

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 22/02/2020.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CAROLINE MORAES DA SILVA

***INVESTIGAÇÃO DO USO DE METAL-ORGANIC FRAMEWORKS
(MOFs) DE EURÓPIO E LIGANTES MISTOS COMO SENSORES
QUÍMICOS***

Araraquara - SP
2019

CAROLINE MORAES DA SILVA

***INVESTIGAÇÃO DO USO DE METAL-ORGANIC FRAMEWORKS
(MOFs) DE EURÓPIO E LIGANTES MISTOS COMO SENSORES
QUÍMICOS***

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista, como
parte dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Química

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Regina Célia Galvão Frem

Araraquara - SP

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

S586i Silva, Caroline Moraes da
Investigação do uso de metal-organic frameworks (MOFs)
de európio e ligantes mistos como sensores químicos /
Caroline Moraes da Silva. – Araraquara : [s.n.], 2019
149 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Regina Célia Galvão Frem

1. Compostos organometálicos. 2. Materiais porosos.
3. Luminescência. 4. Metais de terras raras. 5. Detectores.
I. Título.

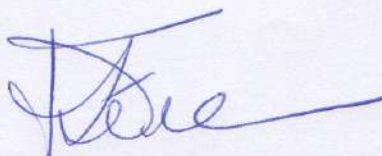
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Investigação do uso de Metal-Organic Frameworks (MOFs) de Európio e ligantes mistos como sensores químicos"

AUTORA: CAROLINE MORAES DA SILVA

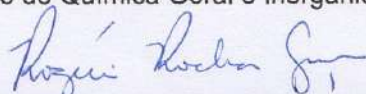
ORIENTADORA: REGINA CÉLIA GALVÃO FREM

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



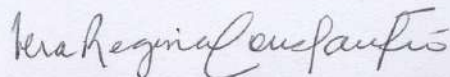
Profa. Dra. REGINA CÉLIA GALVÃO FREM

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



Profa. Dra. ROGÉRIA ROCHA GONÇALVES

Departamento de Química / Faculdade de Filosofia Ciências e Letras - USP - Ribeirão Preto



Prof. Dr. VERA REGINA LEOPOLDO CONSTANTINO

Departamento de Química Fundamental / Instituto de Química - USP - São Paulo

Araraquara, 22 de fevereiro de 2019

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Caroline Moraes da Silva

Nome em citações bibliográficas: Silva, C. M.

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química de Araraquara,
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP. Rua Prof. Francisco
Degni, 55, Bairro Quitandinha, CEP: 14800-060 – Araraquara, SP

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2009-2011: Técnico de Nível Médio em Eletromecânica

Escola Técnica Pandiá Calógeras (ETPC), Volta Redonda-RJ

Trabalho de Conclusão de Curso: *Projeção Teórica de Aerogerador doméstico.*

2012-2016: Bacharelado em Química com ênfase Tecnológica

Universidade Federal Fluminense – *Campus Volta Redonda.*

Iniciação Científica: *Síntese e fotofísica teórica de fluoróforos BODIPY's*

Monografia: *Fotofísica teórica de fluoróforos bodipy's*

Orientador: Prof. Dr. Leandro Ferreira Pedrosa

Bolsa: CNPQ

2017-2019: Mestrado em Química

Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Araraquara.

Dissertação: *Investigação do uso de Metal-Organic Frameworks (MOFs) de európio e ligantes mistos como sensores químicos.*

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Regina Célia Galvão Frem

Bolsa: CAPES

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

2015-2016: Estagiária de Análises Físico-Químicas de Efluentes

Laboratório de tratamentos de efluentes do Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE) de Volta Redonda-RJ.

2017: Estágio Docência

Estagiária na disciplina de **Química Inorgânica: Estrutura e Propriedades** em um período de 6 meses (2º/2017) no Instituto de Química de Araraquara (UNESP). Aula ministrada: Espectroscopia de Luminescência sob a supervisão da Prof.^a Dr.^a Regina C. G. Frem.

2018: Disciplina Química Inorgânica Estrutura e Propriedades – Experimental

Aula ministrada com duração de 1 hora sobre **Espectroscopia de luminescência e materiais luminescentes** para alunos de graduação do 3º ano do curso de bacharelado em Química e Química Tecnológica (IQAr/UNESP).

Aula sobre *Metal Organic Frameworks* com caráter teórico, envolvendo desde a pesquisa bibliográfica, planejamento e otimização dos experimentos até aplicação na disciplina química inorgânica estrutura e propriedades do curso de bacharelado em Química e Química Tecnológica (IQAr/UNESP).

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos em periódicos

FREM, R. C. G.; ARROYOS, G.; LUCENA, G. N.; FLOR, J. B. S.; FÁVARO, M. A.; SILVA, C. M.; COURA, M. F.; ALVES, R. C. A química fascinante das MOFs (Metal-Organic Frameworks). **Química Nova**, 2018, 41(10), 1178-1191.

Artigos aceitos em periódicos

MACHADO, L. A.; SOUZA, M. C.; SILVA, C. M.; HUGUENIN, J. Y.; REZENDE, L. C. D.; EMERY, F. S.; SIMONE, C. A.; JÚNIOR, E. N.; PEDROSA, L. F. On the synthesis, optical and computational studies of novel BODIPY-based phosphoramidate fluorescent dyes. **Journal of Fluorine Chemistry**, 2019.

Trabalhos publicados em anais de eventos científicos

PEDROSA, L. F.; SILVA, C. M.; MACHADO, L. A.; OLIVEIRA, L. B. P.; SOUZA, M. C.; HUGUENIN, J. Y. Fotofísica teórica de fluoróforos BODIPY-fosforamidados In: **39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2016, Goiânia. Livro de Resumo., 2016.

SILVA, C. M.; MACHADO, L. A.; OLIVEIRA, L. B. P.; MARTINS, L. R.; ALVES, L. A.; ALMEIDA, T.; SILVA, T. P.; SOUZA, M. M.; PEDROSA, L. F. Síntese ambientalmente amigável de novos BODIPY's fosforilados. In: **XV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química**, 2016, Rio de Janeiro.

PEDROSA, L. F.; SILVA, C. M.; MACHADO, L. A.; OLIVEIRA, L. B. P.; MARTINS, L. R.; ALVES, L. S.; SOUZA, M. C.. Simple and efficient synthesis of novel fluorescent probes BODIPY-phosphoramidates. In: **16th Brazilian Meeting on Organic Synthesis**, 2015, Búzios.

PEDROSA, L. F.; SILVA, C. M.; MARTINS, L. R.; NASCIMENTO, B. P.; SOUZA, M. C.; ALVES, L. S.; OLIVEIRA, L. B. P.; MACHADO, L. A. Uso de mecanoquímica na síntese de fluoróforos BODIPY's. In: **38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2015, Águas de Lindóia. Livro de resumos. 2015

Apresentações de trabalhos

SILVA, C. M.; MACHADO, L. A.; OLIVEIRA, L. B. P.; MARTINS, L. R.; ALVES, L. A.; ALMEIDA, T.; SILVA, T. P.; SOUZA, M. M.; PEDROSA, L. F. Síntese ambientalmente amigável de novos BODIPY's fosforilados. In: **XV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2016, Rio de Janeiro.**

SILVA, C. M.; Síntese e fotofísica teórica de fluoróforos BODIPY's. In: **Seminário Vasconcellos Torres, 2016, Rio de Janeiro.**

Participação em eventos científicos

1. 1ª Escola de Verão em Química do Instituto de Química de Araraquara – UNESP em 2018.
2. 38ª Escola de Verão em Química "Química e Luz" do Instituto de Química de São Carlos – UFSCar, 2018.
3. XV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2016, Rio de Janeiro.

Participação em minicursos

1. Curso “*Metal-Organic Frameworks (MOFs): uma nova classe de materiais inorgânicos porosos*” no Instituto de Química de Araraquara – UNESP em 2018.
2. Curso “*Use of Light in Medicine*” no Instituto de Química de São Carlos – UFSCar, 2018.
3. Curso “*Luz para o estudo de materiais ordenados e desordenados (Rietveld e PDF)*” no Instituto de Química de São Carlos – UFSCar, 2018.

E toda conquista, todo sonho e principalmente, toda esperança que eu ousar ter, será dedicado a ela, Margarida Maria Moraes da Silva (in memoriam), minha mãe! Meu primeiro incentivo na vida pessoal, social e profissional.

AGRADECIMENTOS

Um sentimento de gratidão. Primeiramente a Deus, pelo dom da vida, pela saúde, pelo renovo a cada manhã, pelos sonhos e pela mente sã que me fez desfrutar de mais uma etapa em minha vida.

Gratidão aos meus pais, principalmente a minha mãe, que sempre me mostraram que somos capazes, basta querer, ter paciência e esperança de dias melhores e tudo se concretiza.

Gratidão a minha família MORAES e SILVA por abraçar esse momento junto a mim, me dando forças, incentivo e por me encorajar nos momentos de desânimo desse tal de mestrado, segundo eles. Agradeço por todos os conselhos e por toda inspiração que me faz seguir adiante na formação do meu eu, como profissional e principalmente como ser humano.

Gratidão a minha orientadora Prof.^a Dr.^a Regina Célia Galvão Frem pela oportunidade de fazer parte dos “filhos do coração”, por me permitir vivenciar a pesquisa, por me desafiar, pelos ensinamentos, incentivos, confiança, pela paciência e principalmente pela inspiração não somente como pesquisadora, mas também como professora.

Gratidão ao Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim pelas experiências absorvidas durante o desenvolvimento do trabalho e pelas sugestões fornecidas que enriqueceram mais o trabalho. Agradecimentos são estendidos ao seu orientando Luis Felipe (LF) pela contribuição ao trabalho.

Gratidão aos colegas do grupo de pesquisa Organometálicos, por ser bem recebida ao chegar, pelas discussões teóricas, pelas experiências que tive oportunidade de absorver e aprender. Pelos momentos de alegrias e de tristezas. Obrigado por poder crescer um pouco ao lado de vocês, em especial ao Guilherme, Jader, Renata, Gil, Camila e Mariana do grupo “Mofiosos” e também a Jécika, Barbára, Renan Lira, Renan Zanetti, Gibbs, Ronan e ao técnico mais gente boa, Rafael.

Gratidão aos professores do Curso de Pós-Graduação em Química desse Instituto por todo o ensino que é, e vem se mantendo, como uns dos melhores cursos de química do Brasil. Cabe ressaltar também os funcionários do Instituto de Química que dentro de sua função, contribuem para a manutenção da universidade.

Obrigada.

We are the champions!

*Quanto mais a gente descobre o valor do
antes, maior a nossa capacidade de
valorizar o momento presente.*

Pe. Fabio de Melo

RESUMO

Embora outros importantes materiais inorgânicos porosos sejam conhecidos, tais como as sílicas e as zeólitas, as MOFs vêm despertando interesse crescente como um dos mais versáteis materiais contendo porosidade permanente, principalmente devido as suas propriedades únicas como alta cristalinidade, possibilidade de funcionalização e elevada área superficial. Tratam-se de sólidos de coordenação bi- ou tridimensionais com ligantes polidentados coordenados a íons ou clusters metálicos por fortes interações covalentes apresentando cavidades vazias. Além disso, propriedades luminescentes podem também ser introduzidas às MOFs caso sejam construídas a partir de íons lantanídeos como centros metálicos (LnMOFs) e por essa razão, outras aplicações podem ser exploradas como sensores luminescentes, biosensores, marcadores biológicos, dispositivos emissores de luz (OLEDs), entre outras. Dentro desse contexto, este trabalho propõe a preparação de LnMOFs de íon európio trivalente contendo ligantes multitópicos O- e N- doadores e a investigação da potencialidade de uso como sensores químicos luminescentes. A dissertação começa com a discussão do sistema $\text{Eu}^{3+}/2,6\text{-piridinadicarboxilato (PDC)}/1,3,5\text{-benzenotricarboxilato (BTC)}$, que conduziu à formação dos compostos **CMS31MW** (ou **CMS31HT**, já que a alteração da rota sintética levou à obtenção da mesma fase), **CMS43MW** e **CMS47MW**, correspondentes às MOFs $[\text{Eu}(\text{PDC})_2]_n$, **MIL-78** + **MOF-76** (mistura das duas fases) e **MIL-78**, respectivamente, já descritas na literatura. O trabalho prosseguiu no sentido de explorar a estabilidade química e o uso como sensor do polímero de coordenação bidimensional luminescente **CMS31MW** (re-batizado como **EU-MOF-2D**), que mostrou alta sensibilidade e seletividade para o composto nitroaromático 2,4,6-trinitrofenol (ácido pícrico) em metanol. Como não há poros acessíveis na matriz, sugere-se estar havendo uma interação das moléculas de ácido pícrico com a superfície do composto de európio. Estudos teóricos no método da teoria do funcional da densidade (DFT) mostraram que o mecanismo responsável pela extinção (*quenching*) da luminescência é a transferência de elétrons do ligante 2,6- H_2PDC (rico em elétrons) na rede metalorgânica para o analito 2,4,6-trinitrofenol (pobre em elétrons). Quando em presença de água, o composto **EU-MOF-2D** sofre uma reação reversível gerando a espécie $[\text{Eu}(\text{PDC})(\text{HPDC})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (amostra **CMS31-W**). Essa alteração estrutural causada pela presença do solvente, além de modificar o ambiente de coordenação do íon európio, levou à protonação do ligante, e por essa razão, esse composto foi utilizado com sucesso como sensor luminescente de pH em solução aquosa. Experimentos de difração de raios-X de pó confirmaram a estabilidade do composto em diferentes ambientes químicos. Cabe destacar que o objetivo central da Dissertação, que era a preparação de MOFs mistas inéditas de európio (III), foi finalmente alcançado na etapa final desse trabalho. Realizando uma série de alterações nas rotas de síntese e principalmente nos parâmetros experimentais, como razão molar metal:ligante e natureza do ligante orgânico, os materiais **CMS52(C)MW**, **CMS52(C)HT** e **CMS57MW** foram obtidos. Os dois primeiros correspondem ao sistema $\text{Eu}^{3+}/2,5\text{-piridinadicarboxilato}/1,2,4,5\text{-tetracarboxilato}$ e o último foi sintetizado usando Eu^{3+} , 3,5-pirazoldicarboxilato e tereftalato de sódio como blocos de construção. Embora ensaios para obtenção de monocristais estejam sendo realizados no momento, os resultados de difração de raios-X, análise térmica e microscopia eletrônica apontam na direção da formação de MOFs mistas luminescentes inéditas.

Palavras-chave: LnMOFs, lantanídeos, materiais porosos, luminescência, sensor luminescente, nitrocompostos.

ABSTRACT

MOFs have been drawing increasing interest as one of the most versatile materials with permanent porosity, in spite of other porous inorganic materials such as silicas and zeolites. This class of organic-inorganic materials shows unique properties such as high crystallinity, functionalization and high surface area. They are defined as bi- or three-dimensional coordination solids with empty cavities and are constructed with polydentate ligands coordinated to ions or metallic clusters by strong covalent interactions. In addition, luminescent properties can also be introduced to the MOFs if they are synthesized with lanthanide ions as metal centers (LnMOFs) and, for this reason, other applications can be exploited as luminescent sensors, biosensors, biological markers, light emitting devices (OLEDs), among others. In this context, this work proposes the preparation of LnMOFs based on trivalent europium ion containing multitopic O- and N-donor ligands and the investigation of the potential of luminescent chemical sensing. The dissertation begins with the discussion of the Eu^{3+} /2,6-pyridinedicarboxylate (PDC)/1,3,5-benzenetricarboxylate (BTC) system, which led to the formation of compounds **CMS31MW** (or **CMS31HT**, since altering the synthetic route led to the formation of the same phase), **CMS43MW** and **CMS47MW**, corresponding to the MOFs $[\text{Eu}(\text{PDC})_2]_n$, **MIL-78 + MOF-76** (mixture of two phases) and **MIL-78**, respectively, described in the literature. The work proceeded to explore the chemical stability and sensing capability of the **CMS31MW** two-dimensional luminescent coordination polymer (renamed **EU-MOF-2D**), which showed high sensitivity and selectivity for 2,4,6- trinitrophenol (picric acid) in methanol. As there are no accessible pores in the framework, it is suggested that there is an interaction of the picric acid molecules with the surface of the europium compound. Theoretical studies in the DFT method have shown that the mechanism responsible for the quenching of the luminescence is the transfer of electrons from the 2,6- H_2PDC (electron-rich) ligand in the MOF to analyte 2, 4,6-trinitrophenol (electron-poor). When in the presence of water, the compound **EU-MOF-2D** undergoes a reversible reaction generating the species $[\text{Eu}(\text{PDC})(\text{HPDC})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (sample **CMS31-W**). This structural change caused by the presence of the solvent, in addition to modifying the coordination environment of the europium ion, led to the protonation of the ligand, and for this reason, this compound was successfully used as a luminescent pH sensor in aqueous solution. Powder X-ray diffraction experiments confirmed the stability of the compound in different chemical environments. It should be noted that the main objective of the Dissertation, which was the preparation of novel mixed MOFs of europium (III), was finally reached in the final stage of this work. The materials **CMS52(C)MW**, **CMS52(C)HT** and **CMS57MW** were obtained by changing experimental parameters and synthetic routes, such as metal: binder molar ratio and organic binder nature. The first two samples correspond to the Eu^{3+} / 2,5-pyridinedicarboxylate /1,2,4,5-tetracarboxylate system and the latter was synthesized using Eu^{3+} , 3,5-pyrazoldicarboxylate and sodium terephthalate as building blocks. Although assays to obtain monocrystals are currently being carried out, the results of X-ray diffraction, thermal analysis and electron microscopy point towards the formation of novel luminescent mixed MOFs.

Keywords: LnMOFs, lanthanides, porous materials, luminescence, luminescent sensor, nitrocompounds

LISTA DE ABREVIATURAS

MOFs	<i>Metal-Organic Frameworks</i>
LnMOFs	<i>Lanthanide Metal-Organic Frameworks</i>
SBU	<i>Secondary Building Units</i>
K_{SV}	Constante Stern-Volmer
DFT	Densidade Funcional Teórica
H ₃ BTC	Ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico
2,6-H ₂ PDC	Ácido 2,6-piridinadicarboxílico
MW	<i>Microwave</i> (microondas)
HT	Estufa Hidrotérmica
H ₄ BTC	Ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico
2,5-H ₂ PDC	Ácido 2,5-piridinodicarboxílico
3,5-pzdc	Ácido 3,5-pirazoldicarboxílico
Na ₂ BDC	Benzenodicarboxilato de sódio
FTIR	Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução
MeOH	Metanol
ISOH	Isopropanol
UV/Vis	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível
DRX	Difração de raios-X
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia
CCDC	<i>The Cambridge Crystallographic Data Centre</i> (base de dados)
BET	Brunauer, Emmet e Teller
ET	Transferência de energia
A_{rad}	Decaimento radiativo
A_{nrad}	Decaimento não-radiativo
S	Estado singleto
T	Estado tripleto
IL	Banda intraligante
CMS31MW	Amostra sintetizada via micro-ondas (20 minutos sob 180°C) contendo o ligante 2,6-piridinadicarboxílico coordenado a íon európio (III).
CMS31HT	Amostra sintetizada via estufa hidrotérmica (3 dias sob 150°C com resfriamento de 20°C.h ⁻¹) contendo o ligante 2,6-piridinadicarboxílico coordenado a íon európio (III).
CMS43MW	Amostra sintetizada na razão 3:1:2 (1,3,5-benzenotricarboxílico: 2,6-piridinadicarboxílico: óxido de európio (III)) via micro-ondas (20 minutos sob 150°C) contendo somente o ligante 1,3,5-benzenotricarboxílico coordenado a íon európio (III)
CMS47MW	Amostra sintetizada na razão 1,8:1:1,37 (1,3,5-benzenotricarboxílico: 2,6-piridinadicarboxílico: óxido de európio (III)) via micro-ondas (20 minutos sob 150°C) contendo somente o ligante 1,3,5-benzenotricarboxílico coordenado a íon európio (III)
CMS47HT	Amostra sintetizada na razão 1,8:1:1,37 (1,3,5-benzenotricarboxílico: 2,6-piridinadicarboxílico: óxido de európio (III)) via estufa hidrotérmica

	(3 dias sob 150°C com resfriamento de 20°C.h ⁻¹) contendo somente o ligante 1,3,5-benzenotricarboxílico coordenado a íon európio (III)
CMS52CMW	Amostra sintetizada na razão 1,5:1:1 (1,2,4,5-benzenotetracarboxílico: 2,5-piridinadicarboxílico: cloreto de európio hexahidratado (III)) via microondas (20 minutos sob 180°C).
CMS52CHT	Amostra sintetizada na razão 1,5:1:1 (1,2,4,5-benzenotetracarboxílico: 2,5-piridinadicarboxílico: cloreto de európio hexahidratado (III)) via estufa hidrotérmica (3 dias sob 150°C com resfriamento de 20°C.h ⁻¹).
CMS57MW	Amostra sintetizada na razão 1:1:1,5 (3,5-pirazoldicarboxílico: tereftalato de sódio: cloreto de európio hexahidratado (III)) via microondas (20 minutos sob 150°C).
CMS57HT	Amostra sintetizada na razão 1:1:1,5 (3,5-pirazoldicarboxílico: tereftalato de sódio: cloreto de európio hexahidratado (III)) via estufa hidrotérmica (2 dias e 4 horas sob 150°C com resfriamento de 3,33°C.h ⁻¹).
CMS57AMW	Amostra sintetizada com uma etapa de desprotonação do ligante 3,5-pirazoldicarboxílico seguido da adição de tereftalato de sódio na razão 1:1:1,5 (3,5-pirazoldicarboxílico: tereftalato de sódio: cloreto de európio hexahidratado (III)) via estufa micro-ondas (20 minutos sob 150°C).
CMS57AHT	Amostra sintetizada com uma etapa de desprotonação do ligante 3,5-pirazoldicarboxílico seguido da adição de tereftalato de sódio na razão 1:1:1,5 (3,5-pirazoldicarboxílico: tereftalato de sódio: cloreto de európio hexahidratado (III)) via estufa hidrotérmica (2 dias e 4 horas sob 150°C com resfriamento de 3,33°C.h ⁻¹).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas com extensão infinita do tipo unidimensional, bidimensional e tridimensional.....	22
Figura 2. Ilustração do comportamento estrutural resultante da interação supramolecular hóspede (G)-hospedeiro (MOFs) em MOFs de diferentes gerações.....	23
Figura 3. Representação ilustrativa de dois tipos de estruturas de MOFs. A esquerda, uma estrutura tridimensional (MOF 3D) e a direita, uma estrutura bidimensional em monocamadas (MOF 2D). As esferas vermelhas representam os metais coordenados, e as hastes azuis e vermelhas, ligantes orgânicos lineares.	24
Figura 4. Representação ilustrativa do processo de obtenção de monocamadas pelo processo de esfoliação de MOFs bidimensionais.	25
Figura 5. Representações de celas unitárias de uma série de IRMOFs com diferentes tamanhos de cavidade.....	27
Figura 6. Representação das geometrias de coordenação dos íons lantanídeos: (i) Dodecaedro, (ii) Prisma trigonal triencapuzado, (iii) Antiprisma quadrático encapuzado, (iv) Prisma trigonal pentaencapuzado, (v) Icosaedro.	28
Figura 7. Diagrama de energia do íon Eu^{3+} ($4f^6$) mostrando os termos de repulsão inter-eletrônica, os níveis de acoplamento spin-órbita e os efeitos do campo cristalino.	30
Figura 8. Processos de absorção, transferência de energia e emissão associados ao efeito antena. S_0 e S_1 ilustram, respectivamente, o estado singleto fundamental e o estado singleto excitado, enquanto que T_1 representa o estado tripleto excitado do ligante.	31
Figura 9. Esquema ilustrativo do mecanismo de sensoriamento de 1-hidróxipireno (1-HP) por meio de uma LnMOF de Gd^{3+} funcionalizada com Eu^{3+} . FRET = Transferência de energia de ressonância de fluorescência e PL = Fotoluminescência.	32
Figura 10. Esquema de modificação estrutural, irreversível, em presença de moléculas de água.	36
Figura 11. Espectros vibracionais no infravermelho dos ligantes H_3BTC e 2,6- H_2PDC e dos compostos CMS47HT , CMS47MW , CMS43MW , CMS31MW e CMS31HT	50
Figura 12. Imagens de microscopia eletrônica (esquerda) e microscopia óptica (direita) dos compostos CMS31MW e CMS31HT , respectivamente. Compostos tal como sintetizados, ou seja, sem terem sido submetidos a processos de ativação.	52
Figura 13. Imagens MEV dos compostos CMS43MW (superior), CMS47MW (inferior à esquerda) e CMS47HT (inferior à direita). Compostos tal como sintetizados, ou seja, sem terem sido submetidos a processos de ativação.	53
Figura 14. Difrátogramas das amostras CMS31MW (preto), CMS43MW (vermelho) e CMS47MW (azul) ativados em estufa a vácuo a uma temperatura de 120°C	54
Figura 15. Comparação entre os difratogramas do composto CMS31MW (método do pó) (ativado sob vácuo e aquecimento) e o padrão do polímero 2D [$\text{Eu}(\text{PDC})(\text{HPDC})$], simulado a partir da estrutura cristalina (SHARIF et al., 2015).....	55

Figura 16. Difratomogramas do composto CMS31MW tal como sintetizado (preto), ativado em estufa a vácuo (azul) e ativado em metanol seguido de tratamento em estufa a vácuo (vermelho).	56
Figura 17. Comparação entre os difratogramas do composto CMS31MW ativado (preto), padrão de pó simulado a partir dos monocristais obtidos nesse trabalho (CMS31HT , em vermelho) e do polímero 2D [Eu(PDC)(HPDC)] (azul).	57
Figura 18. Comparação entre os difratogramas dos compostos CMS43MW e CMS47MW (ativados sob vácuo) e os padrões simulados a partir das estruturas cristalinas das MOFs MOF-76 e MIL-78	58
Figura 19. Representações das unidades assimétricas dos compostos [Eu(PDC)(HPDC)], MOF-76 e MIL-78 reportados na literatura. Carbono, preto; Nitrogênio, azul; Oxigênio, vermelho; Hidrogênio, branco; Lantanídeo, azul turquesa.	59
Figura 20. Representação das topologias e cavidades formadas pelo sistema cristalino tetragonal MIL-78 (a esquerda) e monoclinico MOF-76 (a direita). Carbono, cinza; Oxigênio, vermelho; Hidrogênio, branco; Európio, azul turquesa.	60
Figura 21. Ambiente de coordenação do íon Eu^{3+} central no composto CMS31HT e a geometria de coordenação correspondente (inset). Carbono, preto; Nitrogênio, azul; Oxigênio, vermelho; Hidrogênio, branco; Európio, azul turquesa.	62
Figura 22. Extensão polimérica bidimensional do composto CMS31HT	63
Figura 23. Extensão polimérica tridimensional do composto CMS31HT . Representação dos eixos <i>ab</i> em A e dos eixos <i>bc</i> em B	65
Figura 24. Interações intralamelares (A) e interlamelares (B e C) presentes na estrutura do composto CMS31HT . Carbono, preto; Nitrogênio, azul; Oxigênio, vermelho; Hidrogênio, branco; Európio, azul turquesa.	68
Figura 25. Representação das cavidades (esferas na cor mostarda) presentes na estrutura do composto CMS31HT , visualizadas no eixo cristalográfico <i>ac</i> , com raio simulado de 0,8 Å. Carbono, cinza; Nitrogênio, azul; Oxigênio, vermelho; Hidrogênio, branco; Európio, azul turquesa.	69
Figura 26. Isotermas de sorção de nitrogênio do composto CMS31MW ativado sob aquecimento em estufa a vácuo. Inset: curva com exclusão do ponto $P/P_0 = 1$	70
Figura 27. Isotermas de sorção de nitrogênio do composto CMS43MW ativado sob vácuo. Inset: Representação dos espaços vazios (em amarelo-mostarda) na estrutura da MOF-76 , sistema cristalino monoclinico.	72
Figura 28. Isotermas de sorção de nitrogênio do composto CMS47MW ativado sob vácuo. Inset: Representação dos espaços vazios (em amarelo-mostarda) na estrutura da MIL-78 , sistema cristalino tetragonal.	73
Figura 29. Curvas TG comparativas dos processos de ativação do composto CMS31MW , tal como sintetizado (preto), ativado em estufa a vácuo (vermelho) e imersão em metanol seguido de ativação sob vácuo (azul).	74
Figura 30. Curvas TG/DTA da amostra CMS43MW (mistura de MOF-76 e MIL-78) tal como sintetizado e após ativação em estufa a vácuo.	75

Figura 31. Curvas TG/DTA do composto CMS47MW tal como sintetizado (a esquerda) e ativado em estufa a vácuo (a direita).	76
Figura 32. Modos de coordenação do ligante H ₃ BTC.....	77
Figura 33. Valores de pKas dos ligantes livres H ₃ BTC e 2,6-H ₂ PDC.	78
Figura 34. Possíveis modos de coordenação do ligante 2,6-H ₂ PDC.....	79
Figura 35. Distância inter-lamelar (sheets) na EU-MOF-2D . Inset: representação do pico responsável pela distância interplanar.....	81
Figura 36. Espectros de transmitância dos sobrenadantes utilizando diferentes solventes no processo de esfoliação da EU-MOF-2D	82
Figura 37. Efeito <i>Tyndall</i> das suspensões do material EU-MOF-2D em diferentes solventes (da esquerda para a direita, isopropanol, metanol e água).	83
Figura 38. Espectros de luminescência do material EU-MOF-2D . Espectro de excitação em azul ($\lambda_{exc.} = 392,5$ nm); Espectro de emissão em vermelho ($\lambda_{ems.} = 611$ nm).....	84
Figura 39. Representação do diagrama de energia do material EU-MOF-2D ilustrando os possíveis caminhos de excitação e relaxação. S ₀ estado fundamental singleto, S ₁ estado excitado singleto, T ₁ estado excitado tripleto, ET transferência de energia, A _{rad} decaimento radiativo e A _{nrad} decaimento não-radiativo.....	85
Figura 40. Curvas de decaimento do estado emissor ⁵ D ₀ do material EU-MOF-2D com emissão fixada em 611 nm e excitação em 301 (ligante, lado esquerdo da figura) e 393 nm (íon európio). Inset: coeficiente de ajuste, tempo de vida e eficiência quântica ϕ	86
Figura 41. Difrátogramas de raios-X para verificar a estabilidade química do material EU-MOF-2D em água, com formação do composto CMS31-W	87
Figura 42. Comparação dos espectros de absorção vibracional no IV dos compostos EU-MOF-2D , CMS31-W e CMS31-W_{ativado}	88
Figura 43. Ambiente de coordenação do íon európio (III) no composto CMS31-W . Fonte: Autora .	90
Figura 44. Comparação dos padrões de difração de raios-X de pó do composto CMS31-W (em vermelho) e a estrutura calculada {[Eu(HPDA)(PDA)(H ₂ O) ₂].4H ₂ O} _n (em preto). <i>Inset:</i> Unidade assimétrica com exclusão das moléculas-hóspedes de água. Európio, azul turquesa, Oxigênio, vermelho, Nitrogênio, azul, Carbono, preto, Hidrogênio, branco.	91
Figura 45. Distância inter-lamelar no composto CMS31-W . (A) destaque na estrutura e (B) destaque nas moléculas de água entre as lamelas (ver modelo <i>ball and stick</i> nos planos em azul).....	92
Figura 46. Comportamento reversível do material EU-MOF-2D em água.....	93
Figura 47. Curvas de decaimento radioativo do composto CMS31-W (obtido após imersão do EU-MOF-2D em água).	95
Figura 48. Ilustração do diagrama de energia evidenciando os processos de desativação não-radiativa pelos níveis energéticos das moléculas de água.....	96

Figura 49. Curvas TG/DTA do composto CMS31-W . TG em preto e DTA em vermelho.	97
Figura 50. Fluxograma da aplicação dos compostos CMS31-W e EU-MOF 2D.	98
Figura 51. Difrátogramas do composto CMS31-W e das amostras CMS31-W@pH em soluções aquosas na faixa de pH de 1 a 11.	99
Figura 52. Espectros de emissão registrados após a titulação da amostra CMS31-W com solução aquosa de NaOH 0,143 mol.L ⁻¹ ($\lambda_{em.}$ = 616 nm; $\lambda_{exc.}$ = 393 nm). Inset: Ampliação da transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	100
Figura 53. Espectros de emissão 3D da dispersão da amostra CMS31-W mediante uma titulação com solução aquosa de NaOH 0,285 mol.L ⁻¹ . ($\lambda_{em.}$ = 619 nm; $\lambda_{exc.}$ = 393 nm).	101
Figura 54. Variação da intensidade da luminescência das suspensões das amostras CMS31-W@pH1-14 em função do pH ($\lambda_{em.}$ = 619 nm). Inset: Representação da tendência geral da variação da intensidade de luminescência com o pH.	102
Figura 55. Comparação entre os espectros no infravermelho do composto CMS31-W (em vermelho) e do hidróxido de európio (em preto).	103
Figura 56. Curva de titulação de uma dispersão da amostra CMS31-W 0,5 mg.mL ⁻¹ (após adição de 10 mL de HCl 0,299 mol.L ⁻¹) com NaOH 0,285 mol.L ⁻¹	104
Figura 57. Curva de titulação de uma dispersão da amostra CMS31-W 0,5 mg.mL ⁻¹ com uma solução aquosa de NaOH 0,285 mol.L ⁻¹	105
Figura 58. Representação do mecanismo de sensoriamento de pH proposto para o composto CMS31-W . Inset: Ilustração das etapas do processo de protonação/desprotonação do ligante 2,6-piridinadicarboxílico.	106
Figura 59. Espectros de emissão do composto EU-MOF-2D disperso em soluções metanólicas 0,01 mol.L ⁻¹ de diferentes analitos. Inset: Ampliação da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	108
Figura 60. Intensidade (em laranja) e quenching (em azul) da luminescência (611 nm) do composto EU-MOF-2D disperso em solução metanólica 0,01 mol.L ⁻¹ de diferentes analitos.	109
Figura 61. Efeito da concentração de ácido pícrico no espectro de emissão do composto EU-MOF-2D em metanol. Inset: relação linear entre a eficiência de quenching e as concentrações de ácido pícrico na faixa de 962 - 2062 ppm.	110
Figura 62. Mecanismo ilustrativo do efeito de transferência de elétrons- π de uma MOF bidimensional (representada pelas folhas A e B) para um analito de interesse (no caso, a molécula de nitrobenzeno).	111
Figura 63. Ilustração dos níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO do ligante 2,6-H ₂ PDC e do analito 2,4,6-Trinitrofenol (ácido picrico).	113
Figura 64. Espectros normalizados de excitação (verde) e absorção no UV-Vis do composto EU-MOF-2D (preto), ácido pícrico (vermelho) e dispersão de EU-MOF-2D em solução metanólica de ácido pícrico (azul).	113

Figura 65. Comparativo dos difratogramas de raios-X de pó da EU-MOF-2D tal como sintetizado, ativado sob vácuo, imerso em metanol e ativado sob vácuo e imerso em solução metanólica 0,01 mol.L ⁻¹ de ácido pícrico por 24 horas.	114
Figura 66. Espectros vibracionais no infravermelho dos ligantes 2,5-H ₂ PDC e H ₄ BTC e dos compostos CMS52(C)MW e CMS52(C)HT	117
Figura 67. Espectros de luminescência do composto CMS52(C)MW . Espectro de excitação (em azul), $\lambda_{\text{ems.}} = 614$ nm; espectros de emissão (em vermelho): $\lambda_{\text{exc.}} = 319$ nm (linha tracejada), 393 nm (linha cheia). Inset: região ampliada do espectro de emissão.	118
Figura 68. Espectros de luminescência do composto CMS52(C)HT . Espectro de excitação (em azul), $\lambda_{\text{ems.}} = 621$ nm; Espectros de emissão (em vermelho): $\lambda_{\text{exc.}} = 301$ nm (linha tracejada), 393 nm (linha cheia). Inset: região ampliada do espectro de emissão.	119
Figura 69. Curva de decaimento do estado emissor ⁵ D ₀ dos compostos CMS52(C)MW ($\lambda_{\text{em}} = 614$ nm, $\lambda_{\text{ex}} = 319$ nm (ligante) e $\lambda_{\text{em}} = 393$ nm (íon európio)) e CMS52(C)HT ($\lambda_{\text{em}} = 621$ nm, $\lambda_{\text{ex}} = 301$ nm (ligante) e $\lambda_{\text{em}} = 393$ nm (íon európio)). Inset: coeficiente de ajuste monoexponencial e tempo de vida.	120
Figura 70. Curvas TG/DTA dos compostos CMS52(C)MW e CMS52(C)HT , tais como sintetizados, preparados através de reações hidrotérmicas usando radiação micro-ondas e aquecimento elétrico convencional, respectivamente.	122
Figura 71. Difratogramas dos compostos CMS52(C)MW (síntese hidrotérmica por micro-ondas), CMS52(C)HT (síntese hidrotérmica com aquecimento elétrico convencional) e CMS52(C)HT monocristal (simulado).	123
Figura 72. Representação da unidade assimétrica do composto CMS52(C)HT monocristal (A) (Fonte: Autora) e sua visão tridimensional da rede (B). Oxigênio, <i>vermelho</i> ; Európio, <i>azul turquesa</i> ; Hidrogênio, <i>branco</i> e Carbono, <i>preto</i>	124
Figura 73. Imagens FEG-MEV dos compostos CMS52(C)MW e CMS52(C)HT tais como sintetizados.	125
Figura 74. Espectros vibracionais dos compostos CMS57MW e CMS57AMW e dos ligantes livres Na ₂ BDC e 3,5-pdzc.	127
Figura 75. Espectros de luminescência no estado sólido do composto CMS57MW : espectro de excitação em azul ($\lambda_{\text{ems.}} = 618$ nm); espectro de emissão em vermelho ($\lambda_{\text{exc.}} = 393$ nm). Inset: região ampliada correspondente à transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	129
Figura 76. Espectros de luminescência no estado sólido do composto CMS57MW : espectro de excitação em azul ($\lambda_{\text{em.}} = 615$ nm); espectro de emissão em vermelho ($\lambda_{\text{ex.}} = 393$ nm (linha tracejada) e $\lambda_{\text{ex.}} = 322$ nm (linha cheia)). Inset: região ampliada correspondente à transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	130
Figura 77. Espectros de luminescência no estado sólido do composto CMS57AMW : espectro de excitação em azul ($\lambda_{\text{em}} = 618$ nm); espectro de emissão em vermelho ($\lambda_{\text{ex}} = 393$ nm (linha tracejada) e $\lambda_{\text{ex}} = 322$ nm (linha cheia)). Inset: região ampliada correspondente à transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	131
Figura 78. Espectros de luminescência no estado sólido do composto CMS57AMW : espectro de excitação em azul ($\lambda_{\text{em}} = 615$ nm); espectro de emissão em vermelho ($\lambda_{\text{ex}} = 393$ nm (linha tracejada) e $\lambda_{\text{ex}} = 322$ nm (linha cheia)). Inset: região ampliada correspondente à transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	131

Figura 79. Espectro de luminescência do composto de európio coordenado apenas ao ligante Na ₂ BDC: espectro de excitação em azul ($\lambda_{\text{exc.}} = 618 \text{ nm}$) e espectros de emissão em vermelho: $\lambda_{\text{exc.}} = 323 \text{ nm}$ (linha tracejada) e 393 nm (linha contínua). <i>Inset</i> : região ampliada dos espectros de emissão.	132
Figura 80. Curvas TG/DTA das amostras CMS57MW e CMS57AMW tal como sintetizado.	134
Figura 81. Difrátogramas das amostras CMS57MW e CMS57AMW , tal como sintetizado.	135
Figura 82. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compostos CMS57AMW e CMS57MW , tais como sintetizados.	135
Figura 83. Isotermas de adsorção (preto) e dessorção (vermelho) do composto CMS57MW (ativado) obtidas a 77 K.	136
Figura 84. Isotermas de adsorção (preto) e dessorção (vermelho) do composto CMS57AMW ativado obtidas a 77 K.	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes utilizados na rota sintética das MOFs.	38
Tabela 2. Principais modos vibracionais dos ligantes livres H ₃ BTC e 2,6-H ₂ PDC e dos compostos CMS31MW, CMS31HT, CMS43MW, CMS47MW e CMS47HT.	51
Tabela 3. Dados cristalográficos do composto CMS31HT.	61
Tabela 4. Resultados de análise elementar para os compostos CMS31MW, CMS43MW e CMS47MW.	76
Tabela 5. Transições intraconfiguracionais (observadas) associadas a emissão do EU-MOF-2D.	83
Tabela 6. Principais bandas e modos vibracionais dos compostos EU-MOF-2D, CMS31-W e CMS31-W _{ativado}	89
Tabela 7. Resultados da análise elementar dos compostos CMS31-W e EU-MOF-2D.	89
Tabela 8. Tempos de vida, coeficiente de ajuste, probabilidade de decaimento, número de moléculas de água e eficiência quântica para o composto CMS31-W.	94
Tabela 9. Energias dos orbitais HOMO e LUMO do ligante 2,6-H ₂ PDC no material EU-MOF-2D e do analito 2,4,6-TNP e o respectivo band gap. As energias foram calculadas pelo método TD-DFT B3LYP/6-31G.	112
Tabela 10. Principais bandas e modos vibracionais associados das amostras CMS52(C)MW e CMS52(C)HT e ligantes livres H ₄ BTC e 2,5-H ₂ PDC.	116
Tabela 11. Resultados da análise elementar para o composto CMS52(C)HT.	117
Tabela 12. Tempo de vida e eficiência quântica do composto CMS52(C)MW e CMS52(C)HT.	120
Tabela 13. Dados de análise elementar dos compostos CMS57MW e CMS57AMW.	126
Tabela 14. Principais bandas e modos vibracionais associados dos compostos CMS57MW e CMS57AMW.	128
Tabela 15. Tempos de vida e valores de eficiência quântica das amostras CMS57MW e CMS57AMW.	133

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	22
1.1. METAL-ORGANIC FRAMEWORKS (MOFs)	22
1.2. FORMAÇÃO DAS MOFs.....	26
1.2.1. Ligantes	26
1.2.2. Centro Metálico	27
1.2.3. Parâmetros reacionais e rotas sintéticas.....	28
1.3. LNMOFs (LANTHANIDE METAL-ORGANIC FRAMEWORKS)	29
1.3.1. Sensores.....	32
1.4. ESTABILIDADE DE MOFs.....	36
2. OBJETIVOS	37
2.1. OBJETIVO GERAL	37
2.1.1. Objetivos específicos.....	37
3. PARTE EXPERIMENTAL	38
3.1. REAGENTES	38
3.2. SÍNTESES.....	38
3.2.1. Sistema $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3BTC e 2,6- H_2PDC	38
3.2.2. Sistema Eu_2O_3 , H_3BTC e 2,6- H_2PDC	39
3.2.3. Sistema $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_4BTC e 2,5- H_2PDC	40
3.2.4. Sistema $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3,5-pzdc e Na_2BDC	41
3.3. CARACTERIZAÇÃO	43
3.3.1. Análise Elementar	43
3.3.2. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	43
3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução	43
3.3.4. Análise Térmica.....	43
3.3.5. DRX pelo método de pó.....	43
3.3.6. DRX de monocristal	44
3.4. MÉTODOS INSTRUMENTAIS	44
3.4.1. Síntese assistida por micro-ondas	44
3.4.2. Síntese em Estufa Hidrotérmica	44
3.4.3. Ultrassom.....	44
3.5. ESTUDO DE PROPRIEDADES.....	44
3.5.1. Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio.....	44
3.5.2. Espectroscopia de Luminescência	44
3.6. Ensaios de esfoliação.....	45
3.7. ESTUDOS DE ESTABILIDADE QUÍMICA EM SOLUÇÃO AQUOSA.....	45
3.8. ENSAIOS DE SENSORIAMENTO DE pH.....	45
3.8.1. Preparo da suspensão do composto CMS31-W	45
3.8.2. Titulação potenciométrica do composto CMS31-W	45
3.8.3. Preparo das amostras para análise de DRX pelo método do pó	47
3.9. ENSAIOS DE SENSORIAMENTO DE SOLVENTES ORGÂNICOS E COMPOSTOS NITROAROMÁTICOS.....	47
3.9.1. Preparação da solução do analito.....	47
3.9.2. Preparação da suspensão do composto CMS31MW na presença do analito	47
3.9.3. Construção da curva analítica para o ácido pícrico.....	47
3.10. ESTUDO COMPUTACIONAL	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1. SISTEMA Eu^{3+} ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ OU Eu_2O_3), H_3BTC E 2,6- H_2PDC	49
4.1.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	49
4.1.2. Microscopia eletrônica e óptica	52
4.1.3. Difração de raios-X de pó	53
4.1.4. Difração de raios-X de monocristal	61
4.1.5. Análise Térmica.....	73

4.1.6.	Análise Elementar	76
4.1.7.	Ensaio de esfoliação para o composto EU-MOF-2D	80
4.1.8.	Espectroscopia de Luminescência	83
4.1.9.	Ensaio de estabilidade química do material em água.....	86
4.1.10.	Calculo do número de moléculas de água via método de Horrocks do CMS31-W.....	94
4.1.11.	Análise Térmica do CMS31-W	96
4.1.12.	CMS31-W como sensor luminescente de pH.....	98
4.1.13.	Eu-MOF-2D como sensor luminescente seletivo para 2,4,6-trinitrofenol (ácido picrico) em solução metanólica	107
4.2.	SISTEMA Eu^{3+} ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_4BTC e $2,5\text{-H}_2\text{PDC}$)	115
4.2.1.	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	116
4.2.2.	Análise Elementar	117
4.2.3.	Espectroscopia de Luminescência	117
4.2.4.	Análise Térmica.....	121
4.2.5.	Difração de raios-X de pó	122
4.2.6.	Resolução estrutural da amostra CMS52(C)HT monocristal	123
4.2.7.	Microscopia eletrônica	125
4.3.	SISTEMA ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3,5-PZDC e Na_2BDC)	125
4.3.1.	Análise Elementar	126
4.3.2.	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	126
4.3.3.	Espectroscopia de Luminescência	128
4.3.4.	Análise Térmica.....	133
4.3.5.	Difração de raios-X de pó	134
4.3.6.	Microscopia eletrônica	135
4.3.7.	Isotermas de Nitrogênio	136
5.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	138
6.	REFERÊNCIAS	141

1. INTRODUÇÃO

A descoberta de novos materiais tem desempenhado papéis muito importantes para o desenvolvimento da ciência e das tecnologias. Essas descobertas tem crescido na última década não só no que diz respeito às estruturas e composições dos materiais, mas também em esforços de otimização e funcionalidades para necessidades futuras em quase todas as esferas da vida. (CUI et al., 2016)

Dentro desse contexto, os materiais porosos têm se destacado nos últimos anos pelas suas características tanto estruturais como nas propriedades que podem apresentar por causa da porosidade permanente. (ZHOU; KITAGAWA, 2014) E dentre eles, destacam-se materiais relativamente novos, conhecidos como *Metal-Organic Frameworks* (MOFs), resultantes da interação entre íons ou clusters metálicos e ligantes orgânicos polidentados, formando uma rede de coordenação com ambas espécies químicas coordenadas por fortes interações do tipo metal-ligante, (GANGU et al., 2016)

1.1. *Metal-Organic Frameworks* (MOFs)

As MOFs são uma sub-classe dos polímeros de coordenação (sistemas infinitos formados pela repetição da unidade assimétrica) constituídos por ligantes orgânicos coordenados a cátions metálicos, formando assim, uma rede que se estende em duas (2D) ou três dimensões (3D) (ver Figura 1). Entretanto, o uso do termo MOF é recomendado quando os polímeros são constituídos por ligações coordenadas entre compostos orgânicos multitópicos (polidentados) e clusters inorgânicos ou cátions metálicos (ZHOU; KITAGAWA, 2014) apresentando espaços potencialmente vazios (cavidades). (ÖHRSTRÖM, 2015) (BATTEN et al., 2013)

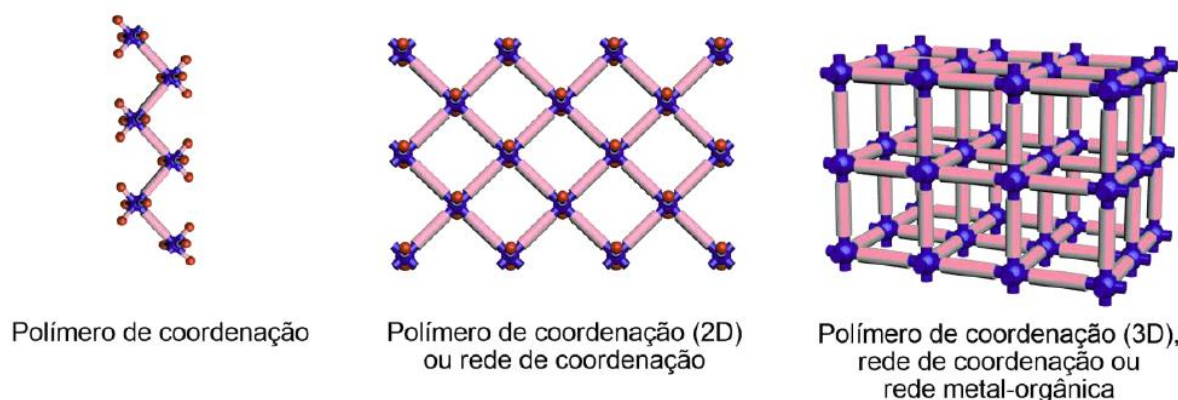


Figura 1. Estruturas com extensão infinita do tipo unidimensional, bidimensional e tridimensional.

Fonte: (MARTINS; M. RONCONI, 2017)

Em decorrência de uma estrutura química bem definida e a presença da forte ligação envolvida metal-ligante, as MOFs apresentam alta cristalinidade e porosidade permanente. Essa última propriedade permite a adsorção/remoção de moléculas hóspedes nas cavidades do material, sem o colapso estrutural da rede, fenômeno incomum nos compostos de coordenação, cuja maioria apresenta mudança de fase, alteração de morfologia e/ou perda irreversível da cristalinidade.(CORMA; GARCÍA; LLABRÉS I XAMENA, 2010)

Como mostra a Figura 2, tais características únicas dessa classe de materiais permitem que sejam classificados em quatro categorias (LIU et al., 2014b): nas MOFs de primeira geração, a rede se apresenta instável durante a saída da molécula hospedeira, ocasionando o colapso estrutural. Em MOFs de segunda geração, a estrutura se comporta com mais rigidez, sendo estável à saída e readsorção da molécula hospedeira com manutenção da sua integridade estrutural. Nestes materiais, o vértice da rede é composto por complexos ou clusters de íons metálicos contendo espaçadores multitópicos conhecidos como SBUs (*Secondary Building Units*, blocos de construção rígidos responsáveis pela elevada estabilidade estrutural. Por sua vez, as redes das MOFs de terceira geração (conhecidas como MOFs dinâmicas) exibem flexibilidade estrutural, que mudam reversivelmente com a presença de moléculas hospedeiras ou em resposta à estímulos externos, porém mantendo a topologia, a fase e a porosidade do material.(KITAGAWA; KONDO, 1998) Quanto às MOFs de quarta geração, essas estruturas podem sofrer uma modificação pós-sintética sem alteração da topologia da rede, tendo como objetivo o reconhecimento molecular específico de uma molécula de interesse.(LIU et al., 2014b) Sendo assim, após o reconhecimento, a molécula de interesse se encontra presente na estrutura da MOF.

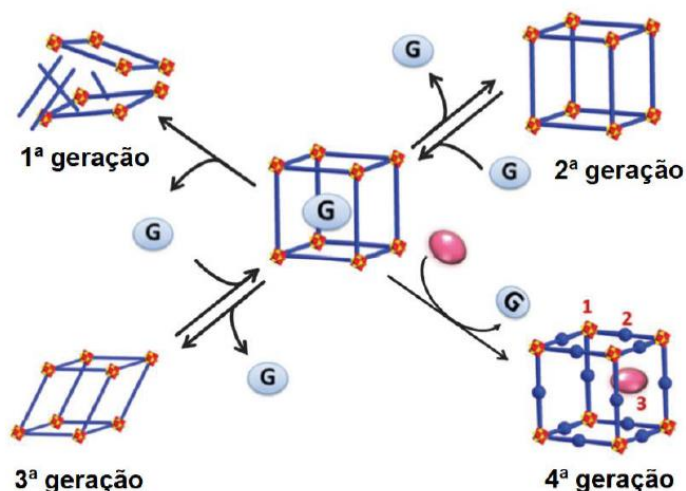


Figura 2. Ilustração do comportamento estrutural resultante da interação supramolecular hóspede (G)-hospedeiro (MOFs) em MOFs de diferentes gerações. **Fonte:** (LIU et al., 2014b)

O interesse nas MOFs de metais de transição está em sua elevada porosidade, até 90% de volume livre, elevada áreas específicas, cerca de $6000\text{-}8000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, baixa densidade (algo em torno de $0,8\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), boa estabilidade térmica ($400\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$), alta cristalinidade e possibilidades inúmeras de introduzir funcionalidades químicas. Essas características únicas fazem com que esses materiais possam apresentar uma vasta área de aplicações como nas áreas de armazenamento de gás (LIU et al., 2017), catálise heterogênea (ZENG et al., 2016), sistemas de liberação de fármacos (HUXFORD; DELLA ROCCA; LIN, 2010), sistema de detecção de compostos orgânicos (TAO et al., 2017), biomedicina (AMOROSO; POPE, 2015), dispositivos emissores de luz (WANG et al., 2017b), entre outras.

A Figura 3 mostra representações ilustrativas de estruturas de uma MOF tridimensional e outra 2D. A MOF 3D (à esquerda da figura) apresenta crescimento nos três eixos cristalográficos por meio de ligações coordenadas formando uma estrutura tridimensional. Por outro lado, uma MOF 2D (ver Figura 3, a direita) apresenta ligações metal-ligante através de dois eixos cristalográficos (por isso o termo bidimensional). Essas monocamadas (*layers*) se auto-organizam no estado sólido por interações intermoleculares não-covalentes (ligação de hidrogênio, $\pi\cdots\pi$ *stacking*, etc), mantendo a estrutura tridimensional com o empilhamento das monocamadas. (ZHAO et al., 2018a)

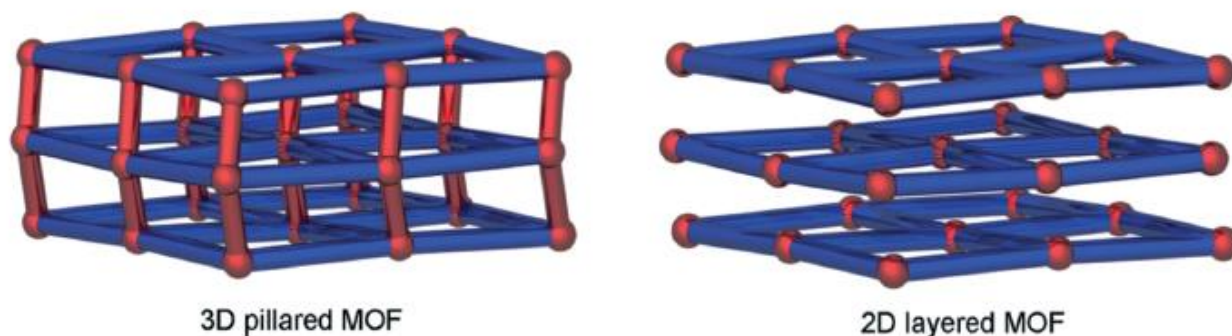


Figura 3. Representação ilustrativa de dois tipos de estruturas de MOFs. A esquerda, uma estrutura tridimensional (MOF 3D) e a direita, uma estrutura bidimensional em monocamadas (MOF 2D). As esferas vermelhas representam os metais coordenados, e as hastes azuis e vermelhas, ligantes orgânicos lineares. **Fonte:** (ZHAO et al., 2018a)

As interações intermoleculares entre as monocamadas de uma MOF bidimensional são fracas, de modo que podem ser rompidas por forças externas como, por exemplo, a sonificação, fenômeno denominado método de esfoliação física. Outro método é a esfoliação química, a qual consiste no afastamento das monocamadas com a introdução de moléculas orgânicas entre elas. Esse método também é conhecido como intercalação. A Figura 4 ilustra o processo de

esfoliação. Cabe destacar, no entanto, que essas forças intermoleculares não são suficientemente fortes para romper as ligações coordenadas metal-ligante presentes em cada monocamada. (ZHAO et al., 2018b)

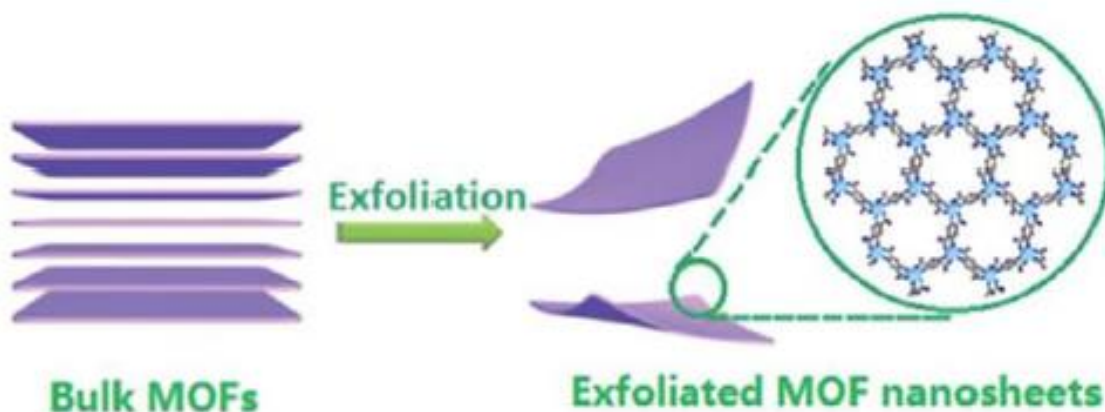


Figura 4. Representação ilustrativa do processo de obtenção de monocamadas pelo processo de esfoliação de MOFs bidimensionais. **Fonte:** (XU et al., 2016a)

De modo geral, a caracterização do material obtido após esfoliação do bulk (nanofolhas) pode ocorrer através das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão ou microscopia de força atômica para a obtenção de informações importantes como a espessura da monocamada. O efeito *Tyndall* também é muito empregado para respostas qualitativas, a qual ocorre a dispersão da luz por meio das partículas esfoliadas presentes em solução.

Além das propriedades inerentes a essa classe de materiais, as MOF 2D apresentam características adicionais como espessura ultrafina (na faixa nanométrica), elevada área específica, sítios ativos mais acessíveis e possibilidades de isolar as monocamadas por meio da técnica de esfoliação. (COGHLAN; SUMBY; DOONAN, 2014) Com a descoberta do grafeno atômico, os nanomateriais bidimensionais têm apresentando interesse crescente, incluindo também as argilas e os hidróxidos duplos lamelares (CONSTANTINO; CUNHA; FERREIRA, 2010). Quanto à síntese desses materiais, ela pode acontecer através dos métodos *top-down* ou *bottom-up*. No primeiro método, tem-se o *bulk* e requer a esfoliação do material para a obtenção das monocamadas (como mostrado na ilustração da Figura 4), enquanto o método *bottom-up* envolve a síntese direta das monocamadas (nanofolhas) a partir dos precursores. (LIU et al., 2018)

Apesar das vantagens mencionadas acima, cabe ressaltar que essas estruturas apresentam também algumas limitações. Os poros (ou os canais) de uma estrutura MOF 3D podem conter moléculas residuais (solvente, ligante em excesso, etc.) necessitando da realização de um processo de ativação eficiente (liberação das espécies ocluídas nos poros)

antes que possa ser utilizada (para adsorver ou separar gases, por exemplo). Outra desvantagem é a dificuldade na dispersão das partículas dessa classe de materiais em solventes orgânicos, devido à alta organização estrutural e/ou o tamanho das partículas. Por outro lado, MOF 2Ds apresentam limitações no uso como materiais porosos principalmente pela falta de rigidez no eixo responsável pelo crescimento tridimensional (consequência do deslizamento das monocamadas) e a dessolvatação (tratamento de ativação) podem resultar no colapso dessas estruturas.

De qualquer modo, as MOF 2Ds vêm sendo amplamente investigadas e aplicadas principalmente como sensores luminescentes (WANG et al., 2017a), sensores eletroquímicos (SU et al., 2017), preparação de membranas (ABD EL SALAM; ZAKI, 2018), entre outros.

1.2. Formação das MOFs

1.2.1. Ligantes

A escolha do ligante orgânico é a parte crucial na formação das redes metalorgânicas. Os ligantes devem ser multitópicos e conter, de preferência, grupos funcionais de modo a originar pontes entre os íons ou clusters metálicos. De um modo geral, o uso de ligantes rígidos (rigidez introduzida por anéis aromáticos, por exemplo) é recomendado, uma vez que dificultam a interpenetração das redes. Esse efeito, conhecido como catenação (FARHA et al., 2010), deve ser evitado uma vez que nesse caso o acesso aos poros fica bastante dificultado. Por outro lado, ligantes flexíveis podem contribuir para a formação de MOFs dinâmicas.

Outra característica importante a ser considerada é o tamanho da cadeia do ligante. Uma cadeia grande (ligante longo) pode gerar redes com grandes cavidades, porém pode induzir ao entrelaçamento ou interpenetração da rede (catenação). (MARTINS; M. RONCONI, 2017)

Em 2002, Omar Yaghi e colaboradores sintetizaram uma série de redes metalorgânicas isoreticulares, conhecidas como **IRMOFs** (*Isorecticular Metal-Organic Frameworks*). O estudo revelou que o aumento na cadeia do ligante gera um aumento no tamanho da cavidade, representada por esferas amarelas na Figura 5. (EDDAOUDI et al., 2002)

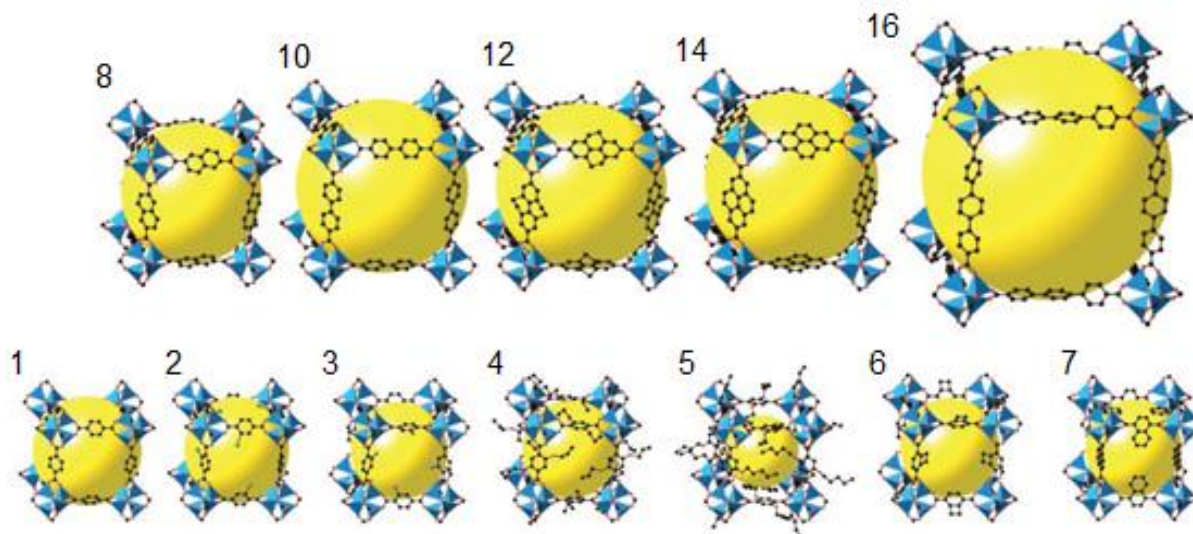


Figura 5. Representações de células unitárias de uma série de **IRMOFs** com diferentes tamanhos de cavidade. **Fonte:** (EDDAOUDI et al., 2002)

1.2.2. Centro Metálico

A escolha do metal determina não só a geometria de coordenação, mas também a propriedade principal que a MOF apresentará como luminescência, magnetismo ou catálise, por exemplo. A maioria das MOFs reportadas na literatura são construídas a partir de íons de metais de transição (Cu, Zn, Co, Ni, Cr, etc.).

Entretanto, estudos de MOFs com íons terras raras vêm ganhando atenção nos últimos anos pela possibilidade de acrescentar às características inerentes a esse tipo de material, a propriedade adicional de luminescência e/ou magnetismo. (SANCHEZ et al., 2011) Os metais de transição diferem dos íons lantanídeos no que diz respeito ao número e geometria de coordenação; os primeiros apresentam em geral números de coordenação de 2 a 6 (variando da geometria linear a octaédrica) enquanto que os íons lantanídeos apresentam números de coordenação bem maiores (de 8 a 12), como pode ser observado na Figura 6. (CAHILL; DE LILL; FRISCH, 2007)

Os lantanídeos são pouco polarizáveis devido à blindagem dos orbitais da camada *f* sendo classificados como ácidos duros. Pela teoria de Pearson (PEARSON, 1990), os íons de terras raras exibem afinidade por ligantes duros, como por exemplo, compostos contendo grupos doadores de oxigênio. Por essa razão, ligantes polidentados do tipo carboxilatos (ligantes portanto O-doadores) são bastante adequados à formação dessas estruturas com íon lantanídeos, algumas vezes conhecidas como LnMOFs (*Lanthanide Metal-Organic Frameworks*) (ver seção 1.3). Cabe mencionar ainda que, devido ao elevado número de

coordenação que os íons lantanídeos apresentam, as LnMOFs não apresentam elevadas áreas específicas, quando comparadas com as MOFs de metais de transição, e consequentemente, raramente são relatadas para fins de armazenamento de moléculas, por exemplo. (LIU et al., 2016)

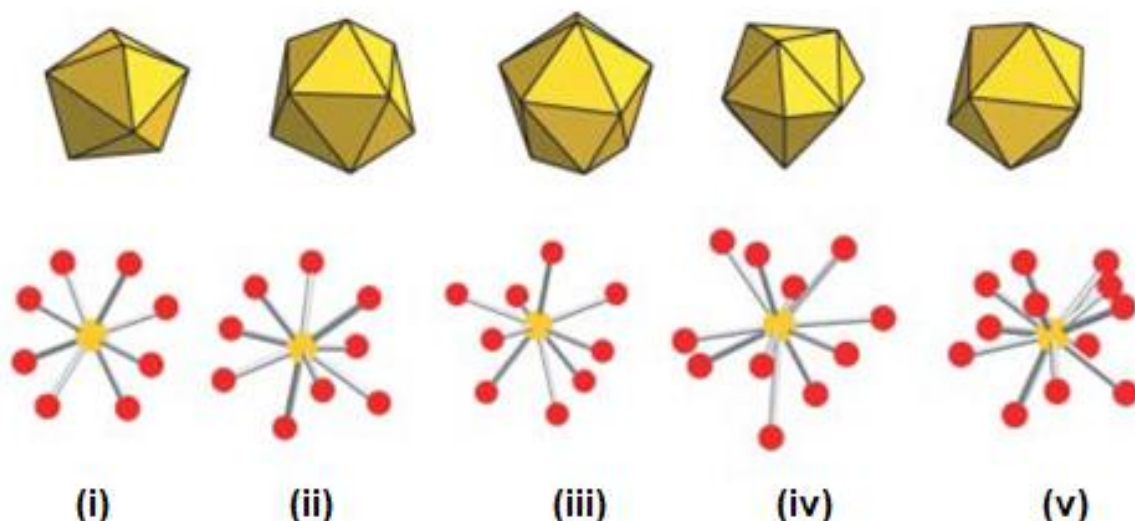


Figura 6. Representação das geometrias de coordenação dos íons lantanídeos: (i) Dodecaedro, (ii) Prisma trigonal triencapuzado, (iii) Antiprisma quadrático encapuzado, (iv) Prisma trigonal pentaencapuzado, (v) Icosaedro. **Fonte:** (CAHILL; DE LILL; FRISCH, 2007)

1.2.3. Parâmetros reacionais e rotas sintéticas

Os parâmetros mais importantes para obter as estruturas desejadas envolvem temperatura, solvente, tempo de reação, pH, razão molar metal:ligante, natureza do precursor metálico, entre outros fatores, como por exemplo o uso de moduladores de coordenação. Entretanto, para os químicos, a síntese desses materiais é ainda considerada um “quebra cabeça” quanto a auto-montagem das espécies presentes no meio reacional para a formação do produto desejado. O produto final (a MOF ou não) dependerá de um conjunto de fatores que vão desde a escolha dos constituintes do material como o ligante orgânico, o íon metálico, o modulador até as condições experimentais utilizadas na síntese (solvente, temperatura, etc.). Além disso, aspectos de ordem termodinâmica envolvendo mecanismos de nucleação e formação dos cristais também são de fundamental importância.(FURUKAWA et al., 2013)

Quanto as rotas sintéticas empregadas para a obtenção desses materiais, podem ser classificadas em convencionais e não convencionais. Os métodos convencionais envolvem desde a simples reação de bancada, passando por reações envolvendo difusão dos reagentes, até a síntese hidrotérmica/solvotérmica. Usa-se nesse último caso aquecimento elétrico e o processo ocorre em elevadas temperaturas (90 - 150 °C) e pressão, demandando intervalos de

tempo grande (dias). A grande vantagem desse método se dá pela possibilidade de formação, nessas condições, de monocristais de tamanho adequado ($> 100 \mu\text{m}$) e de alta qualidade, adequados para análise estrutural via difração de raios-X de monocristal.

Por outro lado, os métodos não convencionais como a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, síntese mecanoquímica, síntese sonoquímica, entre outros, são métodos alternativos que visam uma maior compatibilidade do ponto de vista ambiental, quer diminuindo consideravelmente os tempos de reação (que conduzem invariavelmente à produção de cristais uniformes e menores), quer evitando o uso de solventes orgânicos durante a síntese. (LEE; KIM; AHN, 2013)

As reações assistidas por micro-ondas, por exemplo, têm sido usadas com o intuito de produzir rapidamente (em escala de minutos) o material microporoso desejado (MOFs em geral apresentam diâmetros de poro até 2 nm) sob condições hidrotermais, o que confere via de regra uma cristalização rápida, proporcionando uma nucleação uniforme (pureza de fase). A reação ocorre pela oscilação de um campo elétrico acoplado ao momento dipolar permanente das moléculas no meio reacional induzindo rotações moleculares, resultando em um rápido aquecimento da fase líquida. (GIMÉNEZ-MARQUÉS et al., 2016)

Reações mecanoquímicas, por sua vez, vêm sendo usadas desde 2006 para a síntese de MOFs e envolve a utilização de energia mecânica para promover a reação, tratando-se, portanto, de uma técnica de estado sólido, sem utilização de solventes. A reação ocorre em temperatura ambiente, em geral é rápida (alguns minutos) e por ser praticamente isenta de solventes, torna-se um método classificado como ambientalmente compatível. (SAKAMOTO; MATSUDAB; KITAGAWA, 2012)

1.3. LnMOFs (*Lanthanide Metal-Organic Frameworks*)

As MOFs de íon lantanídeos tem sido amplamente estudadas devido ao sinergismo entre as propriedades desses íons com as propriedades das MOFs. Dentre essas propriedades, a possibilidade de emitir luz (luminescência) se destaca. Os íons lantanídeos apresentam estado de oxidação +3 (mais estável) e configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^n$. A blindagem do nível $4f$ pelas camadas mais externas ($5s$ e $5p$) resulta em uma mínima influência do campo cristalino, devido as regras de seleção. Assim, a luminescência é resultado das transições intra-configuracionais $f-f$, com características espectroscópicas únicas, tais como, bandas finas de emissão (alta pureza de cor), tempos de vida longo (ms) e deslocamento Stokes ($> 200 \text{ nm}$, no mínimo). É conhecido na literatura que a emissão do íon Eu^{3+} é empregada como sonda espectroscópica. A principal

razão para o íon európio ser considerado uma sonda estrutural está no fato de que o estado fundamental 7F_0 e o estado excitado 5D_0 não serem degenerados, ou seja, não são divididos pelo efeito do campo cristalino (caso dos demais íons lantanídeos), como ilustrado na Figura 7. (BINNEMANS, 2015)

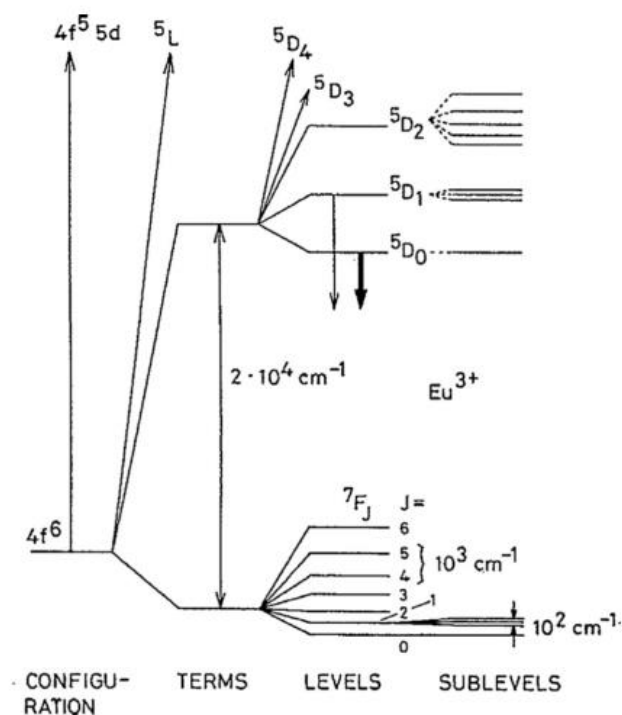


Figura 7. Diagrama de energia do íon Eu^{3+} ($4f^6$) mostrando os termos de repulsão inter-eletrônica, os níveis de acoplamento spin-órbita e os efeitos do campo cristalino. **Fonte:** (BINNEMANS, 2015)

O íon európio trivalente exibe uma intensa emissão na região do vermelho quando excitado com radiação UV. Essa fotoluminescência é observada também em muitos compostos do íon európio (III) com ligantes orgânicos. Os íons Ln^{3+} apresentam baixo coeficiente de absorção de radiação ultravioleta (UV), sendo assim, os ligantes atuam como antena. Em outras palavras, o efeito antena consiste na absorção da radiação ultravioleta pelos grupos cromóforos do ligante, seguida da transferência dessa energia para níveis do íon Eu^{3+} , populando o estado emissor que então decai radiativamente. (LUSTIG et al., 2017) O processo de absorção, transferência de energia e emissão é ilustrado na Figura 8. O ligante contendo aromaticidade e sistemas conjugados absorvem os fótons da radiação ultravioleta, levando o elétron do estado fundamental (S_0) para o estado excitado (S_1). A perda de energia do estado excitado pode ocorrer, então, por dois caminhos: (i) o elétron no estado excitado S_1 decai para o estado fundamental S_0 e o ligante emite fótons (fluorescência); (ii) os elétrons no estado excitado S_1 transferem energia para o estado tripleto (T_1) através de cruzamento intersistema e o ligante

emite fosforescência. Porém, se a energia do estado tripleto excitado (T_1) for maior ao nível emissor do íon Ln^{3+} , ocorrerá uma transferência intramolecular ligante-lantanídeo. O processo termina com o decaimento do nível excitado para o nível fundamental do lantanídeo que pode ser acompanhado por emissão de luz. (XU et al., 2016b)

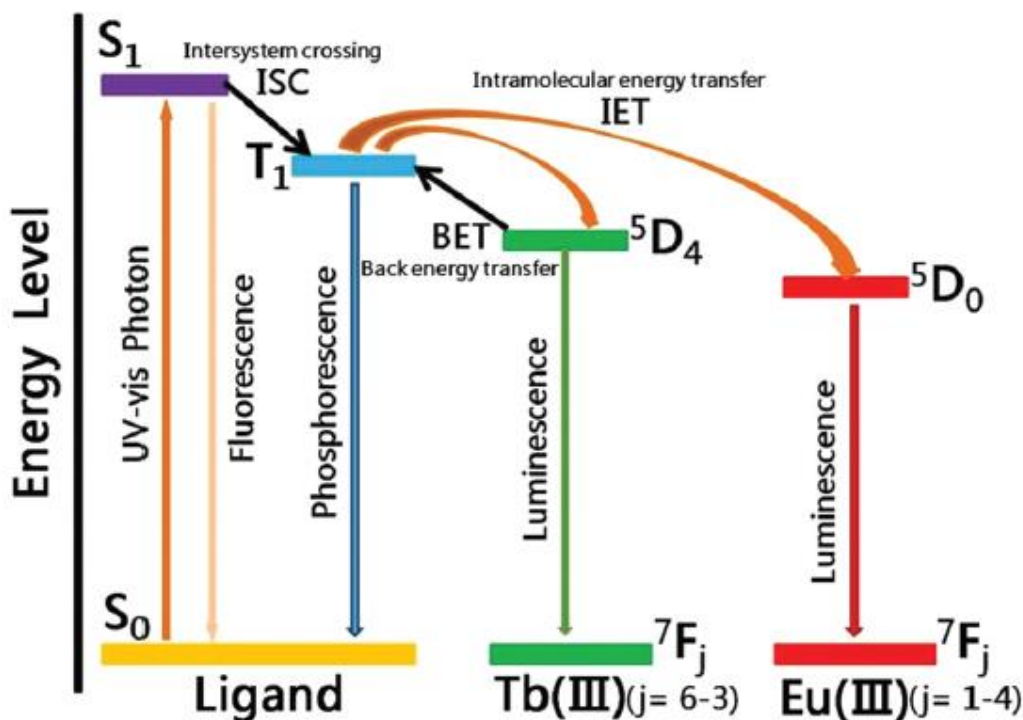


Figura 8. Processos de absorção, transferência de energia e emissão associados ao efeito antena. S_0 e S_1 ilustram, respectivamente, o estado singlete fundamental e o estado singlete excitado, enquanto que T_1 representa o estado tripleto excitado do ligante. **Fonte:** (XU et al., 2016b)

A propriedade de luminescência associada às LnMOFs tem se tornado uma área interessante para diversas aplicações, incluindo seu uso para sensoriamento. A luminescência é muito sensível e altamente dependente das características estruturais, do ambiente de coordenação dos íons Ln^{3+} , da natureza da superfície do poro e das interações com a molécula de interesse (*guest*). Essas interações hóspede (analito)-hospedeiro (MOF) podem ser ligações coordenadas, ligações de hidrogênio, interações $\pi \cdots \pi$ *stacking*, transferência de elétrons e/ou processos de transferência de energia. (MAHATA et al., 2017)

A obtenção das LnMOFs (na maioria dos casos) ocorre por método direto, ou seja, o íon Ln^{3+} reage *in situ* com o ligante orgânico. Entretanto, essas estruturas podem ser obtidas por método indireto no qual o íon Ln^{3+} é incorporado à rede por meio de funcionalização ou por

modificação pós-sintética. Por exemplo, Hao e colaboradores obtiveram uma LnMOF por um método indireto. Os íons Ln^{3+} foram introduzidos na estrutura por uma funcionalização. A **Eu@MOF** funcionalizada atua como sensor de 1-hidróxipireno, um biomarcador de hidrocarbonetos policíclicos (carcinogênicos). A parte estrutural da MOF consiste de íons Gd^{3+} e ligantes 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico formando uma rede 3D. Os íons Eu^{3+} são introduzidos nos poros da MOF por imersão em soluções aquosas de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ resultando no sensor do tipo *turn-off* (desliga com o reconhecimento do analito). (HAO; YAN, 2017) O reconhecimento inibe o efeito antena, impedindo a transferência de energia para o íon Eu^{3+} resultando na extinção de luminescência, como ilustrado na Figura 9.

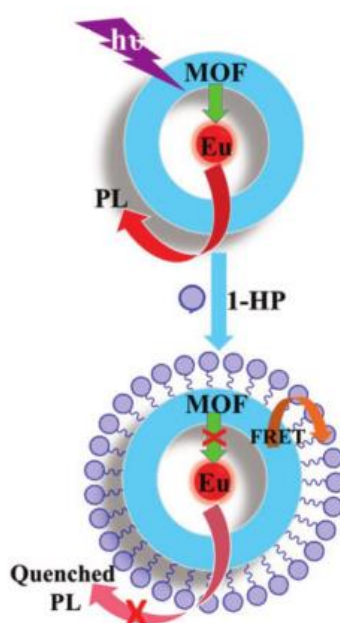


Figura 9. Esquema ilustrativo do mecanismo de sensoriamento de 1-hidróxipireno (1-HP) por meio de uma LnMOF de Gd^{3+} funcionalizada com Eu^{3+} . FRET = Transferência de energia de ressonância de fluorescência e PL = Fotoluminescência. **Fonte:** (HAO; YAN, 2017)

1.3.1. Sensores

As LnMOFs são potenciais candidatas para aplicação como sensores químicos devido à combinação da propriedade luminescente via efeito antena com os diversos sítios de interação MOF (hospedeiro) – analito (hóspede). (LUSTIG et al., 2017) Em comparação com outros tipos de sensores (de estímulos magnéticos, ópticos, térmicos, por exemplo), os sensores luminescentes podem oferecer algumas vantagens como resposta rápida, alta sensibilidade (escala ppm) e possibilidade remota de monitoramento. (CUI et al., 2018)

Devido ao mecanismo único de emissão das LnMOFs, eles são utilizados como sensores químicos baseando-se nas variações da luminescência causadas por alterações no meio. Atualmente, diferentes LnMOFs têm sido aplicadas no sensoriamento de diferentes tipos de analitos como cátions metálicos (Cu^{2+} , Fe^{2+}), ânions (PO_4^{3-} , F^-) e moléculas (solventes, gases, compostos orgânicos). (ZHANG et al., 2018)

Uma das limitações das técnicas analíticas usuais na detecção de metais é a dificuldade de realizar medidas *in situ*. É importante, de fato, desenvolver sensores químicos com seletividade, sensibilidade, rápida resposta, baixo custo, estabilidade e capacidade de reutilização, e que apresentem também potencial para medições em tempo real. (TANG et al., 2013)

Sensores químicos baseados em MOFs vêm apresentando bons e promissores resultados, uma vez que elevadas áreas específicas são capazes de concentrar altos níveis de analito, resultando na sensibilidade. Sítios de interação (sítio aberto no metal, sítio de Lewis ácido/básico e poros ajustáveis) podem realizar o reconhecimento específico, com alta seletividade, a partir de interações intermoleculares. Essas interações podem ser do tipo não-covalentes eletrostáticas (íon-íon, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo permanente), ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals, $\pi \cdots \pi$ *stacking* e efeitos hidrofóbicos. (YI et al., 2016)

O reconhecimento específico ocorre por meio das interações supramoleculares. A natureza porosa das MOFs permite acomodar as espécies do analito (moléculas, íons, biomoléculas) induzindo ao reconhecimento da molécula de interesse. (LIU et al., 2014a) A formação da espécie supramolecular LnMOF-analito pode ocorrer por dois modos distintos: adsorção das moléculas nos poros ou nas superfícies das partículas do material, ocasionando assim uma perturbação nos níveis de energia, sendo usualmente observado como uma diminuição (*quenching*) ou, em alguns casos, aumento na intensidade de emissão do íon lantanídeo.

Para garantir a seletividade/sensibilidade da detecção, o controle do tamanho dos poros e a flexibilidade da estrutura são fatores importantes a serem considerados. (ALLENDORF et al., 2009) A sensibilidade é exibida pela extinção (*quenching*) ou intensificação da luminescência, causada pela interação supramolecular entre as LnMOFs e o analito ou até mesmo o rompimento da estrutura. (MAHATA et al., 2017).

A resposta quantitativa do fenômeno de *quenching* pode ser determinada por meio da equação de Stern-Volmer (1), onde I_0 e I representam a intensidade de luminescência antes e após a presença do analito, K_{SV} a constante de Stern-Volmer e $[C]$, a concentração do analito.

$$I_0/I = K_{SV}[C] + 1 \quad (1)$$

Por meio do método de validação analítica, é possível quantificar o limite de detecção do analito, através da variação da intensidade de emissão com as diferentes concentrações do analito de interesse.

Entretanto, apesar de diferentes e importantes informações poderem ser extraídas a partir da equação (1), especialmente a forma como a interação ocorre, de um modo geral a literatura tem utilizado apenas essa equação para associar altos valores de K_{SV} à eficiência de sensores luminescentes baseados em LnMOFs (HU; DEIBERT; LI, 2014)

1.3.1.1. Sensor de pH

Com base nas propriedades luminescentes observadas nesses materiais, estudos têm sido desenvolvidos para a detecção do valor preciso de pH a partir de moléculas sensíveis ao meio. Na área da biomedicina, as LnMOFs auxiliam no monitoramento das alterações de pH no meio biológico e em células vivas sem a destruição das mesmas. (KOROSTYNSKA et al., 2007) Uma LnMOF com potencial aplicação para sensor de pH deve conter unidades ou grupos funcionais capazes de receber/aceitar íons H^+ ou OH^- dentro de uma faixa de pH sem causar o rompimento da rede metalorgânica. (MENG et al., 2015) XIA e colaboradores reportaram um estudo de sensoriamento, com mimetização do meio biológico, com detecção na faixa de pH de 3 a 7. Trata-se de uma LnMOF em escala nano com fórmula mínima $[Eu_{2x}Tb_{2-2x}(fum)_2(ox)(H_2O)_4] (Eu_xTb_{1-x}; x = 0.016, 0.034, 0.056, 0.084; \text{fum} = \text{fumarato}, \text{ox} = \text{oxalato})$. (XIA et al., 2017) HARBUZARU e colaboradores reportaram um protótipo miniaturizado com LnMOF de íons európio, denominada de **ITQMOF-3-Eu**, que apresenta resposta na faixa de pH de 5 a 7,5, faixa comum de fluídos biológicos. (HARBUZARU et al., 2009) Meng e colaboradores reportaram uma MOF multifuncional de fórmula mínima $[H_3O][Eu_3-(HBPTC)_2(BPTC)(H_2O)_2] \cdot 4DMA$ ($H_4BPTC = 3,3',5,5'$ -bifeniltetraarboxilato) com resposta na faixa de pH 7-10. (MENG et al., 2015) Aguilera-Sigalat e colaboradores reportaram uma MOF, **UiO-66-NH₂**, com estabilidade em meio ácido e básico, com resposta na faixa de pH 1-9. (AGUILERA-SIGALAT; BRADSHAW, 2014) Entretanto, sensores baseados em materiais bidimensionais (2D), desde o primeiro trabalho publicado na área até o momento, são relativamente pouco reportados na literatura.

1.3.1.2. Sensor de nitrocompostos

Os nitrocompostos são compostos orgânicos contendo um ou mais grupos -NO₂ (nitro) em sua estrutura, sendo os nitroaromáticos de natureza explosiva. Na última década, por se tratar de um poluente ambiental e o principal componente de explosivos (aplicações militares, segurança e guerra), estudos têm sido desenvolvidos para o monitoramento e a detecção rápida de quantidades muito pequenas desses analitos (principalmente em nível traço). (SANG; ZHAN; CAO, 2015) Recentemente, novas técnicas para detecção de nitrocompostos estão sendo desenvolvidas, dentre elas o uso de sensores luminescentes baseados em LnMOFs vem apresentando vantagens como detecção não-destrutiva, alta sensibilidade, rápido tempo de resposta e possibilidade de monitoramento *in situ* (CHENG et al., 2016), quando comparado aos métodos analíticos usuais (cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, eletroquímica, cães farejadores, etc). (QUAH; NG; VITTAL, 2018).

Os nitroaromáticos são conhecidos como fortes *quenchers* devido a sua alta afinidade eletrônica pela molécula hospedeira, desligando a luminescência. (HU; DEIBERT; LI, 2014) Dentre os nitroaromáticos, os nitrofenóis são classificados como poluentes prioritários, o *orto*-, *meta*- e *para*-nitrofenol representam os nitrofenóis mais persistentes no ambiente e de elevada toxicidade. A detecção do ácido pícrico (2,4,6-trinitrofenol), por exemplo, é bastante importante, pois trata-se de um composto-base nas indústrias de corantes, fogos de artifício e vidros, onde simultaneamente é liberado no meio ambiente enquanto ocorre a produção.

Dentro desse contexto, têm sido desenvolvidos sensores capazes de detectar essas espécies a nível traço visando a proteção ambiental e potenciais ameaças à segurança. (TAN et al., 2016) (SANG; ZHAN; CAO, 2015) TANG e colaboradores reportaram uma MOF de gadolínio, [Gd₆(L)₃(HL)₂(H₂O)₁₀]·18H₂O·x(solvente), com limite de detecção de 1,67 ppm para ambos *orto*-, *meta*- e *para*-nitrofenol. (TAN et al., 2016) SANG e colaboradores reportaram o estudo envolvendo os polímeros de coordenação **COP-301** e **COP-401** com capacidade de detecção de 2,4,6-trinitrofenol em concentrações menores que 1 ppm e alta seletividade. (SANG; ZHAN; CAO, 2015) ZHOU e colaboradores reportaram um sensor de 2,4,6-trinitrofenol baseado na MOF flexível {[Eu₂(MFDA)₂(HCOO)₂(H₂O)₆]·H₂O}_n (H₂MFDA = ácido 9,9-dimetilfluoreno-2,7-dicarboxílico) com limite de detecção de 4,5x10⁻⁷ mol.L⁻¹ (equivalente a 0,103 ppm). (ZHOU et al., 2013) Tan e colaboradores obtiveram uma MOF 2D microporosa de íons Gd³⁺ e o ligante H₄L = ácido 5,5'-piridina-2,5-isoftálico com fórmula mínima [Gd₆(L)(HL)₂(H₂O)₁₀]·18H₂O, isorecticular a estrutura com íons Eu³⁺. A MOF

2D é capaz de sensoriar nitrofenóis em solução aquosa com um limite de detecção de aproximadamente 1,70 ppm para *orto*-, *meta*- e *para*-nitrofenol. (TAN et al., 2016)

De um modo geral, todos esses experimentos foram realizados em solução (suspensão da LnMOF) e, portanto, ensaios de estabilidade do material no solvente e na presença do analito tornam-se um fator imprescindível na aplicação desses materiais como sensores.

1.4. Estabilidade de MOFs

A estabilidade da estrutura é controlada, principalmente, pela força da ligação coordenada entre o centro metálico e o ligante orgânico.(CAVKA et al., 2008) Apesar do potencial que essas estruturas apresentam, as MOFs apresentam limitações que precisam ser superadas para determinada aplicação. A estabilidade em água é uma limitação importante a ser investigada para saber se é possível expor o material poroso a quantidades razoáveis de umidade ou utilizar a MOF em soluções aquosas do analito sem que a estrutura se colapse. (TAN et al., 2015) A água pode deslocar o ligante coordenado, levando ao colapso estrutural da MOF ou à formação de uma nova estrutura (através, por exemplo, de um novo modo de coordenação), bloquear os sítios de ligação ao centro metálico e também ocupar as cavidades, impedindo a adsorção das moléculas-alvo.(BURTCH; JASUJA; WALTON, 2014) Um exemplo é a LnMOF obtida em 1999 por Yaghi e colaboradores, um dos grupos pioneiros na descoberta das MOFs. Trata-se de um composto com fórmula mínima $[Tb(bdc)(NO_3)] \cdot 2DMF$ (bdc = 1,4-benzenodicarboxílico; DMF = moléculas *guest* de dimetilformamida). A estrutura do material, em presença de água, sofre uma modificação na qual as moléculas de água se coordenam ao íons Tb^{3+} , impedindo o crescimento 3D. Sendo assim, ocorre a formação de uma estrutura 1D de modo irreversível, $[Tb_2(H_2O)_4(bdc)_3]_n$, como pode ser observado na Figura 10.(YAGHI et al., 1999a, 1999b)

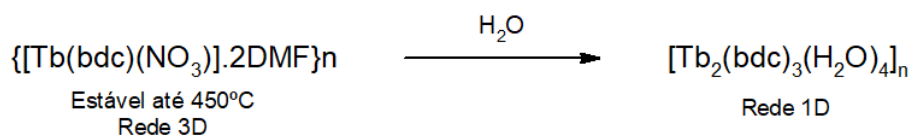


Figura 10. Esquema de modificação estrutural, irreversível, em presença de moléculas de água. Readaptado de (GALAÇO; LIMA; SERRA, 2018)

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

De acordo com os resultados obtidos, há fortes indícios de que o objetivo principal desse trabalho, a obtenção de MOFs luminescentes inéditas contendo dois diferentes ligantes na mesma esfera de coordenação do íon európio (III), foi alcançada. Os compostos **CMS52(C)MW**, **CMS52(C)HT** e **CMS57MW (CMS57AMW)** são muito cristalinos, apresentam luminescência intensa, boa estabilidade térmica e as curvas DTA sugerem a presença de moléculas-hóspedes ocluídas nas cavidades das estruturas. Entretanto, tentativas de obtenção de monocristais com tamanho e qualidade adequados estão sendo realizadas no momento, visando a resolução estrutural via difração de raios-X de monocristal.

Já, à medida que, o sistema $\text{Eu}^{3+}/2,6\text{-piridinadicarboxilato (PDC) /1,3,5\text{-benzenotricarboxilato (BTC)}$, foi investigado, três compostos diferentes foram obtidos, dependendo da rota e condições de síntese utilizadas, porém, todas elas apresentando um único tipo de ligante na esfera de coordenação. São eles: o composto **CMS31MW** (ou **CMS31HT**, já que os resultados de caracterização mostraram tratar-se da mesma espécie, a MOF $[\text{Eu}(\text{PDC})_2]_n$), a amostra **CMS43MW** (na realidade, uma mistura das MOFs de európio contendo o ligante benzenotricarboxílico **MIL-78** e **MOF-76**) e o composto **CMS47MW**, correspondente à MOF **MIL-78** $[\text{Eu}(\text{BTC})_3]_n$, todas já descritas na literatura.

De qualquer modo, o composto cristalino e luminescente **CMS31MW** (rebatizado como **EU-MOF-2D** após sua estrutura cristalina ter sido resolvida por DRX de monocristal) foi objeto de um estudo computacional que revelou a presença de cavidades com dimensões nanométricas e um canal “fechado” (praticamente sem acesso) pela orientação dos anéis piridínicos do ligante. O composto apresenta emissão vermelha (611 nm), quando excitado tanto na região do ligante (301 nm) quanto na região do íon lantanídeo (393 nm), com uma eficiência quântica de 24% e um tempo de vida de estado excitado igual a 1,7 ms, evidenciando a ocorrência do efeito antena no material. Na investigação do sensoriamento de solventes e compostos nitroaromáticos, esse polímero de coordenação bidimensional apresentou elevada sensibilidade na detecção seletiva do ácido pícrico em baixas concentrações (962-2062 ppm). Acredita-se que o reconhecimento molecular deva ocorrer pela adsorção do nitrocomposto na superfície da **EU-MOF-2D** (por meio de uma interação intermolecular formando uma supramolecular) e o mecanismo de sensoriamento deve estar associado à transferência de elétrons dos orbitais LUMO da matriz para os orbitais LUMO do analito, como ficou evidenciado por cálculos teóricos DFT.

No que diz respeito a estabilidade química desse material, a **EU-MOF-2D** se apresentou instável em solução aquosa, levando à formação (reversível) do composto $[\text{Eu}(\text{PDC})(\text{HPDC})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (amostra **CMS31-W**). As moléculas de água em contato com a matriz **EU-MOF-2D** induziram ao deslocamento do ligante coordenado, a protonação do ligante e ao bloqueio dos sítios do íon Eu^{3+} . Ainda assim, moléculas de água solvatadas foram capazes de manter a estrutura tridimensional por interações de ligações de hidrogênio entre as lamelas da estrutura bidimensional. O composto **CMS31-W** contendo o ligante protonado apresentou potencialidade na aplicação como sensor luminescente de pH, tendo sido observado um aumento na intensidade da emissão com o incremento de íons OH^- no ambiente químico. O mecanismo desse sensoriamento ainda não está tão bem elucidado, porém acredita-se que essas alterações (na intensidade da luminescência) estejam relacionadas com a protonação/desprotonação do ligante por efeito do pH. A curva de decaimento do material **CMS31-W** indica a presença de dois sítios de simetria no sistema (Eu_1 e Eu_2), o método de Horrocks revela que um dos sítios se encontra coordenado a duas moléculas de água. Dessas informações, pode-se concluir que o composto **CMS31-W** apresenta um comportamento distinto em solução aquosa quando comparado com a estrutura cristalina no estado sólido.

Como perspectivas futuras, tem-se entre outros, o objetivo de elucidar o mecanismo relacionado ao sensoriamento de pH do composto **CMS31-W**. A titulação potenciométrica sem ajuste inicial de pH revelou uma inflexão na curva (característica de titulação ácido forte x base forte), sugerindo assim, o fenômeno de desprotonação das carboxilas presentes na estrutura do composto **CMS31-W**. No mecanismo associado ao pH, experimentos de ressonância magnética nuclear no estado sólido podem também ajudar a identificar os hidrogênios ácidos na estrutura assim como: a presença/ausência com a protonação/desprotonação, respectivamente. Uma vez descoberto o mecanismo, a intenção é gerar filmes do composto **CMS31-W** usando papel de filtro como substrato, para uma aplicação simples e rápida semelhante ao papel tornassol (nesse caso, utilizando uma lâmpada UV como dispositivo revelador). Como também aplicar a dispersão **CMS31-W** como indicador luminescente, uma vez que a emissão é mais intensa em meio alcalino quando comparado ao meio ácido. Um outro passo na otimização de aplicação desse composto é a formação de compósitos, que está sendo realizada no momento no sentido de obter membranas transparentes luminescentes usando os polímeros PVDF (fluoreto de polivinilideno), CMC (carbóximetilcelulose) e celulose bacteriana como substratos.

Já no que diz respeito ao sensoriamento de ácido pícrico pelo composto **EU-MOF-2D**, pretende-se usar o método de validação padrão da curva analítica (segundo a IUPAC) de modo a obter os limites de quantificação e detecção do analito. A intenção é utilizar as informações

da equação de Stern-Volmer para aprofundar o conhecimento sobre o mecanismo (dinâmico ou estático) da supressão associado à interação **(EU-MOF-2D)**···(2,4,6-trinitrofenol). Por fim, pretende-se, ainda, realizar medidas de sensoriamento investigando a seletividade da detecção frente a outros nitrocompostos, objetivando a aplicação em uma amostra real.

6. REFERÊNCIAS

- ABD EL SALAM, H. M.; ZAKI, T. Removal of hazardous cationic organic dyes from water using nickel-based metal-organic frameworks. **Inorganica Chimica Acta**, v. 471, p. 203–210, 2018.
- AGUILERA-SIGALAT, J.; BRADSHAW, D. A colloidal water-stable MOF as a broad-range fluorescent pH sensor via post-synthetic modification. **Chemical Communications**, v. 50, n. 36, p. 4711–4713, 2014.
- ALLENDORF, M. D. et al. Luminescent metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1330, 2009.
- ALOTHMAN, Z. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874–2902, 2012.
- AMBROZ, F. et al. Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs. **Small Methods**, p. 1800173, 2018.
- AMOROSO, A. J.; POPE, S. J. A. Using lanthanide ions in molecular bioimaging. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 44, p. 4723–4742, 2015.
- BAG, P. P.; WANG, X. S.; CAO, R. Microwave-assisted large scale synthesis of lanthanide metal-organic frameworks (Ln-MOFs), having a preferred conformation and photoluminescence properties. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 26, p. 11954–11962, 2015.
- 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, 2013.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.
- BRAYSHAW, P. A. et al. Structural studies of rare earth/transition metal complex ion systems as a basis for understanding their thermal decomposition to mixed oxides. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 6, p. 1127–1141, 2005.
- BURTCH, N. C.; JASUJA, H.; WALTON, K. S. Water stability and adsorption in metal-organic frameworks. **ACS publications**, v. 114, n. 20, p. 10575–10612, 2014.

CAHILL, C. L.; DE LILL, D. T.; FRISCH, M. Homo- and heterometallic coordination polymers from the f elements. **CrystEngComm**, v. 9, n. 1, p. 15–26, 2007.

CARMONA, P. Vibrational spectra and structure of crystalline dipicolinic acid and calcium dipicolinate trihydrate. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 36, n. 7, p. 705–712, 1980.

CAVKA, J. H. et al. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 42, p. 13850–13851, 2008.

CHEN, B. et al. Luminescent Open Metal Sites within a Metal–Organic Framework for Sensing Small Molecules. **Advanced Materials**, v. 19, n. 13, p. 1693–1696, 2007.

CHENG, T. et al. Luminescent metal-organic frameworks for nitro explosives detection. **Science China Chemistry**, v. 59, n. 8, p. 929–947, 2016.

COGHLAN, C. J.; SUMBY, C. J.; DOONAN, C. J. Utilising hinged ligands in MOF synthesis: A covalent linking strategy for forming 3D MOFs. **CrystEngComm**, v. 16, n. 28, p. 6364–6371, 2014.

CONSTANTINO, V. R. L.; CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. DA C. Hidróxidos Duplos Lamelares: Nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Quim. Nova**, v. 33, n. 1, p. 159–171, 2010.

CORMA, A.; GARCÍA, H.; LLABRÉS I XAMENA, F. X. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 4606–4655, 2010.

CUI, Y. et al. Metal-Organic Frameworks as Platforms for Functional Materials. **Accounts of Chemical Research**, v. 49, n. 3, p. 483–493, 2016.

CUI, Y. et al. Photonic functional metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 15, p. 5740–5785, 2018.

DUTRA, J. D. L.; BISPO, T. D.; FREIRE, R. O. LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly. **Journal of Computational Chemistry**, v. 35, n. 10, p. 772–775, 2014.

EDDAOUDI, M. et al. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. **Science**, v. 295, p. 32–34, 2002.

FARHA, O. K. et al. Control over Catenation in Metal–Organic Frameworks via Rational Design of the Organic Building Block. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 3, p. 950–952, 2010.

FURUKAWA, H. et al. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. **Science**, v. 341, n. 6149, p. 1230444–1230444, 2013.

GALAÇO, A.; LIMA, J.; SERRA, O. OS LANTANÍDEOS NAS REDES METALORGÂNICAS: UMA NOVA CLASSE DE MATERIAIS POROSOS. **Química Nova**, v. 41, p. 678–690, 2018.

GANGU, K. K. et al. A review on contemporary Metal-Organic Framework materials. **Inorganica Chimica Acta**, v. 446, p. 61–74, 2016.

GIMÉNEZ-MARQUÉS, M. et al. Nanostructured metal–organic frameworks and their bio-related applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 307, p. 342–360, 2016.

GUO, L.; WU, G.; LI, H.-H. Synthesis, Crystal Structures, Thermal and Luminescent Properties of Rare Earth Metal Complexes with 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic Acid. **Journal of Chemical Crystallography**, v. 42, n. 3, p. 192–198, 2012.

GUSTAFSSON, M. et al. A family of highly stable lanthanide metal-organic frameworks: Structural evolution and catalytic activity. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 11, p. 3316–3322, 2010.

HABIMANA, F. et al. Synthesis of europium metal–organic framework (Eu-MOF) and its performance in adsorptive desulfurization. **Adsorption**, v. 22, n. 8, p. 1147–1155, 2016.

HAO, J. N.; YAN, B. Determination of Urinary 1-Hydroxypyrene for Biomonitoring of Human Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Carcinogens by a Lanthanide-functionalized Metal-Organic Framework Sensor. **Advanced Functional Materials**, v. 27, n. 6, p. 1–8, 2017.

HARBUZARU, B. V. et al. A Miniaturized Linear pH Sensor Based on a Highly Photoluminescent Self-Assembled Europium(III) Metal-Organic Framework. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 35, p. 6476–6479, 2009.

HE, H. et al. A micrometer-sized europium(iii)–organic framework for selective sensing of the $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ anion and picric acid in water systems. **Dalton Trans.**, v. 46, n. 39, p. 13502–13509, 2017.

HU, Z.; DEIBERT, B. J.; LI, J. Luminescent metal organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. **Chemical Society Reviews**, 2014.

HUANG, Y. et al. Syntheses, structures, and photoluminescence of three-dimensional lanthanide coordination polymers with 2,5-pyridinedicarboxylic acid. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 8, p. 1731–1737, 2008.

HUXFORD, R. C.; DELLA ROCCA, J.; LIN, W. Metal-organic frameworks as potential drug carriers. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 14, n. 2, p. 262–268, 2010.

KITAGAWA, S.; KONDO, M. Functional Micropore Chemistry of Crystalline Metal Complex-Assembled Compounds. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 71, n. 8, p. 1739–1753, 1998.

KOROSTYNSKA, O. et al. Review on State-of-the-art in Polymer Based pH Sensors. **Computer Engineering**, v. 7, n. 1, p. 3027–3042, 2007.

KOSTOVA, I.; KIEFER, W.; PEICA, N. Raman, FT-IR, and DFT studies of 3,5-pyrazoledicarboxylic acid and its Ce(III) and Nd(III) complexes. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, p. 1538–1553, 2007.

LEE, H. J.; CHO, W.; OH, M. Fluorescent octahedron and rounded-octahedron coordination polymer particles (CPPs). **CrystEngComm**, v. 12, n. 11, p. 3959, 2010.

LEE, Y.; KIM, J.; AHN, W. Synthesis of metal-organic frameworks : A mini review. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 30, n. 9, p. 1667–1680, 2013.

LIAN, X.; YAN, B. A lanthanide metal–organic framework (MOF-76) for adsorbing dyes and fluorescence detecting aromatic pollutants. **RSC Advances**, v. 6, n. 14, p. 11570–11576, 2016.

LIMA, A. M. et al. Produção e caracterização de filmes finos transparentes e condutores de óxido de grafeno reduzido. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, 2018.

LIU, D. et al. Metal – Organic Frameworks as Sensory Materials and Imaging Agents. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 4, p. 1916–1924, 2014a.

LIU, J. et al. Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 16, p. 6011–6061, 2014b.

LIU, J. et al. New Luminescent Three-Dimensional Zn(II)/Cd(II)-Based Metal-Organic Frameworks Showing High H₂ Uptake and CO₂ Selectivity Capacity. **Crystal Growth and**

Design, v. 17, n. 4, p. 2059–2065, 2017.

LIU, J. et al. Two-dimensional metal-organic frameworks nanosheets: Synthesis strategies and applications. **Inorganica Chimica Acta**, v. 483, p. 550–564, 2018.

LIU, X. et al. Synthesis of rare earth metal-organic frameworks (Ln-MOFs) and their properties of adsorption desulfurization. **Journal of Rare Earths**, v. 32, n. 2, p. 189–194, fev. 2014c.

LIU, X. et al. Multifunctional lanthanide-organic frameworks for fluorescent sensing, gas separation and catalysis. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 9, p. 3743–3749, 2016.

LUSTIG, W. P. et al. Metal–organic frameworks: functional luminescent and photonic materials for sensing applications. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 11, p. 3242–3285, 2017.

MAHALAKSHMI, G.; BALACHANDRAN, V. FT-IR and FT-Raman spectra , normal coordinate analysis and ab initio computations of Trimesic acid. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 124, p. 535–547, 2014.

MAHATA, P. et al. Luminescent rare-earth-based MOFs as optical sensors. **Dalton Transactions**, v. 46, n. 2, p. 301–328, 2017.

MARTINS, V.; M. RONCONI, C. Coordination Networks: Design, Synthesis, Topology and Photophysical Properties. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 3, p. 1318–1341, 2017.

MENG, Q. et al. A multifunctional Eu MOF as a fluorescent pH sensor and exhibiting highly solvent-dependent adsorption and degradation of rhodamine B. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 47, p. 24016–24021, 2015.

NÓBREGA, K. C. et al. Obtenção e caracterização de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6.2, p. 84–90, 2011.

ÖHRSTRÖM, L. Let’s Talk about MOFs—Topology and Terminology of Metal-Organic Frameworks and Why We Need Them. **Crystals**, v. 5, n. 1, p. 154–162, 2015.

PAN, L. et al. Porous lanthanide-organic frameworks: Synthesis, characterization, and unprecedented gas adsorption properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 10, p. 3062–3067, 2003.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases—the evolution of a chemical concept.

Coordination Chemistry Reviews, v. 100, p. 403–425, 1990.

QUAH, H. S.; NG, L. T.; VITTAL, J. J. The role of structure and the metal ion in the fluorescence sensing of nitro compounds for a series of lanthanide(III) 9,10-anthracene dicarboxylate coordination polymers. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 1, p. 264–268, 2018.

RAIZADA, M. et al. Synthesis, structure and magnetic studies of lanthanide metal–organic frameworks (Ln–MOFs): Aqueous phase highly selective sensors for picric acid as well as the arsenic ion. **Polyhedron**, v. 139, p. 131–141, jan. 2018.

RZĄCZYŃSKA, Z.; DANCZOWSKA-BURDON, A.; SIENKIEWICZ-GROMIUK, J. Thermal and spectroscopic properties of light lanthanides (III) and sodium complexes of 2,5-pyridinedicarboxylic acid. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 101, n. 2, p. 671–677, 2010.

SAHINER, N.; DEMIRCI, S.; YILDIZ, M. Preparation and Characterization of Bi-metallic and Tri-metallic Metal Organic Frameworks Based on Trimesic Acid and Co(II), Ni(II), and Cu(II) Ions. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, n. 2, p. 1–12, 2016.

SAKAMOTO, H.; MATSUDAB, R.; KITAGAWA, S. Systematic mechanochemical preparation of a series of coordination pillared layer frameworks. **Dalton Trans.**, v. 41, n. 14, p. 3956–3961, 2012.

SANCHEZ, C. et al. Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market. **Chem. Soc. Rev.**, v. 40, p. 696–753, 2011.

SANG, N.; ZHAN, C.; CAO, D. Highly sensitive and selective detection of 2,4,6-trinitrophenol using covalent-organic polymer luminescent probes. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 1, p. 92–96, 2015.

SERRE, C. et al. Synthesis, characterisation and luminescent properties of a new three-dimensional lanthanide trimesate: $M((C_6H_3)-(CO_2)_3)$ ($M = Y, Ln$) or MIL-78. **J. Mater. Chem.**, v. 14, n. 10, p. 1540–1543, 2004.

SHARIF, S. et al. Hydrothermal synthesis, structural investigation, and magnetic properties of 2-D layered lanthanide ($Ln = Pr, Eu, Gd, Tb$, and Er) coordination polymers possessing infinite 1-D nanosized cavities. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 68, n. 15, p. 2725–2738, 2015.

SHEBERLA, D. et al. High electrical conductivity in $Ni_3(2,3,6,7,10,11\text{-hexaiminotriphenylene})_2$, a semiconducting metal-organic graphene analogue. **Journal of the**

American Chemical Society, v. 136, n. 25, p. 8859–8862, 2014.

SONG, X. Z. et al. Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation of a Europium(III) Metal-Organic Framework Producing a Multi-responsive Luminescent Sensor. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 26, p. 4034–4041, 2014.

SOUZA, E. R.; SIGOLI, F. A. Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1841–1847, 2012.

SU, F. et al. Two-dimensional zirconium-based metal-organic framework nanosheet composites embedded with Au nanoclusters: A highly sensitive electrochemical aptasensor toward detecting cocaine. **ACS Sensors**, v. 2, n. 7, p. 998–1005, 2017.

SUPKOWSKI, R. M.; HORROCKS, W. D. W. On the determination of the number of water molecules, q , coordinated to europium (III) ions in solution from luminescence decay lifetimes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 340, p. 44–48, 2002.

SWIDERSKI, G. et al. Spectroscopic (IR, Raman, NMR), thermal and theoretical (DFT) study of alkali metal dipicolinates (2,6) and quinolinates (2,3). **Arabian Journal of Chemistry**, 2016.

TABATABAEE, M.; MOHAMMADINASAB, R.; AGHAIE, M. A Three-Dimensional Samarium Coordination Polymer with Benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic Acid, Synthesis, Characterization and Thermal Decomposition to Sm₂O₃ Nanoparticles. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 26, n. 1, p. 127–133, 2016.

TAN, K. et al. Water interactions in metal organic frameworks. **CrystEngComm**, v. 17, n. 2, p. 247–260, 2015.

TAN, Q. H. et al. A gadolinium MOF acting as a multi-responsive and highly selective luminescent sensor for detecting o -, m -, and p -nitrophenol and Fe³⁺ ions in the aqueous phase. **RSC Advances**, v. 6, n. 66, p. 61725–61731, 2016.

TANG, Q. et al. Cation Sensing by a Luminescent Metal – Organic Framework with Multiple Lewis Basic Sites. **Inorg. Chem.**, v. 35, p. 2799–2801, 2013.

TAO, J. et al. Hybrid Photonic Cavity with Metal-Organic Framework Coatings for the Ultra-Sensitive Detection of Volatile Organic Compounds with High Immunity to Humidity. **Scientific Reports**, v. 7, p. 1–8, 2017.

TIAN, Y.; WU, J. A comprehensive analysis of the BET area for nanoporous materials. **AIChE**

Journal, v. 64, n. 1, p. 286–293, 2018.

VARGHESE, H. T. et al. IR, Raman and SERS spectra of disodium terephthalate. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 68, n. 3, p. 817–822, 2007.

WANG, H.-S. et al. Lanthanide-based metal-organic framework nanosheets with unique fluorescence quenching properties for two-color intracellular adenosine imaging in living cells. **NPG Asia Materials**, v. 9, n. 3, p.354–354, 2017a.

WANG, P. et al. Fluorescence Properties Change of Lanthanide Coordination Polymers Dispersed in Mesoporous SBA-15 by Energy Transition Process. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 22, n. 4, p. 744–755, 2012.

WANG, X. et al. Highly Efficient White-Light Emission and UV-Visible/NIR Luminescence Sensing of Lanthanide Metal-Organic Frameworks. **Crystal Growth and Design**, v. 17, n. 4, p. 2178–2185, 2017b.

WILBRAHAM, L.; COUDERT, F.-X.; CIOFINI, I. Modelling photophysical properties of metal–organic frameworks: a density functional theory based approach. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 36, p. 25176–25182, 2016.

WU, H. Y. et al. Two lanthanide luminescent coordination compounds based on 3,5-Pyrazoledicarboxylate and oxalic acid. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 63, n. 5, p. 785–793, 2010.

XIA, T. et al. A luminescent ratiometric pH sensor based on a nanoscale and biocompatible Eu/Tb-mixed MOF. **Dalton Transactions**, v. 46, n. 23, p. 7549–7555, 2017.

XU, H. et al. Metal-organic framework nanosheets for fast-response and highly sensitive luminescent sensing of Fe³⁺. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 28, p. 10900–10905, 2016a.

XU, H. et al. Lanthanide-based metal-organic frameworks as luminescent probes. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 45, p. 18003–18017, 2016b.

YAGHI, O. M. et al. From condensed lanthanide coordination solids to microporous frameworks having accessible metal sites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 8, p. 1651–1657, 1999a.

- YAGHI, O. M. et al. A microporous lanthanide-organic framework. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 38, n. 17, p. 2590–2594, 1999b.
- YI, F.-Y. et al. Chemical Sensors Based on Metal-Organic Frameworks. **ChemPlusChem**, v. 81, n. 8, p. 675–690, ago. 2016.
- ZENG, L. et al. Metal-Organic Frameworks: Versatile Materials for Heterogeneous Photocatalysis. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 11, p. 7935–7947, 2016.
- ZHANG, F. et al. A europium (III) based nano-flake MOF film for efficient fluorescent sensing of picric acid. **Microchimica Acta**, v. 184, n. 4, p. 1207–1213, 2017.
- ZHANG, G. X.; ZHANG, W.; HAN, Z. B. Synthesis, structures, and photoluminescent properties of 3D lanthanide coordination polymers with rare (4,5)-connected topology. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 12, n. 10, p. 982–985, 2009.
- ZHANG, Q. et al. Multifunctional Ln–MOF Luminescent Probe for Efficient Sensing of Fe³⁺, Ce³⁺, and Acetone. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 28, p. 23976–23986, 2018.
- ZHAO, M. et al. Ultrathin 2D Metal-Organic Framework Nanosheets. **Advanced Materials**, v. 27, n. 45, p. 7372–7378, 2015.
- ZHAO, M. et al. Two-dimensional metal–organic framework nanosheets: synthesis and applications. **Chemical Society Reviews**, p. 1–8, 2018a.
- ZHAO, W. et al. Ultrathin two-dimensional metal-organic framework nanosheets for functional electronic devices. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 377, p. 44–63, 2018b.
- ZHAO, Y.; LI, K.; LI, J. Solvothermal Synthesis of Multifunctional Coordination Polymers. **Z. Naturforsch**, v. 65b, p. 976–998, 2010.
- ZHOU, H.-C. “JOE”; KITAGAWA, S. Metal–Organic Frameworks (MOFs). **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 16, p. 5415–5418, 2014.
- ZHOU, X. H. et al. A flexible Eu(III)-based metal-organic framework: Turn-off luminescent sensor for the detection of Fe(III) and picric acid. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 34, p. 12403–12409, 2013.