida de difração de raios X por policristal, **1** se difere da estrutura do ácido H₂-2,5-bipydc reportada na literatura, e durante a busca de dados na base do CCDC (*Cambridge Crystallographic Data Centre*) nenhuma estrutura similar foi encontrada, portanto, essa estrutura representa uma estrutura inédita deste trabalho.

Figura 17 – Representação da estrutura cristalina de **1**.



Fonte: Do autor.

Os dados de refinamento dos co-cristais (**1**) são exibidos na Tabela 1.

Tabela 1 – Dados de refinamento da estrutura cristalina de (**1**).

| Composto | 1 |
|--|---|
| Fórmula | C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O ₄ |
| Massa Molecular (g.mol ⁻¹) | 426,42 |
| Sistema Cristalino | Triclinico |

| | |
|--|-------------|
| Grupo Espacial | P1 |
| a (Å) | 8.9320 (2) |
| b (Å) | 10.6912 (3) |
| c (Å) | 11.4005 (3) |
| α (°) | 93.082(2) |
| β (°) | 100.681(2) |
| γ (°) | 108.475(2) |
| V (Å ³) | 1007.26 (5) |
| Z | 2 |
| Comprimento de onda (Å) | 1.54184 |
| T(K) | 293 |
| D _{calc} (Mg/m ³) | 1,406 |
| F(000) | 444 |
| Reflexões Coletadas | 16892 |
| Reflexões Independentes | 3705 |
| Reflexões com $I > 2\sigma(I)$ | 3392 |
| Números de parâmetros | 292 |
| R/wR [$I > 2\sigma(I)$] | 0,053/0,150 |

Fonte: Do autor.

As ligações de hidrogênio presentes na estrutura estão entre o átomo de hidrogênio presente na função ácido carboxílico do ligante H₂-2,5-bipydc e o átomo de nitrogênio presente no anel pirazínico presente no ligante bpe, com comprimento de interação variando de 2,5-2,6 Å, o que confere a **1** propriedades físicas interessantes, como boa solubilidade em

solventes polares e estabilidade térmica. A formação desses co-cristais é inédita na literatura e, embora a obtenção destes não fosse o objetivo da síntese, o seu estudo em um futuro trabalho se torna promissor, pois atualmente co-cristais têm sido amplamente estudados na área farmacêutica devido à propriedade que esses compostos possuem de alterar propriedades físicas de sólidos, como, por exemplo, alterar a solubilidade de um medicamento, permitindo que este seja administrado de maneira facilitada (JAFARI, 2018).

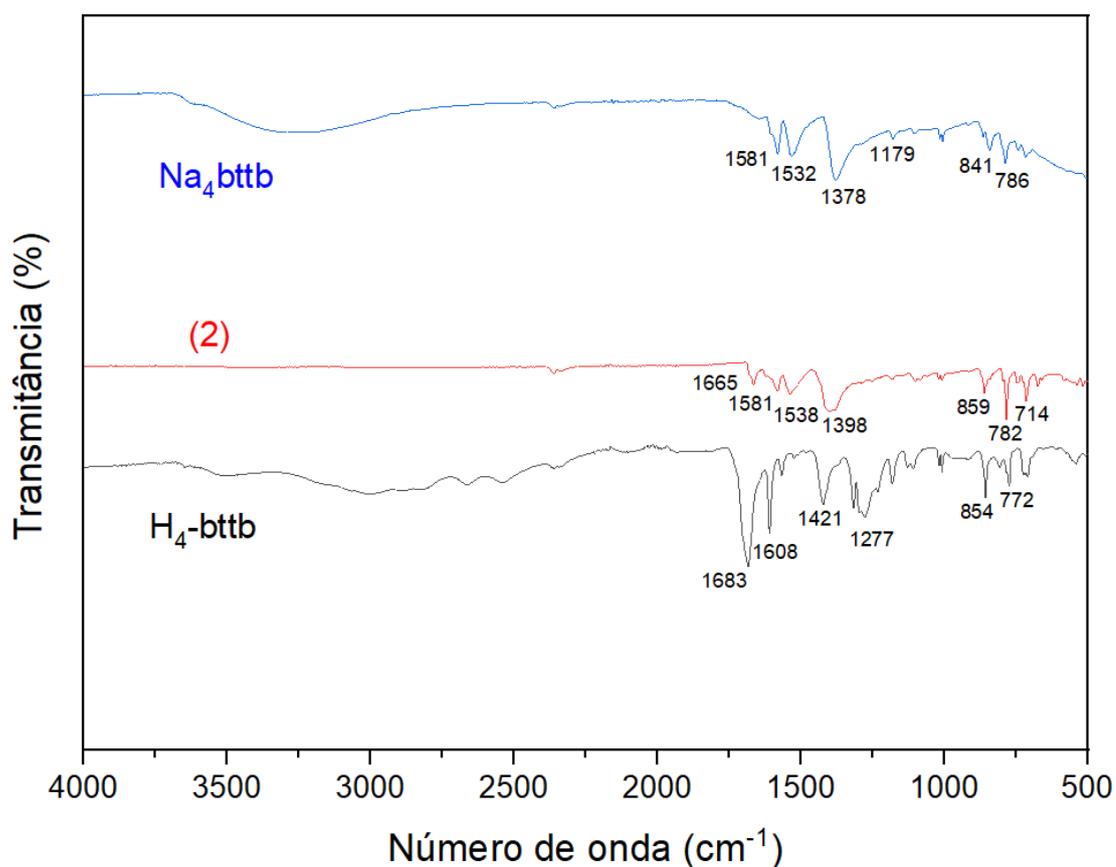
4.2 MÉTODO HIDRO/SOLVOTÉRMICO: polímeros de coordenação [Eu(Hbttb)]_n (2) e [Dy(Hbttb)]_n (3)

Os dois sólidos cristalinos apresentaram luminescência característica dos respectivos íons lantanídeos presentes (Eu(III) e Dy (III)), o que indica a coordenação do ligante ao centro metálico. A caracterização de **2-3** foi realizada por meio de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise termogravimétrica e difração de raios X por policristais.

4.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Buscando comprovar a presença de coordenação do centro do íon Ln(III) com o ligante H₄bttb, e uma possível desprotonação do parcial ou total do ligante, foi realizado a técnica de caracterização por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, como representado abaixo.

Figura 18 – Espectro vibracional na região do infravermelho obtido de (2), sendo que os espectros azul, vermelho e preto representam o sal do ligante (Na₄bttb), (2) e o ácido H₄-bttb respectivamente.



Fonte: Do autor.

Tabela 2 – Principais bandas e atribuições do composto [EuHbttb]_n (**2**) e o sal de sódio do ácido H₄bttb (Na₄bttb).

| Atribuições | (2) (cm ⁻¹) | Na ₄ bttb (cm ⁻¹) |
|-------------------------------------|----------------------------------|--|
| v _{C=O} (-COOH) | 1678 | - |
| v _{as} (COO ⁻) | 1665 | 1650 |
| v _s (COO ⁻) | 1384 | 1375 |
| O-H(água) | - | - |
| Δ | 281 | 275 |

Fonte: Do autor.

A partir do espectro comparativo entre o precursor (H₄-bttb e o respectivo sal) e **2**, algumas informações podem ser inferidas:

- a) A ausência de bandas na região de 2600 a 3500 cm⁻¹, característica do grupo funcional OH, indica que **2** não possui moléculas de água em sua estrutura;

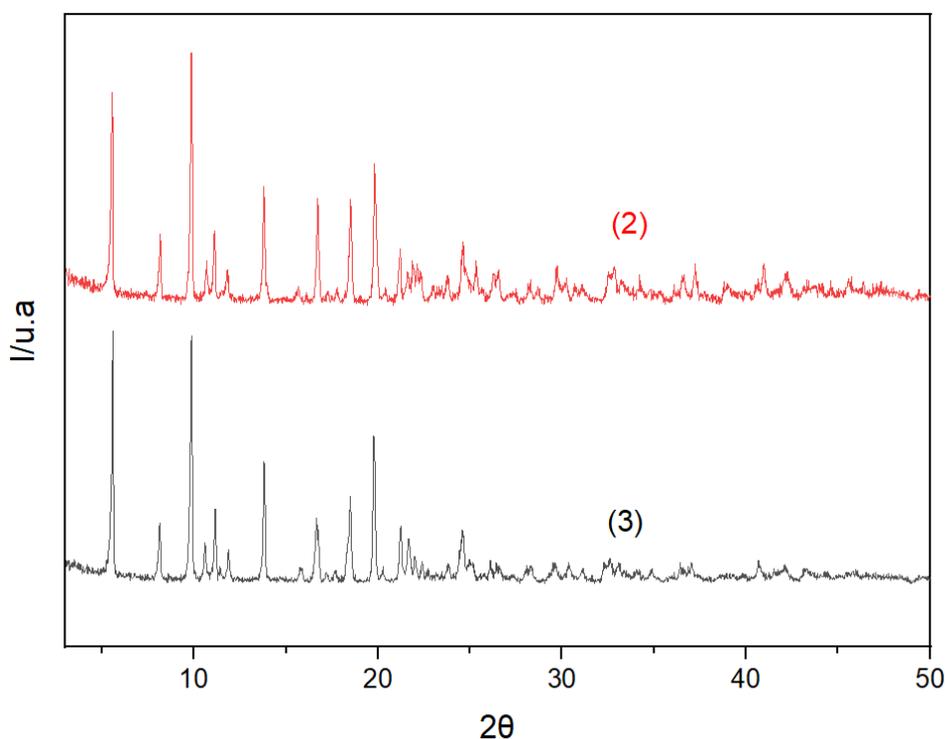
b) A diminuição da intensidade, junto com o deslocamento da banda próxima à região de 1678 cm^{-1} , característica de estiramento de $\nu_{\text{C=O}}(-\text{COOH})$ sugere fortemente que há um grupo carboxílico do ácido H_4bttb protonado;

c) Quando calculados os valores de Δ (parâmetro matemático obtido partir da diferença entre os estiramentos antissimétricos e simétricos do grupo carboxilato) (GONÇALVES, 2021) do sal do ligante (Na_4bttb) e de **2**, foi encontrado o valor de Δ de 275 cm^{-1} para o sal Na_4bttb e 281 cm^{-1} para (**2**). Como o valor Δ do polímero é muito próximo ao valor de Δ do sal do ácido utilizado, é possível inferir que o modo de coordenação do ligante monoprotonado Hbttb^{3-} esteja coordenado em ponte ao centro do íon lantanídeo.

4.2.2 Difração de raios X por policristais (DRXP)

Foi realizada a difração de raios X por policristais para **2-3**. Ambos apresentaram difratogramas característicos de estruturas cristalinas, com presença de picos agudos.

Figura 19 – Difratogramas experimentais de raios X por policristais obtidos para **2-3**.

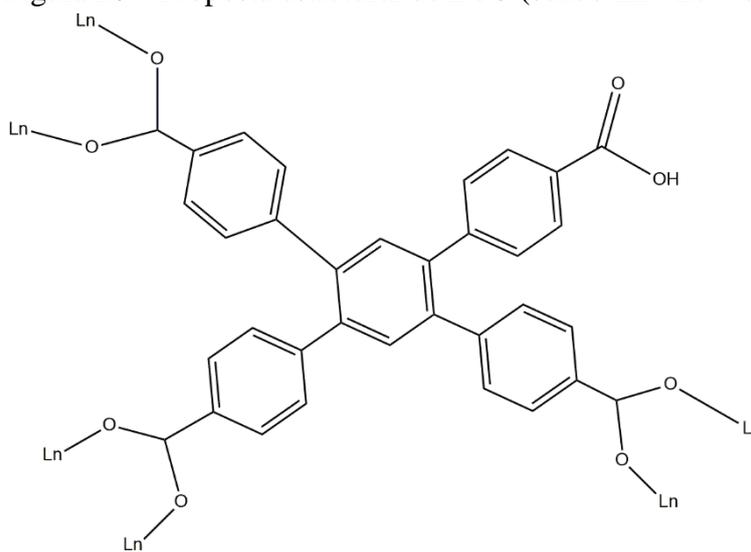


Fonte: Do autor.

Tentativas de obtenção de monocristais estão sendo realizadas em nosso laboratório, mas neste trabalho podemos concluir que os difratogramas são sobreponíveis, mostrando que os compostos de európio e disprósio são isoestruturais e, como esperado, uma vez que partimos

das mesmas condições sintéticas. Outras análises como análise termogravimétrica e análise elementar são necessárias para a formulação correta dos compostos, entretanto, baseado na fórmula mínima possível entre um íon Ln^{3+} e o ligante Hbtbb^{3-} temos a proposta da formação de um polímero $[\text{Ln}(\text{Hbtbb})]_n$ [$\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ (**2**) e Dy^{3+} (**3**)] assim sugerimos a seguinte proposta estrutural, representado na Figura 20.

Figura 20 – Proposta estrutural de **2** e **3** (sendo $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Dy^{3+}).



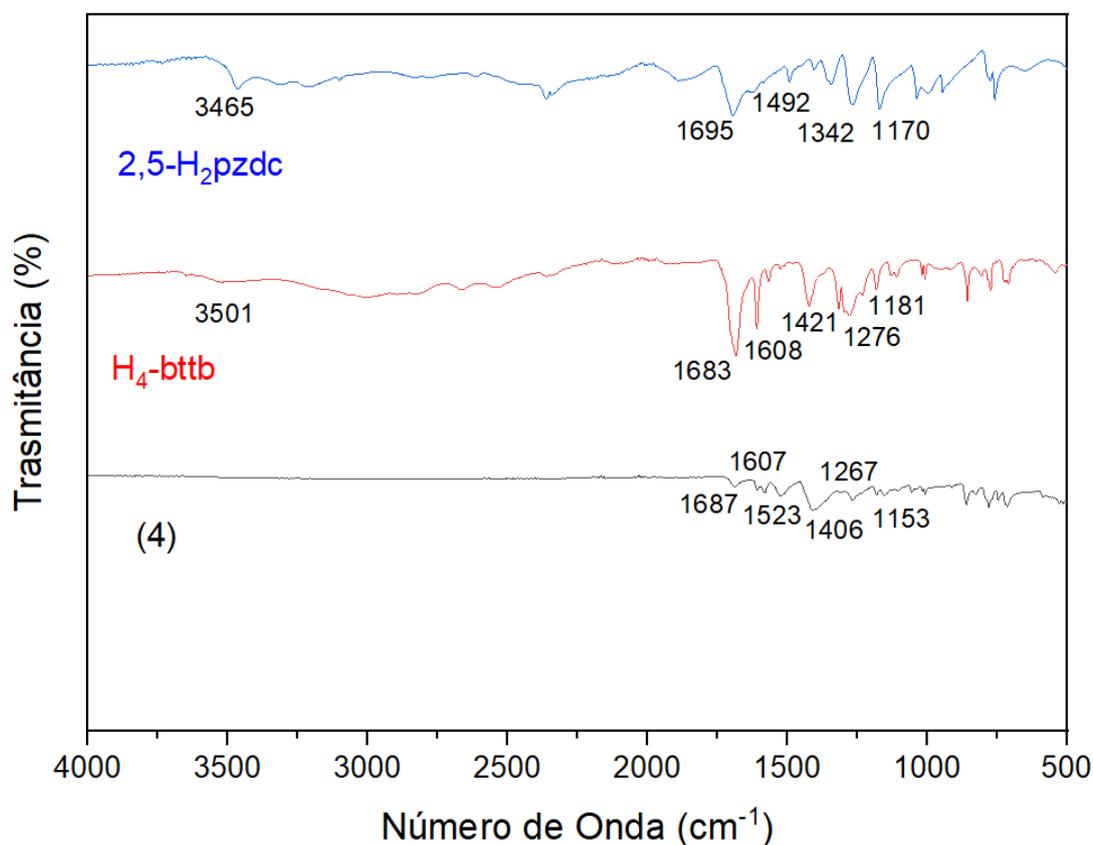
Fonte: Do autor.

4.3 MÉTODO HIDRO/SOLVOTÉRMICO: $[\text{Tb}(\text{bttb})_{0.5}(\text{2,5pzdc})_{0.5}]_n$ (**4**)

Através do método hidrotérmico, monocristais amarelos foram obtidos com os ligantes ácido 1,2,4,5- tetraquis (4-carboxifenil) benzeno) ($\text{H}_4\text{-bttb}$) e ácido 2,5-pirazino dicarboxílico ($\text{H}_2\text{-2,5pzdc}$), os quais foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise termogravimétrica, difração de raios X por policristal e difração de raios X por monocristal.

4.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Figura 21 – Espectro vibracional na região do Infravermelho dos ácidos 2,5-H₂Pzdc e H₄-bttb e **4**, em azul, vermelho e preto respectivamente.



Fonte: Do autor.

Tabela 3 – Principais bandas e atribuições do espectro de infravermelho para **(4)** e os sais dos ácidos 1,2,4,5 tetraquis (4-carboxifenil) benzeno) (H₄-bttb) e 2,5-pirazino dicarboxílico (2,5- H₂Pzdc).

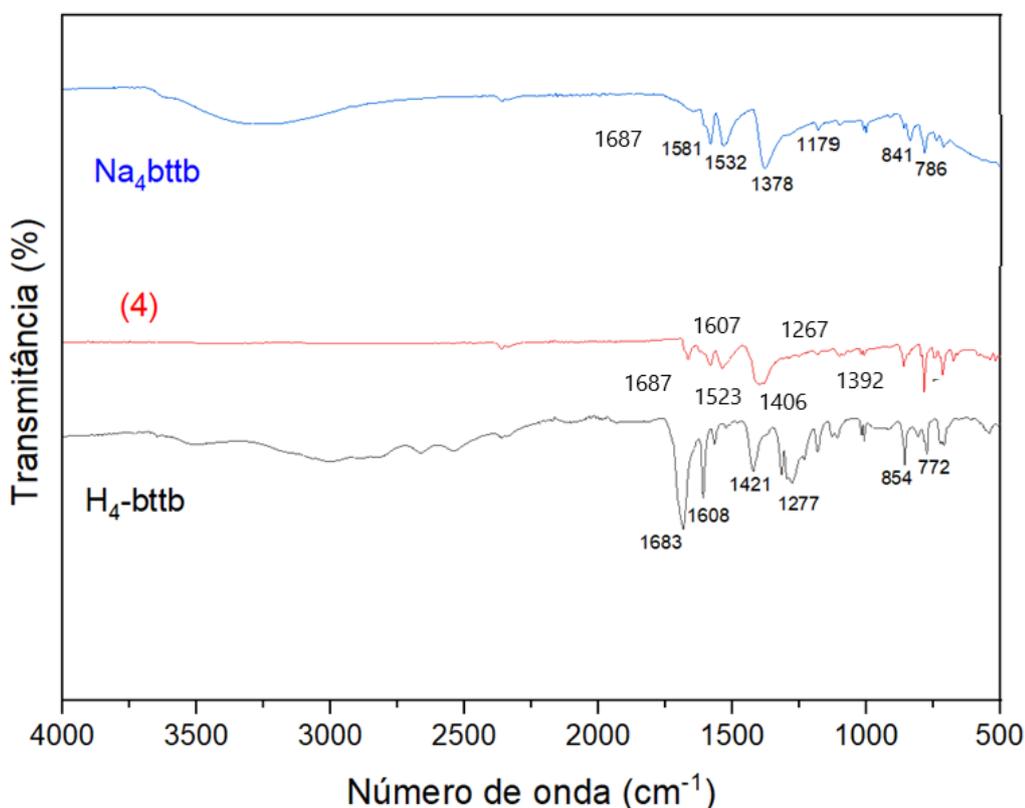
| Atribuições | (4) | Na ₂ -2,5-Pzdc | Na ₄ bttb |
|--------------------|-------------|---------------------------|----------------------|
| $\nu_{C=O}(-COOH)$ | - | 1695 | 1683 |
| $\nu_{as}(COO^-)$ | 1687 | 1644 | 1650 |
| $\nu_{s}(COO^-)$ | 1406 e 1392 | 1390 | 1375 |
| O-H(água) | - | 3465 | 3501 |
| Δ | 281/295 | 254 | 275 |

Fonte: Do autor.

A ausência da banda de OH na região de 3000 cm⁻¹ é um forte indício de que na estrutura cristalina de **4** não possui moléculas de água coordenadas ou livres na rede. Um indício de

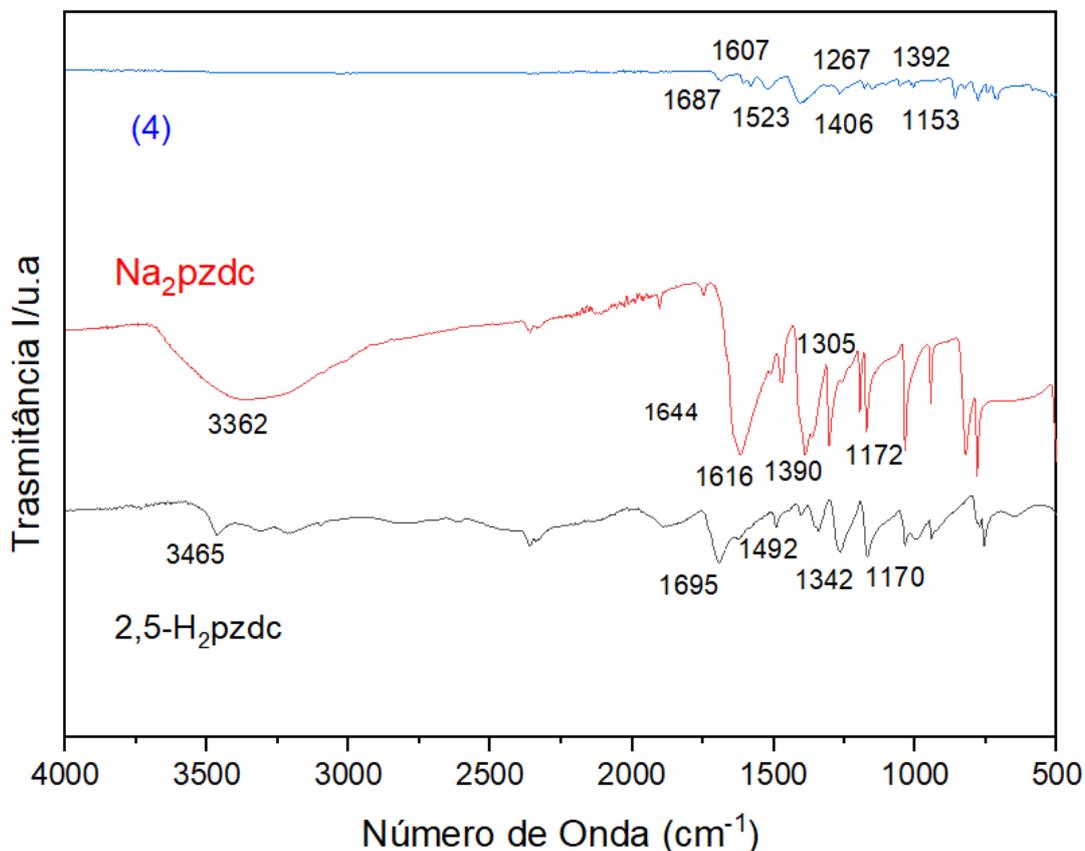
coordenação é a ausência da banda na região de 1700-1600 cm^{-1} característica de ν_{COOH} do ácido carboxílico, cuja banda está presente nos espectros de infravermelho dos ligantes H_4bttb e 2,5- H_2Pzdc , porém podemos notar a sua ausência no espectro pelo enfraquecimento na banda de sobreposição que existe entre a banda de estiramento ν_{COOH} e o estiramento $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ de compostos aromáticos. As demais bandas presentes no espectro do composto corroboram com a presença dos ligantes, sem degradação e seus sinais sofreram deslocamento, provavelmente devido à ligação formada entre os ligantes desprotonados e o íon Tb(III) . Existe uma relação presente na diferença entre os estiramentos antisimétricos e simétricos das bandas ν_{COO^-} do composto obtido (4) e do respectivo sal dos ligantes carboxílicos (GONÇALVEZ, 2021). A partir do espectro de infravermelho obtido do sal dos ligantes $\text{H}_4\text{-bttb}$ e 2,5- H_2pzdc , é possível inferir os modos de coordenação encontrados em (4).

Figura 22 – Espectro vibracional na região do infravermelho do sal do ligante (Na_4bttb) representado pelo espectro azul, o ligante ($\text{H}_4\text{-bttb}$) representado pelo espectro vermelho e o composto (4) representado pelo espectro preto.



Fonte: Do autor.

Figura 23 – Espectro vibracional na região do infravermelho do composto (4), representado pelo espectro azul, o sal do ligante (sal-2,5-Pzdc²⁻) representado pelo espectro vermelho e o ligante (2,5-H₂Pzdc) representado pelo espectro preto.

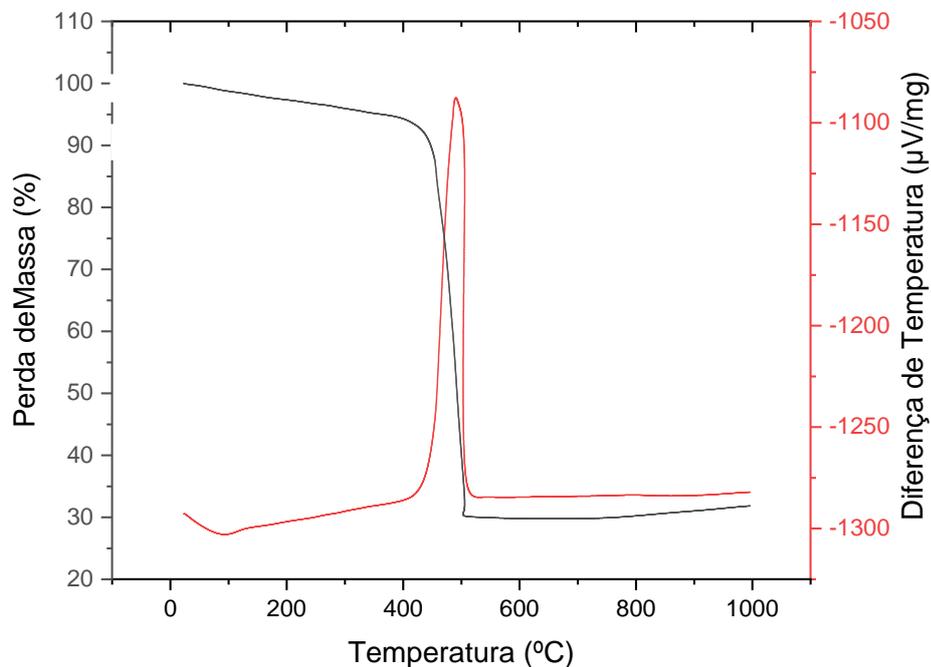


Fonte: Do autor.

Assim, valores de 1650/1375, 1644/1390 e 1687/1406, e 1392 cm⁻¹ foram encontrados para o par $\nu_s(\text{COO}^-)/\nu_s(\text{COO}^-)$ dos espectros de infravermelho de Na₄bttb, Na₂2,5-pzdc e **4**, respectivamente, com valores correspondentes de $\Delta = 275$ (Na₄bttb), 254 (Na₂-2,5-pzdc) e 281/295 cm⁻¹ (**4**). Os dois valores observado no espectro de IV em **4** indicam os modos de coordenação ponte quelante e ponte pseudo-oxo (monoatômica) para o tetraânion bttb⁴⁻ e bis-bidentado (N,O) e pseudo-oxo para o diânion 2,5-pzdc²⁻. A presença dos modos de ponte trans- μ_8 e trans- μ_4 , respectivamente, através dos quatro doadores de carboxilato (bttb⁴⁻) e o fragmento de pirazina mais os grupos carboxilato (2,5-pzdc²⁻) em **4** foi confirmada pela difração de raios X por monocristal.

4.3.2 Análise Termogravimétrica

Figura 24 – Curvas TG e DTA para o polímero de coordenação $[\text{Tb}(\text{bttb})_{0.5}(\text{2,5pzdc})_{0.5}]_n$ (**4**).

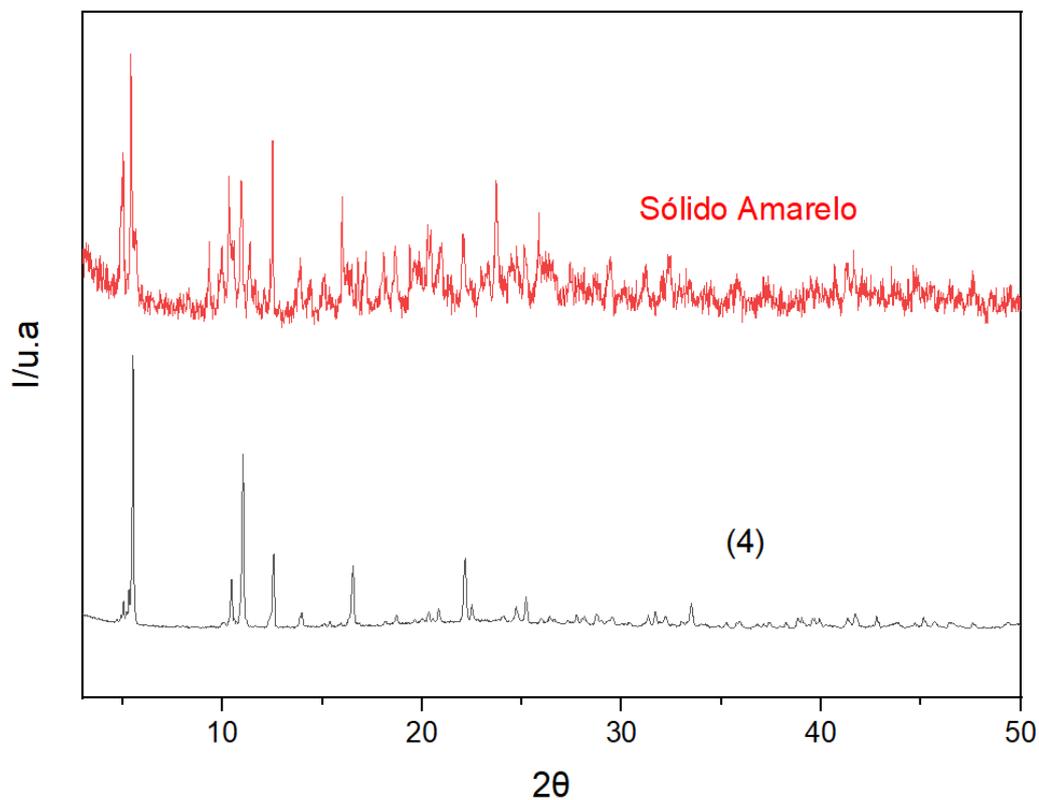


Fonte: Do autor.

Pela análise da curva termogravimétrica, é possível notar que o composto **4** possui uma estabilidade térmica, propriedade muito interessante para redes de coordenação. Pode ser observado uma ligeira perda de massa da temperatura ambiente até a temperatura de 419 °C (em torno de 6,6 %) ocorrendo perdas significativas de massa até a temperatura de 511°C correspondendo a uma perda total de aproximadamente 69,8% de massa, correspondendo à saída dos dois ligantes 2,5-pzdc²⁻ e bttb⁴⁻ (massa calculada de 69,6%). A perda final de massa representa a degradação total dos ligantes após a temperatura de 600° C, e o resíduo encontrado foi um sólido acinzentado representado por 30,2% (massa teórica calculada de 36,0%) de Tb(III/IV) ($\frac{1}{4} \text{Tb}_4\text{O}_7$).

4.3.3 Difração de Raios X por policristais (DRXP)

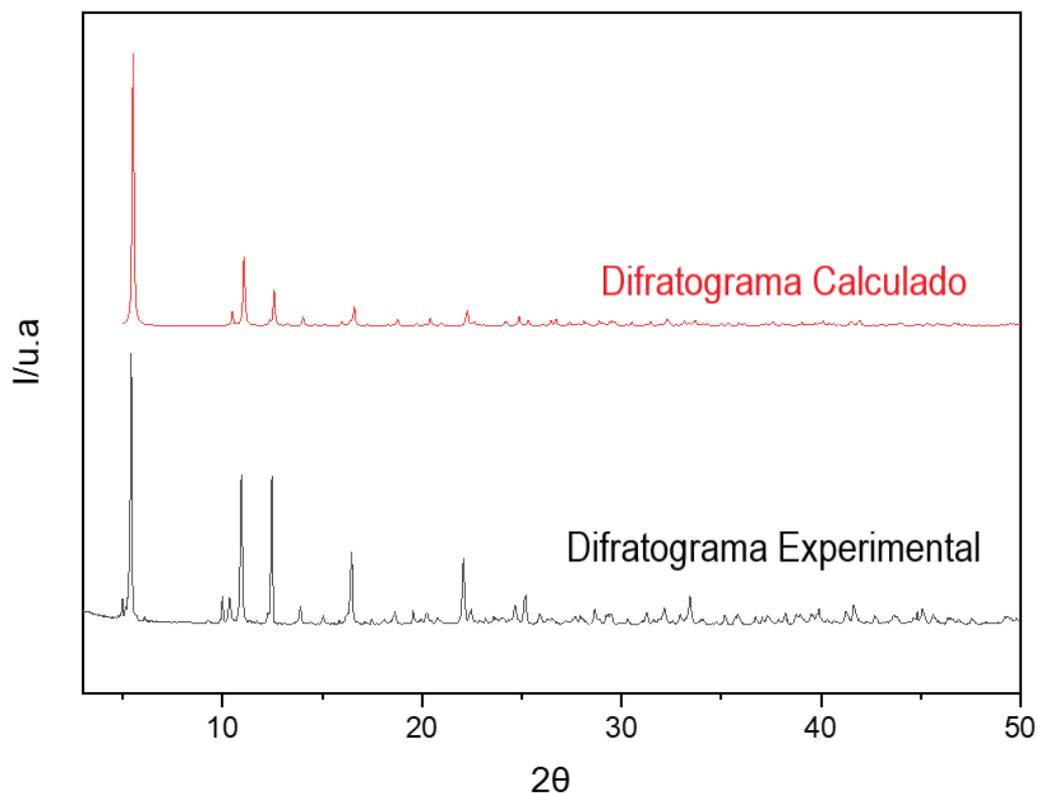
Figura 25 – Difratoformas representados em preto e do sólido amarelo encontrado como subproduto da síntese do composto (4).



Fonte: Do autor.

Durante a síntese de **4**, obteve-se um subproduto amorfo. A Figura 25 mostra a diferença apresentada por **4** e seu subproduto, evidenciando a necessidade de que ele passe por processo de separação e purificação.

Figura 26 – Difratoograma de raios X por policristais; em vermelho, o difratograma calculado do composto (4) obtido a partir da difração de raios X de monocristal e em preto, o difratograma experimental do composto (4).



Fonte: Do autor.

O difratograma de raios X por policristais obtido da amostra de cristais amarelos referentes a polímero de coordenação (4) apresentou boa correspondência com os picos entre o difratograma experimental frente ao difratograma calculado obtido utilizando o programa Mercury [KADUK, 2021], demonstrando uma alta pureza do “*bulk*”, e que o monocristal analisado por difração de raios X por monocristal apresenta uma boa representatividade do “monocristal”.

A Figura 27 mostra uma representação da estrutura cristalina de (4), cujos dados de refinamento estão compilados na Tabela 4.

4.3.4 Discussão Cristalográfica

Os dados cristalográficos de (4) estão representados na Tabela 4. Por meio dos dados apresentados, é possível observar que o composto se encontra no grupo espacial C_2/c .

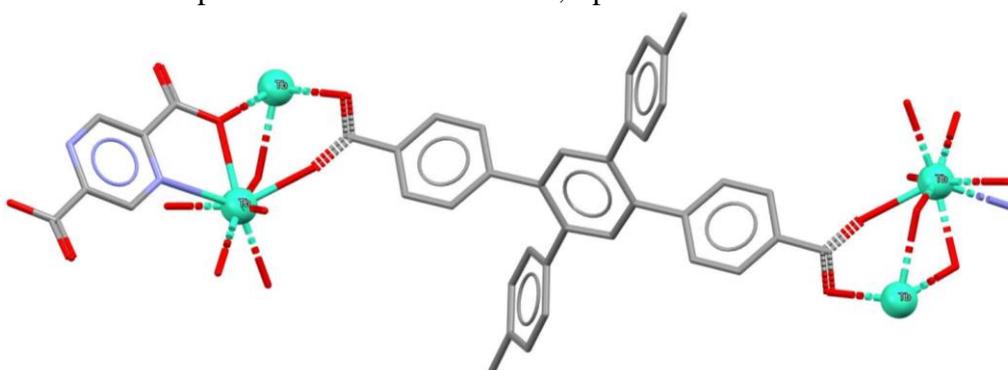
Tabela 4 – Dados de refinamento da estrutura cristalina de (4).

| Composto | 4 |
|--|--|
| Fórmula | C ₂₀ H ₁₀ NO ₆ Tb |
| Massa Molecular (g/mol) | 519,21 |
| Sistema Cristalino | Monoclínico |
| Grupo Espacial | C2/c |
| a (Å) | 32,3745 (18) |
| b (Å) | 7,3369 (4) |
| c (Å) | 17,0457 (9) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 98,753 |
| γ (°) | 90 |
| V (Å ³) | 4001,7 (4) |
| Z/Z' | 8 |
| Comprimento de Onda (Å) | Mo Kα/ 0,71073 |
| T(K) | 293 |
| Tamanho do cristal | 0,10 × 0,07 × 0,05 |
| D _{calc} (mg/m ³) | 1,724 |
| Coefficiente de Absorção (mm ⁻¹) | 3,57 |
| Reflexões medidas | 29892 |
| Reflexões Coletadas | 4366 |

| | |
|---------------------------|--------------|
| Reflexões Independentes | 3818 |
| Parâmetros | 253 |
| R/wR [$I > 2\sigma(I)$] | 0,025, 0,063 |

Fonte: Do autor.

Figura 27 – Representação estrutural do composto (4), com o íon Tb(III) e os ligantes totalmente desprotonados e coordenados 2,5-pzdc²⁻ e bttb⁴⁻.



Fonte: Do autor.

No composto (4), podemos observar que o centro metálico de Tb(III) está octacoordenado com os ligantes H₄-bttb e 2,5-H₂pzdc totalmente desprotonados, como mostrado na Figura 27. É muito comum o elevado número de coordenação para compostos de coordenação com íons lantanídeos, devido ao seu elevado tamanho e à utilização de orbitais f nas ligações covalentes coordenadas. O número de coordenação nesses compostos pode variar de 7-12, sendo que nos compostos de Tb(III) é muito comum que os compostos de coordenação apresentem NC=8 e com geometrias prisma trigonal bicapuzada ou prisma trigonal distorcida (SARACI, 2020). Neste composto 4 a geometria em torno do Tb(III) foi melhor descrita como dodecahedra triangular (baseado no programa Shape com valor de CShM de 3,162) (LLUNELL, 2013).

Tabela 5 – Comprimentos de ligação dos átomos envolvidos na esfera de coordenação de (4).

| Ligação | Comprimento de ligação (Å) |
|---------|----------------------------|
| Tb-N4 | 2,625 |
| Tb-O2 | 2,516 |
| Tb-O6 | 2,358 |
| Tb-O3 | 2,383 |

| | |
|--------|-------|
| Tb-O7 | 2,278 |
| Tb-O2* | 2,516 |
| Tb-O3* | 2,383 |
| Tb-O5 | 2,305 |

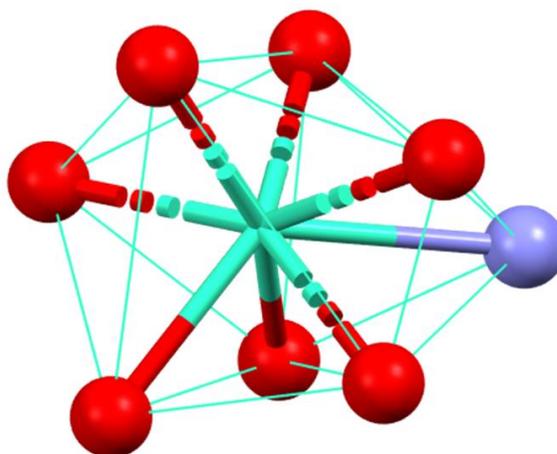
Fonte: Do autor.

Tabela 6 – Principais ângulos de ligação presentes nos átomos da esfera de coordenação de (4).

| Ligação | Ângulo de Ligação (°) |
|------------|-----------------------|
| O2-Tb-N4 | 56,39 |
| N4-Tb-O3 | 62,38 |
| O3-Tb-O7 | 53,19 |
| O7-Tb-O2 | 73,58 |
| O2-Tb-O3 | 47,06 |
| O3*-Tb-O2* | 53,22 |
| O2*-Tb-O6 | 67,32 |
| O6-Tb-N4 | 48,31 |
| O6-Tb-O7 | 73,16 |

Fonte: Do autor.

Figura 28 – Representação esquemática da esfera de coordenação de (4).

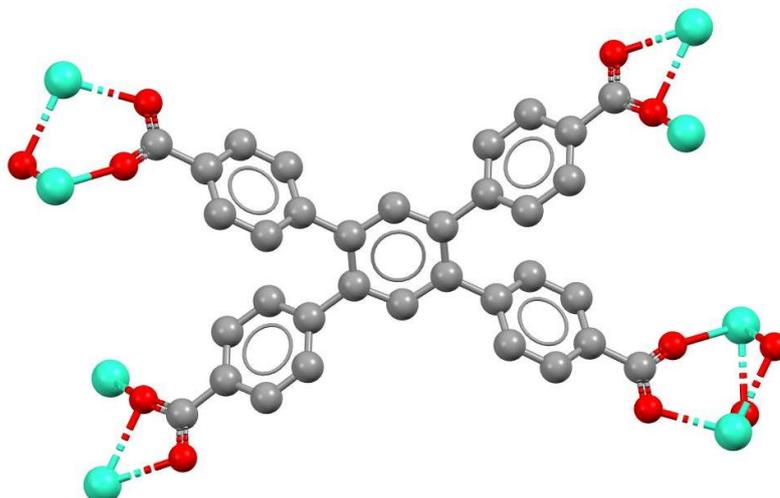


Fonte: Do autor.

A esfera de coordenação de **(4)** possui Tb(III) em seu centro, que se encontra coordenado com 7 átomos de oxigênio e 1 átomo de nitrogênio pertencente ao diânion 2,5pzdc²⁻. Possui NC=8 e geometria dodecaetral distorcida, como representado na Figura 28.

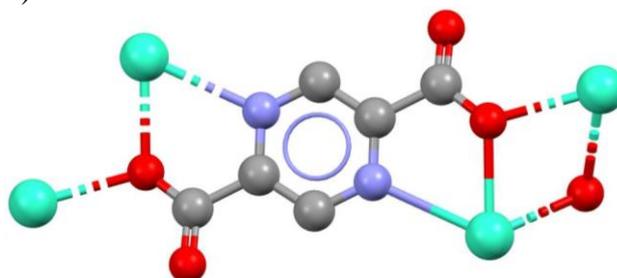
O ligante bttb⁴⁻ encontra-se totalmente desprotonado e possui modo de coordenação bidentado e bidentado ponte, como representado nas Figuras 29 e 31 (B) e (C). O ligante pzdc²⁻ também se encontra totalmente desprotonado e coordenado de maneira bidentada, o que está de acordo o estudo de Δ interpretado nos dados de espectrometria vibracional na região do infravermelho, como representado pelas Figuras 30 e 31 (D).

Figura 29 – Representação do modo de coordenação ponte do ligante H₄-bttb ao centro metálico de Tb(III).



Fonte: Do autor.

Figura 30 – Representação do modo de coordenação bidentado do ligante 2,5-H₂pzdc ao centro metálico de Tb(III).



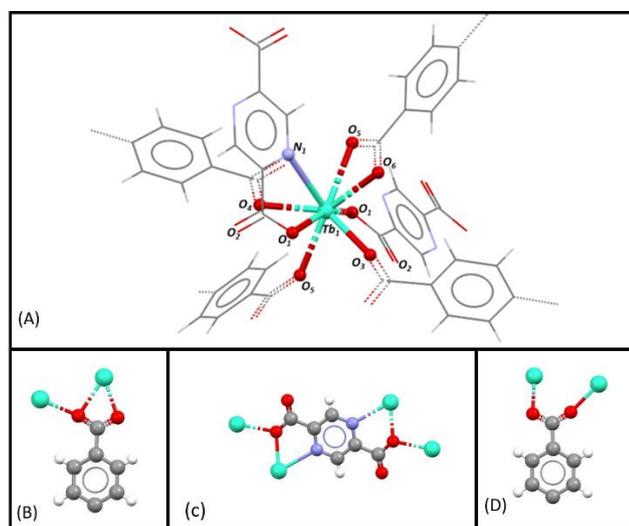
Fonte: Do autor.

A partir do empacotamento do composto **(4)**, como mostrado na Figura 32, é possível perceber a formação de uma rede de coordenação bidimensional formada pelo centro metálico de Tb(III). Essa rede se estende horizontalmente por meio de ligações covalentes coordenadas com o ligante H₄-bttb e verticalmente, também por meio de ligações covalentes coordenadas,

com o ligante 2,5-H₂pzdc. O uso de ligantes orgânicos derivados de ácidos carboxílicos que atuem como ponte, formando redes tridimensionais, é recorrente na literatura (YANG, 2006), sendo que o modo de coordenação mais encontrado nos ligantes 2,5-H₂pzdc e H₄-bttb é o modo bidentado, assim como encontrado no composto (4) (MARINHO, 2017); (SILVA, 2019), entretanto a rede de coordenação bidimensional de Tb(III) com a presença desses dois ligantes carboxílicos é inédita na literatura.

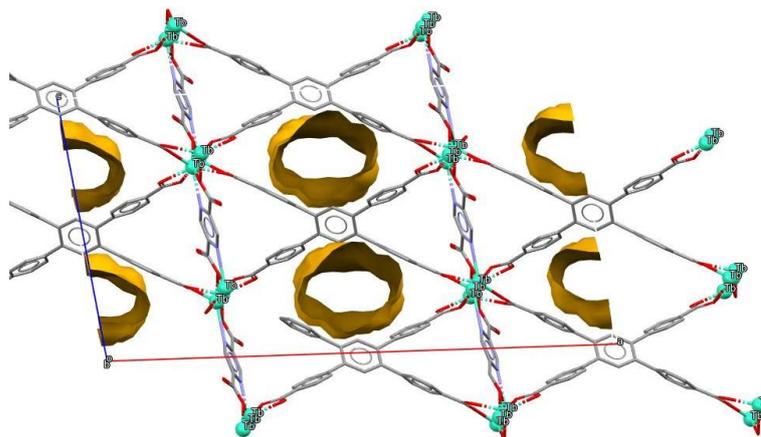
Além da rede bidimensional, mostrada na Figura 27, também foi possível notar a presença de poros, como mostrado na Figura 32. Quando utilizadas as ferramentas de *void* e *spacefill* no programa Mercury, também foi possível notar a presença de poros presentes na rede, como mostrado na Figura 33. A presença e confirmação de poros na estrutura é fundamental na área de materiais, pois um dos fatores que distingue e caracterizam uma LnOF de uma rede de coordenação é a presença ou não de cavidades funcionais na estrutura tridimensional (BATTEN, 2013).

Figura 31 – Representação da camada 2D estrutural do composto (4) através do plano c/a (A) e c/b (B).



Fonte: Do autor

Figura 32 – Empacotamento cristalino do composto (4), com representação esquemática do preenchimento dos poros presentes na rede de coordenação tridimensional.

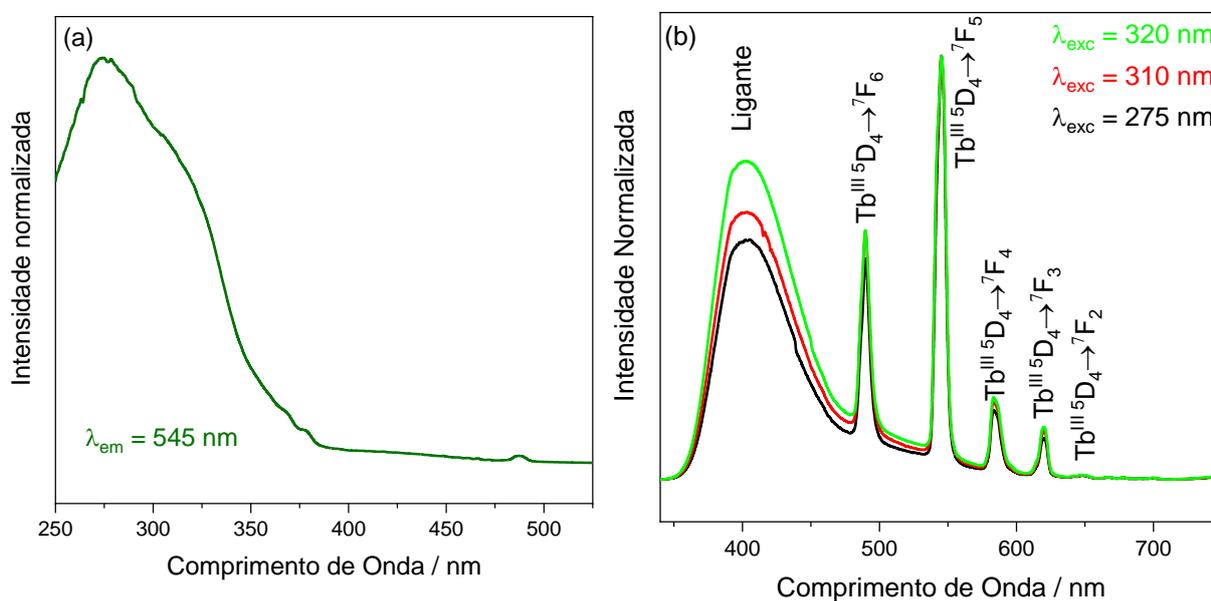


Fonte: Do autor.

4.3.5 Luminescência

O espectro de excitação no estado sólido realizado na temperatura de 298 K, com um comprimento de onda de 545 nm (Figura 33), apresentou uma larga banda de excitação atribuída à energia de transferência 4f-5d Tb^{III} (275 nm), juntamente com a larga banda de transferência do ligante (250-350 nm), e bandas de excitação mais estreitas, atribuídas às transições 4f→4f presentes no íon Tb^{III}. A varredura do espectro realizada no composto (4) foi feita em 3 comprimentos de onda: 275, 310 e 320 nm (Figura 33). Há o aparecimento de uma banda larga na região de 400 nm que pode ser atribuída ao ligante btb⁴⁻ (CHENG, 2016). A banda mais intensa na região de 550 nm $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, é muito comum em complexos de Tb^{III}, é a transição característica da cor verde normalmente presente nesses compostos (SILVA, 2019). Essa banda sugere fortemente que está ocorrendo transferência de carga do ligante para o íon de Tb^{III}, uma vez que essas transições são mais intensas do que as encontradas nos íons lantanídeos isolados (DOSSING, 2008). As demais bandas são referentes a transições 4f-4f do estado fundamental 5D_4 para os estados excitados 7F_6 (490 nm), 7F_4 (580 nm), 7F_3 (620 nm) e 7F_2 (640 nm).

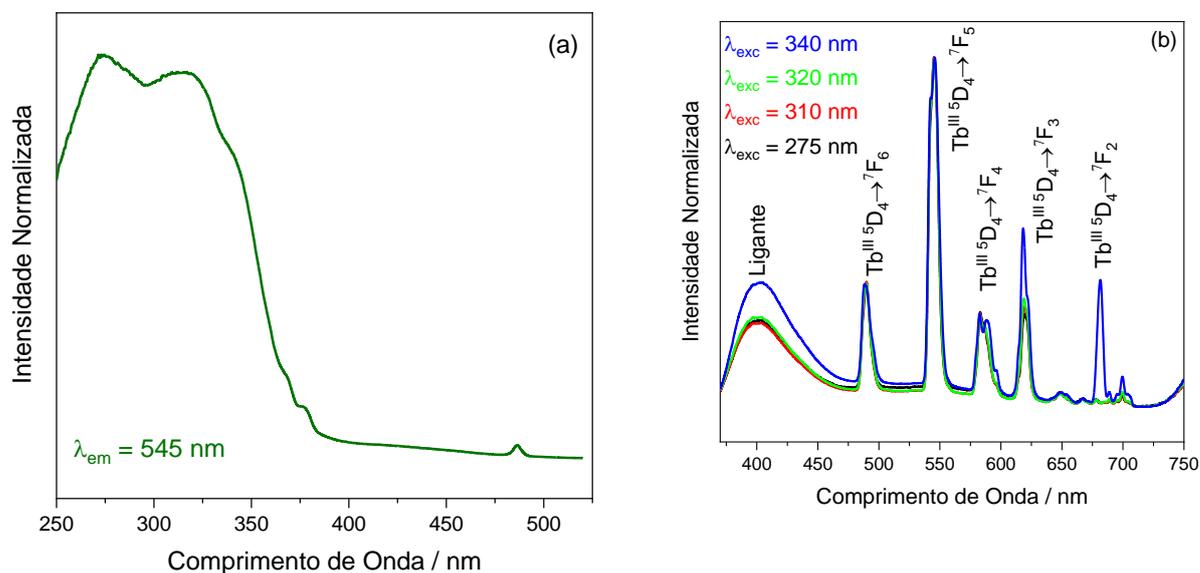
Figura 33 – Espectros de emissão ($\lambda_{em} = 545$ nm) e de excitação ($\lambda_{exc} = 275, 310$ e 320 nm) do composto (**4**) em 298 K. *Bandpass* de emissão e excitação = 2.00 nm.



Fonte: Do autor.

O espectro de excitação no estado sólido realizado na temperatura de 77 K, com um comprimento de onda de 545 nm (Figura 34), indicou uma melhor transferência de carga entre o estado excitado dos ligantes para o íon Tb^{III} , e bandas mais estreitas e de menor intensidade, atribuídas às transferências 4f-4f presentes no íon Tb^{III} . A varredura do espectro de excitação a baixa temperatura foi realizada em 4 comprimentos de onda, 275, 310, 320 e 340 nm (Figura 34), na qual a transição atribuída ao ligante $bttb^{4-}$ apresenta uma menor intensidade quando comparada com o espectro realizado na temperatura de 278 K.

Figura 34 – Espectros de emissão ($\lambda_{em} = 545 \text{ nm}$) e de excitação ($\lambda_{exc} = 275, 310, 320 \text{ e } 340 \text{ nm}$) do composto **4** em 77 K. Bandpass de emissão e excitação = 2.00 nm.



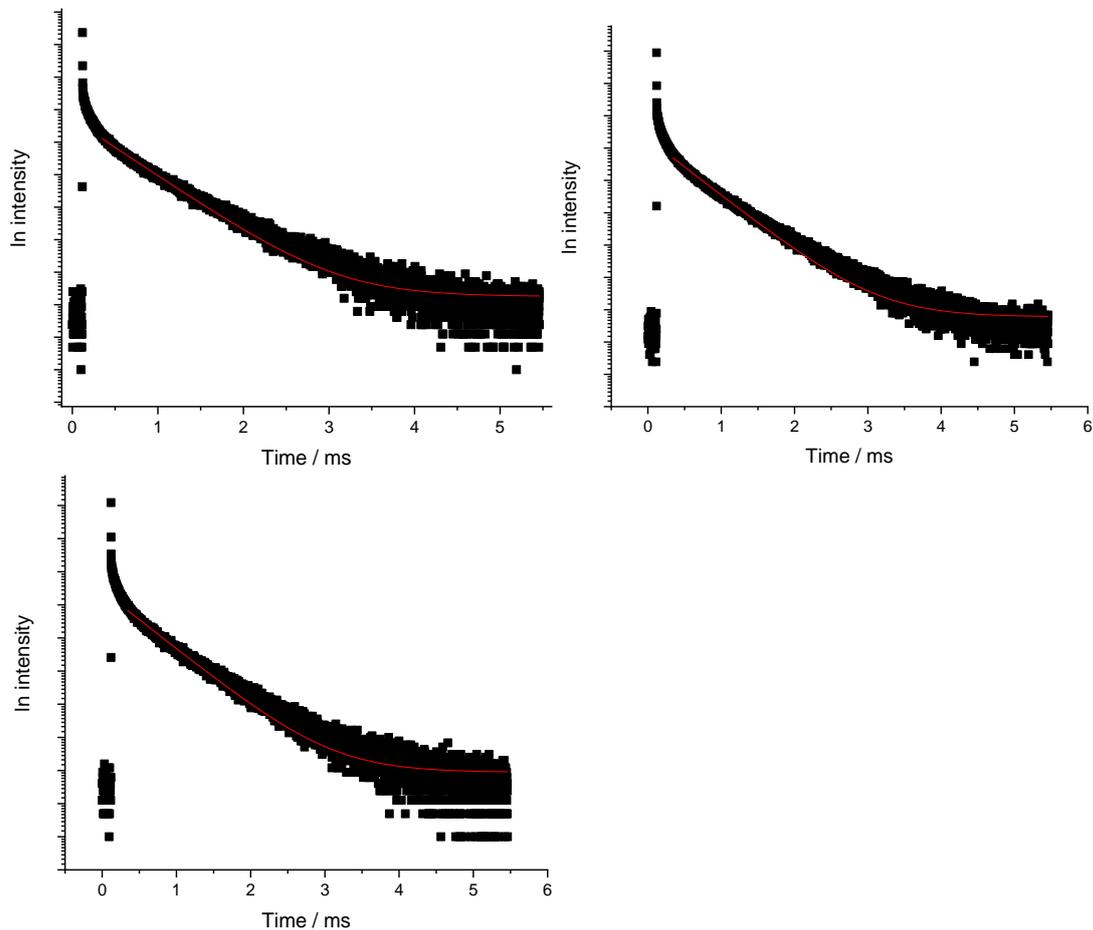
Fonte: Do autor.

Além dos espectros de emissão e excitação, foi também realizado o cálculo do tempo de meia-vida do estado emissor 5D_4 presente no íon Tb(III), nas temperaturas de 298 K e 77K, apresentado nas tabelas 7 e 8.

4.3.6 Time-resolved luminescence

Foi realizado também o estudo da intensidade e do tempo de decaimento das emissões de 4K em temperatura ambiente (298 K) e em baixas temperaturas (77 K), sendo para possuir aplicação como possível nano termômetro, se torna necessário que as emissões de **4** se encontrem na média das emissões reportadas na literatura, tanto em relação a sua intensidade, quanto ao seu tempo de meia-vida.

Figura 35 – Intensidade das curvas de decaimento ($\lambda_{exc} = 320$ nm, $\lambda_{em} = 545$ nm, 298 K), monitoradas em triplicata. A curva em vermelho representa o ajuste monoexponencial ($R^2 > 0.99$).



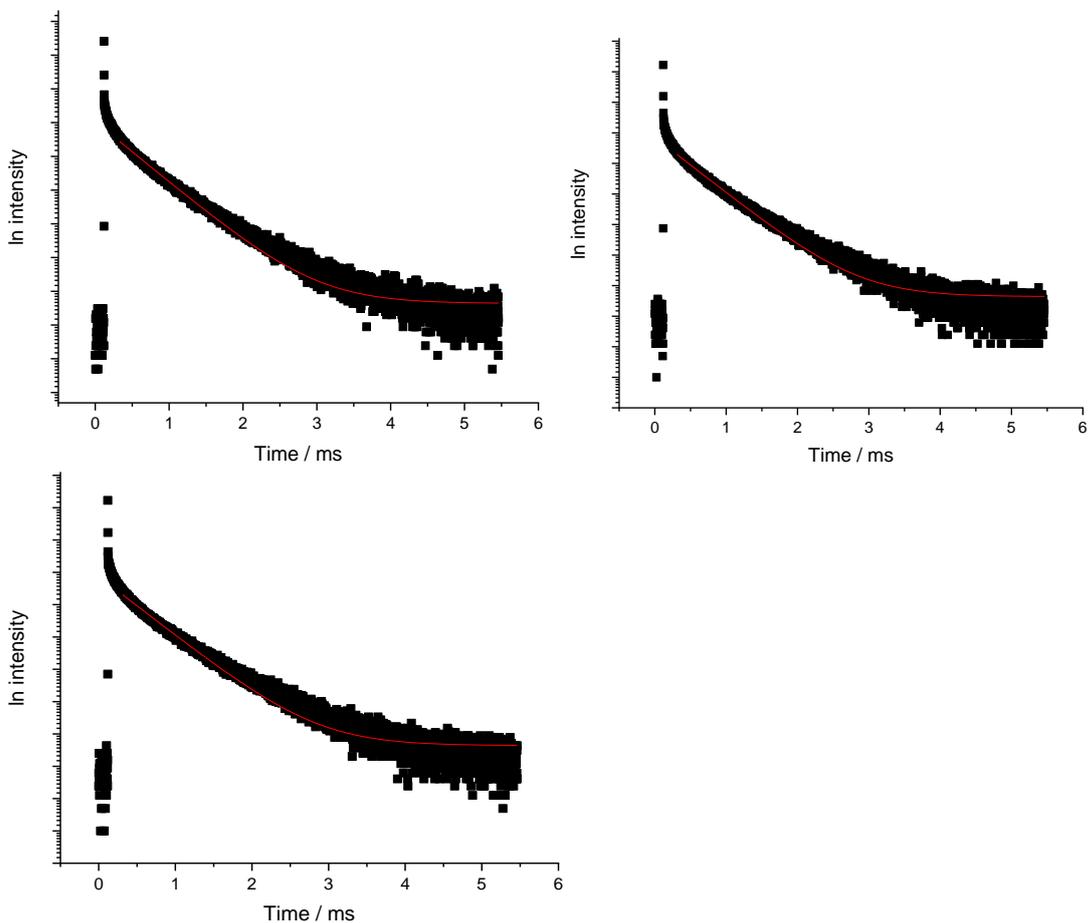
Fonte: Do autor.

Tabela 7 – Estado de meia-vida do 5D_4 Tb (III) (298 K), calculado a partir do decaimento das curvas de emissão representadas na Figura 35.

| Estado de meia-vida $Tb^{III} \ ^5D_4$ | Estado de meia-vida médio 5D_4 |
|---|--------------------------------------|
| 0.56643 | 0.5659 |
| 0.56589 | Variação Padrão |
| 0.56638 | 0.00034 |

Fonte: Do autor.

Figura 36 – Intensidade das curvas de decaimento ($\lambda_{exc} = 320$ nm, $\lambda_{em} = 545$ nm, 77 K), monitoradas em triplicata. A curva em vermelho representa o ajuste monoexponencial ($R^2 > 0.99$).



Fonte: Do autor.

Tabela 8 – Estado de meia-vida do 5D_4 Tb (III) (77 K), calculado a partir do decaimento das curvas de emissão representadas na Figura 36.

| Estado de meia-vida Tb ^{III} 5D_4 | Estado de meia-vida médio 5D_4 |
|--|--------------------------------------|
| 0.55352 | 0.54643 |
| 0.54364 | Variação Padrão |
| 0.54215 | 0.0050 |

Fonte: Do autor.

4.3.7 Estudo de Termometria

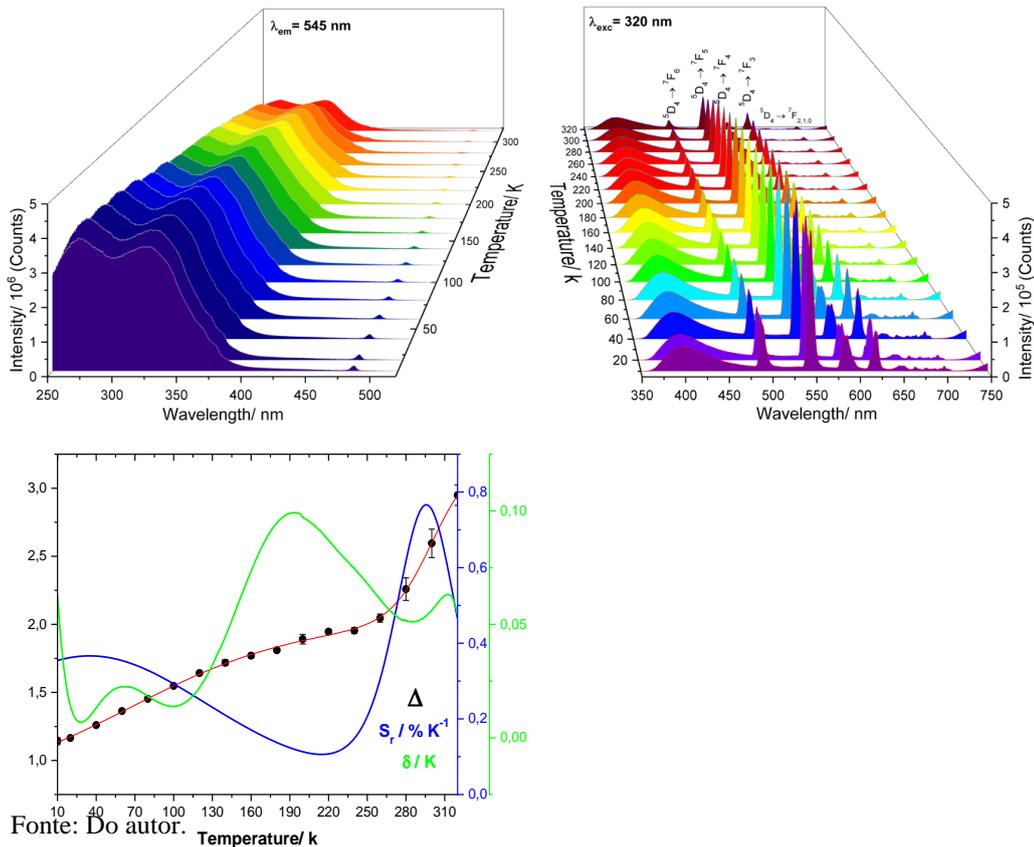
É possível notar que as propriedades luminescentes continuam proeminentes, mesmo com a variação de temperatura, e que não há uma grande variação no tempo de meia-vida nas emissões, o que é comum em LnOFs que contêm o íon Tb^{III}.

O composto (4) foi submetido a análise de luminescência dependente de temperatura para verificar a sua aplicabilidade como termômetro óptico ratiométrico. A proporção entre as intensidades das bandas integradas do ligante ($I_{400(L)}$) dividido pelas bandas de emissão do íon Tb^{III} ($I_{Em(Tb)}$) foi usada como parâmetro óptico termométrico ($\Delta = I_{400(L)} / I_{Em(Tb)}$).

A Figura 37 mostra o espectro de excitação na faixa de 250-550 nm obtido em função da temperatura (10-320 K) sob excitação de 545 nm. As bandas referentes ao ligante são influenciadas pela temperatura, apresentando a maior intensidade em temperaturas menores, próximo a 10 K, devido a menores vibrações moleculares comparadas com vibrações encontradas em temperaturas maiores.

O espectro de emissão (Figura 37) também foi obtido em função da temperatura e segue os mesmos padrões do espectro de excitação com intensidades maiores em temperaturas menores, possibilidade devida à diminuição das proporções de mecanismo de *quenching*, como vibrações e energia de retrodoação.

Figura 37 – Espectro de luminescência dependente de temperatura, (a) excitação ($\lambda_{exc}=454$) e espectro de emissão (b) $\lambda_{exc}=320$ nm de 4. Parâmetro termométrico dependente de temperatura (Δ), sensibilidade de temperatura relativa (S_r) e incerteza na temperatura (δT) considerando o parâmetro termométrico como (c) $\Delta_{400(L)/Em(Tb)}$ para (4).



A partir dos dados obtidos, o parâmetro termométrico foi calculado (Δ - equação Y), sendo que $I_{400(L)}$ e $I_{Em(Tb)}$ são as integrais de área referente às emissões em função da temperatura em todas as bandas de emissão (ligante e Tb^{III}) pertencentes ao espectro de emissão realizado em excitação em 320 nm.

Equação 1– Integrais referentes às emissões em função da temperatura.

$$\Delta = \frac{I_{400(L)}}{I_{Em(Tb)}} \quad (Y)$$

O parâmetro ótico termométrico mostra uma tendência crescente alcançando o seu máximo na temperatura de 320 K. A sensibilidade térmica relativa (S_r) possibilita checar as variações que Δ sofre por grau de variação na temperatura, como mostrado na equação 2. A maior sensibilidade relativa encontrada foi de $0,76\% \text{ K}^{-1}$ em 295K.

Equação 2 – Sensibilidade térmica relativa.

$$S_r(T) = \frac{1}{\Delta(T)} \left| \frac{\partial \Delta(T)}{\partial T} \right| \quad (Z)$$

A incerteza na temperatura (δT – equação W) também foi calculada, sendo $\delta \Delta / \Delta$ o erro obtido por meio das medidas do parâmetro termométrico, que foi obtido pela equação K, em que I é a intensidade de emissão integrada e δI é o erro associado com a intensidade medida.

Equação 3 – Incerteza na temperatura.

$$\delta T(T) = \frac{1}{S_r(T)} \left| \frac{\delta \Delta(T)}{\Delta T} \right| \quad (W)$$

$$\frac{\delta \Delta}{\Delta} = \sqrt{\left(\frac{\delta I_1}{I_1} \right)^2 + \left(\frac{\delta I_2}{I_2} \right)^2} \quad (K)$$

Nesse sistema, o máximo de incerteza de temperatura foi de 0,1 K no qual, de acordo com Brites e colaboradores, está na faixa de 0,1- 1K, assim como a maior parte dos termômetros luminescentes.

A sensibilidade relativa obtida, apesar de ser menor do que 1, é comparável com outros sensores termométricos usando complexos lantanídeos, no entanto o composto (4) apresenta incerteza em baixas temperaturas, o que o torna promissor para uso como termômetro óptico molecular.

5 CONCLUSÃO

Foram sintetizados quatro compostos, sendo **(1)** um co-cristal formado pelos ligantes H₂-2,5-bipydc e bpe, sendo esse um co-cristal inédito na literatura; **(2)** e **(3)** que são sais cristalinos obtidos pela reação entre nitratos de térbio e európio com o ligante H₄-bttb, sendo que as análises de infravermelho indicaria a presença da coordenação do ligante carboxílico com o centro metálico Ln³⁺; e **(4)**, uma rede de coordenação 2D formada pelo íon Tb(III) e dois ligantes H₂-2,5-pzdc e H₄-bttb, sendo os modos de coordenação encontrados são ponte quelante e ponte pseudo-oxo (monoatômica) para o tetraânion bttb⁴⁻ e bis-bidentado (N,O) e pseudo-oxo para o diânion 2,5-pzdc²⁻. O centro metálico de Tb(III) encontra-se com número de coordenação igual a oito e possui uma geometria dodecaedra distorcida, formando uma cadeia tridimensional, horizontalmente com o ligante H₄-bttb e verticalmente com o ligante H₂-2,5-pzdc, formando uma rede de coordenação tri-dimensional com a presença desses dois ligantes carboxílicos, inédita na literatura; **(4)** também apresentou o efeito antena, havendo transferência de carga entre os ligantes carboxílicos e os orbitais do íon Ln(III), sendo que a luminescência do composto quando excitado com radiação UV cai na região do visível da cor verde. Também foi realizado um estudo sobre a proeminência da luminescência de **(4)** sob os efeitos de variação de temperatura, mostrando que **(4)** sofre pouca variação em sua característica luminescente sob influência de variação de temperatura, tornando a rede de coordenação promissora como termômetro óptico molecular.

REFERÊNCIAS

- ABERGEL, R. *et al.* Using the Antenna Effect as a Spectroscopic Tool: Photophysics and Solution Thermodynamics of the Model Luminescent Hydroxypyridonate Complex [Eu^{III}(3,4,3-LI(1,2-HOPO))]⁻. **Inorganic Chemistry**, [s.l.], v. 48, pp. 10868-10870, 2009.
- ALDERDEN, R. A; HALL, M. D; HAMBLEY, T.W. The Discovery and development of cisplatin. **Center of heavy metals research**, [s.l.], University of Sydney, 2006.
- ASPINALL, H. C. Chiral lanthanide complexes: coordination chemistry and applications. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 102, n. 6, p. 1807-1850, 2002.
- ASSIS, J. M. M. **Iaiá Garcia**. São Paulo: Ática, 1998.
- AULSEBROOK, L.M. *et al.* Lanthanide complex for luminescence-based sensing of low molecular weight analytes. **Journal of Coordination Chemistry**, [s.l.], v. 375, p. 191-220, 2018.
- AVCI, G.; ERUCAR. I.; KESKIN, S. Do New MOFs Perform Better for CO₂ Capture and H₂ Purification? Computational Screening of the Updated MOF Database. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s.l.], v. 12, n. 37, p. 41567-41579, 2020.
- BAIRD, C. Cann, N. **Environmental Chemistry**. 5th Edition, New York: W. H. Freeman and Company, 2012.
- BATTEN, R. S, *et al.* Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure Applications Chemistry**, [s.l.], v. 85, n.8, pp. 1715-1724, 2013.
- BINNEMANS. K. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, [s.l.], v. 295, p. 1-45, 2015.
- BINNEMANS. K Lanthanide–Based Luminescent Hybrid Materials. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 109, p. 4283–4374, 2009.
- BOIX, G. *et al.* MOF-Beads containing inorganic nanoparticles for the simultaneous removal of multiple heavy metals from water. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s.l.], v. 12 (9), p. 10554-10562, 2020.
- BUNZLI J.C.G. Review: Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers, **Journal of Coordination Chemistry**, 67:23-24, 3706-3733, DOI: [10.1080/00958972.2014.957201](https://doi.org/10.1080/00958972.2014.957201), 2014.
- BUNZLI J.C.G. In Lanthanides, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, p. 1–43, Wiley **Online Library**. DOI 10.1002/0471238961.1201142019010215.a01.pub3, 2013.
- CALVEZ, G. *et al.* Unprecedented Lanthanide-Containing Coordination Polymers Constructed from Hexanuclear Molecular Building Blocks: {[Ln₆O(OH)₈](NO₃)₂(bdc)(Hbdc)₂.2NO₃.H₂bdc}_∞. **Inorganic Chemistry**, [s.l.], v. 50, n. 7, p. 2851- 2858, 2011.

- CHAKRABORTY, A. *et al.* Post-synthetic metalation in an anionic MOF for efficient catalytic activity and removal of heavy metal ions from aqueous solution. **Royal Society of Chemistry**, [s.l.], v. 52, p. 2831-2834, 2016.
- CHEN, C. *et al.* Microwave-Assisted Rapid Synthesis of Well-Shaped MOF-74 (Ni) for CO₂ Efficient Capture. **Inorganic Chemistry**, [s.l.], v. 58, n. 4, p. 2717-2728, 2019.
- CHENG, L. *et al.* Upconversion nanoparticles and their composite nanostructures for biomedical imaging and cancer therapy. **Nanoscale**, [s.l.], v. 5, n. 1, p. 23-37, 2013.
- COSTES, P. J. *et al.* An original 1D Cu–Co heterometallic compound: synthesis, structure and magnetic properties. **New Journal of Chemistry**, [s.l.], v. 30, p. 572-576, 2006.
- CROSBY, G. A. *et al.* Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state. **The Journal of Chemical Physics**, [s.l.], v. 34, n. 3, p. 743– 748, 1961.
- DANNEBAUER, N. *et al.* Luminescent coordination polymers for the VIS and NIR range constituting LnCl₃ and 1,2-bis(4- pyridyl)ethane. **Dalton Transactions**, [s.l.], v. 45, n. 15, p. 6529- 6540, 2016.
- DOSSING, A. Luminescence from Lanthanide(III) Ions in Solution. **European Journal of Inorganic Chemistry**, [s.l.], p. 1425–1434, 2008.
- DOWNER, M.C. A new contribution to spin-forbidden rare earth optical transition intensities: Gd³⁺ and Eu³⁺. **Journal of Chemical Physics**, [s.l.], v. 89, p. 1787–1797, 1988.
- DUTRA, J. D. L. *et al.* Theoretical design of highly luminescent europium(III) complexes: A factorial study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s.l.], v. 217, p. 389–394, 2011.
- FANG, M. *et al.* A series of 3d-4f heterometallic three-dimensional coordination polymers: syntheses, structures and magnetics properties. **Dalton Transactions**, [s.l.], v. 41, n. 22, 2012.
- FERREIRA, R. A. S. S. A theoretical interpretation of the abnormal ⁵D₀→⁷F₄ intensity based on the Eu³⁺ local coordination in the Na₉[EuW₁₀O₃₆].14H₂O polyoxometalate. **Journal of Luminescence**, [s.l.], v. 121, p. 561–567, 2006.
- FREM, G. C. R. *et al.* MOFs (**METAL- ORGANIC FRAMEWORKS**): Uma fascinante classe de materiais inorgânicos porosos. **Química Nova**, [s.l.], v. 41, p. 1178- 1191, 2018.
- FREY, S.T. *et al.* On correlating the frequency of the ⁵D₀→⁷F₀ transition in Eu³⁺ complexes with the sum of 'nephelauxetic parameters' for all of the coordinating atoms. **Inorganica Chimica Acta**, [s.l.], v. 229, p. 383–390, 1995.
- GALAÇO, S. B. R. A, *et al.* Os Lantanídeos nas Redes Metalorgânicas: Uma nova Classe de Materiais Porosos. **Química Nova**, [s.l.], v. 41, n. 6, p. 678-690, 2018.
- GONÇALVES, I. K. V. *et al.* The versatile coordination chemistry of 1,3-benzenedicarboxylate in the last 20 years: An investigation from the coordination modes to spectroscopic insights. **Polyhedron**, [s.l.], v. 198, 115068, 2021.

- GROOP, C, *et al.* Standard Practices of Reticular Chemistry. **ACS Central Science**, [s.l.], v. 6, n. 8, p. 1255-1273, 2020.
- HALL, M.D; HAMBLEY, T.W. Platinum (IV) antitumor compounds their Bioinorganic Chemistry. **Coordenations Chemistry Reviews**, [s.l.], v. 232, n.1, p 49-67, 2002.
- HE, J. The SPE-assisted europium (III) based complex fluorometric assay for the highly selective and sensitive detection of manganese (II) in water. **Talanta**, [s.l.], v. 210, 2020.
- HE, M. *et al.* Tailoring the structures and gas adsorption properties of copper-bent diisophthalate frameworks by a substituent-driven ligand conformation regulation strategy. **CrystEngComm**, [s.l.], v. 49, 2019.
- JAFARI, K. *et al.* Creating Cocrystals: A review of Pharmaceutical Cocrystal Preparation Routes and Applications. **Crystal Growth and Design**, [s.l.], v.18, n. 10, p. 6370-6387, 2018.
- KADUK, J.A. *et al.* Powder diffraction. **Nat Rev Methods Primers** v.1, pg. 77 (2021).
- LEE, John David. **Química Inorgânica não tão concisa**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2003.
- LEHN, J. M. Perspectives in supramolecular chemistry—from molecular recognition towards molecular information—processing and self—organization. **Angewandte Chemie International**, [s.l.], v. 29, p. 1304–1319, 1990.
- LIMA, P. P. *et al.* Energy Transfer Mechanisms in Organic–Inorganic Hybrids Incorporating Europium(III): A Quantitative Assessment by Light Emission Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry**, [s.l.], v. 111, p. 17627–17634, 2007.
- LIU, D. *et al.* Metal-Organic frameworks as sensory Materials and Imaging Agents. **Inorganic Chemistry**, [s.l.], v. 53, n. 4, p. 1916-1924, 2014.
- LLUNELL, M. *et al.* SHAPE: Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools, v2.1, **Electronic Structure Group**, Universitat de Barcelona. 2013.
- LU, S. -Q. *et al.* Improving Water-Stability and Porosity of Lanthanide Metal-Organic Frameworks by Stepwise Synthesis for Sensing and Removal of Heavy Metal Ions. **Crystal Growth and Design**, [s.l.], v. 18, n. 8, p. 4602- 4610, 2018.
- MALTA, O. M. *et al.* Intensity parameters of 4f–4f transitions in the Eu(dipivaloylmethanate)₃ 1, 10–phenanthroline complex. **Journal of Luminescence**, [s.l.], v. 69, p. 77–84, 1996.
- MANNA, D; K. T. G. Complexation behavior of trivalent actinides and lanthanides with 1,10- phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid based ligands: insight from density functional theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s.l.], v. 14, n. 31, 2012.
- MARIN, R. *et al.* Shining new light on multifunctional lanthanide single-molecule magnets. **Angewandte Chemie Intertional edition**. DOI: 10.1002/anie.201910299. 2019.

MARIANO, L. S. Polymorphic Derivatives of NiIII and CoII Mesocates with 3D Networks and “Brick and Mortar” Structures: Preparation, Structural Characterization, and Cryomagnetic Investigation of New Single-Molecule Magnets. **Crystal Growth and Design**, [s.l.], v. 20, p. 2462-2476, 2020.

MARINHO, M. V. *et al.* Photoluminescent and Slow Magnetic Relaxation Studies on Lanthanide(III)-2,5-pyrazinedicarboxylate Frameworks. **Inorganic Chemistry**, [s.l.], v 56, n. 4, p.2108- 2123, 2017.

MONTEIRO, K. S. H. J. **Propriedades fotofísicas de complexos de íons lantanídeos no estado sólido e em solução aquosa: imageamento e atividade citotóxica.** Tese de doutorado. Instituto de química. Universidade Estadual de Campinas- Campinas, 222 p., 2014.

NOROUZI, F; KHAVASI, R. H. Diversity-Oriented Metal Decoration on UiO-Type Metal–Organic Frameworks: an Efficient Approach to Increase CO₂ Uptake and Catalytic Conversion to Cyclic Carbonates. **ACS Omega**, [s.l.], v. 4, p. 19037-19045, 2019.

OFELT. S. G. Intensities of Crystal Spectra of Rare–Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, [s.l.], v. 37, 3, p. 511–520, 1962.

PARKER. D. Luminescent lanthanide sensors for pH, pO₂ and selected anions. **Coordination Chemistry Reviews**, [s.l.], v. 205, p. 109–130, 2000.

PEARSON, G. R. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society**, [s.l.], v. 85, n. 22, p. 3533-3539, 1963.

POLYZOU, C. D. *et al.* Employment of methyl 2-pyridyl ketone oxime in 3d/4f-metal chemistry: dinuclear nickel(II)/lanthanide(III) species and complexes containing the metals in separate ions⁺. **Dalton Transactions**, [s.l.], v. 41, n. 44, p. 13755-13764, 2012.

QU, L. X. YAN, B. Ln(III)-Functionalized Metal–Organic Frameworks Hybrid System: Luminescence Properties and Sensor for trans,trans-Muconic Acid as a Biomarker of Benzene. **Inorganic Chemistry**, [s.l.], v. 57, n. 13, p. 7815-7824, 2018.

ROBERT, V. LEMERCIER, G. A Combined Experimental and Theoretical Study of Carboxylate Coordination Modes: A Structural Probe. **Journal of American Chemistry Society**, [s.l.], v. 128, n. 4, p. 1183-1187, 2006.

ROSA, F.P.P. *et al.* Luminescent lanthanide complex with seven-coordination geometry. **Coordination chemistry reviews**, [s.l.], v. 406, 2020.

SÁ. G. F. *et al.* Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, [s.l.], v. 196, p. 165–195, 2000.

SANDI, S. *et al.* Preferential Adsorption of CO₂ in an Ultramicroporous MOF with Cavities Lined by Basic Groups and Open-Metal Sites. **Inorganic Chemistry**, [s.l.], v. 57, n. 9, p. 5267-5272, 2018.

SARACI, F, et al. Rare-Earth Metal-Organic Frameworks: from Structure to applications. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 49, p.7949-7977, 2020.

SHIBASAKI, M.; YOSHIKAWA, N. Lanthanide complexes in multifunctional asymmetric catalysis. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 102, n. 6, p. 2187-2210, 2002.

SI, T. K. *et al.* Novel supramolecular network in tri- and mono-nuclear oxovanadium(V)-salicyl-hydroximate: synthesis, structure and catalytic oxidation of hydrocarbons using H₂O₂ as terminal oxidant. **Polyhedron**, [s.l.], v. 27, n. 11, p. 2233-2242, 2008.

SIGOLI, A. F. *et al.* Luminescence of Eu(III) β -diketone complex supported on functionalized macroporous silica matrix. **International Journal of Inorganic Materials**, [s.l.], v. 3, p. 755-762, 2001.

SILVA, M.A. *et al.* A new photoluminescent terbium(III) coordination network constructed from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid: Synthesis, structural characterization and application as a potential marker for gunshot residues. **Inorganica Chimica Acta**, [s.l.], v. 495, 2019.

SILVA, M.A. **Polímeros de Coordenação derivados do íon Térbio (III): Preparação, caracterização e determinação estrutural**. Dissertação (mestrado em Química) - Instituto de Química, Unifal-MG. pg. 107. 2019.

SILVA, P. *et al.* Metal Organic Frameworks Assembled From Erbium Tetramers and 2,5-Pyridinedicarboxylic Acid. **Crystal Growth & Design**, [s.l.], v. 13, n.6, p.2607-2617, 2013.

SINGH, A. K. *et al.* Selective electrochemical sensor for copper (II) ion based on chelating ionophores. **Analytica Chimica Acta**, [s.l.], v. 575, p. 25-31, 2006.

SONI, S. *et al.* A Review on Metal-organic Framework: Synthesis, Properties and Application. **Characterization and Application of Nanomaterials**, [s.l.], v. 2, 2019.

MIESSLER, G. L., FISCHER, P. J., TARR, D. A. **Química Inorgânica**, 5ª edição, Pearson, 2014.

TANG, Y. *et al.* Coordination polymers from alkaline-earth nodes and pyrazine carboxylate linkers. **Royal Society of Chemistry**, [s.l.], v. 47, p. 10071-10079, 2018.

TEOTONIO, E. E. S. *et al.* Luminescence investigations on Eu(III) thenoyltrifluoroacetate complexes with amide ligands. **Journal of Coordination Chemistry**, [s.l.], v. 56, n. 10, p. 913-921, 2003.

TRAN, N. B. Y. *et al.* Series of M-MOF-184 (M = Mg, Co, Ni, Zn, Cu, Fe) Metal-Organic Frameworks for Catalysis Cycloaddition of CO₂. **Inorganic Chemistry**, [s.l.], v. 22, p. 16747-16759, 2020.

VASCONCELLOS, M. L. A. A. A teoria de Pearson para a disciplina de química orgânica: um exercício prático e teórico aplicado em sala de aula. **Química Nova**, [s.l.], v. 37, n.1, p. 171-175, 2014.

VICENTINI, G. Luminescence and structure of europium compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, [s.l.], v. 196, p. 353-382, 2000.

- VILELA, S. M. F. *et al.* Multifunctionality in an Ion-Exchanged Porous Metal–Organic Framework. **Journal of the American Chemical Society**, [s.l.], v. 143, n. 3, p. 1365-1376, 2021.
- VISHWESHWAR, P. *et al.* Recurrence of Carboxylic Acid-Pyridine Supramolecular Synthons in the Crystal Structures of Some Pyrazinecarboxylic Acids. **Journal of Organonic Chemistry**, [s.l.], v. 67, n. 2, p. 556-565, 2002.
- XING, J. *et al.* Rietveld Analysis and Electrical Properties of BiInO₃ Doped KNN-Based Ceramics. **Inorganic Chemistry**, [s.l.], v. 58, n. 1, p. 428-438, 2019.
- XING, S. JANIÁK, C. Design and properties of multiple-emitter luminescent metalorganic frameworks. **Chem. Commun**, [s.l.], v. 56, p. 12290-12306, 2020.
- XUEHUI, Z. *et al.* Syntheses and fluorescent properties of complexes of Eu(III) with HTTA, TPPO and benzoic acid. **Journal of Rare Earths**, [s.l.], v. 27, n. 3, p. 368, 2009.
- WANG, C. 2,2'-Bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid. **Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online**, [s.l.], v. 65, n. 9, p. 02081-02081, 2009.
- WANG, T. *et al.* Multi-colored luminescent light-harvesting hybrids based on aminoclay and lanthanide complexes. **RSC Advances**, [s.l.], v. 5, p. 11570-11576, 2015.
- WEBER, T. I. *et al.* High Photoluminescent Metal-Organic Frameworks as Optical Markers for the Identification of Gunshot Residues. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 83, n. 12, p. 4720-4723, 2013.
- WEI, N. *et al.* Two Series of Solvent-Dependent Lanthanide Coordination Polymers Demonstrating Tunable Luminescence and Catalysis Properties. **Crystal Growth and Design**, [s.l.], v. 14, n. 6, p. 3002-3009, 2014.
- WEISSMAN, S. I. Intramolecular Energy Transfer. The Fluorescence of Complexes of Europium. **Journal of Chemical Physics**, [s.l.], v. 10, p. 214–217, 1942.
- WU, T. *et al.* Cr₂O₇²⁻ inside Zr/Hf-Based Metal–Organic Frameworks: Highly Sensitive and Selective Detection and Crystallographic Evidence. **Journal of Material Chemistry C**, [s.l.], v. 8, p. 16974-16983, 2020.
- YAGHI, M. O. *et al.* Rod Packings and Metal-Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units. **Journal of the American Chemical Society**, [s.l.], v. 127 (5), p. 1504-1518, 2004.
- YANG, J. *et al.* Structures, Photoluminescence, Up–Conversion, and Magnetism of 2D and 3D Rare–Earth Coordination Polymers with Multicarboxylate Linkages. **Inorganic Chemistry**, [s.l.], v. 7, p. 2857–2865, 2006.
- ZHANG, H.-J. *et al.* Preparation, characterization, and properties of PMMA-doped polymer film materials: a study on the effect of terbium ions on luminescence and lifetime enhancement. **Dalton Transactions**, [s.l.], v. 44, n.6, p. 2871-2879, 2015.

ZHANG, Y. *et al.* Rapid, large-scale, morphology-controllable synthesis of YOF:Ln³⁺ (Ln = Tb, Eu, Tm, Dy, Ho, Sm) nano-/microstructures with multicolor-tunable emission properties. **Inorganic Chemistry**, [s.l.], v. 52, n. 22, p. 12986-94, 2013.