

MARCELO GALINDO LAHOUD

Síntese e investigação da potencialidade de aplicação como material molecular de espécies discretas e Metal Organic Frameworks (MOFs) baseados em íons terras raras

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof. Dra. Regina Célia Galvão Frem

Araraquara

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

L184s

Lahoud, Marcelo Galindo

Síntese e investigação da potencialidade de aplicação como material molecular de espécies discretas e Metal

Organic Frameworks (MOFs) baseados em íons terras raras

/ Marcelo Galindo Lahoud. – Araraquara : [s.n.], 2016

103 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química

Orientador: Regina Célia Galvão Frem

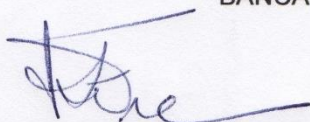
1. Európio. 2. Ácidos carboxílicos. 3. Luminescência.
4. Terras raras. 5. Compostos de coordenação. I. Título.

MARCELO GALINDO LAHOUD

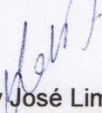
Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em
Química.

Araraquara, 11 de agosto de 2016.

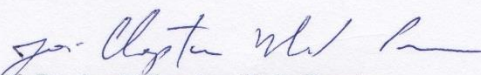
BANCA EXAMINADORA



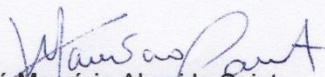
Prof^a. Dr^a. Regina Célia Galvão Frem (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara -SP



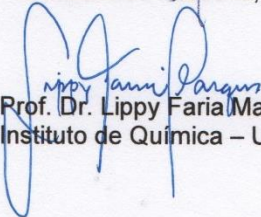
Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. José Clayston Melo Pereira
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras – USP, Ribeirão Preto - SP



Prof. Dr. Lippy Faria Marques
Instituto de Química – UERJ, Rio de Janeiro - RJ

DADOS CURRICULARES

Dados Pessoais

Data de nascimento: 20/03/1987.
Nacionalidade: brasileira.
Naturalidade: Mundo Novo – MS.
Filiação:
 Marcelino Lahoud.
 Ana Claudia Galindo Lahoud.

Formação Acadêmica

Graduação: Bacharel em Química.
Instituição: Universidade Estadual do Oeste Paraná, UNIOESTE, Toledo, Brasil.
Conclusão: Dez/2009.

Mestrado: Química Inorgânica.
Instituição: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Instituto de Química.
Conclusão: Julho de 2012.

TRABALHOS CIENTÍFICOS NO PRELO E PUBLICADOS

LAHOUD, MARCELO G.; MUNIZ, ELAINE. C.; ARROYOS, G.; FÁVARO, MARCELO A.; DAVOLOS, MARIAN R.; D'VRIES, RICHARD. F.; ELLENA, JAVIER ; FREITAS, RAFAEL S. ;ARRIGHI, E.; FREM, REGINA C.G. *Rare earth coordination dinuclear compounds constructed from 3,5-dicarboxypyrazolate and succinate intermetallic bridges. New Journal Chemistry*, v. 40, p. 5338–5346, 2016.

LAHOUD, M. G.; FREM, R. C. G.; GÁLICO, D. A.; BANNACH, G.; NOLASCO, M. M.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D. *Intriguing light-emission features of ketoprofen-based Eu(III) adduct due to a strong electron-phonon coupling Journal of Luminescence* v. 170, Part. 2, p. 357–363, 2016.

KRAUSER, MAIKE. O.; LAHOUD, M. G.; ROSA, MAURICIO. F.; *Estudo do comportamento fotofísico e da fotoestabilidade de um derivado azalactônico encapsulado em ciclodextrina em solução aquosa. Tchê Química*, v. 12, n. 23, p.74–83, 2015.

GÁLICO, D. A.; LAHOUD, M. G.; DAVOLOS, M. R.; FREM, R. C. G.; FRAGA-SILVA, T. F. C.; VENTURINI, J.; ARRUDA, M. S. P.; BANNACH, G. *Spectroscopic, luminescence and in vitro biological studies of solid ketoprofen of heavier trivalent*

lanthanides and yttrium(III). *Journal of Inorganic Biochemistry* v. 140, p. 160–166, 2014.

LAHOUD, MARCELO G.; MARQUES, LIPPY F.; DA SILVA, PATRÍCIA B.; DE JESUS, CAIO A.S.; DA SILVA, CECILIA C.P.; ELLENA, JAVIER; FREITAS, RAFAEL S.; DAVOLOS, MARIAN R.; FREM, REGINA C.G. Synthesis, crystal structure and photoluminescence of a binuclear complex of europium(III) containing 3,5-dicarboxypyrazolate and succinate. *Polyhedron*, v. 54, p. 1–7, 2013.

MARQUES, LIPPY FARIA; CANTARUTI, ANDERSON A.B.; CORREA, CHARLANE CIMINI ; LAHOUD, MARCELO GALINDO ; DA SILVA, ROBSON ROSA ; RIBEIRO, SIDNEY JOSÉ LIMA ; MACHADO, FLÁVIA CAVALIERI . First crystal structures of lanthanide-hydrocinnamate complexes: Hydrothermal synthesis and photophysical studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry*, v. 252, p. 69–76, 2013.

Participação em Congressos e/ou apresentação de trabalhos

- *Third International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials*, Sorrento – Itália, 03 a 07 de março de 2013, com apresentação dos trabalhos:

- “Investigation of the relationship between thermal treatment and emission intensity of thulium(III) complexes”
- “PMMA-[Tb₂(dcpz)₂(suc)] organic inorganic hybrids complex”
- “Luminescent hybrids obtained by mesoporous silica doped with new terbium complex”.

- Apresentação do trabalho intitulado: “Green luminescence of a new terbium(III) binuclear complex.” *40 International Conference on Coordination Chemistry em Valencia – Espanha, em 9 a 13 de setembro de 2012.*

- Apresentação do trabalho intitulado: “Síntese, caracterização estrutural e estudo das propriedades luminescentes de um complexo binuclear de európio(III)” apresentado na forma de pôster na *35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química* em Águas de Lindóia – SP, em 28 a 31 de maio de 2012.

- Apresentação do trabalho intitulado: “Síntese, caracterização e estudo das propriedades luminescentes de complexos binucleares de disprósio(III) com dicarboxilatos” apresentado na forma de pôster no *5º Encontro Nacional Sobre Terras Raras em João Pessoa – PB, em 10 a 13 de abril de 2012.*

- Apresentação do trabalho intitulado: “Síntese, caracterização e estudo das propriedades luminescentes de MOFs de európio(III) com dicarboxilatos” apresentado na forma de pôster durante o *18º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química-IPWS em São José do Rio Preto - SP, 6 a 8 de novembro de 2011.*

Outros:

Doutorado Sanduíche pelo Programa Ciências Sem Fronteira - Laboratório Associado CICECO (Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos) e Departamento de Física da Universidade de Aveiro em Aveiro – Portugal, sob coordenação científica do Professor Doutor Luís António Ferreira Martins Dias Carlos, no período de 01 de junho de 2014 a 30 de maio de 2015.

Avaliador dos trabalhos apresentados no XXV Congresso de Iniciação Científica da Unesp, área de Exatas, 25 de setembro de 2013, Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

Bolsas

Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica.
Agência de Fomento: PICV/Unioeste/PRPPG.
Instituição: Universidade Estadual do Oeste do Paraná.
Início: agosto/2007.
Término: julho/2009.

Agência de Fomento: PIBIC/CNPq.
Instituição: Universidade Estadual do Oeste do Paraná.
Início: agosto/2009.
Término: dezembro/2009.

Agência de Fomento: CNPq
Instituição: Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho.
Início: agosto/2010.
Término: julho/2012.

Agência de Fomento: CNPq
Instituição: Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho.
Início: agosto/2012.
Término: julho/2016.

Dedico aos meus pais, Marcelino Lahoud e
Ana Claudia Galindo Lahoud e
ao meu irmão Marcos Herinque Lahoud
Pelo apoio incondicional e incentivo
constante.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer inicialmente a força que nos coordena denominada por muitos como Deus.

Em seguida aos meus pais e meu irmão por ter me dado um amor incondicional e toda a estrutura necessária para que eu pode-se correr atrás dos meus sonhos e objetivos.

Agradeço também às minhas avós por terem sido as pessoas que são e terem construído nossas famílias, tendo isso refletido significativamente em meu caráter.

Agradeço também a Andreia Monteiro por ter me dado todo suporte, carinho e amor que foram substanciais para chegar ao fim do meu doutorado.

Aos meus tios, tias, primos e primas por ter me ajudado de formas diferentes.

À minha Orientadora Prof. Regina Frem por ter me aceitado, ensinado, acreditado no trabalho, inspirado e pela paciência com meus defeitos!!

Aos Colegas de laboratório que se tornaram grandes amigos como Jader, Renata, Guilherme, Guilherme Arroyos, Thales, Ronan, Renan, Gislaine, Debora, Natalia e Gabriela.

Aos colegas que passaram por esse grupo que com toda certeza acrescentaram algo na minha vida de alguma forma científica e não científica.

A todos os colegas e Professores dessa Instituição.

Aos técnicos e amigos como Rafael e Serginho pelas ajudas no Lab.

As meninas da Biblioteca pelas ajudas indispensáveis, cito aqui a Bel, representando todas.

Um Agradecimento muito especial a todo grupo do CICECO da Universidade de Aveiro – Portugal, em especial ao Prof. Dr. Luís Dias Carlos e a Profa. Dra. Rute A. S. Ferreira por terem me aceitado e me ensinado o pouco que sei e que está refletido nessa Tese.

Agradecimento em especial também a Dra. Mariela Nolasco e Dra. Paula Brandão do CICECO da UA - PT pela contribuição científica que estão presente nessa Tese.

Ao Prof. Rafael de Sá de Freitas do IF da USP de São Paulo pela contribuição com os dados e resultados na parte de magnetismo.

Agradeço também ao Diogo Gálico pela nossa parceria científica que tem como frutos a publicação de artigos e resultados nessa Tese.

A todos meus amigos de Araraquara.

Aos órgãos financiadores como CNPq e Fapesp.

Meu sincero muito obrigado!!!

“O tempo foi a forma que Deus criou para que todas as coisas boas não acontecessem ao mesmo tempo”

RESUMO

Este trabalho é dividido em duas partes, na primeira parte foi caracterizado o complexo $[\text{Ln}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Eu}$) por espectroscopia vibracional no infravermelho, análise elementar e otimização da geometria por método DFT. Mas o foco central foram os estudos das propriedades luminescente no intervalo de 12 – 300 K. O espectro de emissão do $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ revela uma forte dependência com a temperatura, bem ilustrada pelo não usual deslocamento amplo para o azul de ($\sim 17 \text{ cm}^{-1}$) da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ quando a temperatura é elevada de 12 a 300 K. A diferença aritmética entre os espectros de absorção do $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ com o do $[\text{Gd}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ indicou a presença de uma banda de transferência de carga do ligante para o metal (LMCT) (320-370 nm). A partir da fosforescência do $[\text{Gd}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ a energia dos estados de tripleto relacionada ao Keto foi determinada mostrando uma grande sobreposição com os níveis intra- $4f^6$ e um forte acoplamento elétron-fônon. A alta ressonância entre o nível LMCT e estados tripletos e os níveis do Eu^{3+} leva a uma forte dependência do valor do tempo de vida da $^5\text{D}_0$, típico da presença de processos de transferência de energia operativos. A segunda parte desse trabalho compreendeu na síntese, caracterização e estudos das propriedades luminescente e magnéticas de uma MOF inédito de formula $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$. A MOF foi sintetizada por via hidrotermal e caracterizado por DRX de monocristal e pó, espectroscopia vibracional no infravermelho, reflectância difusa, análise elementar, análise térmica, microscopia eletrônica de varredura e fisissorção de N_2 . O composto apresentou boa estabilidade térmica no entanto mostrou-se ter baixa porosidade. A MOF apresentou emissão na região do vermelho com elevado rendimento quântico de emissão, mostrando que o ligante é um bom sensibilizador nesse sistema. As emissões dos íons Eu^{3+} mostraram-se ser uma sonda espectroscópica, contribuindo na elucidação da estrutura. Foi observado uma dependência térmica em relação à intensidade das transições originárias do nível $^7\text{F}_1$, em especial a transição $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$. Além disso, as transições intraconfiguracionais $4f-4f$ mostram ter uma boa fotoestabilidade. Resultados de susceptibilidade magnética mostram íons Eu^{3+} magneticamente afastados e portanto os torna uma fraca *probe* estrutural.

Palavras-chave: Európio. MOFs. Complexo luminescente.

ABSTRACT

This work is divided into two parts, the first part was characterized the complex $[\text{Ln}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Eu}$) by infrared spectroscopy, elemental analysis and geometry optimization by DFT method. But the central focus was the study of luminescent properties in the 12-300 K interval. The emission spectra of $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ reveal a strong dependence with the temperature, well-illustrated by an unusual large blue-shift ($\sim 17 \text{ cm}^{-1}$) of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition as the temperature is raised from 12 to 300 K. The arithmetic difference between the absorption spectrum of $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ with that of $[\text{Gd}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ pointed out the presence of a ligand-to-metal charge transfer (LMCT) band (320-370 nm). From the $[\text{Gd}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ phosphorescence the energy of the keto-related triplet states was determined showing a large overlap with the intra- $4f^6$ levels and a strong electron-phonon coupling. The high-resonance between the LMCT and triplet states and the Eu^{3+} levels leads to a strong dependence of the $^5\text{D}_0$ lifetime value, typical of the presence of operative energy transfer processes. The second part of this work included in the synthesis, characterization and study of luminescence and magnetic properties of a novel MOF formula $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$. The MOF was synthesized by way hydrothermal and characterized by XRD of single crystal and powder, infrared spectroscopy, diffuse reflectance, elemental analysis, thermal analysis, scanning electron microscopy and N_2 physisorption. Compound demonstrated good thermal stability however proved to have low porosity. MOF showed emission in the red region with a high emission quantum yield, showing that the ligand is a good sensitizer in the system. The emission of Eu^{3+} ions proved to be a spectroscopic probe, contributing to the elucidation of the structure. A thermal dependence was observed in relation to the intensity of originating $^7\text{F}_1$ level transitions, in particular the $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$ transition. Furthermore, the $4f-4f$ transitions intraconfigurational shown to have a good photostability. Magnetic susceptibility results show Eu^{3+} ions separated magnetically and thus makes a weak probe structure.

Keywords: Europium. MOFs. Luminescent complex.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplos de emprego de terras raras nas mais diversas tecnologias.	20
Figura 2. Aumento dos preços dos commodity de terras raras.....	22
Figura 3. Espectro de emissão de diversos lantanídeos.	23
Figura 4. Diagrama de energia parcial do íon Eu^{3+} ($4f^6$), mostrando a magnitude relativa do desdobramento provocado pelo efeito da repulsão elétron-elétron, do acoplamento spin-órbita e do campo cristalino.	24
Figura 5. Diagrama que mostra a relação entre quantidades de picos e a simetria do sítio de Eu^{3+}	26
Figura 6. O efeito antena para a sensibilização da luminescência em alguns íons Ln^{3+} (setas azuis indicam os processos não-radiativos e as vermelha ou verde, processos radiativos), ISC = cruzamento intersistema (8).	30
Figura 7. Antiprisma quadrado (a) e dodecaedro trigonal (b) para números de coordenação 8, e prisma trigonal triângulo (c) para número de coordenação 9.....	31
Figura 8. Um exemplo de um polímero 1D-coordenação (16). Átomos de hidrogénio no carbono foram deixados de fora para maior clareza. Os átomos em rosa representam: Co; azul: N; Vermelho: O; cinza: C; branco: H. rosa: Co; azul: N; Vermelho: O; cinza: C; branco: H.....	32
Figura 9. Exemplo de <i>espiro-links</i> formando uma rede de coordenação, as moléculas de água da estrutura são omitidas (16). Os átomos são representados pelas cores: cinza claro; Cr; amarelo: Ba; azul: N; cinza: C; Vermelho: O; verde: H.....	33
Figura 10. A Esquerda mostrado a MOF-5 e a direita a HKUST-1. Os átomos são representados pelas cores: cinza claro: Zn; turquesa: Cu; cinza: C; vermelho: O.....	34
Figura 11. Representação Hierárquica dos grupos de polímero de coordenação, rede de coordenação e a MOF.	34
Figura 12. Dependência do pH em função do espectro de emissão do complexo de Eu^{3+} (λ_{ex} 384 nm, 0,1 M, NaCl, 298 K), a variação da razão da intensidade das bandas em 680:587 nm e estrutura do complexo de Eu^{3+} em meio ácido e básico são mostradas na representação (24).....	36
Figura 13. Representação esquemática dos possíveis efeitos causados pelo aumento da temperatura na luminescência. As linhas vermelhas correspondem a temperaturas mais elevadas (26).	38

Figura 14. (a) ilustração do nanotermômetro. (b) núcleo do nanotermômetro observado via microscopia eletrônica de transmissão. (c) espectro de fluorescência dos nanotermômetros dispersos em tampão fosfato-salino (pH 7,4) a diferentes temperaturas (λ_{ex} 341 nm e λ_{em} 613 nm) (27).	39
Figura 15. (a) design do ZJU-88 $\Rightarrow$ perileno. (b) espectros de emissão em DMF registrados de 20 a 80 °C (λ_{ex} 388 nm). (c) relação da intensidade (615/473 nm) com a temperatura e o fit da curva para ZJU-88 $\Rightarrow$ perileno.) (28). 40	40
Figura 16. Esquema de síntese do $[\text{Ln}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$	42
Figura 17. Esquema de síntese do $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$	43
Figura 18. Fórmula estrutural dos complexos $[\text{Ln}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$, Ln = Eu, Gd.	48
Figura 19. Espectros vibracionais no infravermelho em modo ATR para os complexos $[\text{Ln}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$, Ln = Gd.	49
Figura 20. Espectros de emissão do $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ adquiridos a (1) 300 K excitando em 370 nm, a 12 K excitado em 370 nm (2) e 280 nm (3); no detalhe é mostrado a ampliação ($\times 20$) da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (12 K).	51
Figura 21. Espectros de excitação do $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ monitorando em 618 nm e medidos em (1) 12 K e (2) 300 K.	52
Figura 22. Espectros de reflectância difusa do (a) $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e (b) $[\text{Gd}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$; No detalhe: diferença aritmética entre os dois espectros.	53
Figura 23. Geometria molecular otimizada obtida via cálculos DFT (B3LYP) sobre o $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$	54
Figura 24. Transições calculadas utilizando o método TD-B3LYP onde as transições são representadas como linhas verticais.	54
Figura 25. Dependência térmica (12-300 K) dos espectros de emissão do $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ excitado em 370 nm.	55
Figura 26. (a) Dependência da temperatura da área integrada das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$. A linha solida corresponde ao melhor ajuste dos dados usando a Equação (7) ($r^2 > 0,993$). (b) Plot residual regular do ajuste.	57
Figura 27. Diagrama parcial de energia ilustrando possíveis caminhos de excitação e relaxação (T indica os estados tripleto do ligante). Em todos os casos, a largura dos níveis representa a FWHM das bandas nos espectros de emissão e de excitação.	58

- Figura 28. (a) Espectro de emissão resolvido no tempo do $[\text{Gd}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ excitado em 370 nm adquirido com um atraso inicial de 0,05 ms e janela de integração de 20,00 ms; ajuste do envelope das funções multi-Gaussianas (círculos sólidos) e os respectivos componentes (zonas sombreadas); a sobreposição com níveis Eu^{3+} selecionados (linhas verticais) foi realizada. (b) Plot residual regular ($r^2 > 0,98$)..... 59
- Figura 29. Curva de decaimento da emissão para $[\text{Gd}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ adquirido a 12 K, monitorando em 430 nm e excitando em 300 nm. 60
- Figura 30. Curva de decaimento do nível $^5\text{D}_0$ emissor do $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ medido à temperatura ambiente, monitorando em 616 nm e excitando em (a) 280 nm, (b) 320, 395 nm, (c) 370, 525, 560 nm e (d) 465 nm. As linhas sólidas correspondem aos dados de melhor ajuste de uma função mono-exponencial. Plots residual regular ($r^2 > 0,99$) são mostrados à direita..... 61
- Figura 31. Esquema que ilustra a sobreposição entre os estados LMCT (banda Gaussiana em púrpura), tripleto (bandas Gaussiana em azul) e singlete (bandas de Gauss cinza) do keto e níveis selecionados intra- $4f^6$ (linhas verticais) do $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$. Os valores dos tempos de vida da $^5\text{D}_0$ (círculos verdes) medidos sob diferentes comprimentos de onda de excitação também são mostrados. 62
- Figura 32. Dependência térmica (12-300 K) da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ excitada em 370 nm do $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ 65
- Figura 33. Variação térmica do deslocamento de energia do pico $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ para $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e outros compostos relatados na literatura baseados em Eu^{3+} ; as linhas são guias visuais. No inserto está mostrada a dependência térmica da FWHM para o $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ 65
- Figura 34. Formas de coordenação do ligante 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato de sódio no $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ (A) e (B)..... 68
- Figura 35. (A) Ambiente envolta dos centros Eu(1) e Eu(2); (B) Representação dos poliedros de dois centros de európio para o $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$. Operações de simetria: (i) $x, 1+y, 1+z$; (ii) $x, y, 1+z$; (iii) $1-x, -y, 1-z$; (iv) $1+x, 1+y, 1+z$; (v) $2-x, 2-y, 2-z$; (vi) $1-x, 1-y, 2-z$ 69
- Figura 36. (a) Fragmento da rede polimérica bidimensional do composto $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$. (b) rede polimérica bidimensional do composto $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ vista do eixo X. (c) Em diferente posição dos eixos. (d) Representação tridimensional da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ utilizando poliedros (cor roxa) para representar os sítios de coordenação dos íons európio. 72
- Figura 37. Espectros vibracionais do ligante 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato de sódio (Na_4Btec) e da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ 74
- Figura 38. Curvas TGA e DTA para a MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ 76

Figura 39. Difrátogramas de raios X de pó para o $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ com variação de temperatura.	77
Figura 40. Espectros de reflectância da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ e 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato de sódio (Na_4Btec).	78
Figura 41. Espectros de emissão da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ adquiridos em 300 K (em vermelho), e em 12 K (em preto). Excitação em 317 nm. O inserte mostra a ampliação (15x) da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (12 K).	80
Figura 42. Espectros de excitação da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ monitorando em 614 nm e medidos em 12 K (vermelho) e 300 K (preto). No detalhe zoom de 4x da região de 400 a 600 nm.	82
Figura 43. Diagrama de cromaticidade CIE do $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$	85
Figura 44. Curva de fotoestabilidade da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ excitando em 325 nm e monitorando em 614 nm a temperatura ambiente.	86
Figura 45. Espectro de excitação da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ monitorando em 613,7 nm a temperatura ambiente, repetindo o mesmo espectro 25 vezes consecutivas e interrupta.	87
Figura 46. Curva de decaimento da emissão da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ adquirido a 300 K (excitando em 317 nm e monitorando a emissão em 613,8 nm); as linhas sólidas correspondem aos dados de melhor ajuste de uma função mono-exponencial. Fit residual regular ($r^2 > 0,99$) é mostrado abaixo.	88
Figura 47. Curvas de decaimento da emissão da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ adquirido a 300 K, excitando em 317 e monitorando em 579,0 nm (em verde), 579,8 nm (em preto) e 613,8 nm (em vermelho).	89
Figura 48. Dependência da temperatura com a susceptibilidade magnética medido com 1 T para a MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$. Os círculos sólidos são os dados experimentais e a linha vermelha é calculada susceptibilidade Van Vleck (67) com uma divisão de energia $\Delta/K_B = 475\text{K}$	90
Figura 49: Isoterma de fissisorção de N_2 para a MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$	91
Figura 50. Representação de um fragmento da estrutura da MOF vista ao longo do eixo cristalográfico x, com auxílio do Mercury CDS 3.6, onde em amarelo são representados os espaços vazios calculados com uma <i>probe</i> de raio de 1 Å e o <i>grid</i> de 0,15 Å. Em branco são representados os átomos de H, vermelho os de O, cinza os de C e ciano os Eu. Em verde são dadas as distancias em angstroms.	92
Figura 51. Curva de distribuição do diâmetro de poro (BJH) para a MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$	93
Figura 52. Imagens MEV-FEG da MOF: a) 500x; b) 5.000x.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do íon Eu^{3+}	28
Tabela 2. Resultados de análise elementar para os complexos $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Gd}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$	48
Tabela 3. Principais dados obtidos pela espectroscopia no IV em modo ATR para os complexos $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Gd}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$	50
Tabela 4. Dados cristalográficos do $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$	67
Tabela 5. Distâncias de ligação para Eu(1) e Eu(2) na esfera de coordenação na estrutura cristalina da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$	70
Tabela 6. Resultado de análise elementar para a MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$	73
Tabela 7. Principais atribuições dos modos de vibração dos espectros de infravermelho do ligante Na_4Btec e do $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$	75
Tabela 8. Principais transições observadas no espectro de reflectância da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ (62)	79
Tabela 9. Resumo dos dados obtidos pela medida de medida de fisissorção de N_2 para a MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$	93

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Propriedades luminescentes dos íons terras raras	23
1.1.1 Luminescência de íons lantanídeos (fundamentação teórica)	24
1.1.2 Íons Eu^{3+} : sonda espectroscópica analítico-estrutural	27
1.2 Transferência de energia	29
1.3 Complexos de lantanídeos com carboxilatos	31
1.3.1 MOFs	31
1.3.1.1 Principais propriedades das MOFs	35
1.4 Compostos de coordenação a base de Ln^{3+} como sensores	35
1.4.1 Sensores moleculares termométricos	36
2 OBJETIVOS	41
3 PARTE EXPERIMENTAL	42
3.1 Sínteses	42
3.1.1 Sínteses dos compostos $[\text{Ln}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Eu}$)	42
3.1.2 Síntese do $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$	43
3.2 Caracterização e Estudo da Fotoluminescência	44
3.2.1 Análise elementar de C, N, H.	44
3.2.2 Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).	44
3.2.3 Análise termogravimétrica.	44
3.2.4 Espectroscopia eletrônica no UV/ Vis com medida de reflectância difusa.	44
3.2.5 Difração de raios-X por monocristal.	45
3.2.6 Fotoluminescência.	45
3.2.7 Rendimento quântico de emissão absoluto.	45
3.2.7 Estudo do comportamento magnético	46
3.2.8 Difração de raios X de pó	46
3.2.9 Fisissorção de N_2 pelo método BET	46
3.2.10 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG)	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 $[\text{Ln}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Eu}$	48
4.1.1 Análise Elementar	48
4.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	49
4.1.3 Estudos de Luminescência	50
4.1.3.1 Espectros de excitação e de emissão	50
4.1.3.2 Supressão Térmica	55
4.1.3.3 Tempos de decaimento	60

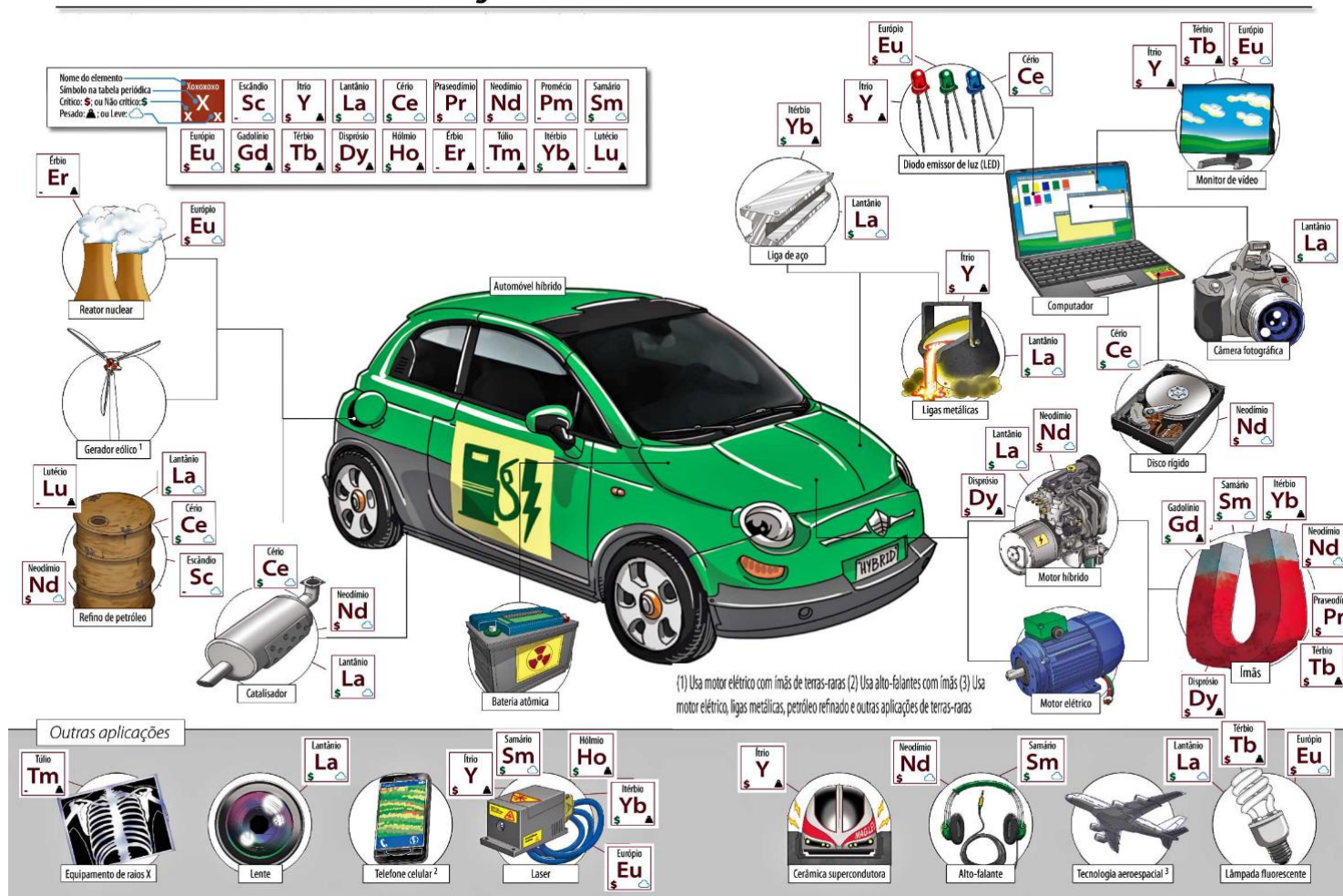
4.1.3.4 Dependência da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ com a temperatura	64
4.2 MOF $[Eu_2(Btec)_{1,5}(H_2O)]_n$	67
4.2.1 Difração de raios-X por monocristal da MOF $[Eu_2(Btec)_{1,5}(H_2O)]_n$	67
4.2.2 Análise elementar	73
4.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	73
4.2.4 Análise Termogravimétrica	75
4.2.5 Difração de raios X de pó com variação da temperatura	76
4.2.6 Espectroscopia eletrônica de absorção com medida de reflectância difusa	77
4.2.7 Espectroscopia de Luminescência	79
4.2.7.1 Espectros de excitação e de emissão	79
4.2.7.2 Coordenadas CIE	84
4.2.7.3. Fotoestabilidade	85
4.2.7.4 Investigação da cinética de decaimento da emissão	87
4.2.8 Comportamento magnético	89
4.2.9. Fisissorção de N_2	91
4.2.10 Estudo morfológico	94
5 CONCLUSÃO	96
6 PERSPECTIVAS:	98
REFERÊNCIAS	99

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de diversas tecnologias vem revolucionando o nosso dia a dia, e a rápida velocidade com que essas tecnologias chegam ao usuário final fazem com que aspectos culturais, econômicos e políticos da sociedade mundial venham sendo modificados. A tendência de miniaturização dos dispositivos, aumento da capacidade e duração de novas baterias, dispositivos emissores de luz com maior eficiência e durabilidade como também desenvolvimento de novos ímãs mais potentes estão presente nos mais diversos produtos do nosso cotidiano. Meios de comunicação que praticamente não apresentam atrasos nas transmissões, a possibilidade de armazenamentos e transferência de grande quantidade de dados vem crescendo significativamente. Novas formas de produção de energias por fontes renováveis vem sendo desenvolvidas, como também nos novos catalisadores que auxilia na produção de combustível além de filtros para retenção de agentes poluidores. Todas essas melhorias tecnológicas são dependentes de uma classe de elementos, os quais são denominados de terras raras. Os elementos de terras-raras têm características eletrônicas, ópticas, magnéticas e catalíticas, associadas a leveza, resistência e eficiência energética que são aplicados nas mais diversas formas como mostrado na **Figura 1**. Segundo recomendação da IUPAC, usam-se os termos lantanídeos para designar os elementos do La ao Lu e terras raras quando aos lantanídeos são incluídos os elementos Sc e Y. Ao contrário do que pode ser sugerido pelo nome, as terras raras não são terras e nem raras, estas só foram descobertas em 1794 por Gadolin (1). Mesmo chamados de raros, os elementos estão mais presentes no subsolo do planeta que metais como prata, ouro e platina. A porcentagem média da ocorrência das terras raras na crosta terrestre é de aproximadamente 0,01% e são catalogados mais de 250 tipos de minerais que as contêm, a maioria em baixos teores (1).

Figura 1. Exemplos de emprego de terras raras nas mais diversas tecnologias.

Mil e uma utilidades na alta tecnologia

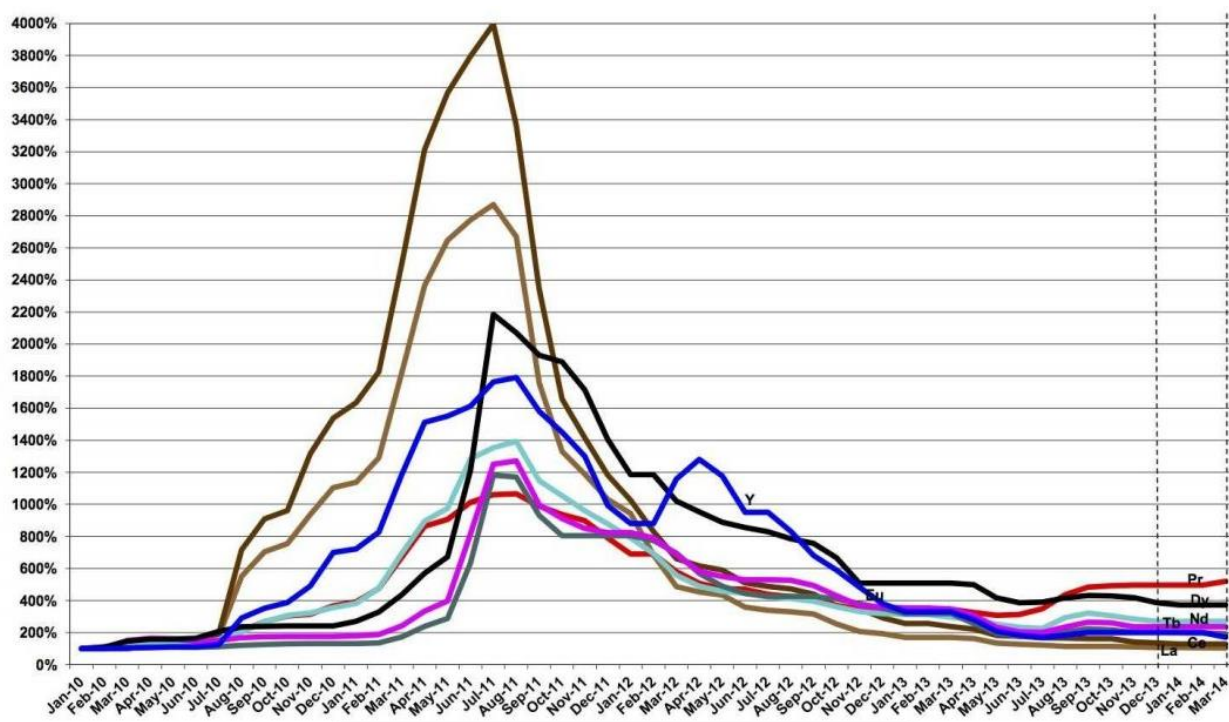


Fonte: Adaptado de <<http://www.senado.gov.br/noticias/Jornal/emdiscussao/terras-raras/contexto/terras-raras-o-minerio-da-vez.aspx>>. Acesso em 21 jun.

2016.

Ainda assim, são considerados estratégicos, o “ouro do século 21” (2). Os Chineses cientes disso, no final dos anos 80, os quais tem a maior reserva de terras raras, além de mão de obra barata e leis ambientais mais brandas, passaram a controlar o mercado com seus preços baixos. Com isso, empreendimentos pelo mundo afora, mesmo em países que têm os minerais, perderam competitividade e fecharam. Com aproximadamente 100% das vendas internacionais, a China regulou a produção, o que fez com que os preços saltassem em 2011 chegando até 4000% mais caro como no caso do cério (ver **Figura 2**), quando decidiu criar cotas de exportação dos commodities de terras raras (obrigando que empresas se instalassem lá), causando uma nova corrida mundial para a produção desses elementos. Há um século atrás, o Brasil era um dos maiores produtores de terras-raras, mas, em função de a China possuir as maiores reservas e se tornar um grande produtor a preços não competitivos, o Brasil acabou desativando toda suas plantas de produção e perdendo o *know-how* na extração purificação desses elementos (3). Tamanha importância do Brasil na produção de terras raras que na década de 1950, foi ilustrada pela iniciativa privada (ORQUIMA S.A.), que dominou todo processo e chegou a obter óxidos bastante puros (99,9 - 99,99%), por exemplo, fornecendo Eu_2O_3 para fabricação de barras metálicas destinadas ao controle, por absorção de nêutrons, do reator do primeiro submarino nuclear do mundo, o Nautilus (3).

Figura 2. Aumento dos preços dos commodity de terras raras.



Fonte: <<http://www.businessinsider.com.au/molycorp-decline-in-2014-2014-9>>. Acesso em 21 jun. 2016.

O Brasil tem reservas consideráveis de terras raras (50 mil toneladas) por quase todo o país, e também estão sendo feitas novas investigações para encontrar novas reservas. Por exemplo em Costa Marques (RO) e Maicuru (PA), onde nesse último, a Mineradora Vale, acredita ter um potencial extremo pois a concentração de terras raras chega a 20% (4).

Apesar do preço das terras raras ter abaixado após a crise de 2011, a escassez dessa classe de elemento mostrou a importância do Brasil manter a autonomia de produção em virtude da sua importância na soberania do país. Para se ter uma ideia uma boa parte do seu uso no Brasil está concentrada na formulação de catalisadores de Ce e La para processamento do petróleo pela Fábrica Carioca de Catalisadores (FCCSA) (3). Essa utiliza 900 toneladas por ano de óxido de lantânio (importado da China) para produzir catalisadores para o craqueamento do petróleo, e com falta deste pode parar todas as refinarias de petróleo do país e causar escassez de combustíveis oriundos do petróleo brasileiro (3).

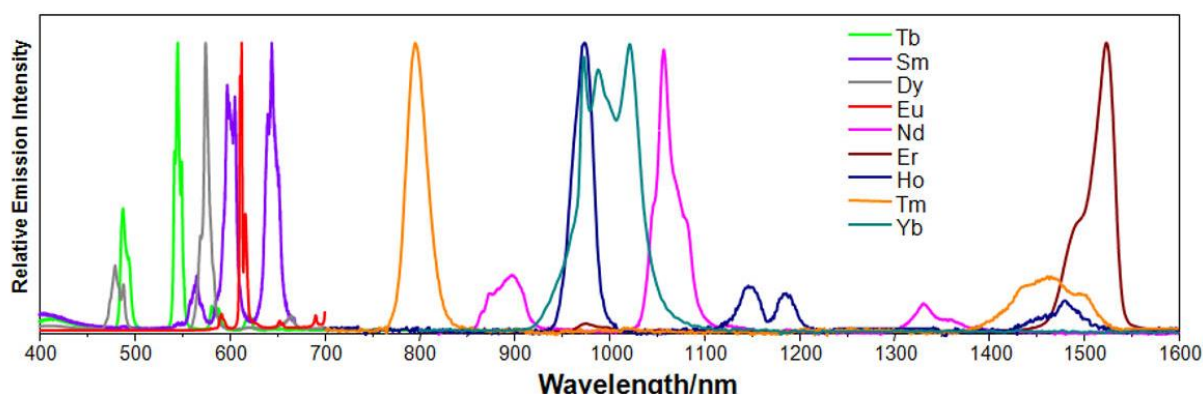
A refletir sobre esse contexto, mostra a importância do governo brasileiro em fomentar centros de pesquisas que estejam ligados as terras raras para que o país

possa ter mão de obra qualificada para explorar nossas reservas de terras raras da forma menos agressiva ao meio ambiente e produzir novas tecnologias de ponta.

1.1 Propriedades luminescentes dos íons terras raras

Dentre as propriedades que os íons terras raras apresentam uma que se destaca é a luminescente. Os íons lantanídeos tem o estado de oxidação (+3) como o mais estável e com configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^N$. Devido a configuração eletrônica do nível $4f$ estar blindada por camadas mais externas como $5s$ e $5p$ nos íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}), estes são pouco influenciados pelo campo cristalino, fazendo com que estes íons apresentem características espectroscópicas únicas, tais como tempo de vida longo ($> 10^{-4}$ s), grande deslocamento Stokes/anti-Stokes (> 200 nm) e banda de emissão estreita (largura a meia altura, FWHM ~ 1 nm) (5-10). Como os íons lantanídeos trivalentes possuem um grande número de níveis de energia, com a escolha do íon Ln^{3+} apropriado pode-se obter emissão nas mais diversas regiões como no infravermelho, com o Hólmio (Ho^{3+}) e o Itérbio (Yb^{3+}) por exemplo, na região do visível, com o Európio (Eu^{3+}), Térbio (Tb^{3+}), e Disprósio (Dy^{3+}) e também do ultravioleta do espectro eletromagnético, por exemplo, com o Gadolínio (Gd^{3+}). Na **Figura 3** pode se observar diferentes emissões de íons Ln^{3+} na região do visível até o infravermelho.

Figura 3. Espectro de emissão de diversos lantanídeos.

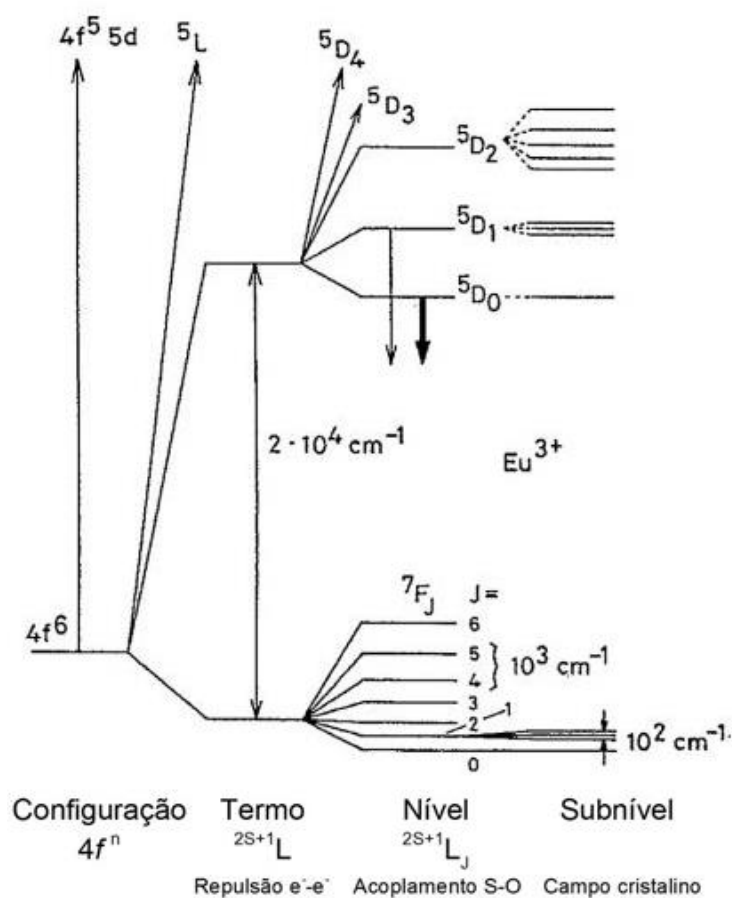


Fonte: < <http://oasys2.confex.com/acs/236nm/techprogram/P1206923.HTM> >. Acesso em 13 jun. 2016.

1.1.1 Luminescência de íons lantanídeos (fundamentação teórica)

As emissões dos íons Ln^{3+} surgem de transições radiativas entre os níveis de configurações eletrônicas $4f^N$. Na ausência de qualquer interação entre os elétrons, os níveis se apresentariam degenerados, mas devido às interações que serão discutidas a seguir, a degenerescência é removida. A remoção da degenerescência da configuração eletrônica $4f^N$ ocorre por diversas perturbações que agem sobre o íon Ln^{3+} . A título de ilustração escolheu-se o diagrama de energia parcial do íon Eu^{3+} ($4f^6$) mostrado na **Figura 4** para demonstrar a magnitude relativa do desdobramento causado pelos efeitos da repulsão elétron-elétron, do acoplamento spin-órbita e do campo cristalino (11).

Figura 4. Diagrama de energia parcial do íon Eu^{3+} ($4f^6$), mostrando a magnitude relativa do desdobramento provocado pelo efeito da repulsão elétron-elétron, do acoplamento spin-órbita e do campo cristalino.



Fonte: Adaptada de (BINNEMANS, 2015) (11).

A repulsão elétron-elétron (e^-e^-) resulta da interação eletrostática entre os diferentes elétrons nos orbitais $4f$ e promove um forte desdobramento energético da

ordem de 10^4 cm^{-1} da configuração $4f^N$, a qual passa a ser descrita pelos termos espectroscópicos ^{2S+1}L (11). Onde o momento angular dos elétrons é adicionado vetorialmente dando origem ao momento angular orbital total L , e o spin dos elétrons é, também, acoplado resultando o momento angular spin total S . O acoplamento spin-órbita resulta da interação entre o momento magnético de spin do elétron e o campo magnético criado pelo movimento do elétron ao redor do núcleo e resulta no desdobramento energético da ordem de 10^3 cm^{-1} dos termos espectroscópicos, que passam a ser descritos agora pelos níveis de energia $^{2S+1}L_J$, onde a interação de L e S , gerando o número quântico J (momento angular total) (11).

A remoção da degenerescência por ação do campo criado pelos elétrons dos ligantes em torno dos orbitais $4f$ do íon metálico constitui o chamado efeito do campo cristalino (efeito Stark). Este efeito é pequeno e promove o desdobramento da ordem de 10^2 cm^{-1} dos níveis de energia em $(2J+1)$ subníveis (11), sendo este mais fraco devido à blindagem dos orbitais $4f$ pelos orbitais preenchidos e externos $5s^2$ e $5p^6$. O efeito do campo cristalino depende da simetria pontual do íon metálico na rede, como mostrado na **Figura 5**, para o caso das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ observadas para o íon Eu^{3+} . O número de componentes desdobradas aumenta com a diminuição do grau de simetria das vizinhanças do íon metálico (12). Isto acontece porque a diminuição do grau de simetria traduz-se numa diminuição do número de direções equivalentes, ou seja, a distribuição de carga em torno do íon afasta-se da simetria esférica (característica do íon livre). Consequentemente, a interação entre o íon e a distribuição de cargas que o envolve vai provocar um desdobramento dos níveis degenerados do íon livre. O número de componentes desdobradas aumenta, então, com a diminuição do grau de simetria do grupo pontual (12).

Assim a luminescência dos íons Ln^{3+} é resultado de transições eletrônicas intraconfiguracionais $4f-4f$ entre os níveis $^{2S+1}\text{L}_J$ desdobrados pelo campo cristalino. No entanto, as transições intraconfiguracionais $4f-4f$ são proibidas por dipolo elétrico devido a regra de seleção de Laporte ($\Delta l = \pm 1$). Porém, a regra de seleção de Laporte é violada quando o sistema atômico (íon lantanídeo) se encontra na presença de um campo ligante cuja simetria não apresenta centro de inversão. Isso ocorre porque, nesse caso, a distorção da simetria esférica do íon livre leva a uma mistura de configurações eletrônicas de paridades opostas. Quando a simetria do campo ligante apresenta centro de inversão a distorção ocorre, mas não leva a mistura de estados com paridades opostas; os estados resultantes continuam com paridades bem definidas e a regra de Laporte não é violada (11). Assim, materiais luminescentes contendo íons Ln^{3+} podem apresentar elevada intensidade de emissão.

1.1.2 Íons Eu^{3+} : sonda espectroscópica analítico-estrutural

Dentre os íons Ln^{3+} , o íon Eu^{3+} é o mais usado em estudos de compostos luminescentes a base de Ln^{3+} . O Eu^{3+} apresenta emissão intensa na região do vermelha do espectro eletromagnético, com uma alta pureza de cor devido suas transições finas e tempo de vida da ordem de milissegundos que possibilita a separação de emissões fosforescente, como em células, através de espectros de emissão resolvido no tempo. O espectro de emissão do íon Eu^{3+} tem como principais linhas observadas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (ver níveis de energia na **Figura 4**).

Em função da perturbação gerada pelo efeito do campo cristalino nos desdobramentos dos níveis, como discutido na seção 1.1.1. Aliado as intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ em função da regra de seleção, com auxílio da teoria de Judd-Ofelt, permite usar o íon Eu^{3+} como sonda espectroscópica analítico-estrutural uma vez que esses dados pode fornecer informações sobre a microssimetria ao redor íon Eu^{3+} (11,13).

Na **Tabela 1** são mostradas as características das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (11). Com exceção da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, induzida por dipolo magnético (DM) e por isso sua intensidade independe da simetria e do ambiente químico, as demais transições são induzidas por dipolo elétrico (DE).

Tabela 1. Características das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do íon Eu^{3+}

Transição	Induzida por	Região / nm	Características
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	DE	570-585	Proibida por ΔJ , observada em simetria sem centro de inversão
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	DM	585-605	Intensidade independente da simetria e do ambiente químico
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	DE	605-640	Hipersensível, intensidade fortemente dependente da simetria e do ambiente químico
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	DE	640-660	Proibida por ΔJ
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	DE	680-715	Intensidade dependente da simetria e do ambiente químico, mas não é hipersensível
$^5D_0 \rightarrow ^7F_5$	DE	740-770	Proibida por ΔJ , raramente observada
$^5D_0 \rightarrow ^7F_6$	DE	810-840	Raramente observada

A regra de seleção derivada da teoria de Judd-Ofelt diz que para transições induzidas por dipolo magnético o $\Delta J = 0, \pm 1$ (mas $0 \leftrightarrow 0$ é proibida). Portanto a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é permitida por ΔJ . Além disso, por ser induzida por dipolo magnético, esta é pouco perturbada pelo campo cristalino ou seja, sua intensidade independe da simetria e do ambiente químico (11). Já para transições induzida por dipolo elétrico o valor de ΔJ deve ser igual a 2, 4 ou 6 provenientes do nível 5D_0 , segundo a regra de seleção derivada da teoria de Judd-Ofelt (11).

Sendo permitidas assim as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ as quais são induzidas por dipolo elétrico. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, é chamada de transição hipersensível por apresentar $\Delta J \leq 2$, sendo que sua intensidade é muito mais influenciada pela simetria local do íon Eu^{3+} e da natureza dos ligantes do que as intensidades das outras transições induzidas por dipolo elétrico (11). A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ mais intensa em menores simetrias. Já as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ apresentam baixas intensidades por serem proibidas pela regra de seleção de ΔJ (11). No entanto, a teoria mais aceita por elas estarem presente no espectro de emissão é devido ao efeito de mistura de J, que ocorre devido a perturbação do campo cristalino (11). Essa perturbação provoca a mistura das funções de onda de acordo com diferentes valores de J. As funções de onda do estado 7F_0 e 7F_3 contém após mistura de J também contribuições dos estados $J = 2, 4, 6$ (11).

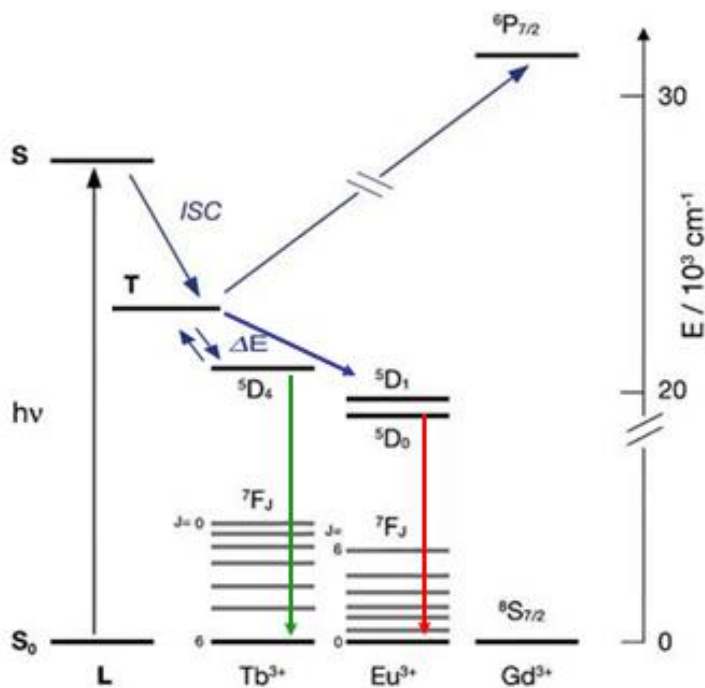
Pode-se utilizar a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ para determinação da presença sítios de Eu^{3+} não-equivalentes em um determinado ambiente. Uma vez que esta transição pode apresentar no máximo uma componente pois ambos os níveis 5D_0 e 7F_0 não são desdobrados pela ação do campo cristalino, pois possuem $J = 0$. A presença de mais de uma componente ou mesmo de uma assimetria na linha atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ indica a presença de íons Eu^{3+} não-equivalentes, em sítios diferentes. Cabe ressaltar que quando íons Eu^{3+} estão em sítios que possuem centro de inversão a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ não é observada, assim o número de linhas não corresponde ao de espécies não-equivalentes. As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ são de intensidade muito baixa e ainda estão localizada na região espectral de menor eficiência dos detectores utilizados na maioria dos espectrofluorímetros comerciais assim são raramente observadas (11).

1.2 Transferência de energia

Apesar de os íons lantanídeos possuírem os pré-requisitos necessários para emissão de luz mediante excitação, os processos de excitação e de emissão ocorrem devido a transições intraconfiguracionais $f-f$, que são proibidas pela regra de Laporte, portanto apresentam baixa absortividade molar ($\sim 1 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Uma vez que há baixa intensidade de absorção de energia, a emissão também é pouco intensa. A regra de Laporte proíbe transições por dipolo elétrico entre estados de mesma paridade, como transições no interior de uma configuração eletrônica, como é o caso das transições $4f-4f$ para o íon livre. Contudo, como já discutido na anteriormente (seção 1.1.1) essa regra pode ser violada quando o sistema atômico (íon lantanídeo) se encontra na presença de um campo ligante cuja simetria não apresenta centro de inversão. Além do mais, essas limitações podem ser contornadas através da coordenação dos íons lantanídeos com ligantes cromóforos que apresentem uma alta absortividade e que possibilitem a sensibilização do íon metálico através do chamado de “efeito antena”. Este processo de conversão de luz, chamado efeito antena, envolve a absorção de radiação ultravioleta através dos ligantes, que atuam como “antenas”, as quais transferem energia do estado excitado do ligante para os níveis $4f$ do íon metálico ocorrendo a emissão de radiação característica do íon metálico (14). A sensibilização da luminescência de compostos

de coordenação depende da seleção adequada dos ligantes, que nesse caso deve ser feita a partir do conhecimento prévio da posição do estado de energia tripleto dos ligantes, o qual deve estar posicionado cerca de 1500 cm^{-1} acima do nível emissor do metal para que possa ocorrer a completa transferência de energia do ligante para o metal (15). Como mostrado no exemplo dado por Armelao, L. (2010) (8) (ver **Figura 6**) para os íons Tb^{3+} , Eu^{3+} e Gd^{3+} , a transferência de energia é regulada pela diferença de energia ΔE entre o estado tripleto (T) do ligante (L) e o nível emissor do íon lantanídeo. Assim, quando $\Delta E \leq 1500\text{ cm}^{-1}$, pode ocorrer a retrotransferência de energia, ou seja, a volta da energia transferida para seu nível anterior. No entanto, quando $\Delta E \geq 1500\text{ cm}^{-1}$ a transferência de energia é efetiva como mostrado para o íon Eu^{3+} na **Figura 6**. Por outro lado, quando o nível emissor está acima do estado tripleto do ligante, a transferência de energia não ocorre como no caso do íon Gd^{3+} também mostrado na **Figura 6** (8).

Figura 6. O efeito antena para a sensibilização da luminescência em alguns íons Ln^{3+} (setas azuis indicam os processos não-radiativos e as vermelha ou verde, processos radiativos), ISC = cruzamento intersistema (8).

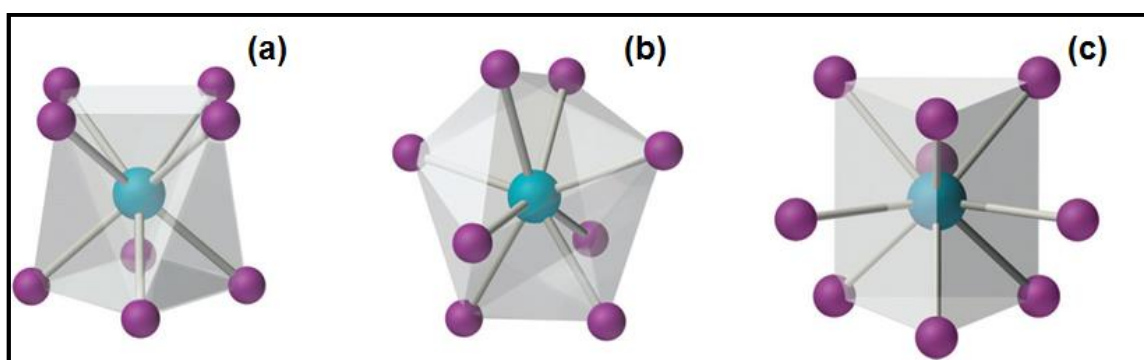


Fonte: Adaptado de (ARMEILÃO, 2010) (8)

1.3 Complexos de lantanídeos com carboxilatos

Os íons lantanídeos apresentam em geral números de coordenação (NC) no intervalo de 6 a 12, dependendo do tamanho dos ligantes pode ocorrer impedimento estereoquímico. Os números de coordenação frequentes são os de 8, na geometria antiprisma quadrado e dodecaedro trigonal, e 9 com a geometria prisma trigonal triencapuzado os quais são mostrados na **Figura 7**.

Figura 7. Antiprisma quadrado (a) e dodecaedro trigonal (b) para números de coordenação 8, e prisma trigonal triencapuzado (c) para número de coordenação 9.



Fonte: Adaptado de <<http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0m/s27-04-coordination-compounds.html>>. Acesso em 13 jun. 2016.

Esse alto número de coordenação faz com que a grande maioria dos complexos de lantanídeos formados tenham baixa simetria, aumentando por exemplo a intensidade da transição característica do íon európio como a $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ que é permitida por dipolo elétrico (discutida na seção 1.1.2). Os lantanídeos são ácidos duros e tem afinidades por ligantes doadores duros como como ligantes que contenham átomos de oxigênio e nitrogênio. Os carboxilatos por serem ligantes do tipo O-doadores, são bastante adequados para a coordenação com íons lantanídeos (ácidos duros), além de poder conter grupos cromóforos que possam atuar como efeito “antena”. Dessa forma, eles podem ser usados na auto-montagem de polímeros de coordenação e de estruturas moleculares discretas.

1.3.1 MOFs

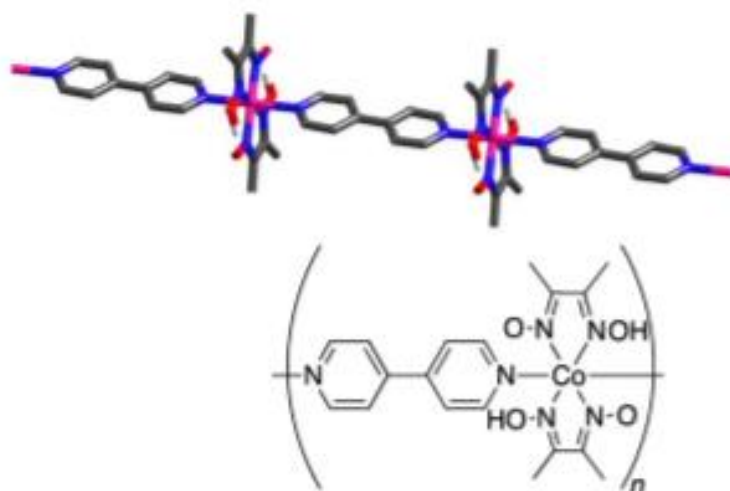
A IUPAC iniciou um projeto de unificação de nomenclatura em 2009, denominado "Coordination polymers and metal-organic frameworks: terminology and

nomenclature guidelines", que veio discutindo a definição para MOFs. Em 2013 (16) em sua mais recente publicação define-se:

O termo **polímero de coordenação**: Um composto de coordenação com repetição de entidades de coordenação que se prolongam em 1, 2, ou 3 dimensões.

Um exemplo clássico de polímero coordenação de cadeia simples é a 4,4'-bipiridina ligando em ponte o composto de cobalto (II) representado na **Figura 8**.

Figura 8. Um exemplo de um polímero 1D-coordenação (16). Átomos de hidrogénio no carbono foram deixados de fora para maior clareza. Os átomos em rosa representam: Co; azul: N; Vermelho: O; cinza: C; branco: H. rosa: Co; azul: N; Vermelho: O; cinza: C; branco: H.

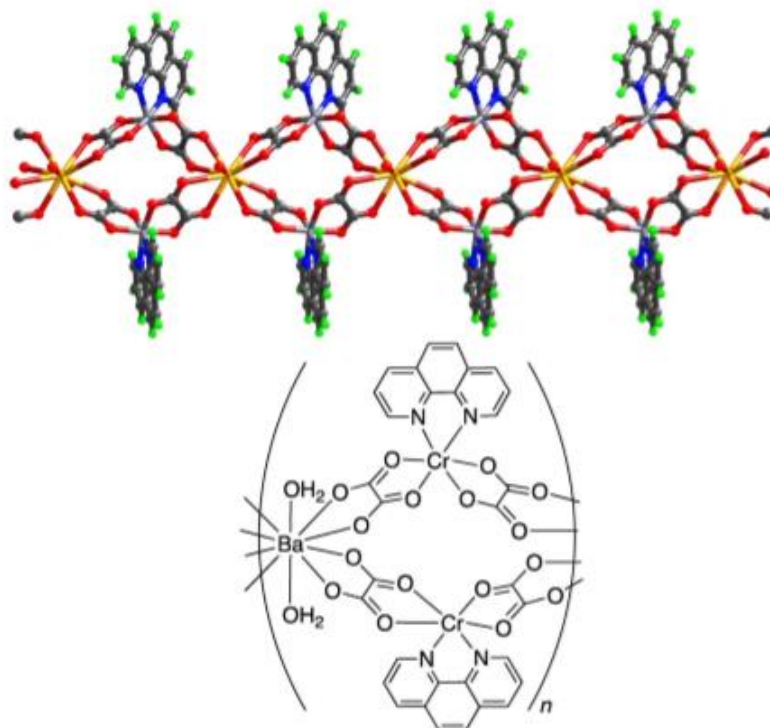


Fonte: (BATTEN, 2013) (16)

Já para o termo **rede de coordenação**: Um composto de coordenação que se estende, através de entidades de coordenação repetindo, em uma dimensão, mas com ligações cruzadas entre duas ou mais cadeias individuais, *loops*, ou *espiro-links*, ou um composto de coordenação que se estende através repetindo entidades de coordenação em 2 ou 3 dimensões.

Como exemplo é mostrado na **Figura 9** uma rede de coordenação formada por oxalatos ligados aos átomos de cromo.

Figura 9. Exemplo de *espiro-links* formando uma rede de coordenação, as moléculas de água da estrutura são omitidas (16). Os átomos são representados pelas cores: cinza claro; Cr; amarelo: Ba; azul: N; cinza: C; Vermelho: O; verde: H.

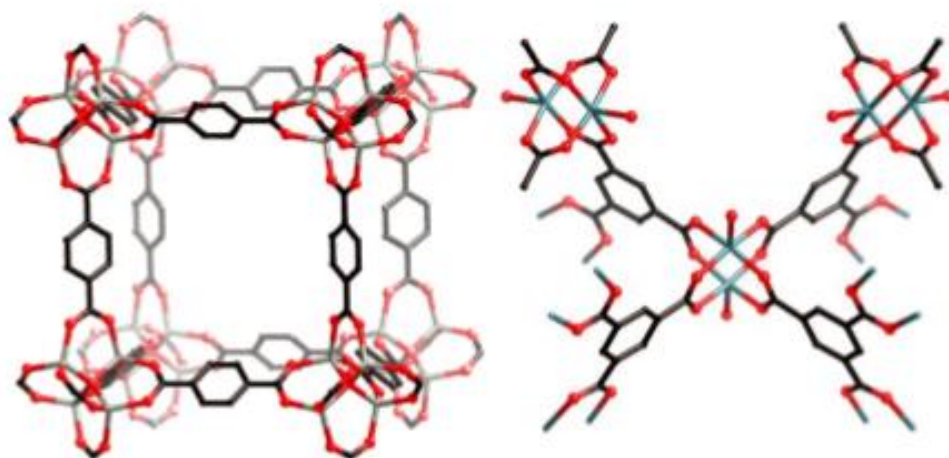


Fonte: (BATTEN, 2013) (16)

E para o termo *Metal-Organic Frameworks* (MOFs), a definição envolve uma rede de coordenação com estrutura aberta contendo poros potencialmente vazios.”

Como ilustração são mostrados na **Figura 10** a MOF-5 e a HKUST-1. A MOF-5 é formada por unidades de $[Zn_4O]$ ligada em ponte por seis tereftalatos. Já a HKUST-1 é formado por um dímero de cobre (II) em *paddlewheel* ligado em ponte pelo 1,3,5-bezenotricarboxilato.

Figura 10. A Esquerda mostrado a MOF-5 e a direita a HKUST-1. Os átomos são representados pelas cores: cinza claro: Zn; turquesa: Cu; cinza: C; vermelho: O.



Fonte: (BATTEN, 2013) (16)

A **Figura 11** mostra a hierarquia dessa classe de compostos, onde todas as redes de coordenação e as MOFs estão dentro da classe de polímero de coordenação. Como também toda MOF está dentro da classe de rede de coordenação.

Figura 11. Representação Hierárquica dos grupos de polímero de coordenação, rede de coordenação e a MOF.



Fonte: Elaborado pelo autor.

1.3.1.1 Principais propriedades das MOFs

As MOFs de forma geral possuem alta cristalinidade com alta porosidade (com até 90% do volume livre), enormes áreas de superfície interna, estendendo-se até 6000 m²/g e boa estabilidade térmica (17). Essa classe de materiais porosos é uma das áreas da química que demonstram pleno crescimento (18). Por serem sólidos de coordenação, é possível também modular a estrutura interna dos poros e/ou a funcionalidade da superfície, dependendo do tipo de aplicação desejada que vão desde catalítica, armazenamentos de moléculas ou gases até detecção de hospedes nos seus poros (19). O grande interesse nesta classe de matérias se fundamenta em algumas características importantes, tais como: o número quase ilimitado de combinações entre os blocos de construção (cátions ou *clusters* metálicos) e ligantes-ponte, que podem conferir ao material diversas propriedades como magnéticas, catalíticas e luminescentes em função da escolha dos blocos de construção.

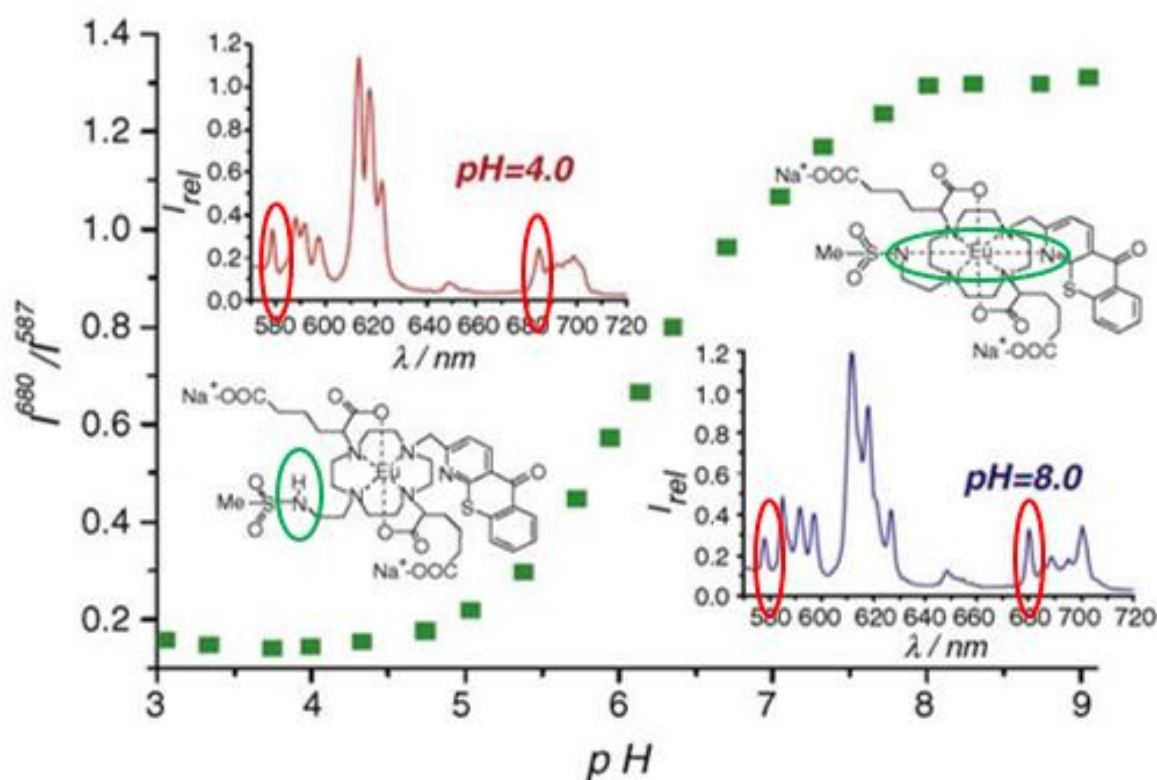
As possibilidades de método de síntese química são diversas como – convencional, solvotérmica, difusão, mecano-síntese, além daquelas assistidas por microondas e ultrassom. Aliado a síntese, onde podemos usar reagente que atuem como template, variação de pH, temperatura para o controle da morfologia e a obtenção de materiais até em dimensões nanométricas podem dar acesso a novas propriedades para materiais e dispositivos até então desconhecidos, além da gama de aplicações como armazenamento e separação de gases, catálise heterogênea, *drug delivery*, sensores químicos, dentre outras (19).

1.4 Compostos de coordenação a base de Ln³⁺ como sensores

Todas essas características oferecem excelentes perspectivas para a concepção de novos materiais luminescentes baseados em íons Ln³⁺ com uma vasta gama de aplicações em iluminação e displays, óptica integrada e telecomunicações ópticas, células solares, sensores e na biomedicina (20-23). Um dos trabalhos que ilustra que as propriedades luminescentes dos íons lantanídeos são sensíveis ao ambiente químico podendo ser utilizado como sensor é o trabalho de Parker, D. (2007) (24). Neste trabalho, o autor utiliza complexos de európio com ligante macrocíclico incorporado com o grupo N-metilsulfonamida e azatiazantona

para sensoriamento de pH em meio celular como mostrado na **Figura 12** (24). No espectro de emissão do complexo de Eu^{3+} *in vitro* excitando em 384 nm, observam-se as bandas características do íon Eu^{3+} , no entanto, a razão da intensidade das bandas em 680 e 587 nm muda em função do pH, podendo-se então determinar o pH em função dessas duas bandas de emissão (24). A razão para essas alterações na intensidade é que em pH alto, os átomos de nitrogênio dos grupos N-metilsulfonamida e azatiaxantona coordenam na esfera de coordenação do íon Eu^{3+} , já quando o complexo está em pH baixo, esses grupos ficam fora da esfera de coordenação do íon Eu^{3+} (ver **Figura 12**) (24).

Figura 12. Dependência do pH em função do espectro de emissão do complexo de Eu^{3+} (λ_{ex} 384 nm, 0,1 M, NaCl, 298 K), a variação da razão da intensidade das bandas em 680:587 nm e estrutura do complexo de Eu^{3+} em meio ácido e básico são mostradas na representação (24).



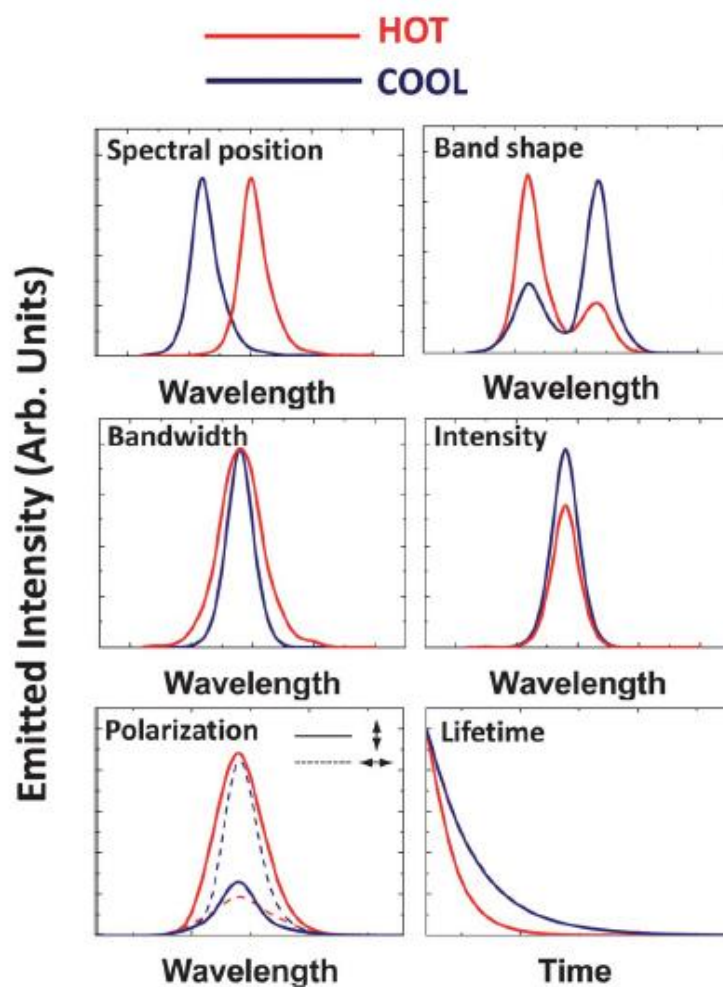
Fonte: Adaptado de (PAL, 2007) (24)

1.4.1 Sensores moleculares termométricos

Dentre os muitos campos de pesquisa de sensoriamento através da luminescência, um campo que vem se mostrando muito ativo nos últimos anos diz

respeito aos termômetros luminescentes em escala nanométrica (25,26). As demandas tecnológicas atuais em áreas como microeletrônica, microóptica, fônica, microfluídica, e nanomedicina chegaram a tal ponto que o uso da termometria convencional não é capaz de fazer medições quando diminui a resolução espacial da escala sub-micrométrica (25). A miniaturização dos dispositivos optoeletrônicos e circuitos eletrônicos vêm ocorrendo cada vez mais rapidamente e têm aumentado a importância dos problemas de aquecimento localizados, assim, o estado estacionário e a caracterização transiente da distribuição da temperatura é fundamental para o desempenho e análise de confiabilidade (25). Na biomedicina, por exemplo, o mapeamento preciso da temperatura de células vivas, especialmente as células cancerosas que têm temperaturas mais elevadas do que as dos tecidos normais devido ao aumento da atividade metabólica, melhora a percepção da sua patologia e fisiologia, que por sua vez, otimiza o diagnóstico precoce e processos terapêuticos (por exemplo, no tratamento de tumores e terapia fotodinâmica hipertermal) (25). Os efeitos combinados da informação térmica em escalas de comprimento mais baixos e as possibilidades sem precedentes abertas pelos nanomateriais e nanotecnologias estão pavimentando o caminho para o desenvolvimento de termometria em uma escala de sub-micrométrica com alta resolução espacial (25). As propriedades dos fótons emitidos pela fotoluminescência dependem das propriedades dos estados eletrônicos envolvidos na emissão de fótons e estes, por sua vez, dependem da temperatura local. Assim, os termômetros luminescentes exploram a relação entre temperatura e propriedades de luminescência para alcançar um sensor térmico a partir da análise espectral e espacial da luz gerada a partir do objeto a ser trabalhado termicamente (26). A **Figura 13** representa esquematicamente seis parâmetros que podem ser usados para sensoriar a temperatura através da luminescência: posição espectral, razão entre duas bandas, largura, intensidade, polarização e tempo de vida (26).

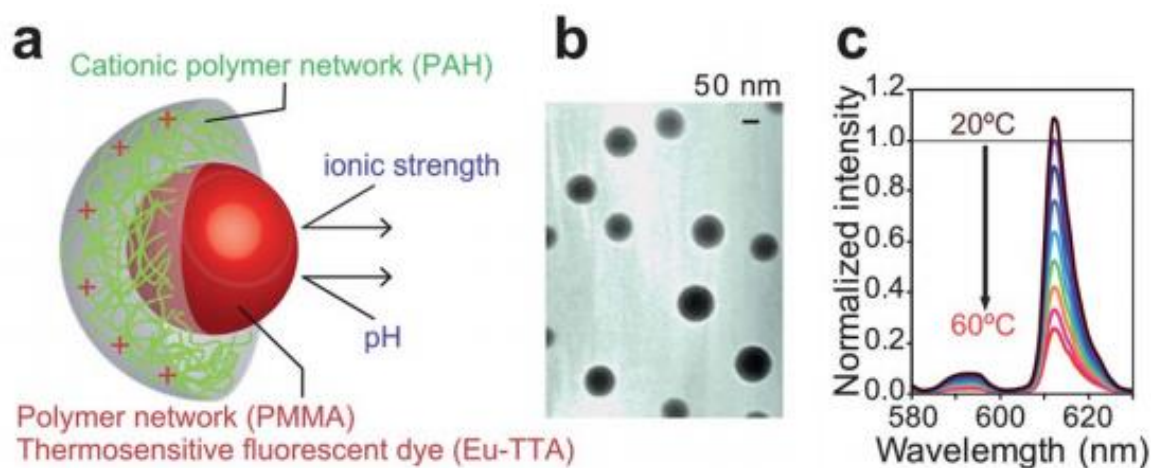
Figura 13. Representação esquemática dos possíveis efeitos causados pelo aumento da temperatura na luminescência. As linhas vermelhas correspondem a temperaturas mais elevadas (26).



Fonte: (JAQUE, 2012) (26)

Um dos trabalhos que demonstra o uso de nanotermômetros luminescentes é o de Oyama, K. (2012), no qual foram sintetizadas nanopartículas fluorescentes (ver **Figura 14a**) formadas por um complexo de európio com o ligante TTA (tenoiltrifluoroacetato) (27). Essas nanopartículas são revestida por polimetilmetacrilato (PMMA) e em seguida revestida por cloridrato de alilamina (PAH) que facilita a ligação à membrana celular aniônica. Essas nanopartículas tem o tamanho de 100 a 200 nm (ver **Figura 14b**) e podem monitorar mudanças de temperatura na faixa de 20 a 60 °C em células HeLa, através da variação da intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+} como mostrado na **Figura 14c** (27). A sensibilidade dos nanotermômetros não é afetada pelo pH (4-10) ou força iônica (0-500 mM). Os nanotermômetros luminescentes entram espontaneamente nas células HeLa vivas por meio de endocitose (27).

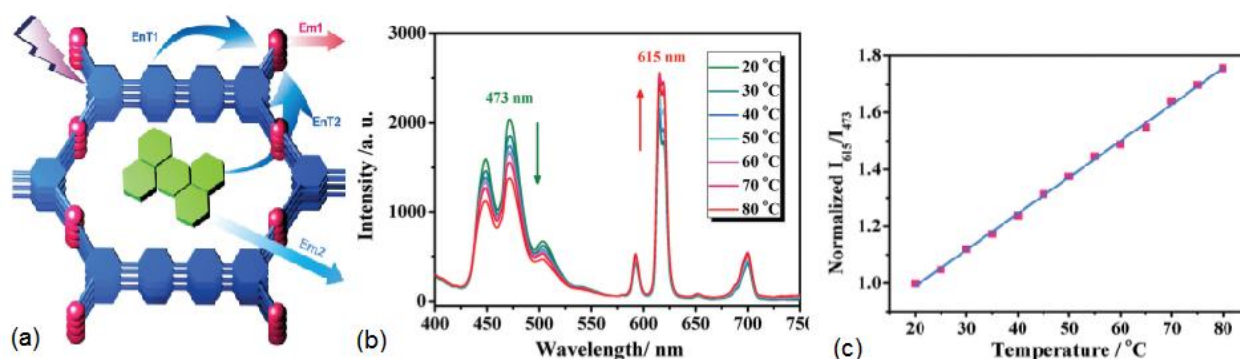
Figura 14. (a) ilustração do nanotermômetro. (b) núcleo do nanotermômetro observado via microscopia eletrônica de transmissão. (c) espectro de fluorescência dos nanotermômetros dispersos em tampão fosfato-salino (pH 7,4) a diferentes temperaturas (λ_{ex} 341 nm e λ_{em} 613 nm) (27).



Fonte: Adaptado de (OYAMA, 2012) (27)

Outro exemplo interessante de termômetro molecular luminescente foi reportado no trabalho de Cui, Y. (2015), onde foi incorporado um corante orgânico (perileno) nos poros do composto **ZJU-88**, um Ln-MOF (MOF de lantanídeo) de formula molecular $[\text{Eu}_2(\text{QPTCA})(\text{NO}_3)_2(\text{DMF})_4] \cdot (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_3$ para formar o compósito ZJU88 $\supset$ perileno (ver **Figura 15a**) (28). Esse compósito faz o uso da razão de duplos emissores (corantes perileno em 473 nm e do ion Eu^{3+} em 615 nm) para realizar a detecção da temperatura na faixa de 20 a 80 °C, como mostrado nas **Figura 15b** e **15c** (28). Esses resultados possibilitam o uso desse compósito como um promissor termômetro molecular para detecção de temperatura em meio fisiológico (28), posto que os autores relatam também que o ZJU-88 $\supset$ perileno tem uma toxicidade muito baixa e muito boa biocompatibilidade (28).

Figura 15. (a) design do ZJU-88 $\Rightarrow$ perileno. (b) espectros de emissão em DMF registrados de 20 a 80 °C (λ_{ex} 388 nm). (c) relação da intensidade (615/ 473 nm) com a temperatura e o fit da curva para ZJU-88 $\Rightarrow$ perileno.) (28).



Fonte: Adaptado de (CUI, 2015) (28)

Dentro desse contexto, este trabalho tem como objetivo a descrição das sínteses de um novo *metal-organic framework* obtido a partir do íon európio(III) com o ligante 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato, como também o estudo de suas características luminescentes, que revelou uma resposta intrigante no comportamento da luminescência com a temperatura. Parte desse trabalho está em linha com os trabalhos descritos nas referências (29,30) onde preparamos complexos de Ln^{3+} com cetoprofeno a fim de estudar suas propriedades luminescentes, motivados pela similaridade estrutural com outros complexos de Ln^{3+} que tem aplicações farmacológica, diagnóstica e terapêutica (31-33).

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivos principais:

- Investigação aprofundada das propriedades luminescentes dos complexos de európio(III) e gadolínio(III) com o ligante cetoprofeno (keto), $[\text{Ln}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Eu}$), que envolveu estudos de supressão térmica, tempo de decaimento e dependência da temperatura.
- Síntese do Ln-MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$, a partir de reações de auto-montagem envolvendo íons európio e o ligante 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato, caracterização estrutural, espectroscópica, morfológica, térmica e a investigação das suas propriedades luminescentes.

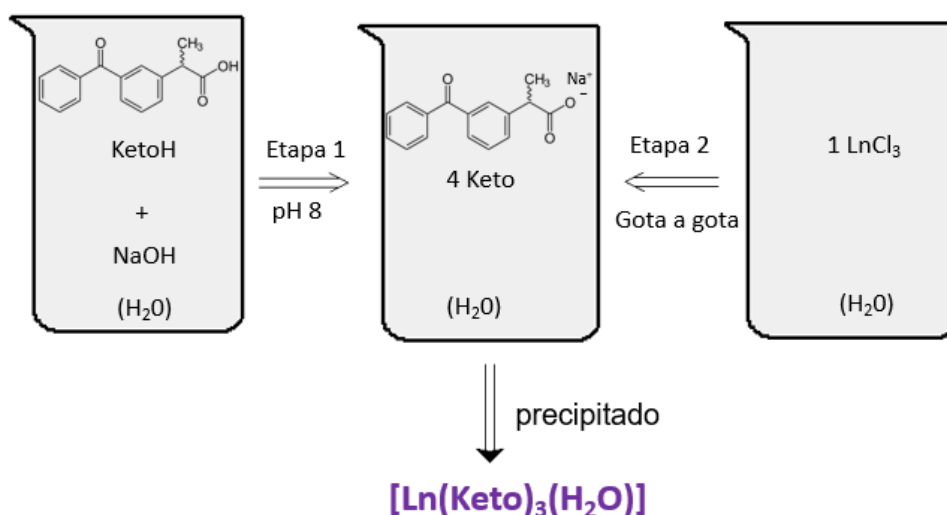
3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Sínteses

3.1.1 Sínteses dos compostos $[Ln(keto)_3(H_2O)]$ ($Ln=Gd, Eu$)

Os compostos de coordenação $[Ln(keto)_3(H_2O)]$ ($Ln = Gd, Eu$) foram sintetizados como descrito na referência (29). O cetoprofeno (keto) obtido da Sigma-Aldrich ($\geq 98\%$) foi utilizado sem purificação prévia. Uma solução aquosa do sal de sódio do cetoprofeno (0,546 mmol, 139 mg) foi preparada por neutralização com hidróxido de sódio (1 mol L^{-1}) e o pH foi ajustado a 8,0. Em seguida, foi lentamente adicionado a uma solução do respectivo cloreto de lantanídeo ($EuCl_3 \cdot 6H_2O$ foi 0,136 mmol, 50 mg; $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ foi 0,137 mmol, 51 mg, Sigma-Aldrich, 99,99%) com agitação contínua e controle do pH, até a precipitação total do composto. Os precipitados foram separados por filtração (papel de filtro Whatman N°. 42), lavados com água destilada a fim de eliminar os íons cloreto, secos e mantidos em um dessecador com cloreto de cálcio anidro. Na **Figura 16** é mostrado um esquema de síntese. O rendimento foi de 85%.

Figura 16. Esquema de síntese do $[Ln(keto)_3(H_2O)]$.

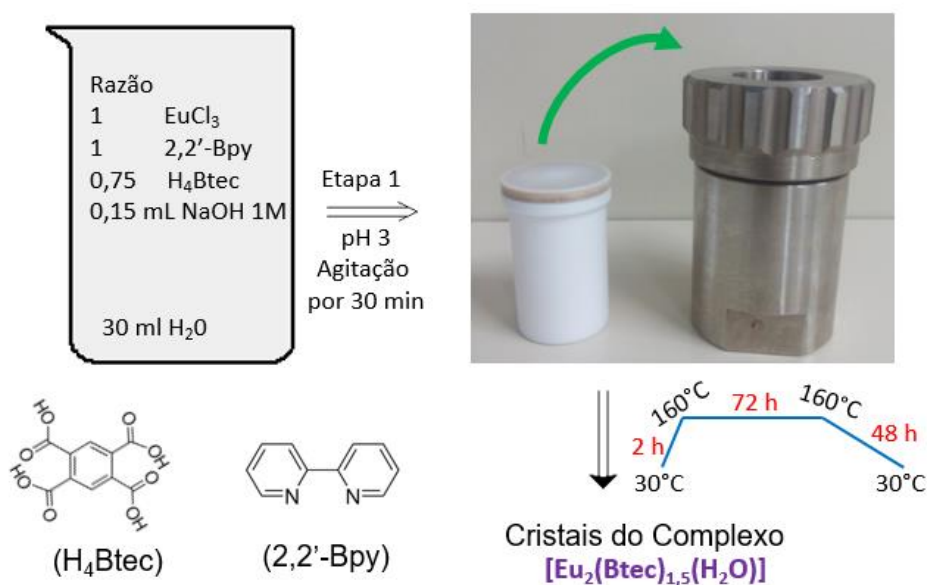


Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.2 Síntese do $[Eu_2(Btec)_{1,5}(H_2O)]_n$

Em um béquer de 100 mL, foram adicionados 38,0 mg (0,15 mmol) ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (H_4Btec) (Sigma-Aldrich), 30 mg de 2,2-bipiridina (0,2 mmol) (Sigma-Aldrich) e 73 mg de cloreto de európio hexahidratado (0,2 mmol) em 30 mL de água; em seguida, o pH da solução foi elevado para 3 com adição de 0,15 mL NaOH 1 mol L⁻¹. Transferiu-se a solução resultante para um copo de teflon e deixou-se sob agitação magnética por 30 min. O copo foi selado dentro de uma autoclave, que permaneceu em uma estufa por 3 dias à 160°C. Após um tempo adicional de 48h para que alcançasse a temperatura ambiente, obteve-se um material microcristalino. O produto foi lavado com água e etanol, e posteriormente secado, fornecendo um material de coloração branca que apresentava emissão no vermelho sob excitação em lâmpada UV. Na **Figura 17** é mostrado um esquema de síntese do composto. O rendimento foi de 54%.

Figura 17. Esquema de síntese do $[Eu_2(Btec)_{1,5}(H_2O)]_n$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2 Caracterização e Estudo da Fotoluminescência

3.2.1 *Análise elementar de C, N, H.*

As análises elementares foram realizadas pela Central Analítica do IQ-USP-SP usando um ELEMENTAR ANALYZER CHN modelo 2400 da Perkin-Elmer, que permite a determinação de porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio com precisão de 0,01%.

3.2.2 *Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).*

Os espectros vibracionais na região do infravermelho do $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ e do ligante 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato de sódio foram obtidos no espectrofotômetro Nicolet IS5 Thermo Scientific ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), usando pastilhas de KBr. Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})_1]$ e $[\text{Gd}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})_1] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ foram coletados em um espectrofotômetro Nicolet IS10 FTIR usando um acessório ATR com janela Ge na faixa de $4000\text{-}750\text{ cm}^{-1}$.

3.2.3 *Análise termogravimétrica.*

Curva TG foi obtida no equipamento TG/DTA TA Instruments SDT 2960. A amostra do complexo $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ foi aquecida a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, a partir da temperatura ambiente até 800°C , em atmosfera de ar dinâmico (taxa de fluxo = $100\text{ mL}/\text{min}$).

3.2.4 *Espectroscopia eletrônica no UV/ Vis com medida de reflectância difusa.*

Os espectros de reflectância difusa foram registrados a temperatura ambiente, usando um espectrômetro de feixe duplo Lambda 950 (Perkin-Elmer), com esfera de integração Spectralon®, de $150 \times 10^{-3}\text{ m}$ de diâmetro e resolução espectral de $0,5\text{ nm}$.

3.2.5 Difração de raios-X por monocristal.

O monocristal do complexo $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ foi selecionado manualmente e montado num capilar de vidro. Os dados foram coletados em um difratômetro no Departamento de Química da Universidade de Aveiro em Aveiro – Portugal pela Dra. Paula Cristina Ferreira da Silva Brandão.

3.2.6 Fotoluminescência.

Os espectros de emissão e de excitação foram registrados com um espectrofluorímetro modular de grade dupla de excitação e monocromador de emissão TRIAX 320 (Fluorolog-3, Horiba Scientific) acoplado a uma fotomultiplicadora (R928, Hamamatsu), utilizando o modo de aquisição face frontal. A fonte de excitação foi uma lâmpada de arco de Xe 450W. Os espectros de emissão foram corrigidos para a detecção e resposta espectral óptica do espectrofluorímetro e os espectros de excitação foram corrigidos para a distribuição espectral da intensidade da lâmpada usando um detector de fotodiodo como referência. As medidas da fotoluminescência dependentes de temperatura (12-300 K) foram realizadas utilizando um criostato de ciclo fechado de He e a temperatura foi aumentada usando um controlador de temperatura auto-ajustável (Lakeshore 331) com um aquecedor de resistência com precisão máxima de 0,1 K. As curvas de decaimento da emissão foram adquiridas com o mesmo espectrofluorímetro usando uma lâmpada pulsada de Xe-Hg (pulso de 6 μs na largura a meia altura e 20-30 μs na borda) e um LED pulsado com um máximo de 560 nm (SpectraLED-560, Horiba Scientific) acoplado a uma fotomultiplicadora TBX-04. O espectro de emissão da SpectraLED-560 exibe um perfil de uma gaussiana com um FWHM de 15 nm.

3.2.7 Rendimento quântico de emissão absoluto.

O rendimento quântico de emissão (q) foi medido à temperatura ambiente com um sistema C9920-02 da Hamamatsu com uma lâmpada de Xe 150 W acoplado a um monocromador para a discriminação dos comprimentos de onda, uma esfera de integração como câmara da amostra e um analisador multicanal para a detecção do sinal. Três medidas foram feitas para a obtenção de um valor médio.

O erro nos valores do rendimento quântico associado a essa técnica foi estimado em 10%, de acordo com o fabricante.

3.2.7 Estudo do comportamento magnético

A caracterização magnética da amostra da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ foi realizada pelo Prof. Dr. Rafael Sá de Freitas, no Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do Instituto de Física da USP de São Paulo. O equipamento utilizado nas medidas de magnetização foi um Magnetômetro MPMS-XL (Magnetic Property Measurement System) produzido pela Quantum Design. Ele é um magnetômetro comercial que conta com sensor SQUID (Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica). O MPMS é um sofisticado instrumento analítico configurado especialmente para o estudo de propriedades magnéticas de pequenas amostras sobre um amplo intervalo de temperatura e campos magnéticos. O magneto supercondutor é capaz de produzir campos no intervalo de ± 55 kOe (Oersted) e um sistema de controle de temperatura de alta performance que permite medidas rápidas e precisas sobre um intervalo de temperatura de 1,9 a 400 K.

3.2.8 Difração de raios X de pó

Foi utilizado um difratômetro de raios X da marca SHIMADZU, modelo Lab X XRD 6000, com radiação Cu – α , varredura no intervalo de 5 a 40°, em 2θ com velocidade 0,03°/ min. Acoplado ao sistema de aquecimento de amostra que foi até 800°.

3.2.9 Fisissorção de N_2 pelo método BET

Foi feita medidas de *Fisissorção de N_2 pelo método BET* usando o equipamento BET Gemini III 2375 Surface Area Analyser. A amostra foi pré-tratada a 150 °C sob vácuo da ordem de 10^{-3} mmHg, durante 24 h, para eliminar vapores adsorvidos nas cavidades.

3.2.10 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas no microscópio TOPCON SM-300 operando entre 10 e 20 kV. Foi feito recobrimento com uma fina camada de carbono.

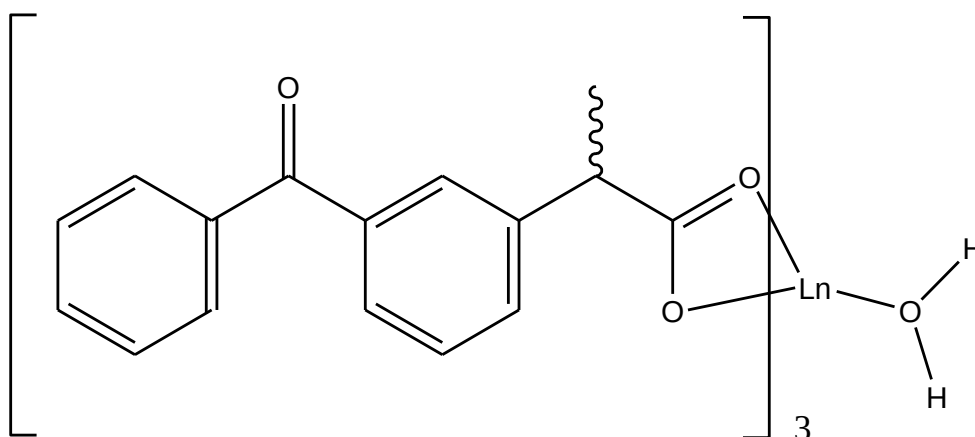
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 $[\text{Ln}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$, Ln = Gd, Eu

4.1.1 Análise Elementar

Os resultados de análise elementar (**Tabela 2**) dos complexos obtidos a partir da interação entre o ligante cetoprofeno e os íons európio(III) e gadolínio(III) permitiram propor a estequiometria $[\text{Ln}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ para ambas as espécies. A **Figura 18** apresenta uma possibilidade estrutural para os compostos obtidos, com base nas técnicas que serão discutidas a seguir.

Figura 18. Fórmula estrutural dos complexos $[\text{Ln}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$, Ln = Eu, Gd.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 2. Resultados de análise elementar para os complexos $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Gd}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$

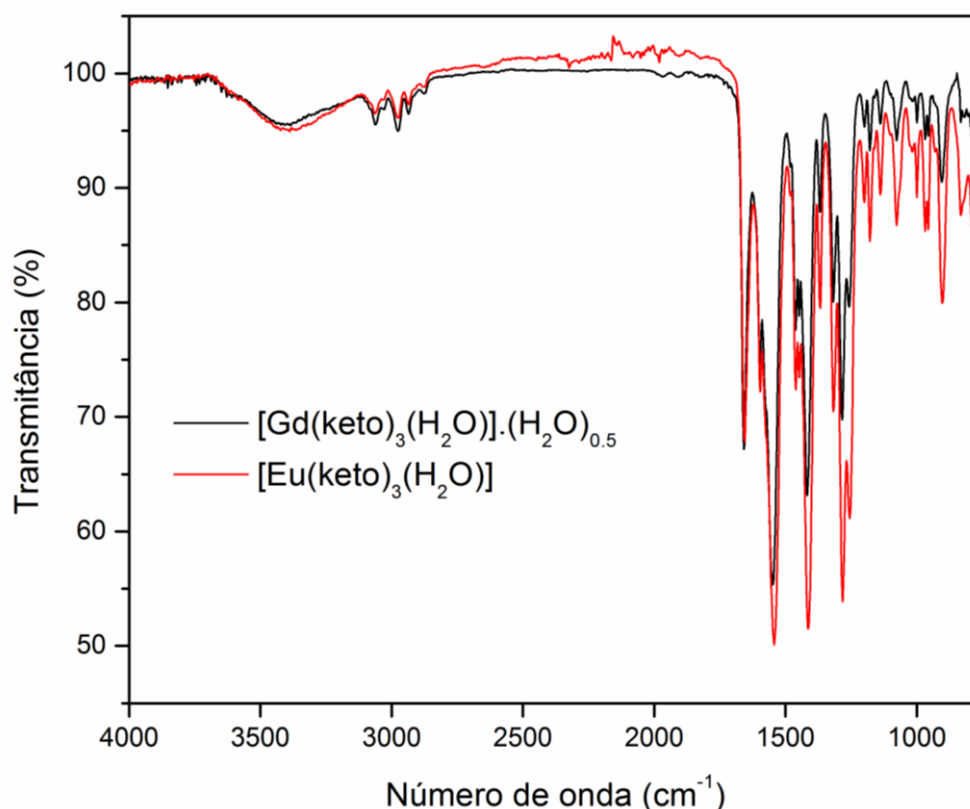
Complexo	Experimental (calculado)	
	%C	%H
$[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$	62,23 (62,00)	4,44 (4,26)
$[\text{Gd}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$	60,95 (61,01)	1,28 (1,39)

Os valores obtidos nas análises elementares dos complexos sintetizados neste trabalho estão de acordo com as estequiometrias propostas por (GÁLICO, 2012 e 2014) (29,30)

4.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A fim de verificar se os compostos $[\text{Ln}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ estavam de acordo com os espectros vibracionais na região do infravermelho já publicados e discutidos por (GÁLICO, 2012 e 2014) (29,30), foram feitos espectros em modo ATR dos compostos como mostrado na **Figura 19**.

Figura 19. Espectros vibracionais no infravermelho em modo ATR para os complexos $[\text{Ln}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $\text{Ln} = \text{Gd}$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Gd}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ apresentam o mesmo perfil espectral. Os espectros dos complexos apresentam uma banda larga e pouco intensa com máximo em 3390 cm⁻¹ que pode ser atribuída ao modo vibracional de estiramento ν_{OH} das molécula de água (de acordo com o trabalho de (GÁLICO, 2014) esse valor está em 3400 cm⁻¹ (30). Os espectros também mostram a presença das bandas atribuídas aos modos vibracionais ν_{asCOO^-} e ν_{sCOO^-} do ligante cetoprofeno, sugerindo que esteja coordenado do mesmo modo (bidentado quelante) reportado

por (GÁLICO, 2014) como apresentado na **Tabela 3**. A banda referente ao estiramento da carbonila cetônica $\nu\text{C=O}$ é observada em 1658 cm^{-1} . Esses resultados não deixam dúvida que os compostos estudados são os mesmos relatados nos trabalhos de (GÁLICO, 2014) (30).

Tabela 3. Principais dados obtidos pela espectroscopia no IV em modo ATR para os complexos $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Gd}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$

Composto	$\nu\text{O-H}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{anti-sym.}(\text{COO}^-)}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{sym.}(\text{COO}^-)}$ (cm^{-1})	$\nu\text{C=O}$ (cm^{-1})
$[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$	3390br, w	1548s	1419s	1658s
$[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ Gálico (29)	3400br, w	1547s	1415s	1658s
$[\text{Gd}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$	3404br, w	1548s	1416s	1658s
$[\text{Gd}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ Gálico (30)	3400br, w	1548s	1417s	1658s

br = larga, s = forte e w = fraca.

14.1.3 Estudos de Luminescência

4.1.3.1 Espectros de excitação e de emissão

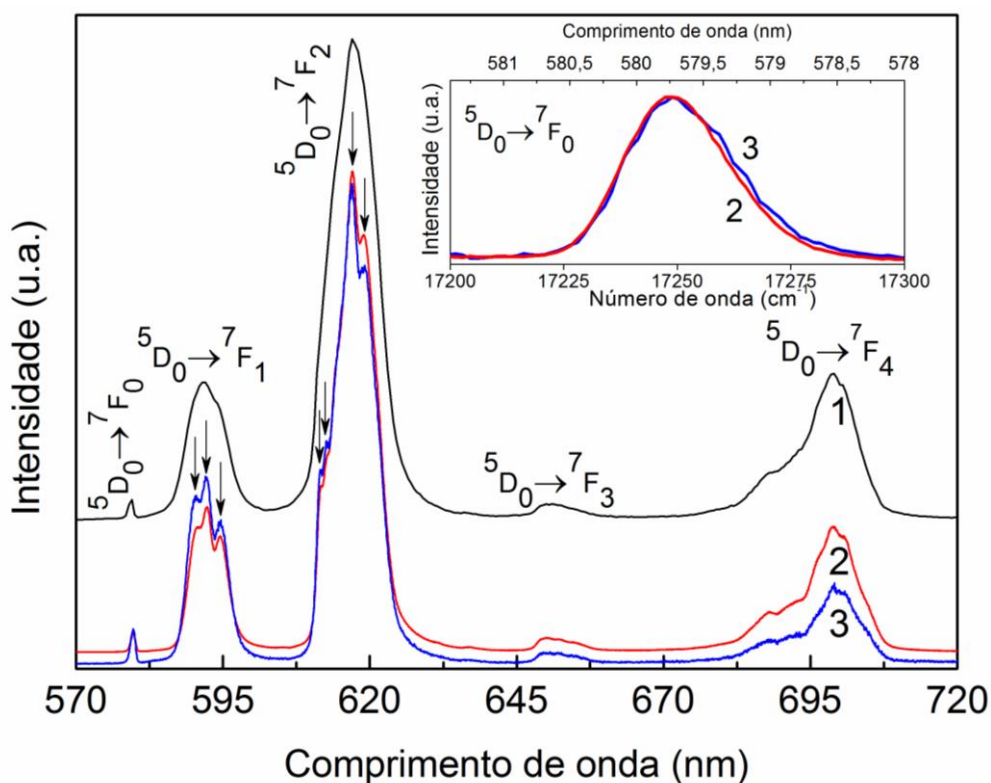
A **Figura 20** mostra o espectro de emissão a temperatura ambiente do $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ o qual revela as linhas intra- $4f^6$ características, atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$, cuja energia, FWHM, número e intensidade relativa das componentes Stark são independentes do comprimento de onda de excitação na faixa de 280-465 nm (o espectro excitado em 370 nm foi escolhido como exemplo).

Cabe mencionar que as bandas de emissão são largas o que está condizente já que o material é amorfo.

No entanto, a 12 K, a despeito que para excitações acima de 280 nm, os espectros de emissão se assemelham aos adquiridos a 300 K, as intensidades relativas das transições do Eu^{3+} variam quando excitado em 280 nm. Em particular, sob esse comprimento de onda de excitação, há um aumento na intensidade relativa da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e uma diminuição da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, sugerindo uma grande distribuição de sítios de coordenação semelhantes. Analisando mais detalhadamente o espectro de emissão de alta resolução registrado a 12 K, observa-

se uma única componente para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (no detalhe na **Figura 20**), cuja energia ($17248.8 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$) e FWHM ($24.0 \pm 3.0 \text{ cm}^{-1}$) são independentes do comprimento de onda de excitação. Isto indica que os íons Eu^{3+} ocupam um único ambiente local médio, apesar da alta distribuição de sítios de coordenação análogos como acima mencionado. A presença de uma única linha da $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ assim como o desdobramento dos níveis Stark da $^7F_{1,2}$ em 3 e 4 componentes (marcados com setas na **Figura 20**), respectivamente, apontam para um sítio de baixa simetria sem centro de inversão, de acordo com a intensidade relativa maior da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (a razão das intensidades $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é ~ 4.3).

Figura 20. Espectros de emissão do $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ adquiridos a (1) 300 K excitando em 370 nm, a 12 K excitado em 370 nm (2) e 280 nm (3); no detalhe é mostrado a ampliação ($\times 20$) da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (12 K).

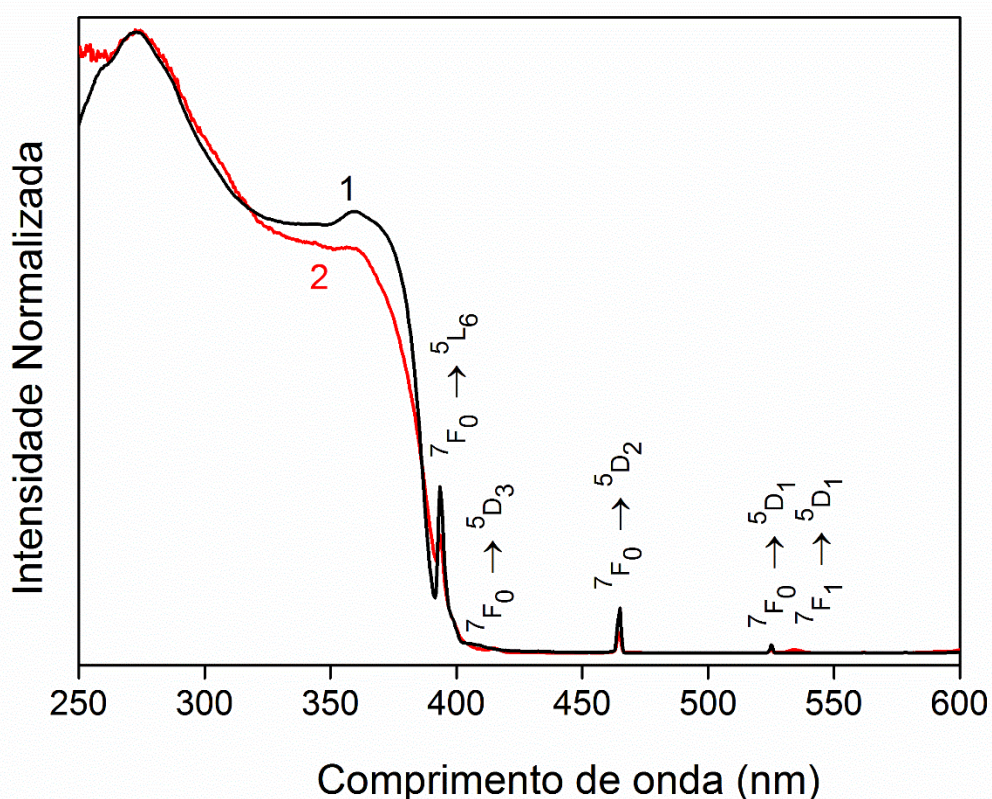


Fonte: Elaborado pelo autor.

A **Figura 21** mostra o espectro de excitação à temperatura ambiente do $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$, monitorando no máximo de intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. O espectro é dominado por duas componentes centradas em ~ 272 e ~ 360 nm, sobrepondo-se a uma série de linhas intra- $4f^6$ atribuídas às transições entre os

níveis $^7F_{0,1}$ e os estados excitados 5L_6 e $^5D_{3-1}$. O espectro de excitação obtido a 12 K se assemelha ao adquirido à temperatura ambiente. Independentemente da temperatura, a alta intensidade relativa da banda larga do ligante, em comparação com os níveis intra- $4f^6$, indica que os estados excitados do Eu^{3+} são sensibilizados principalmente pelo ligante ao invés de excitação direta (ver a seguir).

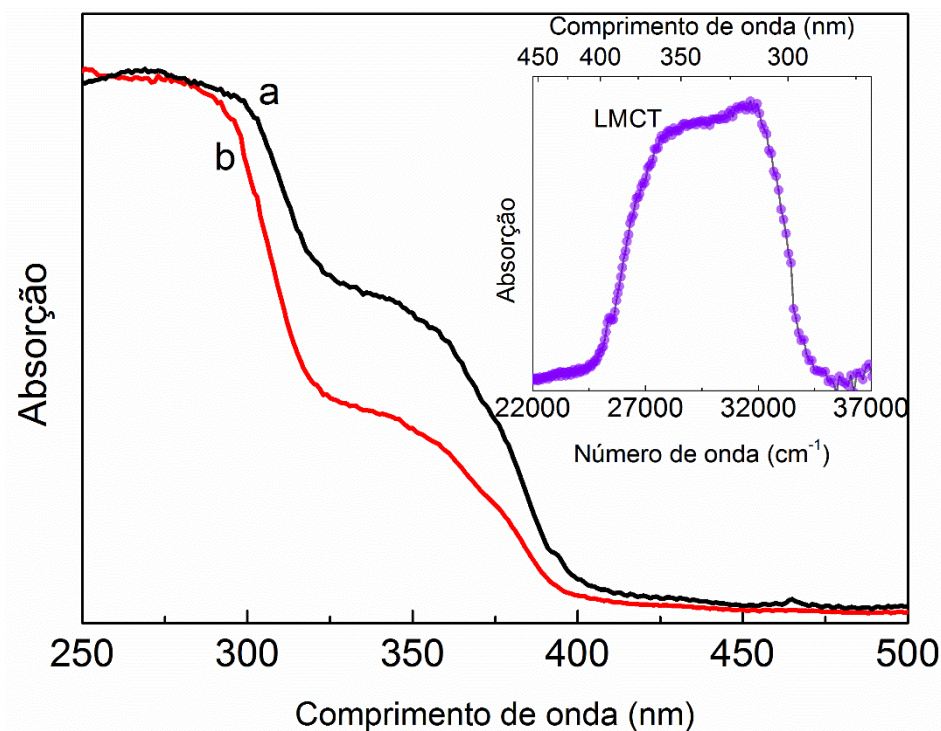
Figura 21. Espectros de excitação do $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ monitorando em 618 nm e medidos em (1) 12 K e (2) 300 K.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro de reflectância difusa do $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$, mostrado na **Figura 22**, também exibe uma absorção larga na região de 250-400 nm, dentro da qual a componente de baixo comprimento de onda, com máximo em 260-270 nm, é atribuída aos estados singleto do ligante, como demonstrado por cálculos TD-DFT.

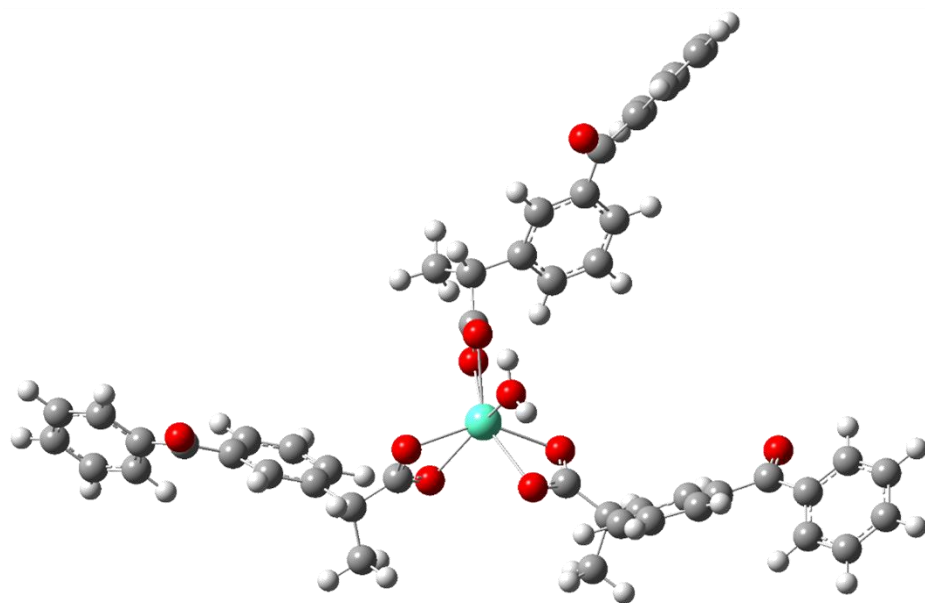
Figura 22. Espectros de reflectância difusa do (a) $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e (b) $[\text{Gd}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$; No detalhe: diferença aritmética entre os dois espectros.



Fonte: Elaborado pelo autor.

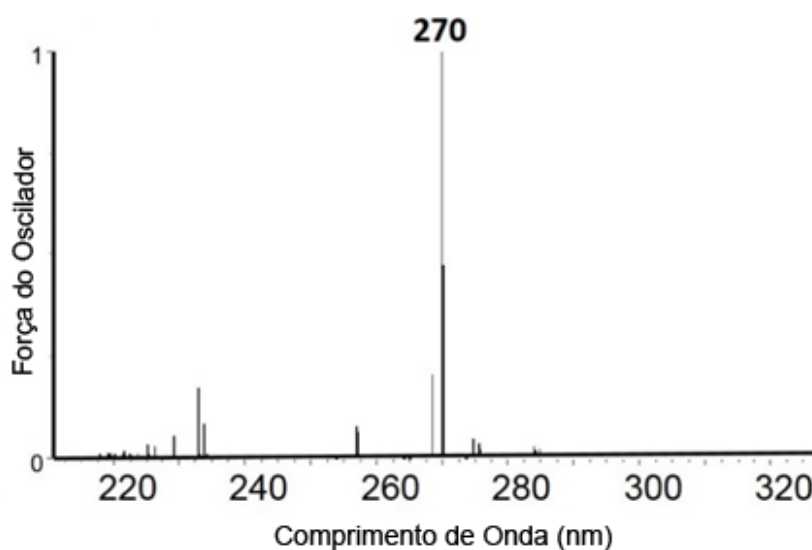
As energias de excitação singleto-singleto foram obtidas a partir de cálculos TD-DFT realizados sobre a estrutura otimizada em B3LYP (ver **Figura 23**) e comparadas com os valores experimentais extraídos do espectro de reflectância difusa do $[\text{Gd}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ (também mostrado na **Figura 22**). O máximo de absorção calculado em 270 nm se encaixa muito bem com o valor experimental como mostrado na **Figura 24**. Como será discutido a seguir, um forte acoplamento elétron-fônon é observado no composto $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$. Portanto, a comparação direta entre os valores experimental e teórico da energia do estado tripleto não pode ser feita nesse caso, uma vez que os cálculos TD-DFT não podem prever os estados excitados para excitações do ligante na presença de acoplamento elétron-fônon.

Figura 23. Geometria molecular otimizada obtida via cálculos DFT (B3LYP) sobre o $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 24. Transições calculadas utilizando o método TD-B3LYP onde as transições são representadas como linhas verticais.



Fonte: Elaborado pelo autor.

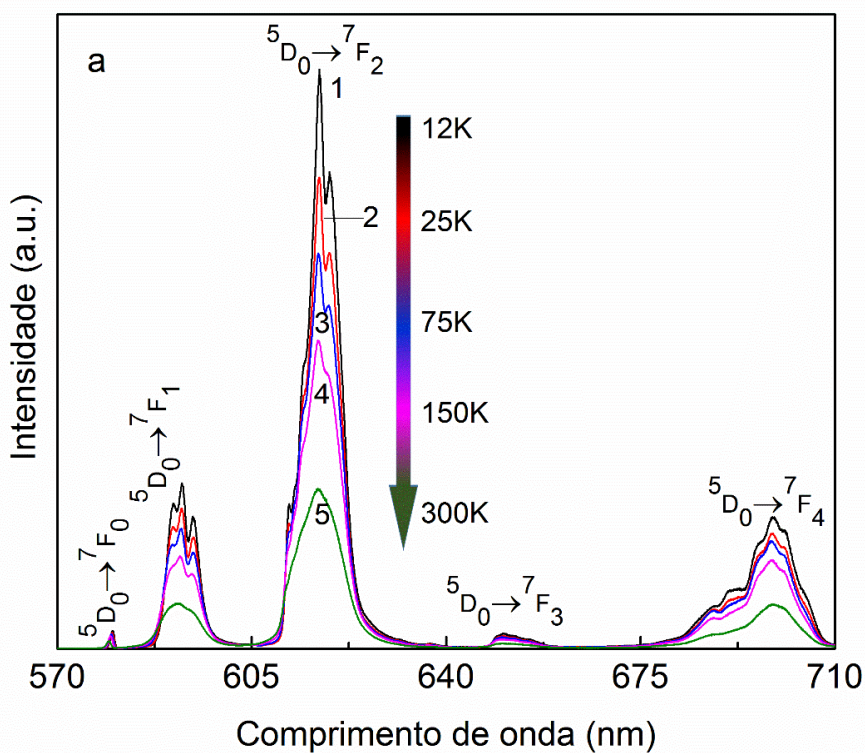
Com o objetivo de distinguir nos espectros da **Figura 21** a contribuição de uma possível banda de transferência de carga ligante metal (LMCT) ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$), o espectro de reflectância difusa de $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ foi comparado com o complexo isoestrutural $[\text{Gd}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ (**Figura 22**). Este procedimento baseia-se no fato de que os níveis excitados do Gd^{3+} encontram-se em energias bem mais altas do que a energia típica dos estados tripleto dos ligantes, impossibilitando qualquer processo

LMCT para o composto contendo esse íon lantanídeo (34-36). A diferença aritmética entre os dois espectros (inserido na **Figura 22**) fornece evidência experimental da presença de estados LMCT. A intensidade relativamente alta da banda larga do ligante comparada com aquelas dos níveis intra- $4f^6$ indica que os estados excitados do európio são preferencialmente sensibilizados pelos ligantes e não via excitação direta. As características de emissão foram quantificadas através de medidas de rendimento quântico de emissão absoluto, cujos valores são dependentes do comprimento de onda de excitação. Em particular, sob excitação nos estados excitados do ligante (320 nm), $q = 0,32 \pm 0,03$, enquanto que sob excitação direta no Eu^{3+} ($^5\text{D}_1$, 525 nm), um valor mais baixo foi medido, $q = 0,08 \pm 0,01$.

4.1.3.2 Supressão Térmica

A dependência da temperatura na intensidade das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ (**Figura 25**) está bem descrita pelo modelo clássico Mott-Seitz envolvendo dois canais de recombinação não radiativo em competição (37,38).

Figura 25. Dependência térmica (12-300 K) dos espectros de emissão do $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ excitado em 370 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A probabilidade de transição total W de um nível emissor, com tempo de vida τ , pode ser descrita por:

$$W = W_R + W_{NR} \quad (\text{Eq.1})$$

ou

$$W = \frac{1}{\tau(T)} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} \quad (\text{Eq.2})$$

onde T é a temperatura absoluta, W_R e W_{NR} são as probabilidades de transição radiativo e não radiativo, respectivamente, τ_R é o tempo de vida radiativo (assumido ser independente da temperatura e igual a $\tau_0 = \tau_R(T = 0 \text{ K})$), e τ_{NR} é o tempo de vida não radiativo descrito por uma dependência do tipo Arrhenius:

$$\tau_{NR} = \tau_{NR}(0) \exp(-\Delta E / k_B T) \quad (\text{Eq. 3})$$

com ΔE , a energia de ativação para o processo de supressão térmica, k_B , a constante de Boltzmann e $\tau_{NR}(0)$ o tempo de decaimento não radiativo em $T = 0 \text{ K}$. Resolvendo a equação 2 para o tempo de vida total (medido experimentalmente), podemos escrever:

$$\tau(T) = \frac{\tau_0}{1 + \alpha \exp(-\Delta E / k_B T)} \quad (\text{Eq. 4})$$

onde $\alpha = \tau_0 / \tau_{NR}(0) = W_{NR}^0 / W_R^0$. A intensidade da luminescência integrada, $I(T)$, pode ser relacionada com $\tau(T)$ como (39):

$$\frac{I(T)}{I_0} = \frac{\tau(T)}{\tau_0} \quad (\text{Eq. 5})$$

onde I_0 é a intensidade integrada a $T = 0 \text{ K}$. A partir da Equação 4 e Equação 5 segue:

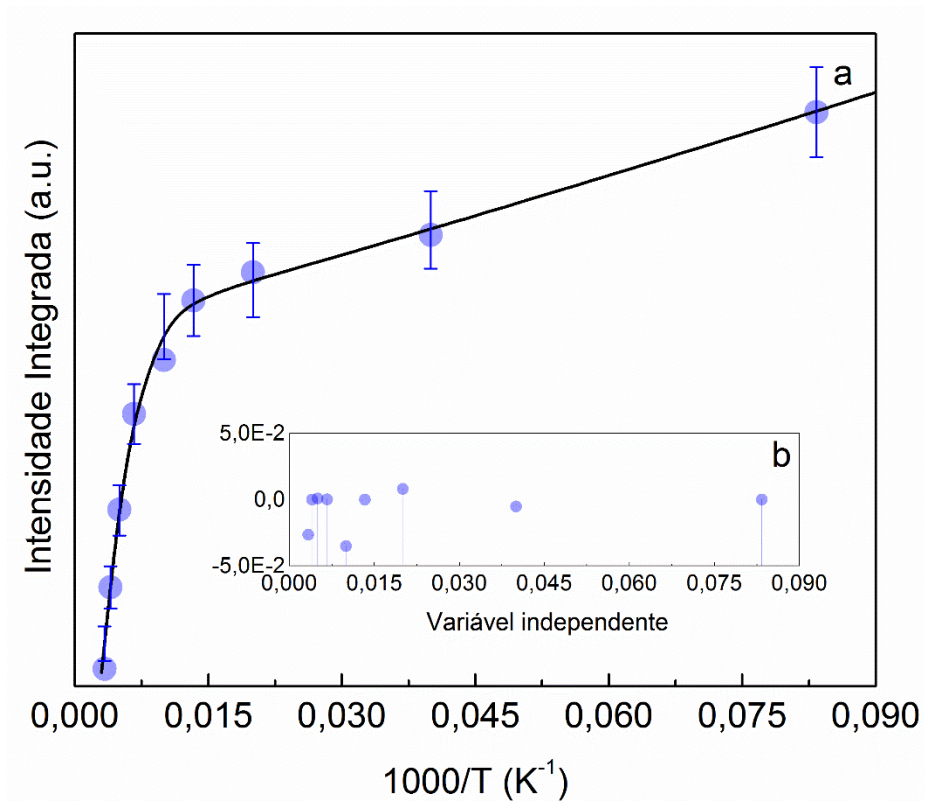
$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \alpha \exp(-\Delta E / k_B T)}. \quad (\text{Eq. 6})$$

Se a supressão térmica do nível emissor 5D_0 envolve dois canais de recombinação não radiativo em competição, Equação 6 é escrita como:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \alpha_1 \exp(-\Delta E_1 / k_B T) + \alpha_2 \exp(-\Delta E_2 / k_B T)} \quad (\text{Eq. 7})$$

onde I_0 é a intensidade integrada das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ a $T = 0$ K, α_1 e α_2 são as razões $(W_{NR}^0)_i / (W_R^0)_i$ para os dois processos, e as energias de ativação ΔE_1 e ΔE_2 correspondem à diferença de energia entre o nível 5D_0 e os dois estados de desexcitação. As **Figura 26a** e **Figura 26b** mostram o melhor ajuste dos dados à Equação (7), que forneceu $\Delta E_1 = 494,0 \pm 55,9 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta E_2 = 3,8 \pm 0,6 \text{ cm}^{-1}$ (com $I_0 = 1.72 \pm 0.04 \times 10^{-9}$ u. a., $\alpha_1 = 36,9 \pm 1,7$ e $\alpha_2 = 7,2 \pm 0,36$).

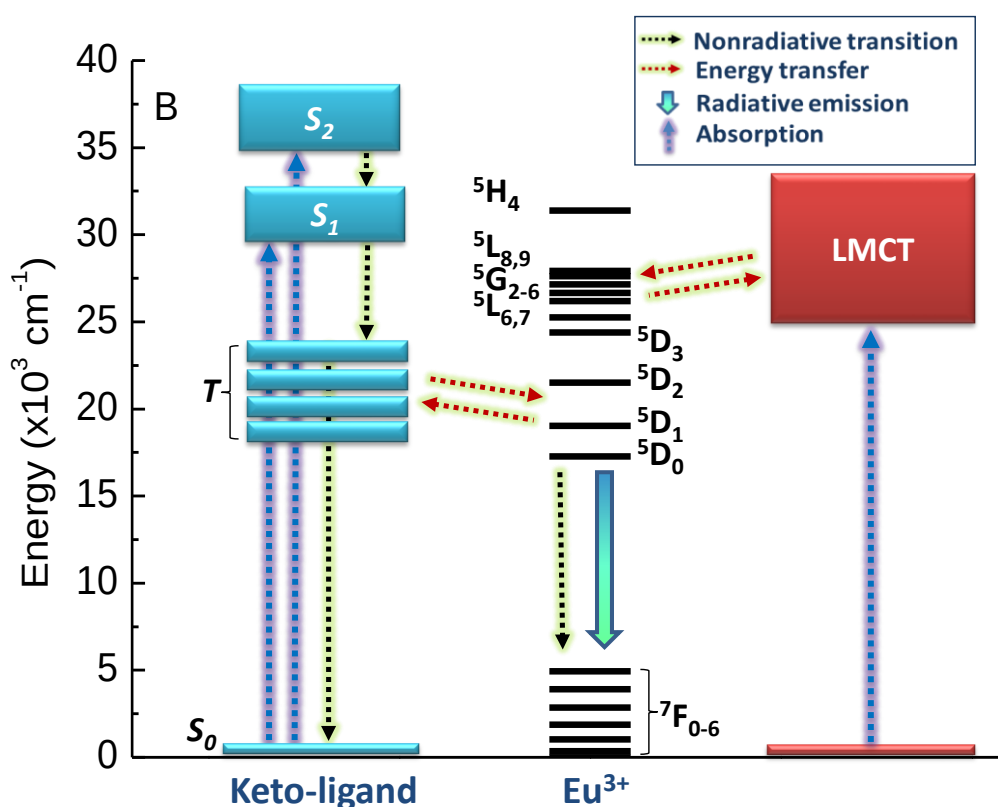
Figura 26. (a) Dependência da temperatura da área integrada das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$. A linha sólida corresponde ao melhor ajuste dos dados usando a Equação (7) ($r^2 > 0,993$). (b) Plot residual regular do ajuste.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para posterior interpretação dos dois caminhos não radiativos presentes no $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$, um diagrama de energia parcial foi elaborado (ver **Figura 27**), com destaque para a sobreposição entre os níveis de energia do Eu^{3+} , LMCT e os estados excitados singletos e tripleto relacionados com o ligante cetoprofeno. As energias do nível LMCT e dos estados singletos do ligante foram determinadas a partir dos espectros de reflectância dos compostos $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Gd}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e cálculos TD-DFT, respectivamente.

Figura 27. Diagrama parcial de energia ilustrando possíveis caminhos de excitação e relaxação (T indica os estados tripleto do ligante). Em todos os casos, a largura dos níveis representa a FWHM das bandas nos espectros de emissão e de excitação.

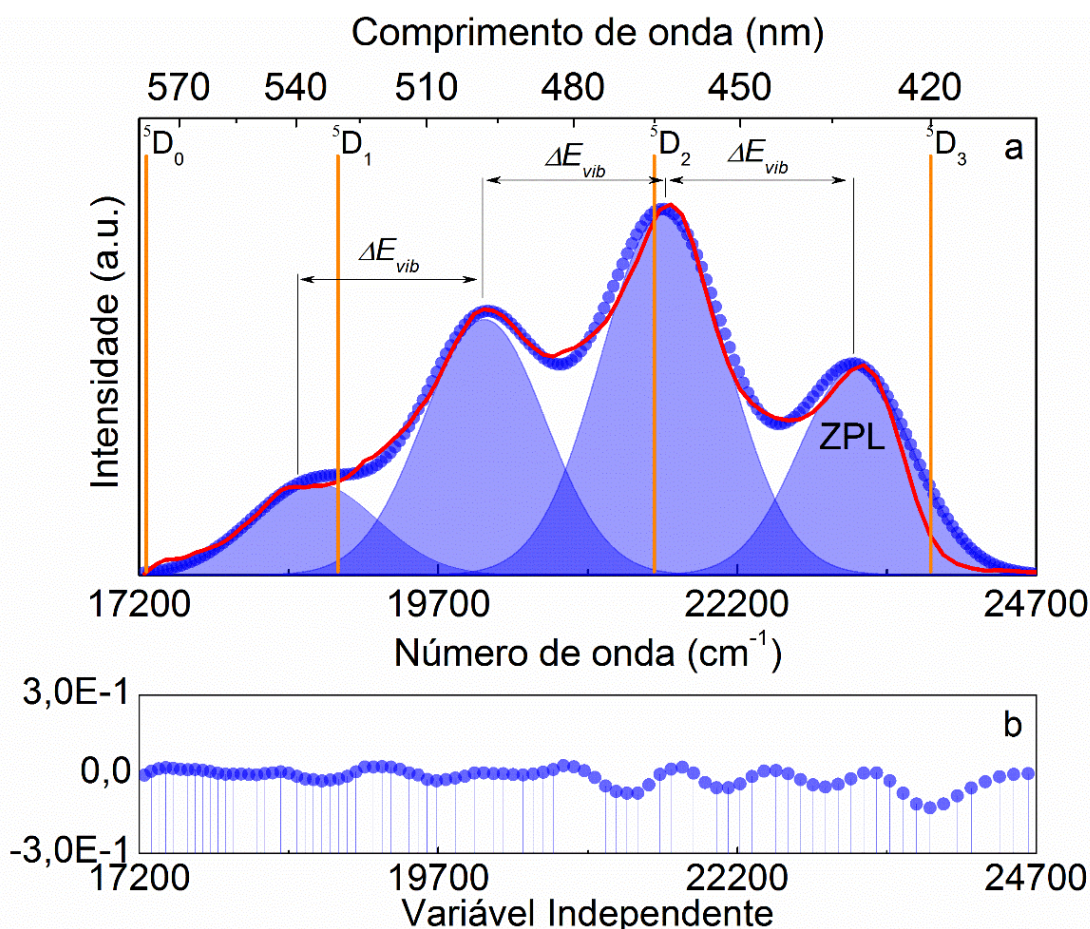


Fonte: Elaborado pelo autor.

As energias dos estados tripleto foram inferidas a partir do espectro de emissão resolvido no tempo obtido a 12 K do $[\text{Gd}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e mostrado na **Figura 28**. Este espectro se assemelha ao obtido no modo estado estacionário (30), sendo formado por uma banda larga com quatro componentes, cuja separação de energia ($\Delta E_{\text{vib}} \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$) é atribuída a estrutura vibracional proveniente do estado tripleto

de emissões $n\pi^*$ da molécula do ligante. A energia da linha zero fônon (ZPL) é de $23255 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$. Devido à grande faixa espectral da emissão dos estados tripleto, a energia e FWHM ($1000 \pm 120 \text{ cm}^{-1}$) de cada componente vibracional foram estimadas através do ajuste do espectro de emissão a uma soma de quatro funções gaussianas, como pode ser observado na **Figura 28**. A grande sobreposição entre os níveis tripleto relacionados com o cetoprofeno e os estados excitados intra- $4f^6$ de baixa energia do ($^5D_{0-3}$), indica que os estados do ligante despopulam termicamente os níveis do Eu^{3+} , em concordância com os valores pequenos de ΔE estimados pela Equação (7).

Figura 28. (a) Espectro de emissão resolvido no tempo do $[\text{Gd}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ excitado em 370 nm adquirido com um atraso inicial de 0,05 ms e janela de integração de 20,00 ms; ajuste do envelope das funções multi-Gaussianas (círculos solidos) e os respectivos componentes (zonas sombreadas); a sobreposição com níveis Eu^{3+} selecionados (linhas verticais) foi realçada. (b) Plot residual regular ($r^2 > 0,98$).



Fonte: Elaborado pelo autor.

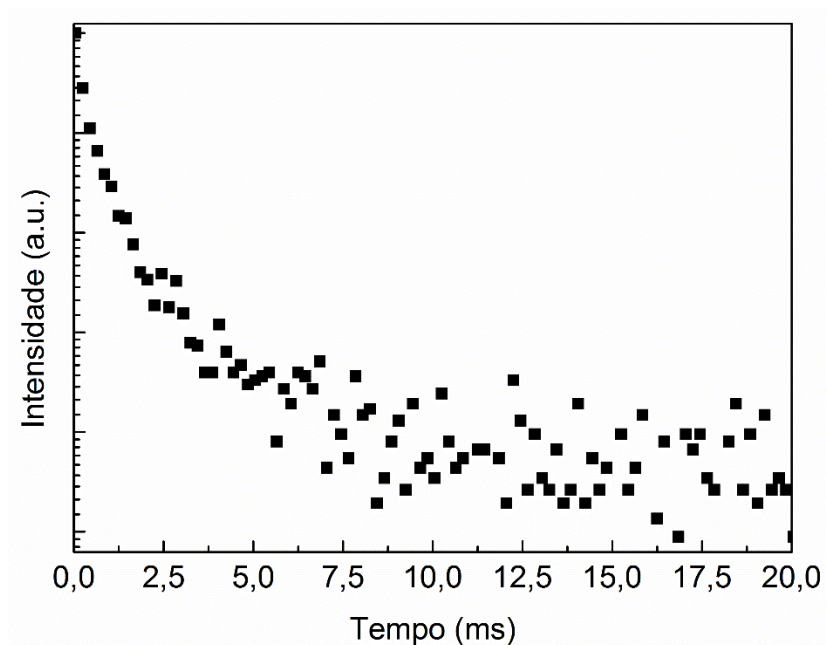
4.1.3.3 Tempos de decaimento

O espectro de emissão resolvido no tempo do $[\text{Gd}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ (**Figura 28**) revela uma emissão de longa duração típica da fosforescência do estado triplete. O respectivo tempo de vida foi estimado através do monitoramento da curva de decaimento da emissão na linha de zero fônon (**Figura 29**). A curva revela um comportamento não-exponencial e o valor de tempo de vida médio $\langle \tau \rangle$ o qual foi calculado a partir de: (40)

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_{t_0}^{t_1} I(t) \cdot t \cdot dt}{\int_{t_0}^{t_1} I(t) \cdot dt} \quad (\text{Eq. 8})$$

onde $t_0 = 0,05$ e t_1 é o valor do tempo de vida em que a intensidade de luminescência chega ao *background*, originando $\langle \tau \rangle = 1,2 \pm 0,1$ ms.

Figura 29. Curva de decaimento da emissão para $[\text{Gd}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ adquirido a 12 K, monitorando em 430 nm e excitando em 300 nm.

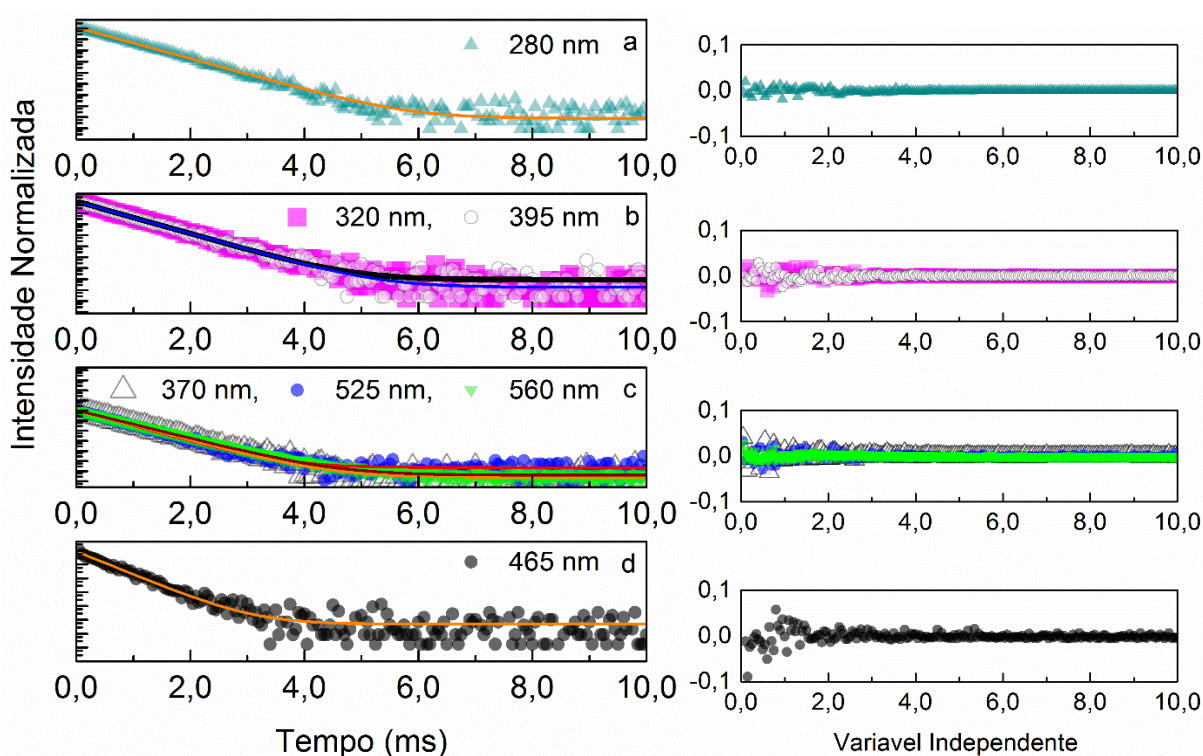


Fonte: Elaborado pelo autor.

A curva de decaimento da emissão $^5\text{D}_0$ foi monitorada na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (**Figura 30a-d**) sob diferentes vias de excitação, ou seja, estados LMCT (320 e 370

nm); estados tripleto (465 e 532 nm) e singleto (280 nm) relacionados com o ligante keto, e praticamente ressonante do nível intra- $4f^6$ da 5D_0 (560 nm).

Figura 30. Curva de decaimento do nível 5D_0 emissor do $[Eu(keto)_3(H_2O)]$ medido à temperatura ambiente, monitorando em 616 nm e excitando em (a) 280 nm, (b) 320, 395 nm, (c) 370, 525, 560 nm e (d) 465 nm. As linhas sólidas correspondem aos dados de melhor ajuste de uma função mono-exponencial. Plots residual regular ($r^2 > 0,99$) são mostrados à direita.

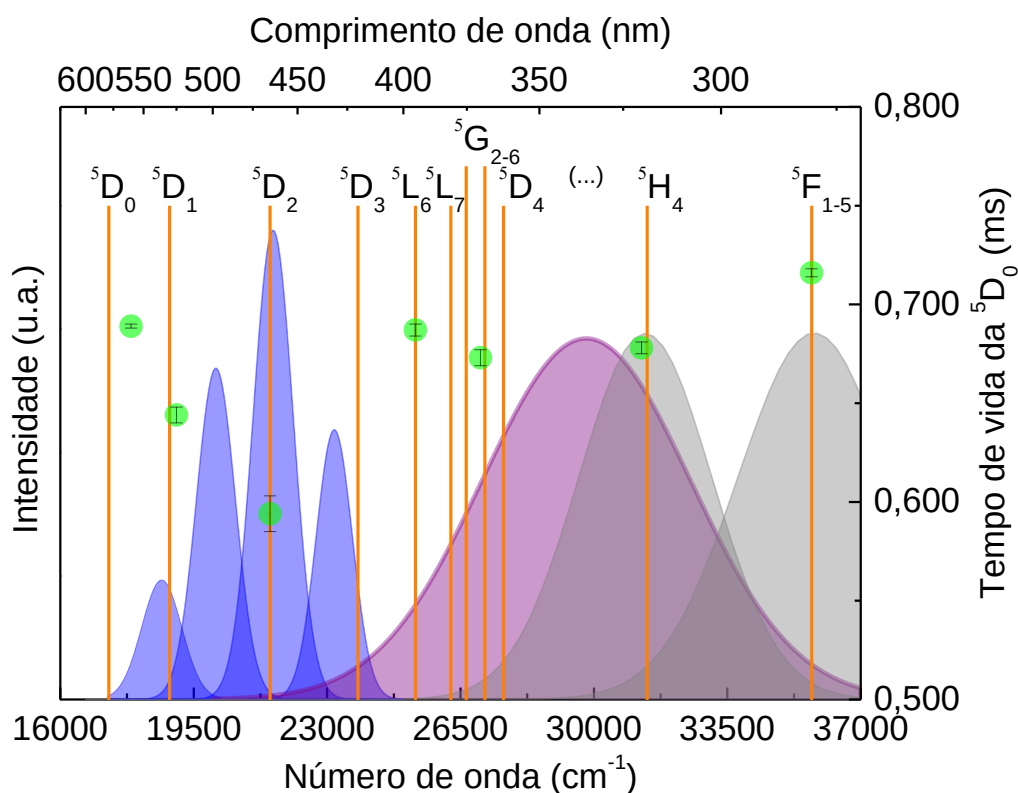


Fonte: Elaborado pelo autor.

Todas as curvas de decaimento de emissão são bem ajustadas para uma função mono-exponencial (em boa concordância com a presença de um único sítio de coordenação médio para os íons Eu^{3+}), cujo ajuste produziu valores de tempos de vida da 5D_0 dependentes do comprimento de onda de excitação selecionado (**Figura 31**). É conhecido da literatura que essa dependência da taxa de decaimento da 5D_0 com o comprimento de onda de excitação é observada quando estão ocorrendo processos de transferência de energia (41). Em particular, na presença de estados intermediários (LMCT e estados tripleto) em quase-ressonância com um nível emissor mediando a transferência de energia, o tempo de vida aumenta muito, em relação ao seu tempo de vida natural ou intrínseco (41) (tempo de vida na ausência de processos de transferência de energia). Neste trabalho, pode ser

observado que o diagrama de energia do $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ é muito complicado, devido à presença de estados tripletos de baixa energia (não usual em complexos de Eu^{3+}), e um conjunto acoplado de equações de velocidade envolvendo todos esses estados deveria ser construído a fim de que um modelo de dependência do tempo de vida com o comprimento de onda de excitação fosse proposto para um entendimento completo do sistema.

Figura 31. Esquema que ilustra a sobreposição entre os estados LMCT (banda Gaussiana em púrpura), tripleto (bandas Gaussiana em azul) e singlete (bandas de Gauss cinza) do keto e níveis selecionados intra- $4f^6$ (linhas verticais) do $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$. Os valores dos tempos de vida da $^5\text{D}_0$ (círculos verdes) medidos sob diferentes comprimentos de onda de excitação também são mostrados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As probabilidades de transição radiativo e não radiativo a partir da $^5\text{D}_0$ e a eficiência quântica da $^5\text{D}_0$, definidas como:

$$\eta = \frac{W_r}{W_r + W_{nr}}, \quad (\text{Eq. 9})$$

foram estimadas com base no espectro de emissão e no tempo de vida da 5D_0 (Equação 2), como descrito na referencia (6). O valor da probabilidade de transição radiativo (W_r) foi calculado a partir das intensidades relativas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ (os valores das linhas $^5D_0 \rightarrow ^7F_{5,6}$ foram negligenciados devido às suas fracas intensidades relativas, em comparação com as linhas $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$). A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ não depende do campo ligante local e, assim, pode ser usada como referência para o espectro todo. Um índice de refração efetivo de 1,5 foi usado levando a $A_{01} \sim 50 \text{ s}^{-1}$ (6), onde A_{01} denota o coeficiente de Einstein de emissão espontânea entre os níveis Stark 5D_0 e 7F_1 . Ressalta-se aqui a importância do comprimento de onda de excitação utilizado na aquisição dos dados experimentais relevantes. De acordo com a dependência do tempo de vida da 5D_0 com o comprimento de onda de excitação, o valor do tempo de vida intrínseco da 5D_0 (ou natural) do $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ é aquele determinado sob excitação ressonante com o nível 5D_0 em 560 nm ($\tau = 0,689 \pm 0,001 \text{ ms}$). Esta condição de excitação evita a sobreposição com os estados LMCT e minimiza a sobreposição com os estados tripleto do ligante. No que diz respeito ao cálculo de W_r , a seleção do comprimento de onda de excitação para registrar o espectro de emissão não é um fator crítico, já que como há um único sitio de coordenação médio para os íons Eu^{3+} , a W_r é independente do comprimento de onda de excitação. Os seguintes valores foram calculados: $W_r = 0,299 \text{ ms}^{-1}$, $W_{nr} = 1,152 \text{ ms}^{-1}$ and $\eta = 0,21$.

O número de moléculas de água (n_w) na primeira esfera de coordenação foi estimado através da referência (42):

$$n_w = 1.11 \left[\left(\frac{1}{\tau} \right) - W_r - 0.31 \right] \quad (\text{Eq. 10})$$

obtendo $n_w = 0,9 \pm 0,1$, o que indica que uma molécula de água está coordenada aos íons Eu^{3+} e não fora da esfera de coordenação, tal como proposto anteriormente (29).

Pode ser observado que eficiência quântica (η) é maior do que os valores de rendimento quântico (q) medidos sob excitação direta na 5D_1 , o que está de acordo com as definições de η e q que impõe que $\eta \geq q$ (6). Nota-se ainda que, se o tempo de vida da 5D_0 é determinado utilizando um comprimento de onda de excitação que

leve a processos de transferência de energia (através do tripleto do ligante ou dos estados LMCT), η já não é definido mais pela Equação 9.

4.1.3.4 Dependência da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ com a temperatura

Outro aspecto intrigante diz respeito à dependência da energia da emissão relacionada à transição da $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do composto $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ com a temperatura (12-300 K, ver **Figura 32**). Enquanto que a FWHM mostra pequenas variações dentro da resolução experimental ($\sim 3.0 \text{ cm}^{-1}$), o pico de energia, $E_0(T)$, revela um deslocamento para o azul quase linear com a elevação da temperatura de 25-300 K, com um desdobramento máximo de $\Delta E_0 = E_0(300\text{K}) - E_0(12\text{K}) = 16.6 \pm 3.0 \text{ cm}^{-1}$, (**Figura 33**). Um deslocamento para o azul da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ termicamente induzido foi relatado anteriormente em outros materiais baseados em íons Ln^{3+} , dentre os quais podem ser destacados aqueles contendo Eu^{3+} (43-50), que foram selecionados e cujos valores de ΔE_0 estão sobrepostos com o valor encontrado para $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ na **Figura 33**. A literatura tem reportado estudos sobre a dependência da energia da $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ acima da temperatura ambiente para óxidos de Eu^{3+} , revelando também um deslocamento para o azul ($16,50 \text{ cm}^{-1}$) à medida que a temperatura é elevada até 648 K (47).

Figura 32. Dependência térmica (12-300 K) da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ excitada em 370 nm do $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$.

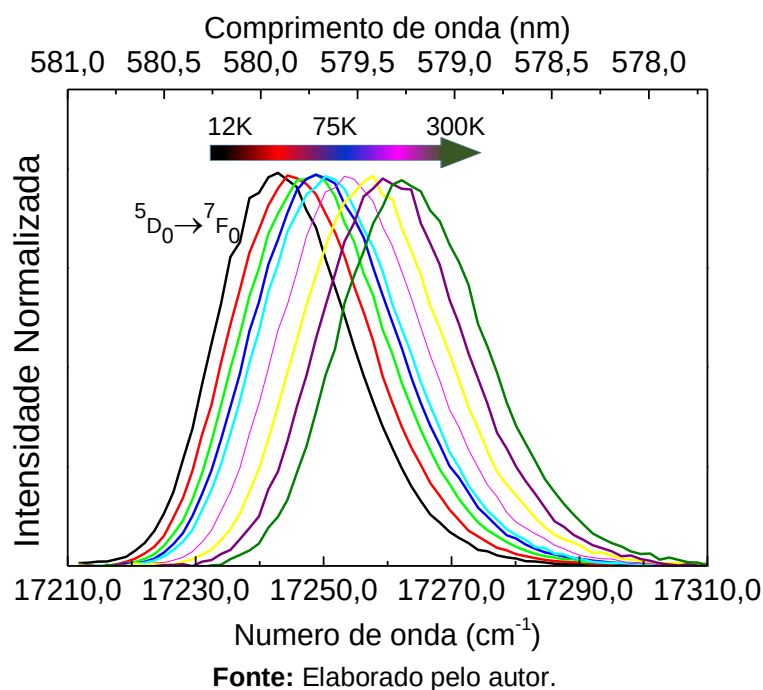
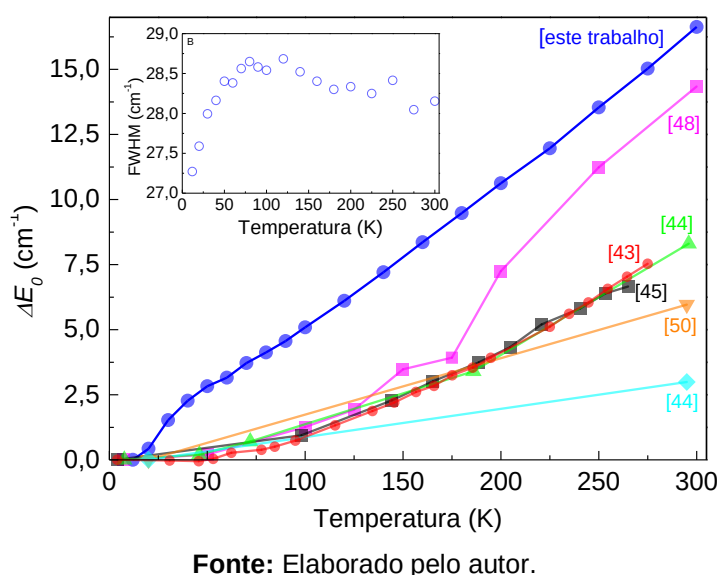


Figura 33. Variação térmica do deslocamento de energia do pico $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ para $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e outros compostos relacionados na literatura baseados em Eu^{3+} ; as linhas são guias visuais. No inserto está mostrada a dependência térmica da FWHM para o $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$.



A dependência da $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ com a temperatura é determinada pela interação entre os elétrons f , que é mediado por dois mecanismos: i) acoplamento elétron-fônon (interação dinâmica) e ii) expansão térmica da matriz que afeta o campo

cristalino (interação estática) (43,51). A contribuição relativa de cada mecanismo não é facilmente determinada, ou seja, através de medidas diretas. No entanto, existem evidências experimentais que permitem a identificação do mecanismo mais provável para a dependência térmica observada da energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Em particular, a relação linear encontrada entre ΔE_0 e a energia interna de cristal em vários complexos de Eu^{3+} hidratados fornecem evidências experimentais que suportam que o acoplamento elétron-fônon mediado por fônons acústicos seja a principal contribuição (43), que também é o caso observado para o $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ na **Figura 33**. Além disso, pode ser destacado o forte acoplamento elétron-fônon em $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$, que certamente desempenha um mecanismo relevante no maior deslocamento médio ΔE_0 medido para $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$. Nota-se que embora a dependência da FWHM com a temperatura encontra-se dentro da resolução experimental (3 cm^{-1}), observa-se um alargamento na região de temperatura abaixo de 50 K, o que suporta a presença de acoplamento elétron-fônon relativamente forte (31). Esta dependência térmica pode possibilitar desenvolvimentos futuros do $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ no campo de termometria molecular.

4.2 MOF [Eu₂(Btec)_{1.5}(H₂O)]_n

4.2.1 Difração de raios-X por monocristal da MOF [Eu₂(Btec)_{1.5}(H₂O)]_n

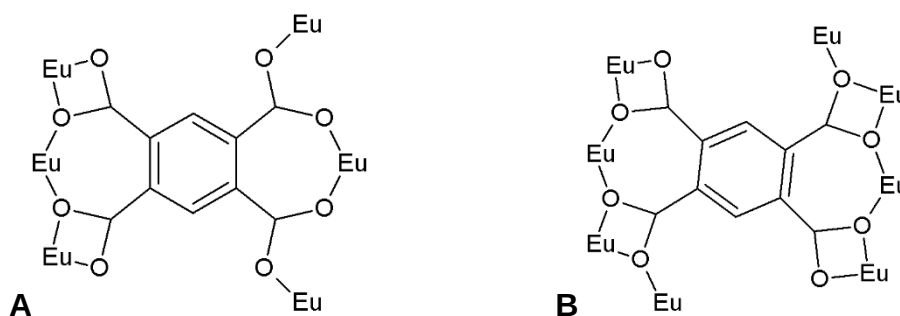
Monocristais adequados para resolução estrutural foram obtidos para o composto [Eu₂(Btec)_{1.5}(H₂O)]_n e difratados pela Dra. Paula Cristina Ferreira da Silva Brandão, do CICECO da Universidade de Aveiro em Aveiro - Portugal. Dados do cristal e detalhes do refinamento são apresentados na **Tabela 4**.

Tabela 4. Dados cristalográficos do [Eu₂(Btec)_{1.5}(H₂O)]_n

Formula empírica	C ₁₅ H ₅ Eu ₂ O ₁₃
Massa molar	697.11
Sistema do cristal	Triclinico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
a (Å)	7.5213(4)
b (Å)	10.3018(6)
c (Å)	11.4817(6)
α (°)	111.167(2)
β (°)	92.7775(2)
γ (°)	111.021(2)
V (Å ³)	758.25(7)
Z	2
ρ _{calc} (gcm ⁻³)	3.053
F(000)	650
Tamanho do cristal (mm ³)	0.06×0.04×0.01
2θ range for data collection (°)	4.634-61.16
Index ranges	-10≤h≤10, -14≤k≤14, -16≤l≤16
Reflections collected	59925
Independent reflections	4665 [R _{int} = 0.0456]
Data/restraints/parameters	4665/0/279
Goodness-of-fit on F ²	1.085
Final R indexes [I>=2σ (I)]	R ₁ = 0.0188, wR ₂ = 0.0376
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0249, wR ₂ = 0.0392

A difração de raios X por monocristal revelou que o composto difratado se trata de um *metal-organic framework (MOF)* com fórmula molecular $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$. O composto de európio cristaliza em um centrossimétrico no grupo espacial triclinico $P\bar{1}$, a unidade assimétrica é constituída por dois íons Eu^{3+} de diferentes simetrias, (ver a seguir) ligados por uma molécula e meia do ligante. Embora o ligante 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato (Btec) tenha todos os seus quatros grupos carboxílicos coordenados aos íons európio(III) no composto formado, a interação se dá através de dois modos de coordenação distintos: Na primeira forma (**Figura 34A**) há dois carboxilatos apresentando modo de coordenação bidentado em ponte e dois que estão interagindo via modo quelante - bidentado em ponte, enquanto que na segunda forma (**Figura 34B**), os quatros carboxilatos estão coordenados de modo quelante - bidentado em ponte.

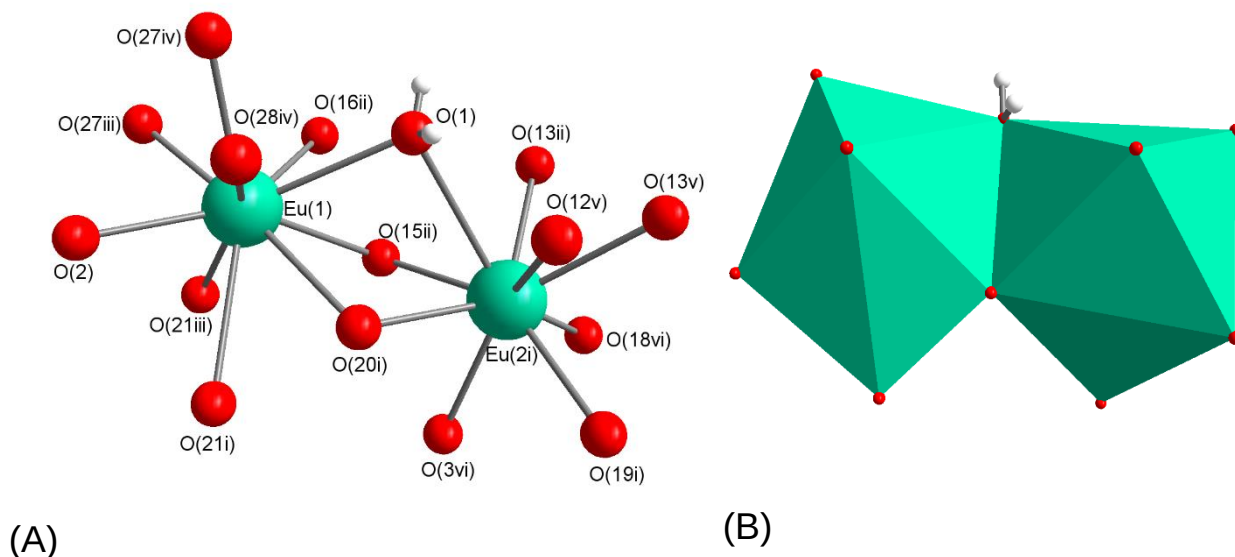
Figura 34. Formas de coordenação do ligante 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato de sódio no $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ (A) e (B).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como ilustrado na **Figura 35A**, no sitio Eu1, o íon európio³⁺ apresenta o número de coordenação igual a dez com geometria antiprisma quadrado biencapuzado (ver **Figura 35B**), onde nove ligações Eu-O envolvem átomos de oxigênio dos grupos carboxílicos do ligante Btec, enquanto a última delas corresponde à interação entre o íon $\text{Eu}(\text{III})$ e uma molécula de água coordenada. No sitio Eu2 o número de coordenação é igual a nove com geometria prisma trigonal triencapuzado distorcido como mostrado na **Figura 35A**, sendo oito ligações referentes à coordenação do lantanídeo aos oxigênios carboxílicos e uma ligação a o oxigênio da molécula de agua que também está coordenada ao Eu1.

Figura 35. (A) Ambiente envolta dos centros Eu(1) e Eu(2); (B) Representação dos poliedros de dois centros de európios para o $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$. Operações de simetria: (i) $x, 1+y, 1+z$; (ii) $x, y, 1+z$; (iii) $1-x, -y, 1-z$; (iv) $1+x, 1+y, 1+z$; (v) $2-x, 2-y, 2-z$; (vi) $1-x, 1-y, 2-z$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As distâncias de ligações Eu-O variam de 2,319 a 2,764 Å como mostrado na **Tabela 5.A**. A MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ apresenta valores relativamente maior quando comparado as distancias de ligação com o composto publicado por (WU, 2002) (52), $[\text{Eu}_2(\text{Btec})(\text{H}_2\text{Btec})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, onde as ligações Eu-O estão na ordem de 2,353 a 2,581 Å (52). A menor distância dos íons Eu-Eu é de 3,952 Å para a MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$, esse valor é idêntico ao valor encontrado no MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})(\text{H}_2\text{Btec})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ que é de 3,950 Å (52).

Tabela 5. Distancias de ligação para Eu(1) e Eu(2) na esfera de coordenação na estrutura cristalina da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$

Distancias de ligação / Å	Eu(1)	Eu(2)	
Eu(1)-O(1)	2.640(2)	Eu(2)-O(1)	2.744(2)
Eu(1)-O(2)	2.318(2)	Eu(2)-O(3)vi	2.418(2)
Eu(1)-O(15)ii	2.617(2)	Eu(2)-O(12)v	2.582(2)
Eu(1)-O(16)ii	2.461(2)	Eu(2)-O(13)ii	2.461(2)
Eu(1)-O(20)i	2.515(2)	Eu(2)-O(13)v	2.483(2)
Eu(1)-O(21)i	2.764(2)	Eu(2)-O(15)ii	2.374(2)
Eu(1)-O(21)iii	2.373(2)	Eu(2)-O(18)vi	2.324(2)
Eu(1)-O(27)iii	2.428(2)	Eu(2)-O(19)i	2.325(2)
Eu(1)-O(27)iv	2.472(2)	Eu(2)-O(20)i	2.383(2)
Eu(1)-O(28)iv	2.470(2)		

Operação de simetria: (i) $x, 1+y, 1+z$; (ii) $x, y, 1+z$; (iii) $1-x, -y, 1-z$; (iv) $1+x, 1+y, 1+z$; (v) $2-x, 2-y, 2-z$; (vi) $1-x, 1-y, 2-z$;

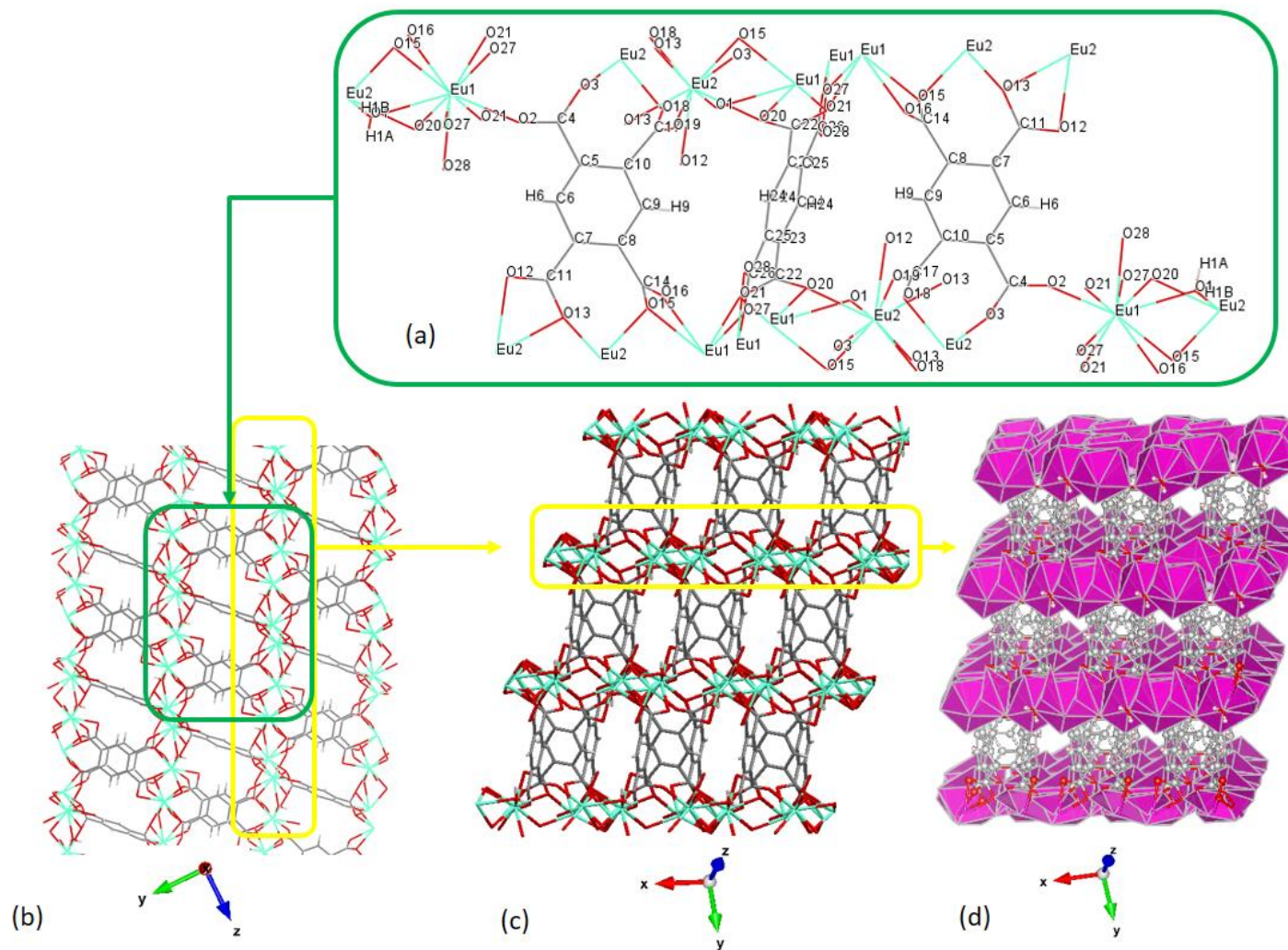
Na **Figura 36a** pode-se observar um fragmento da rede polimérica bidimensional do composto $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ que mostra que os carboxilatos 1 e 2 do anel aromático do ligante Btec se coordenam com os íons európio(III) formando uma rede polimérica unidimensional como mostrado no retângulo em amarelo nas **Figura 36b e 36c**. Já os carboxilatos 4 e 5 dos anéis aromáticos do ligante Btec se coordenam aos íons európio(III) de uma segunda rede polimérica unidimensional, formando uma rede polimérica bidimensional. Essas camadas bidimensionais são estendidas tridimensionalmente (ver **Figura 36d**) através das ligações em ponte dos carboxilatos do ligante Btec com os íons európio(III). Importante ressaltar que o ligante 2,2'-bipiridina que foi utilizado na síntese não está dentro nem fora da esfera de coordenação do composto de acordo com a difração por raios-X de monocristal. No entanto, quando esse ligante não é utilizado na síntese, não se obtém monocristais adequados do composto para a sua difração, obtendo-se nesse caso um material amorfo de difícil caracterização. Pode-se portanto afirmar que a molécula de 2,2'-bipiridina está atuando como um *template*, ou seja, um direcionador de estrutura, já que a MOF foi se formando ou se estruturando ao redor da molécula deste composto orgânico.

Convém destacar que há de fato uma grande influência dos parâmetros experimentais na síntese de MOFs, dentre os quais pH, razão molar metal;ligante, tempo de reação, solvente, temperatura e adição de *templates* (53). O fato, por exemplo, do pH usado pelos autores do trabalho (52) ser igual a 1,2 dificultou a desprotonação completa dos grupos carboxilatos do ligante Hbtec, levando à formação de da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})(\text{H}_2\text{Btec})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ o qual é bastante distinto do relatado nesse trabalho, inclusive do ponto de vista topológico, ainda que os precursores tenham sido os mesmos. Outro exemplo é a influência do solvente como para o $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$ publicado por (ZHANG, 2011) (54). Os autores na síntese solvotérmica usam como solvente uma razão 1:1 de água/DMSO, em função disso e outros fatores ocorreu a entrada do DMSO na esfera de coordenação diferenciando da MOF relatada nesse trabalho.

Outra técnica de síntese usada para obter MOF é a síntese por difusão, como exemplo o trabalho de (FRESLON, 2016) (55) onde obtém-se a MOF $[\text{Eu}_4(\text{Btec})_3(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 20(\text{H}_2\text{O})]^\infty$. Os autores utilizaram duas soluções as quais eram separadas por TEOS (tetraortosilicato) em um tubo em U, sendo que as soluções eram de cloreto de európio(III) e do ligante BtecNa_4 nas mesmas concentrações (0,1 M). Em função da técnica se ocorrer em temperatura ambiente, ter uma lenta velocidade de reação e entre outros pequenos fatores fez com que entrasse um elevado número de água na esfera de coordenação e no retículo cristalino.

É importante salientar que foram feitas diversas tentativas de síntese até a obtenção de monocristais adequado para a difração de raios X por monocristal para a MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$. Nas tentativas de síntese variou os ligantes, razão dos ligantes, pH e solventes levando a obtenção de diversos compostos que as vezes era amorfo ou tamanho dos cristais pequenos demais para difração e até mistura de monocristais de compostos distintos.

Figura 36. (a) Fragmento da rede polimérica bidimensional do composto $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$. (b) rede polimérica bidimensional do composto $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ vista do eixo X. (c) Em diferente posição dos eixos. (d) Representação tridimensional da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ utilizando poliedros (cor roxa) para representar os sítios de coordenação dos íons európio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2 Análise elementar

Dados de análise elementar da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ estão apresentados na **Tabela 6**.

Tabela 6. Resultado de análise elementar para a MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$

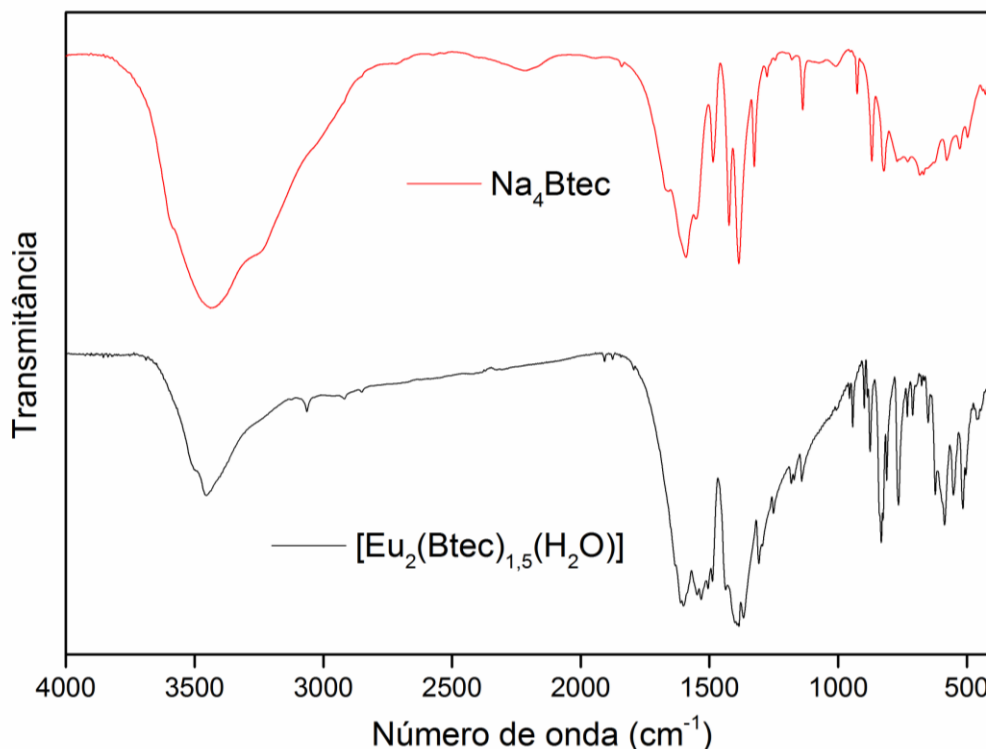
Composto	Experimental (calculado)		
	%C	%H	%N
$[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]$	25,84 (25,98)	0,72 (0,83)	0,05 (0,00)

Os valores obtidos na análise elementar da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ sintetizado neste trabalho estão de acordo com a fórmula proposta pela técnica de difração de raios X por monocristal. Vale ressaltar que o valor da porcentagem de nitrogênio é muito próxima de zero de acordo com a margem de erro do equipamento, concordando com os resultados de DRX que revelaram que a 2,2'-bipiridina não está presente na esfera de coordenação do composto obtido.

4.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Na **Figura 37** estão representados os espectros vibracionais no IV do ligante 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato de sódio assim como do composto $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$.

Figura 37. Espectros vibracionais do ligante 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato de sódio (Na_4Btec) e da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ apresenta uma banda de média intensidade centrada em 3453 cm^{-1} atribuída ao modo vibracional νOH da molécula de água coordenada. Pode ser ainda observada no espectro uma banda muito pouco intensa em 3064 cm^{-1} referente ao modo vibracional νCH do anel aromático do ligante 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato de sódio (56,57). A região espectral mais importante se refere àquela associada aos modos vibracionais de estiramento COO^- do grupo carboxilato. Como se observa na **Figura 37**, as bandas associadas aos modos $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ são observadas nas regiões $1612\text{--}1485$ e $1436\text{--}1367\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. O fato delas se apresentarem muito alargadas está relacionado ao número elevado e distintos modos de coordenação dos grupos carboxilatos presentes no ligante Btec nesse composto (ver **Figura 34**). Já no espectro do ligante livre (Na_4Btec), os estiramentos $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ são observados em 1591 e 1386 cm^{-1} respectivamente, como também mostrado na **Figura 37**. Pode ser mencionado ainda que o modo vibracional associado ao estiramento do anel em 1485 e 1425 cm^{-1} , se encontram na mesma região espectral dos movimentos dos grupos carboxilatos (58). Demais atribuições são apresentadas na **Tabela 7**.

Tabela 7. Principais atribuições dos modos de vibração dos espectros de infravermelho do ligante Na₄Btec e do [Eu₂(Btec)_{1,5}(H₂O)]_n

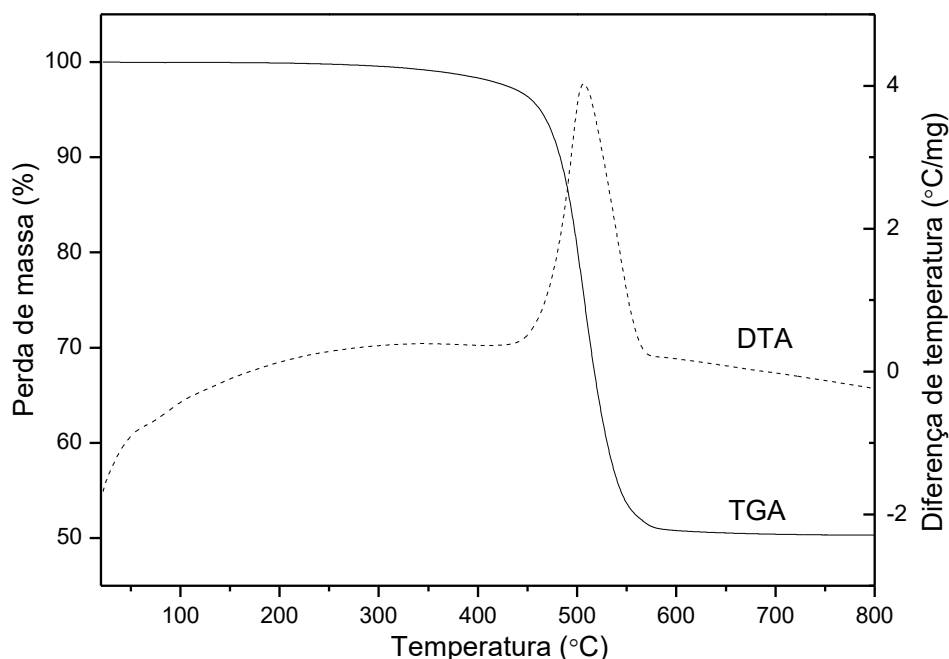
Atribuição	Na ₄ Btec	[Eu ₂ (Btec) _{1,5} (H ₂ O)] _n
ν_{OH}	3437 br, s	3453 br, s
ν_{CH}	-	3064 s
$\nu_{as}COO^-$	1596 s	1612-1485 s
$\nu_{s}COO^-$	1385 s	1436-1367 s
ν_{anel}	1323 M	1309 s
ν_{C-O}	-	1251 s
$\delta_{CH} + \nu_{anel}$	-	1182 M
$\delta_{anel} + \nu_{anel}$	1137 w	1141 M
$\nu_{CCO_2^-}$	926 w	943 w
$\gamma_{CH} + \delta_{anel}$	869 M	876 M
γ_{CH}	822 M	834 s
δ_{COO^-}	-	765 M
$\omega_{CO_2^-} + \delta_{anel}$	682 M	623 M

Onde as intensidades são dadas por w = fraco, M = médio, s = Forte e br = larga. ν = estiramento, δ = deformação no plano, γ = deformação fora do plano e ω = deformação angular fora do plano.

4.2.4 Análise Termogravimétrica

Estudos de análise térmica também foram realizados para a MOF de európio, [Eu₂(Btec)_{1,5}(H₂O)]_n, sob atmosfera de ar, a partir da temperatura ambiente até 800 °C. A **Figura 38** mostra as curvas TGA e DTA para o composto.

Figura 38. Curvas TGA e DTA para a MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

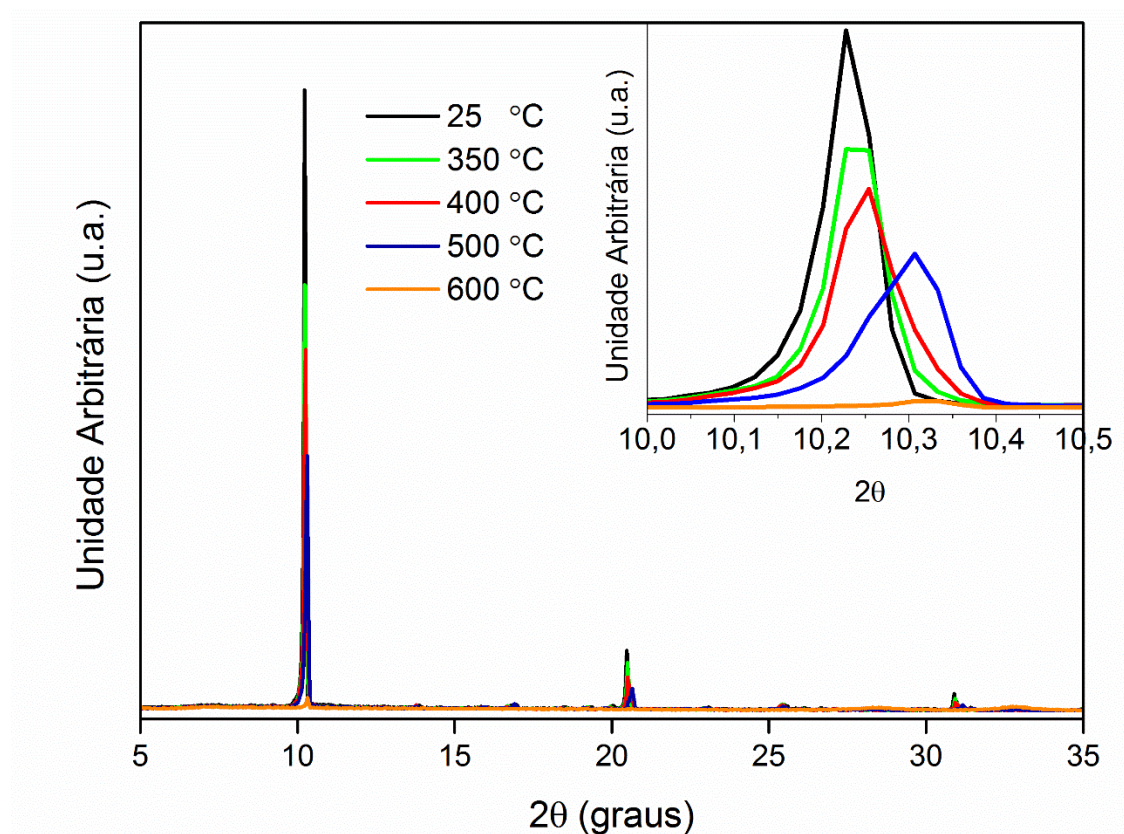
As curvas termoanalíticas mostram que a decomposição térmica do composto ocorre em uma única etapa. Sendo referente a perda da molécula de água coordenada juntamente com a decomposição do ligante e em seguida a formação do óxido de európio. Essa etapa ocorre de 350 a 670 °C correspondendo a uma massa final de 50,47%. Sendo confirmado através de difração de raios X do pó com variação da temperatura que será discutido a seguir. Tanto a saída da molécula de água em temperatura elevada como a alta estabilidade térmica apresentado nesse composto, foram relatadas em outros compostos de lantanídeos com o ligante Btec (52,59,60). Como por (CAO, 2002), onde reportou que a MOF $[\{\text{Tb}(\text{H}_2\text{Btec})_{2/4}(\text{Btec})_{3/6}(\text{H}_2\text{O})\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ tem a saída da molécula de água coordenada em 431 °C e em seguida ocorre a decomposição do ligante (61).

4.2.5 Difração de raios X de pó com variação da temperatura

Com a intuito de confirmar a temperatura da saída da molécula de água de coordenação juntamente com a decomposição do ligante, que causa o colapso da estrutura cristalina, foi feito a difração de raios X por pó com variação da temperatura (ver **Figura 39**). Pode-se verificar através do pico mais intenso do difratograma em

$2\theta = 10,2^\circ$ que a estrutura começa perder cristalinidade a partir de 350°C , ocorrendo o colapso total da estrutura em torno de 600°C . Esses resultados corroboram com as curvas termooanalíticas.

Figura 39. Difratogramas de raios X de pó para o $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ com variação de temperatura.

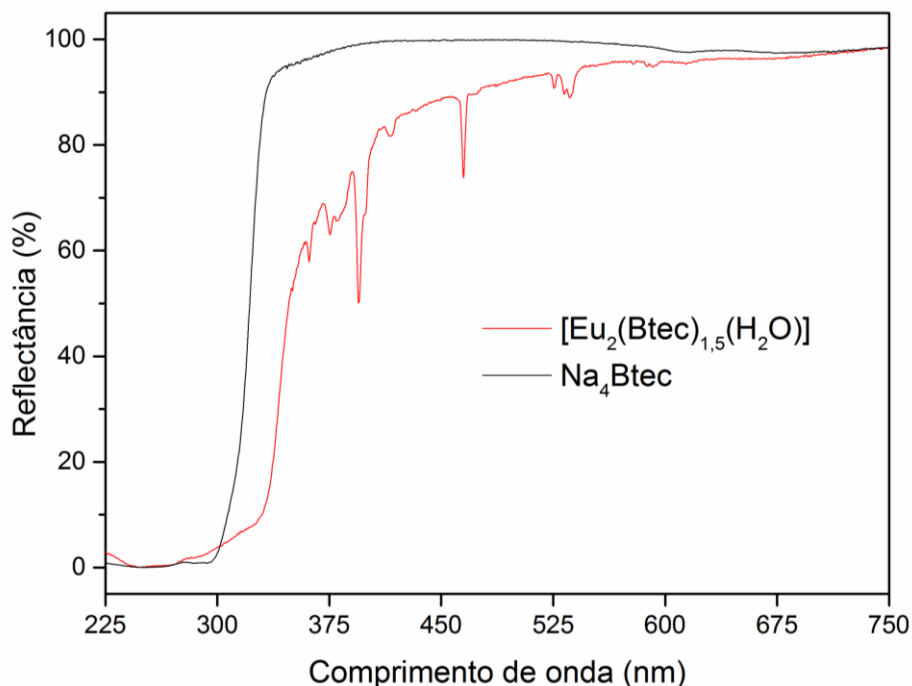


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.6 Espectroscopia eletrônica de absorção com medida de reflectância difusa

Foram obtidos espectros de reflectância difusa do ligante Na_4Btec e da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$, que estão apresentados na **Figura 40**.

Figura 40. Espectros de reflectância da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ e 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato de sódio (Na_4Btec).



Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro de reflectância difusa do ligante Na_4Btec apresenta uma banda larga e intensa na região do UV, com início de absorção em ~ 330 nm referente às transições intra-ligante (IL) $^1\pi \rightarrow ^1\pi^*$ e $^1n \rightarrow ^1\pi$. Já o complexo $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ apresenta uma banda de absorção larga e intensa deslocada para menor energia com início em ~ 355 nm. Esse deslocamento de cerca de 25 nm deve ocorrer pelo enfraquecimento das interações π dos ligantes com a coordenação. Nessa mesma região espectral, pode ser observada ainda uma banda de transferência de carga do ligante para o metal (LMCT) do tipo $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, que deve estar sobreposta às bandas IL. Observa-se, ainda na **Figura 40** que o composto apresenta as bandas características do íon Eu^{3+} , referente às transições intraconfiguracionais $f-f$, sendo as mais intensas observadas em 394,5 nm, atribuída à transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$, e 465 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$). A completa atribuição das transições observadas está compilada na **Tabela 8** (62).

Tabela 8. Principais transições observadas no espectro de reflectância da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$
(62)

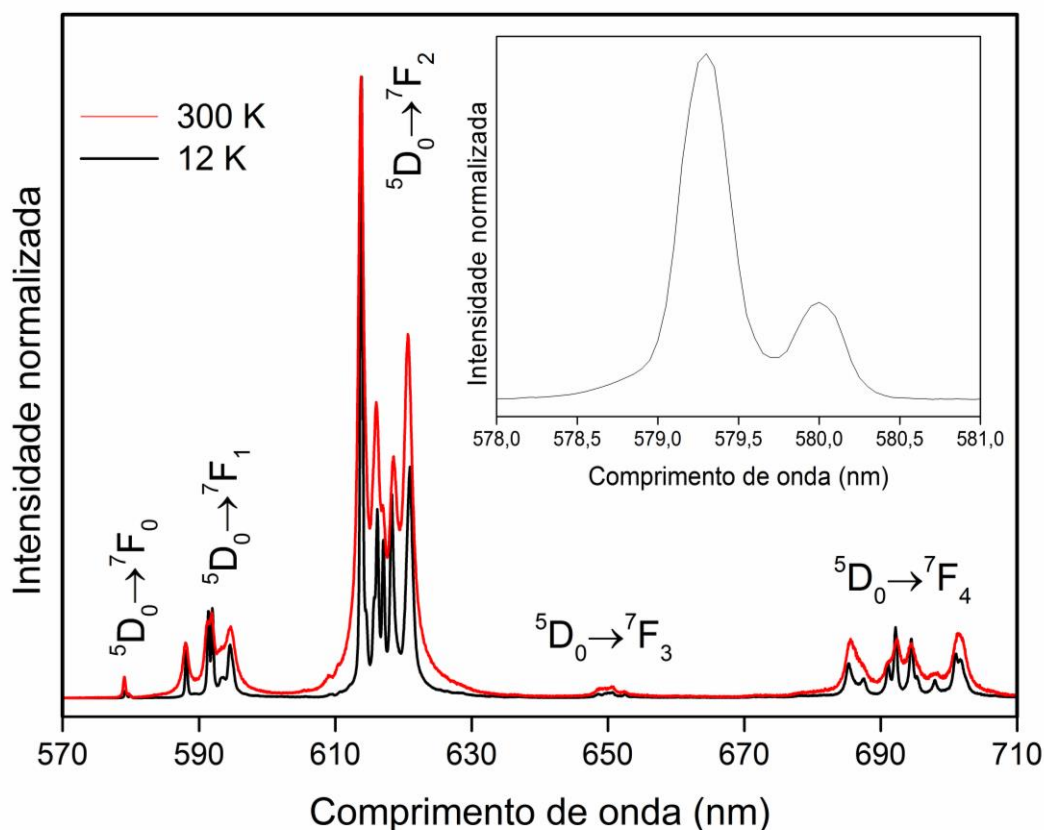
Atribuições	$\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi$, LMCT	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_3$	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_5$	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$	${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_3$	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$	${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$	${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$
λ/nm	~355	361,5	375,5	381	394,5	416	465	525,5	536,5	579	592

4.2.7 Espectroscopia de Luminescência

4.2.7.1 Espectros de excitação e de emissão

A **Figura 41** ilustra os espectros de emissão da MOF de európio obtidos no estado sólido, nas temperaturas de 300 K e 12 K, fixando a excitação em 317 nm. Os espectros estão normalizado afim de que se possa comparar o perfil espectral do composto com o abaixamento da temperatura. Cabe dizer que a 12 K o espectro de emissão tem maior intensidade de emissão do que 300 K devido a diminuição de perdas não radiativas.

Figura 41. Espectros de emissão da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ adquiridos em 300 K (em vermelho), e em 12 K (em preto). Excitação em 317 nm. O inserte mostra a ampliação (15x) da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (12 K).



Fonte: Elaborado pelo autor.

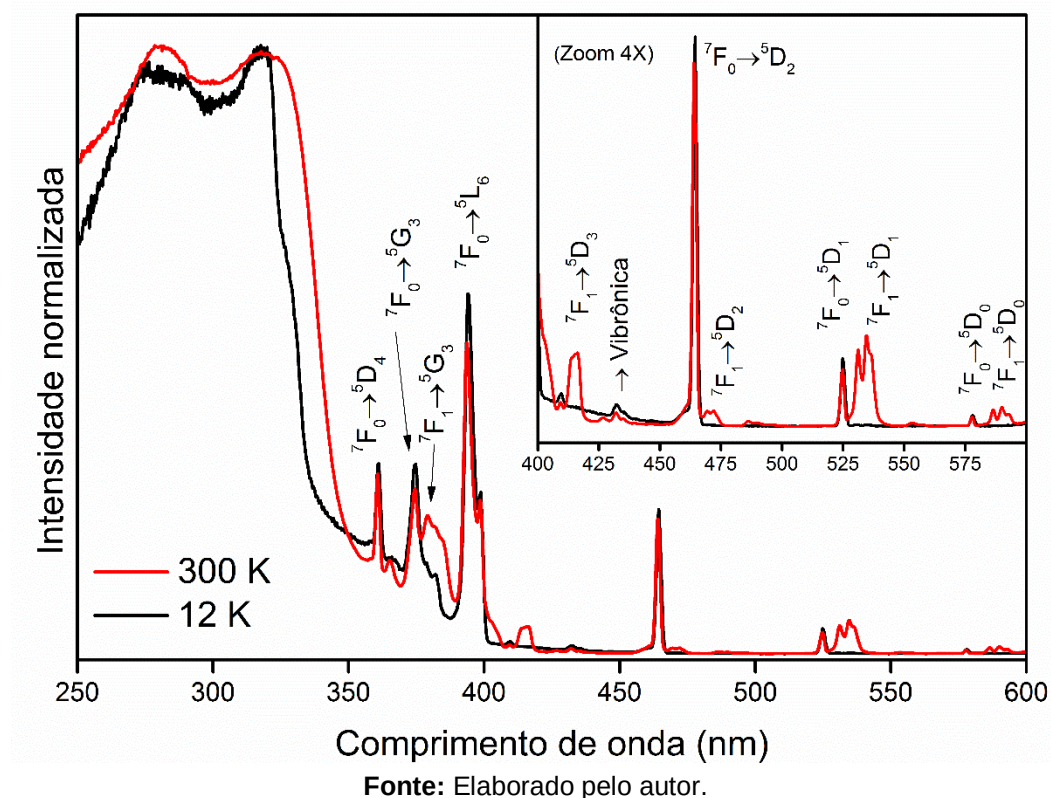
No espectro de emissão da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ obtido à temperatura ambiente observam-se as bandas características das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ do íon $\text{Eu}(\text{III})$. Como pode ser observado, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é a mais intensa no espectro de emissão, sendo essa transição responsável pela emissão na região do vermelho. Essa transição, permitida por dipolo elétrico, é extremamente sensível às ligações químicas ao redor do íon metálico e sua intensidade aumenta à medida que a simetria local do íon Eu^{3+} diminui. Quando o composto foi excitado em toda a faixa compreendida entre 280 e 464 nm, o mesmo perfil espectral foi observado (o espectro com excitação em 317 nm foi escolhido como exemplo para a **Figura 41**).

A 12 K, os espectros de emissão se assemelham aos adquiridos a 300 K, no entanto, quando se faz aquisição do espectro de emissão a baixa temperatura as contribuições dos modos roto-vibracionais das moléculas são minimizadas, devido ao menor acoplamento vibrônico. Por consequência, os espectros apresentam melhor definição em relação aos desdobramentos das transições

intraconfiguracionais. Analisando com detalhe o espectro de emissão obtido com alta resolução a 12 K, foram observadas duas bandas em 579,30 e 580,00 nm para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (inserte na **Figura 41**), que são independentes do comprimento de onda de excitação. Isto indica que os íons Eu^{3+} ocupam pelo menos dois ambientes locais sem centro de inversão, uma vez que esta transição é estritamente proibida em ambientes químicos com centro de inversão. Cada banda associada à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é referente a um sítio de Eu^{3+} diferente, uma vez que o nível Stark dessa transição pode apresentar uma única componente. Além da presença de duas bandas da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, há também o desdobramento dos níveis Stark da $^7F_{1,2}$ em cinco e sete componentes, respectivamente, que também apontam para a presença de dois sítios de baixa simetria sem centro de inversão. O que está também de acordo com a intensidade relativa maior da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em relação a $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, sendo que essa última transição é permitida por dipolo magnético, portanto insensível ao ambiente químico (a razão das intensidades $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é $\sim 5,9$). Cabe destacar que os resultados obtidos no estudo da luminescência desse composto estão completamente de acordo com aqueles da difração por raios X por monocristal, já apresentados e discutidos anteriormente.

Foram obtidos também espectros de excitação no estado sólido, a temperatura ambiente e a 12 K, monitorado no máximo de intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 614 nm, como mostrado na **Figura 42**.

Figura 42. Espectros de excitação da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ monitorando em 614 nm e medidos em 12 K (vermelho) e 300 K (preto). No detalhe zoom de 4x da região de 400 a 600 nm.



No espectro de excitação registrado à temperatura ambiente, observam-se duas banda de alta intensidade, uma delas com o máximo em 280 nm e a outra centrada em 318 nm que podem ser atribuídas às transições IL e LMCT, respectivamente. Nesse espectro, podem ser observadas ainda as bandas relacionadas às transições $f-f$ do íon Eu^{3+} , cujas atribuições são mostradas na **Figura 42**. O espectro de excitação obtido a 12 K se assemelha ao adquirido à temperatura ambiente; no entanto, obtem-se como esperado um espectro mais estruturado ou seja é observada uma diminuição da largura a meia altura das bandas IL e LMCT. Uma possível explicação é que com o abaixamento da temperatura, ocorre um menor acoplamento vibrônico, estreitando a banda referente à transição IL. Outro fato interessante que se pode notar é a ausência das transições entre o nível ${}^7\text{F}_1$ para os estados excitados ${}^5\text{D}_{0-3}$ e ${}^5\text{G}_3$ no espectro de excitação obtido a 12 K (ver inserte da **Figura 42**). Isso se dá pelo fato do baricentro da energia dos níveis ${}^7\text{F}_1$ e ${}^7\text{F}_2$ do estado excitado encontrar-se em $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, acima do estado fundamental. Esses três estados podem vir ser fortemente acoplado sob o ponto de vista térmico. O nível ${}^7\text{F}_1$ tem empresta uma

considerável população do nível 7F_0 . Assim, à temperatura ambiente, as populações termais para os estados 7F_0 , 7F_1 e 7F_2 são 65%, 33% e 2%, respectivamente; sendo esta uma característica única do íon Eu^{3+} entre os íons lantanídeos trivalentes (63). Portanto, baixando a temperatura a 12 K leva à extinção da população térmica do estado excitado 7F_1 pelo estado fundamental 7F_0 , como resultado não há excitação partindo do nível 7F_1 no espectro de excitação a 12 K.

Pode-se observar componentes vibrônicas no detalhe no espectro de excitação a 12 K, as quais são relacionadas aos modos vibracionais. As componentes vibrônicas podem ser observadas entre as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, uma vez que essa região é limpa do espectro. Através da distância entre a componente vibrônica e linha de zero fônon (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) do íon Eu^{3+} e possível determinar o modo de vibração que atua no acoplamento elétron-fônon (64-66). As diferenças entre as bandas das componentes vibrônicas com a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ são iguais a 1615 e 1423 cm^{-1} , sendo referente os modos vibracionais do estiramentos $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$, estando de acordo com o espectro vibracional no infravermelho.

Na tentativa de separar os dois sítios de emissão do íon Eu^{3+} , espectros de excitação foram obtidos, monitorando as componentes das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, observando sempre o mesmo perfil de quando se fixou a emissão em 614 nm. Independentemente da temperatura, no espectro de excitação a intensidade relativa do máximo da banda IL em relação à transição $f-f$ mais intensa (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) é igual a 2,0, sugerindo que o ligante é um bom sensibilizador para o íon Eu^{3+} . No trabalho referente ao estudo da emissão do composto $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$, publicado por (ZHANG, 2011) (54), os autores não determinaram o rendimento quântico. No entanto, a fim de fazer uma comparação ainda que qualitativa, vale dizer que a relação da intensidade entre a banda IL com a transição $f-f$ mais intensa no espectro de excitação (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$), é igual a 1,0 no trabalho de Zhang. Logo, pode ser sugerido que a sensibilização do composto obtido neste trabalho, $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$, é mais eficiente em relação ao da literatura, $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]$ (61).

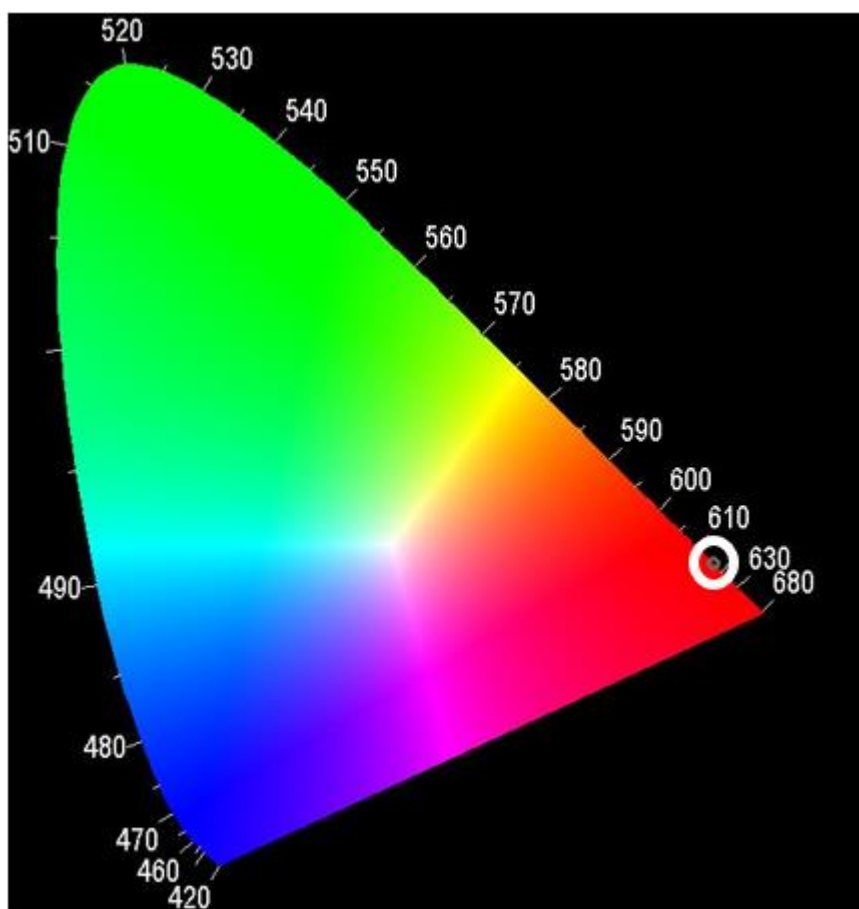
O rendimento quântico de emissão absoluto foi determinado neste trabalho para a MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$, os quais os valores são dependentes do comprimento de onda de excitação. Quando excitado nos estados do ligante (317 nm) foi obtido para a MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ um valor de $q = 0,48 \pm 0,04$, no

enquanto sob excitação direta no Eu^{3+} ($^5\text{D}_2$, 464 nm) um valor inferior foi obtido, $q = 0,17 \pm 0,01$. O $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ exibe um valor mais elevado de rendimento quântico absoluto quando comparado com o valor de $q = 0,07 \pm 0,01$ do composto $[\text{Eu}_4(\text{Btec})_3(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 20(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (55). Uma das explicações é o baixo número de moléculas água coordenada no MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$, uma vez que a molécula de água coordenada faz com que o composto tenha perda não-radiativa pelos fônons de vibração do estiramento νOH da molécula de água.

4.2.7.2 Coordenadas CIE

As coordenadas CIE (*Comission Internationale L'Eclairage*) obtidas a partir do espectro de emissão do composto $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$, a temperatura ambiente, foram $x = 0.682$ e $y = 0.316$, sendo portanto localizada na região do vermelho como mostrado na **Figura 43**.

Figura 43. Diagrama de cromaticidade CIE do $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$.

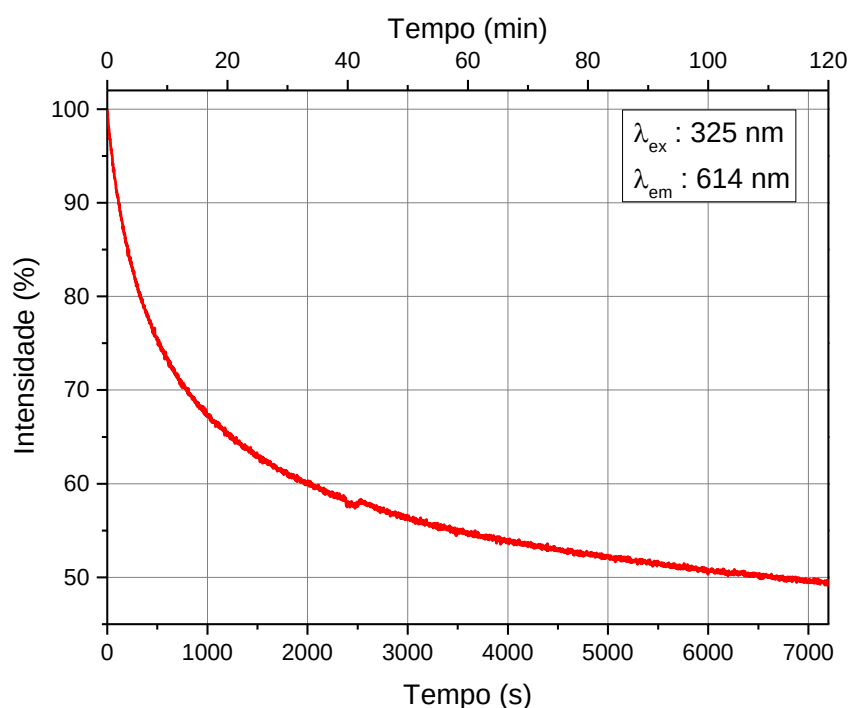


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.7.3. Fotoestabilidade

Em função da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ apresentar boas propriedades luminescentes, como emissão na região do vermelho e alto rendimento quântico, aliado também a sua excelente estabilidade térmica ($\sim 350^\circ\text{C}$) decidiu-se fazer um breve estudo da sua fotoestabilidade. A MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ foi excitado na região da intra-ligante em 325 nm por 2 horas (7200 segundos) interruptamente e monitorado sua emissão a cada dois segundos na transição mais intensa ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) em 614 nm como mostrado na **Figura 44**.

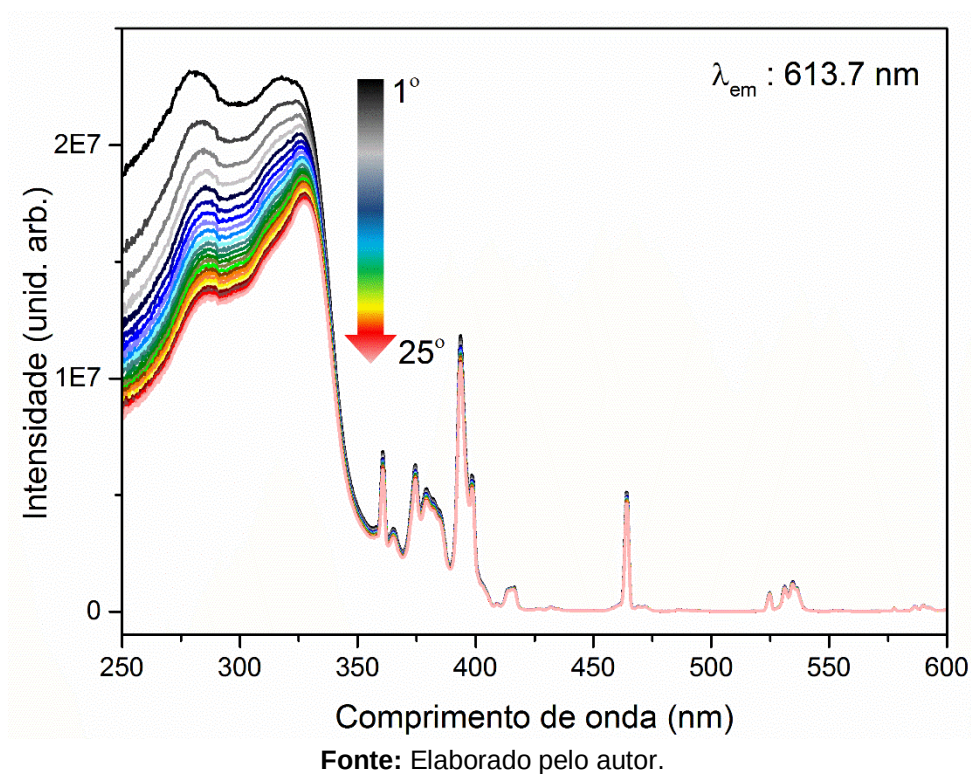
Figura 44. Curva de fotoestabilidade da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ excitando em 325 nm e monitorando em 614 nm a temperatura ambiente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Foi observado uma curva exponencial de fotodegradação para a MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$, sendo que após duas horas o composto perdeu 51% da sua intensidade inicial. Essa perda de intensidade ocorre provavelmente pela degradação dos grupos cromóforos do ligante frente a longo tempo de exposição à radiação ultra violeta qual tem uma alta energia. No entanto, mecanismos de fotodegradação de complexos de európio não foram elucidados ainda (34). Foram feitos também vinte e cinco espectros excitação seguidos monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ afim de monitorar o perfil espectral do composto (ver **Figura 45**).

Figura 45. Espectro de excitação da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ monitorando em 613,7 nm a temperatura ambiente, repetindo o mesmo espectro 25 vezes consecutivas e interrupta.

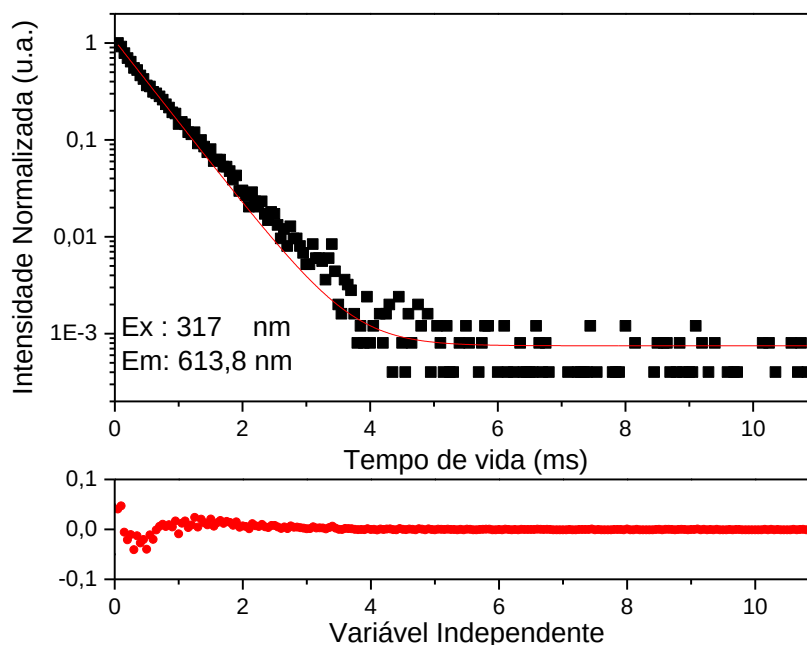


Após os vinte e cinco espectros de excitação coletados pode-se observar que a MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ degrada na região da intra-ligante mas não há perda de intensidade nas transições intraconfiguracionais $4f-4f$. Também nota-se que a componente em 280 nm degrada mais rápido que a componente em 318 nm na região da intra-ligante. Cabe também dizer que foram coletados e difratados monocristais após a irradiação no ultravioleta, porém não foi observada nenhuma alteração na sua estrutura.

4.2.7.4 Investigação da cinética de decaimento da emissão

Foi determinado o tempo de vida da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ à temperatura ambiente monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (613,8 nm) e excitando na região da intra-ligante (317 nm), obtendo uma curva que é modelada a uma função mono-exponencial com o valor de 0,51 ms como mostrado na **Figura 46**. Enquanto que o composto $[\text{Eu}_4(\text{Btec})_3(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 20(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (55) apresenta um valor de tempo de vida igual a 0,28 ms (55), ambos na ordem de milissegundos.

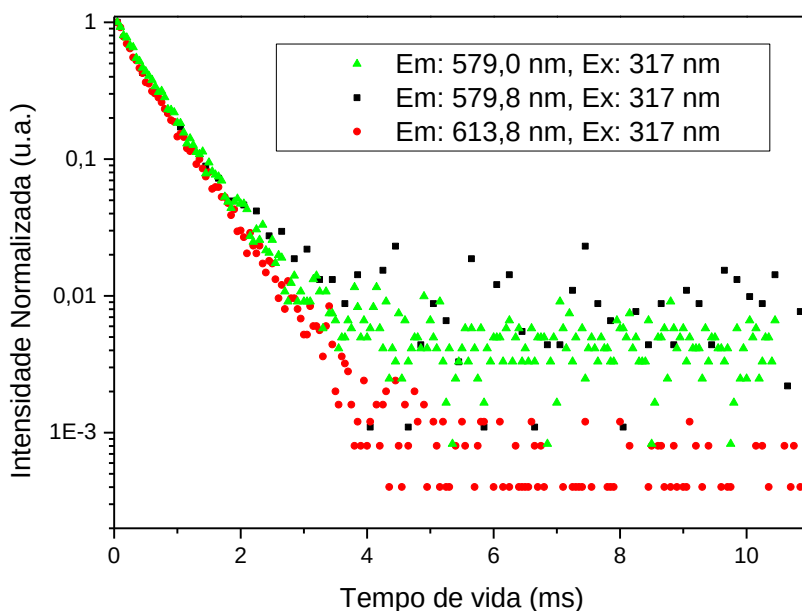
Figura 46. Curva de decaimento da emissão da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ adquirido a 300 K (excitando em 317 nm e monitorando a emissão em 613,8 nm); as linhas sólidas correspondem aos dados de melhor ajuste de uma função mono-exponencial. Fit residual regular ($r^2 > 0,99$) é mostrado abaixo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Curvas de decaimento monitorando nas duas bandas associadas a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ também foram obtidas e estão ilustradas na **Figura 47**. Esses experimentos foram realizados na tentativa de verificar se era possível separar o tempo de vida dos dois sítios de simetria diferentes do íon Eu^{3+} nesse composto, uma vez que cada banda é referente a um sítio, comparando essas curvas com a obtida para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. As curvas de decaimento de emissão são todas ajustadas para uma função mono-exponencial e com mesmo coeficiente angular, não obtendo assim valores expressivamente diferentes.

Figura 47. Curvas de decaimento da emissão da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ adquirido a 300 K, excitando em 317 e monitorando em 579,0 nm (em verde), 579,8 nm (em preto) e 613,8 nm (em vermelho).



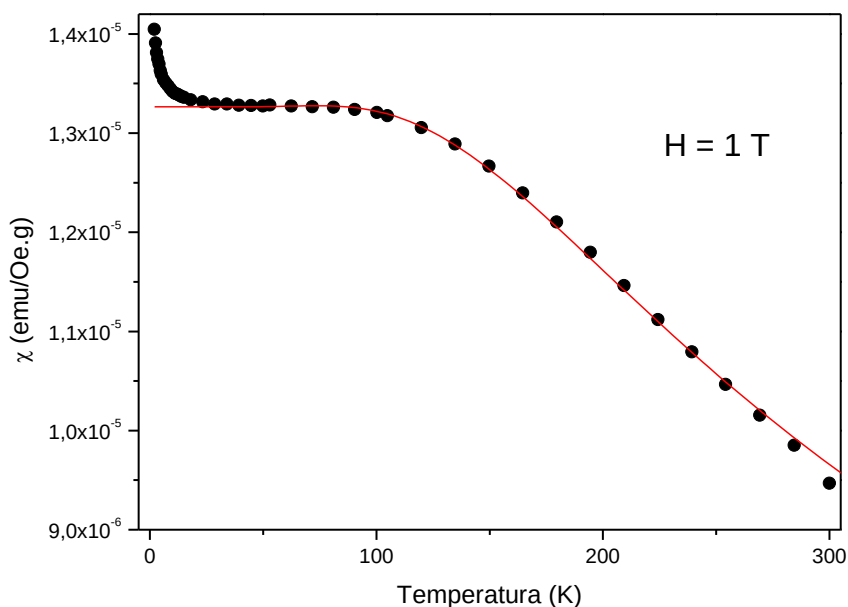
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.8 Comportamento magnético

A **Figura 48** mostra a dependência da temperatura com a susceptibilidade magnética em campo constante para a MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$. A característica mais proeminente é o comportamento aproximadamente independente da temperatura da susceptibilidade abaixo de 100 K. O estado fundamental do íon Eu^{3+} ($^7\text{F}_0$) tem momento angular total nulo ($J = L-S = 0$) e a contribuição para a susceptibilidade vem dos multipletos mais elevados, uma vez que a separação entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado é comparável com a energia térmica. A mistura de estados excitados é responsável, então, pela fraca dependência da susceptibilidade com a temperatura, um fenômeno conhecido como paramagnetismo de Van Vleck (67).

A fim de ajustar os dados, usamos o cálculo da Ref. (68), que tem apenas um parâmetro desconhecido, a separação em energia Δ/K_B entre os estados $J = 0$ e $J = 1$ do Eu^{3+} , onde K_B é a constante de Boltzmann.

Figura 48. Dependência da temperatura com a susceptibilidade magnética medido com 1 T para a MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$. Os círculos sólidos são os dados experimentais e a linha vermelha é calculada susceptibilidade Van Vleck (67) com uma divisão de energia $\Delta/K_B = 475\text{K}$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode também ser visto na **Figura 48**, a previsão teórica usando $\Delta/K_B = 475\text{ K}$ apresenta boa concordância com os dados experimentais para um amplo intervalo de temperatura, de 300 K até cerca de 30 K.

Constatamos que uma diferença de energia muito similar ($\Delta/K_B = 471\text{ K}$) foi encontrada para o composto EuBO_3 (68). O valor real de Δ/K_B depende do ambiente do íon Eu^{3+} , devido aos efeitos de campo cristalino. Finalmente, podemos associar o rápido aumento da susceptibilidade abaixo de $\sim 30\text{ K}$ à uma pequena quantidade de impureza Eu^{2+} geralmente encontrada na maioria dos compostos contendo európio (68,69), sendo que uma concentração não maior de que 0,01% de Eu^{2+} já seria o suficiente para que esse fenômeno fosse observado (67).

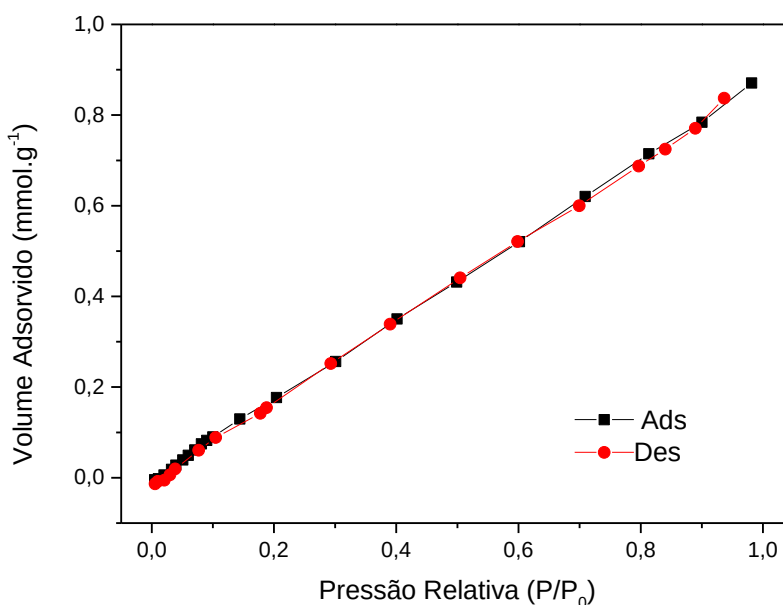
Outra hipótese é a contaminação por Gd^{3+} já que o fabricante do óxido precursor Eu_2O_3 informa a presença deste íon lantanídeo como contaminante. E também pelo fato de que Eu^{2+} não ser estável em solução aquosa sendo este o meio reacional para formação dos complexos. O comportamento paramagnético é principalmente devido ao acoplamento spin-orbital e fracas interações

ferromagnéticas entre os centros Eu^{3+} transferidas através de átomos de oxigênio e dos ligantes (52). Resultados similares foram obtidos com a MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})(\text{H}_2\text{Btec})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ que além de ser o mesmo ligante tem o mesmo valor da menor distância entre centros Eu-Eu (3,950 Å) (52). Estes resultados demonstram que no MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ todos os íons Eu^{3+} , estão bem isolados uns dos outros do ponto de vista do campo magnético molecular, mostrando que o comportamento magnético dos íons Eu^{3+} neste caso não pode ser usado como uma boa sonda estrutural.

4.2.9. Fisissorção de N_2

A **Figura 49** ilustra a isoterma de fisissorção de N_2 obtida pelo método BET da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ após ativação a 150 °C por 24 horas em estufa a vácuo.

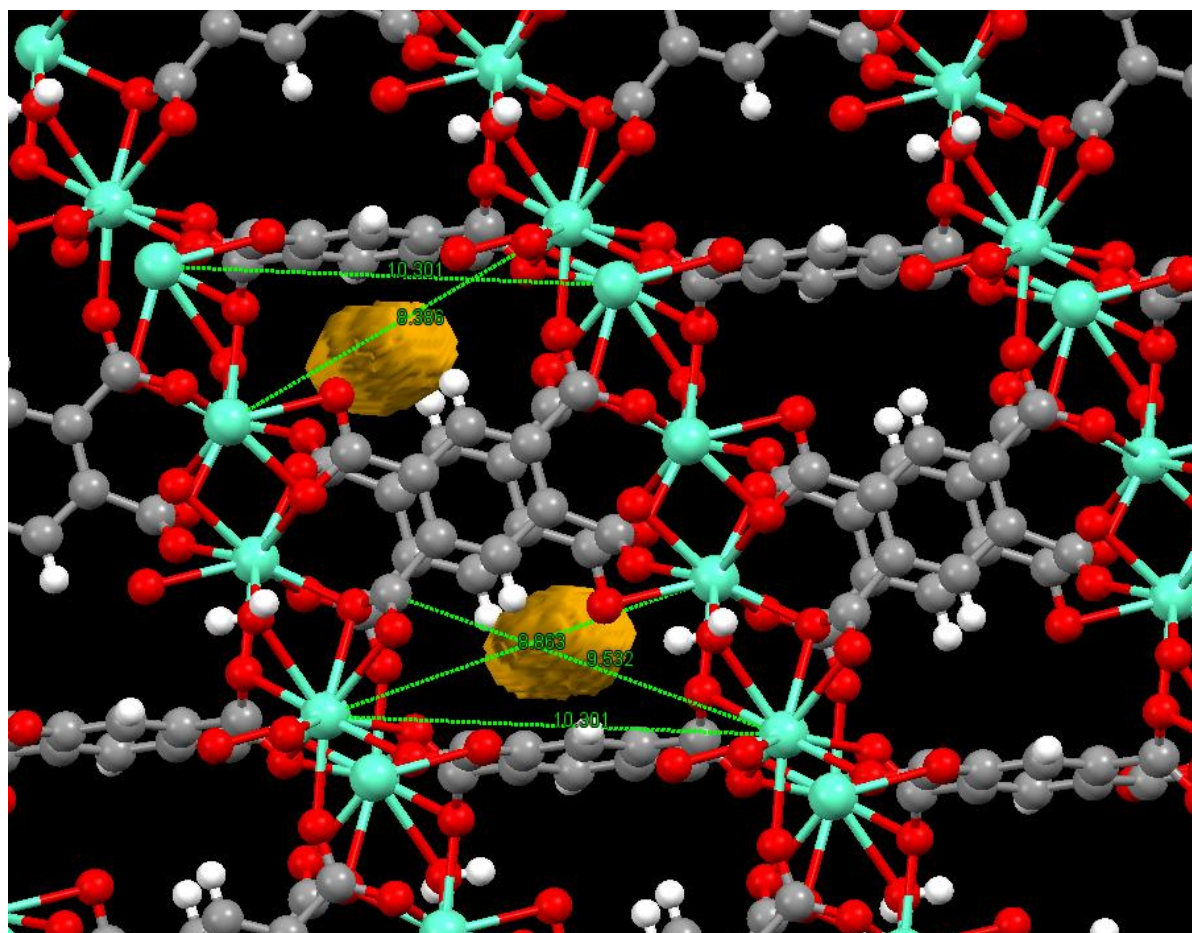
Figura 49: Isotherma de fisissorção de N_2 para a MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A isoterma mostra que a MOF tem baixa porosidade, que está de acordo com os resultados da difração de raios X por monocristal, como mostrado na **Figura 50**.

Figura 50. Representação de um fragmento da estrutura da MOF vista ao longo do eixo cristalográfico x, com auxílio do Mercury CDS 3.6, onde em amarelo são representados os espaços vazios calculados com uma *probe* de raio de 1 Å e o *grid* de 0,15 Å. Em branco são representados os átomos de H, vermelho os de O, cinza os de C e ciano os Eu. Em verde são dadas as distancias em angstroms.

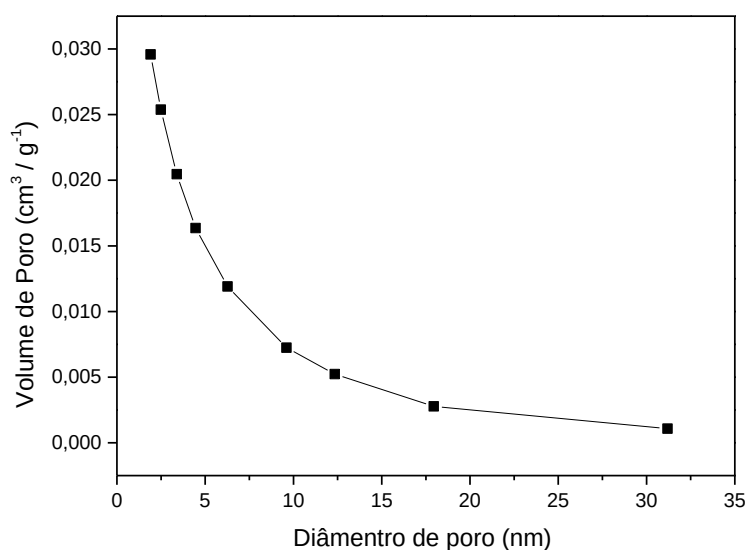


Fonte: Elaborado pelo autor.

A **Figura 50** representa um fragmento da estrutura do $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ elaborada com a ferramenta disponível no Mercury CSD 3.6. Observa-se que os ligantes estão muito próximos um dos outros fazendo com que os poros sejam muito pequenos, apresentando um volume de apenas 2,3% da célula unitária.

A **Figura 51** mostra a distribuição de diâmetro de poros obtida pelo método de BJH.

Figura 51. Curva de distribuição do diâmetro de poro (BJH) para a MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se na **Figura 51** um aumento exponencial para menores tamanhos de poros, indicando que o material é do tipo microporoso, o diâmetro dos poros varia de aproximadamente 1,90 - 12,00 nm, com diâmetro médio de 4,34 nm pelo método BJH. No entanto devido a limitação da medida de BET volumes de poros com diâmetros menores que 1,9 nm não foram calculados e como sugere a **Figura 51** com uma tendência de maior volume de poro para menor diâmetro de poro e também como mostrado na **Figura 50** os diâmetros mais volumosos estão entre 0,8 a 1 nm.

A **Tabela 9** resume os dados relacionados à porosidade da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ obtidos pela medida de adsorção de N_2 , bem como o valor da área superficial do calculado pelo método de BET.

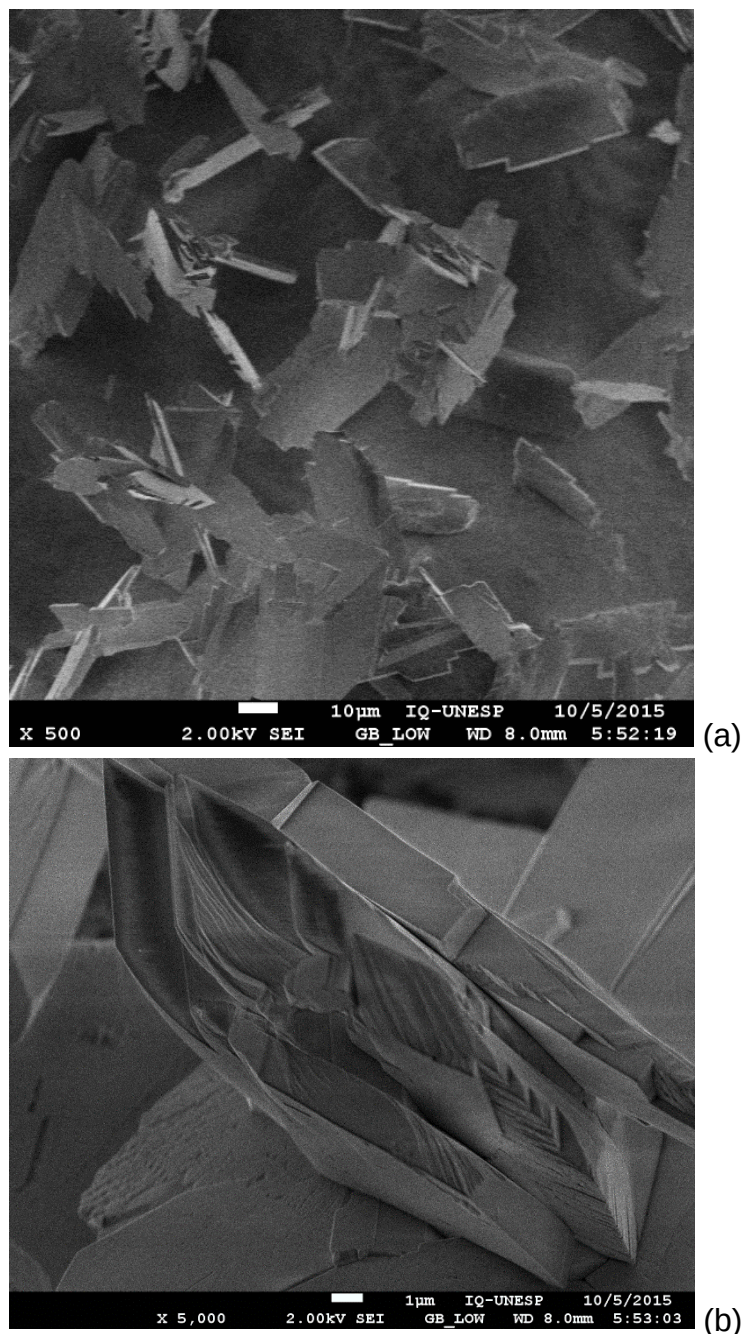
Tabela 9. Resumo dos dados obtidos pela medida de medida de fisissorção de N_2 para a MOF

$[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$	
Área Superficial (BET)	31,20 m ² g ⁻¹
Volume de Poro (BJH)	0,029 cm ³ g ⁻¹
Diâmetro Médio de Poro (BJH)	4,34 nm

4.2.10 Estudo morfológico

A **Figura 52** ilustra as imagens MEV-FEG obtidas para a MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$.

Figura 52. Imagens MEV-FEG da MOF: a) 500x; b) 5.000x.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise da **Figura 52a** mostra claramente boa homogeneidade de forma e tamanho ($\sim 50 \mu\text{m}$) dos cristais que compõem o material obtido. Como mostra a **Figura 52b**, cada monocristal apresenta uma morfologia facetada, na qual

ainda pode ser visualizada uma espécie de degraus, o que sugere um crescimento em camadas.

5 CONCLUSÃO

A primeira parte do trabalho consistiu em um estudo aprofundado das propriedades fotoluminescentes do composto $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$, a maioria do qual realizado em Portugal (CICECO). O diagrama de energia desse composto de coordenação foi proposto e revelou mecanismos de transferência de energia complexos, envolvendo uma grande sobreposição entre estados LMCT (320-370 nm) e estados tripletos relacionados ao ligante cetoprofeno (400-570 nm) com os níveis do íon Eu^{3+} . Esta sobreposição deu origem a uma forte dependência do tempo de vida do nível emissor $^5\text{D}_0$ com o comprimento de onda de excitação. Além disso, a grande sobreposição entre os estados do ligante e os níveis do íon európio no composto $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ resultou em um forte acoplamento elétron-fônon que pode explicar a intrigante dependência térmica dos espectros de emissão. Em particular, foi observado um deslocamento significativo para o azul ($\sim 17 \text{ cm}^{-1}$) da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ quando a temperatura é elevada de 12 para 300 K. Esta dependência térmica pode possibilitar desenvolvimentos futuros do composto $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ no campo de termometria molecular.

A segunda parte do trabalho consistiu na síntese da MOF inédito $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$, que foi caracterizado por DRX de pó e de monocristal, análise elemental, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia na região do infravermelho e análise térmica, que mostrou que a MOF apresenta boa estabilidade térmica ($\sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$). Estudos de fisissorção de N_2 mostram que a MOF tem baixa porosidade em concordância com os resultados de DRX. Foram estudadas também as propriedades luminescentes do material, cujos resultados evidenciaram o uso das linhas de emissão do íon európio(III) como sonda espectroscópica do ambiente de coordenação ao redor do íon lantanídeo. Sendo assim foi possível detectar a presença de dois sítios diferentes de simetria no composto, confirmando os resultados da determinação estrutural. Resultados de susceptibilidade magnética mostram íons Eu^{3+} magneticamente afastados e portanto a baixa interação entre eles os torna uma fraca *probe* estrutural. O sólido de coordenação apresenta uma forte emissão no vermelho quando excitado no UV, apresentando rendimento quântico elevado ($q = 0,48 \pm 0,04$). No espectro de excitação, observou-se também nesse caso, uma dependência térmica em relação à intensidade das transições originárias do nível $^7\text{F}_1$, em especial a transição $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$. Além disso, as transições

intraconfiguracionais $4f-4f$ mostram ter uma boa fotoestabilidade, como mostra a **Figura 45**. Esses resultados abrem caminho para teste desse MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ como termômetro molecular.

6 PERSPECTIVAS:

-São perspectivas desse trabalho:

- Fazer medida de imageamento celular por microscopia confocal para o $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ a fim de verificar se esse permeia dentro das células e que região das células estas interagem.
- Verificar a potencialidade da utilização da MOF $[\text{Eu}_2(\text{Btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ como termômetro molecular a partir das intensidades das transições originárias do nível $^7\text{F}_1$, em especial a transição $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$.
- Verificar a potencialidade da utilização do $[\text{Eu}(\text{keto})_3(\text{H}_2\text{O})]$ como termômetro molecular a partir do deslocamento da intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ com a temperatura.

REFERÊNCIAS

- 1 SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras raras no brasil: histórico, produção e perspectivas. **Quim. Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.
- 2 JAPÃO descobre depósito de minerais raros no Pacífico. **BBC Brasil**, 2011. Disponível em: <http://www.bbc.com/portuguese/noticias/2011/07/110704_japao_metais_raros_bg.s.html>. Acesso em: 18 jul. 2016.
- 3 SERRA, O. A. Terras raras - Brasil x China. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 22, n. 5, p. 809-810, 2011.
- 4 EM DISCUSSÃO! Brasília, DF: Segraf, v. 4, n. 17, set. 2013. Disponível em: <<http://www.senado.gov.br/noticias/Jornal/emdiscussao/terras-raras/contexto/terras-raras-o-minerio-da-vez.aspx>>. Acesso em: 21 jun. 2016.
- 5 SÁ, G. F. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coord. Chem. Rev.**, v. 196, p. 165-195, 2000.
- 6 CARLOS, L. D. et. al, Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: a bet on the future. **Adv. Mater.**, v. 21, p. 509-534, 2009.
- 7 BÜNZLI, J.-C. G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging. **Chem. Rev.**, v. 110, p. 2729-2755, 2010.
- 8 ARMELAO, L. Design of luminescent lanthanide complexes: from molecules to highly efficient photo-emitting materials. **Coord. Chem. Rev.**, v. 254, p. 487-505, 2010.
- 9 BÜNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Intriguing aspects of lanthanide luminescence. **Chem. Sci.**, v. 4, p. 1939-1949, 2013.
- 10 SUN, L. D.; WANG, Y. F.; YAN, C. H. Paradigms and challenges for bioapplication of rare earth upconversion luminescent nanoparticles: small size and tunable emission/excitation spectra. **Acc. Chem. Res.**, v. 47, p. 1001-1009, 2014.
- 11 BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coord. Chem. Rev.**, Lausanne, v. 295, n. 1, p. 1-45, 2015.
- 12 TANNER, P. A. Lanthanide luminescence in solids. In: HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. (Ed.). **Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects**. Heidelberg: Springer, 2011. p. 183-233. (Springer series on fluorescence, v. 7).
- 13 BUNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Basics of lanthanide photophysics. In: HÄNNINEN, P.; HÄRMA, H. (Ed.). **Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects**. Heidelberg: Springer, 2011. p. 1-45. (Springer series on fluorescence, v. 7).

- 14 LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; ALVES JUNIOR, S. Estudo espectroscópico de complexos de Eu (III), Tb (III) e Gd (III) com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. **Quim. Nova**, v. 28, n. 28, p. 805-808, 2005.
- 15 LATVA, M. et al. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. **J. Lumin.**, v. 75 , p. 149-169, 1997.
- 16 BATTEN, S. R. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013). **Pure Appl. Chem.**, v. 85, n. 8, p. 1715-1724, 2013.
- 17 ZHOU, H.-C; LONG, J. R.; YAGHI, O. M. Introduction to metal–organic frameworks. **Chem. Rev.**, v. 112, n. 2, p. 673-674, 2012.
- 18 GANGU, K. K. et al. A review on contemporary metal–organic framework materials. **Inorg. Chim. Acta**, v. 446, p. 61-74, 2016.
- 19 LIAN, X.; YAN, B. Lanthanide metal–organic framework (MOF-76) for adsorbing dyes and fluorescence detecting aromatic pollutants. **RSC Adv.**, v. 6, p. 11570-11576, 2016.
- 20 HUANG, X. et al. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, p. 173-201, 2013.
- 21 CHEN, G. Y.; YANG, C. H.; PRASAD, P. N. Nanophotonics and nanochemistry: controlling the excitation dynamics for frequency up- and down-conversion in lanthanide-doped nanoparticles. **Acc. Chem. Res.**, v. 46, p. 1474-1486, 2013.
- 22 GAI, S. L. et al. Recent progress in rare earth micro/nanocrystals: soft chemical synthesis, luminescent properties, and biomedical applications. **Chem. Rev.**, v. 114, p. 2343-2389, 2014.
- 23 BRITES, C. D. S. et al. A luminescent molecular thermometer for long-term absolute temperature measurements at the nanoscale. **Adv. Mater.**, v. 22, p. 4499-4504, 2010.
- 24 PAL, R.; PARKER, D. A single component ratiometric pH probe with long wavelength excitation of europium emission. **Chem. Commun.**, v. 5, p. 474-476, 2007.
- 25 BRITES, C. D. S. et al. Thermometry at the nanoscale. **Nanoscale**, v. 4, p. 4799-4829, 2012.
- 26 JAQUE, D.; VETRONE, F. Luminescence nanothermometry. **Nanoscale**, v. 4 , p. 4301-4326, 2012.
- 27 OYAMA, K. et al. Walking nanothermometers: spatiotemporal temperature measurement of transported acidic organelles in single living cells. **Lab Chip**, v. 12, n. 9, p. 1591-1593, 2012.

- 28 CUI, Y. et al. Dual-emitting. MOF $\Rightarrow$ dye composite for ratiometric temperature sensing. **Adv Mater.**, v. 8, p. 1420-1425, 2015.
- 29 GALICO, D. A. et al. Thermal and spectroscopic studies on solid ketoprofen of lighter trivalent lanthanides. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 108, p. 371-379, 2012.
- 30 GALICO, D. A. et al. Spectroscopic, luminescence and in vitro biological studies of solid ketoprofen of heavier trivalent lanthanides and yttrium(III). **J. Inorg. Biochem.**, v. 140, p. 160-166, 2014.
- 31 ZHOU, X. J. et al. Eu(III) and Tb(III) complexes with the nonsteroidal anti-inflammatory drug carprofen: synthesis, crystal structure, and photophysical properties. **Inorg. Chem.**, v. 53, p. 12275-12282, 2014.
- 32 MAWANI, Y. et al. In vitro studies of lanthanide complexes for the treatment of osteoporosis. **Dalton Trans.**, v. 42, p. 5999-6011, 2013.
- 33 KWONG, W. L. et al. An ytterbium(III) porphyrin induces endoplasmic reticulum stress and apoptosis in cancer cells: cytotoxicity and transcriptomics studies. **Chem. Sci.**, v. 4, p. 747-754, 2013.
- 34 LIMA, P. P. et al. Photo-click chemistry to design highly efficient lanthanide β -diketonate complexes stable under UV irradiation. **Chem. Mater.**, v. 25, n. 4, p. 586-598, 2013.
- 35 LIMA, P. P. et al. Ligand-assisted rational design and supramolecular tectonics toward highly luminescent Eu³⁺-containing organic– inorganic hybrids. **Chem. Mater.**, v. 21, p. 5099-5111, 2009.
- 36 CARLOS, L. D. et al. Emission quantum yield of a europium(III) tris-beta-diketonate complex bearing a 1,4-diaza-1,3-butadiene: comparison with theoretical prediction. **Chem. Phys. Lett.**, v. 413, p. 22-24, 2005.
- 37 MOTT, N. F. On the absorption of light by crystals. **Proc. Roy. Soc.**, v. 167, n. 930, p. 384-391, 1938.
- 38 SEITZ, F. An interpretation of crystal luminescence. **Trans. Faraday Soc.**, v. 35, p. 74-84, 1939.
- 39 STALDER, M.; BASS, M.; CHAI, B. H. T. Thermal quenching of fluorescence in chromium-doped fluoride laser crystals. **J. Opt. Soc. Am. B**, v. 9, n. 12, p. 2271-2273, 1992.
- 40 SHIONOYA, S ; YEN, W. M.(Ed.) **Phosphor handbook**. Boca Raton: CRC Press, 1999.
- 41 FERREIRA, R. A. et al. Dependence of the lifetime upon the excitation energy and intramolecular energy transfer rates: the ⁵D₀ Eu³⁺ emission case. **Chem. Eur. J.**, v. 18, p. 12130-12139, 2012.

- 42 SUPKOWSKI, R. M.; HORROCKS, W. D. Jr. On the determination of the number of water molecules, q , coordinated to europium(III) ions in solution from luminescence decay lifetimes. **Inorg. Chim. Acta**, v. 340, p. 44-48, 2002.
- 43 HILL, P.; HUFNER, S. Lineshift and linewidth in optical spectra of europium salts. **Z. Phys.**, v. 240, p. 168-184, 1970.
- 44 KUSAMA, H.; SOVERS, O. J.; YOSHIOKA, T. Line shift method for phosphor temperature measurements. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 15, p. 2349-2358, 1976.
- 45 ALBIN, M.; HORROCKS, W. D. Europium(III) luminescence excitation spectroscopy. Quantitative correlation between the total charge on the ligands and the ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ transition frequency in europium(III) complexes. **Inorg. Chem.**, v. 24, p. 895-900, 1985.
- 46 DEXPERT-GHYS, J.; HALWANI, J.; PIRIOU, B. Spectroscopic investigation of Eu-EDTA complexes. **Inorg. Chim. Acta**, v. 139, p. 303-306, 1987.
- 47 CHEN, G.; HAIRE, R. G.; PETERSON, J. R. Effect of temperature on the luminescence from Eu_2O_3 . **J. Solid State Chem.**, v. 102, p. 126-131, 1993.
- 48 TABOADA, S.; ANDRES, A.; MUNOZ-SANTIUSTE, J. E. Reflectance, luminescence and raman experiments on Eu^{3+} crystal field transitions in $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$. **J. Phys. Condens. Mat.**, v. 10, p. 8983-8998, 1998.
- 49 BOYER, J. C. et al. Variation of fluorescence lifetimes and Judd-Ofelt parameters between Eu^{3+} doped bulk and nanocrystalline cubic Lu_2O_3 . **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 20137-20143, 2004.
- 50 JANG, K. H. et al. Luminescence properties and crystallographic sites for Eu^{3+} ions in fluorthalenite $\text{Y}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{F}$. **J. Alloys Compd.**, v. 536, p. 47-51, 2012.
- 51 McCUMBER, D. E.; STURGE, M. D. Linewidth and temperature shift of the r lines in ruby. **J. Appl. Phys.**, v. 34, p. 1682-1684, 1963.
- 52 WU, C. D. et al. The structure and physical properties of a novel three-dimensional zeolitelike nanoporous architecture formed by two different polymeric layers: $[\text{Eu}_2(\text{btc})(\text{H}_2\text{btc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. **Eur. J. Inorg. Chem.**, v. 4, p. 797-800, 2002.
- 53 LUO, Y. et al. 1,2,4,5-Benzene-tetra-carboxylic acid: a versatile ligand for high dimensional lanthanide-based coordination polymers. **Cryst. Eng. Comm.**, v. 15, p. 1882-1896, 2013.
- 54 ZHANG, H-B. et al. Synthesis, structures and physical properties of new 3D lanthanide coordination polymers constructed from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid. **J. Mol. Struct.**, v. 985, p. 355-360, 2011.
- 55 FRESLON, S. et al. Brightness and color tuning in a series of lanthanide-based coordination polymers with benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid as a ligand. **Inorg. Chem.**, v. 55, p. 794-802, 2016.

- 56 SANTOS, L. H. R. dos. et al. Short hydrogen bonds in a new salt of pyromellitic acid: an experimental charge density investigation. **J. Mol. Struct.**, v. 1014, p. 102-109, 2012.
- 57 GU, Y. et al. A new approach to preparing porous carbons with controllable pore structure and morphology. **Chem. Commun.**, v. 50, p. 14824-14827, 2014.
- 58 KAŞTAŞ, G. et al. Supramolecular structures constructed by connection of one-dimensional polymer chains through the dimeric water clusters in coordination polymers of pyromellitate ligand. **J. Inorg. Organomet. Polym.**, v. 22, p. 1003-1015, 2012.
- 59 SUN, D. et al. Syntheses, crystal structures and properties of two novel lanthanide–carboxylate polymeric complexes. **Dalton Trans.**, v. 8, p. 1847-1851, 2002.
- 60 ZHONG, S. et al. Preparation of 3D cerium-based coordination polymer microstructures and their conversion to ceria. **Cryst. Eng. Comm.**, v. 16, p. 231-236, 2014.
- 61 CAO, R. et al. Syntheses and characterizations of three-dimensional channel-like polymeric lanthanide complexes constructed by 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid. **Inorg. Chem.**, v. 41, p. 2087-2094, 2002.
- 62 CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. **Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF₃**. [S.l.:s.n], 1978.
- 63 SOUZA, A. S. et al. High-sensitive Eu³⁺ ratiometric thermometers based on excited state absorption with predictable calibration. **Nanoscale**, v. 8, p. 5327-5333, 2016.
- 64 JOSE, G. et al. Optical characterization of Eu³⁺ ions in CdSe nanocrystal containing silica glass. **J. Fluoresc.**, v. 14, p. 733-738, 2004.
- 65 RIBEIRO, S. J. L.; SÁ, G. F. Eu³⁺ and Pb²⁺ Spectroscopy in lead germanate glasses. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 5, p. 77-81, 1994.
- 66 OCZKO, G. et al. X-Ray analysis and excited state dynamics in a new class of lanthanide mixed chelates of the type LnPhb₃.Phen (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb). **New J. Chem.**, v. 27. p. 948-956, 2003.
- 67 VAN VLEK, J. H. **The theory of electric and magnetic susceptibilities**. Oxford: Oxford University Press, 1932.
- 68 TAKIKAWA, Y.; EBISU, S.; NAGATA, S. Van Vleck paramagnetism of the trivalent Eu ions. **J. Phys. Chem. Solids.**, v. 71, p. 1592-1598, 2010.
- 69 RUCK, B. J. et al. Magnetic state of EuN: X-ray magnetic circular dichroism at the Eu M_{4,5} and L_{2,3} absorption edges. **Phys. Rev. B**, v. 83, p. 174404-174406, 2011.