

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA

LUÍS FELIPE BRICKS BIM

**ESTRUTURA E PROPRIEDADES ÓPTICAS DE DIFENILFOSFINATOS DE
TERRAS RARAS**

ARARAQUARA
2018

LUÍS FELIPE BRICKS BIM

**ESTRUTURA E PROPRIEDADES ÓPTICAS DE DIFENILFOSFINATOS DE
TERRAS RARAS**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da
Universidade Estadual Paulista (Unesp), Campus de
Araraquara, como parte dos requisitos necessários para a
obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim
Coorientadora: Profa. Dra. Elizabeth Berwerth Stucchi

ARARAQUARA
2018

FICHA CATALOGRÁFICA

B611e Bim, Luís Felipe Bricks
Estrutura e propriedades ópticas de difenilfosfinatos de terras raras / Luís Felipe Bricks Bim. – Araraquara : [s.n.], 2018
75 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Marco Aurélio Cebim
Coorientador: Elizabeth Berwerth Stucchi

1. Polímeros de coordenação. 2. Materiais nanoestruturados. 3. Nanofios. 4. Espectroscopia de luminescência. 5. Metais de terras raras. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "ESTRUTURA E PROPRIEDADES ÓPTICAS DE DIFENILFOSFINATOS DE TERRAS RARAS"

AUTOR: LUÍS FELIPE BRICKS BIM

ORIENTADOR: MARCO AURELIO CEBIM

COORIENTADORA: ELIZABETH BERWERTH STUCCHI

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. MARCO AURELIO CEBIM

Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Dr. ANDERSON ANDRE FELIX

Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. HIGOR HENRIQUE DE SOUZA OLIVEIRA

Departamento de Química / Instituto Federal de São Paulo - IFSP - Matão

Araraquara, 27 de julho de 2018

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Luís Felipe Bricks Bim

Nome em citações bibliográficas: Bim, L. F. B.; Bricks Bim, L. F. B.

Filiação: Sandra Valéria Bricks Bim (mãe) e Odair Bim (pai)

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Laboratório de Materiais Luminescentes – Rua Professor Francisco Degni, 55, Jardim Quitandinha, Araraquara, São Paulo 14800-060

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2012 – 2016 Bacharelado em Química

- Grande área: Ciências Exatas e da Terra
- Subárea: Química Inorgânica
- Instituição: Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química de Araraquara
- Título da monografia: Estrutura e algumas propriedades ópticas de difenilfosfinatos de terras raras
- Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim
- Coorientadora: Profa. Dra. Elizabeth Berwerth Stucchi

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2017 – 2018 Programa Especial de Formação Pedagógica de Docentes em Química (Licenciatura)

- Instituição: Universidade de Franca (UNIFRAN)

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL E DIDÁTICA

Estágio Docência

- Disciplina: Química Fundamental
- Curso: Bacharelado em Química
- Período: 2º semestre/2017
- Instituição: Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química de Araraquara
- Supervisor: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

Colaboração em disciplinas

- Disciplina: Química Nuclear
- Curso: Bacharelado em Química
- Período: 2º semestre/2017
- Instituição: Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química de Araraquara
- Responsável: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

- Disciplina: Química Inorgânica
- Curso: Engenharia Química
- Período: 2º semestre/2017
- Instituição: Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química de Araraquara
- Responsável: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

- Disciplina: Química Fundamental
- Curso: Bacharelado em Química
- Período: 1º semestre/2018
- Instituição: Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química de Araraquara
- Responsável: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

ESTÁGIO

Estágio curricular supervisionado em Ciências nos anos finais do ensino fundamental

Vinculado ao “Programa Especial de Formação Pedagógica de Docentes em Química (Licenciatura)”

- Unidade escolar: Colégio Progresso de Araraquara
- Carga horária cumprida na unidade escolar: 151h50
- Período: 1º semestre/2017

Estágio curricular supervisionado em Química no ensino médio

Vinculado ao “Programa Especial de Formação Pedagógica de Docentes em Química (Licenciatura)”

- Unidade escolar: Colégio Progresso de Araraquara
- Carga horária cumprida na unidade escolar: 151h45
- Período: 2º semestre/2017

PRINCIPAL PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA NO PERÍODO (2016 – 2018)

Artigo completo publicado em periódico

- Bim, L. F. B., Stucchi, E. B. S., Cebim, M. A. A new overview on rare earth diphenylphosphinates: Europium characteristic luminescence of low dimensional nanostructured materials. **Journal of Luminescence**, v. 203, p. 105-112, 2018.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTO CIENTÍFICO NO PERÍODO (2016 – 2018)

39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ

- Local: Goiânia/GO
- Período: 30/05 – 02/06/2016
- Trabalho apresentado: rare earth diphenylphosphinates as potential metal-organic frameworks
- Autores: Bim, L. F. B., Frem, R. C. G., Stucchi, E. B. S., Cebim, M. A

18th International Conference on Luminescence – ICL

- Local: João Pessoa/PB
- Período: 27/08 – 01/09/2017
- Trabalho apresentado: A new overview on rare earth diphenylphosphinates (ISBN: 978-85-63273-36-9)
- Autores: Bim, L. F. B., Stucchi, E. B. S., Cebim, M. A

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho àqueles que são responsáveis por quem sou e pelo o que sou, minha família.

À minha mãe, Valéria, e ao meu pai, Odair, por sempre estarem ao meu lado, me incentivando e dando condições para o meu crescimento.

Ao meu irmão, Jú, um exemplo que sigo com tanto carinho; uma referência concreta para minha vida.

Aos meus avós, Eurico Bricks (in memoriam) e Myrtes, por serem inspiração eterna na minha vida.

Aos meus tios, Lau, Mize e Mariza, por participarem de todos os momentos da minha vida.

À minha prima, Ana Flávia, por ser mais do que uma prima, por ser uma irmã.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por ter me dado forças, coragem e capacidade para superar as pedras do caminho.

Ao Professor Marco Aurélio (i.e., MAC), por ter acreditado e investido em mim. Sou eternamente grato pela orientação, paciência, apoio e amizade.

À Professora Beth, minha coorientadora, e à Professora Marian Davolos, por terem me ajudado a desbravar novos horizontes.

Ao grupo de Materiais Luminescentes, pela amizade e parceria durante a execução deste trabalho.

Ao Luan, por ter me presenteado diariamente com sua companhia, sempre me encorajando nos desafios e me motivando nos momentos de desânimo. Obrigado por existir!

Aos meus amigos “daqui” – Adrielle, Douglas, Flávia, Jovan, Naira, Raphael, Renan, Rodrigo, Wesley e aos meus amigos “de lá” – Carine e Paulo, por fazerem da amizade algo que realmente valha a pena.

E às pessoas com quem convivi nesses espaços ao longo dessa caminhada, o meu muito obrigado!

AGRADECIMENTOS INSTITUCIONAIS

À Universidade Estadual Paulista (Unesp).

Ao Instituto de Química da Unesp, Campus de Araraquara, simbolizando aqui todos os professores, técnicos e funcionários.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES.

Ao Laboratório de Microscopia Avançada (LMA, IQ-Unesp/Araraquara).

Ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (IQ-Unesp/Araraquara).

À Central Analítica (Centro Analítico de Instrumentação) da Universidade de São Paulo, Campus São Paulo.

Muito obrigado por terem colaborado direta ou indiretamente para o desenvolvimento desta dissertação.

“As palavras só têm sentido se nos ajudam a ver o mundo melhor. Aprendemos palavras para melhorar os olhos”.

— Rubem Alves

RESUMO

A busca por compostos poliméricos altamente porosos e cristalinos tornou-se uma realidade em pesquisas ao redor do mundo e tem despertado, nas últimas três décadas, um interesse crescente não só da comunidade científica como de diversas áreas da tecnologia, devido às suas estruturas supramoleculares e topologias estruturais atraentes e potencialidades para aplicações tecnológicas inovadoras de alto valor agregado. Contudo, sínteses de precipitação por via úmida ou por métodos hidro/solvotérmicos podem suscitar a formação de redes de coordenação porosas altamente insolúveis, o que dificulta a obtenção de monocristais passíveis de serem facilmente caracterizados por difração de raios X. Difenilfosfinatos de terras raras – $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$, sintetizados pela reação direta entre um cloreto de terra rara (TRCl_3) e o ácido difenilfosfínico (Hdpp), são exemplos autênticos que integram esta classe de materiais altamente insolúveis e que não produzem monocristais. O objetivo central deste trabalho foi sintetizar compostos de coordenação envolvendo cátions trivalentes de terras raras e o ligante organofosforado difenilfosfinato através de 4 diferentes metodologias de precipitação por via úmida – síntese de precipitação por via úmida (PVU); assistida por ultrassom (U-PVU); assistida por modulador (M-PVU); com tratamento solvotérmico (S-PVU) – e caracterizá-los, investigando e determinando suas propriedades estruturais e espectroscópicas. Tais metodologias permitiram a obtenção de polímeros de coordenação nanoestruturados 1D1, isoestruturais, com partículas em formato de nanobastões e/ou nanofios, nos quais coexistem os modos de coordenação ponte e quelato e com rendimentos globais de reação sempre superiores a 90%. Ademais, a concepção desses $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ como estruturas oligoméricas com, ao menos, três unidades de repetição, foi pela primeira vez evidenciada. Dados provenientes das análises elementar dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$, aliados aos das titrimetrias de complexação, permitiram confirmar a proporção metal:ligante 1:3 como a envolvida na formação dos compostos da série dos difenilfosfinatos de terras raras. As metodologias U-PVU, M-PVU e S-PVU propiciaram a nucleação homogênea e um maior controle da taxa de recristalização para a preparação dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$, levando a um aumento da cristalinidade dos materiais e uma melhoria em suas qualidades morfológicas. De fato, as imagens de MEV-FEG revelaram controle da forma e tamanho das partículas dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ em função da metodologia empregada. Assim, modificações na cinética de precipitação e na taxa de formação das fases cristalinas levaram a distribuição de íons TR^{3+} preferencialmente em sítios de alta simetria (SAS). De todas as metodologias testadas, a que melhor ordenou a estrutura dos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ foi a S-PVU, reduzindo significativamente a contribuição dos sítios de baixa simetria para a emissão. De maneira inédita, a existência de mais de um tipo de sítio de simetria ocupado pelo íon Eu^{3+} em uma matriz pura de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ também foi reportada. Por fim, a emissão característica do íon Er^{3+} , à temperatura ambiente, no composto $[\text{Er}(\text{dpp})_3]_n$ permitiu pressupor que difenilfosfinatos de terras raras sejam matrizes poliméricas pouco flexíveis, as quais não sofrem grandes influências de relaxações por vibração.

Palavras-chave: Polímeros de coordenação. Materiais nanoestruturados. Nanofios. Espectroscopia de luminescência. Metais de terras raras.

ABSTRACT

The search for highly porous and crystalline polymer compounds has become relevant in the research around the world and has generated, in the last three decades, a growing interest not only in the scientific community but also in several areas of technology. Main reasons for this are due to their supramolecular structures, aesthetically attractive structural topologies and potentialities for innovative technological applications of high added value. However, obtaining $\text{RE}^{3+}\text{MOFs}$ by wet route precipitation or hydro/solvothermal methods may lead to the formation of highly insoluble porous coordination networks, which makes it difficult to obtain single-crystals that can be easily characterized by X-ray diffraction. Rare earth diphenylphosphinates – $[\text{RE}(\text{dpp})_3]_n$, synthesized by direct reaction between a rare earth chloride (RECl_3) and diphenylphosphinic acid (Hdpp), are authentic examples that integrate this class of materials presenting very low solubilities that do not produce single crystals. The main objective of this work was to synthesize coordination compounds involving trivalent rare earth cations and the organophosphorous ligand diphenylphosphate through 4 different wet route precipitation methodologies – wet route (WRS), ultrasound-assisted wet route (U-WRS), modulator-assisted wet route (M-WRS) and wet route synthesis with solvothermal treatment (S-WRS) – and to characterize them by investigating and determining their structural and spectroscopic properties. Such methodologies allowed the obtaining of nanostructured 1D1 isostructural coordination polymers with nanorod and/or nanowire shaped particles, in which bridge and chelate coordination modes coexist and with overall reaction yields always higher than 90%. In addition, the design of these $[\text{RE}(\text{dpp})_3]_n$ as oligomeric structures with at least three replicate units was first evidenced. Data from the elemental analyzes of $[\text{RE}(\text{dpp})_3]_n$, together with complexation titrimetries results, allowed us to establish the 1:3 metal:ligand ratio as involved in the formation of $[\text{RE}(\text{dpp})_3]_n$ compounds series. U-WRS, M-WRS and S-WRS methodologies provided a homogeneous nucleation and a controlled recrystallization rate for $[\text{RE}(\text{dpp})_3]_n$ preparations, leading to a significant increase in the crystallinity of the material and an improvement in its morphological quality. In fact, SEM-FEG images revealed control of $[\text{RE}(\text{dpp})_3]_n$ shape and particle size n as a function of the methodology employed. Thereby, changes in precipitation kinetics and crystalline phases formation rate generated a distribution of RE^{3+} ions in higher symmetry sites. Of all the methodologies tested, the one that best ordered the structure of $[\text{RE}(\text{dpp})_3]_n$ was the S-PVU, significantly reducing the contribution of the less symmetrical site to the emission. In an unprecedented way, the existence of more than one type of symmetry site occupied by Eu^{3+} ion in a $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ pure matrix has also been reported. Finally, the characteristic emission of the Er^{3+} ion in the compound $[\text{Er}(\text{dpp})_3]_n$, at room temperature, has allowed us to assume that rare earth diphenylphosphinates are poorly flexible polymer matrices, which are not influenced by vibrational relaxations.

Keywords: Coordination polymers. Nanostructured materials. Nanowires. Luminescence spectroscopy. Rare earth metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Arranjo hierárquico recomendado pela IUPAC para a definição de composto, polímero e rede de coordenação e MOF.....	19
Figura 2: Representação da estrutura química do ácido difenilfosfínico (<i>Hdpp</i>).	21
Figura 3: Esquema da preparação de difenilfosfinatos de terras raras via PVU convencional proposta por Stucchi <i>et al.</i> ²⁸	27
Figura 4: Esquema da preparação de difenilfosfinatos de terras raras via PVU.....	28
Figura 5: Esquema da preparação de difenilfosfinatos de terras raras via U-PVU.....	30
Figura 6: Esquema da preparação de difenilfosfinatos de terras raras via M-PVU.....	31
Figura 7: Microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) dos compostos $[Y(dpp)_3]_n$ e $[Eu(dpp)_3]_n$ obtidos via PVU.	39
Figura 8: Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido difenilfosfínico (<i>Hdpp</i>).	40
Figura 9: Espectros vibracionais na região do infravermelho dos $[TR(dpp)_3]_n$ obtidos via PVU.	41
Figura 10: Espectros vibracionais na região do infravermelho dos $[Eu(dpp)_3]_n$ obtidos via M-PVU, U-PVU e S-PVU.....	42
Figura 11: $\Delta\nu(POO^-)$ em função dos raios iônicos dos íons TR^{3+} em coordenação octaédrica apresentados pelos $[TR(dpp)_3]_n$ com $TR = Y^{3+}, La^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Er^{3+}$ e Lu^{3+} obtidos via PVU.	45
Figura 12: Representação esquemática dos modos de coordenação $TR^{3+}-dpp^-$ apresentada pelos $[TR(dpp)_3]_n$	46
Figura 13: Padrões de difração de raios X apresentados pelos $[TR(dpp)_3]_n$ obtidos via PVU.	47
Figura 14: Padrões de difração de raios X apresentados pelos $[Eu(dpp)_3]_n$ obtidos via PVU, U-PVU, M-PVU e S-PVU.	47
Figura 15: Padrão de difração de raios X apresentado pelo $[Eu(dpp)_3]_n$ obtido via PVU convencional.	49
Figura 16: Espectro de massas do composto $[Eu(dpp)_3]_n$ obtido via PVU.....	50
Figura 17: Proposição do processo de fragmentação do composto $[Eu(dpp)_3]_n$ obtido via PVU, verificado por espectrometria de massas.	51
Figura 18: Fotomicrografia do composto $[Y_{0,99}Eu_{0,01}(dpp)_3]_n$	52

Figura 19: Fotomicrografias do composto $[La_{0,95}Eu_{0,05}(dpp)_3]_n$ obtido via PVU convencional.	52
Figura 20: Fotomicrografias (MEV-FEG) dos compostos $[Y(dpp)_3]_n$ e $[La(dpp)_3]_n$ obtidos via PVU.	53
Figura 21: Fotomicrografias (MEV-FEG) dos compostos $[Gd(dpp)_3]_n$ e $[Eu(dpp)_3]_n$ obtidos via PVU.	54
Figura 22: Fotomicrografias (MEV-FEG) dos compostos $[Er(dpp)_3]_n$ e $[Lu(dpp)_3]_n$ obtidos via PVU.	55
Figura 23: Fotomicrografias (MEV-FEG) do composto $[Eu(dpp)_3]_n$ obtidos via M-PVU com $M=100x \text{ mol}(Eu^{3+})$ e $500x \text{ mol}(Eu^{3+})$	56
Figura 24: Fotomicrografias (MEV-FEG) do composto $[Eu(dpp)_3]_n$ obtidos via M-PVU com $M=1.000x \text{ mol}(Eu^{3+})$ e 100%.	57
Figura 25: Fotomicrografias (MEV-FEG) do composto $[Eu(dpp)_3]_n$ obtidos via U-PVU e via S-PVU.	58
Figura 26: Distribuição de nanobastões e/ou nanofios presentes nos $[TR(dpp)_3]_n$, verificada por fotomicrografias (MEV-FEG).	60
Figura 27: Influência dos raios iônicos dos íons TR^{3+} na distribuição de partículas presentes nos $[TR(dpp)_3]_n$ obtidos via PVU.	61
Figura 28: Comparação entre as partículas presentes nos $[Eu(dpp)_3]_n$ obtidos sem ou com emprego de sonicação de alta intensidade.	62
Figura 29: Influência do modulador de síntese na distribuição das partículas presentes nos $[Eu(dpp)_3]_n$ obtidos via M-PVU.	63
Figura 30: Comparação entre as partículas presentes nos $[Eu(dpp)_3]_n$ obtidos sem ou com emprego de tratamento solvotérmico.	64
Figura 31: Espectros de excitação dos compostos $[Eu(dpp)_3]_n$ obtidos por diferentes rotas sintéticas @ 77 K com ênfase para a região entre 300 e 500 nm.	66
Figura 32: Espectros de emissão dos compostos $[Eu(dpp)_3]_n$ obtidos por diferentes rotas sintéticas @ 77 K com excitações seletivas.	67
Figura 33: Espectro de emissão do composto $[Er(dpp)_3]_n$ obtido via PVU @ 298,15 K.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Terminologia recomendada pela IUPAC para a definição de composto, polímero e rede de coordenação e MOF.	20
Tabela 2: Quantidades de TRCl_3 e Hdpp empregadas na preparação dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ via PVU.	29
Tabela 3: Compostos iônicos $\text{M}(\text{dpp})$ sintetizados.	33
Tabela 4: Resultados esperados e experimentais da titulação complexométrica da água-mãe do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU.	37
Tabela 5: Preparações por via úmida realizadas neste trabalho.	38
Tabela 6: Principais absorções observadas por FT-IR e suas respectivas atribuições para os compostos da série $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ e para o ligante Hdpp	43
Tabela 7: Deslocamentos $\Delta\nu(\text{POO}^-)$ dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ e dos compostos iônicos de referência.	44
Tabela 8: Dados cristalográficos (intensidades relativas e distâncias interplanares) dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos por diferentes rotas sintéticas.	48
Tabela 9: Dados cristalográficos do $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU convencional.	49
Tabela 10: Proposição de fragmentos presentes no espectro de massas do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU.	51
Tabela 11: Dimensões (comprimento e diâmetro) das partículas dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos por diferentes rotas sintéticas e suas classificações.	59
Tabela 12: Dimensões das partículas dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos via PVU em função dos raios iônicos dos TR^{3+}	62
Tabela 13: Razão das intensidades integradas (R) $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2) / I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

(0-1)	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
(0-2)	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
(R)	razão das intensidades integradas $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$.
$[TR(dpp)_3]_n$	difenilfosfinato de terra rara
AE	análise elementar
ANOVA	análise de variância (<i>analysis of variance</i>)
ass.	assimétrico
ATR	reflectância total atenuada (<i>attenuated total reflectance</i>)
CC	compostos de coordenação
CIR	compostos iônicos de referência
dpp^-	difenilfosfinato
EM	espectro de emissão
EX	espectro de excitação
EXAFS	espectroscopia de estrutura fina pela absorção de raios X estendidos (<i>extended X-ray absorption fine structure</i>)
FEG	canhão de emissão de campo (<i>field emission gun</i>)
fp	fora do plano
$Hdpp$	ácido difenilfosfínico
HSD	diferença honestamente significativa (<i>honestly significant difference</i>)
I/I_0	intensidade relativa
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
IV-próximo	infravermelho próximo (i.e., próximo da luz visível: 780 – 2500 nm)
m/z	razão massa carga
M:L	metal-ligante
MALDI	ionização e dessorção a laser assistida por matriz (<i>matrix assisted laser desorption ionization</i>)
$m_{calc.}$	massa calculada
MEV-FEG	microscopia eletrônica de varredura de alta resolução
$m_{obs.}$	massa observada
MOF	estrutura metalorgânica (<i>metal-organic framework</i>)

M-PVU	síntese de precipitação por via úmida assistida por modulador
MS	espectrometria de massas (<i>mass spectrometry</i>)
N/A	não atribuído
NR	nanobastão (<i>nanorod</i>)
NW	nanofio (<i>nanowire</i>)
Ph	fenil
PLS	espectroscopia de fotoluminescência com excitação por radiação ultravioleta (<i>photoluminescence spectroscopy</i>)
PVU	síntese de precipitação por via úmida
RaI	raio(s) iônico(s)
R _{C/D}	razão comprimento/diâmetro
rpm	rotações por minuto
s.	simétrico
SAI	sonicação de alta intensidade
SAS	sítios de alta simetria
SBS	sítios de baixa simetria
SCXRD	difração de raios X de monocristal (<i>single crystal X-ray diffraction</i>)
S-PVU	síntese de precipitação por via úmida com tratamento solvotérmico
TOF	tempo de voo (<i>time of flight</i>)
TR ₂ O ₃	óxido de terra rara
TR ³⁺	terra rara trivalente
TR ³⁺ MOFs	MOFs baseadas em terras raras trivalentes
TRCl ₃	cloreto de terra rara
u.a.	unidade(s) atômica(s)
unid. arb.	unidades arbitrárias
U-PVU	síntese de precipitação por via úmida assistida por ultrassom
v/v	volume/volume
XRD	difração de raios X (<i>X-ray diffraction</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

n	número de mol(s)
(g)	gasoso (estado físico)
(s)	sólido (estado físico)
[]	concentração molar
μm	micrômetro(s)
Å	angström(s)
$d(\text{Å})$	distância interplanar em angström(s)
g	grama(s)
h	hora(s)
K	kelvin (unidade básica de temperatura no Sistema Internacional de Unidades)
kHz	quilohertz
kV	quilovolt(s)
min.	minuto(s)
mL	mililitro(s)
mm	milímetro(s)
mmol	milimol(s)
nm	nanômetro(s)
°C	grau(s) Celsius
v	estiramento
δ	deformação angular
λ	comprimento de onda
λ_{em}	comprimento de onda de emissão
λ_{exc}	comprimento de onda de excitação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 ESTADO DA ARTE	23
3 PROPOSIÇÃO	26
3.1 Objetivos Gerais	26
3.2 Objetivos Específicos	26
4 MATERIAL E MÉTODOS	27
4.1 Principais reagentes, graus de pureza e marcas	27
4.2 Experimental	27
4.2.1 Síntese de precipitação por via úmida (PVU)	28
4.2.2 Síntese de precipitação por via úmida assistida por ultrassom (U-PVU)	29
4.2.3 Síntese de precipitação por via úmida assistida por modulador (M-PVU)	31
4.2.4 Síntese de precipitação por via úmida com tratamento solvotérmico (S-PVU)	32
4.2.5 Síntese de compostos iônicos de referência (CIR)	33
4.3 Caracterizações	34
4.3.1 Titrimetria de complexação	34
4.3.2 Análise elementar (AE)	34
4.3.3 Difração de raios X (XRD)	34
4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)	35
4.3.5 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)	35
4.3.6 Espectrometria de massas (MS)	35
4.3.7 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR)	35
4.3.8 Espectroscopia de fotoluminescência (PLS)	36
4.3.8.1 PLS dos compostos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos via PVU, U-PVU, M-PVU e S-PVU	36
4.3.8.2 PLS do composto $[\text{Er}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1. Titrimetria de complexação	37
5.2 Análise Elementar (AE) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	38
5.3 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR)	40
5.4 Difração de raios X (XRD)	45
5.5 Espectrometria de massas (MS)	50
5.6 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)	51
5.7 Espectroscopia de fotoluminescência (PLS)	64

6 CONCLUSÃO.....	69
7 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	71
REFERÊNCIAS	72

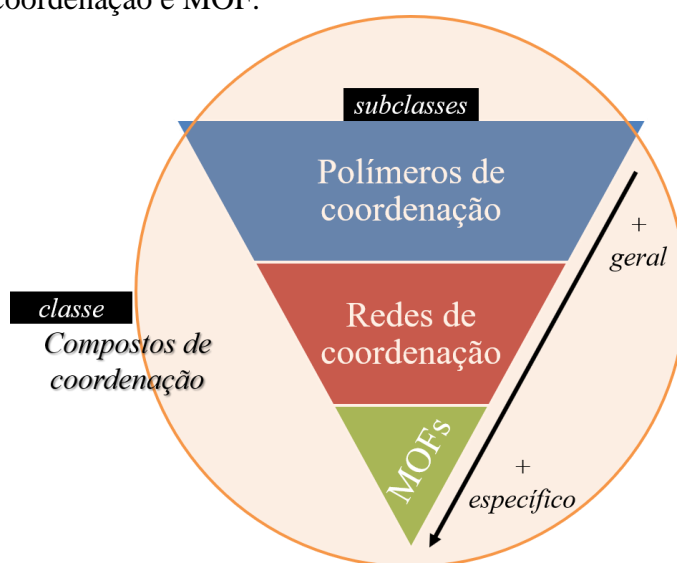
1 INTRODUÇÃO*

A busca por compostos poliméricos altamente porosos e cristalinos tornou-se uma realidade em pesquisas ao redor do mundo e tem despertado, nas últimas duas décadas², um interesse crescente não só da comunidade científica como de diversas áreas da tecnologia, devido às suas estruturas supramoleculares e topologias estruturais esteticamente atraentes e potencialidades para aplicações tecnológicas inovadoras de alto valor agregado³.

De fato, estes compostos singulares propiciaram o advento de uma nova e importante classe de materiais porosos multifuncionais denominados estruturas metalorgânicas – *metal-organic frameworks* (MOFs)^{4,5,6}, as quais apresentam características e propriedades intrínsecas únicas que as elevam ao patamar de excelentes candidatas para as mais variadas aplicações⁷.

Essa nova classe de materiais, doravante denominadas por MOFs, obedecem a um arranjo hierárquico (**Figura 1**) cujo termo mais geral é “polímero de coordenação”, constituindo um campo interdisciplinar com suas origens na química inorgânica e de coordenação. Deve-se compreender que as MOFs compõem a subclasse das redes de coordenação que, por sua vez, integram a subclasse dos polímeros de coordenação, sendo todos inseridos na classe dos compostos de coordenação². As definições destas classe/subclasses recomendadas pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) podem ser encontradas na **Tabela 1**.

Figura 1: Arranjo hierárquico recomendado pela IUPAC para a definição de composto, polímero e rede de coordenação e MOF.



Fonte: adaptado de Batten *et al.*²

* Adaptado de Bim *et al.*¹

Tabela 1: Terminologia recomendada pela IUPAC para a definição de composto, polímero e rede de coordenação e MOF.

Classe/subclasse	Definição
Composto de coordenação	Qualquer composto que contém uma entidade de coordenação. Uma entidade de coordenação é um íon ou uma molécula neutra composta por um átomo central, usualmente um metal, ao qual está ligado um arranjo circundante de átomos ou grupos de átomos, cada um dos quais denominados por ligantes.
Polímero de coordenação	Composto de coordenação com entidades de repetição que se estendem em 1, 2 ou 3 dimensões (1D, 2D ou 3D).
Rede de coordenação	Composto de coordenação que se estende em 1 dimensão (1D) através de entidades de coordenação que se repetem, mas com ligações cruzadas entre duas ou mais cadeias individuais, loops ou <i>spiro-links</i> ou um composto de coordenação que se estende através dessas entidades de coordenação em 2 ou 3 dimensões (2D ou 3D).
MOF	Rede de coordenação com ligantes orgânicos contendo vazios potenciais (<i>potential voids</i>).

Fonte: adaptado de Batten *et al.*²

As MOFs são quimicamente mais interessantes que materiais inorgânicos porosos convencionais, visto que podem ser manipuladas para originar estruturas moduláveis com topologias desejadas^{8,9,10}; são originadas pela ligação entre unidades inorgânicas com ligantes orgânicos, onde as unidades de construção (*building units*) podem ser alteradas quase que livremente¹¹. É por isso que essa flexibilidade fez das MOFs materiais excepcionais para a construção de entidades (espécies químicas) funcionais na interface de sólidos nanocristalinos, permitindo o controle de suas propriedades¹¹.

Outrossim, aliar ligantes orgânicos que possam atuar como conectores em ponte (*bridging linkers*), tais como os ligantes carboxilados e os fosforilados, aos modos de coordenação flexíveis e ao elevado número de coordenação de cátions terras raras trivalentes (TR³⁺) é uma metodologia eficiente para se obter redes de coordenação porosas com canais e

cavidades passíveis de serem esvaziados ou preenchidos sem que haja colapso da estrutura cristalina.

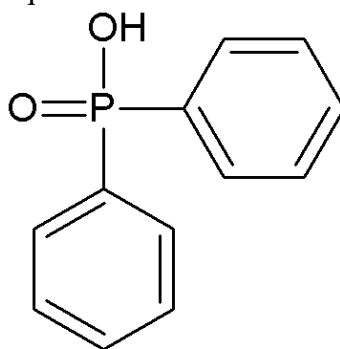
Essas MOFs¹² baseadas em terras raras trivalentes – TR³⁺MOFs – apresentam propriedades luminescentes e magnéticas ímpares. Tais propriedades são provenientes dos diferentes ambientes químicos TR³⁺-TR³⁺ e TR³⁺-ligante impostos pela rede de coordenação, levando a vários processos de relaxação, como transferências de energia não-radiativa e transições intraconfiguracionais 4f-4f do íon terra rara.

Por conseguinte, é de particular interesse o design racional e a síntese de TR³⁺MOFs, ansiando o melhor entendimento das suas propriedades ópticas e estruturais, o que viabilizaria aplicações nos mais variados dispositivos para os mais diversos fins de maneira aprimorada e com vultoso poder tecnológico. Dentre as diversas aplicações que estão reportadas na literatura para as TR³⁺MOFs, pode-se destacar o seu emprego no sensoriamento de umidade, pH, temperatura e de explosivos^{13,14}.

Todavia, a obtenção de TR³⁺MOFs por via úmida ou por métodos hidro/solvotérmicos pode suscitar a formação de redes de coordenação porosas altamente insolúveis¹⁵ em diferentes solventes comumente utilizados em laboratório, sejam de caráter polar ou apolar. Esta variante dificulta a obtenção de cristais com arranjo periódico de longo alcance de células unitárias perfeitamente empilhadas (monocristal) passíveis de serem facilmente caracterizados por difração de raios X de monocristal (*single crystal X-ray diffraction* – SCXRD), considerada uma das técnicas mais poderosas para elucidação estrutural de materiais cristalinos¹⁶.

Difenilfosfinatos de terras raras – [TR(*dpp*)₃]_n –, sintetizados pela reação direta entre um cloreto de terra rara (TRCl₃) e o ácido difenilfosfínico (*Hdpp*), são exemplos autênticos que integram esta classe de materiais altamente insolúveis e que não produzem monocristais. Uma representação esquemática da estrutura do ligante *Hdpp* pode ser verificada na **Figura 2**.

Figura 2: Representação da estrutura química do ácido difenilfosfínico (*Hdpp*).



Nota: ângulos e distâncias de ligação não estão considerados nesta representação.
Fonte: obra do autor (2018).

Neste trabalho, buscou-se mostrar que modificações nos métodos de síntese e o controle dos parâmetros empregados na preparação dos $[\text{TR}(dpp)_3]_n$ podem ocasionar a formação de materiais mais cristalinos e com morfologia e tamanho bem definidos e, principalmente, com propriedades ópticas bem delineadas, abrindo caminho para futuras aplicações tecnológicas desses fosfinatos em iluminação, detecção de radiação ionizante e sensoriamento.

Para alcançar tal finalidade, 4 diferentes abordagens foram desenvolvidas tendo como premissa sínteses de precipitação por via úmida: **(a)** síntese de precipitação por via úmida propriamente dita (PVU), **(b)** síntese de precipitação por via úmida assistida por ultrassom (U-PVU), **(c)** síntese de precipitação por via úmida assistida por modulador (M-PVU) e **(d)** síntese de precipitação por via úmida com tratamento solvotérmico (S-PVU).

O emprego de cavitação acústica na síntese dos $[\text{TR}(dpp)_3]_n$ gera um ambiente pelo qual prioriza-se a intercorrência tanto da nucleação homogênea quanto de um aumento significativo na velocidade de recristalização quando comparadas aos métodos convencionais de obtenção de materiais nanoestruturados^{17,18,19,20}.

O modulador de coordenação atua de forma competitiva com o ligante orgânico (i.e., ácido difenilfosfínico) pela coordenação com os íons terras raras trivalentes presentes na solução, regulando a nucleação e ocasionando a diminuição da taxa de crescimento do cristal, o que evita a precipitação de produtos não-cristalinos^{11,21}. Dessa maneira, seu uso propicia um controle mais apurado do tamanho e da morfologia dos cristais, permitindo a formação de nanopartículas²². Na verdade, a modulação é uma boa estratégia para melhorar a cristalinidade do produto final e a reprodutibilidade da síntese²³.

Finalmente, o tratamento solvotérmico é responsável por facilitar a interação – solubilização e recristalização – entre os componentes reacionais durante o tratamento pós-sintético. Este processo é útil para atingir estados termodinamicamente estáveis e metaestáveis, contribuindo para a formação de novos materiais que não podem ser facilmente sintetizados a partir de rotas sintéticas convencionais²⁴.

2 ESTADO DA ARTE*

Estudados desde a década de 70, os $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ apresentam-se como materiais peculiares e um tanto quanto intrigantes. Dispõem de dois sítios de simetria distintos para o íon terra rara trivalente, possuem estabilidade térmica similar à de fosfatos inorgânicos e estrutura mesoporosa com a presença de domínios cristalinos e não-cristalinos.

O primeiro relato da preparação de difenilfosfinatos de terras raras data do ano de 1975, em uma publicação de Dunstan e Vicentini²⁵. Os autores propuseram a fórmula geral $\text{TR}(\text{dpp})_{3.n}(\text{H}_2\text{O})$ para os compostos de coordenação sintetizados, utilizando-se dados obtidos através das caracterizações por difração de raios X (*X-ray diffraction*, XRD) e espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR).

Em 1989, Bel'tyukova²⁶ redigiu um trabalho retratando a luminescência de compostos de coordenação formados por európio trivalente e o ligante difenilfosfinato, sendo este o primeiro estudo espectroscópico envolvendo difenilfosfinatos de terras raras relatado na literatura.

Innocentini e colaboradores²⁷, motivados por estas observações, buscaram obter compostos análogos aos descritos por Dunstan e Vicentini, mas que não apresentassem higroscopicidade significativa visando sua potencial aplicação em dispositivos ópticos. De fato, publicaram, em 1996, um trabalho relatando a síntese de um difenilfosfinato de európio não higroscópico e com elevada estabilidade térmica se comparado a outros compostos de coordenação. Ademais, este fosfinato apresentava uma razoável capacidade de transferência de energia ligante-metal via efeito antena.

Stucchi (1998)²⁸, Scarpari (2001)^{29,30} e seus colaboradores prepararam uma série de difenilfosfinatos de terras raras e compostos binários via método de síntese proposto por Innocentini, examinando o comportamento óptico apresentado pelos mesmos, além de prever algumas informações estruturais mediante análises por XRD e EXAFS (espectroscopia de estrutura fina pela absorção de raios X estendidos, *extended X-ray absorption fine structure*).

Em 2006, Francisco *et al.*³¹ analisaram as propriedades luminescentes do composto difenilfosfinato de ítrio dopado com európio e sugeriram a presença de um ou mais centros de simetria para o terra rara, com um deles possuindo centro de inversão. Em outro estudo³², obtiveram estruturas unidimensionais na forma de bastões aplicando a síntese hidrotérmica na preparação de $[\text{Y}(\text{dpp})_3]:\text{Eu}^{3+}$ e $[\text{Y}(\text{dpp})_3]:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$.

* Adaptado de Bim *et al.*¹

Abreu *et al.*^{33,34} preconizaram que $[\text{TR}(\text{dpp})_3]$ são materiais policristalinos em um arranjo polimérico, resultando em sítios de coordenação de diferentes simetrias, podendo ser representados por $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$. Estas suposições estão em conformidade com dados experimentais obtidos por espectroscopia de fotoluminescência (*Photoluminescence Spectroscopy – PLS*) e são consoantes aos cálculos estruturais envolvendo o modelo semi-empírico *Sparkle SMLC/AM1 (Sparkle Model for Calculation of Lanthanide Complexes – Austin Model 1)* e parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt.

Souza³⁵ (2008), Munhoz³⁶ (2010) e seus colaboradores averiguaram a potencialidade na aplicação de difenilfosfinatos de lantânio e cério (e suas dopagens) como absorvedores de radiação ultravioleta.

Em 2011, Rosa *et al.*³⁷ examinaram o efeito de cério como sensibilizador e ativador nos compostos $[\text{La}(\text{dpp})_3]:\text{Eu}^{3+}$ e $[\text{La}(\text{dpp})_3]:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ e suas possíveis utilizações como materiais luminescentes com emissão de luz branca.

Já em 2014, ao investigar propriedades estruturais e espectroscópicas de compostos de coordenação de difenilfosfinatos dos sistemas ternários $\text{La}^{3+}-\text{Ce}^{3+}-\text{Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}-\text{Ce}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$, Rosa *et al.*³⁸ propuseram que estes compostos existem como polímeros de coordenação com ligações cruzadas, onde difenilfosfinatos estão ligados em ponte e coordenados na forma de quelato, compondo um sistema binuclear de fórmula $[\text{TR}_2(\text{dpp})_6]_n$. Verificaram, também, que os sistemas ternários sintetizados possuem resistência apreciável a radiações ionizantes, classificando-os como bons candidatos a aplicações em detectores de radiações ionizantes.

Recentemente, Bim *et al.*³⁹ realizaram um estudo sistemático de difenilfosfinatos de terras raras trivalentes – La^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+} – na tentativa de elucidar a estrutura e simetria do sítio cristalográfico do lantanídeo trivalente, além do modo de coordenação do ligante dpp^- aos cátions metálicos. Inicialmente acreditados por originarem compostos de coordenação ordinários, uma série de características levou à proposição de uma nova maneira de pensar sobre a estrutura desses fosfinatos, questionando a classificação atual estipulada para os mesmos e concebendo a hipótese de que $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ são, na verdade, MOFs. Entretanto, os resultados obtidos não se mostraram conclusivos.

Muitas lacunas relativas à estrutura dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ ainda encontram-se sem uma minuciosa averiguação. Nos trabalhos anteriormente apresentados, ora os autores não se preocupavam em descrever detalhes sobre a composição e a esfera de coordenação dos compostos, ora não faziam referência à simetria do sítio cristalográfico do íon terra rara trivalente, do modo de coordenação do ligante dpp^- aos cátions metálicos ou ao comportamento térmico apresentado pelos mesmos.

Assim, um estudo mais abrangente a respeito dos difenilfosfinatos de terras raras no tocante de sua estrutura, além da investigação, determinação e melhor compreensão de propriedades ópticas intrínsecas a esses materiais servirão tanto para promovê-los ao patamar de *metal-organic frameworks* (MOFs) como para sugerir possíveis aplicações de interesse científico, tecnológico e industrial.

3 PROPOSIÇÃO

3.1 Objetivos Gerais

Sintetizar compostos de coordenação envolvendo cátions trivalentes de terras raras e o ligante organofosforado difenilfosfinato através de 4 diferentes metodologias de precipitação por via úmida (síntese de precipitação por via úmida, PVU; assistida por ultrassom, U-PVU; assistida por modulador, M-PVU; com tratamento solvotérmico, S-PVU) e caracterizá-los, investigando e determinando suas propriedades estruturais e espectroscópicas.

3.2 Objetivos Específicos

- (i) Confirmar a proporção metal:ligante (M:L) envolvida na formação dos compostos da série dos difenilfosfinatos de terras raras ($[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$) e os modos de coordenação dos ligantes difenilfosfinatos aos cátions TR^{3+} ;
- (ii) Melhorar a cristalinidade e a morfologia dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ sintetizados através de precipitação por via úmida, aprimorando os parâmetros de síntese e submetendo-os à sonicação, modulação ou tratamento solvotérmico;
- (iii) Compreender as características ópticas intrínsecas aos difenilfosfinatos baseados em terras raras trivalentes, explorando suas propriedades de fotoluminescência em estado sólido;
- (iv) Reformular a classificação dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$, categorizando-os como polímeros de coordenação, redes de coordenação ou MOFs.

4 MATERIAL E MÉTODOS

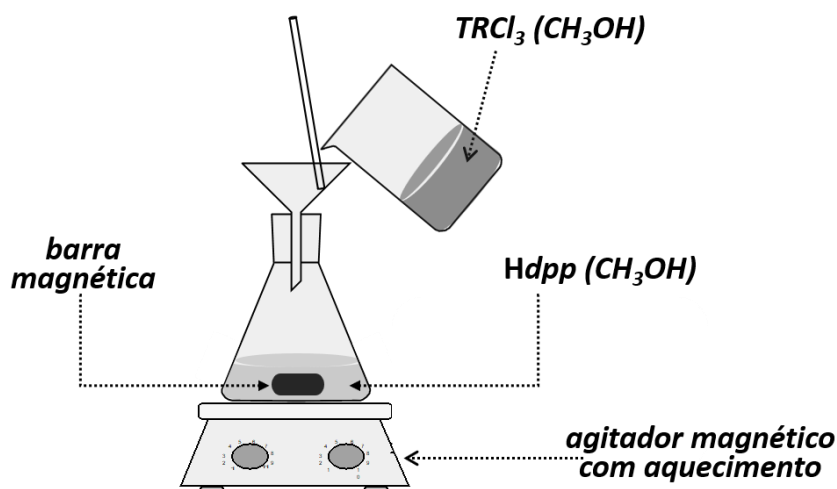
4.1 Principais reagentes, graus de pureza e marcas

As soluções dos TRCl_3 ($\text{TR}^{3+} = \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ e Lu^{3+}) foram obtidas pelo ataque de ácido clorídrico (Sigma-Aldrich, 37%) em quantidade estequiométrica ao TR_2O_3 correspondente (Aldrich, 99,99%) e suas concentrações foram determinadas por titrimetria de complexação, ácido difenilfosfínico (Aldrich, $\geq 98\%$), ácido metanoico (Aldrich, $\geq 95\%$), etanol (Sigma-Aldrich, $\geq 99,5\%$), gás nitrogênio comprimido (White Martins, 99,998%).

4.2 Experimental

A síntese dos difenilfosfinatos de terras raras – $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ – foi revista e modificada da inicialmente proposta por Stucchi *et al.*²⁸. Em sua proposta (**Figura 3**), o ácido difenilfosfínico (Hdpp), disposto em um Erlenmeyer, é solubilizado em metanol e submetido a aquecimento brando e agitação constante em agitador magnético com aquecimento. Uma solução metanoica de TRCl_3 é vertida diretamente sobre a solução do ligante por meio de funil de vidro, ocasionando a precipitação instantânea do $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$. Em seguida, o precipitado e o sobrenadante são separados por filtração à pressão reduzida e, por fim, o precipitado é armazenado em dessecador contendo sílica gel.

Figura 3: Esquema da preparação de difenilfosfinatos de terras raras via PVU convencional proposta por Stucchi *et al.*²⁸.



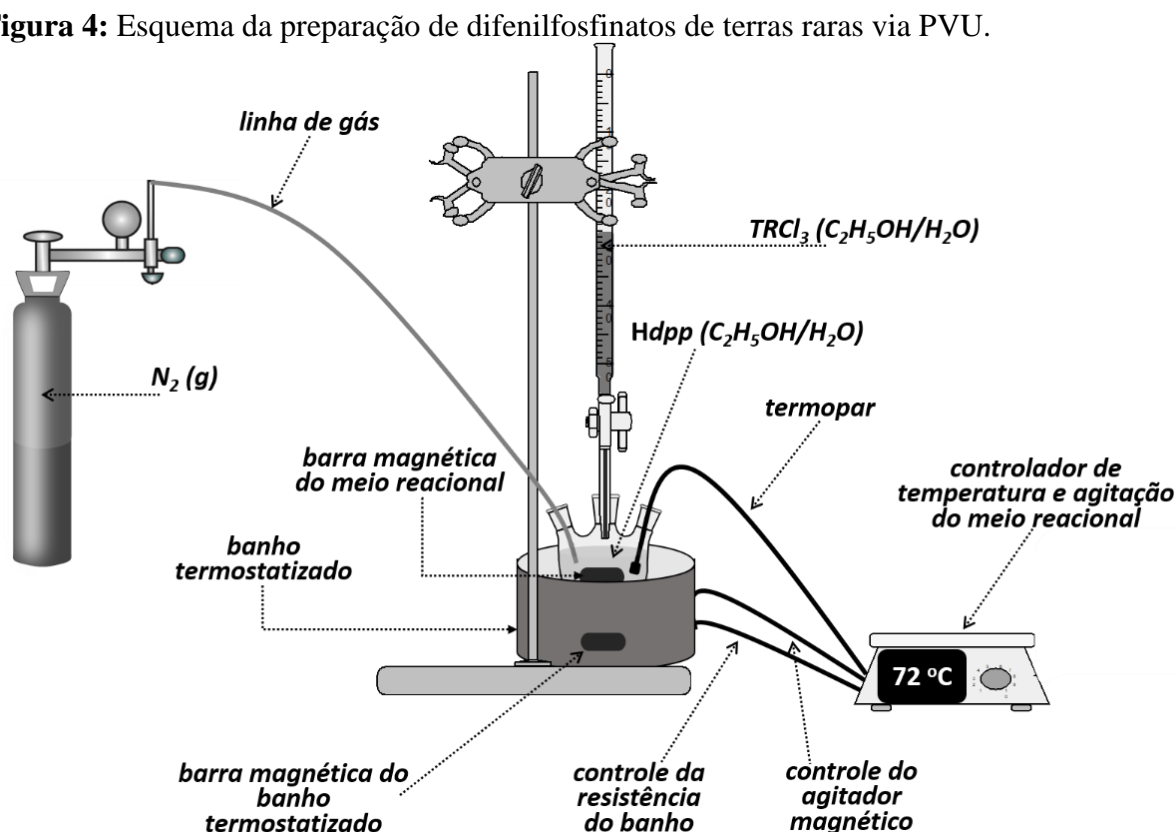
Fonte: obra do autor (2018).

Visando controlar mais precisamente os parâmetros de síntese envolvidos na obtenções dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$, tais como temperatura e atmosfera do meio reacional, agitação, tempo de reação e solvente utilizado, 4 diferentes metodologias de precipitação por via úmida foram propostas neste trabalho e estão descritas nas subseções a seguir.

4.2.1 Síntese de precipitação por via úmida (PVU)

A preparação consistiu na mistura de soluções de cloretos de terras raras (TRCl_3) com solução do ligante (ácido difenilfosfínico, Hdpp) na proporção 1:x metal:ligante, com $x = \frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, 1, 2 ou 3 (Tabela 2). A Figura 4 ilustra o sistema empregado na preparação de difenilfosfinatos de terras raras através da síntese de precipitação por via úmida.

Figura 4: Esquema da preparação de difenilfosfinatos de terras raras via PVU.



Fonte: obra do autor (2018).

O solvente utilizado foi 40,00 mL de uma mistura 1:1 (v/v) de etanol e água destilada. A solução do ligante foi vertida em um balão de fundo redondo de três bocas, mantido em banho de água com controle microprocessado de temperatura. A temperatura do meio reacional foi mantida em $72 \pm 3\text{ °C}$, sendo aferida por termopar (*sensor NTC – latão niquelado – $\text{Ø}6,35\text{ mm}$ /*

$L=22\text{ mm}$) acoplado a um controlador digital de temperatura (*Ageon G101 Color*). A solução do ligante foi submetida a agitação constante e o balão de fundo redondo saturado com $N_{2(g)}$. Neste momento, a solução de $TRCl_3$ foi gotejada lentamente sobre a solução do ligante por meio de uma bureta de 10 mL ou de 50 mL (dependendo do $V_{aliquota}$ a ser gotejado), ocasionando a precipitação do $[TR(dpp)_3]_n$. Após a adição da solução de $TRCl_3$, a mistura (precipitado e sobrenadante) permaneceu no banho de água quente sob agitação durante 60 min. Em seguida, o balão foi retirado do sistema e mantido apenas sob agitação por mais 30 min. Ao final deste processo, o conteúdo do balão (precipitado e sobrenadante) foi transferido para um tubo de centrífuga de 50 mL, permanecendo em repouso por 24 h. Após este período, fez-se a centrifugação da mistura a 10.000 rpm por 10 min. (*Eppendorf Centrifuge 5804R*). O precipitado foi separado do sobrenadante (por centrifugação) e lavado com a mistura 1:1 (v/v) de etanol/água gelada, sendo em seguida, disposto em dessecador contendo sílica gel por 7 dias.

Tabela 2: Quantidades de $TRCl_3$ e $Hdpp$ empregadas na preparação dos $[TR(dpp)_3]_n$ via PVU.

TR ³⁺	Proporção M:L	TRCl ₃			Hdpp	
		[] mol L ⁻¹	V _{aliquota} mL	n mmol	m _{aliquota} g	n mmol
Y ³⁺	1:3	0,1020	4,40	0,44880	0,2998	1,3464
La ³⁺	1:3	0,1029	4,36	0,44880	0,2998	1,3464
Eu ³⁺	1:3	0,1020	4,40	0,44880	0,2998	1,3464
Eu ³⁺	1:2	0,1020	6,60	0,67320	0,2998	1,3464
Eu ³⁺	1:1	0,1020	13,20	1,3464	0,2998	1,3464
Eu ³⁺	1: ½	0,1020	26,40	2,6928	0,2998	1,3464
Eu ³⁺	1: ⅓	0,1020	39,60	4,0392	0,2998	1,3464
Gd ³⁺	1:3	0,1022	4,39	0,44880	0,2998	1,3464
Er ³⁺	1:3	0,1021	4,40	0,44880	0,2998	1,3464
Lu ³⁺	1:3	0,1025	4,38	0,44880	0,2998	1,3464

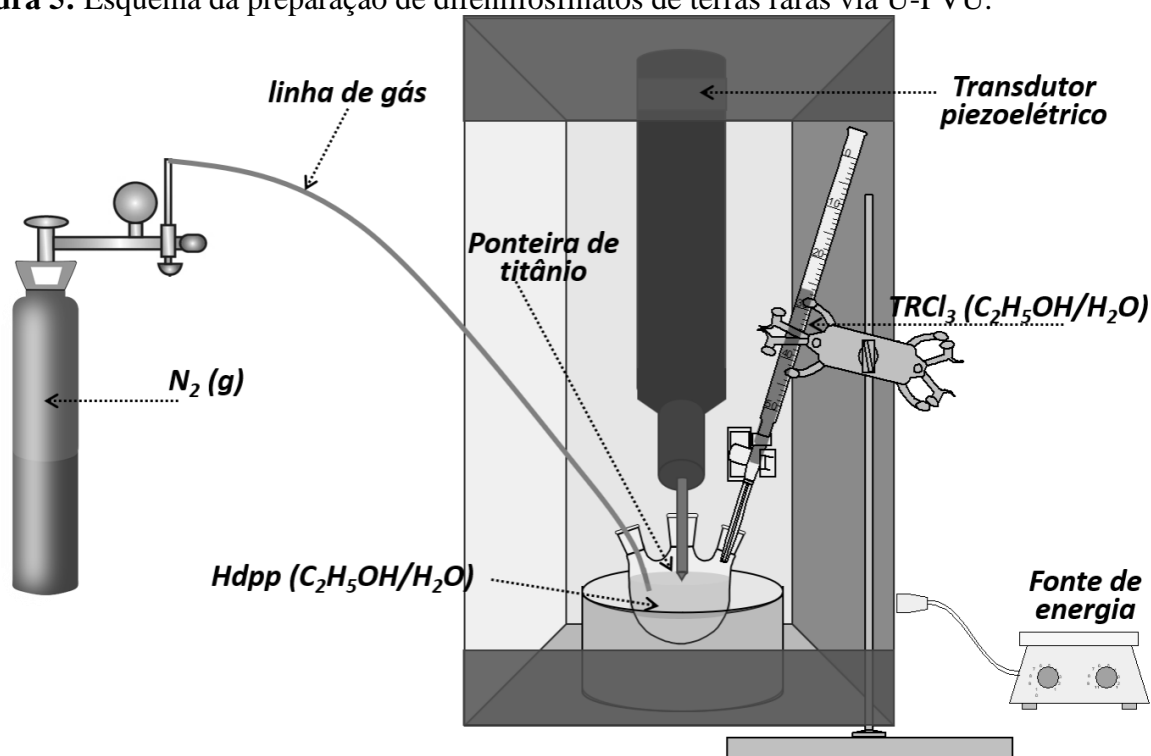
Fonte: obra do autor (2018).

4.2.2 Síntese de precipitação por via úmida assistida por ultrassom (U-PVU)

A síntese dos difenilfosfinatos de terras raras assistida por ultrassom foi procedida em um agitador ultrassônico (R2D091109 – UNIQUE) (**Figura 5**).

Consistiu na mistura da solução de EuCl_3 (4,40 mL, 0,44880 mmol) com solução do ligante Hdpp (0,2998 g, 1,3464 mmol) na proporção 1:3 metal:ligante submetida à sonicação de alta intensidade (SAI). O ligante sólido foi disposto em um balão de fundo redondo de três bocas contendo 40,00 mL de solvente (uma mistura 1:1 (v/v) de etanol e água destilada). Este balão foi mantido imerso em um banho com água em temperatura ambiente e continuamente saturado com $\text{N}_{2(g)}$. Uma ponteira de titânio acionada por transdutor piezoelétrico foi introduzida diretamente na solução através da boca central do balão. Em seguida, pulsos de 20 kHz foram aplicados por 2 min., levando à completa solubilização do Hdpp . Mantendo-se a sequência de pulsos, a solução de EuCl_3 foi gotejada lentamente sobre a solução do ligante por meio de uma bureta de 10 mL, ocasionando a precipitação do $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$. Após a adição da solução de EuCl_3 , a mistura (precipitado e sobrenadante) permaneceu sob cavitação por 8 min. Ao final deste processo, o conteúdo do balão (precipitado e sobrenadante) foi transferido para um tubo de centrífuga de 50 mL, permanecendo em repouso por 24 h. Após este período, fez-se a centrifugação da mistura a 10.000 rpm por 10 min. (*Eppendorf Centrifuge 5804R*). O precipitado foi separado do sobrenadante (por centrifugação) e lavado com a mistura 1:1 (v/v) de etanol/água gelada, sendo em seguida, disposto em dessecador contendo sílica gel por 7 dias.

Figura 5: Esquema da preparação de difenilfosfinatos de terras raras via U-PVU.

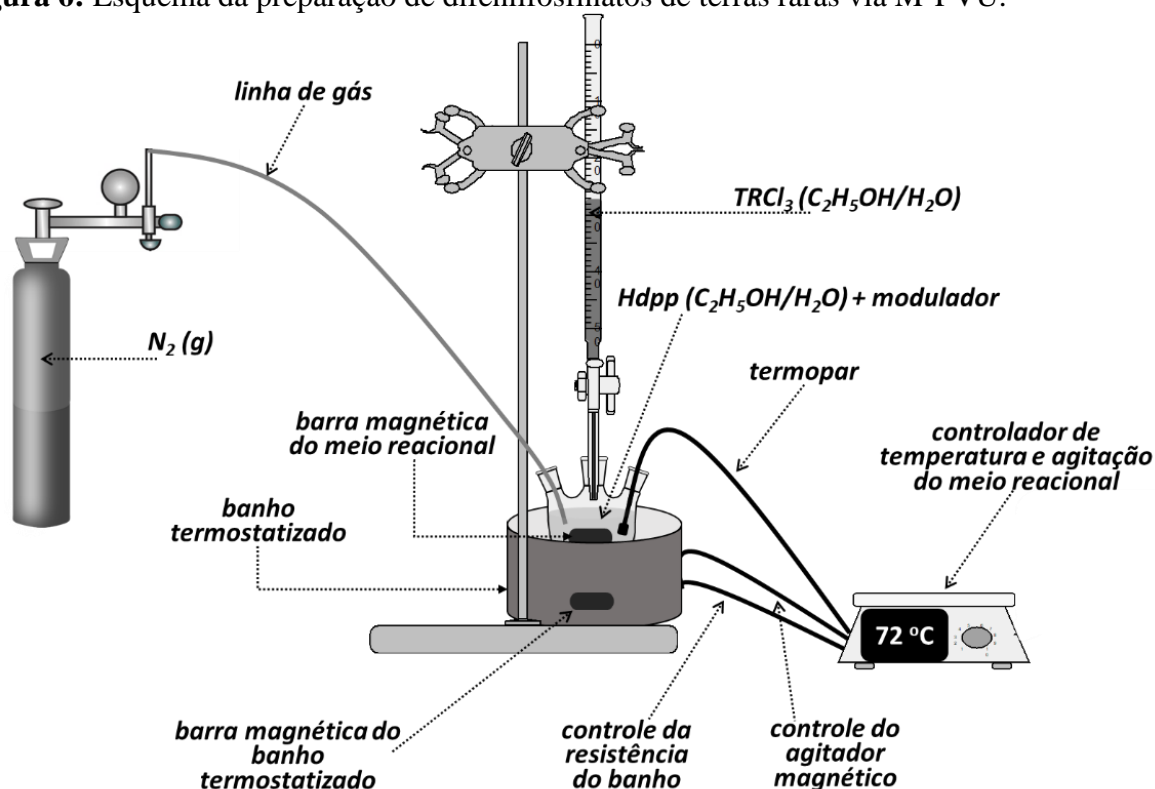


Fonte: obra do autor (2018).

4.2.3 Síntese de precipitação por via úmida assistida por modulador (M-PVU)

Para a síntese dos difenilfosfinatos de terras raras assistida por modulador (**Figura 6**), empregou-se um ácido monocarboxílico – ácido metanoico – como agente de modulação.

Figura 6: Esquema da preparação de difenilfosfinatos de terras raras via M-PVU.



Fonte: obra do autor (2018).

A preparação consistiu na mistura de solução de EuCl_3 (4,40 mL, 0,44880 mmol) com solução do ligante *Hdpp* (0,2998 g, 1,3464 mmol) na proporção 1:3 metal:ligante em presença de diferentes quantidades de ácido metanoico: 100x, 500x e 1.000x mol(Eu^{3+}). O solvente utilizado foi uma mistura 1:1 (v/v) de etanol e água destilada. Ademais, explorou-se uma outra situação em que o solvente etanol/água foi substituído em 100% por ácido metanoico.

A solução do ligante foi vertida em um balão de fundo redondo de três bocas, mantido em banho de água com controle microprocessado de temperatura. A temperatura do meio reacional foi mantida em 72 ± 3 °C, sendo aferida por termopar (*sensor NTC – latão niquelado – $\varnothing 6,35$ mm / L=22 mm*) acoplado a um controlador digital de temperatura (*Ageon G101 Color*). A solução do ligante foi submetida à agitação constante e o balão de fundo redondo saturado com $\text{N}_2(\text{g})$. Neste momento, adicionou-se o modulador ácido metanoico ao balão contendo o ligante já solubilizado. Logo após, a solução de EuCl_3 foi gotejada lentamente

sobre a solução do ligante por meio de uma bureta de 10 mL, ocasionando a precipitação do $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$. Após a adição da solução de EuCl_3 , a mistura (precipitado e sobrenadante) permaneceu no banho de água quente sob agitação durante 60 min. Em seguida, o balão foi retirado do sistema e mantido apenas sob agitação por mais 30 min. Ao final deste processo, o conteúdo do balão (precipitado e sobrenadante) foi transferido para um tubo de centrífuga de 50 mL, permanecendo em repouso por 24 h. Após este período, fez-se a centrifugação da mistura a 10.000 rpm por 10 min. (*Eppendorf Centrifuge 5804R*). O precipitado foi separado do sobrenadante (por centrifugação) e lavado com a mistura 1:1 (v/v) de etanol/água gelada, sendo em seguida, disposto em dessecador contendo sílica gel por 7 dias.

4.2.4 Síntese de precipitação por via úmida com tratamento solvotérmico (S-PVU)

A preparação dos difenilfosfinatos de terras raras por via úmida com tratamento solvotérmico foi procedida como descrito na subseção 4.2.1, diferindo-se ao final do processo de síntese.

Consistiu na mistura da solução de EuCl_3 (4,40 mL, 0,44880 mmol) com solução do ligante *Hdpp* (0,2998 g, 1,3464 mmol) na proporção 1:3 metal:ligante. O solvente utilizado foi 40,00 mL de uma mistura 1:1 (v/v) de etanol e água destilada. A solução do ligante foi vertida em um balão de fundo redondo de três bocas, mantido em banho de água com controle microprocessado de temperatura. A temperatura do meio reacional foi mantida em 72 ± 3 °C, sendo aferida por termopar (*sensor NTC – latão niquelado – Ø6,35 mm / L=22 mm*) acoplado a um controlador digital de temperatura (*Ageon G101 Color*). A solução do ligante foi submetida a agitação constante e o balão de fundo redondo saturado com $\text{N}_{2(g)}$. Neste momento, a solução de EuCl_3 foi gotejada lentamente sobre a solução do ligante por meio de uma bureta de 10 mL, ocasionando a precipitação do $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$. Após a adição da solução de EuCl_3 , a mistura (precipitado e sobrenadante) permaneceu no banho de água quente sob agitação durante 60 min. Em seguida, o balão foi retirado do sistema e mantido apenas sob agitação por mais 30 min. Ao final deste processo, o conteúdo do balão (precipitado e sobrenadante) foi transferido para um copo de teflon, mantendo-se 30% de seu volume útil desocupado. Gás nitrogênio foi utilizado para saturar o meio. Imediatamente, o copo de teflon foi introduzido em um reator de aço inox, dispostos em uma estufa com circulação (Modelo MSM 510/27/CR/RP, Série 1105.0218 – M.S. Mistura Equipamentos para Laboratório) e submetidos a uma programação controlada de temperatura: taxa de aquecimento, $3,2$ °C.h⁻¹; patamar, 180 °C/48 h; taxa de resfriamento até temperatura ambiente, $1,6$ °C.h⁻¹. Após o tratamento solvotérmico, o conteúdo

do reator (precipitado e sobrenadante) foi transferido para um tubo de centrífuga de 50 mL, permanecendo em repouso por 24 h. Após este período, fez-se a centrifugação da mistura a 10.000 rpm por 10 min. (*Eppendorf Centrifuge 5804R*). O precipitado foi separado do sobrenadante (por centrifugação) e lavado com a mistura 1:1 (v/v) de etanol/água gelada, sendo em seguida, disposto em dessecador contendo sílica gel por 7 dias.

4.2.5 Síntese de compostos iônicos de referência (CIR)

Dois compostos iônicos (**Tabela 3**) contendo o ânion difenilfosfinato (dpp^- , proveniente da ionização do ácido difenilfosfínico em solução) foram sintetizados para auxiliar nas análises estruturais realizadas por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR).

Tabela 3: Compostos iônicos $M(dpp)$ sintetizados.

Cátion	Fonte do cátion	$M(dpp)$
Na^+	$NaOH - 0,100 \text{ mol L}^{-1}$	$Na(dpp)$
NH_4^+	$NH_4OH - 0,100 \text{ mol L}^{-1}$	$NH_4(dpp)$

Fonte: obra do autor (2018).

Suas preparações foram análogas à descrita na subseção 4.2.1. Consistiram na mistura de soluções de hidróxido de sódio ou hidróxido de amônio, previamente padronizadas, com solução do ligante $Hdpp$ em proporção estequiométrica. O solvente utilizado foi uma mistura 1:1 de etanol e água destilada. A solução de $Hdpp$ foi vertida em um balão de fundo redondo de três bocas, mantido em banho de água com controle microprocessado de temperatura, sob constante agitação e saturado com $N_{2(g)}$. A temperatura do meio reacional foi mantida em $72 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo aferida por termopar (sensor NTC – latão niquelado – $\varnothing 6,35 \text{ mm} / L=22 \text{ mm}$) acoplado a um controlador digital de temperatura (Ageon G101 Color). A solução de NaOH ou de NH_4OH foi gotejada lentamente sobre a solução do ácido difenilfosfínico com auxílio de uma bureta de 25 mL, ocasionando a formação de um composto iônico solúvel, $M(dpp)_{(aq)}$ com $M = Na^+$ ou NH_4^+ . Após a adição da solução dos hidróxidos de sódio ou de amônio, a mistura ($M(dpp)_{(aq)}$ e sobrenadante) permaneceu no banho de água quente sob agitação durante 60 min. Em seguida, o balão foi retirado do sistema e mantido apenas sob agitação por mais 30 min. Ao final deste processo, o conteúdo do balão foi transferido para uma placa de Petri, que por sua vez, foi disposta em capela de fluxo laminar, à temperatura ambiente, a fim de facilitar a

evaporação lenta do sobrenadante. Cristais, $M(dpp)_{(s)}$, foram recuperados após 18h. Esses cristais foram ressolubilizados com 40,00 mL da mistura 1:1 (v/v) de etanol e água destilada e recristalizados, buscando livrá-los de contaminação advindos de co-precipitação. Por fim, os cristais obtidos foram dispostos em dessecador contendo sílica por 7 dias.

4.3 Caracterizações

Os difenilfosfinatos de terras raras obtidos através das vias PVU, U-PVU, M-PVU e S-PVU foram submetidos a diversas técnicas de caracterização estrutural e espectroscópica.

4.3.1 Titrimetria de complexação

Um possível excesso de cátions terra raras trivalentes foi analisado por titulação complexométrica das águas-mães provenientes das sínteses dos $[TR(dpp)_3]_n$, utilizando-se solução $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ do sal de EDTA dissódico como agente quelante, alaranjado de xilenol (3% em KNO_3 , m/m) como indicador e tampão acetato de sódio/ácido acético (pH = 5,20). À luz dos resultados fornecidos pela titrimetria, buscou-se confirmar a proporção metal:ligante envolvida na formação dos $[TR(dpp)_3]_n$.

4.3.2 Análise elementar (AE)

As análises quantitativas dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio foram efetuadas no Analisador Elementar Perkin Elmer 2400 Series II CHNS/O.

4.3.3 Difração de raios X (XRD)

Análises baseadas em difração de raios X foram realizadas em um difratômetro Simmens com ânodo rotativo de cobre usando radiação $\text{Cu- K}\alpha_1$ ($1,5418 \text{ \AA}$) e monocromador curvo de grafite. Os padrões de difração de raios X foram obtidos com velocidade de varredura de $0,02^\circ/3\text{s}$, no intervalo 2θ de 4° a 50° .

As distâncias interplanares – $d(\text{\AA})$ –, calculadas via aplicação direta da Lei de Bragg, foram submetidas à ANOVA unidirecional (análise de variância).

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)

A morfologia e o tamanho das partículas dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ foram analisados utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM7500F equipado com canhão de emissão de campo (*field emission gun*, FEG) operado a 2,00 kV. As amostras foram, previamente, recobertas com carbono pelo processo de evaporação.

A contagem de partículas e a determinação de suas dimensões foram realizadas por inspeção com o auxílio do software de processamento e análise de imagens em Java, ImageJ.

4.3.5 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

Análises químicas das amostras foram realizadas por espectroscopia de energia dispersiva, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM7500F equipado com detector EDS UltraDry da Thermo Fisher Scientific operado a 10,0 kV (tensão de aceleração).

4.3.6 Espectrometria de massas (MS)

Informações relacionadas à estrutura molecular das amostras foram obtidas por espectrometria de massas. Os espectros foram coletados em um Espectrômetro MALDI TOF/TOF Ultraflex extreme da Bruker Daltonics, em modo reflector, sem a utilização de matriz (amostras suspensas em acetonitrila), pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da USP - São Paulo.

4.3.7 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

Os espectros vibracionais foram registrados entre a região de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ e registrados com resolução de $1,0 \text{ cm}^{-1}$ pelo espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da BRUKER - VERTEX 70, equipado com detector DLaTGS, utilizando-se acessório de reflectância total atenuada (*attenuated total reflectance*, ATR).

Os dados provenientes das análises de FT-IR foram utilizados tanto para a predição da complexação quanto para o estudo da sistemática de coordenação metal-ligante.

4.3.8 Espectroscopia de fotoluminescência (PLS)

As propriedades de fotoluminescência em estado sólido dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ ($\text{TR}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ e Er^{3+}) foram analisadas através de um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon, modelo Fluorolog – 3 FL3-122, em modo *front-face*. Os espectros registrados foram corrigidos quanto à intensidade relativa da lâmpada e ao sistema de detecção.

4.3.8.1 PLS dos compostos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos via PVU, U-PVU, M-PVU e S-PVU.

Os espectros de excitação e emissão foram registrados na região UV-Vis utilizando-se fotomultiplicadora Horiba Jobin Yvon R928 e lâmpada de xenônio (livre de ozônio).

Para a obtenção dos espectros de excitação, as fendas de emissão foram fixadas em 1,00 nm, enquanto as de excitação ficaram em 0,50 nm. Utilizou-se incremento de 0,10 nm, tempo de integração de 1,5 segundos e filtro óptico de 550 nm. Os espectros foram coletados a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 260,00 a 500,00 nm.

Para a obtenção dos espectros de emissão, as fendas de excitação foram fixadas em 1,00 nm, enquanto as de emissão foram posicionadas em 0,50 nm. Utilizou-se incremento de 0,10 nm, tempo de integração de 1,5 segundos e filtro óptico de 500 nm. Os espectros foram coletados a temperatura de nitrogênio líquido, na região de 550,00 a 750,00 nm.

Os espectros de emissão foram registrados em triplicata e submetidos à ANOVA unidirecional (análise de variância) com teste *post-hoc* de Tukey HSD (*honestly significant difference*, diferença honestamente significativa).

4.3.8.2 PLS do composto $[\text{Er}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU.

O espectro de emissão foi registrado à temperatura ambiente na região do infravermelho entre 1450,00 e 1650,00 nm, utilizando-se fotomultiplicadora (PMT), modelo B10330B 75, da Hamamatsu e um gerador de laser ($\lambda = 980$ nm), modelo Laser Tool, do DMC Group operado a 300 mW de potência. Utilizou-se fendas de emissão fixadas em 0,50 nm, incremento de 0,10 nm e tempo de integração de 1,5 segundos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Titrimetria de complexação

Inicialmente, buscou-se confirmar a proporção metal:ligante (M:L) envolvida na formação dos compostos da série dos difenilfosfinatos de terras raras, $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$. Esta proporção já havia sido descrita por Abreu *et al.*³⁴ como sendo 1:3 através de dados de análise elementar e prevista por Rosa *et al.*³⁸ e Bim *et al.*³⁹ via análise térmica.

Neste trabalho, adotou-se uma abordagem alternativa, na qual se optou por sintetizar o composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ através da metodologia PVU, variando-se a proporção molar M:L em 1:1/3, 1:1/2, 1:1, 1:2 e 1:3 e realizar a posterior titulação complexométrica da água-mãe.

Considerando-se a proposição 1:3 como proporção M:L esperada, esperava-se que íons terras raras trivalentes livres fossem detectados quando da titulação complexométrica da água-mãe das demais preparações, uma vez que excesso de metal sempre estaria presente (**Tabela 4**).

Tabela 4: Resultados esperados e experimentais da titulação complexométrica da água-mãe do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU.

	Proporção M:L empregada				
	1:1/3	1:1/2	1:1	1:2	1:3
Quantidade prevista de metal não complexado (metal livre)	89%	83%	67%	33%	0%
Quantidade detectada de metal não complexado (metal livre)	85%	81%	65%	34%	3%

Fonte: obra do autor (2018).

À luz destes dados, definiu-se que as demais preparações seriam realizadas exclusivamente na proporção M:L 1:3 e, como instrumento de segurança, as águas-mães dessas preparações também seriam tituladas em busca de íons terras raras trivalentes não complexados. Para os $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ sintetizados (**Tabela 5**) seguindo esta proporção, não foram detectadas quantidades significativas de íons TR^{3+} na água-mãe que levassem a reconsideração de tal proposição.

Tabela 5: Preparações por via úmida realizadas neste trabalho.

Rota Sintética		TR ³⁺	[TR(<i>dpp</i>) ₃] _n	Proporção M:L
PVU		Y ³⁺	[Y(<i>dpp</i>) ₃] _n	1:3
		La ³⁺	[La(<i>dpp</i>) ₃] _n	1:3
		Eu ³⁺	[Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n	1:½, 1:½, 1:1, 1:2 e 1:3
		Gd ³⁺	[Gd(<i>dpp</i>) ₃] _n	1:3
		Er ³⁺	[Er(<i>dpp</i>) ₃] _n	1:3
		Lu ³⁺	[Lu(<i>dpp</i>) ₃] _n	1:3
U-PVU		Eu ³⁺	[Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n	1:3
M-PVU	100x mol(Eu ³⁺)	Eu ³⁺	[Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n	1:3
M-PVU	500x mol(Eu ³⁺)	Eu ³⁺	[Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n	1:3
M-PVU	1000x mol(Eu ³⁺)	Eu ³⁺	[Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n	1:3
M-PVU	100%	Eu ³⁺	[Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n	1:3
S-PVU		Eu ³⁺	[Eu(<i>dpp</i>) ₃] _n	1:3

Nota: os [Eu(*dpp*)₃]_n obtidos via PVU seguindo as proporções M:L 1:½, 1:½, 1:1 e 1:2 foram sintetizados, sobretudo, visando a avaliação, por titrimetria de complexação, da proporção M:L envolvida na formação dos compostos da série dos difenilfosfinatos de terras raras; não estão apresentados neste texto, dados provenientes das demais técnicas de caracterização para esses compostos.

Fonte: obra do autor (2018).

5.2 Análise Elementar (AE) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

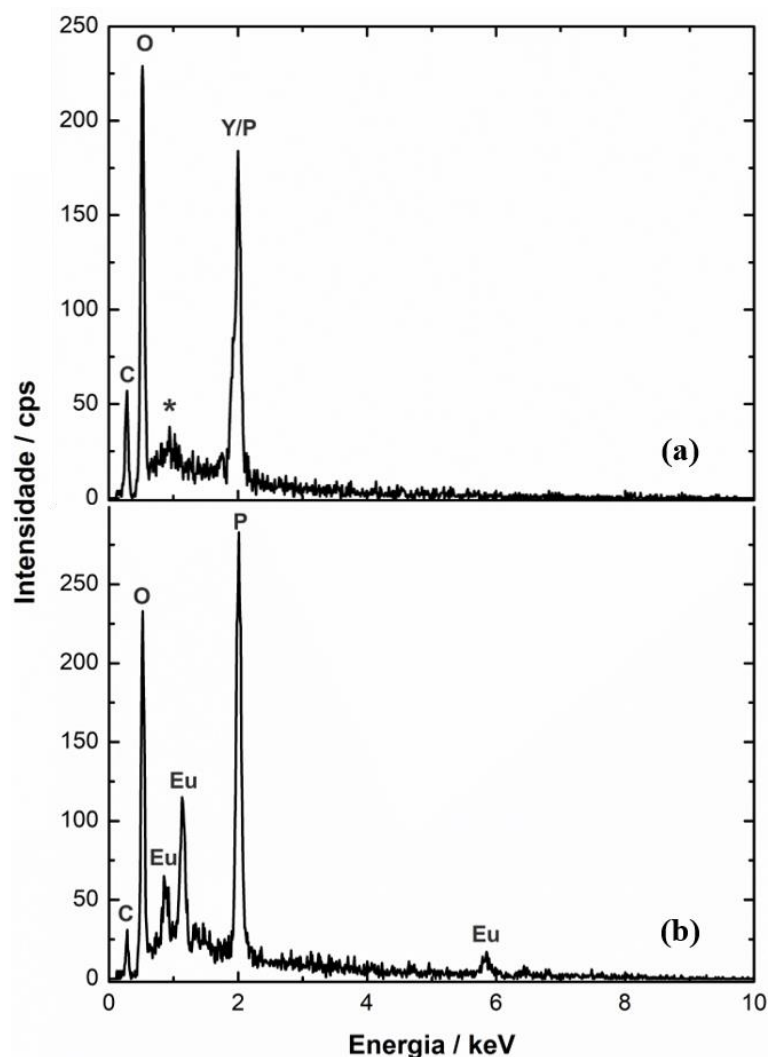
Independentemente da rota sintética adotada, as precipitações foram estequiométricas; os rendimentos globais das reações foram sempre superiores a 90% (em massa) e as perdas estão relacionadas com os processos de lavagem, transferência e maceração dos precipitados. As análises elementar dos [TR(*dpp*)₃]_n sintetizados por PVU, U-PVU, M-PVU e S-PVU forneceram teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio (provavelmente adsorvidos nos poros das estruturas) variando entre 54,8–55,1%, 3,6–3,8% e 2,1–2,8%, respectivamente.

Mesmo após a lavagem do precipitado com a mistura 1:1 (v/v) de etanol e água destilada durante a etapa final das sínteses, microanálises químicas semiquantitativas por níveis de energia dispersiva de raios X (EDS) dos [TR(*dpp*)₃]_n atestaram a presença de sinais característicos do metal terra rara e do ligante *dpp*⁻; estes sinais referem-se às radiações características (i.e., fótons) de raios X, geradas na amostra através de processos de espalhamento inelástico, com energias de transição específicas e que são particulares de cada espécie.

A **Figura 7** ilustra o comportamento apresentado pelos compostos [Y(*dpp*)₃]_n e [Eu(*dpp*)₃]_n sintetizados via PVU: em **(a)**, verifica-se a presença de C (0,28 keV, K α), O (0,52

keV, $K\alpha$) e P (2,00 keV, $K\alpha$), integrantes da estrutura do ligante dpp^- , e Y (2,00 keV, $L\alpha$), relacionado ao metal terra rara trivalente empregado na síntese. Vale ressaltar que o sinal existente com máximo em 2,00 keV é atribuído aos raios X característicos dos elementos P e Y, que por apresentarem valores próximos, sobrepõem-se e originam um mesmo pico no espectro de EDS apresentado. O sinal com máximo em 0,94 keV, assinalado por asterisco no espectro, não foi identificado com nenhuma das energias de transição de raios X dos elementos que compõem a amostra, sendo atribuído ao ruído gerado pela instrumentação; em (b), também se constata a presença de C (0,28 keV, $K\alpha$), O (0,52 keV, $K\alpha$) e P (2,01 keV, $K\alpha$), relativos ao ligante dpp^- , e Eu (0,85 keV, N/A; 1,13 keV, $M\alpha$; 5,85 keV, $L\alpha$), relacionado ao metal TR^{3+} empregado na síntese.

Figura 7: Microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) dos compostos $[Y(dpp)_3]_n$ e $[Eu(dpp)_3]_n$ obtidos via PVU.

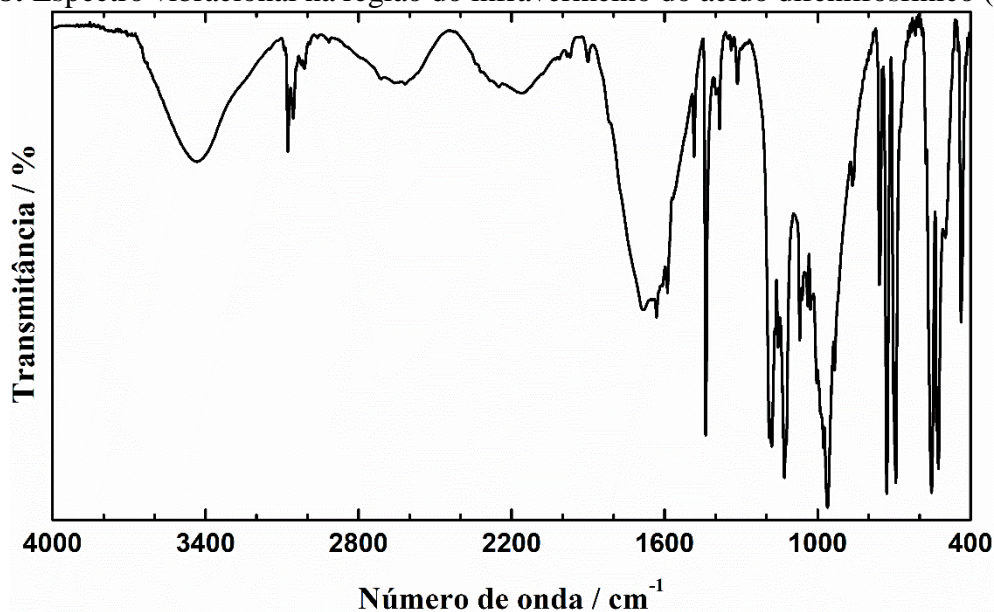


Legenda: (a) $[Y(dpp)_3]_n$ e (b) $[Eu(dpp)_3]_n$.
Fonte: obra do autor (2018).

5.3 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho do ligante (i.e., ácido difenilfosfínico, *Hdpp*), dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos através da abordagem PVU e dos sintetizados via M-PVU, U-PVU e S-PVU estão representados, respectivamente, nas **Figuras 8-10**. A formação dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ foi atestada por deslocamentos das bandas dos estiramentos $\nu(\text{POO}^-)_{\text{ass.}}$ e $\nu(\text{POO}^-)_{\text{s.}}$ dos complexos em relação aos estiramentos $\nu(\text{P}=\text{O})$ e $\nu(\text{P}-\text{O}[\text{H}])$ do ligante, respectivamente, o que confirmam que o oxigênio do grupo fosfinato tenha se coordenado ao íon terra-rara trivalente (**Tabela 6**).

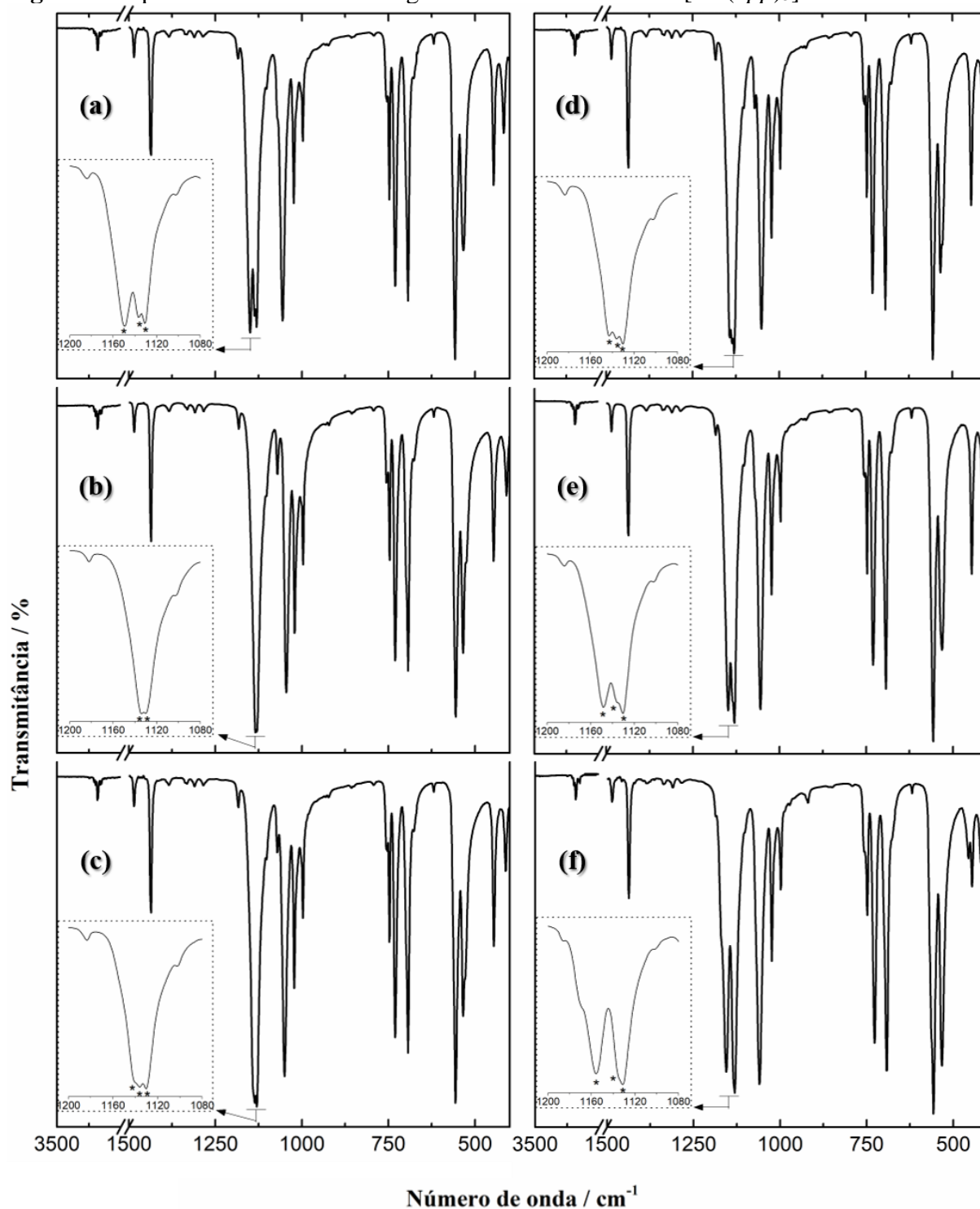
Figura 8: Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido difenilfosfínico (*Hdpp*).



Fonte: obra do autor (2018).

A sistemática de coordenação foi verificada pela comparação dos $\nu(\text{POO}^-)_{\text{assimétrico}}$ e $\nu(\text{POO}^-)_{\text{simétrico}}$ dos complexos em relação aos mesmos modos vibracionais presentes nos compostos iônicos de referência, $\text{Na}(\text{dpp})$ e $\text{NH}_4(\text{dpp})$. Esta sistemática segue tendências semelhantes aos modos de coordenação de carboxilatos em cátions metálicos e baseia-se nos valores apresentados pela relação $\Delta\nu(\text{POO}^-) = \nu(\text{POO}^-)_{\text{ass.}} - (\text{POO}^-)_{\text{s.}}$ dos compostos de coordenação (CC) e dos compostos iônicos (CIR), pela qual se obtém: se $\Delta\nu(\text{POO}^-)_{\text{CC}} \gg \Delta\nu(\text{POO}^-)_{\text{CIR}}$, o modo de coordenação do ligante ao metal será monodentado; se $\Delta\nu(\text{POO}^-)_{\text{CC}} \ll \Delta\nu(\text{POO}^-)_{\text{CIR}}$, a coordenação se dará na forma de quelato; se $\Delta\nu(\text{POO}^-)_{\text{CC}} \approx \Delta\nu(\text{POO}^-)_{\text{CIR}}$, a coordenação ligante-metal ocorrerá na forma de ponte⁴⁰.

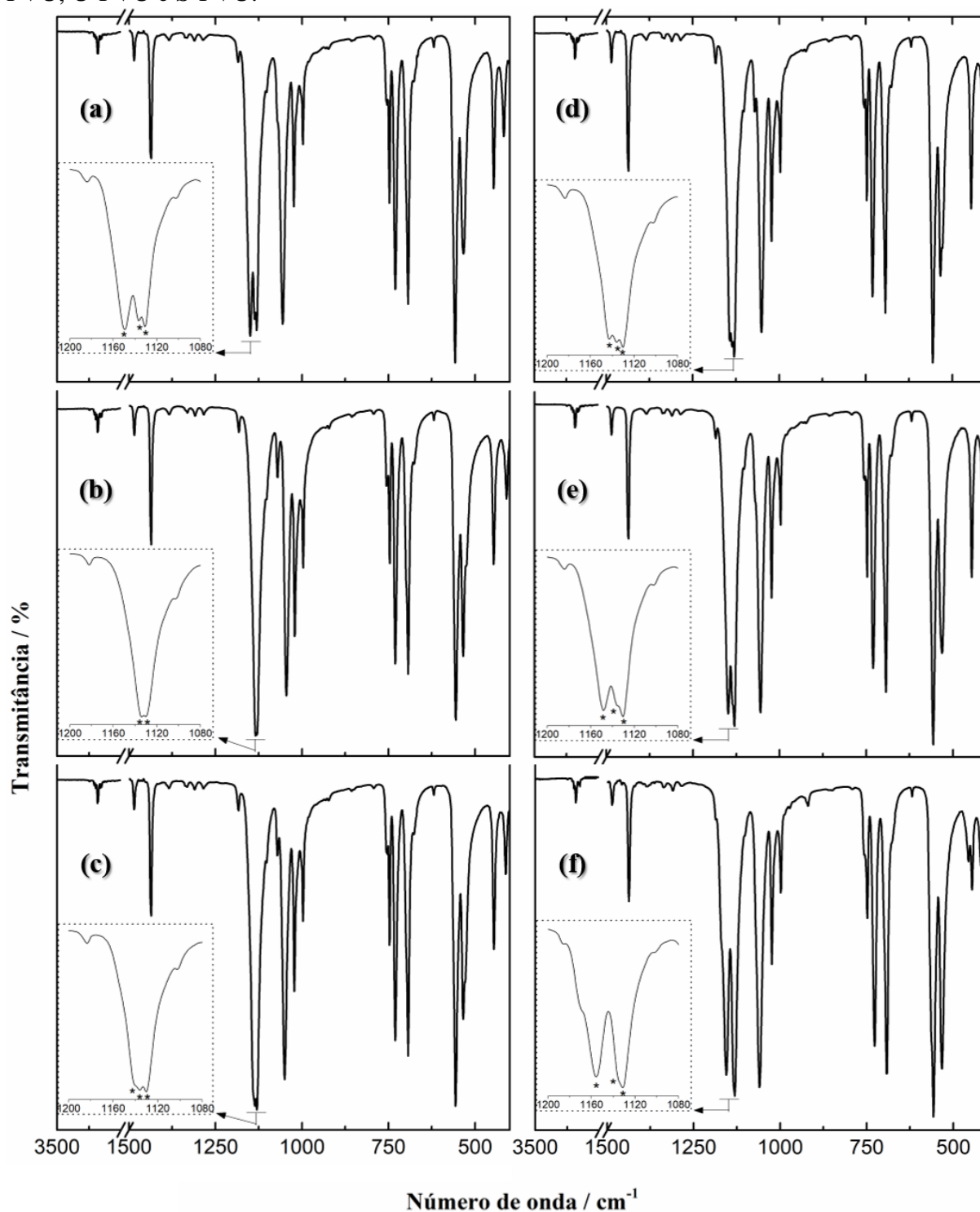
Figura 9: Espectros vibracionais na região do infravermelho dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos via PVU.



Legenda: (a) $[\text{Y}(\text{dpp})_3]_n$, (b) $[\text{La}(\text{dpp})_3]_n$, (c) $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$, (d) $[\text{Gd}(\text{dpp})_3]_n$, (e) $[\text{Er}(\text{dpp})_3]_n$ e (f) $[\text{Lu}(\text{dpp})_3]_n$. Destaque para a região de $1200 - 1080 \text{ cm}^{-1}$, referente ao $\nu(\text{POO}^-)_{\text{ass.}}$; os asteriscos indicam o desdobramento da banda referente ao $\nu(\text{POO}^-)_{\text{ass.}}$ em n componentes. A região entre $2800-1500 \text{ cm}^{-1}$ não contém absorções apreciáveis e, portanto, foi suprimida nos espectros apresentados.

Fonte: obra do autor (2018).

Figura 10: Espectros vibracionais na região do infravermelho dos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos via M-PVU, U-PVU e S-PVU.



Legenda: (a) M-PVU 100x mol(Eu^{3+}), (b) M-PVU 500x mol(Eu^{3+}), (c) M-PVU 1.000x mol(Eu^{3+}), (d) M-PVU 100%, (e) U-PVU e (f) S-PVU. Destaque para a região de 1200 – 1080 cm^{-1} , referente ao $\nu(\text{POO}^-)_{\text{ass}}$; os asteriscos indicam o desdobramento da banda referente ao $\nu(\text{POO}^-)_{\text{ass}}$ em n componentes. A região entre 2800-1500 cm^{-1} não contém absorções apreciáveis e, portanto, foi suprimida nos espectros apresentados.
Fonte: obra do autor (2018).

Tabela 6: Principais absorções observadas por FT-IR e suas respectivas atribuições para os compostos da série $[TR(dpp)_3]_n$ e para o ligante *Hdpp*.

Atribuição	Rota sintética												Ligante	
	PVU						U-PVU	M-PVU				S-PVU		Ligante
	$[Y(dpp)_3]_n$	$[La(dpp)_3]_n$	$[Eu(dpp)_3]_n$	$[Gd(dpp)_3]_n$	$[Er(dpp)_3]_n$	$[Lu(dpp)_3]_n$		$[Eu(dpp)_3]_n$	100x mol(Eu ³⁺)	500x mol(Eu ³⁺)	1.000x mol(Eu ³⁺)			
$\nu(OH)$	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	3675-3100	
$\nu(CH)_{sp^2}$	3012-3093	3012-3091	3012-3093	3012-3093	3012-3093	3012-3093	3011-3092	3012-3093	3012-3093	3012-3093	3012-3093	3011-3092	3011-3092	
$\nu(P=O)$	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	1177	
$\nu(POO)_{ass.}$	1131	1130	1130	1130	1131	1131	1130	1130	1131	1130	1131	1130	----	
	1137	1134	1136	1136	1136	1136	1136	1136	1137	1137	1137	1136	----	
	1150	----	1141	1143	1149	1156	1142	1141	1141	1141	1141	1141	----	
$\nu(POO)_s.$	1056	1045	1050	1051	1056	1060	1050	1050	1051	1051	1051	1050	----	
$\nu(P-O)_{ass.}$	1023	1021	1022	1022	1023	1024	1022	1022	1022	1022	1022	1022	1025	
$\nu(P-O)_s.$	997	996	997	997	997	998	997	997	997	997	997	997	956	
$\delta(CH)_{fp}$	731	731	731	731	730	727	731	731	731	731	731	731	726	
	747	746	747	747	747	748	747	747	747	747	747	747	755	
$\delta(C-C)_{fp}$	693	693	693	693	693	692	693	693	693	693	693	693	690	
	1436	1436	1436	1436	1436	1437	1436	1436	1436	1436	1436	1436	1438	
(P-Ph)	533	534	534	534	531	532	535	535	534	535	534	535	533	
	----	525	528	528	----	----	528	528	528	528	528	528	526	

Unidades: cm^{-1} .

Ref.: 41,42,43,44,45.

Fonte: obra do autor (2018).

Seguindo o estipulado por Bim *et al.*³⁹, uma margem de 10% do valor de $\Delta\nu(\text{POO}^-)_{\text{CIR}}$ foi utilizada neste trabalho para se determinar as faixas relativas aos modos de coordenação. Para CIR, $\nu(\text{POO}^-)_{\text{assimétrico}} = 1163 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu(\text{POO}^-)_{\text{simétrico}} = 1069 \text{ cm}^{-1}$.

Os dados referentes aos deslocamentos dos $\nu(\text{POO}^-)_{\text{simétrico}}$ e $\nu(\text{POO}^-)_{\text{assimétrico}}$ dos compostos de coordenação obtidos via PVU e dos compostos iônicos de referência, contidos na **Tabela 7**, estão representados na **Figura 11** em função dos raios iônicos (RaI) dos íons terras raras trivalentes considerando-se uma coordenação octaédrica. A área verde representa a coordenação na forma de quelato (região I) enquanto que a azul, na forma de ponte (região II).

Tabela 7: Deslocamentos $\Delta\nu(\text{POO}^-)$ dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ e dos compostos iônicos de referência.

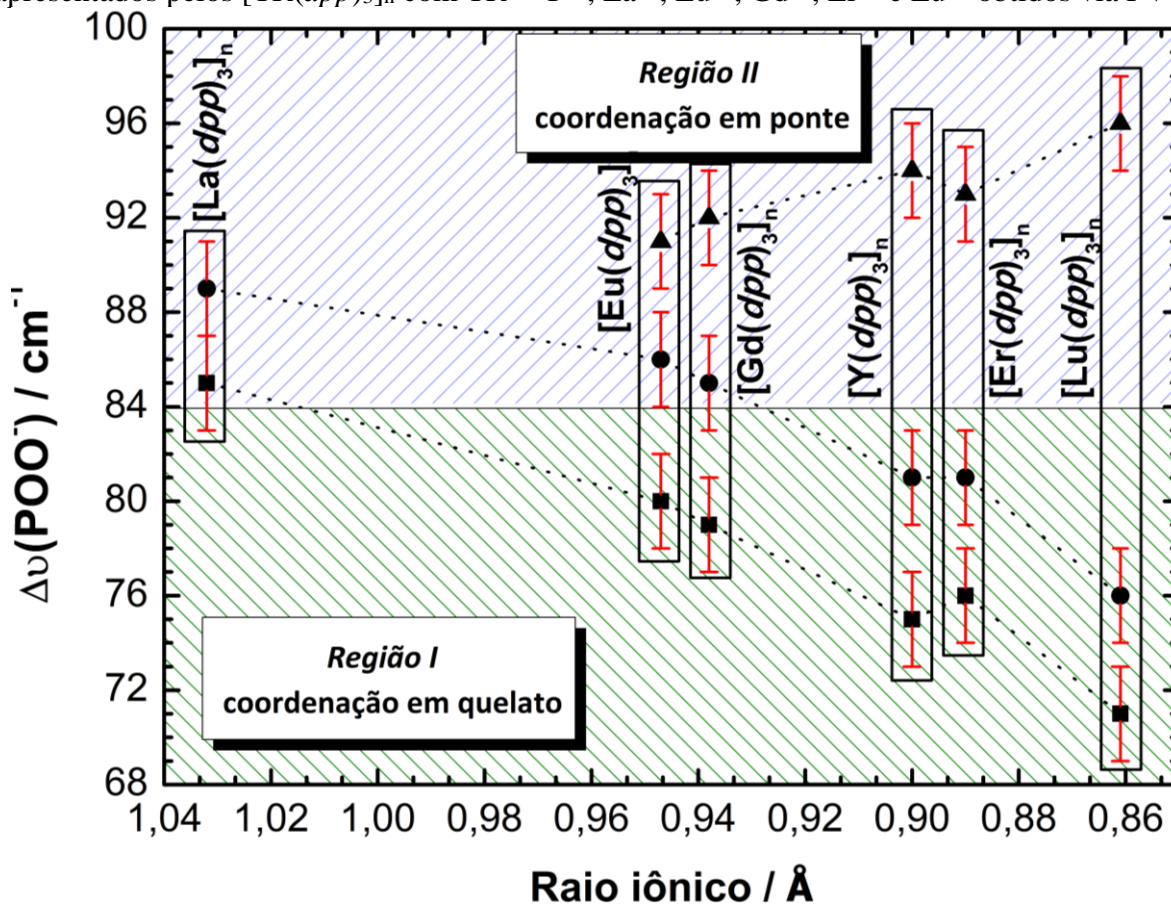
Rota Sintética		Composto	$\Delta\nu(\text{POO}^-)$		
		$[\text{Y}(\text{dpp})_3]_n$	75	81	94
		$[\text{La}(\text{dpp})_3]_n$	85	89	----
PVU		$[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$	80	86	91
		$[\text{Gd}(\text{dpp})_3]_n$	79	85	92
		$[\text{Er}(\text{dpp})_3]_n$	76	81	93
		$[\text{Lu}(\text{dpp})_3]_n$	71	76	96
		$[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$	80	86	92
U-PVU		$[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$	80	86	92
M-PVU	100x mol(Eu^{3+})	$[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$	80	86	91
M-PVU	500x mol(Eu^{3+})	$[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$	80	86	90
M-PVU	1.000x mol(Eu^{3+})	$[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$	79	86	90
M-PVU	100%	$[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$	80	86	90
S-PVU		$[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$	80	86	91
CIR		$\text{Na}(\text{dpp})$		93	
		$\text{NH}_4(\text{dpp})$		94	

Unidades: cm^{-1} .

Fonte: obra do autor (2018).

Verifica-se a presença de componentes em ambas as áreas delimitadas no gráfico representado pela **Figura 11**. Dessa forma, é cabível considerar que os difenilfosfinatos de terras raras são compostos nos quais coexistem duas formas de coordenação distintas: tanto em quelato como em ponte. A visualização de tais modos de coordenação pode ser melhor compreendida com o auxílio da **Figura 12**.

Figura 11: $\Delta\nu(\text{POO}^-)$ em função dos raios iônicos dos íons TR^{3+} em coordenação octaédrica apresentados pelos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ com $\text{TR} = \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ e Lu^{3+} obtidos via PVU.



Fonte: obra do autor (2018).

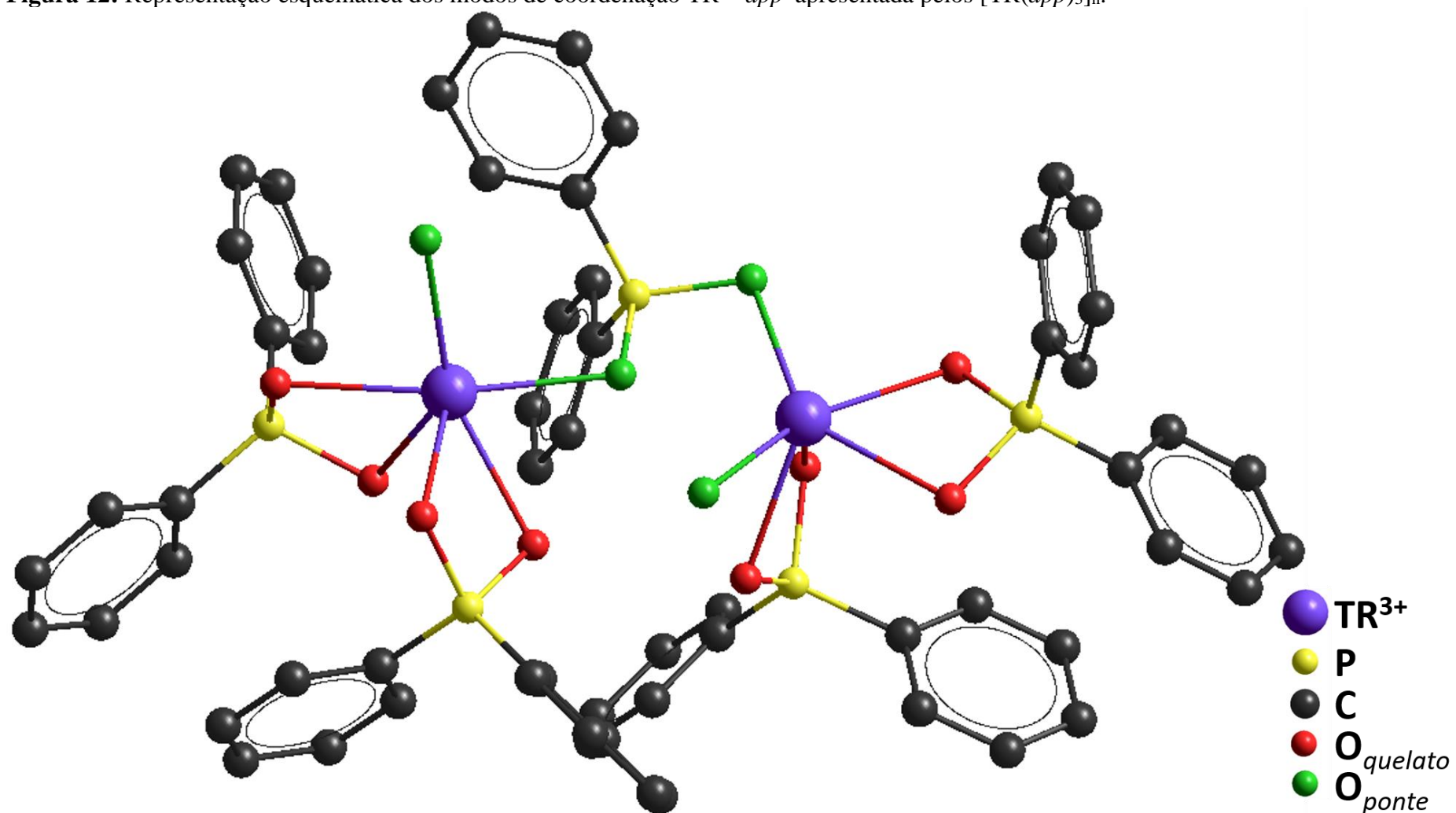
5.4 Difração de raios X (XRD)

As metodologias abordadas nas subseções 4.2.1-4.2.4 para a síntese por via úmida dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ causaram impacto positivo na precipitação dos complexos metálicos, proporcionando a obtenção controlada de materiais notavelmente mais cristalinos e organizados que os anteriormente relatados na literatura^{28,29,32,38}.

Os padrões de difração para os $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ com $\text{TR} = \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ e Lu^{3+} obtidos via PVU estão apresentados na **Figura 13** e uma comparação entre os padrões de difração dos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ sintetizados via PVU, U-PVU, M-PVU e S-PVU, na **Figura 14**. Verifica-se que estes compostos apresentam, independente da metodologia de síntese, o mesmo padrão de difração, evidenciando que a série dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ seja isoestrutural.

Ademais, observa-se uma intensa difração a baixo ângulo presente em todos os compostos de coordenação obtidos através das rotas sintéticas descritas neste trabalho (**Tabela 8**). Estes resultados são similares aos apresentados por MOFs⁴⁶ e corroboram os descritos na literatura^{28,30,31,34}.

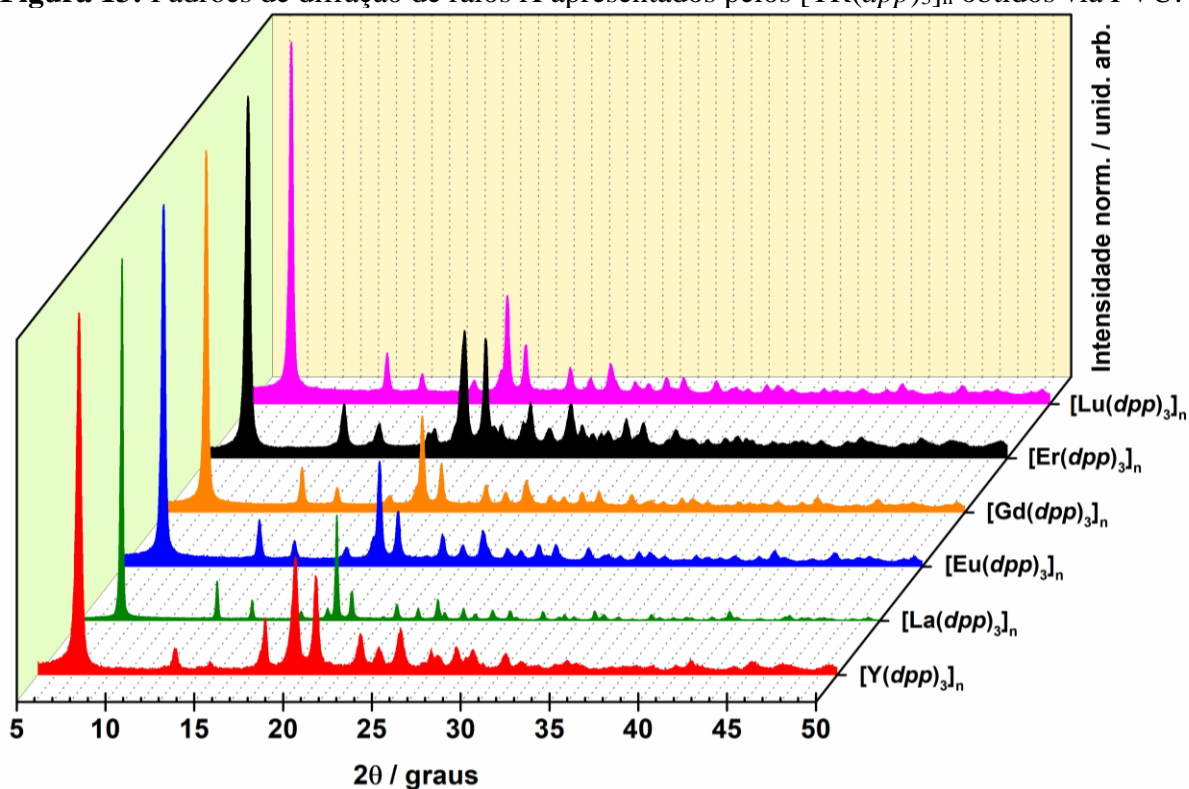
Figura 12: Representação esquemática dos modos de coordenação $TR^{3+}-dpp^-$ apresentada pelos $[TR(dpp)_3]_n$.



Nota: nesta estrutura, apenas um sistema binuclear é representado (dois sítios de terras raras trivalentes). Ângulos e distâncias de ligação não estão considerados nesta representação.

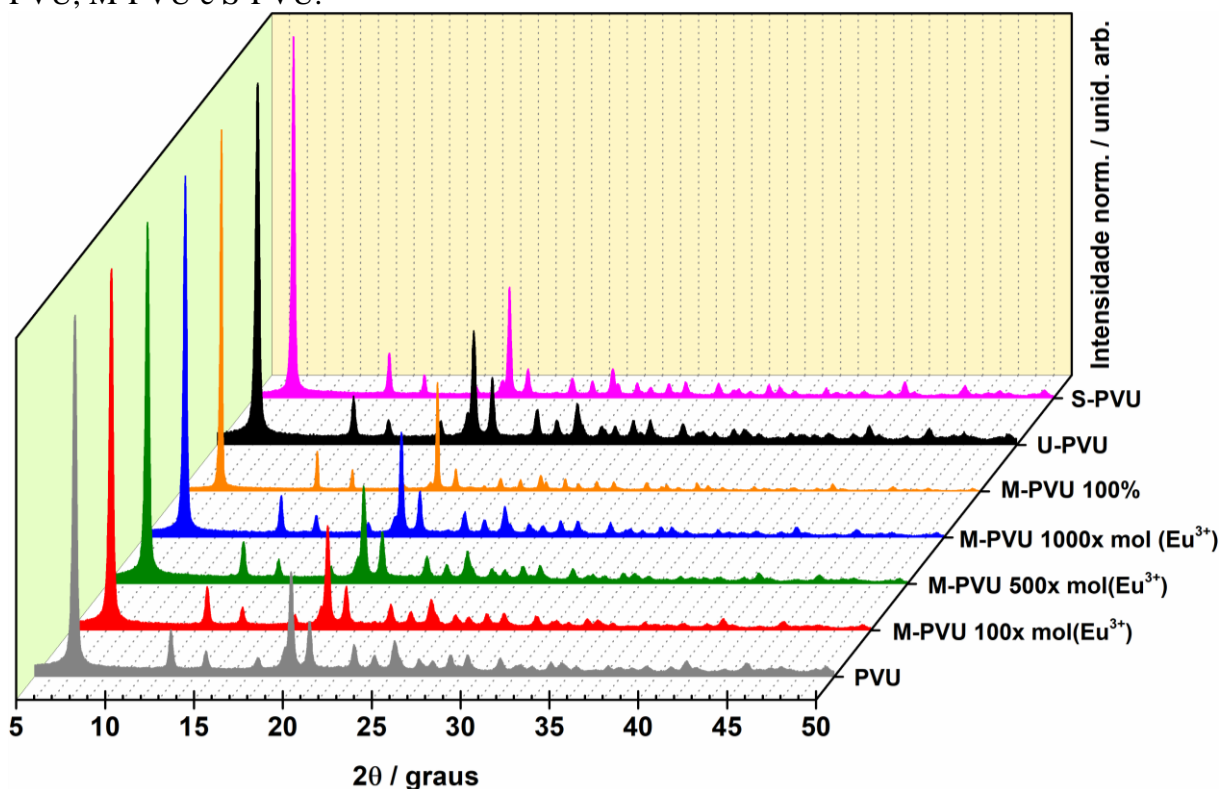
Fonte: Bim *et al.* ¹

Figura 13: Padrões de difração de raios X apresentados pelos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos via PVU.



Fonte: obra do autor (2018).

Figura 14: Padrões de difração de raios X apresentados pelos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos via PVU, U-PVU, M-PVU e S-PVU.



Fonte: obra do autor (2018).

Tabela 8: Dados cristalográficos (intensidades relativas e distâncias interplanares) dos $[TR(dpp)_3]_n$ obtidos por diferentes rotas sintéticas.

PVU																	
[Y(dpp) ₃] _n			[La(dpp) ₃] _n			[Gd(dpp) ₃] _n			[Eu(dpp) ₃] _n			[Er(dpp) ₃] _n			[Lu(dpp) ₃] _n		
2θ	I/I ₀	d	2θ	I/I ₀	d	2θ	I/I ₀	d	2θ	I/I ₀	d	2θ	I/I ₀	d	2θ	I/I ₀	d
graus	%	Å	graus	%	Å	graus	%	Å	graus	%	Å	graus	%	Å	graus	%	Å
7,30	100	12,11	7,34	100	12,04	7,28	100	12,14	7,28	100	12,14	7,24	100	12,21	7,29	100	12,13
12,70	8	6,97	12,70	11	6,97	12,68	13	6,98	12,68	13	6,98	12,66	15	6,99	12,68	14	6,98
14,68	4	6,03	14,66	6	6,04	14,66	7	6,04	14,64	7	6,05	14,66	10	6,04	14,65	7	6,05
17,54	7	5,06	17,42	3	5,09	17,62	5	5,03	17,62	5	5,03	17,62	7	5,03	17,60	5	5,04
19,50	33	4,55	19,44	29	4,57	19,46	27	4,56	19,44	29	4,57	19,42	35	4,57	19,58	30	4,53
20,62	28	4,31	20,28	8	4,38	20,54	14	4,32	20,50	15	4,33	20,62	33	4,31	20,62	14	4,31
23,16	12	3,84	22,82	5	3,90	23,06	8	3,86	22,98	9	3,87	23,14	16	3,84	23,02	9	3,86
24,20	8	3,68	24,02	4	3,70	24,12	6	3,69	24,14	6	3,69	24,22	9	3,67	24,12	6	3,69
25,40	13	3,51	25,12	6	3,54	25,32	9	3,52	25,26	10	3,53	25,42	15	3,50	25,32	10	3,52

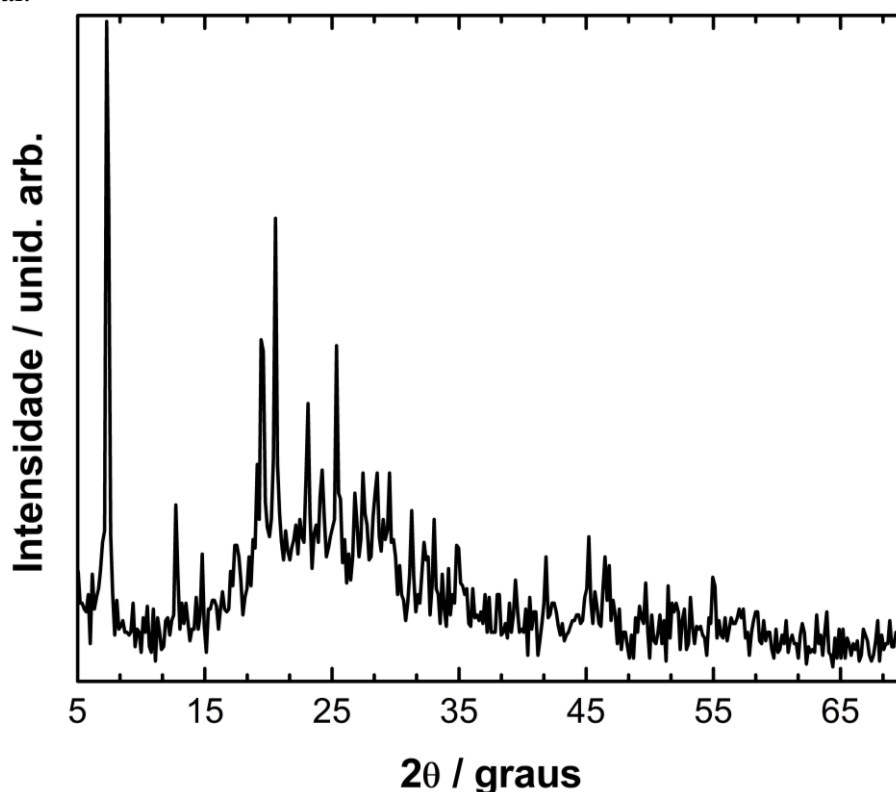
M-PVU																	
U-PVU			Ácido metanoico 100x mol(Eu ³⁺)			Ácido metanoico 500x mol(Eu ³⁺)			Ácido metanoico 1.000x mol(Eu ³⁺)			Ácido metanoico 100%			S-PVU		
2θ	I/I ₀	d	2θ	I/I ₀	d	2θ	I/I ₀	d	2θ	I/I ₀	d	2θ	I/I ₀	d	2θ	I/I ₀	d
graus	%	Å	graus	%	Å	graus	%	Å	graus	%	Å	graus	%	Å	graus	%	Å
7,28	100	12,14	7,28	100	12,14	7,26	100	12,18	7,32	100	12,08	7,30	100	12,11	7,24	100	12,21
12,68	14	6,98	12,66	12	6,99	12,66	12	6,99	12,72	12	6,96	12,70	11	6,97	12,64	13	7,00
14,64	7	6,05	14,66	7	6,04	14,64	7	6,05	14,70	6	6,03	14,68	6	6,03	14,60	7	6,07
17,60	7	5,04	17,62	5	5,03	17,60	5	5,04	17,60	4	5,04	17,52	2	5,06	17,46	4	5,08
19,44	32	4,57	19,44	29	4,57	19,40	27	4,58	19,48	29	4,56	19,46	30	4,56	19,40	31	4,58
20,48	19	4,34	20,50	12	4,33	20,48	15	4,34	20,54	13	4,32	20,48	6	4,34	20,44	8	4,34
23,04	10	3,86	23,00	7	3,87	22,98	8	3,87	23,06	0	3,86	23,02	4	3,86	22,96	6	3,87
24,10	7	3,69	24,14	5	3,69	24,08	6	3,70	24,12	5	3,69	24,12	3	3,69	24,08	5	3,70
25,24	12	3,53	25,26	9	3,53	25,22	9	3,53	25,30	9	3,52	25,26	5	3,53	25,20	8	3,53

Nota: o p-valor correspondente à estatística F da ANOVA unidirecional para valores de $d(\text{Å})$ é maior que 0,05, sugerindo que os tratamentos não são significativamente diferentes para esse nível de significância.

Fonte: obra do autor (2018).

Quando comparadas as distâncias interplanares das reflexões da série $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ com as relatadas por Stucchi *et al.*²⁸ (**Figura 15, Tabela 9**), nota-se pequenas variações nos valores de $d(\text{Å})$, evidenciando possíveis modificações da estrutura cristalina desses complexos. Essas modificações estão relacionadas com o fato da cinética de precipitação dos complexos ser mais lenta através das metodologias descritas nas subseções 4.2.1-4.2.4, o que possibilitou uma melhor organização cristalina dos materiais.

Figura 15: Padrão de difração de raios X apresentado pelo $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU convencional.



Fonte: cedido por Stucchi *et al.*²⁸

Tabela 9: Dados cristalográficos do $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU convencional.

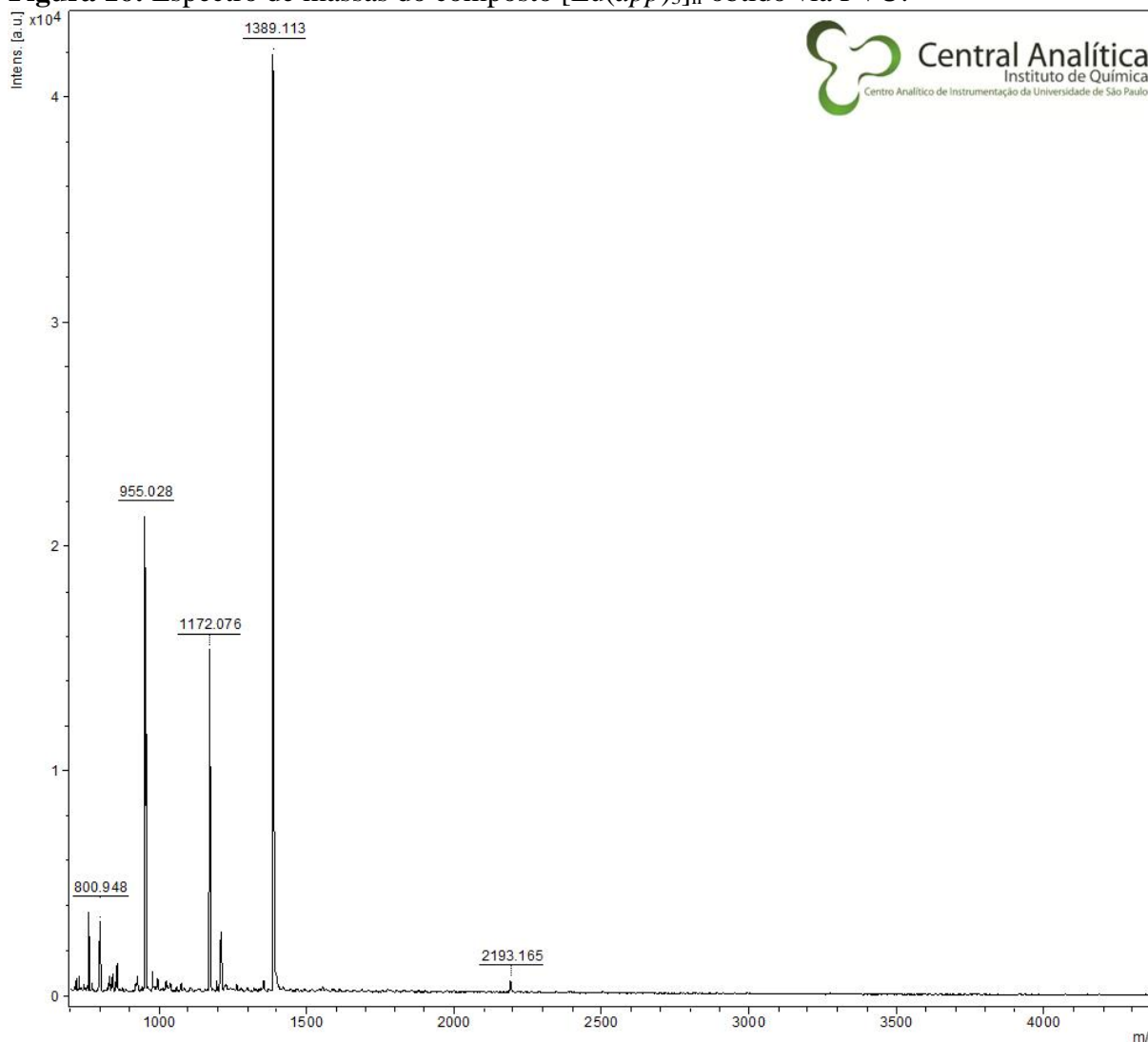
2θ graus	7,28	12,72	14,80	17,36	19,44	20,56	23,12	24,24	25,36
I/I₀ %	100	28	21	22	53	71	43	33	52
d Å	12,14	6,96	5,99	5,11	4,57	4,32	3,85	3,67	3,51

Fonte: cedido por Stucchi *et al.*²⁸

5.5 Espectrometria de massas (MS)

Dados provenientes das análises por espectrometria de massas evidenciaram fragmentos de alta massa molecular, com razão m/z superior a 2000, como pode-se verificar pelo espectro de massas do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU (**Figura 16**). Devido às condições em que o experimento foi realizado, não é possível, no entanto, afirmar que o pico com m/z de 2193,165 refere-se ao íon molecular ou se está associado com a amostra em processo de fragmentação. O que, de fato, infere-se com tais resultados – nunca anteriormente relatados – é a concepção desses $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ como estruturas oligoméricas com, ao menos, três unidades de repetição.

Figura 16: Espectro de massas do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU.



Fonte: obra do autor (2018).

Apesar da fragmentação ocorrer em condições altamente energéticas, verifica-se tipos mais prováveis de fragmentação condizentes com a estabilidade de intermediários químicos. A

proposição de fragmentos presentes no espectro de massas do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU está disponível na **Tabela 10**, enquanto que a **Figura 17** ilustra, esquematicamente, tal processo de fragmentação.

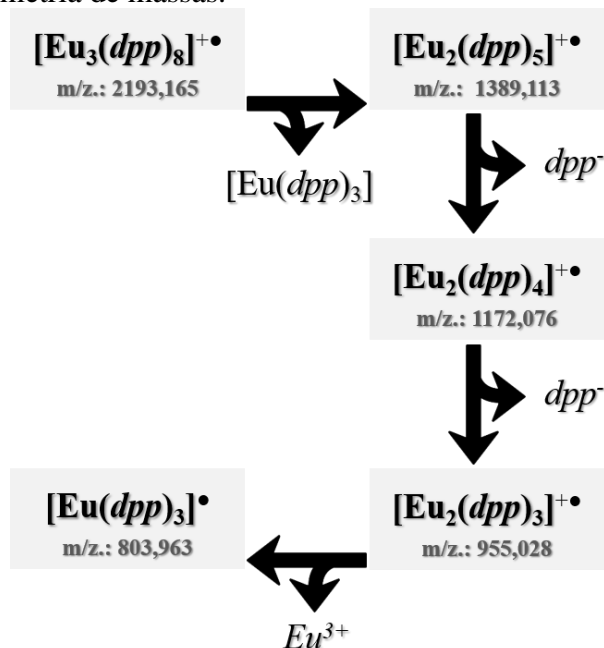
Tabela 10: Proposição de fragmentos presentes no espectro de massas do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU.

Fragmento	$m_{\text{obs.}}$ m/z	$m_{\text{calc.}}$ $u.a.$	Diferença %
$[\text{Eu}_3(\text{dpp})_8]^{+\bullet}$	2193,165	2193,335	0,007
$[\text{Eu}_2(\text{dpp})_5]^{+\bullet}$	1389,113	1389,830	0,059
$[\text{Eu}_2(\text{dpp})_4]^{+\bullet}$	1172,076	1172,649	0,049
$[\text{Eu}_2(\text{dpp})_3]^{+\bullet}$	955,028	955,469	0,046
$[\text{Eu}(\text{dpp})_3]^{\bullet}$	803,963	803,507	-0,057

Nota: Diferença(%) = $[(m_{\text{calc.}} - m_{\text{obs.}})/m_{\text{calc.}}] \times 100$

Fonte: obra do autor (2018).

Figura 17: Proposição do processo de fragmentação do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU, verificado por espectrometria de massas.



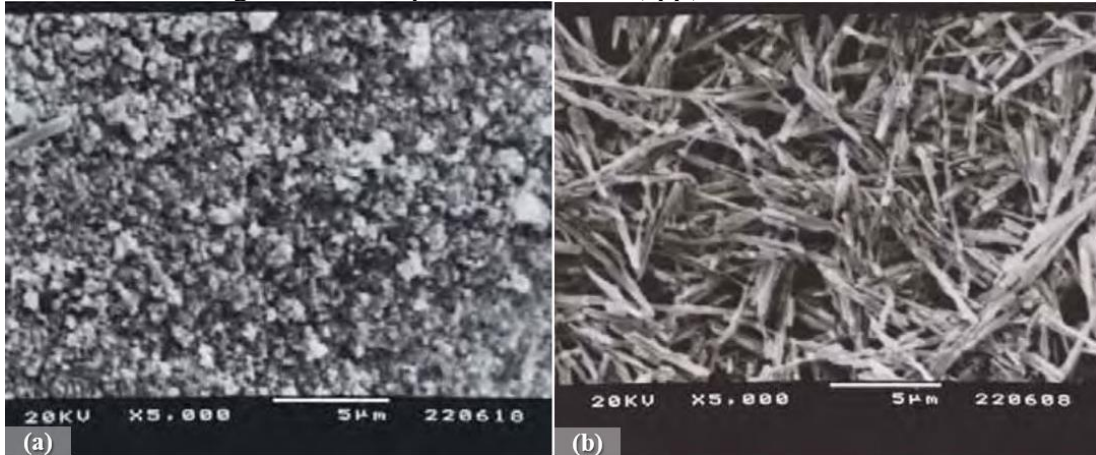
Fonte: obra do autor (2018).

5.6 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)

No tocante à morfologia, Francisco *et al.*³² (**Figura 18**) e Rosa *et al.*³⁸ (**Figura 19**) observaram que os compostos de coordenação da série dos difenilfosfinatos de terras raras

obtidos através de sínteses convencionais de precipitação por via úmida (PVU convencional) apresentavam-se como partículas pequenas em um aglomerado sem forma definida; já os obtidos via solvotérmica em ampolas simples e sob meio acético (180 °C/24 h), na forma de aglomerados com tendência de formação de partículas em forma de bastões.

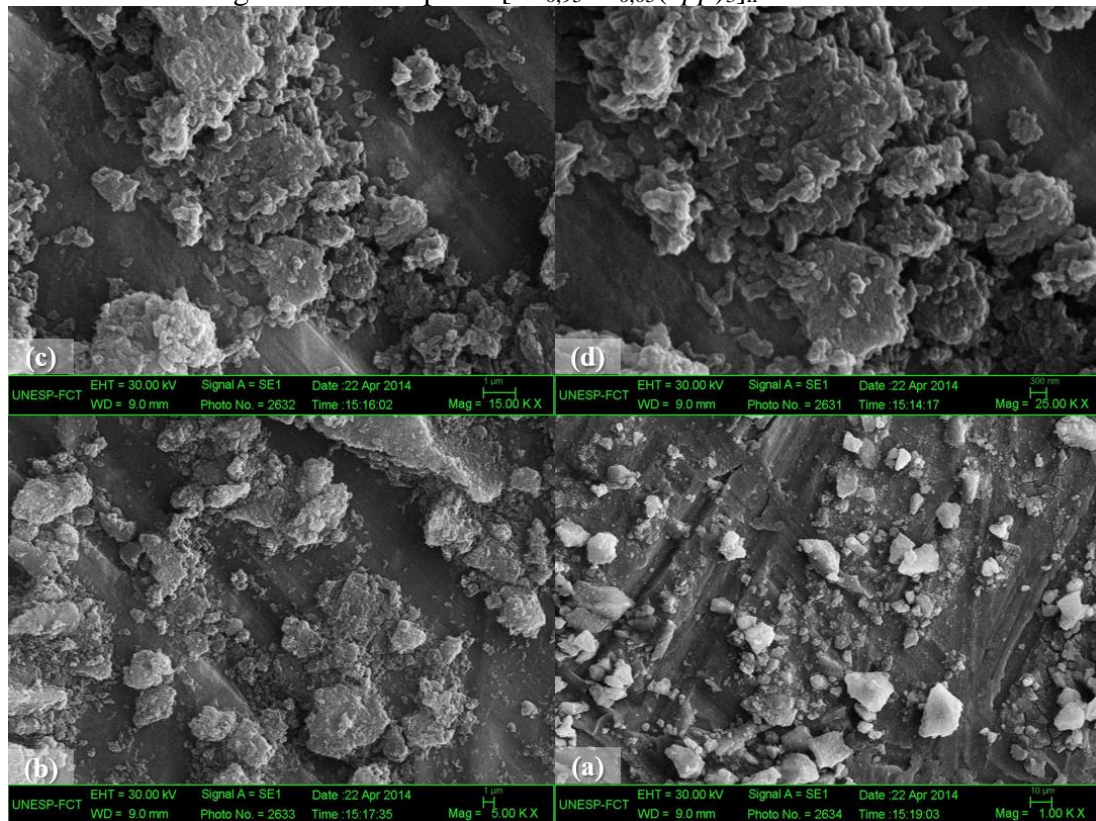
Figura 18: Fotomicrografia do composto $[Y_{0,99}Eu_{0,01}(dpp)_3]_n$.



Legenda: (a) obtido via PVU convencional; @ 5.000x, escala de 5 µm e (b) obtido via solvotérmica; @ 5.000x, escala de 5 µm.

Fonte: cedido por Francisco *et al.*³²

Figura 19: Fotomicrografias do composto $[La_{0,95}Eu_{0,05}(dpp)_3]_n$ obtido via PVU convencional.

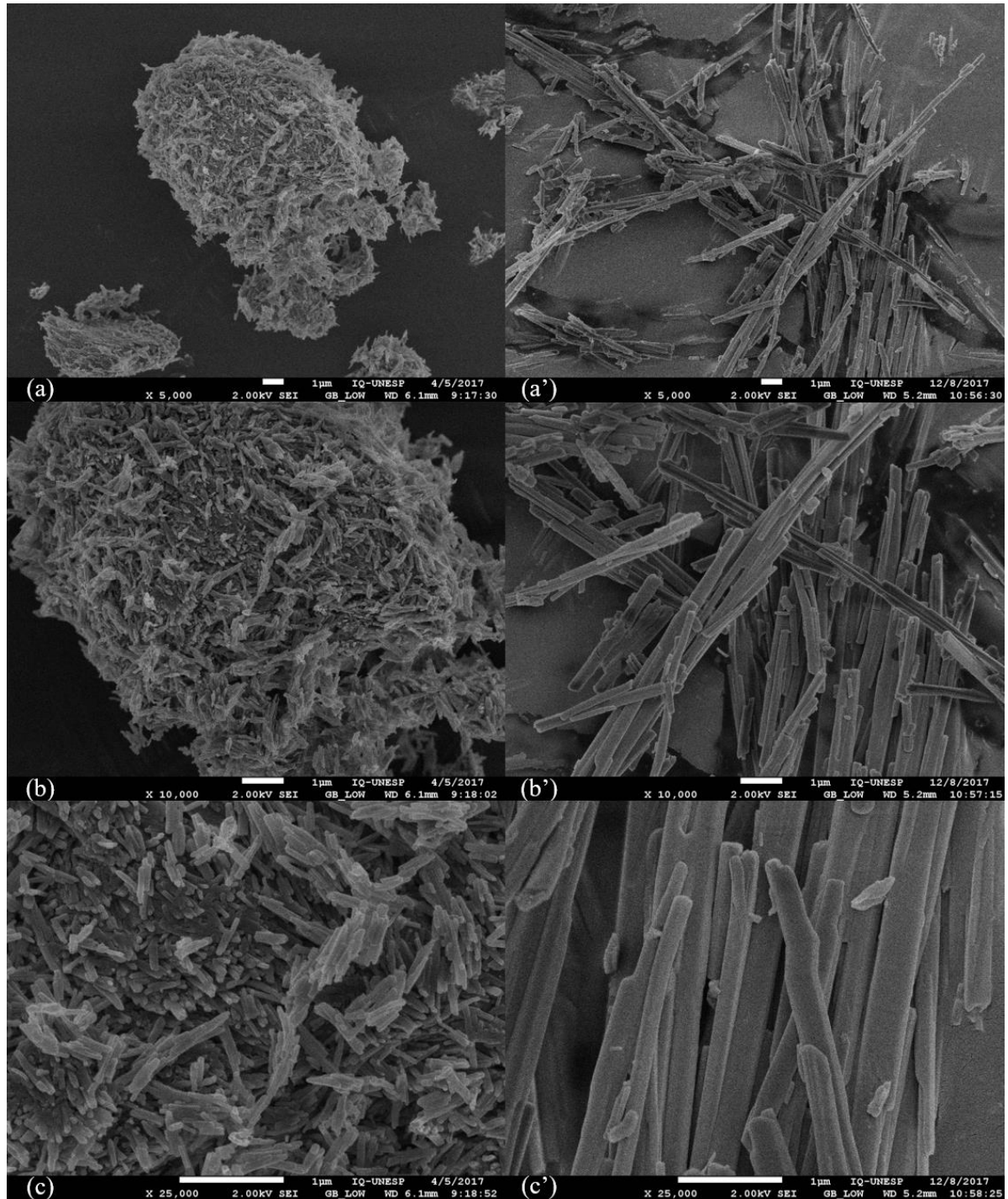


Legenda: (a) @ 1.000x, escala de 10 µm, (b) 5.000x, escala de 1 µm, (c) 15.000x, escala de 1 µm e (d) 25.000x, escala de 300 nm.

Fonte: cedido por Rosa *et al.*³⁸

As fotomicrografias (**Figuras 20-25**), obtidas por MEV-FEG, revelaram modificações nas características morfológicas dos materiais sintetizados através das metodologias descritas nas subseções 4.2.1-4.2.4, se comparadas àquelas presentes nos trabalhos de Francisco *et al.*³² e Rosa *et al.*³⁸.

Figura 20: Fotomicrografias (MEV-FEG) dos compostos $[Y(dpp)_3]_n$ e $[La(dpp)_3]_n$ obtidos via PVU.

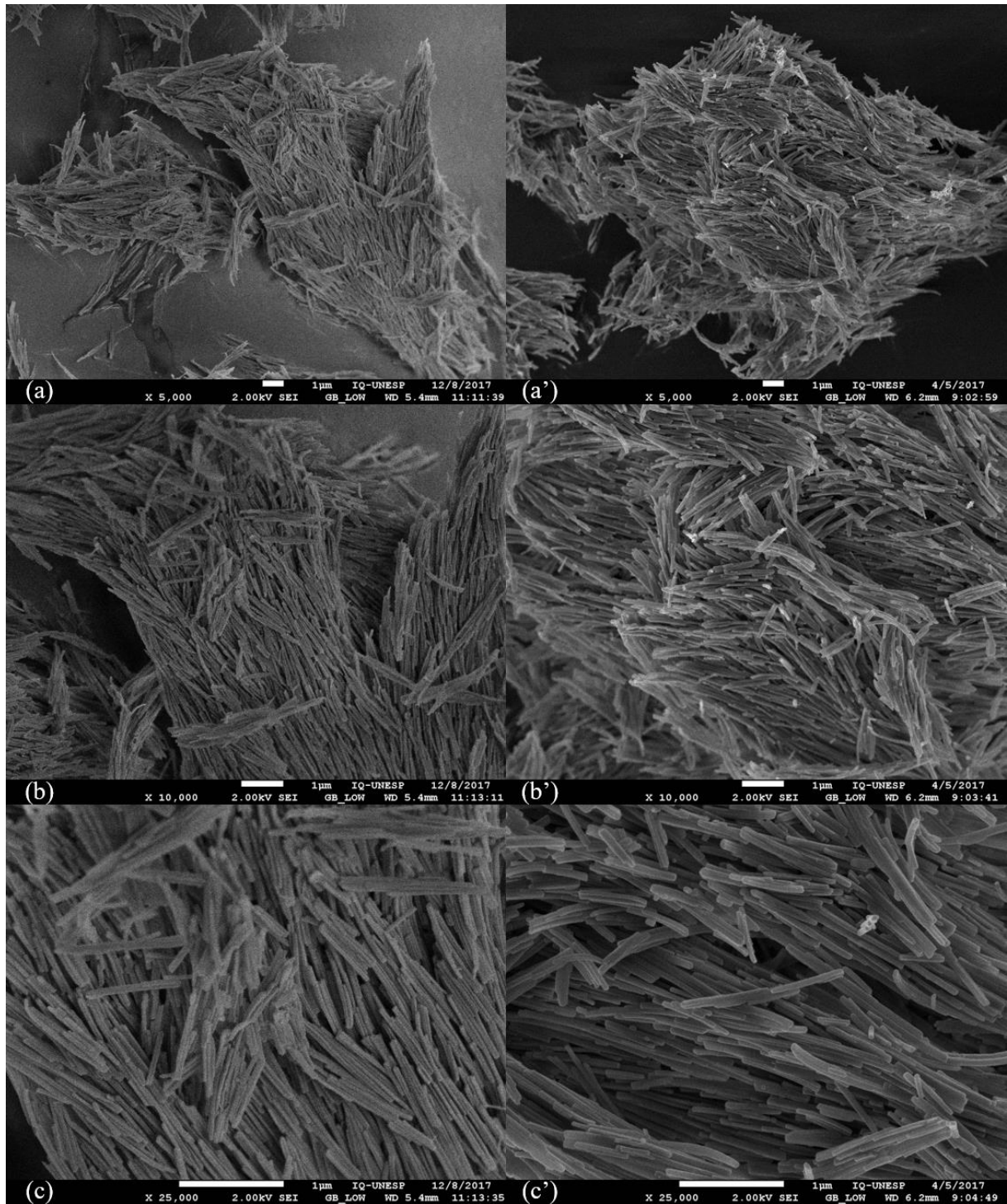


Legenda: PVU $[Y(dpp)_3]_n$ @ (a) 5.000x, (b) 10.000x e (c) 25.000x – escala de 1 μ m.

Legenda: PVU $[La(dpp)_3]_n$ @ (a') 5.000x, (b') 10.000x e (c') 25.000x – escala de 1 μ m.

Fonte: obra do autor (2018).

Figura 21: Fotomicrografias (MEV-FEG) dos compostos $[\text{Gd}(\text{dpp})_3]_n$ e $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos via PVU.

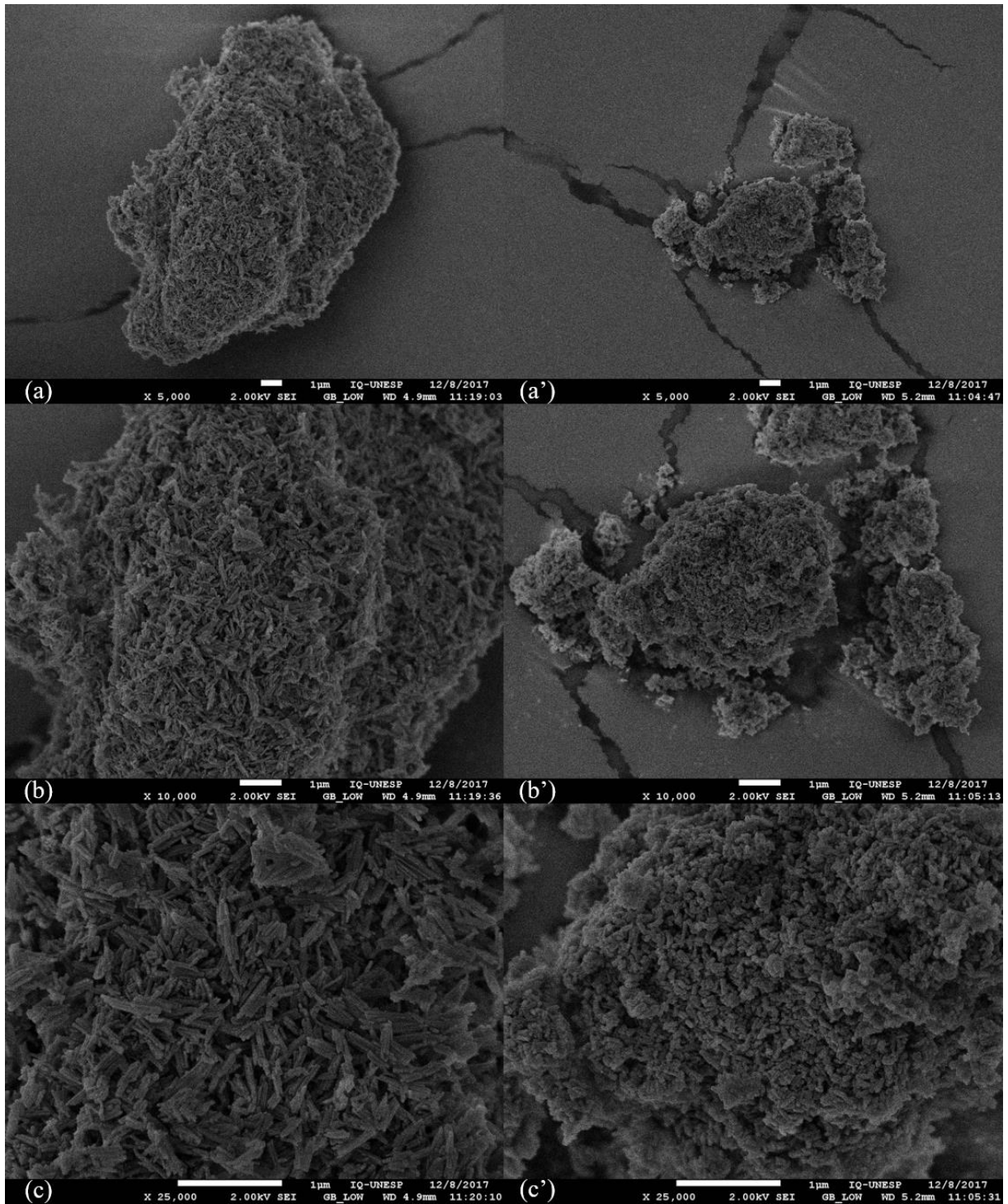


Legenda: PVU $[\text{Gd}(\text{dpp})_3]_n$ @ (a) 5.000x, (b) 10.000x e (c) 25.000x – escala de 1 μm .

Legenda: PVU $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ @ (a') 5.000x, (b') 10.000x e (c') 25.000x – escala de 1 μm .

Fonte: obra do autor (2018).

Figura 22: Fotomicrografias (MEV-FEG) dos compostos $[\text{Er}(\text{dpp})_3]_n$ e $[\text{Lu}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos via PVU.

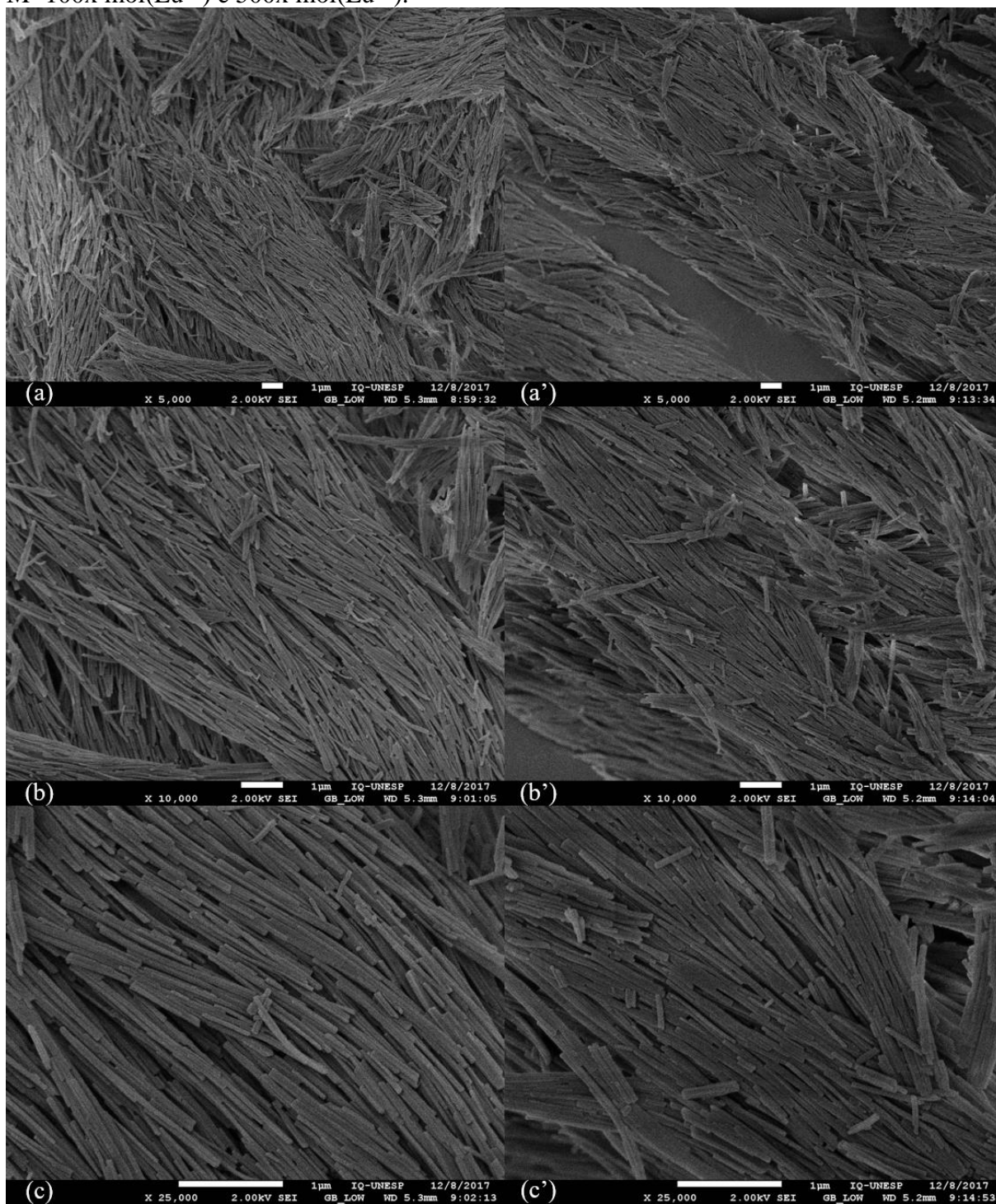


Legenda: PVU $[\text{Er}(\text{dpp})_3]_n$ @ (a) 5.000x, (b) 10.000x e (c) 25.000x – escala de 1 μm .

Legenda: PVU $[\text{Lu}(\text{dpp})_3]_n$ @ (a') 5.000x, (b') 10.000x e (c') 25.000x – escala de 1 μm .

Fonte: obra do autor (2018).

Figura 23: Fotomicrografias (MEV-FEG) do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos via M-PVU com $M=100x \text{ mol}(\text{Eu}^{3+})$ e $500x \text{ mol}(\text{Eu}^{3+})$.

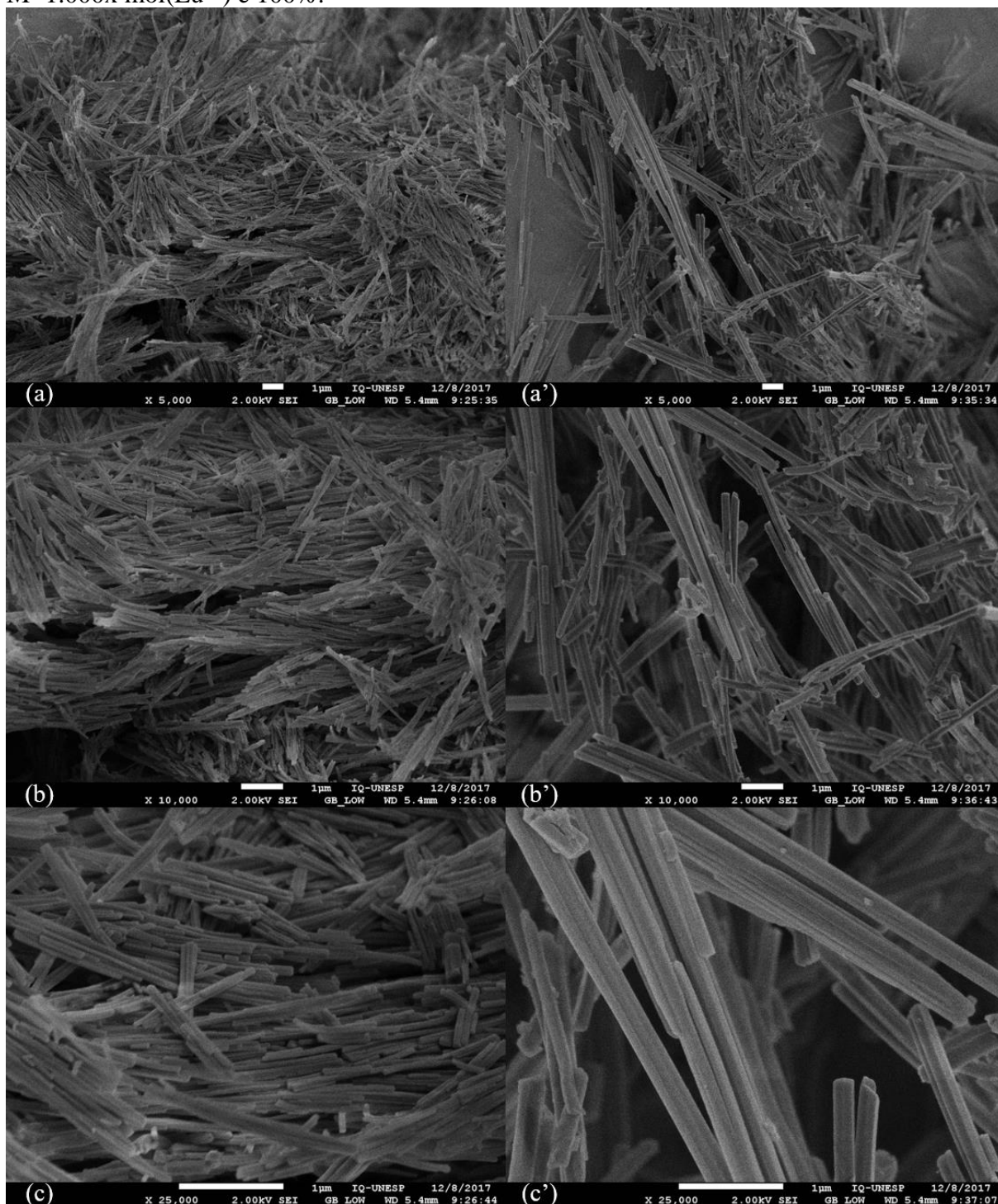


Legenda: M-PVU $100x \text{ mol}(\text{Eu}^{3+})$ $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ @ (a) 5.000x, (b) 10.000x e (c) 25.000x – escala de 1 μm .

Legenda: M-PVU $500x \text{ mol}(\text{Eu}^{3+})$ $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ @ (a') 5.000x, (b') 10.000x e (c') 25.000x – escala de 1 μm .

Fonte: obra do autor (2018).

Figura 24: Fotomicrografias (MEV-FEG) do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos via M-PVU com $M=1.000x \text{ mol}(\text{Eu}^{3+})$ e 100%.

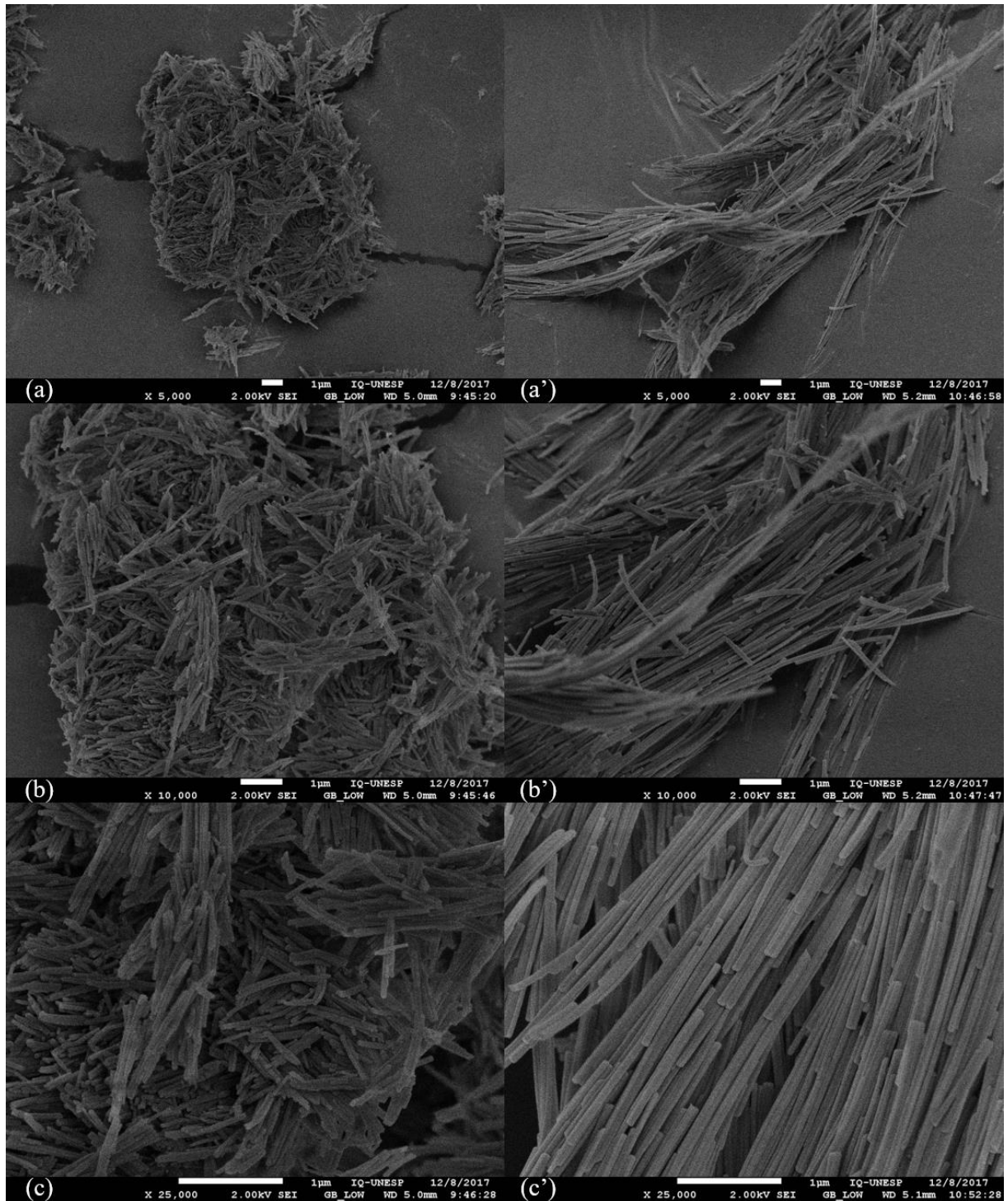


Legenda: M-PVU 1.000x mol(Eu^{3+}) $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ @ (a) 5.000x, (b) 10.000x e (c) 25.000x – escala de 1 μm .

Legenda: M-PVU 100% $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ @ (a') 5.000x, (b') 10.000x e (c') 25.000x – escala de 1 μm .

Fonte: obra do autor (2018).

Figura 25: Fotomicrografias (MEV-FEG) do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos via U-PVU e via S-PVU.



Legenda: U-PVU $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ @ (a) 5.000x, (b) 10.000x e (c) 25.000x – escala de 1 μm .

Legenda: S-PVU $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ @ (a') 5.000x, (b') 10.000x e (c') 25.000x – escala de 1 μm .

Fonte: obra do autor (2018).

O controle dos parâmetros de síntese aplicados à preparação dos $[\text{TR}(dpp)_3]_n$ via PVU, U-PVU, M-PVU e S-PVU promoveu o crescimento ordenado de materiais nanoestruturados 1D1 (notação $kDlmn$ para nanoestruturas)⁴⁷. As dimensões das partículas (comprimento e diâmetro) dos compostos de coordenação obtidos através de tais abordagens podem ser encontradas na **Tabela 11**, juntamente com suas classificações⁴⁸ em nanobastão (*nanorod*, NR) – razão comprimento/diâmetro ($R_{C/D}$) < 10 – ou nanofio (*nanowires*, NW) – $R_{C/D}$ > 10.

Tabela 11: Dimensões (comprimento e diâmetro) das partículas dos $[\text{TR}(dpp)_3]_n$ obtidos por diferentes rotas sintéticas e suas classificações.

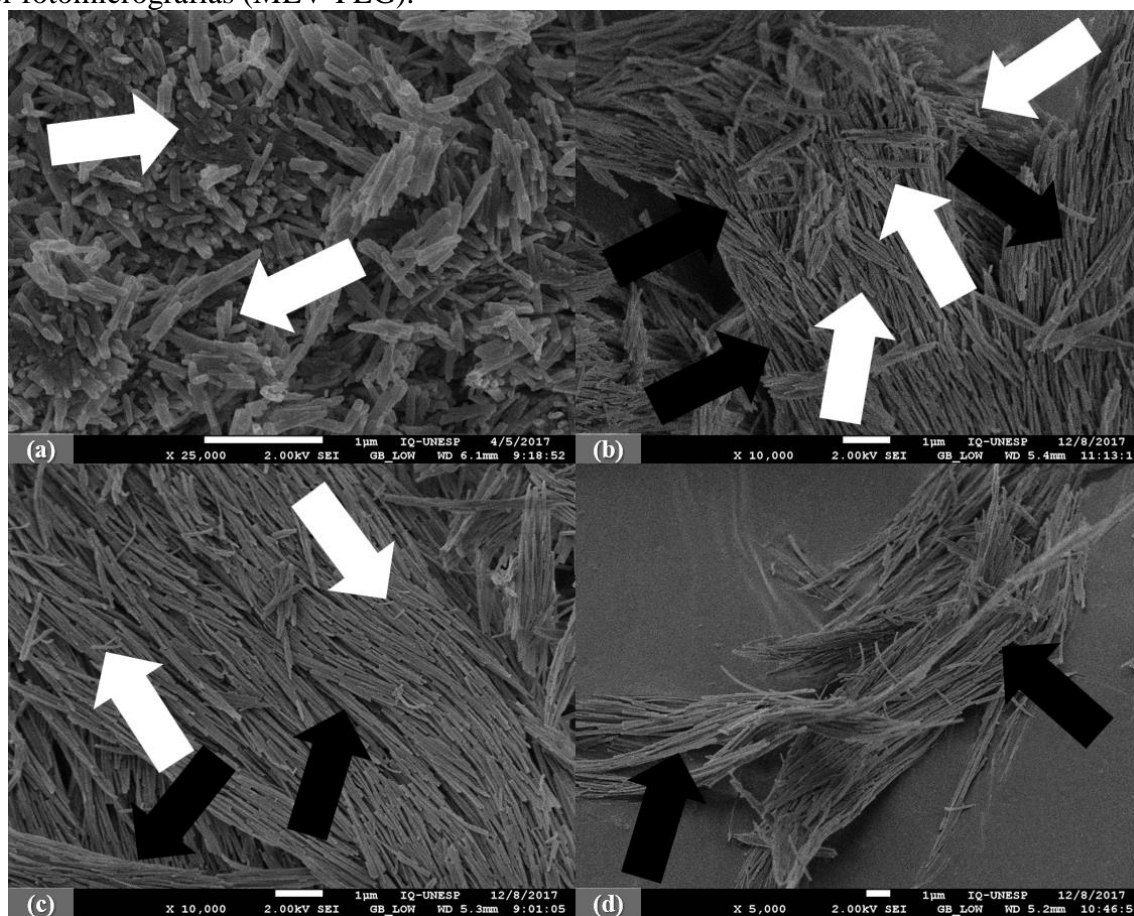
Rota sintética	Composto	η	Comprimento <i>nm</i>	η	Diâmetro <i>nm</i>	$R_{C/D}$
PVU	$[\text{Y}(dpp)_3]_n$	100	302 (± 107)	100	53,39 ($\pm 10,74$)	5,66 ^{NR} ($\pm 0,41$)
	$[\text{La}(dpp)_3]_n$	70	2.644 (± 1.349)	100	186,23 ($\pm 59,24$)	14,20 ^{NW} ($\pm 0,60$)
	$[\text{Eu}(dpp)_3]_n$	500	702 (± 449)	100	46,04 ($\pm 10,83$)	15,25 ^{NW} ($\pm 0,68$)
	$[\text{Gd}(dpp)_3]_n$	100	860 (± 320)	100	35,83 ($\pm 10,05$)	24,00 ^{NW} ($\pm 0,47$)
	$[\text{Er}(dpp)_3]_n$	100	202 (± 72)	100	27,52 ($\pm 04,60$)	7,34 ^{NR} ($\pm 0,39$)
	$[\text{Lu}(dpp)_3]_n$	100	88 (± 22)	100	32,88 ($\pm 04,90$)	2,68 ^{NR} ($\pm 0,29$)
U-PVU	$[\text{Eu}(dpp)_3]_n$	100	450 (± 197)	100	45,09 ($\pm 07,08$)	9,98 ^{NR} ($\pm 0,47$)
M-PVU	100x mol(Eu^{3+}) $[\text{Eu}(dpp)_3]_n$	100	1.580 (± 730)	100	39,49 ($\pm 09,30$)	40,01 ^{NW} ($\pm 0,52$)
M-PVU	500x mol(Eu^{3+}) $[\text{Eu}(dpp)_3]_n$	100	1.227 (± 743)	100	47,10 ($\pm 09,46$)	26,05 ^{NW} ($\pm 0,64$)
M-PVU	1.000x mol(Eu^{3+}) $[\text{Eu}(dpp)_3]_n$	100	>> 1.000 (227 – 3.912)	100	50,08 ($\pm 11,09$)	4,53 – 78,11 ^{NW}
M-PVU	100% $[\text{Eu}(dpp)_3]_n$	100	5.664 (± 3.326)	100	212,21 ($\pm 42,90$)	26,69 ^{NW} ($\pm 0,62$)
S-PVU	$[\text{Eu}(dpp)_3]_n$	100	>> 1.000 (1.000 – 10.000)	100	63,10 ($\pm 17,34$)	15,85 – 576,70 ^{NW}

Nota: η , número de inspeções; $R_{C/D}$, razão comprimento/diâmetro; NR, nanobastão (*nanorod*); NW, nanofio (*nanowire*); comprimento e diâmetro são mostrados como a média (\pm desvio padrão), com exceção do comprimento das partículas M-PVU 1.000x mol(Eu^{3+}) e S-PVU, dada a dificuldade na contagem de partículas intactas devido aos seus entrelaçamentos.

Fonte: obra do autor (2018).

Nota-se que, em várias das fotomicrografias apresentadas (e.g., **Figura 26**), as partículas se distribuem por dois grupos distintos: as que nuclearam no seio do líquido e cresceram (i.e., nanofios) e outras que não se desenvolveram com a adição de mais unidades ao núcleo de cristalização ou se quebraram aleatoriamente (i.e., nanobastões). Estas partículas menores, menos densas, estão espalhadas por toda a superfície do agregado, enquanto que as mais longas, intrincadas umas às outras, ficam encobertas por aquelas.

Figura 26: Distribuição de nanobastões e/ou nanofios presentes nos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$, verificada por fotomicrografias (MEV-FEG).



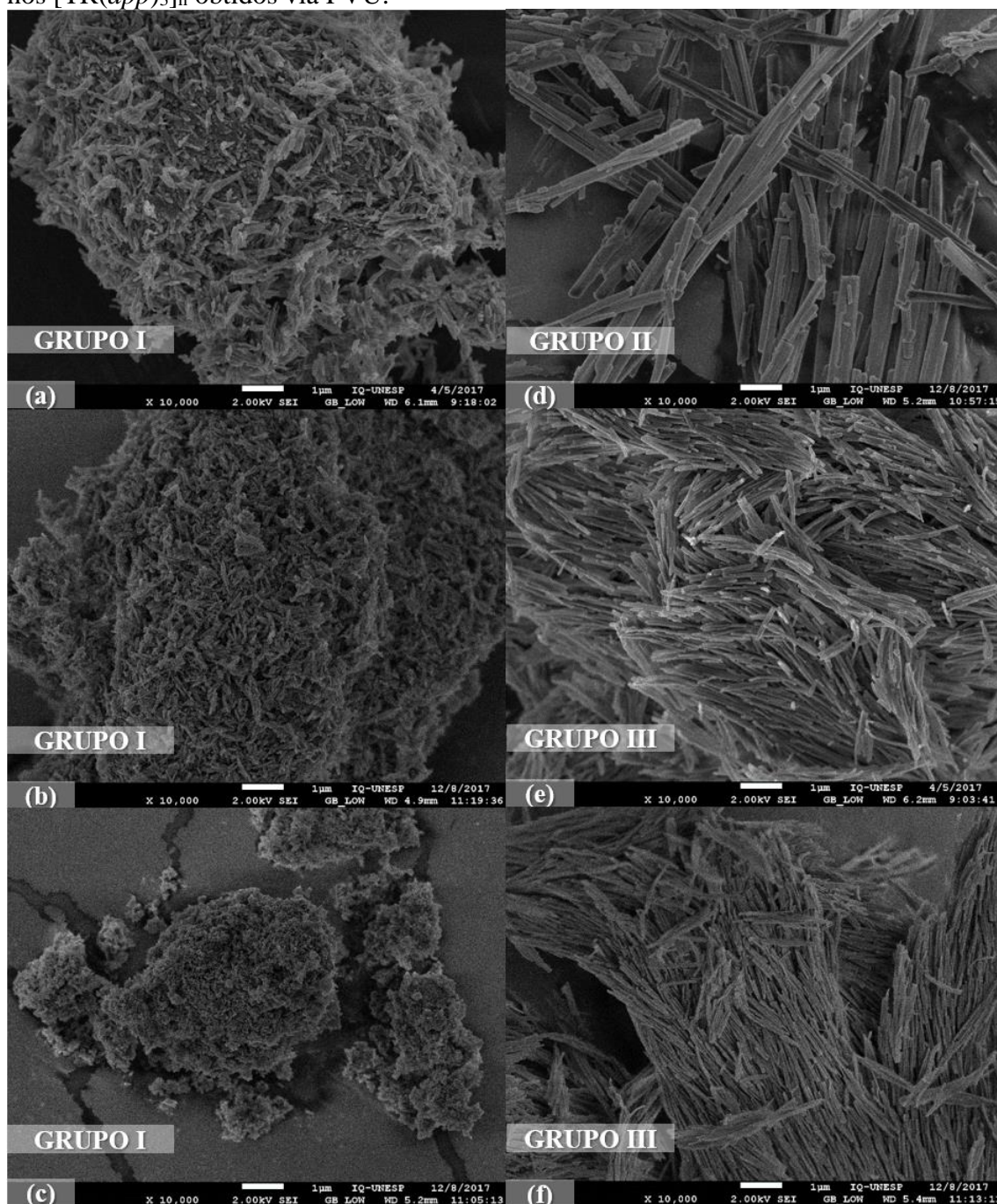
Legenda: (a) PVU $[\text{Y}(\text{dpp})_3]_n$ @ 25.000x, (b) PVU $[\text{Gd}(\text{dpp})_3]_n$ @ 10.000x, (c) M-PVU 100x mol(Eu^{3+}) $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ @ 10.000x e (d) S-PVU $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ @ 5.000x – escala de 1 μm . Setas brancas apontam para nanobastões; setas pretas, para nanofios.

Fonte: obra do autor (2018).

A síntese de precipitação por via úmida (PVU) originou partículas com comprimento e diâmetro variando entre 88 (± 22) – 2.644 (± 1.349) nm e 27,52 ($\pm 04,60$) – 186,23 ($\pm 59,24$) nm, respectivamente. Constata-se que a formação dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ via PVU é influenciada pelo raio iônico (RaI) dos íons terras raras trivalentes (**Tabela 12**), i.e., quanto menor o RaI apresentado pelo TR^{3+} , menor o comprimento das partículas em forma de nanobastão (e.g., $[\text{Y}(\text{dpp})_3]_n$, $[\text{Er}(\text{dpp})_3]_n$, $[\text{Lu}(\text{dpp})_3]_n$ – **Figura 27, Grupo I**); já no caso em que $\text{RaI} > 1,000 \text{ \AA}$, percebe-se

uma desorganização na dispersão das partículas, as quais perdem seu comportamento unidirecional (e.g., $[La(dpp)_3]_n$ – **Figura 27, Grupo II**). Assim, é plausível considerar a existência de uma faixa de raios iônicos ($0,900 < RaI < 1,000$) através da qual se obtém difenilfosfinatos de terras raras com partículas mais alongadas e espacialmente monodispersas (e.g., $[Eu(dpp)_3]_n$, $[Gd(dpp)_3]_n$, **Figura 27, Grupo III**).

Figura 27: Influência dos raios iônicos dos íons TR^{3+} na distribuição de partículas presentes nos $[TR(dpp)_3]_n$ obtidos via PVU.



Legenda: Grupo I – (a) $[Y(dpp)_3]_n$, (b) $[Er(dpp)_3]_n$ e (c) $[Lu(dpp)_3]_n$; Grupo II – (d) $[La(dpp)_3]_n$; Grupo III – (e) $[Eu(dpp)_3]_n$ e (f) $[Gd(dpp)_3]_n$ – @ 10.000x, escala de 1 µm.

Fonte: obra do autor (2018).

Tabela 12: Dimensões das partículas dos $[\text{TR}(dpp)_3]_n$ obtidos via PVU em função dos raios iônicos dos TR^{3+} .

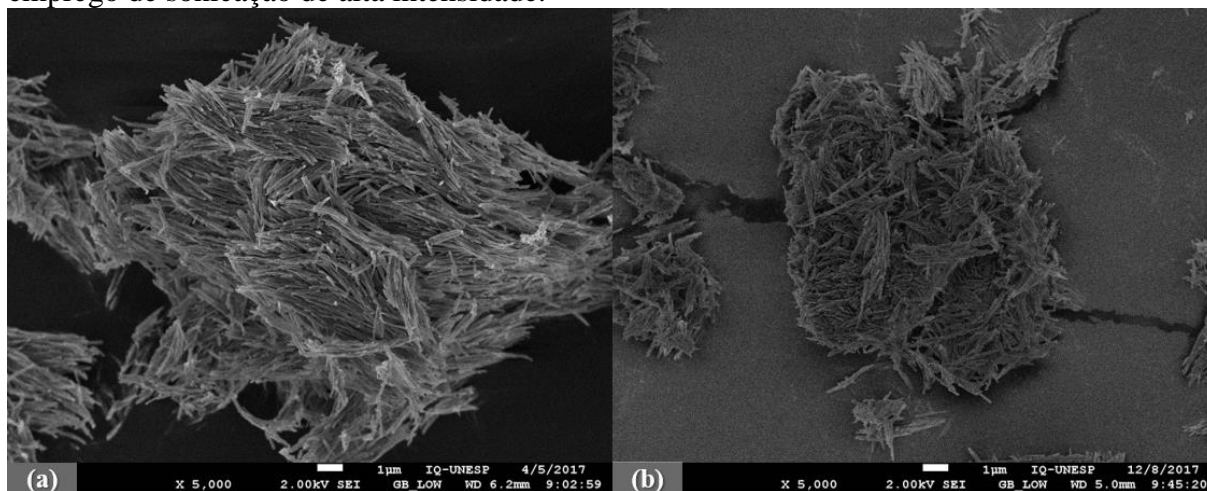
Composto	TR^{3+}	Raio iônico Å	Comprimento nm	Diâmetro nm	$R_{C/D}$	Classificação
$[\text{Lu}(dpp)_3]_n$	Lu^{3+}	0,861	88 (±22)	32,88 (±04,90)	2,68 (±0,29)	NR
$[\text{Er}(dpp)_3]_n$	Er^{3+}	0,890	202 (±72)	27,52 (±04,60)	7,34 (±0,39)	NR
$[\text{Y}(dpp)_3]_n$	Y^{3+}	0,900	302 (±107)	53,39 (±10,74)	5,66 (±0,41)	NR
$[\text{Gd}(dpp)_3]_n$	Gd^{3+}	0,938	860 (±320)	35,83 (±10,05)	24,00 (±0,47)	NW
$[\text{Eu}(dpp)_3]_n$	Eu^{3+}	0,987	702 (±449)	46,04 (±10,83)	15,25 (±0,68)	NW
$[\text{La}(dpp)_3]_n$	La^{3+}	1,032	2.644 (±1.349)	186,23 (±59,24)	14,20 (±0,60)	NW

Nota: $R_{C/D}$, razão comprimento/diâmetro; NR, nanobastão (*nanorod*); NW, nanofio (*nanowire*); raios iônicos apresentados considerando-se uma coordenação octaédrica; comprimento e diâmetro são mostrados como a média (±desvio padrão).

Fonte: obra do autor (2018).

A sonicação de alta intensidade (SAI) empregada na abordagem U-PVU causou modificações às estruturas cristalinas dos $[\text{Eu}(dpp)_3]_n$, permitindo a quebra aleatória das partículas em forma de nanobastão. Se por um lado, a SAI não afetou o diâmetro das partículas resultantes, por outro, seus comprimentos foram cerca 36% menores que daquelas obtidas via PVU (**Figura 28**).

Figura 28: Comparação entre as partículas presentes nos $[\text{Eu}(dpp)_3]_n$ obtidos sem ou com emprego de sonicação de alta intensidade.

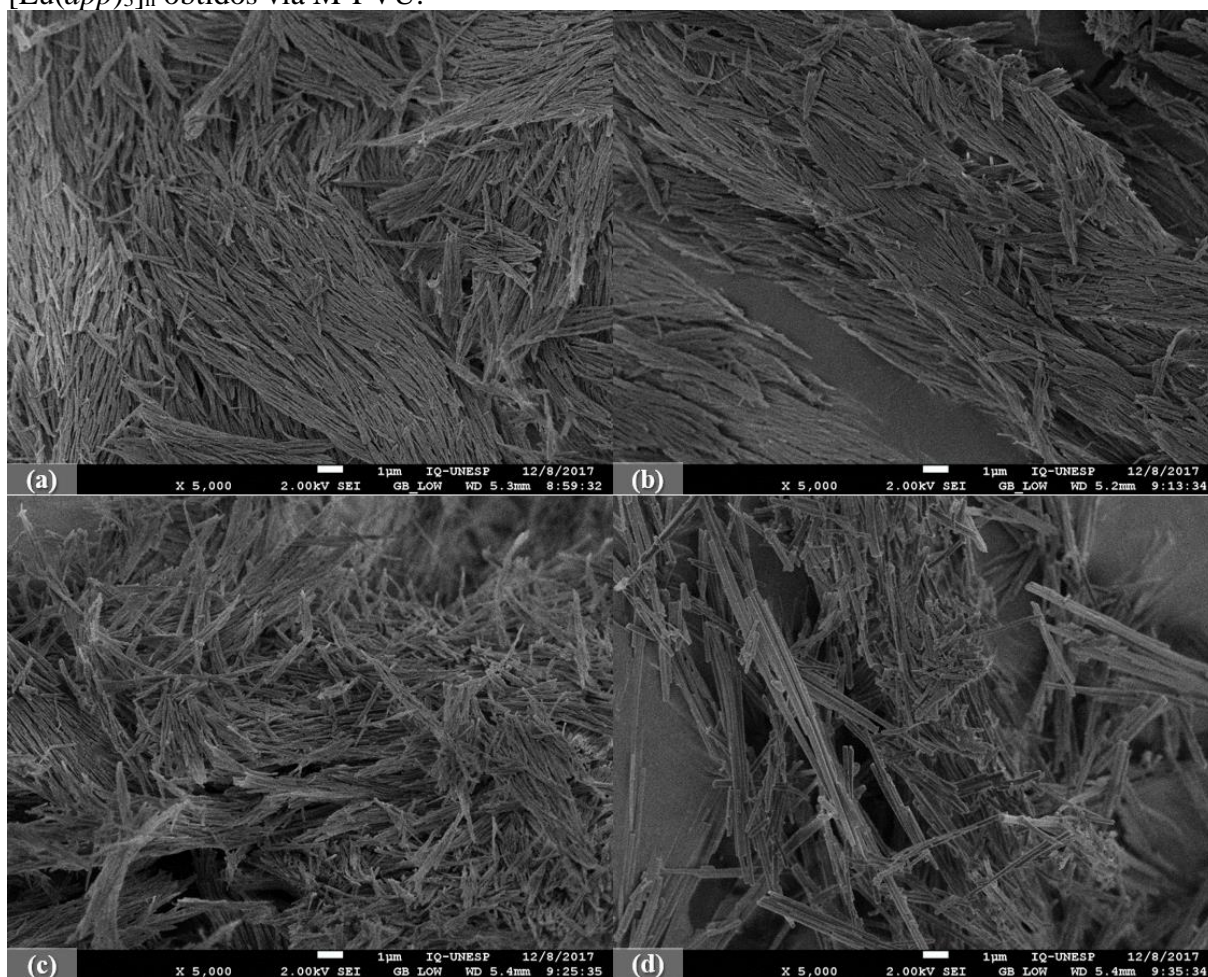


Legenda: (a) PVU $[\text{Eu}(dpp)_3]_n$ e (b) U-PVU $[\text{Eu}(dpp)_3]_n$ – @ 5.000x, escala de escala de 1 µm.

Fonte: obra do autor (2018).

Em contrapartida, o uso do agente modulador de síntese (i.e., ácido metanoico) proporcionou um melhor controle cinético da nucleação, permitindo o alongamento das partículas. O modulador age reduzindo a taxa de crescimento dos cristais devido ao equilíbrio adicional envolvendo a troca de moléculas do modulador (coordenadas aos cátions metálicos) com as moléculas do ligante²³. No entanto, é possível constatar que grandes quantidades de modulador (1.000x mol(Eu³⁺) ou 100% de ácido metanoico) aplicadas à obtenção dos [Eu(dpp)₃]_n via M-PVU, apesar de promoverem o prolongamento das partículas, afetam suas dispersões, provocando uma desorganização na distribuição de comprimentos das partículas (Figura 29).

Figura 29: Influência do modulador de síntese na distribuição das partículas presentes nos [Eu(dpp)₃]_n obtidos via M-PVU.



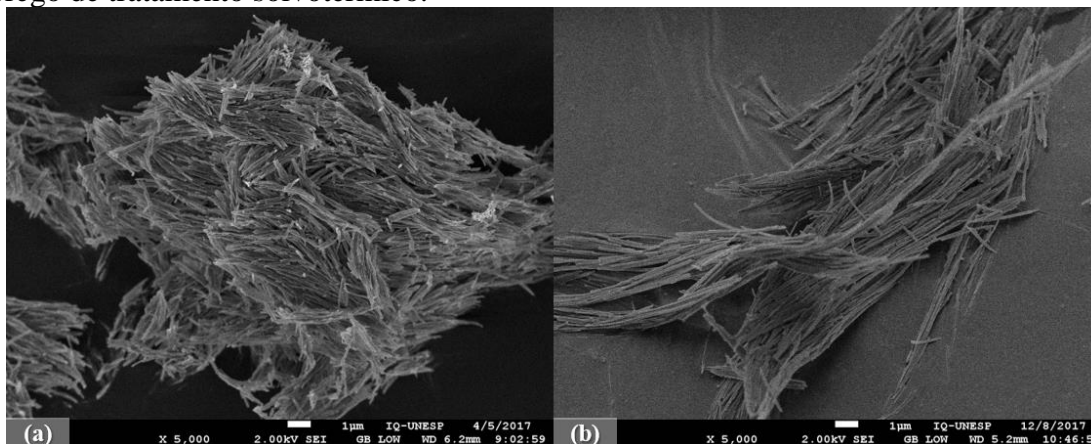
Legenda: (a) M-PVU 100x mol(Eu³⁺), (b) M-PVU 500x mol(Eu³⁺), (c) M-PVU 1.000x mol(Eu³⁺) e (d) M-PVU 100% – @ 5.000x, escala de escala de 1 µm.

Fonte: obra do autor (2018).

Já o tratamento solvotérmico aplicado na rota sintética S-PVU para a obtenção de [Eu(dpp)₃]_n, por fornecer condições dinâmicas capazes de solubilizar e recrystalizar materiais

que são relativamente insolúveis em situações ordinárias, foi a estratégia que melhor conseguiu prolongar as partículas na forma de nanobastão para nanofios (1D1). De fato, são observadas partículas 14 vezes mais longas que as obtidas via PVU, mantendo-se os diâmetros preservados na faixa de 45 a 80 nm (**Figura 30**).

Figura 30: Comparação entre as partículas presentes nos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos sem ou com emprego de tratamento solvotérmico.



Legenda: (a) PVU $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ e (b) S-PVU $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – @ 5.000x, escala de escala de 1 μm .

Fonte: obra do autor (2018).

5.7 Espectroscopia de fotoluminescência (PLS)

As propriedades de fotoluminescência em estado sólido dos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos através das sínteses PVU, U-PVU, M-PVU e S-PVU foram investigadas a 77 K – PLS¹.

Os espectros de excitação (EX) (**Figura 31**) foram coletados monitorando-se a transição $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, pelos quais é possível observar (i) uma banda intensa referente à transição ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{2u}$ do sistema $\text{Ph}(\pi-\pi^*)$ ao redor de 270 nm e (ii) bandas características do íon Eu^{3+} entre 310 e 500 nm relacionadas às transições eletrônicas do estado fundamental ${}^7\text{F}_0$ para os vários $2\text{S}+1\text{L}_J$ estados excitados, das quais as próximas a 391 e 463 nm referem-se às transições intraconfiguracionais $\text{Eu}^{3+} (4f^6) {}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, respectivamente.

Através dos espectros de emissão (EM) (**Figura 32**) foi possível verificar relaxações do primeiro estado excitado do íon Eu^{3+} , ${}^5\text{D}_0$, para quatro níveis ${}^7\text{F}_J$. Nota-se, também, que as intensidades relativas das bandas presentes no espectro de emissão apresentam dependência com o comprimento de onda de excitação (λ_{exc}) e que essas bandas sofrem influência da excitação do sistema conjugado anel aromático-fosforila até 420-450 nm. As bandas a partir deste comprimento de onda podem ser atribuídas basicamente ao íon Eu^{3+} .

A transição $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (0-1) obedece regras de dipolo magnético, tornando-a independente do ambiente químico ocupado pelo íon európio trivalente⁴⁹. Entretanto, a

intensidade desta transição pode ser dita constante se considerada sua intensidade total integrada. Em contrapartida, a transição $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_2$ (0-2), governada por mecanismo de dipolo elétrico, é conhecida por ser hipersensível ao ambiente químico ocupado pelo íon európio trivalente e à natureza dos ligantes; sua intensidade é proporcional ao parâmetro de intensidade Ω_2 de Judd-Ofelt⁵⁰.

Assumindo-se que não há modificação na composição dos ligantes e modificações substanciais nas distâncias de ligação metal-ligante, pode-se utilizar a razão (R) entre as intensidades integradas das transições (0-2) e (0-1) como evidência da existência de mais de um tipo de sítio de simetria ocupado pelo Eu^{3+} (**Tabela 13**). Contudo, é importante frisar que a razão R depende de outros fatores além da simetria pontual do íon Eu^{3+} , como a estrutura do poliedro de coordenação⁵¹.

Através da análise dos espectros de EM do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU (**Figura 32.(a)**), verifica-se duas situações distintas: **(i)** quando a excitação está centrada no ligante – transição $\ ^1\text{A}_{1g} \rightarrow \ ^1\text{B}_{2u}$ do sistema $\text{Ph}(\pi-\pi^*)$ – ou na transição $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{F}_0 \rightarrow \ ^5\text{L}_6$, há predileção por sítios simétricos sobre os de menor simetria, ou seja, os sítios simétricos contribuem preferencialmente para a emissão do íon Eu^{3+} e **(ii)** a excitação na transição intraconfiguracional $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{F}_0 \rightarrow \ ^5\text{D}_2$ aumenta a contribuição dos sítios de baixa simetria para a intensidade das bandas de espectro de EM. Enfatiza-se que a transição $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{F}_0 \rightarrow \ ^5\text{L}_6$ ainda é sensível à transição eletrônica do ligante, enquanto que quando a excitação está centrada na transição $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{F}_0 \rightarrow \ ^5\text{D}_2$, esta influência é praticamente eliminada.

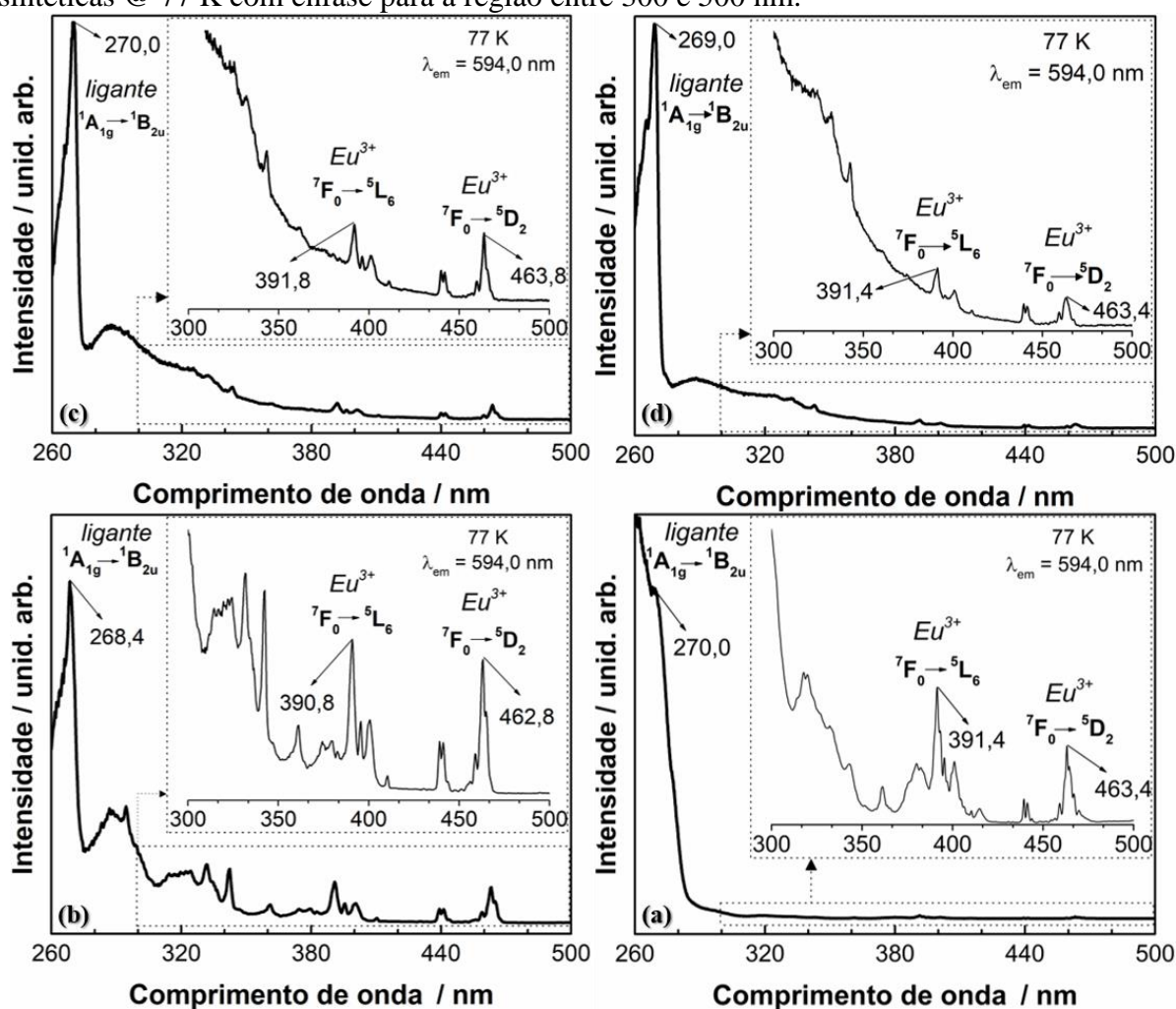
As metodologias U-PVU, M-PVU e S-PVU permitiram uma nucleação homogênea e uma taxa controlada de recristalização para a preparação dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$, levando a um aumento significativo na cristalinidade dos materiais e uma melhoria em suas qualidades morfológicas. Assim, modificações na cinética de precipitação e na taxa de formação das fases cristalinas levaram a distribuição de íons TR^{3+} preferencialmente em sítios de alta simetria (SAS). Na verdade, a contribuição dos sítios de baixa simetria para a emissão nessas metodologias nunca se tornou igual ou maior que a observada em PVU.

A metodologia S-PVU propiciou o melhor ordenamento da estrutura dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ por facilitar as interações entre os componentes reacionais, atingindo estados termodinamicamente estáveis e metaestáveis e contribuindo, assim, para a formação de novos materiais que não poderiam ser facilmente sintetizados a partir de rotas sintéticas convencionais. Esta abordagem ocasionou a redução significativa da contribuição dos sítios de baixa simetria (SBS). De fato, a contribuição dos SBS para a emissão do íon Eu^{3+} nunca se

tornou preponderante, nem mesmo quando da excitação na transição $\text{Eu}^{3+} 7\text{F}_0 \rightarrow 5\text{D}_2$ (**Figura 32(d)**).

Sabe-se que estudos anteriores^{30,31,34} já apontaram para a possibilidade do Eu^{3+} ocupar mais de um sítio de simetria em matrizes de difenilfosfinatos de ítrio, lantânio e gadolínio dopadas com európio trivalente. Entretanto, esta é a primeira vez em que a existência de ao menos dois sítios de simetria é verificada em uma matriz pura de difenilfosfinato de európio – $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ sintetizada por diferentes metodologias¹.

Figura 31: Espectros de excitação dos compostos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos por diferentes rotas sintéticas @ 77 K com ênfase para a região entre 300 e 500 nm.

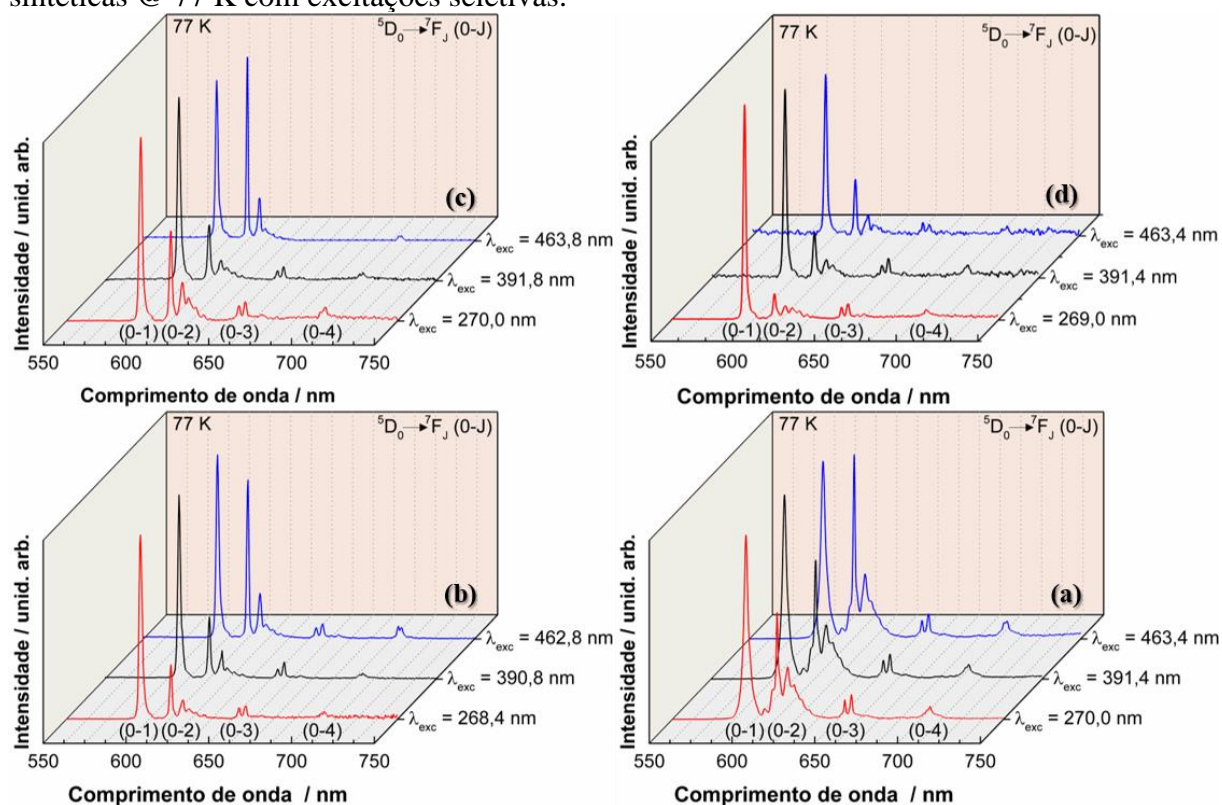


Legenda: (a) PVU, (b) U-PVU, (c) M-PVU 100x mol(Eu^{3+}) e (d) S-PVU.
Fonte: obra do autor (2018).

Por fim, uma breve caracterização das propriedades de fotoluminescência em estado sólido do composto $[\text{Er}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU também foi procedida neste trabalho. A investigação se deu por PLS à temperatura ambiente (i.e., 298,18 K), utilizando-se um laser de

bombeio para a excitação da amostra com $\lambda_{exc} = 980 \text{ nm} / 300 \text{ mW}$. O espectro de emissão obtido está representado na **Figura 33**.

Figura 32: Espectros de emissão dos compostos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos por diferentes rotas sintéticas @ 77 K com excitações seletivas.



Legenda: (a) PVU, (b) U-PVU, (c) M-PVU 100x mol(Eu^{3+}) e (d) S-PVU.

Fonte: obra do autor (2018).

Tabela 13: Razão das intensidades integradas (R) $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2) / I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$.

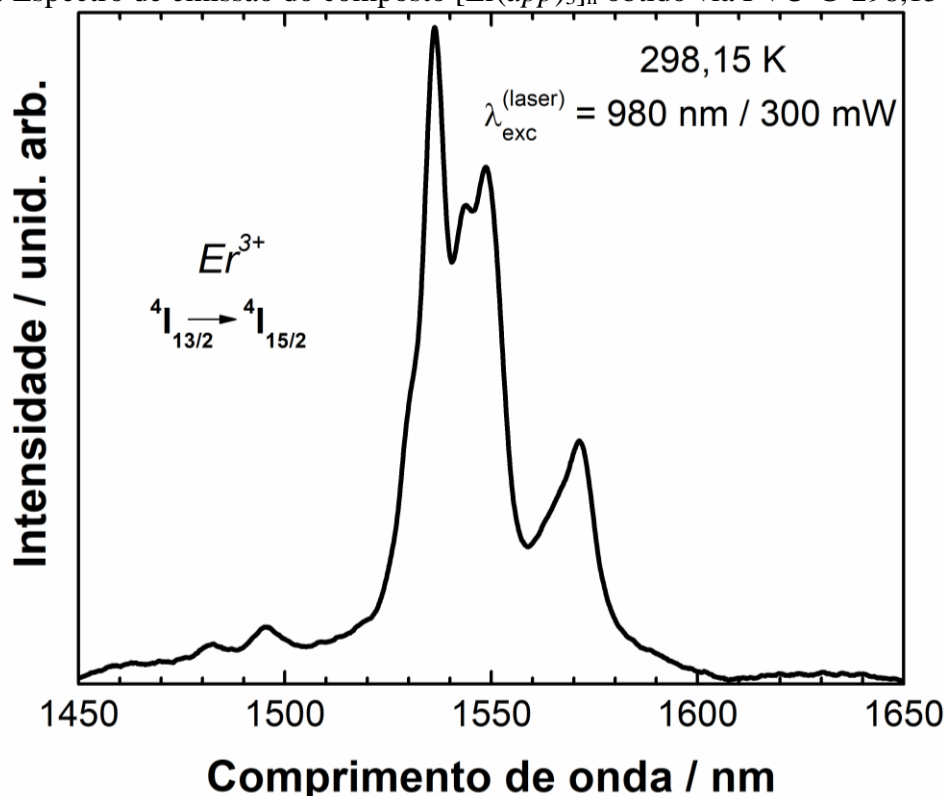
Rota Sintética	λ_{exc} (ligante)	I_{0-2}/I_{0-1}	λ_{exc} ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$)	I_{0-2}/I_{0-1}	λ_{exc} ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$)	I_{0-2}/I_{0-1}
PVU	270,0	0,676 ^{bA} ($\pm 0,070$)	391,4	0,621 ^{bA} ($\pm 0,026$)	463,4	1,246 ^{aA} ($\pm 0,023$)
U-PVU	268,4	0,564 ^{bAB} ($\pm 0,060$)	390,8	0,681 ^{bA} ($\pm 0,069$)	462,8	1,064 ^{aBC} ($\pm 0,034$)
M-PVU 100x mol (Eu^{3+})	270,0	0,593 ^{bAB} ($\pm 0,051$)	391,8	0,640 ^{bA} ($\pm 0,016$)	463,8	1,148 ^{aAC} ($\pm 0,059$)
S-PVU	269,0	0,428 ^{cB} ($\pm 0,029$)	391,4	0,668 ^{bA} ($\pm 0,055$)	463,4	0,840 ^{aD} ($\pm 0,047$)

Nota: λ_{exc} em nm. As razões I_{0-2}/I_{0-1} são mostradas como a média (\pm desvio padrão). Letras minúsculas diferentes na mesma linha indicam diferenças estatisticamente significativas entre λ_{exc} e letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferenças estatisticamente significativas entre as rotas sintéticas, de acordo com o teste de Tukey ao nível de significância de 1%.

Fonte: adaptado de Bim *et al.*¹

Nota-se a emissão característica do íon Er^{3+} com máximo centrado em 1536,60 nm, correspondente à transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Esta emissão em matrizes de estado sólido contendo ligantes orgânicos tende a ser dificultada por processos de natureza não-radiativa, como fônons de rede; ademais, ligantes flexíveis proporcionam aumento da constante de conversão interna, o que implica em decaimento não-radiativo.

Figura 33: Espectro de emissão do composto $[\text{Er}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU @ 298,15 K.



Fonte: obra do autor (2018).

Entretanto, por se tratar de estruturas poliméricas carregadas com grupos fenil, os $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ são polímeros de coordenação presumivelmente estabilizados por interações não-covalentes entre anéis aromáticos (π -stacking), as quais influenciam a montagem supramolecular de moléculas em sólidos^{52,53,54,55}, tornando suas redes rígidas.

Assim, é plausível considerar que o centro emissor (i.e., o íon Er^{3+}) esteja inserido em uma matriz polimérica pouco flexível estabilizada por interações π - π , ou seja, em um ambiente químico que não sofre grandes influências de relaxações por vibração, o que justifica a emissão na região do IV-próximo deste íon no composto $[\text{Er}(\text{dpp})_3]_n$ a temperatura ambiente.

6 CONCLUSÃO

Através das 4 novas metodologias propostas para a síntese de precipitação por via úmida de difenilfosfinatos de terras raras – $[\text{TR}(dpp)_3]_n$ – descritas neste trabalho (i.e., PVU, U-PVU, M-PVU e S-PVU), pôde-se obter polímeros de coordenação nanoestruturados 1D1 com partículas em formato de nanobastões e/ou nanofios como resultado do controle dos parâmetros de síntese. É válido ressaltar que tais resultados nunca foram antes relatados na literatura.

Com efeito, a concepção desses $[\text{TR}(dpp)_3]_n$ como estruturas oligoméricas com, ao menos, três unidades de repetição, foi pela primeira vez evidenciada tomando-se como base fragmentos de alta massa molecular observados por espectrometria de massas.

Assim, preconiza-se a classificação dos $[\text{TR}(dpp)_3]_n$ como compostos de coordenação nanoestruturados que se estendem em 1 dimensão (1D), com entidades de repetição de dimensionalidade 1, i.e., nanoestruturas 1D1, integrando a subclasse dos polímeros de coordenação. Este trabalho, contudo, não constatou evidências suficientes para categorizá-los como redes de coordenação ou promovê-los ao patamar de *metal-organic frameworks*.

Dados provenientes das titrimetrias de complexação das águas-mães dos $[\text{TR}(dpp)_3]_n$ permitiram estabelecer a proporção metal-ligante 1:3 como a envolvida na formação dos compostos da série dos difenilfosfinatos de terras raras. Corroborando tal afirmação, os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio (possivelmente adsorvidos nos poros das estruturas) encontram-se variando entre 54,8–55,1%, 3,6–3,8% e 2,1–2,8%, respectivamente.

Ademais, independentemente da rota sintética adotada, as precipitações foram estequiométricas, propiciando rendimentos globais de reação sempre superiores a 90%.

Tais metodologias causaram impacto positivo na precipitação dos complexos metálicos, proporcionando a obtenção controlada de $[\text{TR}(dpp)_3]_n$ notavelmente mais organizados que os anteriormente relatados na literatura. De fato, esses materiais apresentam o mesmo padrão de difração de raios X, evidenciando que a série dos $[\text{TR}(dpp)_3]_n$ seja isoestrutural.

Além disso, pela comparação dos $\nu(\text{POO}^-)_{\text{ass.}}$ e $\nu(\text{POO}^-)_{\text{s.}}$ presentes nos espectros de infravermelho dos $[\text{TR}(dpp)_3]_n$, $\text{Na}(dpp)$ e $\text{NH}_4(dpp)$, pôde-se evidenciar que a sistemática de coordenação do ligante dpp^- ao íon TR^{3+} se dá tanto em quelato quanto em ponte.

No tocante à morfologia, as imagens de MEV-FEG revelaram controle da forma e tamanho das partículas dos $[\text{TR}(dpp)_3]_n$ em função da metodologia empregada. De forma geral, **(i)** a síntese de precipitação por via úmida, fortemente influenciada pelo raio iônico dos íons terras raras trivalentes, originou partículas com comprimento e diâmetro variando entre 88 (± 22) – 2.644 (± 1.349) nm e 27,52 ($\pm 04,60$) – 186,23 ($\pm 59,24$) nm, respectivamente, **(ii)** a

sonicação de alta intensidade causou modificações às estruturas cristalinas dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$, permitindo a quebra aleatória das partículas em forma de nanobastão, **(iii)** o uso do agente modulador de síntese proporcionou um melhor controle cinético da nucleação, permitindo o alongamento considerável das partículas e **(iv)** o tratamento solvotérmico, por facilitar a interação entre os componentes reacionais durante o tratamento pós-sintético, foi a abordagem que melhor conseguiu prolongar as partículas na forma de nanobastão para nanofios (1D1) e, ao mesmo tempo, mantê-las monodispersas.

Através da espectroscopia de fotoluminescência, constatou-se que as intensidades relativas das bandas do espectro EM do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ têm dependência do comprimento de onda de excitação. De maneira inédita, a existência de mais de um tipo de sítio de simetria ocupado pelo íon Eu^{3+} em uma matriz pura de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ foi observada com auxílio da razão das intensidade integradas (R) $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2) / I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$.

Pôde-se, também, mostrar que as metodologias U-PVU, M-PVU e S-PVU propiciaram a distribuição de íons TR^{3+} preferencialmente em sítios de alta simetria. A contribuição dos sítios de baixa simetria para a emissão, nessas metodologias, nunca se tornou igual ou maior que a observada em PVU. Na verdade, a abordagem S-PVU foi a que melhor ordenou a estrutura dos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$, reduzindo significativamente a contribuição dos sítios de baixa simetria para a emissão.

Por fim, a emissão característica do íon Er^{3+} , à temperatura ambiente, no composto $[\text{Er}(\text{dpp})_3]_n$ foi surpreendentemente verificada, o que permite supor que o centro emissor (i.e., o íon Er^{3+}) esteja inserido em uma matriz polimérica pouco flexível, a qual não sofre grandes influências de relaxações por vibração.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Para complementar o estudo das propriedades estruturais e ópticas apresentadas pelos difenilfosfinatos de terras raras – $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$, sugere-se como perspectivas:

- Localizar os estados energéticos eletrônicos excitados dos ligantes difenilfosfinatos em relação ao TR^{3+} , buscando melhor compreender os mecanismos de transferência de energia;
- Determinar os tempos de vida dos estados excitados do íon terra rara na matriz $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$, além de estudar o processo de conversão ascendente de energia do íon Er^{3+} na matriz $[\text{Er}(\text{dpp})_3]_n$, buscando melhor caracterizar as propriedades ópticas em estado sólido dos compostos da série dos difenilfosfinatos de terras raras;
- Analisar o composto $[\text{Y}(\text{dpp})_3]_n$ por ressonância magnética nuclear de ^{31}P e ^{89}Y , buscando melhor compreender os diferentes ambientes químicos impostos pela matriz ao íon TR^{3+} e confrontar tais resultados com os advindos da caracterização via PLS.
- Obter as imagens por microscopia eletrônica de transmissão dos difenilfosfinatos de terras raras, buscando informações estruturais da matriz $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$, e.g., tamanho médios das partículas presentes nos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$, além da possibilidade de obtenção dos parâmetros de rede e de simetria.
- Obter as isotermas de adsorção e desorção de gás nitrogênio pelas técnicas BET e BJH, visando precisar as características de superfície, tamanho e volume dos poros presentes na matriz $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$.

REFERÊNCIAS

1. BIM, L. F. B.; STUCCHI, E. B.; CEBIM, M. A. A new overview on rare earth diphenylphosphinates: Europium characteristic luminescence of low dimensional nanostructured materials. **Journal of Luminescence**, v. 203, p. 105–112, nov. 2018.
2. BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 31 jan. 2013.
3. RICCO, R. et al. Emerging applications of metal–organic frameworks. **CrystEngComm**, v. 18, n. 35, p. 6532–6542, 30 ago. 2016.
4. ZHOU, H.-C.; LONG, J. R.; YAGHI, O. M. Introduction to Metal–Organic Frameworks. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 673–674, 8 fev. 2012.
5. FURUKAWA, H. et al. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. **Science**, v. 341, n. 6149, p. 1230444–1230444, 30 ago. 2013.
6. LONG, J. R.; YAGHI, O. M. The pervasive chemistry of metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1213, 2009.
7. HENDON, C. H. et al. Grand Challenges and Future Opportunities for Metal–Organic Frameworks. **ACS Central Science**, v. 3, n. 6, p. 554–563, 28 jun. 2017.
8. FÉREY, G. Microporous Solids: From Organically Templated Inorganic Skeletons to Hybrid Frameworks...Ecumenism in Chemistry. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3084–3098, out. 2001.
9. LI, M. et al. Topological Analysis of Metal–Organic Frameworks with Polytopic Linkers and/or Multiple Building Units and the Minimal Transitivity Principle. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 2, p. 1343–1370, 22 jan. 2014.
10. ZHAO, D. et al. Tuning the Topology and Functionality of Metal–Organic Frameworks by Ligand Design. **Accounts of Chemical Research**, v. 44, n. 2, p. 123–133, 15 fev. 2011.
11. RUNGTAWEEVORANIT, B. et al. Cooperative effects at the interface of nanocrystalline metal–organic frameworks. **Nano Research**, v. 9, n. 1, p. 47–58, 14 jan. 2016.
12. ALLENDORF, M. D. et al. Luminescent metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1330, 21 abr. 2009.
13. ZHOU, X. et al. A microporous luminescent europium metal–organic framework for nitro explosive sensing. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 16, p. 5718, 2013.
14. YI, F.-Y. et al. Chemical Sensors Based on Metal-Organic Frameworks. **ChemPlusChem**, v. 81, n. 8, p. 675–690, 1 ago. 2016.
15. BRAGA, D. et al. Simple and Quantitative Mechanochemical Preparation of a Porous Crystalline Material Based on a 1D Coordination Network for Uptake of Small Molecules. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 1, p. 142–146, jan. 2006.

16. HARRIS, K. D. M.; TREMAYNE, M.; KARIUKI, B. M. Contemporary Advances in the Use of Powder X-Ray Diffraction for Structure Determination. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 9, p. 1626–1651, 4 maio 2001.
17. BANG, J. H.; SUSLICK, K. S. Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials. **Advanced Materials**, v. 22, n. 10, p. 1039–1059, 1 fev. 2010.
18. SON, W.-J. et al. Sonochemical synthesis of MOF-5. **Chemical Communications**, n. 47, p. 6336, 2008.
19. GEDANKEN, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 11, n. 2, p. 47–55, abr. 2004.
20. SUSLICK, K. S. et al. Sonochemical synthesis of amorphous iron. **Nature**, v. 353, n. 6343, p. 414–416, 3 out. 1991.
21. HU, Z. et al. Modulator Effects on the Water-Based Synthesis of Zr/Hf Metal–Organic Frameworks: Quantitative Relationship Studies between Modulator, Synthetic Condition, and Performance. **Crystal Growth & Design**, v. 16, n. 4, p. 2295–2301, 6 abr. 2016.
22. SCHAATE, A. et al. Modulated Synthesis of Zr-Based Metal-Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, n. 24, p. 6643–6651, 6 jun. 2011.
23. ZAHN, G. et al. Insight into the mechanism of modulated syntheses: in situ synchrotron diffraction studies on the formation of Zr-fumarate MOF. **CrystEngComm**, v. 16, n. 39, p. 9198–9207, 2014.
24. BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. Hydrothermal Technology—Principles and Applications. In: **Handbook of Hydrothermal Technology**. [s.l.] Elsevier, 2001. p. 1–52.
25. DUSTAN, P. O.; VICENTINI, G. Lanthanide(III) - diphenylphosphinates. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 47, n. 1, p. 97–100, 1975.
26. BEL'TYUKOVA, S. V. Luminescence and IR spectroscopy of europium(III) complexes with new organophosphorus ligands. **Coordination Chemistry**, v. 15, n. 6, p. 509–513, 1989.
27. INNOCENTINI, A. P.; STUCCHI, E. B.; MASSABNI, A. M. G. **Estudo de difenilfosfinato de európio(III) como material luminescente**. Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química. **Anais...**Caxambú: Sociedade Brasileira de Química, 1996.
28. STUCCHI, E. B. et al. Preparation, characterization and spectroscopy of the europium diphenylphosphinate complex. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 275–277, p. 89–92, 24 jul. 1998.
29. SCARPARI, S. L. **Luminescência e aspectos estruturais de difenilfosfinatos de alguns íons lantanídeos**. 2001. 90 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2001.
30. SCARPARI, S.; STUCCHI, E. Effects of dispersion by Gd³⁺ upon europium diphenylphosphinate luminescence. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 323–324, p. 740–742, jul. 2001.

31. FRANCISCO, C. S.; STUCCHI, E. B.; DE ABREU, E. M. Luminescent properties of yttrium diphenylphosphinate activated by europium. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 418, n. 1–2, p. 234–237, jul. 2006.
32. FRANCISCO, C. S. **Complexos de lantanídeos contendo ligantes organofosforados como matrizes para materiais luminescentes**. 2009. 126 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2009.
33. ABREU, E. M. de. **Estudo dos difenilfosfinatos de lantânio ativados por cério, európio e térbio emissores luminescentes multicores**. 2008. 138 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2008.
34. ABREU, E. M. et al. Strongly luminescent, highly ionic europium in a lanthanum diphenylphosphinate matrix. **Optical Materials**, v. 35, n. 3, p. 332–337, jan. 2013.
35. SOUZA, M. L. **Estudo da potencialidade dos difenilfosfinatos de lantânio dopados com Ce³⁺ para aplicação em protetores solares**. 2008. 64 f. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Química) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2008.
36. MUNHOZ, J. F. V. L. **Estudo de difenilfosfinatos binários de lantânio(III) e cério(III) para uso em protetores solares**. 2010. 34 f. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Química) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2010.
37. ROSA, L. H. Z. R. **Estudo do efeito de cério como sensibilizador e ativador, em matrizes de difenilfosfinatos de lantânio, dopadas com európio e/ou térbio**. 2011. 49 f. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Química) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2011.
38. ROSA, L. H. Z. R. **Propriedades estruturais e espectroscópicas de complexos de difenilfosfinatos dos sistemas ternários La-Ce-Eu/La-Ce-Tb**. 2014. 105 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2014.
39. BIM, L. F. B. **Estrutura e algumas propriedades ópticas de difenilfosfinatos de terras-raras**. 2015. 43 f. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Química) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2015.
40. MONTEIRO, J. H. S. K.; FORMIGA, A. L. B.; SIGOLI, F. A. The influence of carboxylate, phosphinate and seleninate groups on luminescent properties of lanthanides complexes. **Journal of Luminescence**, v. 154, p. 22–31, out. 2014.
41. BELLAMY, L. J.; BEECHER, L. 152. The infra-red spectra of organo-phosphorus compounds. Part III. Aliphatic acids and compounds related to natural products. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, n. 0, p. 728, 1953.
42. DAASCH, L.; SMITH, D. Infrared Spectra of Phosphorus Compounds. **Analytical Chemistry**, v. 23, n. 6, p. 853–868, 15 jun. 1951.
43. LIN-VIEN, D. et al. Organophosphorus Compounds. In: **The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules**. [s.l.] Elsevier, 1991. p. 263–276.
44. ROBINSON, E. A. Characteristic vibrational frequencies of oxygen compounds of

phosphorus and chlorine: correlation of symmetric and asymmetric stretching frequencies of PO and ClO bonds. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 41, n. 1, p. 173–179, jan. 1963.

45. THOMAS, L. C.; CHITTENDEN, R. A. Characteristic infra-red absorption frequencies of organophosphorus compounds—V. **Spectrochimica Acta**, v. 21, n. 11, p. 1905–1914, nov. 1965.

46. TRANCHEMONTAGNE, D. J.; HUNT, J. R.; YAGHI, O. M. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. **Tetrahedron**, v. 64, n. 36, p. 8553–8557, set. 2008.

47. POKROPIVNY, V. V.; SKOROKHOD, V. V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. **Materials Science and Engineering: C**, v. 27, n. 5–8, p. 990–993, set. 2007.

48. CHEN, J.; WILEY, B. J.; XIA, Y. One-Dimensional Nanostructures of Metals: Large-Scale Synthesis and Some Potential Applications. **Langmuir**, v. 23, n. 8, p. 4120–4129, abr. 2007.

49. GÖRLLER-WALRAND, C. et al. Magnetic dipole transitions as standards for Judd–Ofelt parametrization in lanthanide spectra. **The Journal of Chemical Physics**, v. 95, n. 5, p. 3099–3106, set. 1991.

50. JØRGENSEN, C. K.; JUDD, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. **Molecular Physics**, v. 8, n. 3, p. 281–290, jan. 1964.

51. BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, jul. 2015.

52. HOEBEN, F. J. M. et al. About Supramolecular Assemblies of π -Conjugated Systems. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 4, p. 1491–1546, abr. 2005.

53. CLAESSENS, C. G.; STODDART, J. F. π - π Interactions in Self-Assembly. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 10, n. 5, p. 254–272, maio 1997.

54. WATSON, M. D.; FECHTENKÖTTER, A.; MÜLLEN, K. Big Is Beautiful—“Aromaticity” Revisited from the Viewpoint of Macromolecular and Supramolecular Benzene Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 5, p. 1267–1300, maio 2001.

55. SOKOLOV, A. N.; FRIŠČIĆ, T.; MACGILLIVRAY, L. R. Enforced Face-to-Face Stacking of Organic Semiconductor Building Blocks within Hydrogen-Bonded Molecular Cocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 9, p. 2806–2807, mar. 2006.