

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 27/07/2019.

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

LUÍS FELIPE BRICKS BIM

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

ARARAQUARA
2018

LUÍS FELIPE BRICKS BIM

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

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

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

ARARAQUARA
2018

FICHA CATALOGRÁFICA

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

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

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

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

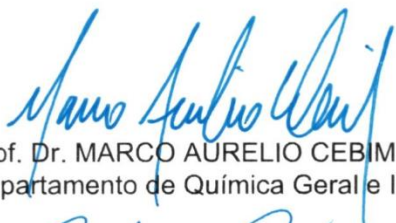
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "ESTRUTURA E PROPRIEDADES ÓPTICAS DE DIFENILFOSFINATOS DE TERRAS RARAS"

AUTOR: LUÍS FELIPE BRICKS BIM

ORIENTADOR: MARCO AURELIO CEBIM

COORIENTADORA: ELIZABETH BERWERTH STUCCHI

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



Prof. Dr. MARCO AURELIO CEBIM
Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Dr. ANDERSON ANDRE FELIX
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. HIGOR HENRIQUE DE SOUZA OLIVEIRA
Departamento de Química / Instituto Federal de São Paulo - IFSP - Matão

Araraquara, 27 de julho de 2018

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Luís Felipe Bricks Bim

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

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

ENDEREÇO PROFISSIONAL

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

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2012 – 2016 Bacharelado em Química

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

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

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

- Instituição: Universidade de Franca (UNIFRAN)

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL E DIDÁTICA

Estágio Docência

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

Colaboração em disciplinas

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

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

ESTÁGIO

Estágio curricular supervisionado em Ciências nos anos finais do ensino fundamental

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

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

Estágio curricular supervisionado em Química no ensino médio

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

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

PRINCIPAL PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA NO PERÍODO (2016 – 2018)

Artigo completo publicado em periódico

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

PARTICIPAÇÃO EM EVENTO CIENTÍFICO NO PERÍODO (2016 – 2018)

39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ

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

18th International Conference on Luminescence – ICL

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

DEDICATÓRIA

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

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

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

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

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

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

AGRADECIMENTOS INSTITUCIONAIS

À Universidade Estadual Paulista (Unesp).

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

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq.

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

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

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

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

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

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

— Rubem Alves

RESUMO

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

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

ABSTRACT

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

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

LISTA DE FIGURAS

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

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

LISTA DE TABELAS

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

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

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

LISTA DE SÍMBOLOS

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

SUMÁRIO

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

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

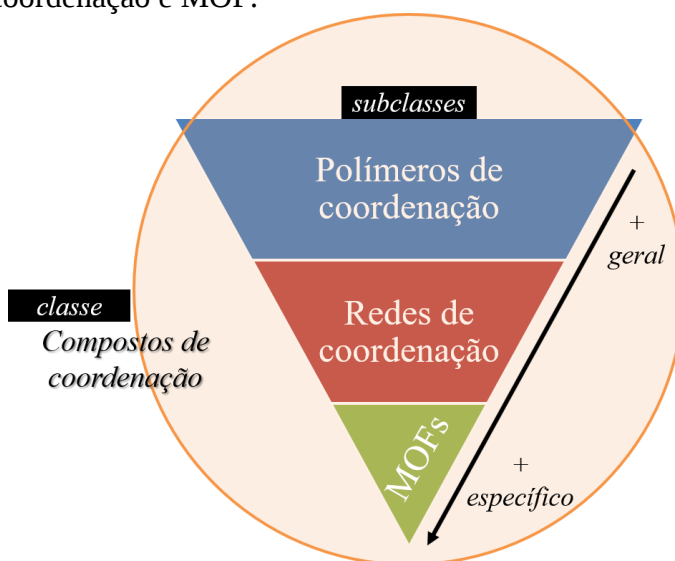
1 INTRODUÇÃO*

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

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

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

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



Fonte: adaptado de Batten *et al.*²

* Adaptado de Bim *et al.*¹

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

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

Fonte: adaptado de Batten *et al.*²

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

Outrossim, aliar ligantes orgânicos que possam atuar como conectores em ponte (*bridging linkers*), tais como os ligantes carboxilados e os fosforilados, aos modos de coordenação flexíveis e ao elevado número de coordenação de cátions terras raras trivalentes (TR^{3+}) é uma metodologia eficiente para se obter redes de coordenação porosas com canais e

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

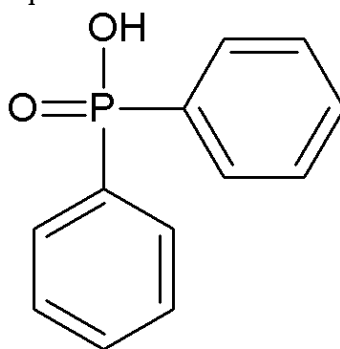
Essas MOFs¹² baseadas em terras raras trivalentes – $\text{TR}^{3+}\text{MOFs}$ – apresentam propriedades luminescentes e magnéticas ímpares. Tais propriedades são provenientes dos diferentes ambientes químicos $\text{TR}^{3+}\text{-TR}^{3+}$ e $\text{TR}^{3+}\text{-ligante}$ impostos pela rede de coordenação, levando a vários processos de relaxação, como transferências de energia não-radiativa e transições intraconfiguracionais 4f-4f do íon terra rara.

Por conseguinte, é de particular interesse o design racional e a síntese de $\text{TR}^{3+}\text{MOFs}$, ansiando o melhor entendimento das suas propriedades ópticas e estruturais, o que viabilizaria aplicações nos mais variados dispositivos para os mais diversos fins de maneira aprimorada e com vultoso poder tecnológico. Dentre as diversas aplicações que estão reportadas na literatura para as $\text{TR}^{3+}\text{MOFs}$, pode-se destacar o seu emprego no sensoriamento de umidade, pH, temperatura e de explosivos^{13,14}.

Todavia, a obtenção de $\text{TR}^{3+}\text{MOFs}$ por via úmida ou por métodos hidro/solvotérmicos pode suscitar a formação de redes de coordenação porosas altamente insolúveis¹⁵ em diferentes solventes comumente utilizados em laboratório, sejam de caráter polar ou apolar. Esta variante dificulta a obtenção de cristais com arranjo periódico de longo alcance de células unitárias perfeitamente empilhadas (monocristal) passíveis de serem facilmente caracterizados por difração de raios X de monocristal (*single crystal X-ray diffraction* – SCXRD), considerada uma das técnicas mais poderosas para elucidação estrutural de materiais cristalinos¹⁶.

Difenilfosfinatos de terras raras – $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ –, sintetizados pela reação direta entre um cloreto de terra rara (TRCl_3) e o ácido difenilfosfínico (Hdpp), são exemplos autênticos que integram esta classe de materiais altamente insolúveis e que não produzem monocristais. Uma representação esquemática da estrutura do ligante Hdpp pode ser verificada na **Figura 2**.

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



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

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

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

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

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

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

6 CONCLUSÃO

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

REFERÊNCIAS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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