

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

CAROLINE MORAES DA SILVA

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

Araraquara - SP
2019

CAROLINE MORAES DA SILVA

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

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

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

Araraquara - SP

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

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

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

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

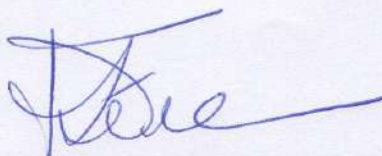
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

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

AUTORA: CAROLINE MORAES DA SILVA

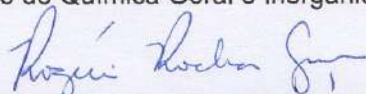
ORIENTADORA: REGINA CÉLIA GALVÃO FREM

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



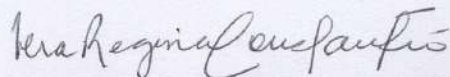
Profa. Dra. REGINA CÉLIA GALVÃO FREM

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



Profa. Dra. ROGÉRIA ROCHA GONÇALVES

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



Prof. Dr. VERA REGINA LEOPOLDO CONSTANTINO

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

Araraquara, 22 de fevereiro de 2019

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Caroline Moraes da Silva

Nome em citações bibliográficas: Silva, C. M.

ENDEREÇO PROFISSIONAL

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

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2009-2011: Técnico de Nível Médio em Eletromecânica

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

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

2012-2016: Bacharelado em Química com ênfase Tecnológica

Universidade Federal Fluminense – *Campus Volta Redonda.*

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

Monografia: *Fotofísica teórica de fluoróforos bodipy's*

Orientador: Prof. Dr. Leandro Ferreira Pedrosa

Bolsa: CNPQ

2017-2019: Mestrado em Química

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

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

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

Bolsa: CAPES

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

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

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

2017: Estágio Docência

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

2018: Disciplina Química Inorgânica Estrutura e Propriedades – Experimental

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

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

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos em periódicos

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

Artigos aceitos em periódicos

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

Trabalhos publicados em anais de eventos científicos

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

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

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

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

Apresentações de trabalhos

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

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

Participação em eventos científicos

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

Participação em minicursos

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

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

Obrigada.

We are the champions!

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

Pe. Fabio de Melo

RESUMO

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

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

ABSTRACT

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

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

LISTA DE ABREVIATURAS

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

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

LISTA DE FIGURAS

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

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

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

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

- Figura 65.** Comparativo dos difratogramas de raios-X de pó da **EU-MOF-2D** tal como sintetizado, ativado sob vácuo, imerso em metanol e ativado sob vácuo e imerso em solução metanólica 0,01 mol.L⁻¹ de ácido pícrico por 24 horas. 114
- Figura 66.** Espectros vibracionais no infravermelho dos ligantes 2,5-H₂PDC e H₄BTC e dos compostos **CMS52(C)MW** e **CMS52(C)HT**. 117
- Figura 67.** Espectros de luminescência do composto **CMS52(C)MW**. Espectro de excitação (em azul), $\lambda_{\text{ems.}} = 614$ nm; espectros de emissão (em vermelho): $\lambda_{\text{exc.}} = 319$ nm (linha tracejada), 393 nm (linha cheia). Inset: região ampliada do espectro de emissão. 118
- Figura 68.** Espectros de luminescência do composto **CMS52(C)HT**. Espectro de excitação (em azul), $\lambda_{\text{ems.}} = 621$ nm; Espectros de emissão (em vermelho): $\lambda_{\text{exc.}} = 301$ nm (linha tracejada), 393 nm (linha cheia). Inset: região ampliada do espectro de emissão. 119
- Figura 69.** Curva de decaimento do estado emissor ⁵D₀ dos compostos **CMS52(C)MW** ($\lambda_{\text{em}} = 614$ nm, $\lambda_{\text{ex}} = 319$ nm (ligante) e $\lambda_{\text{em}} = 393$ nm (íon európio)) e **CMS52(C)HT** ($\lambda_{\text{em}} = 621$ nm, $\lambda_{\text{ex}} = 301$ nm (ligante) e $\lambda_{\text{em}} = 393$ nm (íon európio)). Inset: coeficiente de ajuste monoexponencial e tempo de vida. 120
- Figura 70.** Curvas TG/DTA dos compostos **CMS52(C)MW** e **CMS52(C)HT**, tais como sintetizados, preparados através de reações hidrotérmicas usando radiação micro-ondas e aquecimento elétrico convencional, respectivamente. 122
- Figura 71.** Difratogramas dos compostos **CMS52(C)MW** (síntese hidrotérmica por micro-ondas), **CMS52(C)HT** (síntese hidrotérmica com aquecimento elétrico convencional) e **CMS52(C)HT monocristal** (simulado). 123
- Figura 72.** Representação da unidade assimétrica do composto **CMS52(C)HT monocristal (A)** (Fonte: Autora) e sua visão tridimensional da rede (**B**). Oxigênio, *vermelho*; Európio, *azul turquesa*; Hidrogênio, *branco* e Carbono, *preto*. 124
- Figura 73.** Imagens FEG-MEV dos compostos **CMS52(C)MW** e **CMS52(C)HT** tais como sintetizados. 125
- Figura 74.** Espectros vibracionais dos compostos **CMS57MW** e **CMS57AMW** e dos ligantes livres Na₂BDC e 3,5-pdzc. 127
- Figura 75.** Espectros de luminescência no estado sólido do composto **CMS57MW**: espectro de excitação em azul ($\lambda_{\text{ems.}} = 618$ nm); espectro de emissão em vermelho ($\lambda_{\text{exc.}} = 393$ nm). Inset: região ampliada correspondente à transição ⁵D₀→⁷F₂. 129
- Figura 76.** Espectros de luminescência no estado sólido do composto **CMS57MW**: espectro de excitação em azul ($\lambda_{\text{em.}} = 615$ nm); espectro de emissão em vermelho ($\lambda_{\text{ex.}} = 393$ nm (linha tracejada) e $\lambda_{\text{ex.}} = 322$ nm (linha cheia)). Inset: região ampliada correspondente à transição ⁵D₀→⁷F₂. 130
- Figura 77.** Espectros de luminescência no estado sólido do composto **CMS57AMW**: espectro de excitação em azul ($\lambda_{\text{em}} = 618$ nm); espectro de emissão em vermelho ($\lambda_{\text{ex}} = 393$ nm (linha tracejada) e $\lambda_{\text{ex}} = 322$ nm (linha cheia)). Inset: região ampliada correspondente à transição ⁵D₀→⁷F₂. 131
- Figura 78.** Espectros de luminescência no estado sólido do composto **CMS57AMW**: espectro de excitação em azul ($\lambda_{\text{em}} = 615$ nm); espectro de emissão em vermelho ($\lambda_{\text{ex}} = 393$ nm (linha tracejada) e $\lambda_{\text{ex}} = 322$ nm (linha cheia)). Inset: região ampliada correspondente à transição ⁵D₀→⁷F₂. 131

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

LISTA DE TABELAS

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

SUMÁRIO

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

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

1. INTRODUÇÃO

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

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

1.1. *Metal-Organic Frameworks* (MOFs)

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

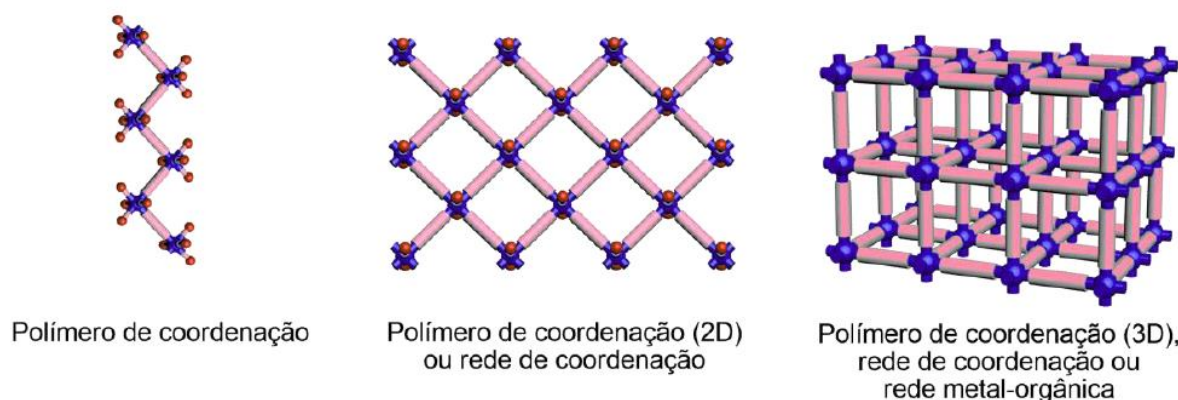


Figura 1. Estruturas com extensão infinita do tipo unidimensional, bidimensional e tridimensional.

Fonte: (MARTINS; M. RONCONI, 2017)

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

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

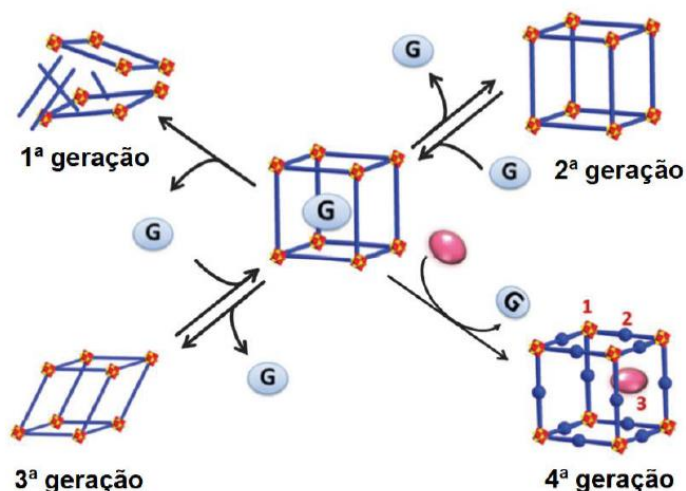


Figura 2. Ilustração do comportamento estrutural resultante da interação supramolecular hóspede (G)-hospedeiro (MOFs) em MOFs de diferentes gerações. **Fonte:** (LIU et al., 2014b)

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

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

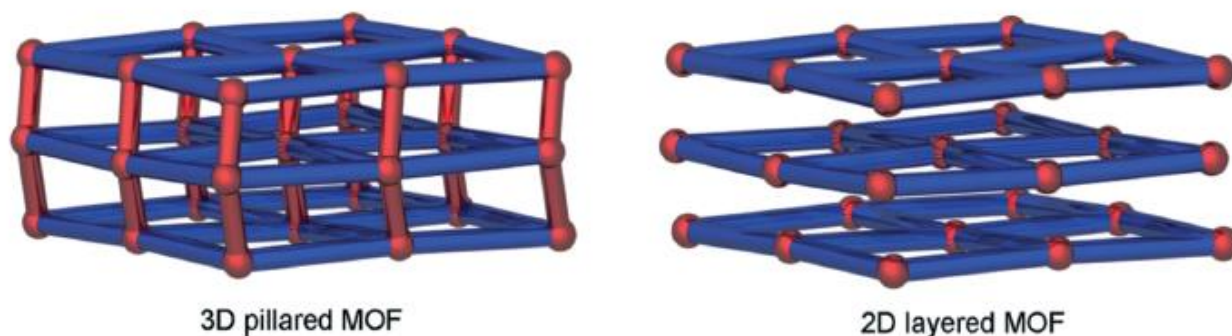


Figura 3. Representação ilustrativa de dois tipos de estruturas de MOFs. A esquerda, uma estrutura tridimensional (MOF 3D) e a direita, uma estrutura bidimensional em monocamadas (MOF 2D). As esferas vermelhas representam os metais coordenados, e as hastes azuis e vermelhas, ligantes orgânicos lineares.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

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

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

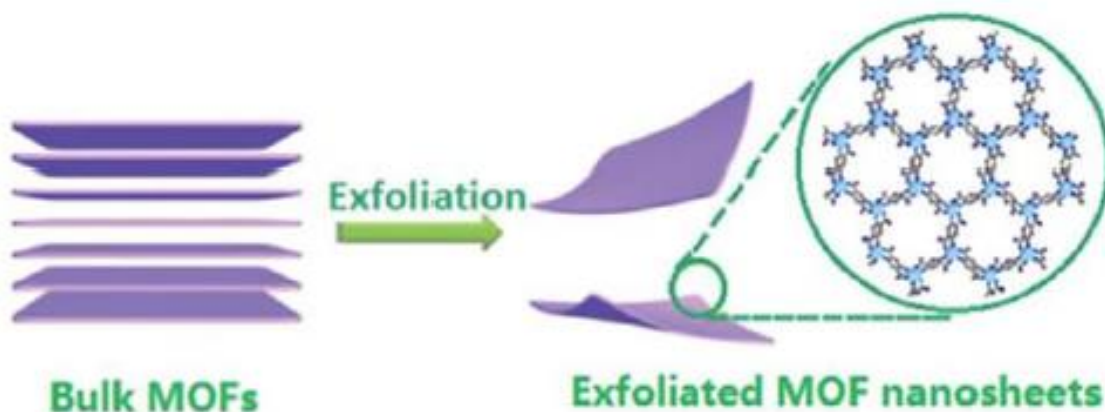


Figura 4. Representação ilustrativa do processo de obtenção de monocamadas pelo processo de esfoliação de MOFs bidimensionais. **Fonte:** (XU et al., 2016a)

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

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

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

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

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

1.2. Formação das MOFs

1.2.1. *Ligantes*

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

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

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

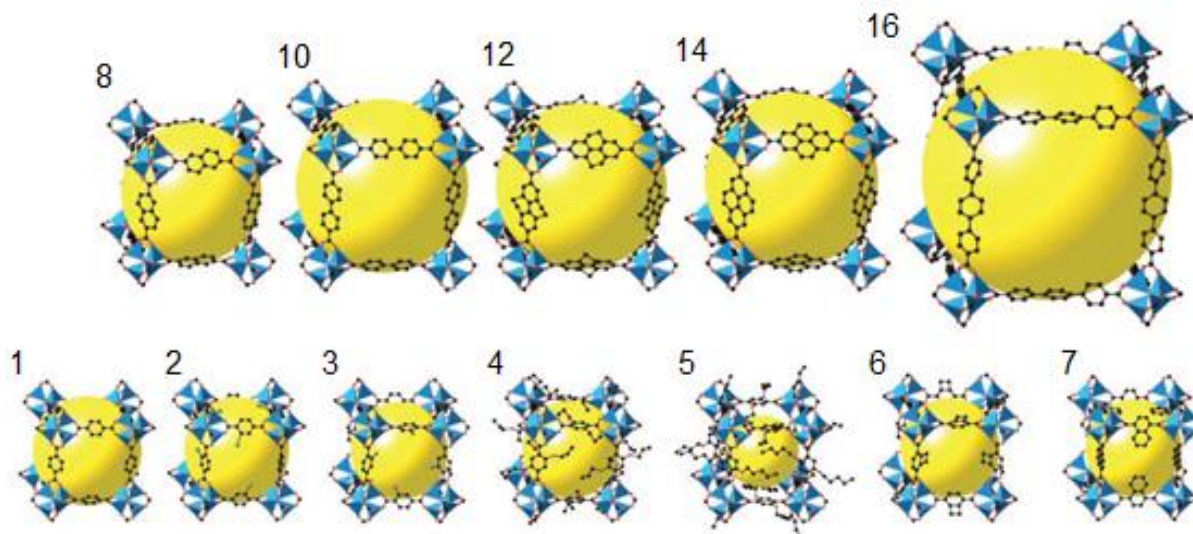


Figura 5. Representações de células unitárias de uma série de **IRMOFs** com diferentes tamanhos de cavidade. **Fonte:** (EDDAOUDI et al., 2002)

1.2.2. Centro Metálico

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

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

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

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

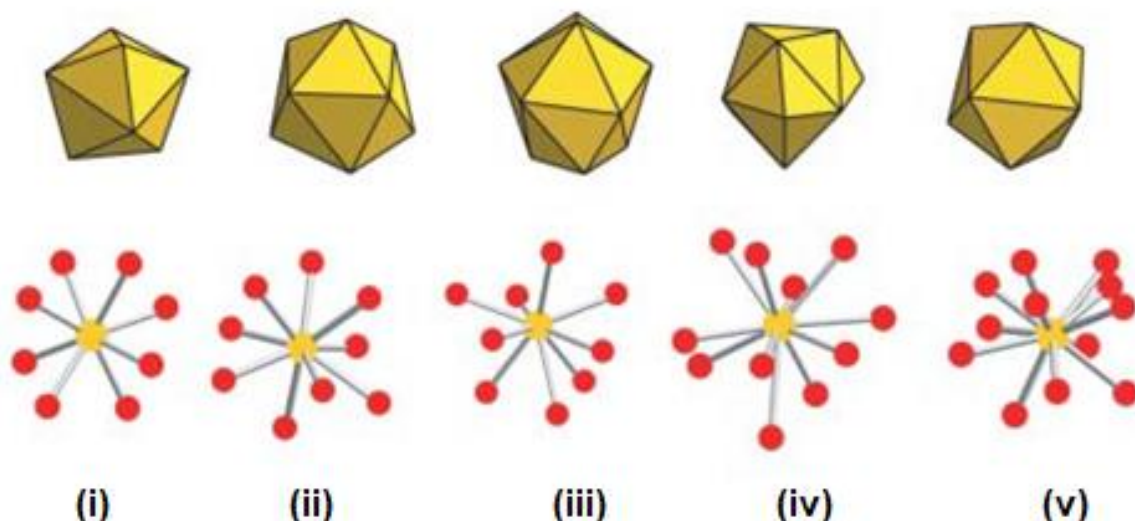


Figura 6. Representação das geometrias de coordenação dos íons lantanídeos: (i) Dodecaedro, (ii) Prisma trigonal triencapuzado, (iii) Antiprisma quadrático encapuzado, (iv) Prisma trigonal pentaencapuzado, (v) Icosaedro. **Fonte:** (CAHILL; DE LILL; FRISCH, 2007)

1.2.3. *Parâmetros reacionais e rotas sintéticas*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

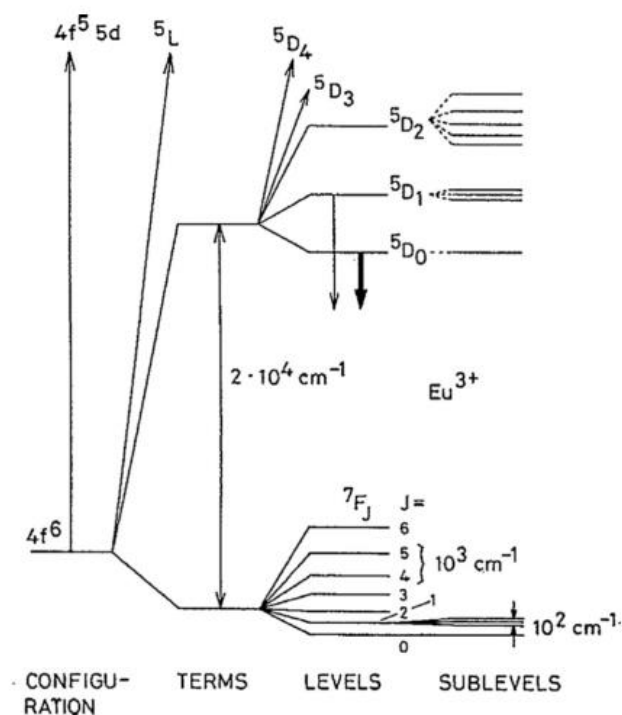


Figura 7. Diagrama de energia do íon Eu^{3+} ($4f^6$) mostrando os termos de repulsão inter-eletrônica, os níveis de acoplamento spin-órbita e os efeitos do campo cristalino. **Fonte:** (BINNEMANS, 2015)

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

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

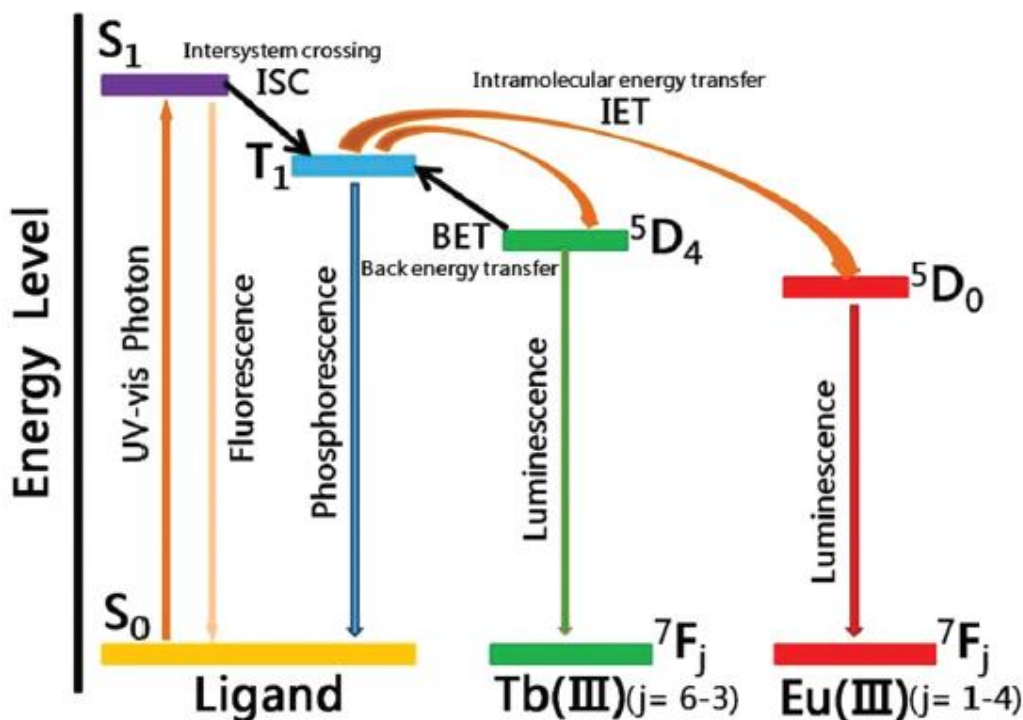


Figura 8. Processos de absorção, transferência de energia e emissão associados ao efeito antena. S_0 e S_1 ilustram, respectivamente, o estado singlete fundamental e o estado singlete excitado, enquanto que T_1 representa o estado tripleto excitado do ligante. **Fonte:** (XU et al., 2016b)

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

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

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

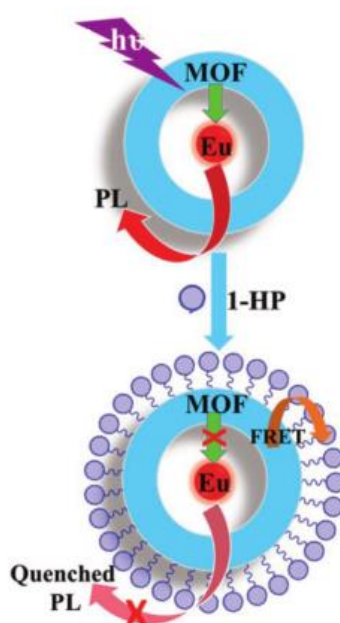


Figura 9. Esquema ilustrativo do mecanismo de sensoriamento de 1-hidróxipireno (1-HP) por meio de uma LnMOF de Gd^{3+} funcionalizada com Eu^{3+} . FRET = Transferência de energia de ressonância de fluorescência e PL = Fotoluminescência. **Fonte:** (HAO; YAN, 2017)

1.3.1. Sensores

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.3.1.1. Sensor de pH

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

1.3.1.2. Sensor de nitrocompostos

Os nitrocompostos são compostos orgânicos contendo um ou mais grupos -NO_2 (nitro) em sua estrutura, sendo os nitroaromáticos de natureza explosiva. Na última década, por se tratar de um poluente ambiental e o principal componente de explosivos (aplicações militares, segurança e guerra), estudos têm sido desenvolvidos para o monitoramento e a detecção rápida de quantidades muito pequenas desses analitos (principalmente em nível traço). (SANG; ZHAN; CAO, 2015) Recentemente, novas técnicas para detecção de nitrocompostos estão sendo desenvolvidas, dentre elas o uso de sensores luminescentes baseados em LnMOFs vem apresentando vantagens como detecção não-destrutiva, alta sensibilidade, rápido tempo de resposta e possibilidade de monitoramento *in situ* (CHENG et al., 2016), quando comparado aos métodos analíticos usuais (cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, eletroquímica, cães farejadores, etc). (QUAH; NG; VITTAL, 2018).

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

Dentro desse contexto, têm sido desenvolvidos sensores capazes de detectar essas espécies a nível traço visando a proteção ambiental e potenciais ameaças à segurança. (TAN et al., 2016) (SANG; ZHAN; CAO, 2015) TANG e colaboradores reportaram uma MOF de gadolínio, $[\text{Gd}_6(\text{L})_3(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 18\text{H}_2\text{O} \cdot x(\text{solvente})$, com limite de detecção de 1,67 ppm para ambos *orto*-, *meta*- e *para*-nitrofenol. (TAN et al., 2016) SANG e colaboradores reportaram o estudo envolvendo os polímeros de coordenação **COP-301** e **COP-401** com capacidade de detecção de 2,4,6-trinitrofenol em concentrações menores que 1 ppm e alta seletividade. (SANG; ZHAN; CAO, 2015) ZHOU e colaboradores reportaram um sensor de 2,4,6-trinitrofenol baseado na MOF flexível $\{[\text{Eu}_2(\text{MFDA})_2(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (H_2MFDA = ácido 9,9-dimetilfluoreno-2,7-dicarboxílico) com limite de detecção de $4,5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ (equivalente a 0,103 ppm). (ZHOU et al., 2013) Tan e colaboradores obtiveram uma MOF 2D microporosa de íons Gd^{3+} e o ligante H_4L = ácido 5,5'-piridina-2,5-isoftálico com fórmula mínima $[\text{Gd}_6(\text{L})(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, isorecticular a estrutura com íons Eu^{3+} . A MOF

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

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

1.4. Estabilidade de MOFs

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

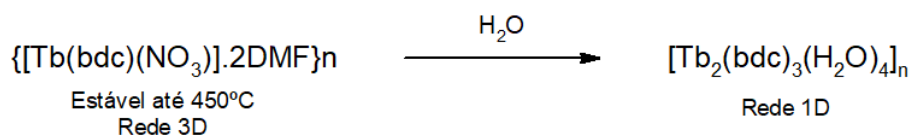


Figura 10. Esquema de modificação estrutural, irreversível, em presença de moléculas de água. Readaptado de (GALAÇO; LIMA; SERRA, 2018)

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Esse trabalho teve como objetivo geral a síntese de MOFs mistas inéditas de európio (III) com ligantes N- e/ou O-doadores e a investigação como sensores luminescentes.

2.1.1. *Objetivos específicos*

- Sintetizar LnMOFs do íon Eu^{3+} com os ligantes: tereftalato de sódio, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, ácido 2,6-piridinadicarboxílico, ácido 2,5-piridinadicarboxílico e ácido 3,5-pirazoldicarboxílico;
- Utilizar diferentes parâmetros reacionais e rotas sintéticas como hidrotérmica e assistida por micro-ondas com condições ambientalmente amigáveis (água como único solvente);
- Caracterizar as LnMOFs por meio de análise elementar, análise térmica, difração de raios-X de pó e de monocristal, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e microscopia eletrônica;
- Realizar medidas de adsorção de nitrogênio para determinação de área superficial, diâmetro e volume dos poros nos LnMOFs obtidos;
- Realizar estudos de fotoluminescência das LnMOFs, incluindo espectroscopias de adsorção, de excitação e de emissão e a determinação dos tempos de vida de estado excitado bem como os valores de eficiência quântica dos compostos;
- Investigar o comportamento de sensoriamento de pH por meio de estudos de estabilidade química e respostas fotoluminescentes;
- Investigar o comportamento de sensoriamento de nitrocompostos aromáticos especificamente 2,4,6 trinitrofenol, em solução. Os estudos serão através de mecanismos de fotoluminescência como também, estudos teóricos (DFT).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes

Os reagentes foram utilizados sem tratamento prévio, devido ao elevado grau de pureza.

Tabela 1. Reagentes utilizados na rota sintética das MOFs.

Reagentes	Fabricante	Pureza
1,3,5-Benzenotricarboxílico (H ₃ BTC)	Sigma Aldrich	95
1,2,4,5-Benzenotetracarboxílico (H ₄ BTC)	Alfa aesar	96
2,6-Piridinodicarboxílico (2,6-H ₂ PDC)	Sigma Aldrich	99
2,5-Piridinodicarboxílico (2,5-H ₂ PDC)	Sigma Aldrich	98
1,4-Benzenodicarboxílico (Na ₂ BDC)	-	-
4,4-Bifenildicarboxílico (4,4-BPDC)	Sigma Aldrich	97
3,5-Pirazoldicarboxílico (3,5-pzdc)	Sigma Aldrich	97
4,4-Bipiridina (4,4-bipy)	Sigma Aldrich	98
EuCl ₃ ·6 H ₂ O	Sigma Aldrich	99,9
Eu ₂ O ₃	-	-
Solução Hidróxido de sódio	-	-

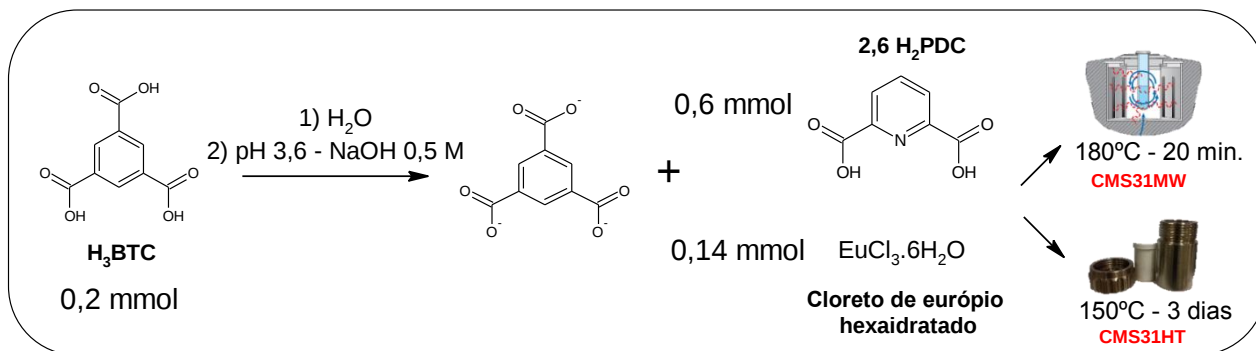
3.2. Sínteses

A nomenclatura dos compostos obtidos é nomeada seguindo a lógica: autor, ordem cronológica de reação e rota sintética.

3.2.1. Sistema EuCl₃·6H₂O, H₃BTC e 2,6-H₂PDC

Em um reator foi adicionado o ligante H₃BTC (0,20 mmol, 42 mg) em 5 mL de água destilada. Sob agitação mecânica, o pH da solução foi ajustado para 3,6 com solução de NaOH 0,5 mol.L⁻¹. Em seguida, foi adicionado o ligante 2,6-H₂PDC (0,60 mmol, 100,28 mg) e cloreto de európio hexahidratado (0,14 mmol, 51,7 mg). O precipitado da reação assistida por micro-ondas (MW) sob 20 minutos em 180 °C foi separado por centrifugação, lavado com água destilada e etanol, seco em dessecador sob vácuo em temperatura ambiente e nomeado de **CMS31MW**. A reação em estufa hidrotérmica (HT) ocorreu sob as mesmas condições descritas acima. Os reagentes foram adicionados em um copo de teflon, selados e mantidos em

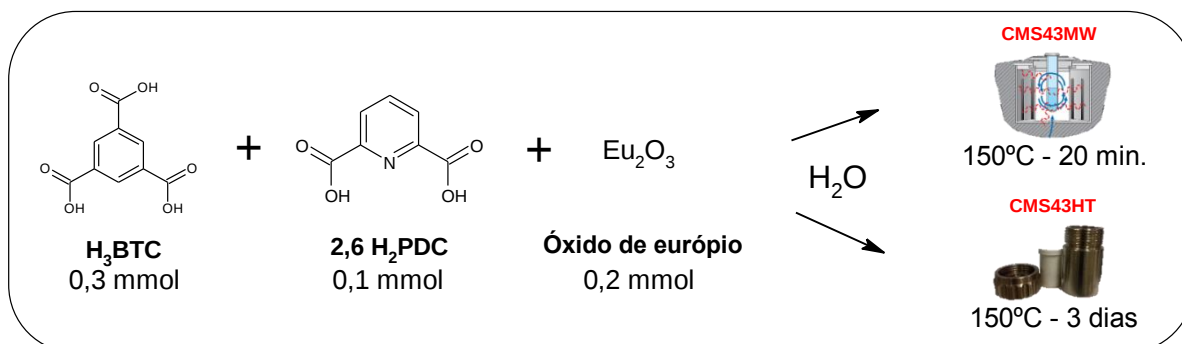
aquecimento por 3 dias em 150°C, com taxa de resfriamento de 20°C.h⁻¹. Foram obtidos monocristais adequados para resolução estrutural através da difração de monocristal. Os cristais foram lavados, cuidadosamente, com água, etanol, secos em dessecador sob vácuo e nomeado de **CMS31HT**. A síntese é mostrada no Esquema 1.



Esquema 1. Rota sintética dos compostos **CMS31MW** e **CMS31HT** a partir dos precursores **H₃BTC**, **2,6-H₂PDC** e **EuCl₃·6H₂O**.

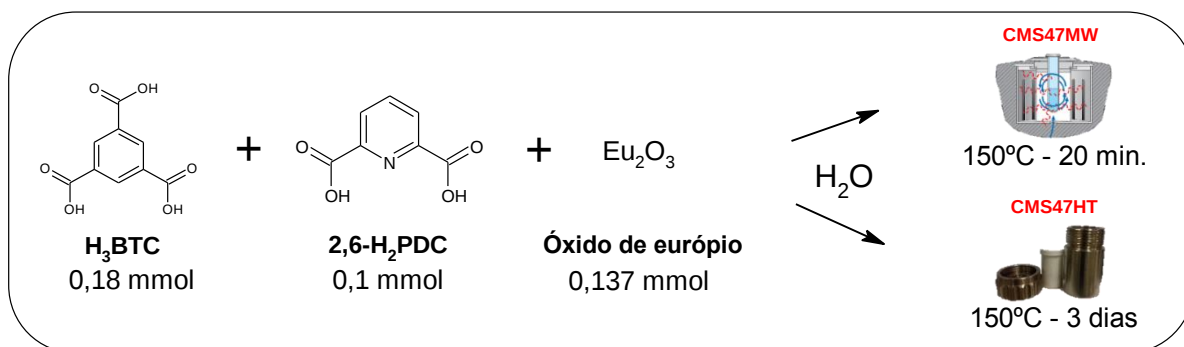
3.2.2. Sistema Eu₂O₃, H₃BTC e 2,6-H₂PDC

Em um reator foi adicionado o ligante **H₃BTC** (0,3 mmol, 63,04 mg), **2,6-H₂PDC** (0,2 mmol, 33,42 mg) e **Eu₂O₃** (0,1 mmol, 35,19 mg) em 5 mL de água destilada. A solução foi homogeneizada sob agitação magnética por 10 minutos. O precipitado da reação assistida por micro-ondas sob 20 minutos em 150°C foi separado por centrifugação, lavados com água destilada e acetona, secos em dessecador sob vácuo e nomeado de **CMS43MW**. A reação do composto em hidrotérmica em estufa ocorreu sob as mesmas condições acima. Os reagentes foram adicionados em um copo de teflon, selados e mantidos em aquecimento por 3 dias em 150°C, com uma taxa de resfriamento de 20°C.h⁻¹. O precipitado foi filtrado a vácuo, lavado com água e etanol e secos em dessecador sob vácuo e nomeado de **CMS43HT**. A síntese é mostrada no Esquema 2.



Esquema 2. Rota sintética dos compostos **CMS43MW** e **CMS43HT** a partir dos precursores **H₃BTC**, **2,6-H₂PDC** e **óxido de európio**.

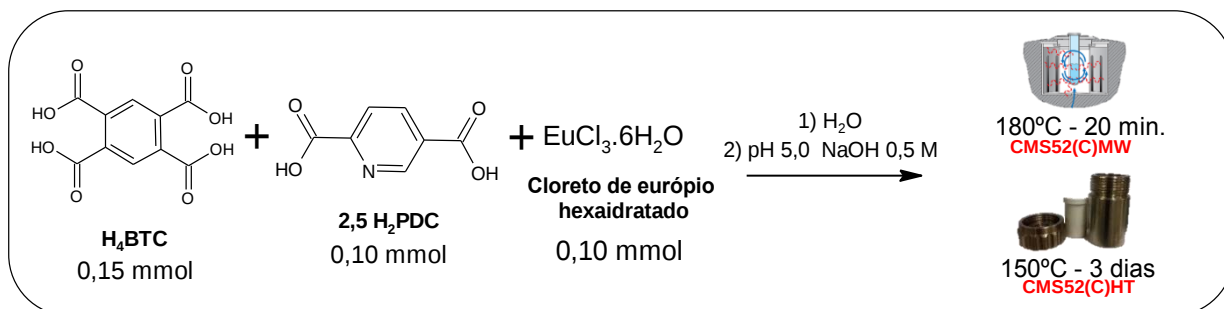
O mesmo sistema foi proposto com uma alteração na razão metal:ligante e o precipitado da reação assistida por micro-ondas nomeado de **CMS47MW** e o obtido pela reação hidrotérmica em estufa nomeado de **CMS47HT**. Em um reator foi adicionado H₃BTC (0,18 mmol, 38,0 mg), 2,6-H₂PDC (0,1 mmol, 16,712 mg) e óxido de európio (0,137 mmol, 48,4 mg) em 5 mL de água destilada. A síntese é mostrada no Esquema 3.



Esquema 3. Rota sintética dos compostos **CMS47MW** e **CMS47HT** a partir dos precursores **H₃BTC**, **2,6-H₂PDC** e óxido de európio.

3.2.3. Sistema EuCl₃.6H₂O, H₄BTC e 2,5-H₂PDC

Em um reator foi adicionado H₄BTC (0,15 mmol, 38,12 mg), 2,5-H₂PDC (0,1 mmol, 19,52 mg) e cloreto de európio hexahidratado (0,1 mmol, 36,64 mg) em 15 mL de água destilada. A solução foi homogeneizada sob agitação magnética por 10 minutos e o pH ajustado para 5,0. O precipitado da reação assistida por micro-ondas sob 20 minutos em 180°C foi separado por centrifugação, lavados com água destilada e acetona, secos em dessecador sob vácuo em temperatura ambiente e nomeados de **CMS52(C)MW**. A reação hidrotérmica em estufa ocorreu sob as mesmas condições reacionais da síntese assistida por micro-ondas. Os reagentes foram adicionados em um copo de teflon, selados e mantidos em aquecimento por 3 dias em 150°C, com uma taxa de resfriamento de 20°C.h⁻¹. O precipitado foi filtrado, lavado com água e etanol, secos em dessecador sob vácuo e nomeado de **CMS52(C)HT**. A síntese é mostrada no Esquema 4.

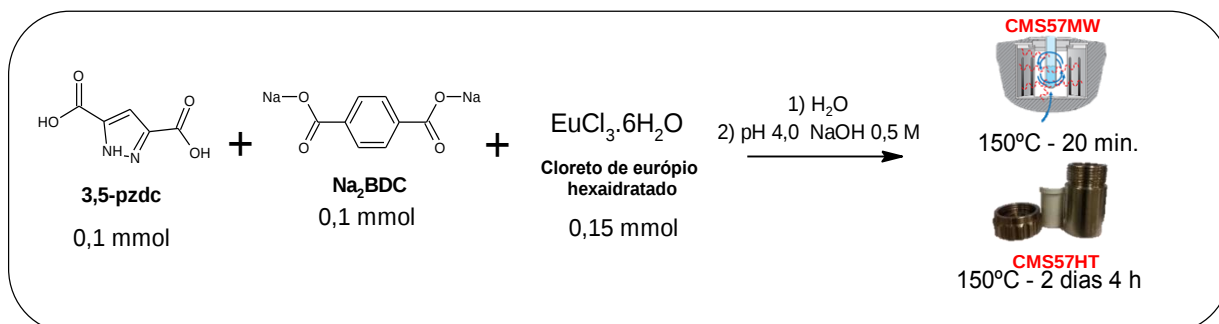


Esquema 4. Rota sintética do composto **CMS52(C)MW** e **CMS52(C)HT** a partir dos precursores H₄BTC, 2,5-H₂PDC e cloreto de európio hexahidratado.

3.2.4. Sistema EuCl₃·6H₂O, 3,5-pzdc e Na₂BDC

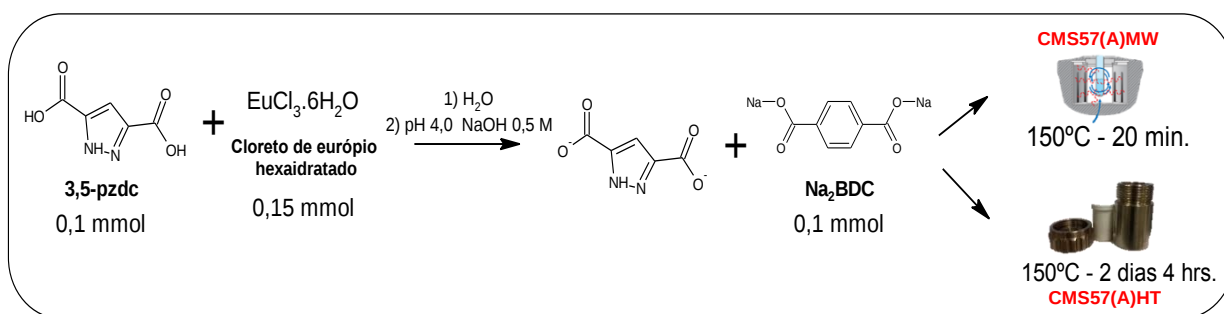
Em um reator foi adicionado 3,5-pzdc (0,10 mmol, 17,41 mg), Na₂BDC (0,10 mmol, 21 mg) e cloreto de európio hexahidratado (0,15 mmol, 54,96 mg) em 10 mL de água destilada. Sob agitação magnética o pH foi ajustado para 4,0 e homogeneizado por 10 minutos. O precipitado da reação assistida por micro-ondas sob 20 minutos em 150°C foi separado por centrifugação, lavados com água destilada e acetona, secos em dessecador sob vácuo e nomeado de **CMS57MW**.

Em um copo de teflon foi adicionado 3,5-pzdc (0,10 mmol, 17,41 mg), Na₂BDC (0,10 mmol, 21 mg) e cloreto de európio hexahidratado (0,15 mmol, 54,96 mg) em 5 mL de água destilada. A solução foi homogeneizada sob agitação magnética por 10 minutos e o pH foi ajustado para 4,0 com uma solução de NaOH 0,5 mol.L⁻¹. O sistema foi selado e mantido em aquecimento por 2 dias e 4 horas em 150°C, com uma taxa de resfriamento de 3,33°C.h⁻¹. O precipitado foi lavado com água e etanol, secos em dessecador sob vácuo e nomeados de **CMS57HT**. A síntese é mostrada no Esquema 5.



Esquema 5. Rota sintética do composto **CMS57MW** e **CMS57HT** a partir dos precursores 3,5-pzdc, Na₂BDC e cloreto de európio hexahidratado.

Foi investigada as alterações na ordem de adição dos reagentes e o composto foi nomeado de **CMS57A**. Em um reator foi adicionado 3,5-pzdc (0,10 mmol, 17,41 mg) e cloreto de európio hexahidratado (0,15 mmol, 54,96 mg) em 10 mL de água destilada. Sob agitação magnética o pH foi ajustado para 4,0 com NaOH 0,5 mol.L⁻¹ e em seguida foi adicionado Na₂BDC (0,10 mmol, 21 mg) e homogeneizado por 10 minutos. O precipitado da reação assistida por micro-ondas sob 20 minutos em 150°C foi separado por centrifugação, lavados com água destilada e acetona, secos em dessecador sob vácuo e nomeado de **CMS57AMW**. Em um copo de teflon foi adicionado 3,5-pzdc (0,10 mmol, 17,41 mg) e cloreto de európio hexahidratado (0,15 mmol, 54,96 mg) em 5 mL de água destilada. Sob agitação magnética o pH foi ajustado para 4,0 em seguida foi adicionado Na₂BDC (0,10 mmol, 21 mg) e homogeneizado por 10 minutos. O sistema foi selado e mantido em aquecimento por 2 dias e 4 horas em 150°C, com um resfriamento de 3,33°C.h⁻¹. O precipitado foi lavado com água e etanol, secos em dessecador sob vácuo e nomeados de **CMS57AHT**. A síntese é mostrada no Esquema 6.



Esquema 6. Rota sintética do composto **CMS57AMW** e **CMS57AHT** a partir dos precursores 3,5-pzdc, Na₂BDC e cloreto de európio hexahidratado.

3.3. Caracterização

3.3.1. *Análise Elementar*

As análises quantitativas de carbono, hidrogênio e nitrogênio das estruturas obtidas foram realizadas na Central Analítica do IQ-USP-SP usando um microanalisador ELEMENTAL ANALYSER CHN modelo 2400 Perkin-Elmer.

3.3.2. *Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro Nicolet IS5 Thermo Scientific ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) resolução 2 cm^{-1} , usando pastilhas de KBr e em modo ATR, no Instituto de Química de Araraquara - UNESP (IQAr-UNESP).

3.3.3. *Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução*

As imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV – FEG) foram obtidas no microscópio JEOL modelo JSM-7500F sem recobrimento de carbono, no IQAr-UNESP. Agradecemos ao LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura.

3.3.4. *Análise Térmica*

As curvas TG-DTA foram obtidas utilizando o equipamento SDTQ600 TA Instruments, em cadinhos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($40\text{ }\mu\text{L}$) para amostra e referência, que serão aquecidos desde a temperatura ambiente até 800°C , obedecendo uma razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Ar sintético foi utilizado como atmosfera do forno, com vazão média de 150 mL min^{-1} . A análise foi realizada no IQAr-UNESP.

3.3.5. *DRX pelo método de pó*

As estruturas dos materiais obtidos foram identificadas e determinadas por difração de raios-X método do pó, em um difratômetro Siemens, modelo D5000, DIFRAC PLUS XRD commander $\text{K}\alpha\text{Cu}$ ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$) e ângulo $2\Theta = 4\text{--}75^\circ$, num passo de $0,02^\circ\text{ s}^{-1}$. A análise foi realizada no IQAr-UNESP.

3.3.6. DRX de monocristal

Os monocristais obtidos foram difratados em um difratômetro de 4 círculos (2θ , ω , φ e κ), marca Bruker Nonius (modelo KappaCCD) consistindo de um gerador (2 kW), uma fonte de raios X de $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$), um goniômetro de 4-círculos (2θ , ω , φ e κ) e um detector de área CCD (Charge Coupled Device), no Instituto de Física de São Carlos – USP.

3.4. Métodos Instrumentais

3.4.1. Síntese assistida por micro-ondas

As sínteses ocorreram em um reator de quartzo de 35 mL em um equipamento da marca CEM modelo Discover SP, potência de 100 W e pressão de 250 psi.

3.4.2. Síntese em Estufa Hidrotérmica

As sínteses ocorreram em um reator de teflon de 35 mL, selados em copo aço em uma Estufa com circulação da M. S. Mistura Equipamentos para laboratórios com programação controlada. As sínteses ocorreram com rampa de aquecimento e resfriamento controlado.

3.4.3. Ultrassom

A esfoliação ocorreu em um ultrassom de bancada da marca *Eco-Sonic* modelo Q5.9/40A, frequência máxima de 40kHz e potência máxima de 200W.

3.5. Estudo de propriedades

3.5.1. Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

As isotermas de sorção foram registradas a 77 K no equipamento da marca ASAP 2010-Micrometrics, no Instituto de Química de Araraquara - UNESP (IQAr-UNESP). As amostras foram pré-tratadas a 200°C sob vácuo de 1×10^{-5} Pa por 24 horas.

3.5.2. Espectroscopia de Luminescência

Os espectros de excitação e de emissão dos compostos foram obtidos no espectrofluorímetro JOBIN-YVON modelo SPEX FLUOROLOG FL3-22, equipado com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928 e uma lâmpada de Xe (450 W) com a excitação usando o modo *front face*. As medidas de luminescência dos compostos no estado sólido foram realizadas com fenda de excitação e emissão de 1 nm e 2 nm, respectivamente. As curvas de decaimento dos compostos sólidos foram obtidas com fenda de excitação e emissão de 2 nm e 2 nm, respectivamente. As medidas de sensoramento de 2,4,6-

trinitrofenol foram realizadas em solução, com cubetas de quartzo e fendas de excitação e emissão de 4 nm e 2 nm, respectivamente. As curvas obtidas em solução, foram realizadas com fenda de excitação e emissão de 5 nm e 8 nm, respectivamente. Nas medidas de luminescência *versus* titulação potenciométrica, os espectros de emissão foram registrados em temperatura ambiente, utilizando fibra óptica de excitação (lâmpada de 7 A de arco xenônio de 300 W) acoplado a um monocromador com grade de difração de 599 linhas.mm⁻¹ e filtro de 450. Os espectros corrigidos foram coletados (575,8-715,17 nm) 3 vezes com tempo de exposição de 3 s. A eficiência quântica foi obtida com o software LUMPAC a partir dos espectros de emissão dos compostos.

3.6. Ensaios de esfoliação

Cerca de 5 mg do composto **CMS31MW** foi disperso em 5 mL de solvente (H₂O, MeOH e IsOH) e ultrassonificado por 30 minutos. Dois métodos alternativos foram, então, realizados, para confirmar a eficiência do processo de esfoliação. No primeiro, utilizou-se 1 mL do sobrenadante da dispersão 1 mg.mL⁻¹ para análises de transmitância no UV/Vis. No segundo, o efeito *Tyndall* foi observado na dispersão 1 mg.mL⁻¹.

3.7. Estudos de estabilidade química em solução aquosa

Foi adicionado 20 mg do composto **CMS31MW** em 2 mL de água (pH 7). O composto ficou sob imersão por 24 horas. Em seguida, a amostra foi centrifugada, o precipitado foi seco em dessecador sob vácuo e em temperatura ambiente. A amostra foi nomeada **CMS31-W** (ver a seguir).

3.8. Ensaios de sensoriamento de pH

3.8.1. *Preparo da suspensão do composto CMS31-W*

Cerca de 25 mg do composto **CMS31MW** foi adicionado à 50 mL de água destilada e sonificado por 10 minutos. Em seguida, 0,5 mg.mL⁻¹ da dispersão foi titulada com uma solução aquosa de NaOH e curvas de luminescência *versus* valor de pH foram registradas.

3.8.2. *Titulação potenciométrica do composto CMS31-W*

3.8.2.1. Preparação do padrão primário

Cerca de 90 mg de ácido oxálico foi pesado e adicionado a um balão volumétrico de 10 mL. O volume foi completado com água destilada, formando uma solução de concentração igual a 0,1 mol.L⁻¹.

3.8.2.2. Preparação do padrão secundário

Foram preparadas 100 mL de soluções $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de hidróxido de sódio e ácido clorídrico. A solução de NaOH foi titulada com o padrão primário preparado indicando concentração de $0,285 \text{ mol.L}^{-1}$ e a solução de HCl foi titulada com a solução de NaOH padronizada, indicando concentração $0,299 \text{ mol.L}^{-1}$.

3.8.2.3. Curva de titulação

Com as soluções já padronizadas, o pH inicial da dispersão ($\text{pH} = 3,1$) foi ajustado com a solução $0,299 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl para $\text{pH} = 1,26$. A dispersão da amostra **CMS31-W** foi titulada com a solução $0,285 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH. Em outro teste, a titulação foi realizada sem ajuste de pH, sem a adição da solução de HCl.

3.8.3. Preparo das amostras para análise de DRX pelo método do pó

Foi adicionado 20 mg do composto **CMS31MW** a 2 mL de solução de um respectivo valor de pH, na faixa de 1 a 12, ajustados com HCl e NaOH. Os compostos ficaram imersos por 24 horas na solução de pH 1 e de pH 11. As suspensões de valores intermediários como pH 3, 5, 7 e 9 foram imersos por 1 hora. Em seguida, as amostras foram centrifugadas e secas em dessecador sob vácuo, nomeadas **CMS31-W@pH1**, **CMS31-W@pH11**, **CMS31-W@pH3**, **CMS31-W@pH5**, **CMS31-W@pH7**, **CMS31-W@pH9** e submetidas a DRX de pó e estudos de luminescência.

3.9. Ensaaios de sensoriamento de solventes orgânicos e compostos nitroaromáticos

3.9.1. Preparação da solução do analito

Foram preparadas 6 mL de soluções metanólicas 0,01 mol.L⁻¹ de tolueno, benzeno, acetonitrila, acetona, etanol, 2,4,6-trinitrofenol (ácido pícrico), 4-nitrofenol, 2-nitrofenol e nitrometano. As soluções foram armazenadas em frascos de 10 mL, separadamente.

3.9.2. Preparação da suspensão do composto CMS31MW na presença do analito

Cerca de 3 mg do composto **CMS31MW** foi adicionado a 3 mL das soluções preparadas dos analitos. As suspensões foram ultrassonificadas por 30 minutos. A dispersão formada (1 mg.mL⁻¹) foi submetida imediatamente a estudos de fotoluminescência, incluindo obtenção dos espectros de emissão e medidas de tempo de vida.

3.9.3. Construção da curva analítica para o ácido pícrico

Foi preparada uma solução-mãe 1 mmol.L⁻¹ pela dissolução de 4,58 mg de 2,4,6-trinitrofenol em 20 mL de álcool metílico. A partir da solução-mãe, preparou-se uma solução estoque 10 µmol.L⁻¹ a partir de uma diluição da solução-mãe com metanol. A solução estoque foi utilizada na construção da curva analítica (1,2 a 10 µmol.L⁻¹). Foram preparadas soluções nas concentrações de 10; 9,5; 9,0; 8,5; 8,0; 7,5; 7,0; 6,5; 6,0; 5,5; 5,0; 4,8; 4,2; 3,8; 3,2; 2,8; 2,2; 2,0; 1,8; 1,6; 1,4; 1,2; 1,0 µmol.L⁻¹. Primeiramente 6; 5,7; 5,4; 5,1; 4,8; 4,5; 4,2; 3,9; 3,6; 3,3; 3,0; 2,88; 2,52; 2,28; 1,92; 1,68; 1,32; 1,2; 1,08; 0,96; 0,84; 0,72; 0,6 mL da solução estoque (10 µmol.L⁻¹) foram transferidos para frascos de 10 mL, separadamente, e o volume completado até 6 mL com metanol, fornecendo soluções nas concentrações intermediárias, como 10; 9,5; 9,0; 8,5; 8,0; 7,5; 7,0; 6,5; 6,0; 5,5; 5,0; 4,8; 4,2; 3,8; 3,2; 2,8; 2,2; 2,0; 1,8; 1,6; 1,4; 1,2; 1,0 µmol.L⁻¹ respectivamente. Preparadas as

soluções intermediárias, cerca de 3 mg do composto **CMS31MW** foi adicionado a 3 mL das soluções intermediárias preparadas. Em seguida, a suspensão foi ultrassonificada por 30 minutos. As dispersões contendo os analitos foram submetidas a estudos de fotoluminescência, com a obtenção dos espectros de emissão e medidas de tempo de vida, a temperatura ambiente.

3.10. Estudo Computacional

Os estudos teóricos foram realizados no software *Gaussian09* (gridUnesp). As estruturas tridimensionais do ligante 2,6-piridinadicarboxílico e do composto 2,4,6-trinitrofenol foram obtidas na base de dados cristalográficas CCDC (*The Cambridge Crystallographic Data Centre*). As estruturas foram submetidas a cálculos otimização (no vácuo) no estado fundamental e no estado excitado utilizando o funcional B3LYP em conjunto com a base 6-31G pelo método da teoria do funcional da densidade (DFT) e TD-DFT, respectivamente. A simulação dos orbitais HOMO e LUMO foram realizadas por cálculos de energia a partir das estruturas otimizadas, pelo método TD-DFT, funcional B3LYP e base 6-31G.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Sistema Eu^{3+} ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou Eu_2O_3), H_3BTC e 2,6- H_2PDC

A respeito do sistema proposto, não existe reportado na literatura compostos contendo os dois ligantes no mesmo ambiente de coordenação. Por outro lado, compostos contendo os ligantes 2,6- H_2PDC e H_3BTC coordenados individualmente ao íon Eu^{3+} já são conhecidos na literatura (GUSTAFSSON et al., 2010; LIU et al., 2014c; SERRE et al., 2004; SHARIF et al., 2015). Sharif e colaboradores obtiveram em 2015 uma estrutura com fórmula mínima $[\text{Ln}(\text{PDA})(\text{PDAH})]$ ($\text{PDA} = 2,6\text{-piridinadicarboxílico}$ ou 2,6- H_2PDC) sob condições hidrotérmicas. Em 2004, Serre e colaboradores obtiveram uma estrutura de fórmula mínima $[\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{H}_3\text{BTC})_3]$, definido como MOF **MIL-78**, também sob condições hidrotérmicas. Gustafsson e colaboradores, em 2010, obtiveram monocristais do composto $[\text{Ln}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{guest}$ sob condições solvotérmicas. Liu e colaboradores obtiveram em 2014 monocristais com fórmula mínima $[\text{Ln}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{DMF})$ ($\text{BTC} = 1,3,5\text{-benzenotricarboxílico}$) sob condições solvotérmicas.

Apesar de que para esse sistema, a nossa proposta de formação do composto misto não ter sido alcançada com êxito, a metodologia ambientalmente amigável proposta nesse trabalho é inédita na formação da estrutura do composto que será discutida a seguir.

4.1.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Uma das maneiras de inferir a obtenção do composto desejado é por meio da comparação dos espectros no infravermelho dos ligantes livres H_3BTC e 2,6- H_2PDC com o produto obtido. A Figura 11 apresenta os espectros vibracionais dos compostos **CMS31MW**, **CMS31HT**, **CMS43MW**, **CMS47MW** e **CMS47HT**. As amostras **CMS31MW** e **CMS31HT** tratam-se do mesmo composto e, portanto, apresentam bandas de absorção idênticas, como aquela associada ao modo $\nu(\text{C}=\text{O})$ em 1741 cm^{-1} indicando a presença de grupos carbonila na estrutura. A presença da banda referente ao modo de estiramento $\text{C}_{\text{ar}}-\text{N}$ em 1568 cm^{-1} sugere a presença do ligante 2,6- H_2PDC na esfera de coordenação do metal e as bandas associadas aos modos $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ em 1607 cm^{-1} e $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ em 1389 cm^{-1} indicam a coordenação do íon európio pelos grupos carboxilato do ligante 2,6- H_2PDC . De fato, como mostra a Tabela 2, as principais bandas associadas a modos vibracionais do ligante H_3BTC não estão presentes no espectro do composto **CMS31MW** ou **CMS31HT**, sugerindo dessa forma que ele não se coordenou ao íon európio.

Entretanto, quando se alterou o precursor metálico para o óxido Eu_2O_3 , observa-se o inverso da situação, ou seja, a coordenação apenas do ligante H_3BTC nesse caso. O espectro apresenta deslocamentos significativos nos espectros das amostras **CMS43MW**, **CMS47MW** e **CMS47HT** quando comparado ao ligante livre e revelam sistemas idênticos. As bandas referentes aos modos vibracionais $\delta(\text{OH})$ em 1544 cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$ em 1409 cm^{-1} e $\delta(\text{COO})$ em 732 cm^{-1} , são originadas, então, do deslocamento do ligante livre H_3BTC por efeito de coordenação. Uma atribuição detalhada dos modos vibracionais é apresentada na Tabela 2. As bandas de absorção idênticas observadas entre os compostos **CMS31MW** e **CMS31HT**, assim como para as amostras **CMS43MW**, **CMS47MW** e **CMS47HT** indicam que as modificações nas condições sintéticas realizadas nesse trabalho não influenciaram na formação dos compostos.

De qualquer modo, como será discutido a seguir, uma síntese hidrotérmica usando aquecimento elétrico convencional levou à formação de monocristais do composto **CMS31HT**.

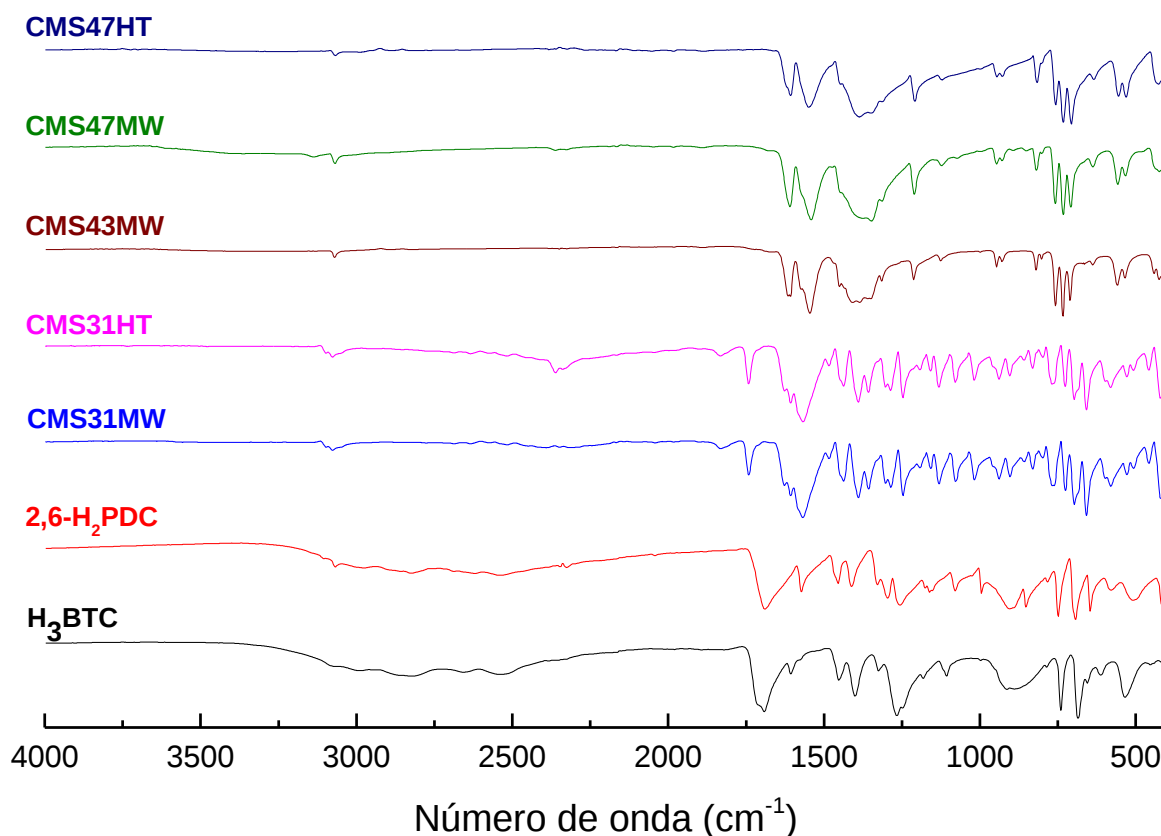


Figura 11. Espectros vibracionais no infravermelho dos ligantes H_3BTC e $2,6\text{-H}_2\text{PDC}$ e dos compostos **CMS47HT**, **CMS47MW**, **CMS43MW**, **CMS31MW** e **CMS31HT**. **Fonte:** Autora

Tabela 2. Principais modos vibracionais dos ligantes livres H₃BTC e 2,6-H₂PDC e dos compostos CMS31MW, CMS31HT, CMS43MW, CMS47MW e CMS47HT.

Atribuição dos modos vibracionais	2,6-H ₂ PDC ¹	H ₃ BTC ²	CMS31MW	CMS31HT	CMS43MW	CMS47MW	CMS47HT
$\nu(\text{C-H})$	3068 w	3078 w	3077 w	3077 w	3070 w	3070 w	3070 w
$\nu(\text{C=O})$	1700 vs	1691 vs	1741 m	1741 m	-	-	-
$\delta(\text{OH})$	-	1606 mw	-	-	-	-	-
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	-	-	1607 m	1607 m	1606 s	1606 s	1606 s
$\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{N})$	1573 s	-	1568 vs	1568 vs	1544 vs	1544 vs	1544 vs
$\nu(\text{CO}),$ $\delta(\text{CC}), \delta(\text{CO})$	1411 m	1400 s	-	-	-	-	-
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	-	-	1389 s	1389 s	1409 s	1409 s	1409 s
$\delta(\text{OH}),$ $\nu(\text{CO}), \nu(\text{CC})$	1328 m	1325 w	-	-	-	-	-
$\delta(\text{OH})$	1296 s	1267 vs	1284 s	1284 s	1213 m	1213 m	1213 m
$\delta(\text{COO})$	694 vs	684 vs	697 s	697 s	732 vs	732 vs	732 vs
$\delta(\text{OH}),$ $\delta(\text{ring})$	-	611 w	-	-	559 m	559 m	559 m
$\delta(\text{ring})$	-	532 m	-	-	534 w	534 w	534 w
$\gamma(\text{CH})$	938 m	-	938 m	938 m	-	-	-
$\delta(\text{COO})$	-	-	725 s	725 s	-	-	-
$\gamma(\text{COO})$	-	-	530 m	530 m	-	-	-

ν , Estiramento; δ , deformação no plano; γ , deformação fora do plano; vs, muito forte; s, forte; m, médio; w, fraco; subscritos: as, assimétrico e s, simétrico.

¹ (SWIDERSKI et al., 2016), (CARMONA, 1980) ² (MAHALAKSHMI; BALACHANDRAN, 2014; SAHINER; DEMIRCI; YILDIZ, 2016)

4.1.2. Microscopia eletrônica e óptica

A Figura 12 ilustra imagens obtidas via microscopia eletrônica (esquerda) da amostra **CMS31MW** e óptica (direita) para o composto **CMS31HT** (sistema Eu^{3+} e 2,6- H_2PDC). O composto apresenta a tendência em se cristalizar na forma de pequenos paralelepípedos com distribuição não uniforme de tamanho, alguns dos quais alcançando 180 μm . Como pode ser observado, como consequência do rápido aquecimento promovido pelo uso do reator de micro-ondas, partículas da ordem de $\sim 20 \mu\text{m}$ são preferencialmente formadas, que se organizam em aglomerados discretos na amostra **CMS31MW**. No entanto, uma alteração no método de síntese, usando nesse caso reator hidrotérmico convencional (que possibilita o uso de etapas lentas de aquecimento e resfriamento), promoveu a formação de monocristais (**CMS31HT**) de tamanho adequado ($\sim 0,05 \times 0,16 \text{ mm}$) para elucidação estrutural via difração de raios-X de monocristal, como mostra a Figura 12 à direita. Portanto, a reação de síntese realizada em velocidades consideravelmente menores favoreceu os processos termodinâmicos associados na nucleação e crescimento de monocristais.

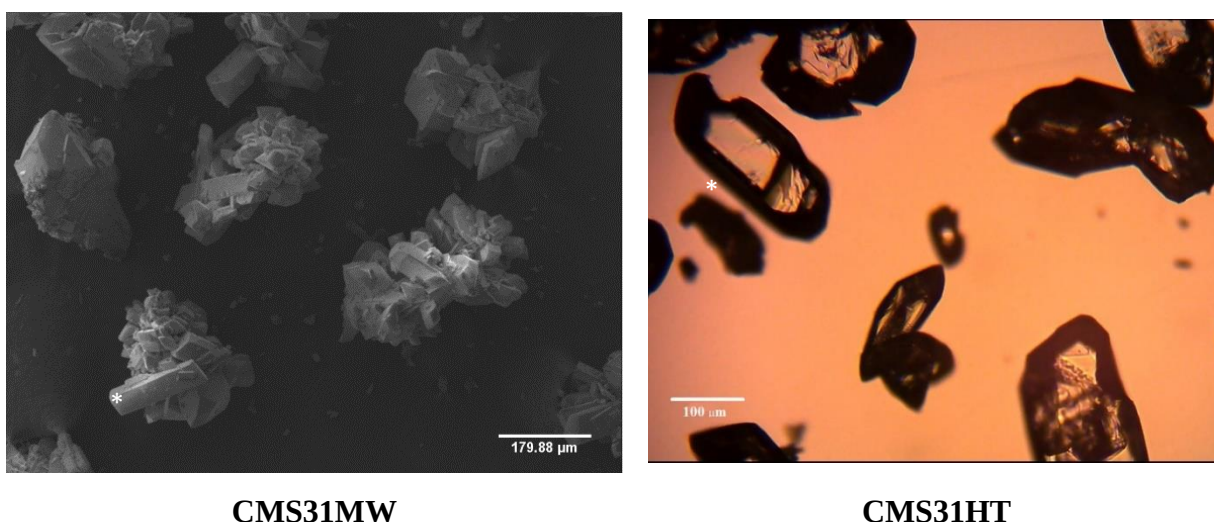
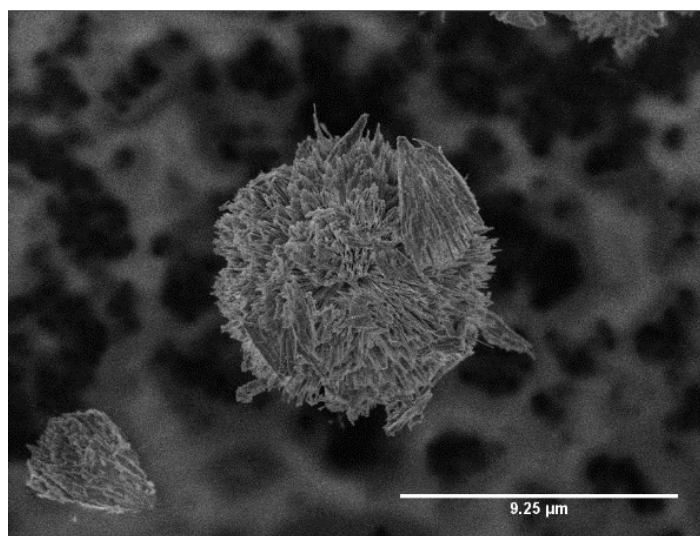


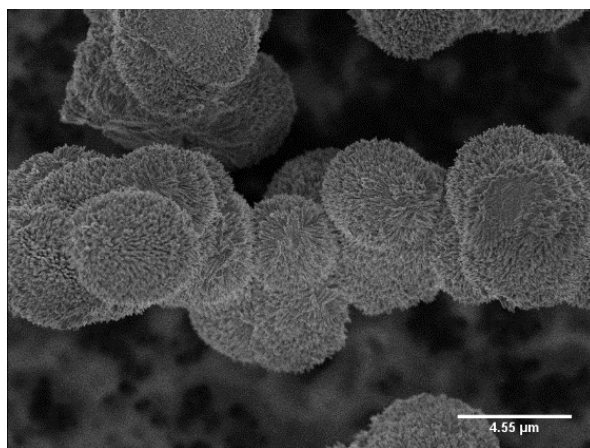
Figura 12. Imagens de microscopia eletrônica (esquerda) e microscopia óptica (direita) dos compostos **CMS31MW** e **CMS31HT**, respectivamente. Compostos tal como sintetizados, ou seja, sem terem sido submetidos a processos de ativação.

A Figura 13 mostra as imagens MEV-FEG dos compostos **CMS43MW**, **CMS47MW** e **CMS47HT** (sistema Eu^{3+} e H_3BTC). Como pode ser visualizado, esses materiais se cristalizam na forma de partículas muito pequenas que se organizam em estruturas esféricas com tamanho de 9,25; 4,55 e 26,34 μm , respectivamente. Cabe destacar que uma alteração no método de síntese, usando reator hidrotérmico, proporcionou um aumento no tamanho dos

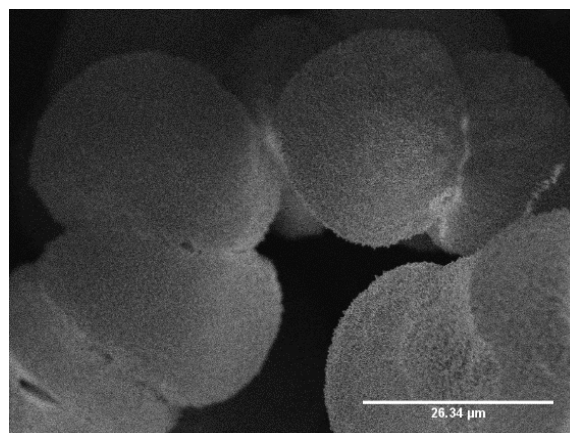
aglomerados esféricos como pode ser observado comparando-se as imagens MEV-FEG das amostras **CMS47MW** e **CMS47HT**.



CMS43MW



CMS47MW



CMS47HT

Figura 13. Imagens MEV dos compostos **CMS43MW** (superior), **CMS47MW** (inferior à esquerda) e **CMS47HT** (inferior à direita). Compostos tal como sintetizados, ou seja, sem terem sido submetidos a processos de ativação.

4.1.3. Difração de raios-X de pó

Os difratogramas dos compostos **CMS31MW**, **CMS43MW** e **CMS47MW** (ativados sob vácuo e temperatura de 120 °C) estão ilustrados na Figura 14. Pela análise dos padrões de difração, pode-se concluir que o método de síntese resultou na obtenção de materiais cristalinos com picos de boa resolução e intensidade elevada para o composto **CMS31MW**.

Os difratogramas dos compostos **CMS43MW** e **CMS47MW**, apesar de não serem exatamente iguais, apresentam alguns picos de difração semelhantes (ver a seguir).

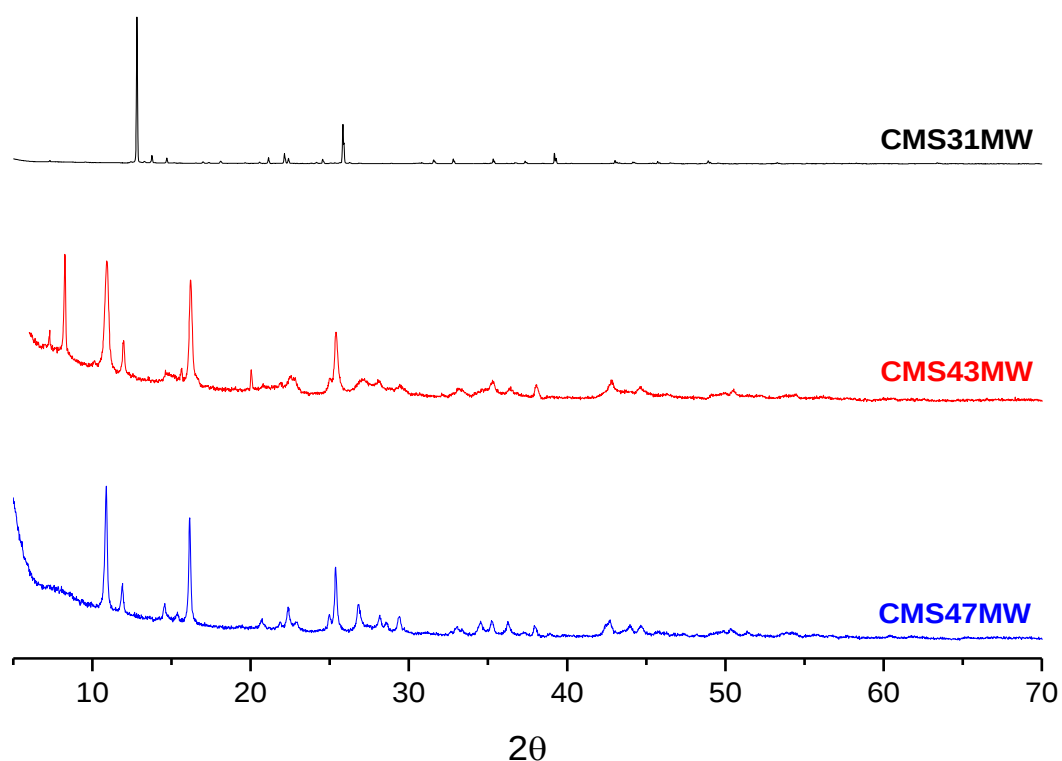


Figura 14. Difrátogramas das amostras **CMS31MW** (preto), **CMS43MW** (vermelho) e **CMS47MW** (azul) ativados em estufa a vácuo a uma temperatura de 120°C.

– **Compostos CMS31MW e CMS31HT**

Os padrões de difração do composto **CMS31MW** estão de acordo com os reportados na literatura, como mostram as Figuras 15 e 16. O composto **CMS31MW** obtido nesse trabalho está de acordo com o composto, cujo sistema cristalino é monoclinico (P21/c), obtido por Sharif (SHARIF et al., 2015) indexado na base de dados CCDC 872843 (ver Figura 15). Trata-se do polímero de coordenação bidimensional [Eu(PDC)(HPDC)], que contém cavidades nanométricas infinitas (ver a seguir).

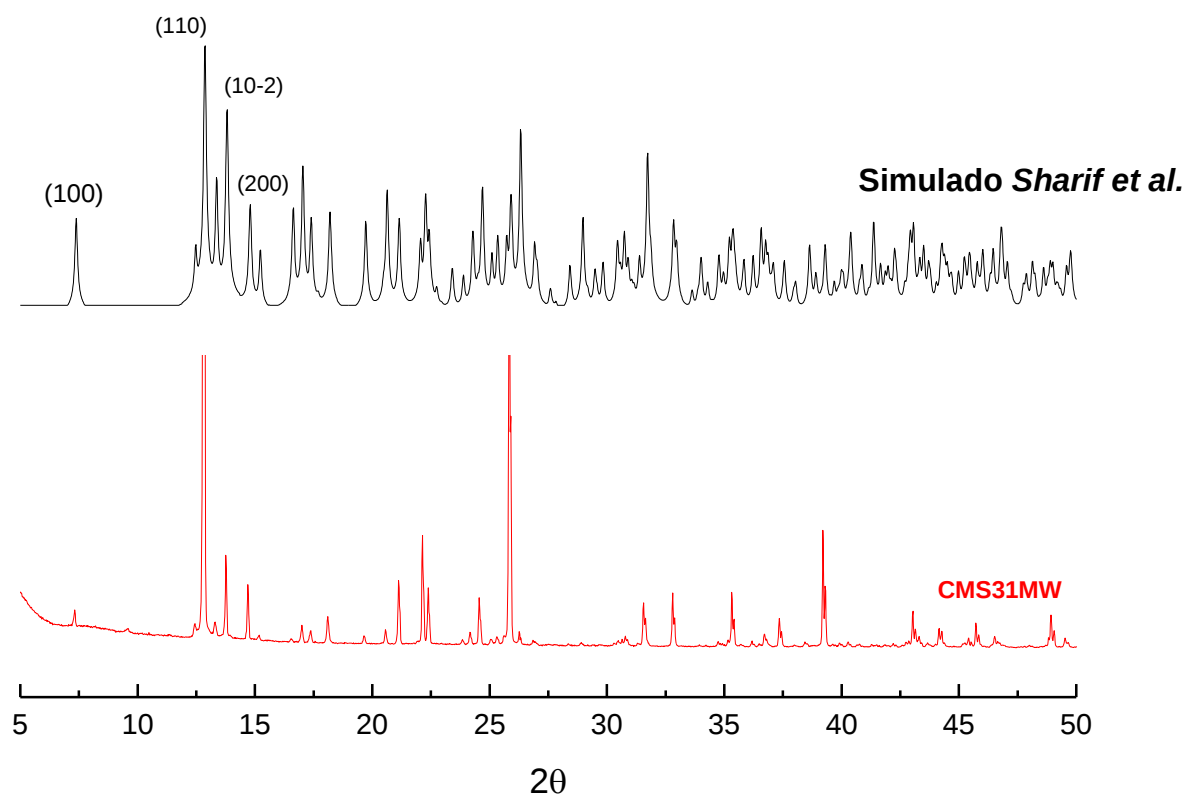


Figura 15. Comparação entre os difratogramas do composto **CMS31MW** (método do pó) (ativado sob vácuo e aquecimento) e o padrão do polímero 2D [Eu(PDC)(HPDC)], simulado a partir da estrutura cristalina (SHARIF et al., 2015)

Os difratogramas do composto **CMS31MW** tal como sintetizado e quando submetido a dois processos distintos de ativação estão ilustrados na Figura 16. Os resultados mostraram tratar-se de um material de alta cristalinidade. Além disso, foi observado também que independentemente da ativação ter sido realizada através de aquecimento em estufa a vácuo (a 120 °C) ou ativado em metanol (imersão por 24h) seguido de tratamento em estufa a vácuo, não houve colapso estrutural nem alteração da fase cristalina.

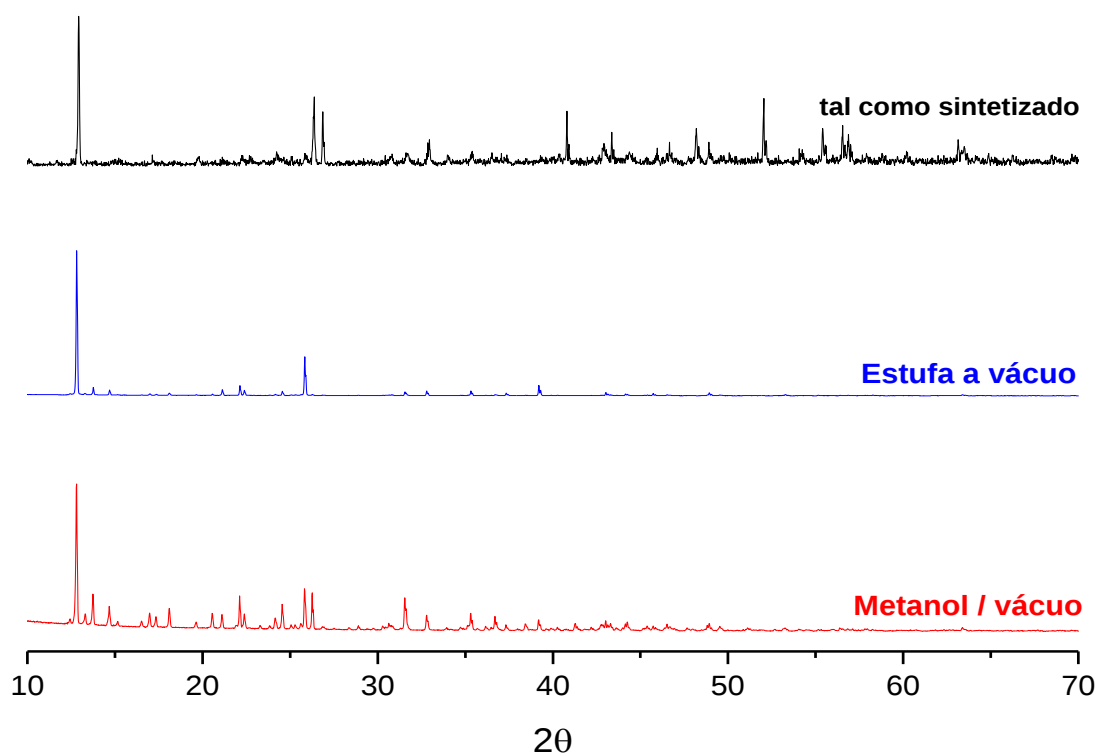


Figura 16. Difratomogramas do composto **CMS31MW** tal como sintetizado (preto), ativado em estufa a vácuo (azul) e ativado em metanol seguido de tratamento em estufa a vácuo (vermelho).

A simulação do padrão de pó a partir da difração de monocristal da amostra **CMS31HT** é apresentada na Figura 17. O método de síntese em estufa hidrotérmica resultou na formação de um composto idêntico ao composto **CMS31MW** obtido em reação assistida por micro-ondas (ver difratograma preto na Figura 17).

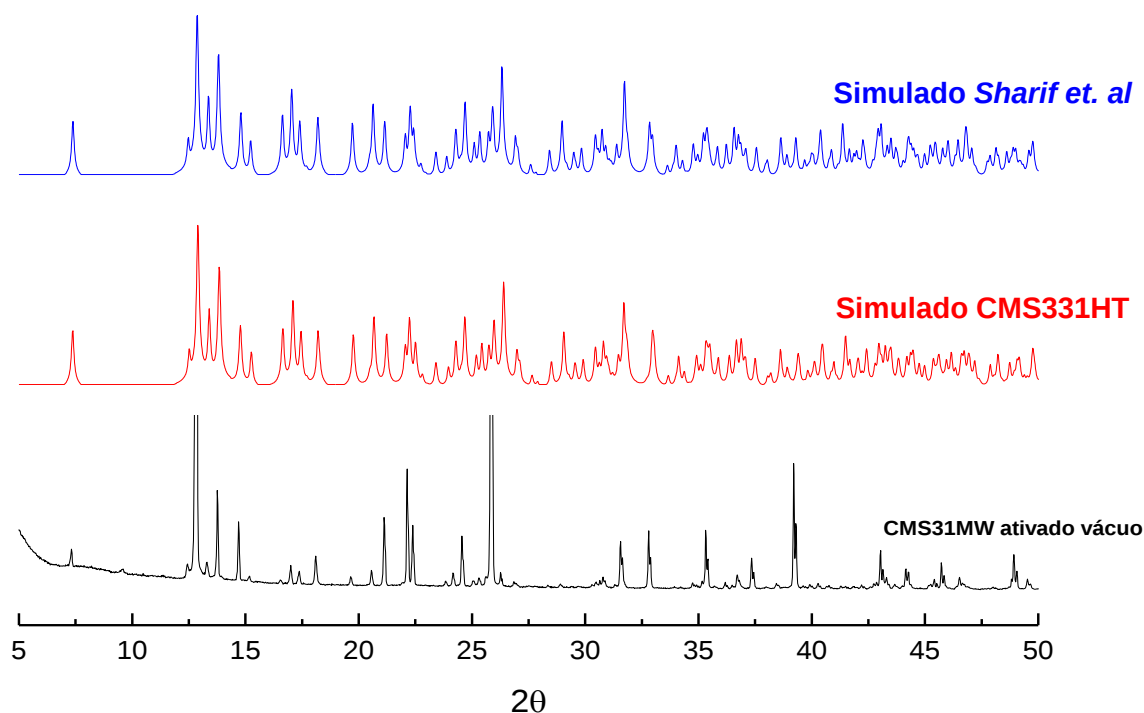


Figura 17. Comparação entre os difratogramas do composto **CMS31MW** ativado (preto), padrão de pó simulado a partir dos monocristais obtidos nesse trabalho (**CMS31HT**, em vermelho) e do polímero 2D [Eu(PDC)(HPDC)] (azul). **Fonte:** (SHARIF et al., 2015).

O composto [Eu(PDA)(HPDA)] reportado na literatura apresenta um ligante protonado em sua unidade assimétrica (ver Figura 19 a seguir), enquanto que a estrutura do composto obtido nesse trabalho (**CMS31HT**) apresenta esse ligante na forma desprotonada. Isso pode estar ocorrendo pelo fato de que o ligante H₃BTC presente no meio reacional pode ter sido o responsável por “sequestrar” esse próton. De qualquer modo, a ausência desse próton não gera diferenças estruturais relevantes.

– **Compostos CMS43MW e CMS47MW**

O difratograma do composto **CMS47MW**, como ilustra a Figura 18, está de acordo com o sistema cristalino monoclinico (C2/m) referente à estrutura reportada por Serre (SERRE et al., 2004). Trata-se de uma MOF de ítrio dopada com európio (**MIL-78**) contendo o ligante H₃BTC. Cabe ressaltar nesse momento que, embora trata-se de um mesmo sistema cristalino (tetragonal P4₃22), o composto **CMS47MW** é inédito, posto que trata-se agora de uma MOF de európio.

Por outro lado, o difratograma da amostra **CMS43MW** mostra uma mistura de fases (sistemas) monoclinica (C2/m) e tetragonal (P4₃22). Os padrões de difração revelam, então,

que a amostra **CMS43MW** é composta por uma mistura das MOFs **MIL-78** e **MOF-76** (CHEN et al., 2007). Como pode ser observado nas Figuras 19 e 20 (ver a seguir), ambas as MOFs contêm apenas o ligante H_3BTC e as diferenças ocorrem pela natureza do íon metálico (**MOF-76** apresenta o íon lantanídeo Eu^{3+} coordenado ao ligante), sistema cristalino, modo de coordenação do ligante e a presença de molécula de água coordenada na **MOF-76**.

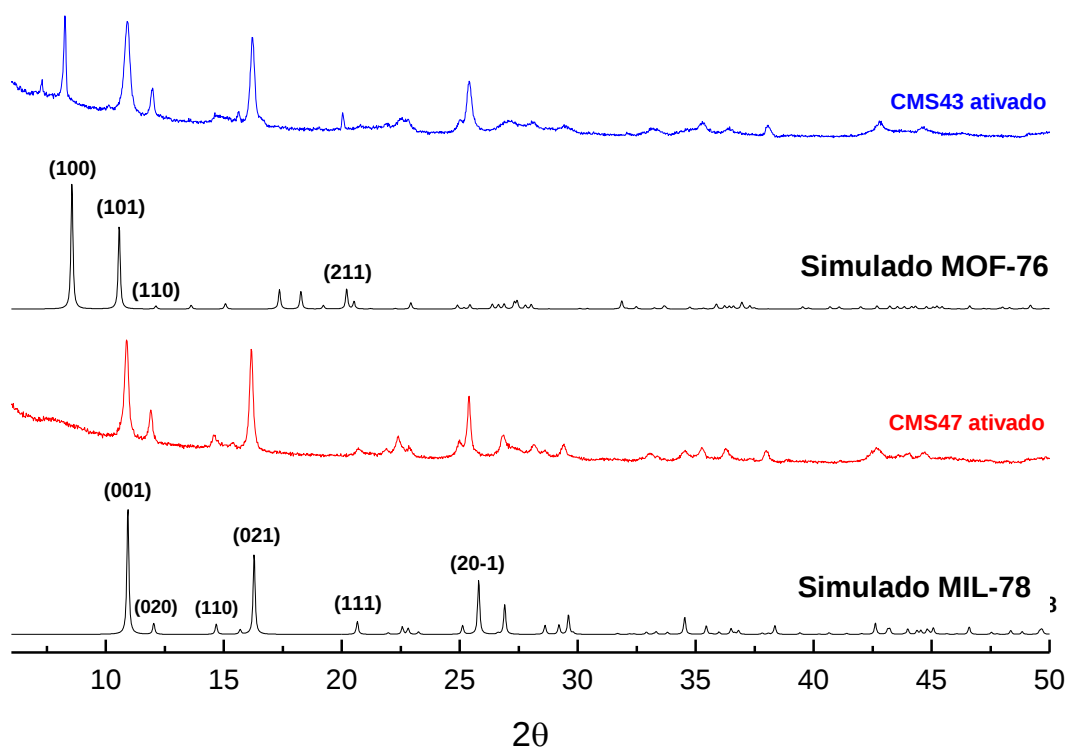


Figura 18. Comparação entre os difratogramas dos compostos **CMS43MW** e **CMS47MW** (ativados sob vácuo) e os padrões simulados a partir das estruturas cristalinas das MOFs **MOF-76** e **MIL-78**.
Fonte: (CHEN et al., 2007) (SERRE et al., 2004)

Na amostra **CMS43MW**, os planos (100) e (211) sugerem a presença do sistema cristalino referente a **MOF-76** e os demais planos (001), (020), (110), (021) e (20-1), ao sistema associado à MOF **MIL-78**. Os fatores termodinâmicos responsáveis pela formação desses sistemas cristalinos ainda são desconhecidos e partem da natureza da auto-montagem na formação dos compostos. Entretanto, essa diferença no habitat cristalino leva a uma diferença na topologia do material. Como resultado, a estrutura do composto que se organiza no sistema monoclinico (**MOF-76**) apresenta uma área específica mais elevada comparada àquela do composto com sistema tetragonal, como pode ser observado na Figura 20 (próxima página). Entretanto, não se pode afirmar com propriedade como essas estruturas se comportam, ou seja, independentes ou interpenetradas, ainda que seja conhecido o fato de que a topologia da **MOF-76** favorece a formação das cavidades.

As unidades assimétricas (unidades de repetição na formação polimérica) das estruturas simuladas a partir dos difratogramas dos compostos [Eu(PDC)(HPDC)], **MIL-78** e **MOF-76** estão ilustradas na Figura 19.

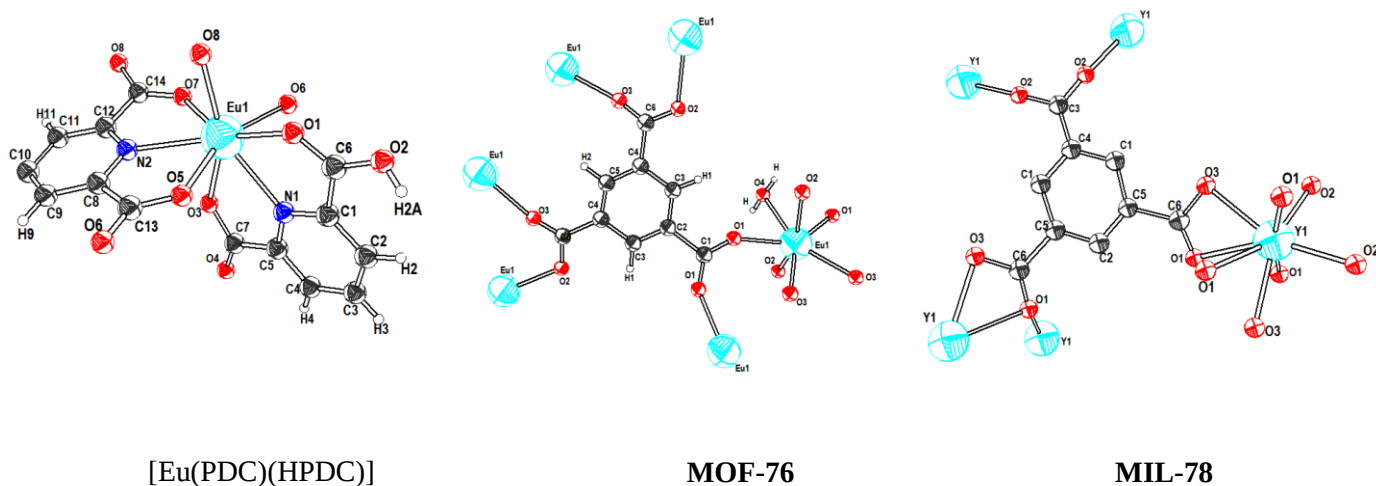
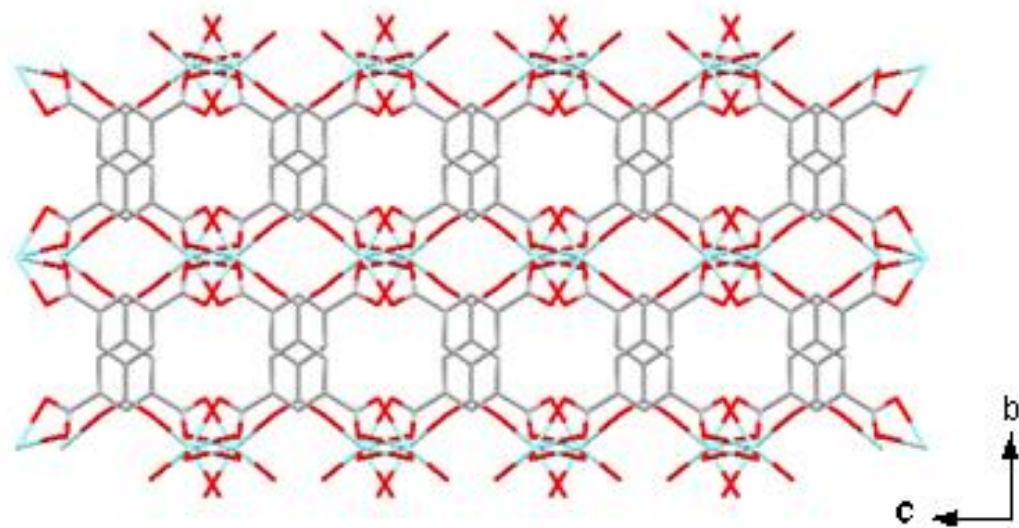
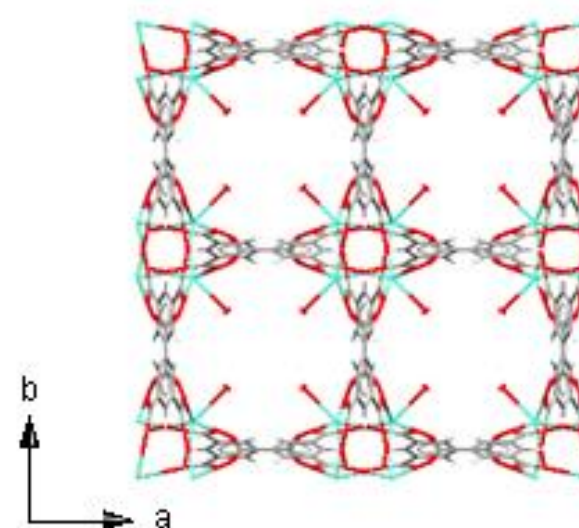


Figura 19. Representações das unidades assimétricas dos compostos [Eu(PDC)(HPDC)], **MOF-76** e **MIL-78** reportados na literatura. Carbono, *preto*; Nitrogênio, *azul*; Oxigênio, *vermelho*; Hidrogênio, *branco*; Lantanídeo, *azul turquesa*. **Fonte:** Autora



MIL-78



MOF-76

Figura 20. Representação das topologias e cavidades formadas pelo sistema cristalino tetragonal **MIL-78** (a esquerda) e monoclinico **MOF-76** (a direita). Carbono, cinza; Oxigênio, vermelho; Hidrogênio, branco; Európio, azul turquesa. **Fonte:** Autora

4.1.4. Difração de raios-X de monocristal

Os monocristais do composto **CMS31HT** obtidos nesse trabalho foram difratados pelo Grupo de Cristalografia do Prof. Dr. Javier Ellena, do Instituto de Física da USP-São Carlos. Os dados cristalográficos do composto estão compilados na Tabela 3.

Tabela 3. Dados cristalográficos do composto **CMS31HT**.

Formula química	$C_{10.50}H_{4.50}Eu_{0.75}N_{1.50}O_{4.50}$
Massa molar	337.63
Sistema cristalino/ Grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/c$
a, b, c (Å)	<u>12.266</u> , <u>8.361</u> , <u>13.519</u>
β (°)	<u>102.388</u> (3)
V (Å³)	<u>1354.17</u> (2)
Z	4
Coefficiente de absorção (mm⁻¹)	3.500
D_{Calcd} (Mg.m⁻³)	1.656
$F(000)$	645
Reflexões coletadas, independentes e observadas [$I > 2\sigma(I)$]	5645, 5645 e 4623
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	<u>0.051</u> , <u>0.138</u> , <u>1.19</u>

Computer programs: *SHELXL2016/6* (Sheldrick, 2016)

A difração de raios-X de monocristal mostra que o **CMS31HT** apresenta fórmula molecular $C_{10.50}H_{4.50}Eu_{0.75}N_{1.50}O_{4.50}$ na razão de dois ligantes 2,6-H₂PDC para um íon Eu³⁺. A resolução estrutural confirma seis átomos de hidrogênio para um átomo de európio, enquanto que essa proporção para o composto reportado na literatura (SHARIF et al., 2015) é 7:1. Como ilustra a Figura 21, a unidade assimétrica contém um íon európio e dois ligantes PDC²⁻ tridentados, coordenados através de um átomo de nitrogênio e dois átomos de oxigênio, estando um deles no modo quelante-ponte. Cada íon Eu³⁺ apresenta número de coordenação igual a oito, dois diferentes anéis piridínicos tridentados e dois átomos de oxigênio de diferentes grupos carboxilato, originando uma geometria de coordenação dodecaédrica, que consiste em um poliedro de 12 faces, como representada no *inset* da Figura 21.

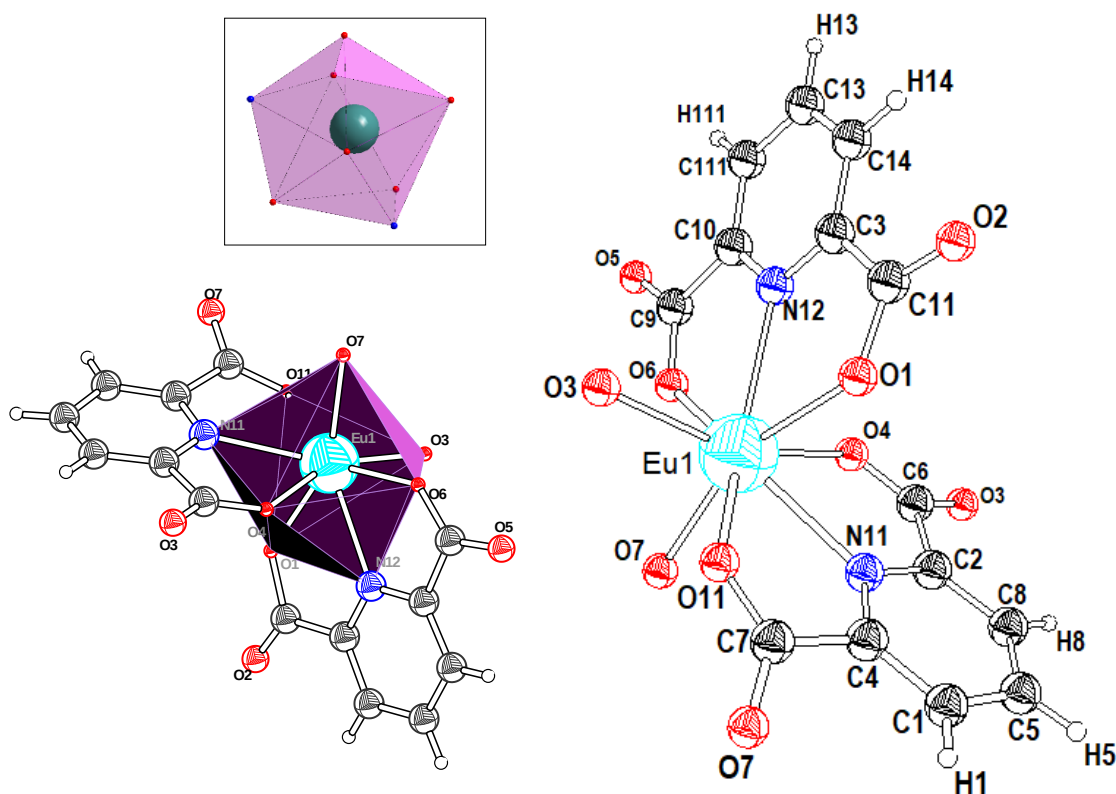


Figura 21. Ambiente de coordenação do íon Eu^{3+} central no composto **CMS31HT** e a geometria de coordenação correspondente (*inset*). Carbono, *preto*; Nitrogênio, *azul*; Oxigênio, *vermelho*; Hidrogênio, *branco*; Európio, *azul turquesa*. **Fonte:** Autora

Os íons metálicos são coordenados pelos átomos de oxigênio O3 e O7 dos grupos carboxílicos do ligante 2,6- H_2PDC gerando uma estrutura polimérica do tipo $(\text{Ln-OCO-Ln})_\infty$ formada através das pontes.

Como ilustrado nas Figuras 22 e 23, o composto **CMS31HT** se estende no plano *bc* dos eixos cristalográficos através de ligações covalentes Eu-O , formando uma estrutura bidimensional. As Figuras 23A e 23B mostram a estrutura do material em diferentes eixos cristalográficos, *ab* e *bc*, respectivamente.

Além disso, interações intermoleculares presentes no composto **CMS31HT** ajudam a estabilizar a rede cristalina no estado sólido. Na Figura 24A, é possível observar interações intralamelar do tipo ligação de hidrogênio ($\text{C9} - \text{O6} \cdots \text{H8}$) e π - π *stacking*, enquanto que outras ligações de hidrogênio ($\text{C13} - \text{H13} \cdots \text{O4}$, $\text{C111} - \text{H111} \cdots \text{O2}$) responsáveis pela formação de uma estrutura tridimensional podem ser observadas nas Figuras 24B e 24C. Cabe destacar que as distâncias entre os átomos (ver *inset* da Figura 24) estão de acordo com os raios de van der Waals comprovando a existência das interações ligação de hidrogênio e $\pi \cdots \pi$ *stacking* (entre os centróides dos anéis da piridina).

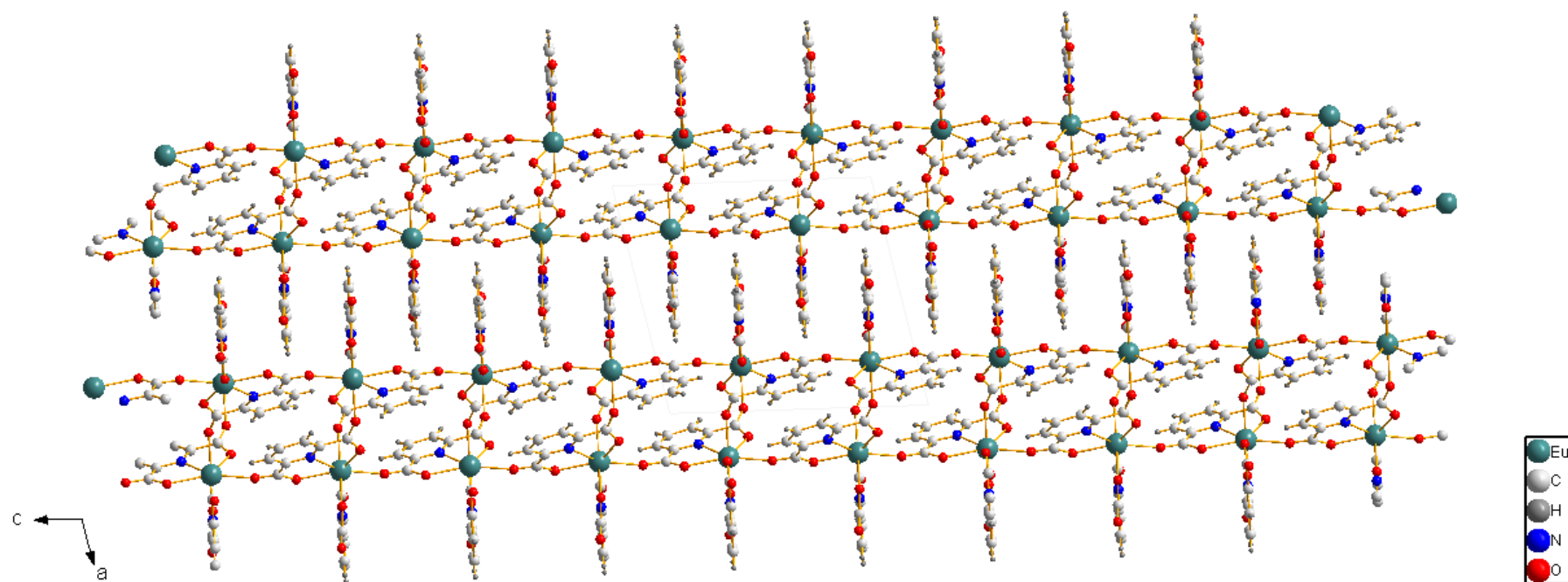
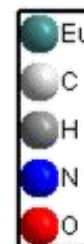
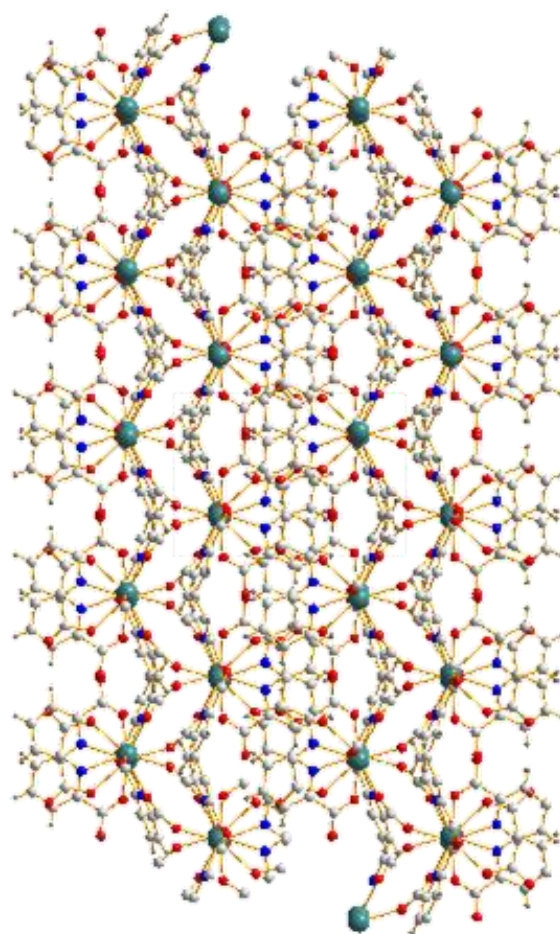


Figura 22. Extensão polimérica bidimensional do composto CMS31HT.

A



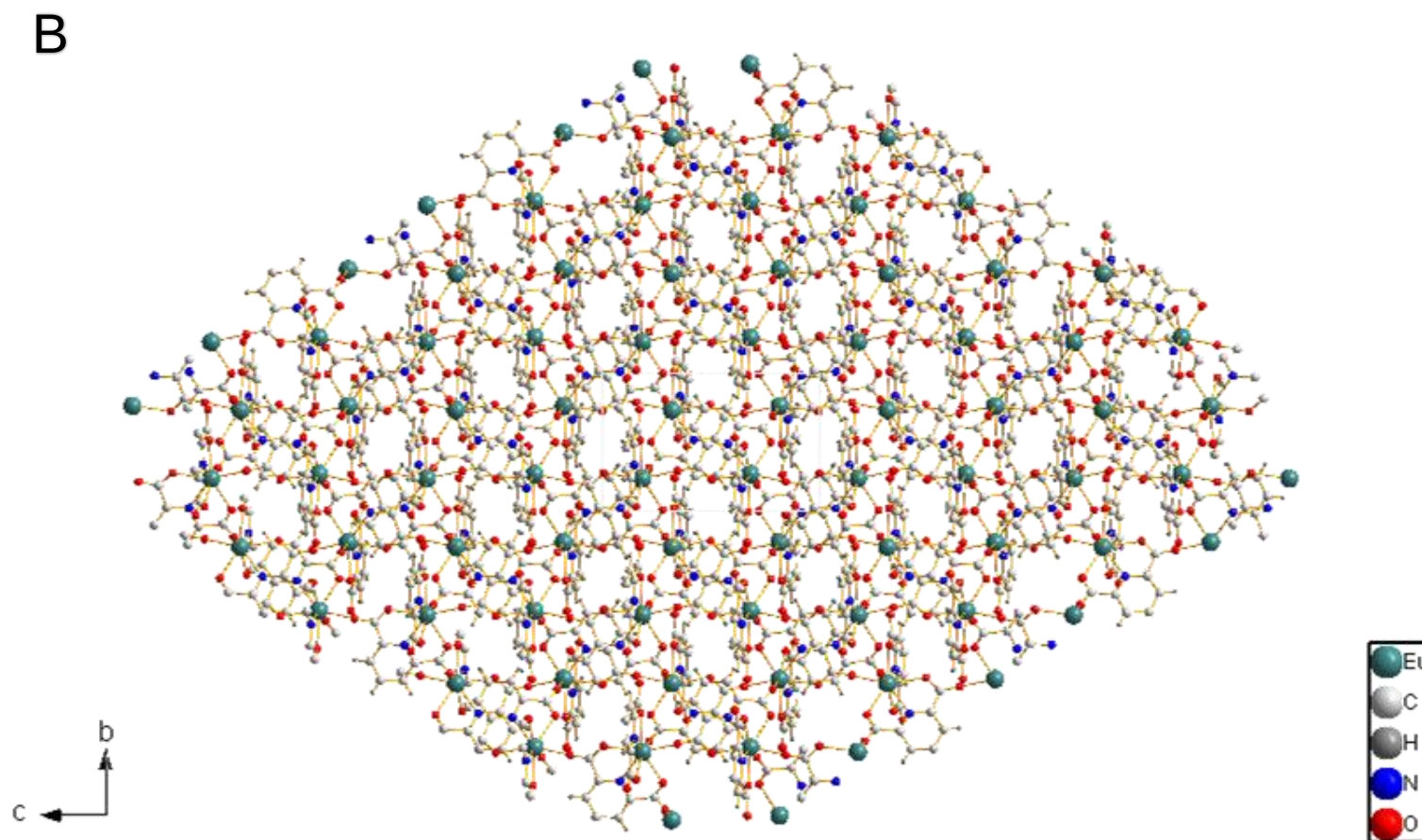
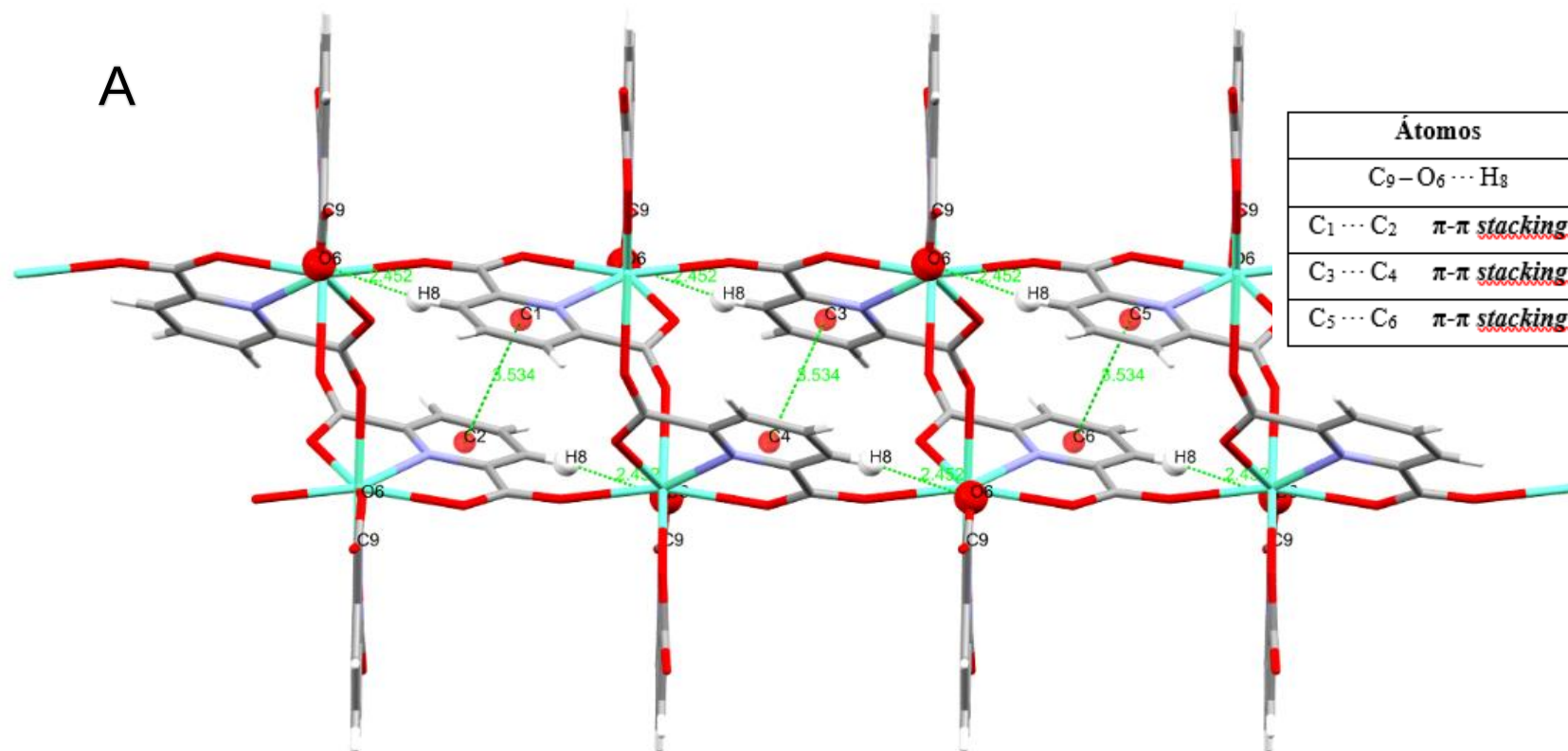


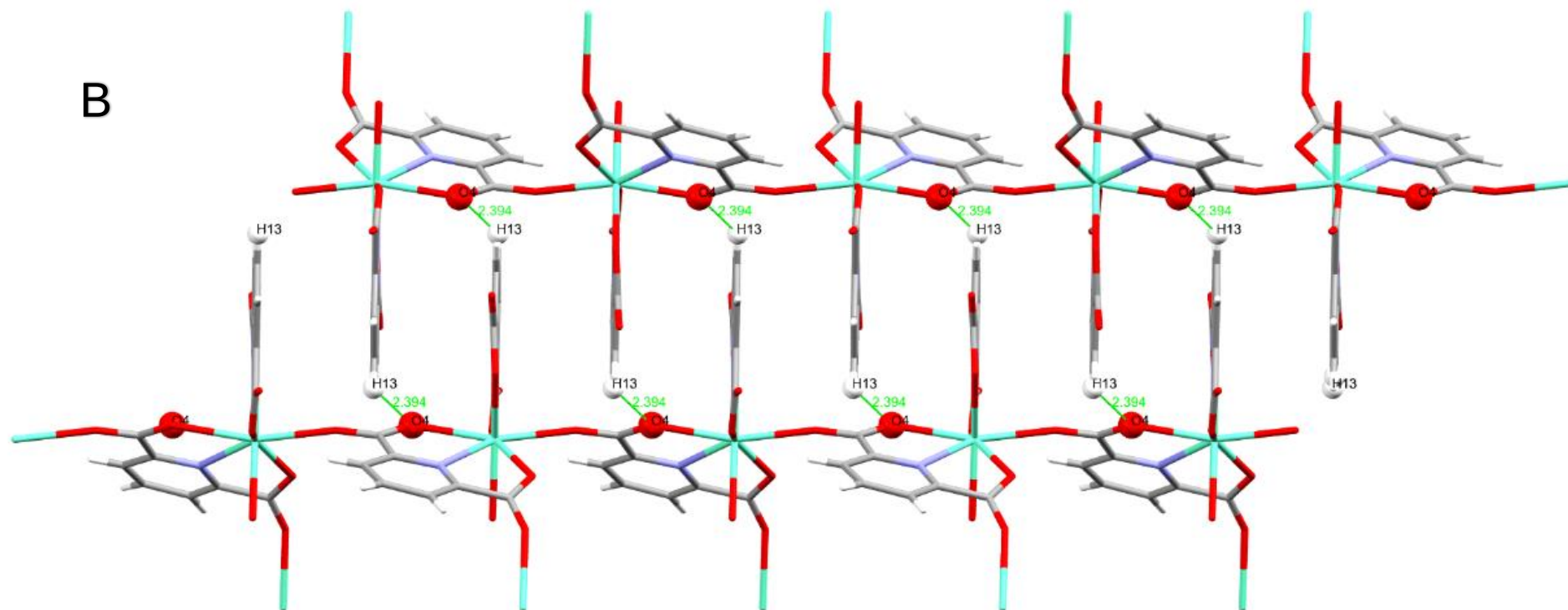
Figura 23. Extensão polimérica tridimensional do composto **CMS31HT**. Representação dos eixos *ab* em **A** e dos eixos *bc* em **B**

A

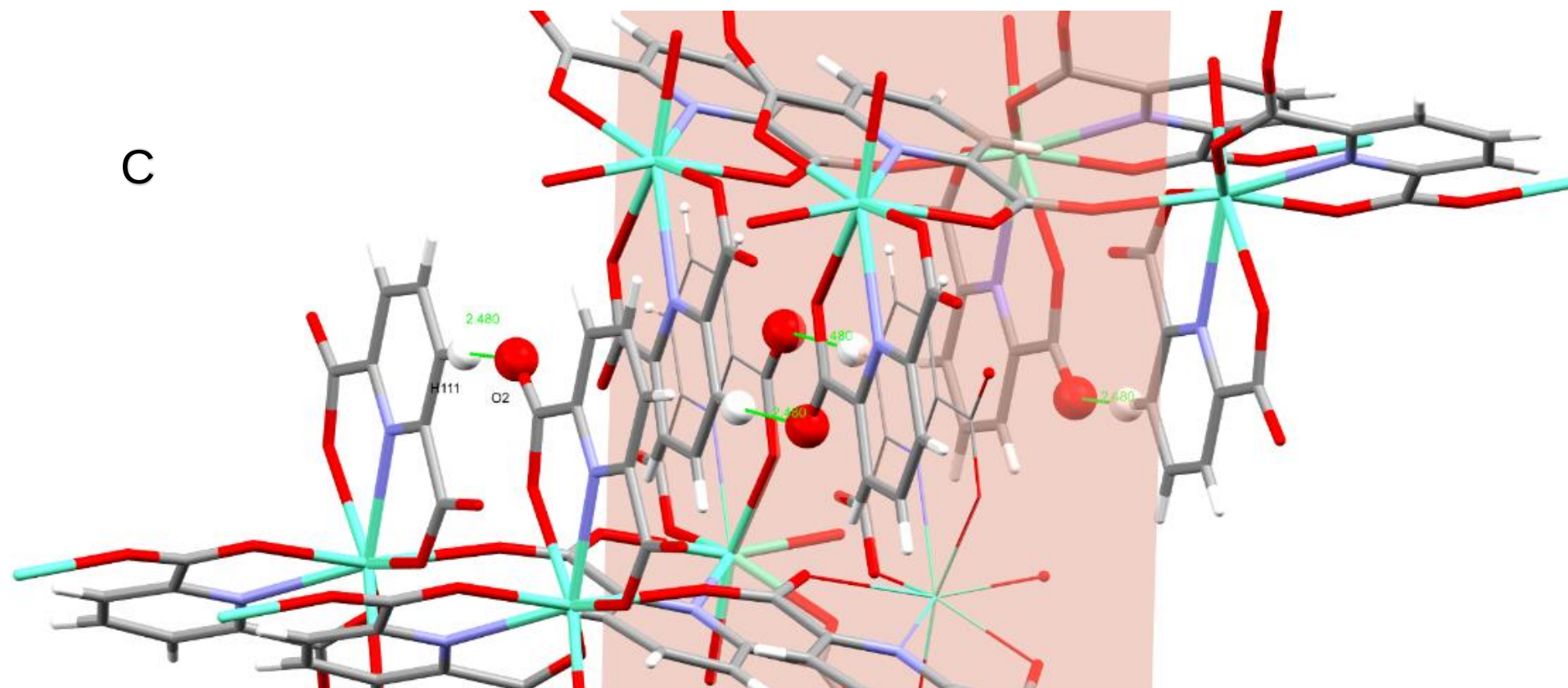


Átomos	Distância (Å)
C ₉ –O ₆ ···H ₈	2,452
C ₁ ···C ₂ <i>π-π stacking</i>	3,534
C ₃ ···C ₄ <i>π-π stacking</i>	3,534
C ₅ ···C ₆ <i>π-π stacking</i>	3,534

B



Átomos	Distância (Å)
C13 - H13 $\cdots$ O4	2,394



Átomos	Distância (Å)
C ₁₁₁ – H ₁₁₁ ... O ₂	2,480

Figura 24. Interações intralamelares (A) e interlamelares (B e C) presentes na estrutura do composto **CMS31HT**. Carbono, preto; Nitrogênio, azul; Oxigênio, vermelho; Hidrogênio, branco; Európio, azul turquesa.

Com base na estrutura química do composto **CMS31HT** e o auxílio do *software Mercury CSD*, foi possível determinar o tamanho da cavidade do material, aproximadamente 0,85 x 0,99 nm. Os espaços vazios foram simulados com um raio de 0,8 Å calculados com base no contato de superfície (ver Figura 25) representado em na cor amarelo-mostarda. As cavidades representam 1,3% do volume da cela unitária, equivalente a 18,16 Å³. Dentro da classificação IUPAC, a estrutura é microporosa com diâmetro de poro entre 0 - 2 nm.

Omar Yaghi, em 2013, relatou que as MOFs (de metais de transição) apresentam uma porosidade típica superior a 50% do volume do cristal e que as áreas específicas BET obtidas a partir das isotermas são semelhantes às áreas de superfície geométricas derivadas da estrutura cristalina. (FURUKAWA et al., 2013)

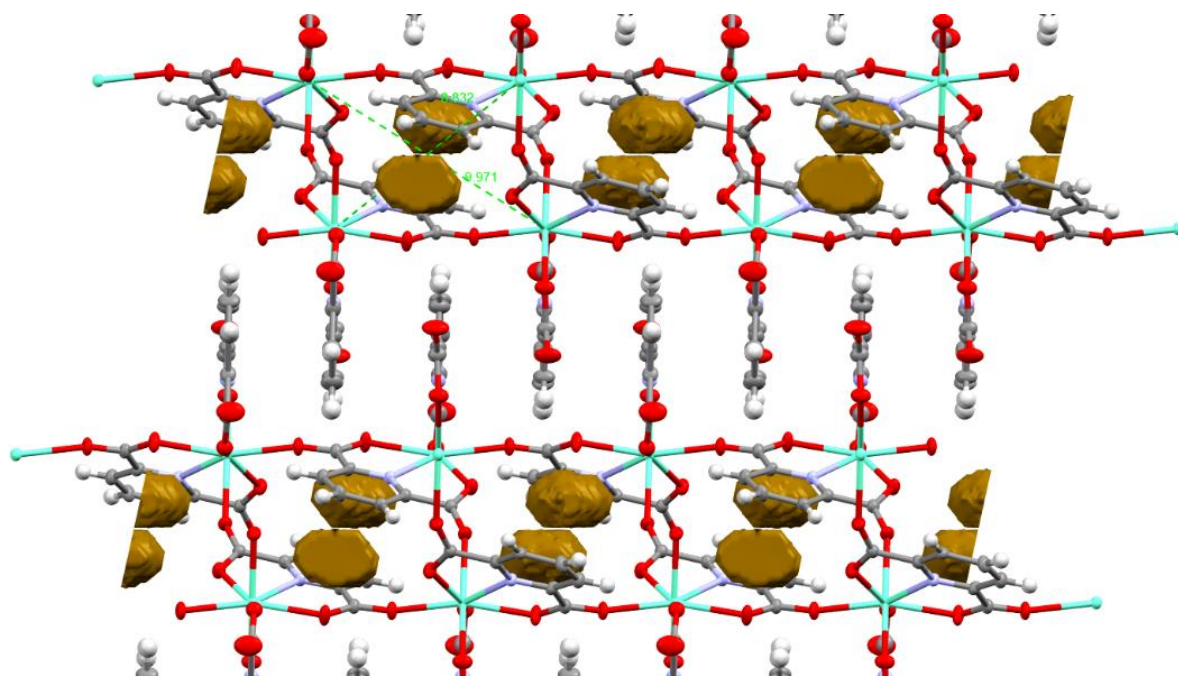


Figura 25. Representação das cavidades (esferas na cor mostarda) presentes na estrutura do composto **CMS31HT**, visualizadas no eixo cristalográfico *ac*, com raio simulado de 0,8 Å. Carbono, cinza; Nitrogênio, azul; Oxigênio, vermelho; Hidrogênio, branco; Európio, azul turquesa. **Fonte:** Autora

O pequeno volume disponível das cavidades presentes na estrutura está relacionado com a orientação dos anéis piridínicos. O ligante 2,6-H₂PDC se coordena de modo tridentado quelante-ponte ao íon európio pelos N- e O-átomos doadores. Outro ponto importante a ser destacado é o elevado número de coordenação que os íons lantanídeos apresentam, o qual tendem a ser rodeados por muitos ligantes, desfavorecendo a formação de cavidades.

Uma alternativa seria o uso de ligantes com maior espaçamento (ligantes longos), de modo a aumentar a distância entre os íons lantanídeo; entretanto, pode ocorrer, nesse caso, o entrelaçamento da rede, fenômeno conhecido como catenação. Sendo assim, uma maneira de minimizar esse efeito seria o uso de ligantes rígidos. Portanto, as MOFs de íons lantanídeos diferem das MOFs de metais de transição no que diz respeito aos valores de área específica, que são via de regra substancialmente mais baixos. (SONG et al., 2014)(HABIMANA et al., 2016)(BAG; WANG; CAO, 2015)

– **Isotermas de sorção de nitrogênio para o composto CMS31MW**

A Figura 26 mostra as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas para o composto **CMS31MW**. A partir dessa medida, foi calculado, usando o método BET, o valor da área específica.

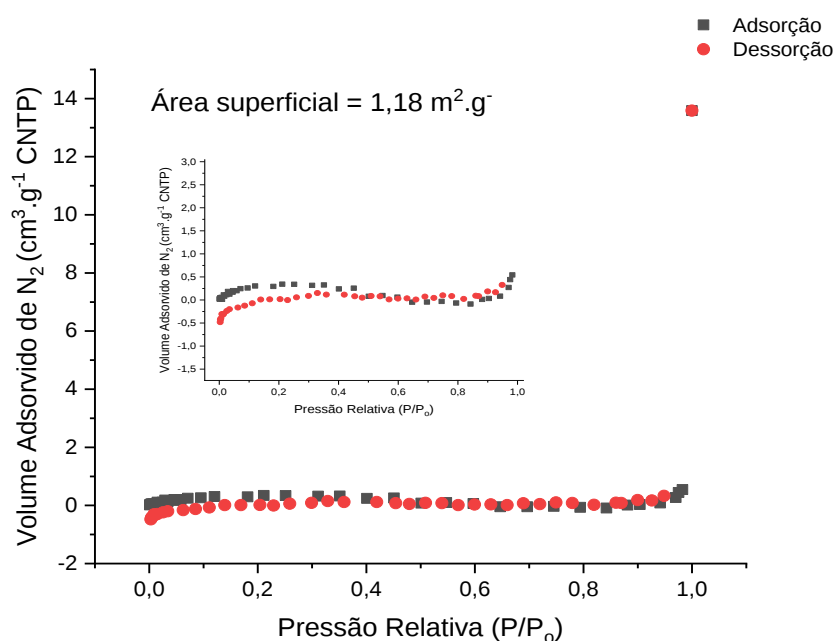


Figura 26. Isotermas de sorção de nitrogênio do composto **CMS31MW** ativado sob aquecimento em estufa a vácuo. *Inset:* curva com exclusão do ponto $P/P_0 = 1$.

De acordo com a IUPAC, a curva é do Tipo II característica de materiais não-porosos ou macro-porosos (diâmetro > 50 nm), com área específica de 1,18 m².g⁻¹. (ALOTHMAN, 2012) A isoterma de nitrogênio obtida não é condizente, portanto, com os dados obtidos a partir da simulação computacional da área baseada nos *voids* presentes na estrutura. Como apresentado acima, a simulação infere que dentro da cavidade (8,5 x 9,9 Å), o canal disponível para um possível processo de adsorção apresenta um diâmetro de 1,6 Å, como consequência da

orientação dos anéis piridínicos existentes no centro da cavidade. De fato, o resultado da isoterma era esperado, uma vez que o diâmetro cinético do gás N₂ (3,6 Å) é maior do que o espaço acessível (canal) da cavidade (1,6 Å). Em consequência disso, a adsorção do gás nitrogênio não ocorre, podendo ser **CMS31MW** considerado um material praticamente não poroso. Dentre os gases usados para a realização de medidas de porosidade, mesmo o hélio apresentando o menor diâmetro cinético (2,6 Å), ainda assim a análise de sorção para o composto **CMS31MW** não seria possível.

Ainda assim, cabe destacar a complexidade e as limitações do uso da técnica de adsorção de gases aplicada a microporosidade. Estudos experimentais e computacionais revelam que o uso da teoria da isoterma de adsorção pelo método BET (*Brunauer Emmett Teller*) aplicado a materiais microporosos apresenta restrições. (TIAN; WU, 2018) Dentre elas, a presença ou não de momento de quadrupolo é de extrema importância para a determinação da área específica do material e do tamanho do poro de modo confiável (AMBROZ et al., 2018). OH e colaboradores reportaram a influência do gás N₂ e CO₂ nas isotermas de adsorção, tendo sido observado para um mesmo composto que a curva se altera do tipo II para o tipo I (característica de material microporoso), respectivamente, com a alteração do gás. A molécula hospedeira (a MOF) que contém os íons Eu³⁺, grupos polares e elétrons- π originam um campo elétrico capaz de induzir um dipolo na molécula do gás adsorvente. (PAN et al., 2003) A baixa adsorção do gás N₂, em 77 K, é consequência das interações quadrupolo da molécula com o campo eletrostático, fechando os poros. Por outro lado, no caso do gás CO₂, além das interações dipolares induzidas, a elevada energia térmica em 195 K supera a interação quadrupolo existente, quebrando o bloqueio dos poros (LEE; CHO; OH, 2010). Essa superação da interação do momento quadrupolo contribui ainda mais para a energia potencial de adsorção. (PAN et al., 2003) Ainda assim, mediante a esse fato, as LnMOFs não apresentam elevadas áreas específicas como as MOFs de metais de transição.

– **Isotermas de sorção de nitrogênio para o composto CMS43MW e CMS47MW**

As isotermas de sorção do composto **CMS43MW** e **CMS47MW** são apresentadas na Figura 27 e 28, respectivamente. Observa-se que o resultado da sorção de nitrogênio obtido para esses dois compostos é condizente com as suas diferentes topologias, ou seja, o composto **CMS43MW** apresenta maior área específica, como consequência da maior abertura da rede, quando comparada àquela calculada para o composto **CMS47MW** (que é a MOF menos porosa **MIL-78** da Figura 20). A estrutura do composto **CMS43MW** apresenta cavidade da ordem de 1,27 x 1,27 nm. Os espaços vazios foram simulados com um raio de 1,2 Å calculados com base

no contato de superfície (ver *inset* da Figura 27). Os espaços vazios representam 32,6% do volume da cela unitária, equivalente a $496,44 \text{ \AA}^3$. Na literatura, a **MOF-76** apresenta canais 1D de cerca de $0,66 \times 0,66 \text{ nm}$ (ao longo do eixo *c*) preenchidos com moléculas de água coordenada (voltadas para dentro do canal do poro). Dentro da classificação IUPAC, a estrutura é microporosa (diâmetro de poro $< 2 \text{ nm}$).

A alteração do modo de coordenação do ligante 1,3,5-benzenotricarboxílico bem como do sistema cristalino nos compostos **CMS43MW** e **CMS47MW** leva a uma diminuição considerável do tamanho das cavidades, o que pode ser atestado inclusive pelo valor quase três vezes menor para a área específica do composto **CMS47MW** (a MOF **MIL-78**). De acordo com a literatura, a **MOF-76** apresenta uma área específica na faixa de $262\text{-}391 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ dependendo das condições de síntese (LIAN; YAN, 2016)(HABIMANA et al., 2016). O valor da área específica da MOF **MIL-78** é desconhecido. De qualquer modo, os espaços vazios da estrutura **MIL-78** foram simulados com um raio de $0,8 \text{ \AA}$ calculados com base no contato de superfície (ver *inset* da Figura 28). Os espaços vazios representam 4,8% do volume da cela unitária, equivalente a $39,68 \text{ \AA}^3$.

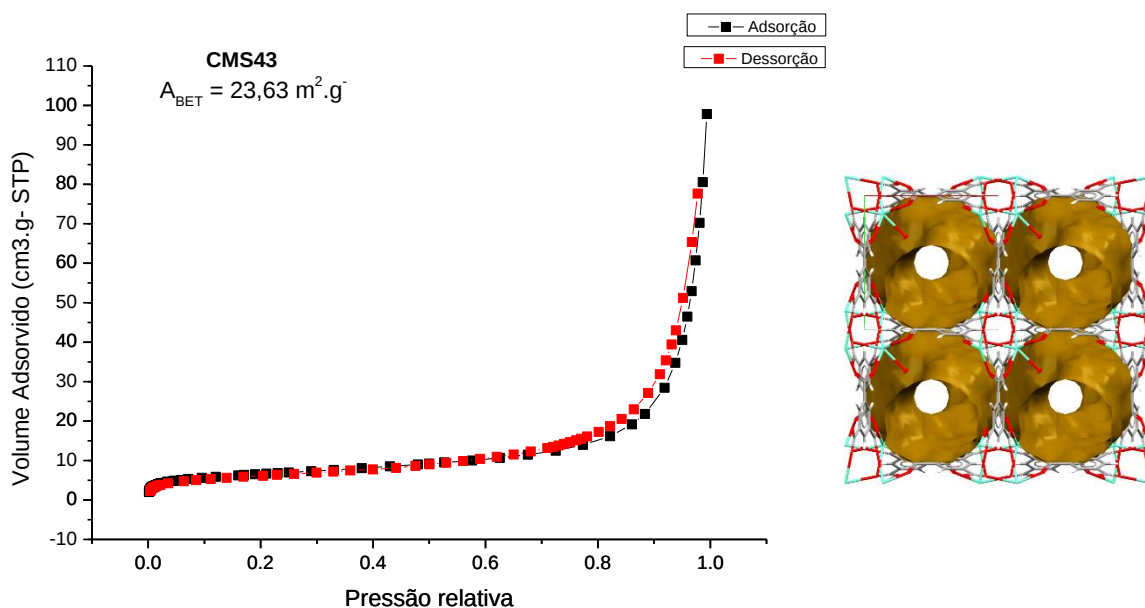


Figura 27. Isotermas de sorção de nitrogênio do composto **CMS43MW** ativado sob vácuo. *Inset:* Representação dos espaços vazios (em amarelo-mostarda) na estrutura da **MOF-76**, sistema cristalino monoclínico.

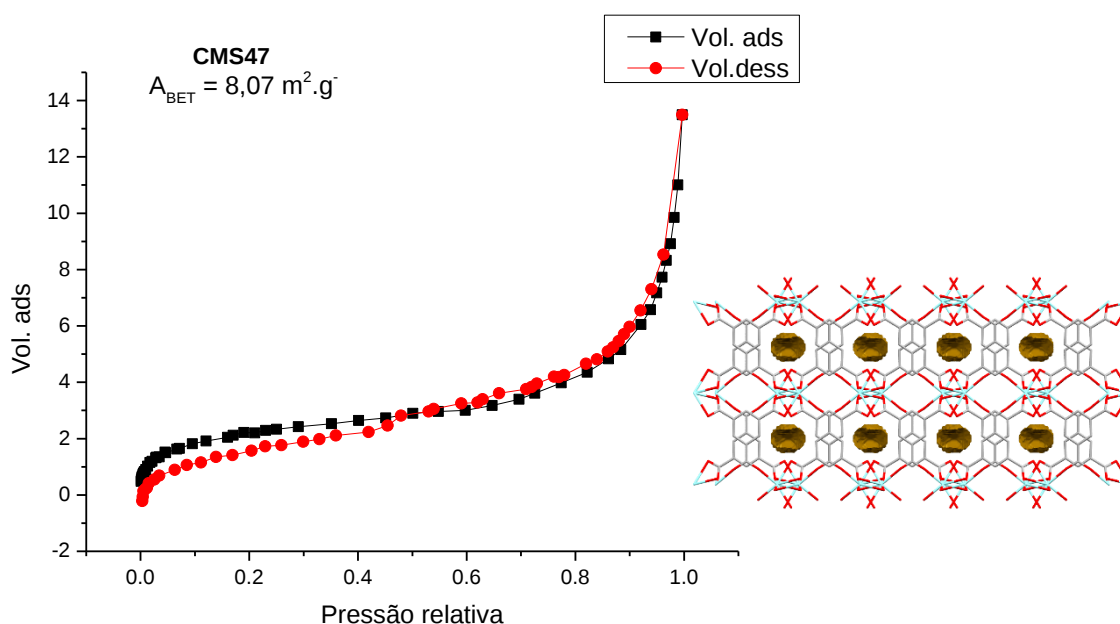


Figura 28. Isotermas de sorção de nitrogênio do composto **CMS47MW** ativado sob vácuo. *Inset:* Representação dos espaços vazios (em amarelo-mostarda) na estrutura da **MIL-78**, sistema cristalino tetragonal.

De qualquer modo, ocorre que tanto para o composto **CMS31MW** quanto para o **CMS47MW**, os espaços vazios (representados pela esfera amarela) nas estruturas são pequenos de modo que são preenchidos pelas esferas de cada átomo (segundo o modelo de preenchimento de espaço). Na **MOF-76**, as esferas dos átomos ocupam um espaço na cela unitária de modo a gerar um canal com dimensão de 0,66 x 0,66 nm (cavidade 1,27 x 1,27 nm) mantendo os espaços vazios mesmo com a dimensão real dos átomos.

4.1.5. Análise Térmica

A Figura 29 ilustra os termogramas do composto **CMS31MW** como sintetizado, ativado em estufa a vácuo e através da imersão da amostra em metanol. Os resultados mostram uma boa estabilidade térmica do material, ~ 450 °C. Embora, como esperado, as curvas sejam similares, uma vez que não há a possibilidade nesse caso de adsorção de moléculas hóspedes em sua cavidade, foi possível observar nos difratogramas das amostras ativadas, um deslocamento para temperaturas mais baixas. Esse fato deve estar provavelmente relacionado ao rompimento de algumas interações interlamelares causados pelos processos de ativação. Após o colapso estrutural (~650 °C), tem-se como resíduo final (~ 36-38%), o óxido de európio Eu_2O_3 .

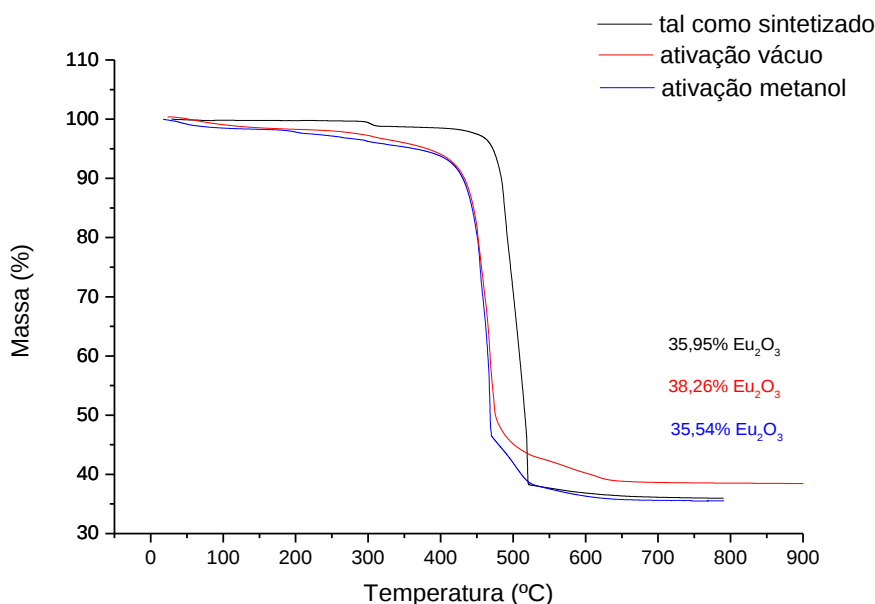


Figura 29. Curvas TG comparativas dos processos de ativação do composto **CMS31MW**, tal como sintetizado (preto), ativado em estufa a vácuo (vermelho) e imersão em metanol seguido de ativação sob vácuo (azul).

A Figura 30 ilustra as curvas TG/DTA obtidas para a amostra **CMS43MW** (**MOF-76** e **MIL-78**), onde pode ser observado que ele sofre decomposição térmica através de dois eventos. Na amostra tal como sintetizada, as perdas de massa em $\sim 70\text{-}100^\circ\text{C}$ e $344\text{-}460^\circ\text{C}$ estão associadas à liberação de moléculas de água residual e ao colapso estrutural, respectivamente. O mesmo comportamento é observado no composto ativado em estufa a vácuo. O composto **CMS43MW** apresenta estabilidade térmica até 380°C , com um pico exotérmico observado na curva DTA em 450°C . Cabe destacar que, como esperado, trata-se da mesma faixa de temperatura de decomposição térmica das MOFs constituintes dessa mistura de fases, **MOF-76** (CHEN et al., 2007) e **MIL-78** (SERRE et al., 2004). Ao final do processo de decomposição, ocorre a formação de óxido de európio (III) como resíduo final ($\sim 43\text{-}45\%$).

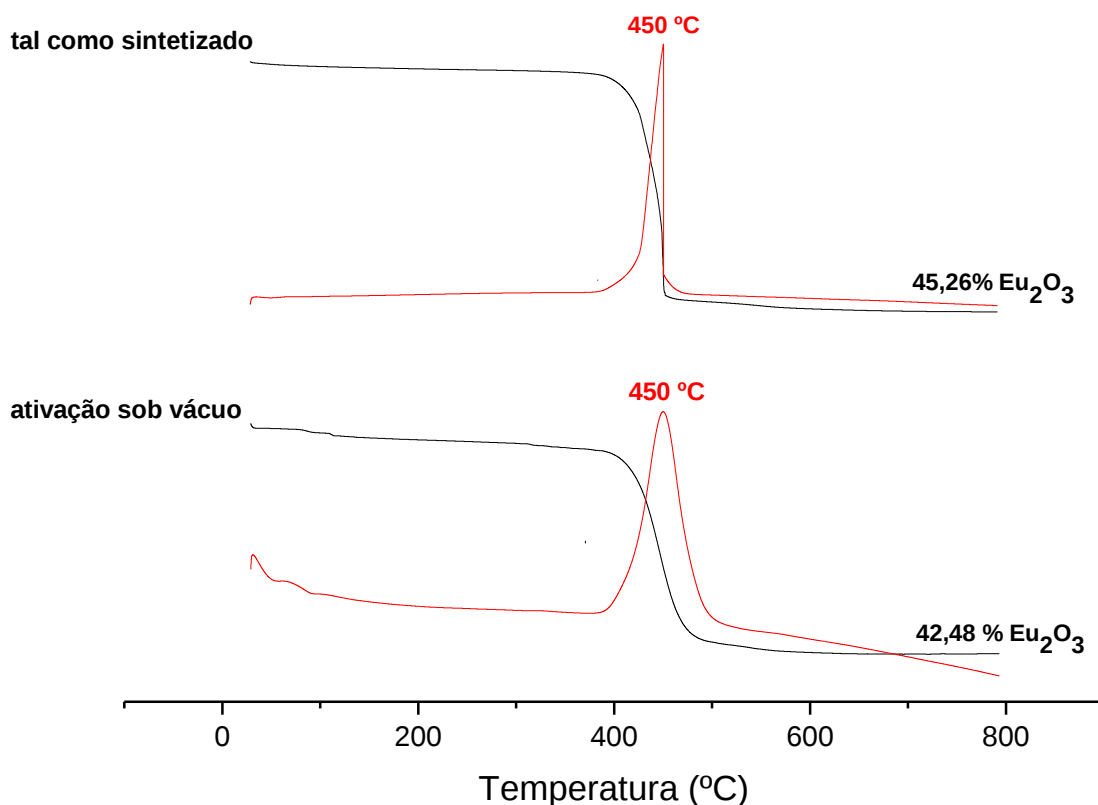


Figura 30. Curvas TG/DTA da amostra **CMS43MW** (mistura de **MOF-76** e **MIL-78**) tal como sintetizado e após ativação em estufa a vácuo.

A Figura 31 mostra as curvas termogravimétricas do composto **CMS47MW (MIL-78)**, antes e após ativação. Como esperado para um material de baixa porosidade, a principal e única etapa de perda de massa corresponde à decomposição térmica do material (390-500 °C), levando ao rompimento da rede metalorgânica. O pico exotérmico associado ao colapso estrutura é observado próximo a 440-460 °C e está de acordo com a estabilidade térmica da estrutura **MIL-78** (SERRE et al., 2004). Ao final do processo, ocorre a formação de óxido de európio (III) como resíduo final (~52%).

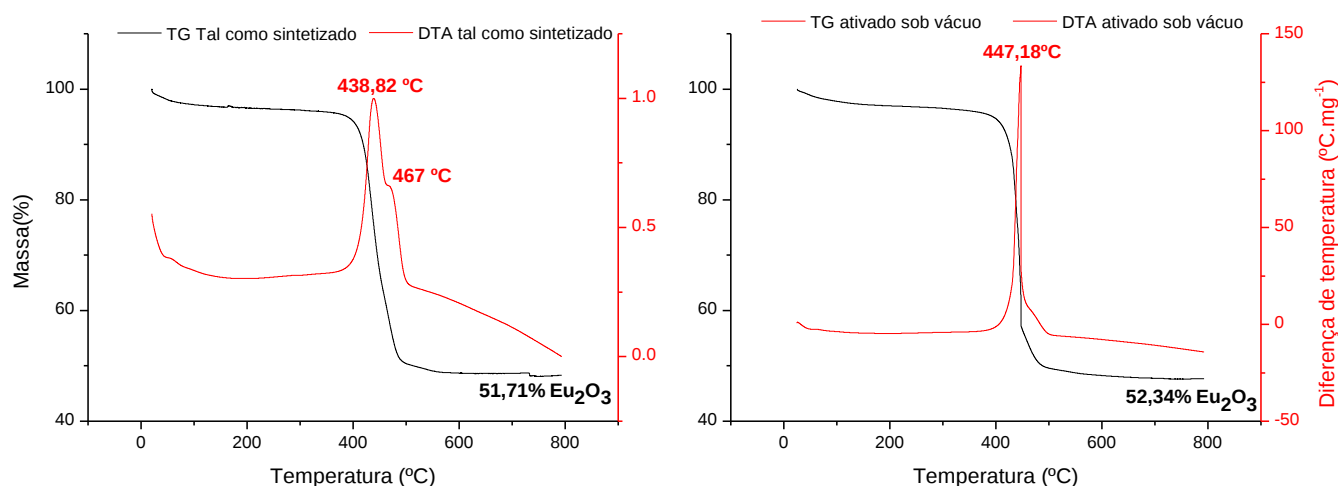


Figura 31. Curvas TG/DTA do composto **CMS47MW** tal como sintetizado (a esquerda) e ativado em estufa a vácuo (a direita).

4.1.6. Análise Elementar

Os dados de análise elementar obtidos para os compostos **CMS31MW**, **CMS43MW** e **CMS47MW** são apresentados na Tabela 4. Os resultados permitem sugerir a composição estequiométrica $C_{14}H_8EuN_2O_8$ associada à fórmula mínima $[Eu(PDC)_2]$ para o composto **CMS31MW**, estando de acordo com a razão ligante:metal igual a 2:1 evidenciada na resolução estrutural dos monocristais obtidos nesse trabalho para a amostra **CMS31HT**. Para o amostra **CMS43MW** a composição estequiométrica sugerida é $C_{27}H_{29}EuO_{28}$ associada à fórmula mínima $[Eu(BTC)_3] \cdot 10H_2O$ e o composto **CMS47MW** apresenta fórmula mínima $[Eu(BTC)]$ correspondente a composição estequiométrica $C_9H_6EuO_{12}$.

Tabela 4. Resultados de análise elementar para os compostos **CMS31MW**, **CMS43MW** e **CMS47MW**.

Composto	Obtido(calculado)		
	%C	%H	%N
CMS31MW	35,21 (34,87)	1,31 (1,25)	6,6 (5,81)
CMS43MW	33,01 (34,01)	3,01 (3,07)	0,02 (0,00)
CMS47MW	28,76 (23,60)	1,06 (1,32)	0,43 (0,00)

As condições reacionais para a preparação do composto **CMS31MW** originou na formação de um composto da mesma família daquele reportado na literatura (SHARIF et al., 2015). Entretanto, a reação ocorreu em apenas 20 minutos, fazendo uso de reagentes condizentes com a química verde, inclusive usando apenas água como solvente.

A razão metal:ligante da amostra **CMS43MW** é condizente com os resultados reportados na literatura (**MOF-76**) obtido via solvotérmica a 80°C por 24 horas fazendo uso de mistura de solventes. (CHEN et al., 2007) Nesse trabalho, a obtenção ocorreu por reação assistida por micro-ondas a 150°C por 20 minutos, usando apenas água como solvente e óxido de európio como precursor metálico. O composto **CMS47MW**, por sua vez, está de acordo com o reportado na literatura (SERRE et al., 2004) para a MOF **MIL-78**, que foi originalmente obtida via método hidrotermal, à temperatura de 220°C por 5 dias. Neste trabalho, o mesmo composto foi obtido pelo método assistido por micro-ondas reduzindo não apenas a temperatura para 150 °C como principalmente o tempo de reação (apenas 20 minutos).

Neste trabalho, uma alteração na concentração dos reagentes resultou na formação de um composto com uma topologia completamente diferente, em função da mudança observada no modo de coordenação do ligante 1,3,5-benzenotricarboxilato. Os resultados da caracterização estrutural permitiram concluir que no composto **CMS47MW** (similar à MOF **MIL-78**), o modo de coordenação **f** ilustrado na Figura 32 está presente, enquanto que na amostra **CMS43MW**, por se tratar de uma mistura de fases, ambos modos de coordenação **b** e **f** estão presentes.

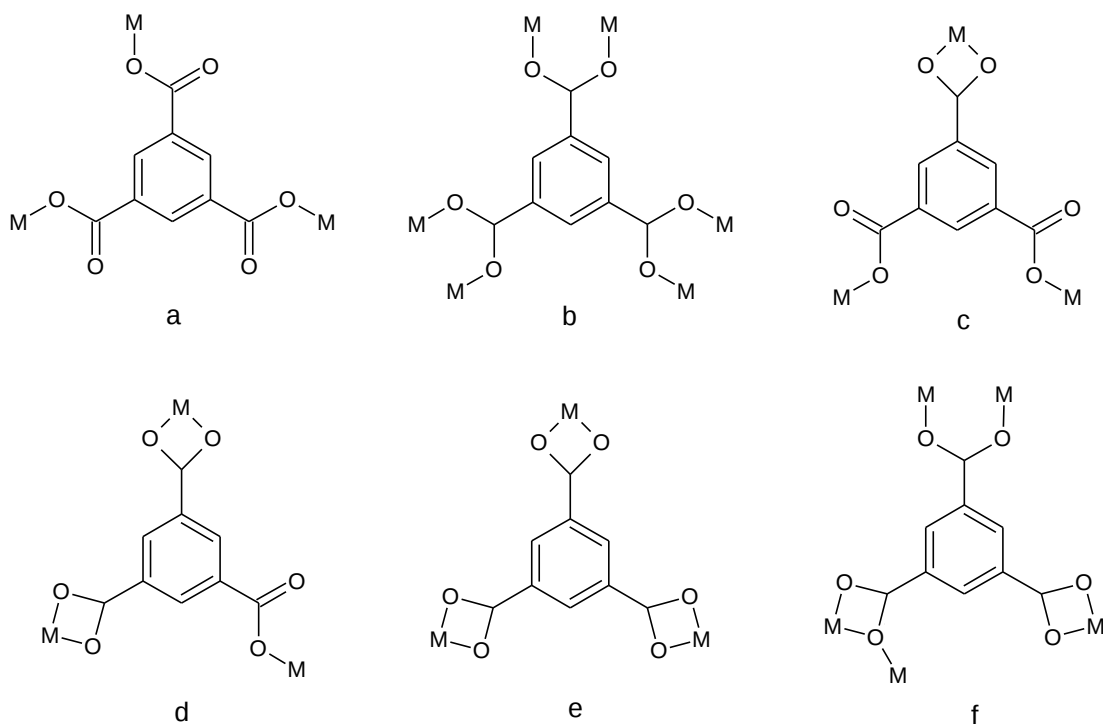


Figura 32. Modos de coordenação do ligante H₃BTC. **Fonte:** Autora

Já no que se refere à síntese do composto de európio contendo o ligante 2,6-piridinadicarboxílico (amostras **CMS31MW** e **CMS31HT**), a ideia original foi utilizar pH 3,6 tendo como objetivo a desprotonação de ambos os ligantes H₃BTC e 2,6-H₂PDC. No entanto, comparando os valores de *pK_a*s dos ligantes livres (ver Figura 33) com o pH do meio reacional, observa-se uma influência mais significativa na desprotonação do ligante 2,6-H₂PDC, até porque após a adição do material de partida EuCl₃·6 H₂O, o pH diminui ainda mais (a um valor de 2,0), resultado da hidrólise do cloreto de európio que em solução aquosa produz ácido clorídrico. Esse provavelmente deve ter sido o principal motivo para que não tenha sido obtido com sucesso, nessa etapa do trabalho, o composto misto desejado.

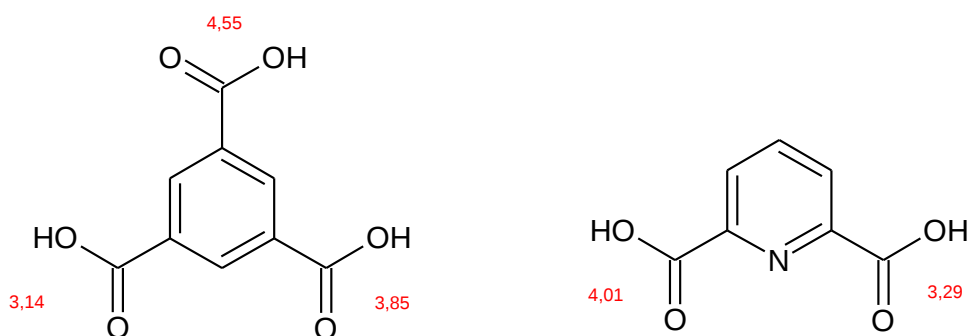


Figura 33. Valores de *pK_a*s dos ligantes livres H₃BTC e 2,6-H₂PDC. **Fonte:** Autora

Por outro lado, as reações de síntese dos compostos **CMS43MW** e **CMS47MW** ocorreram sem a necessidade de ajuste de pH. Convém destacar que nesse caso o precursor usado foi o óxido de európio e, portanto, sugere-se que todos os *pK_a*s do ligante H₃BTC tenham sido atingidos (isto é, todos os três grupos carboxílicos foram desprotonados para coordenação) (ver Figura 33).

Como mostra a Figura 34, dentre os modos de coordenação do ligante 2,6-H₂PDC, cabe ressaltar a presença do átomo N-doador, uma base de Lewis, a qual contribui na coordenação. Com base na elucidação estrutural, o ligante 2,6-H₂PDC no composto **CMS31HT** apresenta os modos de coordenação do tipo *c* (quelato-ponte tridentado) e do tipo *a* (tridentado). **CMS31HT** apresenta os modos de coordenação do tipo *c* (quelato-ponte tridentado) e do tipo *a* (tridentado).

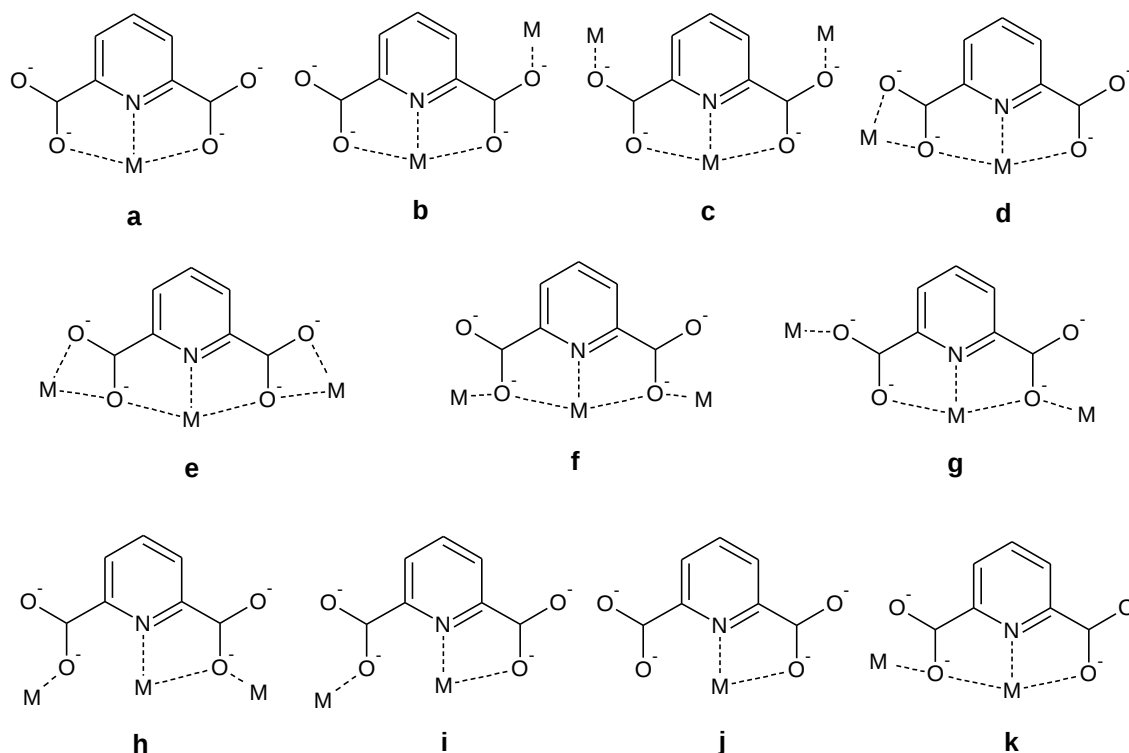


Figura 34. Possíveis modos de coordenação do ligante 2,6-H₂PDC. **Fonte:** Autora

Dentro desse primeiro sistema investigado nessa Dissertação, destaque será dado ao composto **CMS31 (MW e HT)**. Isso porque a obtenção de monocristais, que permitiu a sua resolução estrutural, possibilitou conhecer as propriedades finais do composto e assim propor as investigações de sensoriamento químico (ver a seguir). Os resultados obtidos através da difração de raios-X revelaram que as amostras **CMS31MW** e **CMS31HT** tratam-se, na verdade, de um mesmo composto. Além disso, a análise elementar da amostra **CMS31MW** confirmou a razão de dois ligantes para cada íon európio (III). Os resultados da análise térmica mostraram uma estabilidade térmica muito boa para o material (450°C), em se tratando de um composto de coordenação, e a resolução estrutural da amostra **CMS31HT** indicou a formação de uma estrutura polimérica e a presença de espaços vazios na estrutura, porém sem potencialidade para armazenamento de moléculas hóspedes. Com base nessas evidências, o composto **CMS31MW** (ou **CMS31HT**) pode ser definido como um *Lanthanide Metal-Organic Framework* (LnMOF) bidimensional de íons európio (**EU-MOF-2D**) segundo a definição da IUPAC (BATTEN et al., 2013) e, por essa razão, a partir desse momento será utilizada a denotação **EU-MOF-2D** para as amostras **CMS31MW** ou **CMS31HT**.

4.1.7. Ensaio de esfoliação para o composto EU-MOF-2D

A indexação dos picos cristalográficos do material EU-MOF-2D mostra que em 2θ igual a $7,38^\circ$ pode ser observado um pico referente ao plano (100), plano *bc* do eixo cristalográfico. O plano (100) está associado a uma lamela (*layer*) da estrutura bidimensional, ou seja, está relacionado com as ligações coordenadas da estrutura. Como visto anteriormente (Figura 23 e 24), as lamelas interagem por interações intermoleculares, ligações de hidrogênio mais especificamente. A distância entre esses planos (distância interplanar basal) é de $11,98 \text{ \AA}$ ($\sim 1,2 \text{ nm}$) como mostrado na Figura 35. Comparando com outros materiais 2D, a distância basal nas argilas, por exemplo, é de $11,76 \text{ \AA}$ (NÓBREGA et al., 2011), no grafite é de $3,42 \text{ \AA}$ e no óxido de grafeno é de $8,79 \text{ \AA}$ (LIMA et al., 2018), e nas próprias MOFs bidimensionais, a distância basal encontra-se entre $3,3$ e $16,4 \text{ \AA}$. (SHEBERLA et al., 2014)(ZHAO et al., 2015)

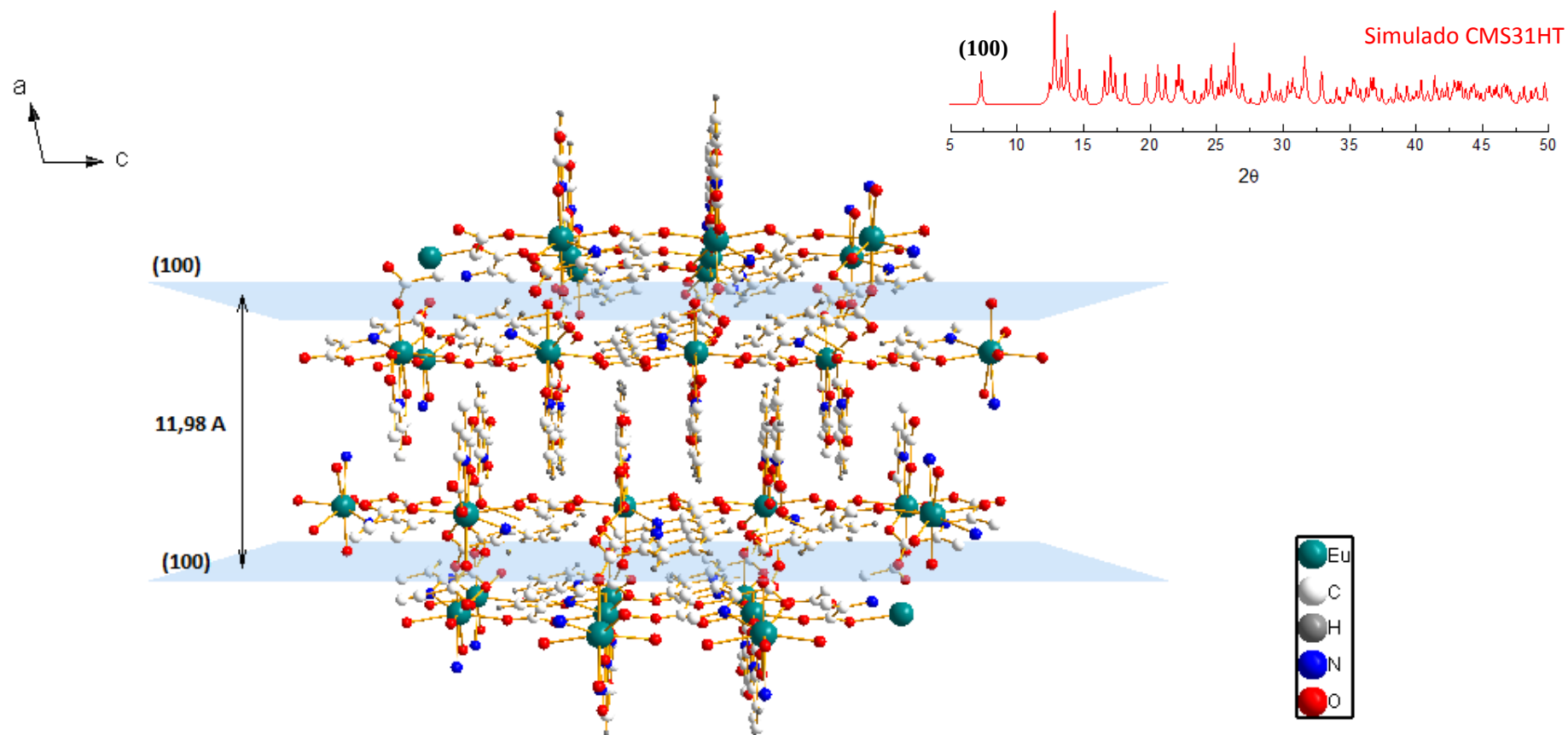


Figura 35. Distância inter-lamelar (sheets) na EU-MOF-2D. Inset: representação do pico responsável pela distância interplanar. **Fonte:** Autora

Com base na estrutura cristalina e nos estudos referenciados na literatura de materiais bidimensionais (2D), realizou-se testes de esfoliação líquida no material **EU-MOF-2D**, objetivando a obtenção de monocamadas (*layer ou sheets*) do composto. Os testes foram realizados por meio de ultrassonificação, avaliando a influência do solvente no processo. O estudo foi realizado por meio de análises de transmitância, investigando a presença de partículas dispersas na solução. A perda do material *bulk* gera as chamadas *nanosheets* (folhas) as quais impedem a passagem da luz, inferindo, desta forma, sobre a quantidade das partículas esfoliadas, como mostrado na Figura 36.

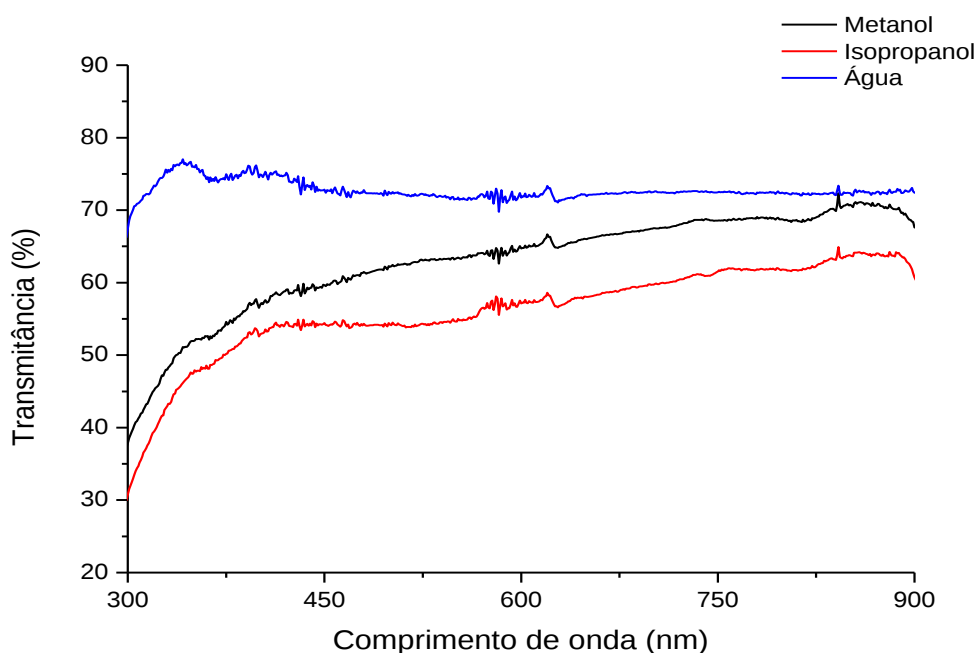


Figura 36. Espectros de transmitância dos sobrenadantes utilizando diferentes solventes no processo de esfoliação da **EU-MOF-2D**.

A análise das suspensões obtidas por espectroscopia na região do UV-Vis permitiu detectar, então, a presença de partículas que são impossíveis de serem observadas a olho nu. A região do visível (350-700 nm) no espectro (ver Figura 36) indicou uma variação na quantidade de partículas dispersas. De acordo com os resultados, a transmitância em ordem crescente é $\text{IsOH} < \text{MeOH} < \text{H}_2\text{O}$. A baixa porcentagem de transmitância indica uma maior concentração de partículas presente no sobrenadante.

Esse mesmo comportamento pode ser observado através do efeito *Tyndall*, que consiste na dispersão da luz por meio de partículas presentes em solução, como mostrado na Figura 37. Como esperado, pode-se observar que o efeito *Tyndall* não ocorre na suspensão usando água como solvente, ou seja, o composto não sofreu esfoliação como indicado pela alta

transmitância. Dentre os solventes utilizados, a eficiência no rompimento das forças intermoleculares presentes entre as monocamadas, em ordem decrescente, é: IsOH ~ MeOH > H₂O.



Isopropanol

Metanol

Água destilada

Figura 37. Efeito Tyndall das suspensões do material **EU-MOF-2D** em diferentes solventes (da esquerda para a direita, isopropanol, metanol e água).

4.1.8. Espectroscopia de Luminescência

A olho nu, o composto **EU-MOF-2D** apresenta luminescência intensa quando exposto à radiação ultravioleta, com emissão na região do vermelho. Os espectros de excitação e emissão, obtidos no estado sólido a temperatura ambiente, são apresentados na Figura 38. A luminescência do composto é atribuída principalmente aos níveis de energia excitado do ligante orgânico com uma transferência de energia subsequente para os níveis excitados dos íons lantanídeos, que então exibem uma forte emissão de luz (efeito antena). Os espectros de emissão apresentam as transições características do íon Eu³⁺, a partir do nível excitado ⁵D₀ para o nível fundamental ⁷F_J, que foram compiladas na Tabela 5.

Tabela 5. Transições intraconfiguracionais (observadas) associadas a emissão do **EU-MOF-2D**.

Transição	Comprimento de onda (nm)
⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	580
⁵ D ₀ → ⁷ F ₁	588, 594, 599
⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	611, 618
⁵ D ₀ → ⁷ F ₃	650, 656
⁵ D ₀ → ⁷ F ₄	687, 691, 695, 702, 706

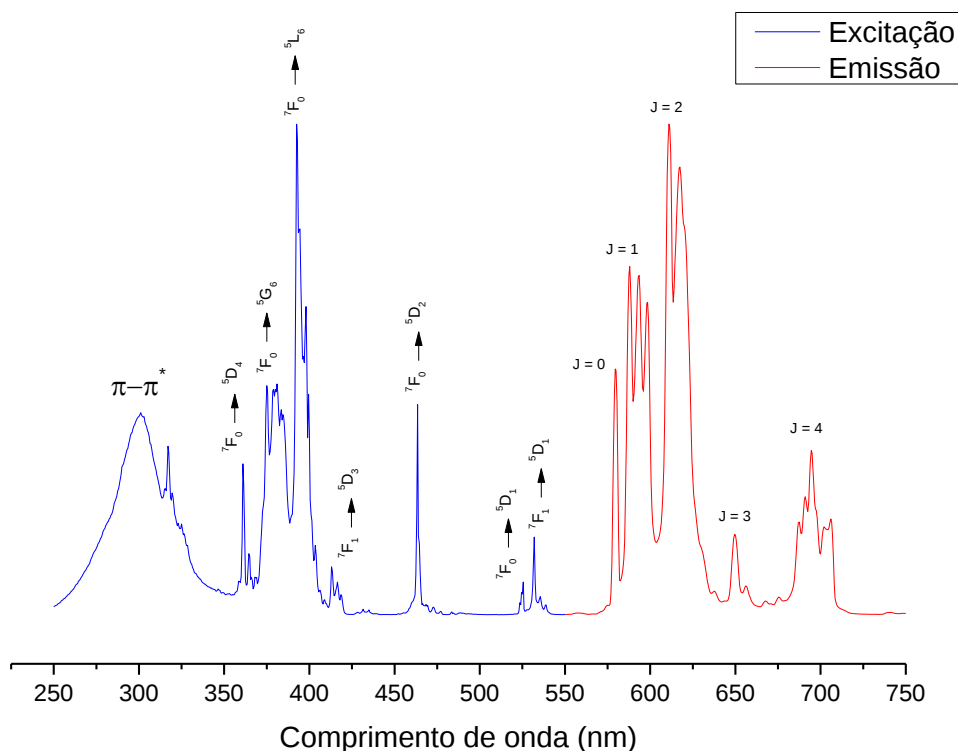


Figura 38. Espectros de luminescência do material **EU-MOF-2D**. Espectro de excitação em azul ($\lambda_{exc.} = 392,5$ nm); Espectro de emissão em vermelho ($\lambda_{ems.} = 611$ nm).

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é uma transição típica de dipolo elétrico e é muito sensível à simetria local dos íons európio. A presença de apenas um pico associado à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, sugere a existência de apenas um sítio de simetria ao redor do íon Eu^{3+} e um ambiente de simetria baixa (BINNEMANS, 2015). Convém destacar que esses resultados estão de acordo com a resolução estrutural do monocristal obtido. O espectro de excitação obtido com $\lambda_{exc.} = 611$ nm apresentou uma banda larga na região de 250-350 nm, associada a uma banda intraligante do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ responsável pelo efeito antena. Podem ser observadas também as bandas associadas às transições intraconfiguracionais do íon európio (atribuições na Figura 38). Cabe ressaltar que os espectros de emissão obtidos com excitação fixada em $\lambda_{exc.} = 301$ nm (absorção do ligante 2,6- H_2PDC) ou $\lambda_{exc.} = 392,5$ nm (absorção do íon Eu^{3+}) apresentam transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ idênticas, evidenciando se tratar de um mesmo ambiente de coordenação com forte emissão do íon európio, gerado pelo efeito antena.

Com base no espectro de emissão, foi construído o diagrama de energia para o composto **EU-MOF-2D**, que está mostrado na Figura 39. A natureza do ligante orgânico (presente na estrutura) pode gerar uma mistura dos estados tripletos com um aumento na eficiência do cruzamento intersistema (devido ao acoplamento spin-órbita) possibilitando a emissão de

estados proibidos, ou seja, estado tripleto T_1 . Com base na banda de absorção π - π^* , cujo máximo se encontra em 301 nm, não é possível estimar (com propriedade) os níveis de energia do ligante (estado excitado S_1 e tripleto T_1). Para tal compreensão, são necessários cálculos teóricos como o método *Sparkle* (DUTRA; BISPO; FREIRE, 2014) ou a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (WILBRAHAM; COUDERT; CIOFINI, 2016). Entretanto, é conhecido o fato de que a transferência de energia só ocorre de um nível energético mais alto para outro de menor energia. No entanto, só foi possível nesse trabalho determinar as energias das bandas de emissão do íon európio, 17.241,38 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$), 17.006,80 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), 16.366,61 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), 15.384,61 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_3$) e 14.388,50 cm^{-1} ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$).

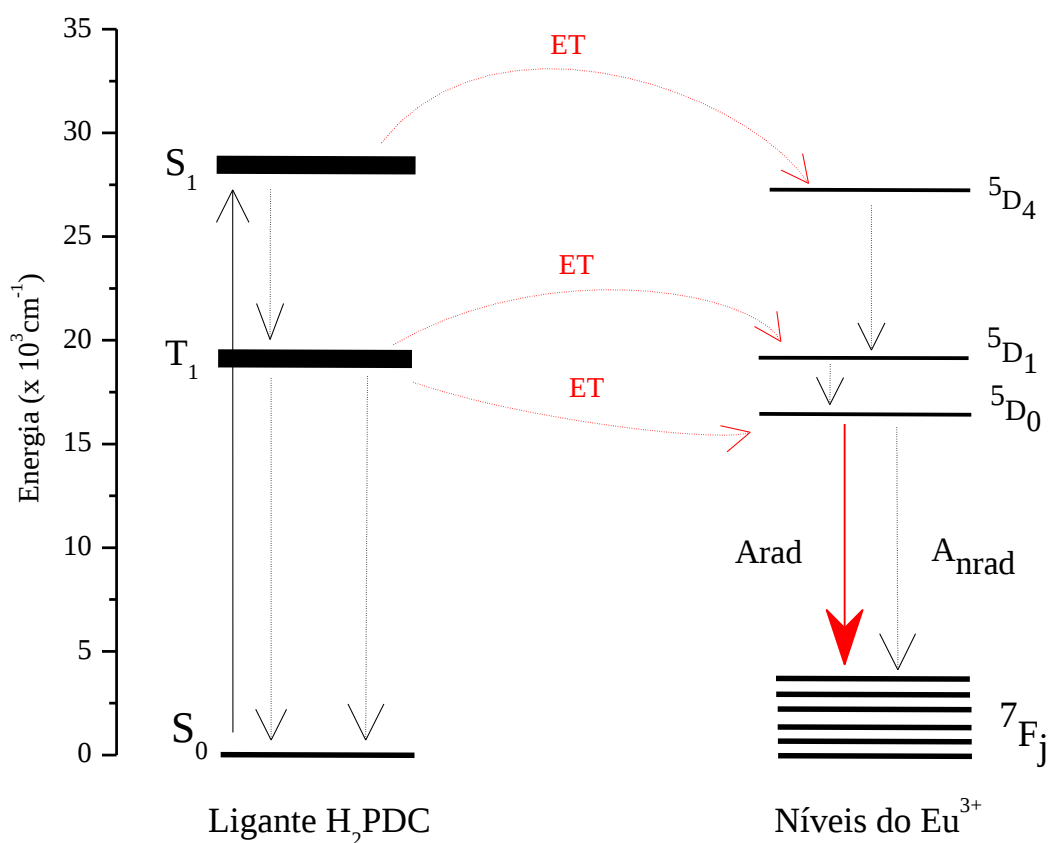


Figura 39. Representação do diagrama de energia do material **EU-MOF-2D** ilustrando os possíveis caminhos de excitação e relaxação. S_0 estado fundamental singlete, S_1 estado excitado singlete, T_1 estado excitado tripleto, ET transferência de energia, A_{rad} decaimento radiativo e A_{nrad} decaimento não-radiativo.

O tempo de vida do estado emissor 5D_0 do composto **EU-MOF-2D** foi obtido pela curva de decaimento através de um ajuste mono-exponencial mostrada na Figura 40. O ajuste revela um tempo de vida de $\sim 1,3$ ms, tanto para excitação no ligante quanto no íon európio. Os

resultados de eficiência quântica (ϕ) foram obtidos com o auxílio do *software* LUMPAC (DUTRA; BISPO; FREIRE, 2014) (ver *inset* Figura 40) com um valor de cerca de 24%.

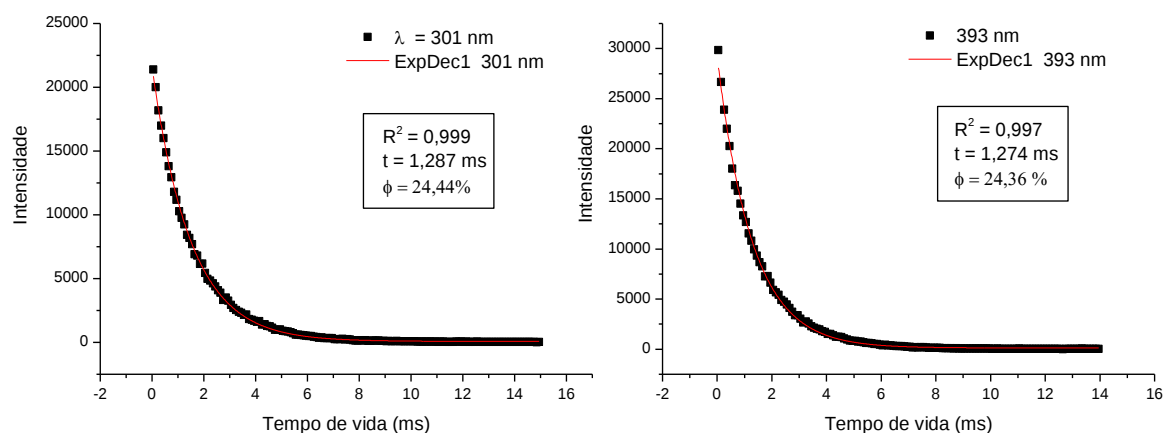


Figura 40. Curvas de decaimento do estado emissor 5D_0 do material **EU-MOF-2D** com emissão fixada em 611 nm e excitação em 301 nm (ligante, lado esquerdo da figura) e 393 nm (íon európio). *Inset*: coeficiente de ajuste, tempo de vida e eficiência quântica ϕ .

4.1.9. Ensaios de estabilidade química do material em água

A estabilidade do material **EU-MOF-2D** foi investigada em água com imersão em diferentes intervalos de tempo. O sólido foi então isolado, recebendo o código **CMS31-W** e submetido à análise de difração de raios-X de pó (ver Figura 41). O padrão de difração observado se distingue do composto de partida (**EU-MOF-2D**), concluindo que este não apresenta estabilidade em água. Entretanto, após a imersão em água, o composto formado **CMS31-W** também apresenta alta cristalinidade (ver difratograma em vermelho na Figura 41). Deve ser destacado nesse momento que o processo é reversível, uma vez que quando o composto **CMS31-W** é submetido a um processo de ativação, ele se reorganiza na sua estrutura de partida (**EU-MOF-2D**), como ilustrado no difratograma em azul da Figura 41. Portanto, os resultados da difração revelam um sistema reversível, de modo que após a ativação, a estrutura se reorganiza na conformação de origem.

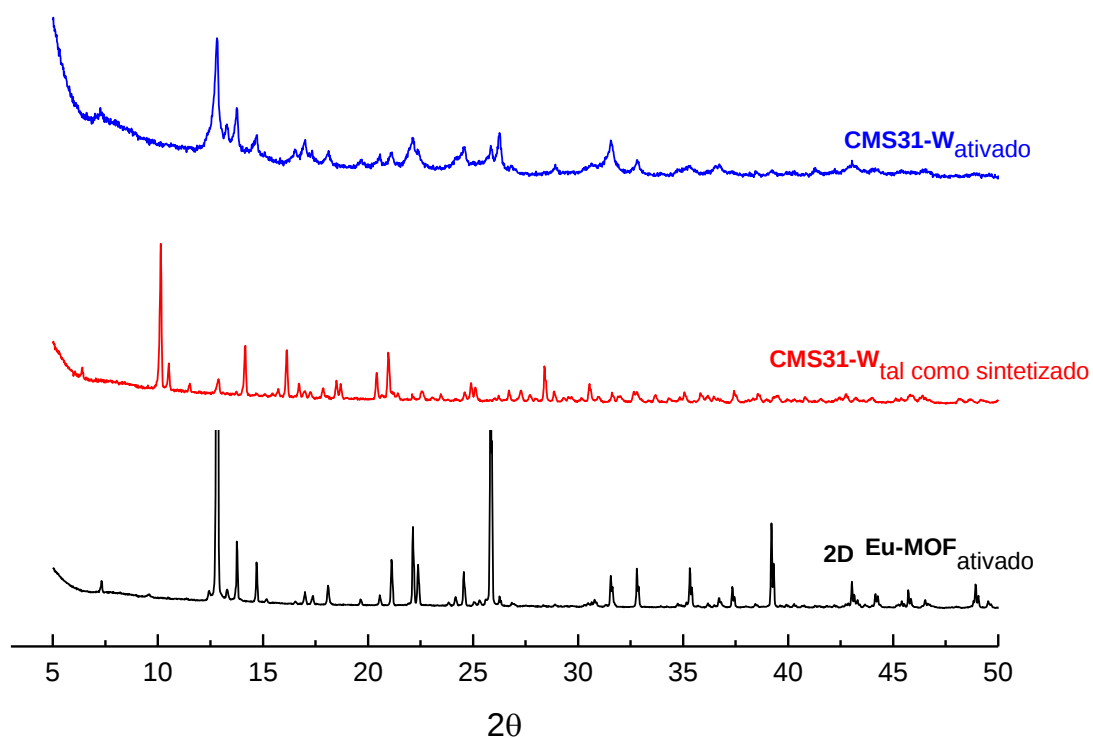


Figura 41. Difratomogramas de raios-X para verificar a estabilidade química do material **EU-MOF-2D** em água, com formação do composto **CMS31-W**.

Os compostos de európio antes (**EU-MOF-2D**) e após (**CMS31-W**) imersão em água, assim como aquele obtido após ativação (**CMS31-W_{ativado}**) (vácuo e aquecimento a 120 °C por 24 horas) foram submetidos a ensaios de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (ver Figura 42). Uma análise comparativa entre os espectros revelou a presença de moléculas de água no composto **CMS31-W** (ver a seguir), bem como o deslocamento da banda referente ao modo vibracional dos grupos carboxilato do ligante 2,6-piridinadicarboxílico de 1607 para 1583 cm^{-1} quando comparado ao composto de origem.

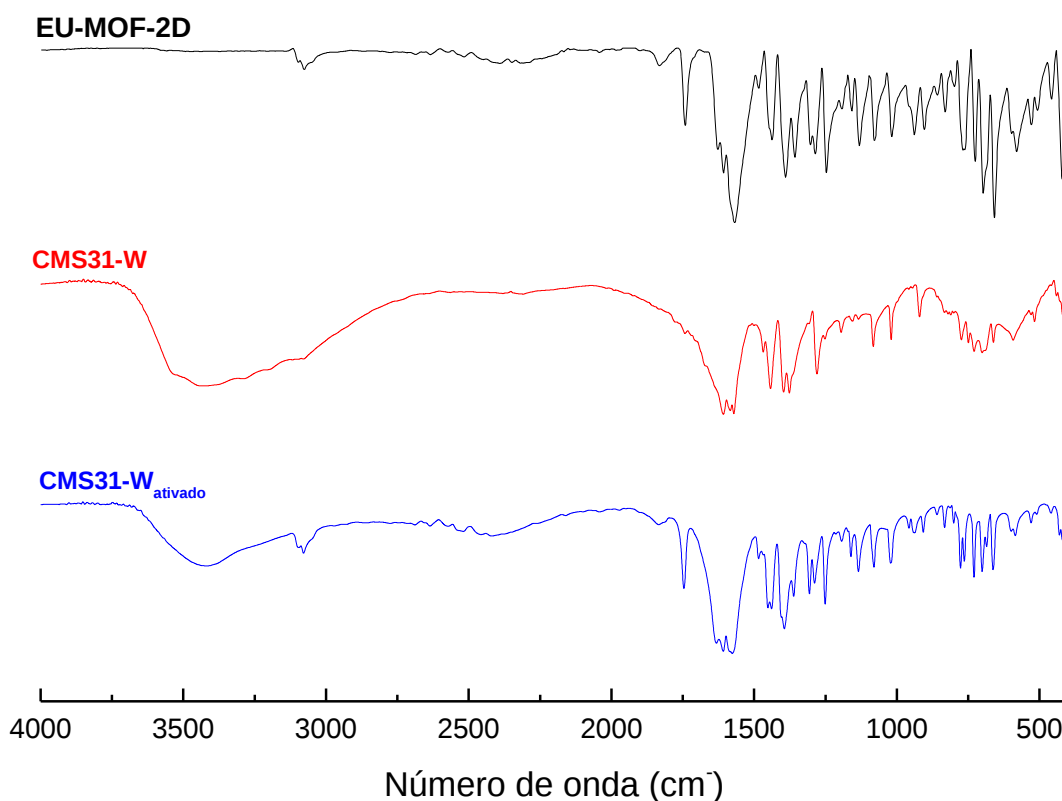


Figura 42. Comparação dos espectros de absorção vibracional no IV dos compostos **EU-MOF-2D**, **CMS31-W** e **CMS31-W_{ativado}**.

A banda larga observada no espectro do composto **CMS31-W** (linha vermelha) na região de $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ (região associada ao modo vibracional νOH) sugere a presença de água e/ou de interações do tipo ligação de hidrogênio. Após o processo de ativação (**CMS31-W_{ativado}**) essa banda se apresenta menos intensa, podendo inclusive estar associada, nesse caso, a pastilha de KBr utilizada na análise, ressaltando se tratar de um composto higroscópico. A banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ reaparece no espectro após a remoção das moléculas de água, sugerindo que essas moléculas interagem por ligação de hidrogênio com a carbonila da estrutura, justificando sua ausência no composto **CMS31-W** assim como o deslocamento para menores frequências. Uma atribuição detalhada dos modos vibracionais é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6. Principais bandas e modos vibracionais dos compostos **EU-MOF-2D**, **CMS31-W** e **CMS31-W_{ativado}**.

Atribuição dos modos vibracionais	EU-MOF-2D	CMS31-W	CMS31-W _{ativado}
$\nu(\text{O-H})$	-	3438 s	3426 m
$\nu(\text{O-H})$	-	3286 s	-
$\nu(\text{C-H})$	3077 w	3077 m	-
$\nu(\text{C=O})$	1741 m	-	1746 m
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1607 m	1607 vs	1608 vs
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	-	1583 vs	1586 vs
$\nu(\text{CN})_{\text{ar}}$	1568 vs	1571 vs	1574 vs
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1389 s	1396 s	1394 s
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	-	1376 s	-
$\nu(\text{CC}), \delta(\text{OH})$	1284 m	1279 m	1288 m
$\nu(\text{CN})_{\text{ar}}, \nu(\text{CC})$	1246 s	1251 vw	1251 s
$\gamma(\text{CH})$	938 m	-	939 vw
$\gamma(\text{CH})$	-	920 m	-
$\delta(\text{COO})$	-	749 m	-
$\delta(\text{COO})$	725 s	729 s	729 s
$\gamma(\text{COO})$	530 m	530 m	529 vw

ν , Estiramento; δ , deformação no plano; γ , deformação fora do plano; vs, muito forte; s, forte; m, médio; w, fraco; subscritos: as, assimétrico e s, simétrico.

Os resultados da análise elementar permitem sugerir a composição estequiométrica $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{EuN}_2\text{O}_{14}$ associada à fórmula mínima $[\text{Eu}(\text{PDC})(\text{HPDC})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para o composto **CMS31-W**. Os resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados da análise elementar dos compostos **CMS31-W** e **EU-MOF-2D**.

Composto	Obtido (calculado)		
	%C	%H	%N
CMS31-W	28,53 (28,39)	3,02 (3,40)	4,71 (4,73)
EU-MOF-2D	35,21 (34,87)	1,31 (1,25)	6,6 (5,81)

O composto **CMS31-W** é conhecido na literatura (WANG et al., 2012), (BRAYSHAW et al., 2005). Trata-se de um polímero de coordenação com crescimento tridimensional por meio de interações de ligação de hidrogênio (ver Figura 45 a seguir). Como mostra a Figura 43, o íon európio apresenta número de coordenação igual a 9, dois ligantes piridínicos tridentados (sendo

um deles protonado), seis moléculas de água sendo duas delas coordenadas e as demais solvatadas, e um átomo de oxigênio proveniente de uma ligação em ponte. Como ilustrado na figura, o modo de coordenação do ligante se altera no composto **CMS31-W**, de *c* (**EU-MOF-2D**) para *b* (**CMS31-W**) (ver modos de coordenação na Figura 34).

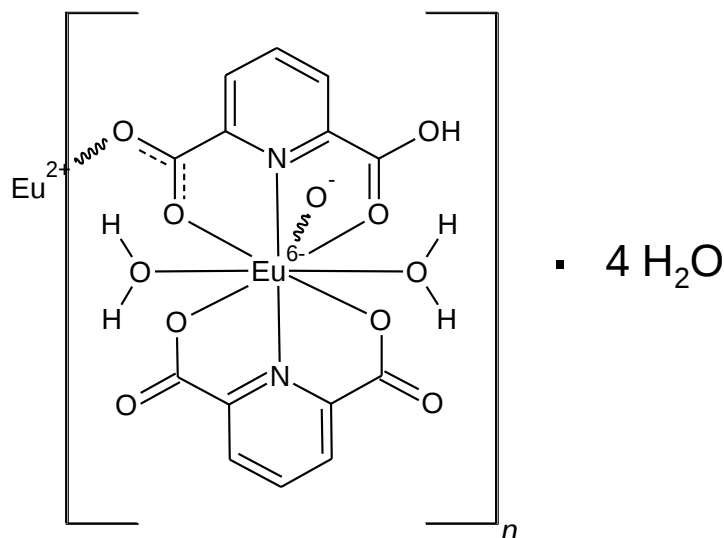


Figura 43. Ambiente de coordenação do íon európio (III) no composto **CMS31-W**. **Fonte:** Autora

O resultado da análise elementar (ver Tabela 7) do material **CMS31-W** quando comparado com o composto de partida (**EU-MOF-2D**), apresenta um aumento do percentual de hidrogênio que está de acordo com a presença de moléculas de água no ambiente de coordenação.

Como pode ser verificado analisando a Figura 44, o padrão de difração do composto **CMS31-W** pode ser comparado com o padrão calculado da estrutura $\{[\text{Eu}(\text{HPDA})(\text{PDA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ reportada por Wang e indexada na base de dados CCDC (ficha 740891) e Brayshaw indexada no CCDC 252251. (WANG et al., 2012)(BRAYSHAW et al., 2005)

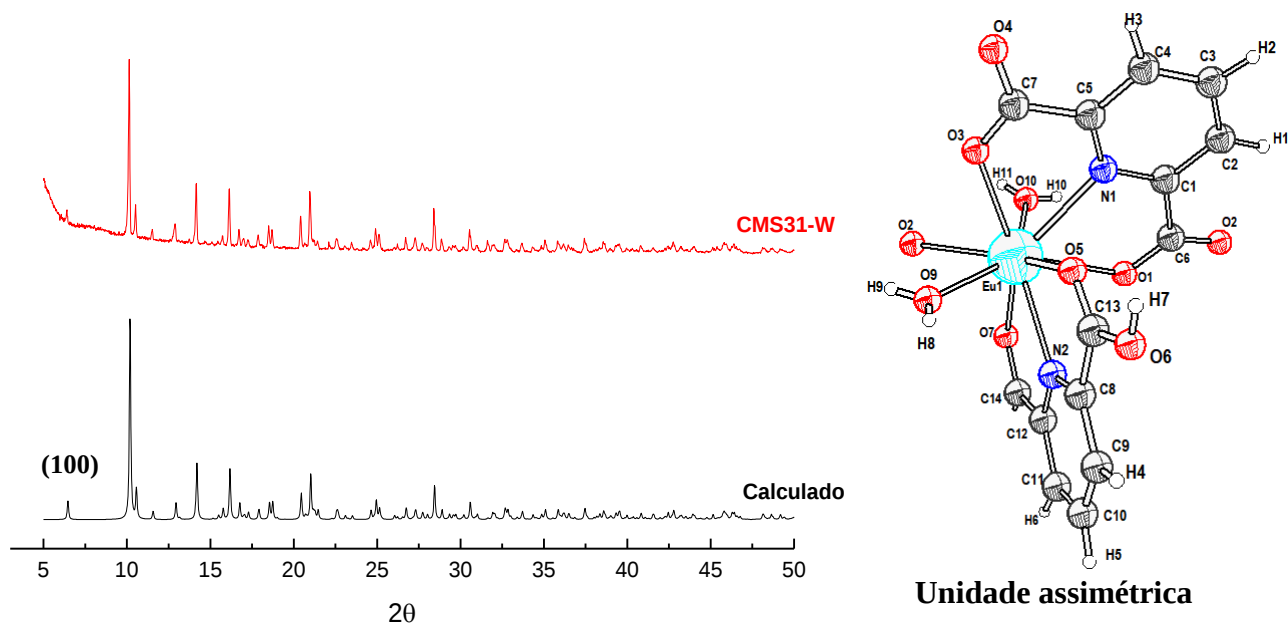


Figura 44. Comparação dos padrões de difração de raios-X de pó do composto **CMS31-W** (em vermelho) e a estrutura calculada $\{[\text{Eu}(\text{HPDA})(\text{PDA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (em preto). *Inset:* Unidade assimétrica com exclusão das moléculas-hóspedes de água. Európio, azul turquesa, Oxigênio, vermelho, Nitrogênio, azul, Carbono, preto, Hidrogênio, branco. **Fonte:** (WANG et al., 2012)(BRAYSHAW et al., 2005)

As moléculas de água solvatadas do composto $\{[\text{Eu}(\text{HPDA})(\text{PDA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**CMS31-W**) atuam rompendo as interações $\pi \cdots \pi$ *stacking* presentes na estrutura do polímero **EU-MOF-2D**, aumentando a distância interplanar entre as monocamadas e contribuindo com interações de ligação de hidrogênio entre elas, além de gerar uma reorientação dos ligantes coordenados. De fato, após a imersão da estrutura **EU-MOF-2D** em água (originando o composto **CMS31-W**), o pico de difração referente ao plano (100) se desloca de $7,38^\circ$ para $6,46^\circ$, respectivamente. O deslocamento do pico para baixos ângulos indica uma expansão da distância interplanar basal. Segundo a lei de Bragg, a distância basal passa de 11,96 Å para 13,67 Å evidenciando a intercalação das moléculas de água entre as monocamadas da estrutura, como pode ser observado na Figura 45A. Na Figura 45B, destaque foi dado às moléculas de água entre as lamelas.

Entretanto, os resultados no infravermelho, difração de raios-X e análise elementar indicam tratar-se de um sistema reversível. Ou seja, após o processo de ativação do composto **CMS31-W**, as moléculas de água coordenadas são removidas, gerando sítios abertos (não coordenados) para a coordenação do ligante, retornando assim à conformação de origem, o composto **EU-MOF-2D**, como ilustrado na Figura 46.

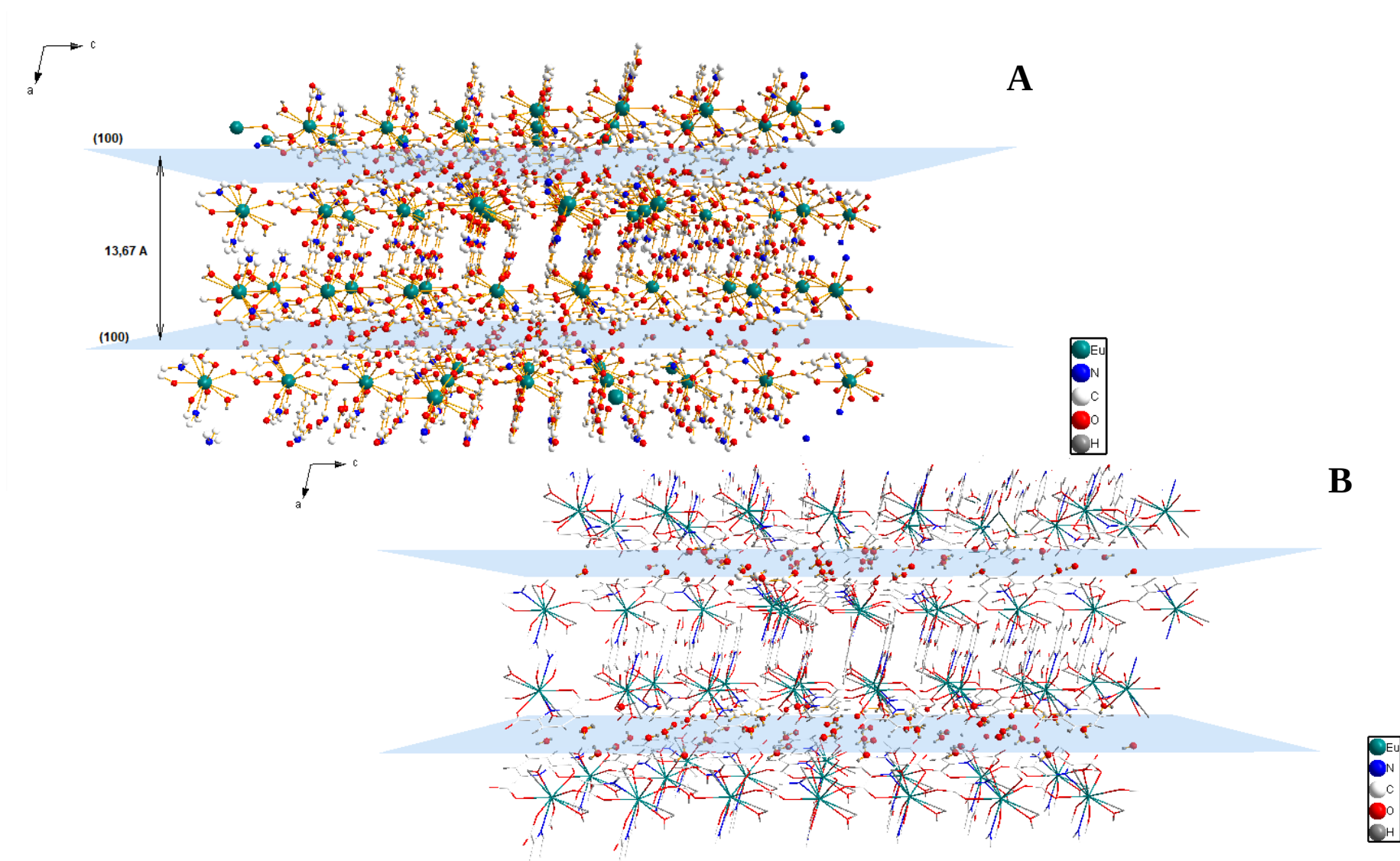


Figura 45. Distância inter-lamelar no composto CMS31-W. (A) destaque na estrutura e (B) destaque nas moléculas de água entre as lamelas (ver modelo *ball and stick* nos planos em azul).

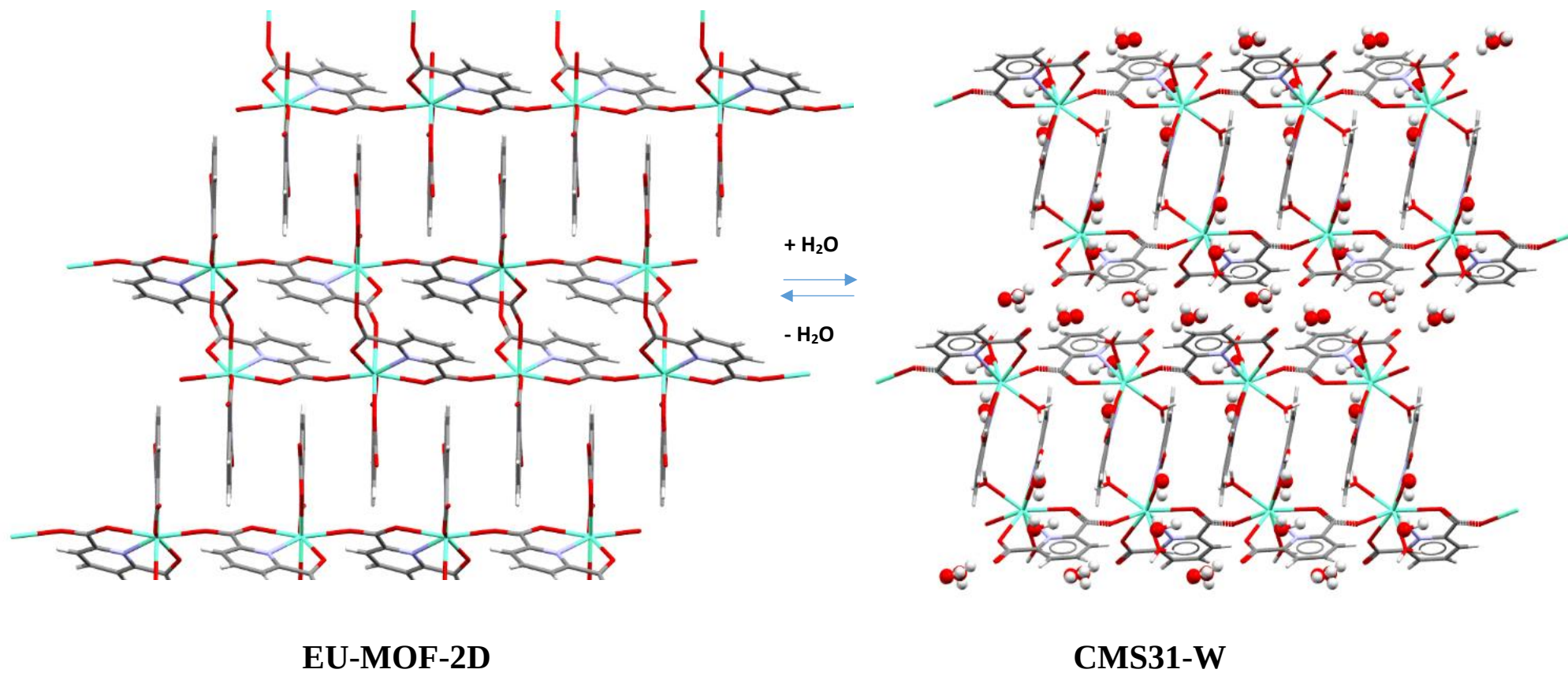


Figura 46. Comportamento reversível do material EU-MOF-2D em água

4.1.10. Cálculo do número de moléculas de água via método de Horrocks do CMS31-W

Utilizando o método descrito por Horrocks (SUPKOWSKI; HORROCKS, 2002), foi possível comprovar o número de moléculas de água no composto **CMS31-W**. O tempo de vida obtido com base na curva de decaimento da luminescência é mostrado na Figura 47. O número de moléculas de água (n_w) na primeira esfera de coordenação foi calculado de acordo com a equação (2), onde τ é o tempo de vida (ms) e W_R , a taxa de decaimento radiativo (ms).

$$n_w = 1,11 \left[\left(\frac{1}{\tau} \right) - W_R - 0,31 \right] \quad (2)$$

A curva de decaimento da luminescência apresenta um melhor ajuste na exponencial de segunda ordem ($r^2 = 0,987$) sugerindo a presença de dois sítios de simetria no sistema, Eu_1 e Eu_2 . A presença de mais de um sítio de simetria mostra que a estrutura cristalina do polímero $\{([Eu(HPDA)(PDA)(H_2O)_2] \cdot 4H_2O)_n$ (**CMS31-W**) apresenta um comportamento distinto em solução aquosa quando comparado com a estrutura no estado sólido. As probabilidades de decaimento radiativo (A_{rad}) e não radiativo (A_{nrad}) foram obtidas com o auxílio do *software* Lumpac com base na área das bandas associadas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$. Os valores dos tempos de vida (τ), coeficiente de ajuste (r^2), probabilidade de decaimento (A), número de moléculas de água (n_w) e eficiência quântica (ϕ) são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Tempos de vida, coeficiente de ajuste, probabilidade de decaimento, número de moléculas de água e eficiência quântica para o composto **CMS31-W**.

Amostra	τ (ms)	r^2	A (ms ⁻¹)	n _w	ϕ (%)
CMS31-W	$\tau_1 = 1,9670$	0,987	A _{rad} = 0,21315	0	41,93
			A _{nrad} = 0,29524		
	$\tau_2 = 0,4118$		A _{rad} = 0,21315	2,11	8,78
			A _{nrad} = 0,221521		

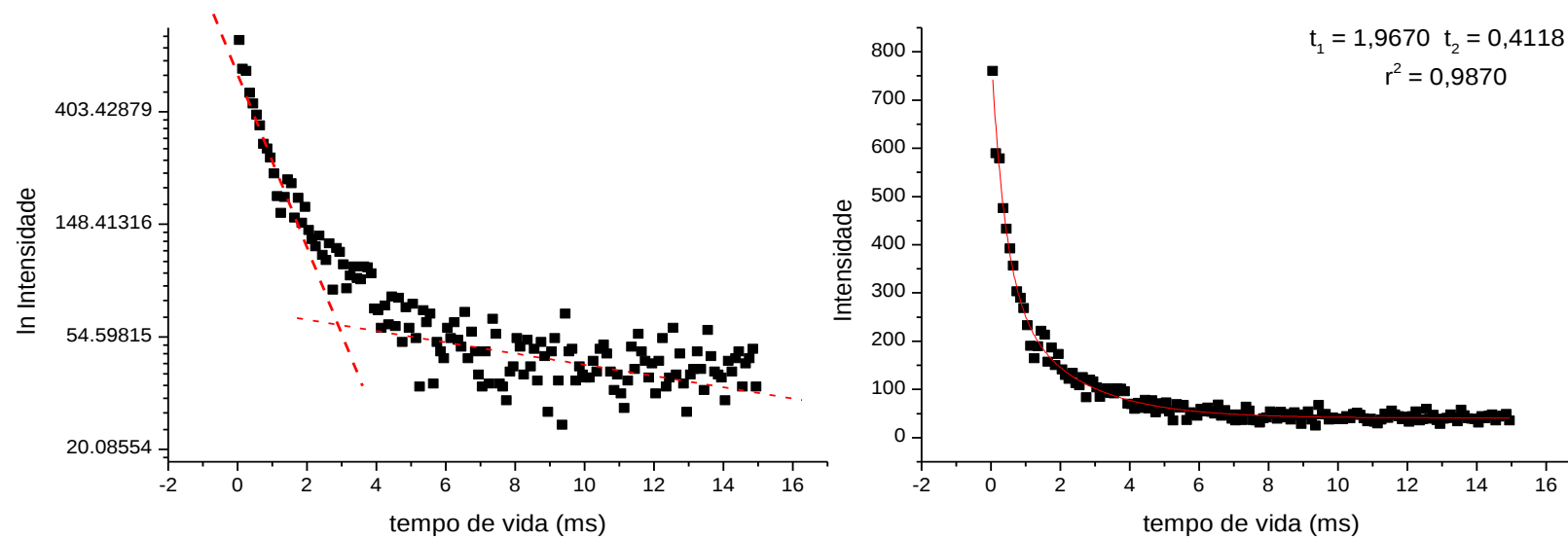


Figura 47. Curvas de decaimento radioativo do composto **CMS31-W** (obtido após imersão do **EU-MOF-2D** em água).

Como pode ser atestado através da análise da Tabela 8, a presença de duas moléculas de água na primeira esfera de coordenação leva a uma diminuição drástica no valor da eficiência quântica. Isso se dá pelo fato de que as moléculas de água, quando coordenadas ao íon európio (III), promovem o processo de relaxamento não-radiativo do estado 5D_0 do íon európio para os níveis vibracionais da molécula de água. Esse decaimento ocorre devido aos níveis que são próximos em questão de energia, como pode ser verificado na Figura 48.

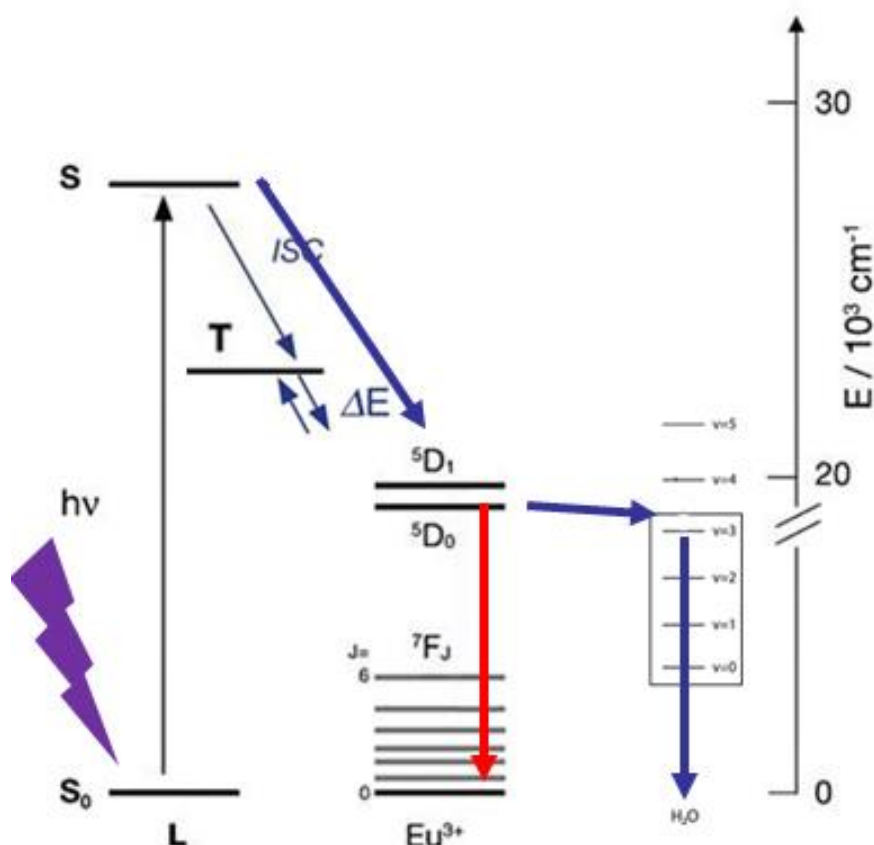


Figura 48. Ilustração do diagrama de energia evidenciando os processos de desativação não-radiativa pelos níveis energéticos das moléculas de água.

4.1.11. Análise Térmica do CMS31-W

A Figura 49 mostra as curvas TG/DTA do composto **CMS31-W**. A análise termogravimétrica revela a decomposição da amostra **CMS31-W** através de dois eventos de perdas de massa. O primeiro ocorre em temperaturas baixas (pico DTA em 81 °C) e pode ser atribuído à liberação de moléculas de água residual (16,57 %). O colapso da estrutura foi observado na região entre 380 - 460 °C, tendo sido acompanhado por dois picos DTA exotérmicos em 444 e 458 °C associados aos dois ligantes presentes na esfera

de coordenação do metal, moléculas de água e do ligante orgânico. A estrutura apresenta estabilidade térmica até 420 °C (próxima à temperatura de decomposição do composto de origem, **EU-MOF-2D**) e ao final do processo é gerado 30% de óxido de európio como resíduo final.

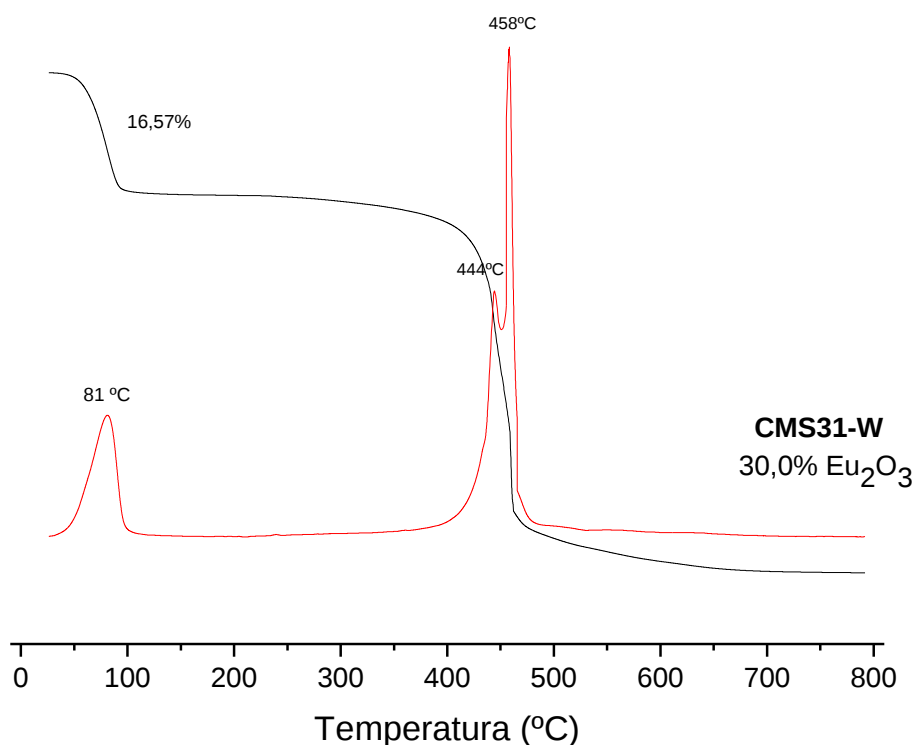


Figura 49. Curvas TG/DTA do composto **CMS31-W**. TG em preto e DTA em vermelho.

Como apresentado na Figura 50 e de acordo com os estudos de estabilidade e esfoliação química, foi possível propor duas vertentes de aplicação: solução aquosa e solução metanólica. Em solução aquosa, a instabilidade do composto **EU-MOF 2D** originou um sólido cristalino denominado de **CMS31-W**. Com base na estrutura conhecida (ver Figura 43) foi proposto a aplicação como sensor de pH objetivando a desprotonação/protonação da carboxila protonada. Já a estabilidade da **EU-MOF 2D** em solução metanólica, foi proposto o sensoriamento de nitrocomposto (ácido pícrico) em dispersão da amostra em solvente metanol.

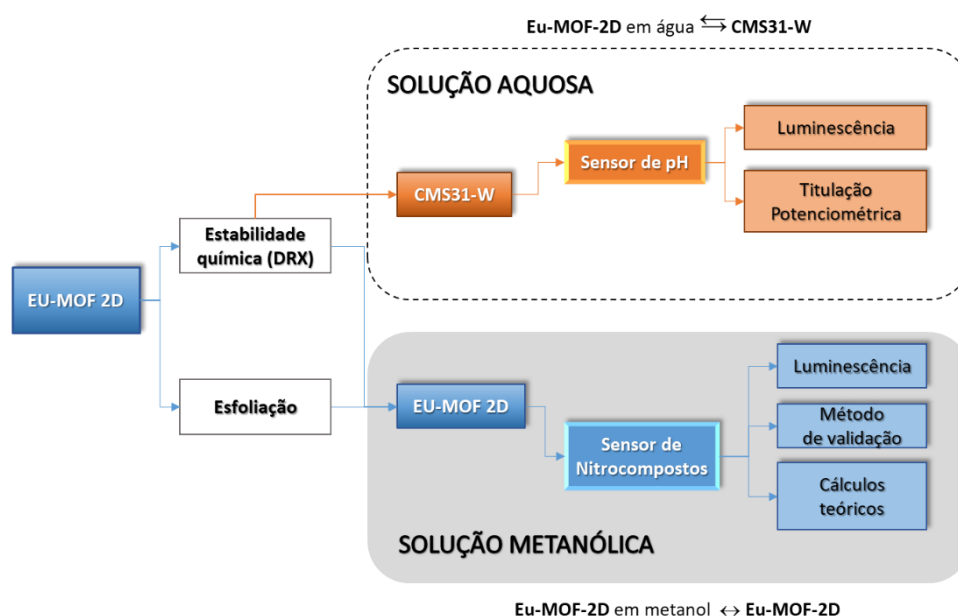


Figura 50. Fluxograma da aplicação dos compostos CMS31-W e EU-MOF 2D.

4.1.12. CMS31-W como sensor luminescente de pH

Conhecendo o comportamento da estrutura do composto **EU-MOF-2D** em solução aquosa, com formação do composto **CMS31-W**, investigou-se a possibilidade de uso desse material no sensoriamento de pH, por meio da protonação e/ou desprotonação dos grupos carboxilatos presentes na estrutura (ver Figura 43). Sendo assim, o composto foi imerso em diferentes soluções aquosas de pH controlado (HCl ou NaOH) variando do meio ácido ao básico. O processo de imersão ocorreu por 1 hora nas amostras **CMS31-W@pH 3, 5, 7 e 9** (correspondendo aos respectivos pHs de 3, 5, 7 e 9) e por 24 horas nas amostras **CMS31-W@pH1** e **CMS31-W@pH11**. Foram, então, obtidos padrões de difração para todas as amostras, que estão apresentados na Figura 51. Como pode ser observado, o composto **CMS31-W** apresentou uma elevada estabilidade química nos diferentes ambientes químicos.

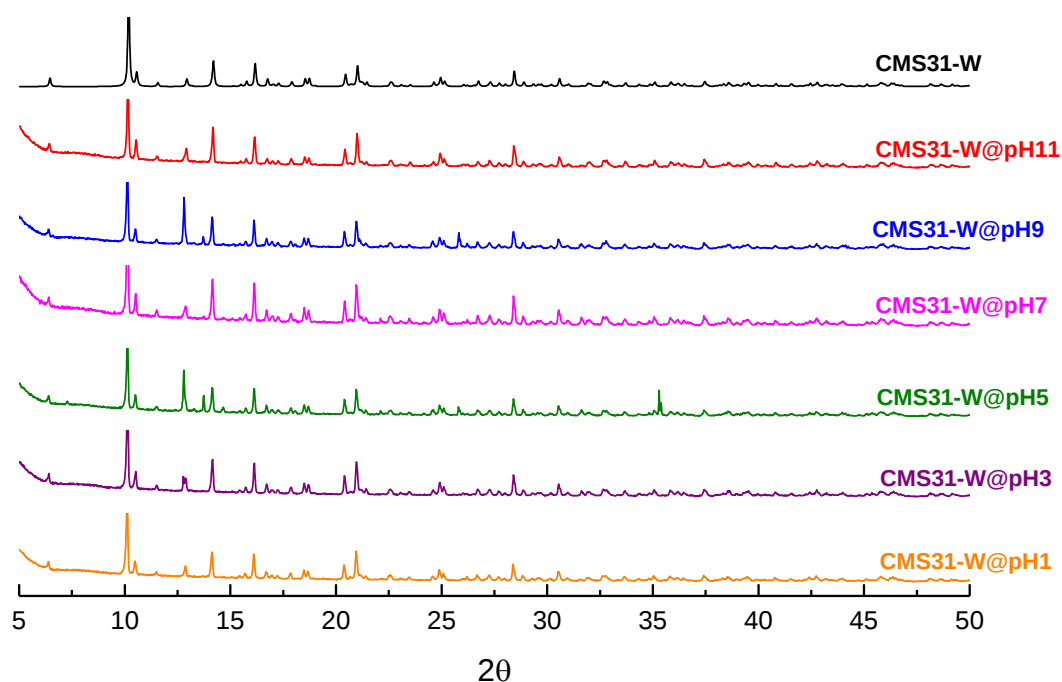


Figura 51. Difrátogramas do composto **CMS31-W** e das amostras **CMS31-W@pH** em soluções aquosas na faixa de pH de 1 a 11.

De modo a investigar, então, se havia de fato a possibilidade de sensoriamento de pH por parte do material **CMS31-W**, foi proposta uma titulação potenciométrica acoplada ao fluorímetro (ver Figuras 52-53). A Figura 52 comprova o efeito que o pH apresenta sobre a luminescência do composto, enquanto que na Figura 53, é possível observar a variação da intensidade da luminescência com a variação do pH do meio.

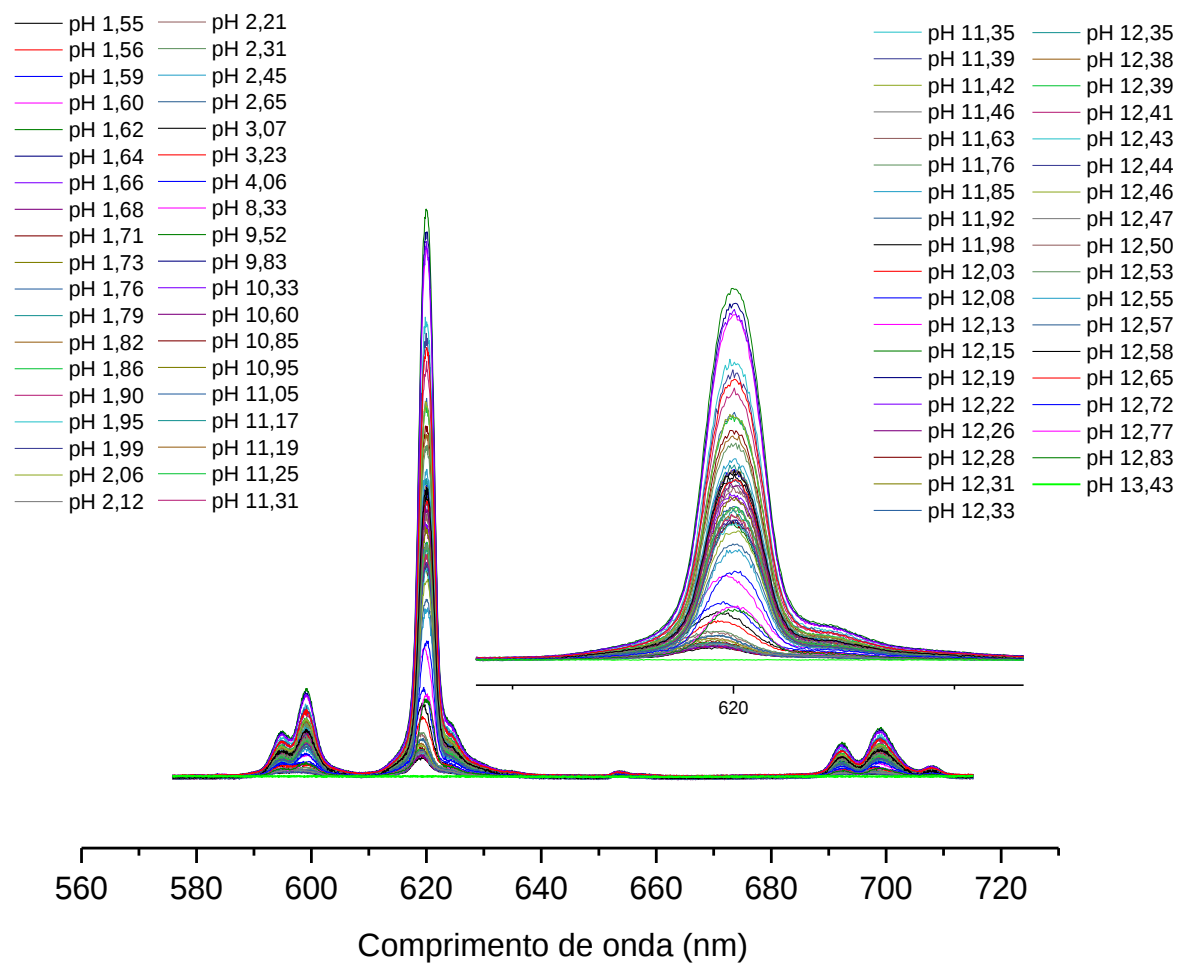


Figura 52. Espectros de emissão registrados após a titulação da amostra **CMS31-W** com solução aquosa de NaOH 0,143 mol.L⁻¹ ($\lambda_{em.} = 616$ nm; $\lambda_{exc.} = 393$ nm). *Inset:* Ampliação da transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

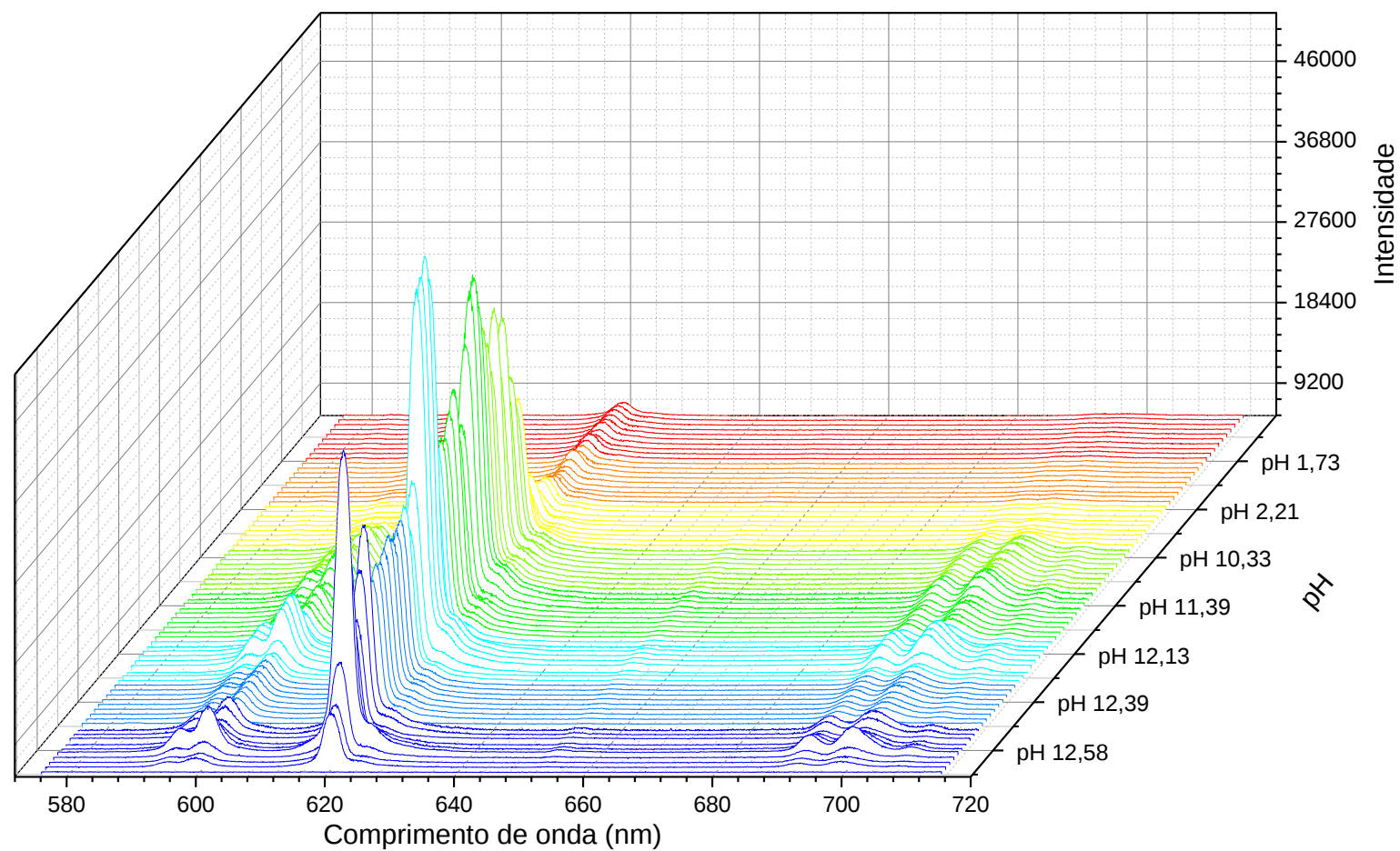


Figura 53. Espectros de emissão 3D da dispersão da amostra **CMS31-W** mediante uma titulação com solução aquosa de NaOH 0,285 mol.L⁻¹. ($\lambda_{em.}$ = 619 nm; $\lambda_{exc.}$ = 393 nm).

Os resultados mostraram alta sensibilidade do composto de európio $\{([Eu(HPDA)(PDA)(H_2O)_2] \cdot 4H_2O)_n\}$ (**CMS31-W**) a variações do pH. Como ilustra a Figura 54, a intensidade de emissão aumenta gradualmente desde pH 1,55 até pH 11,40 e a partir desse valor, é observada uma diminuição drástica na luminescência, que é então suprimida (*quenching*) em pH 13,43.

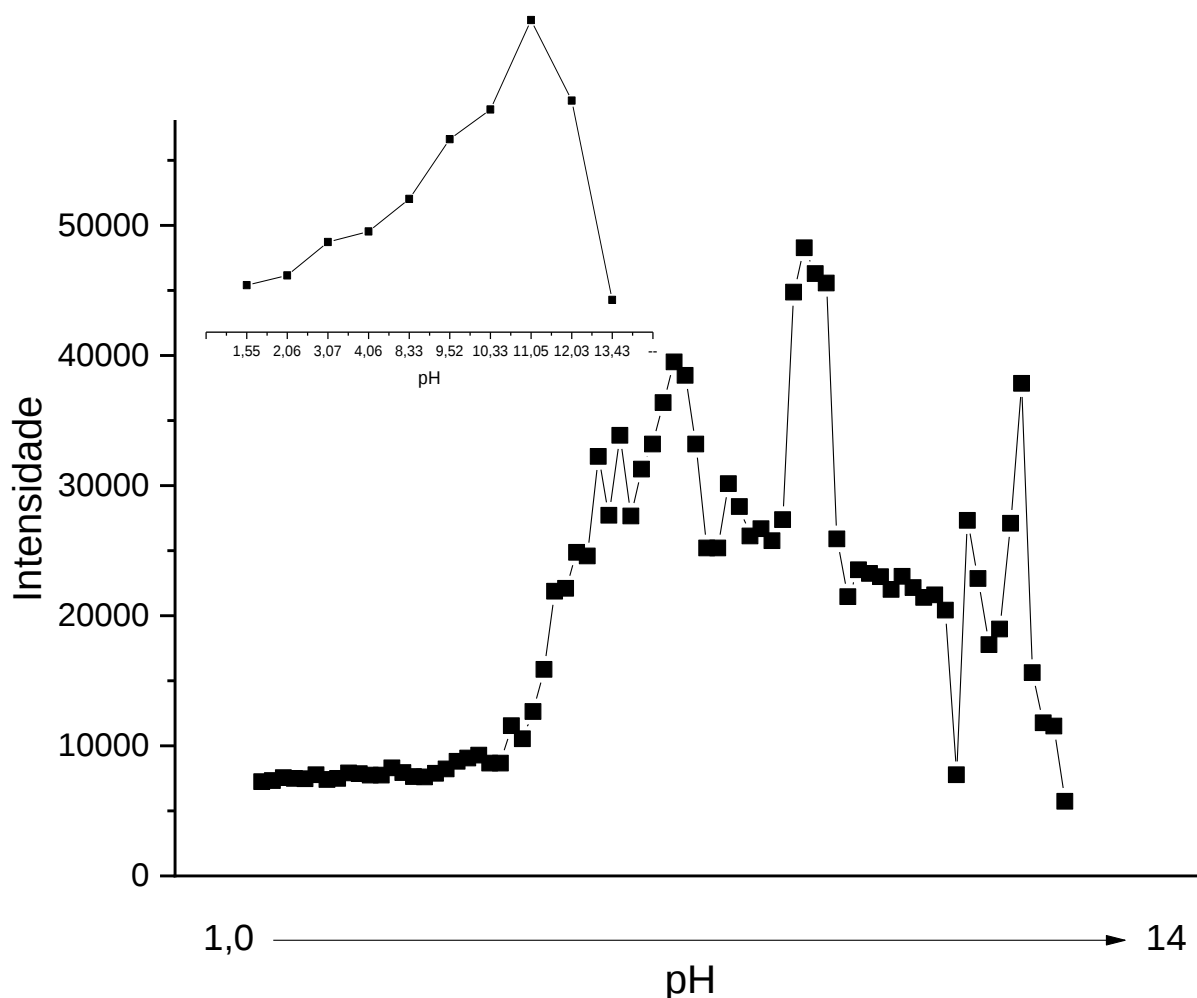


Figura 54. Variação da intensidade da luminescência das suspensões das amostras **CMS31-W@pH1-14** em função do pH ($\lambda_{em} = 619$ nm). *Inset:* Representação da tendência geral da variação da intensidade de luminescência com o pH.

Acredita-se que em valores de pH próximos ou maiores do que 11,5, o excesso de íons OH^- favorece a formação de hidróxidos de európio, resultando no colapso estrutural do polímero de coordenação e consequentemente à supressão da luminescência. O sólido formado após imersão do composto **CMS31-W** em pH 13,43 foi centrifugado, lavado e seco em dessecador a vácuo e submetido a estudos por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, como mostrado na Figura 55.

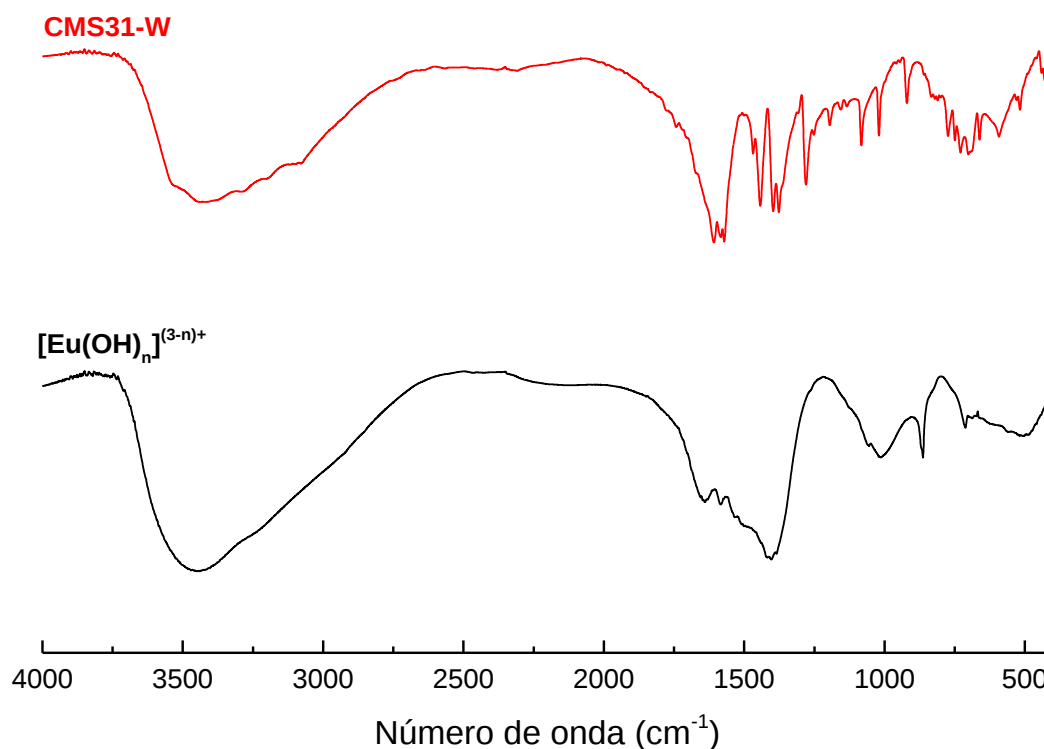


Figura 55. Comparação entre os espectros no infravermelho do composto **CMS31-W** (em vermelho) e do hidróxido de európio (em preto).

As bandas observadas no espectro do composto $[\text{Eu}(\text{OH})_n]^{(3-n)+}$ se apresentam alargadas, e sem a presença das absorções típicas do composto **CMS31-W** ou do próprio ligante livre 2,6- H_2PDC . A banda larga, cujo máximo pode ser observada em $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ pode ser preferencialmente atribuída aos modos vibracionais de estiramento da ligação O-H.

Com base em estudos dessa natureza envolvendo o sensoriamento de pH a partir de MOFs, é plausível supor que o aumento gradual da intensidade da emissão da espécie **CMS31-W**, observada nesse trabalho quando o pH varia de aproximadamente 1 até 11, deva estar relacionado às alterações estruturais no material, como por exemplo, reações de protonação/desprotonação dos grupos carboxilatos. Para confirmar essa hipótese, a amostra **CMS31-W** ($0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$, $\text{pH} = 3,1$) foi, então, titulada com uma solução de hidróxido de sódio $0,285 \text{ mol.L}^{-1}$. Em um primeiro teste, foram adicionados 10 mL de uma solução aquosa de HCl $0,299 \text{ mol.L}^{-1}$ levando o sistema para um pH igual a 1,55 (pH inicial de titulação, $V_{\text{NaOH}} = 0 \text{ mL}$). O ponto de equivalência ocorreu após a adição de aproximadamente 10 mL da solução alcalina. A curva de titulação apresentou uma característica de ácido forte x base forte, como pode ser observado na Figura 56. O composto **CMS31-W** permaneceu inalterado em solução após a adição de 50 mL de solução aquosa de NaOH $0,285 \text{ mol.L}^{-1}$ (aproximadamente pH

12,10). Após a adição de 10 mL de uma solução concentrada de NaOH 7,6 mol.L⁻¹, o pH subiu para pH 13,43. Nesse pH, a solução apresentou precipitado (provavelmente formação de hidróxido) e a luminescência foi suprimida, como mostrado anteriormente (ver Figura 54).

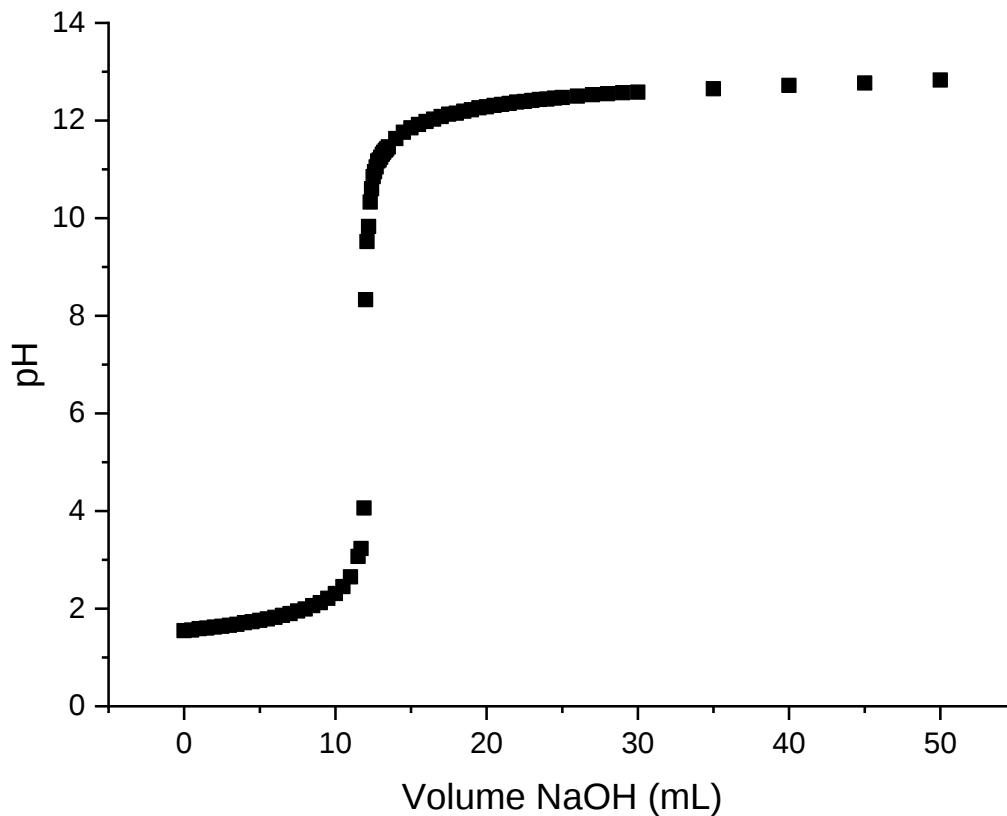


Figura 56. Curva de titulação de uma dispersão da amostra **CMS31-W** 0,5 mg.mL⁻¹ (após adição de 10 mL de HCl 0,299 mol.L⁻¹) com NaOH 0,285 mol.L⁻¹.

Em uma segunda investigação, a titulação foi realizada sem ajuste inicial de pH, partindo do pH inicial da dispersão (pH = 3,10) como mostrado na Figura 57. As curvas mostradas nas Figuras 56 e 57 apresentaram semelhanças na faixa de desprotonação (pH 3-10, ponto de viragem). Portanto, esses resultados permitem inferir que deva estar de fato ocorrendo um processo de protonação/desprotonação do ligante 2,6-H₂PDC presente na estrutura.

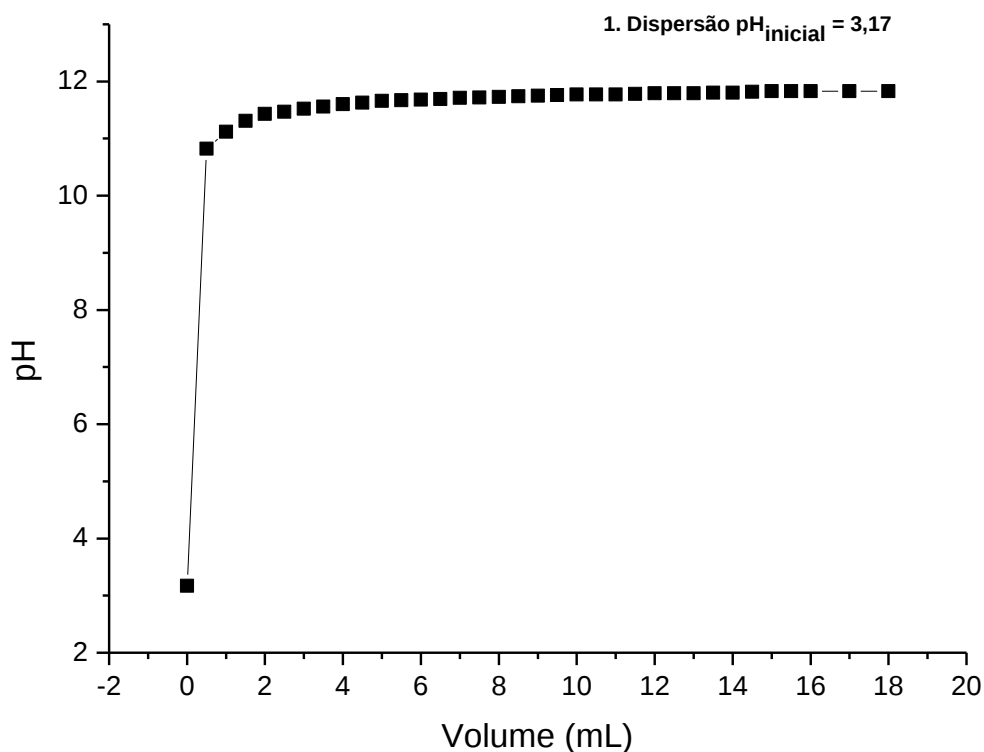


Figura 57. Curva de titulação de uma dispersão da amostra **CMS31-W** $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ com uma solução aquosa de $\text{NaOH } 0,285 \text{ mol.L}^{-1}$.

Portanto, com base no *inset* da Figura 54 e nas curvas de titulação (Figuras 56 e 57), sugere-se que o processo esteja relacionado a três diferentes etapas em função da faixa de valores de pH: meio ácido, pH 1 - 3 (Etapa 1); faixa de desprotonação, pH 3 - 8 (Etapa 2) e meio básico, pH 8 - 11 (Etapa 3), após o qual ocorre o colapso estrutural com formação de hidróxido de európio ($\text{pH} > 13$). O ligante 2,6- H_2PDC livre apresenta valores de pK_a s de 4,01 e 3,29, segundo o software *MarvinSketch 18.21*, com equilíbrio entre as espécies entre a faixa pH 4,01 - 3,29. Quando coordenado ao íon európio, o ligante piridinodicarboxílico apresenta equilíbrio entre as espécies na faixa de pH de 3 - 11 (ver Figura 57, por exemplo). Logo, ao diminuir ou aumentar o pH, a estrutura favorece a forma protonada e desprotonada, respectivamente. No entanto, quando o composto está em $\text{pH} > 13$, ele não apresenta mais emissão de luz, em consequência da ruptura das ligações metal-ligante, com subsequente formação de hidróxido de európio. Com base então nesses resultados, o provável mecanismo envolvido no sensoriamento de pH pelo polímero **CMS31-W** foi proposto e está apresentado na Figura 58.

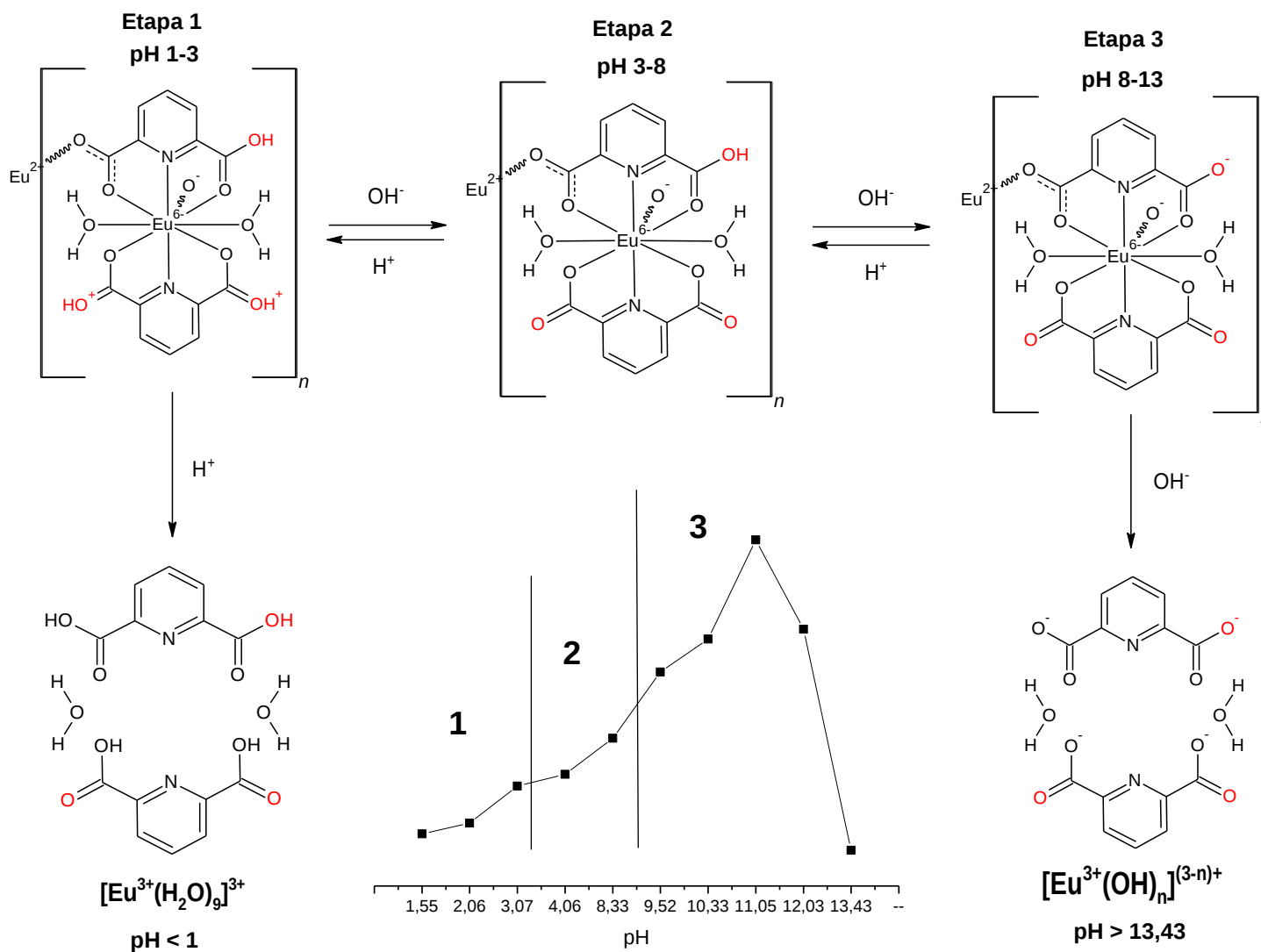


Figura 58. Representação do mecanismo de sensoriamento de pH proposto para o composto **CMS31-W**. *Inset*: Ilustração das etapas do processo de protonação/desprotonação do ligante 2,6-piridinadicarboxílico.

Como mostra o *inset* da Figura 58, a intensidade da luminescência não aumenta de modo tão drástico no intervalo de pH 3 – 8 (ver região 2). A razão para esse fenômeno pode estar relacionada com o aumento gradual da basicidade do meio, que faz com que a presença de grupos OH⁻ reajam com os prótons ácidos do ligante 2,6-H₂PDC. A desprotonação gera, então, formas adicionais de ressonância à estrutura, fornecendo mais estabilidade, ou seja, populando com maior eficiência o primeiro estado excitado do ligante orgânico. Como consequência, as transições características do íon Eu³⁺ são influenciadas gradativamente por causa do efeito antena. E por essa razão, em meio alcalino, à medida que o ligante vai sendo desprotonado, a intensidade da emissão vai aumentando uma vez que o estado emissor do íon európio vai sendo populado com maior eficiência.

Cabe destacar que esse comportamento vai ocorrendo até um limite (pH = 13,43), a partir do qual, com a formação do hidróxido de európio, ou seja, com o colapso estrutural da MOF de európio, a luminescência é extinta. O fenômeno de *quenching* pode ser inclusive observado a olho nu, e por essa razão, o material a princípio tem grande potencial para ser usado como um indicador fluorescente de pH.

4.1.13. Eu-MOF-2D como sensor luminescente seletivo para 2,4,6-trinitrofenol (ácido picrico) em solução metanólica

Os experimentos de sensoriamento de solventes e compostos nitroaromáticos foram realizados usando suspensões metanólicas do sólido de coordenação lamelar **EU-MOF-2D**, uma vez que ele é instável em solução aquosa. Cerca de 3 mg do material foi, então, disperso em soluções metanólicas 0,01 mol.L⁻¹ de diferentes analitos: tolueno, benzeno, acetonitrila, acetona, etanol, água, nitrometano, ácido pícrico, *para*-nitrofenol e *orto*-nitrofenol. As propriedades fotoluminescentes do material foram, então, investigadas a partir das diferentes suspensões preparadas.

O composto **EU-MOF-2D** quando excitado em 393 nm (25.445 cm⁻¹) apresenta forte emissão de luz na região compreendida entre 550 (18.181 cm⁻¹) e 750 nm (13.333 cm⁻¹), como mostrado pela linha preta da Figura 59.

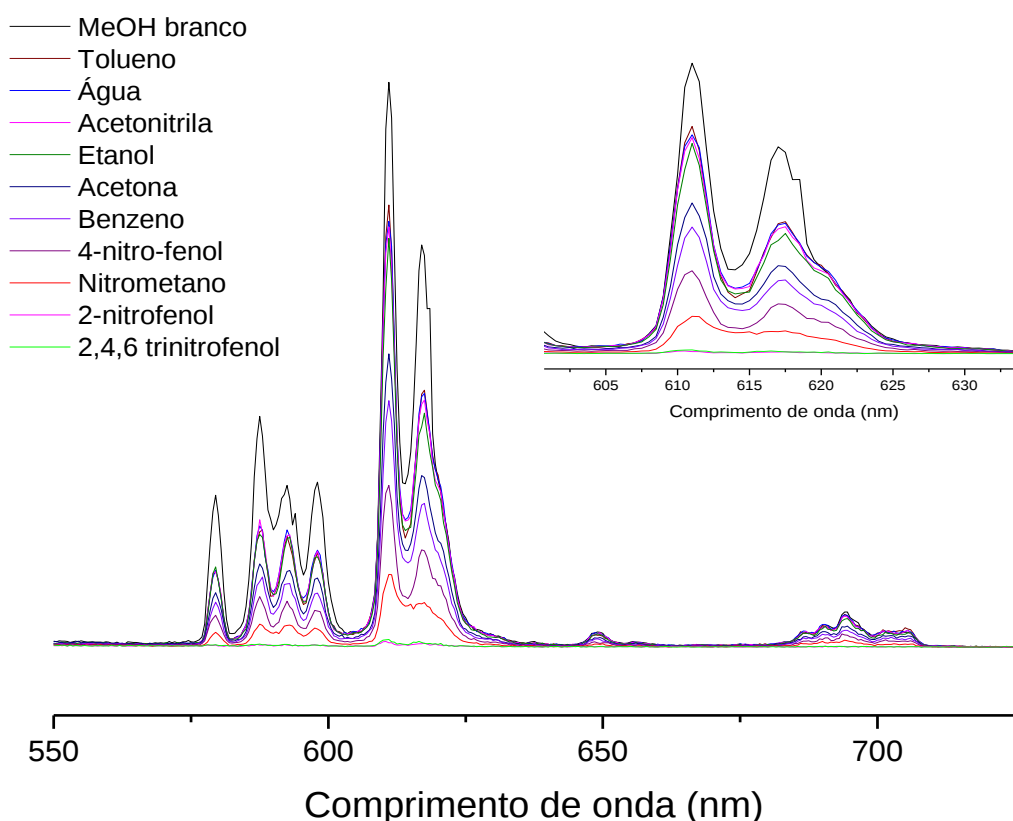


Figura 59. Espectros de emissão do composto **EU-MOF-2D** disperso em soluções metanólicas 0,01 mol.L⁻¹ de diferentes analitos. *Inset:* Ampliação da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Como pode ser atestado pela análise da Figura 59, os nitrocompostos apresentaram supressão da luminescência (*quenching*) do composto **EU-MOF-2D** quando comparados aos demais compostos orgânicos testados, sendo a extinção mais evidente no composto 2,4,6-trinitrofenol (ácido pícrico) (linha verde). A suspensão do composto em solução metanólica de ácido pícrico 0,01 mol.L⁻¹ é suficiente para diminuir a intensidade da luminescência em quase 100%.

A eficiência do *quenching* (%) foi calculada usando a fórmula $(I_0 - I)/I_0 \times 100\%$, onde I_0 e I representam a intensidade máxima do **EU-MOF-2D** na ausência e na presença do analito, respectivamente. Os resultados obtidos estão compilados na Figura 60.

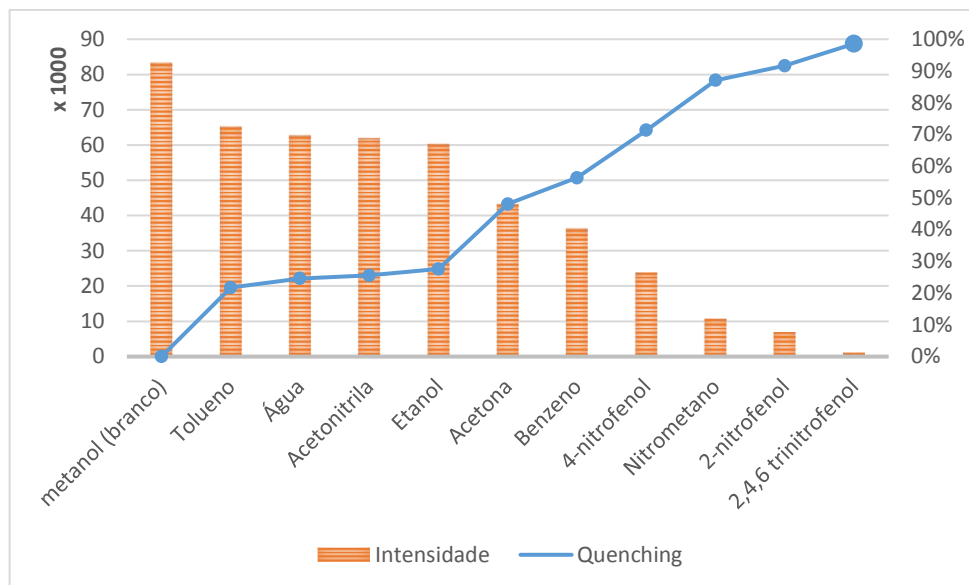


Figura 60. Intensidade (em laranja) e *quenching* (em azul) da luminescência (611 nm) do composto **EU-MOF-2D** disperso em solução metanólica 0,01 mol.L⁻¹ de diferentes analitos.

Como pode ser observado, as maiores porcentagens de *quenching* foram obtidas para os nitrocompostos, revelando que o grupo nitro deve ser o responsável pelo efeito da supressão da luminescência, provavelmente devido ao seu caráter retirador de elétrons (ver a seguir). Em contrapartida, a adição de solventes orgânicos como metanol, tolueno, água apresentaram um efeito menor no que diz respeito à diminuição da intensidade da emissão do composto de európio. Portanto, esses resultados mostram a potencialidade de aplicação do sólido lamelar **EU-MOF-2D** como sensor fotoluminescente para detecção de ácido pícrico com elevada sensibilidade e seletividade (em comparação com os outros analitos testados nesse trabalho).

O trabalho prosseguiu, então, no sentido de investigar a sensibilidade do polímero de coordenação **EU-MOF-2D** para detectar diferentes concentrações de ácido pícrico e os resultados podem ser vistos na Figura 61. A eficiência de supressão da luminescência pode ser quantificada por meio da equação de Stern-Volmer (ver equação 1 dessa Dissertação). Como ilustrado no *inset* da Figura 61, foi obtida uma boa relação linear ($r^2 = 0,988$) entre a razão I_0/I e a concentração do analito na faixa compreendida entre 4,2 - 9 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ (962 - 2062 ppm) evidenciando assim a potencialidade do composto **EU-MOF-2D** como sensor luminescente para o ácido pícrico, um derivado fenólico, subproduto comum das indústrias de plásticos, tintas, siderúrgica sendo frequentemente encontrados em reservatórios de água, rios e lagos.

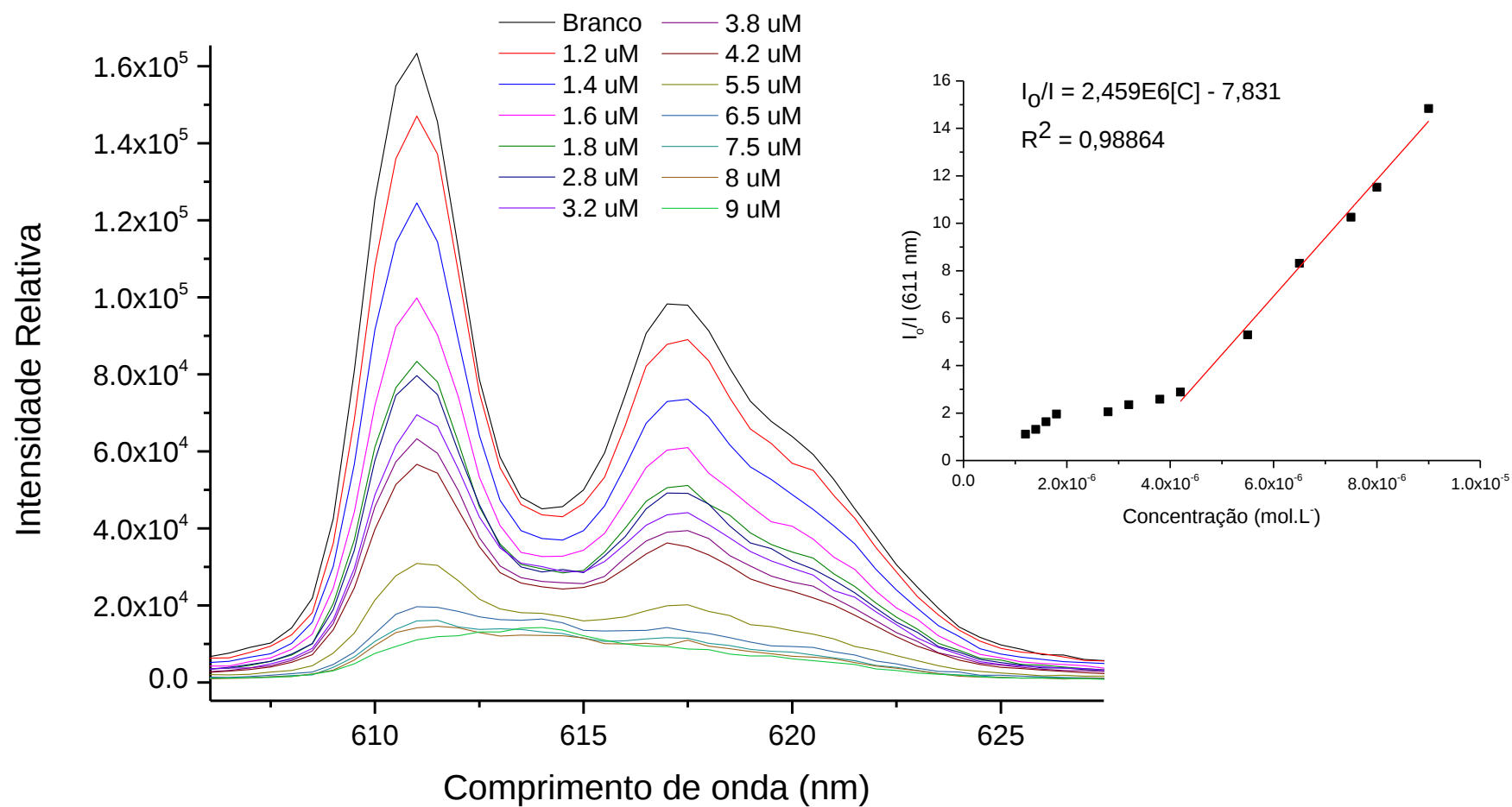


Figura 61. Efeito da concentração de ácido pícrico no espectro de emissão do composto **EU-MOF-2D** em metanol. *Inset:* relação linear entre a eficiência de quenching e as concentrações de ácido pícrico na faixa de 962 - 2062 ppm.

O valor da constante de *quenching* calculada para o composto **EU-MOF-2D**, $K_{sv} = 2,46 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$, é maior do que aquelas já reportadas na literatura como $2,1 \times 10^4$ (SONG et al., 2014) para a MOF $[\text{Eu}_3(\text{bpydb})_3(\text{HCOO})(\mu_3\text{-OH})_2(\text{DMF})] \cdot (\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (bpydb = ácido 4,4'-(4,4'-bipiridina-2,6-diil)dibenzóico) ou $1,07 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ (HE et al., 2017) para a MOF $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{DCPA})_3]_n$ (DCPA = 4,5-dicloroftalato).

No que diz respeito ao provável mecanismo envolvido na supressão da luminescência do material na presença de ácido pícrico, a ausência de elevada porosidade característica de LnMOFs praticamente descarta a possibilidade de o analito ter sido ocluído na cavidade da estrutura durante o processo de sensoriamento.

De um modo geral, o fenômeno da supressão da emissão de luz em sensores luminescentes depende do tipo de interação intermolecular hóspede-hospedeiro para a formação da espécie supramolecular. E essas, por sua vez, podem ser favorecidas (ou não) por diversos fatores, tais como pressão de vapor, densidade eletrônica, tamanho da molécula do hospedeiro, tamanho do poro do hospedeiro, orientação espacial, entre outras. (CHENG et al., 2016)

São dois os principais mecanismos descritos na literatura para explicar o uso desses compostos como sensores luminescentes: transferência de energia ou transferência de elétrons, sendo a última mais comumente estudada nos trabalhos que têm sido reportados nessa área.

A Figura 62 ilustra a transferência de elétrons de uma MOF 2D para a molécula de nitrobenzeno através de um reconhecimento do nitrocomposto na superfície da MOF (reconhecimento exo-supramolecular). (HU; DEIBERT; LI, 2014)

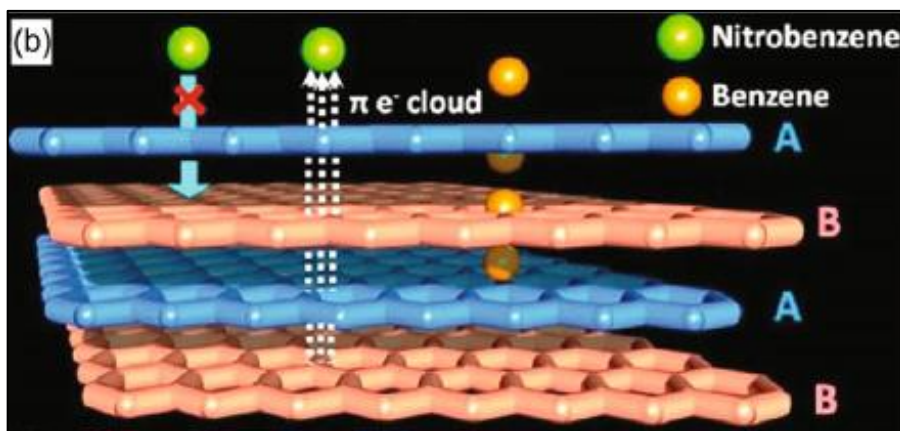


Figura 62. Mecanismo ilustrativo do efeito de transferência de elétrons- π de uma MOF bidimensional (representada pelas folhas A e B) para um analito de interesse (no caso, a molécula de nitrobenzeno). **Fonte:** (HU; DEIBERT; LI, 2014)

Sob excitação, os elétrons excitados migram da estrutura da **MOF** (rica em elétrons, portanto, eletro-doadoras) para o nitrocomposto (deficiente de elétrons, portanto, retiradores de elétrons) adsorvido na superfície da **MOF** resultando na extinção da luminescência. (YI et al., 2016)

De modo a conhecer o mecanismo de sensoriamento do ácido pícrico pelo material **EU-MOF-2D**, as propriedades eletrônicas dos compostos foram obtidas nesse trabalho por meio de cálculos DFT para a predição teórica dos orbitais HOMO e LUMO do ligante no composto e do analito de interesse. Os resultados obtidos estão compilados na Tabela 9. Cabe ressaltar que o funcional do cálculo foi escolhido com base nos estudos reportados na literatura (RAIZADA et al., 2018)(ZHANG et al., 2017). Os valores encontrados mostram indubitavelmente que a transferência de elétrons do ligante 2,6-H₂PDC (rico em elétrons) para o analito 2,4,6-trinitrofenol (2,4,6-TNP, pobre em elétrons) é energeticamente favorável.

Tabela 9. Energias dos orbitais HOMO e LUMO do ligante 2,6-H₂PDC no material **EU-MOF-2D** e do analito 2,4,6-TNP e o respectivo *band gap*. As energias foram calculadas pelo método TD-DFT B3LYP/6-31G.

Analito	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Band gap (eV)
2,6-H ₂ PDC (<i>linker</i>)	-8,0803	-2,6884	5,3919
2,4,6-TNP	-8,5891	-4,5219	4,0672

Como revelam os dados da Tabela 9, a energia do orbital LUMO do ligante 2,6-H₂PDC é maior que a energia do orbital correspondente do ácido pícrico (2,4,6-TNP). Sendo assim, o elétron no estado excitado da estrutura **EU-MOF-2D** sofre um decaimento não-radiativo para o orbital LUMO do analito deficiente de elétrons. Portanto, esse estudo, que envolveu o cálculo das energias dos orbitais envolvidos, permite sugerir que o mecanismo da supressão da luminescência do composto de európio deva ocorrer por transferência de elétrons como mostra a Figura 63.

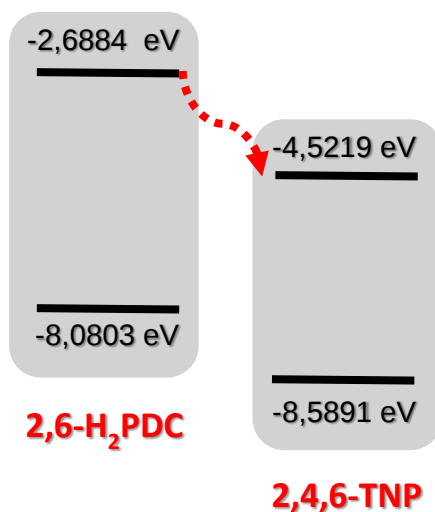


Figura 63. Ilustração dos níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO do ligante 2,6-H₂PDC e do analito 2,4,6-Trinitrofenol (ácido picrico).

Na tentativa de corroborar com o mecanismo proposto através do qual ocorre o processo de *quenching*, as absorbâncias do ácido pícrico e do composto **EU-MOF-2D** foram obtidas com base na análise de absorção no UV-Vis. Os resultados desse estudo estão ilustrados na Figura 64.

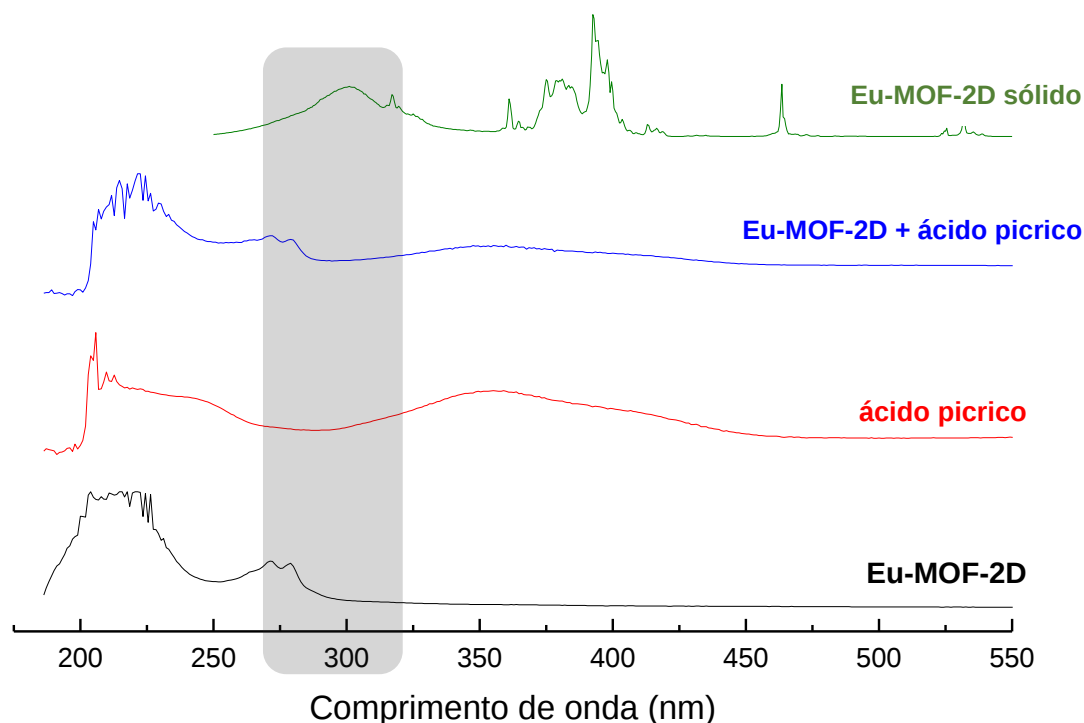


Figura 64. Espectros normalizados de excitação (verde) e absorção no UV-Vis do composto **EU-MOF-2D** (preto), ácido pícrico (vermelho) e dispersão de **EU-MOF-2D** em solução metanólica de ácido pícrico (azul).

Como pode ser visto na Figura 63 (espectro verde), a excitação de **EU-MOF-2D** ocorre na mesma região de absorção da solução metanólica de ácido pícrico (290-325 nm), evidenciando uma sobreposição espectral. Essa sobreposição das bandas pode ser explicada baseando-se em trabalhos da literatura (ZHANG et al., 2018)(RAIZADA et al., 2018). A análise dos espectros de excitação e absorção sugere que há uma transferência de energia entre o ligante 2,6-H₂PDC no composto de európio e o ácido pícrico, mostrando estar havendo uma competição entre a excitação do composto e a absorção da solução de ácido pícrico. Essa competitividade é definida como transferência de energia de ressonância por fluorescência (mecanismo Forster)(SOUZA; SIGOLI, 2012). Isso causa uma diminuição na intensidade de luminescência da **EU-MOF-2D**.

O DRX da **EU-MOF-2D** imersa na solução metanólica 0,01 mol.L⁻¹ de ácido pícrico foi obtido para verificar a sua estabilidade estrutural, como mostrado no difratograma azul da Figura 65. Como ilustrado, os padrões se mantiveram inalterados, tanto em relação à amostra tal como sintetizada quanto aquela imersa em metanol e ativada sob vácuo, indicando que a estrutura de fato permanece intacta durante o processo de sensoriamento.

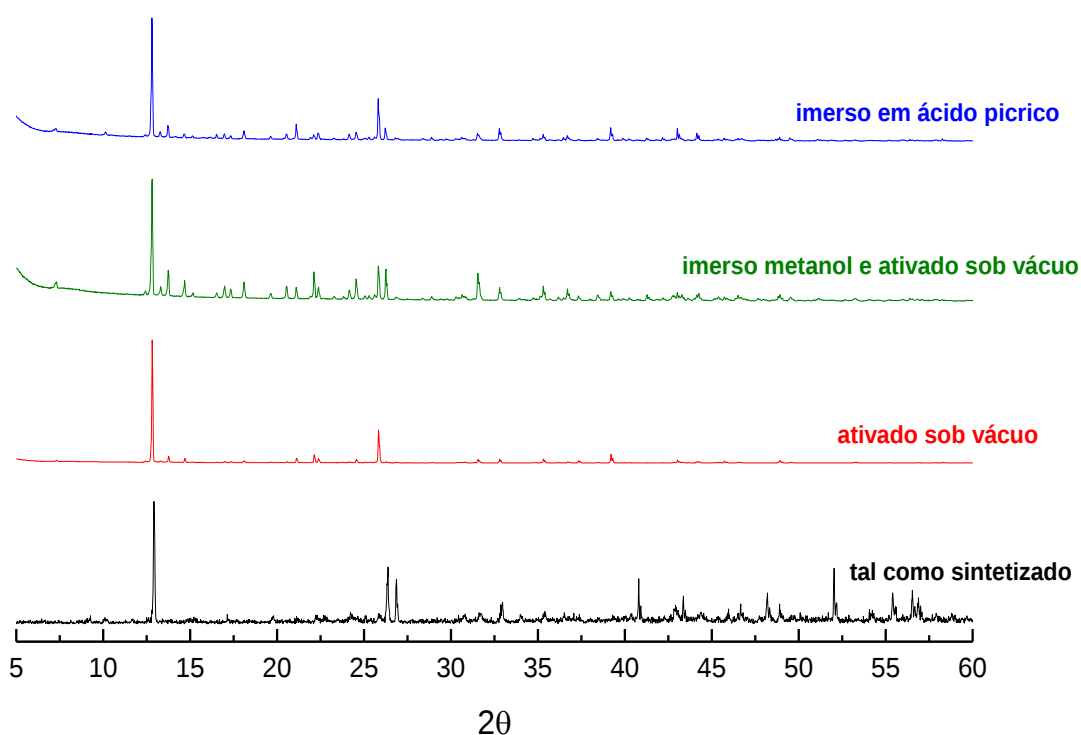


Figura 65. Comparativo dos difratogramas de raios-X de pó da **EU-MOF-2D** tal como sintetizado, ativado sob vácuo, imerso em metanol e ativado sob vácuo e imerso em solução metanólica 0,01 mol.L⁻¹ de ácido pícrico por 24 horas.

A estabilidade da **EU-MOF-2D** na presença do nitrocomposto permite a reutilização do material de európio após um processo de lavagem e centrifugação do composto, recuperando a intensidade inicial (sem a presença do analito).

Para uma aplicação em amostra real, é altamente recomendado um estudo de detecção seletiva de ácido pícrico na presença de outro composto, especificamente, nitrocompostos. Para conhecer os limites de detecção do ácido pícrico pelo sensor luminescente investigado, o uso de um método de validação referendado pela IUPAC seria fundamental para fechar o trabalho. (RAIZADA et al., 2018)

4.2. Sistema Eu^{3+} ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_4BTC e 2,5- H_2PDC)

O segundo sistema investigado nesse trabalho foi proposto com base nas conclusões e interpretações obtidas a partir do sistema descrito anteriormente (H_3BTC e 2,6- H_2PDC). Como já mencionado, no composto **CMS31HT** (**Eu-MOF-2D**), o ligante 2,6-piridinadicarboxílico se coordenou ao íon európio através do modo quelante-ponte e, por essa razão, praticamente não houve a formação de poros acessíveis. Por essa razão, nessa etapa do trabalho, procurou-se utilizar ligantes mais lineares e nesse caso optou-se por usar um ligante no qual a presença dos grupos carboxílicos estivesse em posição 2 e 5 com relação ao anel piridínico (ligante 2,5- H_2PDC). Em função do uso desses novos ligantes, houve, então, a necessidade de ajuste do pH do meio reacional, após adição de todos os reagentes, para um valor igual a 5,0 (pK_a s do ácido 2,5-piridinadicarboxílico = 0,8 e 3,01; pK_a s do ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico = 1,97; 2,93; 5,03 e 5,97).

A reação conduziu à obtenção de um sólido branco cristalino, cuja análise elementar (ver a seguir) sugere a formação de um composto misto de európio. O composto **CMS52(C)HT** é inédito, posto que ainda não foi reportado na literatura compostos contendo os dois ligantes na mesma esfera de coordenação do európio. Por outro lado, estruturas cristalinas de compostos $\text{Eu-H}_4\text{BTC}$ (GUO; WU; LI, 2012) e $\text{Eu-2,5-H}_2\text{PDC}$ (HUANG et al., 2008) já foram descritas. Guo e colaboradores obtiveram monocristais dos polímeros de coordenação 3D com fórmula mínima $[\text{Ln}(\text{Hbtca})(\text{H}_2\text{O})]$ (Hbtca = ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico) sob condições hidrotérmicas, enquanto que monocristais do material 3D $[\text{Ln}(\text{pydc})(\text{Hpydc})]$ (Hpydc = ácido 2,5-piridinadicarboxílico) foram obtidos por Huang e colaboradores, sob as mesmas condições.

4.2.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais dos compostos **CMS52(C)MW** e **CMS52(C)HT** são apresentados na Figura 66. As principais bandas dos compostos parecem sugerir tratar-se de uma mesma fase obtida a partir de duas rotas sintéticas diferentes. No entanto, como será discutido a seguir, os resultados de luminescência e de análise térmica comprovam serem compostos distintos. As principais bandas associadas aos modos vibracionais $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ em 1661 cm^{-1} , $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ em 1605 cm^{-1} , $\nu(\text{CN})_{ring}$ em 1539 cm^{-1} , $\nu_s(\text{COO}^-)$ em 1491 cm^{-1} e $\nu_s(\text{COO}^-)$ em 1378 cm^{-1} . Observa-se a presença do ligante 2,5- H_2PDC no composto pela banda associada ao modo $\nu(\text{CN})_{ring}$ e a presença do ligante H_4BTC pelas bandas do carboxilato.

Tabela 10. Principais bandas e modos vibracionais associados das amostras **CMS52(C)MW** e **CMS52(C)HT** e ligantes livres H_4BTC e 2,5- H_2PDC

Atribuição modos vibracionais	2,5- H_2PDC ¹	H_4BTC ²	CMS52(C)MW	CMS52(C)HT
$\nu(\text{O-H})$	-	-	3574, 3517 vw	3574, 3514 vw
$\nu(\text{C-H})_{ring}$	3093 w	3057 w	-	-
$\nu(\text{C=O})$	1716 s	1699 s	-	-
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	-	-	1661 w	1661 w
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	-	-	1605 m	1605 m
$\nu(\text{CN})_{ring}$	1593 m	-	1539 s	1539 s
$\nu_s(\text{COO}^-)$	-	-	1491 s	1491 s
$\nu_s(\text{COO}^-)$	-	-	1378 vs	1378 vs

ν , Estiramento; δ , deformação no plano; γ , deformação fora do plano; vs, muito forte; s, forte; m, médio; w, fraco; as, assimétrico; s, simétrico.

¹(RZĄCZYŃSKA; DANCZOWSKA-BURDON; SIENKIEWICZ-GROMIUK, 2010) ²(TABATABAEE; MOHAMMADINASAB; AGHAIE, 2016)

As principais bandas e modos de atribuição associados para as amostras **CMS52(C)MW**, **CMS52(C)HT** e os ligantes livres H_4BTC e 2,5- H_2PDC estão compiladas na Tabela 11.

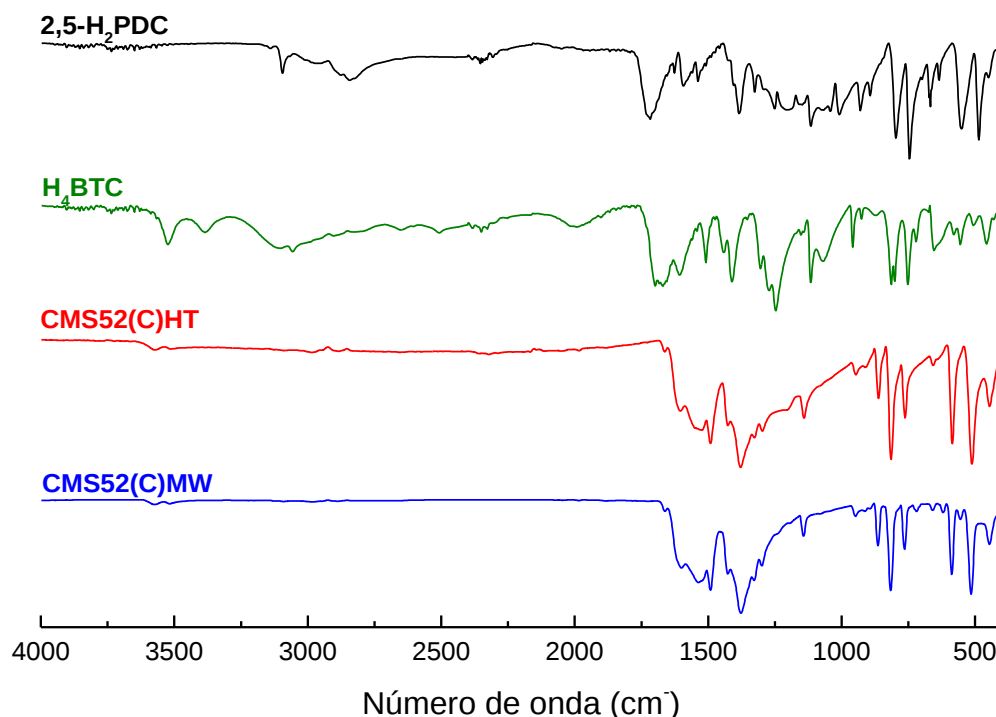


Figura 66. Espectros vibracionais no infravermelho dos ligantes 2,5-H₂PDC e H₄BTC e dos compostos **CMS52(C)MW** e **CMS52(C)HT**. **Fonte:** Autora

4.2.2. Análise Elementar

Os dados de análise elementar do composto **CMS52(C)HT** são apresentados na Tabela 10. Os resultados permitem sugerir a composição estequiométrica C₁₇H₁₁EuN₂O₁₈ associada à fórmula mínima [Eu(BTC)(2,5-PDC)]·3H₂O para o composto **CMS52(C)HT**, inédito.

Tabela 11. Resultados da análise elementar para o composto **CMS52(C)HT**.

Composto	Obtido(calculado)		
	%C	%H	%N
CMS52(C)HT	29,51(29,80)	1,71(1,91)	4,48(4,09)

4.2.3. Espectroscopia de Luminescência

As Figuras 67 e 68 ilustram os espectros de luminescência das amostras **CMS52(C)MW** e **CMS52(C)HT**, respectivamente. Os espectros de excitação foram obtidos fixando o comprimento de onda de emissão em 614 nm para o composto **CMS52(C)MW** e comprimento de onda em 621 nm para o composto **CMS52(C)HT**. O espectro apresenta uma banda IL larga, na região de 280-350 nm, associada às transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ dos ligantes orgânicos. Além,

as bandas relativas às transições $f-f$ do íon európio (III) também podem ser observadas no espectro de excitação do composto (linha azul). Portanto, os espectros de emissão foram obtidos fixando o comprimento de onda tanto na região de absorção do ligante (319 ou 301 nm) quanto do íon európio (393 nm). Ambas as excitações levaram à observação das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J= 0-4$) características da emissão do európio, com pico mais intenso para a transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 614 nm para o composto **CMS52(C)MW** e em 621 nm para o composto **CMS52(C)HT**, evidenciando diferenças no ambiente de coordenação para ambos compostos. A presença da banda associada à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ no espectro dos compostos revelam sítios de baixa simetria (sem centro de inversão) e um único sítio de simetria para o íon európio em ambos compostos. (BINNEMANS, 2015)

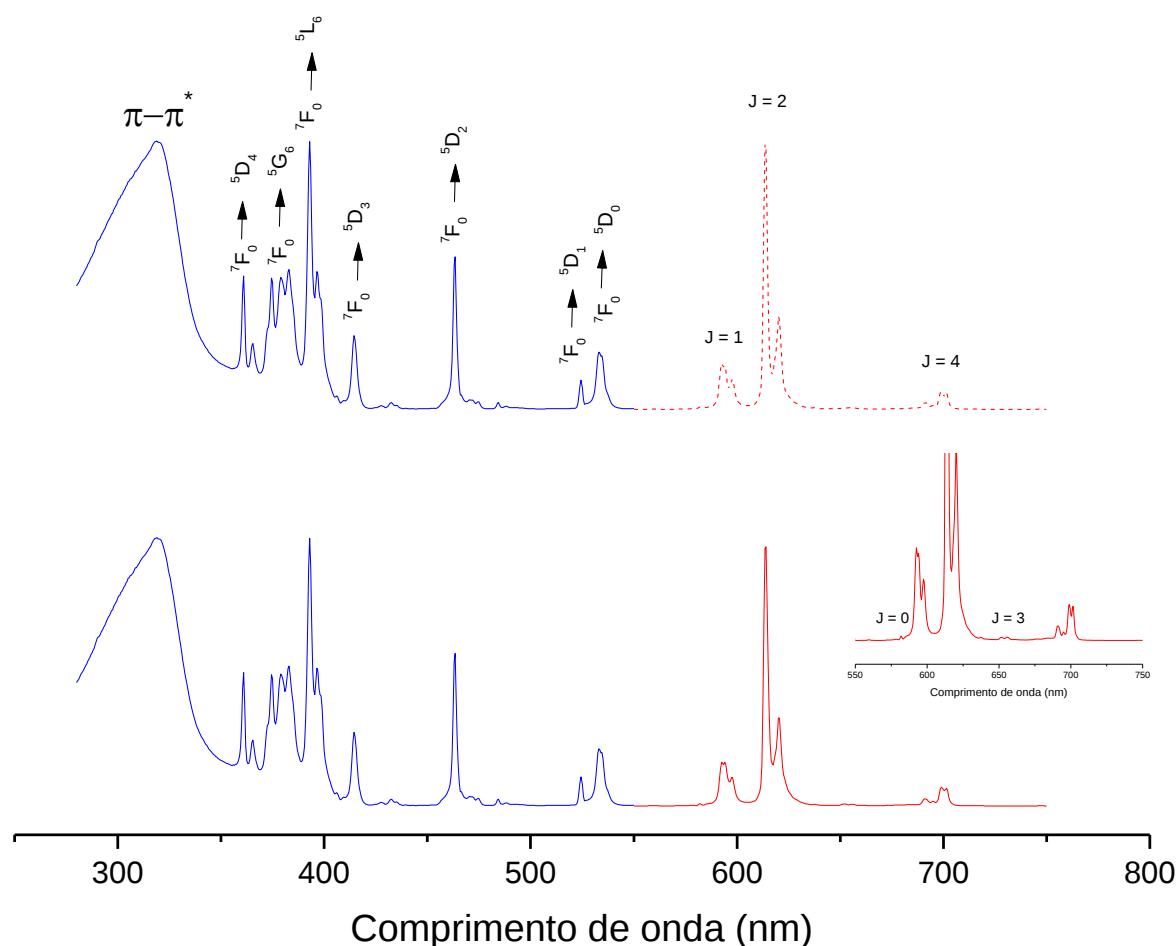


Figura 67. Espectros de luminescência do composto **CMS52(C)MW**. Espectro de excitação (em azul), $\lambda_{\text{ems.}} = 614$ nm; espectros de emissão (em vermelho): $\lambda_{\text{exc.}} = 319$ nm (linha tracejada), 393 nm (linha cheia). *Inset*: região ampliada do espectro de emissão.

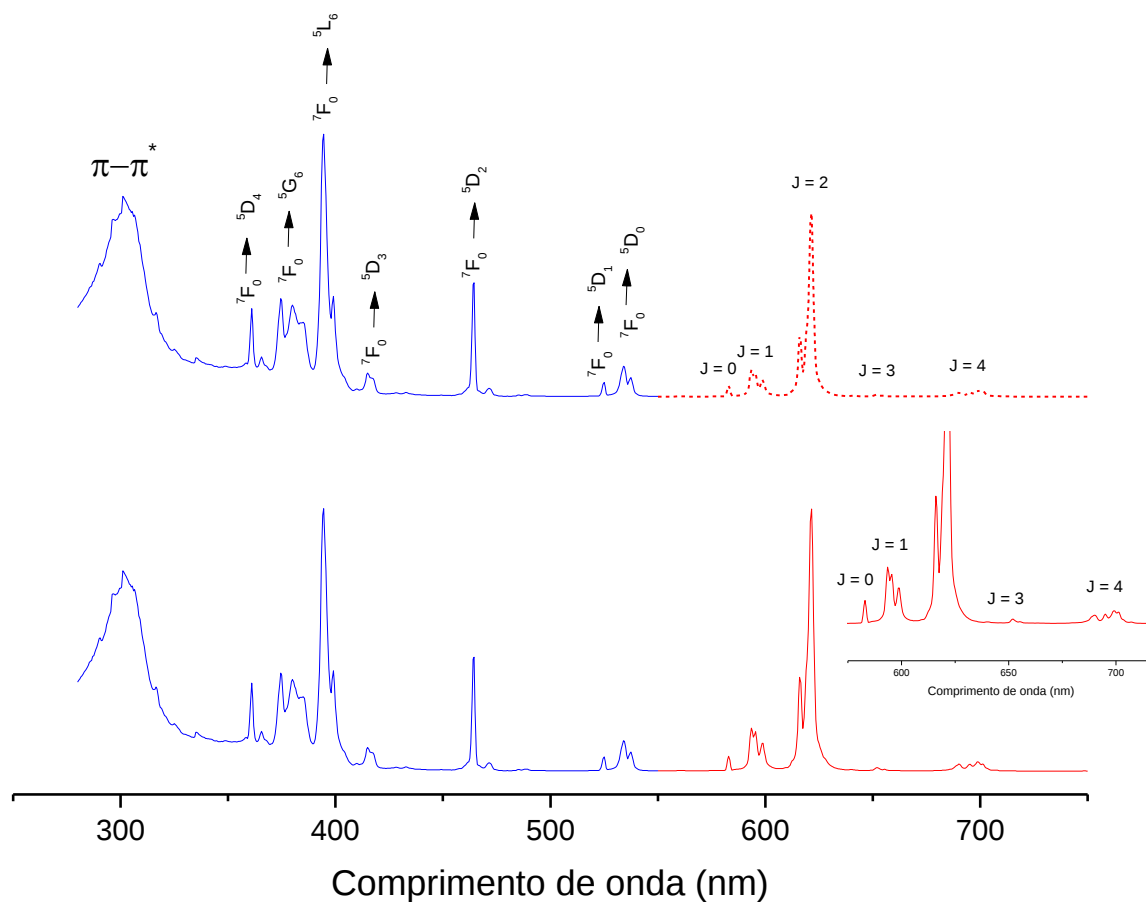


Figura 68. Espectros de luminescência do composto **CMS52(C)HT**. Espectro de excitação (em azul), $\lambda_{\text{ems.}} = 621$ nm; Espectros de emissão (em vermelho): $\lambda_{\text{exc.}} = 301$ nm (linha tracejada), 393 nm (linha cheia). *Inset*: região ampliada do espectro de emissão.

A Figura 69 apresenta as curvas de decaimento dos compostos **CMS52(C)MW** e **CMS52(C)HT** com excitação fixada no comprimento do ligante orgânico (banda IL) e do íon európio (393 nm). Com a presença de uma única banda associada a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, as curvas foram ajustadas com decaimento monoexponencial e as eficiências quânticas relativas aos compostos são mostradas na Tabela 12. Pode-se observar que a eficiência quântica do composto obtido em micro-ondas (~20%) apresenta o dobro da eficiência do composto obtido em condições hidrotérmicas (~10%), estando associado aos diferentes tempos de vida do estado emissor.

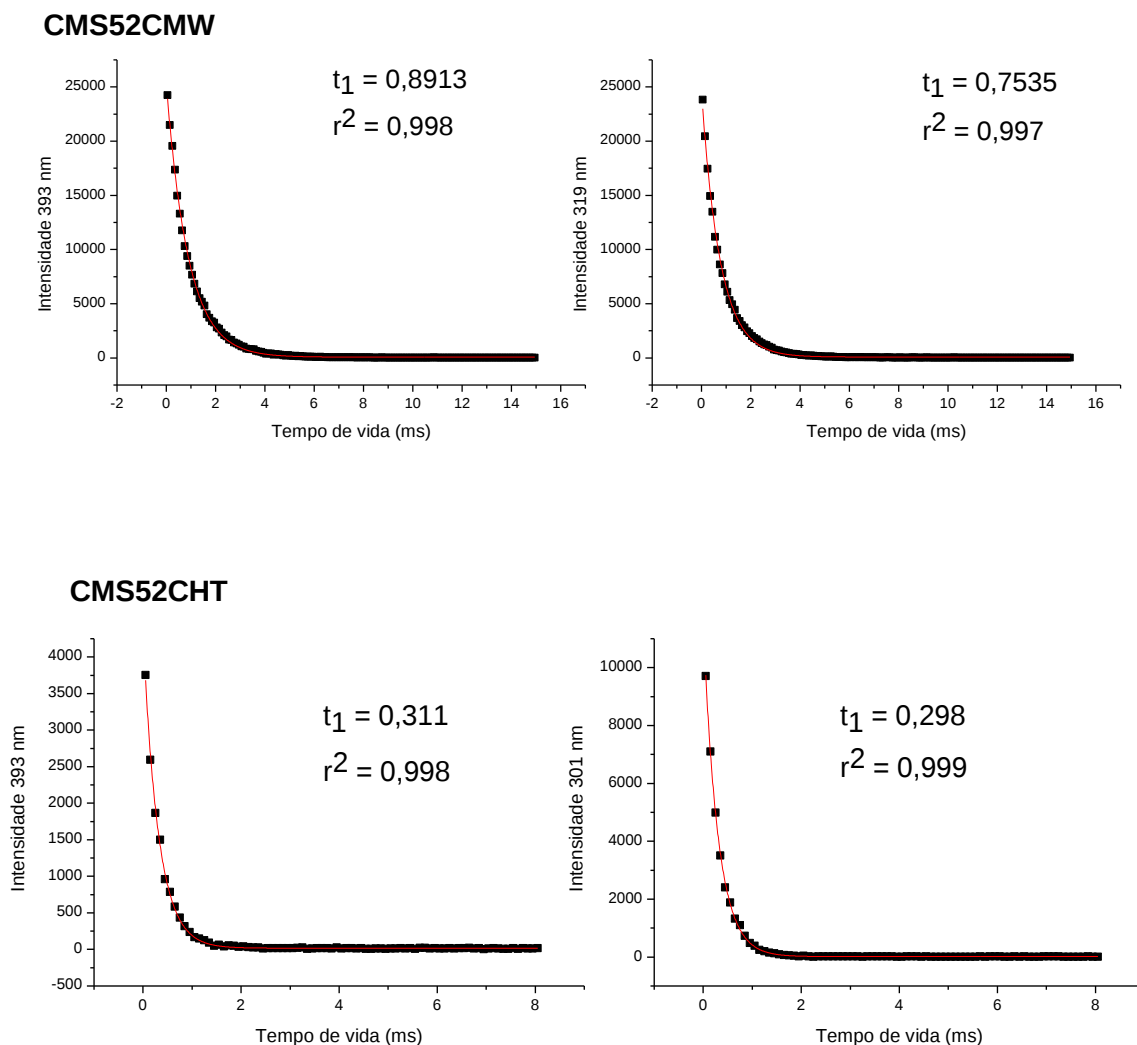


Figura 69. Curva de decaimento do estado emissor 5D_0 dos compostos **CMS52(C)MW** ($\lambda_{em} = 614$ nm, $\lambda_{ex} = 319$ nm (ligante) e $\lambda_{em} = 393$ nm (íon európio)) e **CMS52(C)HT** ($\lambda_{em} = 621$ nm, $\lambda_{ex} = 301$ nm (ligante) e $\lambda_{em} = 393$ nm (íon európio)). *Inset:* coeficiente de ajuste monoexponencial e tempo de vida.

Tabela 12. Tempo de vida e eficiência quântica do composto **CMS52(C)MW** e **CMS52(C)HT**.

Composto	Comprimento de onda (nm)	Coef. Ajuste (r^2)	Tempo de vida (ms)	Eficiência Quântica(%)
CMS52(C)MW	319	0,997	0,7535	19,99
	393	0,998	0,8913	24,61
CMS52(C)HT	301	0,999	0,2985	10,31
	393	0,998	0,3114	9,50

4.2.4. Análise Térmica

A Figura 70 mostra as curvas TG/DTA para os compostos **CMS52(C)MW** e **CMS52(C)HT**. Em uma primeira análise, esses resultados corroboram com aqueles obtidos nos estudos de luminescência, no sentido de que tratam-se de dois compostos diferentes. No termograma do composto **CMS52(C)MW**, ocorre uma perda gradual de massa até o colapso da estrutura observado entre ~ 420 - 530 °C. A curva DTA sugere, de fato, a presença de dois ligantes distintos na esfera de coordenação (picos exotérmicos observados em 463 e 510 °C), comprovando tratar-se, de fato, de um sólido de coordenação misto. Ao final do processo de decomposição, é formado como resíduo final 55 % de óxido de európio (III). A alteração da rota sintética levou à formação de um outro produto, como os experimentos de luminescência já haviam mostrado. A curva TG/DTA do composto **CMS52(C)HT** apresenta três eventos de decomposição, onde a primeira etapa ocorre na região de 140-190 °C associada a perda de água residual, a segunda na região entre 220 e 280°C associada a liberação de moléculas *guests* na cavidade do material (provavelmente uma MOF) e a terceira região 420-550 °C associada a decomposição térmica do composto. A curva DTA do composto **CMS52(C)HT** apresenta três picos exotérmicos, em 419, 462 e 502 °C associados a decomposição dos ligantes e ao rompimento da rede estrutural. Ao final do processo, ocorre como resíduo final 36 % de óxido de európio (III). Ao que tudo indica, o material obtido usando radiação de micro-ondas é mais estável termicamente do que aquele sintetizado em estufa hidrotérmica.

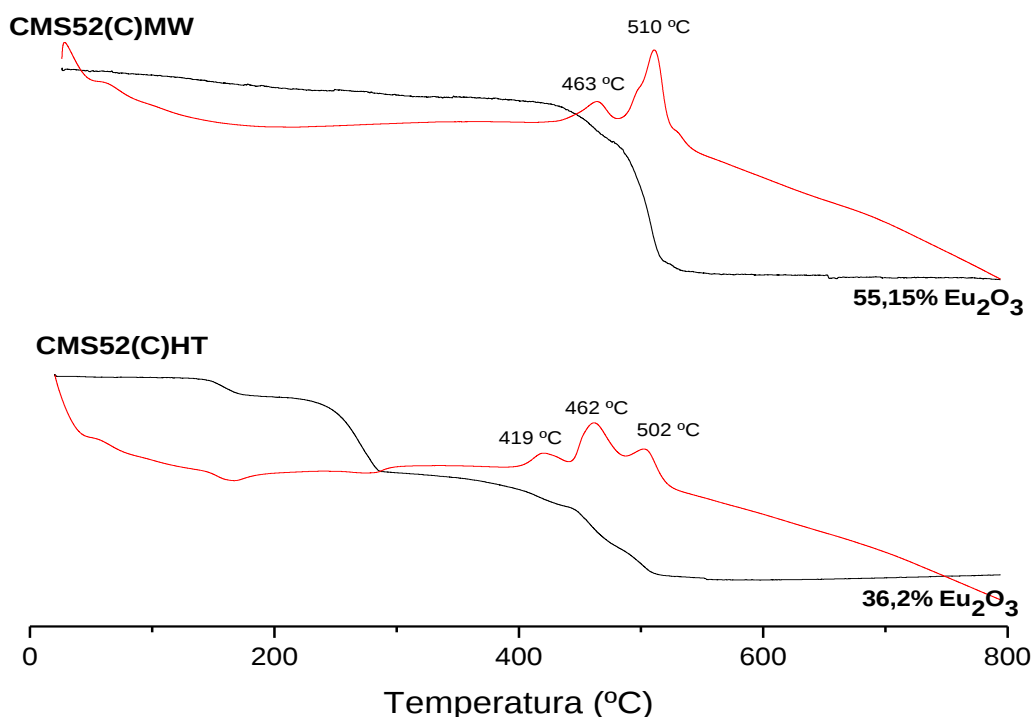


Figura 70. Curvas TG/DTA dos compostos **CMS52(C)MW** e **CMS52(C)HT**, tais como sintetizados, preparados através de reações hidrotérmicas usando radiação micro-ondas e aquecimento elétrico convencional, respectivamente.

4.2.5. Difração de raios-X de pó

Os difratogramas do composto obtido por síntese assistida por micro-ondas (**CMS52(C)MW**) e a amostra **CMS52(C)HT** estão ilustrados na Figura 71. Como esperado, a síntese hidrotérmica realizada através de aquecimento elétrico convencional, por ser bem mais lenta, conduziu à formação de um composto bem mais cristalino, quando comparado a resolução do difratograma obtido para o composto **CMS52(C)MW**.

A alta cristalinidade do composto **CMS52(C)HT** nos motivou a realizar diversos experimentos na tentativa de obtenção de monocristais. Após algumas tentativas, monocristais do composto preparado em estufa hidrotérmica foram obtidos com sucesso (amostra **CMS52(C)HT monocristal**), cujo DRX simulado também encontra-se na Figura 71. Entretanto, a sua elucidação estrutural via difração de raios-X de monocristal (ver a seguir) mostrou que apenas o ligante H_4BTC estava coordenado ao íon európio. Ainda assim, cabe ressaltar que os padrões de difração são distintos daqueles compostos preparados nesse trabalho, sugerindo que a hipótese da coordenação simultânea dos dois ligantes possa estar de fato ocorrendo em **CMS52(C)MW** ou **CMS52(C)HT**.

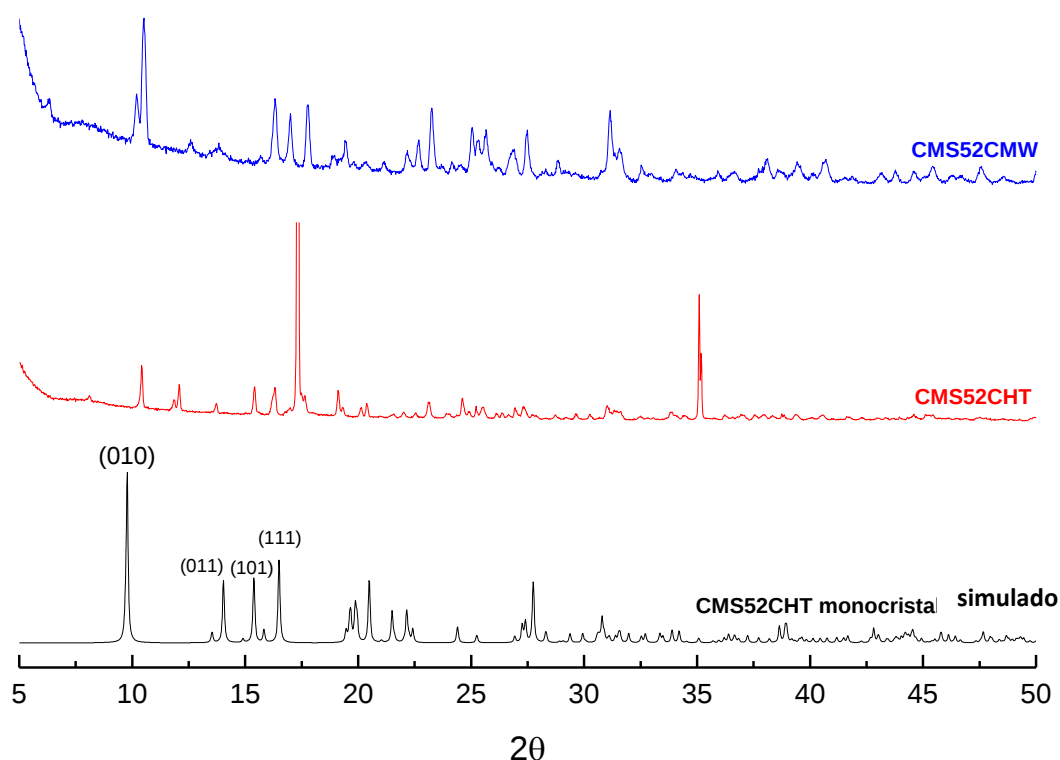


Figura 71. Difratomogramas dos compostos **CMS52(C)MW** (síntese hidrotérmica por micro-ondas), **CMS52(C)HT** (síntese hidrotérmica com aquecimento elétrico convencional) e **CMS52(C)HT monocristal** (simulado).

4.2.6. Resolução estrutural da amostra **CMS52(C)HT monocristal**

De acordo com o DRX de pó simulado da amostra **CMS52(C)HT monocristal** (ver Figura 71, linha preta), um terceiro composto apresentando um diferente sistema cristalino foi obtido. A elucidação estrutural do **CMS52(C)HT monocristal** (ver Figura 72) revelou tratar-se uma MOF com rede tridimensional, já reportado na literatura (GUO; WU; LI, 2012), envolvendo a interação de íons európio (III) apenas com o ligante H_4BTC . Entretanto, não há evidências acerca da porosidade. O ambiente de coordenação é mostrado na Figura 72A e a rede formada na Figura 72B.

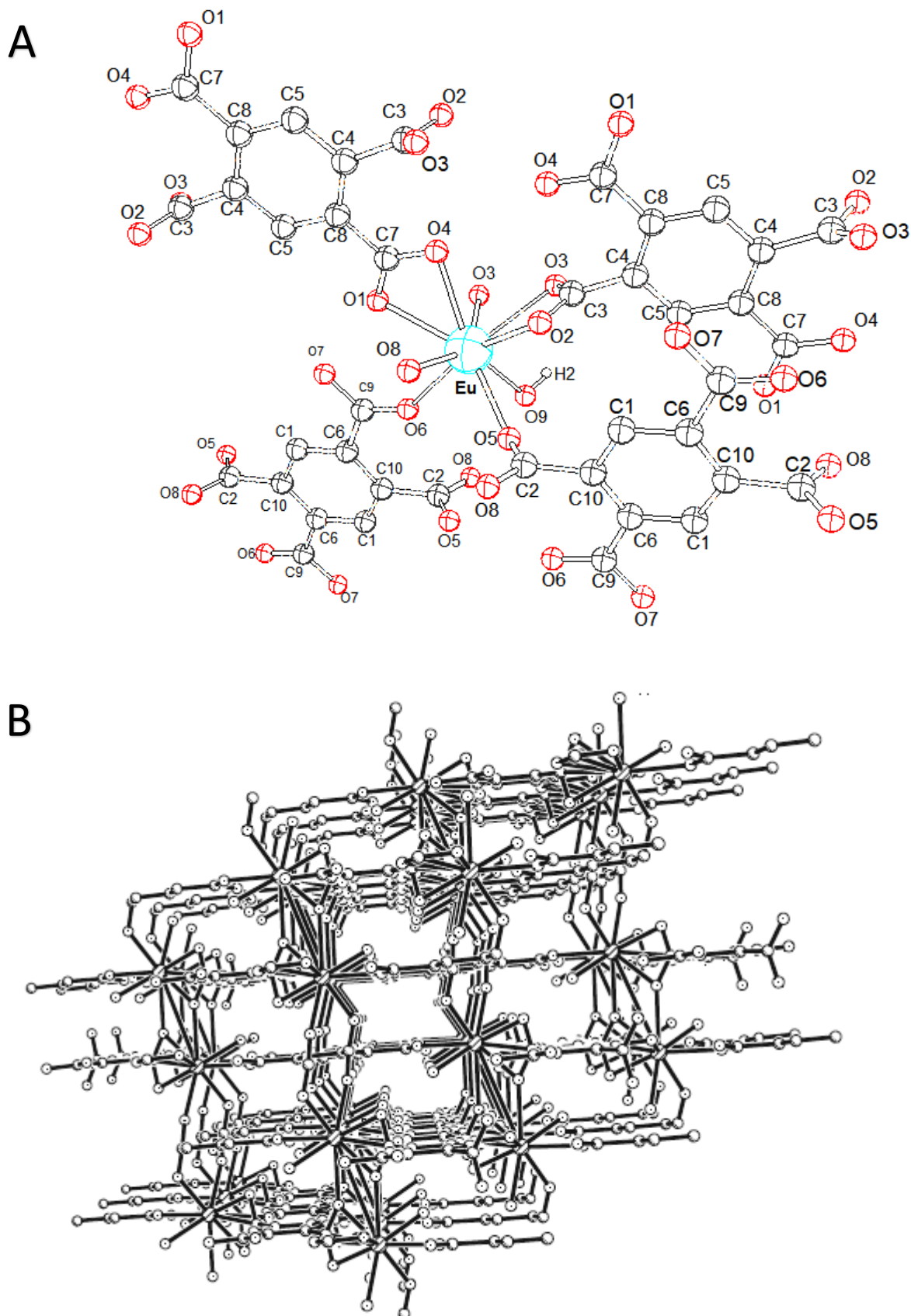


Figura 72. Representação da unidade assimétrica do composto **CMS52(C)HT monocrystal** (A) (Fonte: Autora) e sua visão tridimensional da rede (B). Oxigênio, *vermelho*; Európio, *azul turquesa*; Hidrogênio, *branco* e Carbono, *preto*. (GUO; WU; LI, 2012)

4.2.7. Microscopia eletrônica

As imagens FEG-MEV dos compostos **CMS52(C)MW** e **CMS52(C)HT** estão apresentadas na Figura 73, onde foi possível confirmar uma vez mais, tratarem-se de dois compostos diferentes. O composto **CMS52(C)MW** se cristaliza como partículas em forma de “losangos”, que se agregam em aglomerados de diferentes tamanhos. Por outro lado, as partículas referentes ao composto **CMS52(C)HT** sintetizado em estufa hidrotérmica, se organizam na forma de “pinhas” e tamanho aproximado de 9 μm (altura pinha), mostrando uma ótima homogeneidade de forma e tamanho.

Deve-se ressaltar que inúmeras tentativas estão sendo realizadas para a obtenção de monocristais grandes ($> 100 \mu\text{m}$) visando as resoluções estruturais desses compostos, bem como medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio visando verificar a presença de porosidade permanente nesses sistemas.

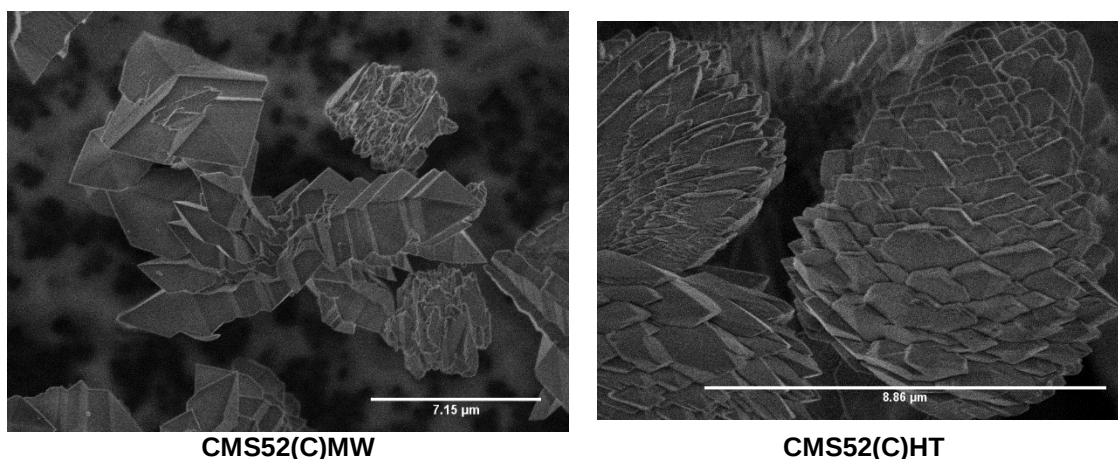


Figura 73. Imagens FEG-MEV dos compostos **CMS52(C)MW** e **CMS52(C)HT** tais como sintetizados.

4.3. Sistema ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3,5-pzdc e Na_2BDC)

No último sistema estudado nesse trabalho, um dos ligantes usados encontrava-se na forma de um sal (tereftalato de sódio) ao invés de estar na forma ácida. A proposta do uso do ligante na forma sódica elimina a necessidade do ajuste de pH para a desprotonação do ligante, mas como a solução fica mais homogênea, a nucleação é mais rápida e, portanto, em geral, favorece o crescimento de cristais menores. Por outro lado, o ligante nitrogenado 3,5-pirazoldicarboxílico apresenta dois átomos de nitrogênio no anel pirazólico, além dos dois grupos carboxilatos, propiciando então um número maior de sítios de coordenação.

O sistema contendo apenas o ligante 3,5-pzdc já é conhecido na área das MOFs de európio, entretanto o sistema contendo esses dois ligantes coordenados ao metal é inédito. Há sistemas similares reportados como, por exemplo, um polímero de coordenação obtido por Han e colaboradores (ZHANG; ZHANG; HAN, 2009) com fórmula mínima $[\text{Ln}(\text{Hpdc})(\text{ox})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]$ (H_3pdc = ácido 3,5-pirazoldicarboxílico, ox = ácido oxálico) sob condições hidrotérmicas; Yue e colaboradores (WU et al., 2010) obtiveram em 2010 monocristais de LnMOFs com fórmula mínima $[\text{Ln}(\text{pdc})(\text{ox})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pdc = 3,5-pirazoldicarboxílico, ox = ácido oxálico) sob condições hidrotérmicas; Zhao e colaboradores (ZHAO; LI; LI, 2010) obtiveram um polímero de coordenação com fórmula mínima $[\text{Ln}_2(\text{Hpdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (H_3pdc = ácido 3,5-pirazoldicarboxílico) sob condições hidrotérmicas.

4.3.1. Análise Elementar

Os dados de análise elementar das amostras **CMS57MW** e **CMS57AMW** são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Dados de análise elementar dos compostos **CMS57MW** e **CMS57AMW**.

Composto	Obtido (Calculado)		
	%C	%H	%N
CMS57MW	28,97 (27,02)	2,03 (2,02)	6,72 (7,00)
CMS57AMW	25,95 (27,02)	1,86 (2,02)	6,36 (7,00)

Os resultados da análise elementar permitem propor a composição estequiométrica $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Eu}_2\text{N}_4\text{O}_{13}$ associada a fórmula mínima $[\text{Eu}_2(\text{BDC})(3,5\text{-pzdc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ para ambos os compostos que, segundo a literatura, são compostos inéditos.

4.3.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros FTIR dos compostos **CMS57MW** e **CMS57(A)MW**, apresentados na Figura 74. O composto **CMS57MW** apresenta bandas em 1586, 1451 e 1362 cm^{-1} referentes aos principais modos vibracionais associados $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{N}=\text{N})$ e $\nu_s(\text{COO}^-)$, respectivamente. O composto **CMS57(A)MW** apresenta bandas em 1587, 1442 e 1361 cm^{-1} referentes aos principais modos vibracionais associados $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{N}=\text{N})$ e $\nu_s(\text{COO}^-)$, respectivamente. As bandas 1586 e 1362 cm^{-1} (**CMS57MW**) e 1587 e 1361 cm^{-1} (**CMS57(A)MW**) são oriundas do

ligante tereftalato de sódio e a banda 1451 cm^{-1} (**CMS57MW**) e 1442 cm^{-1} (**CMS57(A)MW**) associada ao ligante pirazol-3,5-dicarboxílico. A presença da banda, em ambos os espectros, com atribuição $\nu_s(\text{COO}^-)$ infere a coordenação do ligante tereftalato de sódio e a banda com atribuição δCOO^- corrobora a coordenação do ligante ao metal. A banda larga na região de $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ está associada aos movimentos vibracionais $\nu(\text{O-H})$ e $\nu(\text{N-H})$, permitindo concluir a presença de moléculas de água no composto, e corroborar a presença do ligante nitrogenado no sistema. As principais bandas e modos vibracionais associados são apresentados na Tabela 14.

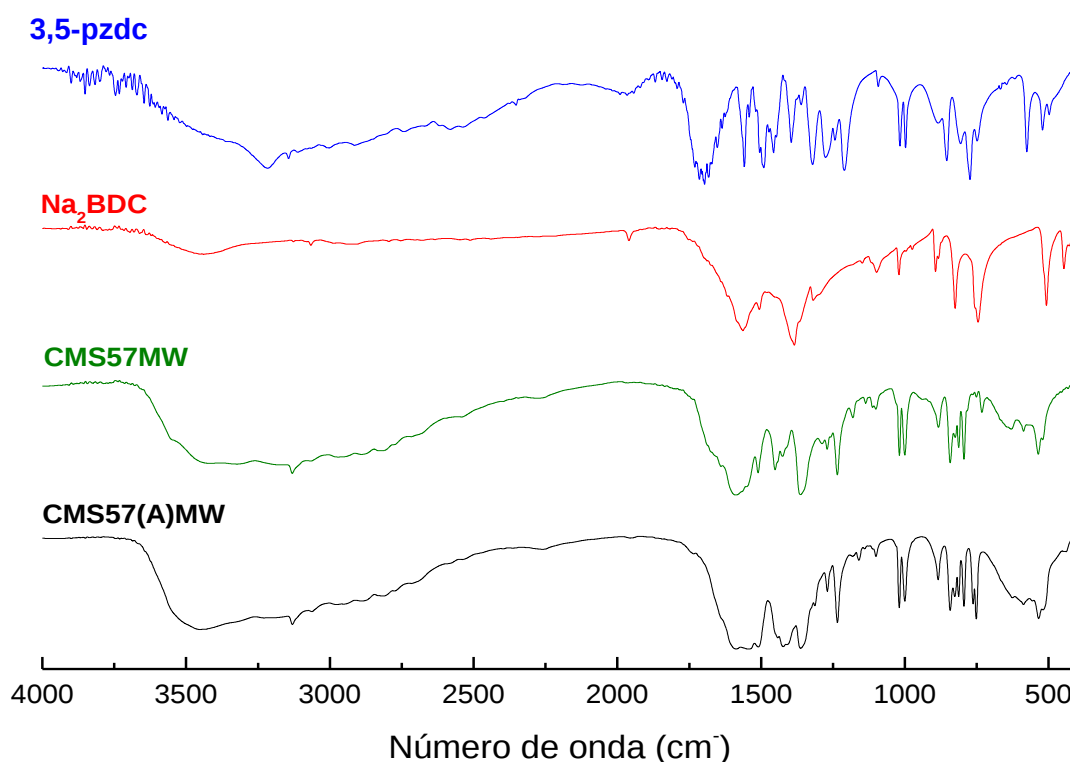


Figura 74. Espectros vibracionais dos compostos **CMS57MW** e **CMS57AMW** e dos ligantes livres **Na₂BDC** e **3,5-pzdc**.

Tabela 14. Principais bandas e modos vibracionais associados dos compostos **CMS57MW** e **CMS57AMW**.

Atribuição dos modos vibracionais ^{1,2}	3,5-pzdc	Na ₂ BDC	CMS57MW	CMS57AMW
ν_{OH}	-	3447 w	-	-
ν_{NH}	3219 ms	-	3197 s	3463 br
ν_{CH}	3140 m	3126 w	3130 s	3131 s
ν_{CH}	-	3066 w	3064 w	-
$\nu_{as}(C=O)$	1696 vs	-	1586 s	1587 s
$\nu_{as}COO^-$	-	1617 sh	-	-
$\nu_{as}COO^-$	-	1563 vs	1563 sh	1563 sh
$\nu(C=O)$	1617 sh	-	-	-
$\nu_s(ring)$	1560 ms	-	1549 m	1544 s
$\nu_{anel} + \delta_{as}anel$	1506 ms	1506 ms	1510 m	1509 s
$\delta(ring)$	1490 s	-	-	-
$\nu(N=N), \nu(ring)$	1456 m	-	1451 m	1442 s
$\nu_s(COO^-)$	-	1384 s	1362 s	1361 s
$\nu(ring)$	-	1319 ms	-	1313 m
γ_{CH}	1277 m	-	1270 w	1269 w
$\delta_{CH}, \nu(COC)$	1242 m	-	1234 ms	1234 ms
$\nu(C=O)$	1192 m	-	1182 w	1181 vw
$\nu(ring)$	1017 m	1020 mv	1019 ms	1019 ms
γ_{anel}	997 m	-	999 ms	999 ms
γ_{CH}	-	883 w	883 mw	884 mw
γ_{CH}	796 m, 834 ms	825 ms	824 m	826 m
$\delta(COO^-)$	-	745 vs	751 w	751 m
$\gamma(NH)$	521 w	-	520 m	518 m

ν , Estiramento; δ , deformação no plano; γ , deformação fora do plano; vs, muito forte; s, forte; m, médio; w, fraco; sh, ombro; as, assimétrico; s, simétrico.

¹atribuição 3,5-pzdc (KOSTOVA; KIEFER; PEICA, 2007) ²atribuição Na₂BDC (VARGHESE et al., 2007)

4.3.3. Espectroscopia de Luminescência

Como os resultados da análise elementar já indicavam, os espectros de luminescência para as amostras **CMS57MW** e **CMS57AMW** são idênticos (ver Figura 75-78). O espectro de excitação, obtido no estado sólido com emissão em 618 nm, apresenta uma banda intraligante do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ com intensidade máxima em 322 nm e as bandas características das transições intraconfiguracionais do íon európio (III). Os espectros de emissão foram obtidos fixando o comprimento de onda tanto na absorção do ligante (322 nm) quanto na do íon európio (393,5 nm). Ambas as excitações usadas apresentaram as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0-4$) características da emissão do európio; entretanto, o espectro de emissão fixado na absorção do európio apresentou uma componente a mais quando comparado ao espectro de emissão fixado na absorção do ligante (322 nm). A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ apresentou-se desdobrada com a presença

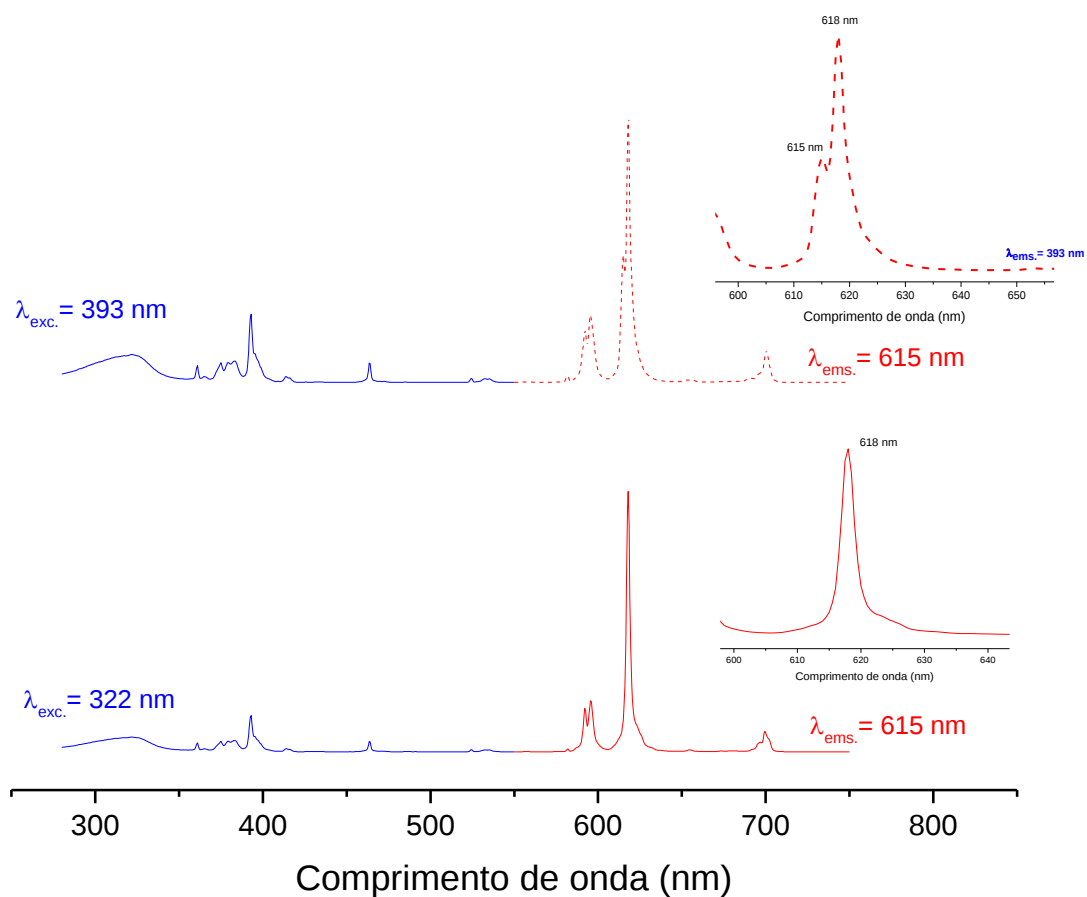


Figura 76. Espectros de luminescência no estado sólido do composto **CMS57MW**: espectro de excitação em azul ($\lambda_{em.} = 615 \text{ nm}$); espectro de emissão em vermelho ($\lambda_{ex.} = 393 \text{ nm}$ (linha tracejada) e $\lambda_{ex.} = 322 \text{ nm}$ (linha cheia)). *Inset*: região ampliada correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

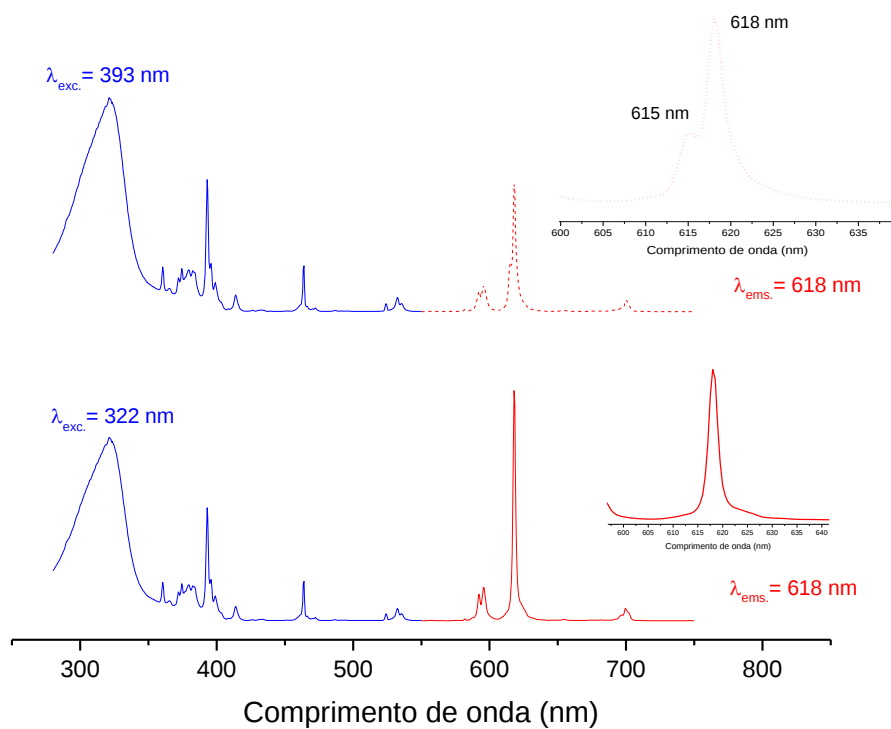


Figura 77. Espectros de luminescência no estado sólido do composto **CMS57AMW**: espectro de excitação em azul ($\lambda_{em} = 618 \text{ nm}$); espectro de emissão em vermelho ($\lambda_{ex} = 393 \text{ nm}$ (linha tracejada) e $\lambda_{ex} = 322 \text{ nm}$ (linha cheia)). *Inset*: região ampliada correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

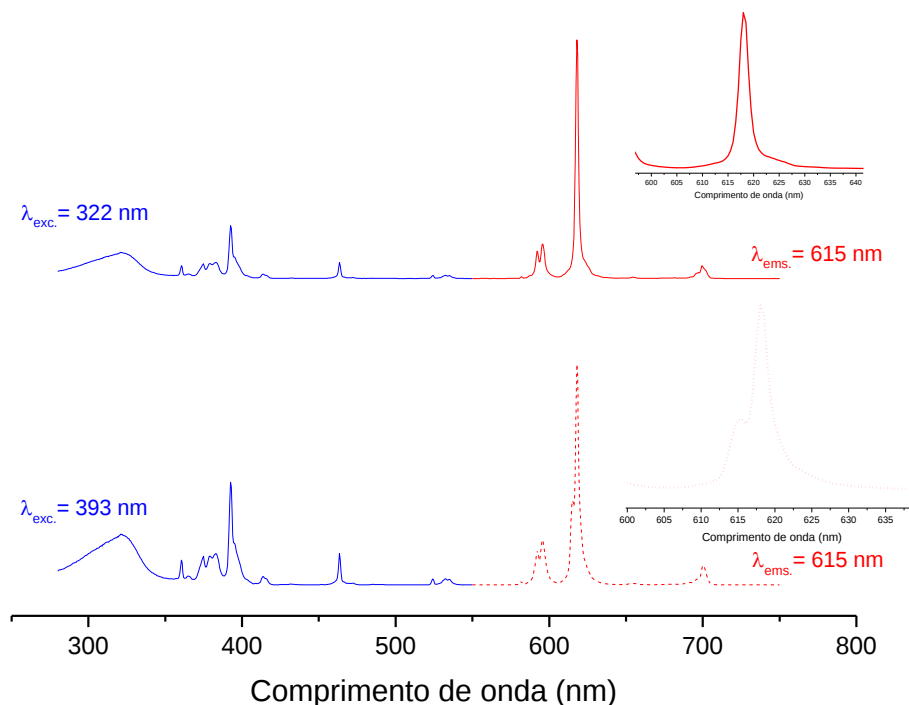


Figura 78. Espectros de luminescência no estado sólido do composto **CMS57AMW**: espectro de excitação em azul ($\lambda_{em} = 615 \text{ nm}$); espectro de emissão em vermelho ($\lambda_{ex} = 393 \text{ nm}$ (linha tracejada) e $\lambda_{ex} = 322 \text{ nm}$ (linha cheia)). *Inset*: região ampliada correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Para fins de uma análise comparativa, um composto de európio (III) contendo apenas o ligante tereftalato de sódio foi preparado. O espectro de luminescência está ilustrado na Figura 79 e apresenta banda associada a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 618 nm, similar ao composto CMS57MW e CMS57AMW.

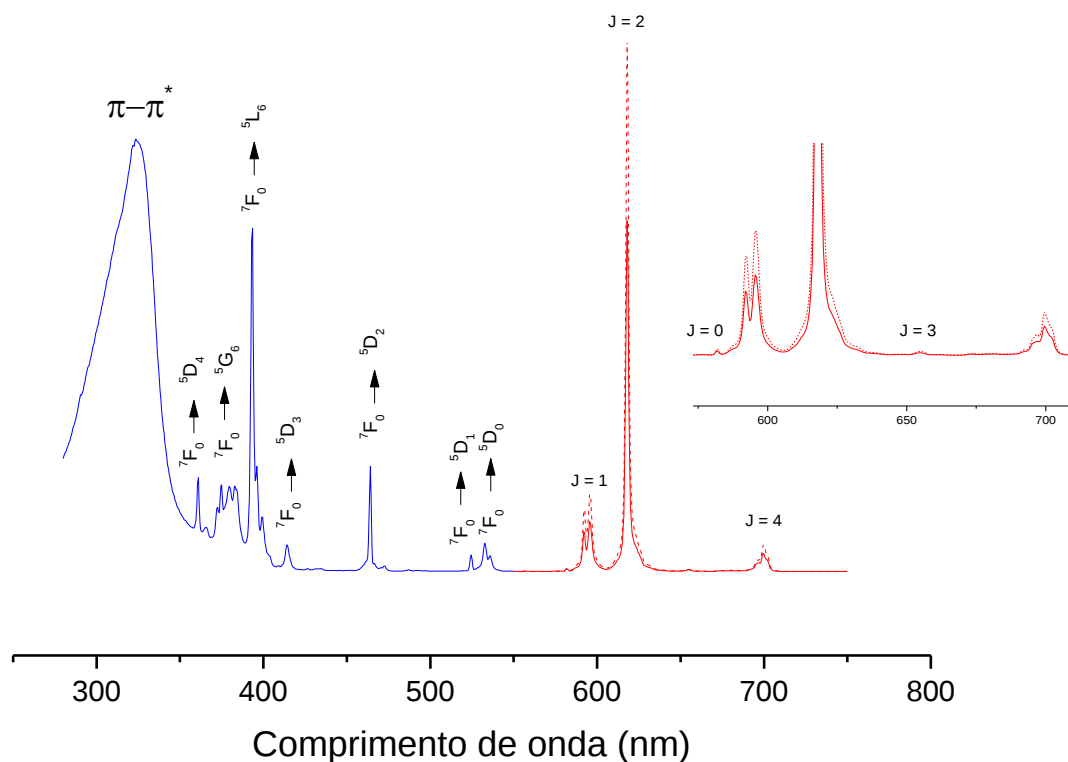


Figura 79. Espectro de luminescência do composto de európio coordenado apenas ao ligante Na_2BDC : espectro de excitação em azul ($\lambda_{\text{exc.}} = 618 \text{ nm}$) e espectros de emissão em vermelho: $\lambda_{\text{exc.}} = 323 \text{ nm}$ (linha tracejada) e 393 nm (linha contínua). *Inset*: região ampliada dos espectros de emissão.

A presença do pico em 615 nm sugere, então, a influência do ligante 3,5-pzdc presente no ambiente de coordenação do composto. Cabe destacar ainda que os espectros de excitação obtidos nos comprimentos de onda de emissão 618 e 615 nm não se alteram, como pode ser observado nas Figuras 75-78. Os espectros são idênticos, concluindo que se trata de um mesmo composto. Observa-se apenas uma componente para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, associada a ocupação de um único sítio de simetria, sem centro de inversão, do íon Eu^{3+} . (BINNEMANS, 2015)

Os tempos de vida da luminescência e a eficiência quântica do composto são apresentados na Tabela 15. De acordo com as informações obtidas nos espectros de emissão, a curva de decaimento teve um ajuste monoexponencial. Os tempos de decaimento do nível emissor assim como a eficiência quântica dos compostos são idênticas, corroborando,

indubitavelmente se tratar de uma mesma fase em ambas amostras **CMS57MW** e **CMS57AMW**.

Tabela 15. Tempos de vida e valores de eficiência quântica das amostras **CMS57MW** e **CMS57AMW**.

Composto	Comprimento de onda (nm)	Coef. Ajuste (R^2)	Tempo de vida (ms)	Eficiência Quântica (%)
CMS57MW	322	0,999	0,4070	9,76
	393	0,999	0,3930	9,11
	321 ($\lambda_{em.}=615$)	0,990	0,3644	9,85
CMS57AMW	393 ($\lambda_{em.}=615$)	0,998	0,3974	9,91
	321 ($\lambda_{em.}=618$)	0,999	0,4024	10,88
	393 ($\lambda_{em.}=618$)	0,998	0,3974	9,91

4.3.4. Análise Térmica

As curvas TG/DTA das amostras **CMS57MW** e **CMS57AMW**, tais como sintetizadas, são apresentadas na Figura 80 e revelam tratar-se de fato de compostos diferentes. O composto **CMS57MW** apresenta três eventos de decomposição térmica, o primeiro evento ocorre na região de 110-190°C e associado à liberação de água de superfície e moléculas de água oclusas (180°C). O segundo evento é observado em 190-280°C e é característico de material poroso, ou seja, nessa região deve estar sendo liberadas moléculas de solvente ocluídas. O terceiro evento em 290-500°C pode ser atribuído à decomposição do material, gerando óxido de európio como resíduo final. O composto **CMS57(A)MW** apresenta dois eventos de decomposição térmica: na região de 170-200°C associado a liberação de moléculas de água oclusas nas cavidades e na região de 400-480°C associado ao colapso estrutural. Cabe destacar que o fato da curva DTA apresentar dois picos exotérmicos (415 e 460 °C) em ambos os espectros, estão associados ao colapso estrutural permite inferir a presença de dois ligantes distintos na esfera de coordenação do lantanídeo.

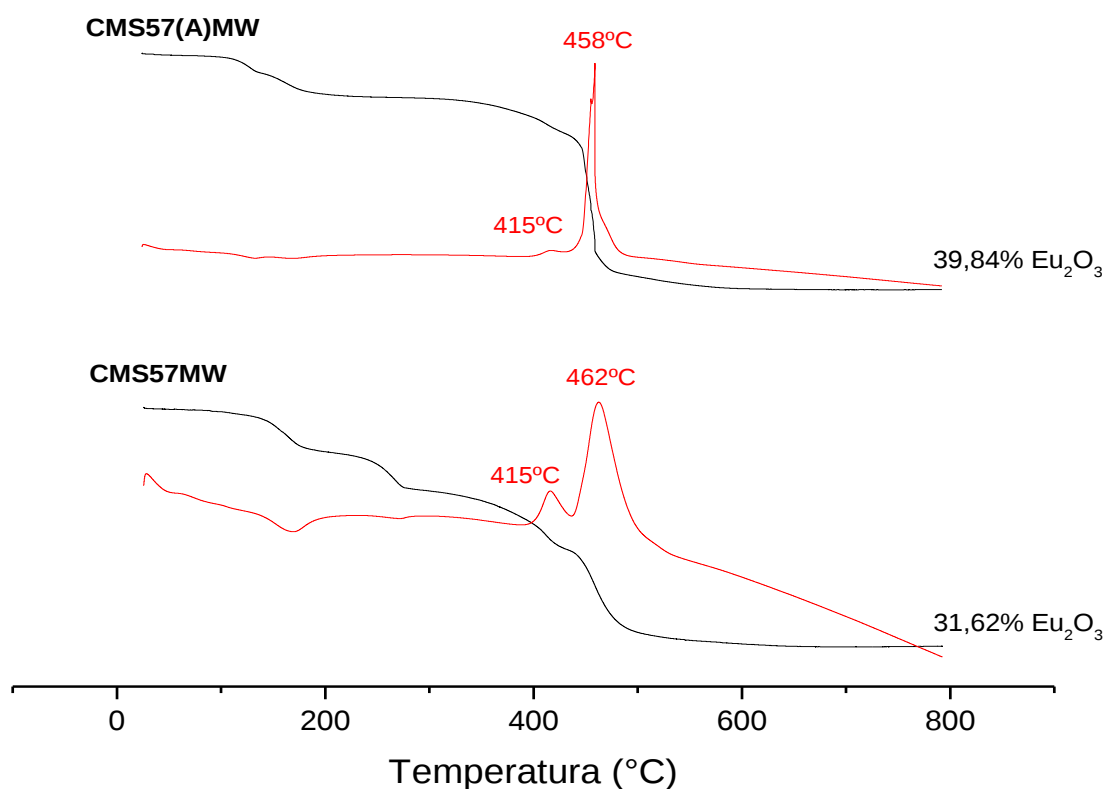


Figura 80. Curvas TG/DTA das amostras **CMS57MW** e **CMS57AMW** tal como sintetizado.

4.3.5. Difração de raios-X de pó

Os difratogramas das amostras **CMS57MW** e **CMS57AMW**, mostrados na Figura 81, apresentam um perfil de difração idêntico, confirmando tratar-se de um mesmo composto; sugerindo a hipótese de se tratar de um mesmo sistema cristalino. Os resultados da difração também permitiram verificar a alta cristalinidade do material obtido.

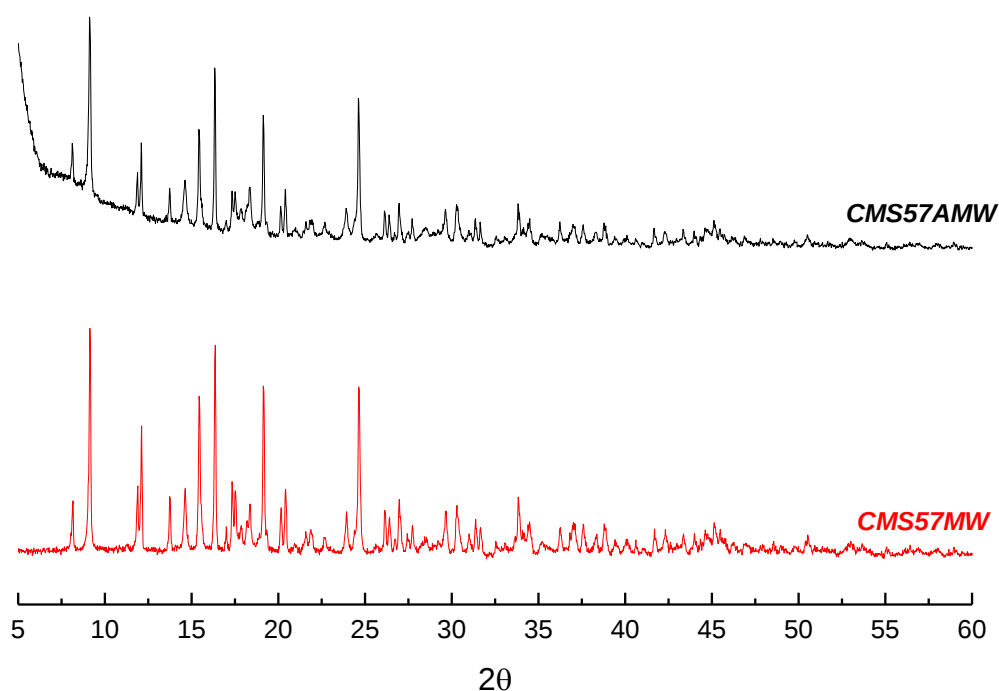


Figura 81. Difratomogramas das amostras **CMS57MW** e **CMS57AMW**, tal como sintetizado.

4.3.6. Microscopia eletrônica

A Figura 82 ilustra as imagens FEG-MEV das amostras **CMS57MW** e **CMS57AMW**. Como pode ser visualizado, há uma grande homogeneidade de forma e tamanho. As partículas associadas a esses composto são nesse caso bem pequenas, formando aglomerados com tamanho entre $\sim 9\text{-}11\ \mu\text{m}$.

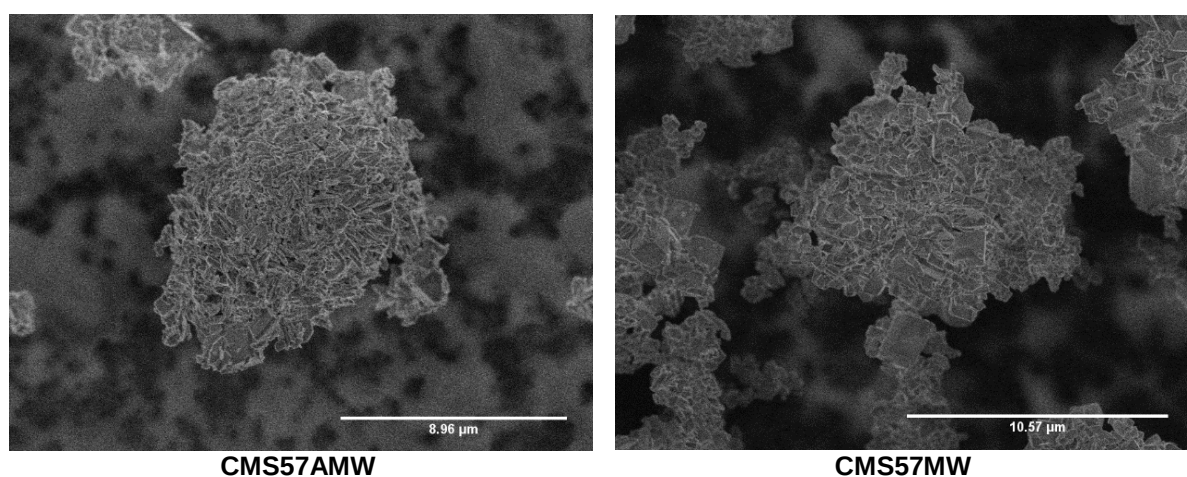


Figura 82. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compostos **CMS57AMW** e **CMS57MW**, tais como sintetizados.

4.3.7. Isotermas de Nitrogênio

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos compostos **CMS57MW** e **CMS57AMW** são mostradas na Figura 83 e 84, respectivamente. As determinações da área específica dos compostos foram realizadas em 77 K e os compostos apresentaram uma área específica BET de $9,33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $24,34 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente.

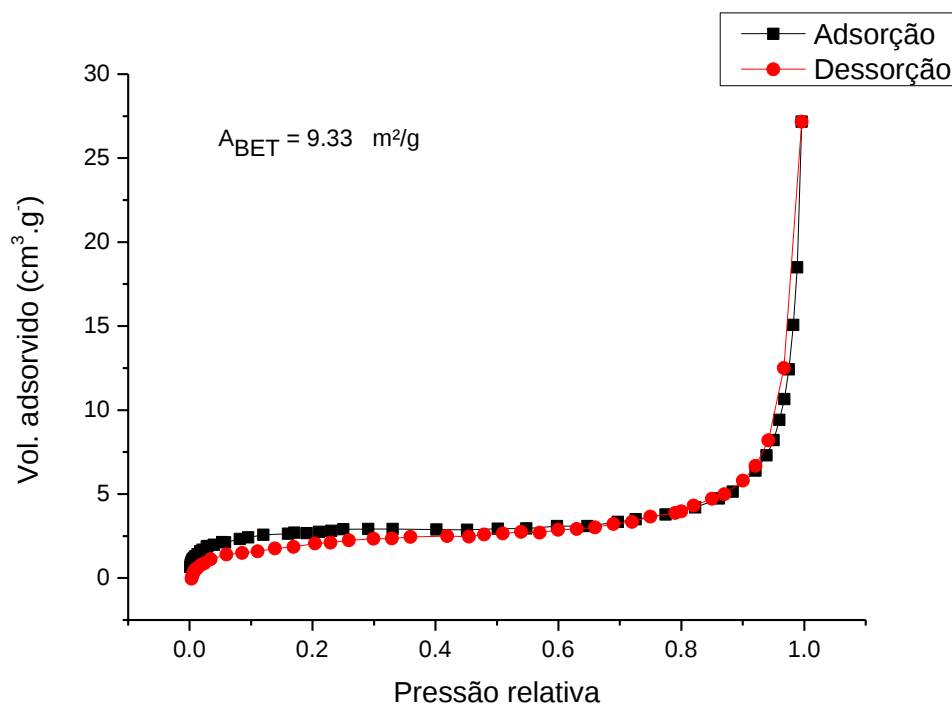


Figura 83. Isotermas de adsorção (preto) e dessorção (vermelho) do composto **CMS57MW** (ativado) obtidas a 77 K.

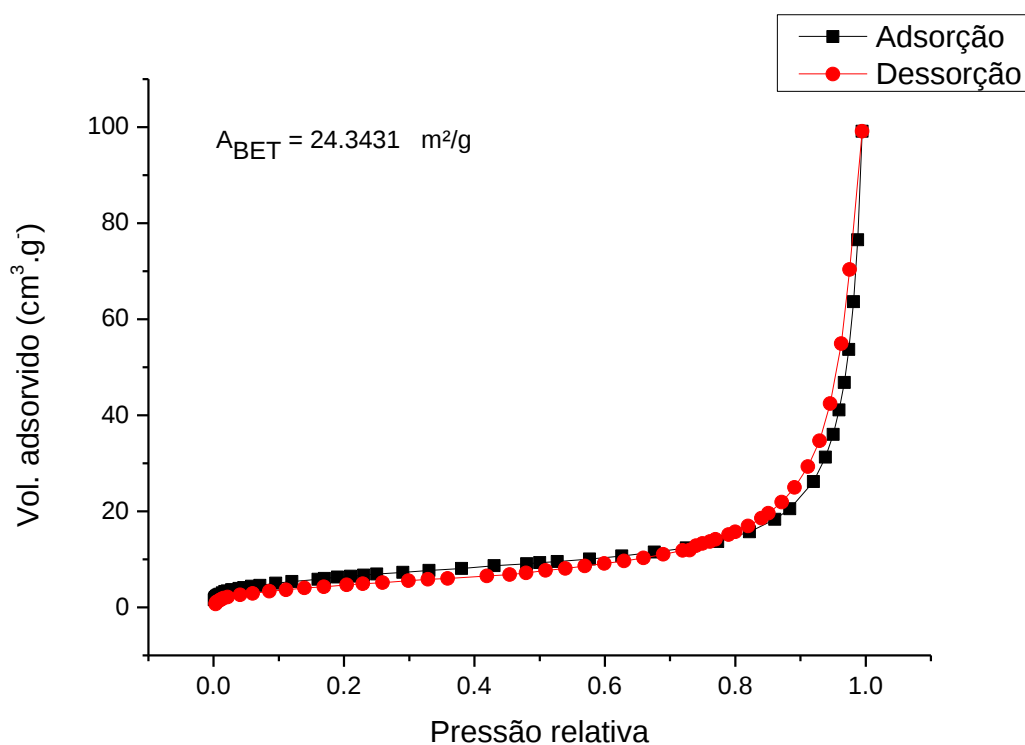


Figura 84. Isotermas de adsorção (preto) e dessorção (vermelho) do composto CMS57AMW ativado obtidas a 77 K.

Apesar das análises anteriores revelarem se tratar de compostos idênticos (CMS57MW e CMS57AMW), no entanto, a análise de sorção apresentou discrepâncias. Os fatos que esclarecem essa divergência nos valores podem estar relacionados ao processo instrumental da análise de sorção de nitrogênio.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

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

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

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

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

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

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

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

6. REFERÊNCIAS

- ABD EL SALAM, H. M.; ZAKI, T. Removal of hazardous cationic organic dyes from water using nickel-based metal-organic frameworks. **Inorganica Chimica Acta**, v. 471, p. 203–210, 2018.
- AGUILERA-SIGALAT, J.; BRADSHAW, D. A colloidal water-stable MOF as a broad-range fluorescent pH sensor via post-synthetic modification. **Chemical Communications**, v. 50, n. 36, p. 4711–4713, 2014.
- ALLENDORF, M. D. et al. Luminescent metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1330, 2009.
- ALOTHMAN, Z. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874–2902, 2012.
- AMBROZ, F. et al. Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs. **Small Methods**, p. 1800173, 2018.
- AMOROSO, A. J.; POPE, S. J. A. Using lanthanide ions in molecular bioimaging. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 44, p. 4723–4742, 2015.
- BAG, P. P.; WANG, X. S.; CAO, R. Microwave-assisted large scale synthesis of lanthanide metal-organic frameworks (Ln-MOFs), having a preferred conformation and photoluminescence properties. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 26, p. 11954–11962, 2015.
- BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.
- BRAYSHAW, P. A. et al. Structural studies of rare earth/transition metal complex ion systems as a basis for understanding their thermal decomposition to mixed oxides. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 6, p. 1127–1141, 2005.
- BURTCH, N. C.; JASUJA, H.; WALTON, K. S. Water stability and adsorption in metal-organic frameworks. **ACS publications**, v. 114, n. 20, p. 10575–10612, 2014.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

YAGHI, O. M. et al. A microporous lanthanide-organic framework. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 38, n. 17, p. 2590–2594, 1999b.

YI, F.-Y. et al. Chemical Sensors Based on Metal-Organic Frameworks. **ChemPlusChem**, v. 81, n. 8, p. 675–690, ago. 2016.

ZENG, L. et al. Metal-Organic Frameworks: Versatile Materials for Heterogeneous Photocatalysis. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 11, p. 7935–7947, 2016.

ZHANG, F. et al. A europium (III) based nano-flake MOF film for efficient fluorescent sensing of picric acid. **Microchimica Acta**, v. 184, n. 4, p. 1207–1213, 2017.

ZHANG, G. X.; ZHANG, W.; HAN, Z. B. Synthesis, structures, and photoluminescent properties of 3D lanthanide coordination polymers with rare (4,5)-connected topology. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 12, n. 10, p. 982–985, 2009.

ZHANG, Q. et al. Multifunctional Ln–MOF Luminescent Probe for Efficient Sensing of Fe³⁺, Ce³⁺, and Acetone. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 28, p. 23976–23986, 2018.

ZHAO, M. et al. Ultrathin 2D Metal-Organic Framework Nanosheets. **Advanced Materials**, v. 27, n. 45, p. 7372–7378, 2015.

ZHAO, M. et al. Two-dimensional metal–organic framework nanosheets: synthesis and applications. **Chemical Society Reviews**, p. 1–8, 2018a.

ZHAO, W. et al. Ultrathin two-dimensional metal-organic framework nanosheets for functional electronic devices. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 377, p. 44–63, 2018b.

ZHAO, Y.; LI, K.; LI, J. Solvothermal Synthesis of Multifunctional Coordination Polymers. **Z. Naturforsch**, v. 65b, p. 976–998, 2010.

ZHOU, H.-C. “JOE”; KITAGAWA, S. Metal–Organic Frameworks (MOFs). **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 16, p. 5415–5418, 2014.

ZHOU, X. H. et al. A flexible Eu(III)-based metal-organic framework: Turn-off luminescent sensor for the detection of Fe(III) and picric acid. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 34, p. 12403–12409, 2013.